
ゼオライトの結晶化過程の解明と制御に関する研究

11450309

平成 11 年度～平成 14 年度科学研究費補助金基盤研究(B)一般研究成果報告書

平成 15 年 5 月

研究代表者

早稲田大学 理工学部教授 松方正彦

は し が き

研究組織

研究代表者：松方正彦（早稲田大学理工学部応用化学科）

研究分担者：菊地英一（同上）

交付決定額(配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 11 年度	9100		9100
平成 12 年度	2000		2000
平成 13 年度	2000		2000
平成 14 年度	1700		1700
総計	14800		14800

研究発表

1. M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.R.H.P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, "Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase", *Topic in Catal.*, **9(1-2)** (1999) 77-92.
2. M. Matsukata, K. Kizu, M. Ogura and E. Kikuchi, "Synthesis of EMT zeolite by a steam-assisted crystallization method using crown ether as a structure-directing agent", *Crystal Growth & Design*, **1(6)** (2001) 509-516.
3. M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, E. Kikuchi and A. Mitra, "Quantitative analyses for TEA⁺ and Na⁺ contents in zeolite beta with a wide range of Si/2Al ratio", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48(1-3)** (2001) 23-29.
4. M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi and M. Matsukata, "Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites", *Appl. Catal. A General.*, **219(1-2)** (2001) 33-43.
5. M. Ogura, S. Nakata, E. Kikuchi and M. Matsukata, "Effect of NH₄⁺ exchange on hydrophobicity and catalytic properties of Al-free Ti-Si-beta zeolite", *J. Catal.*, **199(1)** (2001) 41-47.

6. M. Ogura, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Synthesis of mesoporous materials using filtrate of alkali treatment of MFI zeolite", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 07-P-24.
7. M. Ogura, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "MFI Zeolite with Uniform Mesopores Created by Alkali Treatment", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 11-P-30.
8. S. Inagaki, I. Matsunaga, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Influence of nano-particle agglomeration on the catalytic properties of MFI zeolite", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 566-572.
9. S. Inagaki, M. Hoshino, E. Kikuchi and M. Matsukata, "Synthesis of MCM-22 zeolite by the vapor-phase transport method", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142 (2002) 53-60.
10. Y. Goto, Y. Fukushima, P. Ratu, Y. Imada, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Ogura, and M. Matsukata, "Mesoporous material from zeolite", *J. Porous Mater.*, 19(1) (2002) 43-48.
11. M. Matsukata, T. Osaki, M. Ogura and E. Kikuchi, "Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 56(1) (2002) 1-10.

1. 研究の目的

本研究の目的は, MFI ゼオライトのマイクロ・ナノスケールでの観察を行い, 結晶成長過程の検討を行うことである。また, MFI ゼオライトのマイクロ・ナノスケールでの構造・形態が触媒活性に及ぼす影響についてもあわせて検討を行った。

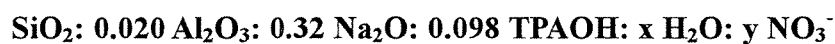
2. MFI ゼオライトの合成方法

本研究では, MFI ゼオライトの合成には水熱合成法を用いた。まず, MFI ゼオライトの合成に使用した試薬を Table 1 に示す。

Table 1 Reagents used for synthesis of MFI zeolite

Reagent	Producer
Water glass No.3, SiO ₂ 28~30 wt%, Na ₂ O 9~10 wt%	Kishida Chem.
Aluminum nitrate enneahydrate, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Kanto Chem.
Tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH 10 wt%	Acros Organics
Nitric acid (60%), HNO ₃	Kokusan Chem.

これらの原料を混合して調製したゲルの組成を以下に示す。



$$(x=40 \text{ or } 110, \quad y=0.40\sim 0.60)$$

今回の合成では、水の量を変えて、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比で 40 および 110 とした。その他の成分については組成比を一定にした。アルミニウム量は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ となるようにした。ナトリウム量については、水ガラス中に含まれる当量をそのまま換算した。また、SDA (Structure directing agent)である TPAOH は、 $\text{TPA}/\text{SiO}_2=0.098$ となるようにした。Table 4-2 に MFI ゼオライトの合成条件をまとめて示す。

Table 2 Synthetic conditions for MFI zeolite

No.	Gel composition and pH value				Crystallization	
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	pH	Period / h	Temperature / °C
b	50	0.098	106	9.72	2, 4, 6, 12, 18, 24	175
c	50	0.098	40.0	9.76		

次に合成手順を Fig. 1 に示す。ゲル調製時にはアイスバスを用いて、常に同一の温度(4°C)で行った。また、原料を添加していく順番は、合成後の結晶の性質に大きく影響することが知られているので、常に混合順を同じにした。混合順は、シリコン源→テンプレート→水→アルミ源→pH 調整剤(硝酸)である。これらの混合ゲルを 1 時間エージングした後、100 ml テフロン容器内筒オートクレーブに移し、これを回転式水熱合成反応装置(KH-02, HIRO)に取り付けた。オートクレーブの回転速度を約 20 rpm に設定し、175°Cで結晶化を行った。ただしこのとき、オーブンの温度はオートクレーブを取り付けた状態で 1 時間 40 分かけて、室温から 175°Cまで昇温した。結晶化後、ろ過して得られた結晶を 80°Cの温水を用いて洗浄し、この操作を数回繰り返した。その後、100°Cのオーブンの中で乾燥させた。

Water glass (No.3) in 500 ml Teflon beaker.

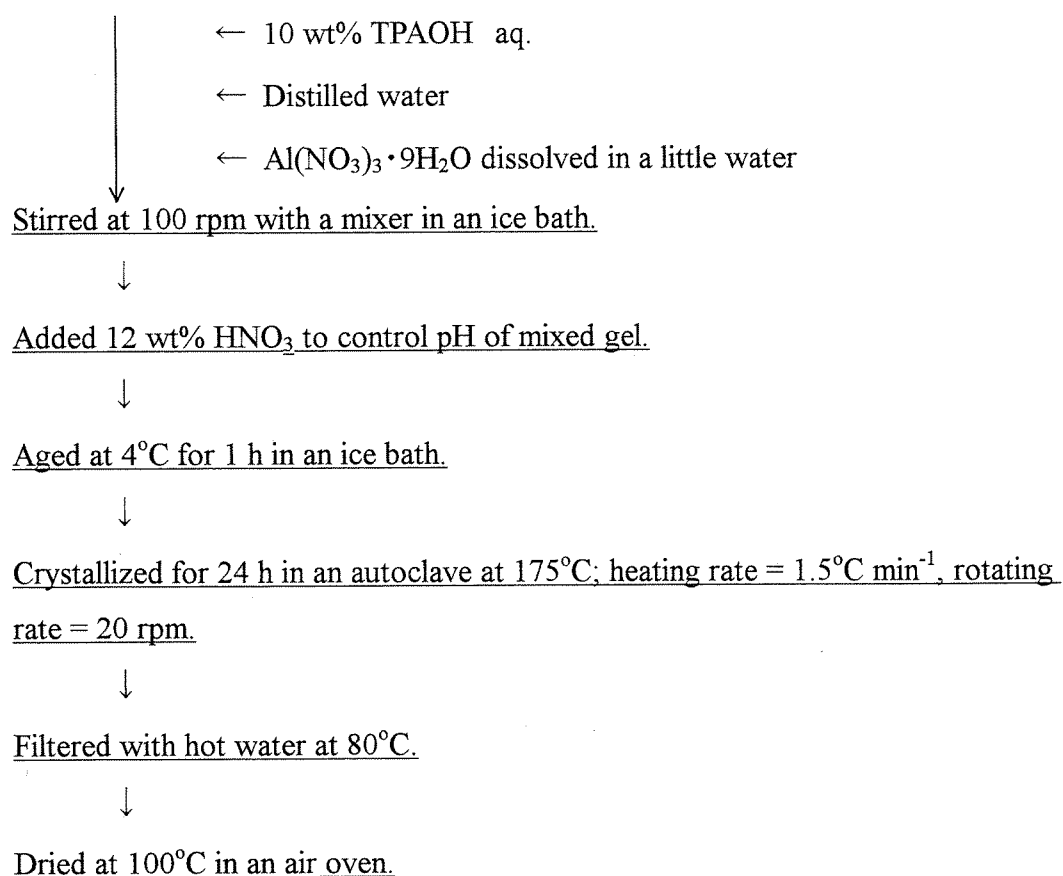


Fig. 1 Schematic diagram for synthesis of MFI zeolite.

3. MFI ゼオライトの前処理

ここでは、キャラクタリゼーションを行うための試料の前処理について述べる。

- (1) 生成物内に残存しているアモルファスを除去するために、ウォーターバスを用いて 80°C の温水中で 15 分間かく拌した。その後、3 分間超音波をかけて洗浄を行った。この操作を 3 回繰り返した。
- (2) 結晶内に取り込まれている TPA⁺カチオンを除去するために、空気流通条件下の焼成炉で 535°C, 12 時間の焼成を行った。

(3) ウォーターバスを用いて 1N-NH₄NO₃ 水溶液中で、80°C、1 時間のかく拌処理を 5 回繰り返して、NH₄⁺型 MFI とした。その後で、マッフル炉内で 500°C、5 時間の焼成を行い、H⁺型 MFI を得た。

※ 結晶中の含水量を常に一定に保つために、得られた MFI ゼオライトをデシケーターの中で保存する。

As-made MFI zeolite

↓

Stirring in water at 80°C for 15 min and washing for 3 min by ultrasonic cleaning, and repeated this operation 3 times.

↓

Calcined at 535°C for 12 h in a furnace under air flow. (TPA⁺ cation elimination)

↓

Stirred with NH₄NO₃ at 80°C for 1h (cations →NH₄⁺), and repeated this operation 5 times.

↓

Calcined at 500°C for 1 h in a furnace. (NH₄⁺ → H⁺)

↓

H⁺-MFI zeolite (Keeping in a desiccator)

Fig. 2 Schematic diagram for pretreatment of MFI zeolite.

4. MFI ゼオライトのキャラクタリゼーション

合成した MFI ゼオライトの物理化学的な性質についてのキャラクタリゼーションは次の項目について行った。

4-4-1. XRD (X-Ray Diffraction)

生成物のゼオライト種を同定するために XRD 測定を行った。使用した装置は、RINT2100 Series, AFC-7 (Rigaku)である。XRD の測定条件を Table 4-3 に示す。今回、測定した試料はすべて、as-made の MFI ゼオライトである。

Table 4-3 Experimental parameters of XRD

X-ray	Cu K α_1
Filter	Ni
Target voltage	40 kV
Target current	20 mA
Scanning range	5~30 degree
Scanning speed	5 degree min ⁻¹
Scanning step	0.04 degree

また、得られた回折線から Sherrer の式(Eq. 4-1)を用いて結晶子径の算出も行った。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

D_{hkl} [Å]: 結晶子径, λ [Å]: X線の波長, β [radian]: 回折線幅, θ [degree]: 回折角,

K [-]: 定数*. *半値幅 $\beta_{1/2}$ のときK=0.9, 積分幅 β_i のときK=1.0

4-4-2. SEM (Scanning Electron Microscopy)

MFI ゼオライト結晶の形態の観察には SEM を用いた。使用した装置は、走査電子顕微鏡, S-2150(日立製作所)である。SEM 観察時の装置条件を Table 4-4 に示す。また、前処理として粉末ゼオライトに白金スパッタを行った。装置は白金スパッタ, E-1030(日立製作所)である。このスパッタ装置の使用条件を Table 4-5 に示す。今回、観察した試料はすべて、as-made の MFI ゼオライトである。

Table 4-4 Experimental conditions of SEM

ACC Voltage	15 kV
Emission current	20 μ A
Working distance	5~35 mm

Table 4-5 Experimental conditions of sputter coating

Coating material	Pt-Pd
Current	15 mA
Sputtering time	60 s (twice)

4-4-3. FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy) ・EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy)

MFI ゼオライトの結晶の形態だけではなく、結晶表面や断面の構造・形態を観察するために FE-SEM を用いた。使用した装置は、電界放出型走査電子顕微鏡, S-4500S(日立製作所)である。FE-SEM 観察時の装置条件を Table 4-6 に示す。また

同時に、MFI ゼオライトの局所的な組成を計測するために、EDXを用いた。観察条件は、FE-SEMと同条件である。

今回、観察した試料はすべて、as-made の MFI ゼオライトである。

Table 4-6 Experimental conditions of FE-SEM

ACC Voltage	5 or 15 kV
Emission current	20 mA

4-4-4. ICP (Inductively Coupled Plasma spectrometry)

合成した MFI ゼオライトに含まれる Si と Al の量とその割合 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) を調べるために ICP 測定を行った。使用した装置は、卓上型 ICP 発光分光分析装置、SPS 7000A (セイコー) である。

ICP 測定を行う際には、as-made の MFI ゼオライトを用いた。まず、試料を約 20 mg はかりとり、テフロンビーカーかもしくは PE 製ビーカーに移す。ここに、あらかじめ調製した 4N-KOH 水溶液 5.0 ml と蒸留水を 10 ml 程度加え、ホットプレート上で加熱しながら、ゼオライトを溶かす。10~20 分加熱するとゼオライトが溶解するので、これを 100 ml メスフラスコに移し、蒸留水を用いて定容する。この前処理を行って得られた溶液中の Si および Al の量を、ICP を用いて測定する。

4-4-5. NH₃-TPD (NH₃-Temperature Programmed Desorption)

合成した MFI ゼオライトの酸性質および酸量を測定するために、NH₃-TPD を行った。使用した装置は、TPD-Mass・AT-1(日本ベル)である。

試料は H⁺型 MFI ゼオライトを用いて、約 20 mg を TPD 測定専用のガラスセルに詰めて、測定を行う。測定条件を Table 4-7 に示す。

Table 4-7 Analysis conditions of NH₃-TPD

	Treatment	Time / min	Temperature / °C	Ramping rate / °C min ⁻¹	Gas	Gas flow rate /
1	---	---	500	10.0	He	50
2	Pretreatment	30	500	0	O ₂	50
3	---	---	100	---	He	50
4	NH ₃ adsorption	30	100	0	NH ₃	30 Torr
5	Evacuation	30	100	0	---	---
6	TPD	---	700	10.0	He	50
7	TPD	10	700	0	He	50

4-4-6. 固体 NMR (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)

合成した MFI ゼオライトの結晶内の Si および Al の結合状態を知るために、²⁹Si-NMR および ²⁷Al-NMR 測定を行った。使用した装置は、高分解能核磁気共鳴装置、GSX400(日本電子)である。²⁹Si-NMR では、ゲート法とクロス・ポーラリゼーション(cp)法の 2 種類の測定を行った。

この測定を行った試料は、as-made の MFI ゼオライトと、焼成後の MFI ゼオライトの 2 種類である。

4-4-7. 窒素吸着測定 (Nitrogen Adsorption)

MFI ゼオライトの比表面積 (BET 表面積), 外表面積, また, メソ孔容積およびマイクロ孔容積, 細孔径分布の各情報を得ることのできる窒素吸着測定を行った。使用した装置は, 高精度比表面積/細孔分布測定装置, BELSORP 28SA (日本ベル) である。

測定の対象となる試料には, 焼成して TPA カチオンを除去した MMFI ゼオライトを用いる。試料をまず, 0.05~0.10 g 程度はかりとり, 吸着測定用のガラスセルに入れる。これを 300°C で 2 時間半, 真空・加熱処理を行って, ゼオライト内に含まれている水分を除去する。この前処理をした試料を窒素吸着測定にかける。この測定条件を前処理条件とあわせて Table 4-8 に示す。

Table 4-8 Experimental conditions for nitrogen adsorption measurement

Sample weight	ca. 0.05~0.10 g
<u>Pretreatment condition</u>	
Evacuation Temperature	300°C
Evacuation period	150 min
<u>Adsorption condition</u>	
Adsorption gas	N ₂
Adsorption temperature	77 K
Air bath temperature	313 K
Initial pressure	10 Torr
Saturated pressure	760 Torr
Pressure difference	30 Torr
Minimum P/P _s for desorption measure	0.1
Maximum P/P _s for adsorption measure	0.99

4-5. MFI ゼオライトの触媒活性の評価

4-5-1. クメンのクラッキング [Cumene cracking]

得られた MFI ゼオライトの触媒活性を知るために、クメンのクラッキング反応を行った。使用した装置は、TCD 型ガスクロマトグラフ(GC-8A, 島津製作所)および、クロマトパック(GC-R6A, 島津製作所)である。反応管部分は自作し, Fig. 4-3 に示す装置を設計した。この装置には, CO₂ を検出できるような流路切換のシステムも併設した。これは, パルス回数が増えるにしたがって, 触媒表面に炭素析出がおこり触媒が劣化することが考えられるので, 析出した炭素を焼成して除去する実験もあわせて行うことを想定している。

クメンのクラッキングの場合には, キャリヤーガスであるヘリウムを反応管 1 からカラム 1 に流し, 反応管のインジェクション部から液体シリンジを用いてクメンを適量, パルスする。今回の実験ではパルス体積はすべて 1.0 μ l とした。

また, CO₂ の検出の際には, ヘリウムを反応管 1 からカラム 2 に流れるよう流路を切り換える。また, 析出炭素の除去に必要な酸素は, ガスシリンジを用いて空気(Air)を適量, パルスする。

この実験に使用した MFI ゼオライトは, 前処理によって H⁺ 型となったものを使用した。また, 反応の前処理条件および反応条件を Table 4-9 に示す。

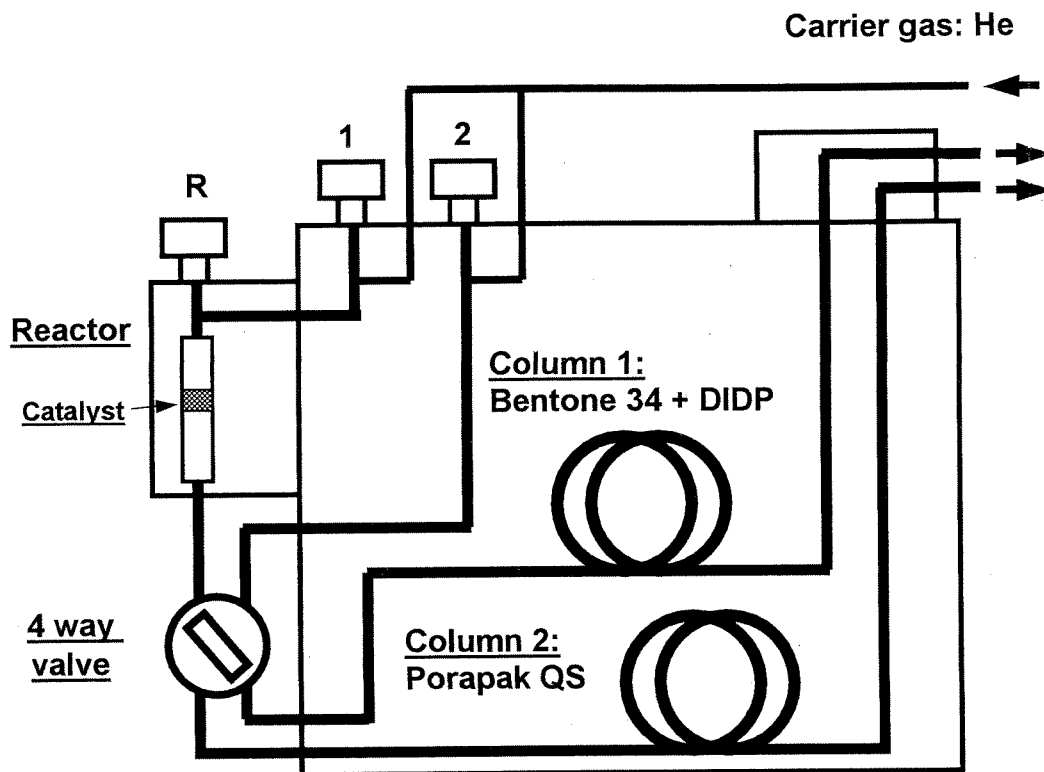


Fig. 4-3 Schematic diagram of pulse reactor connected with TCD-GC.

Table 4-9 Experimental conditions for cumene cracking

Catalyst weight	5.0 or 20.0 mg
--- SiC weight (with 5 mg of catalyst)	ca. 13.3 mg
<u>Pretreatment condition</u>	
Temperature	400°C
Period	1.0 h
Flow gas	He
Flux of carrier gas (S.T.P.)	60.0 cc min ⁻¹
<u>Reaction condition</u>	
Temperature	250°C
Flow gas	He
Flux of carrier gas (S.T.P.)	60.0 cc min ⁻¹
Pulse volume of cumene	1.0 µl
<u>TCD condition</u>	
Injection/detector temperature	170°C
Column temperature	135°C
Current	80 mA
Diameter of column	40.0 mm
Length of column	15.0 cm
Column 1	Bentone 34 (5%) + DIDP (5%)
Column 2	Porapak QS
<u>Reactor</u>	
Inner diameter	6.35 mm

実験結果・考察

既往の研究では、今回報告している原料ゲル組成から MFI ゼオライトが得られることが知られており、また、その形態が異なることも SEM による観察から明らかとなっている。そこで、本論文ではこれ以降、ゲル組成 b から得られる MFI ゼオライトを coffin 型 MFI ゼオライト、またゲル組成 c から得られるものを球形の MFI ゼオライトと呼ぶ。

1. 合成した MFI ゼオライトの結晶成長過程の検討

5-1-1. XRD による生成物のキャラクタリゼーション

まず、実験方法で述べたように、Table 4-2 に示した合成条件にから、MFI ゼオライトの合成を行った。それぞれの合成条件で MFI が結晶化しはじめる時間を知るために、結晶化時間が異なる試料を調製して、その試料についても XRD 測定を行った。

その結果を coffin 型 MFI ゼオライトについては、Fig. 5-1 に、また、球形の MFI ゼオライトについては、Fig. 5-2 にそれぞれ示す。また参考に MFI ゼオライトの主たる回折線とそれぞれの回折線が表す結晶面との関係を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 XRD data of MFI zeolite

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ /degree	<i>d</i> /Å	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ /degree	<i>d</i> /Å
1	0	1	7.95	11.126	5	0	1	23.18	3.836
0	1	1	7.96	11.105	0	5	1	23.32	3.815
2	0	0	8.83	10.011	1	5	1	23.74	3.747
0	2	0	8.89	9.950	3	0	3	23.99	3.709
1	1	1	9.11	9.711	1	3	3	24.45	3.640

まず, coffin 型 MFI ゼオライトが得られるゲル組成 b の原料ゲルから得られた生成物については, 結晶化時間が 2 時間ではまだアモルファスであった。しかし, 結晶化時間が 4 時間になると, MFI ゼオライト固有の回折線が見られるようになった。また, 結晶化時間 6 時間以降では, 結晶化時間の経過とともに MFI ゼオライトの回折線強度が大きくなっていくことがわかった。このことから, coffin 型 MFI ゼオライトは, 2~4 時間の間でゼオライトの結晶化が始まり, その後, 結晶化時間 18 時間まで比較的ゆっくりと結晶が成長していくと考えられる。

いっぽう, 球形の MFI ゼオライトが得られるゲル組成 c の原料ゲルから得られた生成物の XRD パターンでは, 結晶化時間が 2 時間のときには MFI ゼオライトの回折線は得られず, アモルファス相の存在が確認された。結晶化時間が 4 時間以降になると, MFI ゼオライト固有の回折線が見られるようになった。しかし, この生成物の場合には, 結晶化時間 6 時間までは回折線強度の増加が見られるが, それ以降の結晶化時間では, ほとんど回折線強度に変化は見られなかった。このことから, 球形の MFI ゼオライトについては, 2~4 時間の間で MFI ゼオライトの結晶化が始まり, 結晶化時間 6 時間まで比較的速く結晶成長がおこり, それ以降の結晶化時間では成長しなくなっていると考えられる。

5-1-2. SEMによる合成したMFIゼオライトの形態観察

(1) coffin型MFIゼオライトの形態観察

まず、結晶化時間の異なるcoffin型MFIゼオライトの形態観察を、SEMを用いて行った。各結晶化時間4~24時間でのMFIゼオライトを含めた生成物全体の観察結果をFig. 5-3に示す。

結晶化時間4時間では、3~5 μm 程度の大きさ(c軸方向)のcoffin型をした粒子とともに、アモルファスと思われる粒子が数多く観察された。しかし、結晶化時間の経過とともに、アモルファスの量は徐々に減少していき、結晶化時間24時間では、ほとんど観察されなかった。また、MFIゼオライトと考えられるcoffin型の粒子は、結晶化時間の経過とともに徐々に大きくなっていき、24時間では、10~15 μm の大きさ(c軸方向)の粒子に成長していた。この観察から、結晶化時間4時間のときに見られたアモルファスから溶解したアルミノシリケート種が、MFIゼオライトの結晶成長に消費されたと考えられる。

またSEM観察像からcoffin型MFIゼオライトの大きさの経時変化を測定した。その結果を、Fig. 5-4に示す。このグラフは、横軸にMFIゼオライトのc軸方向の長さを取り、左縦軸にはその長さに分布するMFIゼオライトの割合を表す。また、右縦軸にはcoffin型結晶のc軸方向とb軸方向のアスペクト比を表す。また、各結晶化時間でのアスペクト比の平均値をTable 5-2に示す。

このグラフからまず、結晶化時間4時間から18時間の間では、新たな核発生がおきずに、結晶が成長していることがわかった。また、アスペクト比がほとんど変化しないことから、初期に生成した結晶の自形を保ったまま、成長したと考えられる。

Table 5-3 Aspect ratio of coffin-shaped MFI zeolite

Crystallization period / h	Average of aspect ratio
4	2.66
6	3.27
12	2.60
18	2.89
24	2.70

(2) 粉砕した coffin 型 MFI ゼオライトの断面の FE-SEM 観察

次に、結晶の成長の様子を観察するために、結晶化時間の異なる coffin 型 MFI ゼオライトの断面の観察を行った。MFI ゼオライトの結晶断面を出すために、少量の試料をメノウ乳鉢内で軽く擦り、結晶を砕いた。

まず、結晶化時間 24 時間の coffin 型 MFI ゼオライトの断面観察像を Fig. 5-5 に示す。これまでの研究から、この結晶表面に 100~200 nm の大きさの構造体、「ナノ構造」が存在することがわかっている(Fig. 5-5a, b)。結晶断面の観察(Fig. 5-5 c)では、この「ナノ構造」が結晶表面にのみ存在していることがわかった。結晶内部には、30~50 nm 程度の大きさの粒子が凝集している層と、さらに内側には、粒子が見られない滑らかな層が観察された。

本論文では、この結晶内部に観察された 30~50 nm 程度の大きさの粒子のことを“ナノ粒子”と呼ぶこととする。

さて、結晶化時間 24 時間の coffin 型 MFI ゼオライトでは、この“ナノ粒子”が凝集している層の厚さは約 500 nm 程度であり、Fig. 5-5e からはどの結晶面にもその層があることが推測される。

次に結晶化時間 4 時間の coffin 型 MFI ゼオライトの結晶表面・断面観察を行った。これを Fig. 5-6 に示す。結晶化時間 4 時間では、“ナノ粒子”は観察されず、結晶表面・断面ともに滑らかな表面をもっていた。この滑らかな表面をもつ coffin 型の結晶は、結晶化時間 24 時間の MFI ゼオライトの結晶内部に観察された、滑らかな層に一致すると考えられる。つまり、MFI ゼオライトの結晶化初期段階で滑らかな表面をもつ coffin 型の結晶が生成して、4~24 時間の間で“ナノ粒子”が積層することによって、結晶が成長していくと考えられる。

