

## 《 解 説 》

有機構造規定剤フリーゼオライト合成  
～RTH型ゼオライトの合成を例に～

横井 俊之, 吉岡 真人, 今井 裕之, 辰巳 敬

東京工業大学資源化学研究所

合成コスト削減や合成プロセスのグリーン化といった観点から、有機構造規定剤を使用しないゼオライト合成に注目が集まっている。我々は有機構造規定剤を使用しない**RTH**型ゼオライトの合成に成功した。**RTH**型ゼオライトには、ホウケイ酸塩である**RUB-13**やアルミノケイ酸塩である**SSZ-50**がある。**RTH**型ゼオライトはそのユニークな細孔構造が故に低級アルコールから低級オレフィンを選択的に合成する触媒としての応用が期待されている。しかしながら、**RUB-13**や**SSZ-50**の合成には構造規定剤(SDA)として特殊な有機化合物が必要である。我々は合成コスト低減の観点から有機SDAに着目し、**RTH**型ゼオライトの合成条件の検討を行い、SDAの使用量の低減、より安価な代替SDAの利用が可能であることを見出した。さらに**RTH**型ゼオライトのSDAフリー合成に成功した。本稿では有機構造規定剤を使用しないゼオライト合成に関する研究動向について簡単に述べ、**RTH**型ゼオライトのSDAフリー合成に成功した経緯について詳細に解説する。

キーワード：**RTH**型ゼオライト、SDAフリー合成、メタロケイ酸塩1. はじめに<sup>1, 2)</sup>

ゼオライトの合成原料には、通常シリカ源（水ガラス、ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、アルコキシドなど）とアルミナ源（水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルコキシドなど）、鋳化剤（アルカリ金属の水酸化物、フッ化物）および水が含まれる。Si、Alはゼオライト骨格を構成する成分であり、鋳化剤はこれら金属成分を水中に溶解させる役割がある。また鋳化剤に含まれるカチオンは、最終的に骨格の負電荷を打ち消す役割を果たす。

Si/Al比の大きな高シリカゼオライトを合成する場合にはかさ高い有機化合物が加えられる。一般に

は有機アミンや第4級アンモニウム塩が用いられている。近年、Chevronのグループの先駆的な研究をはじめとして嵩高い有機分子のデザインによる、大細孔ゼオライトあるいは超大細孔ゼオライトの合成が盛んに行われている。このような有機化合物は、メソポーラスシリカを合成する際に用いられる界面活性剤と同義の「鋳型分子 (template)」とよばれてきた。しかしながら、有機物の分子構造と生成する細孔の構造・サイズとは1:1の関係が必ずしも見られない。18-クラウン-6によるEMC-2の合成など<sup>3)</sup>、狭義のテンプレート効果によるゼオライト合成の例は依然として限られている。このような理由から構造形成に利用される有機物に対してテンプレートではなく構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) という用語を使う例が多くなってきている。

分子設計したSDAの利用によりゼオライトの構造・組成が多様化した一方で、SDAはそれ自体がゼオライト合成の主要なコスト源であるのみならず、有機物を高温で焼成除去するためのエネルギーをも

受理日：2010年2月12日

〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259

東京工業大学資源化学研究所

E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

必要とする。さらに含窒素化合物の焼成により発生するNO<sub>x</sub>の処理も必要である。こうした理由から工業的にゼオライトを用いるためには可能な限りSDAを用いないことが望ましい。

## 2. 有機構造規定剤を使用しないゼオライト合成

もともと無機イオンのみで合成できるA型(LTA), X型およびY型ゼオライト(FAU), モルデナイト(MOR)等以外にも, ZSM-5(MFI), フェリエライト(FER)のSDAフリーでの合成が報告されている。

有機SDAを用いないフェリエライト合成に関しては詳細な検討がなされている。まず, Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系から狭い範囲(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 17~18)ではあるが純粋なフェリエライトが生成することが見出された<sup>4)</sup>。その後, (Na + K)混合イオン系にすることで安定生成領域が広がり, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12~23まで拡大できることが見出された<sup>5-7)</sup>。合成条件の一例は, 原料モル組成比「18 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.24 K<sub>2</sub>O : 1.21 Na<sub>2</sub>O : 280 H<sub>2</sub>O」, 水熱処理条件「180℃, 回転下, 6日間」である。(Na + K)混合イオン系ではNaのみの場合に比べて低い結晶化温度および短い時間で結晶化が完了することが確認されている。さらにK<sup>+</sup>はNa<sup>+</sup>よりも優先的にゼオライト構造中に存在していることから, K<sup>+</sup>は構造規定剤として機能していると考えられている。なお, SiO<sub>2</sub>量を増やしていくと石英が生成し, 逆にSiO<sub>2</sub>量を減らしていくとHEU型が生成し, 最後は非晶質になる。一方, 有機SDAを添加する方法によるフェリエライトとしてはZSM-21, ZSM-35, ZSM-38が知られており, 有機SDAを用いない系に比べてSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比の高いものが合成されている。

