

ケイ酸エチルの加水分解法によるゼオライト X 合成の 最適条件に関する研究

樋野 良治・土岐 堅次

(島根大学文理学部化学教室)

(1974・11・5 受理)

Studies on the Optimum Condition on the Synthesis of Zeolite X by the Method of Direct Hydrolysis of Ethyl Orthosilicate

Ryōzi HINO and Kenzi TOKI

概 要

ケイ酸エチル、アルミン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを用いてモレキュラーシーブ用ゼオライト X を合成した。合成条件は、出発原料の組成比について、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比を 50 と一定にし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を 1~38, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を 1~14 に変化させた。室温において、超音波攪拌 20 分間、機械攪拌 72 時間の後、さらに 1 気圧、 85°C の下で 24 時間水熱処理をすることによって合成の最適条件を検討した。ゼオライト X を合成する際の出発物質の最適組成範囲は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 50 の場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5~18, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比は 3~7 であった。すなわち、 $15 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot 750 \text{ H}_2\text{O} \sim 126 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18 \text{ SiO}_2 \cdot 6,300 \text{ H}_2\text{O}$ である。LMS 13 X を基準にした結晶化度の測定によると、100~127% であった。生成結晶は LMS 13 X と比較して、高純度でかつ高い熱的安定性を示した。

1. 緒 言

Barrer ら¹⁾ は、ゼオライトの合成を系統的に研究し、多くの化学組成的、構造的に異なったゼオライト種を合成した。彼らはゼオライト生成の条件を主として温度と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比およびアルカリ量との関係について論じている。比較的低温における合成は UCC 社の Milton²⁾ および Breck ら³⁾ によって研究され、いわゆる LMS 4A, 13 X, Y などとして市販されている。

LMS 13 X の単位胞の化学組成式は、 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] 264 \text{ H}_2\text{O}^{4)}$ である。ゼオライトの合成においては、その化学組成から考えて、少なくともシリカ、アルミナ、塩基、および水の 4 成分が必要である。

Barrer らおよび UCC 社の場合はシリカ源に対してケイ酸ナトリウム、シリカゾル、シリカゲルなどを用い、アルミナ源にはアルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウムゾルを用い

ている。これらのシリカおよびアルミナ源に塩基を加えてアルミノケイ酸ゲルにした後、水熱処理をすることによってゼオライトを生成している。一般に、生成結晶種は出発物質組成比、温度、圧力および生成処理時間などによって異なる。Zhdanov⁵⁾ は、それ以外に出発物質の種類が生成結晶に影響することを指摘している。さらに高橋⁶⁾ は、特にシリカ源の種類によって、ゼオライトの結晶化条件が微妙に変化することを指摘している。これは、ゼオライト結晶骨格の最小単位は (Al, Si) O₄ の四面体であるが、Al-O-Al 結合に比較して Si-O-Si 結合が強固であり、最小単位の (Al, Si) O₄ 四面体から形成される 2 次的構造単位 ((Al, Si) O₄ 四面体の四員環、五員環、六員環、八員環、十二員環など) の形成およびそれらの縮合形式がシリカ源およびアルカリ濃度に影響をうけるためと思われる。著者らは、UCC 社および Barrer らのように、ゼオライト結晶の骨格をなす主成分であるシリカおよびアルミナの出発物質としてゾルまたはゲルを用いることは、結晶生成過程において、オリゴマーあるいはポリマーとして挙動し、都合よく結晶骨格に入り難いと考えた。したがって、加水分解の瞬間には少なくともモノマーでありうるようなケイ酸エチルをシリカ源に用いてゼオライト X を合成することは意義のあることと考えられる。以上のような観点から、ゼオライト X を合成した例はほとんど報告されていない。著者らはシリカ源にケイ酸エチル、アルミナ源にアルミン酸ナトリウム溶液、アルカリ源に水酸化ナトリウム溶液を用いてゼオライト X を合成し、かつ生成の最適条件を明らかにした。さらに、LMS 13 X と比較するため、生成結晶の粉末 X 線回折、DTA、TGA、IR および表面積の測定を行なったので合わせて報告する。

2. 実 験

2.1 原 料

2.1.1 シリカ原料

ケイ酸エチルは市販品（多摩化学株製）を用いた。

2.1.2 アルミナ原料

アルミン酸ナトリウム溶液を次のように合成して用いた。すなわち、99.99% の純度のアルミニウム板 27 g (1 モル) を小片に切断し、80 g (2 モル) の特級水酸化ナトリウムを 250 ml の蒸留水に溶解したものに少量ずつ加えて透明に溶解した。

