

—ノ—ト—

ゼオライト合成における結晶化調整剤の影響

(1999年2月17日受理)

鈴木 敦・王 正宝・安 哲熙・佐野庸治*・曾我和雄

1 緒 言

MFI(慣用名: ZSM-5)あるいはMTW(ZSM-12)型に代表される高シリカゼオライトの合成には, 種々の結晶化調整剤が用いられている. 著者らは比較的分子構造の簡単な脂肪族アルコールを用いたゼオライト合成について検討しており, 1-ブタノール存在下アルカリ源として水酸化ナトリウムを用いた場合には結晶性の高いMFI型ゼオライトが得られることを見いだした¹⁾. 通常の結晶化調整剤であるテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)で合成したMFI型ゼオライトとの水の吸着挙動の違いから, 1-ブタノールで合成したMFI型ゼオライトは格子欠陥の少ないゼオライトであることを明らかにした²⁾. さらに, 両MFI型ゼオライトの水蒸気処理による脱アルミニウム挙動の違いから, 1-ブタノールで合成したMFI型ゼオライトは高い水熱安定性を有していることも明らかにした³⁾.

本研究ではゼオライト合成における結晶化調整剤としての1-ブタノールの役割を明確にするため, アルカリ金属種および水熱合成条件の影響について検討した結果, MFI以外にTON(The-ta-1), MOR(Mordenite), MER(Merlinoite)およびLTL(L)型ゼオライトが得られることが明らかになったので報告する.

2 実 験

2.1 ゼオライトの合成

1-ブタノール存在下でのゼオライト合成は以下のように行った. コロイドシリカ(カタロイドSI-30, 触媒化成製, SiO₂=30.4 wt%, Na₂O=0.42 wt%)に1-ブタノール(*n*-BuOH), 硝酸アルミニウム水溶液, アルカリ水溶液(MOH; M=アルカリ金属)をこの順に加え, その後1h室温で攪拌した. なお, 得られた水性ゲル混合物の組成は以下のように表される.

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2-1.2$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$$

$$n\text{-BuOH}/\text{SiO}_2=0, 1$$

次にこの水性ゲル混合物を内容積300 mLのステンレス鋼製のオートクレープに仕込み, 500 rpmで攪拌しながら約1hで反応温度(150-200 °C)まで昇温し, その後自己圧力下で所定の反応時間(24-216 h)水熱処理した. 反応後生成した固形物は蒸留水で十分洗浄した後120 °Cで一晩乾燥した.

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, 923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1

2.2 ゼオライトのキャラクタリゼーション

得られたゼオライトの同定はX線回折装置(理学電機工業製RINT 2000)を用いて行った. ゼオライトの結晶形態は走査型電子顕微鏡(日立製S-4000)を用いて観察した. ゼオライトのバルクの組成分析は, 蛍光X線分析装置(Philips製PW2400)を用いて行った. FT-IRスペクトルは, 拡散反射型FT-IR装置(日本電子製JIR-7000)を用いて, 400 °Cで2h真空排気処理した後, 室温で分解能4 cm⁻¹, 積算回数500回の条件で測定した. ¹³Cおよび²⁷Al MAS NMRスペクトルは固体高分解能NMR装置(Bruker製S-400, Varian製VXR-400)を用いて室温で測定した. ゼオライトの熱分析は, 熱重量分析装置(Perkin-Elmer製TGA7)を用いて, 空気気流中(40 mL/min), 昇温速度10 °C/minの条件で30-1000 °Cの範囲で行った. ゼオライトの窒素吸着等温線は自動吸着装置(日本ベル製BELSORP 28)を用いて, ゼオライト約0.1 gを400 °Cで4h真空排気処理した後, -196 °Cで測定した.

