

シラス—ゼオライトの合成とその利用 (第1報)

—シラスを原料とするゼオライトの合成—

隈元実忠・植村寿子・染川賢一

(受理 昭和49年5月31日)

SYNTHESES OF SHIRASU-ZEOLITES AND THEIR UTILIZATIONS (Report 1)

Syntheses of Zeolites from "Shirasu"

Sanetada KUMAMOTO, Hisako UEMURA and Kenichi SOMEKAWA

Using "Shirasu" as a starting material, we tried to synthesize several zeolites and to obtain optimum conditions of these syntheses.

The synthetic procedure is following: alkali fusion of Shirasu—preparation of reaction mixture—stirring at room temp.—reaction at 100°C—filtration and washing—drying.

Synthesized zeolites were analysed by X-ray diffraction method to be A-type, X-type, P-type, Y-type, chabazite and analcime.

The optimum mole-ratios of reactants for synthesis of each zeolite are as follows ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$):

A-type = 2 : 1.0-1.4 : 40-80;

X-type = 4.0-9.3 : 1.0-2.6 : 40-60;

P-type = 12-25 : 0.5-2.6 : 30-94;

chabazite = 9.3 : 3.4 : 104.

1. 緒 言

鹿児島県下に広く堆積しているシラスと呼ばれる火山灰土は反応性に富む火山ガラス分を多量に含んでいる。産地により多少異なるが火山ガラスは約50～80%を占め、他に長石、石英、しそ輝石、磁鉄鉱などを含有している¹⁾。シラスを化学分析すると主成分は SiO_2 、 Al_2O_3 であり SiO_2 65～75%、 Al_2O_3 13～16%、 Na_2O 3～4%で他に FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 TiO_2 、 MnO_2 、 P_2O_5 などが含まれている。

一方、ゼオライトは $(\text{M}^+, \text{M}^{2+}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の一般式で示されるようにシラスの主成分と同じ SiO_2 、 Al_2O_3 で骨格構造ができていて、ある種のものは吸着剤、分子ふるいや触媒として広く使われている。またゼオライトは天然にも安山岩や玄武岩の空げき、凝灰岩のガラス部分の変質により生じたものなど多くの種類が知られている²⁾。しかしその産出量は少なくその上顕著な分子ふるい能や触媒能も認められ

ない。現在使用されているA型やX型ゼオライトはほとんどケイ酸ソーダやシリカゾルをシリカ源として合成されかなり高価である。

著者らは南九州に広く賦存するシラスが反応性に富む点に着目して、シラスを原料として優れた吸着能、イオン交換能、分子ふるい能をもつゼオライトの合成方法を詳細に検討した。その結果A型、X型、P型、ゼオライトおよびチャバザイトなどを単一相として合成できるそれぞれの生成領域を明らかにすることができた。

2. 実 験

2.1 試 料

古江産選鉱シラス：鹿児島県古江産のシラスで浮遊選鉱したものを天日で約3日間乾燥させた後ボールミルで40時間粉碎し完全に無定形化していることをX線回折で確認した。

2.2 合成方法

原料シラスに苛性ソーダを加えてニッケル製ルツボに入れマッフル型電気炉をもちいて $400 \pm 20^\circ\text{C}$ で約3時間熔融する。これに水を加え、必要ならばメタケイ酸ソーダまたはアルミン酸ソーダを添加して反応系の全組成モル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) を調整する。組成を調整した混合物は室温で約12時間攪拌し、ついで 100°C の油浴中で濃度が変化しないように還流冷却器をつけて加熱、反応させた。生成物は口過後、口液が pH 10 になるまで水洗し、 100°C で乾燥する。

A型とX型ゼオライトの合成法の代表例をつぎにあげる。

a) X型ゼオライトの合成：シラス 20g と苛性ソーダ 32g を混和し、 $400 \pm 20^\circ\text{C}$ で熔融する。これを丸底フラスコに移し、水 416g を加え12時間攪拌後還流冷却器をつけて 100°C に5～6時間保持する。これを口液が pH 10 になるまで水洗し、乾燥すると純度80%のX型ゼオライトが得られる。この原料組成は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比として 9.3, 1.6, 57 である (実験 No. 5)。

b) A型ゼオライトの合成：シラス 20g と苛性ソーダ 11.5g を $400 \pm 20^\circ\text{C}$ で約3時間熔融し、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 15.8g と水 153g を加えて12時間攪拌後 100°C で4～5時間還流すると純度90%のA型ゼオライトを生成した。この原料組成は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比として 2, 1.0, 60 である (No.58)。

2.3 X線分析と性状試験

シラスより合成したゼオライトの構造はX線ディフラクトメーターによって検べた ($\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 5 \sim 40^\circ$)。

合成したA型およびX型ゼオライトの含有量は日化精工のモレキュラシープ 4A および 13X (nobinder) を100として回折線 30.2° (4A), 6.2° (13X) にて検量線を作製して求めた。

