HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 合成A型ゼネライトの触媒作用（第3報）：Tl+イオン交換体の構造安定性およびTl+イオンのサイト選択性について |
| Author(s) | 青村，和夫；新田，昌弘；小川，清 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告，78，141-153 |
| Issue Date | 1976-02-16 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41320 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 78_141-154.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第78号（昭和51年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 78 (1976)

# 合成A型ゼオライトの触媒作用　(第3報)

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

青村和夫*　新田昌弘*　小川　清*

(昭和50年6月30日受理)

# Catalytic Properties of Synthetic Zeolite A Type (III)

## —The Thermal Stability and the Site Selectivity of $Tl^+$ ion-exchanged Forms—

Kazuo Aomura　Masahiro Nitta　Kiyoshi Ogawa

(Received June 30, 1975)

**Abstract**

The thermal stability and the site selectivity of $Tl^+$ ion-exchanged form of synthetic zeolite A were investigated by X-ray diffraction, DTA, water adsorption-desorption treatment, and adsorption of ethane.

The dependence of the adsorption of ethane upon the degree of $Tl^+$ ion-exchange was well explained by changes of effective pore size and electrostatic potential on zeolite A. This result suggested that $Tl^+$ ion first replaces $Na^+$ ions at the 4- and 8-oxygen ring sites, and then $Na^+$ ions at the 6-oxygen ring sites.

The results of DTA and X-ray diffraction indicate that $Tl^+$ ion-exchanged zeolites A are thermally more stable than the original Na form.

The water adsorption-desorption treatment was repeated to compare the thermal stability of the zeolites having effective pore size of 3 Å, $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A (Molecular sieves 3 A), $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A and $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A. Water adsorption rate and capacity of $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A and $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A after repeated water adsorption (at 323 K)-thermal desorption cycles (at 673 K and 773 K, respectively) remarkably decreased with the increase in the number of cycles. The crystal structures of both resultant zeolites were destroyed, as confirmed by X-ray diffraction and DTA. $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A still retains its crystal structure and water adsorption capacity after repeating the same treatment at 853 K. This result indicates that the thermal stability of Molecular sieves 3 A as a sorbent for water is greatly improved by introducing $Tl^+$ ions into Na-A zeolite.

## 1. 緒　　言

合成A型ゼオライトは，強力な吸着能を有するだけではなく，他の吸着剤にはみられない分子径および分子の極性による選択吸着特性を有するため，石油工業，石油化学工業においてガス

* 工学部工業分析化学第二講座

や溶剤の吸湿，吸着分離に広く使用されている。しかし，一般にA型ゼオライトはX型およびY型ゼオライトに比べて構造安定性が小さく，とくに石油分解ガス中の水分除去に賞用されているモレキュラーシーブ3A ($K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A) は熱安定性が劣るために加熱再生に際して処理温度に注意する必要がある。したがって，有効細孔径がモレキュラーシーブ3Aと同一で熱安定性に優れ，初期の吸着能が長時間持続するような改良型A型ゼオライトの開発が強く望まれている。

従来の研究において，A型ゼオライトの結晶構造は，カチオン交換，加熱および高温加熱処理によって崩壊するが，その程度は共存イオンの種類およびそれらの割合によって著しく変化することが知られている。すなわち $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ および $H^+$ イオンで交換したA型ゼオライト[1,2]はイオン交換することにより，また，$Ba^{ex}$-A[3] および $Ni^{ex}$-A[4] では加熱脱水することによって結晶構造が崩壊する。加熱脱水後も結晶構造が安定なものは，高温加熱処理によって結晶構造は崩壊するが，他の安定相へ転移し，その程度は共存イオンの種類およびその割合，加熱脱水処理温度およびその保持時間によって著しく異なることがNa-A, $K^{ex}$-A, $Li^{ex}$-A, $Ca^{ex}$-A, $Mg^{ex}$-A, $Co^{ex}$-A, $Cd^{ex}$-A, $Zn^{ex}$-A および $Ag^{ex}$-Aについて報告されている[4~7]。

また，永瀬[8]は $K^{ex}_{0.47}Na_{0.60}$-Aについて結晶構造が安定に保たれる低い温度で水蒸気の吸着および熱脱着を反復すると脱水時に発生する高温水蒸気のため，結晶構造が変化しないにもかかわらず，水分の吸着量および吸着速度が減少することを報告している。最近，T. Takaishi および Y. Yutsurugi ら[9]は ($K^{ex}$, Na)-A の $Na^+$ イオンを $Ca^{2+}$ イオンで置換することによって水蒸気処理に対して熱安定性が著しく向上したことを報告している。これは，Na-A より $Ca^{ex}$-A のほうが熱的に安定であるという既知の事実を利用した改良法であろう。したがって $K^+$ イオンの代わりに $K^{ex}$-A と同一の吸着特性をもち，かつ耐熱性のカチオン種を導入することによりA型ゼオライトの熱安定性はさらに向上することが予想される。

本研究においては，その融点および沸点がカリウムより著しく高いタリウムに注目し，熱安定性についていまだ検討されていない $Tl^{ex}$-A について，交換率と構造安定性との関係を粉末X線回折および示熱分析で調べ，つぎに ($Tl^{ex}$, Na)-A の交換率によるエタン吸着量の変化からA型ゼオライトにおける $Tl^+$ イオンのサイト選択性を考察し，その結果より有効細孔径を推定し，さらに有効細孔径がほぼ3Åと同一である $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A, $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A, $C^{ex}_{0.53}Tl^{ex}_{0.47}$-A および $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A の4種類のA型ゼオライトについて水蒸気の反復吸脱着を行ない，耐久性を比較検討した。

