論文特集「ゼオライトの化学とその応用」

(日本化学会誌, 1989, (3), p. 352~357)

© 1989 The Chemical Society of Japan

クリストバル岩からの ZSM-5 ゼオライトの結晶化

(1988 年 7 月 7 日 受理)

成田 榮一*・山岸 俊秀・田中 明広・秋戸 賢一

粉碎・乾燥したクリストバル岩またはこれを酸処理した試料に水酸化ナトリウム、水および鋳型剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキッドを所定量 ($(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim0.20$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0\sim0.20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$) 添加し、十分かきまぜたのちオートクレーブに入れ、自己加圧下、温度 $130\sim170^\circ\text{C}$ で 3 時間から 5 日間保持した。クリストバル岩を構成している α -クリストバライト, α -トリジマイトおよび無定形シリカは時間とともに溶解し、これにともなって結晶化度の高い角形粒子の ZSM-5 ゼオライトが結晶化した。しかしながら、 α -石英は溶解せず、幾分結晶化が進行したが、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を低くすることによって結晶成長を抑制できることがわかった。ZSM-5 の最適合成条件としては、 $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$, 温度 170°C , 保持時間 1 日間が得られた。速度論的検討を行なった結果、ZSM-5 の核発生速度および結晶化速度の見かけの活性化エネルギーとして、それぞれ、 $50.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ および $44.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ が得られた。未処理試料を原料とした場合には、核発生の誘導期間は長くなったが、ZSM-5 の結晶化挙動には大きな違いは認められなかった。

1 緒 言

Mobil Oil 社によって開発された高ケイ酸質ゼオライト ZSM-5 は、そのユニークな細孔構造から、石油化学工業における各種反応の優れた分子形状選択性触媒として大きな注目を浴びている^{1)~3)}。この細孔は酸素十員環から形成されているため直径は約 0.6 nm (やや楕円形) であり、この細孔径を生かしたモレキュラーシーブ⁴⁾や高ケイ酸質の表面特性を生かした疎水性吸着剤⁵⁾⁶⁾としての利用も提案されている。本研究では、今後さらに用途の拡大が期待される ZSM-5 を安価な天然鉱物から合成しようとするものである。

ZSM-5 合成の研究は数多く行なわれているが、シリカおよびアルミナ源として天然鉱物を用いた例は、英国産カオリン⁷⁾、宮城県産モルデナイト⁸⁾、秋田県産クリノプロクロライト⁹⁾および新潟

県産酸性白土⁹⁾からテトラプロピルアンモニウム (以下 PTA と略記する) イオン存在下で合成した例や、多量の合成シリカに少量のアロフェン (鹿沼土) を加えたものから PTA イオン非存在下で合成した例¹⁰⁾¹¹⁾などがあるだけである。しかしながら、天然鉱物を原料とする場合には、脱アルミニウムのために酸処理が必要であり、工業的規模で実施するには酸処理後の固-液分離や洗浄およびその後の乾燥工程で困難が多いとされている。

一方、最近青森県一帯に約 2 億 7000 万トンのクリストバル岩が埋蔵されていることが判明した¹²⁾。この鉱物は、海中のケイ藻が堆積してできた泥岩であり、シリカ 90% 前後、アルミナ 3~5%, 酸化鉄 1% 程度ととくにシリカ成分が高い鉱物である。青森県産のクリストバル岩は見かけの比重が約 2.2 であり、気孔率 50% と微細な気孔が多数含まれており、その細孔径も平均 7 nm と大きいことが知られている¹³⁾。このように比表面積が大きいことに加え、主な構成鉱物が α -クリストバライトであるところからクリストバル岩のシリカは化学的に活性であり、アルカリ水溶液に対する溶解速度も大きいと考えられる。クリストバル岩を化学原料として用いることはすでに試みられており、A 型ゼオライト¹⁴⁾、ホージャサイト型ゼオライト¹⁵⁾の低温合成も報告されてい

八戸工業高等専門学校工業化学科, 031 八戸市田面木字上野平

- 1) S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, P. B. Weisz, *CHEMTECH*, **6**, 86(1976).
- 2) C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249(1977).
- 3) J. R. Anderson, K. Fogar, T. Mole, R. A. Rajadhyaksha, J. V. Sanders, *J. Catal.*, **58**, 114(1979).
- 4) 庄司 宏, 金井 靖, 難波征太郎, 八嶋建明, 日本化学会第 43 春季年会講演予稿集 II, p. 1238(1981).
- 5) N. B. Milestone, D. M. Bibby, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34**, 73(1983).
- 6) E. Narita, N. Horiguchi, T. Okabe, *Chem. Lett.*, **1985**, 787.
- 7) P. I. Reid, *Eur. Pat. Appl.*, **1983**, 68817.
- 8) Y. Goto, L. B. Sand, "International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites", Budapest (1985) p. 23.

