研　究　速　報

UDC 661.183.6
541.183.54

合成モルデナイトの二，三の物理化学的特性に対する交換性陽イオンの影響

Effects of Exchangeable Cations on some Physico-Chemical Properties of Synthetic Mordenite

高　橋　　浩*　西 村 陽 一*

Hiroshi TAKAHASHI and Yōichi NISHIMURA

1. 緒　　言

前報にて天然に産出するモルデナイトの加熱処理による構造および表面積の変化について報告した[1]．モルデナイトは耐熱性の高いゼオライトであるが，その耐熱性は交換性陽イオンの種類によって異なり，交換性陽イオンがアルカリ，あるいはアルカリ土類金属の場合よりもNH_4-型の方が熱に対して安定であることを見いだした．モルデナイトは天然に産出するほか，水熱条件下で合成されることもすでに知られており，合成モルデナイトは天然モルデナイトとは異った物理化学的特性を有することが報告されている[2]．すなわち，Na-型において，天然モルデナイトはベンゼンなどの大きな分子を吸着しえないのに対して，ある種の合成モルデナイトは "Large Port Mordenite" と呼ばれ，大きな分子を十分吸着し，その物理的細孔径が Meier によって結晶構造解析から求められた細孔径と一致することが認められている[3]．

著者らは合成モルデナイトについて，前報と同様に各種のイオン交換を行ない，その吸着特性を求め，さらに加熱処理による構造，物性の変化について研究を行ない，天然モルデナイトの特性と比較検討した．

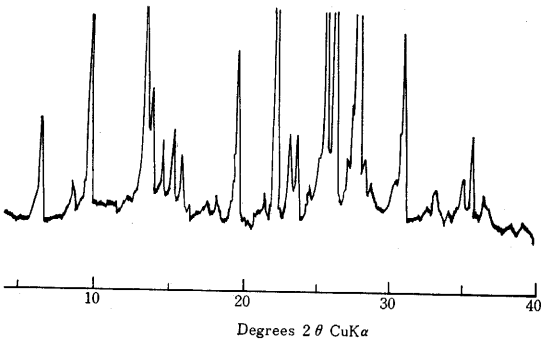

図 1　合成モルデナイトのX線回折

2. 実　　験

(1) モルデナイトの合成

モルデナイトは Domine-Quobex の方法に準じて合成したものである[4]．原料としてシリカゾル (SiO_2 51%含有)，アルミン酸ナトリウム，水酸化ナトリウムを用い，原料の混合物組成，$Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ が 2 : 1 : 12.5 : 30 になるように調製し，オートクレーブ中で 170℃，72 時間加熱処理を行なって，水熱合成した．

表 1　合成モルデナイトの化学分析値 (110℃ 2 時間乾燥)

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	灼熱減量	SiO_2/Al_2O_3
79.16	13.45	7.39	10.13	10.0

生成物のX線回折図形を図 1 に示す．生成物の結晶度は高く，モルデナイト以外の物質の存在を示す回折線は認められず，純粋なモルデナイトであることを示している．またその化学分析値を表 1 に示す．生成物の化学組成はモルデナイトの理想化学組成，$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$ とよい一致を示している．

(2) イオン交換および加熱処理

前報のとおりである．

(3) 吸 着 実 験

水蒸気，n-ブタン，ベンゼンなどの室温における吸着量を石英スプリングを用いる重量法によって求めた．また加熱処理試料については窒素の沸点における窒素吸着量から B. E. T. 法によって表面積を求めた．すべての試料は 350℃ で 10^{-4}mmHg，3 時間加熱脱気して，一定圧のもとで 24 時間放置して吸着量を求めた．吸着実験には前報にて用いた天然モルデナイトも比較試料とした．

表 2　陽イオン交換を行なった合成モルデナイトの化学分析値 (110℃，2 時間乾燥)

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	$(NH_4)_2O$	灼熱減量
Na-型	79.16	13.45	7.39	0	0	10.13
Ca-型	78.46	14.47	1.32	5.76	0	16.32
NH_4-型	83.97	15.63	0.39	0	6.46	18.74

3. 結 果 と 考 察

(1) 化学分析結果

イオン交換を行なった Na-，Ca- および NH_4-型モルデナイトの化学分析値を表 2 に示す．Ca-，NH_4-型のいずれも完全に交換性陽イオンを交換することは困難であるが，NH_4-型の場合には Ca-型にくらべて交換率は高く，96% である．これに対して Ca-型は 82% と低く，天然モルデナイトの場合と同様の結果を示し，モルデナイトのイオン交換においては交換陽イオン種によっ