一般にテトラプロピルアンモニウムカチオン(TPA<sup>+</sup>)を用いて合成されるZSM-5についても, 狭い範囲であるが, 有機SDAを用いないで合成する手法が開発されている<sup>8)</sup>。合成条件の一例は, 原料モル組成比「40 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 4.5~6.0 Na<sub>2</sub>O : 1300 H<sub>2</sub>O」, 水熱処理条件「190℃, 静置下, 40 h」である<sup>8)</sup>。水熱処理温度を170℃にすると結晶化に要する時間は100 h以上, 150℃の場合は200 h以上になる。なお, SiO<sub>2</sub>量を増やしていくと石英が生成し, 逆にSiO<sub>2</sub>量を減らしていくとMOR型が生成する。また, Na<sub>2</sub>O量を増やした場合もMOR型が生

成し, かつ生成物中のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は減少する。

X型, Y型はフォージサイトであり, モルデナイト, フェリエライトと同様に天然にも存在するゼオライトであるので, SDAを用いないで合成できてもおかしくはない。注目すべきは, 最近, Xiaoらのグループにより, アルミノケイ酸塩であるECR-1<sup>9)</sup>, ZSM-34<sup>10)</sup>, Beta<sup>11)</sup>について有機SDAを用いない合成が立て続けに報告されたことである。Xiaoらは種結晶を用いること, 合成ゲル組成がカギであると述べているが, 種結晶の組成, 添加量など, 詳細な合成条件についての記述はない。我々はこれまでにSDAフリーでの合成が報告されていないゼオライトでも, 種結晶を用い, なおかつ合成条件を検討することによりそれが達成できるのではないかと考えた。

## 3. RTH型ゼオライト<sup>12)</sup>

RTH型ゼオライトは1995年にS. Vortmannらによって報告されたRUB-13をType materialとする小細孔ゼオライトである<sup>13)</sup>。格子定数は  $a = 9.762 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.530 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.996 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.897^\circ$ 。空間群はC2/mの単斜晶系に属す。骨格密度は16.1T/1000 Å<sup>3</sup>である。Secondary Building Unitは4(4員環)でComposite Building Unitはrth(4員環と5員環からなる構造体)。a軸方向に3.8 Å × 4.1 Åの円に近い細孔が通り, c軸方向に2.5 Å × 5.6 Åの楕円の細孔が通る。この2種類の細孔がほぼ直交して2次元の細孔を形成する(図1)。Tサイトは4種類ある。合成にはSDAとして1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine(PMP)とethylene-diamine(EDA)の両方を用いる。PMPは高価な試薬ではあるが, 市販されている。このRUB-13のほか, ITE型ゼオライトとの混相として得られるSSZ-36<sup>14)</sup>およびアルミノケイ酸塩のRTH型ゼオライトであるSSZ-50<sup>15)</sup>が報告されている。そのうち, SSZ-50は直接アルミノケイ酸塩が得られること, 比較的広い仕込み範囲で合成できることの2点からMTO(Methanol to Olefins)反応をはじめとした軽質炭化水素転換反応の触媒として応用可能な材料である。しかしながらSSZ-50の合成にはSDAとしてN-ethyl-N-methyl-5,7,7-trimethyl-2-azoniahicyclo-[4.1.1]octane hydroxideを用いる必要がある。この原料となるverbenoneが高価なうえ, 6段階, 総収率38%の反応を経なくてはならず, コストも時間