- 9) E. Narita, K. Akito, *Chem. Lett.*, **1986**, 1837.
- 10) 丸岡俊晴, 八木 豊, 大木昌一, 日本化学会第 50 春季年会講演予稿集 I (1985) p. 709.
- 11) 高岩裕圭, 石沢 昇, 渋谷剛美, 第 1 回ゼオライト研究会発表会講演予稿集, p. 105(1985).
- 12) 青森県商工労働部鉱成保安課報告 (1985) p. 12.
- 13) (財)工業開発研究所, 吸着性セラミックス材料の高度利用技術開発業務成果報告書 (1986).
- 14) K. Hukuo, Y. Hikichi, T. Miwa, *Mineral. J.*, **12**, 72 (1984).
- 15) 引地康夫, 福尾券一, 三輪 徹, 窯協, **93**, 717(1985).

る。本研究では、まだ未利用資源であるクリストバル岩の有効利用をはかる目的から、これを原料として用い、ZSM-5 の合成を試みた。

2 実 験

2.1 クリストバル岩試料と試薬

シリカおよびアルミナ成分としては、青森県東通村目名産クリストバル岩（純度がもっとも高く、埋蔵量ももっとも多いと推定されている）を 100 メッシュに粉碎したのち、110°C で乾燥した試料（SiO₂: 88.3%, Al₂O₃: 2.90%, Fe₂O₃: 0.56%, Na₂O: 0.27%）と、さらにこれを 18 mol・dm⁻³ 硫酸により処理を行なった試料（SiO₂: 92.3%, Al₂O₃: 2.55%, Fe₂O₃: 0.28%, Na₂O: 0.07%）を用いた。水酸化ナトリウムとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドは市販特級試薬を用いた。

2.2 ZSM-5 ゼオライトの合成

所定のモル比に配合した α (TPA)₂O-*b* Na₂O-*c* Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O 系反応混合物 10 g をポリプロピレン製ビーカー中で十分かきまぜたのち、内容積 20 cm³ のステンレス鋼製オートクレーブに入れ、自己加圧下、温度 130~170°C において 3 時間~5 日間保持することにより合成を行なった。固体生成物は遠心分離したのち、十分水洗し、110°C で乾燥した。

2.3 固体生成物の評価

2.3.1 粉末 X 線回折測定と結晶化度の評価：リガク製 X 線回折装置ガイガーフレックス RAD-II C 型を用い、対陰極 Cu (Ni フィルター)、管球電圧 30 kV、電流 15 mA の条件で行なった。固体生成物の結晶化度は、標準試料¹⁶⁾に対する $2\theta=22.5\sim 25.0^\circ$ (ZSM-5) および $2\theta=26.0\sim 27.0^\circ$ (α -石英) におけるピーク面積比から求めた。

2.3.2 電子顕微鏡観察：日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-T 20 型を用いて行なった。

2.3.3 熱分析：真空理工製熱分析装置 TGD-3000 型を用いて行なった。標準試料として α -Al₂O₃ を用い、空気雰囲気中、昇温速度 10°C・min⁻¹ の条件で測定した。

2.3.4 B. E. T. 比表面積測定：柴田科学器械工業製迅速表面積測定装置 SA-1000 型を用い、液体窒素温度における N₂ 吸着の一点法により行なった。

2.3.5 組成分析：生成物試料を精秤したのち、白金るつぼ中で炭酸ナトリウム-ホウ酸混合物と一緒に熔融分解し、放冷後塩酸により浸出した。SiO₂ は析出したシリカゲルを濾別したのち加熱し、重量分析により求めた。Fe₂O₃ は濾液中の Fe 濃度を原子吸光分光光度法により求め、算出した。Al₂O₃ は濾液にアンモニア水を添加して水酸化アルミニウムを沈殿させ、これを濾別したのち、ふたたび加熱し重量分析により求めた。

3 結果と考察

3.1 ZSM-5 の結晶化挙動

原料と代表的な生成物の粉末 X 線回折パターンをそれぞれ図 1 と 2 に示す。図 1 の A はクリストバル岩であり、 α -クリストバ

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of cristobalite rock samples