* 東京大学生産技術研究所　第 4 部

て，交換されやすさが異なることを示している．

(2) 吸 着 特 性

モルデナイトには "Large Port" 型と "Small Port" 型とがあって，その吸着特性は異なっている．Sand らによって合成された前者はNa-型でも十分ベンゼンなどの大きな分子を吸着するのに対して，天然モルデナイトあるいは合成モルデナイトの中で "Small Port" 型はベンゼンなどを吸着しないことが知られている．

本実験において用いた合成モルデナイトおよび前報にて用いた天然モルデナイトの 2，3 の物質に対する室温における吸着量を表3に示す．

モルデナイトの吸着特性は交換性陽イオンの種類によって異なる．水蒸気吸着の場合，合成，天然のいずれのモルデナイトも NH_4-型が最も吸着能が高い．NH_4-型の場合には加熱脱気によってアンモニアが脱離して，H-型となるため，他の陽イオンを含むモルデナイトにくらべて単位格子当りの重量が減少し，単位重量当たりの全空孔容積が増加し，したがって単位重量当たりの吸着量は増加する．モルデナイトは図2に示されるような細孔構造であって，酸素の12員環によって形成される主空孔 (main channel) とこれを連結している8員環による空孔 (side channel) がある．水蒸気吸着において，その吸着量は 20 mmHg で，合成 Na-型が 15.7%，合成 NH_4-型が 17.2% である．この値は主空孔の容積 V_a と8員環による空孔容積 V_b を加えた全空孔容積 (0.178 ml/g) の値に近いことから水蒸気吸着の場合には全空孔に吸着されることが明らである．

これに対して，ベンゼンの場合には合成モルデナイトと天然モルデナイトでは非常に異なり，本研究で用いた合成モデルナイトではNa-型でもベンゼンを吸着し，このモルデナイトが "Large Port" 型であることを示している．NH_4-型の場合には天然モルデナイトでもベンゼンを吸着するが，これは水蒸気吸着で述べたように加熱脱気によって H-型となり，"Large Port" 化するためである．また Barrer, Frilette らは酸処理によって H-型に変えたものについて同様の結果を得ている[5)6)]．ベンゼンの吸着量は 6〜8% の間であって，この値は最大細孔路による空孔容積 V_a の値とほぼ一致し，ベンゼンの場合には 12 員環による細孔路にのみ吸着されることを示している．また Ca- 型では合成，天然のいずれもベンゼンの吸着量が非常に少ない．これは塩化カルシウム処理を行なうことによって "Large Port" 型から "Small Port" 型に変化したことを示している．Ca-型の場合，

表 3　合成および天然モルデナイトの吸着量(%) (25℃)

吸着質	圧 力 mmHg	合成モルドナイト			天然デルデナイト		
		Na-型	Ca-型	NH_4-型	Na-型	Ca-型	NH_4-型
水蒸気	1	12.3	8.8	12.8	10.0	8.5	10.7
	20	15.7	12.5	17.2	13.0	12.0	15.7
n-ブタン	100	6.2	0.1	7.5	4.9	1.0	6.7
	700	6.9	0.8	7.7	5.5	2.2	7.3
ベンゼン	15	6.2	0.8	7.1	1.7	0.0	6.8
	68	6.8	1.1	7.8	2.2	0.3	7.2