3 結果および考察

3.1 アルカリ金属種の影響

まず, 出発水性ゲル混合物のSiO₂/Al₂O₃比, アルカリ濃度(OH⁻/SiO₂比)および*n*-BuOH/SiO₂比をそれぞれ70, 0.2および1と一定にし, 5種類のアルカリ源(MOH; M=アルカリ金属)を用いてゼオライト合成を行った. その結果をTable 1に示す. これから明らかのように, 得られるゼオライトは用いたアルカリ金属の種類に大きく依存した. すなわち, アルカリ源にNaOHを用いた場合にはすでに報告したようにMFI型ゼオライトが(Exp. No. 3)¹⁾, KOHを用いた場合には結晶性の高いTON型ゼオライトが生成した(Exp. No. 6). TON型ゼオライトについてさまざまな条件で合成を行った結果, 反応温度160 °C, 反応時間48 hで最も結晶性の高いTON型ゼオライトが得られ, それ以外ではアモルファスの混在およびクリストバライトの副生が認められた. なお, アルカリ源にLiOH, RbOHおよびCsOHを用いた場合はいずれの条件においてもゼオライトは得られなかった(Exp. Nos. 1, 11, 13).

ところで, 合成されるゼオライトの結晶構造は出発水性ゲル混合物のアルカリ濃度(OH⁻/SiO₂比)によっても大きく影響されることはよく知られている⁴⁾⁻⁷⁾. そこで各種アルカリ源についてOH⁻/SiO₂比を大きく変化させてゼオライト合成を行いその影響について検討した. Table 1から明らかのように, アルカリ源にNaOHを用いた場合にはMFI型ゼオライト以外にOH⁻/SiO₂比

Table 1 Influence of alkali metal cation and addition of *n*-BuOH on zeolite synthesis^{a)}

Exp. No.	Synthesis conditions		Main product (by-product)	
	M	OH ⁻ /SiO ₂	With <i>n</i> -BuOH	Without <i>n</i> -BuOH
1	Li	0.2	Amorphous	—
2	Li	1.0	Unknown	—
3	Na	0.2	MFI	MFI (Cristobalite)
4	Na	0.6	MOR (Amorphous)	MOR (Amorphous)
5	Na	0.7	MOR	MOR
6	K	0.2	TON	Amorphous
7	K	0.8	MER	MER (Amorphous)
8	K	1.0	MER (LTL)	MER
9	K	1.1	LTL	LTL (MER)
10	K	1.2	LTL	LTL
11	Rb	0.2	Amorphous	—
12	Rb	1.0	Unknown	—
13	Cs	0.2	Amorphous	—
14	Cs	1.0	Amorphous	—

a) Synthesis conditions: (0 or 1) *n*-BuOH: 0.1–0.6 M₂O: 0.014 Al₂O₃: SiO₂: 40H₂O, 160 °C, 48 h (Exp. No. 3: 180 °C, 72 h).

0.7 付近で MOR 型ゼオライトが (Exp. No. 5), KOH を用いた場合には TON 型ゼオライト以外に OH⁻/SiO₂ 比が 0.8 および 1.1 付近で MER および LTL 型ゼオライトが生成することがわかった (Exp. Nos. 7, 9). これらゼオライトの X 線回折パターンおよび SEM 写真を Fig. 1 および Fig. 2 に示す. いずれのゼオライトの X 線回折パターンも文献等で報告されているものと一致しており, そのピーク強度から結晶性も高いことがわかる⁸⁾⁻¹²⁾. なお, LiOH および RbOH を用いた場合に OH⁻/SiO₂ 比 1.0 で結晶性の生成物が得られたが (Exp. Nos. 2, 12), 文献等で報告されている X 線回折パターンの中にはこれらと一致するものはなく, その構造については現在不明である.

