

《解 説》

ゼオライトの合成とキャラクタリゼーション

東ソー(株)化学研究所第一研究室長 井 川 一 成

1. はじめに

ゼオライトは、19世紀後半にその合成研究が始まり、1954年には吸着剤として始めて工業的に生産されるようになった。1960年に、固体酸としての触媒作用が発見されてからは、シリカ成分に富むいわゆるハイシリカゼオライトの合成研究、及び、用途研究が盛んに行なわれてきた。

ハイシリカゼオライトは、初期には骨格形成剤(テンプレート)として有機塩基(有機鋳化剤)を使用して合成されていたが、その中の幾つかのものは、有機鋳化剤がなくても合成されるようになり大量生産が可能となった。これらのハイシリカゼオライトは、特異的な形状選択性、固体酸強度、また耐熱性、耐酸性に優れる事から、触媒、分離、吸着等広い分野で使用されている。

本稿では、これらの中で特にモルデナイト型、フェリエライト型及びY型ゼオライトについて、その工業的合成とそのキャラクタリゼーションの一部について紹介する。

2. ゼオライトの合成

ゼオライトは基本的には原料を選択し、原料混合物を調製し、そして水熱合成、分離・乾燥する事により製造される。そして、それぞれの工程での各因子が生成物及びその物性に大きく影響する¹⁾。

原料の選択においては、特にシリカ源が重要であり、使用するシリカ源により生成物の純度、結晶形状、粒子径が異なる。

原料混合物の調製においては、原料の調合比率とその混合方法が重要である。図1は有機鋳化剤を添加しない場合(Na₂O(K₂O)-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系)の原料混合物のSiO₂/Al₂O₃モル比及びOH/SiO₂モル比と生成ゼオライト種との関係を示したものである。図1の関係

を三角図で表すと図2のようになる。有機鋳化剤無添加系でゼオライトを合成すると、結晶化後のスラリーの母液組成はほぼSiO₂-Na₂Oの線分の75の点に一致する。この点と原料混合物組成の点とを結び、その延長線と交わる垂直な線分の値が得られる

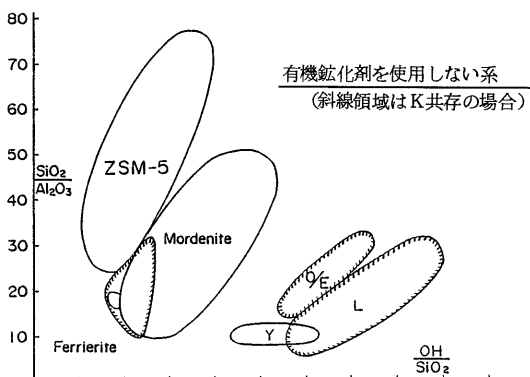


図1 原料混合物組成と得られるゼオライト種の関係(1)

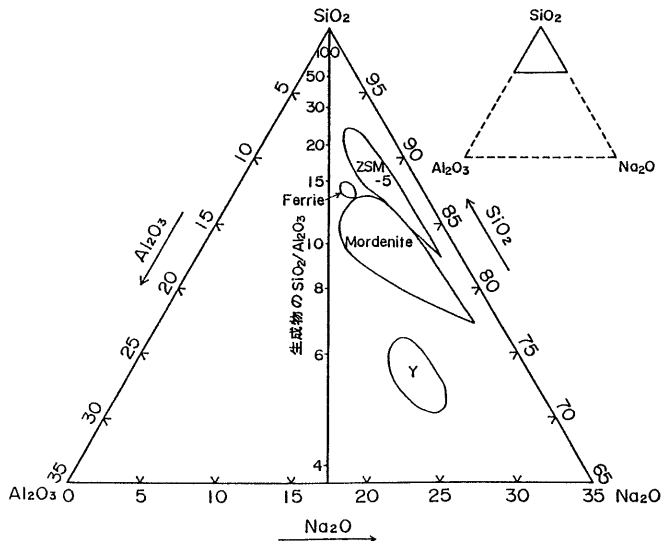


図2 原料混合物組成と得られるゼオライト種の関係(2)

結晶の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を表す。このことから、有機鉍化剤無添加系では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 20~50 の ZSM-5 が合成出来る事が分る。

結晶化では特に結晶化温度と攪拌の有無、その強度が重要であり、結晶化に要する時間、不純物の共生、粒子径、結晶の大きさに大きく影響する。更に温度或いは攪拌の強度は、生成するゼオライトの種類を変える事もある。