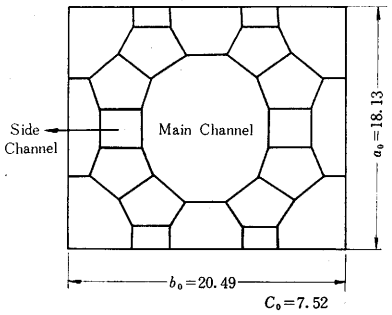

図 2　モルデナイトのａｂ面の投影図

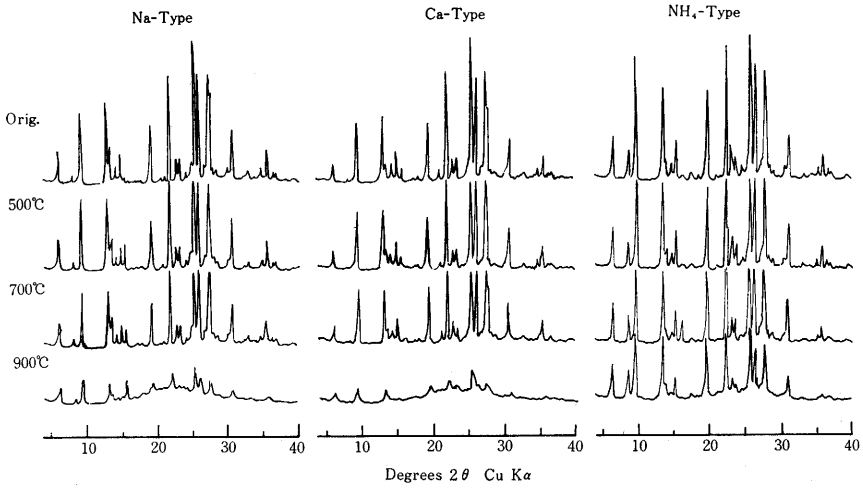

図 3　加熱処理モデナイトの線回折図形

過剰の Ca イオンは存在しないことから，“Small Port” 化の原因としてはモルデナイトの 12 員環によって形成されるトンネル構造の一部に陽イオンが偏在することによって，吸着分子が空孔内部に入れないために，ベンゼンなどの大きな分子を吸着しえないと考えるのが妥当であろう．

(3) 加熱処理による構造および表面積変化

図 3 に加熱処理試料の粉末線回折図形の一部を示す．合成モルデナイトも天然モルデナイトの場合と同様に，その交換性陽イオンの種類によって加熱処理による構造変化は異なる．NH_4-型は最も安定であって，900℃処理によってもすべての回折線は明瞭に残っている．これに対して Na-，Ca-型では 900℃ でわずかにモルデナイトの回折線が認められるが，その強度は非常に弱い．しかしながら天然モルデナイトにくらべると合成モルデナイトはわずかに耐熱性が高いことが認められる．

加熱処理試料の BET 法によって求めた表面積の結果を図 4 に示す．加熱処理による表面積の変化は天然モルデナイトの場合と同様に，NH_4-型がその構造変化と対応し，処理温度の上昇とともにわずかに表面積は減少している．これに対して Na-型では 800℃ 処理においてモルデナイトの構造が完全に残っているのにもかかわらず，表面積は非常に小さくなり，細孔が完全にふさがれていることが認められる．Na-型では細孔内部で部分的なシンターリングを起こすため，窒素をまったく吸着しなくなるものと考えられる．Ca-型の場合には水蒸気吸着の場合と同様に他の陽イオンの型のモルデナイトにくらべて表面積は小さい．これはベンゼン吸着のところで述べたように，細孔内部において Ca イオンが偏在するためと考えられる．

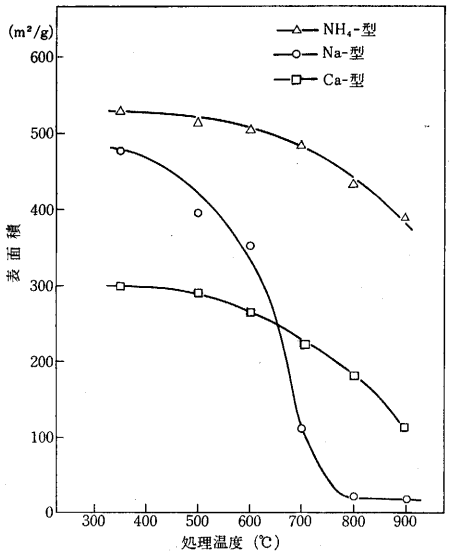

図 4　加熱処理モルデナイトの表面積変化

(1969 年 4 月 25 日 受理)

文　献

1) 高橋，西村，生産研究．**20**，466 (1968)
2) A. H. Keough, L. B. Sand, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3536 (1961)
3) P. E. Eberly, Jr., J. Phys. Chem., **67**, 2404 (1963)
4) D. Domine, J. Quobex, Preprint of Moleculer Sieve Symposium held at London 1964 年 4 月, p. 70.
5) R. M. Barrer, D L. Peterson, Proc. Roy. Soc., [A] **280** 466 (1964)
6) V. J. Frilette, M. K. Rubin, J. Cat., **4**, 310 (1965)

p. 41 よりつづく

分類をした場合の結果を表 1 に示す．

いずれも主生成物は構成モノマーであり，他の生成物は微量であった．なお，NBR については構成モノマーであるアクリロニトリルが生成されていないが，これは生成したアクリロニトリルが，ブタジエンなどの反応性の高い不飽和結合と反応して消費されてしまうためであろう．

4. 総　　括

以上の結果，熱分解生成物のように非常に多くの生成物を含む混合物の同定には，GC-MS 連動分析が有効であることが示された．しかしながら，一成分のみが非常に多量に含まれ，他の成分は微量しか含まれていないような混合物では，質量分析計の感度以下になったり，バックグランドが大きすぎたりして同定には困難な点が多い．また，ヘリウムセパレーター部分にもバイパスをつけるとか，コックをつけて多量成分を排気するとかの改良が必要であることが明らかになった．

(1969 年 4 月 25 日 受理)