

ゼオライト

Vol. 7 No. 1
1990

目 次

巻頭言 会長就任に際しての御挨拶
.....飯島 東... 1

解説 THE SCIENCE AND TECHNOLOGY
OF SHAPE SELECTIVE CATALYSIS
IN ZEOLITES Sigmund M.Csicsery... 2

解説 一酸化窒素の接触分解とゼオライト
.....岩本正和... 9

解説 触媒素材としての合成粘土—その特徴
を語る.....ト部和夫, 泉 有亮...19

平成元年度理事会・平成2年度理事会および
総会.....28

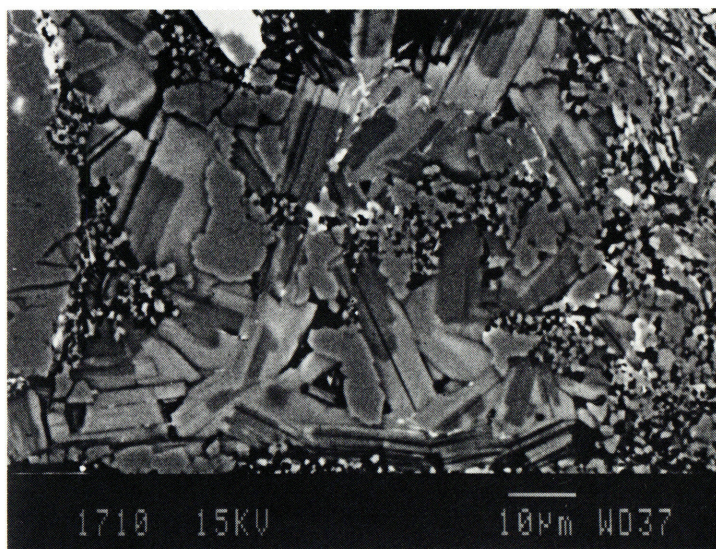
会則(31) レポート(32,33)

Question & Answer(35) 文献紹介(37)

最近の特許から(40) お知らせ(45)

ゼオライト研究会法人会員名簿(48)

ゼオライト研究会



沸石埋没続成帯Ⅲ帯最上部における斜プチロル沸石－輝沸石
基礎試錐『気仙沼沖』，深度1710 m

（提供：東京大学理学部 荻原成騎・飯島 東）

（本文 34 頁参照）

《巻頭言》

会長就任に際しての御挨拶

東京大学理学部教授 飯 島 東

このたび、会員皆様方の御推挙により第3代会長をお引き受けすることになりました。もとより浅学菲才の身であり、また長年実学ならぬ虚学の世界に遊んだ身ですので、会長職は荷が重すぎますが、皆様の熱烈な御支援をいただいて会の発展に務めたいと存じます。よろしく御指導御鞭撻のほどをお願い申し上げます。

顧みますと、1984年1月11日神田学士会館に於いて開かれた総会で、小泉光恵先生を会長にいただいて会が設立されてから早くも7年目を迎えました。この間、会設立の目的の1つでありました、第7回ゼオライト国際会議東京大会開催を、会員皆様の御熱意と御努力により成功させ、日本のゼオライト研究と業界の実力を世界に示す事ができたのは、今思い出しても痛快であります。東京大会の残務整理が終わった時点で、富永博夫先生を会長にいただき、会員皆様の総意でそれまで以上にゼオライト研究会の事業活動を拡大し、充実して行くことになりました事は皆様御承知の通りであります。

1988年度の発足に際し、富永先生は会の組織を整備され、さらに運営3原則とも言うべき方針を示されました。すなわち、(1)研究会のとりあげる対象を狭義のゼオライトから、構造や機能のうえで類似の物質(ALPO, SAPO, チタン酸塩、層間粘土化合物など)まで拡大、(2)天然ゼオライト及び合成ゼオライト両科学と産業の交流及び適度なバランス、(3)国際交流の活発化、とくにゼオライト関係国際シンポジウムを定期的に国内で開催するの3つに要約されるかと存じます。いずれもゼオライト研究会の発展にとり時宜を得たものであり、私もこれら3原則に依って会を運営して行く所存ですので、宜しく御協力のほどをお願い申し上げます。

新年度発足に当たり、会則に名誉会員に関する条を加えました。そして、ゼオライト研究会設立の中

心的役割を果たされ、会の運営と発展のために初代会長として献身的に尽くされた小泉光恵先生並びにゼオライトの基礎及び応用研究に貢献された高石哲男先生を名誉会員に推戴する事が理事会で認められました。両先生には、今後とも末永く会のために大所高所からの御指導をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

国際交流促進の一環として、国際シンポジウム Chemistry of Microporous Crystals (CMPC) が、世界各国の一流研究者15名を招待して本年6月上智大学に於いて開催されます。内外から多数の研究発表が予定されて居りますが、会議を盛大に成功させる為には会員皆様の御参加が必要不可欠であります。宜しく御協力のほどをお願い申し上げます。

研究会の将来を担うのは何と言っても研究者の金の卵である学生会員であります。そこで、学生会員の研究発表を奨励するために、旅費援助のための国際交流費を大幅に増額しました。一人でも多くの若い人がこの制度を活用するように、会報を通じてPRはしますが、とくに研究を指導される先生方によりをお願いいたします。

わが国は天然ゼオライト資源にめぐまれています。私自身、天然ゼオライトの産状と成因の研究を四半世紀間続けて参りました。ゼオライト研究会を通じて、合成ゼオライト関係の方々と交流する機会に恵まれ、多くの未知と遭遇して刺激を受け、どれだけの恩恵をうけたか測り知れません。本研究会のように、ゼオライト関係全分野の専門家が集まっている国は世界的にも稀です。ゼオライト研究会が、今後とも合成と天然相方の交流の場になり続けることを願うものであります。

最後に、会員の皆様のいっそうの御自愛と御活躍のほどをお祈り申し上げます。

《解 説》

THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SHAPE
SELECTIVE CATALYSIS IN ZEOLITES

Sigmund M. Csicsery

(P.O. Box 843, Lafayette, California, 94549 USA)

Shape selectivity differentiates between reactants, products, or reaction intermediates according to their shape and size. Only molecules whose dimensions are less than a critical size can enter the pores, have access to internal catalytic sites, and react there. Furthermore, only molecules that can leave will appear in the final product.

The first half of this presentation discusses the phenomenon of shape selectivity, its origin and its types. The second half will cover new types of shape selectivities, new developments in selectivity improvements, new reactions, new zeolites and other shape selective materials, and some recently proposed or implemented commercial applications.

Most cations in zeolites are exchangeable. This allows the introduction of different cations with various catalytic properties. If these sites are exchanged to H^+ , the zeolite can have many very strong acid sites. In addition, high surface area ($> 600 \text{ m}^2/\text{g}$), good thermal and hydrothermal stability, and the ability to sorb and concentrate hydrocarbons account for the high catalytic activity of zeolites. They have well defined crystal structure with pore diameters of discrete sizes. These pores are similar to molecular dimensions ($< 1 \text{ nm}$). These properties are responsible for the shape selectivity.

Shape selective catalysis depends on the pore dimensions of the zeolite and the types of catalytically active sites presents, as well as on the configurations and dimensions of reactants, intermediates, and products. The concept of shape selectivity has been first described thirty years ago by Paul Weisz and coworkers.¹⁾

Pore diameters in zeolites depend on the number of MO_4 tetrahedra (where $M = \text{Si, Al}$, or a heteroatom) in the ring encircling the pore. Thus, we can distinguish small-, medium-, large-, and extra-large-pore zeolites, depending on whether 8, 10, 12, or 18 tetrahedra comprise the ring. Maximum possible free diameters are 0.43, 0.63, 0.8, and about 1.5 nm, respectively (Table 1). In many zeolites, however, the actual diameters are frequently less than these maximum values because the plane of the ring may not be perpendicular to the axis of the pore, or the ring may be puckered (i.e., the tetrahedra comprising the ring are not in the same plane), or the ring is not circular, etc. Thus, factors determining shape selectivity depend not only on the number of tetrahedra of the ring, but also on the shape of the pore (circular, elliptical, pear-shape, etc.), the presence of intersections, cavities, or side-pockets within the pore system, and whether the pore system is one-, two-, or three-dimensional.

Table 1. Pore diameters in zeolites

Number of Tetrahedra in Ring	Maximum Free Diameter, nm	Examples
6	0.28	
8	0.43	Erionite, A
10	0.63	ZSM-5, Ferrierite
12	0.80	L, Y, Mordenite
18	1.3 ~ 1.5	VPI-5

Some Hydrocarbon Dimensions:

Benzene = $0.57 \text{ nm} \times 0.22 \text{ nm}$ n-Hexane = $0.35 \text{ nm} \times 0.42 \text{ nm}$

We can distinguish three types of shape selectivities (Fig. 1):

In Reactant Selectivity some of the mole-

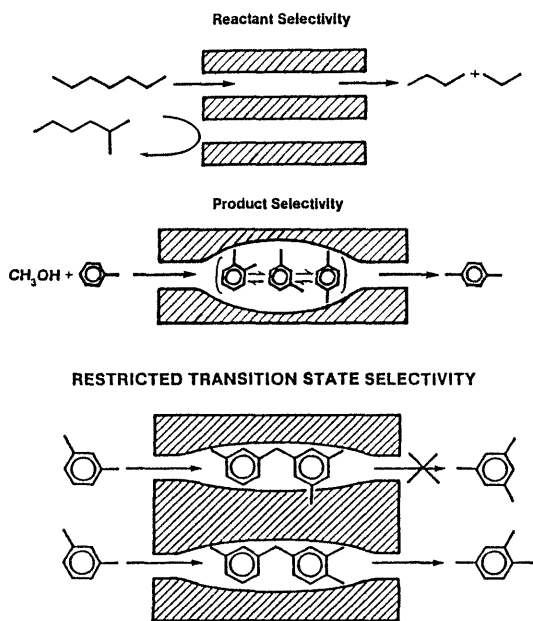


Fig. 1 Three types of shape selectivities

cules in a reactant mixture are too large to diffuse into the catalyst pores.

In Product Selectivity only product molecules with sufficiently small dimensions can diffuse out and appear as products. Bulky molecules formed within the interior of the zeolite may not be able to diffuse through and appear as observed products. They are either converted to less bulky molecules by isomerization or cracking, or eventually deactivate the catalyst by blocking the pores.

In Restricted Transition State Selectivity, certain reactions are prevented because the corresponding transition state requires more space than is available in the cavities or pores. Neither reactant nor product molecules are prevented from diffusing through the pores. Reactions proceeding through smaller transition states may proceed unhindered.

Reactant and product selectivities are mass transfer limited and therefore affected by crystallite size, whereas restricted transition state selectivity is not. This is a very useful way to distinguish between these shape selectivities.

The cracking of C_6 paraffins is an example of both reactant and product selectivities.²⁾ Both 3-methylpentane and *n*-hexane react over silica-alumina but only *n*-hexane can react in the shape selective, small-pore zeolite CaA. The iso/normal ratios of butanes and pentanes produced show product shape selectivity: whereas more isobutane and isopentane than *n*-butane and *n*-pentane are produced over silica-alumina, the iso-products are practically absent from the product made in CaA (Table 2).

Other examples of reactant type selectivity are the competitive hydrogenations of hexene and 4,4-dimethylhexene-1 and styrene and 2-methylstyrene over Pt-ZSM-5,³⁾ and of cyclopentene and methylcyclohexene over Rh-zeolites.⁴⁾ In the last example, non-shape-selective Rh sites located on the outside surface of the zeolite crystals were poisoned with $P(Bu)_3$. [Note that $P(Bu)_3$ is larger than the pores of ZSM-5 and therefore affects only the Rh on the outside of the crystals. The much smaller $P(Me)_3$ would enter the pores and poison all Rh.] Another interesting aspect of this work is that shape selectivity was increased about ten-fold by hydrating the zeolite to about one-third of its water adsorption capacity prior to the reaction. Surface site poisoning and altering pore dimensions (by hydration in this case) are examples of enhancing shape selectivity (Fig. 2). Other examples will follow below.

An example of restricted transition state selectivity is the acid catalyzed transalkylation

Table 2. Reactant and product selectivity in the case of 3-methylpentane cracking at 500°C²⁾

Catalyst	3-Methylpentane Cracking %	Normal Hexane		
		Cracking %	$\frac{iC_4}{nC_4}$	$\frac{iC_5}{nC_5}$
Silica-alumina	28	12	1.4	10
Linde Ca-A	< 1	9.2	< 0.05	< 0.05

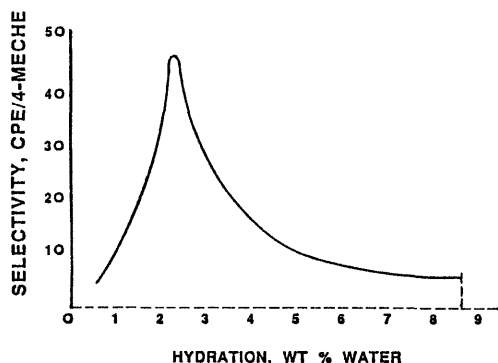


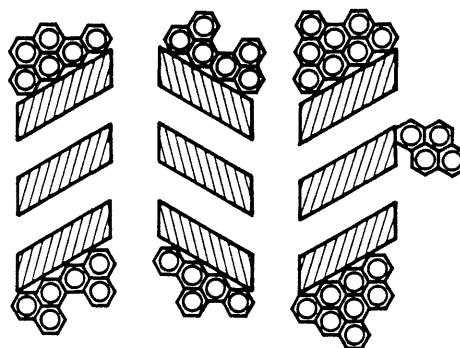
Fig. 2. Enhancement of shape selectivity by adsorbed water in the case of hydrogenation of cyclopentene and 4-methylcyclohexene over Rh-ZSM-11 at 60°C⁴⁾

of dialkylbenzenes. This reaction involves a bimolecular diphenylmethane-type transition state. Products are a monoalkylbenzene and various trialkylbenzene isomers. At equilibrium, symmetrical 1,3,5-trialkylbenzenes are the main components of the isomer mixtures. Over H-mordenite, however, the symmetrical trialkylbenzenes are almost absent from the reaction product because there is not enough space for their bulky transition states. The other trialkylbenzenes can form because their transition states are smaller.^{5, 6)}

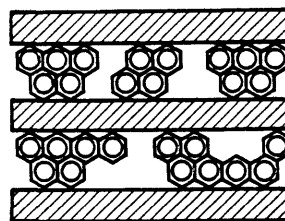
The presence or absence of restricted transition state type selectivity in dialkylbenzene reactions may be used to measure void space around acid sites in unknown zeolites.⁷⁾

In ZSM-5 and other pentasil zeolites, restricted transition state selectivity affects isomerization and cracking of low MW paraffins, transalkylation of xylenes, and coking. Coke deactivates large pore zeolites and amorphous materials by forming inside the pores. However, in pentasils and some other medium and small pore zeolites, it forms a layer on the outside of the crystals, almost like an eggshell around an egg (Fig. 3). Electron microscopy provided the evidence. It shows filament-like coke in HY zeolite and external eggshell type coke over H-ZSM-5 and H-offretite after n-heptane cracking at 450°C.⁸⁾ The structure of the filament-like coke resembles pentacene

A. Pentasil Zeolites



B. Mordenite (and Other Large Pore Zeolites)



Dejaifve, et al., J. Catal., 70, 123 (1981).

Fig. 3 Different types of coke formation

whereas the eggshell-type coke is more like coronene.

Low coking rate, and therefore longer life is perhaps the most important advantage of pentasil zeolites over other crystalline and amorphous catalysts. This longer life made the commercialization of a number of pentasil zeolite-based processes possible.

New Type of Shape Selectivity

Restricted Growth Shape Selectivity may be either restricted transition state selectivity or product shape selectivity. It limits the number of consecutive reactions in oligomerizations, polycondensations, and other reactions in which a reactants may react a second or third time with the product of the first reaction. Typical examples are base-catalyzed aldol condensation and the production of mono- and dimethylamines from methanol and ammonia. In base-catalyzed aldol condensation the end-product from acetone over X and Y zeolites is isophorone (a trimer). Over NaKL the reaction stops at mesityl oxide (a dimer).⁹⁾ Whereas over amorphous catalysts the CH₃OH

+ NH₃ reaction gives mostly trimethylamine, over SiCl₄ treated Na-mordenite the yield of the more valuable mono- and dimethylamines surpasses 99% (Table 3).^{10, 11, 12, 13, 14)}

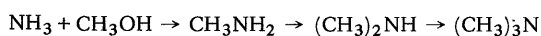
New Developments in Enhancing Shape Selectivity

Shape selectivity may be increased by eliminating the non-shape-selective catalytic sites on the outside surface of the zeolite crystals. We have already discussed the use of P(Bu)₃ to poison "external" Rh sites.⁴⁾ Another recent example is the deactivation of external acid sites of ferrierite with 2,4-dimethylquinoline.

2,4-dimethylquinoline is larger than the pores of ferrierite and therefore cannot penetrate the crystals and neutralize internal acid sites (Table 4).¹⁵⁾ Restricted transition state type selectivity allows only the formation of para-diethylbenzene inside the pores. Non-shape-selective external acid sites isomerize the para isomer to the other two isomers in untreated catalysts. Thus, ethylation of ethylbenzene over the untreated catalyst produces all diethylbenzene isomers. Once the external sites are poisoned with 2,4-dimethylquinoline, only the para isomer is formed.

Shape selectivity may be enhanced by nar-

Table 3. Restricted growth type shape selectivity



The catalytic activity and selectivity for methylamine synthesis on various synthetic zeolites.¹⁴⁾

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Initial Rate ^a /10 ⁻⁵ mol g ⁻¹ s ⁻¹	Selectivity/mole % ^b		
			MMA	DMA	TMA
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	6.3	4.01	6.3	14.2	79.5
Al ₂ O ₃	—	6.86	8.6	17.0	74.4
5A	1.2	1.55	5.5	13.0	81.6
Na-Y	4.8	0.08	2.6	11.8	85.6
H-Y	5.2	5.61	0.0	3.9	96.1
K-FE	12.3	0.31	6.1	24.6	69.3
H-FE	12.3	4.18	18.8	32.3	49.0
Na-M	9.8	0.53	17.9	59.5	22.6
H-M	9.9	3.82	14.7	25.5	59.8
SC-Na-M ^c	10.7	0.98	26.1	72.7	1.2
H-SC-M ^d	10.9	4.04	26.5	57.4	16.2
Na-ZSM-5	25.0	0.17	1.7	11.3	87.0
H-ZSM-5	25.0	5.37	6.4	19.9	73.7

^a Reaction temperature: 673 K.

^b Selectivities were obtained at 100 % conversion of CH₃OH.

^c SC-Na-M: Na-M was treated with SiCl₄ vapor at 973 K for 3 h.

^d H-SC-M: SC-Na-M was ion-exchanged by NH₄⁺, and calcined at 773 K.

Table 4. Selective poisoning of acid sites on external surfaces¹⁵⁾

Catalyst	Diethylbenzene Yield ^a /%	Fraction ^b /%			1,3,5-TIPB Conversion ^d /%
		o-	m-	p-	
HZSM-5	26.3	1.7	59.1	39.2	51.1
HZSM-5 ^c	16.9	0	42.8	57.2	0
H-ferrierite	1.5	19.8	32.7	47.5	11.8
H-ferrierite ^c	0.4	0	0	100.0	0

^a Reaction temperature, 673 K; W/F, 7.14 g·h·mol⁻¹.

^b Fraction of each isomer in diethylbenzene produced.

^c Poisoned with 2,4-dimethylquinoline.

^d Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene.

rowing the pores or partially blocking pore entrances. This may be done by hydration⁴⁾ (see above), or by treating the zeolite with Si_2H_6 .¹⁶⁾ Xenon adsorption data show that when used at 25°C, Si_2H_6 penetrates the pores and makes them narrower. If, however, Si_2H_6 is applied at 100°C, most of it reacts with surface hydroxyles near pore entrances.

The Nest Effect

The "Nest Effect" is a new concept in shape selective catalysis. According to this concept, the reacting molecules and its environment tend to reciprocally optimize their van der Waals interactions.¹⁷⁾ Molecules which can easily adapt their geometry (i.e., "nest" within channels or cavities) will adsorb easier than those which cannot. These structure dependent surface curvature effects can act separately or add to acid strength. Examples include the disproportionation of n-pentane to butane and hexane over H-ZSM-4¹⁸⁾ (Table 5), and the selective conversion of butyric acid to 4-heptanon over erionite.¹⁹⁾

Table 5. The nest effect in the pentane disproportionation over H-ZSM-4¹⁸⁾

$2\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_{14}$	
Catalyst	Relative Rate at 240°C
H-ZSM-4	100
H-Mordenite	4.6
REX	0.5

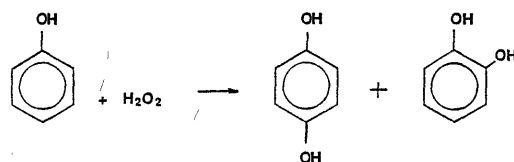
H-ZSM-4

Probably involves two carbenium ions in adjacent sites.
Has one-dimensional pores, and therefore limited coking.

