

## 1-ブタノールを結晶化調整剤とする ZSM-5 型ゼオライトの合成とその性質

(1995年4月24日受理)

荒崎修一・糟野剛一・佐野庸治\*・川上雄資・庄司 宏\*\*

テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のように有機カチオンとしてではなく中性分子として作用し、かつ比較的分子構造が簡単な脂肪族アルコールを結晶化調整剤として ZSM-5 型ゼオライト合成を行い、TPABr を用いて合成した ZSM-5 ゼオライトとその物性を比較することにより、結晶化調整剤としての脂肪族アルコールの役割について検討した。得られたゼオライトの結晶化度は用いたアルコールの種類に依存し、炭素数 4~6 の直鎖アルコールとりわけ 1-ブタノールが ZSM-5 型ゼオライトの合成に有効であること、及び ZSM-5 型ゼオライト結晶を純相として得るためには少なくとも 1-butanol/SiO<sub>2</sub> 比は 1 以上にする必要があることがわかった。また、合成できるゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の範囲は 20~100 と TPABr を用いた場合に比べ狭かった。なお、熱分析および <sup>13</sup>C-MAS NMR の測定結果より、合成直後のゼオライト細孔内には 1-ブタノールが存在していることが明らかとなった。さらに、FT-IR スペクトル測定及び水の吸着実験から、1-ブタノールを用いて合成したゼオライトは格子欠陥の少ないことが示唆された。

## 1 緒 言

ZSM-5 型ゼオライト合成の最大の特徴は、テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) などの有機化合物を結晶化調整剤として用いることである。純粋な ZSM-5 ゼオライト結晶を容易に合成する点では TPABr は非常に効果的であるが、高価なためこれに代わるさまざまな結晶化調整剤に関する研究が数多く行われている<sup>1)</sup>。TPA 化合物以外としてアミン<sup>2)</sup>、ジアミン<sup>3,4)</sup>、アミノアルコール<sup>5)</sup>、アセトン<sup>6)</sup>、環状エーテル<sup>7)</sup>、脂肪族カルボン酸<sup>8)</sup>、脂肪族アルコール<sup>9)</sup>などが ZSM-5 型ゼオライト合成に有効であることが特許などで報告されている。なお、結晶化調整剤を全く用いない合成法も検討されているが<sup>10-12)</sup>、その反応条件は厳しく結晶性の良好なゼオライトを得るのは非常に困難である。

著者らも同様な観点から種々の有機化合物を用いて ZSM-5 型ゼオライトの合成を検討し、主にその触媒性能については既に報告した<sup>13-15)</sup>。しかし、ゼオライトの結晶化過程におけるこれらの結晶化調整剤としての役割および得られたゼオライトそのものの特徴についてはいまだ十分には明らかにされていない。

ここでは、TPA 化合物のように有機カチオンとしてではなく中性分子として作用し、かつ比較的分子構造が簡単な脂肪族アルコールを結晶化調整剤に用いて ZSM-5 型ゼオライト合成を行い、TPABr を用いて合成したものとその物性を比較検討することにより、結晶化調整剤としての脂肪族アルコールの役割について詳

細に検討したので報告する。

## 2 実 験

## 2.1 ゼオライトの合成

ZSM-5 型ゼオライトの合成は以下のようにして行った。

コロイダルシリカ (カタロイド SI-30, 触媒化成製, SiO<sub>2</sub> = 30.4 wt%, Na<sub>2</sub>O = 0.38 wt%, H<sub>2</sub>O = 69.1 wt%), 硝酸アルミニウム, 結晶化調整剤としての各種脂肪族アルコールもしくは TPABr 及び蒸留水からなる以下のモル組成の水性ゲル混合物を調製した。

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, ∞OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> = 0.1, 0.2, 0.3H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 40R/SiO<sub>2</sub> = 0.1, 0.5, 1.0, 1.2

(R: 脂肪族アルコールあるいは TPABr)

脂肪族アルコールとしては、アルキル鎖長の異なるメタノール, エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, 1-ヘキサノール, 1-オクタノール, 及び 1-ブタノールの構造異性体である 2-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノールを用いた。

得られた水性ゲル混合物を 300 ml のステンレススチール製のオートクレーブに仕込み, 500 rpm でかきまぜながら, 約 2 時間かけて 180 °C になるように昇温し, この温度で 24~120 時間, 自己圧力下で水熱合成を行った。反応後生成した固形物は蒸留水で十分洗浄し, 120 °C で乾燥した後, 空气中 500 °C で 20 時間焼成した。さらに, 0.6 M (mol/dm<sup>3</sup>) 塩酸を用いて室温で 24 時間イオン交換後, 500 °C で 8 時間焼成して H 型とした。なお, 比

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, 923-12 石川県能美郡辰町旭台 15

\*\* 丸善石油化学株式会社, 290 市原市五井南海岸 3

較のため結晶化調整剤を全く添加しない場合についても検討した。

### 2.2 ゼオライトのキャラクタリゼーション

ゼオライトの結晶化度は、X線回折装置(理学電機工業製 RINT 2000)を用いて、TPABrを用いて合成した通常の ZSM-5 ゼオライトを基準として  $2\theta$  が  $23^\circ$  付近のピーク強度比から計算した<sup>16)-18)</sup>。

ゼオライトの結晶子径および結晶形態は、走査型電子顕微鏡(日立製 S-4100)を用いて観察した。

ゼオライトのバルク及び表面の組成分析は、蛍光 X 線分析装置(理学電機工業製システム 3080E)及び走査型電子顕微鏡に備え付けのエネルギー分散型 X 線分析装置(堀場製 EMACS-5770)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、H 型にイオン交換したゼオライトを  $400^\circ\text{C}$  で 2 時間真空排気処理した後、室温で分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 500 回の条件で測定した。

$^{13}\text{C}$ -MAS NMR スペクトルは、マジック角回転プローブを備えた固体高分解能 NMR 装置(Bruker 製 S-400)を用いて室温で測定した。

