

合成ゼオライトの生成

土 岐 堅 次

(島根大学文理学部化学教室)

(1969年11月29日受理)

Preparation of Synthetic Zeolites

Kenji TOKI

Department of Chemistry, Shimane University, Matsue, Japan

1 概 要

分子ふるい用合成ゼオライトの骨格を作るシリカおよびアルミナ源として、テトラエトキシシランおよびアルミニウムエトキシドを用い、A型ゼオライトを生成する簡単な方法を考案した。

また生成の際、アルコール、エチレングリコール、グリセリン、ピリジンなどの有機物が添加されたときの影響も調べた。

2 緒 言

Linde の分子ふるいA型合成ゼオライトは単位格子 $a = 24.64\text{\AA}$, 理想組成は $\text{Na}_{52}\text{Al}_{52}\text{Si}_{48}\text{O}_{104}\cdot 116\text{H}_2\text{O}$ であり, (Al, Si) O_4 四面体が頂点を共有して作る四員環, 六員環, 八員環¹⁾が作る高次空洞構造の結晶である。

R. M. Barrer^{2,3)}らおよび U. C. C. 社⁴⁾は, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ の4成分のヒドロゲルから天然には存在しないゼオライト(Barrer らのいわゆるQ型, U. C. C. 社のいわゆるモレキュラーシーブA型)を生成せしめているが, この結晶は非平衡状態において, 準安定相として現われる場合が多く, 4種の成分の比だけでなく, 温度・圧力・時間・生成操作・出発原料などによって, はなはだ多くの異なる結晶型を作る。

著者は普通用いられるシリカ源がシリカゾル, シリカゲル, ケイ酸ナトリウムなどであり, またアルミナ源がアルミナ, アルミン酸ナトリウム, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, などであるから, これらはポリマーあるいはオリゴマーとして挙動し, 結晶格子に都合よく入り難いきらいがあると考えた。従ってテトラエトキシシランやアルミニウムエトキシドのような少くとも加水分解の瞬間には, モノマーでありうるような原料を出発物質として, A型合成ゼオライトの生成を目ざした。

なおこれらエトキシドからは加水分解によりエタノールを生ずるので, これに関連して有機

物が混入するときの影響をサーベイした。

3 実験および結果

a シリカ原料

a-1 テトラエトキシシラン (エチルオルソシリケート)

市販テトラエトキシシランを蒸留するか、四塩化ケイ素にエタノールを加え、常法により反応させ、蒸留して用いた。

a-2 4mol/l ケイ酸ナトリウム水溶液⁵⁾

水酸化ナトリウム 2 モル (80 g) を 200 ml の蒸留水に溶かし、400 ml のエチルアルコールを加える。つぎに 1 モルのテトラエトキシシラン (またはエチルオルソシリケート) を 222 ml (208 g) をゆっくり加えて、激しくかきまぜながら注ぎこむ。注加した後なお 1 時間かきまぜる。一夜放置した後、上澄み液を分離して棄てる。残部に窒素ガスを通じ、痕跡量のアルコールを除去する。この溶液を蒸留水でうすめて 250 ml にする。

b アルミナ原料

b-1 アルミニウムエトキシド

市販品を減圧蒸留する。またはアルミニウム箔を十分洗滌し、カ性アルカリで表面処理した後、昇汞触媒で常法によりエチルアルコールを反応させ、生じた固型分を減圧蒸留する。いずれも純度を赤外吸収スペクトルおよびアルミナ分の重量分析により確かめた。

b-2 アルミン酸ナトリウム水溶液⁵⁾

メルクの 99.9% の純アルミニウム薄板 27 g (1 モル) を小片に切断し、関東化学社特級水酸化ナトリウム 80 g (2 モル) を 250 ml の蒸留水に溶かした液と反応させた。この水溶液を蒸留水でうすめて 0.32 mole/l のアルミン酸ナトリウムと、同じく 0.32 mole/l の水酸化ナトリウムを含んでいる水溶液にする。