New Materials

Over a hundred new molecular sieves have been synthesized in the last decade. Some contain heteroatoms on their framework, others have entirely new crystal lattice or new chemical composition (AlPO's, SAPO's, etc.). Shape selectivity has been demonstrated over many of these new materials. An interesting example is Ti-silicalite, used commercially to produce dihydroxyphenols from phenol (Table 6). The reaction is done in the liquid phase

Table 6. Shape selective oxidation of phenol with H_2O_2 over Ti-silicalite ($\text{Si}/\text{Ti} > 40$) at 60 ~ 100°C²⁰⁾



Solvent	para, %	ortho, %
Methanol	65	35
Acetone	43	57

with H_2O_2 as the oxidant. The plant in Ravenna, Italy, produces about 10,000 t/yr hydroquinone, or about one-fifth of the World's demand. Product para/ortho ratios are significantly higher than those in competing processes.²⁰⁾

A few non-zeolitic new materials also exhibit shape selective catalysis. Most notable are pillared clays.^{21, 22)} "Pillars" may be built into certain hydrated clays by intercalating (usually positively charged) inorganic or organic substances between the layers. Subsequent dehydration may leave evenly spaced pillars. These separate the clay layers from each other. Advantages are that the pore size may be tailored between 0.6 and 4 nm. Disadvantages are fast deactivation by coking and poor thermal or hydrothermal stability. Examples of shape selective reactions are the disproportionation of trimethylbenzenes into 1,2,4,5-tetramethylbenzene, and the dimerization of oleic acid. A clay containing 0.8 nm alumina pillars catalyzes the first reaction. The latter reaction has been demonstrated in montmorillonite crosslinked with $(\text{CH}_4)\text{N}^+$ pillars. Dimerization selectivity peaks at a pillar density of 0.28 electron charge/(Si, Al)₄O₁₀. If the pillar density is much lower than this value, oligomerization proceeds to trimers. If, however, the pillar density is above this critical value, the reaction cannot proceed because there is not enough space for the reaction intermediate. (This is an example of both restricted transition state and restricted growth type selectivities.) A potential com-

mercial application is the alkylation of benzene with 1-dodecene to produce intermediates for biodegradable detergents. HF-alkylation produces all isomers but over Al-pillared montmorillonite the product contains mostly the most desirable 2-phenyldodecene.²³⁾

New Commercial Applications

Most applications of shape selectivity involve either cracking of undesirable molecules to smaller, easily removable fragments, or avoiding undesirable competing reactions such as coking and transalkylation as shown in Table 7.

In most cases isoparaffins crack and isomerize much faster than normal paraffins. This order is reversed in shape selective acid catalysis. That is, normal paraffins react faster than branched ones, which sometimes do not react at all. This reversal of the usual order of reaction rates is the essence of most applications in the first group. Examples are distillate and lube oil dewaxing, Selectoforming, and M-forming. The production of para-xylene, ethylbenzene, para-ethyltoluene, and hydroquinone, the methanol-to-gasoline, methanol-to-olefins, and olefins-to-gasoline-and-distillates

processes and dehydrocyclodimerization are some of the applications in the second category.

Research to exploit shape selective catalysis is active. Selected examples of new shape selective reactions and commercial processes are the already mentioned production of hydroquinone over Ti-silicalite, yield improvement in adiponitrile production over Na-P-B-pentasil,²⁴⁾ yield improvement in n-paraffin aromatization over Pt-BaKL,²⁵⁾ and the forthcoming dehydrocyclodimerization ("Cyclar") plant in Scotland.

Conclusions

Some of the benefits of shape selective catalysis:

Higher yields due to better selectivities.

More efficient use of available resources because less low-value byproducts.

Environmentally more acceptable processes.

Elimination of costly separation steps because the reactions are more selective.

The field of shape selective zeolite catalysis is very active. The number of patent applications covering zeolite processes has been

Table 7. Process applications of shape selectivity

Process	Type of Selectivity			Number of Plants
	Reactant	Product	Transition State	
I. Undesirable Molecules are Cracked to Removable Fragments.				
Distillate Dewaxing	+	+	?	9
Lube Dewaxing	+	+		4
Selectoforming	+			
M-Forming	+			
FCC	+			Many
II. Coking, High MW Products, and Undesirable Isomers are Avoided or Minimized.				
Ethylbenzene			+	6
p-Ethyltoluene		+	+	
Xylene Isomerization		+	+	13
Toluene Alkylation			+	
Toluene Disproportionation			+	2
Methanol-to-Gasoline			+	1
Methanol to Olefins			+	
Olefins to Gasoline and Distillates			+	
Dehydrocyclodimerization			+	1
Phenol Oxidation			+	1

increasing every year of the last twenty-five years.²⁶ We may expect this trend to continue.

Zeolite catalysts have been first used commercially in the nineteen-sixties. Most of those applications were in petroleum processing. The seventies saw the use of zeolite catalysts for large volume petrochemicals. Intermediate volume, "specialty" chemicals have been first processed commercially in the eighties. We may predict that in the nineties zeolite catalysts will be used for fine chemicals and maybe for the processing and upgrading of heavy petroleum fractions. Biochemical materials, perhaps even some chiral compounds may be produced with shape selective zeolite catalysts in the following decade.

Most likely areas of future developments are new chemical compositions, new crystalline structures, heteroatom substitution in framework, better control of morphology (i.e., crystal size and shape, crystal aggregates, macropores, etc.), better control of spatial distribution of active sites, and polyfunctional and composite catalysts.

References

- 1) Weisz, P. B., and Frilette, V. J., *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
- 2) Weisz, P. B., Frilette, V. J., Maatman, R. W., and Mower, E. B., *J. Catal.*, **1**, 307 (1962).
- 3) Dessau, R. M., *J. Catal.*, **77**, 304 (1982).
- 4) Corbin, D. R., Seidel, W. C., Abrams, L., Herron, N., Stucky, G. D., and Tolman, C. A., *Inorg. Chem.*, **24**, 1800 (1985).
- 5) Csicsery, S. M., *J. Catal.*, **19**, 394 (1970).
- 6) Csicsery, S. M., *Pure & Appl. Chem.*, **58**(6), 841 (1986).
- 7) Csicsery, S. M., *J. Catal.*, **108**, 433 (1987).
- 8) Gallezot, P., et al., *J. Catal.*, **114**, 100 (1988).
- 9) Martens, L. R., et al., Proc. 9th Internat. Congr. Catal., Calgary, Alberta, Canada, June 26–July 1, 1988, p. 453.
- 10) Ashina, Y., et al., Eur. Pat. 125,616 (1984); 130,407 (1985); Jap. Pat. 57,169,444 (1982); 59,227,841 (1983); Neth. Pat. 8,201,523 (1981).
- 11) Toyo Soda Co., Jap. Pat., 5,849,340 (1983).
- 12) Weigert, F. J., *J. Catal.*, **103**, 20 (1987).
- 13) Shannon, R. D., et al., *J. Catal.*, **103**, 20 (1987); **114**, 8 (1988).
- 14) Segawa, K., et al., International Acid Base Catalysis Symposium, Hokkaido University, Sapporo, Japan, Nov. 28–Dec. 1, 1988.
- 15) Kim, J. H., Namba, S., and Yashima, T., International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents, and Detergent Builders, Würzburg, FRG, September 4–8, 1988.
- 16) Yan, Y., et al., International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents, and Detergent Builders, Würzburg, FRG, September 4–8, 1988.
- 17) Derouane, E. G., Andre, J. M., and Lucas, A. A., *J. Catal.*, **100**, 541 (1986); **110**, 58 (1988).
- 18) Chen, N. Y., New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17–22, 1986: Murakami, Y., Iijima, A., and Ward, J. W., Editors; p. 653.
- 19) Jacobs, P. A., et al., International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents, and Detergent Builders, Würzburg, FRG, September 4–8, 1988.
- 20) Perego, G., Bellussi, G., Corno, C., Taramasso, M., Buonomo, F., and Esposito, A., Studies in Surface Science and Catalysis 28, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17–22, 1986: Murakami, Y., Iijima, A., and Ward, J. W., Editors; p. 129.
- 21) Kikuchi, E., Matsuda, T., et al., *Appl. Catalysis*, **11**, 331 (1984); *Catalysis Today*, **2**, 297 (1988).
- 22) Weisz, A., *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, **20**, 850 (1981).
- 23) Ming-Yuan He, et al., International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents, and Detergent Builders, Würzburg, FRG, September 4–8, 1988.
- 24) Hölderich, W., *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 1383 (1986).
- 25) Hughes, T. R., Buss, W. C., Tamm, P. W., and Jacobson, R. L., New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17–22, 1986: Murakami, Y., Iijima, A., and Ward, J. W., Editors; p. 725.
- 26) Van Kessel, M. M., et al., *Oil & Gas J.*, **85**(6), 5 (February 16, 1987).

《解説》

一酸化窒素の接触分解とゼオライト

北海道大学触媒化学研究センター 岩本 正 和

1. はじめに

最近、新聞、雑誌、テレビ等で報道されているように、大気汚染や酸性雨は地球規模で広がっており、生態系に重要な影響を与えている。自動車のエンジンや工場ボイラー等の高温熱源から排出されるガス中には CO 、 CO_2 、 NO_x 、炭化水素、イオウ酸化物、ス等が含まれており、いずれの排出物も地球環境を変化させるという意味で大きな問題である。 SO_x を減少させるためには燃料中から硫黄分を除去する必要がある。一方、 NO_x は燃焼反応の際に N_2 と O_2 から生じるので、 NO_x の生じにくい燃焼法を開発するか、排ガス処理によって対処するかのいずれかの対策をとらなければならない。本稿では排ガス処理について述べる。この場合、 NO_x の中で最も反応性に乏しい NO の除去が問題となる¹⁾。

図1に示したように NO は N_2 あるいは O_2 に比べて低温では熱力学的に不安定であり、平衡は O_2 存在下においてさえ、 NO 分解側にかたよっている。従って、 NO の接触分解は排ガスから NO を除去するための最も簡便で、安価なプロセスといえる。しか

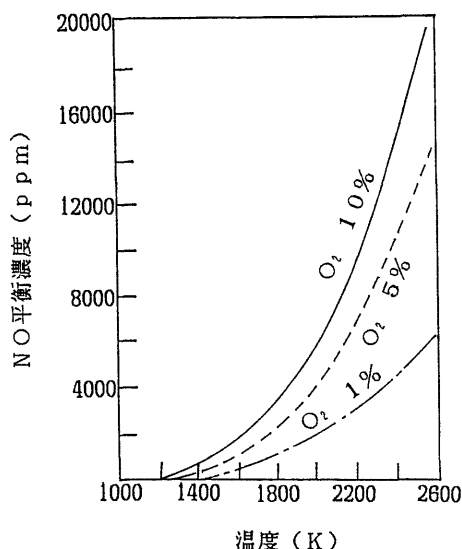
しながら、この反応に活性な触媒はこれまで見い出されていなかった。これは種々の金属、金属酸化物の分解活性が、 NO 分解によって生成した酸素、あるいは排ガス中に残存している酸素によって被毒されるためである²⁾。これらの触媒を使用する場合、表面に吸着した酸素を除去し、活性を持続させるため高温処理や還元剤を必要とすることになる。このため、現時点では還元剤を用いる接触還元プロセスが改善の策として実用化されている。本稿ではまず NO_x 除去プロセスの現状及び問題点についてまとめ、次に筆者らの検討している接触分解プロセスについて紹介したい。なお、現段階でゼオライト系分解触媒についてのデータを公表しているのはほとんど筆者らのグループだけ（他のグループの結果は3.3節を参照されたい）であるので、本稿の内容が他の総説³⁾と一部重複するのは御了承いただきたい。

2. NO 除去プロセスの現状と問題点

排ガス中の NO を除去するために提案されている種々の方法を図2にまとめた。この中で接触分解触媒の種類、活性については3.3節で述べる。加速電子法では NO_x 、 SO_x 、 O_2 、 H_2O を含む排ガスに加速電子を照射する。加速電子が O_2 や H_2O と衝突すると、 OH 、 O 、 HO_2 等のラジカルが生じ、これによって SO_x 、 NO_x が H_2SO_4 あるいは HNO_3 に酸化される。排ガス中に NH_3 が添加されていると、アンモニウム塩が生じる。

接触還元においては選択還元と非選択還元法がそれぞれ工場ボイラーあるいは自動車エンジンに対して適用されている。この方法については他に多くの本^{1,4)}、総説があるので本稿では割愛し、ここではこの方法がかかえている問題点についてのみ概観する。

(1) 固定発生源で現在用いられているプロセス、即ち V_2O_5 - TiO_2 - WO_3 系触媒上での NH_3 による選択的還元プロセスにおいては設備費、運転費が高いという問題がある上に、未反応 NH_3 の排出が厳密に

図1 NO 分解反応の熱力学的性質

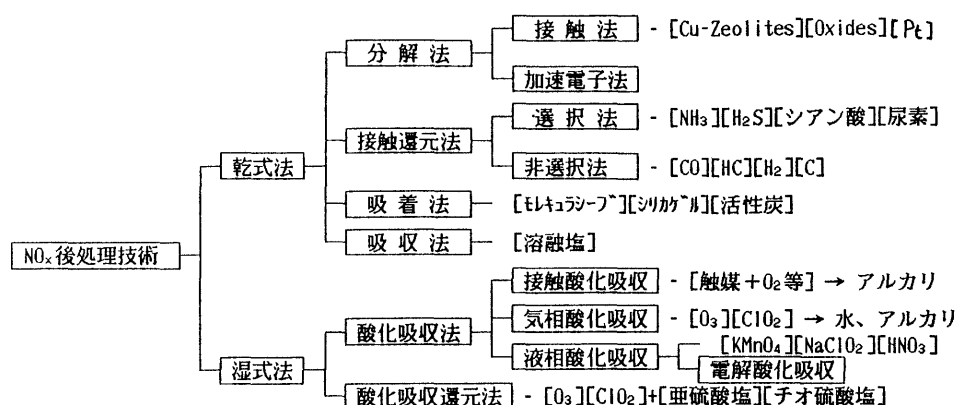


図2 NOの後処理技術概要

規制されている。このため小型ボイラー等への適用が困難な面がある。

(2) Pt-Pd-Rh 系触媒はガソリンエンジン用として多用されているが、その使用が無鉛ガソリンに限られること、空燃費を特定範囲に制御する必要があること、等の制限がある。従って、現状のままでは現在開発中の希薄燃焼方式の新エンジン（未利用酸素がかなり含まれている）には対応できない。

(3) ディーゼルエンジンは商用車等に多用され、さらに最近ではコジェネ等への使用が普及しつつある。ディーゼルエンジンはガソリンエンジンに比べて燃料消費が少なく、CO、HC_xの排出が少ないという点で優れているが、かなりの量のすす、NO_x、SO_xを排出する欠点がある。この排気ガスは5～15%の未反応酸素を含むため、現行の貴金属系触媒は使用できず、ディーゼルエンジン排ガス浄化対策は全くとられていない。

以上、現在かなりのプロセスで用いられている触媒還元法も多くの問題点をかかえたままであることがわかる。

次に最近、注目されている吸着法、吸収法について若干紹介する。後者の方法はこれまで溶融塩等を中心に研究されてきた。これに対し、大量のNOがO₂存在下においてさえYBa₂Cu₃O_{6.88}に吸収されること、吸収されたNOは773Kにおいて大部分NOのまま放出されることが最近報告された⁶⁾。この酸化物にPdを添加すると、NO吸収速度が非常に加速されることも確認されている。一方、湿式法ではまずNOをNO₂に酸化し、続いて、NO₂をアルカリ性水溶液に吸収/溶解させる。酸化は気相の場合、O₃あるいはClO₂で、液相ではKMnO₄、NaClO₂あ

るいはHNO₃を使って行われる。これらの従来からの方法に対し、豊島ら⁶⁾は鉄(II)錯体含有高分子樹脂による吸着/脱離プロセスを提案している。彼らの方法によると50 cm³の高分子樹脂を水中に分散した場合、298 Kで1000 ppmのNOを含むN₂ガス6 dm³から78%のNOを吸着除去できるとしている。吸着は可逆的で加熱により容易に高濃度NOを捕集することができる。これらの二つの報告は排ガスからNOを吸収プロセスで除去できる可能性を示唆しており、興味深い。

3. 銅イオン交換ゼオライトによるNOの接触分解

3.1 種々のゼオライトの分解活性

これまで検討されてきた銅系触媒、例えばCuO/SiO₂(シリカ担持触媒)、Cu²⁺/SiO₂(シリカの表面水酸基のイオン交換触媒)等は、初めは分解活性を示すが、時間と共に活性が低下し、ついには活性を示さなくなるという欠点があった。これは第1節で述べたようにNOの分解で生じた酸素が触媒中に取り込まれるためである。

NOの接触分解に関する研究を始める前に、筆者らは金属イオン交換Y型ゼオライト上での酸素の吸脱着挙動を昇温脱離法によって調べ、図3に示した結果を得ていた^{7,8)}。銅イオン交換体が300～400℃で吸着酸素を容易に放出すること⁷⁾、一方、他の金属イオン交換体では300℃付近にはほとんど脱離ピークを示さず、吸着酸素の放出に600℃以上の高温が必要であること⁹⁾、が明らかである。ゼオライト中に交換されたCu²⁺が酸素中でも安定に存在でき、ほとんど凝集しないことを考え合わせ、このゼオラ

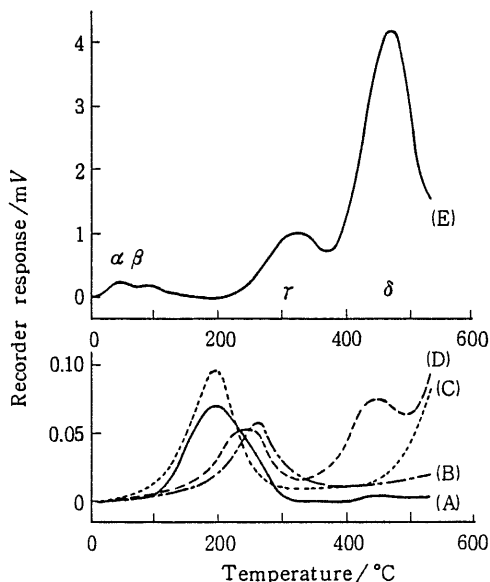


図3 種々の遷移金属イオン交換Y型ゼオライトからの酸素の昇温脱離曲線

A : NaY, B : NiNaY, C : MnNaY, D : CoNaY, E : CuNaY

イトのNO分解触媒としての利用を着想し¹⁰⁾, 現在のCu-ZSM-5 (以下Cu-Zと略記する)の発見に至った¹¹⁾。

73%交換Cu-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) 上でのNO分解反応の結果を例として図4に示した¹¹⁾。図で、NOの転化率、 N_2 への転化率、 O_2 への転化率が一致していないが、これは NO_2 の生成のためである。即ち、 $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ の反応で生成した O_2 がさらに未反応のNOと反応する($\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$)ため見かけ上NOの除去率が増加し、 O_2 の生成率が減少する。 NO_2 の生成はIR、質量分析等によって確認している(ガスクロでは検出できない)。

図より500–650°Cで最大活性が得られることがわかる(反応条件及び触媒によって、最大活性温度は変化する)。700°Cで使用した触媒を再度550°Cで使用しても活性の低下は認められなかったので、図4の高温での活性低下は触媒劣化のためではない。

交換された銅イオンの活性はゼオライト構造によって大きく変化した(図5)¹¹⁾。図5の結果は Cu^{2+} の担体としてZSM-5が最も優れていることを示している。ゼオライト構造と活性の関連を究明するため、銅ゼオライト上のNO不可逆吸着量を昇温脱離法によって測定し、NO吸着に有効な銅イオン量を間接的に測定したところ、モルデナイトでは交換銅

