[ノート]

MFI 型 Al-Ga バイメタロシリケートにおける結晶骨格への同形置換の XRD-格子定数法による検討

大野 陽一*, 萩原 和彦, 加藤 芳範, 稲葉 清彦

(株)コスモ総合研究所, 340-01 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

(平成 6 年 5 月 27 日受理)

Al, Ga を同時に添加して迅速結晶化法で合成した MFI 型 Al-Ga バイメタロシリケートにおける, Al および Ga の結晶骨格への同形置換を検討した。X 線粉末回折法で測定した格子定数から計算した単位胞体積は, Ga 含有量の増加に伴い約 $5,364 \text{ \AA}^3$ を切片として, ガロシリケートと同様な増加傾向を示した。 $5,364 \text{ \AA}^3$ は, Al-Ga バイメタロシリケート中の Al のみが全て結晶骨格に組み込まれたときの単位胞体積に相当する。ガロシリケートの単位胞体積の Ga 含有量に対する変化から, ガロシリケートでは含有 Ga の一部が結晶骨格に組み込まれ, 組み込まれる Ga の割合は Ga 含有量によらず一定であると推定された。Al-Ga バイメタロシリケートでは, ガロシリケートと比較した単位胞体積の変化および ^{27}Al -MASNMR で確認した四配位 Al の存在から, Al および Ga の両方が結晶骨格に組み込まれていることが明らかになった。

1. 緒 言

Al, Fe, Zr, Ga などを合成時に添加した各種 MFI 型メタロシリケートは, メタノールからの低級オレフィンの合成¹⁾, 低級オレフィンからの高オクタン価ガソリンの製造²⁾等の触媒として研究され, それぞれが特異な触媒性能を持つことが報告されている。これらのメタロシリケートの中でもガロシリケートはメタノール転化反応において高いガソリン選択性を有する³⁾。また, *n*-ブタンのクラッキング⁴⁾, *n*-ヘキサンの芳香族化⁵⁾等の触媒としても優れている。これらのメタロシリケートの合成には, モービル社^{6),7)}の水熱合成結晶化による方法が多く用いられるが, 乾ら^{3),8)}は異元素を結晶骨格に組み込み易くするため, 短時間で結晶化を完結させる迅速結晶化法を提案した。最近では, Si 以外の 2 種の元素を合成時に添加したバイメタロシリケートの研究が行われ, 迅速結晶化による合成と触媒性能が報告されている^{9),10)}。たとえば, Nagataら¹¹⁾は, 迅速結晶化法により合成した Fe-Cr バイメタロシリケートがエチルベンゼンの水素化触媒として優れていることを報告している。これらメタロシリケートおよびバイメタロシリケートにおいて, 触媒性能に大きく影響する酸点は結晶骨格中の 3 価のメタルカチオンにより発現するため, 骨格への同形置換の状態を知ることは活性点の解明につながる。このため, メタロシリケートでは固体 NMR, XRD, IR 等を用いて骨格への同形置換の確認が検討されている。バイメタロシリケートの添加元素の状態について, Nagataら¹¹⁾は Fe-Cr バイメタロシリケートの合成時の上澄み液および洗浄液中に Fe および Cr がわずしか検出されないことから, これらの元素が結晶中に強く保持

されていることを報告している。しかし, この報告では結晶骨格中への同形置換は確認されていない。

筆者らは, 以前 Al, Fe, La を添加したテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) を含む MFI 型シリケートを合成して, その X 線回折パターンを Whole-Powder-Pattern Decomposition (WPPD) 法¹²⁾により解析し, 精密な格子定数を求めた。この格子定数より, 単位胞体積を計算し, 各元素の含有量との関係から, 各シリケートにおける結晶骨格への同形置換を判定した。その結果, アルミノシリケートでは含有する全ての Al, フェリシリケートでは含有する Fe の一部が結晶骨格に組み込まれ, La を添加したシリケートではほとんどの La が骨格外にあることを報告した¹³⁾。

