

シラスゼオライトの合成とその利用 (第2報)

シラスを原料とするフォージャサイト型ゼオライト の合成とその触媒作用

植村 寿子・染川 賢一・隈元 実忠
(受理 昭和55年3月31日)

SYNTHESES OF SHIRASU-ZEOLITES AND THEIR UTILIZATIONS (Report 2)

Syntheses of Faujasite Type Zeolites from SHIRASU and Their Catalyses

Hisako UEMURA, Kenichi SOMEKAWA and Sanetada KUMAMOTO

Syntheses of faujasite (X and Y) type zeolites by the use of SHIRASU and their utilizations were investigated. It was confirmed that the Y type zeolite was able to be synthesized in high content by the addition of hydrochloric acid or sodium chloride at the time of crystallization. The whole molecular ratios for the purpose of the synthesis were determined as follows: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5-12, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; 0.3-0.9, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$; 30-80, $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3-18.

The Na^+ ion of the X and Y type zeolites were exchanged to H^+ and Ca^{2+} ions, and the latter (H^+ and Ca^{2+} ion) zeolites were analysed as to the thermo-stabilities, total acidities, and catalyses for pyrolyses of cumene, ethanol and o-xylene.

1. 諸 言

フォージャサイト型ゼオライトとして知られるX型およびY型ゼオライトは触媒能、イオン交換能や特殊な吸着作用を有し石油化学工業を始めとして、各方面で利用されている。X型とY型ゼオライトは結晶構造は全く同形で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比組成では表1に示した如く後者が大きいという関係にある。性質としてはY型ゼオライトはX型よりも湿気の下や高温度において著しく安定であるので利用する上で有利である。なおY型という呼称はユニオンカーバイト社が商業上に使用するため案出したものである¹⁾。この

表 1 シラスおよびX型、Y型の化学組成

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
シラス	9.3	2.6×10^{-2}	—
X—型	2~3	0.5~0.3	6~7
Y—型	3~6	0.3~0.2	7~9

ような背景からX型、Y型の合成に関して特許関係では区別されていても、結晶学的なゼオライト合成関係の研究においては一諸にしてフォージャサイト型ゼオライトとして取扱われている。

シラスを原料とするフォージャサイト型ゼオライトの合成に関しては吉田等²⁾³⁾や伊藤等⁴⁾の研究があるがいずれも特にシリカに富んだゼオライトの生成条件については研究がなされていない。著者等は前報⁵⁾でまずシラスをアルカリ熔融し、常圧下、100°C以下での水熱処理を行ない、A、Pおよびフォージャサイト型ゼオライトを単一相として合成できることを報告した。この際のフォージャサイト型はX型生成が大部分で、それは苛性ソーダと水だけで高純度で得られた。

本研究においてはまずフォージャサイト型ゼオライトのX型とY型の識別を赤外線吸収(IR)スペクトルで行なう分析法を案出し、次いでシラスからのY型ゼオライトの合成条件を検討し、さらにその耐熱性をX型と比較検討した。またこれらのシラスゼオライトのうち、無添加で合成したX型と塩酸および塩化ナトリ

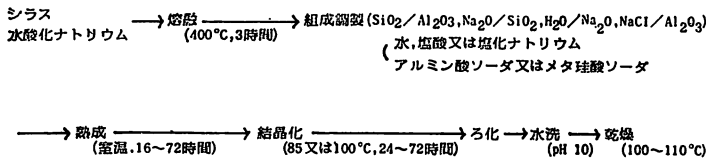


図1 Y型シラスゼオライトの合成過程

ウムの添加によって合成したY型についてクメン分解やエチルアルコールの脱水反応、 α -キシレンの不均化反応を行なって触媒能をしらべた。

2. 実験

2.1. シラスゼオライトの合成方法

シリカ、アルミナ源として使用したシラスは前報⁵⁾と同じく鹿児島県古江産シラスを使用し、同じ処理をしている。合成方法は図1に示した。シラスを400°Cでアルカリ熔融して活性化した後、組成調整を行ったがその際に一定量の濃厚な12規定塩酸または塩化ナトリウムを添加する。これらの混合物は室温で16~72時間攪伴して十分に熟成させた。結晶化は85°Cまたは100°Cの油浴中で行ない、その時間は24~72時間の変化をさせた。後処理は前報⁵⁾と同じである。

なおゼオライトの生成率(%)は下記した標準品に対する生成物の最強X線回折線(6.2° 2 θ)の相対強度比を百分率で表現した。測定はX線ディフラクトメータ(Toshiba GA 2)で行なった。標準品として使用したX型とY型ゼオライトは次のものである。

X型: Molecular Sieves 13X Nobinder Powder 0.5 ~5 μ (U.C.C. 製)