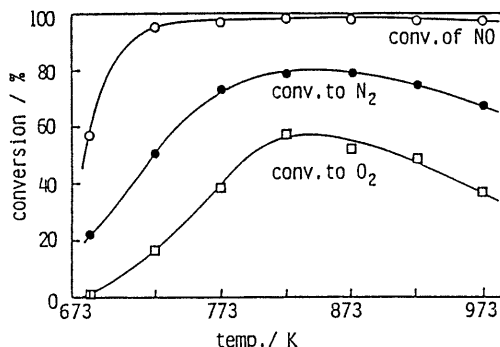


図4 73%交換Cu-ZSM-5上でのNOの接触分解

$P_{\text{NO}}=4.0\%$, 30 ml/min, Cat.=1.0 g

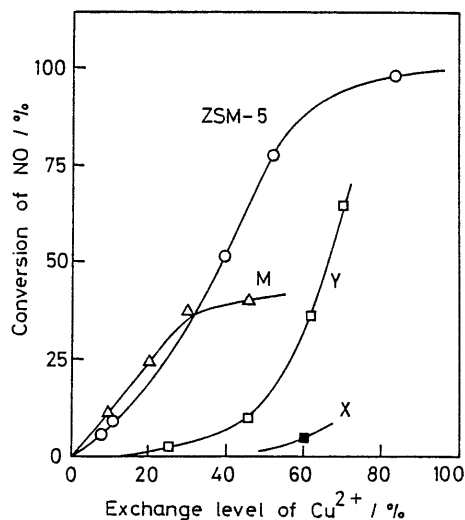


図5 銅イオン交換率とNO分解活性の関連

M : モルデナイト型

イオンの40–50%が、ZSM-5では85–95%が吸着サイトとして作用していることが明らかとなった(この数字は交換率、 Si/Al 比によって変化する)。NO吸着に有効な銅イオン1個当りの活性をAl含有量に対してプロットすると、図6のようになった。この結果と、NOの吸着実験、IR、ESR等の実験結果を考え合わせて、現在のところ、触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合はゼオライト構造および交換率によって決まり、有効な銅イオン1個当りの活性は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって制御されるのであろうと考えている¹²⁾。しかし、なぜZSM-5構造が活性化に適しているのかについてはさらに検討が必要であろう。

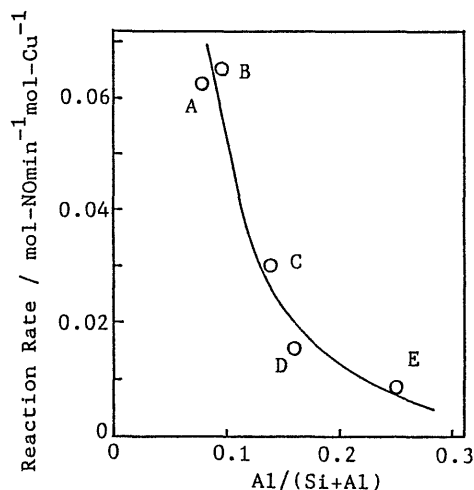


図6 ゼオライト骨格中のアルミニウム量と、NO吸着が可能なCuイオン1個当りの触媒活性の関係

A: ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.3$), 交換率122%,
B: モルデナイト(18.9), 87%, C: フェリエライト(12.3), 64%, D: モルデナイト(10.5), 72%,
E: L型(6.0), 39%

ところで、Cu-ZSM-5の場合、600℃以上では活性が500℃の場合ほど高くないという弱点がある。ゼオライト構造と活性の関係を検討している中で、600℃以上ではモルデナイトあるいはフェリエライトの方がZSM-5よりも活性が高いことがわかった¹²⁾。これらのゼオライトを母体とすることにより600–700℃での活性に優れた触媒を開発できるかもしれない。

3.2 Cu-ZSM-5の分解活性の向上

前節までに、Cu-ZSM-5の基本的な特性について述べてきた。次に、触媒活性の向上について検討した結果を述べる。我々は酢酸銅水溶液を用いて銅イオン交換体を調製する操作を行っている中で、同一ゼオライトについて繰り返しイオン交換操作を行うと、銅イオンの含有率が100%を越えることを見出した(2Na^+ と Cu^{2+} の交換が進むと仮定して計算)。イオン交換率が100%を越えることそのものが極めて興味深い現象であり、今後の検討課題であるが、ここではこのようにして調製されたCu-ZSM-5がNOの接触分解に高い活性を示し、その活性が交換率とともに増加することに注目したい(図7)¹³⁾。

図から銅イオン交換率が40–50%以上になると触媒活性が急激に増加し、100%以上の交換率でも

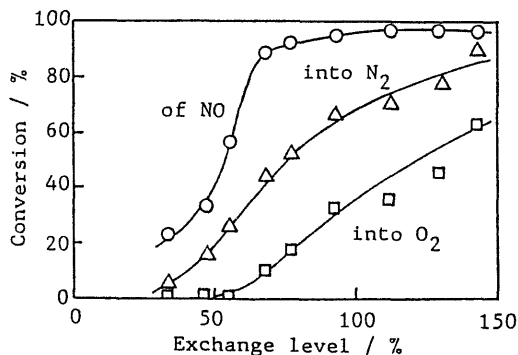


図7 銅イオン交換率と分解活性の関係

$T=723\text{ K}$, $W/F=4.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$, $P_{\text{NO}}=1.0\%$

活性向上が続くことがわかる。この特異的な相関曲線については現在二つの考え方が可能である。即ち、第一に、ZSM-5中には少なくとも2種のイオン交換サイトが存在するとされていること(X線解析)¹⁴⁾、本研究で用いたCu-ZSM-5中に少なくとも3種の Cu^{2+} が存在していること(ESR)¹⁵⁾を考え合わせ、初期にイオン交換される銅イオンはそれほど分解活性が高くなく、後に交換されるものほど活性点として有効に作用しているとする考え方である。もう一つは、NOの分解活性は2個以上の銅イオンの協奏作用によって発現し、交換率がある程度高くならなければ活性が発現しないとする考え方である。現時点ではいずれの解釈が正しいかは不明である。

上に述べたように100%以上の交換率のCu-ZSM-5が高い触媒活性を示すことが明らかとなったが、上記の交換方法は多くの時間と労力を要するのが欠点である。この点を改良するためにイオン交換操作時に母液にアンモニア水を滴下し、pH調整を行ったところ、図7と同様の結果がきわめて容易に達成できることがわかった。結果を図8に示している¹⁶⁾。

横軸はイオン交換時の水溶液のpHである。イオン交換率は交換時のpHが高いほど増大すること、一方、触媒活性は $\text{pH}=7.5\text{--}8.0$ 付近で最大になること、が明らかである。本法によって調製したCu-ZSM-5も以前の触媒と同様、その活性は長時間持続した。今後、銅イオンの存在状態、アンモニアの添加効果の原因について検討しなければならないが、触媒調製法を工夫することにより、高活性化が計れることが明らかとなった。

高活性化の試みの一つとして、二種の金属イオンの共存効果についても検討した。Y型ゼオライトの

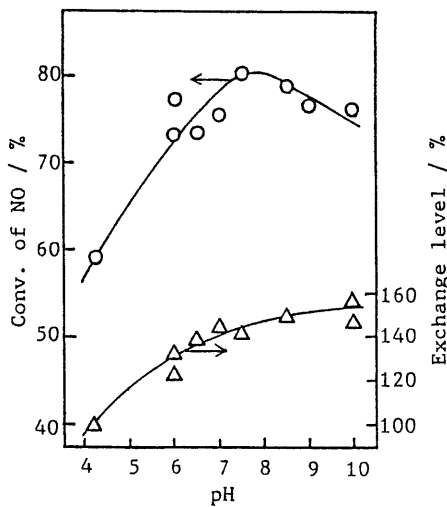


図8 銅イオン交換時の溶液の pH とイオン交換率, NO 分解活性の関係

$T=823\text{ K}$, $W/F=1.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-8}$, $P_{\text{NO}}=2.05\%$, イオン交換時の母液は 150 % 交換相当の銅イオンを含む

場合 Cu イオンの他に Co あるいは Ni イオンが共存すると分解活性が向上した¹⁷⁾。さらに、銅イオン交換 Y 型ゼオライトを高温処理すると活性が約 2 倍に増加した¹⁷⁾。

本触媒系が実用化されるためにはまだ多くの問題があるが、ここでは NO 分圧依存性、接触時間依存性 (あるいは GHSV 依存性)、酸素の共存効果等について紹介する¹²⁾。

図 9 に示したように NO の転化率は NO 分圧及び接触時間の減少と共にゆるやかに減少したが、接触時間 $0.2\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-8}$ (GHSV = 9000 h^{-1}) で NO 転化率 40–60 %, $0.025\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-8}$ (GHSV = 72000 h^{-1}) で 13–25 % と接触時間を低下させても、かなり高い転化率が得られた。このように本触媒は他の NO 分解触媒 (3.3 節) に比べて大きな GHSV でも高い NO 分解率を示し、NO 接触分解触媒として極めて優れた触媒であることがわかった。

次に触媒毒である酸素の存在下での NO 分解特性について検討した。Cu-Z-89 (交換率 89 %) と、Cu-Z-122 の触媒活性は共存酸素のない状態ではそれほど大きな差はなかった (図 7 参照) が、酸素共存下では大きく異なっていた。Cu-Z-89 では 3 vol % の酸素

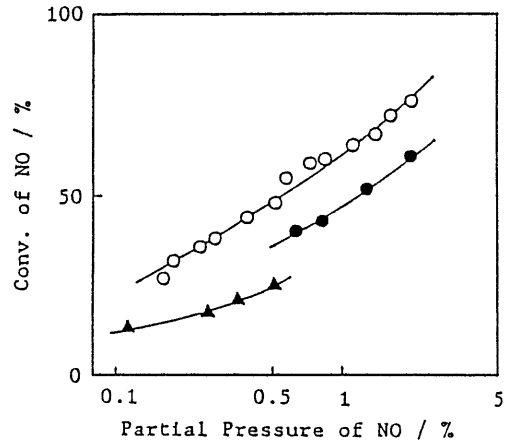


図9 NO転化率のNO分圧, 接触時間依存性
122 % 交換 Cu-ZSM-5, $T=753\text{ K}$, $W/F=1.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-8}$, $P_{\text{NO}}=2.05\%$, イオン交換時の母液は 150 % 交換相当の銅イオンを含む

の添加によって NO の最大転化率が 47 % から 5 % へ大きく低下した ($P_{\text{NO}}=5120\text{ ppm}$, $W/F=1.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-8}$)。一方、Cu-Z-122 では 8 vol % の酸素を添加しても NO の転化率は 55 % から 40 % にわずかに低下したに過ぎなかった。いずれの場合も触媒活性の経時劣化は認められなかった。このように本触媒系は酸素共存により NO の分解活性が低下するが、交換率の大きな触媒ほど酸素による活性低下を受けにくいことが明らかになった。高交換率化は活性を向上させるだけでなく耐酸素性も改善することが結論される。

高濃度の SO_2 存在下では分解活性は全くなってしまう。これは Cu に対する SO_2 吸着力が NO よりも強いためであろう。

3.3 NO 分解触媒の活性比較

本節では最近報告されている接触分解触媒の活性を比較してみたい。浜田らの結果¹⁸⁾を表 1 に示して

表1 NO 分解活性¹⁸⁾

(NO 濃度 3.13 %, 流速 $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ での N_2 への分解率 (%))

触媒\反応温度	773 K	873 K	973 K	1073 K
Co_3O_4 (3 g)	6.2	26	53	
$\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ (1 g)	30	41		
BaFeO_{3-x} (3 g)		0.6	5	18
YBaCuO/MgO (0.5 g)	5 ^{a)}	7 ^{a)}	18 ^{a)}	40 ^{a)}
$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (2.4 g)	12	33	56	
Cu/ZSM-5 (1 g)	39 ^{b)}			

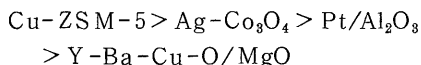
a) NO 濃度 3 %, 流速 $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ (文献¹⁹⁾ の図より読み取り)

b) Cu-ZSM-5 のみ NO 濃度 2300 ppm で実験

いる(Cu-ZSM-5の結果も彼らの追試結果である)。表の中には浜田らの報告の後、島田らによって報告されたY-Ba-Cu系ペロブスカイトの結果¹⁹⁾もあわせて示している。

酸化物系では Co_3O_4 系およびペロブスカイト系が有効である。前者の場合、Agの添加によって分解活性が向上するばかりでなく排ガス中に共存する酸素の被毒を受けにくくなることが報告されている。一方、ペロブスカイトに関する研究は内島らによって始められた²⁰⁾。彼らは $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ が最も高い分解活性を示すことを報告したが、現在ではY-Ba-Cu系ペロブスカイトがより高い触媒活性を示すこと¹⁹⁾、が知られている。島田らはXPSの測定から $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ の還元再酸化サイクルが触媒サイクルを形成し、ペロブスカイト構造がそのサイクルを容易にしていることを考察している。

Pt/ Al_2O_3 が高温で分解活性をもつことは以前から知られていたが、500℃程度で活性が低いのが欠点である。これらの酸化物、金属系触媒に対し、Cu-ZSM-5は500℃という低温で、希薄なNOの分解に対し高い分解活性を示していることがわかる。500℃での活性の順は



である。但し、700℃以上の高温になると既に述べたようにCu-ゼオライト系は活性が低下するので、使用温度によってこの序列は変化する。

4. Cu-ZSM-5上でのNOの吸着状態および反応機構

次に、銅イオン交換ゼオライト触媒上でのNOの吸着状態、さらにはNO分解の反応機構について検討した結果を紹介する²¹⁾。

IR測定用試料には直径20mmのウェハーを用い、専用のサンプルホルダーに設置した。前処理として試料を真空中500℃まで昇温、500℃で30分間排気、30分間酸素処理(100 Torr)、再び排気した後室温まで真空中冷却した。IR測定は日本分光製IR-810を用い、室温で行った。

4.1 銅イオン交換ゼオライト上の吸着NO種

まず、種々の交換率のCu-Z触媒についてNO吸着後のIRスペクトルを測定した。図10に例として¹⁴NO吸着(18.2 Torr)後のCu-Z-81のIRスペクトルを示した。2400-1600 cm^{-1} の間に7つの吸収

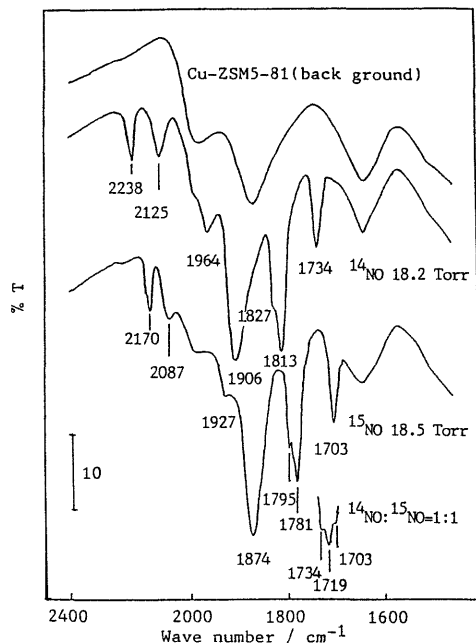


図10 81%交換Cu-ZSM-5上に吸着したNOのIRスペクトル(室温)

ピークが確認できる。1600 cm^{-1} 以下にも吸収バンドは存在していたが、ゼオライト構造の強い吸収のためにはっきりと確認できなかった。これらの吸収帯の帰属は¹⁵NOを用いた同位体トレーサー法により行った。Cu-Z-81に¹⁵NO(18.5 Torr)を導入すると7つのピーク全てが低波数側にシフトした。これらのピークの位置はN-O振動子を仮定して計算した値とよく一致した。中性のNO分子の吸収は気体状態(123 K)で1876 cm^{-1} にある²²⁾ので、これより低波数側の1827, 1813, 及び1734 cm^{-1} の吸収スペクトルはニトロシルイオン(NO^-)の伸縮振動、また、1964, 1906 cm^{-1} の吸収スペクトルはニトロソニウムイオン(NO^+)の伸縮振動と推定される。

¹⁴NO導入後に確認された1734 cm^{-1} のピークは¹⁵NO導入後に1703 cm^{-1} にシフトした。また、¹⁴NO + ¹⁵NO(1:1)導入後には1734, 1719, 1703 cm^{-1} の3つの吸収ピークが現れ、その強度比は1:2:1であった。これらのことからCu-(¹⁴NO)(¹⁵NO)型のジニトロシル吸着種の存在が考えられた。twin型(NO_2)種においては非対称伸縮振動は対称伸縮振動より低波数側に現れる²²⁾ことから、¹⁴NO吸着後の1827, 1734 cm^{-1} はそれぞれ対称、非対称伸縮振動と同定される。この帰属に基づく¹⁴NO + ¹⁵NO吸着時には1827 cm^{-1} (¹⁴NO)と1795 cm^{-1} (¹⁵NO)

の間にも新しいピークが現れるはずであるが、この領域にはすでに 1813 cm^{-1} (^{14}NO) にピークがあるため、新しいピークの出現は確認できなかった。

この帰属を更に確かめるため、 1827 cm^{-1} の対称伸縮振動のピーク面積と 1734 cm^{-1} の非対称伸縮振動のピーク面積の関係を調べた。図 11 に明らかに銅イオン交換率、 NO 分圧によらずピーク面積は一定であった。このことは 1827 cm^{-1} と 1734 cm^{-1} を同一吸着種の対称、非対称に帰属したことが正しかったこと、この 2 分子間の角度は交換率、吸着 NO 分圧によらず一定であることを示している。twin 型の吸着種の ON-Cu-NO の角度 (2θ) は非対称伸縮振動の吸光度 (I_{asym}) および 対称伸縮振動の吸光度 (I_{sym}) と次式の関係にあることが知られている²³⁾。

$$2\theta = 2 \arctan (I_{\text{asym}} / I_{\text{sym}})^{0.5}$$

図 11 の $I_{\text{asym}} / I_{\text{sym}} = 1.6$ から $2\theta = 103.3^\circ$ と求められた。

^{14}NO 吸着後の 1813 cm^{-1} のピークは金属酸化物上の吸着種²⁴⁾との対応から、single 型の NO^- に帰属できる。4.2 節で述べるように、 NO^- と上記の $(\text{NO})_2$ 吸着種は吸着活性点が同一であり、 NO の圧力によってその吸着量が相補的に変化することから、twin 型 $(\text{NO})_2$ は NO^- と同様アニオン性を帯びており $(\text{NO})_2^-$ となっていると考えられる。

1906 cm^{-1} の吸着ピークは Cu-NO^+ に帰属される。一方、 1964 cm^{-1} のピークは $(\text{Cu})_n\text{-NO}^+$ かもしれない。また、 N_2O 、 NO_2 ガスをそれぞれ Cu-

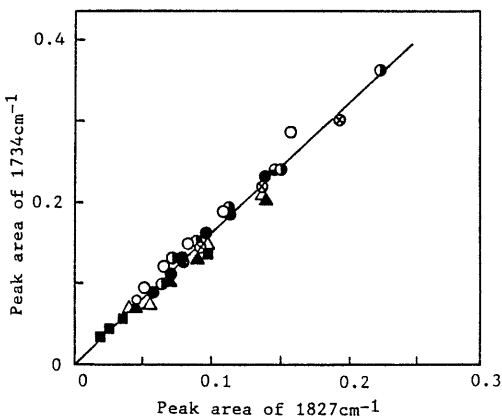


図 11 ジニトロシル $(\text{NO})_2^-$ 吸着種の IR 吸光強度

112% 交換 ZSM-5 : ○ $P_{\text{NO}} = 14.1\text{ Torr}$, ● 81.2, ● 39.9, ● 40.1, ⊗ 39.4, 93% 交換 : △ 77.2, ▲ 40.0, 48% 交換 : ■ 39.9

Z-81 に吸着させると、 2238 、 2125 cm^{-1} に吸収が現れたので、図 10 の 2238 、 2125 cm^{-1} のピークはそれぞれ NO から生じた N_2O 、 NO_2 によるものであると考えた。

4.2 NO 吸着に対する活性サイト

図 12 に Cu-Z-112 上での 1827 、 1733 cm^{-1} の対称、非対称 $(\text{NO})_2^-$ 伸縮振動及び 1814 cm^{-1} の NO^- の伸縮振動の吸光度と吸着 NO 分圧の関係を示す。図には吸着時間 5 分での測定値をプロットしている。twin 型の吸着種は吸着 NO 圧の増加にともなって増加し、逆に single 型の吸着種は減少した。ところが、single 型、twin 型の吸光度の合計は NO 分圧に無関係に一定であった。従って、 NO^- と $(\text{NO})_2^-$ の吸着活性点は同一で、低圧では NO^- が、高圧では $(\text{NO})_2^-$ が主吸着種となっていることが結論される。