## 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ト社製モレキュラーシーブ3A, 4Aおよび4Aを母体として調製したイオン交換体の ($Tl^{ex}$, Na)-A, ($Ca^{ex}$, $Tl^{ex}$)-A および ($K^{ex}$, $Ca^{ex}$)-A である。イオン交換は，交換しようとするA型ゼオライトの粉末を必要量交換イオンが含まれている水溶液中に投入し，358 Kの湯溶上で12時間（約1時間毎によく振り混ぜる。）浸漬して行なった。すなわち ($Tl^{ex}$, Na)-A はモレキュラーシーブ4Aを $TlNO_3$ 水溶液中で，($Ca^{ex}$, $Tl^{ex}$)-A は4Aのイオン交換より得られた $Tl^{ex}_{1.00}$-A を $Ca(NO_3)_2$ 水溶液中で，また ($K^{ex}$, $Ca^{ex}$)-A は4Aの $CaCl_2$ 水溶液中でのイオン交換により得られた $Ca^{ex}_{1.00}$-A を KCl 水溶液中でイオン交換して調製した。これらイオン交換体は，濾過し，脱イオン水で洗浄後，393 Kで10時間乾燥した。これを $NH_4Cl$ 飽和水溶液の入ったデシケータ中に室温で2週間以上保存し，吸湿量を一定にしてから試料として用いた。

イオン交換率の測定は，一定量の試料を希塩酸または希硝酸で溶解し，一定濃度に希釈し，$(Tl^{ex}, Na)$-A は残存する Na 量を炎光分析により，$(K^{ex}, Ca^{ex})$-A は残存する Ca 量をキレート滴定および炎光分析により，$(Ca^{ex}, Tl^{ex})$-A は $Tl^+$ イオンを TlI として沈殿させ，モレキュラーシーブ3A は $K^+$ イオンを $K[B(C_6H_5)_4]$ として沈殿させ，重量分析により算出した。

### 2.2 エタンの吸着

$(Tl^{ex}, Na)$-A のエタン吸着量測定には通常の定容吸着装置を用いた。試料は粉末を一度圧縮成型し，それを 20 から 24 メッシュに粉砕したものを 133 N/m$^2$ ($=10^{-3}$ Torr)，523 K で3時間活性化した後，273 K で吸着量を測定した。エタンは市販品を2回真空蒸留して用いた。一定圧での吸着平衡に要する時間は，ふつう2時間以内であったが，一部の試料はさらに長時間要した。しかし，それら長時間を要した平衡吸着量は2時間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も吸着時間を2時間とした。

### 2.3 水蒸気の反復吸脱着

Fig. 1 に示すような吸着装置を作製し，それぞれの A 型ゼオライトについて水蒸気吸着を行なった。水流ポンプによって装置内に導入された空気は，まずグラスウールによって塵が除かれ，293 K の恒温槽中にある3つの水和器を通り一定湿度をもって吸着管に送り込まれる。吸着管は内径 5 mm のパイレックス製ガラス管を用い，その中に粒径を 20 から 24 メッシュに整えた試料を充填し 323 K の恒温槽中に備え付けて水分吸着を行なった。気体流量は拡散が律速とならないように 70 mℓ/min とした。水分吸着量の経時変化は，一定時間毎に吸着管の重量を測定して求めた。試料の重量増加が認められなくなった時を吸着平衡に達したとした。吸着平衡に達した試料は吸着管中に充填したままで，電気炉で加熱し水分脱着を行なった。水分脱着，すなわち再生は，所定の処理温度に1時間で達するようにし，その後2時間処理温度に保持して行なった。以上の水蒸気の吸着脱着の操作を繰り返して試料の耐久性を調べた。

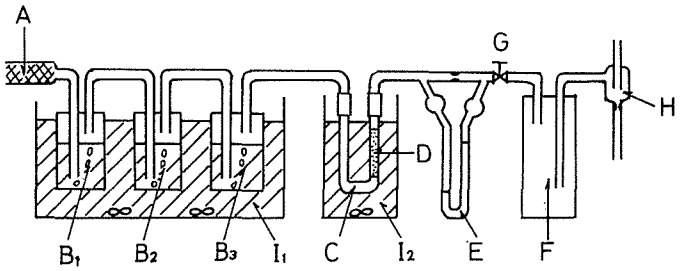


**Fig. 1.** Apparatus of water adsorption.

A: Air filter. $B_1, B_2, B_3$: Hydrater. C: Adsorption tube. D: Zeolite. E: Flow meter. F: Pressure buffer. H: Aspirator. G: Pressure control valve. $I_1$: Constant temperature bath (293 K). $I_2$: Constant temperature bath (323 K).

### 2.4 示差熱分析

示差熱分析には理学電機製の TG-DTA 標準形 Cat. M 8075 および 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用い，空気中で昇温速度 10 K/min，室温から 1473 K まで測定した。標準試料には $\alpha$-アルミナを用いた。

### 2.5 X 線回折

試料の粉末 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。試料は水和状態のもの，吸着測定後のものおよび所定の条件で熱処理したものについて，空気中，

室温で測定した。線源に $CuK_\alpha$ 線を用い，加速電圧 30 kV，電流 10 mA，回折角 $5° < 2\theta < 40°$ の範囲で測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 エタンの吸着

Fig. 2 に $(Tl^{ex}, Na)$-A のイオン交換率によるエタン吸着量の変化を示す。$(Tl^{ex}, Na)$-A 1 g 当たりのエタン吸着量は $Tl^+$ イオン交換率が 0 から 17% の間では 0.076 g から 0.079 g にわずかに増加するが，交換率 25% では 0.050 g と急激に減少し，48% で 0.002 g と減少となり，$Na_{1.00}$-A の吸着量の 2.6% にまで減少した。さらに $Tl^+$ イオン交換率が増加するとエタン吸着量は徐々に増加し，$Tl^{ex}_{1.00}$-A への吸着量は 0.011 g となり $Na_{1.00}$-A のそれの 14.6% になった。このように A 型ゼオライトがあるイオン交換率で吸着特性を大きく変える性質は他のいくつかのカチオンで交換したものについても知られているが，この性質はゼオライト内のカチオンサイトと有効細孔径の変化に関係していることが明らかにされている[2,9]。そこで，ここで得られた結果から $Tl^+$ イオンのサイト選択性を推定することができ，$(Tl^{ex}, Na)$-A はモレキュラーシーブ 3 A 型の吸着特性をもつことがわかった（次節参照）。

