

Fe(III) を含むゼオライト X の合成と物理化学的特性

樋野 良治・土岐 堅次

(島根大学文理学部化学教室)

(1975・9・6 受理)

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

Ryōzi HINO and Kenzi TOKI

Department of Chemistry, Faculty of Literature and Science

Shimane University, Matsue-shi, Shimane

概 要

アルミン酸ナトリウムアルカリ溶液に、塩化第二鉄水溶液およびオルトケイ酸エチルを加え、加水分解することにより鉄(III)を含むゼオライト X を合成した。鉄の出発混合量を Fe/Almol.% として、1, 3, 6, 10, 20, 30とした。すべて生成結晶の粉末 X 線回折結果は、ゼオライト X の結晶構造を示した。化学分析, DTA, TGA, 比表面積, 結晶化度の測定の結果、加えた鉄量によってゼオライト結晶中の鉄の存在状態が異なることが明らかになった。すなわち、鉄の一部分はゼオライト結晶中でヘテロ的に存在するのではなく、高度に分散した状態であり、特に鉄が低濃度である場合(1Fe-X, 3Fe-X), ゼオライト結晶骨格を形成する Al-O₄ 四面体の一部を鉄が置換することが示唆された。

1. 緒 言

faujasite 型ゼオライト, ゼオライト X あるいは Y 型, は高い結晶性, 高吸着活性, イオン交換能, 分子篩作用等の特性のみならず, 結晶中に含まれる Na⁺ イオンを他の多価金属イオンでイオン交換することにより, 興味ある触媒特性を示すことが知られている^{1),2)}。すなわち, ゼオライト特有の固体酸性と金属イオンの複合作用により, 二元機能触媒として高い触媒能を有する。さらに, ゼオライト結晶の高表面積, 高耐熱性により触媒担体としても極めて重要である。ゼオライト触媒の調製は, 結晶中の Na⁺ イオンを他の金属イオンでイオン交換することにより行なわれている^{3),4)}。しかし, 触媒作用は金属イオンの分散状態, cavity 内のイオン交換サイトの種類, あるいはイオン交換に伴う細孔の大きさの変化等が, その活性に影響することを考慮すれば, 単純に結晶構造中に金属イオンを修飾するのではなく, 結晶骨組構造を形成するアルミノシロキサン結合のケイ素, アルミニウムの位置を他の金属で置換すれば, 新構造による興味ある触媒能が期待される。しかし, このような観点からアルミノシロキサン結合のアルミニウムあるいはケイ素の置換による新しい構造のゼオライトを

合成した例はほとんどない。ただ、Barrer ら⁵⁾ がゲルマニウムおよびガリウムで、ケイ素およびアルミニウムを置換した例と、Flanigen ら⁶⁾ がケイ素をリンで置換した例があるにすぎない。先に著者ら⁷⁾ は、特に興味ある遷移金属、すなわち鉄、コバルトおよびニッケルをゼオライト合成反応の初期に塩化物あるいは硫酸塩の形で加えることにより、LMS4A, LMS13X の結晶化度と比較して70%以上の結晶が容易に生成することを報告した。本研究では、鉄を含むゼオライト X を合成し、粉末 X 線回折法、化学分析、DTA、表面積測定等により、鉄-ゼオライトの物理化学的特性を明らかにし、かつゼオライト結晶中における鉄の存在状態について考察を行なった。

2. 実 験

2.1 合成法

鉄源は、塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 半井化学薬品 (株) 特級) を用いた。シリカ源のオルトケイ酸エチル、アルミナ源のアルミン酸ナトリウムおよびアルカリ源の水酸化ナトリウム溶液は既報⁸⁾ のように、調整して用いた。先に著者ら⁸⁾ は、オルトケイ酸エチルをアルミン酸ナトリウムアルカリ溶液で加水分解する方法で、高純度、高結晶化度のゼオライト X が容易に生成することを報告したが、本研究においても同様の方法を用いた。すなわち、0.02 モルのアルミン酸ナトリウム溶液に、蒸留水 50 ml に塩化第二鉄の所定量を溶解したものを加え、さらにオルトケイ酸エチル 0.06 モルを加えた。超音波攪拌を20分間行なった後、所定量の5規定水酸化ナトリウム溶液および蒸留水を加え室温において72時間機械攪拌を行なった。さらに、反応容器に長さ 2m の空冷管を装着し、85°C に保ってある空気恒温槽中に24時間静置した。24時間後、生成結晶を取出し、洗液の pH が 10.5 になるまで蒸留水で洗浄し過した後、100°C に保ってある空気恒温槽中にて24時間乾燥した。なお、出発物質の組成比は、ゼオライト X 生成の最適条件範囲⁹⁾ 内である、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 6、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比 6、および $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 50 とした。鉄量は、 $\text{Fe}/\text{Almol.}\%$ が 0, 1, 3, 6, 10, 20, 30 となるように調整した。これらから得られた生成結晶をそれぞれ X, 1Fe-X, 3Fe-X, 6Fe-X, 10Fe-X, 20Fe-X, 30Fe-X とする。また、Fe-X 型と比較検討するため、あらかじめ、各々の Fe-X 型の結晶化度にほぼ相当する X 型を合成し、それに、pH 10.5 に調整された水酸化鉄ゲル (塩化第二鉄溶液を水酸化ナトリウム溶液に加え、生成する水酸化第二鉄の沈殿を、洗液の pH が 10.5 になるまで蒸留水で洗浄した後、100°C で24時間乾燥した) を、それぞれの Fe-X 結晶中の鉄の分析値に等しく加え、乳鉢で一様に混合したものを調製した。なお、混合前の X 型ゼオライトのアルミニウム量はすべて 0.299g/g とした。これらを Fe-X 型に対応して、以下 1Fe^{Mix}-X, 3Fe^{Mix}-X, 6Fe^{Mix}-X, 10Fe^{Mix}-X, 20Fe^{Mix}-X, 30Fe^{Mix}-X とする。

2.2 測 定

2.2.1 化学組成分析

生成結晶の化学組成は 110°C の空気恒温槽中で2時間乾燥し、さらに五酸化リン入りのデシケーター中で2時間放冷した後の重量を基準重量として分析した。シリカおよびアルミ

ナは重量法、鉄はバリアミンブルー B を指示薬として 0.01 モル EDTA によるキレート滴定、ナトリウムは炎光分析法によった。水量は、熱天秤で測定し、110°C より 950°C までの重量減少量をもって水量とした。

2.2.2 DTA および TGA

試料はあらかじめ飽和炭酸ナトリウム溶液で相対湿度が一定 (89%) に保ってあるデシケーター中に 10 日間静置した。DTA は既報⁸⁾ と同一装置を用い、試料重量 0.05 g, 加熱速度 10°C/min., 感度 50 μ V, 標準物質 α -Al₂O₃, 熱電対白金-白金ロジウムで行なった。TGA は試料重量 0.2~0.4g とし、室温から 950°C にわたって測定した。加熱速度は 6°C/min. とした。

3. 結果および考察

生成結晶の化学分析の結果を表 1 に示す。表 1 には、試料 1g 当りの各成分のモル数およびモル比を示した。表 1 の結果より、Fe₂O₃ モル数に対する H₂O, SiO₂, Na₂O および Al₂O₃ 成分量の変化を図 1 に、モル比の変化を図 2 に示した。図 1 に示したように、結晶中に含まれる Fe₂O₃ 量の変動に対して、SiO₂, H₂O, Na₂O は、ほとんど同じ挙動を示している。すなわち、全体的に、Fe₂O₃ 含量増加に対して漸減する傾向がみられる。H₂O 量については後述するように、Fe₂O₃ 量増加に伴い結晶化度が低下し、110°C 以下における脱水量、H₂O (-), が増加し、110°C 以上での脱水量、H₂O (+), が相対的に減少するためと考えられる。同様に、SiO₂, Na₂O 量についても結晶化度低下により、pH 10.5 までの沈殿物の洗浄時における溶出が考えられる。一方、Al₂O₃ 量は、Fe₂O₃ 量増加に伴い他の成分変化と比較して急激に減少している。これは出発組成の Fe/Al に比較して、生成結晶の Fe/Almol.% が、0, 0.91, 2.6, 5.5, 11, 29, 44 のように急激に増加し、生成結晶中で鉄が相対的に濃縮されているためである。すなわち、生成結晶に含まれる Fe₂O₃ 量は、合成時に加えた鉄量に対応して、0, 0.0042, 0.013, 0.025, 0.044, 0.079, 0.12, Fe₂O₃(g)/生成結晶(g), のように、ほぼ 3, 6, 10, 20, 30 倍の関係になっている。さらに図 2 において、SiO₂/Al₂O₃ モル比および Na₂O/

