

# ゼオライト

Vol. 2 No. 1  
1985

---

## 目 次

---

解説 固体高分解能NMRによるゼオライト  
のキャラクタリゼーション  
……………中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光… 1

トピックス 新組成ゼオライト  
リン酸アルミニウムモレキュラーシーブ  
……………畠田 公…13

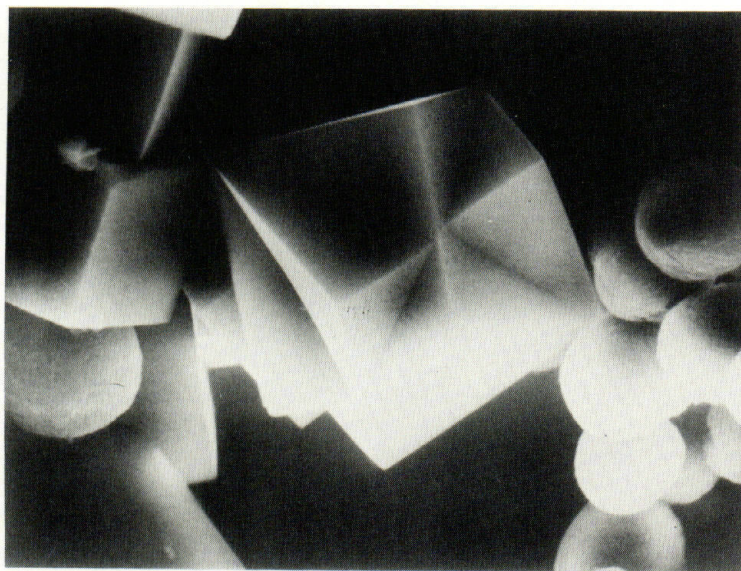
---

最近のニュースから(15) 文献紹介(15)  
最近の公開特許から(18) 国際会議から(19)  
第7回国際ゼオライト会議だより(22)  
昭和60年度総会報告(22) お知らせ(17, 24)

---

ゼオライト研究会





Stereoscan of crystals of zeolite A  
showing penetration twinning

(双晶 60° 回転, 球体はゼオライト P)

(提供: ユニオン昭和)

## 《解 説》

# 固体高分解能NMRによるゼオライト のキャラクタリゼーション

千代田化工建設(株)総合研究所

中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光

## 1. はじめに

従来, 固体試料に対しての核磁気共鳴(NMR)は広幅NMRと呼ばれ, それから得られる情報は通常幅の広い吸収帯からのものであり, 分子の微細構造については有力な情報を提供しなかった。しかし, 近年開発された固体高分解能NMRによれば, マジック角回転(magic angle spinning: MAS)法, 交差分極(cross polarization: CP)法などを併用することにより, 固体試料に対して吸収線幅が狭い感度の良いスペクトルが測定できるようになった。従って分子の電子状態や分子反応性と化学シフトのかかりなども詳細に議論できるようになった。

筆者らも, 最近固体NMRによる触媒研究を試み始めており, 固体NMRのゼオライトに対する応用例や, 問題点などを紹介している<sup>1~4)</sup>。本稿では, 特に触媒としてのゼオライトに対する固体NMRの最近の応用例を幾つか紹介したい。

ゼオライトは固体酸触媒として従来のシリカ-アルミナに代って多くの反応に用いられており, しかもシリカ-アルミナに比べてはるかに高い活性と選択性を有する。ゼオライトの固体酸性はAlとSiの協同作用によって発現すると考えられている。すなわち, ゼオライトは, シリカ-アルミナと比べて整然と $\text{AlO}_4$ と $\text{SiO}_4$ 四面体が三次元的配列を成すところに特徴があり, その酸性質を定量的に把握するには, この配置, 特に $(\text{AlO}_4)^-$  囲りの配位状況を理解する必要がある。

## 2. $^{29}\text{Si}$ -MASNMR

ゼオライトでは, 触媒としてその機能に着目するとき, Si/Al比と, 固体酸性, 及び形状選択性がそのゼオライトを特徴付ける主要因子となる。ゼオライトの同定は, 従来から粉末X線回折法に負う所がほとんどであるが, 構造中のSiとAlのミクロな配置は通常のX線回折からは解らない。しかし,  $^{29}\text{Si}$

-MASNMRを用いれば, ゼオライト構造中の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体に隣接する4個の四面体( $\text{TO}_4$ :  $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ )の種類及び結合様式などが解りSiとAlの位置関係の識別, ゼオライト骨格のSi/Al比の算出が可能である。

## 2.1 アルミノ珪酸塩の $^{29}\text{Si}$ 化学シフトとSi/Al配列

ゼオライトのようなアルミノ珪酸塩では $(\text{SiO}_4)^{4-}$ に隣接する $\text{TO}_4$ のうち $\text{T}=\text{Al}$ である割合が $^{29}\text{Si}$ 化学シフト範囲を支配し, Alが多く占めるにつれて $^{29}\text{Si}$ 化学シフトは低磁場側に移行する。アルミノ珪酸塩のミクロな配置についてSiを核に考えると, 図1に示すように5通りあり, それらに対する $^{29}\text{Si}$ 化学シフト範囲が報告されている<sup>5)</sup>。

この $^{29}\text{Si}$ 化学シフト(範囲)に関しては, 珪酸塩の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合角度<sup>6,7)</sup>や, 各種ゼオライトの $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$  ( $\text{T}=\text{Al}, \text{Si}$ )結合角度<sup>8,9)</sup>, X線スペクトルからの分子軌道エネルギー差<sup>10)</sup>などとの関連で最近議

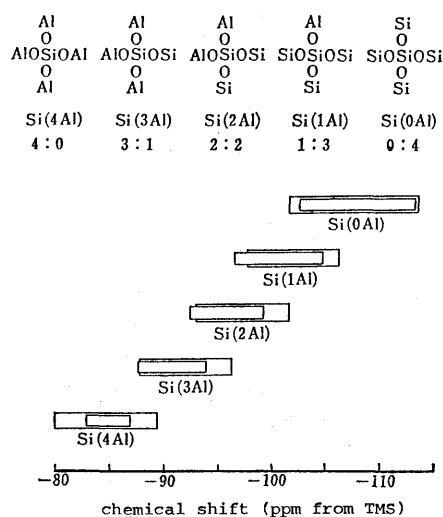


図1 アルミノ珪酸塩の5つの配位形態と $^{29}\text{Si}$ 化学シフト<sup>5)</sup>

論されている。

## 2.2 faujasiteとmordeniteの<sup>29</sup>Si-MASNMR

faujasiteは、Si/Al比の違いによりX型あるいはY型ゼオライトと呼ばれる。図2にはY型ゼオライトの<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルを示す<sup>11)</sup>。主要な4つのピークを図中に示すように帰属し、コンピュータによりガウス型の波形解離を施しその面積比からSi/Al比を算出すると2.6となり、化学分析値2.5とはほぼ一致している。すなわちここでは、ゼオライト骨格のSi/Al比とゼオライト全体を反映するSi/Al比が同じであることを意味している。

Y型ゼオライトの脱アルミニウムによるSiとAlのミクロ配列の変化についての検討例もあり<sup>12~14)</sup>、脱アルミニウムに伴い<sup>29</sup>Si化学シフトは高磁場側に移行し、配列はSi(0Al)が多く含む結果となっている。例として、クロルシラン(SiCl<sub>4</sub>)を用いての脱アルミニウム-シリコン置換過程の<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルの変化を図3に示す<sup>5)</sup>。a)はSi/Al=2.61のNa-Y型ゼオライトであり、これがクロルシランによりb)の様なSi/Al=55でSi(0Al)タイプの構造体に変化する。また、Y型ゼオライトのプロトン交換においても、その操作条件によっては脱アルミニウムが起こることがわかっている<sup>15,16)</sup>。図4

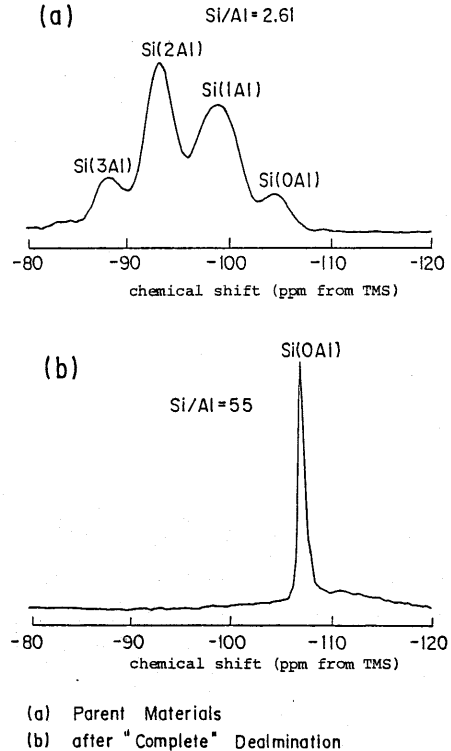


図3 Na-Y型ゼオライトの脱アルミニウムに伴う<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルの変化<sup>5)</sup>

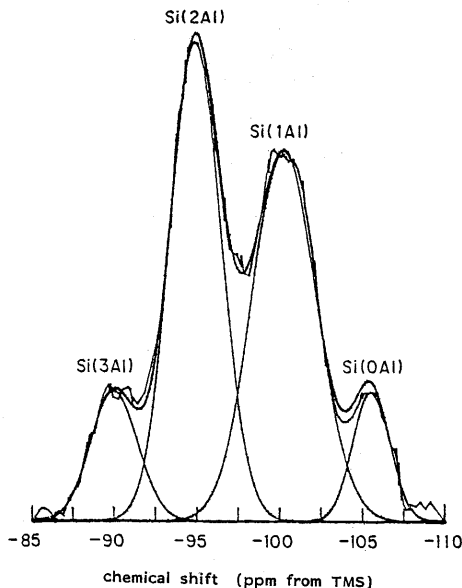


図2 Y型ゼオライトの<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルとコンピュータによる波形解離処理<sup>11)</sup>

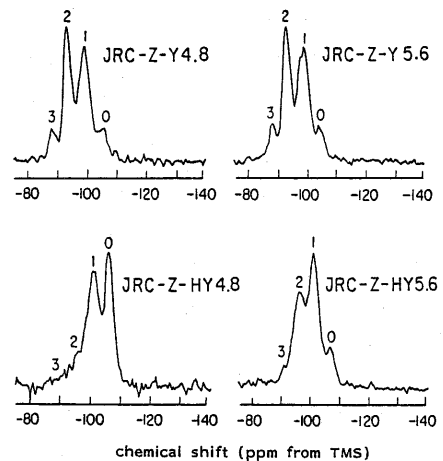


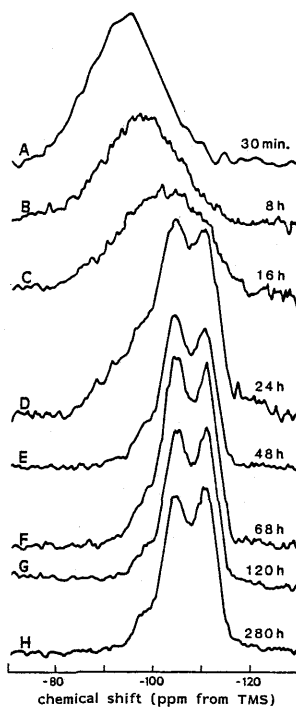
図4 Y型ゼオライトのプロトン交換前後のスペクトルの変化<sup>15)</sup>

上段のスペクトルはプロトン交換前、下段はプロトン交換後。ピーク上の数字はSi(*n*Al)における*n*を表す。

表1 図4の $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルから求められるゼオライト骨格のSi/Al比<sup>15)</sup>

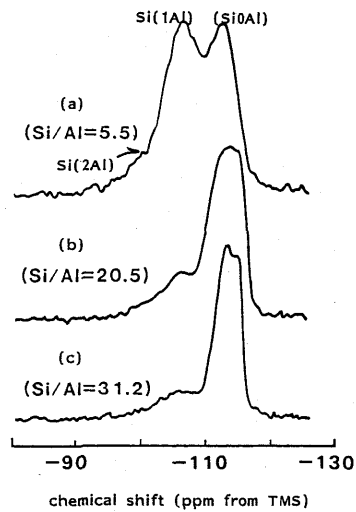
zeolite	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ref}}^{\text{a)}}$	normalized peak area ( $\sum_{n=0}^4 A_{\text{Si}}(n\text{Al})=100$ )					$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}}^{\text{b)}}$
		Si (4Al)	Si (3Al)	Si (2Al)	Si (1Al)	Si (0Al)	
JRC-Z-Y4.8	2.4	—	7.5	42.0	40.1	10.4	2.7
JRC-Z-HY4.8	2.6	—	4.9	11.2	45.6	38.3	4.8
JRC-Z-Y5.6	2.8	—	9.0	37.5	43.7	9.8	2.7
JRC-Z-HY5.6	2.8	—	5.0	36.6	46.9	11.5	3.0

a) Given by the Catalysis Society of Japan.