(3) coffin 型 MFI ゼオライトの結晶成長過程の検討

先の観察結果から、coffin 型 MFI ゼオライトの結晶成長プロセスの仮定が導かれた。そこで、結晶化時間 6~18 時間の coffin 型 MFI ゼオライトの結晶断面観察では、表面付近に注目して観察を行った。その結果を Fig. 5-7 に示す。この観察結果から、結晶化時間の経過とともに、50 nm(6 h)→260 nm(12 h)→450 nm(18 h)→ 500 nm(24 h)と徐々に“ナノ粒子”の層が厚くなっていくことがわかった。

ここで、代表的な結晶全体の大きさと平均的な“ナノ粒子”層の厚さについて、結晶化時間との関係を Fig. 5-8 に示す。このグラフは、横軸に結晶化時間、縦軸に b 軸方向の結晶全体の長さとして“ナノ粒子”層の厚さをとっている。このグラフから、結晶化時間 4 時間以降で、“ナノ粒子”の層が徐々に厚くなっていくと同時に、結晶内部の滑らかな層もまた、徐々に厚くなっていくことがわかった。このことから、滑らかな層に積層した“ナノ粒子”から、微量のアルミノシリケート種が溶解・再析出を繰り返すことによって“ナノ粒子”自身が滑らかな層へと転移していくと考えられる。

これまでの結果をまとめると、coffin 型 MFI ゼオライトの結晶成長過程について、Fig. 5-9 に示すようなモデルをたてることができる。

結晶化初期段階である結晶化時間 4 時間でまず、表面が滑らかな dense (密) なコア

となる coffin 型の結晶が生成する。その後、結晶化時間 6~18 時間にかけて、“ナノ粒子”が dense なコアに積層していく。このとき、積層した“ナノ粒子”は、インターグロースして滑らかな層へと転移していくことも同時に起きている。そうして結晶成長に必要な原料成分がすべて消費されると、結晶表面では Ostwald-ripening (オストワルド-ライプニング)、微小なアルミノシリケート種の溶解・再析出によって、結晶表面に見られる coffin 型の構造体を形成していく。

ただし、“ナノ粒子”が積層するプロセスでは、溶液中で発生した“ナノ粒子”が coffin 型の結晶の上に降り積もっていく可能性と、それとも結晶表面に付着した微小な粒子から 2 次核発生が起こって“ナノ粒子”が形成される可能性とが考えられる。また、この検討では、結晶化時間 4 時間で生成する表面が滑らかな coffin 型の結晶の生成機構については明らかになっていない。

しかし、SEM 観察から得られた成長過程のモデルは、結晶化時間に対する XRD の回折線強度の変化と一致していることから、成長モデルとしては妥当であると考えられる。

(4) 球形の MFI ゼオライトの形態観察

次に、球形の MFI ゼオライトについても、結晶化時間の異なる試料の形態観察を、FE-SEM を用いて行った。球形の MFI ゼオライトは 2~5 μm 程度と比較的小さいので、はじめから FE-SEM 観察を行った。

まず、各結晶化時間 4~24 時間での MFI ゼオライトの観察結果を Fig. 5-10 に示す。結晶化時間 4 時間では、表面に微粒子がある 1~4 μm 程度の粒子が観察された。しかし、結晶化時間 6 時間から 24 時間については、生成している粒子の大きさは 2~5 μm 程度とほとんど変わっていなかった。ここで、球形の MFI ゼオライトの結晶化時間

に対する粒子径の変化を表すグラフを Fig. 5-11 に表す。このグラフは、横軸に結晶を球と仮定した場合の直径を粒子径としてとり、縦軸にはその長さに分布する MFI ゼオライトの割合を表す。このグラフから、結晶化 4 時間では、2~3 mm 程度の間には多くの粒子が分布しているが、結晶化 6 時間では、3~4 mm 程度の間には分布するようになっていた。また、結晶化時間 6 時間と 24 時間では、粒子径分布にはほとんど違いが見られなかった。このことから、球形の MFI ゼオライトは、結晶化時間 6 時間までに結晶成長が起こり、それ以後には成長しなくなっていると考えられる。

また、球形の MFI ゼオライトの結晶表面を観察すると、結晶化時間 6 時間以降では、徐々に「ナノ構造」が形成されていく様子が見られた。このことから、6 時間以降の結晶表面では Ostwald-ripening がゆっくりとおきていると考えられる。

(5) 粉砕した球形の MFI ゼオライトの断面の FE-SEM 観察

ここで、24 時間結晶化した球形の MFI ゼオライトの結晶断面の観察像を Fig. 5-12 に示す。Fig. 5-12a) では、結晶表面に見られた「ナノ構造」は、表面に 1 層で存在しており、結晶内部には 30~50 nm 程度の大きさの粒子、“ナノ粒子”が凝集している様子が観察された。また、Fig. 5-12b)では、“ナノ粒子”の凝集層が結晶の中心部まで続いていることがわかった。さらに、“ナノ粒子”が結晶の中心方向に向かってインターグロースしている様子も見られた。

(6) 球形の MFI ゼオライトの結晶成長過程の検討

これまでに示した球形の MFI ゼオライトの SEM 像から、Fig. 5-13 に示すような結晶成長モデルが提案できる。

球形の MFI ゼオライトは、結晶化初期段階の結晶化時間 4 時間程度で“ナノ粒子”

が凝集することによって生成する。その後、6 時間まで“ナノ粒子”が積層していくことによって、結晶成長が起こる。しかし、結晶化開始から6時間経過すると、原料成分であるアルミノシリケートが溶解平衡に達してしまい、結晶成長が起こらなくなる。結晶化時間 6 時間以降は、結晶表面では coffin 型 MFI ゼオライトのときと同様に、アルミノシリケート種の溶解・再析出によって Ostwald-ripening が起こり、表面の「ナノ構造」が形成されていく。また、このとき結晶内部では、“ナノ粒子”どうしのインターグロースも同時に起きている。

ここで、結晶化時間に対する XRD の回折線強度の変化が 6 時間程度で変化しなくなることを考えると、この成長モデルが妥当であることが示唆される。

5-1-3. EDX による MFI ゼオライトの組成分布測定

coffin 型 MFI ゼオライト、球形の MFI ゼオライトそれぞれについて、FE-SEM での表面・断面観察と同時に、EDX による組成分布の測定を行った。対象とした元素は Si および Al である。測定は、結晶表面、結晶断面中央部および結晶表面と断面の境目付近について行った。

まず、coffin 型 MFI ゼオライトについての測定結果を Fig. 5-14 に示す。また、写真中の数字が示す位置から得られた Si と Al 量から求めた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を表として示してある。この測定結果から、結晶化時間 18 時間および 24 時間の結晶では、表面部分の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が結晶内部よりも小さい、つまり、Al をより多く含んでいることがわかった。いっぽう、4 時間結晶化した coffin 型 MFI ゼオライトでは、結晶表面・内部によらず、均一な組成であった。このことから、dense なコアの部分は Si に富んでおり、それに対して“ナノ粒子”層は Al を多く含んでいることが考えられる。つまり、“ナノ粒子”は Al に富んでいることが示唆される。

いっぽう、球形の MFI ゼオライトについての測定結果を Fig. 5-15 に示す。この図でも写真中の数字の位置に対応した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を表に示してある。測定結果から、4 時間結晶化した MFI ゼオライトと 24 時間結晶化した MFI ゼオライトのどちらでも、結晶全体にわたって $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がほぼ一定であった。これは結晶表面・内部での Al は偏在しないことを示している。また、結晶化時間が異なっても、結晶表面・内部の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はほとんど変わらなかった。しかし、原料ゲル組成の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比であったのに対して、EDX から得られた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 30~40 程度であったので、球形の MFI ゼオライトは全体的に Al に富んでいると考えることができる。これは、“ナノ粒子”1 つ 1 つが Al を多く含むことを意味しており、この考察は、coffin 型 MFI ゼオライトに見られた“ナノ粒子”がやはり Al に富んでいたこととよい相関が得られる。

つまり、“ナノ粒子”中の Al の相対量は多く、このことから、“ナノ粒子”の発生には、原料成分中にある程度以上の Al 量が必要であることが考えられる。

5-1-4. XRD 回折線から求めた結晶子径と“ナノ粒子”の相関

coffin 型 MFI ゼオライト、球形の MFI ゼオライトそれぞれについて、XRD 回折線のメインピークから Sherrer の式(Eq. 4-1)を用いて、結晶子径を求めた。その計算結果について、coffin 型 MFI ゼオライトの場合を Fig. 5-16 に、また、球形の MFI ゼオライトの場合を Fig. 5-17 にグラフとして示した。グラフはそれぞれ、横軸には結晶化時間、縦軸には積分幅から求めた結晶子径をとっている。

これらの検討から、どちらの MFI ゼオライトでも、FE-SEM 観察で明らかとなった“ナノ粒子”の大きさと結晶子径がおおよそ一致していることがわかった。とくに、球形の MFI ゼオライトでは、“ナノ粒子”1 つ 1 つが MFI ゼオライトの結晶構造をもっていることから考えると、“ナノ粒子”の凝集体が MFI ゼオライト固有の回折線を与えることは妥

当であるといえる。

また、coffin 型 MFI ゼオライトの場合には、結晶化時間 4 時間の MFI ゼオライトでも、その結晶子の大きさは、より長い結晶化時間で得られた MFI ゼオライトとほとんど変わらず、30~70 nm 程度の大きさであることがわかった。この MFI ゼオライトの FE-SEM 観察では、非常に滑らかな表面であったが、このコアとなっている部分もまた、数十 nm の大きさの結晶子の凝集構造であることが考えられる。また、この部分が滑らかな表面をもつのは、凝集した結晶子どうしが非常に早くインターグロースしているためだと考えられる。

いっぽう、球形の MFI ゼオライトでは、結晶子である“ナノ粒子”がお互いに凝集する速度が、凝集した後にインターグロースする速度よりも早いので、結晶化時間 4 時間では“ナノ粒子”の凝集層がそのまま MFI ゼオライトの結晶を形成していると考えられる。

5-2. 合成した MFI ゼオライトの物理化学的性質の検討

5-2-1. MFI ゼオライトの ICP 測定

MFI ゼオライトの結晶内に含まれる Si と Al の全量と、バルクとしての $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を調べるために、合成した MFI ゼオライトの ICP 測定を行った。使用した MFI ゼオライトは前処理を行って H⁺型にしたものである。この結果を Table 5-4 に示す。またここには、得られた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比から求められる、MFI ゼオライトのユニットセル(unitcell)あたりに含まれる Al 量もあわせて示す。

Table 5-4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and amount of Al site of MFI zeolites

Morphology	Crystallization period / h	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Amount of Al site / mmol g ⁻¹
Coffin	4	55.4	0.580
	6	39.4	0.805
	12	53.0	0.606
	24	45.6	0.700
Sphere	4	78.9	0.412
	12	69.6	0.465
	18	59.6	0.541
	24	50.0	0.641

原料ゲルの組成では、coffin 型、球形の MFI ゼオライトでともに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を 50 としたが、得られた MFI ゼオライトのバルクの組成は若干異なっていた。また、球形の MFI ゼオライトの方が、coffin 型の MFI ゼオライトよりも全体として高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比

を示した。これは、EDX 測定の結果から得られた“ナノ粒子”は Al を多く含むという考察とは、相反する結果である。これについては、結晶化時間の短い coffin 型 MFI ゼオライトでは、温水洗浄では除去しきれていないアモルファス分に含まれる Al を過剰に測定している可能性がある。また球形の MFI ゼオライトでも、結晶相には Al を多く含むが、アモルファスが残存したため、見かけ上 Si 量が多くなっていると考えられる。

そうすると、合成した MFI ゼオライトのバルクの組成は、ほとんど変わらない可能性がある。

また、結晶構造に取り込まれている Al は酸点としてはたらくので、NH₃-TPD を利用して、ゼオライト骨格内にある Al を求めることができる。結晶内の SiO₂/Al₂O₃ はこの結果とあわせて考える必要がある。

5-2-2. 合成した MFI ゼオライトの NH₃-TPD 測定

合成した MFI ゼオライトの酸性質および酸量を調べるために、NH₃-TPD 測定を行った。使用した MFI ゼオライトは、前処理により NH₄⁺型にしたものである。

coffin 型 H⁺-MFI ゼオライトで得られた NH₃ の脱離スペクトルを Fig. 5-18 に示し、球形の H⁺-MFI ゼオライトのスペクトルを Fig. 5-19 に示す。

合成した MFI ゼオライトの NH₃ 脱離スペクトルは、2 つの大きなピークが見られた。このうちの高温側のピークが、ゼオライトのブレンステッド酸点を表すピークである。今回合成した MFI ゼオライトはすべて、MFI ゼオライト固有の酸性質を有していたことがわかった。

次に、それぞれのスペクトルから求めた MFI ゼオライトのブレンステッド酸点の量を Table 5-5 にまとめて示す。

Table 5-5 Amount of Brönsted acid site on H⁺-MFI zeolites

Morphology	Crystallization period / h	Amount of acid site / mmol g ⁻¹	Amount of Al site (ICP) / mmol g ⁻¹
Coffin	4	0.216	0.580
	6	0.242	0.805
	12	0.311	0.606
	24	0.402	0.700
Sphere	4	0.403	0.412
	12	0.629	0.465
	18	0.666	0.541
	24	0.789	0.641

まず, coffin 型 MFI ゼオライトであるが, 結晶化時間の経過とともに酸量が増えていることがわかる。しかし, その酸量は ICP で得られた Al 量よりも少なかった。これは, 先にも述べたように, 温水洗浄では除去しきれなかったアモルファスに含まれる Al が影響していると考えられる。ICP 測定では, アモルファス分の Al を過剰に評価してしまうのに対して, NH₃ 脱離スペクトルでは, みかけのゼオライトの重量に対する Al であるので, 結晶よりも軽いアモルファスが含まれていたならば, 相対的に Al に起因する酸量は減ってしまう。そのため, この 2 つの値が一致していないと考えられる。

いっぽう, 球形の MFI ゼオライトでは, 若干の誤差はあるものの, NH₃ 脱離スペクトルから求めた酸量と, ICP 測定から求めた Al は一致していると考えられる。しかし, 球形の MFI ゼオライトでは結晶化時間に対して酸量はあまり変化しない傾向にあった。

このように, NH₃ 脱離スペクトルから求めた酸量は, 結晶成長過程を反映するような傾向が得られた。つまり, coffin 型では, 結晶化初期段階では Si に富む結晶が生成してから, 結晶化時間の経過とともに Al を多く含む“ナノ粒子”が積層していくため,

酸量が相対的に増えていく。それに対して、球形のMFIゼオライトでは結晶化初期段階からAlに富む“ナノ粒子”が凝集していくので、結晶化時間に対して結晶内の酸量はほとんど変わらない、と考えられる。

5-2-3. 合成したMFIゼオライトの $^{29}\text{Si-NMR}$ ・ $^{27}\text{Al-NMR}$ 測定

as-madeのMFIゼオライトと前処理後の H^+ -MFIゼオライトについて、 $^{29}\text{Si-NMR}$ および $^{27}\text{Al-NMR}$ 測定を行った。この測定の目的は、前処理の焼成によってMFIゼオライト結晶内のSiおよびAlの結合状態に影響を与える可能性があるため、これを調べることである。

測定の対象となった試料は、4時間および24時間結晶化したcoffin型MFIゼオライトと、同時間結晶化した球形のMFIゼオライト、の4種類である。

まず、as-madeのMFIゼオライトと H^+ -MFIゼオライトの $^{27}\text{Al-NMR}$ を比較した。これをFig. 5-20に示す。coffin型MFIゼオライトでは結晶化時間によらず、焼成処理によるゼオライト骨格からの脱アルミニウムはほとんどみられなかった。いっぽう、球形のMFIゼオライトでは、焼成処理によって若干の脱アルミニウムが見られ、とくに24時間結晶化した試料は6配位アルミニウムのピークが明瞭に得られた。

次に、 $^{29}\text{Si-NMR}$ をFig. 5-21に示す。4時間結晶化したcoffin型MFIゼオライトでは、 Q^4 に起因するピークとともに Q^3 ピークに帰属できる可能性があるピークも得られたが、CPのスペクトルから高磁場側に現れたピークは、1Alに起因するものであると考えられる。またこの試料では、焼成処理によっては構造欠陥が生じていないことがわかった。いっぽう、24時間結晶化したcoffin型MFIゼオライトでは、焼成処理によって構造欠陥が生じた際に現れるシラノールに起因する Q^3 ピークが見られた。

また、球形のMFIゼオライトについては、結晶化時間によらず、焼成処理によってシ

ラノールに起因する Q^3 ピークが得られた。

これらの結果をあわせて考えると、coffin 型 MFI ゼオライトの結晶内部にある dense なコアの部分は結晶化度が高いのに対して、“ナノ粒子”およびその凝集層は、構造欠陥が生じやすい比較的結晶化度の低い結晶構造をしていることが考えられる。この考察は、XRD の回折線強度から考察した結晶化度と一致する。

5-2-4. 合成した MFI ゼオライトの窒素吸着測定

合成した MFI ゼオライトのメソ孔、マイクロ孔、外表面積、比表面積を調べるために、窒素吸着を行った。このとき、使用した MFI ゼオライトは、前処理をして細孔内の TPA カチオンを除去した後、 H^+ 型にしたものである。

測定によって得られた吸着等温線を coffin 型 MFI ゼオライトについては Fig. 5-22 に示し、球形の MFI ゼオライトについては Fig. 5-23 に示す。グラフはそれぞれ、横軸に吸脱着測定時の相対圧をとり、縦軸に標準状態(STP)での窒素の吸着量を示している。

まず、coffin 型 MFI ゼオライトの吸着等温線については、結晶化時間 4 時間および 6 時間では、相対圧が 0.1 以下での吸着量の変化があまり起きていなかった。この部分での吸着量の変化はマイクロ孔内への窒素分子の吸着が起こるとされていることから、この結晶化時間では、原料分すべてが MFI ゼオライトとして結晶化しておらず、アモルファス分を多く含むことが考えられる。また、相対圧が 0.5 程度のところでの吸着量の変化は、メソ孔の存在を示唆しているとされているが、結晶化時間 4~24 時間の試料から得られた等温線では、その変化があまりみられなかった。

いっぽう、球形の MFI ゼオライトでは、4 時間結晶化した試料から、マイクロ孔に起因する、相対圧 0.1 以下での吸着量の変化がみられた。また、相対圧 0.5 付近では吸着

量の変化がみられた。さらに吸着と脱着の等温線が一致せずにヒステリシスを描いていた。この形のヒステリシスは、インク・ボトル型のメソ孔の存在を示すとされている。

次に、これらの吸着測定結果から求められる比表面積および細孔容積を Table 5-6 に示す。ただし、メソ孔容積は、細孔半径 1~25 nm の範囲に分布している細孔容積を積分することによって求められるが、今回は細孔径分布 (D-H 法) の曲線から重量法でその値を算出した。

Table 5-6 Specific surface area and pore volume of MFI zeolite

Morphology	Crystallization period	BET surface area	External surface area	Micropore volume	Mesopore volume
	/ h	/ m ² g ⁻¹	/ m ² g ⁻¹	/ mm ³ g ⁻¹	/ mm ³ g ⁻¹
Coffin	4	79.1	69.4	10.1	187
	6	101	34.1	49.9	140
	12	300	11.4	171	62.6
	24	277	24.0	149	71.5
Sphere	4	277	17.1	166	89.3
	12	318	35.4	162	146
	18	364	37.9	192	127
	24	291	44.9	157	203

まず、coffin 型 MFI ゼオライトでは、結晶化時間の経過とともに、BET 表面積、ミクロ孔容積が増加している。これは、4~24 時間の間で徐々に結晶が成長していくことを示唆している。しかし、結晶化時間 4 時間および 6 時間での試料のメソ孔容積は、さらに結晶化を進めた試料に比べて、大きな値をとっている。これは結晶化初期段階の試料では、温水洗浄では除去しきれなかったアモルファス分の影響が現れていると考

えられる。

いっぽう、球形の MFI ゼオライトでは、結晶化時間 4 時間から $150\sim 200 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ 程度のマイクロ孔容積を示しており、4~6 時間までで結晶成長がほぼ終わっていると考えられる。またメソ孔容積は coffin 型 MFI ゼオライトに比べて大きく、たとえば 24 時間結晶化した試料では $200 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ 程度の細孔容積であった。

ここで、SEM 観察によって明らかになった形態との関係を考えて、**“ナノ粒子”層**が存在する MFI ゼオライトでは高いメソ孔容積をもつことから、凝集している**“ナノ粒子”**どうしの隙間がメソ孔となっていると推察される。

5-3. 合成した MFI ゼオライトの触媒活性の評価

5-3-1. クメンのクラッキング

MFI ゼオライトは固体酸触媒として、クメンをベンゼンとプロピレンに分解する反応の活性点をもつ。そこで、合成した coffin 型 MFI ゼオライトと球形の MFI ゼオライトについてクメンのクラッキングを行い、結晶形態が触媒活性に与える影響について検討した。このとき、使用した MFI ゼオライトは、前処理をして H⁺型にしたものである。

まず、それぞれの MFI ゼオライトについて、パルス回数に対するクラッキング活性の変化を示す。Fig. 5-24 には、結晶化時間の異なる coffin 型 MFI ゼオライト 20 mg を触媒としたときの結果を示す。また、Fig. 5-25 には同様にして球形の MFI ゼオライトの場合について示す。ただし、球形の MFI ゼオライトを 20 mg 使用した場合には、クメンの転化率が 80%以上になってしまったので、充填量を 5 mg とし、シリコンカーバイド(約 13.3 mg)で希釈して実験を行った結果を示している。図は、横軸にクメンのパルス回数、左縦軸にクメンの転化率およびベンゼンへの転化率をとり、右縦軸にマテリアル・バランスをとった。

また、クメンの転化率およびベンゼンへの転化率、マテリアル・バランスは次の式によって計算した。この計算のため、あらかじめガスクロマトグラムから得られるクメン 1 μ l のピーク面積を計測した。

$$\text{クメンの転化率} = 1 - \frac{\text{反応後に残ったクメンのモル数}}{\text{クメン 1 } \mu\text{l のモル数}}$$

$$\text{ベンゼンへの転化率} = \frac{\text{反応後に生成したベンゼンのモル数}}{\text{クメン 1 } \mu\text{l のモル数}}$$

$$\text{マテリアル・バランス} = \frac{(\text{生成したベンゼンのモル数}) + (\text{反応後に残ったクメンのモル数})}{\text{クメン } 1 \mu\text{l のモル数}}$$

また、それぞれの結果のうちで、各結晶化時間で得られた MFI ゼオライトのベンゼンへの転化率をまとめたグラフを、coffin 型 MFI ゼオライトについては Fig. 5-26 に、球形の MFI ゼオライトについては Fig. 5-27 に示す。

まとめたグラフから考察すると、coffin 型 MFI ゼオライトでは、結晶化時間が長くなると、その条件で得られた MFI ゼオライトのクラッキング活性が高くなっていくことがわかった。また、12 時間および 24 時間結晶化した MFI ゼオライトでは、初期活性が 50% 程度の転化率であったが、10 回目のパルスでは 30% 程度まで下がっており、触媒劣化が起きていた。

いっぽう、球形の MFI ゼオライトでは、結晶化時間によらず、活性は一定であった。また、パルスを重ねてもほとんど転化率は変化せず、触媒劣化は起きなかった。

5-3-2. クメンのクラッキングの反応速度定数の算出

クメンのクラッキングの結果から、今回は初期活性に注目して MFI ゼオライトの触媒活性の評価を行った。まず、クラッキングが 1 次反応であると仮定して、第 1 回目のパルスで得られた転化率から、見かけの 1 次反応速度定数 k' を求めた。その結果を Table 5-7 にまとめて示す。

ここで、得られた反応速度定数を、触媒特性の指標として、MFI ゼオライトの形態についてのパラメーターと比較して、その相関の検討を行う。

Table 5-7 Apparent first-order reaction rate constant k' for cumene cracking on H^+ -MFI zeolites

Morphology	Crystallization period / h	Weight of catalyst / mg	Apparent first-order reaction rate constant at first pulse, k' / $10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Coffin	4	20	0.016
	6	20	0.432
	12	20	1.19
	24	20	1.41
Sphere	4	5	0.171
	12	5	2.56
	18	5	2.26
	24	5	3.67

5-3-3. MFI ゼオライトの結晶形態と触媒活性との相関

MFI ゼオライトのマイクロ・ナノスケールでの結晶形態が、クメンのクラッキング活性に与える影響について検討した。ここでは、coffin 型・球形、両方の MFI ゼオライトについて、一括してその評価を行った。

まず、結晶化時間の異なる coffin 型・球形の MFI ゼオライトすべてについて、結晶形態を表す指標として、平均粒子径 (Fig. 5-28), BET 表面積 (Fig. 5-29), 外表面積 (Fig. 5-30), ミクロ孔容積 (Fig. 5-31), メソ孔容積 (Fig. 5-32) を選んだ。グラフはそれぞれ、横軸に MFI ゼオライトの結晶形態を表す指標となるパラメーターを示し、縦軸には MFI ゼオライトの触媒活性の指標として、第 1 パルスでの見かけの 1 次反応速度定数の値を示す。

これらのグラフの中で、よい相関が得られた形態の指標は、メソ孔容積であった。Fig.