Y型: Molecular Sieves Ytype SK-40 (U.C.C. 製)

2.2. X型とY型ゼオライトのIRスペクトルによる識別

X型とY型ゼオライトの識別は両者の化学組成, 吸

着能, 耐熱性, 比電導度等の諸性質の差にもとづいてなされるが, 本研究では操作の煩雑な化学分析によらず, 測定しやすいIRスペクトルを用いて両者を識別することを試みた。ゼオライト骨格のIRスペクトルに関してはMilkey⁶⁾やFlanigen⁷⁾等の詳細な研究があり, それによると1000cm⁻¹附近にT(Si, Al)-O逆対称伸縮振動(ν_{as})があらわれる。この振動は特にSi/Al比により最も影響を受けやすく, 表2に示したようにSiが多くなると, 即ちY型組成になると直線的に高波数側へシフトする。この特徴的な吸収帯をX, Y型の識別に応用するものである。図2に原料シラスと標準品のXおよびY型ゼオライトのIRスペクトルを示した。985cm⁻¹がX型, 1015cm⁻¹がY型の特性吸収と判断される。



図2 シラスおよび標準X型, Y型ゼオライトの赤外線吸収スペクトル
A: シラス B: 標準のX型 C: 標準のY型

表2 ゼオライト類の赤外線吸収スペクトルとSiO₂/Al₂O₃モル比との関係

ゼオライト	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si, Al-O ν_{as}		Si, Al-O ν_s		
X	2.40	1060msh	971s	746m	690wsh	668m
Y	3.42	1135msh	985s	760m		686m
Y	4.87	1130msh	1005s	784m		714m 635vw
Y	5.63	1130msh	1017s	789m		718m 645vw
P	2.8	1105msh	995~1000s	772msh	738mw	670mw
HS	2.0	1096vwsh	986s	729m	701mw	660m

本研究においてはまずX線回折図でフォーサイト型が単一相で生成していることを確認したサンプルについて、IR測定を行ない、 $T-O$ の ν_{as} が 1000cm^{-1} 以上にあるものをシリカに富んだY型、それ以下をX型と識別、判断した。

2.3. NaX および NaY 型ゼオライトのイオン交換

2.3.1. H-X および H-Y 型：ゼオライト 1g 当りに 0.2 規定塩化アンモニウム溶液 40ml を加え、25分間攪拌する。これを遠心分離にて上澄液を除き、再び塩化アンモニウム溶液を加える。この操作を7回繰り返すことにより Na^+ は 90~100% NH_4^+ に交換できた⁹⁾。つぎにこの NH_4^+ -X および Y 型を $400\sim 450^\circ\text{C}$ で3時間焼成してそれぞれ H-X, H-Y 型とした。

2.3.2. Ca-X および Ca-Y 型：ゼオライト 1g 当りに 0.19 規定塩化カルシウム溶液を加え、室温で12時間放置後上澄液を分離し、再び塩化カルシウム溶液を加えて同様の操作を6回繰り返して Na^+ と交換させ、Ca-X, Ca-Y 型とした。

これらの交換率は Na^+ , Ca^{2+} は珪酸塩分析法により分解後蛍光分析を行ない、また NH_4^+ はケルダール蒸留により測定して求めた。

2.4. 酸性度の測定

触媒の活性化はゼオライトを 550°C 、2時間焼成し、メノウ乳鉢で微粉細後内径 20mm のパイレックス管に入れ電気炉の温度を徐々に 450°C まであげ、大部分の水分を蒸発させてから真空ポンプで脱気する。 450°C 、 $2\sim 4\text{mmHg}$ で2時間保ち、乾燥窒素ガスを導入して常圧、常温にもどす。この試料を全酸量およびルイス酸量の測定に使用した。

酸量の測定法は本研究では服部の方法⁹⁾に従った。

2.5. クメン分解

反応装置は図3に示した。ゼオライト 1.00g を試料管に入れセットする。 550°C で2時間活性化後 450°C に下げ、クメン 2.5ml (2.16g) を約 $65\mu\text{l}/\text{min}$ 、キャリアガス (N_2) を約 $10\text{ml}/\text{min}$ の流速で注入し、ドライアイストラップで生成物を捕取した。生成物の分析にはガスクロマトグラフを使用した。

