

博士論文

出発反応混合物に着目した

新規ゼオライト合成とその応用

Novel zeolite syntheses
focused on starting reactant mixtures and their application

武脇 隆彦

目次

ページ

第1章 序論

1-1	ゼオライト合成研究の背景	1
1-2	本研究の目的	4
1-3	本論文の構成	5

第2章 ベータ型ジンコシリケート CIT-6 の合成と 種々のベータ型ゼオライトへの転換

2-1	研究の背景	8
2-2	実験方法	9
2-2-1	ゼオライトの合成	9
2-2-2	ゼオライトの分析	9
2-3	結果と考察	10
2-3-1	CIT-6 の合成	10
2-3-2	CIT-6 のキャラクタリゼーション	13
2-3-3	CIT-6 の溶媒による OSDA 除去	14
2-3-4	CIT-6 を前駆体とした種々のベータ型ゼオライトの合成	16
2-4	まとめ	19

第3章 メソポーラスシリカを原料としたベータ型ゼオライトの合成

3-1	研究の背景	47
3-2	実験方法	48
3-2-1	メソポーラスシリカの合成	48
3-2-2	ベータ型ゼオライトの合成	50
3-2-3	分析	51
3-3	結果と考察	51
3-3-1	Si-MCM からの Si-ベータ型ゼオライトの合成	51
3-3-2	ヘテロ原子含有ベータ型ゼオライトの合成	54
3-4	まとめ	56

第4章 DABCO 誘導体を OSDA としたゼオライトの合成

4-1	研究の背景	76
4-2	実験方法	76
4-2-1	DABCO 誘導体の合成	76
4-2-2	DABCO 誘導体を用いたゼオライト合成	77

4-2-3	分析	78
4-3	結果と考察	78
4-3-1	生成物分布	78
4-3-2	NMR 結果	80
4-4	まとめ	81
第5章	AlPO 型ゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用	
5-1	研究の背景	95
5-2	吸着ヒートポンプの原理と求められる吸着材の特性	96
5-3	実験方法	97
5-3-1	ゼオライトの合成	97
5-3-2	分析、評価	98
5-4	結果と考察	99
5-4-1	AlPO 型ゼオライトの構造の吸着特性に与える影響	99
5-4-2	AlPO 型ゼオライトの導入ヘテロ原子の吸着特性に与える影響	99
5-4-3	AlPO 型ゼオライトの水蒸気吸着等温線の温度依存性	100
5-4-4	AlPO 型ゼオライトの特異な水蒸気吸着性能の要因	101
5-4-5	吸着ヒートポンプ (AHP) への応用	103
5-4-6	吸脱着繰り返し耐久性、および構造との関係	105
5-5	まとめ	106
第6章	結論と今後の展望	137
謝辞		141

第1章 序論

1-1 ゼオライト合成研究の背景

触媒、吸着材、無機機能材料等として、多くの工業分野で利用されているゼオライトであるが、現時点で国際ゼオライト学会が認定する 240 以上の新規な構造が報告されており、さらに同じ構造においても骨格ヘテロ原子の導入やナノ粒子化や薄膜化など機能や性質の異なるゼオライトは日々発見され続けており、まだまだ発展途上の先端科学分野の一つである。そのような新規なゼオライト合成のためには、新規な合成方法の開拓が必須となる。

ゼオライト合成手法と新規なゼオライトの研究について概観する。約 70 年前に Barrer らにより初めて人工的に天然に存在する構造のゼオライトを合成した¹⁾。その後、現在も工業的に重要である A 型ゼオライト²⁾や X 型ゼオライト³⁾が特許化された。その後、ゼオライト β ⁴⁾、ZSM-5⁵⁾などの現在の石油化学、自動車排ガス用触媒として極めて重要なゼオライトが合成された。これらのゼオライトはシリカアルミナ比 (SAR) が高い、いわゆる高シリカゼオライトであることが特徴であり、このような高シリカゼオライトが 1970 年代に大きく発展した。高シリカゼオライトは、これまでの低シリカゼオライトに比べて、疎水性の傾向を示し、また安定性に対しても優れる場合が多く、酸性質も多様であることから、触媒、吸着材、無機機能材料としての発展が広がった。これらの高シリカゼオライトは一般に 4 級アンモニウム塩などの有機構造規定剤 (Organic Structure Directing Agent, OSDA) を使用する。A 型、X 型等の低シリカゼオライトは、通常、NaOH や KOH などの無機塩基を使用するが、そのほかに 4 級アンモニウム塩等の有機塩基を使用するのが特徴である。嵩高い有機塩基を使用することにより、無機塩基だけの場合に比べて、ゼオライトの細孔内において広く占有するため、ゼオライトを形成するためのカチオン数が減少し、そのため、そのカチオン数に相当する骨格アニオンを形成する Al 量が減少するため、SAR が増加すると考えられる。

1980 年代になると、アルミノフォスフェート (AlPO) 型ゼオライトが合成された⁶⁾⁷⁾。これらは、アルミノシリケートゼオライトと同様に、 AlO_4 と PO_4 四面体が頂点を共有して結合し、電気的中性を保ちながら 3 次元構造を形成するものである。アルミノシリケートと同構造のもの以外に、アルミノフォスフェートのみに存在する構造のものも合成され、またアルミノシリケートゼオライトでは実現されていない VPI-5⁸⁾などの酸素 18 員環構造などの大孔径の構造のものも合成された。さらに T 原子として、Si、Fe、Mg 等、様々な価数の原子を導入することが可能となり、吸着性能、触媒性能などが広範囲に制御できる可能性があるゼオライトであると言える。AlPO 型ゼオライトの合成の特徴としては、擬ペーライト等を原料とするなど反応性が高いアルミノフォスフェー

トの水和ゲルを利用することが基本であるが、リン酸を用いるため、一般的に出発水和ゲルは酸性を示す場合が多く、この pH 調整が重要な因子の一つとなる。

1990 年代では、メソ多孔体の分野が発展した。層状ケイ酸塩のカネマイトと界面活性剤を反応させることにより、規則的なメソ孔を持つ高耐熱性を有する新規なメソポーラスシリカが生成することが報告され、FSM-16 と名付けられた⁹⁾¹⁰⁾。同時期に、Mobil 社も MCM-41 等のメソポーラスシリカを報告した¹¹⁾。これらのメソポーラスシリカは、一般に、界面活性剤、長鎖アルキルアミン、トリブロックコポリマー等を用いることにより合成される。合成機構は種々あるが、一般的には、界面活性剤等が水溶液中で自己組織化しメセルを形成し、これをテンプレートとして、シリカ種が形成し、焼成等によるテンプレート除去により規則性メソ細孔を持ったシリカが合成できる。そのため、界面活性剤等の大きさ、構造、アルキル鎖長の相違、反応条件等により、メソポーラスシリカの構造、細孔径の大きさ、形態などを制御することができる。また、ヘテロ原子の導入や、表面のシラノール基を利用した修飾等も可能である。

2000 年代から以降も含めて、最近のゼオライト合成方法に関して概観する。ゼオライト合成において、最も有力な方法である、OSDA を用いた水熱合成は、現在も種々の新規な OSDA の開発が進められている¹²⁾。複雑な構造の OSDA を用いなくとも、既存の OSDA を用いて合成条件を制御することにより新規構造のゼオライトも合成されている。例えば、最近、ジメチルジプロピルアンモニウム塩という単純な構造の OSDA を用いて、YNU-5 という新規構造 (YFI) のゼオライトが合成された¹³⁾。また複数の OSDA を用いて新規なゼオライトを合成するという方法も行われている。Charge Density Mismatch (CDM)法という電荷密度の異なる 2 つの OSDA を用いて新規ゼオライトが合成されている。例えば、テトラエチルアンモニウム塩とテトラメチルアンモニウム塩から UFI ゼオライトが合成された¹⁴⁾。OSDA としては、一般には、4 級アンモニウム塩、アミン類が用いられるが、4 級ホスホニウム塩なども古くから用いられてきたが、最近も注目されている¹⁵⁾。またポリマーを OSDA としたゼオライト合成も研究されている。最近の報告では、通常は Cs カチオンが必要な RHO ゼオライトの合成において、カチオンポリマーを用いることにより、Cs カチオンの存在なしで RHO ゼオライトが合成できるという報告がある¹⁶⁾。

ゼオライト水熱合成を行うための出発混合水性物あるいは出発混合ゲルの観点からでは、F イオンを用いる合成方法がある。F イオンを用いることにより、大きな結晶や欠陥の少ないゼオライト、あるいは通常は合成においては Al が必須のゼオライトをピュアシリカの組成のゼオライト合成、あるいは新規構造のゼオライト合成が可能となる。ただし、実用的な観点からは合成時、OSDA 焼成時における F イオン由来の腐食などの問題がある。また OSDA を用いないゼオライト合成も最近注目されている。これまでも MFI 型ゼオライトなどは OSDA を用いなくとも合成できたが、長い間、OSDA を用いないと合成できなかった BEA 型ゼオライトが OSDA 無しで合成できるという報告

があり、その後、これまで合成できなかった種々のゼオライトについても合成できるという報告が続いた。合成に使用する seed と、seed を使用しない場合に出発混合物から合成されるゼオライトとにおいて、共通する構成ユニット(Composite Building Unit, CBU)が存在することが重要であるという CBU 仮説が提唱されている¹⁷⁾。出発混合物に骨格導入を目的としてヘテロ原子を混合させて水熱合成する方法も研究されている。Ti を骨格に導入した MFI 型ゼオライトである TS-1 は出発混合物の調製において沈殿物を生成させないような制御が必要であるが、骨格に Ti を導入することにより、過酸化水素等による酸化反応において特異な性能を示す¹⁸⁾。また Ge 等の導入により、新規な構造のゼオライト合成が報告されている¹⁹⁾。なお、Al 位置を同定することにより、特定の T サイトへのヘテロ原子の配置の研究も行われている²⁰⁾。出発混合物における原料においても種々の研究が行われている。通常はアモルファスシリカが用いられるところを、Y 型ゼオライトなどのゼオライトを出発原料に用いる合成方法が研究されている。このような方法により、通常では合成できないゼオライトが合成可能となる場合がある²¹⁾。最近では、原料ゼオライトからナノパーツが生成し、目的のゼオライトが最構築されるというゼオライト水熱転換法という合成手法が提案されている²²⁾。ゼオライトの原料として、層状化合物を前駆体として合成する手法、例えば PLS-1 という層状シリカ前駆体を焼成により topatactic に転換させることにより CDS-1 (CDO) ゼオライトの合成などが報告されている²³⁾。

ゼオライト合成においては、オートクレーブを用いた水熱合成法が一般的であるが、1990 年に Xu らにより気相輸送法というゼオライト合成法が報告された²⁴⁾。その後、種々のグループが同様な合成方法を報告し、Dry gel Conversion (DGC)法や Vapour phase transport (VPT)法、Steam assisted conversion(SAC)法などとあらわされている²⁵⁾²⁶⁾。これらの方法は乾燥出発ゲルに水蒸気、あるいは水蒸気と OSDA 蒸気を反応させることを特徴としているが、例えば通常の水熱合成ではできないテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを OSDA としたピュアシリカの β 型ゼオライトを合成できるなど通常の水熱合成ではできないゼオライトの合成が可能となる場合がある²⁶⁾。ただし、乾燥出発ゲルに関して、その水分含有量によって反応機構が異なるのではないかなどの議論がある。

マイクロ波のエネルギーを用いてゼオライトを合成する方法も研究されている。これまでに A 型²⁷⁾、Y 型²⁸⁾、ZSM-5²⁹⁾、AIPO-5³⁰⁾などの様々なゼオライト合成が報告されている。これらの特徴は、通常の水熱合成が数時間から数日かかるのに対して、マイクロ波合成は数分程度で合成できる場合があることである。この作用機構の詳細は明らかではないが、急速で均一な加熱により多数の核発生が生じているためと推定される。

マイクロ波合成は短時間合成の可能性があるが、マイクロ派発生装置が必要であるなどの制約がある。最近、チューブ型反応器を用いてゼオライトを連続流通合成する方法が研究されている。連続流通合成のためには、高速合成可能な合成条件を見出すととも

に、反応ゲルの粘度の制御や沈殿物による閉塞抑制などの装置上の工夫も必要となる。そのような改良により、AIPO-5 や CHA などの種々のゼオライトが数分程度の反応時間により、連続流通合成が可能となっている³¹⁾³²⁾。

ゼオライト結晶の成長方法という観点では、ゼオライト膜も重要な分野である。特に分離膜としては、すでに実用化されているものもある。ゼオライト分離膜の点においては、緻密性が重要となるため、その結晶成長方法が重要となる。一般的には、多孔質アルミナなどの支持体に種結晶を付着させ、希薄な出発水性混合物を用いて種結晶からの結晶成長を選択的に促進させる 2 次成長法(secondary growth 法)が有用であると考えられている。このような方法により、A 型ゼオライト膜が合成され、エタノールの脱水、イソプロパノールの脱水に実用化されている³³⁾。

1-2 本研究の目的

ゼオライト合成研究の背景で概説した種々のゼオライト合成方法は、それぞれ発展し続けている。合成方法により、生成するゼオライトも様々となり、その構造、組成、性質などが異なる場合が多い。しかし、それらの関連については必ずしも詳細が明らかとなっていない。より新規な、あるいは有用な特性を持ったゼオライトを合成するためには、新しいゼオライト合成方法の開拓と、その生成するゼオライトとの関連について詳細を研究していく必要がある。これらの観点をふまえ、本研究は、新規ゼオライト合成方法により、新しい特性を持ったゼオライトを合成し、さらに新しい応用分野を開拓することを目的とする。

より具体的には、ゼオライト合成における出発反応混合物に注目して研究を行うことを目的とする。通常はアルミノシリケートゲルが主成分となるのが一般的なゼオライトにおける出発反応混合物であるが、それにヘテロ原子の導入や、ゲルではなく **Clear solution** とした場合などについて研究した。このような出発混合物においては、**secondary building unit (SBU)** や **composite building unit (CBU)** などの生成状態などが通常のアルミノシリケートゲルと異なってくることが期待され、これまで合成できなかったゼオライトや、特異な性質を持つゼオライトが合成できる可能性があると考えられる。また、ゼオライト合成における出発反応混合物として、有機構造規定剤(**Organic Structure Directing Agent, OSDA**)は最も重要であり、**OSDA** についてはその構造と生成ゼオライトについての関連が多く研究されている。しかしポリマーの **OSDA** についてはあまり研究されていない。そこで、ポリマーの元となるモノマーも含めて一連の誘導体について種々の条件下での合成研究を行うことにより、新規ゼオライトの合成の可能性との関連について調べた。さらに、出発反応混合物としては、通常はシリカゾルやアモルファスシリカなどがゼオライトのシリカ原料として用いられるが、より反応性が高いと考えられる原料を出発反応混合物として用いることにより、新規な現象が生じる可能性があると考えて、これらについての研究を行うことを目的とした。最後に、出発

反応混合物をアルミノシリケートから、アルミノフوسفェートに変えて研究を行った。アルミノフوسفェートのゼオライトはアルミノシリケートのゼオライトとは異なる特徴を持つことが期待できる。特に水蒸気吸着性に着目し、アルミのフアスフェートの構造、組成などとの相関を調べ、またその特性要因についても研究し、このような特性を用いた新しい応用についても検討した。

1-3 本論文の構成

本論文は以下の構成となっている。

第2章では、ゼオライト合成における骨格導入のAl以外のヘテロ原子が、ゼオライト合成過程、合成されたゼオライトにおいてどのような役割、特徴を示すかについて、Znを含有するジンコシリケートゼオライトを研究対象とすることによって行った。骨格にZnを含有する新規な β 型ゼオライトの合成に成功しCIT-6 (California Institute of Technology Number-6) と名付けた。このCIT-6のキャラクタリゼーションを行い、その特性を明らかにした。

第3章では、ゼオライト合成における原料の影響、加熱方法の影響について、メソポーラスシリカを原料とする新しい合成手法を行うことによって研究した。メソポーラスシリカは表面水酸基が多く、反応性に富むと考えられる。これを出発原料とし、通常の水熱合成とは異なる手法で合成することにより、通常の水熱合成では得られないゼオライト、あるいは特異な性能を持つゼオライトが得られた。これらを出発原料との関連、合成したゼオライトのキャラクタリゼーションを行うことなどにより調べた。

第4章では、OSDAとしてポリマー原料、あるいはそのモノマー体を用いたゼオライト合成を行い、その構造やヘテロ原子との関連について研究した。またゼオライト細孔内におけるOSDAについてもキャラクタリゼーションを行った。

第5章では、第4章までのアルミノシリケート型のゼオライトではなく、アルミノフوسفェート型のゼオライトに焦点を当て、アルミノフوسفェート特有の水蒸気吸着特性について詳細研究を行った。その特性を活かして、新規な未利用低温熱源を利用した吸着ヒートポンプ用吸着材の開発研究を行った。合成方法の観点からは複数のOSDAを用いることにより高い耐久性を持つゼオライトの合成が可能となったことが明らかとなった。

第6章では、最後に、本論文で得られた知見をまとめた。

参考文献

- 1) R.M.Barrer, J. Chem. Soc. 127, (1948).
- 2) R.M.Milton, USP 2,882,243, (1959).
- 3) R.M.Milton, USP 2,882,244, (1959).
- 4) R.L.Wadkinger, G.T.Kerr, E.J.Rosinski, USP 3,308,069, (1967).
- 5) R.J.Argauer, G.R.Landolt, USP 3,702,886, (1972).
- 6) S.T.Wilson, B.M.Lok, C.A.Messina, T.R.Cannan, E.M.Flanigen, J.Am. Chem. Soc., 1146, **104** (1982).
- 7) S.T.Wilson, B.M.Lok, E.M.Flanigen, USP 4,310,440, (1982).
- 8) M.E.Davis, C.Saldarriaga, C.Montes, J.Garces, C.Crowdew, Nature, 698, **331** (1988).
- 9) T.Yanagisawa, T.Shimizu, K.Kuroda, C.Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 988, **63** (1990).
- 10) S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, J.Chem. Soc. Chem. Commun., 680 (1993).
- 11) J.S.Beck, USP 5,057,296, (1991).
- 12) J.Li, A.Corma, J.Yu, Chem. Soc. Rev., 7112, **44** (2015).
- 13) N.Nakazawa, T.Ikeda, N.Hiyoshi, Y.Yoshida, Q.Han, S.Inagaki, Y.Kubota, J. Am. Chem. Soc., 7989, **139** (2017).
- 14) C.S.Blackwell, R.W.Broach, M.G.Gatter, J.S.Holmgren, D-Y.Jan, G.J.Lewis, B.J.Mezza, T.M.Mezza, M.A.Miller, W.Sinkler, B.A.Wilson, S.T.Wilson, Angew. Chem. Int. Ed., 1737, **42** (2003).
- 15) R.Simancas, D.Dari, N.Velmazan, M.T.Navarro, A.Cantin, J.L.Jorda, G.Sastre, A.Corma, F.Rey, Science, 1219, **330** (2010).
- 16) S.Liu, P.Zhang, X.Meng, D.Liang, N.Xiao, F.Xiao, Microporous Mesoporous Mater., 352, **132** (2010).
- 17) K.Itabashi, Y.Kamimura, K.Iyoki, A.Shimajima, T.Okubo, J.Am. Chem. Soc., 11542, **134** (2012).
- 18) M.Taramasso, G.Perego, B.Notari, USP 4,410,501 (1983).
- 19) T.Blasco, A.Corma, M.J.Diaz-Cabanas, F.Rey, J.A.Vidal-Moya, C.M.Zicovich-Wilson, J.Phys. Chem. B, 2634, **106** (2002).
- 20) T.Yokoi, H.Mochizuki, S.Namba, J.N.Kondo, T.Tatumi, J.Phys. Chem. C, 15303, **119** (2015).
- 21) S.I.Zones, J. Chem. Soc. Faraday Tras., 3709, **87** (1991).
- 22) T.Sano, M.Itakura, M.Sadakane, J. Jpn. Petrol. Inst., 2922, **11** (2013).
- 23) T.Ikeda, A.Yoshikatsu, Y.Oumi, A.Kawai, F.Misukami, Angew. Chem. Int. Ed., 4892, **43** (2004).
- 24) W.Xu, J.Dong, J.Li, W.Li, F.Wu, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 755, (1990).
- 25) M.H.Kim, H.X.Li, M.E.Davis, Microporous Mater., 191, **1** (1993).

- 26) M.Matsukata, M.Ogura, T.Osaki P.R.H.R.Rao, M.Nomura, E.Kikuchi, Top. Catal., 77, **9** (1999).
- 27) P.Chu, F.G.Dwyer, J.C.Vartuli, USP 4,778,666, (1988).
- 28) A.Arafat, J.C.Jansen, A.R.Ebaid, H.van Bekkum, Zeolites, 162, **13** (1993).
- 29) C.S.Cundy, R.J.Plaisted, J.P.Zhao, Chem. Commun., 1465 (1998).
- 30) I.Girnus, K.Hoffmann, F.Marlow, J.Caro, G.Doring, Micropor. Mater., 537, **2** (1994).
- 31) Z.Liu, T.Wakihara, D.Nishioka, K.Oshima, T.Takewaki, T.Okubo, Chem. Mater., 2327, **26** (2014).
- 32) Z.Liu, T.Wakihara, K.Oshima, D.Nishioka, Y.Hotta, S.P.Elangovan, Y.Yanaba, T.Yoshikawa, W.Chaikittislip, T.Matsuo, T.Takewaki, T.Okubo, Angew. Chem. Int. Ed., 5683, **54** (2015).
- 33) Y.Morigami, M.Kondo, J.Abe, H.Kita, K.Okamoto, Sep. Purif. Technol., 251, **25** (2001).

第2章 ベータ型ジンコシリケート CIT-6 の合成と 種々のベータ型ゼオライトへの転換

2-1 研究の背景

ゼオライト合成においては、通常、シリカ原料、アルミナ原料にアルカリ原料、必要に応じて有機構造規定剤(Organic Structure Directing Agent, OSDA)を含んだ水性の出発反応混合物を調製し、それを水熱合成することによってゼオライトを得る。本章においては、アルミノシリケートのアルミ原料のかわりに他のヘテロ原子にした場合のゼオライト合成、生成ゼオライトの物性への影響をヘテロ原子として Zn を選び検討した。あわせて、出発反応混合物が通常のゲルや白色混合物と異なり、Clear solution になった場合についての影響も調べた。

結晶性ジンコシリケートゼオライトとは、通常のアミノシリケートのゼオライトの骨格中の Al の代わりに Zn が置き換わったものである。Al が 3 価に対して、Zn は 2 価であり、またイオン半径も Zn の方が大きいなど異なる点を持つことから、結晶性ジンコシリケートは触媒、吸着材、イオン交換材料等において、通常のアミノシリケートとは異なる性能が期待できる。また構造上においても特徴を持つ場合が多い。図 1 にゼオライトにおける骨格形成する最少 T 原子（ゼオライト骨格を形成する酸素以外の 4 配位の Si や Al などの元素）の環のサイズ（minimum ring, MINR）と T 原子の 1000 Å³における数であらわされる骨格密度（framework density, FD）の関係を示したが¹⁾、MINR が小さいほど、FD が小さくなる傾向があり、これから、3 員環を持つゼオライトが合成されれば、FD の非常に小さい、新規な構造のゼオライトが合成できる可能性を示唆している。骨格内における Zn 濃度の高いジンコシリケートは 3 員環を有する構造を持ちやすい。これまでの合成例としては、VPI-7²⁻⁷⁾、VPI-9⁵⁻⁸⁾、RUB-17⁹⁾等があげられる。これらのジンコシリケートは Zn を含む 3 員環を持つ構造であり、VPI-7、RUB-17、VPI-9 はそれぞれ国際ゼオライト学会(International Zeolite Association IZA)による構造コードとして、VSV、RSN、VNI であり、VSV と RSN は 9 員環細孔、VNI は 8 員環細孔であり、いずれも Si/Zn<5 である。ただし、FD は 17 程度であり、まだ低 FD のゼオライトは得られていない。一方で、高シリカのジンコシリケートとしては、12 員環、1 次元細孔構造で、新規な pinwheel unit を有する VPI-8⁵⁾⁶⁾¹⁰⁻¹³⁾が合成されている。この VPI-8 の pinwheel unit の間に、4 員環を加えていくことにより、14 環以上の超大孔径を有するゼオライトの合成の可能性が提案されている¹¹⁾。

一方、ベータ型ゼオライトは 1960 年代に報告されたゼオライトであるが¹⁴⁾、すでに実用化されており、これまでの石油化学触媒以外にも近年では、自動車排ガス浄化用触媒としても広く用いられている。また、ベータ型ゼオライトは 2 種類の多形体からなるなど¹⁵⁾、科学的、工業的にも注目が集められている。その観点から、ベータ型ゼオライトについては、通常のアミノシリケート以外に、骨格にヘテロ原子が導入されたメ

タロシリケートや、逆に Al を含まないシリケートタイプのベータゼオライトなどについても興味を持たれ、その合成方法や物性、それらの性質を利用した応用などが注目を集めている。

上記のような背景に基づき検討を重ねた結果、新規な骨格内に Zn が導入されたベータ型ジンコシリケートの合成に成功した。このジンコシリケートを CIT-6 (California Institute of Technology Number-6) と称している。本章では、この合成方法、Zn 配位などを含めた解析、さらに CIT-6 を起点として種々のタイプのベータ型ゼオライトの合成が可能になったので、これらについて報告する。

2-2 実験方法

2-2-1 ゼオライトの合成

ジンコシリケートを合成するのに用いた試薬、合成方法などの詳細は、文献 16、17 に記載してある。シリカ原料としては、コロイダルシリカ、fumed シリカ、Zn 原料としては、酢酸亜鉛、Li 原料としては、LiOH、Na 原料としては、NaOH を用いた。アルミノシリケートを合成する場合の Al 原料としては、硝酸アルミニウムを用いた。有機構造規定剤 (Organic Structure Directing Agent, OSDA) としては、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) を用いた。

ゼオライトの合成方法は、まず無機のアルカリを水に溶解させ、そこに OSDA を添加し、混合した後に、酢酸亜鉛を加え、その後、シリカ原料を加えて、2 時間攪拌して出発混合物を得た。それをテフロン内筒付きのオートクレーブに入れ、静置状態においてオーブン内で加熱した。生成物は、濾過により分離後、水洗、乾燥して as-made 品を得た。ゼオライト内の有機物を加熱除去させるため、空気下 540°C、6 時間の焼成を行った。

また、CIT-6 から有機物を除去させる方法として、1M 硝酸アンモニウム水溶液で 80°C、10 時間処理する方法、酢酸水溶液中で加熱処理する方法を行った。酢酸水溶液中での処理の場合の典型的な条件は、0.1g のゼオライト、6ml の酢酸、10ml の水を混合し、60-135°C、2-3 日の処理である。これらの処理後、炉過により分離し、水洗、乾燥して有機物が抽出されたゼオライトを得た。

2-2-2 ゼオライトの分析

得られたゼオライトについては、XRD、TGA、固体 NMR、元素分析、水吸着、有機物吸着測定、酸量測定のための滴定等を行った。なお固体 MAS-NMR においては、通常の Bloch decay の条件の他、 ^1H - ^{29}Si cross-polarization(CP)スペクトルも必要に応じて測定した。これらの詳細な条件等については、文献 16、17 に記載してある。

XRD は Cu-K α 線の $\lambda=1.54184\text{\AA}$ をもちいて行った。また、New York の Brookhaven の National Synchrotron Light Source で室温の synchrotron powder X-ray diffraction

patterns (SPXRD)を $\lambda=1.29861\text{\AA}$ で測定した。

熱重量分析(thermogravimetric analyses, TGA)は Du Pont 951 thermogravimetric analyzer で行い、サンプルは $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ の昇温条件、空気雰囲気下で行った。

固体 NMR は固体測定用の high power assembly が備わっている Bruker AM 300 を用いて行った。すべてのサンプルは magic angle spinning(MAS)を 4.0kHz として行った。 $^{29}\text{Si}(59.63\text{MHz})$ NMR スペクトルは 90°C pulse width of $6.5\mu\text{s}$ 、リサイクル delay 60s で行った。 ^1H - ^{29}Si CP-MAS スペクトルは ^1H 90°C pulse width of $6.5\mu\text{s}$ 、contact time 2.5ms、recycle time 5s で行った。Tetrakis (trimethylsilyl) silane を ^{29}Si NMR の標準物質とした。

シクロヘキサンの蒸気吸着量は、McBain-Bakr balance を用いて、 25°C 、30mmHg で行った。測定の前処理として、真空下、 350°C で 5 時間加熱した。

イオン交換容量は以下のように測定した。 NH_4^+ 交換したサンプルを 500°C で焼成して H^+ 型とした。このサンプルを 25wt% NaCl 水溶液で 25°C において処理し、サンプルをろ別したろ液を 0.01N NaOHaq で滴定することでイオン交換量を求めた。

2-3 結果と考察

2-3-1 CIT-6 の合成

1) 透明溶液からのジンコシリケートの合成

12 員環 1 次元構造のジンコシリケート VPI-8 は TEAOH を用いて合成されるが、 Li^+ と Zn^{2+} の両方が結晶化には必須である¹²⁾。VPI-8 の典型的なゲル組成は、 $0.2\text{LiOH} : 0.4\text{TEAOH} : a\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : 30\text{H}_2\text{O}$ ($a=0.01\text{-}0.2$)である¹²⁾。このような VPI-8 の出発混合ゲルは白色のゲルであり、このゲルから主に固相状態の反応により VPI-8 が結晶化される¹³⁾。VPI-7 や VPI-9 などのその他のジンコシリケートも白色ゲルからの固相状態を含んだ過程で結晶化される⁵⁾。ゼオライトの結晶化過程について出発混合物の状態により異なる場合があることが知られている。そこで、本研究では、ジンコシリケートゼオライト合成について、初めて透明溶液を用いて検討した。出発混合物組成が、 $b\text{LiOH} : c\text{TEAOH} : a\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : 30\text{H}_2\text{O}$ ($a=0.03$ 、 $b=0.05$ 、 $c=0.55$)の場合、透明溶液となる。この出発混合物を用いて、 150°C で合成時間を変化させた場合の結果を表 1 に示した。また、白色ゲルとなる、出発混合物組成が $0.2\text{LiOH} : 0.4\text{TEAOH} : 0.03\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : 30\text{H}_2\text{O}$ の場合も合わせて表 1 に示した。白色ゲルからは 150°C 3 日間で VPI-8 が合成されるのに対して、透明溶液からは 150°C 3 日間でベータ型構造のジンコシリケートである CIT-6 が得られた。さらに過熱を続けると、5 日後には CIT-6 と VPI-8 の混合物が得られ、最終的には完全な VPI-8 が得られた (7 日後)。これらの XRD 結果を図 2 に示した。このように、上記に示したような透明溶液から、まず CIT-6 が形成され、その後 VPI-8 に変換されていくことがわかる。

一般に、ベータ型ゼオライトの水熱合成では、 Al^{3+} が結晶化に重要な役割を果たしており、通常 TEAOH をテンプレートとして用いた場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 250 以上のベータ型ゼオライトの合成は容易ではない¹⁸⁾。この観点においても、CIT-6 は極めて特異なゼオライトであるといえる。そこで、CIT-6 の合成条件について種々の検討を行った。

2) CIT-6 合成条件の影響

表 2 に合成温度の影響について示した。出発混合物組成は、0.05 LiOH : 0.55 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O とし、合成温度を 135°C から 170°C に変えて合成を行い、生成物を XRD で調べた。その結果、175°C ではアモルファスの状態からすみやかに VPI-8 が得られ、CIT-6 は得られなかった。それに対して、135°C の合成では、CIT-6 は反応母液中で長時間安定であることがわかった。これらより、CIT-6 合成には、比較的低温が好ましいことがわかった。

表 3 に TEAOH 濃度の影響について示した。出発混合物組成は、0.05 LiOH : c TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : d H_2O とし、c=0.45-0.65、d=30-40 で合成温度を 150°C で行った。TEAOH/Si=0.45 の場合、CIT-6 は得られなかった。これに対して TEAOH=0.65 の場合は、CIT-6 は得られ、反応母液中の安定性も高かった。これから、TEAOH 濃度が反応液中における CIT-6 の安定性に対して重要であることがわかった。

表 4 に CIT-6 合成における Li^+ と Zn^{2+} の役割について調べた結果を示した。出発混合物組成として、b LiOH : c TEAOH : a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O において、 Li^+ が無い場合、 Li^+ を Na^+ に変更した場合、 Zn^{2+} が無い場合について検討した。 Li^+ あるいは Zn^{2+} のどちらが存在しなくても CIT-6 は得られなかった。また Li^+ を Na^+ に置き換えてもアモルファスしか得られなかった。この結果から Li^+ と Zn^{2+} の両方の存在が CIT-6 の結晶化には必須であることがわかった。

Li^+ と Zn^{2+} の影響をさらに詳しく調べるために、出発混合物の組成を b LiOH : c TEAOH : a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O (b=0.01-0.1、a=0.01-0.05、c=0.6-0.65) と種々に変更した場合について合成を行った。結果を表 5 に示した。 Zn/Si 比を小さく (0.01) とした場合、結晶化の速度は著しく遅くなり、最終的には MFI が生成して、CIT-6 は得られなかった。逆に Zn/Si 比を大きくすると CIT-6 は生成するが、CIT-6 から VPI-8 への変換が速くなった。 Li/Si 比についても、その比を小さくすると (0.02)、結晶化速度は低下し、CIT-6 は得られなかった。逆に Li/Si 比を大きくすると (0.1)、XRD においては unknown な相が得られたが、これは TEAOH が無く、LiOH の濃度が高い場合にも得られ、350°C で加熱することにより壊れてアモルファスとなるものであり、テンプレートの効果が十分に発揮されていない不安定相と思われる。これらの結果から、CIT-6 が結晶化されるための、 Li^+ と Zn^{2+} の critical な濃度領域があることがわかる。

0.05 LiOH : 0.55 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O の出発混合物

組成から合成された CIT-6 の元素分析を行ったところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=800$ であった。微量の Al の検出は、原料として用いているシリカゾル(Ludox HS-30)中に含まれる微量の Al 不純物の影響と考えられる。 Al^{3+} はベータ型ゼオライトの結晶化において重要であり、通常、TEAOH を OSDA として用いる場合に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 250 以上のものの合成は容易ではない¹⁸⁾。そこで、CIT-6 の結晶化において、 Al^{3+} が重要な役割をはたしていない事を確かめるために、Al 不純物がほとんどない fumed シリカ(Cab-o-Sil M5, 2-4 ppm Al 含有量)を用いて種々の条件で CIT-6 の合成検討を行った。結果を表 6 に示した。シリカゾル原料で透明溶液が得られる 0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O の出発混合物は、fumed シリカを用いた場合は、透明溶液にならず、白色の cloudy な混合物であった。LiOH や TEAOH 濃度を増加させても透明溶液にはならなかった。またシリカゾル中の不純物として考えられる微量の Na^+ や Al^{3+} を添加しても白色な cloudy な混合物であり、透明溶液にはならなかった。このような混合物から合成しても CIT-6 は得られず、アモルファスや VPI-8 が得られた。しかし、このような Na^+ や Al^{3+} が含まれていない白色 cloudy な混合物であっても、80℃3 時間加熱前処理を行うと、透明溶液が得られた。この透明溶液を 150℃で水熱合成すると CIT-6 が得られた。これらの結果から、シリカゾル中に含まれる不純物の Al^{3+} や Na^+ が CIT-6 結晶化の重要な役割をしていることは無いことが確かめられ、また、出発混合物が透明溶液であるような均一な出発組成物が CIT-6 結晶化には必要であることがわかった。

上記のように CIT-6 の合成条件について種々検討を行った結果、次のことがわかった。

- ① Li^+ と Zn^{2+} の両方が必須であり、 Li^+ を Na^+ に代替しても CIT-6 は得られない。
- ② CIT-6 の結晶化が生じる Li^+ と Zn^{2+} の濃度には、ある決まった領域がある。
- ③ 比較的高い TEAOH 濃度 (TEAOH/Si 比が 0.55 以上) が必要で、この比が低い場合は VPI-8 しか得られない。
- ④ 反応温度は 135～150℃が好ましく、175℃のような高温では VPI-8 しか得られない。

ベータ型アルミノシリケートはアルカリ金属イオンを含まない系からも合成できる事¹⁹⁾から考えると、Zn が骨格に入ったベータ構造を形成する際、骨格中の Zn により生じる二つのマイナスチャージを補償する必要があることが、アルミノシリケート合成の場合と大きな相違となる。これまでの結果から、ベータ型ジンコシリケートの合成においては、電荷補償において、 TEA^+ に加えて、小さい無機カチオンである Li^+ が有効に働いていることが示唆される。このように、ジンコシリケートアニオンと TEA^+ 、 Li^+ の特異な相互作用が CIT-6 結晶化のための前駆体形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

以上の結果から、CIT-6 の最適な合成条件としては、出発反応混合物の組成が 0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O の透明溶液を用い、150℃、4 日間の水熱合成条件が適当である。

2-3-2 CIT-6 のキャラクタリゼーション

0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : 30 H_2O の出発混合物から 150°C、4 日間で合成した CIT-6 について分析を行った。

元素分析の結果は、 $\text{Si}/\text{Zn}=32$ 、 $\text{Si}/\text{Li}=35$ 、 $\text{Si}/\text{TEA}^+=10.7$ であった。

as-made サンプルと焼成サンプルについての SPXRD 結果を図 3 に示した。この結果からも CIT-6 はベータ型のゼオライトである *BEA 構造を有していることが確認できた。

図 4 に CIT-6 とゼオライトベータ（アルミノシリケート）の TGA 結果を示した。ゼオライトベータは Zn 原料のかわりに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を同じモル濃度にして行い、水熱合成条件も同じにした。CIT-6 骨格からの TEA^+ の消失は約 600°C において完了しているのに対して、ゼオライトベータの場合は、約 700°C で完了している。このことから TEA^+ とジンコシリケート骨格との相互作用はアルミノシリケート骨格よりも弱いことがわかる。

^{29}Si -MAS-NMR を用いて、Zn がベータ構造の骨格内にあることを確認した。as-made CIT-6 の ^{29}Si -MAS-NMR 結果を図 5 a に示した。-90ppm から -105ppm の範囲において、数本のピークが複雑にあらわれている。これらのピークは Q^3 サイトか、 $\text{Si}(1\text{Zn})$ サイトに帰属される⁶⁾。as-made CIT-6 の NMR のこの領域のピークは ^1H - ^{29}Si CP/MAS-NMR の手法を用いても区別することはできなかった。その原因の一つとして、ゼオライト内にある TEA^+ が影響していると考え、硝酸アンモニウム水溶液で処理することにより、 NH_4^+ で部分的に TEA^+ を交換させたサンプルを調製した。TGA 分析からこの処理により、ゼオライト細孔内の 65% の OSDA が除去された。こうして得られたサンプルについて ^{29}Si MA-NMR を測定した。その結果を図 5 b に示した。 Q^3 サイトあるいは $\text{Si}(1\text{Zn})$ サイトに帰属される領域に -98ppm と -102ppm の 2 本のピークが観測された。このサンプルを ^1H - ^{29}Si CP/MAS-NMR で分析したところ、-98ppm ピークはみられず、-102ppm ピークのみが増大して観測された（図 6）。この結果から、-102ppm ピークが Q^3 サイトに起因するものであり、-98ppm のピークが $\text{Si}(1\text{Zn})$ サイトに帰属される事がわかった。この結果から、 Zn^{2+} が CIT-6 の骨格に導入されていることが確認された。

NH_4^+ 交換サンプルを焼成して H^+ 型とし、滴定によるイオン交換容量を調べた。CIT-6 から長時間合成により変換させた VPI-8 についても同様にイオン交換容量を調べた。結果を表 7 に示した。CIT-6 のイオン交換容量は 0.24mmol/g であったのに対して、VPI-8 は 0.02mmol/g と極めて小さかった。これは VPI-8 の Zn は pinwheel unit の中心に存在するため¹³⁾、細孔内のイオンとの交換がしにくいためであると考えられる。これに対して、CIT-6 は骨格内に導入された Zn^{2+} によって生じたアニオン格子が細孔内の吸着物質と相互作用が可能であることを示している。

焼成 CIT-6 を用いて、シクロヘキサンの吸着量を測定した。比較のため、ゼオライト

ベータについても行った。結果を表 8 に示した。CIT-6 の吸着量は 0.16ml/g に対して、ゼオライトベータは 0.22ml/g であった。CIT-6 がやや吸着量が小さいのは、Zn が焼成過程で一部骨格から脱離し、部分的に細孔空間をふさいでいるためであると考えられる。しかし、この結果からも、骨格内の Zn サイトが細孔内の有機物と接触できることを示しており、ゼオライトベータに比べて弱い酸強度が有効な触媒反応などへの適用の可能性が示唆される。

2-3-3 CIT-6 の溶媒による OSDA 除去

1) 高温酢酸水溶液処理と Si-CIT-6 の生成

上記に示したように、硝酸アンモニウム水溶液で as-made の CIT-6 を処理することにより、大部分の OSDA が除去されることがわかった。これは図 4 の TGA 結果からアルミノシリケートゼオライトに比べて、ジンコシリケートゼオライトの方が OSDA との相互作用が小さいことが原因の一つと考えられる。そこで、CIT-6 の場合は、溶媒による抽出により OSDA が取り除けるのではないかと考え、種々の方法で溶媒による CIT-6 処理を行い、得られたゼオライトについて分析した。

酢酸水溶液で 135℃、2 日間処理したものの TGA 結果を図 7 に示した。as-made の CIT-6 の結果、ゼオライトベータ（アルミノシリケート）の as-made の場合、同じく酢酸水溶液で 135℃、2 日間処理したものの TGA 結果も図 7 にあわせて示した。as-made 品の 150℃以上の重量減少は、CIT-6、ゼオライトベータの両方とも約 18%であったが、抽出された CIT-6 (extracted CIT-6) は 1.5%以下であり、ほとんどの OSDA が除去できていた。これに対して、ゼオライトベータの場合は 10%程度であり、OSDA の除去は 40%程度であった。この結果からも、as-made の CIT-6 中の OSDA は比較的容易に溶媒で抽出されるということがわかった。処理温度を 100℃にした場合も同様な結果が得られた。

種々の条件での as-made CIT-6 からの TEA カチオンの除去効果について表 9 に示した。表 9 には、Si/Zn モル比、イオン交換容量についても合わせて示した。

extracted CIT-6 の XRD 結果を図 8 に示した。抽出処理をした後も *BEA 構造を維持していることが確認された。比較として、as-made、焼成後の XRD 結果も図 8 にあわせて示してある。extracted CIT-6 の XRD において、8° 付近のブロードピークの 22.5° 付近のシャープピークに対する強度比が as-made 品よりも大きくなっており、また 14° 付近のピークが 2 本見られているが、これらは焼成品においても同様であり、OSDA が除去されていることを示している。

CIT-6 の as-made 品、焼成品、extracted 品の ²⁹Si MAS-NMR の結果を図 9 に示した。-105ppm のピークは Q⁴に帰属される。-90ppm から -105ppm のピークは Q³、Si(1Zn) に帰属される。焼成品（図 9 b）は as-made 品にあった -90ppm から -95ppm のピークが消失し、-95ppm から -105ppm のピーク強度は減少している。これは、Zn が高温で

の焼成により、ゼオライト骨格中から脱離し、ゼオライト骨格外の空間に移動したためと考えられ、それに伴い、細孔容量やイオン交換容量が減少している。これに対して、extracted CIT-6 (図 9 c) の結果は、大きく異なっている。 Q^4 サイト領域以外の Q^3 サイトや Si(1Zn) サイトの領域にはピークが観測されず、 Q^4 サイトもシャープな数種類のピークに分裂している (fitting によると、6 種類に分裂している。なお、*BEA の T サイトは 9 種類である。)。このようなスペクトルの結果は、F 法合成や、高温条件下で強度に脱 Al 処理した Si ベータゼオライトと類似している²⁰⁻²²⁾。このサンプルの元素分析の結果は Si/Zn>2000 であり、イオン交換容量はゼロであった。これは、この抽出操作により、OSDA が除去されると同時に、Zn も抽出され、さらに、面白い事に、OSDA や Zn の除去により生じるであろう欠陥サイトやシラノール基もアニールされ、結果的に欠陥部分の少ない、高度に疎水的なピュアシリカのベータ型ゼオライト、Si-CIT-6 が得られた事を示している。このようにして調整された Si-CIT-6 は欠陥が少ないため、800℃以上の高温で焼成処理を行っても安定であり、XRD における結晶化度は変化しなかった。

2) 低温酢酸水溶液処理と Zn 配位状態の考察

表 9 に示したように、CIT-6 は 60℃の低温でも酢酸水溶液を用いた抽出操作により、ほとんどの OSDA が除去できる。この場合も Zn はほとんど抽出される。²⁹Si MAS-NMR の Bloch decay と ¹H-²⁹Si CP/MAS のスペクトルを 60℃の酢酸水溶液で抽出した CIT-6 と硝酸アンモニウム水溶液を用いて 80℃で抽出した CIT-6 について図 10 に示した。60℃の酢酸水溶液で抽出したサンプルの ²⁹Si MAS-NMR (図 10c) は -100ppm から -105ppm にブロードなピークを持つ。これは Zn が骨格から脱離した後にできた欠陥に由来すると考えられる。¹H-²⁹Si CP/MAS の結果 (図 10 d) においても、-100ppm から -105ppm のピークが増大していることから、この領域のピークが欠陥に相当する Q^3 サイトであることを示している。硝酸アンモニウム水溶液の処理の場合についても 2-3-2 で示したように、¹H-²⁹Si CP/MAS の結果 (図 10 b) から、²⁹Si MAS-NMR (図 10 a) の -98ppm のピークが Si(1Zn) に帰属され、-102ppm が Q^3 サイトに帰属される。ここで、Zn の配位状態について考察する。-98ppm のピークが 4 配位の Zn(Zn^T 、図 11 a) に隣接しているとして計算すると、骨格中の Si/Zn=59 となる。元素分析から Si/Zn=32 であることから、大部分の Zn は Zn^T の状態ではなく、図 11 の Zn^P の状態 (Zn は 2 個の Si-O-Zn 結合 (-98ppm) を持ち、隣接する 2 つの Si-OH (-102ppm) 結合を有する) にあると示唆される。 Zn^T は 2 個のイオン交換サイトを持ち、 Zn^P はイオン交換サイトを持たない。一方で、このサンプルのイオン交換容量は 0.24mmol/g であった。これらの結果から計算すると、 $Zn^P/Zn^T=3$ と推測される。このように CIT-6 の Zn は図 11 に示すように 2 種類の配位状態を示していると考えられる。ただし、その割合は、CIT-6 の処理状況によって変化する。

2-3-4 CIT-6 を前駆体とした種々のベータ型ゼオライトの合成

1) CIT-6 前駆体による種々のベータ型ゼオライトの合成

表 9 に示したように、CIT-6 は 60℃ の低温でも酢酸水溶液を用いた抽出操作により、ほとんどの OSDA が除去できる。この場合も Zn はほとんど抽出される。しかし、60℃ の酢酸水溶液で抽出した CIT-6 の ^{29}Si MAS-NMR の Bloch decay と ^1H - ^{29}Si CP/MAS の結果である、図 5 の c、d から、60℃ 抽出後の CIT-6 は、135℃ 抽出品の場合と異なり、 Q^3 に帰属されるピークが観測される。これは、60℃ と低温で抽出した場合は、OSDA、Zn が除去されるのは同様であるが、Zn が抜けた後の内部シラノール基がそのまま残存している事を示している。この内部シラノール基を利用する事により、Al、B、Fe、Ti 等の他の金属原子をベータ骨格内に導入することが可能であると考えられる。

ここでは、Al を含有した CIT-6 の例について示す。60℃ の extracted CIT-6 の欠陥部分に Al を導入する。硝酸アルミニウム 9 水和物の水溶液と 60℃ extracted CIT-6 を CIT-6/硝酸アルミニウム 9 水和物/水 = 1/2/50 の重量比で混合し、80℃、1 日間処理を行い、Al をベータ骨格へ導入した。このサンプルの ^{29}Si MAS-NMR スペクトルを図 12a に示した。Al 導入処理により、新しい -104 ppm のピークが観測された。Al が骨格に入っているゼオライトベータ焼成品の ^{29}Si MAS-NMR スペクトルを図 12c に示したが、ゼオライトベータも -104 ppm にピークを持ち、この -104 ppm のピークは Si(1Al) サイトと Q^3 サイトの両方に関連するピークと帰属されている²²⁾。これらの NMR の結果から、このような後処理により、Al が CIT-6 の骨格内に導入されたことが示唆される。 ^{27}Al MAS-NMR の結果も、ゼオライト骨格内の 4 配位の Al に帰属される 52 ppm のピークが主に観測され、骨格外 Al の 8 配位 Al に帰属される 0 ppm のピークはわずかにしか観測されなかった事から、Al がベータ型の CIT-6 骨格内に導入されたことがわかる。また、60℃ extracted CIT-6 はイオン交換容量が無いが、この Al を骨格内に導入したサンプルは 0.20 mmol/g のイオン交換容量を持つ。この結果からも低温での抽出処理により Zn が除去されて、その欠陥部分に後処理により、Al が骨格内に導入されたことが確認できた。なお、Al 処理後の Al-CIT-6 の Si/Al 比は元素分析の結果から、29 であった。また、as-made の CIT-6 から、OSDA と Zn の除去と、Al の導入を同時に行うことにより、このような Al-CIT-6 を合成することも可能である。具体的には、as-made CIT-6 と硝酸アルミニウム含有の酢酸水溶液を 1 : 2 の重量比で 60℃ 処理することにより合成できる。この方法は、焼成を行わないため、OSDA のリサイクルも可能になる。