3. モルデナイトの合成とキャラクタリゼーション

モルデナイトは Barrer により最初に合成され²⁾、その後数多くの研究者によって合成されている³⁾。有機鉍化剤を使用しない場合には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 10~20 のものが合成できる⁴⁾。モルデナイトは攪拌の有無にかかわらず合成できるが、攪拌の有無によって結晶形状及び大きさが異なる。また、シリカ源により結晶化速度が異なり、反応性の良いホワイトカーボンや、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸アルミニウム水溶液から連続的に調製した無定形の合成アルミノシリケートゲルを使用する事により短時間(160℃, 30~48Hr)で合成することが可能である。

Pt イオン交換、焼成、還元により Pt を担持したモルデナイトを触媒として、n-ヘキサンの転化反応を常圧流通式反応装置により行なった。シリカ源としてホワイトカーボン(A法)及び合成アルミノシリケートゲル(B法)を用いて合成したモルデナイトについて、Pt/Na型モルデナイトとPt/H型モルデナイトの反応結果をそれぞれ示す(図3, 図4)。原料が異なる事により、またカチオン型、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比によって、n-ヘキサンの反応性が異なる。特に、Pt/Na型の低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のものは、原料の違いによる反応性の相違が顕著である。

Pt/Na型モルデナイトの結晶子径とn-ヘキサン骨格異性体及び芳香族選択率の関係で整理すると、相関性がある事が分る(図5)。モルデナイトの結晶子径は、X線回折ピーク幅の広がりから求めた。尚、モルデナイトの結晶子径は、合成時の原料の選択、

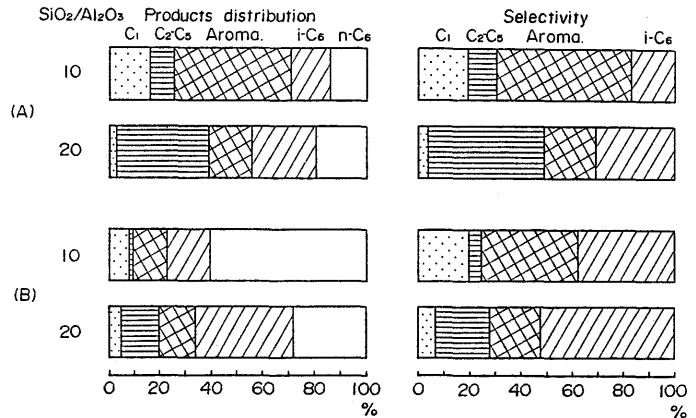


図3 Pt/Na型モルデナイト(Pt:0.5wt%)によるn-ヘキサン転化反応

反応開始2時間後
反応条件: 475℃, 常圧, WHSV=2.0 hr⁻¹, H₂/n-C₆=9.2

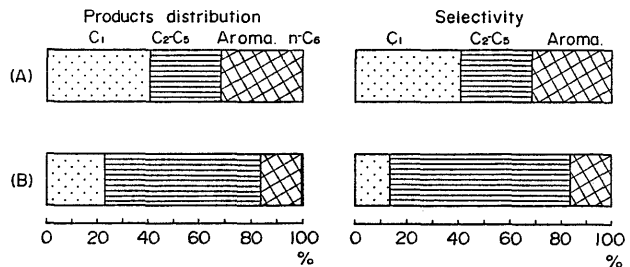


図4 Pt/H型モルデナイト(Pt:0.5wt%)によるn-ヘキサン転化反応

反応開始2時間後
反応条件: 475℃, 常圧, WHSV=2.0 hr⁻¹, H₂/n-C₆=9.2

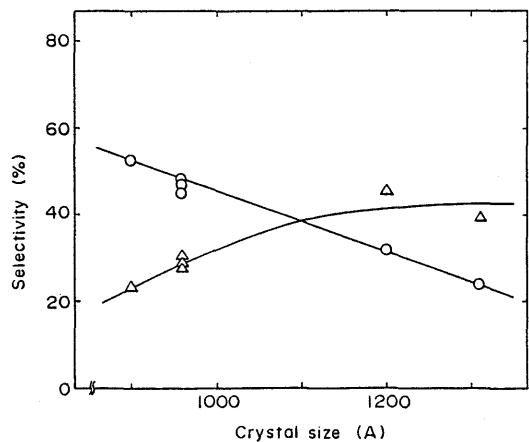


図5 i-C₆ (○)及び芳香族(△)選択率の結晶子径依存性

結晶化条件等により制御可能である。

4. フェリエライトの合成とキャラクタリゼーション

フェリエライトは従来有機鋳化剤を用いずに安定的に合成された例はほとんどなかったが、攪拌下で合成を行なう事により $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系から狭い範囲ではあるが純粋なフェリエライトが生成する事が分った(図1)⁶⁾。更に、原料混合物中に K_2O を共存させる事により、結晶化に要する時間が、65時間から45時間(170℃)と短くなり、またより低い結晶化温度でも合成する事が可能となる。