ゼオライトの水の吸着等温線は、水蒸気自動吸着装置(日本ベル製 BELSORP 18)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( $40\text{ ml/min}$ )、昇温速度  $10^\circ\text{C/min}$  の条件で  $30^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  の範囲で行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 ゼオライトの結晶性

まず、種々の脂肪族アルコールを結晶化調整剤として用いてゼオライト合成を行った。なお、比較のため TPABr を用いても合成を行った。得られたゼオライトの X 線回折パターンはいずれも ZSM-5 ゼオライトのものと同じであった。しかし、メタノール、1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール及び無添加の場合にはクリストバライトが副生した。表 1 には得られたゼオライトの結晶化度を示す。この結晶化度は、

Table 1 Crystallinity of ZSM-5 type zeolites synthesized using various aliphatic alcohol<sup>a)</sup>

Alcohol added	Crystallinity <sup>b)</sup> (%)
CH <sub>3</sub> OH	64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	86
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	95
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	100
<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	55
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	56
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	48
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	100
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	63
Without additive	72
TPABr	100

a) Synthesis conditions: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 70, OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> = 0.2, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 40, Alcohol/SiO<sub>2</sub> = 1.0, TPABr/SiO<sub>2</sub> = 0.1, 180 °C, 24 h.

b) Relative crystallinity determined by X-ray diffraction.

TPABr を用いて合成した通常の ZSM-5 ゼオライトを基準として  $2\theta$  が  $23^\circ$  付近のピークの強度比として定義した相対的なものである。表から明らかのように結晶化度は用いたアルコールに依存しており、炭素数 4~6 の直鎖状アルコールが ZSM-5 型ゼオライトの合成に有効であることがわかった。

次に、出発水性ゲル混合物の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は 70 と一定し、ゼオライトの結晶性に及ぼすアルカリ(OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比)及び結晶化調整剤(1-ブタノール)の濃度(1-butanol/SiO<sub>2</sub> 比)の影響について検討した。OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比 0.1 で合成したゼオライトの X 線回折パターンを図 1 に示す。1-butanol/SiO<sub>2</sub> 比 0.1 と 1-ブタノール濃度が低いとゼオライトの合成は難しく、反応時間を 120 時間と長くしても結晶化はほとんど進行しなかった。1-butanol/SiO<sub>2</sub> 比 0.5 の場合には反応時間とともに結晶化度はある程度高くなったが、反応時間 120 時間ではクリストバライトの副生が認められた。1-butanol/SiO<sub>2</sub> 比 1 以上の場合にはクリストバライトの副生もなく、反応時間 72 時間で得られたゼオライトの結晶化度は TPABr を用いて合成したものとほとんど同じであった。OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比を 0.2, 0.3 と変化させた場合についても同様に検討した。得られたゼオライトの相対結晶化度を表 2 にまとめて示す。なお、比較のため結晶化調整剤を全く添加せずに合成を行った場合についても併せて示す。OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比を変化させた場合も 1-butanol/SiO<sub>2</sub> 比の増大とともに結晶化度は高くなった。1-ブ

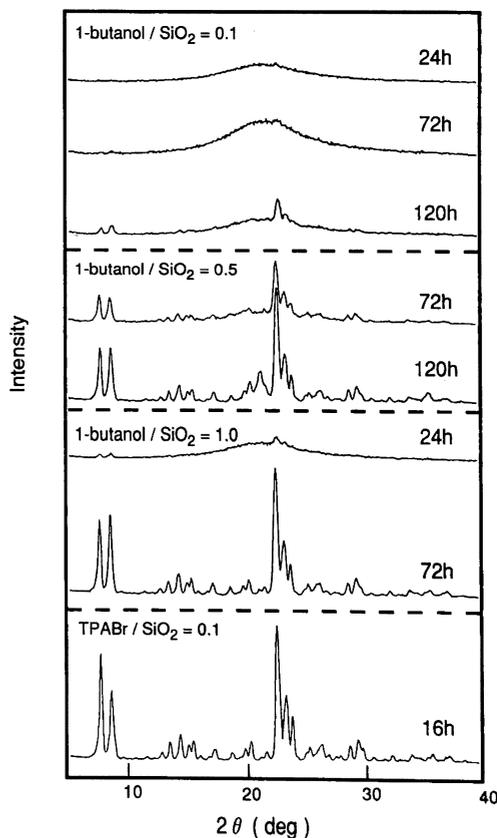


Fig. 1 X-Ray diffractions patterns of zeolites synthesized using 1-butanol and TPABr at varying reaction times Synthesis conditions: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 70, OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> = 0.1, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 40, 180 °C (1-butanol), 160 °C (TPABr)

Table 2 Effect of 1-butanol concentration on crystallinity of ZSM-5 type zeolite synthesized<sup>a)</sup>

OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> ratio	Reaction time (h)	Crystallinity (%)				
		1-butanol/SiO <sub>2</sub> ratio				
		0	0.1	0.5	1.0	1.2
0.1	24	—	X	—	16	—
0.1	72	—	X	50	100	100
0.1	120	—	33	*92	—	—
0.2	24	72	85	—	100	—
0.2	72	*91	*97	—	100	—
0.3	24	—	—	—	92	—
0.3	72	—	*91	—	100	—

a) Synthesis conditions: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=70, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=40, 180 °C. X: amorphous.

\*: ZSM-5+cristobalite.

