

Title	MORゼオライトの粒子径制御
Author(s)	薬師, 洋三
Citation	
Issue Date	2006-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3232
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

1 緒言

ゼオライトを様々な工業的用途に用いるにはその粒子径を制御する必要がある。これまでに報告されている粒子径制御法としては、原料組成の調製、aging 処理、結晶化温度の制御、種結晶添加などが挙げられる。しかし、工業的に重要なゼオライトの一つである MOR ゼオライト(MOR)、特に Si/Al の大きい、つまり Al の少ない高シリカ MOR についての報告例はほとんどない。本研究では粒子径制御で重要な核発生に注目し、急冷により水性ゲル中の過飽和度を変化させることにより、核生成数を制御し、高シリカ MOR の粒子径制御を試みたので報告する。

2 実験方法

湿式法シリカ、 AlCl_3 、 NaOH 、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)および蒸留水より調製した所定のモル組成を有する出発水性ゲルと種結晶をオートクレーブに仕込み、静置条件下 170 で水熱処理を行った。なお、結晶化の途中段階で急冷する場合、オートクレーブを一度冷却した後開封し、出発水性ゲルを均一に攪拌、その後再び所定時間結晶化を行った。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、SEM、 N_2 吸着、 ^{27}Al および ^{29}Si MAS NMR により行った。

3 結果と考察

Fig.1 に急冷時間の違いによる MOR の結晶化曲線を示す。図から明らかなように、結晶化途中で急冷することにより結晶化が促進され、急冷時間 6 時間で最も効果が大きかった。Table 1 に結晶化時間 72 時間の MOR の物性値を示す。得られた MOR の BET 比表面積および細孔容積は急冷時間に関係なく、ほぼ同様な値であった。しかし、結晶サイズは急冷時間に依存し、急冷時間を遅くするにつれ小さくなった。急冷時間 24 時間では結晶サイズは約 $1.5\mu\text{m}$ であり、急冷を行わなかった場合の 1/10 程度となった (Fig. 2 (a), (b))。このことは急激な温度変化により水性ゲルの過飽和度が高くなり、核発生が促進されていることを示唆している。さらに、種結晶を添加し結晶化途中で急冷することによりさらなる粒径制御を試みた。種結晶添加量の増大とともに粒子径は小さくなり、種結晶無添加、急冷無しのものに比べ 1/20 程度であった (Table 1, Fig. 2(c), (d))。

次に $\text{Si}/\text{Al}=15, 20$ の高シリカ MOR 合成についても検討した。 $\text{Si}/\text{Al}=10$ の時と同様に急冷後、粒子径は小さくなり、得られた MOR の Si/Al 比は出発水性ゲルの Si/Al 比とほぼ同じ値であった。

以上の結果より、種結晶の添加および結晶化途中で急冷することにより MOR の結晶成長が促進され Si/Al 比によらず、高シリカ MOR においても粒子径を容易に制御できることが明らかとなった。

Table 1 Characteristics of MOR zeolites obtained.

No.	Si/Al ratio	Quenching Time (h)	Seed (wt %)	Average crystal size (μm)	Bulk Si/Al ratio	BET surface area (m^2/g)	External surface area (m^2/g)	Micropore volume (cm^3/g)
1	10	-	-	11.5	11.1	499	4.6	0.20
2	10	3	-	8.8		511	4.5	0.20
3	10	6	-	6.2	11.1	509	5.3	0.20
4	10	12	-	3.0	11.2	492	7.1	0.19
6	10	24	-	1.5	11.2	502	9.5	0.19
7	10	36	-	1.1, 7.9		511	9.1	0.20
8	10	3	4	1.1	11.3	505	14.6	0.19
9	10	3	12	0.6	11.3	512	23.2	0.19
10	10	3	20	0.5	11.3	508	28.8	0.19
11	10	-	20	1.1	11.3	481	5.1	0.20
12	15	0	0	14.3×8.2	16.7	528	5.7	0.22
13	15	3	20	0.6	16.3	551	23.2	0.22
14	20	0	0	13.7×11.1	20.7	521	9.6	0.20
15	20	3	20	0.7	18.8	535	21.9	0.21

Synthesis conditions: $\text{SiO}_2/\text{Al} = 10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 7.4$, $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.23$, $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.3$
Crystallization temp. = 170°C , Crystallization time = 3 days, Seed = Sample No.6

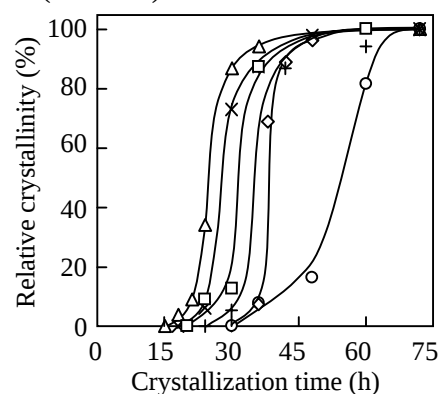


Fig.1 Effect of rapid temperature decrease during crystallization of MOR zeolite.

Quenching time: $\circ$: 0 h, $\square$: 3 h, $\triangle$: 6 h, $\times$: 12 h, $+$: 18 h, $\bullet$: 24 h.

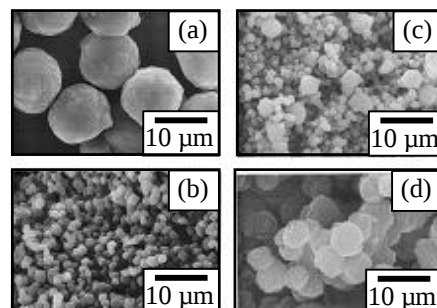


Fig. 2 SEM images of various MOR zeolites. (Sample No.: (a) 1, (b) 6, (c) 11, (d) 12)

Keywords: モルデナイト、粒子径制御、急冷