5-32 では、メソ孔容積の増加とともに、反応速度定数が増えていくことが示された。ただし、結晶化時間 4 時間および 6 時間の coffin 型 MFI ゼオライトについては、アモルファス分の影響でメソ孔容積が過剰に評価されていると考えられるので、この考察からは除外した。

窒素吸着測定による MFI ゼオライトの形態評価の際に、SEM 観察の結果とあわせると、凝集している“ナノ粒子”どうしの間隙がメソ孔である、という考察をした。そこで、“ナノ粒子”と触媒活性の関係に注目して、“ナノ粒子”層の長さを結晶の形態を表すパラメーターとして取りあげた。このグラフを Fig. 5-33 に示す。グラフの横軸は、“ナノ粒子”層の長さを示しているが、coffin 型 MFI ゼオライトの場合には、dense なコアの上にある“ナノ粒子”層の結晶表面から内部に向かっての「厚さ」の代表値を用いた。また、球形の MFI ゼオライトでは、粒子全体が“ナノ粒子”からなっていると考えられるので、その粒子を球と仮定したときの半径を横軸の値とした。いっぽう、縦軸には、見かけの反応速度定数を示す。

このグラフでは、“ナノ粒子”層の厚さと反応速度定数との間に直線的な相関が得られた。

これらのことから、マイクロ孔に比べてメソ孔内でのクメン分子の拡散が有利であるため、“ナノ粒子”の間隙をクメン分子が拡散できる分、球形の MFI ゼオライトの方がより高いクメンのクラッキング活性をもつと考えられる。

ここで、Fig. 5-34 に、ナノ粒子層の体積とクメン分解活性との関係を示し、Fig. 5-35 には、ナノ粒子層の厚さと、ナノ粒子層の単位体積あたりのクメン分解活性との関係を示した。グラフはそれぞれ、横軸にナノ粒子層の体積もしくは厚さをとり、縦軸にはクメン分解活性をとっている。

まず Fig. 5-34 では、ナノ粒子層部分の体積が増加するにしたがって、クメン分解活性が高くなっていくことがわかった。しかし、ある程度のナノ粒子層体積に達すると、ク

メン分解活性がほとんど変わらなかった。これは、MFI ゼオライト粒子の中心までクメンが拡散していないことが考えられる。

また Fig. 5-35 では、ナノ粒子層の厚さが増すにしたがって、ナノ粒子1つあたりの見かけのクメン分解活性がおちていき、あるところで一定になることがわかった。このことから、今回の反応条件では、ナノ粒子層の厚さが 1.5 μm 程度までの厚さの場合には、ナノ粒子層全体がクメンのクラッキング活性の増加に寄与するが、ナノ粒子層がこれ以上の厚さになると実際にはクメン分子は MFI ゼオライト粒子の内部まで拡散しておらず、実際にクメンのクラッキングの反応場となっているのは、ゼオライト表面近傍のナノ粒子層部分のみであることが考えられる。

この検討から、「ナノ粒子の隙間＝メソ孔」がクメン分子の拡散に寄与して、クメン分解活性を増加させることが考えられるが、過剰なナノ粒子の存在は活性の増加に影響しない可能性があることがわかった。また、ナノスケールレベルでのゼオライトの触媒設計を考えるうえでは、触媒反応に適応した形態をもつゼオライトの合成だけではなく、各触媒反応の反応条件にもまた、適応したゼオライト触媒の設計が重要であることが示唆された。

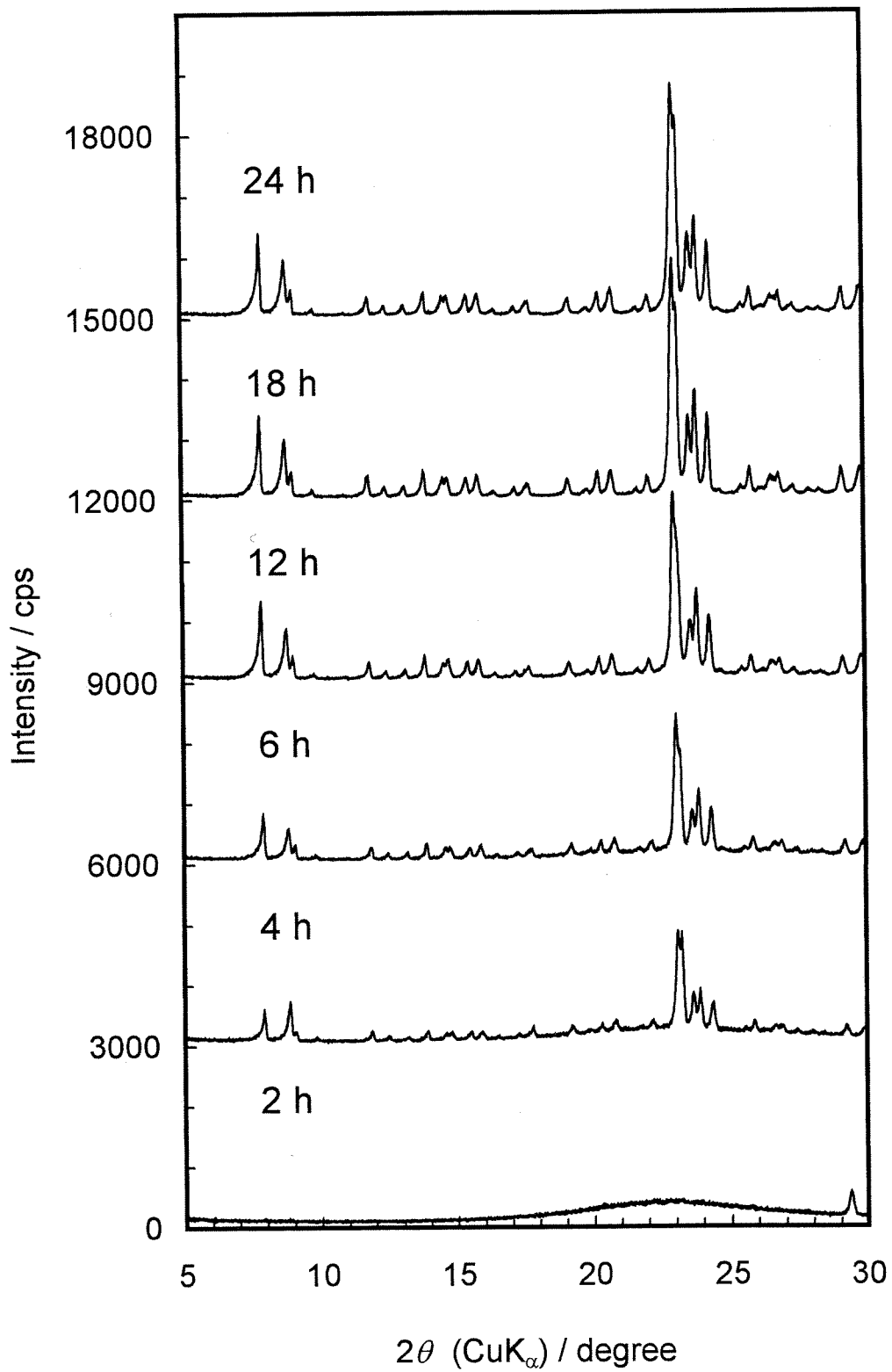


Fig. 5-1 XRD patterns for coffin-shaped MFI zeolites.

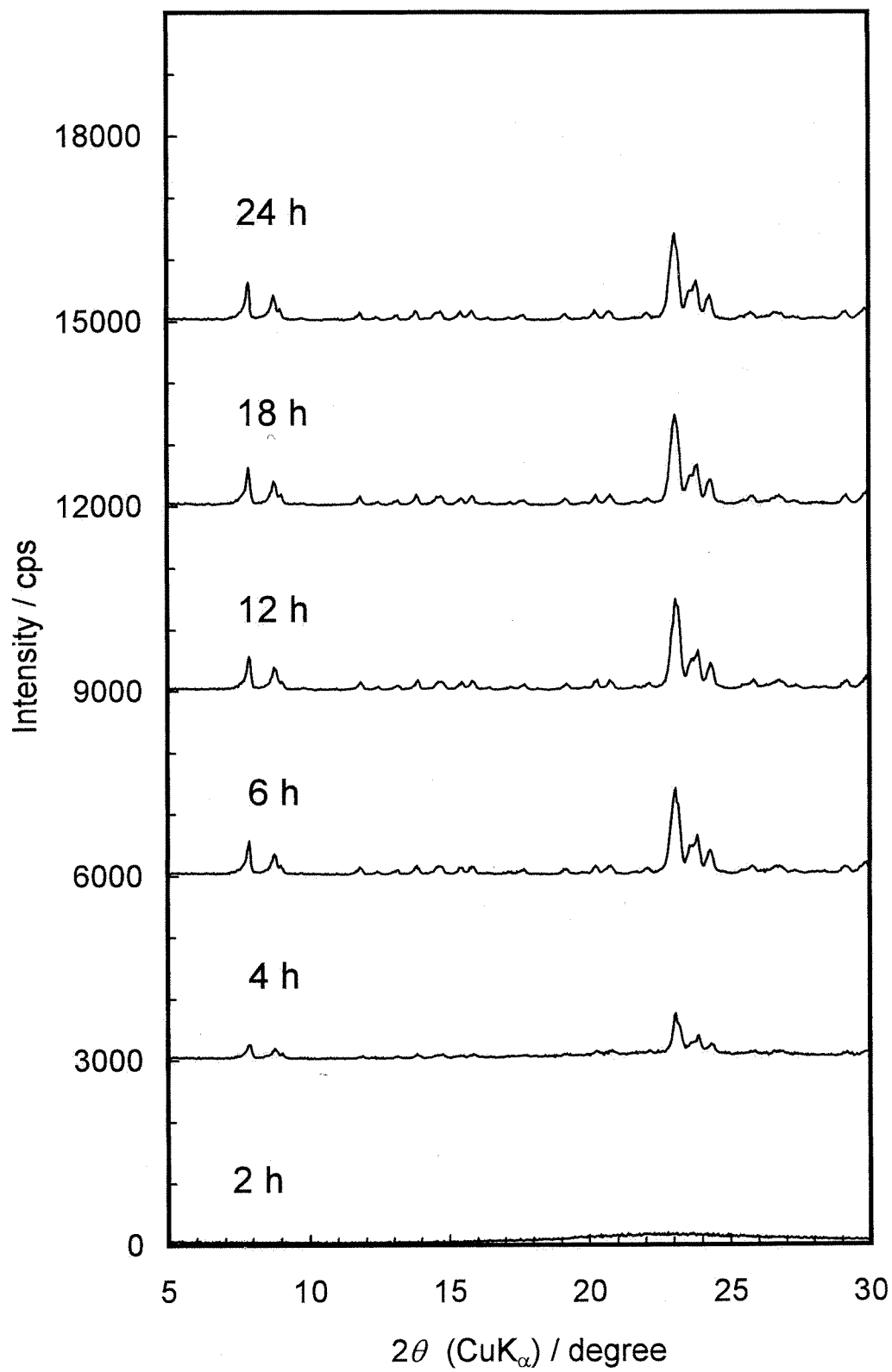


Fig. 5-2 XRD patterns for spherical MFI zeolites.

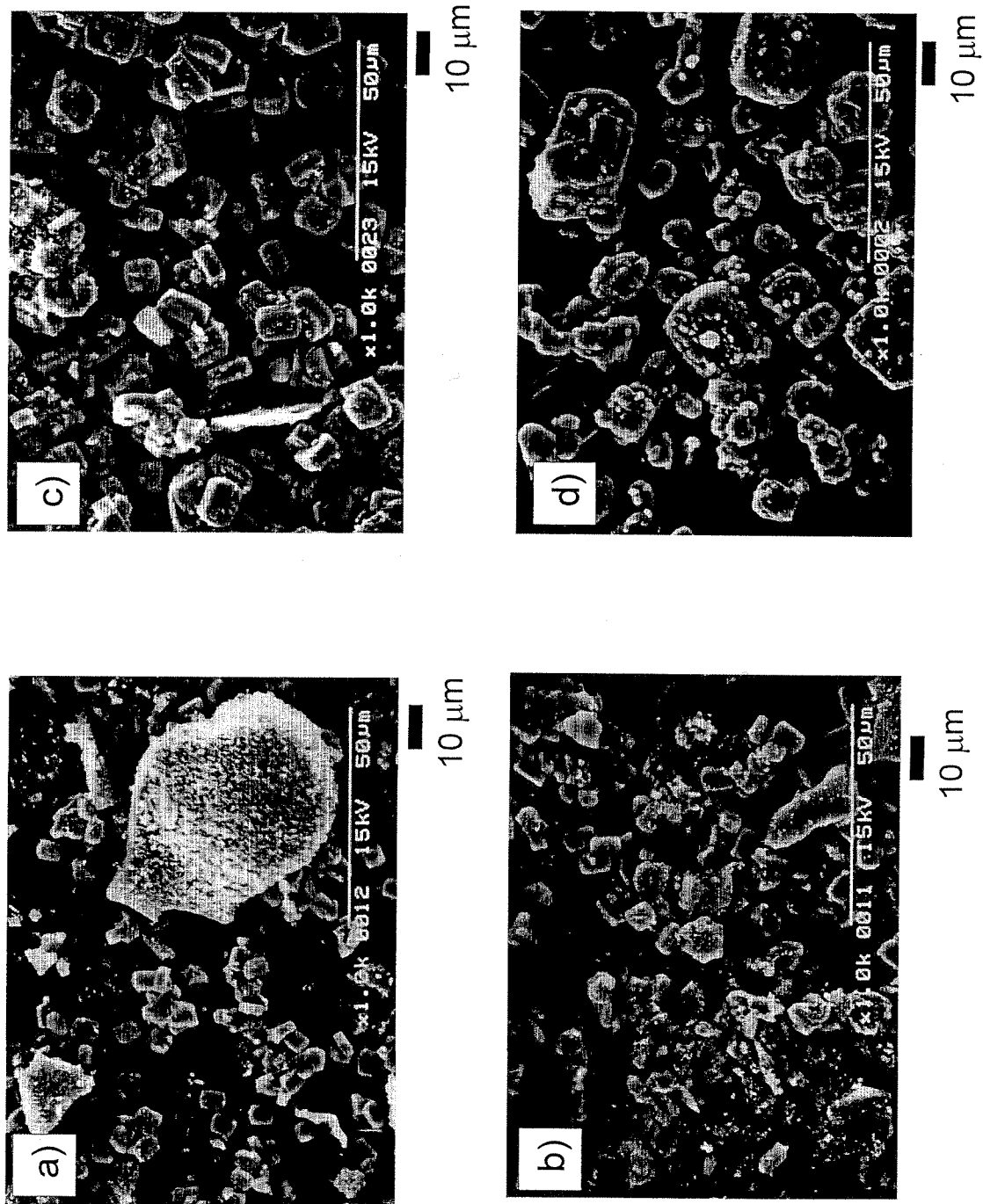


Fig. 5-3 SEM images for coffin-shaped MFI zeolite crystallized at 175°C for a) 4 h, b) 6 h, c) 12 h and d) 24 h.

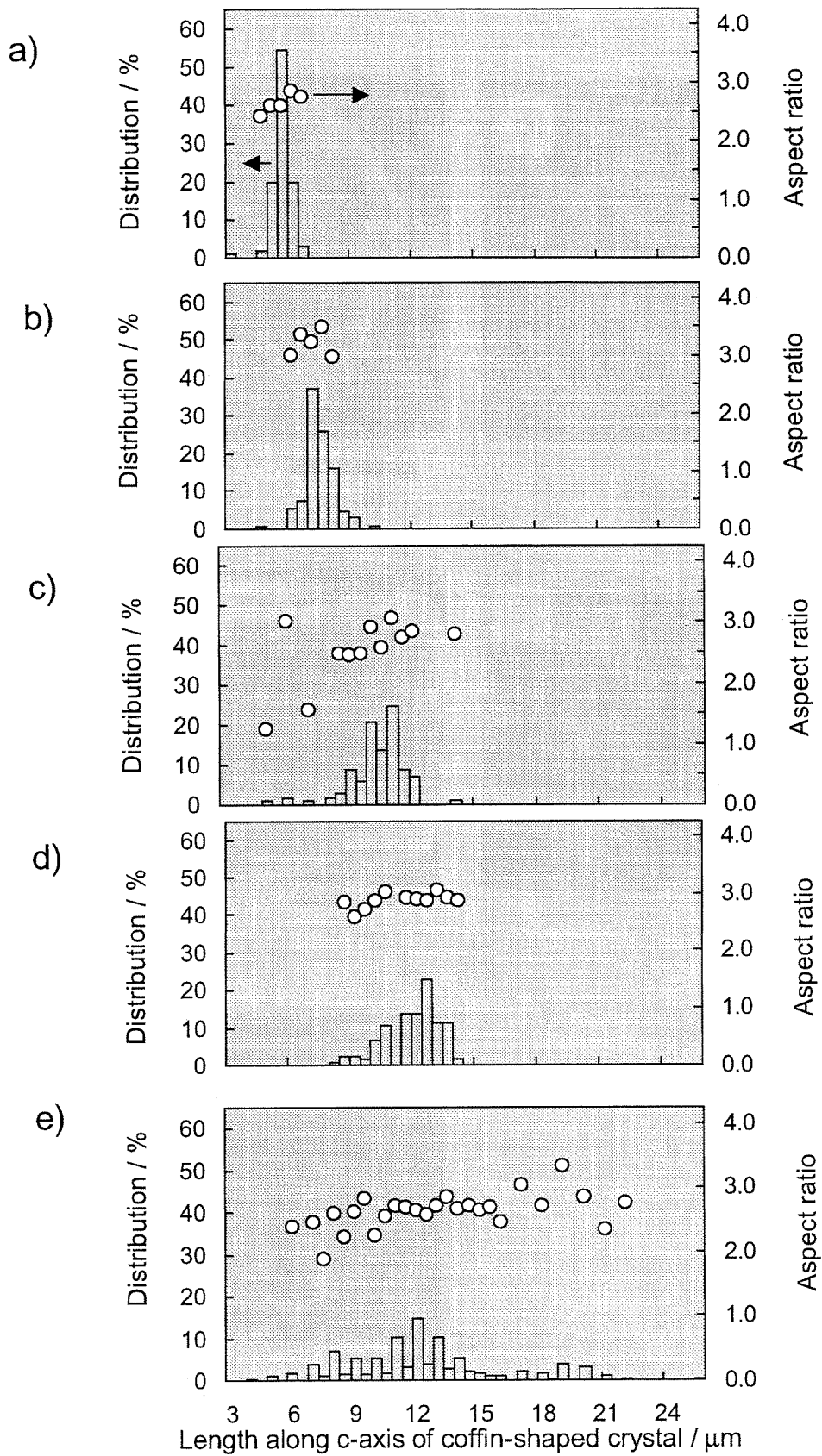


Fig. 5-4 Particle size distribution of coffin-shaped MFI zeolites crystallized at 175°C for a) 4 h, b) 6 h, c) 12 h, d) 18 h and e) 24 h. ○ Aspect ratio.

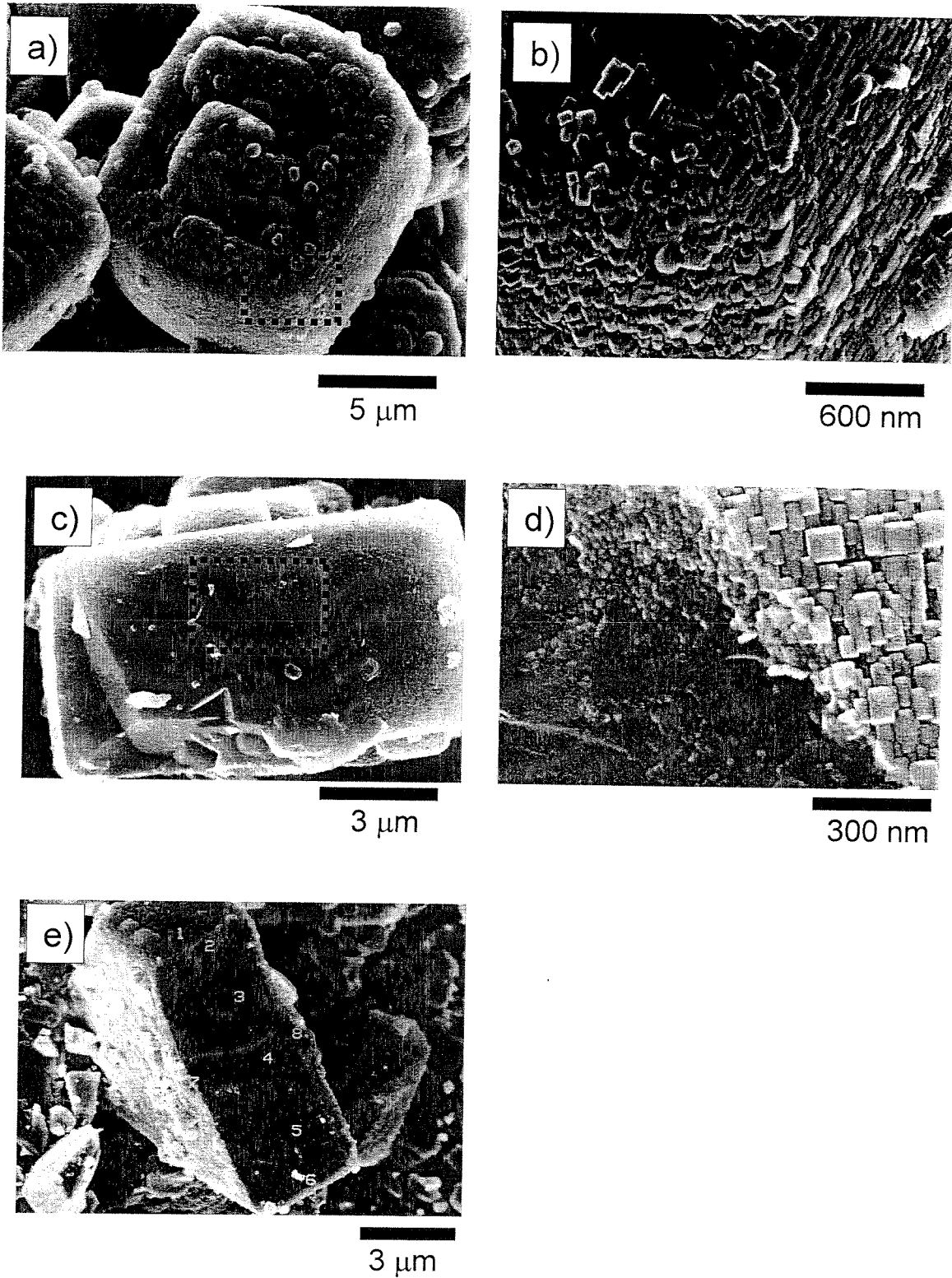
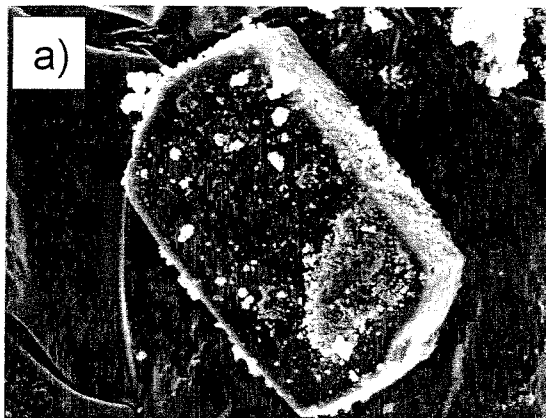
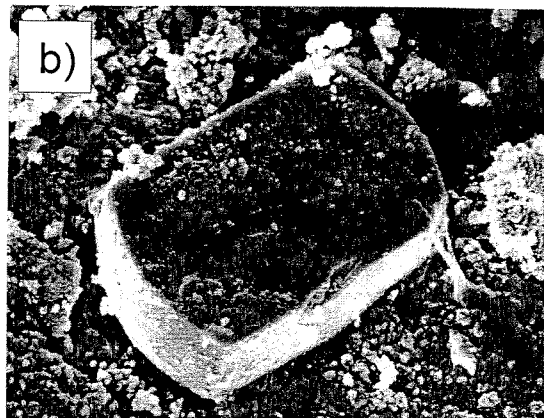


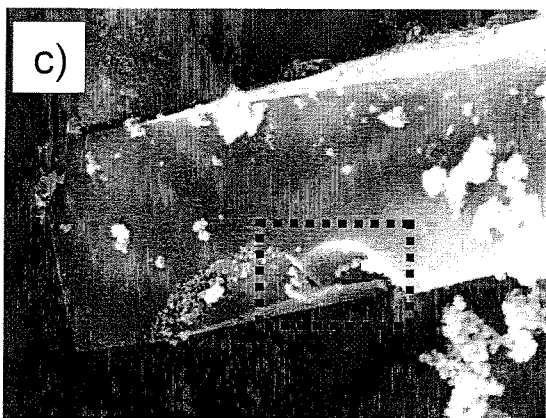
Fig. 5-5 FE-SEM images for a) coffin MFI zeolite crystallized for 24 h, b) high magnification view of a), c,e) crushed in a mortar, and d) a high magnification view of c).



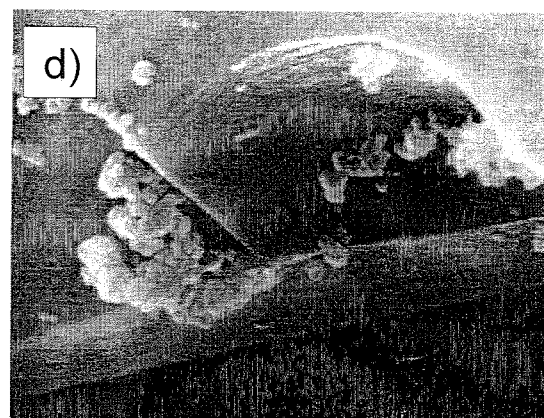
3 μm



3 μm

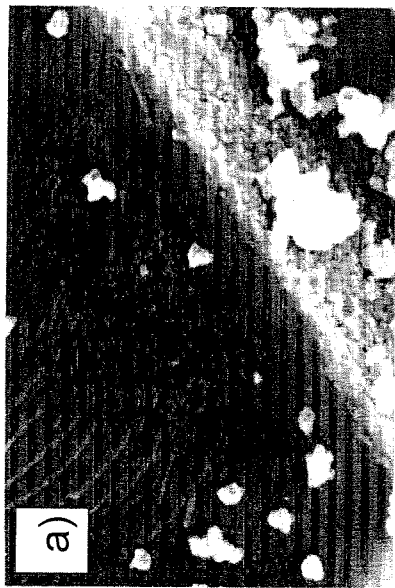


1 μm



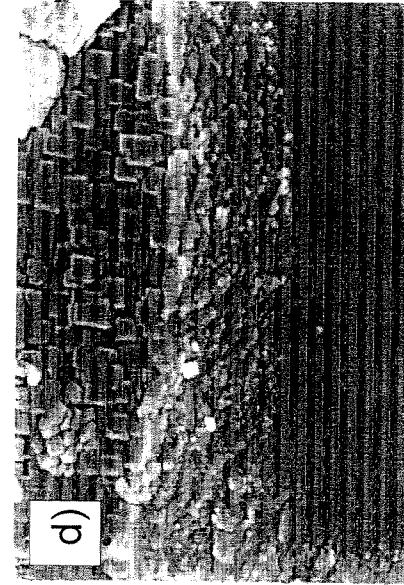
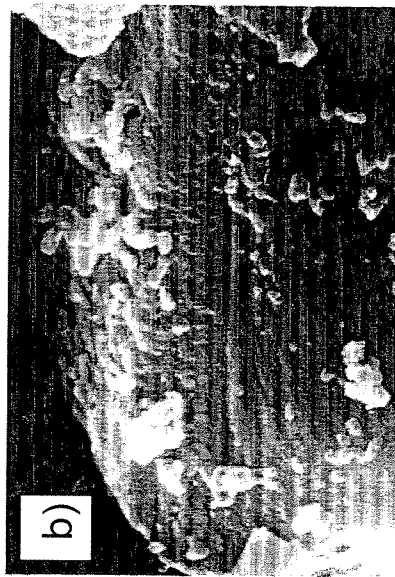
300 nm

Fig. 5-6 FE-SEM images for a,b) coffin MFI zeolite crystallized for 4 h, c) crushed in a mortar, and d) a high magnification view of c).



500 nm

500 nm



500 nm

500 nm

Fig. 5-7 FE-SEM images for coffin-shaped MFI zeolites crushed in a mortar. Crystallization period: a) 6 h, b) 12 h, c) 18 h and d) 24 h.

