

ゼオライト X の結晶化におけるシリカ, アルミナ および酸化ナトリウムの化学的挙動

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)

Chemical Behaviors of Silica, Alumina and Sodium Oxide in Zeolite X Crystallization

Ryōzi HINO and Kenzi TOKI

Department of Chemistry, Faculty of Literature and Science

Shimane University, Matsue-shi, Shimane

概 要

オルトケイ酸エチルおよびメタケイ酸ナトリウムをシリカ源として、ゼオライト生成過程における構成成分の固相および液相への分配の差異を比較検討した。生成アルミノケイ酸塩ゲルの構造および組成は、シリカ源の種類により影響されることを明らかにした。反応初期におけるシリカ源の液相中での化学的形態、分子量分布等の溶存状態の相違は、ゼオライト形成過程に重要な影響を及ぼす。

1. 緒 言

ゼオライトの結晶化機構に関する研究は、主として結晶化過程における自触媒作用、温度効果、アルカリ効果、seeding 効果、induction period 等についてなされてきた^{1)~5)}。しかし、ケイ酸塩の複雑な構造形態、溶液中におけるアルミノケイ酸塩の複雑な重合、あるいは解重合機構のため、ゼオライト生成に関する機構は十分に明らかにされていない。Schwochow⁶⁾ はゼオライト生成の過程で、固相と液相を分離し、液相よりゼオライト A、ソーダライト、ゼオライト P、フェージャサイトが生成することを報告している。そして生成種は固液相を分離するまでの、反応系の攪拌時間に依存することを示した。すなわち、液相におけるシリカ、アルミナおよびアルカリの濃度、そしてそれらの相対的割合によって生成種の格子型が決定されることを指摘した。また Kerr³⁾ は、ゼオライト A の生成機構の研究で、液相の重要性を指摘した。さらに、Zhdanov⁵⁾ はゼオライト生成過程における成分の化学的構造および結晶化機構の研究で、アルミノケイ酸塩ゲルの固液相間に溶解平衡が存在することを示し、反応系、特にアルミノケイ酸塩ゲルの液相におけるゼオライト構成成分の濃度およびそれら相互作用により、生成結晶の性質および組成が決定されることを指摘した。また、ゲル調製

の変化，特に出発原料に用いるシリカ源の種類の違いは，得られたアルミノケイ酸塩ゲルの室温における熟成あるいは攪拌操作により異なった結果を与えることを示した。一方，ゼオライトの結晶化は，固相中において，アルミノケイ酸塩骨格の再配列によっておきる機構も考えられている。すなわち，液相の存在しない状態でゲル固相の結晶化を観察した例もある。

さきに著者ら⁷⁾は，オルトケイ酸エチルをアルミン酸ナトリウム溶液で加水分解する方法でゼオライト X 生成の最適条件を明らかにしたが，通常のシリカ源を用いた場合と比較して，出発原料の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が非常に広範囲にわたっていること，さらに LMS13X と比較して，生成結晶の結晶化度，純度および熱的安定性が優れているものが容易に得られることを示した。著者らはこれらの点に関して，シリカ源にオルトケイ酸エチルを用いる場合と他のシリカ源を用いる場合とにおいて，ゼオライト生成過程における，結晶構成要素の固液相への分配を知ることは興味あることであり，さらにゼオライト生成機構を明らかにする上で極めて重要であると考えた。本研究では，まずシリカ源にオルトケイ酸エチルおよびメタケイ酸ナトリウムを用い，ゼオライト構成要素の反応時間の变化に伴う，固液相への分配を比較検討した。

