



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	合成A型ゼオライトの触媒作用（第2報）：Ag+イオン交換体の構造安定性およびAg+イオンのサイト選択性について
Author(s)	青村, 和夫; Aomura, Kazuo; 新田, 昌弘 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 76, 155-162
Issue Date	1975-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41291
Type	departmental bulletin paper
File Information	76_155-162.pdf



合成A型ゼオライトの触媒作用 (第2報)

— Ag⁺ イオン交換体の構造安定性および Ag⁺
イオンのサイト選択性について —

青村和夫* 新田昌弘*
松本繁美* 小川清*

(昭和49年12月27日受理)

Catalytic Properties of Synthetic Zeolite A Type (II)

— The Thermal Stability and the Site Selectivity of
Ag⁺ ion-exchanged Forms —

Kazuo AOMURA Masahiro NITTA
Shigemi MATSUMOTO Kiyoshi OGAWA

(Received December 27, 1974)

Abstract

The thermal stability and the site selectivity of Ag⁺ ion-exchanged form of synthetic zeolite A were investigated by X-ray powder diffraction, DTA, specific surface area and adsorption of ethane and propane.

The intensity of X-ray diffraction pattern of Ag⁺ ion-exchanged form was lower than that of the original Na form, but major peaks were still present in the pattern. Although specific surface areas of the Ag⁺ ion-exchanged form did not change, the intensity of X-ray diffraction pattern was decreased when activated at a low temperature. An exotherm peak on the DTA curve due to the collapse of the crystal structure shifted to a lower temperature with the increasing degree of Ag⁺ ion exchange in a range of 1083–873 K. These results indicate that the Ag⁺ ion-exchanged zeolites A are thermally less stable than the original Na form.

The dependence of the intensity of the X-ray diffraction in particular planes and the adsorption of ethane and propane upon the degree of Ag⁺ ion exchange suggested that Ag⁺ ion first replaces Na⁺ ions at the 4- and 6-oxygen ring sites and then Na⁺ ions at the 8-oxygen ring sites.

1. 緒 言

合成A型ゼオライトは、その成分の交換性カチオン(Na⁺イオン)をある種のカチオンで交換したとき、また高温加熱処理したときなどにその結晶構造が崩壊する。それは特定条件(たとえば、水和状態、または同一加熱処理温度)におけるX線回折パターンの変化および比表面積の

* 工業分析化学第二講座

変化などから判定される場合が多い^{1),2)}。しかし X 線回折測定においては、試料の脱水状態や指標ピークの選定によりその結果は大きく異なり、また比表面積測定においても試料の前処理条件によりその結果を異にすることがある。A 型ゼオライトの初期の研究においては、Ba²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、H⁺、Ni²⁺ イオンで交換したものは X 線回折測定によりその構造が不安定であるとされていた^{3),4)}。しかし最近高石、遊佐、八剣⁵⁾ および新田、松本、青村⁶⁾ は (Zn^{ex}-A)* が加熱脱水後も安定に存在しうることを X 線回折および比表面積測定結果から確めた。また、Sherry, Walton²⁾ は 350 K 以上で焼成した Ba^{ex}-A は結晶構造は崩壊するが、水和状態のものは X 線回折ピーク強度が焼成物と同様に低いにもかかわらず、Na⁺ イオンで再交換すると Na-A の回折パターンが再現することにより結晶構造を維持していることを明らかにした。したがって A 型ゼオライトの構造安定性についてはあらためて他のカチオン交換体についても詳細な検討が望まれている。

本研究は触媒活性および生成物選択性に特異な性質を示し、熱安定性が比較的低いといわれている Ag^{ex}-A^{1),6)} について、交換率、共存カチオンおよび処理条件と熱安定性との関係を比表面積、示差熱分析および粉末 X 線回折の測定により明らかにすることを目的とし、また X 線回折ピークの特定面の交換率による変化およびエタンとプロパンの吸着量の交換率による変化とから A 型ゼオライトにおける Ag⁺ イオンのサイト選択性を考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