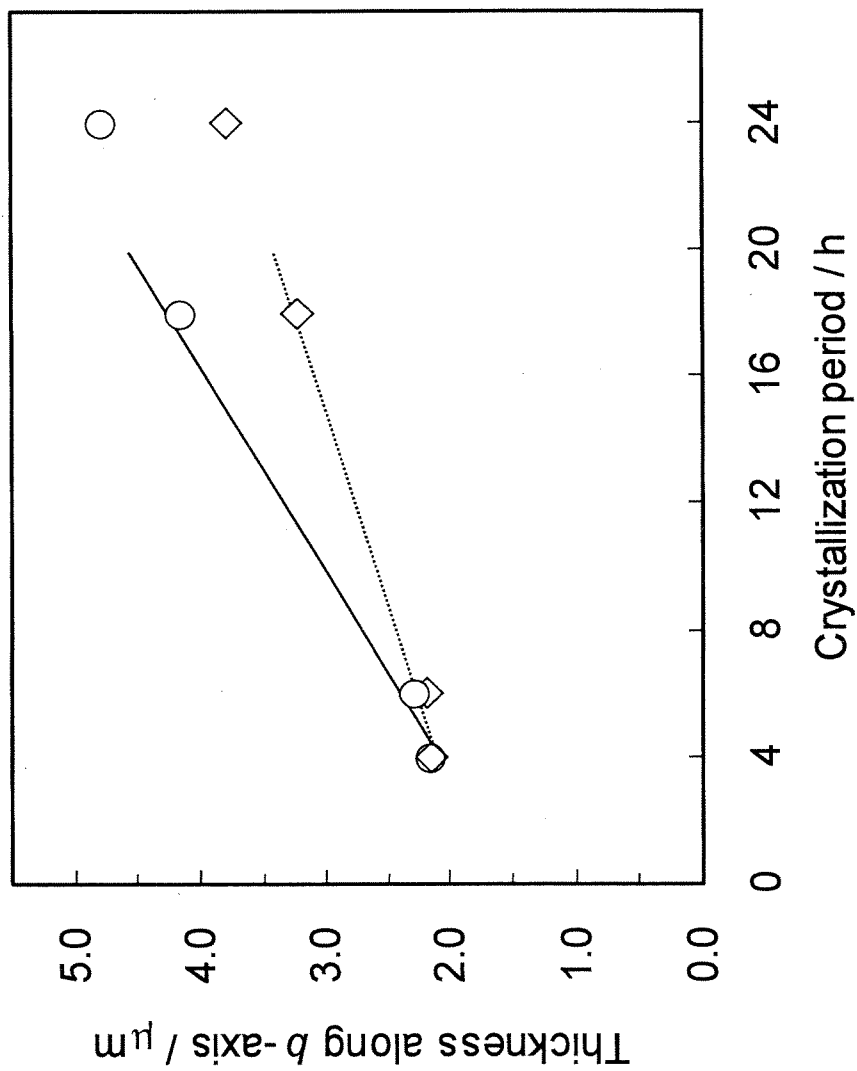


Fig. 5-8 Thickness of “nano-particles” agglomerating layer and crystal size along b-axis in coffin-shaped MFI zeolite. ○Thickness along b-axis of coffin-shaped MFI crystal; ◇Thickness of dense core crystal along b-axis.

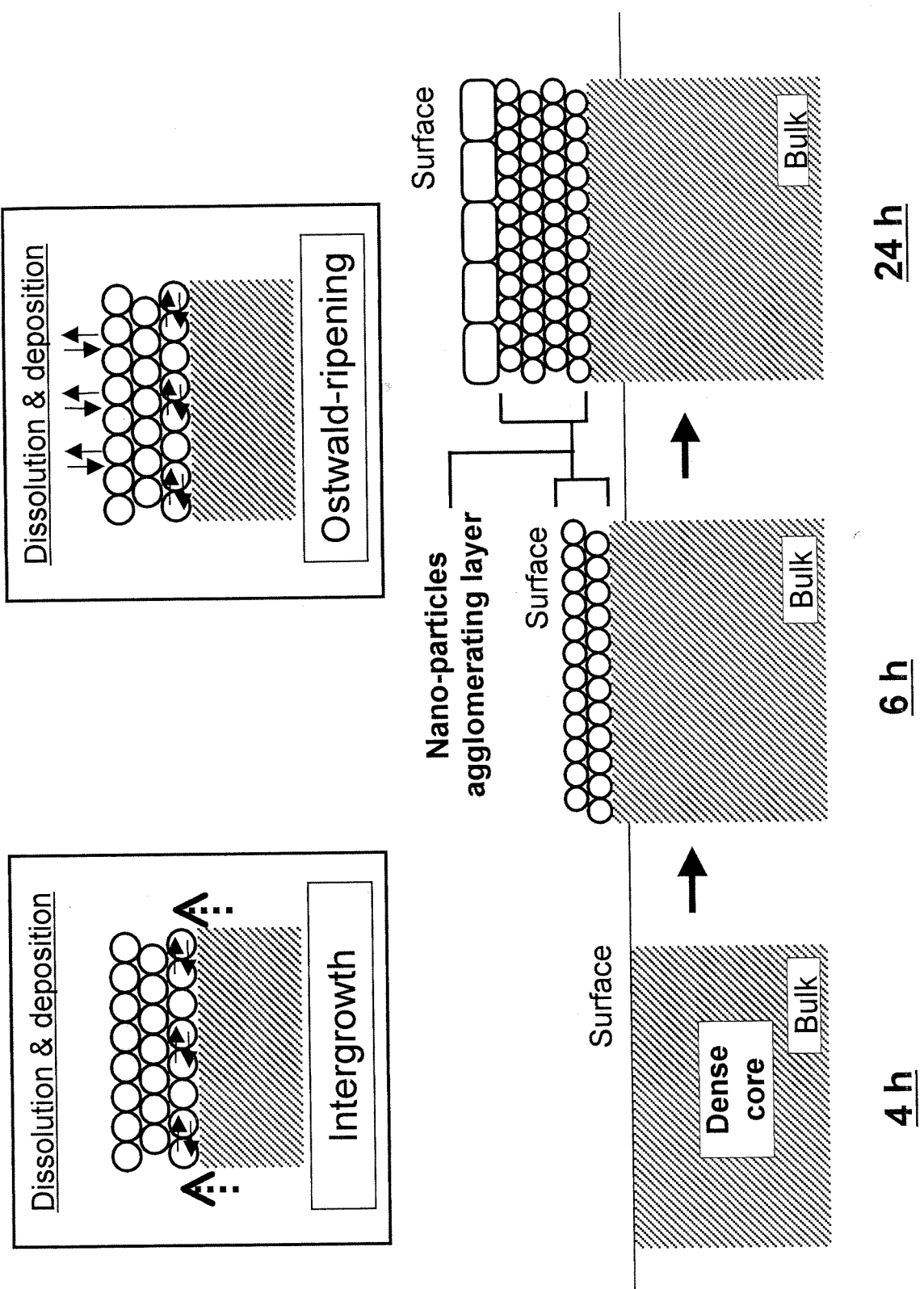


Fig. 5-9 Schematic diagram of crystal growth for coffin-shaped MFI zeolite including "nano-particles" agglomerating layer.

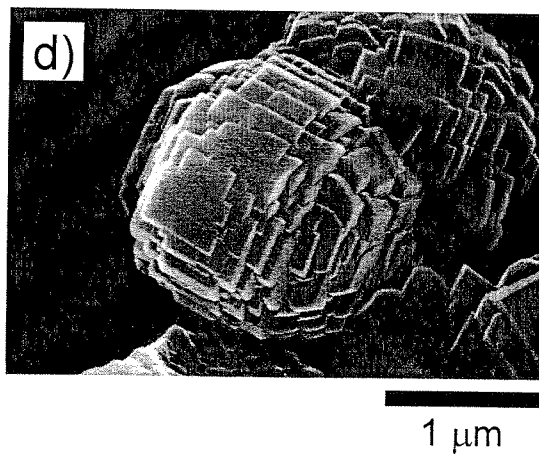
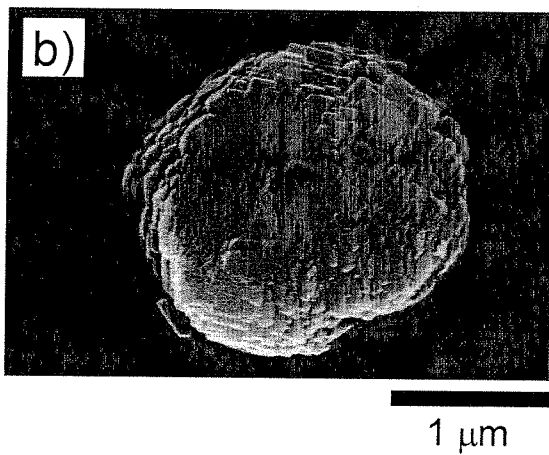
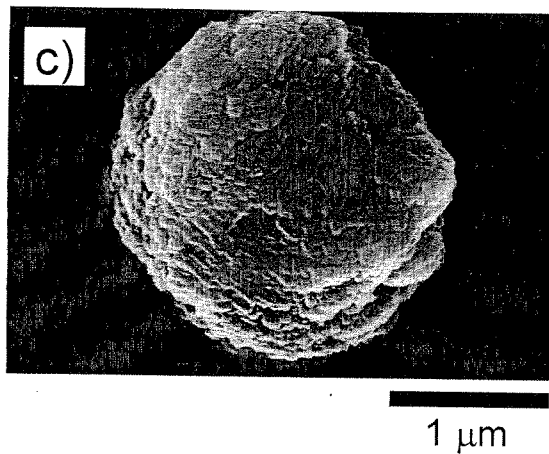
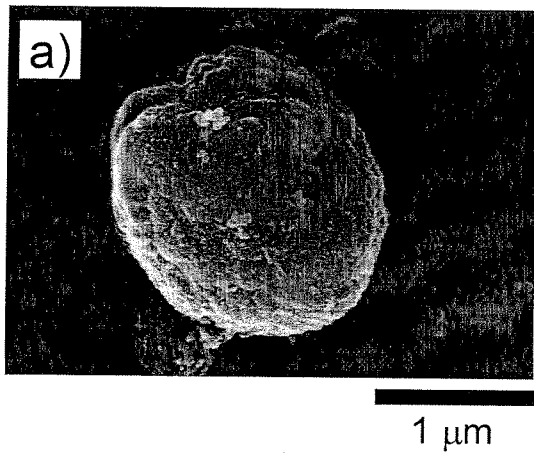


Fig. 5-10 FE-SEM images for spherical MFI zeolite crystallized at 175°C for a) 4 h, b) 6 h, c) 12 h, and d) 24 h.

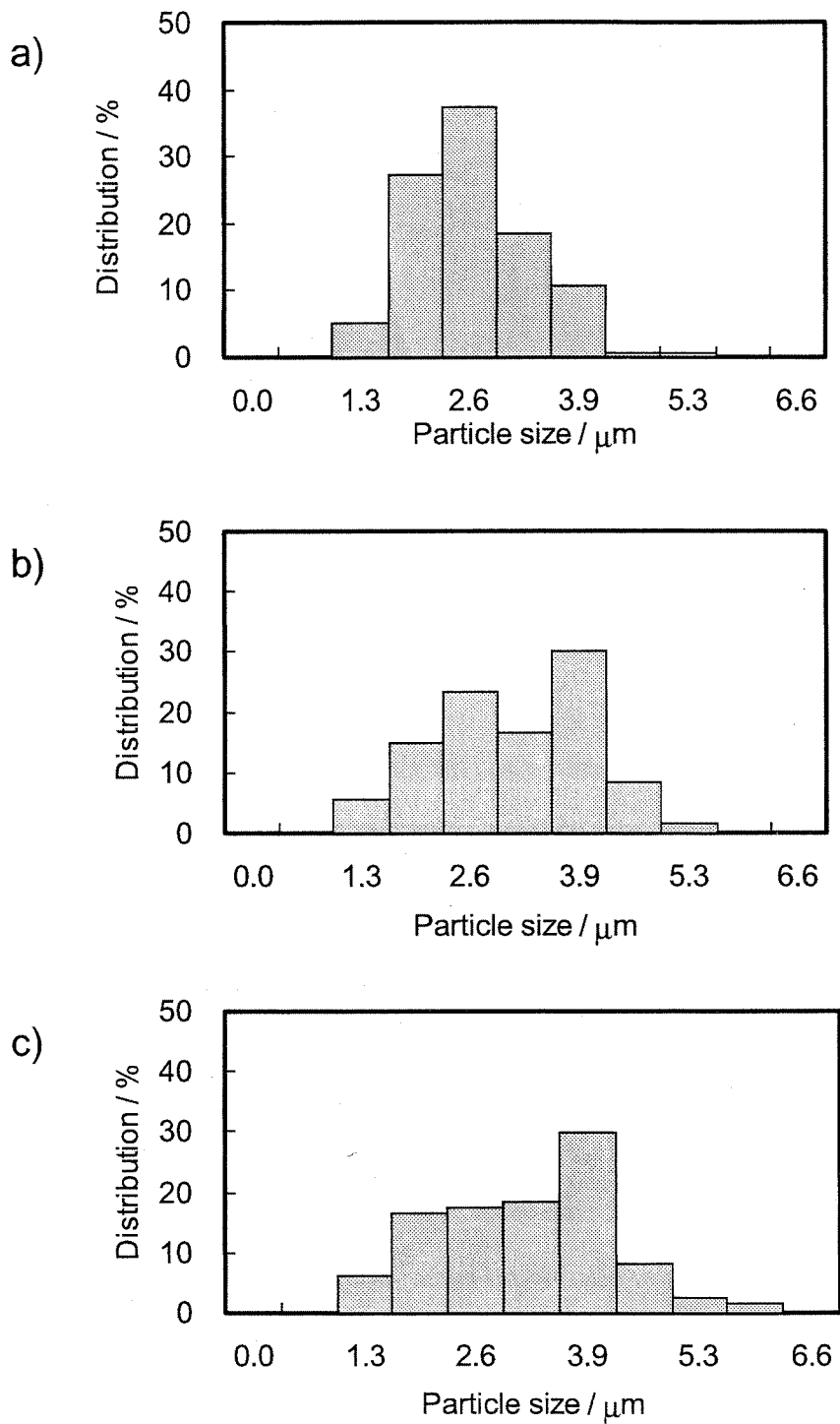
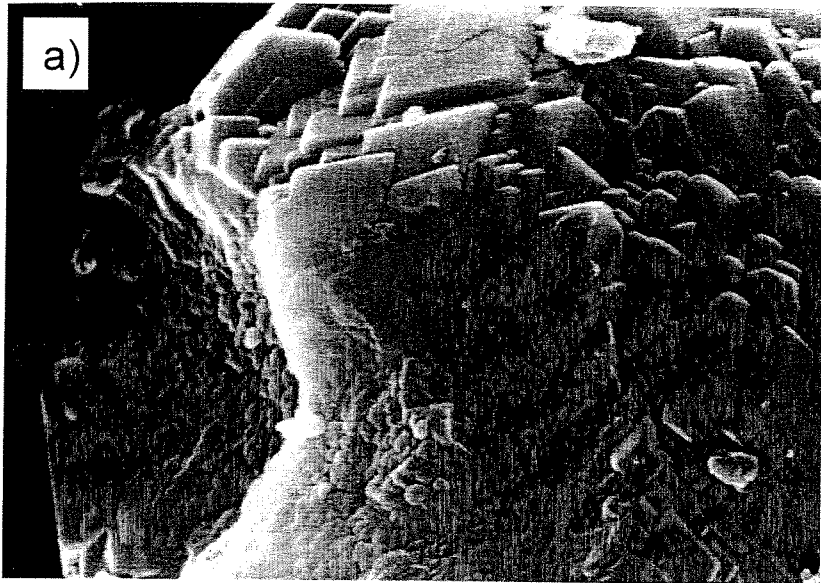


Fig. 5-11 Particle size distribution of spherical MFI zeolites crystallized at 175°C for a) 4 h, b) 6 h, and c) 24 h.



500 nm



500 nm

Fig. 5-12 FE-SEM images for spherical MFI zeolite crushed in a mortar.

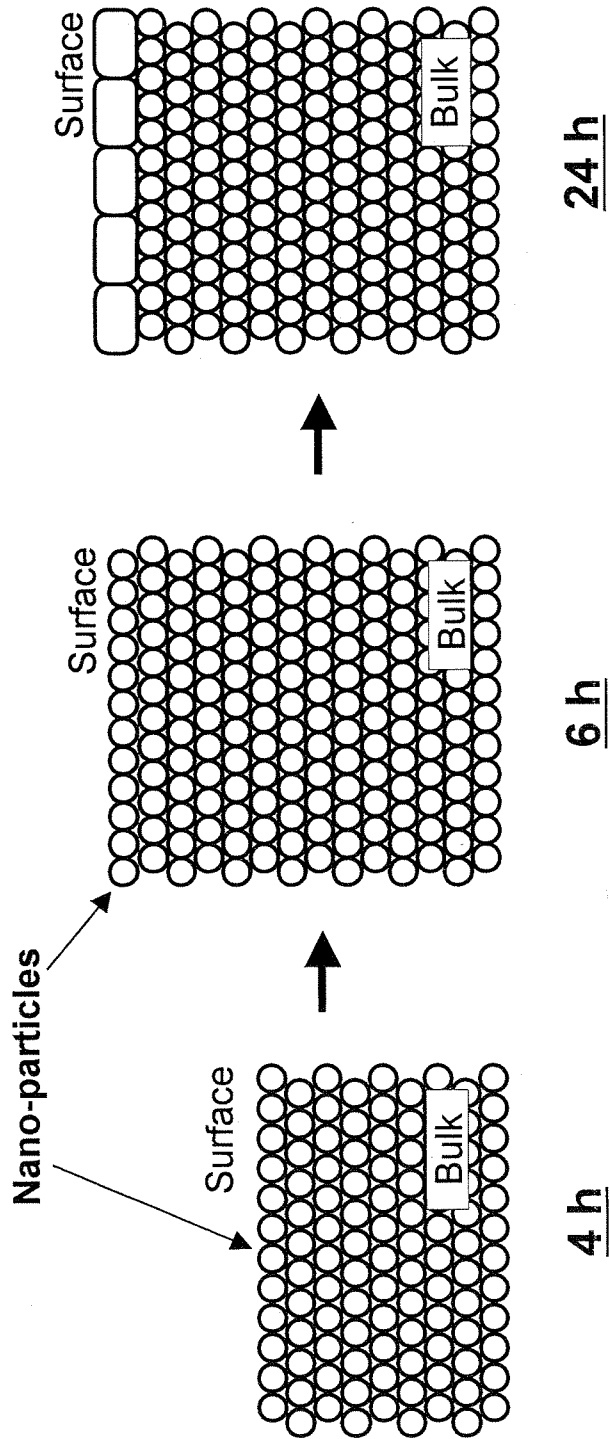
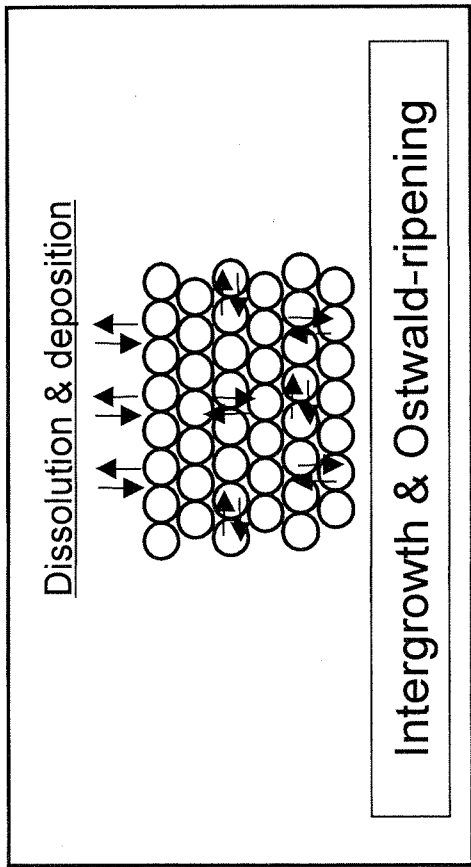
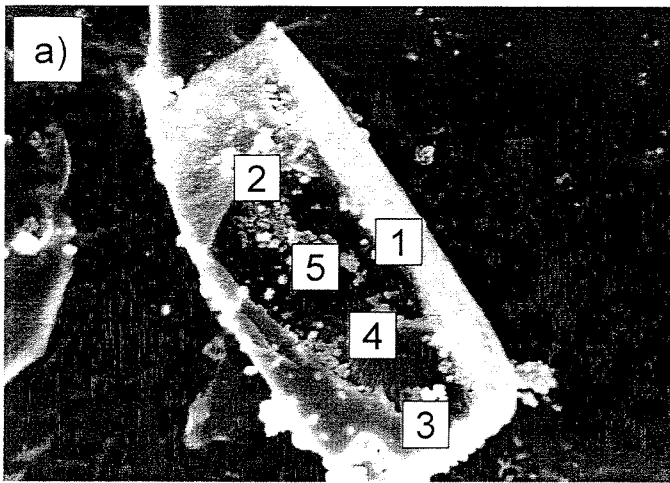
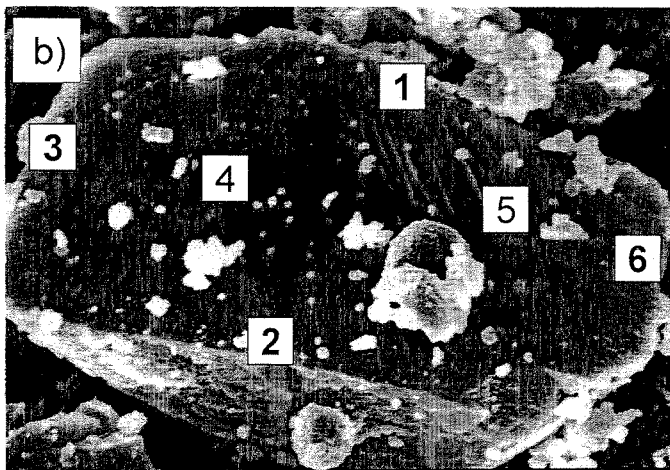


Fig. 5-13 Schematic diagram of crystal growth for spherical MFI zeolite constructed "nano-particles" agglomeration.



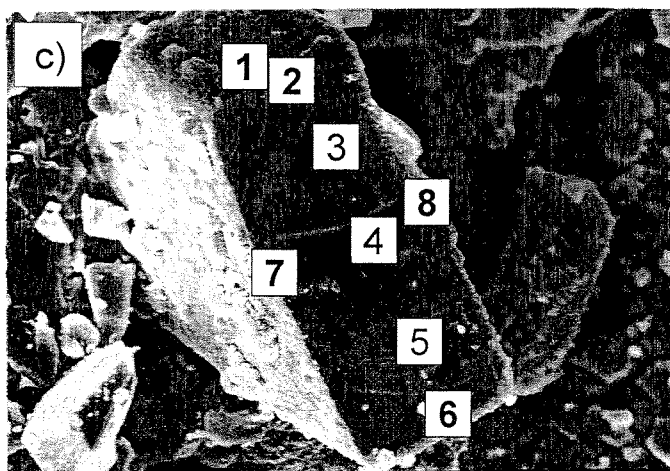
2 μm

No.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	36.1
2	>10 ⁴
3	24.9
4	39.0
5	36.4



2 μm

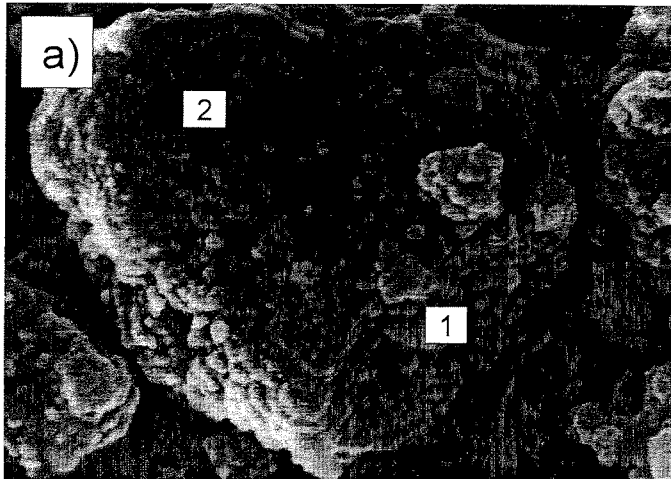
No.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	19.4
2	19.3
3	18.7
4	40.9
5	68.2
6	22.1



3 μm

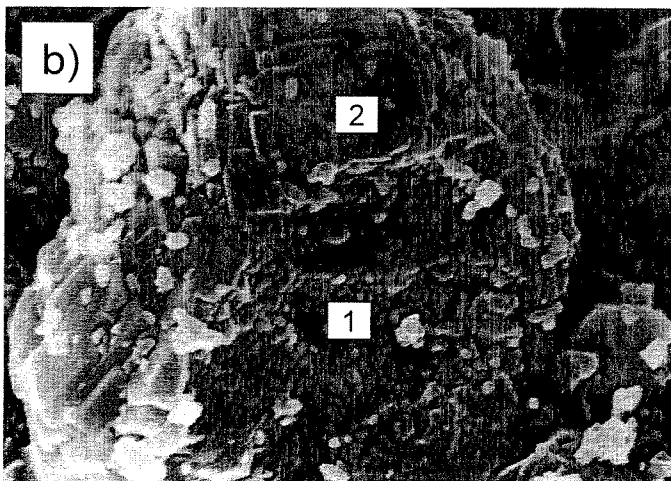
No.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	19.8
2	22.6
3	45.5
4	52.2
5	47.8
6	19.9
7	15.2
8	14.4

Fig. 5-14 Distribution of Si and Al in coffin-shaped MFI zeolites crystallized at 175°C for a) 4 h, b) 18 h and c) 24 h.



500 nm

No.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	32.0
2	31.4



1 μm

No.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	26.2
2	35.6

Fig. 5-15 Distribution of Si and Al in spherical MFI zeolites crystallized at 175°C for a) 4 h and b) 24 h.

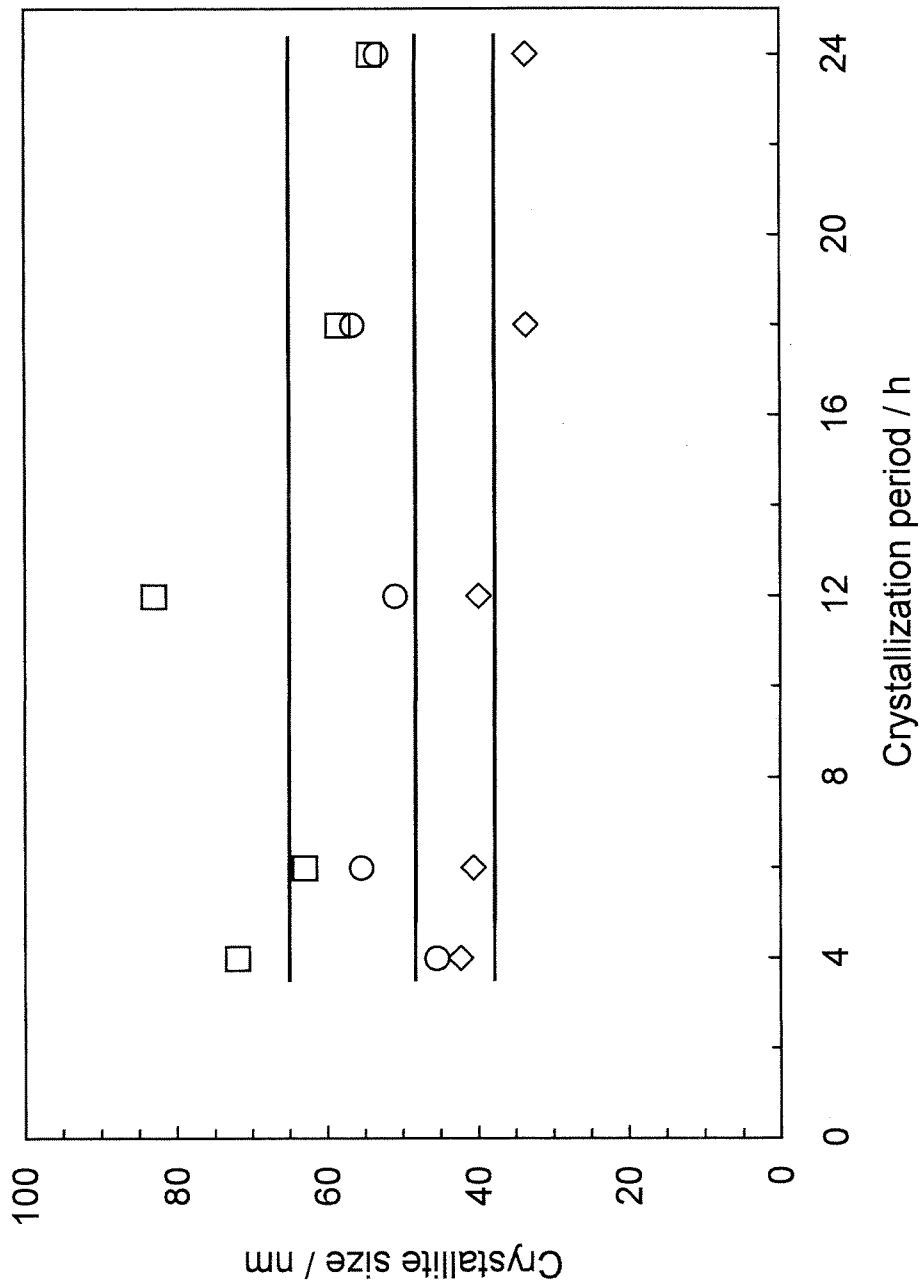


Fig. 5-16 Crystallite size of coffin-shaped MFI zeolite as a function of crystallization period.
 ◇(501):2θ=24.45, ○(303):2θ=23.99, □(133):2θ=23.18.