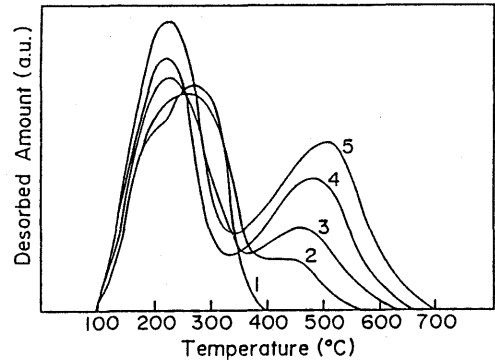
また、(Na+K)混合イオン系において、図1に示すように安定生成領域が広がり、原料混合物組成のK分率が0.2~0.6の範囲で、すなわちKとNaの両方が共存している時に純粋なフェリエライトが生成し易い。また、この時の生成物の $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ は約0.8である事から、フェリエライト結晶はKイオン選択性が高く、Kの水和イオンに合った細孔とNaの水和イオンに合った細孔とがあると考えられる。

フェリエライトは約5Åの細孔を有するゼオライトであり、ZSM-5と同程度、モルデナイト以上の耐酸、耐熱性を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が19のものでは、900℃、1時間焼成した後もX線回折による結晶度は95%以上を維持している。また、耐酸性についても、12N HCl 水溶液中で16時間安定であった⁷⁾。

Naのみの系(Kを使用しない系)で合成したフェリエライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=17.3)を、プロトンでイオン交換し、酸性質に及ぼすプロトン交換率の影響、及び、エチレン水和反応における触媒活性との関係を調べた⁸⁾。

図6にプロトン交換率が0, 28, 57, 87, 99%のフェリエライトの NH_3 -TPDスペクトルを示す。1ピーク量はプロトン交換率に関係なくほぼ一定である。しかし、270℃付近のショルダーピークはプロトン量の増加と共に減少し、このショルダーピークは Na^+ 点に起因する脱離ピークであることを示唆する。一方、hピーク量は図7(a)に示すようにプロトン交換率に比例して増加する。また、残存Na量の減少に伴い脱離終了温度が上昇することから、弱い酸点に存在するNaからプロトンに置換されると考えられる。

図7(b)にはエチレン水和活性に及ぼすプロトン



| No. | H^+ % | Amount of Desorbed NH_3^* (mmol/g) | |
|-----|----------------|---|------------|
| | | l-peak | h-peak |
| 1 | 0 | 1.41 (270) | — |
| 2 | 28.0 | 1.31 (250) | 0.21 (435) |
| 3 | 57.4 | 1.18 (225) | 0.54 (460) |
| 4 | 86.6 | 1.17 (225) | 0.92 (485) |
| 5 | 99.4 | 1.26 (225) | 1.13 (505) |

* Values in parentheses are T_M (°C)

図6 (Na, H)型フェリエライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17.3$)の NH_3 -TPDスペクトル

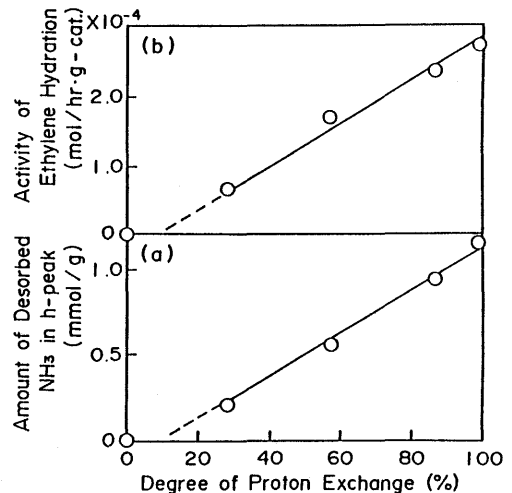


図7 フェリエライトのプロトン交換率と(a)強酸量、および(b)エチレン水和活性との関係

エチレン水和反応: 185℃, 常圧, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4=1$, $\text{GHSV}=500 \text{ hr}^{-1}$, 触媒 20ml