タノール無添加の場合も反応時間とともに結晶化度は高くなるがクリストバライトが副生した。

以上の結果から明らかのように、1-ブタノール濃度の増大とともにクリストバライトの副生が抑制され、結晶化度の高いZSM-5型ゼオライトが合成されており、1-ブタノールがZSM-5型ゼオライトの合成において結晶化調整剤として作用していることが示唆された。

### 3.2 1-ブタノールを用いる ZSM-5 型ゼオライトの合成範囲

TPABr を結晶化調整剤として用いる ZSM-5 型ゼオライト合成の場合、得られるゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は10~∞と幅広く変化させることが可能である。そこで、1-ブタノールを用いる本合成方法においても出発水性ゲル混合物中の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を10~∞と変えて水熱合成を行いその合成範囲について検討した。得られた結果を表3に示す。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比10の水性ゲル混合物からは、ゼオライトは得られなかったが、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比30の水性ゲル混合物からは比較的結晶化度の高いZSM-5型ゼオライトが合成された。一方、アルミニウム源を全く含まない SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比∞の水性ゲル混合物からは、ゼオライトは得られずクリストバライトおよび石英が生成した。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比200の場合には、ZSM-5型ゼオライト以外にクリストバライトがかなり多

Table 3 Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of synthesis mixture on crystallinity of ZSM-5 type zeolite synthesized<sup>a)</sup>

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio of synthesis mixture	Product	Crystallinity (%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio of zeolite synthesized <sup>b)</sup>
10	Amorphous	—	—
30	ZSM-5	83	25
50	ZSM-5	100	42
70	ZSM-5	100	49
100	ZSM-5	88	67
150	ZSM-5	83	94
200	ZSM-5+cristobalite	75	—
∞	Cristobalite+quartz	—	—

a) Synthesis conditions: OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>=0.2, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=40, 1-butanol/SiO<sub>2</sub>=1.0, 180 °C, 24 h.

b) Determined by X-ray fluorescence spectroscopy.

く副生した。なお、得られたゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は、いずれも出発水性ゲル混合物のその値より小さかった。

これらの結果から、1-ブタノールを結晶化調整剤に用いて合成できる ZSM-5 型ゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は30~100と狭い範囲でありかなり制限されていることがわかる<sup>14),19),20)</sup>。また、アルミニウム源のかわりに鉄源を添加してもゼオライトは得られずクリストバライトや石英が生成したことから1-ブタノールを結晶化調整剤とする本合成方法ではアルミニウム源が存在しないとゼオライトは生成しないことが明らかとなった。結晶化過程におけるアルミニウムの役割は現段階では明らかではないが、1-ブタノール存在下では結晶核形成にアルミニウム成分が重要な役割を果たしていることを示している。

### 3.3 合成したゼオライトの物性

図2には1-ブタノールを用いて種々の条件で合成したゼオライトの SEM 像を示す。なお、比較のため TPABr および結晶化調整剤無添加の場合の SEM 像も併せて示す。1-ブタノールを用いて合成したゼオライトの結晶形態は六角柱状の大きな細長い結晶であり、TPABr より合成したゼオライトとの間には大きな違いがあることがわかる。しかし、OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比の増大とともに結晶の大きさおよび長さ/幅の比は小さくなる傾向を示した。結晶化調整剤を全く用いないで合成した場合にも大きな結晶が得られたが、結晶外表面には副生成物であるクリストバライトが存在した。図3には、出発水性ゲル混合物の OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比を0.2と一定とし、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を変えて合成したゼオライトの SEM 像を示す。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が低くなるにつれて結晶の大きさはかなり小さくなり、六角柱状から徐々に丸みをおびた結晶となった。

ゼオライト結晶中のアルミニウムの分布は合成条件に大きく依存することはよく知られている<sup>21)</sup>。そこで、1-ブタノールおよび TPABr を用いて合成したゼオライトの表面およびバルクの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の違いについて検討した。出発水性ゲル混合物の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を70と一定にし、OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 比を0.1, 0.2, 0.3と変化させて合成したゼオライトの表面およびバルクの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比をそれぞれ EDX および XRF を用いて測定した結果を表4に示す。TPABr および1-ブタノールを用いて合成したいずれの場合も、表面の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比はバルクの値よりも低く、表面ではアルミニウムの濃度が高くなっていることがわかる。しかし、1-ブタノールを用いて合成したゼオライトの表面とバルクの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の差は、TPABr より合成したものに比べ小さかった。

図4にはH型にイオン交換したゼオライトのOH基領域のFT-IRスペクトルを示す。TPABrを用いて合成したゼオライトのFT-IRスペクトルには、3740及び3604 cm<sup>-1</sup>付近にそれぞれ末端シラノール基及びBrønsted酸点であるSi(OH)Alに基づくピークが観察された。また、3500 cm<sup>-1</sup>付近には水素結合性OH基に基づく幅広いピークが観測された<sup>22),23)</sup>。末端シラノール基に基づく3740 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度は水熱合成時のOH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>比の増大とともにかなり増大した。ゼオライト中の末端シラノール基としては結晶外表面に存在するものと、結晶内部(格子欠陥)に存在するものの2種類が考えられるが、このピーク強度の増加が結晶外表面のシラノール基に起因するものかそれとも結晶内部のシラノール基に起因するものかは結晶子径も著しく異なっており区別することはできない。なお、Brønsted酸点に