2.1.3 水酸化ナトリウム溶解

特級水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解し、5 規定に調整した。

2.2 合成方法

予備実験として、超音波洗浄器（三田理化工業株製、周波数 40 KC/S）による攪拌効果、出発物質の混合順序および機械攪拌効果について検討した後、次の方法で合成を行なった。すなわち、アルミン酸ナトリウム水溶液の一定量 (0.02 モルのアルミン酸ナトリウムを含む) を三角フラスコに入れ、蒸留水 50 ml およびケイ酸エチルを所定量加えた。超音波で 20 分間攪拌した後、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 および蒸留水を所定量加えた。室温で 72 時

間機械攪拌した後、三角フラスコに2 m の空冷管を装着し、85°C の空気恒温槽中に24 時間静置した。沈殿物を吸引口過し、pH が10.5 になるまで水洗した。これを100°C で乾燥した後、五酸化リン入りのデシケーター中で放冷した。

2.3 測定方法

2.3.1 生成物の確認

生成物の確認は粉末 X 線回折法で行なった。東芝株製 X 線回折装置 (CuK α , Ni フィルター, 30 KV_p, 20 mA, GM 管検出器) を用いた。

2.3.2 TGA および DTA

生成結晶および LMS 13 X を飽和炭酸ナトリウム溶液を入れたデシケーター中 (相対湿度 89%) に3日間静置した後、0.2~0.3 g を熱天秤にかけ、加熱速度 5°C/min. で重量変化を調べた。結晶の熱的安定性を調べるため、示差熱分析を行なった。三田村理研工業株製 MRK 卓上型自記示差熱分析装置 (加熱速度 10°C/min., 感度 100 μ V, 熱電対白金-白金ロジウム, 標準物質 α -Al₂O₃) を用いた。さらに加熱による結晶状態の変化を、700°C 以上の所定の温度に保ってある電気炉で1時間加熱した後、X 線回折法によって調べた。

2.3.3 IR 吸収スペクトルの測定

島津回折格子赤外分光光度計 IR-27 G型を用い、KBr デスク法で測定した。

2.3.4 表面積の測定

柴田化学器械工業株製表面積測定装置 P-600 型を用い、BET 法により測定した。試料はあらかじめ 300°C で2時間加熱し、さらに 300°C で 10⁻⁴mmHg 以上に1時間脱気した。吸着ガスは窒素を用い、液体窒素温度 (-196°C) で測定した。

2.3.5 結晶化度および混晶含有率の測定

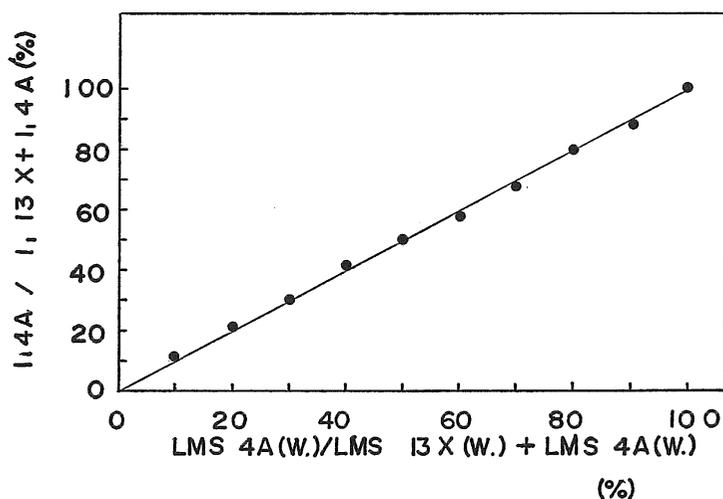


Fig. 1. Relation between weight ratio and X-ray intensity ratio of LMS 4A/LMS 13X+LMS 4A.

LMS 13 X の結晶化度を 100% とし、これを基準にとり、相対的結晶化度として求めた。すなわち、LMS 13 X の X 線回折強度((111) 回折線のピークの高さ、 I_{113x})および生成結晶の X 線回折強度 ((111) 回折線のピークの高さ、 I_{1x}) を求め、 $100 \cdot I_{1x} / I_{113x}$ より求めた。混晶の含有率は、例えば図 1 に示したように、LMS 13 X に対する混晶 (LMS 4A) の含有率 (wt.%) と LMS 13 X の回折線強度 ((111) 回折線のピークの高さ、 I_{113x}) に対する LMS4A の回折線強度((100) 回折線のピークの高さ、 I_{14A}) 比との間には直線関係があるので、 $100 \cdot I_{14A} / I_{1x} + I_{14A}$ より求めた。ゼオライト A 以外の混晶についても、同様にして求めた。