耐酸および耐アルカリ性試験：合成したゼオライト 2g を 100ml の三角フラスコに採取し、濃度既知の塩酸または水酸化ナトリウム水溶液 25ml を加えて還流冷却器をつけ、油浴中 (100°C) で加熱する。

耐熱性試験：合成したゼオライト 2g を磁製ルツボに採り、電気炉で加熱する。これらはX線回折法により分析した。

3. 結果および考察

ゼオライトの合成は一般にアルカリ量やアルカリ濃度、シリカとアルミナ比などの条件によって大きく影響され、またシリカ源やアルミナ源の種類によって結晶化条件が微妙に変化する。さらに大部分のゼオライトは準安定相として出現するので時間の経過と共に安定な相へ変化する。それ故ゼオライト合成の研究は基本的には相平衡におけるゼオライトの安定領域を明らかにすることであるとされている。最近シラスをオートクレーブ中でゼオライト化する研究は二・三試みられている^{3), 4)}。しかし常圧での合成はあまり研究されてなく、安定領域も明らかにされていない。今回は各種ゼオライトの安定領域を見出し単一相として合成できる条件を求めるために、原料組成モル比をいろいろ変えて実験した。

3.1 X型ゼオライトの合成

X型ゼオライトの合成条件を表-1と表-2に示した。シラスそのものの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 9.3 である。すなわち、モル比を 9.3 より大きくするにはメタケイ

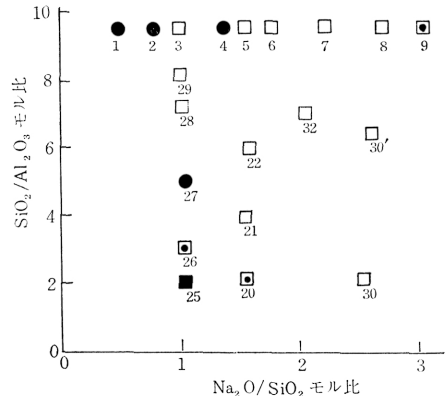


図1 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 58$ における 13X 型ゼオライトの生成領域

- 13X型ゼオライトだけが単一相として生成する。
 - 13X型ゼオライトの他に共存鉱物が副生する。
 - 13X型および4A型ゼオライトが共存する。
 - 4A型ゼオライトだけが単一相として生成する。
- 数字は実験 No. を示す。(30 は $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$)

表 1 13X型ゼオライトの合成条件

No.	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物		No.	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物	
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		生成したゼオライト種	※有ラ13Xトゼオ(%)含有		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		生成したゼオライト種	※有ラ13Xトゼオ(%)含有
1	9.3	0.5	58	3	13 X	20	10	9.3	3.5	58	6	13 X	65
	9.3	0.5	58	6	13 X, P	40	11	9.3	1.6	20	6	H	0
	9.3	0.5	58	9	13 X, P	50	12	9.3	1.6	40	6	13 X	59
2	9.3	0.8	58	6	13 X, C	70	5	9.3	1.6	57	6	13 X	80
	9.3	0.8	58	9	13 X, C	60	13	9.3	1.6	80	6	13 X	32
	9.3	0.8	58	12	13 X, C, P	60	14	9.3	1.6	100	6	—	0
3	9.3	1.0	58	3	13 X	50	15	9.3	1.6	120	6	—	0
	9.3	1.0	58	6	13 X	60	16	9.3	0.3	20	16	13 X	20
	9.3	1.0	58	9	13 X	70	17	9.3	0.3	80	24	13 X	20
4	9.3	1.4	58	3	13 X	45	18	9.3	0.6	40	24	13 X	30
	9.3	1.4	58	6	13 X, P	60	19	9.3	0.5	40	72	Anal, P	0
	9.3	1.4	58	9	13 X, P	45	20	2	1.6	58	6	13 X, 4 A (44)	63
5	9.3	1.6	57	3	13 X	60	21	4	1.6	58	6	13 X	81
	9.3	1.6	57	6	13 X	80	22	6	1.6	58	6	13 X	74
	9.3	1.6	57	9	13 X	65	5	9.3	1.6	57	6	13 X	80
6	9.3	1.8	58	3	13 X	50	23	15	1.6	58	6	P	0
	9.3	1.8	58	6	13 X	80	24	20	1.6	58	6	P	0
	9.3	1.8	58	9	13 X	80	25	2	1.0	58	6	4 A (67), H	0
7	9.3	2.2	58	3	13 X	65	26	3	1.0	58	6	13 X, 4 A (48)	56
	9.3	2.2	58	6	13 X	70	27	5	1.0	58	6	13 X, 長石	54
	9.3	2.2	58	9	13 X	80	28	7	1.0	58	6	13 X	51
8	9.3	2.6	58	3	13 X	50	29	8	1.0	58	6	13 X	43
	9.3	2.6	58	6	13 X	60	30	2	2.6	50	3	13 X	70
	9.3	2.6	58	9	13 X	70		2	2.6	50	6	13 X	75
9.3	2.6	58	6	13 X	60	2		2.6	50	13	13 X	65	
9	9.3	3.0	58	6	13 X, 4 A, C	65	30'	6.6	2.6	58	6	H, P, 13 X	20
												13 X	80

