ゼオライト開発の現状

窪田 好浩*1・辰巳 敬*2

Recent Developments in Zeolite Science and Technology

Yoshihiro KUBOTA*1 and Takashi TATSUMI*2

*1Division of Materials Science and Chemical Engineering, Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, 240-8501 Yokohama*2Division of Catalytic Chemistry, Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology
4259 R1-9 Nagatsuta, Midori-ku, 226-8503 Yokohama

(Received July 26, 2005, Accepted September 3, 2005)

1. はじめに

ゼオライトは様々な分野で機能性材料として活躍しており、真空技術との関わりも深い¹⁾。現に、ゼオライトのもつ優れた吸着能は、高真空を達成するためのソーブション・ポンプにおいて重要な役割を果たしている。また、ゼオライト膜による浸透気化分離の際に、真空技術が必須である。触媒としては、石油精製分野での原油や残油の重質化への対応や、化学産業分野でのファインケミカルズ合成触媒としての用途が拡大してきており、「大孔径ゼオライト」の重要性が増している。触媒技術・真空技術など、吸着現象に関与するいずれの技術分野においても、大孔径ゼオライトは重要な位置を占めている。これに関連して、ゼオライトをはじめとする規則性多孔体の合成研究がここ15年近く盛んであり、今なお注目を浴びている。

本稿では特に有機分子を鋳型とする大孔径高シリカゼオライト合成や、新たに発見されたゼオライト構造に関する最新の動向を学術的な観点から解説する。骨格構造そのものについては真空分野では関心が低いかもしれないが、ゼオライトという物質の広がりをご理解いただければ幸いである。

2. ゼオライトの骨格タイプコード

ゼオライトの定義や基本的な性質についてはたいへん優れた成書²⁾および総説³⁾が出ており、詳しく説明されているので、ここでは省略する。図1に示したゼオライト骨格の表記法について説明すると、図形の各頂点がT原子（骨格中のtetrahedral原子）であり、各辺の中点付近が酸素原子に相当する。「ソーダライト・ケージ」と呼ばれるユニット同士の結合の仕方により、ソーダライト、A型、X型およびY型等になる。X型、Y型の違いは化学組成のみで、骨格トポロジーは同一である。International Zeolite AssociationのStructure Commission (IZA-SC)は、ゼオライトの示すさまざまな骨格トポロジーのうち、構造解析データが十分なものに対して三文字のコード（Framework Type Code; FTC）^{4,5)}を与えている。例えば、ソーダライト sodalite のト

図1 ゼオライトの骨格の多様性

ポロジーは **SOD**、A型は **LTA**、Y型は **FAU** である。IZA-SCのデータ・ベースは“Atlas of Zeolite Structure Types”（現“Atlas of Zeolite Framework Types⁶⁾”，以降「アトラス」と呼ぶ）として出版されるとともに、web site⁴⁾にも掲載されている。FTCは化学組成の情報を全く含まず、あくまで骨格トポロジーのみを表す。このことは2001年にIUPACにより明確に定義された⁷⁾。つまり、FTCが共通でも物質として異なるものが1つ以上存在してよいことになる。例えば天然鉱物としてのフォージャサイト faujasite、X型、Y型はすべて、**FAU**の骨格トポロジーを持つ。因みにFTCが共通であるゼオライト類のうち、FTC命名の元となった物質を“type material”と呼ぶ（例えば、**FAU**の場合はfaujasiteである）。FTCといくつかの記号を組み合わせ、ゼオライトの化学構造を的確に表現する統一的方法が提案されており、普及の努力がなされている⁸⁾。本稿でも部分的にこれに従い、FTCを太字で表記することにする。

ゼオライト構造の数の目安としてFTCの種類を数えてみると、アトラスの初版（1978）で38種、第2版（1988）で64種、第3版（1992）で85種、第4版（1996）で98種、そして第5版（2001）では133種と着実に増加している。日本の研究機関で合成された物質は第4版までなかったが、第5版で初めて2種（GUS-1, UTM-1）が収録された。また最近、産業技術総合研究所・水上らのグループが層状ケイ酸塩

*1 横浜国立大学大学院工学研究院（〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5）

*2 東京工業大学資源化学研究所（〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R1-9）

を前駆体として CDS-1 (CDO) という新規ゼオライトを合成し、池田らが構造決定に成功した⁹⁾。さらに池田と板橋は、RAM-3 という新規な Rb 含有 8 員環アルミノケイ酸塩の合成と構造決定に成功している¹⁰⁾。なお、第 5 版の発行以降 2002 年までは 3 種類の FTC が承認されるにとどまっていたが、2003 年から 2004 年にかけて登録数が急増し、25 種類が追加された。ただし、「大孔径」かつ「高シリカ組成 (Si/Al > 5)」のものは少ない。今後は 6 年に一度アトラスが改訂されることが決まっており、次回は 2007 年に第 6 版が出版される予定であるが、web site で最新の情報と詳しい構造を確認することができる。

3. ゼオライトの細孔径

ゼオライトの最大の特徴は「形状選択性」であり、吸着、触媒反応、膜分離いずれにおいても「形状選択性」は重要な概念である。また、有機の structure-directing agent (SDA : いわゆる型剤) を用いた合成の際は、有機 SDA のサイズと細孔サイズの相対関係を注意深く考慮しなければならない。そこで、ゼオライトの細孔径についてコメントしたい。

