

研究論文

窒素およびメタンをプローブとする天然ゼオライトの吸着特性

進 藤 隆世志, 猿 田 直 子, 中 田 竜,
山 崎 達 也,* 北 林 茂 明, 小 沢 泉 太郎

Characteristics of Natural Zeolites using Nitrogen and Methane as Adsorption Probes

Takayoshi SHINDO, Naoko SARUTA, Ryu NAKATA, Tatsuya YAMAZAKI†
Shigeaki KITABAYASHI and Sentaro OZAWA

Abstract

Adsorption isotherms of nitrogen and methane were measured on natural clinoptilolite and montmorillonite/mordenite zeolites as adsorbents. IR spectra of methane adsorbed by the natural zeolites were also measured. Analyses of isotherms of nitrogen showed that small surface area (S_{BET} ; $20\sim 26\text{m}^2\text{g}^{-1}$) and pore volume (V_p ; $0.060\sim 0.062\text{mlg}^{-1}$) as well as small micro porosity (internal surface area, S_{INT} ; $3\sim 4\text{m}^2\text{g}^{-1}$, micro pore volume, V_{micro} ; $0.008\sim 0.011\text{mlg}^{-1}$), while those of larger values (S_{BET} ; $112\text{m}^2\text{g}^{-1}$, V_p ; 0.24mlg^{-1} , S_{INT} ; $17\text{m}^2\text{g}^{-1}$, V_{micro} ; 0.048mlg^{-1}) for montmorillonite/mordenite zeolite. Adsorption data of methane on clinoptilolite zeolites and on montmorillonite/mordenite zeolite were not found to obey a Langmuir-type adsorption equation even in the range of lower pressures ($p < 200\text{mmHg}$). Isothermic heats of adsorption (q_{st}) of methane on montmorillonite/mordenite zeolite were larger than those on clinoptilolite zeolites. The values of q_{st} decreased with an increase in the amount of methane adsorbed, indicating that surfaces of the natural zeolites are not homogeneous and adsorption of methane is likely to proceed on stronger adsorption sites. IR spectra of the ν_{1,CH_4} for the natural zeolites-methane system suggested that methane molecules are adsorbed on strong cationic sites which corresponds to Na^+ and K^+ sites for clinoptilolite zeolites and to Ca^{2+} and Na^+ sites for montmorillonite/mordenite zeolite.

Key Words : Natural Zeolite, Adsorption Probe, Nitrogen, Methane, IR

1. 緒 言

ゼオライトはアルミノケイ酸塩鉱物の一群であり、その構造は SiO_4 および AlO_4 の四面体を基本とし、三次元網目状に配置する結晶性の多孔性物質である。IMA (International Mineralogical Association) によれば、天然に産出するゼオライト鉱物は現在約85種類であり、それらは10のグループに分類されている¹⁾。日本で産出する天然ゼオライトはモルデナイトとクリノプテロライトの二種類が最も多く、これらの有効利用に関する研究が行われてきた。すなわち、ガスの除湿乾燥²⁾、無機ガスおよび低級炭化水素ガスを対象とするガスクロマトグラフィ用充填剤への応用^{3)~6)}、坑内ガスからのメタンの濃縮⁷⁾⁸⁾、窒素/酸素混合気体からの酸素の濃縮⁹⁾、汚水・排水からの NH_4^+ およびアンモニア性窒素の除去¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾、放射性同位元素^{13) Cs, ⁹⁰Sr} の分離¹⁴⁾、ブテンの異性化反応、クメンの分解反応への触媒利用¹⁵⁾など広範囲にわたっている。これらは吸着剤、分離剤、

触媒としての応用であるが、いずれも基本的には天然ゼオライトのもつ吸着特性を活用するものである。ゼオライトの吸着作用は細孔径、表面電場、固体酸性質の影響を強く受けることが知られている¹⁶⁾。吸着の研究方法は種々あるが、ゼオライトに吸着した分子の赤外分光法による研究も近年盛んに行われている。プローブ分子としては D_2 ¹⁷⁾、 N_2 ¹⁷⁾¹⁸⁾、 O_2 ¹⁷⁾、 C_2H_2 ¹⁹⁾、 CO_2 ²⁰⁾ も使用されているが、 CH_4 ^{21)~26)} を用いた例が多く、吸着媒体としては CaA ²¹⁾、 NaX ²¹⁾²²⁾、 CaA/NaX ¹⁷⁾²²⁾、 NaA ^{17)~26)}、M-ZSM-5 (M = H, Li, Na, K, Rb, Cs)²⁷⁾ などが使用されている。これらの研究結果は、ゼオライト中の吸着分子の吸着状態や吸着サイト近傍の表面電場に関する基礎的な知見を提供している。しかし、天然ゼオライトへのガス吸着に関する研究は最近でも認められる³⁴⁾ものの、赤外分光法によって研究した例は見あたらない。

本研究では、数種類の天然ゼオライトを試料として、細孔構造および細孔内電場の探査プローブである窒素、メタンの吸着を行った。これらプローブ分子の吸着等温線および吸着メタンの赤外吸収スペクトルを解析し、天然ゼオライトの細孔構造および細孔内の表面電場に関する物理化学的特性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は4種類の天然ゼオライトである。秋田県二ツ井産ゼオライト (サン・ゼオライト工業 (株)) を試料 A, 秋田県二ツ井産ゼオライト (日本ゼオライト (株)) を試料 B, 秋田県大