本報では, 迅速結晶化法^{9),14)}で合成した TPA を含む MFI 型 Al-Ga バイメタロシリケート (Al-Ga バイメタロシリケート) の結晶骨格への Al および Ga の同形置換の状態を, ^{27}Al -MASNMR および XRD-格子定数法¹³⁾により検討した。また, 同じく迅速結晶化法で合成した MFI 型ガロシリケート (ガロシリケート) の Ga 置換についても述べた。

2. 実 験

2.1. ガロシリケートおよび Al-Ga バイメタロシリケートの調製

本研究に用いたガロシリケートおよび Al-Ga バイメタロシリケートは, 乾らの迅速結晶化法に基づき調製した^{9),14)}。

2.1.1. ガロシリケートの調製

水 60 g に濃硫酸 3.38 mL, テトラプロピルアンモニウムプロマイド (TPAB) 5.75 g, 塩化ナトリウム 11.95 g および Si/Ga 比の異なるガロシリケートの調製のため 0.36, 0.71, 1.42 g の硫酸ガリウム, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ を加え, 均一に混合した (G-1)。次に, ケイ酸ナトリウム, $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JIS K 1408 種類 3 号) 69 g および水 45 g を混合した (G-2)。さらに, 水 208 g に塩化ナトリウム 40.59 g, 濃硫酸 1.55 mL, TPAB 2.16 g およ

* 連絡先

- この報文を“合成ゼオライトのキャラクタリゼーション (第 4 報)”とする。
- 日本化学会第 67 春期年会 (平成 6 年 3 月 31 日) にて一部発表。

び水酸化ナトリウム 2.39 g を加えた (G-3)。室温で G-1 と G-2 を pH 9~11 に保ち、かくはんしながら G-3 に加えた。この混合物から、遠心分離によって沈殿を分離し、1 時間粉碎した。一方、水 60 g に濃硫酸 3.38 mL, TPAB 7.53 g および G-1 と同量の硫酸ガリウムを加えた (S-1)。次に、ケイ酸ナトリウム 69 g および水 45 g を混合した (S-2)。さらに、水 104 g に塩化ナトリウム 26.27 g を溶解した (S-3)。S-1, S-2 および S-3 を G-1, 2, 3 と同様に混合し、遠心分離により上澄みを分離した。この上澄みと粉碎後の上記沈殿を混合し、容量 1 l のステンレスオートクレーブに充てんした。オートクレーブ内の空間を窒素ガスで置換後、圧力を常温で 3 kg/cm² に調整し、水熱合成を行った。このときの昇温速度は、160°C まで 1.5°C/min, 210°C まで 0.2°C/min である。得られた反応生成物は、ろ過、水洗ののち、120°C で乾燥した。

2. 1. 2. Al-Ga バイメタロシリケートの調製

ガロシリケートと同様に調製した。ただし、加えた硫酸塩は硫酸アルミニウム, Al₂(SO₄)₃·nH₂O 1.36 g および硫酸ガリウム, 0, 0.71, 1.42 g である。

島津製作所製高周波プラズマ発光分析装置 (GQM-1000P) により測定した各添加元素含有量, Si/M (M=Ga, Al) 比および柳本製作所製元素分析装置 (ヤナコ CHN コーダー MT-5) により測定した含有 TPA に相当する炭素, 水素および窒素含有量を Table 1 に示す。

2. 2. ²⁷Al-MASNMR の測定

²⁷Al-MASNMR の測定は、試料を 80% 恒湿槽中に一昼夜以上放置した後、Bruker 社製 (MSL-400) を用いて行った。観測周波数は 104.262 MHz, 積算回数は 200 回, パルス繰り返し時間は 2 s, ローター回転数 3,000~4,500 Hz, 試料温度は室温 (23°C) である。化学シフトの基準には 1 M Al(NO₃)₃ 水溶液を用いた。

