

《解説》

ゼオライトの結晶径の制御

阿 部 潔

水澤化学工業株式会社研究所

ゼオライトを工業的に利用する場合には機能発現や操作性などのために結晶の大きさが問題になることが多い。ゼオライト結晶の晶出、成長機構についてはいくつかの考え方がありそれぞれに沿った数多くの実験報告がある^{1~7)}。また、原料による特徴や結晶径の支配因子についての報告も多い^{8~14)}。筆者らも工業上の必要性から各種ゼオライトの結晶径の制御について、長年検討を重ねてきた^{15,16)}。ここでは結晶径を制御するためにどのような要因があり、実際にどの程度まで変化させ得るのかについて、工業的な見地から述べる。

1. はじめに

天然に産出するゼオライトはミリメートルオーダーの比較的大きな単結晶が存在する。それに対して、合成ゼオライトの結晶は一般的に小さく、100ミクロン以下で得られるのが普通である。このように粒子は小さく、また狭い範囲で得られるが、その狭い範囲の中でも粒径の制御が必要なことがある。ゼオライトの応用例として最も大量に使用されている洗剤用ビルダーではイオン交換速度を速くすることと衣類への付着防止のために結晶径が小さく(2 μ m以下)、凝集体のない結晶であることが重要である。触媒として用いるときも結晶内部への拡散を速くするために小さい結晶が望まれる場合もあるし、逆に不必要な反応や劣化を防止するために大きな結晶が望まれることもある。吸着剤として用いる場合、成型して用いられることが多いが、成型のしやすさは結晶径および2次粒子径分布に大きく影響される。粉体として取り扱う場合でも粒子径が問題になる。そして、これら従来の利用とは別に新たに、ゼオライトが定形粒子であることを応用した工業的利用法が進んでいる^{17,18)}。その代表例がプラスチックフィルム用アンチブロッキング剤である。この場合ゼオライトのままではプラスチックに練り混むときに結晶水の脱離に起因する発泡の問題や遊離アルカリによるプラスチックへの影響があり、そのために結晶の外観を保ったまま交換性カチオンや骨格アルミニウムを除去して非晶質にしてから用いられている。このときにもフィルムの種類や用途に応じて粒子径の精密な制御が要求される。このように工業的にゼ

オライトを用いるとき、本来の性質をより有効に利用するために用途に応じて結晶の大きさを制御しなければならないことが多い。ここではA型ゼオライトをモデルにして実際どのようにしたら結晶径を変化させられるのか述べる。

2. 合成プロセス

図1にA型ゼオライトの合成フローを示す。シリカ、アルミナ、ナトリウムの各原料を混合後、熟成、加熱して結晶化させる。加熱、結晶化する時の温度は通常100 $^{\circ}$ C以下で十分である。一般的にはアルミナ原料としてアルミン酸ナトリウム、ナトリウム原料には水酸化ナトリウムが用いられる。この合成のプロセスの中で、シリカ原料、混合方法、熟成温度、熟成時間、仕込み組成、種結晶添加による生成物の

