

天然ゼオライトの酸処理による構造変化と吸着特性(II)¹⁾²⁾

樋野良治*・藤原隆二*

Structural change and adsorption character of natural zeolites
by acid treatment (II)

Ryozi HINO and Takaji FUJIWARA

I 緒 言

著者らはすでに天然ゼオライト利用研究の一環として、島根県玉湯産クリノプチロライトの塩酸処理を行ない、酸処理にともなう化学組成変化、結晶化度の変化、水蒸気および窒素ガス吸着により表面、細孔構造の変化、耐熱性等について報告した。今回このクリノプチロライトのメチルアルコールおよびベンゼン蒸気吸着測定を行ない、細孔、表面状態についてさらに検討を加えた。また新たに島根県天河内産モルデナイトについても同様に塩酸処理を行い検討したのでその結果について報告する。

II 実 験

1. ゼオライト岩の塩酸処理

本実験では、ゼオライト岩全体をそのまま200メッシュに乳鉢で粉碎し、110℃で24時間乾燥した後その8gを所定濃度の塩酸溶液120mlに分散し、その沸点で2時間環流した。濾過洗浄し再び110℃で24時間乾燥し試料と

した。用いた塩酸濃度はクリノプチロライトの場合は1, 2, 3, 5, 10Nとし、モルデナイトの場合は0.25, 0.5, 1, 2, 6Nのそれぞれ5種類とした。

2. 吸着測定

試料の前処理は前報と同様に行なった。窒素ガス吸着は液体窒素温度(-196℃)での容量法により、水、メチルアルコールおよびベンゼンの各蒸気は石英スプリングを用いた重量法により25℃で測定した。また窒素吸着等温線にFrenkel-Halsey-Hillの式³⁾⁴⁾を適用して内部表面積、外部表面積を算出した。

3. 化学組成分析、固相の同定、結晶化度

前報と同様に化学組成分析は蛍光X線分析装置(JSX-60S7, 日本電子(株)製)で、固相の同定、結晶化度の測定にはX線回折装置(東芝(株)製, CuK α , 30Kv, 20mA, Niフィルター, G.M管検出器)を用いて行なった。

III. 結果および考察

1. クリノプチロライト

メチルアルコールおよびベンゼン蒸気の酸処理した固相への吸着等温線をそれぞれ図1, 図2に示した。なお、吸着量は試料1g当

* 理学部化学教室

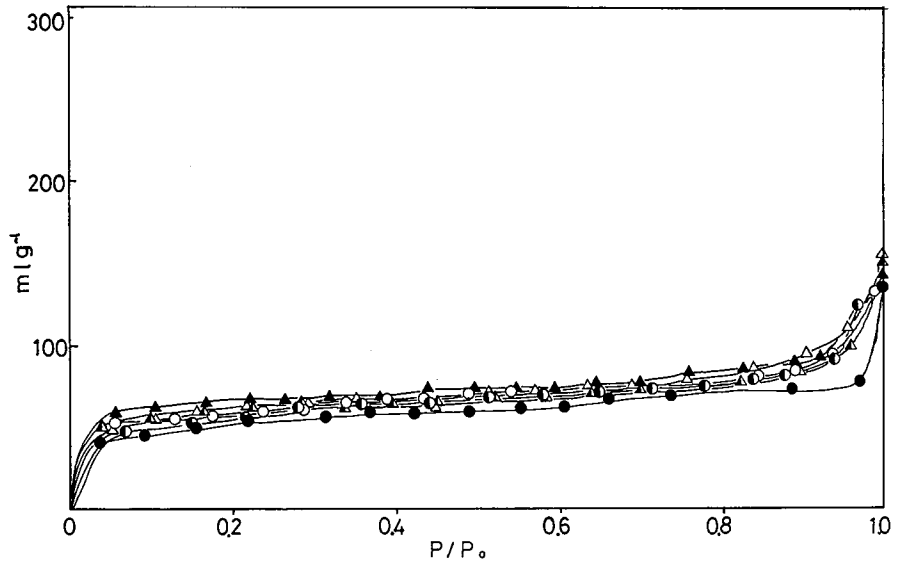


図1 塩酸で処理したクリノプチロライトのメチルアルコール蒸気吸着等温線 25°C
●:Original, ◐:1N, ○:2N, ▲:3N, ◑:5N, △:10N

