

# ゼオライト

Vol. 3 No. 3  
1986

---

## 目 次

---

- 解説 中国におけるゼオライトの合成  
および構造の研究  
.....龐 文琴, 徐 如人, 林 炳雄... 1
- 解説 ゼオライトによるPSA酸素製造装置  
.....広岡永治... 7
- 解説 食品の真空凍結乾燥における  
天然ゼオライトの利用.....高坂彬夫...12
- 解説 天然ゼオライトの化学組成変化  
.....須藤俊男...17
- 解説 液相有機合成とゼオライト  
.....尾中 篤, 泉 有亮...24

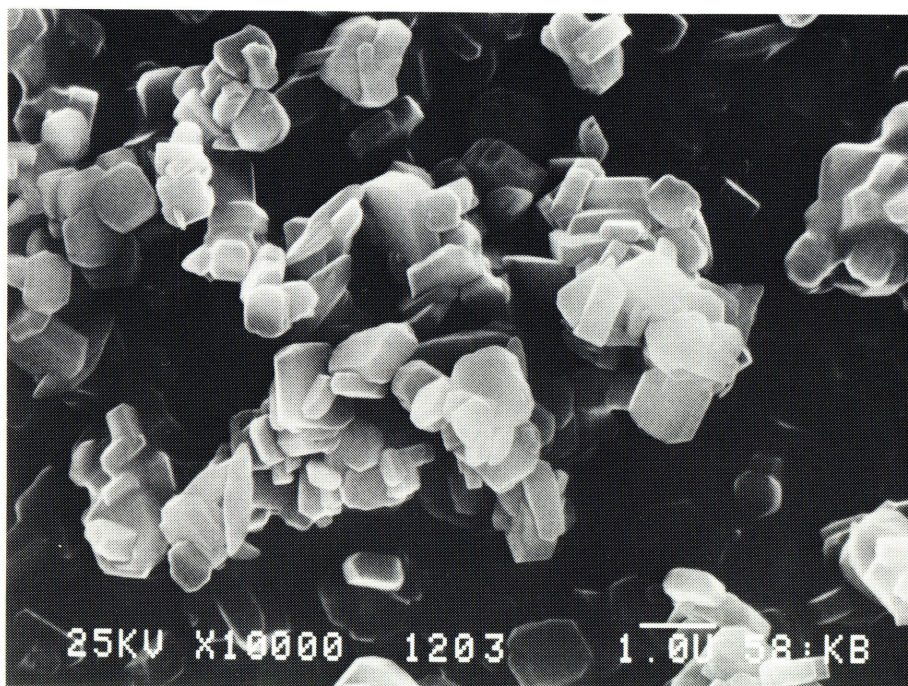
---

最近のニュースから(30) 文献紹介(31)  
お知らせ(32) 最近の特許から(35)

---

ゼオライト研究会





### TPZ-3

TPZ-3は、 $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_3$  塩をテンプレートとして合成される新規な構造を持つゼオライトで、炭化水素類の転化反応の結果から、ZSM-5とモルデナイトの中間の有効径を持つものと推定される。

(提供：帝人油化(株) 隅谷浩二)

## 《解 説》

中国におけるゼオライトの合成  
および構造の研究

吉林大学 龐 文 琴 (Pang WenQin)  
徐 如 人 (Xu RuRen)  
北京大学 林 炳 雄 (Lin BinXiong)

## 1. 概 説

## 1.1 まえがき

中国で60年代から研究され、あるいは工業的に応用されている主なゼオライトには<sup>1)</sup>、NaY, REY, NaA, NaX, NaD(mordenite), ZSM-5, ZSM-11, Silicalite, U.S.Y. などがある。

## 1.2 応用される背景

- 石油工業: Catalytic cracking, Hydrocracking。
- 石炭の化学工業: ガソリンの合成, メタノールの転化。
- 石油化学工業における有機触媒反応 (organic catalysis in petrochemical industry)。
- 分離と浄化プロセスで用いられる吸着剤。
- 洗浄剤。例えば, ゼオライト NaA の利用など。
- 環境保全。

## 2. 新しいゼオライトの合成と開発

- 高シリカゼオライト。例えば, ZSM-family, Silicalite, L 及び  $\Omega$  ゼオライトなど。
- ヘテロ原子ゼオライト (Hetro-Atom Molecular Sieve)。例えば, M-ZSM-5, M-L, M- $\Omega$  (M: Si, Al 以外の原子)。
- 磷酸塩ゼオライト (phosphate zeolite)。例えば,  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ,  $\text{SAPO-n}$ ,  $\text{MAPO-n}$  (M = Mg, Zn, Fe, Co, Ni …)。

従って、中国には合成、構造、触媒、吸着、拡散などを含むゼオライトの研究を進める人が多い。これらの研究を行う所がたくさんあり、会社、研究院(所)、大学が含まれる。例えば、北京石油化学工業科学研究院、撫順石油化学工業研究院と中国科学院に属する研究所などの研究機関と吉林大学、北京大学、复旦大学、南開大学、南京大学などの大学において、研究は行われている。

## 2.1 ZSM系列

ここで主に ZSM-5 について紹介をする。TPA は値段が高いので、我が国では TPA の代りに ZSM-5 を合成、生産する他の方法を研究している。主に次の方法がある。有機アミン類: 例えば, Ethylene diamine ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), Primary amine ( $\text{RNH}_2$ ;  $\text{R}=\text{C}_1\sim\text{C}_4$ ) など。アルコール類: 例えば, EtOH。アミノアルコール類: 例えば,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 。NaOH 直接法: 南開大学は,  $\text{NaOH}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> システムで 150~180℃ で合成する方法を開発し、現在では工業生産の規模に達している。

## 2.1.1 NaOH 直接法

この方面の基礎研究は次の3つの問題に関連して行われている。

A. 直接法と TPA などの方法で合成した ZSM-5 の性能の比較実験が行われた。例えば、物理化学性能、吸着性能、酸性と C.I. (constraint index), methanol の転化反応、ヘキサンの転化反応を研究し、外国で TPA 法によって得られる生成物と似ている上に、ある面では長所を示した。

B. 直接法によって得られる生成物、および、これを高温で水蒸気処理した後の構造が研究された。

C. テンプレート剤の効果:  $\text{TPA}^+$  のテンプレートとしての効果については、E. Drouane と Z. Gabelica により次のように説明されている。すなわち、Fig. 1 に示した ZSM-5 の孔路交差点に  $\text{TPA}^+$  中の N が位置し、四方に延びたプロピル基にそって孔路が形成され、ZSM-5 ゼオライトの結晶が生成する。これに対して、他の有機化合物 ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{NaOH}$  など) から ZSM-5 が生成する理由として、吉林大学の徐如人らは、 $\text{Na}^+$  によるカチオン四面体テンプレートモデルを提案している<sup>3)</sup>。Fig. 2 に示したように、 $\text{Na}^+$  カチオンにアミン、アルコールある

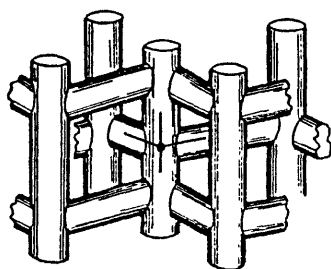


Fig. 1 Channel Structure of ZSM-5

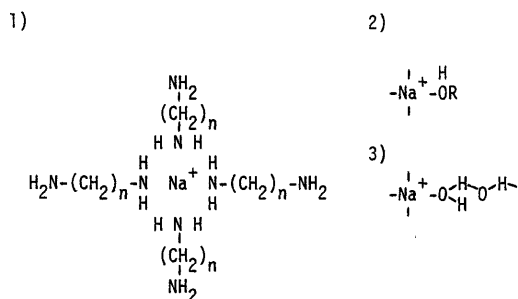


Fig. 2 Positive charge tetrahedron templating model

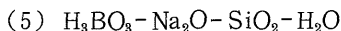
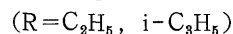
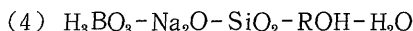
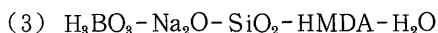
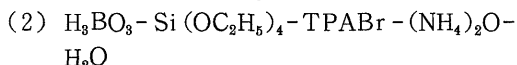
いは水が4分子配位した化学種が生成する。この中の $\text{Na}^+$ がFig. 1に示した交差点に位置し、四方に延びた配位子に沿って孔路が形成される。これは、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{23}\text{Na}$ の固体MASNMRおよびDTA-TGにより確認されている。

## 2.2 ヘテロ原子分子篩 (Hetro Atom Molecular Sieve)

A. ZSM-5型：合成したM-ZSM-5は形状選択触媒と遷移金属元素がもつヘテロポリ酸触媒の特徴がある。吉林大学では、 $\text{M}=\text{B}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ など、多種のヘテロ原子ゼオライトが合成できた（合成したZeoliteはAlを含まないか、または微量のAlが含まれている）。

B. 合成方法：B-ZSM-5を例とする。以下の5つのシステムから水熱合成により140～200℃で

24～126 h 結晶化させると、B-ZSM-5が得られた<sup>4～6)</sup>。



C. 性能：吸着性を中心として行った。一連の実験<sup>7)</sup>から以下の結果が得られた。

(1) M核が電子で満たされた元素或いは電気陰性度の比較的小さい元素(M)のM-ZSM-5は親水性が大きい。

(2) 原子半径の小さい元素(M)のM-ZSM-5は無極性炭化水素化合物 (non-polar hydrocarbon compound) に対して吸着性が高い。

(3) 4価のカチオン( $\text{M}^{4+}$ )と $\text{Si}^{4+}$ から形成された中性ゼオライト骨格は良い形状選択性と強い疎水性を持つ。

(4) M-ZSM-5はAl-ZSM-5よりもp-キシレンに対する吸着性が高い。

D. M-ZSM-5の構造：ヘテロ原子(M)ゼオライトに対して最も重要な問題は、Mが骨格構造に侵入しているか、またはどのような場所に存在しているかを確認することである。

(1) 粉末X線回折法。B-ZSM-5,  $\text{V}^{5+}$ ,  $4^+$ ,  $3^+$ -ZSM-5, Ti-ZSM-5等を例として示す。

① B-ZSM-5。粉末X線回折法でB-ZSM-5の結晶構造を調べた<sup>8)</sup>。実験の結果からB-ZSM-5はZSM-5類似の構造をもつことがわかった。構造のパラメーターはTable 1に表わす。

② M-ZSM-5の格子定数

i) 共存原子の影響をTable 2に示す。

ii) 酸化状態の影響(V-ZSM-5)をTable 3に示す。

iii) M-ZSM-5骨格構造の原子比( $n\text{Ti}/(n\text{Ti})$ )

Table 1. Structural parameters of B-ZSM-5, Al-ZSM-5, Silicalite

Zeolite	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{X}_2\text{O}_3}$	Space group	Parameters of the unit cell		
			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
B901	28	$\text{D}_{2h}^{16}-\text{Pnma}$	19.983	19.773	13.303
ZSM-5(4)*	46	$\text{D}_{2h}^{16}-\text{Pnma}$	20.16	19.97	13.44
Silicalite (5)*		$\text{C}_{2v}^9-\text{Pn}2_1\text{a}$	20.06	19.80	13.36

X: B or Al ( ) \* denotes ref. No.

Table 2. Effect of the kind of hetero atoms on the structural parameters of M-ZSM-5

M-ZSM-5	unit cell parameters			unit cell volume
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
B	19.983	19.773	13.303	5256.3
Al	20.16	19.97	13.44	5410.9
Ga	20.21	20.04	13.47	5455.5

Table 3. Effect of the oxidation state of vanadium on the structural parameters of V-ZSM-5

V-ZSM-5	unit cell parameters			unit cell volume
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
V(III)	20.22	20.09	13.50	5484.0
V(IV)	20.18	20.05	13.46	5446.0
V(V)	20.13	19.98	13.45	5409.6

Table 4. Effect of Ti content on the structural parameters of Ti-ZSM-5

Ti-ZSM-5	nTi/(nTi+nSi)	unit cell parameters			unit cell volume
		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
No. 1	0.040	19.925	20.024	13.529	5397.8
No. 2	0.023	20.107	19.912	13.444	5382.6
No. 3	0.009	20.067	19.876	13.429	5352.6
No. 4	0.000	20.06	19.80	13.36	5306.4

Table 5. Molar ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{TiO}_2$  in various Ti-ZSM-5 samples

No.	Sample	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	No.	Sample	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
0	Silicalite		3	Ti-ZSM-5	43.3
1	Ti-ZSM-5	93.0	4	Ti-ZSM-5	24.0
2	Ti-ZSM-5	66.4	NJ	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Gel}$	18.0

+nSi))の影響(Ti-ZSM-5)をTable 4に示す。

(2) 他の面の総合研究。Ti-ZSM-5<sup>9)</sup>を例として示す。

IR, Laser Raman, ESR, ESCA及びEPMA (Electronic probe) など spectroscopic method を用いて研究し, Ti-ZSM-5において, Tiの四面体構造がTi-ZSM-5の骨格構造内に存在することが確認された。

① IRとLaser Raman Spectraを用いる方法で, Table 5に示す組成のTi-ZSM-5を研究した。その結果をFig. 3と4に示す。

② Ti-ZSM-5骨格構造の $\text{Ti}^{3+}$  ESR spectra。

先ず $^{60}\text{Co}$ を用いて放射線をTi-ZSM-5粉末に照射して,  $\text{Ti}^{4+}$ を $\text{Ti}^{3+}$ へと還元した後,  $\text{Ti}^{3+}$ のESRスペクトルを観測した(Table 6)。

③ Ti-ZSM-5のXPSの測定。結果をFig. 5, 6およびTable 7に示す。

Scanning electron probe micrographの実験によって, Tiが骨格構造に侵入していることが判明した。

### 2.3 磷酸塩型ゼオライト

吉林大学, 他の研究所および大学で,  $\text{SAPO-n}$ が合成されている。例えば,  $1.14\text{Et}_3\text{N} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ が合成された。 $\text{SiAlPO}_4\text{-n}$ ゼオライトは熱安定性がよい( $>1300^\circ\text{C}$ )。それに

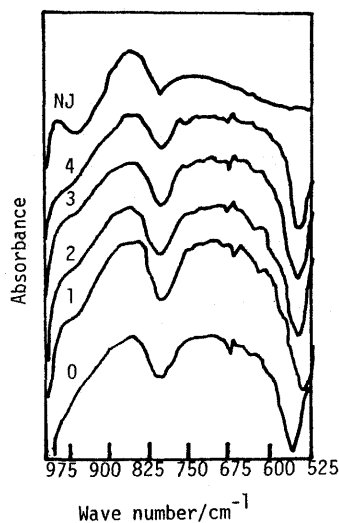


Fig. 3 The IR-spectra of Ti-ZSM-5

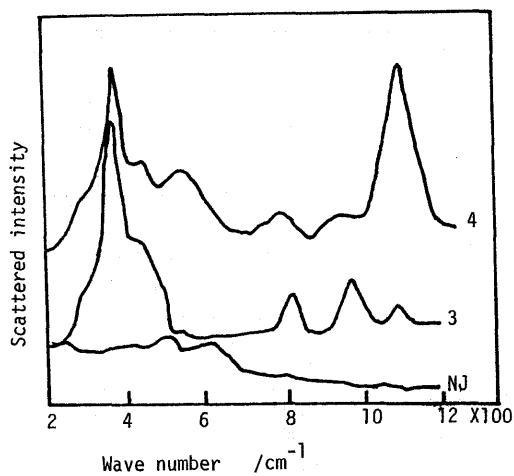


Fig. 4 The Laser Raman

Table 6. ESR spectra of  $\text{Ti}^{+3}$  in the framework of Ti-ZSM-5

Sample	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	Data for the signals of $\text{Ti}^{+3}$			Environment
		$g_1$	$g_2$	$g_3$	
Ti-ZSM-5	24	1.991	1.976	1.919	distorted $\text{TiO}_4$ tetrahedron
Ti-ZSM-5	43.3	1.989	1.975	1.920	
$\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$	30	1.995	1.975	1.915	
glass					

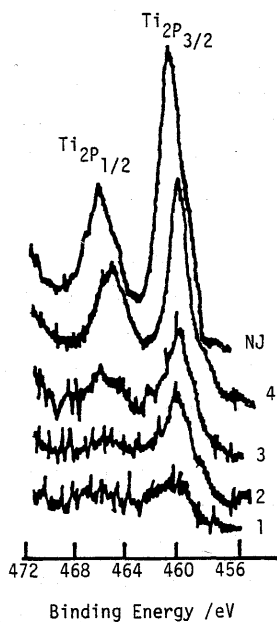
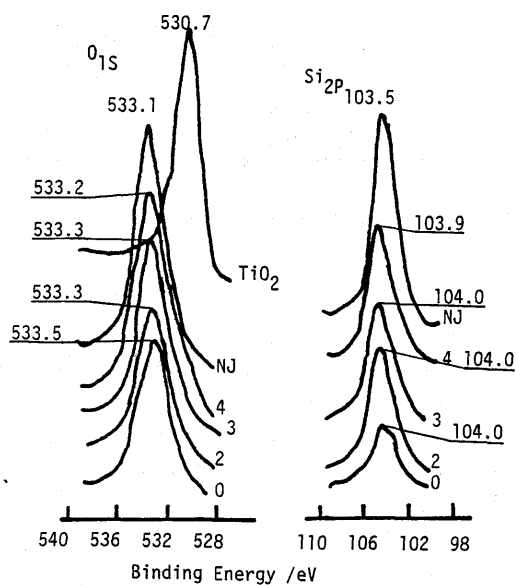
Fig. 5 The XPS pattern of  $\text{Ti}_{2P}$  in the framework of Ti-ZSM-5Fig. 6 The XPS pattern of  $\text{Si}_{2P}$  and  $\text{O}_{1S}$  in the framework of Ti-ZSM-5

