

《解 説》

中国におけるゼオライトの合成
および構造の研究

吉林大学 龐 文 琴 (Pang WenQin)
 徐 如 人 (Xu RuRen)
北京大学 林 炳 雄 (Lin BinXiong)

1. 概 説

1.1 まえがき

中国で60年代から研究され、あるいは工業的に応用されている主なゼオライトには¹⁾、NaY, REY, NaA, NaX, NaD(mordenite), ZSM-5, ZSM-11, Silicalite, U.S.Y. などがある。

1.2 応用される背景

- 石油工業: Catalytic cracking, Hydrocracking。
- 石炭の化学工業: ガソリンの合成, メタノールの転化。
- 石油化学工業における有機触媒反応 (organic catalysis in petrochemical industry)。
- 分離と浄化プロセスで用いられる吸着剤。
- 洗浄剤。例えば, ゼオライト NaA の利用など。
- 環境保全。

2. 新しいゼオライトの合成と開発

- 高シリカゼオライト。例えば, ZSM-family, Silicalite, L 及び Ω ゼオライトなど。
- ヘテロ原子ゼオライト (Hetro-Atom Molecular Sieve)。例えば, M-ZSM-5, M-L, M- Ω (M: Si, Al 以外の原子)。
- 磷酸塩ゼオライト (phosphate zeolite)。例えば, $AlPO_4-n$, SAPO-n, MAPO-n (M = Mg, Zn, Fe, Co, Ni …)。

従って、中国には合成、構造、触媒、吸着、拡散などを含むゼオライトの研究を進める人が多い。これらの研究を行う所がたくさんあり、会社、研究院(所)、大学が含まれる。例えば、北京石油化学工業科学研究所、撫順石油化学工業研究所と中国科学院に属する研究所などの研究機関と吉林大学、北京大学、復旦大学、南開大学、南京大学などの大学において、研究は行われている。

2.1 ZSM系列

ここで主に ZSM-5 について紹介をする。TPA は値段が高いので、我が国では TPA の代わりに ZSM-5 を合成、生産する他の方法を研究している。主に次の方法がある。有機アミン類: 例えば, Ethylene diamine ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$), Primary amine (RNH_2 ; $R=C_1\sim C_4$) など。アルコール類: 例えば, EtOH。アミノアルコール類: 例えば, $H_2N-CH_2-CH_2-OH$ 。NaOH 直接法: 南開大学は, $NaOH-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ²⁾ システムで 150~180℃ で合成する方法を開発し、現在では工業生産の規模に達している。

2.1.1 NaOH 直接法

この方面の基礎研究は次の3つの問題に関連して行われている。

A. 直接法と TPA などの方法で合成した ZSM-5 の性能の比較実験が行われた。例えば、物理化学性能、吸着性能、酸性と C.I. (constraint index), methanol の転化反応、ヘキサンの転化反応を研究し、外国で TPA 法によって得られる生成物と似ている上に、ある面では長所を示した。

B. 直接法によって得られる生成物、および、これを高温で水蒸気処理した後の構造が研究された。

C. テンプレート剤の効果: TPA⁺ のテンプレートとしての効果については、E. Drouane と Z. Gabelica により次のように説明されている。すなわち、Fig. 1 に示した ZSM-5 の孔路交差点に TPA⁺ 中の N が位置し、四方に延びたプロピル基にそって孔路が形成され、ZSM-5 ゼオライトの結晶が生成する。これに対して、他の有機化合物 (RNH_2 , ROH, NaOH など) から ZSM-5 が生成する理由として、吉林大学の徐如人らは、Na⁺ によるカチオン四面体テンプレートモデルを提案している³⁾。Fig. 2 に示したように、Na⁺ カチオンにアミン、アルコールある

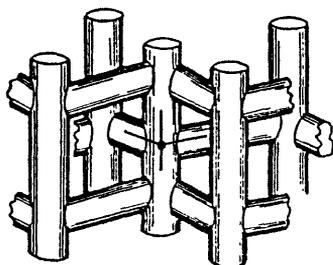


Fig. 1 Channel Structure of ZSM-5

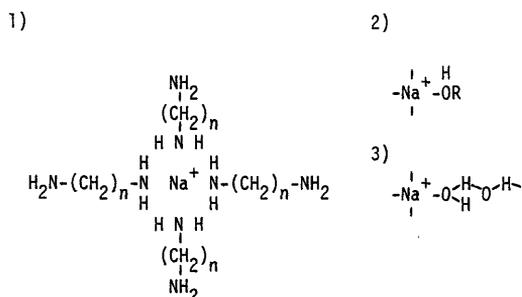


Fig. 2 Positive charge tetrahedron templating model

いは水が4分子配位した化学種が生成する。この中の Na^+ がFig. 1に示した交差点に位置し、四方に延びた配位に沿って孔路が形成される。これは、 ^{13}C 、 ^{23}Na の固体MASNMRおよびDTA-TGにより確認されている。