3. 結果および考察

3.1 合成

3.1.1 超音波による攪拌効果

アルミン酸ナトリウム溶液にケイ酸エチルを、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5 になるように加え、室温で所定時間、超音波攪拌を行なった後、水酸化ナトリウムおよび水を、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比 $3 \cdot 5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 50 になるように加えた。さらに機械攪拌を 1 時間行い、 100°C の室気恒温槽中に 24 時間静置することにより、超音波攪拌の効果を検討した。結果を図 2 に示す。生成結晶の結晶化度と混晶の含有率は、超音波攪拌時間に対して一定の関係が認め

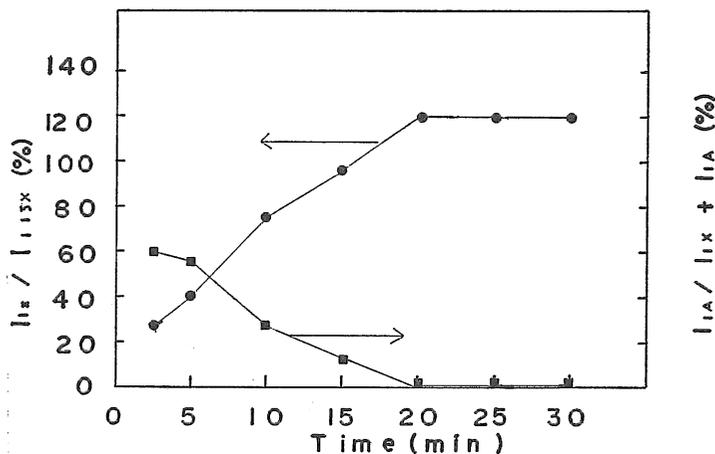


Fig. 2. Effect of stirring time with ultrasonic waves on crystallinity of product zeolites X and content of mixed crystals.

られる。結晶化度は、ほぼ 20 分間の攪拌により 120% に達し、それ以上に攪拌しても、顕著な変化は見られない。混晶の含有率は、20 分間の攪拌により最小になっている。ケイ酸エチルをアルミン酸ナトリウム溶液中で加水分解することによりゼオライト X を合成する場合に、超音波の疎密波による cavitation と decavitation 現象の繰返しによる攪拌は、有効であることがわかった。

3.1.2 混合順序の影響

出発物質の混合順序が生成結晶に及ぼす影響について、特にアルミン酸ナトリウムとケイ酸エチルの混合順序およびそれぞれを急速に加える場合、徐々に加える場合について検討した。出発物質の混合量が、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比 3・5, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 50 となるようにし、超音波攪拌時間 20 分間、機械攪拌 30 分間行ない、 100°C に保っている空気恒温槽中に 8 時間静置した後の結果を表 1 に示す。生成する混晶はゼオライト A である。混合順序、混合速度および超音波攪拌の時期は、ゼオライト結晶核の形成に微妙に影響を及ぼしている。

Table 1. Effect of mixed procedure of initial materials on degrees of crystallisation of product crystals.

No.	Procedure	C. D. (%) MIX (%)
(1)	Al + Si (S) + (Na+H) ←————→	15 80
(2)	Si + Al (S) + (Na+H) ←————→	83 27
(3)	Si + Al (S) + (Na+H) ←————→	7 89
(4)	Al + Si (R) + (Na+H) ←————→	114 4
(5)	Al + Si (R) + (Na+H) ←————→	5 91
(6)	Al + Si (S) + Na+H ←————→	11 85
(7)	Al + Si (S) + (Na+H) ←————→	108 4
(8)	Al+H+Si (R) + (Na+H) ←————→	119 0

Al: NaAlO_2 , Si: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Na: NaOH , H: H_2O

(S): dropwise pour, (R): rapidly pour.

←————→: ultrasonic waves. all samples were stirred for 20 min.

C. D.: degrees of crystallinity.

MIX: content of mixed crystals.

