

## 〈委託研究〉

地場資源であるシラス及び硫黄島けい石を活用した多孔質セラミック製造技術の開発研究は、シラスの研究やシラスゼオライトの合成とその利用について研究実績のある、鹿児島大学工学部に研究を委託した。その結果、3テーマについて詳細な研究結果が報告されたが、ここではその概要を紹介する。

### 1.5 多孔質セラミック製造技術の開発研究(概要)

鹿児島大学工学部

Development of New Manufactured Goods by Porous Ceramics

Faculty of Engineering, Kagoshima University

#### 1. シラスゼオライト類の合成とその物性

染川賢一、植村寿子、隈元実忠

58年度はシラス<sup>1)</sup>を主原料として、(1)A型、X型、P型、Y型等のゼオライトを単一相として合成する方法、(2)これらのゼオライトを合成した後の溶液がシリカ分に富むことから、これを利用して高純度A型やP型、さらにシリカゲル等を合成する方法を明らかにした。

59年度は工業化を目的にこれらのゼオライト合成法のシステム化と合成規模の拡大をはかると共に、合成した各シラスゼオライトの諸物性(組成、結晶形態、粒子径、比表面積、水分及び有機物の吸着能、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性など)を測定して基礎データを準備した。

60年度(最終年度)はこれまで合成してきたシラスゼオライト類の合成法やイオン交換能( $\text{NH}_4^+$ 交換)とその結晶構造変化等の性質を再検討し、その特徴を明らかにした。そしてその中で特に、C<sub>1</sub>化学のMTG(Methanol to Gasoline)反応用触媒として大変注目され、それ以外でも、今後用途拡大が見込まれるZSM-5型ゼオライトを中心に、高シリカゼオライトの合成法を詳細に検討した。

その成果としてつぎのようなことが明らかになった。

1) シラスはその特有の化学組成と反応性から、多方面の利用がなされているゼオライト類の出発

原料として利用できる。即ち合成条件の制御により、A型、X型、Y型及びP型等の各種のゼオライトを合成できるので用途に応じた対応が可能である。図1にその系統図を示す。

2) その中で特にNa-P型ゼオライトはシラスを水酸化ナトリウム水溶液で単に常圧、100~120℃で水熱反応させて簡単に合成する事ができ、しかもそのP型を分離後の溶液はシリカ純度が高いので、これを利用してさらに高純度のA型等のゼオライトやシリカゲル、ZSM-5型等の高シリカゼオライトを合成することができる。この合成工程を用いるとアルカリ廃液も出ないので環境保全上も有利と考える。

3) このアルカリ性シリカ溶液を用いたZSM-5型の合成では酸での中和で生成した塩を除くことなく、TPAOH/<sup>4)</sup> $\text{SiO}_2$ のモル比が0.03以上で、180℃、自生圧で行うとよいことが明らかとなった。<sup>5)</sup>生成物は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 200$ 以上と高く熱安定性に優れていることが分かった。また塩を除去せずに合成したZSM-5型は塩の種類により結晶形態やサイズも異なり、触媒能等にも影響する<sup>6)</sup>と予想される事から興味深い結果である。

4) シラスと同様に軽石もまたゼオライト化する事が可能で、この場合は粒状を保持したゼオライト<sup>8)</sup>としてはP型だけが得られる。このように直接粒状のゼオライトを合成する方法は他に報告がない。しかしその結晶化度は40%程度までのもの