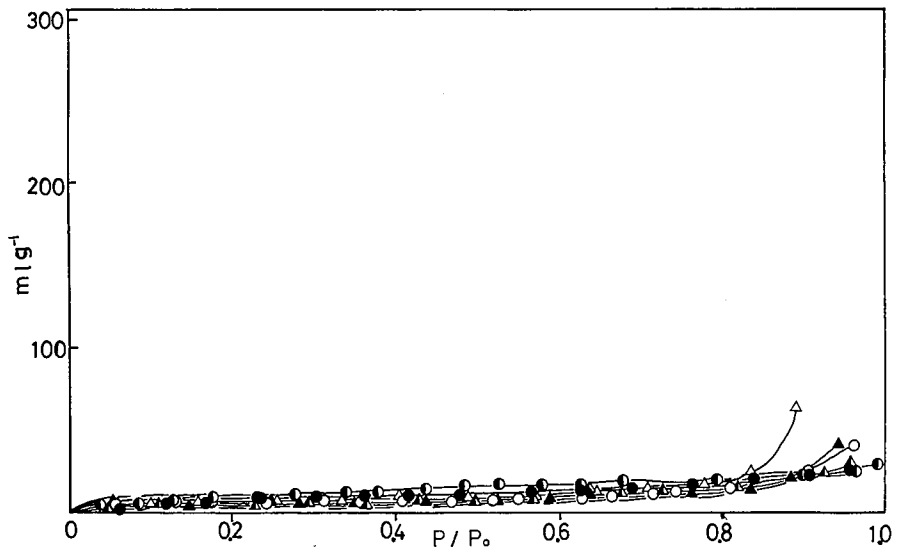


図2 塩酸で処理したクリノプチロライトのベンゼン蒸気吸着等温線 25°C
●:Original, ◐:1N, ○:2N, ▲:3N, ◑:5N, △:10N

りの標準状態における気体の体積として表示した。メチルアルコールの場合、吸着等温線はI型⁵⁾で、酸未処理の試料もかなりの吸着量を示した。酸処理を行なうと吸着等温線の型は類似しているが、幾分吸着量が増加するのが認められた。まだベンゼンは図2に示した

ように、酸未処理あるいは酸処理においてもほとんど吸着しなかった。

窒素ガスおよび水蒸気吸着の結果については前報で述べた。すなわち窒素ガスは酸未処理の場合はほとんど吸着しないが、酸で処理すると急激に吸着量が増加した。水蒸気の場合

合は、酸未処理の場合にきわめて大量に吸着するが、処理する酸濃度にもなって順次吸着量が減少し、窒素ガスの場合と対照的な変化を示した。以上の窒素ガス、水、メチルアルコールおよびベンゼンの各蒸気の吸着等温線に対してLangmuir式またはBET式を適用して算出した飽和単分子吸着量の変化を図3に示した。メチルアルコールの場合、酸未処理でもかなりの吸着量を示している。これは-OH基とカチオンあるいは表面シラノール基との強い相互作用によるものである。また結晶構造が崩壊を始める3N、さらに構造の崩壊が激しく進行する5~10Nの酸処理において吸着量が幾分増加をしているが、これは、結晶構造崩壊にともなう新たな外部表面の吸着サイト、あるいは2次的に形成された細孔への吸着によると考えられる。ベンゼンの場合は、分子径がかなり大きく、また無極性分子のため酸処理してもほとんど吸着しなかった。天然クリノプロチロライトは酸処理によってベンゼンを吸着するという報告があるが本

実験の条件では十分に吸着を示さなかった。

水蒸気、窒素ガス吸着の結果については前報で述べたが、図3に示すように3~10Nの酸処理によっても飽和単分子吸着量がほぼ一定値を示すことは、結晶の無定形化が元の結晶の細孔構造をある程度保持したまま進行することを示唆する。