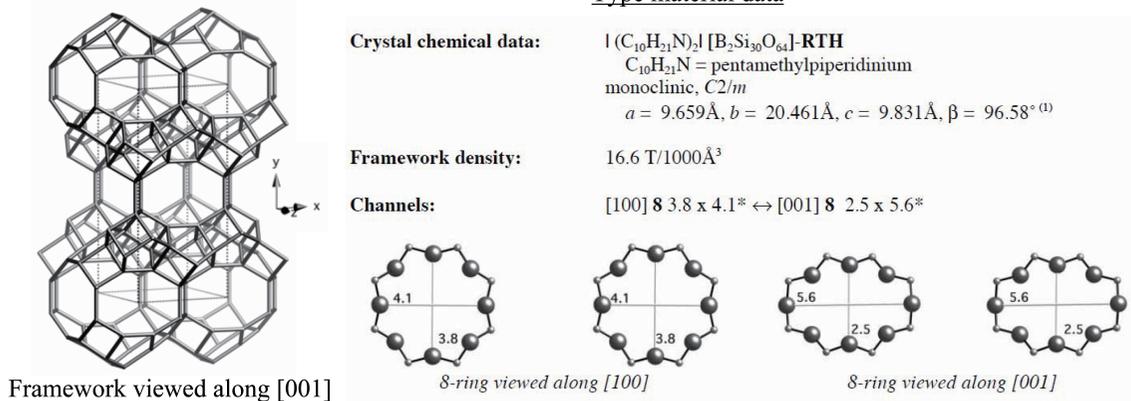


図1 RTH型ゼオライトの構造特性

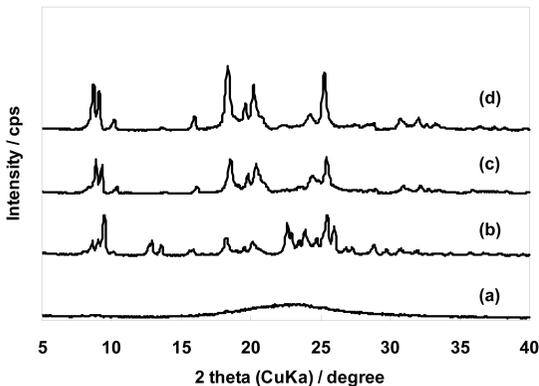


図2 仕込みAl量を変えて調製した [Al,B]-RUB-13のXRDパターン

仕込みSi/Al = (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200.

もかかってしまう点が問題となる。なお、**ITE**型ゼオライトも小細孔ゼオライトの1種でSecondary Building UnitおよびComposite Building Unitが**RTH**型と同じである。これまでに**ITE**型ゼオライトは1,3,3,6,6-pentamethyl-6-azoniabicyclo-[3.2.1]octaneをSDAして合成される純シリカのITQ-3<sup>(6)</sup>が1997年に、1-azoniatricyclo[4.4.4.0]tetradecane hydroxideをSDAとして合成されるアルミノケイ酸塩のMu-14<sup>(7)</sup>が2000年に、それぞれ報告されている。こちらもSSZ-50と同様、SDAの合成にはコストと時間がかかることが問題となる。こうした背景から、SDAが容易に入手可能なRUB-13に関して、

### Type material data

$1(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N})_2[\text{B}_2\text{Si}_{30}\text{O}_{64}]\text{-RTH}$   
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$  = pentamethylpiperidinium  
 monoclinic,  $C2/m$   
 $a = 9.659\text{\AA}, b = 20.461\text{\AA}, c = 9.831\text{\AA}, \beta = 96.58^\circ$ <sup>(1)</sup>

Framework density: 16.6 T/1000Å<sup>3</sup>

Channels:

$[100] 8 \times 3.8 \times 4.1^* \leftrightarrow [001] 8 \times 2.5 \times 5.6^*$

合成条件の検討を行うこととした。

### 4. RTH型ゼオライトの合成条件の検討

#### 4.1 既報の検証

まず、ホウケイ酸塩であるRUB-13 (以後、[B]-RUB-13と表記)の合成条件の検討を行った。既報では、[B]-RTHはSi源としてtetramethyl orthosilicate (TMOS)を使用しており、 $\text{SiO}_2$ を1.0として $\text{H}_3\text{BO}_3$ を0.25~4.0、PMPを0.15~2.0、EDAを2.0、 $\text{H}_2\text{O}$ をおよそ100加え、160℃で最短88日結晶化することで得られるとされている<sup>(3)</sup>。この条件は、高コストであるばかりでなく、結晶化に長時間を要しており、**RTH**型骨格へのヘテロ原子の導入や触媒・吸着分野での応用研究はもちろん、合成条件の検討など基礎的な研究の実施すら困難である。そこで結晶化時間を短縮することに取り組んだ。

