

ゼオライト

Vol. 6 No.4
1989

目 次

解説 ZSM-5ゼオライト系における物理
吸着サイト……………山崎達也・荻野義定… 1

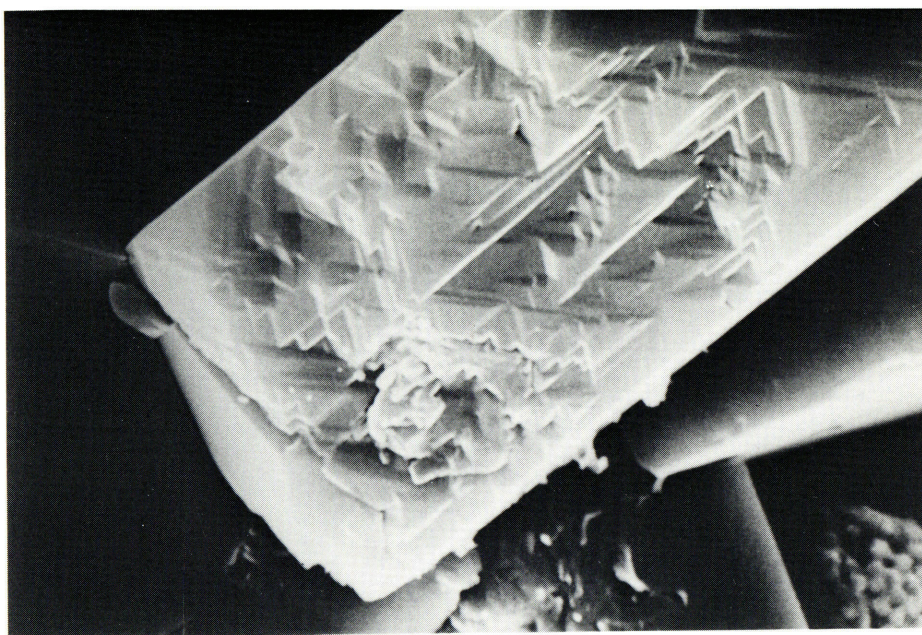
解説 吸着熱測定によるゼオライトの固体
酸特性の解析……………西宮康二・堤 和男…14

解説 ガスのゼオライト細孔内の拡散係数
測定の現状……………安田祐介…24

レポート(32,33,35,36) 文献紹介(38,39)

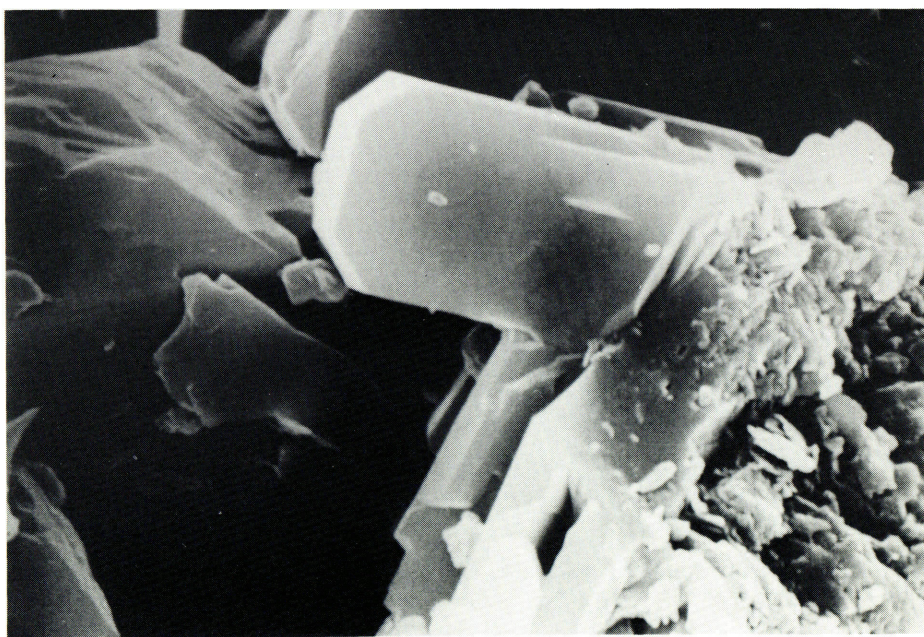
最近の特許から(40) お知らせ(43)

ゼオライト研究会



(A)

2 μm



(B)

2 μm

沸石埋没続成帯Ⅱ帯最下部における斜プチロル沸石

(A) 溶解するNa-斜プチロル沸石

(B) 成長するCa-斜プチロル沸石

基礎試錐『気仙沼沖』，深度1650m

(提供：東京大学理学部 荻原成騎・飯島 東)

(本文42頁参照)

《解 説》

ZSM-5ゼオライト系における
物理吸着サイト

東北大学工学部 山崎達也，荻野義定

1. 緒 言

ZSM-5系ゼオライトの特徴的な細孔構造と触媒特性に関しては、これまでに多くの研究がなされており、これらについての総説¹⁾も少なくない。しかしながら、このゼオライト系の物理吸着特性についての研究は皆無ではないが、他種ゼオライト系における精緻な研究^{2~5)}に比べると、まだ十分になされているとは言えない。著者らは、このような状況に注目し、ZSM-5ゼオライトの構造上の特性が物理吸着現象にどのような影響を及ぼしているかを、できるだけ分子レベルでの考察によって解明しようとした。このような試みは、学術上重要であると共に、これによって得られる知見は、高機能吸着媒の開発、高度の吸着操作設計に役立つことが期待されるからである。

しかしながら、現時点では、メタン、窒素、酸素、重水素などを吸着質とする場合について、若干の近似的な知見が得られたにすぎず、種々の制約から、多くの未解決な問題も残している。それゆえ、以下に概説する事柄も、ZSM-5系ゼオライトの物理吸着特性解明の出発点をなすものと考えていただきたい。

2. 吸着等温線

ZSM-5系ゼオライトとして、まず、Silicalite, HZSM-5およびアルカリ金属イオン交換ZSM-5をとり挙げる。これらのゼオライトの物理吸着特性検討の第1歩は、吸着等温線を調べることである。

吸着等温線の測定には、ごく普通の吸着量測定装置があればよいであろう。著者らは、ガラス製の吸着装置($6.7 \times 10^2 \sim 6.7 \times 10^4$ Pa)と金属製の高压ガス吸着装置(0.1~1.0 MPa)を使ったが、後者^{6,7)}は特別な目的以外には、必要ではない。ただし、吸着温度と吸着圧力は、できるだけ広範囲にとりうるようにした方がよい。Pappら⁸⁾はHZSM-5へのCH₄の吸着量をマイクロバランス法で測定しているが、

吸着温度(−17℃以上)がやや高温に偏していたため、弱い吸着の存在が見逃されている。著者らの実験でも(ふつう、−77℃以上、特別の場合、−109℃以上)、低温領域がまだ狭く、メタンや重水素の吸着配向を十分考察し得るデータに欠けている。

さて、実測した吸着等温線の例を図1に示すが、これはCH₄を吸着質とした場合である。他の吸着質についても、これと類似の結果が得られている。どの等温線も、ごくふつうの形をしており、互いにあまり変わらないようにみえるが、簡単な取扱いから、各吸着媒の特徴について、かなり基本的な情報を与えてくれる。

まず、カチオンを含まないSilicaliteにも、かなりの吸着量が認められることである。このことは、細孔の存在自体がある一定の吸着をもたらすことを示しており、カチオンを含んでいる他のZSM-5に

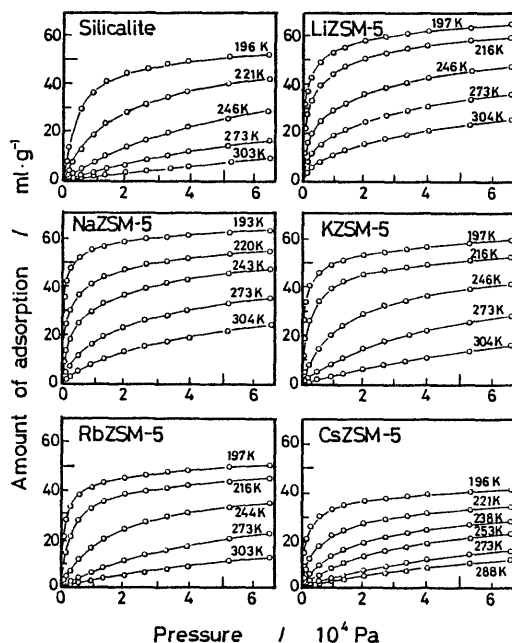


Fig. 1 Adsorption isotherms of methane.

においても、Silicaliteの場合と同種の吸着（以後シリカライト型吸着と呼ぶ）が生じているとする考え方に根拠を提供している。第2点として、吸着等温線から飽和吸着量 V_m を求め、これをZSM-5に含まれるカチオン種のイオン半径 r_0 と比較すると、図2のようになることである。 r_0 が小さい領域 (H^+ , Li^+ , Na^+) の場合、 V_m はほぼ一定値をとっているが、 r_0 が大きくなると、それにもなって、 V_m が小さくなっている。図3のモデルは、この結果を説明するために考えられたもので、ZSM-5孔壁が酸

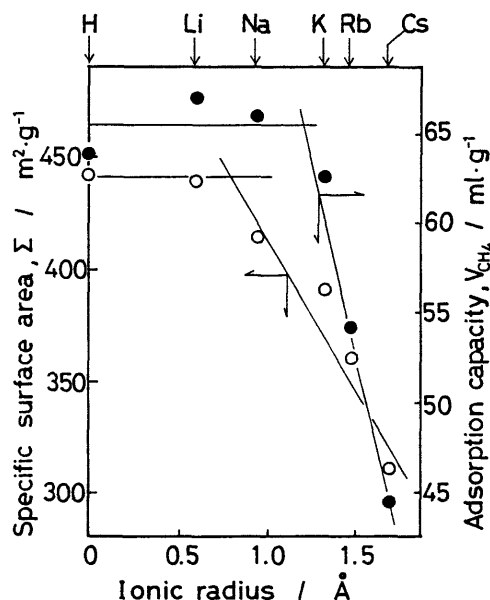


Fig. 2 Surface areas and methane adsorption capacities of alkali metal ion exchanged ZSM-5 zeolites.

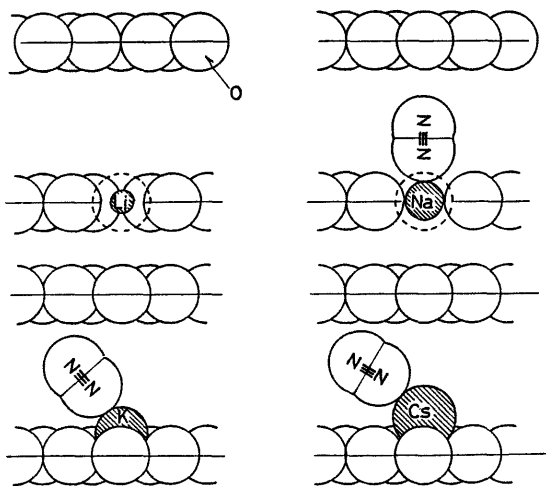


Fig. 3 Model of cationic adsorption sites.

素5員環（5個の酸素の中心が平面上にあるものと近似）から形成されているものとし、その環内または環上にカチオンを置いて描かれている。 Na^+ までの小さいカチオンは、上記の5員環の内部に入りうるが、 K^+ 以上の大きいカチオンになると、その一部が5員環からはみ出し、細孔内に突出してくるようになる。そして、その程度は、大きいカチオンほど顕著である。すなわち、大きいカチオンは、細孔を狭くする効果をもたらしている。 V_m が図2のようになったのは、おそらく、上記のような理由によるものと考えられる。ここで、カチオンの存在する場所が、ZSM-5の直線形細孔内か、ジグザグ形細孔内か、あるいは、これら両種細孔の交差点か、などの問題が生ずるが、現状では、図3以上の詳しいモデルを描き難い。

上記したところまでは、ZSM-5の細孔が吸着力を持ち、孔内のカチオンはそのサイズが大きい場合には、幾何学的にZSM-5の細孔を狭めることで、吸着量に変化を与えていることになる。しかし、カチオン自体にも吸着力がある。このことは、前述した吸着等温線にClausius-Clapeyronの式を適用して、等量吸着熱 q_{st} を求めてみるとよくわかる。図4は q_{st} と吸着量の関係を模式的に示したものであるが、Silicaliteについての q_{st} は、その値も小さく、吸着量によってあまり変化していないが、カチオンを含んでいるZSM-5についての q_{st} は、吸着量の少ない領域でかなり大きく、吸着量が増すと共に小さくなって、Silicaliteについての値に近づいている。このことは、吸着の初期にはカチオンによる強い吸着力が作用し、吸着量が増えてその影響が小さくなったところでは、細孔壁によるシリカライト型の吸着

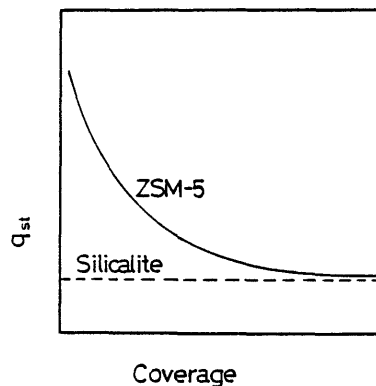


Fig. 4 Schematic representation of correlations between the isosteric heat of adsorption (q_{st}) and the coverage.

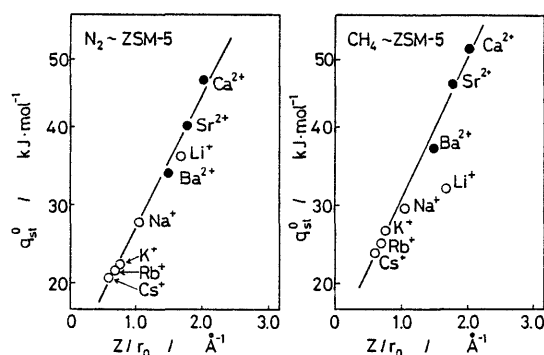


Fig. 5 Correlations between Z/r_0 and q_{st}^0 .

が大部分になっていることを、強く示唆している。また、初期吸着熱 q_{st}^0 をカチオンの分極パラメータ Z/r_0 ⁹⁾ (Z : カチオン価数) に対してプロットすると、図5のようになり、ZSM-5 内のカチオンが、吸着力を持つとする考えを支持している。

結論として、ZSM-5 ゼオライトへの吸着には、少なくともシリカライト型吸着とカチオンによる吸着の2種類が含まれていると言える。Papp ら⁸⁾ は、HZSM-5 への CH₄ の吸着が、単一の Langmuir の式で表現できること、酸性 OH 基の IR スペクトルが CH₄ の吸着で変化することなどから、この場合にはプロトンサイトが吸着サイトであるとしている。この場合、シリカライト型吸着が見逃されている。その理由はすでに述べたが、HZSM-5 への CH₄ の吸着熱は LiZSM-5 や NaZSM-5 への CH₄ の吸着熱より小さく、Silicalite への吸着熱との差が小さいことも、上記の見逃しの原因として挙げうる (HZSM-5 で吸着熱が小さい理由は不明である。ZSM-5 中のプロトンの正確なイオン半径や有効電荷がわからないので、分極パラメータの Z/r_0 を評価しにくい)。

3. カチオンによる吸着と IR スペクトル

ZSM-5 中のカチオンと吸着質分子の相互作用については、後章の吸着ポテンシャルのところやや詳しく述べるが、初期吸着熱とカチオンの分極パラメータ値が、前述のように良い相関性をみせていることから、静電的な相互作用が主要な役割を演じていることが推測される。

ところで、CH₄ の全対称伸縮振動 (ν_1)、N₂、O₂、D₂ などの等核2原子分子の伸縮振動などは、通常は赤外不活性であるが、カチオンによる静電的な影響を受けると、赤外活性になり、その IR 吸収帯 (誘

起吸収帯) が観測されるようになる^{8, 10~14)}。このようなことから、カチオンによる吸着をシリカライト型の吸着と分離して検討しようとする場合、IR スペクトルがきわめて有用な知見を提供することになる。それで、ここでは、まず HZSM-5 とアルカリ金属イオン交換 ZSM-5 を吸着媒とする吸着系について、IR スペクトルから得られた知見を概述する。他のカチオン種を含む ZSM-5 については、事情がやや複雑となるので、次章で述べる。

図6 a, b は著者ら^{12~14)} が IR スペクトル測定に使用したセルで、a は低温低圧用^{12, 13)} のもので、ふつうは、この種のセルを使用する。吸着温度が室温以上になると、吸着量を多くするため、高圧下の測定が必要となる。図6 b のセル¹⁴⁾ では、光路長を短くし、試料の加熱排気を in situ で行えるよう、光学的測定部と離れたところに加熱排気部を設けている点が特徴となっている。スペクトロメータには、著者らは JEOL-JIR-100 FTIR を使っている。

図7に、いくつかの吸着系についての IR スペクトルを例示した。いずれの場合にも誘起吸収帯が認められるが、例外的に、Silicalite 吸着系にはそれが認められない。すなわち、誘起吸収帯は、ZSM-5 中のカチオンと吸着質分子の相互作用によって、生ずるもので、単なる孔壁と吸着質分子の相互作用では、吸収帯の誘起は生じないことがわかる。

誘起吸収帯がカチオンと吸着質分子間の相互作用によるものであることは、HZSM-5 を吸着媒とする系で、さらに明確に示すことができる。この場合には、カチオン部分の IR スペクトルが、酸性 OH の吸収帯として、誘起吸収帯のほかにも観察できる。したがって、吸着サイト側と吸着分子側両方の IR スペクトルを調べる。例えば、図8に掲げた CH₄ の吸着の場合、吸着によって OH 吸収帯は振動を受け、その強度を減ずるが、低波数側に新たに吸収帯を生じ、その強度が吸着量と共に増してくる。このような原 OH 吸収帯の強度減 S_{OH}^- と新 OH 吸収帯の強度増 S_{OH}^+ とを、図8 c のような差スペクトルから求め、これと吸着分子側の誘起吸収帯強度 (今の例ではメタン ν_1 吸収帯強度 S_{ν_1}) に対して、プロットすると、図9のように良い直線関係になり、前述したことを裏付けている。吸着質が N₂、O₂ と変わっても、上述と同様な結果になる。

さて、これまでは、新しい吸収帯の出現と言う観点から、ZSM-5 への吸着の特徴を述べたが、この誘起吸収帯の強度、位置、およびピーク幅には、吸

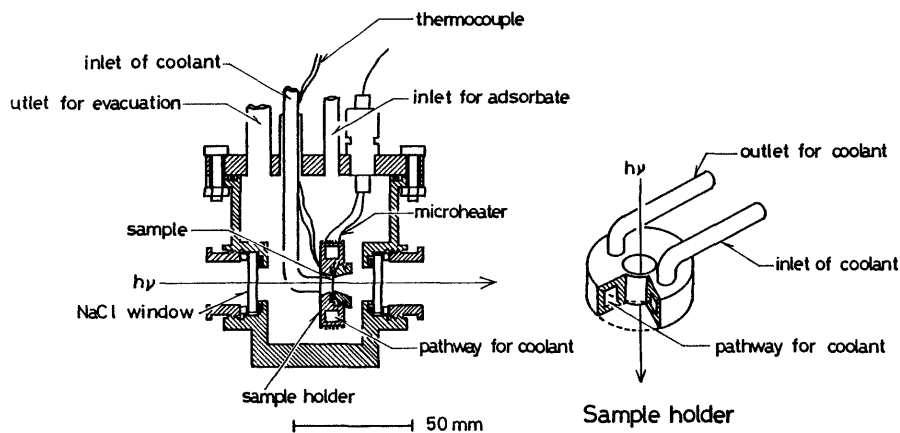


Fig. 6a A schematic diagram of the low temperature IR-cell.

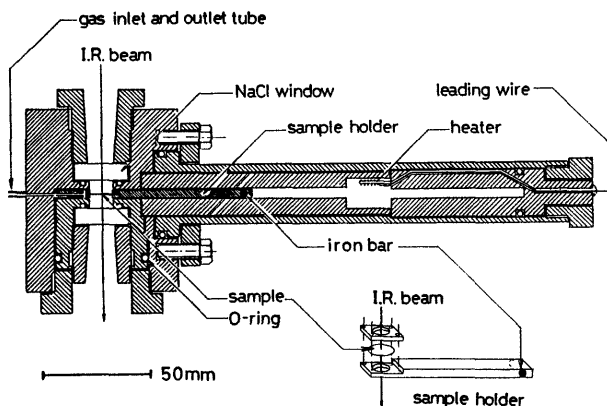


Fig. 6b A schematic diagram of the high pressure IR-cell.

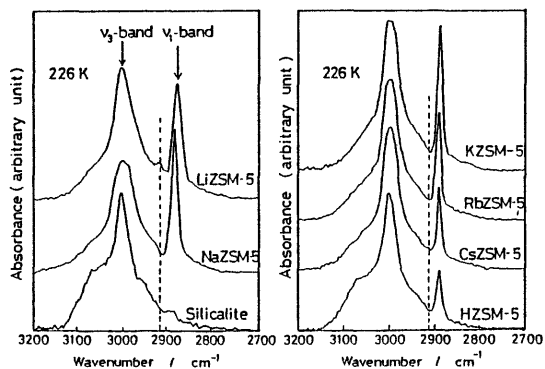


Fig. 7 IR spectra in the C-H stretching vibration region of adsorbed methane at 226 K.

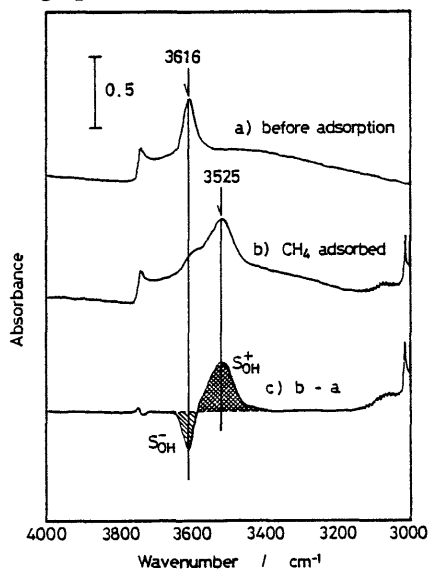


Fig. 8 IR spectra in the O-H stretching vibration region of HZSM-5.

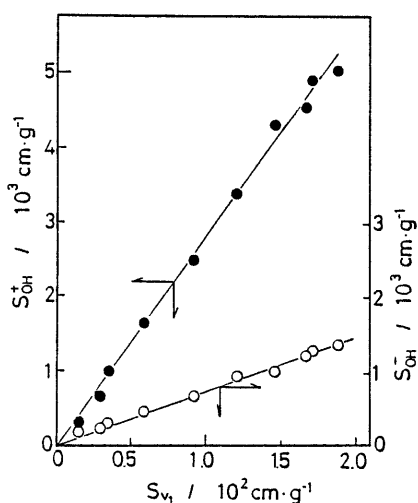


Fig. 9 Intensity decrease (S_{OH}^-) of free OH band (\circ) and intensity increase (S_{OH}^+) of perturbed OH band (\bullet) as a function of the intensity (S_{ν_1}) of ν_1 -band of methane adsorbed by HZSM-5 zeolite.