Table 1. Result of analysis.

mol. No. sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$
X	0.00602	0.00293	0	0.00252	0.01030	2.05	0.859	2.05	0.859
1 Fe - X	0.00583	0.00287	0.0000262	0.00237	0.00963	2.03	0.823	2.01	0.818
3 Fe - X	0.00626	0.00308	0.0000799	0.00244	0.00933	2.03	0.789	1.98	0.771
6 Fe - X	0.00589	0.00286	0.000157	0.00242	0.00953	2.06	0.845	1.95	0.801
10 Fe - X	0.00600	0.00256	0.000272	0.00260	0.00974	2.34	1.01	2.11	0.916
20 Fe - X	0.00593	0.00170	0.000494	0.00207	0.00954	3.48	1.21	2.70	0.941
30 Fe - X	0.00559	0.00165	0.000733	0.00202	0.00950	3.37	1.21	2.34	0.845

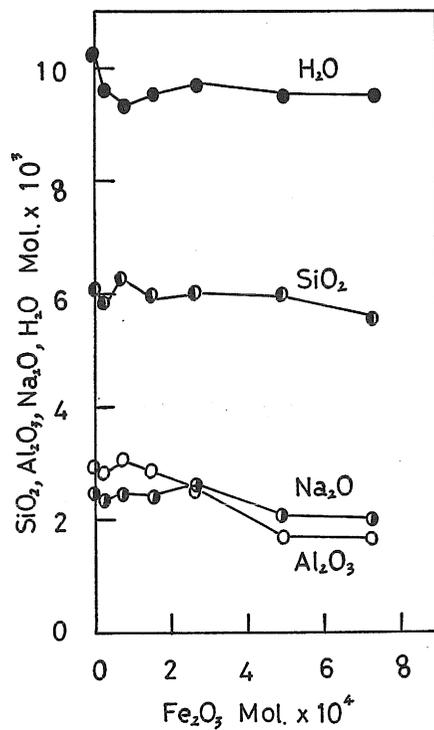


Fig. 1. SiO₂, Na₂O, Al₂O₃ and H₂O concentrations in the produced crystals at different Fe₂O₃ concentration.

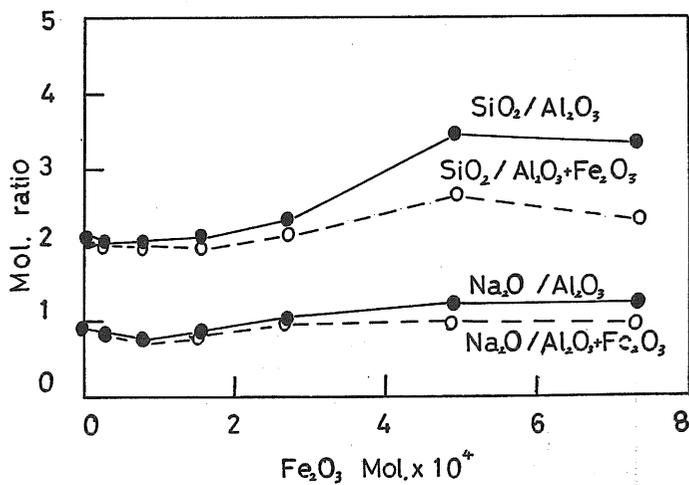


Fig. 2. Relation between molar ratios of the components and Fe₂O₃ in Fe-X.

Al_2O_3 モル比の変動に比較して、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比および $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比がほぼ一定の値を示すことから、結晶構造形成時においてアルミニウム減少量を鉄が補償していると考えられる。

図 3 に Fe-X および $\text{Fe}^{\text{mix}}\text{-X}$ の DTA の結果を示す。図 3 には水酸化鉄ゲルの DTA 結果を参考として示した。Fe-X および $\text{Fe}^{\text{mix}}\text{-X}$ とともに同様なパターンを示した。1Fe-X の場合、 260°C 付近に発熱ピークが生じた。このピークがゼオライト X あるいは水酸化鉄ゲルそのものの変化によるものではないことは、窒素ガス雰囲気での測定では消失することおよび他の試料で同様のピークが認められないことから明らかである。20Fe-X および 30Fe-X では、 170°C ~ 180°C 付近に吸熱ピーク、 350°C および 470°C 付近に発熱ピークが認められるが、これらはいずれも水酸化鉄ゲルの脱水および構造変化によるものと考えられる。さらに高温側の連続する発熱ピークは、結晶から無晶質へ、無晶質から別の結晶へと変化する結晶転移ピーク (10Fe-X, 20Fe-X および 30Fe-X を 950°C で処理した後の X 線回折結果によると、カーネギアイト (Carnegieite) および α -ヘマタイトの生成が認められた) である

