

Title	フッ化アンモニウムを用いたベータゼオライト結晶 (BEA)の合成とその耐熱安定性
Author(s)	Jon, Hery
Citation	
Issue Date	2005-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/3225">http://hdl.handle.net/10119/3225</a>
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

## 和文概要

# フッ化アンモニウムを用いたベータゼオライト結晶 (BEA) の合成とその耐熱安定性

## 1. 緒言

ベータゼオライト (BEA) は触媒、吸着剤として工業的に広く用いられている。そのため、耐熱性、耐酸性の向上を目的に、BEA の水熱合成の研究が活発に行われている。最近、当研究室では取り扱いの容易なフッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) を F 源に、テトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) を構造規定剤に用いた BEA 合成について検討しており、Si/Al 比 10 ~ の出発水性ゲルから結晶性の高い BEA が得られることを見出した[1,2]。本研究では、BEA 合成に及ぼす  $\text{NH}_4\text{F}$  の役割および得られた BEA の耐熱性について詳細に検討した。

## 2. 実験

Si 源に湿式シリカ (Nipsil) およびフュームドシリカ (Aerosil)、Al 源に水酸化アルミニウム、構造規定剤に TEAOH、F 源に  $\text{NH}_4\text{F}$ 、アルカリ源に水酸化ナトリウム (NaOH) を用い、所定のモル組成の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量 30 ml のテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下 140 で所定時間水熱処理し、BEA 合成を行った。得

られた BEA のキャラクタリゼーションは XRD, XRF, SEM, N<sub>2</sub> 吸着および <sup>27</sup>Al-, <sup>29</sup>Si-および <sup>19</sup>F- MAS NMR により行った。また, BEA の耐熱性は 1000 °C · 1 時間焼成前後の XRD の回折ピークの強度変化から評価した。

### 3. 結果および考察

NH<sub>4</sub>F 添加・無添加での合成結果を Table 1 に示す。NH<sub>4</sub>F 添加の場合, Si/Al 比 10 ~ 20 の出発水性ゲルから BEA が得られた。なお, 合成直後の BEA 結晶中には多量の F が残存した。一方, NH<sub>4</sub>F 無添加の場合, Si/Al 比 20 の出発水性ゲルでは BEA は得られなかった (Sample no. 7)。Si/Al 比 20 の出発水性ゲルからは BEA は得られたが, 合成時間は長く, またその結晶サイズも極めて小さかった (Sample no. 8)。これらの結果より, NH<sub>4</sub>F 添加は BEA の生成領域を拡大し, 結晶化を促進させることが明らかとなった。また, NH<sub>4</sub>F を添加することにより, アルカリ源として TEOH の代わりに NaOH を用いることが可能であること, および量を低減できることがわかった。

Table 1. Characteristics of BEA zeolites obtained using NH<sub>4</sub>F

Sample no.	Chemical composition of synthesis starting gel						Time (days)	Phase	Crystal size (μm)	Product (by-product)				
	Silica source	Si /Al	TEAOH /SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> F /SiO <sub>2</sub>	NaOH /SiO <sub>2</sub>				Si/Al ratio		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	F content (wt%)
1	Aerosil	∞	0.45	5.77	0.40	0	6	BEA	15		8400	563	0.20	1.6
2	Nipsil	100	0.45	5.77	0.40	0	6	BEA	12	83	79	577	0.22	1.5
3	Nipsil	50	0.45	5.77	0.40	0	6	BEA	11	49		580	0.22	
4	Nipsil	25	0.45	5.77	0.40	0	6	BEA	3.0	29		602	0.23	
5	Nipsil	20	0.45	5.77	0.40	0	6	BEA	1.5	22	21	611	0.24	1.2
6	Nipsil	10	0.45	5.77	0.40	0	16	BEA	1.0	11	9.8	677	0.23	1.3
7	Aerosil	∞	0.45	5.77	0	0	15	Amorphous (unknown)						
8	Nipsil	20	0.45	5.77	0	0	30	BEA	<0.1	19		725	0.19	
9	Nipsil	20	0.35	6.33	0.40	0.10	6	BEA	1.0–2.1	25	22			0.7
10	Nipsil	20	0.35	6.33	0	0.10	6	BEA	0.5	23		730	0.27	
11	Aerosil	∞	0.30	4.81	0.45	0.15	8	BEA	10		58,000	538	0.20	1.9
12	Nipsil	20	0.30	6.33	0.40	0.15	6	BEA	1.0–3.7	26		669	0.25	
13	Nipsil	20	0.25	6.33	0.40	0.20	13	BEA	1.5–6.2	26	23	647	0.25	0.9
14	Nipsil	20	0.15	6.33	0.40	0.30	19	BEA	1.0–2.3	24		637	0.24	