3.2 1-ブタノール添加の効果

MOR, MER および LTL 型ゼオライトの合成は通常結晶化調整剤を用いない. また, MFI 型ゼオライトも合成条件は厳しいが結晶化調整剤を用いなくても合成できる¹³⁾¹⁴⁾. そこで *n*-BuOH の役割を明らかにするため, *n*-BuOH を全く添加しないでゼオライト合成を行った. その結果も Table 1 に示す. 本水熱合成条件下では MFI および TON 型ゼオライトは *n*-BuOH 無添加では得られなかったが, MOR, MER および LTL 型ゼオライトは生成した. 出発水性ゲル混合物の OH⁻/SiO₂ 比は MOR 型ゼオライトでは *n*-BuOH 添加の場合とはほぼ同じであったが (Exp. No. 5), MER および LTL 型ゼオライトを純相で与える OH⁻/SiO₂ 比の値は *n*-BuOH 添加の場合に比べ若干高かった (Exp. Nos. 8, 10). Fig. 3 には *n*-BuOH を全く添加せずに合成した MOR, MER および LTL 型のゼオライトの SEM 写真を示す. *n*-BuOH 存在下で得られた四角柱状の MOR 型ゼオライトに比べ, *n*-BuOH 無添加で合成したものは明瞭な結晶形態をしておらず, その結晶形態にはかなりの違いがあった. また, *n*-BuOH 無添加で合成した MER 型ゼオライトの結晶形態も, *n*-BuOH 添加のものとはかなり異なっていた. 出発水性ゲル混合物の OH⁻/SiO₂ 比が若干異なるため *n*-BuOH 添加の効果によるも

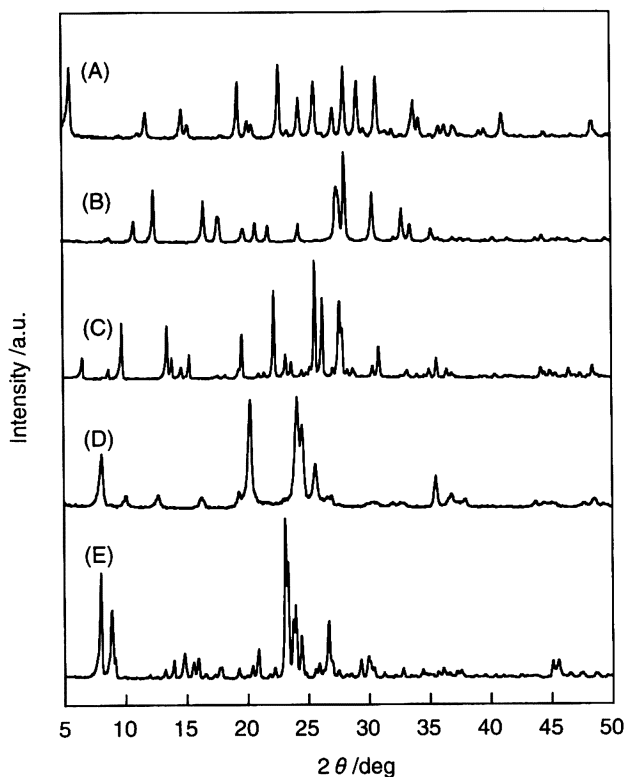


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of various zeolites synthesized in the presence of *n*-BuOH.

(A): LTL (Exp. No. 9), (B): MER (7), (C): MOR (5), (D): TON (6), (E): MFI (3)

のなのかは不明である. なお, LTL 型ゼオライトでは結晶形態に差はなかった. これらの結果は, MFI および TON 型ゼオライト合成においては *n*-BuOH は結晶化調整剤として作用しているが, MOR, MER および LTL 型ゼオライト合成においては結晶化調整剤として作用していないことを示しているように思われる. しかし, これらのゼオライトの合成条件や結晶形態に若干違いが見られるため *n*-BuOH は結晶生成に何らかの影響を与えているものと現在考えている. なお, ゼオライトの結晶化過程における *n*-BuOH の役割の詳細については現段階では不明である.