2.2 ヘテロ原子分子篩 (Hetro Atom Molecular Sieve)

A. ZSM-5型：合成したM-ZSM-5は形状選択触媒と遷移金属元素がもつヘテロポリ酸触媒の特徴がある。吉林大学では、 $\text{M}=\text{B}$, Ga , Fe , Cr , V , Sn , Ti , Zr など、多種のヘテロ原子ゼオライトが合成できた(合成したZeoliteはAlを含まないか、または微量のAlが含まれている)。

B. 合成方法：B-ZSM-5を例とする。以下の5つのシステムから水熱合成により140~200℃で

24~126 h 結晶化させると、B-ZSM-5が得られた^{4~6)}。

- (1) $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - (\text{TPA})_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{TPABr} - (\text{NH}_4)_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{HMDA} - \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{ROH} - \text{H}_2\text{O}$
($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$)
- (5) $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

C. 性能：吸着性を中心として行った。一連の実験⁷⁾から以下の結果が得られた。

- (1) M核が電子で満たされた元素或いは電気陰性度の比較的小さい元素(M)のM-ZSM-5は親水性が大きい。
- (2) 原子半径の小さい元素(M)のM-ZSM-5は無極性炭化水素化合物(non-polar hydrocarbon compound)に対して吸着性が高い。
- (3) 4価のカチオン(M^{4+})と Si^{4+} から形成された中性ゼオライト骨格は良い形状選択性と強い疎水性を持つ。
- (4) M-ZSM-5はAl-ZSM-5よりもp-キレンに対する吸着性が高い。

D. M-ZSM-5の構造：ヘテロ原子(M)ゼオライトに対して最も重要な問題は、Mが骨格構造に侵入しているか、またはどのような場所に存在しているかを確認することである。

(1) 粉末X線回折法。B-ZSM-5, V^{5+} , $4+$, $3+$ -ZSM-5, Ti-ZSM-5等を例として示す。

① B-ZSM-5。粉末X線回折法でB-ZSM-5の結晶構造を調べた⁸⁾。実験の結果からB-ZSM-5はZSM-5類似の構造をもつことがわかった。構造のパラメーターはTable 1に表わす。

② M-ZSM-5の格子定数

- i) 共存原子の影響をTable 2に示す。
- ii) 酸化状態の影響(V-ZSM-5)をTable 3に示す。
- iii) M-ZSM-5骨格構造の原子比($n\text{Ti}/(n\text{Ti})$)

Table 1. Structural parameters of B-ZSM-5, Al-ZSM-5, Silicalite

Zeolite	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{X}_2\text{O}_3}$	Space group	Parameters of the unit cell		
			a (Å)	b (Å)	c (Å)
B901	28	$D_{2h}^{16} - \text{Pnma}$	19.983	19.773	13.303
ZSM-5(4)*	46	$D_{2h}^{16} - \text{Pnma}$	20.16	19.97	13.44
Silicalite(5)*		$C_{2v}^9 - \text{Pn}2_1a$	20.06	19.80	13.36

X: B or Al () * denotes ref. No.

Table 2. Effect of the kind of hetero atoms on the structural parameters of M-ZSM-5

M-ZSM-5	unit cell parameters			unit cell volume
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
B	19.983	19.773	13.303	5256.3
Al	20.16	19.97	13.44	5410.9
Ga	20.21	20.04	13.47	5455.5

Table 3. Effect of the oxidation state of vanadium on the structural parameters of V-ZSM-5

V-ZSM-5	unit cell parameters			unit cell volume
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
V(III)	20.22	20.09	13.50	5484.0
V(IV)	20.18	20.05	13.46	5446.0
V(V)	20.13	19.98	13.45	5409.6

Table 4. Effect of Ti content on the structural parameters of Ti-ZSM-5

Ti-ZSM-5	nTi/(nTi+nSi)	unit cell parameters			unit cell volume
		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
No. 1	0.040	19.925	20.024	13.529	5397.8
No. 2	0.023	20.107	19.912	13.444	5382.6
No. 3	0.009	20.067	19.876	13.429	5352.6
No. 4	0.000	20.06	19.80	13.36	5306.4