T 原子 8, 10, 12 個で囲まれた環をそれぞれ 8 員環, 10 員環, 12 員環と呼ぶ。例えば、洗剤ビルダーや乾燥剤などとして用いられる A 型ゼオライト (LTA) は 8 員環, Mobil 法 MTG (methanol-to-gasoline) プロセスに用いられる ZSM-5 (MFI) は 10 員環, FCC に多用される USY (ultra-stable Y) 型ゼオライト (FAU) は 12 員環である。また、8, 10, 12 員環および 14 員環以上からなる細孔をそれぞれ “small pore” (小細孔), “medium pore” (中細孔), “large pore” (大細孔) および “extra-large pore” または “ultra-large pore” (超大細孔) と呼ぶ習慣がある。本稿では便宜上「大細孔」以上のものを総称して「大孔径」と呼ぶことにする。冒頭の「大孔径ゼオライト」にはこの意味が込められている。

環上の酸素数と T 原子数は等しいため、 n 員環は「酸素 n 員環」とも呼ばれる。これは、イオンモデルを仮定した時に細孔径が酸素によって規定されることを念頭においた呼び方である。アトラスによれば、結晶学的データから見積もられる細孔径は LTA が 0.41 nm, MFI が 0.53–0.56 nm, FAU が 0.74 nm である。ただし、この値の扱いには注意を要する。細孔径の値は、該当する酸素同士の原子間距離から酸素 (イオン) の半径 ($r(\text{O}^{2-})$) の 2 倍を引いた値である。したがって、原子間距離は精密であるものの、酸素原子半径をどう見積もるかで細孔径の値は異なる。Flanigen ら¹¹⁾ は $r = 0.130$ nm, Olson ら¹²⁾ は $r = 0.135$ nm, Ruthven¹³⁾ および Freyhardt ら¹⁴⁾ は $r = 0.140$ nm を採用している (Freyhardt らは r_{vdW} とのことわっている) が、これだけでも細孔径の見積もりに 0.02 nm の違いが出てくる。因みに、アトラスに記載されているのは $r(\text{O}^{2-}) = 0.135$ nm と仮定した場合の値であり、最近の構造解析の論文でもほとんどこの値が用いられている^{6,15)}。また、イオンモデルが妥当かどうかにも議論の余地がある。酸素の場合、 $r(\text{O}^{2-}) = 0.132\text{--}0.138$ nm, van der Waals 半径は 0.140 nm とされる^{16,17)} ため、イオンモデルでも原子モデルでも大差はないが微妙に異なる。一方ケイ素は

イオン半径 $r(\text{Si}^{4+}) = 0.026$ nm, van der Waals 半径は 0.20 nm なので、仮定の仕方で大きく異なる^{16,17)}。Deka と Vetrivel は $r = 0.045$ nm を用いている¹⁸⁾。Abrams と Corbin¹⁹⁾ は Si-O 結合は共有結合の性格が強いとし、酸素のサイズは共有結合半径の $r = 0.075$ nm にごく近い $r = 0.085$ nm と推定している。もしそうであれば、アトラスに記載されている細孔径の値よりも実際には (0.135 nm–0.085 nm) $\times 2 = 0.10$ nm 程度大きいことになる。なお、基質や吸着質などの有機物に関しては、van der Waals 半径¹⁹⁾に基づく Corey-Pauling-Koltun (CPK) モデル²⁰⁾から大きさを見積もるのが普通である。

このように基本物性値が仮定だけである他に、高温反応では熱振動の影響が大きく、親水性の高い細孔では水和状態の影響も大きい⁶⁾ ため、データブック等に記載されている細孔径の数値のみを過信しないことが重要である。表 1 に示した細孔径は、このような事情を踏まえた上で見るべきである。また、アルミニウムを多く含むゼオライトではイオン交換サイトに存在する金属イオンによって細孔径が大きな影響を受けることは言うまでもない。A 型ゼオライトでは、細孔入り口付近にカリウムイオンが存在する K-A (いわゆるモレキュラーシーブ 3A) よりも Na-A (4A) の細孔入り口径がやや大きいのはカチオンのサイズの違いによるものであり、Ca-A (5A) ではカチオンの数が半減するだけでなく細孔入り口付近にカチオンが存在しないため、酸素 8 員環の本来の細孔径を示す。

4. ゼオライトの合成法の概略

ゼオライトはもともと天然のアルミノケイ酸塩として知られていたが、その後天然ゼオライトの生成する高温と高压の条件を模擬した水熱合成 (hydrothermal synthesis: HTS) 法という方法で人工的な合成も可能となった³⁾。当初は有機の SDA は用いず、A 型や Y 型などの低シリカ組成のゼオライトが合成されていた。同時に、シリカ組成を制御するために、脱アルミニウムなどのポストシンセシス処理法が発達し、USY 型ゼオライトなどが生まれた。1960 年代以降に第四級アンモニウムイオン等の有機物が SDA として合成に用いられるようになってからゼオライトの種類は飛躍的に増加した。特にシリカ含有量の多いゼオライト (= 高シリカゼオライト) とすると、耐熱性、酸強度、疎水性がともに向上し、触媒材料としての応用に向いている。これらを直接合成するためには第四級アンモニウムイオンのような体積/電荷比の大きな SDA を用いる方法が非常に有利である。Mobil (現 ExxonMobil) 社や Chevron 社などは特殊な SDA を用いて新型のゼオライトを続々と合成している (それぞれ ZSM, MCM シリーズならびに SSZ シリーズ)。有機の SDA だけでなく、無機の陽イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ など) や陰イオン (F^- など) も structure-direction に関わることがあり、ゼオライト合成は各成分の複合的な働きに依存する。また、通常の HTS 法は水酸化物イオンに富んだ媒体中で行われる (HTS-OH 法とする) が、 F^- 媒体を用いた合成 (HTS-F 法とする)²¹⁾ では、骨格構造が同じでも粒子の大きさ・形状や疎水性が非常に異なったものが生成する。乾燥ゲル転換

