

## テーマ 「ハイシリカゼオライトをつくる」

愛媛大学名誉教授 逸見彰男

### 1) ハイシリカゼオライトとは

おもな成分として、ケイ素 (Si) とアルミニウム (Al) からできているゼオライトは、Si と Al の割合 (Si/Al 比) が、ふつう、1～3 ぐらいですが、なかには、それ以上 (5～10 以上) のものがあり、「ハイシリカゼオライト」と呼ばれています。ハイシリカゼオライトには、「ZSM-5」タイプ、「ZSM-11」タイプ、「ベータ」タイプ、「フェリエライト」タイプなど様々な種類があります。ここでは、有名な「ZSM-5」タイプのハイシリカゼオライトについて取りあげてみました。ZSM-5 は、1970 年代にモービル社 (当時のスコニー・モービル石油会社、現在はエクソン・モービル) によって開発され、「Zeolite Socony Mobil Number Five」と呼ばれたゼオライトです。国際ゼオライト学会は、ゼオライトの名称にアルファベット大文字 3 個からなる構造コードを使っていますが、ZSM-5 のコードは、「MFI」(モービル・ファイブの意味) です。モービル社は、石油 (炭化水素) を原料にして利用価値の高いガソリン等を製造するのにゼオライトを触媒として応用する研究開発を行いました。ZSM-5 は、固体酸触媒 (通常、酸は、硫酸や塩酸などのように液体であって、いろいろな化学反応を素速く進めるための触媒の働きもありますが、粉末固体の状態では酸としての性質を示すものもあり、とくにこれを「固体酸」と呼びます) の機能を持っており、石油分野への適用のみならず、自動車排ガスのノックスの除去や、リサイクルが望まれている廃プラスチックの油化 (ガソリンへ変える等) などの環境分野への応用が広がっています。

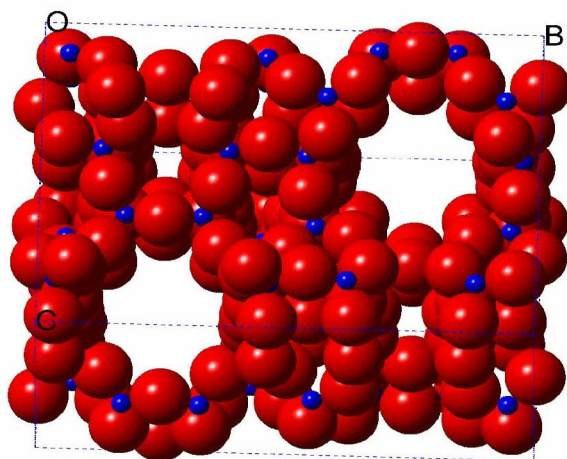


図-1 ハイシリカゼオライト ZSM-5 の構造

ZSM-5 は図-1 (青丸は、ケイ素で、ごく一部はアルミニウムを示す; 赤丸は酸素を示す) のような 3 次元の構造を持っており、孔 (孔隙) の大きさは 5～6 Å です。この孔隙の大きさと酸性的性質により、反応物の形を選択できる優れた触媒機能を発揮します。このゼオライトは、平面的な構造で表すと図-2 のようで、赤線で示したような 5 角形の構造部分 (5 員環と呼びます) が多数存在します。ギリシア語で「5」のことを「ペンタ」ということから、このよう

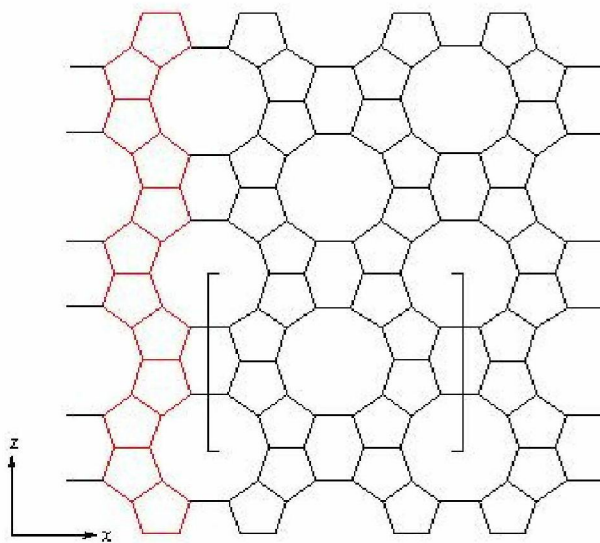


図-2 ZSM-5 の平面構造図

な5員環（ペンタシル骨格）の構造を持つゼオライトのことを「ペンタシル型ゼオライト」と呼んでいます。ZSM-5は、代表的な「ペンタシル型ゼオライト」です。

## 2) 石炭灰から ZSM-5 をつくる

石炭灰は、おもな成分としてケイ素（40～75%）、アルミニウム（25～35%）からなり、ごく少量の鉄を含んでいます。ハイシリカゼオライトの ZSM-5 を製造するには、アルミニウムが多すぎたり、不要の鉄が邪魔になります。そこで、アルミニウムを取り除いたり、鉄を除去することで、ケイ素を濃縮して、ZSM-5 をつくります。まず、十分に熱した重曹（炭酸ナトリウムになっている）を、石炭灰に加えてかき混ぜます。この混合した物を、高い温度(800～900℃)で加熱すると、石炭灰自体が熱湯に溶ける状態に変わります。このようにして石炭灰を熱湯に完全に溶かして、これに濃い酸（塩酸など）を十分に加えると、真っ白色の沈殿が生成し、上澄みと分離することができます。ろ過したり、遠心分離したりして、この沈殿を取り出すことで、ケイ素（シリカゲル）を濃縮