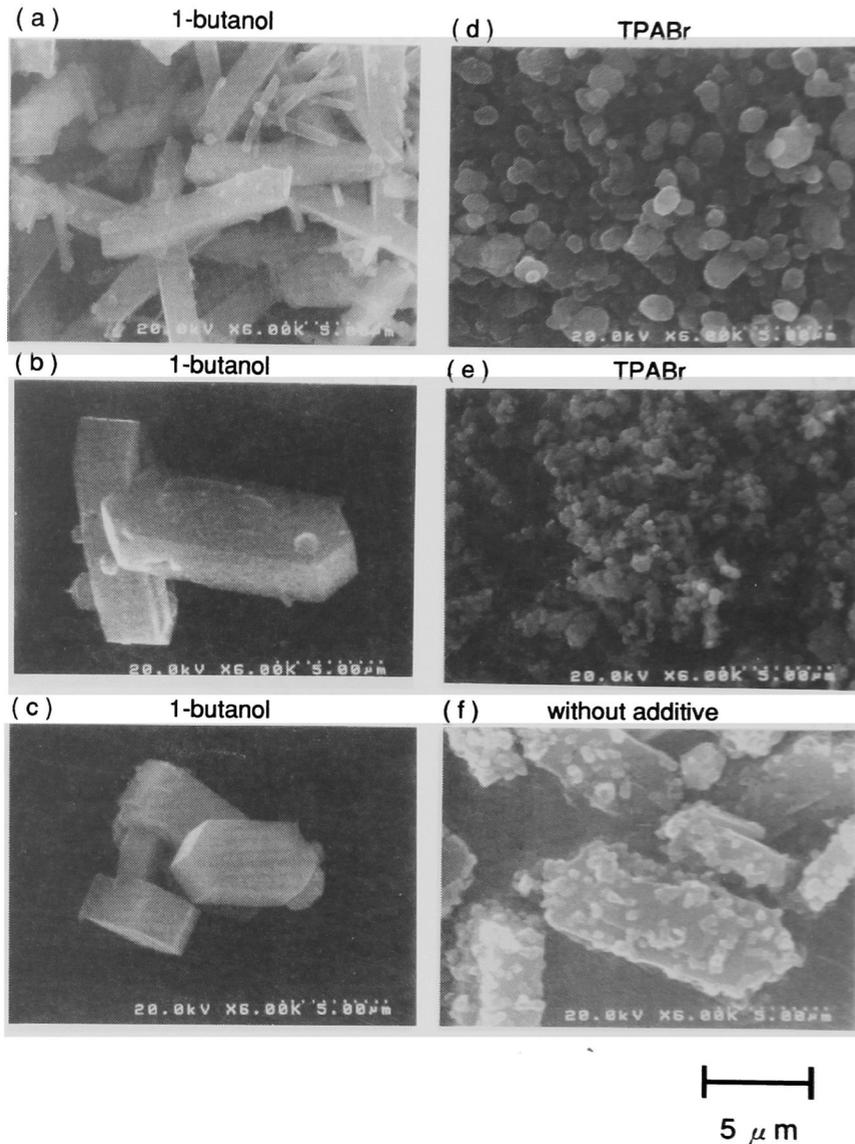
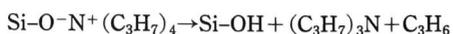


Fig. 2 Scanning electron micrographs of ZSM-5 type zeolites synthesized using and without organic additives  
 Synthesis conditions:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$ , 1-butanol/ $\text{SiO}_2=1.0$ , TPABr/ $\text{SiO}_2=0.1$ , 180 °C, 72 h (1-butanol), 160 °C, 16 h (TPABr), 180 °C, 72 h (without additive)  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  ratio: (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.2, (e) 0.3, (f) 0.2

基づく  $3604\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度が  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  比 0.3 で合成したゼオライトで大きくなっているのは、他のものと比較してバルクの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が小さくアルミニウムの濃度が高いためである。

結晶化調整剤として TPA 化合物を用いて合成した ZSM-5 ゼオライトには、TPA イオンを焼成する際に結晶内部にシラノール基が生成することが FT-IR スペクトル及び固体高分解能 NMR により既に確認されており、以下のように考えられている<sup>24),25)</sup>。



すなわち、TPA イオンは結晶化調整剤であると同時にカチオン種であることが結晶内部にシラノール基が生成する原因である。

一方、1-ブタノールを用いて合成したゼオライトの FT-IR スペクトルには、TPABr を用いて合成したものと同様に  $3740$  及び

$3604\text{ cm}^{-1}$  付近にそれぞれ末端シラノール基及び Brønsted 酸点である  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  に基づくピークが観測された。しかし、 $3740$  および  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度は TPABr のものと比べ著しく小さかった。また、出発水性ゲル混合物の  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  比によりゼオライト結晶の大きさが変化しているにもかかわらず、末端シラノール基に基づく  $3740\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度はほとんど変化しなかった。このことは、 $3740\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度に及ぼすゼオライト結晶外表面の末端シラノール基の数はそれほど多くないことを示しており、TPABr を用いて合成したゼオライトと比較して、1-ブタノールを用いて合成したゼオライトは結晶内部に末端シラノール基がほとんどなく格子欠陥の少ないゼオライトであることがわかる。これは、1-ブタノールが水熱合成時でもカチオンとして作用しない結晶化調整剤であるためと考えられる。