交換率の影響を示す。図7(a)(b)からhピーク量すなわちゼオライト上の強酸点がエチレン水和の活性点であると考えられる。図7(a)(b)のいずれも、直線はプロトン交換率が10%付近から立上っており原点を通らない。これは、低プロトン交換率ではエチレン水和活性点であるような強酸点は出現しないことを示唆する。

5. Y型の合成とキャラクタリゼーション

Y型ゼオライトは有機触媒剤を使用しなくても合成が可能であるが、従来の方法では攪拌下での合成は非常に難しい。また、無攪拌下においても SiO_2

/ Al_2O_3 モル比の高いY型ゼオライトを得るには、種晶を添加するか結晶化前の1日程度の熟成が必要であり、結晶化にも3日程度要する。更に、工業的に得られているY型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は4.8までである。しかしながら、特定の条件で調製された透明なアルミノシリケート水溶液を、原料の一部として使用する事によって、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比6.2までのY型ゼオライトを攪拌下でかつ1日と短時間で合成できるようになった⁹⁾。図8にそのフロー図を示す。

この透明なアルミノシリケート水溶液は、珪酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、NaOHを混合し、ある温

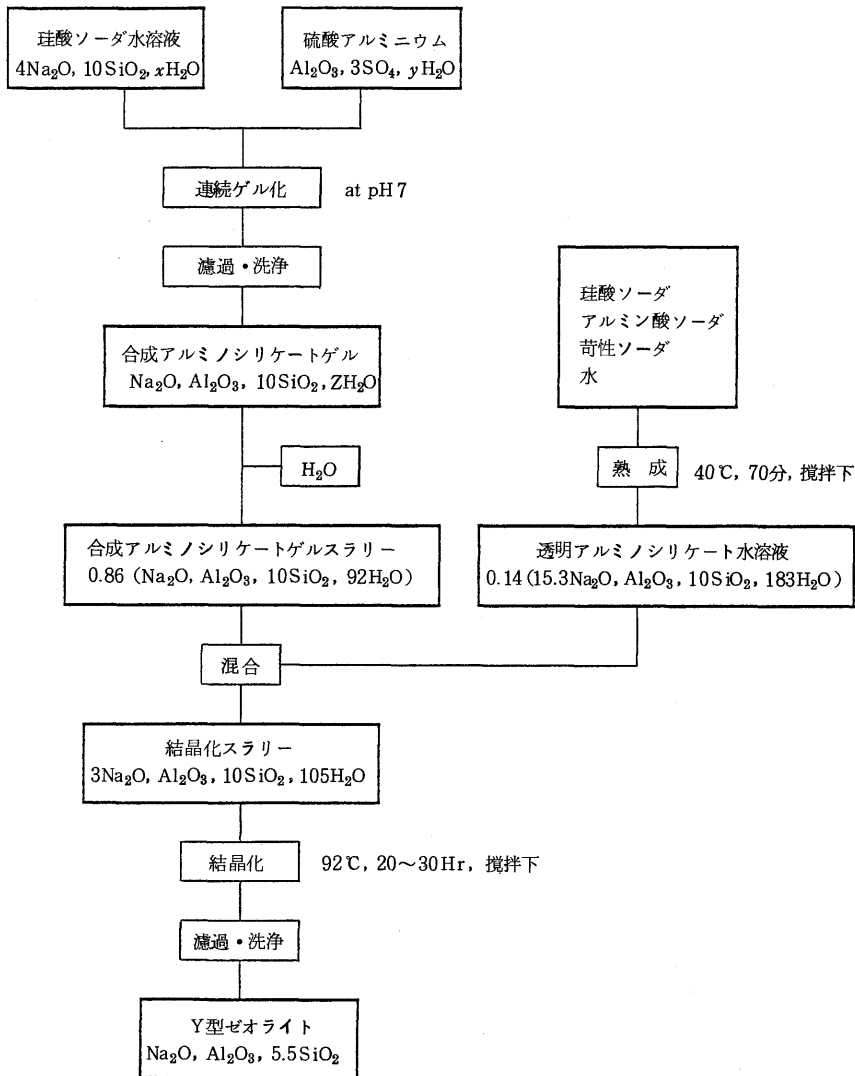


図8 Y型ゼオライトの合成フロー図(東ソー法)