※ 生成したゼオライト種は生成物の X 線回折図における最強線の比較により生成量の多い順に記した。なお () 内の数字は含有率を示す。

—：無定形，H：ヒドロキソナーダライト，Anal：アナルサイム，C：チャバゼイト

酸ソーダを加え、小さくするにはアルミン酸ソーダを加えなければならない。まずシラスだけをシリカ・アルミナ源としてアルカリと水の量を調整して実験を行った (No. 1~19, 39, 61, 62, 64~67, 70~73)。生成物は13X, P型ゼオライトが主でチャバゼイトもせまい領域で得られた。

シリカに対するアルカリ量は Na₂O/SiO₂ モル比で 0.4 (No. 33) から 3.5 (No. 10) まで広範囲に 13X が生成しているが、13Xだけを単一相として合成するに

はアルカリ濃度が濃い場合アルカリ量は少なくても良いが (No. 12, 18), 薄くなるとアルカリ量が増える傾向にある (3, 5, 6, 7)。この現象は SiO₂/Al₂O₃ が 9.3 以外の場合にもみられる (図-1, 図-2参照)。しかし必要以上 (H₂O/Na₂O モル比が 30 以下) にアルカリ濃度を濃くするとヒドロキソナーダライトが生成し (No. 11) 逆に薄すぎると結晶化し難い (No. 14, 15)。また SiO₂/Al₂O₃ モル比については 9.3 から 2 までの範囲で生成する。しかし 5 より小さいところではアル

表 2 13X型ゼオライトの合成条件

No.	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物		No.	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物		
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		生成したゼオライト種	ラ13X含有率(%)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		生成したゼオライト種	ラ13X含有率(%)	
31	4	2.6	50	3	13 X, C	45	35	5	0.8	40	1	13 X	55	
	4	2.6	50	6	13 X	55		5	0.8	40	3	13 X	80	
	4	2.6	50	13	13 X	35		5	0.8	40	5	13 X	85	
	4	2.6	50	25	H, 13 X	10	36	7	0.5	40	24	13 X	60	
32	7	2.0	50	3	13 X	55		37	6	1.4	40	2	13 X	70
	7	2.0	50	6	13 X	60			6	1.4	40	5	13 X	70
	7	2.0	50	13	13 X	55			6	1.4	40	8	13 X	70
	7	2.0	50	25	13 X	10	6		1.4	40	11	13 X	60	
33	5	0.4	40	1	13 X	50	38	8	1.4	40	2	13 X	65	
	5	0.4	40	3	13 X	75		8	1.4	40	5	13 X	70	
	5	0.4	40	5	13 X	85		8	1.4	40	8	13 X	50	
34	5	0.6	40	1	13 X	60		8	1.4	40	11	13 X	45	
	5	0.6	40	3	13 X	80	39	9.3	1.6	40	6	13 X	59	
	5	0.6	40	5	13 X	75		40	12	1.6	40	48	P	0

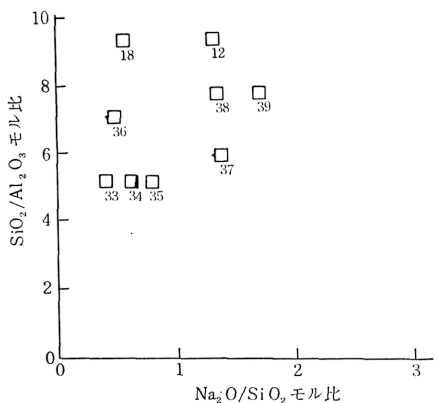


図2 H₂O/Na₂O = 40 における 13X 型ゼオライトの生成領域
□ 13X 型ゼオライトが単一相として得られる

カリ量を大きくしなければ 13X は単一相として得られない。9.3 より大きくなると P 型ゼオライトが生成する (No. 12 および 図-11 参照)。そして SiO₂/Al₂O₃ モル比が 9.3 付近でもアルカリ量とアルカリ濃度を最適条件の範囲内に調整しなければ P 型やチャバザイトが

混在してくる傾向にある。これらを考えあわせると X 型ゼオライトの生成領域はつぎようになる。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$$