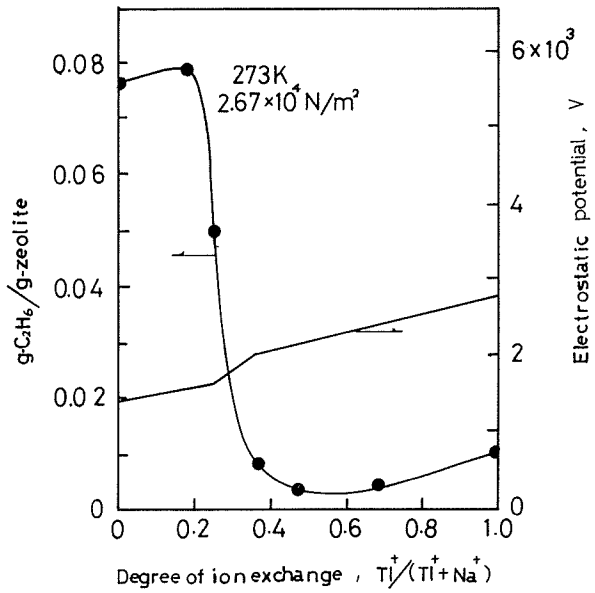


**Fig. 2.** Adsorption of ethane and change of electrostatic potential on $(Tl^{ex}, Na)$-A zeolites.

### 3.2 反復吸脱着

Fig. 3 に $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A（モレキュラーシーブ 3 A），$K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A および $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A の反復吸脱着による水分吸着量の変化を示す。

$K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A は脱着再生温度 573 K で 4 回の反復吸脱着を繰り返しても単位胞当たりの吸着水分子数は 22 であり，水分吸着量の変化は認められなかったが，その試料をさらに脱着再生温度を 673 K にして反復吸脱着を繰り返すと水分吸着量は著しく減少し，13 回目の熱脱着後の単位胞当たりの吸着水分子数は 4 で初めのそれの 18% にまで減少した。また水分の吸着速度は，脱着再生温度 573 K では，平衡吸着量に達するまで吸着時間に対して一次の直線となったが，脱着再生温度を 673 K にすると反復吸脱着を繰り返すに従って吸着量は吸着時間に対して一次の直線とはならず，吸着時間の平方根に比例し，吸着平衡に達する時間も長くなった。この結果を Fig. 4 に示す。また吸着容量が減少した $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A をより細かく，すなわち 42 メッシシ以下に粉砕し 673 K で脱着再生後水分吸着量を測定したが，吸着量はさらに減少し，回復はみられなかった。

最近，Takaishi らが開発したモレキュラーシーブ 3 A の改良品である $(K^{ex}, Ca^{ex})$-A について同様の検討を行なった。$K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A は脱着再生温度 673 K で 10 回の反復熱脱着を繰り返すと水分吸着量は徐々に減少し，10 回の吸脱着を繰り返すと単位胞当たりの吸着水分子数は 20.5 から 16.5 へ減少し，1 回目のそれの 80% になった。その試料をさらに脱着再生温度を 773 K にして反復吸脱着を繰り返すと水分吸着量は脱着再生温度 673 K の場合よりも著しく減少するが，モレキュラーシーブ 3 A よりも耐久性は向上している。しかし，20 回の反復吸脱着後の単位胞当

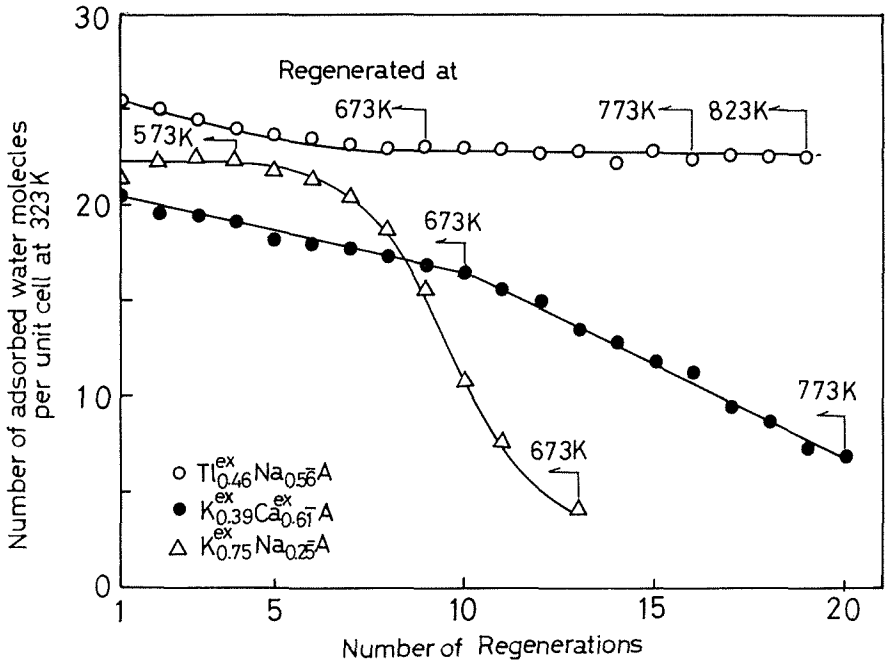


**Fig. 3.** Water adsorption capacity versus number of regenerations.

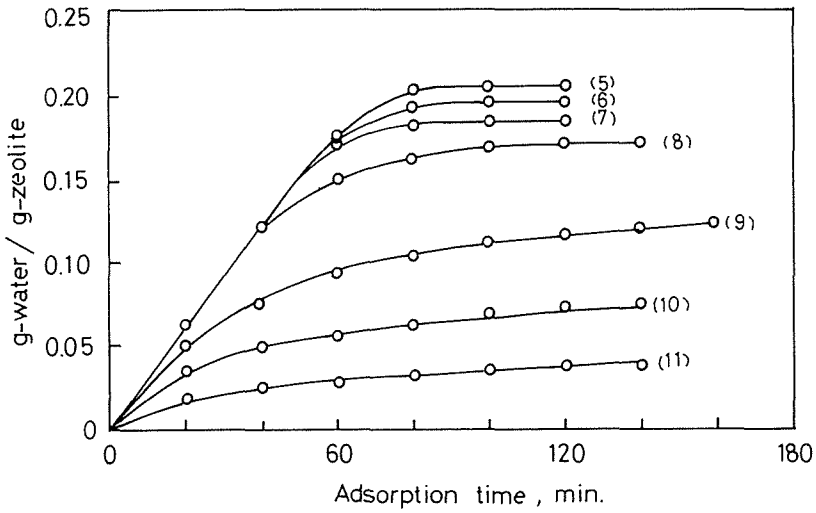


**Fig. 4.** Adsorption rate of water for $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A zeolite at 323 K. Regenerated at 673 K, Number of regenerations from 5 to 11.