使用した A 型ゼオライトはユニオンカーバイド社製モレキュラーシーブス 4A (Na-A) であり、それを Ca²⁺ イオンで 100% 交換した Ca^{ex}-A をつくり、さらにそれぞれを Ag⁺ イオンで交換し、(Ag^{ex}, Na)-A および (Ag^{ex}, Ca^{ex})-A を調製した。イオン交換は 0.1 または 0.2 N 硝酸銀水溶液中に 358 K または室温で 5 時間以上浸漬することにより行なった。ろ過したのち脱イオン水で洗浄後、393 K で 10 時間乾燥し、これを塩化アンモニウム飽和溶液の入ったデシケータ中に室温で 2 週間以上保存し、一定吸湿の試料として用いた。イオン交換率の測定方法は前報⁸⁾ 記載と同様である。なお Ag⁺ イオン交換体の調製は明室内と暗室内とで行ない、それぞれについて性質を比較したがほとんど差がなかったため、以下においていずれの調製試料かは断わらない。

2.2 比表面積測定

比表面積は通常定容吸着装置を用い、液体窒素温度における酸素ガス吸着によって測定した。試料は粉体のため一旦圧縮成型したのち、粒状 (10~24 メッシュ) にしたものを所定の温度で真空中または空気中で 3 時間焼成し、後者についてはさらに測定前に 523 K で 30 分間真空排気した。

2.3 示差熱分析

示差熱分析には理学電機製の 8001 示差熱分析装置を用いた。試料は 100 メッシュ以下の粉末を約 300 mg 用い、昇温速度 10 K/min で空気中室温から 1273 K まで測定した。標準試料には α -アルミナを用いた。

2.4 X 線回折

粉末 X 線回折には理学電機製ガイガーフレックス D-9C 型 X 線回折装置を用いた。試料

* ゼオライトの命名法は Barrer 提唱の規則によった⁷⁾。添字 ex はそのイオンがイオン交換によって導入されたことを示す。

は水和状態のものおよび所定の温度で熱処理したものについて、空气中、室温で $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、加速電圧 30 kV, 電流 10 mA, 回折角 $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ の範囲で測定した。

2.5 エタンおよびプロパンの吸着

吸着量測定には 2.2 と同一の定容吸着装置を用いた。(Ag^{ex}, Na)-A についてはエタン, (Ag^{ex}, Ca^{ex})-A についてはプロパンを吸着質として, 273 K または 323 K で測定した。試料は圧縮成型したものを 133 N/m² (=10⁻³ Torr) で 523 K, 2~3 時間活性化した。吸着質は市販品を 2 回真空蒸留したものをを用いた。吸着平衡に要する時間はふつう 1.5 時間以内であったが, 一部の試料はさらに長時間 (>2 時間) 要した。しかし 2 時間後における吸着量とほとんど差がないので, それらの試料については吸着時間を 2 時間とした。

3. 実験結果

3.1 比表面積

Table 1 に (Ag^{ex}, Na)-A の Ag⁺ イオン交換率および前処理温度と比表面積との関係を示す。523 K で前処理した (Ag^{ex}, Na)-A の比表面積は 664~689 m²/g と交換率によらずほぼ同じ値を示した。473 K で前処理した場合, (Ag^{ex}, Na)-A は酸素を吸着しないため比表面積の測定が不可能であり, 473 K 処理の Na-A についても 523~573 K 処理の場合に比べて小さな比表面積しか得られなかった。これは 473 K の活性化ではゼオライトに吸着されている H₂O や CO₂ の脱離が不十分であるため酸素の吸着が妨げられる結果と思われる。

一方, 573 K 以上で前処理したものの比表面積はいずれも 523 K で前処理したものよりも小さな値を示し, 交換率の高いものほどその傾向は著しかった。すなわち 873 K で前処理した場合 Na-A の比表面積は 523 K のその約 35% であるが Ag_{0.99}Na_{0.01}-A については約 10% まで減少した。これは高温加熱処理により A 型ゼオライトの結晶構造が崩壊するためと考えられ, Ag^{ex}-A は Na-A より熱安定性が低いことがわかった。

Table 1. The specific surface area of (Ag^{ex}, Na)-A.

% Exchanged Ag ⁺ /(Ag ⁺ +Na ⁺)	Specific surface area, m ² /g, Activation temp.					
	473 K	523 K	573 K	673 K	873 K ^{a)}	1023 K ^{a)}
0	385	689	659	616	237	36
28	*	664	686			
38			638			
50			653			
57			661	527		
84			451			
99	*	669	403	361	71.2	<10

a) Activated at 523 K for 30 min. in vacuo after heated for 3hr in air.