3.3 合成したゼオライトのキャラクタリゼーション

Table 2 には *n*-BuOH 添加および無添加で合成した各種ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比を示す. TON 型ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比は出発水性ゲル混合物の値と同じであったが, MFI 型ゼオライトでは小さかった. 一方, MOR, MER および LTL 型ゼオライトではその SiO₂/Al₂O₃ 比は出発水性ゲル混合物の値に比べてかなり小さかった. なお, MOR および LTL 型ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比は文献等で報告されている値とはほぼ同じであったが, MER 型ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比は通常の値 (3–5) と比較するとかなり大きな値であった. Table 3 には 500 °C で 20 h 焼成した各種ゼオライトの窒素吸着等温線の Dubinin-Radushkevich (D-R) プロットから求めた細孔容積 $W_0(N_2)$ を示す. *n*-BuOH 添加の有無にかかわらず細孔容積 $W_0(N_2)$ はほとんど同じであり, 文献等で報告されている値とはほぼ一致した. Fig. 4 には *n*-BuOH を用いて合成した 5 種類のゼオライトの ²⁷Al

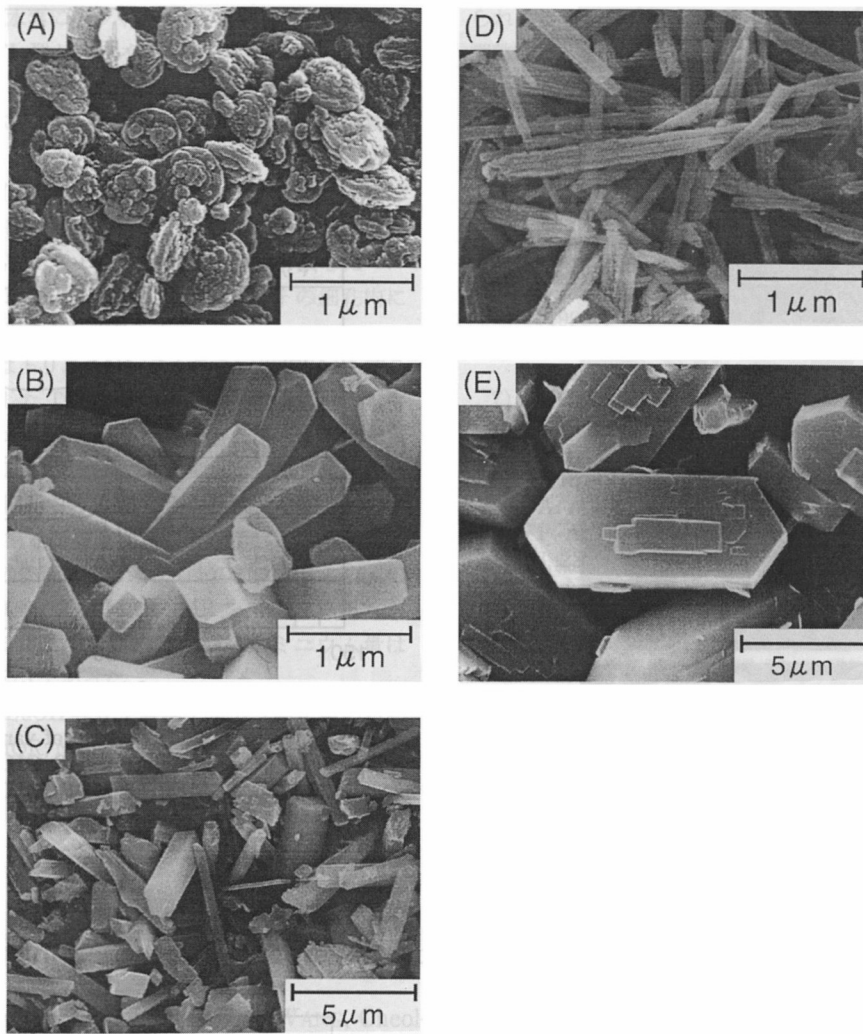


Fig. 2 Scanning electron micrographs of various zeolites synthesized in the presence of *n*-BuOH. (A): LTL, (B): MER, (C): MOR, (D): TON, (E): MFI.