平成13年1月12日受付

秋田大学工学資源学部 環境物質工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

* 石巻専修大学理工学部基礎理学科

〒986-8580

Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University; 1-1 Tegatagakuen-cho, Akita-shi 010-8502 Japan

† Department of Basic Sciences, School of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University, 1 Shinmito, Minamisakai, Ishinomaki-shi 986-8580 Japan

Table 1 Chemical analysis and cation exchange capacity (CEC) of natural zeolites

	A	B	C	D
Chemical analysis / %				
SiO ₂	69.4	69.7	73.0	68.5
TiO ₂	-	0.1	-	-
Al ₂ O ₃	11.0	12.2	9.9	11.5
Fe ₂ O ₃	0.9	1.1	0.5	0.9
CaO	1.3	0.7	3.3	0.7
MgO	0.6	1.6	-	0.3
Na ₂ O	3.3	3.5	5.0	2.7
K ₂ O	3.2	3.4	0.1	3.3
CEC / meq g ⁻¹	1.63	1.90	0.65	1.70

森八沢木産ゼオライト (ソフト・シリカ (株)) を試料 C, および秋田県藤里産ゼオライト (東北ゼオライト工業 (株)) を試料 D とし, これらをメノウ乳鉢を用いて粉碎し粉体として用いた。試料とともに提供された成分分析値および陽イオン交換容量 (CEC) を Table 1 に示す。

2. 2 分析

2. 2. 1 XRD

試料を空气中473Kにおいて2h加熱処理した後, 粉末X線回折法により, 試料に含まれるゼオライト種の同定を行った。装置には, 理学電機 (株) RAD-C System を用いた。線源には CuK α (30kV, 20mA) を用い, ステップ幅0.01 $^{\circ}$, 走査速度0.1 $^{\circ}$ min⁻¹ のステップスキャンにより測定を行った。

2. 2. 2 TG-DTA

理学電機 (株) TG8120 を用い, 空気雰囲気において昇温速度10Kmin⁻¹ の条件で試料の熱重量分析, 示差熱分析を行った。

2. 2. 3 ガス吸着量測定

ガス吸着量測定にはガラス製定圧型吸着量測定装置を用いた。試料ゼオライトは空气中で473K, 2h加熱した後, 装置中で773K, 1x10⁻⁴mmHgにおいて2h加熱排気処理を施した。窒素の吸着量測定は, 液体窒素温度 (77K) において, 圧力10~740mmHgの範囲で行った。また, メタンの吸着量測定は, メタノール・アセトン・ドライアイス・水の混合液を冷媒とし193, 218, および238Kのそれぞれの温度において, 圧力10~700mmHgの範囲で行った。なお, ガス吸着量測定におけるデッドスペースの測定には, 液体窒素温度のトラップを通して精製したヘリウムを用いた。

2. 2. 4 IR スペクトル

メタン-天然ゼオライト吸着系の IR スペクトルは, 低温低圧用のセル²⁷⁾に試料 disk (直径13mm, 重量20~30mg) を装着し, セル中であらかじめ573K, 1x10⁻³mmHgにおいて加熱排気した後, 223K, 所定のメタン圧力下に試料を保持しながら測定を実施した。測定は Bio-Rad FTS-165 FTIR 装置を用い, 分解能 2cm⁻¹, 積算回数300で行い, 気相メタンに関するスベ

クトル補正は IR 装置附属のデータ処理装置で行った。

3. 結果と考察

3. 1 試料ゼオライト中の鉱物

試料ゼオライトの粉末 X 線回折図を Fig. 1 に示す。試料 A, B, D には $2\theta = 9.8, 11.3, 13.2, 15.0, 16.9, 17.5, 19.2, 22.5, 24.1, 25.2, 26.2, 26.8, 28.2, 30.1, 32.1$ および 32.9° に回折線が認められる。これらはクリノプチロライトに特徴的な特有のピークである^{28)~30)}ことから, 試料 A, B, D は主としてクリノプチロライトを含むと判断される。しかし, 試料 A, B, D には $2\theta = 26.7^{\circ}$ 付近に比較的鋭いピークが見られることから, α -クオーツを不純物として含むと考えられる。また, $2\theta = 28.5^{\circ}$ 付近に鋭いピークが認められることから, 長石が不純物として含まれている。さらに, $2\theta = 22^{\circ}$ 付近のピークに肩が認められ, これは α -クリストバライトに帰属される²⁸⁾。試料 C は $2\theta = 5.8, 18.4, 19.9$ および 35.3° にモンモリロナイトに帰属される回折線²⁸⁾が, また, $25.9, 26.8, 27.9$, および 31.1° にはモルデナイトに特有の回折線²⁸⁾²⁹⁾が観察される。すなわち, 試料 A, B, D は主要な鉱物としてクリノプチロライトを, 不純物として α -クオーツ, 長石および α -クリストバ