2.6. 脱水反応および不均化反応

これらの反応は柳本ガスクロマトグラフ G-80 型の

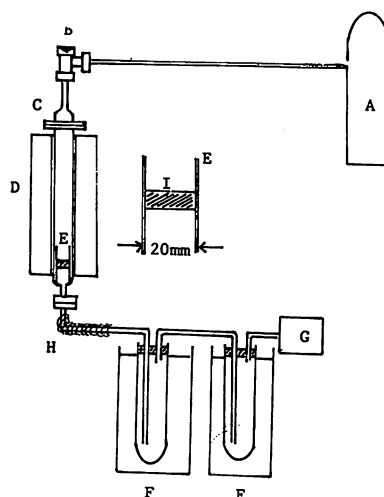


図3 クメン分解反応装置

- | | |
|--------------|---------------|
| A: 窒素ポンプ | F: ドライアイストラップ |
| B: 試料注入口 | G: 流量計 |
| C: ステンレス反応容器 | H: リボンヒーター |
| D: 管状電気炉 | I: ゼオライト |
| E: パイレックス管 | |

試料注入口に熱分解装置を取りつけて反応炉として使用するパルス法で行った。活性化したゼオライト 130 mg を充填した内径 6.4mm の石英反応管を炉にセットする。ゼオライトは反応開始前に各々、脱水反応の場合は 310°C 、不均化反応では 500°C で2時間活性化させた。反応温度は脱水反応は 270°C 、不均化反応は $500, 550^\circ\text{C}$ 、また分析は FID 検出器、充填剤は PEG-6000、カラム温度 $80\sim 130^\circ\text{C}$ の条件で行った。

3. 結果および考察

原料シラスの SiO_2 と Al_2O_3 の組成モル比は表1に示した如くX型よりもむしろY型に近い。このようにシラスは生成物よりもシリカに富む反応性の高い原料であるから SiO_2 分を添加しなくてもアルカリ分だけの添加でY型ゼオライトの合成が可能であると予想された。しかしシラスとアルカリだけでは Si の結晶への取込みが少なくY型はほとんど生成しなかった。他方宮田等¹⁰⁾は天然ゼオライトを原料としてフォーサイト型ゼオライトを合成する場合に水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム溶液が結晶化に有効であったと報告している。本研究では SiO_2 の反応性を高め、Si の結晶への取り込みをよくする方法として次の2つの方法を検討した。1つはシラスのアルカリ熔融時に過剰

のアルカリを使用して組成調製時に12規定塩酸を加えて中和し、結果として生成する塩はそのまま結晶化に使用する方法、他は熔融後直接塩化ナトリウムを加える方法である。

3.1. 塩酸の添加効果

まず SiO_2 と Al_2O_3 源はシラスから利用する条件について検討した ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3: 9.3$)。実験結果を表3に示した。

結晶化温度 100°C の場合：無添加でチャバサイトやP型ゼオライトが生成する領域において、塩酸を添加すると広範囲でフォージャサイト型、特にY型が単一相として生成した。また $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比は $0.3\sim 0.6$ 附近に生成領域が存在し、表記しなかったがそれをはずれたら無添加と同様な傾向でP型やチャバ

サイトが生成した。これは前報に示したX型領域 ($0.5\sim 1.5$) とくらべると低く、狭い範囲である。特許¹¹⁾では塩酸を用いた2段階処理でY型を合成している。原料は反応性カオリンで第一段階は4つの領域が示され、 $0.5, 0.6, 0.75, 1.4$ といずれも高い。次の第二段階ではアルカリ金属塩等を加え再調製を行なって結晶化させているが、その場合も $0.5\sim 1.4$ の領域である。また特許¹⁾では珪酸ソーダ、コロイド珪酸塩の水性ゾル、シリカゾルとアルミン酸ナトリウム、アルミナ水和物、水性アルミナゾル等からY型を合成し、その条件は本研究結果とほぼ等しい領域 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4\sim 8, \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.3\sim 0.9, \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=20\sim 40$) である。ところでゼオライトの合成においては原料が異なると反応性が異なるため、出発混合物の組成比は一般に異なることが多い。前報⁹⁾はその例である。しかしこの

表 3 シラスからのゼオライト合成に対する塩酸の添加効果 その1
(結晶化温度: 100°C , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9.3$ 一定)

	組 成 比			結 晶 化 時 間 (hr)	生 成 ゼ オ ラ イ ト (%)		I R $\nu_{\text{Si, Al-O}}$ (cm^{-1})
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$				
無 添 加	0.3	30	—	24	C, P, X*	20	—
	0.3	80	—	24	P, X	20	—
	0.4	30	—	72	P, C	—	—
	0.4	40	—	72	C, P	—	—
	0.4	43	—	24	P	—	—
	0.5	40	—	72	Ana, P	—	—
	0.5	60	—	48	C, P	—	—
	0.6	60	—	24	C, P	—	—
	0.7	60	—	48	C, P	—	—
	0.8	60	—	72	C, P	—	—
	1.0	60	—	48	C, P	—	—
	1.1	21	—	24	H, X	30	—
1.1	60	—	48	C, P	—	—	
1.2	60	—	48	P, X	30	—	
HCl 添 加	0.3	40	5	48	Y, P	30	—
	0.3	40	7.7	45	P, Y	30	—
	0.3	80	4.5	24	Y	55	1008
	0.3	80	8.9	24	Y	55	1000
	0.3	80	13.5	24	Y	60	1010
	0.4	43	4.5	24	Y	40	1005
	0.4	43	8.9	24	X	60	998
	0.4	43	13.5	24	Y	65	1005
	0.57	40	4.5	24	X	60	995
	0.57	40	8.9	24	Y	70	1000
	0.57	40	13.5	24	Y	80	1004
	0.57	40	17.8	24	Y	70	1006
	0.7	58	12.5	24	Ana, H	—	—