2) Al 含有 CIT-6 前駆体による種々のベータ型ゼオライトの合成

Al が骨格内にある CIT-6 を、出発反応混合物に Al 原料を加えて、水熱合成することにより、直接合成することが可能である。具体的には、0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.01 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : 30 \text{ H}_2\text{O}$ を出発混合物として、CIT-6 の合成と同様に、150℃、4 日間の水熱合成により合成できる。このような直接合成の Al 含有 CIT-6 も CIT-6 と同様に OSDA、Zn の抽出が可能である。Al 含有 CIT-6 を CIT-6 の場合と同様に、135℃の酢酸水溶液で処理した結果を表 9 に示した。すべての Zn と 80%以上の OSDA が除去され、Al-CIT-6 が得られていることがわかる。このサンプルの ^{27}Al MAS-NMR の結果は 4 配位 Al に帰属される 52 ppm ピークのみが観測された。また、このサンプルの ^{29}Si MAS-NMR スペクトルを図 12b に示した。骨格 Zn に関連すると考えられる -100 ppm 以上の領域にはピークは観測されなかった。-105 ppm を中心としたブロードなピークが観測された。これはいくつかのピークが重なり合っており、 Q^3 サイトと $\text{Si}(1\text{Al})$ サイトより生じていると考えられる。また元素分析の結果は、as-made の Al 含有 CIT-6 は $\text{Si}/\text{Zn}=22$ 、 $\text{Si}/\text{Al}=56$ に対して、135℃で抽出された Al-CIT-6 は、 $\text{Si}/\text{Zn}>2000$ 、 $\text{Si}/\text{Al}>57$ であった。これらの結果から、135℃の抽出処理により、Zn はほぼ全部除去されるが、Al はほとんど残存していることがわかる。この 135℃の extracted Al-CIT-6 のイオン交換容量は 0.04 mmol/g と非常に小さい。これは、残存している TEA カチオンが強固に Si-O-Al と相互作用しているためであると考えられる。元素分析の結果と TGA の結果から、Al/TEA カチオンのモル比は 1:0.8 であり、この結果からも上記の事が推測される。135℃の抽出処理を数回繰り返したり、150℃と高温処理を行ったりなども試したが、TEA カチオンはそれでも 2.5wt% ほど残存した。したがって、十分なイオン交換容量が必要な場合は、焼成操作が必要となる。

このようにして得られた 135℃ extracted Al-CIT-6 と通常の合成方法によるゼオライトベータの ^{29}Si MAS-NMR スペクトルを比べると(図 12b、c)、通常合成のゼオライトベータの Q^4 領域のピークがブロードなのに対して、135℃ extracted Al-CIT-6 の Q^4 領域のピークは数種のピークに分裂していることがわかる。また、 Q^3 サイト領域の割合についても、135℃ extracted Al-CIT-6 の方が通常合成のゼオライトベータよりも小さい。これらの要因の一つとして、高温における酸水溶液による処理により、 Q^3 サイトのアニーリングが考えられる。その結果、通常のゼオライトベータよりも疎水的であることが予想される。

3) CIT-6 を前駆体とした種々のベータ型ゼオライトの吸着特性

CIT-6 の焼成品、135℃の extracted CIT-6、ゼオライトベータのシクロヘキサンの吸着量は、それぞれ 0.16、0.19、0.22 cc/g であった。

CIT-6 の焼成品、135℃の extracted CIT-6 の水蒸気吸着等温線の測定結果を図 13 に示した。これから明らかのように、135℃の extracted CIT-6 はきわめて疎水的であることがわかる。これは、 ^{29}Si MAS-NMR スペクトルの図 9c の結果からもあわせて考えると、CIT-6 が抽出処理により、容易に欠陥が非常に少ない高い疎水性をもつ Si-ベ-

タに変換されることを示している。一般に、ゼオライトベータは TEAOH を OSDA として水熱合成する場合は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 250 のものは合成するのが難しい。OSDA を 4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide とすることにより、ピュアシリカのベータ型ゼオライトを合成することができる。しかし、この OSDA は非常に高価であり、また焼成によってでしか除去することができない。さらに、焼成して Si-ベータを得る際に、OSDA 除去由来で多くの欠陥ができる。図 14 に 4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide を OSDA として合成した Si-ベータの ^{29}Si MAS-NMR スペクトルを示した。-102ppm 付近に大きな Q^3 サイトのピークが観測され、欠陥が多いことがわかる。また、図 15 にこの OSDA による Si-ベータの as-made、550°C 焼成品、800°C 焼成品の XRD 結果を示した。これからも高温焼成により、結晶性が低下していることがわかる。これも欠陥が多いためと考えられる。これに対して、前述したように、135°C の extracted CIT-6 は Q^3 サイトのピークが観測されず、欠陥が少ない。一方、疎水的な Si-ベータは F を水熱合成時に添加させる方法により合成することができる²⁰⁾。HF 水等の F を用いる合成方法は工業的な点においては腐食やスケールアップの問題などがあり、また得られた疎水的な Si-ベータは数ミクロンと比較的大きいという点も応用上には制約がでてくる。

135°C の extracted CIT-6、4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide を OSDA として合成した Si-ベータ、F 法による Si-ベータの水蒸気吸着等温線の結果を図 16 に示した。これからも extracted CIT-6 と F 法 Si-ベータが非常に疎水的であるのに対して、4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide を OSDA として合成した Si-ベータは欠陥が多いためにやや親水的になっていることがわかる。

この CIT-6 を利用した疎水性ベータ型ゼオライトの合成方法は、HF 水等を使用せず、OSDA も回収の可能性があり、粒径が小さいゼオライトも得られるという点で、より有用であると考えられる。

図 13 に Al 含有の CIT-6 の水蒸気吸着等温線を示した。60°C の extracted CIT-6 に Al を後処理により導入した Al-CIT-6(図 13c)、Al 含有 CIT-6 を 135°C で抽出した extracted Al-CIT-6(図 13d)、通常の水熱合成によるゼオライトベータ(図 13d)の結果を示してある。これから、通常のゼオライトベータに比べて、60°C の extracted CIT-6 に Al を後処理により導入した Al-CIT-6 の方が疎水的であり、Al 含有 CIT-6 を 135°C で抽出した extracted Al-CIT-6 がより疎水的であることがわかった。このように、CIT-6 を前駆体とすることにより、種々の吸着特性を持ったベータ型アルミノシリケートゼオライトが合成可能であることがわかる。また、この方法は Al 以外の他のヘテロ原子にも適用可能であり、CIT-6 から種々の性質のベータ型メタロシリケートの合成が可能である。

2-4 まとめ

CIT-6 と名付けた新しいベータ型ジンコシリケートゼオライトの合成に成功した。CIT-6 は TEAOH を OSDA とし、LiOH をアルカリ金属源として用い、Zn を含む透明溶液の出発混合物から合成できる。CIT-6 は VPI-8 生成過程の途中段階で結晶化する。CIT-6 の合成検討から、出発混合物としては、Li と Zn が必須であり、その濃度には CIT-6 生成のための critical な領域がある。また出発混合物を透明溶液とすることが重要である。CIT-6 は低温で反応母液中に比較的長期間にわたり安定であり、高温での合成条件では、比較的速く VPI-8 へ転換する。

CIT-6 において、Zn が骨格内に導入されていることを ^{29}Si MAS-NMR を用いることにより明らかにした。CIT-6 は骨格の Zn が基質と接触できる初めてのゼオライトである。

CIT-6 は酢酸水溶液等による酸性水溶液で処理することにより、OSDA や Zn などを容易に抽出することができる。この性質を利用して、種々のベータ型ゼオライトを合成することができる。これまで示してきた CIT-6 の特徴を利用する事による様々な性質のベータ型ゼオライトの合成について図 17 にまとめた。as-made CIT-6 は容易に欠陥の非常に少ない高い疎水性を有した Si-CIT-6 に変換される。この手法を利用して、Al 含有した CIT-6 も種々の合成方法により、吸着特性が異なったゼオライトが得られる。これらの結果は CIT-6 を前駆体とすることにより、種々のヘテロ原子を含有するベータ型ゼオライトが合成できることを示している。

参考文献

- 1) G.O.Brunner, W.M.Meier, *Nature*, 146, **337** (1987).
- 2) M.J.Annen, M.E.Davis, J.B.Higgins, J.L.Schlenker, *J.Chem. Commun.*, 1175 (1991).
- 3) M.J.Annen, M.E.Davis, J.B.Higgins, J.L.Schlenker, *Matr. Res. Soc. Proc.*, 245, **233** (1991).
- 4) M.J.Annen, M.E.Davis, *Synthesis of Microporous Materials*, Vol.1, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992), p.344.
- 5) M.J.Annen, Ph.D. dissertation, Blacksburg, VA, 1992.
- 6) M.J.Annen, M.E.Davis, *Microporous Mater.*, 57, **1** (1993).
- 7) M.A.Camblor, M.E.Davis, *J.Phys. Chem.*, 13151, **98** (1994).
- 8) L.B.McCusker, R.W.Grosse-Kunstleve, Ch.Baerlocher, M.Yoshikawa, M.E.Davis, *Microporous Mater.*, 295, **6** (1996).
- 9) C.Rohrig, H.Gies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 63, **34** (1995).
- 10) M.A.Camblor, M.Yoshikawa, S.I.Zones, M.E.Davis, *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, Nanocomposites*, Marcel Dekker, New York, p.243 (1996).
- 11) C.C.Freyhardt, R.F.Lobo, S.Khodabandeh, J.E.Lewis Jr., M.Tsapatsis, M.Yoshikawa, M.A.Camblor, M.Pan, M.M.Helmkamp, S.I.Zones, M.E.Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 7299, **118** (1996).
- 12) M.Yoshikawa, S.I.Zones, M.E.Davis, *Microporous Mater.*, 127, **11** (1997).
- 13) M.Yoshikawa, S.I.Zones, M.E.Davis, *Microporous Mater.*, 137, **11** (1997).
- 14) R.L.Wadlinger, G.T.Kerr, E.J.Rosinski, USP 3,3308,069, (1967).
- 15) M.M.J.Treacy, J.M.Newsam, *Nature*, 249, **332** (1988).
- 16) T.Takewaki, L.W.Beck, M.E.Davis, *Top. Catal.*, 35, **9** (1999).
- 17) T.Takewaki, L.W.Beck, M.E.Davis, *J. Phys. Chem. B*, 2674, **103** (1999).
- 18) J.Perez-Pariente, J.A.Martens, P.A.Jacobs, *Zeolites*, 46, **8** (1988).
- 19) M.A.Camblor, A.Corma, A.Mifsud, J. Perez-Pariente, S.Valencia, *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Science and Catalysis*, 341, **105** (1997).
- 20) M.A.Camblor, A.Corma, S.Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996).
- 21) C.A.Fyfe, H.Strobl, G.T.Kokotailo, C.T.Pastor, G.E.Barlow, S.Bradley, *Zeolites*, 132, **8** (1988).
- 22) J.Stelzer, M.Paulus, M.Hunger, J.Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1, **22** (1998).

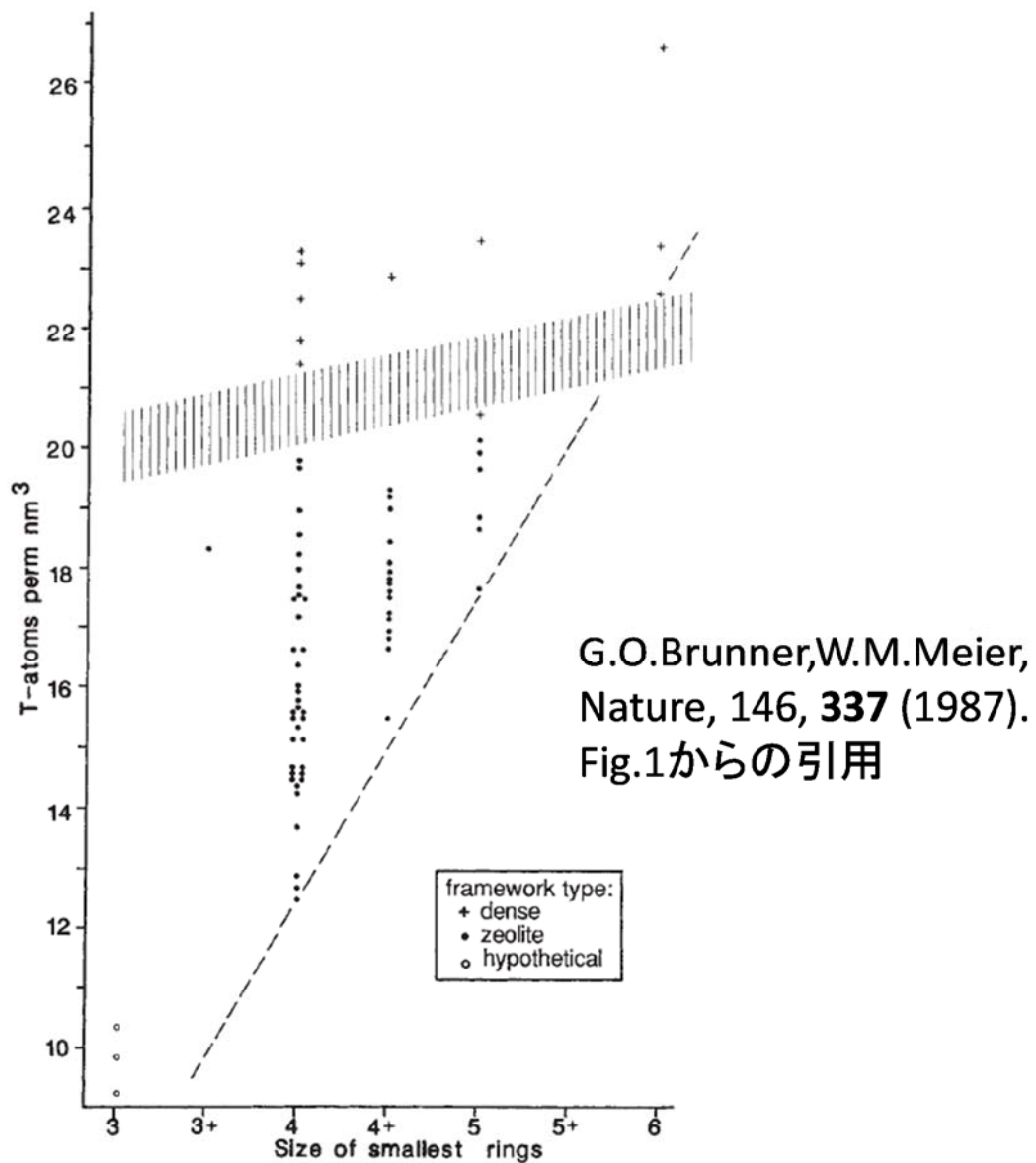


図1. ゼオライト骨格形成最小T原子環サイズと骨格密度との関係

表1

Synthesis from reaction composition: b LiOH : c TEAOH : a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : $30\text{H}_2\text{O}$
(SiO_2 source: HS-30)

b	c	a	Starting mixture	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (days)	Results
0.05	0.55	0.03	Clear solution	150	3	CIT-6
0.05	0.55	0.03	Clear solution	150	5	CIT-6 + VPI-8
0.05	0.55	0.03	Clear solution	150	7	VPI-8
0.2	0.4	0.03	White gel	150	3	VPI-8

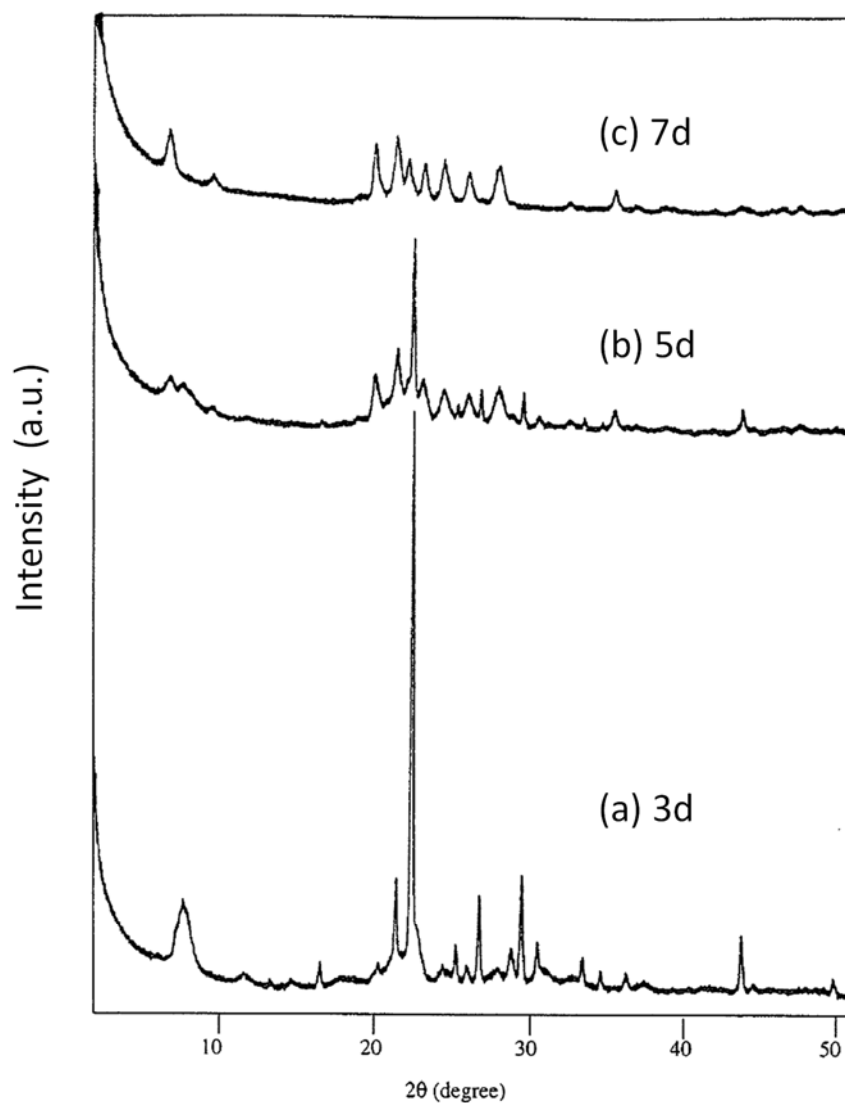


图2. XRD patterns of solids collected after heating a reaction mixture composed of $0.05\text{LiOH}:0.55\text{TEAOH}:0.03\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2:30\text{H}_2\text{O}$ statically at 150°C (a) 3days, (b)5days, (c)7days.

表2

The effect of reaction temperature on the synthesis of CIT-6 using the reaction mixture:
0.05 LiOH : 0.55 TEAOH : 0.03 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O : SiO₂ : 30 H₂O (SiO₂ source: HS-30).

Temperature (°C)	Time (days)	Results
150	3	CIT-6
150	5	CIT-6 + VPI-8
150	7	VPI-8
175	2	Amorphous
175	3	VPI-8
135	7	Amorphous
135	9	CIT-6
135	15	CIT-6
135	18	VPI-8

表3

The effect of TEAOH concentration on the synthesis of CIT-6 using the reaction mixture:
0.05 LiOH : c TEAOH : 0.03 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O : SiO₂ : d H₂O (SiO₂ source: HS-30)

c	d	Temperature (°C)	Time (days)	Results
0.45	30	150	5	Amorphous
0.45	30	150	6	VPI-8
0.55	30	150	4	CIT-6
0.55	30	150	5	VPI-8 + CIT-6
0.55	30	150	6	VPI-8
0.6	30	150	4	CIT-6
0.6	30	150	5	CIT-6 + VPI-8
0.6	30	150	29	VPI-8 + (small CIT-6)
0.6	30	150	43	VPI-8
0.65	30	150	4	CIT-6
0.65	30	150	17	CIT-6 + (small VPI-8)
0.65	40	150	4	CIT-6
0.65	40	150	7	VPI-8 + (small CIT-6)

表4
Synthesis from reaction composition: b LiOH : e TEAOH : a Zn(CH₃COO)₂·2H₂O : SiO₂ : 30H₂O
(SiO₂ source: HS-30)

<i>b</i>	<i>e</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	Temperature (°C)	Time (days)	Results
0.05	—	0.55	—	150	5	MTW
—	—	0.7	0.03	150	8	Layered
—	0.05	0.65	0.03	150	14	Amorphous
0.05	—	0.65	0.03	150	4	CIT-6

表5

Synthesis from reaction composition:

b LiOH : c TEAOH : a Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O : SiO₂ : 30H₂O (SiO₂ source: HS-30)

<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	Temperature (°C)	Time (days)	Results
0.05	0.6	0.03	150	4	CIT-6
0.05	0.65	0.03	150	4	CIT-6
0.05	0.65	0.03	150	7	CIT-6
0.05	0.6	0.01	150	11	Amorphous + (small MFI)
0.05	0.6	0.01	150	18	MFI
0.05	0.65	0.05	150	4	CIT-6 + (small VPI-8)
0.05	0.65	0.05	150	7	VPI-8 + (small CIT-6)
0.02	0.6	0.03	150	17	Amorphous
0.02	0.6	0.03	150	22	VPI-8 + MFI
0.1	0.6	0.03	150	4	Unknown + CIT-6
0.1	0.6	0.05	150	4	VPI-8 + unknown + (small CIT-6)

表6

Synthesis from reaction composition:

^b LiOH : c TEAOH : a Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O : SiO₂ : 30H₂O (SiO₂ source: Cab-O-Sil M5)

<i>b</i>	<i>c</i>	Notes	Starting mixture	Temperature (°C)	Time (days)	Results
0.05	0.65	– ^a	Clear solution	150	4	CIT-6
0.05	0.65	–	Cloudy solution	150	10	Amorphous
0.05	0.65	–	Cloudy solution	150	17	VPI-8
0.1	0.65	–	Cloudy solution	150	12	VPI-8
0.05	0.65	+0.05NaCl	Cloudy solution	150	10	Amorphous + (small MFI)
0.05	0.65	+0.0025Al(NO ₃) ₃	Cloudy solution	150	14	Amorphous
0.05	0.7	–	Cloudy solution	150	7	Layered
0.05	0.65	Pre treatment ^b	Clear solution	150	19	CIT-6 + MTW
0.05	0.7	treatment ^b	Clear solution	150	4	CIT-6

^aSiO₂ source: HS-30. ^bPre treatment: heating the reaction mixture at 80°C for 3 h to get a clear solution.

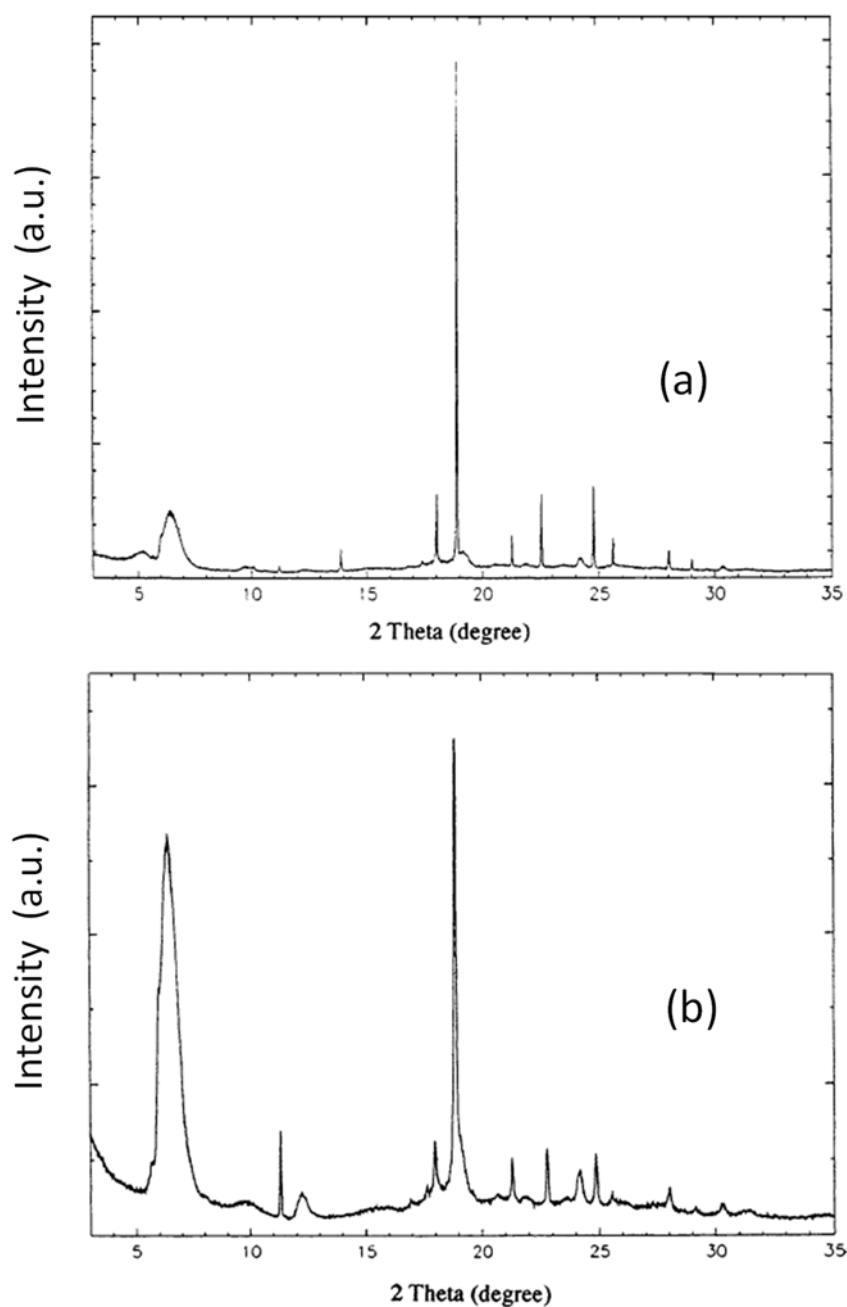


图3

SPXRD patterns for: (a) as-made, (b) calcined CIT-6 prepared by heating a reaction mixture composed of 0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : $30\text{H}_2\text{O}$ statically at 150 °C for 4 days. The calcined sample is prepared by heating the as-made sample in air to 540 °C within 6 h and maintaining at this temperature for 6 h.

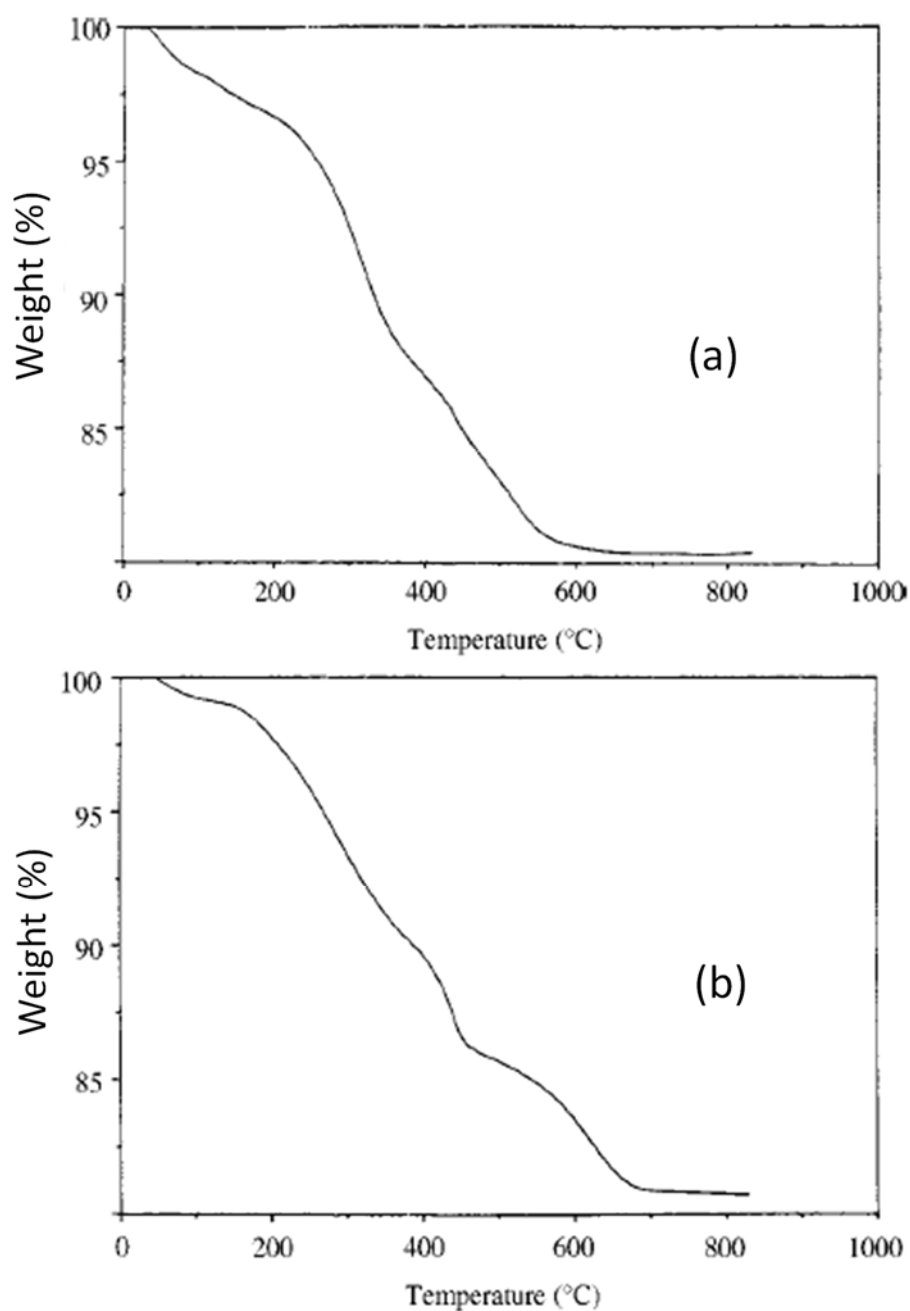


图4

TGA patterns for: (a) CIT-6 prepared by heating a reaction mixture composed of 0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : $30\text{H}_2\text{O}$ statically at 150 °C for 4 days, and (b) zeolite beta prepared by heating a reaction mixture composed of 0.05 LiOH : 0.65 TEAOH : 0.03 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 : $30\text{H}_2\text{O}$ statically at 150 °C for 4 days.

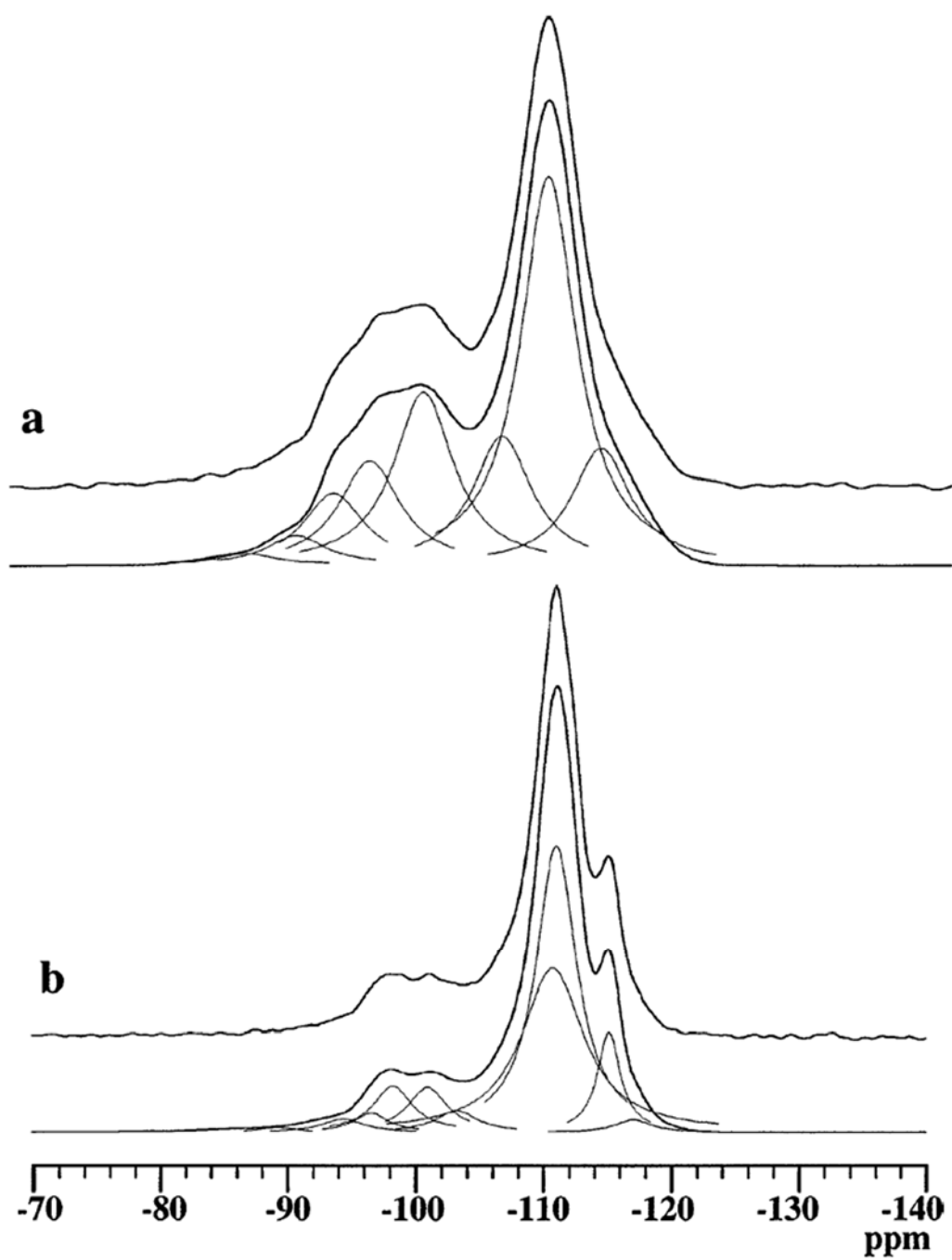


图5

^{29}Si MAS-NMR spectra for: (a) as-made CIT-6 and (b) CIT-6 obtained by exchanging TEA^+ in the CIT-6 with NH_4^+

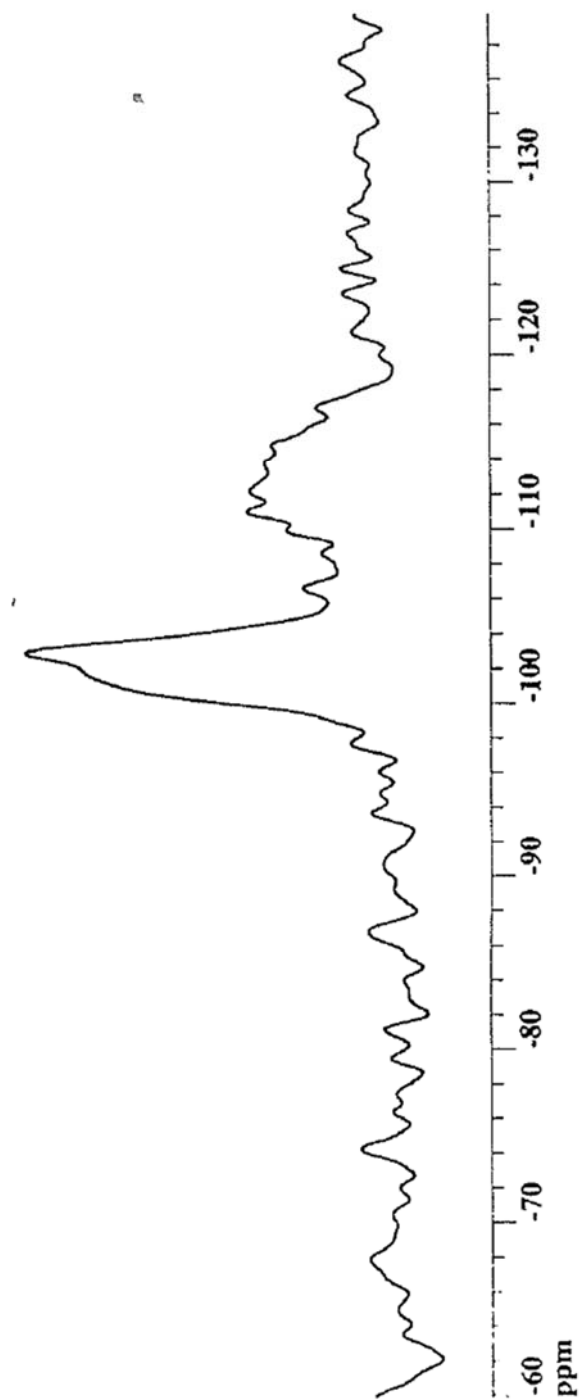
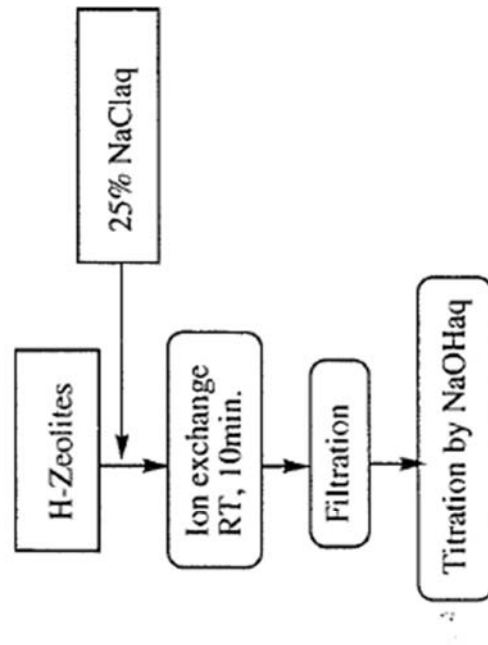


Fig 6 ${}^1\text{H}$ - ${}^{29}\text{Si}$ MAS-NMR spectrum for CIT-6 obtained by exchanging TEA^+ in the CIT-6 with NH_4^+

表7 CIT-6とVPI-8のイオン交換容量

sample	results
CIT-6	0.24 mmol/g
VPI-8	0.02 mmol/g



イオン交換容量測定方法

表8 CIT-6とゼオライトベータのシクロヘキサン吸着量

sample	results
CIT-6	0.16 ml/g
zeolite beta	0.22 ml/g

(The adsorption amount is measured at 25°C using a McBain-Baker balance.)

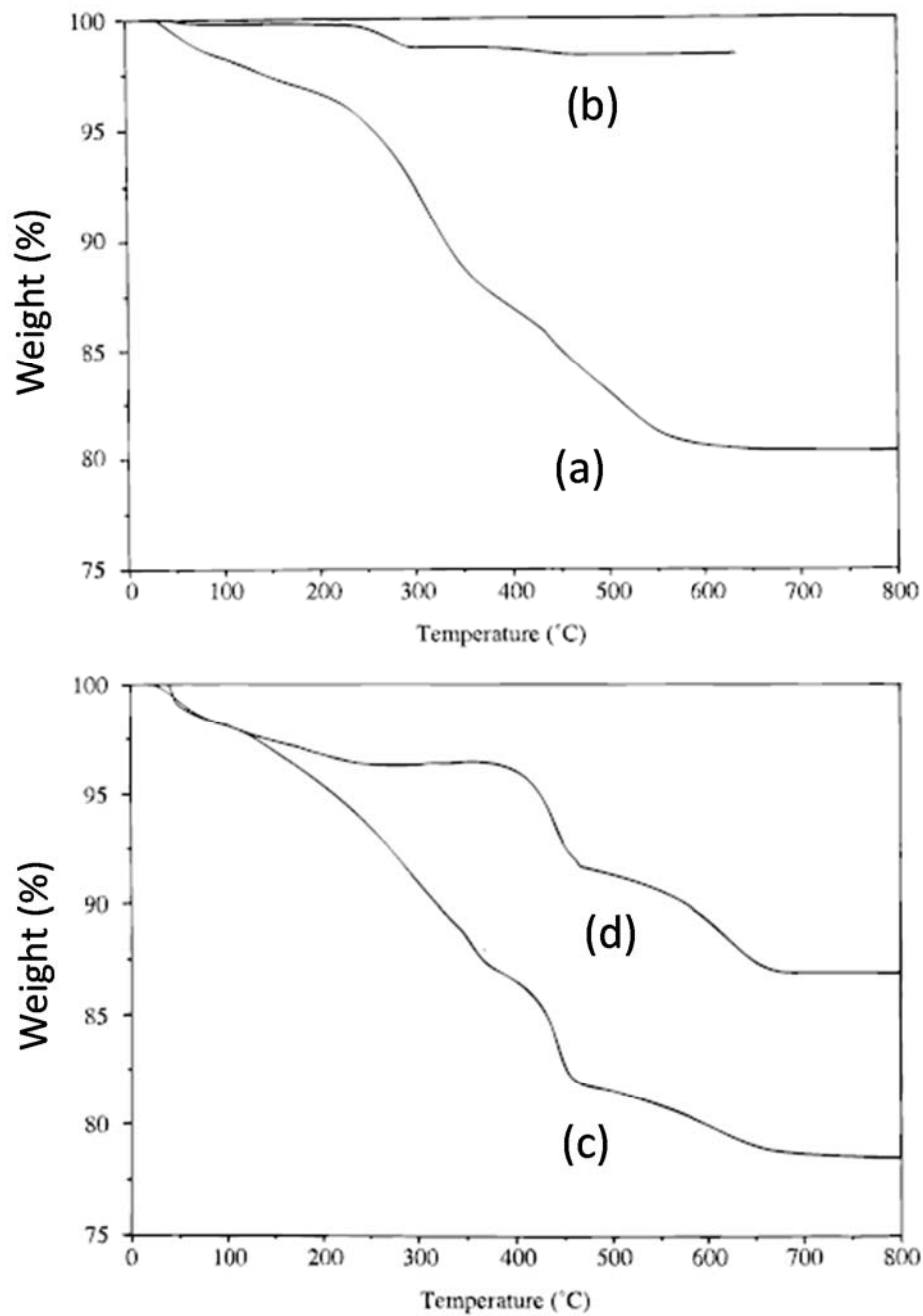


Fig 7 TGA patterns for (a) as-made CIT-6, (b) extracted CIT-6, (c) as-made zeolite beta, and (d) extracted zeolite beta.

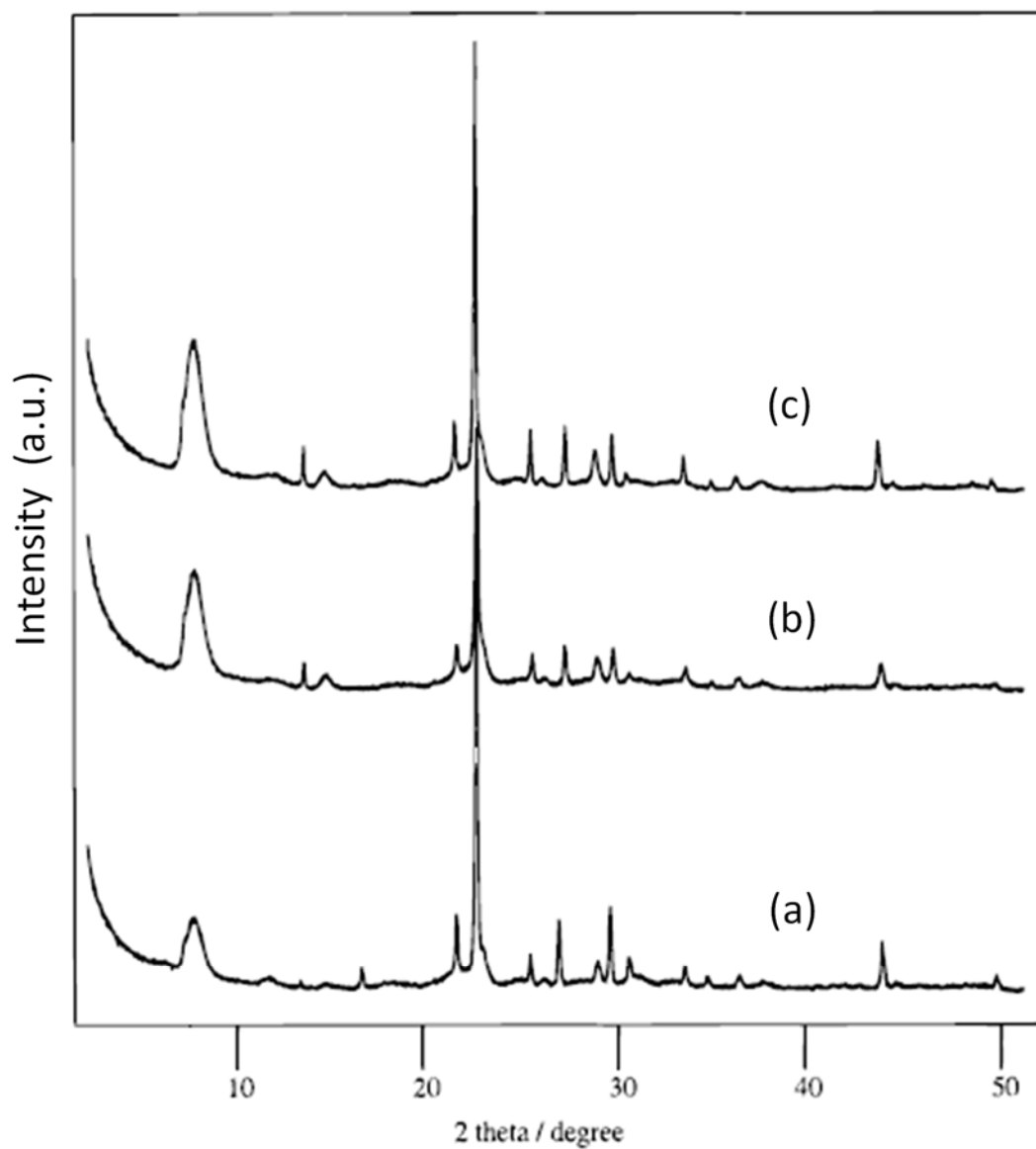
表9
Effect of different methods for removing TEA cations from as-made CIT-6 6

molecular sieves	method	% TEA removed ^a	Si/Zn ratio from elemental analysis	ion exchange capacity (mmol/g)
CIT-6	none	0	32	
CIT-6	calcined at 550 °C	100	32	0.13
CIT-6	extracted with acetic acid at 135 °C for 2 days ^b	> 90	> 2000	0.00
CIT-6	extracted with acetic acid at 60 °C for 3 days ^b	90	452	0.00
CIT-6	extracted with NH ₄ NO ₃ aq at 80 °C for 10 h ^c	65	32	0.24
Al-containing CIT-6	none	0	22 (56) ^d	
Al-containing CIT-6	extracted with acetic acid at 135 °C for 2 days ^b	85	> 2000 (57) ^d	0.04

^a(1.0 – (% weight loss for extracted sample / % weight loss for as-made sample)) x 100 %.

^b0.1 g molecular sieve / 6 ml AcOH / 10 ml H₂O. °0.1 g molecular sieve / 10 ml 1M NH₄NO₃ aq. 4 times repeated.

^dValues in parentheses are Si/Al ratios.



8 X-ray poeder patterns for (a) as-made, (b) calcined, and (c) extracted at 135°C CIT-6

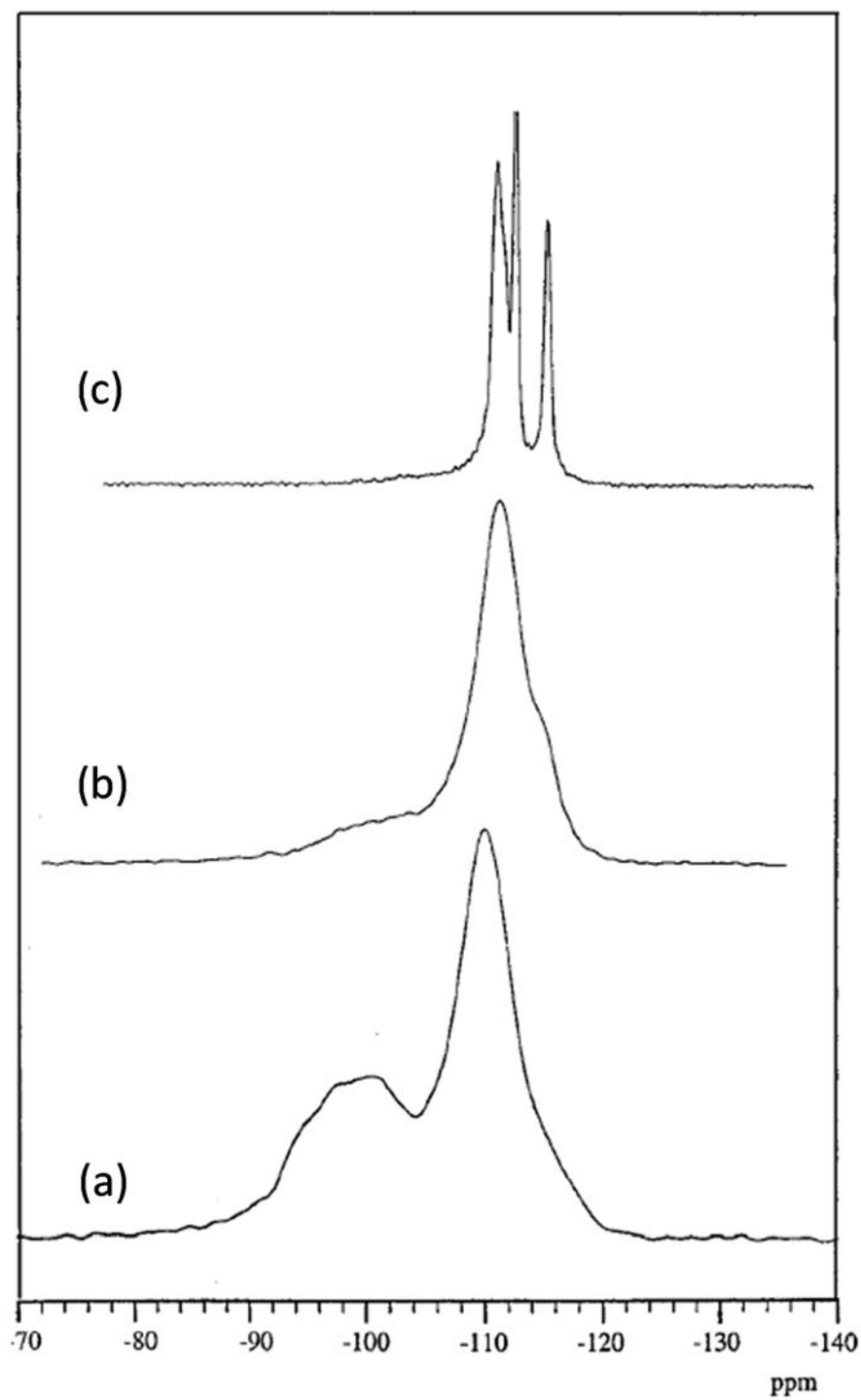


图9 ^{29}Si MAS-NMR spectra for CIT-6 (a) as-made, (b) calcined, (c) extracted with acetic acid at 135°C.