Table 7. XPS data of Ti-ZSM-5

No.	Sample	SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub>	Electron binding energy (e.v.)			
			Ti(2P <sup>1/2</sup> )	Ti(2P <sup>3/2</sup> )	Si(2P)	O(1S)
0	Silicalite				104.0	533.5
1	Ti-ZSM-5	93.0	465.3	459.4	104.0	533.3
2	Ti-ZSM-5	66.4	465.3	459.4	104.0	533.3
3	Ti-ZSM-5	43.3	465.2	459.2	104.0	533.3
4	Ti-ZSM-5	24.0	464.5	458.9	103.9	533.2
NJ	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	18.0	465.3	459.5	103.5	533.1
	gel					
*	TiO <sub>2</sub>	0				530.7

イオン交換性と酸性もある。吉林大学では、MAPO-n (M=Fe, Co, Ni, Zn, Cr, Mn, Cu, Mg …) が合成された。最近、九種類の Ga PO-n も合成されている。

### 3. ゼオライトの結晶化メカニズムに関する研究

吉林大学でのゼオライトの生成機構に関する研究では、主に次の5つが行われている<sup>10~13)</sup>。

1. 核生成前期液中での縮合重合反応メカニズム
2. 核生成の動力学
3. 結晶成長の動力学
4. 結晶の転化の問題
5. 結晶化での templating molecular (あるいはイオン)の役割

以上のことについて、吉林大学と他の大学、研究所では次のような系統的研究がなされた。

(1) TMS-GC法で核生成とその前期における液中でのポリシリケートと Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> の重合反応が研究された。

(2) 抽出法と <sup>27</sup>Al-, <sup>29</sup>Si-, <sup>13</sup>C-NMR, IR 等の方法を併用することにより、核生成前期における液中での縮合重合反応および organic templating molecule の役割を研究した。

(3) <sup>23</sup>Na-NMR 法で NaY 核生成反応の動力学を研究した。

(4) 高分解能電子回折法を用いて、結晶化プロセスでのコロイダル結晶核の生成を研究した。

(5) 自発核生成、不自発核生成時の結晶成長の動力学研究がなされた。

(6) ゼオライト間の転化機構について研究している。例えば、NaA → NaX + NaHS → NaHS, NaY → NaP, Silicalite 2 などである。

### 4. ゼオライト構造の研究

北京大学の林炳雄らは<sup>14)</sup>(北京大学, 吉林大学, 南京煉油研究所, 上海交通大学など共同研究) 1981 年から X 線回折法を利用して Zeolite の結晶構造を研究している。

4.1 中国では 1981 年から X 線回折法を利用して、Rietveld system 構造修正法を用いて詳しく ZSM-5 の構造を研究し、外国の研究よりも正確にその格子定数を測定した。種々の方法で合成された ZSM-5 の構造を常温で測定した。いずれの ZSM-5 も構造の特徴である真直な孔路とこれに直交するジグザグの孔路から構成されている。しかし、形状選択性に関係する 2 種の孔路の孔径およびジグザグ形孔路の屈曲角は Table 8 に示したように、合成条件によって異なることが判明した。

A. ZSM-5 は類似の結晶構造を有してはいるが、細孔の孔径とジグザグ形孔路の屈曲角が異なる一連の化合物を包含している。

B. X 線回折法と SEM を併用して ZSM-5 結晶の成長を観察した結果、bc 面上に一層一層成長していくことがわかった。

4.2 高温水蒸気処理を行った ZSM-5 構造の変化を研究した。500℃での水蒸気処理後の ZSM-5 の粉末 X 線回折の結果は、まだ ZSM-5 の構造が保持されていることを示している。しかし、結晶の対称性 (Symmetry) が常温での D<sub>2h</sub><sup>16</sup> から C<sub>2h</sub><sup>5</sup> に変化し、それに形状選択性能に関する構造 parameter である直孔路の開口径が小さく丸い形になり、ジグザグ形の孔路の屈曲角が小さくなることがわかった。

### 4.3 高温における H-ZSM-5 構造の測定

500℃で粉末 X 線回折法で H-ZSM-5 構造を測定した。関連する構造パラメーターは高温でも低温でもほとんど変わらない (Table 9)。

Table 8. Relation between broken angle of zigzag channel and preparation method

No.	templating molecule	in parallel (010) channel		parallel with (100) channel	
		opening diameter (Å)	angle (°)	opening diameter (Å)	angle (°)
1	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	major 5.80 minor 4.80	180 180	5.30	156
2	Na(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	major 5.80 minor 4.78	180 180	5.30	156
3	TPA <sup>+</sup>	5.30	180	5.30	152

Table 9. The structure of HZSM-5

sample treated with	parallel (010) channel		parallel (100) channel	
	opening diameter	angle	opening diameter	broken angle
500°C-cooling-R.T. (treated with steam)	5.20 (Å)	-180°	5.20 (Å)	147°
heated to 500°C	5.30 (Å)	-180°	5.26 (Å)	148°

Table 10. Structural parameters of B-ZSM-5 (B901), ZSM-5 and Silicalite

Sample	SiO <sub>2</sub> /X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	space group	parameter of the unit			T-O (Å)	T-T (Å)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
B-ZSM-5	28	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> -Pnma	19.983	19.773	13.303	1.58	3.08
ZSM-5	46	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> -Pnma	20.16	19.97	13.44	1.62	3.13
silicalite-1	—	C <sub>2v</sub> <sup>9</sup> -Pn2 <sub>1</sub> a	20.16	19.80	13.36		

4.4 B-ZSM-5の構造を調べた(Table 10)。

4.5 AlPO<sub>4</sub>-5, SiAlPO<sub>4</sub>-5などの構造を研究し、興味のある結果が得られている。

## 文 献

- 1) 万 邦和, 梁 娟等, “沸石分子篩”, 科学出版社(1978)
- 2) 李 赫喧等, 高等学校化学学报, 2(4), 517 (1981)
- 3) Song TianYou, Xu RuRen, Proceedings of the Seventh International Zeolite Conference Tokyo, Japan August 17-22 (1986)
- 4) 龐 文琴, 景 曉燕等, 高等学校化学学报, 3(4), 577 (1982)
- 5) 龐 文琴, 李 国文, 化学学报, 42, 1200 (1984)
- 6) 龐 文琴, 裘 式倫, 孟 宪平, 高等学校化学学报, 5(5), 619 (1984)
- 7) Xu RuRen, Pang WenQin, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application (Proc. International Symp., Portorose, Yugoslavia, September 3~8, 1984)
- 8) 龐 文琴, 李 国文, 李 旺荣, 張 婉静, 林 炳雄, 高等学校化学学报, 5(3), 375 (1984)
- 9) Pang Wen-Qin, Qiu Shi-Lun, ACTA CHIMICA SINICA No 2, 96 (1985)
- 10) 徐 如人, 張 連民, 高等学校化学学报, 2(4), 520 (1981)
- 11) 徐 如人, 庆祝中国化学会 50 周年学术报告会《論文摘要集》C-20 (1982)
- 12) Xu RuRen, Proceedings of The Fifth International Conference on Zeolites, Naples Italy, 2-6 June 312 (1980)
- 13) 馮 守华, 李 守貴, 徐 如人, 高等学校化学学报, 6(10), 855 (1985)
- 14) 于 勤, 李 旺荣, 張 婉静, 魏 国祥, 叶 慧娟, 林 炳雄, 石油学报, 3(3), 83 (1982)
- 15) 張 婉静, 于 勤, 魏 国祥, 王 淑菊, 刘 振义, 林 炳雄, 石油学报, 1(1), 41 (1985)
- 16) 刘 振义, 張 婉静, 林 炳雄, 于 勤, 魏 国祥, 朱 佛, 燃料化学学报, 13(2), 106 (1985)
- 17) 李 旺荣, 林 炳雄等, 石油学报, 3, 105 (1983)



## 《解 説》

## ゼオライトによるPSA酸素製造装置

昭和電工(株) 広岡 永 治

## 1. はじめに

PSA 酸素製造装置は、モレキュラーシーブスのもつ酸素と窒素に対する吸着特性の差を利用し、PSA (Pressure Swing Adsorption) により純度 93% 以上の酸素を容易にかつ安価に製造する装置である。

わが国では昭和電工(株)が米国ユニオンカーバイド社の開発した排水処理プロセスの酸素活性汚泥法とともに技術導入した。1973年に第1号機が設置され、現在まで50基余り(米国では80基余り)の実績があり、能力は0.4~90 t/日にわたり、その用途も排水処理以外に製鋼用電気炉、ごみ焼却炉、キルンの助燃用、発酵用、酸素漂白用など広範な分野で使用されている。

PSAの技術は比較的新しいが最近では、プロセスの改良、装置の信頼性、大型化など、技術面の進歩が著しい。昭和電工はプロセスの改良、モレキュラーシーブスの改良を行い、従来の約半分の電力ですむ省エネルギー型を完成させ、すでに実設備が稼動している。ここでは本プロセスを中心に述べる。

## 2. PSA酸素製造装置の原理

モレキュラーシーブスでの吸着は一般に均一な細孔を通過し空洞に達した分子のみが吸着される。このため分子篩作用をもつ。酸素製造の場合、窒素分子の大きさは $3.0 \times 4.1 \text{ \AA}$ 、一方、酸素分子の大きさは $2.8 \times 3.9 \text{ \AA}$ と若干窒素分子が大きい、分子の大きさが篩い分ける作用ではなく、空洞内での四重極子をもつ窒素分子が酸素分子よりも選択的に強く吸着することによって分離するのである。

したがって、基本的には窒素分子、酸素分子とも通過できる細孔径をもつ5A(細孔径 $5 \text{ \AA}$ )や13X(細孔径 $10 \text{ \AA}$ )型が使われる。

図1に5A型のモレキュラーシーブスにおける酸素、窒素、アルゴンの平衡等温吸着線図を示したが、明らかなように、窒素の吸着量は酸素に比べて大きい。したがって圧力を上げて窒素を吸着させ、減圧

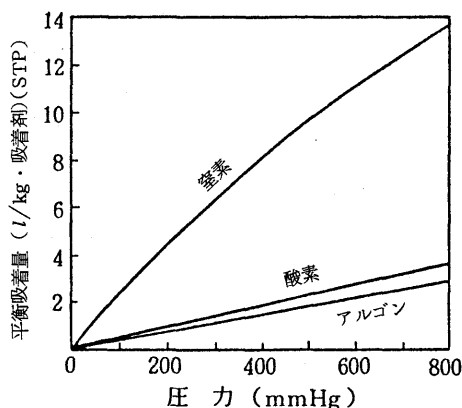


図1 MS 5Aの平衡等温吸着線図(20℃)

吸引および酸素パージにより窒素を脱着し再生させるという操作を繰り返す(すなわちPressure Swing)ことにより連続的に酸素を製造することができる。

TSA (Thermal Swing Adsorption) 法で行うと加温、冷却に要する時間が長く、サイクル数をふやすことができないため吸着剤の量が莫大になる。PSAは圧力の上下のみで短時間であるためサイクル数をふやすことができ、窒素のような吸着容量の少ないガスに対しても比較的少ない吸着剤の量でよい、ため酸素製造には最適である。

図1から、酸素とアルゴンの平衡吸着量はほぼ等しいことがわかる。このため空気中に0.93% (すなわち酸素21%に対して4.4%) 存在するアルゴンは製品酸素とともに濃縮した形で取り出され、製品酸素の純度は理論的には95.6%まで可能である。実用的にも93~95%の酸素が得られる。

## 3. PSA酸素製造装置の形式

現在実用化されているPSA酸素製造装置は次のように分類される。

- (1) 加圧型(大気圧減圧、パージ脱着型)
- (2) 真空型(真空脱着または真空パージ脱着型)
- (3) 非定常型(Rapid Cycle PSA)

(1)の加圧型は空気圧縮機のみで真空ポンプを使わないため比較的シンプルである。常圧付近での減圧では吸着剤および空隙内に窒素がなお相当量残るためパージによる再生が行われる。ユニオンカーバイド社の3~4塔方式では大気圧から $2.8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ の圧力範囲で操作される<sup>1~3)</sup>。

(2)の真空脱着の場合はパージを行う場合と行わない場合がある。加圧型に比べてパージの効果は小さいが、高純度の製品酸素を得るためには、パージを行った方が有効である。真空側での圧力スイングでは窒素、酸素の共吸着が少ないため、同じ圧力スイング幅であっても酸素回収率は高い。また加圧型に比べて比較的高純度酸素を得やすい。

加圧型、真空型も塔内の圧力損失をできる限り小さくするようにしている。吸着の方法も一定圧力で吸着する定圧吸着法および絶えず吸着圧力が変動する変動吸着法があるが、基本的な性能に及ばず影響

は小さい。一方、(3)のRapid Cycle法<sup>4,5)</sup>であるが、粒子径の小さい(40~80メッシュ)の破細した吸着剤を充填し、高流速で塔内に高い圧力損失を生じさせる。加圧、真空型の約180秒のサイクルに対し3~20秒程度の瞬時サイクルを行う。このため吸着剤容量は加圧、真空型の1/10~1/20となり超小型化が可能である。しかも切替弁の数も大幅に少なくてすむ。酸素回収率は20~30%程度と低い。図2にRapid Cycle 3塔式のフローステップを示す。

#### 4. プロセスの説明

ここでは真空型に属する昭和電工プロセスを説明する。図3にフローシートを示す。

##### 4.1 装置を構成する機器

- (1) 空気ブロー(約 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ , 無給油式ルーツブロー)
- (2) 吸着塔—3塔(吸着剤含む)
- (3) バルブスキッド(自動切替弁および配管群)
- (4) 減圧ポンプ(約-400 mmHg, 湿式ルーツポンプ)
- (5) コントロールシステム(シーケンサー使用)に大別される。

##### 4.2 フローパターン

図4に基本的なステップ、図5は圧力変動パターンを示す。

##### (1) ステップ 1

A~C塔の圧力均等化がおこなわれ、A塔は-400 mmHgから $0.2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで昇圧する。一方、C塔は $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ から $0.2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで減圧する。製品酸素はC塔が発生する。

この圧力均等化によりステップ1の前ステップに

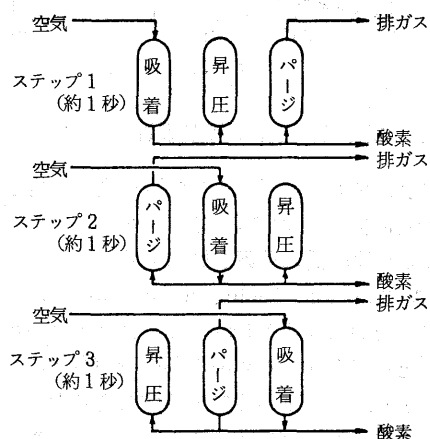


図2 RPSA 3塔式ステップ

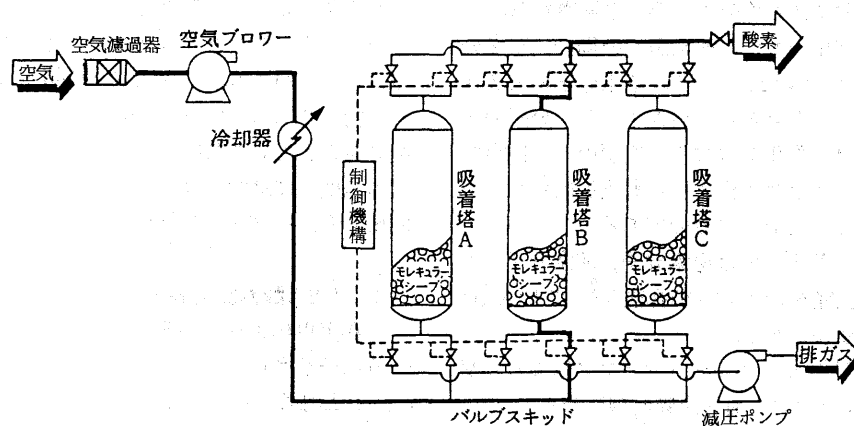


図3 PSA酸素製造装置フローシート

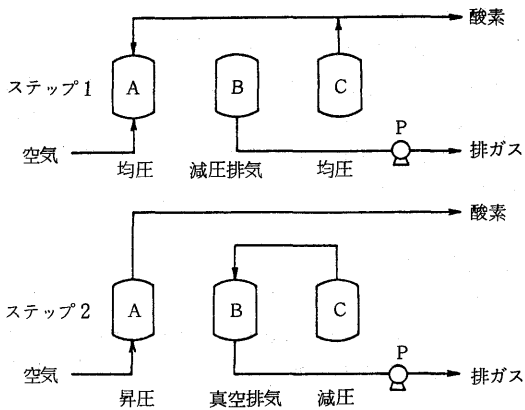


図4 PSA酸素製造装置基本ステップ

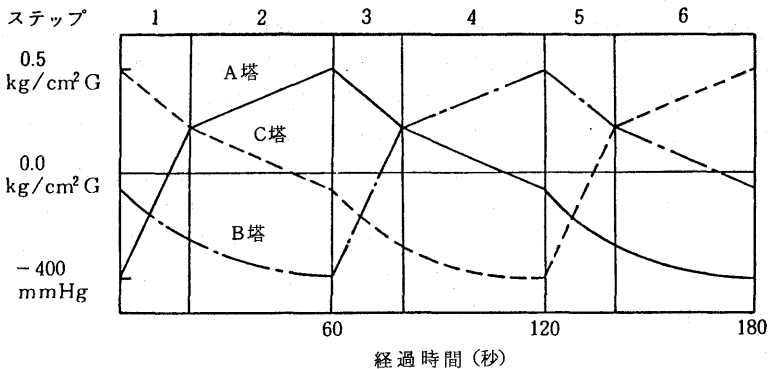


図5 圧力変動パターン

おけるA塔の窒素吸着前線は非常にシャープにされる。つまりC塔の純度の高い酸素を塔頂から導入することにより、塔頂の窒素分圧を下げ、脱着した窒素は順に塔の下部へと移動する。

B塔は前ステップで窒素の吸着前線は破過寸前であるが、ステップ1で $-50\text{ mmHg}$ から $-350\text{ mmHg}$ まで真空減圧することにより窒素を脱着する。