表1 12員環境以上のゼオライトと合成に用いられる有機 SDA

細孔タイプ	ゼオライト ^a	FTC ^b	員環数	主な細孔の細孔径 ^c (nm)	有機 SDA
I	UTD-1	DON	14	0.95 × 0.74	
	SSZ-53	SFH	14	0.88 × 0.66	
	SSZ-59	SFN	14	0.85 × 0.65	
	CIT-5	CFI	14	0.75 × 0.72	
	SSZ-24	AFI	12	0.73	
	SSZ-31	—	12	0.86 × 0.57	
	ZSM-12	MTW	12	0.60 × 0.56	
	VPI-8	VFI	12	0.59	
	GUS-1	GON	12	0.68 × 0.54	
II	L ^d	LTL	12	0.71	—
	SSZ-42	IFR	12	0.72 × 0.62	
	SSZ-48	SFE	12	0.76 × 0.54	
	SSZ-55	ATS	12	0.75 × 0.65	
	SSZ-60	SSY	12	0.76 × 0.50	
III	Mordenite	MOR	12-8	0.70 × 0.65	
	Gmelinite	GME	12-8-8	0.70	
IV	Y ^d	FAU	12-12-12	0.74	—
	Beta	*BEA	12-12-12	0.73 × 0.71	
	EMC-2 ^d	EMT	12-12-12	0.73	18-Crown-6
	CIT-1	CON	12-12-10	0.70 × 0.64	
	ITQ-7	ISV	12-12-12	0.65 × 0.61	
	ITQ-17	BEC	12-12-12	0.75 × 0.63	
	MCM-68	—	12-10-10	0.67	
	ITQ-21	—	12-12-12	0.74	
	ITQ-22	IWW	12-10-8	0.67 × 0.60	
	ITQ-24	IWR	12-12-10	0.71 × 0.58	
	ECR-34	ETR	18-8-8	1.01	
	IM-12/ITQ-15	UTL	14-12	1.00 × 0.67	

^a 特にことわりがない限り、Si/Al(B, Zn, Ga) > 12^b FTC = Framework Type Code^c r(O²⁻) = 0.135 nm として算出^d Si/Al < 4

(dry gel conversion: DGC) 法²²⁾を用いると、やはりユニークな物性をもつゼオライトが生成することが知られている。

さらに、マイクロ波による加熱を利用した合成法もある。このように、ゼオライト合成はバリエーションに富むが、望む

物性に合わせて最適な合成法を選ぶことが大切である。

5. ゼオライト合成の課題と解決へのアプローチ

1980年代にはゼオライト合成の進歩が著しく、驚くべき有効細孔径1.27 nm を有するVPI-5 (VFI; 18員環アルミノリン酸塩)²³⁾が報告されるに至ったものの、リン酸塩系モレキュラーシーブは熱安定性の高くないものが多く、依然その応用は限られている。残された課題は主に二つある。一つは、細孔径1.0 nm 以上で熱安定性の高いゼオライトの合成である。高い熱安定性のためには高シリカ組成が望ましい。員環数による分類で「超大細孔」に属するものには、図2に示すように、UTD-1 (DON)²⁴⁾, CIT-5 (CFI)²⁵⁾, SSZ-53 (SFH)¹⁵⁾, SSZ-59 (SFN)¹⁵⁾といった14員環高シリカゼオライトがあるが、細孔径は1.0 nm 以下であり、さらに大きな細孔径が望まれている。またこれらはすべて一次元細孔である。従って、もう一つの課題は、多次元細孔ゼオライトの合成である。「大孔径」の中でも多次元細孔をもつものは種類が限られており、より多様な高シリカ多次元細孔ゼオライトが求められてきた。

これらを解決する手段として重要なのが先にも述べた有機SDAである^{26,27)}。SDAはテンプレートあるいは型剤などと呼ばれているものであるが、実際の機能の仕方に鑑みてSDAと呼ぶことも多い²⁸⁾。嵩高く剛直なSDAはその周囲にシリケート種を集め、結晶化を促進するとともに、有機分子径に対応する大きさのシリカ骨格を形成する。このとき生成する骨格は高シリカ組成である。焼成または抽出によって有機成分を除くことにより、大きな孔径のゼオライトが得られる。コンセプトとしては極めて単純であるが、SDAの物性に対して要求されるファクターは多く²⁹⁾、その設計が鍵となる。ターゲットとするゼオライトにあわせて有効なSDAを有機化学的に合成する方法により、数多くの新しいゼオライトが合成されてきた^{30,31)}。有機物が用いられ始めた1960年代当初は入手容易な有機物が手当たり次第に用いられていたと思われるが、Zonesらの功績等によりSDA

の構造・性質と生成ゼオライト構造の相関が次第に明らかになり²⁹⁾、現在ではかなり戦略的に合成がなされるようになってきている。この方法に、前節で述べた無機成分の工夫を組み合わせることにより上で述べた「課題」の解決が一部なされつつあり、ここ2年の間に有望な新規構造が多数報告されている³²⁻³⁵⁾。