* { X: X型 H: ヒドロキシソーダライト C: チャバサイト
Y: Y型 Ana: アナルサイム P: P型

表 4 シラスからのゼオライト合成に対する塩酸の添加効果 その2
(結晶化温度：100°C)

組 成 比				結 晶 化 時 間 (hr)	生 成 ゼ オ ラ イ ト (%)		I R $\nu_{\text{Si, Al-O}}$ (cm^{-1})
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$				
5.5	0.5	36	6.7	72	Y	60	1008
6.5	0.3	35	6.7	72	X, P	50	—
6.5	0.6	40	6.3	24	Y	60	1000
7.0	0.3	40	7.4	24	X	70	997
7.0	0.6	47	8.4	24	Y	70	1000
7.0	0.7	40	6.3	24	Y	60	1015
8.0	0.6	45	10.7	72	Y	60	1010
8.0	0.7	50	9.8	48	Y	70	1010
10.0	0.7	31	7.2	48	Y	70	1000
12.0	0.8	31	15.0	48	Y	60	1002
7.0	0.5	40	—	24	X	60	990
12.0	1.0	40	—	24	P	—	—
15.0	0.4	40	—	48	P	—	—

* $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 9.3$: シリカ源として $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を追加
 // < 9.3 : アルミナ源として NaAlO_2 を追加

場合は等しいので塩酸を添加し熟成させることによって珪酸ソーダ等の低分子からと同じ状態のゾルかゲルが形成するのかも知れない。

塩酸の添加量と生成物の関係は添加量が増加するに従って若干生成物の X 線回折強度が増加する傾向がみられた。しかし Si の結晶へのとり込み量と塩酸添加量との関係については IR データから相関性は得られなかった。

つぎに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 9.3 以外における塩酸添加効果を表 4 に示した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の広い範囲で Y 型が生成している。ただしそれが 5 から 12 へと大きくなるにつれて Y 型の生成領域は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が 0.5 から 0.8 へと幾分大きい方向へシフトする(図 4)。

結晶化温度 85°C の場合：結晶化温度を下げて結晶化速度を遅らせることによる効果を検討した。結果を表 5 に示したが、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が 0.3 の狭い範囲でのみ Y 型が単一相として得られた。0.5 以上では P 型ゼオライトが混入してくる。また温度を下げた効果として IR の $\nu_{\text{Si-O}}$ は 100°C のそれに比較して高波数側に移り、Si のとり込みがよく、シリカに富んだ Y 型を形成していると思われる。なお生成量は 6~9g と原料シラス 20g の 1/3~1/2 と少かった。これは原料シラスの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 9.3 とフォージャサイトの組成比の 2~3 倍もあるので過剰の SiO_2 分が液相に移動したことによると思われる。

シラスからのフォージャサイト型ゼオライトの生成機構に関して吉田等²⁾は溶解過程を経ない固相反応機構を、一方 P₁ 型ゼオライトは溶解過程を経て液相反応で生成すると述べている。したがって結晶化直前の固相、液相の状態が重要であることになる。本研究では塩酸添加によりシラスからフォージャサイト型が優先的に生成したが、これは第一にアルカリ熔融されたシラスの表面に直接濃厚な酸が接触し、アルカリ濃度を下げて表面に弱アルカリ性で安定なシリカゾル相をあるいは部分的にはさらにアルカリ度が落ちてゲル相をも形成し、シラスの液相への溶解を妨げ、P₁ 型ゼオライトの形成をおさえる方向に系が進んだためと推論

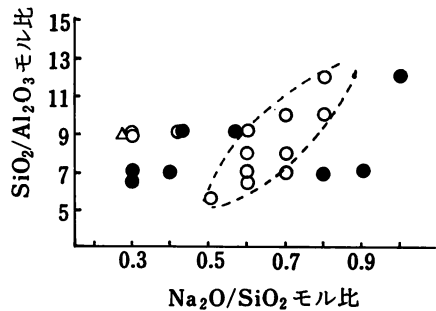


図 4 塩酸添加によって得られた X 型および Y 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比の相関関係
 ○ : Y 型 100°C
 ● : X 型 100°C
 △ : Y 型 85°C