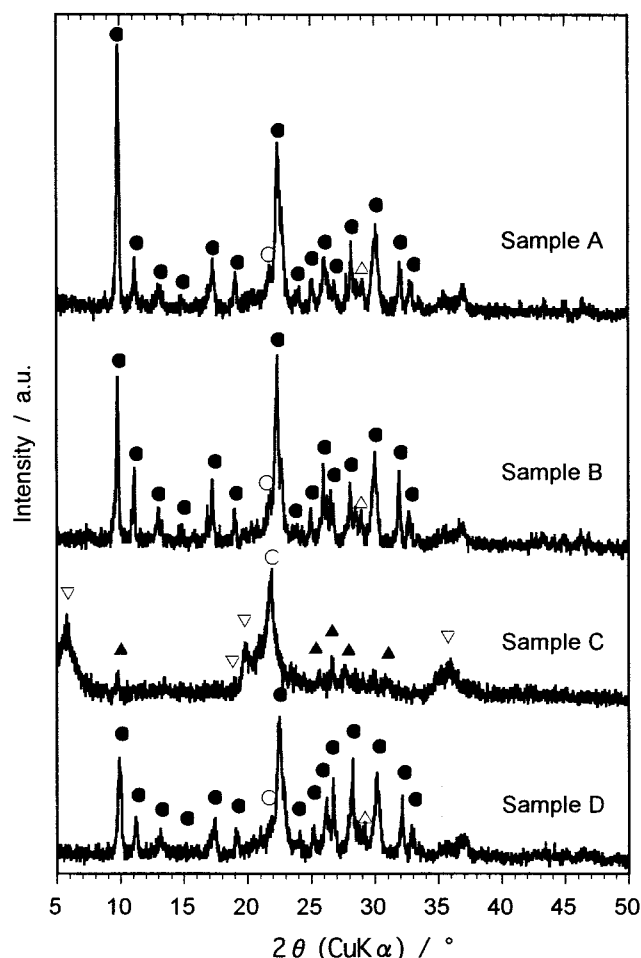


Figure 1 XRD patterns of natural zeolites

● : Clinoptilolite, ○ : α -Cristobalite, △ : Feldspar, ▽ : Mordenite, ▲ : Montmorillonite

Table 2 Characteristics of natural zeolites

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{EXT}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{INT}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	V_p/mlg^{-1}	$V_{\text{micro}}/\text{mlg}^{-1}$
A	25	21	4	0.062	0.011
B	20	17	3	0.060	0.008
C	112	95	17	0.24	0.048
D	26	23	3	0.062	0.011

イトを含むものである。また、試料Cはモルデナイト、モンモリロナイトおよび α -クリストバライトからなっている。試料Cの鉱物組成は分析していないが、イオン交換容量の測定値に基づいた分析によればモルデナイト(38%)、モンモリロナイト(34%)および α -クリストバライトその他(28%)と報告²⁵⁾されている。

二ツ井産の天然ゼオライト(試料A, Bに対応する)の電子顕微鏡観察によれば、クリノプチロライトは $0.3\mu\text{m} \times 0.05\mu\text{m}$ オーダーの短冊状の結晶として存在し、X線回折法によればその含有率は72~73.5%と分析されている²⁶⁾。また、火山ガラスのような非晶質は11~16%程度しか含まれない²⁸⁾ので、二ツ井産天然ゼオライトは比較的クリノプチロライト含有率の高い天然ゼオライトとみなすことができる。

3.2 TG-DTA

Fig. 2に試料A, Cの測定結果を示す。TG-DTA曲線の特徴は産地が同じでも試料の組成や地質的な熱変成の影響を受けると考えられるが、試料Aの示差熱曲線は二ツ井産の天然ゼオライトの特徴的な挙動²⁸⁾を示しており、熱的挙動からみて試料Aは代表的な二ツ井産のゼオライトと判断される。すなわち、示差熱曲線には300°Cまでの温度領域において、吸着水の脱水ピークが認められる。はじめの吸熱ピークは比較的弱く吸着している大量の脱水に、その後の300°C付近までの吸熱ピークは強く吸着している水の脱水に起因すると考えられる。また、試料Aは700~800°C付近に、試料Cは700°C付近に小さな発熱

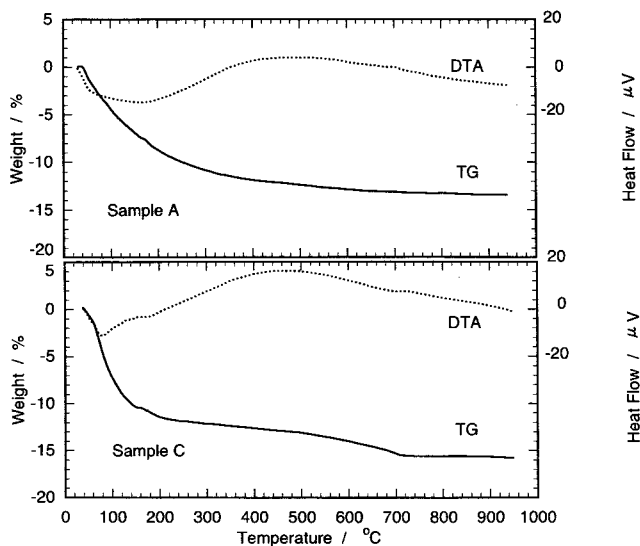


Figure 2 TG-DTA curves of natural zeolites

ピークが存在する。これらは試料ゼオライトの構造が崩壊するためと考えられる。なお、試料B, Dの分析結果は試料Aと類似であった。これらの結果から、ゼオライトの構造が破壊されないと考えられる773Kに試料の前処理温度を設定し、次の吸着実験を行った。