3.1.3 機械攪拌時間の影響

出発物質の混合量および超音波攪拌時間は、3.1.2の場合と同様の条件で、所定時間機械攪拌を行なった。 90°C の空気恒温槽中に 24 時間静置した後の結果を表 2 に示す。なお、出発物質の混合順序は、3.1.2.の (8) で行なった。結晶化度および純度は、72 時間の攪拌の場合が優れている。しかし、それ以上の攪拌時間に対しては顕著な影響はみられない。

以上の結果より、ゼオライト X 合成における出発物質の最適組成範囲を求める場合、混

Table 2. Effect of mechanical stir on degrees of crystallisation of product crystals

No.	Time (Hr)	Degree of crystallisation (%)	Content of mixed crystals (%)
(1)	1	23	64
(2)	18	88	21
(3)	24	92	13
(4)	48	94	16
(5)	72	120	0
(6)	96	122	0

合順序は、3.1.2.(8)，超音波攪拌時間 20 分間，機械攪拌時間 72 時間，および 85°C の空気恒温槽中における水熱処理時間 24 時間の方法で行なった。水熱処理 24 時間以上では，結晶化度について顕著な変化は認められず，生成結晶は 24 時間から 170 時間以上にわたって安定に存在した。合成の結果を第 3 表に示す。表 3 の結果より， H_2O/Na_2O モル比 50 の場合，

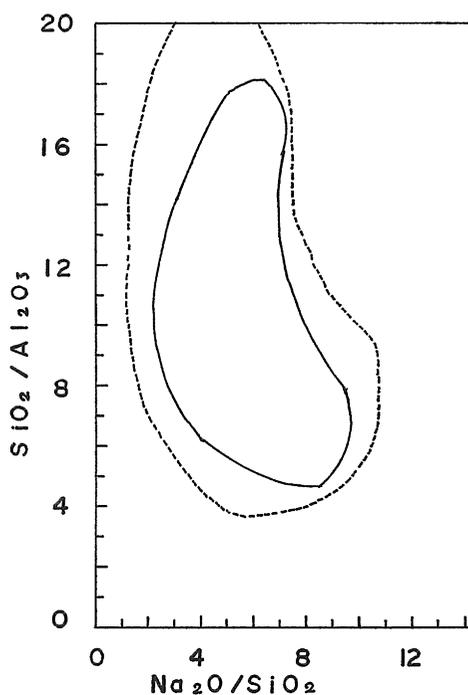


Fig. 3. Approximate areas of formation of some products of crystallisation from initial material composition.
 H_2O/Na_2O mol. ratio is 50.

SiO₂/Al₂O₃ モル比および Na₂O/SiO₂ モル比とゼオライト X 生成の関係を模式的に図 3 に示す。図の実線で囲まれた部分は、高純度でかつ結晶化度の良い (100% 以上) ゼオライト X の生成が認められる範囲、点線で囲まれた部分は、微量の混晶を含むが、かなり良い結晶化度のゼオライト X の生成が認められる範囲、点線の外側は、混晶が優勢、あるいはゼオライトの生成が認められない範囲を示す。特に左下部はゼオライト A⁷⁾ が生成し、また右上部分はゼオライト P⁸⁾、ゼオライト Zh⁹⁾ の生成が認められる。しかし、右上部分は全般的に結晶の収率が非常に悪い。さらに、右上から右下の部分にわたっては、ゼオライト P、ゼオライト Zh、ゼオライト A が混晶として生成する。

図 3 より、ゼオライト X の合成における、出発物質の最適組成範囲は、H₂O/Na₂O モル比 50 の場合、SiO₂/Al₂O₃ モル比 5~18, Na₂O/SiO₂ モル比 3~7 である。LMS 13X の場合の最適結晶化条件⁶⁾ は、Na₂O/SiO₂ モル比 1.2~1.5, SiO₂/Al₂O₃ モル比 3~5, H₂O/Na₂O モル比 35~60 である。したがって、本研究において得られた最適条件は、UCC 社の LMS 13X の場合と比較して、かなりの差がある。特に、SiO₂/Al₂O₃ モル比に関しては差が大きく、本研究によって明らかにした合成法が、出発物質の組成比については許容度が大きい。

出発物質の組成が、48 Na₂O·Al₂O₃·8 SiO₂·2,400 H₂O で得られた生成結晶の粉末 X 線回折図を図 4 に示す。また X 線回折結果を表 4 に示す。表 4 には、Breck らおよび Barrer らによって報告されている結果も参考として示す。本研究において合成されたゼオライト X,

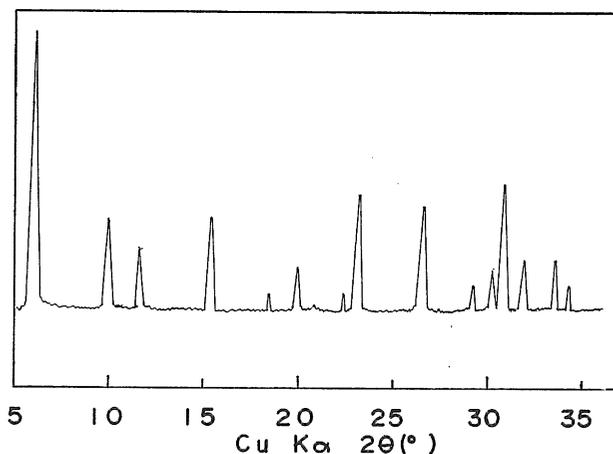


Fig. 4. X-ray powder diffraction pattern.