*) Impossible to measure.

3.2 示差熱分析

Fig. 1 に Ag⁺ イオン交換率の異なった (Ag^{ex}, Na)-A の示差熱分析曲線を示す。測定したすべての試料については 403~503 K にブロードな吸熱ピークおよび 833~1183 K に 2 つの鋭い発熱ピークを示した。吸熱ピークはイオン交換率の増大とともに鋭くなり, かつ高温側へシフトした。このピークは吸着水の脱離を表わしていて, 水分子は Na⁺ イオンより Ag⁺ イオンにより強

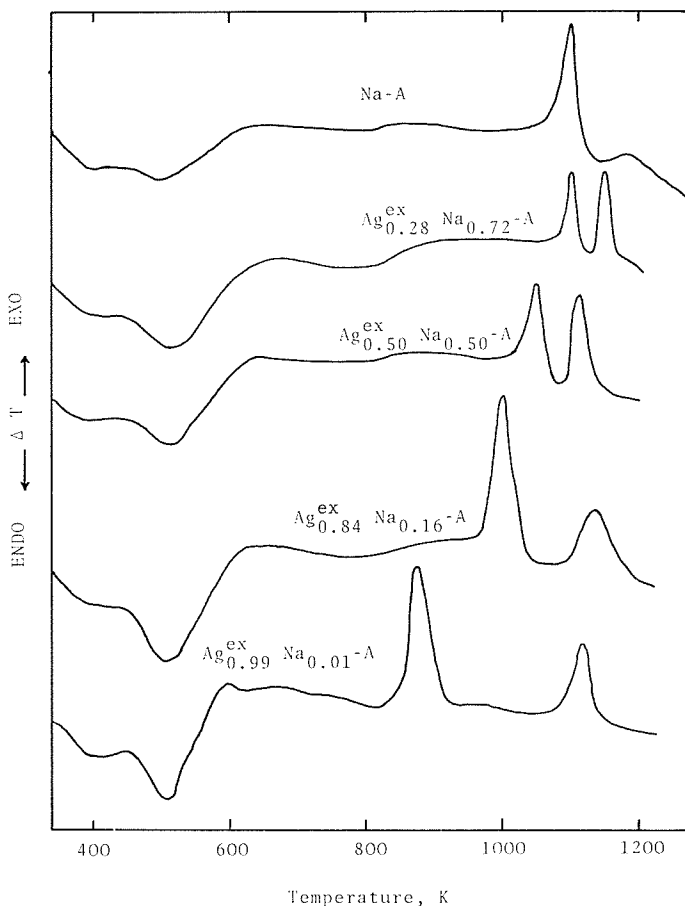


Fig. 1. DTA curve of $(Ag^{ex}, Na)-A$.

く配位していると考えられるので $Ag^{ex}-A$ では $Na-A$ よりも水分は脱離に高温を要するであろう。

一方、後者の発熱ピークのうち、低温側に現われるピークはイオン交換率の増大とともに 1083 K から 873 K まで大きくソフトした。より高温側のピークはイオン交換率によらず 1123~1183 K とほぼ同じ温度領域に現われた。これら発熱ピークは結晶構造の変化を表わすものであるが、低温側の発熱ピークはそのピーク終了温度で処理した試料の比表面積が $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ となることから、A 型ゼオライトの結晶構造の崩壊を示すものと思われる。

3.3 X 線回折

合成ゼオライトの結晶性については、ふつう特定面のピーク強度を測定して検討されている⁹⁾。そこで中位の強度をもった (311), (321) および (410, 322) 面の回折ピークの強度の総和をその目安とした。それとイオン交換率および加熱処理温度との関係を Table 2 に示す。水和状態および加熱処理した試料はいずれも回折ピーク強度は加熱処理温度が高くなるにつれても減少するが、その効果はイオン交換率によるものより少なかった。973 K で前処理した $Ag_{0.99}^{ex} Na_{0.01}-A$ は回折パターンを全く示さなかった。

さらに比表面積 (523 K 活性化) は $Na-A$ とほぼ同じであるが、ピーク強度が 1/3 近くまで低下した $Ag_{0.99}^{ex} Na_{0.01}-A$ を Na^+ イオンで再交換した $Na_{0.54}^{ex} Ag_{0.46}^{-A}$ について同様に測定する

Table 2. Relative X-ray diffraction intensity of (Ag^{ex}, Na)-A powder.