3.3 窒素の吸着

3.3.1 窒素の吸着等温線

窒素の吸着等温線をFig. 3に示す。これらの吸着等温線の形はBDDTの分類によるII型に相当する。窒素の吸着等温線を用いて、BET式から算出される比表面積、相対圧 $p/p_0=1$ に補外した吸着量から求めた全細孔容積、 t -プロット法により解析した外部表面積と内部表面積、さらにD-Rプロット法により解析したマイクロ孔容積をTable 2に示す。クリノプチロライトを主成分とする試料A, B, Dは全体的に類似しているが、モンモリロナイト、モルデナイトを主成分とする試料Cはこれらとは異なっている。すなわち、試料Cの細孔容積、マイクロ孔容積は他の試料に比べて大きい。また、試料Cの比表面積は比較的大きいが、試料A, B, Dの値は $25\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 程度と小さい。本研究の天然ゼオライトの比表面積は、代表的な合成ゼオライトに比べ明らかに小さいが、秋田県二ツ井産の天然

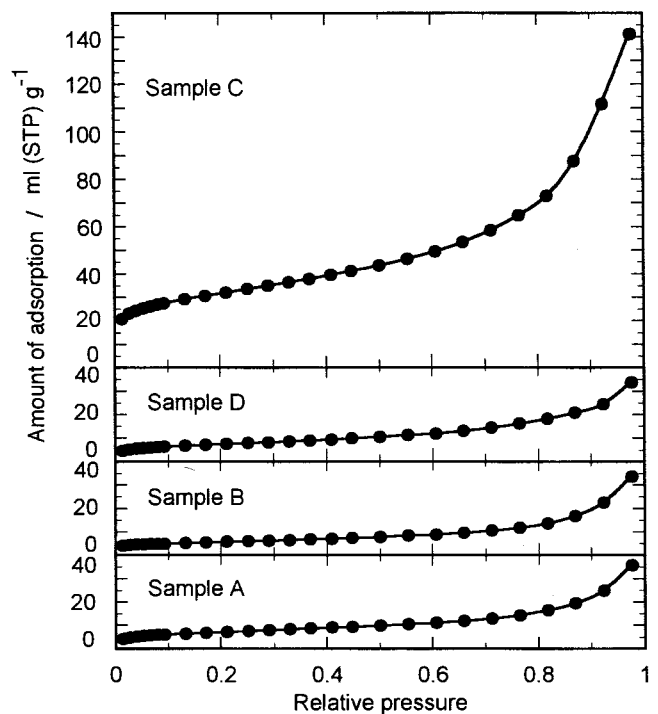


Figure 3 Nitrogen adsorption isotherms for natural zeolites

ゼオライトを含む凝灰岩から精製したクリノプチロライトの値²⁾ ($37\text{m}^2\text{g}^{-1}$)と同程度であった。比表面積に占める内部表面積の割合は11~16%であり、窒素分子がはいることが出来る内部表面積は限られている。また、ミクロ孔容積の割合は13~20%であり、窒素分子が吸着できるミクロ孔の割合は小さく、細孔の80%程度はメソ孔、マクロ孔からなる。

3.3.2 脱水により形成される試料のミクロ細孔

このように、本研究の天然ゼオライトは、窒素をプローブとする吸着特性から、比表面積が小さく、ミクロ細孔への窒素分子の進入が阻害された試料と推察される。試料のTG-DTA分析を行った結果、 100°C 以上の温度において細孔内に強く吸着した水(一部は結晶水を含む)およびOH基からの水の脱離が示されたので、これにともない窒素では検出されない小さなミクロ孔が形成される可能性が考えられる。試料AのTG曲線から 773K までの重量減少量は全重量減少量の約90%であるので、 773K における加熱排気によって大部分の水は脱離すると考えられる。また、この温度では結晶構造は安定であることが知られている。したがって、窒素吸着前に 773K の温度で加熱排気された試料は、ゼオライトの構造を保ったまま水がほぼ脱離した状態であり、脱離によって生じた空間から細孔が形成されると推定される。試料の細孔が、加熱排気にもなう水の脱離によってのみ形成されると仮定すれば、脱水量から細孔容積を見積もることができる。 773K において全量の90%が脱水された試料Aについては、恒湿試料基準の脱水量は $0.09\text{g}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{g}^{-1}\text{-sample}$ (wet basis) (強熱減量を10.3%として計算)であり、細孔容積は $0.10\text{mlg}^{-1}\text{-sample}$ (dry basis)と算出される。試料Aと同様に、脱水にもなって生じる細孔容積は試料B, C, Dについてそれぞれ0.08, 0.09および $0.08\text{mlg}^{-1}\text{-sample}$ (dry basis)と算出される。試料Cを除いて、これらの値はTable 2の窒素吸着量から得られた細孔容積の1.3~1.6倍程度の大きさである。したがって、窒素分子を吸着プローブとした前述の細孔特性に加えて、本研究で用いた試料A, B, Dには、窒素分子には小さすぎるが、水分子が吸着できる小さなミクロ孔がそれぞれ 0.038 , 0.020 , 0.026mlg^{-1} 存在すると推定される。プローブ分子の平衡分子径に比べて運動分子径は結晶学的に測定された多孔質材料の孔径と一致することが多くの系で認められている²⁰⁾。窒素分子および水分子の運動分子径はそれぞれ 0.365 , 0.265nm である²⁰⁾ので、小さなミクロ孔の大きさはこの範囲と推察される。