b) Determined from the  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR Spectrum.図5 mordeniteの結晶化過程における $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルの変化<sup>17)</sup>

および表1に示すように、プロトン交換操作で骨格のSi/Al比が明らかに大きくなっている。

またmordeniteについての $^{29}\text{Si}$ -MASNMRも報告されており、例えば図5に示すような結晶化過程でのスペクトルの変化<sup>17)</sup>や、単純脱アルミニウムに伴うスペクトルの挙動<sup>18)</sup>などが検討されている。mordeniteの単純脱アルミニウムに関しては、その $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルが図6のような変化をする<sup>18)</sup>。このスペクトルの変化より、Si (1Al)の構造が消失するにも拘わらず Si (0Al)の構造は保

図6 mordeniteの単純脱アルミニウムに伴う $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルの変化<sup>18)</sup>

(a)はNaタイプ。

(b)は(a)を4M $\text{HNO}_3$ で90℃、1日処理したもの。(c)は14M $\text{HNO}_3$ で90℃、1日処理したもの。

たれていることがわかる。

## 2.3 ペンタシル構造ゼオライトの

### $^{29}\text{Si}$ -MASNMR

酸素10員環から成るZSM-5, ZSM-11, Silicaliteなどのペンタシル構造ゼオライトに対しても $^{29}\text{Si}$ -MASNMRを基にそのマイクロ構造が検討されている<sup>5, 19~23)</sup>。

第二次構造単位が $\text{T}_8\text{O}_{16}$  (complex 5-1)で酸素10員環から成るZSM-5, ZSM-11などのペンタシル構造物に対しても $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルを基にそのマイクロ構造が検討されている<sup>5, 19~23)</sup>。

Boxhoornら<sup>23)</sup>は、合成ZSM-5におけるカチオン種、熱処理温度などが骨格構造のマイクロ配列に

どのような影響を及ぼすかを調べ、 $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルの吸収線幅、化学シフトの変化として検討している。また戴ら<sup>24)</sup>は合成時に有機塩基を用いずに結晶化させた ZSM-5 に関して  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR を用いて結晶化の挙動を解析している。

図 7 には ZSM-5 の  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルを示す<sup>25)</sup>。主要なピークは  $-112.2\text{ ppm}$  であり、ほかに  $-115\text{ ppm}$  に shoulder として、また  $-105\text{ ppm}$  には  $\text{Si}(1\text{Al})$  に帰属されるピークが現れている。 $-112.2\text{ ppm}$  と  $-115\text{ ppm}$  のピークはいずれも  $\text{Si}(0\text{Al})$  に帰属される。Nagy ら<sup>21)</sup>はこの  $\text{Si}(0\text{Al})$  に帰属されるピークと、ZSM-5 の骨格のユニットセルの基本構造との関係を ZSM-11 との比較で検討している。ZSM-5 と ZSM-11 の  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルで  $\text{Si}(0\text{Al})$  に帰属されるピークのうち、弱いピークとして現れる  $-115\text{ ppm}$  の方は、ZSM-5 及び ZSM-11 のユニットセル中で 4 員環に組み込まれている Si に起因するとしている。すなわち、 $-115\text{ ppm}$  の ZSM-11 と ZSM-5 におけるピーク強度比  $I_{(-115)}\text{ZSM-11} / I_{(-115)}\text{ZSM-5}$  はどの  $\text{Si}/\text{Al}$  比の場合でもおよそ 2 に収束しており、ZSM-5 と ZSM-11 の骨格のユニットセル中に 4 員環構造が、それぞれ 4 個と 8 個存在することとよく対応すると論証している。

この ZSM-5 と ZSM-11 の骨格、空孔構造の差異と反応選択性の違いについては最近のトピックス

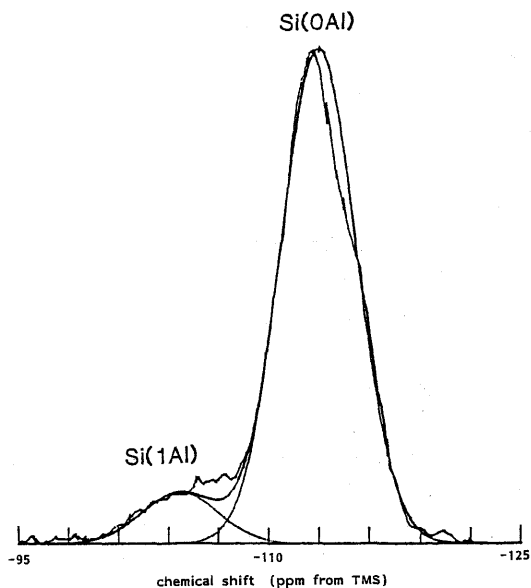


図 7 ZSM-5 の  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトル<sup>25)</sup>

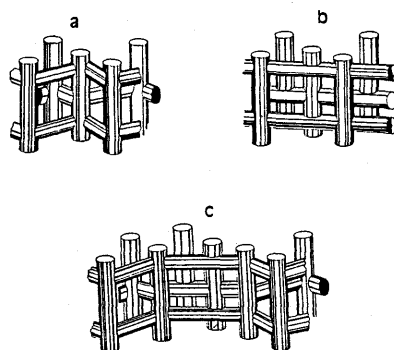


図 8 ペンタシル構造ゼオライトの空孔構造モデル<sup>26)</sup>

a, ZSM-5; b, ZSM-11;  
c, ZSM-5 と ZSM-11 の中間体

の一つでもある。Kokotailo と Meier<sup>26)</sup>によれば、ZSM-5/ZSM-11 中間体も存在し、その空孔構造として図 8 に示すように ZSM-5 と ZSM-11 を合わせたような空孔構造が提唱されている。このような ZSM-5/ZSM-11 の中間体は Thomas ら<sup>27)</sup>によって高分解能電子顕微鏡で直接観察され、その存在が確認されている。将来的にはこのような中間体の同定、確認も NMR によって行われるようになる。

Silicalite は ZSM-5 と同じく酸素 10 員環より成る骨格構造をもつ<sup>28)</sup>。それは実質的に Al を全く含まない化学組成を有するが、他方 ZSM-5 も合成時にその  $\text{Si}/\text{Al}$  比を 10～約 30000 まで制御可能である<sup>50)</sup>ので、Si と Al の組成比だけでの両者の判別(定義)が難しい。Fyfe ら<sup>19)</sup>は  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR 及び後述の  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR による検討結果より、Silicalite は、ZSM-5 に帰属せざるを得ないとしている。

## 2.4 その他のゼオライトの $^{29}\text{Si}$ -MASNMR

ZSM-39 は、Schlenker ら<sup>29)</sup>により報告された高シリカ型で Fd 3m 空間群に属する合成ゼオライトであるが、 $\text{Si}/\text{Al}$  比の異なる 2 種類の試料について  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR の化学シフト、各吸収ピークの面積比、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )などが調べられている<sup>30)</sup>。

また ZSM-34<sup>31)</sup>と ZKU-2<sup>32)</sup>はいずれも、メタノールを原料とし低分子オレフィンを選択的に生成せしめるゼオライト触媒として報告されており、通常の X 線回折では両者は極めて類似した offretite 系ゼオライトのパターンを与え、区別が難しい。しかし両試料の  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルは、図 9 に

示す如く、SiとAlのマイクロ環境が明らかに異なっていることがわかる<sup>38)</sup>。

さらに、Ga-faujasiteやGa-sodaliteについても、<sup>29</sup>Si-NMRによる構造解析例が報告されている<sup>34, 35)</sup>。ゼオライトのframework中のAl<sup>3+</sup>は同族元素であるGa<sup>3+</sup>で比較的容易に置換され、GaはAlの場合と同様にSiと一定の秩序度 (ordering) を保

つことになる。

その他、A型ゼオライトの合成過程における<sup>29</sup>Si-MASNMRの挙動<sup>36)</sup>、各種ゼオライトのSi/Al比の違いと<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルの変化<sup>37~39)</sup>などの研究がある。図10には、offretite, erionite, ゼオライトΩの低Si/Al比と高Si/Al比における<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルの変化を示す<sup>39)</sup>。

## 2.5 <sup>29</sup>Si-MASNMRの測定に関して

一般にゼオライト系では観測核<sup>29</sup>Siに<sup>1</sup>Hが直接結合していない構造をもつ場合が多く、またシラノール基Si-OHも極めて少ないと考えられ、このような場合は、CP (Cross Polarization) 法を併用しない方が良い。参考までに図11に、CP法を併用した場合と併用しない場合のZSM-5の<sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルを示す<sup>40)</sup>。

また、<sup>29</sup>Si-NMRの測定では、<sup>29</sup>Siスピン-格子緩和時間( $T_1$ )がスペクトルの定量性に対し、重要な因子となる。通常の合成ゼオライトでは常磁性物質が含まれないので、 $T_1$ は比較的長い値をもつ。しかし、渡部ら<sup>41)</sup>も報告しているように、天然ゼオライト、あるいは故意に常磁性金属カチオンを含有させた合成ゼオライトでは、常磁性物質が $T_1$ を短くする役割を果たす。したがって $T_1$ 測定によりあるいはESR (電子スピン共鳴) の併用により、逆にゼオライト中の常磁性物質の挙動を検討することができよう。

<sup>29</sup>Si-MASNMR測定における $T_1$ について、水和ゼオライトを対象にした検討例<sup>42)</sup>もある。

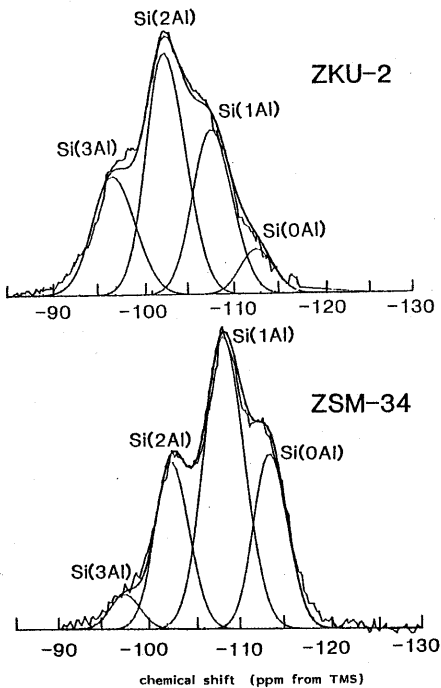


図9 2種類の offretite 系ゼオライトの<sup>29</sup>Si-MASNMR スペクトル<sup>38)</sup>

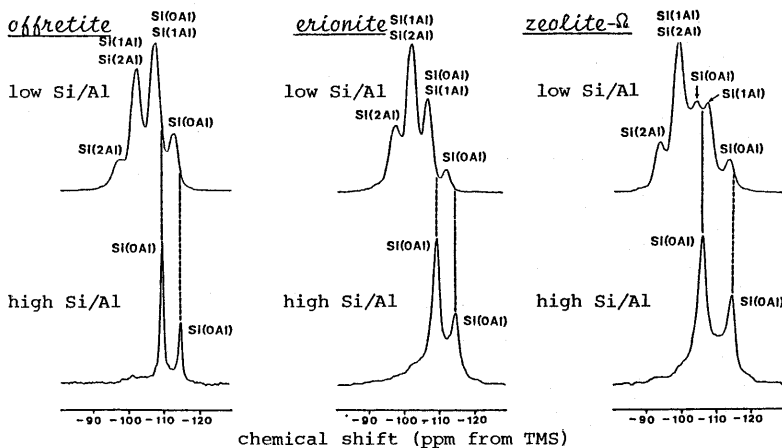


図10 offretite, erionite およびゼオライトΩの<sup>29</sup>Si-MASNMR スペクトル<sup>39)</sup>

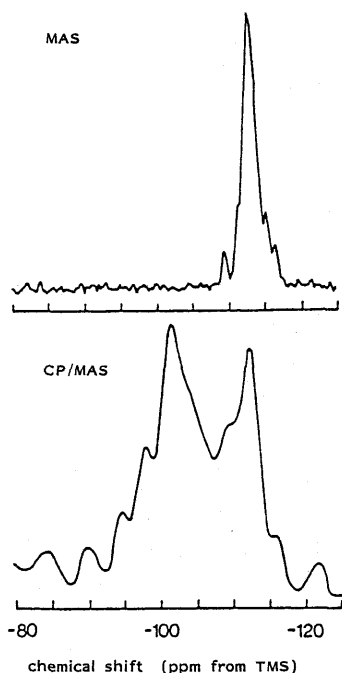


図11 ZSM-5 (Si/Al=1000) の $^{29}\text{Si}$ -MASNMRにおけるCPの影響<sup>40)</sup>

### 3. $^{27}\text{Al}$ -MASNMR

#### 3.1 $^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトルより得られる情報

ゼオライトの骨格にはLoewenstein則<sup>48)</sup>のため、 $\text{Al}(\text{4Si})$ タイプのAlしか存在しないので骨格のAl (tetrahedral site)に起因する $^{27}\text{Al}$ -MASNMRピークは只一本しか現れない。したがって $^{27}\text{Al}$ -NMRからはAl原子に関する配位状態や量的な情報が得られるが、 $^{29}\text{Si}$ -MASNMRとは異なり、ゼオライト骨格におけるSiとAlの配置に関しては、Loewenstein則を確認するにとどまる。しかし $^{27}\text{Al}$ の共鳴吸収は非常に感度が良く、微量のAlでも検出できる特徴がある。化学シフト値は“配位状態”に対し、通常51.5~65.0 ppmにはAlが4配位状態でしかもframework構造に組み込まれる正四面体(tetrahedral)構造、0 ppm近辺にはAlが6配位状態の解離型正八面体(octahedral)構造、また100 ppm近辺には、 $\text{Na}^+(\text{AlCl}_4)^-$ などのような解離型正四面体構造にそれぞれ起因するピークが現れる。また試料によっては含有Alの濃度が同じであっても、 $\text{Al}^{3+}$ 周りの相互作用の相違により、異なった化学シフト値をもつことがある。

#### 3.2 各種ゼオライトの $^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトル

$^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトルは、ゼオライトの結晶成長過程<sup>44~47)</sup>、脱アルミニウム処理による構造変化<sup>12, 46, 48)</sup>、また熱処理などによる挙動<sup>20, 22)</sup>の検討に応用されている。図12はH-ZSM-5の各種処理による $^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトルの変化である<sup>22)</sup>。(d)においてoctahedral構造に起因するピークが顕著に現れている。また、プロトン交換前後でのY型ゼオライト<sup>15, 16)</sup>(図13)や、ZSM-5<sup>24)</sup>(図14)の $^{27}\text{Al}$ -MASNMRスペクトルの挙動、仙洞田ら<sup>49)</sup>による酸を用いた脱アルミニウムに伴う $^{27}\text{Al}$ -MASNMRスペクトルの変化などの報告もある。

$^{27}\text{Al}$ -NMRをゼオライトの同定、区別に用いた例も報告されている。Fyfeら<sup>19)</sup>はSilicalite<sup>28)</sup>の $^{27}\text{Al}$ -MASNMRスペクトルを測定したところ、Alのtetrahedral構造(ゼオライト骨格中に存在)に起因する吸収ピークが明瞭に現れると報告している。これは合成時に意図的に混入させたものでないにしても実際にはゼオライト骨格にAlが組み込まれていることになりこのSilicaliteはSi/Al比の高いZSM-5ということになる。

Haagら<sup>50)</sup>は、 $n$ -ヘキサンクラッキング反応活性の指標となる $\alpha$ 値とHZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

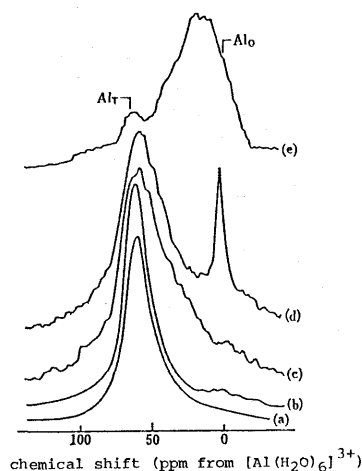


図12 HZSM-5と各種処理されたHZSM-5の $^{27}\text{Al}$ -MASNMRスペクトル<sup>22)</sup>

(a) HZSM-5 (parent), (b) 550°C、空気雰囲気下で焼成したHZSM-5、(c) 650°C、スチーム雰囲気下で焼成したHZSM-5、(d) 550°C、12時間クロルシラン処理したHZSM-5、(e) Si/Al=30、550°C、クロルシラン処理したHZSM-5。Al<sub>O</sub>はoctahedral、Al<sub>T</sub>はtetrahedralを表す。



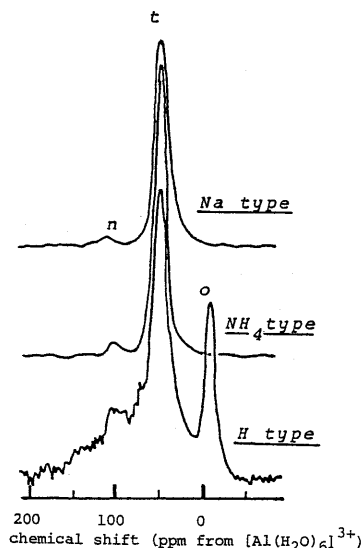


図13 Y型ゼオライトの脱アルミニウムに伴う $^{27}\text{Al}$ -MASNMR スペクトルの変化<sup>16)</sup>

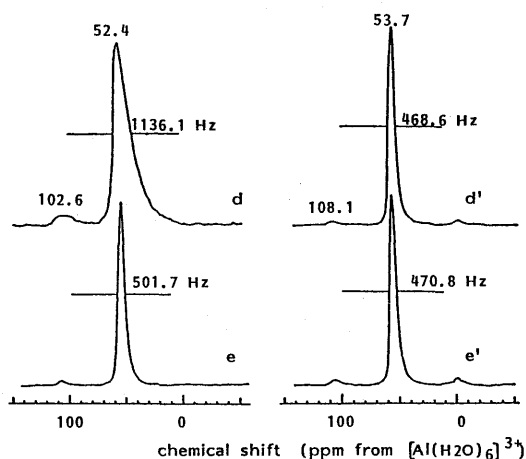


図14 Na-ZSM-5 (d, e) と H-ZSM-5 (d', e') の $^{27}\text{Al}$ -MASNMR スペクトル<sup>24)</sup>

比の関係を論じており、図15のように $\alpha$ 値はAlの濃度に依存すると共に、ゼオライト骨格中の4配位のAlに起因する $^{27}\text{Al}$ 共鳴吸収ピークの強度と良い比例関係(図16)にあることを報告している。そしてこのような4配位のAlは含有量が100万分の1以下でも触媒機能として有効であるので触媒活性の解釈に際しては注意が必要であるとしている。

その他、ZSM-5の水和/脱水に伴う $^{27}\text{Al}$ 四重極核周りのマイクロ環境を調べ、Alの配位状態、Al-O

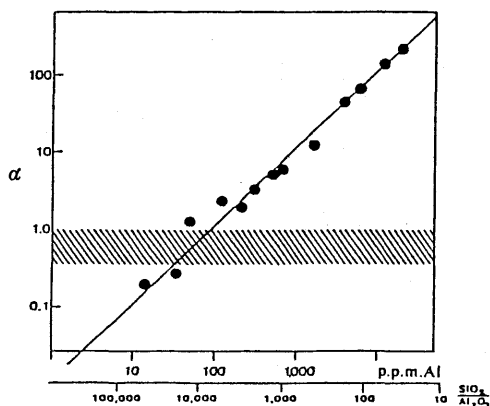


図15 HZSM-5中のアルミニウム濃度に対するヘキサクラッキング活性( $\alpha$ )<sup>50)</sup>

斜線部の領域は $\alpha \approx 1$ で、クラッキングプロセスでの活性レベル。

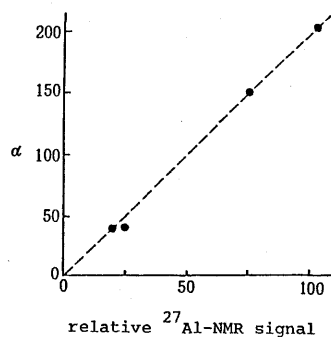


図16 HZSM-5の活性と四配位のAlに帰属される $^{27}\text{Al}$ -NMR信号強度<sup>50)</sup>

結合距離などを論じている例<sup>51)</sup>や、各種カチオンで交換されたA型ゼオライトについて $^{27}\text{Al}$ -MASNMRを測定、格子外の $\text{Al}(\text{OH})^-$ や $\text{AlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の状態を調べている例<sup>52)</sup>もある。

#### 4. $^{13}\text{C}$ -MASNMR

これまで述べてきたようにゼオライトの骨格構造の解析に対しては、 $^{29}\text{Si}$ -及び $^{27}\text{Al}$ -MASNMRが有効である。これに対し、 $^{13}\text{C}$ -MASNMRは、ゼオライト合成時に有機化合物を添加した場合、ゼオライト骨格中のゲスト分子としての有機化合物のconfigurationなどの相互作用<sup>53)</sup>、有機化合物そのものの量的、質的变化の様子<sup>54)</sup>を知るのに有効であるし、またゼオライトを触媒として用いた時のゼオライト表面に吸着した物質の同定、動的変化の検討

にも欠かせない。触媒表面種の NMR については、篠田らによる詳しい総説<sup>55)</sup>がある。

Gabelica ら<sup>54)</sup>は, tetrapropylammoniumbromide (TPABr) とそれを添加して合成した ZSM-5 の  $^{13}\text{C}$ -MASNMR を測定して, TPABr とゼオライト骨格との相互作用を検討している。図 17 に示すように, 結晶成長と共に  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  の共鳴吸収ピークが鋭くなっており, また  $\text{C}_3$  (TPABr の末端メチル

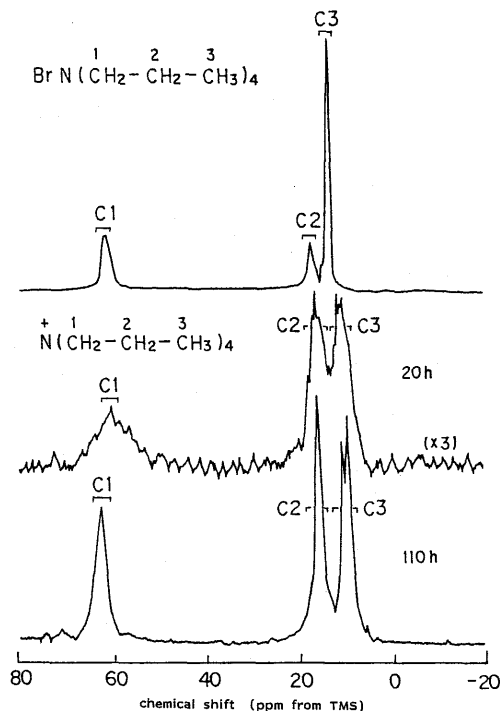


図 17 TPABr と, TPABr 添加 ZSM-5 の CP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル<sup>54)</sup>  
図中の時間は合成時間を表す。

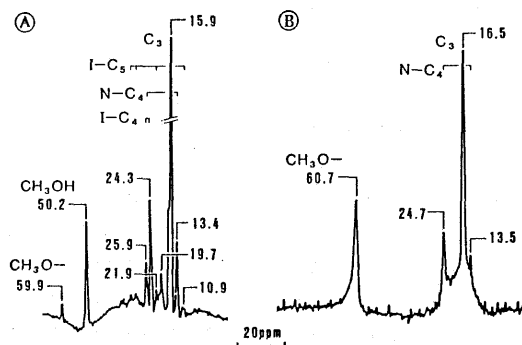


図 18 HZSM-5 (A) と H-モルデナイト (B) 上でのメタノール転換反応後の CP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル<sup>57)</sup>

基)の共鳴吸収ピーク強度が相対的に弱くなっている。また生成物や中間生成物の同定にも  $^{13}\text{C}$ -MASNMR は利用されており, Derouane ら<sup>56, 57)</sup>による HZSM-5, H-モルデナイト上でのメタノール転換反応後の触媒上の炭素質の同定例(図 18)や, Nagy ら<sup>58)</sup>による  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  交換の ZSM-5 とモルデナイト上での *i*-プロパノールの反応を検討している例などがある。