Crystallization temp. = 140 °C, S<sub>BET</sub>: BET surface area, V<sub>mic</sub>: micropore volume

次に得られた BEA の耐熱性について検討した。Fig. 1 は 1000 °C ・ 1 時間焼成前後の XRD のピーク強度比から算出した相対結晶化度と BEA の Al/(Si+Al) 比の関係を示す。NH<sub>4</sub>F 添加で得られた BEA の相対結晶化度は Al/(Si+Al) 比の増大とともに直線的に低下した。一方，NH<sub>4</sub>F 無添加で得られた BEA の相対結晶化度は，NaOH 添加の有無に関係なく，NH<sub>4</sub>F 添加で得られたものに比べて低かった。このことは，NH<sub>4</sub>F 添加により BEA の耐熱性が向上することを示している。

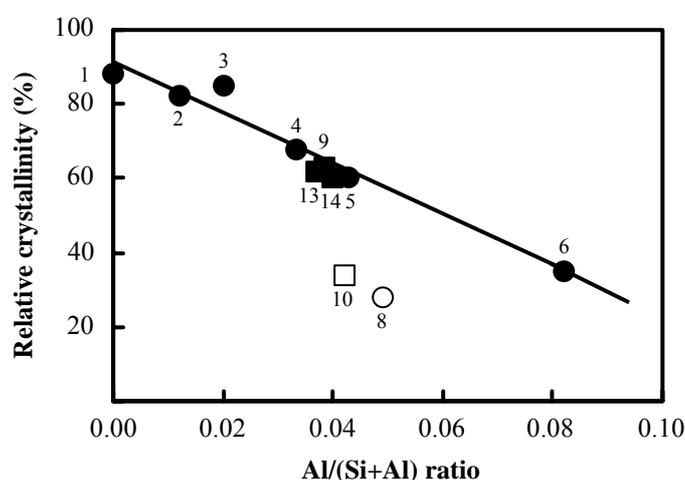


Fig. 1. Relationship between bulk Al/(Si+Al) ratio and relative crystallinity of BEA zeolite after calcination at 1000 °C for 1 h. Arabic numbers denote sample numbers.

その理由を明らかにするため，<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルの測定を行った。その結果は Fig. 2 に示す。Al を含まない BEA ゼオライトの場合には (Fig. 2(A)-(a))，Si(0Al)に基づく三つの Q<sup>4</sup> ピークが観測されたが，Al BEA ゼオライトの場合には Q<sup>4</sup> ピーク以外に -105 ppm 付近に Si(1Al) また SiOH に基づくピークも観測された。一方，<sup>29</sup>Si CP MAS スペクトルを見ると，NH<sub>4</sub>F 添加で合成した BEA ゼオライトではピーク強度の増大はほとんど観測されなかった (Fig.

2(B)-(a),(b),(c) ) .しかし ,NH<sub>4</sub>F 無添加で合成した BEA ゼオライトの場合には ,  
 -105ppm のピーク強度の著しい増大が観察された ( Fig. 2(B)-(d),(e) ) . このこと  
 から ,NH<sub>4</sub>F 添加で合成した BEA ゼオライト結晶は NH<sub>4</sub>F 無添加で合成したもの  
 に比べ ,格子欠陥が少ないことが明らかになった . なお ,NH<sub>4</sub>F および NaOH を  
 用いて合成した BEA では , -105ppm のピーク強度は若干増大した( Fig. 1, Sample  
 no. 14 ) . 以上の結果より ,NH<sub>4</sub>F を用いて合成した BEA ゼオライト結晶中の格  
 子欠陥は少なく ,高い耐熱性を有していることが明らかとなった [3] .

