

浸せき熱測定によるゼオライト活性点の研究

—Ca-Y 型ゼオライト表面の静電場—

Studies on the Nature of Active Sites on Zeolites by the Measurement of Heat of Immersion
—Electrostatic Field of Ca Substituted Y Zeolite—

高橋 浩・堤 和 男

Hiroshi TAKAHASHI and Kazuo TSUTSUMI

緒 言

ゼオライトは含水アルミノケイ酸塩の一種であり、そのイオン交換能、吸着能を利用してかなり前から硬水の軟化や脱水剤、脱臭剤などに広く使われている。さらに、ここ数年来、触媒としても有用であることが知られ、炭化水素の異性化、分解、脱水反応をはじめとして多くの反応に利用されている。

ゼオライトの触媒作用の活性点については次の三つの考え方がある。第1はゼオライトの分子ふるい特性を利用するものであり、たとえばエステル交換反応



において、アルコキシド触媒のほかに R'OH を選択的に吸着するゼオライトを助触媒として加えれば交換がしやすくなる。第2はシリカアルミナ触媒と同じような考え方で、ゼオライト構造に存在する固体酸点に由来するものである。第3は Rabo ら¹⁾によって提唱されたゼオライト表面の静電場説である。この電場に近づいた炭化水素は C-H 基が分極されてカルボニウムイオンを生成し、それが中間体となって反応が促進されると考えるものである。

本報告では、ゼオライト表面の静電場の存在を有機溶媒への浸せき熱の測定により確認し、Na-Y 型ゼオライトの Na を Ca に交換することによる電場の強さの変化を調べた。

実 験

用いたゼオライトはシリカアルミナゲルより合成したホージャサイト型 Na-Y ゼオライトおよびその Ca 交換型で化学分析および X 線回折による単位格子の大きさの測定から SiO₂/Al₂O₃ モル比=3.25 である。浸せき媒はモレキュラーシーブ 4A により脱水した。

ゼオライトをガラスアンプル中に入れて、450°C、10⁻⁵ mmHg に数時間排気した後、アンプルを封じ双子型熱量計（応用電気株式会社製）にて 25°C の下で浸せき熱の測定を行なった。

結果および考察

表1に各種 Ca 交換型ゼオライトの n-ヘキサン、1-

表1 ゼオライトの浸せき熱

| 試料 | Ca 交換率 (モル%) | 浸せき熱 (cal/g) | |
|-------|-----------------|-----------------|------------------------|
| | | n-ヘキサン (μ=0) | 1-ニトロプロパン (μ=3.57D) |
| Z-I | 0 | 28.0 | 62.4 |
| Z-II | 22.5 | 27.2 | 62.0 |
| Z-III | 41.5 | 27.0 | 67.1 |
| Z-IV | 60.1 | 28.5 | 97.2 |
| Z-V | 87.8 | 33.1 | 162.6 |
| Z-VI | 95.7 | 33.2 | 197.7 |

ニトロプロパンへの浸せき熱を示す。ここでゼオライトの重量は脱水した重量を用いた。二つの溶媒でみられる顕著な相異は、n-ヘキサンに対する浸せき熱は Ca 交換を行なってもほとんど一定値を示すのに対して、1-ニトロプロパンでは交換率が低い試料では Na 型とほぼ同じ値になるが、交換率が 40% 以上になると発生熱量が著しく大きくなることである。

浸せき熱は、固体表面と固-液界面のエネルギー差により決まる。すなわち

$$H_i = E_{SL} - E_S$$

H_i : 浸せき熱 E_{SL} : 固-液界面エネルギー

E_S : 固体表面エネルギー

一方

$$E_{SL} - E_S = E_i^d + E_i^a + E_i^{\mu} \quad (3)$$

E_i^d : 分散力による寄与

E_i^a : 分極による寄与

E_i^{μ} : 固体表面の静電場と液体双極子との相互作用

第3項の E_i^{μ} は次式で表現される。

$$E_i^{\mu} = -\mu F \quad (4)$$

μ : 液体の双極子能率

F : 固体表面の静電場の強さ

測定値が n-ヘキサンに対してはほぼ一定値を示すことは、(3)(4)式から明らかのように $\mu=0$ の溶媒では、浸せき熱が E_i^d , E_i^a だけで決まり、電場の形成が熱量には影響していないことと対応する。それに対して、 $\mu=3.57D$ の 1-ニトロプロパンでは、(4)式による電場形成の効果が著しくなって、浸せき熱に差が生じてくることを示している。交換率が高くなるにつれて、発

生熱量が大きくなることは、Ca 交換とともに電場の強さが大きくなることを示している。

ここで、イオン交換率が低い場合、Na 型とほぼ同じ値を示すことは次のように考えられる。Breck²⁾、Shoemaker³⁾ によれば、ホージャサイト型ゼオライトのカチオンサイトには3種類あって

- 1) 角落し立方八面体 (truncated cuboctahedron) を結ぶ六方柱の内部
- 2) 結合していない六方面の表面
- 3) チャンネル内の任意の位置