## 5. $^1\text{H}$ -MASNMR

Thomas の紹介<sup>27)</sup>によれば, Pfeifer と Freude<sup>59)</sup>は,  $^1\text{H}$ -MASNMR により  $\text{NH}_4^+$ -Y 型ゼオライト中の OH の結合形態を検討しており, 3 つの結合タイプに分けられるとしている。すなわち最高磁場側 (1.8 ppm) には骨格中の Si に結合する non-acidic OH (いわゆる terminal OH), 3.9~5.6 ppm には acidic OH (structural OH) が, さらに最低磁場側 (7.7~7.5 ppm) には主として  $\text{NH}_4^+$  イオンにそれぞれ帰属されるプロトンが共鳴吸収される。

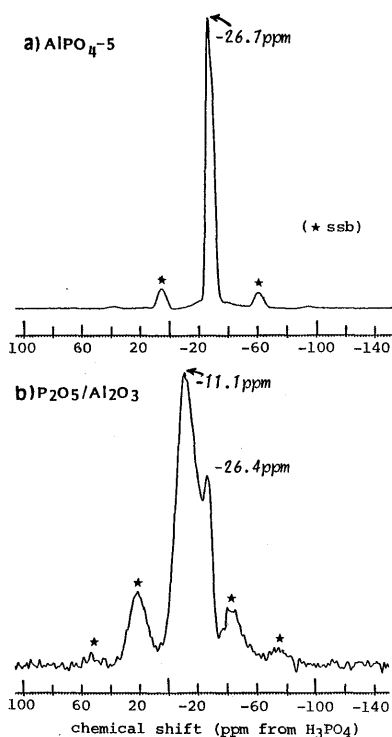
また Scholle ら<sup>60)</sup>は, Si/Al 比, イオン交換率の異なる各種 HZSM-5 に対して,  $^1\text{H}$ -MASNMR を測定, 2 つの共鳴吸収ピークをもつスペクトルを得て, 低磁場側ピークを Si-OH-Al, 高磁場側ピークを  $\equiv\text{SiOH}$  としている。さらに Scholle ら<sup>61)</sup>は,  $^1\text{H}$ -MASNMR と  $\text{NH}_3$  昇温脱離法を併用し, Brønsted 酸点が, H-borolite に比べ, HZSM-5 の方で強いことを論じている。

## 6. $^{31}\text{P}$ -MASNMR

$^{31}\text{P}$  は  $^{27}\text{Al}$  と同様 100% isotopic abundance であるので, 低濃度の試料でも比較的検知し易い。しかし  $^{31}\text{P}$  化学シフトは約 700 ppm の広範囲に及ぶことなどから一般に化学シフトの帰属が難しい。

$^{31}\text{P}$ -MASNMR による興味深い研究例としては, Shinoda ら<sup>62)</sup>による表面を  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{-Si}$  を基で修飾したシリカゲルのキャラクタリゼーションや, Bemir ら<sup>63)</sup>による Ni(II), Pd(II), Pt(II) 錯体の解析などがある。しかし完全な無機リン化合物についての固体高分解能 NMR による研究例はほとんどない。

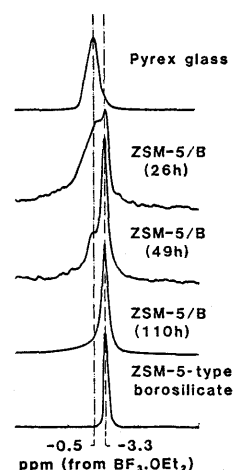
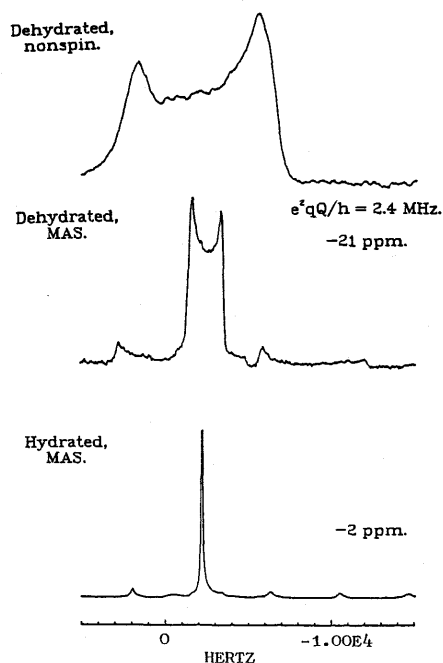
筆者らは各種リン酸塩の  $^{31}\text{P}$ -MASNMR スペクトルを測定し, 構造と表面性質の関係などを検討している<sup>64, 65)</sup>。特に, U.C.C. で開発された通称“アルポ(ALPO)”と呼ばれるリン酸アルミニウムゼオライト<sup>66)</sup>や, “サポ(SAPO)”と呼ばれるリン酸ア

図19  $^{31}\text{P}$ -MASNMR スペクトル<sup>65)</sup>

ルミノシリケートゼオライト<sup>67)</sup>の三次元的ネットワーク構造は、表面酸性質、触媒反応性と関連して大変興味深いところである。図19には $\text{AlPO}_4\text{-5}$ <sup>68)</sup>(ゼオライト)と非ゼオライト系のリン酸アルミニウム、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ の $^{31}\text{P}$ -MASNMRスペクトルを示す<sup>65)</sup>。詳しいキャラクタリゼーションは、別の機会に委ねるが<sup>69)</sup>、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は一部非等価なPを含むもののほとんどが骨格に組み込まれた tetrahedral のPから成り、他方 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ は tetrahedral のPの他にかなりの割合で不均一な構造成分が混在していると言える。

## 7. その他の核種によるMASNMR

その他の核種を利用した固体高分解能MASNMRとして $^{11}\text{B}$ -MASNMRによるゼオライトの解析例<sup>70,71)</sup>がある。Gabelicaら<sup>70)</sup>は、アモルファス構造のホウ素を含むパイレックスガラスとZSM-5タイプの borosilicate の両 $^{11}\text{B}$ -MASNMRを比較検討している。そして図20に示されるようにZSM-5のパイレックスガラス中での水熱合成過程で、結晶化が進むに連れパイレックスガラスに含まれるホウ素が溶け出してZSM-5の骨格に組み込まれ

図20  $^{11}\text{B}$ -MASNMR スペクトル<sup>70)</sup>図21 borosilicalite の $^{11}\text{B}$ -MASNMR スペクトル<sup>71)</sup>

borosilicateと類似の構造体が生成されることを示唆している。またFarleeら<sup>71)</sup>は、ホウ素を含むZSM-5やZSM-11 (borosilicalite) の $^{11}\text{B}$ -MASNMRスペクトルを測定し、骨格中の tetrahedral のホウ素( $e^2qQ/h$ (四重極相互作用因子) $\sim 0$ )を観察、さらに $\text{NH}_4^+$ 交換後の焼成物に対し格子から外れた trigonal のホウ素( $e^2qQ/h=2.4\text{ MHz}$ )を観察して

いる(図21)。

Melchiorら<sup>72)</sup>は<sup>7</sup>Li-MASNMRにより、Li-, Na-A型ゼオライト中のカチオンの挙動を調べている。

Allaら<sup>73)</sup>は<sup>205</sup>Tl-MASNMRによりTl-A型ゼオライトとTl-faujasiteのカチオンの位置の違いを調べ、また吸着分子の違いが<sup>205</sup>Tl化学シフトの差となって現れること、しかしそれは<sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si化学シフトには影響しないことなどを論究している。

さらに、<sup>15</sup>N-MASNMRをゼオライトの表面酸性質の同定に應用している例もある。Ripmeester<sup>74)</sup>はH-mordenite上でのピリジン吸着種の<sup>15</sup>N-MASNMRによる酸点の識別を行い、ピリジニウムイオンはLewis酸点として121ppm(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>基準), Brønsted酸点として171ppm, そして物理吸着としては84ppmにそれぞれ<sup>15</sup>N信号を与えることを示している。このMASNMRによる酸点を識別する方法は<sup>15</sup>N濃縮化合物を用いることから必ずしも簡便ではないが、FT-IR法などと較べ、分子の結合様式、配位状態などをよりミクロな情報として知ることが可能であり有用である。

## 8. <sup>129</sup>Xe-NMRによるゼオライトの構造特性の把握

以上紹介した例はいずれも固体高分解能(CP)/MASNMRによるものであるが、最後にワイドラインNMR(いわゆるCP/MAS法ではない)をうまく利用した研究例を紹介する。伊藤ら<sup>75~81)</sup>はゼオライトに吸着させた不活性ガスであるキセノンの<sup>129</sup>Xe-NMRスペクトルを測定することによって、ゼオライトの結晶性およびゼオライトに担持された金属の状態に関しての知見が得られることを明らかにしている。

ゼオライトの構造に関しては次のような例がある<sup>79)</sup>。図22に示されるように、2種のゼオライトの混合試料からは、化学シフト値を明瞭に別にするかなりシャープな2種の共鳴吸収ピークが得られている。単一成分での検量線を用いれば、両ゼオライト種の混合比およびそれぞれの結晶化度が求められる。この手法はA型ゼオライトやfaujasiteなど低SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のゼオライトだけでなく、ZSM-5やZSM-11などの高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のゼオライトに対しても検討されている<sup>81)</sup>。

またゼオライトに担持された微小金属粒子に関しては、単独吸着のキセノンおよびH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, COなど

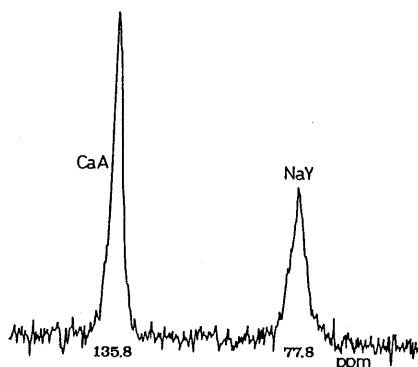


図22 NaY/CaA混合系ゼオライトに吸着されたキセノンの<sup>129</sup>Xe-NMRスペクトル<sup>79)</sup>

$P_{\text{Xe}} = 400 \text{ Torr}$

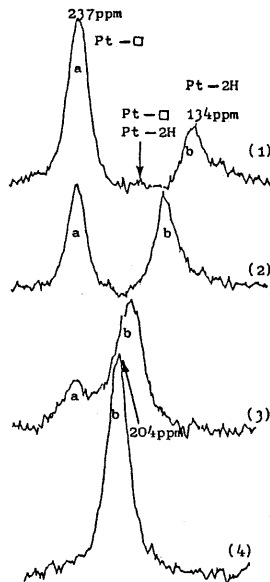


図23 Pt 7.3-βH-NaYゼオライトに吸着されたキセノンの<sup>129</sup>Xe-NMRスペクトル<sup>78)</sup>

H<sub>2</sub>濃度:  $2.42 \times 10^{19} \text{ molecules/g}$ ;  $P_{\text{Xe}} = 300 \text{ Torr}$ ; 処理温度: (1) 25℃, (2) 95℃, (3) 120℃, (4) 175℃

の他種ガスを予備化学吸着させた後の吸着キセノンの<sup>129</sup>Xe-NMRを測定することによって、担持金属の数(すなわち粒子を構成する金属原子の数)を求めている<sup>78)</sup>。図23には、水素吸着後のPt-NaYゼオライトへの吸着キセノンの<sup>129</sup>Xe-NMRスペクトルを示す。試料の熱処理状態すなわち水素の吸着状態の

(高温にすると吸着水素のゼオライト粒子内部の Pt への拡散が進行する)変化に伴ってスペクトルにも変化がみられる。このセシオンをプローブとして利用し NMR を感知手段とする方法は、 $^{129}\text{Xe}$  化学シフトがセシオン原子の環境などにより敏感に変化すること、ゼオライトがゼオライトとして持つ整然とした構造の微細孔多孔性をうまく利用したものといえる。

## 9. おわりに

固体高分解能 NMR の登場により、固体状態での種々の化学的情報が新たにわかるようになってきた。そしてこの分析技術は、整然と配列した無機高分子であるゼオライトの配位状態(結合状態)、秩序度など分子レベルでのキャラクタリゼーションを可能なものにした。固体高分解能 NMR のゼオライトへの適用は今後さらに進み、ゼオライトの吸着、触媒作用などの特性の理解、新たなゼオライトの設計への有力な研究手段となるであろう。さらに、他の機器分析も相補的に組み合わせ活用することで、ゼオライトをより詳細にキャラクタライズできるであろう。