Table 2 SiO₂/Al₂O₃ ratios of various zeolites synthesized with and without *n*-BuOH

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of synthesis mixture	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of zeolite ^{a)}	
		With <i>n</i> -BuOH	Without <i>n</i> -BuOH
MFI	70	49	—
MOR	70	13	14
TON	70	69	—
MER	70	10	8
LTL	70	7	7

a) Determined by X-ray fluorescence.

Table 3 Micropore volumes of various zeolites synthesized with and without *n*-BuOH

Zeolite	Micropore volume $W_0(N_2)/\text{cm}^3(\text{liquid})\text{g}^{-1\text{a}}$	
	With <i>n</i> -BuOH	Without <i>n</i> -BuOH
MFI	0.19	—
MOR	0.18	0.17
TON	0.10	—
MER	0.012	0.016
LTL	0.18	0.17

a) Determined by D-R plot of N₂ adsorption isotherm.

MAS NMR スペクトルを示す。いずれのゼオライトのスペクトルにおいても53 ppm 付近に骨格構造中の四配位アルミニウムに基づくピークのみが観察され、ゼオライト中に存在するアルミニウムのほとんどは骨格構造中に取り込まれていることが明らかとなった。

次に、合成直後のゼオライトの熱分析、FT-IR および ¹³C CP MAS NMR 測定を行い、ゼオライト細孔内での *n*-BuOH の存在

形態について検討した。Fig. 5 には5種類のゼオライトの熱分析の結果を示す。MFI および TON 型ゼオライトの熱重量曲線には200–400 °C 付近に重量減少が観察された。一方、MOR、MER および LTL 型ゼオライトの熱重量曲線には200 °C 以上における重量減少は観察されなかった。Fig. 6 にはこれらのゼオライトのFT-IR スペクトルを示す。これから明らかなようにMFI および TON 型ゼオライトのスペクトルには2800–3000

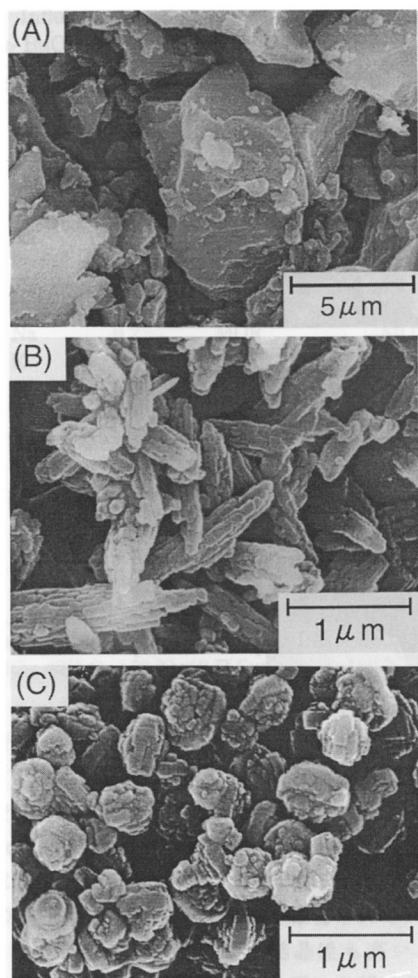


Fig. 3 Scanning electron micrographs of various zeolites synthesized in the absence of *n*-BuOH.

(A): MOR (Exp. No. 5), (B): MER (8), (C): LTL (10).

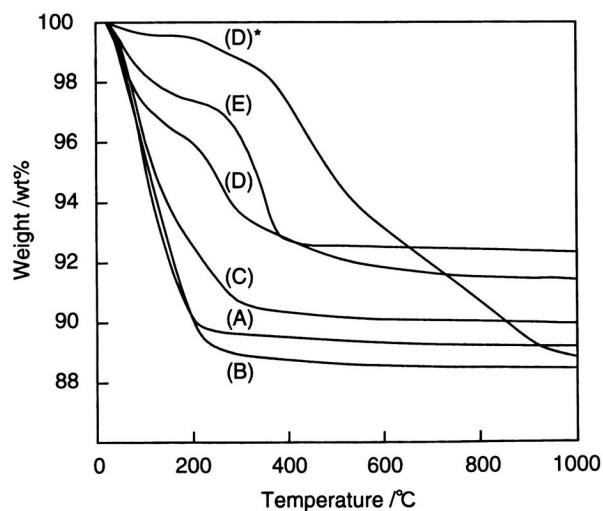


Fig. 5 Thermal gravimetric curves of various zeolites synthesized in the presence of *n*-BuOH.