3.4 メタンの吸着

3.4.1 メタンの吸着等温線

試料A, B, C, Dへのメタンの吸着等温線をFig. 4に示す。これらの試料へのメタンの吸着量は例えば合成ゼオライトZSM-5²⁰⁾などに比べて明らかに小さく、試料A~Dの比表面積の小ささを反映している。

吸着様式を確認するため、 193K における吸着データをLangmuirの直線式に代入し、その結果から得られたLangmuirプロットをFig. 5に示す。Pappらの報告³¹⁾とは異なり、全圧力領域の吸着量をLangmuirの式で表すことは出来なかった。しかし、圧力が $200\sim 600\text{mmHg}$ の範囲において、すべての試料のプロットが近似的には個別の直線上に位置すると仮定して、Langmuir式から得られる飽和吸着容量 V_m を、試料天然ゼオライトの組成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、陽イオン交換容量

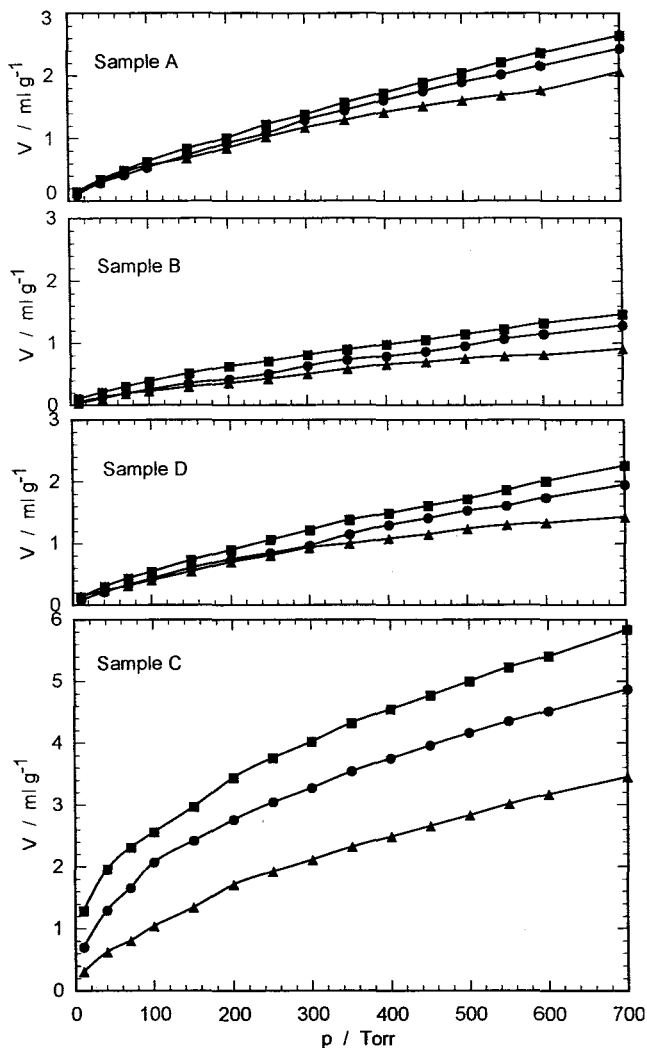


Figure 4 Adsorption isotherms of methane on natural zeolites

■ : 193K, ● : 218K, ▲ : 238K

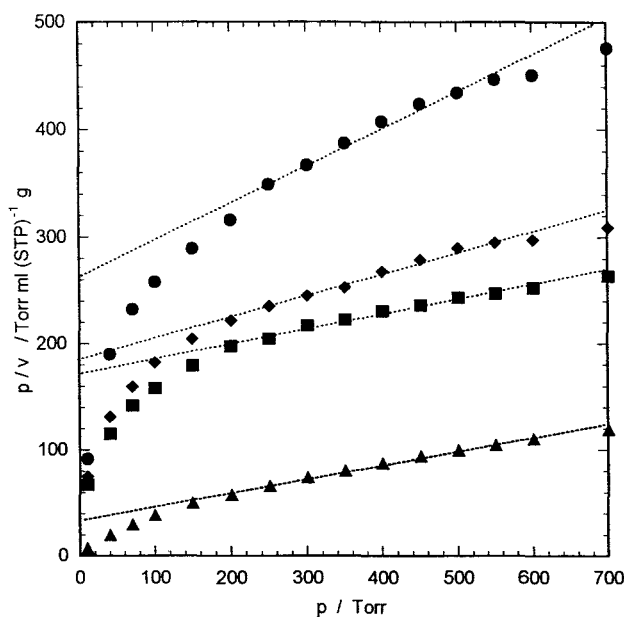


Figure 5 Langmuir plot of methane adsorption at 193K
■ : Sample A, ● : Sample B, ▲ : Sample C, ◆ : Sample D

(CEC)と比較したが、明かな相関関係は認められなかった。しかし、モンモリロナイト/モルデナイトからなる試料Cを除いて、クリノプチロライトからなる試料A, B, Dについては、 V_m と比表面積または内部表面積の間には直線関係が認められたことから、これらがメタンの吸着容量の支配的な因子であると考えられる。ZSM-5上へのメタンの吸着においてもLangmuirプロットの直線関係が(類似の圧力範囲において)観測され、 V_m と比表面積とは強い相関があると報告されている²⁷⁾。