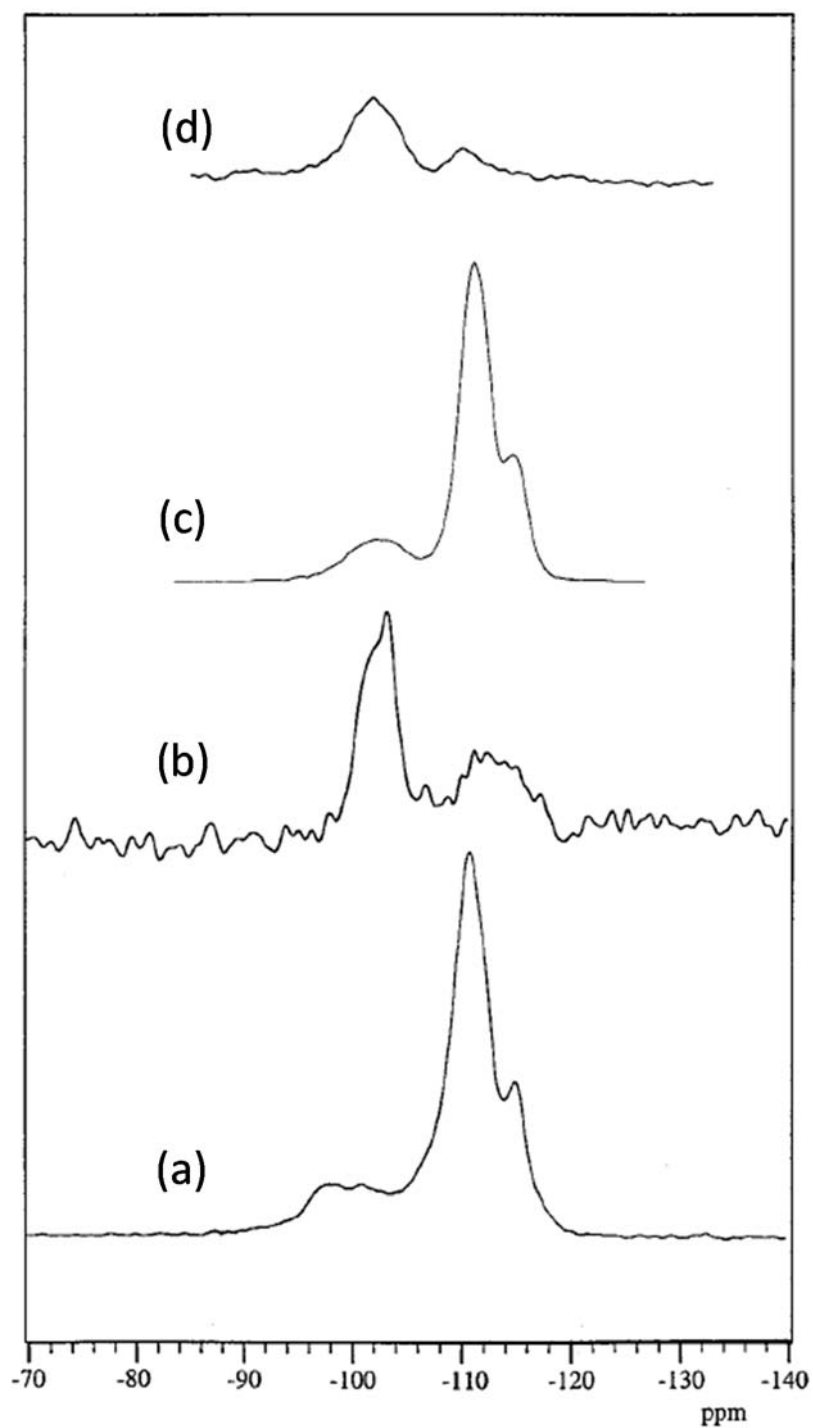


图10

^{29}Si MASNMR spectra for CIT-6 extracted with NH_4NO_3 aq. Solution at 80°C (a) Bloch decay, (b) ^1H - ^{29}Si CP, and CIT-6 extracted by acetic acid at 60°C (c) Bloch decay, (d) ^1H - ^{29}Si CP.

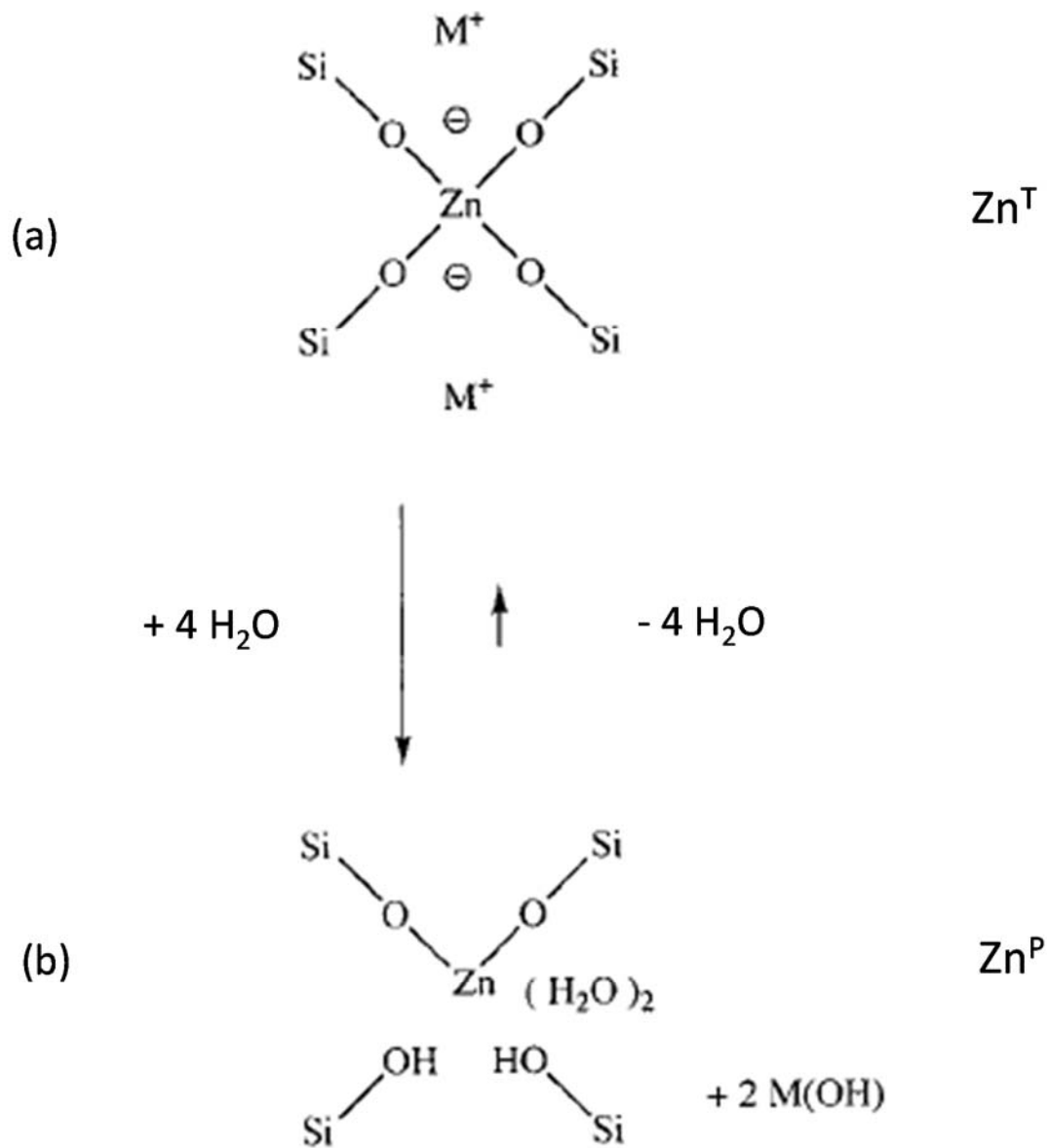


图 1 1 结构 of zinc coordination

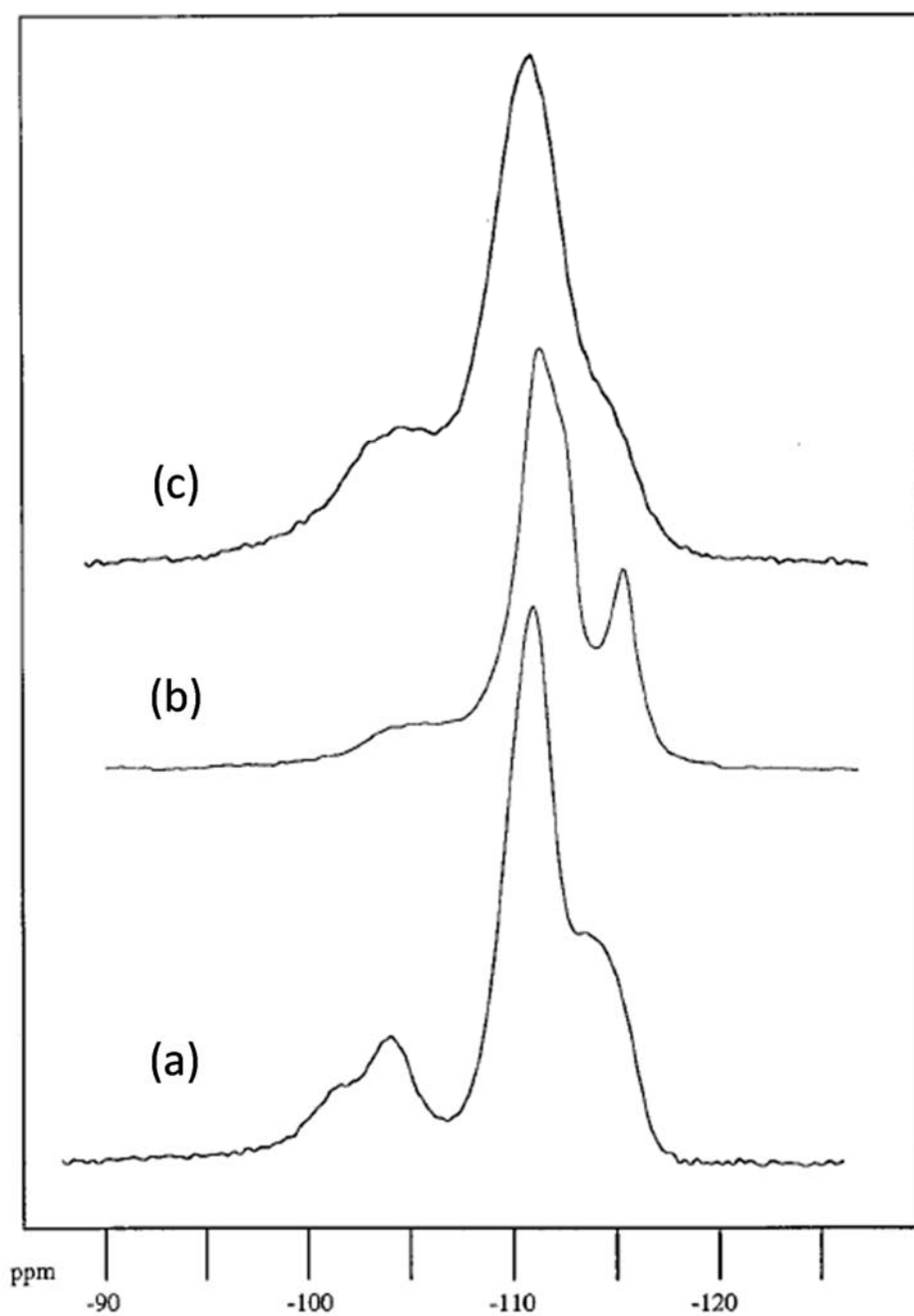


图12

^{29}Si MAS NMR spectra for Al-containing materials; (a) CIT-6 treated with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aq. after the extraction at 60°C ; (b) Al-containing CIT-6 extracted with acetic acid solution at 135°C for 2 days; (c) calcined zeolite beta.

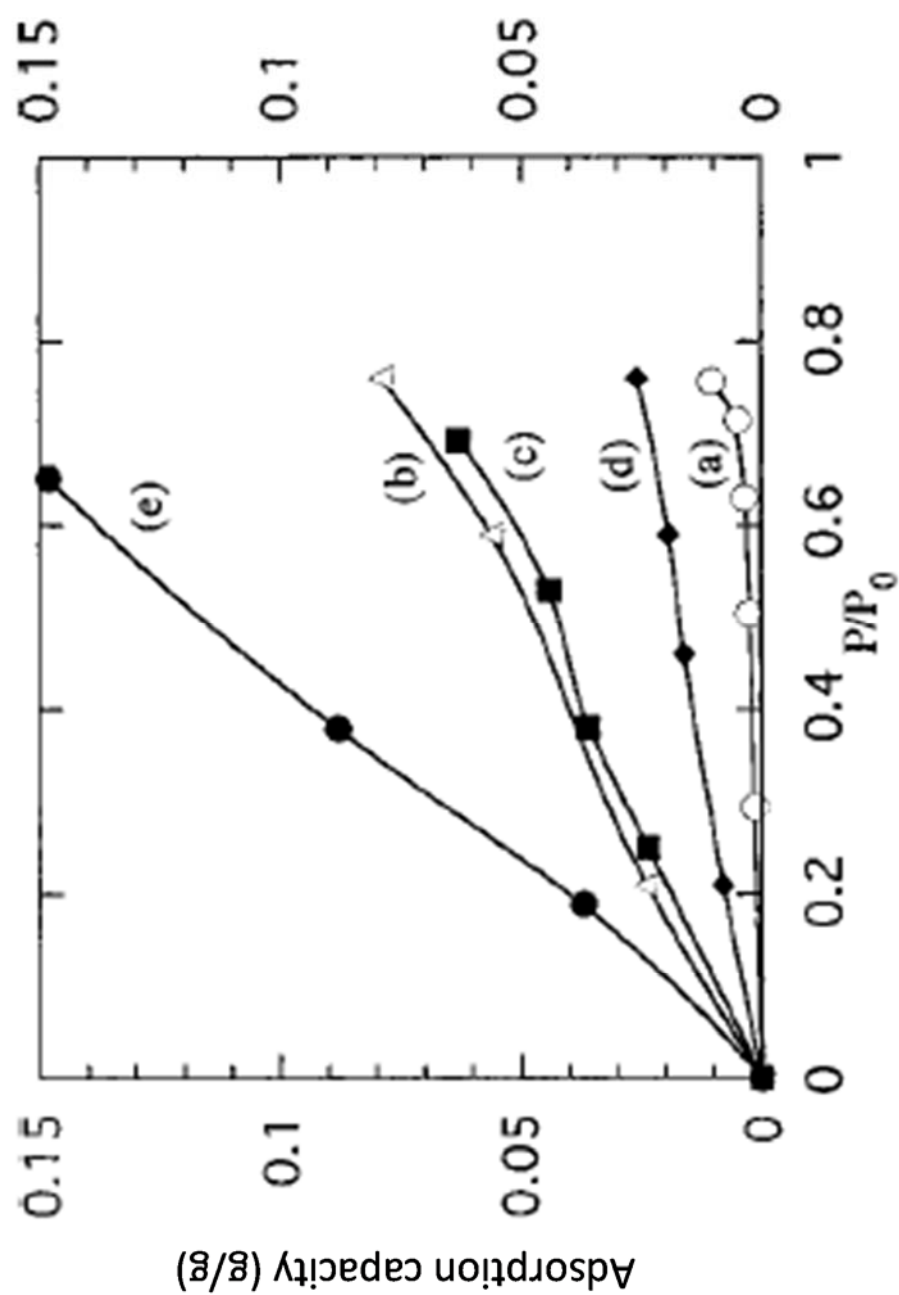


Figure 13 Adsorption isotherm for water at 25 °C on (a) extracted CIT-6, (b) calcined CIT-6, (c) Al-inserted CIT-6 extracted at 60 °C, (d) extracted Al-containing CIT-6, and (e) calcined zeolite beta.

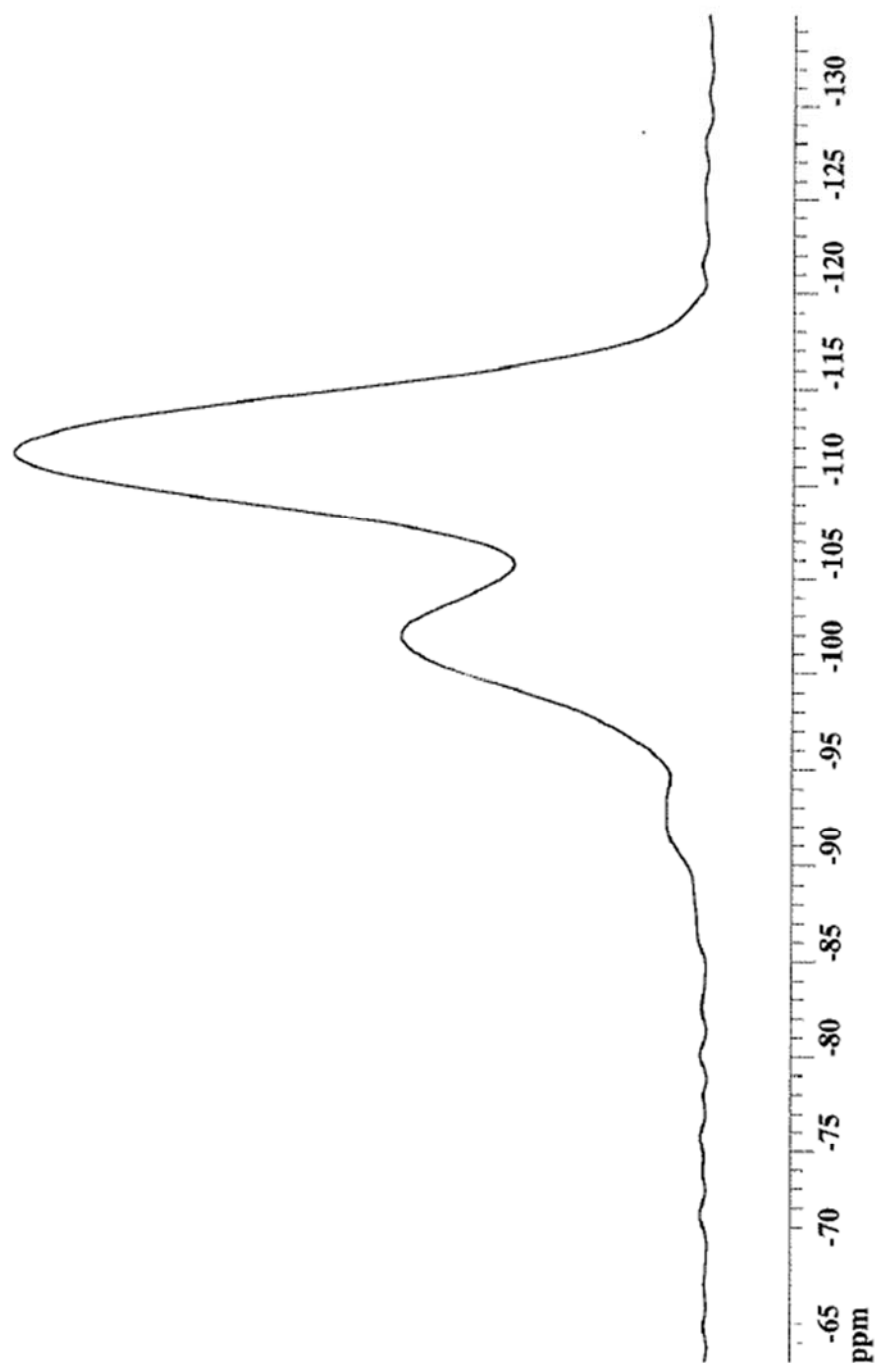


图 14 ^{29}Si MAS-NMR 谱图 for Si-Beta zeolite by 4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide as an OSDA.

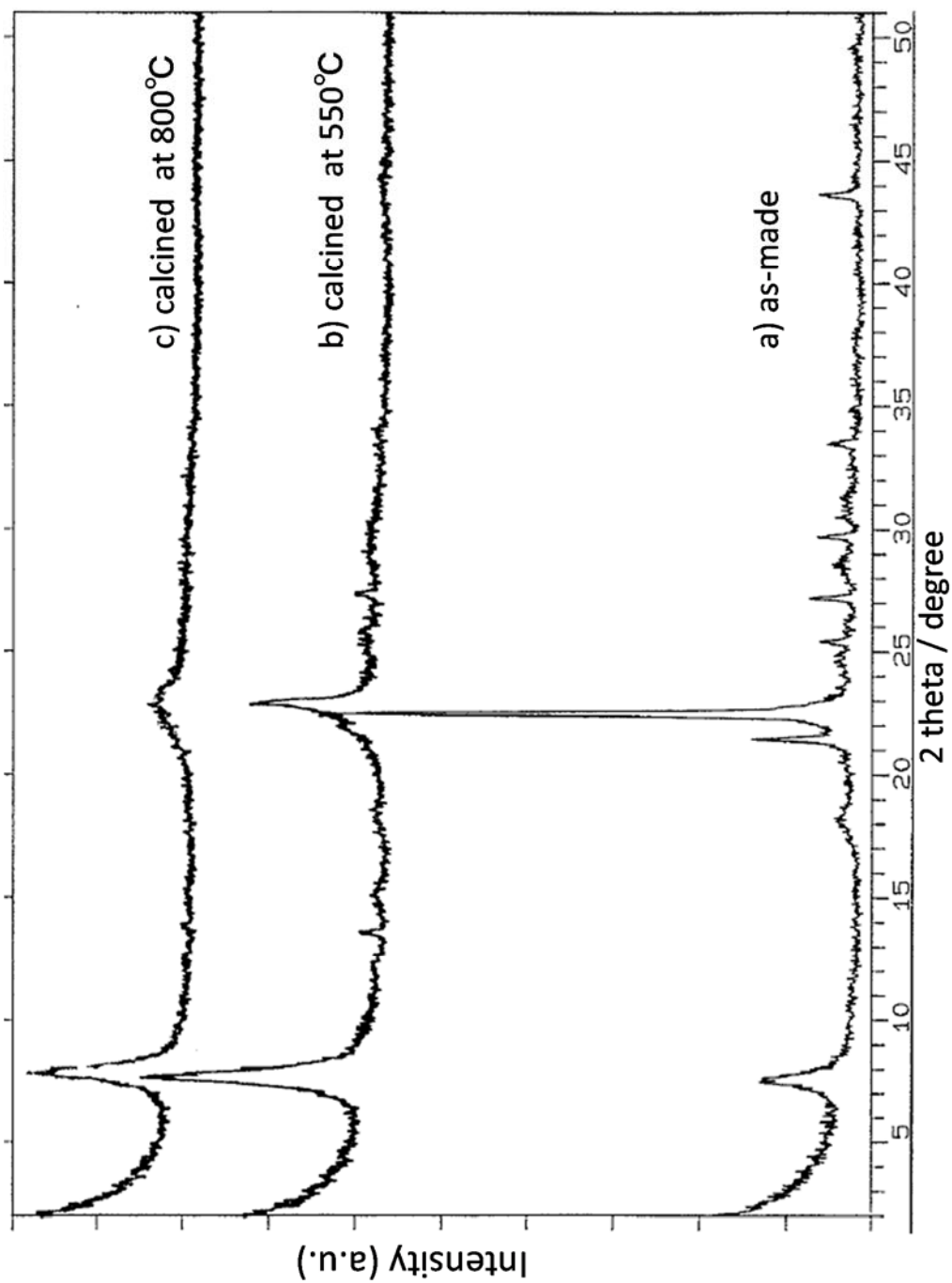


Fig 15 XRD patterns for Si-Beta zeolite by 4,4'-trimethylenedibis(N-methyl, N-benzylpiperidinium) hydroxide, a) as-made, b) calcined at 550°C, and c) calcined at 800°C.

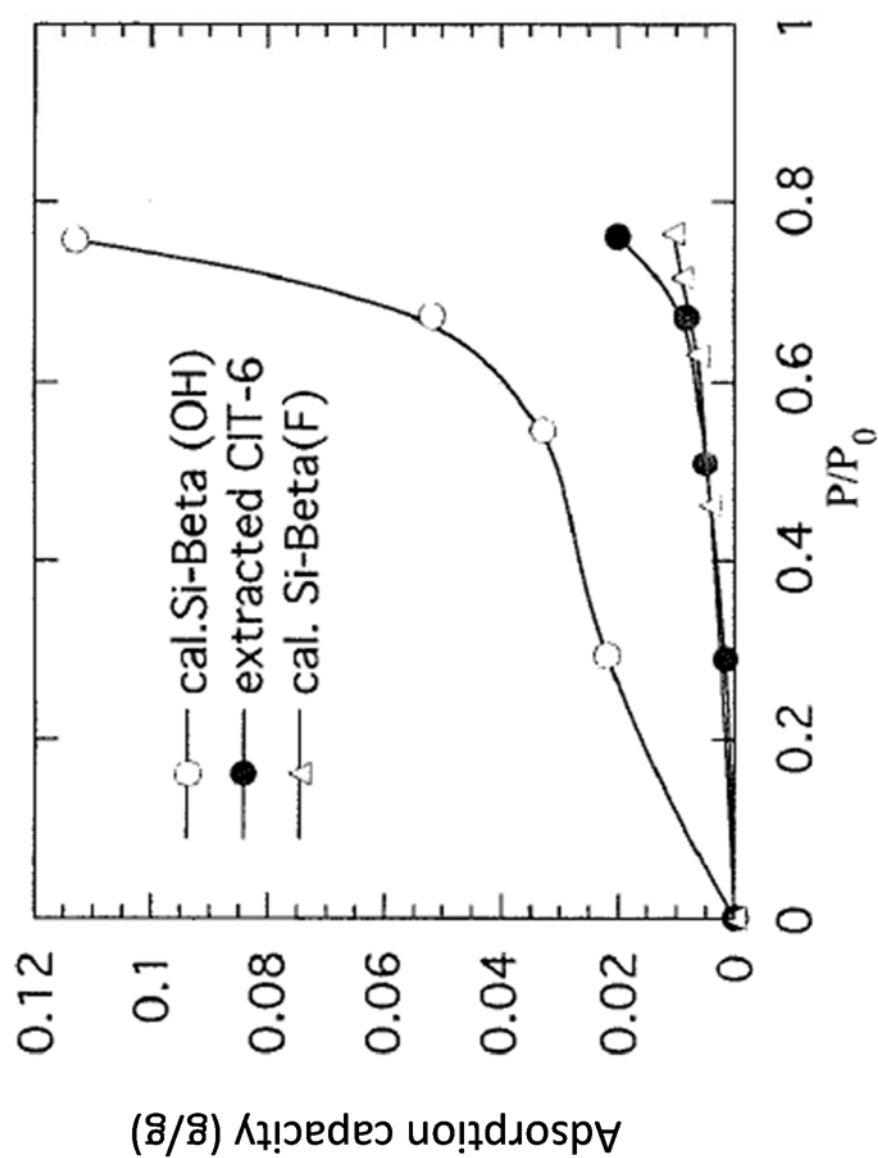


图16 Adsorption isotherm for water at 25 °C on (O) Si-Beta by 4,4'-trimethylenebis (N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide, (●) extracted CIT-6, and (Δ) Si-Beta by F method.

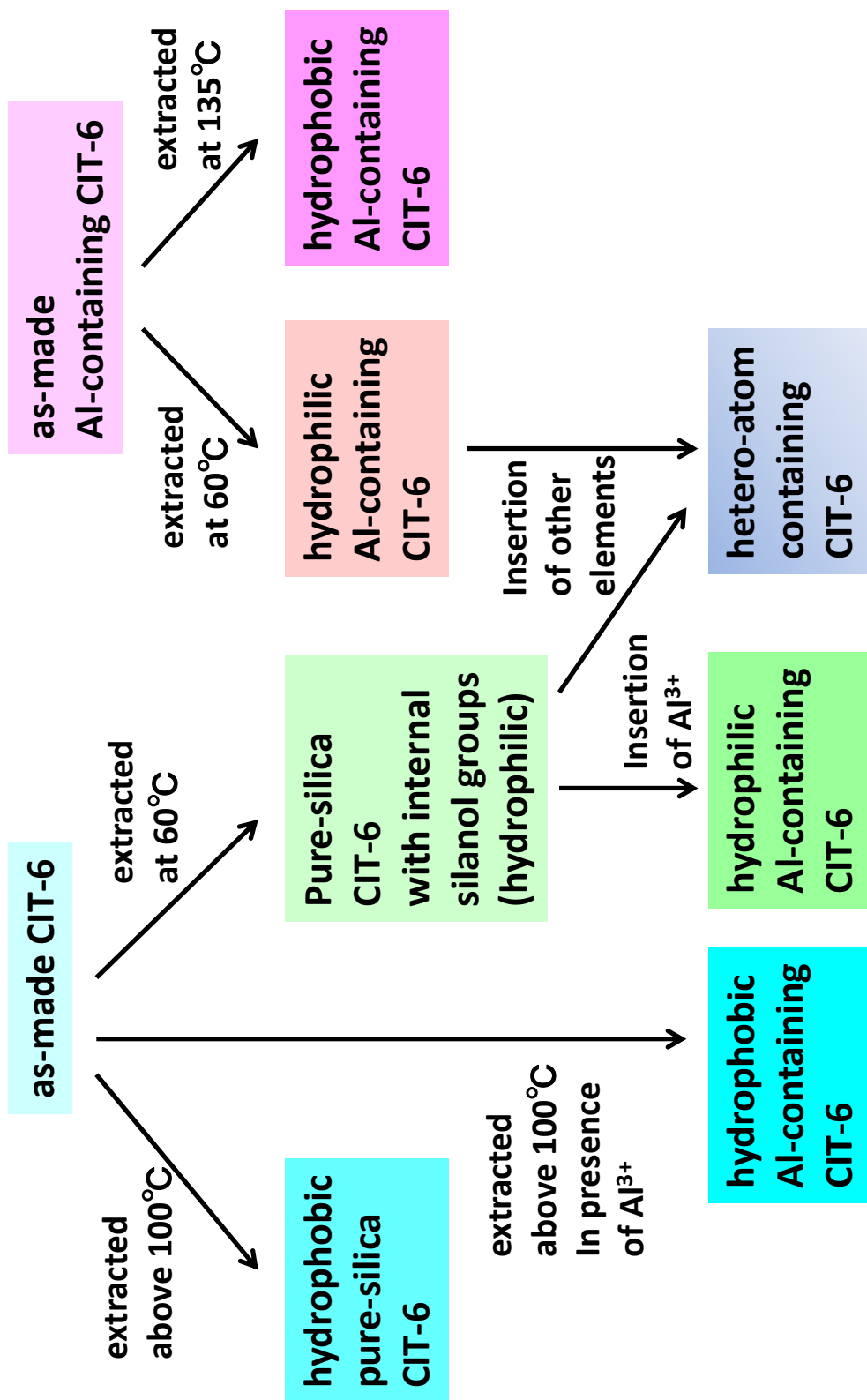


图 17 The summary of CIT-6 family preparation methods.

第3章 メソポーラスシリカを原料としたベータ型ゼオライトの合成

3-1 研究の背景

ゼオライトの出発反応混合物としては、通常はシリカゾルやアモルファスシリカなどがゼオライトのシリカ原料として用いられる。そして OSDA などの他の原料と攪拌等により、均一化させることにより、水性の出発反応混合物を調製する。ゼオライトは OSDA とアルミノシリケート原料が水熱合成の過程で反応し、ゼオライトが生成していくと考えられるが、出発反応混合物として、より反応性の高いシリカ原料を用いることにより、特異な反応や、それに伴う新規なゼオライトの合成の可能性があるのでないかと考えた。そこで、より反応性が高いと考えられるメソポーラスシリカをシリカ原料として用いることにより、新規な現象が生じる可能性があると考えて、これらについての研究を行うことを目的とした。

Mobil 社の研究者によって、MCM-41(hexagonal)や MCM-48(cubic)などの M41S と名付けられた一連のメソポーラスシリカが最初に報告された¹⁻²⁾。これらの物質は、1.5-10 nm の直径の範囲の一定の細孔径を有するもので、種々の界面活性剤を有機構造規定剤 (Organic Structure Directing Agent, OSDA) として用いることにより合成される。ヘテロ原子としても、Al¹⁾、B³⁾、Ga⁴⁾、Ti⁵⁻⁷⁾、V⁸⁻⁹⁾、Zr¹⁰⁾、Fe¹¹⁾、Mn¹²⁾、Sn¹³⁾、Zn¹⁴⁾、Cu¹⁴⁾、Nb¹⁵⁾などを含有するメソポーラスシリカが合成されている。

MCM-41 のシリカ骨格部分は、局所的な構造と結合の観点から、結晶性のモレキュラーシーブというよりはアモルファスシリカに似ている¹⁶⁾が、アモルファスシリカとは異なる特徴を有している。例えば、MCM-41 は一定の大きさのメソ細孔を有しており、骨格の壁の厚さは約 10 Å と小さく、疎水的な吸着性能を示す¹⁶⁾。

M41S シリーズ等のメソポーラスシリカが有する高表面積、容易なヘテロ原子の導入、非常に薄いシリケート層などから予想される反応性の高さなどの性質から、このメソポーラスシリカは結晶性のゼオライト合成のための前駆体になるのではないかと考えた。本章では、メソポーラスシリカが結晶性ゼオライトのあたかも合成試薬となることを報告する。特に、ベータ型ゼオライト合成について、この方法の適用を行った場合について記載する。

アルミノシリケートのベータ型ゼオライトである、ゼオライトベータはすでに産業上実用化されており¹⁷⁾、学理的な研究対象としても広く検討されている¹⁸⁾。一般に、ベータ型ゼオライトの水熱合成では、Al³⁺が結晶化に重要な役割を果たしており、通常 TEAOH を OSDA として用いた場合、SiO₂/Al₂O₃ 比が 250 以上のベータ型ゼオライトの合成は容易ではない¹⁹⁾。OSDA を 4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide とすることにより、ピュアシリカのベータ型ゼオライトを合成することができる²⁰⁻²¹⁾。本章ではこれらの比較についても行った。

3-2 実験方法

3-2-1 メソポーラスシリカの合成

1) Si-MCM-41

Si-MCM-41 は文献 16 を参考に合成した。ここでは Si-1-MCM-41 と記載する。具体的な合成方法は、29 wt.%NH₄OH 水溶液 (EM 社) 2.4g を 29 wt.%ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液 (C₁₆TMACl 水溶液) (Pfaltz and Bauer 社) 26.4g に加えた。この溶液に、2.3g のテトラメチルアンモニウム 5 水和物 (TMAOH · 5H₂O) (Aldrich)、20g のテトラメチルアンモニウムシリケート水溶液 (10 wt.% SiO₂, TMA/Si=0.5) (Sachem 社)、4.5g の fumed シリカ (Cab-O-Sil M-5) (Cabot 社) を加えて攪拌した。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

SiO₂ : 0.11 (C₁₆TMA)₂O : 0.13 (TMA)₂O : 0.09 (NH₄)₂O : 0.11 HCl : 19.3 H₂O

この反応混合物をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込み、静置条件で 140℃、3 日間、加熱した。生成物は吸引濾過により、回収し、水洗乾燥後、含有する有機物を除去するために 550℃まで 6 時間で昇温し、そのまま 6 時間保持することにより焼成して、Si-1-MCM-41 を得た。

Si-MCM-41 は文献 2 を参考にしても合成した。ここでは Si-2-MCM-41 と記載する。具体的な合成方法は以下の通りである。1.2g の濃硫酸 (Fisher 社) を 20g の Na シリケート (10.8 wt.% Na₂O, 27.0 wt.% SiO₂, 62.2 wt.% H₂O) (Aldrich 社) と 42.8g の水を合わせた混合物に滴下した。次に、16.8g のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (C₁₆TMABr) (Aldrich 社) を 50.3g の水に溶解させた混合物を加えて、2 時間攪拌した。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

SiO₂ : 0.26 (C₁₆TMA)₂O : 0.39 Na₂O : 0.14 H₂SO₄ : 0.51 HBr : 62.5 H₂O

この反応混合物をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込み、静置条件で 120℃、3 日間、加熱した。生成物は吸引濾過により、回収し、水洗乾燥後、含有する有機物を除去するために 550℃まで 6 時間で昇温し、そのまま 6 時間保持することにより焼成して、Si-2-MCM-41 を得た。

MCM-41 の細孔内に捕捉された有機物については、焼成以外に、1 M HCl ジエチルエーテル溶液 (Aldrich 社) に as-made サンプルを固体/液体の混合割合を 300ml/g として接触させ除去した¹⁶⁾²²⁾。

2) Si-MCM-48

Si-MCM-48 は文献 14 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。0.8g の NaOH (Aldrich 社) を 44g の水に溶解させた。次に、8.89g の C₁₆TMABr を加えて、最後に、8.33g のテトラエトキシシラン (TEOS) を加えた。この混合物を室温で 2 時間攪拌した。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.61 \text{ C}_{16}\text{TMABr} : 0.5 \text{ Na}_2\text{O} : 60 \text{ H}_2\text{O} : 4\text{EtOH}$

この反応混合物をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込み、静置条件で 105℃、3 日間、加熱した。生成物は吸引濾過により、回収し、水洗乾燥後、含有する有機物を除去するために 550℃まで 6 時間で昇温し、そのまま 6 時間保持することにより焼成して、Si-MCM-48 を得た。

3) ヘテロ原子含有メソポーラスシリカ

Al 含有 MCM-41 は文献 16 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。29 wt.% NH_4OH 水溶液 2.4g を 29 wt.% $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ 水溶液 26.4g に加えた。この溶液に、0.37g のアルミン酸ナトリウム(54 wt.% Al_2O_3 、41 wt.% Na_2O 、5 wt.% H_2O)(Riedel-deHaen 社)を加え、さらに 2.3g の $\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、20g のテトラメチルアンモニウムシリケート水溶液(10 wt.% SiO_2 、 $\text{TMA/Si}=0.5$)、4.5g の fumed シリカを加えて攪拌した。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.02\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.02 \text{ Na}_2\text{O} : 0.11 (\text{C}_{16}\text{TMA})_2\text{O} : 0.13 (\text{TMA})_2\text{O} : 0.09 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 0.22 \text{ HCl} : 19.3 \text{ H}_2\text{O}$

この反応混合物をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込み、静置条件で 135℃、3 日間、加熱した。回収、水洗、焼成等の後処理は、Si-MCM-41 と同様に行った。

B 含有 MCM-41 は文献 3 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。1g の fumed シリカを 6.4g の水と混合し、10 分混合させた後、3.3g の $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ を 21.7g の水の溶解させた溶液を加えた。この混合物をさらに 10 分間攪拌混合し、そこに、2.9g のテトラメチルアンモニウムシリケート水溶液(10 wt.% SiO_2 、 $\text{TMA/Si}=0.5$)と 1.4g の Na シリケート(10.8 wt.% Na_2O 、27.0 wt.% SiO_2 、62.2 wt.% H_2O)を加えた。続いて、0.034g の H_3BO_3 (JT-Baker 社)を加えて、さらに 30 分間混合を続けた。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.02 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 0.16 \text{ C}_{16}\text{TMABr} : 0.085 \text{ Na}_2\text{O} : 63 \text{ H}_2\text{O}$

この反応混合物をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込み、静置条件で 100℃、1 日間、加熱した。生成物は吸引濾過により、回収し、水洗乾燥後、含有する有機物を除去するために窒素雰囲気下 500℃まで 6 時間で昇温し、そのまま 2 時間保持し、その後ゆっくりと窒素ガスを空気に切り替えてさらに 4 時間、500℃を維持して焼成した。

Ti 含有メソポーラスシリカは文献 7 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。溶液 A を 6.24g の TEOS と 0.17g のテトライソプロピルオルトチタネート(TIPOT)(Aldrich 社)と 9g のエタノール (EM 社)と 1.8g のイソプロピルアルコール (IPA) (EM 社)を混合することによって作成した。溶液 B を 1.5g のドデシルアミン (C_{12}A) (Aldrich 社)と 0.6ml の 1N-HCl 水溶液(JT-Baker)と 19g の水を混合することにより得た。溶液 B を激しく攪拌させながら、溶液 A をゆっくりと加えて、出発混合物を得た。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.02 \text{ TiO}_2 : 0.27 \text{ C}_{12}\text{A} : 0.02 \text{ HCl} : 36 \text{ H}_2\text{O} : 10.5 \text{ EtOH} : 1.08 \text{ IPA}$

この反応混合物を室温で 12 時間攪拌を続けることにより生成物を得た。回収、水洗、焼成等の後処理は、Si-MCM-41 と同様に行った。

V 含有メソポーラスシリカは文献 9 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。溶液 A を 6.24g の TEOS と 0.16g のバナジルアセチルアセトネート (Aldrich 社) と 9g のエタノールと 1.8g のイソプロピルアルコール (EM 社) を混合することによって作成した。溶液 B を 1.5g の C_{12}A と 0.6ml の 1N-HCl 水溶液と 19g の水を混合することにより得た。溶液 B を激しく攪拌させながら、溶液 A をゆっくりと加えて、出発混合物を得た。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.02 \text{ VO}(\text{acac})_2 : 0.27 \text{ C}_{12}\text{A} : 0.02 \text{ HCl} : 36 \text{ H}_2\text{O} : 10.5 \text{ EtOH} : 1.08 \text{ IPA}$

この反応混合物を室温で 12 時間攪拌を続けることにより生成物を得た。回収、水洗、焼成等の後処理は、Si-MCM-41 と同様に行った。

Zr 含有メソポーラスシリカは文献 10 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。溶液 A を 10.42g の TEOS と 0.47g のジルコニウムプロポキシド(70 wt.% 1-プロパノール溶液) (Aldrich 社) を混合することによって作成した。溶液 B を 4g のオクタデシルアミン C_{18}A と 15g のエタノールと 27g の水を混合することにより得た。溶液 B を激しく攪拌させながら、溶液 A をゆっくりと加えて、出発混合物を得た。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.02 \text{ ZrO}_2 : 0.3 \text{ C}_{18}\text{A} : 30 \text{ H}_2\text{O} : 10.5 \text{ EtOH} : 2.5 \text{ PrOH}$

この反応混合物を室温で 12 時間攪拌を続けることにより生成物を得た。回収、水洗、焼成等の後処理は、Si-MCM-41 と同様に行った。

Zn 含有メソポーラスシリカは文献 14 を参考に合成した。具体的な合成方法は以下の通りである。0.18g の酢酸亜鉛 2 水和物 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fisher 社) と 0.8g の NaOH (Aldrich 社) を 44g の水に溶解させた。次に、8.89g の $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ を加えて、最後に、8.33g の TEOS を加えた。この混合物を室温で 2 時間攪拌した。こうしてできた出発混合物の組成は以下である。

$\text{SiO}_2 : 0.02 \text{ Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.61 \text{ C}_{16}\text{TMABr} : 0.5 \text{ Na}_2\text{O} : 60 \text{ H}_2\text{O} : 4 \text{ EtOH}$

この反応混合物をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込み、静置条件で 105°C、3 日間、加熱した。回収、水洗、焼成等の後処理は、Si-MCM-41 と同様に行った。

3-2-2 ベータ型ゼオライトの合成

焼成したメソポーラスシリカを 35 wt.% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TEAOH_{aq}) (Aldrich 社) に含浸させ、これを室温で乾燥させた。こうしてできた粉末をテフロン内筒付きのオートクレーブに仕込んで、オーブンで加熱し、得られた生成物を水洗、室温で乾燥した。細孔内の有機物を除去するために、焼成を行った。その他の有機物除去方法として、酢酸水溶液の処理による抽出を行った²³⁾。

典型的な方法としては以下のような手順で行った。0.1g の焼成したメソポーラスシリカを 0.3g の 35 wt.% TEAOH aq. (TEAOH/Si=0.4) に含浸させ、室温で 12h 乾燥した。これにより、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比は約 1.5 となった。この粉末をオートクレーブで 150°C、1 週間加熱した。生成物を水洗、乾燥後、空気下で 550°C まで 6 時間で昇温し、そのまま 6 時間保持して焼成した。抽出除去の場合は、0.1g の as-made サンプルを 6ml の酢酸と 10ml の水を混合した溶液に加え、オートクレーブ中で 135°C、2 日間処理することで行った。

3-2-3 分析

粉末 X 線回折 (X-ray powder diffraction, XRD) は液体窒素で冷却された Ge 検出器を備えた Scintag XDS 2000 diffractometer により $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda=1.54184\text{\AA}$) を用いて行った。

熱重量分析 (Thermogravimetric analyses, TGA) は Dupont 951 thermogravimetric analyzer を用いて行った。サンプルは空気下、10°C/分の昇温条件で測定を行った。

固体 NMR は固体測定用の high power amplifiers が備えられた Bruker AM 300 spectrometer を用いて行った。サンプルは 7 mm のジルコニアローターに詰め、マジックアングル (MAS) で回転させて測定した。典型的には 4kHz で行った。 ^{29}Si (59.63MHz) NMR スペクトルは 90°C pulse width of 5-6 μs 、リサイクル delay 60s で行った。 ^1H - ^{29}Si CP-MAS スペクトル (^1H - ^{29}Si cross-polarization (CP)) は contact time 2ms で行った。得られたスペクトルは Gaussian line でシミュレーションを行った。 ^{27}Al MA-NMR (78.2 MHz) スペクトルは spinning rate を 12kHz にして行った。標準物質としては、1M の硝酸アルミニウム水溶液を用いた。 ^{11}B MAS-NMR (96.3MHz) スペクトルは spinning rate を 12kHz にして行った。標準物質としては、 $\text{BF}_3\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ を用いた。

元素分析は ICP-MS を Galbraith Laboratories (Knoxville, TN, USA) において行った。水蒸気の吸着等温線は McBain-Bakr balance を用いて、25°C で実施した。測定の前処理として、350°C で 5 時間、真空下で乾燥した。拡散反射 UV-Vis スペクトルは拡散反射用の Cary 3G UV-Vis spectrometer を用いて行った。ESR 測定は、77K において JEOL-2X spectrometer (X-band) を用いて行った。

3-3 結果と考察

3-3-1 Si-MCM からの Si-ベータ型ゼオライトの合成

図 1 に典型的な、fumed シリカをシリカ原料とした場合の Si-1-MCM-41 の as-made と焼成品の XRD を示した。この結果から、as-made サンプルは 43.3 \AA に強いピークを有し、25.0、21.5、16.2 \AA に弱いピークを有することがわかり、これらの 4 つのピークは、ヘキサゴナル単位格子 ($a=48.7\text{\AA}$) で指数付けされる。焼成サンプルは 36.8、21.3、

18.4、14.1Åに4本のピークを持ち、ヘキサゴナル単位格子($a = 42.5\text{\AA}$)で指数付けされる。単位格子サイズの焼成による縮小については既往の研究通りである²⁾¹⁶⁾。

図2(a)に焼成 Si-1-MCM-41 に TEAOH を含浸させ加熱することにより得られた生成物の XRD パターンを示した。この結果より、結晶性の高い Si-ベータ型ゼオライトが生成していることがわかる。表1は Si-MCM-41 をシリカ原料とした場合の種々の条件においての合成結果について示した。Si-ベータ型ゼオライトは焼成、あるいは抽出により有機物を除去した Si-2-MCM-41 から合成可能であることがわかる。 Na^+ を TEAOH に添加した場合、Si-ベータ型ゼオライトの生成が、添加していない場合に比べて早かった。シリカ原料として、fumed シリカを用いた場合、Si-ベータ型ゼオライトは得られず、アモルファスしか得られなかった。この場合は、たとえ Na^+ を添加してもアモルファスであった。通常の水の量($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=20$)を用いて出発混合物を調製し水熱合成を行う一般的な合成方法では、同様にアモルファスしか得られなかった。

Si-MCM-48 をシリカ原料として TEAOH を含浸させて合成した場合も Si-ベータ型ゼオライトが得られた。焼成した Si-2-MCM-48 とこれを用いて合成した Si-ベータ型ゼオライトの XRD パターンをそれぞれ図3(a)、4(a)に示した。これらの結果から、MCM-41、あるいは MCM-48 のようなメソポーラスシリカをシリカ原料とし、TEAOH を含浸させて加熱することにより、通常の水熱合成条件では合成できない、Si-ベータ型ゼオライトを合成できることが分かった。またこの Si-ベータ型ゼオライトへの転換は Na^+ により促進される。