% Exchanged Ag ⁺ /(Ag ⁺ +Na ⁺)	X-ray intensity ^{a)}		
	Hydrated	573 K ^{b)}	873 K ^{c)}
0	164	173	166
28	119		
38	105		
50	83		
57	72	61	58
84	58		
99	59	49 ^{d)} 48	71 0 ^{e)}
46 ^{f)}	118		

a) Arbitrary unit. b) After heated for 3hr in vacuo. c) After heated for 3hr in air. d) 523 K. e) 973 K. f) Na_{0.54}Ag_{0.46}-A reexchanged from unculcined Ag_{0.99}Na_{0.01}-A.

と、ピーク強度は回復することがわかった。したがって A 型ゼオライトの結晶度についてはその粉末 X 線回折の特定面のピーク強度のみをもって判定することは困難であることが明らかになった。

3.4 エタンおよびプロパンの吸着

Fig. 2 に (Ag^{ex}, Na)-A のイオン交換率によるエタン吸着量の変化を示す。エタン吸着量はイオン交換率約 80% までは Na-A の吸着量とほぼ同じで変化せず、それ以上の交換で急激に減少し、Ag_{0.99}Na_{0.01}-A のエタン吸着量は Na-A の 1/2 になった。Fig. 3 に (Ag^{ex}, Ca^{ex})-A のイオン交換率によるプロパン吸着量の変化を示す。(Ag^{ex}, Ca^{ex})-A においてプロパン吸着量はイオン交換率 70% まではわずかに減少し、Ag_{1.00}-A のプロパン吸着量は Ca_{1.00}-A のその約 1/3 に

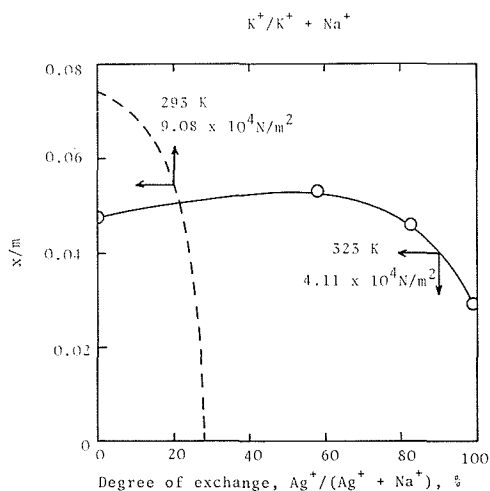


Fig. 2. Effect of exchange of Na⁺ with Ag⁺ upon adsorption of ethane on Zeolite type A. The dotted line is taken from the data for K⁺ exchange reported in ref. 4. x/m = amount of adsorbed in grams per gram of adsorbent.

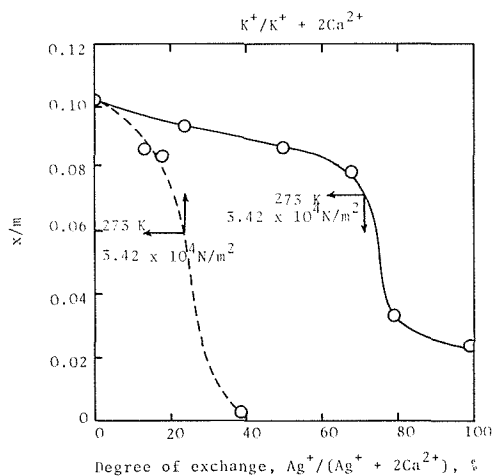


Fig. 3. Effect of exchange of Ca²⁺ with Ag⁺ upon adsorption of propane on Zeolite type A. The dotted line is data for K⁺ exchange. x/m = amount of adsorbed in grams per gram of adsorbent.

