

I205

種結晶添加・有機構造規定剤無添加による
ベータ型ゼオライトの合成とその特性東大院工〇 (正) 上村 佳大・(学) Watcharop Chaikittisilp・棚橋 紳也・板橋 慶治
(正) 下嶋 敦・(正) 大久保 達也*

1. 緒言

ベータ型ゼオライトは Si/Al 比が 5~∞、細孔径が 6~7Å の三次元マイクロ細孔構造を有する工業的に重要なゼオライトであり、主に触媒や吸着剤等に利用されている。一般的にベータ型ゼオライトは有機構造規定剤(organic structure-directing agent, OSDA)を用いた水熱合成法によって合成されるが、OSDA の利用に伴って高コスト化、プロセスの煩雑化、高環境負荷発生といった問題が不可避である。近年、Xie らによりベータ型ゼオライト焼成品を種結晶として反応混合物に添加して水熱処理を行うことにより、OSDA を用いないベータ型ゼオライトの合成が可能であることが初めて報告された¹⁾。しかしながら、反応混合物の組成範囲 (Si/Al 比、OH/Si 比等) が狭く、再現性も未確認であることから、その合成方法と結晶化機構には未解明な部分が多い。本研究では、種結晶添加・OSDA 無添加法を用いて、再現性を含め、幅広い反応混合物の組成範囲で OSDA-free ベータ型ゼオライトの合成を試みた。そして得られた OSDA-free ベータ型ゼオライトの特性と結晶化機構について検討した。

2. 実験

純水に乾式法シリカ、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム及び種結晶を加えて反応混合物を調製した (種結晶: OSDA-beta 焼成品 Si/Al = 7~12、添加量: シリカ成分の 1~10wt%)。反応混合物をオートクレーブ内で 140°C、自生圧力下で水熱処理し、OSDA-free ベータ型ゼオライトを合成した。生成物の評価は X 線回折 (XRD)、電子顕微鏡 (FE-SEM、TEM)、ICP-AES、窒素吸脱着測定、固体 NMR などにより行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に示すように、代表的な生成物の XRD パターンはベータ型ゼオライトの結晶構造に帰属される回折ピークを示した。このことから、種結晶添加法によって不純物を含まない OSDA-free ベータ型ゼオライトの合成が可能であることが確認された。さらに、OSDA-free ベータ型ゼオライトは既往の報告^{1),2)}よりも遥かに広い反応混合物の組成範囲で合成可能であり、すべての点において高い再現性を示した。Fig.2 に示した FE-SEM の結果から、OSDA-free ベータ型ゼオライ

トは約 300~400 nm の粒子径を有し、種結晶(OSDA-beta 焼成品)の粒子径 (200~300 nm) に比べて大きいことがわかった。ベータ型ゼオライトの結晶化速度は種結晶添加量、種結晶の Si/Al 比、反応混合物組成等によって変化した。また、種結晶を添加しない場合は、ベータ型ゼオライトの結晶化が起こらないことから、種結晶は反応混合物中で核としての役割を担っていると考えられる。

以上の結果から、種結晶添加法において、反応混合物組成や反応条件等を制御することで OSDA-free ベータ型ゼオライトを再現性良く合成する方法を見出すことが出来た。

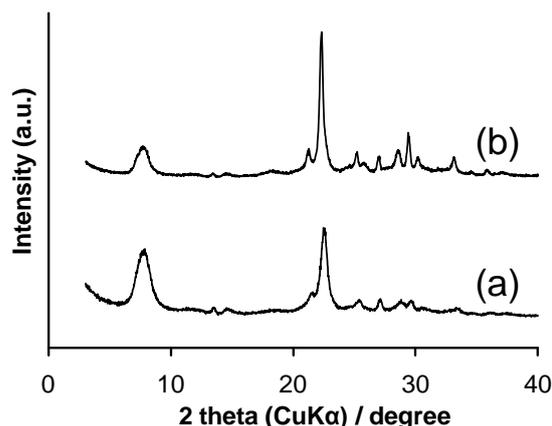


Figure 1 XRD patterns of (a) calcined OSDA-beta seed and (b) OSDA-free beta.

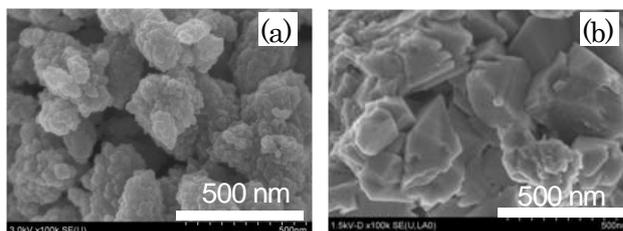


Figure 2 SEM images of (a) calcined OSDA-beta seed and (b) OSDA-free beta.

4. 参考文献

- 1) B. Xie et al., *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 4533-4535.
- 2) G. Majano et al., *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 4184-4191.

*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp