

## Fe(III) を含むゼオライト X の合成と物理化学的特性 (2)

樋野 良治・土岐 堅次

島根大学文理学部化学教室

(1977・9・5 受理)

### Synthesis and Physico-Chemical Property of Zeolite X Containing Fe(III) Part 2

Ryōzi HINO and Kenzi TOKI

Department of Chemistry, Faculty of Literature and Science,  
Shimane University; Matsue-shi 690 Japan

#### 概 要

鉄(III)を含むゼオライト X を合成し、ゼオライト結晶中の鉄の分散状態を過酸化水素の分解反応速度の測定および Frenkel, Halsey, Hill らの式を用いて、窒素ガスの吸着等温線より結晶の格子内吸着量、外部表面吸着量を求め、内部比表面積、外部比表面積を算出し、検討した。

また、鉄イオン交換型および鉄混合型を調製し比較検討した結果、鉄濃度が低い場合、すなわち Fe/Al mol.% が 1% 前後の場合は、鉄がゼオライト結晶中で高度に分散していることが明らかになった。さらに、鉄濃度が低い場合、鉄の一部はナトリウムとイオン交換、あるいは結晶骨組構造の (Si, Al)O<sub>4</sub> 四面体の一部と置換するという前報の推察を支持する結果が得られた。

#### 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>では、鉄(III)を含むゼオライト X を合成し、さらに鉄混合型ゼオライト X を調製し、それらの化学成分、DTA, TGA, 結晶化度および比表面積測定の結果を比較検討することにより、Fe-X 型の場合、鉄濃度が低い場合は、鉄(III)が高度に分散した状態であり、また結晶骨組構造の一部が鉄で置換されることを推察した。

本研究では、ゼオライト結晶中での鉄の分散状態をさらに明らかにするため、Fe-X 型、Fe<sup>Mix</sup>-X 型に加えて、鉄イオン交換型ゼオライト X, Fe<sup>Ex</sup>-X 型、を調製し過酸化水素の分解反応速度を測定した。さらに、結晶の表面状態を明らかにするため、窒素ガスの格子内吸着量、外部表面吸着量を求め、内部比表面積、外部比表面積を算出し、結晶中での鉄の分散状態を検討した。

## 2. 実 験

### 2.1. 試料の調製

Fe-X 型および Fe<sup>Mix</sup>-X 型の試料の調製方法は前報と同じである。ただし、本研究では Fe-X 型の鉄濃度の低い部分については、濃度差が小間隔になるように、反応出発時における鉄量を、Fe/Al mol.% で、0, 0.5, 0.8, 1, 1.2, 3, 6, 10, 20, 30, となるように調整した。

鉄をイオン交換した試料, Fe<sup>Ex</sup>-X, の調製は, W. N. Delgass ら<sup>2)</sup> が, ゼオライト Y 型の鉄イオン交換に用いた方法に準じて行なった。ただし, W. N. Delgass らは硫酸で pH を 3.8~4.0 に調整した後, 硫酸第一鉄を鉄源としてイオン交換を行なっている。

しかし X 型は Y 型に比較して, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が低いことから耐酸性に劣るので, 上記の pH 範囲では結晶が崩壊した。著者らは次のように試料調製を行なった。すなわち, ゼオライト X を 110°C で 24 時間乾燥し, 五酸化リン入りデシケーター中で 2 時間放冷した後, 5g を秤取し, 溶存酸素を除去した蒸留水 50ml 中に浸漬した。0.1N 硫酸で pH を約 6 に調整し, ピロガロール溶液で精製した窒素ガスを 20 分間通気した後, 所定量の硫酸第一鉄を加え, 窒素ガスを通気しながら約 2 時間攪拌を行なった。ろ過を行い, 100ml の蒸留水で洗浄した後, 110°C で 24 時間乾燥した。

イオン交換体の鉄の分析値は次のようであった。すなわち, 1Fe<sup>Ex</sup>-X (0.85Fe/Al mol.%, 以下同じ), 3Fe<sup>Ex</sup>-X (2.79), 6Fe<sup>Ex</sup>-X (5.21), 10Fe<sup>Ex</sup>-X (8.82), 20Fe<sup>Ex</sup>-X (14.42) であった。

### 2.2 過酸化水素の分解反応

過酸化水素の分解反応は, ガスビューレットを装着した側管付三角フラスコを製作して行なった。試料は 300°C で 2 時間加熱し, 放冷後各試料中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 10mg となるように秤取し, 三角フラスコ部分に入れた。また, 過マンガン酸カリウムで標定した 0.5mol/l の過酸化水素 20ml を側管部分に入れ, 反応槽を所定の温度の恒温槽中にて 15 分間保った。さらに反応槽を傾け, 側管部分の過酸化水素を試料側に移した。15 分後に反応が定常状態になったとみなして, 発生する酸素ガスをガスビューレットにより測定した。

過酸化水素の分解反応が, 過酸化水素濃度に対して一次反応とすれば,

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad \dots\dots(1)$$

$c$  は時刻  $t$  における過酸化水素濃度,  $k$  は速度定数である。 $t=0$  のとき, 過酸化水素濃度を  $C_0$  とすれば, (1) 式を積分して,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad \dots\dots(2)$$