単位胞について、1) のサイトは 16 個、2) のサイトは 32 個存在する。SiO₂/Al₂O₃=3.25 のゼオライトでは、単位胞に 73 個のカチオンサイトがあり、イオン交換が、1) のサイトから起こるとすれば、交換率 43.8% までは、2) 3) のサイトは Na イオンのままである。1) のサイトは、酸素の六員環により形成される 2.2 Å の細孔によりチャンネルと結ばれているため、それ以下の分子径を有す分子としか相互作用を有さない。したがって、たとえ 1) のサイトが Ca 交換し電場の強さが増大

しても、1-ニトロプロパンへの浸せきではその効果が観察されないことになる。これは、実験結果と完全に一致している。

このように、Na 型ゼオライトを Ca 交換しその交換率を数十%以上にすれば、強い静電場が形成されることが実験的にも説明され、Rabo の説は支持される。しかし、活性点についての説明のうち、固体酸説、静電場説は、互いに相反する考え方ではなく、表面の静電場により水分子などの分極が起こり、プロトンが形成されて固体酸になる可能性も考えられる。(1968年5月21日受理)

文 献

- 1) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stammers & J. E. Boyle, 第2回国際触媒会議, Sec. II. No. 104 (1960) パリ.
P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey & V. Schomaker 第3回国際触媒会議, Sec. I. No. 43 (1964) アムステルダム.
J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai & V. Schomaker Disc. Faraday Soc., 41, 328 (1966)
- 2) D. W. Breck, J. Chem. Educ. 41, 678 (1964)
- 3) G. R. Eulenberg, D. P. Shoemaker & J. G. Keil J. Phys. Chem. 71, 1812 (1967)



(p. 27 よりつづく)

8. あとがき

以上には土の工学的性質を測定する問題に関連して、試験法の自動化の試みについて概観してきたが、そのほとんどは現在筆者がその委員長を務めている前述した土質試験自動化委員会の活動の紹介ともいえるものである。ここに記して非常に広い専門分野からお集まり願って協力していただいている同委員会の委員諸氏に謝意を表する次第である。(1968年6月17日受理)

文 献

- 1) たとえば、日本道路協会：道路土工指針, pp. 29~31, 昭. 42. 7
- 2) たとえば、同上, pp. 32~35
- 3) 最上武雄：土質試験の自動化の必要性, 土質工学会第10回シンポジウム, p. 61, 昭. 40. 11
- 4) 三木五三郎：判別分類試験, 「土質調査試験結果の解釈と適用例」, 土質工学会, pp. 121~154, 昭. 43. 3
- 5) 佐々木康：土の粒度分布の迅速測定について, 土木学会第22回年次学術講演概要第Ⅲ部, Ⅲ-62, 昭. 42. 5
- 6) 牟田明德・渡辺薫樹：関東ロームと粘土の正しい粒度分布(液中沈降粒度分布測定法の問題点について), 第20回コロイド化学討論会講演予稿集, pp. 81~82, 昭. 42. 8.
- 7) 松尾新一郎：土試料の迅速脱水・乾燥方法, 土質工学会第10回シンポジウム, pp. 57~59, 昭. 40. 11
- 8) 最上武雄・川崎浩司：土の含水比測定装置の自動化, 土

- 質工学会第10回シンポジウム, pp. 69~72, 昭. 40. 11
- 9) 川崎浩司・児玉吉洋：土の U. H. F 乾燥と V. H. F 乾燥との比較, 第3回土質工学会研究発表会講演集, 土質工学会, pp. 305~310, 昭. 43. 6
- 10) 川崎浩司：含水比自動測定装置による土性の測定, 第2回土質工学会研究発表会講演集, 土質工学会, pp. 13~18, 昭. 42. 11
- 11) 川崎浩司：土の乾燥性と圧密性との相関性, 第3回土質工学会研究発表会講演集, 土質工学会, pp. 147~152, 昭. 43. 6
- 12) 三木五三郎：土の“液性限界”試験法の変遷と問題点, 生産研究, Vol. 15, No. 11, pp. 444~448, 昭. 38. 11
- 13) 箭内寛治：土の液性限界測定装置の自動化, 土質工学会第10回シンポジウム, pp. 63~67, 昭. 40. 11
- 14) 箭内寛治・西堀高弘・五味貞夫：塑性限界を求める二つの近似簡便法, 第3回土質工学会研究発表会講演集, 土質工学会, pp. 299~304, 昭. 43. 6
- 15) 福田秀夫：連続記録式原位置試験車について, 土と基礎, Vol. 9, No. 2, pp. 25~30, 昭. 36. 4
- 16) 矢野謙介・鎌田正孝：S-I コーンペネトロメーター車について, 土と基礎, Vol. 11, No. 4, pp. 8~16, 昭. 38. 4
- 17) 小川充郎・山下憲一・一本英三郎・今泉光明・藤岡靖雄：F式自動コーン試験機, 土質工学会第10回シンポジウム, pp. 79~84, 昭. 40. 11
- 18) P. C. Knodel: "Soils tests computer programs", A Water Resources Technical Publication, Research Report No. 3, 144 p., 1966
- 19) 日本住宅公団建築部：「基礎工法選定要領及び解説」, 30p., 昭. 41. 12