生成領域 2~10 0.4~3.5 20~80

最適条件 4~9.3 1.0~2.6 40~60

つぎに安定領域をみいだすため結晶化時間を変えて

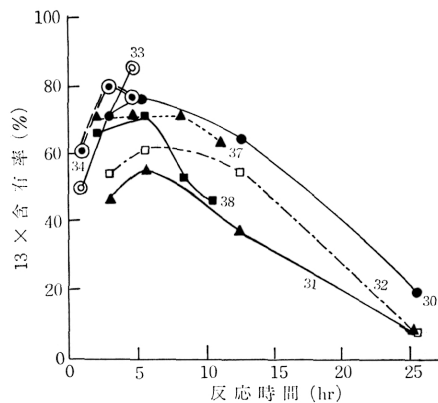


図3 13X 型ゼオライトの含有率と反応時間
数字は実験 No を示す

表3 合成した13X型シラス-ゼオライトのX線粉末回折データ
 $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$

hkl	d(Å)	I
111	14.4	100
220	8.93	40
311	7.56	35
331	5.72	58
333, 511	4.82	30
440	4.44	40
620	3.95	28
533	3.80	78
551, 711	3.51	21
642	3.34	67
733	3.06	20
822, 660	2.96	45
751, 555	2.88	73
840	2.80	45
911, 753	2.74	22
664	2.67	39
931	2.62	25
844	2.55	18

実験し、13X型の含有率との関係をしらべた。いずれも3~7時間のところが一番13X含有率が高く、時間が経過すると共に減少している。これは13X型ゼオライトは準安定相であるために一度生成したものが分解するものと思われる。一般には13X型はヒドロキソナーダライトに変化すると言われるが⁵⁾その過程は明らかでない。この実験では13X型の減少にともなってヒドロキソナーダライトの生成は認められず、長時間(25時間)後にわずかに生成してきた(No. 30, 31)。それ故13Xの分解は直接ヒドロキソナーダライトに変わるのではなく、一度無定形化し、その後ヒドロキソナーダライトに変化するものと思われる。シラスより合成した13X型ゼオライトのX線粉末回折データおよび回折図を表-3と図-4に示した。

3.2 A型ゼオライトの合成

A型ゼオライトはせまい領域で生成した。表-4と図-5にA型ゼオライトの合成条件を示した。SiO₂/Al₂O₃モル比は2~3(No. 26)で生成する。しかしA型だけを単一相として合成するには2が望ましい。またシリカ量に対するアルカリ量とアルカリ濃度の影響はNa₂O/SiO₂モル比が1.0(No. 52)から2.0(No. 56)

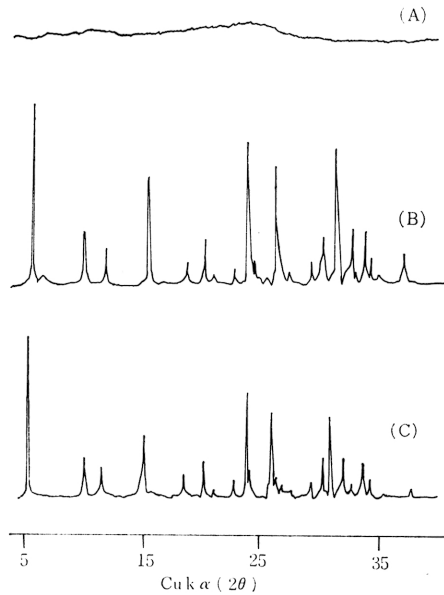


図4 X型ゼオライトX線粉末回折図
 (A) 原料シラス
 (B) モレキュラーシープ13X(日化精工 Nobinder)
 (C) シラスより合成した13X

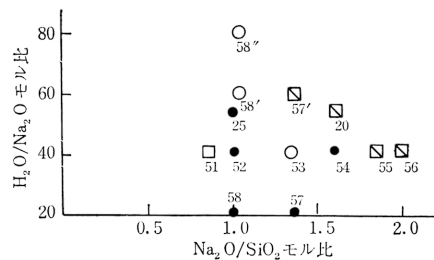


図5 各H₂O/Na₂Oモル比における4A型ゼオライトの生成領域(SiO₂/Al₂O₃=2)
 ○ : 4A型ゼオライトだけが単一相として生成する。
 ● : 4A型ゼオライトの他にヒドロキソナーダライトが混在する。
 ◻ : 4A型ゼオライトの他に13X型ゼオライトが混在する。
 ◻ : 13X型ゼオライトだけが単一相として生成する。