c 生成法

c-1 17.8 ml (0.08 モル) のテトラエトキシシラン (a-1) を 250 ml の b-2 水溶液 (0.08 モルのアルミン酸ナトリウムと 0.08 モルの水酸化ナトリウムを含む) にかきまぜながら加え、また超音波を用いてかきまぜる。これに 2.4 規定の水酸化ナトリウム水溶液を加えて、なおしばらく超音波で均一にかきまぜる。後、この三角フラスコに約 2 m の空冷用ガラス管を装着した後、60°C に加温する。結晶は時々少量取り出し、蒸留水で洗滌し、五酸化リン・デシケーターで乾燥した後、メノウ乳鉢で粉碎し、粉末 X 線回折パターンを調べる。結果は表 1 の通りで、ユニオンカーバイド社モレキュラーシーブ 4A (Lot. No. 480017) とほとんど同じ合成ゼオライトを得る。なお原料液の PH は 11 であり、SiO₂/Al₂O₃ 比は 2 である。およそ 50 時間後に結晶化が始まり、100 ないし 150 時間後は X 線図的には結晶化が完了するように見える。

表1. 面間隔(d)と強度比(I' = I/I₁)

参+

Q型 (Barrer の値) d(Å) I'(%)	U. C. C. 4A (日特公届け) の値 d I'		U. C. C. 4A (測定値) d I'		自家製 4 A (測定値) d I'		U. C. C. 13X (測定値) d I'		P 型 (Barrer の値) d I'		自家製 P型 (C-3法 70°C, 40時間) d I'		合成ゼオライト (ASTM card 2.0339) d I'	
12.33 VS	12.29	100	12.28	100	12.11	100	14.26	100						
8.77 S	8.71	69	8.76	79	8.59	78	8.76	34						
7.15 S	7.11	35	7.03	48	7.08	51	7.44	28	7.10	S	7.08	100		
6.35 W													6.40	30
5.52 S	5.51	25	5.47	33	5.47	38	5.68	43						
5.03 W	5.03	2					4.72	16	5.00	M	5.04	47		
4.36 M	4.36	6	4.33	12	4.33	14	4.37	24					4.52	10
4.102 S	4.107	36	4.100	44	4.077	49	3.78	52	4.10	S	4.10	73		
3.899 W														
3.712 S	3.714	53	3.708	63	3.708	72							3.69	100
3.413 M	3.417	16	3.389	19	3.401	26			3.45	VW				
3.287MS	3.293	47	3.296	58	3.278	66	3.32	43	3.18	VVS	3.19	72		
3.072VW							3.20	22						
2.982VS	2.987	55	2.979	65	2.979	66								
2.900 M	2.904	9	2.938	12	2.885	14	2.85	45	2.90	VW			2.86	50
2.751 M	2.754	12	2.747	14	2.747	17								
2.681MW	2.688	4							2.68	S	2.68	47		
2.623 S	2.626	22	2.622	37	2.614	44							2.61	60
									2.41	VW			2.42	30
									2.36	W			2.26	20
													2.13	60

c-2 テトラエトキシシランに同容のエチルアルコール, エチレングリコール, グリセリン, ピリジンを加え c-1 と同じ操作をしたが, 結晶化に要する時間も生成結晶もほぼ同様であった。

c-3 c-1 と同じ操作で SiO₂/Al₂O₃比を4にするとX型とP型の混晶を生じた。また SiO₂/Al₂O₃比を10にすると完全にP型を生じた。両者の場合結晶化がほぼ完了する時間は約40時間である。ただし後者の場合60°Cで結晶しがたいので温度を70°Cに上げて行った。

c-4 b-1 のアルミニウムエトキシドを a-2 のケイ酸ナトリウム水溶液で加水分解し, 別に2.56%水酸化ナトリウム水溶液を添加し, SiO₂/Al₂O₃比を1, 2, 20, 40に調製し温度70°C, PH 11で結晶化を試みたが, 1の場合ほぼA型, 2のときA型とX型, 20のときほぼX型, 40の場合P型を生成した。ただし出発原料組成は40Na₂O, Al₂O₃, iSiO₂, 3470 H₂O (iはそれぞれ1, 2, 20, 40)。結晶化時間は3ないし5日である。