まずSi源を検討した結果、TMOS以外にもtetraethyl orthosilicate (TEOS)や、より安価なヒュームドシリカでも**RTH**構造が形成することを確認した。次に結晶化時間を検討したところ、既報では温度160℃であったが、170℃にし20 rpm回転下で結晶化を行ったところ、[B]-RUB-13が7日間で結晶化することを確認した。また、水の量を検討した際、水の量をモル比25まで減らすとフェリエライトが生成したことから**RTH**構造を結晶化するには水の量が多いほうが有利であると考えた。ホウ素量としては、Si/B比が1.3から4の範囲において[B]-RUB-13が結晶化し、また仕込みSi/B比にかかわらず、得られた[B]-RUB-13の骨格組成はSi/B比20程

度で一定であった。この他種々の検討を行い、[B]-RUB-13の原料モル組成比は「1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0.5 PMP : 100 H<sub>2</sub>O : 2 EDA」(Si源はヒュームドシリカ)、結晶化条件は「170℃, 20 rpmの回転下, 7日間」とし、更なる研究を進めた。

我々は酸触媒としての応用を視野に入れていたが、ホウ素の発現する酸性は非常に弱いうえ、容易に脱ホウ素が進行し、酸性が失われる。そこでPMPとEDAの存在下、合成ゲル中にホウ素とともにヘテロ金属源を導入しRTH型ゼオライトの合成を試みた。その結果、直接合成法により [Al,B]-, [Ga, B]-, [Fe,B]-RUB-13を合成することに成功した<sup>18)</sup>。例えば、[Al,B]-RUB-13の場合、仕込みSi/Al = 50の場合、FERとRTH構造の混合物であったが、高シリカな範囲(仕込みSi/Al = 100~200)では比較的広い範囲で結晶化が可能であった(図2)。

#### 4.2 EDAおよびPMPの使用量の検討

既報の[B]-RUB-13の合成においては、PMP以外にEDAを添加しているが、EDAの役割は不明である。そこで、原料モル組成比を「1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0.5 PMP : 100 H<sub>2</sub>O : 0 EDA」とし、PMPのみを用いて[B]-RUB-13の結晶化を試みた。なおEDAを加えないことによるpHの変動の影響をなくすため、NaOHを用いてpHを11.5に調節したところ、仕込みSi/B比1および2の場合に[B]-RUB-13が結晶化した<sup>19)</sup>。この事実からPMPがSDAとして[B]-RUB-13の結晶化に寄与していると考えた。なお、NaOHによるpHの調節を行わなかった場合には[B]-RUB-13の結晶化は起こらなかった。よって、[B]-RUB-13の結晶化には適度な塩基性が必要であるということがわかった。おそらくEDAの役割は塩基性の付与であると推察した。

次に、[B]-RUB-13の合成系に対して、原料モル組成比を「1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0~0.5 PMP : 100 H<sub>2</sub>O : 2 EDA」、PMPの使用量を検討した。その結果、PMPの添加量につれてXRDのピーク強度が減少し、結晶性の低下が確認されたが、RTH型ゼオライトが結晶化することが分かった。驚くべきことにPMPを全く導入しない場合(PMP/Si = 0)でもRTH型ゼオライトが得られた<sup>19)</sup>。すなわち、非常に安価なEDAのみでRTH型ゼオライトの結晶化に成功した。この段階で、上記で述べた「PMPはSDAとしてRTH構造の形成に寄与している」とは

言えなくなった。

#### 4.3 代替SDAの検討

[B]-RUB-13の合成系に対して、原料モル組成比を「1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0.25 SDA : 100 H<sub>2</sub>O : 2 EDA」とし、代替SDAとして、*N*-methylpiperidine (MP), hexamethyleneimine (HMI), piperidine (PI)を用いた。図3に合成したサンプルのXRDパターンを示す。PMPのほか、MPを用いてもRTH型ゼオライトが合成できた<sup>19)</sup>。一方、PI, HMIを用いた場合では得られたサンプルの結晶性は低く、アモルファス相物質が多く存在していた。SEM観察より代替SDAを用いて合成したサンプルの粒子形態を調べた。PMPを用いた場合、厚さ50~100 nm、長さ100~1000 nm程度の角材状の結晶が確認された。また、MP, HMIを代替SDAとした場合でもPMPを用いて合成した場合と同様の粒子形態が観測された。

興味深いことに、種々の有機SDA + EDAを用いて合成したas-synthesizedサンプルの固体<sup>13</sup>C-CP/MS NMRスペクトルはPMPを用いて合成した場合とMP, HMIを用いて合成した場合とでいずれも同じであった。またEDAのみで合成した場合も同様であった。このスペクトルはPMPのカチオンの分子構造に帰属できる。CHN測定からそれぞれの試料のC/N比は9前後、MS測定から分子量は156となりPMPカチオンの値と一致した。これらの結果から用