表 4 A型ゼオライトの合成条件

No.	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物		No.	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物		
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		生成したゼオライト種	ラ4 A型ゼオライト含有率 (%)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		生成したゼオライト種	ラ4 A型ゼオライト含有率 (%)	
50	2	0.4	40	5	—	0	53	2	1.4	40	6	4 A	80	
51	2	0.8	40	1	13 X (55)	0	57'	2	1.4	60	1	4 A, 13 X, P	15	
	2	0.8	40	3	13 X (80)	0		2	1.4	60	3	4 A, 13 X, P	10	
	2	0.8	40	5	13 X (85)	0		2	1.4	60	5	13 X (65)	0	
								2	1.4	60	7	13 X (70), H	0	
52	2	1.0	40	2	4 A, H, P,	65	58	2	1.0	20	1	4 A, H	80	
	2	1.0	40	5	4 A, H, P,	70		2	1.0	20	3	4 A, H	80	
	2	1.0	40	8.5	4 A, H, P,	50		2	1.0	20	5	4 A, H	70	
								2	1.0	20	7	4 A, H	80	
53	2	1.4	40	6	4 A	80	52	2	1.0	40	5	4 A, H, P	70	
	2	1.6	40	2	4 A, H,	70		58'	2	1.0	60	1	4 A	75
	2	1.6	40	5	4 A, H,	60			2	1.0	60	3	4 A	85
2	1.6	40	8.5	H, 4 A,	30	2	1.0		60	4	4 A	90		
							2		1.0	60	6	4 A	85	
54	2	1.8	40	1	4 A, 13 X	60	58''	2	1.0	80	1	4 A	50	
	2	1.8	40	3	4 A, 13 X	60		2	1.0	80	4	4 A	55	
	2	1.8	40	5	4 A, 13 X	55		2	1.0	80	6	4 A	60	
55	2	2.0	40	1	13 X, 4 A	0	50	2	0.4	40	5	—	0	
	2	2.0	40	3	13 X, 4 A	0		33	5	0.4	40	5	13 X (85)	0
	2	2.0	40	5	13 X, 4 A	0								
56	2	1.4	20	1	4 A, H	55	57	2	1.4	20	3	4 A, H	60	
	2	1.4	20	3	4 A, H	60		2	1.4	20	5	4 A, H	50	
	2	1.4	20	5	4 A, H	50		2	1.4	20	7	4 A, H	40	
	2	1.4	20	7	4 A, H	40								

まで生成するがアルカリ量が増すとX型が生成し易くなり、アルカリ量が減るとX型が生成するかまたは無定形のままで結晶化し難い (No. 50), またアルカリ濃度が濃すぎるとヒドロキソナーダライトが生成し易く生成領域は非常にせまくなる (No. 57, 58, 52, 54). アルカリ濃度がうすくなるとA型ゼオライトの安定性が増しヒドロキソナーダライトの生成をおさえることができる. しかしA型ゼオライトの含有率が低くなる (No. 58'). 上記の結果からシラスからの4 A型ゼオライトの生成領域はつぎの範囲であり、含有率と反応時間との関係を 図-6 に示した.

SiO₂/Al₂O₃ : Na₂O/SiO₂ : H₂O/Na₂O

生成領域 2~3 1.0~2.0 20~80

最適条件 2 1.0~1.4 40~80

なお 100°C における結晶化時間としては 3~6時間

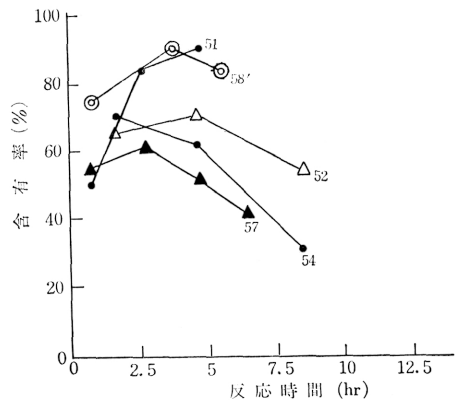


図 6 4 A型ゼオライトの含有率と反応時間
数字は実験 No. を示す.

が適当と思われる。

シラスより合成した4A型ゼオライトのX線粉末回折データおよび回折図を表-5と図-7に示した。

表5 合成した4A型シラス-ゼオライトのX線粉末回折データ
 $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$

$h^2+k^2+l^2$	d (Å)	I
1	12.28	S
2	8.67	M
3	7.08	M
5	5.50	M
9	4.11	W
11	3.71	S
13	3.41	M
14	3.29	S
17	2.99	V S
18	2.89	M
20	2.75	M
22	2.62	S
24	2.51	W

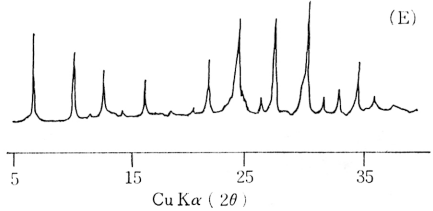
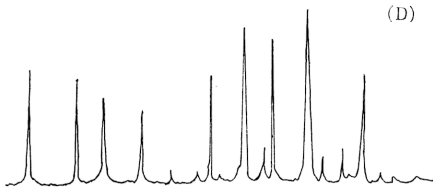