なった。

このように、A型ゼオライトがある交換率以上で吸着特性を大きく変える性質は(K^{ex} , Na)および(Ca^{ex} , Na)-Aについてすでに知られているが^{4),5)}、この性質はまた分子ふるい作用として工業的にも利用されている。またこの性質が細孔径の変化に関係していることを利用してカチオンのサイトを推定することができる。これについては次節で述べる。

4. 考 察

4.1 Ag^{ex} -A の構造安定性

合成A型ゼオライトは結晶構造が一定に保持されていれば交換カチオンの種類によらず600~700 m²/gの比表面積を有し、結晶構造が崩壊すると比表面積は70~80 m²/gあるいはそれ以下に減少する^{6),8)}。ここでは523 Kで加熱処理した(Ag^{ex} , Na)-Aはイオン交換率の相違によらず664~689 m²/gの比表面積を示した。したがってNa-Aは Ag^+ イオン交換によって結晶構造は崩壊せず、(Ag^{ex} , Na)-Aは523 K以下の加熱処理では結晶構造は変化しないことがわかった。結晶構造を崩壊しない473 K加熱処理のゼオライトの比表面積が小さかったり、測定不可能であったりする原因は前述のように残留吸着物質(大部分はH₂O)による妨害と考えられるが、Fig. 1の示差熱曲線においても吸着水の脱離は403 Kから503 Kにわたって現われており、473 Kの加熱では脱水が不完全であることは疑いない。さらに吸熱ピークがイオン交換の増大とともにより鋭く、またわずかではあるが高温側へシフトするのは水分子の Ag^+ イオンに配位する力が Na^+ イオンに対するそれよりも強いいため、脱水に対してよりエネルギーを必要とすることを示唆している。

573 K以上の加熱処理では、処理温度が高くなるにつれて比表面積は減少し、その割合はイオン交換率の増大とともに著しくなる。これは結晶構造の崩壊が進行していることを示している。すなわち873 K処理ではNa-Aの比表面積は約1/2となり、結晶構造の一部が崩壊されたに過ぎないが、 $Ag_{0.99}^{ex}Na_{0.01}$ -Aのそれは約1/10になり、A型ゼオライト特有の細孔構造はほとんど失なわれているものと考えられる。一方、573 K以上の加熱処理によって結晶構造の崩壊が進行することは示差熱分析の結果では明確に認められないが、Na-Aを Ag^+ イオンで交換することによってその熱安定性が低下することは、一般に構造の崩壊を示す発熱ピークがここでも2つ存在し、その中の1つのピークの立ち上がり温度がイオン交換率の増大するに従って1040~820 Kへと低温側へ移動することに示されている。このように構造崩壊を生ずる温度が比表面積とDTAとで一致しないのは、前者の静的な処理に対して後者の測定法が動的な処理によるためと考えられる。もう1つの高温側の発熱ピークはイオン交換率によらず1123~1183 Kとほぼ一定の温度領域に現われるが、これはA型ゼオライトが β -クリストパライト⁴⁾へ転移したことを示している。したがってA型ゼオライトの熱安定性については示差熱分析よりも比表面積測定によるほうがより詳細に知りうるようになる。

従来、ゼオライトの結晶構造の崩壊の有無については、特定面のX線回折ピーク強度の比較によって判定される場合が多かった。ここで選んだ(Ag^{ex} , Na)-Aの(311)、(321)および(322, 410)面のピーク強度の総和はイオン交換率および加熱処理温度の上昇によって減少するが、これは結晶構造の崩壊の程度を必ずしも表わしていないことは3.3に述べた。すなわち比表面積測定および示差熱分析の結果から結晶構造を保っているとみなされる試料でもその回折ピーク強度は未処理のNa-Aのそれに比べて著しく減少する。またこのような試料のX線回折パターンはピーク強度の減少はあってもNa-Aの主要ピークはすべて有している。したがってNa-Aを Ag^+

イオンで交換することによってピーク強度が減少するのは結晶構造の崩壊によるものではなく、イオン交換によって置換された Ag^+ イオンの X 線散乱因子が Na^+ イオンのそれに比して著しく大きいことに起因した干渉作用の結果と考えられる。このような重い原子の置換による X 線ピーク強度の減少は $(\text{Ba}^{\text{ex}}, \text{Na})\text{-A}$ の研究においても見いだされる²⁾。