Table 5. Molar ratio of SiO₂ to TiO₂ in various Ti-ZSM-5 samples

No.	Sample	SiO ₂ /TiO ₂	No.	Sample	SiO ₂ /TiO ₂
0	Silicalite		3	Ti-ZSM-5	43.3
1	Ti-ZSM-5	93.0	4	Ti-ZSM-5	24.0
2	Ti-ZSM-5	66.4	NJ	TiO ₂ -SiO ₂ -Gel	18.0

+nSi))の影響(Ti-ZSM-5)をTable 4に示す。

(2) 他の面の総合研究。Ti-ZSM-5⁹⁾を例として示す。

IR, Laser Raman, ESR, ESCA及びEPMA (Electronic probe) など spectroscopic method を用いて研究し, Ti-ZSM-5において, Tiの四面体構造がTi-ZSM-5の骨格構造内に存在することが確認された。

① IRとLaser Raman Spectraを用いる方法で, Table 5に示す組成のTi-ZSM-5を研究した。その結果をFig. 3と4に示す。

② Ti-ZSM-5骨格構造のTi³⁺ ESR spectra。

先ず⁶⁰Coを用いて放射線をTi-ZSM-5粉末に照射して, Ti⁴⁺をTi³⁺へと還元した後, Ti³⁺のESRスペクトルを観測した(Table 6)。

③ Ti-ZSM-5のXPSの測定。結果をFig. 5, 6およびTable 7に示す。

Scanning electron probe micrographの実験によって, Tiが骨格構造に侵入していることが判明した。

2.3 磷酸塩型ゼオライト

吉林大学, 他の研究所および大学で, SAPO-nが合成されている。例えば, 1.14Et₃N·5SiO₂·4.5Al₂O₃·5P₂O₅·2.6H₂Oが合成された。SiAlPO₄-nゼオライトは熱安定性がよい(>1300℃)。それに

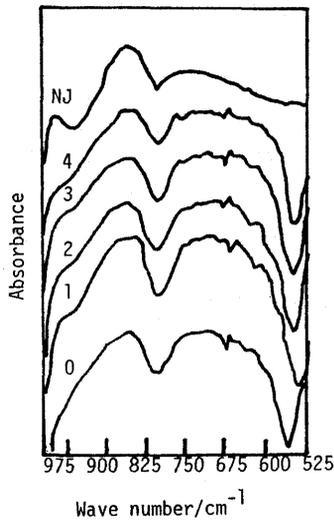


Fig. 3 The IR-spectra of Ti-ZSM-5

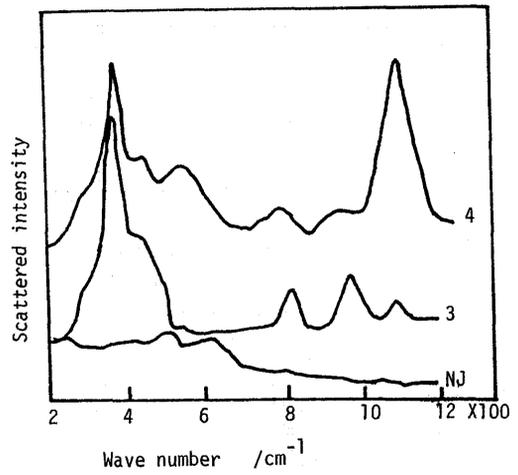


Fig. 4 The Laser Raman

Table 6. ESR spectra of Ti^{+3} in the framework of Ti-ZSM-5

Sample	SiO_2/TiO_2	Data for the signals of Ti^{+3}			Environment
		g_1	g_2	g_3	
Ti-ZSM-5	24	1.991	1.976	1.919	distorted TiO_4 tetrahedron
Ti-ZSM-5	43.3	1.989	1.975	1.920	
TiO_2-SiO_2 glass	30	1.995	1.975	1.915	