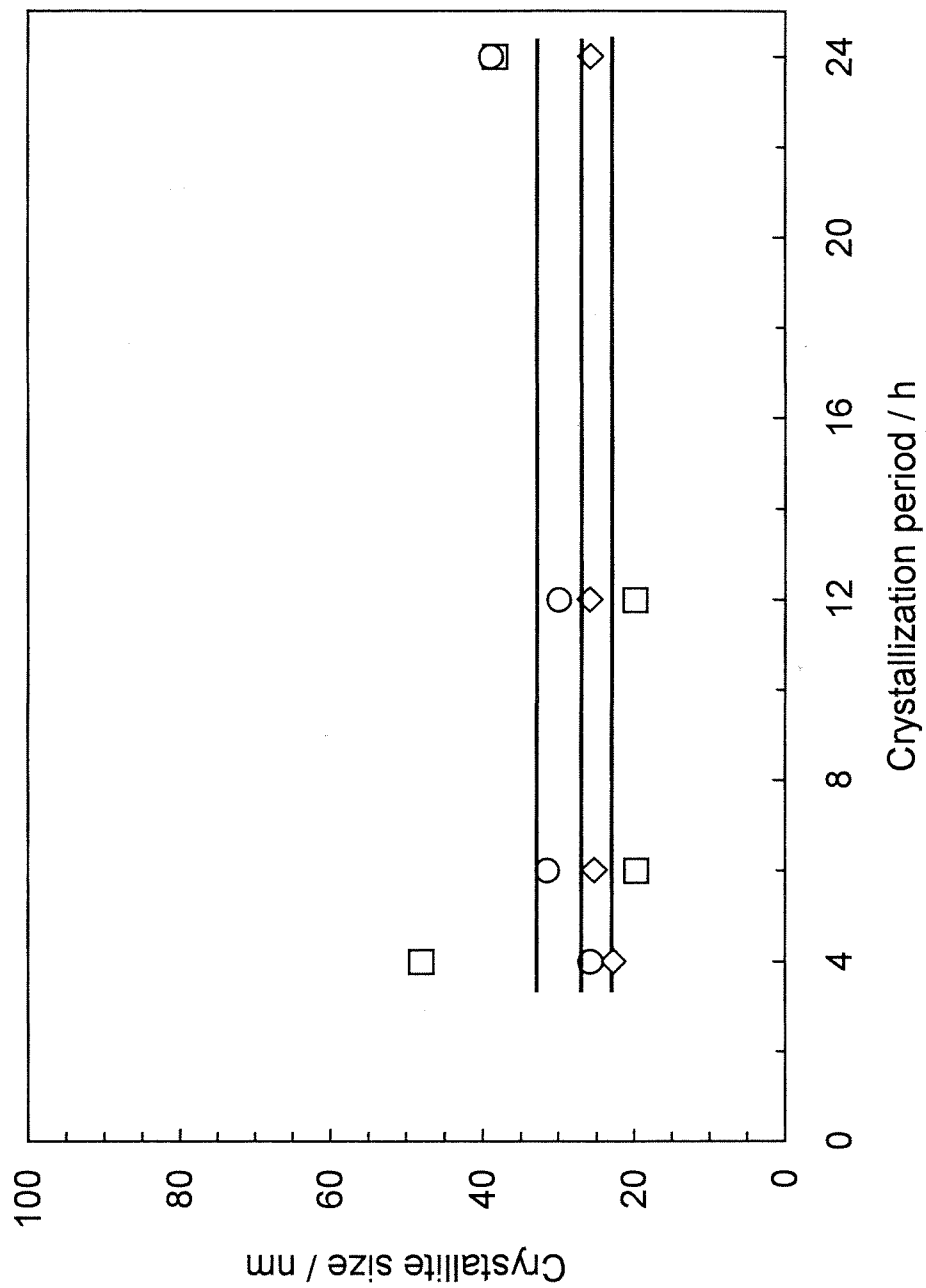


Fig. 5-17 Crystallite size of spherical MFI zeolite as a function of crystallization period.
 ◇(501):2θ=23.18, ○(303):2θ=23.99, □(133):2θ=24.45.

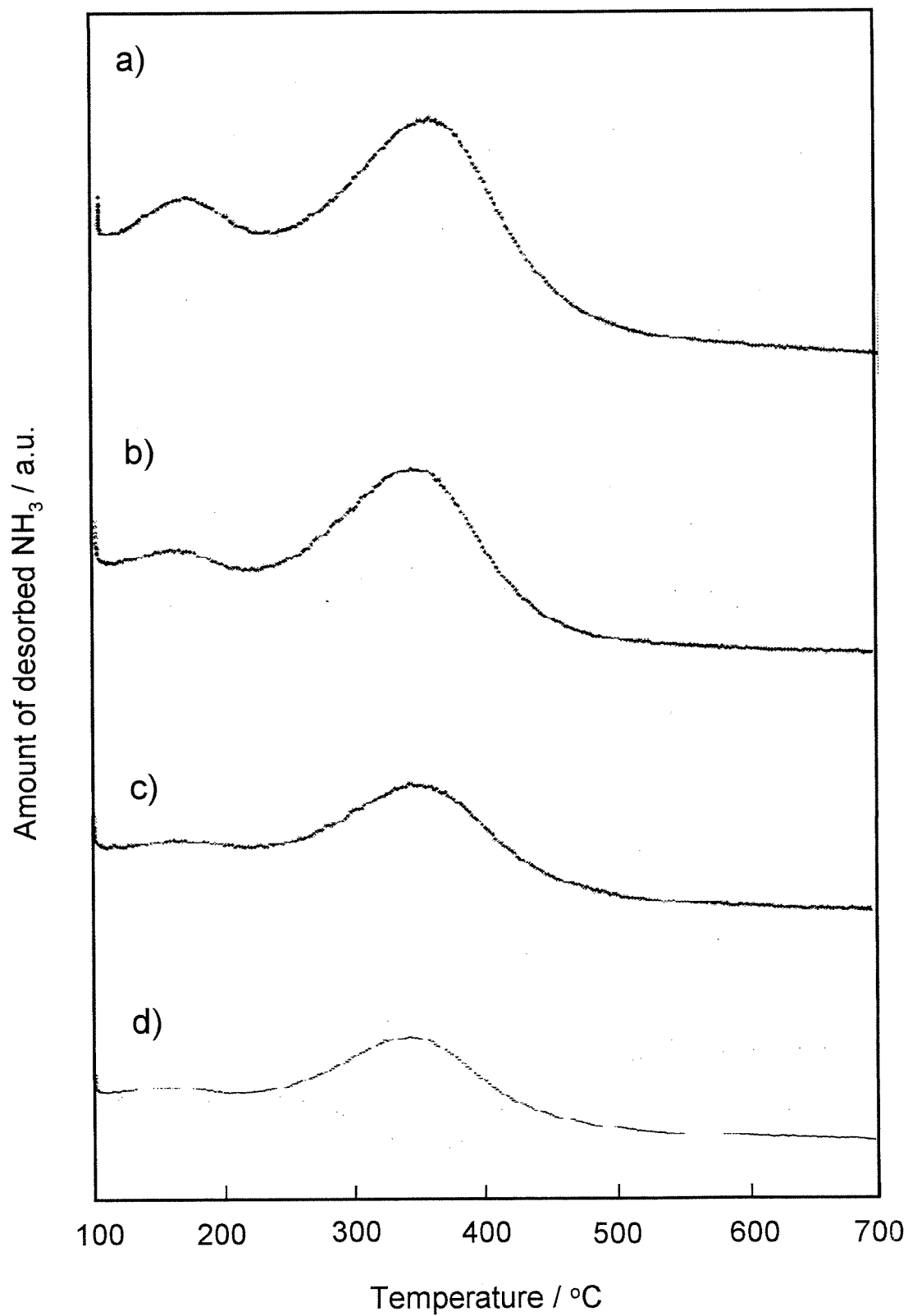


Fig. 5-18 NH₃-TPD measurements for coffin-shaped MFI zeolite crystallized at 175°C for a) 24 h, b) 12 h, c) 6 h and d) 4 h.

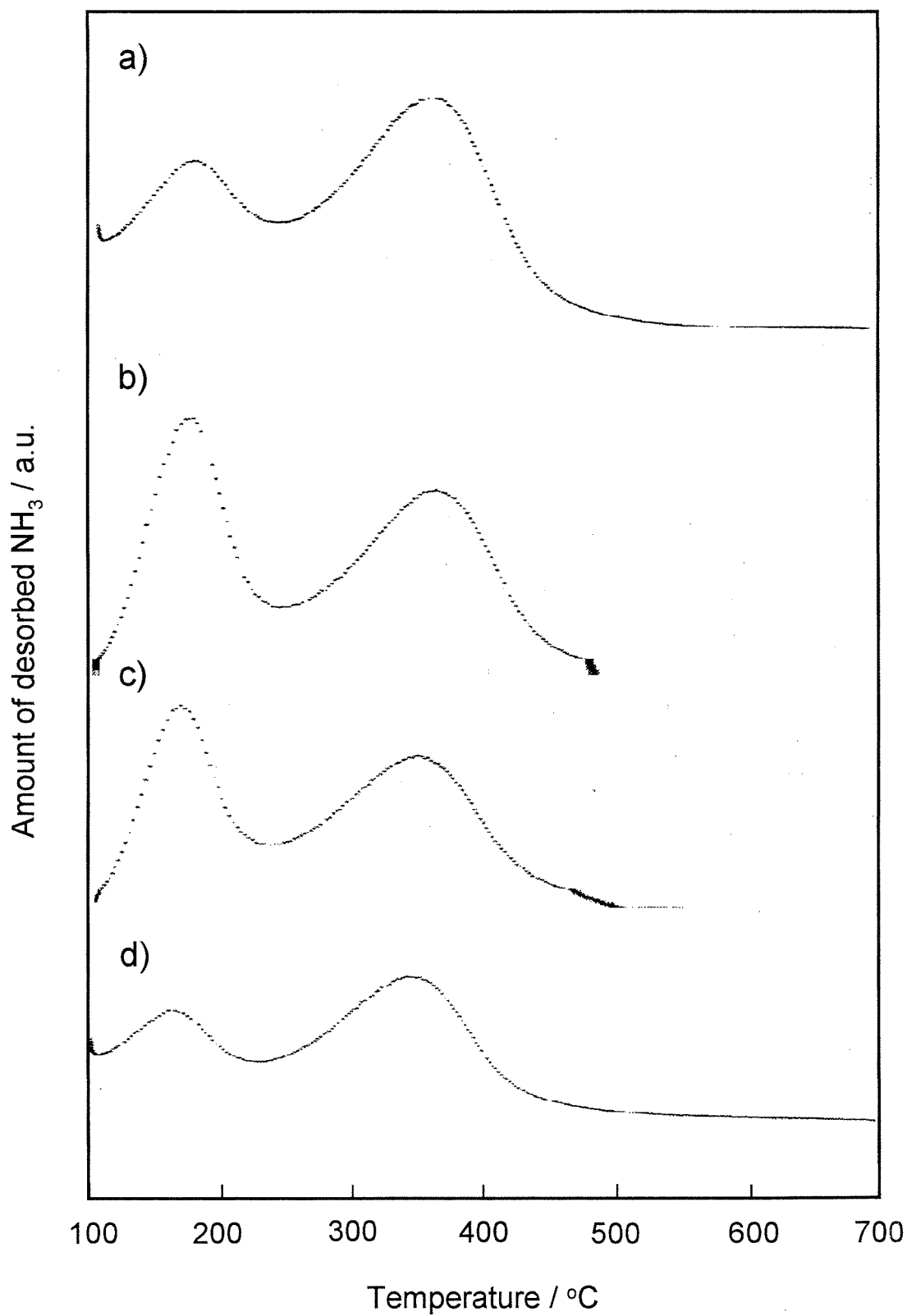


Fig. 5-19 NH₃-TPD measurements for spherical MFI zeolites crystallized at 175°C for a) 24 h, b) 18 h, c) 12 h and d) 4 h.

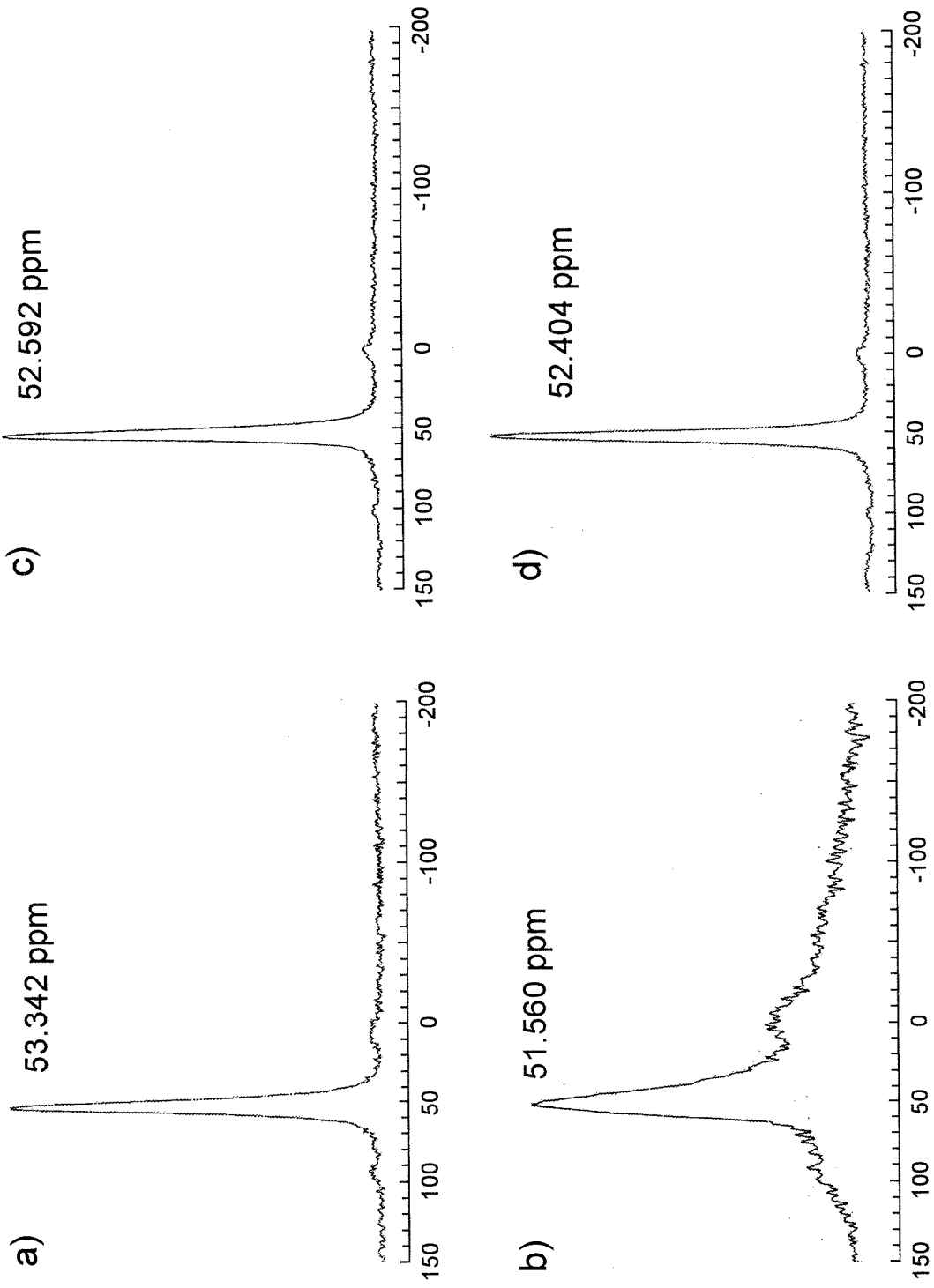


Fig. 5-20 (1) ^{27}Al -NMR for coffin-shaped MFI zeolites crystallized for a,b) 4 h and c,d) 24 h.

a,c) As-made zeolites; b, d) pre-treatment zeolites.

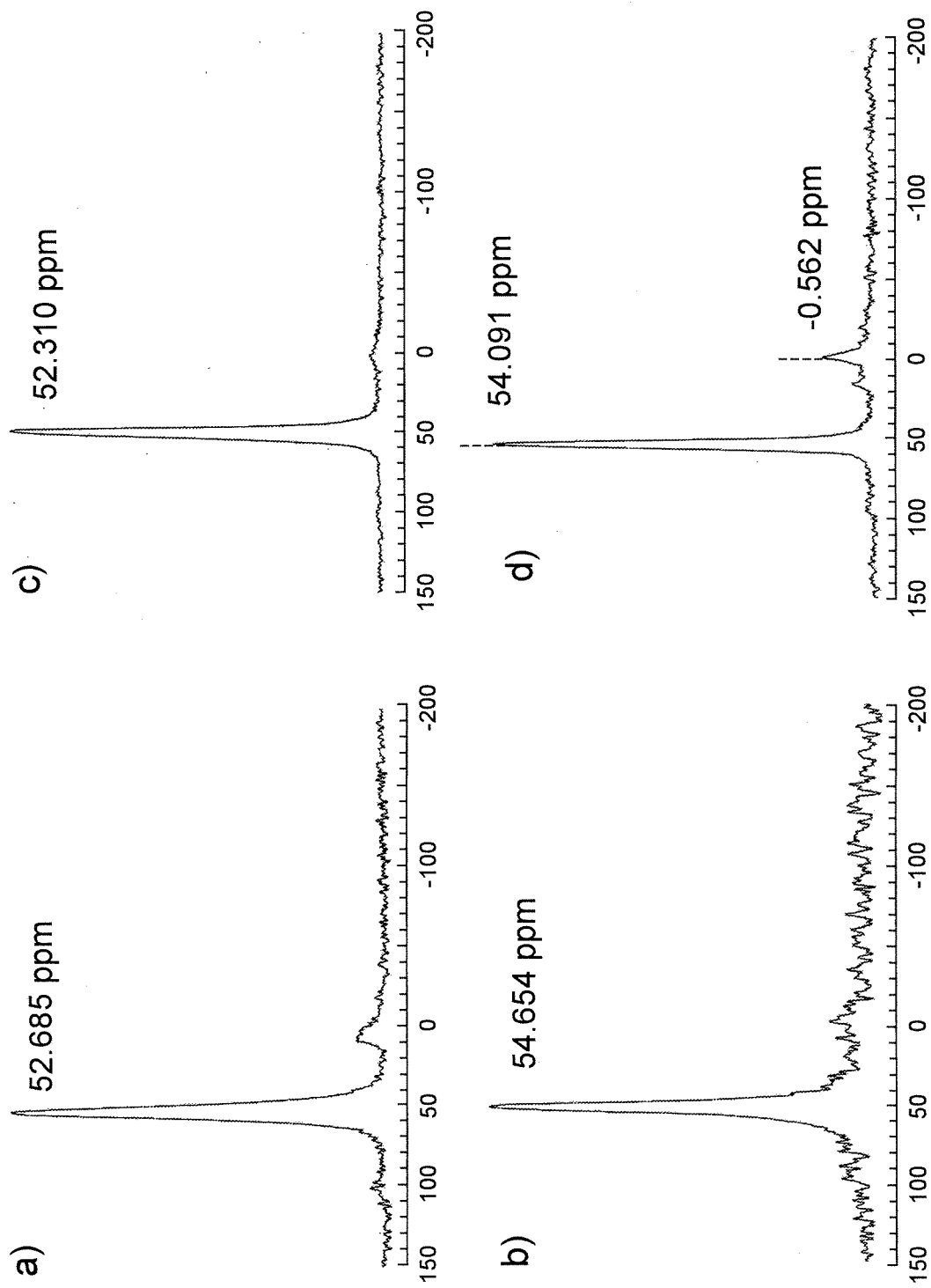


Fig. 5-20 (2) ^{27}Al -NMR for spherical MFI zeolites crystallized for a,b) 4 h and c,d) 24 h.

a,c) As-made zeolites; b, d) pre-treatment zeolites.

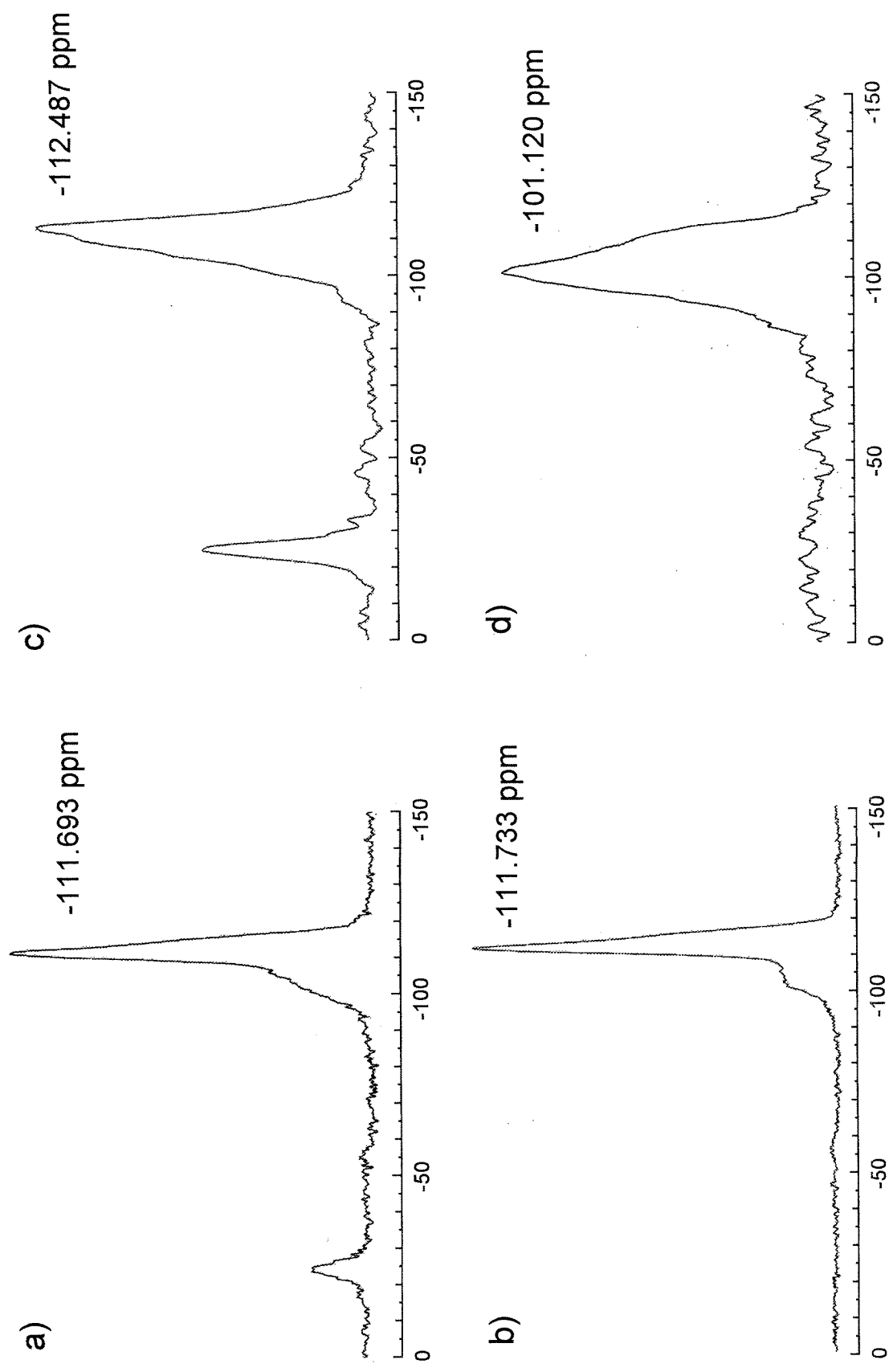


Fig. 5-21 (1) ^{29}Si -NMR for coffin-shaped MFI zeolites crystallized for 4 h. As-made zeolite by a) gate method, b) cp method, and pre-treatment zeolite by c) gate method and d) cp method.

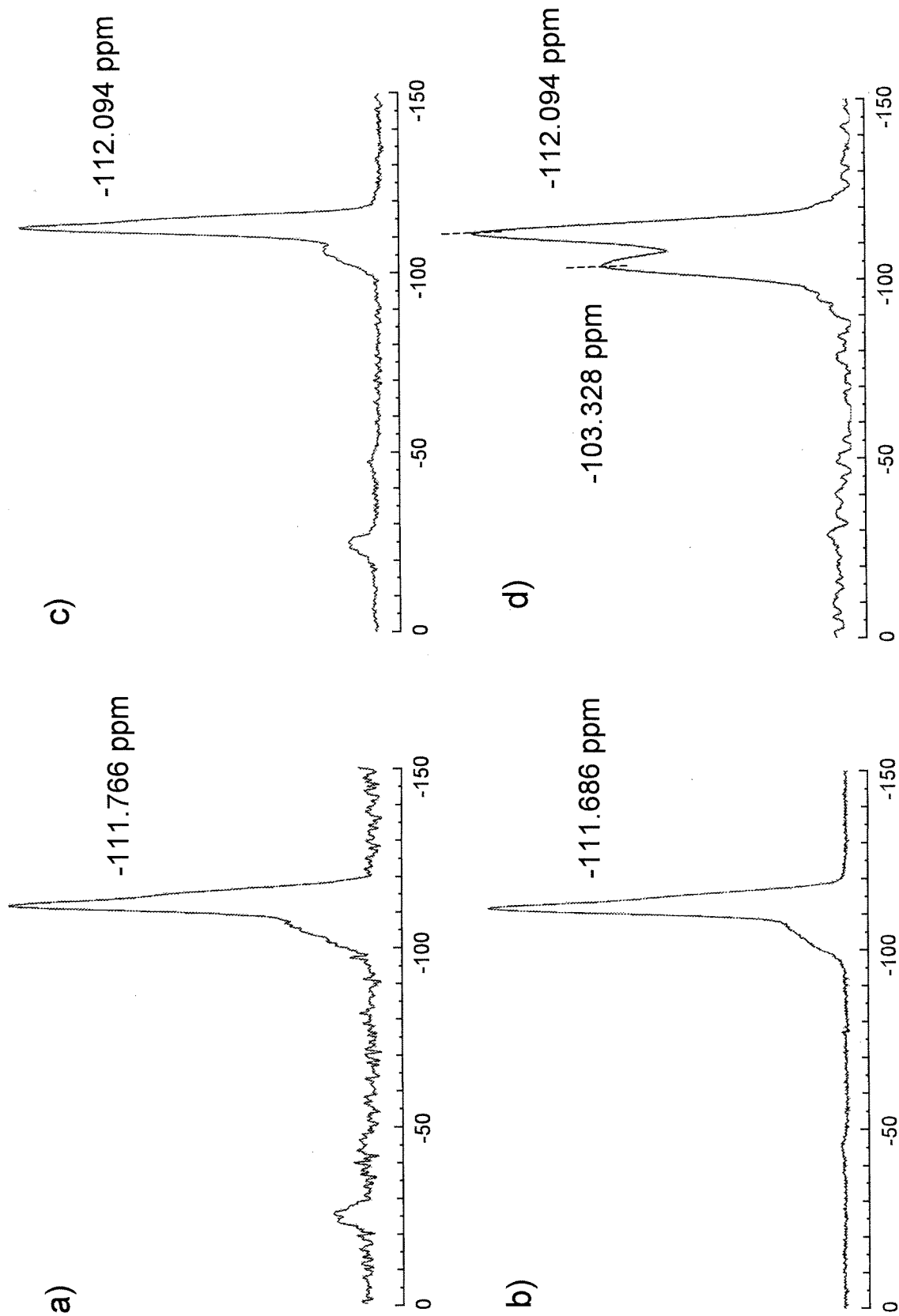


Fig. 5-21 (2) ^{29}Si -NMR for coffin-shaped MFI zeolites crystallized for 24 h. As-made zeolite by a) gate method, b) cp method, and pre-treatment zeolite by c) gate method and d) cp method.