たりの水分子数は7で，1回目のそれの33%以下となった。また水分の吸着速度は，脱着再生温度673Kでは平衡吸着量に到するまで吸着時間に対して一次の直線となったが，脱着再生温度773Kでは反復吸脱着を繰り返すに従って吸着時間に一次の直線とはならず，その平方根に比例した直線となった。それとともに吸着平衡への到達時間も長くなった。また水分吸着容量が減少した試料を42メッシュ以下に粉砕し，試料が劣化を起こさないと考えられる573Kで脱着再生しても水分吸着容量および吸着速度は回復しなかった。

つぎに，ここで見い出したモレキュラーシーブ 3 A 型の吸着特性をもつ $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A について調べた結果，脱着再生温度 673 K で 8 回の反復吸脱着を繰り返すと単位胞当たりの吸着水分子数は 25.5 から 23.0 へとわずかに減少し，1 回目のそれの 90% となった。しかし，その試料をさらに脱着再生温度を 773 K にして反復吸脱着を繰り返しても水分吸着量はほとんど変化しなかった。この試料については脱着再生温度を 823 K にして，3 回の反復吸脱着を行なってみたが水分の吸着容量は全く変化せず，吸着速度も平衡吸着量に達する吸着時間も変わらなかった。

$(Tl^{ex}, Na)$-A の $Na^+$ イオンを $Ca^{2+}$ イオンで置換すれば，さらに耐久性の大きいものが得られるものと考えて $Ca^{ex}_{0.53}Tl^{ex}_{0.47}$-A の水分吸着量を測定したが，他の試料の 70% 程度であるため，脱水剤としては不適当であることがわかった。

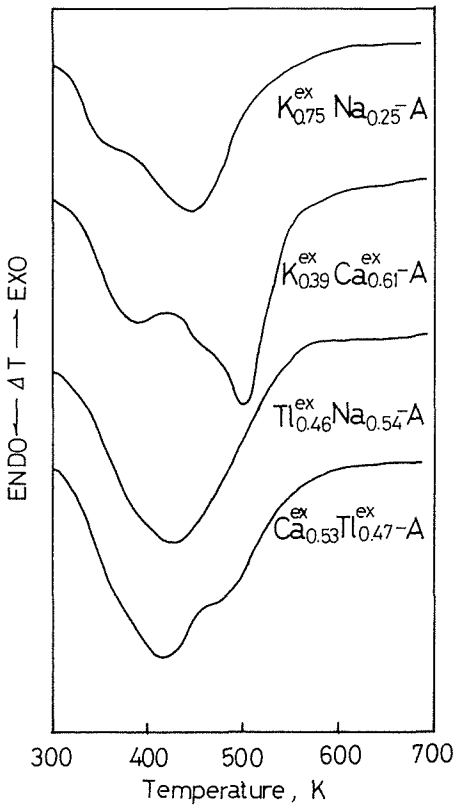


**Fig. 5.** DTA curve of 3 A type zeolites on dehydration.

### 3.3 示差熱分析

Fig. 5 に $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A, $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A, $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A および $Ca^{ex}_{0.53}Tl^{ex}_{0.47}$-A の脱水過程を現わしている示差熱曲線を示す。

反復吸脱着を行なっていない $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A は 348 K および 443 K に吸熱ピークをもつ示差熱曲線を示した。また熱重量曲線の変化から水分脱着が完了する温度は 638 K であった。反復吸着後の試料ではピークは著しく小さくなっているが 353 K および 573 K に吸熱ピークをもつ示差熱曲線を示した。また熱重量曲線は，水分の吸着量の減少に伴ない重量減少は少なくなるが水分脱着が完了する温度は 638 K であり，反復吸脱着を

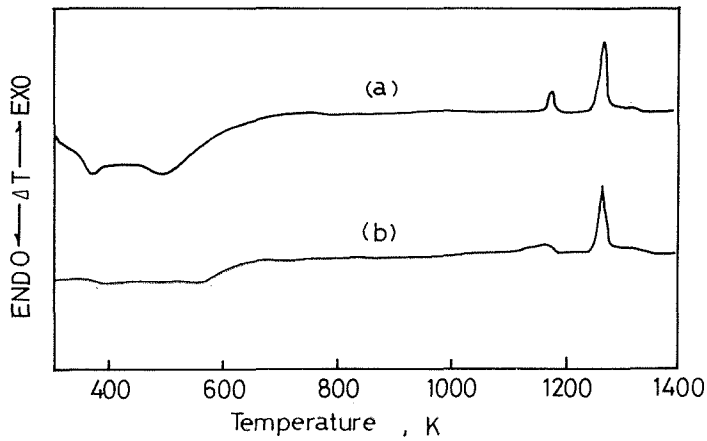


**Fig. 6.** DTA curve of $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A zeolites.
(a) Fresh. (b) After adsorption-desorption treatment.

行なわないものと同じであった。つぎにより高温における示差熱曲線を調べた結果，Fig. 6に示すように $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A の反復吸脱着を行なっていない試料は 1183 K および 1267 K に2つの鋭い発熱ピークをもつが，反復吸脱着後のものは 1090 K から 1180 K にわたって幅の広い発熱ピークおよび 1267 K に鋭い発熱ピークを示した。同様に $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A, $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A および

**Table 1.** Results of DTA and TGA for 3 A type Zeolites

| Zeolites | Endothermal peaks, K | Finish of dehydration process, K | Exothermal peaks, K |
|---|---|---|---|
| $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$-A | a) 348, 443 | 638 | 1183, 1267 |
| | b) 353, 573 | 638 | 1090—1180, 1267 |
| $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A | a) 348, 443, 493 | 643 | 1153, 1273 |
| | b) 374 | 823 | 1123, 1273 |
| $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A | a), b) 403 | 553 | 1123, 1243, 1283 |
| $Ca^{ex}_{0.53}Tl^{ex}_{0.47}$-A | a) 393, 473 | 553 | 1119, 1260, 1350 |

a) Fresh. b) After water adsorption-desorption treatment.