着系に関する種々の情報が含まれている。

まず吸着帯強度について述べる。IR スペクトルの強度 S は、スペクトルピークの積分 $\int \log(I_0/I) d\omega$ (ω : 波数), 試料ゼオライト disk の重量 w , およびその断面積 a とから, $S = \{1/(w/a)\} \int \log(I_0/I) d\omega$ なる関係を使って求め得るが, S とカチオンによる吸着量 M_c との間には, $S = A \cdot M_c$ なる関係があるはずである。ただし, A は吸着系のモル吸光係数であって, カチオン電場強度 E と次の式によって関係づけられている⁴⁾。

$$A = (\pi/3c^2) E^2 [(\partial\alpha_M/\partial Q)]^2 \quad (1)$$

ここに, c : 光速, α_M : 吸着分子の平均分極率, Q : 振動の基準座標である。ただし, 上式は吸着質分子が球対称性をもち, 配向吸着を考慮する必要がない場合にのみ適用し得る。

上式は, ごく低温の場合を除き, メタンの吸着に適用できる。温度がきわめて低いときには CH_4 分子は, その 4 本の C-H 結合の中の 3 本でカチオン上に跨るようなタイプの吸着 (tripod 型) をすることが知られている⁴⁾。しかし, ある程度温度が上がると, そのような配向を維持できなくなり, 無配向とみなしうるので, 球対称近似が可能となる。(1) 式を適用するには, $\partial\alpha_M/\partial Q$ の値が必要であるが, これは, メタンの Raman 散乱データから $2.27 \times 10^{-16} N^{1/2} cm^2 g^{-1/2}$ と求め¹⁵⁾ られている。ただし, N は

アボガドロ数である。

さて, 解析をこれ以上進めるには, カチオンによる吸着量 M_c を, シリカライト型吸着のそれと区別して評価する必要があるが, 測定された吸着量は両者の和であるので, M_c を知り得ない。この困難を除くため, M_c が Langmuir 型の吸着式で表し得ると仮定すると, 次の関係が出てくる¹⁸⁾。

$$P/S = 1/AK_c b_c + P/Ab_c \quad (2)$$

ここに, P は平衡圧, K_c は吸着平衡定数で, b_c はカチオン濃度である。(2) 式は P/S と P の間に直線的な関係が成立することを示しているが, 例えば, メタンの吸着では図 10 に例示したようになるし, 他の吸着系でも上記の直線関係が成立つことが示されている^{16~18)}。したがって, この直線の勾配とカチオン濃度 b_c の分析値から, 分子吸光係数 A の値が求められ, 電場強度 E も評価できるようになる。図 11 は CH_4 をプローブ分子として求めた E 値とカチオン半径の関係である。なお, プロトンについても

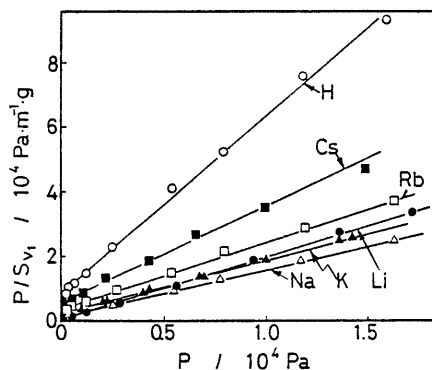


Fig. 10 Correlation between P/S and P .

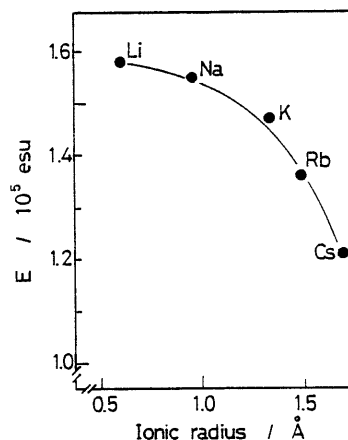


Fig. 11 Magnitude of the electric field (E) on adsorption site.

E 値は評価できるが、 r_0 の値が不明確であるので、この図には載せていない。

等核 2 原子分子の場合には、メタンの場合とは異なり、それらが四重極子モーメントをもつこと、分極率に異方性があることなどから、カチオンとの相互作用にも違いが生じ、吸着時の分子配向の問題を考慮する必要が出てくる。この分子配向には、図 12 a のような end-on 型のものと、図 12 b のような lying-down 型の両極端があり、分子重心とカチオン中心を結ぶ直線と分子長軸がなす角度 ϕ で区別すると、前者で 0° 、後者で 90° ということになる。このような分子配向を考慮すると、前述したような直線プロット (図 10 参照) から求められるモル吸光係数 A とカチオン電場強度 E の関係は、次のような関

a) End-on type

b) Lying-down type

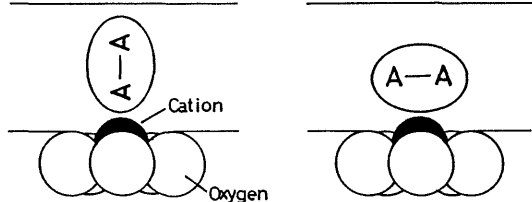


Fig. 12 Configurations of diatomic molecule (A-A) on cationic adsorption sites.

係にある¹⁹⁾。

$$A = (\pi/3 c^2) \cdot E^2 \cdot [(\partial \alpha_{\perp} / \partial Q)^2 \sin^2 \phi + (\partial \alpha_{\parallel} / \partial Q)^2 \cos^2 \phi] \quad (3)$$

ただし、 α_{\perp} は分子軸に垂直方向の、そして、 α_{\parallel} は分子軸に平行方向の分極率である。 $(\partial \alpha_{\perp} / \partial Q)$ と $(\partial \alpha_{\parallel} / \partial Q)$ の値は、吸着質分子の Raman 散乱データから求められている²⁰⁾。

ここで、カチオンからの電場強度が CH_4 をプローブとして求めた値を持つものとする、等核 2 原子分子 (N_2 , O_2 , D_2) の吸着系の IR スペクトルを解析して得た A 値を上式に代入すれば、配向角 ϕ を求め得る。図 13 a は N_2 の吸着についての ϕ 値の検討結果で、 Li^+ , Na^+ などにおいては、 $\phi = 0^\circ$ とすると、 E 値が CH_4 で得た E 値に近くなり、 K^+ , Rb^+ , Cs^+ では $\phi = \sim 40^\circ - 60^\circ$ となっている。すなわち、サイズが小さく、電場の強いカチオン上では、 N_2 分子は end-on に配向して吸着し、サイズが大きくて弱い電場を持つカチオン上では、random 配向の状態にあるという結果になる。同様なことを O_2 について行ってみると、すべての 1 価カチオン上で ϕ は $\sim 50 - 60^\circ$ になり、random 配向をしているという結果になる。これは、 N_2 に比較して、 O_2 では 4 重極子モーメントが小さく、カチオンとの相互作用が弱いためであろう。 D_2 吸着系については、 -98°C

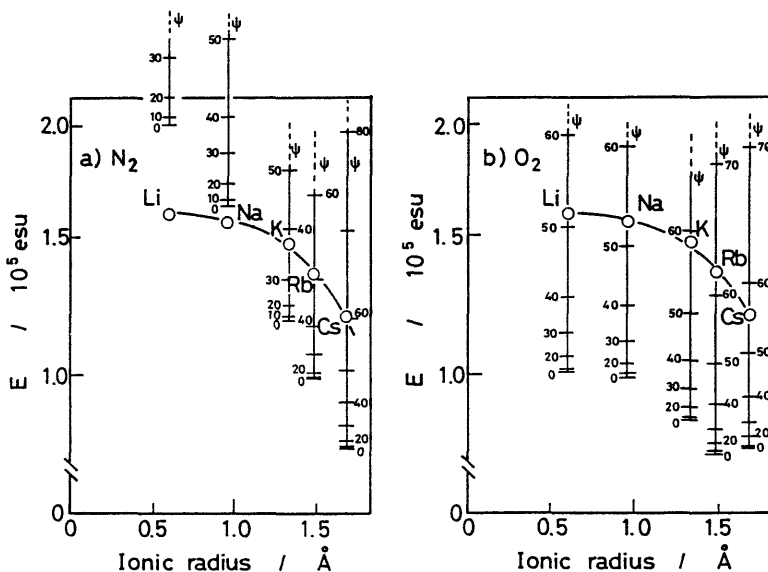


Fig. 13 Magnitudes of electric fields (E) estimated for various orientation angles (ϕ : in degree) of adsorbed nitrogen (a) and oxygen (b), \circ : obtained from methane adsorption.

に温度を下げ、積算回数を 1000 回としたが、誘起吸収帯は認められても強度が小さく、上記のような定量的検討は困難であった。

次に、吸収帯位置のシフトについて述べる。この場合、基準となる位置は、気相について求められている Raman スペクトルのピーク位置である。HZSM-5 やアルカリ金属イオン交換 ZSM-5 を吸着媒としたときの実験結果によると、 CH_4 吸着の場合にはどのカチオンについても、低波数シフトが認められ、その大きさは、図 14 のように q_{st}^0 とよく相関しており強い吸着が生ずるほど、 ν_1 吸収帯が低波数側に現れることがわかる¹⁸⁾。この点は D_2 を吸着質にしたときも同様であった¹⁸⁾。ここで、興味深いことは、 N_2 や O_2 を吸着質とする系では、 CH_4 や D_2 を吸着質とする系と違った傾向の吸収帯シフトが生じることである^{18, 16~18)}。すなわち、 N_2 の場合、LiZSM-5 や NaZSM-5 への吸着においては高波数側へのシフトが生じ、低波数側へのシフトは K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ の順に大きくなる¹⁶⁾。 O_2 の場合には、高波数側へのシフトは認められないが、低波数側へのシフトは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ の順に大きくなることが認められた¹⁷⁾。このような結果は、 N_2 と O_2 の四重極子モーメントの符号(-)が D_2 のそれ(+)と反対であること、そして、特に N_2 のそれが大きい絶対値を持つこととも関係していよう。また、 N_2 の場合における高波数側へのシフトは、吸着分子の配向が end-on に近い(ϕ が小さい)ことに起因していることが、後述するポテンシャル計算結果からも示されるが、 N_2 分子が、 Li^+ と Na^+ で特

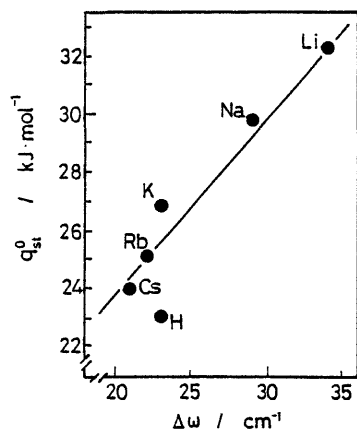


Fig. 14 Correlation between the ν_1 -peak shift ($\Delta\omega$; $\omega_{\text{gas}} - \omega_{\text{ads}}$) and the initial isosteric heat of adsorption (q_{st}^0).

にこの種の配向をとりやすいという結果は、前述した IR ピーク強度の解析結果とも一致している。

最後に誘起 IR 吸収帯の半値幅 $\Delta\nu$ について若干言及する。Cohen de Lara らは $\Delta\nu$ と吸着サイト上の吸着分子の寿命 $\Delta\tau$ とを、次式で関係づけた²¹⁾。

$$\Delta\tau = 1/(\pi \cdot c \cdot \Delta\nu) \quad (4)$$

この式を使って、NaZSM-5- CH_4 系における $\Delta\tau$ を求めてみると、約 10^{-18} s という結果になった。しかし、IR 吸収帯の幅を支配する因子は数多く存在し、あまり立ち入った議論はできない。一定の機種でなるべく条件をそろえて得たスペクトル幅の相互比較から、定性的な考察を行うことは、あるいは可能かも知れない。この意味で、図 15 の相関結果は示唆的であり、強い吸着系での $\Delta\nu$ が小さく、弱い吸着系でのそれは大きくなっている。

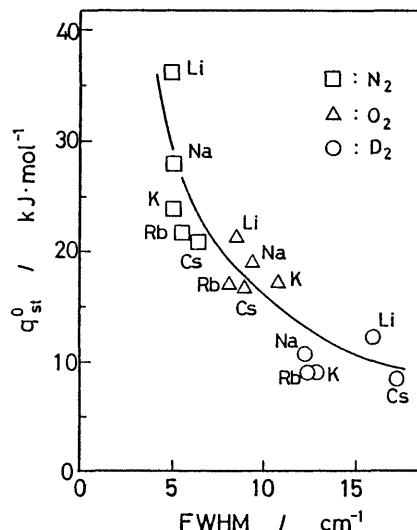


Fig. 15 Correlation between the full width at half maximum (FWHM) of the induced band and the initial isosteric heat of adsorption (q_{st}^0).

4. 多価カチオン交換 ZSM-5 系の吸着サイト

これまでに述べた結果から考えると、ZSM-5 中のアルカリ土類金属イオンによる吸着力はこれらカチオンの大きさとその電荷(2+)からすれば、かなり大きいと推定される。この予想は部分的には正しいが、アルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトを吸着媒とする系には、これまでとは違った側面がある。その好例として、CaZSM-5- CH_4 吸着系と MgZSM-5- N_2 吸着系における IR 誘起吸収

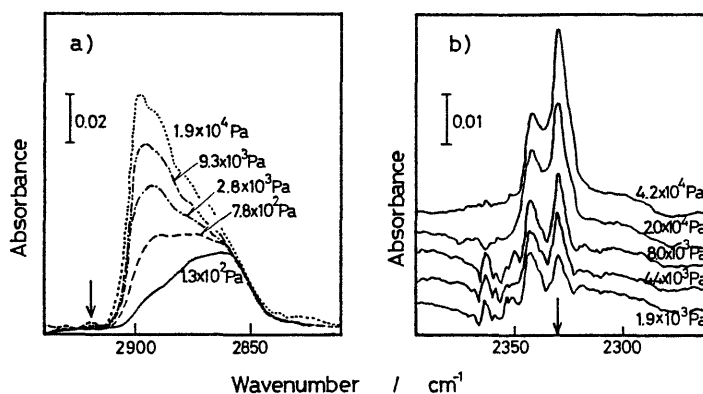


Fig. 16 IR induced band profiles; a) ν_1 -bands for methane adsorbed on CaZSM-5, b) nitrogen adsorbed on MgZSM-5.

帯測定結果を図 16 a, b に示す。ここでわかるように、誘起吸収帯は少なくとも 2 つの吸収帯から成っている。そして、CaZSM-5-CH₄ 吸着系では、低波数側の部分が吸着の被覆率が小さい領域で顕著で、高波数側のもは被覆率が大きくなると顕著になる。一方、MgZSM-5-N₂ 吸着系では、高波数側の部分が低被覆率時に顕著で、被覆率の増加にともない低波数側のピークが顕著になる。CaZSM-5-CH₄ 吸着系における高波数側の成分、および MgZSM-5-N₂ の低波数側成分のピーク位置は、それぞれ、HZSM-5 で認められた誘起吸収帯のそれと一致する。このようなことから、低被覆率時に顕著なピークはアルカリ土類金属イオンと吸着質分子の相互作用で現れたもの、高被覆率時に顕著となるピークはプロトンと吸着分子の相互作用で現れたものと解される。すなわち、アルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 中には、吸着力を及ぼしているカチオン種として、当該金属カチオンとプロトンがあることになる。実際、吸着前の裸の試料の IR スペクトルには、図 17 に示したように、プロトンサイトに帰属される吸収帯が認められる。

以上のような特殊性があることに注意して、適当な近似を追加しつつ、これまでのような吸着等温線や IR スペクトルの解析を行うと、アルカリ土類金属イオンの吸着力特性を評価しうる。その結果を図 5 に●で示したが、アルカリ金属イオンに比べ、吸着力が強いことがわかる。

さて、上述したようなアルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 において、プロトンサイトが存在する理由を考えると、イオン交換に用いる塩類水溶液の加

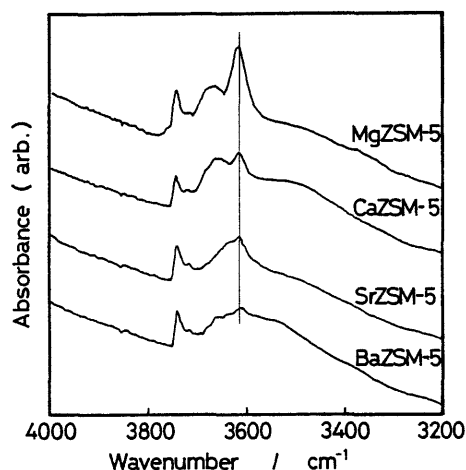
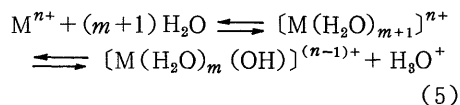


Fig. 17 IR spectra in O-H stretching vibration region of alkaline earth metal ion exchange ZSM-5 zeolites.

水分解の問題が出てくる。すなわち、カチオン M^{n+} と水分子の相互作用



なる反応を考慮する必要があることに気付く。そして、母体の ZSM-5 のイオン交換に係わるカチオン種は、 M^{n+} , $[M(H_2O)_{m+1}]^{n+}$, $[M(H_2O)_m(OH)]^{(n-1)+}$, H_3O^+ であることがわかる。これらカチオンの中で、 $[M(H_2O)_{m+1}]^{n+}$ や $[M(H_2O)_m(OH)]^{(n-1)+}$ はそのサイズが大きく、ZSM-5 の細孔内に入りにくいであろうし、入り得たとしても、有効電荷が小さく、十分な吸着力を発揮しないものと考えられる。この

ようにして、ZSM-5 中の M^{n+} と H_3O^+ とが、吸着力を提供することが説明される。

上述した(5)式の加水分解反応において、カチオン種 M^{n+} の電気陰性度が増すほど、平衡は H_3O^+ 生成側に有利になる²²⁾。このような場合には ZSM-5 内の M^{n+} サイトの濃度が減り、プロトンサイトの濃度が増すであろうと期待される。このことは種々の試料について IR スペクトルを測定してみると、プロトンサイトに帰属される吸収帯の強度が、図 18 のようになり、カチオンの電気陰性度と一定の相関性を持って増大していることから、納得できる。

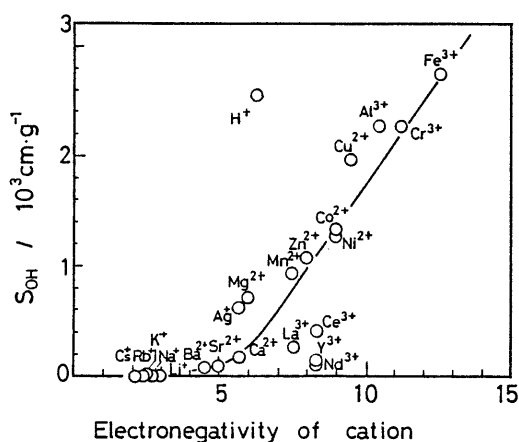


Fig. 18 Correlation between the electronegativity of cation incorporated and the intensity of acidic O-H stretching vibration band.

以上のような理由で、多価金属イオン交換 ZSM-5 の吸着特性は、プロトンによるものが支配的になり、それに隠蔽されて、 M^{n+} 等によるものは実験的には観測が難しくなる。そして、誘起吸収帯の位置、同吸収帯強度から計算される電場強度 E などが HZSM-5 を吸着媒としたときの値と一致するようになる。

5. 吸着ポテンシャル

前章までに ZSM-5 系ゼオライトへの物理吸着には、シリカライト型のものとカチオンの吸着力によるものが混在していることを述べ、後者については、その性格をやや詳しく述べてきた。ここでは、これらの 2 種類の吸着とその共存系について、吸着ポテンシャルの面から検討した結果を概説する。

シリカライト型吸着は、吸着質分子と Silicalite を構成する全原子との相互作用の総和として表現され

る。Kiselev ら²³⁾は各相互作用は Lennard-Jones 型のポテンシャル

$$u_p = -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (6)$$

で表されるものとし、Silicalite-Ar 系について、全相互作用 U_{pore} を計算した。ただし、 r は吸着分子と Silicalite 構成原子間の距離、 C は分散力定数、 B は反発力定数である。その結果、細孔内の吸着ポテンシャルの値は、場所により幾分異なっているが、概して一様であることを認めている。著者らは、Silicalite も含めて ZSM-5 の細孔を図 19 のような円筒と近似し、その内面に均等に構成粒子が分散されており、円筒内面上の任意の点と、筒内分子の相互作用は Lennard-Jones 型のポテンシャルで表しうるものとして、シリカライト型の吸着について、ポテンシャルエネルギーを計算した。その結果は図 20 のようになり、細孔内の場所で若干の違いはあるが、ほぼ一様な負のポテンシャルとなり、細孔自体が吸着力を発揮することが理解された。なお、上記計算には Lennard-Jones ポテンシャルの円筒壁全面にわたる積分が必要であるが、これは Tjatjopoulos ら²⁴⁾によって与えられているので詳細は原報を参照されたい。

次にカチオンによる吸着ポテンシャルを求める必要がある。これには、カチオンと吸着質分子構成原子間の分散ポテンシャル U_D 、反発力ポテンシャル U_R のほかに、カチオンと吸着質分子間の静電的相互作用項、すなわち、誘起双極子相互作用ポテンシャル U_P 、と四重極子相互作用ポテンシャル U_Q を考慮する必要がある。これらは、それぞれ次式で与えられる。

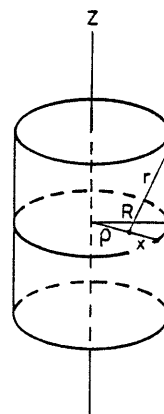


Fig. 19 Definition of the coordinate system for cylindrical pore.

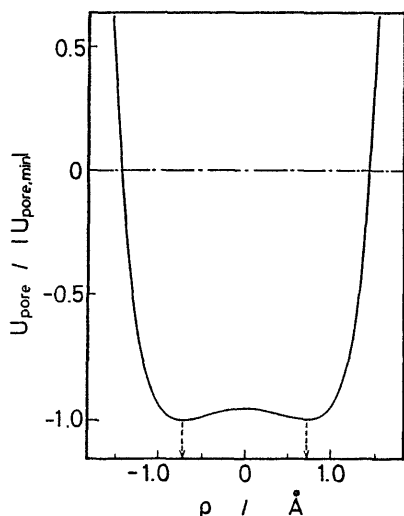


Fig. 20 Adsorption potential energy within silicalite pore as a function of the distance (ρ) from center of the pore.

$$U_D = A/d_j^6 ;$$

$$A = 6mc^2(\alpha_j \cdot \alpha_i)/[\alpha_j/\chi_j + \alpha_i/\chi_i] \quad (7)$$

$$U_R = B/d_j^6 \quad (8)$$

$$U_P = -q^2[\alpha_M + (\gamma/3) \cdot (3\cos^2\phi - 1)]/2d^4 \quad (9)$$

$$U_Q = q \cdot Q \cdot (3\cos^2\phi - 1)/2d^3 \quad (10)$$

ここに、 m ：電子の質量、 c ：光速、 α ：分極率、 χ ：磁化率、 B ：反発力定数、 q ：カチオン電荷、 Q ：吸着分子の四重極子モーメント、 γ ：分極率の異方性、 ϕ ：吸着分子の配向角(前述)、 d ：カチオンと分子または原子との距離である。添字 j ：吸着質分子構成原子、 i ：カチオン、 M ：吸着分子である。

したがって、吸着分子とカチオンだけから成る系の全ポテンシャルは、 $U_D + U_R + U_P + U_Q$ を計算すれば評価できる。ただし、この場合は細孔の影響を含んでいない点に注意する必要がある。Cohen de Lara¹¹⁾は、このような細孔の影響を無視した計算結果と NaA ゼオライトについての吸着データを比較している。しかし、ZSM-5 のように孔径の小さいゼオライトの場合、吸着ポテンシャルに細孔の影響を含めないと種々の不都合を生ずると考えられる。このようなことから、著者らは、前述したシリカライト型吸着についてのポテンシャル U_{pore} を加え、全吸着ポテンシャル U_T を次式から算出した。

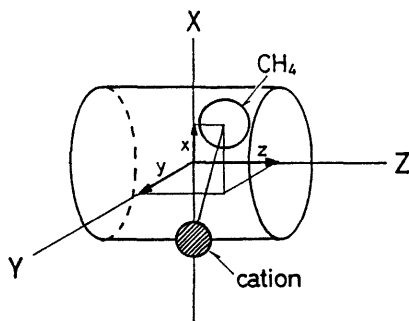


Fig. 21 Definition of the coordinate system for CH_4 -ZSM-5 adsorption systems.

$$U_T = U_D + U_R + U_P + U_Q + U_{\text{pore}} \quad (11)$$

図 21 はそのモデルである。ただし、この場合、細孔内におけるカチオンの位置は、図 3 のモデルに基づいて決定した。

図 22, 23 はメタンを球状分子と近似して得た U_T 値の孔内分布の例である。図 22 は小さいカチオン (Li^+) を交換した ZSM-5 の場合で、孔内のほぼ全域が負のポテンシャルとなっているが、カチオン真上に極小値があり、吸着サイトと呼ぶにふさわしい結果となっている。図 23 は大きいカチオン (Cs^+) を交換した ZSM-5 の場合で、 U_T の負の領域が狭くなっているし、 U_T の極小もカチオンの真上から離れている。ここで注意すべきことは、図中に現れている U_T の極小が、必ずしも真の極小ではないことである。 U_T の極小は点ではなく、図 24 に示したような、3次元空間における曲線となる。この意味で、吸着サイトなる概念を拡張して考える必要が出てくる。

ところで、上述したような計算で求められた U_T の平均値 $\langle U_T \rangle = \int U_T \exp(-U_T/RT) d\tau / \int \exp(-U_T/RT) d\tau$ は吸着熱 $q_{\text{st}}^0 - RT$ に等しいはずである。このことを使って、実測の q_{st}^0 と $\langle U_T \rangle$ から求めた値と比較すると、図 25 a のように、よい一致がみられ、吸着ポテンシャルに細孔の項を加えた効果がよく現れている。

N_2 , O_2 , D_2 の場合には、ポテンシャル計算に入ってくる変数の中に、分子の配向角 ϕ と、カチオン-分子を結ぶ軸に関する回転角 θ とが、新たに加わるので、計算が複雑になる。また、計算結果を、ポテンシャルの空間分布として表現できなくなる。吸着熱についての計算結果は図 25 b-d のようになり、実測に近い値を与えるが、細孔の影響を加えた効果

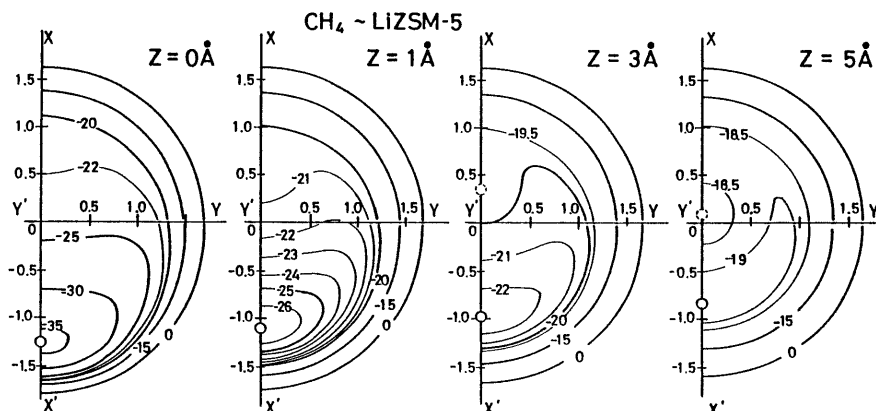


Fig. 22 Potential energy maps in different cross sections perpendicular to the pore z -axis: CH_4 - LiZSM-5 ; potential values in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ are given in the map.