A : Natural cristobalite rock,

B : 18 mol·dm⁻³ H₂SO₄ treated cristobalite rock

C=α-Cristobalite, Q=α-Quartz, T=α-Tridymite

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of solid products

A : Product from natural cristobalite rock,

B : Product from acid-treated cristobalite rock

Q=α-Quartz, all other peaks=ZSM-5

16) 標準試料としては、それぞれの最高の結晶化度の生成物を得た条件で、市販のゾルを原料として合成したものを用いた。[ZSM-5] 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.01 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O, 170°C, 4 日間, [α -石英] 0.15 Na₂O-SiO₂-50 H₂O, 230°C, 3 日間。

イト¹⁷⁾のほかに α -トリジマイト¹⁸⁾, α -石英¹⁹⁾が検出された。青森県産クリストバル岩の構造については、Hukuo ら²⁰⁾によって調べられているが、目名地区のクリストバル岩はオパール CT 型と

17) ASTM カード 11-695.

分類されており、図1の結果もこれと一致している。Bは $18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 処理クリストバル岩であるが、Aと同じようなパターンを示した。図2のAは図1のAを原料として、 $0.10 (\text{TPA})_2\text{O} \cdot 0.10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0193 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ 系において 170°C で2日間加熱したもので、 α -クリストバライト、 α -トリジマイトが消失し、これに代わって ZSM-5 の生成が認められた。クリストバル岩に含まれる無定形のシリカも同様の挙動をしているものと考えられる。一方、 α -石英は合成前と比較して幾分結晶化が進行した。図2のBは図1のBを原料として $0.10 (\text{TPA})_2\text{O} \cdot 0.10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0162 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ 系において 170°C で2日間加熱したもので、Aと同じようなパターンを示したが、2 θ が 23.0° と 23.2° で鋭く分岐しているところが異なっている。これはBの生成物の方がAよりも結晶性が優れていることを意味している²⁰⁾。まとめると上記のようになる。

以上の結果から、クリストバル岩を原料としても ZSM-5 が合成出来ることを確認した。また、酸処理クリストバル岩を原料とした場合の方が、ZSM-5 の結晶化が幾分高いことから、以後断りのないかぎり、酸処理クリストバル岩を原料とした場合の結果について述べる。

3.2 $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比 (α 値) の影響

$\alpha (\text{TPA})_2\text{O} \cdot b \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0162 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ 系において、ZSM-5 の結晶化挙動におよぼす反応混合物の $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の影響を検討した。その結果を図3に示す。 α 値が 0.05 および 0.10 では6時間の ZSM-5 核発生誘導期間が認められ、0.02 ではこれが認められなかったが、核発生後の結晶化速度はいずれも大きく、 $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比は ZSM-5 の結晶化挙動に影響が少ないことがわかった。なお、 α 値が0の場合は、酸処理酸性白土を原料とした場合と同様⁹⁾、ZSM-5 は生成しなかった。

3.3 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比 (b 値) の影響

$0.10 (\text{TPA})_2\text{O} \cdot b \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0162 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ 系において、ZSM-5 の結晶化挙動におよぼす反応混合物中の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の影響を検討した。その結果を図4に示す。 b 値が 0.10 と 0.20 では ZSM-5 の結晶化速度は大きく、 b 値が0では ZSM-5 の生成はまったく認められなかった。クリストバル岩を原料とした ZSM-5 の生成は無機アルカリ成分が必要であることがわかった。酸処理酸性白土を原料とした場合、 b 値が 0.20 では α -石英の結晶化がかなり進んだが⁹⁾、クリストバル岩の場合はそれほど顕著ではなかった。これは原料のシリカ成分が前者では無定形シリカ、後者は α -クリストバライトであるため、溶解速度の違いに起因するものと考えられた。

3.4 合成温度の影響

$0.10 (\text{TPA})_2\text{O} \cdot 0.10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0162 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ 系にお

Fig. 3 Effect of $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on the crystallization of ZSM-5 and α -quartz in the $\alpha (\text{TPA})_2\text{O} \cdot 0.10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0162 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ system at 170°C

α value—○, △: 0.05, ●, ▲: 0.10, ●, ▲: 0.20

Fig. 4 Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on the crystallization of ZSM-5 and α -quartz in the $0.10 (\text{TPA})_2\text{O} \cdot b \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.0162 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ system at 170°C

b value—○, △: 0, ●, ▲: 0.10, ●, ▲: 0.20

いて、合成温度を 130, 150, および 170°C とした場合の結晶化の経時変化を図5に示す。温度 170°C では6時間の核発生誘導期間が認められたが、核発生後の結晶化速度は大きかった。温度を 150, 130°C と低くすると核発生誘導期間は長くなり、核発生後の結晶化速度も小さくなった。また、この系においては α -石英の結晶化はいずれの温度においてもほとんど進行しなかった。

3.5 ZSM-5 の結晶化に関する速度論的検討

図5における核発生までの時間の逆数を核発生速度、核発生か

18) ASTM カード 14-260.

