

# ゼオライト

Vol. 5 No. 3  
1988

---

## 目 次

---

- 解説 テルペノイド合成におけるゼオライト  
の利用……………藤原義人, 野村正人… 1
- 解説 Fibrous Zeolites の鉱物化学  
……………山崎淳司, 大塚良平…10
- 解説 粘土層間化合物の触媒作用  
……………松田 剛, 菊地英一…18
- トピックス ZSM-5触媒による廃プラスチ  
ックからの燃料油回収……………酒井敏幸…27

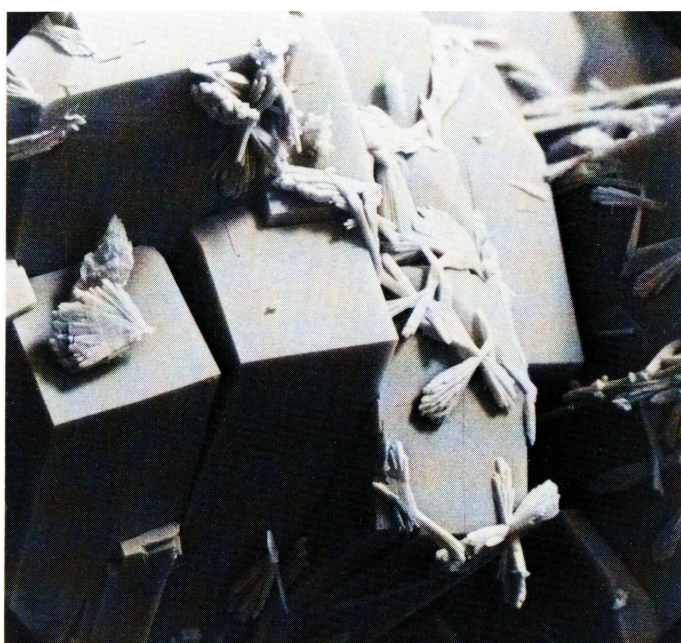
---

春の学会から(28) 文献紹介(29)  
国際会議から(32) お知らせ(31, 37)  
最近の特許から(39)

---

ゼオライト研究会





$\text{Mg}^{2+}$  に富むヒューランダイト (470倍)

北アイルランド アントリム地方産

(提供: Namur 大学 Z. Gabelica)



## 《解 説》

## テルペノイド合成におけるゼオライトの利用

近畿大学工学部 藤原義人，野村正人

## 1. はじめに

自然界で広範囲にわたって豊富に存在し、有望なバイオマス資源とされている植物、森林資源の副産物である天然精油のうち、とりわけ生産量が大きく安定して供給されるテルペノイド(テルペン化合物)は古くから香料はじめ食品添加物、医薬、農薬などとして利用されてきたのみならず、近年では機能性高分子材料のほか、ファインケミカルの合成資源として工業的に需要が多い。

しかし、テルペノイドはそれらの特異な構造に基因してほかの分野に属する有機化合物と比較すると熱、光および酸に対して不安定なうえ、構造異性体や光学異性体も多く、有機合成面から見ると天然物と立体構造の一致するテルペノイドの合成は容易ではなく立体特異的な反応が要求される。もっとも、分析機器の急速な発達に助けられて合成面から一応有効と思われる立体特異的な反応は数多く見出されているが、経済的という観点からは卒直に取り入れられる反応は僅少でその出現が期待されている。

一方、Union Carbide 社で合成ゼオライトが開発されて以来、ゼオライトの特異的な吸着性、イオン交換能、均一な細孔構造にもとづく分子ふるい機能、さらに固体酸、塩基触媒を主とした触媒機能など、すぐれた高機能無機材料として認識され触媒としては石油化学工業はじめ多くの有機反応に利用され、これに関する成書<sup>1~3)</sup>や総説、解説<sup>4~8)</sup>、特許などは既に数多く知られている。

しかし、有機合成反応への利用となるとその殆んどは石油化学あるいは関連有機化学物を対象としたもので、テルペノイドなど比較的不安定な骨格をもつ化合物などファインケミカルへの応用例は微々たるものである。その重なる要因は、シリカ・アルミナやゼオライト等の無機固体酸・塩基触媒は一般に酸性度が小さく、単独で使用する場合比較的高温でないと触媒活性が発現されないものが多く高温、気相反応への使用目的が主流となりテルペノイド合成などではこれらの利用が極端に制限される。

しかし、それにも増して固体触媒の大きな魅力は不均一系での有機反応において、触媒と生成物の分離が容易である他、装置を腐食することも少なく、工業的にも有利な反応が期待されることにある。

ところで、本稿で紹介するテルペン化合物とは、2-メチルブタン骨格を母体とし炭素数から大別すると炭素 5 個のヘミテルペン、天然精油中で大量に生産されそれ自身香料、医薬、農薬など有用なものが多いばかりでなく、ジテルペン類の製造原料として消費量の多い炭素類 10~15 個のモノおよびセスキテルペン、ビタミン A、E、K など医薬品合成原料として重要な炭素数 20 個のジテルペン、さらに高級化粧品基材であるスクワランに代表される炭素数 30 個のトリテルペン等到大別されるが、母体のテルペン炭化水素と同じ炭素骨格を持つアルコール、ケトンその他の誘導体まで含めると化合物の数が非常に多いのもテルペノイドの一つの特徴といえる。

現在、テルペノイドの工業的な合成法としては、石油化学製品を原料とするアセトン-アセチレン法(Roche 法)およびイソプレン法(クラレ法)など一連の全合成法と、天然精油とりわけ生産量の多いピネン類を出発物質とする半合成法(Glidden 法)に代表され特に需要の多い有用なモノテルペンが製造されている。

なかでも天然精油より安定して供給されるモノテルペノイドは、工業的にも重要な資源であり古くより研究の対象とされこれらの合成法および製造法に関しても又多くの総説や成書に紹介されている<sup>9)</sup>。

近年、合成ゼオライトの開発研究はめざましい進展を遂げ種々の新しい機能を保持したゼオライトが出現しているがテルペノイド合成に利用した報文や特許は数少ない。

そこで本稿では、テルペノイド合成面で重要な反応の部類に入る水和反応、異性化および分解反応について合成ゼオライトの機能を利用することを試みた筆者らの研究例を主にその周辺の一部を紹介する。



## 2. テルペノイドとゼオライト

ここでのテルペノイドは、天然精油中、比較的生産量が大きく入手が容易な鎖状、環状のテルペン炭化水素類を取上げ、これらから簡単な操作で誘導されるテルペンオキシド類などとした。

モノテルペン炭化水素；イソプレン〔1〕，ミルセン〔2〕，ジヒドロミルセン〔3〕，1-p-メンテン〔4〕，3-p-メンテン〔5〕，1,8-p-メンタジエン〔6〕，*l*-cis-ピナン，2-ピネン〔7〕，2(10)-ピネン〔8〕，カンフェン〔9〕，トリシクレン〔10〕，3-カレン〔11〕

セスキテルペン炭化水素；ロンギホレン〔12〕，イソロンギホレン〔13〕， $\beta$ -カリオフィレン〔14〕， $\alpha$ -フムレン〔15〕

テルペンオキシド類；1,2-リモノンオキシド〔6'〕，2-ピネンオキシド〔7'〕，2(10)-ピネンオキシド〔8'〕，ロンギホレンオキシド〔12'〕，イソロンギホレンオキシド〔13'〕， $\beta$ -カリオフィレンオキシド〔14'〕

その他；ノジグアルコール〔57〕，1,8-シネオール〔58〕，1,4-シネオール〔59〕

表1 使用したゼオライト

Zeolite	種 類	cation	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)
3 A	A型	K	—
4 A	A型	Na	—
5 A	A型	Ca	—
13 X	X型	Na	—
TAZ-301	Y型	Na	5.2
TSZ-320 REA	Y型	Re	5.5
TSZ-330 HUA	US-Y型	H	6.4
TSZ-330 HSA	S-HY型	H	6.2
TSZ-600 HOA	Mordenite型	H	10.0
TSZ-640 NAA	Mordenite型	Na	20.1
TSZ-640 HOA	Mordenite型	H	18.9
2020 AH	Mordenite型	H	22.7

## 3. 水和反応

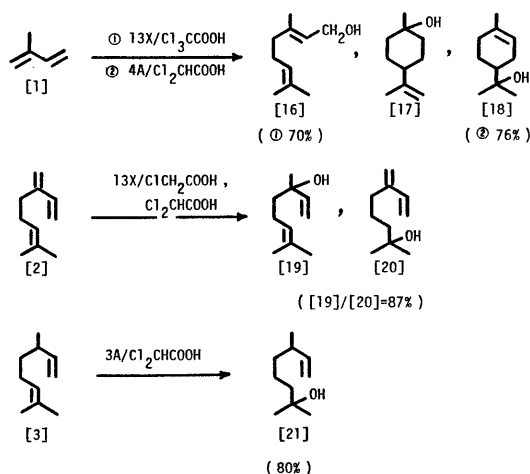
テルペン炭化水素のうちでもテルペンアルコールはとくに食品添加物，香料の基材として有用で従来からテルペン炭化水素の水和反応による合成の試みが数多く見受けられるが，なかでも酢酸-硫酸混合液を用いる Bertram-Walbaum 法<sup>10)</sup>は経済的な水和法として現在でも利用されているごとく，その方法の多くは低級脂肪酸あるいはその誘導体によりエステル化しこれを加水分解する方法が用いられている。近年では，クロロ酢酸類を用いる方法や，こ

れとカチオン交換樹脂を併用する方法<sup>11)</sup>が提案され，モノ-およびセスキテルペン炭化水素について詳細に検討されている。

工業的に液相反応に用いられる固体酸は，現在強酸性カチオン交換樹脂が殆んどをしめている。しかし膨潤性があり機械的強度さらに耐熱性に欠ける弱点がある<sup>8)</sup>。一方，無機固体酸では一般に液相反応において低温における触媒活性，溶媒分子の吸着，酸性度が小さいなどが問題となる。しかし，反応性の高いテルペノイドなどの場合，反応促進剂的に利用することにより逆にその機能の有効性が期待される。

### 3.1 試剤としてクロロ酢酸を用いた場合

反応性に富む末端ビニル基あるいは二置換オレフィンなどを有するイソプレン〔1〕，ミルセン〔2〕およびジヒドロミルセンの水和反応；従来〔1〕の水和反応<sup>11)</sup>では生成物の組成が複雑で香料基材として有用なアルコール類の生成量も少ない。しかし，酸点および細孔の異なる合成ゼオライトとクロロ酢酸類との組合せを考慮することにより転化率の向上とともに生成物に選択性を見いだすことができる<sup>12)</sup>。



Scheme-1

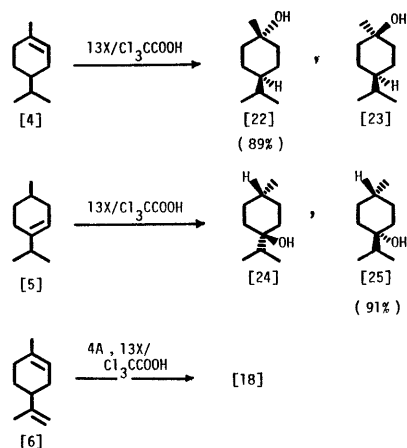
例えば，①13Xゼオライトとトリクロロ酢酸(pKa値=0.65)との組合せではゲラニオール〔16〕が(組成比で70%)，また②A型ゼオライトでNa<sup>+</sup>が存在する4Aとジクロロ酢酸では，閉環生成物である $\alpha$ -テルピネオール〔18〕が主成分(76%)として得られる。〔2〕の場合，モノ-(pKa値=2.86)およびジクロロ酢酸(pKa値=1.29)との組合せによる反応条件ではビタミンEの構成成分であるイソフィトールの



合成原料として有用なリナロール〔19〕あるいはフローラルなライム様香気を有するミルセノール〔20〕の2成分が生成物中87%以上を占め、〔3〕の反応では第4級炭素にヒドロキシル基の付加が優先しヒドロミルセノール〔21〕が主生成物として得られた。

ゼオライトは、一般に耐酸性が低いことなどからpKa値が小さいトリクロロ酢酸を用いた場合には、ゼオライトの結晶構造が崩壊する可能性が考えられる。また、同じA型ゼオライトでもNa<sup>+</sup>が存在すると細孔をくぐり抜けることのできる分子にとっては邪魔になる。しかしCa型ではカチオン濃度が半分になり細孔に入れる分子は自由にくぐり抜けることができ、イオン交換の特徴がこれらの反応生成物に良好な選択性を与えるものと思われる。

調べベースとして要求度の高いp-メンタノール類の合成を目的に、環内および環外に三置換オレフィンあるいは末端ビニル基を有する1-p-メンテン〔4〕、3-p-メンテン〔5〕および1,8-p-メンタジエン〔5〕の水和反応について検討した。〔4〕および〔5〕の水和反応では異性化などの副反応は全く生じせず、メチル基つけ根のC<sub>1</sub>およびC<sub>4</sub>位の第3級炭素にヒドロキシル基が付加して、立体異性体の関係にある2種の第三級アルコールのみが得られた。〔4〕の反応では3Aゼオライトを用いた場合〔22〕と〔23〕がほぼ3:2の生成比で得ることができるが、13Xとトリクロロ酢酸との組み合わせによる反応条件では〔22〕に高い選択性が認められる。〔5〕では3Aあるいは4Aとモノクロロ酢酸の組合せでは〔24〕:〔25〕がほぼ1:1の生成比となるが、13Xとトリクロロ酢酸ではtrans-4-メンタノール〔25〕に高い選択性がみられ、ゼオライトが存在しない水和反



Scheme-2

応<sup>19)</sup>より約20%近い生成比増加が認められた。〔6〕の反応は単純で目的の〔18〕のみが得られゼオライトの添加効果は顕著である。

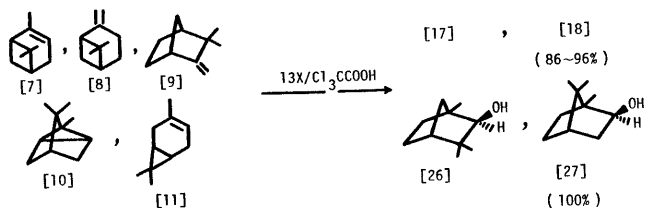
これらp-メンタン骨格を有する〔4〕、〔5〕および〔6〕の水和反応でもB酸点L酸点が存在し天然のホージャサイトと基本的には同一の結晶構造をもつ13Xゼオライトが有効であるが、その構造は一部崩壊することが明らかであり、反応についてもgem-CH<sub>3</sub>基あるいはイソプロペニル基により立体障害が起こりゼオライトの表面で反応が生起するものと考えられる。

天然精油中で極端に生産量が大きく低廉な価格で安定して供給されている2-ピネン〔7〕、2(10)-ピネン〔8〕など双環モノテルペン炭化水素はテルペン原料として重要でこれらについての水和反応の研究は古くからなされている。

〔7〕および〔8〕の水和反応<sup>14)</sup>では④4Aとモノクロロ酢酸、②3Aとジクロロ酢酸との組合せによる反応条件においてα-テルピネオール〔18〕と1-β-フェンチルアルコール〔26〕の2成分がほぼ同程度で得られる。また、③13Xとトリクロロ酢酸との組合せの条件では〔18〕が87%の生成比で得られ従来法<sup>11)</sup>よりも著しい選択性の向上が認められる。

合成ショウノウ(カンファー)あるいはボルネオールは強心剤などの医薬品、薫香料として需要が多い。この原料でもあるカンフェン〔9〕およびトリシクレン〔10〕の水和反応では④13Xとジエおよびトリクロロ酢酸との組合せによるとイソボルネオール〔27〕が高選択的に得られる。合成ゼオライトによるこの方法をカンファー合成の一工程<sup>15)</sup>と考えると、脱水素反応を受けやすいエキソ型の〔27〕のみが得られ極めて有利な方法である。また、②4Aとモノクロロ酢酸では〔26〕と〔27〕の2成分がほぼ1:1の組成比になった。

スエーデンあるいはフィンランド産テレピン油に多く含有し、ときとして花精油の調合にも用いられる3-カレン〔11〕の水和反応では、とくに13Xとトリクロロ酢酸との組合せによる反応条件において



Scheme-3

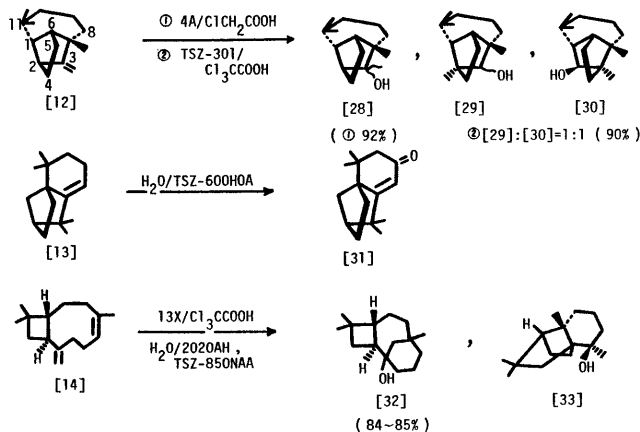


〔18〕に従来法<sup>11)</sup>よりも高い選択性が認められた。

天然のセスキテルペン類は木香 (Woodynote) の合成原料として重要な化合物である。主としてテレピン油の高沸点部より得られるセスキテルペン炭化水素は一般に香気が弱いのでヒドロキシルあるいはオキシ体さらにアセチル体などに誘導することにより強い香気を発現するものが多くこれらは水和反応により合成される。

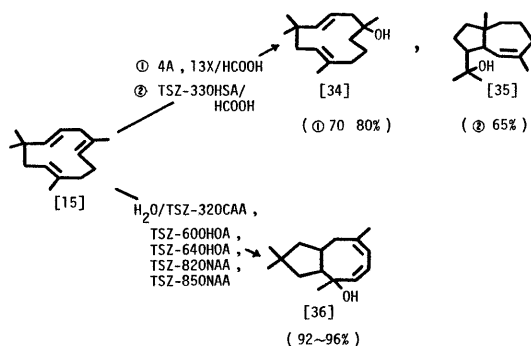
ロンギホレン〔12〕の水和反応<sup>12)</sup>では① 3A および 4A ゼオライトとモノクロロ酢酸との反応条件においてロンギカンフェンヒドラート〔28〕に高い選択性(92%)を示すが、② Y型ゼオライト (TSZ-301) とトリクロロ酢酸を用いた場合、ロンギフェンキラルアルコール〔29〕と C<sub>2</sub> 位にヒドロキシル基が導入したロンギボルネオール〔30〕がほぼ 1:1 の組成比で得られた。また、試剤をギ酸あるいは水とした場合、例えば 13X ゼオライトとギ酸の組合せでは〔30〕が主生成物として、天然ゼオライトでしかも酸処理をした H 型モルデナイトである 2020 AH と水との組合せでは〔28〕と〔30〕の 2 成分が約 1:1 の組成比で得られた。また、化合物〔13〕でも TSZ-600 HOA (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10.0) と水を用いる条件において 9-オキソ-イソロンギホレン〔31〕のみが高選択的に得ることができ、この方法は〔31〕合成にきわめて有利である。このように基剤を使い分けることにより異なった生成物を得ることができる。

ハッカ油のセスキテルペン炭化水素部から単離された β-カリオフィレン〔14〕の水和反応では① 13X とトリクロロ酢酸との組合せによる反応条件において β-カリオフィレンアルコール〔32〕とジヒドロネオクロベン-4 β-オール〔33〕の 2 成分が得られ、



Scheme-4

とくに〔32〕が主生成物(84%)として得られた。またジクロロ酢酸との反応条件では〔33〕が主生成物となりこれらはゼオライトを用いない方法<sup>18)</sup>では認められない。一方、水との反応では異性化物の生成は認められず Na<sup>+</sup>が存在する TSZ-850 NAA を用いた条件において、反応油の転化率も 90% 以上となり、しかも〔32〕が主成分として 85% の生成比を占め化合物〔32〕を目的とする場合はこの条件が有利である。



Scheme-5

ホップ油の精油成分中に存在し、11 員環構造でしかも環内に 3 個の二重結合が存在する α-フムレン〔15〕は非常に反応性に富むセスキテルペン炭化水素の 1 つである。

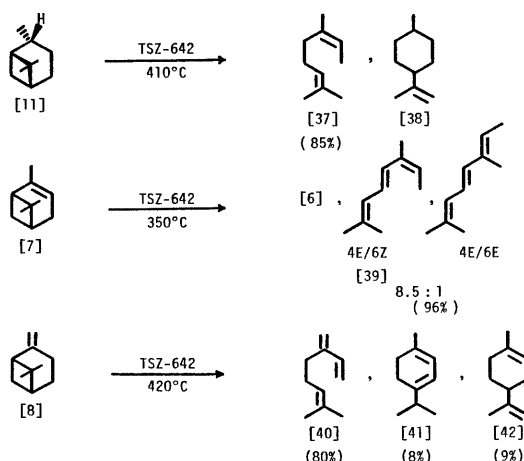
その〔15〕の水和反応では① 4A または 13X とギ酸との反応条件 (反応温度 50~60℃) ではフムロール〔34〕が主生成物(70~80%)として、② TSZ-330 HSA を用いた条件では 10-(1-ヒドロキシ-1-メチル-エチル)-3,7-ジメチルビシクロ〔5,3,0〕-2-デセン〔35〕に比較的良好な選択性が認められる。