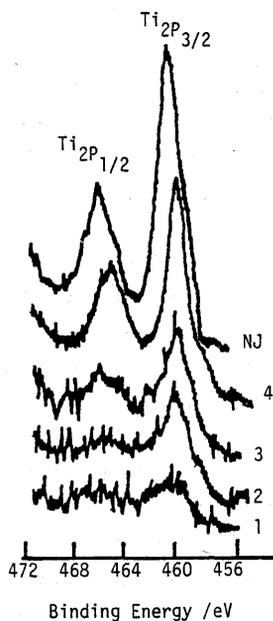
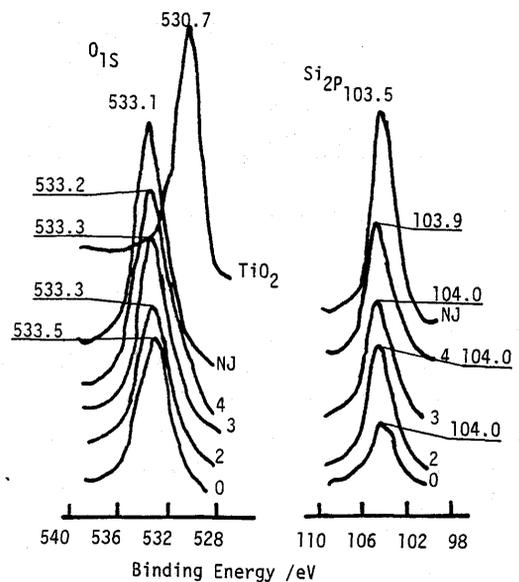
Fig. 5 The XPS pattern of Ti_{2P} in the framework of Ti-ZSM-5Fig. 6 The XPS pattern of Si_{2P} and O_{1S} in the framework of Ti-ZSM-5

Table 7. XPS data of Ti-ZSM-5

No.	Sample	SiO ₂ /TiO ₂	Electron binding energy (e.v.)			
			Ti(2P ^{1/2})	Ti(2P ^{3/2})	Si(2P)	O(1S)
0	Silicalite				104.0	533.5
1	Ti-ZSM-5	93.0	465.3	459.4	104.0	533.3
2	Ti-ZSM-5	66.4	465.3	459.4	104.0	533.3
3	Ti-ZSM-5	43.3	465.2	459.2	104.0	533.3
4	Ti-ZSM-5	24.0	464.5	458.9	103.9	533.2
NJ	TiO ₂ -SiO ₂	18.0	465.3	459.5	103.5	533.1
	gel					
*	TiO ₂	0				530.7

イオン交換性と酸性もある。吉林大学では、MAPO-n (M=Fe, Co, Ni, Zn, Cr, Mn, Cu, Mg …) が合成された。最近、九種類の Ga PO-n も合成されている。

3. ゼオライトの結晶化メカニズムに関する研究

吉林大学でのゼオライトの生成機構に関する研究では、主に次の5つが行われている^{10~13)}。

1. 核生成前期液相中での縮合重合反応メカニズム
2. 核生成の動力学
3. 結晶成長の動力学
4. 結晶の転化の問題
5. 結晶化での templating molecular (あるいはイオン)の役割

以上のことについて、吉林大学と他の大学、研究所では次のような系統的研究がなされた。

(1) TMS-GC法で核生成とその前期における液相中でのポリシリケートと Al(OH)₄⁻ の重合反応が研究された。

(2) 抽出法と ²⁷Al-, ²⁹Si-, ¹³C-NMR, IR 等の方法を併用することにより、核生成前期における液相中の縮合重合反応および organic templating molecule の役割を研究した。

(3) ²³Na-NMR 法で NaY 核生成反応の動力学を研究した。

(4) 高分解能電子回折法を用いて、結晶化プロセスでのコロイダル結晶核の生成を研究した。

(5) 自発核生成、不自発核生成時の結晶成長の動力学研究がなされた。

(6) ゼオライト間の転化機構について研究している。例えば、NaA → NaX + NaHS → NaHS, NaY → NaP, Silicalite 2 などである。

4. ゼオライト構造の研究

北京大学の林炳雄らは¹⁴⁾(北京大学, 吉林大学, 南京煉油研究所, 上海交通大学など共同研究) 1981年からX線回折法を利用して Zeolite の結晶構造を研究している。

4.1 中国では1981年からX線回折法を利用して、Rietveld system 構造修正法を用いて詳しく ZSM-5 の構造を研究し、外国の研究よりも正確にその格子定数を測定した。種々の方法で合成された ZSM-5 の構造を常温で測定した。いずれの ZSM-5 も構造の特徴である真直な孔路とこれに直交するジグザグの孔路から構成されている。しかし、形状選択性に関する2種の孔路の孔径およびジグザグ形孔路の屈曲角は Table 8 に示したように、合成条件によって異なることが判明した。