19) ASTM カード 5-490.

20) K. Hukuo, Y. Hikichi, J. Jpn. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 78, 459(1983).

21) H. Nakamoto, H. Takahashi, Chem. Lett., 1981, 169.

Fig. 5 Effect of temperature on the crystallization of ZSM-5 and α -quartz in the 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.0162 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O system

Temperature—●, ▲: 130°C, ○, △: 150°C,
○, ▲: 170°C

ら結晶化度 50% までの時間の逆数を結晶化速度として, それぞれの見かけの活性化エネルギーを求めた²²⁾。図 6 は, それぞれについて Arrhenius プロットしたものであり, 得られた直線の傾きから核発生速度の活性化エネルギーは 50.9 kJ·mol⁻¹ となり, 結晶化速度の活性化エネルギーは 44.3 kJ·mol⁻¹ となることがわかった。

3.6 クリスタル岩の種類の影響

酸処理クリスタル岩のほかに未処理クリスタル岩, および同じ場所から採掘した無定形のアパタイトタイプの頁岩を原料とし 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-*c* Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O 系において, 温度 170°C で ZSM-5 の合成を行なった。その結果を図 7 に示す。未処理クリスタル岩を用いた場合は, 12 時間の核発生誘導

Fig. 6 Arrhenius plots for the crystallization rate (●) and nucleation rate (○) of ZSM-5 in the 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.0162 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O system

Fig. 7 Crystallization behavior of ZSM-5 and α -quartz in the 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-*c* Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O system at 170°C

Material—○, ▲: Acid-treated cristobalite rock (*c*=0.0162), ○, △: Natural cristobalite rock (*c*=0.0193), ●, ▲: Opal-A type rock (*c*=0.0190)

期間があり, 核発生後の結晶化速度も酸処理クリスタル岩を用いた場合に比べて幾分小さくなった。これによりクリスタル岩を酸処理することは有効であることが示されたが, その違いは大きなものではなかった。無定形シリカであるため反応性がよいと思われたオパールAタイプを用いた場合には, 1 日間の核発生誘導期間誘導があり, 核発生後の結晶化速度も非常に小さかった。ゼオライトの原料としては不適であることがわかった。

3.7 生成物の化学組成と B. E. T. 比表面積

a (TPA)₂O-*b* Na₂O-*c* Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O 系において, 170°C で 2~3 日間加熱したときに得られた生成物の ZSM-5 と α -石英の結晶化度, SiO₂/Al₂O₃ 比および B. E. T. 比表面積測定の結果を表 1 に示す。酸処理クリスタル岩を原料とした場合では, *a* 値の影響がほとんどみられず, いずれも高い結晶化度を示した。また, *b* 値を増すと結晶化度は幾分低下し, *b* 値を 0 とすると ZSM-5 の生成は認められなかった。一方, 生成物の SiO₂/Al₂O₃ 比は 50~60 であり, 反応混合物の SiO₂/Al₂O₃ 比と比較して幾分大きくなった。B. E. T. 比表面積の測定値は 250 m²·g⁻¹ 程度といずれも ZSM-5 としては十分な大きさをもっていることがわかった。未処理クリスタル岩を原料とした場合では, ZSM-5 の結晶化度は低下し, SiO₂/Al₂O₃ 比も 40 程度と小さくなった。B. E. T. 比表面積の測定値も 200~230 m²·g⁻¹ と幾分小さくなった。無定形のアパタイトタイプを原料とした場合は, ZSM-5 の結晶化度は 50% 程度と非常に低く, SiO₂/Al₂O₃ 比も 17.5 と小さいことがわかった。

3.8 TG-DTA 測定

酸処理クリスタル岩を原料とし, 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.0162 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O 系において, 170°C で 2 日間加熱したさいの生成物の TG-DTA を測定した。その結果を図 8 に示す。これから 500°C 付近において約 13% の重量減が認められた。これは ZSM-5 の細孔内に含まれる TPA イオンの加熱分解によるものと考えられる。

22) K. J. Chao, T. C. Tasi, M. S. Chen, I. Wang, J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 77, 547(1981).