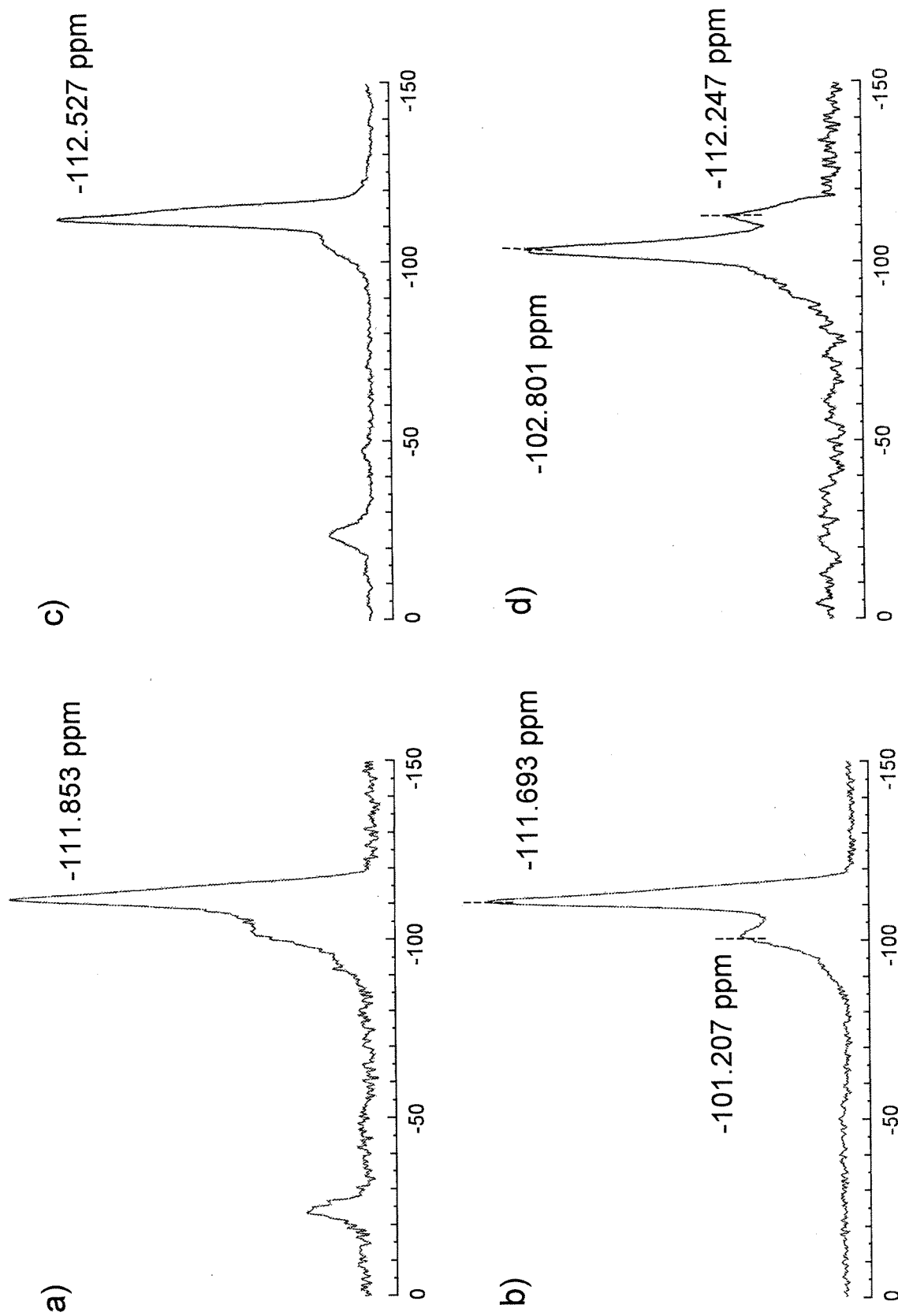


Fig. 5-21 (3) ^{29}Si -NMR for spherical MFI zeolites crystallized for 4 h. As-made zeolite by a) gate method, b) cp method, and pre-treatment zeolite by c) gate method and d) cp method.

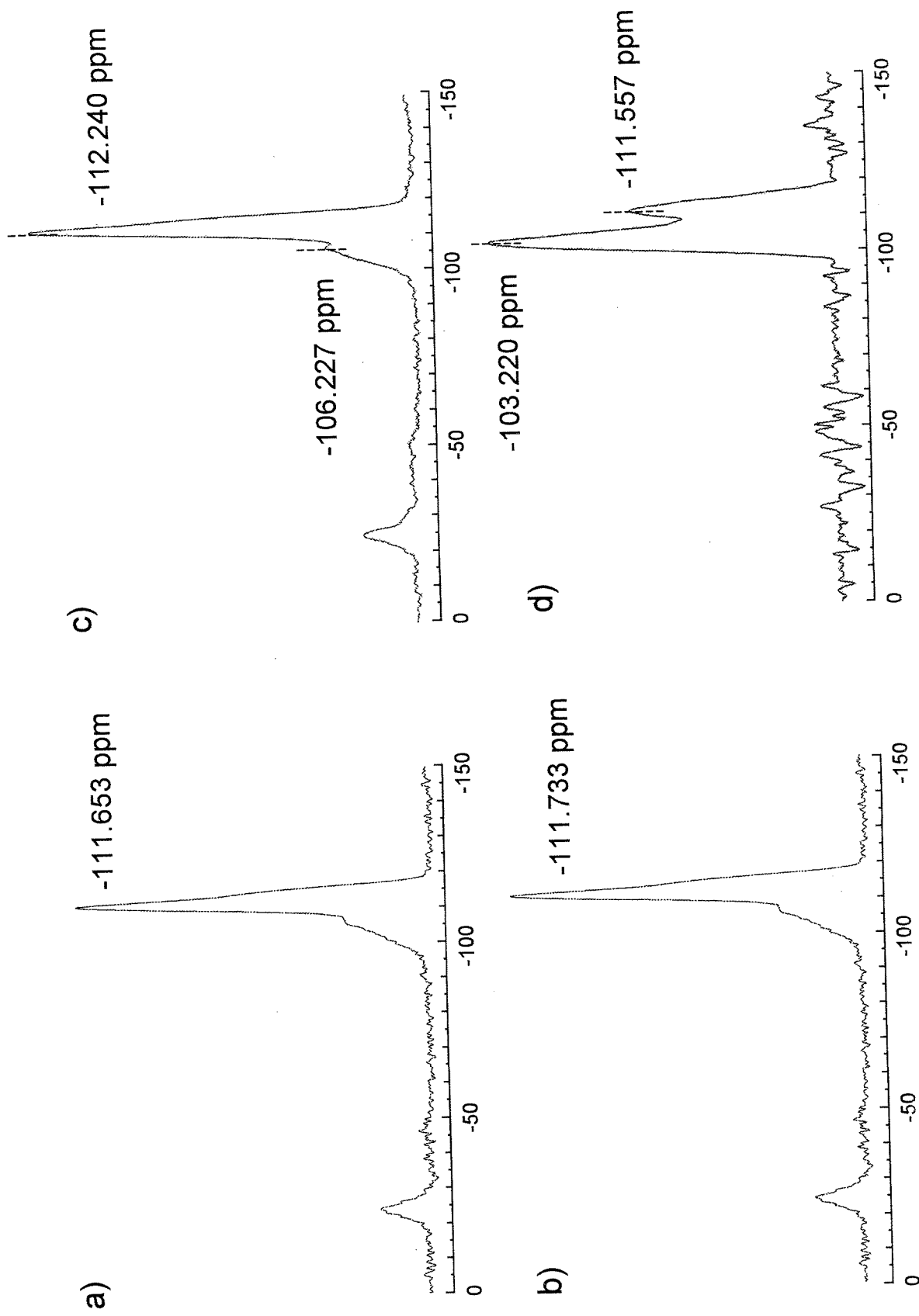


Fig. 5-21 (4) ^{29}Si -NMR for spherical MFI zeolites crystallized for 24 h. As-made zeolite by a) gate method, b) cp method, and pre-treatment zeolite by c) gate method and d) cp method.

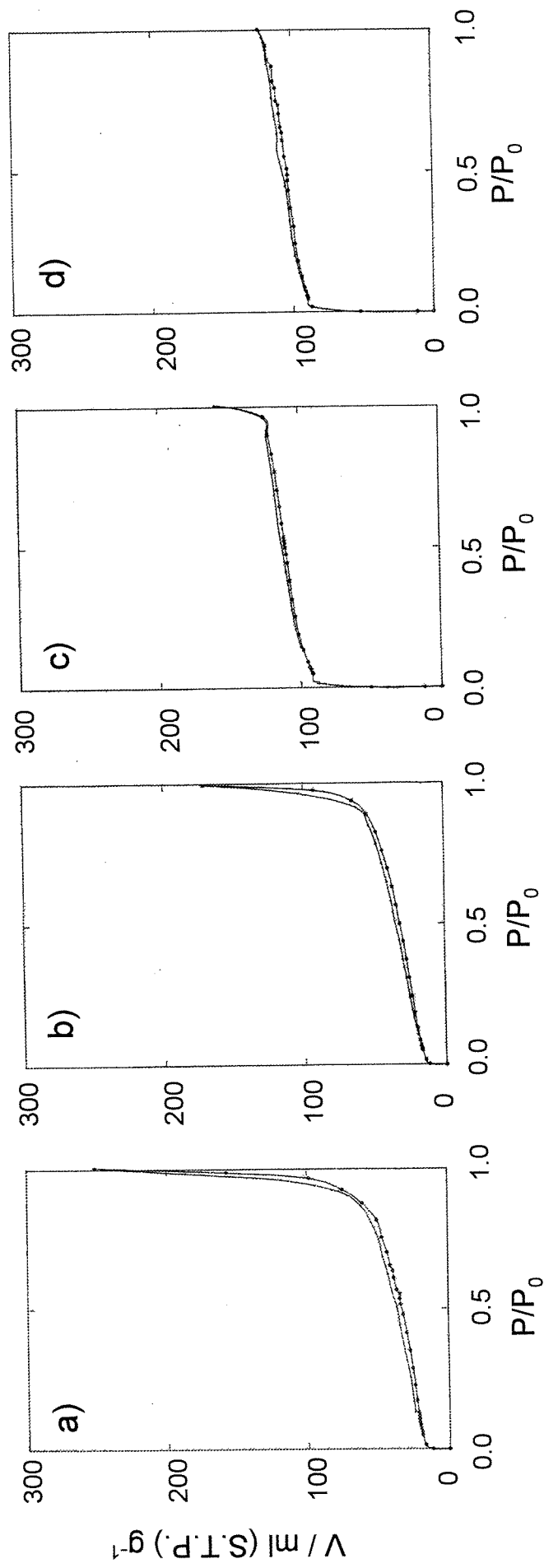


Fig. 5-22 Adsorption isotherms of nitrogen gas at 77 K for coffin-shaped MFI zeolite crystallized for a) 4 h, b) 6 h, c) 12 h, and d) 24 h.

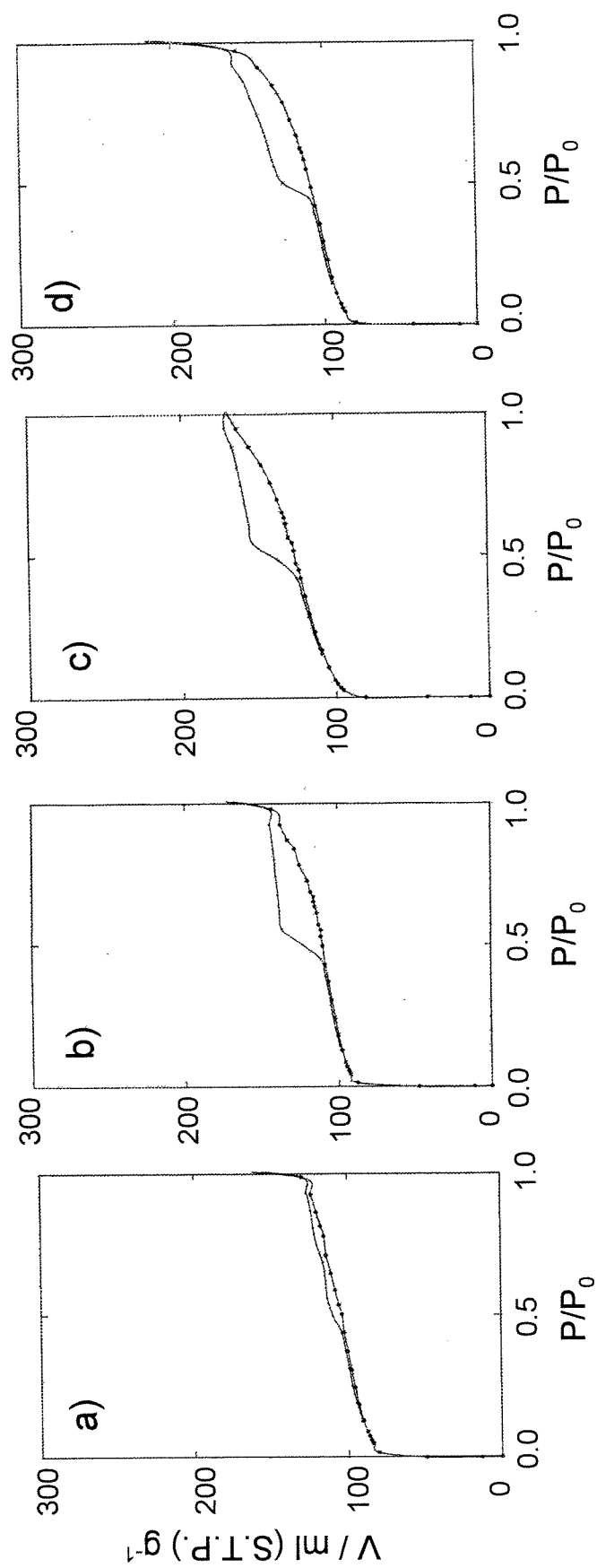


Fig. 5-23 Adsorption isotherms of nitrogen gas at 77 K for spherical MFI zeolite crystallized for
 a) 4 h, b) 12 h, c) 18 h, and d) 24 h.

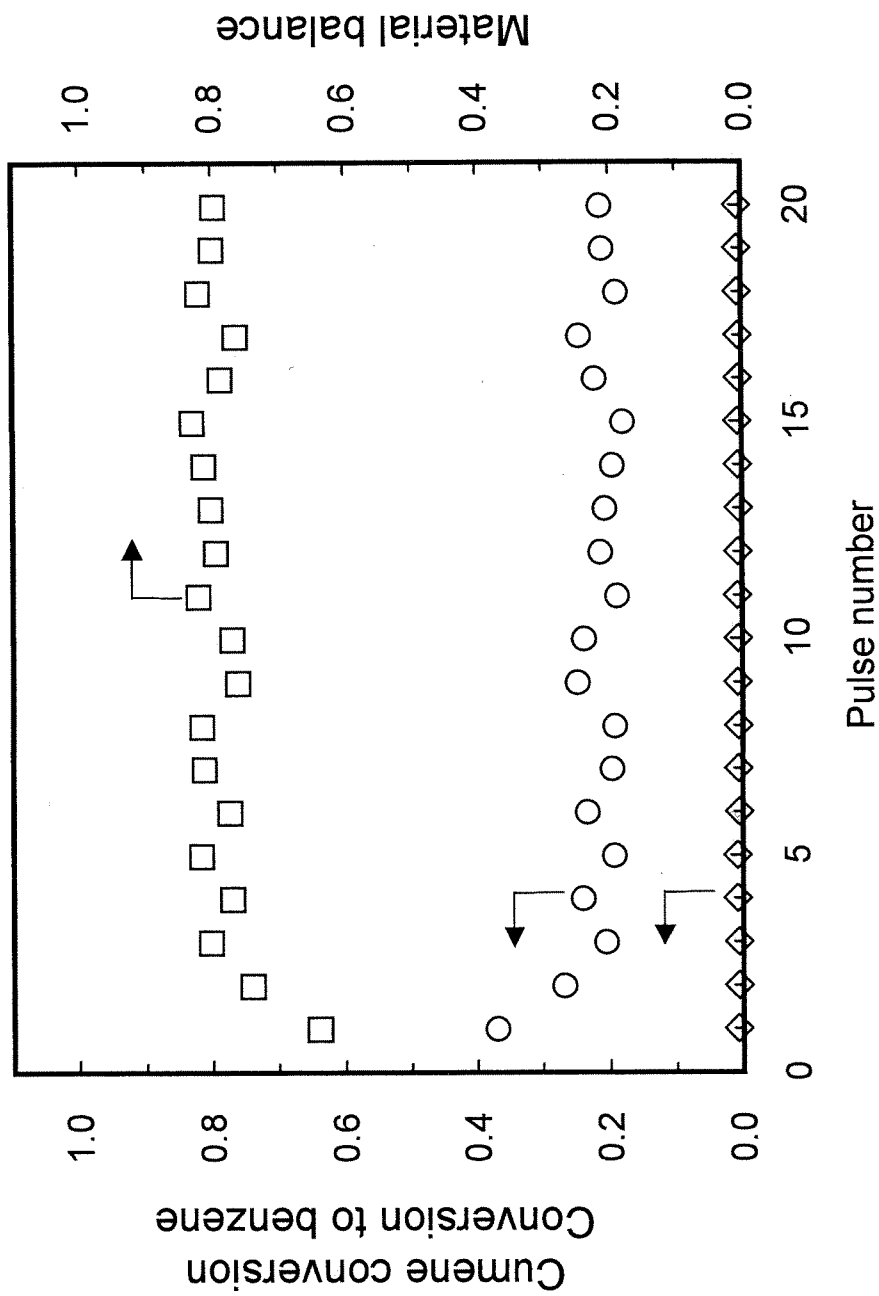


Fig. 5-24 (1) Catalytic activities for cumene cracking on coffin-shaped H⁺-MFI zeolite crystallized at 175°C for 4 h. Catalyst weight = 20 mg, reaction temperature = 250°C, He flow rate = 60 cc min⁻¹. ○ Cumene conversion; ◇ conversion to benzene; □ material balance.

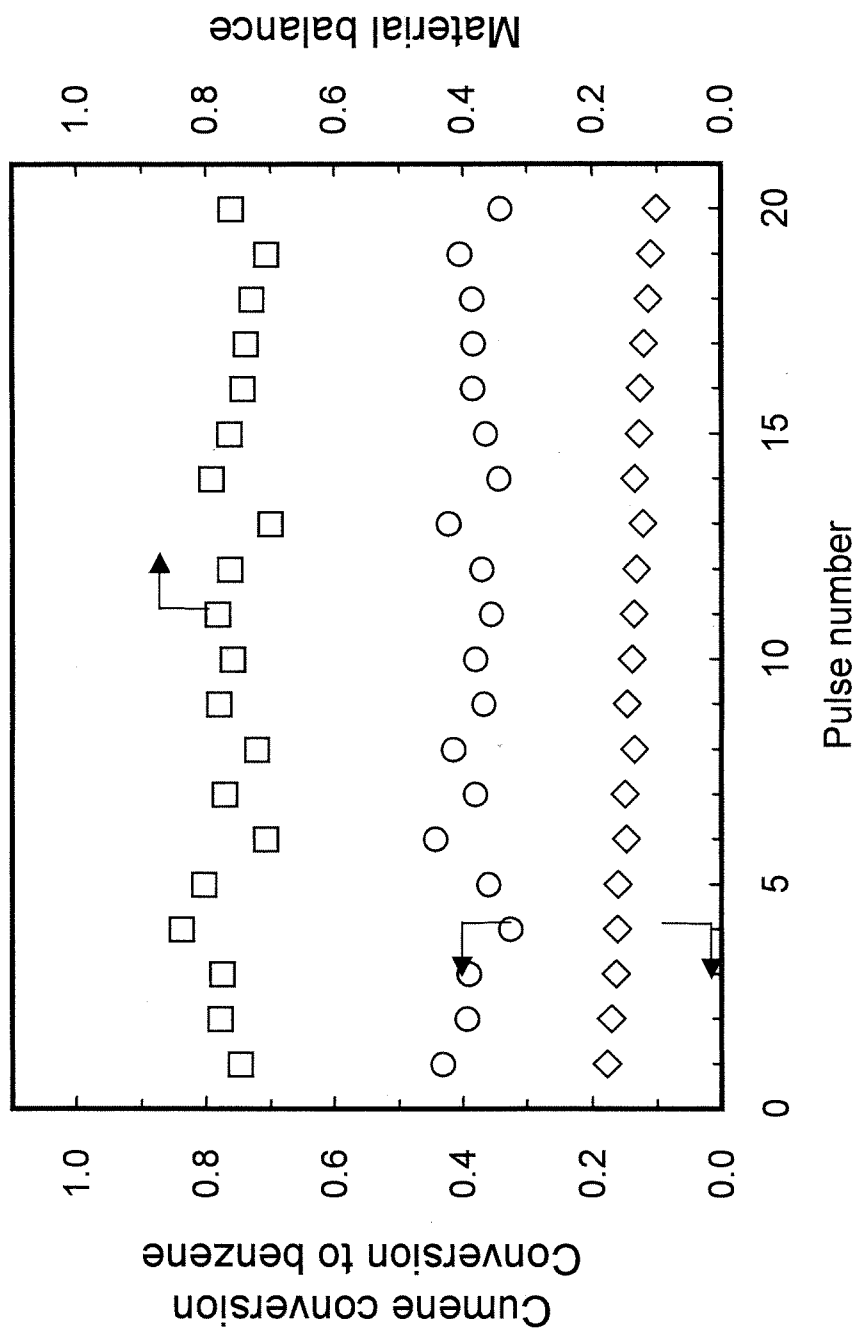


Fig. 5-24 (2) Catalytic activities for cumene cracking on coffin-shaped H⁺-MFI zeolite crystallized at 175°C for 6 h. Catalyst weight = 20 mg, reaction temperature = 250°C, He flow rate = 60 cc min⁻¹. ○ Cumene conversion; ◇ conversion to benzene; □ material balance.

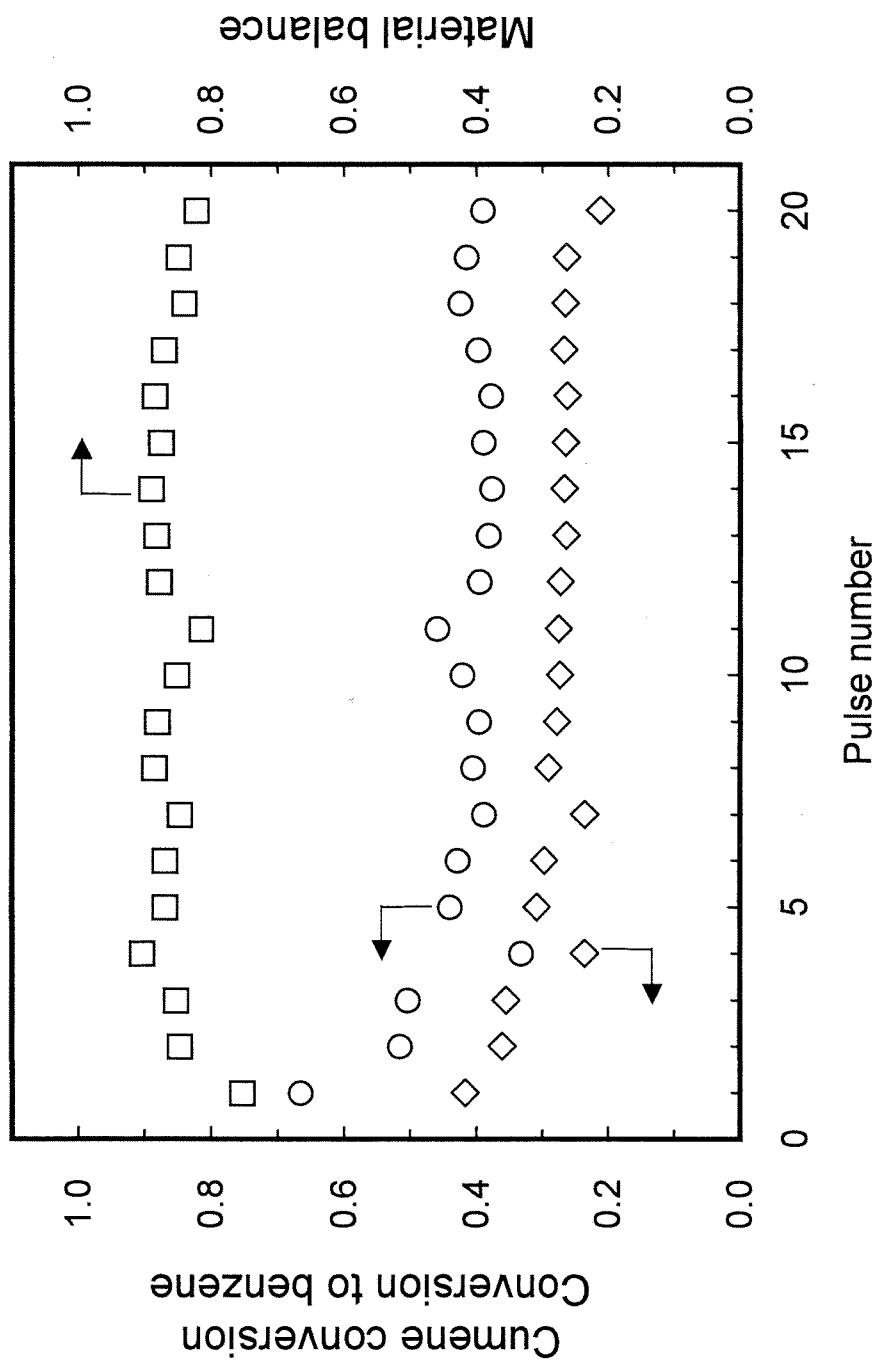


Fig. 5-24 (3) Catalytic activities for cumene cracking on coffin-shaped H^+ -MFI zeolite crystallized at 175°C for 12 h. Catalyst weight = 20 mg, reaction temperature = 250°C , He flow rate = 60 cc min^{-1} . ○ Cumene conversion; ◇ conversion to toluene; □ material balance.