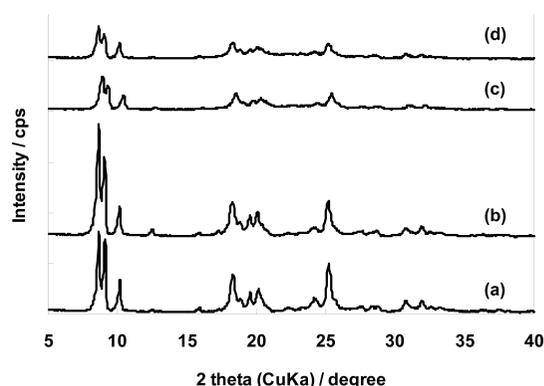


図3 様々な有機SDAを用いて調製した[B]-RUB-13のXRDパターン  
原料モル組成比: 1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0.25 SDA : 100 H<sub>2</sub>O : 2 EDA, SDA = (a) PMP, (b) MP, (c) PI, (d) HMI.

いた有機物についてはその初期構造にかかわらず結晶化過程でそれらがPMPカチオンへと構造変換していることが示唆されたが、詳細は検討中である<sup>19)</sup>。

これらの代替SDAのうちMPを用いて[Al,B]-RUB-13の合成を試みた。その結果、Si/Al比 = 259の試料に関しては結晶性の高い[Al,B]-RUB-13が得られたが、Si/Al比 = 171, 136とアルミニウム量の増加に伴い結晶性が低下し、非晶質の割合が増加した。Si/Al比で79から209までの比較的広い範囲で結晶化が可能であったPMPに比べると、MPを用いた場合は[Al,B]-RUB-13の結晶化が可能な組成が狭いことがわかった。

### 5. 有機SDAを使用しないRTH型ゼオライトの合成

PMPとEDAの両方がRTH型ゼオライトの結晶化には必要とされていたが、上述したようにPMP以外にもMPをはじめとした様々なアミンを用いることが可能であることを、さらにEDAのみでも結晶化が可能であることを見いだした。ひょっとするとSDAを使用せずともRTH型ゼオライトが結晶化するのではないかと考え、以下のステップでSDAフリー合成に取り組んだ。

#### 5.1 NaOHの効果

SDAフリーでのRTH型ゼオライトの結晶化にあたって、鋳化剤であるナトリウム量がキーファクターとなると考え、NaOHの量を変化させて合成を試みた。NaOHを加えなかった場合、ホウ酸由来の酸により合成系が弱酸性であったこともあり、まったく結晶化せずアモルファスのままであった。しかしながら鋳化剤としてNaOHをSiに対して0.2当量加えたところ（ゲル組成1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0.2 NaOH : 100 H<sub>2</sub>O）、大部分が非晶質であるものの、RTH構造特有の10度付近の2本のピークが確認され、一部がRTH型ゼオライトに結晶化したことを確認した。この合成系ではRTH構造を指向するファクターは一切含まれていない。なお、NaOHをSiに対して0.5加えると石英が生成した。

#### 5.2 種結晶の効果

種結晶なしでもごく一部がRTH構造に結晶化するという事実を受け、種結晶を加えることでRTH型ゼオライトへの結晶化が促進されることを期待した。その結果、Siに対してNaOHを0.2当量加えた

合成系に2 wt%の種結晶を加えることで、大部分をRTH構造に結晶化することができた。用いた種結晶はPMP/EDAを使用する系で合成した[B]-RUB-13 (Si/B = 23)を焼成したものである。

#### 5.3 水の量

4.1で述べたようにPMP/EDAを使用する[B]-RUB-13の合成系において、水の量が多いほうがRTH構造を結晶化しやすいとの知見に基づいて、Siに対する水の量を200とし、2 wt%の種結晶存在下、NaOH量の検討を行った。原料モル組成比は「1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0 ~ 1.0 NaOH : 200 H<sub>2</sub>O」とした。図4にXRDパターンを示す。NaOH量を0.5以上にすると石英の生成が確認されたが、NaOHの量が0.2の場合、単相でRTH構造が得られた。以上より、有機構造規定剤を用いることなく、RTH型ゼオライトの結晶化に成功した。種結晶の添加、水およびNaOHの組成が重要であることが分かった。このように得られたRTH型ゼオライトを[B]-TTZ-1 (Tokyo Tech Zeolite)と名付けた<sup>20)</sup>。