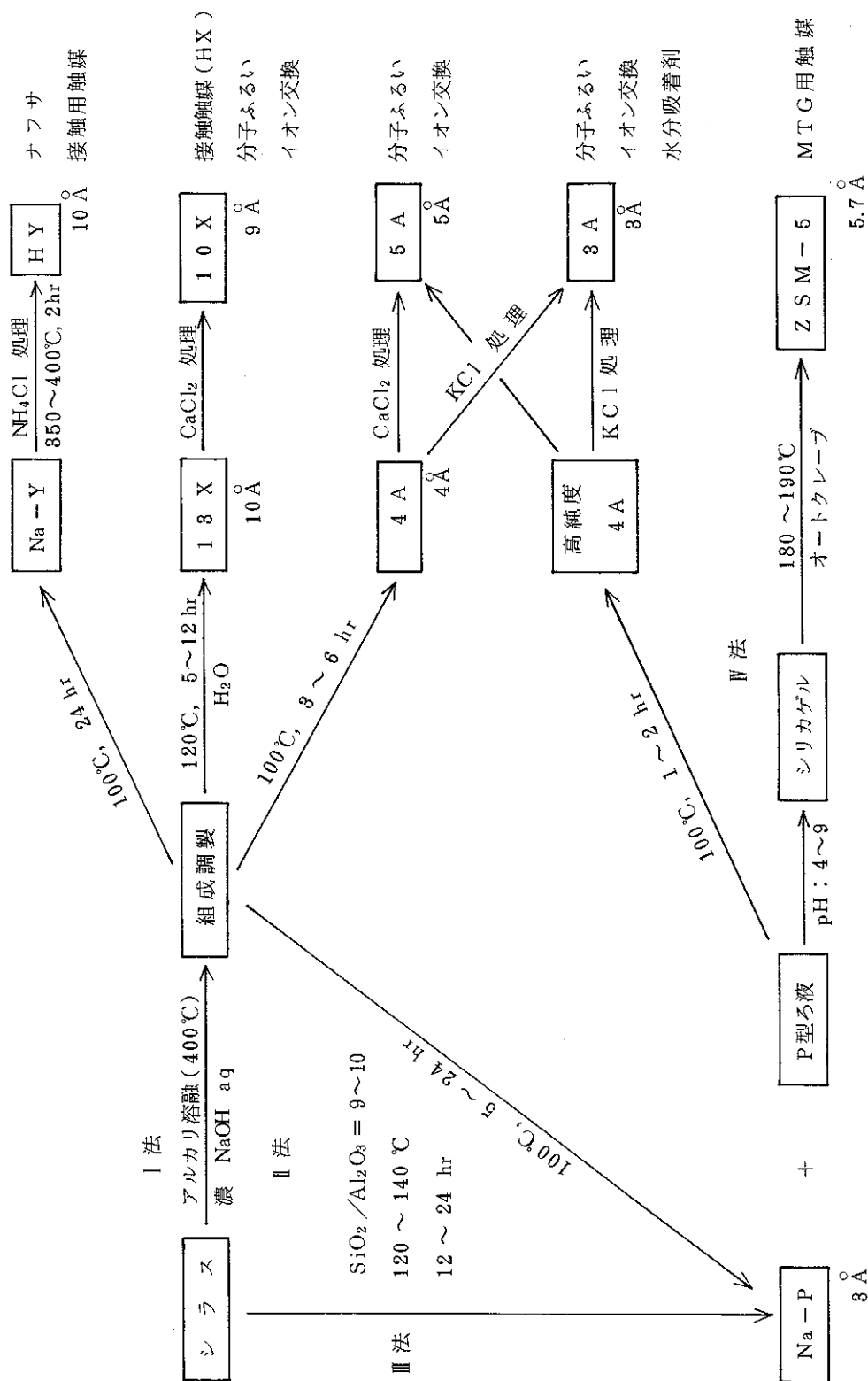


図 1 シリカからの各種ゼオライトの合成の系統図

迄しか成功していない。それにもかかわらず比表面積は  $126\text{m}^2/\text{g}$  とシラスからの粉末状P型より大きかった。一つの物質が細孔の大小を兼ねて持っており、今後吸着材としては面白い用途が期待される。実用までには粒子強度の問題等まだ検討する必要がある。

5) シラスゼオライトの化学組成は合成法(特に前処理法の違いにより  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有量がおよそⅠ法, Ⅲ法では2~3%, Ⅱ法では0.7%, Ⅳ法では0.1%以下と異なった。石油化学触媒では鉄分の存在が表面活性点を下げるため有効であったとの文献<sup>9)</sup>もあり, 今後用途に応じた合成的対応に興味<sup>9)</sup>がもたれる。

Ⅰ シラスのアルカリ溶融法……A型, X型, Y型, P型ゼオライト

Ⅱ 濃アルカリ水溶液処理法……X型, P型ゼオライト

Ⅲ 無処理法(組成調整後直接結晶化)……P型ゼオライト

Ⅳ シリカ溶液利用法<sup>10)</sup>……シリカゲル(高純度) A型, P型ゼオライト, ZSM-5型モルデナイト

6) シリカ溶液から合成した(Ⅳ法による)高純度A型ゼオライトは結晶粒子径が  $1\sim 1.5\mu\text{m}$  と小さく, 均一であった。鉄分の含有量も少なく, 陽イオン交換能も高い事よりそのような高品質が要求される用途に利用できると思われる。

7) 比表面積測定によるとA型は市販品と同等である。P型ゼオライトは窒素ガス分子よりも小さい細孔径( $3\text{\AA}$ 程度)を持っており, その吸着能は小さい。今後酸素以下のさらに小さい分子を用いた実験を行い, 吸着選択性を明らかにする必要がある。