は、Breck らおよび Barrer らの結果と良い一致を示している。さらに、他の生成結晶の存在を示す回折線はまったく認められず、高純度のものであることを示している。化学分析の結果、生成結晶の組成は、0.91 Na₂O·Al₂O₃·2.4 SiO₂·5.3 H₂O であった。これは報告されている化学組成⁴⁾ とほぼ一致している。

Table 3. Results of

No.	X	Y	Z	Degree of crysta- llisation (%)	Content of mixed crystals (%)
1	2	2	100	0	A : 100
2	3	3	150	7	A : 81
3	4	4	200	0	A : 100
4	5	5	250	89	0
5	6	6	300	56	A : 16, P : 14
6	8	8	400	75	0
7	10	10	500	64	0
8	12	12	600	69	0
9	14	14	700	78	0
10	16	16	800	84	0
11	18	18	900	18	0
12	24	24	1200	36	P : 18
13	30	20	1500	24	P : 55
14	34	34	1700	10	Na_ Pt : 85
15	38	38	1900	0	Na_ Pt : 100
16	2	1	100	0	A : 100
17	4	2	200	19	A : 71
18	8	4	400	97	0
19	12	6	600	88	A : 12
20	16	8	800	108	A : 4
21	20	10	1000	114	A : 1
22	24	12	1200	88	0
23	28	14	1400	78	0
24	32	16	1600	84	0
25	36	18	1800	95	0
26	40	20	2000	78	0
27	3	1	150	0	A : 100
28	4	1	200	0	A : 100
29	8	2	400	30	A : 53
30	16	4	800	98	A : 2
31	24	6	1200	102	A : 2
32	32	8	1600	105	0
33	40	10	2000	112	0
34	48	12	2400	93	0
35	56	14	2900	86	0
36	64	16	3200	113	0
37	72	18	3600	93	0
38	96	24	4800	95	0
39	120	30	6000	119	P : 5
40	136	34	6800	64	0
41	152	38	7600	22	P : 63
42	6	1	300	0	A : 100
43	12	2	600	19	A : 73
44	24	4	1200	88	A : 12
45	36	6	1800	102	0
46	48	8	2400	127	0
47	60	10	3000	125	0
48	72	12	3600	105	0
49	84	14	4200	102	0

crystallisation products

No.	X	Y	Z	Degree of crystallisation (%)	Content of mixed crystals (%)
50	96	16	4800	115	0
51	108	18	5400	125	0
52	120	20	6000	56	Na_ Pt : 42
53	132	22	6600	22	P : 62
54	144	24	7200	39	P : 28
55	156	26	7800	76	P : 12
56	180	30	9000	poor yield	
57	204	34	10200	poor yield	
58	8	1	400	0	A : 100
59	16	2	800	22	A : 66
60	32	4	1600	85	A : 15
61	48	6	2400	122	0
62	64	8	3200	127	0
63	80	10	4000	112	0
64	96	12	4800	59	P : 33
65	112	14	5600	3	P : 94
66	128	16	6400	18	P : 71
67	144	18	7200	poor yield	
68	10	1	500	0	A : 100
69	20	2	1000	29	A : 62, Zh : 16
70	40	4	2000	122	0
71	60	6	3000	100	0
72	80	8	4000	96	Zh : 23
73	100	10	5000	96	P : 16
74	120	12	6000	poor yield	
75	140	14	7000	0	Zh : 100
76	160	16	8000	poor yield	
77	180	18	9000	0	P : 100
78	12	1	600	0	A : 50, Zh : 10
79	24	2	1200	25	A : 64, Zh : 26
80	48	4	2400	73	A : 13, Zh : 13
81	72	6	3600	76	P : 21, Zh : 22
82	96	8	4800	40	P : 19, Zh : 19
83	120	10	6000	0	poor P, poor Zh
84	144	12	7200	0	poor P, poor Zh
85	168	14	8400	poor yield	
86	912	16	9600	0	poor P, poor Zh
87	216	18	10800	poor yield	
88	14	1	700	0	A : 100
89	28	2	1400	29	A : 65, Zh : 24
90	56	4	2800	89	A : 9, Zh : 17
91	84	6	4200	18	P : 72, Zh : 29
92	112	8	5600	0	poor P, poor Zh
93	140	10	7000	poor yield	
94	168	12	8400	0	Zh : 100
95	196	14	9800	0	Zh : 100
96	224	16	11200	poor yield	
97	252	18	12600	10	P : 10

X, Y, Z: $X Na_2O \cdot Y SiO_2 \cdot Z H_2O$

Table 4. X-ray powder diffraction data of zeolites X.