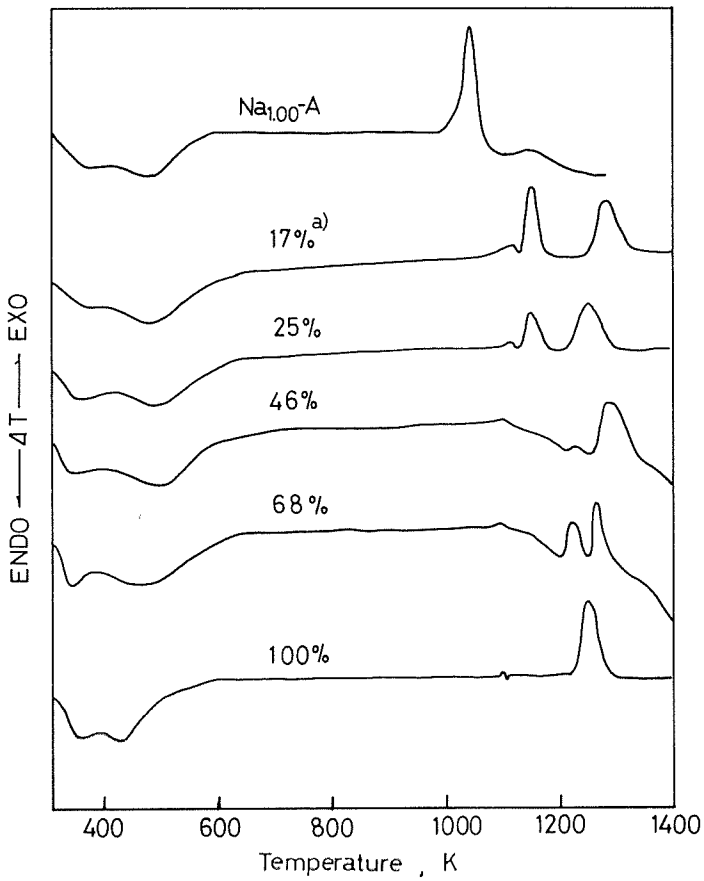


**Fig. 7.** DTA curve of ($Tl^{ex}$, Na)-A zeolites.
a) The degree of exchange, $Tl^+/(Tl^+ + Na^+)$

**Table 2.** Results of DTA for ($Tl^{ex}$, Na)-A zeolites

| Ion exchange $Tl^+/(Tl^+ + Na^+)$, % | Endothermal peaks, K | Exothermal peaks, K |
|---|---|---|
| 0 | 406—494 | 1063, 1153 |
| 17 | 409—511 | 1140, 1183, 1283 |
| 25 | 384—499 | 1135, 1183, 1243 |
| 46 | 367—463 | 1123, 1273, 1283 |
| 68 | 367—444 | 1110, 1243, 1277 |
| 100 | 386—441 | 1110, 1277 |

$Ca^{ex}_{0.53}Tl^{ex}_{0.47}$-A について得られた測定結果をまとめて Table 1 に示す。

Fig. 7 に ($Tl^{ex}$, Na)-A の $Tl^+$ イオン交換率に対する示差熱曲線の変化を示す。全ての示差熱曲線において，700 K 以下の低温域では脱水によって，373 K および 473 K 付近に 2 つの幅の広い吸熱ピークが現われた。そして 1000 K 以上の高域では 2 つまたは 3 つの鋭い発熱ピークが現われた。それらを Table 2 にまとめて示す。$Na_{1.00}$-A の最も低温に出現する発熱ピークは $Tl^+$ イオンで交換することにより高温側へシフトするが，$Tl^+$ イオン交換率が増加すると 1140 K から 1110 K へとわずかに低温側へシフトした

また熱重量曲線は脱水過程において ($Tl^{ex}$, Na)-A が，全て単位胞当たり 20 から 27 個の水分子を吸着していることを示めしていて，吸着水分子数を結晶性の目安としてみると ($Tl^{ex}$, Na)-A は全て結晶構造を保っていることを示唆している。高温においては，$Na_{1.00}$-A には認められなかったが，($Tl^{ex}$, Na)-A では最も低温側に出現する発熱ピークに対応して重量の減少が認められ，それは $Tl^+$ イオン交換率に比例して著しかった。

### 3.4 X 線 回 折

原料の $Na_{1.00}$-A およびそのイオン交換によって得られた ($Tl^{ex}$, Na)-A, $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$-A および $Ca^{ex}_{0.53}Tl^{ex}_{0.47}$-A の水和状態の粉末 X 線回折パターンは全てが結晶質であることを示した。$Tl^{ex}_{0.46}$-$Na_{0.54}$-A については，反復吸脱着を行なったものも，行なわないものと全く同一のパターンを示した。また $Na_{1.00}$-A, $Tl^{ex}_{0.17}Na_{0.83}$-A, $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A, $Tl^{ex}_{0.68}Na_{0.32}$-A, $Tl^{ex}_{1.00}$-A およびモレキュラーシーブ 3 A について，10 K/min の昇温速度で加熱処理を行ない途中の回折パターンを調べてみると，$Na_{1.00}$-A は 1023 K では加熱処理をしていないものと同じであり，1103 K では 1023 K 以下とは回折ピークの位置は変化しないが，回折強度に変化が認められ，低角部のパターンでは回折強度が著しく増加し，高角部では著しく減少した。これは G. T. Kokotalio および S. L. Lawton[5] がこのようなパターンを示めす構造を α-phase と各付けたものに相当する。さらに 1273 K では nepheline の回折パターンを示した。$Tl^{ex}_{0.17}Na_{0.83}$-A では，1103 K においては未処理のものと同じであり，1143 K では非晶質，1223 K では carnegliete, 1473 K では nepheline の回折ピークを示した。$Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$-A は 1112 K において未処理のものと同じ回折パターンであり，1173 K では非晶質，1263 K では nepheline の回折パターンを示した。$Tl^{ex}_{0.68}Na_{0.32}$-A は 1093 K では未処理のものと同じ回折パターン，1223 K では非晶質，1263 K および 1473 K では，A 型ゼオライトにはないいくつかの鋭い回折ピークをもった回折パターンが得られたがその同定はできなかった。$Tl^{ex}_{1.00}$-A は 1093 K では未処理のものと同じであり，1173 K では非晶質，1473 K では $Tl^{ex}_{0.68}Na_{0.32}$-A のそれと同様の回折パターンが得られた。