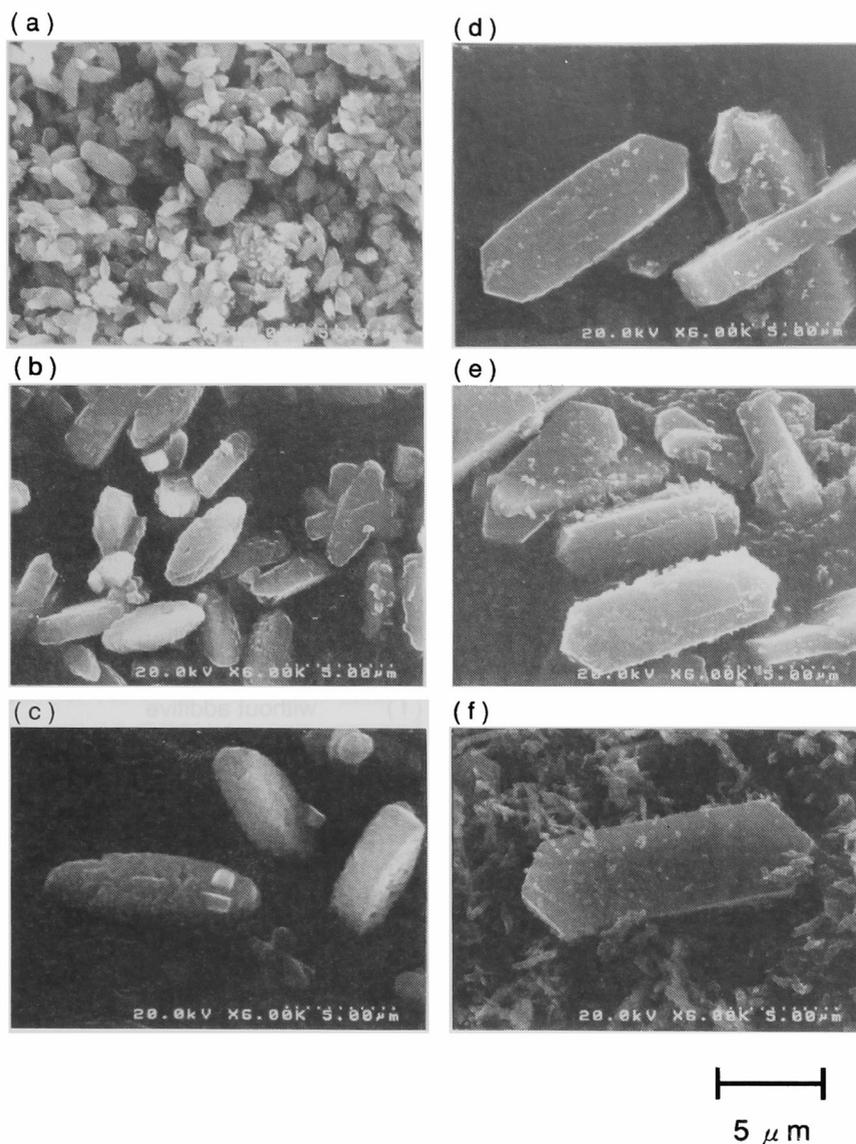


Fig. 3 Scanning electron micrographs of ZSM-5 type zeolites synthesized using 1-butanol

Synthesis conditions:

$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$ ,  $1\text{-butanol}/\text{SiO}_2=1.0$ ,  $180^\circ\text{C}$ , 24 h

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio: (a) 30, (b) 50, (c) 70, (d) 100, (e) 150, (f) 200

Table 4  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios of surface and bulk of zeolites synthesized with 1-butanol and TPABr<sup>a)</sup>

OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> ratio	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio			
	1-Butanol		TPABr	
	Surface <sup>b)</sup>	Bulk <sup>c)</sup>	Surface	Bulk
0.1	42	55	46	73
0.2	33	49	51	71
0.3	34	42	36	51

a) Synthesis conditions:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{SiO}_2=1.0$ ,  $180^\circ\text{C}$ , 72 h. TPABr/SiO<sub>2</sub>=0.1,  $160^\circ\text{C}$ , 18 h.

b) Determined by energy-dispersive X-ray analysis.

c) Determined by X-ray fluorescence spectroscopy.

図5には、1-ブタノールを用いて合成した  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の異なるゼオライトの FT-IR スペクトルを示す。  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の低下とともに  $3740\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度は徐々に増加しているが、これはゼオライト結晶の大きさの違いに起因するものと思われる(図3)。 TPABr および1-ブタノールを用いて合成したバルクの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比がほぼ等しいゼオライトの IR スペクトルを比較すると(図4の(e)と図5の(d)、あるいは図4の(d)と図5の(c))、  $3740$ ,  $3604$  および  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度にかなり違いがあることがわかる。 TPABr を用いて合成したゼオライトの  $3604\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度は1-ブタノールを用いて合成したものに比べ著しく小さい。 前者のスペクトルでは水素結合性 OH 基に基づく  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度が大きいことを考慮すれば、この  $3604\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の違いは、TPABr を使って合

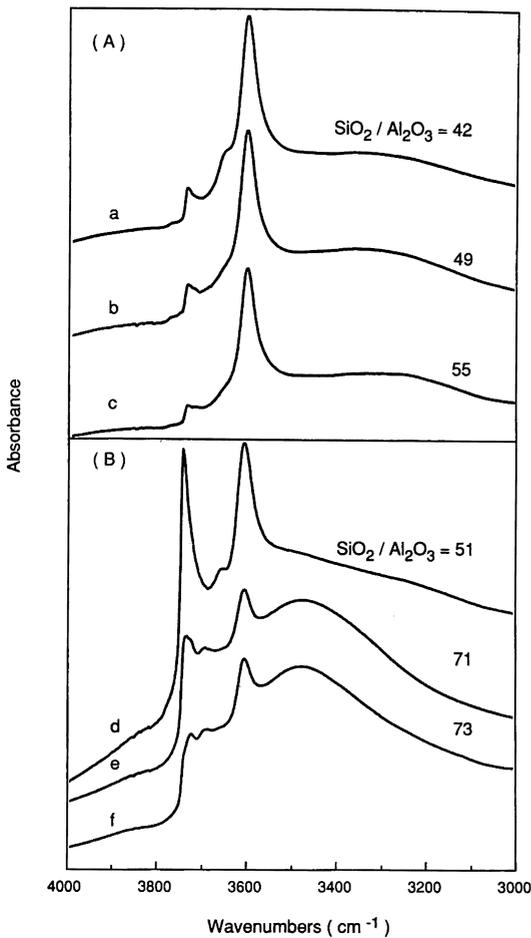


Fig. 4 FT-IR spectra of HZSM-5 type zeolites synthesized using (A) 1-butanol and (B) TPABr  
 Synthesis conditions:  
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$ , 72 h (1-butanol), 16 h (TPABr)  
 OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> ratio: (a) 0.3, (b) 0.2, (c) 0.1, (d) 0.3, (e) 0.2, (f) 0.1