			A		B		C	
h	k	l	d, Å	I/10	d, Å	I/10	d, Å	I/10
1	1	1	14.48	100	14.465	100	14.5	100
2	2	0	8.84	33	8.845	18	8.84	60
3	1	1	7.56	23	7.538	12	7.56	60
3	3	1	5.75	33	5.731	18	5.74	80
5	1	1	4.79	8	4.811	5	4.81	40
4	4	0	4.41	15	4.419	9	4.42	60
5	3	1	4.23	5	4.226	1	4.20	1
6	2	0	3.952	8	3.946	4	3.954	10
5	3	3	3.802	42	3.808	21	3.813	60
6	2	2	—	—	3.765	3	3.769	20
4	4	4	—	—	3.609	1	3.621	1
5	5	1	—	—	3.500	1	3.515	1
6	4	2	3.338	37	3.338	8	—	—
7	3	1	—	—	3.253	1	—	—
7	3	3	3.048	7	3.051	4	3.048	40
6	6	0	2.949	23	2.944	9	2.941	40
5	5	5	2.884	45	2.885	19	2.881	80
8	4	0	2.796	20	2.794	8	2.790	40
7	5	3	2.738	5	—	—	2.745	10
6	6	4	2.667	8	—	—	2.662	40
9	3	1	2.621	8	—	—	2.617	20
8	4	4	2.459	3	—	—	2.545	20

A: this work, B: reference 4), C: A. S. T. M. cards 12-246.

3.2 TGA および DTA

生成結晶 (出発物質の組成式, $48\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 2,400\text{H}_2\text{O}$) および LMS 13 X の TGA 曲線を図 5 に示す。生成結晶および LM 13 X の脱水率は, それぞれ 26.65 wt.%, 25.06 wt.% でほぼ一致している。ゼオライトの結晶水は解離圧が連続的であり, TGA 曲線も連続的である。したがって, 結晶表面の附着水と結晶水とは明確に区別できない。LMS 13 X は生成結晶と比較すると, 低温部における脱水率が多く, 高温部では少ない。これは両者の結晶化度の相違によるものと思われる。

DTA の結果を図 6 に示す。実線は生成結晶, 点線は LMS 13 X の DTA 曲線を示す。いずれも, 100°C 以下から 500°C にわたって幅広い吸熱ピークが見られる。この 230°C を頂点とする幅広い吸熱ピークは, 図 5 と対比すると脱水による吸熱ピークである。さらに, LMS 13 X および生成結晶は, それぞれ 805°C , 945°C および 835°C , 965°C に頂点をもつ, 2つの連続した発熱ピークが見られる。それぞれの発熱ピーク附近の X 線回折図形を, 図 7, 図 8 に示す。LMS 13 X は, 760°C で結晶化度はかなり減少し, 805°C でほとんど無晶質である。さらに 900°C でカーネギアイト¹⁰⁾ (Carnegieite) がわずかに生成し, 945°C でネフェリン¹¹⁾ (Nepherine) の生成が見られる。一方, 生成結晶は, 805°C では結晶化度にほとんど変化は認められず, 835°C で無晶質になる。さらに 900°C でわずかにカーネギア

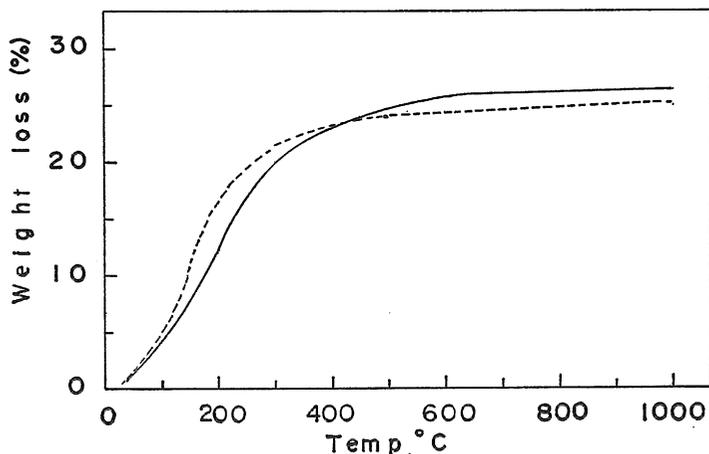


Fig. 5. TGA curves of zeolites X.
Solid and dotted line represent synthesized zeolite and LMS 13X respectively.