c-5 a-1 のテトラオキシシランに b-1 のアルミニウムエトキシドを加え, エチルアルコールを注加した後, 超音波で分散し, 出発原料を64Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂, 1500H₂O, +150 C₂H₅OH および64Na₂O, Al₂O₃, 4SiO₂, 1500H₂O, +1500C₂H₅OH になるように4.56規定水酸化ナトリウム水溶液を加え, 85°Cで結晶化を行ったところ, 前者は約

200時間で、後者は約20時間後にノゼライト様結晶を得た。

d 測定

東芝社製X線回折装置「ディフベツト」を用いた。測定条件は対陰極は銅 (K α 線), 電圧 30kV, 電流 20mA, 検出管は GM 管, 時定数 2 秒, S₁ スリット1°, S₂ スリット, 0.15mm, S₃ スリット1°, 粉末法で行った。

4 考察と結論

テトラエトキシシランとアルミニウムエトキシドとを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解する方法は、たとえ溶媒で希釈するにしても、また直接加水分解するにしても、反応が迅速すぎて所期のモレキュラーシーブを得難い。次にアルミニウムエトキシドをケイ酸ナトリウム水溶液で水酸化ナトリウム過剰で加水分解するときは、一部ポリシロキサンナトリウムになっているせいか、所期のモレキュラーシーブが得られないこともないが、やや不都合な場合もある。最後にテトラエトキシシランをアルミン酸ナトリウム水溶液で水酸化ナトリウム過剰で加水分解するときは、低温 60°C で所期のモレキュラーシーブがかなり安定的に生成する。このことは有機溶媒を混入したり、温度を 10°, 20°, 30° ぐらい上げて、かなり許容度の大きい条件範囲で生成する。これは Si-O-Si 結合が Al-O-Al 結合に較べて、強固な結合であるという化学的常識からも、所期の目的のためには、有利だと判断される。

なおまた、モレキュラーシーブが生成するとき、水の水素結合が重要な役割を荷なうものと考えられるから、新型ゼオライトを得るためには、なるべく低温で結晶化を行なわうとしたが、はなはだ長い日数を掛けない場合は 60°C 以下では良好なゼオライト結晶を得られなかった。また c-4 の方法を用いグリセリンを添加した場合、出発原料組成が 40Na₂O, A₂lO₃, 20SiO₂, 3470H₂O, +12C₃H₅(OH)₃(6C₂H₅OH を含む) で 50°C, 10 日後に P 型を混晶としてほとんど含まない X 型ゼオライトが得られたが、その原因については長期間を許したためか、添加したグリセリンのためか、検討中である。

参 考 文 献

- 1) T. B. Reed and D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
 - 2) R. M. Barrer and E. A. White, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1561.
 - 3) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.
 - 4) 日本特許公報, 昭和**32**-6713.
 - 5) J. Turkevich and S. Cibirowski, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3208 (1967).
- その他一般的なものとして
- 6) 高橋浩, 今井直哉, 宇田川重和, 桐山良一, 湊秀雄ほか編, ゼオライトとその利用, 技報堂, (1967).
 - 7) 加藤忠蔵, 高橋浩, 森田義郎ら編, 化学と工業, **21**, 10号 (ゼオライト特集号), 1233 (1968).
 - 8) W. Eitel, "Silicate Science", Vol. IV, Academic Press Inc, New York and London (1966), p. 461.
 - 9) C. K. Hersh, "Molecular Sieve", Reinhold Pub. Corp., New York, (1961).
 - 10) R. K. Iler, "Colloid Chemistry of Silica and Silicates," Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., (1955).
 - 11) W. A. W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, "Rock-forming Minerals," Vol. IV, Longmans, Green and Co. Ltd., London (1963), p. 351.