表 5 シラスからのゼオライト合成に対する塩酸の添加効果 その3
(結晶化温度: 85°C, SiO₂/Al₂O₃:9.3 一定)

組成比			結晶化時間 (hr)	生成ゼオライト		I R ν _{as} , Si, Al—O (cm ⁻¹)
Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	NaCl/Al ₂ O ₃		(%)	(g)	
0.1	114	8	24	無定形	—	—
0.3	40	5	24	Y	55	5
0.3	40	5	48	Y	45	6
0.3	40	10	24	Y	60	7
0.3	40	15	24	Y	50	9
0.3	40	10	24	Y	45	9
0.3	55	10	24	Y, P	45	8
0.3	62	10	48	Y	40	8
0.5	57	5	72	P, F	30	11
0.6	40	1	72	X, P	50	10
0.7	40	1	72	F, P	50	—

F: フォージャサイト型 (XまたはY型)

される。第二に吉田等が 400°C 焼成時にも生成していると報告しているヒドロキソソダライトは本研究でも 400°C でのアルカリ熔融後に微量ながら部分的に認められた。しかし塩酸添加の段階で破壊されて無定形化し、フォージャサイト型の形成に参加したと推察される。第三に塩酸添加により生成する塩化ナトリウムの複雑な結晶化促進効果も原因していると考えられる。

3.2. 塩化ナトリウムの添加効果

フォージャサイト型ゼオライトの合成に関して塩化ナトリウム等の塩を使用して成功した例はいくつか報告されている¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾。古くは須藤等¹³⁾が火山ガラスを NaOH 溶液と NaCl 溶液で処理して X 型類似物を合成している。いずれも合成方法や出発原料が本研究と異なるが、塩の添加により、結晶化時間が短縮されたり、生成領域が広がる等の効果が認められると報告されている。先に塩酸添加で良い結果が得られ、特に 85°C での反応でシリカに富んだ Y 型が生成したと推察されたので、同条件において塩酸の代わりに塩化ナトリウムを用いて添加効果をしらべ、結果を表 6 に示した。なお SiO₂/Al₂O₃ モル比は 9.3 である。

塩化ナトリウムの添加効果は添加量 (NaCl/Al₂O₃) を 0.3 から 10 まで段階的に変えることにより顕著な差がみられる。添加量の少ない場合 (1 以下) はチャバサイトや P 型が主に生成する。しかし 1.0~3.0 以上に加えるとフォージャサイト型が優先して単一相で得られる。なお添加量が多すぎるとよくないと宮田等¹⁰⁾

は述べているが、本研究ではむしろアルカリ量の影響が大きく、それが多すぎるとよくない。図 5 はこれまでの結果を塩酸と塩化ナトリウムに分けてアルカリ量 (Na₂O/SiO₂) と添加量 (NaCl/Al₂O₃) との関係でまとめて比較したものである。

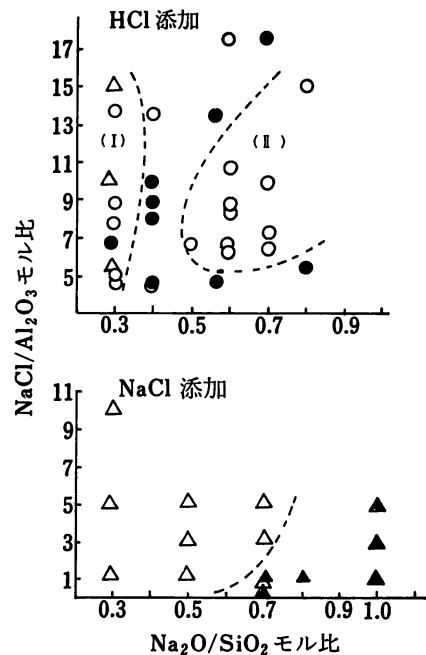


図 5 X 型および Y 型の生成に及ぼすアルカリ量および添加物 (塩酸と塩化ナトリウム) 量の効果
▲: X 型……………△: Y 型…………… 85°C
●: X 型……………○: Y 型…………… 100°C

表 6 シラスからのゼオライト合成に対する塩化ナトリウムの添加効果
(結晶化温度：85°C, SiO₂/Al₂O₃:9.3 一定)

Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	NaCl/Al ₂ O ₃	結晶化時間 (hr)	生成ゼオライト (%)		I R ν ₃ , Si, Al—O
0.3	40	0.3	48	C, F	25	—
0.3	40	0.6	48	C, F	20	—
0.3	40	1.0	48	C, F	30	—
0.3	40	3.0	48	F, P	50	—
0.3	40	5.0	48	Y	45	1007
0.3	40	10.0	48	Y	45	1014
0.5	40	0.3	48	F, P	50	—
0.5	40	0.6	48	F, P	55	—
0.5	40	1.0	48	Y	65	1000
0.5	40	3.0	48	Y	55	1003
0.5	40	5.0	48	Y	55	1002
0.7	40	0.3	48	X	60	995
0.7	40	0.6	48	Y	60	1000
0.7	40	1.0	48	X	55	997
0.7	40	3.0	48	Y	60	1000
0.7	40	5.0	48	Y	60	1001
0.8	37	1.0	72	X	45	979
1.0	40	0.3	48	X	60	996
1.0	40	0.6	48	F, P	60	—
1.0	40	1.0	48	X	50	996
1.0	40	3.0	48	X	75	996
1.0	40	5.0	48	P	50	998

塩酸添加の場合：Y型の生成領域は（I）と（II）の2つの領域がある。結晶化温度を85°Cに下げると（I）の領域、即ちアルカリの少ない狭い領域でY型が生成した。

塩化ナトリウム添加の場合：上記の（I）の領域がNa₂O/SiO₂ モル比の0.3から0.7まで広がっており、その領域は広がる。

以上述べたように反応時におけるSiO₂/Al₂O₃、Na₂O/SiO₂、H₂O/Na₂O およびNaCl/Al₂O₃ モル比や結晶化温度、時間など多くの因子が複雑に作用しあってXおよびY型の生成領域を形づくっている。これらの効果についてはこれまで多くの研究がなされているが¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾結晶化前の原料の状態がそれぞれ異なるため、生成条件等もそれぞれ微妙に異なっている。しかし一部共通点もみられた。そのほかにゼオライトの生成機構が原料により液相説、固相説と異なることを考えるとき、今後は各原料の性質の位置付けがなされる必要がある。これまでの結果から考えられることはゼオライト構成成分の液相⇌固相間の移動にアルカリ量が密

接に影響しており、また生成するゼオライト種の決定にも関与しているということである。塩の添加効果については宮田等¹⁰⁾がNaF、NaNO₃、Na₂CO₃、Na₂SiO₃、Na₂SO₄、KCl、KF、KBr、NH₄Cl、LiCl等についても研究を行ない、NaClだけがフォーゼサイト型ゼオライトの生成に有効であったと述べている。本研究においても図5で明らかなように塩酸と塩化ナトリウムの添加効果は必ずしも同じでなく添加効果はアルカリ性Na⁺濃度のほか陰イオンの影響もあると考えられるので複雑である。原料の構成成分が影響してくる原因と思われる。

3.3. シラスゼオライトの耐熱性

ここでは合成したゼオライトと標準X、Y型ゼオライトの耐熱性をしらべ比較検討した。

標準X型(ν₃T-O: 985cm⁻¹)は780°C、0.75時間の加熱で構造は完全に破壊され無定形となった。そして800°C、2時間ではβ-クリストバライトが生成しはじめた。標準Y型(1015cm⁻¹)は780°C、0.75時間

では63%に減少し、800°C、1時間で無定形になった。

他方、シラスゼオライトではX型(995cm⁻¹)では760°C、1時間でX型のピークが消失し、ほかに帰属不明のピークがあらわれた。Y型(1000cm⁻¹)は標準Y型と同様の挙動を示し、800°Cで始めて無定形となった。一般には成分のSiO₂が多いほど安定性が高いといわれるがその傾向にあったことになる。

3.4. シラスゼオライトによるクメン分解

フォーザサイト型ゼオライトはNa⁺をCa²⁺など適当な二価陽イオンと交換することにより接触分解用触媒能が発現、それは高い活性と優れた選択性を示すことが知られている。こゝではシラスより合成した3種の生成率(30, 50および60%)のNaX型ゼオライトをCa-XおよびH-X型として用いた。それらの全酸量(プロトン酸量+ルイス酸量)とルイス酸量の測定結果を表7にまたクメン分解反応による触媒能をしらべ、その結果を表8に示した。なおNaXは無添加(SiO₂/Al₂O₃: Na₂O/SiO₂: H₂O/Na₂O=9.3:1.6:57)で合成したものであり、クメン分解反応は固体酸触媒能の試験によく使われている反応である。

表7 クメン分解反応に使用したH-XとCa型ゼオライトの全酸量とルイス酸量

交換前のNaX型生成率(%)	交換ゼオライト		全酸量(meq/g)	ルイス酸量×10 ³ (meq/g)
	陽イオン	交換率(%)		
30	H-X	99	0.49	1.2
50	H-X	98	0.73	2.1
60	H-X	98	0.89	10
100(標準)	H-X	99	1.1	6.6
30	Ca-X	81	1.1	9.3
50	Ca-X	87	1.2	4.7
60	Ca-X	92	1.4	5.8
100(標準)	Ca-X	—	2.1	4.6