次に、 NO^- 、 $(\text{NO})_2^-$ の吸着活性点について検討した。 NO 吸着状態は前処理条件によって大きく変化することがわかった。500℃ で排気後、酸素中で冷却した後に NO を導入すると、 Cu-NO^+ の吸収ピークは現れたが、 Cu-NO^- および Cu-(NO)_2^- はほとんど認められなかった。同一試料を高温で排気後、真空中冷却すると Cu-NO^- および Cu-(NO)_2^- が現れた。このことより Cu-NO^- および Cu-(NO)_2^- の出現には高温処理を必要とすることが明らかである。そこで高温処理に伴う銅イオン状態の変化を分光学的手法により検討した。高温処理すると Cu^{2+}

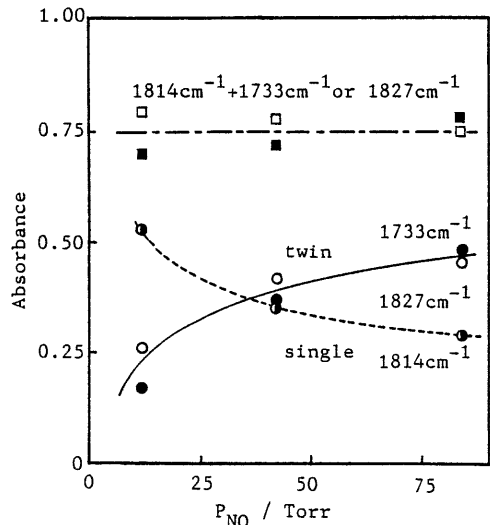


図 12 NO^- (1814 cm^{-1}) と $(\text{NO})_2^-$ (1827 、 1733 cm^{-1}) の吸光度の NO 分圧依存性

の ESR スペクトル強度が減少し¹⁵⁾, Cu^+ の燐光スペクトルが現れること²⁶⁾が確認された。さらに, Cu^+ に選択的に吸着するとされている CO を前吸着させて, その後 NO を導入すると, Cu^+-CO (2154 cm^{-1}) と NO^+ (1906 cm^{-1}) の吸収ピークは認められたが, NO^- , $(\text{NO})_2^-$, 反応生成物の N_2O , NO_2 のピークはまったく現れなかった。これらの結果は, ZSM-5 中の Cu は高温処理時に $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の還元を受けること, 生成した Cu^+ がニトロシル吸着種の吸着活性点となっていること, ニトロシル吸着種が生成した場合にのみ NO の分解反応が進行すること, を示している。

4.3 NO 分解反応の反応機構

Cu-Z-81 上の NO 吸着種の吸光度は室温において時間とともに変化した。図 13 に結果の一例を示したが, 矢印は時間に対する透過率の変化の方向を示している。ニトロシル型の吸着種は時間と共に減少していくのに対し, ニトロソニウム型の吸着種及び分解生成物である NO_2 , N_2O は時間と共に増加した。

このような NO 吸着種の時間変化と対応させるため, 室温での NO 流通実験を行った。He 流通下で 500℃, 1 時間前処理した Cu-Z-130 (1.0 g) に室温で He + NO (1.0%) 混合ガスを 15 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ の速度で流したときの反応管出口でのガス濃度分布を図 14 に示した。NO 流通開始後すぐに N_2 が, 次いで N_2O が生成している。

一方, NO は 60 分までは全く検出されないが, 60 分以降は徐々に増加し, 300 分程度で入口濃度にはほぼ等しくなった。これらの結果は活性化された

Cu-ZSM-5 上では室温においてさえ NO の分解反応が進行することを示している。室温での N_2 の生成速度が時間と共に減少しているのは NO 分解の活性サイトが生成酸素により被毒されているためであろう。

NO^- , $(\text{NO})_2^-$ 吸着種の減少速度は図 15 に示すように 2 次反応速度式で整理することができた。反応の速度定数は twin 型の吸着種の方が single 型の吸着種よりわずかに大きかった。この結果は連続流通反応器において NO の接触分解が NO の分圧に関して 1.6–2.2 次反応であることとよい一致を示した。

さらに, twin, single 型の NO^- 吸着種と銅イオンの結合は非常に弱く, 室温での短い排気により容易に脱離すること, Cu^+-CO の生成後室温で NO を導入しても N_2 , N_2O の生成は認められず NO^+ が中間体とは考えられないこと, を考え合わせると, ニ

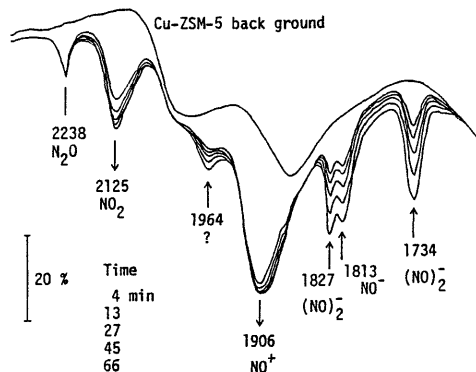


図 13 81% 交換 Cu-ZSM-5 上に吸着した NO の IR スペクトルの時間変化
 $P_{\text{NO}}=42 \text{ Torr}$, 矢印は変化の方向を示す

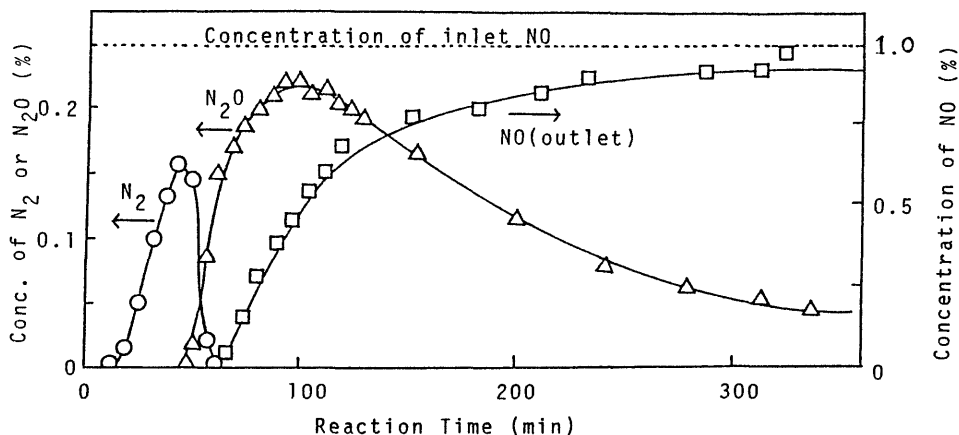


図 14 室温で NO を流したときの反応管出口での生成物分布
 $P_{\text{NO}}=1.0 \%$, $W/F=4.0 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$

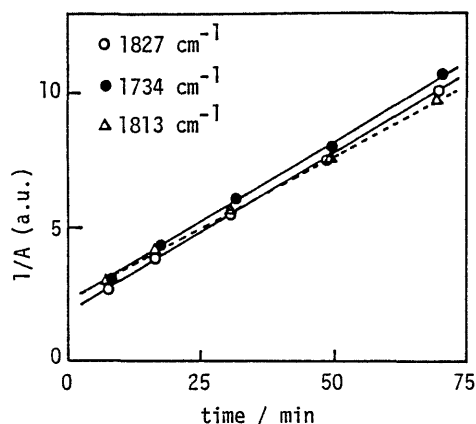
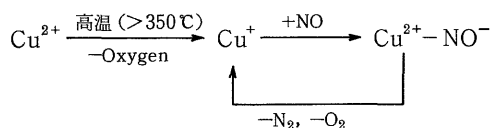


図 15 NO^- , $(\text{NO})_2^-$ の吸光度と吸着時間の関係

2次速度式プロット, $1/A = 1/A_0 + kt$

トロシルイオンが NO 分解の中間体であると結論される。

室温においては生成した酸素が活性点(Cu^+)を被毒するが、高温においては生成酸素がゼオライト表面から容易に脱離し、活性サイトが再生されるため接触分解サイクルが可能となる。結局、銅イオン交換ゼオライト上での NO 分解反応は以下のサイクルで進んでいると現段階では考えている。



5. おわりに

以上、Cu-ZSM-5の触媒作用を中心にNO接触分解反応の概要を述べてきた。なぜ銅イオンゼオライトという組み合わせが特異的にNOの分解に活性を示すのかについてはまだ不明の部分が多いが、現在のところ、以下の要因が組み合わされているために一酸化窒素の接触分解活性が発現するのであろうと考えている。

(1) ゼオライトのイオン交換特性のために銅イオンが細孔内に分散担持される。

(2) このイオンはゼオライトの特異な細孔構造のため凝集しにくい。

(3) 反応生成物である酸素は酸化物形成による安定化を受けることなく（触媒活性点を被毒することなく）、反応系外に脱離する。

(4) 昇温還元実験から明らかなように、ゼオライ

ト上での銅イオンの酸化還元特性が溶液中はもちろん、 SiO_2 上でも大きく異なり、 Cu^+ が比較的安定に存在できる²⁶⁾。

(5) ゼオライト中で還元再酸化サイクルが容易かつ可逆的に進行するのがほぼ銅イオンだけである(貴金属イオンはメタルまで還元され、凝集しやすい。他の金属イオンは Cu^{2+} ほど還元されやすい)。

以上、本稿が NO 分解反応の更なる進展、ひいては触媒化学の発展に少しでも資するところがあれば幸いである。これまで、半ばあきらめられていた NO の直接分解がとにかくも可能になったのであるから、今後の研究の進展を持ちたい。

引用文献

- 1) Crucq, A., Frennet, A., "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, 1987.
- 2) Hightower, J. W., Van Leirsburg, D. A., "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Ed. by Klimish, R. L., Larson, J. G., Plenum, London, 1975, p. 63. Harrison, B., Wyatt, M., Gough, K. G., "Catalysis", Vol. 5, Royal Society of Chemistry, 1982, pp. 127-171.
- 3) 岩本正和, ペトロテック, **12**, 888 (1989).
- 4) Taylor, K. C., "Catalysis", Ed. by Anderson, J. R., Boudart, M., Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 119-170.
- 5) Tabata, K., Fukuda, H., Kohiki, S., Mizuno, N., Misono, M., Chem. Lett., 799 (1988).
- 6) Toshima, N., Asanuma, H., Yamaguchi, K., Hirai, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 563 (1989).
- 7) Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N., Sei-yama, T., *J. Phys. Chem.*, **81**, 622 (1977).
- 8) Iwamoto, M., Nakamura, M., Nagano, H., Kagawa, S., *J. Phys. Chem.*, **86**, 153 (1982).
- 9) Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N., Sei-yama, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 615 (1976).
- 10) Iwamoto, M., Yokoo, S., Sakai, K., Kagawa, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1629 (1981).
- 11) Iwamoto, M., Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S., Kagawa, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1272 (1986). Iwamoto, M., Furukawa, H., Kagawa, S., "New Developments in Zeolite Science Technology", Ed. by Murakami, Y., Iijima, A., Ward, J. W., Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 943.
- 12) Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., "Successful Design of Catalysts", Ed. by Inui, T., Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 219.
- 13) Iwamoto, M., Yahiro, H., Mine, Y., Kagawa, S., Chem. Lett., 213 (1989).
- 14) Mortier, W. J., "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolite", Butterworth, London, 1982, p. 53.
- 15) 伴野, 八尋, 岩本, 日化第 58 春季年会 I II E 35

- (1989).
- 16) 岩本, 八尋, 触媒, **31**, 112 (1989).
- 17) Iwamoto, M., Yahiro, H., Kutuno, T., Bunyu, S., Kagawa, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 583 (1989).
- 18) 浜田, 川原, 金田一, 伊藤, 日化第56春季年会, N A 39 (1988).
- 19) Shimada, H., Miyama, S., Kuroda, H., *Chem. Lett.*, 1797 (1988).
- 20) 内島, 表面, **18**, 132 (1987).
- 21) 岩本, 八尋, 触媒, **31**, 385 (1989).
- 22) Dinerman, C. E., Ewing, G. E., *J. Chem. Phys.*, **53**, 626 (1970).
- 23) Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1980, p. 697.
- 24) 荒井弘通, 表面, **14**, 434 (1976).
- 25) 岩本, 八尋, 峰, 鹿川, 第4回ゼオライト研究会予稿, p.14 (1988).
- 26) Iwamoto, M., Ohura, S., Kagawa, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 842 (1981). Iwamoto, M., Nagano, H., Furukawa, H., Kagawa, S., *Chem. Lett.*, 471 (1983).

《解 説》

触媒素材としての合成粘土 — その特徴を探る

名古屋大学工学部 ト部和夫，泉 有亮

1. はじめに

現在化学工業製品の約43%が触媒の恩恵に与っているという。そのうちの84%が不均一系固体触媒である。その重要性をある著書は世界経済の“大黒柱”と言い表わしている¹⁾。固体触媒上における作用機構の理解も確かに進んでいる。しかし、独立した分子からなる均一系錯体触媒において提出されている反応機構と比べる時、“確からしさ”については不均一系より均一系に軍配を上げざるを得ない。その理解を困難にしている一つの理由は、固体触媒、特に表面の持つ複雑さ、つまり不均質性(heterogeneity)にある。そこで、触媒に本質的に要請されている実用性を念頭に置きつつ、固体触媒の作用機構の本質を分子レベルで理解することを意識したアプローチが今、急速に進展しつつある^{2,3)}。その眼目の一つは、空間的に均質な(uniform)固体物質に着目するというものである。その代表が結晶性多孔体であるゼオライトということになる。主なゼオライトの均質な内部空間は、反応分子が接近できる点で“広大で均質な表面”と言える。マイクロ孔内に埋込まれた金属カルボニルクラスターなど有機金属化合物の触媒挙動³⁾は、酵素類似の高度な選択制御の可能性を期待させるものである。

ゼオライトは、鉱物学的にはテクトケイ酸塩(tectosilicate)と呼ばれ、基本単位である $(\text{Si, Al})\text{O}_4$ 四面体が頂点共有で3次元的につながった骨格構造を造っている。連結の仕方により多くの種類があり現在までに構造が解明されたゼオライトは数十種に及ぶと言う。縮合ケイ酸塩の仲間として、 SiO_4 四面体が酸素を共有して2次元層状に縮合したものがフィロケイ酸塩(phyllosilicate)であり、その代表がいわゆる粘土鉱物 clay mineral である。この粘土鉱物が、最近触媒素材として再び注目され始めている。その大きな契機は、Al 水酸化物ポリカチオンを代表とする架橋剤が粘土層間にインターカレートすることにより形成されるミクロ多孔体である架

橋粘土 Pillared clay⁴⁾が、分子ふるい能そしてクラッキング反応などに対する固体酸触媒能を示すことが10年ほど前に見出されたことである。つまり、“bidimensional zeolite”とも呼ばれる擬似ゼオライトの登場である。Pillared clay も Uniform heterogeneous catalyst⁵⁾の一つに数えられる。この間の Pillared clay の研究についての詳しい総説⁴⁾が既にあり、本誌にもその合成法と吸着特性⁶⁾そして触媒作用⁶⁾に関する解説がある。その触媒特性に関する活発な研究が行なわれてきたが、現在のところ既存のゼオライトに不可能な新しい機能が十分引き出されているとは言いがたい。

ところで、粘土鉱物にもその構成元素や同型置換位置の違い及び層電荷の大小により多くの種類がある⁷⁾。しかし、粘土の機能(特に、触媒機能)がこれら異なる粘土の分子構造によってどう異なるかについては殆ど分っていない。ここ数年筆者らは、この構造と機能の相関を意識して Pillared clay の触媒機能を調べてきた。そこで、本解説では、まず我々の研究から明らかとなった酸触媒能を決定する主な3つの構造的因子、①粘土の粒子径、②陽イオン交換容量(CEC)、③同型置換位置の違い、について述べる。この目的のため天然の粘土鉱物ではなく合成粘土を用いた意義を強調したい。次いで、これら3つの決定因子(粘土の特性)を活用した新しいアプローチによる合成粘土の触媒機能の引き出し方を、ゼオライト触媒と比較しつつ紹介する。

2. 酸触媒能の決定因子と合成粘土を用いる意義

従来の Pillared clay の原料粘土としては、天然に豊富に産出するという理由から、専らモンモリロナイトが用いられてきた。粘土の構造と機能との関連が明確になっていない理由の一つは、天然品を化学的に純粋な形で相当量の異なるサンプルを揃えることの困難さにある。第二の理由は、高温下(>200℃)では粘土の層間水が離脱して層間域がつぶれ、

表1 用いた合成粘土

	Diocahedral	Triocahedral
Smectites (層電荷 0.2~0.6 e)	Montmorillonite ^{a)} $\text{Na}_x[\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x](\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Hectorite ^{b)} $\text{Li}_x[\text{Mg}_{8-x}\text{Li}_x](\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$ Laponite ^{c)} (合成Hectorite) $\text{Na}_x[\text{Mg}_{8-x}\text{Li}_x](\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Saponite ^{c)} $\text{Na}_x[\text{Mg}_3](\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Micas (層電荷 1e)	TSM(Fluor-tetrasilicic mica) ^{b)} $\text{Na}[\text{Mg}_{5/2}](\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$	

a) 天然品, b) 溶融法, c) 水熱法

小さな外表面しか反応に寄与できず触媒活性が低い
ため粘土の種類の違いを識別するのが困難となる点
にある。この二つの問題を克服するため、我々は種
類の異なる合成粘土を原料とし架橋することにより
高温でも内部表面積の大きな Pillared clayを作り、
その比較から研究をスタートした。

現在のゼオライトの科学と応用における主役は合
成ゼオライトである⁸⁾。一方、粘土科学の分野では
合成粘土はまだほんの少数派にすぎない⁹⁾。しかし
現在物質・材料科学の視点から有用な粘土を合成す
る研究が進みつつある¹⁰⁾。天然の粘土鉱物は地中で
生成する際、共存元素を格子内或いは層間に取り
込む結果、大抵着色している。メタロシリケートの
触媒特性¹¹⁾を考えると、粘土中の微量不純物元素
(特に Fe) による触媒効果を見すぐことはできな
い¹²⁾。合成粘土はいずれも純白色であり、この化学
的純度が触媒原料としての大きな意義である。

筆者らが用いた合成粘土を表1に示す。これら
を用い比較した結果、まず、④ Al ポリカチオン
($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$)を架橋剤としたPillared
clayの酸触媒特性は原料粘土の種類により大きく異
なることを見出した¹³⁾。更に、⑤ イオン交換により
層間にインターカレートするゲストである架橋剤を
Zr ポリカチオン($\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$)に変えても、
粘土の種類による活性序列は次のように変わらないこ
とが分った¹⁴⁾。

サポナイト、モンモリロナイト>ラポナイト
>ヘクトライト

>フッ素四ケイ素雲母、テニオライト

ここでラポナイトはヘクトライトの水熱合成品の商
品名であり、モンモリロナイトのみ天然品である。

④と⑤の事実は、『酸触媒特性がゲストである架橋

剤ではなく、主にホストである粘土シリケート層
によって支配される』ことを示している。そこでホ
ストシリケートの吟味を行ない明確になった決定因子
は以下の3つである。

① 粒子径¹⁵⁾

原料粘土の粒子径の重要性を端的に示すのが図1
である。粒子径の大きな天然モンモリロナイトと粒
子径の小さな合成サポナイト¹⁵⁾の架橋体(各々 Al-
PM, Al-PS と略記)の酸触媒活性(トルエンのアル
キル化)を、架橋時のポリカチオン溶液の塩基度
(OH/Al)に対してプロットしたものである。OH/
Alが増加するにつれ Al ポリカチオン濃度はほぼ直
線的に増えることが分っている¹⁶⁾。粒子径の大きな
モンモリロナイトでは架橋剤であるポリカチオンの

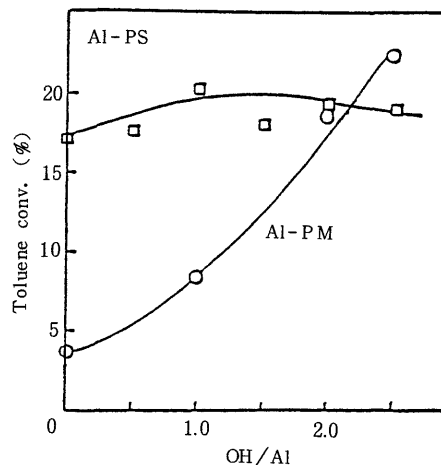


図1 粒子径の効果: Al-PMとAl-PSのアルキル化活性の塩基度依存性

反応温度 400℃, W/F=60 g-cat·h/mol,
Toluene/MeOH=2/1, 反応開始後1時間
の平均トルエン転化率

濃度を反映して活性が急激に増加し、それに比例して表面積・酸量も増加する。この変化は明確な架橋構造の形成によって理解できる。ところが、粒子径の小さなサポナイトでは殆ど活性の変化が見られず、表面積・酸量の変化も余りない。むしろ注目に値するのは、サポナイトの単なるイオン交換体(OH/Al=0)がモンモリロナイトの架橋体(Al-PM)に匹敵する高活性を発揮するという顕著な事実である¹⁷⁾。この理由は粒子の細かい粘土の凝集構造として良く知られたカードハウス構造¹⁸⁾の形成によって説明される。粘土の水分散系において負の永久荷電を持つシリケート層面(face)と正の電荷を持つ端面(edge)の静電引力により形成する3次元的にランダムな嵩高い粘土粒子の凝集構造をこのように呼ぶ。模式的に示したのが図2である。微粒になるとedgeの比率が高まるのでカードハウス構造を作りやすい。この粒子径の効果は、粒子径の異なる同じサポナイトを用いても確認された¹⁹⁾。