C塔は圧力均等化により圧力が低下するため、圧力均等化の最終で窒素の吸着前線は吸着塔の1/2のところまで塔頂に向かって移動する。

## (2) ステップ2

A塔は原料空気により昇圧される。圧力の上昇に伴って窒素の吸着量もふえるため、窒素の吸着前線の移動は緩やかである。製品酸素はA塔から発生する。

B塔はC塔の酸素の一部によってパージされ、窒素の分圧が下がり、より多くの窒素が脱着される。圧力 $-300\sim-400\text{ mmHg}$ で減圧吸引しながらパージを行う。パージ中に塔底から排出されるガスの酸

素純度は8~10%である。

ステップ1, 2の基本的なステップが各塔に対して連続的に行われて元の状態に戻り、1サイクルが完了する。ステップ1から2までが約60秒、1サイクルで約180秒となるよう設計されている。

## 5. モレキュラーシーブスの特性

PSA 酸素製造設備に要求されるモレキュラーシーブスの特性について列挙すると、

### 5.1 選択吸着性

窒素に対する選択吸着性が高いとともに吸着容量が大きいものを選ぶ。平衡吸着量から判断するだけでなく、実際に PSA 装置にかけて確認する必要がある。

すなわち、吸着剤によって共吸着の影響が異なるため、PSA により性能を確認し、最適圧力変動範囲を選ぶことが望ましい。

### 5.2 吸着剤の改良

図6は圧力変動範囲( $-400\text{ mmHg}\sim 0.5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ )に対する各種モレキュラーシーブス改良品についてその性能を見たものである。横軸は吸着塔に充填されたモレキュラーシーブスに対して原料空気量

を変化させたものである。空気量を上げていけば酸素回収率は徐々に低下する。この理由はサイクルタイムが短くなり、脱着、再生が不十分になることと、サイクル数の増加につれて、空隙ガス中の酸素が損失することによる。No.5改良品は従来の5A型に比べて酸素回収率で約20%も向上している。現在こ

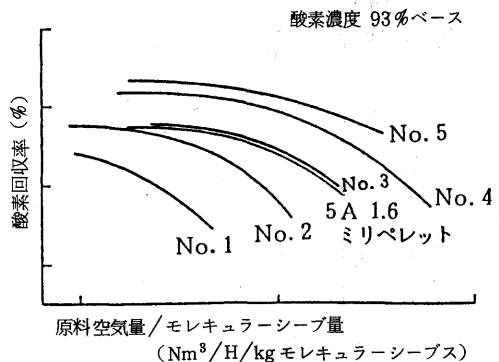


図6 各種モレキュラーシーブスにおける酸素回収率

の改良品を実設備で使っている。

### 5.3 拡散速度

工業的に用いられるモレキュラーシーブスは結晶(1~10 $\mu$ m)に結合剤としてクレイバインダーを約20%を加えて造粒成形したものである。結晶間にはマクロ孔と呼ばれる10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> Åの空隙をもち、マクロ孔は吸着容量にはほとんど寄与しないが、吸着分子の拡散路の役割をもち、ガス拡散速度に大きな影響を与える。短時間で吸脱着を繰返すPSAはこの影響を無視できない。この影響はバインダーの性質、造粒成形の条件によって異なる。

### 5.4 吸脱着温度

PSAでは吸着時の吸着熱により昇温した製品ガスが流出し、他方では脱着時、脱着熱がうばわれ、低温の排ガスが流出する。特に塔径の大きい吸着塔の場合は断熱条件を生じ、塔の底部で低温になり、塔内で大きな温度分布を生じる。低温化により窒素の脱着が難しくなり、本来の性能がでない場合もあるので、特に設計時には熱移動について配慮しなければならないとともに、モレキュラーシーブスの温度特性を確認しておくことが望ましい。

### 5.5 残留水分

モレキュラーシーブス中の残留水分はPSA酸素製造装置の場合、性能に大きな影響を与える。図7に初期充填時の残留水分と性能との関係を示す。モレキュラーシーブスと水との吸着力は非常に強く、残留水分が2%程度以下の場合には連続運転しても運転中に残留水分が下がり性能が回復することは不可能である。したがって、品質管理を厳しくし、また吸着塔への充填作業は晴天時に行うといった配慮が必要である。当然、水分を蓄積するようなPSAプロセスは論外である。

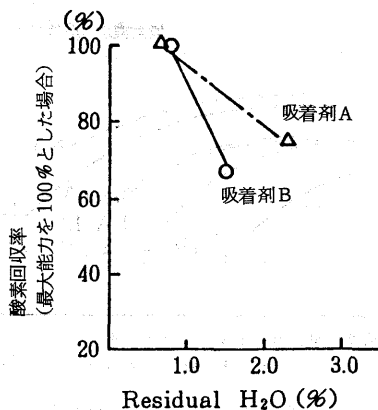


図7 モレキュラーシーブス中の残留水分の影響

### 5.6 その他

粒径は小さいほど、若干酸素回収率は上がるが、破壊強度は低下し、かつ塔内圧力損失がふえるので、適当な粒径を選ぶ必要がある。

半永久的に使用するので衝撃に強く、耐摩耗性に優れていることが必要である。

### 6. 電力原単位

昭和電工プロセスの場合、電力原単位は0.5 kWh/Sm<sup>3</sup>(35℃, 1 atm, 100%純度換算)となっている。ただしこれは製品酸素圧力を9.5 kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧するケースで、酸素圧縮機の電力が含まれる。従来の加圧型4塔方式<sup>3)</sup>の0.76~0.80 kWh/Sm<sup>3</sup>と比べると、40%の電力削減となっている。

製品圧力を高くする必要のない場合、例えば酸素活性汚泥法(排水処理システム)では、酸素圧縮機分を除いた電力原単位0.35~0.40 kWh/Sm<sup>3</sup>(0.28~0.32 kWh/kg 酸素)となる。

電力コストを20円/kWhとすると、製品圧力9.5 kg/cm<sup>2</sup>Gの時は10円/Sm<sup>3</sup>、製品圧力0.2 kg/cm<sup>2</sup>Gの時は、7円/Sm<sup>3</sup>となる。設備の償却費、金利などを含めても、概略15~25円/Sm<sup>3</sup>の安価な酸素を得ることができる。

### 7. PSA酸素製造装置の特長

PSA酸素製造装置は、従来からの液体酸素に比べ以下の優れた特長をもっている。

1) 非常に安価な酸素が得られる。

酸素の使用量がおおよそ1~90 t/日の規模に適合しており、輸送費のかかる液体酸素とは比較にならないほど安価な酸素を得ることができる。

2) 維持・管理が簡単

運転はすべて自動化され、専任の運転要員を必要としない。構成機器が非常にシンプルで、メンテナンスは簡便である。

3) 吸着剤は半永久

わが国では50基以上の実績があり、最長のものは13年間稼働し、現在も順調に稼働している。

4) 法規の制約を受けない。

運転温度は常温であり、圧力も0.5 kg/cm<sup>2</sup>Gと低いいため、高圧ガス取締法の適用を受けない。したがって設置場所の制限を受けないし、法定点検の実施、有資格者の配員などの必要がない。

5) 安全で高い信頼性

モレキュラーシーブスの性能を半永久的に持続す



るための安全保護装置が備えられている。特に原料空気への水の大量混入、パージ不完全による水分吸着が生じると著しく性能は低下する。また、自動切換弁のシート摩耗による許容値以上のリークがあると性能低下が生じる。いずれのケースでも製品純度でモニターし、警報およびシャットダウン機構が設けられている。

#### 6) 柔軟な運転性

ターンダウン機構によって製品酸素の使用量に応じて消費動力を削減できる省エネルギータイプとなっている。

#### 7) コンパクトな設計、小さな所要スペース

### 8. PSAの実施例

PSA 酸素製造装置は、開発当初は排水処理用の手軽な酸素源として使用されてきたが、エネルギーコストの上昇にともない、輸送による液体酸素を使用している他の分野で続々と置き換えられつつある。

#### 8.1 排水処理用(酸素活性汚泥法)

酸素により直接ばっ気する酸素活性汚泥法(ユノックス法)が開発され、その効率的な処理性能が買われて下水、産業排水、し尿処理等に数多く採用されている。そのための手軽な酸素源として PSA が設置されており、日本ではすでに 40 数基が稼動している。

#### 8.2 製鋼用電気炉

スクラップを電気炉で溶解し普通鋼を製造する平電炉業界では炉内でのスクラップ切断(カッティング)、昇温、鋼中の炭素含有量調整(脱炭)などに従

来液体酸素を使用してきたが、PSA による 93% 以上の純度でも全く支障がないことが実証され、コスト削減がはかられている。国内では 20 社余りが PSA 酸素を使用している。

#### 8.3 マグネシアクリンカー焼成キルン

耐火材であるマグネシアクリンカーを焼成するキルンで、焼成温度の上昇により、製品品質の向上および省エネルギーを目的として酸素富化空気を用いている。

#### 8.4 熔融・熱分解方式廃棄物処理

都市ごみ焼却処理の一方法である熔融・熱分解方式の焼却炉に PSA が使用されている。

#### 8.5 その他

発酵工業、パルプ酸素漂白などに PSA 酸素が使われ始め、今後大いに期待できる市場と考えられる。

### 9. おわりに

吸着剤の改良、新しいプロセスの開発により、電力原単位は大幅に改善された。今後は 0.5 kWh/Sm<sup>3</sup> 以下の開発競争になると思われる。このため更に良い吸着剤の開発が不可欠である。今後ますます PSA 法による酸素ガスの利用が増加するものと思われる。

### 文 献

- 1) 広岡, 竹倉, 斉藤, 分離技術, **10**, No.3(1980)
- 2) 竹倉, 広岡, 配管技術, **23**, No.8(1981)
- 3) 広岡, 高橋, 斉藤, 配管技術, **25**, No.8(1983)
- 4) 特公昭 57-44361
- 5) 特公昭 57-52090

## 《解 説》

食品の真空凍結乾燥における  
天然ゼオライトの利用

山形大学工学部物理化学研究室 高 坂 彬 夫

## 1. はじめに

真空凍結乾燥は、水分を比較的多く含有し、熱的にも不安定な材料を凍結させ、これを操作圧力 1 Torr 以下の真空度および氷点以下の温度で水分を昇華乾燥し、多孔質の製品を得る乾燥法である。

本法は、主に医薬方面において発展したものであり、1900 年に入って Shackell が氷面から水蒸気が昇華する原理を血清の乾燥に初めて利用した。その後、Harris と Shackell が補体、免疫血清ウィルスについて (1911)、Swift が連鎖状菌について (1921)、さらに Sawyer は黄熱病原菌について (1929)、Elser は淋菌、肺炎双球菌、酵母、ウィルス、血清などについて (1935)、それぞれ実験的に保存性のすぐれた乾燥物を得ることに成功している。

真空凍結乾燥装置は、初期には、ガラス製のものが使用されていた。吸湿剤としては、硫酸、石膏などが主に使われたが、Elser は、コールドトラップによる低温凝結を利用した。その後装置は時代とともに大きくなり、急速乾燥がなされるように工夫されたが、工業段階の進歩は 1935 年 Flosdorf と Mudd によってなされた。

彼らは第 2 次世界大戦の間赤十字の仕事として、乾燥血漿の製造に成功し、その後ペニシリン、ストレプトマイシンなど一連の抗生物質の乾燥に大きく貢献した<sup>1,2)</sup>。

装置も最終製品容器となる小型容器を多数取付けで行う多岐管型から、さらに量産的な箱型乾燥器が使用されるようになって完全に工業的段階に入った。

我が国においては、多くの論文が発表されているが、ほとんど生物学、医学の立場からなされたもので、実際に工業製品がつくられたのは戦後 1950 年代に入ってからである。

現在、生物、医薬学方面においては、細菌、ウィルス、血漿、血清、ワクチンなど水分の多い間はきわめて不安定なものを、常温の長期保存、再溶性の

よい乾燥製品として社会に送り出している。

また、食品関係においては、海老、肉などのかぎられたものに使用され復元性、風味のよい保存食品として広く使われている。

本法の特徴は、1) 原料の水分が多く不安定な間その温度は氷点以下に保たれるため、成分は変化を受けず揮発性成分も少ないこと。2) 泡立ち、分離が起こらないこと。3) 真空下であるから酸化を受けず揮発性成分も少ないことなどの長所がある半面、4) 真空装置、ポンプなど大型連続化がむずかしいこと。5) 設備費および乾燥経費が他に比較して数倍かかるなどの問題があり、また乾燥時間も多く費やさねばならないことも見逃せない<sup>3)</sup>。

筆者はこの乾燥時間に着目し、従来使われている真空ポンプとコールドトラップを結びつけた真空凍結乾燥のプロセスに吸湿剤として合成ゼオライトもしくは天然ゼオライト<sup>4,5)</sup>を用いたならば、乾燥時間の短縮や保存性のよい乾燥食品の製造が可能であろうと考え、工業化を念頭において表題の基礎および応用研究を試みた<sup>6)</sup>。

なお、合成ゼオライトは、モレキュラシーブと称されアメリカの Linde 社が最初に開発した吸着剤であり、分子直径の特定の気体だけを吸着する性質がある。現在工業吸着剤として広く使われている。

また、天然ゼオライトは、東北地方に豊富な鉱物であり、特に山形県米沢市板谷においては、我が国最大の規模で採掘されている (月産約 1000 トン)。しかし、この利用法はジークライト化学礦業 KK (現ジークライト) が開発した葉書、電話帳などの中質紙の充填剤としたものであり、合成ゼオライトのように吸着剤、触媒またはその担体としては、ほとんど用いられていない<sup>4,5,8,9)</sup>。

したがって、筆者らは真空凍結乾燥プロセスの研究と並行して天然ゼオライトの吸着剤としての新しい用途を対象としての研究も行った。

## 2. 試料およびゼオライト

### 2.1 試料

真空凍結乾燥の原料としては、形状の加工が容易なにんじんを、また、実用原料としては、冷凍小海老を使用した。にんじんの含水率は、湿量基準で約89%、小海老は85%であった。

### 2.2 ゼオライト

使用した合成ゼオライトは、商品名ゼオラム 3A (東洋ソーダ製)、モレキュライト 4P-30S (栗田工業製)、モレキュラシーブ 5A (ユニオン・カーバイド製)などのA型を、天然ゼオライトは板谷産(主成分 clinoptilolite, 3.5 mm に造粒)を使用した。

ゼオラム 3A は常温で 20 wt%, 板谷ゼオライトは 12 wt% の水蒸気を吸着する性質がある<sup>4)</sup>。示差熱分析によると、これら吸着した水蒸気は約 500℃ まで加熱するとほとんど脱着し、ゼオライトは繰返し再利用することができる。なお、A 型ゼオライトは 800℃<sup>7)</sup>、天然ゼオライト(板谷産)は 600℃<sup>4)</sup>まで X 線的に構造は安定であるが、脱着温度は 500℃ までが適当と思われる。

簡易熱量計を試作し、吸着熱に関係のある水に対する湿潤熱を 15℃ で測定した。

ゼオラム 3A : 43.4 cal/g, モレキュライト 4P-30S : 47.3 cal/g, 天然ゼオライト(板谷産) : 30.3 cal/g であった。

## 3. 実験装置および実験方法

### 3.1 実験装置

実験装置は試作したもので、1 回に約 100 g の原料を乾燥処理することができる。その概略を Fig. 1 に示す。

装置は乾燥室、排気系、気流循環系、オイルミストトラップ、熱交換器、計測部(温度、圧力、流量)などから構成されている。

乾燥室はパイレックス製、円筒系(内径 120 mm, 高さ 370 mm)で、原料およびゼオライトの保持用の金網製のバスケットまたは乾燥の進行に伴う原料の重量変化を測定するためのスプリングバランスを取付けることができる。真空ポンプは 60 l/min の排気容量、循環ポンプは 180 l/min の容量がある。

なお、乾燥室の真空度は、可変リークバルブを調節することにより加減することができる。乾燥室内には 4 対のクロメル・アルメル熱電対を挿入することができ、原料およびゼオライト層の乾燥に伴う温度変化を記録することが可能である。

また、乾燥室内圧力は、ピラニ真空計など、気流の循環量は、あらかじめ検定したオリフィス流量計で測定する。

### 3.2 実験方法

基礎実験として、ゼオライト層の上部のスプリングバランスに試料を取付け、各種条件下で乾燥の進行に伴う重量変化を測定した(Fig. 2)。

本実験の場合は、Fig. 3 に示すように乾燥室内のバスケットの中にゼオライトと試料を交互に充填す

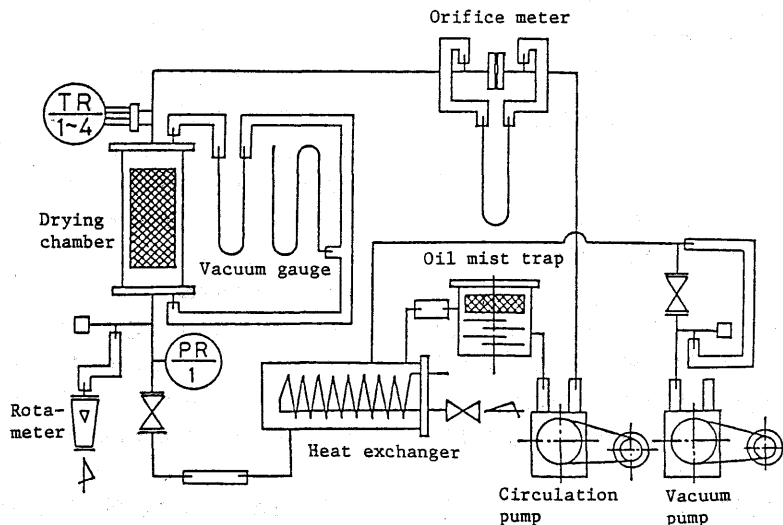


Fig. 1. Experimental apparatus.

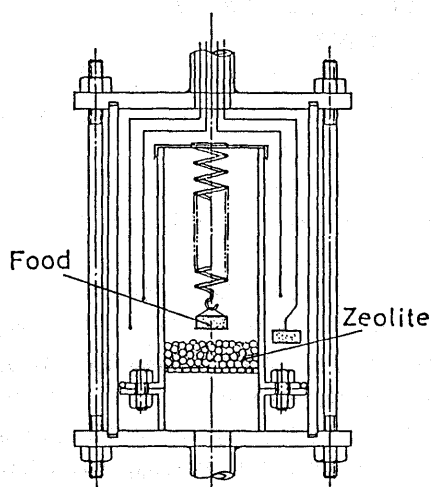


Fig. 2. Freeze drying chamber which makes use of zeolite.