6. ゼオライト細孔タイプの分類と有機SDA

ここで細孔タイプとSDA構造の相関を考察してみる。シリケート系の大孔径のものだけに限って、ゼオライトの細孔構造を模式化して分類したのが図3である。Type-Iは「トンネル型一次元細孔」、Type-IIは一次元であるが内部にやや広い空間(ケージ)が周期的に存在する「ケージ型一次元細孔」、Type-IIIはトンネル型の12員環一次元細孔同士が8員環の細い横穴でつながっている「二次元(または三次元)細孔」、Type-IVは12員環同士あるいは12員環と10員環あるいは8員環が3方向に交差した「三次元細孔」である。

Type-Iは骨格密度の高い形で、比較的生成しやすく、実際この型の種類は多い。これに属するものは、UTD-1 (DON), CIT-5 (CFI), SSZ-24 (AFI), ZSM-12 (MTW), VPI-8 (VET), GUS-1 (GON), SSZ-31³⁶⁾, SSZ-53 (SFH), SSZ-59 (SFN), SSZ-60 (SSY)³⁷⁾等である。Type-IIは、嵩高いSDAを包接しつつ、骨格密度を大きくしようとする作用が働いたときに生じる細孔タイプであり^{30,31)}、このタイプにはSSZ-42 (IFR), ITQ-4 (IFR), SSZ-48 (SFE), SSZ-55 (ATS)がある。10員環でもSSZ-35 (STF), SSZ-44 (SFF)といった類似構造があり、やはり嵩高いSDA分子によってケージが形成されている。ごく最近、アルミノリン酸塩系でこのタイプとType-IIIの両方に属する新規モレキュラー・シーブSSZ-51 (SFO)が報告された³⁸⁾。L型ゼオライト(LTL)もType-IIに入るが、L型のような低シリカゼオライトはX型やY型と同様、有機SDAを用いずに合成可能である。Type-IIIに属するものとしては、新しくはないがモルデナイト mordenite (MOR), グメリナイト gmelinite (GME)のような天然物起源のものがある。モルデナイトの応用例は比較的多く、いずれも12員環細孔の「形状選択性」を利用している。Type-IVに存在するような巨大な空孔はないが、小さな「横穴」が基質の拡散に有利に働いている可能性がある。Type-IVの場合は交差部の広い空孔のため

図2 14員環一次元ゼオライトの骨格構造

図3 ゼオライトの細孔タイプの分類(a) Type-I, (b) Type-II, (c) Type-III, (d) Type-IV.

に、骨格密度が低くなる傾向がある。そのため、嵩高い吸着質に対して有用性が高い。これに属するものには、Y (FAU), Beta (*BEA), EMC-2 (EMT), CIT-1 (CON), ITQ-7 (ISV), ITQ-17 (BEC), MCM-68³⁹⁾, ITQ-21³²⁾, ITQ-22 (IWW)³³⁾, ITQ-24 (IWR)³⁴⁾, ITQ-15 (UTL)³⁵⁾がある。YとBeta以外は、1990年以降に報告されたものであり、いずれも特殊なSDAを用いて合成されている。特筆すべき点は、短期間にFTCが7種類増えていることで、これはSDAを用いる方法の有効性を示している。ただし、ここで注意すべきことは、structure-directionは有機SDAのみによって決まっているわけではなく、無機イオンや骨格構成元素も大きな影響を及ぼすことである。上記のものいくつかは、バレンシア工科大学応用化学研究所 (Instituto de Tecnologia Química (ITQ)) のグループが、ケイ素のかわりに一部ゲルマニウムを用いる方法や、水酸化物のかわりにフッ化物を用いる方法(フッ化物法)を巧みに組み合わせた上で、SDAを用いることによって、生み出したものである。特に、ITQ-15 (UTL)は、14員環と12員環が交差した細孔構造を有しており、待望されてきた「超大細孔+大細孔」の最初の例である。なお、UTLのtype materialはフランスのグループによって報告されたIM-12⁴⁰⁾である。彼らは、Cormaらと同様にGeを用いているが、フッ化物法は用いていない。Cormaらの新手法は有望な新物質、特にType-IVの構造の合成に絶大な威力を発揮しているが、最近もっとオーソドックスな方法でECR-34 (ETR) という18員環のゼオライトが報告された⁴¹⁾。シリケートとしては初の18員環であり、細孔径は10.1 nmとされている。18員環のストレートチャンネルに8員環細孔が交差した細孔構造を持つ。物質移動が3方向に可能なため、3次元細孔と見なすことができる。[Ga₂O₃, Al₂O₃]: SiO₂=[0.98:0.02]: 6.11の低シリカガロシリケートであるが、800℃までは安定と報告されている。

その他、アルキル化プロセスの触媒などで工業的に広く利用されているMCM-22 (MWW)は互いに独立した2種類の2次元10員環細孔と12員環のスーパーケージをもつ複雑な構造を有しており、I~IVのいずれのタイプにも属さない。これだけでは大孔径ゼオライトには分類されないが、層状にはがれてスーパーケージが露出すると12員環のお椀型のポケットができ、このポケットが触媒反応で重要な役割を果たしていると考えられている。MWW構造を層状にはく離させる試み⁴²⁾が近年は盛んであり、関連技術の進展も著しい⁴³⁾。詳細については後述する。MWW構造だけでなく、フェリエライト ferrierite (FER)やNu-6 (NSI)⁴⁴⁾の剥離によりそれぞれITQ-6⁴⁵⁾, ITQ-18⁴⁶⁾が合成されている。