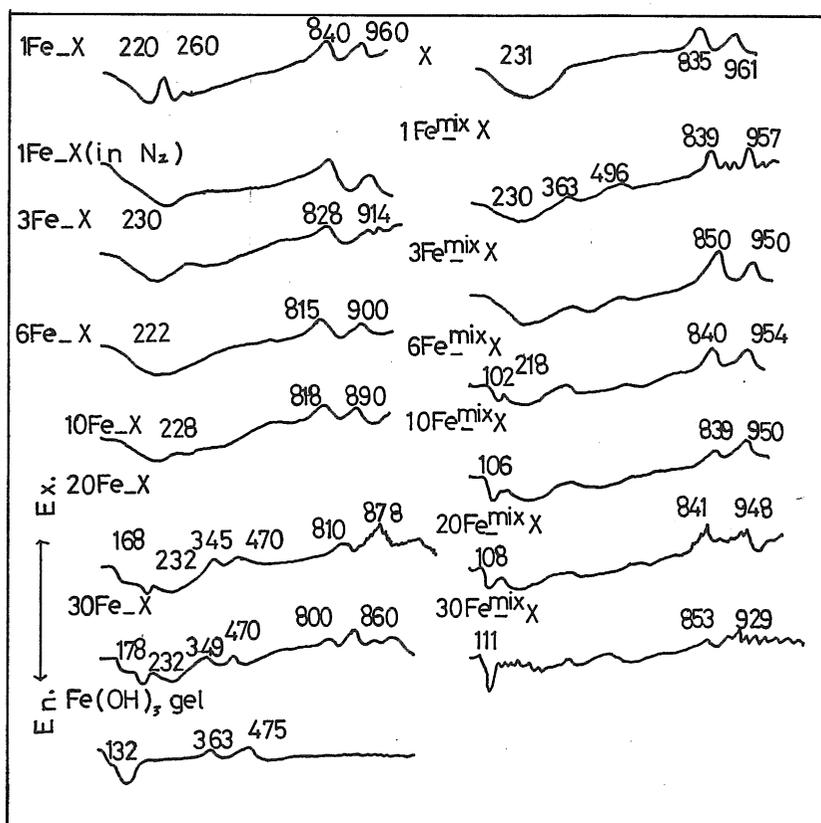


Fig. 3. DTA curves of zeolite X containing Fe and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel. Numerals represent temperature.

が、この発熱ピーク温度は、 Fe_2O_3 量増加に伴って低温側に移動することが認められた。一方、 $\text{Fe}^{\text{mix-X}}$ については、 1Fe-X の場合に現われた 260°C 付近の発熱ピークは現われず、また高温側の結晶転移ピークの、 Fe_2O_3 量増加に伴う低温側への移動は認められなかった。

生成結晶の Fe_2O_3 量に伴う比表面積および結晶化度⁸⁾ の変化を図 4 に示す。Fe-X および

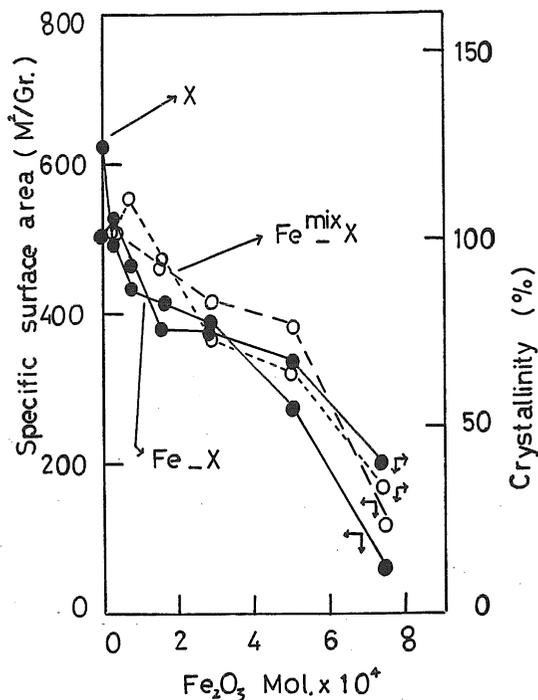


Fig. 4. Relation between specific surface area and crystallinity at different Fe_2O_3 contents