② 陽イオン交換容量(CEC)¹⁵⁾

粘土の層電荷の大小が陽イオン交換容量を決定する。そしてCECは同型置換の程度により異なる。同一種の天然品で高範囲のCECを持つサンプルを揃えるのは難しい。そこで異なるCEC(63~101 meq/100 g)を持つサポナイトを合成して、その架橋体の性能を比較することによりCECの影響を調べた結果を表2に示す。原料粘土のCECが大きくなる程、架橋による表面積増加率、酸量、アルキル化活性の諸量が増加してゆく。この事実は、陽イオン交換容量の大きな粘土を用いれば層間への“柱”の収容能力が高まり架橋の効果が明確になったとして説明できる。

③ 同型置換位置の違い^{20, 15)}

モンモリロナイトなど2:1型フィロケイ酸塩粘土では、同型置換は2:1層内部の八面体層か外部の四面体層いずれでも起こり得る。八面体置換体であるモンモリロナイトと四面体置換体であるサポナイトの架橋体の性能を比較した結果を表3に示す¹⁵⁾。用いたサポナイト原料のCECは101 meq/100 gであり、モンモリロナイトのそれ(115 meq/100 g)よりも小さいにもかかわらずAl-PSの方がAl-PMよりも活性が高いことが分る。比表面積は殆ど同じであるが、吸着アンモニアの昇温脱離(TPD)法により評価した酸量はサポナイトの方がかなり多く(表

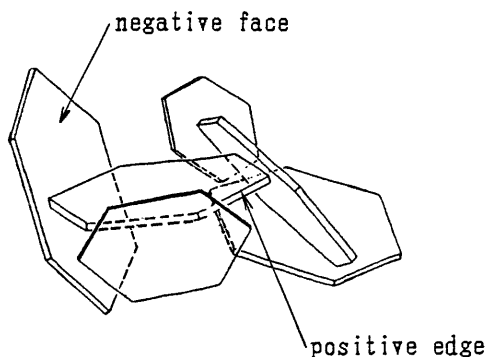


図2 カードハウス構造

表2 原料サポナイトの陽イオン交換容量の影響

触媒	架橋による 表面積増加 率 (%)	トルエン 転化率 ^{a)} (%)	p-キシレン 分率 ^{a)} (%)	触媒 酸量 ^{b)} ($\mu\text{mol/g}$)
Al-PS (63) ^{c)}	12.3	6.8	37.0	322
Al-PS (72) ^{c)}	28.6	12.7	38.1	405
Al-PS (78) ^{c)}	46.9	12.4	38.2	329
Al-PS (101) ^{c)}	55.5	15.5	36.8	842

a) $W/F=60 \text{ g-cat}\cdot\text{h/mol}$, 反応温度 350°C , Toluene/MeOH=2/1 (mol), 反応開始後1時間の平均トルエン転化率

b) アンモニア吸着TPDによる

c) 原料サポナイトの陽イオン交換容量(meq/100 g)

表3 Al-PMとAl-PSの性能比較

触媒	Al-PM	Al-PS
CEC (meq/100 g) ^{a)}	115	101
表面積 (m^2/g) ^{b)}	228	227
酸量 ($\mu\text{mol/g}$) ^{c)}	353	842
アルキル化反応 ^{d)}		
トルエン転化率 (%)	11.6	15.5
p-キシレン分率 (%)	43.2	36.8

a) 原料粘土の陽イオン交換容量

b) Langmuir プロットによる

c) アンモニア吸着TPDによる

d) 反応温度 350°C , $W/F=60 \text{ g-cat}\cdot\text{h/mol}$, Toluene/MeOH=2/1, 反応開始後1時間の平均活性

3), 脱離ピーク温度から酸強度も強いことが分った^{18b)}。この差異の中に置換位置の違いの効果が反映しているはずである。しかし粒子径が異なること、またモンモリロナイトは2八面体型でありサポナイトは3八面体型と構造的に異なる(表1)点はその解釈を曖昧にするものである。

そこで、構造的には同じ3八面体型に属するサポ

表4 Al^{3+} -Sと Al^{3+} -Lの性能比較

触媒	Al^{3+} -S	Al^{3+} -L
表面積 (m^2/g)	186	287
酸量 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	532	216
アルキル化反応(%) ^{a)}	12.2	3.8
クラッキング反応(%) ^{b)}	66.7	14.9
脱水反応(%) ^{c)}	38.5	4.4

a) トルエン転化率, 反応温度 350℃, 反応条件表2と同じ

b) クメン転化率, 反応温度 400℃, $W/F=139$ g-cat·h/mol, 開始後1時間の平均活性

c) 2-プロパノール転化率, 反応温度 200℃, $W/F=2.1$ g-cat·h/mol, 開始後1時間の平均活性

ナイトとラポナイト(鉱物名ヘクトライト)を比較に用いた²⁰⁾。更に、この両者は共に粒子が細かくカードハウス構造を形成しやすいため、Al イオン交換体(Al^{3+} -S, Al^{3+} -L)を用いて比較が可能である。その結果を表4に示した。比表面積は Al^{3+} -Lの方が大分大きいにもかかわらず、酸触媒活性はトルエンのアルキル化、クメンのクラッキング、2-プロパノールの脱水反応いずれに対してもサポナイトの方がラポナイトより高い。吸着アンモニアのTPD実験から Al^{3+} -Sの方が Al^{3+} -Lより酸量が多く(表4)酸強度も強いことが分った。アンモニアの吸着時に発生する微分吸着熱測定から得た酸強度分布の結果もTPD法の結果と一致した。また吸着ピリジンのIRスペクトル測定から Al^{3+} -Sには Al^{3+} -Lにはない極めて強いブレンシュテッド酸が多く存在することが分った。これらの事実は、反応分子が接近し易い層外部の四面体層に置換部分Si-O-Alのあるサポナイトではゼオライトの場合同様交換Alイオンの配位水からプロトンを受取りSi-OH・・Al構造を生成するが、負電荷の起源が層内部の八面体部にあるラポナイトではプロトンが狭いhexagonal holeの下部に陥没しているため塩基など反応分子が接近し難いとして説明できる²⁰⁾。これに関連して、Ponceletら²¹⁾は架橋体を用い2八面体スメクタイトであるバイデライトとモンモリロナイトを比較して同型置換位置の違いを調べた。

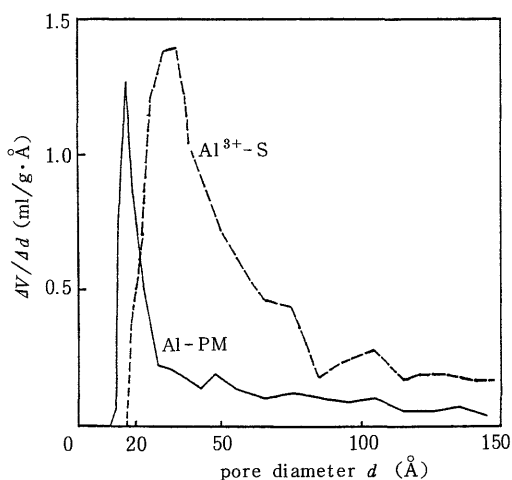
以上、①～③の酸触媒能決定因子いずれの場合にも、その解明には合成粘土を用いることが重要であったことに言及したい。では次に、①～③の因子を出発点とした現在進行中の新しい視点からの合成粘土の触媒機能の引き出し方を3つ紹介する。

3. カードハウス(Delaminated)構造を持つ合成サポナイト、ラポナイト:高温安定なイオン担体

粘土層間の架橋の大きな意義は、前述の通り高温(約600℃)でも大きな内部表面積を利用できるという点にある。しかし架橋・焼成に伴い原料粘土の陽イオン交換容量の殆どが失われてしまう^{21,22)}。これは、初めから耐熱性のある3次元骨格構造を持ち大きなCECを利用できるゼオライトと比べると架橋粘土の大きな欠点である。つまり、これは架橋粘土に更に新たな触媒機能を付与する際の大きな障害ともなる。

① 高温安定な酸触媒機能¹⁷⁾

この欠点をカバーし得る事実を、既述の2-①から思い出すことができる。つまり、粒子の細かい合成サポナイトの単なるAlイオン交換体(Al^{3+} -S)が架橋モンモリロナイト(Al -PM)に匹敵する高活性を示すことである。この Al^{3+} -SのXRDスペクトルは、そのランダムなカードハウス構造(図2)のため長周期の積層秩序が乱れる結果ブロードで強度の弱い(001)底面反射を示す²⁰⁾。また Al^{3+} -S上への78Kでの窒素吸着の等温線はBET型となり、架橋体 Al -PM上でのLangmuir型と対照的である。これらの吸着等温線から細孔分布曲線を求め比較した結果を図3に示す^{18b)}。 Al -PMではその細孔の大部分が20Å以下のミクロ孔の範囲にあることが分る。これに対し、 Al^{3+} -Sの場合30Å付近にピークを持ち20~100Åの間に細孔はブロードに分布している。このメソ孔がカードハウス構造に基づく細孔である^{18b)}。

図3 Al^{3+} -Sと Al -PMの細孔分布の比較

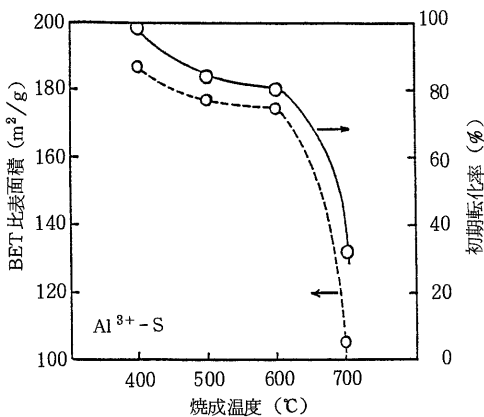


図4 Al^{3+} -S触媒の高温安定性：比表面積と脱水反応活性の焼成温度依存性

反応温度 250℃, $W/F=2.1 \text{ g-cat} \cdot \text{h/mol}$,
反応開始後 1 時間の平均 2-プロパノール転化率

高い表面積を与えるこのメソ孔構造の高温安定性を評価したのが図4である。 Al^{3+} -Sの比表面積と酸触媒能としての2-プロパノール脱水反応活性とを焼成温度に対してプロットしたものである。図から600℃までは活性、表面積いずれも大きな低下はなく、カードハウス構造が安定に保持されていると考えられる。また、600℃で焼成した Al^{3+} -Sは400℃でのクメンのクラッキング反応において66.7%の転化率を示し、 Al-PM (34.9%) よりも高活性を示す点は注目に値する。

このように合成サポナイトは架橋操作が不要なため約80 meq/100 gという大きなCECの利用が可能である。そこで、種々の陽イオンで交換したサポナイトを作り、触媒としてトルエンのアルキル化反応を行いその結果を表5に示す。Al以外の多価イ

表5 各触媒のトルエンアルキル化活性^{a)}

触 媒 ^{b)}	転化率(%)	触 媒 ^{b)}	転化率(%)
$\text{Zr}^{4+}\text{-S}^{\text{c)}$	14.2	$\text{La}^{3+}\text{-S}^{\text{c)}$	7.5
$\text{Al}^{3+}\text{-S}^{\text{c)}$	12.2	$\text{Fe}^{3+}\text{-S}^{\text{c)}$	4.6
$\text{Ti}^{4+}\text{-S}^{\text{c)}$	10.2	$\text{Ca}^{2+}\text{-S}^{\text{c)}$	0.3
$\text{Ga}^{3+}\text{-S}^{\text{c)}$	8.4	$\text{Al}^{3+}\text{-M}^{\text{d)}$	1.6
$\text{Mg}^{2+}\text{-S}^{\text{c)}$	7.9	$\text{Al-PM}^{\text{e)}$	11.6

a) $W/F=60 \text{ g-cat} \cdot \text{h/mol}$, 反応温度 350℃, Toluene/MeOH=2/1 (mol), 反応開始後 1 時間の平均トルエン転化率

b) 400℃焼成

c) イオン交換サポナイト

d) Al 交換モンモリロナイト

e) Al 架橋モンモリロナイト

オン(Zr^{4+} , Ti^{4+} , Ga^{3+} など)で交換した場合にも高い酸触媒活性を示すことが分る。その活性序列は各種イオンの水和エネルギーや電気陰性度の大きさ、つまりイオンの酸性度²⁸⁾の序列によってほぼ説明できる。各種イオン交換体の中で高性能を示す Al^{3+} -Sの酸触媒として性能は、通常の固体酸である $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ やゼオライトに相当するものである³⁰⁾。現在のところ、これらの酸と比較して顕著な特異性は見い出せていない。この Al^{3+} -Sの表面酸点は質的には $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のそれと極めて類似しており、反応選択性も似ている。しかし、酸密度は Al^{3+} -Sで $2.86 \mu\text{mol/m}^2$ であり、アモルファスな $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のそれ(1.48)より高密度であり、結晶性ゼオライトであるHYの密度(2.13)に近い³⁰⁾。

さて、カードハウス構造は層状の粘土粒子に固有な凝集形態であり、すべての粘土において考慮されるべきであるが、合成サポナイトのように粒径が小さい場合に特に著しい。これに関連してカードハウス構造を持つ架橋粘土、つまりAl架橋操作したラポナイトを“Delaminated clay”とPinnavaia²⁴⁾やOccelli²⁶⁾は呼んでいる。しかし、彼らは単なるイオン交換体については全く検討を行っていない。その理由は2-③で示した通り彼らが用いたラポナイトは八面体同置換体であるため本質的にサポナイトに比べ酸触媒能がかなり低いためである。

以上、高温における触媒作用の観点からすると天然のモンモリロナイトなどでは層間架橋の操作が必要であるのに対し、合成サポナイトはそれ自身でカードハウス凝集による高温安定性を持ち、かつ活性な酸触媒として機能すると結論できる。

② 遷移金属イオンによる触媒機能

サポナイトやラポナイトは種々の陽イオン交換体ができる点で高温安定なイオン担体と見なすことができる。そこでゼオライトに倣った方法であるが、遷移金属のイオン担体として利用することによりその金属イオンに固有な触媒機能を引き出すことができる。まず、Crイオン交換体²⁶⁾はシクロヘキサンやエチルベンゼンに対して選択的な脱水素触媒として機能することが分った。特に、サポナイトに比べて酸性の弱いラポナイトのCr交換体($\text{Cr}^{3+}\text{-L}$)は極めて大きな比表面積($491 \text{ m}^2/\text{g}$)を持ち、高温の反応温度550℃においてシクロヘキサン転化率25%、脱水素選択率97%と優れた性能を発揮する。比較に用いたCr交換Y型ゼオライトは $\text{Cr}^{3+}\text{-L}$ と同じ高い転化率を示すが、酸性が強すぎ骨格異性化(メ

チルシクロペンタンの副生) が進行して脱水素選択率は 36% と低い。

また、Ni イオン交換体²⁷⁾ はエチレンの選択的な二量化触媒として機能する。この場合には先の脱水素反応の場合とは逆に、ラポナイトより酸性が強い四面体同型置換体であるサポナイトの方が遥かに高性能を示す。サポナイトの Ni イオン交換体 ($\text{Ni}^{2+}\text{-S}$) は、ラポナイトと比べ比表面積はその約半分ながら二量化活性は 10 倍以上高く生成物は全て 2-ブテンである。 $\text{Ni}^{2+}\text{-S}$ の高性能は、良く知られた二量化触媒である NiO-SiO_2 ²⁸⁾ や $\text{Ni}^{2+}\text{-Y}$ ゼオライト²⁹⁾ をしのぐものであり、均一な Ni イオンの分布とその近傍の高密度な酸点の配置により発現したと考えられる。

カードハウス構造を形成しにくい天然のモンモリロナイトの Cr, Ni 交換体は、比表面積が約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ と小さく上の二つの反応に対しても低い活性しか示さない。

③ 酸と金属 Pt による二元触媒機能³⁰⁾

前述①の高温安定な酸触媒上に Pt 金属を分散させることにより、二元機能を利用して直鎖型飽和炭化水素の骨格異性化(改質)反応への適用が可能となる。明らかにラポナイトより酸性が強いサポナイトの方が効果的であり、Pt 担持 Al イオン交換サポナイト ($\text{Pt}/\text{Al}^{3+}\text{-S}$) は反応温度 400°C にて n-ヘキサン転化率 42%, 改質選択率 85% の高性能を発揮する。比較のため酸性ゼオライト担体(Y型, ZSM-5, モルデナイト)を用いると、酸性が強すぎ転化率は高いがミクロ孔のためクラッキングが優先し、改質成分の収率は $\text{Pt}/\text{Al}^{3+}\text{-S}$ 触媒より低いものとなる。また $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体では、 $\text{Pt}/\text{Al}^{3+}\text{-S}$ と比べ選択率はほぼ同じであるが、酸密度が小さいため転化率は約 1/4 にすぎない。

以上、層状の粘土粒子に特有なカードハウス構造に基づき合成サポナイト、ラポナイトはメソ孔主体の高温安定なイオン担体として機能する。その酸性質を使い分けつつ更に他の触媒活性な元素を導入することにより、今後広範な触媒反応への応用が可能である。ごく最近、Lewis³¹⁾ はラポナイトの端面 edge surface への Fe カルボニル・クラスター化合物の固定化を試み始めた。

4. “層間陽イオンの固着”を利用した酸点の導入: 合成フッ素四ケイ素雲母 (Fluor-tetra-silicic Mica) のシリケート面への陽イオンの埋込み

天然の雲母は全てが非膨潤性である。雲母の層電荷はサポナイトなどス멕タイト族の 2~3 倍大きい。ところで、北島ら³²⁾によって溶融法により初めて合成されたフッ素四ケイ素雲母 (TSM) は、大きな層電荷 (約 $200\text{ meq}/100\text{ g}$) を持ちながら膨潤性を示す極めてユニークな雲母である。組成式は、 $\text{Na}(\text{Mg}_{2.5})^{\text{Oct}}(\text{Si}_4)^{\text{Tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ であり八面体層の Mg イオンの欠損が負電荷の起源である。この TSM はそのシート自身には殆ど固体酸性を持たない³³⁾ことが報告されている。森川ら³⁴⁾は、これを金属イオン担体として利用し、 Cu^{2+} イオン交換体上でのメタノールからギ酸メチルの選択的合成など巧みな触媒的応用を展開している。筆者らは、この TSM の架橋体を作ることによって興味深い事実を見出した。

TSM の Al^{13b, 35)}, Zr¹⁴⁾ 及び Cr 架橋体³⁶⁾ は、対応するモンモリロナイトの架橋体と極めて類似したミクロ孔を主体とする明確な架橋構造を持っている。ところが、前述の通りモンモリロナイトの架橋体は高い酸触媒活性を示すのに対し、TSM の架橋体の酸触媒能は極めて低く、酸量もごくわずかにすぎない。これらの知見は、2 節における『Pillared clay の酸触媒能は主に粘土シリケート層によって決まる』という筆者らの見解を最も端的に示すものである。そこで架橋剤ではなくシリケート層を化学的に修飾することで酸性の付与が可能になると考えた。化学的に修飾するために、TSM の持つ大きな CEC が由来するシリケート面上の交換サイトに着目した。

さて交換サイトに関係した面白い現象が既に知られている。La³⁷⁾ や Ca³⁸⁾ イオン交換モンモリロナイトを約 200°C 以上で加熱すると層間の La や Ca イオンの一部が非交換性になるというものである。それで TSM の La イオン交換体について加熱(焼成④)に伴う CEC の変化を調べた³⁹⁾。その結果を図 5 に示す。モンモリロナイトの場合と同様、加熱に伴う CEC の低下が観測された。この事実は加熱に伴い La イオンの一部が交換サイトであるシリケート面上の hexagonal hole 部分に捕捉され、結果として非交換性になる(固着現象)ことを意味している。次いで、このシリケート面に La イオンを捕捉した TSM の層間に水-アセトンの混合溶媒中から Al ポリカチオンの架橋を行った^{39, 40)}。この固着操作によ