度である時間熟成して得られる。40℃で種々の時間熟成を行ったアルミノシリケート水溶液(15.3Na₂O, Al₂O₃, 10SiO₂, 183H₂O)をY型ゼオライト合成に用いると、熟成時間が70~110分の場合に純粋なY型ゼオライトが生成する。40℃で熟成したアルミノシリケート水溶液の光の透過度と粘度の経時変化を調べると、図9に示すように混合してから70分位で粘度の上昇、光の透過度の減少を伴い、更に熟成を続けると白濁し固形物の生成が生じる。

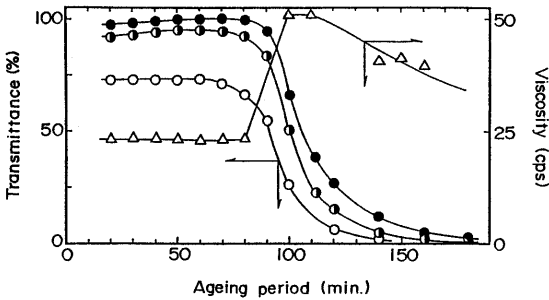


図9 アルミノシリケート水溶液の光の透過度及び粘度の経時変化(40℃熟成)

●, 546 nm, ●, 420nm, ○, 340nm, △, 粘度

各温度で熟成した時に析出してくる固相は図10に示すように、40℃ではX型ゼオライト(X型はY型と同じフォージャサイトの構造でSiO₂/Al₂O₃モル比の低いもの)である。熟成温度が60℃以上では、A型ゼオライトができ易くなる。60℃以上で種々の時間熟成したアルミノシリケート水溶液を使用してY型ゼオライトの合成を行っても、純粋なY型ゼオ

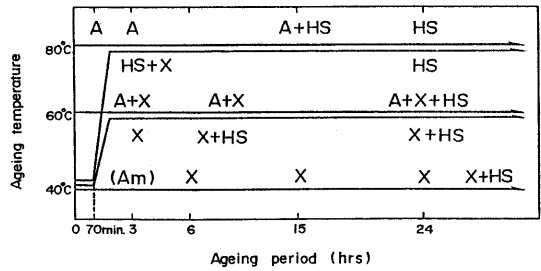


図10 アルミノシリケート水溶液から析出した固相(40℃熟成)

Am, 非晶質 X, X型ゼオライト A, A型ゼオライト HS, ヒドロキシソーダライト

ライトは得られない。

TEM観察より40℃, 6Hr後では、100~200 Å程度の粒子が析出している事が分った。また、2時間熟成後に生成した固相は、X線的にはほとんど非晶質である。しかしながら、珪酸ソーダとアルミン酸ソーダを混合して製造した無定形のアルミノシリケートゲルと比較すると、NMRの線幅はシャープであり(図11)、ベンゼン吸着量も高い事が分る(図12)。これらの事から、40℃で70分間熟成された透明なアルミノシリケート水溶液中にはフォージャサイトの構造を有する微粒子(推定約50 Å)が生成していると考えられる。この透明なアルミノシリケート水溶液は合成アルミノシリケートゲルと混合されるが、その際にフォージャサイトの構造を有する微粒子が合成アルミノシリケートゲルの微細な細孔内に取込まれ、非常に活性な種として作用している