表8 シラスゼオライト触媒によるクメン分解反応

触媒(%)	未反応クメン(%)	ガス状分解物(%)	ベンゼン(%)	トルエン(%)	エチルベンゼン(%)	スチレン(%)	α-メチルスチレン(%)	分解率(%)
H-X(30)	28	33	31	0.5	2.8	0.3	4.8	72
H-X(50)	41	19	19	1.9	5.4	2.7	11	59
H-X(60)	35	33	15	1.7	5.8	1.8	7.5	65
H-X(100)	42	22	20	1.1	4.6	2.2	7.6	58
Ca-X(30)	49	24	4	2.2	7.3	3.7	10.4	51
Ca-X(50)	41	28	15	2.2	3.8	1.8	9	59
Ca-X(60)	28	37	16	2.5	5.2	2.6	9.2	72
Ca-X(100)	37	28	17	1.9	7.4	2.5	6.7	63

全酸量は生成率に比例しておりH-XよりもCa-Xの方が高い。またルイス酸量は小さくほとんどプロトン酸である¹⁷⁾。シラスゼオライトによる分解率を標準品と比較するとH-X型は標準品より高く、Ca-X型も50, 60%は標準品に匹敵する好結果である。また触媒の反応選択性を示す生成物組成では明らかにカルボニウムイオン反応の生成物(ベンゼン, トルエン, プロピレン等)の方がラジカル反応生成物(スチレン, α-メチルスチレン)より多くなっており、プロトン酸が有効に働きルイス酸の関与する反応は少ない。

3.5. XおよびY型シラスゼオライトによる脱水、不均化および異性化反応

クメン分解反応で標準品に匹敵する触媒能をもつことが判明したX型に加えて、先に合成法を述べたY型ゼオライトの触媒能を、主にエチルアルコールの脱水反応およびトルエンとo-キシレンの不均化と異性化反応について試験した。これらの結果を表9及び表10に示した。なおY型ゼオライトのうちA, Bは塩酸添加, Cは塩化ナトリウム添加により得たもので、そのIRでのν_{as}T-Oをカッコで示した。

3.5.1. エチルアルコールの脱水反応: 陽イオン種の違いにより反応率がかなり異なった。すなわちH⁺イオンの場合はX型もY型も90%以上の反応率を示した。Ca²⁺ではX型とY型の差があらわれ、ν_{as}T-Oが高いほど、すなわちY型ほど反応率が高かった。反応温度を270°Cから310, 350°Cと上げるとCa²⁺イオンでも90%以上反応した。

3.5.2. トルエンとo-キシレンの不均化, 異性化反応: 芳香族炭化水素の反応としてトルエンとo-キシレンをとりあげた。これらの反応は松本¹⁸⁾の報告を参考に450, 500, 550°Cで実験したが、低温では反応性

表 9 シラスゼオライト触媒によるエチルアルコール脱水反応

(モル%)

反応温度 (°C)	生成物	A (996)		B (1008)		C (1015)		標準 X (985)		標準 Y (1015)		原料シラス
		H-X	Ca-X	H-Y	Ca-Y	H-Y	Ca-Y	H-X	Ca-X	H-Y	Ca-Y	
270	(未反応アルコール)	8	66	3	83	2	41	8	78	1	Tr.	72
	エチレン	78	19	93	7	98	26	92	11	99	99	1
	エチルエーテル	15	6	2	4	Tr.	33	Tr.	11	0	0	9
	アセトアルデヒド	0	9	2	6	Tr.	0	0	Tr.	0	0	18
	反応率 (%)	92	34	97	17	98	59	92	28	99	99	28

表 10 シラスゼオライト触媒によるトルエンおよび *o*-キシレンの不均化と異性化反応

(反応温度: 550°C)

(モル%)

反応物	生成物	A (966)		B (1008)		C (1015)		標準 X (985)		標準 Y (1015)	
		H-X	Ca-X	H-Y	Ca-Y	H-Y	Ca-Y	H-X	H-Y	Ca-Y	
トルエン	(未反応トルエン)	87	99	95	99	80	99	99	86	46	
	ベンゼン	8	1	3	Tr.	15	1	Tr.	6	36	
	<i>o</i> -キシレン	1	0	Tr.	0	1	0	Tr.	1	1	
	<i>m, p</i> -キシレン	3	0	1	Tr.	4	Tr.	Tr.	3	5	
	メタン	1	0	1	0	Tr.	0	Tr.	4	11	
	反応率 (%)	13	1	5	1	20	1	1	14	54	
<i>o</i> -キシレン	(未反応 <i>o</i> -キシレン)	71	95	64	94	37	82	78	94	2	
	ベンゼン	1	Tr.	1	Tr.	5	1	1	Tr.	15	
	トルエン	10	2	12	1	28	6	1	1	25	
	<i>m, p</i> -キシレン	10	2	12	2	18	4	10	2	9	
	トリソチルベンゼン	5	0	5	1	8	2	7	2	3	
	メタン	3	1	6	2	3	5	4	1	46	
反応率 (%)	29	5	36	6	63	18	22	6	98		