## 4. 考　　察

### 4.1 $Tl^+$ イオンのサイト選択性

$Na_{1.00}$-A[10] および $Tl^{ex}_{1.00}$-A[11] 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。すなわち理想組成の脱水 $Na_{1.00}$-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）に位置している。各サイトは1つのサイトに1個のカチオンを伴うことができる。脱水 $Tl^{ex}_{1.00}$-A 型ゼオライトでは，カチオンサイトは $Na_{1.00}$-A とはわずかに異なり，酸素6員環中央の $\alpha$-cage 側（サイトI）および $\beta$-cage 側（サイトIII′），および酸素8員環中央（サイトII）である。それらサイトにはそれぞれ8個，1個および3個の計12個の $Tl^+$ イオンが存在する。

A型ゼオライト中のカチオンを他のカチオンで交換すると，各サイトに存在するカチオンは交換エネルギーが異なるため交換カチオン種によってイオン交換するサイトの順序が決定されることが知られている。このようにカチオンがどのサイトを先に占めるかというカチオンのサイト選択性は特定分子径をもつ分子のイオン交換率に対する吸着等圧線の変化によって推定することができる。サイトIIにあたる酸素8員環はゼオライトの内部空洞（$\alpha$-cage）へ通ずる戸口にあたるためそのサイトに存在するカチオンの大きさによって，有効細孔径が変化し，吸着分子の大きさに制限を生ずる。したがって，$Na^+$ イオン（イオン半径0.95 Å）より大きな $Tl^+$ イオン（イオン半径1.40 Å）がサイトIIを占めると戸口が狭まり，ある大きさ以上の分子径をもつ分子の吸着は阻害される。Fig. 2に示したエタンの吸着等圧線は，$Tl^+$ イオン交換率約33%，すなわち $Na^+$ イオンと交換する12個の $Tl^+$ イオンのうちはじめの4個が交換したときエタン吸着量は著しく減少した。これは $Tl^+$ イオンが初期にサイトIIの $Na^+$ イオンを追い出してその位置を占めるために戸口が狭まり分子径が4.0 Åのエタンが吸着できなくなったものと考えられ，$Tl^+$ イオン交換率33%以上のものは，有効細孔径がモレキュラーシーブ3Aとほぼ同じく3 Åになったことを示している。なお，この吸着等圧線からは，$Tl^+$ イオンのサイトIIIの $Na^+$ イオンとの交換についての正確な情報は得られないが，水サイトIIIにある $Na^+$ イオンは，和状態ではその位置が明らかではないことから，エネルギー的に最も不安定であると考えられるため，交換は最も先に起こると推定される。そしてその $Tl^+$ イオンがサイトIII′を占めるものと思われる。したがってサイトIII′とIIに先に入ったとき交換率は4/12＝33%となり，上述の吸着等圧線の変化をより良く説明できる。これらの結果をまとめてFig. 8に $(Tl_{ex}, Na)$-A におけるイオン交換スキームを示す。このことからA型ゼオライトにおいて $Tl^+$

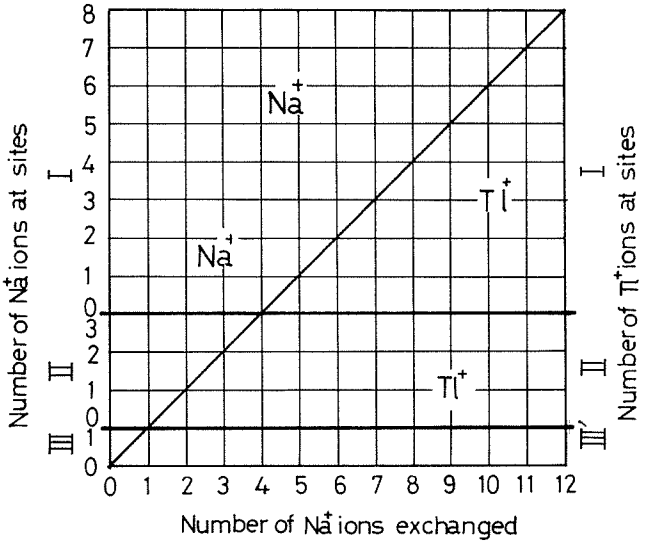


**Fig. 8.** Ion exchange scheme of $(Tl^{ex}, Na)$-A zeolite.

イオンはすでに知られている $K^+$ イオン[2,9]と同じサイト選択性をもつことが明らかとなった。

$Na_{1.00}$–A および $Tl^{ex}_{1.00}$–A の結晶構造を形成している 72 個の 0, 24 個の Al および Si 原子の位置も精密 X 線解析により明らかにされているが, ($Tl^{ex}$, Na)–A におけるカチオンの交換順序は, Fig. 8 に示したとおりであるとすれば, いろいろな交換率について次式によってゼオライト結晶内の静電ポテルシャルを計算することができる。

$$V_j = \sum_{i=1}^{N} (Q_i/r_{ij}) \qquad [V]$$

ここで $Q_i$ はゼオライト構造にある原子 $i$ の電荷, $r_{ij}$ は原子 $i$ と $j$ 点間の距離, $V_j$ は $j$ 点の静電ポテンシャルである。吸着分子はゼオライト空洞内へ拡散するときには酸素 8 員環を通過しなければならないので, その場の強さと吸着能とに密接な関連があるであろう。そこで酸素 8 員環中央における静電ポテンシャルを計算し, その結果を Fig. 2 に示した。$Na^+$ イオンを $Tl^+$ イオンで交換すると酸素 8 員環中央では静電ポテンシャルが $1.46\times10^3$ V から $2.78\times10^3$ V へと強まる。一方 Fig. 2 において $Tl^+$ イオン交換率 0 から 17%, および 46 から 100% の間にわずかな吸着量の増加が認められたが, これは有効細孔径の減少からは説明できない。すなわちイオン交換率に対する吸着量の変化は静電ポテンシャルによる吸引効果と細孔径による分子ふるい作用との重なりで現われる。また細孔径は 33% 以上では減少するが, 静電ポテンシャルは強くなるので強制的な拡散が行なわれ, わずかながら吸着能が増加する。したがって高交換体で吸着平衡に長時間を要した原因となっているのであろう。