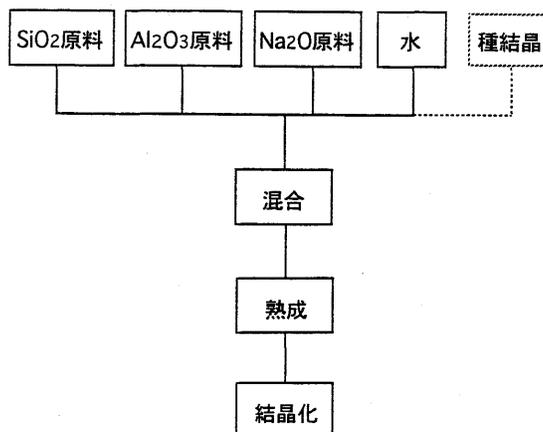
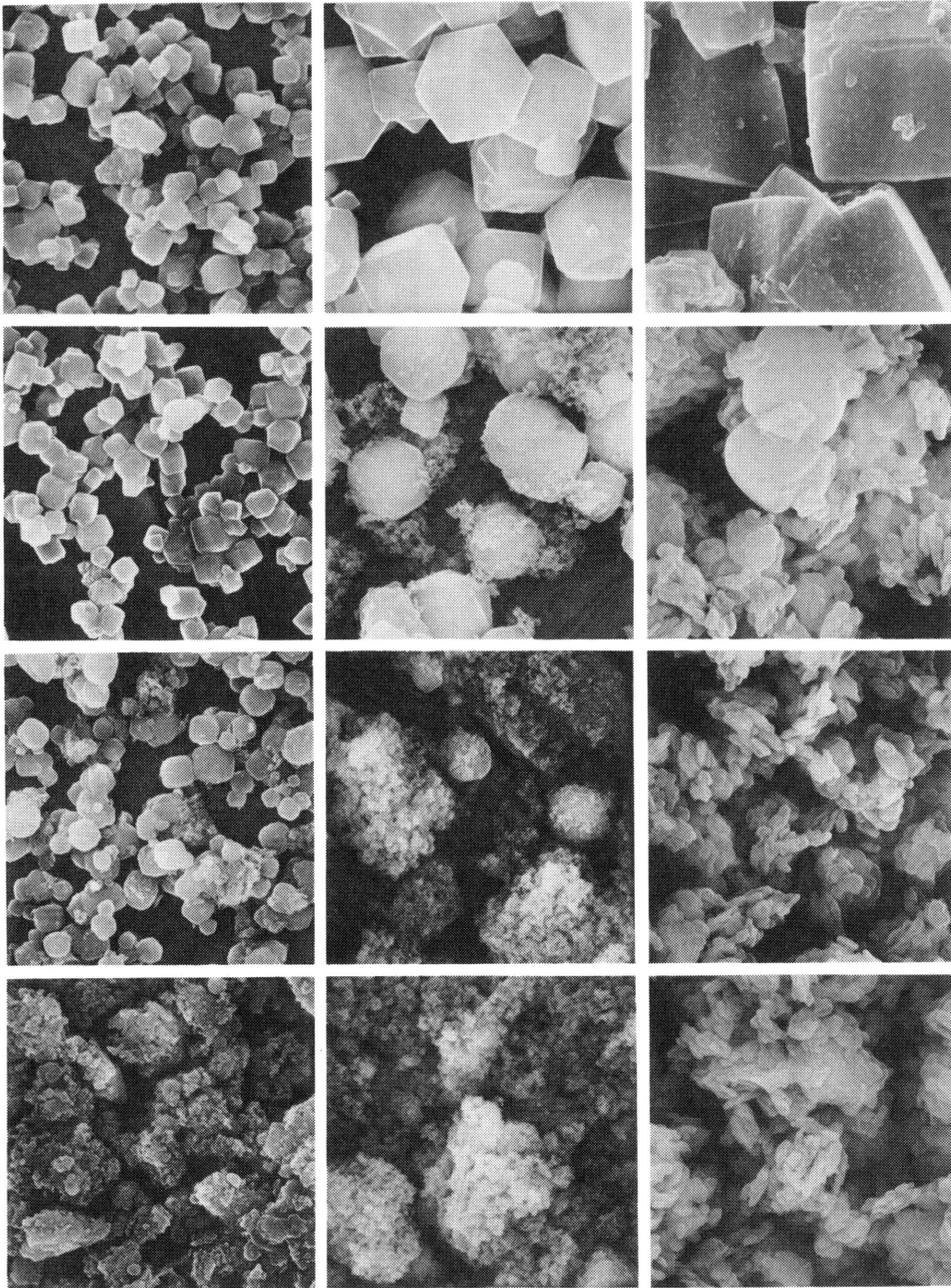


図1 A型ゼオライトの合成フロー



7 時間

5 時間 20 分

5 時間

混合後 4 時間 40 分

非晶質シリカ
モンモリロナイトの酸処
理によって得たシリカ

ケイ酸ナトリウム
市販 3 号ケイ酸ナトリウム

メタカオリン
ブラジル産カオリナイト
を 700℃で 2 時間焼成

1 μm

図 2 A 型ゼオライトの結晶化までの電子顕微鏡写真による変化
合成モル組成： $2.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 96\text{H}_2\text{O}$