一方、200mmHg以下の領域では、プロットは直線にはならず、圧力が低いほど直線から下方へのずれは著しい。このことは、200mmHg以下では、200~600mmHgの範囲の直線プロットから予想されるよりも多量のメタンが吸着することを示しており、圧力が低いほどメタンは強く吸着していることになる。ただし、メタンの運動分子径は0.38nmである²⁸⁾ので、前述の小さなマイクロ孔(0.365~0.265nm)には入ることは出来ないと考えられる。

3.4.2 メタンの吸着熱

前節において、天然ゼオライト上へのメタンの吸着は低圧領域においてLangmuirの式に当てはまらず、この圧力域において強い吸着が起こっていることが示唆された。ここでは、この点を詳細に調べるため、メタンの吸着等温線にClausius-Clapeyronの式を適用し、等量微分吸着熱を算出した。その結果を吸着量の関数としてFig. 6に示す。いずれの場合も、メタンの吸着量が増加するに伴い、吸着熱は減少した。このことより、試料表面は均一ではなく、はじめのうちは強い吸着点から吸着が進行している様子がわかる。また、クリノプチロライトを含む試料A, B, Dについては等量微分吸着熱に大きな違いはなく、その吸着量依存性も類似しているが、試料Cについては、これらと大きく異なっている。すなわち、試料C