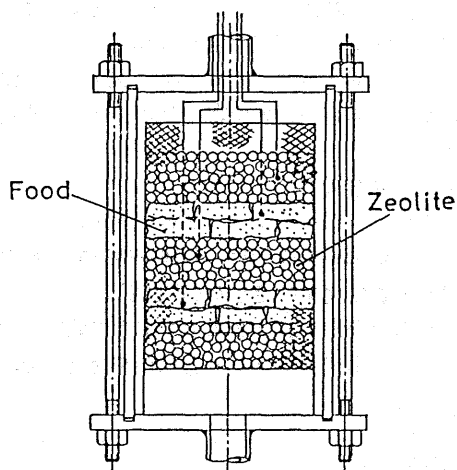


Fig. 3. Layered beds of food and natural zeolite in drying chamber.

る〔一例として、下部から、ゼオライト(200 g)、試料(50 g)、ゼオライト(500 g)、試料(50 g)、ゼオライト(500 g)〕。

真空ポンプを運転し、乾燥室内を排気し10Torr以下になったら循環ポンプを作動させ、気流を乾燥室の下部から上部へ、さらに下部へと循環する。乾燥の進行に伴う試料、ゼオライト層内の温度および圧力変化を測定し、いずれもレコーダで記録する。

実験終了後、乾燥室内を常圧に戻し、試料およびゼオライトを取り出し、それぞれの重量変化を迅速に測定する。

乾燥試料は、ガラス製密閉容器中で保存し、10年間にわたり、変質の有無を観察した。

なお、2.2で述べたように、合成ゼオライトは約20 wt%，天然ゼオライトは、約12 wt%以上は水蒸気を吸着しないので、実験の1サイクルごとに新しいものと取りかえるか、加熱再生して利用した。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 にんじんの乾燥

冷凍したにんじんを20 mm×20 mm×10 mmの大きさに切り、Fig.2に示したスプリングバランスに取りつけて乾燥室内を排気する。乾燥室内は約5 min後に約2Torr程度になり、乾燥の進行に伴って0.4 Torr位に達する(この後、真空度を任意に調節する)。Fig.4は真空度(約2~0.4Torr)、この真空度でゼオライト使用、さらに気流(空気)を循環した場合、乾燥の経過時間と脱水率(湿量基準)の関係を測定して両対数紙上で比較した結果である。

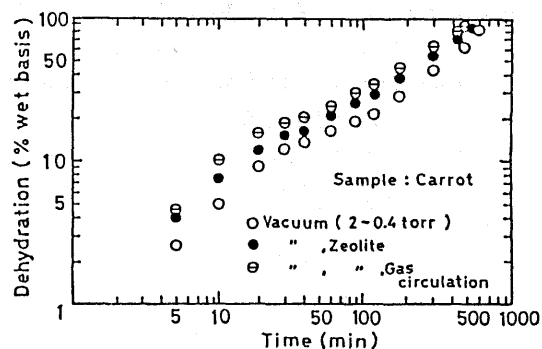


Fig. 4. Drying of carrot.

ゼオライトを用い、さらに気流を循環させることにより、乾燥が促進されることがわかる。これは、気流を循環させることにより低温での熱および物質移動が促進され、乾燥の初期および中期では、原料から昇華した水蒸気がゼオライトに強力に吸着するためと考えられる。

##### 4.2 海老の乾燥

Fig.5は、冷凍小海老について約2~0.4 Torrで気流を循環しながら真空凍結乾燥を行い昇華した水蒸気をゼオラム3Aに吸着させ乾燥を促進した結果である。海老の湿量基準が約85%であることから約500 minでは乾燥が終了することがわかる。

##### 4.3 ゼオライトと試料の混合層を用いた乾燥

単一試料を用いた4.1, 4.2の実験結果から水蒸気の吸着剤としてゼオライトを用い、気流を循環さ



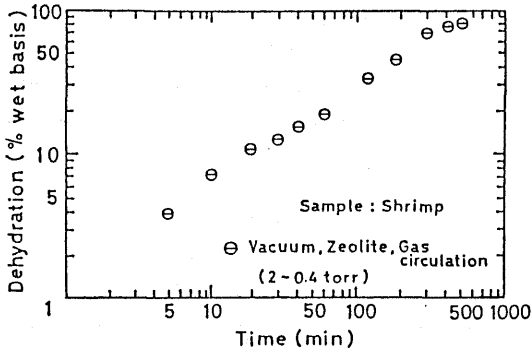


Fig. 5. Drying of shrimp.

Table 1. Example of experimental data.

	Run 1	Run 2	Run 3
Total pressure (Torr)	0.4~3	0.4~7	0.4~7
Gas	Air	Air	Air
Gas circulation (l/min)	No	130	130
Natural zeolite (g)	No	No	1200
Drying time (hr)	5	5	5
Carrot : Start (g)	100	100	100
Carrot : Final (g)	80	75	16

せることにより乾燥が促進されることが予想されたので、Fig. 3 に示すように天然ゼオライトとあらかじめ凍結した試料を交互に仕込んだ充填層をつくった。

Table 1 は外気温度 26℃ のとき、試料を単に一定の真空度にした場合、気流を循環した場合さらに水蒸気の吸着剤としてゼオライトを用いた実験結果の一例である。

気流を循環し、水蒸気の吸着剤としてゼオライトを使用することにより 3 倍以上も乾燥が促進され、水蒸気のはほぼ全量がゼオライトに吸着される。

なお、合成ゼオライトに比べて水蒸気の吸着量が 60% 程度の天然ゼオライトを使用しても充分効果があることは注目に値する。

Fig. 6 は約 2~0.4 Torr でにんじんの乾燥させた場合の経過時間と試料およびゼオライト層の温度変化の一例である。乾燥の初期においては試料の温度は急激に低下し、乾燥の中期では氷点以下を保ち、末期になると温度が上昇して室温に近づく。

一方、ゼオライト層は昇華した水蒸気を吸着し、

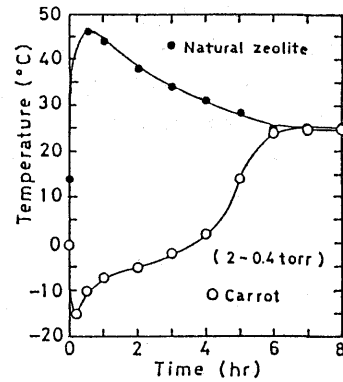


Fig. 6. Temperature change during freeze drying which makes use of natural zeolite.

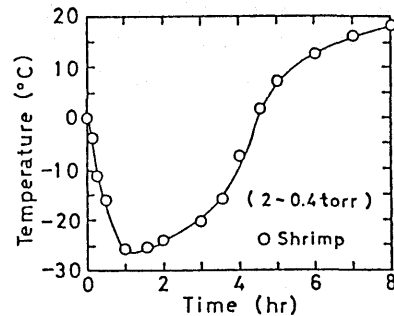


Fig. 7. Temperature change during freeze drying which makes use of zeolite 4A.

その吸着熱のために温度は上昇するが、乾燥の進行に伴って次第に低下し末期には室温に近づく。

Fig. 7 はモレキュライト 4P-30S を用い約 2~0.4 Torr で海老の乾燥に伴う温度変化を示したもので、にんじんの場合と同様乾燥の進行状態を示すことが推定される。

#### 4.4 乾燥製品の性状

本法で製造した製品は多孔質ではほぼ原形を保っており、従来の真空凍結乾燥で製造した製品と比較して品質的に見劣りがなく、また、10 年間の長期保存に対しても変質しなかった。

#### 5. おわりに

水蒸気の吸着剤としてゼオライトを用い、真空凍結乾燥を行った結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 乾燥室内に気流を循環し、昇華水蒸気をゼオライトに吸着させることにより、真空凍結乾燥に要

する時間を大幅に短縮することができる。

(2) 水蒸気を吸着したゼオライトは真空凍結乾燥の操作条件下ではほとんど脱着しないが、約 500℃まで加熱することにより容易に脱着し、繰返し再利用することができる。

(3) 天然ゼオライト(板谷産、主成分 clinoptilolite)を用いても合成ゼオライト同様の性能を有することが判明した。天然ゼオライトは合成ゼオライトに比べて非常に安価であるため、その利用は有望である。

(4) 製品は多孔質ではば原形を保っており、10 年間以上の保存にもかかわらず、ほとんど変質しなかった。

本研究においては、ゼオライトと試料の混合層を用いた。ゼオライトは無害であるが、工業的規模の装置については試料層とゼオライト層を直接接触しないように配置した方が衛生的であり、原料の仕込取出し、ゼオライトの再生などにも便利なものと考

えられる。

本研究を遂行するにあたり、試験装置の試作に協力された日本真空技術株式会社、天然ゼオライトの試料を提供されたジークライト株式会社に厚くお礼申し上げる。

## 参考文献

- 1) 河村祐治, 最近の化学工学, 39 (1957).
- 2) 品川秀夫, 河村祐治, 化学装置, **17**, 89 (1975).
- 3) Clark, J. P., and C. J. King, Chem. Eng. Symposium series, **67**, 102 (1971).
- 4) 高坂彬夫, 菊地正志, 長谷川二男, 材料, **23**, 515 (1975).
- 5) 高坂彬夫, 粉碎, [20], 127 (1975).
- 6) 高坂彬夫, 松田良弘, 鈴木正良, 化学系学協会, 東北大会, 化学工学要旨集, 1 (1975).
- 7) Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves", 496 (1974).
- 8) 高坂彬夫, 粉碎, [24], 120 (1979).
- 9) 高坂彬夫, 松田良弘, 第 1 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 134 (1985).

## 《解 説》

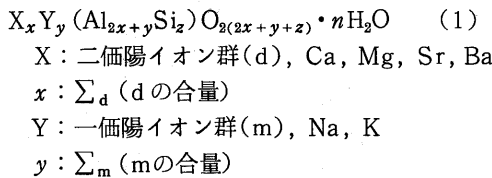
## 天然ゼオライトの化学組成変化

須 藤 俊 男

Taylor (1930)<sup>1)</sup>, Hey and Bannister (1932)<sup>2)</sup>, Winchell (1925)<sup>3)</sup>, Wyart (1933)<sup>4)</sup> の開拓的研究以来、ゼオライトの化学組成変化は、主として二つの型の同形イオン置換によって説明できることが知られている。ゼオライトの化学成分を構成する一価陽イオン(m)をNaで代表させ、二価陽イオン(d)をCaで代表させて示すと、(I)  $\text{NaSi} \rightleftharpoons \text{CaAl}$ , (II)  $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2$  であって、(I)は斜長石に知られているので、斜長石型置換とも呼ばれている。この報告の趣意は化学組成変化をこれらの置換によって処理する方法と、処理した結果についての見解である。

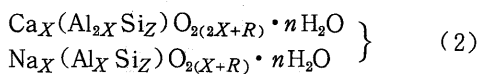
## 1. 一般化学式

ゼオライトの一般化学式は、



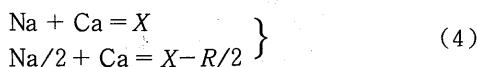
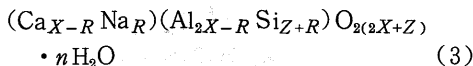
で示される。この中に生じている同形イオン置換については、いずれか一方の端成分に基づいて次のように解読することができる。以下NaまたはCaは、それぞれ一価陽イオンと二価陽イオンの代表の意味である。

Ca端成分とNa端成分はそれぞれ



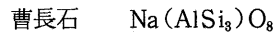
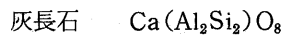
で示される。

Ca端成分に(I)の置換がRだけ生ずると、

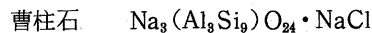
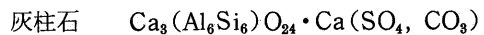


となる。ここでNa + Caは一価、二価陽イオンの総計、Na/2 + Caは一価陽イオンの含量の半分と二価陽イオンの総計という意味である。このときNa

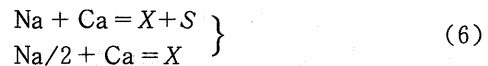
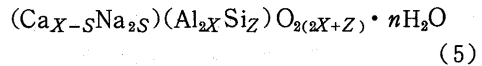
の量だけAlは減少し、Siは増大する。Ca端成分が定められればXが決まるので、Na + Caは置換度に関係なく変化しない。これに反し、Na/2 + Caは置換の進行に伴って減少し、Xとの差より置換度Rを求めることができる。(I)の型式の置換はゼオライト以外にもみられ、



はよく知られている。また、次の例がある。

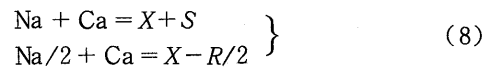
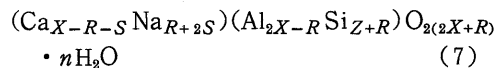


Ca端成分に(II)の型式の置換が生ずると、

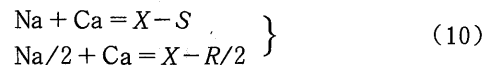
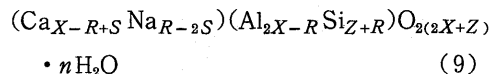


となり、AlとSiの量は変わらない。Na + CaはXより増加し、この増加量Sが置換度になる。

(I)と(II)の型式の置換が共に生ずると、(3)式は、Ca → Na<sub>2</sub>の置換の場合には、



また、Na<sub>2</sub> → Caの置換の場合には、



となる。このときはNa/2 + CaよりRが求められ、Na + CaがXより大きい小さいかによって置換の方向が示され、Xとの差によりSが求められる。

(7)と(9)の式で、X - R - SまたはX - R + Sをxとし、R + 2SまたはR - 2Sをyとし、Z + Rをzで表わせば(1)式になる。

Na端成分から出発して式を立てても上記と同じ方針を導くことができる。

## 2. 図式表示

ゼオライトの化学成分変化を見取るために、従来いろいろな図式表示が用いられているが、この変化を(I)と(II)の置換型式の組み合わせによって説明しようと試みるときは、以下に示す図式が有効である。各図式から原理的に見取ることのできる一般性は下記の通りである。

### 2.1 $\Sigma_m/(\Sigma_m + \Sigma_d) - Al/(Al + Si)$ の関係

図(A-K図と仮称)(図1, 2)

$\Sigma_m$ と $\Sigma_d$ はそれぞれ一価、二価陽イオンの合量である。 $\Sigma_m$ とAlの代わりに $\Sigma_d$ とSiを分子にとっても同じ趣意の図になる。便宜上、一価陽イオンmをNaで、二価陽イオンdをCaで代表させ、(I)の置換系列におけるNa端成分を $A_n^I$ で、またCa端成分を $A_c^I$ で示すと、この系列上の変化は、 $A_n^I - A_c^I$ の傾斜線の上に、たとえば $a^I, b^I, c^I \dots$ のような点で示される。各点に(II)の置換が生じると、化学成分は各点を通り縦軸に平行な直線上に変化し、この変化は、(II)の置換によるCaのみの成分と、Naのみの成分の点で限られる範囲にみられる。たとえば $a^I$ の点については、Naのみの成分点( $a_n^{II}$ )とCaのみの成分点( $a_c^{II}$ )で限られる範囲であり、 $b^I, c^I, \dots$ の各点についても同様である。ここでは端成分として、(I)の置換系列に属する成分( $A_n^I$ と $A_c^I$ )を採

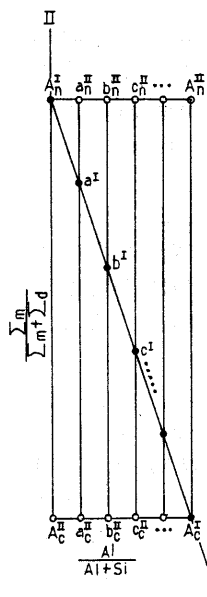


図1  $\Sigma_m/(\Sigma_m + \Sigma_d)$  と  $Al/(Al + Si)$  の関係図(A-K図と仮称)

記号の意味は本文参照

用している。 $a_n^{II}, b_n^{II}, \dots$  また  $a_c^{II}, b_c^{II}, \dots$  の各点にもまた、型式上、端成分としての資格があるかどうか微妙である。もし  $A_n^I - A_c^I$  系列が完全に連続系列であるならば、上記各点は端成分としての資格を失う。もし不連続系列であって、その範囲がたとえば  $A_n^I - a^I$  の範囲に限られるとして、これに(II)の置換が複合して生じている場合には、たとえば  $a_c^{II}$  の点

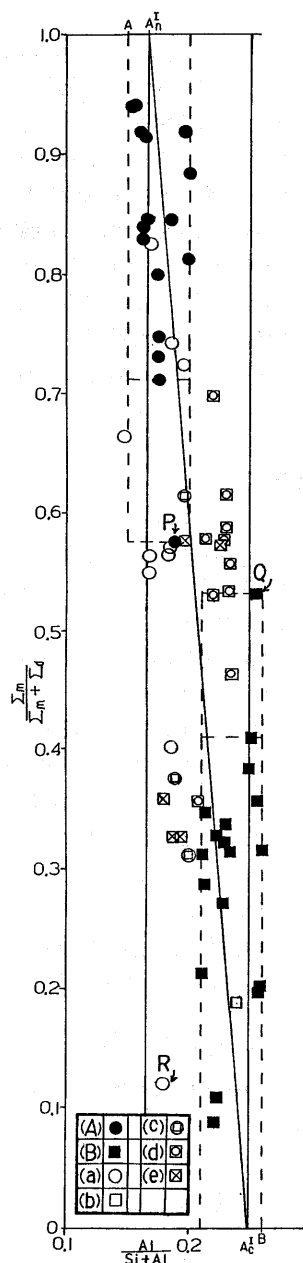


図2 clinoptilolite と heulandite の A-K 図

記号の意味は本文参照



を、この複合置換系の一つの端成分として取り扱うことができるであろう。一般的に、 $A_n^I$ と $A_c^I$ を結ぶ線Ⅰと、縦軸Ⅱによる座標系を採用することによって、複合置換の結果を読み取ることができるはずである。しかしこの軸は斜交軸となり、またデータ点のばらつきが避けられないために、實際上、適当な $A_n^I$ 、 $A_c^I$ の点を見出すこと、また置換度を直接読み取ることも、この図では不便である。実例の表示の結果を3.3節で述べる。