結晶径の変化に注目した。

3. シリカ原料による生成物結晶径の違い

シリカ原料の違いによって生成するゼオライトの形状や種類が異なる場合があることは知られている。結晶径にはどのような影響を与えるのだろうか。

図2にA型ゼオライトの合成においてシリカ源として非晶質シリカとケイ酸ナトリウム溶液、メタカオリンを用いた場合の反応時間ごとの電子顕微鏡写真による生成物の変化の様子を示す。図3にそのときの結晶化度の推移を示す。図4に原料混合後から結晶化までの反応液中の固相（反応液をろ過、水洗したもの）のSi/Al比の変化を示す。あきらかに非晶質シリカを原料としたものは結晶化が早く終了し、生成物の結晶径が小さい。ケイ酸ナトリウム、メタカオリンの順で結晶径も大きくなり、結晶化時間も長くなっている。

通常ゼオライトができる前には非晶質ゲルが生成

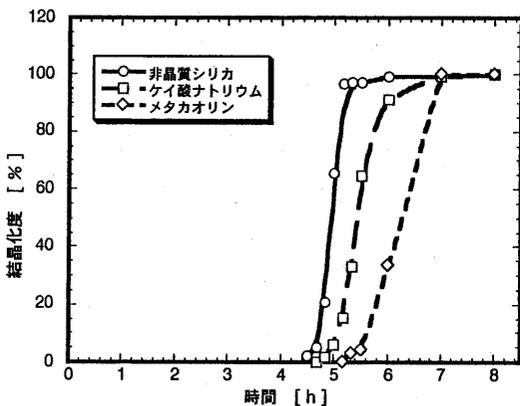


図3 シリカ原料による結晶化時間の違い

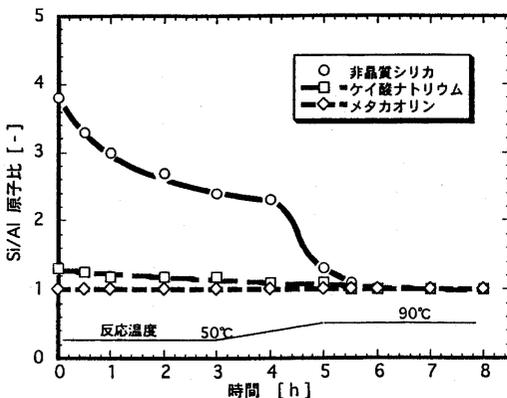


図4 A型ゼオライト合成過程の固相のSi/Al比の変化

する。これが液相中の OH^- で解重合され、水和カチオンを中心として再配列が行われ核が発生すると考えられている⁷⁾。この過程をシリカ原料としてケイ酸ナトリウムを用いた場合にあってはめると、アルミニウム溶液と混合されると非晶質アルミノケイ酸ナトリウムゲルが生成し、その後、核発生へ進む。これに対し非晶質シリカを用いた場合は、シリカがすぐには溶解できず固体として存在し、液相中に多くの OH^- が存在している。そのためケイ酸ナトリウムを用いた場合のゲルと比較してシリカの溶解速度が速く、しかも溶けたシリケートイオンが液相中にすでに存在しているアルミネートイオンとすぐに結びつき、多数の核が発生しやすい。そのため生成物の結晶径が小さくなると考えられるのではないだろうか。メタカオリンでは液相中の OH^- 濃度は最も高い。しかし、結晶化が遅く、結晶径も大きくなっている。仮説としてはメタカオリンのSi-O-Alの結合は非晶質Si-O-Siよりもアルカリ溶液中で切断されにくく、かつ、液相中の OH^- 濃度が高いためシリケートイオン、アルミネートイオンの溶解度も高く核発生が少ない。その結果、結晶化が遅れ結晶径も大きくなると考えている。

原料の反応性、溶解性、混合したときの固相と液相の組成の違いが生成する結晶径に影響を与えている。

4. 熟成—そのときの核発生と核成長

図5に熟成時間を変化させて結晶化させたときの生成物の結晶径に関する井上らの実験結果を示す⁹⁾。熟成時間が10時間程度までは結晶径はいちじるしく小さくなっていくがそれより長時間になるとほぼ一定となっている。熟成時間が短い場合、熟成温度