(A): LTL, (B): MER, (C): MOR, (D): TON, (E): MFI, (D)*: TON type zeolite synthesized using TETA instead of *n*-BuOH.

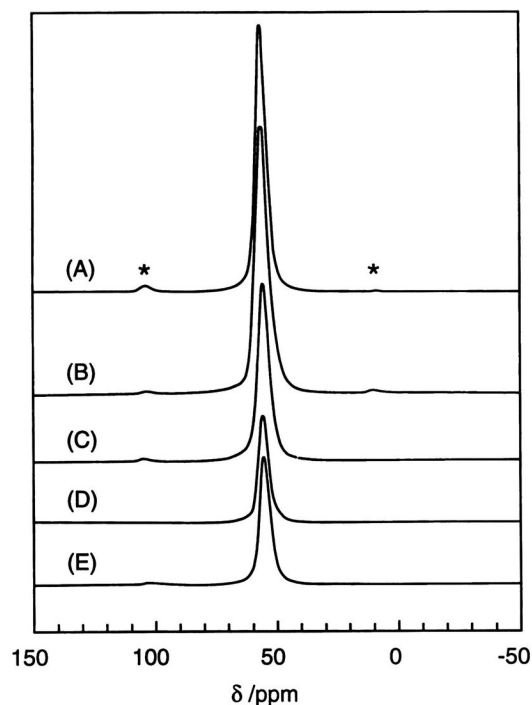


Fig. 4 ^{27}Al MAS NMR spectra of various zeolites synthesized in the presence of *n*-BuOH.

(A): LTL, (B): MER, (C): MOR, (D): TON, (E): MFI, (*) indicates spinning side bands.

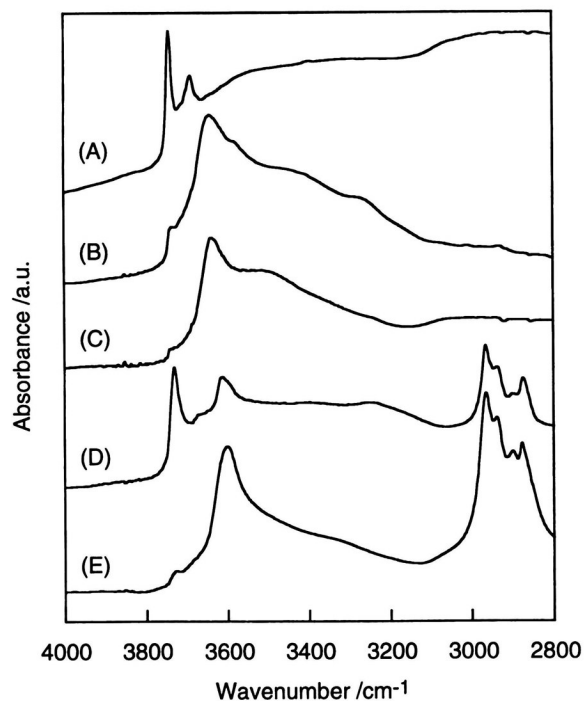


Fig. 6 FT-IR spectra of various zeolites synthesized in the presence of *n*-BuOH.