図7 A型ゼオライトX線粉末回折図

- (D) モレキュラシープ4A (日化精工, Nobinder)
- (E) シラスより合成した4A

3.3 チャバザイト (菱沸石) の合成

チャバザイトの生成条件を表-6に生成領域を図-8に示す。SiO₂/Al₂O₃ モル比としては2~19.5と広範囲で生成するがシリカに対するアルカリ量が少ない

表6 チャバザイトの生成条件

No	原料組成モル比			反応時間	生成物*
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O		
60	2	2.6	50	6	13X, H, C
61	9.3	3.1	88	22	13X, P, C
	9.3	3.1	88	24	C, P, 13X
62	9.3	3.4	104	12	C
	9.3	3.4	104	18	C
	9.3	3.4	104	21.2	C
	9.3	3.4	104	24	13X, P, C
63	7	0.5	50	6	P, Q, C
	7	0.5	50	10.5	C, P, Q
	7	0.5	50	12	P, C, Q
64	9.3	0.3	30	24	C, P, 13X
65	9.3	0.4	30	72	C, P
66	9.3	0.4	100	72	C, P
67	9.3	0.8	60	24	C, P
68	12	0.25	28	48	P, C
69	19.5	0.54	307	8.5	P, C

* 生成物は含有量の多い順に記した
 Q: α-Quartz

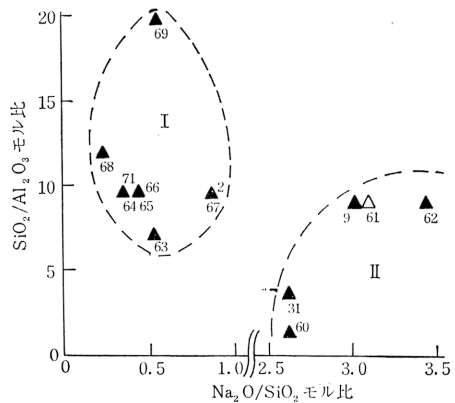
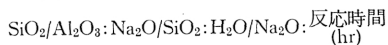


図8 チャバザイトの生成領域

- △: チャバザイトが単一相で得られた。
- ▲: チャバザイトが他のゼオライトと混在してみられる。

ところではアルカリ濃度に関係なく7~19.5の範囲でチャバゼイトが生成する。しかしこの領域ではP型ゼオライトが同時に生成し、チャバゼイトだけを単一相として取り出すことは難しい。アルカリ量の多いところ ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.6$ 以上) ではアルカリ濃度をうすくするとチャバゼイトだけが生成する (No. 62)。しかしこの領域でも長時間になるとX型およびP型が生成してくる傾向があるので、チャバゼイトのみを単一相として合成できる条件は非常にせまい。このようにチャバゼイトに関しては二つの生成領域が見い出された。



生成領域 I 7~20 0.25~0.8 50~104 —
 // II 2~10 2.6~3.4 30~307 —
 最適条件 9.3 3.4 104 10~70
 シラスより合成したチャバゼイトのX線粉末回折図は図-10に示した。

3・4 P型ゼオライトの合成

P型ゼオライトは安定領域が広く長時間にわたって広範囲で生成した。P型ゼオライトの生成条件を表-7および図-8に示した。P型ゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2 (No. 52) から30 (No. 91) まで生成するがP型のみを合成するには12以上が望ましい。アルカリ量およびアルカリ濃度の影響は少くまた長時間安定である。P型ゼオライトの生成領域はつぎのようになる。

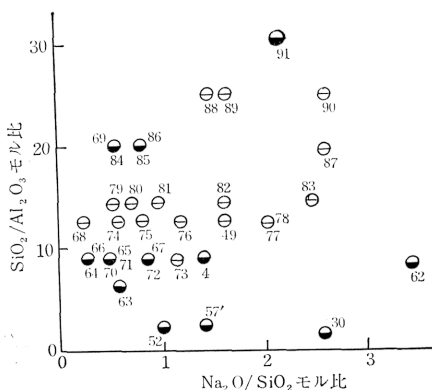


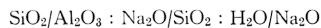
図9 P型ゼオライトの生成領域

- : P型ゼオライトだけが単一相として得られた。
 ● : P型ゼオライトのほかにも他種ゼオライトが生成する。

表7 P型ゼオライトの生成条件

No	原料組成モル比			反応時間 (hr)	生成物
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$		
70	9.3	0.4	43	24	P
71	9.3	0.4	40	72	C, P
66	9.3	0.4	100	72	C, P
72	9.3	0.9	60	48	C, P
73	9.3	1.1	30	48	P
74	12	0.6	40	48	P
75	12	0.8	40	48	P
76	12	1.2	40	6.48	P
39	12	1.6	40	48	P
77	12	2	60	36	P
78	12	2	80	6	P
79	15	0.4	40	48	P
80	15	0.6	40	24	P
81	15	1.0	50	72	P
82	15	1.6	50	6	P
83	15	2.4	100	6	P
84	20	0.5	30	3	P
85	20	0.8	30	3	P, Q
86	20	0.8	60	72	P, Y
87	20	2.6	58	6	P
88	25	1.4	102	6~25	P
89	25	1.6	940	8~24	P
90	26	2.7	77	6~25	P
	30	2.0	50	12	P, C
91	30	2.0	50	36~60	P
	30	2.0	50	72	P, Q, Y