$\text{Fe}^{\text{mix-X}}$ とともに、 Fe_2O_3 量増加に伴って結晶化度の低下および比表面積の減少がみられる。 Fe-X 、 $\text{Fe}^{\text{mix-X}}$ それぞれの結晶化度には若干の相違はあるが、比表面積はすべての試料について、 $\text{Fe}^{\text{mix-X}} > \text{Fe-X}$ の関係にある。さらに $\text{Fe}^{\text{mix-X}}$ は、 Fe_2O_3 量の変化に伴って、比表面積は結晶化度と比較的同じ挙動を示すのに対して、 Fe-X には相違が認められる。すなわち、 1Fe-X から 6Fe-X にわたる結晶化度の急激な減少に比較して、比表面積は 1Fe-X から 3Fe-X までは急激に減少するが、次第に変化が緩慢になる。 6Fe-X から 10Fe-X にわたって結晶化度の変化はほとんど認められないが、比表面積は減少している。さらに、 10Fe-X から 20Fe-X にわたって、結晶化度の減少に比較して比表面積の減少は急激であり、 30Fe-X にいたっては、比表面積はほとんど水酸化鉄ゲルの値に一致した。

図 5 に、 110°C における重量を基準にした Fe-X の TGA 曲線を示す。 110°C 以下の脱水量を $\text{H}_2\text{O}(-)$ 、 110°C 以上での脱水量を $\text{H}_2\text{O}(+)$ として、重量百分率で示した。室温

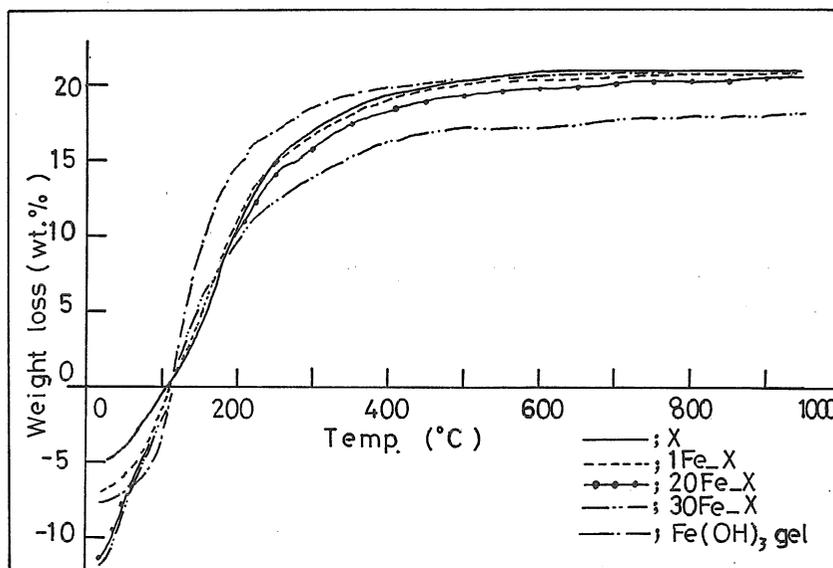


Fig. 5. Weight loss curves.

(20°C) から 950°C までの総脱水量は Fe_2O_3 量に伴って増加する傾向がある。室温から 110°C の範囲においては、 Fe_2O_3 量が増加するのに伴って脱水率も増加するが、150°C から 300°C にわたっては逆に減少する傾向にあり、特に 10Fe-X, 20Fe-X, 30Fe-X についてはこの傾向が顕著である。