また③種々の TSZ 型ゼオライトと水を用いる反応では温度条件を 100~110℃ の範囲に限定することにより 7-ヒドロキシ-3,7,10,10-テトラメチル-3,5-ビシクロ〔6,3,0〕ウンデカジエン〔36〕が高選択的に得ることができた。

この反応で用いたモルデナイト型、Y 型あるいは ZSM-5 型ゼオライトはいずれも合成ハイシリカゼオライトであり、耐熱、耐酸性に優れた固体酸性である。それぞれの結晶構造はモルデナイト型では主孔路をつないでいる細孔は出入口の酸素環が大きく歪んでおり Y 型は天然のホージャサイトと同一の結晶構造を持つ



ているために、これらセスキテルペン炭化水素分子は侵入することができない。また、ゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が8以下の場合には極性分子に対する親和性が大きくなるが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が大きい場合には表面の  $\text{AlO}_4^-$  や対カチオンが少なくなり表面が疎水性となり吸着と同時に反応が起こり生成物規制による形状選択性が現われるものと思われる。一方、 $\text{Na}^+$  が存在する ZSM-5 型は10員酸素環の出入口を持つモルデナイト型と同じ真直な孔路とこれに直角に交差する同じ10員酸素環を持つジグザグの孔路からなりたっており、水分子を介してイオン交換の量論関係がくずれ、 $\text{Na}^+$  と  $\text{H}^+$  が同時に溶出し残った  $\text{OH}^-$  が付加あるいは脱水素することにより反応が生起するものと考えられる。



Scheme-6

#### 4. 異性化反応および分解反応

従来、テルペノイドの経済的な異性化および熱分解反応は、ルイス酸あるいはフリーデル・クラフト型触媒を用いるか、常圧下高温で活性白土、シリカゲルなどを充填した金属パイプ中を通過させて行われていた。また、筆者らも近年、銅-亜鉛系触媒による減圧下気相脱水素および異性化反応<sup>17)</sup>さらに組成の異なる三元系無機混合溶融塩による熱分解反応<sup>18)</sup>について検討しその有用性が認められた。

##### 4.1 気相熱異性化反応

2-ピネン〔7〕、2(10)-ピネン〔8〕などは、テルペノイドの合成原料として重要でこれらの熱異性化反応は古くより多くの研究対象とされている。

その目的の主たるものに *l*-cis-ピナン〔11〕からはジヒドロミルセン〔37〕、〔7〕からはジベンテン〔6〕、アロオシメン〔39〕、〔8〕からはミルセン〔40〕などへの選択的開環反応がある。また、〔7〕から〔8〕への工業的な異性化反応は現在でも重要な研究課題とされている<sup>9)</sup>。

各種合成ゼオライトによる〔7〕、〔8〕および〔11〕の流通法による熱異性化反応<sup>19)</sup>を検討したところ、転化率80～90%におさえることによりスーパーページの大きいモルデナイト系ゼオライト TSZ-642 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=19.0$ ) を用いる場合、不均化が起こりにくく反応生成物は単純でシクロブタン環の開裂が優先し、テルペンアルコール合成中間体として重要な〔37〕、〔38〕および〔39〕に従来の方法より高い選択性が認められた。しかし、A型ゼオライトでは転化率が悪く、Y型ゼオライトでは環の開裂や閉環により生成する〔38〕、〔41〕および〔42〕が増加し良

好な結果が得られない。

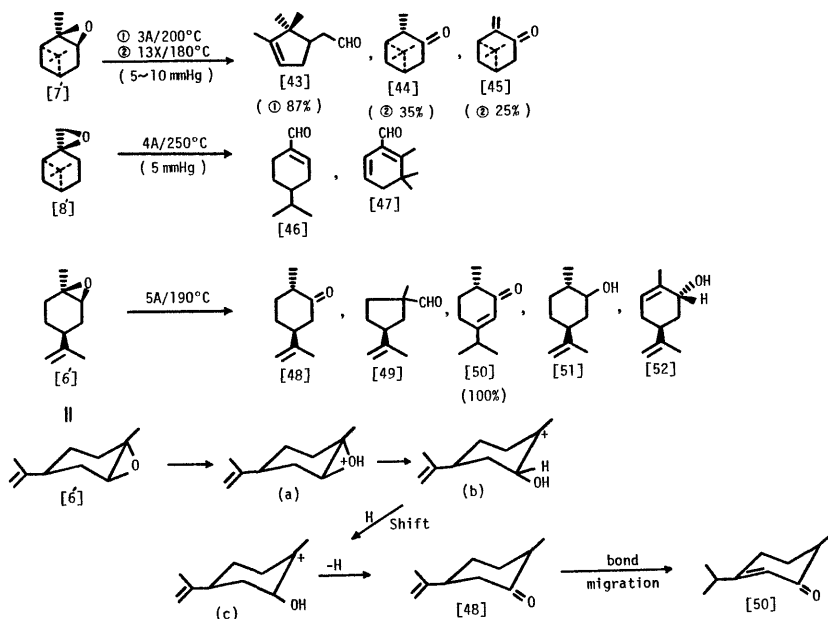
##### 4.2 モノテルペンオキシド類の気相熱異性化

立体特異的な反応が要求されるテルペノイド合成ではエポキシドを経由する反応は多い。これらの開裂反応は通常、温和な条件下で液相での反応により行われる。

化学構造のうえで  $\text{C}_2$  位にキラルな炭素をもつ2-ピネンオキシド〔7′〕および2(10)-ピネンオキシド〔8′〕さらに単環状の1,2-リモネンオキシド〔6′〕について、気相反応では耐熱性が弱く適当でないと考えられるA型ゼオライトでも反応条件次第では顕著な選択性を示す。例えば、〔7′〕の熱分解反応では①K置換型の3Aゼオライトを用いた場合、ピナン骨格の開裂さらに転位、脱水素反応による縮環生成物  $\alpha$ -カンフォレンアルデヒド〔43〕が生成物中87%を占め、従来の金属触媒を用いた異性化法<sup>20)</sup>に比べ高い選択率(30%近い増加)で得られる。しかし②13Xゼオライトでは〔43〕の選択性は著しく低下し、ケトン体であるピノカンフォン〔44〕およびピノカルボン〔45〕の生成が増加した。〔8′〕の場合、A型ゼオライトを用いるとピナン骨格の開裂、異性化反応などによるオキシ生成物フェランドラル〔46〕および  $\beta$ -ピロネンアルデヒド〔47〕などが約1:1の生成比で得られた。

この結果は、従来のアルミナ触媒<sup>21)</sup>を用いた異性化、金属触媒による熱異性化反応<sup>22)</sup>に比べ生成物が単純で主生成物も異なる結果となった。同じA型ゼオライトを用いても、アルカリ金属種の違いにより





Scheme-7

表2 ゼオライトによる1,2-リモネンオキシド〔6'〕の熱異性化反応

ゼオライト	反応温度 (°C)	転化率 (%)	生成比(%)				
			[48]	[49]	[50]	[51]	[52]
3A	170	62	54	19	10	9	8
3A	250	71	11	28	51	6	4
5A	150	90	—	—	100	—	—
5A	190	98	—	—	100	—	—
13X	220	93	3	3	81	13	—

反応塔内圧 10 mmHg, 試料流速 15 mh/hr

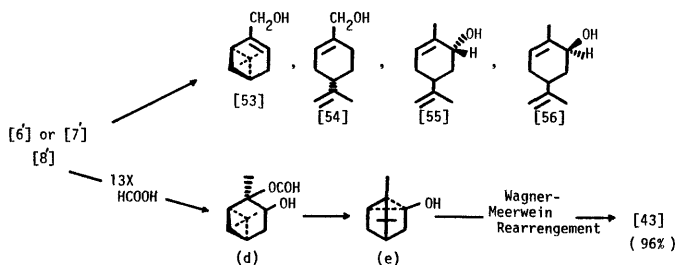
生成物に高い選択性を示す場合がある(表2)。

即ち、化合物〔6'〕では5Aゼオライトを用いるとカルベノン〔50〕のみが得られた。〔6'〕から選択的に得られる〔50〕は中間カチオン(a)を形成し、ついで中間体(b)(c)を経由し〔48〕が一次生成物として得られ、熱による二重結合の分子内転位により〔50〕が生成するものと推定される。これはゼオライト結晶内における電場が触媒活性の要因<sup>28)</sup>の一つとする考えからするとNa型よりもCa型ではアニオン、カチオンの距離が伸び、反応物質がそれに近づいて静電効果の影響を受けて反応する。また、NH<sub>3</sub>-TPP(アンモニア吸着脱離による酸強度分布)より得られた知見から金属イオンの価数が等しくても金属種によって活性差(K-

3A, Na-4A, Ca-5A, Na-13X)が認められ、B酸としての酸性度が低いゼオライトでも反応性に富むテルペノイド骨格ではかえって副反応が抑制され良好な選択性が認められたものと思考する。

#### 4.3 液相での異性化および分解反応

2-および2(10)-ピネンオキシド〔7'〕および〔8'〕から選択率よくミルテノール〔53〕あるいはペリリルアルコール〔54〕を合成している報告例は少ない。強さの異なる酸類との反応にゼオライトを存在させると生成物に顕著な選択性を示した<sup>24)</sup>。〔7'〕の場合、トリクロロ酢酸とF-9ゼオライトの組合せによる条件ではC<sub>2</sub>位側のエーテル結合ならびにピナン骨格開裂が生じtrans-カルベオール〔55〕が84%と良好な生成比で得られた。〔8'〕の反応では4Aとの組合せの条件でミルテノール〔53〕とこれのシクロブタン環の開裂により生成したペリリルア



Scheme-8



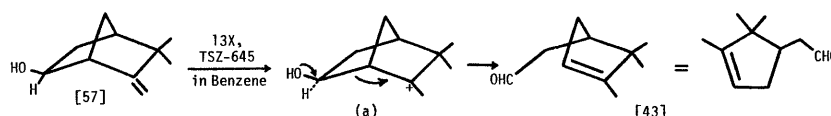
表3 ゼオライト存在下、強さの異なった酸を用いての反応

試料	酸の種類	ゼオライト	溶 剤	温 度 (℃)	時 間 (hr)	転化率 (%)	生成物の組成					
							[43]	[48]	[53]	[54]	[55]	[56]
[6']	HCOOH	3-A	—	40~50	92	90	—	85	—	—	4	9
[6']	HCOOH	13-X	—	30~40	46	92	—	87	—	—	3	8
[7']	Cl <sub>3</sub> CCOOH	F-9	DCE	70~80	8	78	—	—	9	—	84	7
[7']	HCOOH	13-X	—	30~40	45	94	96	—	—	—	—	2
[8']	HCOOH	4-A	—	room	23	72	—	—	54	46	—	—
[8']	HCOOH	13-X	Benzene	50~60	40	87	—	—	14	84	—	—

試料: 1,2-リモンエンオキシド[6'], 2-ピネンオキシド[7'], 2(10)-ピネンオキシド[8']

試料 0.03 mol 酸 0.03 mol 溶剤 3 g ゼオライト 0.3 g

DCE = 1,2-ジクロロエタン



Scheme-9

ルコール[54]が84%の選択率で得られた。

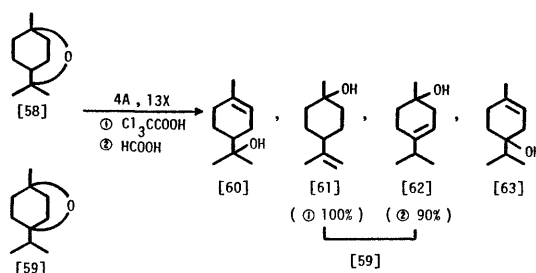
また、試剤としてアシル化剤であるギ酸を共存させると生成物に異なった選択性を与える。例えば2-ピネンオキシド[7']の場合、3A, 4A, 13X などではノピネングリコールモノエステル体(a)が中間物質として生成し、これのアシルオキシ基が脱離し同時に異性化が進行し(e)を経て生成したものを推定される $\alpha$ -カンホレンアルデヒド[43] (最高96%)が高選択的に得ることができる。また、[43]はノジグクアルコール[57]にベンゼン溶媒中13XあるいはTSZ-645-PSH ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18.9$ )を加え140~160℃の温度で5~10分間反応させても90%以上の収率で得られる<sup>25)</sup>が[57]は現在量産されておらず経済的にはギ酸とゼオライトを用いる前者の手法<sup>24)</sup>が有利である。化合物[43]の誘導体は芳香剤として、アセトンとの縮合体はバイオレット香気を有しイオン系香料として重要である。

2(10)-ピネンオキシド[8']の場合、TSZ-645-PSHと3Aゼオライトを触媒とする条件では、ピナン骨格の開裂がかなり制御されミルテノール[53]とペリリルアルコール[54]の二成分比が約1.5:1の割合で生成するが比較的酸量あるいは酸強度が大きい13Xゼオライトでは環開裂が生じた[54]が生成物中84%と主成分として得られる。

リモンエンオキシド[6']の場合は3A, 4A, 13X型いずれの場合も[55], [56]のほか主生成物としてジヒドロカルボン[48]が選択率よく得られる。

環状ケトン的一种である1,8-シネオール[58]は、広く天然に存在しユーカリ油の主成分をなし、ショウ

ノウに似た芳香を有し古来から香料または医薬品として用いられている。また、1,4-シネオール[59]は、ショウノウに似た芳香があるが[58]とはいちじるしく異なり、特徴ある誘導体あるいは酸化生成物は得られていない。



Scheme-10

[58]の分解反応<sup>26)</sup>では、トリクロロ酢酸と4A型または13Xゼオライトとの反応で、C<sub>1</sub>位側のエーテル結合の切断が優先して生じた $\alpha$ -テルピネオール[60]が90%以上の選択率で得られる。特にギ酸(pKa値=3.77)とA型ゼオライトの場合100%近い選択性を示すが転化率(約70%)は悪い。[59]の分解反応では、ゼオライトを添加しない条件では反応生成物も4種となり選択性も悪いがトリクロロ酢酸と4Aゼオライトの組合せでは転化率を80%以下におさえることにより、C<sub>4</sub>位側のエーテル結合の切断が優先し $\beta$ -テルピネオール[60]のみが選択的に得られる。また、ギ酸との反応ではいずれも1-テルピネオール[62]と4-テルピネオール[63]の2成分のみが得られ特に、13Xゼオライト



との反応では〔62〕が90%と良好な生成割合を示した。

これの反応経路を追求したところ、エポキシ環の開裂→モノ-およびジエステル体の生成→アシルオキシ基、またはヒドロキシル基の脱離(一部異性化)など機能の異なるゼオライトを使い分けることによりそれぞれアルコール体の生成に選択性をもたせることができた。

セスキテルペンオキシド類のうち、ロンギフォレンオキシド〔12'〕、イソロンギホレンオキシド〔13'〕および $\beta$ -カリオフィレンオキシド〔14'〕に関する研究は〔13'〕をオートクレープ中、パラジウム-炭素を触媒として水素雰囲気中で加熱分解を行いイソロンギホラン-4-オール〔65〕が、また、 $\text{LiAlH}_4$ を用いた場合はイソロンギホラン-3-オール〔67〕を主成分として得たとの報告がある<sup>27)</sup>が〔12'〕および〔14'〕については見あたらない。

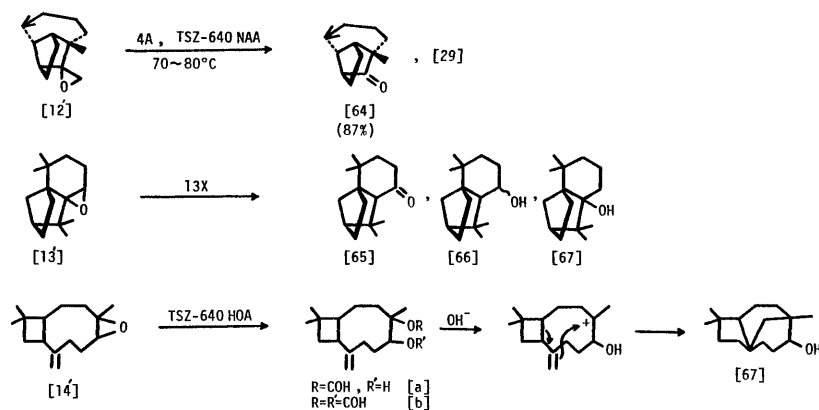
ゼオライト存在下ギ酸による分解反応<sup>28)</sup>では〔12'〕の場合、A型あるいはモルデナイト型のゼオライトを用いた場合、〔12'〕の骨格変換が押えられ、エーテル結合の開裂に引き続き生成するヒドロメチル基の脱離により生成したロンギカンフェニロン〔64〕が主生成物として(70%>)得られるが、特に4AおよびTSZ-640NAAでは高い選択性を与えた。〔13'〕は比較的热安定性が高い構造を持つ化合物である。この場合、Naカチオンを担持13Xゼオライトでは〔65〕とイソロンギホラン-4-オール〔66〕の2成分が生成物中80%近い生成比を示した。しかし、各反応油を $\text{LiAlH}_4$ で還元すると〔66〕と〔67〕の2成分に集約することができその割合は約3:1となる。これは従来のシリカ-アルミナを触媒とする反応と異なり、エーテル結合の開裂がC<sub>8</sub>位側へ優先

的に生起することが認められた。

$\beta$ -カリオフィレンオキシド〔14'〕の場合、Caカチオンを担持した5Aと耐酸性が大きいプロトン-モルデナイト型ゼオライトであるTSZ-640-HOAを存在させると〔14'〕からエステル中間体(a)および(b)のC<sub>4</sub>位側のアシルオキシ基の脱離が生じ、ついで加水分解(反応油はNaOH-MeOH-MeOH混液で加水分解)によりC<sub>4</sub>位のカチオン炭素と末端メチレン基とが結合して生成したものと推定される三環性化合物ジヒドロクロベン-5-オール〔67〕が主生成物として得られた。

## 5. おわりに

以上、テルペノイド合成へのゼオライトの利用について、その一端を筆者らの研究を中心に紹介した。これらは有機合成の中でごく狭い分野でゼオライトを利用したものであり、しかも不均一系での特定な反応条件の設定のもとで行われ、ゼオライト自体の構造破壊が生じたり触媒能も複雑多岐にわたり、反応因子の明確な解明までには至っていない。しかしテルペノイドのような不安定基質ではpKa値に応じて選択性も反応性も大きく変化し、ゼオライト共存下で、反応条件を工夫することにより従来の手法とは異なった生成物を与えたり、高い選択性を示すなどゼオライトの特異な働きを示すほか、液相反応ではほとんど光学純度の低下が認められない有利さもある。現在、この分野での工業的な利用としては、アダマンタン合成における異性化触媒他ごく限られたものであり寂しいかぎりである。多少の問題があるにせよ今後ファインケミカルス合成触媒としてゼオライトの利用を期待したい。



Scheme-11



## 文 献

- 1) 原 信宜, 高橋 浩, “ゼオライト基礎と応用”, 講談社(1975)
- 2) 八嶋建明, 小野嘉夫他, “ゼオライト最近応用技術”, シーエムシー(1986)
- 3) 富永博夫編, “ゼオライトの科学と応用”, 講談社(1984)
- 4) 例えば, S. M. Csicsery, *Zeolites* (1984); E. G. Derouane, “Catalysis by Zeolites”, ed.
- 5) 八嶋建明, 難波征太郎, 化学工学, **48**, 583 (1984)
- 6) 尾中 篤, 泉 有亮, “ゼオライト”, **3**, 24 (1986)
- 7) 泉 有亮, 触媒, **30**, 108 (1988)
- 8) 鈴木貞勝, 小野喜夫, 有合化, **45**, 672 (1987)
- 9) 例えば, H. Ommer, A. Nurrenbach, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 527 (1975); 糸井和男他, “合成香料の最新技術”, シーエムシー(1983); 糸井治海, 有合化, **45**, 25 (1987)
- 10) J. Bertram, H. Walbaum, *J. Prak. Chem.*, **49**, 1 (1894)
- 11) 松原義治, 田中清文, 有合化, **31**, 835 (1973); *ibid*, **32**, 524 (1974); *ibid*, **31**, 924 (1973)
- 12) 野村正人, 藤原義人, 日化, **1983**, 1813
- 13) 松原義治, 田中清文, 剣宝正美, 日化, **1974**, 1950, *ibid*, **1975**, 855
- 14) 野村正人, 藤原義人, 油化学, **32**, 234 (1983)
- 15) 藤原義人, 畑 忠太, 松原義治, 日化, **1975**, 366
- 16) 田中清文, 松原義治, 日化, **1976**, 1883
- 17) 藤原義人, 畑 忠太, 松原義治, 日化, **1975**, 1441
- 18) 野村正人, 藤原義人, 日化, **1988**, 321
- 19) 野村正人, 藤原義人, 農化, **57**, 1227 (1983)
- 20) V. J. Frilette, M. K. Rubiin, *J. Catalysis*, **4**, 310 (1965)
- 21) V. S. Joshi, S. Der, *Tetrahedron*, **33**, 2955 (1977)
- 22) 倉田武夫, 油化学, **30**, 562 (1981)
- 23) J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai, *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 328
- 24) 野村正人, 藤原義人, 日化, **1985**, 990; *ibid*, **1987**, 883
- 25) 野村正人, 藤原義人, 油化学, **36**, 680 (1987)
- 26) 野村正人, 藤原義人, 日化, **1986**, 217
- 27) 公開特許公報 58-22450, 58-116411 (高砂香料)
- 28) 野村正人, 藤原義人, 油化学, **37**, 97 (1988)