MCM-22構造との類似性が指摘され、注目される新規ゼオライトがUZM-5 (UFI)⁴⁷⁾である。UFIは2次元8員環細孔と16員環のスーパーケージをもち、スーパーケージが露出すると結晶表面に16員環のhalf-cupができる。このhalf-cupの底部は細くなっており、8員環である。(CH₃)₄N⁺と(C₂H₅)₄N⁺の混合SDA系から合成され、SiO₂/Al₂O₃=10-24という比較的低シリカ組成であるものの、高シリカゼオライトに分類することが可能である。

以上述べた種々の細孔構造を生成するのに用いられる代表

的な有機SDAを表1に示した(主として大孔径高シリカゼオライトについて記載したが、一部低シリカ組成のものも含まれる)。有機分子の構造を注意深く眺めると、その構造的な特徴がゼオライトの細孔構造にある程度反映されていることがわかる。分子の形・大きさ^{30,31)}だけでなく、疎水性や化学的安定性もSDAとして機能するための重要な因子であり⁴⁸⁾、表中の分子はこれらの因子を考慮した上で設計されたものである。実際のゼオライト合成時の出発ゲル組成や合成条件の組み合わせは無限に近いほど多いものの、SDAを用いる方法によって多くの新しい構造が生み出されてきたことは事実であり、これに加えて無機成分の工夫が新たなブレークスルーを生み出した^{21,32)}。今後コンビナトリアル化学等の発展によりさらに効率よく新規構造が得られるようになるものと期待される。

7. MWW型ゼオライトの修飾による高機能化

合成のバリエーションはSDAによるところが大きい、ケイ素原子の金属原子による同形置換や、合成後の各種の処理によってゼオライトの物性をチューニングすることもできる。MWW型ゼオライトについてその一例を示す。上述のように、MWW構造は12員環サイドポケットと互いに独立した2種類の10員環細孔と酸素12員環スーパーケージを含むユニークな結晶構造である(図4)。図4は基本層構造の2層分を示したものであるが、MWW構造の合成時には層間は縮合しておらず、層間にSDAが存在した層状前駆物質として得られるため、層剥離やピラリング処理による構造変換の多様性も持っている⁴⁹⁻⁵¹⁾。ゼオライト骨格のケイ素原子を金属原子で同型置換することにより触媒等の機能性を賦与するのが常法であり、MWWにおいても、Al, Ga, B, Feなどの三価金属カチオンによって同型置換した物質は合成されていたが、Tiで同型置換したゼオライト(チタノシリケート)の合成は困難であった。チタンの存在がゼオライトの結晶化を阻害することはしばしば見られる⁵²⁾。また、チタノシリケートの結晶化はしばしば特殊な条件(例えば、アルカリ金属イオンフリーな条件や特殊なSDA)を要求するといったことも合成を困難にしていた。

MWW型ボロシリケートがアルカリ金属イオンの存在しない条件下でも結晶化することに着目し⁵³⁾、ホウ酸とチタン源を合成ゲルに同時に添加してTi-MWWの水熱合成を試みた。ゲルにケイ素量よりも多い量の結晶化助剤としての

図4 MWW構造のトポロジー

ホウ酸 (Si/B 比0.75) をチタン源と共存させ、SDA としてピペリジン (PI) またはヘキサメチレンジイミン (HM) を用いることによって Ti-MWW の合成に成功した⁵⁴⁾。ゲル中に添加したホウ素は十数分の一しか生成物に導入されていないが、チタンはほとんど構造に導入される。しかし、Si/B = 2 までホウ酸添加量を減らすと結晶化が困難となる。

このように合成した Ti-MWW は未焼成の状態では XRD パターンに層構造に帰属される 001 と 002 回折ピークを示す MWW 層状前駆体 (MWW (P)) である。未焼成の Ti-MWW (P) を予め酸で洗浄して六配位チタン種を除去した後、焼成すると、Ti-MWW が得られる。Ti-MWW はアルケンエポキシ化に対して例のない高い触媒活性を示し、最も高性能なエポキシ化触媒と評価される⁵⁵⁾。

このように、直接水熱合成法で調製した Ti-MWW は骨格に大量のホウ素が存在しているにもかかわらず、エポキシ化に高い触媒性能を示す。Ti-Beta (BEA) において骨格アルミニウムがあると酸化活性が低いことが知られていることから、ホウ素も同様な負の効果があるものと推測し、ホウ素ほとんど含有しない Ti-MWW を合成できれば、より優れた酸化触媒になると考えた。MWW 構造が層状前駆体由来することに着目して、有機アミン分子認識を利用した層構造と 3 次元結晶構造間の可逆的な変化を利用した金属導入法を開発し、構造可逆転換法 (reversible structural conversion method) と名づけた⁵⁶⁾。この方法は、1) MWW (P) 型 (MWW 層状前駆体) ポロシリケートの水熱合成、2) 熱処理と酸処理によるハイシリカ MWW (Si/B > 500) の調製、3) 有機アミンと Ti 源存在下での水熱処理による MWW (P) 型チタノシリケートの合成、4) 酸処理と焼成による Ti-MWW の合成の 4 段階から成る。2) で得られたホウ素原子が抜けた欠陥にチタン原子を置換させる訳であるが、この際、層構造の MWW (P) 型に戻して Ti 種のアクセスを可能にするのがこの方法のカギである。