窒素吸着等温線に対してFrenkel-Halsey-Hillの式を適用し、内部比表面積、外部比表面積を算出し図4に示した。酸未処理の試料は内部比表面積はほとんど認められない。このことは前報でも指摘したが細孔の入口の部分をカチオンあるいは無定形物質がブロックし窒素分子の拡散を阻害しているためである。酸で処理すると内部比表面積が急激に増大するのは、 H^+ とカチオンとのイオン交換、夾雑物の除去により有効細孔径が拡大し、結晶内細孔が有効になるためである。ほぼ2N程度の酸処理までは外部比表面積は一定である。このことは、粉末X線回折図からわかるように結晶構造が完全に維持されていることによ

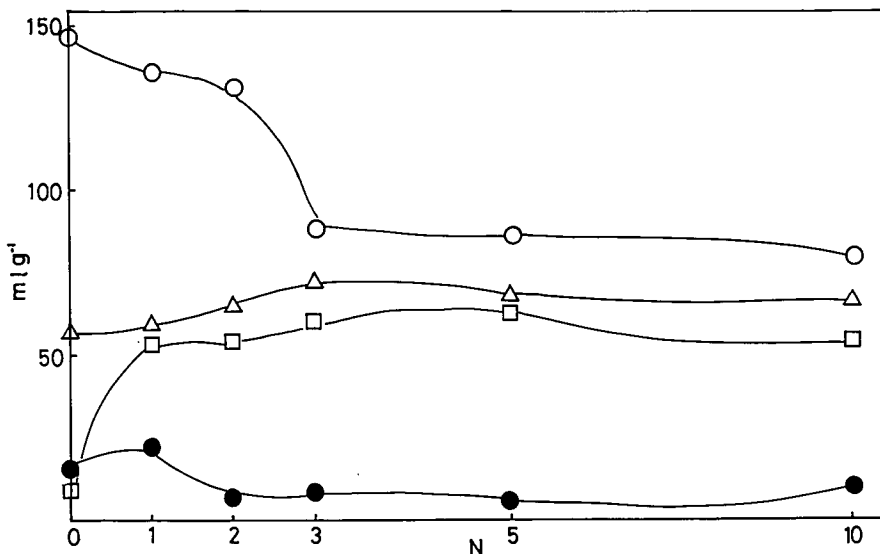


図3 飽和単分子吸着量の変化

○: H₂O, △: CH₃OH, □: N₂, ●: C₆H₆

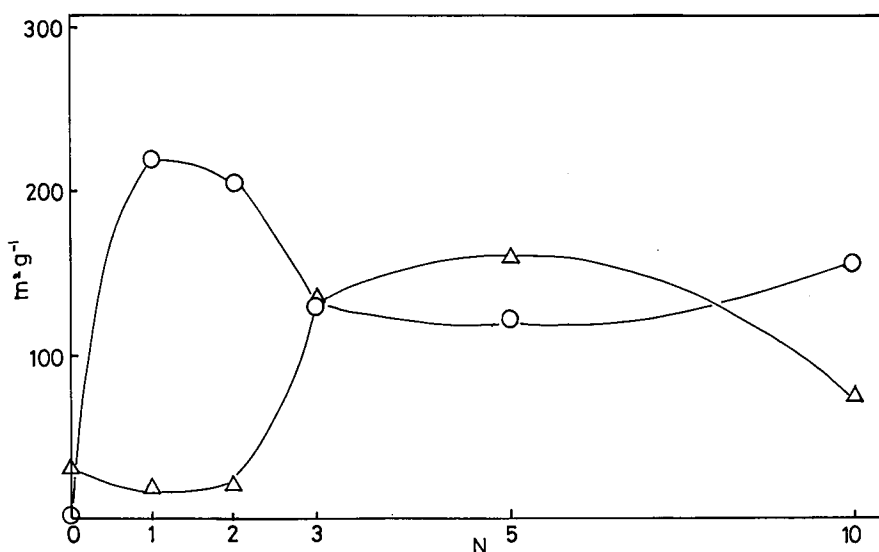


図4 内部比表面積および外部比表面積の変化

○：内部比表面積，△：外部比表面積

る。しかし、3Nあるいは10Nになると結晶構造の崩壊にともなって、細孔も部分的にひずみを生じたり崩壊を始める。しかし前述したように、元の細孔構造をある程度維持した状態で無定形化が進行することは、この内部比表面積が3N~10Nでもほぼ一定値を示すことからもうかがえる。しかし、酸処理にともなう細孔分布は15~200Åにわたっていて、シャープな分布は示さなかった。⁶⁾さらに水蒸気を飽和吸着させた後の昇温脱離スペクトルは、酸処理にともなって室温から約300°Cにわたって幅広になり、また脱離速度も大きくなった⁶⁾これらのことから、酸処理によって得られる固相は幾分粗表面で不均一な2次的細孔も発達していることが示唆された。