TEAOH を含浸させる方法とは別に、MCM-41 に TEAOH を平衡吸着させてシリカ原料として用いる方法も行った。具体的には、以下のように行った。0.15g の焼成 Si-MCM-41 を 4.5g の 3.3 wt.% の TEAOH 水溶液に加え、1時間室温で攪拌し、固体を濾過、室温で12時間、乾燥した。元素分析の結果から、乾燥後の粉末は TEA/Si のモル比は 0.1 であった。その粉末を 150°C 1週間オートクレーブ中で加熱した。その結果、含浸法と同様に、Si-ベータ型ゼオライトが得られた。得られた Si-ベータ型ゼオライトの TEA/Si のモル比も 0.1 であった。

Si-MCM-41 をシリカ原料として合成した Si-ベータ型ゼオライト (今後、Si-Beta (MCM) とあらわす。)の as-made の ^{29}Si MAS-NMR の結果を図5(a)に示した。また、比較のため、4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium) hydroxide を OSDA として合成した Si-ベータ型ゼオライト²⁰⁻²¹⁾ (今後、Si-Beta (R) と称す。)の as-made の ^{29}Si MAS-NMR の結果を図5(b)に示した。両方の結果とも、-110ppm 付近のピークは Q^4 サイトに帰属され、-100ppm 付近のピークは Q^3 サイトに帰属される。2つのスペクトルを比較すると、Si-Beta(MCM)の Q^3 は Si-Beta (R) よりも非常に小さいことがわかる。Si-Beta (MCM) の場合、NMR スペクトルを deconvolution して計算すると、 $\text{Q}^3/(\text{Q}^3+\text{Q}^4)$ の比率は 0.17 となり、TGA 測定の結果から計算される N/Si のモル比は 0.11 であった。これに対して、Si-Beta(R)の場合、NMR スペクトルを

deconvolution して計算すると、 $Q^3/(Q^3+Q^4)$ の比率は 0.43 となり、TGA 測定の結果から計算される N/Si のモル比は 0.09 であった。これから Q^3 サイトの Si に対する N のモル比が計算でき、Si-Beta(MCM)と Si-Beta(R)の Q^3/N 比は、それぞれ 1.5 と 4.8 であった。これらの結果については表 2 にまとめた。 Q^3 サイトは次のように分類される²⁴⁾。

(a)Si-O 欠陥(シロキシグループ):ゼオライト中のカチオンに対して補償(compensate)する。

(b)SiOH グループ(シラノールグループ):Si-O-Si 結合の加水分解により生成する。

(c)SiOH グループ:4 配位骨格原子からはずれた Si により生じる。

(d)SiOH グループ:結晶の外表面の SiOH。

Si-Beta(MCM)の Q^3/N の比率は非常に小さい。例えば、通常のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) を OSDA として合成された Si-MFI の Q^3/N 値は 4 である²⁴⁾。Si-ベータ型ゼオライトの場合、細孔内の TEA^+ カチオンのチャージをバランスさせるために、必ず、一つのシロキシ基を生じる必要がある。この事より、Si-Beta(MCM)の場合、ほとんどの Q^3 はシロキシグループであり、シラノールグループが少ないのに対して、Si-Beta (R) は $N/Si=4.8$ であることから、シラノールグループが非常に多いということがわかる。

as-made の Si-Beta(MCM)の TGA 結果を図 6(a)に示した。また、Si-Beta (R) の TGA 結果も比較のため図 6(b)に示した。Si-Beta (MCM) からの OSDA の脱離は 400℃以下で終了しているが、Si-Beta(R)の場合は 700℃までの加温が必要である。このことから Si-Beta (MCM) の TEA^+ は比較的容易に除去できると考えられる。第 2 章で示したように、ベータ型ジンコシリケートゼオライトである CIT-6 の細孔内の TEA^+ も酢酸水溶液によって容易に抽出される²³⁾。そこで、同様に、Si-Beta (MCM) についても酢酸水溶液で 135℃、2 日間、抽出処理をした。図 6(c)にこのようにして得られた抽出 Si-Beta(MCM)の TGA 結果を示した。この結果から、重量減少は 0.5%以下であり、as-made の Si-Beta(MCM)からも酸水溶液により、容易に OSDA が除去できることがわかった。

OSDA が抽出された Si-Beta (MCM) の XRD パターンを図 2(b)に示した。この結果から抽出 Si-Beta (MCM) も *BEA 構造の結晶性を下げることなく維持していることがわかる。また、22.5° 付近のシャープなピークに対する 8° 付近のブロードなピークの割合が抽出により増加し、14° 付近のピークが 2 つに検出されていることがわかる。これらの変化は焼成品と同様であり、OSDA が除去されていることを示している。

Si-Beta (MCM) の焼成品、酢酸水溶液による抽出品、Si-Beta (R) の焼成品、Si-Beta (R) 焼成品を同様に酢酸水溶液で加熱処理を行ったサンプルについて、水蒸気の吸着等温線を測定した。結果を図 7 に示した。この結果から、Si-Beta (MCM) の抽出品は非常に疎水的であるということがわかる。これは、Si-Beta (MCM) 抽出品が

第2章で示した CIT-6 の抽出品²⁴⁾や F 法²⁵⁾により合成した Si-ベータ型ゼオライトと同様に欠陥が非常に少ないことを示している。このことは、Si-Beta (MCM) の TEA⁺カチオンと Q3 サイトの特有な関係を示している。すなわち、Si-Beta (MCM) の TEA⁺カチオンのチャージバランスをするシロキシグループは容易に抽出処理中にアニーリングされ、その結果、抽出処理された Si-Beta (MCM) は欠陥の少ない非常に疎水的なゼオライトとなる。このような Q3 サイトの変異は TEA⁺以外の有機物では観測されず、TEA⁺に特有な現象である。

3-3-2 ヘテロ原子含有ベータ型ゼオライトの合成

Al 含有ベータ型ゼオライトと B 含有ベータ型ゼオライトについても、それぞれ、Al 含有 MCM-41、B 含有 MCM-41 から合成した。これらの結果を他の結果とあわせて表 3 に示した。Al 含有 MCM-41 と B 含有 MCM-41 の XRD パターンを図 3(b)、3(c)に、Al 含有ベータと B 含有ベータの XRD パターンを図 4(b)、4(c)に示した。これから、それぞれの MCM41 から Si-MCM41 の場合と同様にベータ型ゼオライトが生成することがわかる。また、as-made の Al 含有ベータの ²⁷Al MAS-NMR スペクトルの結果を図 8(a)に示した。このスペクトルから、4 配位 Al に帰属される 55 ppm のピークのみが観測された。この結果から、Al がベータ構造の骨格内に導入されていることが確認された。as-made の B 含有ベータの ¹¹B MAS-NMR スペクトルの結果を図 8(b)に示した。このスペクトルから、4 配位 B に帰属される -3 ppm のピークのみが観測された³⁾。この結果から、B がベータ構造の骨格内に導入されていることが確認された。

Ti 含有ベータ型ゼオライトは有機合成における過酸化物を利用しての酸化反応の有望な触媒である。しかし、Ti 含有ベータは、TEAOH を OSDA として通常の水熱合成で合成する場合は、SiO₂/Al₂O₃モル比が 200 以上のものを合成するのは難しい²⁶⁾。触媒として用いる場合は、Al による酸点が悪影響を及ぼす場合があり、Ti のみがヘテロ原子として含有されるベータ型ゼオライトが望まれている。その点において、4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium)を OSDA として、アルカリカチオンと seed を出発ゲルに含有させることにより、Al³⁺添加なしで Ti-ベータ型ゼオライトを合成することができている²⁷⁾。また、Ti-ベータは TEAOH を OSDA として、Na⁺の存在下、dry gel conversion 法により合成できる²⁸⁾。

本章では、メソポーラスシリカを原料とする方法により、Ti-ベータを Al³⁺、アルカリカチオン、seed のいずれも添加せずに TEAOH を OSDA として合成できたので、それについて報告する。結果を表 3 に示した。図 9(a)に焼成した Ti 含有メソポーラスシリカの XRD パターンを示した。この結果から、このメソポーラス物質は、MCM-41 や MCM-48 が持つような非常によい規則性は持たないことがわかる。図 10(a)に Ti 含有メソポーラスシリカに TEAOH を含浸させて加熱して合成したサンプルの XRD パターンを示した。これから、Ti 含有ベータ型ゼオライトが生成していることがわかる。す

なわち、Ti 含有メソポーラスシリカを原料として用いることにより、Ti 含有ベータ型ゼオライトが TEAOH を OSDA として用いて合成できたことが確かめられた。このサンプルの Si/Ti モル比は元素分析の結果から 47 であった。Ti 含有ベータ型ゼオライトは、Si-MCM41 に Ti 原料と TEAOH を含浸させて加熱することによっても合成可能である。すなわち、焼成した Si-MCM-41 を $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 含有 35 wt.%TEAOH 水溶液に含浸させた。この時の $\text{Ti}/\text{Si}=0.02$ 、 $\text{TEA}/\text{Si}=0.4$ であった。この含浸サンプルについて Si-MCM-41 の場合と同様の方法で加熱することにより、Ti 含有ベータ型ゼオライトを得た。

Ti 含有メソポーラスシリカと Ti 含浸 Si-MCM41 から合成した Ti 含有ベータの UV-Vis スペクトルの結果を図 11 に示した。いずれのサンプルも Ti 含有ゼオライトにおける骨格中の 4 配位 Ti に帰属される 210 nm 付近のバンドを持つことがわかる²⁹⁾。この結果から、Ti 含有メソポーラスシリカ、Ti 含浸 Si-MCM41 のいずれから合成した Ti 含有ベータとも、Ti がゼオライト骨格中に導入されたことが確認された。

Ti 含有メソポーラスシリカから合成した Ti-ベータと ref.27 にしたがって、4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium)を OSDA として合成した Ti-ベータの水蒸気吸着等温線を図 12 に示した。この結果から、Ti 含有メソポーラスシリカから合成した Ti-ベータは 4,4'-trimethylenebis(N-methyl, N-benzyl-piperidinium)を用いて合成した Ti-ベータに比べて、やや疎水的であることがわかった。

V、Zr、Zn などのその他のヘテロ原子を含有するメソポーラスシリカの XRD パターンを図 9 に示した。これらのヘテロ原子含有メソポーラスシリカからのベータ型ゼオライトの合成条件とその結果を表 3 に示した。またそのようにして合成されたヘテロ原子含有ベータ型ゼオライトの XRD パターンを図 10 に示した。元素分析の結果から、それぞれのヘテロ原子含有ベータの $\text{Si}/\text{V}=148$ 、 $\text{Si}/\text{Zr}=73$ 、 $\text{Si}/\text{Zn}=30$ であった。

V 含有ベータ型ゼオライトの V の状態を調べた。V 含有ベータ型ゼオライトの 77K で水素により光還元で生成した V^{4+} を分析するために ESR スペクトルを測定した。なお 77K での光還元は温和な反応であるので、表面の V イオンに関しての局所的な構造再配列は生じない。ESR スペクトルの結果を図 13 に示した。これから、 $I=2/7$ スピンによる 8 本の等間隔ライン($g_1=1.915$ 、 $A_1=150$)が得られ、このシグナルの ESR パラメータは 4 配位の局所構造を持つ V^{4+} のパラメータとよく一致する³⁰⁾。この結果はバナジウムがベータゼオライト内に 4 配位構造で高分散に存在していることを示す。

Zr 含有メソポーラスシリカから合成した Zr 含有ベータ型ゼオライト、Zn 含有メソポーラスシリカから合成した Zn 含有ベータ型ゼオライトの ^{29}Si MAS-NMR スペクトルを図 14(b)(c)にそれぞれ示した。-100 ppm 付近のピークの強度が図 14(a)の Si-ベータ型ゼオライトに比べて大きいことから、骨格の Zn や Zr の存在が示唆される。特に Zn については、第 2 章におけるベータ型ジンコシリケートである CIT-6 の ^{29}Si MAS-NMR の研究結果からも矛盾しないと考えられる²³⁾。

3-4 まとめ

結晶性に優れた Si-ベータ型ゼオライトが、TEAOH を含浸させた Si-MCM-41 等の Si-メソポーラスシリカを原料として合成することができた。 ^{29}Si MAS-NMR の結果から、このようにして合成された Si-ベータ型ゼオライトは Q^3 サイトが少なく、そのほとんどが TEA^+ カチオンでチャージバランスされたシロキシ基であることがわかった。このような TEA^+ カチオンと Q^3 サイトの特殊な関係により、この Si-ベータ型ゼオライト中の TEA^+ カチオンは容易に酢酸水溶液により抽出され、高疎水性な Si-ベータ型ゼオライトを形成することができる。

Ti 含有ベータ型ゼオライトも Ti 含有メソポーラスシリカから同様に合成される。この合成方法は、 Al^{3+} 、アルカリ金属カチオン、seed の添加の必要なしで可能である。Ti のベータ構造の骨格内への取り込みは UV-Vis 分析から確かめられた。その他、Al、B、V、Zr、Zn 等のヘテロ原子含有ベータ型ゼオライトについても同様な方法で合成することができた。これらの結果は、メソポーラスシリカが特異な物性を有する種々のゼオライト合成の有望な原料となることを示している。

参考文献

- 1) C.T.Kresge, M.E.Lenowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck, *Nature*, 710, **359** (1992).
- 2) J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Lenowicz, C.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.L.Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 10834, **114** (1992).
- 3) A.Sayari, C.Danumah, I.L.Moudrakovski, *Chem. Mater.*, 813, **7** (1995).
- 4) Y.X.Zhi, A.Tuel, Y.Ben Taarit, C.Naccache, *Zeolites*, 138, **12** (1995).
- 5) A.Corma, M.T.Navarro, J.P.Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994).
- 6) P.T.Tanev, M.Chibwe, T.J.Pinnavaia, *Nature*, 321, **368** (1994).
- 7) S.Gontier, A.Tuel, *Zeolites*, 601, **15** (1995).
- 8) K.M.Reddy, I.Moudrakouski, A.Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059 (1994).
- 9) S.Gontier, A.Tuel, *Microporous Mater.* 161, **5** (1995).
- 10) A.Tuel, S.Gontier, R.Teissier, *Chem. Commun.*, 651 (1996).
- 11) Z.Y.Yuan, S.Q.Liu, T.H.Chen, J.Z.Wang, H.X.Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 973 (1995).
- 12) D.Zhou, D.Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1995).
- 13) T.K.Das, K.Chaudhari, A.J.Chandwadkar, S.Sirasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2495 (1995).
- 14) M.Hartman, S.Racouchot, C.Bishof, *Chem. Commun.*, 2367 (1997).
- 15) M.Ziolek, I.Nowak, *Zeolites*, 356, **18** (1997).
- 16) C.Y.Chen, H.X.Li, M.E.Davis, *Microporous Mater.*, 17, **2** (1993).
- 17) M.E.Davis, S.I.Zones, in: M.L. Occelli, H.Kessler (Eds.), *Synthesis of Porous Materials: Zeolites Clays and Nanostructures*, Dekker, New York, 1996.
- 18) J.M.Newsam, M.M.J.Treacy, W.T.Koetsier, C.B.DeGruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser.* 375, **A420** (1988).
- 19) J.Perez-Pariente, J.A.Martens, P.A.Jacobs, *Zeolites*, 46, **8** (1988).
- 20) R.J.Saxton, J.G.Zajacek, *USP* 5,554,356 (1996).
- 21) C.B.Dartt, M.E.Davis, *Appl. Catal. A*, 53, **143** (1996).
- 22) D.D.Whitehurst, *USP* 5,143,879 (1992).
- 23) T.Takewaki, L.W.Beck, M.E.Davis, *J. Phys. Chem.*, 2674, **103** (1999).
- 24) H.Koller, R.F.Lobo, S.L.Burkett, M.E.Davis, *J. Phys. Chem.*, 1258, **99** (1995).
- 25) M.A.Camblor, A.Corma, S.Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996).
- 26) M.A.Camblor, A.Corma, A.Martinez, J.Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 27) R.J.Saxton, *USP* 5,453,511 (1995).
- 28) T.Tatumi, Q.Xia, N.Jappari, *Chem. Lett.*, 877 (1997).

- 29) F.Geobaldo, S.Bordiga, A.Zecchina, E.Gianello, G.Leofanti, G.Pertrini, Catal. Lett. 129, **16** (1992).
- 30) L.L.Van Reijien, P.Cossee, Discuss. Faraday Soc., 376, **41** (1966).

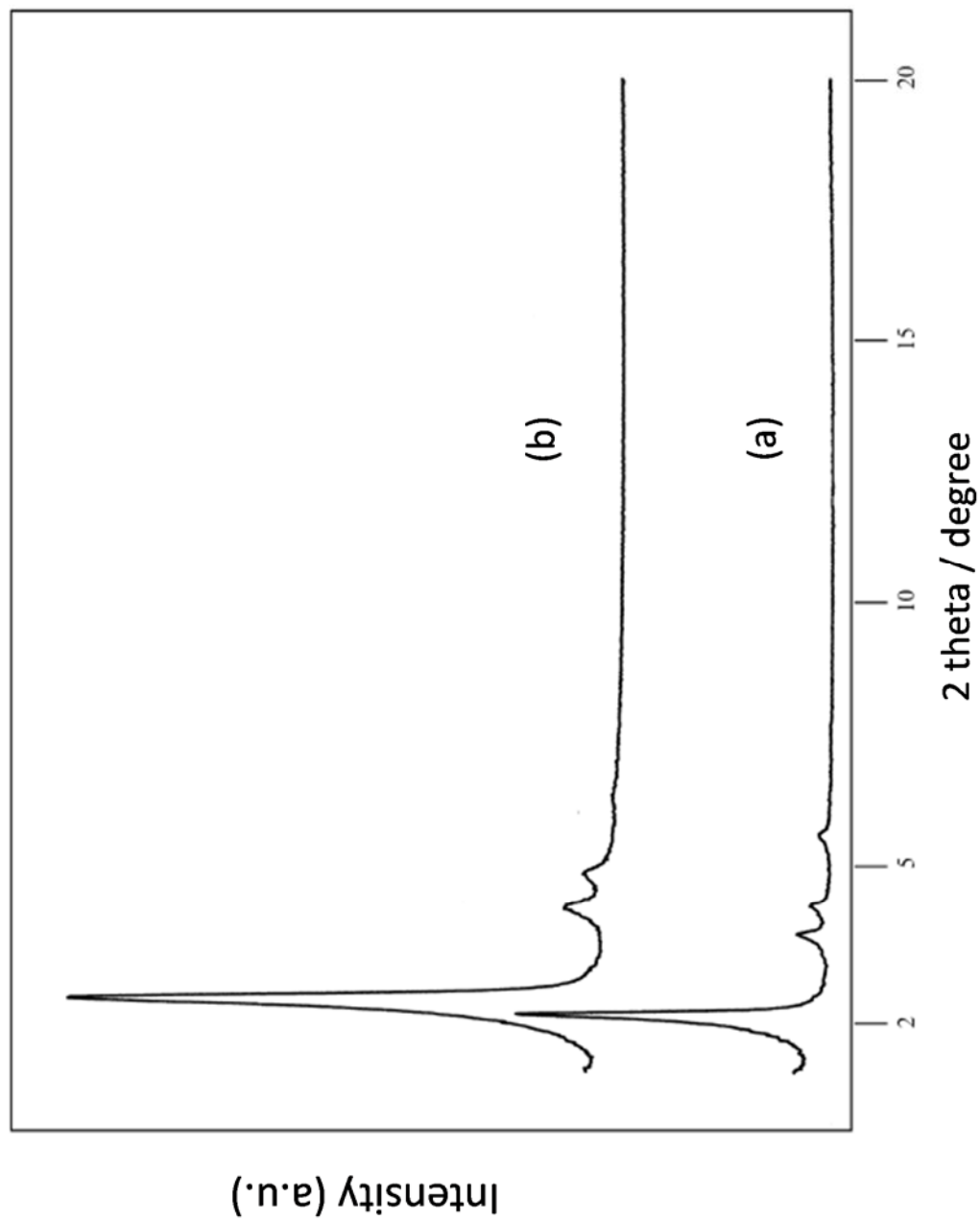


图 1 X-ray powder patterns for (a) as-made and (b) calcined Si-MCM-41.

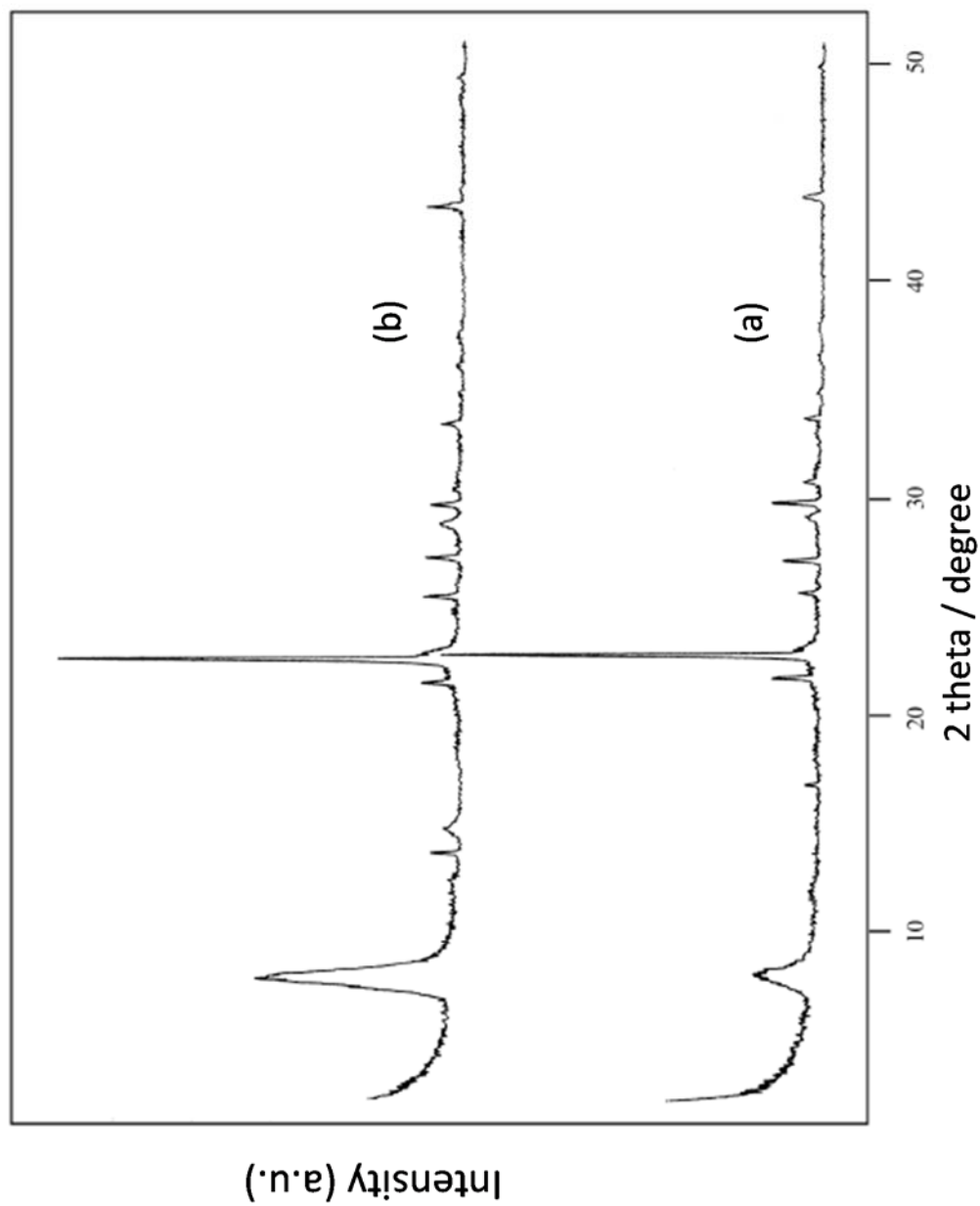


图2 X-ray powder patterns for Si-Beta prepared by using Si-MCM-41 as a reagent:
(a) as-made and (b) extracted with acetic acid at 135°C .

表1 Syntheses using MCM-41 as a silica source

Silica source	Impregnated-TEAOH/Si ratio	Additives	Conditions	Results
Si-1-MCM41	0.4		150°C × 8 days	Beta
Si-1-MCM41	0.4	NaCl ^a	150°C × 6 days	Beta
Si-2-MCM41	0.4		150°C × 7 days	Beta
Fumed silica	0.4		150°C × 8 days	amorphous
Fumed silica	0.4	NaCl ^a	150°C × 8 days	amorphous
Si-2-MCM41	0.4	H ₂ O ^b	150°C × 8 days	amorphous
Si-2-MCM41 ^c	0.4		150°C × 7 days	Beta
Si-MCM-48	0.4		150°C × 7 days	Beta
Si-2-MCM41	0.1 ^d		150°C × 7 days	Beta

^a NaCl/Si = 0.2.

^b H₂O/Si = 20 (conventional hydrothermal reaction).

^c Extracted sample.

^d Equilibrium adsorption method.

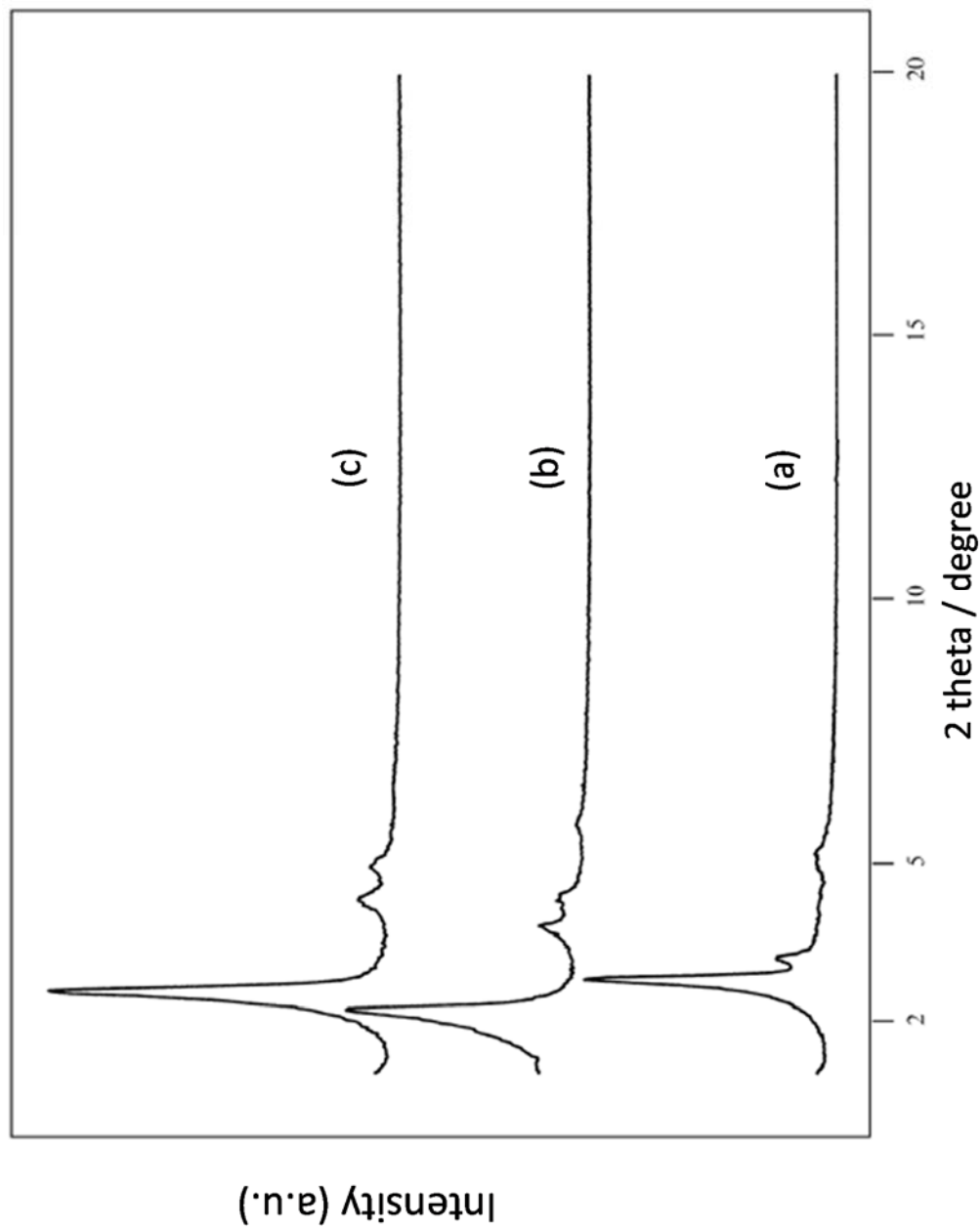


图3 X-ray powder patterns for (a) calcined Si-MCM-48, (b) calcined Al-containing MCM-41 and (c) calcined B-containing MCM-41.

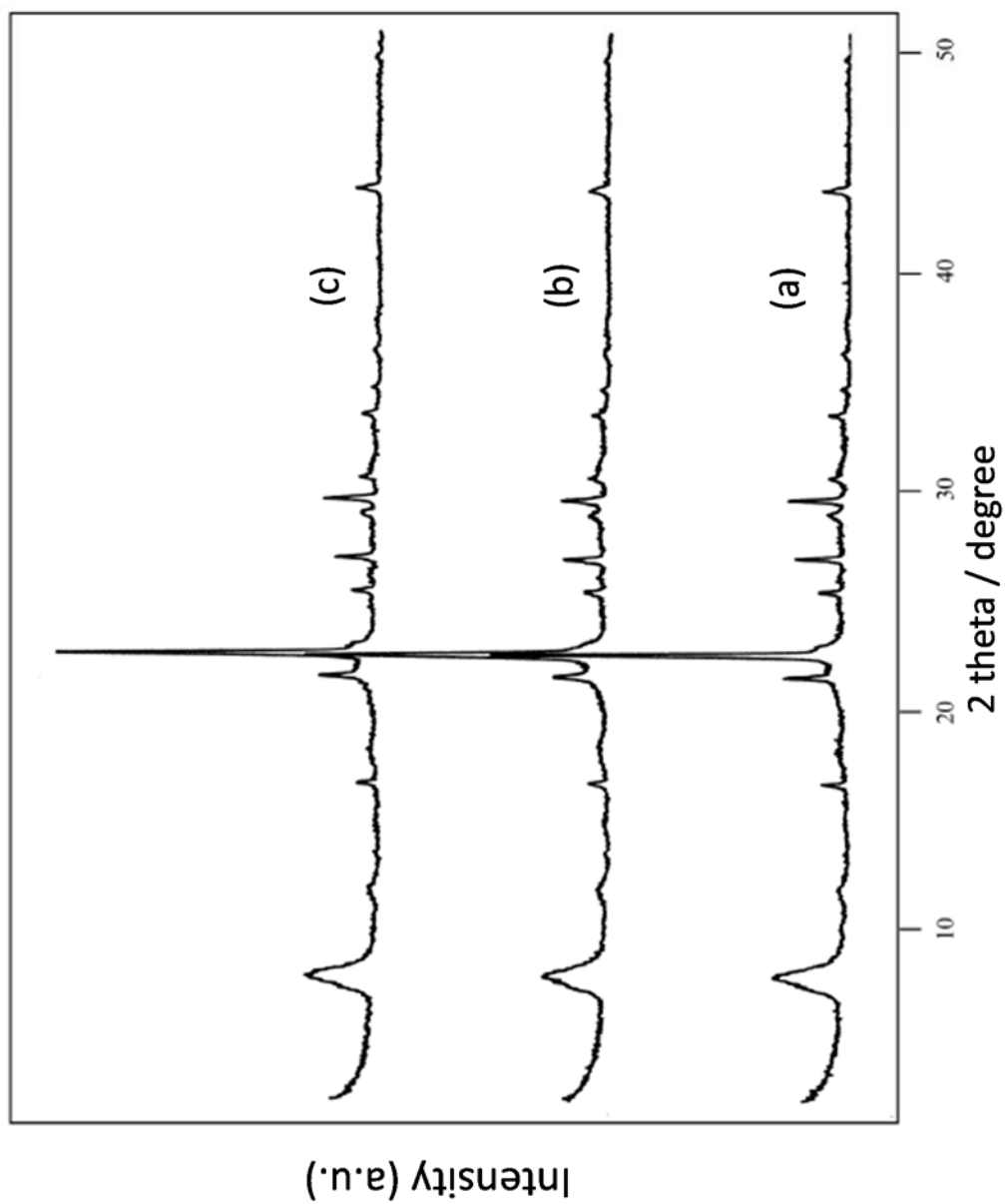


图4 X-ray powder patterns for calcined 1BEA-type materials prepared using (a) MCM-48, (b) Al-containing MCM-41 and (c) B-containing MCM-41 as a reagent.

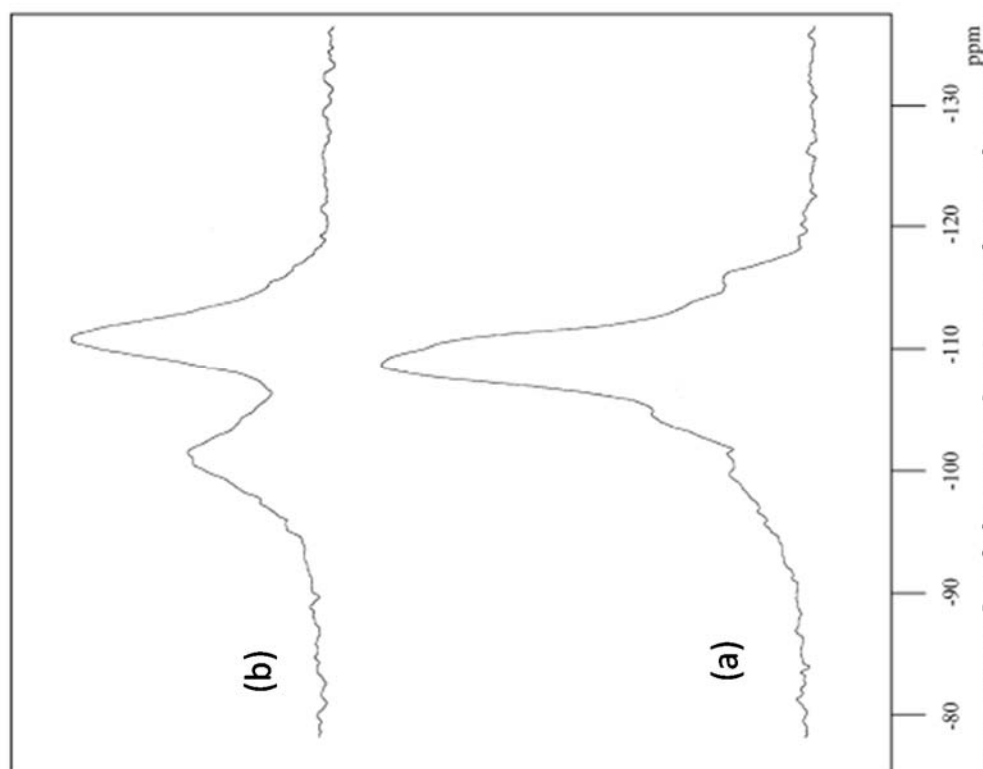


Figure 5 ^{29}Si MAS NMR spectra for (a) as-made Si-Beta(MCM) prepared by using Si-MCM-41 as a reagent and (b) as-made Si-Beta(R) prepared by using 4,4'-trimethylenebis (N-methyl, N-benzyl-piperidinium) dihydroxide as a SDA.

表2 Results of Si-MAS-NMR

	Q^3/Q^3+Q^4 (NMR)	N/Si (TGA)	Q^3/N
Si-Beta (MCM+TEAOH)	0.17	0.11	1.5
Si-Beta (piperidinium)	0.43	0.09	4.8
Si-MFI (TPAOH)			4 (H.Koller etal. J.P.C. 99(95)12588)

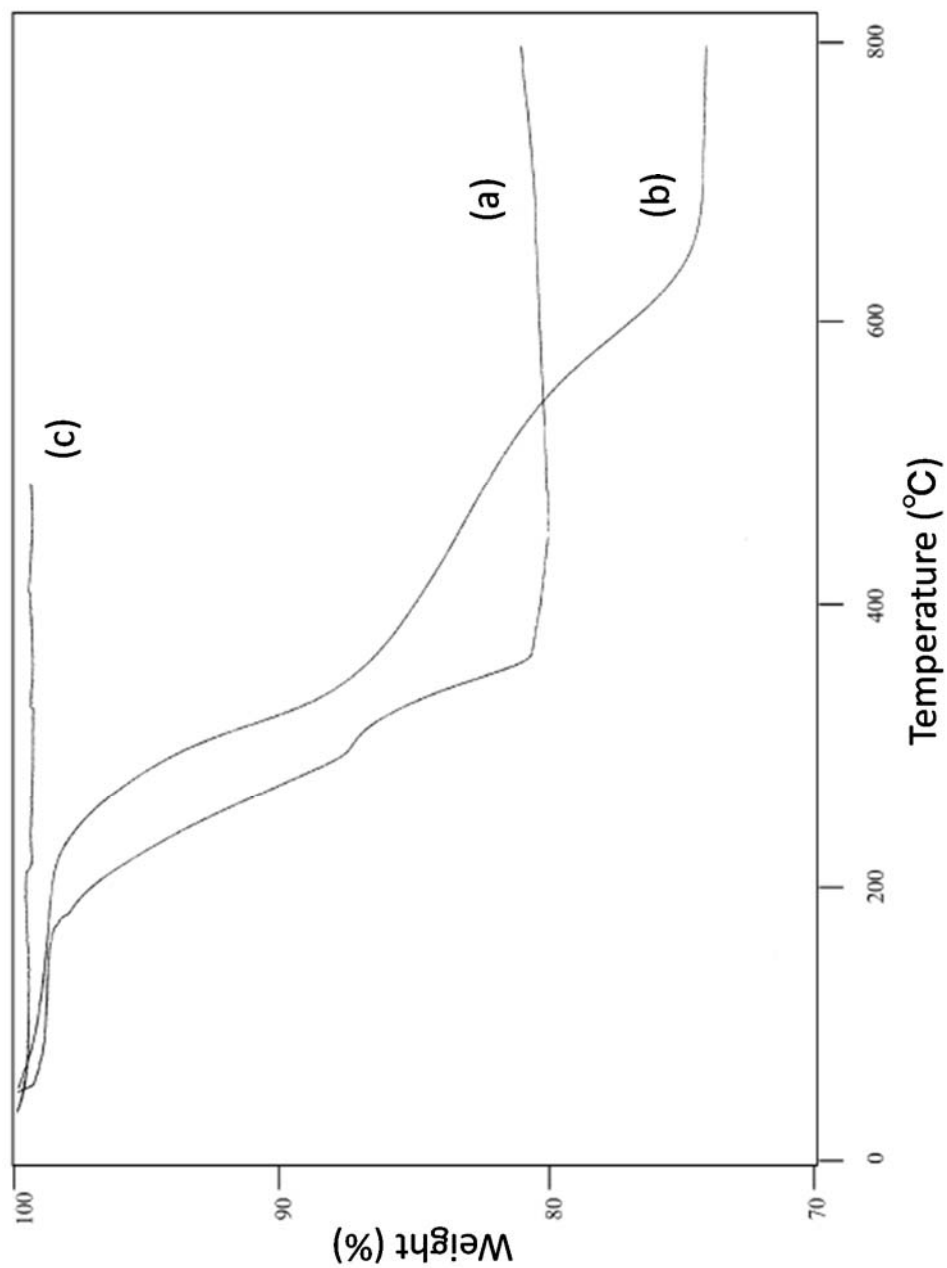


Figure 6 TGA patterns for (a) as-made Si-Beta prepared by using Si-MCM-41 as a reagent, (b) as-made Si-Beta prepared by using 4,4'-trimethylenebis(N-methyl,N-benzylpiperidinium) dihydroxide as a SDA and (c) extracted sample-(a).

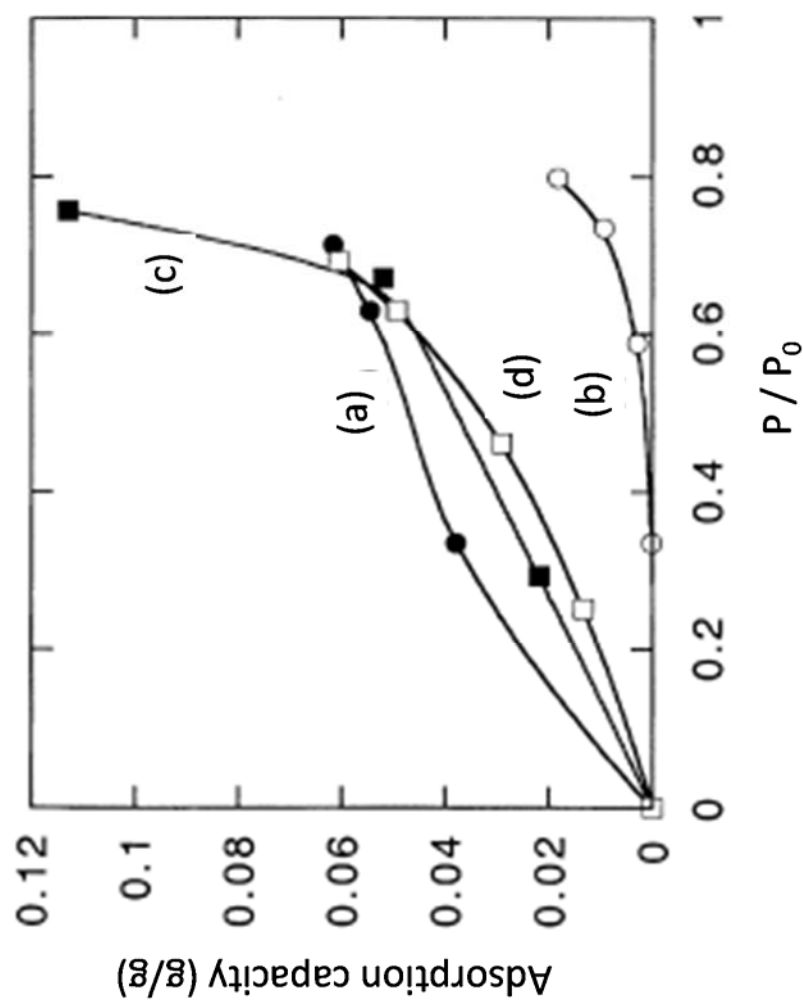


图7 Water adsorption isotherms at 25°C: (a) calcined, (b) extracted Si-Beta prepared by using Si-MCM-41, (c) calcined Si-Beta prepared by using 4,4'-trimethylenebis(N-methyl,N-benzyl-piperidinium) dihydroxide as a SDA, and (d) after acetic acid treatment of calcined Si-Beta prepared by using 4,4'-trimethylenebis(N-methyl,N-benzyl-piperidinium) dihydroxide as a SDA.

表3 Syntheses using hetero-atom-containing mesoporous silicas

Hetero-atom-containing mesoporous silica ^a	Impregnated TEAOH/Si ratio	Conditions	Result ^a
Al (26)	0.4	150°C × 7 days	Beta (26)
B (54)	0.4	150°C × 7 days	Beta (62)
Ti (47)	0.4	150°C × 7 days	Beta (47)
Si	0.4 + Ti (0.02)	150°C × 7 days	Beta (63)
V (59)	0.4	150°C × 7 days	Beta (148)
Zr (47)	0.4	150°C × 15 days	Beta (73)
Zn (33)	0.4	150°C × 7 days	Beta (30)

^a Values in parentheses are the molar Si/Y ratios (Y: Al, B, Ti, V, Zr or Zn) measured by elemental analysis.

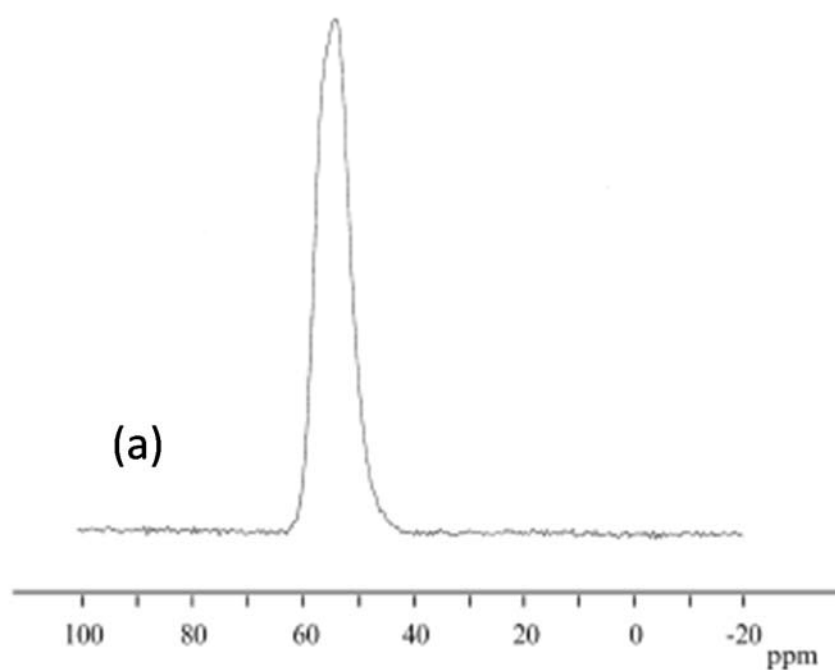
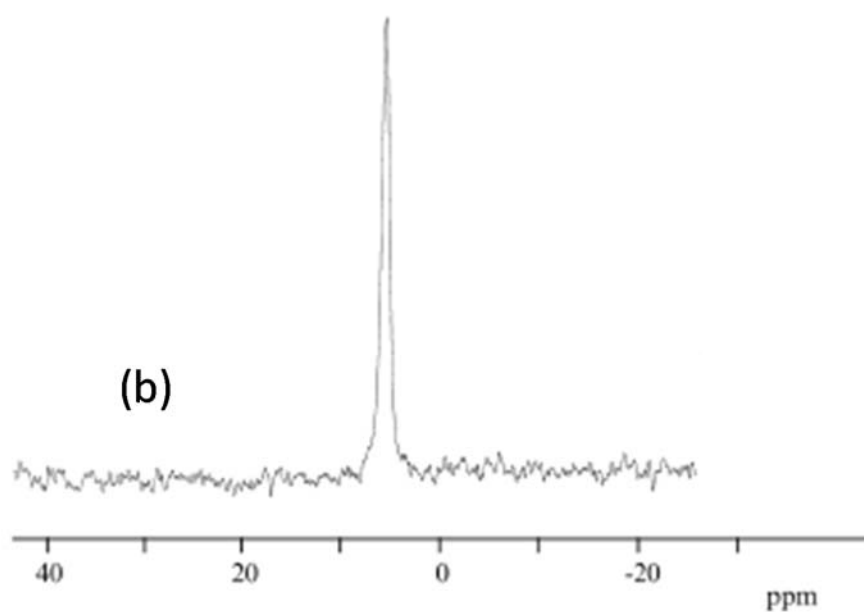


图8

(a) ^{27}Al MAS NMR spectrum for Al-containing Beta prepared from Al-containing MCM-41 and (b) ^{11}B MAS NMR spectrum for B-containing Beta from B-containing MCM-41.

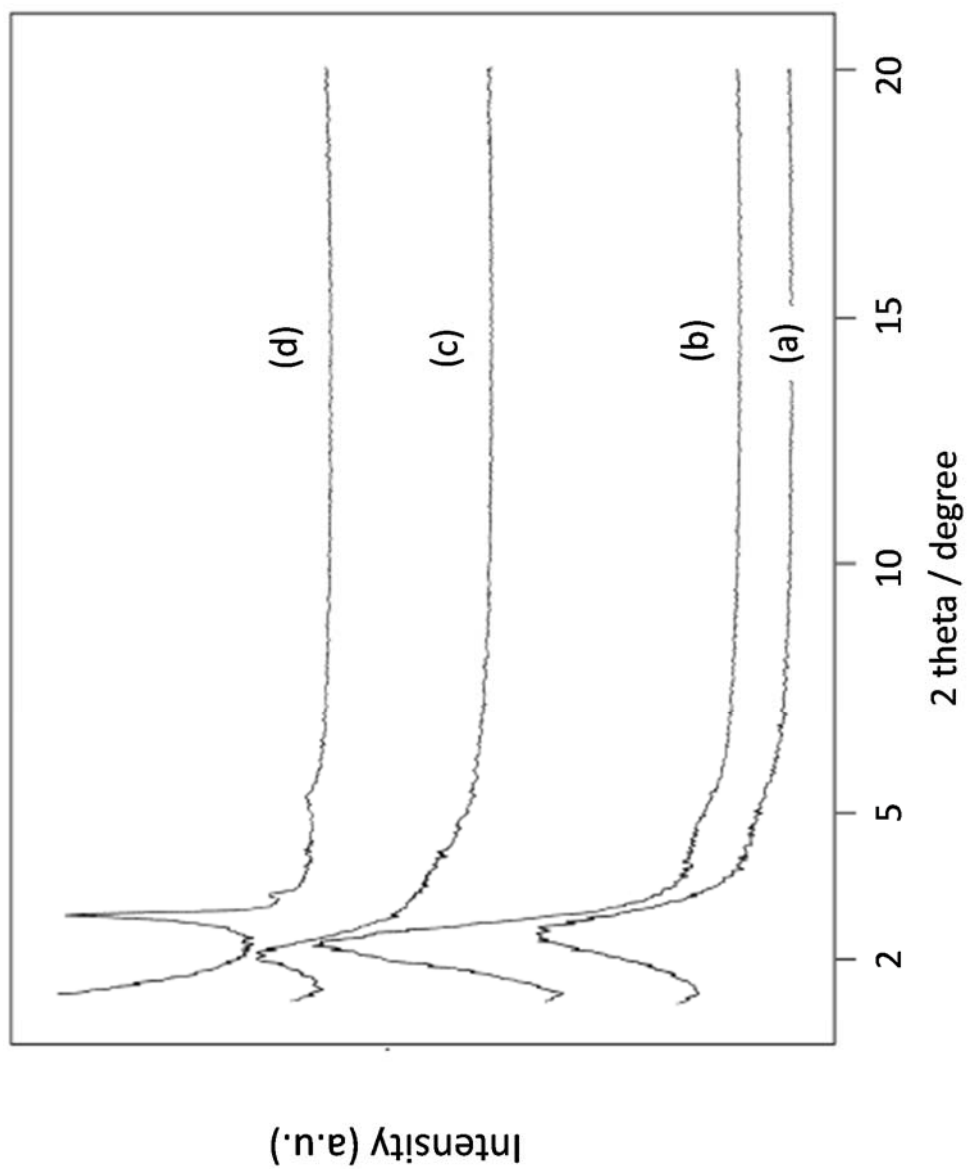


Figure 9 X-ray powder patterns for (a) calcined Ti-containing mesoporous silica, (b) calcined V-containing mesoporous silica, (c) calcined Zr-containing mesoporous silica and (d) calcined Zn-containing mesoporous silica.