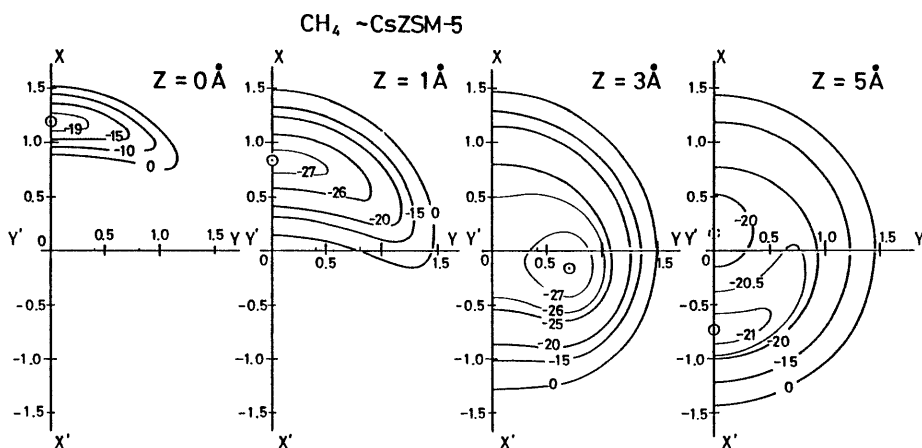


Fig. 23 Potential energy maps in different cross sections perpendicular to the pore z -axis: CH_4 - CsZSM-5 ; potential values in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ are given in the map.

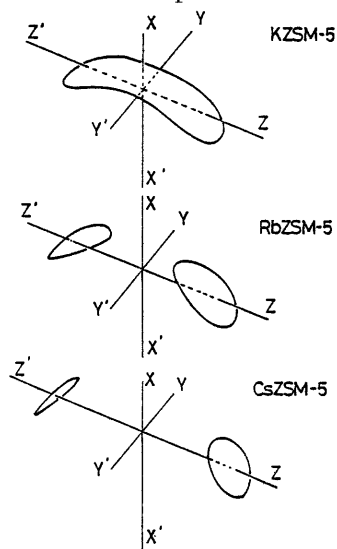


Fig. 24 Three dimensional trajectory of the position of the true potential minimum.

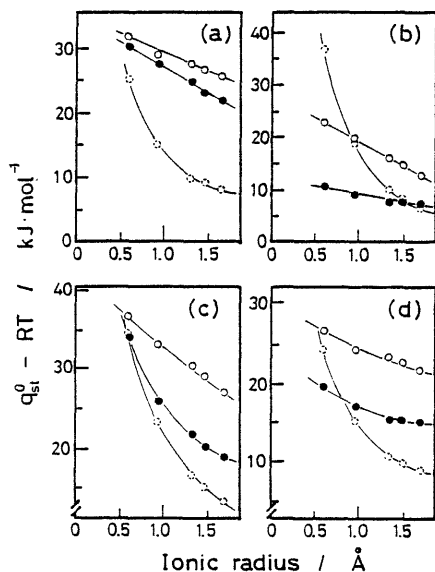


Fig. 25 Comparison between the observed heats of adsorption and the calculated heats of adsorption; a) CH₄-ZSM-5, b) D₂-ZSM-5, c) N₂-ZSM-5, d) O₂-ZSM-5; ●: observed, ○: calculated (isolated cation model), ○: calculated (taken into account the ZSM-5 pore).

は、メタンの場合ほど顕著ではない。

最後に IR 誘起吸収帯のシフト $\Delta\omega$ と吸着ポテンシャル U_T との関係を述べる。Buckingham^{25, 26)}によれば、 $\Delta\omega$ と U_T とは次式で関係づけられる。

$$\Delta\omega = \frac{B_e}{hc\omega_e} (U_T'' - 3aU_T') \quad (12)$$

ただし、 B_e : 回転定数、 ω_e : 調和振動子振動数、 a : 自由分子のポテンシャルにおける 3 次項の非調和項、 U_T' 、 U_T'' は、それぞれ、 U_T の ξ に対する 1 次微分と 2 次微分であり、 $\xi = (R - R_e)/R_e$ と定義されている。なお、 R は吸着分子を構成する 2 原子の核間距離で、その添字 e は平衡を表している。

ここには詳細を省くが、(12) 式を変形してゆくと、

$$\Delta\omega = \Delta\omega_D + \Delta\omega_R + \Delta\omega_P + \Delta\omega_Q + \Delta\omega_{\text{pore}} \quad (13)$$

と整理できる結果が得られ、誘起吸収帯のシフトにおいて、分散力項(D)、反発力項(R)、誘起双極子相互作用項(P)、四重極子相互作用項(Q)、および細孔相互作用項(pore)が、それぞれ、どの程度の寄与をしているかがわかる。表 1-3 に、計算され

表 1 吸着重水素の IR ピークシフト

ゼオライト	平均配向角 ϕ	$\Delta\omega_{\text{calc}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$
	degree	cm ⁻¹	
LiZSM-5	81.3	-143.1	-53.6
NaZSM-5	81.0	-127.5	-45.6
KZSM-5	79.8	-120.0	-36.1
RbZSM-5	79.0	-99.2	-35.0
CsZSM-5	77.0	-62.2	-32.4

表 2 吸着窒素の IR ピークシフト

ゼオライト	平均配向角 ϕ	$\Delta\omega_{\text{calc}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$
	degree	cm ⁻¹	
LiZSM-5	18.0	5.3	7.4
NaZSM-5	19.1	3.1	3.0
KZSM-5	19.9	2.1	-0.9
RbZSM-5	21.1	0.8	-2.3
CsZSM-5	22.7	0.1	-2.9

表 3 吸着酸素の IR ピークシフト

ゼオライト	平均配向角 ϕ	$\Delta\omega_{\text{calc}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$
	degree	cm ⁻¹	
LiZSM-5	36.1	1.1	-0.2
NaZSM-5	37.5	-1.3	-2.0
KZSM-5	41.0	-5.5	-4.7
RbZSM-5	42.3	-4.9	-6.1
CsZSM-5	43.5	-4.0	-6.4

た平均配向角 $\langle\phi\rangle$ と、その位置 (他の座標も平均化されたもの) における吸収帯シフト値を掲げた。N₂ や O₂ の吸着については、比較的良好な実験結果との一致がみられる。D₂ の場合には、シフトの方向と、シフト値のカチオン依存性についての序列など、定性的な結果での一致が認められている。

6. あと書き

以上 ZSM-5 ゼオライトへの物理吸着について、著者らがこれまでに得た主な結果を中心に概説した。他種ゼオライトについての研究、あるいは他の研究者らの得た結果については紙面の関係から、大部分割愛させて頂いた。また、試料ゼオライト表面のカチオンの状態、あるいはイオン交換率などについては触れなかったが、いずれも、XPS 法、化学分析法などで検討を行っている。あらかじめおことわりしたように、得られた結果は多くの面で不十分であるが、ZSM-5 ゼオライトの理解に少しでも役立てれば幸いである。最後に、筆者らの研究に貴重な試

料を御提供くださった、東ソー株式会社化学研究所
井川一成様、東京工業大学理学部八嶋建明教授に心
から感謝する次第であります。

References

- 1) For instance; N. Y. Chen, W. E. Garwood, and F. G. Dwyer, "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1989).
- 2) P. Barrer, W. I. Stuart, *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 464 (1957).
- 3) E. Cohen de Lara and R. Kahn, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2646 (1985).
- 4) R. Kahn, E. Cohen de Lara, and K. D. Möller, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2653 (1985).
- 5) A. G. Bezus, M. Kocirik, and E. A. Vasilyeva, *Zeolites*, **7**, 327 (1987).
- 6) S. Ozawa, S. Kusumi, and Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 83 (1976).
- 7) Y. Wakasugi, S. Ozawa, and Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 399 (1976).
- 8) H. Papp, W. Hinsin, N. T. Do, and M. Baerns, *Thermochim. Acta*, **82**, 137 (1984).
- 9) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed.; Interscience: New York, (1966) p. 53.
- 10) H. Förster, W. Frede, and M. Schuldt, "Proc. 5th Int. Conf. Zeolites", Naples, Heyden, London, p. 458, (1980).
- 11) E. Cohen de Lara, *Mol. Phys.*, **66**, 479 (1989).
- 12) 山崎達也, 綿貫 勲, 小沢泉太郎, 荻野義定, 日化誌, 1987, 1535.
- 13) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988).
- 14) T. Yamazaki, Y. Abe, I. Watanuki, T. F. Ding, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Chem. Lett.*, **1987**, 1457.
- 15) S. Montro and D. Bermejo, *Mol. Phys.*, **32**, 1229 (1976).
- 16) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1039 (1988).
- 17) 山崎達也, 綿貫 勲, 荻野義定, 第4回ゼオライト研究会, B15, 東京(1988), 投稿準備中.
- 18) 山崎達也, 荻野義定, 第58春期年会, 3 I D14, 京都(1989), 投稿準備中.
- 19) E. Cohen de Lara and Y. Delaval, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **64**, 790 (1978).
- 20) W. F. Murphy, W. Holzer, and H. J. Bernstein, *Appl. Spectrosc.*, **23**, 211 (1969).
- 21) E. Cohen de Lara and R. Kahn, *J. Physique*, **42**, 1029 (1981).
- 22) 田中虔一, 尾崎 萃, 田丸謙二, 触媒, **6**, 262(1964).
- 23) A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, and A. A. Shulga, *Zeolites*, **5**, 261 (1985).
- 24) G. T. Tjatjopoulos, D. L. Feke, and J. A. Mann Jr., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4006 (1988).
- 25) A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A248*, 169 (1958).
- 26) A. D. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 753 (1960).

《解 説》

吸着熱測定によるゼオライトの 固体酸特性の解析

豊橋技科大 西宮康二*・堤 和男

1. はしがき

現在ゼオライトは分子ふるい、FCC 触媒、洗剤ビルダー、吸着剤等として広範囲にわたって使用されている。これはゼオライト自体の細孔径、イオン交換能、吸着分離能、固体酸特性等の機能と密接に関連しており、特に触媒としての応用を考える場合には、固体酸特性の解析が非常に重要である。

一般に固体でありながら、その表面が酸性度を有するものは固体酸と呼ばれ酸触媒反応、特に石油化学の分野で多く利用されてきたが、現在では、低級アルコールからガソリン留分の炭化水素が直接合成できる ZSM-5 などの各種の高機能ハイシリカゼオライト¹⁾ が合成され、その応用研究がひろく行なわれている。

固体酸は、一般の酸塩基の定義と同様にプロトンを放出するブレンシュテッド酸、あるいは電子対を受容するルイス酸として定義され、ゼオライト中のこれらの酸点の発現²⁾ は図1で示される。アンモニウムイオンでイオン交換したゼオライトは加熱排気

処理を行なうことによって523～573 Kでアンモニアが脱離し始め、ブレンシュテッド酸サイトが生成する。さらに773 K付近からは2つのブレンシュテッド酸サイトが脱水縮合しルイス酸サイトが生成する事が報告されている。また、この他にもゼオライトの表面に存在するヒドロキシル基(—OH)が分極した状態の $H^{\delta+}$ も一種のブレンシュテッド酸とみなすことができる。このようなゼオライトの酸の型、強度並びにその量を詳細に検討するには、プローブとして適当な塩基分子を液相または気相でゼオライトに吸着させて総合的にその酸特性を判断しなければならない。

2. 酸特性評価

酸性溶液が中性の塩基分子にプロトンを与える能力はHammett-Deyrupの関数(H_0)³⁾で定量的に表わせ、固体酸では表面にpKa既知の種々のハメット指示薬を吸着させることによりその表面の酸性度を測定することができるが、ゼオライトなどの微少な細孔を有す系への適用は指示薬のサイズから非常に困難となる。またキノリン、ピリジン、アンモニアなどの気体塩基を固体酸に吸着させるTPD法⁴⁾は、化学吸着量から酸量、脱離温度から酸強度が分析できるが、非酸サイトへの吸着と酸サイトへのそれとの判別が困難であり酸サイトの型も明確には限定できないという欠点を持っている。

ピリジンの吸着によるIRスペクトル⁵⁾は環の面内振動に対応する1400～1700 cm^{-1} 領域の赤外吸収バンドに、ピリジン分子と固体酸との相互作用の種類(PyH: 水素結合, PyL: 酸位結合, PyB: プロトン和)を反映するピークが含まれるため、表面に存在する酸サイトの型を識別できる事が知られているがあまり定量性は良くない。

このように、固体酸の酸特性評価は単一の手法では満足のいく結果は得られずカロリメトリー⁶⁾等の複数のデータと組み合わせることによって詳細な解

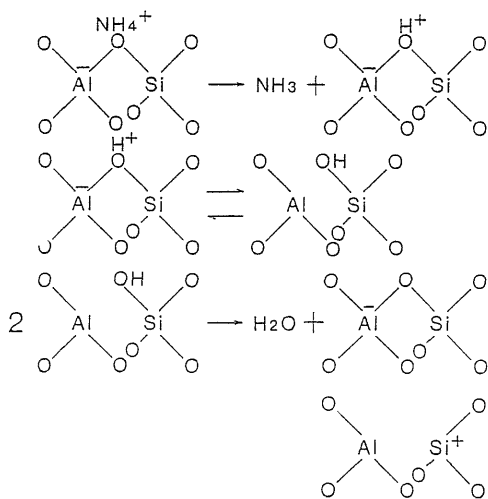


図1 NH₄⁺型ゼオライトの酸サイト発現機構

* 現在 北九州工業高等専門学校

析が可能となる。

本稿では、まずカロリメトリーについて簡単に説明した後、モルデナイトやZSM-5などへのアンモニアの吸着熱測定による固体酸特性の解明について著者らの結果をもとに解説する。

3. カロリメトリー

微分吸着熱 等温熱量計内にある閉じた系を仮定すると、熱力学第一法則より次式が成立する。ガス

$$dQ = dE_g + dE_s \quad (1)$$

Q : 系に吸収される熱

E_g, E_s : ガス相および吸着相の内部エネルギーの吸着量が dn モルだけ増加すると、ガス相では dn モルだけ減少するので (1) 式から次式が導出される。

$$-\frac{\partial Q}{\partial n} = \frac{\partial E_g}{\partial n} - \frac{\partial E_s}{\partial n} \quad (2)$$

ここで、微分吸着熱 q_d が $-\frac{\partial Q}{\partial n}$ として定義されるなら q_d は次のようになる。

$$q_d = E_g^0 - \bar{E}_s \quad (3)$$

E_g^0 : ガス相モル内部エネルギー (E_g/n)

\bar{E}_s : 吸着相微分モルエネルギー ($\partial E_s / \partial n$)

このように微分吸着熱は系の内部エネルギー変化として定義され、等温条件下ではガスの吸着によってセルから放出される熱として実測される。

4. 高温熱量計

高温における固体へのガスの吸着は多くの場合ガスと固体間の特異的な相互作用によって起こるため、その相互作用のエネルギー的な解析から固体の活性や反応性について重要な情報が得られる。

図2に、堤らによって設計されたTwin-Conduction型高温カロリメーター⁷⁾の検出部を示した。一般に双子型は外温による影響や気体の導入による断熱圧縮の現象を相殺できるという特徴を持っている。

ガスの吸着によって起こる熱効果は、128対のクロメル-アルメル熱電対からなる熱電堆(D)によって検出され、増幅器を経て記録される。熱量計のキャリブレーションは、サンプルセルと同スケールで設計されたキャリブレーションセル(図2)によって行なわれ、供給したJoule熱と得られるサーモグラムの面積を測定することにより行なう。伝導型カロリメーターの基本になるのはTianの式⁸⁾である。

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dT}{dt} + \sigma \Delta T \quad (4)$$

ここで、 $\frac{dQ}{dt}$ はセル内単位時間内の熱の出入り、 C

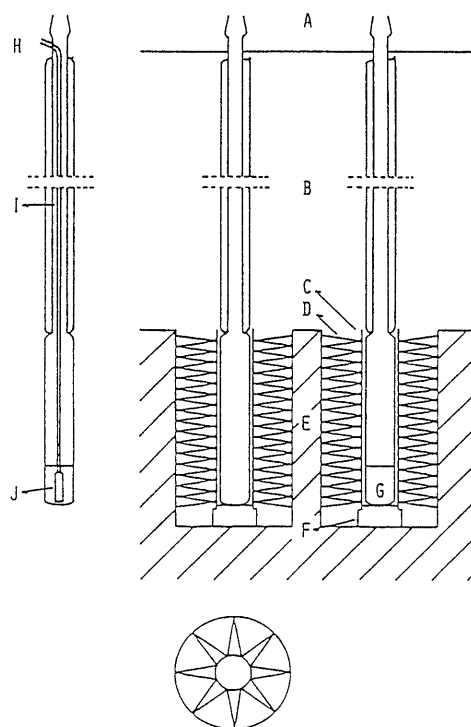


図2 双子型高温熱量計

A: 容量吸着ラインおよび圧力計, B: 熱絶縁体, C: ステンレスコンテナ, D: 熱電堆, E: ヒートシンク, F: 熱絶縁体, G: 試料, H: 定電圧電源, I: 白金線, J: 白金線ヒーター

はセル及び検出器の熱容量、 ΔT はセルとヒートシンクとの温度差、 σ はみかけの熱伝導係数を示す。

発生(吸収)熱量はTianの式の積分により

$$Q = C [\Delta T]_0^{+\infty} + \sigma \int_0^{+\infty} \Delta T dt \quad (5)$$

となり、第一項に関しては ΔT が $t=0, +\infty$ でともに0であるから第二項のみがきいてくる。第二項はサーモグラムの面積に比例する。

313 K から 673 K において、サーモグラムの面積はJoule熱に比例し、吸着セルから放出される熱の定量に充分対応できることがわかった。なお、このカロリメーターの感度は473 Kで $300 \mu J/s$ (誤差1%以内、変動 $0.25 \mu W/h$)である。

5. 活性化温度効果⁹⁾

活性化処理温度の違いによって NH_4^+ 型ゼオライトの固体酸特性が変化することはよく知られている¹⁰⁾。これは、HallやWard³⁾らによって提唱されたゼオライトの酸サイトの発現機構に密接に関連し

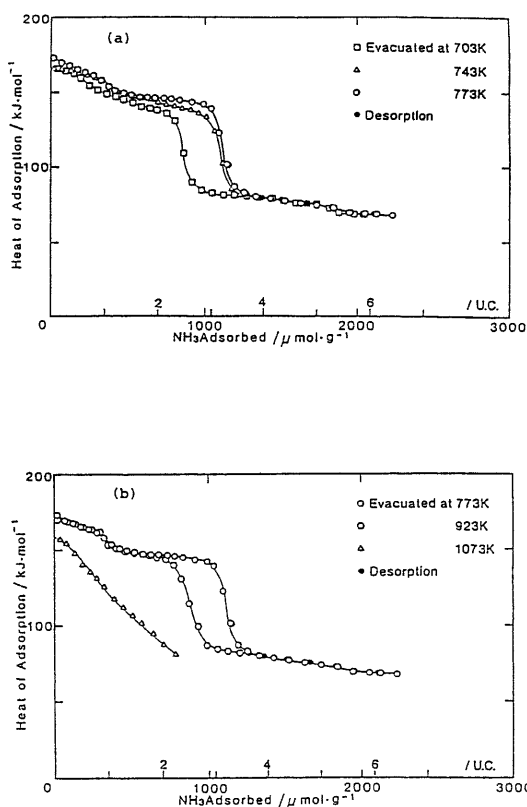


図3 モルデナイトの前処理によるアンモニア吸着熱の変化(473K)

(a) : 703K-773K, (b) : 773K-1073K

ている。

活性化処理温度の違いによるモルデナイト(HM-20)へのアンモニアの473Kでの吸着熱曲線を、図3(a), (b)に示した。1073K処理のものを除いて、他の処理温度では特異的な微分吸着熱曲線が観察され、被覆率が低い領域での 130 kJ mol^{-1} 以上の高エネルギーサイトと被覆率が高い領域での 80 kJ mol^{-1} の低エネルギーサイトとの間に約 50 kJ mol^{-1} のエネルギーギャップが存在している。703~773Kの処理温度範囲では、温度と共に前者のサイト数とそのエネルギーが次第に増加している。しかしながら、923Kでは、この傾向は逆転し1073Kでは初期吸着熱に急激な減少がみられ一連のステップ状の微分吸着熱曲線は得られなかった。

473Kで一通りの吸着熱測定を行なった後、セルをカロリーメーターにセットしたまま24時間、同温度で排気処理を行ない、得られた脱着熱から脱着量を計算し、再びアンモニアを吸着させ、その吸着熱を黒

丸で図中にプロットした。不可逆吸着しているアンモニア量は、最初の吸着での高エネルギーサイトへの吸着量に相当し、再吸着熱は低エネルギーサイトの吸着熱に一致した。

この結果から、473Kにおけるアンモニアの脱着は低エネルギーサイトを中心に起こり、高エネルギーサイトではアンモニアは強い相互作用により不可逆吸着をしている事が明確になった。これは、HallやWardらによって提唱されたメカニズムにより、ブレンシュエッド酸サイトやルイス酸サイトが高シリカゼオライト中に生成していることを示唆するものである。

活性化処理温度と酸サイト生成の関係をより明確にするために、図3の微分吸着熱曲線を図式微分して得られるエネルギー分布曲線¹¹⁾を図4に示した。1073K処理を除いて、各処理温度とも130~150 kJ mol^{-1} と160~170 kJ mol^{-1} のエネルギー領域にピークが存在し、温度の上昇と共にピークの極大点が高エネルギー側にシフトしている。特に773K処理のものが、酸量、酸強度ともに最高のモルデナイトになっている。

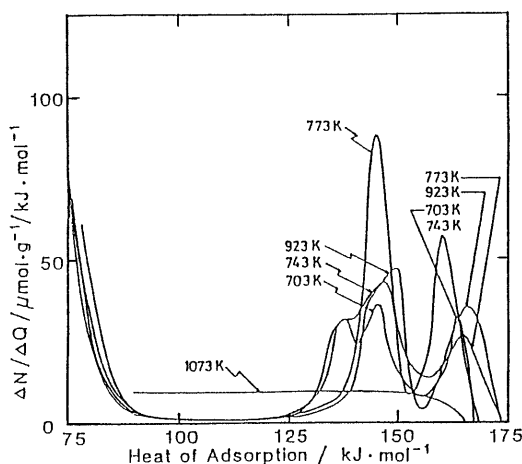


図4 吸着エネルギー分布の前処理温度による変化

図5に573~773Kで活性化処理を行なったモルデナイト(HM-20)の赤外線吸収スペクトルの変化を示した。573K処理のスペクトルには 3730 cm^{-1} , 3610 cm^{-1} の鋭いピークと $2700 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ にかけてのブロードなピークが存在する。後者のバンドは、N-H伸縮振動モードに相当し温度の上昇と共に次第に強度が減少する。723K処理では、このN-H