## 文 献

- 1) 中田真一, 浅岡佐知夫, ぶんせき, **1984**, 591.
- 2) 中田真一, 浅岡佐知夫, 触媒, **26**, (6), 486 (1984).
- 3) 中田真一, 浅岡佐知夫, 鈴木 功, 粘土科学, **24**, (2), 56 (1985).
- 4) 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 日本電子ニュース, **25**, (1) (1985).
- 5) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski and G. C. Gobbi, *Angew. Chem.*, **95**, 257 (1983).
- 6) A.-R. Grimmer, F. von Lampe, M. Mägi and E. Lippmaa, *Monatsch. Chem.*, **114**, 1053 (1983).
- 7) M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, **88**, (8), 1518 (1984).
- 8) S. Ramdas and J. Klinowski, *Nature (London)*, **308**, 521 (1984).
- 9) G. Engelhardt and R. Radeglia, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, (3), 271 (1984).
- 10) J. A. Tossell, *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 137 (1984).
- 11) 中田真一, 浅岡佐知夫, 鈴木 功, 出口健三, 日本化学会第 49 春季年会予稿集 I, p. 608 (1984).
- 12) J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramadas, M. W. Anderson, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi, in "Intrazeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser., **218**, 1983) p.159.
- 13) J. Klinowski, J. M. Thomas, M. Audier, S. Vasudevan, C. A. Fyfe and J. S. Hartman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 570.
- 14) J. B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, E. G. Derouane, J.-P. Gilson and P. A. Jacobs, AICHE Preprints, Paper No. 56e, March, March 29, 1983, Houston.
- 15) 中田真一, 相馬幹雄, 浅岡佐知夫, 第 7 回参照触媒討論会資料, p. 35 (1984 年 10 月 1 日, 浜松).
- 16) 浅岡佐知夫, 中田真一, 木村裕子, 高橋弘光, 出口健三, 日本化学会第 50 春季年会発表予定.
- 17) P. Bodart, Z. Gabelica, J. B. Nagy and G. Debras, in "Zeolites: Science and Technology", (Ed. F. R. Ribeiro et al., NATO ASI Ser. E, No. 80) p. 211 (1984).
- 18) Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, G. Debras, E. G. Derouane and P. A. Jacobs, *ibid*, p. 193 (1984).
- 19) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas and S. Ramdas, *Nature (London)*, **296**, 530 (1982).
- 20) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi, *ibid*, **296**, 533 (1982).
- 21) J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane and P. A. Jacobs, *Chem. Lett.*, **1982**, 2003.
- 22) P. A. Jacobs, M. Tielen, J. B. Nagy, G. Debras, E. G. Derouane and Z. Gabelica, 6th Intern. Zeolite Conference, July 10-15, 1983, Reno, Nevada.
- 23) G. Boxhoorn, A. G. T. G. Kortbeck, G. R. Hays and N. C. M. Alma, *Zeolites*, **4**, 15 (1984).
- 24) 戴 豊源, 出口健三, 齊藤泰和, 高橋 浩, 日本化学会第 49 春季年会予稿集 I, p. 607 (1984).
- 25) S. Nakata, S. Asaoka, I. Suzuki, H. Takahashi and K. Deguchi, Presented before the PAC CHEM '84 (05012), Honolulu, Dec. 16-21, 1984.
- 26) G. T. Kokotailo and W. M. Meier, in "The properties and Applications of Zeolites", Ed. Townsend, R. P., (Chemical Society Special Publication No. 33, 1979), p. 133.
- 27) J. M. Thomas, Proceedings of 8th International Congress on Catalysts, Vol. I, p. 31, Berlin (West), July 2-6, 1984.
- 28) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith, *Nature (London)*, **271**, 512 (1978).
- 29) J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh and G. T. Kokotailo, *ibid*, **294**, 340 (1981).
- 30) J. B. Higgins, D. E. Woessner, J. C. Trewella and J. L. Schlenker, *Zeolites*, **4**, 112 (1984).
- 31) USP 4,079,095.
- 32) 特開昭 57-63135.
- 33) 中田真一, 工藤英彦, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 第 26 回石油学会研究発表会講演要旨集, p. 37 (1984 年 11 月 20 日, 広島).
- 34) p. 174 in Ref. (12).
- 35) D. E. W. Vanghan, M. T. Melchior and A. J. Jacobson, in "Intrazeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser., **218**, 1983), p. 231.
- 36) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi and E. Lippmaa, *Zeolites*, **3**, 292 (1983).
- 37) J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter and D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys.*



- Lett.*, **102**, (2/3), 158 (1983).
- 38) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, W. J. Murphy, R. S. Ozubko and D. A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, (16), 4435 (1984).
- 39) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy, C. T. De Schutter, W. J. Murphy, R. S. Ozubko and D. A. Slack, *Chem. Lett.*, **1984**, 163.
- 40) J. B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, P. Bodart and E. G. Derouane, *J. Mol. Catal.*, **20**, 327 (1983).
- 41) 渡部徳子, 清水 洋, 増田彰正, 齊藤 肇, 多部田涼子, 第22回NMR討論会講演要旨集, p. 38 (1983).
- 42) R. D. Farlee and D. R. Corbin, Presented before the PAC CHEM '84 (05O11), Honolulu, Dec. 16–21, 1984. および私信.
- 43) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954).
- 44) Z. Gabelica, J. B. Nagy, G. Debras and E. G. Derouane, 6th Intern. Zeolite Conference, July 10–15, 1983, Reno, Nevada.
- 45) E. G. Derouane, J. B. Nagy, Z. Gabelica and N. Blom, *Zeolites*, **2**, 299 (1982).
- 46) D. Freude, T. Fröhlich, H. Pfeifer and G. Scheler, *ibid.*, **3**, 171 (1983).
- 47) K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, P. Frenken and G. P. M. van der Velden, *J. Phys. Chem.*, **88**, (16), 3395 (1984).
- 48) J. B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, E. G. Derouane, J.-P. Gilson and P. A. Jacobs, *Zeolites*, **4**, 133 (1984).
- 49) 仙洞田洋子, 小野嘉夫, 日本化学会第49春季年会予稿集 I, p. 590 (1984).
- 50) W. O. Haag, R. M. Lago and P. B. Weisz, *Nature (London)*, **309**, 589 (1984).
- 51) A. P. M. Kentgens, K. F. M. G. J. Scholle and W. S. Veeman, *J. Phys. Chem.*, **87**, (22) 4357 (1983).
- 52) D. R. Corbin, R. D. Farlee and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **23**, (19), 2920 (1984).
- 53) R. H. Jarman and M. T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 414.
- 54) Z. Gabelica, J. B. Nagy and G. Debras, *J. Catal.*, **84**, 256 (1983).
- 55) 篠田純雄, 齊藤泰和, 表面, **22**, (11) 627 (1984).
- 56) E. G. Derouane, J.-P. Gilson and J. B. Nagy, *Zeolites*, **2**, 42 (1982).
- 57) E. G. Derouane and J. B. Nagy, in "Catalytic Materials", (ACS Symp. Ser., **248**, 1984) p. 101.
- 58) J. B. Nagy, J. P. Lange, A. Gourgue, P. Bodart and Z. Gabelica, Preprints of "CATALYSE ACIDE ET BASIQUE", p. 56, Villeurbanne, France, Sep. 25–27, 1984.
- 59) D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, G. Scheler, J. Hoffmann and W. Schmitz, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, (4), 427 (1984).
- 60) K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, J. G. Post and J. H. C. van Hooff, *Zeolites*, **3**, 214 (1983).
- 61) K. F. M. G. J. Scholle, A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, P. Frenken and G. P. M. van der Velden, *J. Phys. Chem.*, **88**, (1) 5 (1984).
- 62) S. Shinoda, K. Nakamura, Y. Saito, *Chem. Lett.*, **1983**, 1449.
- 63) L. Beml, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe and R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (2), 438 (1982).
- 64) 中田真一, 相馬幹雄, 浅岡佐知夫, リン酸塩に関する小討論会 (1984年11月1日, 東京).
- 65) 貝田 純, 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 出口健三, 日本化学会第50春季年会発表予定.
- 66) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, in "Intrazeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser., **218**, 1983) p. 79.
- 67) 特開昭 59–35018.  
特開昭 59–84829.
- 68) 特開昭 57–77015.
- 69) 中田真一, 浅岡佐知夫, 貝田 純, 未発表.
- 70) Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart and G. Debras, *Chem. Lett.*, **1984**, 1059.
- 71) R. D. Farlee and D. R. Corbin, Presented before the PAC CHEM '84 (05P52), Honolulu, Dec. 16–21, 1984. および私信.
- 72) M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan, A. J. Jacobson and C. E. Pictroski, 6th International Zeolite Conference, Reno, Nevada, July 10–15, 1984.
- 73) M. Alla, D. Freude, E. Lippmaa and D. Prager, *Z. Phys. Chemie (Leipzig)*, **265**, 4 (1984).
- 74) J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (9), 2925 (1983).
- 75) T. Ito and J. Fraissard, Proceedings of Int. Conf. Zeolites, 5th. p. 510 (1980).
- 76) T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Phys.*, **76**, (11), 5225 (1982).
- 77) T. Ito, L.-C. de Ménorval and J. Fraissard, *J. Chim. Phys.*, **80**, (7/8), 573 (1983).
- 78) J. Fraissard, T. Ito and L.-C. de Ménorval, Proceedings of 8th International Congress on Catalysis Vol. III, p. 25, Berline (West), July 2–6, 1984.
- 79) M. A. Springuel-Huet, T. Ito and J. P. Fraissard, "Structure and Reactivity of Modified Zeolites" (P. A. Jacobs et al., ed.) Elsevier, Netherlands, 1984, p. 13.
- 80) 伊藤太郎, J. P. Fraissard and M.-C. Ménorval, 触媒, **26**, (5), 372 (1984).
- 81) T. Ito, L.-C. de Ménorval, E. Guerrier and J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, (3), 271 (1984).

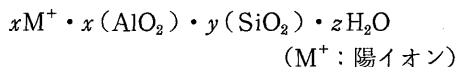
## 《トピックス》

# 新組成ゼオライト リン酸アルミニウムモレキュラーシーブ

埼玉大学教育学部 晶 田 公

リン酸アルミニウムモレキュラーシーブと称される一群の物質が注目を集めている。それらの合成法はユニオンカーバイト社の S. T. Wilson 等によって 1982 年に特許が出され<sup>1,2)</sup>、1983 年 7 月に Reno で行なわれた第 6 回ゼオライト国際会議で詳細に報告された<sup>3)</sup>。

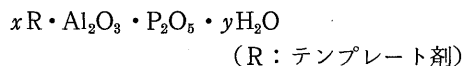
我々がこれまでゼオライトと呼んできた物質は、「多孔質結晶性アルミノケイ酸塩」とも称し、一般組成は、



によって現われ、図 1-a に示される様に 4 価の Si の 4 配位構造を基本として立体構造がつくられている。一部の Si を 3 価の Al で置き換えた時に生

じる電荷の不足は陽イオンの存在で補っている。この陽イオンがイオン交換出来るのが特徴でもある。ZSM-5 の Al を全て Si に置き換えた状態のシリカライト(図 1-b)はゼオライトの一種として議論されているが、陽イオンは存在しない。

一方、Wilson 等によって合成された 20 種のリン酸アルミニウムモレキュラーシーブ(14 種が細孔構造, 6 種が層状構造)の一般組成は、



で示され、Al: P は常に 1:1 の関係にある。立体構造の基本は Al と P が共に 4 配位構造をとり O を狭んで交互に位置することである(図 1-c)。これにより 3 価の Al による電荷の不足を 5 価の P によ