いま分解反応が完全に終わったときの酸素の体積を  $V_\infty$ ,  $t=t$ ,  $t=0$  のときの酸素の体積をそ

それぞれ  $V_t, V_0$  とすれば、次の関係が成り立つことは明らかである。

$$C \propto V_\infty - V_t, \quad C_0 \propto C_\infty - V_0 \quad \dots\dots(3)$$

(3) 式を (2) 式に代入し変形すれば次のようになる。

$$-\frac{k}{2.303} t = \log(V_\infty - V_t) - \log(V_\infty - V_0) \quad \dots\dots(4)$$

すなわち、一次反応の場合  $\log(V_\infty - V_t) \sim t$  は直線となって、速度定数  $k$  は傾斜から求められる。

### 2.3 内部比表面積および外部比表面積

多分子層吸着説では、吸着量は単分子飽和吸着量より大となることがあり、平均吸着層数との関係を、Frenkel, Halsey, Hill らは次のように表わしている<sup>3)</sup>。

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{k}{n^s} \quad \dots\dots(5)$$

$P_0$  は飽和蒸気圧、 $n$  は吸着層数、 $k$  および  $s$  は定数で窒素ガス吸着の場合  $k=2.99, s=2.75$  を用いると吸着媒に関係なく相対圧 0.2~0.99 の範囲で吸着等温線の実測値と計算値が良く一致することが知られている。これを、中恒ら<sup>4)</sup> がゼオライト類に用いたように、著者らは、Fe-X, Fe<sup>Mix</sup>-X および Fe<sup>Bz</sup>-X に適用した。すなわち、低圧では試料の結晶格子内吸着が起こり、格子内が飽和した後に外部表面に  $n$  層の吸着が起こるとした。

相対圧と吸着層数の関係を表わす (5) 式より  $n$  を算出し、その相対圧に対応する実測した吸着量  $V$  を縦軸に、吸着層数  $n$  に対してプロットすれば直線が得られる。吸着量  $V$  は格子内吸着量  $V_c$  と外部表面吸着量との和であり、後者は外部表面単分子飽和吸着量を  $V_m$  とすれば  $nV_m$  であり、吸着量  $V$  は次のように表わされる。

$$V = V_c + nV_m \quad \dots\dots(6)$$

(6) 式より  $V_c, V_m$  を求め、窒素分子断面積を  $16.2 \text{ \AA}^2$  として、内部比表面積、外部比表面積を算出した。

吸着量測定は、BET 容量法により、液体窒素温度で測定した。試料を  $300^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱し、五酸化リン入りデシケーター中で 1 時間放冷した後の重量を基準重量とした。吸着測定前に、さらに  $300^\circ\text{C}$  に加熱し、真空度  $10^{-4} \text{ mmHg}$  に 30 分間脱ガスを行なった。

## 3. 結果および考察

Frenkel, Halsey, Hill の式から算出した Fe-X, Fe<sup>Mix</sup>-X, Fe<sup>Bz</sup>-X の内部比表面積、外部比表面積を図 1 に示す。Fe-X については、鉄濃度が低い、すなわち 1Fe-X 前後では、相対的結晶化度は十分に保たれている (95% 以上) にもかかわらず、急激な内部比表面積の減少がみられる。さらに 20Fe-X 前後では、外部比表面積が内部比表面積より大きくなる。こ

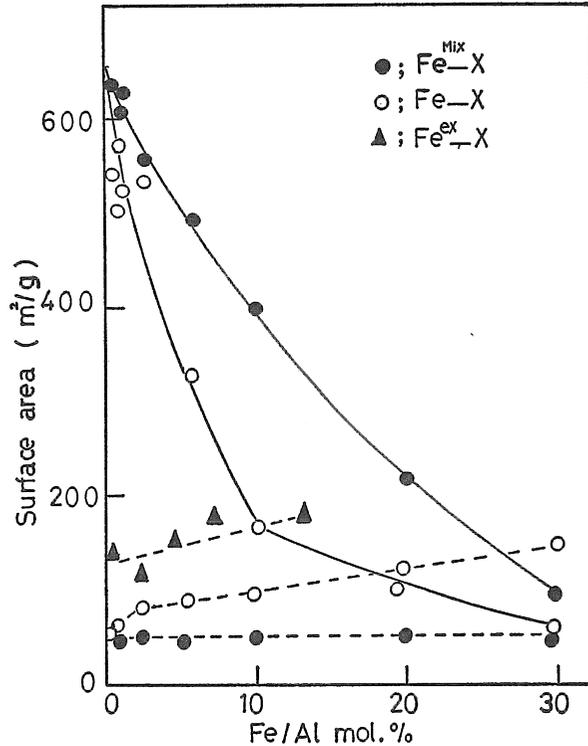


Fig. 1. Relation between surface area and Fe/Al mol.%. Solid and dotted line represent internal surface area and free surface area respectively.