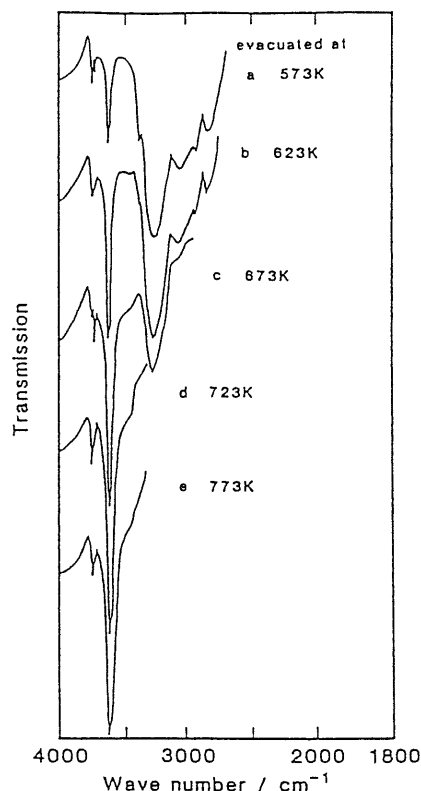


図5 モルデナイトの前処理による水酸基の赤外吸収スペクトル変化

伸縮振動は観察されなくなり NH_4^+ 型から H^+ 型への移行を示している。これとは逆に 3610 cm^{-1} の水酸基伸縮振動モードのバンドは、温度の上昇と共に吸収強度が増大し $723\sim 773\text{ K}$ で吸収強度が最大になっている。従って、この水酸基バンドは、酸サイトの発現機構²⁾を考慮するとモルデナイト骨格中の Al 原子の近傍に存在するブレンシュテッド酸サイトに対応している。

一方、 3730 cm^{-1} の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドは、実験処理温度範囲内では、吸収強度に明確な変化が認められなかったためモルデナイトの外部表面に存在する水酸基であると思われる。以上より、赤外線吸収スペクトルから得られた結果は、熱測定の結果と非常に一致を示し、 773 K 付近でブレンシュテッド酸サイトの生成が極大化することが明確になった。

$573\sim 1073\text{ K}$ で排気したモルデナイトにピリジン吸着させると 1542 cm^{-1} と 1440 cm^{-1} に、プロトン (PyB) および配位結合 (PyL) に相当するピリジンの吸収が現れた。二つのバンドの積分強度を、

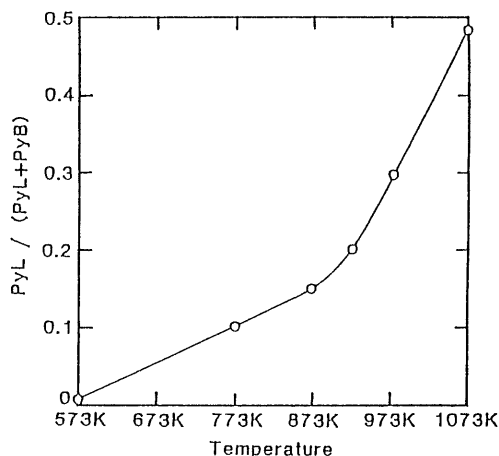


図6 モルデナイトの前処理によるルイス酸サイト量の変化

武ら¹²⁾によって決定されたモル吸光係数 (PyB: $1.3 \times 10^6\text{ cm}^2/\text{mol}$, PyL: $1.5 \times 10^6\text{ cm}^2/\text{mol}$) を用いて補正したルイス酸サイトが全酸サイトに占める割合を処理温度に対して図6に示した。 873 K 付近からの曲線の急激な立ち上がりは、骨格構造の一部変化やブレンシュテッド酸サイトのルイス酸サイトへの変換によって起因されると思われるが、微分吸着熱曲線の形状変化を考慮に入れると脱 Al 現象によって導かれる欠陥や Al 原子自身がルイス酸サイトとして機能している可能性も十分に考えられる。

モルデナイトと同様に活性化処理温度が、ZSM-5ゼオライト (Z5-25H) の酸サイト形成に及ぼす影響を図7(a), (b)に示した¹³⁾。Z5-25Hにおいて、モルデナイトと同様に特異的な微分吸着熱曲線が観察された。しかしながら、 1023 K 処理のものでは、高エネルギーサイトと低エネルギーサイト間の立ち上がりの部分の鋭さが消失し、 1073 K 処理では、高エネルギーサイト量が 773 K 処理の約半数に減少した。しかし、Z5-25Hの約3倍の Si/Al 比を持つ Z5-70H について $773\sim 1073\text{ K}$ の温度範囲で同様な解析を行なったが、前者の場合にみられたような微分吸着熱曲線における高エネルギーサイトの減少は観察されず、初期吸着熱は 1073 K 処理のものが最高になった。

従って、Z5-25Hの微分吸着熱曲線に現れた現象は、一種の脱 Al 効果により進行していると考えられ、ZSM-5中の Al 原子の存在量およびその配置に密接に関連していることが判る。

図8は、Z5-25Hの 3600 cm^{-1} の水酸基伸縮振

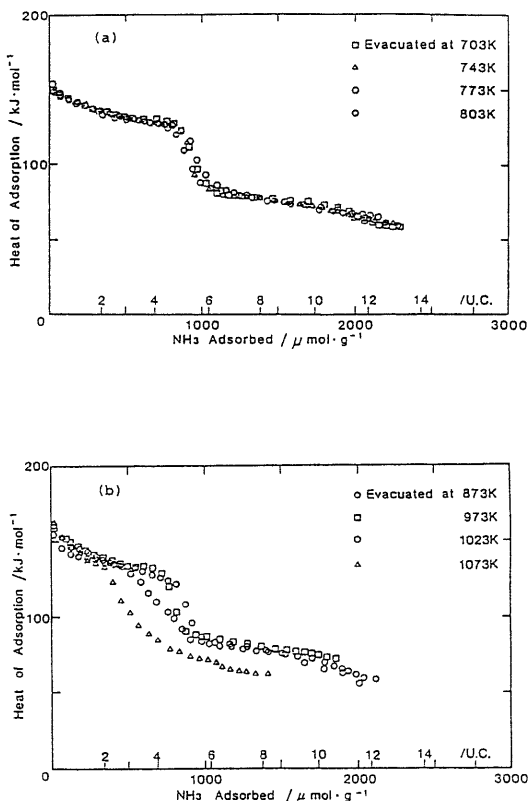


図7 ZSM-5の前処理によるアンモニア吸着熱の変化(473K)

(a) : 703K-803K, (b) : 803K-1073K

動モードに相当するバンドのピーク高さを 80 kJ mol^{-1} 以上のエネルギー・サイト量と共に処理温度に対してプロットしたものである。3600 cm^{-1} の水酸基のバンドのピーク高さは、973Kを境にして増加または減少している。一方、熱測定による酸サイトと考えられうるエネルギー・サイト量は、973Kまでは僅かずつながら増加し、骨格内のAl原子の個数と一致した後、それ以上の温度で急激な減少を起している。またピリジン吸着のIRスペクトル(PyB: 1545 cm^{-1} , PyL: 1450 cm^{-1})からも973Kを境にしたルイス酸サイトの増加が確認された。Vedrineら¹⁴⁾はNO吸着のESRスペクトルから同様な現象を報告している。

ここで、固体酸特性の変化の原因がブレンシュテッド酸サイトのルイス酸サイトへの転換によって結論づけられるならば、酸サイト生成のスキームに従って再水和によるブレンシュテッド酸サイトの再生が可能となるはずである。図9および10に各温度

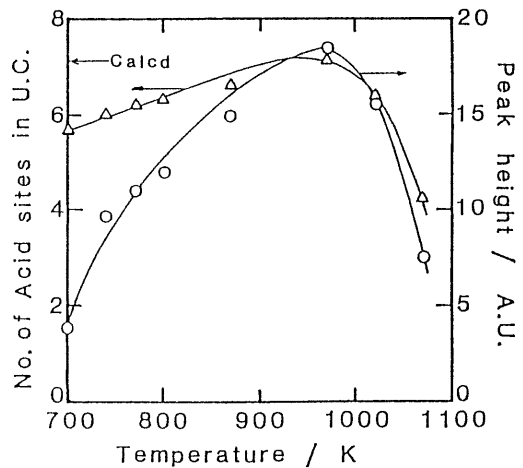


図8 酸サイト量の前処理温度による変化

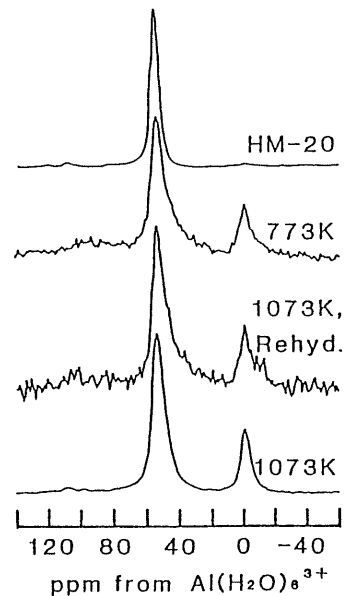


図9 モルデナイトの ^{27}Al -MAS-NMRスペクトル

処理および再水和(飽和NaCl水溶液上、2週間)後のHM-20とZ5-25Hの ^{27}Al -MAS-NMRの測定結果を示した。どちらの高シリカゼオライトでも、54 ppmに4配位のAlのピークが存在し、773Kおよび1073K処理後は0 ppmにオリジナルには存在しない6配位のAlに相当する新たなピークが出現した。このピークは、活性化処理による脱Al現象によって生成したものと考えられる。常温で再水和を行なうと6配位のピークは、水和によってよりシャープになった。

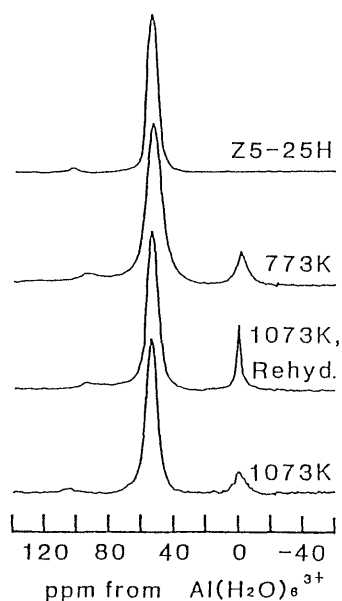


図10 ZSM-5の ^{27}Al -MAS-NMR
スペクトル

従って、脱Al効果によって骨格から抜け出たAl原子は、空気中の水分子あるいは骨格との結合によって6配位状態をとっており、再水和処理では、再び元の骨格配置をとり得ないことが判明した。この現象は再水和後の試料の熱測定データからも示唆された。

6. 吸着温度の固体酸評価におよぼす影響

ゼオライトは細孔内での吸着分子の拡散が温度によりかなり異なり吸着熱にもその影響を及ぼす。このような現象は、ピリジン-ホージャサイト系で著者ら¹⁵⁾によってすでに確認されている。アンモニア-ZSM-5系では、Vedrineら¹⁶⁾の報告がある。

図11, 12にモルデナイト(HM-20)およびZSM-5(Z5-25H)の各吸着温度における吸着熱曲線を示した⁹⁾。HM-20の313Kにおけるアンモニア吸着からは、単調な減少を示す微分吸着熱曲線が得られた。これは、温度によるガスの細孔内への拡散制限により、アンモニア分子が、モルデナイトの12員環チャンネルの入口付近の酸サイトに吸着し、細孔内の酸サイトへの接近を妨げると同時に非酸サイト上にも吸着が進行するために、吸着熱としては、この両方のサイトの平均的な値をとるためであると考えられる。

373~473Kの吸着温度範囲では、特異的なステ

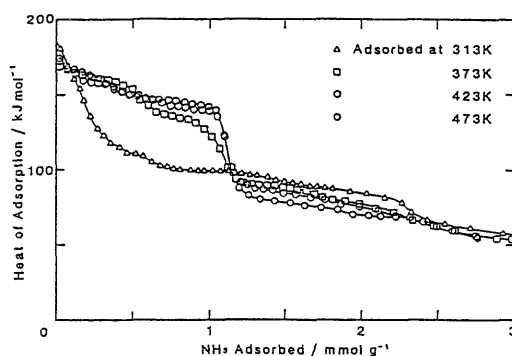


図11 モルデナイトの吸着温度による
アンモニア吸着熱の変化

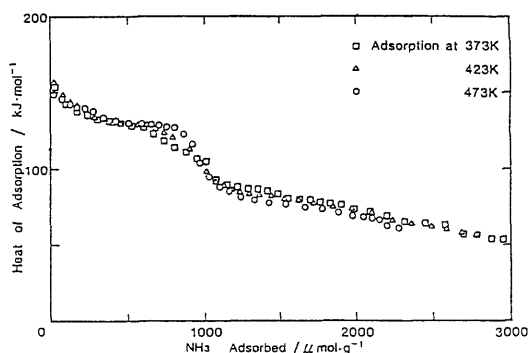


図12 ZSM-5の吸着温度による
アンモニア吸着熱の変化

ップ状の微分吸着熱曲線が観察された。すなわち、これはアンモニア分子が最もエネルギー的に高い吸着サイトから順に吸着していることを示している。ステップの立ち上がり部分のエネルギーギャップは、吸着温度が473Kのものが最大で、その形状もよりシャープであった。

ZSM-5はモルデナイトよりも小さい細孔径を有しているため、その細孔内への拡散制限の増加が予測される。しかし、Z5-25Hでは、373Kの吸着温度においても、そのような結果は得られなかった。これは、ZSM-5の有す縦横に伸びたジグザグ状の二次元チャンネル構造が、アンモニア分子の細孔内酸サイトへの接近をアシストしているためであると考えられる。またエネルギーギャップのカーブは、モルデナイト同様に473Kにおける吸着で最も鮮明に観察された。

HM-20およびZ5-25Hに各温度でアンモニアを吸着させた後の赤外線吸収スペクトルを、図13

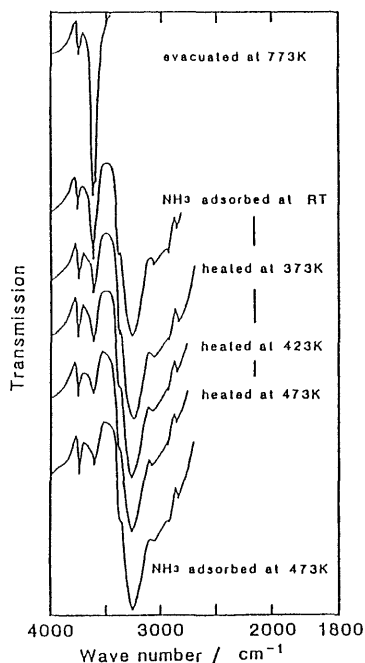


図 13 アンモニア吸着モルデナイトの赤外吸収スペクトル

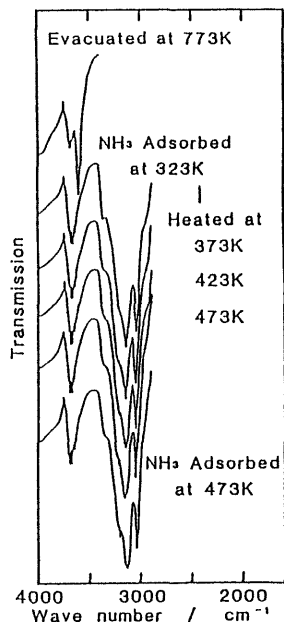


図 14 アンモニア吸着ZSM-5の赤外吸収スペクトル

および14に示した。HM-20では、RTで約 1mmol g^{-1} のアンモニアを吸着させると（吸着後のアンモニアの残圧は 1mPa 以下であった）773 Kで活性化処理を行なった後に存在した 3610 cm^{-1} の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドが約 $\frac{1}{2}$ に減少し、 $2700\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ にかけて吸着したアンモニアのN-H伸縮振動モードに相当するバンドが出現した。この試料を加熱すると、 3610 cm^{-1} の水酸基吸収強度はさらに減少し、アンモニアのこの水酸基への移動が観察された。一方、 3720 cm^{-1} の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドはRT $\sim 473\text{ K}$ の温度範囲でアンモニアと相互作用をしなかった。

ZSM-5は、323 Kでの約 1mmol g^{-1} のアンモニアの吸着によって、773 Kで活性化処理した後にみられた 3600 cm^{-1} の水酸基伸縮振動モードのバンドは消失し、 $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ に吸着したアンモニアのN-H伸縮振動モードに相当する新たなバンドが出現した。また 3780 , 3660 および 3635 cm^{-1} の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドは、323 $\sim 473\text{ K}$ の温度範囲ではアンモニアと相互作用しなかった。

これらの結果から、モルデナイトでは、吸着温度によるアンモニアの細孔内拡散制限によって非酸サイト上にも吸着が起こることが明確になったが、この問題は吸着温度の上昇によって解決することが、アンモニア分子の赤外スペクトル上での移動や微分吸着熱曲線の形から証明された。

7. Si/Al比が固体酸特性に及ぼす影響^{9, 13, 17)}

ゼオライトのSi/Al比は、固体酸としての性質を決定する重要なファクターの一つである。これは、ゼオライト中のAlが活性センターに関与している¹⁸⁾という観点に立脚するものであり、特に炭化水素の反応機構¹⁹⁾の解析においてはゼオライト中のAl原子によってカルボニウムイオンやカチオンラジカルなどの反応中間体が生成することが確認されている。

モルデナイトおよびZSM-5の473 Kにおけるアンモニアの微分吸着熱曲線を図15および16に示した。各試料名の数字は大略の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を表わしている。脱カチオン型のもものでは、両者とも微分吸着熱曲線に特異的な一連の変化がみられた。

一方、Na型モルデナイト(M-10)の微分吸着熱曲線はSi/Al比にかかわらず非常にフラットで、そのエネルギーは脱カチオン型の低エネルギーサイトのものとはほぼ一致した。これよりアンモニアは、Na

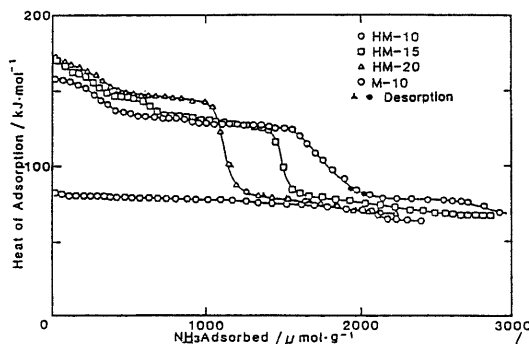


図 15 Si/Al 比の違いによるモルデナイトのアンモニア微分吸着熱

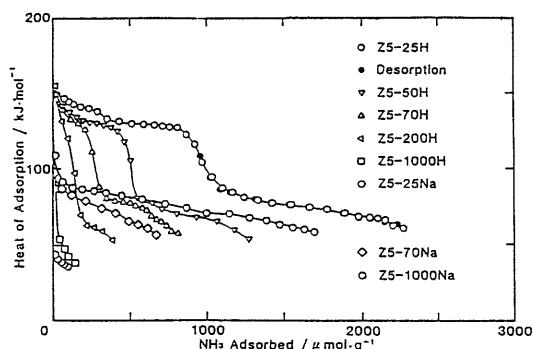


図 16 Si/Al 比の違いによる ZSM-5 のアンモニア微分吸着熱

カチオンあるいは骨格と相互作用していることが考えられるが、いずれにしても特異的なものではない事が伺える。また Na 型 ZSM-5 の微分吸着熱曲線にも、Na 型モルデナイトと同様に特異的な相互作用を示すものはなかった。しかしながら、そのエネルギー分布は、Z5-25Na で $110 \sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ に対し Z5-1000Na では、 45 kJ mol^{-1} が最高で、しかもアンモニア吸着量が極端に低下した。これは、カチオンあるいはゼオライト骨格とアンモニアの双極子との相互作用が減少したためである。換言すれば、Z5-1000Na は無機系材料にありがちな親水性表面を持たず、むしろ疎水性^{20, 21)}がこのゼオライト表面の相互作用を支配していると言える。

脱カチオンモルデナイトは、Si/Al 比の増加つまり骨格中の Al 原子の減少に伴い高エネルギーサイトの量が減少し、エネルギー分布も高エネルギー側へシフトした。さらに、初期吸着熱は、Si/Al 比が最も大きい HM-20 が最も高く 170 kJ mol^{-1} 以上であった。これは、 $\text{SbF}_6\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で合成された 100% 硫酸よりも酸強度が高い固体超強酸²²⁾の

アンモニア吸着熱に匹敵する。

ZSM-5 は、モルデナイトと同様に Si/Al 比が増加するに従って高エネルギーサイト量に減少が観察されたが、その分布は次第に低エネルギー側にシフトし、Z5-50H までは、高エネルギーサイトと低エネルギーサイトとの間の階段状のステップが存在しているが、Si/Al 比が、さらに増加するとこのステップは消失した。しかしながら、Z5-1000H を、除けば Z5-200H の初期吸着熱が最も高くなっており、これはアニオン数の減少による酸サイトへのシールド効果の低下を物語っている。Z5-1000H では骨格内の Al 原子の数が極端に少ないために、Z5-1000Na と同様にシリカライトの様な疎水性表面²⁸⁾が形成され、アンモニアの吸着熱の低下と、吸着量の減少を招くことが予想される。

ここで、高エネルギーサイトへの吸着が完了する 80 kJ mol^{-1} のエネルギーサイトを酸サイトと仮定し、化学分析値から得られたプロトン数に対してプロットを行うと図 17 のようになる。モルデナイトでは約 75%，ZSM-5 では、ほぼ 100% の相関性が得られた。

ゼオライトのブレンシュテッド酸サイトは、赤外線吸収スペクトルの水酸基伸縮振動モードで観察される²⁴⁾。カロリメーターと同条件で処理を行なった ZSM-5 シリーズの水酸基伸縮振動領域のスペクトルの変化を図 18 に示した。

脱カチオン型 ZSM-5 には、 3600 cm^{-1} の鋭いバンドと、 $3650 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ にかけてのバンドの、二種類の水酸基伸縮振動モードのバンドが存在して

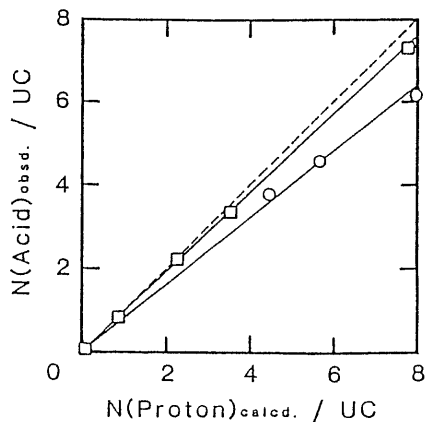


図 17 酸サイト量(熱測定) VS プロトン量(化学分析)
○: モルデナイト, □: ZSM-5

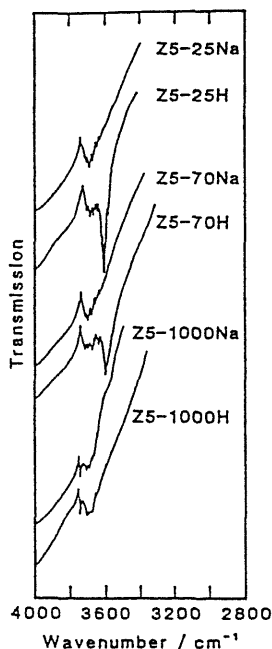


図 18 ZSM-5 の水酸基の赤外吸収スペクトル

いるが、Na 型のものでは前者のバンドは存在せず、後者のみが観察された。3600 cm^{-1} の水酸基の伸縮振動強度は、Z5-25H のものが最も強く Si/Al 比が増加するに従って、その強度が急激に減少した。

よって、3600 cm^{-1} の水酸基伸縮振動は ZSM-5 中に生成したプレシユテッド酸サイトに対応し、3650~3700 cm^{-1} にかけての水酸基伸縮振動は、ZSM-5 の Si 原子と結合している外部表面の水酸基に帰属できる。この結果は、熱測定で得られた結果と非常によく一致している。

8. まとめ

これまで、一連の微分吸着熱曲線において、酸サイトと非酸サイトのエネルギーを区別するために、473 K でアンモニアの不可逆吸着が起こるサイトつまり約 80 kJ mol^{-1} 以上のエネルギーを有すサイトを酸サイトとして取り扱いある程度の正当性を分光学的データとの比較などによって得てきた。また、Si/Al 比の増加によって酸サイトのエネルギーが、増加あるいは減少することを、熱測定などから明確にした。