## 《解 説》

## Fibrous Zeolites の鉱物化学

早稲田大学理工学部資源工学科 山崎 淳司，大塚 良平

## 1. はじめに

天然産ゼオライトの分類については、従来より Meier<sup>1)</sup>, Breck<sup>2)</sup>, Barrer<sup>3)</sup> などによる多くの方法が提唱されているが、現在、鉱物学的に最も適当であると考えられるのは、Gottardi and Galli<sup>4)</sup> による分類で、これによると以下の6群に分けられる。

- 1) Fibrous zeolites
- 2) Zeolites with singly connected 4-ring chains
- 3) Zeolites with doubly connected 4-ring chains
- 4) Zeolites with 6-rings
- 5) Zeolites of the mordenite group
- 6) Zeolites of the heulandite group

このうち、fibrous zeolites groupは4-1SBU (Secondary Building Unit)<sup>1)</sup> を基本単位とし、その骨格構造が鎖状をなす鉱物種の一群である。従って、この構造におけるc軸方向の周期は、約6.6 Åとなる。さらに、この骨格構造を構成するTO<sub>4</sub>四面体におけるSiとAlの分布には、秩序型と無秩序型があり、前者でLowenstein則に従うのはnatrolite型の分布とthomsonite型の分布の2種類のみである(図1)。これらのSi/Alの理想組成比は、それぞれ1.5および1.0となる。さらに幾何学的な考察から、この鎖状構造単位の連結方法は3通り有り、

それらの組合せにより、6通りの構造が可能となるが<sup>5,6)</sup>、そのうち現在までに見出されているのは、natrolite型、thomsonite型およびedingtonite型の3通りしかない。鉱物種としては、現在8種が記載されている(表1)。ただし、このうちparanatroliteはtetranatroliteの加水相であるから<sup>7)</sup>、同一種と考えてよい。従って、今後さらに他の可能な構造をもつ鉱物種が天然に産する可能性は十分にある。

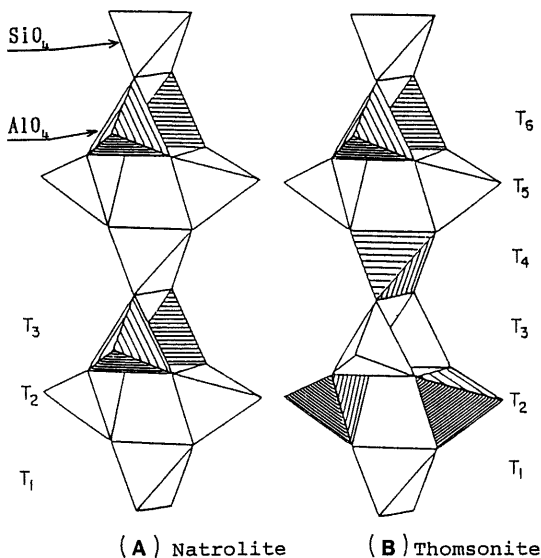


図1 Natrolite型(A)およびthomsonite型(B)の四面体鎖構造<sup>8)</sup>

表1 Fibrous zeolites の分類<sup>4)</sup>

Name	Schematic formula	Symmetry	IUPAC code
Natrolite	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	Fdd2	NAT
Mesolite	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}(\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}) \cdot 64 \text{H}_2\text{O}$	Fdd2	NAT
Scolecite	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Fdd1 or Cc	NAT
Tetranatrolite	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\bar{1}42d$	NAT
Paranatrolite	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	pseudo-orthorhombic	NAT
Gonnardite	$\text{Na}_5\text{Ca}_2(\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$\bar{1}42d$	NAT
Thomsonite	$\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Pcnn	THO
Edingtonite	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{4}2_1m$ or $P2_12_12$	EDI



本稿では、そのうち natrolite 系列 (natrolite-mesolite-scolecite) および gonnardite 系列 (tetra-natrolite-gonnardite) の 5 鉱物種について、著者らが行ってきた鉱物化学的研究の一部を紹介し、問題点についても触れたい。

## 2. Natrolite 系列

Natrolite, mesolite および scolecite の 3 鉱物種は、いずれも同じ natrolite 型骨格構造を持ち、Si, Al 配列は秩序型である<sup>8)</sup>。また、含有する交換性陽イオンは、ほとんど Na および Ca イオンのみで、理想組成ではそれぞれ  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca}) = 1, 0.5, 0$  (原子比) である。従って、これらは  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$  置換による連続固溶体をなすと考えられる。しかし天然に産するものは極めて狭い組成領域に限られており、これらの  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})$  比が中間の組成のもの、または Si/Al 比が 1.50–1.62 以外のものについては、その産出が報告されておらず、従ってその性質も知られていない (図 2)。また、natrolite 系列のイオン置換に関する研究もいくつか発表されているが<sup>9–14)</sup>、十分とは言い難い。とくに等温イオン交換曲線は、いずれの鉱物種についても全く報告されていない。

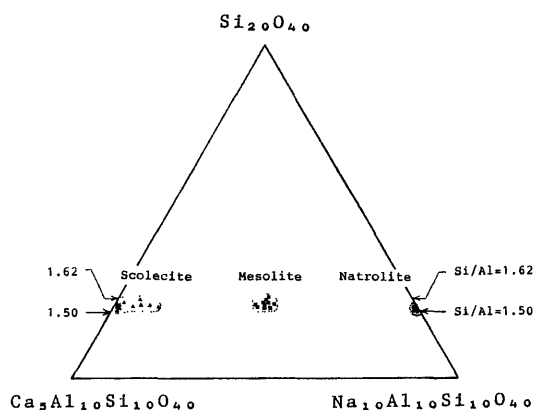


図 2 Natrolite-mesolite-scolecite 系の化学組成領域<sup>8)</sup>

### 2.1 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換系列の格子定数と脱水挙動

著者らは、天然では得られ難い natrolite-mesolite-scolecite 系列の中間組成物について検討するために、天然産試料について  $\text{Na}^+$  または  $\text{Ca}^{2+}$  置換を行い、一連の組成のものを作成し、格子定数および脱水挙動を検討した<sup>15)</sup>。

#### 2.1.1 格子定数

今回の処理により得られた全ての置換物は、粉末 X 線回折パターンにおいて単一相と認められた。天然産試料および得られた一連のイオン置換物の、交換性陽イオンの Na 比 ( $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O})$  モル%,  $\text{K}_2\text{O} \approx 0$ ) に対する各格子定数の変化を図 3 に示す。ただし、この計算で用いた単位胞は, Alberti et al.<sup>8)</sup> によるものである。ここでは、natrolite および mesolite の空間群は Fdd2 を、scolecite のそれは F1d1 を採用する。また、mesolite のイオン置換物については、他との比較のために、 $b$  値についてはその  $1/3$  をプロットした。Natrolite-mesolite および mesolite-scolecite の各組成領域では、格子定数の変化の様子が異なる。即ち、natrolite-mesolite 領域では、 $\beta$  および  $c$  の値はほぼ一定で、粉末 X 線パターンから判断すると斜方晶系であり、 $a, b$  は Na 比に対してそれぞれ直線的に変化する。一方、mesolite-scolecite 領域では、Na 比が減少するにしたがって、 $\beta$  および  $a, b$  が増大し、 $c$  は

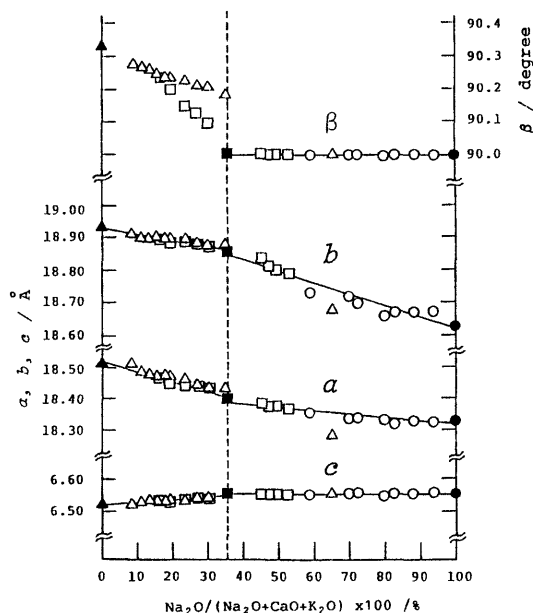


図 3 Natrolite 系の天然産試料および  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  置換物の格子定数<sup>15)</sup>

- \* Mesolite およびその置換物については  $b/3$  をプロット。
- 未処理の natrolite
- 未処理の mesolite
- ▲ 未処理の scolecite
- Natrolite の  $\text{Ca}^{2+}$  置換処理物
- Mesolite の  $\text{Na}^+$  または  $\text{Ca}^{2+}$  置換処理物
- △ Scolecite の  $\text{Na}^+$  置換処理物



収縮する。ここでも、 $a$ ,  $b$ ,  $c$  は Na 比に対して直線的に変化する。ただし、それぞれの組成領域間では、Na 比の変化に対する各格子定数の変化率が異なる。以上の事実から、natrolite-mesolite 間の  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$  置換による骨格構造の変化は、 $a-b$  平面上での、 $\text{T}_5\text{O}_{10}$  ( $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ ) ユニットの回転のみによる 2 次元的变化であることが推定できる。これに対して、mesolite-scolecite 間の変化は、 $a-b$  平面上での  $\text{T}_5\text{O}_{10}$  ユニットの回転と、 $\beta$  及び  $c$  の値の変化をともなう 3 次元的变化であると考えられる。ただし、単位胞の  $a-b$  平面に対する垂直高さ  $c \sin \beta$  はほとんど変化しない。この変化により、natrolite-mesolite および mesolite-scolecite の各組成領域では、単位胞体積 (mesolite の処理物では  $1/3$ ) は、Na 比が増加するにしたがって直線的に減少する。また、その減少率は各領域で異なり、mesolite の組成領域のところで不連続となる。さらに、scolecite の  $\text{Na}^+$  置換処理物の  $\beta$  は、mesolite の理想組成値 (Na 比にして 33.3%) のところで  $90.0^\circ$  に収束せず、mesolite より Na 比が大きくなったところ (約 65%) で初めて収束している。このことは、本処理条件下では完全な mesolite 型構造が形成されず、この scolecite の  $\text{Na}^+$  置換処理物では、natrolite plane と scolecite plane の秩序配列 (mesolite 型構造) が不完全であることを示唆するものと思われるが、さらに検討を要する。

### 2.1.2 脱水挙動

多くのゼオライトの場合、交換性陽イオンの相違による脱水挙動の変化は DTA 曲線に敏感に反映されるので、天然産試料および一連の処理物について DTA 曲線を記録し、検討した。得られた DTA 曲線の変化を図 4 に示す。この図の各 DTA 曲線の右側にある横棒グラフで黒く塗りつぶした部分は、交換性陽イオン中の Na 比を示したもので、すぐ下にその数値を記してある。DTA 曲線は上から下に向かって、Na 比が減少 (Ca 量が増加) していく順に配列してある。ここで、 $500^\circ\text{C}$  以下の吸熱反応はすべて脱水によるものであり、DTA 曲線のパターンは natrolite-mesolite および mesolite-scolecite の各組成領域間で、Na 比の変化に対して連続的に変化していることが分かる。Natrolite, mesolite

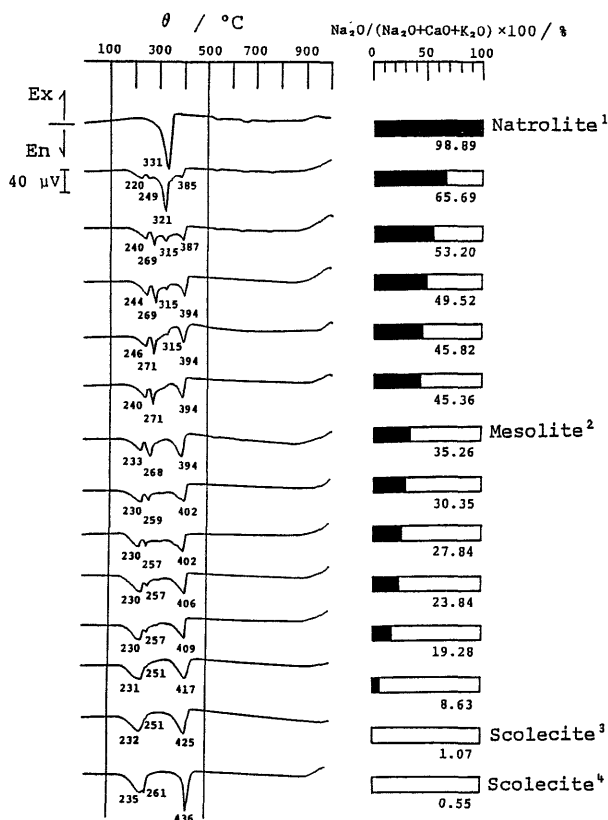


図 4 Natrolite 系の天然産試料および  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  置換物の DTA 曲線<sup>15)</sup>

1 : 新潟県橋立産, 2 : 静岡県元小浜産,  
3 : 新潟県黒岩産, 4 : 長野県手塚産

および scolecite の脱水による吸熱ピークの帰属については、結晶構造解析の結果と合わせてすでに明らかにされている<sup>4,8)</sup>。すなわち、この図で natrolite の  $331^\circ\text{C}$  の 1 本の大きな吸熱ピークは、Na イオンに配位して等価な位置にある 2 つの  $\text{H}_2\text{O}$  分子の脱離によるものである (図 5)。また、scolecite の  $235^\circ\text{C}$  および  $436^\circ\text{C}$  の 2 本の吸熱ピークは、この鉱物の脱水が 2 段階で進行することを示している。すなわち、Ca イオンに配位した 2 種類の  $\text{H}_2\text{O}$  分子の中、第 1 段階 (約  $230^\circ\text{C}$ ) で Ca イオンから遠くに位置する  $\text{H}_2\text{O}$  分子 (これは natrolite の 2 つの Na サイトの中の 1 つを占めている) が脱離し、続いて第 2 段階で残りの 2 つの  $\text{H}_2\text{O}$  分子が抜ける。Mesolite は  $233$ ,  $268$ ,  $394^\circ\text{C}$  に 3 本の吸熱ピークを示し、3 段階で脱水する。理想的な mesolite の構造は、図 6 に示すように、natrolite plane と scolecite plane が秩序正しく配列している。このことから、第 1 段



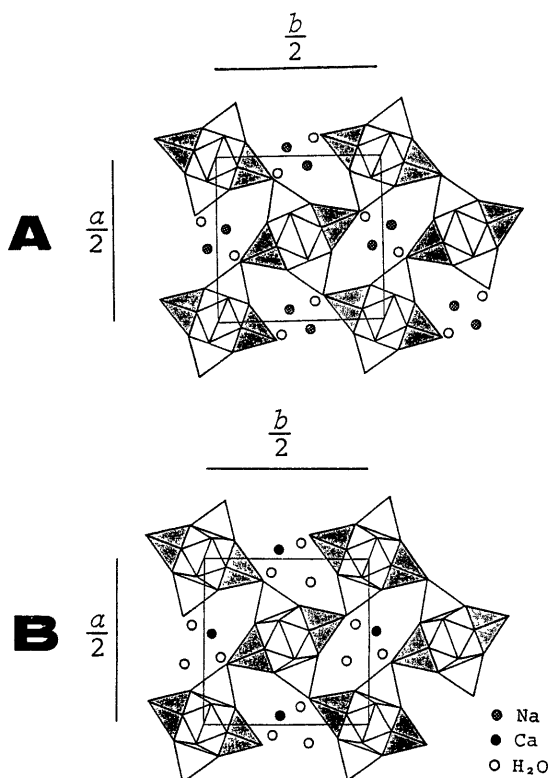


図5 Natrolite (A)および scolecite (B)の結晶構造の(001)投影図<sup>4)</sup>

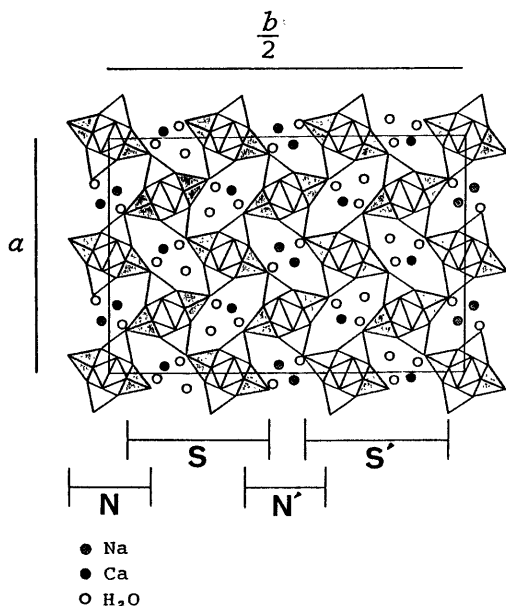


図6 Mesolite型結晶構造の(001)投影図<sup>4)</sup>

N, N': natrolite plane  
S, S': scolecite plane

階および第3段階の脱水は scolecite plane中のCaイオンに配位した2種の $\text{H}_2\text{O}$ 分子の脱離、第2段階の脱水は natrolite plane中のNaイオンに配位した $\text{H}_2\text{O}$ 分子の脱離によるものと考えられる。Natroliteの脱水温度は、Na比が減少するに従って低温側へシフトし、DTA曲線の吸熱ピークのプロファイルはブロードとなる。また、Na比70–45%の組成領域では4段の脱水を示す。すでに述べたように mesoliteは本質的に3段階で脱水するので、4段の脱水は試料中に natrolite 型構造と、mesolite 型構造が共存していることを示唆する。また、scoleciteの2段の脱水による吸熱反応は、Na比が増加するに従って、いずれも低温側へシフトする。さらに高温側の吸熱ピークはブロードとなる。これは、天然産試料においても同様である。

## 2.2 Mesoliteの組成領域

Natrolite, mesolite および scolecite の組成領域、特に mesolite の領域については、従来より問題とされてきた。M/(M+D) (M: mono-, D: divalent cation) の値にして0.398–0.562 (Foster<sup>16)</sup>) または0.455–0.517 (Alberti et al.<sup>8)</sup>)などが、mesoliteの組成領域として与えられている。一方では、0.748–0.796 (Foster<sup>16)</sup>), 0.702 (Harada et al.<sup>17)</sup>)等の組成を有する、いわゆる“Na-rich mesolite”が記載されている。しかし、これらのほとんどが gonnardite であるという指摘がある<sup>8)</sup>。すでに述べたように、natrolite–mesoliteの中間領域では、それぞれのサイトの $\text{H}_2\text{O}$ 分子の脱離温度にはかなりの差があり、これがDTA曲線上において4つの吸熱反応として明瞭に現れる(図4)。また、次に述べるが、gonnardite系ではDTA曲線上において2–3段の特徴的な脱水による吸熱反応を示す。従って、mesolite型構造と natrolite 型構造が共存する場合と、骨格構造の四面体鎖のSi, Al配列が無秩序な場合とでは、脱水挙動を調べることで、容易に区別できる。これまでに記載されたものの大部分が gonnardite, または natrolite と mesolite が密に共生した試料であるとすれば、この判定にDTAまたはDSCは有効な手段であると言える。

## 3. Gonnardite系列

Tetranatrolite および gonnardite は、四面体鎖のSi, Al配列が無秩序な natrolite 型構造を示す<sup>18, 19)</sup>。従って、natrolite–mesolite–scolecite 系列と同様に $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換による固溶体系列を



考えると, Na 端成分は tetranatrolite に対応する。この tetranatrolite は, Andersen et al.<sup>20)</sup> によって “tetragonal natrolite” として記載されて以来, 多くの報告がなされたが, その後 Chen and Chao<sup>21)</sup> の提唱により, 通常 “tetranatrolite” の名称が用いられるようになった。現在では, natrolite の Si, Al 配列の部分的無秩序型は, 一般的に産することが知られている<sup>22)</sup>。Mazzi et al.<sup>18)</sup> は, gonnardite の構造を明らかにした上で, これまでに記載されている tetranatrolite および gonnardite の化学組成の分布を示し, 両鉱物種間では連続した  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$  置換系列のものが天然に産することを明らかにした (図7)。この点では, 化学量論的に狭い組成領域にしか産しない natrolite 系列と異なる。しかし, Ca 端成分を含めて, gonnardite の他のイオン型についてはほとんど記載例がなく, また, tetranatrolite, gonnardite の陽イオン置換体についての報告は, 現時点では見あたらない。