2. 実 験

メタケイ酸ナトリウムは次のように合成して用いた。すなわち，200ml の蒸留水に 2 モルの水酸化ナトリウムを溶かした水溶液に 400ml のエチルアルコールを加え，これにさらに 1 モルのオルトケイ酸エチルを攪拌しながら加えた。この溶液を 1 時間攪拌し，一昼夜静置した後，上澄液を分離した。残留物を 250ml まで蒸留水で希釈して用いた。他の出発物質であるアルミン酸ナトリウム溶液，水酸化ナトリウム溶液およびオルトケイ酸エチルは，既に報告⁷⁾したとおりである。出発物質の組成は，ゼオライト X 生成の最適条件範囲内の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 8， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比 6， $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 50 とし，反応混合物の総量は 153ml で行なった。著者ら⁷⁾は，既にオルトケイ酸エチルをアルミン酸ナトリウム溶液で加水分解する方法でゼオライト X を生成する場合，室温での機械攪拌(熟成)が極めて良い結果を与えることを報告した。すなわち，出発原料混合物を直に加熱するよりも，室温で 72 時間機械攪拌したのち，85°C に保ってある空気恒温槽中に静置してゼオライトを生成する方が，より高純度で結晶化度の高いものが得られた。本研究においても，固液相へのゼオライト構成要素の分配について，室温での機械攪拌中，および 85°C の空気恒温槽中での所定時間後について調べた。出発物質を混合した後，6，24，48，72 時間後 (いずれも室温における機械攪拌中) および 84，96 時間後 (いずれも 85°C の空気恒温槽中) に反応混合物を取り出し，遠心分離器で固相および液相を分離した。固相は口紙 (東洋口紙 No. 2) を用いて，pH 10.5 になるまで洗浄・過した。さらに，110°C で 24 時間乾燥した後，五酸化リン入りのデシケーター中で放冷し分析試料とした。固相および液相の分析はともに，シリカ，アルミナは重量法，酸化ナトリウムは炎光分析法によった。

3. 結果および考察

液相におけるシリカ、アルミナおよび酸化ナトリウムの反応時間に伴う濃度変化を図1に示す。オルトケイ酸エチルおよびメタケイ酸ナトリウムいずれを用いた場合も、反応初期に

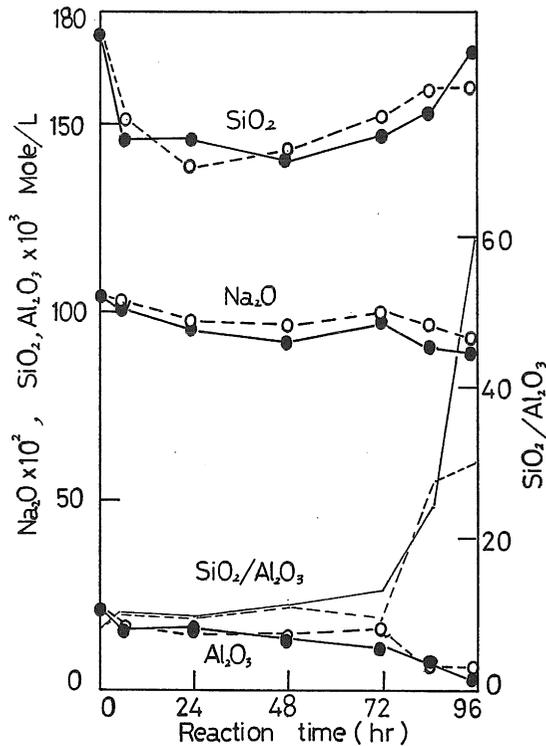


Fig. 1. Relation between reaction time and changes in component concentration in liquid phase.

—●—; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, —○—; Na_2SiO_3

において、液相中のシリカ濃度は減少し、さらに時間経過に伴って増加している。しかし、各々のシリカ濃度変化の状態は異なっている。すなわち、オルトケイ酸エチルの場合には、6時間後から48時間にわたって漸減し、48時間後からは漸増している。さらに加熱開始の72時間後から急激に増加し、96時間後にもさらに増加している。一方、メタケイ酸ナトリウムの場合には、反応開始から24時間後までに急激に減少し、24時間から84時間後にわたって漸増している。84時間から96時間にわたっては濃度変化はほとんどみられない。一般的傾向として、いずれの場合も反応開始直後には急激な濃度変化がみられるが、オルトケイ酸エチルの場合には、72時間後(室温における機械攪拌時)までは緩慢に変化し、加熱開始後からは急激な変化がみ