## 2.2 $\sum_d - \sum_m - Al$ と $(\sum_m + \sum_d) - (\sum_m/2 + \sum_d) - Al$ との関係図(m-d-A図と仮称)(図3)

(Ⅰ)と(Ⅱ)の置換による変化方向にそれぞれ座標軸ⅠとⅡをとる。(4)式によればⅠ軸上の各点ごとに、特定の $b: \sum_m/2 + \sum_d$ の値が帰属し、また(6)式によれば、Ⅱ軸上の各点ごとに、特定の $a: \sum_m + \sum_d$ の値が帰属する。データ点の分布範囲をみて、 $a=b$ の関係を示す区画の中から、どれが原点として適当な区画であるかを見定める。すでに述べたように、ここでは原点として、二価陽イオンについての端成分(Caで代表させてCa端成分)をとっている。したがって、 $a=b=X$ より、Ca端成分が見定められ、自動的にNa端成分がきまるわけである。しかしデータ点の分布が著しく分散している場合は、原点の選定がむずかしい。できるだけ一律に方針を立てようとするれば、次のような考えを念頭に置くことが必要である。

ゼオライト(天然ゼオライト)の結晶が結晶核として発生し、成長完成し、その後、天水、地下水、時に温泉の影響(出来上ったゼオライトが分解しない

程度)を受けながら現在に至るという、考え得る全過程を通じて、およそながら次のような順序が見立てられるだろうとの考えである。まずシリカーアルミナ骨格の構造と組成(主として四配位のAlとSiの比)と、一価、二価陽イオン組成とが相呼応して定着する。これら相互の対応が引き起される過程で、なお主従の順序関係があるか否かは不明であるが、陽イオン組成が、ゲル状骨格の規則的構造化、ひいては時に構造型を規制するに役立つことが知られている(火山ガラスの結晶化)。この過程で(Ⅰ)の型式の置換が組成に組み込まれる。どのような組成と構造に定着するかは、物理的・化学的条件によってきまる。生成後、条件の変化に遭遇すれば、結晶表面よりゲル化に再度見舞われ、Si、Alの溶脱または付加が生じ、骨格の組成と構造にまで及ぶ変化が生ずることも考えられる。これらの過程における最終生成物の中で、基本的な構造に変化がみられないものについては、(Ⅰ)の置換系列に乗るものとして取り扱うことができる。引き続いて、シリカーアルミナ骨格の組成に大幅な影響を与えないような(Ⅱ)の型式の置換が生ずる。これによって(Ⅰ)の系列に乗っている各種ごとに組成変化の幅が広がる。このような考えによる処理を実例で3.3節で述べる。

## 2.3 $(\sum_m + \sum_d) - (\sum_m/2 + \sum_d)$ の関係図(R-S図と仮称)(図4)

$\sum_m + \sum_d$ と $\sum_m/2 + \sum_d$ の間には、一価陽イオンの合計を半分にして加えるか否かの違いしかない。またこの図の上に示されたデータ点の分布には比例関係がみられることも当然である。しかしCa端成分が分かると、(10)式により、この図の上で、(Ⅰ)

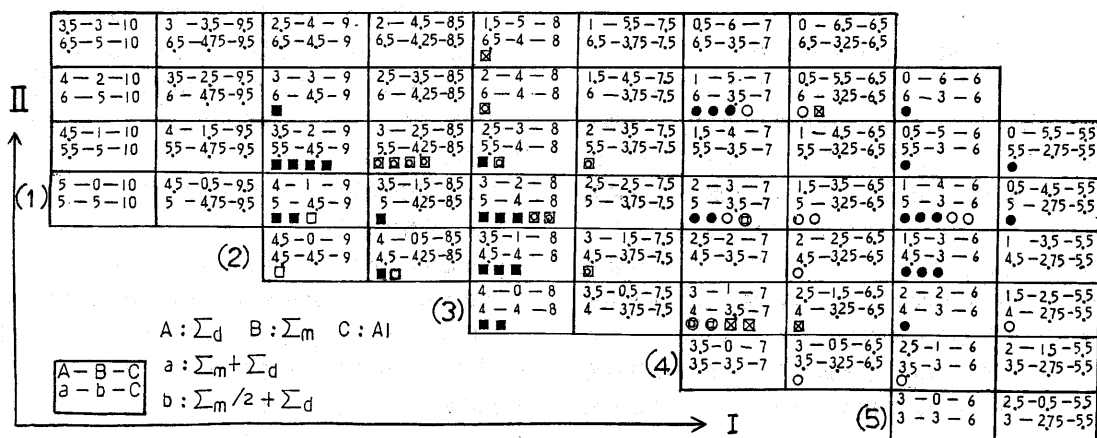


図3  $\sum_d - \sum_m - Al$ と $(\sum_m + \sum_d) - (\sum_m/2 + \sum_d) - Al$ との関係図(m-d-A図と仮称)

clinoptilolite と heulandite を示す。記号は図2に同じ。

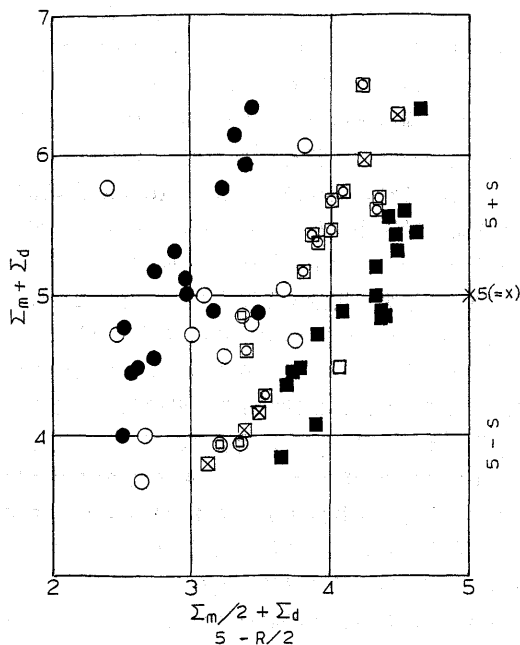


図4  $(\Sigma_m + \Sigma_d)$  と  $(\Sigma_m/2 + \Sigma_d)$  との関係図 ( $R-S$  図と仮称)

clinoptilolite と heulandite を示す。記号は図2と同じ。図2のR点に対応する点は、この図の範囲を著しく越えるので省略してある。

と(II)の型式の置換度(それぞれ  $R$  と  $S$ )を読むことができる。実例を3.3節に述べる。

上記の諸図を併用することにより、組成変化を(I)と(II)の置換型式に基づいて解析することができる。clinoptilolite と heulandite を例にとって以下に述べる。

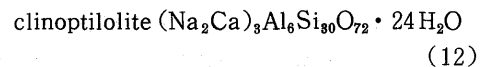
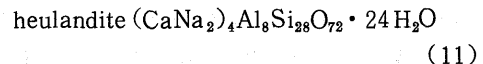
### 3. heulandite と clinoptilolite

これら両ゼオライトの構造はきわめて近似している。いずれにおいても、単位胞組成は  $O_{72}$  を基準として示され、化学式数  $Z=4$  である。従来、heulandite は clinoptilolite に比べて、二価陽イオンに富み、シリカに乏しいことが指摘されているが、これら以外にも、各ゼオライトに無視できない組成変化があり、両者の中間種とか、互に他方の類種と指摘されている例が少なくない。これら各ゼオライトならびに両者を結ぶような組成変化を、前項に述べたイオン置換に基づいて検討すると次に述べるような結果が得られる。

#### 3.1 従来示されている一般化学式

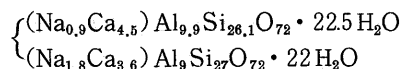
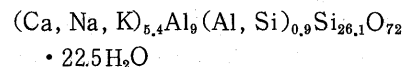
$O_{72}$  として示すと、水分子数については一律でな

いが、近年、

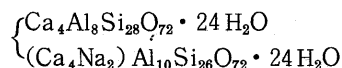


の式に落ち着いている。一価陽イオンはNaで、また二価陽イオンはCaで代表させてある。(Ca, Na<sub>2</sub>)は元来、酸化物の形で列記した式をそのまま簡素化した場合の表示に過ぎないものと考えられる。しかし研究史をみると、これら両ゼオライトのいずれにおいても、化学組成の変化幅が無視できないことが知られていて、これに対応して組成幅を持つ化学式が一部で提示されている。以下、化学式はすべて  $O_{72}$  に基づいて比較する。

heulandite については、たとえば、



Winchell (1925)<sup>3)</sup>



Bragg (1937)<sup>5)</sup>

のような式が示されている。これらの式のいずれにも、(11)式に比べて、Alは8よりも大きく、一価、二価陽イオン含量は4よりも大きい変化幅が示されている。この中でWinchellの式の構成は、ゼオライト全般の化学組成変化が、(I)の置換型式で説明できる、という考えに基づいている。

clinoptiloliteの研究史はheulanditeより短かいが、その中でMumpton (1960)<sup>6)</sup>は  $\text{SiO}_2: 8.5 \sim 10.5$  の変化幅を示し ( $O_{72}$  で換算すると  $\text{Al}_{6.9 \sim 5.8}$ )、また

$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{4-6}\text{Al}_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{26}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  の式が提出されている(本多, 1985)<sup>7)</sup>。これらの式はいずれも(12)式に比べて、Alは6よりも大きく、陽イオン組成も増大する変化を示している。

#### 3.2 化学分析値

clinoptilolite または heulandite のいずれかとして記載されている多数の報文中より、clinoptilolite について16例<sup>8, 9, 14)</sup>、heulandite について18例<sup>8, 9, 14, 15)</sup>の化学分析値を参照した。これらを選び出すにあたっては、(a)天然ゼオライトであって、人為的なイオン交換処理は行われていない、(b)純粋な試料とみなされる、(c)単結晶構造解析が行われている、(d)加熱変化が700℃以上までの温

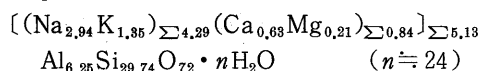
度範囲にわたって十分検討されている, などの諸点を考慮した。すべてを  $O_{72}$  を基準とし, 換算して比較すると, 変化幅は,

	clinoptilolite	heulandite
Na	1.76-5.07	0.04-1.56
K	0.60-1.88	0.20-1.23
$\Sigma_m$	2.81-5.83	0.36-3.36
Ca	0.19-1.90	1.51-3.56
Mg	0.00-0.56	0.04-1.36
$\Sigma_d$	0.31-2.07	2.96-3.92*
Al	5.49-7.18	7.44-9.36
Si	28.94-30.50	26.48-28.20
$\frac{\Sigma_m}{\Sigma_m + \Sigma_d}$	0.58-0.94	0.09-0.53
$\frac{Al}{Al + Si}$	0.15-0.20	0.21-0.26

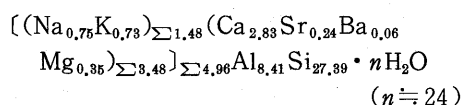
\* Sr, Ba を含む。

平均化学式は(試料数による平均値)

clinoptilolite



heulandite



これらの式より, heulandite における Sr, Ba の存在, また clinoptilolite では Al が 6 より多く, heulandite では 8 より多い変化幅を無視することはできない。

### 3.3 図式表示

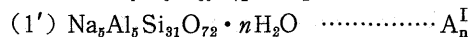
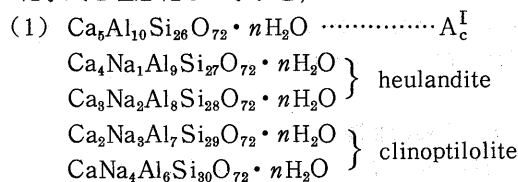
前項で参照した化学成分を A-K 図(図 2), m-d-A 図(図 3), R-S 図(図 4)上に示した。clinoptilolite を●印で, heulandite を■印で示してある。まずこれらの印のデータ点を通じて図 2~4 をみていただきたい。

図 2 において, データ点の分布は, ほぼ図 1 の一般図より予想された通りである。各ゼオライトの組成変化範囲を破線で囲むと, これら区画の区分は明瞭である。特に各区画の端部にあるデータ点(P, Q)を除くと, これら区画の区分は一層明らかになる。図 1 の一般図上で考えられた基本軸( $A_n^I$ と $A_c^I$ を結ぶ I の軸)は, 図 2 上で AB の線になるようにみえる。しかし, A, B 各点そのものの示す組成は単純でなく, したがって端成分としては適切でなく, このことと, データ点のばらつきを併せ考えると,

AB 線の意味が正しいかどうか不安である。なおこの図より, clinoptilolite と heulandite の Al はほぼそれぞれ 6~7, 8~9 の間にあることが分かる。

図 3 上におけるデータ点については, 一般論で述べた通り, 各区画内の組成と全く一致する意味ではなく, 最も近いデータ点を各区画ごとに集めて示したものに過ぎない。clinoptilolite と heulandite を通じて Al の変化範囲が 6~9 であることを考慮し, 一般論で述べた考えに立つと, (1), (2), (3), (4)などの各区画から出発する(I)型式の置換系列(横軸 I に平行)の中で, (1)の区画から出発する系列が, これら両ゼオライトの化学組成変化を統一視する上で適当であろう。いうまでもなく, これは化学組成変化を型式的に統一表現する場合のことであって, 両ゼオライトが共に(1)の区画内に示されている組成から生成される, というような成因的な意味は全くない。

(1)-(1')で示される(I)型式置換系列の上で((1')の区画は図では省略してある), 両ゼオライトの化学式を理想化して示すと,



データ点は上記の両ゼオライトの式をすべて包含している。したがって heulandite では  $Al_8$  に限定できず, 古く Winchell (1925), Bragg (1937), Dana (1932) によって示された諸式もまた無視できない。また clinoptilolite では  $Al_6$  に限定できず, Mumpton (1960), 本多 (1985) の式に一般性がみられる。(1)と(1')の区画内に示された組成をそれぞれ  $A_c^I$ ,  $A_n^I$  として図 2 に示す。これによって, 図 2 を図 1 の一般図に対応させてみるができる。(II)型式の置換が複合して生ずることによる組成変化は, 図の II 軸に沿うてみられる化学式の変化に示される。

図 4 より置換度 R と S を見積ることができる。ここでは  $Ca_5Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot nH_2O$  を基準としたので  $X=5$  である。横軸上の読みより R が求められる。縦軸上の読みでは, 5 の点を基準とし, 5 よりの増加分 S より, (II)の置換型式による  $Ca \rightarrow Na_2$  の置換度が求められ, 減少分 S より  $Na_2 \rightarrow Ca$  の置換度が求められる。

### 3.4 類種, 中間種その他

多数の文献の中より次のような内容の報告にみられる化学分析値を参照した。(a) clinoptilolite としての報告であるが, 加熱変化について詳細に検討されていないか, または不明<sup>16~18)</sup>, (b) heulandite としての報告であるが, (a) と同様の内容のもの<sup>19)</sup>, (c) clinoptilolite としての報告であるが, 化学組成または熱的性質の上で, 標準を越える変化が指摘され, これと関係して, 時に, heulandite の類種とか, heulandite との間の中間種という意味の記載語で表現されている例<sup>9, 20~22)</sup>, (d) heulandite としての報告であるが, (c) と同様の内容の例<sup>9)</sup>(ただし Alietti (1972) の heulandite type 1 (標準), または標準から逸脱した type 2 であることが認められるが, 多くの鉱物学的性質を精査された結果より, clinoptilolite との間の中間性が指摘されている例<sup>23)</sup>は, 便宜上, ここに含めた), (e) heulandite type 2 (Alietti のデータのみを含む)。

上記各例の組成をそれぞれ異なった記号で図 2, 3, 4 上に示す。これらのデータ点は, (a)(b) を除けば, 概して clinoptilolite, heulandite の各区画外に分布することが図 2, 4 に示されている。

### 4. 今後の問題

天然ゼオライトについて近年みられる一つの研究動向は, 各種類について設定された枠を越え, 異なった種類の間を橋渡しするように広がっている化学組成変化の問題にみることができ。しかしこのような変化によって時に記載でも混乱が生じている。本報告は, (I) と (II) の二つの型の置換系列に基づいて, 複雑な組成変化を整理表示する方法を示し, 例として clinoptilolite-heulandite に適用した結果である。これによれば, これら両ゼオライトは, 基本的には, (I) の置換系列に乗せることができ, 端成分としては,  $\text{Ca}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が想定できる。さらに各ゼオライトについて許容される組成変化のみならず, 許容範囲を越える変化をも含めずべてが, (I), (II) の両置換系を示す座標系の網の上に乗せることができる。この方法は他のゼオライトについても広く適用できる。詳細はここでは省略するが, 筆者の計算によれば, 大要次のようである。Mordenite は主として (I) の系列に乗せることができ, (II) の系列に乗る部分は目立たない。Laumontite, chabazite-herschelite はいずれも (I) と (II) の複合置換系の網の上に

記載されるが, 前者では Ca の多い組成範囲に限られ, 後者では, なおデータ点が不足している。Analcite-wairakite では他と多少趣を異にし, (I) の系列に乗る部分は, 各ゼオライト固有の組成範囲に限られ, (II) 系列で整理できる部分もきわめて限られている。

ここで主として今後の問題になると思われる重要な事柄を指摘しておく必要がある。それは上に述べたような置換系列に基づく化学組成変化の処理は, あくまで一つの方法であって, 必ずしも事実の解釈に通ずるものではない, という疑問である。いうまでもなく, 置換系列に立つ観点には, 試料の均質性が前提になる。異種鉱物間の中間性が, 累帯構造を持つ微粒子集合体によって説明されている例があり (Shepard, 1961)<sup>24)</sup>, また analcite-wairakite の EPMA によるライン分析の結果, 10~100  $\mu\text{m}$  の範囲内でも, 特記すべき組成変化が認められるという情報を伝えている報告もある<sup>25)</sup>。今後特に類種とか中間種と呼ばれる例については, 微粒子の均質-不均質についての分析検討が重要であろう。

### 5. あとがき

この報告の骨子の部分は, かなり古く, 「四配位 Al の鉱物学的問題」と意図した筆者の記録の一部である。(a) アルミニウムの両性と, それに関連する四面体配位体(酸素に対する)の生成, (b) ケイ酸ゲルの生成と結晶化とそれらに伴う四面体 Al の固溶度と限界, (c) ケイ酸と, 四面体, 八面体 Al の相互比率などに関する問題である。これらをコロイド化学, 酸-アルカリ論よりみて, ケイ酸塩鉱物生成時の, 主として化学的狀態を考えてみたいという興味からである。未だ全体をまとめる機をみないが, 化学式についての本報告も, 上のような興味につながっている。どのような化学的生成状態が意味されるかについては別途報告したい。

産業医学研究所の神山宣彦博士より, 栃木県大谷産 clinoptilolite の新しい詳細なデータを提供していただいた。この試料のデータは別報される予定であるが, ここに厚くお礼申し上げる。

### 文 献

- 1) W. H. Taylor (1930): *Z. Krist.*, **74**, 1.
- 2) M. H. Hey and F. M. Bannister (1932): *Miner. Mag.*, **23**, 51, 243.
- 3) A. N. Winchell (1925): *Amer. Miner.*, **10**, 88, 112, 145, 166.