Y : Y型ゼオライト



生成領域 2~30 0.25~3.4 28~940
 最適条件 12~25 0.5~2.6 30~940

シラスより合成したP型ゼオライトのX線粉末回折図を図-10に示した。

13X, 4A, P型ゼオライトおよびチャバゼイトの生成領域を図-11にまとめて示した。なお、上記のゼオライト以外にも今回は単一相として合成することはできなかったが、アナルサイム (analcime), Y型ゼオライトなどのゼオライトおよびヒドロキシソードライトや α -quartz が得られた。

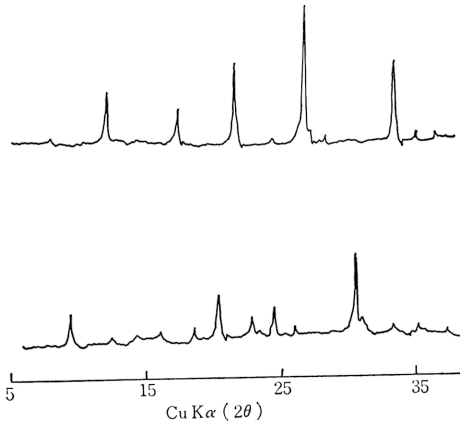


図10 シラスより合成したゼオライトのX線粉末回折図
Na-Pゼオライト(上) チャバザイト(下)

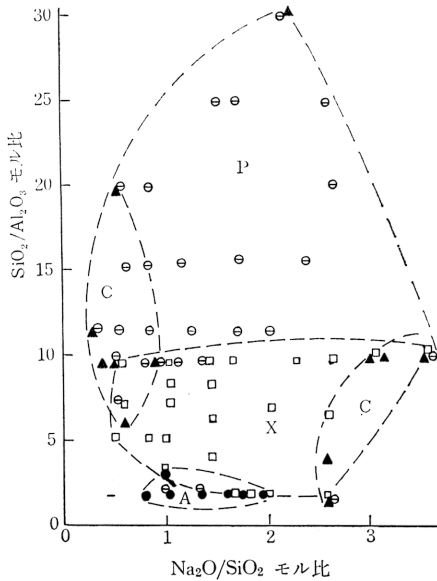


図11 ゼオライト生成領域

- : 13X(X)
- : 4A(A)
- ▲ : チャバザイト(C)
- : P
- : 無定型

3・5 シラス-ゼオライトの安定性

以上の実験結果からシラスよりゼオライトを合成する際にゼオライト含有率がある時間をこえると時間の経過と共に低下することが判明した。これはゼオライトがある濃度以上のアルカリ水溶液中では安定性が低く、他の安定なものへと変わることが考えられるため、3種類の濃度(1, 3, 5N-NaOHaq.)のアルカリ水溶液中における安定性をシラスより単一相として得られた4A, 13X, P型ゼオライトについてしらべた。その結果を表8に示した。

表8 耐アルカリ試験結果

NaOH濃度	ゼオライト			
	処理時間	13X	4A	P
1N	5	◎	◎	◎
	10	◎	◎	◎
3N	5	○(H)	○(H)	◎
	10	△(H)	○(H)	○
5N	1	△(H)	△(H)	○
	5	×(H)	△(H)	△
	10	×(H)	×(H)	○

- ◎ : 変化なし
- : ゼオライトのX線強度がわずかに減少
- △ : ゼオライトのX線強度がかなり減少
- × : ゼオライトが完全に破壊され、無定型化した
- H : hydroxy sodalite が生成している

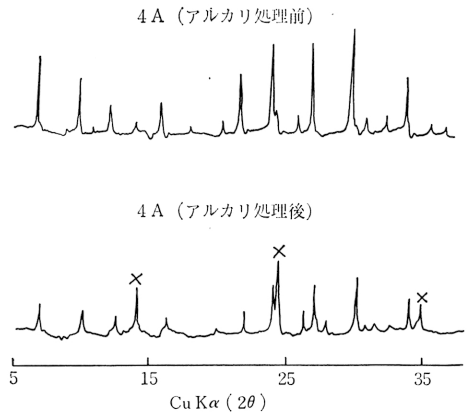


図12 合成した4A型ゼオライトのアルカリ処理
下図は5N-NaOHで1時間煮沸した。(×印はヒドロキシソーダライト)

アルカリ濃度, 1N (H_2O/Na_2O モル比 107) においては $100^\circ C$ で 10 時間加熱しても変化がみられないが 3N (H_2O/Na_2O モル比 33) では 5 時間で 4A, 13X 型共に X 線強度がわずかに減少し, ヒドロキシソーダライトが確認された. 10 時間になるとヒドロキシソーダライトの X 線強度が大きくなる. 5N (H_2O/Na_2O モル比 18) になると 5 時間で 13X 型は完全に破壊されヒドロキシソーダライトの強いピークだけになる.

図-12 に 4A を 5N-NaOH で 1 時間加熱したものの X 線粉末回折図を示した. P 型ゼオライトは耐アルカリ性が強く処理後ほとんど変化がみられない. またヒドロキシソーダライトの生成もなかった.