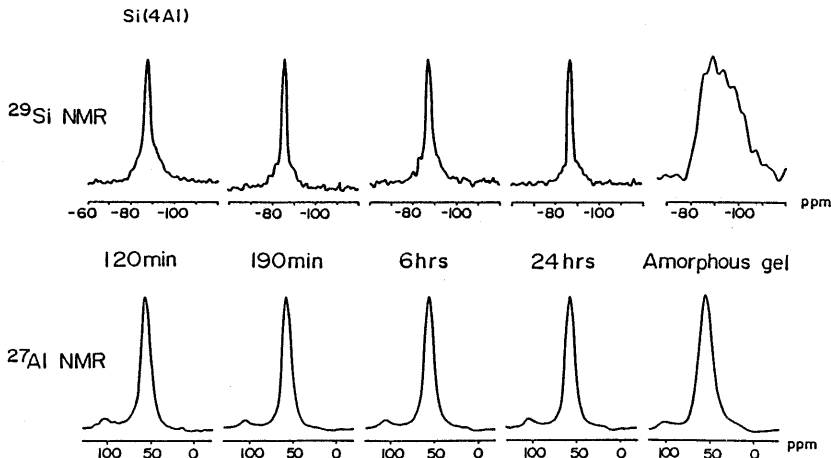


図11 アルミノシリケート水溶液から析出した固相(40℃熟成)及び合成アルミノシリケートゲルの²⁹Si及び²⁷Al MAS NMR

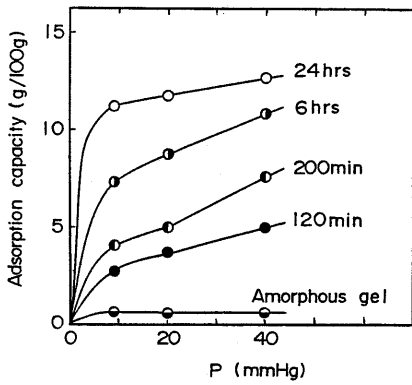


図 12 アルミノシリケート水溶液から析出した固相 (40℃ 熟成) 及び合成アルミノシリケートゲルのベンゼン吸着量

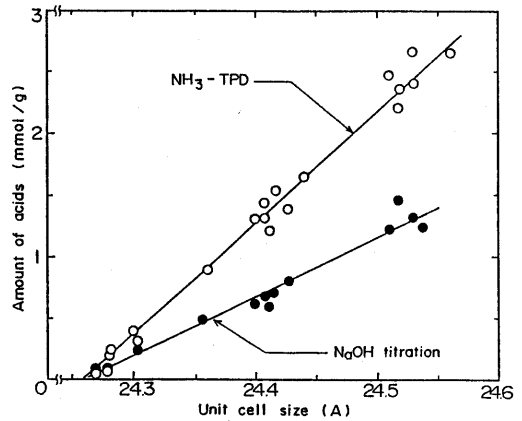


図 13 HタイプY型ゼオライトの格子定数と酸量の関係

と考えられる。また、スラリーを攪拌しながら合成していても、合成アルミノシリケートゲルの細孔内はほとんど静置状態であると考えられ、攪拌下での合成においてもY型ゼオライトが容易に結晶化すると考えられる。

合成したY型ゼオライトを、 NH_4Cl で処理及び熱処理により脱Alし格子を縮めると所謂USYにすることができる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.5のNaYを、種々の条件で処理すると表1に示す各種HタイプのY型ゼオライトが製造できる¹⁰⁾。

脱Al度すなわち格子の収縮度が大きくなるにつれ、耐熱性は向上し、また、IR及び NH_3 -TPD測定から求めた酸強度、酸量は低下する。 NH_3 -TPD酸量及びNaOH滴定により求めた酸量は格子定数の減少と共に直線的に減少する(図13)。NaOH滴定では、Lewis酸を測定しない為に低い値となって

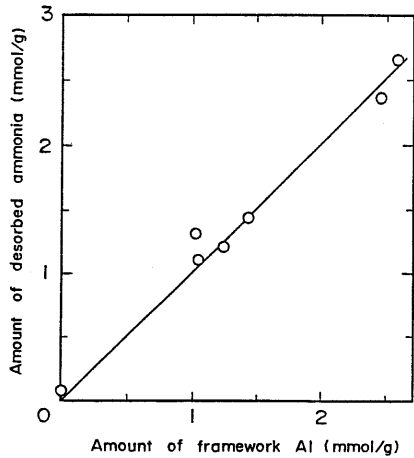


図 14 HタイプY型ゼオライトの骨格Al量と酸量の関係

表 1 各種HタイプY型ゼオライト

| No. | unit cell size (Å) | chem. anal. | ²⁹ Si - MASNMR | | sample No. |
|-----|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------|
| | | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | N_{Al} (u. c.) | |
| 1 | 24.64 | 5.5 | 5.4 | 51.9 | NaY |
| 2 | 24.58 | 5.5 | 9.0 | 34.9 | ① |
| 3 | 24.53 | 6.3 | 9.9 | 32.3 | |
| 4 | 24.52 | 6.8 | 10.9 | 29.8 | ③ |
| 5 | 24.41 | 6.3 | 18.9 | 18.4 | ⑤ |
| 6 | 24.41 | 6.1 | 21.1 | 16.6 | |
| 7 | 24.40 | 6.4 | 25.2 | 14.1 | |
| 8 | 24.40 | 11.5 | 27.9 | 12.8 | ⑥ |
| 9 | 24.27 | 115 | (∞) | (0) | ⑦ |