- 4) J. Wyart (1933): *Bull. soc. franc. miner.*, **56**, 81.
- 5) W. L. Bragg (1937): *Atomic Structure of Minerals*, Cornell University Press, New York.
- 6) F. A. Mumpton (1960): *Amer. Miner.*, **45**, 351.
- 7) 本多朔郎 (1985): 粘土の事典, p.164, 朝倉書店.
- 8) A. Alietti (1972): *Amer. Miner.*, **57**, 1448.
- 9) J. R. Boles (1972): *Amer. Miner.*, **57**, 1452.
- 10) W. S. Wise, N. J. Nokleberg and M. Kokinos (1969): *Amer. Miner.*, **54**, 887.
- 11) K. Koyama and Y. Takéuchi (1977): *Z. Krist.*, **145**, 216.
- 12) T. Sudo, T. Nishiyama, K. Chin, and H. Hayashi (1963): *J. Geol. Soc. Japan*, **69**, 1.
- 13) B. Mason and L. B. Sand (1960): *Amer. Miner.*, **45**, 341.
- 14) H. Minato and M. Utada (1971): U.S.-Japan Seminar "On the origin and mineralogy of sedimentary zeolites in the circum-Pacific region".
- 15) A. B. Merkle and M. Slaughter (1968): *Amer. Miner.*, **53**, 1120.
- 16) R. A. Sheppard and A. J. Gude, 3rd (1982): U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. **82-969**, 16.
- 17) H. Minato and M. Aoki (1978): *Sci. Pap. Coll. Gen. Edu. Univ. of Tokyo*, **28**, 205, **29**, 63.
- 18) H. Minato, M. Aoki, A. Inoue and M. Utada (1980): *Sci. Pap. Coll. Gen. Edu. Univ. of Tokyo*, **30**, 67.
- 19) T. Wada's Minerals of Japan.
- 20) 湊 秀雄, 高野幸雄 (1964): 粘土科学 **4**, 12.
- 21) M. Utada and H. Minato (1969): *Miner. J.*, **6**, 57.
- 22) H. Minato and M. Utada (1970): *Amer. Chem. Soc.*, 2nd Int. Conf. Mol. Sieve Zeol., Worcester, Mass, 533.
- 23) H. Nishido and R. Otsuka (1982): *Miner. J.*, **11**, 1.
- 24) A. O. Shepard (1961): U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. **424-C**, C320.
- 25) 吉村尚久, 中島和一, 高島 勲 (1978): 地球科学, **32**, 151.

## 《解 説》

## 液相有機合成とゼオライト

名古屋大学工学部合成化学科 尾中 篤, 泉 有亮

## 1. はじめに

水や有機物をよく吸着する、カチオン交換能がある、均一な細孔構造で分子ふるい作用を示すなどの機能をもつゼオライトは、現在、吸着剤や固体触媒として広く工業的に活用されている。固体触媒の用途としては石油クラッキングなどの気相反応が主要である。しかし、本稿ではそのゼオライトを種々の溶媒中で行う有機反応に活用した例を紹介する。溶媒を用いる場合には、溶媒の分子構造や極性などの因子が反応の進行に大きな影響を与えるので、反応溶媒の効果も考慮しなくてはならない。ゼオライトを固体酸・塩基として液相反応に利用した例は、気相反応にくらべると非常に少ない。これは溶媒分子の競争的吸着により、ゼオライトの酸・塩基性が低下し、有効な触媒として機能しなくなることが大きな原因となっている<sup>1,2)</sup>。しかし、比較的反応性の高い反応剤同士の反応には、ゼオライトを促進剤として液相で使用できると考えられる。最近、液相有機合成においてシリカゲルやアルミナなどの無機固体を酸・塩基として、あるいは有機溶媒に溶けにくい反応剤を担持する担体として利用し、反応性、選択性を高める研究が多く報告されるようになった<sup>3)</sup>。しかし、市販の種々の担体を試行錯誤的に用いることが多く、固体のどのような性質が反応を支配するのかといった観点からはあまり調べられていない。そこで筆者らは、(1)比較的大きな細孔径を有するために、様々な低分子量の有機物を取り込むことができ、(2)カチオン交換するだけでその細孔構造を変えることなく、強い酸性から弱い塩基性まで変化させることができるX、Y型ゼオライトに注目し、液相反応に果たす固体の役割を調べてみた。

## 2. 酸・塩基としての利用

2.1 エーテル化反応<sup>4)</sup>

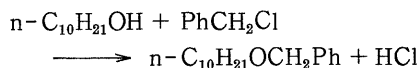
アルコールに水酸化カリウムや水素化ナトリウムなどの強塩基を作用させてアルコラートアニオンを生成させ、種々のアルキル化剤を反応させてエーテ

ルを合成する方法はWilliamson法として良く知られている。K、Rb、Csなどのアルカリ金属イオンで交換したゼオライトは塩基性が発現することが知られているので<sup>5)</sup>、強塩基のかわりにこのゼオライトを用いてエーテル合成ができないか検討した。具体的には、1-デカノールと塩化ベンジルとの反応をモデル反応に選び、種々のゼオライトのヘキサン懸濁溶液中、両反応剤を加え、還流条件下反応を行った(表1)。

表1 1-デカノールのベンジルエーテル化

ゼオライト	エーテル収率(%)
なし	0
NaY	15
KY	73
CsY	62
NaX	4
KX	8
KL	10

1-デカノール(1mmol)、塩化ベンジル(1mmol)  
ゼオライト(0.8g)、ヘキサン中還流、5h



その結果、アルカリ金属交換Y型ゼオライトが高い活性を示した。アルカリカチオンの違いによる活性序列は $\text{K} > \text{Cs} > \text{Na}$ の順であり、塩基によって引き起こされるアルコールの脱水素活性序列 $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ <sup>6)</sup>とは異なる結果が得られた。そこで、反応溶媒であるヘキサン中でのゼオライトの酸・塩基特性を知るために、滴定法<sup>6)</sup>によって調べたところ、反応に用いたゼオライトの酸強度序列は $\text{NaY} > \text{KY} > \text{CsY}$ 、塩基強度序列は $\text{CsY} > \text{KY} > \text{NaY}$ であった(表2,3)。これらより、ゼオライトによるエーテル化反応は、ゼオライトの塩基点と水酸基との相互作用によるアルコールの求核性の向上ばかりでなく、同時に酸点が塩化ベンジルを活性化してその求電子性を高める働きにより促進されていると考えられる(スキーム1)。ゼオライトKYの塩基性はKOHな

表2 ゼオライトの酸強度分布  
(ヘキサン中, meq/g)

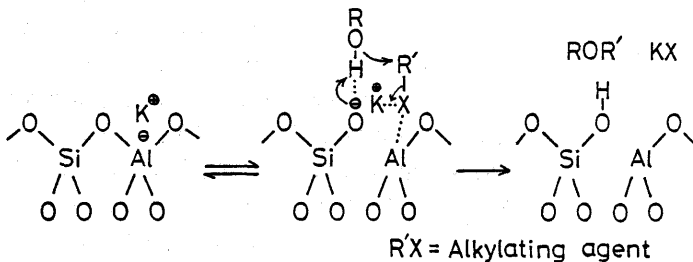
ゼオライト	$H_0$				
	$\leq +1.5$	$\leq +2.0$	$\leq +3.3$	$\leq +4.0$	$\leq +6.8$
NaY	0.006	0.008	0.012	0.028	0.25
KY	0	0	0.012	0.012	0.052
CsY	0	0	0	0	0.018

NaY (Na<sup>+</sup> 100%), KY (K<sup>+</sup> 99%, Na<sup>+</sup> 1%), CsY (Cs<sup>+</sup> 68%, K<sup>+</sup> 32%)

表3 ゼオライトの塩基強度分布  
(ヘキサン中, meq/g)

ゼオライト	$H_0$				
	$\geq +1.5$	$\geq +2.0$	$\geq +3.3$	$\geq +4.0$	$\geq +6.8$
NaY	0	0	0	0	0
KY	0.030	0.019	0	0	0
CsY	0.20	0.19	0.012	0.002	0

NaY (Na<sup>+</sup> 100%), KY (K<sup>+</sup> 99%, Na<sup>+</sup> 1%), CsY (Cs<sup>+</sup> 68%, K<sup>+</sup> 32%)



スキーム 1

どに比べれば遥かに弱い、酸点による反応のアシストを受け、弱い塩基と弱い酸の相乗作用による反応の促進という固体特有の作用が発揮されたと言える。なお、この反応では、エーテルとともに塩化水素が副生し、ゼオライトはその捕捉剤でもあるので、ゼオライトの働きは、触媒ではない。

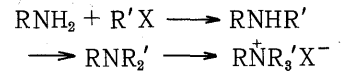
反応溶媒として、ヘキサン、四塩化炭素、クロロベンゼンが適しており、クロロホルム、テトラヒドロフラン中では反応は殆ど進行しない。

ゼオライトによるエーテル化は塩化ベンジルの他、臭化アリルなどの反応性の高いアルキル化剤に対しても有効であった。また、2級アルコールに対してはゼオライトの酸点による脱水反応がエーテル化反応と競争的に起こるために、この方法は有効ではない。

## 2.2 芳香族アミンのN-モノアルキル化反応<sup>7)</sup>

アルコール類のO-アルキル化と同様にアミン類

のN-アルキル化についても検討した。アルキル化剤による1級アミンのN-アルキル化反応を塩基性条件下で行うと、モノアルキル化体、ジアルキル化体、4級アンモニウム塩が逐次的に生成する。



そこでN-モノアルキル化体を選択的に得るためには通常アルキル化剤に対してアミンを大過剰用いる。もしアミン類のN-アルキル化反応がゼオライトの狭い細孔の中で促進されるならば、モノアルキル化選択性がずっと向上すると考えられる。

ところで、p-ニトロアニリンはニトロ基という強い電子吸引基をもつために、アミノ基の求核性は非常に低下している。事実、p-ニトロアニリンと等モル量の臭化アリルの反応をベンゼン中、粉末状KOHを用いて行っても殆ど進行しない。ところが、KOHの代りにY型ゼオライトを用いると反応は促進された(表4)。この場合にも塩基性が最も強いCsYよりもKYの方が遥かに良い結果を与え、ゼオライトの塩基点によるアミンの活性化と、酸点によ

るアルキル化剤の活性化による相乗効果が反応促進に不可欠であることがわかる。KYは高い収率とともに高いモノアルキル化選択性を与えた。これは、反応溶液中には反応物のp-ニトロアニリンは殆ど認められないことより、KY細孔中に吸着されて反応が促進されたためと思われる。Posnerらは、クロマトグラフィー用中性アルミナによって促進され

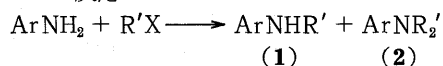
表4 p-ニトロアニリンのN-アリル化反応

添加物	モノアリル体+ジアリル体		モノアリル体
	収率	(%)	ジアリル体
KOH	4		5.7
NaY	15		24
KY	79		19
CsY	3.6		モノアリル体のみ

p-ニトロアニリン (0.5 mmol),  
臭化アリル (0.5 mmol),  
ゼオライト (1 g), ベンゼン中 50℃, 5h

る有機合成の研究を展開しているが<sup>8)</sup>、芳香族アミンのN-アルキル化反応においてゼオライトKYはこのγ-アルミナよりも遥かに良い活性を示した(表5)。N-アリル化、N-ベンジル化に比べ、N-メチル化におけるモノアルキル化選択性は全般的に低

表5 ゼオライトKY及びアルミナによる  
パラ置換アニリンのN-アルキル化  
反応



パラ置換基	活性化剤	反応条件	(1)+(2) 収率 (%)	(1)/(2)
$\text{R}'\text{X} : \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$				
$\text{NO}_2$	KY	A	79	19
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	31	66
CN	KY	A	87	25
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	40	19
$\text{CO}_2\text{Et}$	KY	A	74	7.1
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	35	13
H	KY	A	89	9.2
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	50	1.8
$\text{R}'\text{X} : \text{Me}_2\text{SO}_4$				
$\text{NO}_2$	KY	B	55	4.6
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	B	38	7.3
$\text{CO}_2\text{Et}$	KY	B	59	6.4
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	B	32	2.4
Cl	KY	C	74	11
H	KY	D	58	21
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	D	67	1.2
Me	KY	E	68	5.9

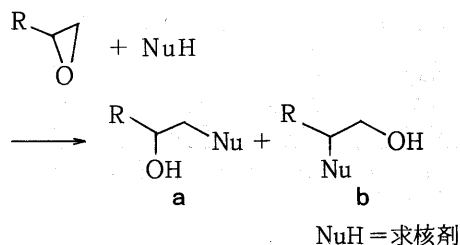
パラ置換アニリン(0.5 mmol), アルキル化剤(1 eq), ゼオライト(1 g), アルミナ(カラム用中性アルミナ, 1 g); 反応条件: A, ベンゼン中, 50℃, 5 h; B, トルエン中, 還流, 15 h; C, トルエン中, 還流, 12 h; D, ベンゼン中, 還流, 9 h; E, トルエン中, 還流, 9 h

下した。

次にゼオライトを酸・塩基触媒として用いた例を示す。

### 2.3 アミンによるエポキシドの位置選択的開環反応<sup>9)</sup>

一般に、種々の求核剤とエポキシドの反応は、エポキシ環が立体配置の反転を伴って開環し、隣接する炭素にそれぞれ官能基を立体選択的に導入できるため、重要な有機合成反応の1つである。非対称エポキシドの開環反応の場合、求核剤が置換基の少ない炭素を攻撃した生成物a(正常開環)と置換基の多い側を攻撃した生成物b(異常開環)が得られる。



一般には、中性及び塩基性条件下ではaが主生成物となり、酸性条件下ではbが多くなることが知られているが、立体的要因の他、電子的要因も開環の選択性に密接に関与するため、有機合成の分野において開環位置の制御は重要な課題となっている。

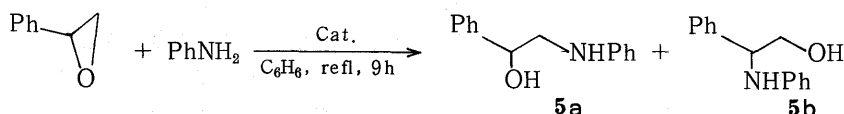
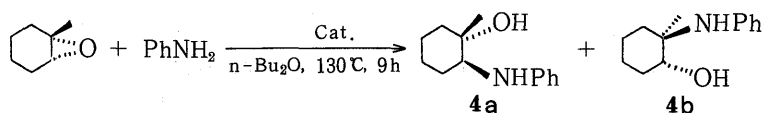
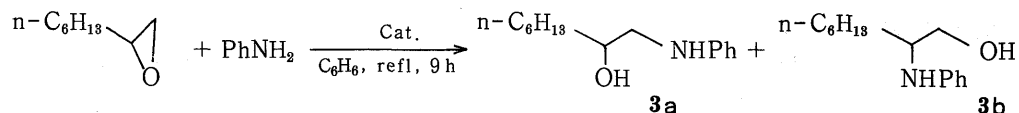
さて、種々のカチオン交換Y型ゼオライトのベンゼンまたはジブチルエーテルの懸濁溶液中にアニリンとエポキシドを加え加熱攪拌すると、表6に示す結果で開環生成物が得られた。ここで興味深いことは、弱い酸性和弱い塩基性を合せもつNaYやKYを用いた時に最も高い収率を与えたことである。このことは、この開環反応においても、強い酸点あるいは強い塩基点の単独の作用よりも、弱酸点と弱塩基点の共同作用によって反応が最も促進されることを示している。また、強酸点が必要でないということは、

表6 アニリンによるエポキシドの開環反応<sup>a)</sup>

触媒	3a+3b収率(%)	3a/3b	4a+4b収率(%)	4a/4b	5a+5b収率(%)	5a/5b
HY	70	2.3	22	1.1	66	5bのみ
CaY	90	7.0	74	2.5	67	5bのみ
NaY	90	7.3	90	6.0	81	0.16
KY	77	1.5	70	4.1	92	8.6
CsY	53	1.2	68	4.3	63	1.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (酸性) <sup>b)</sup>	80	5.2	69	1.1	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (中性) <sup>b)</sup>	80	8.8	74	2.3	83	0.05

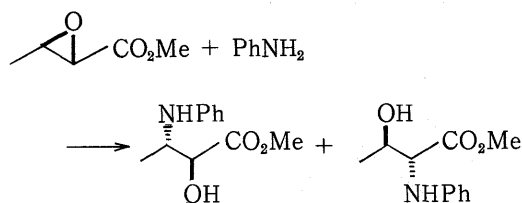
<sup>a)</sup> エポキシド(1 mmol), アニリン(1 mmol)