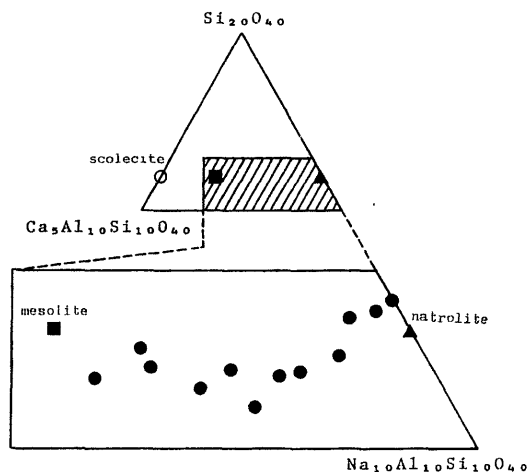


図7 Tetranatrolite-gonnardite 系の化学組成領域<sup>18)</sup>

### 3.1 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換系列の格子定数および脱水挙動

著者らは, 天然産 gonnardite についても  $\text{Na}^+$  または  $\text{Ca}^{2+}$  置換を行い, 各端成分までの一連の組成のものを作成し, 検討を行った<sup>23)</sup>。

#### 3.1.1 格子定数

図8に得られた一連の置換試料の格子定数変化を示す。Gonnardite は,  $\text{Na}^+$  または  $\text{Ca}^{2+}$  置換によって,  $a, c$  とともに収縮する。とくに, Na 比 ( $\text{K}_2\text{O} \approx 0$ ) が 100% に近づくにしたがって,  $a$  および  $c$  の値

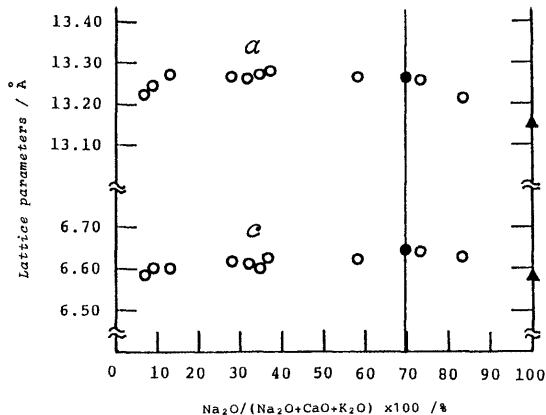


図8 Gonnardite 系の天然産試料および gonnardite の  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  置換物の格子定数<sup>15)</sup>

▲ Tetranatrolite  
● 未処理の gonnardite

は tetranatrolite の値に近づいていく。また, Ca-gonnardite の対称性は粉末 X 線回折パターンの上では擬正方晶系であり, tetranatrolite-Ca-gonnardite の間では, 対称性の低下が生じない。これらは, 上述の natrolite 系列の  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$  置換にともなう性質の変化と挙動が異なる。Ca-gonnardite (Ca 置換率 93.12%) の格子定数は,  $a = 13.226(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.581(6) \text{ \AA}$  で, 出発物質の gonnardite の  $a = 13.286(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.651(3) \text{ \AA}$  (部分脱水相) に比較して, 単位胞体積にして約 3.4% の減少を示す。

#### 3.1.2 脱水挙動

図9に, 得られた  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$  イオン置換系列の DTA 曲線を示す。ここで図の右側の横棒グラフの黒く塗りつぶした部分およびその下に示した数値は, 図4と同様に Na 比を示している。また, ここで現れている 500℃ 以下の吸熱ピークはすべて脱水によるものである。Tetranatrolite においては 48, 165, 301℃ の, gonnardite においては 48, 195, 334℃ のそれぞれ 3 段の吸熱ピークが認められる。これらの中間組成領域では, Na 比の増大にともない, gonnardite の高温側の 2 段の吸熱ピーク温度はそれぞれ低温側へシフトして, tetranatrolite のピーク温度に近づいていく。ここでピーク数の増減はなく, 従ってこの変化は natrolite-mesolite 間の DTA 曲線の変化とは異なる。また,  $\text{Ca}^{2+}$  置換にともない, 4~5 段の吸熱ピークのプロファイルが連続的に変化することが分かる。Na 比が減少するにしたがって, 約 50℃ の吸熱ピークは消失し, gonnar-



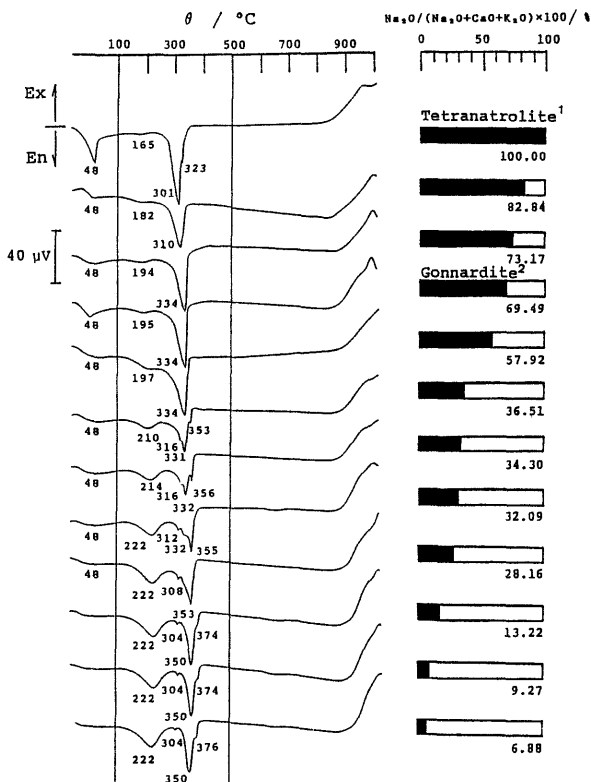


図9 Gonnardite系の天然産試料およびgonnarditeのNa<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>置換物のDTA曲線<sup>15)</sup>

1: Mt. St. Hilaire, Québec, Canada 産, 2: 新潟県間瀬産

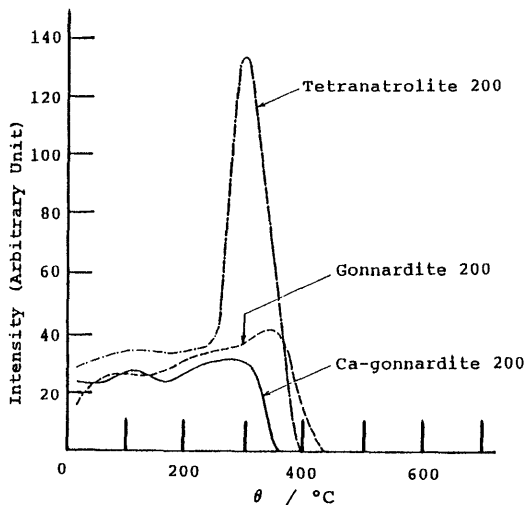


図10 Tetranatrolite, gonnardite およびCa型 gonnardite の(200)回折線強度の温度変化<sup>15)</sup>

dite の 195℃の吸熱ピークが高温側へシフトしながらピーク面積を増していく。ここで、約 50℃ の吸熱反応は、 paranatrolite → tetranatrolite の相変化または gonnardite の部分脱水相への変化によるものと推定される。また、gonnardite の約 330℃の吸熱ピークは、Na 比が減少するにしたがって消失していき、同時に約 350℃の吸熱ピークが出現して、次第にそのピーク面積が増大していく。Na 比にして 35% 以下の組成領域では、さらに約 310, 370℃ に小さな吸熱ピークが認められる。Ca-gonnardite は、本質的に 222, 350℃ の 2 段の脱水反応を示し、また 1 段目と 2 段目の脱水量が 1:2 であることは scolecite の場合と同様である。ただし、いずれのピーク温度もより低温である点で scolecite と異なる。さらに 304, 376℃ に小さな吸熱反応が認められる。それが何に起因するかは、現在のところ不明である。図 10 に、tetranatrolite, gonnardite および Ca-gonnardite の(200)回折ピークの、加熱による強度変化を示す。ただし、tetranatrolite のみ脱水後、無水相が生成し、約 600℃ で非晶質化するが、この図では省略してある。他の 2 試料は、いずれも最も高温での脱水にともない X 線的に非晶質化する。これらの非晶質化温度

(tetranatrolite, 600℃, gonnardite, 430℃, Ca-gonnardite, 360℃)はいずれも, natrolite, mesolite, scolecite の非晶質化温度(それぞれ約 800, 500, 450℃)に比較して、かなり低い。ここで、Ca-gonnardite の非晶質化温度は約 360℃ と、gonnardite より約 70℃ 低い。これは natrolite 系列における mesolite と scolecite の関係と同様である。また、tetranatrolite では回折強度が 2 段階に増大するが、低温側の増大は部分脱水による paranatrolite → tetranatrolite 相変化によるものである。また、X 線回折パターンのシミュレーションを行った結果より、高温側(約 250-300℃)の著しい強度増大は、孔路中の水分子の脱離によると考えられる。また、この温度領域で格子の収縮がわずかなことから、脱水反応がある程度進行した後に格子が収縮、非晶質化すると考えられる。これは natrolite の場合にも認められる<sup>15)</sup>。

以上の事実を総合して、gonnardite の Ca 端成分は、将来天然に得られる可能性が十分にあると言え



る。

#### 4. K置換型の諸性質<sup>24)</sup>

天然産の fibrous zeolites group に属する鉱物種は、 $K^+$  イオンを選択的に置換するにも拘らず、K-rich 型はほとんど記載されていない。例えば、natrolite においては、酸素原子 80 個に対して、K 原子は平均 0.01–0.03 個程度である<sup>2)</sup>。そこで、著者らは、fibrous zeolites のうち、natrolite, tetranatrolite, gonnardite の 3 種について  $K^+$  置換処理を行い、得られた置換物について検討した<sup>24)</sup>。次にこの結果を紹介する。

##### 4.1 格子定数および脱水挙動

それぞれの  $K^+$  置換試料の化学組成は、湿式分析および EPMA (EDS) により決定した。その結果、natrolite および tetranatrolite, gonnardite の各々について、 $K^+$  置換率 ( $K_2O / (Na_2O + CaO + K_2O)$  モル%) で 98.1%, 86.2%, 92.0% までの置換試料が得られた。これらの  $K^+$  置換物の格子定数はそれぞれ、K-natrolite ( $a=19.278(5)\text{\AA}$ ,  $b=19.737(5)\text{\AA}$ ,  $c=6.484(2)\text{\AA}$ ), K-tetranatrolite ( $a=13.662(3)\text{\AA}$ ,  $c=6.551(7)\text{\AA}$ ), K-gonnardite ( $a=13.683(4)\text{\AA}$ ,  $c=6.527(8)\text{\AA}$ ) であった。従って、 $K^+$  置換により各鉱物種の格子定数は、natrolite の場合、 $a, b$  が約 5.5% 伸張、 $c$  が約 1.6% 収縮、tetranatrolite および gonnardite の

場合、 $a$  が約 3.8% 伸張、 $c$  が約 0.9% 収縮することが分かった。図 11 に天然産試料および各  $K^+$  置換体の DTA 曲線を示す。いずれの  $K^+$  置換物の場合も、250℃以下の低い温度で脱水が終了することが分かる。また TG 曲線で、K-natrolite は 100℃までにゆるやかな脱水がある。さらに昇温すると、1000℃まで大きな変化は認められない。また、natrolite で認められる、517℃での  $\alpha$ -metanatrolite  $\rightarrow$   $\beta$ -metanatrolite の相転移による、吸熱反応も認められない。K-tetranatrolite の DTA 曲線は、124, 196, 224℃の 3 段の脱水を示す。また、K-gonnardite も同様に、約 120℃のブロードな吸熱反応を含めて、185, 207℃の 3 段の脱水を示すが、これに対応する水分子のサイトは決定されていない。また、高温粉末 X 線回折により、いずれの  $K^+$  置換物も 250℃以下で脱水相に変化することが分かった。また、natrolite, tetranatrolite, gonnardite の非晶質化温度は、それぞれ約 1100, 1150, 1150℃であり、高い熱安定性を示す(図 12)。

##### 4.2 K-natrolite の結晶構造<sup>24, 26)</sup>

天然産 fibrous zeolites は通常、微細な結晶の集合体で得られ、また陽イオン置換処理試料も粉体で得られることが多い。従って、単結晶法により結晶構造解析を行うことが困難な場合がほとんどである。先に著者らは、Rietveld 法により natrolite および K-natrolite の各結晶構造パラメータの精密化を行

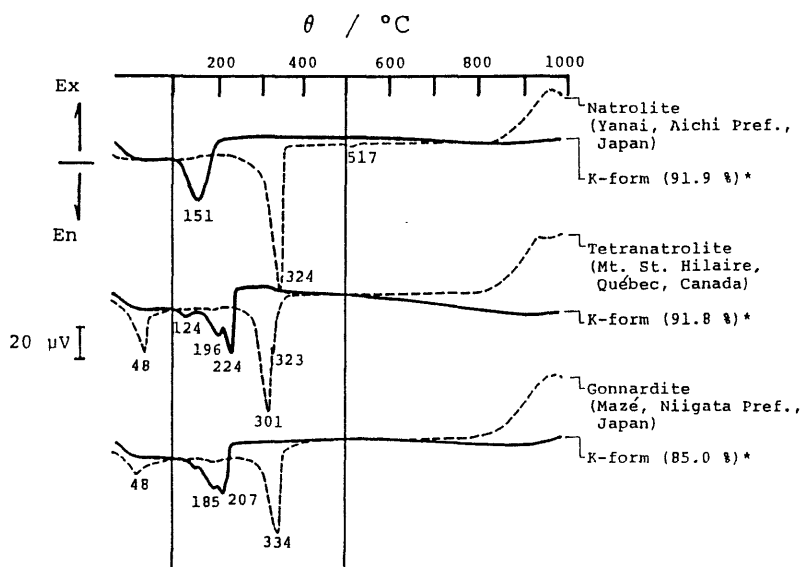


図 11 K型 fibrous zeolites の DTA 曲線<sup>24)</sup>

\*:  $K^+$  置換率



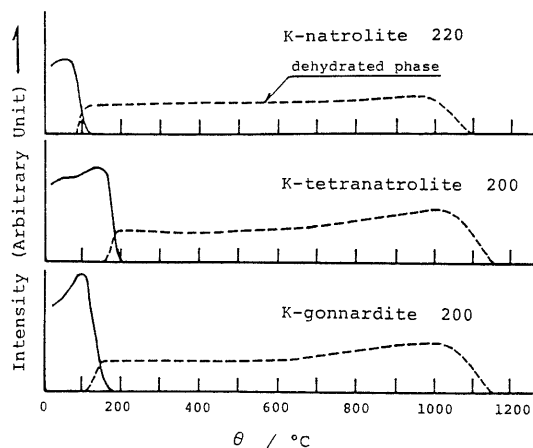


図12 K型 fibrous zeolites の室温で最強の回折線の温度による強度変化<sup>24)</sup>

った<sup>26)</sup>。これによると、natroliteとそのK置換型では、陽イオンと水分子のサイト位置が逆転しており、K置換型ではKイオンはc軸に垂直な方向にのびる酸素8員環付近に位置する。このため、十分大きなイオン半径をもつKイオンが骨格構造の四面体鎖をdistortしにくくさせる。これが、前述のK-natroliteが高い熱安定性を示す原因と考えられる。しかし、他のfibrous zeolitesの場合も同様に解釈できるか否かは、さらに検討する必要がある。

## 5. おわりに

Fibrous zeolites groupのうち、thomsoniteおよびedingtoniteについては、本稿ではふれなかった。これら天然産試料の諸性質については、Reeuwijk<sup>27)</sup>、Gottardi and Galli<sup>4)</sup>などがまとめている。しかし、いずれの鉱物種も、その化学組成領域は限られている。そのうち、thomsoniteについては、NaまたはCa端成分の性質はよく知られておらず、さらに一連のSi/Al比のものについて、より詳細に調べる必要がある。また、edingtoniteにおいても、Ba<sup>2+</sup>以外のイオン型で同じ四面体鎖構造のものは知られていない。Edingtonite型構造の安定性には、Ba<sup>2+</sup>イオンの存在が大きく寄与していると推定される。さらに、Alberti and Gottardi<sup>6)</sup>が予測した、他の可能な骨格構造をもつfibrous zeolitesの天然における産出および合成の可能性についても、今後の研究に期待するところが大きい。

最後に、本稿をまとめるにあたり、岡山理科大学 蒜山研究所西戸裕嗣講師には、本研究で用いた天然産試料の数種を提供していただき、また多くの有益な御助言を頂いた。また、EPMA分析では、早稲田大学教育学部技術職員木ノ内嗣郎氏の多大の御協力を得た。ここに厚く御礼申し上げる。

## 参考文献

- 1) Meier, W. M.: Molecular Sieves, Soc. Chem. Industry London, 10-27 (1968)
- 2) Breck, D. W.: Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 29-185 (1974)
- 3) Barrer, R. M.: Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, 8-20 (1982)
- 4) Gottardi, G. and Galli, E.: Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, 1-75 (1985)
- 5) Alberti, A. and Gottardi, G.: Neues Jahrb. Miner. Monatsh, 1975, 395-411 (1975)
- 6) Smith, J. V.: Z. Kristallogr., 165, 191-198 (1983)
- 7) Chao, G. Y.: Can. Miner., 18, 85-88 (1980)
- 8) Alberti, A., Pongiluppi, D. and Vezzalini, G.: Neues Jahrb. Miner. Abh., 143, 231-248 (1982)
- 9) Hey, M. H.: Miner. Mag., 23, 243-249 (1932)
- 10) Hey, M. H.: Miner. Mag., 23, 421-447 (1933)
- 11) Hey, M. H.: Miner. Mag., 24, 227-253 (1936)
- 12) Belitskiy, I. A. and Gubuda, S. P.: Chem. Erde., 27, 79-90 (1968)
- 13) Belitskiy, I. A.: Zap. Vses. Miner. Obshchest, 101, 52-61 (1972)
- 14) Belitskiy, I. A. and Fedorov, A.: Eksperiment. Issled. Miner. Akad. Nauk. USSR Inst. Geol. Geofiz. Novosibirsk., 46-54 (1976)
- 15) Yamazaki, A. and Otsuka, R.: Thermochim. Acta に投稿準備中
- 16) Foster, M. D.: US Geol. Surv. Prof. Pap., 504-D, E: D1-E10 (1965)
- 17) Harada, K., Hara, M. and Nakao, K.: Miner. J., 5, 309-320 (1968)
- 18) Mazzi, F., Larsen, A. O., Gottardi, G. and Galli, E.: Neues Jahrb. Miner. Monatsh, 1986, 219-228 (1986)
- 19) Mikheeva, M. G., Pushcharovskii, D. Yu., Khomyakov, A. P. and Yamnova, N. A.: Kristallografiya, 31, 434-439 (1986)
- 20) Krogh Andersen, E., Danø, M. and Petersen, O. V.: Medd. Grøland, 181, 10, 1-19 (1969)
- 21) Chen, T. T. and Chao, G. Y.: Can. Miner., 18, 77-84 (1980)
- 22) Alberti, A. and Vezzalini, G.: Acta Crystallogr., B37, 781-788 (1981)
- 23) 山崎淳司・大塚良平：日本化学会誌，投稿中
- 24) 山崎淳司・大塚良平：粘土科学，投稿中
- 25) Yamazaki, A. and Otsuka, R.: Thermochim. Acta, 109, 237-242 (1986)
- 26) 山崎淳司・神岡邦和・松本寛人・大塚良平：早稲田大学理工研報告, 118, 40-44 (1987)
- 27) Van Reeuwijk, L. P.: The Thermal Dehydration of Natural Zeolites, Meded. Landbouwhogeschool, Wageningen, 74-9, 1-88 (1974)



## 《解 説》

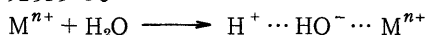
## 粘土層間化合物の触媒作用

早稲田大学理工学部 松田 剛，菊地 英一

## 1. はじめに

モンモリロナイトで代表される層状粘土鉱物では、結晶層を互いに積み重ね保持している結合は、層を形成している化学結合に比べて弱い。層状構造を崩壊することなく層間内に異質の分子や原子あるいはイオンを取り込むことができる。この反応はインターカレーション、生成物はインターカレーション化合物あるいは層間化合物と呼ばれている。近年、この層状粘土鉱物の特徴を利用して、層空間を触媒反応に利用しようとする研究が積極的に行われ、図1に示した3つのタイプが現在触媒として利用されている。

通常粘土鉱物は層間にゲストとして水分子を保有している。この層間水が金属カチオンに配位し下式のように電子が局在化するとBronsted 酸性 (B酸性) が発現する。



このB酸性の強度は金属カチオンの電気陰性度が大きいほど強いが、高温では層間水が完全に脱離、消失し層間が収縮するので外表面の酸点だけが作用するようになる。しかし、Ballantine<sup>1)</sup>、Adams<sup>2)</sup>、尾中ら<sup>3)</sup>は粘土鉱物が極性物質に対して膨潤性を示すことを利用して金属カチオン交換粘土鉱物 (主に

モンモリロナイト) を固体酸触媒として液相有機合成反応を行っている。最近、桜井ら<sup>4)</sup>はサポナイトやラポナイトがカードハウス構造をとるために高い温度領域でも層間の酸点が有効に利用できることを見いだし、トルエンのメタノールによるアルキル化等について検討している。