が悪く 550°C の結果だけを表10に示した。 *o*-キシレンの反応率はトルエンのそれより高いが各触媒による傾向は同じである。イオン種による反応率は標準品では Ca-Y > H-Y であるが、シラスゼオライトでは ν_s , T-O の高いものほど高く、また H-Y > Ca-Y であり、そのイオン交換率は表11に示すように Ca²⁺ の場合標準品がシラスより高く、H⁺ では同程度である。ただし標準品の X 型の H⁺ 交換反応では結晶形が破壊し、

シラスゼオライトのそれより安定性の低いことがわかった。また表には示さなかったが標準品の H-Y 型の触媒能は高温では落ちた。Pickert 等¹⁹⁾によると Ca-X, Ca-Y などでは Ca²⁺ イオンの占める座に 2 種あり、交換率の低いときは S₁ が主で、触媒活性点は主として S₁ (交換率50%以上) である。実験結果をこれらのことから考察すると、シラスゼオライトの Ca²⁺ イオン交換は起こりにくく、入った Ca²⁺ は S₁ 座に入っていると思われ、そのため触媒能が劣ったと推察される。なお、エチルアルコールの脱水反応では Ca²⁺ イオンのゼオライト中での位置は特に関係ないのであろう。

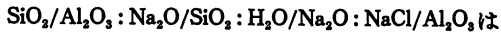
表 11 セオライト触媒のイオン交換率

ゼオライト (IR)	ゼオライト種及含有率 (%)	陽イオン交換率 (%)	
		H ⁺	Ca ²⁺
A (996)	X 50	40	50
B (1008)	Y 45	45	45
C (1015)	Y 45	—	45
標準 X (985)	X 100	無定形	70
標準 Y (1015)	Y 100	45	80

4. 結 論

シラスから各種のゼオライトを合成することができるが、組成調製の段階で塩酸または塩化ナトリウムを

添加することによりフォーサイト型ゼオライト，特にシリカに富んだY型を優先的に合成できることがわかった。Y型の生成領域をモル比でまとめると，



5~12 : 0.3~0.9 : 30~80 : 3~18

(9.3) : (0.3) : (40~62) : (5~15)

《9.3》 : 《0.3~0.7》 : 《40》 : 《3~11》

であった。たゞしカッコは塩酸添加，二重カッコは塩化ナトリウム添加で結晶化温度 85°C の場合である。

これらのシラスゼオライトは標準として用いた U.C.C 製のX型，Y型と比較して触媒能，耐熱性共に劣らなかった。またX型，Y型の簡便な識別法としてIR スペクトルの $\nu_{\text{as}}\text{T-O}$ (1000cm^{-1}) を使用することができたことがわかった。

本研究にあたり本学在学中，熱心に実験に協力された淵田健次，日高敏雄，上山康雄の諸君に深謝します。

文 献

- 1) 特許公報：昭42-8527
- 2) 吉田章・松田応作：日化 1975, 2089
- 3) 吉田章・松田応作：日化 1976, 1692
- 4) 特許公報：昭50-91598
- 5) 限元実忠・植村寿子・染川賢一：鹿大工研究報告 16, 59 (1974)
- 6) R.G. Milkey: Am. Mineralogist 45, 990 (1960)
- 7) E.M. Flanigen: ACS. Monogr 171, 80 (1976)
- 8) 渡辺裕・安野純之：第9回粘土科学討論会 (1965)
- 9) 服部英：石油誌 7, 694 (1964)
- 10) 宮田康夫・岡崎進：工化 73, 1940 (1970)
- 11) 特許公報：昭38-5806
- 12) 特許公報：昭40-746
- 13) T. Sudo, M. Matsuoka; Geochim. Cosmochim. acta. 17, 1 (1959)
- 14) 堀井清之・石川平七：日化 1973, 1445
- 15) 高橋浩・西村陽一：日化 89 372 (1968)
- 16) 榎野良治・土岐堅次：日化 1977, 593
- 17) 斯波忠夫：石油誌 4, 18 (1961)
- 18) 松本泰重・森田義郎：工化 70, 1674 (1967)
- 19) ゼオライトとその利用編集委員会編，“ゼオライトとその利用”，技報堂，1967