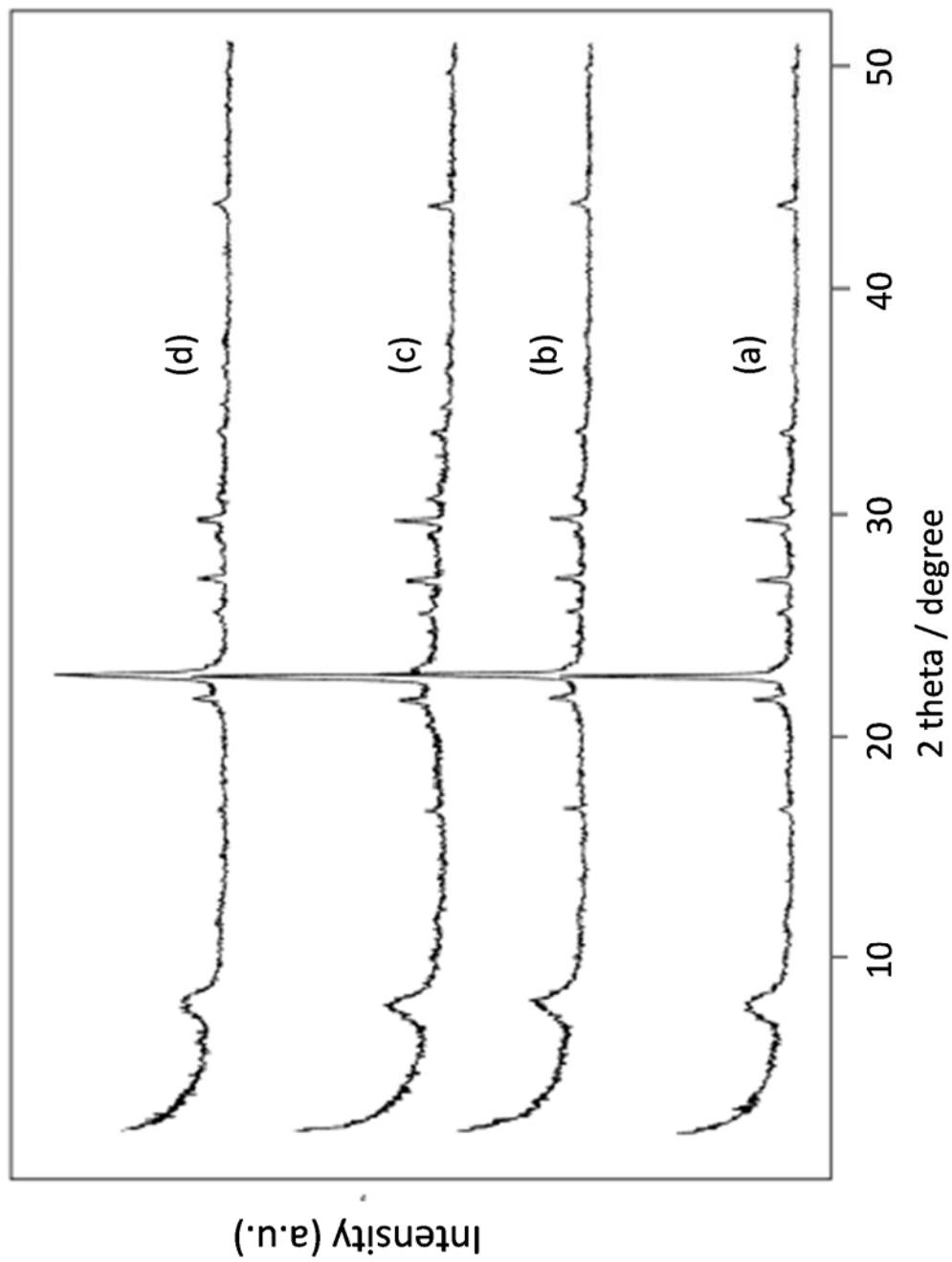


Fig 10 X-ray powder patterns for calcined 1BEA type materials containing (a) Ti, (b) V, (c) Zr and (d) Zn.

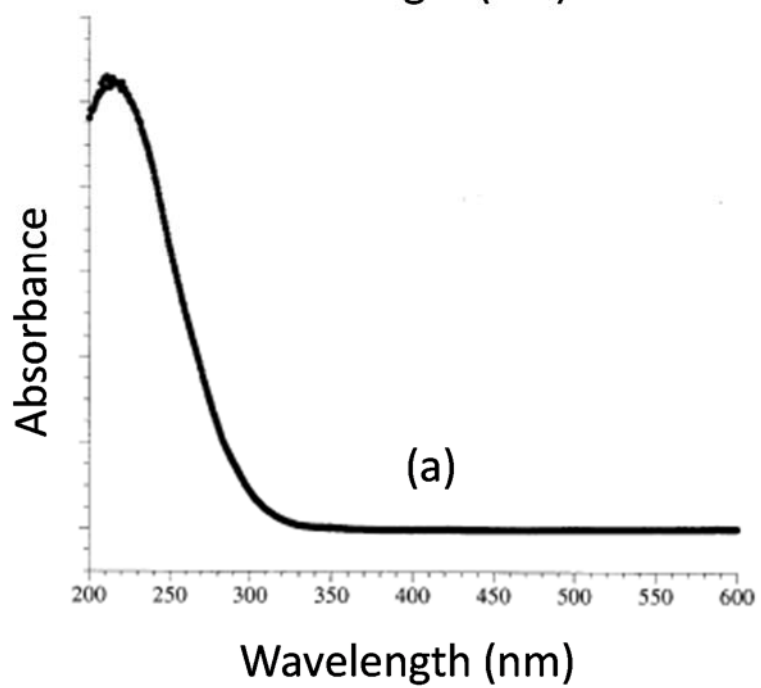
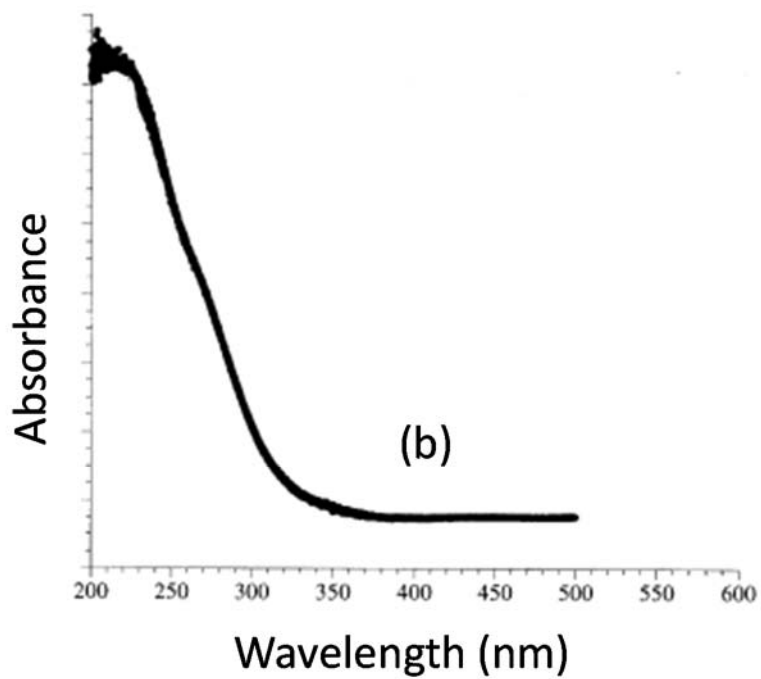


图 11

UV-vis spectra for calcined Ti-Beta prepared from
(a) Ti-containing mesoporous silica
and (b) Ti-impregnated Si-MCM-41.

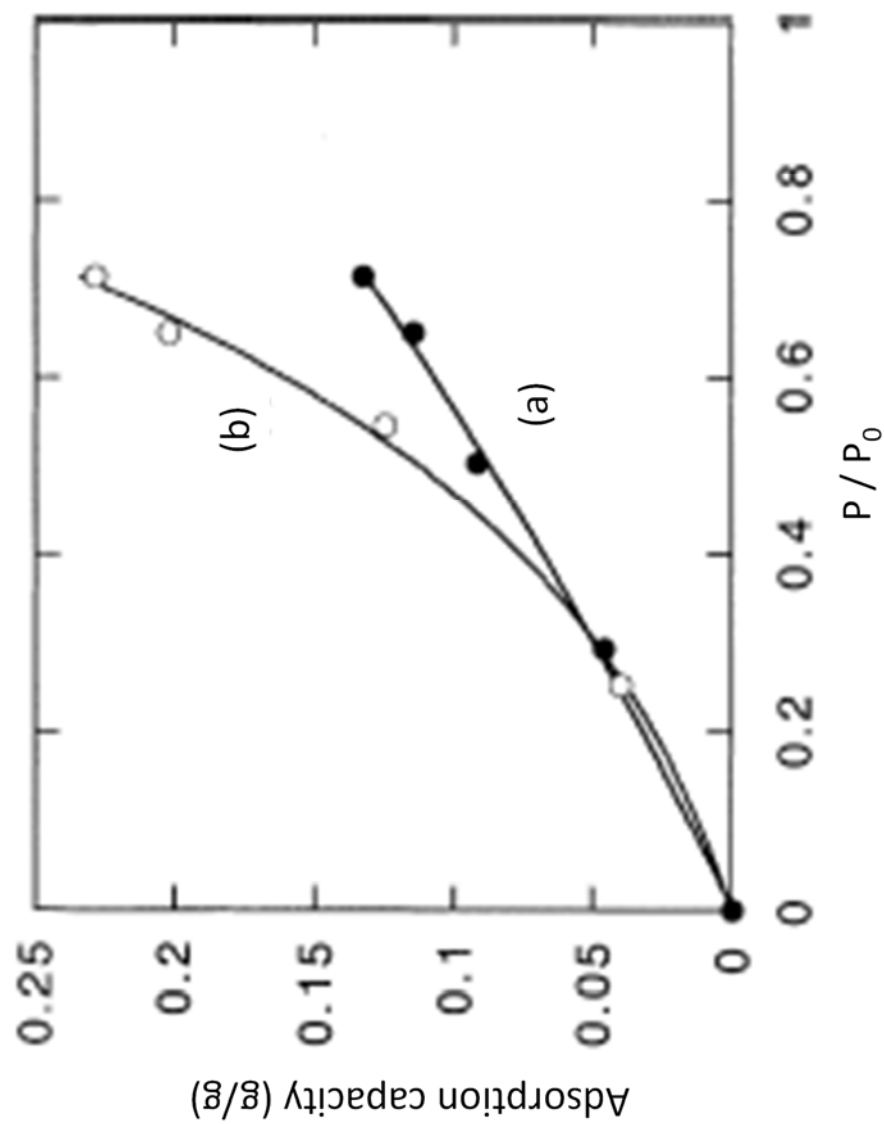


Fig 12 Adsorption isotherms for water at 25°C on (a) calcined Ti-Beta prepared by using Ti-containing mesoporous silica and (b) calcined Ti-Beta prepared by using 4,4'-trimethylenebis(N-methyl,N-benzyl-piperidinium) dihydroxide as a SDA.

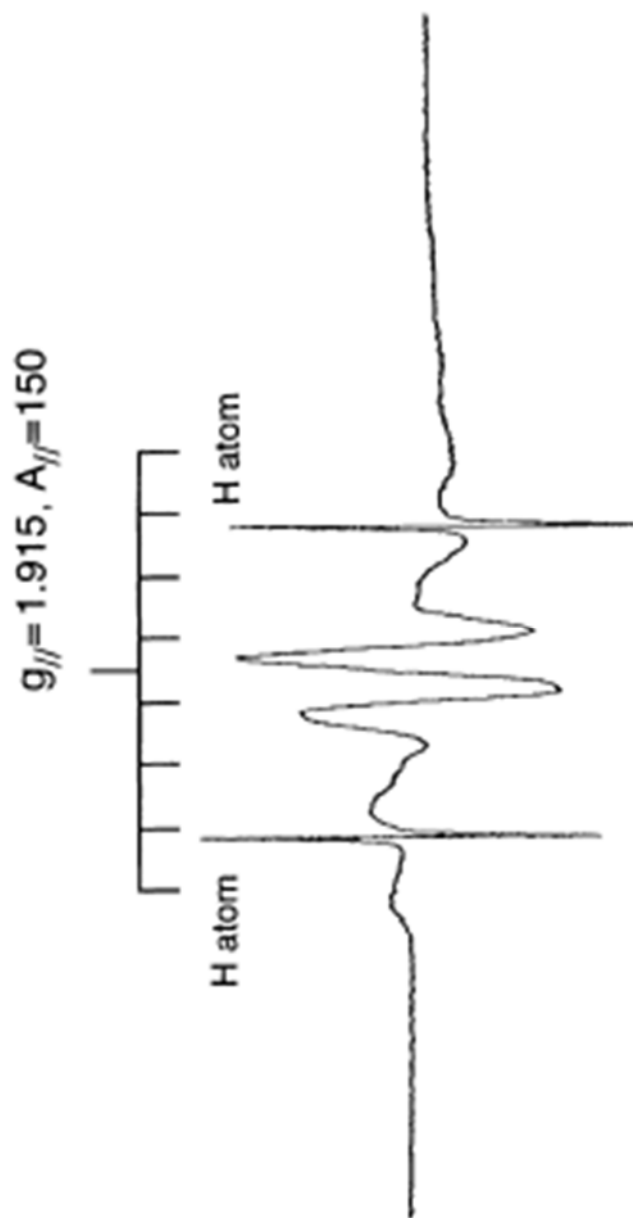


Fig 13 ESR spectrum for V-containing Beta after photoreduction with hydrogen (greater than 40 Torr) at 77 K.

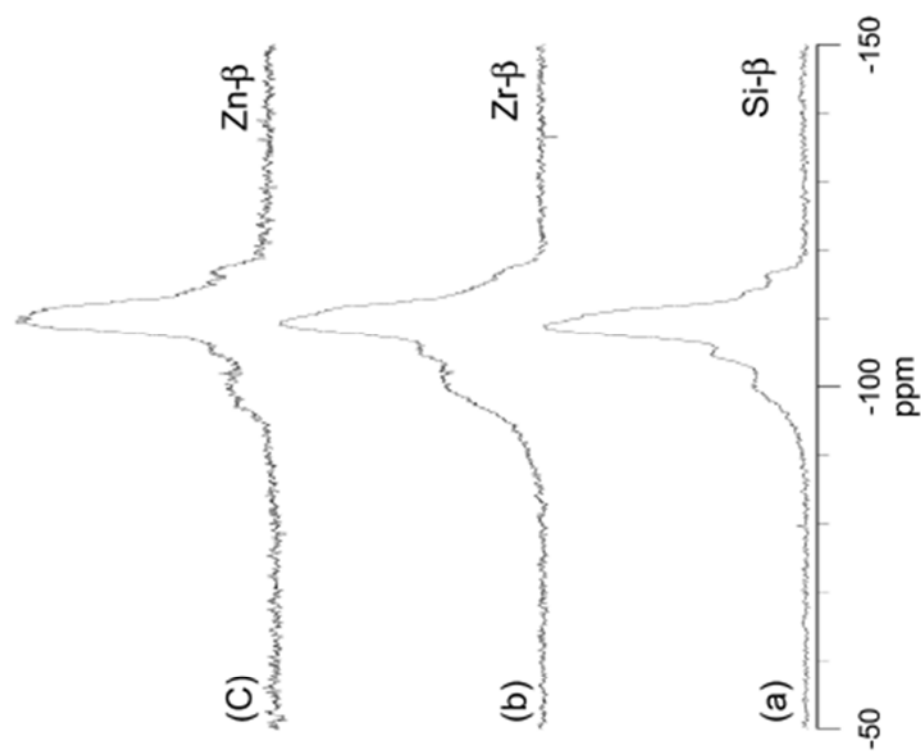


图 14 ^{29}Si CP MAS NMR spectra for (a) as-made Si-Beta(MCM) (same sample as shown in Fig. 5(a)), (b) as-made Zr-containing Beta from Zr-containing mesoporous silica, and (c) as-made Zn-containing Beta from Zn-containing mesoporous silica.

第4章 DABCO 誘導体を OSDA としたゼオライトの合成

4-1 研究の背景

ゼオライト合成における出発反応混合物として、有機構造規定剤(Organic Structure Directing Agent, OSDA)は最も重要であり、OSDA についてはその構造と生成ゼオライトについての関連が多く研究されている。しかしポリマーの OSDA についてはあまり研究されていない。そこで、ポリマーの元となるモノマーも含めて、本章においては、1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO)の一連の誘導体について種々の条件下での合成研究を行うことにより、新規ゼオライトの合成の可能性との関連について調べた。

ゼオライト合成において、4級アンモニウム塩などの有機物は生成物の選択性や生成速度に影響を与えることにより、ゼオライト結晶化を促進することができ¹⁻³⁾、このような有機物を有機構造規定剤(Organic Structure Directing Agent, OSDA)と称す。OSDA は、4級アンモニウム塩や、4級ホスホニウム塩、アミンなど種々の有機物があるが、ポリマーも OSDA となる場合がある。1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO)を含むポリマーはそのような OSDA の一つである⁴⁻⁶⁾。さらに、DABCO は methyl iodide により4級化され、ZK-20 (LEV) の OSDA として使用される⁷⁾。メチル基で4級化された DABCO は cage を含むゼオライトを生成しやすいのに対して、線形の DABCO ポリマーはチューブ状の空間を持つ、GME、MOR、MTW、VET などのゼオライトを生成しやすい。Zones らは 1-cyclopentyl DABCO あるいは 1-isopentyl DABCO により、SSZ-45 (EEI) を合成し⁸⁾、4つの炭素のメチレン鎖を含む DABCO dimer から合成条件に応じて、SSZ-16(AFX)、SSZ-41(VET)、*BEA のゼオライトを合成し、さらに 1-benzyl DABCO を用いて SSZ-42 を合成した⁹⁾。これらの結果をまとめたものを図 1 に示した。このように DABCO 誘導体は種々のゼオライトの OSDA となりうる可能性がある。本章では、DABCO 誘導体、あるいは DABCO ポリマーの構造と生成するゼオライトについてヘテロ原子の影響なども含めた、さらなる研究結果について示す。

4-2 実験方法

4-2-1 DABCO 誘導体の合成

4-Aza, 1-azoniabicyclo[2,2,2]octane, 1-methyl iodide は DABCO (Aldrich 社) と iodomethane (Aldrich 社) から合成した。Tetrahydrofuran (THF, 15 ml) に iodomethane (3.7 ml, 50 mmol) を溶解させ、それを、DABCO (5.6 g, 50 mmol) を THF (200 ml) に溶解させた溶液に室温で滴下した。その混合物を室温で 20 時間攪拌した。生成した固体を濾別し、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体を 2-propanol から再結晶化し、4-Aza, 1-azoniabicyclo[2,2,2]octane, 1-methyl iodide (Dab-A iodide と記す) を得た。4-Aza, 1-azoniabicyclo[2,2,2]octane, 1,3-dimethyl (Dab-B) iodide と 4-Aza,

1-azoniabicyclo[2,2,2]octane,1,2,5-trimethyl (Dab-C) iodide は Dab-A の合成の時の DABCO の代わりに、1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, 2-methyl (2-methyl DABCO, Sankyo Air Products)と 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, 2,5-dimethyl (2,5-dimethyl DABCO, Sankyo Air Products)をそれぞれ用いて、Dab-A と同様の合成方法により合成した。

DABCO ポリマーは Daniels らの方法に従って合成した⁴⁾。Dabco-4 Br ポリマーは DABCO と 1,4-dibromobutane(Aldrich 社)から合成した。DABCO(5.6g, 50mmol)を dimethyl sulfoxide(DMSO, 100ml)に 45℃で溶解させた。この溶液に、1,4-dibromobutane (10.8g, 50mmol)を滴下し、攪拌した。室温で1時間攪拌後、温度を110℃まで上昇させ、6時間保持した。その後、攪拌を停止し、混合物を室温まで一晩、放冷した。生成した固体をろ別し、diethyl etherで洗浄した。その後、乾燥することで Dabco-4 Br ポリマーを得た。Dabco-3 Br ポリマーは Dabco-4 Br ポリマーと同様の合成方法で、1,4-dibromobutane の代わりに、1,3-dibromopropane(Aldrich 社)を用いて合成した。methyl-DABCO-4(Me-Dab-4) Br ポリマーと dimethyl-DABCO(diMe-Dab-4) Br ポリマーも同様に、DABCO の代わりに、それぞれ 2-methyl DABCO、2,5-methyl DABCO を用いて合成した。

1,4-Diazoniabicyclo[2,2,2]octane, 1,4-dimethyl (Dab-D) iodide は DABCO と iodomethane (Aldrich 社) から合成した。iodomethane (11ml, 150mmol)をエタノール(15ml)に溶解させ、その溶液を、DABCO (5.6g, 50mmol)をエタノール(200ml)に溶解させた溶液に室温で滴下した。その混合物を20時間、攪拌した。その後、生成物をろ別し、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体をメタノールから再結晶化し、純粋な Dab-D iodide を得た。これらの DABCO 誘導体とその表記法について表2に示した。

このようにして合成したハロゲン化物の DABCO 誘導体は、アニオン交換樹脂によって、水酸化物にイオン交換した。典型的な手順は以下である。Bio Rad 社のアニオン交換樹脂 AGI-X8 OH (20g, 交換容量 60mmol)を Dab-A iodide (5g, 20mmol)の水溶液に加え、この混合物を室温で24時間攪拌した。その後、ろ別し、水溶液は25mlになるまで濃縮した。その後、得られた溶液を滴定することにより、0.75mmol/g の Dab-A OH 水溶液を得た。

4-2-2 DABCO 誘導体を用いたゼオライト合成

原料としては、上記に示した DABCO 誘導体の他、コロイダルシリカ (HS-30, Dupont 社)、LiOH (Fisher 社)、NaOH (EM 社)、酢酸亜鉛 2 水和物 (Fisher 社)、硝酸アルミニウム 9 水和物 (JT-Baker 社)、ホウ酸 (JT-Baker 社)を用いた。

高シリカゼオライトは、下記の出発混合物組成で合成した。

$\text{SiO}_2 : a \text{ LiOH (or } a \text{ NaOH)} : b \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (or } b \text{ B}_2\text{O}_3 \text{ or } 2b \text{ ZnO)} : c \text{ R} : 40 \text{ H}_2\text{O}$

ここで、R は OH 体の OSDA であり、 $0.02 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.65$ である。水熱合成温度は 150°C と 175°C で行った。

典型的なジンコシリケートゼオライトの合成手順は以下のようである。出発混合物の組成として、 $a(\text{LiOH}) = 0.2$ 、 $b(\text{ZnO}) = 0.015$ 、 $c = 0.4$ で行う場合、酢酸亜鉛 2 水和物 (0.33g)、LiOH(0.024g)、Dab-A OH 水溶液(2.67ml)、水(1.2ml)を混合し、室温で撹拌した。この溶液に、コロイダルシリカ HS-30 (1.0g)を加え、室温で 2 時間撹拌し、均一なゲルを得た。場合によっては、as-made の Al-MFI を出発原料におけるシリカの 4 wt%に相当する量を seed とし出発ゲルに加えた。このようにして調製した出発ゲルは石英チューブ (ca 75 mm x 12mm diameter)に仕込んでシールした。水熱合成はオープン内において、静置条件下、 150°C で行った。所定時間加熱後、生成した固体をろ過により回収し、水とアセトンで洗浄し、室温で乾燥した。内包する有機物の除去のために、空気下、 550°C まで 6 時間で昇温し、さらに 6 時間保持することにより焼成した。

4-2-3 分析

粉末 X 線回折 (X-ray powder diffraction, XRD) は液体窒素で冷却された Ge 検出器を備えた Scintag XDS 2000 diffractometer により $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)を用いて行った。

熱重量分析 (Thermogravimetric analyses, TGA) は Dupont 951 thermogravimetric analyzer を用いて行った。サンプルは空気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で測定を行った。

窒素の吸着等温線は Omisorp 100CX を用いて、 -196°C において測定した。

固体 NMR は固体測定用の high power amplifiers が備えられた Bruker AM 300 spectrometer を用いて 7.05T (^{13}C , 75.54MHz)で行った。サンプルは 7 mm のジルコニアローターに詰め、マジックアングル (MAS) で回転させて測定した。典型的には 4kHzで行った。Cross-polarization (CP)実験では、 $1\text{H } 90^{\circ}$ のパルス length を $5.6 \mu\text{s}$ 、リサイクル delay 2s、CP period 2.5 ns で行った。 $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ CP-MAS スペクトル($^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ cross-polarization (CP)) は contact time 2ms で行った。得られたスペクトルは Gaussian line でシミュレーションを行った。 ^{13}C NMR の標準物質としては、テトラメチルシランを用いた。

4-3 結果と考察

4-3-1 生成物分布

Kerr は低シリカゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 5$) である ZK-20 (LEV) が Dab-A を OSDA として用いることにより合成できることを報告している⁷⁾。本報告では、高シリカ組成での生成物について検討した。表 3 に Dab-A を OSDA として用いて合成した結果を示した。Si 以外のヘテロ原子が存在しない場合、Unknown-A、Unknown-B と MTW が条件により得られた。なお、ここで、Unknown-B はその後、XRD パターンが

1-methylpyrrolidine を OSDA として合成される MCM-47 とほぼ同じであることがわかり、また、MCM-47 は Lobo らにより構造解析がなされ、本報告での考察と同じく、FER 類似構造の前駆体であることが報告された¹⁰⁾。Dab-A/Si=0.2 の場合、Unknown-A が 150°C の合成温度で生成した。図 2(a) に Unknown-A の XRD パターンを示した。図 2(a) の XRD のピークから、Unknown-A は主に MFI、MTW、Kenyaite の混合物であると考えられる。Unknown-A の窒素吸着等温線を図 3(a) に示した。これから、Unknown-A はこれらの混合物から予想されるような吸着量(0.11cc/g)を示した。より高い Dab-A/Si 比で合成した場合(Dab-A/Si>0.2)、Unknown-B が得られた。また、Dab-A/Si=0.2 の場合でも、アルカリ金属水酸化物に LiOH のかわりに NaOH を使用した場合、Unknown-B が得られた。Unknown-B の as-made と焼成品の XRD パターンを図 2(b) と (c) に示した。これから XRD パターンは焼成により大きく変化していることがわかる。焼成品の XRD パターンは FER に類似しており、図 3(b) から焼成品は窒素吸着(0.07cc/g)を示していることから、Lobo の論文に示すように、焼成により FER に類似した構造に変換される前駆体であると考えられ、XRD パターンから MCM-47 であるのが妥当であると思われる。このような焼成により、シラノールの脱水が生じ、FER が形成される前駆体は種々、報告されている¹¹⁻¹²⁾。表 2 から Dab-A を用いた場合、pure シリカでの合成条件で好適に合成されることがわかる。

表 2 は、Dab-A を OSDA として用い、Si 以外のヘテロ原子を出発混合物に存在させた場合の結果についても示してある。Al³⁺、Zn²⁺を出発混合物に加えた場合、それぞれ、MTW と VET が生成した。B³⁺を加えた場合は、MFI と MTW の混合物が得られた。このようにヘテロ原子を加えた場合、Unknown-B(MCM-47)は得られなかった。

表 3 に、Dab-B を OSDA とした場合の生成物についてまとめた。pure シリカの出発混合物条件では、MFI、MTW、SSZ-31(*STO)などの数種のゼオライト相、あるいは dense 相が得られた。SSZ-31 と dense 相の混合部の例として図 2(d) に示した。このサンプルの窒素吸着量は 0.11cc/g (図 3(c)) となり、純相の SSZ-31 の窒素吸着量が 0.13cc/g¹³⁾であることから妥当であると思われる。また、ヘテロ原子として、Al³⁺あるは B³⁺を出発混合物に添加した場合は、MFI が得られ、Zn²⁺を添加した場合は、VET が得られた。

Dab-C を OSDA として合成した場合について、表 4 に示した。LiOH を出発混合物に加えた場合は、pure シリカの場合もヘテロ原子を添加した場合もアモルファスしか得られなかった。LiOH の代わりに NaOH を用いて、Al³⁺、あるいは B³⁺を添加した場合のみで MFI が得られた。

図 4 に LiOH を用いて、DABCO 誘導体を OSDA とした場合の合成結果のまとめを示した。Pure シリカの出発混合物の場合、Dab-A からは Unknown-A(主に MFI、MTW、Kenyaite の混合物)が得られるが、Dab-A/Si>0.2 の場合、Unknown-B (MCM-47)、MTW が得られる。Dab-B からは MFI、MTW、SSZ-31(*STO)が得られた。Al³⁺を出発

混合物に添加した場合、Dab-A からは MTW が得られるが、Dab-B からは MFI が得られた。これらの結果から、DABCO のメチル基の置換が生成するゼオライト構造に関与していることが示唆された。LiOH を用いた場合、Dab-C からは pure シリカの場合も、 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Zn^{2+} を添加した場合もアモルファスしか得られなかった。Dab-C からは結晶相が得られなかった理由はわからないが、これについても DABCO の置換基の影響が考えられる。

表 5 に DABCO ポリマーを OSDA として用いた場合の結果を示した。ヘテロ原子を加えない pure シリカの出発混合物の場合は、Dab-3 ポリマーと Dab-4 ポリマーの両方から MTW が生成した。なお、MTW の Dab-4 からの生成は文献 5 と同じ結果である。Dab-3 ポリマーを OSDA として用いた場合、 Li^{+} と Al^{3+} が存在する場合は、MFI と MTW の混合物が得られた。 Al^{3+} 存在下、 Li^{+} のかわりに Na^{+} を添加した場合、seed (MFI) を加えた場合、純粋な MFI が得られたが、seed を加えなかった場合は、MFI と MTW の混合物が得られた。Dab-4 ポリマーを OSDA として用いた場合、 Al^{3+} を加えた場合は、MTW が生成したが、 Zn^{2+} を加えた場合は VET が生成した。しかし、Dab-3 ポリマーの場合は、 Zn^{2+} を添加しても純粋な VET は得られなかった。diMe-Dab-4 ポリマーを OSDA とした場合は、pure シリカの場合は、MTW が得られたが、 Al^{3+} や Zn^{2+} などのヘテロ原子を添加した場合は、純粋なゼオライト相は生成しなかった。 Al^{3+} を添加した場合の代表的な結果を図 4 にまとめた。すなわち、 Al^{3+} 存在下の場合、Dab-A は MTW が生成するのに対し、Dab-B は MFI が生成する。しかし、Dab-4 ポリマー、Me-Dab-4 ポリマーとも MTW が生成する。これらの結果から、DABCO ポリマーにおける DABCO ユニット間のメチレン鎖の炭素数が、DABCO の置換基よりもより最終生成物に与える影響が大きいことが示唆された。DABCO ユニット間の炭素数の距離で OSDA としてゼオライト細孔と相互作用していくことで、3 次元構造の細孔を持つゼオライトが生成しにくいと考えられる。

4-3-2 NMR 結果

Davis らは GME と MTW 中の Dab-4 ポリマーの ^{13}C -NMR について報告している⁵⁾。両方のゼオライトの ^{13}C -NMR の結果において、DABCO ユニットの炭素原子の信号は 2 つのピークとなってあらわれる。この分裂は、DABCO ユニットのエチレン鎖中の 2 つの炭素原子は、ゼオライト中に存在する場合は、もはや等価ではないためであると報告している。本報告では、さらにゼオライト中の DABCO 誘導体についての挙動を詳しく調べた。

図 5 に、Dab-4Br ポリマーと pure シリカの MTW 中の Dab-4 ポリマーの ^{13}C -CP MAS NMR の結果を示した。この結果は、固体の Dab-4Br ポリマーの DABCO ユニットの炭素原子に帰属される 52ppm のピークが、MTW 中では 46ppm と 55ppm に分裂していることを示している。この結果は、以前の報告と同じである⁵⁾。

図 6(b)と(d)は MTW 中の Dab-A と MFI 中の Dab-D の ^{13}C -CP MAS NMR スペクトルを示している。Dab-A と Dab-D の水溶液の ^{13}C -NMR スペクトルについても図 6 の (a)と(c)に比較のため示した。図 6(a)において、45ppm と 54ppm のピークは、Dab-A の DABCO ユニットの 2 つの異なる炭素原子に帰属され、その他の 52ppm のピークはメチル置換基の炭素原子に帰属される。これらのピークは、MTW 中の Dab-A の ^{13}C -CP MAS NMR スペクトルにおいても同様なケミカルシフトを示している(図 6(b))。これに対して、図 6(c)において、Dab-D の DABCO ユニットの炭素原子に帰属される 54.4ppm のピークは、図 6(d)に示されるように、MFI 中においては、45ppm と 56ppm の 2 つのピークに分裂している。その他の 54ppm のピークは Dab-D のメチル置換基に帰属されるピークであるが、これは、MFI 中では、2.4ppm シフトし、ブロード化している。これらの結果は、ゼオライト中の DABCO ユニットの炭素原子のピーク分裂は diquat ポリマーのみならず、diquat の単分子においても観測されるということを示している。Beck らは $^{14}\text{di-}$ と tri- の 4 級アンモニウムカチオンを SDA とした MFI 合成において、NMR 分析を行い、そのようなアルキルアンモニウムポリカチオンがピーク分裂を起こさないことを報告している。これらの結果は、DABCO ユニットの 2 つのカチオンサイトとゼオライト骨格との間のイオンの相互作用が異なることを示唆している。一つの可能性としては、DABCO ユニットの一つのカチオンサイトは Si-O^- 欠陥と相互作用し、その他のカチオンサイトは、強い水素結合と関連していることが考えられるが、これらについてはさらなる研究が必要である。

4-4 まとめ

DABCO 誘導体をゼオライト合成の OSDA として用いることにより、種々の高シリカゼオライトが合成された。ヘテロ原子を含まない pure シリカの組成においては、Dab-A からは、条件に応じて、Unknown-A(主に MFI、MTW、Kenyaite を含む混合物)、Unknown-B (MCM-47 と類似と考えられる)、MTW が得られた。Dab-B からは、MFI、MTW、SSZ31(*STO)が得られた。出発混合物に Al^{3+} を加えた場合、Dab-A からは、MT が得られ、Dab-B から MFI が得られたが、Dab-C からはアモルファス相しか得られなかった。Dab-C からは、アルカリカチオンとして、 Li^+ を用いた場合は、ヘテロ原子として、 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Zn^{2+} の存在下でもアモルファス相しか得られなかった。これらの結果から、生成物の選択性は、DABCO 誘導体におけるメチル置換基の影響が大きいということが示唆された。

DABCO ポリマーを OSDA として用いた場合は、Dab-3 ポリマーと Dab-4 ポリマーで多くの場合で異なる生成物が得られた。しかし、Dab-4 ポリマーとメチル置換された Dab-4 ポリマーでは、それらから得られる生成物は同じであった。これらの結果から、DABCO ユニットのメチル基置換よりも、DABCO ユニット間のメチレン鎖の長さの方が、最終生成物への影響が大きいことがわかった。

^{13}C -CP MAS NMR の結果から、Dab-4 ポリマーと Dab-D の両方とも DABCO ユニットの炭素原子に帰属される信号は、2 つに分裂することがわかった。この事実は、DABCO ユニットの 2 つのカチオンサイトとゼオライト骨格とのイオンの相互作用が異なることを示唆している。

参考文献

- 1) E.M.Flanigen, R.L.Patton, S.T.Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 13, **37** (1988).
- 2) M.E.Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, **756**, **4** (1992).
- 3) M.E.Davis, S.I.Zones, in: M.L.Occelli, H.Kessler (Eds.), *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nano- structures*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- 4) R.H. Daniels, G.T. Kerr, L.D. Rollmann, *J. Am. Chem.Soc.*, 3097, **100** (1978).
- 5) M.E.Davis, C. Saldarriaga, *J. Chem. Soc. Chem.Comm.*, 920 (1988).
- 6) M.A.Camblor, M.Yoshikawa, S.I. Zones, M.E. Davis, in: *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, Nanocomposites*, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 243.
- 7) G.T. Kerr, US P, 3 459 676, (1969).
- 8) S.I. Zones, L.T. Yuen, WO/9 829 338, (1998).
- 9) S.I. Zones, Y. Nakagawa, G.S. Lee, C.Y. Chen, L.T. Yuen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 199, **21** (1998).
- 10) A.Burton, R.J.Accardi, R.F.Lobo, *Chem. Mater.*, 2936, **12** (2000).
- 11) R. Millini, G. Perego, W.O. Parker Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Micropor. Mater.*, 221, **4** (1995).
- 12) L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2187 (1995).
- 13) R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, I.Y. Chan, C.-Y. Chen, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 3732, **119** (1997).
- 14) L.W. Beck, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, 107, **22** (1998).

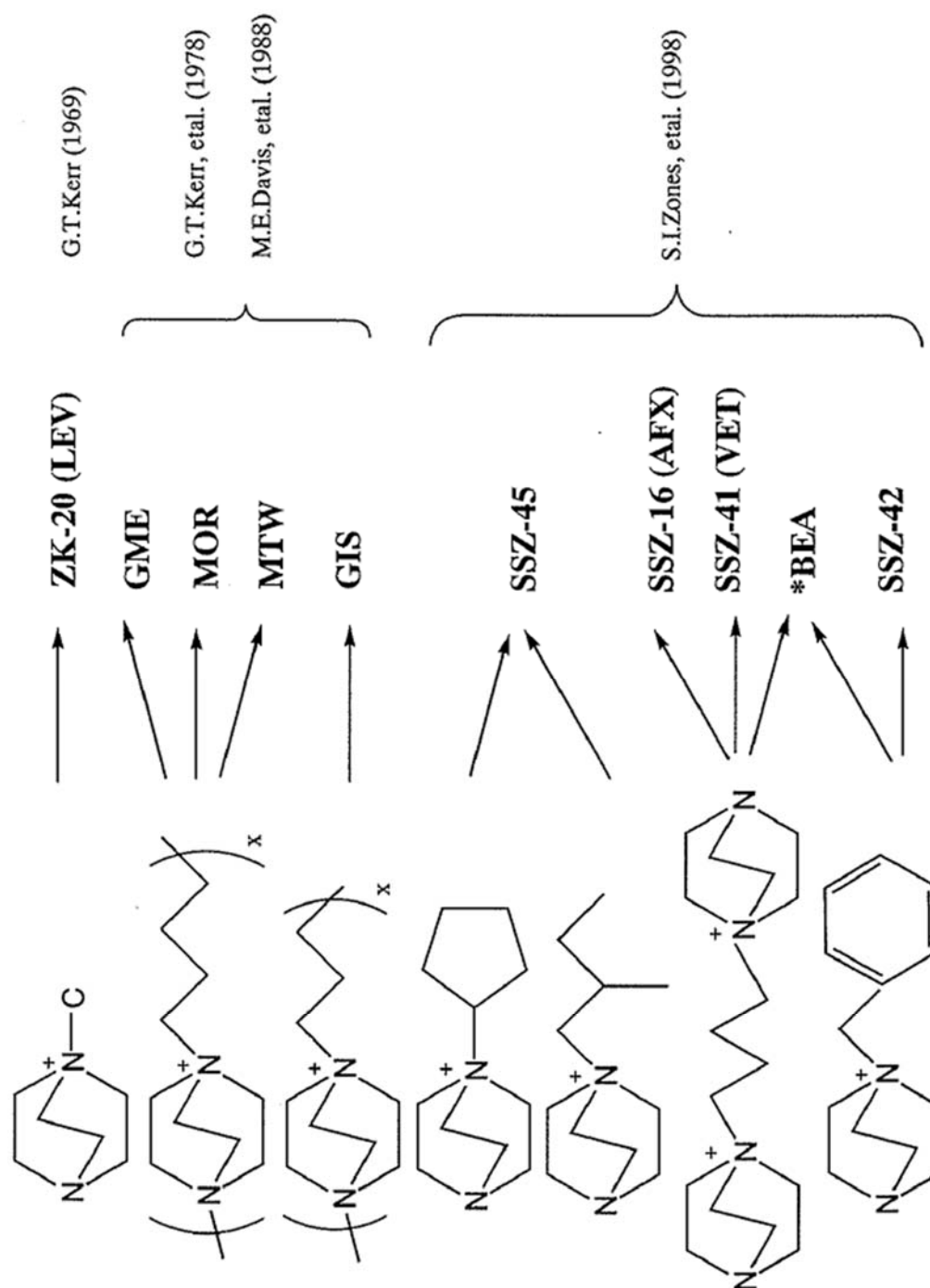

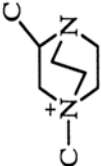
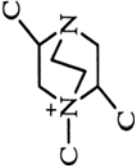

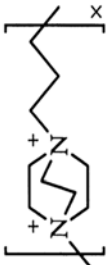
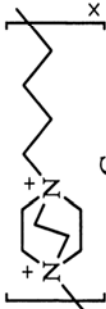
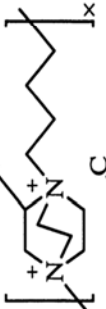
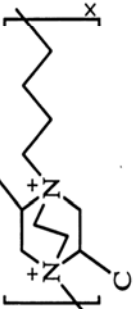


図1 DABCO誘導体をOSDAとして用いたゼオライト合成

表2 DABCO derivatives used as SDAs

Name	Formula	Notation
4-Aza,1-azoniabicyclo [2,2,2]octane,1-methyl		Dab-A
4-Aza,1-azoniabicyclo [2,2,2]octane,1,3-dimethyl		Dab-B
4-Aza,1-azoniabicyclo [2,2,2]octane,1,2,5-trimethyl		Dab-C
1,4-Diazoniabicyclo [2,2,2]octane,1,4-dimethyl		Dab-D
Dabco-3 polymer		Dab-3 polymer
Dabco-4 polymer		Dab-4 polymer
methyl-Dabco-4 polymer		Me-Dab-4 polymer
2,5-dimethyl-Dabco-4 polymer		diMe-Dab-4 polymer

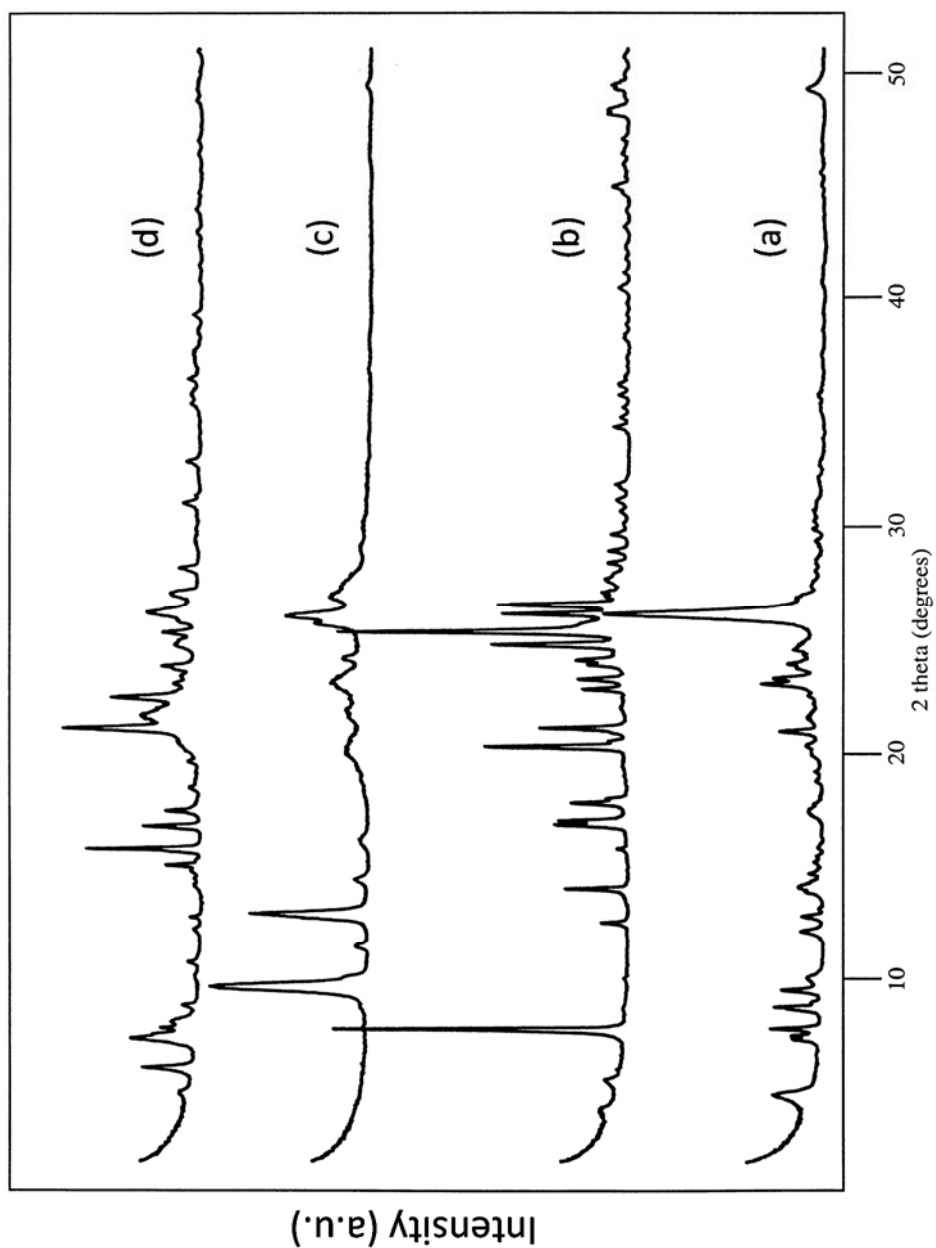


图2 XRD patterns for solids that were collected after heating a reaction mixture of:
 (a) 0.1LiOH:0.2Dab-A-OH:SiO₂:40H₂O at 150°C for 29 days (Unknown A, calcined);
 (b) 0.05LiOH:0.65Dab-A-OH:SiO₂:40H₂O at 150°C for 20 days (Unknown B (MCM-47), as-made);
 (c) 0.05LiOH:0.65Dab-A-OH:SiO₂:40H₂O at 150°C for 20 days (Unknown B (MCM-47), calcined);
 (d) 0.05LiOH:0.25Dab-B-OH:SiO₂:40H₂O at 175°C for 21 days (calcined sample).

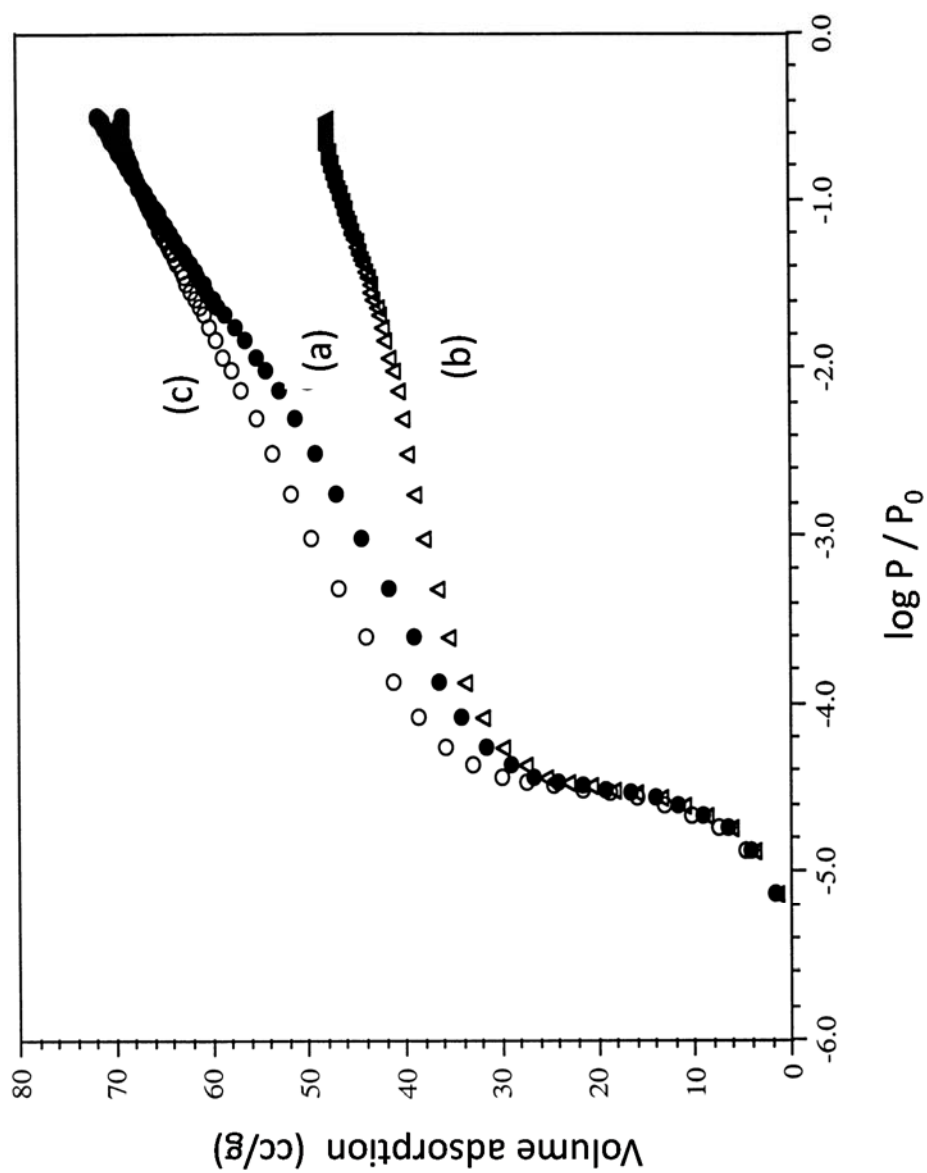


图3 Nitrogen adsorption isotherms for calcined solids that were collected after heating a reaction mixture composed of (a) 0.1LiOH:0.2Dab-A-OH:SiO₂:40H₂O at 150°C for 29 days, (b) 0.05LiOH:0.65Dab-A-OH:SiO₂:40H₂O at 150°C for 20 days and (c) 0.05LiOH:0.25Dab-B-OH:SiO₂:40H₂O at 170°C for 21 days.