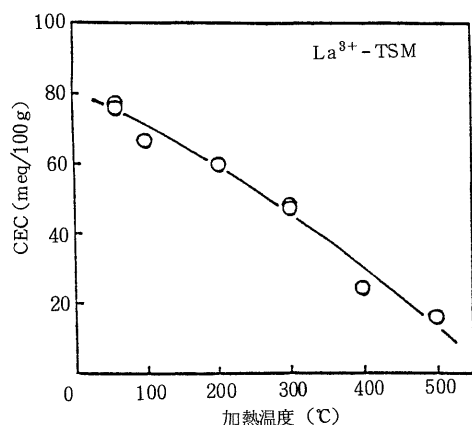


図5 La³⁺-TSMの加熱に伴うCECの変化

表6 各種イオンで修飾した架橋 TSM のクメンクラッキング活性^{a)}

触 媒	焼成温度 (°C)		d_{001} (Å)	表面積 (m²/g)	クメン転化率 (%)
	① ^{b)}	② ^{b)}			
PTSM	—	300	—	—	0.18
Na⁺-PTSM	300	300	18.8	207 ^{c)}	0.27
Al³⁺-PTSM	300	300	9.9	26.8 ^{d)}	0.26
Mg²⁺-PTSM	300	300	9.9	175 ^{c)}	1.2
Ce³⁺-PTSM	300	300	18.0	247 ^{c)}	2.7
Ca²⁺-PTSM	300	300	18.2	360 ^{c)}	4.7
Sr²⁺-PTSM	300	300	16.7	249 ^{c)}	6.9
La³⁺-PTSM	300	300	18.4	303 ^{c)}	7.5
PM	—	300	—	—	14.3

a) 反応温度 300°C, $W/F=33\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}$, 反応開始後 1 時間の平均活性

b) 各温度で 3 時間焼成

c) Langmuir プロットによる

d) BET プロットによる

る酸触媒能(クメンのクラッキング)への影響を調べた結果を表6に示す^{39a)}。La, Ce, Sr, Ca などサイズの大きな多価イオンの場合は、架橋体形成後の焼成操作(焼成②)の後でも 17~18 Å の底面間隔と 250 m²/g 以上の大きな表面積を保持し熱的にも安定であると共に、未修飾の架橋 TSM に比べその酸触媒活性は数十倍と顕著な増加を示すことが分る。実際、酸量の増加も確認された⁴⁰⁾。吸着ピリジンの IR スペクトル³⁹⁾から、形成された酸点は殆どがルイス酸であり、固着した金属イオン自身に基づくものと考えられる。しかし多価イオンでも 1 Å 以下の半径を持つ Al や Mg では、架橋体は形成せず、活性も低い。

以上、TSM という大きな CEC を持つ特異な膨

潤性雲母に着目することにより、粘土シリケート面上の交換サイトへの陽イオンの固着現象という粘土に固有な特性を利用して新たな酸点の埋込みが可能であることを示した。生成した架橋体は、構造的に見ると専らシート面のみ酸点を持つ Pillared clay であると記述できる。この手法は、触媒活性サイトの埋込み方としては全く新規のものであり、酸点の導入だけでなく多様な展開が可能である。殆ど同じ原理に基づいて、モンモリロナイトへ Ni イオンを固着させた架橋体の形成が鈴木ら⁴¹⁾によって報告されている。

5. 八面体層格子に Ni イオンを持つ Ni 同型置換サポナイト (Ni-Substituted Saponite) の合成：粘土シート内への触媒活性元素の導入

現在 Uniform heterogeneous catalyst²⁾ を求めて非アルミノシリケート型のモレキュラー・シーブの合成が世界中で注目されている。つまり、米国 UCC 社で合成された⁴²⁾ 酸素 12 員環構造の $\text{AlPO}_4\text{-}n$ や金属を含む $\text{MAPO}_4\text{-}n$ シリーズ、更にはつい最近合成された大孔径の酸素 18 員環構造を持つ VPI-5⁴³⁾ など興味尽きない新物質の登場である。これらは、ゼオアルポ (Zealpo) として分類されるゼオライト類縁化合物である。しかし、これらは構造化学的には四面体骨格の連結により構成されるテクトケイ酸塩である。従って、四面体骨格に導入し得る元素の種類は、サイズと価数により制限されてしまう。ところが、主な粘土は

四面体と八面体骨格とから構成されている点で、原理的には元素の多様性に富むはずである。

3 節で述べた粒子の細かい合成サポナイトはカードハウス構造に基づく耐熱性を発揮するメソ多孔体である。また、2-③から四面体同型置換体であるサポナイトは八面体置換体であるラポナイトより酸触媒として高性能である。そこで、通常のサポナイト $\text{Na}_x(\text{Mg}_8)^{\text{oct}}(\text{Si}_4\text{-}_x\text{Al}_x)^{\text{tet}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の八面体格子中の Mg イオンを、これと良く似た遷移金属 Ni イオンで全て同型置換したサポナイトの合成が初めて古賀⁴⁴⁾により行なわれた。合成品は美しい緑色固体である。XRD、熱分析、CEC 測定などの結果は全て生成物が 3 八面体型スメクタイトであることを示している⁴⁵⁾。その 1% 分散液は緑色かつ透明であ

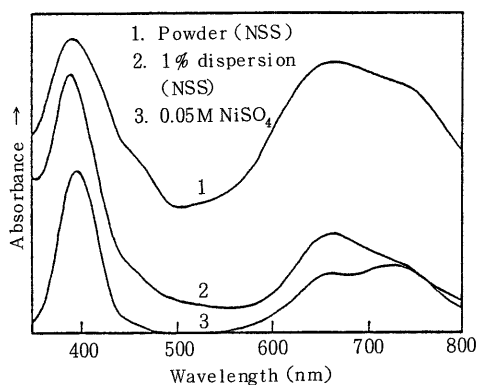


図6 Ni置換サポナイト(NSS)の電子スペクトル

1. NSS粉末の拡散反射スペクトル, 2. NSSの1%分散液, 3. 0.05M NiSO_4 水溶液

り, そのままの状態での電子スペクトルの測定が可能である。その結果を比較のための 0.05 M NiSO_4 水溶液の電子スペクトルと共に図6に示す。 NiSO_4 水溶液中でNiは, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ アコイオンとして存在することが良く知られている。両者の吸収波長が極めて類似していることは, 合成品中のNiが2価であると同時に6配位であることを明確に示している。つまり, 天然には全く存在しない人工粘土: Ni同型置換サポナイト(NSS) $\text{Na}_x(\text{Ni}_3)^{\text{ct}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)^{\text{tet}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ である。また, Ni八面体置換ヘクトライトの合成が鳥居ら⁴⁶⁾により行なわれた。しかし, Niの四面体骨格置換は困難であり, 実際先のMAPO₄型ゼオアルポにはNi置換体の報告はない⁴²⁾。

このNSS格子内のNiによる触媒機能を調べるため, エチレンの二量化反応に適用し他の触媒と比較して表7に示した⁴⁶⁾。単にNiイオンを高表面積の

表7 各触媒のエチレン二量化活性^{a)}

触 媒 ^{b)}	表面積 (m^2/g)	ブテン収率 (%)	2-ブテン 選択率(%)
Na^+ -NSS	136 ^{c)}	6.8	38
$\text{Ni}^{2+}/\text{SiO}_2$	394 ^{c)}	0	—
$\text{Ni}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$	114 ^{c)}	0.2	—
$\text{NiO}-\text{SiO}_2$	341 ^{c)}	5.8	59
$\text{Ni}^{2+}-\text{Y}$	654 ^{d)}	7.1	90

a) 反応温度 100℃, エチレン初圧 150Torr, 反応開始後 25 分のブテン生成能

b) 400℃, 3h 焼成, 反応前に 600℃, 2h 真空排気

c) BET プロットによる

d) Langmuir プロットによる

SiO_2 や Al_2O_3 の表面上に担持したものでは殆ど活性はない。これに対し, 格子内に Ni イオンを組み込んだNSSは良く知られた二量化触媒である $\text{NiO}-\text{SiO}_2$ ²⁸⁾ や $\text{Ni}^{2+}-\text{Y}$ ゼオライト²⁹⁾ に匹敵する高活性を示すことが分った。また, 二量化の性能は NSS 層間の交換性イオンの種類によっても異なる。酸性な陽イオンである Al や Ni で交換すると, 高活性を保つが生成ブテンは全て 2-ブテンとなる。一方, 塩基性の Cs イオンで交換すると, ブテン収率は 1.6 % と低下し 2-ブテン選択率も 32 % と低い値を示す。NSS は, $136\text{m}^2/\text{g}$ というカードハウス構造由来の大きな比表面積を持つためバルク全体に均質に分布した Ni イオンが反応分子と有効に相互作用する結果高活性を発揮すると考えられる。

以上, フィロケイ酸塩である粘土には同型置換可能な 2 種の四面体層と八面体層があることに着目し, テクトケイ酸塩であるゼオアルポには不可能な遷移金属 Ni を骨格内に取り込んだ Ni 置換サポナイトの合成が可能であることを示した。骨格内に組み込まれた Ni はここで示した二量化触媒能以外にも特異な機能が期待できる。そこで Ni 以外の金属へと拡張した“メタル・クレイ”の合成とその機能評価が筆者らの今後の重要な課題の一つである。

6. おわりに

新しい元素組成と構造を持つ物質には, 確かに未知の機能が期待できる。材料化学的にはその物質が元素的柔軟性を有するなら更に面白い。最後に, 粘土物質を次のように定義してみよう。

“微粒子($<2\mu\text{m}$)の結晶性フィロ(層状)ケイ酸塩であり, ①陽イオン交換, ②インターカレーション, ③膨潤, 特性を併せ持つユニークな無機高分子化合物である。”

粘土はこのような触媒機能に係る特性を持ちかつ元素的柔軟性を有する素材である。それで, ①~③の特徴に関する分子レベルでの理解を通じて粘土の物質機能は十分に引き出されるであろう。このような視点から研究している著名な粘土科学者⁴⁷⁾は, 粘土を次のように言い当てている。

“A homoionic clay is essentially a salt that consists of a polyanion of infinite radius of curvature and exchangeable cations.”

参考文献

- 1) I. M. Campbell, "Catalysis at Surfaces", Chapman & Hall (London), 1988, p. 7.
- 2) J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 1673 (1988).
- 3) J.-M. Basset et al. eds., "Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis", Kluwer Academic Pub. (Dordrecht), 1988.
- 4) R. Burch ed., *Catal. Today*, **2**, nos. 2-3 (1988).
- 5) 山中, 服部, ゼオライト, **6** (2), 10 (1989).
- 6) 松田, 菊地, ゼオライト, **5** (3), 18 (1988).
- 7) 日本粘土学会編, "粘土ハンドブック" 第2版, 技報堂 (1987).
- 8) Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward eds., Proc. 7th Int. Zeolite Conf., 1986 (Tokyo).
- 9) L. Schultz, H. van Olphen, F. A. Mumpton eds., Proc. 8th Int. Clay Conf., 1985 (Denver).
- 10) a) 古賀, "土をみつめる - 粘土鉱物の世界", 須藤談話会編, 三共出版 (1986), p. 115.
b) 鳥居, ニューセラミックス, **2** (7), 1 (1989).
- 11) 小野, 触媒, **29**, 253 (1987).
- 12) M. L. Occelli, S. D. Landau, T. J. Pinnavaia, *J. Catal.*, **90**, 256 (1984).
- 13) a) K. Urabe, G. Sakurai, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1986, 1074.
b) 桜井, 卜部, 泉, 触媒, **28**, 397 (1986).
- 14) 森, 桜井, 卜部, 泉, 第19回中部化学連合秋季大会講演予稿集, p. 123 (1988).
- 15) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, Proc. 9th Int. Congr. Catal., Vol. IV, p. 1858 (1988).
- 16) J.-Y. Bottero, J. P. Marchal, J.-E. Poirier, J. Cases, F. Fiessinger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1982, 439.
- 17) a) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1988, 1520.
b) 桜井, 卜部, 泉, 触媒, **29**, 214 (1987).
- 18) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons (New York), 1977, p. 95.
- 19) 川辺, 桜井, 卜部, 泉, 日本化学会第58春季年会講演予稿集 I, p. 884 (1989).
- 20) 卜部, 桜井, 泉, 触媒, **29**, 422 (1987).
- 21) G. Poncelet, A. Schutz, "Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems", ed. R. Setton, D. Reidel Pub. (Dordrecht), 1986, p. 165.
- 22) D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, J. S. Magee, US Patent 4271043 (1981).
- 23) J. A. Raussell-Colom, J. M. Serratos, "Chemistry of Clays and Clay Minerals", ed. A. C. D. Newman, Mineralogical Society (London), 1987, p. 394.
- 24) T. J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S. D. Landau, R. H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, **27**, 195 (1984).
- 25) M. L. Occelli, *Catal. Today*, **2**, 339 (1988).
- 26) 卜部, 川口, 桜井, 泉, 日本化学会第56春季年会講演予稿集 I, p. 277 (1988).
- 27) 卜部, 古賀, 泉, 第62回触媒討論会(A)講演予稿集, 4B423, p. 306 (1988).
- 28) J. R. Sohn, A. Ozaki, *J. Catal.*, **61**, 29 (1980) and references cited therein.
- 29) I. E. Maxwell, *Adv. Catal.*, **31**, 24 (1982).
- 30) 田島, 桜井, 卜部, 泉, 日本化学会第58春季年会講演予稿集 I, p. 856 (1989).
- 31) R. M. Lewis, H. Kuroda, *Solid State Ionics*, **32/33**, 373 (1989).
- 32) 北島, 大門, 日本化学会誌, 991 (1975).
- 33) Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1983, 845.
- 34) Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka, T. Ikawa, Proc. 8th Int. Congr. Catal., **5**, 679 (1984).
- 35) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, Abstracts 6th Int. Conf. Surf. Colloid. Sci., 1988, p. 194.
- 36) 卜部, 森, 泉, 1989年度触媒研究発表会講演予稿集, 4C12, p. 200 (1989).
- 37) T. Mozas, S. Bruque, A. Rodriguez, *Clay Miner.*, **15**, 421 (1980).
- 38) 鈴木, 近藤, 堀籠, 第21回粘土科学討論会, p. 18 (1977).
- 39) a) 桜井, 卜部, 泉, 触媒, **31**, 108 (1989).
b) H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3221 (1989).
- 40) H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1988, 1519.
- 41) K. Suzuki, T. Mori, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1989, 7.
- 42) E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, Proc. 7th Int. Zeolite Conf., 103 (1986).
- 43) M. E. Davis et al., *Nature*, **331**, 698 (1988).
- 44) 古賀, 昭和62年窯業協会年会要旨集, 1G01, p. 117 (1987).
- 45) K. Urabe, M. Koga, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1989, 807.
- 46) K. Torii, T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, 1988, 2045.
- 47) J. J. Fripiat, *Clays Clay Miner.*, **34**, 501 (1986).

平成元年度理事会・平成2年度理事会および総会

ゼオライト研究会平成元年度理事会、平成2年度理事会、総会、講演会および懇親会が、1月18日(木)東京神田の学士会館で開催された。

(1) 平成元年度理事会

理事15名および平成2年度新任理事候補者7名を加えた合計22名出席のもとに、富永会長を議長として開催され、以下の議題が審議された。

1. 平成元年度事業報告について

乾企画担当理事より、別掲のような事業につき詳細な報告があり承認された。

2. 平成元年度決算について

八嶋庶務担当理事より、別掲のような決算につき報告があり、これに関して高石、三田両監事より1月10日に行なわれた監査報告書が提出され、承認された。

3. 平成2年度役員候補者について

富永会長より、役員推薦委員会の推薦結果について別掲のように報告があり、承認された。

4. 平成2年度事業計画について

乾企画担当理事より、別掲のような事業計画について説明があり、承認された。

5. 平成2年度予算について

八嶋庶務担当理事より、別掲のような予算について説明があり、承認された。

6. 会則改訂について

富永会長より、会員の種類に名誉会員の項を加える改訂案が提案され、審議の後承認された。(会則参照)

7. 国際シンポジウム CMPC の準備経過報告について

乾上記シンポジウム事務局より、本年6月の開催に向けての準備状況が詳細に報告された。

8. その他

八嶋庶務担当理事より、会員の動向について報告があった。

(2) 総会

約60名の出席のもとに平成2年度総会が開催された。村上理事を議長に選出し、富永会長の挨拶後、平成元年度事業報告および決算は乾、八嶋両理事の説明の後、満場一致で承認された。平成2年後の役員改選が行なわれ、新会長に飯島 東先生、新副会長に村上雄一先生以下理事会で承認された役員が満

場一致で決定された。飯島新会長の就任の挨拶後、理事会で承認された残りの各案件が満場一致で決定された。その他の項目として、高石哲男先生より、新しいゼオライト模型の製作部品に関する紹介があり、会員特価による購入の推めがあった。

(3) 講演会

総会に引き続き2件の講演発表が行なわれた。演題および講師は次の通りである。

(1) 「最近の工業触媒に用いられるゼオライト」

西村陽一氏(触媒化成工業(株))

(2) 「グリーンタフ地域のゼオライト岩形成史」

歌田 実氏(東京大学総合資料館)

西村先生からは、石油の接触分解(FCC)における最近のニーズと、これに合った触媒開発の経緯に関する説明が行なわれた。この分野では、Y型ゼオライト(特にUSY)が中心に用いられ、Unit Cell Dimensionと接触分解のパフォーマンスの関係が明らかにされつつあるとの興味深い研究が紹介された。

歌田先生の講演は、先生の20年以上にわたる巾広い調査、研究活動を集大成されたもので、日本におけるゼオライト(Clinoptilolite, Ferrierite, Mordenite等)の生成の歴史および分布状態について、ユーモアを交えて紹介された。

(4) 平成2年度理事会

講演終了後、改選された理事19名の出席のもとに、飯島会長を議長として開催され、各理事の担当を別掲のように決めた。また、本年度は国際シンポジウム CMPC の開催に尽力することとし、各理事が協力することを確認した。今回の会則改訂で新設した名誉会員に、小泉光恵氏および高石哲男氏の推薦があり、満場一致で決定した。

(5) 懇親会

午後6時より約 名のもとに懇親会が開かれた。瀬川理事の司会で、富永前会長および飯島会長の挨拶があった。名誉会員になられた高石哲男氏の音頭で乾杯した後、参加者間でなごやかな交歓が持たれ、盛会の裡に散会した。

平成2年度役員

会 長	飯島 東 (東大理)
副会長	村上 雄一 (名大工)(企画)
	西村 陽一 (触媒化成工業)* (企画)
理 事	飯野 明 (出光興産)
	乾 智行 (京大工)(企画)
	今村 伸三 (東レ)* (財務)
	薄井 耕一 (水澤化学工業)* (企画)
	歌田 實 (東大総合資料館)
	奥村 統 (ライオン)(庶務)
	小野 嘉夫 (東工大工)*
	斉藤 寿宏 (東ソー)
	佐藤 徹雄 (新東北化学工業)(企画)
	佐藤 満雄 (群馬大工)*
	新 重光 (化技研)
	瀬川 幸一 (上智大理工)(編集)
	辰巳 敬 (東大工)(企画)
	堤 和男 (豊橋技科大)
	鳥居 一雄 (東北工試)* (企画)
	成瀬 義弘 (川崎製鉄)* (編集)
	八嶋 建明 (東工大理)* (庶務)
	山本 達雄 (シナネンニューセラミック)
	和田 啓輔 (三菱化成)(財務)
監 事	高石 哲男*
	三田 宗雄 (日本化学工業)*

☆ただし*印(1990年度), 無印(1990, 1991年度)

平成元年度事業報告

- 講演会, 研究会, シンポジウム等
 - 総会講演会 1月26日(東京)
 - ゼオライトフォーラムおよび見学会
9月29～30日(仙台)
 - 日本イオン交換学会第5年会
(協賛) 9月28～30日(熊本)
 - 第33回粘土科学討論会
(共催) 10月1～3日(秋田)
 - 第5回研究発表会 11月20～21日(名古屋)
 - 参照触媒研究発表会
(共催) 11月21日(名古屋)
 - 講習会
“走査トンネル顕微鏡”
1月19日(東京)

“固体高分解能NMR”

7月28日(東京)

- ニュースレターの発行 4回
- 国内外の学協会との交流
 - 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
7月10～14日, アムステルダムで開催された
第8回国際ゼオライト会議の期間中に開かれた
理事会に富永博夫氏(東大工)および薄井耕一氏
(水沢化学工業, 中沢忠久氏代理)が出席した。
またCatalysis Commissionの委員会に小野
嘉夫氏(東工大工)が出席した。
- 平成2年6月27～29日東京に於て開催する国際
シンポジウムCMPCの準備を行なった。