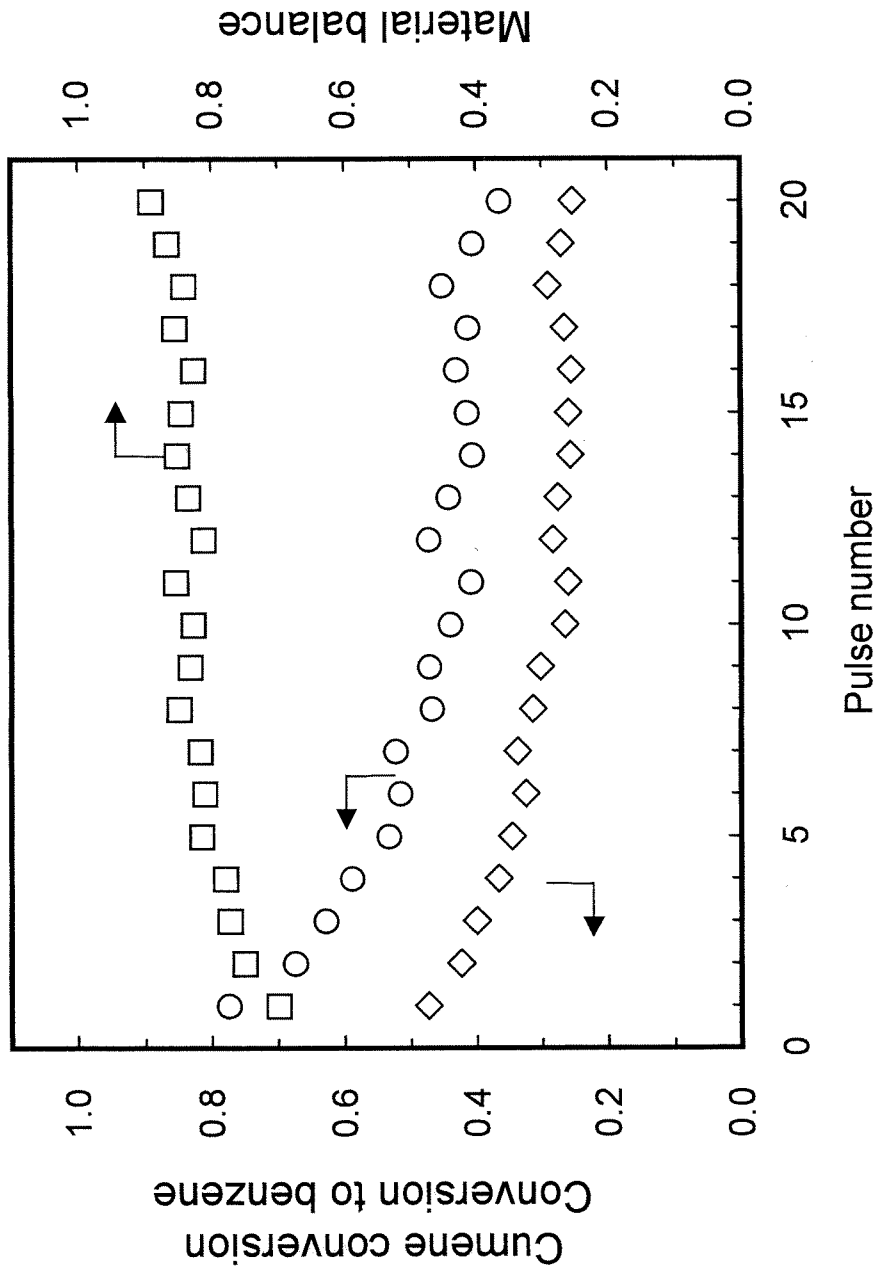


Fig. 5-24 (4) Catalytic activities for cumene cracking on coffin-shaped H^+ -MFI zeolite crystallized at 175°C for 24 h. Catalyst weight = 20 mg, reaction temperature = 250°C , He flow rate = 60 cc min^{-1} . ○ Cumene conversion; ◇ conversion to benzene; □ material balance.

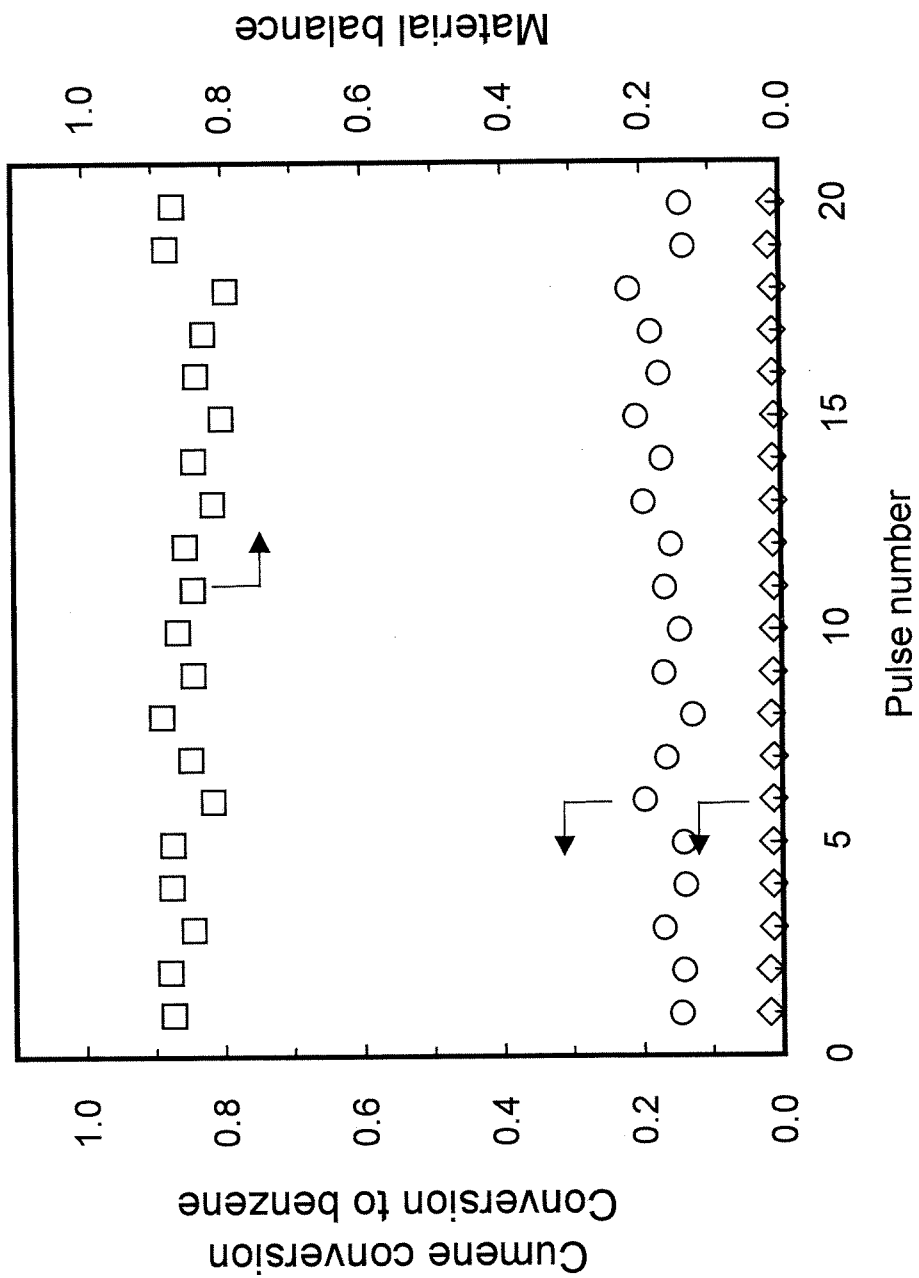


Fig. 5-25 (1) Catalytic activities for cumene cracking on spherical H^+ -MFI zeolite crystallized at $175^\circ C$ for 4 h. Catalyst weight = 5.0 mg, reaction temperature = $250^\circ C$, He flow rate = 60 cc min^{-1} . ○ Cumene conversion; ◇ conversion to benzene; □ material balance.

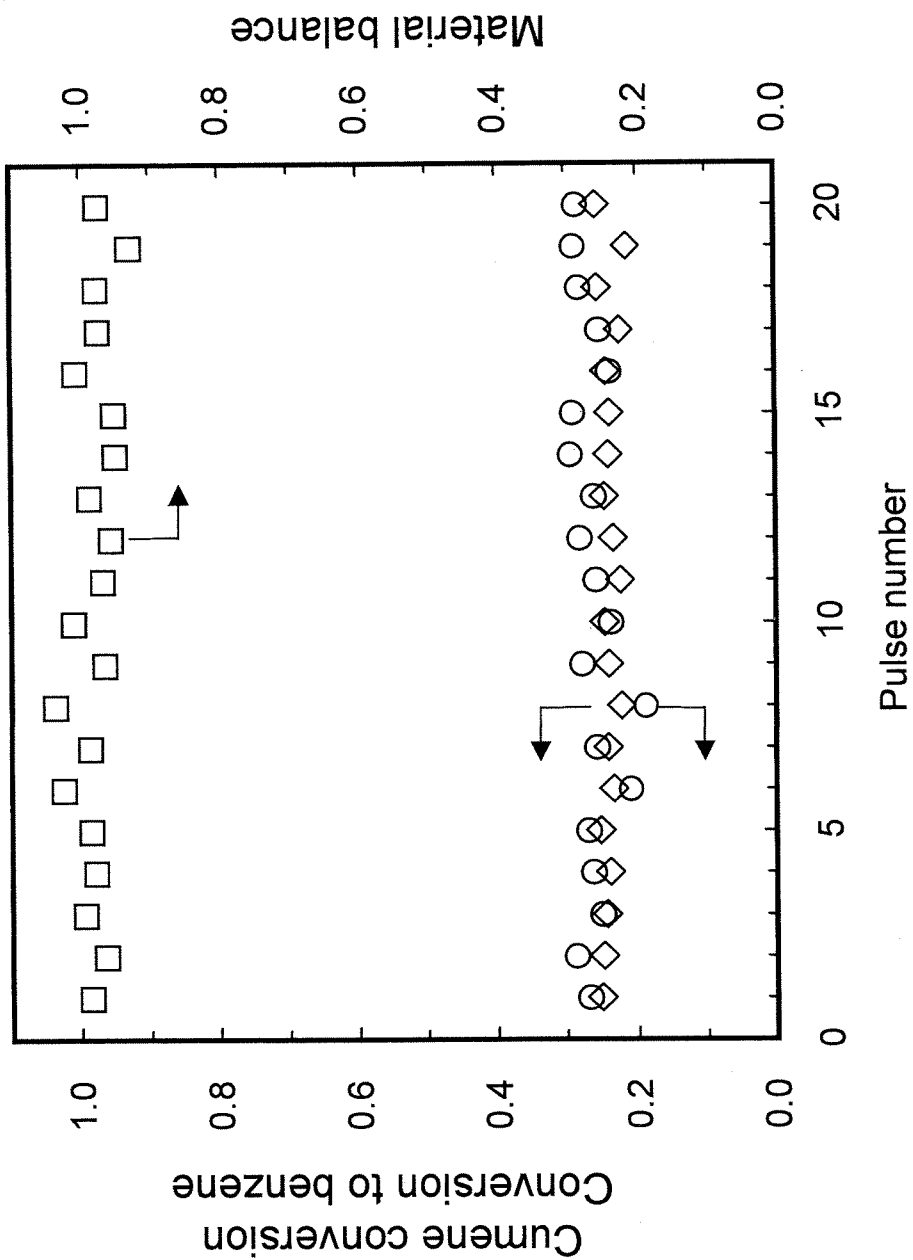


Fig. 5-25 (2) Catalytic activities for cumene cracking on spherical H⁺-MFI zeolite crystallized at 175°C for 12 h. Catalyst weight = 5.0 mg, reaction temperature = 250°C, He flow rate = 60 cc min⁻¹. ◊ Cumene conversion; ○ Cumene conversion; ◻ material balance.

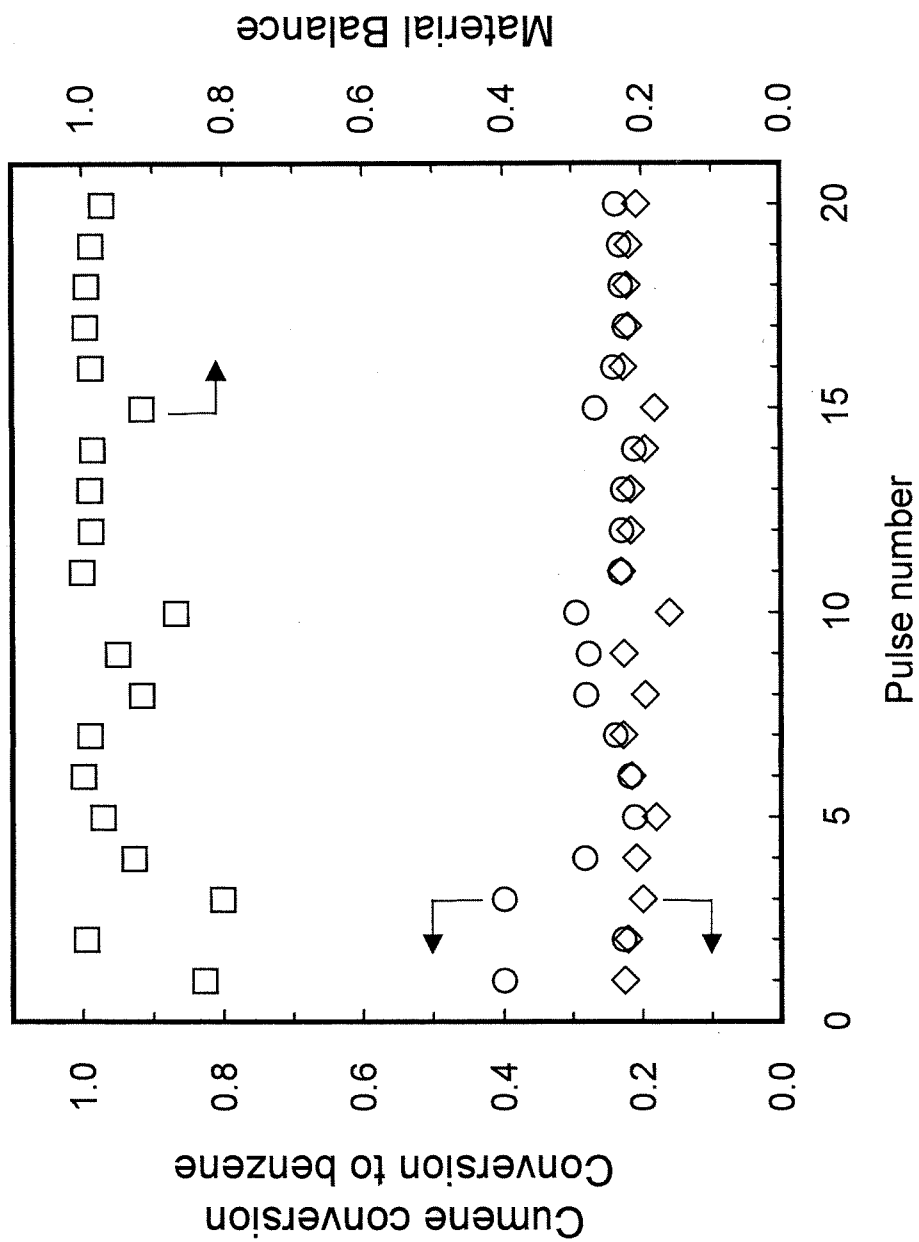


Fig. 5-25 (3) Catalytic activities for cumene cracking on spherical H⁺-MFI zeolite crystallized at 175°C for 18 h. Catalyst weight = 5.00 mg, reaction temperature = 250°C, He flow rate = 60 cc min⁻¹. ○ Cumene conversion; ◇ conversion to benzene; □ material balance.

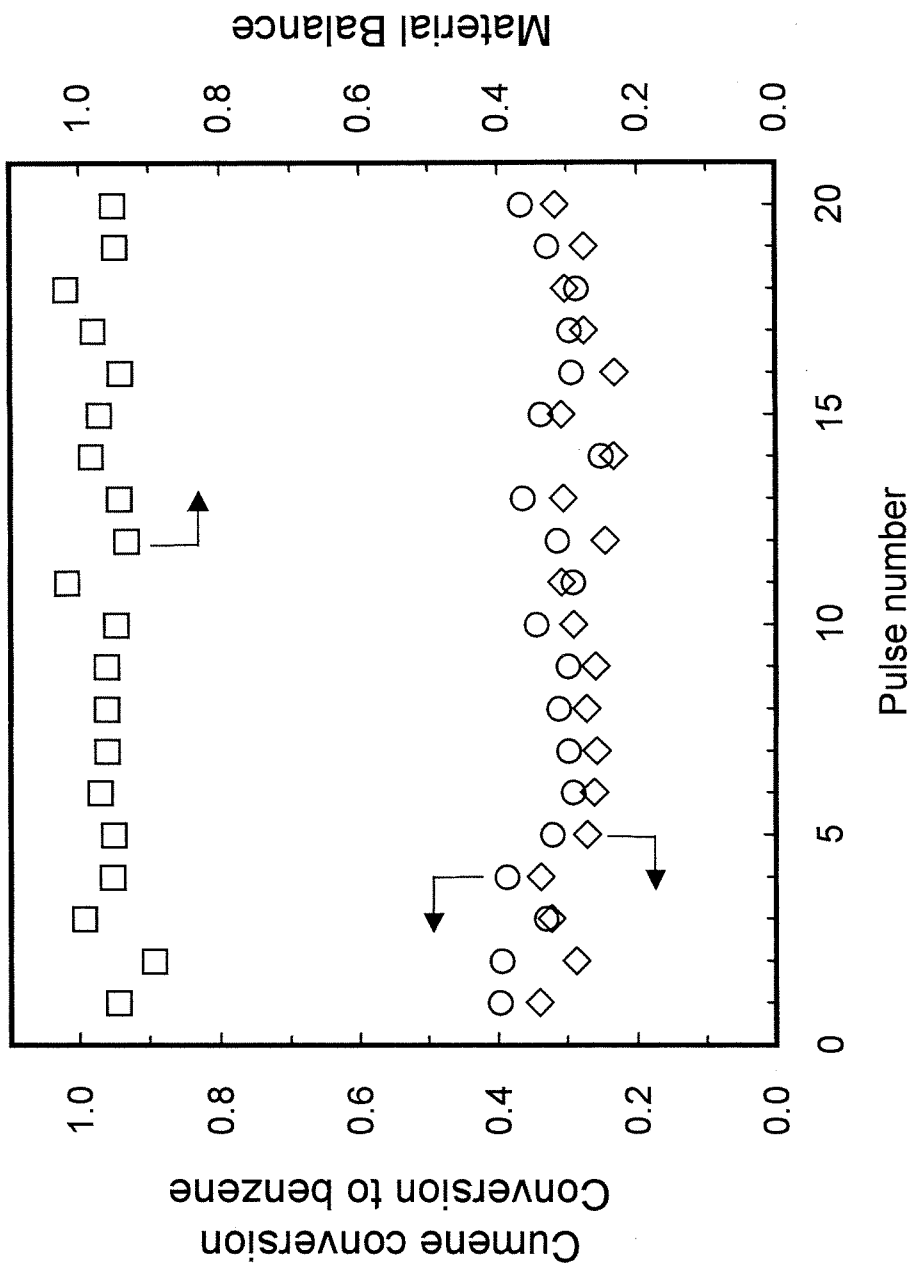


Fig. 5-25 (4) Catalytic activities for cumene cracking on spherical H⁺-MFI zeolite crystallized at 175°C for 24 h. Catalyst weight = 5.0 mg, reaction temperature = 250°C, He flow rate = 60 cc min⁻¹. ○ Cumene conversion; ◇ conversion to benzene; □ material balance.

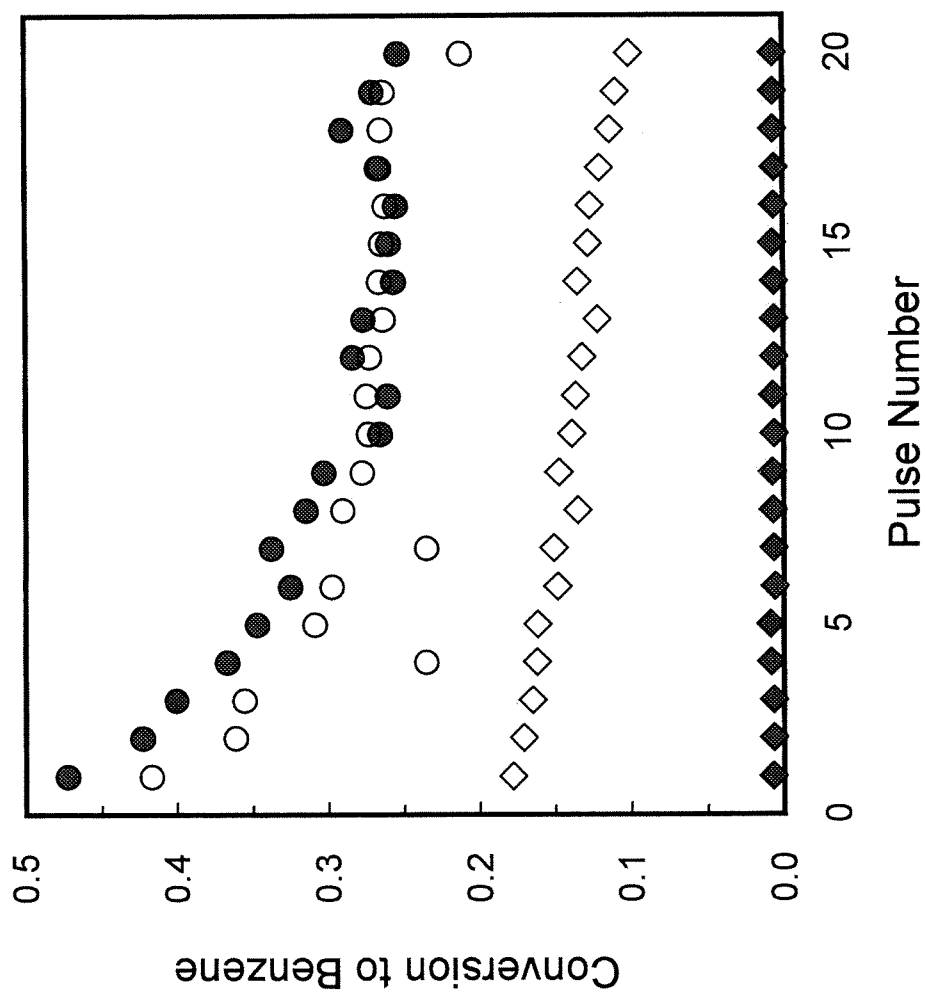


Fig. 5-26 The catalytic activities for cumene cracking on coffin-shaped MFI zeolites.
 ◆ 4 h of crystallization; ◇ 6 h; ○ 12 h; ● 24 h.

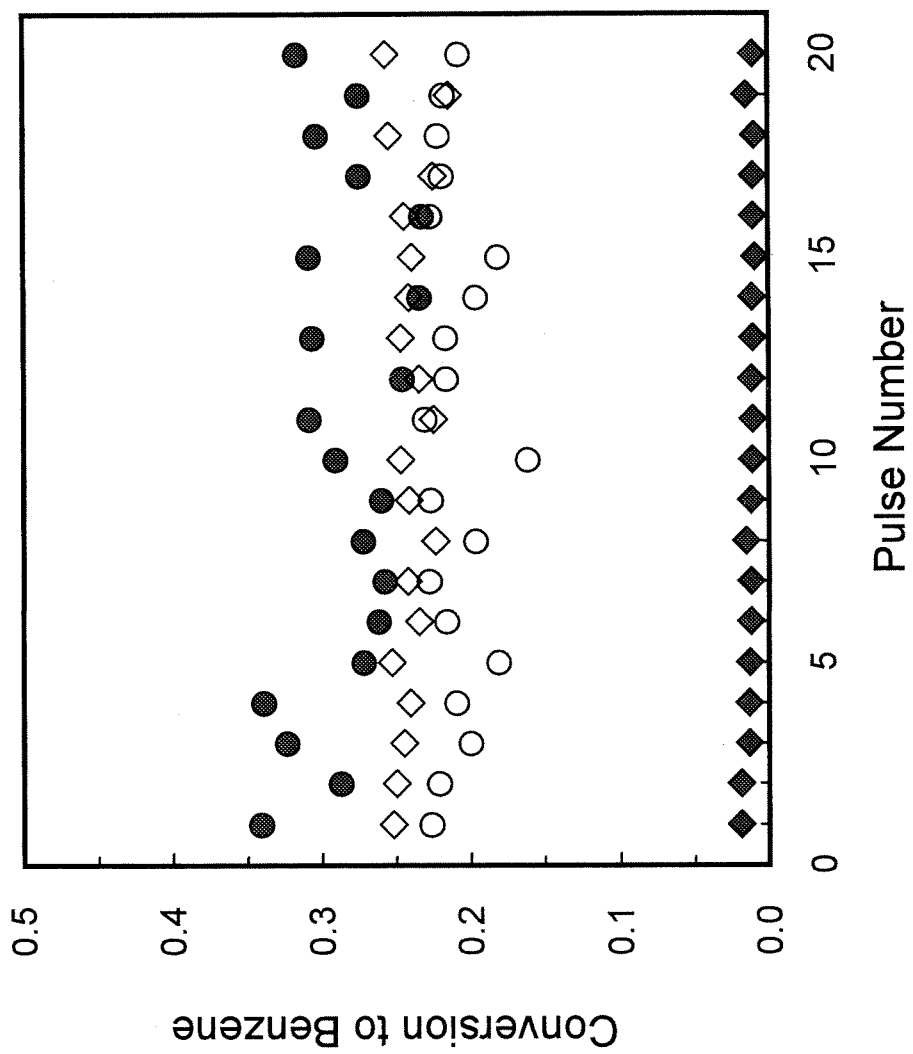


Fig. 5-27 The catalytic activities for cumene cracking on spherical MFI zeolites.
 ◆ 4 h of crystallization; ◇ 12 h; ○ 18 h; ● 24 h.