2. モルデナイト

天河内産モルデナイトの粉碎による結晶化度の変化あるいは粒度の相異による構成鉱物等の含有率の変化の有無を粉末X線回折および窒素ガス吸着から調べた。粒度分布と窒素ガス吸着から算出した比表面積の結果を表1

表1 粒度分布と比表面積

粒子径 (mesh) 比表面積 (m²/g)

~ 5	161
9 ~ 16	180
60 ~ 100	185
100 ~ 200	185
200 ~	171

に示した。5メッシュ以上はやゝ低い値を示すが他はほぼ一定値の180m²/g程度であった。また粉末X線回折図にも差異が認められなかったことから、粉碎しても粒度分布により構成鉱物組成が偏在することはないと考えられた。

酸処理による化学組成の変化を図5に示した。酸処理にともなってカチオンは減少するがクリノプロクロライトほど急激ではない。特にK⁺、Mg²⁺、Na⁺の挙動はクリノプロクロライ

トとは異なっていて、6Nでもこれらのカチオンはイオン交換されずに残存している。ま

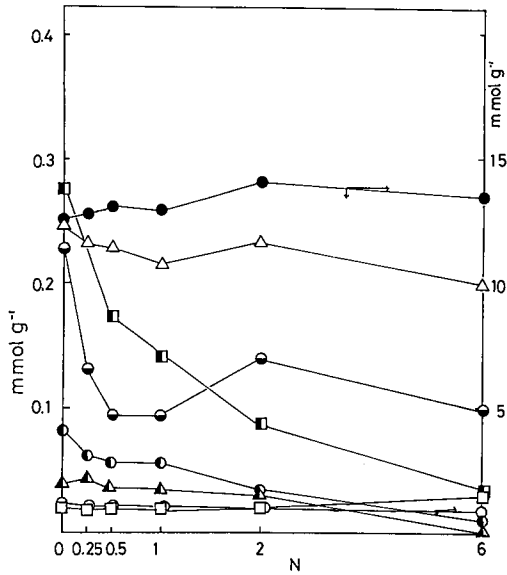


図5 塩酸処理にともなうモルデナイトの組成変化

○: Al, ●: Mg, ◐: Ca, ●: Si, ▲: Fe, △: K, ■: Na, □: Ti

た、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比も10.8~16.0とあまり変化せず、本実験の処理条件では結晶格子からのAl除去は比較的少なかった。

窒素ガス、ベンゼンおよび水蒸気の酸処理した試料への吸着等温線を図6-図8に示した。窒素ガス吸着の場合、酸で未処理のもの飽和単子吸着量(V_m)は $V_m=42.1\text{ml/g}$ 、比表面積(S_s)は $S_s=185\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対し、酸処理することにより、 $V_m=74.5\text{ml/g}$ 、 $S_s=325\text{m}^2/\text{g}$ となり70~80%程度吸着量が増加した。水蒸気は酸未処理のものが $V_m=120\text{ml/g}$ 、 $S_s=349\text{m}^2/\text{g}$ であるが、酸処理してもわずかに増加する程度で大きな変化はなかった。ベンゼンはクリノプチロライトと同様、ほとんど吸着しなかった。以上から、天然モルデナイトの場合酸処理を行っても本実験の条件では、吸着量に及ぼす影響はあまり大きくはない。ただ図6からわかるように、窒素ガス吸着の点だけから考えると、合成Na-モルデナイト(触媒化成工業株, No.3281)は $V_m=89.7\text{ml/g}$ 、 $S_s=391\text{m}^2/\text{g}$ であるので、