ポスト法 Ti-MWW はアルケンのエポキシ化に極めて高い触媒活性を示す。上述の直接法水熱合成法による触媒に比べても活性ははるかに高い。当初はこの理由を Ti 種の触媒活性を抑制する骨格ホウ素量の大幅な低減と考えたが、直接法水熱合成法触媒を繰り返し酸処理することによってホウ素を同程度に少なくしてもチタンあたりの活性ははるかに及ばない。MWW 構造の骨格には 8 種の異なった T サイトがある。直接水熱合成法では、ホウ素が置換しにくい骨格サイトに Ti が置換されるのに対し、ポスト法ではホウ素が置換していたサイトに Ti が置換されるという裏腹な関係にある。サイトによって比活性が異なり、ポスト法では比活性の高い T サイトに Ti が導入されているものと考えられ、構造解析、理論計算の両面から検討を進めている。

また、ポスト法 Ti-MWW の合成過程で、Ti 量を少なくすると層状前駆体から MWW 構造への可逆的な変換が起こりにくくなることが明らかになった。この新しいチタノシリケートは構造可逆転換法で合成したチタン含有量の低い Ti-MWW (P) (Si/Ti > 70) から得られる。チタン含有層状前駆体を直接焼成すると、10 員環細孔の MWW 構造になったことを示すが、酸処理して乾燥または焼成を行った場合、

001 と 002 面の回折ピークがシフトせず残り、もとの層構造に相当する間隔が維持されている。構造は明らかではないが、c 軸が 0.2 nm 程度広がったゼオライトが得られていることになり、Ti-YNU-1 と命名した⁵⁷⁾。Ti-YNU-1 は環状アルケンのエポキシ化に高活性を示す。Ti あたりの TOF は大きく、やはり c 軸が広がることによってもたらされた細孔径の拡大によるアクセスビリティの高さを反映しているものと考えられる。

さらに、MWW 構造の層剥離によって嵩高い基質の酸化に安定な構造かつ高い触媒活性を有するチタノシリケートの調製が可能である⁵⁸⁾。Ti-MWW (P) を酸洗浄後、(C₃H₇)₄NOH (TPAOH) と界面活性剤 C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr (CTMABr) の水溶液で処理すると、層と層をつなぐ Si-O-Si 結合が TPAOH の塩基触媒としての作用により解裂し、界面活性剤分子が層間に侵入して層間が広がり、低角度側に $d = 3.9$ nm の回折ピークが出現した。同時に、MWW 構造の長周期秩序が失われ、高角度側の回折ピークの強度は大きく減少した。更に超音波で処理して焼成を行うと、低角度側の回折ピークがなくなり、通常の焼成 Ti-MWW より結晶強度がかなり低下したものになった。しかし、処理後の試料は赤外スペクトルの骨格振動領域に Ti-MWW と同様な吸収を示し、MWW の短周期構造は維持されていることがわかった。N₂ 吸着測定によると、剥離により試料の比表面積は大幅に増加し 1,000 m²/g を超えた。これらの結果を総合的に考慮し、この処理で Ti-MWW の層構造が剥離され、アクセスビリティの高い新規なチタノシリケート、Del-Ti-MWW が得られたことが結論できる。

層剥離 Del-Ti-MWW をアルケンの過酸化水素によるエポキシ化に適用し、その触媒特性を Ti-MWW と他のチタノシリケートと比較したところ、Del-Ti-MWW は通常の Ti-MWW より 2-6 倍高い比活性を示した。細孔の大きさに比べて十分にサイズの小さい鎖状アルケンを基質とした場合にも、アクセスビリティの高い Del-Ti-MWW と異なり、Ti-MWW では拡散の影響を強く受けることが示唆された。

8. ゼオライトによる吸着分離

ゼオライトの吸着機能はガス乾燥や空気分離などの分野で工業的に広く利用されている。空気分離はゼオライトが空気中の N₂ 分子を O₂ 分子よりも強く吸着する性質を利用したもので、こうして得られた酸素ガスは製鉄電気炉用、ガラス溶融用、排水処理プロセス用の酸素活性汚泥用、病院等の酸素吸入用等に広く用いられる。この N₂ 分子のゼオライトに対する親和性は N₂ が O₂ の約 2.5 倍の四重極子モーメントを持つことに由来する。アルゴンも製品酸素中に濃縮されるため、酸素濃度は 95.5% を超えない。ゼオライトを充填した吸着塔に空気を通じることにより CO₂ を吸着分離する。吸着塔を 2 塔以上用意し、加圧吸着モードと減圧脱離モードに交互に切り替えながら使用するため、圧力スイング吸着 (pressure swing adsorption: PSA) 法と呼ばれる。当初用いられた Ca-A や Ca-X に、室素吸着容量が大きくかつ室素/酸素の分離係数も大きい Li-X がとって替わったが⁵⁹⁾、さらに、SiO₂/Al₂O₃ = 1 の LSX (Low Silica X) とすることによ