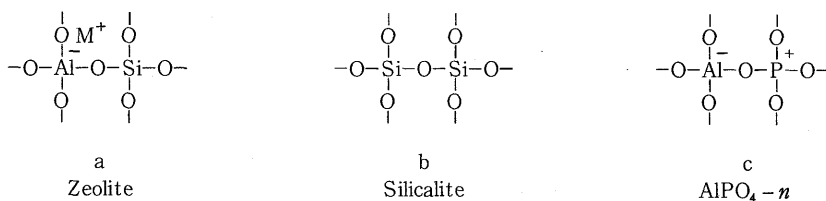


図 1 構造略図

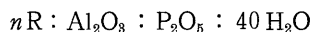
表 1 AlPO<sub>4</sub>-n の構造及び吸着特性

名 称	構 造			吸着特性(細孔容積 cm <sup>3</sup> /g)	
	タイプ	細孔径	環の員数	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
AlPO <sub>4</sub> -5	新構造	0.8 nm	12	0.18	0.3
AlPO <sub>4</sub> -31	未 定	0.8	12	0.09	0.17
AlPO <sub>4</sub> -11	未 定	0.61	10 or 歪んだ 12	0.11	0.16
AlPO <sub>4</sub> -17	エリオナイト/ オフレタイト	0.46	8	0.20	0.28
AlPO <sub>4</sub> -18	未 定	0.46	8	0.27	0.35
AlPO <sub>4</sub> -14	未 定	0.41	8	0.19	0.28
AlPO <sub>4</sub> -33	未 定	0.41	8	0.23	0.23
AlPO <sub>4</sub> -16	未 定	0.3	6	0	0.3
AlPO <sub>4</sub> -20	ソーダライト	0.3	6	0	0.2

って補う関係になり、構造全体としては電荷のバランスが保たれている。これらの物質は Wilson 等により  $\text{AlPO}_4 - n$  ( $n=5-33$ ) の表記法で分類されている。構造及び吸着特性の一部を表 1 に示す。

表 1 にあるように、これまでのゼオライト系にあるものと同じ構造のものもあるが、 $\text{AlPO}_4 - 5$  の様に新しい構造と決定されたものもある。以下  $\text{AlPO}_4 - n$  の一般的な特徴を述べる<sup>3,4)</sup>。

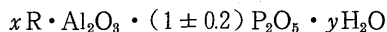
1. 合成 アルミナ(擬ペーマイト)とオルトリン酸を主原料に、テンプレート剤・R (アミン又は 4 級アンモニウム塩 23 種) と水を、



( $n$  は R によって変化する)

の割合に調製し、オートクレーブにいれ 100, -250 °C で 30, -70 時間加熱する。いずれの場合もテンプレート剤を必ず必要とし、テンプレート剤をかえると生成物の構造も別のものとなる。

2. 生成物の組成 生成物はどの場合でも、



の分析組成を持つ。R はテンプレート剤が細孔内にとじこめられたものであるが、構造自体は電荷的に中性であるので、ZSM-5 の場合の様にイオンとしては存在していない。

3. 熱安定性 生成物細孔内に存在しているテンプレート剤 R と水は空气中 600 °C で焼成することにより完全に除去出来る。大部分のものは 1000 °C で加熱しても構造は保持されている。 $\text{AlPO}_4 - 5$ , -11, -17 については 600 °C・16% スティームの水熱条件下でも安定であることが確かめられている。但し、層状構造のものは 200-400 °C で層間に保持されていた有機分子の除去と共に構造が壊れる。

4. 吸着特性 表 1 にあるように、細孔径は  $\text{AlPO}_4 - 5$ , -31 等が大きい。 $\text{AlPO}_4 - 5$  はストローを束ねた様な細孔構造をしており、2, 2-ジメチルプロパン (0.62 nm) をも吸着出来る。構造部分が中性であるのはシリカライト同様であるが、シリカライトが疎水性であるのに対し幾分か親水性である。これは P (2.1) と Al (1.5) の電気陰性度の差により生じる静電的作用によると考えられている。

以上の様にリン酸アルミニウムモレキュラーシー

ブはこれまでのゼオライトにくらべ熱的に極めて安定である等優れた性質を有することで注目されているが、Wilson 等の報告が注目されたもう一つの理由は、 $\text{AlPO}_4 - n$  の合成手法である。彼らは  $\text{Al}^{3+}$  (3.9 Å) と  $\text{P}^{5+}$  (0.17 Å) のイオン半径の和の平均 (0.28 Å) が、 $\text{Si}^{4+}$  (0.26 Å) と大変近く、5 価の P を含む  $\text{AlPO}_4$  は  $\text{SiO}_2$  の  $\alpha$ -,  $\beta$ -quartz,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -tridymite,  $\alpha$ -,  $\beta$ -cristobalite と同じ型の結晶を造ることに着目した。そして ZSM-5 の合成等で使われてきたテンプレート剤を使う事によって多孔質結晶の合成に成功した。この事は多孔質結晶をデザインするときに、これまでのゼオライトの様に  $\text{SiO}_4$  4 面体構造の助けを必要とせず、適当な元素の組合せとテンプレート剤の使用により新しい素材を生み出せる可能性を示したものとして注目された。

第 6 回ゼオライト国際会議では、Wilson 等にゼオライトの研究で著名な Bleck の名を付けた、Bleck 賞が贈られた。同会議の報告集「INTRAZEOLITE CHEMISTRY」の編集者の一人 G. D. Stucky は緒言で「この本ですでに Si を含まない無機質のモレキュラーシーブが報告されている。将来、ゼオライトシンポジウムに周期律表の広い範囲の元素によって造られた構造を持つ物質が多数登場して来る事はうたがいない」と述べている。 $\text{AlPO}_4 - n$  で示される物質はこれまでのゼオライトの定義からはみだが、上記のことなどを考慮し、新組成ゼオライトとして紹介した。

## 文 献

- 1) U.S. Patent 4,310,440
- 2) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Fianing, *J. Am. Soc.*, **104**, 1146 (1982)
- 3) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Fianing, "INTRAZEOLITE CHEMISTRY", ACS SYMPOSIUM SERIES, **214**, 79 (1983)
- 4) J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Fianing, J. J. Pluth and J. V. Smith, "INTRAZEOLITE CHEMISTRY", ACS SYMPOSIUM SERIES, **214**, 109 (1983)

## 《最近のニュースから》

## 「より低リン化の進むイタリア洗剤」

Europa Chemie, Nov. 19, 1984 p 533]

イタリアの洗剤メーカー Mira Lanza とその親会社 Montedison はそれぞれ年産 8,000 トン及び 20,000 トンのゼオライトプラントを建設した。ゼオライトは洗剤成分としてリン酸塩と置き換えられる。イタリアでは洗剤中のリン酸含有量を 1986 年に 2.5%, 1988 年に 1% へ低減させる計画である。既に同国では 1984 年 3 月 1 日よりリン酸許容量は 6.5% から 5% へ削減されている。Degussa (西独) はローマ南部の Ferentino に 30,000 トン/年のゼオライトプラントの建設を予定している。

## 「Mobay 社がバイリット乾燥剤を導入」

Rubber &amp; Plastics News October 22, 1984 p 64-65

Mobay Chemical は接着剤、コーティング剤及びプラスチックの水分除去用に Bayer 社のバイリッ

ト乾燥剤を導入した。新しい乾燥剤は孔径が 3~4 Å のモレキュラーシーブゼオライトである。コンパウンドへ添加することによりバインダー、顔料、フィルター等に伴なって系内へ進入した微量水分を吸着することができる。乾燥剤は高い吸水容量を持ち、微量水分を除去する。バイリットは粉末状及びペースト状がある。

## 「Degussa の新モレキュラーシーブ構想」

Europa Chemie, October 9, 1984 p 461

Degussa (西独) は MS 440 型ゼオライトプラントを同社の Wesseling 工場に建設する。MS 440 は新しいタイプの 3 Å モレキュラーシーブであり、複層ガラスの乾燥剤として用いられる。現在 Wesseling 工場のゼオライト製品の大部分は洗剤工業におけるリン酸代替用ビルダーとして使用されているが、Degussa は吸着剤や触媒の開発を進めている。

## 《文献紹介》

ゼオライト触媒を用いた n-ブテン類の水和。アルミニウム含量の活性に及ぼす影響

Hydration of n-Butenes Using Zeolite Catalysts. Influence of the Aluminum Content on Activity.

F. Fajula, R. Ibarra, F. Figueras and C. Gueguen, *J. Catal.*, **89**, 60 (1984)

混合 2-ブテンの水和反応を 523 K, 65 atm で各種プロトン型ゼオライトを触媒としオートクレーブ中で行なった。活性は、モルデナイト > ZSM-5 > オフレタイト ≒ オメガ Y の順であった。特に Si/Al が 7~9 のモルデナイトの活性は高く、選択性も 100% であった。活性は水中での酸強度と相関している。(難波)

## ゼオライトの形状選択的触媒作用

Shape-selective catalysis in zeolites.

Sigmund M. Csicsery, *Zeolites*, **4** (3), 202 (1984)

ゼオライト触媒の形状選択性についての総説である。反応分子あるいは生成分子の大きさに基づく選択性と反応の遷移状態の大きさに基づく選択性に分

け、それぞれ反応例を挙げて説明している。またこれらの現象を説明する種々の考え方を紹介している。さらに、形状選択性をコントロールする要因として、大きさの異なるカチオンを交換導入したり、P, B, Mg を含浸導入することによる、ゼオライト細孔の大きさの制御、ゼオライト結晶外表面活性点の選択的被毒などについて解説している。特殊な例として、直鎖パラフィンの接触分解におけるエリオナイトの炭素鎖の長さによる選択性も紹介されている。最後に、ゼオライトの形状選択的接触作用の応用例についても、簡単に言及している。(八嶋)

## ゼオライトへのロジウムイオンのイオン交換

Rhodium Exchange in Zeolites.

R. D. Shannon, J. C. Vedrine, C. Naccache, F. Lefebvre, *J. Catal.*, **88** (2), 431 (1984)

Y, モルデナイト, ZSM-34, ZSM-11, エリオナイト, A, ZK-5 と細孔径の異なるゼオライトへ  $\text{RhCl}_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3$  の各々の水溶液を用いてイオン交換を試みた。大きな細孔を有する Y とモルデナイトではイオン交換は容易に進行する。中間の細孔を有する ZSM-34 と ZSM-

11では、イオン交換の他にゼオライト結晶の外表面上で加水分解が進行する。細孔の入口が8員酸素環であるエリオナイト、A、ZSM-5では、結晶外表面で加水分解が進行するだけで、Rhは細孔内に入れないことを明らかにしている。Yゼオライトに担持したRh種を金属に還元する場合には、アンミン錯カチオンでは、水素還元をする前に酸化処理が必要だが、塩化Rh水溶液を用いると $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ で担持されているので、直接200℃で水素還元することで高分散金属が得られる。また、各種ゼオライトに担持したRhに吸着したCOの状態をIRで観測し、生成したカルボニル錯体種について考察している。

(八嶋)

## ゼオライトの工業利用

ゼオライト — 序論

天然ゼオライトの利用

ゼオライトのイオン交換 — 基礎理論

ゼオライトの構造、組成および触媒作用

Zeolites for industry, Chem. Ind.

1984年4月2日号

Zeolites — an introduction.

J. Dwyer and A. Dyer, p. 237–240

Uses of natural zeolites.

A. Dyer, p. 241–245

Ion exchange in zeolites — basic principles.

R. P. Townsend, p. 246–251

Adsorption and diffusion of gases in zeolites.

L. V. C. Rees, p. 252–257

Zeolite structure, composition and catalysis.

J. Dwyer, p. 258–269

ゼオライトの工業的利用に関する特集であり、33頁にわたって、上記5編の総説が集められている。いずれも、British Zeolite Associationのシンポジウムで発表されたもので、ゼオライトの工業利用の現状が、基礎から応用までよくまとめられている。

(小野)

吸着にともなうZSM-5(シリカライト)の構造変化  
Sorbate-induced structural changes in ZSM-5 (silicalite).

J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1984, 541

高シリカZSM-5(シリカライト)の構造は、吸着分子の存在により変化することが、 $^{29}\text{Si}$ の高磁場(9.4 T)MAS-NMRにより明らかになった。構造の変化

は吸着量が小さくても起こり、可逆的である。変化の様子は吸着質によって異なる。構造変化はX線回折によっても観測される。

(小野)

## ゼオライトクラッキング触媒の発見

The invention of cracking catalysts.

C. J. Plank, CHEMTECH 1984 4月号, p. 243

ゼオライトはクラッキング触媒として工業的に用いられている。クラッキング触媒を開発者である著者が、発見の経緯、改良、工業化の過程について回想している。

(小野)

## 高シリカゼオライトのアルミニウム化

Alumination of highly silicious zeolites.