られるのに対し、メタケイ酸ナトリウムの場合は反応初期に急激な変化がみられる。酸化ナトリウムは、オルトケイ酸エチル、メタケイ酸ナトリウムいずれの場合も反応初期において濃度の減少がみられるが、48時間から72時間にわたって漸増し、加熱時の72時間後より漸減する。アルミナは、反応初期に減少したのち、72時間までは漸減するが、加熱時の72時間後から急激な減少がみられる。加熱時において、オルトケイ酸エチルを用いた場合アルミナの減少は一様であるが、メタケイ酸ナトリウムの場合は、84時間から96時間にわたって濃度変化はみられない。以上よりゼオライト結晶生成過程における液相中の結晶構成要素の濃度変化が明らかになった。オルトケイ酸エチルはアルカリ溶液中でゆっくりと分解し、反応混合物は、混合開始後約1時間後にゾル状を呈した。一方、メタケイ酸ナトリウムは直にゾル状を呈した。室温における72時間の機械攪拌後、オルトケイ酸エチルを用いて生じたアルミノケイ酸塩ゲルは、メタケイ酸ナトリウムを用いた場合が粘稠性で微粒子であるのに対して、比較的粗粒子でさらさらした状態であった。このことから、オルトケイ酸エチルをシリカ源に用いた場合は、少なくともオルトケイ酸エチルは加水分解の瞬間にはモノマーでありうるので、これが重合してポリマーを形成する段階で溶液中に存在する $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンと結合し、このポリマー上に、他のポリマーが OH^- イオンの作用で溶解反応をおこすことにより析出し、ポリマー粒子が大きな粒子に成長して、アルミノケイ酸塩ゲルを形成すると考えられる。一方、メタケイ酸ナトリウムをシリカ源にした場合、メタケイ酸ナトリウムは溶解度が大きく、また溶存状態でモノマーのみならず各種の重合体が存在することから、反応物質を混合した時点で不均一なポリマーが多量に生成すると考えられる。また生成ゲルの状態が比較的粘稠性で微粒子であることから、ポリマー自身の成長よりも、ポリマー粒子の凝集が支配的であると考えられる。このことは、オルトケイ酸エチルの場合、室温における機械攪拌時、シリカの変動が比較的緩慢であるのに対して、メタケイ酸ナトリウムの場合はかなり急激な変化がみられることから考えられる。したがって、オルトケイ酸エチルの場合は、室温における機械攪拌時に生ずるアルミノケイ酸塩ゲルは比較的高次構造をとっていると考えられる。アルミナの濃度は反応初期に急減する点においてはシリカの場合と同じであるが、時間経過とともに漸減し、加熱時の72時間から急減する点はシリカの場合と対照的である。このことは、結晶形成の準備期間を終えたアルミノケイ酸塩ゲルが、結晶成長する段階で、比較的ゆるく結合し結晶骨格に関与しないシリカを固相より液相に溶出し、逆にアルミナを液相より固相へ取込んでいくことを示している。メタケイ酸ナトリウムを用いた場合の方が48時間後において液相中のシリカ濃度が増加しているのは、結晶形成準備段階で、ポリマー粒子の凝集が支配的であるため、ゲル相の表面積が大きく、シリカの拡散がより容易なためと考えられる。酸化ナトリウムは、反応初期のアルミノケイ酸塩ゲル形成時においては、シリカとともにゲル中に取り込まれるが、シリカの溶出とともに再び液相に移動し、結晶成長段階でアルミナが液相より取込まれる時点で、固相に入ると考えられる。固相におけるナトリウムの存在は、アルミノシロキサン結合を安定化する上で必要である。

固相におけるシリカ、アルミナおよび酸化ナトリウムの反応時間に伴う変化を図2に示す。シリカの濃度は、オルトケイ酸エチルの場合、48時間まで漸増し、48時間から72時間にわたって漸減し、加熱時の72時間後から急減している。このことは、図1の液相中におけるシ

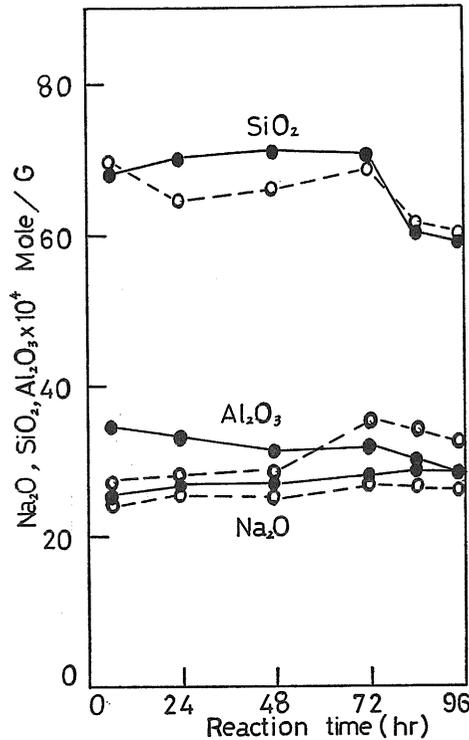


Fig. 2. Relation between reaction time and changes in component concentration in solid phase.