写真-1

石炭灰から取り出したシリカゲル

することができます。一方、上澄みに少しずつアルカリ（水酸化ナトリウムなど）を加えると、沈殿ができますが、さらに続けて加えると、沈殿の一部が溶け始めます。十分にアルカリを加えた時には、沈殿の量は減っており、色が薄い褐色になります。ろ過や遠心分離によって取り出したこの褐色の沈殿は、石炭灰に少量含まれていた鉄成分（水酸化鉄ゲル）です。鉄成分を除去した残りの上澄みに、酸を徐々に入れて中和



写真-2 オートクレーブ

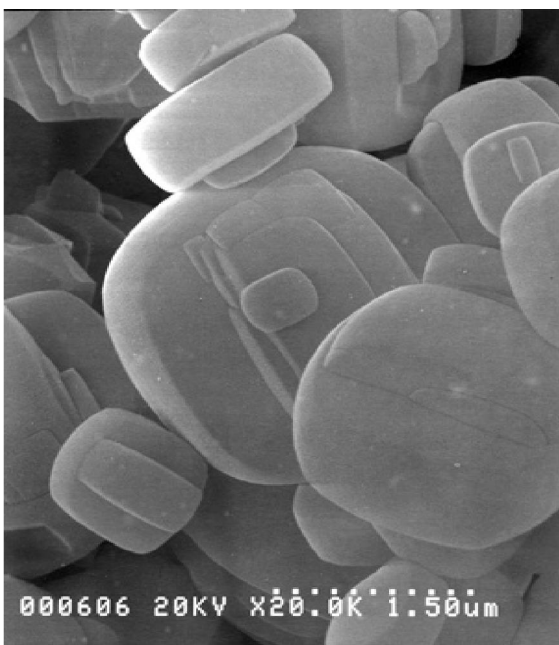


写真-3 ZSM-5 の電子顕微鏡写真

すると、白い沈殿が生じます。沈殿が終わったところで、酸を加えるのを止めます。加え過ぎると白い沈殿は再び溶け始めるので、添加量に注意を要します。この白い沈殿はアルミニウム分（水酸化アルミニウムゲル）です。石炭灰から取り出したシリカゲル、水酸化アルミニウムゲルの写真を示します（写真-1 左端：石炭灰、中央：シリカゲル、右端：水酸化アルミニウムゲル）。得られたシリカゲルに水を足して、少量のアルカリ（水酸化ナトリウムなど）と構造規定剤（ZSM-5 の構造をつくりやすくなるための物質で、例えば、臭化テトラプロピルアンモニウムなど）を加えます。これを、写真-2 のような小型の容器（オートクレーブ）に入れて密閉し、温度 140～180℃で、2～4 時間ほど熱しますと、ZSM-5 が生じます。なお、シリカゲルに適量の水酸化アルミニウムゲルを混ぜたものを原料にして ZSM-5 をつくりますと、いろいろな Si/Al 比に調整することができます。石炭灰から得たシリカゲルには、ほんの少しですが、アルミニウムが含まれていますので、シリカゲルだけを原料にしてつくった場合でも、Si/Al 比が 200～500 ぐらいの ZSM-5 になります。

写真-3 に、ZSM-5 の電子顕微鏡写真（出典：E. Johan, S. Fukugaichi, N. Matsue and T. Henmi, Removal of Volatile Organic Compounds by Artificial Zeolites, CMES Symposium 2006 年）を載せました。写真には、縦と横が 1～2 マイクロメートル、厚さが 0.5 マイクロメートルぐらいの四角い結晶が写っています。

### 3) ZSM-5 で廃プラスチックをガソリンに変える

ハイシリカゼオライトである ZSM-5 を触媒に利用して、廃物となったプラスチック（廃プラスチック）からガソリンをつくることができます。プラスチックには、ポリエチレン、



写真-4 廃プラスチックからつくったガソリン

ポリプロピレン、ポリスチレンなどいろいろな成分のものがありますが、元は石油に由来します。廃プラスチックを石油に戻してガソリンを得ることができます。ZSM-5を触媒にするには次のようなプロセスが必要です。できあがったばかりのZSM-5に含まれている構造規定剤などを取り除くために550℃ぐらいの温度で熱します。次に、塩化アンモニウム水溶液に浸して、アンモニウム型にした後、約300℃で加熱しますと、水素型ZSM-5 (H-ZSM-5)になり、触媒の機能がでてきます。廃プラスチック

をガソリンに変えるには、H-ZSM-5の粉末を石英ガラスなどで作った管に詰めます。廃プラスチックを約400～500℃に熱すると蒸気が出てきますが、この蒸気を管の一方側から流し込みます。管全体を熱しながら蒸気を通していき、反対側からでてきた蒸気を冷やします。蒸気が冷えた液の中にガソリンが来ています。写真-4に廃プラスチックからつくったガソリンを示します。淡く黄色いのは、廃プラスチックに入っていた不純物が紛れ込んでいるからです。精製することで、純度の高いガソリンにすることができます。