M. W. Anderson, J. Klinowski, and L. Xinsheng, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1984, 1596

ゼオライト構造中のアルミニウムの量を熱処理、酸処理などによって減少させることができることはよく知られている。ここでは、その逆過程が可能であることを報告している。すなわち、400℃で脱水したシリカライトを500℃で2時間、600℃で10時間、塩化アルミニウムを含む窒素気流と接触させ、さらに、4時間、窒素中に保つ。この操作により、アルミニウムが格子中に取り込まれたことは、 $^{27}\text{Al}$ に4配位のアルミニウムが観測されることから分かる。また、赤外吸収スペクトルから、ブレンステッド酸点およびルイス酸点が生じたことが明らかにされている。

(小野)

## 高シリカゼオライトへのアルミニウムの挿入 I. ハロゲン化アルミニウムとの反応

Aluminum insertion into high silica zeolite frameworks. 1. Reaction with aluminium halides.

C. D. Chang, C. T.-W. Chu, J. N. Miale, R. F. Bridger, and R. B. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 106, 8143 (1984)

塩化アルミニウムあるいは臭化アルミニウムを含むヘリウム気流に高シリカZSM-5を接触させることにより、アルミニウムがゼオライト骨格に取り込まれる。アルミニウムの取り込みは、 $^{27}\text{Al}$  NMR、ヘキサシクロクラッキングやメタノール転化反応に対する触媒活性の出現によって明らかである。Alはゼオライトの格子欠陥に入るものと考えられる。Alの導入は溶液反応によっても可能である。すなわち、



高シリカゼオライトを  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  の 0.02 M 溶液に浸漬して、130°C に加熱して、蒸発乾固する。この際、pH は重要で、pH 10.5 では pH 5.9 よりずっと効果的である。この方法では、Al は格子欠陥以外のところにも導入されるものと思われる。

(小野)

## クリプトンの窒素からの吸着分離 — Part I

### 吸着剤の選定

Adsorptive Separation of Kr from  $\text{N}_2$  — Part I  
Adsorbent Screening Studies

Ruthven, D. M., Tezel, F. H., Devgun, J. S. and Sridhar, T. S., *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 526 (1984)

数種類のモレキュラーシーブ吸着剤に対する  $\text{N}_2$  と Kr のクロマトグラフ吸着に関する検討結果が報告された。その目的は核燃料再処理工場の排出ガスから微量の放射性 Kr を除去する最適な吸着剤の探索である。実験に供せられた吸着剤の中で脱アルミされた H-モルデナイトが最も高い Kr 選択性を示し、 $\text{N}_2$  との分離に最も有望な吸着剤と考えられる。オフガス中への混入不純物として想定される  $\text{NO}_2$  の微量の存在は Kr 吸着より  $\text{N}_2$  吸着を阻害し、その結果選択係数  $\alpha$  を約 12 まで増大させることが見出された。大部分の吸着剤では結晶内拡散は測定困難な速さを示したが、 $\text{N}_2$  ~ H-モルデナイト系では結晶内拡散抵抗が支配的であり、初期脱水温度に強く依存している。

(竹林)

吸着速度による粒子内拡散の簡易評価法。13X および ZSM 型ゼオライト中のキシレン拡散への応用

A Simplified Calculation Method to Evaluate Intraparticle Diffusivity from Sorption Kinetic Measurements.

Application of the Diffusion of Xylene in 13X and ZSM zeolites.

Ragaini, V., Fois, R., Le Van Mao, R. and Cattania, M. G.

多孔質体の充填層の様な二元系における吸着速度データから結晶内拡散係数が算出された。算出には球形粒子における非定常拡散方程式の一般積分を単純化した形の二つの線型方程式が利用された。拡散方程式の一般積分の正確な内挿データに基づいて二つの経験式が提案された。それらは

$$Y = 1.645 e^{-Bx^A} \quad : \text{EXP 方程式}$$

$$\log_{10} x = \sum_{n=1}^{10} a_n (\log_{10} Y)^{n-1} \quad : \text{LOG 方程式}$$

であり、これらを用いて吸着速度データから時刻毎の吸着平衡到達率を導き、 $D_i/r_0^2$  または  $D_i$  を求めることができる。

13X, ZSM-11, ZSM-5 に対するキシレンの吸着実験データ全 8 点について本法が適用され良好な結果が得られた。

(竹林)

## 《お知らせ》

### ゼオライト研究発表会開催のお知らせ

ゼオライトに関する研究発表会を下記の要領で行います。詳しい応募要領は本会誌 Vol. 2 No. 2 および No. 3 で、プログラムは No. 4 でお知らせする予定です。奮って御参加下さい。

主 催 ゼオライト研究会

日 時 11月25日(月)、26日(火)

会 場 上智大学図書館 9 階 (国電中央線および地下鉄丸ノ内線四ツ谷駅前)

テーマ 広い意味でゼオライトに関するもので、基礎から応用まで。

講演の種類 1) 特別講演 (依頼された者による)

2) 総合研究発表 (研究の成果がある程度まとまっているものを総合したもの、したがって既発表の成果であっても、それらを総合したものであればよい) 3) 一般研究発表 (未発表の研究成果の発表)

講演申込締切 9月5日(木)

講演予稿原稿締切 10月31日(木)

問合せ先 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学理学部地学科 歌田 実 (電話 03-812-2111 内線 4523) または 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学理学部化学科 難波征太郎 (電話 03-726-1111 内線 2236)

## 《最近の公開特許から》

59-111909: 稲の追肥用葉面散布剤およびそれを用いる稲の追肥方法 (神協産業)

59-111912: 複素環式有機化合物を用いるゼオライト ZSM-22 の合成 (モービル・オイル)

59-112820: ガス中の難吸着成分濃縮方法 (財団法人工業開発研究所)

59-112821: ガス中の難吸着成分濃縮方法 (財団法人工業開発研究所)

59-112822: ガス中の難吸着成分濃縮方法 (財団法人工業開発研究所)

59-112823: ガス中の難吸着成分濃縮方法 (財団法人工業開発研究所)

59-113092: 炭化水素留分の脱ろう法 (東レ)

59-113853: 魚餌添加物 (森利久)

59-117584: 改良された水熱安定性のゼオライト触媒を使用する有機転化反応 (モービルオイル・コーポレーション)

第 1 B 族カチオンを含むゼオライトから成る触媒を用いて炭化水素又は酸素化炭化水素原料を品質改善する方法。

59-120247: 新規なゼオライト触媒およびその製造方法ならびにそれを用いる方法 (出光興産)

結晶性硼珪酸を内核とし、これの外殻に結晶性酸化珪素を形成したゼオライト触媒。この触媒はトルエンとメタノールから *p*-キシレンの製造に用いられる。

59-120248: 新規触媒、その製法およびその存在下における異性化法 (バイエル AG)

*n*-アルケンのイソ-アルケンへの骨格異性化方法。

59-121114: 高シリカ/アルミナ比のフォージャサイト及びその製造方法 (ダブリュー・アール・グレイス)

59-121115: 新規なホージャサイト型鉄含有結晶アルミノシリケート (出光興産)

59-128210: 結晶性アルミノシリケート、その製造方法及びそのアルミノシリケートから成るモノアルキルベンゼンのアルキル化用触媒 (旭化成)

59-131521: ゼオライト類の製造方法 (モービルオイル・コーポレーション)

59-132939: セピオライトを含有する流体クラッキング触媒組成物の存在下で金属を含有する原料をクラッキングする方法 (アクゾ・ナムローゼ・

フエンノートシャップ)

59-132940: 金属-ゼオライト触媒の製法 (ジョフリー・アレン・オージン 他)

59-132941: パラ選択性アルキレーション触媒及び方法 (モービルオイル・コーポレーション)  
アルキレーションの促進に適する改良されたマグネシウム含有ゼオライト触媒。

59-132942: 石油の同時脱硫脱ろう法およびその触媒 (モービルオイル・コーポレーション)  
ZSM-5 型ゼオライトを含む水添脱硫触媒。

59-136386: 高活性高シリカゼオライト触媒によるメタノールから炭化水素の低温合成法 (昭和石油・武上善信・乾 智行)

Si/Al 15 以上で表わされる高シリカゼオライト触媒とメタノールを反応温度 200°C ないし 300°C の低温にて接触させ炭化水素を合成する。

59-115725: 酸素濃縮方法 (日本酸素)

59-115741: 粉粒状消臭剤 (白井松新薬)

59-115743: 重質炭化水素油の水素化处理触媒用担体 (新燃料油開発技術研究組合)

59-115751: 合成触媒及びその製造方法 (コール・インダストリィ)

59-115785: 冷却水の pH 制御装置および pH 制御方法 (ゼオライト利用) (東京芝浦電気)

59-116109: アルゴンガスの精製方法 (東京芝浦電気)

59-116120: フェロシリケートモレキュラーシープ組成物 (ユニオン・カーバイド)

59-116121: 多孔質シリカアルミナの細孔分布制御方法 (新燃料油開発技術研究組合)

59-116238: メタノール合成方法およびその触媒 (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー)

59-116239: ゼオライトモレキュラーシープへの選択的吸着によるイノシトール及びソルビトールのバルク分離法 (ユニオン・カーバイド)

59-117566: 木材の目止剤 (ユニオン昭和)

59-118723: メタノール及びメチルエーテルの軽質オレフィン類への転化方法 (モービル・オイル)

59-102120: マスク用フィルタ (シーエス工業)

59-120683: 炭化水素の製造方法 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピー・ベー・ウイ)

## 《国際会議から》

## International Symposium on Zeolite Catalysis

1985年5月13~16日 Siófok (Hungary)

## 2nd Circular 抜粋

## SCOPE

The scope of the Symposium is the application of zeolites in heterogeneous catalysis and related fields, with special reference to the following topics:

- Structure and modification
- Pentasil zeolites
- Metal and metal complex containing zeolites
- Alkylation
- Transformation of alkyl aromatics
- Cracking of hydrocarbons
- Hydroisomerization and hydrocracking
- Dehydrogenation, oxidation
- Conversion of methanol to hydrocarbons
- Synthesis and decomposition of organic compounds with heteroatoms
- CO hydrogenation
- Coke formation

Papers dealing with the use of zeolites in the petroleum industry and other branches of industrial organic chemistry are especially encouraged.

## REGISTRATION

The Symposium will be held in Siófok (Hungary) at Lake Balaton, May 13—16. Registration begins on Sunday, May 12. The registration fee is

- US \$ 120 for active participants (except students),
- US \$ 50 for student participants (under the age of 27), spouses and guests.

Included in these fees are attendance of Symposium sessions, participation in the social events (except optional programmes), a copy of the Symposium Programme, List of Participants, and for active participants (except students) a copy of the Symposium Volume.

The registration fee should be transferred to

Hungary

OTP Járási Fiók Siófok

396-98018 számnál nyilvántartott

SIOTOUR 796-400503

Pozíciósám: 81/1

A photocopy of bank remittance or a bank check covering registration fees together with the Final Registration Form should be mailed not later than March 1, 1985. After this date the fees will be raised to

- US \$ 130 for active participants (except students),
- US \$ 55 for student participants, spouses and guests.

## ACCOMMODATION

The Symposium will take place in a resort Hotel in Siófok, where accommodation in single and double rooms with bath is provided. Daily rates at the Hotel (including breakfast, lunch and dinner) per person are:

Single room US \$ 30

Double room US \$ 25

Reservation Form should be returned not later than March 1, 1985. Together with it a photocopy of bank remittance or a bank check payable to

Hungary

OTP Járási Fiók Siófok

396-98018 számnál nyilvántartott

SIOTOUR 796-400503

Pozíciósám: 81/1

Those intending to make their own reservations at Lake Balaton or in Budapest (transit accommodation) are advised to apply directly to Travel Agency „Siótour” (Siófok, P.O.Box 49, H—8601, Hungary, Phone 84/10-900, telex: 22-4002) not later than January 1, 1985. It is important to make early reservations in Budapest as due to the International Fair hotels are especially overcrowded here in May.