表2 Syntheses from reaction composition ;
 $a\text{LiOH}:d\text{NaOH}:c\text{ROH}:b\text{X}:\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$ (R=Dab-A; X=non-silicon atom)

<i>a</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	Temp. (°C)	Time (days)	Result
0.1	—	0.2	—	150	29	Unknown A
0.1	—	0.2	—	175	16	MTW + dense
0.05	—	0.25	—	150	36	Unknown B
0.05	—	0.25	—	175	21	Unknown B
0.05	—	0.65	—	150	20	Unknown B
0.1	—	0.4	—	150	28	Unknown B
—	0.1	0.2	—	150	28	Unknown B
0.1	—	0.2	0.01 Al ³⁺	150	25	MTW
0.2	—	0.4	0.03 Al ³⁺	150	21	MTW
0.2	—	0.4	0.03 Al ³⁺	175	7	MTW
0.1	—	0.2	0.01 Zn ²⁺	150	25	VET
0.2	—	0.4	0.03 Zn ²⁺	150	15	VET
0.2	—	0.4	0.03 Zn ²⁺	175	7	VET
0.1	—	0.2	0.01 B ³⁺	150	25	MFI + MTW MFI
0.1	—	0.2	0.01 B ³⁺	175	14	+ MTW + dense

表3 Syntheses from reaction composition $a\text{LiOH}:c\text{ROH}:b\text{X}:\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$
(R=Dab-B; X=non-silicon atom)

<i>a</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	Temp. (°C)	Time (days)	Result
0.1	0.2	—	150	32	MFI+MTW
0.1	0.2	—	175	18	dense
0.05	0.25	—	150	41	amorphous+SSZ-31
0.05	0.25	—	175	21	SSZ-31+dense
0.05	0.65	—	150	56	MFI+dense
0.05	0.65	—	175	14	MTW+dense
0.05	0.25	0.01 Al ³⁺	175	16	MFI
0.2	0.4	0.03 Al ³⁺	150	18	MFI
0.2	0.4	0.03 Al ³⁺	175	11	MFI
0.05	0.25	0.01 Zn ²⁺	175	24	dense+VET
0.2	0.4	0.03 Zn ²⁺	150	14	VET
0.2	0.4	0.03 Zn ²⁺	175	11	VET
0.05	0.25	0.03 B ³⁺	150	29	MFI
0.05	0.25	0.03 B ³⁺	175	7	MFI

表4 Syntheses from reaction composition $a\text{LiOH}:d\text{NaOH}:b\text{X}:\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$
(R=Dab-C; X=non-silicon atom)

<i>a</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	Temp. (°C)	Time (days)	Result
0.1	—	0.2	—	150	55	amorphous
0.1	—	0.2	—	175	21	amorphous
0.05	—	0.25	—	150	43	amorphous
0.05	—	0.25	—	175	15	amorphous
0.2	—	0.4	0.03 Al ³⁺	150	55	amorphous
0.2	—	0.4	0.03 Al ³⁺	175	55	amorphous
—	0.1	0.2	0.02 Al ³⁺	175	28	MFI
0.2	—	0.4	0.04 Zn ²⁺	150	55	amorphous
0.2	—	0.4	0.04 Zn ²⁺	175	55	amorphous
0.05	—	0.65	0.03 B ³⁺	150	93	amorphous
0.05	—	0.65	0.03 B ³⁺	175	21	amorphous
—	0.1	0.2	0.02 B ³⁺	150	21	MFI + dense

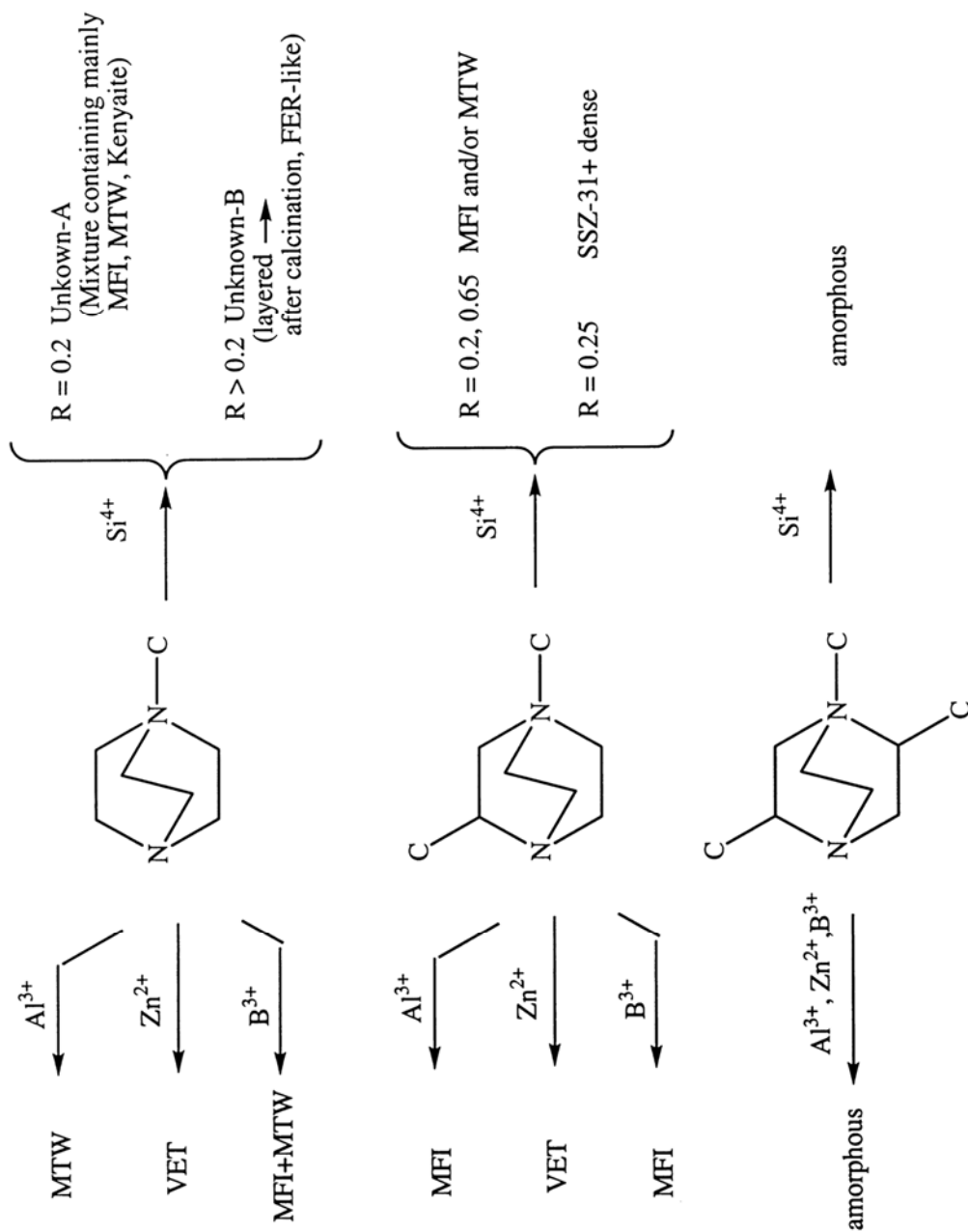
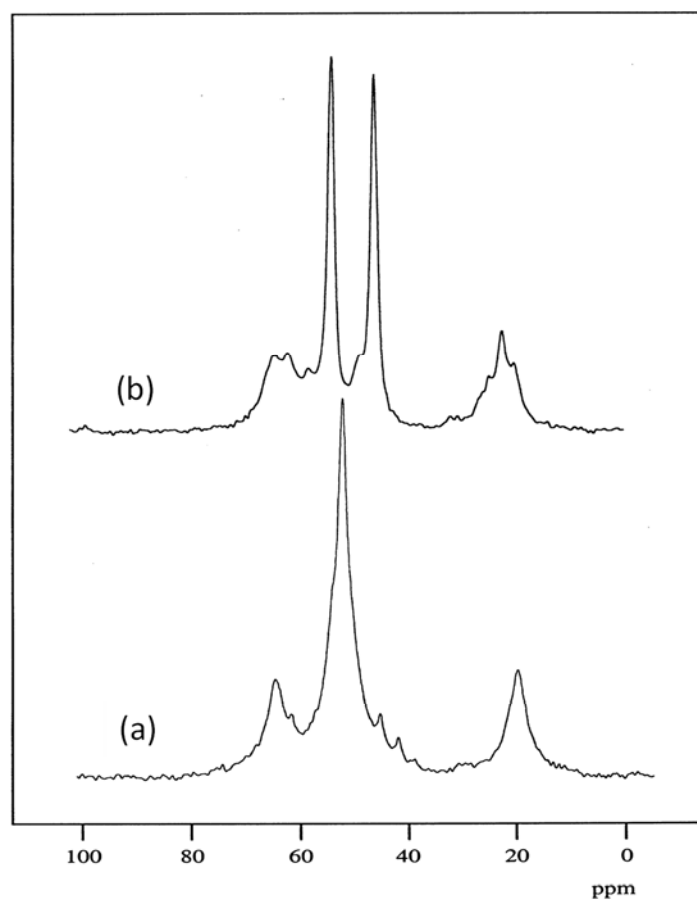


Figure 4 Summary of syntheses using Dab-A, -B and -C as an SDA.

表5 Syntheses from reaction composition; $a\text{LiOH}:d\text{NaOH}:c\text{R}(\text{OH})_2:b\text{X}:\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$
(X=non-silicon atom); seed: MFI (4 wt% per SiO_2)

R	a	d	c	b	Temp. (°C)	Time (days)	Result
Dab-3 polymer	0.1	—	0.1	—	150	7	MTW
	0.2	—	0.2	0.04 Al^{3+}	135	16	MFI + MTW
	—	0.2	0.2	0.04 Al^{3+}	135	16	MFI + MTW
	—	0.2	0.2	0.04 Al^{3+} (seed)	135	10	MFI
	0.2	—	0.1	0.03 Zn^{2+}	150	10	VET + dense
Dab-4 polymer	0.1	—	0.1	—	150	7	MTW
	0.2	—	0.2	0.04 Al^{3+}	135	17	MTW
	0.2	—	0.2	0.04 Zn^{2+}	150	7	VET
Me-Dab-4 polymer	0.1	—	0.1	—	150	7	MTW
	0.2	—	0.2	0.04 Al^{3+}	135	23	MTW
	0.2	—	0.2	0.04 Zn^{2+}	150	14	VET
	0.1	—	0.1	—	150	10	MTW
diMe-Dab-4 polymer	0.2	—	0.2	0.04 Al^{3+}	150	30	amorphous
	0.2	—	0.2	0.04 Al^{3+}	175	11	dense + MTW
	0.2	—	0.2	0.04 Zn^{2+}	150	30	amorphous
	0.2	—	0.2	0.04 Zn^{2+}	175	10	dense + VET
Dab-D	—	0.2	0.2	0.04 Al^{3+}	175	14	MFI + dense
	—	0.2	0.2	0.04 Al^{3+} (seed)	175	7	MFI



5 ^{13}C -CP MAS NMR spectra for (a) Dab-4 Br polymer and (b) Dab-4 polymer in MTW prepared by heating a reaction mixture composed of 0.1LiOH:0.1Dab-4(OH)₂:SiO₂:40H₂O at 150°C for 7 days.

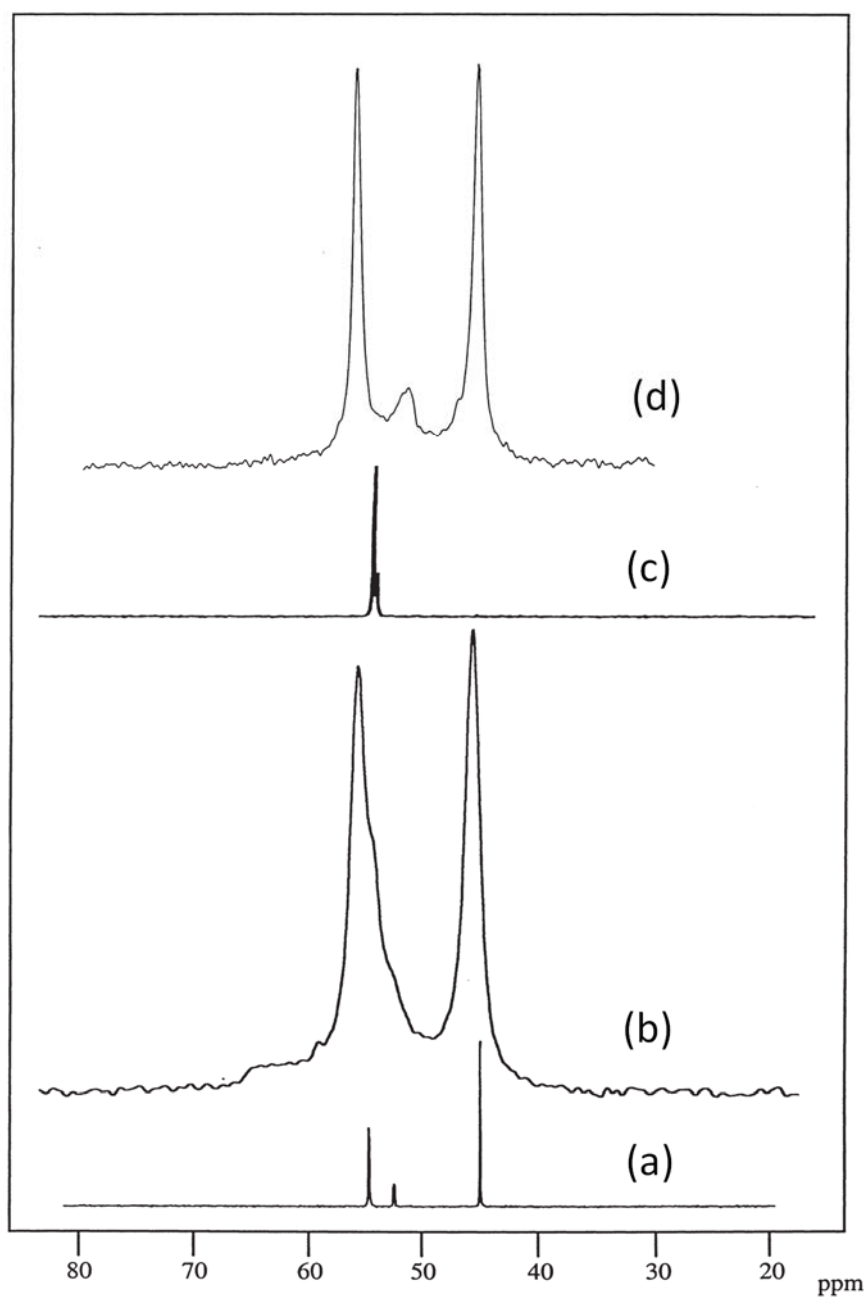


图6

^{13}C NMR spectra for (a) Dab-A iodide in water and (c) Dab-D iodide in water and ^{13}C -CP MAS NMR spectra for (b) Dab-A in MTW, prepared by heating a reaction mixture composed of $0.2\text{LiOH}:0.4\text{Dab-A-OH}:0.03\text{Al}:\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$ at 175°C for 7 days, and (d) Dab-D in MFI, prepared by heating a reaction mixture composed of $0.2\text{LiOH}:0.2\text{Dab-D}(\text{OH})_2:\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$ with MFI seed at 175°C for 7 days.

第5章 AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用

5-1 研究の背景

これまでの章においては、出発反応混合物をアルミノシリケートであったが、それをアルミノフォスフェートに変えて研究を行った。アルミノフォスフェートのゼオライトはアルミノシリケートのゼオライトとは異なる特徴を持つことが期待できる。特に水蒸気吸着性に着目し、アルミのフォスフェートの構造、組成などとの相関を調べ、またその特性要因についても研究し、このような特性を用いた新しい応用についても検討した。

ゼオライトは一般的に結晶性アルミノケイ酸塩であるが、ほとんどシリカだけからなるシリカライトや、アルミニウムとリンが骨格成分となる結晶性アルミノリン酸塩など非常に多くの種類が合成され、機能についても広く研究されている。

アルミノフォスフェート (AIPO) 型ゼオライトは、一般に AlPO_n と表記され、 n は結晶構造を表す数字になる。AIPO は、四面体構造 (TO_4) として AlO_4 四面体と PO_4 四面体が交互に連結して、アルミノケイ酸塩のゼオライトと同様に 3 次元構造を形成したものである。骨格原子の一部を Si や Fe など種々の原子で置換が可能である。AIPO 型ゼオライトは Flanigen らにより、種々の構造、組成のものが合成された¹⁾。しかし、現在、これらのうち、実用化されているものはアルミノシリケートのゼオライトに比べても極めてわずかである。これは、AIPO 型ゼオライトをアルミノシリケートのゼオライトと同様の酸触媒反応に用いる場合に、Si などを骨格に導入し、酸点を発現させた SAPO を用いたとしても酸強度が弱い、高温における水熱安定性が低いなどの問題点があるためである。しかし、AIPO 型のゼオライトは、アルミノシリケートのゼオライトと同じ構造のものの他に独自の構造のものもあり、またアルミノシリケートに比べて、より多くの種類のヘテロ原子の骨格置換が容易であるという特徴を持っている。本章では、この点に着目し、AIPO 型ゼオライトの種類によって、異なる吸着性能のものが得られるのではないかと考え、種々の AIPO 型ゼオライトを合成し、その構造、組成等の水蒸気の吸着特性との相関について研究し、水蒸気吸着材としての応用の可能性について検討した。

水蒸気吸着材としては、工業的には、LPG の脱水、空気などの各種ガスの乾燥、除湿、冷媒や溶媒などの乾燥が主に A 型ゼオライトを用いて行われている。A 型ゼオライトなどの一般的な親水性ゼオライトは水蒸気の吸着性能は非常に高いが、再生して使用する場合は、再生のためのエネルギーが大きいという問題点がある。

一方、地球温暖化などの環境問題や省エネ技術が近年大きく注目を集めている。2011 年 3 月に東日本大震災とそれに伴う原発事故が起こり、再生可能な自然エネルギーや省エネルギー技術が日本をはじめ世界で急激に見直され、さまざまな検討が加速されてきている。このような状況のため、ますますエネルギーの有効な利用は重要となり、新しいエネルギー利用体系を構築することが必要となってきた。それができれば、単に

省エネルギーができるにとどまらず、新しい経済活動分野創出にもつながるのではないかと期待できる。そうした観点の一つとして、排熱や温熱の有効利用が種々検討されている。各種工場のシステム排熱、コジェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水、太陽熱などによって得られる 100℃以下の低温の排熱は現在ほとんど利用されることなく廃棄されている。この未利用の低温熱源を有効に利用することができれば、省エネルギー、エネルギー有効利用とつながると考えられる。その一つの利用形態として、低温熱源を利用した吸着ヒートポンプ(Adsorption Heat Pump: AHP)、あるいはデシカント空調システム等が考えられる。これらのシステムを利用した冷房、除湿、加湿などの空調は、省エネルギーで快適な空間を実現することが期待される。これらは、100℃以下の低温熱源のみで駆動が可能という他の熱利用技術にはない特徴を有することから、低温熱源有効利用のキーテクノロジーとなると考えられている。また、化石燃料使用量の削減、地球温暖化防止に加え、冷媒に水を使うためノンフロン型空調機の普及にも貢献できることから、社会的、経済的意義も大きいと考えられる。

上記のような吸着ヒートポンプなどの新しい省エネ技術の開発には、これまでにない吸着性能を持つ、水蒸気吸着材が必要である。本章では、先述したように、AIPO 型ゼオライトの吸着特性について研究し、吸着ヒートポンプ用の吸着材としての技術課題の解決について記載する。

5-2 吸着ヒートポンプの原理と求められる吸着材の特性

ヒートポンプとは、排熱などの質的に低い温度の熱をより高温（昇温）、あるいは低温（冷熱）に変換することにより、熱の利用価値を高めるシステムである。吸着ヒートポンプはシリカゲルなどの吸着材を蓄熱材としたシステムであり、シリカゲルを吸着材とした冷熱生成システムは一部実用化されている。

吸着ヒートポンプ（AHP）は吸着、脱着現象において生じる熱の汲み上げを行うシステムである。図 1 にその概念図を示した。吸着器と蒸発器、凝縮器から構成され、吸着過程において冷熱が生成され（放熱）、脱着過程において再生される（蓄熱）。簡略化して述べると、吸着質が蒸発して吸着材に吸着し、この蒸発の際に、蒸発潜熱を奪いながら蒸発するために冷熱が生成される。そのため、吸着質としては、蒸発潜熱が大きく、安全安価である水が通常用いられる。吸着質を吸着した吸着材は、低温熱源を加えることにより、脱着が起こり、脱着した吸着質蒸気が凝縮器に移動して凝縮する。このサイクルが繰り返され、連続的に冷水が得られるシステムである。

吸着ヒートポンプの運転条件は図 1 に示したように作動相対蒸気圧（ $\varphi 1$ 、 $\varphi 2$ ）で表すことができる。この作動相対蒸気圧は、蒸発器の温度である冷水温度（ T_l ）、通常、吸着過程における吸着材の温度であり、脱着過程における凝縮器の温度である環境温度（ T_m ）、及び再生時の温度である再生温度（ T_h ）の 3 種類の温度条件から原理的に計算できる。計算式については、図 1 にあわせて記載した。また、この運転条件における

吸着過程の相対蒸気圧 ϕ_1 における吸着量と脱着過程の相対蒸気圧 ϕ_2 における吸着量の差で表される有効吸着量 (ΔQ) が AHP の大きさを決める重要な要素となる。ここで、低温熱源を利用しようとする場合を考えると、吸着時の相対蒸気圧 (図 1 の ϕ_1) は冷水の温度が低くなるほど小さくなる。これに対して脱着時の相対蒸気圧 (図 1 の ϕ_2) は再生熱源が低温になるほど大きくなる。すなわち、より低温の熱源を利用してより低い冷熱を得ようとするほど、吸着と脱着の相対蒸気圧の差は小さくなることがわかる。この低温熱源を利用して大きな有効吸着量を実現しようとする場合の問題について、図 2 に例を示しながら説明した。例えば、 $T_l / T_m / T_h = 15 / 30 / 100^\circ\text{C}$ の場合、吸着時の相対蒸気圧 (ϕ_1) は 0.4、脱着時の相対蒸気圧 (ϕ_2) は 0.04 となり、吸脱着の相対蒸気圧差は 0.36 になる。これに対して、より低い冷水をより低い未利用熱 (廃熱) を利用して得ようとした場合に例えば、 $T_l / T_m / T_h = 10 / 30 / 60^\circ\text{C}$ の場合、吸着時の相対蒸気圧 (ϕ_1) は 0.29、脱着時の相対蒸気圧 (ϕ_2) は 0.21 となり、吸脱着の相対蒸気圧差はわずかに 0.08 となり、ほぼ同じ相対湿度で吸着と脱着ができないとこの AHP は作動しないこととなる。このようなできるだけ低い冷熱をできるだけ低い温度の廃熱を再生に利用しようとする、比較的低湿度の領域で、しかも狭い相対湿度の作動範囲の中でも有効吸着量が大きい吸着材が望まれる。すなわち、水蒸気を吸いやすく、吐きやすい、相反する性能を両立するような吸着材が必要となる。

これまで AHP の吸着材としては、シリカゲル²⁾、Y 型ゼオライトなどのアルミノシリケートゼオライト³⁾、活性炭⁴⁾ などが知られている。このなかで、シリカゲルはどの湿度範囲でも平均的に水蒸気を吸着するため AHP やデシカント空調装置で実用化されている。しかし、操作相対蒸気圧範囲で吸脱着する有効水蒸気量が少なく装置が大型化する課題があり、さらにデシカント空調装置では細孔が不均一で大きいため水蒸気と同時に臭気成分も吸着してしまい、加湿装置として用いるような場合には臭気移行の原因となるなどの問題がある。図 3 にこれら従来のシリカゲルや、Y 型ゼオライト、活性炭などの水蒸気吸着等温線と、低温熱源を利用する場合のおおよその作動相対蒸気圧範囲を示した。これからわかるように、いずれの吸着材も有効吸着量 (吸脱着量差) が小さいということがわかる。そのため、現在一部実用化されている AHP は、成績係数 (COP) が小さく、装置の巨大化を招いてしまっている。これが AHP の普及が進んでいない理由の一つであると考えられる。

このような観点から、低温熱源を利用する場合のコンパクトな AHP を実現するのに望ましい吸着材の吸着性能は、図 3 に示したような、低湿度ではほとんど吸着せずに、ある相対湿度 (但し、比較的低い相対湿度) で急激に吸着するような特性であると考えられる。そこで、アルミノフォスフェート (AIPO) 型ゼオライトに着目した。

5-3 実験方法

5-3-1 ゼオライトの合成

AlPO 型ゼオライトを合成は、既報を参考にして行った¹⁾。特に SAPO-CHA、FAPO-AFI に関しての合成方法の詳細は、文献 5、6 に記載してある。アルミナ原料としては、擬ペーマイト、リン酸原料としては、85%リン酸、シリカ原料としては、fumed シリカ、Fe 原料としては、硫酸鉄 7 水和物、Zn 等の他のヘテロ原子の原料としては、酢酸亜鉛等の酢酸塩、硝酸塩などの塩を用いた。それぞれの構造の AlPO 型ゼオライトに適した有機構造規定剤 (Organic Structure Directing Agent, OSDA) を上記の文献等から選んだ。例えば、AFI 型 AlPO の場合は、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) を用いた。

AlPO 型ゼオライトの合成方法は、まずリン酸水溶液に擬ペーマイトを加え、激しく攪拌を行い、均一なゲルを得た。そこに、ヘテロ原子を加える場合は、fumed シリカなどのヘテロ原子原料を加え、攪拌し、さらにそこに OSDA を添加し、均一になるまで混合した後に、さらに 2 時間攪拌して出発混合物を得た。それをテフロン内筒付きのオートクレーブに入れ、静置状態でオープン内において加熱した。1 L 以上のスケールの場合は、誘導攪拌機付きのオートクレーブを用いて、攪拌下に水熱合成を行った。生成物は、濾過、あるいは遠心分離により分離後、水洗、乾燥して as-made 品を得た。AlPO 型ゼオライト内の有機物を加熱除去させるため、空気下 550℃、6 時間の焼成を行った。

5-3-2 分析、評価

得られたゼオライトについては、XRD、TGA、固体 NMR、SEM、元素分析、水蒸気吸着等温線測定等を行った。なお固体 MAS-NMR においては、通常の Bloch decay の条件の他、¹H-²⁹Si cross-polarization(CP)スペクトルも必要に応じて測定した。これらの条件等については、文献 5、6 に記載してある。

吸着過程における微分吸着熱は吸着量-吸着熱同時測定装置 ((株) 東京理工) を用いて、298 K で測定を行った。水蒸気吸着等温線および水蒸気脱着等温線は容量法水蒸気吸着量測定装置 (Belsorp18、日本ベル(株)) および磁気浮遊式天秤 (ルボサーム(株)) を用いた重量法水蒸気吸着量測定装置 (三菱ケミカル(株)) を用いて測定した。水蒸気の吸脱着の繰り返しに対する耐久性は耐久性評価装置 (三菱ケミカル社製) を用いて行った。

XRD-DSC 測定は、下記の仕様のものを用いて行った。

【仕様】

X線回折装置 : RINT2000 Ultima+シリーズ

DSC部 : 熱流束型DSC

温度範囲 : -40～350℃

測定雰囲気 : 大気中、不活性ガス中 (湿度5%～95%)

単結晶X線回折測定は (財) 高輝度光科学研究センターの SPring-8 BL24B2 (兵庫県ビー

ムライン) にて行った。

5-4 結果と考察

5-4-1 AIPO 型ゼオライトの構造の吸着特性に与える影響

AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着に関しては、AIPO-AFI (AIPO-5) などについて、吸着等温線に温度依存性があることなどが報告されているが、ある相対蒸気圧から急激に吸着が始まることに関しての特異な吸着特性に関しての研究は、堤らの報告⁷⁾ がある程度である。

そこで、まずその構造との関連を調べるために、種々の構造の AIPO 型ゼオライトについて合成、吸着特性を調べた。

AIPO 型ゼオライトの細孔構造は 1 次元から 3 次元、また細孔径も small-pore の 8 員環から extra-large-pore の 12 員環より大きいものまで多くの構造のものがある。これらの中から代表的な構造の AIPO 型ゼオライトとして、8 員環、3 次元構造の CHA 型、ERI 型、また 1 次元構造として、12 員環の AFI 型、14 員環の AET 型、18 員環の VFI 型について合成し、25℃での水蒸気吸着等温線を測定した。結果を図 4 に示した。いずれも、比較的低相対蒸気圧領域の、ある相対圧から急激に吸着が始まっている。また、構造により異なる等温線が得られていることがわかる。例えば 1 次元の AFI、AET、VFI で比した場合、細孔径が大きい AIPO の方がより低い相対圧から急激な吸着が始まっている。このような傾向はメソポーラスシリカなどに見られるような細孔径が小さくなるほど低湿度から吸着が開始されるという Kelvin の式では説明ができない。

5-4-2 AIPO 型ゼオライトの導入ヘテロ原子の吸着特性に与える影響

AIPO 型ゼオライトは、アルミノシリケートゼオライトに比べて、骨格へのヘテロ原子の導入が比較的容易である。AIPO 骨格へ、4 価原子の Si、2 価原子、3 価原子を導入した場合の骨格の模式図を図 5 に示した。図 5 に示したように、導入するヘテロ原子により、骨格の極性が変化することがわかる。ヘテロ原子の種類、量によっても骨格の極性が異なり、上述したように、構造においても吸着特性が異なることから、これらの組み合わせにより、AIPO 型ゼオライトは、様々な吸着特性を持った吸着材となりうる可能性がある。

ヘテロ原子の骨格導入の効果について、まず AFI 型の AIPO ゼオライトについて検討した。Si⁴⁺、Fe³⁺、Ga³⁺、Mg²⁺を AFI 構造に導入した場合の吸着等温線を図 6 に示した。Fe³⁺、Ga³⁺の 3 価原子の場合は、形式的には、AIPO の場合と同様に骨格は中性となるので、AIPO-AFI と同様に、低相対湿度においては、ほとんど水蒸気を吸着せず、ある相対湿度で急激に吸着量が増大する。Fe³⁺、Ga³⁺導入において、AIPO の場合と比べて、低相対湿度で吸着等温線が急激に立ち上がるのは、Al、Fe、Ga における電気陰性度の相違が要因のひとつであると考えられる。Si⁴⁺や Mg²⁺のような 3 価原子以外の

場合は、骨格が図5に示すように電荷のバランスが中性からずれてくるため極性を帯びるようになり、そのため低相対湿度において表面への水蒸気吸着が進行し、その後、特定の相対湿度において急激に吸着量が増大する傾向がある。

ヘテロ原子導入の効果について、CHA型のAlPOゼオライトについても検討した。Si⁴⁺、Fe³⁺、および、Si⁴⁺、Fe³⁺の両方を同時に骨格に置換させたFeAPSOについても行った。結果を図7に示した。AFI型のAlPOゼオライトの場合と同様、3価原子の場合は、形式的には、AlPOと同じく骨格は中性を保つので、低相対湿度ではほとんど吸着せずに、特定の相対湿度で急激に吸着量が増大し、吸着等温線はほぼ直角に立ち上がるような傾向を示す。FeAPOの場合にAlPOに比べて、低相対湿度から立ち上がるのは、AFIの場合と同様に、ヘテロ原子導入による電気陰性度の相違などから起こると思われる、微妙な骨格の極性の変化によるものと思われる。これに対して、Si⁴⁺を導入したSAPOの場合は、AFIの場合と同様に、骨格が極性を有するようになり、低相対湿度から表面への水蒸気吸着が進行し、吸着等温線はFeAPOの場合に比べて、よりS字型となっている。またSi⁴⁺、Fe³⁺の両方を同時に骨格に置換させたFeAPSOのような複数のヘテロ原子を導入した場合は、SAPOのように低相対湿度からの水蒸気吸着が進行するが、FeAPOのように比較的、低相対湿度からの急激な立ち上がりが見られ、あたかも、それぞれのヘテロ原子の特性が重ねあわされているような吸着等温線となっていることがわかる。

次に、ヘテロ原子の導入量の効果について検討した。CHA型のSAPOについて、導入量として、Si/(Si+Al+P)のモル比が3%、7.5%、10%のサンプルをそれぞれ合成し、これらについて、同様に25℃の水蒸気吸着等温線を測定し、結果を比べた。その結果を図8に示した。Si量が増加するにしたがい、水蒸気吸着量が急激に増加する相対湿度が低相対湿度側にシフトしていくことがわかる。吸着等温線の形状もS字の下に凸の形状から、Si量が10%になると上に凸となり、もはやS字の形状を示さなくなることがわかる。これは、骨格中のSi量が増加することにより、骨格の極性が増加し、水蒸気が低相対湿度から吸着しやすくなったためと考えられ、Si量が10%程度になると、もはやA型ゼオライトやY型ゼオライトなどAl含有量が多いアルミノシリケートと同様な強い親水性を表す水蒸気吸着等温線を示すようになる。

このように、AlPO型ゼオライトは、構造、ヘテロ原子の種類、ヘテロ原子の組み合わせ、ヘテロ原子量などによって、水蒸気吸着性能が異なり、吸着等温線が変化することがわかり、定性的ではあるが、その変化の傾向についても調べることができた。これらの結果から、上記の条件について組み合わせ、最適化していくことにより、所望の吸着等温線を持つ吸着材が合成できる可能性があることがわかった。このような点においても、AlPO型ゼオライトはアルミノシリケートのゼオライトには有しない特徴があるといえる。

5-4-3 AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着等温線の温度依存性

AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着等温線についての温度依存性については、堤らの AIPO-5 についての研究があるが、他の AIPO 型のゼオライトについての詳細な研究例がなかった。そこで AFI 型の FAPO、CHA 型の SAPO について温度依存性について調べた⁸⁹⁾。吸着等温線を 25℃から 90℃まで温度を変化させて測定した。結果を図 9、図 10 に示した。比較のため、アルミノシリケートである NaY 型のゼオライトについても同様に温度を変化させて水蒸気吸着等温線を測定した。結果を図 11 に示した。これから、NaY の吸着等温線は温度を変化させてもほとんど変化しないのがわかる。これは、他のアルミノシリケートゼオライトやシリカゲル、活性炭などと同様である。これに対して、AIPO 型ゼオライトである、AFI 型の FAPO、CHA 型の SAPO については、測定温度が上昇するにしたがって、吸着等温線は高相対湿度側に大きくシフトしていくことがわかる。詳細は後述するが、このように大きな温度依存性を持つことにより、シリカゲル等の従来の吸着材に比べて、吸着と脱着を行う場合、狭い湿度範囲において大きな吸着量差を得ることが可能となり、AHP 用の吸着材として、これまでに無い有利な特性を持っていると言える。

5-4-4 AIPO 型ゼオライトの特異な水蒸気吸着性能の要因

上述してきたように、AIPO 型ゼオライトは水蒸気吸着において、低相対湿度領域で急激な吸着が始まるといういわゆる S 字型の吸着等温線を有する。これは図 3 に示したように低温の未利用熱を使用する吸着ヒートポンプ等の省エネ型機器用の吸着材として好適である。また、水蒸気吸着等温線において、大きな温度依存性を持つことも AIPO 型ゼオライトの特徴であり、これも後述するように、低温未利用熱利用の AHP 等の吸着材として非常に有利な性能となる。このような S 字型を示す水蒸気吸着等温線が、水蒸気吸脱着に伴う微小な構造変化に関連していることについて考察する¹⁰⁾。

通常、ある湿度にて急激な吸着を示す IV 型の吸着等温線の吸着機構はメソ細孔への毛管凝縮であり、細孔が制御されたメソポーラスシリカや活性炭がその代表例として挙げられる。しかし、毛管凝縮現象を用いる場合急激な吸着が現れる相対湿度は Kelvin の式等からあらわされるように、メソ細孔径と表面親水性に起因し、AIPO 型ゼオライトのように、非常に低湿での毛管凝縮を起こすことは難しい。またこの現象は水蒸気から水への気液平衡状態にあると考えられ、そのため、観測される吸着熱はほぼ水の凝縮熱と同じであり、そのため、水蒸気吸着等温線の温度依存性はほとんどない。メソ孔ではなく、より小さいマイクロ細孔を持つ、A 型ゼオライトや Y 型ゼオライトなどに代表される強い親水性のアルミノシリケートゼオライトの場合は、低湿で急激な吸着を有する I 型の吸着等温線を示すが、これは、骨格への Al 導入に伴う酸点への吸着、およびそれに伴って起る凝縮による吸着機構であるため、その吸着および脱離エネルギーは水の凝縮（および蒸発熱）に比べその絶対値がかなり高く、通常は脱着させるため 300℃程

度が必要となり、低温未利用熱を使用する AHP などに適用するための 100 °C 以下で再生することは不可能である。これに対して、AlPO 型ゼオライトは、他の吸着材では達成できなかった低湿での IV 型の吸着等温線の発現が可能である。その特徴的な吸着のメカニズムは、毛管凝縮が細孔内の吸着質である水分子の相転移（水蒸気—水相平衡）を利用したのに対し、水蒸気吸着に伴う吸着材の結晶から水和結晶への可逆的結晶転移挙動が関連していると考えている。

CHA 型 SAPO を用いて、特異な吸着特性についての要因について考察する。図 12 に CHA 型 SAPO についての水蒸気吸着状態と脱着状態での ^{27}Al -MAS-NMR の結果を示した。 ^{27}Al -MAS-NMR の分析により、ゼオライト骨格中の Al の配位状態がわかる。水蒸気が脱着している場合は Al がすべて 4 配位であるのに対して、吸着状態では水蒸気の配位などの影響により、6 配位の Al 種が増加していることがわかる。図 13 に CHA 型 SAPO の脱着状態から 45°C において、水蒸気を 5% から 50% へ逐次的に導入した場合の XRD の変化を調べた HUM-XRD/DSC の結果を示した。また、図 14 に反対に、CHA 型 SAPO について、水蒸気が吸着している状態から温度を 5°C/分 で室温から 150°C まで昇温させながら測定した XRD/DSC の結果を示した。これらから、水蒸気の吸脱着状態によるゼオライトの構造変化がわかる。水蒸気の導入により、吸着等温線の立ち上がり湿度領域で大きな吸着熱に伴い XRD の強度が低下し、ピーク位置が微妙に変化し、水蒸気の吸着が構造変化を及ぼしていることがわかる。また、吸着状態からの加熱による脱着過程においても、大きな脱着熱に伴い、XRD の強度変化、ピーク位置変化が生じていることがわかる。すなわち、この変化は水蒸気の吸脱着で可逆的である。また図 15 に吸着量—吸着熱同時測定による微分吸着熱の測定結果を示す。測定結果より急激な吸着域での吸着エネルギーは一定であり (58 kJ/mol)、水—水の相互作用を表す水の凝縮熱 (44 kJ/mol) より高く、また吸着等温線の温度依存性から求められる等温吸着熱と等しいことがわかった。これらのことから、CHA 型 SAPO の特徴的な水蒸気吸脱着特性は構造変化が関与していることが示唆され、急激な水蒸気吸着は水—ゼオライト間の水素結合ネットワークの形成過程であり、水和結晶転移の平衡状態にあると考えられる。

さらに詳細に調べるため、モデルとして CHA 型の鉄アルミノフォスフェート (FAPO)¹¹⁾を用いて種々の解析を行った。CHA 型 FAPO の 25°C における水蒸気吸着等温線を図 16 に示した。相対湿度 3% 付近から急激に立ち上がる水蒸気吸着等温線を示していることがわかる。この CHA 型 FAPO の脱着状態と吸着状態の XRD についても図 16 に示した。吸着状態と脱着状態で回折パターンが CHA 型 SAPO よりも大きく変化していることがわかる。なお、テンプレートが存在している焼成前の as-made の XRD パターンと脱着状態の XRD パターンはほぼ同じであった。CHA 型 SAPO の場合と同様に、CHA 型 FAPO の脱着状態から 45°C において、水蒸気を 5% から 30% へ逐次的に導入した場合の XRD の変化を調べた。その HUM-XRD/DSC の結果を図 17 に示した。また、図

18に、CHA型FAPOについて、水蒸気が吸着している状態から温度を5℃/分で室温から150℃まで昇温させながら測定したXRD/DSCの結果を示した。これらの結果から、CHA型SAPOの場合と同様に、水蒸気の導入により、吸着等温線の立ち上がり湿度領域で大きな吸着熱に伴いXRDの強度、ピーク位置が大きく変化し、ピークが分裂するなどXRDパターンが変化し、水蒸気の吸着が構造変化を及ぼしていることがわかる。また、吸着状態からの加熱による脱着過程においても、大きな脱着熱に伴い、XRDパターンが大きく変化し、可逆的に構造変化が行われていることがわかる。この構造変化について、単結晶X線構造解析を行った。なお、脱着状態と焼成前as-made状態（テンプレート除去前）の粉末X線回折パターンが同じであることから、脱着状態の結晶構造は焼成前の単結晶構造解析結果を代用した。詳細な解析方法等は文献12に記載してある。単結晶構造解析の結果を図19に示した。焼成前（焼成品の水蒸気脱着状態の代用）と水蒸気吸着状態の結晶構造を比較するとAlおよびFeサイトへの水分子の配位によってCHA構造のCBUであるd6rユニットの構造が大きく歪められていることが分かる。つまり水蒸気吸脱着に伴う構造変化はAlおよびFeサイトへの水分子の配位によって引き起こされていることが明らかとなった。また配位した水分子の水素原子が16員環で構成されるchaケージを向くため、水素結合によって空孔内が親水性に変化し、空孔内部に連鎖的に水分子が吸着されると推定される。

CHA型SAPO、CHA型FAPOをモデルとして考察してきたように、AlPO型ゼオライトにおけるS字型を示す特異な水蒸気吸着等温線は、比較的疎水性な構造から親水性構造の水和結晶への転移への平衡状態である、水-ゼオライト間の水素結合ネットワークの形成過程が存在するためであると考えられる。このような転移の平衡状態は、AlPO型ゼオライトの構造、組成等により変化するため、種々のAlPO型ゼオライトにより、それぞれ特定の水蒸気吸着特性を持つことが可能になると考えられる。

5-4-5 吸着ヒートポンプ（AHP）への応用

AlPO型ゼオライトの低温未利用熱利用のAHP用吸着材としての性能について平衡論的に考察する。まず、固体高分子燃料電池の冷却水や太陽熱温水器などで得られる60℃の温水を利用して環境温度が30℃で10℃の冷水を得る場合を想定する。図1のAHPにおいて、 $T_l/T_m/T_h=10/30/60^{\circ}\text{C}$ の場合になる。このような条件では、図1に示した作動相対湿度の計算式から、吸着の作動相対湿度 $\phi_1=0.29$ 、脱着の作動相対湿度 $\phi_2=0.21$ と設定される。吸着材としてAFI型のFAPOを用いた場合を、A型シリカゲルの場合と比較して、吸着等温線を用いて有効吸着量の違いを平衡論的に考察する。図20にAFI型のFAPO、A型シリカゲルの30℃の吸着等温線とAFI型のFAPOの60℃の脱着の等温線を示す。A型シリカゲルは吸着等温線の温度依存性が無いので、一つの吸着等温線を用いることにする。A型シリカゲルの場合、 ϕ_1 と ϕ_2 の相対湿度間での吸着量差がAHPの有効吸着量となる。これに対して、温度依存性の大きいAFI型の

FAPO の場合の有効吸着量は、吸着等温線における $\phi 1$ の値と、再生温度の脱着の等温線における 60℃の脱着の等温線の $\phi 2$ の値の差となる。図 20 から吸着等温線の温度依存性が大きい AFI 型の FAPO の有効吸着量は 0.16g/g であり、シリカゲルの 0.04g/g の約 4 倍であることがわかる。これから、平衡論的には、AFI 型の FAPO を用いた場合は、従来の AHP 材料であるシリカゲルを用いた場合に比べて、約 1/4 の吸着材の量で同出力が得られることとなり、AHP のコンパクト化が可能となる。この例でもわかるように、S 字型の水蒸気吸着等温線は有効であるが、温度依存性が無い場合は、吸着の作動相対湿度と脱着の作動相対湿度の相対圧差が小さいと有効吸着量は小さくなってしまう。この場合も、もし AFI 型の FAPO の吸着等温線に温度依存性が無い場合は、有効吸着量は 0.02g/g 程度しかない。したがって、AIPO 型ゼオライトは S 字型吸着等温線を有し、しかも大きな温度依存性があることが他の吸着材には見られない特徴であり、低温未利用熱利用の AHP 用吸着材として非常に優れた点であることがわかる。

次に、同様に CHA 型 SAPO を用いて、ガスエンジンコージェネレーションの冷却水や自動車の冷却水を用いた場合を想定した場合について低温未利用熱利用の AHP 用吸着材としての性能について平衡論的に考察する。それぞれの設定温度を $Tl / Tm / Th = 10 / 40 / 90^{\circ}\text{C}$ とすると、吸着の作動相対湿度は $\phi 1 = 0.17$ 、 $\phi 2 = 0.11$ となり、作動範囲は 0.06 と非常に狭くなる。AFI 型の FAPO の場合と同様にシリカゲルを比較とする。図 21 に CHA 型の SAPO、A 型シリカゲルの 40℃の吸着等温線と CHA 型の SAPO の 90℃の脱着の等温線を示す。CHA 型の SAPO の有効吸着量は 0.19g/g であるのに対して、シリカゲルは 0.03g/g となる。このような条件においては、シリカゲルを用いた場合に比べて、約 1/6 の吸着材の量で同出力が得られることになり(シリカゲルの場合は、現実的には、有効吸着量が小さすぎて実現不可能と思われる)、従来の吸着材では装置が大きすぎて実用化できなかった用途への適用が期待できる⁸⁾⁹⁾。この例においても AIPO 型ゼオライトの S 字型の水蒸気吸着等温線と大きな温度依存性が重要であることがわかる。

さらにもっと苛酷な条件についての例を示す。より低温の冷熱が必要であるという場合として、それぞれの設定温度を $Tl / Tm / Th = 7 / 35 / 75^{\circ}\text{C}$ とすると、吸着の作動相対湿度は $\phi 1 = 0.18$ 、 $\phi 2 = 0.15$ となり、作動範囲は 0.03 となり、さらに狭くなり、言い換えると吸着と脱着ではほぼ同じ相対湿度で吸脱着を行う必要がでてくる。このような条件では、上述した AFI 型の FAPO では吸着することができず、CHA 型の SAPO では逆に吸着はできても脱着することができない。このような場合でも AIPO 型ゼオライトの場合は、上述したように、構造、組成などを変化させることにより、好適な吸着材を提案することができる。この場合について、骨格内に Fe と Sn の両方を組み込んだ AFI 型の Fe-Sn-AIPO の例を示す。図 2 2 に AFI 型の Fe-Sn-AIPO、比較として AFI 型の FAPO の 35℃の吸着等温線と 75℃の脱着の等温線を示す。Fe-Sn-AIPO の有効吸着量は 0.1g/g であるのに対して、AFI 型の FAPO は 0.015g/g とほとんど有効吸着量が無い

ことがわかる。4-4-2で示した価数の異なる元素を混合して骨格に導入することにより、所望の吸着等温線を得ることができる一例であり、このような考え方に基づけば、たとえ吸着と脱着の作動相対湿度がほぼ同じ、あるいは逆転していても、ある程度の有効吸着量を示す良好な吸着材を AIPO 型ゼオライトを利用することによって、設計できると考えられる。

上記に示したように、AIPO 型ゼオライトは AHP 用吸着材として非常に優れた特性を持っている。しかし、実用化のためには熱、物質移動特性の優れた高効率の熱交換ユニットが必要となる。実際に AHP 用吸着材として使用する場合には、造粒ペレットとして熱交換器につめる従来法では、効率的に加熱したり、除熱したりすることができない。そこで、バインダーを用いて直接熱交換器に塗布することで、急激な除熱を行うことに成功した。AFI 型の FAPO の塗布熱交換器の一例を図 23 に示した。