り性能が向上した⁶⁰⁾。

CO₂ 分子は N₂ 分子のさらに約 4 倍の四重極子モーメントを持つ極性分子である。そのため、CO₂ はイオン性の吸着剤である低シリカゼオライトに吸着しやすく、平衡吸着量が大きい。大量の化石燃料の消費により排出される CO₂ が地球温暖化を起こすことが懸念され、炭酸ガスを回収し、固定化、再資源化する研究が行われている。CO₂ の PSA 用分離吸着剤としてはチャバザイト chabazite (CHA) ならびに Na-X, Ca-A 型ゼオライトが有効とされている。CO₂ の分子径は 3.3 Å であり、Na-A (4A) ゼオライト以上の細孔径を有するゼオライトでは細孔内拡散に問題はないとされる。活性炭では CO₂ 吸着選択性が小さく高純度 CO₂ は得られない。製鋼工場の排ガスは酸素富化燃焼を行うため CO₂ 濃度が 25–30% と高く、ゼオライトを用いた CO₂ 回収 PSA プロセスが既に実用化され、分離した CO₂ が工場内で利用されている。しかし、通常の燃焼排ガス中の CO₂ 濃度は低いため、CO₂ 回収は研究開発段階に留まっている。PSA 法の際に温度を同時に変化させる PTSA (pressure and thermal swing adsorption) 法がさらに優れた方法であることが報告されている⁶¹⁾。以前、循環流動層式による PTSA 法 CO₂ 回収の実証試験が北陸電力一千代田化工建設により行われた⁶²⁾。この場合、流動層粒子として、X 型と同じフォージサイトではあるが機械的強度の大きい Y 型ゼオライトが用いられた。

吸着材料として有望な新規なゼオライト類似材料として ETS シリーズのチタノシリケートがある。ETS は米国 Engelhard 社によって開発されたチタンを多く含むゼオライトである。6 配位の Ti が骨格を形成しており、狭義のゼオライトには含まれないが、Ti 原子あたり 2 個のカチオン交換サイトが存在する。12 員環の ETS-10⁶³⁾ (M_{2/n}Si₅TiO₁₃, ただし M は n 価のカチオン) は除湿剤として用いられている⁶⁴⁾。低温での水の吸着・脱離容量が大きく耐久性の点でも優れているとされる。空気分離においては、最近 ETS-4 膜が酸素と窒素の混合ガスから選択的に窒素を透過する能力を示すことが見いだされている⁶⁵⁾、現状では窒素透過速度と分離係数ともにまだ十分に高いとはいえず、これらの点の改良が大きな課題である。我々は ETS-10 の骨格のケイ素を Ga で置換することにより窒素吸着容量、窒素/酸素の分離係数がともに向上することを見いだしている⁶⁶⁾。

9. おわりに

以上、主として最近 10 年間の大孔径ゼオライト合成の動向および合成されたゼオライトの特徴について概説した。合成面では必然的に有機 SDA の利用を強調することになったが、実は高価な有機 SDA を用いる限り工業利用にはつながりにくい⁶⁷⁾。しかし、新規構造の創製に有機 SDA を用いるのは妥当であり、もしその構造が有用とわかれば、SDA を用いない合成法を後から見出す努力をするのが研究の順番であろう。実際、MFI の SDA-free 合成法はそのような経緯で確立されたはずである。今後達成が強く望まれるものsの一つは、*BEA の SDA-free 合成法であると言われている。最後に述べた ETS シリーズも、結晶化には有機の SDA を

必要としないため、比較的安価に合成できる点が特徴である。

我々はゼオライト骨格の酸素の代わりにメチレン基を含むマイクロポーラスシリケート結晶 ZOL (zeolite materials containing an organic group as lattice)⁶⁸⁾ の合成に成功している。また、結晶性が低いなどの問題点はあるが、有機基が含まれることによって疎水性が向上する。このように、合成手法はますますバリエーションに富んできている。合成条件の精密化を通じて、得られるゼオライトの構造と物性を自在に制御するというデザインベースの合成ができるのが理想である。この際、合成条件によって左右される結晶化直前のシリケートオリゴマーの性質がその後の運命を決定しているものといえることから、今後学術的にはシリケート化学種の状態に関する研究がますます重要になってくると考えられる。また、“structure-direction”をより“templating”に近づけるためには SDA→シリケートの情報伝達を強める必要がある。これらの研究を進めることにより、まだ“Edisonian approach”が主流である現状から脱却し、究極の夢である“zeolite synthesis by design”に少しでも近づくことが究極の課題である。一方、続々と発見される新型物質に関して、応用の方が立ち遅れているとも言える。触媒の分野に限っていえば、工業的に用いられているゼオライトのトポロジーは未だ十数種に過ぎず、近年発見された新型ゼオライトは活かし切れていない。今後新型ゼオライトの応用が成功するかどうかは、用途をどううまく選ぶかにかかっている。用途を選ぶためには、ゼオライトの構造的特徴と、その特徴に起因してどのような物性が期待されるのか等についての理解を進めることが重要である。

〔文 献〕

- 1) 高石哲男, 山崎淳司, 里川重夫: ゼオライト, **22** (2005) 18.
- 2) 小野嘉夫, 八嶋建明編: ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク (2000).
- 3) C. S. Cundy and P. A. Cox: *Chem. Rev.*, **103** (2003) 663.
- 4) ウェブサイト: “Database of Zeolite Structures”
<http://www.iza-structure.org/databases/>
- 5) 辰巳 敬: 触媒, **40** (1998) 185.
- 6) Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson: *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th edition, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- 7) L. B. McCusker, F. Liebau and G. Engelhardt: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58** (2003) 3.
- 8) M. M. J. Treacy: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58** (2003) 1.
- 9) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai and F. Mizukami: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 4892.
- 10) T. Ikeda and K. Itabashi: *Chem. Commun.*, **2005**, 2753.
- 11) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith: *Nature*, **271** (1978) 512.
- 12) D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawson and W. M. Meier: *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 2238.
- 13) D. M. Ruthven: *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 14) C. C. Freyhardt, R. F. Lobo, S. Khodabandeh, J. E. Lewis, Jr., M. Tsapatsis, M. Yoshikawa, M. A. Camblor, M. Pan, M. M. Helmkamp, S. I. Zones and M. E. Davis: *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 7299.
- 15) A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones and E. S. Vittiratos: *Chem. Eur. J.*, **9** (2003) 5737.
- 16) J. A. Dean (ed.): *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th edition, McGraw-Hill, New York, 1999.