フッ素四ケイ素雲母 (TSM) はイオン交換能を有するが固体酸性は示さないというユニークな性質をもっているため、金属カチオンの固定化担体として有望視されている。森川ら<sup>5)</sup>は、 $Cu^{2+}$ 交換型TSMがメタノールからのギ酸メチル生成反応に優れた活性、選択性を示すことを報告し、これは $Cu^{2+}$ カチオンが化学的に不活性なTSMの層間内に分散固定化されているためとしている。

図1(b)に示すように層間イオンをカチオン性の有機金属錯体で交換すると層間に金属錯体を固定化した触媒が得られる。Pinnavaiaら<sup>6)</sup>はRhのWilkinson錯体を層状粘土鉱物の層間に固定化した触媒を用いて不飽和炭化水素の水素化を行い、固定化触媒が反応物質に対して形状選択性を示すこと、金属錯体の化学的な状態が層間内のプロトン酸性の影響を受け生成物分布が変化することを明らかにしている。このように有機金属錯体を層間という特殊な

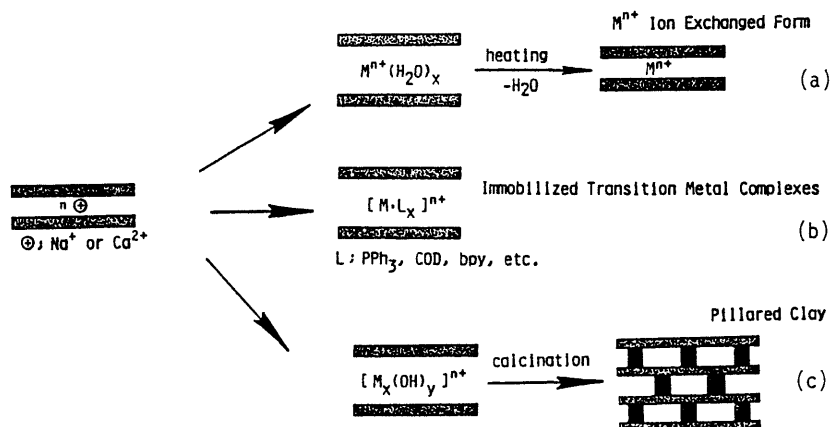


図1 層状粘土鉱物の触媒としての利用



空間に固定化すると、錯体触媒の取扱い、回収が容易になるだけでなく、本来有機金属錯体が有していない機能をもたせることが可能となる。

粘土鉱物の層間にテトラメチルアンモニウムやエチレンジアンモニウム等の有機塩基をインターカレートするとゼオライト類似の多孔性を有する層間化合物が合成できる<sup>7)</sup>。しかし、有機塩基で架橋した層間化合物は熱的に不安定であり、触媒としての利用範囲が限定される。これに対して、図1の(c)に示した酸化物架橋型の層間化合物(Pillared Inter-layered Clay, 以後PILCと略す)は高い温度領域でも二次元的な細孔構造を保ち、層間内の空間を触媒反応に利用することができる。このためPILCは新しい触媒材料として期待できる。

ここではPILCの中でも特に固体酸性を示し、高温処理に対しても比較的安定で、新しい触媒あるいは担体としての可能性を有するPILCの合成法及び触媒作用について述べる。層間化合物についてはこれまでも総数<sup>8)</sup>が出されているので参照されたい。

図1に示した(a)および(b)のタイプの触媒については既に優れた総説<sup>9)</sup>が数多く出されているのでここでは割愛する。

## 2. 層間化合物の合成

図2に示したように、PILCは層状粘土鉱物の層間に多核水酸化物錯体をイオン交換法により挿入し、これを加熱脱水して得られる。このため膨潤性を有するスメクタイト族の層状粘土鉱物が主として用いられる。図3には代表的なスメクタイトであるモンモリロナイトの構造を示した。モンモリロナイトはアルミナ八面体層の上下にシリカ四面体層が連結した厚さ 0.96 nm の三層格子が繰り返し積み重なった構造をもつ。八面体層内の  $\text{Al}^{3+}$  が一部低原子価の  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  で置換され電荷不足が生じ、その置換量に見合った交換性陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  など) が層間に存在している。このため層間に静電力が生じ層状構造を保持している。この結合力は比較的弱く、水溶液中では水分子を取り込み膨潤す

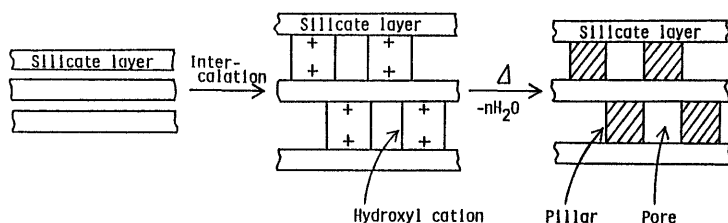


図2 層間化合物の合成

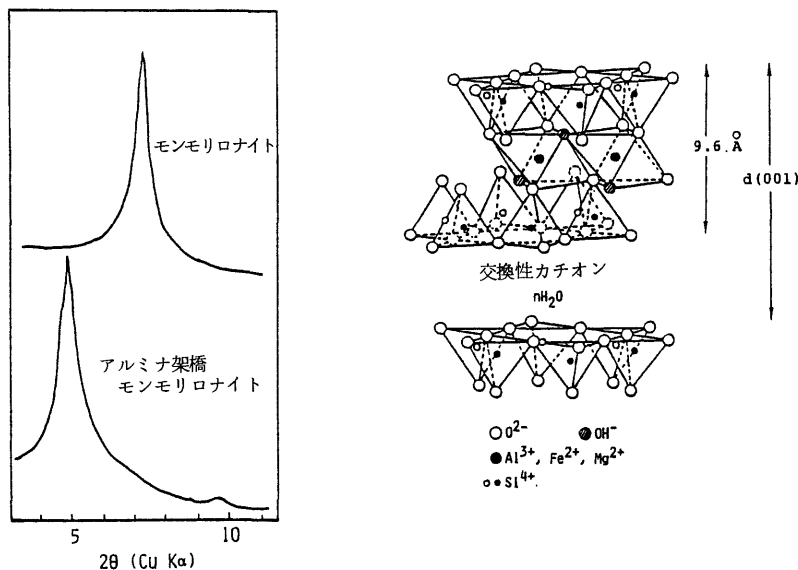


図3 モンモリロナイトの構造とXRDパターン



る。このため、層状粘土鉱物は大きなイオンを層間内に容易に取り込み、このとき層間距離が著しく増大する。

このようにして得られたPILCは、層間距離と柱と柱の間隔(柱の密度)で規定される細孔をもつ。この細孔の大きさは次のような方法で変えることができる。

- 1) 層間に挿入するカチオンの種類及び価数
- 2) 陽イオン交換容量の異なる粘土鉱物の使用
- 3) イオン交換量の調節

代表的な架橋剤に図4に示したアルミニウム多核水酸化物カチオンがある。通常、アルミニウム塩の水溶液にアルカリを滴下するというような多核水酸化物カチオンが生成するが、OH/Al比<sup>10)</sup>、調製温度及び時間<sup>11)</sup>を制御すると図4に示したカチオンが選択的に生成する。この多核水酸化物カチオンをイオン交換でモンモリロナイトの層間に挿入すると層間距離が0.9 nm、表面積が300~400 m<sup>2</sup>/gのPILC

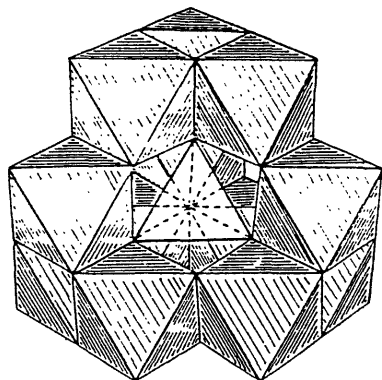


図4  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ の構造

が得られる<sup>12)</sup>。これに対して、アルミニウム塩の水溶液にモンモリロナイトを分散させた後アルカリを滴下すると、すなわち多核水酸化物カチオンを層間内で合成すると層間距離0.54 nm、表面積145 m<sup>2</sup>/gのPILCが生成する<sup>13)</sup>。これは層間内では図4に示したカチオンとは異なる形状のカチオンが生成するためと考えられる。このようにPILCの層間距離は架橋剤の形状により容易に変化する。同一の架橋剤を用いてもイオン交換の条件(主にpH)により架橋剤の価数が変化するため、柱と柱の間隔を制御することができる<sup>14)</sup>。また、PVA(ポリビニルアルコール)存在下で調製すると2 nm以上の細孔を有するPILCが合成できることが報告されている<sup>15)</sup>。表1に示したように、Al以外にもZr<sup>16)</sup>、Cr<sup>17)</sup>、Fe<sup>18)</sup>、Ti<sup>19)</sup>、Si<sup>20)</sup>、Bi<sup>21)</sup>、Mo<sup>22)</sup>、Nb<sup>23)</sup>などが架橋剤として用いられる。PILCは一般に金属カチオンを用いて合成されるが、山中ら<sup>24)</sup>はTiO<sub>2</sub>あるいはSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>ゾルが層間内に吸着することを見だし、新しいPILCの合成法を提案している。

粘土鉱物の層の積み重なり方は粘土の種類により異なる<sup>25)</sup>。スメクタイトの中でもモンモリロナイトやバイデライトは層の面と面が積み重なった積層構造であるが、サポナイトやラポナイトでは層の面と面あるいは面と面が凝集したカードハウス構造をとる。このため、PILCの細孔構造は粘土鉱物の種類により大きく異なる。モンモリロナイトやバイデライトの場合には図5(a)に示したようなマイクロポア構造のPILCとなるが、サポナイトやラポナイトでは図5の(b)に示したようなマクロポアを有するPILCとなる。また、細孔構造の違いは粘土の種類だけでなく乾燥条件の影響も受け、モンモリロナイ

表1 各種層間化合物の物性

架橋剤	架橋剤の構造	処理温度(℃)	表面積(m <sup>2</sup> /g)	層間距離(nm)
Al	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	400-650	200-450	0.71-0.90
Al		400	145	0.54
Zr	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$	400	300	0.92
Cr		350	430	1.17
Fe	$[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7\text{OH}]^+$	500	250	0.68
Ti	$[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$	500	250	1.84
Bi	$[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$	200	42	0.64
Si	$[\text{Si}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]^+$	500	183	0.30
Si		650	281	0.97
Mo	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$	240		0.39
Nb	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	325	63	0.90



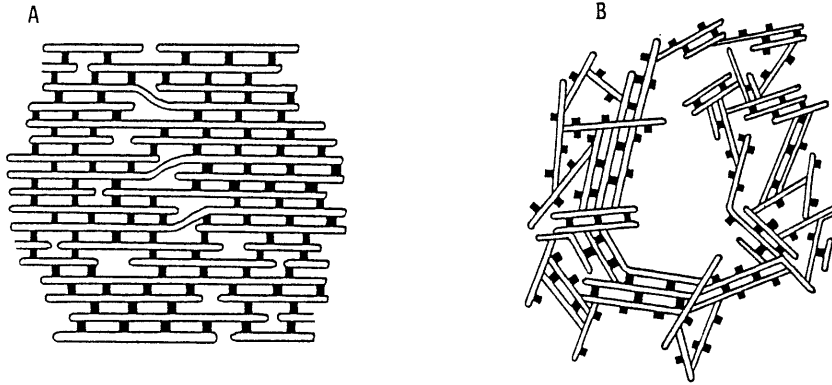


図5 PILCの細孔構造

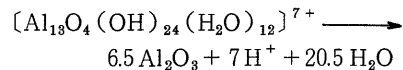
ト層間化合物を freeze dry するとサポナイトやラポナイトと同様なマクロポア構造となる<sup>26)</sup>。この細孔構造の相違は有効分子径の異なる炭化水素の吸着実験<sup>26)</sup>及びTEM観察<sup>27)</sup>により確認されている。

### 3. 固体酸性

PILCの酸量及び酸強度は粘土や柱の種類により異なるが、ゼオライトと比べると酸量、酸強度ともに小さい。また、アルミナ架橋モンモリロナイトなどでは650℃まで層構造を保持し大きな比表面積を示すが、図6に示したように酸量、特に強酸量は焼成温度の増加により著しく減少する<sup>28)</sup>。

粘土鉱物のB酸性は粘土の種類により異なり、四面体層のSiの一部がAlに置換しているバイデライトやサポナイトなどではゼオライトと同様なSi-O-Al結合を有するため強いB酸性を示すが、モンモ

リロナイトやラポナイトなどのように八面体層の元素の同型置換によりカチオン交換能が発現する粘土鉱物ではB酸性は弱い。PILCでは多核水酸化物カチオンが酸化物に変化するとき放出されるプロトンが粘土のイオン交換サイトに捕捉され、これがB酸点として作用する(下式はAlの多核水酸化物カチオンの場合)。



このためPILCの場合も、四面体層でのAlの存在の有無によりB酸性が大きく変化する。ラポナイトとサポナイトのPILCはともにB酸性を示すが、Alが四面体層にあるサポナイトの方が強いB酸性を示す<sup>29)</sup>。同様なB酸性の相違がモンモリロナイトとバイデライトのPILCでもみられる<sup>30)</sup>。また、図7に示したようにモンモリロナイト層間化合物では処理温度の増加によりB酸性は著しく減少し、500℃で処理すると酸点のほとんどがルイス酸性(L酸性)と

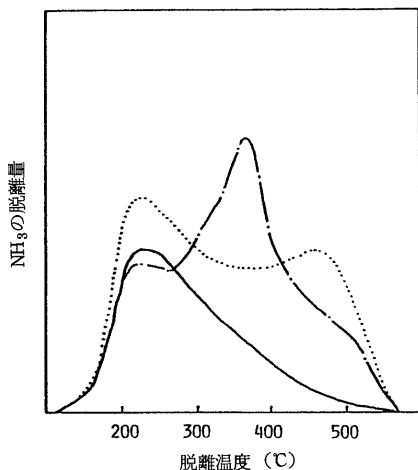


図6 Al-PILCのNH<sub>3</sub>-TPDスペクトル  
 - - - 300℃焼成, ..... 400℃焼成, — 550℃焼成

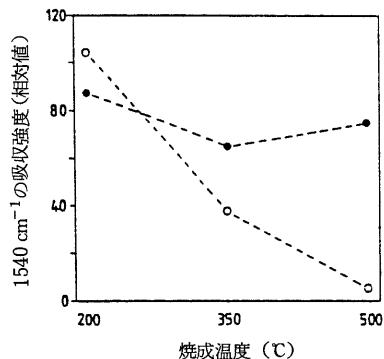


図7 焼成温度によるブレンステッド酸性の変化

● バイデライト層間化合物  
 ○ モンモリロナイト層間化合物



なる。しかし、バイデライト層間化合物のB酸性は500℃で処理してもほとんど変化しない。これはモンモロナイトではプロトンが八面体層のOH基と反応して脱離してしまうが、バイデライトでは四面体層にあるSi-O-Al結合がプロトンを高温まで保持するためと考えられている<sup>31)</sup>。このためバイデライト層間化合物はキュメンやn-ヘプタンのクラッキング反応に対してモンモロナイト層間化合物よりも高い活性を示す<sup>32)</sup>。

このようにPILCのB酸性も粘土の種類、おもに四面体層中のAlの有無で変化するが、処理温度によるB酸性の変化は金属カチオン交換型の粘土鉱物とは異なる。カチオン交換型の粘土鉱物でも処理温度の上昇によりB酸性は減少するが、H<sub>2</sub>Oを吸着すると回復する。これに対して、PILCのB酸性は高温処理により不可逆的に減少し、H<sub>2</sub>Oと接触しても回復しない<sup>33)</sup>。

層間内の柱が完全に酸化物に変化していない場合、すなわちカチオン性な状態で柱が存在していると柱が吸着水を解離してB酸点が生成する。このためPILCのB酸性は柱の種類により異なる<sup>34)</sup>。図8にはAl、Zr、(Al-Zr)の多核水酸化物錯体で架橋したヘクトライト(ラポナイトと同様の構造)層間化合物の吸着ピリジンのIRスペクトルを示した。このように、四面体層中にAlが存在しないヘクトライトでも(Al-Zr)のような架橋剤を用いると強いB

酸性を示すようになる。

#### 4. 触媒特性

マイクロポア構造を有するPILCは分子ふるい効果を示すため<sup>35)</sup>、新しい形状選択性触媒の材料として積極的に研究されている。表2には現在報告されている反応例を示した。PILCによるメタノール転化反応では、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>オレフィンが60-70%の選択性で得られているが、層空間による形状選択性で高分子量炭化水素の生成を抑制する効果は小さい<sup>13, 44)</sup>。またCOの水素化反応においてもアルミナやジルコニアで架橋したPILCにRuを担持するとシリカやアルミナを担体とした場合よりもC<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>炭化水素の生成が減少すると報告されているが、この抑制効果はゼオライトよりも小さく、ゼオライトのような明瞭な形状選択性は示さない<sup>45)</sup>。ゼオライトの形状選択性を表すパラメーターとしてCI値(拘束指数, constraint index)が提案されている。CIはn-ヘキサンと3-メチルペンタンの等モル混合物を分解したときの両炭化水素の一次反応速度定数の対数比である。ゼオライトのCI値は細孔径が小さくなるにつれて著しく大きくなるが、図9に示したようにPILCでは層間距離が0.4から0.9nmまで変化してもCI値はほとんど変化しない<sup>39)</sup>。このように、有効分子径の小さい炭化水素の反応に対してはPILCの形状選択性はあまり発現しない。

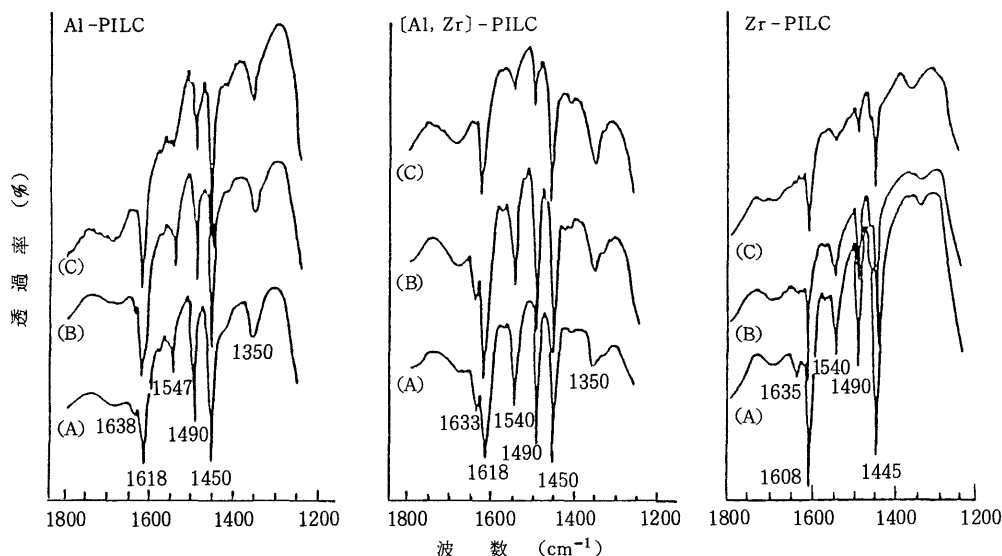


図8 吸着ピリジンのIRスペクトル  
排気温度 (A) 200, (B) 300, (C) 400℃



表2 層間化合物を用いた触媒反応

粘土	柱	反応	文献
モンモリロナイト ヘクトライト ラポナイト サポナイト	Al, Zr, (Al/Zr)	クラッキング	25, 26, 32, 36-40
モンモリロナイト サポナイト ラポナイト	Al, Zr	不均化	28, 29, 41
モンモリロナイト サポナイト ラポナイト	Al	アルキル化	42
モンモリロナイト バイデライト	Al	異性化	32
モンモリロナイト	Al, Zr	重合	43
モンモリロナイト	Al	メタノール転化	13, 44
モンモリロナイト	Al, Zr	CO水素化	45

している。同様なことが炭化水素の吸着実験からも明らかにされている<sup>46)</sup>。このことはPILCがゼオライトの細孔に拡散できないような大きな分子径を有する炭化水素の反応にはゼオライトよりも優れた触媒となりうることを示している。

これらのことから、OccelliらはPILCはゼオライトの細孔内に拡散しにくい高分子量炭化水素の反応に適していると考え、軽油の分解<sup>86)</sup>及び減圧軽油の水素化分解<sup>87)</sup>について検討している。減圧軽油の反応にPILCを固体酸成分として用いると沸点が190-360℃の留分の選択性

がゼオライトを用いたときよりも高くなる。これは層間化合物内の空間がゼオライトよりも大きいため、高分子量炭化水素の拡散が速く分解しにくいと考えられている。しかし、PILCは強いL酸性を示すためコーク生成が促進されコーク生成量はゼオライトよりも大となる。同様なことが軽油の分解でも報告されている。これに対して、PILCをNi-Moの担体として水素化分解反応を行うとアルミナを担体としたときよりも高活性が得られ、しかも活性劣化もみられなくなる。これはNi-Moを担持することによりPILCの酸性質が変化したためとされている。PILCはこのような反応に対してはゼオライトではみられない特徴を示すが、耐熱性やスチーミングに対する安定性が乏しいため触媒の再生を考えるとゼオライトよりも劣る。