2. 3. X 線粉末回折パターンの測定

試料を 80% 恒湿槽中に一昼夜以上放置した後、内部標準として NBS 製の Si を加え、理学電機製 (RINT-1100) を使用し測定した。測定条件は銅管球 (40 kV×30 mA), Ni フィルター, 発散・散乱スリット各 1°, 受光スリット 0.30 mm, ステップ幅 0.02°, 1 ステップ 10 s および室温 24°C である。

2. 4. 格子定数の測定

本研究に用いた各シリケートは X 線回折パターンから、いずれも TPA-ZSM-5 と同様の結晶構造^{(15), (16)}であることを確認した。格子定数は前報⁽¹³⁾と同様に求めてきた。ただし、2θ の補正に用いた標準は、解析を容易にするために X 線回折パターンの簡単な NBS 製 Si {立方晶系, 格子定数: a=4.59365 ± 0.00010 Å at 298 K} を用いた。全ての格子定数はいずれも Rwp が 5% 以下の良好なフィッティングから得られた。

3. 結果と考察

3. 1. ²⁷Al-MASNMR

Fig. 1 には Al-Ga バイメタロシリケートの ²⁷Al-MASNMR スペクトルを示す。52~53 ppm にピークが現れ、0 ppm 付近にはピークはみられなかった。骨格に組み込まれた四配位の Al は 50~60 ppm および骨格外の六配位の Al は 0 ppm 付近にピークを持つ。しかし、六配位の Al はブロードすぎてピーク

Table 1 Composition, Si/Ga and Si/Al Ratios of Metallo-silicates

Sample	Composition [wt%]					Atomic ratio	
	Ga	Al	C	H	N	Si/Ga	Si/Al
Ga-1	1.2	0.07	7.7	1.7	0.6	79	
Ga-2	2.1	0.07	6.9	1.6	0.6	45	
Ga-3	4.0	0.05	5.5	1.4	0.5	23	
AG-1	<0.01	0.55	7.6	1.7	0.7		65
AG-2	1.2	0.57	7.3	1.6	0.7	74	61
AG-3	2.1	0.49	6.6	1.5	0.7	41	69

Fig. 1 ²⁷Al-MASNMR Spectra of Al-Ga Bimetallosilicate

にならない場合もあり、0 ppm 付近にピークがみられない場合でも含有 Al の全部が骨格に組み込まれていることの確証にはならない。したがって、²⁷Al-MASNMR スペクトルから、本研究で合成した Al-Ga バイメタロシリケートでは含有 Al の一部または全部が骨格に組み込まれていることが分かった。

3. 2. 格子定数の変化

各シリケートは斜方晶系であるので格子定数は長さの異なる a, b および c 軸からなる。ガロシリケートおよび Al-Ga バイメタロシリケートの Ga/(Ga+Al+Si) で表した Ga モル分率に対してプロットした 3 軸の変化を Fig. 2 に示す。ここで用いた Al-Ga バイメタロシリケートの Al 含有量は 0.49~0.57 wt% の範囲にあり、Ga 含有量 (0~2.1 wt%) に比較し一定とみなせる。そこで、同 Al 含有のアルミノシリケート (AG-1) の格子定数を Al-Ga バイメタロシリケートの Ga モル分率が 0 の点として用いた。ガロシリケートの格子定数はモル分率の増加に伴い、ほぼ直線的に増加した。Al-Ga バイメタロシリケートも同様な変化を示し、その傾きもガロシリケートとほぼ同じであった。ここで、Ga モル分率=0 の点における Al-Ga バイメタロシリケートの格子定数とガロシリケートの格子定数

Fig. 2 Variation of Unit Cell Parameter

の外挿値とが大きく異なっているが、これは Al-Ga バイメタロシリケートに含まれる Al が結晶骨格に同形置換しているためである。

3. 3. 単位胞体積の変化

Awate ら¹⁷⁾は、ガロシリケートおよびアルミノシリケートの単位胞体積が SiO_2/M_2O_3 ($M=Al, Ga$) 比が減少すると直線的に増加し、同 SiO_2/M_2O_3 比での単位胞体積はガロシリケートの方が大きいことを示した。