Table 1 Effect of chemical composition of reaction mixture on the degree of ZSM-5 and α -quartz crystallization, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and the B. E. T. surface area of the solid product^{a)}

No.	Starting material	Reaction mixture		Degree of crystallization		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio	B. E. T. s. a. ^{b)} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
		<i>a</i>	<i>b</i>	ZSM-5 (%)	α -Quartz (%)		
1	18 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄ treated cristobalite rock	0.10	0.10	85.3	14.4	56.3	259
2		0.10	0.20	82.4	11.4	50.2	254
3		0.10	0	0	13.5	—	—
4*		0.20	0.10	87.3	11.2	54.9	254
5*		0.05	0.10	86.5	12.8	60.2	245
6	Natural cristobalite rock	0.10	0.10	82.8	14.1	41.2	233
7		0.05	0.10	76.5	13.2	—	212
8	Opal-A type	0.10	0.10	50.2	13.8	17.5	—

a) Reaction conditions: Reaction mixture—*a* (TPA)₂O—*b* Na₂O—*c* Al₂O₃—SiO₂—50 H₂O, Temperature—170°C, Time—48 h (*72 h).

b) Samples were heated at 500°C for 3 h before measurement.

Fig. 8 TG and DTA curves of the product from the 0.10(TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.0162 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O system at 170°C for 2 d

3.9 SEM 観察

酸処理クリストバル岩を原料とし、0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.0162 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O 系において、170°C で2日間加熱したときに得られた生成物の SEM 写真を図9に示す。クリストバル岩から結晶化した ZSM-5 は、約 5 μm の角形粒子であり、微細な不純物が混合していることがわかった。また、原料、組成および合成時間による生成 ZSM-5 の粒子径・形状への影響はほとんどみられなかった。

4 結 言

クリストバル岩をシリカおよびアルミナ源とした TPA イオン存在下での ZSM-5 の合成に関して、つぎの知見を得た。

(1) 酸処理クリストバル岩を原料とした場合、ZSM-5 の核発生誘導期間は 6~12 時間であり、その後の結晶化速度は大きいことがわかった。また、未処理クリストバル岩や無定形のオパール A タイプの頁岩を原料とした場合は、核発生誘導期間は長くなく結晶化速度は小さいことがわかった。

Fig. 9 Scanning electron micrograph of the product from the 0.10 (TPA)₂O-0.10 Na₂O-0.0162 Al₂O₃-SiO₂-50 H₂O system at 170°C for 2 d

(2) 原料中の α -クリストバルライト、 α -トリジマイトおよび無定形シリカは ZSM-5 に変化するが、 α -石英は溶解せず、ZSM-5 とともに結晶化が徐々に進行した。

(3) α -石英の結晶成長は、反応混合物中のアルカリ度を低くすることにより抑制できることがわかった。

(4) ZSM-5 の核発生および結晶化速度の見かけの活性化エネルギーとして、それぞれ 50.9 および 44.3 kJ·mol⁻¹ が得られた。

(5) 生成した ZSM-5 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 50~60 とかなり大きく、比表面積も ZSM-5 としては十分な大きさをもっていることを確認した。ただし、(6) に記述するように、生成 ZSM-5 は不純物をともなっており、ZSM-5 単味の正確な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比や比表面積については現在検討中である。

(6) ZSM-5 の結晶粒子は微細な不純物が多く含まれていたが約 5 μm の角形粒子であることが確認された。

Special Articles on Zeolite Chemistry and Technology

Crystallization of Zeolite ZSM-5 from Cristobalite Rock

Eiichi NARITA*, Toshihide YAMAGISHI, Akihiro TANAKA and Ken-ichi AKITO

*Department of Industrial Chemistry, Hachinohe National College of Technology;
Uwanotai, Tamonoki, Hachinohe-shi 031 Japan*

Zeolite ZSM-5 was easily synthesized from the reaction mixture of $(a=0.05\sim0.20)$ $(\text{TPA})_2\text{O}$ - $(b=0\sim0.20)\text{Na}_2\text{O}$ - $c\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 - $50\text{H}_2\text{O}$ at $130\sim170^\circ\text{C}$ for $3\text{h}\sim5\text{d}$ by using an acid-treated cristobalite rock from Aomori prefecture in place of some synthetic chemicals. The constituents of the rock: α -cristobalite, α -tridymite, amorphous silica and alumina, could be dissolved in an alkaline solution with the reaction time and changed to ZSM-5. However, α -quartz could not be dissolved. The crystal growth of α -quartz was depressed in a reaction mixture of low alkalinity. A typical set of conditions which attained a high degree of ZSM-5 crystallization was: a value; 0.10, b value, 0.10; temperature, 170°C ; time, 1d. The apparent activation energies for the rates of nucleation and crystal growth of ZSM-5 were determined to be $50.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $44.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. No significant difference was observed in the crystallization behavior of ZSM-5 when the raw rock was used as a starting material, though the induction period of nucleation of ZSM-5 was increased.