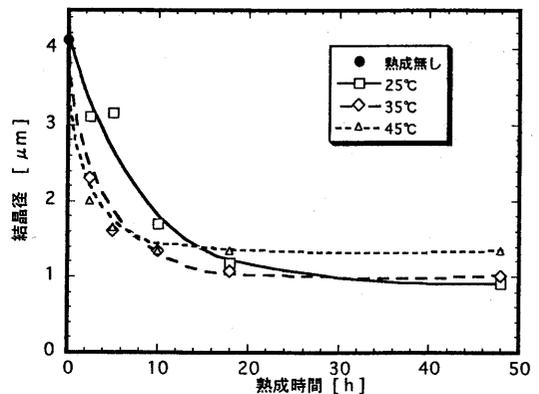


図5 熟成時間の生成物結晶径への影響⁹⁾

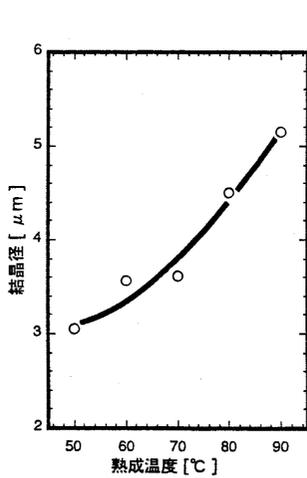


図6 熟成温度の影響

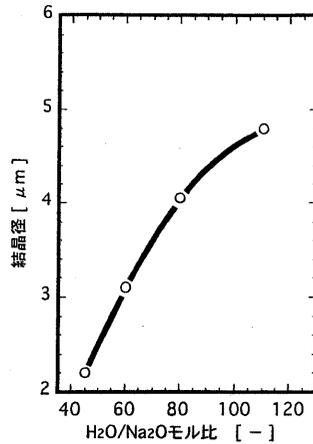


図7.1 H₂O/Na₂Oモル比の影響

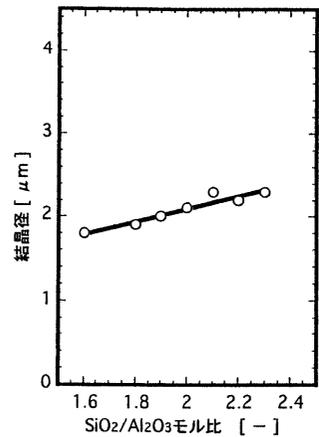


図7.2 SiO₂/Al₂O₃モル比の影響

図7 仕込み組成の結晶径に与える影響

の高い方が結晶径は小さい。ところが熟成時間が長くなると低い温度の方が小さくなっている。

図6に熟成時間が短時間(2時間)で50℃以上の場合の影響を示す。ここでは明らかに熟成温度が高くなると結晶径が大きくなっている。図5に示した結果と矛盾するようであるが、核発生速度に較べて核成長速度の方がより大きな温度依存性をしめすと考えれば説明できる。

ゲルの存在しない透明なアルミノケイ酸塩溶液からゼオライトを合成する際、結晶化の前の段階の液相中に極微量な種晶、またはアルミノケイ酸塩化学種の存在がNMRスペクトル等により指摘されている^{8,10)}。ゲルの存在する系においては、結晶化が開始するまで、反応系の中の固体はXRDによる観察では非晶質であり、結晶としての発生・成長は確かめられていない。しかし、熟成条件によって結晶径が変化することからゲルの存在しない系と同様に核発生および核成長が起きており、それが生成物の結晶径に影響を与えていると推論できる。

5. 仕込み組成の影響

H₂O/Na₂Oモル比の結晶径に与える影響を図7.1に示す。H₂O/Na₂Oモル比が小さいほど結晶径は小さくなっている。液相中のOH⁻濃度が高い場合アルミノシリケートゲルの溶解度が高くなり核発生速度の増加割合が核成長のそれよりも大きくなって生成物の結晶径が小さくなったと考えられる^{9,16)}。

SiO₂/Al₂O₃モル比の影響を図7.2に示す。SiO₂/Al₂O₃モル比の増加に応じて粒径も大きくなる。この組成範囲ではAl過剰またはSi過剰の条件でも、

生成したのはA型ゼオライトであり、その組成はSiO₂/Al₂O₃≒2であった。

Si過剰の条件ではゲルが溶解した際に液相にはシリケートイオンが存在するため一部Si-O-Siの結合が生成する。Lowenstein則に基づけば、Si/Al≒1であるA型ゼオライトにはSi-O-Siの結合はないと考えられる。つまりSi-O-SiはA型ゼオライトの核とはならない。そのため、液相中にアルミネートイオンが存在していてゲルからの核発生が容易であるAl過剰条件での反応と較べて、核発生が少なく生成物の結晶径が大きくなると推定できる。これはシリカ原料の項目で述べたことと符合している。