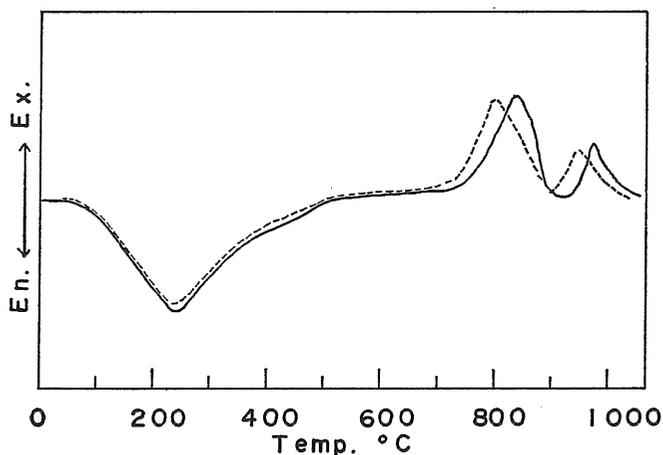


Fig. 6. DTA curves of zeolites X.
Solid and dotted line represent synthesized zeolite and LMS 13X respectively.

イトが生成し、965°C でカーネギイトの成長が見られる。1,000°C ではないずれも、ネフェリンおよびカーネギイトの混晶であるが、LMS 13 X の方はネフェリンが、生成結晶の方はカーネギイトが優勢に成長しているのが特徴的である。以上から、DTA 曲線の連続した2つの発熱ピークは、結晶の転移ピークである。すなわち、LMS 13 X は、805°C で結晶が無晶質になり、945°C で無晶質からネフェリンに転移する。生成結晶は、835°C で結晶が無晶質になり、965°C でカーネギイトに転移する。図6、図7および図8より、LMS 13 X

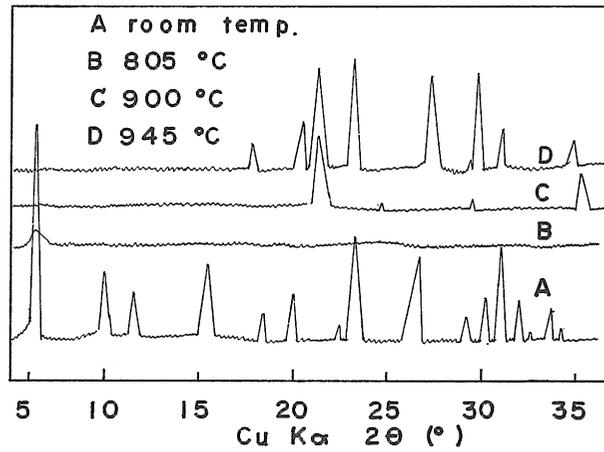


Fig. 7. Thermal change of X-ray powder diffraction patterns of LMS 13X.

- A: room temperature.
- B: 805°C, amorphous.
- C: 900°C, Carnegieite.
- D: 945°C, Nepheline.

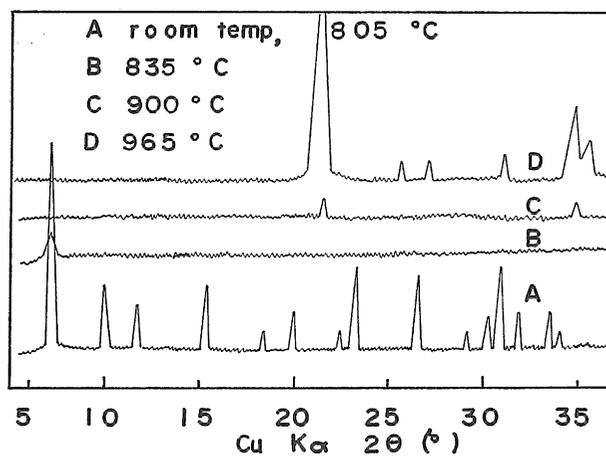


Fig. 8. Thermal change of X-ray powder diffraction patterns of synthesized sample.

- A: room temperature., 805°C.
- B: 835°C, amorphous.
- C: 900°C, Carnegieite.
- D: 965°C, Carnegieite.