本研究で合成したガロシリケートおよび Al-Ga バイメタロシリケートの、a, b および c 軸の格子定数の積から求めた単位胞体積と Ga モル分率、 $Ga/(Ga+Al+Si)$ との関係を図 3 に示す。比較のために、先に報告¹³⁾したアルミノシリケートの単位胞体積の変化を点線で示す。なお、このアルミノシリケートについては、全含有 Al が結晶骨格に組み込まれていることを報告している。ガロシリケートの単位胞体積は Ga モル分率に対して直線的に増加したが、Al モル分率、 $Al/(Al+Si)$ に対するアルミノシリケートの単位胞体積の増加に比較して小さかった。すなわち、同 SiO_2/M_2O_3 比での単位胞体積はアルミノシリケートよりガロシリケートの方が小さいことが分かった。この結果は、前述した Awate ら¹⁷⁾の報告と異なる。イオン半径は $Ga^{3+}=0.62 \text{ Å}$ および $Al^{3+}=0.51 \text{ Å}$ ¹⁸⁾であるから、全ての含有 Ga が結晶骨格に組み込まれたとすれば、同モル分率

Fig. 3 Variation of Unit Cell Volume in Gallosilicate and Al-Ga Bimetallosilicate ($M=Ga$ or Al)

における単位胞体積はアルミノシリケートよりもガロシリケートの方が大きくなるはずである。このことから、本研究で合成したガロシリケートでは、Ga は結晶骨格に組み込まれているが、全含有 Ga が組み込まれているのではなく一部が組み込まれること、および組み込まれる Ga の割合は Ga 含有量によらず一定であることが分かった。

Al-Ga バイメタロシリケートにおいても、格子定数と同様、Ga モル分率の増加に伴い単位胞体積は増加した。また、本研究で用いた Al-Ga バイメタロシリケート中の Al のみが全てゼオライト骨格内にあるときの単位胞体積を、前報¹³⁾と同様にアルミノシリケートの単位胞体積として計算すると、 $5,364 \text{ Å}^3$ である。Fig. 3 に示したように、AG-2 および AG-3 の単位胞体積は $5,364 \text{ Å}^3$ および AG-1 の実測の単位胞体積 $5,360 \text{ Å}^3$ より大きかった。この増加分は Ga が結晶骨格に組み込まれたためと考えられる。また、AG-1, 2, 3 の単位胞体積に近似させた直線は約 $5,364 \text{ Å}^3$ を切片としてガロシリケートとはほぼ平行な直線となった。前述した ^{27}Al -MASNMR スペクトルおよび単位胞体積の変化から、Al-Ga バイメタロシリケートでは Al および Ga の両方が結晶骨格に組み込まれていることが明らかになった。しかし、組み込まれた Al および Ga の量、および Al/Ga 比は明らかではない。今後、 ^{27}Al -MASNMR による骨格内 Al の定量等により検討を加える。

4. 結 論

単位胞体積の測定および ^{27}Al -MASNMR から、迅速結晶化法で合成した Al-Ga バイメタロシリケートの結晶骨格への Al および Ga の同形置換の状態を検討し、Al-Ga バイメタロシリケートに含まれる Al および Ga の両方が結晶骨格に同形置換していることを確認した。しかし、組み込まれた Al および Ga の量および Al/Ga 比は明らかではない。また、同様に合成したガロシリケートでは、含有 Ga の一部が結晶骨格に組み込まれること、および組み込まれる Ga の割合は Ga 含有量によらず一定であることが分かった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、WPPD 解析プログラムの提供および種々の助言をいただいた名古屋工業大学助教授虎谷秀穂先生に深く感謝致します。