### 4.2 $Tl^{ex}$–A の脱水剤としての安定性

A 型ゼオライトの構造安定性とカチオンとの関係について, T. Takaishi および Y. Yatsurugi ら[9]は, 工業用脱水乾燥剤モレキュラーシーブ 3 A の耐久性の悪い原因としてサイト III を占めている $K^+$ イオンが吸着水の存在下で移動し易すいことおよびサイト II を占めている $K^+$ イオンが大きいために酸素 8 員環とは $Na^+$ イオンのそれより強く結合しているが, $K^+$ イオンは酸素 6 員環との相互作用が $Na^+$ イオンよりも弱いことなどを挙げている。そこで $K^+$ イオンの一部を $Ca^{2+}$ イオンで交換することによってサイト III を占める $K^+$ イオンを除き, さらにサイト I の $K^+$ イオンを酸素 6 員環とより強く結合する $Ca^{2+}$ イオンで置き換えることにより, 吸着特性はモレキュラーシーブ 3 A と同一で耐久性の向上した A 型ゼオライトを得ることができた。本研究で使用した $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A は, かれらの考えに基づけば ($K^{ex}$, $Ca^{ex}$)–A の中で最も耐久性が改良された有効細孔径 3 Å のものであるとみなされる。そして本実験においてもこれを実証した (Fig. 3)。

さらに耐熱性を向上させた有効細孔径 3 Å の脱水用 A 型ゼオライトをつくるには, サイト II にある $K^+$ イオンだけを選択的に $K^+$ イオンと同等かより大きなイオン半径, 融点および沸点をもつカチオンで交換できればよいと考えられる。すなわち加熱脱水 (再生) 時の水分子は激しい分子運動を伴って隣接の空洞, さらに外部表面へ拡散して行くが, この場合サイト II にある $K^+$ イオンはその運動の障害となり, 他のサイトの $K^+$ イオンよりも激しい作用を受ける。そこで $K^+$ イオンより大きく重いイオンはサイト II の酸素 8 員環との作用が強く安定に存在すると考えられる。したがって, いま $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A をみれば, サイト II を $K^+$ イオン (イオン半径 1.33 Å, 原子量 39.1) より重く大きな $Tl^+$ イオン (イオン半径 1.40 Å, 原子量 204.4) によって占められ, サイト I は $Na^+$ イオンで占められ, さらにサイト III′ も $Tl^+$ イオンで占められていて非常に安定なカチオン分布をしていることがわかる。また, これは有効細孔径が約 3 Å である。これらの結果から $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A がモレキュラーシーブ 3 A や改良品の ($K^{ex}$, $Ca^{ex}$)–A よりも脱水剤として耐久

性が優れていることを予想できる。

はじめに述べたように，A型ゼオライトの結晶構造は，カチオン交換，加熱脱水あるいは高温加熱処理によって崩壊する。A. Dyer, R. B. Gettins および A. Molyneux[12] らによれば，$Ba^{ex}$–A は室温でも脱水によって結晶構造が崩壊するが，それは水和状態では，吸着水分子によって，酸素6員環にある $Ba^{2+}$ イオンと負電荷をもつゼオライト骨格との間の電荷不均衡が弱められているが，脱水が進行するとともに，それらの間の電荷不均衡が強まり，静電力によって $Ba^{2+}$ イオンが酸素6員環から移動するためとしている。そのことが $Ba^{ex}$–A の構造崩壊の原因であると報告している。

また Dyer および Gettins[13] は $Ca^{ex}$–A において，1つの $Ca^{2+}$ イオンは酸素6員環と8員環に共有されている2つの酸素原子および3つの水分子を配位しているので，30個の吸着水分子のうち18個だけが "structured water" であり，残りの12個は "free water" であると報告している。さらに R. Y. Yanagida, T. B. Vance Jr. および K. Seff[14] らは水和状態の $Mn^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A の X 線解析によって，$Mn^{2+}$ は6員環の3つの酸素原子および2つの水分子 (structured water に相当) を配位しているが，他に水素結合を形成している水分子 (free water に相当) があることを明らかにしている。このように吸着水分子はゼオライト空洞内で液体に近い状態にあると思われ，昇温によって水分子を脱着する時には，液体状態から気体状態への相変化を伴い，分子運動が急激に活発になり，ゼオライト骨格と激しく衝突しながら隣接の空洞および外部表面へと拡散し脱離していく。このとき吸着水分子のうち structured water は free water より高温で脱着し，またその量も多いので，ゼオライト骨格への影響はより大きいと考えられる。

そこで，示差熱分析および熱重量分析による吸着水分子の脱着過程を観察すると $Na_{1.00}$–A，$Tl^{ex}_{1.00}$–A および $Ca^{ex}_{1.00}$–A では，それぞれ昇温に伴なって2つの吸熱ピークが現われる。より低温側に現われるものは全てについて 343 K 前後においてであり，より高温側に現われるものは，交換カチオンによって異なるが，それぞれ 428, 373 および 453 K においてである。より低温で出現する吸熱ピークはゼオライトの骨格との間には直接の相互作用がほとんどない free water であり，成分カチオンの種類の違いによらずほぼ同じ温度で脱着すると考えられる。より高温で出現する吸熱ピークはカチオンに配位した structured water であり，出現温度の順に強く吸着しているものと考えられ，このことはそれぞれのイオンの水和熱が，$Na^+$ イオン 114 kcal/mol, $Tl^+$ イオン 107 kcal/mol, $Ca^{2+}$ イオン 377 kcal/mol であることからも推定できる。$K^+$ イオンは水和熱が 94 kcal/mol なので，$Tl^+$ イオンおよび $Na^+$ イオンとほぼ同じ温度に吸熱ピークが出現するであろう。したがって Fig. 5 に示した $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A の 343 K および 443 K に現われる吸熱ピークは，それぞれ free water および $Na^+$ イオンと $K^+$ イオンに配位した structured water が一緒に脱着することを示し，$K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A の 343 K, 443 K および 493 K に現われるピークはそれぞれ free water, $K^+$ イオンに配位した structured water および $Ca^{2+}$ イオンに配位した structured water の脱着を示し，$Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A の 413 K に現われる吸熱ピークは free water, $Na^+$ イオンおよび $Tl^+$ イオンに配位した structured water が一緒に脱着することを示している。以上のことから水分の脱着がゼオライトの結晶構造の崩壊に導く効果は，$K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A > $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A > $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A の順になると推定される。