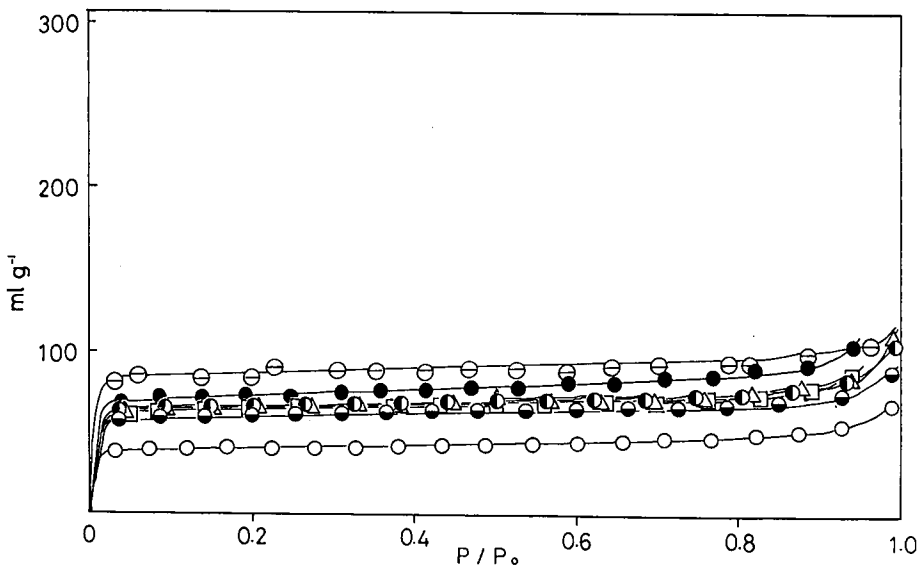


図6 塩酸で処理したモルデナイトの窒素ガス吸着等温線 -196°C

○: Original, ◐: 0.25N, ◑: 0.5N, ●: 1N, △: 2N, □: 6N, ⊖: Na-mordenite

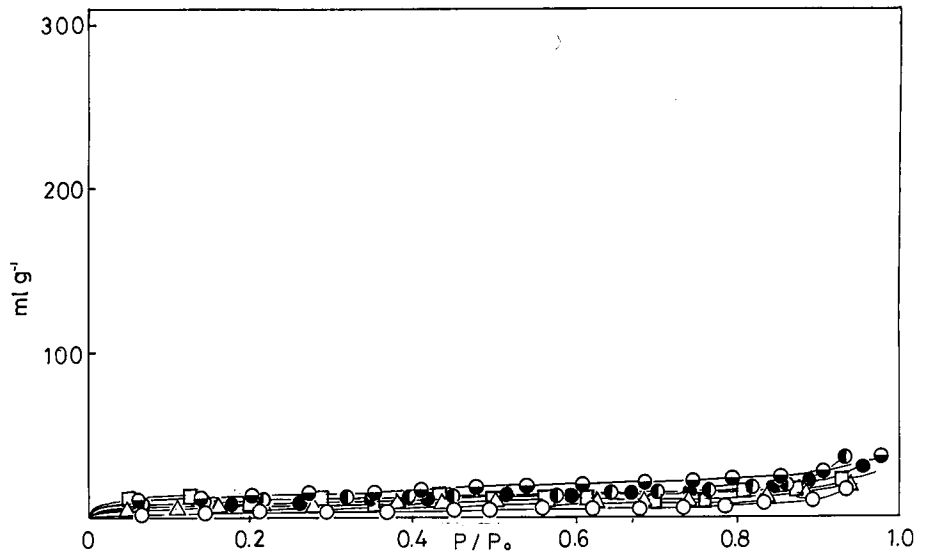


図7 塩酸で処理したモルデナイトのベンゼン蒸気吸着等線 25°C

○:Original, ◐:0.25N, ●:0.5, ●:1N, △:2N, □:6N

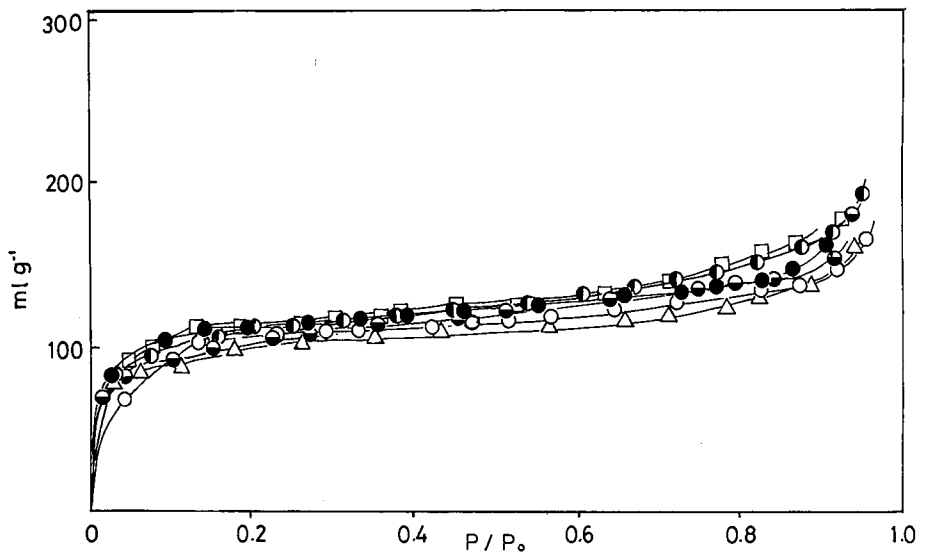


図8 塩酸で処理したモルデナイトの水蒸気吸着等温線 25°C