6. 種結晶の添加による影響

図8に種結晶添加が結晶径に及ぼす影響に関する井上らの実験結果を示す⁹⁾。粒子径1μm以下の種

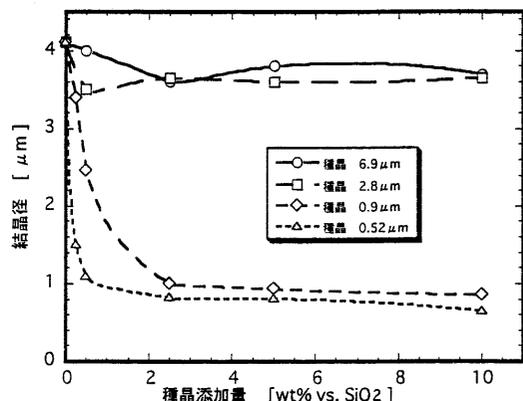


図8 種晶添加による影響⁹⁾

結晶を用いた場合は結晶径を小さくする効果があったが、 $2.8\mu\text{m}$ 以上ではほとんど効果は認められない。微細な種結晶の添加効果が大きいのは、同じ重量%の添加でも結晶の個数が多いためと井上らは推定している。

工業的な連続生産では反応容器壁面に種結晶が常に付着していると考えなければならない。これが時として生成物の粒子径に大きな影響を与えることがある。

7. 混合, 攪拌

混合での原料の注加方法や注加順序, それらの温度差によっても混合ゲルの状態(粘度, 凝集物の有無など)が大きく変化し生成物粒子径にも影響を及ぼすことがある。しかしながら, これらの効果は仕込み組成によっても異なった方向で発現することがあり普遍的なものとはいえない。

また, 混合時や熟成時の非晶質ゲルに対する機械的攪拌, 粉碎の有無, 強弱も生成物粒子径に影響を与えることがある。特に数 m^3 ~数十 m^3 規模での工業的な合成になると用いる装置の特性と反応条件の組み合わせで粒子径を制御することになり, 装置の選定が重要になることも多い。

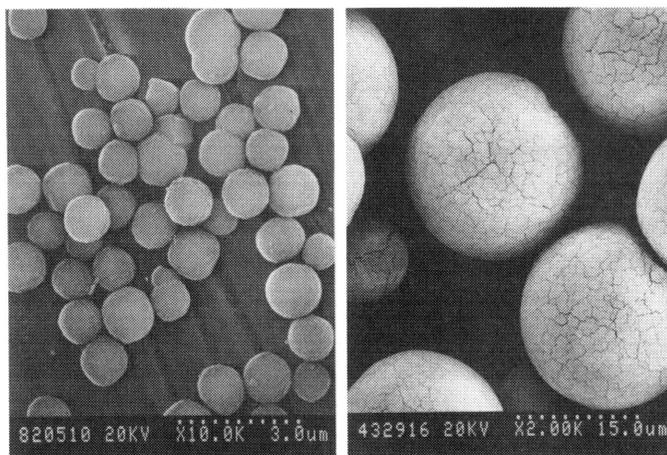
8. まとめ

ゼオライトの結晶径は結晶ができる以前の核の発生, 成長によって決定されると推論している。結晶径に影響を与える要因とそれを変化させたときの結晶径の変化を表1にまとめた。図9にA型以外の結晶径を変化させた電子顕微鏡写真の一例を載せる。