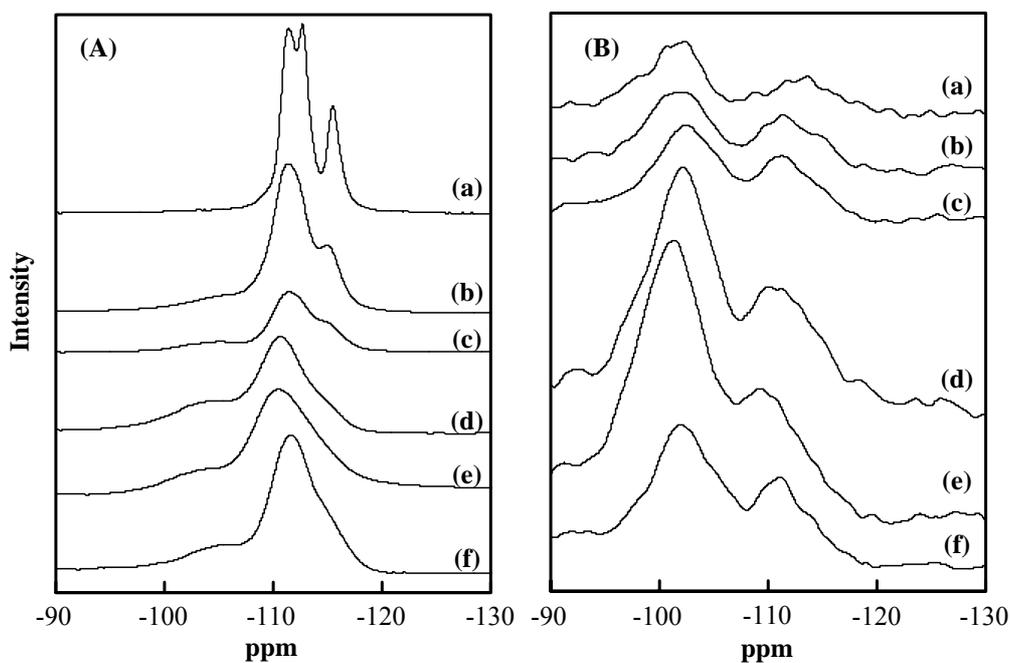


Fig. 2. <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra measured (A) without CP and (B) with CP for various BEA zeolites calcined at 500 °C for 10 h. Sample no.: (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 8, (e) 10 and (f) 14.

#### 4. 結論

NH<sub>4</sub>F を用いることにより Si/Al 比が 11 から の結晶性の高い BEA ゼオライトの合成に成功した。NH<sub>4</sub>F 無添加で合成した BEA ゼオライトに比べ、NH<sub>4</sub>F 添加で得られた BEA ゼオライト結晶の大きさはかなり大きかった。NH<sub>4</sub>F の添加は BEA ゼオライトの結晶化を促進させることが分かった。また、NH<sub>4</sub>F 添加で合成した BEA ゼオライトの <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CP MAS NMR スペクトルから、格子欠陥が少なく、そのため高い耐熱性を示すことが明らかとなった。さらに、NH<sub>4</sub>F 添加により、アルカリ源として TEAOH の代わりに NaOH を用いることが可能であること、及び TEAOH 量を低減できることがわかった。

#### 5. 参考

1. 魯保旺, Hery Jon, 近江靖則, 板橋慶治, 佐野庸治, 日本化学会第 85 春季年会, 2005/3.
2. B.-W. Lu, H. Jon, T. Kanai, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, *J. Mater. Chem.* (2005), in press.
3. H. Jon, B.-W. Lu, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2005), submitted.