[B]-TTZ-1の粒子形態としては0.5 ~ 4 μm程度の粒子が観察され、SDAを用いた場合 (0.5 ~ 10 μm) よりも若干小さいことがわかった (図5)。<sup>29</sup>Si MAS NMRおよび<sup>11</sup>B MAS NMRスペクトルはSDAを用いて合成した場合と同様のスペクトルを示した (図5)。

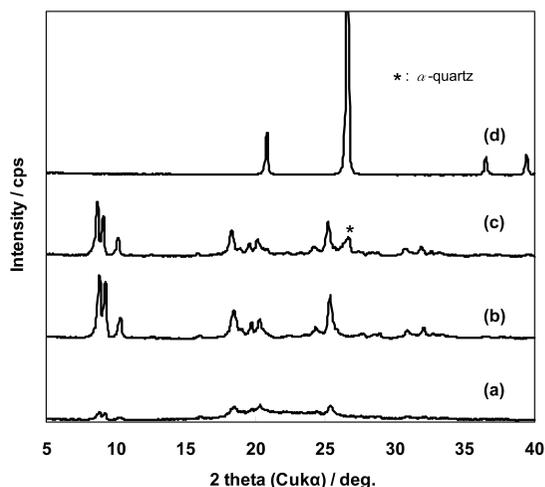


図4 Na量を変えて調製した[B]-TTZ-1  
原料モル組成比：1 SiO<sub>2</sub> : 0.25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : x NaOH : 200 H<sub>2</sub>O, x = (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.5, (d) 1.0.

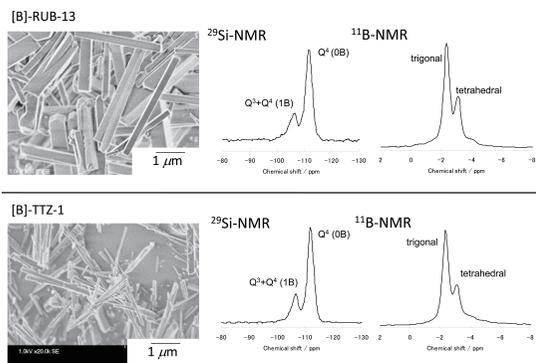


図5 [B]-RUB-13 と[B]-TTZ-1のSEM像,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR および $^{11}\text{B}$  MAS NMR スペクトル

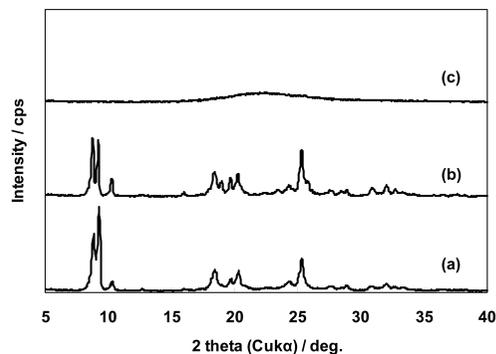


図6 [M,B]-TTZ-1のXRDパターン  
M = (a) Al, (b) Ga, (c) Fe

#### 5.4 種結晶の役割

**RTH**型ゼオライトのSDAフリー合成においては、最後に種結晶を加え、オープンにて結晶化を行う。種結晶を加え、24時間攪拌した後結晶化を試みた場合、ほぼ非晶質のみが確認された。通常、種結晶は系中に溶解し、核発生を促進するとされるが、本合成では比較的pHが低いこともあり系中に完全溶解せず種結晶は分裂するものの結晶としての性質を残しており、核としてゼオライトの結晶化を助けている可能性がある。事実、種結晶を加えた後、長時間常温で攪拌してしまうと系のpHが低くても種結晶が溶解してしまう。そのため結晶性が著しく低下するのではないかと考えられる。種結晶の役割を明らかにするためには、種結晶の組成・合成方法・添加量など系統的に精査していくことが必要であり、現在検討中である。

#### 6. ヘテロ原子含有**RTH**型ゼオライトの有機SDAフリー合成

**RTH**型メタロケイ酸塩のSDAフリー合成にも取り組んだ。[B]-TTZ-1の合成ゲル中にアルミニウム源として硫酸アルミニウムを加えたところ、**RTH**相に由来するピークがXRDから確認されたが、非晶質も多く存在しており、[Al,B]-TTZ-1の合成にはさらなる工夫が必要であることが分かった。