<sup>b)</sup> カラムクロマトグラフィー用アルミナ



エポキシドの重合などの副反応が抑えられ、収率向上の一因となっていると思われる。

開環反応の選択性に関しても、脂肪族エポキシドにはNaY、スチレンオキシドにはKYが最も高い正常開環選択性を示した。塩基性の高いCsYを用いると、アニリンのプロトンが引き抜かれ、そのプロトンが酸として働き、異常開環を起こすためにかえて選択性が低下したと思われる。スチレンオキシドは $\alpha$ 位がベンジル位であるため、異常開環が起こりやすく、他のエポキシドに比べ正常開環選択性は低下した。さらに、隣りにエステル基を有するエポキシドに対してもゼオライトは有効な触媒であった<sup>10)</sup>。



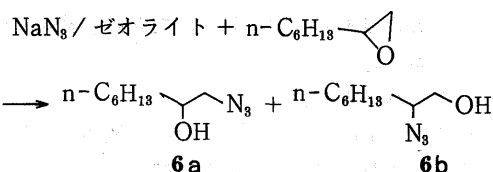
NaY (収率 86%) 42 : 1

KY ( 51%) 17 : 1

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸性) ( 53%) 6.4 : 1

## 2.4 ゼオライト担持アジ化ナトリウム試薬によるエポキシドの開環反応

アミンとエポキシドとの反応において、求核剤であるアミンは塩基点によって活性化されているが、求核性の十分高いアニオン性反応剤を用いる場合には、酸点のエポキシドに対する働きのみで反応は促進されると予想される。そこで、アニオン性反応剤としてアジ化ナトリウムをとりあげエポキシドとの反応を検討した。



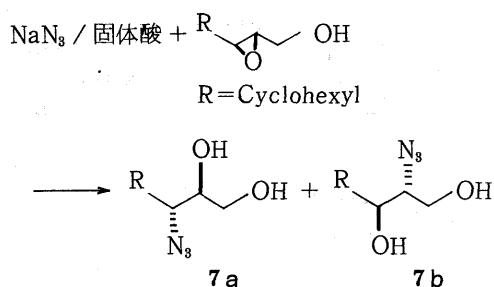
アジ化ナトリウムはイオン性結晶であり有機溶媒には溶けにくいので、アジ化ナトリウムを水溶液から種々のゼオライトに担持した試薬を用いた。この担持試薬をベンゼン中懸濁させ、1,2-エポキシオクタンとの反応を調べると、アジ化ナトリウムの担持量、担持試薬中の吸着水量、ゼオライトの酸強度が反応の促進に大きく関与することがわかった。予想したように、ゼオライトの酸強度が大きいほど反応性は高かった(表7)<sup>11)</sup>。

表7 ゼオライト担持アジ化ナトリウムと1,2-エポキシオクタンの反応

担持試薬	反応時間 (h)	6a + 6b 収率 (%)	6a / 6b
NaN <sub>3</sub> /CaY	2	90	7.0
NaN <sub>3</sub> /NaY	5	49	12
NaN <sub>3</sub> /KY	5	17	11

NaN<sub>3</sub> (3 mmol) / ゼオライト (0.8 g),  
エポキシド (1 mmol), ベンゼン中還流

さらに、分子内に水酸基をもつ2,3-エポキシアルコールの開環反応にこの担持試薬を用いたところ、CaYに担持した試薬はC-3位で開環した生成物**7a**を選択的に与えた。この選択性はカチオンの種類に大きく依存した。シリカゲルやアルミナに担持した試薬では高い開環選択性は得られなかった<sup>12)</sup>。



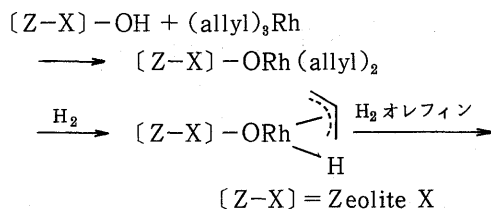
NaN <sub>3</sub> / CaY	収率 85%	94 : 6
NaN <sub>3</sub> / LaY	69%	79 : 21
NaN <sub>3</sub> / HY	45%	76 : 24
NaN <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65%	66 : 34
NaN <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	35%	78 : 22

### 3. ゼオライトに取り囲まれた遷移金属触媒による反応

#### 3.1 水素添加反応<sup>13)</sup>

ゼオライトのスーパーケージ中に遷移金属化合物が固定化されれば、その 10 Å 程度の狭い空間が反応の場となるために、均一系遷移金属錯体による反応と比べて、特異性が現れると期待される。

Schwartz らは、HNaX と (allyl)<sub>3</sub>Rh との反応によりスーパーケージ中に Rh 錯体を固定化し、ヘキサン中種々のオレフィンの水素添加反応を調べた。



その結果、図 1 に示すように、オレフィンの形状の違いによる反応性の著しい差が観察された。これは、スーパーケージ中へのオレフィンの拡散の難易が反映したものと考えられている。

#### 3.2 ジアゾ化合物のカップリング反応<sup>14)</sup>

ゼオライト中のカチオンは、特定の交換サイトに位置し、多くの酸素原子に取り囲まれている。従って、カチオンから見れば、ゼオライトの酸素骨格は rigid な無機マクロリガンドと見なせる。よって、イオン交換によって導入されたゼオライト中の遷移金属上で活性な有機金属化合物が形成され反応が進行するならば、均一系反応に比べより遷移状態が規制され、選択的反応が起こると期待できる。

筆者らはこのような観点から、銅イオン交換 Y 型ゼオライトによるフェニルジアゾメタン類のカップリング反応を調べた。ジアゾ化合物は銅イオンなどの遷移金属に接触すると、反応性の高いカルベノイドを生成し、もう 1 分子のジアゾ化合物とカップリ

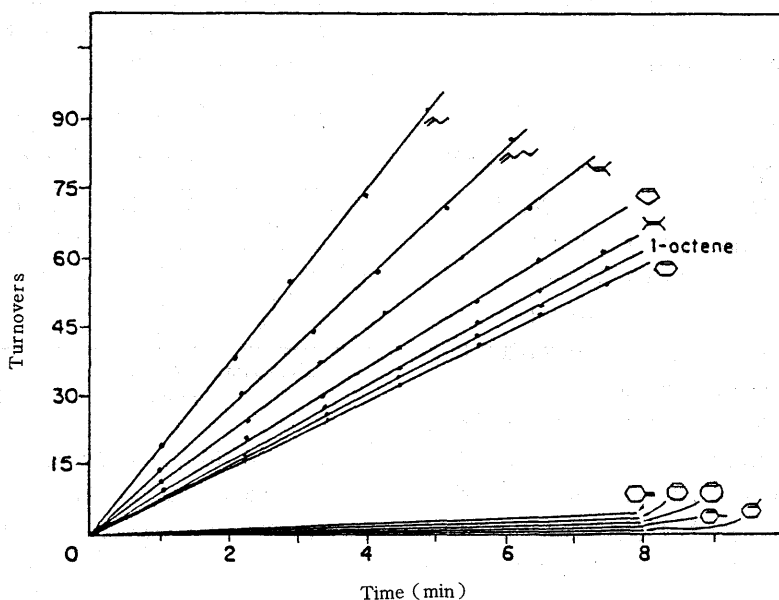


図 1 (Z-X)-ORh(allyl)H 触媒によるオレフィンの水素添加速度  
条件: Rh (0.01 mmol), オレフィン 0.2M ヘキサン溶液, H<sub>2</sub> (1 atm), 20°C

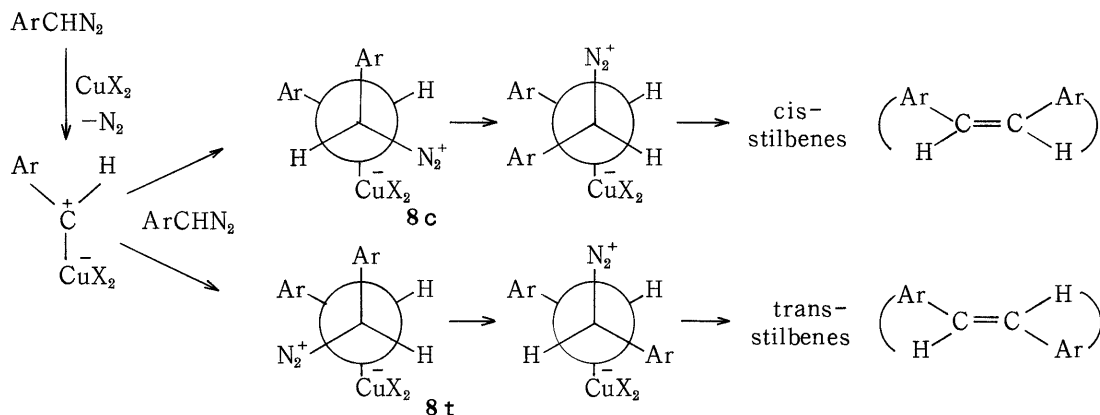


表8 銅触媒によるp-クロロフェニルジ  
アゾメタンのカップリング反応<sup>a)</sup>

銅触媒	溶媒	温度 (℃)	収率 (%)	シス/ トランス
CuNaY-5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-72	91	27
CuCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-72	46	4.3
CuSO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-72	44	4.7
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	-30	93	3.8

<sup>a)</sup> p-クロロフェニルジアゾメタン(1 mmol),  
Cu<sup>2+</sup>(10 mol %)

<sup>b)</sup> 1.2 mol %

ングした後、窒素分子が脱離してオレフィンを生じる(スキーム2)。

実際にp-クロロフェニルジアゾメタン(Ar = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)のカップリング反応を調べてみると、5%銅イオン交換Y型ゼオライトは塩化メチレン中、-72℃の低温で高い活性(収率91%)を示し、しかもシス/トランス比が27とほぼシス体のみを生成することがわかった。γ-アルミナ上に担持したCuCl<sub>2</sub>やCuSO<sub>4</sub>触媒、均一系銅触媒である過塩素銅を用いた場合は、シス/トランス比が高々5位であったことと比較するとゼオライト骨格に取り囲まれた銅イオンの特異的触媒作用が注目される。これは銅イオンから生成すると考えられる2種の有機金属中間体8cと8tのエネルギー差が、細孔中という制限された場においてより大きくなり、高い立体選択性を生じたと思われる。

#### 4. おわりに

以上液相中での有機反応へのゼオライトの利用について紹介してきたが、反応温度が比較的低い反応条件下においては、酸性、塩基性の僅かな差や、反

応中間体や遷移状態の僅かなエネルギー差が選択性を大きく支配する。従って、反応基質の配位力を利用して特定コンホマーを優先させたり、特定中間体を安定化させるような意図でゼオライトを選択し反応条件を設定することにより、選択的有機合成が可能になると思われる。

#### 文 献

- 1) J. W. Ignace and B. C. Gates, J. Catal., **29**, 292 (1973)
- 2) S. Namba, N. Hosonuma, and T. Yashima, J. Catal., **72**, 16 (1981).
- 3) A. McKillop and D. W. Young, Synthesis, **1979**, 401, 481; 北條 卓, 増田良一, 有機合成化学協会誌, **37**, 557, 689 (1979), **42**, 635 (1984).
- 4) M. Onaka, M. Kawai, and Y. Izumi, Chem. Lett., **1982**, 1783; Idem, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 1761 (1986).
- 5) T. Yashima, H. Suzuki, and N. Hara, J. Catal., **33**, 486 (1974).
- 6) T. Yamanaka and K. Tanabe, J. Phys. Chem., **79**, 2409 (1975).
- 7) M. Onaka, K. Ishikawa, and Y. Izumi, Chem. Lett., **1982**, 1783; Idem, J. Inclusion Phenomena, **2**, 359 (1984); M. Onaka, A. Umezono, M. Kawai, and Y. Izumi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 1202.
- 8) G. H. Posner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **17**, 487 (1978).
- 9) M. Onaka, M. Kawai, and Y. Izumi, Chem. Lett., **1985**, 779.
- 10) 尾中 篤, 河井基益, 泉 有亮, 第1回ゼオライト研究発表会講演予講集 p. 62 (1985).
- 11) 杉田啓介, 河井基益, 尾中 篤, 泉 有亮, 日本化学会春季年会, **1 Y 39** (1986).
- 12) M. Onaka, K. Sugita, and Y. Izumi, Chem. Lett., **1986**, 1327.
- 13) T.-N. Huang and J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5244 (1982).
- 14) M. Onaka, H. Kita, and Y. Izumi, Chem. Lett., **1985**, 1895.



## 最近のニュースから

### モンテジソンがゼオライト生産能力増強

Europ. Chem. News, April 28, 1986, P. 23

モンテジソン(伊)は子会社のMira LanzaとAusidetのゼオライト生産能力をそれぞれ増強し、合計7万5千トン/年とした。家庭用洗剤のビルダーとしてトリポリリン酸ソーダの代替にゼオライトの使用を求めた新法規への対応であり、これで同社は西ヨーロッパ最大のゼオライトメーカーのひとつとなる。

### 天然ゼオライト小委員会

Japan Chem. Week, June 12, 1986, P. 4-5

日本の天然ゼオライトは様々な産業分野で消費量が増加し、また良質の原鉱石が豊富に埋蔵されている。限られた数の天然ゼオライトメーカーが点在しているに過ぎなかった為、技術交流が難しかったがこの程国内の12のメーカーが小委員会を結成し、技術交流の促進をはかることとなった。現在天然ゼオライトの主な用途は土壌改良剤、廃水処理剤、食品添加物などであり、更に拡大の傾向にある。

### 初の固体吸着式冷凍機

日本工業新聞, 5月16日(1986)

西淀空調機(大阪)は太陽熱、工場廃熱などの熱源を利用し、ゼオライト系吸着剤による吸着式冷凍機の商品化に成功した。吸収式冷凍機が85℃以上の熱源を要するのに対し、65℃程度の低温の熱源でも効率的に作動する点が特徴。動作原理は天然ゼオライト層を通過して流出する乾燥ガスへ冷水を気化蒸発させ更に低温としたのち、ファンコイルユニットの熱交換器により室内へ冷風を送り出す。当面5~20

冷凍トンの業務用から生産するが将来は200冷凍トンまで機種を拡大する予定である。

### ZSM-5による触媒反応メカニズム

New Scientist, June 19, 1986, P. 35

メタノールから石油へ転換するゼオライト触媒によるメカニズムはユニヴァーシティ・カレッジ(ダブリン)とクウィーンズ大学(ベルファースト)の研究者によって提示されている。ZSM-5は高い反応性を持つフリーラジカル形成を経て、メタノールからヒドロカーボンへまたメタンからC<sub>2</sub>及び芳香族へ転換することが出来る。ゼオライト中の構造欠陥はジメチルエーテルの水素原子を切離しフリーラジカルを作り、更にC-C結合を形成する。フリーラジカルは200℃以下で良好に形成される。研究者達は固体触媒によるすべての気体または液体反応は、フリーラジカル形成を含んでいるかも知れないと提案している。ゼオライトのサイトの不完全性を増すことによって触媒性能を上げられる可能性を意味する。

### PSA方式でファイブナイン窒素

日刊工業新聞, 7月17日(1986)

神戸製鋼所はPSA方式として世界初の99.999%という高純度窒素ガス製造装置の開発に成功した。合成ゼオライト吸着剤の改良と新たな吸着システムの開発により、従来カベとされていたスリーナインの壁を破ることが出来た。深冷分離方式に比べて安全性が高く、全自動無水連続運転ができ、ランニングコストが安いという特徴をもち、ボンベ詰めガスの約半値という低コストでの製造が可能という。

## 文献紹介

ゼオライトの熱力学的研究：ヒューランダイト

Thermodynamic studies of zeolites: heulandite.

G. K. Johnson, H. E. Flotow, P.A.G. O'Hare and W. S. Wise, *American Mineralogist*, **70**, 1065-1071 (1985).

天然ヒューランダイト試料( $(\text{Ba}_{0.065}\text{Sr}_{0.175}\text{Ca}_{0.885}\text{K}_{0.182}\text{Na}_{0.988})\text{Al}_{2.165}\text{Si}_{6.835}\text{O}_{18} \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ )の熱力学的性質を測定し、次の結果を得た。 $T = 298.15\text{ K}$ , 1 barにおいて、

$$\Delta H^\circ f(T) = -10491.0 \pm 10.2 \text{ KJ/mol}$$

$$C^\circ_r(T) = 781.03 \pm 0.78 \text{ J/mol K}$$

$$S^\circ(T) - S^\circ(0) = 767.18 \pm 0.77 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S^\circ f(T) = -2734.9 \pm 1.2 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta G^\circ f(T) = -9675.6 \pm 10.2 \text{ KJ/mol}$$

(渡部)

ニュージーランド、タブ産のフェリエライトと既知試料の結晶化学的研究

Ferrierite from Tapu, Coromandel Peninsula, New Zealand, and crystal chemical study of known occurrences.

T. Sameshima, *Mineralogical Magazine*, **50**, 63-68 (1986).

タブ産のフェリエライトは中新世の変質した角閃石安山岩中に脈として方解石と共産する。 $\text{SiO}_2$ は少なく(63.67%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (13.75%),  $\text{MgO}$ (3.48%), 及び $\text{BaO}$ (2.35%)に富む。光学的性質( $a=Z$ ,  $b=X$ ,  $c=Y$ ,  $2V(-)55^\circ$ )はLake Kamloops産のものとは異なる。18の既知試料を用いて、フェリエライトの結晶化学的性質を概論する。(渡部)

ホージャサイト型ゼオライトにおける $\text{C}_8$ 芳香族炭化水素の収着と拡散 I. 平衡等温線と分離係数

Sorption and Diffusion of  $\text{C}_8$  Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites. I. Equilibrium Isotherms and Separation Factors.