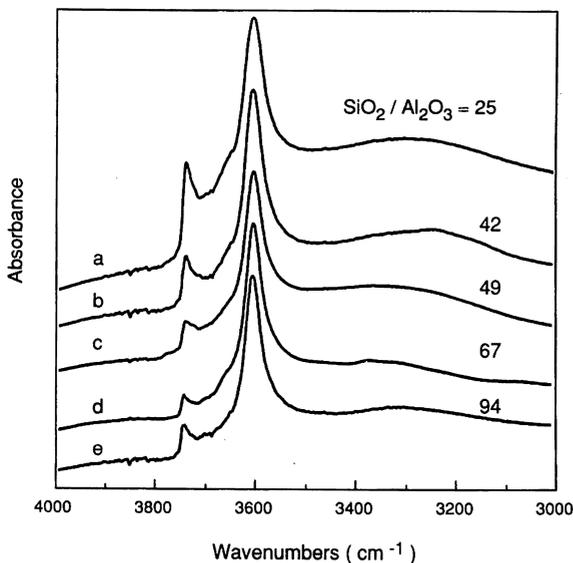


Fig. 5 FT-IR spectra of HZSM-5 type zeolites synthesized using 1-butanol  
 Synthesis conditions are shown in Table 3

成したゼオライトでは結晶内部に末端シラノール基が多く Brønsted 酸点である Si(OH)Al がこれらの OH 基と水素結合を形成していることに起因しているものと思われる。

図 6 には, TPABr 及び 1-ブタノールを用いて合成した種々の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比のゼオライトの 25 °C における水の吸着量から求めた細孔容積 ( $W_0$ ) を示す. この細孔容積は水の吸着等温線から Dubinin-Radushkevich (D-R) プロットにより求めた値である<sup>26)</sup>. なお, 水分子は極性を持ちゼオライトの Brønsted 酸点に選択的に吸着するため<sup>27)-29)</sup>, 水の吸着から算出した細孔容積はゼオライトの細孔容積そのものを表してはいない. 図から明らかなように, TPABr 及び 1-ブタノールを用いたいずれの場合も水の吸着から求めた細孔容積はアルミニウム量とともに直線的に増加した. なお, 1-ブタノールを用いて合成した比較的高いアルミニウム濃度の高いゼオライト ( $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.074$ ) の細孔容積は若干この直線からはずれた. Na<sup>+</sup> イオン交換後のゼオライトの Na/Al 比が 0.89 であったことから, この直線からのずれはゼオライト骨格構造中に組み込まれなかったアルミニウムに起因するものと考えられる. Simonot-Grange らも HY ゼオライトへの水の吸着に対して同様な取り扱いを行い, 水の吸着から求めた細孔容積とアルミニウム量との間に相関関係があることを見いだしている<sup>30)</sup>.

ところで, いずれの場合もアルミニウム量が 0 の点で正の値を持ち, 水分子は Brønsted 酸点だけでなく末端シラノール基にも吸着していることがわかる. しかし, その値は TPABr を用いて合成した場合に比べ, 1-ブタノールを用いて合成した場合は小さかった. この違いは図 4 の FT-IR スペクトルで末端シラノール基に基づく  $3740\text{ cm}^{-1}$  近傍のピーク強度が両者の間で著しく異なっていることとよく対応している. すなわち, 1-ブタノールを用いて合成した場合には, そのピーク強度は TPABr を用いて合成した場合に比べ小さく末端シラノール基の総数が少ないため, その結果吸着する水分子の数も少なくなったと考えられる. なお, 図 7 は図 6 の結果を ZSM-5 ゼオライト単位セル当た

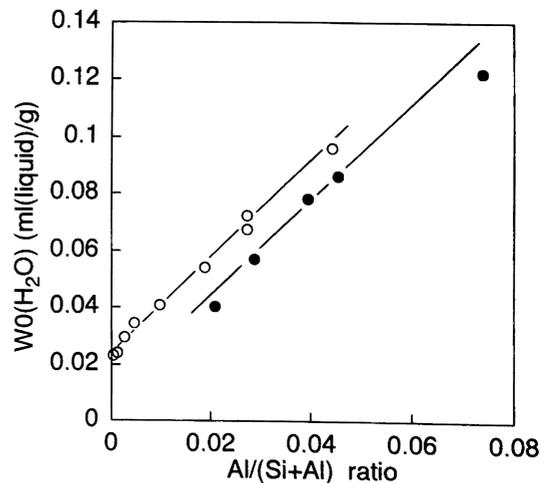


Fig. 6 Water adsorption on HZSM-5 type zeolite with various Al/(Si+Al) ratios  
 Adsorption temperature: 25 °C  
 ○: Synthesized with TPABr,  
 ●: Synthesized with 1-butanol

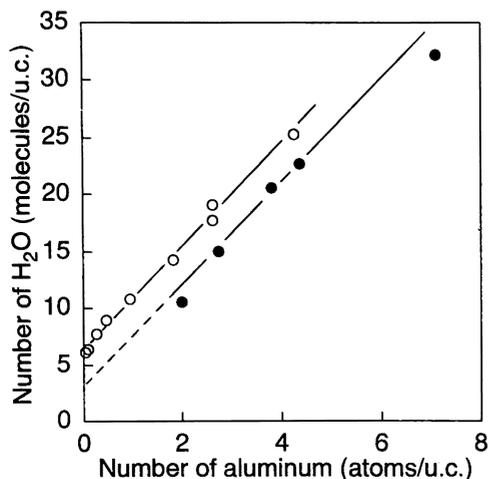


Fig. 7 Number of water molecules adsorbed per ZSM-5 zeolite unit cell

○: Synthesized with TPABr,  
●: Synthesized with 1-butanol

りの吸着水分子数とアルミニウム原子数に換算したものである。切片の値、つまり1単位セルに存在する全末端シラノール基に吸着した水の分子の総数はTPABrを用いて合成したゼオライトでは約6分子、1-ブタノールを用いて合成したものでは約3分子であった。また、TPABr及び1-ブタノールを用いたいずれの場合も直線の傾きは約4であることから、Brønsted酸点1個あたり約4分子の水分子が吸着していることが示唆された。