に比較して、生成結晶の方が熱的に安定であることは明らかであり、熱的安定性はほぼ 805°C まで保たれる。

3.3 IR 吸収スペクトル

LMS 13 X および生成結晶の IR 吸収スペクトルを図 9 に示す。生成結晶を実線で、LMS 13 X を点線で示す。いずれのスペクトルも本質的には同じで、Yates¹²⁾ および Flanigen ら¹³⁾ の結果と一致している。

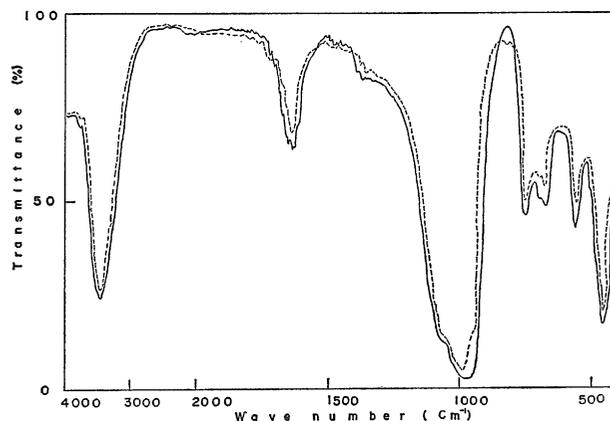


Fig. 9. IR spectra.
Solid and dotted line represent synthesized zeolite and LMS 13X respectively.

Yates および Flanigen らによれば、 $3,500\text{ cm}^{-1}$; $-\text{OH}$ の伸縮振動、 $1,640\text{ cm}^{-1}$; H_2O の変角振動、 $1,060\text{ cm}^{-1}$, 970 cm^{-1} ; (Si, Al) $-\text{O}$ の逆対称伸縮振動、 750 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 670 cm^{-1} ; (Si, Al) $-\text{O}$ の対称伸縮振動、 460 cm^{-1} ; (Si, Al) $-\text{O}$ の変角振動、 560 cm^{-1} ; (Si, Al) O_4 四面体の二重六員環によるものとしている。

3.4 比表面積

LMS 13 X の窒素ガスの吸着量は相対圧 0.0705~0.2624 で測定した結果 27.24~27.41 cc (STP) であった。生成結晶は、相対圧 0.0651~0.2497 の範囲で測定した結果、31.32~32.02 cc であった。液体窒素温度における窒素ガスの分子断面積を $16.2 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$ として、BET プロットから算出した比表面積は、LMS 13 X に対対して $518\text{ m}^2/\text{g}$ 、生成結晶に対しては、 $596\text{ m}^2/\text{g}$ であった。それぞれの比表面積の差は、結晶化度の相違によるものと思われる。

4. 結 論

ゼオライト X の骨格をなすシリカ源にケイ酸エチル、アルミナ源にアルミン酸ナトリウ

ム溶液およびアルカリ源に水酸化ナトリウム水溶液を用い、ケイ酸エチルをアルミン酸ナトリウム溶液中で直接加水分解することにより、ゼオライト X を合成し、かつ生成の最適条件を明らかにした。ゼオライト X の合成における出発物質の最適組成範囲は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 50 の場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5~18, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比 3~7 であり、広範囲にわたって生成した。UCC 社の LMS 13 X の条件と比較して、本研究によるゼオライト X の生成条件の特徴は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が非常に広い範囲にわたっていることである。これは、シリカ源にケイ酸エチルを用いる場合とケイ酸ナトリウムを用いる場合とでは、反応過程で、液相および固相の間におけるケイ素の分布および化学的構造が異なっているためと思われるが、詳細については、ゼオライトの生成機構の研究と合わせて検討中である。最適組成範囲から得た生成結晶の結晶化度、純度および熱的安定性は、LMS 13X より優れていた。

文 献

- 1) a) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, J. Chem. Soc., 195 (1959).
b) R. M. Barrer, P. J. Denny, *ibid.*, 971 (1961).
c) R. M. Barrer, F. W. Bultitude, G. S. Kerr, *ibid.*, 1521 (1959).
- 2) R. M. Milton, U. S. P. 288244, (1959).
- 3) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).
- 4) D. W. Breck, E. M. Flanigen, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 47 (1968).
- 5) S. P. Zhdanov, "Molecular Sieve Zeolites I", American Chemical Society, 20 (1971).
- 6) 高橋 浩, ゼオライトとその利用, 技報堂 (1967), p. 97.
- 7) A. S. T. M. CARDS, II-590.
- 8) *ibid.*, 12-221, 12-195.
- 9) *ibid.*, 16-612.
- 10) *ibid.*, 11-220.
- 11) *ibid.*, 19-1176.
- 12) D. J. C. Yates, "Molecular Sieves" Society of Chemical Industry, London, 334 (1968).
- 13) E. M. Flanigen, H. Khatami, "Molecular Sieve Zeolites I", American Chemical Society, 201 (1971).