- 17) J. Emsley: The Elements, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1991.
- 18) R. Ch. Deka and R. Vetrivel: *J. Mol. Graph. Model.*, **16** (1998) 157.
- 19) L. Abrams and D. R. Corbin: *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **21** (1995) 1.
- 20) M. L. Connolly: <http://www.netsci.org/Science/Compchem/feature14.html> (1996).
- 21) M. A. Camblor, L. A. Villaencusa and M. J. Diaz-Cabanás: *Topics in Catalysis*, **9** (1999) 59.
- 22) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura and E. Kikuchi: *Topics in Catalysis*, **9** (1999) 77.
- 23) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder: *Nature*, **331** (1988) 698.
- 24) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K. J. Balkus Jr., S. I. Zones and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 8474.
- 25) M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C.-Y. Chen, L. W. Beck, C. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones and M. E. Davis: *J. Phys. Chem. B*, **109** (1998) 7139.
- 26) 窪田好浩, 杉 義弘: ベトロテック, **25** (2002) 117.
- 27) 窪田好浩: 触媒, **43** (2003) 615.
- 28) R. F. Lobo and M. E. Davis: *Chem. Mater.*, **4** (1992) 759.
- 29) R. F. Lobo, S. I. Zones and M. E. Davis: *J. Incl. Phenom.*, **21** (1995) 47.
- 30) G. S. Lee, Y. Nakagawa, S.-J. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck and S. I. Zones: *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7024.
- 31) P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud and S. I. Zones: *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 263.
- 32) A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. Martinez-Triguero, F. Rey and J. Ruis: *Nature*, **418** (2002) 514.
- 33) A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda and J. Ruis: *Nature Materials*, **2** (2003) 493.
- 34) R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey and J. Rius: *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 7820.
- 35) A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos and K. Boulahya: *Chem. Commun.*, **2004**, 1356.
- 36) H. van Koningsveld and R. F. Lobo: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 10983.
- 37) S. Elomari: US Patent, 6,620,401 (2003).
- 38) R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull and S. I. Zones: *Chem. Mater.*, **16** (2004) 2844.
- 39) S. S. Dhingra, S. C. Weston and C. T. Kresge: *13th Int. Zeol. Conf. Recent Res. Rep.*, 05-R-05 (2001); D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Crane, Jr., C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern and S. C. Weston: US Patent, 6,049,018 (2000).
- 40) B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin and N. Bats: *Science*, **304** (2004) 990.
- 41) K. G. Strohmaier and D. E. W. Vaughan: *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 16035.
- 42) A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J. M. Guil, J. Martinez-Triguero and E. J. Creyghton: *J. Catal.*, **191** (2000) 218.
- 43) 呉 鵬, 辰巳 敬: ゼオライト, **20** (2003) 147.
- 44) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes and M. Brunelli: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004) 4933.
- 45) A. Corma, U. Díaz, M. E. Domine and V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 1499.
- 46) A. Corma, V. Fornés and U. Díaz: *Chem. Commun.*, **2001**, 2642.
- 47) C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D.-Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson and S. T. Wilson: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 1737.
- 48) 窪田好浩, 杉 義弘: ゼオライト, **17** (2000) 10.
- 49) W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartuli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung and S. B. McCullen: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94** (1995) 201.
- 50) A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen and G. Buglass: *Nature*, **396** (1998) 353.
- 51) 呉 鵬: 触媒, **44** (2002) 592.
- 52) M. vA. Camblor, C. Corell, A. Corma, M. J. Diñaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J. M. González-Calbet and M. Vallet-Regí: *Chem. Mater.*, **8** (1996) 2415.
- 53) R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, G. Bellussi and L. Carluccio: *Microporous Mater.*, **4** (1995) 221.
- 54) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 2897.
- 55) 辰巳 敬: 触媒, **47** (2005) 219.
- 56) P. Wu and T. Tatsumi: *Chem. Commun.*, 1026 (2002).
- 57) W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi and S. Namba: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 236.
- 58) P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki and T. Tatsumi: *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19126.
- 59) Union Carbide Cooperation, US Patent, 3,140,933 (1964).
- 60) S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano and T. Mori: *Adsorption*, **5** (1999) 57.
- 61) 川井利長: ケミカルエンジニアリング, **40**(7) (1995) 17.
- 62) 高塚 透, 梶山隆一郎, 下山義和, 柴垣鉄夫: ゼオライト, **9** (1992) 146.
- 63) S. M. Kuznicki: US Patent, 4,853,202 (1989).
- 64) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha and S. Lidin: *Nature*, **367** (1994) 347.
- 65) S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacubinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby and M. Tsapatsis: *Nature*, **412** (2001) 720.
- 66) Y. Goa, H. Yoshitake, P. Wu and T. Tatsumi: unpublished results.
- 67) 西村陽一: ゼオライト, **20** (2003) 141.
- 68) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi and T. Tatsumi: *Science*, **300** (2003) 470.