4.2 Ag^+ イオンのサイト

Na-A および $(\text{Ca}^{\text{ex}}, \text{Na})\text{-A}$ のカチオンサイトおよびそこに位置するカチオンの数は、単結晶を用いた精密 X 線回折によって明らかにされている^{10), 11)}。すなわち理想組成の脱水 Na-A 型ゼオライトは単位胞当たり交換可能な Na^+ イオンを 12 個もち、そのうち 8 個は酸素 6 員環中央 (サイト I)、3 個は酸素 8 員環中央 (サイト II)、1 個は酸素 4 員環付近 (サイト III) に位置する。各サイトは 1 サイトに 1 カチオンを伴うことができる。 $(\text{Ca}^{\text{ex}}, \text{Na})\text{-A}$ の研究^{4), 12)} は Ca^{2+} イオンがすべてサイト I に位置しサイト II は空いていることを示した。 $\text{Ag}^+_{100}\text{-A}$ 中の 12 個の Ag^+ イオンについては、 Na^+ イオンとほぼ同じ位置に存在することが推定されている¹³⁾。

これら A 型ゼオライトのカチオンサイト I, II および III はそれぞれ (111), (100) および (110) 面に対応する。前述のように、 Ag^+ イオン交換によって Na-A の X 線回折ピーク強度は大きく減少するので、(111), (100) および (110) 面の回折ピーク強度のイオン交換率による変化に注目すれば Ag^+ イオンが交換率とともにどのサイトのカチオンと置換してゆくか、すなわち A 型ゼオライト中における Ag^+ イオンのサイト選択性を推定できると考えられる。

Fig. 4 に示すように $(\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Na})\text{-A}$ の (110) および (111) 面の回折ピーク強度はイオン交換率約 70% まで徐々に減少するのに対して (100) 面のそれは約 80% までほぼ一定であることから Ag^+ イオンはサイト I および III を先に占め、次にサイト II を占めるものと推定される。この Ag^+ イオンのサイト選択性が他のカチオンとの系においても成立するか否かを $\text{Ca}^+_{100}\text{-A}$ (これはサイト II および III にカチオンが存在しない) を母体としてつくった $(\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}})\text{-A}$ について同様の測定をして調べたところ、Fig. 5 にみられるように (111) および (110) 面のピークはイオン交換の初期より減少するのに対して (100) 面のそれは 40% を過ぎるころより急激に減少した。したがって Ag^+ イオンは A 型ゼオライトにおいてサイト I および III を優先的に占有し、次にサイト II に入るといふ前記推定結果とほぼ一致する。

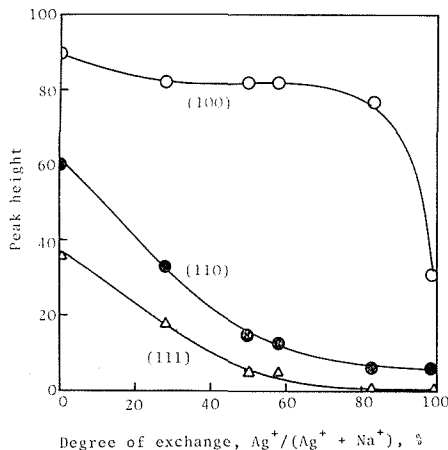


Fig. 4. Effect of exchange of Na^+ with Ag^+ on the X-ray diffraction patterns of Zeolite type A.

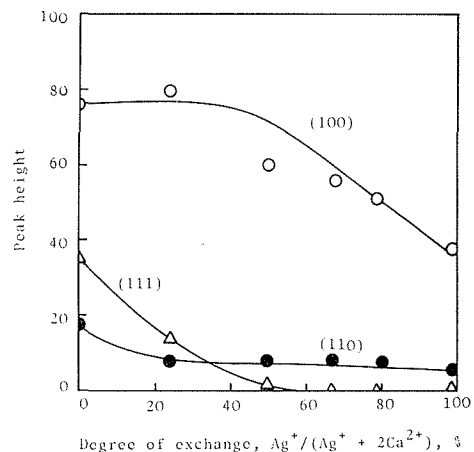


Fig. 5. Effect of exchange of Ca^{2+} with Ag^+ on the X-ray diffraction patterns of Zeolite type A.