(A): LTL, (B): MER, (C): MOR, (D): TON, (E): MFI.

cm^{-1} 付近に脂肪族炭化水素に基づくピークが観察された。一方, MOR, MER および LTL 型ゼオライトにはこれらのピークは観察されなかった。このことは合成直後の MFI および TON 型ゼオライトの熱重量曲線における重量減少は, ゼオライト結晶に存在する有機物の燃焼によるものであることを示している。MFI および TON 型ゼオライトの ^{13}C CP MAS NMR スペクトルにおいては 4 本のピークが観察され, それぞれのピークの化学シフトは文献で報告されている *n*-BuOH (液体) の値と一致した¹⁵⁾。これらの結果から, MFI および TON 型ゼオライトの細孔内に *n*-BuOH が存在していることが明らかとなった。

ところで, Fig. 5 にはトリエチレンテトラミン(TETA)を結晶化調整剤に用いて合成した TON 型ゼオライトの熱重量曲線も併せて示してある。*n*-BuOH で合成した場合と異なり, 明瞭な重量減少は観察されず, 1000 °C 付近においてもまだ重量減少は観察された。このことは細孔内の TETA から生成する炭素質の燃焼除去にはかなりの高温を必要とすることを示している。しかし, このような高温での燃焼ではゼオライトの脱アルミニウムの進行が予想される。事実, ^{27}Al MAS NMR を用いて算出した 1000 °C 焼成後のゼオライトの骨格構造中のアルミニウム量は 500 °C 焼成のもの約 2/3 であった。

以上の結果から, *n*-BuOH 存在下各種アルカリ源を用いることにより MFI, TON, MOR, MER および LTL 型ゼオライトが得

られることおよび 1-ブタノールは TON 型ゼオライトの結晶化調整剤として有効であることが明らかとなった。

- 1) 荒崎修一, 糟野剛一, 佐野庸治, 川上雄資, 庄司 宏, 日化, **1995**, 606.
- 2) T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arazaki, Y. Kawakami, *Stud. Surf Sci. Catal.*, **105**, 1771(1997).
- 3) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites*, **19**, 80(1997).
- 4) M. Kawano, K. Tomita, *Clays Clay Miner.*, **45**, 365(1997).
- 5) D. Zhao, R. Szostak, L. Kevan, *J. Mater. Chem.*, **8**, 233(1998).
- 6) M. Sasidharan, R. Kumar, *Microporous Mater.*, **8**, 43(1997).
- 7) J. C. Quirin, L. Yuen, S. I. Zones, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2489(1997).
- 8) R. J. Argauer, US Patent, 3702886(1972).
- 9) J. R. Johns, R. F. Howed, *Zeolites*, **5**, 251(1985).
- 10) A. Araya, B. M. Lowe, *Zeolites*, **4**, 280(1984).
- 11) P. A. Barrett, S. Valencia, M. Cambor, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2263(1998).
- 12) P. N. Joshi, A. N. Kotasthane, V. P. Shiralkar, *Zeolites*, **10**, 598(1990).
- 13) ユニオンカーバイド, 特公昭 56-49851.
- 14) 東洋曹達工業, 特公昭 59-54620.
- 15) C. J. Pouchert, J. Behnke, "The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT-NMR Spectra", Aldrich Chemical Co., Inc., (1993), Vol. 1, p. 164.

—Note—

Influence of Structure-directing Agent on Zeolite Synthesis

Atsushi SUZUKI, Zhengbao WANG, Cheol-Hee AHN, Tsuneji SANO* and Kazuo SOGA

*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,
Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292 Japan*

To get more information concerning zeolite synthesis in the presence of 1-butanol(*n*-BuOH), influences of the alkali metal cation and the synthesis conditions on the zeolite synthesis were investigated. It was found that highly crystalline TON(Theta-1), MER(Merlinoite) and LTL(L) type zeolites were synthesized when KOH was employed as an alkali source, whereas MFI(ZSM-5) and MOR(Mordenite) type zeolites for NaOH. Characterization of zeolites obtained was conducted using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, FT-IR, thermal analysis, ^{13}C and ^{27}Al MAS NMR. From the results of FT-IR and ^{13}C CP MAS NMR measurements of as-made zeolites, it was concluded that *n*-BuOH molecules were occluded in the zeolitic pores of TON and MFI type zeolites, while no *n*-BuOH molecules for MOR, MER and LTL type zeolites.