A. ZSM-5 は類似の結晶構造を有してはいるが、細孔の孔径とジグザグ形孔路の屈曲角が異なる一連の化合物を包含している。

B. X線回折法と SEM を併用して ZSM-5 結晶の成長を観察した結果、bc 面上に一層一層成長していくことがわかった。

4.2 高温水蒸気処理を行った ZSM-5 構造の変化を研究した。500℃での水蒸気処理後の ZSM-5 の粉末 X線回折の結果は、まだ ZSM-5 の構造が保持されていることを示している。しかし、結晶の対称性 (Symmetry) が常温での D_{2h}¹⁶ から C_{2h}⁵ に変化し、それに形状選択性能に関する構造 parameter である直孔路の開口径が小さく丸い形になり、ジグザグ形の孔路の屈曲角が小さくなることがわかった。

4.3 高温における H-ZSM-5 構造の測定

500℃で粉末 X線回折法で H-ZSM-5 構造を測定した。関連する構造パラメーターは高温でも低温でもほとんど変わらない (Table 9)。

Table 8. Relation between broken angle of zigzag channel and preparation method

No.	templating molecule	in parallel (010) channel		parallel with (100) channel	
		opening diameter (Å)	angle (°)	opening diameter (Å)	angle (°)
1	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	major 5.80	180	5.30	156
		minor 4.80	180		
2	Na(H ₂ O) ⁺	major 5.80	180	5.30	156
		minor 4.78	180		
3	TPA ⁺	5.30	180	5.30	152

Table 9. The structure of HZSM-5

sample treated with	parallel (010) channel		parallel (100) channel	
	opening diameter	angle	opening diameter	broken angle
500°C-cooling-R.T. (treated with steam)	5.20 (Å)	-180°	5.20 (Å)	147°
heated to 500°C	5.30 (Å)	-180°	5.26 (Å)	148°

Table 10. Structural parameters of B-ZSM-5 (B901), ZSM-5 and Silicalite

Sample	SiO ₂ /X ₂ O ₃	space group	parameter of the unit			T-O (Å)	T-T (Å)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
B-ZSM-5	28	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	19.983	19.773	13.303	1.58	3.08
ZSM-5	46	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	20.16	19.97	13.44	1.62	3.13
silicalite-1	—	C _{2v} ⁹ -Pn2 ₁ a	20.16	19.80	13.36		

4.4 B-ZSM-5の構造を調べた(Table 10)。

4.5 AlPO₄-5, SiAlPO₄-5などの構造を研究し、興味のある結果が得られている。

文 献

- 1) 万 邦和, 梁 娟等, “沸石分子篩”, 科学出版社(1978)
- 2) 李 赫喧等, 高等学校化学学报, 2(4), 517 (1981)
- 3) Song TianYou, Xu RuRen, Proceedings of the Seventh International Zeolite Conference Tokyo, Japan August 17-22 (1986)
- 4) 龐 文琴, 景 晓燕等, 高等学校化学学报, 3(4), 577 (1982)
- 5) 龐 文琴, 李 国文, 化学学报, 42, 1200 (1984)
- 6) 龐 文琴, 裘 式倫, 孟 宪平, 高等学校化学学报, 5(5), 619 (1984)
- 7) Xu RuRen, Pang WenQin, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application (Proc. International Symp., Portorose, Yugoslavia, September 3~8, 1984)
- 8) 龐 文琴, 李 国文, 李 旺荣, 張 婉静, 林 炳雄, 高等学校化学学报, 5(3), 375 (1984)
- 9) Pang Wen-Qin, Qiu Shi-Lun, ACTA CHIMICA SINICA No 2, 96 (1985)
- 10) 徐 如人, 張 連民, 高等学校化学学报, 2(4), 520 (1981)
- 11) 徐 如人, 庆祝中国化学会 50 周年学术报告会《論文摘要集》C-20 (1982)
- 12) Xu RuRen, Proceedings of The Fifth International Conference on Zeolites, Naples Italy, 2-6 June 312 (1980)
- 13) 馮 守华, 李 守貴, 徐 如人, 高等学校化学学报, 6(10), 855 (1985)
- 14) 于 勤, 李 旺荣, 張 婉静, 魏 国祥, 叶 慧娟, 林 炳雄, 石油学报, 3(3), 83 (1982)
- 15) 張 婉静, 于 勤, 魏 国祥, 王 淑菊, 刘 振义, 林 炳雄, 石油学报, 1(1), 41 (1985)
- 16) 刘 振义, 張 婉静, 林 炳雄, 于 勤, 魏 国祥, 朱 佛, 燃料化学学报, 13(2), 106 (1985)
- 17) 李 旺荣, 林 炳雄等, 石油学报, 3, 105 (1983)