図 19 に各種のゼオライトの 473 K における微分吸着熱曲線をもとにした、Si/Al 比に対する固体酸特性の変化を示した¹⁷⁾。図中の実線は、吸着量で

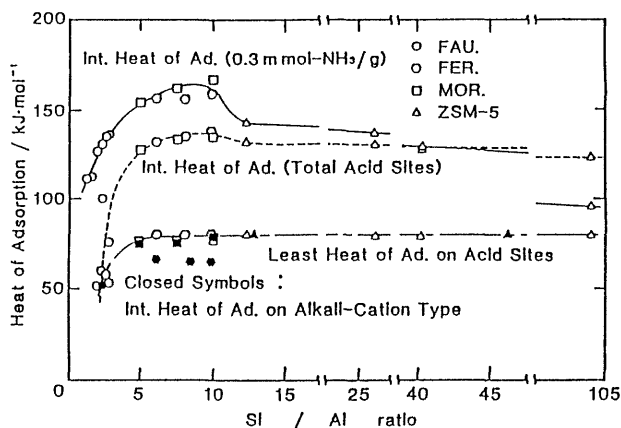


図 19 Si/Al 比に対するゼオライトのアンモニア吸着熱変化

0.3 mmol g^{-1} までの初期吸着熱の積分吸着熱を、一点鎖線は、理論酸サイトに相当する吸着量の部分のエネルギー、つまり酸サイトとしての最低エネルギーを、点線は、全酸サイトの平均吸着エネルギーを、それぞれ示したものである。

Si/Al 比が 9 付近までは、初期吸着熱や平均吸着熱が、急激に増加し、初期吸着熱では 160 kJ mol^{-1} 、平均吸着熱では 138 kJ mol^{-1} が最高エネルギーになり、それ以上の Si/Al 比では、徐々に減少するのが観察された。これは、Si/Al 比の増加つまり骨格内の Al 原子の減少によって、骨格によるプロトンへのシールド効果が減少するために起こると考えられる。しかしながら、ある程度の Si/Al 比を越えるとその表面エネルギーは均一な値を持っている事が判明した。これらの結果から、Si/Al 比が 9 のゼオライトが、最高のエネルギーレベルにあることが判った。

酸サイトの最低エネルギーレベルは、約 80 kJ mol^{-1} で、一定であり、モルデナイトおよび ZSM-5 の Na 型の平均吸着エネルギーと一致した。よって、この 80 kJ mol^{-1} という値は、酸サイトと非酸サイトを明確に区別する因子の一つになりうる事がここで証明された。

フェリエライトおよびホージャサイトの Na 型の平均吸着エネルギーが、低エネルギー側にずれているのは、前者ではチャージ補償カチオンとして Na^+ の他に K^+ を含んでいるためにゼオライト内の静電場が変化したからであり、後者では骨格構造や Al の存在量の違いにより起因される表面エネルギーが増加するためと思われる。

従って、固体酸としてゼオライトを考えた場合には Si/Al 比が約 9 のものが、固体酸としての最高エネルギーレベルを持つと同時に、モルデナイトや ZSM-5 のようにストレートなチャンネル構造を持つ高シリカゼオライトの酸サイトの最低エネルギーレベルは 80 kJ mol^{-1} であるということが明確になった。

References

- 1) W. L. Kranich, Y. H. Ma, L. B. Sand, A. H. Weiss, and I. Zwiebel, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 502 (1971)
- 2) P. Fejes, I. Hannus, and I. Kiricsi, *Zeolite*, **4**, 73 (1984)
- 3) J. B. Uytterhoeven, L. C. Christner, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2117 (1965)
- 4) J. W. Ward, *J. Catalysis*, **9**, 225 (1967)
- 5) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957)
- 6) Nan-Yu Topsoe, K. Pederson, and E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41 (1981)
- 7) J. G. Post and J. H. C. van Hooff, *Zeolite*, **4**, 9 (1984)
- 8) C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **85**, 362 (1984)
- 9) J. E. Mopes and R. P. Eischens, *J. Phys. Chem.*, **58**, 809 (1954)
- 10) E. P. Perry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1963)
- 11) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 633, 1965 (1978)
- 12) K. Tsutsumi, S. Hagiwara, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 2572 (1982)
- 13) P. C. Gravelle, *Adv. Catal.*, **22**, 191 (1972)
- 14) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, *Thermochimica Acta*, **143**, 299 (1989)
- 15) Y. Ono, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **72**, 2156 (1980)
- 16) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 1965 (1978)
- 17) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *J. Japan Petrol. Inst.*, **22**, 67 (1979)
- 18) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Seisan Kenkyu*, **31**, 623 (1979)
- 19) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2849 (1979)
- 20) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 362 (1980)
- 21) J. Take, 私信
- 22) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, 投稿中
- 23) J. C. Vedrine et al., *J. Catal.*, **50**, 248 (1979)
- 24) K. Tsutsumi, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1912, 1917, 1921 (1983)
- 25) A. Auroux, V. Bolis, P. Wierzbowski, P. C. Gravelle, and J. C. Vedrine, *JCS Faraday Trans I*, **75**, 2544 (1979)
- 26) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, A. Shiraishi, 投稿中
- 27) D. N. Stamires and J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 749 (1963)
- 28) E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. van Hooff, B. Spekman, J. C. Vedrine, and C. Naccache, *J. Catal.*, **53**, 40 (1978)
- 29) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976)
- 30) K. Tsutsumi, K. Mizoe, *Colloids and Surfaces*, **37**, 29 (1989)
- 31) T. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2463 (1980)
- 32) D. H. Olson, W. O. Haag, and R. M. Lago, *J. Catal.*, **61**, 390 (1980)
- 33) P. A. Jacobs and R. von Ballmoos, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3050 (1982)

《解 説》

ガスのゼオライト細孔内の 拡散係数測定の実状

富山大学理学部 安 田 祐 介

要 旨

単成分ガスの系ばかりでなく、混合ガス系の拡散係数の測定も軌道に乗ってきている。それと共に、単に拡散係数の測定法というばかりでなく、surface barrier の例の様に、〈分子をプローブとした細孔構造の測定法〉という性格も帯びてきた。

1. はじめに

ゼオライトは多かれ少なかれ、その多孔性であるという特色によって、人々の関心を集めている。この時、分子がどの位の速さで細孔内に浸透し得るかは、最も基本的な物理化学的関心事であろう。しかしながら、測定方法が異なると、ガスの拡散係数が2桁ぐらい異なることは、最近でも珍しいことではない。

この間('89年7月) Amsterdamで開かれた第8回ゼオライト国際会議における Specialist Discussion Meetings の一つでも、“Diffusion”が取り上げられた。4種類の測定方法(①吸着速度法、②クロマトグラフ法、③NMR法、④周波数応答法)の比較検討がテーマであった。

以下では、筆者らが係わってきた周波数応答(以下FRと略記)法を柱として、拡散係数測定の実状を概観してみたい。

2. 各測定法の比較

上記①-④の測定法は、表1の様に分類することが出来る。

①の吸着速度法では、ガス圧をジャンプさせた後

表1 各測定法の分類

	Non-Equilibrium	Equilibrium
Time-Response	① Uptake-rate Method ② Chromatographic Method	③ NMR Method
Frequency-Response		④ FR Method

の吸着量の経時変化から、また②のクロマトグラフ法では、カラム中に詰めたゼオライト上を流れるキャリアーガス中に、試料ガスをパルス的に導入し、その出口での波形の拡がり具合から拡散係数を知らうとする。従って、これらは非平衡な状態下での測定法と言える。一方、③のNMR法や④のFR法では、平衡にある系に外から摂動を加え、それに対する応答を測定するので、平衡状態下での測定法と言える。

拡散係数は一般に濃度によって変化するので、Fickの式は非線形の微分方程式となる。この時、①や②法では測定中の濃度変化が大きいので、その解析的取扱いは難しいが、③や④の方法では濃度の変動幅が小さいので線形化でき、その解析的取扱いが格段に簡単になる。

また、見方を変えたと、①-③法がいずれも系の経時変化を測定するのに対して、④法では系の応答の周波数依存性を測定する。

現象によって応答する周波数領域が異なるので、④法は一種の〈共鳴法〉と言える。従って、後述する様に、現象が過程ⅠとⅡの2段階で起っていたり、2成分ガス系で2つの現象が絡んでいたりとする場合には、特にその長所が現われる。

3. 周波数応答法

先ず単成分ガスの系で、現在FR法でどの位の情報を得ることが出来るかについて述べ、次に2成分系の取扱いの実状を述べる。

3.1 純ガスの場合

ガス分子Xがゼオライトの細孔中に入り出す場合



の様に、外表面での吸着種Aを経て、吸蔵種Cに移行していると考えられる。以下では、

[A Resonance Method]

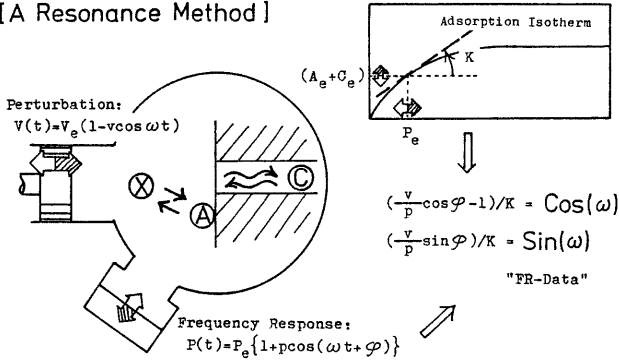
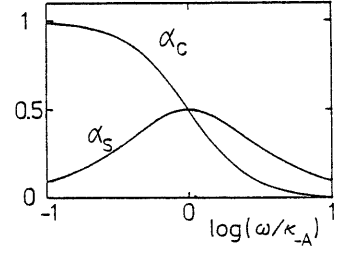


図1 FR法の原理

図2 過程Ⅰが律速の場合のFRの特性関数¹⁾

過程ⅠおよびⅡそれぞれの速度定数が、この系のFR測定によって得られ、図8の様に視覚化できることを示す。

FR法の原理を模式的に示したものを図1に示す。

吸着平衡にある系のガス相の体積 V を

$$V(t) = V_e(1 - v e^{i\omega t}) \quad (2)$$

の様に、相対振幅 v ($\sim 10^{-2}$)、角振動数 ω で、正弦波的に変動させる(以下では複素数表示を用いる)。そしてこの摂動に対する系の応答は、ガス圧 P の変動

$$P(t) = P_e\{1 + p e^{i(\omega t + \phi)}\} \quad (3)$$

の測定によって得る。

例えば、 V の圧縮によって P が増加すると、 A と C の吸着量も増加する(図1の右上の模式図参照)。そしてその量は等温線の勾配にも依るが、その圧縮の速さによっても異なる筈である。従って、圧力の相対振幅 p や位相差 ϕ の ω -依存性には、過程ⅠやⅡにおける X , A , および C の動的挙動が反映されている筈である。

p と ϕ の実測値は

$$\{(v/p) \cos \phi - 1\}/K \equiv \cos(\omega) \quad (4)$$

$$\{(v/p) \sin \phi\}/K \equiv \sin(\omega) \quad (5)$$

の様に整理するとデータ解析に便利である。ここで K は吸着等温線の勾配と

$$K = \left(\frac{RT_0}{V_e}\right) \frac{d(A_e + C_e)}{dP_e} \quad (6)$$

で関連づけられた定数で、従って

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \cos(\omega) = 1 \quad (7)$$

となることが期待される。

3.1.1 理論曲線

(i) 過程Ⅰが律速段階である場合

系のFRは見かけ上“吸脱着現象系の理論式”¹⁾

に一致する筈で

$$\cos(\omega) = \alpha_c(\kappa_{-A}; \omega) \quad (8)$$

$$\sin(\omega) = \alpha_s(\kappa_{-A}; \omega) \quad (9)$$

と書ける。ここで

$$\alpha_c(\kappa_{-A}; \omega) \equiv \kappa_{-A}^2 / (\kappa_{-A}^2 + \omega^2) \quad (10)$$

$$\alpha_s(\kappa_{-A}; \omega) \equiv \kappa_{-A} \omega / (\kappa_{-A}^2 + \omega^2) \quad (11)$$

であり、これらの特性関数の形は図2に示してある。

いま、過程Ⅰの速度式 R_I が、特に Langmuir 型の

$$R_I = k_a P(t) \{A_s - A(t)\} - k_d A(t) \quad (12)$$

で表現できるとすると、(10)、(11)式中のパラメーター κ_{-A} は

$$\kappa_{-A} = k_a P_e + k_d \quad (13)$$

で与えられる。ここで、 k_a と k_d はそれぞれ吸着および脱離の速度定数、 A_s は飽和吸着量である。

(ii) 過程Ⅱが律速段階である場合

系のFRは見かけ上“拡散現象系の理論式”²⁾に一致する筈で

$$\cos(\omega) = \delta_{sc}(\tilde{D}; \omega) \quad (14)$$

$$\sin(\omega) = \delta_{sc}(\tilde{D}; \omega) \quad (15)$$

と書ける(後の話の都合で、等方的な均一球中の拡散の場合を考える)。ここで

$$\delta_{sc}(\tilde{D}; \omega) \equiv \frac{3}{\eta} \left\{ \frac{\sinh \eta - \sin \eta}{\cosh \eta - \cos \eta} \right\} \quad (16)$$

$$\delta_{ss}(\tilde{D}; \omega) \equiv \frac{6}{\eta} \left[\frac{1}{2} \left\{ \frac{\sinh \eta + \sin \eta}{\cosh \eta - \cos \eta} \right\} - \frac{1}{\eta} \right] \quad (17)$$

$$\eta \equiv \sqrt{2\omega/\tilde{D}} \quad (18)$$

であり、(16)、(17)式中のパラメーター \tilde{D} は、球の半径を r_m として、Fickの拡散係数 D と

$$\tilde{D} = D/r_m^2 \quad (19)$$

の関係にある。

実際の合成ゼオライト微結晶の粒径は、ほぼ正規分布をしている。従って、実際的にはこの分布を考慮して、(16)、(17)式を

$$\bar{\delta}_{3j}(\tilde{D}, \frac{\sigma}{r_m}; \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \times \int_0^\infty \delta_{3j}(\frac{D}{r^2}; \omega) \exp\left\{-\frac{(r-r_m)^2}{2\sigma^2}\right\} dr$$

$$j=c \text{ or } s \quad (20)$$

の様に修正した方が良い。 $\sigma/r_m = 0.5$ とした時の例⁸⁾を図3に示す。

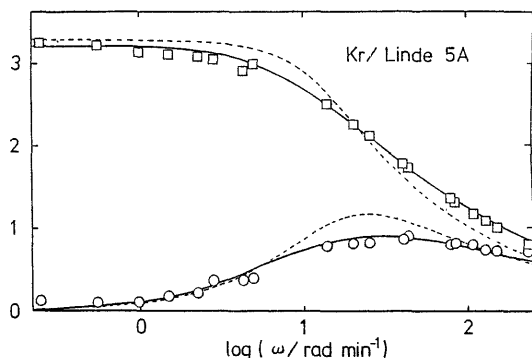


図3 過程Ⅱが律速の場合のFRの特性関数²⁾

破線：同一粒径の場合。実線：粒径分布を考慮に入れた場合。Kr/Linde 5A系 ($P_e = 5.8$ Torr, $T_e = 195$ K)の実測値；³⁾

□ : Cos(ω), ○ : Sin(ω)。

この様に、FR法では吸着現象と拡散現象とを明確に区別できることに注目されたい；図2に比べて図3は全体になだらかで、 ω の全域で $\text{Cos}(\omega) > \text{Sin}(\omega)$ である。

(iii) 過程Ⅰ \approx 過程Ⅱの場合

系のFRの、一般の場合の理論式も解析的に導くことが出来て⁴⁾

$$\text{Cos}(\omega) = \alpha \delta_{3c}(\omega) \quad (21)$$

$$\text{Sin}(\omega) = \alpha \delta_{3s}(\omega) \quad (22)$$

と書ける。ここで、それぞれの特性関数は

$$\alpha \delta_{3c}(\omega) \equiv (a\kappa_{-A}/\omega)^2 \{a + c \delta_{3c}(\tilde{D}; \omega)\} / \theta \quad (23)$$

$$\alpha \delta_{3s}(\omega) \equiv \left(\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}\right) \left[1 - \left(\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}\right) \left\{\left(\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}\right) + c \delta_{3s}(\tilde{D}; \omega)\right\} / \theta\right] \quad (24)$$

$$\theta \equiv \left\{\left(\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}\right) + c \delta_{3s}(\tilde{D}; \omega)\right\}^2 + \{a + c \delta_{3c}(\tilde{D}; \omega)\}^2 \quad (25)$$

で与えられ、 a や c はAやCの吸着等温線の勾配の相対的な割合で

$$a = (dA_e/dP_e) / \{d(A_e + C_e)/dP_e\} \quad (26)$$

$$c = 1 - a \quad (27)$$

である。

通常のゼオライトでは $a \sim 10^{-2}$ であるから、(23) - (25)式で $c = 1$ と置ける。この時、これらの特性関数の形は

$$\zeta \equiv a\kappa_{-A}/\tilde{D} \quad (28)$$

の値によって決まる。その様子を図4に示す。当然の事ながら、図2と図3の中間的な形になっている。

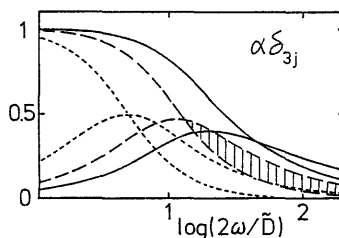


図4 $X \xrightleftharpoons{I} A \xrightleftharpoons{II} C$ 系のFRの特性関数⁴⁾

—— : $\zeta (\equiv a\kappa_{-A}/\tilde{D}) = 50$ の場合。

- - - : $\zeta = 10$ の場合。

· · · : $\zeta = 3$ の場合。

ζ 値が過程ⅠとⅡの (κ_{-A}/\tilde{D}) 比の他に、 a にも依存することは興味深い。 a の値は近似的に、結晶の体積に対する表面積の割合に比例するから、球だとすると $a \propto 3/r_m$ となり、一方、 $\tilde{D} \propto r_m^{-2}$ であるから

$$\zeta \propto \left(\frac{\kappa_{-A}}{D}\right) r_m \quad (29)$$

となる。従って、粒径が小さい程 ζ の値が小さくなって、図4からわかる様に、過程Ⅰによる遅延効果が大きくなる。

実際、粒径を小さくすると、吸着速度法による \tilde{D} の値は、一般に、 (D/r_m^2) の r_m 依存性から期待される値以上に小さくなることが指摘されている⁵⁾。

3.1.2 実測例

[1] N_2 /Linde 5Aの系のFRデータを図5に示す⁴⁾。実線は(過程Ⅱが律速である)図3の実線と同型で、この時のパラメータ値 \tilde{D} から求まる D の値は、 $r_m = 1.8 \mu\text{m}$ として

$$D = 5.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \quad (30)$$

となる。

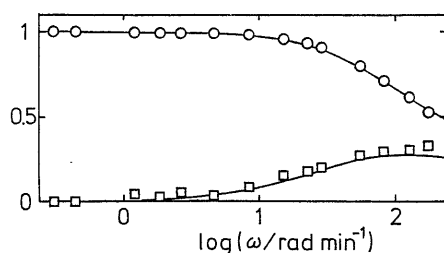


図5 N_2 /Linde 5A系 ($P_e=5.7$ Torr, $T_e=273$ K) のFRデータ⁴⁾

○: $\text{Cos}(\omega)$, □: $\text{Sin}(\omega)$.
実線: 図3の実線に対応した理論曲線 ($\tilde{D}=9.5 \text{ min}^{-1}$).

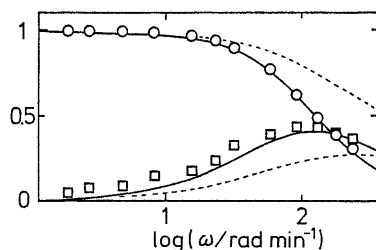


図6 N_2 /A-30系 ($P_e=4.5$ Torr, $T_e=273$ K) のFRデータ⁴⁾

○: $\text{Cos}(\omega)$, □: $\text{Sin}(\omega)$.
実線: 図4の $\zeta=11$ ($\tilde{D}=19 \text{ min}^{-1}$) に対応した理論曲線。破線: 図3の実線に対応した理論曲線 ($\tilde{D}=19 \text{ min}^{-1}$)。

〔2〕 N_2 /A-30の系のFRデータを図6に示す⁴⁾。A-30は5A型ゼオライトで、Linde 5Aと同様の方法で合成した後、約500℃で1-2時間の水熱処理を施したもので、こうした処理をすると表面障壁 (surface barrier) が生じることが知られている。

この場合の実測値は明らかに図4の形をしており、実際、過程ⅠとⅡに関する2つのパラメータ値を

$$a\kappa_{-A}=210 \text{ min}^{-1} \quad (31)$$

$$\tilde{D}=19 \text{ min}^{-1} \quad (32)$$

と選ぶと、図6中の実線が得られる。また、破線は図3あるいは図5中の実線と同型で、 \tilde{D} のパラメータ値としては(32)式の値を用いている。従って、実線の破線からの“遅れ”が、過程Ⅰによる遅延効果と言える。

なお、 $r_m=1.5 \mu\text{m}$ として、この場合の D 値は

$$D=7.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \quad (33)$$

となり、(30)式の値と大差がない。この事は、水熱処理の効果は細孔内部までは及んでいないことを、

示唆している。

また、(31)式のパラメータ値は、(13)式から

$$a\kappa_{-A}=a(k_a P_e + k_d) \quad (34)$$

の様に P_e と共に変化することが期待される。実際、平衡ガス圧を変えて ($2.5 \leq P_e/\text{Torr} \leq 7.0$)、図6と同様な測定を繰り返すことによって

$$a k_a = 12.8 \text{ Torr}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (35)$$

$$a k_d = 160 \text{ min}^{-1} \quad (36)$$

が得られた。

Linde 5A型ゼオライトの(外表面積/全表面積)比は0.6%近傍であるので⁶⁾

$$a=0.006 \quad (37)$$

とすると、 k_a と k_d の絶対値が算出できる。そして、 k_d^{-1} から算出できるAの平均表面滞在時間 τ は

$$\tau = 2.3 \times 10^{-8} \text{ s} \quad (38)$$

となる。

上述の様な測定を、更に、平衡温度 T_e を変えて測定した時の結果を図7に示す。これら $a k_a$, $a k_d$, および \tilde{D} 値の Arrhenius プロットの直線の勾配から得られる活性化エネルギーの値は、それぞれ

$$E_a = -13.4, E_d = 26.3, E_D = 26.8 \text{ kJ/mol} \quad (39)$$

である (a は温度によらないとして)。

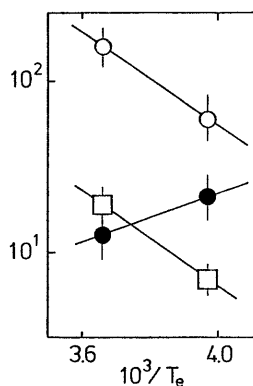


図7 N_2 /A-30系の過程ⅠおよびⅡに関する速度定数の温度変化

●: $a k_a / \text{Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, ○: $a k_d / \text{min}^{-1}$, □: $\tilde{D} / \text{min}^{-1}$ ⁴⁾

以上の結果に基づいて、図8の様な位置エネルギー分布図を描くことが出来る。吸着熱の測定からは $-4H$ が得られる。

①-③の time-response 法では、律速段階における情報しか得られないので、この様な全体図を得ることは不可能である。FR法では、(全吸着量の

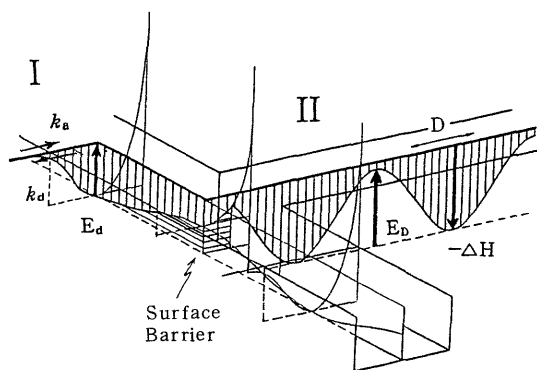


図8 X \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C系のFRデータから得られる位置エネルギーの分布; k_a , k_d , D , E_d , E_d' 値が求められる

