

ハロイサイトから生成したA型ゼオライトの吸着特性

Adsorption Character of Zeolite A from Halloysite

高橋 浩・西村 陽一

Hiroshi TAKAHASHI and Yoichi NISHIMURA

A型ゼオライトは SiO_4 と AlO_4 の4面体が3次元的に結合した $\text{Me}_{n/2}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Me はアルカリあるいはアルカリ土類金属, nはその電荷) であらわされる化学組成を有するゼオライトであって, 天然には存在せず, Breck らによってアルミン酸ナトリウム, 水ガラスなどを出発物質として合成され, モレキュラーシーブAとして著名である. A型ゼオライトの構造については Breck¹⁾, Shoemaker²⁾ らによって報告されているが, 酸素の4, 6, 8員環によって構成される均一な細孔を有している. またその細孔は陽イオンによって異なり, Na-型では約 4\AA であるのに対して, Na イオンの2/3をCaイオンで置換した場合には約 5\AA , K-型では約 3\AA の細孔径になる.

前報³⁾, カオリン鉱物の水酸化ナトリウム処理による構造変化について報告し, 結晶度のいちじるしく低いハロイサイトやアロフェンを出発物質として用いる場合には適当な条件のもとで, 純度の高いNa-A型ゼオライトの生成過程を伴うことを見いだした. 本研究においては, ハロイサイトを出発物質として生成したA型ゼオライトについて, 二, 三の炭化水素類に対する吸着特性を調べた結果について報告する.

1. 実験

(1) 出発試料および水酸化ナトリウム処理

出発試料として用いたハロイサイトは結晶度のいちじるしく低い種である伊那カオリン (長野県 駒ヶ根産) である. その化学分析結果を表1に示す. 伊那カオリン

表1 原料に用いた伊那カオリンの化学分析値 (%)
(110°C, 2時間乾燥試料)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	IgLoss	計
42.78	39.38	1.91	0.18	0.30	0.00	15.78	100.38

の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.85であって, A型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に近い値であり, またわずかに鉄, マグネシウムを含んでいる. 水酸化ナトリウム処理は試料粘土 50g に水酸化ナトリウム 15g, 水 50ml を加えて, 70°C で24時間加熱した. 生成物はけい石を内部標準物質としX線回折法による定量分析を行ない, A型ゼオライト含有量が100%であることを確認した.

(2) イオン交換処理および吸着実験

ハロイサイトを出発物質として生成したA型ゼオライトはNa-型なので, 試料 5g を3%塩化カルシウム溶

液 100ml 中に加え, よくかくはんし, 48時間放置してイオン交換を行ない, Ca-型とした.

炭化水素類の吸着は石英スプリングを用いる重量法によって行なった. 試料はすべて 300°C で3時間, 10^{-4} mmHg で加熱脱気し, 一定圧のもとで24時間放置して吸着等温線を求めた. 炭化水素としてはn-ブタン, iso-ブタンおよびn-ヘプタンを用いた. n-ブタンおよびn-ヘプタンはモレキュラーシーブ4Aのトラップを通し, また iso-ブタンはモレキュラーシーブ5Aのトラップを通して不純物を除去して用いた.

2. 結果と考察

(1) 化学分析結果

表2に用いた試料の化学分析結果を示す. 表から明らかのように, モレキュラーシーブAは4A, 5Aとも鉄, マグネシウムなどをほとんど含まないのに対して, ハロ

表2 試料として用いたA型ゼオライトの化学分析値
(110°C, 2時間乾燥)

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	IgLoss	計
M.S. 4A	35.33	32.84	0.01	0.00	0.08	19.50	12.34	100.1
M.S. 5A	33.99	32.15	0.01	13.80	0.00	5.70	15.34	100.99
Na-A'	35.83	31.85	2.10	0.00	0.32	16.80	13.30	100.2
Ca-A'	33.93	29.78	2.16	8.72	0.87	6.19	18.40	100.05

イサイトから生成したA型ゼオライト (今後 A' とあわす) は Na-, Ca- のいずれの試料も原料ハロイサイト中に含まれていた鉄やマグネシウムが除去されずに残っている. 試料のCaイオン交換率はモレキュラーシーブ5Aが70.7モル%, Ca-A' が61モル%である. Ca-型の場合, そのCa交換率が40モル%以上で5Aとしての吸着特性を示すことが知られているので, Ca-A' はモレキュラーシーブ5A相当と考えることができる.