8) 水溶液中での陽イオン交換能ではP型は大量に市販されているA型と同程度もしくはそれ以上の性能を示し,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 等の希薄溶液中( $1\text{ppm}$ )の有害金属イオンの除去にも有効であった。さらに $\text{NH}_4^+$ に対する吸着量は  $4.1\text{meq/g}$  と高い値を示した。再生利用を考慮した吸着, 脱着実験でも吸着, 脱着率が高く何度も再生使用しても構造や能

力が劣化しない事が分かり, リサイクル使用が可能である。今後バイオ時代に向かって生命の基本元素であり, 最終分解物である $\text{NH}_4^+$ の処理にP型を利用できれば用途が拡大するものと期待される。

9) 水分吸着能については, 合成したA型は市販のA型と同等であった。P型のそれはA型の2/3程度である。工業用乾燥剤としての性能評価ではあまりよくない結果であった。それはそのペレット化に問題が残っていると考えられる。

10) 合成した疎水性ゼオライト ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 240$ )の有機分子(ベンゼン, n-ヘキサン, メタノール)の吸着は合成条件で  $100\sim 180\text{mg/g}$  となったが, 文献値<sup>5)</sup>と同等以上であるので触媒, 有機物吸着剤として期待がもてる。今後有機塩基無添加も含めこの合成法についてはさらに検討したい。

以上, シラスを出発原料としてA型, X型, Y型, P型, ZSM-5型ゼオライトを合成する条件を見い出し, 数種の性能評価を行い, 二三の提案を行った。今後用途開発の具体化をする必要がある。

## 参考文献

- 1) 島田欣二, 福重安雄, 田添寛治, 鹿児島大学工学部研究報告, **15**, 53(1973)
- 2) 隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 同上, **16**, 59(1974)
- 3) 植村寿子, 染川賢一, 隈元実忠, 同上, **24**, 145(1982)
- 4) 特公昭 46-10064
- 5) 染川賢一, 植村寿子, 隈元実忠, 第23回化学関連支部合同九州大会で講演
- 6) W.O. Hoag, R.M. Lago, P.B. Weisz, Farad. Discuss., **72**, 317(1981)
- 7) 清新産業KK, シラス・軽石
- 8) 故隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島県資源開発協議会調査研究報告, **21**, 14(1984)

- 9) 乾 智行, 宮本 明, 松田洋和, 長田秀夫,  
牧野義典, 福田晃一, 岡住文郎, 触媒, **28**,  
81(1986)
- 10) 隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島県資  
源開発協議会調査研究報告, **19**, 11(1982)

## 2. オパール質けい石 (硫黄島けい石) を原料とする高シリカゼライトの合成

島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 松下浩司

ゼオライトは $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 四面体が三次元網目状に規則正しく結合した結晶性のアルミノケイ酸塩であるが,  $\text{Si}/\text{Al}$ 比の大きいゼオライトは高シリカゼオライトと呼ばれ, 特に米国モービルオイル社の開発したZSM-5ゼオライトは, 耐熱性, 耐薬品性に優れており, メタノールからの人工ガソリンの合成や, キシレン等の異性化触媒として注目<sup>1)</sup>されている。このZSM-5は, 水ガラスや非晶質のシリカを主原料として約 $160^\circ\text{C}$ 以上の水熱<sup>2), 3), 4), 5)</sup>処理により合成されている。

本研究は少量の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む硫黄島けい石とテトラプロピルアンモニウムブロミド(以下TPABと略す), 及び $\text{NaOH}$ 水溶液からのZSM-5の合成を検討した結果, 以下のような成果を得た。

- 1) クリスタライトとオパール質からなる硫黄島けい石とTPAB,  $\text{NaOH}$ 水溶液を混合し,  $160^\circ\text{C}$ 以上で4時間以上の水熱処理をすると, 高シリカゼオライトのZSM-5が生成する。
- 2) ZSM-5の生成に及ぼす合成条件では, TPABの濃度が最も影響する。
- 3) 合成条件をそのままスケールアップしても, ZSM-5は生成せず, 反応容器の容積や圧力に大きく影響されることがわかった。
- 4) 生成したTPA, Na型ZSM-5は, 原料けい石より $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分に富み, 仕込み時に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)を変えなくとも, TPABと $\text{NaOH}$ 量の調整により, 生成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)を制御

することが可能である。

5) ZSM-5中のTPAは,  $600^\circ\text{C}$ 付近で分解してNa型ZSM-5に変化し,  $1000^\circ\text{C}$ で一部分解してクリスタライトを生じ,  $1100^\circ\text{C}$ では, 完全にクリスタライトとなり, 表面積も大きく変化する。