1%位でしかない) A分子種に関する k_a や k_d 値もが得られることを, 特に強調しておきたい。

3.2 混合ガスの場合

実用的には, 単成分ガスよりも混合ガス系での拡散係数を知ることの方が重要である。

3.2.1 理論曲線⁷⁾

以下では2成分系とし, 拡散の速い成分には添字1を, 遅い方には添字2を付けて区別する。

混合系での, 互いに干渉し合った拡散現象は, Fickの第二式を拡張した

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_{n=1}^2 \text{div} \{ D_{mn}(c_1, c_2) \text{grad } c_n \} \quad (m=1 \text{ or } 2) \quad (40)$$

で表現できるとする。ここで, c_m は細孔内での成分 m の濃度である。

FR法ではその摂動が小さいので, (40)式で

$$D_{mn}(c_1, c_2) \doteq D_{mn}(c_1^{(e)}, c_2^{(e)}) \equiv D_{mn}(\text{一定}) \quad (41)$$

と置き

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_{n=1}^2 D_{mn} \nabla^2 c_n \quad (m=1, 2) \quad (42)$$

と線形化できる。

(42)式の交叉項を消すには, c_1 と c_2 を適当に組み合わせて

$$c_1' = (1+\delta)c_1 + \delta c_2 \quad (43)$$

$$c_2' = -\delta c_1 + (1-\delta)c_2 \quad (44)$$

$$\delta \equiv (D_{21} - D_{12}) / (D_{21} + D_{12}) \quad (45)$$

とすればよい。この時, (42)式は

$$\frac{\partial c_m'}{\partial t} = D_m' \nabla^2 c_m' \quad (m=1, 2) \quad (46)$$

ただし

$$D_1' = D_{11} + \frac{1}{2}(D_{21} - D_{12}) \quad (47)$$

$$D_2' = D_{22} - \frac{1}{2}(D_{21} - D_{12}) \quad (48)$$

となる。

結局, C_1 種と C_2 種とを奇妙な形((44)式には一符号が入っている)で組み合わせた, 仮想的な分子種 C_1' と C_2' とを考えると, これらの拡散は独立に起るとしてよいことになる。

なお, $\{c_m\} \rightarrow \{c_m'\}$ の一次変換では, 当然

$$c_1' + c_2' = c_1 + c_2 \quad (49)$$

であることが必要で, その為には, $\{D_{mn}\}$ の係数の間に

$$(D_{21} + D_{12})^2 = 2(D_{21} - D_{12})(D_{11} - D_{22} + D_{21} - D_{12}) \quad (50)$$

の関係が成り立つことが必要となり, 従って, 4個の $\{D_{mn}\}$ の内, 独立なものは3個となる。

3.2.2 $O_2 + N_2$ /Linde 4A系⁷⁾

純 O_2 および純 N_2 の場合のFRは, いずれも図3の純拡散現象型であった(図5参照)。混合系の結果の一例が図9である。上述の予想の様に, 2本の純拡散型の理論曲線の和で, 実測値を良く再現できた。

この2本の理論曲線の(横軸方向の)位置から, (47), (48)式の D_1' と D_2' 値が, 更にそれらの高さの比から, c_1' と c_2' の割合がわかる。従って, これら3個の情報から, 4個の $\{D_{mn}\}$ 値を一義的

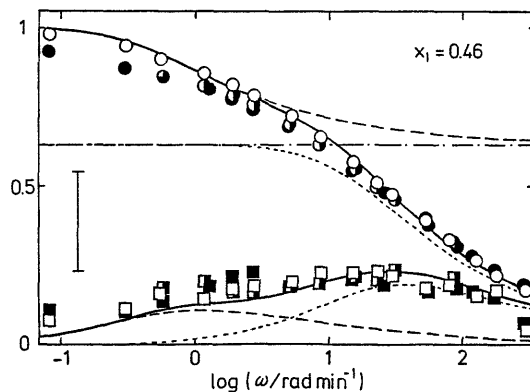


図9 $O_2 + N_2$ /Linde 4A系のFR

($P_1^{(e)}/P_2^{(e)} = 1$, $T_e = 273\text{K}$)

○印: $\text{Cos}(\omega)$, □印: $\text{Sin}(\omega)$ 。

白ぬき, 黒, 半黒印はそれぞれ全圧が, 3.6, 10.0, 11.5 Torr の時の結果⁷⁾。

点線と破線はそれぞれ図3の実線に対応した, 純拡散現象型の理論曲線。実線は点線と破線の和。

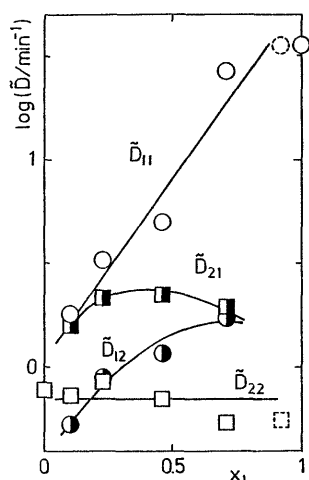


図10 $O_2 + N_2$ / Linde 4A 系の $\{\tilde{D}_{mn}\}$ 値の混合比による変化 ($T_e = 273\text{ K}$)⁷⁾

$$x_1 \equiv P_1^{(e)} / (P_1^{(e)} + P_2^{(e)})$$

に算出することが出来る。

O_2 と N_2 の混合割合をいろいろ変えた系で同様の測定を行ない、上述の様に得られた $\{D_{mn}\}$ の値を図10に示す。

この様にして $\{D_{mn}(c_1^{(e)}, c_2^{(e)})\}$ 値がわかると、原理的には、任意の条件下での吸着量の経時変化 $C_1(t)$ や $C_2(t)$ を算出することが出来る。

3.2.3 経時変化の算出

混合比が1:1の($O_2 + N_2$)ガスをLinde 4A上に導入した後の吸着量の経時変化 $C_1(t)$ と $C_2(t)$ を求めてみる。ただし、簡単のため、吸着によって起こるガス圧の減少は無視できるとし、 $\{D_{mn}\}$ 値は一定とする。

C_1' と C_2' の拡散は独立であるのでその取扱いは簡単で、今の場合、図11中の $C_1'(t)$ や $C_2'(t)$ となる。

一方、(43)と(44)式を逆に解くと

$$c_1 = (1 - \delta) c_1' - \delta c_2' \quad (51)$$

$$c_2 = \delta c_1' + (1 + \delta) c_2' \quad (52)$$

となり、 δ の値は(45)式からわかるので、 $C_1'(t)$ と $C_2'(t)$ から $C_1(t)$ と $C_2(t)$ を導ける。それらの結果を図11に示す。

拡散の速い成分に(図11の C_1 の様子)極大が現われることは、実際にしばしば観測され、counter-diffusionと呼ばれている。すべてが正である $\{D_{mn}\}$ から、このような極大が導かれることは興味深い。

吸着速度法で観測されるのは、 $C_1(t)$ や $C_2(t)$ で

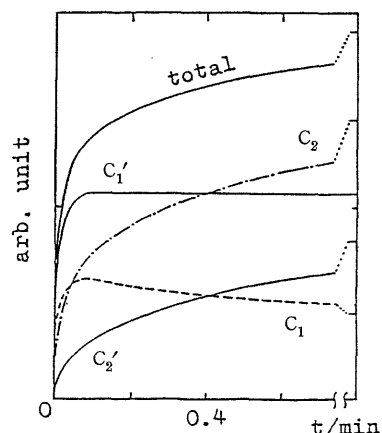


図11 $\{D_{mn}\}$ 値から予想される $C_m'(t)$ と $C_m(t)$

ある。これらの値から curve fitting によって4個の $\{D_{mn}\}$ 値を求めることは、測定誤差や更に $\{D_{mn}\}$ の濃度変化(図10参照)などを考えると、もう不可能であろう。

4. 各測定法の動向

細孔中の(単位面積、単位時間当りの)分子の流れ j は、熱力学的な平衡状態からのずれに比例すると考えられるから、化学ポテンシャル μ を用いて

$$j = -L \text{ grad } \mu \quad (53)$$

と書くことが出来る。しかしながら、現象論的には、実測値と直接的に結びつけることの出来る濃度 c を用いて

$$j = -D(c) \text{ grad } c \quad (54)$$

と表現する方が便利である。そしてこの時の係数 D が c に依存してもよいとすると、常に(54)式で表現できることになる。

$D(c)$ は(Fickの)拡散係数と呼ばれ、この値をいかにして求めるかが、実験的課題となる。

① 吸着速度法：

この方法は拡散現象を直観的に一番理解しやすいので、最も測定例も多い。

D が一定だとすると、(54)式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (55)$$

と書け、様々の境界条件の下で、解析的にその解を得ることが出来る⁸⁾。

例えば、(等方的な半径 r_m の均一球モデルで)平衡圧を急に一定圧へ変化させた後の、ゼオライ

トの重量 $M(t)$ は

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/r_m^2) \quad (56)$$

で与えられる。

実験的には、熱天秤が適当で、(吸着によるガス圧の変化が無視できる位)少量のゼオライトを、(吸着熱によって温度が変わらない様)なるべく分散させて測定することによって、(56)式が成り立つ前提条件を満足させることが出来る。

最近ではコンピューターの支援で、 D が c によって変ったり、境界条件が時間と共に変ったり、発熱の効果が加わったりしても、吸着量の経時変化を算出することが出来るので⁹⁾、その分、測定装置を簡単にできる筈である。しかしながら、吸着あるいは脱離量の時間変化から、逆に $D(c)$ などを知らんとする際の、(上述の)原理的な困難さには変わりがない。

② クロマトグラフ法：

測定装置は簡単だが、カラム方向の粒間移動現象も加わるので、解析的な困難さが増す。

最近、この欠点をなくすため、zero length column (ZLC) technique が提出されている¹⁰⁾。この場合、原理的には①法と同じになるが、キャリアーガスが存在する点で異なっている。

FR法によると、Kr/Linde 5Aの系に少量のHeを加えると、Krの拡散挙動が大幅に変化する¹¹⁾。従って、何らかのキャリアーガスの効果はあると思われる。

③ NMR法：

(i) pulsed field gradient technique

この技術によると、分子の(ブラウン運動的な)移動距離の2乗の平均値 $\langle r^2(t) \rangle$ を測定することが出来るので、Fickの第二式から導かれる

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (57)$$

の関係式と比較することによって、 D 値を求めることが出来る。

他の方法が、 D/r_m^2 の様な拡散の時定数の測定法であるのに対して、 D の直接測定であることが、この方法の特色である。

しかしながら、得られる情報は $\langle r^2 \rangle$ だけであるという、原理的な限界がある。

(ii) tracer uptake technique

例えば、H-化合物が吸着している所へ、D-化合物の蒸気をアンブルを割ることによって導入し、¹H-nmrの信号の強度の経時変化から、拡散係数を

知ろうとする。

分子が入れ替るだけで全濃度は変化しないので、 $D(c)$ の場合でも D を一定とできる点を除けば、①法と同じと言える。

④ FR法：

最近 Rees らは、電磁石を用いて矩形波的に体積を変動させる装置を用いて、FR測定を行なっている。これによって、 ω の上限を1桁大きく出来て、結晶間の拡散係数も測定できるようになってきた¹²⁾。

数学的には、任意の周期的な波形は、正弦波の和で表現できる。従って、コンピューターの支援があれば、原理的にはどんな波形を生じる装置であっても構わない。

系の応答は、(3)式の圧力ばかりとは限らない。混合ガスの系では、質量分析計による分圧測定も有効であろう。また、分光器を含む他の検出器によって、 $C(t)$ の直接観測も可能であろう。

5. おわりに

多孔性吸着媒中にガスが吸蔵されていくからと言って、拡散現象と言えるとは限らない。図2, 3, 4の比較からわかる様に、FR法では吸蔵現象の素姓を確かめながら、拡散係数の値を定めることが出来ることを、再び強調しておきたい。

なお、表1では左下の欄が空白であった。ゼオライト触媒ではないけれども、反応系という本質的に非平衡な系にFR法を適用した時の結果も、報告されてきている¹³⁾。

FR法には V は固定のまま、ガスの流量を調節することによって P を変動させ、 $C(t)$ を直接的に測定する方法^{14, 15)}もあるが、上述の方法の方が多彩な応答を観測でき、従って情報量も多いと言える。

文 献

- 1) Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1867 (1976).
- 2) Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1913 (1982).
- 3) Y. Yasuda, G. Sugawara, *J. Catal.*, **88**, 530 (1984).
- 4) Y. Yasuda, to be published.
- 5) D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* (John Wiley, New York, 1984) p 150.
- 6) I. Suzuki, S. Oki, S. Namba, *J. Catal.*, **100**, 219 (1986).
- 7) Y. Yasuda, K. Matsumoto, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3195 (1989).
- 8) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- 9) ZEUS (Zeolite Uptake Simulator); Software-devision of the Sterling Trading GmbH, Strasse 55,

- Nr. 20, Berlin DDR-1185, G.D.R.
- 10) M. Eic, D. M. Ruthven, *Zeolites*, **8**, 40 (1988).
 - 11) Y. Yasuda, Y. Yamada, I. Matsuura, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. (ed. by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward; Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1986) p. 587.
 - 12) N. G. Van-Den-Begin, L. V. C. Rees, Proc. 8th Intern. Zeolite Conf. (ed. by P. A. Jacobs, R. A. van Santen; Elsevier, Amsterdam, 1989) p 915.
 - 13) Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, in press.
 - 14) S. K. Evnochides, E. J. Henley, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1987 (1970).
 - 15) H. A. Boniface, D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2053 (1985).

《レポート》

国際ゼオライト会議理事会から

東京大学工学部 富 永 博 夫

今年の7月9～14日、オランダのアムステルダムで開かれた第8回国際ゼオライト会議(IZC)の会期中、その忙しい会議の合間を縫って、毎日のように理事会(IZA)が開かれました。朝食や昼食を共にしながら、IZCの運営や将来について、熱心な討議が行われました。そのあらましを報告させていただきます。

第7回会議の決算報告

私から1986年に開かれた東京会議の決算報告がありました。D. Vaughan 会長やその他の理事からも東京会議の素晴らしい成功について、称賛と感謝の言葉が述べられました。これも偏にこの会議の運営に献身し、またそれを支援して下さった、日本の皆様のおかげです。

第9回会議の開催地

理事会に対して、1992年に開かれる第9回会議に立候補の申し出をしたのがカナダのモントリオールだけであったため、この案を総会に提案することとしました。そして13日の総会でこれが原案どおり可決されました。

なお同年夏、国際触媒会議がブダペストで開かれることが決まっていますので、IZCへの論文発表や参加者を確保するため、会期をどうするかについて、様々な議論がありました。7月18日～にするか、8月1日～にするか、もしくは国際触媒会議との重複を避けて1991年或いは1994年に関くか、等の意見が交わされました。2年後では会議の準備期間が短すぎるし、論文が充分集まらないのではないか、等の指摘もありましたが、一方ではゼオライト科学・技術の進歩が目覚ましく、IZC以外にも各地でゼオライトを主題にする国際会議が開かれ、しかもそれらがすべて盛会である事実を考慮すべしとの意見もありました。結局、第9、10回は従来どおり3年おきとし、第11回からは2年ごとに開く事を総会に提案することになりました。

これも原案どおり後の総会で可決されましたが、次の第9回のIZC総会で1995年第10回と1997年

第11回の開催地が同時に決定される予定です。これまでの経緯を考えると、いずれかのIZCが再びアジアで開かれることになる可能性が高いことにご注意下さい。

また、理事会がこれまでよりも積極的にIZCの計画や運営に参加し或いはこれらを指揮することの是非についても、議論が戦わされました。

IZA理事の改選

IZAの理事(14名)の任期は6年で、3年ごとの総会で半数が改選されることになっています。それまで日本からの理事は私富永博夫(6年目)と中沢忠久さん(3年目)の2人でしたが、私はもとよりリタイアの予定でしたが、中沢さんは前回の東京大会で選出され任期が残っていたのですが、その後、水沢化学工業(株)の社長に昇任され業務多忙という理由で、今回辞任を申し出られました。これがIZAで認められ、その結果、今回の総会では8名の理事の改選が行われる事になりました。

規約により理事候補者は、IZAからの推薦者と会議参加者の10名以上の署名による推薦者とならなり、これらを対象に総会での投票により、選出されます。

私はBarthomeuf, Mortier 両氏とともに、IZA推薦候補者の原案作成にあたりました。専門領域、国籍などを考慮し、日本からは2名の候補を含む10名が推薦されましたが、その他に会議参加者からの推薦が予想外に多数あり、投票の結果、次の8名が新任の理事に選ばれました。

M. Buelow (DDR), F. Fajula (France), C. Fyfe (Canada), Z. Gabelica (Italy), H. Karge (FRG), W. Mörter (Netherlands), J. van Hooff (Netherlands), S. Willson (USA) — 3年

なお、留任の理事は次の通りです。

A. Alberti (Italy), F. Dwyer (USA), P. A. Jacobs (Belgium), E. Ma (USA), R. Townsend (UK), J. Weitkamp (FRG)

地元ヨーロッパでの選挙であったためでしょうが、新任の理事8名中6名までがヨーロッパ勢で占めら

れ、国別ないし地域的バランスを欠くことになりました。誠に残念ながら、日本は理事の席を失う結果となりましたが、理事会の推薦候補者原案作成者の一人として、私も責任を感じております。

選挙後の新理事会でもこの事が問題になった様子ですが、私は早速、元会長の Vaughan 氏及びあらたに会長に互選された Jacobs 氏と協議し、その結果、日本(JAZ)から IZA 理事会へオブザーバーの派遣の要請があれば、理事会はそれを受け入れようとの返事を得ました。少なくともこれで IZA との情報連絡のパイプは確保出来ることになりそうです。

D. W. Breck 賞

リノ会議での Flanigen 氏、東京会議での Pfeifer 氏に続く、第三回目の D. W. Breck 賞の受賞候補者として、Nominating Committee に代わって Karge 氏から理事会に対し、M. E. Davis 教授らの推薦がありました。初めての 18 員環構造をもつアルミノ・リン酸塩型モレキュラーシーブ、VPI-5、の合

成と構造決定がその業績です。理事会はこれを受け入れ、総会に諮り、受賞が決定されました。

その他

IZA の常設委員会として、Structure Commission, Catalysis Commission の二つが設けられていることはご存じの通りですが、これらに加えて Synthesis Commission, Publication Commission の設置が審議されました。前者の目的はゼオライトの合成の手法や実験条件の記述の標準化を計ること、後者の目的は IZA や IZC の出版物の刊行にあたって、出版社との交渉力を強化することです。それらの具体的任務、人選等の検討が進められることになりました。

以上で報告を終わりますが、IZA 理事としての 6 年間に皆様から寄せられたご支援に対し、心から感謝申し上げます。

第 8 回国際ゼオライト会議報告

東ソー(株)化学研究所 中 野 雅 雄

今年 7 月 10～14 日、オランダのアムステルダム市 RAI 国際会議場で、第 8 回ゼオライト国際会議 (IZC) が開催され、ゼオライトの科学と応用に関する最新の研究成果が討論された。参加登録者は、前回東京大会の約 580 人 (32 ケ国) を僅かに上回る、約 620 人 (36 ケ国) であったが、東京大会では約 360 人が日本人参加者であったこと、第 6 回リノ大会の参加者が約 380 人 (31 ケ国) であったことを考えると、ゼオライトへの関心は益々高く、世界に広がっていることがうかがえる。なお、主な国別参加登録者数をみると、アメリカ 100、オランダ 93、西ドイツ 86、フランス 57、イギリス 47、ベルギー 28、日本 26 である。

オランダは、国の広さは日本の九州とほぼ同じであるが、国名の Netherland (低い国) が示す通り、その約半分は数百年におよぶ干拓事業によって遠浅の海を陸地化したもので、全面積の約 4 分の 1 は海面下にある。アムステルダムは、位置的にも経済的にもオランダの中心であり、中央駅から同心円状に広がる無数の運河と、肩を寄せ合って立つ煉瓦造りの



建物の並びが印象的な街である。会場となった RAI 国際会議場は、アムステルダムの中心から南に約 3 km 離れた比較的便利で落ち着いた所にあり、目的に合せた 19 のホールを持つ、とにかく広くて設備の整った立派な会議場である。

さて、会議前日の Welcome Party に引続き、初日、第 8 回 IZC 会長の L. Moscou および国際ゼオライト協会 (IZA) 会長の D. Vaughan のオープニング挨拶で会議は始まった。L. Moscou 会長からは

IZCの変遷が、D. Vaughan 会長からはこれまで3年毎に開催されていたが第10回以降は2年毎に開催される旨の報告があった。ここで、私共の頭を整理する上で、これまでの開催年と場所を挙げておく。

- 第1回-1967 (ロンドン)
- 第2回-1970 (ウースター)
- 第3回-1973 (チュリッヒ)
- 第4回-1977 (シカゴ)
- 第5回-1980 (ナポリ)
- 第6回-1983 (リノ)
- 第7回-1986 (東京)
- 第8回-1989 (アムステルダム)
- 第9回-1992 (モントリオール)
- 第10回-1995 (未定)
- 第11回-1997 (未定)

：



今回、会議で発表されたのは、5件の総合講演、80件の一般講演(10件のKey-Note講演を含む)、47件のポスター講演、そして約230件にも及ぶResent Research Report (RRR)であった。内容は、合成と修飾(講演件数26, RRR件数43)、触媒作用(36, 61)、ゼオライト内の金属(10, 5)、構造と理論(15, 19)、吸着と拡散(13, 26)、キャラクターゼーション(15, 35)、天然ゼオライトと利用(6, 24)、新物質と架橋粘土(11, 12)の8つのsessionに分類され、2つの講演会場と広いフロアを使って、夫々の分野の最新の研究成果が発表され、討論された。また、これらとは別に、合成、天然ゼオライトと利用、理論、拡散の4分野について、スペシャリスト討論会の時間が設けられ、各分野の権威者5~7人のパネリストを中心に激論が交わされた。なお、Proceedingが、東京大会に負けじと、登録時に配布されているので、ここでは小生の感じた大まかな印象を述べさせて頂く。

本会議での最大の関心事は、何と言ってもVPI-5であろう。既にご承知のようにVPI-5は、1987年バージニア州立工科大学およびダウのグループから発表された、酸素18員環の細孔を有する結晶性アルミノフォスフェートで、12員環を越える合成モレキュラーシーブとしては世界で初めてのものである。モービルのZSM-5(約20年前)およびUCCの AlPO_4 シリーズ(1982年)に継ぐ発見であろう。今回は、合成のメカニズムおよびCoあるいはSiを置換したVPI-5の合成について講演発表された。また、スペシャリスト討論会において、疑似VPI-5とされるH1, AlPO_4 -8, MCM-9との物性比較がなされ、VPI-5の新規性が強調された。

このVPI-5の発見に刺激されたのか、本大会では、合成と修飾、あるいは構造と理論のSessionにおいて、特に新規構造の探究について、活発な議論が交わされた。

また、筆者が主に聴講した触媒作用 sessionにおいては、特にトピックな発見は見当らなかったが、FCC触媒の耐被毒に関する研究、形状選択性のIndex Reaction, アニリンのメチル化等の有機合成反応、低級アルカンの芳香族化反応等の研究が発表され、活発な議論がなされた。使用された触媒としては、Y, USY, ZSM-5の他、メタロ(Ga, B等)シリケートやメタロ(Si, V, Fe等)アルミノフォスフェートが、多く目についた。メタル置換型モレキュラーシーブも、各々の特性に応じた反応が研究されていて興味深い。

そろそろ頭と耳に疲れを感じ始めた会議の中日の午後、恒例となったExcursionが組まれ、北オランダのエンクハウゼンにある野外博物館を訪れた。その帰路、アイゼル湖(昔はゾイデル海)を縦断する堤防上をバスで走ったが、約30分間、前後の道路以外は水平線という光景に、改めてオランダ干拓事業の凄さを思い知らされた。

第4日目、400人を越える出席者を集め、晩餐会が開かれた。晩餐会は、中央駅のはば正面にあるソネスタホテルの宴会場で行なわれたが、この宴会場は昔は教会だったというドーム状の古風な建物で、パイプオルガンの鳴り響くホールに通された時は、出席者全員の口から感嘆の声が洩れるほどであった。この晩餐会の席上で、まず功労賞が、R. Barrer, D. Vaughan, L. Moscou, W. M. Meier, E. M. Flanigenらに授与された。この功労賞は第1回から今回までのIZCに全回参加した者に贈られたが、



何れもゼオライトの顔といえる面々である。続いて、第3回D. W. Breck賞の発表、授与式が行なわれた。この賞は、過去3年間でゼオライトモレキュラーシーブの科学と技術に最も貢献の大きい研究をした個

人またはチームに贈られるもので、第1回(リノ大会)は、 AlPO_4 の合成研究をしたS. T. Wilson, E. M. Flanigenらに、第2回(東京大会)は、NMRによる構造研究をしたD. Freude, H. Pfeiferらに授与されている。今回は、やはり先に述べたVPI-5の合成研究をしたM. E. Davisらのグループに授与された。

