

|              |                                                                                 |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 各種ゼオライトを出発原料に用いたベータゼオライト合成                                                      |
| Author(s)    | 中畑, 圭介                                                                          |
| Citation     |                                                                                 |
| Issue Date   | 2006-03                                                                         |
| Type         | Thesis or Dissertation                                                          |
| Text version | none                                                                            |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/3227">http://hdl.handle.net/10119/3227</a> |
| Rights       |                                                                                 |
| Description  | Supervisor: 佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士                                                  |

## 1 緒言

テトラエチルアンモニウム水酸化物等の有機塩基は、高シリカゼオライト合成における構造規定剤として極めて有効であることはよく知られている。しかし、ゼオライトの結晶構造を自由自在に制御できる段階までには至っていない。これは、通常ゼオライト合成はシリカやアルミナ等のアモルファス原料を出発原料に用いているため、核形成に必要な構造ユニットの制御が出来ていないためである。このような観点から当研究室では、既存のゼオライトから得られる構造ユニットをナノパーツとして用いたゼオライトの設計・合成の可能性について検討している。そこで本研究では、各種ゼオライトを出発原料に用いて、吸着剤、工業用触媒等に幅広く用いられているベータゼオライト(\*BEA)合成の可能性について検討した。

## 2 実験方法

シリカおよびアルミナ源としてゼオライト(Y型ゼオライト、モルデナイト、クリノプチロライト)、湿式法シリカおよび $\gamma$ -アルミナ、構造規定剤としてのテトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)および蒸留水より、所定のモル組成( $\text{Si}/\text{Al}=9 \sim 69$ ,  $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 0.3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$ )を有する出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを 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充填し、静置条件下で所定温度および時間、水熱処理を行った。生成物のキャラクタリゼーションは、XRD, XRF, SEM,  $\text{N}_2$  吸着および  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, FT-IR によりを行った。

## 3 結果と考察

\*BEA ゼオライト合成における出発原料の影響を検討するために、TEAOH/ $\text{SiO}_2$  比を 0.2~0.3 とし Y 型ゼオライトおよび湿式法シリカと $\gamma$ -アルミナのアモルファス原料を出発原料に用いて\*BEA ゼオライト合成を行った。その結晶化曲線を Fig. 1 に示す。TEAOH/ $\text{SiO}_2=0.3$  場合、出発原料によらず結晶化曲線に大きな違いは見られなかった。しかし、TEAOH/ $\text{SiO}_2$  比 0.2 の場合には結晶化速度に大きな差が観察され、Y 型ゼオライトを用いた方が、アモルファス原料を用いたときに比べ、約 36 時間早く結晶化が進行した。これは Y 型ゼオライトから溶出した構造ユニットをナノパーツとして用いることで、核形成が促進されたためと考えられる。なお、TEAOH/ $\text{SiO}_2=0.3$  場合に違いが見られなかったのは、溶液のアルカリ度が高く、Y 型ゼオライトから溶出した構造ユニットが構造規則性の無いアルミノシリケート種へとさらに分解したためと思われる。

次に得られた\*BEA ゼオライトの耐熱性について検討した。Table1 に 500 および 1000 °C 焼成後の BET 表面積および細孔容積を示す。1000 °C 焼成後の BET 比表面積および細孔容積の減少率は Y 型ゼオライトから得られた\*BEA ゼオライトの方がアモルファス原料からのものに比べ小さく、耐熱性が若干高いことがわかった。この耐熱性の違いを明らかにするために、水酸基領域の FT-IR スペクトルを測定した(Fig. 2)。ヒドロキシネストに基づく 3500  $\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなピークの強度が、Y 型ゼオライトから得られた\*BEA ゼオライトの方が小さかった。このことは、Y 型ゼオライトから合成した\*BEA ゼオライトの方がシリカおよび $\gamma$ -アルミナから得られる通常の\*BEA ゼオライトより格子欠陥が少ないことを示しており、耐熱性の違いはこのことに起因すると思われる。

以上の結果より、既存のゼオライトから得られる構造ユニットをナノパーツとして用いたゼオライトの合成手法は極めて有効な方法であることが明らかとなった。

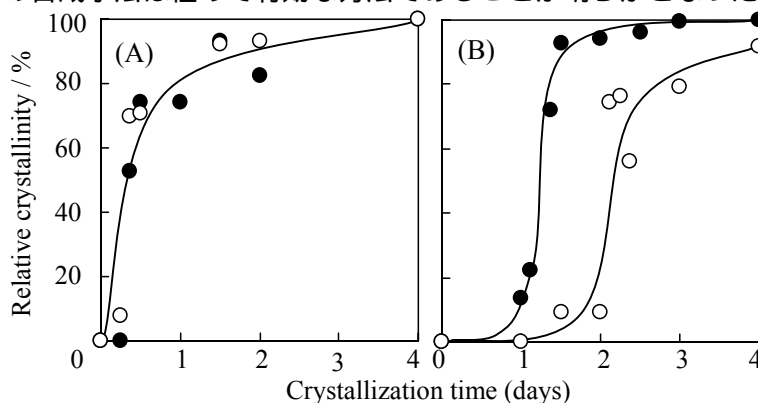


Fig. 1 Crystallization curves of \*BEA zeolites from FAU zeolite and amorphous material at TEAOH/ $\text{SiO}_2$  ratios of (A) 0.3, (B) 0.2.

●: Y zeolite, ○:  $\text{SiO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

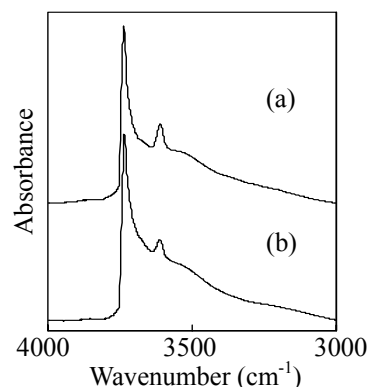


Fig. 2 FT-IR spectra of \*BEA zeolites obtained using (a) Y zeolite and (b)  $\text{SiO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Table 1 BET surface area and micropore volume before and after calcination at 1000 °C for 1 h.

| Sample                                        | BET surface area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) |         | Micropore volume ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) |         |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------|---------|
|                                               | 500 °C                                         | 1000 °C | 500 °C                                          | 1000 °C |
| Yzeolite                                      | 716                                            | 388     | 0.21                                            | 0.12    |
| $\text{SiO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 722                                            | 358     | 0.21                                            | 0.10    |

Keywords: ベータゼオライト・Y 型ゼオライト・テトラエチルアンモニウム水酸化物.