いると考えられる。また、NMR測定から求めた骨格 Al 量は、 NH_3 -TPD 酸量とよい一致を示す(図 14)。

次に、ピリジン吸着させた IR 吸収スペクトルを測定すると(図 15)、格子の収縮につれ Lewis 酸点 (1450 cm^{-1}) の比率が増大し、Brönsted 酸点 (1540 cm^{-1}) の比率は減少する。サンプル⑦では Lewis 酸点のみが認められた。サンプル⑦の 1550 cm^{-1} 付近の吸収はゼオライト骨格構造の変化によるピークと考えられる。

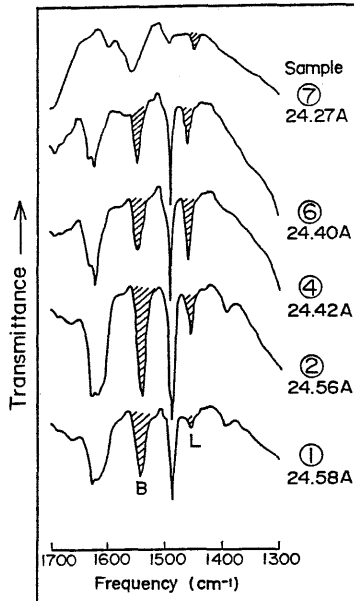


図 15 各種HタイプY型ゼオライトの吸着ピリジン IR スペクトル

次に、 N_2 吸着量測定から Cranston, Inkley 法により求めた細孔分布の結果では、格子が収縮するにつれ 20A 以上のメソポーア(約 25A に極大値をもつ)が生成してくる事が示された。また、水銀圧入法で測定すると 100~200A 程度のメソポーアが生成していることが分った(図 16)。電子顕微鏡写真では 100~200A の細孔が生成している事が観測される(図 17)¹¹⁾。これは、脱 Al によって骨格が不安定になり、焼成中に、ある場所の Si が別の Al の脱けた場所に置換する(図 18) 事によりメソポーアが生成すると考えられる¹⁰⁾。

5. おわりに

ゼオライトを触媒等に使用する場合、ゼオライト

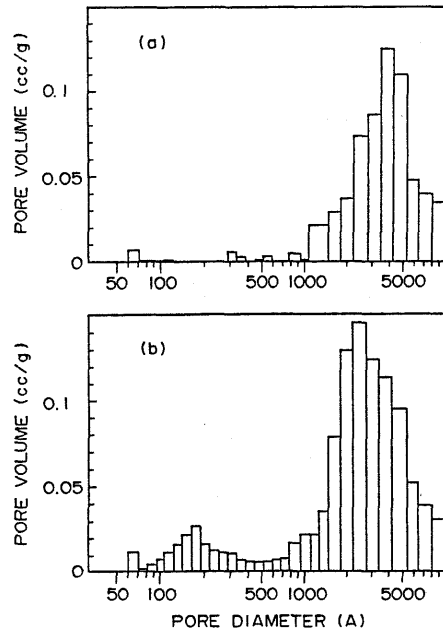


図 16 HタイプY型ゼオライトの細孔分布(水銀圧入法)

(a) サンプル③, 格子定数 24.52 A
(b) サンプル⑨, 格子定数 24.27 A

のちょっとした物性の違いが性能に大きく影響する。同じように調製したつもりでも、これを使って反応を行なってみると全く異なった結果が得られ、再現性が全くないと言う事が良くある。再現性を得るには、しっかりとしたゼオライトのキャラクテーションを行なう事が必要であるが、反応性の違いを与える本質的な原因を見つけるにはまだまだ難しいところが多い。

また、この原因の多くは、ゼオライトの結晶の大きさ、粒子の形、粒子径、Al の分布等のゼオライトを合成する時点で決るものであり、触媒を開発あるいは触媒設計をするには、ゼオライトの合成に立ち戻って考えて行く必要がある。

しかしながら、ゼオライトの合成も経験的な手法に頼っているのが現状であり、まだまだ合成の設計をする段階には達していない。合成設計をするには、ゼオライトの結晶化のメカニズムを明らかにする必要があるが、現状では、(1)非晶質固体の相変化により生成する、(2)非晶質固体が溶解する時ある種の物質が生成しこれが晶出に関与する、の2つの説があり、まだ明確な結論は出ていない。