これらの結果は、前報での推察を支持する。すなわち、鉄濃度が低い場合は、鉄がまずゼオライト結晶の main channel の位置に分散して、一部窒素ガスの吸着が起こらない部分が生じ、高い結晶化度を保っていても、見かけ上内部比表面積が減少する。さらに鉄が高濃度になれば、結晶成長が阻害され、格子内孔路が十分に形成されないことを示している。

一方、Fe<sup>ex</sup>-X の内部比表面積はほとんど測定されない。例えば、1Fe<sup>ex</sup>-X の結晶化度は58%であるにもかかわらず、内部比表面積は0である。たとえ、イオン交換操作により結晶化度が低下したとしても、58%も結晶化度が保持されている限り、結晶格子内に空孔は存在しているはずである。比表面積の値は 130~180m<sup>2</sup>/g とほぼ一定値を示した。つまり、Fe<sup>ex</sup>-X の場合は、Fe-X の場合に比較して、ほとんどの鉄は主として結晶の外部表面近くに分散していることを示唆している。したがって窒素ガスの結晶格子内への吸着は完全に阻止されている。

外部比表面積が他と比較して大きいのは、pH の影響で構造崩壊すなわち内部表面が外部表面に転化したためと考えられる。したがって、Fe-X および Fe<sup>ex</sup>-X の内部比表面積の値を比較してみれば、Fe-X の場合は鉄がかなり内部表面に高度に分散、あるいは一部は (Si,

AlO<sub>4</sub> 四面体と置換していると考えられる。

Fe<sup>Mix</sup>-X については、鉄濃度が増加するにつれて、内部比表面積は一樣に減少する。これは、Fe-X の結晶化度にほぼ一致したゼオライト X を調製し、さらに水酸化鉄ゲルを単純に混合したものであるからである。外部比表面積はほとんど一定である。これは他の Fe-X あるいは Fe<sup>Ex</sup>-X の場合のように、鉄とゼオライトとの構造上の相互作用がないからである。

Fe/Al mol.% に伴う過酸化水素の分解反応速度定数の変化を図 2 に示す。Fe<sup>Ex</sup>-X の場合、鉄が低濃度では主に結晶の外部表面近くでイオン交換していると考えられ、効率よく分解反応に関与している。濃度が増加するにつれて、より内部でイオン交換した鉄は、内部表面が測定されないことから推察されるように、もはや分解反応には関与せず、速度定数は減少する。

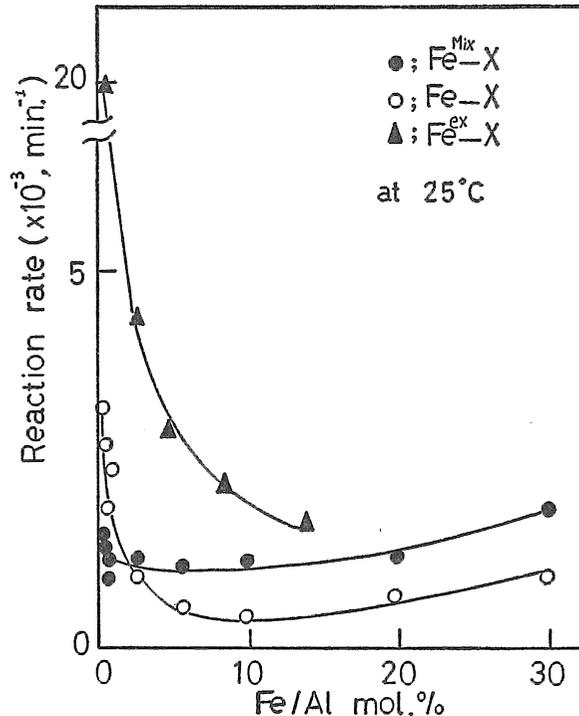


Fig. 2. Relation between reaction rate and Fe/Al mol.%.

一方、Fe-X については、鉄濃度が低い場合は前述したように、鉄は main channel の位置に高度に分散し、過酸化水素の分解に効率よく関与するが、鉄濃度の増加に伴って鉄は内部表面から外部表面に向かって分散すると考えられ、速度定数も減少すると考えられる。

Fe-X あるいは Fe<sup>Ex</sup>-X いずれの場合も、結晶化度の低下は鉄の分散性を阻害し、速度定数は減少する。

以上より, Fe-X 中の鉄は, 鉄の濃度変化に伴って種々の分散状態をとると考えられるが, 少なくとも 1Fe/Al mol.% 前後では, ゼオライト結晶の内部表面に高度に分散し, 一部はナトリウムとのイオン交換, あるいは結晶骨組構造の (Al, Si)O<sub>4</sub> 四面体との置換が起きていると推定された。

## 文 献

- 1) 樋野良造, 土岐堅次, 島根大学文理学部紀要 理学科編 9, 63 (1975).
- 2) W. N. Delgass, R. L. Garten and M. Boudart, J. Chem. Phys., 50, 4603 (1969).
- 3) C. Pierce, J. Phys. Chem., 63, 1076 (1959); 64, 1184 (1960).
- 4) 中垣正幸, 中村康彦, 藤江忠雄, 薬誌, 91, 667 (1971).