以上より、 Fe_2O_3 量の変化に伴う Fe-X の化学成分, DTA, TGA, 結晶化度および比表面積の変化が明らかになった。著者らは、添加鉄量に対応して、生成結晶に含まれる Al_2O_3 量が減少し、鉄が取込まれること、すなわち結晶構成成分の相対的割合を考える場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比より $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比および $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比がほぼ一定の値をとることから、結晶骨格のアルミニウムの位置に鉄が関与していると考えた。さらにこのことは、DTA の結果、すなわち、 $\text{Fe}^{\text{mix}}\text{-X}$ の場合は添加鉄量が増加しても高温側の発熱ピーク位置に変化が認められないが、Fe-X の場合は低温側に移動することからも考えられる。また、Fe-X, $\text{Fe}^{\text{mix}}\text{-X}$ の Fe_2O_3 量と比表面積および結晶化度の変化を比較すると Fe-X に含まれる鉄は、ゼオライト X と単純にヘテロ的に混合しているとは考えられない。すなわち、鉄量が少なく、かつ結晶化度がかかなり高い 1Fe-X, 3Fe-X の比表面積が X 型の比表面積と比較して急激に低下しているのは、ゼオライト X の main channel (12員環構造部分) の位置に鉄が結合しているためと考えられる。そのため、窒素分子の侵入が阻害され、内部表面積が急激に減少すると考えられる。さらに Fe_2O_3 量が増加した場合の 6Fe-X, 10Fe-X の比表面積の減少が 1Fe-X, 3Fe-X の場合と比較して緩慢であるのは、鉄が結晶の外部表面および main channel 内で外部表面側に向かって分散するため、1Fe-X, 3Fe-X の場合の鉄の状態と比較して、窒素分子侵入に対する阻止効

果の有効性は比較的 low, 比表面積全体に与える影響が少いためと考えられる。さらに 20Fe-X, 30Fe-X にいたって比表面積が急激に減少し, 30Fe-X の比表面積値は水酸化鉄ゲルの値にほとんど一致する。このことは結晶化度が急激に低下していることからわかるように, 結晶の外部表面と内部表面の連絡部 (channel) が十分に形成されず, 外部表面と内部表面の区別が不明確になっているためと考えられる。したがって, 20Fe-X, 30Fe-X の場合の表面積は相対的に外部表面が支配的であると考えられる。これは TGA の結果でもわかるように, いわゆる $\text{H}_2\text{O}(-)$ (付着水) の量が Fe_2O_3 量に比例して顕著に増加し, ゼオライト結晶特有の 200°C から 300°C にわたる結晶水の脱水量が急激に減少していることから支持される。20Fe-X, 30Fe-X の場合, 鉄の一部分はゼオライトの外部表面にヘテロ的に存在していると考えられる。

Mc Nicol ら⁹⁾ は, 不純物としての Fe^{3+} (0.1wt.%) がゼオライト骨格の Al^{3+} あるいは Si^{4+} 四面体の位置に, 4 配位の形で入っている可能性を ESR, リン光分光学的測定により示した。また寺戸ら¹⁰⁾ は, 塩化第二鉄の水酸化ナトリウムによる加水分解における鉄ポリマーの生成率の測定で, 非鉄ポリマーが存在し, それらはポリマー粒子表面に吸着した Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, または $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 等の鉄イオン種の存在の可能性を指摘している。著者らは前述の化学分析, TGA, DTA, 結晶化度, 比表面積の結果, および Mc Nicol らと寺戸らの結果より, Fe-X においては鉄とアルミニウムの置換が可能と考えた。本研究における Fe-X の鉄の分散状態は種々の形をとり, 従来の遷移金属イオン交換ゼオライトとはその物理化学的特性を異にし, 新しい触媒物性が期待されるが, 詳細については, 鉄の結合状態と合わせて検討中である。

文 献

- 1) E. P. PARRY, J. CATAL., **2**, 371 (1963).
- 2) P. B. WEISZ, V. J. FRILETTE, J. Phys. Chem., **64**, 382 (1960).
- 3) I. MOCHIDA, A. KATO, T. SEIYAMA, Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, 4603 (1969).
- 4) I. MOCHIDA, T. KENJIRO, J. Phys. Chem., **78**, 1653 (1974).
- 5) R. M. BARRER, J. W. BAYNHAM, F. W. BULTITUDE, W. M. MEIER, J. Chem. Soc., 195 (1959).
- 6) E. M. FLANIGEN, R. W. GROSE, "Molecular Sieve Zeolites I" American Chemical Society, 76 (1971).
- 7) R. HINO, K. TOKI, Mem. Fac. Lit. and Sci., Shimane Univ., Nat. Sci., **7**, 71 (1974).
- 8) 樋野良治, 土岐堅次, 島根大学文理学紀要 理学科編, **8**, 61 (1975).
- 9) B. D. McNICOL, G. T. POTT, J. Chem. Soc. D., 438 (1970).
- 10) 寺戸国昭, 藤田 孟, 吉野芳夫, 薬誌, **92**, 1247 (1972).