○:Original, ◐:0.25N, ●:0.25N, ●:1N, △:2N, □:6N

天然モルデナイトを比較的低濃度の塩酸で処理すれば、合成品の83%程度の吸着量を示すようになる。クリノプチロライトの場合と異なって、塩酸処理にともなって水蒸気、窒素ガス吸着量がさほど変化しないのは、本実験条件では6N程度の塩酸でも、 K^+ 、 Mg^{2+} 、

Na^+ が相当イオン交換されずに残存していること、また結晶格子からAlが十分脱離しないことに依存している。

つぎに、酸処理(1N)および未処理試料を300°Cから1000°Cにわたり各温度で1時間加熱したときの耐熱性を、粉末X線回折図およ

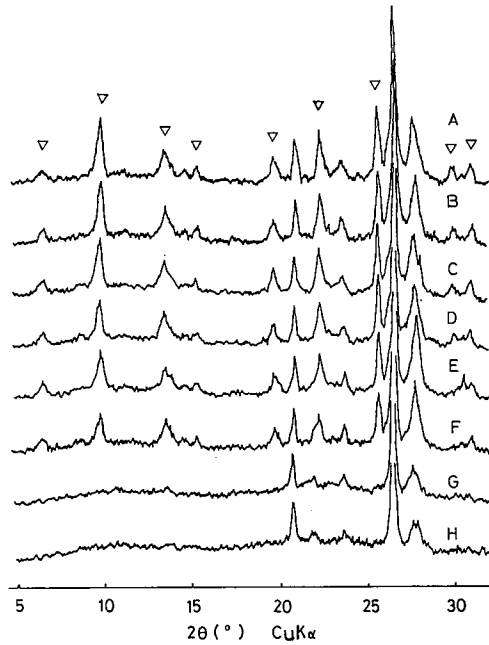
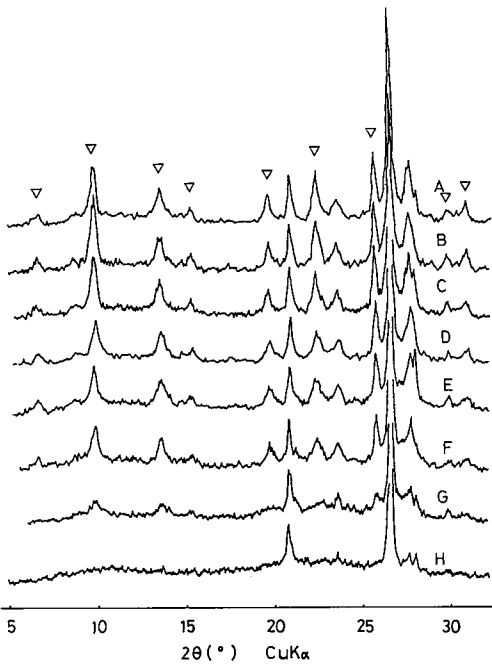