### 3.4 ゼオライト中の1-ブタノールの存在状態

結晶化調整剤として用いた1-ブタノールはカチオンとして作用するとは考えられないので、どのような形態でゼオライト細孔内に存在するのか大変興味がある。そこで、得られたゼオライトの熱分析、固体高分解能NMRおよびFT-IR測定を行い、1-ブタノールの存在形態について検討した。図8には1-ブタノール及びTPABrを用いて合成した合成直後のゼオライトの熱分析の結果を示す。TPABrを用いて合成したゼオライトの熱重量曲線には、TPAカチオンの分解に基づく急激な重量減少が約450°C付近に観察された。一方、1-ブタノールを用いて合成したゼオライトの熱重量曲線には、1-ブタノールの沸点約120°Cよりも

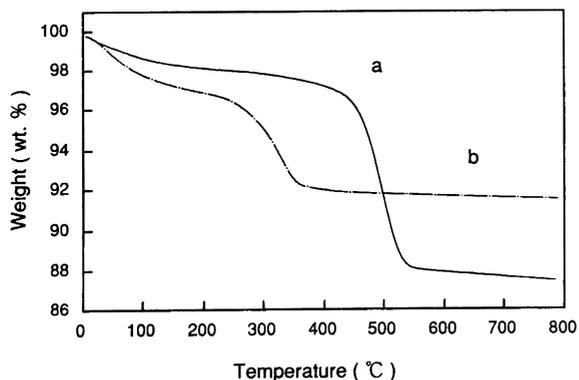


Fig. 8 Thermal gravimetric curves of ZSM-5 type zeolites synthesized using (a) TPABr and (b) 1-butanol

高い約330°C付近に重量減少が見られた。ゼオライトのFT-IRスペクトルには約2800~3000 cm<sup>-1</sup>に脂肪族炭化水素に基づくピークが観察されたことから、この重量減少はゼオライト中に存在する有機物の燃焼に基づくものである。図9はこのゼオライトの<sup>13</sup>C-MASNMRスペクトルを示す。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に報告されている1-ブタノールの値と一致した。これらの結果から、結晶化調整剤として用いた1-ブタノールがZSM-5型ゼオライト結晶内に存在していることが明らかとなった。

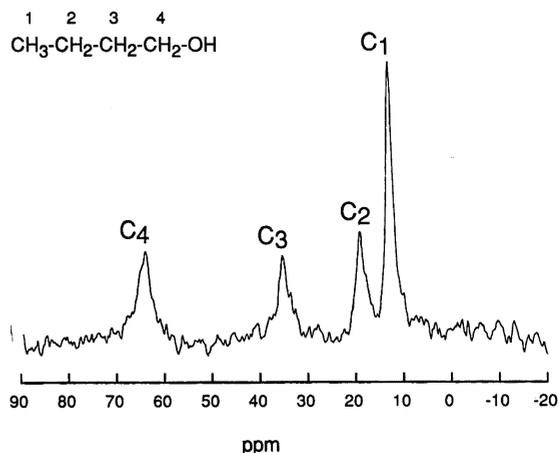


Fig. 9 <sup>13</sup>C-MASNMR spectrum of 1-butanol in ZSM-5 type zeolite

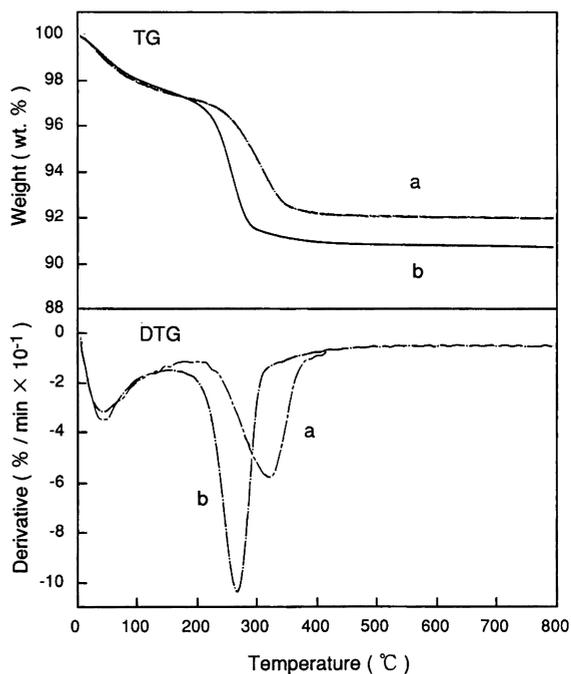


Fig. 10 Thermal gravimetric analysis of ZSM-5 type zeolites

(a) The as-prepared ZSM-5 type zeolite from 1-butanol  
(b) The calcined ZSM-5 type zeolite followed by adsorption of 1-butanol at room temperature for 24 h

熱重量曲線の重量減少から算出したゼオライト単位セル当たりの TPA カチオン及び 1-ブタノール分子の数はそれぞれ約 3.5 個及び約 4.5 個であった。また、この値を用い、ゼオライト単位セル当たりの細孔、プロピル基およびブチル基の長さをそれぞれ 8.8, 0.597 及び 0.723 nm と仮定して算出した TPA カチオン及び 1-ブタノール分子の細孔内占有率は、それぞれ約 94% 及び約 37% であった<sup>31), 32)</sup>。1-ブタノール分子が TPA カチオンに比べその細孔内占有率が低い理由は現段階では明らかではない。

図 10 には、500 °C で焼成し有機物を完全に除去したゼオライトを 1-ブタノール溶液中に 24 時間浸漬させたものの熱分析の結果を示す。1-ブタノールを吸着させたゼオライトは合成直後のゼオライトと異なり若干低い温度(約 280 °C 付近)に重量減少が観察された。このことは合成直後のゼオライト細孔内に存在する 1-ブタノールと後から吸着した 1-ブタノールではその存在状態に違いのあることを示唆しており、結晶化調整剤として用いた 1-ブタノールはゼオライト合成段階の初期から細孔内に取り込まれている可能性が高いものと思われる。