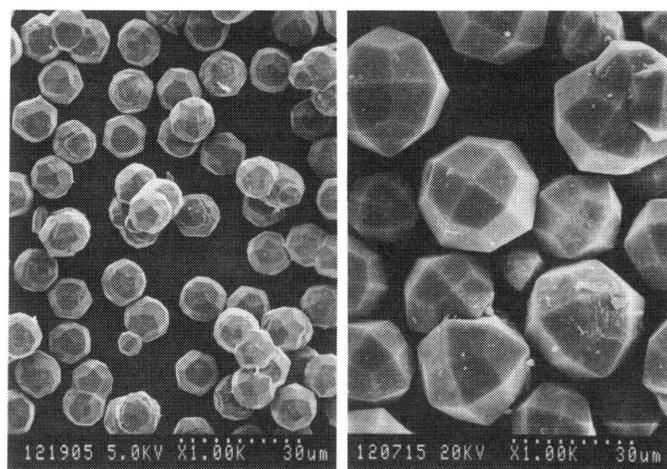
今後さらに粒径の細かい物, 例えばサブミクロンで分散性の良好なもの, あるいは大きな単結晶が工業的に要求されるなど, 結晶径の精密制御がますます重要になると予想される。今回は述べなかったが種々の修飾技術とあいまって, ゼオライトの応用範囲がさらに拡大していくことを期待している。

表1 結晶径に与える要因とその効果

要因	粒子径に与える効果
シリカ原料	非晶質シリカ<ケイ酸ナトリウム<メタカオリンの順で大きくなる
仕込み $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	Na_2O 濃度を高くすると小さくなる
仕込み $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3 濃度を高くすると小さくなる
熟成時間	長くすると小さくなる
種結晶	微小な結晶の添加により結晶径が小さくなる



Pc型ゼオライト



アナルサイム

図9 Pc型およびアナルサイムの電子顕微鏡写真

文 献

- 1) Robert W. Thompson, *Zeolites*, 5, 302-308 (1985).
- 2) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Magie and E. Lippmaa, *Zeolites*, 3, 292-294 (1983).

- 3) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Magie and E. Lippmaa, *Zeolites*, **5**, 49–52 (1985).
- 4) Fred Roozeboom, H. E. Robson and S. S. Chan, *Zeolites*, **3**, 321–328 (1983).
- 5) C. L. Angell and W. H. Flank, "Molecular Sieves-II", ed. by J. R. Katzer, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1977), pp. 194–206.
- 6) L. S. Dent Glasser and G. Hervey, *Proceeding of the 6th IZC*, **1983**, 925–933.
- 7) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York (1974), pp. 333–344.
- 8) 板橋慶治, 笠原泉司, 高石哲男, 日本化学会誌, **1989**, 318–323.
- 9) 井上耕三, 吉田 章, 日本化学会誌, **1989**, 368–370.
- 10) 清住嘉道, 鈴木邦夫, 新 重光, 日本化学会誌, **1983**, 374–376.
- 11) P. C. Borthkur, A. A. Naovi, G. C. Battacharya, S. N. Dutta and M. S. Iyenger, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **38**, 100–107 (1979).
- 12) N. Burriesci, M. L. Crisafulli, N. Giordano and J. C. J. Bart, G. Polizzotti, *Zeolites*, **4**, 384–388 (1985).
- 13) L. S. D. Glasser and E. E. Lachowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 393–398.
- 14) W. Meise and F. E. Schwochow, "MOLECULAR SIEVES", ed. by W. M. Meier and J. B. Uytterhoeven, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1973), pp. 169–177.
- 15) K. Usui, K. Abe, T. Tokita, S. Imafuku and M. Ogawa, "Chemistry of Microporous Crystals", ed. by T. Inui, S. Namba and T. Tatsumi, Kodansha, Elsevier (1991), pp. 21–28.
- 16) 小川政英, 阿部 潔, 薄井耕一, 中澤忠久, 日本化学会誌, **1989**, 358–363.
- 17) 中澤忠久, ゼオライト, **5**, 21–26 (1988).
- 18) 特公昭 61–36866.
- 19) S. Ueda, N. Kageyama and M. Koizumi, *Proceedings of the 6th IZC*, **1983**, 905–913.

Controlling Crystal Size of Zeolite

Kiyoshi ABE

Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

Crystal size of zeolite often becomes an issue owing to its functional appearance and processibility in case of utilizing it industrially. There are some theoretical approaches to the crystallization and the crystal growth of zeolite crystal, and much work has been reported on those themes.^{1–7)} Furthermore, there have been many investigations into the dominant factor of crystal size.^{8–14)} With industrial necessity, we have thoroughly examined the controlling the crystal size of various zeolites through many years. In this paper, we report what kind of factors are there for controlling the crystal size of zeolite and to what extent can the crystal size be changed, from the industrial point of view.

Key words: Zeolite, Synthesis, Crystal size, Silica source, Nucleation, Nuclei growth.