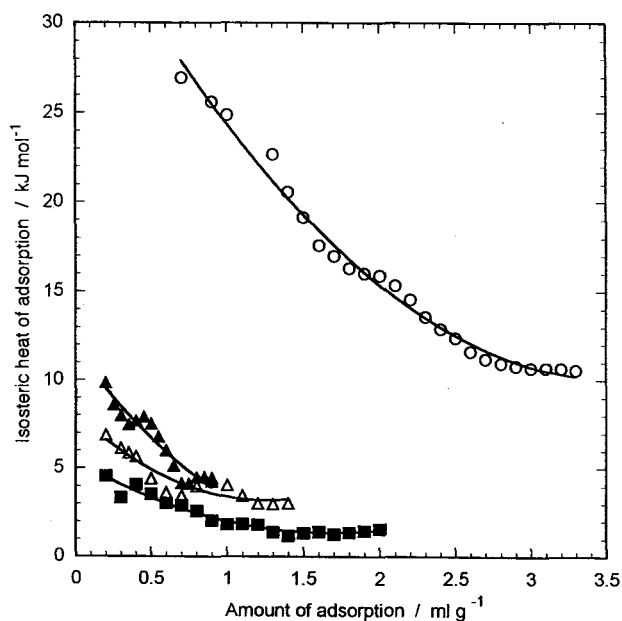


Figure 6 Isosteric heat of adsorption of methane on natural zeolites

■ : Sample A, ▲ : Sample B, ○ : Sample C, △ : Sample D

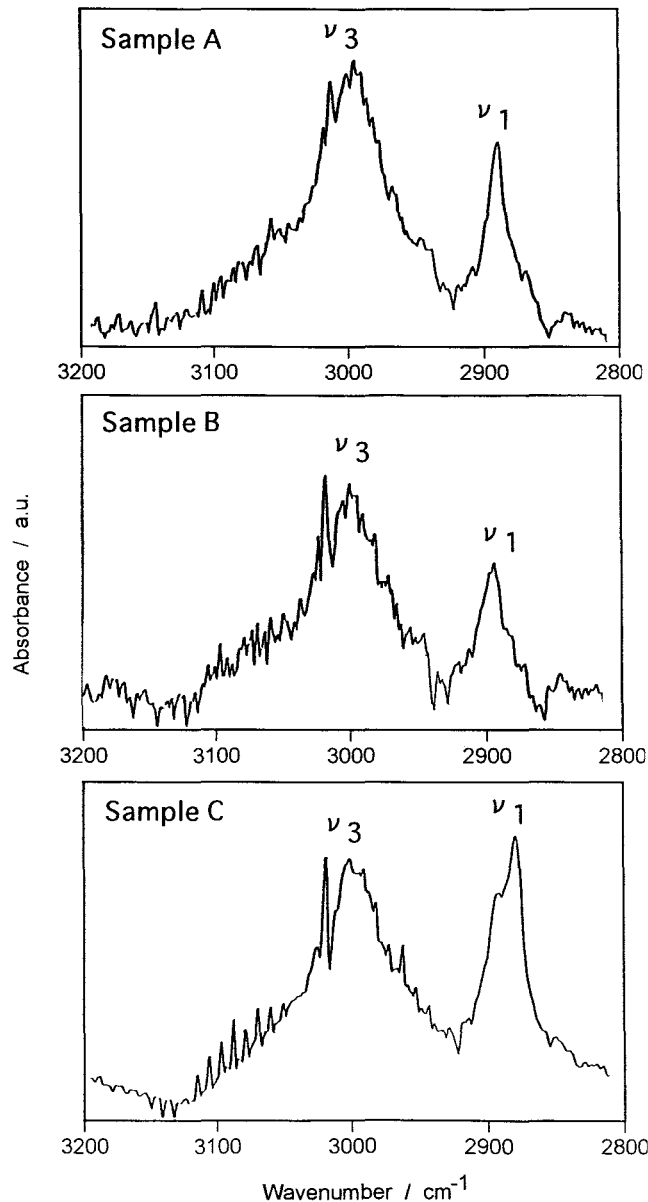


Figure 7 IR spectra of methane adsorbed on natural zeolites at 223K

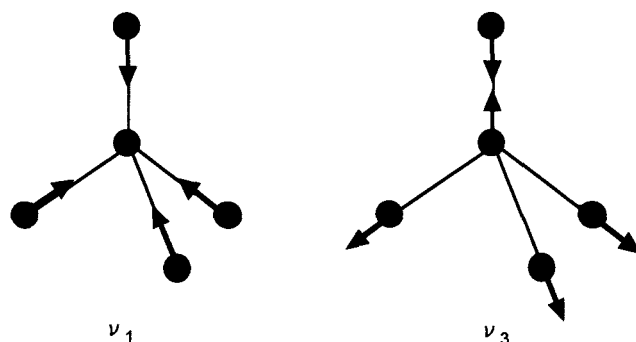


Figure 8 Some vibrational forms of methane

は他の試料より初期吸着熱が大きいことから、メタンが他の試料よりも強く吸着していることがわかる。

3.4.3 吸着メタンの IR スペクトル

試料 A~C に吸着したメタンの IR スペクトルを Fig. 7 に示す。また、メタンの振動形を Fig. 8 に示す。すべての試料において、赤外許容 ν_3 吸収帯 (3000 cm^{-1} 付近) に加えて、本来は赤外禁制である ν_1 吸収帯 (2880 cm^{-1} 付近) が顕著に現れている。なお、 ν_3 に重なって観測されるノコギリの刃状の吸収はバックグラウンドの気相 CH_4 の ν_3 振動回転線である。このスペクトルは、メタンの吸着量が少なく吸着メタンの吸光度が小さいため、バックグラウンド処理の際、気相 CH_4 の影響を完全に除くことが出来なかったため現れたと考えられる。

合成ゼオライト上へ吸着したメタンの IR による従来の研究^{21)~27)32)}によれば、 ν_1 吸収帯は、ゼオライト細孔内に含まれる交換性陽イオンの電場によって、吸着したメタン分子の対称性が崩されるため出現すると解釈されている。また、 ν_3 吸収帯は交換性陽イオンをほとんど含まないシリカライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2000$) 上の吸着メタンにも認められることから、全ての吸着種 (分散力や Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} による弱い電場の作用による吸着種を含む) に由来すると理解されている³²⁾。このように考えると、厳密には ν_1 および ν_3 の吸光係数を考慮しなければならないが、メタン吸着量のうち、陽イオンサイトへのメタン吸着量の占める割合は ν_1 吸収帯と ν_3 吸収帯の面積比で比較することができる。すなわち、全吸着量のうち、細孔内陽イオンの電場により摂動を受けているものの割合は近似的には ν_1 と ν_3 吸収帯の吸光度比 (ν_1/ν_3) に比例すると考えられる。気相 CH_4 の振動回転線のため、厳密な定量は難しいが、試料 C の ν_1/ν_3 は約 1 であり、これに比べて試料 A, B の ν_1/ν_3 の値は明らかに小さい。従来、ゼオライトへのメタンの吸着は細孔内陽イオンの電場によりおこるとされている²³⁾²⁷⁾³²⁾が、試料 C では大部分は細孔内陽イオンの摂動を受けて吸着しており、細孔内陽イオンサイト数は多いと考えられる。一方、試料 A, B では分散力や Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} による弱い電場の影響が顕著であり、細孔内陽イオンサイト数が少ないと推定される。このことは、Table 2 に示したように、試料 C のマイクロ孔容積が試料 A, B に比べて大きいことと対応している。また、メタンの吸着熱との関係で考えると、細孔内陽イオンの摂動による吸着は分散力や Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} による弱い電場による吸着に比べてより安定であると判断される。

合成ゼオライト上への吸着メタンに関する従来の研究²⁷⁾³²⁾において明らかにされている ν_1 吸収帯の位置から、試料 A, B の陽イオンサイトは Na^+ , K^+ サイトであり、試料 C の陽イオンサイトは Ca^{2+} サイト、 Na^+ サイトであると推察される。これらの陽イオンは Table 1 に示した試料の化学分析において認められたイオンに符合している。

4. 結 言

窒素およびメタンを吸着プローブとして秋田県産の天然ゼオライトのキャラクタリゼーションを行い、以下の知見が得られた。

試料 A, B, D はクリノプロチロライトからなり、試料 C はモルデナイト、モンモリロナイトからなる天然ゼオライトであった。

液体窒素温度における窒素の吸着等温線 (窒素分子が吸着できる直径 0.365nm 以上の細孔が対象) から、試料 A, B, D は比表面積が 20~26 m^2g^{-1} 、マイクロ孔表面積が 3~4 m^2g^{-1} 、全細孔容積 0.060~0.062 mlg^{-1} 、マイクロ孔容積 0.008~0.011 mlg^{-1} の多孔体と評価された。また、TG-DTA 分析に基づく加熱脱水量から推定される細孔容積は 0.08~0.10 mlg^{-1} であり、窒素吸着量から求めた全細孔容積との比較から試料 A, B, D は直径 0.265~0.365nm の小さなマイクロ細孔 (細孔容積 0.02~0.038 mlg^{-1}) を有すると推定された。一方、試料 C は比表面積 112 m^2g^{-1} 、マイクロ孔表面積 17 m^2g^{-1} 、全細孔容積 0.24 mlg^{-1} 、マイクロ孔容積 0.048 mlg^{-1} であり、試料 A, B, D より細孔構造がやや発達した多孔体であった。