今後、ますます研究が盛んに行なわれ、合成メカ

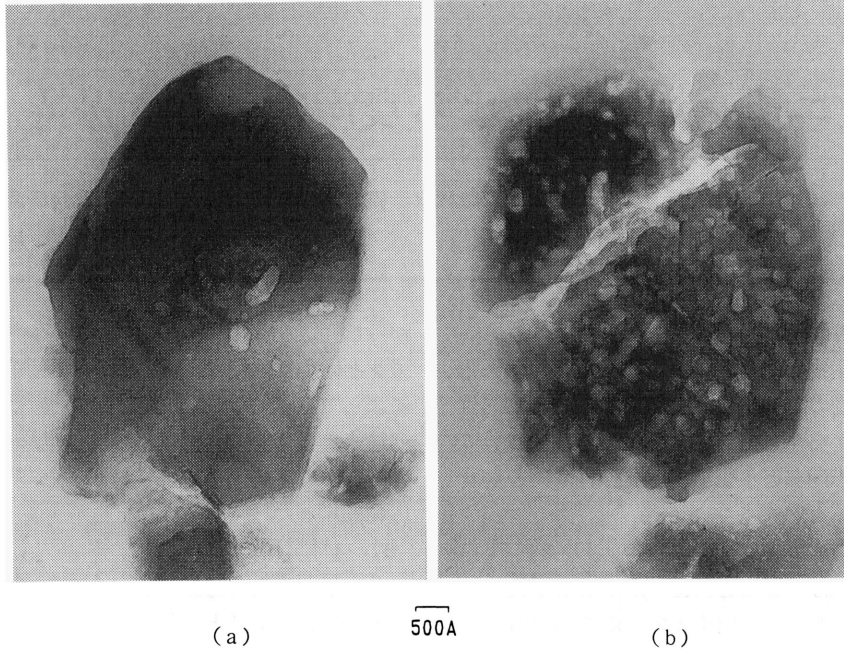


図 17 HタイプY型ゼオライトのTEM

(a) サンプル③, 格子定数 24.52 Å
 (b) サンプル⑨, 格子定数 24.27 Å

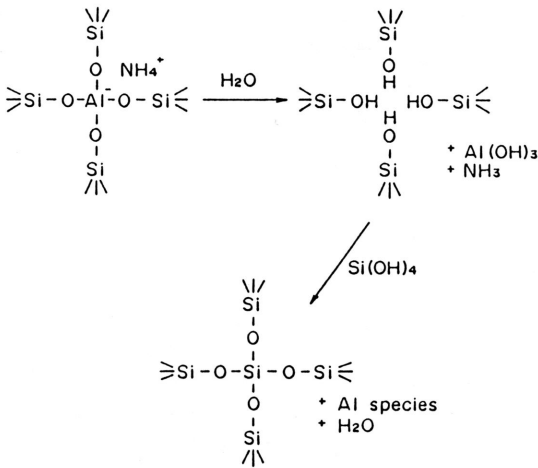


図 18 Si置換のメカニズム

ニズムの解明により合成設計ができるようになり、また、しっかりとしたキャラクターゼーションを基にした触媒設計ができるようになる事を期待する。

参考文献

- 1) 井川一成, ゼオライト, **2**, (4), 9 (1985)
- 2) R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 2158 (1948)
- 3) L. B. Sand, Molecular Sieves, P.71, Soc. Chem. Ind. (1968); D. Domine and J. Quobex, Molecular Sieves, P.78, Soc. Chem. Ind. (1968)
- 4) K. Itabashi, T. Fukushima and K. Igawa, Zeolites, **6**, 30 (1986)
- 5) 特開昭 59-73423
- 6) 板橋慶治, 井川一成, 東曹研究報告, 第 29 卷, 第 2 号, 153 (1985)
- 7) 板橋慶治, 井川一成, 有家潤二, 東曹研究報告, 第 29 卷, 第 1 号, 33(1985)
- 8) 中野雅雄, 弘中俊夫, 藤井 智, 関沢和彦, 東曹研究報告, 第 29 卷, 第 1 号, 3 (1985)
- 9) S. Kasahara, K. Itabashi and K. Igawa, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf., 185 (1986)
- 10) 福島利久, 上山克己, 井川一成, 東曹研究報告, 第 31 卷, 第 1 号, 3 (1987)
- 11) 堀越秀治, 笠原泉司, 福島利久, 板橋慶治, 岡田忠司, 寺崎 治, 渡辺伝次郎, 日本化学会誌投稿中