

ZSM-5 ゼオライト単結晶の合成法の改良

Improvement in synthesis of ZSM-5 single crystal

神谷 奈津美 [1]; 西 宏二 [1]; 横森 慶信 [1]

Natsumi Kamiya[1]; Koji Nishi[1]; Yoshinobu Yokomori[1]

[1] 防衛大・応化

[1] NDA

ゼオライトは酸素、ケイ素、アルミ等、地殻に多く含まれる元素を主成分とし、温度や圧力、周囲の不純物等により、多くの種が天然に産出する。近年、ゼオライトの持つ固有の細孔径や吸着分離能、及びイオン交換能等の物性が着目され、様々な応用が施されている。中でも ZSM-5 は触媒活性が最も高い。代表的な例ではメタノールからのガソリン合成やトルエンの不均化などのプロセスが実用化されており、その触媒反応機構に関する議論が現在でも行われている。本研究室では、実際に合成した ZSM-5 上に吸着されたトルエン及びアルコールの構造について議論しているが、合成した結晶の解析には単結晶 X 線回折法を用いるのが最も適切である。そのためには良質な単結晶を短期間でできるだけ多く得ることが肝要となるが、従来の合成法として採用してきた Lermer 法 (Lermer et al., 1985) では副生成物の analcime が多く生じてしまう。本研究では、analcime をできるだけ少なくするために、アルカリ源として NaOH のかわりに KOH を用いて合成を行い、得られた結晶のモルフォロジーの観察を行った。

原料組成比は従来の Lermer 法とほぼ同様で、ZSM-5 の結晶成長を促進させるためにシリカに対して 0.7 % の種結晶を添加した。水熱合成はテフロン内筒オートクレーブを用いて 180 °C で行った。合成期間は 48、72、96、120、144 時間に設定し、各期間における結晶のモルフォロジーを比較観察した。

合成から 48 時間では結晶は殆ど粉末状の結晶しか得られず、XRD で測定した結果、zeolite W であることがわかった。72 時間及び 96 時間のものでは ZSM-5 結晶生成プロセスに重要とされる球状の非晶質が多く見られた。120 時間の結果では、100 ミクロン程度の良質な ZSM-5 結晶が多く見られ、Zeolite W の量は格段に減少した。またさらに、合成終了後、取り出す際にデカンテーションを行うと粉末結晶と ZSM-5 の分離が可能となり、殆ど ZSM-5 だけを試料として得ることができた。Lermer らの報告では、合成期間は 10 日間となっているが、今回の合成法を用いればわずか半分の期間で良質な単結晶を得ることが可能となることがわかった。

また、NaOH を用いて合成した時は細長いモルフォロジーを取ることが多かったが、今回の方法で合成すると立方体に近い形のものが多く見られた。ZSM-5 は結晶成長が進むと共に形が c 軸方向へ細長く成長していくモデルが報告されているが (Koegler et al., 1997)、副生成物の安定性の違いによって KOH を用いた方が NaOH を用いた場合より大きく成長できるため、立方体でかつ大きな結晶が得られたと考えられる。この形は単結晶 X 線回折を使うにあたっては従来のものより都合が良いため、今後、結晶解析から触媒反応のプロセスを解明していく上で非常に有用な合成法であると言える。