メタンの吸着等温線には Langmuir の直線式が適用できないことが判明した。Clausius-Clapeyron の式を用いて、メタンの等量微分吸着熱を求めた結果、試料 C は他の試料に比べメタンの吸着熱が大きいこと、メタンの吸着量の増加に伴い吸着熱が減少すること、ゼオライト表面は均一ではなく強い吸着点からメタンの吸着が進行することが明らかになった。

吸着メタンの IR スペクトルから、試料 A, B の陽イオンサイトは Na^+ , K^+ サイトであり、試料 C の陽イオンサイトは Ca^{2+} , Na^+ サイトであると推定された。また、試料 C は他の試料に比べ吸着サイトの電場が強いと推察された。

引用文献

- 1) 西戸裕嗣, ゼオライト, **16**, 45(1999).
- 2) 鳥居一雄, 堀田正己, 小野寺嘉郎, 浅賀 質, 工業化学雑誌, **74**, 2012(1971).
- 3) 鳥居一雄, 小野寺嘉郎, 浅賀 質, 井原 潤, 工業化学雑誌, **74**, 2018(1971).
- 4) 鳥居一雄, 浅賀 質, 山崎 拓, 工業化学雑誌, **72**, 661(1969).
- 5) 鳥居一雄, 浅賀 質, 山崎 拓, 工業化学雑誌, **72**, 664(1969).
- 6) 鈴木文男, 高橋直通, 山形大学紀要(工学), **9**, 379(1966).
- 7) 尾谷 賢, 本田重司, 荒木邦夫, 北海道立工業試験所報告, No.218, 203(1982).
- 8) 尾谷 賢, 山口正巳, 石原 諒, 本田重司, 北海道立工業試験所報告, No.218, 213(1982).
- 9) 鳥居一雄, 堀田正己, 小野寺嘉郎, 浅賀 質, 日本化学会誌, **1973**, 225(1973).
- 10) 江川友治, 粘土科学, **2**, 160(1963).
- 11) 三箇清治, 下水道協会誌, **16**, No.105(1973).
- 12) E.L.Cooney, N.A.Booker, G.W.Stevens, *Separation Sci. Technol.*, **34**, 2307(1999); **34**, 2741(1999).
- 13) 松村 隆, 粘土科学, **9**, 1(1969).
- 14) 西土井睦, 粘土科学, **3**, 239(1964).
- 15) N.Nakano, Y.Nishimura, H.Takahashi, *Bull.Japn.Petrol. Inst.*, **13**, 205(1971).
- 16) D.W.Breck, "Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973, p.593.
- 17) H.Forster, M.Schuldt, *J.Chem.Phys.*, **66**, 5237(1977).
- 18) E.Cohen de Lara, Y.Delaval, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. 2*,

- 74, 790(1978).
- 19) R.Kahn, E.Cohen de Lara, P.Thorel, J.L.Ginoux, *Zeolites*, **2**, 260(1982).
- 20) T.Yamazaki, M.Katoh, S.Ozawa, Y.Ogino, *Mol. Phys.*, **80**, 313(1993).
- 21) E.Cohen de Lara, Y.Delaval, *J.Phys.Chem.*, **78**, 2180(1974).
- 22) E.Cohen de Lara, Y.Delaval, J.Tsakiris, *J.Chim.Phys.*, **73**, 387(1976).
- 23) E.Cohen de Lara, R.Kahn, *J.Pysiq.*, **42**, 1029(1981).
- 24) E.Cohen de Lara, R.Seloudoux, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1*, **79**, 2271(1983).
- 25) E.Cohen de Lara, R.Kahn, *J.Pysiq.Lett.*, **45**, L-255(1985).
- 26) E.Cohen de Lara, R.Kahn, R.Seloudoux, *J.Chem.Phys.*, **83**, 2646(1985).
- 27) T.Yamazaki, I.Watanuki, S.Ozawa, Y.Ogino, *Langmuir*, **4**, 433(1988).
- 28) 本多朔郎, 根岸敏雄, 粘土科学, **7**, 62(1968); K.Torii, M.Hotta, M.Asaga, *J.Jpn. Assoc.Min.Petr.Econ.Geol.*, **74**, 251(1979).
- 29) D.W.Breck, "Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973, p.213.
- 30) K.Koyama, Y.Takeuchi, *Z.Kristallogr.*, **145**, 216(1977).
- 31) H.Papp, W.Hinsen, N.T.Do, M.Baerns, *Thermochim.Acta*, **82**, 137(1984).
- 32) 山崎達也, 綿貫 勲, 小沢泉太郎, 荻野義定, 日化, **1987**, 1535(1987).
- 33) T.Yamazaki, S.Ozawa, Y.Ogino, *Mol.Phys.*, **69**, 369(1990).
- 34) M.A.Hernandez, L.Corona, F.Rojas, *Adsorption*, **6**, 33(2000).
- 35) 渡辺 裕, 安野純之, 粘土科学, **5**, 81(1966).