D. M. Ruthven and M. Goddard, *Zeolites*, **6**, 275 (1986).

$\text{NaY}$ ,  $\text{Na-X}$ ,  $\text{K-Y}$ ゼオライトにおける4種の $\text{C}_8$ 芳香族炭化水素( $o$ -,  $m$ -,  $p$ -キシレンおよびエチルベンゼン)の130-200°Cにおけるヘンリー定数および平衡等温線を測定した。ヘンリー定数は、どのゼオライトでも異性体間にはほとんど差がなかった。収着における各異性体間の選択性は、収着率とカチオンの種類により変化する。すなわち、各異性体の選択性は、 $\text{Na-Y}$ においては、低収着率で  $\text{EB} > o\text{-X} > m\text{-X} > p\text{-X}$ , 高収着率で  $p\text{-X} \approx o\text{-X} > m\text{-X} > \text{EB}$ , 液相(25°C)で  $o\text{-X} > p\text{-X} \approx m\text{-X} > \text{EB}$ ,  $\text{K-Y}$ においては、低収着率で  $p\text{-X} > o\text{-X} > m\text{-X} > \text{EB}$ , 高収着率で  $p\text{-X} > \text{EB} > o\text{-X} > m\text{-X}$ , 液相で  $p\text{-X} > \text{EB} > o\text{-X} \approx m\text{-X}$ となる。(八嶋)

ホージャサイト型ゼオライトにおける $\text{C}_8$ 芳香族炭化水素の収着と拡散 II. 収着の動力学と結晶内拡散

Sorption and Diffusion of  $\text{C}_8$  Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites. II. Sorption Kinetics and Intracrystalline Diffusivities.

M. Goddard and D. M. Ruthven, *Zeolites*, **6**, 283 (1986).

$\text{Na-X}$ (粒径100  $\mu\text{m}$ )と天然ホージャサイト(粒径250  $\mu\text{m}$ )における $o$ -,  $m$ -,  $p$ -キシレンとエチルベンゼンの130-200°Cにおける収着速度を重量法で測定した。これらの分子の拡散は、カチオンとの相互作用よりも、むしろゼオライトの結晶構造によって、大きく影響される。4種の異性体の間で、ホージャサイト型ゼオライトの結晶内部における、拡散性の差はほとんど認められなかった。(八嶋)

## お知らせ

## 第2回ゼオライト研究発表会

主 催 ゼオライト研究会

共 催 触媒学会

日 時 11月6日(木), 7日(金) 13時から

会 場 京大会館(京都市左京区吉田河原町15-9,  
電話(075)751-8311, 京都駅より市バス,  
17または特17系統に乗車「荒神口」下車,  
または206系統に乗車「東一条」下車)

発表時間 一般講演20分(発表15分, 討論5分)

総合講演30分(発表25分, 討論5分)

特別講演50分(発表45分, 討論5分)

## 第1日(11月6日)

A会場 —(13時から)—

挨拶 (阪大産研) 小泉光恵

特別講演 ZSM-5ゼオライトによる低級炭化水素  
の芳香族炭化水素への転化反応(東工大  
工) 小野嘉夫A1 ZSM-5型ゼオライトの塩化アルミニウム  
によるアルミネーション(東工大理) ○山  
岸孝司・難波征太郎・八嶋建明A2 CVD法によるゼオライト細孔孔径の制  
御—蒸着機構と制御機能(名大工) ○丹  
羽 幹・河島義実・日比野高士・村上雄一A3 Si-Al-Gaゼオライトのハロゲン処理に  
よる高活性化(出光興産) ○涌嶋恭司・杉  
本道雄A4総 天然ゼオライトによる地熱熱水からのCs<sup>+</sup>  
およびRb<sup>+</sup>の回収(東北工試) ○小野寺嘉  
郎・岩崎孝志・林 拓道・鳥居一雄A5 リン-ゼオライト複合体とその応用例(日  
本化学工業) ○興水 仁・三田宗雄・柏瀬  
弘之A6 長寿命MTG触媒の開発(新燃料油開発技  
術研究組合, 日石中研) 牛尾 賢・石井  
武・岡崎 肇・正田隆志・那須野一八A7 Ca変性Ca含有ゼオライトによるメタノ  
ールからの低級オレフィン生成機構(丸善石  
化) ○庄司 宏・岡戸秀夫(日石化学) 村  
上 隆(化技研) 大森隆夫・河村光隆・萩  
原弘之

B会場 —(14時20分から)—

B1 Ca<sub>8</sub>-A型ゼオライトのβ-ケージ中の不  
純物(都立大理) ○遠藤 章(豊橋技科大)  
高石哲男(慶大理) 伊藤正時・塩川恵一B2 ゼオライト格子酸素の分極率(豊橋技科大)  
○高石哲男(大阪電通大) 谷口一雄B3総 Seを含むモルデナイト結晶の高分解能電子  
顕微鏡像(東北大理) ○山崎謙治・寺崎  
治・大砂 哲・渡辺伝次郎B4 ゼオライトフレームワーク中におけるSi,  
Al分布則の研究(Ⅱ) 励起分配について  
(群馬大工) 佐藤満雄B5総 ゼオライト構造とフレームワークトポロジ  
ー(群馬大工) 佐藤満雄B6 修飾ゼオライト上でのN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Arの吸着  
(長崎大工) ○岩本正和・有馬泰介・国武  
和久・佐渡由美・鹿川修一

## 第2日(11月7日)

A会場 —(9時30分から)—

A8 MFIゼオライト上での軽質ナフサの反応  
(千代田化工) ○西島裕明・近藤忠美・鈴木  
功(三菱石油) 平林一男A9総 固体酸担持アジ化ナトリウム試薬によるエ  
ポキシドの開環反応(名大工) ○杉田啓介  
・尾中 篤・泉 有亮A10 ZSM-5型ゼオライト触媒によるベンジ  
ルアルコールの酸化反応(神戸大工) ○中尾  
雅一・文沢 根・西山 覚・鶴谷 滋・正  
井満夫A11 ゼオライト触媒による高圧条件下でのエチ  
レン水和反応(東洋曹達) ○中野雅雄・関  
沢和彦・藤井 智・堤 幸弘A12 高シリカY型ゼオライトの耐水熱性(九工  
試) ○吉田 章・井上耕三A13総 NH<sub>4</sub>-ZSM-5の触媒活性に対する前処理  
の影響(東工大工) ○仙洞田洋子・小野嘉  
夫

—(13時から)—

特別講演 天然ゼオライト研究の現状と今後の展望  
(仮題) (東大理) 飯島 東

- A14 ゼオライト担持 Ru-Pt 触媒における合成ガスからのイソパラフィン合成 — 反応機構の検討 (東大工) ○ 薛 用健・新井ゆかり・辰巳 敬・富永博夫 (群馬大工) ○ 後藤義昭 (ウスター工大) L.B. Sand
- A15 総 n-ヘプタン異性化反応の動力学と反応機構 (東工大工) ○ K. Mahos・中村隆一・新山浩雄 — (14時から) —
- A16 固体酸上での炭化水素の反応におけるスピルオーバー効果 (東大工) ○ 藤元 薫・中村育世 B13 ゼオライト A, X, Y の酸およびアルカリ溶液中の安定性と変換 (群馬大工) ○ 後藤義昭・清水桂子
- A17 Cu-ZSM-5 上での NO 接触分解反応の機構 (長崎大工) ○ 岩本正和・峰 義博・古川博志 B14 関東ロームの水熱処理による ZSM-5 の合成 (宇都宮大工) 高峯裕圭・○ 渋谷剛美・石沢 昇・長谷川和寿・北村晃成
- A18 アンモニアの昇温脱離法によるゼオライト酸性質の測定における実験条件の影響 — 触媒学会参照触媒委員会の活動報告 触媒学会参照触媒委員会 B15 結晶性アルミノシリケートの屈折率に及ぼすアルミニウム含有量の影響 (ライオン) 奥村 統・吉田 募・佐藤 務・○ 鶴田康生
- B会場 — (9時30分から) — B16 新規フェリエライト型ゼオライト (ISI-6) の合成とその物性および触媒活性 (出光興産) ○ 高津幸三・杉本道雄・小西龍夫
- B7 フェリエライトへの希ガスの吸着 (豊橋技科大) 高石哲男・野中研司・○ 岡田 尚 B17 ゼオライト合成におけるアニオン性および中性有機物の効果 (旭化成) 河野正志・○ 石田 浩・中島 斎・丁野昌純
- B8 混合ガスの細孔内拡散における強い相互作用 (富山大理) 安田祐介 B18 Be, Al-オフレタイト固溶体の合成 (阪大産研) ○ 堀 敦・上田 智・小泉光恵
- B9 総 dachiar dite (ダッキャルド沸石) の鉱物化学ならびに熱的性質 (岡山理科大) ○ 西戸裕嗣 (早大理工) 山崎淳司・大塚良平 参加登録費 会員 (団体会員の法人に所属する者を含む) 3,000 円, 学生 1,000 円, 非会員 5,000 円 (いずれも予稿集代を含む。当日申し受けます)
- B10 天然産 yugawaralite の Na 置換に伴う諸性質の変化 (早大理工) ○ 近藤 学・山崎淳司・大塚良平 懇親会 11月6日(木) 講演終了後京大会館内で。会費 3,000 円の予定。
- B11  $\text{NaKA}_{12}\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot \text{Ag} - \text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{Ag}$  系における Heulandite の合成 (神戸大教育) ○ 中島和一・松本ルミ 問合先 〒606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部石油化学科 乾 智行 (電話 075-751-2111 内線 5682), または, 〒567 茨木市美穂ヶ丘 8-1 大阪大学産業科学研究所 上田 智 (電話 06-877-5111 内線 3537)
- B12 総 シャブチロルフッ石及びモルデンフッ石からのゼオライト ZSM-5 の合成とその性質

## 第30回粘土科学討論会のお知らせ

主催：日本粘土学会

共催：日本地質学会，日本鉱物学会，日本鉱山地質学会，日本鉱業会，窯業協会，窯業協会原料部会，日本化学会，日本土壌肥科学会，日本熱測定学会，農業土木学会，ゼオライト研究会，日本岩石鉱物鉱床学会，土質工学会（順不同）

### I. 討論会

日時：昭和 61 年 10 月 1 日(水)～10 月 4 日(土)

会 場：東京工業大学大岡山キャンパス 中棟 3号館（目黒区大岡山 2-12-1 電話 03-726-1111）  
日 程

	9:30	12:00	13:00	17:00	17:30
10月1日（水）	ポスターセッション	(イ)	シンポジウム (I)		(ロ)
10月2日（木）	特別講演・総会	(イ)	30周年記念講演会		懇親会
10月3日（金）	ポスターセッション	(ニ) (ホ)	シンポジウム (II)		
10月4日（土）	エクスカージョン・益子焼・関白カオリン見学				

(イ) 常務委員会, (ロ) 評議員会, (イ) 新評議員会, (ニ) 新常務委員会, (ホ) 編集委員会

## II. 講 演

### (A) ポスターセッション

### (B) シンポジウム

#### ○シンポジウム (I)

#### 「アジア・オセアニア地域の粘土」

- (1) (会長講演) カオリン質粘土の鉱床学  
(静岡大・理) 長沢敬之助
- (2) 中国のボーサイト鉱床—とくにHigh-Alumina clay—について  
(地調) 神谷 雅晴
- (3) インドネシアにおける陶磁器用粘土について  
金岡 繁人
- (4) 陶磁器原料としてのニュージーランド産カオリン及びオーストラリア産カオリンについて  
(共立窯業原料(株)) 安田潤一郎
- (5) タイ東北部、東南部及び北部の赤黄色土の粘土鉱物  
(愛媛大・農) 吉永 長則

#### ○シンポジウム (II) 「電子顕微鏡」

### (C) 特別講演

表面の電子顕微鏡観察

(東工大・理) 八木 克道

### (D) 30周年記念講演会

- (1) 日本の Lateritic clays, その産状と変成作用の研究—1つの Review 岩生 周一

### (2) (仮題) 中国の粘土

(中国地質科学院鉱床地質研究所)

鄭 直

### (3) (仮題) オーストラリアの粘土研究の現状

(オーストラリア C.S.I.R.O.

[科学工業研究機構]) K. Norrish

## III. エクスカージョン

日 時：10月4日(土), 日帰り

コース：宇都宮駅集合(10時出発)・益子焼・昭和鉱業(株)関白鉱業所

宇都宮もしくは東武鉄道下今市駅

(18時解散予定)

費 用：3,000円程度 募集人員：30人

申込み締切：昭和61年8月16日(土)

官製はがきに、見学者氏名を書き、岡田 清(東工大)までお申込み下さい。

## IV. 懇親会

日 時：10月2日(木) 午後5時半より

会 場：東京工業大学新食堂2階

費 用：5,000円程度

## 最近の特許から

- 61-9494: シェールオイルの改質方法 (三菱重工)
- 61-10014: メタロホスホアルミネート及びその合成方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-10015: 結晶性フェロホスホアルミネート及びその合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-10519: 1,4-ジアルキルベンゼンの製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 61-11151: 炭化水素酸化用触媒の製造法 (松下電器産業)
- 61-12788: 接触クラッキング方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-15848: リン酸カルシウム変性ゼオライト型触媒による低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長)
- 61-21732: 水素化クラッキング触媒 (ソシエテ・フランセーズ・デ・プロデュイ・プール・カタリーズ)
- 61-23688: 合成ガスからの低級飽和脂肪族を主成分とする炭化水素の製造方法 (富永博夫, 岩谷産業)
- 61-23689: 低流動点 LCGO の製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-24526: 低級オレフィンの製造法 (工業技術院長)
- 61-36110: 結晶鉄アルミノリン酸塩 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 61-43697: 接触脱口ウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-44828: 炭化水素の製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 61-44829: 炭化水素を製造する方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 61-46249: 中間留分の製造用の新規水素化クラッキング触媒およびその製造方法 (ソシエテ・フランセーズ・デ・プロデュイ・プール・カタリーズ)
- 61-47423: 低級パラフィン系炭化水素の芳香族炭化水素への変換方法 (乾 智行)
- 61-47424: ジアルキルベンゼンのパラ選択的脱アルキル化方法 (住友化学工業)
- 61-47425: パラ選択的脱アルキル化方法 (住友化学工業)
- 61-61640: 触媒組成物およびその製造方法並びに使用方法 (ユニオン・オイル・コーポレーション)
- 61-68140: 触媒調製法, 触媒及びメタノール転化方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-69737: イオウ汚染供給原料の炭化水素転化 (コスデン・テクノロジー・インコーポレーテッド)
- 61-69738: C<sub>8</sub> 芳香族炭化水素類の異性化方法 (東亜燃料工業)
- 61-72618: ゼオライト, その合成方法及びそれを用いた有機転化反応 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-72622: シリコホスホアルミネートの合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-33235: ゼオライト触媒寿命の改善方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-33236: ゼオライトの活性化法 (モービル・オイル)
- 61-34042: 安定化された含ハロゲン樹脂組成物 (アデカ・アーガス化学)
- 61-35850: 一酸化炭素吸着剤 (東洋曹達工業)
- 61-36116: pH を制御しナトリウムを含まないベースでゼオライト触媒を製造する方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-36117: アルミノケイ酸型ゼオライトの新規な合成法, この方法によって作られた生成物およびこれら生成物の利用法 (コンパニー・フランセーズ・ド・ラファイナージュ)
- 61-36118: ナトリウム型ゼオライトおよびその製造方法 (ヤマホ工業)
- 61-36186: 植物活性剤およびその製造方法 (ヤマホ工業)
- 61-38630: 熱損傷を被ったゼオライト触媒の再生方法 (モービル・オイル)
- 61-40397: 流動接触クラッキング装置への ZSM-5 添加触媒の添加方法 (モービル・オイル)
- 61-40814: 膠質土を原料とした ZSM-5 ゼオライトの製造法 (四国化成工業・高寄裕圭)
- 61-40815: モンモリロナイト鉱物を原料にした結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造法 (高寄裕圭)
- 61-40816: ゼオライト ZSM-5 の製造法 (モービル・オイル)

- 61-40817: ゼオライトのイオン交換方法 (東洋曹達工業)
- 61-44702: アルゴンの製造方法 (日立製作所)
- 61-44714: 関東ロームを原料にした結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造 (高寄裕圭)
- 61-44715: 合成モルデナイト成形体の製造法 (東洋曹達工業)
- 61-46242: 吸着剤成形体 (栗田工業)
- 61-46250: ゼオライトの活性化法 (モービル・オイル)
- 61-48425: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-48426: バインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-48427: ポンプ輸送の可能な, 安定なゼオライト水性懸濁液及びその製造方法 (ローヌ・プーラン・シミー・ドウ・バース)
- 61-53106: シランの精製方法 (昭和電工)
- 61-54209: 吸着装置 (ポール・コーポレーション)
- 61-54220: 混合気体からの酸素及び窒素の分離方法 (三菱重工業)
- 61-54235: 酸性ガスの精製方法 (東洋曹達工業)
- 61-54282: 化学洗浄廃液の処理方法 (三菱重工業)
- 61-58804: 酸素富化空気の製造方法 (日立化成工業)
- 61-58812: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-58813: ゼオライトの不活性化法 (モービル・オイル)
- 61-61611: 混合気体からの酸素及び窒素の分離法 (三菱重工業)
- 61-61894: 光学記録材料 (日本電信電話)
- 61-63522: カリウム含有率の低いプロトン形態のオフレタイトの製造方法 (アンステイテユ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 61-63523: 五成分及び六成分モレキュラーシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド)
- 61-63524: バインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩及びその製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-63525: ゼオライトの改質法 (モービル・オイル)
- 61-64798: 流動性の改良された高密度の粒状洗剤の製法 (花王石鹼)
- 61-66799: 粒状洗剤の改質方法 (花王石鹼)
- 61-66800: 粒状洗剤の改質方法 (花王石鹼)
- 61-68115: 循環パージガスの洗浄を用いる改良されたN-パラフィン-イソパ (ユニオン・カーバイド)
- 61-68116: 二酸化炭素の選択的吸着方法 (ピーパー・ケミカルズ・リミテッド)
- 61-68198: 廃水処理剤 (日立プラント建設)
- 61-68318: 結晶性アルミノシリケートの合成方法 (旭化成工業)
- 61-68319: 結晶性アルミノシリケートの合成法 (旭化成工業)
- 61-68320: A-ゼオライトの中和方法 (ミラ・ランツァ・エス・ピー・エイ)

---

「ゼオライト」編集委員

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

ゼオライト Vol. 3 No. 3 昭和61年10月1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)