PMP/EDAを使用する系において、[Al,B]-RUB-13はAlの量が少ない高シリカナ条件で合成が容易であるという知見を得ていた。そこでSi/Al比は100

および200に絞り、種結晶の量を5 wt%に増やして合成を試みた。その結果、両者で**RTH**構造への完全な結晶化が起こった。種結晶の量がSDAフリー合成においては非常に大きな影響を与えていることが示唆された<sup>20)</sup>。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRおよび $^{11}\text{B}$  MAS NMRスペクトルは[B]-RUB-13と同様であり、結晶化が問題なく起こっていることを確認した。 $^{27}\text{Al}$  MAS NMRスペクトルには、骨格内4配位のAlに由来するシャープなピークが存在し、骨格中にAlが導入されていることが確認できた。 $\text{NH}_3$ -TPDのプロファイルは350℃付近に化学吸着に由来するピークを示し、やや弱い酸性を発現していることを確認した。仕込みSi/Al = 100で調製した[Al,B]-TTZ-1の場合、生成物中のSi/Alは108、酸量は0.13 mmol/gであり、9割程度のAlが酸点として発現していることがわかった。

[Ga,B]-TTZ-1の合成を検討したところ、唯一、仕込みSi/Ga = 200のときのみ単相で**RTH**構造が得られた。[Fe,B]-TTZ-1の合成にも取り組んだが、成功していない(図6)。

最後にSSZ-50タイプ、すなわちホウ素を含まない**RTH**型アルミノケイ酸塩の合成に取り組んだ。上述のようにホウ素を含まない**RTH**型アルミノケイ酸塩は、市販されていない複雑な構造の有機化合物をSDAとして合成されていたため、合成手法の改善が望まれていた。[Al]-TTZ-1の合成の際には、[B]-RUB-13を酸処理により脱ホウ素処理したもの(Si/B > 250)を種結晶として用いた。原料モル組成比は「1 SiO<sub>2</sub>: 0.0025 ~ 0.1 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 0.2 NaOH :

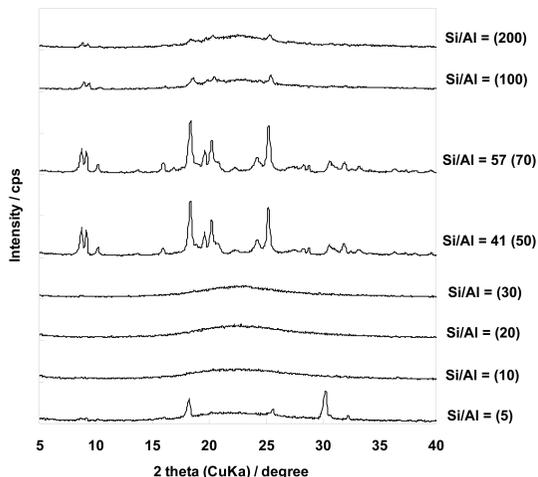


図7 Al量を変えて調製した[Al]-TTZ-1

原料モル組成比： 1 SiO<sub>2</sub> : 0.0025-0.1 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> :  
0.2 NaOH : 200 H<sub>2</sub>O. Si/Al = 生成物(仕込み比)

200 H<sub>2</sub>O, 種結晶5 wt%」とした。図7にXRDパターンを示す。その結果, Bフリーの条件下ではSi/Al = 41, 57と比較的アルミの多い組成で[Al]-TTZ-1が結晶化した<sup>20)</sup>。AlとBの共存系では仕込みSi/Al = 100~200とかなり高シリカ条件でのみ, [Al,B]-TTZ-1が得られた。Bが共存すると, RTH骨格中に優先的にBが取り込まれてしまい (B共存下では, 仕込みに関わらずSi/B = 20程度のBが導入される), 結果として骨格中への少量のAlしか導入されなかったものと考えられる。一方, [Al]-TTZ-1の系ではBが存在しないためRTH骨格中に多くのAlを取り込まなければ骨格構造を維持できない。その結果比較的Al量の多い場合に結晶化がおきたものと考えられる。PMPおよびEDAはRTH相に指向するだけでなくMFI相にも指向することが経験的にわかっている<sup>21)</sup>。そのためPMPとEDAを用いて[Al]-RUB-13を合成しようとしてもMFIとなってしまう。現時点で, 純粋なRTH型アルミノケイ酸塩はSSZ-50と[Al]-TTZ-1ということになる。

## 7. まとめ

RTH型ゼオライトの合成条件をSDAの観点から検討した。その結果, RTH型ゼオライトは, SDAとしてPMP以外にもMPをはじめとしたアミンを用いることが可能であること, およびEDA単独での