図9 塩酸処理後加熱処理したモルデナイトのX線回折図形

A : 300°C, B : 400°C, C : 500°C
 D : 600°C, E : 700°C, F : 800°C
 G : 900°C, H : 1000°C, ▽ : モルデナイト

図10 塩酸未処理のモルデナイトを加熱処理した試料のX線回折図形

A : 300°C, B : 400°C, C : 500°C,
 D : 600°C, E : 700°C, F : 800°C,
 G : 900°C, H : 1000°C, ▽ : モルデナイト

表2 加熱処理温度と比表面積

処理温度(°C)	比表面積(m ² /g)	
	A	B
300	167	326
400	160	325
500	66	258
600	43	247
700	18	220
800	—	170
900	—	26
1000	—	—

A : 塩酸未処理
 B : 塩酸処理 (1N, 2hr.)

び窒素ガス吸着等温線から比表面積を求め検討した。その結果を図9, 図10および表2に示した。酸処理した試料は, 900°Cの高温でかなり結晶が崩壊しているもののモルデナイトによる回折線は明確に認められた。しかし1000°Cでは完全に無定形化した。一方, 酸未処理の結晶は900°Cで崩壊した。また表2に示したように, 酸未処理の試料の比表面積は300°Cでかなり減少し (167m²/g), 500~700°Cで急激に減少した (66~18m²/g)。これは粉末X線回折図からわかるように, 500~700°Cではさほど無定形化は進行していないことから, Na⁺, K⁺, Mg²⁺等のカチオンが加熱にともなって細孔の窓の部分にマイグレートしてパッキングし窒素分子の吸着を妨げるためと考えられる。しかし酸処理した試料は

800°Cでも170m²/g程度の大きな表面積を有していた。

IV. ま と め

1. クリノプチロライト

(1) 塩酸処理により無定形化が進む場合、元の細孔構造はある程度維持されている。

(2) カチオン除去は窒素ガス吸着に有効であるが、本実験条件ではベンゼンの吸着量はきわめて少ない。

(3) メチルアルコールはかなり吸着するが酸処理の影響は小さい。

(4) 細孔分布は広く、均一ではない。酸処理によりかなり粗表面が生じ、不均一な2次的細孔も発達する。

2. モルデナイト

(1) 酸処理にともなうカチオンの変化は、クリノプチロライトの場合と比較して著しく異なっている。特にK⁺, Mg²⁺, Na⁺は除去されにくい。

(2) 酸処理しても本実験条件では、ベンゼンの吸着量は少ない。またベンゼン、水蒸気の吸着量変化も小さい。

(3) 酸処理により、窒素ガス吸着量は合成品の83%程度に達する。しかしクリノプチロ

ライトほど顕著な吸着量への影響を受けない。

(4) 酸処理により耐熱性は向上し、900°Cでも結晶性を維持している。700~800°Cの高温でも220~170m²/gの大きい表面積を有する。

終りに天然クリノプチロライト、モルデナイトの採取にご指導頂いた横山鼎氏、蛍光X線分析測定の便宜をはかれた飯泉滋氏、実験に協力された原良司氏、糸原武氏に感謝いたします。

文 献

- 1) この報文を“天然ゼオライトの改質に関する研究(第2報)”とする。
- 2) 前報, (第1報) 樋野良治, 土岐堅次, 山陰地域研究(自然環境) No.1, 13 (1984).
- 3) 中垣正幸, 中村康彦, 藤江忠雄, 薬学雑誌, **91**, 667 (1971).
- 4) P.L.Walker, W.V.Kotlensky, *Can. J.Chem.*, **40**, 184 (1962).
- 5) S.J.Gregg, K.S.W.Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity”, 2nd ed., Academic Press, London (1982), Chap. 1, P.4.
- 6) 樋野良治, 藤原隆二, 未発表データ。