これらの結果よりアルカリ濃度が 3N より大きい場合は 13X, 4A 型ゼオライトは安定度が低く, 分解してしだいにヒドロキシソーダライトを生成する. ヒドロキシソーダライトはアルカリ性では安定で生成し易くなり最終的にはヒドロキシソーダライトだけになると推論される.

ゼオライトは構造上酸に対して非常に弱いことが知られている. 今回合成したシラス-ゼオライトの耐酸性について試験し, その結果を表-9 に示した.

表 9 耐酸性試験結果

HCl 濃度	ゼオライト		13X	4A	P
	処理時間	処理温度			
0.01N	1hr	$100^\circ C$	○	○	○
	12	室温	◎	◎	◎
0.1N	1	$100^\circ C$	○	○	○
	12	室温	○	○	○
1N	1	$100^\circ C$	×	×	×
	12	室温	×	×	×

室温, 0.01N-HCl ではいずれも安定であるが加熱すると X 線強度がわずかに減少する. なお各ゼオライト間には安定度に差がみられなかった. 1N では完全に結晶構造は崩壊し, 無定形となる.

ゼオライトを触媒や吸着剤として使用する場合, 減圧のもとで $400\sim 500^\circ C$ に加熱してフッ石水を除き, 活性化しなければならない. そのため, 熱安定性の高いものを必要とする. したがって, シラス-ゼオライト

表 10 耐熱性試験結果

処理温度 ($^\circ C$)	ゼオライト		13X	4A	P
	処理時間				
600	2hr	—	—	—	×
	4	○	○	○	×
800	1	×	×	$\Delta(\beta, H)$	×
	1.5	×	×	—	×
	2	$\times(\beta)$	$\times(\beta)$	$\times(\beta)$	×

β : β -クリストバライト (β -cristobalite)

の耐熱性試験を実施し, 結果を表-10 に示した,

P 型ゼオライトは $600^\circ C$ で完全に無定形となった. しかし 4A と 13X 型ゼオライトはわずかに強度が低くなるだけである. $800^\circ C$ になると 4A 型は 1 時間で β -クリストバライトとヒドロキシソーダライトのピークが認められた. 13X 型は 1 時間では完全に無定形となり, 2 時間では β -クリストバライトがわずかに生成する. D. W. Breck 等⁶⁾ は A 型ゼオライトを熱処理すると $800^\circ C$ において 2 時間以内で A 型ゼオライトが β -クリストバライトに変化するが, $700^\circ C$ では変化しないと報告している.

4. む す び

(1) シラスは鹿児島県下に広く賦存する. もし工業原料としての利用の途が多方面にわたって開発されるならば, 資源としては無尽蔵である. そこで著者らはシラスが反応性に富むシリカ・アルミナ原料であることに着目して, 各種の型のシラス-ゼオライトを合成した. さらにそれらの生成領域などを広範囲な実験結果から明らかにすることができた.

(2) 今回合成されたゼオライト種は A 型, X 型, P 型, Y 型ゼオライト, チャバザイト, アナルサイムの 6 種類である. このうち単一相として合成し生成領域を明らかにできたものは 4 種類で $SiO_2/Al_2O_3 : Na_2O/SiO_2 : H_2O/Na_2O$ モル比として, A 型は $2\sim 3 : 1.0\sim 2.0 : 20\sim 80$, X 型は $2\sim 10 : 0.4\sim 3.5 : 20\sim 80$, P 型は $2\sim 30 : 0.25\sim 3.4 : 28\sim 940$, チャバザイトは (I) $7\sim 20 : 0.25\sim 0.8 : 50\sim 104$, (II) $2\sim 10 : 2.6\sim 3.4 : 30\sim 307$ である.

(3) X 型シラス-ゼオライトはシラスとアルカリと水だけで他の薬品を添加せず, しかも常圧, $100^\circ C$, 5~6 時間で簡単に高純度のものが合成できることはシラスの利用としては特に興味深い.

終りに、試料を御提供いただいた株式会社シラスに対して深謝いたします。また、本研究の一部をそれぞれ熱心に実験された本学卒業生、真崎義隆、尾上和夫、益森隆一、前原道明の諸君に謝意を表す。なお研究費の一部は科学研究費によった。

（昭和48年12月9日、日本化学会九州・中国・四国合同支部大会発表）

文 献

- 1) 諫山幸男, 陳内和彦, 古賀義明, 九州工業技術試験所報告, No. 2, 83 (1969)
- 2) 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, P. 56 (1968)
- 3) 中島忠夫, 宮崎県工業試験所研究報告, 76 (1973)
- 4) 大庭昇, 露木利貞, 富田克利, 山本温彦, 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告, 60 (1970)
- 5) 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, P. 124 (1968)
- 6) D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED AND T. L. THOMAS; J. A. C. S., 78, 5963 (1956)