## CORRESPONDENCE

All correspondence concerning the Symposium should be addressed to

Dr. J. Engelhardt Secretary ZEOCAT '85

Central Research Institute for Chemistry  
Hungarian Academy of Sciences

P. O. Box 17

H—1525 Budapest

Hungary

**Zeolite '85**

An International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites

1985年8月12~16日 Budapest (Hungary)

2nd Circular 抜粹

**SCOPE**

- Geological Occurrences  
Geology, Geochemistry
- Mineralogical Properties  
Mineralogy, Crystal Chemistry,  
Synthesis and Stability
- Production  
Mining, Beneficiation, Product Preparation
- Physical and Chemical Properties  
Diffusion, Adsorption, Hydration-  
Dehydration, Ion-Exchange
- Catalysis
- Biological Reactivity  
Carcinogenicity, Antibiotic Reactivity,  
Hemodialysis
- Agricultural Applications  
Agronomy, Horticulture, Animal Nutrition and Animal Waste Treatment,  
Aquaculture
- Pollution-Abatement Application  
Wastewater Treatment  
Water Purification  
SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> Adsorption
- Energy Conservation Applications  
Solar Energy Utilization
- Nuclear Energy Applications  
Waste Isolation and Storage
- Other Industrial Applications  
Paper Products, Construction Materials

**SCIENTIFIC PROGRAMME**

Invited lectures (50 min, including discussion) will be presented in plenary sessions. Submitted papers will be presented orally or as posters. Authors are allowed 20 minutes for presentation and discussion of their papers. An afternoon session is devoted for posters which will be displayed, however, throughout the whole period of the Conference.

The official language of the Conference will be English. No translation facilities will be provided.

**INVITED PAPERS**

- Boles, J. R.: Occurrences of Natural Zeolites — Present Status and Future Research
- Senderov, E. E.: Physical-Chemical Aspects of Zeolite Formation in Nature
- Nemecz, E.: Geology and Mineralogy of Hungarian Natural Zeolites
- Meier, W. M.: The Structural Classification of Zeolites
- Gottardi, G.: The Tetrahedral Framework of Natural Zeolites: Silicon-Aluminium Distribution
- Minato, H.: Occurrence and Application of Natural Zeolites in Japan
- Kirov, G. N.: The Role of Natural Zeolites in the Zeotechnology
- Tsitsishvili, G. V.: Perspectives of the Natural Zeolite Application
- Kalló, D.: Catalysts from Natural Clinoptilolite and Mordenite
- Moore, F. D.: Utilization of Natural Zeolites in Agronomy and Horticulture

**SUBMITTED PAPERS**

Approximately 100 submitted papers will be presented at the Conference.

**GENERAL INFORMATION****PLACE AND DATE**

Zeolite '85 will be held in Budapest (Hungary) at the Technical University of Budapest, August 12—16, 1985. Registration begins on Sunday, August 11, 1985.

**REGISTRATION**

The registration fee is:

- US \$ 200 for active participants (except students)
- US \$ 80 for student participants (under the age of 27), spouses and guests.

Registration fees include attendance of the Conference sessions, participation in the social events (except optional programmes), a copy of the Conference Programme, List of Participants, Conference Proceedings, and for active participants (except students) a copy of the Conference Volume.

The registration fee should be remitted to

*Express Travel Bureau Budapest*  
Hungarian National Bank 215-10645  
Code: Z—138

A photocopy of bank remittance or a bank check covering registration fees together with the Final Registration Form should be mailed not later than May 31, 1985.

After this date fees will be raised to

- US \$ 240 for active participants (except students)
- US \$ 100 for student participants, spouses and guests.

#### ACCOMMODATION

The Organizing Committee can undertake the reservation of rooms in the hotels indicated below. Nightly rates per person (including breakfast and in the case of Hotel Ifjúság the daily bus transfer) are as follows:

		in single room	in double room
Hotel Gellért	US \$	58—65	38—45
Hotel Ifjúság	US \$	35	28
Hotel ESZV	US \$	22	18

Reservation is valid only if the Reservation Form with a photocopy of bank remittance or a bank check covering the required deposit, payable to

*Express Travel Bureau Budapest,*  
Hungarian National Bank 215-10645  
Code: Z—138

is received not later than April 30, 1985.  
Deposit per person

for Hotel Gellért US \$ 100

for Hotel Ifjúság and  
Hotel ESZV US \$ 50

Those intending to make their own reservations directly with hotels are advised to apply early, as hotels in Budapest are generally overcrowded in August.

Lunch and dinner in the Restaurant of the Technical University of Budapest will be available on request.

The prices are:

lunch US \$ 3,5

dinner US \$ 3,0

Lunch and dinner tickets can be requested in the Final Registration Form or will be available at the Registration Centre.

#### CORRESPONDENCE

All correspondence concerning the Conference should be addressed to

**Dr. J. Engelhardt**  
Secretary ZEOLITE '85

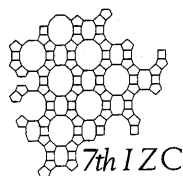
Central Research Institute for Chemistry  
Hungarian Academy of Sciences

H—1525 Budapest

P. O. Box 17

HUNGARY





## 第7回国際ゼオライト会議だより

1986年8月17日(日)～8月22日(金)

小委員会ごとに会議行事の具体的な立案が進められており、本年5月発行予定の2nd Circularでは、論文募集要綱、参加登録、招待講演、野外見学、野外巡検、出版等の内容について詳しくお知らせする予定です。現在のところ、一般講演 95 件程度、ポスターセッション80～120件程度を計画していますが、1st Circular に対して、すでに 239 件の発表を希望する返信が寄せられています。

なお、諸計画の立案上、国内の皆様からも積極的に御返信が頂けますと大変役立ちますので、よろしくお願い申し上げます。

### 1st Circular に対する返信状況

1 月末現在の返信状況は次の通りです。

海外よりの返信 350 通 (43 か国)

うち発表希望 219 通

国内よりの返信 61 通

うち発表希望 20 通

分野別発表希望論文数 (一部重複しています)

鉱物・地質	22	吸着	28
構造	37	触媒	74
合成	32	応用技術(含農業)	24
イオン交換	16	その他	2
修飾	20	未定	23

## 昭和60年度理事会および総会

昭和60年度ゼオライト研究会理事会、総会、講演会および懇親会が1月18日(金)東京神田学士会館で行なわれた。

### (1) 理事会

理事14名出席のもとに、小泉会長を議長として開かれた。

#### 1. 昭和59年度事業報告

飯島副会長より、昭和59年末現在で、会員数は法人会員74社、個人会員158名へと増加したこと、および別掲のような事業報告があり承認された。また、富永副会長より、IZC VII の準備状況について報告があった。

#### 2. 昭和59年度決算報告

足立理事より、別掲のような決算報告と、これについての西村理事からの監査報告があり、承認された。

#### 3. 昭和60年度事業計画

飯島副会長より、別掲のような事業計画について説明があり、承認された。

#### 4. 昭和60年度予算

足立理事より、別掲のような予算について説明があり、承認された。

#### 5. その他

a. IZC VII の開催のための臨時会費を本年度より申し受けることについて、富永副会長より提

案があり、承認された。

b. 昭和61年度が役員の改選期に当るため、役員候補選出のための幹事会を作るよう提案があり、承認された。なお、幹事の人選は会長に一任することとした。

### (2) 総会

約80名の出席のもとに昭和60年度総会が開催された。小野理事の司会のもとに、小泉会長の挨拶の後、乾理事を議長に選出、理事会で承認された各案は満場一致で決定された。

### (3) 講演会

総会に引き続き、湊 秀雄先生による「世界の天然ゼオライト鉱床」および原 伸宜先生による「ゼオライトとの出会い」と題する講演があった。湊先生は、御自身で調査されたアジア、ヨーロッパの天然ゼオライト鉱床を、豊富な写真により紹介された。原先生は、御体験をふまえて、serendipity (当てにしないものを偶然にうまく発見する才能) の研究および開発における重要性を強調された。

### (4) 懇親会

夕刻より約55名の参加のもとに懇親会が開かれた。湊先生の音頭で乾杯した後、会員間でなごやかな交歓が持たれた。途中、富永副委員長より、IZC VII の準備状況についての報告と、今後一層の御支援をお願いするとの話があり、竹内理事(千代田化工)、加藤先生(九工大)のスピーチを交えて賑やかなうちに散会した。

## 昭和59年度事業報告

1. 講演会, シンポジウム等
  - 1) 日本化学会春季年会特定テーマ「ゼオライト化学の展望」 協力 4月1日(東京)
  - 2) 触媒学会触媒調製研究懇談会 共催 6月22日(東京)
  - 3) 触媒学会参照触媒討論会 共催 10月1日(浜松)
  - 4) C<sub>1</sub>触媒化学研究会「ゼオライト触媒—発展と展開」 共催 10月12日(東京)
  - 5) 日本粘土学会粘土科学討論会シンポジウム「ゼオライトの応用」共催 10月16日(仙台)
2. ニュースレターの発行 4回
3. 国内外の学協会との交流
  - 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流 IZC VII開催について IZA役員と協議した。
  - 2) 第7回国際ゼオライト会議(IZC VII)開催の準備  
1st Circularの発行および配布, 各種委員会を開催し準備を行なった。

## 昭和59年度決算

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費	7,000,000
2) 個人会員会費	303,000
3) 預金利息	52,145
合 計	7,355,145
2. 支 出	
1) ニュースレター編集, 発行費	1,724,820
2) 国際ゼオライト会議準備費	2,200,000
3) 総会開催費	152,650
4) 講演会等経費	193,200
5) 交通通信費	69,915
6) 事務費	106,600
合 計	4,447,185
繰 越 金	2,907,960

## 昭和60年度事業計画

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等
  - 1) ゼオライト研究会 講演会「ゼオライト・その工業利用における新展開」 共催 4月18日  
(東京工業大学大岡山キャンパス)
  - 2) 日本鉱物学会 年会 シンポジウム「ゼオライト—構造の性質」 協賛 5月31日  
(東京工業大学長津田キャンパス)
  - 3) 触媒学会参照触媒討論会 共催 7月5日(上智大学)
  - 4) 日本粘土学会 粘土科学シンポジウム 共催 10月末予定(岡山理科大学)
  - 5) ゼオライト研究会 研究発表会 主催 11月25, 26日(上智大学)
2. ニュースレターの発行 4回
3. 国内外の学協会との交流
  - 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
  - 2) 第7回国際ゼオライト会議(IZC VII)開催の準備

## 昭和60年度予算

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費(73社)	7,300,000
2) 個人会員会費(160人)	320,000
3) 前年度愚越金	2,907,960
合 計	10,527,960
2. 支 出	
1) ニュースレター発行費	1,800,000
2) 会員名簿発行費	300,000
3) 国際ゼオライト会議準備費	3,000,000
4) 総会開催費	300,000
5) 講演会, 研究会等経費	1,000,000
6) 事務局経費	500,000
7) 会議費	500,000
8) 国際ゼオライト会議積立金	2,500,000
9) 予備費	627,960
合 計	10,527,960

## 《お知らせ》

## 講演会「ゼオライト・その工業利用における新展開」

<p><b>日 時</b> 昭和60年4月18日(木) 13:30~16:30</p> <p><b>会 場</b> 東京工業大学 本館 第一会議室 (東京都目黒区大岡山 2-12-1 電話 03-726-1111)</p> <p><b>会 費</b> 1人 2,000円 ただし学生 1,000円</p> <p><b>申 込</b> 3月31日までに下記あてに葉書でお申込み下さい。</p> <p><b>連絡先</b> 〒105 港区浜松町 1-27-17 ユニオン昭和㈱ 電話 03-432-7553</p> <p><b>主 催</b> ゼオライト研究会</p> <p><b>協 賛</b> 日本化学会関東支部, 石油学会, 日本鉱物学会, 日本粘土学会, 日本油化学協会, 触媒学会</p> <p><b>プログラム</b> 開会挨拶 13:30~13:40</p>	<p><b>講 演</b> 13:40~14:20 「中国におけるゼオライトの研究と利用」 大阪大学産業科学研究所客員研究員 (中国吉林大学) 龐 文琴</p> <p>14:20~15:00 「洗剤ビルダー用のゼオライトの開発について」 水澤化学工業技術部長 小川政英</p> <p>15:00~15:10 休 憩</p> <p>15:10~15:50 「ゼオライトの工業触媒への利用」 触媒化成工業取締役営業技術部長 西村陽一</p> <p>15:50~16:30 「ハイシリカゼオライトの合成と応用」 東洋曹達工業化学研究所無機研究室長 井川一成</p> <p><b>懇親会</b> 17:45~ 東京工業大学新食堂 2階 (会費 3,000円)</p>
--	---

## 「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)	歌 田 実 (東大理)
竹 林 忠 夫 (東洋曹達)	鳥 居 一 雄 (東北工試)
吉 田 新 一 (触媒化成)	八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol. 2 No. 1 昭和60年3月20日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内  
(電話 (03) 726-1111 内線 2123)

印 刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚 1-16-6 大塚ビル内  
(電話 (03) 918-7348)