平成元年度決算

1. 収入 (単位: 円)	
1) 法人会員会費	6,100,000
2) 個人会員会費	710,000
3) 預金利息	83,181
4) 雑収入	426,595
5) 前年度繰越金	3,538,916
合 計	10,858,692
2. 支出 (単位: 円)	
1) ニュースレター編集発行費	2,572,585
2) 総会開催費	607,830
3) 講演会研究会等経費	1,019,480
4) 事務局経費	292,780
5) 名簿作成費	332,400
6) 交通通信費	496,705
7) 理事会経費	151,006
8) 編集委員会経費	30,802
9) 企画委員会経費	28,120
10) 国際交流基金	2,500,000
11) 予備費	0
合 計	8,031,708
繰 越 金	2,826,984

国際交流基金 平成元年度決算

1. 収入 (単位: 円)	
前年度繰越金	7,934,529
預金利息	207,678
ゼオライト研究会より	2,500,000
合 計	10,642,207
2. 支出 (単位: 円)	
国際シンポジウム前渡金	1,500,000
国際交流費 (国際会議旅費援助)	300,000
振込手数料	412
合 計	1,800,412
次年度繰越金	8,841,795

平成 2 年度事業計画

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等
 - 1) 総会講演会 1月18日(東京)
 - 2) 講演会および見学会
2月16日(北九州)
 - 3) ゼオライトフォーラムおよび講習会
9月7日(京都)
 - 4) 第6回研究発表会 11月29~30日(東京)
2. ニュースレターの発行 4回
3. 国内外の学協会との交流
 - 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
 - 2) 国内関連学協会との交流
4. 国際シンポジウムCMPCの開催
6月27~29日(東京)

平成 2 年度予算

1. 収入 (単位: 円)	
1) 法人会員会費 (61)	6,100,000
2) 個人会員会費 (254 名)	762,000
3) 学生会員会費 (15 名)	15,000
4) 預金利息	80,000
5) 雑収入	250,000
6) 前年度繰越金	2,826,984
合 計	10,033,984
2. 支出 (単位: 円)	
1) ニュースレター編集発行費	2,800,000
2) 総会開催費	500,000
3) 講演会研究会等経費	1,200,000
4) 事務局経費	700,000
5) 交通通信費	700,000
6) 理事会経費	400,000
7) 編集委員会経費	300,000
8) 企画委員会経費	300,000
9) 国際交流基金積立	2,500,000
10) 予備費	633,984
合 計	10,033,984

国際交流基金 平成 2 年度予算

1. 収入 (単位: 円)	
前年度繰越金	8,841,795
ゼオライト研究会より	2,500,000
預金利息等	200,000
合 計	11,541,795
2. 支出 (単位: 円)	
CMPC国際シンポジウム経費	2,000,000
国際交流費 (役員派遣, 大学院生旅費援助)	1,500,000
次年度繰越金	8,041,795
合 計	11,541,795

ゼオライト研究会会則

(1984年1月11日制定, 1988年1月20日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト研究会(英文名: Japan Association of Zeolite, 略称JAZ)という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト(ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む)に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を計るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) ニュースレターの発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長2名、理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行なう。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営(企画、庶務、財務、編集など)を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認された者とする。

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000 円

(学生) 年額 1,000 円

2. 法人会員 年額 1口 100,000 円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒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

電話 03-726-1111 内線 2123

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

《レポート》

第5回ゼオライト研究発表会報告

(名大工) 丹 羽 幹

ゼオライト研究会主催による第5回ゼオライト研究発表会は昨年11月20, 21両日に名古屋市, 愛知厚生年金会館において開催された。昨年一月に名古屋市での開催が決定して以来, 難波征太郎(東工大), 堤和男(豊橋技科大), 村上雄一(名大工)および筆者が中心となり準備を進めた。例年にならい, 今回も8月末に昨年・一昨年の講演者を中心に研究発表会をおすすめする手紙をお送りし, また共・協催いただいた多くの関係学協会誌上でのお知らせを行ったところ, 多数の発表申込をいただいた。会場はこれまで通り, 二会場制とし, 特別講演を除いて並行して進行した。また, 第13回参照触媒討論会が二日目の午後に開催された。

特別講演は会場の都合で, 初日に集中して発表された。今回は企業の研究者の方をお願いし, 森下悟氏(東ソー)の「ゼオライト吸着剤の市場と研究開発動向」および飯野明氏(出光興産)の「Y型ゼオライトの新しい修飾化法, 鉄ゼオライトの開発」の二件であった。研究発表講演は総計45件で, うち総合講演は10件であった。これらの内訳は地質・鉱物(3), 構造(5), 合成(7), 吸着(5), イオン交換(1), 触媒(21), 応用(3)であった。このうち, 大学公的研究機関からの発表は38件, 一般企業からの発表は7件であった。参照触媒研究発表会には7件の発表があった。また本会の参加者は約150名で



あった。なお, 例年行っている若手に対する旅費援助には三件の申し出があり, 全員援助された。

研究発表会初日の講演終了後, 懇親会がおこなわれ, 約60名の参加者があった。村上雄一実行委員長による挨拶, 飯島東副会長の音頭による乾杯に始まり, 和やかな雰囲気終始した。

ゼオライト研究発表会が東京を離れて開催されたのは第2回に続いてこれが二度目であるが, 発表件数, 参加者ともに盛況で, 本会がこの時期の行事としてすっかり定着した感がある。

最後に, 講演進行にご協力いただいた座長の皆様, 共・協催いただいた各関係学協会, そして運営に協力いただいた名古屋大学の学生諸氏に感謝します。

《レポート》

ゼオライトフォーラム — 天然ゼオライトを応用した
機能性材料について — およびゼオライト見学会報告

東北工業技術試験所 鳥 居 一 雄

ゼオライト研究会主催によるゼオライトフォーラム — 天然ゼオライトを応用した機能性材料について — が9月29日仙台市のホテル白萩にて開催された。ゼオライトフォーラムは秋季のゼオライト研究発表会および随時開催のゼオライト講演会とともに本会のゼオライトに関する研究・技術等情報交換の場としての役割をになうことが期待されている。今回で3回目であり、昨年に続き仙台での開催であった。昨年のゼオライトフォーラム — 粘土層間化合物の最近の展開 — の懇親会の席で気がゆるみ酔いにまかせて「近い将来また仙台で今度は天然ゼオライトについてやらせてほしい」とつい口を滑らせたのが発端であった。

本会理事で企画委員会委員長の乾 智行教授（京都大学）より本会の沿革，目的，活動状況の紹介をかねて開催の挨拶があり，午後4件の講演がなされた。講演1は板橋 修主任研究官（東北工業技術試験所）の「天然ゼオライトのポリマー複合化による新材料開発」であり，多孔性無機粉体である天然ゼオライトをポリマー被覆して合成した陰・陽イオン同時吸着剤や微生物捕捉剤に関する興味あるデータが紹介された。講演2「天然ゼオライトを応用した呼吸性建材の開発」は地元仙台でゼオライトを採掘している新東北化学工業（株）社松本 浩氏によって行われた。天然ゼオライトの有する調湿作用を活用して近代の新建材の欠点を克服すべく，結露防止，

抗菌，防カビ機能を有する呼吸性建材の開発についての報告であり，新しい用途開発の例として注目された。東北大学選鉱精練研究所の三村 均先生による講演3「放射性核種の分離・除去」では原子力分野での再処理，放射性廃棄物処理，事故廃液処理，地層処分等におけるゼオライトの役割についての紹介があり，今後ますます原子力関連でのゼオライトの重要性が増すとの感を受けた。最後の講演4「合成ゼオライトへの変換」は龍谷大学後藤義昭先生によって行われ，100℃以下の簡単な化学処理によって天然ゼオライトより重要な合成ゼオライトであるX，A，ZSM-5等が容易に合成できることが報告され，それらの重金属イオン吸着， PO_4^{3-} 吸着，石炭液化触媒などとしての検討結果も興味深かった。

参加者の目標を40名としたが，実際には50名となった。参加者所属内訳は大学10%，国公立研究所18%および民間企業72%であった。民間では資源関連企業42%，化学関連企業25%，セメント11%，機械6%などであった。地域別参加者の割合は仙台22%，仙台以外の東北・北海道10%，関東46%，その他18%および外国4%で，四国を除く全地域から参加していただいたのは驚きであった。講演終了後，懇親会がもたれ，本会理事の佐藤徹雄社長（新東北化学工業（株））の乾杯の音頭で始った。インドネシア産の天然ゼオライトの応用に関する国際研究協力事業で東北工試に招聘研究員として滞在していた同国鉱業技術開発センターのスヤルトノおよびフサイニの両氏も参加し，英語と日本各地のお国なまりがとびかう中で，懇親の輪が広がり，天然ゼオライトに関する討論を深めることができた。

翌30日は仙台市青葉区上愛子にある新東北化学工業（株）のモルデン沸石採掘場（板垣鉱山）と製品製造工場を見学した。定員20名で参加募集し，内心15名程度と目論んでいたところ，すぐに定員をこえてしまい，慌ててマイクロバスを大型バスに変更した。結局案内者も含め参加者は32名であった。今年は仙台でも夏から雨が多くどうなることかと気をもんだが，当日は晴れる。JR仙台駅前より出発



ゼオライトフォーラム



板風モルデン沸石鉱床での見学会

して、40分程で現地到着。全員会社で用意していただいたヘルメットと長靴にはきかえ、丘陵頂上の採掘現場の方へ100m程度登る。このモルデン沸石は特性が良くテトロン製造用触媒や酸・窒素分離用吸着剤などとして工業利用にも用いられているが、最近では猫砂としての需要が多いことが佐藤社長より紹介された。東京大学の歌田 実先生より板風モルデン沸石鉱床についての詳しい説明があった。この鉱床は、我が国で最も優秀なゼオライト鉱床の一つであり世界的に見ても品質の点でこれを凌ぐものは知られていず、カルデラ湖内で運搬分級されて純粋に近い火山ガラスが堆積し、地表近くの浅所



バーベキューパーティー

の熱源によってモルデン沸石化したもので「カルデラ型変質作用」の典型的な例であるとのことであった。白色の試料を採取した後、工場内を見学。野外でのバーベキューによる昼食で東北の初秋の一時を楽しむ。JR 仙台駅で再会を約して見学会を無事終了。

最後にフォーラムにご講演いただいた講師の先生方、ご協賛いただいた関係学・協会、見学会を案内していただいた先生方およびフォーラム・見学会の設営と運営に協力いただいた東北工業技術試験所職員諸氏および新東北化学工業(株)社に感謝致します。

沸石埋没続成帯Ⅲ帯最上部における斜プチロル沸石－輝沸石

(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、沸石埋没続成帯 Zone II 最下部1650mにおいて、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(前号表紙裏写真参照)。さらに埋没が進み、Zone III 最上部1710m に達するとCa-斜プチロル沸石上に輝沸石が overgrowth する。今回の写真は研磨薄片の組成像であり、coreのCa-斜プチロル沸石(暗)と overgrowth している輝沸石(明)が観察できる。両者の境界は直線的であり、輝沸石はCa-斜プチロル沸石の形態をそのまま

受け継いで成長している。これに対して、組成差は非常に大きく、 $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Fe})$ 比の平均値は、coreで4.17、overgrowthでは3.29と大きな隔りがある。また、斜プチロル沸石が孔隙水と反応して輝沸石に相変化するさいに吐き出された SiO_2 が、細粒の石英として認められる。

このような斜プチロル沸石－輝沸石の組成累帯は、基礎試錐『西津軽沖』においても観察されており、一般的なものであると考えられる。

Question & Answer

Q：天然ゼオライトはどのようにして見つけるのですか？ また、その含有量は？

A：歌田 実（東大総合研究資料館）

これは多分、利用を目的とした天然ゼオライトの探査と品位についての御質問と思います。天然ゼオライトは種類により各々成因が異なりますから、その探査法も目的とするゼオライトの種類と成因により異なることになります。

概して云えば、これまで、天然ゼオライトは特別な利用の目的をもって探査したというよりは、何らかの機会に見つけられた天然ゼオライトについてその利用法を考えてきた場合がほとんどのようです。

天然ゼオライトには火成岩の晶洞や脈などに美しい大きな結晶として産するものもありますが量が少なく利用されていません。利用可能な天然ゼオライト* はせいぜい数10 μ 程度の大きさの結晶なので、その発見はX線解析法、とくにX線粉末解析装置の発達によって促されています。実際に天然ゼオライトが発見された経緯はいろいろな場合があるようですが、粘土鉱物と一緒に産することが多いため、粘土鉱床の調査の際に発見された場合が目立ちます。1920～40年代にはアメリカ西部のベントナイト鉱床から、斜プチロル沸石、モルデン沸石、方沸石などの発見が沢山報告されています。我が国の場合にも、天然ゼオライトの最初の報告は1948年に秋田県横手市のベントナイト鉱床からされています。このようなベントナイト鉱床からのゼオライトの産出は、現在でも世界各地から報告が続いています。ゼオライト岩にはしばしば白色度の高いものがあり、絹雲母やカオリンの代替物として探査された例もあります。我が国でというよりも、恐らく世界で最も多量に採掘されたと思われる山形県の板谷ゼオライト鉱床はこの例にあたります。板谷産ゼオライトが製紙用のフィラーとして多く使われたことがこの経緯をよく物語っています。

これらとは逆に、利用法が先に確立し、後から天然ゼオライトであることが判った例もあります。栃木県宇都宮市から産する大谷石はその好例です。大谷石の石材としての利用は15世紀にさかのぼると云われていますが、その優れた性質が含有されているゼオライトによるものであることが判ったのは1960

* 以下は、“天然ゼオライト”をこの意味に使う。

年代に入ってからのことです。恐らく世界的にみて最も古く、最も広い天然ゼオライトの利用法は石材としてであろうと思われますが、ゼオライト岩として認識されるに至って経緯はよく似ているのではないのでしょうか。

近年は、各国の調査機関や民間会社が天然ゼオライトの探査を行う例がふえてきました。現在のところ利用されている天然ゼオライトは堆積岩、とくに火山砕屑岩(凝灰岩)中のものに限られています。これは主成分の火山ガラスが比較的低温低圧でゼオライト化するため、成因にもよりますが一般に大規模な鉱床となります。しかし、もともと主成分の火山ガラスの他に、多かれ少なかれ、石英、長石、雲母のような鉱物や岩片が含まれていますし、成因によってはゼオライト化が十分でなかったり、他の二次鉱物(粘土鉱物やシリカ鉱物)が多量に生成したりするためゼオライトの含有量が問題になります。

上に述べたように探査の基本は、火山ガラスの含有量が多く、厚く、連続性のよい火山砕屑岩層を探すことです。ゼオライトの種類と含有量は成因によって異なりますので、探査法も各々の場合に合ったものを選ぶ必要があります。しかし、成因は調査の結果判明することが多く、予想と異なる結果がでることもあります。天然ゼオライトの成因に関する研究は利用と離れて、地殻表層の熱履歴を復元することに応用できるため、大勢の地質研究者が興味をもってきました。その結果、現在はだいたいの成因が出そろった感じがあります。また、それぞれの分布の特徴も判ってきましたので、これからの天然ゼオライトの探査は少し楽になる筈です。

米国は日本などと並んで天然ゼオライトの探査に早くから取組んできましたが、その中心は地質調査所デンバーの人達でした。彼等は米国西部のアルカリ塩湖の堆積物について、ゼオライト化の様子を詳しく明らかにしました。ここから産出するゼオライトは斜プチロル沸石、フィリップ沸石、エリオン沸石、菱沸石、モルデン沸石、フェリル沸石、方沸石など多種ですが、主としてアルカリゼオライトです。アルカリ塩湖堆積物にはさまれる火山性砕屑岩層中では、これらのゼオライトが規則正しく水平方向に累帯分布をしています。同じようなアルカリ塩湖堆積物は各大陸内部に広く分布しており、重要な天然

ゼオライト鉱床のタイプの一つです。

わが国の場合には、海成火山砕屑岩が埋没の過程でゼオライト化する埋没続成作用が最も重要な天然ゼオライトの成因です。この場合には垂直方向に大規模な累帯分布がみられますから、埋没深度に探査の焦点が絞られます。北海道長万部、築別、秋田県二ツ井、山形県板谷などの大鉱床が、この成因によるものと考えられています。世界的にみても東欧などよく似た成因のものがみられます。出現するゼオライトの種類はアルカリゼオライトが主で、利用は斜プチロル沸石とモルデン沸石に限られています。我が国には、この他に、板戸、板風、川原子、天栄、馬路など優秀なモルデン沸石鉱床が存在します。この中、馬路は続成作用により生成した斜プチロル沸石が後から貫入してきた火成岩体の熱的影響を受けてモルデン沸石化したと考えられています。他の4鉱床については近年まで成因がよくわかりませんでした。これらのゼオライトの産状は続成作用の場合によく似ていますが、陸成層中に産し、あまり埋没を受けた様子がありません。最近の筆者らの研究では、これらは一種のカルデラ湖の堆積物で非常に高い温度勾配のもとで生成したものと考えられます。堆積物は運搬の過程で不純物が淘汰されて、ほとんど火山ガラスのみの堆積物となったために、極めて純度の高いゼオライト岩を生成したと考えられます。このような成因の天然ゼオライトの探査は基本的にカルデラ構造を探せばよい訳ですが、世界的にみるとコロラド西部などいくつかの地域からこれから発見される可能性があります。

イタリアやハワイなどからは風心作用によって生成したゼオライトの報告があります。この場合には火山ガラスの化学組成がやや特殊で、アルカリ岩質であることが特徴です。このようなゼオライト岩も

石材などとして利用されていますが、ほとんど地表を覆っていますので、探査は極めて簡単といえます。

この他、熱水変質作用や接触変成作用などカルシウムゼオライトを主に産出する場合があります。わが国の黒鉱鉱床と関係する熱水変質作用は海底で起ったもので、アルカリゼオライトを産出し、島根県石見ゼオライトはこれの利用例であります。これは寧ろ黒鉱鉱床探査の副産物と云えましょう。

前にも述べたように、ゼオライト岩は普通ある程度の不純物を含むため、利用にあたってはゼオライトの含有量をみつもらねばなりません。(1) X線強度による方法、(2) 陽イオン交換能(CEC)による方法、(3) ガス吸着量による方法、(4) 岩石薄片による方法などが試みられていますが、いずれも欠点があり確実な定量法がありません。それぞれ目的に合った方法を選ばねばなりません。相対的な評価にはX線強度による方法が最も簡便です。ただし、残っている火山ガラスの量、結晶のサイズ、へき開の発達程度、共生する鉱物の種類などによってX線強度が影響を受けるため定量化には多くの難しい点があります。CECによる方法の最大の問題点は共生する粘土鉱物とくにスメクタイトが高いCECを持つことです。ガス吸着量による方法は比較的簡便であり、斜プチロル沸石やモルデン沸石の場合には有効と思われます。しかし、CECの場合も同じですが、ゼオライトの種類によっては全く役立たないこともあり、この方法にも問題が残されています。岩石薄片による方法はゼオライトのように細粒の場合にはあまり適当ではありません。このように天然ゼオライトの含有量(品位)の問題は利用にあたって最も重要なことであるにもかかわらず、いまだ解決されず大きな問題として残されています。

質問募集

本誌ではVol. 7, No.1よりQ & Aのコーナーを設けました。ゼオライトに関する質問がございましたら編集委員会宛にお送り下さい。

文献紹介

マグマから晶出した方沸石：コリマ ミネット

Primary igneous analcime: Colima minettes
Lühr, J. F. and T. K. Kyser, *American Mineralogist*, Vol. 74, pp. 216 (1989)

歴史的に primary analcime であるとされてきた結晶は、leucite, nepheline, albite などの鉱物からイオン交換などにより形成された鉱物である。この論文では、著者らが唯一 primary analcime であると考えた colima minette より得られた analcime と他の 6 種の異なる地質環境で生成した analcime について、主成分化学組成、格子定数、酸素水素同位体組成などについて分析を行い比較した。その結果として、この analcime が、primary type であると考えられる証拠を示した。また、primary analcime の host rock としては、水を多量に含み、Si に不飽和な岩石である lamprophyre がふさわしい。Colima minette は現在知られている最も新しく新鮮な lamprophyre である。(荻原)

ゼオライト生成条件についての実験的研究

Experimental studies on zeolite formation condition

Barth-Wirschin, U. and H. Holler, *Eur. J. Mineral* 1989, 1, 489–506

天然ゼオライトの形成は、母岩と溶液の反応によって生ずる。この反応を、天然の basaltic glass, rhyolitic glass, nepheline そして oligoclase を starting material として実験を行った。反応溶液には、濃度の異なる Na-, K-, Ca- 溶液を用いた。これによって、以下の実験結果が示された。ゼオラ