—●—; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, —○—; Na_2SiO_3

リカ濃度の変動とよく対応している。一方、メタケイ酸ナトリウムの場合は、24時間まで減少し、24時間から72時間までは増加し、加熱時の72時間から84時間にわたって急減している。このことは、液相の濃度変化と一見矛盾している。しかし、固相の成分濃度は pH 10.5 まで水洗した後の値であること、またメタケイ酸ナトリウムの場合はアルミノケイ酸塩ゲルが微粒子でかつ低次な構造が多く存在する可能性を考慮すれば、反応初期においては、シリカが水洗時系外に流出したと考えられる。24時間から72時間までの濃度の増加は、低次な構造をもつポリマーの凝集が支配的であり、狭雑物として多くの無定形物質を含有しているためと考えられる。アルミナについては、オルトケイ酸エチルの場合、全般的に漸減しているが、固相の洗浄時、結合に関与しない不安定なアルミナが系外に流出したためと考えられる。一方、メタケイ酸ナトリウムの場合、48時間から72時間にわたって急増しているが、これはシリカの場合と同様に骨格形成に関与しない無定形物質として狭雑しているためと考えられる。すなわち、オルトケイ酸エチルの場合、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がほぼ一定で、最終的には、モル比が1に近づくのに対して、メタケイ酸ナトリウムの場合はモル比が急激に減少することからも、狭雑物としてのアルミナの存在が考えられる。さらに、図1の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、

96時間後において、オルトケイ酸エチルの場合はメタケイ酸ナトリウムの場合の約2倍の値を示していることから、メタケイ酸ナトリウムをシリカ源にした場合は、骨格形成に関与しない無定形なシリカおよびアルミナを多く狭雑していることが考えられる。生成結晶（96時間後）のX線回析により結晶化度（LMS13Xを100%結晶化度とした相対的結晶化度）を求めると、オルトケイ酸エチルの場合は132%、メタケイ酸ナトリウムの場合は78%であった。またDTA測定による830°C付近の発熱ピーク（結晶→無晶質への転移ピーク）についてみると、メタケイ酸ナトリウムを用いた場合はオルトケイ酸エチルの場合と比較するとピークが極めて低くかつ不明瞭であった。これらのことから、メタケイ酸ナトリウムを用いた場合、無定形物質あるいは低次構造を含有していることが示唆された。

図3に反応生成物の粗収量およびシリカ、アルミナの収率を示す。ここで粗収量とは、生

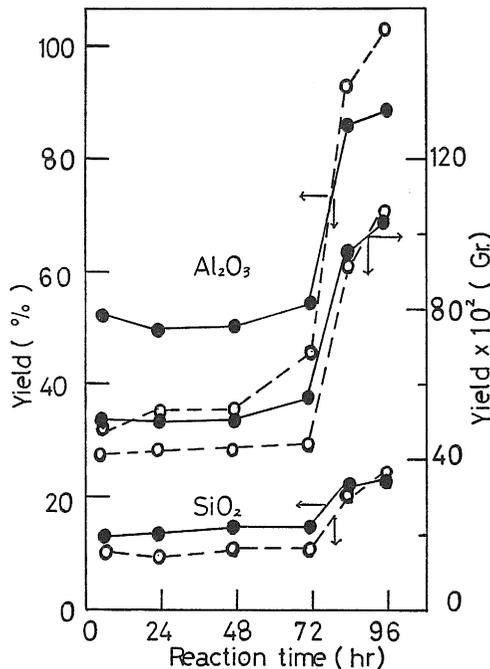


Fig. 3. Relation between reaction time and yield.

—●—; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, -○-; Na_2SiO_3

成物を pH 10.5 まで洗浄した後、110°C で24時間乾燥したときの重量である。またシリカ、アルミナの収率は、出発物質中のシリカ、アルミナ量に対する生成物（洗浄後）のシリカ、アルミナ量を百分率で示した。粗収量およびシリカ、アルミナの収率ともに72時間後から急激に増加している。これは、室温における72時間の機械攪拌中に、ゼオライト結晶の核形成、さらにはアルミノケイ酸塩ゲルの高次構造化を経て、結晶成長の段階に入ったこと、およびこの時点で85°Cに加熱しており、結晶成長速度に対する温度効果が顕著に現われてい

るためである。シリカに比較してアルミナの収率が極めて高いのは、図1のアルミナの挙動からもわかるように、液相中にアルミナがほとんど残存していないこと、一方シリカは72時間後において、固相から液相に急激に溶出していることから容易に理解できる。また、出発混合物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、結晶の理想組成よりも極めて高く、結晶形成に必要なシリカ量は、出発物質の混合量よりも少量で十分足りるため、シリカの収率はアルミナに比較して低い値を示す。図3より、72時間後の結晶収量は、アルミナが液相より固相に取込まれることに強く依存していることがわかる。オルトケイ酸エチルに比較して、メタケイ酸ナトリウムの場合に、アルミナの収率が急激に増加するのは、前述のように、反応初期においてアルミノケイ酸塩のポリマーが成長する段階で、ポリマーの凝集が支配的であるため、よりアルミナの取込みが容易なためであると考えられる。これは、図2のアルミナの挙動とよく対応している。