芳香族炭化水素の不均化反応は低温では二分子遷移状態機構、高温では脱アルキル-アルキル化機構で進行する<sup>47)</sup>。1, 2, 4-トリメチルベンゼン(TrMB)の不均化によるテトラメチルベンゼン(TeMB)生成の二分子遷移状態を考えると1, 2, 4, 5-TeMBを与えるものが最も小さい。したがって、触媒の遷移状態規制を利用すると選択的に1, 2, 4, 5-TeMBを合成することができる。また、1, 2, 4, 5-TeMBの分子径が異性体中で最小であるため生成物規制でもその選択性を制御することができる。図10に示したように、PILC(層間距離0.9 nm)を用いて1, 2, 4-TrMBの不均化反応を反応温度200℃で行うと、層空間による遷移状態規制が働き1, 2, 4, 5-TeMBが

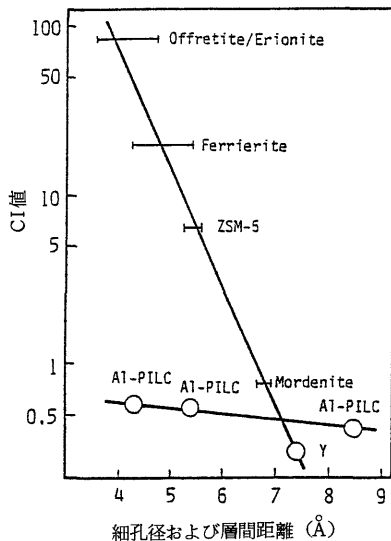


図9 ゼオライトとPILCのCI値

PILCの中にはゼオライト中で最大の細孔径を有するY型ゼオライトよりも大きな細孔を有するPILCがある。Shabtaiら<sup>40)</sup>の研究によるとアルミナで架橋したモンモリロナイト層間化合物(層間距離約0.9 nm)はキュメン(有効分子径約0.62 nm)のクラッキング反応に対してY型ゼオライトと同程度の活性を示すが、より有効分子径の大きい1-イソプロピルナフタレン(約0.95 nm)のクラッキング反応に対しては約6倍も高い活性を示す。これは架橋により生成した細孔がY型ゼオライトよりも大きいことを示



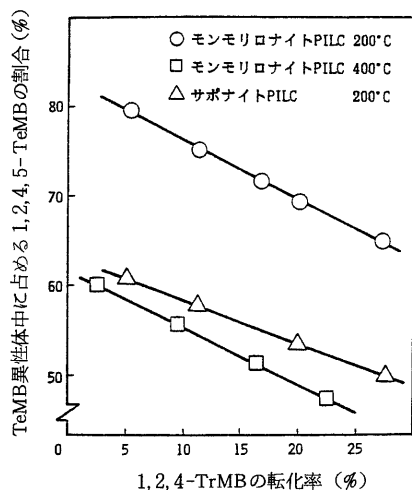


図10 1,2,4,5-TeMB 選択性におよぼす  
反応温度の影響

熱力学平衡組成以上に生成する。しかし、反応温度を増加すると反応が二分子遷移状態機構から脱アルキルアルキル化機構で進行するようになり、1,2,4,5-TeMB生成の選択性は減少する<sup>41)</sup>。

1,2,4-TrMBの不均化反応の二分子遷移状態はゼオライトの細孔に比べて大きいので、ゼオライトの中で最大の細孔径を有するY型ゼオライトだけが活性を示す。Y型ゼオライトの細孔径はPILCよりも小さいが、細孔内に直径約1.3 nmのスーパーケージがあるため1,2,4,5-TeMBの選択性はPILCよりも低い。1,2,4,5-TeMBの選択性はPILCの層間距離が小さくなるにしたがい高くなり、層間距離が0.5 nmのPILCでは1,2,4,5-TeMBの選択性は90%となる<sup>41)</sup>。しかし、サポナイトのようにカードハウス構造でマクロポアを持つPILCでは遷移状態規制が発現せず1,2,4,5-TeMBの選択性は低くなる<sup>29)</sup>。

PILCでは1,2,4,5-TeMB生成の選択性が遷移状態規制で制御されているため、高転化率では1,2,4,5-TeMBが熱力学的に最も安定な1,2,3,5-TeMBに異性化し選択性は減少する。不均化はB酸点だけでなくL酸点でも進行するが、異性化はB酸点でしか進行しない<sup>48)</sup>。前述したように、モンモリロナイト層間化合物のB酸性は高温処理により消失し、L酸性だけを示すようになる。このため高温で焼成すると活性は低くなるが、図11に示したように1,2,4,5-TeMBの異性化反応が起こらなくなり、高転化率でも高い1,2,4,5-TeMB選択性が得

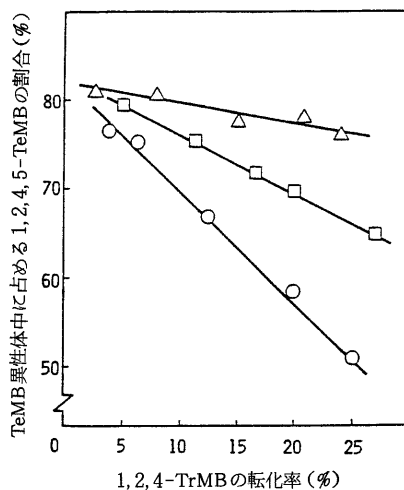


図11 1,2,4-TrMBの転化率と  
1,2,4,5-TeMB選択性の  
関係

焼成温度 ○300℃, □400℃, △550℃

られるようになる<sup>28)</sup>。

モンモリロナイト層間化合物はサポナイト層間化合物よりもB酸性は弱いですが、1,2,4-TrMBの不均化反応に対してはサポナイト層間化合物よりも4倍程度高い活性を示す<sup>29)</sup>。これはモンモリロナイト層間化合物がミクロポア構造であるため、酸点付近の反応物濃度が高められるためと考えられる。細孔構造による活性の相違は軽油の分解反応でも報告され

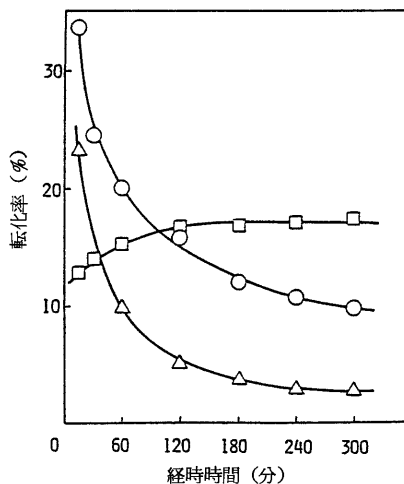


図12 1,2,4-TrMBの転化反応における  
Al-PILCの活性劣化

○ Al-PILC, □ Pd担持Al-PILC H<sub>2</sub> キャリア,  
△ Pd担持Al-PILC N<sub>2</sub> キャリア



ている<sup>49)</sup>。PILCの細孔構造は生成物の選択性や活性だけでなく活性劣化にも影響を与え、モンモリロナイト層間化合物のようなミクロポア構造の触媒ほど活性劣化しやすい。しかし、図12に示したように1, 2, 4-TrMBの不均化反応におけるモンモリロナイト層間化合物の活性劣化はスピルオーバー水素により完全に抑制される。このスピルオーバー水素による活性劣化の抑制にはPILCのL酸性が重要な働きをしていることが指摘されている<sup>50)</sup>。

## 5. おわりに

これまで述べてきたPILCは、架橋剤の種類や大きさあるいは粘土鉱物の種類を変えることにより細孔構造や分布あるいは触媒特性を制御できる可能性を有しており、新しい触媒材料として十分な魅力をもっている。これまでも興味ある触媒特性が明らかにされているが、層間内での柱の構造や柱と層との結合の仕方などといった基本的な問題に関してはまだ不明な点が多く残っている。今後、PILCの特徴を生かした反応の開発が積極的に行われ大いに発展することを期待したい。

## 文 献

- 1) J. A. Ballantine, M. Davies, I. Patel, H. Purnell, M. Rayanakon, K. J. Williams and J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.*, 26, 37 (1984); 26, 57 (1984).
- 2) J. M. Adams, D. E. Clement and P. I. Reid, *Clays Clay Miner.*, 31, 129 (1983); J. M. Adams, T. V. Clapp, D. E. Clement and P. I. Reid, *J. Mol. Catal.*, 27, 179 (1984).
- 3) M. Kawai, M. Onaka and Y. Izumi, *Chem. Lett.*, 1581 (1986).
- 4) 桜井宏昭, 卜部和夫, 泉 有亮, *触媒* 28, 398 (1985); 29, 422 (1986).
- 5) Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka and T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 1805 (1982); K. Takagi, Y. Moro-oka and T. Ikawa, *ibid.*, 567 (1985).
- 6) T. J. Pinnavaia, R. J. Raythatha, J. G. Lee, L. J. Halloran and T. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 689 (1979).
- 7) R. M. Barrer and D. L. Jones, *J. Chem. Soc.*, (A), 1531 (1970); M. M. Mortland and V. Berkheiser, *Clays Clay Miner.*, 24, 60 (1976).
- 8) 菊地英一, 深田 功, *有機合成協会誌* 42, 206 (1984); 森川 豊, *表面* 23, 217 (1985); 加藤忠蔵, 黒田一幸, *粘土科学* 26, 292 (1986); 山中昭司, *粘土科学* 3, 78 (1986); 遠藤 忠, 島田昌彦, *Petrotech.*, 10, 1012 (1987); E. Kikuchi and T. Matsuda, *Catalysis Today*, 2, 297 (1988).
- 9) 森川 豊, 伊香輪恒男, *Petrotech.*, 6, 949 (1983); 泉 有亮, 卜部和夫, 尾中 篤, *触媒* 27, 27 (1985); J. M. Adams, *Appl. Clay Sci.*, 2, 309 (1987).
- 10) N. Lahav, U. Shani and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, 26, 107 (1978).
- 11) J. Sterte, *Catalysis Today*, 2, 219 (1988).
- 12) G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clays Clay Miner.*, 12, 229 (1977).
- 13) 菊地英一, 中野雅雄, 深田 功, 森田義郎, *石油学会誌* 27, 153 (1984).
- 14) D. E. W. Vaughan, *Catalysis Today*, 2, 187 (1988).
- 15) 特公開 60-137812, 137813, 155526, 166217.
- 16) S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays Clay Miner.*, 27, 199 (1979); R. Burch and C. I. Warburton, *J. Catal.*, 97, 503 (1986); G. J. J. Bartley and R. Burch, *Appl. Catal.*, 19, 175 (1985).
- 17) T. J. Pinnavaia, M. Tzou and S. D. Landau, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4783 (1985).
- 18) S. Yamanaka, T. Doi, S. Sato and M. Hattori, *Mat. Res. Bull.*, 19, 161 (1984).
- 19) J. Sterte, *Clays Clay Miner.*, 34, 658 (1986).
- 20) C. G. Manos, M. M. Mortland and T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Miner.*, 32, 93 (1984); U.S. Patent 4510257 (1985).
- 21) S. Yamanaka, G. Yamashita and M. Hattori, *Clays Clay Miner.*, 28, 281 (1980).
- 22) S. P. Christiano and T. J. Pinnavaia, *J. Solid State Chem.*, 64, 232 (1986).
- 23) S. P. Christiano, J. Wang and T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Miner.*, 24, 1222 (1985).
- 24) 山中昭司, *日本化学会第53秋季年会講演要旨集* 3R, 11 (1986).
- 25) T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau and R. H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, 27, 143 (1984).
- 26) M. L. Occelli, S. D. Landau and T. J. Pinnavaia, *J. Catal.*, 90, 256 (1984); 104, 331 (1987).
- 27) M. L. Occelli, J. Lynch and J. V. Sanders, *J. Catal.*, 107, 557 (1987).
- 28) T. Matsuda, M. Asanuma and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, 38, 289 (1988).
- 29) T. Matsuda, H. Nagashima and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, in press.
- 30) D. Plee, A. Shutz, G. Poncelet and J. J. Fripiat, *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier, Amsterdam, 343 (1985).
- 31) A. Shutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet and J. J. Fripiat, *Proc. Inter. Clay Conf.*, Denver, 305 (1987).
- 32) G. Poncelet and A. Shutz, *Chemical Reaction in Organic and Inorganic Constrained System NATO ASI Series Ser. C* 165, 165 (1985).
- 33) 松田 剛, 長島広光, 菊地英一, 昭和62年度触媒研究発表会.
- 34) M. L. Occelli and D. H. Finseth, *J. Catal.*, 99, 316 (1986).
- 35) D. E. W. Vaughan and R. J. Lussier, *Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite*, 94 (1980).
- 36) M. L. Occelli, *Keynotes in Energy Related Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 101 (1988).
- 37) M. L. Occelli and R. J. Rennard, 188th National ACS Meeting, Philadelphia, August, 1984.



- 38) M. L. Occelli, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 553 (1983); M. L. Occelli and J. E. Lester, *ibid*, 24, 27 (1985).
- 39) 菊地英一, 松田 剛, 旭硝子工業技術奨励会研究報告 46, 111 (1985).
- 40) J. Shabtai, R. Lazar and A. G. Oblad, *Proc. 7th Congr. Catal.*, Tokyo, 828 (1980).
- 41) E. Kikuchi, T. Matsuda, H. Fujiki and Y. Morita, *Appl. Catal.*, 11, 331 (1984); E. Kikuchi, T. Matsuda, J. Ueda and Y. Morita, *ibid*, 16, 401 (1985).
- 42) T. Matsuda, M. Matsukata, E. Kikuchi and Y. Morita, *Appl. Catal.*, 21, 297 (1986); K. Urabe, H. Sakurai and Y. Izumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1074 (1986).
- 43) M. L. Occelli, J. T. Hsu and L. G. Galya, *J. Mol. Catal.*, 33, 371 (1985).
- 44) 菊地英一, 浜名良三, 中野雅雄, 竹原正治, 森田義郎, *石油学会誌* 26, 116 (1983); R. Burch and C. I. Warburton, *J. Catal.*, 97, 511 (1986).
- 45) 榎本敏行, 家本 勲, 奥原敏夫, 御園生 誠, *日本化学会誌* 6, 1097 (1985).
- 46) M. Matsumoto, M. Suzuki, H. Takahashi and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, 1 (1985).
- 47) H. G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak and H. Hatada, *Zeolites*, 2, 94 (1982).
- 48) M. L. Poustma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph, 495 (1971).
- 49) M. L. Occelli, *Catalysis Today*, 2, 339 (1988).
- 50) T. Matsuda, T. Fuse and E. Kikuchi, *J. Catal.*, 106, 38 (1987).



## 《トピックス》

# ZSM-5触媒による 廃プラスチックからの燃料油回収

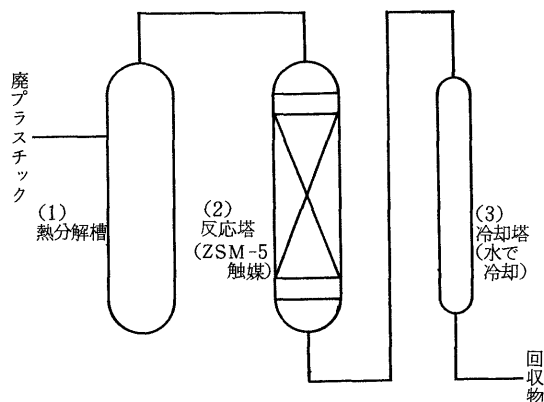
日本モービルカタリスト(株) 酒 井 敏 幸

合成ゼオライト触媒「ZSM-5」は「接触脱ろう」、  
「キシレン異性化」等、石油、石油化学工業でのプロ  
セスに広く用いられているが、この程、この「ZSM  
-5」を用いて廃プラスチックからの燃料油回収技術  
の開発に成功した。

石油化学工業の発展と共に大量のプラスチック製  
品が市場にあふれ、自動車の内装、ビデオテープ、食  
品梱包材料等に不可欠のものとなっている。しかし、  
これらプラスチック製品は使用後の処分が難しく、  
その有効利用については各方面から検討がなされて  
きた。今迄にプラスチックの熱分解について既に実  
用化されているものもあるが、多くは燃料油として  
は重油相当品しか得られず、又非常に多量のワック  
スを含んでいるため、流動性に乏しく実際の利用価  
値としてはそれ程高いものとはいえなかった。

昭和57年に始められた工業技術院の「スターダ  
スト80」プロジェクトでは、この廃プラスチックの再  
生技術が開発テーマとしてとりあげられ、その中で  
工業技術院北海道工業開発試験所がポリエチレンから  
の燃料油回収技術の開発を始めた。プロセスとして、  
一次槽でのポリエチレンの熱分解、二次槽でのゼオ  
ライトでの接触分解が考案され、ゼオライト触媒と  
して北海道産の天然ゼオライトが用いられたが、天  
然ゼオライトは活性も低く、また触媒寿命も短かい  
ためプロセスとしては商業化の見地からは目標に遠  
いものであった。ここでパラフィン系油の分解に優  
れた特性をもつ合成ゼオライト、ZSM-5が天然ゼ  
オライトに代わり用いられ、実験で良好な結果が得  
られた。回収された液体炭化水素は無色透明で流動  
性に富むものであった。このプロセスは1987年1  
月に、北海道工業開発試験所、新技術開発事業団、  
モービルオイルコーポレーション、(株)サンエスの  
四者によって特許が共同出願された。

下記に基本的なプロセスフロー及び運転条件等を  
記す。



粉碎されスクリーフイーダーでの摩擦熱で溶解  
したプラスチックが、(1)の熱分解槽に送りこまれ  
400℃程度で熱分解し気相となり、(2)のZSM-5  
触媒をもつ反応塔に入る。この反応塔でZSM-5と  
接触しガソリン、灯軽油留分に分解され、(3)の冷  
却塔で冷却され液体として回収される。更に(2)の  
反応塔で得られた分解ガスは回収され、(1)の熱分  
解槽での熱源として使用される。

	熱分解槽	接触分解反応塔
	大気圧	大気圧
圧 力	大気圧	大気圧
温度, °C	350/500	250/350
触 媒	—	ZSM-5

一例として原料にポリエチレンを用いた時に、液  
体炭化水素が62 wt%, 気体が31 wt%, 固形物そ  
の他7 wt%が得られ、そのうちの液体炭化水素は分  
析の結果、ガソリン、灯軽油留分からなることが判  
った。又最近の実験例では、得られた液体炭化水素  
はガソリン留分が63 vol%, 灯油留分・27 vol%, 軽  
油留分・10%を含んでいた。

これらの実験結果から判断すると、合成ゼオライ  
ト触媒「ZSM-5」を使ったプラスチックからの燃  
料油回収技術は、従来の熱分解だけによる技術に比  
べ回収された燃料油の品質が非常に高く、様々な用  
途に使えること、及び回収されたガス分は、分解す



るのに要する総熱量に当たること、それ故理論的に分解に要する熱源は自主供給型となっていることが判明した。現在この基本プロセスを基に商業化に向けての開発が進んでおり、パイロットプラントの設置及び、それを用いての運転条件（反応温度、触媒寿命等）の検討が目下の課題となっている。

本年2月にこのテクノロジーがNHKで放送されて以来、様々なテレビ局、新聞等での報道が続き、それ以後、各方面からの問い合わせが数多く寄せられており、廃プラスチック回収技術に対する関心の高さがうかがわれる。

---

### 《春の学会から》

#### Materials Research Society 1988 Spring Meeting (Reno, Nevada)

(1988年4月5日～9日)

- H2-10 Designing Zeolites as Precursors for Alumino-silicate Based Ceramics (E. I. du Pont de Nemours and Company) ○ M. A. Subramanian, D. R. Corbin, K. G. Ewsuk, and U. Chowdhry
- H10-5 Formation and Characterization of Inorganic Membranes from Zeolite-Amorphous Microcomposites (Univ. New Mexico, Dept. Chem. and Sandia National Lab.\*) ○ T. Bein, K. Brown, P. Enzel and C. J. Brinker\*



## 文献紹介

カリフォルニア・ボロンにおける玄武岩中の Na 粘土-沸石類

Sodic clay-zeolite assemblage in basalt at Boron, California.

Wise, W. S. and W. D. Kleck, *Clays and Clay Minerals*, **36**, 131 (1988)

カリフォルニア・ボロンの礫砂床直下に位置する玄武岩溶岩の空隙中より、粘土鉱物、Na沸石、Fe・Sb硫化物、それに硼素鉱物が産出する。代表的な鉱物は、Phillipsite, Clinoptilolite, Analcime, Herschelinite, Saponite, Pyrrhotite 等である。これらの鉱物は続成鉱物であり、玄武岩とその間隙水との反応により生成した。その際間隙水の組成は、その上位に位置したNa-B塩湖により支配されていたと思われる。また、Clinoptilolite 上に成長したNa-Heulanditeの存在は、間隙水の組成が、熱水活動によりさらにNaに富んだ事を示唆する。(渡部)

DSDP Site 445/446(北西太平洋、大東リッジ、海盆地域)の砂岩中の沸石の化学組成と起源

Chemistry and origin of zeolites in sandstone at DSDP Sites 445 and 446, Daito Ridge and Basin Province, northwest Pacific.