5-4-6 吸脱着繰り返し耐久性、および構造との関係

吸着ヒートポンプ用の水蒸気吸着材等の実用材料としては、水蒸気の吸着、脱着の繰り返し耐久性は非常に重要な特性ある。そこで、実際に吸着、脱着を繰り返す実験装置を作製し、吸着等温線の変化を調べた。実験装置の概要を図 24 に示した。溝を付けた円盤状のモジュールの溝部分にサンプルを入れ、そのモジュールに吸着過程用の低温 $X^{\circ}\text{C}$ と脱着過程用の高温 $Y^{\circ}\text{C}$ の温度の異なる温水が、切り替えることにより交互に流れるようになっている。吸着過程では、SV-2 のバルブが開、SV-1 のバルブが閉となり、モジュールへは低温の $X^{\circ}\text{C}$ の温水が流れ、恒温槽 Chamber-2 にある水容器から水蒸気がモジュール内に導入され、サンプルが $X^{\circ}\text{C}$ において水蒸気を吸着する。約 1 分後、SV-2 が閉、SV-1 が開となり、モジュールへは高温の $Y^{\circ}\text{C}$ の温水が流れ、サンプルに吸着した水蒸気が脱着され、 5°C 程度の低温の恒温槽 Chamber-2 内にある容器へ移動する。この脱着過程も約 1 分である。このようにして、吸脱着のサイクル時間約 2 分で、吸脱着がを繰り返し行うようにする。

吸着材として、AFI 型 FAPO (Fe=5mol%) と CHA 型 SAPO (Si=9mol%) を用いて吸脱着の繰り返し実験を行った。実用上、AHP 用として必要な吸脱着の繰り返しとしては、太陽熱利用等の定置式の場合は約 50 万回、自動車等の移動式の場合は約 20 万回と試算されたので、定置式用途への適用性の高い AFI 型 FAPO では 50 万回以上、移動式用途への適用性の高い CHA 型 SAPO では、20 万回以上を目指して実験を行った。AFI 型 FAPO の場合は、吸着過程の温度は 40°C 、脱着過程では 70°C で行った。CHA 型 SAPO の場合は、吸着過程の温度は 50°C 、脱着過程では 90°C で行った。このようにして水蒸気の吸脱着繰り返し試験を行い、AFI 型 FAPO の場合は、1 万回、10 万回、57 万回後のサンプルについて 35°C の水蒸気吸着等温線を測定した。CHA 型 SAPO の場合は、1 万回、10 万回、57 万回後のサンプルについて 35°C の水蒸気吸着等温線を測定した。2 万回、6 万回、10 万回、20 万回後のサンプルについて 25°C の水蒸

気吸着等温線を測定した。これらの結果を図 25 に示した。AFI 型 FAPO では約 60 万回、CHA 型 SAPO では 20 万回の繰り返し吸脱着においても吸着等温線はほとんど変化せず、これらの AIPO 型ゼオライト吸着材は実使用条件においても十分な耐久性を有することが推定できた。

このような水蒸気吸脱着に対する高い耐久性は AIPO 型ゼオライトすべてに共通するものはない。例えば、ERI 型や VFI 型などの AIPO 型ゼオライトは同様な実験で吸着量の低下が激しい。また、CHA 型 SAPO においても特定のものでは、このような高い耐久性を発揮することはできない。例えば、CHA 型 AIPO の場合は、非常に低い耐久性を示す。これは、AIPO の組成では、安定な CHA 構造を維持するのが難しいためであると考えられる。骨格に Si を導入することにより、CHA 構造が安定化していると考えられる。しかし逆に骨格への Si 量を増大させ、例えば、12mol% の Si モル比の CHA 型 SAPO の場合、同様に水蒸気吸脱着の耐久性は非常に低い。これは、骨格への Si 量が多すぎても CHA 構造が不安定となり得ることともに、酸点が増加するために加水分解が促進されやすく、水蒸気吸脱着での耐久性が低下すると考えられる。このような結果から考察すると、安定な構造を保つ CHA 型 SAPO の要件としては、骨格内の Si 量が適切であり、また骨格内配位ができるだけ均一であることが望ましいと考えられる。CHA 型 SAPO の場合、構成する CBU に着目すると、d6r、あるいは cha-cage に 1 個の Si が配位する理想的な状態を仮定すると、Si 量は 8.3mol% と算出される。このように考えると、今回の実験で使用した Si 量 9mol% の CHA 型 SAPO は適切な Si 量の範囲にあると考えられる。このような水蒸気吸脱着において高耐久性を持つ CHA 型 SAPO についての理想的な配位状態についてのイメージ図を図 26 に示した。

さらに構造との関係について調べるため、この CHA 型 SAPO の ^{29}Si -MAS-NMR を測定した。この CHA 型 SAPO は OSDA として通常用いられる TEAOH ではなく、アミンを用いている¹³⁾。通常の OSDA である TEAOH を用いて合成し、同じ Si 量 9mol% とした場合の CHA 型 SAPO についても比較のため ^{29}Si -MAS-NMR を測定した。なお、TEAOH を用いて合成した CHA 型 SAPO は、水蒸気吸脱着繰り返しの耐久性は低い。これらの ^{29}Si -MAS-NMR の結果を図 27 に示した。これから、本検討に用いた高耐久性を示す Si(4Al) に帰属される 1 本のピークのみを持つものに対して、耐久性の低い SAPO は Si(4Al) の他に Si(3Al)、 SiO_2 の凝集であるシリカアイランドの関連があると考えられる Si(4Si) のピークも観測され、Si の配位が不均一であることがわかる。この結果からも適切な骨格 Si 量と、均一な Si 配位が CHA 型 SAPO において高い水蒸気吸脱着耐久性において重要な因子であることが確認できた。

5-5 まとめ

AIPO 型ゼオライトが、アルミノシリケートのゼオライトと同じ構造のもの他に独自の構造のものもあり、またアルミノシリケートに比べて、より多くの種類のヘテロ原

子の骨格置換が容易であるという特徴を有していることより、AIPO 型ゼオライトの種類によって異なる吸着性能のものが得られるのではないかと考え、種々の AIPO 型ゼオライトを合成し、それらについての水蒸気吸着性能を測定し、その構造、組成等の水蒸気の吸着特性との相関について調べた。その結果、水蒸気吸着特性については、いずれも低相対湿度から立ち上がるIV型の吸着等温線を持つが、構造により大きく変化し、メソポーラスシリカなどの制御されたメソ孔を持つ物質の場合に適用可能な Kelvin の式は適用できないことがわかった。また、組成の影響について調べた結果、3 価原子の骨格導入では、AIPO と同様な低相対湿度ではほとんど吸着が起こらず、特定の相対湿度から吸着が急激に始まり、導入する元素に応じて吸着開始の相対湿度が異なるということがわかった。これに対して、2 価、4 価の原子の場合は、骨格が極性を持つためと考えられることから低相対湿度においても吸着が進み、特定相対湿度で急激に吸着量が増加する現象が見られた。また複数のヘテロ原子を骨格へ導入した場合は、それらの特徴がそれぞれ反映されるような吸着等温線を示した。また、導入ヘテロ原子の量についても調べた結果、導入量が増加するにしたがい、導入効果が大きくなることがわかった。すなわち、SAPO の場合であれば、Si 導入量が増大してくると骨格の極性が大きくなり、強い親水性を持つようになるため低相対湿度から吸着量が大きくなり、I 型に近い等温線に見かけ上変化していくというようなことがわかった。これらの構造の効果、ヘテロ原子の効果等を組み合わせることにより、低相対湿度領域において所望の立ち上がり相対湿度を持つような AIPO 型ゼオライトを設計できる。

AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着等温線について、温度依存性についても調べた。その結果、アルミノシリケートのゼオライトや、シリカ、活性炭などちがい、大きな温度依存性を持つことがわかった。吸着等温線が特異な S 字型を持つことなどと合わせて、このような AIPO 型ゼオライトの特徴について DSC-XRD、MAS-NMR、単結晶 X 線構造解析などを行って調べた結果、これらの特徴の要因としては、比較的疎水的な構造から親水的な構造の水和結晶への転移への平衡状態である、水-ゼオライト間の水素結合ネットワークの形成過程が存在するためであると考えられる。このような転移の平衡状態は、AIPO 型ゼオライトの構造、組成等により変化するため、種々の AIPO 型ゼオライトにより、それぞれ特定の水蒸気吸着特性を持つことが可能になると考えられる。

これらの AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着特性の応用として、低温未利用熱を利用した吸着ヒートポンプ (AHP) 用の吸着材の検討を行った。その結果、従来のシリカゲルなどの吸着材に比べて、大きな有効吸着量を得ることが可能であることがわかった。また、実用吸着材として重要な水蒸気吸脱着における耐久性についても検討し、その結果、数 10 万回以上の繰り返し吸脱着試験においてもほとんど性能低下が見られず、実用性能も十分あることが確認できた。

本研究の後、AIPO 型ゼオライトを用いた AHP はすでに国内外で導入されている。太陽熱を利用した冷房システムや超省エネガス給湯器に採用された。今後ますます、化

石燃料の使用量の削減、温暖化ガスの排出抑制などが必要になり、このような省エネ技術は非常に重要になると考えられる。大量に廃棄されている未利用熱を有効に用いることにより、太陽熱やコジェネレーション向けの小、中規模 AHP から、化学工場、製鉄所、ジュース工場、バイオエタノール工場などの大規模プラント向けの大型 AHP まで幅広く展開していき、環境、エネルギー問題解決の一助になることを期待している。

また、本章で高い水蒸気吸脱着性能を有する CHA 型 SAPO について、その Si 配位の均一性が重要であることを示したが、このような特徴を活かして、CHA 型 SAPO¹³⁾ を水蒸気吸着材以外の用途についても検討した。自動車排ガスについて、環境問題、燃費改善等の要求から、規制が世界中で強化されつつある。これらの直近の規制に対しては、NO_x 浄化触媒の性能向上が求められる。NO_x 浄化触媒用の尿素 SCR 触媒として、最近では Cu/CHA(アルミノシリケート)触媒が用いられる傾向である。そこで、同じ CHA 構造である CHA 型 SAPO に Cu を担持した触媒について SCR 性能について検討をした。その結果、低温浄化性能が高く、高温水熱耐久性があり、また自動車が運転、停止を繰り返すことにより、水蒸気についても吸脱着を繰り返すことから、水蒸気の吸脱着に対する SCR 性能変化を調べたところ、通常の OSDA で合成した CHA 型 SAPO の触媒に比べて高い耐久性を示した¹⁴⁾。

このように、特定の CHA 型 SAPO が種々の用途への展開の可能性があることがわかり、制御された構造を持つような設計されたゼオライトの合成技術が重要であることがわかる。

参考文献

- 1) S.T.Wilson, B.M.Lok and Flanigen, USP 4,310,444 (1982).
- 2) F. Watanabe, A. Kozuka, M. Kumita, and M. Hasatani, 化学工学論文集, 1165, **19** (1993).
- 3) M. Kanamori, M. Hiramatsu, T. Shibata, F. Matsuda and M. Hasatani, 化学工学論文集, 244, **24** (1998).
- 4) H. Kakiuchi, M. Yamazaki, E.Yamamoto, H.Hidaka, T. Ikehata and E.Akashige, SCEJ Proc. Energy Eng. Symp. 11, **3**, (2003).
- 5) H.Kakiuchi, T.Takewaki, M.Fujii, M.Yamazaki, H.Takumi, H.Watanabe, K.Inagaki, A.Kosaka, S.Inoue, S.Inoue, USP, 7,497,089 (2009).
- 6) T.Takewaki, M.Yamazaki, H.Watanabe, H.Kakiuchi, E.Kanamori, S.Terada, M.Iwade, USP, 7,422,993 (2008).
- 7) K.Tsutsumi, K.Mizoe, K.Chubachi, Colloid Polym Sci., 83, **277** (1999).
- 8) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田秀, 渡邊展, 武脇隆彦, 化学工学論文集, **31**, 273 (2005).
- 9) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田秀, 渡邊展, 武脇隆彦, 化学工学論文集, 361, **31**, (2005).
- 10) 武脇隆彦, 高機能ゼオライトの最新技術, 第4章 2 ゼオライト水蒸気吸着材, シーエムシー出版 (2015).
- 11) K. Inagaki, A. Kosaka, S. Inoue, Y. Aikawa, T. Takewaki, M. Yamazaki, H. Watanabe, H. Kakiuchi, M. Iwade, USP, 7,037,360 (2006).
- 12) 伊村宏之, 武脇隆彦, ゼオライト, 65, **28** (2011).
- 13) 垣内博行, 宅見英昭, 山崎正典, 武脇隆彦, 渡邊展, 特許 4896110 (2008).
- 14) 武脇隆彦, 触媒, 273, **60** (2018).

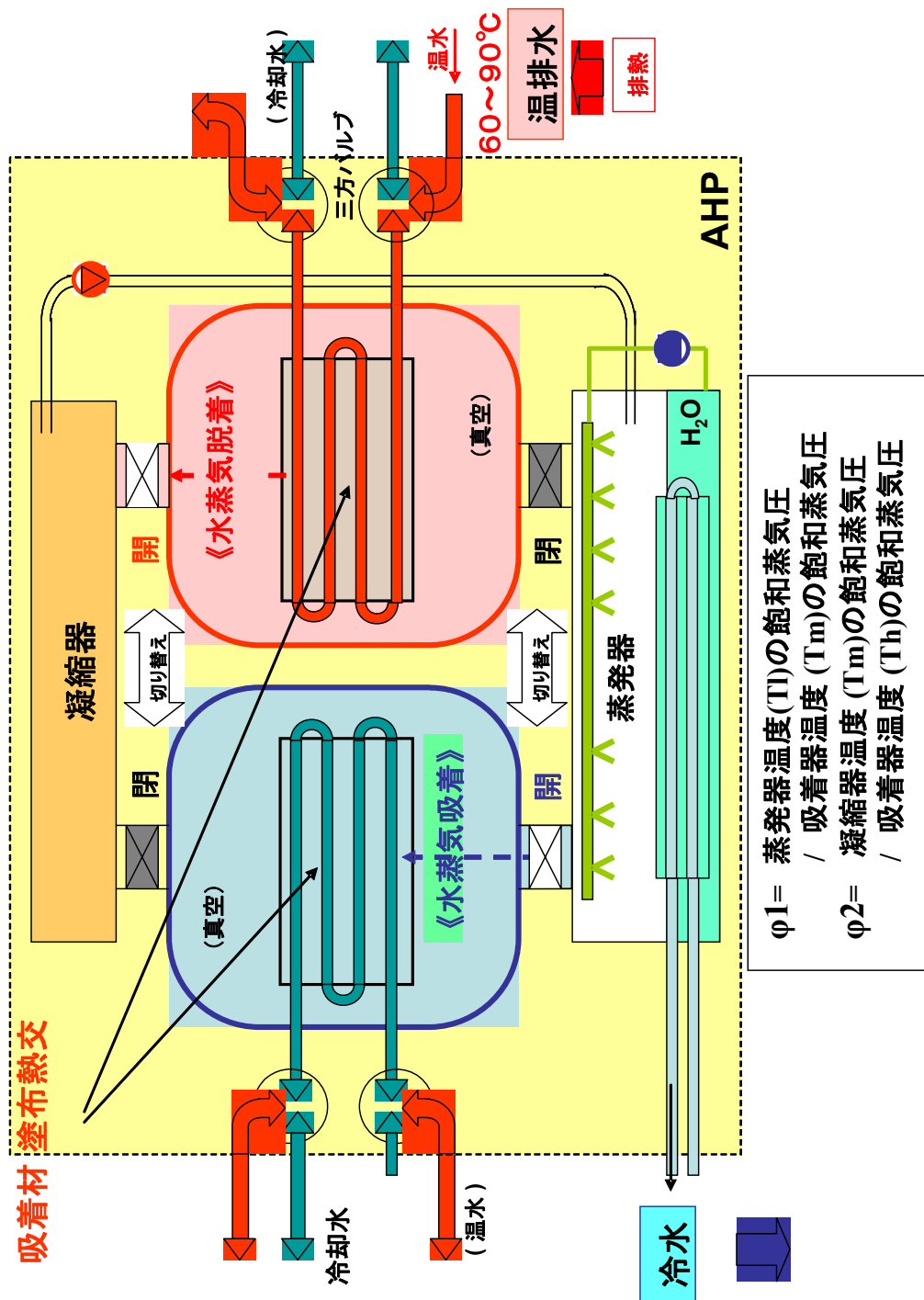


図1 吸着ヒートポンプ(AHP)の概念図

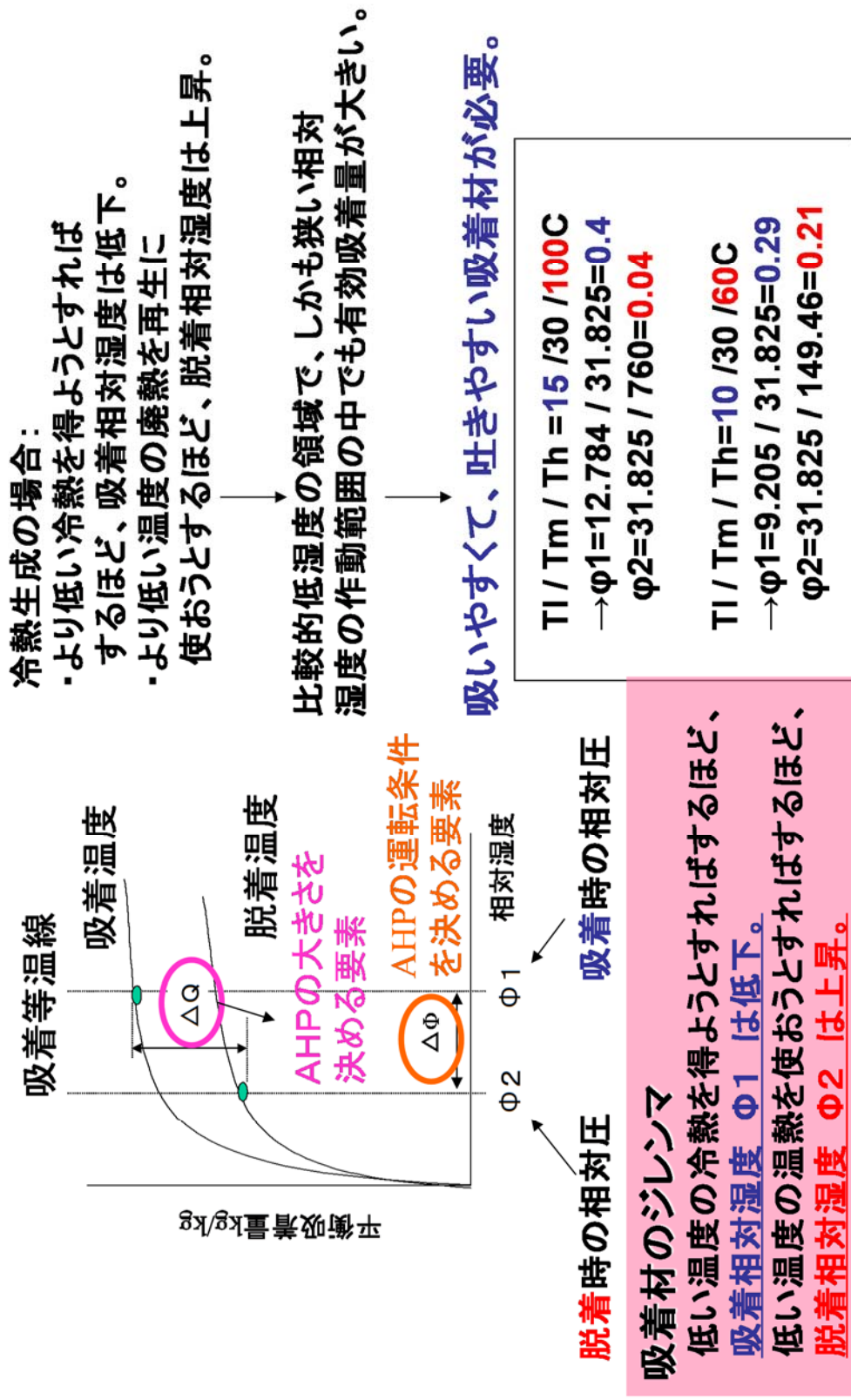


図2 低温廃熱利用吸着材の課題

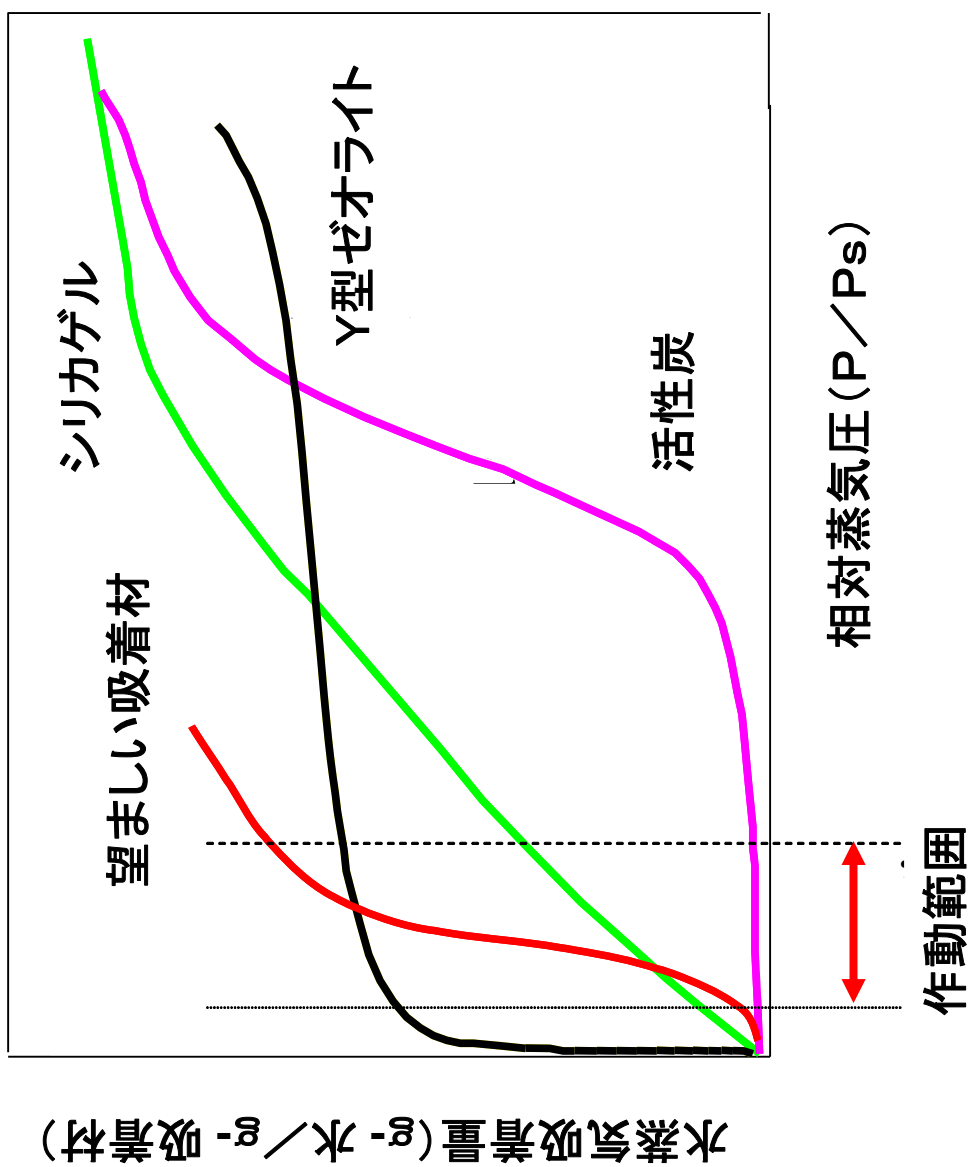


図3 種々の水蒸気吸着材の吸着等温線

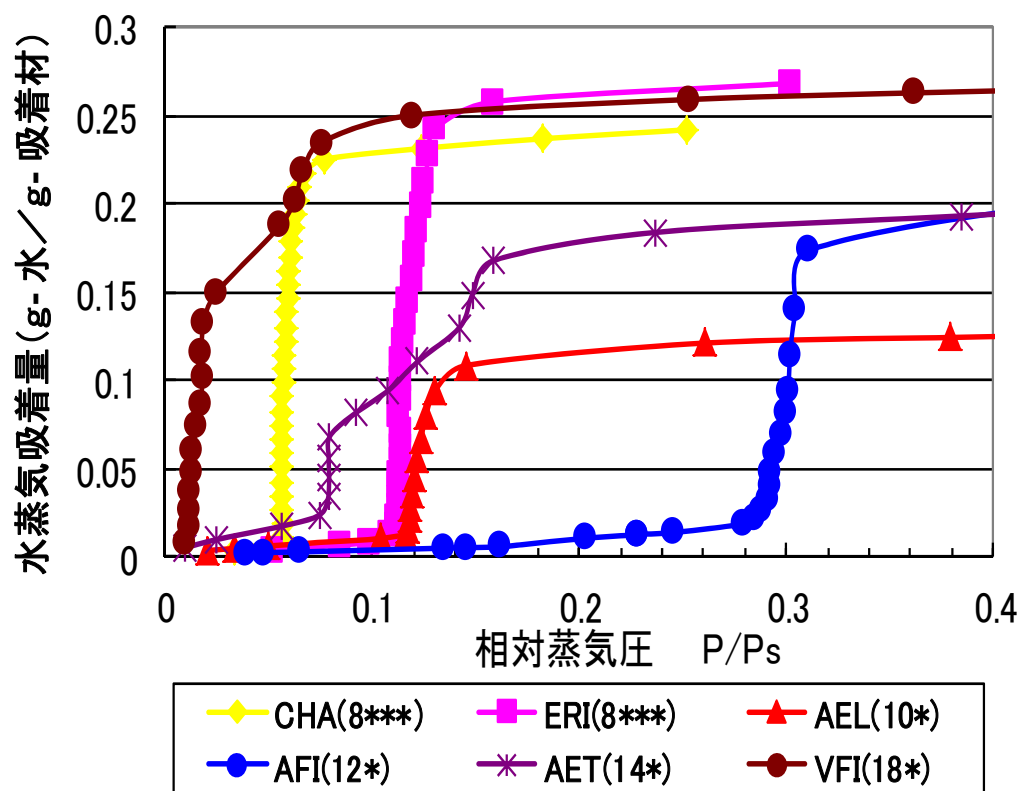
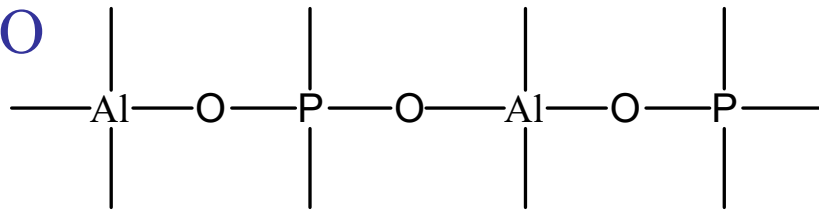
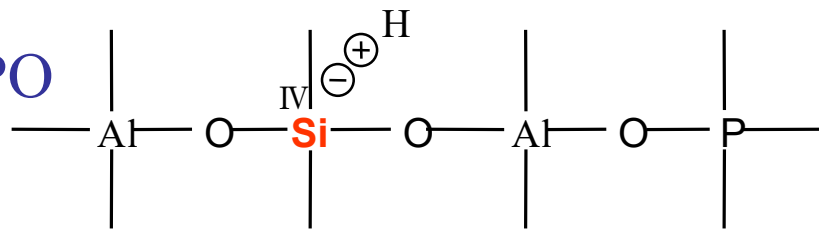


図4 種々の構造のAIPO系ゼオライトの水蒸気吸着等温線(25°C)