謝辞 本研究を遂行するにあたり有益な助言を頂いた工業技術院物質工学工業技術研究所の高谷晴生計測化学部長に感謝の意を表します。

- 1) B. M. Lock, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282(1983).
- 2) Mobil Oil, 特公昭 56-49850(1981), 特公昭 57-25490(1982).
- 3) Mobil Oil, US P., 4108881(1978).
- 4) J. Wilkosz, E. Stobiecka, B. Dudek, *Zeolites*, **13**, 581(1993).
- 5) British Petroleum, US P., 4346021(1982).
- 6) E. Narita, K. Sato, T. Okabe, *Chem. Lett.*, 1984, 1055.
- 7) 三菱化成, アジア石油, 特公昭 59-54620(1984).
- 8) 東レ, 特公昭 58-91032(1983).
- 9) Shell, 特公昭 54-151600(1979).
- 10) Union Carbide, 特公昭 56-49851(1981).
- 11) F.-Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito., *Proc. 7th Inter. Zeolite Conf.*, Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward, Ed., p 223, Tokyo (1986).
- 12) V. P. Shiralkar, A. Clearfield, *Zeolites*, **9**, 363(1989).
- 13) 川村吉成, 神徳泰彦, 佐野庸治, 高谷晴生, *Chem. Express.*, **5**, 45(1990).
- 14) 川村吉成, 河野伸一, 橋本和生, 神徳泰彦, 佐野庸治, 高谷晴生, 日化, **1993**, 62.
- 15) 川村吉成, 河野保男, 神徳泰彦, 佐野庸治, 高谷晴生, 日化, **1994**, 1060.
- 16) A. Erden, L. B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241(1979).
- 17) E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.*, **1**, 201(1981).
- 18) 菊池英一, 浜名良三, 畑中重人, 森田義郎, 石油誌, **24**, 275(1981).
- 19) F. J. Van Der Gaag, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Appl. Catal.*, **17**, 261(1985).
- 20) T. V. Whittam, G. B. Pat. 1553209(1979).
- 21) 例えば  
a) A. Auroux, H. Dexpert, C. Leclercq, J. Vedin, *Appl. Catal.*, **6**, 95(1983).  
b) J. C. Lin, K. J. Chao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2645(1986).
- 22) N. Y. Topose, K. Pedersen, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41(1981).
- 23) P. A. Jacobs, R. van Ballmoos, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3050(1982).
- 24) M. Hunger, D. Freude, T. Frohlich, H. Pfeifer, *Zeolites*, **7**, 109(1987).
- 25) R. M. Dessau, K. D. Schmitt, G. T. Kerr, L. B. Alemany, *J. Catal.*, **104**, 484(1987).
- 26) M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1351(1947).
- 27) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60(1976).
- 28) L. Marchese, J. Chen, P. A. Wright, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8109(1993).
- 29) A. G. Pelmenchikov, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10678(1993).
- 30) M. H. Simonot-Grange, A. Elm'Chaouri, G. Weber, P. Dufresne, F. Raatz, J. F. Joly, *Zeolites*, **12**, 155(1992).
- 31) E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.*, **65**, 486(1980).
- 32) Z. Gabelica, E. G. Derouane, N. Blom, *Appl. Catal.*, **5**, 109(1983).

## Synthesis of ZSM-5 Type Zeolites using 1-Butanol and their Properties

Shuichi ARAZAKI, Takekazu KASUNO, Tsuneji SANO\*, Yusuke KAWAKAMI  
and Hiroshi SHOJI\*\*

*Japan Advanced Institute of Science and Technology; Tatsunokuchi,  
Ishikawa 923-12 Japan*

*\*\*Maruzen Petrochemical Co., Ltd.; Ichihara-shi 290 Japan*

Synthesis of ZSM-5 type zeolites has been carried out using various structure-directing reagents such as amine, diamine, amino alcohol, hydrocarbon and alcohol as well as tetrapropylammonium bromide (TPABr). The role of the directing reagent and the properties of zeolites synthesized, however, have not been sufficiently clarified. In this paper, synthesis of ZSM-5 type zeolites was conducted using various aliphatic alcohol and their properties were investigated in detail. It was found that the highly crystalline ZSM-5 type zeolites were synthesized using 1-butanol and 1-hexanol (Table 1). In the case of 1-butanol, the crystallinity of zeolite was increased with an increase in 1-butanol/SiO<sub>2</sub> ratio of the starting synthesis mixture and the highest crystallinity was obtained for over 1 of 1-butanol/SiO<sub>2</sub> ratio (Table 2). The production of cristobalite as by-product was considerably depressed by addition of 1-butanol. These results indicate that 1-butanol acts as the structure-directing reagent.

The SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of zeolites synthesized using 1-butanol were lower than those of the starting synthesis mixtures. The region of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio (30~150) was much smaller than that of zeolites with TPABr (Table 3). The Al-free zeolite, silicalite, could not be prepared using 1-butanol. Figure 4 shows the FT-IR spectra of hydroxyl groups of HZSM-5 zeolites synthesized using (A) 1-butanol and (B) TPABr. The spectra of HZSM-5 from TPABr were characterized by two well-defined absorptions at 3605 and 3740 cm<sup>-1</sup>. The former band has been assigned to stretching vibration of an acidic bridged OH of Si(OH)Al, while the latter one to terminal Si-OH. On the other hand, two peaks at 3605 and 3740 cm<sup>-1</sup> were also observed in the spectra of zeolites using 1-butanol. However, the intensity of the peak at 3740 cm<sup>-1</sup> was very weak. The drastic decrease in the intensity of the peak at 3740 cm<sup>-1</sup> may suggest the concentration of the internal Si-OH groups (structure defects) is relatively small. This is also confirmed by the fact that the amount of water adsorbed on zeolite synthesized with 1-butanol was smaller than that on zeolite with TPABr.