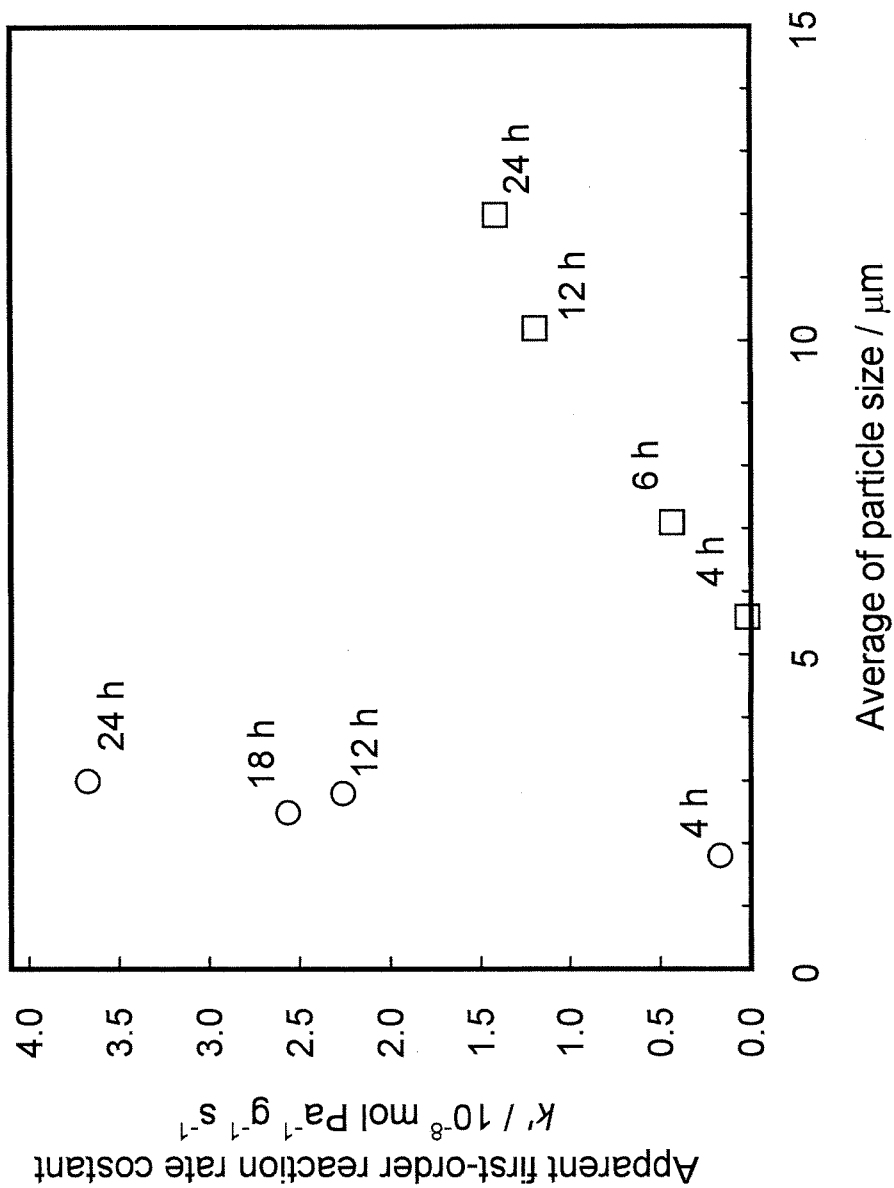


Fig. 5-28 Apparent first-order rate constant of MFI zeolite for cumene cracking as a function of average of particle size. □ coffin-shaped MFI zeolite; ○ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

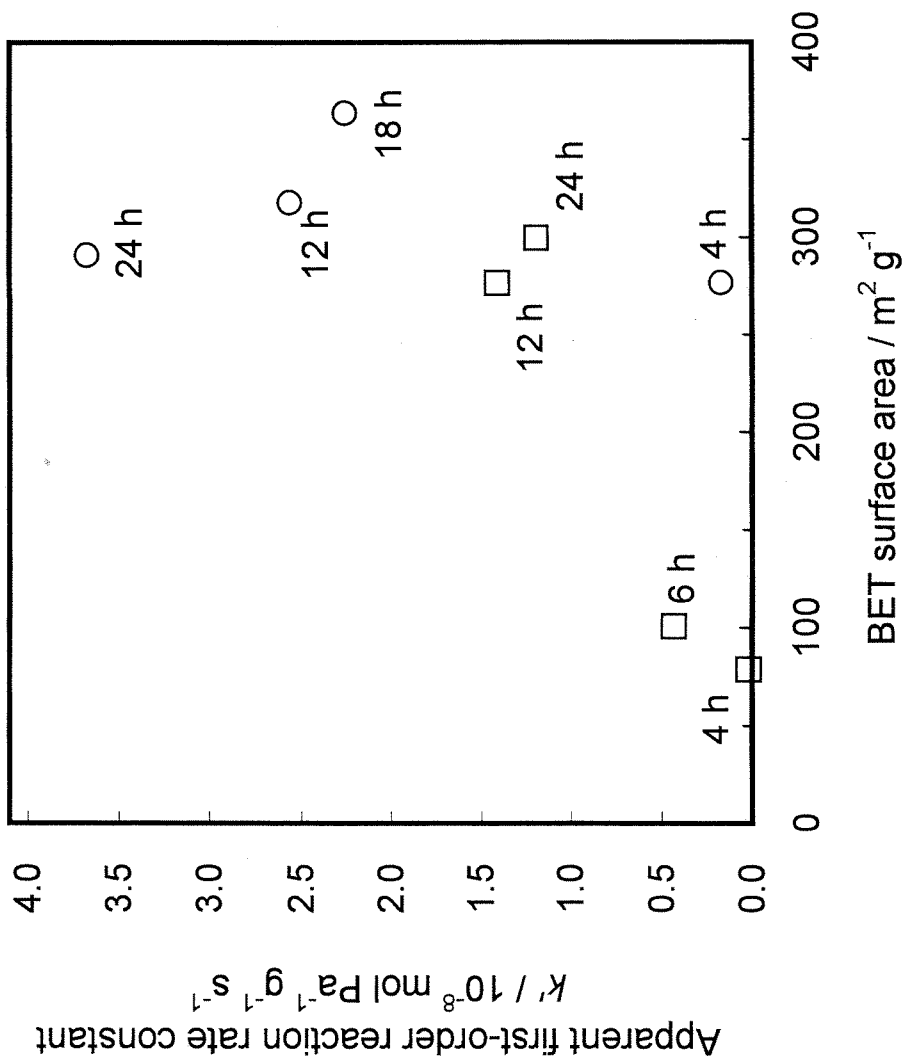


Fig. 5-29 Apparent first-order rate constant of MFI zeolite for cumene cracking as a function of BET surface area. \square coffin-shaped MFI zeolite; \circ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

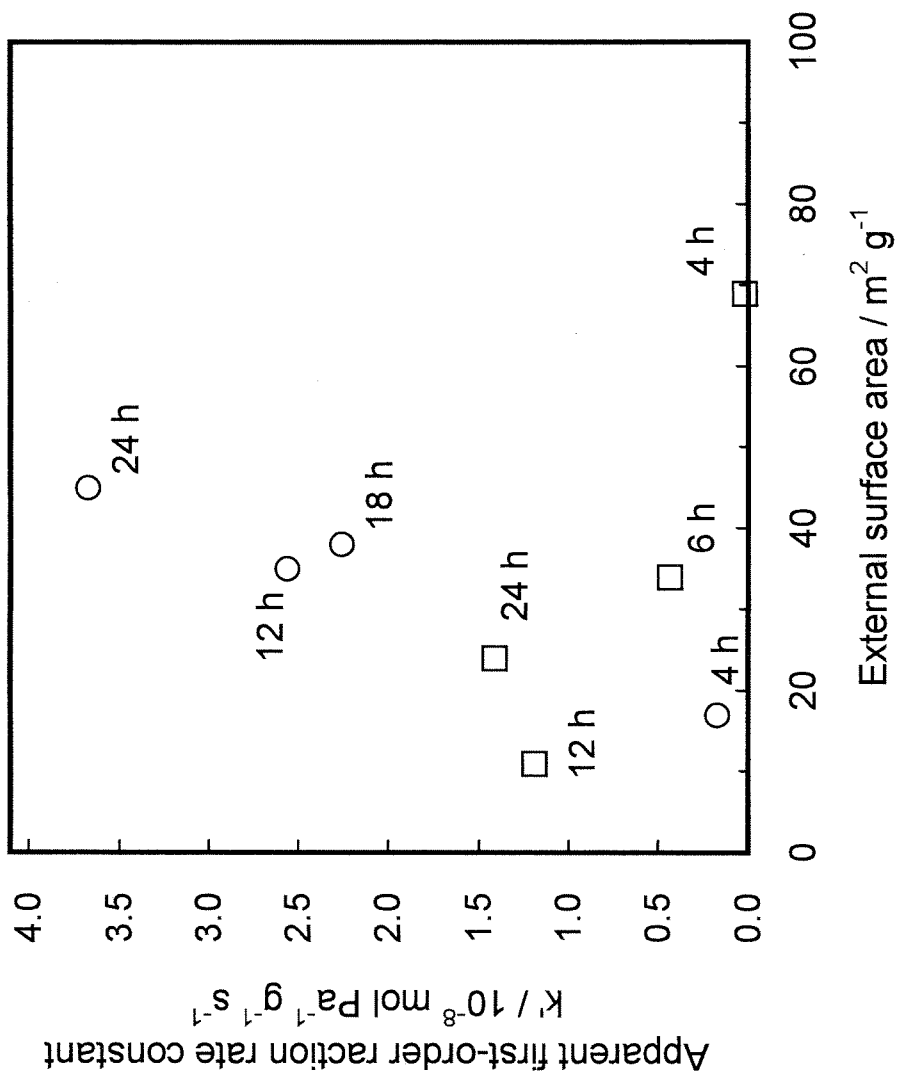


Fig. 5-30 Apparent first-order rate constant of MFI zeolite for cumene cracking as a function of external surface area. □ coffin-shaped MFI zeolite; ○ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

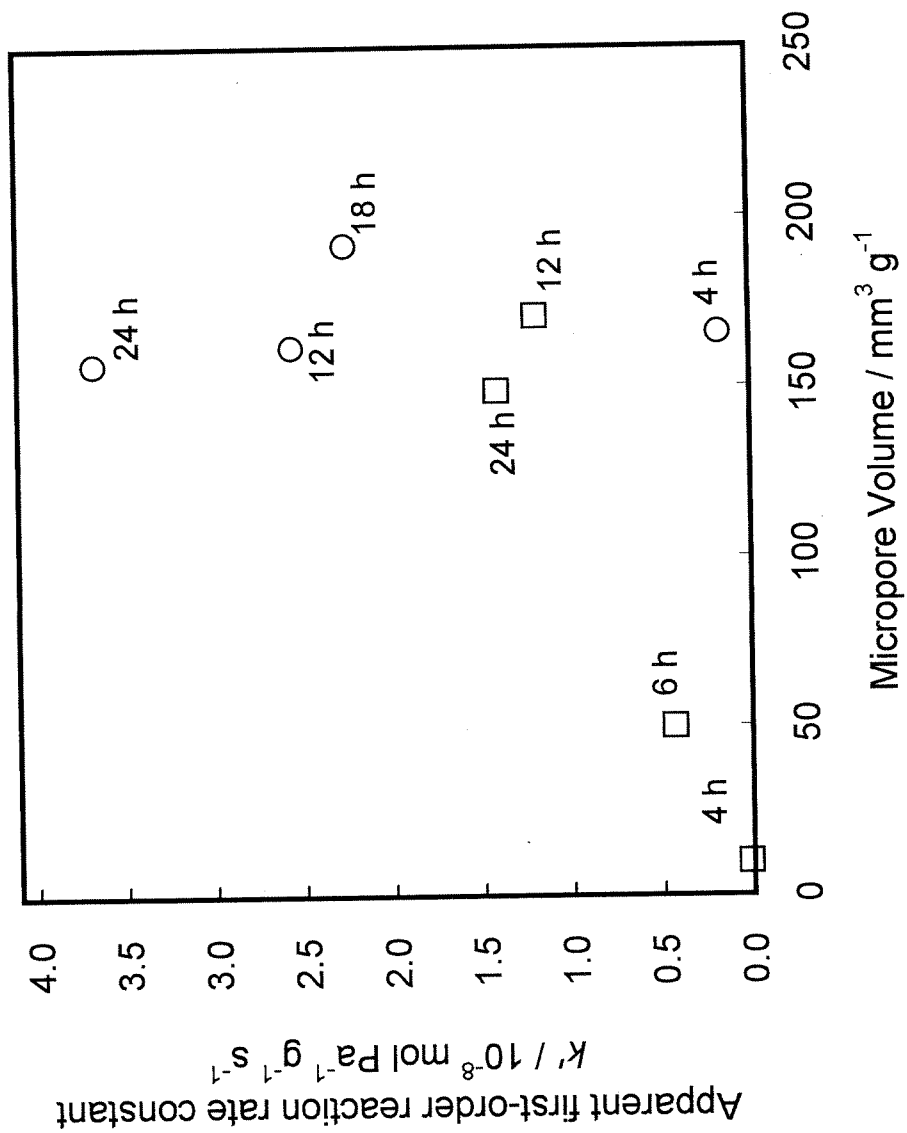


Fig. 5-31 Apparent first-order rate constant of MFI zeolite for cumene cracking as a function of micropore volume. □ coffin-shaped MFI zeolite; ○ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

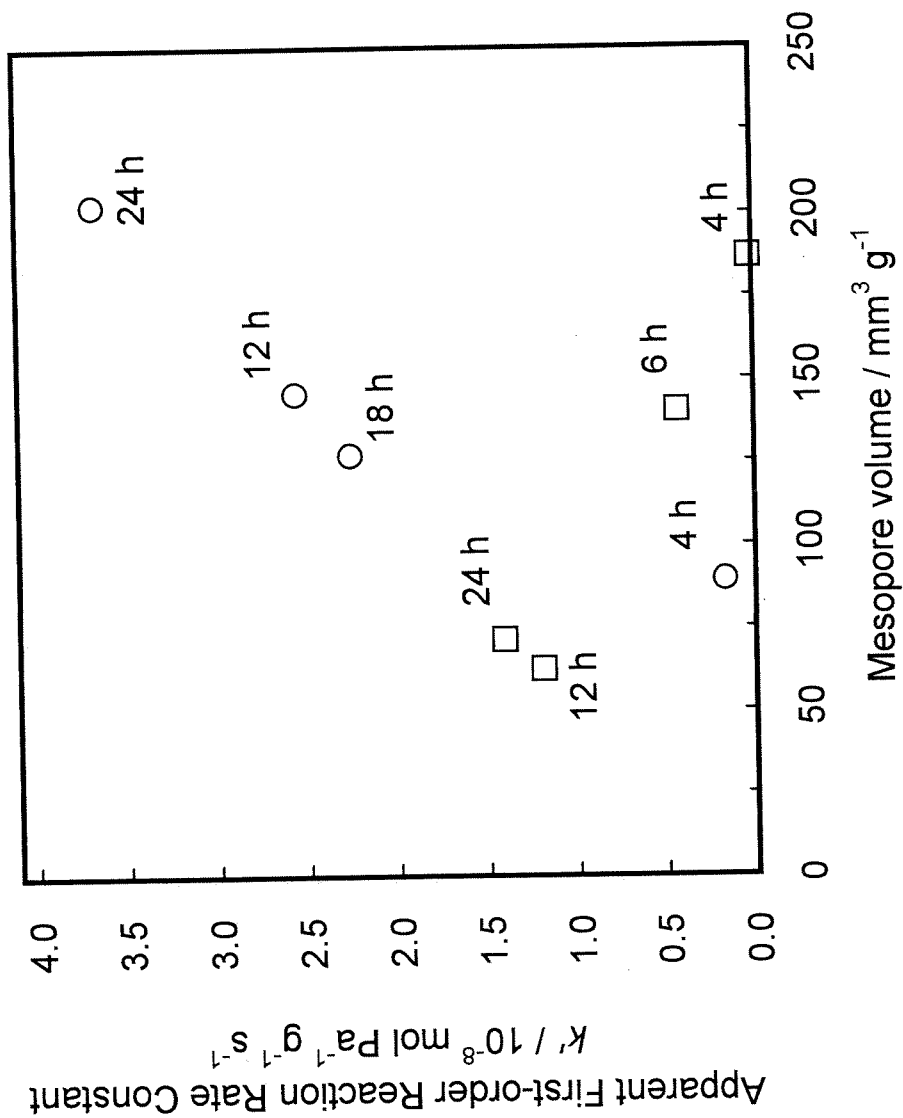


Fig. 5-32 Apparent first-order rate constant of MFI zeolite for cumene cracking as a function of mesopore volume. □ coffin-shaped MFI zeolite; ○ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

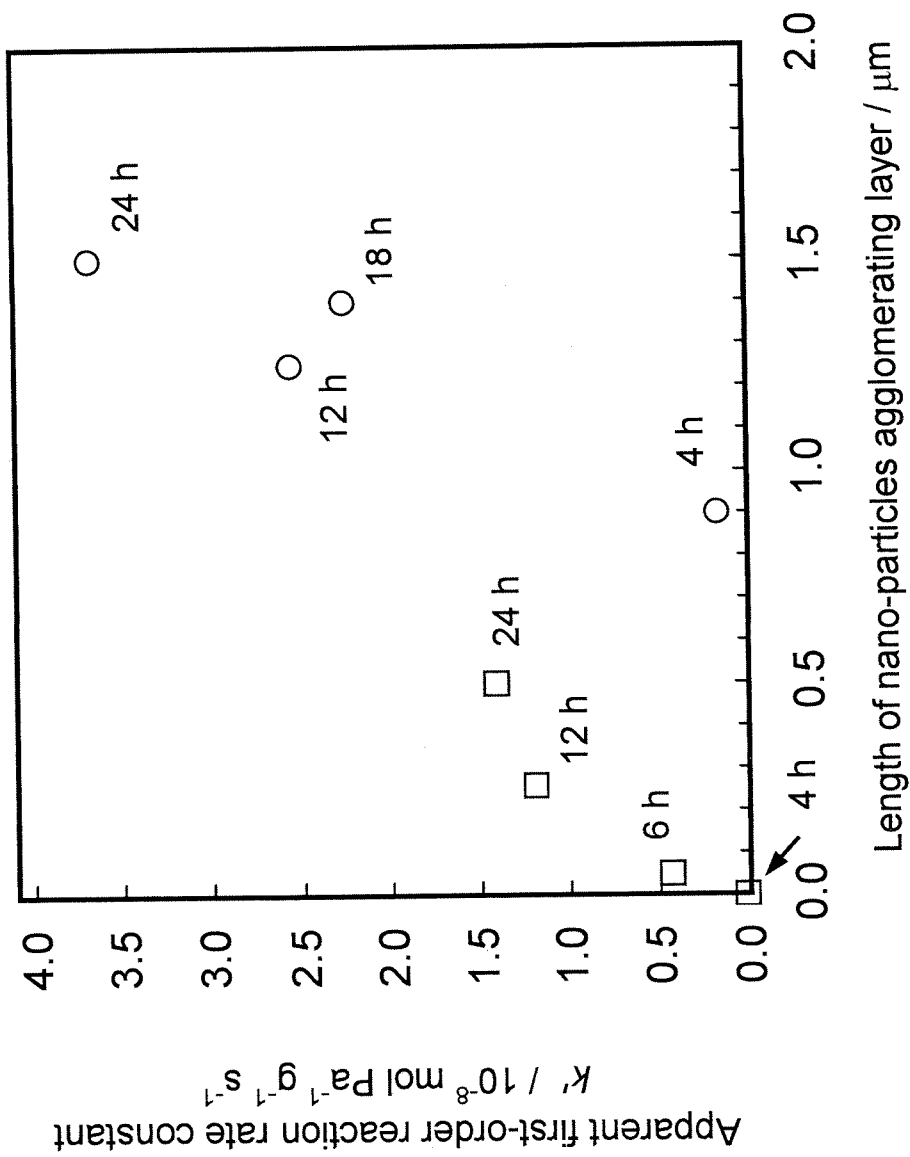


Fig. 5-33 Apparent first-order rate constant of MFI zeolite for cumene cracking as a function of length of "nano-particles" agglomerating layer. \square coffin-shaped MFI zeolite; \circ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

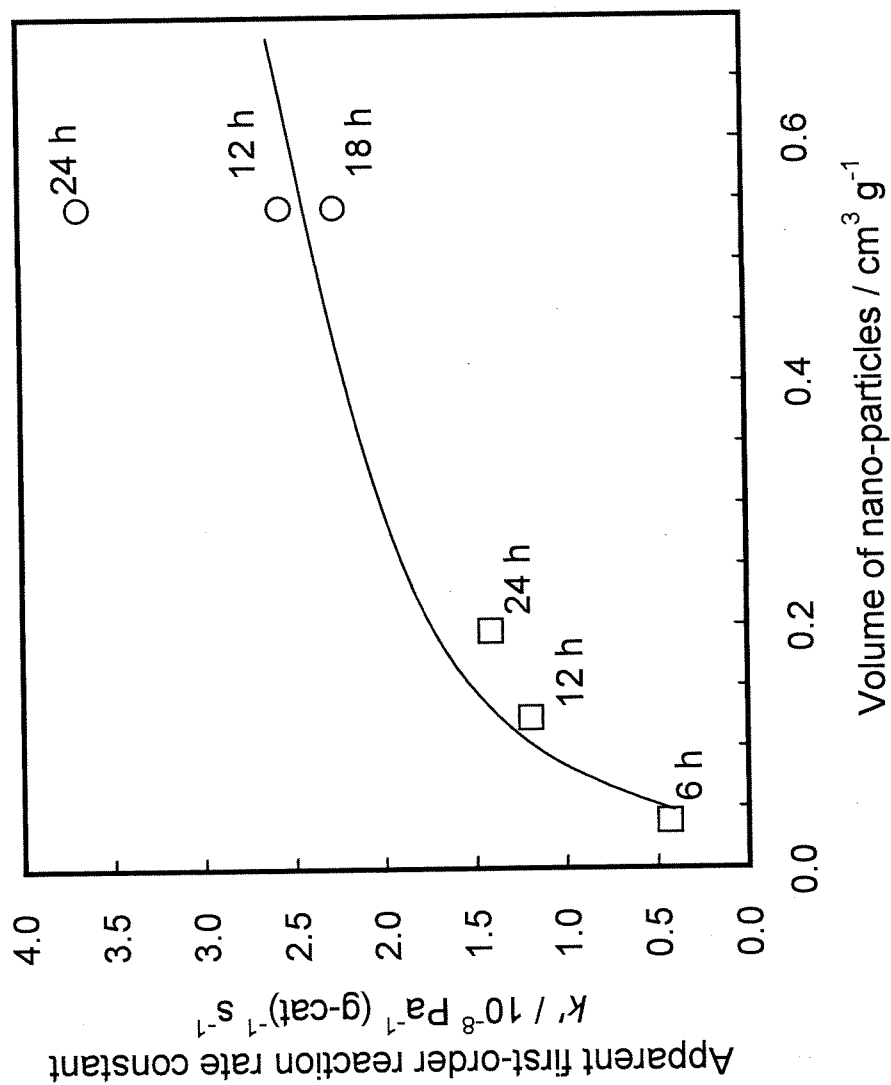


Fig. 5-34 Apparent first-order reaction rate constant k' of MFI zeolite for cumene cracking as a function of volume of nano-particles. \square coffin-shaped MFI zeolite; \circ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

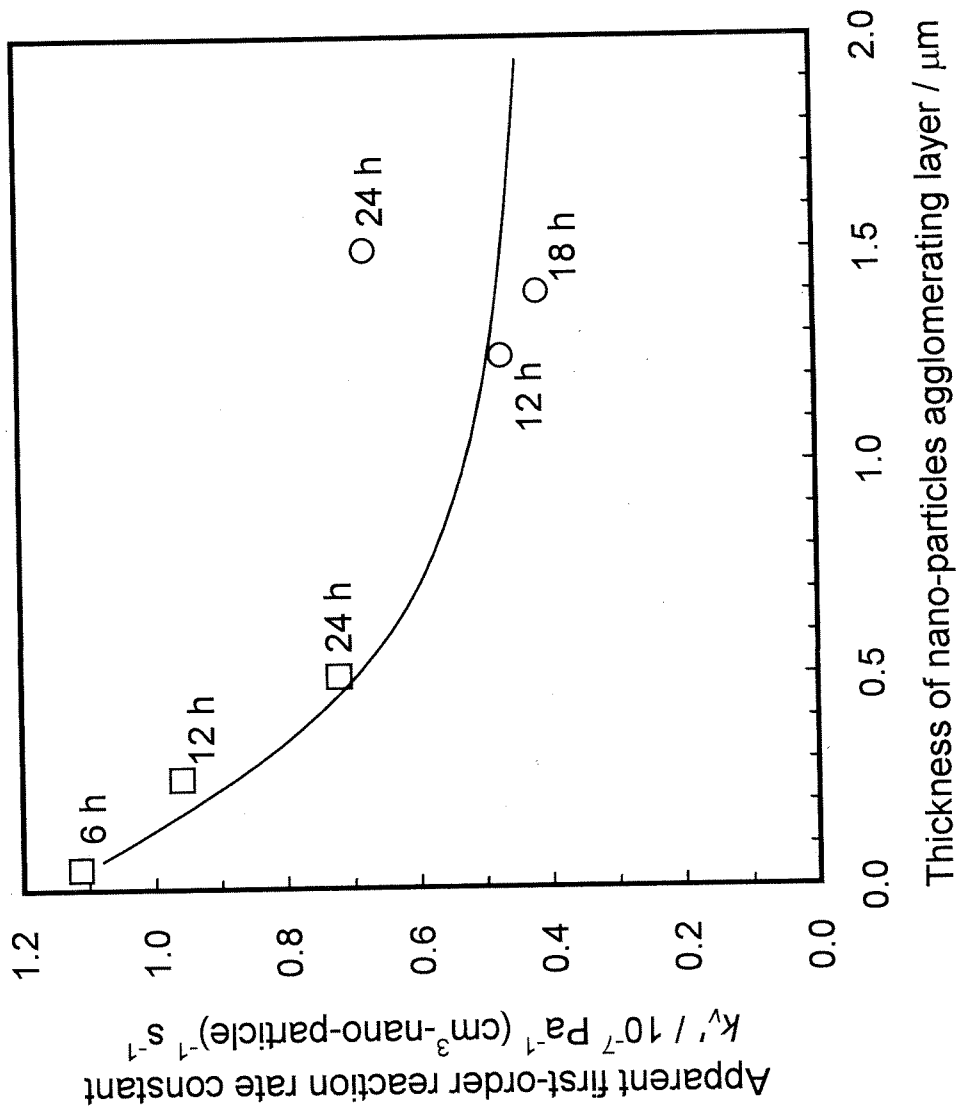


Fig. 5-35 Apparent first-order reaction rate constant k_v' of MFI zeolite for cumene cracking as a function of thickness of nano-particles agglomerating layer. □ coffin-shaped MFI zeolite; ○ spherical MFI zeolite. Crystallization period was indicated in the figure.

結論

MFI ゼオライトの結晶成長過程の検討

水熱合成した MFI ゼオライトのマイクロ・ナノスケールでの形態観察から、結晶成長には数十ナノメートルの大きさの“ナノ粒子”が関わっていると考えられる。

coffin 型 MFI ゼオライトの場合には、①結晶生成初期段階で、coffin 型をした dense なコアとなる MFI が生成する、②“ナノ粒子”がコアの上に積層していく、このとき、結晶内部となった“ナノ粒子”はインターグロースして dense なコアに転移する、③オストワルド-ライプニングを受けた表面の“ナノ粒子”が、モノレイヤー層を形成する、-このような結晶成長モデルを考えることができる。

いっぽう、球形の MFI ゼオライトの場合には、①結晶生成初期段階から“ナノ粒子”の凝集によって結晶を形成する、②“ナノ粒子”の凝集によって結晶が生成していく、③オストワルド-ライプニングを受けた表面の“ナノ粒子”がモノレイヤーを形成する、またこのとき、結晶内部となった“ナノ粒子”はインターグロースする、-このような結晶成長モデルを考えることができる。

MFI ゼオライトのマイクロ・ナノスケールでの形態と触媒特性との相関

MFI ゼオライトのメソ孔、つまり、結晶内の“ナノ粒子”どうしの隙間では、マイクロ孔に比べてクメンの拡散が有利になるため、“ナノ粒子”層を含む MFI ゼオライトでは、クメンのクラッキングに対して高い活性を与えたと考えられる。