(2) 炭化水素の吸着

ハロイサイトから生成したA型ゼオライトの炭化水素類の吸着特性は対応するモレキュラーシーブAの吸着特性とは異なった傾向を示す. 図1にn-ブタンの30°Cにおける吸着等温線を示す. Na-型であるモレキュラーシーブ4AはC₃以上の直鎖炭化水素類を吸着しないことが知られており, 本実験においてもほとんどn-ブタンの吸着は認められない. これに対して, ハロイサイトから生成したNa-A' は760mmHgで11%のn-ブタン

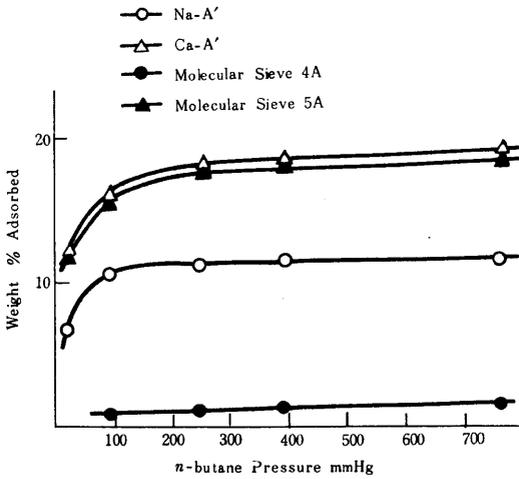


図 1 *n*-butane 吸着

の吸着が認められ、同じ Na-型でも吸着特性が異なることを示している。Ca-型の場合には 5 A, Ca-A' のいずれも 760mmHg で約20%の吸着能を有する。

n-ヘプタンの場合にも *n*-ブタンの吸着と同様の結果が得られた。図 2 にその吸着等温線を示す。4 A はほとんど吸着しないのに対して、Na-A' は *n*-ブタンの場合とほぼ同じような等温線を示す。

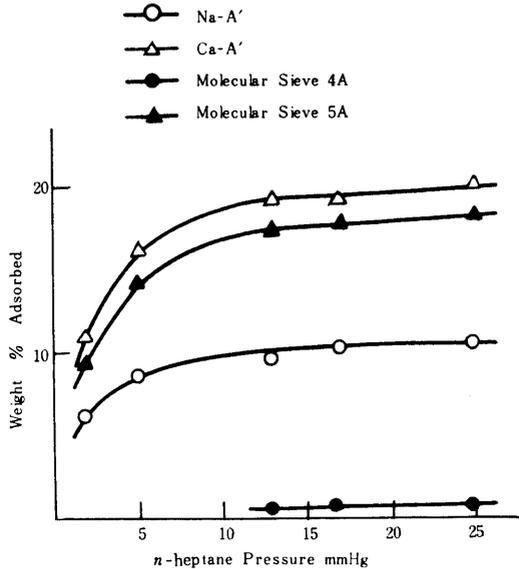


図 2 *n*-heptane 吸着

A型ゼオライトは細孔径の大きいCa-型においても、側鎖を有する炭化水素、芳香族炭化水素などは吸着しないことが知られている。図 3 に *iso*-ブタンの吸着等温線を示す。この場合には Na-型では 4 A, Na-A' の両者ともまったく吸着が認められないのに対して、Ca-型で

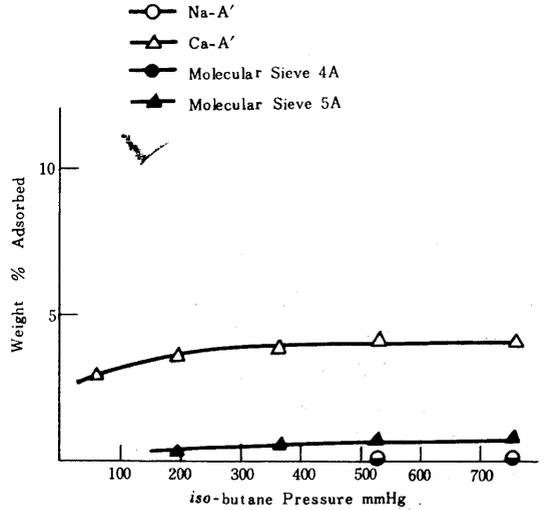


図 3 *iso*-butane 吸着

は 5 A と Ca-A' との間に相違がある。5 A は *iso*-ブタンをほとんど吸着しないが、Ca-A' では *iso*-ブタンの吸着が認められる。このことは Ca-型においても、Na-型の場合と同様に対応するモレキュラーシープ 5 A よりも平均して大きな細孔を有することを示している。

3. 総括

以上の炭化水素類に対する吸着実験の結果から、ハロイトを出発物質として生成したA型ゼオライトの平均細孔が対応するモレキュラーシープAの細孔より大きいことが明らかになった。すなわち、Na-型でも C₃ 以上の直鎖炭化水素を吸着することは、その細孔の一部の径が 4.9 Å 以上であることを示している。ハロイサイトから生成したA型ゼオライトは、化学分析の結果から明らかなように、原料中に存在していた鉄、マグネシウムが除かれずに残っており、これらは塩化カルシウム溶液などでイオン交換を行っても除かれない。炭化水素類の吸着に認められるハロイサイトを出発物質として生成したA型ゼオライトとモレキュラーシープAとの吸着特性の相違は、ハロイサイト中に存在している鉄の影響によって生じたものと考えられ、原料中に存在した鉄イオンはA型ゼオライトが生成するさいに、ソーダライト単位の一部の Al-O の代わりに6配位の Fe-O の形となって存在しているものと判断される。(1968年5月22日受理)

文 献

- 1) D. W. Breck, W. G. Eversole, T. B. Reed, T. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956)
- 2) L. Broussard, D. P. Shoemaker, *ibid.*, **82**, 1041 (1960)
- 3) 高橋, 西村: 生産研究, **18**, 229 (1966)