こうして推定された Ag^+ イオンのサイト選択性は、Fig. 2 および 3 におけるエタンおよびプロパンの吸着等圧線の変化からも検証される。サイト II の酸素 8 員環はゼオライト内部空洞へ通ずる戸口であり、そのサイトのカチオンの存否は戸口径に変化を与える。したがって A 型ゼオライトの吸着特性はこのサイト II を占めるカチオンの大きさと数とによって支配されることになる。すなわち、 Na^+ イオン (イオン半径 0.95 \AA) より大きい Ag^+ イオン (1.26 \AA) が占有すれば戸口は狭まくなるので、ある大きさ以上の分子の吸着は阻害される。 $(\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Na})\text{-A}$ は X 線回折結果から推定されたように 12 個の Ag^+ イオンのうち 9 個 (75%) までは吸着特性にほとんど関係しないサイト I (8 個) および III (1 個) を占め、10 個目の Ag^+ イオンからは吸着特性を支配するサイト II を占めるために交換率 83% 以上では空洞戸口が狭くなる。それゆえ Fig. 2 に示されるように約 80% 以上でエタン吸着量が急に減少したものと考えられる。また $(\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}})\text{-A}$ においても Fig. 3 に示されるように約 80% 交換以上でのプロパン吸着量の減少をやはり 10, 11, 12 個目の Ag^+ イオンが空のサイト II へ入ったことにより説明されている。一方、 $(\text{K}^{\text{ex}}, \text{Na})\text{-A}^{(4)}$ および $(\text{K}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}})\text{-A}^{(5)}$ へのエタンおよびプロパン吸着量はともに K^+ イオン交換率が 30% 前後で著しく減少する。これは K^+ イオン (イオン半径 1.33 \AA) がまずサイト II および III を計 4 個で占め (33%), 戸口径が狭くなったためであるとされている。こうして A 型ゼオライトにおいて Ag^+ イオンは K^+ イオンと逆のサイト選択性をもつことが明らかになった。

なお $\text{Ag}^{\text{ex}}\text{-A}$ の場合エタンおよびプロパンの吸着量が 80% 以上の交換体で $\text{K}^{\text{ex}}\text{-A}$ におけるようにほぼゼロ近くに減少しないで残余吸着を示すが、これは Ag^+ イオンの大きさが K^+ イオンより小さいので $\text{Ag}^{\text{ex}}\text{-A}$ の戸口の狭げられかたが少なく、吸着質通過の阻害効果が大きくないためである。

以上述べたように、種々のカチオンのサイト選択性を広範かつ詳細に調べ、系統的に明らかにすることにより A 型ゼオライトの性質の改良を期待することができる。

引用文献

- 1) 新田, 田部, 服部: 石油誌, **15** (1972), p. 113.
- 2) Sherry, H. S., Walton, W. F.: J. Phys. Chem, **71** (1967), p. 1074.
- 3) Barrer, R. M., Meier W. H.: Trans. Faraday. Soc., **54** (1958), p. 1074.
- 4) Breck, D. W., Eversole, W. C., Milton, R. M., Reed, T. B., Thomas, T. L.: J. Amer. Chem. Soc., **78** (1956), p. 5963.
- 5) 高石, 遊佐, 八剣: Proc. 3rd International Conf. Molecular Sieves (1973), p. 246.
- 6) 新田, 松本, 青村: 日化, **10** (1973), p. 1839.
- 7) Barrer, R. M.: Proc. 3rd International Conf. Molecular Sieves, Zurich (1973).
- 8) 青村, 新田, 松本: 北海道大学工学部研究報告, **67** (1973), p. 171.
- 9) Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry, and Use," (1974), p. 495, John. Wiley and Sons, N. Y.
- 10) Yanagida, R. Y., Amaro, A. A., Seff, K.: J. Phys. Chem., **77** (1973), p. 895.
- 11) Sheff, K. Shoemaker, D. P.: Acta Cryst., **22** (1967), p. 162.
- 12) Broussard, L., Shoemaker, D. P.: J. Amer. Chem. Soc., **82** (1960), p. 1041.
- 13) J. J. P. M. de. Kanter, Maxwell, I. E. Trotter, P. J.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1972), p. 733.