図4に反応時間に伴うシリカとアルミナの収率の関係を示す。オルトケイ酸エチルの場合、

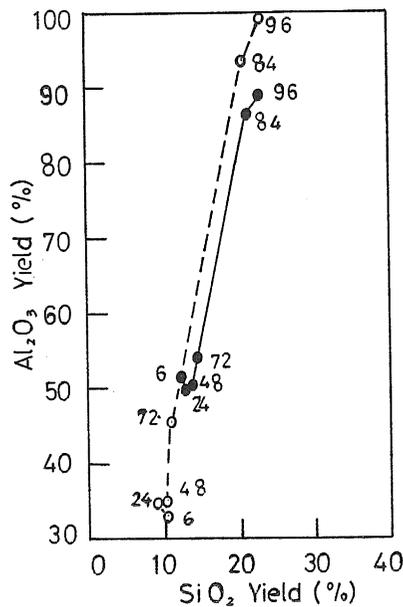


Fig. 4. Relation between Alumina yield and Silica yield. Numerals represent reaction time.

—●—; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ---○---; Na_2SiO_3

反応時間が6時間から24時間にわたって、収率の変化がアルミナ側からシリカ側に傾いていることから、反応初期においては、アルミナがアルミノケイ酸塩ゲルを支配的に形成していると考えられる。時間経過とともに、シリカがゲルの高次構造化に関与し、さらに結晶成長の段階ではシリカ、アルミナがほぼ等しい割合で成長に関与していることが示唆される。一方メタケイ酸ナトリウムの場合には反応初期においては、シリカがゲル形成に支配的に作用

した後、アルミナが関与している。ポリマーの凝集過程でシリカを取込んだ後、さらにアルミナが結晶成長に関与し、全体的にはアルミナの割合が大である。これらのことは、図2の固相中におけるシリカ、アルミナの挙動と対応している。

4. 総 括

オルトケイ酸エチルおよびメタケイ酸ナトリウムをシリカ源として、ゼオライト生成過程における構成成分の固液相への分配の差異を明らかにした。シリカ源の種類の違いは、生成するアルミノケイ酸塩の外観を異にし、さらに生成結晶の結晶化度に差異を生じた。反応初期においてオルトケイ酸エチル、メタケイ酸ナトリウムはアルカリ溶液中で溶存状態を異にし、ゼオライト核形成およびアルミノケイ酸塩ポリマーの成長段階に影響を及ぼしていることが示唆された。すなわち、オルトケイ酸エチルの場合は、反応初期の段階でかなり均一な高次な構造をもつポリマーを生じ、ポリマー自身が成長してゲルを形成するのに対して、メタケイ酸ナトリウムの場合は不均一なポリマーの凝集がゲル形成に支配的であると考えられた。このことからメタケイ酸ナトリウムをシリカ源に用いた場合には、オルトケイ酸エチルの場合と比較して、無定形物質を狭雑しやすく、結晶化度が不十分であると考えられる。ゼオライト結晶は、溶液中で水和ナトリウムイオンが中心核になり、その周囲にアルミノケイ酸塩ポリマーが形成され、さらに溶液中のOH⁻イオンの作用で、SiO₄、AlO₄四面体の再配列を繰返すことにより無定形固相がさらに高次構造化を経て形成されることが示唆された。

文 献

- 1) R. M. BARRER, J. W. BAYNHAM, F. W. BULTITUDE, W. M. MEIER, J. Chem. Soc., 195 (1959).
- 2) D. W. BRECK, E. M. FLANIGEN, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 47 (1968).
- 3) G. T. KERR, J. Phys. Chem., **70**, 1047 (1966).
- 4) S. P. ZHADANOV, "Molecular Sieves" Society of Chemical Industry, London, 62 (1968).
- 5) S. P. ZHADANOV, "Molecular Sieve Zeolites I" American Chemical Society, 20 (1971).
- 6) F. E. SCHWOCHOW, G. W. HEINZE, *ibid.*, 102 (1971).
- 7) 樋野良治, 土岐堅次, 島根大学文理学部紀要 理学科篇, VIII 61 (1975).