6) 生成物の形状は, 球状, 正六面体状及び小判型であり, 粒子の大きさは, TPABの濃度の上昇とともに大きくなる。

## 参考文献

- 1) 小泉光恵, 上田智, セラミックス, **19**, 98  
(1984), 触媒, **25**, 211(1983)
- 2) 公開特許公報, 昭和55-67522
- 3) 公開特許公報, 昭和56-114817
- 4) 公開特許公報, 昭和57-7820
- 5) 公開特許公報, 昭和57-27921

## 3. 硫黄島けい石からゾノトライトの合成

島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 松下浩司

近年オートクレーブ処理によるけい酸石灰塩水合物の成形体は軽量建材や人工断熱材, 特に鉄骨の耐火被覆材として用途が広まっている。<sup>1), 2)</sup>

これらのオートクレーブ処理材料は焼成法にくらべて処理温度が低いので省エネルギーであり, 大気汚染や水質汚濁の心配が少なく, 今後一層増加する傾向にある。

鹿児島県硫黄島のオパール質けい石は推定埋蔵量1000万トンといわれ, 現在シリカゲルやホワイトカーボンの原料として県外に移出されている。

本研究は硫黄島産けい石をシリカ原料として, <sup>3), 4)</sup>ゾノトライトを主体とするけい酸石灰塩の合成<sup>5), 6)</sup>に関する基礎的研究である。

<sup>7), 8), 9)</sup>硫黄島けい石は, クリスタライト, トリジマイト及びオパール質けい石(非晶質けい石)よりなり,  $\text{lg. loss}$ は1~6%で2~5%のものが

最も多く、 $\text{SiO}_2$  91～96%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  2%以下で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  分が少なく、アルカリ分をほとんど含まない。この原石を粉碎して3種の粒子群に類別し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$  (モル比) の混合粉体をテフロン容器中、180～250℃、1～50時間、スラリーの攪拌速度0～200rpm、水/粉比5～80の条件で水熱反応を行った。

反応生成物についてX線回折、熱分析、赤外吸収スペクトルを測定して、生成相に及ぼす反応温度、時間、水/粉比、攪拌速度、金属イオンの添加、原料けい石の粒径および加熱処理温度などの影響について検討し、以下の成果を得た。

- 1) 原石をシリカ原料として  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$ 、水/粉比5～30、180～250℃、1～50時間の条件でテフロン容器中で水熱反応を行って得られたけい酸石灰塩生成相は  $\alpha\text{-Ca}_2(\text{HSiO}_4)$  (以後  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  と略す) と結晶性の低いけい酸カルシウム水和物 (以後  $\text{C-S-H}$  と略す) であった。
- 2)  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  などの金属イオン、特に  $\text{Cr}^{3+}$  イオンはトバモライトの生成を促進する。ステンレス組成に相当する割合に混合した3種金属イオン存在下では、トバモライトの単一相が得られた。ステンレス容器中でトバモライトおよびゾノトライトが生成し易いのは、容器中の金属イオンが溶出して結晶化を促進する効果によるものであろう。
- 3) 原石を加熱処理して、原石中に含まれる無定形けい酸を結晶 (クリストバライト) 化するとともに結晶水を除去したものをシリカ原料に用いてテフロン容器中で水熱反応を行ってゾノトライトを得た。すなわち、オパール質けい石の熱水への溶解性はクリストバライトより低いためと考えられる。
- 4) オパール質けい石を加熱処理して結晶化したものをシリカ原料として水熱反応によりゾノトライトを合成する場合、 $\text{C-S-H}$  を経て直接ゾノトライトが生成する経路と、 $\text{C-S-H} \rightarrow$  トバモ

ライト  $\rightarrow \alpha\text{-C}_2\text{SH} + \text{SiO}_2 \rightarrow$  ゾノトライトの生成経路があることがわかった。

## 参考文献

- 1) 光田武、武内秀夫、松田俊晴、セラミックス、**1**、473(1966)
- 2) 小松原将、セラミックス、**5**、〔2〕、114、(1970)
- 3) C.F. Rammeisberg, Z. Dtsch. Geol. Ges., **18**、33(1886)
- 4) 永井彰一郎、工化、**34**〔7〕、619、〔9〕、867(1931)
- 5) 久保和彦、箕浦立八、山口悟郎、窯協、**82**、171(1974)
- 6) 島田欣二、福重安雄、井田重信、鹿大工研究報告、**21**、127、(1979)
- 7) 末野悌六、鉱山地質、**12**、〔52〕、116(1962)
- 8) 末野悌六、貫洞公明、床次正次、第111 鉱物新活用委員会報告、1(1967)
- 9) 島田欣二、堂園保夫、日化誌、**78**、〔11〕、1662(1960)