Lee, Y. I., *Chemical Geology*, **67**, 261 (1988)

DSDP Site 445, 446から得られた、中期中新世の安山岩質凝灰質砂岩中から、Clinoptilolite, Heulanditeがセメントとして産出する。これらは火山ガラス及び生物源シリカを起源とし、 $\text{Na}^+$ アクティビティーの高い間隙水中で生成したと考えられる。また埋没深部に向かってのClinoptiloliteとHeulanditeのAnalcimeへの転移に必要な $\text{Na}^+$ イオンも、この間隙水がもたらしたと考えられる。(渡部)

吸着種及び温度変化によるZSM-5の格子構造の変化についての超高分解能 $^{29}\text{Si}$ 固体MAS NMR研究  
Ultra-High-Resolution  $^{29}\text{Si}$  Solid-State MAS NMR Investigation of Sorbate and Temperature-Induced Changes in the Lattice Structure of Zeolite ZSM-5

C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, G. J. Kennedy and G. E. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3373 (1988)

高純度、高結晶性、高SiのZSM-5試料を調製し、NMR測定パラメータを精密に最適化することによって線幅の非常に狭い超高分解能 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトルを得ることが可能となる。24の可能な共鳴線の内、21のシグナルを分離して観測できる。この超高分解能スペクトルを用いることによって温度変化あるいは有機吸着種の存在によって誘起される格子構造の変化を明瞭に観測することが可能となる。monoclinic(24の結晶学的に不等価なTサイト)とorthorhombic(12の結晶学的に不等価なTサイト)の変化が355℃と357℃の間で生じ、p-キシレンがあると単位格子当たり約2分子の時その変化が完全に進行する。この二種類の効果を独立にあるいは複合させて変化させ、スペクトルの変化を調べた。その結果をもとに三次元状態図を作成する試みを行っている。アセチルアセトンやその他の吸着種による構造変化についても記述されている。(黒田)



# 文献紹介

## ZEOLITES (目次)

### Vol. 8, No. 1 (1988)

A. Mössbauer study of ZSM-5-type ferrisilicates  
A. Meagher, V. Nair, and R. Szostak . . . . . p. 3  
ZSM-5 型フェリシリケートのメスバウアー分光

Vanadium-zeolite catalysts for the ammoxidation  
of xylenes

F. Cavani, F. Trifiro, P. Jirů, K. Habersberger, and  
Z. Tvarůžková. . . . . p. 12  
バナジウムゼオライト触媒を用いたキシレンのアンモ  
キシデーション

Characterization of the sorption of mono-, di-, and  
trimethylamine in zeolite H-rho by deuterium n.m.r.  
A. J. Vega and Z. Luz. . . . . p. 19  
H-rhoゼオライト内に吸着したモノ-, ジ-, トリメチル  
アミンの重水素 NMR を用いたキャラクタリゼーション

Diffusion of C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> normal paraffins in silicalite  
D. T. Hayhurst and A. R. Paravar . . . . . p. 27  
シリカライトにおける C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> ノルマルパラフィンの拡散

Acid properties of NaHZSM-5 zeolites of various  
Si/Al ratios and of Na-HZSM-11 zeolite studied by  
i.r. spectroscopy

J. Datka and Z. Piwowska. . . . . p. 30  
さまざまな Si/Al 比の NaHZSM-5 型ゼオライトと Na  
HZSM-11 型ゼオライトの IR 分光法による酸特性の研究

The sorption of *p*-xylene in ZSM-5

R. E. Richards and L. V. C. Rees. . . . . p. 35  
ZSM-5 型ゼオライトへの *p*-キシレンの吸着

A new experimental technique for measurement of  
intracrystalline diffusivity

M. Eic and D. M. Ruthven. . . . . p. 40  
結晶内拡散測定における新実験法

Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite  
BETA from aluminosilicate gels containing alkali  
and tetraethylammonium ions

J. Perez-Pariente, J. A. Martens, and P. A. Jacobs  
. . . . . p. 46  
アルカリイオンおよびテトラエチルアンモニウムイオンを  
含むアルミノシリケートゲルからの BETA 型ゼオライト合  
成効率におよぼす要因

Reactions of alcohols with hydrogen sulphide over  
zeolites: II. Activity of faujasite-type and ZSM-5  
zeolites in the reaction of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> alcohols with  
H<sub>2</sub>S

M. Ziolek, J. Kujawa, and P. Decyk . . . . . p. 54  
ゼオライト触媒を用いたアルコール類と硫化水素の反応:  
II. C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> アルコール類と H<sub>2</sub>S の反応におけるフ  
ォーサイト型, ZSM-5 型ゼオライトの触媒活性

Factors affecting the synthesis of zeolite Theta-  
1/Nu-10

R. A. le Febre, H. W. Kouwenhoven, and H. van  
Bekum. . . . . p. 60  
Theta-1/Nu-10ゼオライト合成に影響する要因

A liquid phase chromatographic study of sorption  
and diffusion of glucose and fructose in NaX and  
KX zeolite crystals

C. B. Ching and D. M. Ruthven . . . . . p. 68  
液相クロマトグラフィーを用いた NaX および KX 型ゼオ  
ライト結晶内におけるグルコースとフルクトースの吸着およ  
び拡散の研究

The framework topology of zeolite EU-1

N. A. Briscoe, D. W. Johnson, M. D. Shannon, G. T.  
Kokotailo and L. B. McCusker . . . . . p. 74  
EU-1 型ゼオライト骨格におけるトポロジー

Growth of large crystals of ZSM-5 zeolite

J. Kornatowski . . . . . p. 77  
ZSM-5 型ゼオライトの大結晶成長

Solid-state exchange in zeolites: Part I. Alkaline  
chlorides/ZSM-5

H. K. Beyer, H. G. Karge and G. Borbély . . . . p. 79  
ゼオライトにおける固相交換反応: Part 1. 塩化アルカリ  
金属/ZSM-5

Aluminium distribution in large ZSM-5 crystals  
K.-J. Chao and J.-Y. Chern . . . . . p. 82  
ZSM-5 型ゼオライトの大結晶中におけるアルミニウムの  
分布状態

### Vol. 8, No. 2 (1988)

Whiteness in zeolite A prepared from Shirasu volca-  
nic glass

A. Yoshida and K. Inoue. . . . . p. 94  
シラス火山性ガラスから合成した A 型ゼオライトの白色性

Effect of the pretreatment temperature on the  
catalytic activity of ZSM-5 zeolites

Y. Sendoda and Y. Ono . . . . . p. 101  
ZSM-5 型ゼオライトの触媒活性への前処理温度の影響

Synthesis of large uniform crystals of ZSM-5

S. Z. Chen, K. Huddersman, D. Keir and L. V. C.  
Rees . . . . . p. 106  
大きくて均一な ZSM-5 型ゼオライト結晶の合成

Introduction of Fe(III) ions in cationic positions of  
HZSM-5 by a solid-state reaction, Fe(III) cations  
in HZSM-5, and Fe(III) lattice ions in ferrisilicate  
A. V. Kucherov and A. A. Slinkin. . . . . p. 110  
HZSM-5 型ゼオライトの陽イオンサイトへの固相反応によ  
る Fe(III) イオンの導入, HZSM-5 中の Fe(III) イオンと  
フェリシリケート骨格中の Fe(III) イオン



Structure of defects in  $\gamma$ -irradiated ZSM-5 and Y zeolites: an e.s.r. study

B. Wichterlová, J. Nováková and Z. Prášil . . . p. 117  
 $\gamma$ 線照射したZSM-5およびY型ゼオライトにおける格子欠陥: ESRによる研究

Vitrification of zeolite Y in the TEM

R. Csencsits and R. Gronsky . . . . . p. 122  
 TEM測定におけるY型ゼオライトの透明度

Long-chain polyamines and amine-boric acid pairs as templates for the synthesis of porous tectosilicates  
 R. P. Gunawardane, H. Gies and B. Marler . . . p. 127  
 長鎖ポリアミンおよびアミンとホウ酸のペアをそれぞれテンプレートに用いた多孔性テクトシリケートの合成

Correlations between lattice structures of zeolites and their  $^{29}\text{Si}$  MAS n.m.r. spectra: zeolites KZ-2, ZSM-12 and Beta

C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, C. T. Pasztor, G. E. Barlow and S. Bradley . . . . . p. 132  
 KZ-2, ZSM-12, Beta型ゼオライトにおける結晶構造と $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMRスペクトルの関係

Acidity and catalytic activity of SAPO-5 and AlPO-5 molecular sieves

S. G. Hedge, P. Ratnasamy, L. M. Kustov and V. B. Kazansky . . . . . p. 137  
 SAPO-5およびAlPO-5モレキュラーシーブにおける酸性質と触媒活性

FT<sub>I.R.</sub> studies of copper-containing Y zeoliers:

Part 1. Location of copper(I)-carbonyl complexes  
 J. Howard and J. M. Nicol . . . . . p. 142

FT-IRを用いた銅含有Y型ゼオライトの研究: Part 1. 銅(I)-カルボニル錯体の位置

Calorimetric study on the state of benzene and cyclopentane sorbed on H-ZSM-5 with different Si/Al ratios

H. Thamm, H.-G. Jerschewitz and H. Stach . . . . . p. 151  
 さまざまなSi/Al比のHZSM-5型ゼオライトに収着したベンゼンとシクロペンタンの熱的研究

Preliminary studies on the synthesis of alkaline-free large crystals of ZSM-5

U. Mueller and K. K. Unger . . . . . p. 154  
 アルカリ金属を含まないZSM-5型ゼオライトの大結晶合成に関する予備研究

Nitrosamine production during AlPO<sub>4</sub> synthesis  
 N. J. Tapp, D. M. Bibby and N. M. Milestone . . . . . p. 157

AlPO<sub>4</sub>合成時におけるニトロアミンの生成

## お知らせ

### CALL FOR PAPERS

#### ZEOLITES FOR CHEMICAL SYNTHESIS (Fuels and Petrochemicals Division)

Session I Chairman  
 Dr. Y. Y. Huang  
 Mobil R&D Corporation  
 Billingsport Road  
 Paulsboro, NJ 08066  
 (609) 423-1040 Ext. 2665

Session II Chairman  
 Dr. J. A. Amelse  
 Amoco Chemical Company  
 P. O. Box 400  
 Naperville, IL 60566  
 (312) 420-5160

AICHe Spring National Meeting  
 Houston, TX  
April 2-6, 1989

Since their original use as catalysts in refining operations, zeolites have found increasing use for chemical synthesis. In addition to traditional isomerization, disproportionation, oligomerization, and alkylation reactions, zeolites are finding new use for chlorination reactions, Beckmann rearrangements, the synthesis of amines, etc. Submissions for presentations on any of these areas of research is welcome.

Two sessions will be held. Please submit titles and abstracts by October 1, 1988 to either of the session chairmen.



## 《国際会議から》

**International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergents Builders**

1988年9月4日～8日, Würzburg, 西ドイツ

## プログラム

**Scientific Program - Oral Presentations**

Monday, September 5, 1988

## Session I

## 8.30 INVITED LECTURE:

J.A. Rabo, Union Carbide Corporation, Tarrytown, New York, USA.

"New directions in zeolite catalysis. Catalysis with new generation aluminophosphate type molecular sieves".

## 9.30 Coffee break

10.00 J.A. Martens and P.A. Jacobs, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.

"Relations between paraffin isomerization capability and pore architecture of bifunctional zeolite catalysts".

10.30 F. Fajula, M. Lambret and F. Figueras, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier, France.

"Respective influences of the geometric and chemical factors in the conversion of aromatics over acidic zeolites".

11.00 G.O. Tsitsishvili, G.O. Chivadze, G.S. Chkheidze, L.Z. Chkheidze and V.V. Khakhnelidze, Georgian Academy of Sciences, Tbilisi, USSR.

"Investigation of alkylation on zeolites".

11.30 J.-H. Kim, S. Namba and T. Yashima, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan.

"Para-selectivity of pentasil zeolites".

12.00 E. Min and M.-Y. He, China Petrochemical Corporation, Beijing, Peoples Republic of China.

"Hydrocarbon catalysis on pillared clays".

## 12.30 Lunch

14.30 K.H. Steinberg, U. Mroczek and F. Röbner, Karl-Marx-Universität, Leipzig, GDR.

"Hydrogen-spillover in the conversion of n-alkanes on zeolites".

15.00 H. Lechert, C. Bezouhanova\*, C. Dimitrov\* and V. Nenova\*, University of Hamburg, FRG, \*University of Sofia, Bulgaria.

"Selective formation of cyclohexene from 2-propanol on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios".

15.30 P.J. Grobet, H. Geerts, M. Tielen, J.A. Martens and P.A. Jacobs, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.

"Framework and non-framework Al species in dealuminated zeolite Y".

## 16.00 Coffee break

16.30 C.A. Fyfe, G.T. Kokotailo, H. Strobl, H. Gies, G.J. Kennedy, C.T. Pasztor and G.E. Barlow, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada.  
"The effect of sorbates and elevated temperatures on the structures of some zeolite catalysts".**Scientific Program - Oral Presentations**

Monday, September 5, 1988

## Session II

## 8.30 INVITED LECTURE:

W. Schirmer, K. Fiedler, H. Stach and M. Suckow, Academy of Sciences of the GDR, Berlin-Adlershof, GDR.

"Fundamental research and modeling for a technical process of selective adsorption of n-paraffins ("Parex" process of DDR)".

## 9.30 Coffee break

10.00 B.F. Mentzen, Université Claude-Bernard, Lyon I, Villeurbanne, France.

"Modeling diffusion pathways in MFI materials by time resolved powder diffraction techniques".

10.30 K. Hashimoto, T. Masuda and M. Kawase, Kyoto University, Kyoto, Japan.

"Measurements of intracrystalline diffusivities of HSZM-5 zeolite at higher temperatures and predictions of shape selectivity".

11.00 E. Aust, W. Hilgert and G. Emig, University of Erlangen-Nürnberg, Erlangen, FRG.

"Measurement of hydrocarbon diffusion coefficients in a non-isobaric chromatographic column of zeolite crystal powder".

11.30 M. Bülow, B. Röhl-Kuhn and P. Struve, Academy of Sciences of the GDR, Berlin-Adlershof, GDR.

"Sorption kinetics of aromatics on pentasil molecular sieves".

12.00 B. Boddenberg, R. Burmeister and G. Spaeth, University of Dortmund, FRG.

"A comparative study by deuteron solid state NMR spectroscopy on the dynamics of benzene and olefins in faujasite and mordenite type zeolites".

## 12.30 Lunch

14.30 T. Huizinga, C.A. Emeis, J.M. Nanne, W.H.J. Stork and M.F.M. Post, Shell Research B.V., Amsterdam, the Netherlands.

"An infrared and catalytic study of isomorphous substitution in pentasil zeolites".

15.00 I. Kiricsi and H. Förster\*, Jozsef Attila University, Szeged, Hungary; \*University of Hamburg, FRG.



"Formation of carbocations from  $C_6$  compounds in zeolites".

15.30 A. Auroux, Z.C. Shi and Y. Ben Taarit, Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, France.

"Calorimetric investigation of the acidity of dealuminated Y type zeolites using various basic probes".

16.00 Coffee break

16.30 J. Liang, S. Zhao, H. Li, W. Guo and M. Ying, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Peoples Republic of China.

"Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for MTO".

17.00 K.-j. Chao and L.-j. Leu, Tsinghua University, Hsinchu, Taiwan.

"Catalytic and physical properties of silicon-substituted  $AlPO_4$ -5 molecular sieve".

## Scientific Program - Oral Presentations

Tuesday, September 6, 1988

### Session I

8.30 INVITED LECTURE:

C.J. Groenenboom, Akzo Chemie B.V., Amsterdam, the Netherlands.

"Zeolite structures and their role in catalytic cracking".

9.30 Coffee break

10.00 E. Jacquinot, F. Raatz, A. Macedo and Ch. Marcilly, Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, France.

"Evaluation in FCC of non-commercial modified large pore zeolites".

10.30 S. Carlidge, R.L. Cotterman\* and M.L. Howes\*, Grace GmbH, Worms, FRG; \*W.R. Grace & Co., Columbia, Maryland, USA.

"The acidity of a modified faujasite structure, zeolite CSZ-1".

11.00 M.L. Occelli and J.V. Stencel\*, Unocal Corporation, Brea, California, USA; \*Kentucky Center for Energy Research, Lexington, Kentucky, USA.

"Dual function cracking catalysts (DFCC) with high tolerance to metals deactivation".

11.30 E.S. Shpiro, G.J. Tuleuova, V.I. Zaikovskiy, O.P. Tkachenko, T.V. Vasina, O.V. Bragin and Kh.M. Minachev, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, USSR.

"Highly dispersed Pt and Pt-Cr clusters in pentasils and their activity in ethane transformations".

12.00 N.S. Gnep, J.Y. Doyemet and M. Guisnet, University of Poitiers, France.

"Aromatization of propane and propene on mixtures of HZSM-5 and  $Ga_2O_3$ ".

## Scientific Program - Oral Presentations

Tuesday, September 6, 1988

### Session II

8.30 INVITED LECTURE:

E. Roland, Degussa AG, Hanau, FRG.

"Industrial production of zeolites".

9.30 Coffee break

10.00 A. Tißler, P. Polanek\*, U. Gierbach \*\*, U. Müller and K.K. Unger, Johannes Gutenberg University, Mainz, FRG; \*BASF AG, Ludwigshafen, FRG; \*\*Hoechst AG, Frankfurt, FRG.

"Control of catalytic properties of HZSM-5 made by fast and template-free synthesis".

10.30 A.G. Pelmenschikov and G.M. Zhidomirov, Institute of Catalysis, Novosibirsk, USSR.

"Zeolites: Mechanisms of synthesis, ionic exchange and thermal reconstruction. A quantum chemical approach".

11.00 R. Vetrivel, C.R.A. Catlow, E.A. Colbourn\* and M. Leslie \*\*, University of Keele, UK; \*ICI Chemicals and Polymers Group, Runcorn, UK; \*\*SERC, Daresbury, UK.

"Computer simulation of zeolites for the comparative evaluation of acidic properties".

11.30 H. Förster, W. Frede\* and G. Peters\*\*, University of Hamburg, FRG; \*Valvo Application Laboratories, Hamburg, FRG; \*\* H.F. & Ph.F. Reemtsma GmbH & Co., Hamburg, FRG.

"Probing the hydrogen sorption states in zeolites A by infrared spectroscopy and low-temperature gas chromatography supplemented by theoretical calculations".

12.00 S. Schubert, H.M. Zithen, F. Schmidt\*, A.X. Trautwein, H.-X. Li \*\*, J.A. Martens\*\* and P.A. Jacobs\*\*, Medical University of Lübeck, FRG; \*Süd-Chemie AG, Bruckmühl, FRG; \*\* Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.

"Structural analysis of calcined FAPO-5".

## Scientific Program - Oral Presentations

Wednesday, September 7, 1988

### Session I

8.30 INVITED LECTURE:

P.A. Jacobs, J.M. Jacobs and R. Parton, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.

"Shape selective catalysis in zeolites with organic substrates containing oxygen".

9.30 Coffee break

10.00 Y.F. Chu and C.F. Keweshan, Engelhard Corporation, Edison, New Jersey, USA.

"Control of pore-opening size of zeolites".



10.30 Y. Yan, J. Verbiest, E. Vansant, J. Philippaerts and P. de Hulsters, University of Antwerp, Wilrijk, Belgium. "A new structural modification technique for zeolites: Chemisorption of  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ".

11.00 B. Wichterlová, Š. Beran, L. Kubelková, J. Nováková, A. Smiesková\* and K. Sebik\*, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, CSSR; \*Research Institute for Oil and Hydrocarbon Gases, Bratislava, CSSR.

"Preparation of NiHZSM-5 catalyst for isomerization of  $\text{C}_8$  aromatics. Solid-state incorporation of nickel, its location and state".

11.30 Y. Yang, X. Guo, M. Deng, L. Wang and Z. Fu, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Peoples Republic of China.

"The characterization of modified ZSM-5 catalysts prepared via solid state reaction for propane aromatization".

12.00 A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, USSR Academy of Sciences, Moscow, USSR.

"Modification of high-silica zeolites: Introduction of transition metal cations by a solid state reaction".

12.30 Lunch

### Scientific Program - Oral Presentations

Wednesday, September 7, 1988

#### Session II

#### 8.30 INVITED LECTURE:

L.V.C. Rees, Imperial College of Science and Technology, London, UK.

"Calcium and magnesium exchange in Na-A, Na-X and their precursor gels".

9.30 Coffee break

#### 10.00 INVITED LECTURE:

M. J. Schwuger and M. Liphard, Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG.

"Fundamentals of phosphate substitution in detergents by zeolites".

11.00 W. Leonhardt and B.-M. Sax, Degussa AG, Hanau, FRG.

"Zeolite A - Builder for liquid detergents?".

11.30 H. Upadek and P. Krings, Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG.

"Development and performance of zeolite-built non-phosphate detergents".