References

- 1) Inui, T., Matsuda, H., Yamase, O., Nagata, H., Fukuda, K., Ukawa, T., Miyamoto, A., *J. Catal.*, **98**, 491 (1986).
- 2) Inui, T., Okazumi, F., Tarumoto, J., Yamase, O., Matsuda, H., Nagata, H., Daito, H., Miyamoto, A., *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, (4), 249 (1987).
- 3) Inui, T., Yamase, O., Fukuda, K., Itoh, A., Tarumoto, J., Morinaga, M., Hagiwara, T., Takegami, T., *Proc. "8th Intern. Congr. Catal."*, **3**, 569(1984).
- 4) Simmons, D.K., Szostak, R., Agrawal, P.K., Thomas, T.L., *J. Catal.*, **106**, 287 (1987).
- 5) Kanai, J., Kawata, N., *Appl. Catal.*, **55**, 115 (1989).
- 6) Argauer, R. J., Landolt, G.R., U. S. Pat. 3 702 886 (1972).
- 7) Chen, N. Y., Miale, J. N., Reagen, N.Y., U. S. Pat. 4 112 056 (1978).
- 8) Inui, T., *PETROTECH*, **16**, (5), 421 (1993).
- 9) Ito, J., Inui, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, (2), 114 (1993).
- 10) Inui, T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **44**, 189 (1989).
- 11) Nagata, H., Inui, T., *Appl. Catal. A: Gen.*, **94**, 17 (1993).
- 12) Toraya, H., *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440 (1986).
- 13) Ohno, Y., Kato, Y., Hueki, S., Inaba, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, (3), 227 (1993).
- 14) Inui, T., "ACS Symposium Series," **398**, 479 (1989).
- 15) Wu, E. L., Lowton, S. L., Olson, D. H., Rohman, A. C. J., Kokotailo, G. T., *J. Phys. Chem.*, **83**, 2777 (1979).
- 16) Chao, K.-J., Lin, J.-C., Wang, Y., Lee, G.H., *Zeolites*, **6**, 35 (1986).
- 17) Awate, S. V., Joshi, P. N., Shiralkar, V. P., Kotasthane, A. N., *J. Incl. Phenom.*, **13**, 207(1992).
- 18) Japan Chemical Society, "Kagakubinran Kisohen II," Maruzen, Tokyo (1993).
日本化学会編, "化学便覧基礎編 II," 丸善, 東京 (1993).

Summary

Study of Isomorphous Replacement of Framework Si^{4+} by Ga^{3+} and Al^{3+} in MFI Type Al-Ga Bimetallosilicate by XRD-Unit Cell Parameter Method

Yoichi OHNO, Kazuhiko HAGIWARA, Yoshinori KATO,
and Kiyohiko INABA

COSMO Research Institute, 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-01

Isomorphous replacement of framework Si^{4+} by Ga^{3+} and Al^{3+} in MFI type TPA Al-Ga bimetallosilicates was studied by X-ray whole-powder-pattern decomposition method.

The unit cell volume calculated from unit cell parameters increased with increase in Ga molar fraction, almost linearly. The intercept of the line was about $5,364 \text{ \AA}^3$. When the Si atoms of zeolitic framework were replaced by all Al atoms, the unit cell volume was $5,364 \text{ \AA}^3$ in the aluminosilicate $\{\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})=0.015\}$, whose Al molar fraction corresponded to that of Al-Ga

bimetallosilicates. The slope was similar to that of gallosilicates. From the change of the unit cell volume, it was concluded that Si atoms in the framework were replaced partially by Ga atoms and the rate of Ga substitution was constant in gallosilicates. Al atoms in the framework were clearly detected by ^{27}Al -MASNMR of Al-Ga bimetallosilicates.

These results suggested that Si atoms in the framework were replaced by both Al and Ga atoms in the Al-Ga bimetallosilicates.

Keywords

Zeolite, XRD, Gallosilicate, Bimetallosilicate, Solid state NMR, Rapid crystallization method