結晶化が可能であることを見出した。さらに, NaOHと種結晶を導入することによりSDAフリーでのRTH型ゼオライトの結晶化に成功した。SDAフリーで合成する際の重要な要素はNaの量と種結晶の添加である。様々なRTH型メタロケイ酸塩もSDAフリーで合成可能である。導入する金属の量や金属種を変化させることで幅広い酸強度及び酸量をもつ酸点を発現させることができ, 応用研究の進展が期待される。

SDAフリー合成の開発には, 既報の原料組成や水熱合成条件の検討が必要である。このような検討はゼオライトの結晶化機構, ならびに有機SDAの役割の解明につながるものと考えている。本成果は, 有機SDAの使用が前提となっていたゼオライトについてもSDAフリー合成ができる可能性を示唆するものである。研究レベルでは有望視されていたものの, 合成コストがネックとなり工業化が見送られていたゼオライトの実用化を可能にし, 結果として新たな化学プロセスが構築されることを期待している。

## 文献

- 1) 富永博夫 編, ゼオライトの科学と応用, 講談社 (1987)
- 2) 小野嘉夫・八嶋 建明 編, ゼオライトの科学と工学, 講談社 (2000).
- 3) F. Delprato, L. Delmotte, J. L.Guth and L. Huve, *Zeolites*, **10**, 546 (1990).
- 4) 東洋曹達工業, 特開昭59-73423
- 5) 板橋慶治, 井川一成, 東曹研究報告, **29**, 153 (1985)
- 6) 東洋曹達工業, 特開昭60-141617
- 7) R. A. Rakoczy, M. Breuninger, M. Hunger, Y. Traa and J. Weitkamp, *Chem. Eng. Technol.*, **25**, 273 (2002).
- 8) V. P. Shiralkar and A. Clearfield, *Zeolites*, **9**, 363 (1989).
- 9) J. Song, L. Dai, Y. Ji and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, **18**, 2775 (2006).
- 10) Z. Wu, J. Song, Y. Ji and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, **20**, 357-359 (2008).
- 11) B. Xie, J. Song, L. Ren, J. Li and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, **20**, 4533 (2008).
- 12) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 13) S. Vortmann, B. Marler, H. Gies and P. Daniels, *Microporous Mater.*, **4**, 111 (1995).
- 14) P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud and S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 263 (2000).
- 15) G. S. Lee and S. I. Zones, *J. Solid State Chem.*, **167**,

- 289 (2002).
- 16) M. A. Camblor, A. Corma, P. Lightfoot, L. A. Villaescusa and P. A. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2659 (1997).
- 17) V. Valtchev, J.-L. Paillaud, T. Lefebvre, D. L. Nouen and H. Kessler, *Microporous Mesoporous Mater.*, **38**, 177 (2000).
- 18) 吉岡ら, 第102回触媒討論会 討論会A予稿集, 3E14, p195 (2008).
- 19) 吉岡ら, (社)石油学会第58回研究発表会 講演要旨, B16, p82 (2009).
- 20) T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9884 (2009).
- 21) Bourgogne *et al.*, US Patent 4,503,024 (1985)

---

## Synthesis of **RTH**-type Zeolites without Using Organic Structure-Directing Agents

Toshiyuki Yokoi, Masato Yoshioka, Hiroyuki Imai, Takashi Tatsumi  
Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Recently, 8-membered ring zeolites and zeotype materials have attracted much attention in the expectation of selective catalysis due to their small pores; e.g., they could be good catalysts with high selectivity for lower olefins in the methanol to olefins (MTO) reaction. We have possessed interests in the **RTH**-type zeolites because they have two-dimensional 8-membered ring channels and also cages that can accommodate reaction intermediates. However, since the discovery of this zeolite, intensive studies on the synthesis and application have not been done because the original synthesis method is based on the use of expensive and elaborated organic structure-directing agents (SDAs). Therefore, the preparation of various metallosilicates, the development of organic-SDAs-free synthesis route and their catalytic applications have been hardly achieved.

Here, we report the synthesis of metallosilicates with an **RTH**-topology by using the organic SDAs according to the original procedure with modifications. Furthermore, an organic-SDAs-free synthesis route to the **RTH**-type zeolites has been newly developed. The addition of the **RTH**-type zeolite as seeds into the mother gel was essential to the organic-SDAs-free synthesis.

Key words: **RTH**-type zeolite, SDA-free synthesis, metallosilicates