12.00 H.K. Beyer, G. Borbély, P. Miasnikov\* and P. Rózsa\*\*, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary; \*Institute of Building Science, Budapest, Hungary; \*\*Technical University of Budapest, Hungary.

"Improvement of fire resistance of constructional elements in buildings - A new potential large-scale application of zeolites".

12.30 Lunch

### Scientific Program - Poster Presentations

Wednesday, September 7, 1988

Poster Session (14.30 - 17.30)

C. Rodriguez, J. de la Cruz and R. Roque-Malherbe\*, University of Havana, Cuba; \*National Center for Scientific Research, Havana, Cuba.

"Statistical Physics of Gas Adsorption in Molecular Sieves".

J. Oláh, J. Papp\*, Á. Mészáros-Kis\*, Gy. Mucsy and D. Kalló\*, Research Centre for Water Resources Development, Budapest, Hungary; \*Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary.

"Simultaneous separation of suspended solids, ammonium and phosphate ions from wastewater by modified clinoptilolite".

J. Philippaerts and E.F. Vansant, University of Antwerp, Wilrijk, Belgium.

"FTIR-Photoacoustic Spectroscopy (FTIR-PAS): A useful technique for the study of strong physically sorbed molecules".

P.Y. Chen, S.J. Chu, N.S. Chang, T.K. Chaung and L.Y. Chen, Union Chemical Laboratories, Hsinchu, Taiwan.

"A new catalyst for MIBK synthesis: Palladium on ZSM 5 zeolite".

K.-P. Lillerud and M. Stöcker\*, University of Oslo, Blindern, Norway; \*Center for Industrial Research, Blindern, Norway.

"Dealumination of the zeolites offretite and erionite studied by solid state  $^{29}\text{Si}$ - and  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR".

J. Kornatowski, M. Rozwadowski, A. Gutsze\* and K. Wiśniewski, N. Copernicus University, Toruń, Poland; \*Medical Academy, Bydgoszcz, Poland.

"Adsorption properties of large crystals of ZSM-5 zeolite in dependence on the degree of dealumination".

A. Laktić, J. Mühl, I. Beck and M. Beer, INA-Research and Development, Zagreb, Yugoslavia.

"Gas oil dearomatization by adsorption".

Gy. Onyestyák, J. Papp, jr. and D. Kalló, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary.

"Acetylene hydration on zeolite catalysts: An i.r.-spectroscopic study of the surface species".

Á. Mészáros-Kis and J. Valyon, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary.

"Preparation and characterization of MoH-Y zeolites".

Ch. Minchev, V. Kanazirev, V. Mavrodinova, V. Penchev and H. Lechert\*, Institute of Organic Chemistry, Sofia, Bulgaria; \*University of Hamburg, FRG.

"On the nature of the catalytic activity of SAPO-5".



N.S. Chang, C.C. Chen, S.J. Chu, N.Y. Chen and T.K. Chuang, Union Chemical Laboratories, Hsinchu, Taiwan.

"Acidity effect of ZSM-5 zeolites on phenol methylation reaction".

A. Endoh, K. Nishimiya, K. Tsutsumi and T. Takaishi, Toyohashi University, Toyohashi, Japan.

"Galliation and  $^{18}\text{O}$ -exchange reactivities of ZSM-5 and ZSM-11".

H.M. Zithen and A.X. Trautwein, Medical University of Lübeck, FRG.

"Thermal decomposition of iron pentacarbonyl in zeolites of faujasite-type: A Mössbauer study of the influence of inert gas, various Si/Al-ratios and multiple decomposition steps".

O. Zakhariyeva-Pencheva, M. Grodzicki\* and H. Förster\*\*, University of Sofia, Bulgaria; \*Institute of Theoretical Physics, University of Hamburg, FRG; \*\*Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, FRG.

"Self-consistent-charge  $X_\alpha$  calculations on sorption complexes of nitrous oxide attached to transition metal occupied zeolite clusters".

Z. Tvaruzková, M. Tupá, P. Jiru, A. Nastro\*, G. Giordano\* and F. Trifirò \*\*, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Prague, Czechoslovakia; \*University of Cosenza, Italy; \*\*University of Bologna, Italy.

"Surface and catalytic properties of the new zeolite type LZ 132".

D.H. Chen, Institute of Commerce, Hangzhou, Peoples Republic of China.

"Prediction of adsorption constants by the method of increments of functional groups".

E. Carson, E.M. Cooke, J. Dwyer, A. Hinchliffe and P.J. O'Malley, UMIST, Manchester, UK.

"Molecular orbital calculations on the structural and acidic characteristics of ALPO, SAPO and MeAPO molecular sieves".

D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, F. Roessner and K.H. Steinberg, Karl-Marx-University, Leipzig, GDR.

"NMR and IR studies on zeolites of erionite-type".

A. Jentys and J.A. Lercher, Technical-University of Vienna, Austria.

"IR study of the adsorption of benzene on HZSM-5".

V.R. Choudhary and A.S. Mamman, National Chemical Laboratory, Pune, India.

"Sorption/diffusion of liquid cumene in ZSM-5 zeolites using a novel volumetric apparatus".

W.M. Meier and D.H. Olson\*, ETH-Zentrum, Zürich, Switzerland; \*Mobil R & D Corporation, Princeton, New Jersey, USA.

"News on zeolite structure types".

M. Bülow, J. Caro, B. Röhl-Kuhn and B. Zibrowius, Academy of Sciences, Berlin-Adlershof, GDR.

"Molecular mobility of aromatics in pentasil molecular sieves".

A. de Mallmann and D. Barthomeuf, Université Paris VI, Paris, France.

"Influence of the basicity of faujasites on the properties of supported platinum particles".

K.A. Becker and S. Kowalak\*, Fritz-Haber-Institut, Berlin (West), FRG; \*A. Mickiewicz University, Poznań, Poland.

"Zeolite catalysis modified with fluorine".

C. Plog, J. Haas and J. Steinwandel, Dornier System GmbH, Friedrichshafen, FRG.

"PtRh-doped zeolites as three-way-catalysts: SIMS analysis as a tool for the selection of suitable zeolite types".

A. Yoshida and K. Inoue, Government Industrial Research Institute, Kyushu, Japan.

"Investigation of USY by D.T.A. after injection of water vapor".

G.T. Kokotailo, L. Riekert and A. Tißler, University of Karlsruhe, FRG.

"Phase transformations and changes in lattice parameters of ZSM-5 as a function of Al-content and temperature".

## Scientific Program - Oral Presentations

Thursday, September 8, 1988

### Session I

#### 8.30 INVITED LECTURE:

W. Hölderich, BASF AG, Ludwigshafen, FRG.

"The use of zeolite catalysts for synthesis of nitrogen-containing organic intermediates".

#### 9.30 Coffee break

10.00 M. Laniecki, A. Mickiewicz, University Poznań, Poland.

"Propylene metathesis reaction over Mo/Y-zeolites".

10.30 I.M. Harris, J. Dwyer, A.A. Garforth and C.H. McAteer\*, The University of Manchester, UK; \*BP Research Centre, Sunbury-on-Thames, UK.

"Molybdenum oxide modified pentasil zeolites".

11.00 K.V.R. Chary, V. Venkata Rao and S. Narayanan, Regional Research Laboratory, Hyderabad, India.

"Dispersion and hydrodesulfurization studies of molybdenum zeolites".



11.30 M. Ziolek, P. Decyk, M. Derewiński\* and J. Haber\*, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland; \* Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland.

"Transformation of ethanethiol over zeolites".

12.00 G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, V. Iliev\*, E. Ignatzek and A. Andreev\*, University of Bremen, FRG; \*Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.

"Study of the oxidations of ethanethiol and ethylbenzene, and of the quadricyclane norbornadiene valence isomerization on NaX encapsulated Co(II)-phthalocyanine".

#### 12.30 Lunch

14.30 E. Dumitriu, B. Nicolae, V. Hulea, I. Sandulescu\*, K. Yousef\*\* and S. Oprea, Polytechnic Institute of Jassy, Jassy, Romania; \*Polytechnic Institute of Bucharest, Romania; \*\*The Queen's University of Belfast, Northern Ireland.

"Acrolein synthesis by aldol condensation using ZSM-5".

15.00 J.M. Jacobs, T. Verhelle and P.A. Jacobs, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.

"Attempt to optimise the catalytic synthesis of cresol isomers over zeolites".

### Scientific Program - Oral Presentations

Thursday, September 8, 1988

#### Session II

#### 8.30 INVITED LECTURE:

J.A. Johnson, and A. Oroskar, UOP Inc., Des Plaines, Illinois, USA.

"Sorbex technology for industrial scale separations".

#### 9.30 Coffee break

10.00 V. Solinas, R. Monaci, E. Rombi and M. Morbidelli, University of Cagliari, Italy.

"Separation of methylnaphthalene isomers on X and Y zeolites".

10.30 G. Reiß, Bayer AG, Leverkusen, FRG.

"Oxygen enrichment of air with molecular sieve zeolites by means of the PSA-VSA technique".

11.00 R. Schöllner, Karl-Marx-University, Leipzig, GDR. "Properties of hydrothermally low damaged 5 A and 10 X zeolites".

11.30 D.H. Lin, V. Ducarme, G. Coudurier and J.C. Vedrine, Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, France.

"Adsorption and diffusion of different hydrocarbons in MFI-type zeolite of different particle sizes".

12.00 U. Müller and K.K. Unger, Johannes Gutenberg University, Mainz, FRG.

"High resolution sorption studies of argon and nitrogen on large crystals of aluminophosphate  $AlPO_4-5$  and zeolite ZSM-5".

#### 12.30 Lunch

14.30 R. Myrdal and S. Kolboe, University of Oslo, Norway.

"Selective reduction of nitric oxide over zeolite-supported iridium catalyst".

15.00 J. Haas, J. Steinwandel and C. Plog, Dornier System GmbH, Friedrichshafen, FRG.

"Metal-doped zeolites for selective catalytic reduction of nitrogen oxides in combustion gases".

15.30 D.E.W. Vaughan, President of the International Zeolites Association.

Closing Remarks.



## お知らせ

## 第4回ゼオライト研究発表会

近年、ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究がめざましい発展を遂げつつあります。ゼオライトの領域は急速に拡大し、わが国のゼオライト科学の研究も広範な分野で益々活発に行なわれています。ゼオライト研究発表会は、過去3回にわたり、ゼオライトに関連した全ての分野からの多数の研究発表と活発な討論の場を提供し、学際的な交流を深めて参りました。今秋も「第4回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で開催いたします。基礎から応用にわたる広範な分野から、ゼオライトに関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることが期待されます。奮ってご参加下さい。

**主催** ゼオライト研究会

**共催等** 化学工学協会、触媒学会、石油学会、石油技術協会、日本イオン交換研究会、日本化学会関東支部、日本岩石鉱物鉱床学会、日本鉱物学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本油化学協会（順不同）

**日時** 11月21日(月)、22日(火)

**会場** 上智大学図書館 9階L-921, 8階L-812  
(東京都千代田区紀尾井町7-1, JR中央線  
および地下鉄丸の内線四谷駅前)

**テーマ** ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

**講演の種類** 1) 特別講演(2件予定)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。従って、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい。30分程度)、3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)。

**講演申込締切** 9月5日(月)

講演申込: 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号)を任意の用紙に記入し、下記あ

てにご郵送願います。

**申込先** 〒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 ゼオライト研究会 研究発表会係

**登録費** 会員(主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属する者を含む) 3,000円、学生 1,000円、非会員 5,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

**講演予稿原稿締切** 10月31日(月) 9月末日までに所定の原稿用紙を送ります。

**懇親会** 11月21日(月) 講演終了後上智大学内で。会費 3,000円の予定。

**問い合わせ先** 〒102 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部化学科 瀬川幸一(電話 03-238-3452)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬(電話 03-812-2111 内線7258)、〒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)または〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学理学部地質学教室 渡部芳夫(電話 03-812-2111 内線4523)

**旅費援助候補者の募集について**

本研究会では昨年と同様に、地方の会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため、旅費の援助を行ないます。旅費の援助を希望される方は下記の要領でご応募下さい。

—記—

**応募資格** 若手の本研究会個人会員で講演を行なう者。但し、東京近郊の者を除く。

**援助額** 宿泊費を除く往復旅費実費。但し、打ち切り額を4万円とする。

**採用人数** 約5名を予定。

**応募要領** B5用紙1枚に、氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月5日締切)に上記ゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。



## 触媒ミニシンポジウム 「日本のゼオライト触媒における オリジナリティー」

主 催 石油学会

協 賛 ゼオライト研究会ほか

日 時 昭和63年9月14日(水)

13:00~17:00 (講演)

17:00~18:30 (懇親会)

会 場 上智大学図書館 9階L921(東京都千代田区  
紀尾井町7-1)

交 通 JR線・丸の内線「四谷駅」下車

### プログラム

1. CVD法によるゼオライト細孔入口径の精密制御  
名古屋大学工学部 丹羽 幹
2. ゼオライトの結晶粒子径の制御と触媒としての  
応用

旭化成工業(株)化成品開発研究所 石田 浩

3. 新しい酸触媒機能を持つ鉄担持ゼオライト

出光興産(株)中央研究所 日高節夫

4. 分子形状選択性触媒を利用したメチルアミン製  
造プロセス

日東化学工業(株)事業企画部 深津道夫

参加費 石油学会又は協賛学会の正会員(個人会員)

3,000円

” 学生会員 1,000円

上記以外の場合 5,000円

懇親会 2,500円

申込方法 社団法人石油学会 伊藤宛

〒171 東京都豊島区西池袋3-27-12

電話 03-988-2961 FAX. 03-981-0566

申込書又は葉書等下記事項を記入のうえ、上記宛申し込み下さい。

①参加者氏名、②連絡先(機関名・所属・住所・電話番号)、③個人会員・学生会員の場合は学会名及び会員番号、④懇親会参加の有無、⑤会費の合計金額、⑥送金方法(現金書留か、振込かを記入)

送金方法 現金書留あるいは下記銀行に振り込みに  
てご送金下さい。

三菱銀行 池袋支店 社団法人石油学会

普通預金口座No.4630709

締切日 昭和63年9月9日(金)

## 第4回日本イオン交換研究発表会

主 催 日本イオン交換研究会

協 賛 日本化学会、日本分析化学会、電気化学協会、化学工学協会、高分子学会、日本薬学会、日本原子力学会、日本海水学会、日本膜学会、ゼオライト研究会、環境科学会、日本吸着学会

日 時 9月26日(月)、27日(火)

会 場 東京大学生産技術研究所 3階第1会議室  
(〒106 東京都港区六本木7-22-1, TEL 03-402-6231)

討論主題 「高機能の展開」

講演申込締切 7月20日(水)

(1)講演題目、発表者氏名(講演者に○印)、(2)申込者氏名、(3)申込者連絡先(所属、所在地、郵便番号、電話番号)、(4)200字程度の要旨(プログラム編成用)、(5)英文による講演題目と氏名をB5版用紙に記載のうえ、下記宛にお申し込み下さい。(6)斬新なものであれば既発表も可。

講演要旨締切 9月5日(月)

申込者には執筆要領を送付致します。講演時間は1件12分程度の予定。発表はOHPに限ります。

参加申込締切 9月24日(土)

氏名、勤務先、連絡先住所(郵便番号、電話番号)、所属学会を明記し、参加費を郵便振替(東京3-119845、名義：第4回日本イオン交換研究発表会)にて払込の上、お申し込みください。

参加費用(要旨集1部を含む) 会員4,000円、学生1,000円、会員外5,000円(予約外は1,000円増し)。

要旨集のみ 会員4,000円、会員外5,000円。

懇親会 9月26日(月)、会費6,000円。

申込先 〒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 阿部研究室気付 第4回日本イオン交換研究発表会 (TEL 03-726-1111, 内線2221)

## 第32回粘土科学討論会

主 催 日本粘土学会

共 催 ゼオライト研究会ほか12学協会

日 時 10月3日(月)~6日(木)

会 場 大阪大学産業科学研究所(茨木市美穂ヶ丘8-1) 交通：阪急電車千里線北千里駅下車、徒歩20分

連絡先 〒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3537)



## 最近の特許から

- 63-41596: 洗浄剤組成物 (花王)  
63-44540: モノテルペンの分離方法 (ユーオーピー インコーポレイテッド)  
63-45235: 不飽和脂肪酸エステルの濃縮分離方法 (鐘淵化学工業)  
63-500521: 吸着剤組成物 (ゲートハウス・テクニカル・ベンチャーズ・リミテッド)  
63-15899: 洗浄剤組成物 (花王)  
63-17217: 着色ゼオライト (日本化薬)  
63-20100: ベットの糞尿処理剤 (浅田製粉)  
63-20352: ポリエステル樹脂組成物 (松下電工)  
63-21113: 多孔性成形型 (第一化成)  
63-33439: ポリオレフィン組成物 (日本電装・東燃石油化学)  
63-33500: 易流動性アルカリ性洗剤およびその製造方法 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)  
63-35405: 結晶性二元酸化物の合成法 (モービルオイル)  
63-36835: 排ガス中のヒ素吸着剤 (触媒化成工業・三菱油化・三菱油化エンジニアリング)  
63-39554: 穀豆類を原料とする練加工食品の品質改良及び保存剤 (ソフト・シリカ)  
63-39996: 食品用容器を機械的に洗浄するための洗浄剤 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)  
63-57532: 経口用剤 (ライオン)  
63-57681: 固形着色剤 (サクラクレパス)  
63-60103: シリカ系充填剤及びその製造法 (水沢化学工業)  
63-62522: ガス混合物の吸着分離方法 (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス)  
63-63793: 液体クレンザー組成物 (花王)  
63-63794: 液体クレンザー組成物 (花王)  
63-64901: 希ガス精製装置 (松下電器産業)  
63-65942: 回転楕円体状凝集の製造方法 (シエbron リサーチ カンパニー)  
63-68531: ジオール類の吸着・分離方法 (出光興産)  
63-68532: 高純グリセリンの製造方法 (出光興産)  
63-68540: レブリン酸の吸着・分離方法 (出光興産)  
63-68543: アミンの分離方法 (出光興産)  
63-68548: 塩基性アミノ酸の分離方法 (出光興産)  
63-69752: 金属・ゼオライト複合セラミックス用基材および該複合セラミックスの製造方法 (ライオン)  
63-12350: 窒素酸化物還元用触媒およびその製造方法 (バブcock 日立)  
63-14732: 芳香族炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)  
63-14734: 芳香族炭化水素の製法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)  
63-14735: ポリアルキルベンゼンの製造方法 (新大協和石油化学)  
63-14737: ジアルキルナフタリンの製造方法 (日揮)  
63-14738: モノ及び/又はジアルキルナフタレンの製造方法 (新大協和石油化学)  
63-14739: モノ及び/又はジアルキル置換ナフタレンの製造方法 (新大協和石油化学)  
63-17216: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (日揮)  
63-21215: 高シリカゼオライトの製造法 (サンケイ化学)  
63-23745: 炭化水素分解触媒及びそれを使用する方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)  
63-25214: ZSM-5 アルミノシリケートゼオライトの製造法 (シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ)  
63-35412: 二成分系ゼオライト・その合成方法およびその利用方法 (エルフ・フランス)  
63-35528: 芳香族化合物の製造方法 (日本石油化学)  
63-40718: ゼオライト Nu-3 の製造方法 (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー)  
63-48391: 炭化水素を含有する仕込み原料の流体を分解する方法 (フィリップス ピトロリウムカンパニー)  
63-49256: モルデン沸石をベースとする *n*-パラフィン類の異性化用触媒 (アンスティチュ・フランセ・デュ・ペトロール)



63-50312: 脱陽イオンされ, 脱アルミされ, かつ安定化された新規沸石L, その調製方法およびその用途 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)

63-54944: 芳香族選択性をもつクラッキング触媒 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)

63-59354: 触媒調製法及びその使用方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

63-64914: 鉄含有アルミノシリケートの製造方法

(重質油対策技術研究組合)

63-69888: 芳香族化合物の製法 (モービル・オイル・コーポレーション)

63-85013: 高シリカゼオライト (ECR-17), そのゼオライトを含有する触媒及びその触媒を使用する炭化水素転化法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)

63-89412: 新規なモレキュラーシーブ組成物  $\text{AlPO}_4-41$  (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

### 写真募集

本誌では、ご存じのように毎号表紙裏にゼオライト等の写真を掲載してまいりましたが、さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするため、この度会員の皆様から広く作品を募集することいたしました。ふるってご応募下さいますようお願い致します。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札版サイズの大きさの写真を、簡単な説明記事と共に編集委員会宛にお送りください。

### 「ゼオライト」編集委員

菊 地 英 一 (委員長 理事 早大理工)	
堺 篤 二 (理事 帝人油化)	
伊 藤 晴 夫 (ジークライト)	井 上 武 久 (東レ)
緒 方 政 光 (触媒化成)	黒 田 一 幸 (早大理工)
竹 林 忠 夫 (東ソー)	西 戸 裕 嗣 (岡山大理)
丹 羽 幹 (名大工)	深 津 道 夫 (日東化学)
八 嶋 建 明 (東工大理)	渡 部 芳 夫 (東大理)

ゼオライト Vol.5 No.3 昭和63年8月15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)