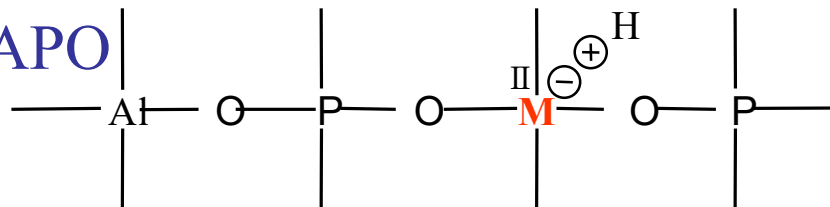
AlPO



SAPO



Me^{II}APO



Me^{III}APO

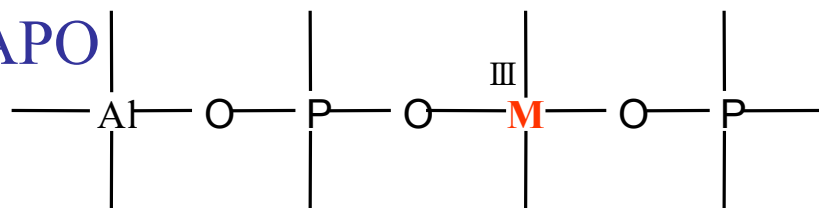


図5 AIPO型ゼオライトの骨格へテロ原子導入

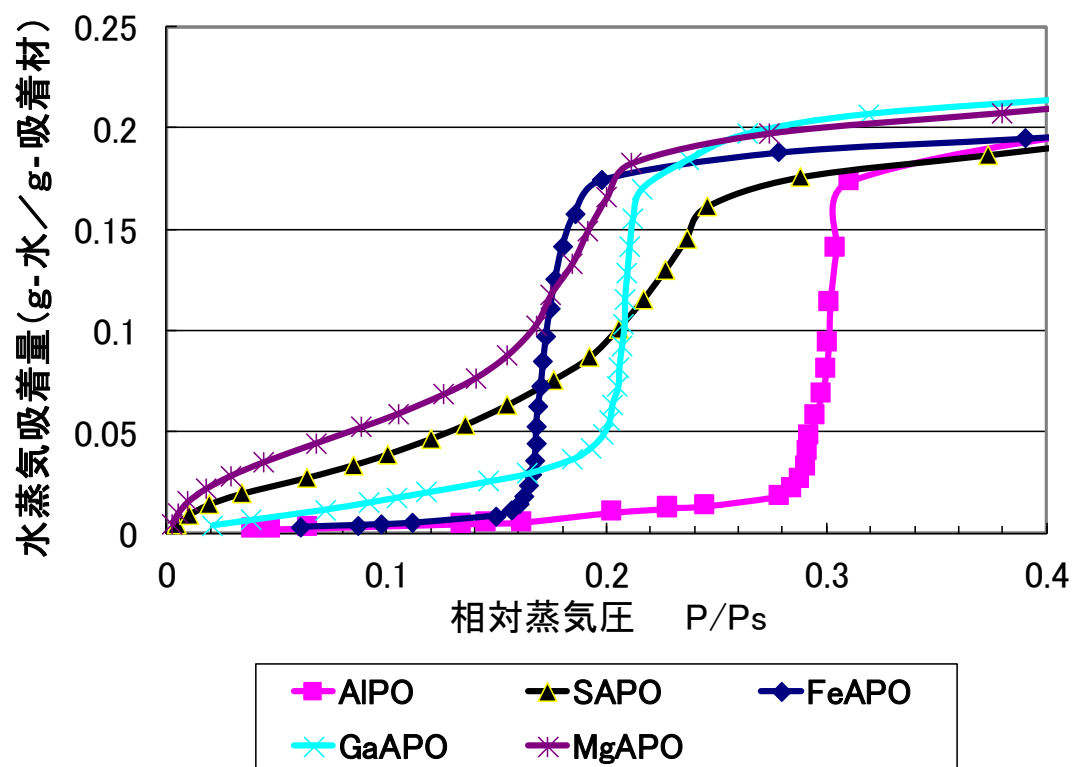


図6 種々のヘテロ原子置換AIPO-AFIの25°C水蒸気吸着等温線

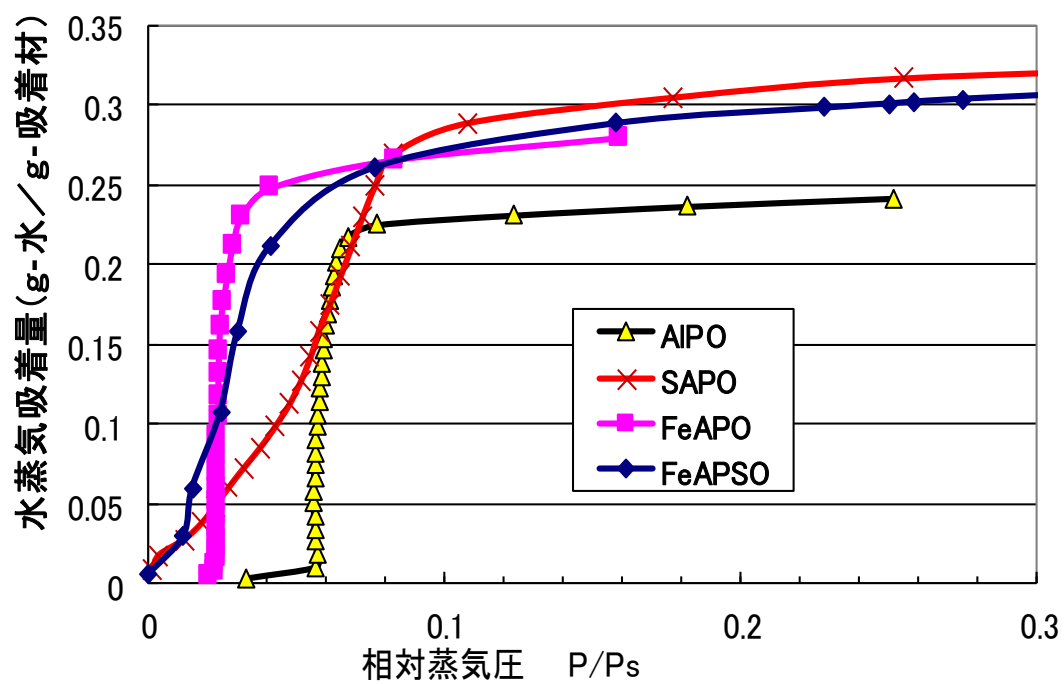


図7 種々のヘテロ原子置換AIPO-CHAの25℃水蒸気吸着等温線

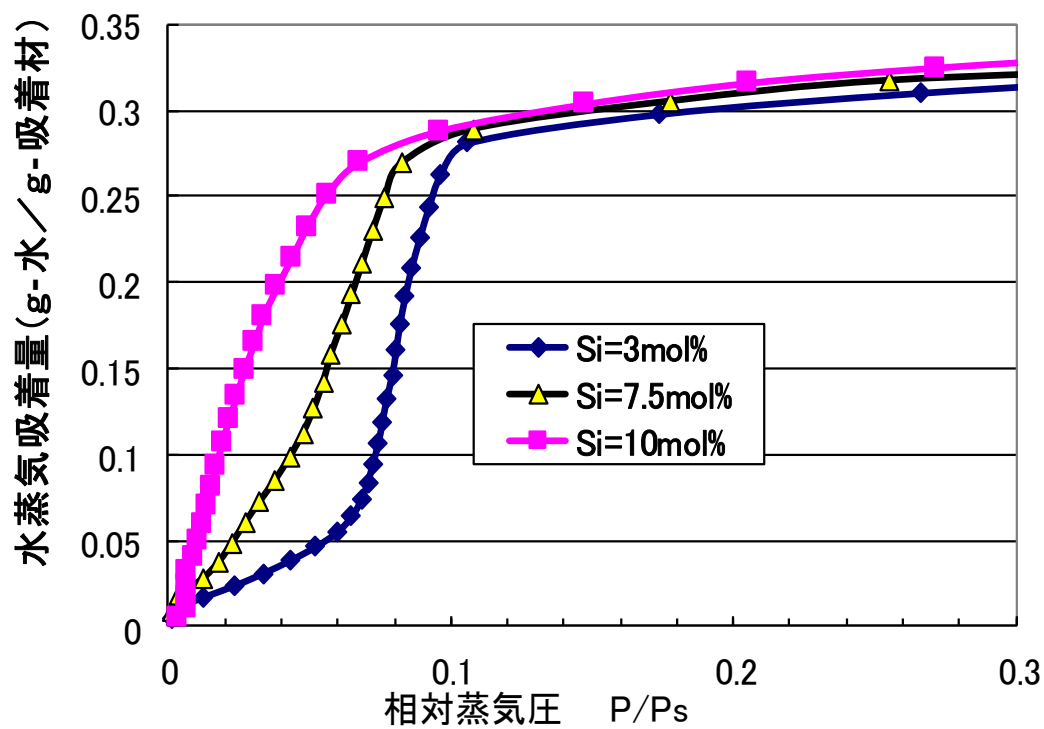


図8 種々のSi含有量CHA型SAPOの25°C水蒸気吸着等温線

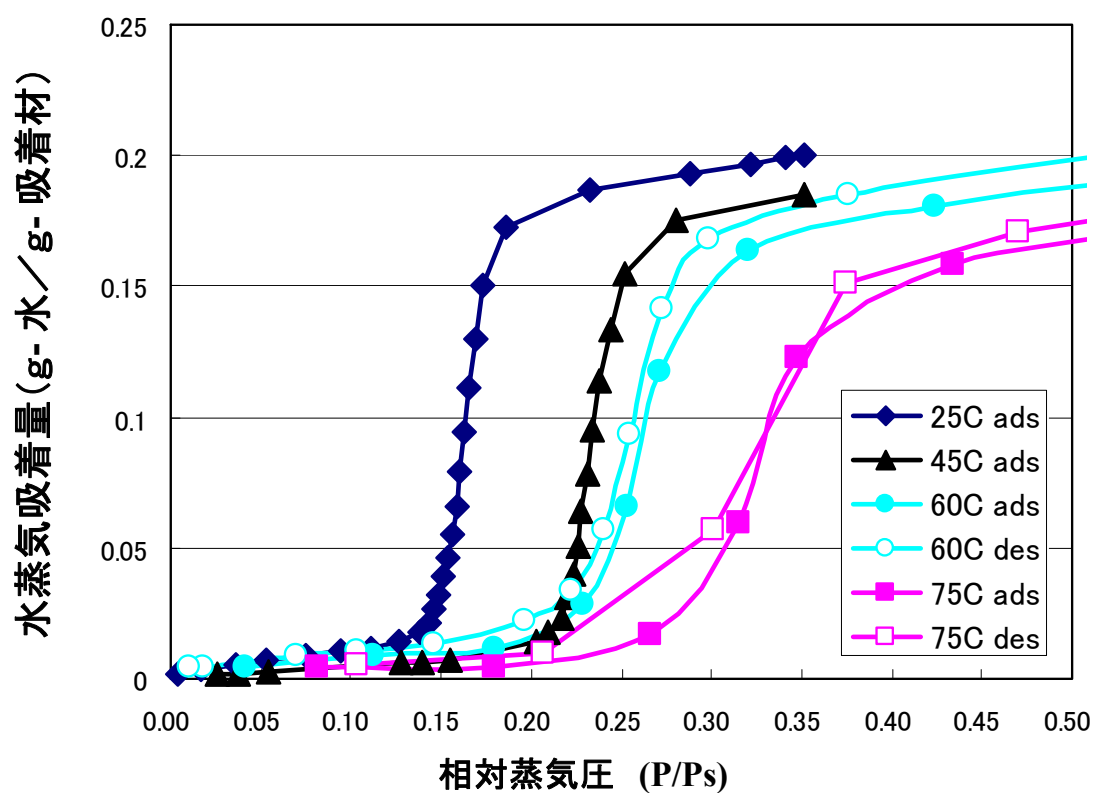


図9 種々の温度におけるAFI型FAPOの水蒸気吸着等温線

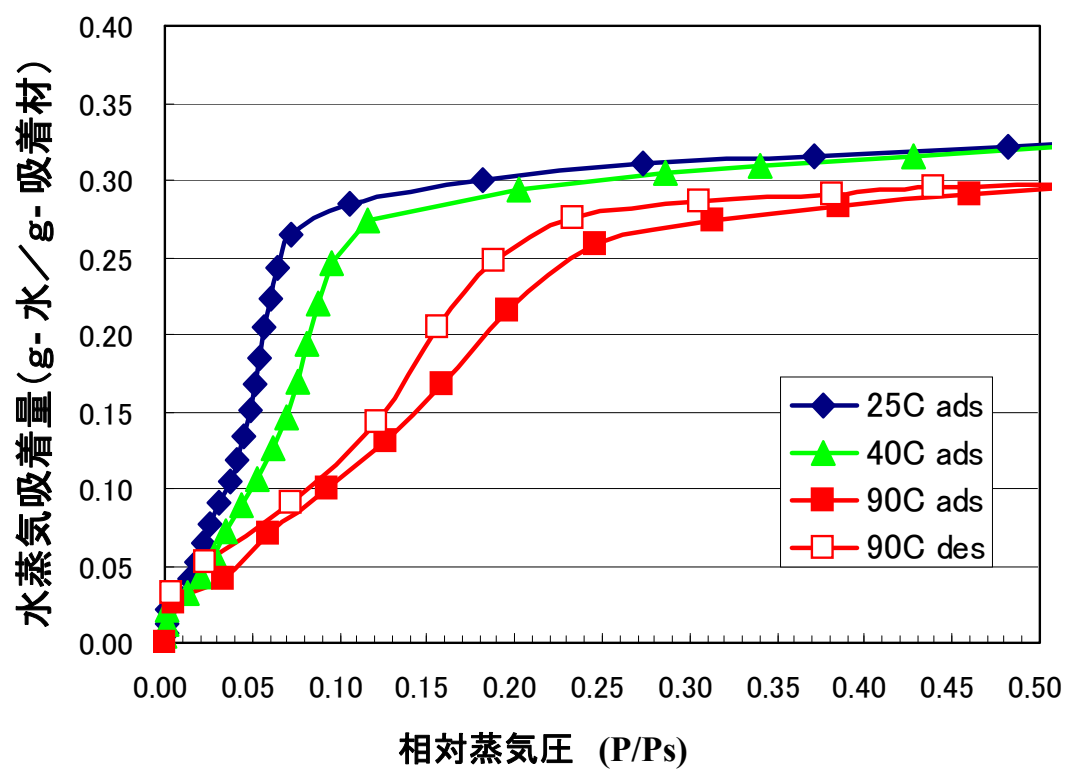


図10 種々の温度におけるCHA型SAPOの水蒸気吸着等温線

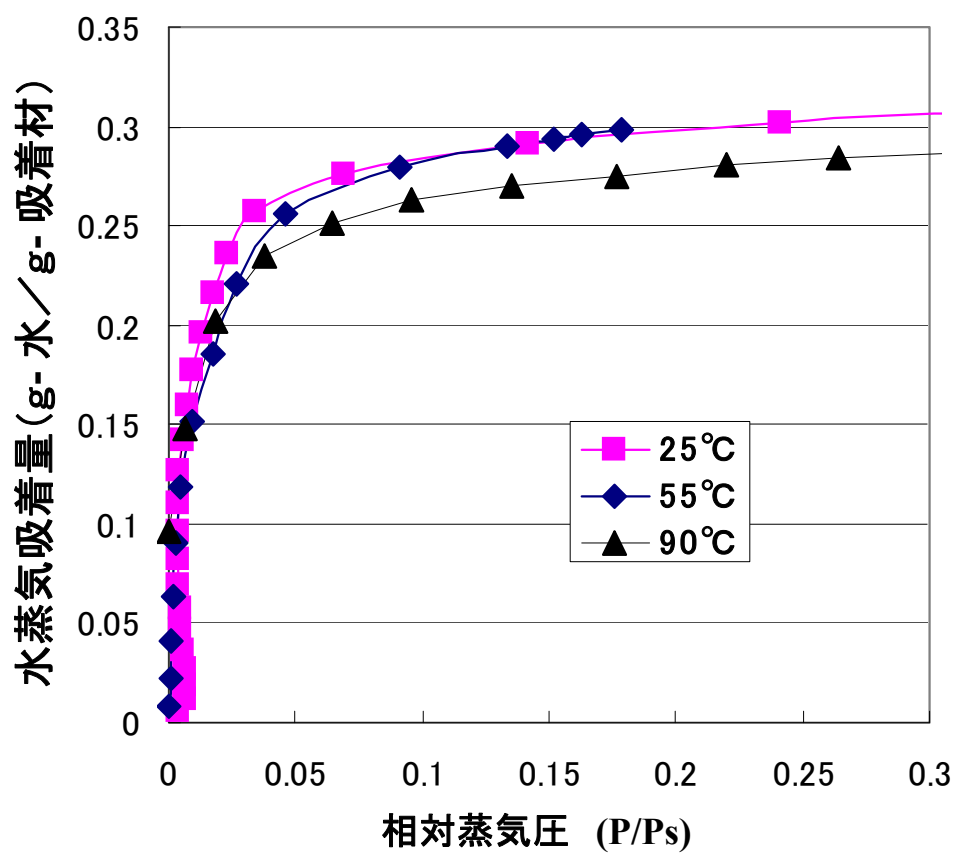


図11 Y型ゼオライトの吸着等温線

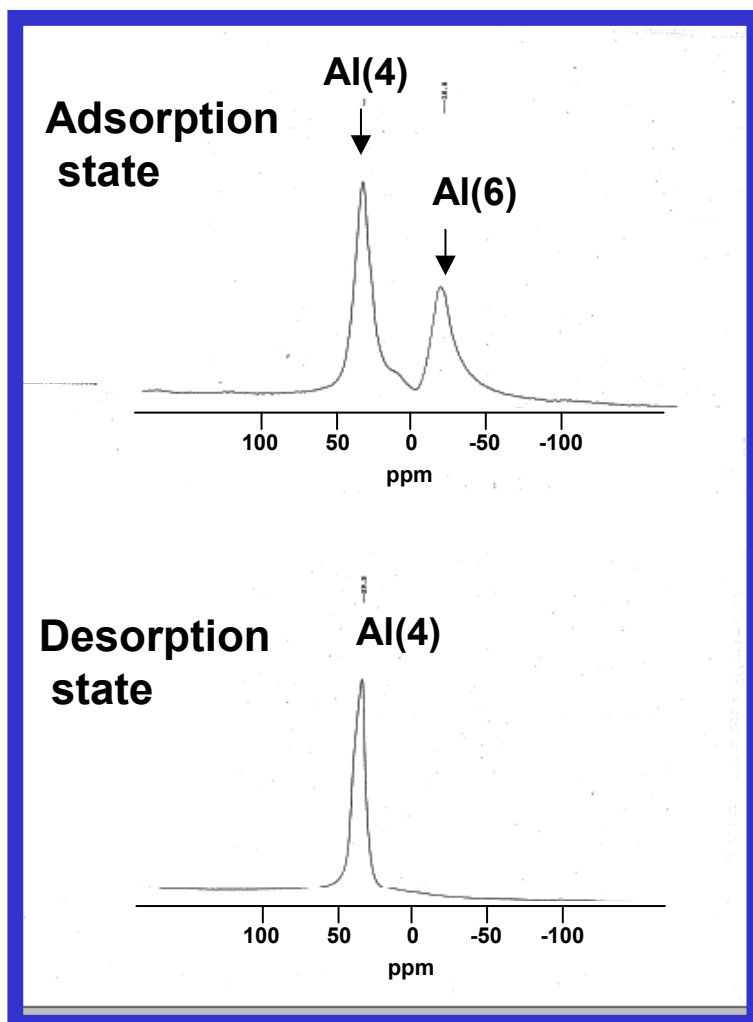


図12 CHA型SAPOの吸着、脱着状態における ^{27}Al -MAS-NMR 結果

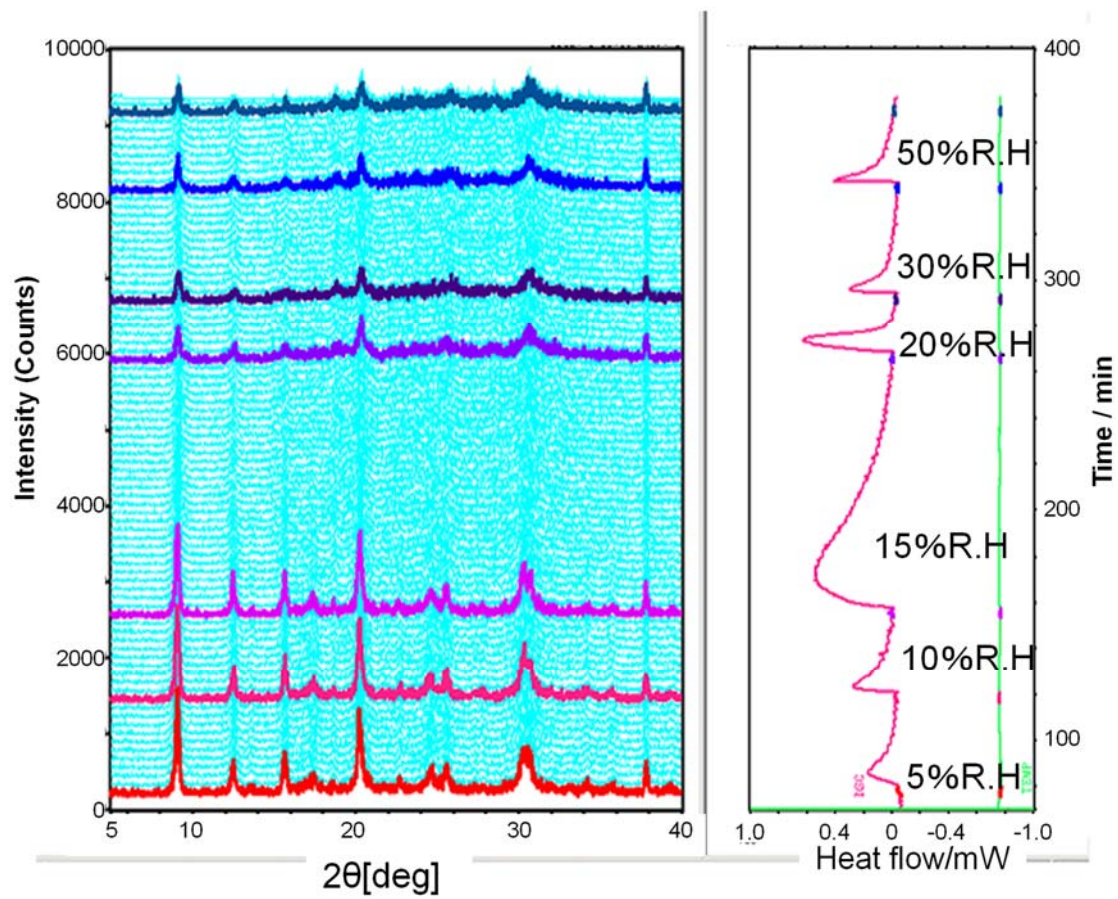


図13 CHA型SAPOの45°CにおけるHUM-XRD/DSC 結果

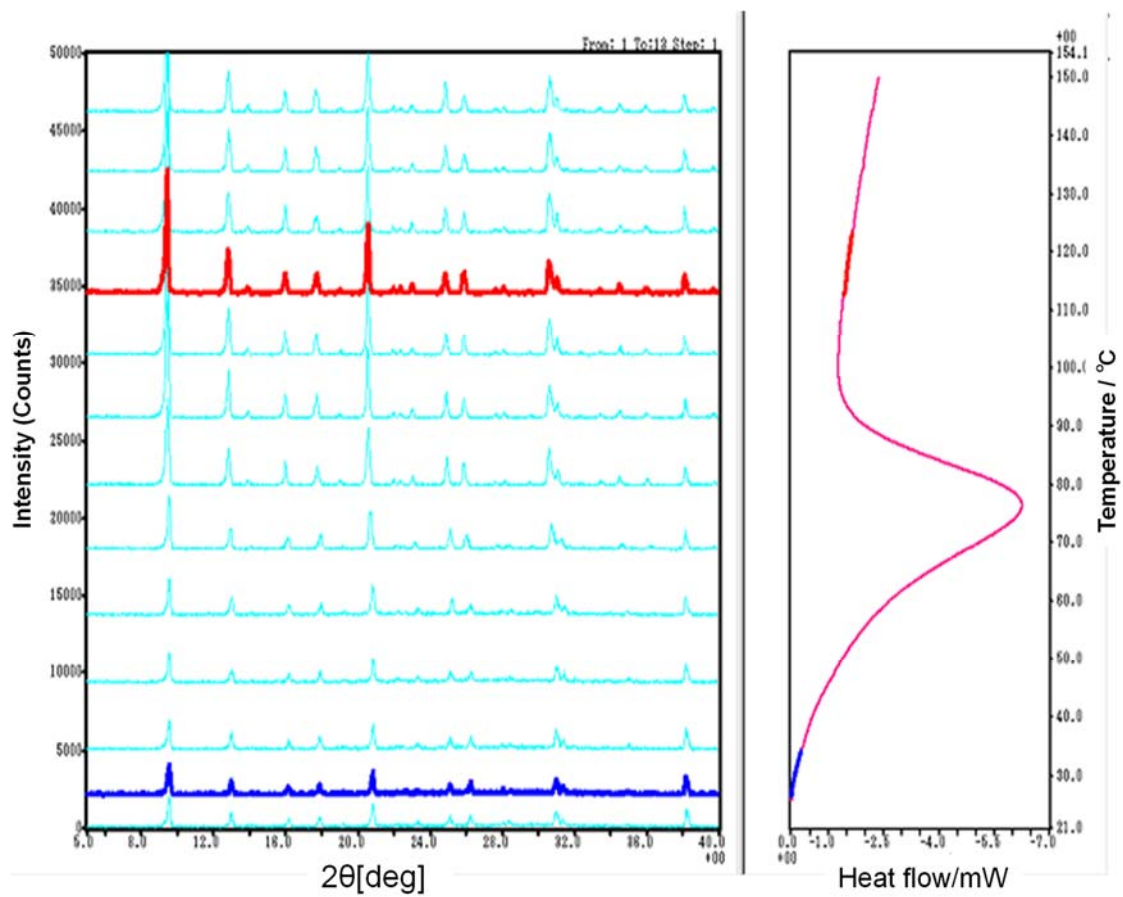


図14 CHA型SAPOの室温から150 $^{\circ}\text{C}$ までのXRD/DSC 結果

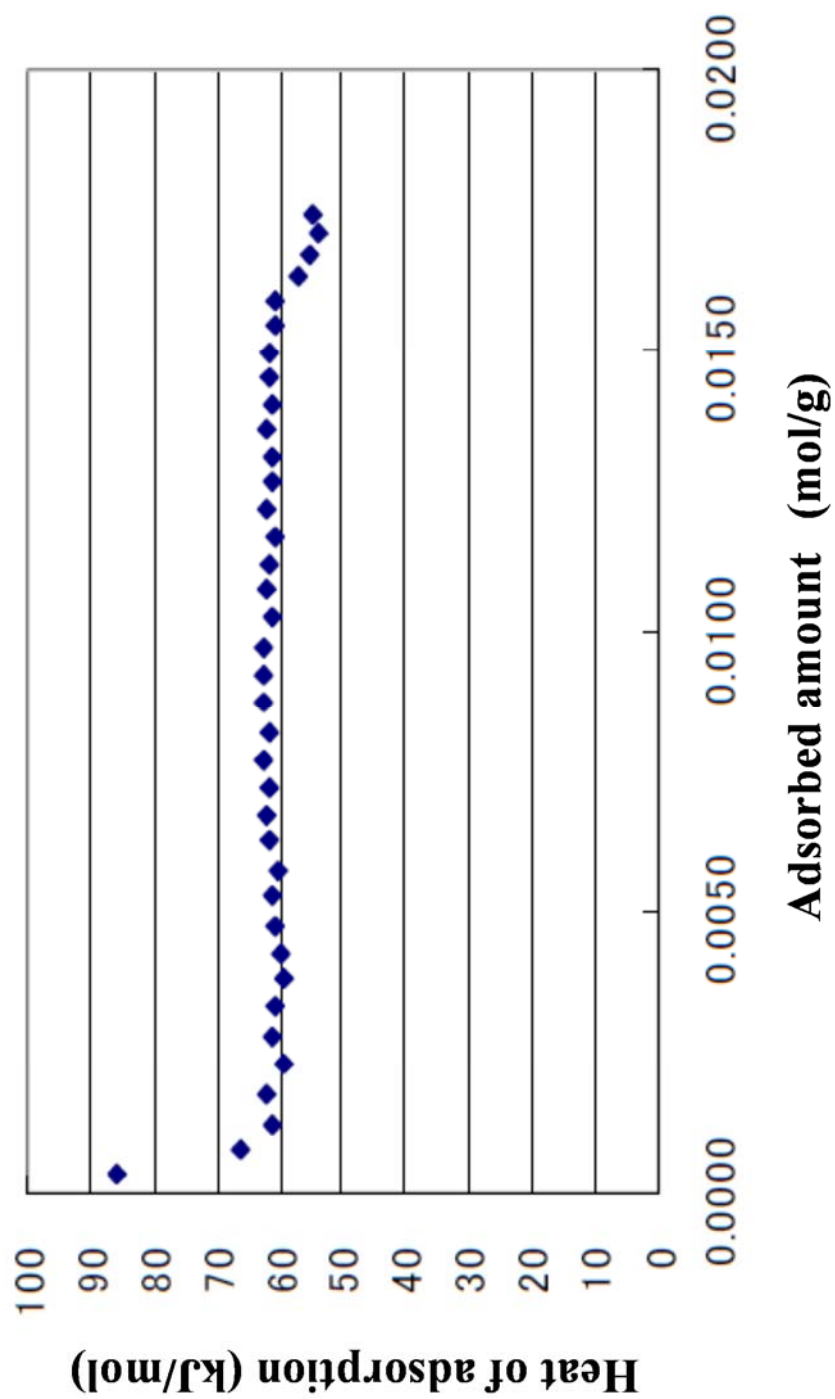


図15 CHA型SAPOの微分吸着熱

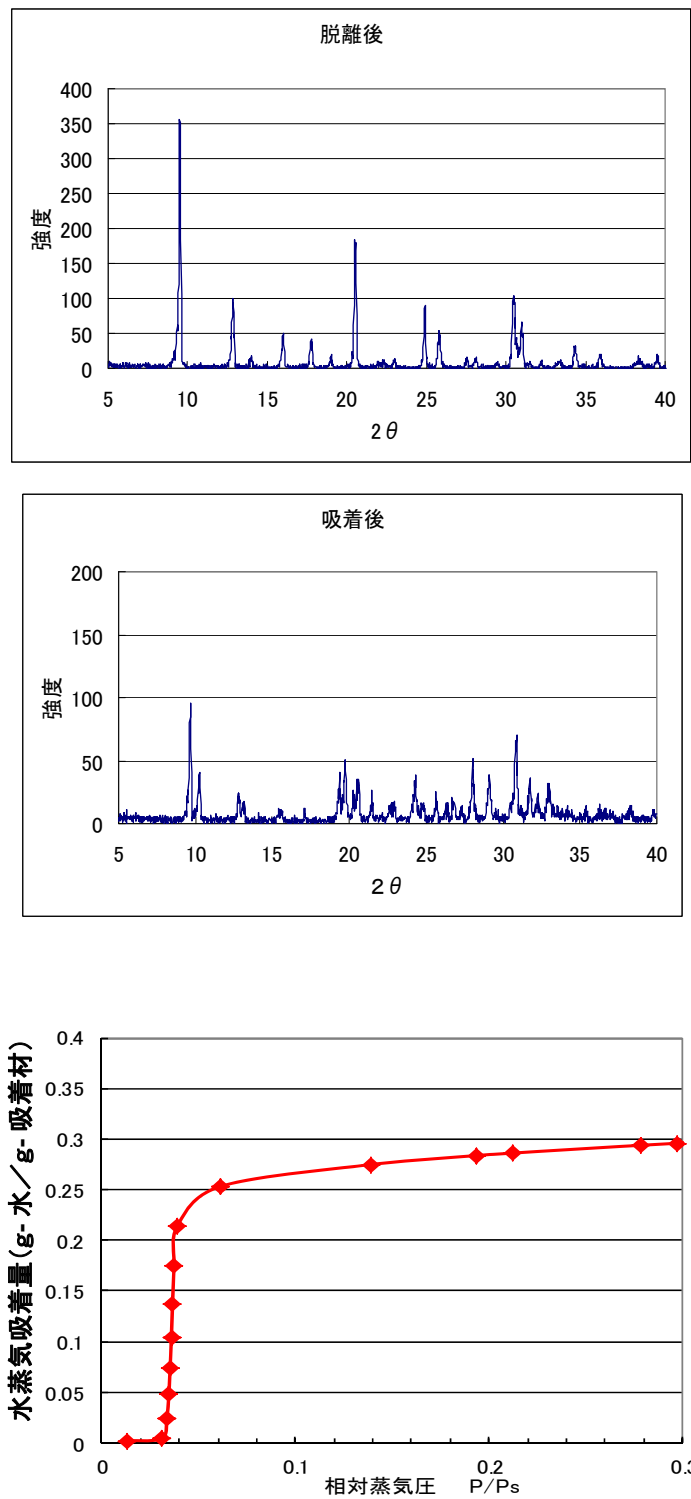


図16 CHA型FAPOの25°C水蒸気吸着等温線と水蒸気の脱着後、吸着後のXRD図

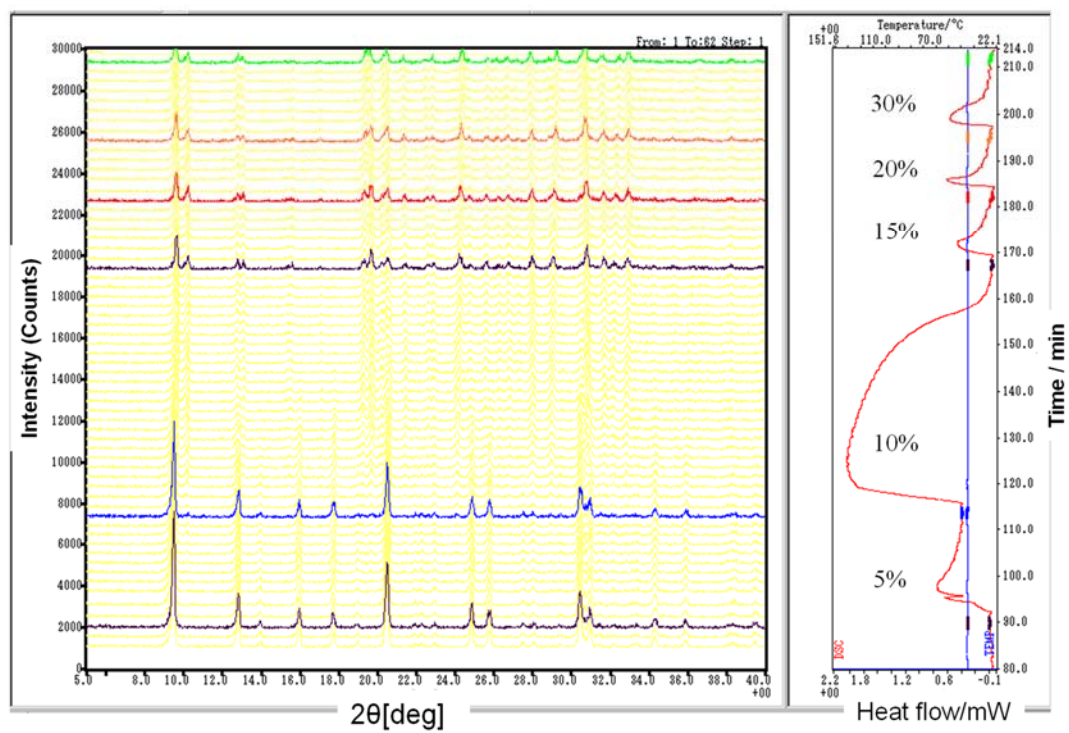


図17 CHA型FAPOの45°CにおけるHUM-XRD/DSC 結果

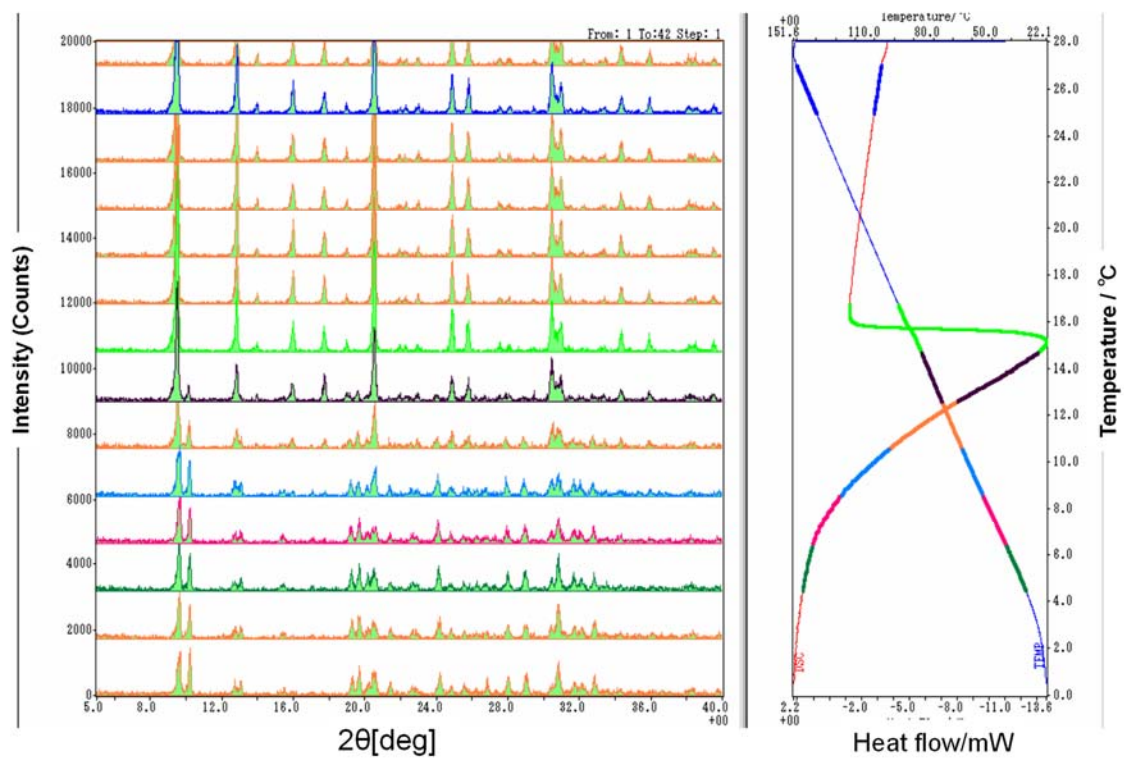


図18 CHA型FAPOの室温から150℃までのXRD/DSC 結果

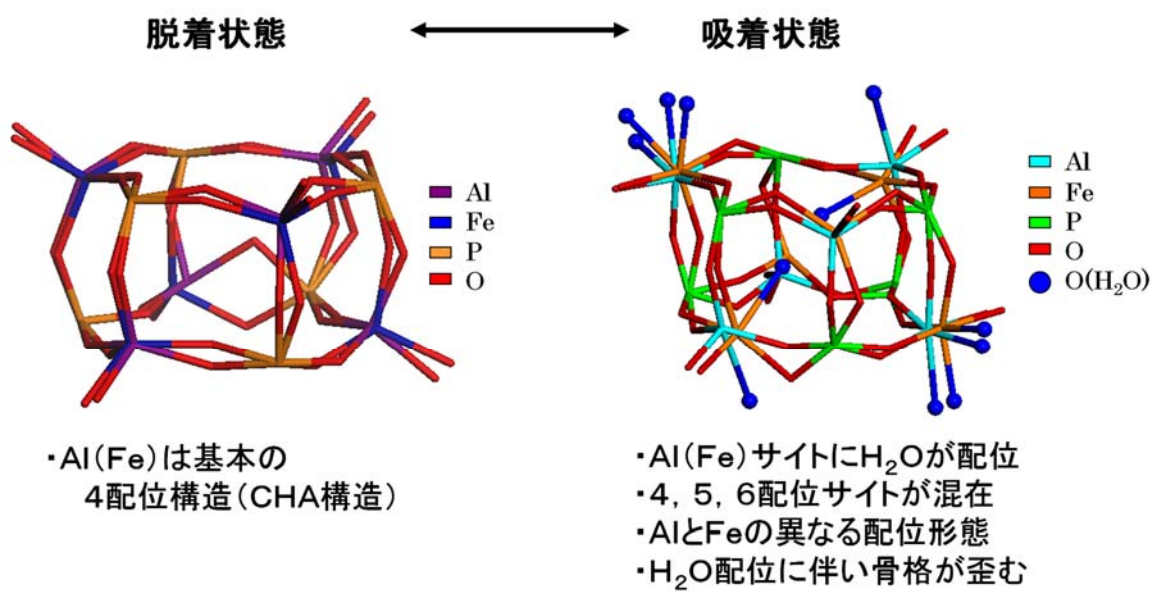


図19 CHA型FAPOの単結晶構造解析による水蒸気吸脱着による構造変化

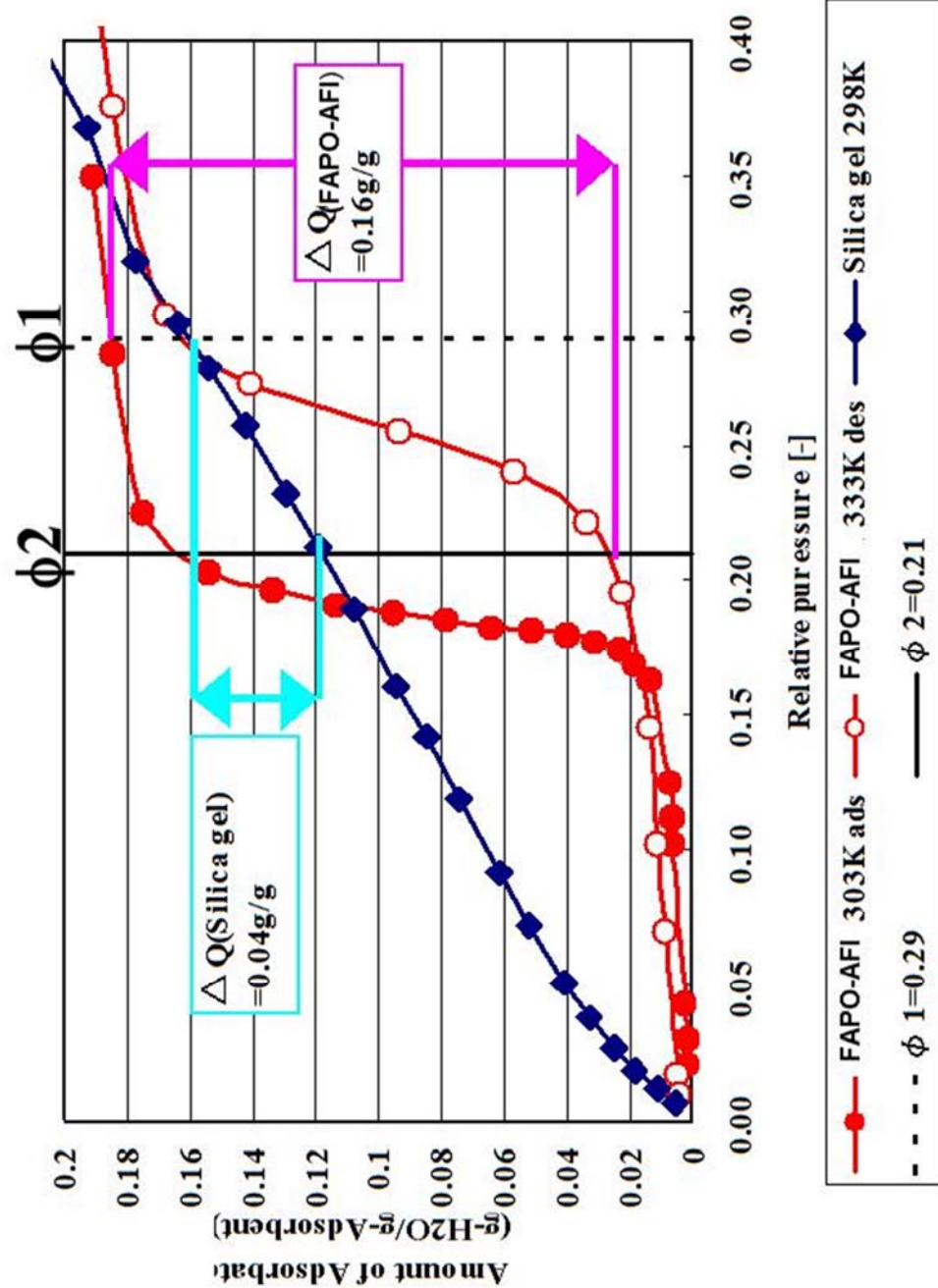


図20 AFI型FAPOのAHPへの組み込み可能性

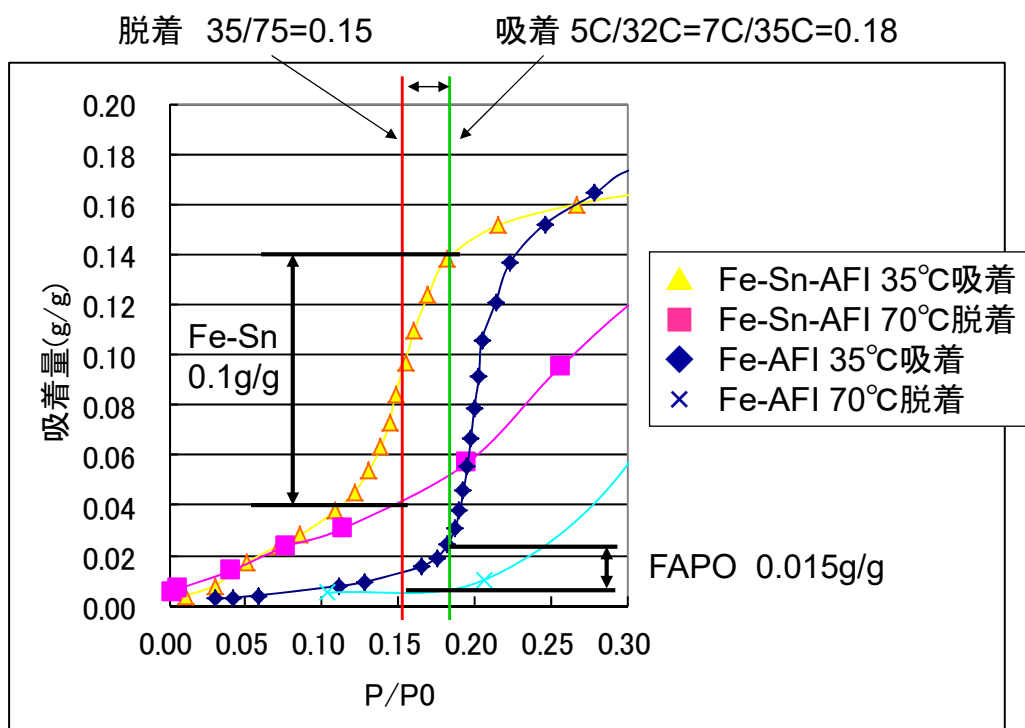


図22 AFI型Fe-Sn-AIPOとFAPOの低温冷熱用AHPへの組み込み可能性比較

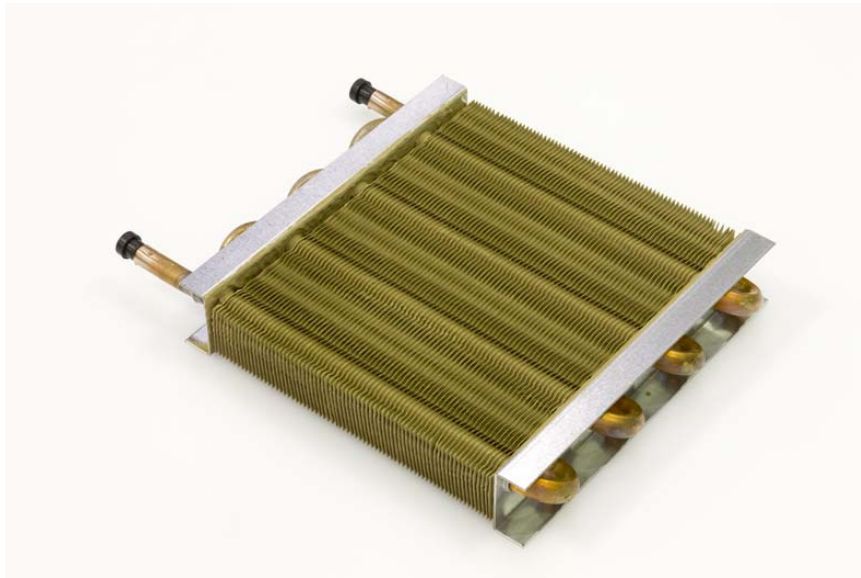


図23 AFI型FAPOの 塗布熱交換器

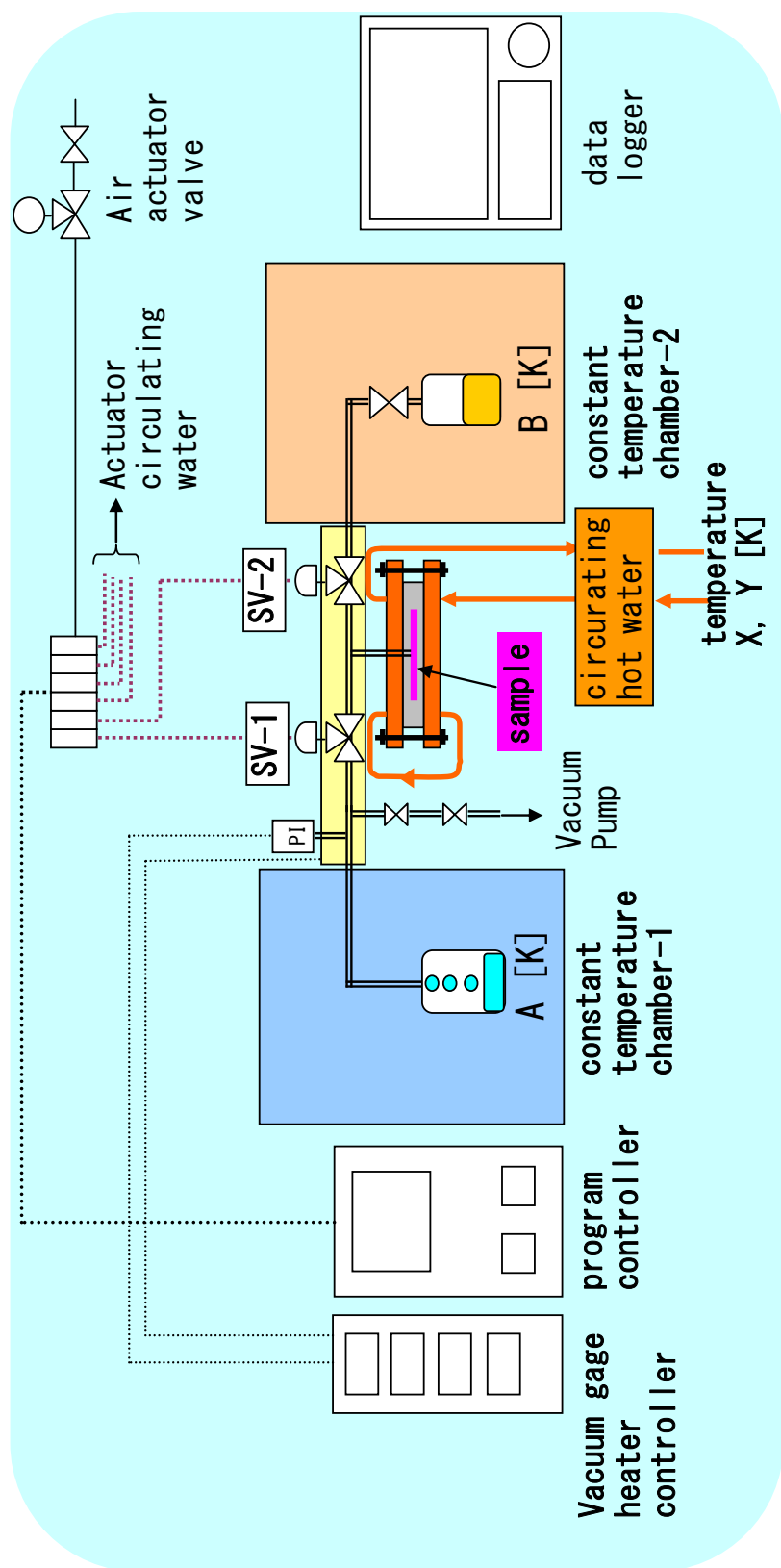
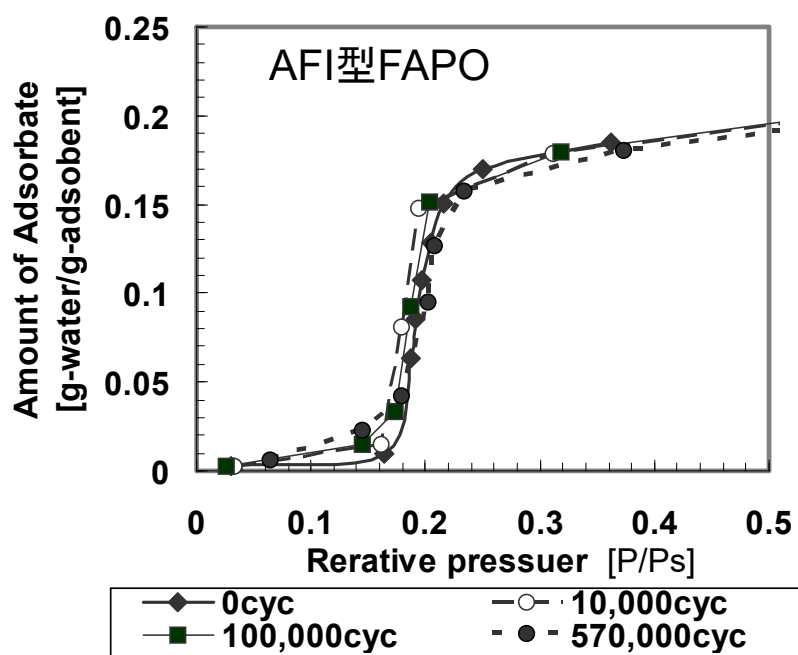
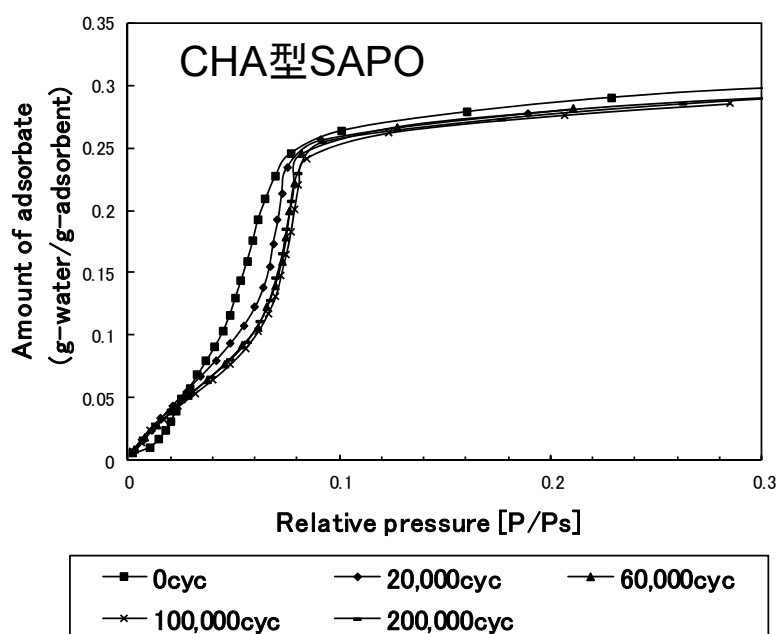


図24 水蒸気繰り返し吸脱着の耐久テスト装置



Mitsubishi Chemical Method
40°CAds.-70°CDes



Mitsubishi Chemical Method
50°CAds.-90°CDes

図25 AFI型FAPOとCHA型SAPOの吸脱着繰り返し
耐久テスト後の水蒸気吸着等温線

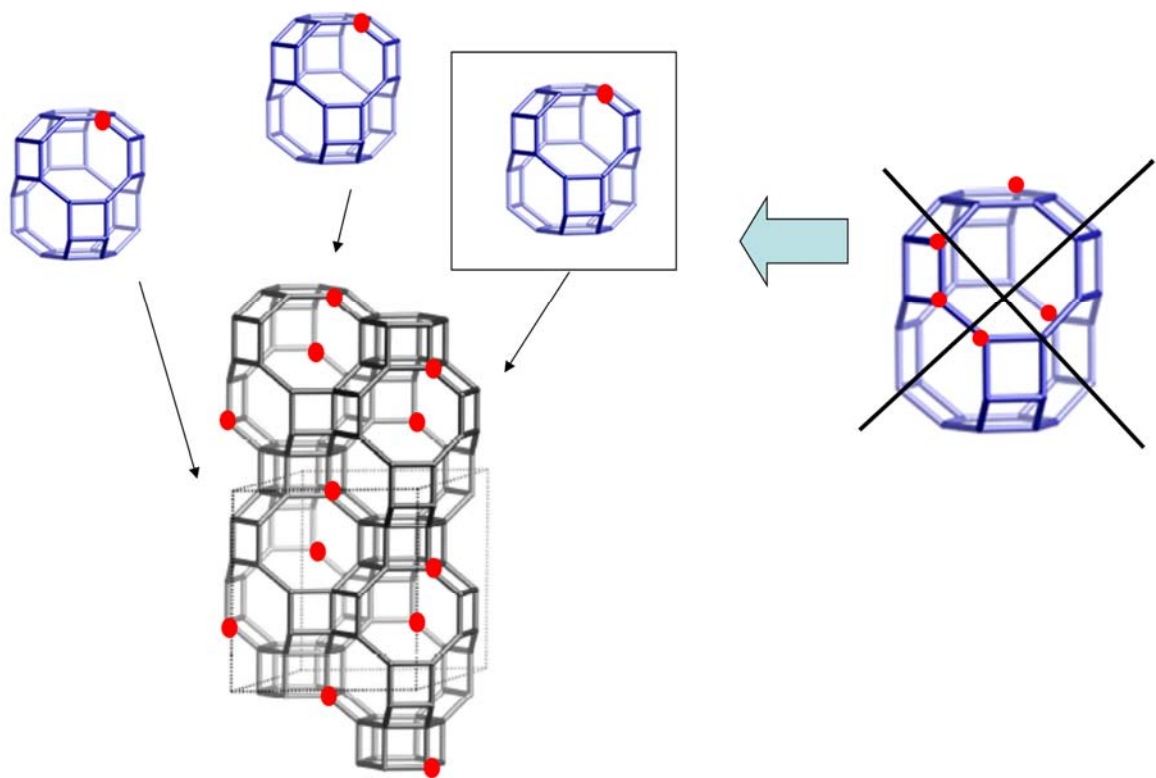


図26 高耐久性を持つCHA型SAPOのSi配位状態のイメージ

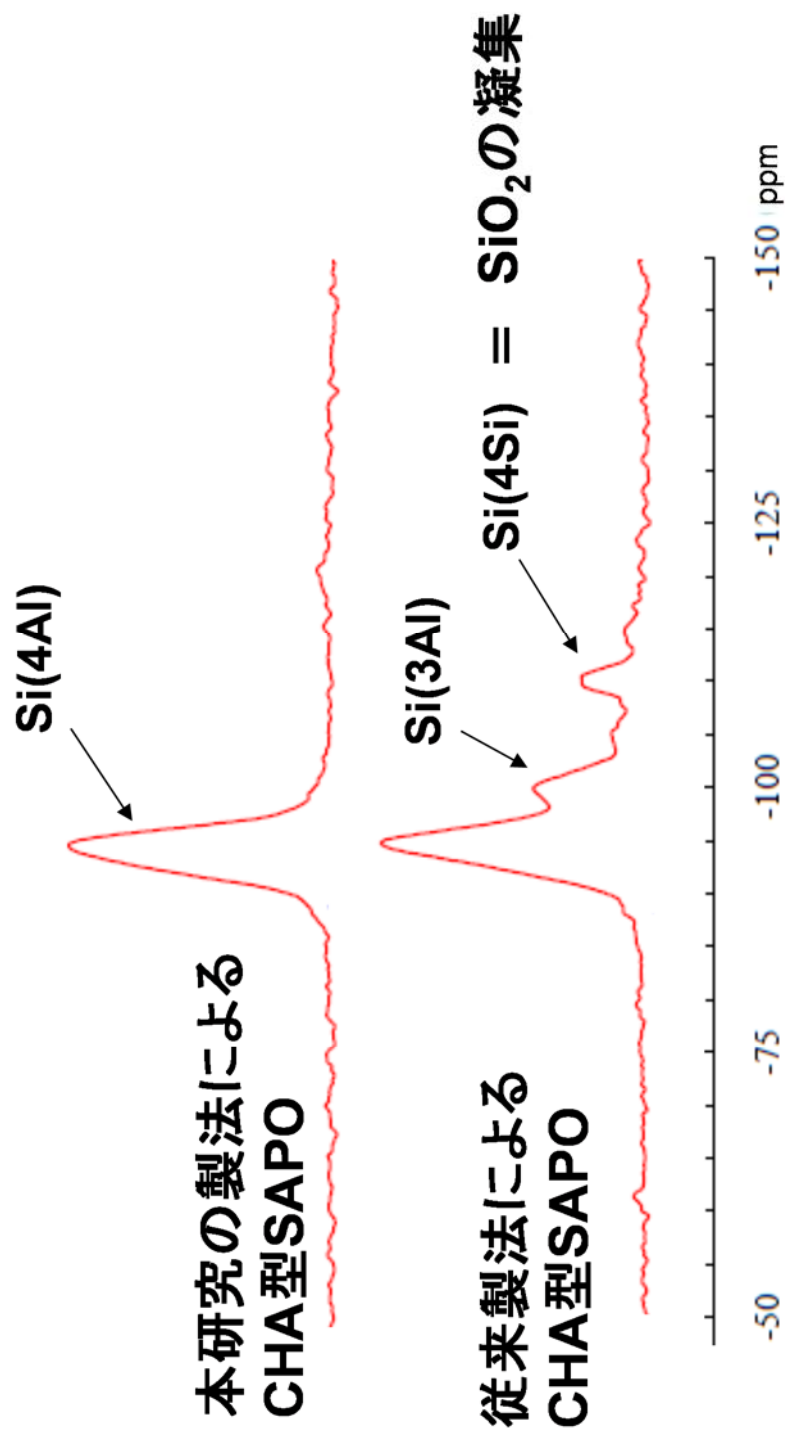


図27 耐久性の異なるCHA型SAPOの²⁹Si-MAS-NMR結果

第6章 結論と今後の展望

新規な、あるいは有用な特性を持ったゼオライトを合成するためには、新しいゼオライト合成方法の開拓と、その生成するゼオライトとの関連について詳細を研究していく必要がある。これらの観点をふまえ、新規ゼオライト合成方法により、新しい特性を持ったゼオライトを合成し、さらに新しい応用分野を開拓することを目的として研究を行った。

特にゼオライト合成における出発反応混合物に着目して研究を進めた。具体的には、出発反応混合物における、ヘテロ原子、OSDA における誘導体構造の影響、シリカ原料や出発反応混合物状態についてアルミノシリケートゼオライトにおいて研究し、さらに出発反応混合物をアルミノフォスフェートに変えて、アルミノフォスフェート型のゼオライトについても研究を行った。以下に各章の結論を記載する。

第2章では、ヘテロ原子を利用するゼオライト合成方法について、Zn を含有するジンコシリケートゼオライトを研究した。骨格に Zn を含有する新規なベータ型ゼオライトの合成に成功し CIT-6 (California Institute of Technology Number-6) と名付けた。CIT-6 は LiOH をアルカリ金属源として用い、Zn を含む透明溶液の出発混合物から合成でき、VPI-8 生成過程の途中段階で結晶化する特異なゼオライトである。Zn が骨格内に導入されていることを ^{29}Si MAS-NMR を用いることにより明らかにした。CIT-6 は酢酸水溶液等による酸性水溶液で処理することにより、OSDA や Zn など容易に抽出することができ、これらの結果から、CIT-6 を前駆体とすることにより、吸着性能や触媒性能の異なる、種々のヘテロ原子を含有するベータ型ゼオライトが合成できることを示した。

第3章では、表面水酸基が多く、反応性に富むと考えられるメソポーラスシリカを原料とする新しい合成手法を研究した。TEAOH を含浸させた Si-MCM-41 等の Si-メソポーラスシリカを原料とすることにより、Si-ベータ型ゼオライトの合成に成功した。 ^{29}Si MAS-NMR の結果から、TEA⁺カチオンと Q³サイトの特殊な関係を明らかとし、その結果、細孔中の TEA⁺カチオンは容易に酢酸水溶液により抽出され、高疎水性な Si-ベータ型ゼオライトを形成することができた。Ti、Al、B、V、Zr、Zn 等のヘテロ原子含有ベータ型ゼオライトについても、それらのヘテロ原子含有するメソポーラスシリカから同様な方法で合成することができた。これらの結果から、メソポーラスシリカが特異な物性を有する種々のゼオライト合成の有望な原料となることを示した。

第4章では、OSDA としてポリマー原料、あるいはそのモノマー体を用いたゼオライト合成について研究した。DABCO 誘導体をゼオライト合成の OSDA として用いることにより、種々の高シリカゼオライトが合成できた。DABCO 誘導体の構造、ヘテロ原子の影響について検討を行った結果、生成物の選択性は、DABCO 誘導体におけるメチル置換基の影響が大きいということがわかった。DABCO ポリマーを OSDA として用いた場合は、DABCO ユニットのメチル基置換よりも、DABCO ユニット間のメチレ

ン鎖の長さの方が、最終生成物への影響が大きいことがわかった。 ^{13}C -CP MAS NMRの結果から、DABCO ユニットの2つのカチオンサイトとゼオライト骨格とのイオンのな相互作用が異なることを示した。

第5章では、アルミノフォスフェート型ゼオライトの水蒸気吸着特性について、その構造、組成、合成方法などとの関連について研究を行い、得られた特性を活かして、新規な未利用低温熱源を利用した吸着ヒートポンプ用吸着材の開発を行った。構造の効果、ヘテロ原子の効果等を組み合わせることにより、異なる吸着等温線が得られ、それらの相関について明らかにした。また AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着等温線が特異な S 字型であり、大きな温度依存性を持つ事を示した。このような特徴の要因としては、比較的疎水的な構造から親水的な構造の水和結晶への転移への平衡状態である、水—ゼオライト間の水素結合ネットワークの形成過程が存在するためであると考えられる。このため、AIPO 型ゼオライトの構造、組成等を制御することにより低相対湿度領域において所望の立ち上がり相対湿度を持つような AIPO 型ゼオライトを設計できる事を示した。これらの AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着特性の応用として、低温未利用熱を利用した吸着ヒートポンプ (AHP) 用の吸着材の検討を行った。その結果、従来のシリカゲルなどの吸着材に比べて、大きな有効吸着量を得ることが可能であることがわかった。また、水蒸気吸脱着における耐久性についても数 10 万回以上の繰り返し吸脱着試験においてもほとんど性能低下が見られず、実用性能も十分あることが確認した。特に、CHA 型 SAPO については、2 種類の OSDA を用いることにより、均一な Si 配位状態が可能となり、優れた吸着特性、高い耐久性を示すことがわかった。このように、制御された構造を持つように設計されたゼオライトの合成技術が重要であることを示した。

本論文では、出発反応混合物に着目して、種々のゼオライト合成手法を開拓し、それにより、新規な、あるいは特異な性能を持つゼオライトが合成できることを示した。ゼオライト合成方法は、序論で示したように、様々な方法があり、特定の方法のみでは、特異な性能を示すゼオライトを合成することは難しい。それぞれの合成方法の特徴をどのように活用していくか、あるいは組み合わせていくかが、新規ゼオライト合成には重要である。本論文で開発した合成方法をさらに発展させることにより、新規なゼオライト設計、それによる新規な応用分野の開拓が期待できる。

地球温暖化問題や Circular Economy など省エネ、CO₂削減、リサイクルなどの環境エネルギーに関する問題が global に最も重要になってきている。そのためには、例えば選択的に CO₂を吸着し、しかも再生エネルギーの小さい物質、酵素反応のように低温でメタン等を活性化できる触媒など、これまで開発されたことのない機能性物質が必要となってくる。これらに貢献する材料の一つとしてゼオライトもあげられる。しかし、そのような機能性を発揮するためには、新規なゼオライトを design できるようにならなければならない。細孔径や cage などの構造制御、Al 位置の制御、触媒機能を示すヘテロ原子の導入制御などの技術が期待される。そのためには、計算技術も活用した種々

のゼオライトの生成機構の解明からのゼオライト合成 **design** の技術の進展も必要であるが、それには単純な系からの多くのデータの積み上げが必要と思われる。一方で、これまでのゼオライト合成の知見を活かして、種々の仮説をたて合成検討を進めるという方法も重要であろう。本研究においては、これまで合成できなかった、簡単な **OSDA** からの **pure** シリカゼオライトが合成可能になり、ポスト処理により種々のヘテロ原子含有ゼオライトへ変換することが可能になることがわかった。あるいは **AlPO** 型ゼオライトの特異な水蒸気吸着特性についても系統的な研究ができた。これらの知見とこれまで、及びこれからのゼオライト合成検討の結果を結び付けて考えることにより、新たな仮説を作ることができると思われる。そのような仮説を実証していくことにより、例えば、高選択、高吸着性、低温脱着が可能な理想的な CO_2 吸着材など **design** された新規なゼオライトの合成ができるようになると思われる。

論文リスト

- (1) Topics in Catalysis vol.9 (1999), 35-42
「Synthesis of CIT-6, a zincosilicate with the *BEA topology」
Takahiko Takewaki (1.0), Larry W. Beck and Mark E. Davis
- (2) Journal of Physical Chemistry B vol.103(1999), 2674-2679
「Zincosilicate CIT-6: A Precursor to a Family of *BEA-type Molecular Sieves」
Takahiko Takewaki (1.0), Larry W. Beck and Mark E. Davis
- (3) Microporous and Mesoporous Materials vol.32(1999), 265-278
「Synthesis of *BEA-type molecular sieves using mesoporous materials as reagents」
Takahiko Takewaki (1.0), Son-Jong Hwang, Hiromi Yamashita, Mark E. Davis
- (4) Microporous and Mesoporous Materials vol.33(1999), 197-207
「Zeolite synthesis using 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) derivatives as structure-directing agents」
Takahiko Takewaki (1.0), Larry W. Beck, Mark E. Davis

その他の論文リスト (第 5 章関連)

- (1) 化学工学論文集, vol.31, (2005), 273-277
垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田秀, 渡邊展, 武脇隆彦
- (2) 化学工学論文集, vol.31, (2005), 361-364
垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田秀, 渡邊展, 武脇隆彦

謝辞

本研究は、1997年から1999年までの California Institute of Technology (カリフォルニア工科大学)における留学でのゼオライト合成の研究、帰国後、現・三菱ケミカル(株)における留学経験を活かして行ったゼオライト合成、応用にかんする研究をまとめたものである。長期にわたる研究をまとめたものであるため、非常に多くの方々のご指導、ご協力がなければ成し遂げられなかったものであり、ここに深く、感謝の意を申し上げます。

特に、Caltech の Mark E. Davis 教授は、Caltech 留学の時はもちろん、帰国後も機会があるたびに advice をいただきました。深く御礼を申し上げます。

三菱ケミカル(株)においては、瀬戸山亨博士に長年にわたり、触媒や吸着材などへの応用研究の進め方についてご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。

東京大学の大久保達也教授には、Caltech 留学に際して advice をしていただき、その後も引き続き、共同研究などを通じて、お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

そのほか、会社における、多数の先輩、同僚、後輩の皆様方の長年にわたるご協力について、心から御礼を申し上げます。