

モルデナイトの加熱処理による構造変化に 対する交換性陽イオンの影響

Effect of Exchangeable Cation for Structural Change of Mordenite by Heat Treatment

高橋 浩・西村 陽一
Hiroshi TAKAHASHI and Yoichi NISHIMURA

モルデナイト (Mordenite) は理想式が $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot 10 SiO_2 \cdot mH_2O$ で表される化学組成をもつゼオライトであって、その高ケイ酸含量のために、耐熱性、耐酸性にすぐれており、近年その特性が非常に注目されている。モルデナイトは日本において広くガラス質凝灰岩から変化したゼオライトとして産出し、その鉱物学的研究は多い¹⁾。またモルデナイトは Barrer, Sand らによって水硝子、アルミン酸ソーダ、シリカゾルなどを原料として合成されている²⁾。その構造は Meier によって明らかにされているが³⁾、 SiO_4 、 AlO_4 の 4 面体の 5 員環によって特徴づけられ、酸素の 4, 5, 6, 8 および 12 員環からなる細孔を有する。最大細孔である 12 員環によって生ずる細孔路 (Channel) は C 軸に平行であって、A 型ゼオライト、ホージャサイトなどの空洞型ゼオライトとは異なって、両端が開放されたトンネル状であり、その細孔断面は円形ではなく $7.1 \times 5.9 \text{ \AA}$ のだ円である。モルデナイトは初め Barrer によって、限界寸法が 4 \AA 以上の分子を吸着しないことが示され⁴⁾、その結晶学的に調べられた細孔径の寸法と吸着特性の相違は結晶格子の不整によるものと考えられていたが、最近 Barrer, Friclette らの H-モルデナイトの研究によって、細孔径と吸着特性の矛盾は結晶内の交換性陽イオンの防害に起因することが明らかにされた⁵⁾。すなわち Na-モルデナイトでは前述のように限界寸法が 4 \AA 以上の分子は吸着しないが、H-モルデナイトはシクロヘキサン、ベンゼンなどを吸着しうる。

著者らは宮城県白石市付近に広く産出するモルデナイト岩を出発物質として、二、三の陽イオン交換を行ない、モルデナイトの加熱処理による構造変化に対する交換性陽イオンの影響について研究を行なった。

1. 実験

(1) 出発物質 出発原料はモルデナイトのほか、わずかにモンモリロナイト、石英、無定形火山ガラスなどが混在している。本実験においては粉末 X 線回折法によってモンモリロナイト、石英などの少ないことを確認した試料を出発物質として用いた。その化学分析値を表 1 に示す。その SiO_2/Al_2O_3 モル比は、9.84 であって、モ

表 1 出発物質として用いたモルデナイト岩の化学分析値 (110°C 2 時間乾燥)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	灼熱減量	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比
75.26	12.98	1.63	2.07	2.35	2.24	1.40	15.94	9.84

ルデナイトの理想化学組成に近い値を示している。

(2) イオン交換および加熱処理 化学分析値から明らかなように、出発原料は陽イオンとして Na, K, Ca などを含んでいる。このため、試料はまず NaCl 溶液によって Na-モルデナイトとし、さらにこれを 0.5 N NaOH 溶液によって沸点で 1 時間加熱処理し、無定形火山ガラスを除いた。また、アルカリ処理試料について、 NH_4Cl 、 $CaCl_2$ 溶液によってイオン交換を行ない、 NH_4 -型、Ca-型モルデナイトとした。加熱処理は 500°C から 900°C まで 100°C おきに所定の温度で 1 時間加熱した。加熱処理試料は粉末 X 線回折法によって構造を調べ、また窒素吸着から BET 法によって表面積を求めた。

2. 結果と考察

(1) イオン交換試料の化学分析結果 イオン交換を行なった 3 種の試料の化学分析値を表 2 に示す。NaCl 処理によって、出発凝灰岩中に存在していた K, Ca などの陽イオンは大部分交換されて、Na-モルデナイトになる。 NH_4Cl 処理では Na イオンは NH_4 イオンに交換されるが、この場合には Na, Ca などの陽イオンが残り、その交換率は 84% である。これに対して Na-モルデナイトを $CaCl_2$ 溶液によって処理する場合には、くり返して処理を行なっても Ca-交換率は高くならず、この場合には、70.3% が最高であって、 NH_4 イオンに比べて Ca イオンは交換しにくいことを示している。

(2) 加熱処理試料の構造 モルデナイトは耐熱性の高いゼオライトとして知られている。その耐熱性は交換性陽イオンの種によって異なる。Na-, NH_4 -, および Ca-

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

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	灼熱減量
Na-型	77.25	12.40	1.14	6.46	0.22	0.19	1.32	13.77
Ca-型	72.78	14.00	1.96	2.84	0.68	7.05	0.88	12.28
NH_4 -型	78.89	14.24	1.96	0.88	0.23	0.40	0.89	13.91