また、第4日目の午前中にIZA総会が開催され、IZA理事の選挙(約半数の交替)が行なわれた。その結果、地の利を生かしてヨーロッパ勢から7人、次回開催国のカナダから1人が選ばれた。なお、新理事会の会長には、P. A. Jacobsが選任された。

以上、第8回国際ゼオライト会議の概要を紹介したが、筆者の主観による内容の偏りについては御容赦頂きたい。

第8回国際ゼオライト会議 Field Trip 報告

早稲田大学理工学部 山崎 淳 司

Field Tripは、第8回ゼオライト国際会議に引き続いて、7月14~17日(3泊4日)の日程で、J. C. Jansen教授(Delft大学)の案内により実施された。主な見学地は、西ドイツのEifelとKaiserstuhlのゼオライト産地とゼオライト精製工場で、幸いなことに全行程天気恵まれて楽しい旅行となった。参加者数は23名(女性5名)で、そのうち日本人は6名であった。その様子を日程を追って、順次紹介する。

7月14日：会議閉会后、直ちに貸切りバス1台に乗り込み、RAI会場より出発した(午後6時)。まもなく、資料と一緒に“Zeo Trip '89”と書かれた帽子が全員に配られた。アウトバーンをひた走り、西ドイツとベルギーの国境近くのAachenで夕食をとり、Eifelのホテルに午後12時に到着した。

7月15日：H-U. Schmincke教授(Ruhr大学)の案内により、東Eifel地域の第四紀火山灰層中に産するゼオライト岩の産状を見学した。本地域は、最近(数十万~1万年前)の100以上の火山活動により噴出した火山灰流とフェノライト質火山岩(Rieden, WehrおよびLasscher See)よりなる。その含スコリア質凝灰岩中にはleucite-analcimeをかなり含んでおり、土壌改良剤や浄水フィルターなどに用



いられているとのことであった。ここでは、産状や利用面に関しての活発な質疑応答があった。また、共生鉱物として、sodaliteの一種であるhauyne(藍方石)の良質な標本を採集できたので、バスの中でSchmincke教授の説明の後、回して観察に供された。夜、Eifelのホテルにおいて夕食会が行われ、ワインが次々に追加され、かなり遅くまで話の華が咲いた。

7月16日：ホテルを朝9時に出発。風光明眉な土地・建物、なによりいく層にも連なるブドウ畑に見とれながらMosel河に沿って移動。途中、Mosel Valleyに立ち寄り、休憩と昼食をとった。皆思い

思いにワインなどを土産に購入する。中には半ダース近く買い込む者や、バスの中でさっそく一本開ける光景も見られた。夕方、西ドイツ南端に近い Freiburg の The Black Forest と呼ばれる場所にある山荘に到着。豪快な野外バーベキュー形式の夕食会が行われた。

7月17日：このホテルのある山頂からは、東にライン河を望み、西にスイスの山々が遠望出来るという話を聞き、早朝から周辺を散歩する光景が多く見られた。日本人の中には4時頃起き出して御来光を見に行かれ、また朝食まで床についた方々もいらした様である。朝9時にホテルを出発。W. Wimmenauer 教授 (Albert-Ludwigs 大学) の案内により、Kaiserstuhl 地域のゼオライト産地および工場の見学が行われた。まず、Limberg で玄武岩中に産するゼオライト結晶を観察・採集した。当地のガラス質アルカリ玄武岩は「リンバージャイト」の語源となっている。ここで見られるゼオライトは、主に *cha-bazite* と *phillipsite* である。また、当地は *faujasite* の大きな結晶が産することで有名であるが、残念ながら今回手にすることが出来た人はいなかった

ようである。聞くと、Wimmenauer 教授ご自身もここ3年間見ていないし、採集した話も聞いていないとのことであった。

また、とくに興味ある方には、Wimmenauer 教授の案内により、別に Schelingen のカーボナタイトを観察、採集する機会が与えられた。次に、最終目的地であったが、Kaiserstuhl のフェノライトを採掘している HAURI 社を見学した。採掘、精製行程を一通り説明された後、施設を見学。本地域のフェノライトは約40%のゼオライトを含有し、主に土壌改良剤として用いられているとのことであった。ゼオライトは、*natrolite* 系のものと *phillipsite* が主体である。見学の後、工場敷地内で野外バーベキュー形式の昼食がふるまわれた。まさに家族総がかりの接待で、家庭的な雰囲気の中、地元の新聞社の女性記者まで参加して、大宴会となった。午後2時頃同地を出発。途中 Frankfurt 空港で休憩、一部の方が帰国の途についた。そして、再びアウトバーンをひた走り、サービスエリアのレストランで夕食をとり、夜12時に Amsterdam の RAI 会場に到着。再会を約束して解散した。

第9回国際粘土会議報告

早稲田大学理工学部 黒田 一 幸

第9回国際粘土会議が仏国ストラスブールで8月27日から9月2日までの日程で開催された。この国際会議は現在4年に1度開かれており、今回の会議には日本からの約30名を含む42カ国約600名の参加者があった。約450件の論文が、各セッションに分れて三会場で行われて発表された。

今回の特徴は、Introducing Lectureのほかに研究発表はすべてポスターによって行われたことである。ポスター発表の中から、注目すべき論文は各セッションの chairman と advisory committee によって選択され、round table discussion の場で改めて口頭発表する機会が与えられた。会議の内容は多彩であり、以下筆者個人の関心によるものであることをあらかじめお断りしておく。

第1日、「粘土鉱物と有機物質の相互作用や生命の起源」に関するセッションでは、Ponnamperuma 教授 (米国) の講演だったが、やや概説に偏ったきらいがあった。次の Coyne 女史による講演も聞いたか

ったのであるが、同じ時間帯の別のセッション「粘土鉱物学の教育に関するシンポジウム：新しい概念と方法」における Van Damme 教授の“今後の科学技術における粘土鉱物学の役割”を聞いたのだが、期待に反してフラクタル理論の粘土系への応用のような話で、筆者には評価しがたい内容であった。

午後のセッションには粘土鉱物の教育プログラムの一環として、パソコンによる結晶構造モデルのグラフィックスの実演等も2,3の研究グループによって行われた。また「核廃棄物処理と粘土鉱物」のセッションも平行して行われた。

第2日には「風化、ラテライト、土壌鉱物学」のセッションにおいて和田光史先生 (九大農) による講演があった。「工業利用とセラミックス」のセッションでは、各工試グループによるカオリナイト合成や無機材質研究所の中沢氏らのグループによるスポンジ状のモンモリロナイト aerogel が注目を集めていた。また東大山岸先生らのグループによる光学異

性体の分割への粘土金属錯体の利用や、豊田中研グループのセピオライトを用いたdeodorizing paperも実物を交えての発表で興味を引いていた。さらに平行して「粘土鉱物の地球化学と同位体化学」のセッションも行われた。

第3日のセッション「堆積物中の粘土鉱物」と「続成作用における粘土」のうち後者の方で東大歌田先生のLectureがあった。これらと平行して行われた「コロイド、表面化学、触媒」ではMortland教授(米国)による粘土層表面の基礎的な講演があり、関連する要因が整理され今後の生化学に絡めての発展について触れられたものであった。続くFripiat教授(現米国)は、固体NMRの利用による層間陽イオンの配位状態や層状ケイ酸のひとつ KHSi_2O_5 の構造変化を追跡した最近の研究を紹介された。本セッションのポスターはピラー化粘土関連の研究や、表面の構造と性質等多彩な内容であった。午後には「粘土鉱物の地球化学と粘土-水相互作用の熱力学的アプローチ」のセッションがあった。

第4日はvacation dayということで国際粘土研究連合(AIPEA)の総会の後、ヨーロッパ議会の訪問や近隣の町を訪ねるツアーが設定された。

第5日には「結晶化学、構造と命名法」や「分析手法」についてのセッションも筆者には興味深いものであったが、インターカレーションのセッションと同時に行われたので、十分に報告することができない。粘土鉱物の高圧DTAについての講演等聞くことができず残念であった。

「インターカレーション化学と混合層」のセッションでは、圧倒的にインターカレーション関連の研究が多く、中でも日本勢の活躍が目立ち、セッショ

ン中の発表件数の約1/3が日本からの発表であった。豊田中研福嶋氏による6-, 12-ポリアミドによるモンモリロナイトの膨潤挙動、及びセピオライトのトンネル状空間でのイソプレンの重合、あるいは八戸高専成田先生のハイドロタルサイト熱処理物によるカルボン酸の吸着、また東大山岸先生らによる金属錯体の粘土鉱物結晶層間における構造推定、等質の高い発表が多く見られた。筆者らも、カオリナイト有機層間化合物、層状ポリケイ酸塩の有機インターカレーション、固相反応による層間化合物について発表した。

本セッションのlectureのうちLagaly教授(西独)の講演はセッション全体の発表の傾向に触れながら、他の層状結晶に見られない反応性の高さと多様性が強調された。Adams氏(英国)の講演はモンモリロナイト層間における多様な反応を多くの例をひきながら解説したもので、興味深いものであった。

最終日にはclosing ceremonyがあり、AIPEA新会長のスペインのSerratos教授の挨拶、best poster paperの表彰、及び優れた論文を発表した若手研究者に与えられるBradley Awardの表彰等が行われ、この充実した1週間の会議の幕を閉じた。会議後のフィールドトリップも数コース設けられた。

また会議の内容とは直接関係ないが、social programにも色々な企画が組まれ、同伴者に対するサービスは良かったようである。

プロシーディングは、約60編の論文が審査を経てSciences Geologiques, Memoiresのspecial issueとして刊行されることになっている。

尚、次回は4年後の1983年7月にオーストラリアのアデレードで開催の予定である。

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にいたしました。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、なるべく手帳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。

文献紹介

ゼオライト中に直接合成した CdS スーパークラスターの構造と光学的性質

Structure and Optical Properties of CdS Superclusters in Zeolite Hosts.

N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989)

構造の明確なCdSのクラスターをYゼオライトをホスト物質として調製した。CdS 担持率の低い場合にはソーダライトケージ中に $(\text{CdS} \cdot \text{O})_4$ のクラスターが生成した。この構造はX線とEXAFSの測定によって決定した。さらに担持率を上げると、隣接するサイトに入ったクラスターとつながるようになり、CdS結晶とバルク半導体の中間の光学的性質をもつ半導体スーパークラスターの特徴を示すようになる。ゼオライトはこの構造のテンプレートの役割を担い、また、安定性にも寄与している。しかし、この試料中には多くの欠陥がみられ、まだ完全なものではない。(丹羽)

HZSM-5 による形状選択的トルエンのアルキル化の研究

Comparative Study of Shape Selective Toluene Alkylations over HZSM-5

D. Fraenkel and M. Levy, *J. Catal.*, **118**, 10 (1989)

結晶径の異なるHZSM-5およびHM, HYを用いてメタノール, エタノール, 2-プロパノールによるトルエンのアルキル化について検討した。結晶径の大きいHZSM-5はメチル化, エチル化, プロピル化全ての反応にパラ選択性を示した。これに対して、結晶径の小さいHZSM-5は外表面での異性化の寄与が大であるためメチル化, エチル化ではパラ選択性を示さないが、プロピル化ではパラ選択性を示した。これは生成物の分子径が大きくなると外表面酸点の影響が小さくなるためとし、HZSM-5では細孔内部だけでなく外表面でも形状選択性が発現すると結論している。HM, HYではプロピル化によりシメンのみが生成したが、HZSM-5では結晶径に関わりなくn-プロピルトルエンも生成した。このn-プロピルトルエンの生成はシメンの骨格異性化によるものとしている。(松田)

脱アルミニウムY型ゼオライトのNaによる被毒

The Effect of Sodium Poisoning on Dealuminated Y-type Zeolites

P. O. Fritz and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **118**, 85 (1989)

水蒸気処理および SiCl_4 処理で脱アルミニウムしたY型ゼオライトを用いてNa被毒による酸性質、触媒活性(ヘキサンのクラッキング)の変化について検討した。脱アルミニウムY型ゼオライトの触媒活性は脱アルミニウムの方法によらずNa被毒により急激に減少した。この活性の減少割合から脱アルミニウムY型ゼオライトの強酸点は孤立Alの1/5であることを明らかにし、強酸点の生成にはAlが孤立していることが必要ではあるが、十分条件ではないと結論している。脱アルミニウムY型ゼオライトの強酸点は格子内アルミニウムと格子外アルミニウムとの相互作用により生成していると推測している。Na被毒によるOH基の変化をIRで検討し、 3602 cm^{-1} のピークが強酸点に起因していると述べている。(松田)

水素の逆スピルオーバーによるHZSM-5の芳香族化活性の向上

Enhancement of the Aromatizing Activity of ZSM-5 Zeolite Induced by Hydrogen Back Spillover

R. Le Van Mao and L. Dufresne, *Appl. Catal.*, **52**, (1989)

プロパンの水蒸気分解で生成するガス(オレフィンおよびパラフィンの混合物)を原料に用いて芳香族化反応を行った。HZSM-5に $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を物理混合することにより芳香族収率が増加し、 $\text{Zn}/\text{Al}=1$ のときに収率が最大になった。これは $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が脱水素環化の課程で生成する水素をHZSM-5の表面から取り除くため、すなわち逆スピルオーバーによると説明している。 ZnO を物理混合した場合も芳香族収率の増加がみられたが、効果は $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が大であった。 $\text{Zn}/\text{Al}=1$ のときに酸量が最大になること、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に Na_2O を添加すると芳香族収率が減少することから $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の酸点とHZSM-5の酸点の間で逆スピルオーバーが起きているとしている。しかし、 ZnO だけでも芳香族収率の増加がみられることから、 ZnO 表面に存在している Zn^0 や Zn^+ もレドックス機構でHZSM-5の表面から水素を除去していると述べている。(松田)



ZEOLITES (目次)

Vol. 9, No. 4 (1989)

In Honor of Harry Pfeifer p. 266
 ハリー ファイファーに敬意を表して

PAPERS

On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intracrystal-line diffusion in zeolites J. Karger and D. M. Ruthven p. 267
 ゼオライト分子内拡散の巨視的測定とn.m.r.測定の比較

Solid-state n.m.r. and catalytic studies of mildly hydrothermally dealuminated HZSM-5 E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, M. Hunger, C. B. Krause, D. Prager, W. Reschetilowski, W. Schwieger and K.-H. Bergk p. 282
 穏やかな水熱処理により脱アルミニウムしたHZSM-5の固体n.m.r.と触媒作用の研究

Fast adsorption-desorption kinetics of hydrocarbons in silicalite-1 by the single-step frequency response method N. Van-Den-Begin, L. V. C. Rees, J. Caro and M. Bülow p. 287
 一段応答法を用いたシリカライト-1への炭化水素の速い吸着、脱離の速度論

Changes in the vicinity of impurity Fe^{3+} ions in various zeolites as studied by proton n.m.r. relaxation of adsorbed molecules H. Winkler, B. Biener and V. Bosáček p. 293
 吸着分子のプロトンn.m.r.緩和法により研究したさまざまなゼオライト中における不純物 Fe^{3+} イオンの近傍における変化

On the limits of the application of the n.m.r. pulsed-field gradient technique for self-diffusion measurements in zeolites Chr. Förste, W. Heink, J. Kärger, H. Pfeifer, N. N. Feokistova and S. P. Zhdanov p. 299
 ゼオライト中における自己拡散の測定法としてのn.m.r.パルス法の適用限界

One-dimensional water chain in the zeolite bikitaite: Neutron diffraction study at 13 and 295 K K. Ståhl, Å. Kvik and S. Ghose p. 303
 ビキタイトゼオライト中での一次元の鎖状に連なった水: 13 Kおよび295 Kにおける中性子回折による研究

Translational and rotational dynamics of methane in ZSM-5 zeolite: A quasi-elastic neutron scattering study H. Jobic, M. Bée and G. J. Kearley p. 312
 ZSM-5ゼオライト中におけるメタンの並進および回転運動の動力学: 準弾性中性子散乱による研究

On the dynamics of ethene molecules sorbed in the zeolite NaY R. Burmeister, B. Boddenberg and M. Verfürden p. 318
 NaYゼオライトに収着したエテン分子の動力学

Relative stability of zeolite frameworks from calculated energetics of known and theoretical structures D. E. Akporiaye and G. D. Price p. 321
 既知および理論的構造で計算されたエネルギーに基づいたゼオライト骨格の相対的安定性

Coking, aging, and regeneration of zeolites: X-nature of coke formed on H-erionite during n-heptane cracking, mode of deactivation P. Magnoux and M. Guisnet p. 329
 ゼオライトのコーキング、エージングおよび再生: n-ヘプタンクラッキング中にHエリオナイト上に形成したコークの未知の特性と活性劣下の様子

Na_4^{3+} clusters in gallosilicate, sodalite, and zeolite NaY R. E. H. Breuer, E. de Boer and G. Geismar . . . p. 336
 ガロシリケート、ソーダライトおよびNaYゼオライト中の Na_4^{3+} クラスター

Analysis of zeolite crystallization with autocatalytic nucleation J. Warzywoda and R. W. Thompson p. 341
 自己触媒核形成を伴ったゼオライト結晶化の分析

Ternary mesoporous structure of ultrastable zeolite CSZ-1 S. Cartledge, H.-U. Nissen and R. Wessicken . . . p. 346
 超安定ゼオライトCSZ-1の三元メソポー構造

LETTERS TO THE EDITOR

Determination of framework aluminum content in zeolites X, Y, and dealuminated Y using unit cell size G. T. Kerr p. 350
 単位胞サイズを用いたX、Yおよび脱アルミニウムしたYゼオライト中における骨格アルミニウム含量の決定

On the correlation between the results of ^{129}Xe n.m.r. line shift and ^1H n.m.r. pulsed-field-gradient measurements on zeolites J. Fraissard and J. Kärger p. 351
 ゼオライトに関する ^{129}Xe n.m.r. シフトと ^1H n.m.r. パルス法の測定結果の間に見られる相関性

Patent Report p. 353
 特許報告

Corrigendum p. 358
 訂正 (ゼオライトベータの骨格トポロジー)

Calendar p. 359

最近の特許から

- 1-90136: 低級オレフィンの製造法 (工業技術院長)
- 1-90961: 光学活性シアノビドリリンまたはその鏡像体の製造方法 (クラレ)
- 1-90971: 置換ピリジンの製造法 (ペーアーエス エフ)
- 1-91096: 使用済イオン交換樹脂からの放射性核種の溶離方法 (日揮)
- 1-92414: 脱臭性複合繊維 (宇部日東化成)
- 1-93108: 吸着剤を含むコンデンサ (ジェネラル エレクトリック)
- 1-93411: ケイ酸塩化合物を原料とした高撥水性化合物の製造方法 (ノザフ)
- 1-93545: 低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長)
- 1-93548: メタキシレンの製造方法 (帝人油化)
- 1-94915: 圧力変動吸着方式による窒素ガス分離方法 (クラレケミカル)
- 1-94945: 金超微粒子固定化金属酸化物担持触媒体とその製造方法 (工業技術院長, 東洋シーシーアイ)
- 1-94946: 高活性窒素酸化物分解触媒及び窒素酸化物の接触分解方法 (東ソー)
- 1-95996: 航空機用燃料タンク加圧装置 (島津製作所)
- 1-98421: 育苗用覆土 (丸三製紙)
- 1-99627: 圧カスイング法ガス吸着精製装置 (丸谷化工機)
- 1-99687: プロトン供与による鉄, アルミニウムイオンおよび又は浮遊物質等の分離除去方法 (アステック)
- 1-104346: 貴金属含有ゼオライト触媒の製造方法 (モービル オイル)
- 1-110635: 炭化水素の接触転化によるガス状オレフィンの製造方法 (中国石油化エツオン公司石油化工科学研究院)
- 1-110639: シクロアルカノールの製造方法 (住友化学工業)
- 1-110662: ケトキシムの製造方法 (モンテディペ)
- 1-111446: 炭化水素転化触媒 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 1-111447: 石炭液化溶剤の水素化処理用触媒 (住友金属鉱山)
- 1-111709: ヒドロキシシランおよび/またはそのオリゴマーの製造法 (日立化成工業)
- 1-115880: 無機層状多孔体の製法 (松下電工)
- 1-115993: 炭化水素供給原料の水添熱分解方法 (シエル INTERN リサーチ マーチャッピー)
- 1-115994: 炭化水素質供給原料の転化方法 (シエル INTERN リサーチ マーチャッピー)
- 1-117890: シラン化合物の製造方法 (東芝シリコン)
- 1-123637: 接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 1-125332: 芳香族化合物の製法 (モービル オイル)
- 1-125333: トルエンの蒸気相不均化方法 (モービル オイル)
- 1-127043: 芳香族製造用触媒およびこれを用いる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)
- 1-127044: 排気浄化用触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
- 1-130729: 空気清浄用吸着剤 (出光興産)
- 1-130735: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 1-132534: オレフィンのオリゴマー化法 (モービル オイル)
- 1-135540: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 1-135541: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 1-135542: 排気ガス浄化用モノリス触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 1-135728: アルキルベンゼンの製造方法 (出光興産)
- 1-139144: 排気浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 1-139145: 排気浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 1-141986: 段階反応器における軽質オレフィンを原料とした蒸溜物炭化水素の製造 (モービル オイル)
- 1-143864: 1, 4-ジアサビシクロ (2.2.2.)-オクタン及びピペラジンから成る混合物の製造方法

(ヒュールス)

- 1-144492: 接触脱ロウ方法 (モービル オイル)
1-146833: 1, 4-ジクロロベンゼンの製造方法
(フィリップス ペトロリウム)
1-146989: 接触分解方法 (フィリップス ペトロリウム)
1-148340: 消臭剤組成物 (ライオン, 水沢化学工業)
1-148771: モノリシックセラミック支持体の表面にゼオライトを結晶化する方法 (コーニング グラス)
1-149744: フェノール及びフェノールエテルのヒドロキシル化方法 (ロース プーラン)
1-151706: 可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するための触媒及びフィルター (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
1-151938: 脱臭剤 (三菱重工業)
1-151942: 触媒再活性化方法 (モービル オイル)
1-152189: 接触水素化脱ロウ法 (モービル オイル)
1-155946: ハロゲン化低級炭化水素除去用吸着剤 (出光興産)
1-159029: ディーゼルエンジンの排気浄化装置 (トヨタ自動車)
1-159061: モルデナイトおよびチタンから成る *n*-パラフィンの異性化触媒 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
1-160926: イソプロピルビフェニル類の製造方法 (新日鉄化学)
1-163138: *m*-ベンジルトルエンの製造方法 (日本石油化学)
1-163140: トリハロゲノベンゼン異性体の分離方法 (保土谷化学工業)
1-163141: パラ置換塩素化ベンゼン誘導体の高選択的製造法 (東ソー)
1-163149: ゼオライト触媒を用いる 1, 4-ビス(4-フェノキシベンジル)ベンゼンの製造方法 (イー アイ デュボン)
1-164442: 安定化ゼオライト触媒の製法 (エクソン リサーチ)
1-164722: 耐候性抗菌ゼオライト組成物 (萩原技研, 鐘紡)
1-165531: パラ置換異性体の豊富なアルキレートへの芳香族化合物のアルキル化 (ダウ)
1-165551: 芳香族カーボネートの製造方法 (旭化

成工業)

- 1-502095 (特表): パラフィンの脱水素環化に高選択性を有する単官能大孔ゼオライト触媒の再生方法 (シェブロン リサーチ)
1-167212: 抗菌性無定型アルミノケイ酸塩 (品川燃料, シナネンニューセラミック)
1-167398: アルミノシリケート (ユニリーバー ナームローゼ ベンノートシャープ)
1-168340: 吸着剤 (住友金属工業, 井前工業, 妙中鉱業)
1-168397: 浄化材の製造方法 (小野田エー・エル・シー)
1-168627: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離法 (三菱化成)
1-168628: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離方法 (三菱化成)
1-170696: 液体香料の粉末化方法及び該方法によって得られる粉末香料を含む洗剤組成物 (花王)
1-171637: ゼオライト吸着分離剤 (東ソー)
1-172204: 混合ガスから炭酸ガスを吸着分離回収する方法 (製鉄化学)
1-172206: 高シリカ含有量ゼオライトの製法 (水澤化学工業)
1-172309: 天然皮革用処理剤 (鐘紡, 山陽色素)
1-175949: ケトン類の製造方法 (東ソー)
1-176416: 燃焼排ガスの清浄化方法 (大阪瓦斯)
1-178527: 配向熱可塑性フィルム (東洋紡績)
1-180802: 薬用溶剤 (日本石油化学)
1-180835: ZSM-5を用いる液相反応方法 (旭化成)
1-182398: 繊維製品用洗剤 (ヘンケル コマンディット)
1-188596: アルミノシリケートをビルダーとする洗剤漂白剤組成物 (ユニリーバー ナームローゼ)
1-190638: 二酸化炭素の水素化による炭化水素の製造方法 (日本鋼管)
1-190644: オレフィンの水和方法 (旭化成)
1-192717: ゼオライト ZSM-5 の合成法 (旭化成)
1-193232: アルキルベンゼンのアルキル化方法 (三菱油化)
1-193397: 高密度粒状濃縮洗剤組成物 (花王)
1-194943: ゼオライトの高機能化方法 (工業技術院長)
1-199917: 2-メチルナフタレンの製造方法 (川