これらの推定は Fig. 3 に示した水蒸気の反復吸脱着の結果によって明確に検証することができた。すなわち，$Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A は 823 K の反復吸脱着においてもその吸着能は全く不変であり，モレキュラーシーブ3A や $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A がほぼ失活する 773 K における反復吸脱着においてもほとんどその能力を失わない。

### 4.3 $Tl^{ex}$–A の熱安定性

ゼオライトにおいては示差熱分析の昇温に伴ない高温域に2つから3つの発熱ピークが出現する。併行して行なったX線回折の結果から最も低温側の発熱ピークはゼオライトの結晶構造崩壊に対応し，より高温側のそれは，他の安定相への転移に対応していることがわかった。したがってゼオライトの結晶構造崩壊に対応する低温側の発熱ピークの出現温度が，$Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A 1123 K，$K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{.61}$–A 1153 K および $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A 1183 K であることから，結晶構造が $Tl^{ex}_{0.45}$-$Na_{0.54}$–A＜$K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A＜$K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A の順に安定であることが示される。この結果はさきに述べた水分の反復吸脱着において見い出された構造安定性の順序とは全く異なる。その理由としては，水分の反復吸脱着は低温域で行なわれるため，ゼオライト骨格と脱着水，特に structured water との相互作用の結果からのみ構造崩壊が導かれるが，示差熱分析の結果は，ゼオライト骨格構造全体の温度変化によるものであることとの相違に起因することが考えられる。したがってA型ゼオライトの構造安定性は，単純加熱に対する安定性と反復吸脱着に対する安定性とは同一に論じられないことがわかった。

なお，Fig. 5 において ($Tl^{ex}$, Na)–A の構造崩壊に対応する発熱ピークは，$Tl^+$ イオンで交換することによって $Na_{1.00}$–A のそれよりも高温側へと移るが，$Tl^+$ イオン交換率の増加とともにわずかに低温側へ移る。その理由は，($Tl^{ex}$, Na)–A のカチオン分布と関係があるためと考えられる。すなわち $Na_{1.00}$–A ではサイトIにある8個の $Na^+$ イオンはゼオライト骨格と強く結合しているが，サイトIIにある3個およびサイトIIIにある1個の $Na^+$ イオンとの結合は弱い。この $Na_{1.00}$–A を $Tl^+$ イオンで交換していくと，**4.1** の結果から $Tl^+$ イオン交換率 33% まではサイトIIIおよびサイトIの $Na^+$ イオンが $Tl^+$ イオンと交換する。これらのサイトに入った $Tl^+$ イオンは $Na^+$ イオンより強く骨格と結合するためにゼオライトの構造安定性も向上する。しかし 33% 以上の交換率においては，$Tl^+$ イオンがサイトIに入るが，骨格との結合は弱いために構造安定性は逆に低下することになると考えられる。

他方，永瀬[8]によればA型ゼオライトの水の反復吸脱着によって水分吸着量および吸着速度が減少した試料は，未使用のものとX線回折パターンに全く変化がないことおよび微粉砕すると水分吸着量および吸着速度がある程度回復することから，吸着能はA型ゼオライトの構造が崩壊したことによって劣化したのではなく，粒子の外表面だけが変化して水を浸透させなくなるためと考えられている。しかし，著者らの研究における反復吸脱着によって劣化した $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A および $K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A は微粉砕して再生しても減少した吸着容量および吸着速度は全く回復しないこと，また示差熱分析によって高温部に現われる発熱ピークおよびX線回折ピーク強度が減少し幅が広くなっていることなどから，それらが構造崩壊を起こしていることが示唆される。それゆえ脱水剤としての失活はA型ゼオライトの結晶構造がある程度崩壊した結果によるものと考えられる。したがって，Fig. 3 に示した反復吸脱着の結果は $Tl^{ex}_{0.46}Na_{0.54}$–A, ＞$K^{ex}_{0.39}Ca^{ex}_{0.61}$–A＞, $K^{ex}_{0.75}Na_{0.25}$–A の順に安定性が向上することを直接示しており，これは DTA の吸熱ピークの解析結果からの推定と一致する。

以上 $Tl^+$ イオンについて述べたように，ほかの種々のカチオンのサイト選択性をさらに広範かつ系統的に明らかにすることによってA型ゼオライトの改良を期待できよう。

本研究における粉末X線回折測定には東海大学海洋研究室石井次郎教授，示差熱分析測定には本学応用化学第6講座土田猛助手の労をわずらわした。ここに感謝の意を表する。

## 引 用 文 献


1) Barrer, R. M., Meier, W. H.: Trans. Faraday. Soc, 54 (1958), p. 1074.
2) Breck, D. W., Eversole, W. C., Milton, R. M., Reed, T. B., Thomas, T. L.: J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956), p. 5963.
3) Sherry, H. S., Walton, W. F.: J. Phys. Chem. 71 (1967), p. 1457.
4) Ser. 101, America Chemical Soc. Washington D. C. 1471, p. 443.
5) Kokotalio, G. T., Lawton, S. L.: Proc. 3rd. International Conf. Molecular sieves (1973), p. 144.
6) Gal, I. J., Jankovic, O., Malcic, S., Radovanov, P., Todcrovic, M.,: Trans. Faraday. Soc. 67 (1971), p. 999.
7) Matsumoto, S., Nitta, M., Ogawa, K., Aomura, K.: Bull. Chem. Soc. Japan. 48 (1975), p. 1169.
8) 永瀬： 石油誌 14 (1971), p. 101.
9) Takaishi, T., Yatsurugi, Y., Yusa, A., Kuratomi, T.: JCS Faraday. Transactions. I. 71 (1971), p. 97.
10) Yanagida, R. Y., Amoro, A. A., Seff, K.: J. Phys. Chem. 77 (1973), p. 805.
11) Riley, P. E., Seff, K., Shoemaker, D. P.: J. Phys. Chem. 76 (1972), p. 2593.
12) Dyer, A., Gettins, R. B., Molyneux, A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968), p. 2823.
13) Dyer, A., Gettins, R. B.: J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970), p. 319.
14) Yanagida, R. Y., Vance Jr., T. B., Seff, K.: Inorg. Chem. 13 (1974), p. 723.