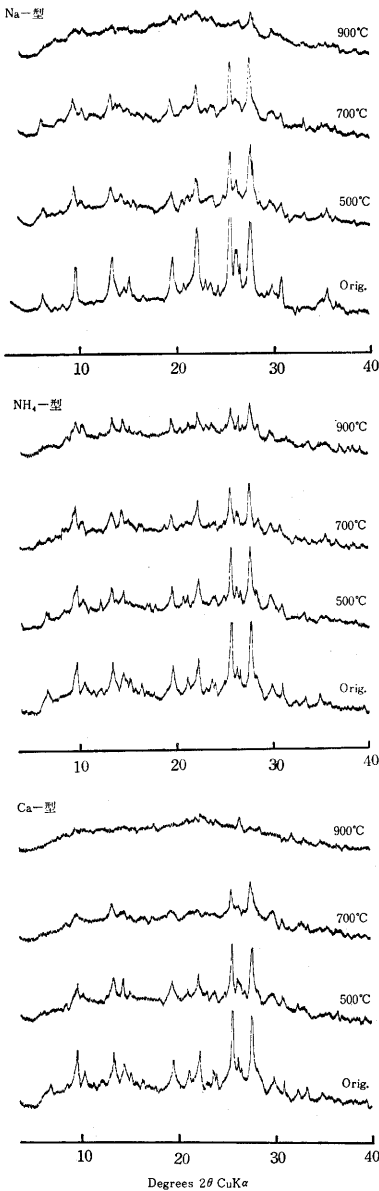


図 1 加熱処理モルデナイトの X 線回折図形

は、6.5, 3.5, 3.2 Å の 3 本を除いて、ほとんど消滅する。800°C では Ca-型の場合ほとんどの回折線が消滅していて、モルデナイトの構造がこわれているのに対して Na-, NH₄-型ではまだ主要な回折線は残っている。さらに 900°C 処理の場合には、Na-型も完全にモルデナイトの回折線が消滅して、構造がこわれているのに対して、NH₄-型では一部モルデナイトの構造が残っていることを示している。

以上の X 線回折の結果、モルデナイトの場合、NH₄-型が最も耐熱性が高く、Na-型、Ca-型の順に耐熱性が

モルデナイトの加熱処理試料の構造を粉末 X 線回折法によって調べた。その回折図形の一部を図 1 に示す。加熱処理を行わない場合には、いずれの試料もほとんど同じ回折図形を示すが、加熱処理を行なうことによって、モルデナイトの陽イオンの相違による影響があらわれてくる。500°C 処理の場合には、いずれの試料もモルデナイトの回折線の強度がわずかに低下する。さらに温度が高くなると回折線は拡散してくるが、Na-, NH₄-型は回折線の消滅が認められないのに対して、Ca-型では 600°C で 9.1 Å の回折線は非常に弱くなり、さらに 700°C で

低くなることが認められた。

(3) 表面積 イオン交換を行なったモルデナイトの加熱処理試料の表面積を窒素の沸点における窒素吸着量から BET 法によって求め、その結果を図 2 に示す。

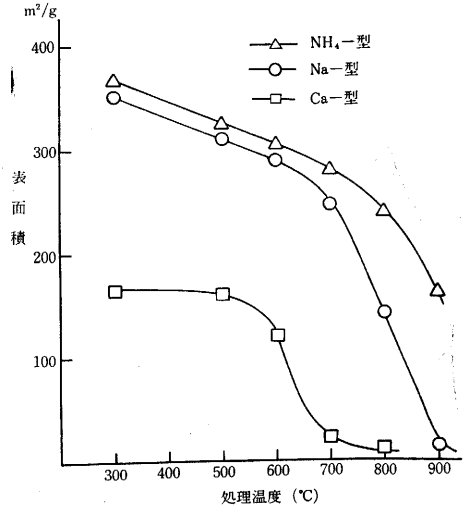


図 2 加熱処理モルデナイトの表面積

モルデナイトの場合も、他のゼオライトと同様に、その陽イオンの種によって細孔が異なる。図 2 に示されるように、NH₄-型、Na-型がそれぞれ 300°C で 379 m²/g、350 m²/g であるのに対して、Ca-型では 165 m²/g と低い値を示している。これは Ca-型の方が NH₄-、Na-型に比べて細孔が小さいことを示し、Barrer の Ca-モルデナイトの吸着実験の結果と一致している。加熱処理モルデナイトの表面積はその構造に依存し、モルデナイトの構造がこわれるにつれて表面積は小さくなる。Ca-型では 700°C 以上では 10 m²/g 以下と非常に小さくなる。これに対して Na-型では 900°C で 10 m²/g となり、NH₄-型では 900°C でもまだ 170 m²/g の表面積を示し、その構造の変化とよく対応している。

3. 総 括

モルデナイトは交換性陽イオンによって耐熱性が異なり、NH₄-型が最も安定であり、Na-, Ca-型の順に耐熱性は低下する。この序列はホージャサイトの耐熱性とは逆であって、交換性陽イオンの交換位置が両者で異なるためと考えられる。
(1968年7月1日受理)

文 献

- 1) たとえば“ゼオライトとその利用” p. 56, 技報堂(1967)
- 2) R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 1948, 2158
L. B. Sand, Preprint of Molecular Sieve Symposium held at London p. 33 (1967)
- 3) W. M. Meier, Z. Krist., 115, 439 (1961)
- 4) R. M. Barrer, J. Chem. Phys., 47, 82 (1950)
- 5) R. M. Barrer, D. L. Peterson, Proc. Roy. Soc., [A] 280, 466 (1964)
V. J. Frilette, M. K. Rubin, J. Cat., 4, 310 (1965)