崎製鉄)

- 1-199920: パラジアルキルベンゼンの製造法 (モービルオイル)
- 1-199921: 2, 6-ジイソプロピルナフタレンの吸着分離方法 (千代田化工, 日本鋼管)
- 1-207138: 炭化水素転化触媒 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 1-207139: 貴金属含有ゼオライト触媒の製造方法 (モービルオイル)
- 1-207259: 4, 4'-メチレンジアニリンの製造方法 (三井石油化学)
- 1-207260: 4, 4'-メチレンジアニリンの製造方法 (三井石油化学)
- 1-208314: 特異な結晶形態を有するモルデナイト型ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 1-210496: 多段式接触反応器中での転質オレフィン類からの重質炭化水素類の製造方法 (モービルオイル)

- 1-211446: 青果物の追熟・老化防止方法 (成和化成)
- 1-211536: ジエチルベンゼンの異性化方法 (東レ)
- 1-213238: パラフィンの転化方法 (モービルオイル)
- 1-213239: 芳香族化触媒上の亜鉛の安定化方法 (モービルオイル)
- 1-213240: 炭化水素の製造方法 (モービルオイル)
- 1-213241: 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)
- 1-213242: ジアルキルベンゼンの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 1-213243: ブロムジクロロベンゼン異性体の分離方法 (東レ)
- 1-213247: エーテルの製造方法 (モービルオイル)
- 1-213248: エーテルの製造方法 (モービルオイル)
- 1-213251: 脂環式ケトンの縮合体製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

沸石埋没続成帯Ⅱ帯最下部における斜プチロル沸石

(提供: 東京大学理学部 荻原成騎・飯島 東)

基礎試錐『気仙沼沖』では, Na-斜プチロル沸石が厚い海成白亜紀層に挾在する凝灰岩中の火山ガラス片の溶解した空隙を埋める10~20 μ mの自形薄板状結晶として産する。深度540mから1650mまではNa-斜プチロル沸石で特徴づけられる沸石続成帯ZoneⅡである。ZoneⅡ最下部1650mでは, Na-斜プチロル沸石表面に溶解現象を指示する“etch hillock”が観察された(写真A)。この溶解したNa-斜プチロル沸石をnucleation siteとしてCa-斜プチロル沸石の成長が認められた(写真B)。深度1710m以深では, 輝沸石が主成分として存在しZoneⅢ

に入る。輝沸石はCa-斜プチロル沸石に overgrowth し20~40 μ mの厚板状結晶として産する。

ZoneⅡ最下部で認められたNa-斜プチロル沸石結晶表面の溶解現象は, high-Si Na-斜プチロル沸石と孔隙水が反応して low-Si Ca-斜プチロル沸石を経て輝沸石が生成されることを示している。つまり, 骨格構造の組成変化を伴うZoneⅡの斜プチロル沸石からZoneⅢの輝沸石への相変化は固体拡散によるものではなく, 微小領域の溶解-沈澱機構によるものであることを示している。

お知らせ

第5回ゼオライト研究発表会

主 催 ゼオライト研究会

共 催 各学協会

日 時 11月20日(月), 21日(火)

会 場 愛知厚生年金会館(名古屋駅から, 地下鉄東山線池下下車, 東隣)

登録費 会員(主催ならびに共催など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ものを含む)3000円, 学生1000円, 非会員5000円(予稿集代を含む, 当日申し受けます。)

懇親会 11月20(月)講演終了後会場にて。
会費3000円の予定。問い合わせ先 〒464-01 名古屋市千種区不老町
名古屋大学工学部合成化学科 丹羽 幹
(TEL 052-781-5111, 内4608, FAX 052-782-8649)

プログラム

A会場(地下1階)

11月20日(鳳凰の間)

— 9時40分から —

A1. ゼオライトの親-疎水性と水中からの有機物吸着(豊橋技科大)○河合孝恵, 堤 和男

A2. 低Si/Al比ゼオライト酸処理物の吸着特性(水沢化学)○鈴木一彦, 阿部 潔, 伊藤俊男, 小川政英

A3. ZSM-5系ゼオライトの無極性ガス吸着特性—吸着ポテンシャル計算による検討—(東北大工)○山崎達也, 荻野義定

A4. 周波数応答法によるゼオライトの表面障壁の測定(富山大理)○安田祐介, 鈴木陽司

— 11時05分から —

特別講演 ゼオライト吸着剤の市場と研究開発の動向(東ソー)森下 悟

— 13時15分から —

A5総. 銅イオンの新しい交換方法の開発と得られたCu-ZSM5の特性(宮崎大工)○岩本正和, 八尋秀典, 鳥養祐二, 伴野靖幸

A6. Fe-ゼオライトの一酸化窒素に対する吸着能と触媒活性(九大機能物質研)持田 勲, 安田憲明, 藤津 博

A7. 二元系Pt/H-ゼオライト触媒におけるプロピレンの昇温脱離(近畿大九州工, 九大総合理工)○坂本栄治, 内田智之, 榎本弘之, 荒井弘通

A8. Cr(CO)₃を用いて調製したCr担持Yゼオライト触媒による1,3ブタジエンの水素化(東工大理)○三好令子, 難波征太郎, 八嶋建明

— 15時から —

A9. シリコアルミノホスフェートモレキュラシープSAPO-11の酸触媒特性(東工大工)○仲代克巳, 小野嘉夫

A10. Ni-SAPO触媒によるメタノールのエチレンへの高選択的転化(京大工)○スポット・パタナスリ, 松田洋和, 乾 智行

A11. H-Ga-シリケート触媒による飽和炭化水素の選択的芳香族化(京大工)○屠 新林, 岳 国, 乾 智行

— 16時05分から —

特別講演 Y型ゼオライトの新しい修飾化方法——鉄ゼオライトの開発——(出光興産)飯野明

— 18時から —

懇親会

11月21日(百合の間)

— 9時から —

A12総. メタロシリケートを触媒として用いた過酸化水素による炭化水素の形状選択的酸化(東大工)○辰巳 敬, 中村 良, 根岸茂樹, 湯浅健正, 富永博夫

A13総. HZSM-5ゼオライト触媒の結晶内拡散係数の測定と形状選択性の解析(京大工)橋本健治, ○増田隆夫, 河野通裕, 溝田浩敏

A14. CVD法により調製したSiHZSM-5上での

トルエンアルキル化の形状選択性(名大工)
日比野高士, 丹羽 幹, 村上雄一

— 10 時 20 分から —

- A 15 総. Pillared clay の構造と触媒機能発現因子
(名大工) ○ト部和夫, 桜井宏昭, 森 三
佐雄, 川辺一毅, 泉 有亮
- A 16. 金属架橋モンモリロナイトによるペンタンの
の異性化・不均化反応(出光興産) ○涌島
恭司, 岩松栄治, 飯田 博, 川田 襄
- A 17. Cu 交換ラボナイト触媒によるメタノールの
脱水素反応(早大理工) ○松田 剛, チ
ャツダ・パンタウオン, 小川浩一, 菊地英
一
- A 18. ポリビニルアルコール共存下で合成した耐
熱性アルミナ架橋モンモリロナイトの触媒
作用(名工試) ○森 聡明, 鈴木憲司
- A 19 総. シリコンエノラートを用いる炭素-炭素結
合形成反応におけるモンモリロナイト触媒
の有用性(名大工) ○尾中 篤, 河井基益,
大野龍昌, 三村 拓, 泉 有亮

— 13 時 30 分から —

- A 20 総. ガスセンサを使用した多孔質材料の比表面
積測定装置の開発(山形大工) ○高坂彬夫,
松田良弘
- A 21. A 型ゼオライトを配合したゴム組成物(日
本化学) 木ノ瀬 豊, ○佐藤源一, 三田宗
雄, 柏瀬弘之
- A 22. 希薄溶液中での Ca-アルミノシリケートの
形成(ライオン) 矢名葉 滋, 米山雄二,
皐月輝久, 荒井康夫

— 14 時 40 分から —

- A 23. NaK ⇌ Ca 置換系における heulandite の
合成(神戸大教育) 中島和一, 杉末ルミ
- A 24. 高分解能電子顕微鏡による mesolite の構造
観察(早大理工) ○山崎淳司, (岡山理大
蒜山研) 西戸祐嗣, (岡山理大分析センタ
ー) 横田康広, (早大理工) 大塚良平
- A 25. 堆積岩中の clinoptilolite - heulandite
group 鉱物の化学分析値の検討(東大理)
○荻原成騎

B 会場(地下 1 階)

11 月 20 日(芙蓉の間)

— 9 時 20 分から —

- B 1. シクロペンタジエンから芳香族合成(東ソ
ー) ○三宅孝典, 佐藤 晶, 関沢和彦
- B 2. ゼオライトによる含ハロゲン芳香族炭化水
素の反応(鹿児島大工) ○高橋武重, 川端
敬, 甲斐敬美
- B 3. ウルトラマリンゼオライト様物質を触媒と
する酸触媒反応(室蘭工大) 杉岡正敏, ○
村井 徹, 土門 稔, 上道芳夫, 金塚高次
炭化水素の転換反応におけるスピルオーバ
ー効果(東大工) ○相本康次郎, 藤元 薫
- B 4. USY の耐水熱性に与える骨格外アルミナ
の影響(九工試) ○吉田 章, 安達芳夫,
井上耕三

— 13 時 15 分から —

- B 6. 合成条件の異なる Ga-シリケート結晶の物
性差異(京大工) ○古城真一, 松田洋和,
ヴィバット・タンサパニチャクーン, 乾
智行
- B 7. メタロシリケート結晶中の金属の酸化状態
(京大工) ○岩本伸司, 竹口竜也, 長田秀
夫, 井上正志, 乾 智行
- B 8. ゼオライトの高分解能電子顕微鏡観察にお
ける新しい問題点(東北大理) ○寺崎 治,
(Univ. Lund) V. Alfredsson, J. O. Bovin,
(日本電子) 津野勝恵

— 15 時から —

- B 9 総. ゼオライトフレームワーク上における Si,
Al 分配の完全な誘導法と NMR データへの
対応問題(群馬大工) ○佐藤満雄
- B 10 総. バイメタルクラスター錯体のゼオライト細
孔内合成と高選択的触媒への応用(北大触
媒) 饒 凌芬, 福岡 淳, 木村琢磨, 市川
勝
- B 11. ゼオライトに詰め込んだセレンの光吸収と
構造(東北大理) ○寺崎 治, 野末泰夫,
小平哲夫, 渡辺伝次郎, 後藤武生

11 月 21 日(芙蓉の間)

— 9 時から —

- B 12 総. 80℃でのナトリウム-カルシウムゼオライ

- トの合成における陰イオンの効果(東邦大) ○甲木和子, 真島久之助, 吉野諭吉
- B 13. ケイ素をシリカ源としたZSM-11の合成 (阪大産研) ○福家直仁, 上田 智
- B 14 総. Y型ゼオライトの生成機構 (九工試) ○吉田 章, 井上耕三
- 10 時 20 分から —
- B 15. 天然ゼオライト及び酸処理物からのゼオライト合成 (龍谷大理工)(群馬大工) ○後藤義昭, 江利川恵子, 小泉光恵
- B 16. 水熱合成Ni-ス멕タイトよりメゾポア多孔体の作成 (東北工試) 岩崎孝志, 畑田清隆, ○鳥居一雄
- B 17. シクロヘキシルアミンをテンプレートとする新アルミニウムリン酸塩の合成とそのキャラクターゼーション (群馬大工) ○山形 実, 田中喜佳, 佐藤満雄
- B 18. トンネル構造をもつスズ酸化物の合成 (東北大工) ○遠藤 忠, 永山博之, 佐藤次雄, 島田昌彦
- B 19. 層状アルカリ金属ランタン, ニオブ酸化物のイオン交換ならびにインターカレーション (埼玉大工) ○松田常雄, 藤田哲也, 小島昌彦
- 13 時 30 分から —
- 参照触媒研究発表会

ゼオライト講演会

ゼオライト研究会では、北九州地区におきまして、講演会を下記の要領で開催致しますので、ふるって御参加をお願い致します。

記

- 日 時 平成2年2月16日(金)
講演会 10:30~14:00
見学会 14:30~16:30
懇親会 17:00~19:00
- 場 所 北九州市若松区山手町1-1 若松パークホテル TEL 093-771-2361
(JR小倉駅または戸畑駅よりタクシー)
- プログラム 1. シラスを原料としたゼオライト合成およびその特性(仮題)
九州工業試験所 吉 田 章
東ソー株式会社 演 者 未 定
2. 第8回国際ゼオライト会議報告
3. 見学会 触媒化成工業株式会社研究所
(同業者の方についてはお断り致します)
- 費 用 参 加 費 2,000 円 (昼食代込)
懇 親 会 費 5,000 円
- 参 加 人 員 先着順 30 名 ハガキにてお申し込み下さい。
- 申 込 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
(TEL 075-771-7285)
- 〔参 考〕 会場近辺の宿泊場所 JR小倉駅近辺に多数あり
小倉ワシントンホテル TEL 093-531-3111
チサンホテル小倉 TEL 093-531-4000
若松パークホテル TEL 093-771-2361
リコーホテル小倉 TEL 093-521-4444

日本吸着学会第3回研究発表会のお知らせ

日 時 平成元年11月27日(月)～28日(火)

会 場 京大会館 (〒606 京都市左京区吉田河原町
15-9, TEL 075-751-8311)

懇親会 11月27日(月) 夕刻, 京大会館

参加申込方法 ハガキもしくはハガキ大の用紙(1人
につき1枚)に①氏名, ②所属, ③連絡先, ④懇
親会参加の有無を記して, 下記に郵送して下さい。
なお, 参加費, 懇親会費は郵便局備え付けの郵便
振替用紙にて下記の口座にお払い込み下さい。

申込・問合わせ先

〒606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部
化学工学科 田門 肇 TEL 075-753-5584

振込口座 名義: 日本吸着学会

番号: 京都4-4015

参加登録費 一般 4,000円 学生 2,000円
(11月1日以降それぞれ1,000円増)
懇親会参加費 6,000円

日本吸着学会第3回研究発表会

主 催: 日本吸着学会

協 賛: 日本化学会コロイドおよび界面化学部会
化学工学会

日 時: 平成元年11月27日(月)～28日(火)

会 場: 京大会館 101号室 (〒606 京都市左京区吉
田河原町 15-9, 電話 075-751-8311)

参加予約締切: 10月31日(火)

11月27日(月)

(9:20～10:00)

1. 有機化合物の活性炭による気相吸着平衡 (産
業医学総合研究所) 松村芳美
2. 各種無機イオン交換体による有害ガスの除去
(山梨大・工) ○初鹿敏明・河野和利 (奥多
摩工業) 松永 斉 (山梨大・工) 鈴木 喬

(10:00～11:00)

3. 活性炭を用いた除湿用 PSA (神奈川大・工)
○丁 楠・川井利長
4. 2成分系バルク分離 PSA に対する短サイク
ル時間近似とその図解 (熊本大・工) 広瀬 勉
5. 珪酸塩ハニカムローターによる臭気成分の除
去及び溶剤回収 (熊本大・工) ○広瀬 勉
(西部技研) 隈 利実

(11:00～12:00)

6. インバースガスクロマトグラフィーによるボ
ロン繊維の表面自由エネルギーの決定 (豊橋
技科大) ○佐原智子・四分一敬・河田英徳・
坂 一忠・堤 和男

7. アルカリ金属交換 Y 型ゼオライトへの二酸化
炭素の吸着熱 (豊橋技科大) ○和田誠司・白
石敦則・堤 和男

8. 五酸化バナジウム水和物への水の層間吸着に
対するイオン交換効果 (岡山理科大・理) ○
橋高茂治・内田直樹・窪田隆幸

(12:00～13:00) 理事会・評議員会 (102号室)
(13:00～14:00)

特別講演 酸化物表面のキャラクタリゼーション
(福井工業大学) 近藤精一

(14:00～15:00)

9. ハケ岳産火山灰土壌による有害イオンの除去
(山梨県工業技術センター) ○鮎沢信家 (山
梨大・工) 鈴木 喬 (東大・生研) 鈴木基之
10. 活性コーラルサンドによる重金属イオンの除
去 (明大・理工) 竹内 雍・○鈴木義丈
11. 粒状活性炭による Cd^{2+} , Zn^{2+} シアナイト錯
体の吸着状態 (東亜大・工, 韓国) ○孫 晋
彦・崔 光在・李 成植

(15:00～15:20) 休 憩

(15:20～16:20)

12. キトサン繊維による直接染料および酸性染料
の吸着 (平衡関係) (大阪府立大・工) ○吉田
弘之・福田誠治・片岡 健
13. pH 依存性相分離を利用した生体関連物質の
濃縮捕集 (明大・理工) ○石井幹太・竹内
雍
14. 炭素繊維表面における蛋白質の吸着特性 (東
大・生研) ○河 紀成・鈴木基之

(16:20～17:20)

15. アルキル鎖長の異なる化学修飾シリカゲルへ
の銅-アセチルアセトン錯体の吸着挙動 (豊
橋技科大) ○加藤正直・鈴木 剛
16. フッ素原子の吸着性 (阪市工研) ○安部郁夫
・幾田信生 (近畿大・理工) 計良善也・岡山
久敏
17. 表面修飾をした活性炭素繊維による水溶液吸
着 (東大・生研) ○Kutics Karoly・鈴木基

之

(17:30~18:00) 総会(101号室)

(18:00~20:00) 懇親会(210号室)

11月28日(火)

(9:00~12:00)

シンポジウム

「新規高機能性吸着剤開発の現状と将来」

(9:00~9:45)

依頼講演 1. 海水ウラン吸着剤の分子設計

(京大・工) 小夫家芳明

(9:45~10:30)

依頼講演 2. 層間化合物吸着剤

(広島大・工) 山中昭司

(10:30~11:15)

依頼講演 3. 高表面積活性炭の開発

(関西熱化学) 音羽利郎

(11:15~12:00)

依頼講演 4. レアメタル分離用キレート樹脂の開発

と応用 (ユニチカ) 森 忠弘

ポスター発表

(13:00~14:30) 210号室

(掲示および展示は、第2日11時より15時まで)

(14:30~15:30)

18. 吸着等温線のヒステリシス・データを用いた細孔網目構造の新しい解析法(静岡大・工) 盛岡良雄

19. 無孔性粉体への N_2 吸着等温線の3パラメータ吸着式への適応性(宇都宮大・工) 鈴木 昇・木村幸恵・若名教之・代田裕子・遠藤 敦・宇津木 弘

20. 高相対圧領域での窒素吸着等温線測定ー圧縮シリカ粉体の細孔分布の評価ー(関学大・理) ○直野博光・白曼雅子・仲田陽子

(15:30~16:30)

21. r 線照射アモンドシェルの炭素化物(愛媛大・工) 中山祐輔・青野真洋・和智正明(京府大・生科) 細川健次(Univ. Alicante, Spain) F. Rodriguez-Reinoso

22. マイクロポーラスカーボンファイバーの細孔分布評価法(千葉大・理) ○金子克美・鈴木孝臣・笥 和典

23. $SiCl_4$ 分子吸着分解法による極表面積活性炭素繊維上への酸化物二次展開(千葉大・理) ○松本明彦・金子克美

ポスター発表

1. 多成分ガス吸着のクロマト法による検討(4) (明大・理工) 茅原一之・○柳沢信夫
2. 海水ウラン回収のための流動層吸着(3) (明大・理工) 茅原一之・○折原俊哉・神山 修・亀ヶ谷雅史
3. 多成分系多塔式PSAのシミュレーション(2) (明大・理工) 茅原一之・○渡邊章正
4. 水蒸気吸着測定の自動化ーシリカおよびアルミナへの水蒸気吸着測定ー(関学大・理) 直野博光・○白曼雅子
5. マイクロポーラスカーボンの窒素吸着等温線にみられる低圧域二段ステップ(千葉大・理) ○金子克美・清水和幸・桑原弘詩・鈴木孝臣
6. ミクロポーラスカーボンにおける $NO-SO_2$ からの N_2O 生成ーミクロポロシティとの関連ー(千葉大・理) ○今井 潤・清水和幸・鈴木孝臣・金子克美
7. 竹類活性炭の吸着特性(京府大・生科) ○細川健次(愛媛大・工) 中山祐輔
8. 活性炭素繊維による空気の脱臭について(明大・理工) 竹内 雍・○河村瑞昭
9. 活性炭素繊維層による混合溶剤の回収(明大・理工) 竹内 雍・○重田 厚
10. 吸着塔出入口で大きな温度勾配をつけるPSA操作の検討(東大・生研) ○迫田章義・鈴木基之
11. 水和酸化ジルコニウム添着繊維によるリンの吸着特性(東大・生研) 鈴木基之・○藤井隆夫
12. 液相吸着における毛管凝縮現象に関する検討(京大・工) ○宮原 稔・加藤正仁・岡崎守男
13. ハロゲン化金属添着活性炭の調製と一酸化炭素吸着特性(京大・工) 田門 肇・○北村賢次・尾関博之・岡崎守男
14. 液相吸着における吸着剤と吸着質の相互作用(京大・工) 田門 肇・○油井晃司・阿部真人・岡崎守男

参加申込方法 参加者は全員参加登録をしていただきます。ハガキもしくはハガキ大の用紙(1人につき1枚)に①氏名, ②所属, ③連絡先, ④懇親会参加の有無を記して, 下記に郵送して下さい。なお, 参加費, 懇親会費は郵便局備え付けの郵便振

込用紙にて下記の口座に払い込み下さい。

名義：日本吸着学会 番号：京都4-4015

登録料(講演要旨集を含む) 予約：4,000 円, 学生

予約：2,000 円, 11月1日以降：各1,000 円増

懇親会 11月27日(月) 18:00~20:00

京大会館 201号室, 参加費：6,000 円

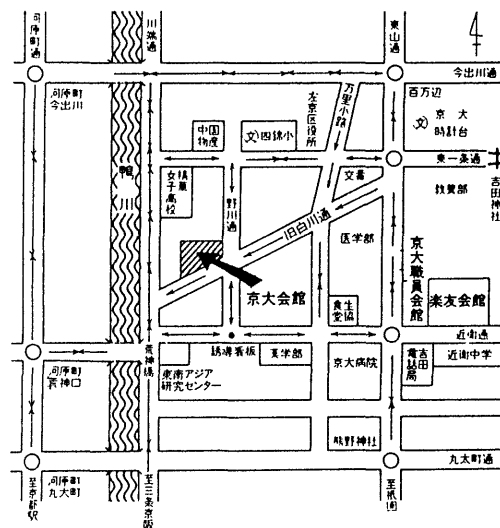
申込・問合わせ先 〒606 京都市左京区吉田本町

京都大学工学部化学工学科 田門 肇

(電話 075-753-5584, FAX 075-761-5589)

会場への交通

- 1) JR京都駅より市バスA2乗車場で206号系統に乗車, 東一条で下車, または17号系統に乗車, 河原町荒神橋下車
- 2) JR京都駅より地下鉄に乗車, 今出川駅で市バス201号系統に乗車, 東一条で下車
- 3) 三条京阪南口より京都バス5番乗車場荒神橋下車
- 4) 四条河原町(阪急河原町駅)より市バス201号系統乗車, 東一条下車, または市バス3及び17号系統乗車, 河原町荒神橋下車



「ゼオライト」編集委員

菊 地 英 一 (委員長 理事 早大理工)	
成 瀬 義 弘 (理事 川崎製鉄)	松 田 剛 (幹事 早大理工)
伊 藤 晴 夫 (ジークライト)	井 上 武 久 (東レ)
大 串 勉 (触媒化成)	荻 原 成 騎 (東大理)
黒 田 一 幸 (早大理工)	西 戸 裕 嗣 (岡山大理)
丹 羽 幹 (名大工)	深 津 道 夫 (日東化学)
森 下 悟 (東ソー)	八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol.6 No.4 平成元年10月25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)