イトの Si/Al 比を本質的に支配しているのは、溶液の pH であった。ただし、開放系においては、系を出入する Si 量に大きく影響される。ゼオライトのアルカリ、アルカリ土類組成は、starting material と溶液の両方により決定される。ゼオライトの水分含有量は、反応時間と温度に支配される。閉鎖系においては、starting material, 溶液の pH, 温度及び反応時間がゼオライト形成に重要である。これに対し、開放系においては、pH と反応温度は同様に重要な factor であるが、溶液の化学がずっと大きな役割を果たすようになる。また、開放系では、starting material の影響は、ほとんどなくなる。(荻原)

ナノグラムレベルで物質を選択的に検出する分子フルイセンサー

Molecular sieve sensors for selective detection at the nanogram level

T. Bein, K. Brown, G. C. Frye, C. J. Brinker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 111, 7640 (1989).

SAW デバイス (Surface Acoustic Wave, 表面弾性波; 物質が吸着することにより周波数応答が変化する piezoelectric 素子) の感知部分にゼオライトをのせ、この分子フルイ機能を生かした分子選択的センサーを得た。ゼオライトとしては Y, チャバサイト, ZSM-5 などとこれに $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ から得たゾルを混ぜたものをのせている。この結果、イソオクタンよりもメタノール、イソプロパノールを 100 倍程度感知するセンサーを得た。(丹羽)

前号のお詫びと訂正

Vol. 6, No. 4, p. 32 に以下の誤りがありましたのでお詫びして訂正致します。

誤 Z. Gabelica (Italy)

正 Z. Gabelica (Belgium)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 9, No. 5 (1989)

Conference Report p. 362
会議報告

PAPERS

Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates

V. P. Shiralkar and A. Clearfield. p. 363
テンプレートをを用いないモレキュラーシーブ ZSM-5 の合成

Infrared spectroscopic study on the cation distribution in calcium-exchanged erionite

F. Roessner, K.-H. Steinberg, A. Rudolf and B. Staudte p. 371
赤外分光法を用いたカルシウム交換エリオナイト中におけるカチオン分散の研究

Single-crystal neutron diffraction study of partially dehydrated laumontite at 15K

G. Artioli, J. V. Smith and Å. Kvik p. 377
15K で不完全に脱水を行ったラウモナイトの単結晶中性子回折の研究

Thermogravimetric and infrared spectroscopic investigations on the interactions between mordenites and phosgene

P. Fejes, I. Kiricsi, Gy. Tasi, I. Hannus, I. Bertóti and J. Székely p. 392
熱重量分析と赤外分光法によるモルデナイトとホスゲンの相互作用の研究

Characterization of siliceous MFI-type zeolites containing tetra-, tri-, and dipropylammonium fluoride species

J. Patarin, M. Souldard, H. Kessler, J.-L. Guth and J. Baron p. 397
テトラ、トリおよびジプロピルアンモニウムフッ化物種を含む高シリカ MFI 型ゼオライトのキャラクタリゼーション

Leached asbestos materials: precursors of zeolites

R. Le Van Mao, P. Kipkemboi, P. Lévesque, A. Vaillancourt and G. Dénès. p. 405
可溶物を溶出させたアスベスト物質：ゼオライトの前駆体

Derivative dilatometric study of natural zeolites

B. Ullrich, P. Adolphi, H. Zwahr and J. Schomburg p. 412
天然ゼオライトの微分膨張計による研究

Selective liquid-phase bromination of toluene catalysed by zeolites

F. de la Vega and Y. Sasson. p. 418
ゼオライト触媒による液相中でのトルエンの選択的臭素化

Investigation of the pore architecture of CSZ-1 zeolites with the decane test reaction

J. A. Martens, P. A. Jacobs and S. Carlidge . . . p. 423
デカンをテスト反応として用いた CSZ-1 ゼオライトの細孔構造の研究

Solid-state ion exchange in zeolites: Part IV. Evidence for contact-induced ion exchange between hydrated NaY zeolite and metal chlorides

G. Borbély, H. K. Beyer, L. Radics, P. Sándor and H. G. Karge p. 428

固体状態でのゼオライトのイオン交換：Part IV. 水和 NaY ゼオライトと金属塩化物間の接触誘導イオン交換の証拠

Ordered overgrowth of zeolite X onto crystals of zeolite A

E. de Vos Burchart, J. C. Jansen and H. van Bekkum p. 432
Aゼオライト結晶上へのXゼオライトの規則的重複成長

VPI-5, AlPO₄, and MCM-9: similarities and differences

M. E. Davis, P. E. Hathaway and C. Montes . . . p. 436

VPI-5, AlPO₄ および MCM-9: 類似点と相違点

Synthesis and structure of the [AlPO₄]₁₂Pr₄NF molecular sieve with AFI structure

Shilum Qiu, Wenqin Pang, H. Kessler and J.-L. Guth p. 440

AFI 構造を持つ [AlPO₄]₁₂Pr₄NF モレキュラーシーブの合成と構造

On the position of rare earth cations in zeolite Y

H. Winkler and K.-H. Steinberg p. 445
Yゼオライト中における希土類カチオンの位置

High-field silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of dilute methanolic tetramethylammonium silicate solutions

C. T. G. Knight. p. 448

高磁場シリコン-29核磁気共鳴分光法を用いたテトラメチルアンモニウムケイ酸塩の希薄メタノール溶液の研究

LETTER TO THE EDITOR

Crystallization of sodium zeolite A

G. T. Kerr p. 451
NaAゼオライトの結晶化

Patent Report. p. 452
特許報告

Vol. 9, No. 6 (1989)

PAPERS

Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds

S. I. Zones p. 458

第4級イミダゾール化合物存在下におけるケイ酸ナトリウム溶液からのペンタシルゼオライトの合成

Nonaqueous synthesis of ZSM-35 and ZSM-5

Xu Wenyang, Li Jianqun, Li Wenyuan, Shang Huiming and Liang Bingchang p. 468
ZSM-35 と ZSM-5 の非水系合成

Synthesis and characterization of CoAPO-5, a cobalt-containing AlPO₄-5

V. P. Shiralkar, C. H. Saldarriaga, J. O. Perez and A. Clearfield, M. Chen, R. G. Anthony and J. A. Donohue p. 474
コバルト含有 AlPO₄-5, CoAPO-5 の合成とキャラクターゼーション

Synthesis and characterization of high-silica EU-1

G. N. Rao, P. N. Joshi, A. N. Kotasthane and P. Ratnasamy. p. 483
高シリカ EU-1 の合成とキャラクターゼーション

1:1 Correlation between ²⁷Al and ²⁹Si chemical shifts and correlations with lattice structures for some aluminosilicate sodalites

H. S. Jacobsen, P. Norby, H. Bildsøe and H. J. Jakobsen p. 491
いくつかのアルミノケイ酸ソーダライトに関する ²⁷Al と ²⁹Si の化学シフトの間にみられる 1:1 の相関関係およびこれらと格子構造との相関性

Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses

R. D. Edelman, D. V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda and R. W. Thompson p. 496
種結晶を用いたゼオライト合成における結晶化現象

Description of adsorption equilibrium on type A zeolites with use of the Polanyi-Dubinin potential theory

M. Roswadowski, R. Wojsz, K. E. Wisniewski and J. Kornatowski. p. 503
Polanyi-Dubinin ポテンシャル理論を用いた A 型ゼオライトの吸着平衡の説明

MAS n.m.r. and e.s.r. studies of MnAlPO₅

D. Goldfarb p. 509
MAS n.m.r. と e.s.r. を用いた MnAlPO₅ の研究

Reaction pathways of methanol over Pt/zeolite catalysis: effect of different active sites

V. Kanazirev and T. Tsoncheva p. 516

Pt/ゼオライト触媒上でのメタノールの反応行程：異なる活性サイトの影響

Degradation of AlPO₄-5 by aqueous salt solutions

B. Hampson, H. F. Leach, B. M. Lowe and C. D. Williams. p. 521
塩の水溶液による AlPO₄-5 の分解

Stability and growth of silicalite seeds: an observation of initial breeding

L.-Y. Hou and R. W. Thompson. p. 526
シリカライト種結晶の安定性と成長：初期増殖の観察

Combined use on nuclear magnetic resonance, electron microscopy, and diffraction techniques as a probe of the uniqueness of zeolite structures: zeolites KZ-2, Theta-1, ZSM-22, and NU-10

C. A. Fyfe, G. T. Kokotailo, H. Strobl, C. S. Pasztor, G. Barlow and S. Bradley p. 531
ゼオライト構造の独自さをプローブとした核磁気共鳴，電子顕微鏡および回折技術の複合利用：KZ-2 ゼオライト，シーター-1，ZSM-22 および NU-10

Stabilization of Co(III) in aluminophosphate molecular sieve frameworks

L. E. Iton, I. Choi, J. A. Desjardins and V. A. Maroni p. 535
アルミノリン酸塩モレキュラーシブ骨格中での Co(III) の安定性

Determination of proton affinity of zeolites and zeolite-like solids by low-temperature adsorption of carbon monoxide

L. Kubelková, S. Beran and J. A. Lercher. p. 539
一酸化炭素の低温吸着を用いたゼオライトおよびゼオライトと類似の固体におけるプロトン親和力の測定

Patent Report. p. 544
特許報告

Index p. 549
索引

Calendar p. 522

最近の特許から

国内特許

- 1-168223: 家禽ひなの品質向上方法 (エチル)
1-168311: 可燃性微粒子及び窒素酸化物除去用フィルター (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
1-170694: 液体クレンザー組成物 (花王)
1-171554: 脱臭剤 (水沢化学工業)
1-171625: 排気浄化方法 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
1-171637: ゼオライト吸着分離剤 (東ソー)
1-172279: 金属・セラミックス接合材料およびその製造方法 (ライオン)
1-172301: 抗菌性粉体を含有する分散体の製造方法 (品川燃料, シナネンニューセラミック)
1-172350: 使用済ハロゲン化エチレンの再生法 (三菱重工業)
1-172493: 高温収着剤床を用いる接触脱ロウ方法 (モービル オイル)
1-172742: ガスセンサおよびその製造方法 (ライオン)
1-174599: ホスフェート非含有低発泡性洗剤 (ヘンケル)
1-174956: ガスセンサー (根本特殊化学)
1-176448: 消臭性シート (ライオン)
1-178404: コンクリート用離型剤組成物 (日本石油化学)
1-179772: 多孔成形体 (神戸製鋼所)
1-182037: 農業用積層フィルム (日本ユニカー)
1-184016: 気体分離装置 (トキコ)
1-184017: 気体分離装置 (トキコ)
1-186804: 抗菌性フィルム (大日本印刷)
1-188584: 炭化水素系油中の水銀の除去方法
1-189463: コンピューター用の冷却方法及び装置 (日立製作所)
1-190639: イソプロピルピフェニル類の製造方法 (工業技術院長, 新日鉄化学, 新日本製鉄)
1-190657: 2, 6-トルエンジイソシアネートと2, 4-トルエンジイソシアネートを含有する原料混合物の分離方法 (ユーオーピー)
1-190715: ポリウレタン発泡成形物の製造方法 (バイエル)
1-201392: 炭化水素油を接触脱ロウする方法 (シエル)
1-203609: 排気浄化方法 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
1-213368: 防汚塗料用複合顔料及びその製造方法 (日本鉱業, 水澤化学工業)
1-215346: メタノール改質用触媒 (工業技術院長)
1-219013: 銅含有ゼオライト, その製造法, 該ゼオライトからなるCOガス中のO₂の除去用触媒, およびCOガス中のO₂除去方法 (乾 智行, 関西熱化学)
1-221242: 抗菌性を有する吸水性シート (鐘紡, 萩原技研, 大日本印刷)
1-224216: ガロシリケート芳香族化触媒の製造方法及び利用 (モービル オイル)
1-224336: ジメチルナフタレン異性体の分離方法 (出光興産)
1-225699: 水性ゼオライトスラリー組成物 (第一工業製薬)
1-226833: 芳香族炭化水素の製造方法及装置 (工業技術院長, 東洋エンジニアリング)
1-228553: 複合金属クラスター担持触媒 (新大協和石油化学)
1-228554: 白金族金属担持モルデナイト及びその製造法 (東ソー)
1-228921: p-イソブチルエチルベンゼンを選択的に製造する方法 (日本石油化学)
1-228923: パラフィンの異性化法 (東ソー)
1-228924: 凝固点の低いジアリールアルカン混合物の製造方法 (日本石油化学)
1-230694: 合成ゼオライトを利用したアスファルトの脱蠟法 (森吉昭博)
1-231939: 脱水用モレキュラーシーブおよびその製造方法 (マナック)
1-231941: 粒状固体触媒, その製造方法およびその応用 (コンパニー ド ラファイナージュ)
1-231943: 窒素酸化物の選択的還元方法および触媒 (アンスティチュ・フランセ・デュ・ペトロール)
1-231944: 失活触媒の再生方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
1-233240: オレフィンの水加方法 (モービル オ

- イル)
- 1-233246: フェニルエタノールの製法 (ペーアー エス エフ)
- 1-236947: 複合金属メタロシリケート触媒およびこれを使用する低級パラフィン系炭化水素からの芳香族炭化水素の製法 (乾 智行, 昭和シエル石油)
- 1-233249: MTBE 製造工程におけるメタノールの回収方法 (コノコ)
- 1-238549: モノアラルキル化フェノール類の製造方法 (川崎製鉄)
- 1-242120: 混合ガスより低濃度の易吸着性ガスを除去し難吸着性ガスを高収率で回収する方法 (製鉄化学)
- 1-242413: 活性アナルサイム及びその製法
- 1-245855: ジイソプロピルナフタレン製造用触媒及びその製造法 (新大協和石油化学)
- 1-245856: 窒素酸化物の接触還元用触媒 (バブコック日立)
- 1-246230: モノ及び/又はジイソプロピルナフタレンの製造方法 (新大協和石油化学)
- 1-246231: パラジクロロベンゼンの高選択的製造法 (東ソー)
- 1-246233: オレフィンの接触水加方法 (モービル オイル)
- 1-246234: イソプロピルアルコールの製法 (モービル オイル)
- 1-247710: 自動車排気浄化装置 (トヨタ自動車)
- 1-249139: NO_x および CO 用の特殊な吸着剤 (ローベルト ボッシュ GmbH)
- 1-249729: 4, 4'-ジアルキルビフェニルの分離方法 (新日鉄化学)
- 1-249730: ジアルキルビフェニル類の分離方法 (新日鉄化学)
- 1-250330: ジクロルクメン異性体の分離方法 (東レ)
- 1-250332: パラエチルフェノールの製造方法 (丸善石油化学)
- 1-254633: ジクロルトルエンの異性化方法 (東レ)
- 1-255531: 鮮度保持シート, 鮮度保持箱及びその製造方法並びにその製造装置 (長田宏泰)
- 1-257122: フッ素処理脱アルミニウム Y 型ゼオライト (三井石油化学)
- 1-258742: 接触分解用触媒及び接触分解法 (モービル オイル)
- 1-258743: ゼオライトの活性化法 (モービル オイル)
- 1-257124: 抗菌性アルミノケイ酸塩 (品川燃料, シナネンニューセラミック)
- 1-261219: A 型ゼオライトの製造法 (工業技術院長, 日本化学)
- 1-261220: 結晶性シリコーアルミノホスフェートの合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 1-261367: フェニルピリジン類の異性化法 (広栄化学)
- 1-261500: 洗剤組成物 (ユニリーバー ナームローゼ ベンノートシャープ)
- 1-262311: 排気浄化装置 (トヨタ自動車)
- 1-265053: フェニルアセトアルデヒドの製造方法 (ビーエーエスエフ)
- 1-268657: テルペン炭化水素の転化方法 (東ソー)
- 1-268681: ピロリジンの製造法 (旭化成)
- 1-272533: ニッケル含有ゼオライト触媒でオレフィンオリゴマー化する触媒および方法 (エクソンケミカルパテント)
- 1-272554: アミノエチルベンゼン類の製造方法 (出光興産)
- 1-272699: 漂白剤組成物 (ライオン)
- 1-274842: 接触分解用高平衡活性転化触媒 (モービル オイル)
- 1-275417: 結晶性変性シリカ及びその製法 (スナムプロゲッチ・エス・ペー・アー)
- 1-275545: 3-シクロアルケノンの製造方法 (新大協和石油化学)
- 1-275693: 三帯域水素化分解法 (アモコ)
- 1-278323: 無臭包材および無菌無臭包材の製造方法 (凸版印刷)
- 1-279853: メチル-ε-ブチルエーテルの一段階合成方法 (テキサコデベロップメント)
- 1-279859: 炭酸エステルの製造法 (ダイセル化学工業)
- 1-279993: 炭化水素の改質方法 (モービル オイル)
- 1-280541: エチレンガス吸収シート材 (富士加工紙)
- 1-283204: 抗菌性アルミノケイ酸塩 (品川燃料)
- 1-283239: アルキルフェノール類の製造方法 (出光石油化学)
- 1-502819 (特表): 沃素化置換芳香族化合物の製造方法 (イーストマン コダック)

1-502825 (特表) : 沃素化置換芳香族化合物の液相
異性化 (イーストマン コダック)

1-503127 (特表) : 低酸性度の耐火性酸化物で結合
したゼオライト触媒の製造方法 (モービル オイ
ル)

US Patent

US 4471114: Separation of mannose by selective adsorption on zeolitic molecular sieves (UOP)

US 4869733: Super-enriched oxygen generator (VBM)

US 4869735: Adsorbent for arsenic compound and method for removing arsenic compound from combustion gas (Mitsubishi Jukogyo)

US 4869803: Hydrocarbon conversion process for selectively making middle distillates (Union Oil)

US 4869806: Production of high viscosity index lubricating oil stock (Mobil)

US 4869807: Gasoline octane enhancement in fluid catalytic cracking process with split feed injection to riser reactor (Chevron Research)

US 4869843: High-density granular detergent composition (Kao Soap)

US 4870038: Olefin oligomerization with surface modified zeolite catalyst (Mobil)

US 4870192: Production of lactones and omega-hydroxycarboxylic acids (Mobil)

US 4870222: Alkylation/transalkylation process (UOP)

US 4870223: Catalytic process for the conversion of hydrocarbons (UOP)

US 4871396: Granular composition and dentifrice containing the same (Kao Soap)

US 4871426: Process for reprocessing waste material (Asea Brown Boveri)

US 4871444: Distillate fuel quality of fcc cycle oils (Mobil)

US 4871701: Alkali-free preparation of large pentasil crystals as coated catalysts and fully crystalline catalysts (BASF)

US 4871702: Ammonium activation of zeolites in the presence of gaseous ammonia (Mobil)

US 4871858: Method of producing formamide compounds (Japan Tobacco)

US 4872421: Method of enhancing mating in poultry (Ethyl)

US 4872968: Catalytic dewaxing process using binder-free catalyst (Mobil)

US 4872971: Progressive flow cracking of coal/oil mixtures with high metals content catalyst (Ashland Oil)

US 4873067: Zeolite ZSM-57 (Mobil)

US 4873097: Zeolites in poultry nutrition (Ethyl)

US 4873211: Cracking catalyst and process (Phillips Petroleum)

US 4873325: Process for the production of amides (UOP)

US 4873383: Method for selective isolation of dichlorobenzene (Hodogaya Chemical)

- US 4873385: Single zone oligomerization of lower olefins to distillate under low severity in a fluid bed with tailored activity (Mobil)
- US 4873387: Process for the isomerization of aromatics (UOP)
- US 4873389: Conversion of light olefins to gasoline using low-temperature catalyst regeneration (Mobil)
- US 4873392: Catalytic conversion of aqueous ethanol to ethylene (Concordia University)
- US 4874433: Methods of preparing encapsulated pigments (Degussa)
- US 4874503: Multiple riser fluidized catalytic cracking process employing a mixed catalyst (Mobil)
- US 4874504: pH control by bulky organic bases during noble-metal exchange of zeolite catalysts (Mobil)
- US 4874525: Purification of fluid streams containing mercury (UOP)
- US 4874590: Catalytic reduction of nitrogen oxides (UOP)
- US 4874729: Process for the preparation of modified zeolites (Shell Oil)
- US 4874730: Process for the preparation of modified zeolites (Shell Oil)
- US 4874731: Catalyst for the isomerization of aromatics (UOP)
- US 4874896: Process for the production of alkylamines (UOP)
- US 4874899: Preparation of unsaturated and saturated ketones (BASF)
- US 4876228: Zeolite modifications (Mobil)
- US 4876377: Alkylation of aromatic amines with olefins on partially dealuminated zeolites (Air Products and Chemicals)
- US 4876390: Process for separating dichlorodiphenylsulfone isomers (UOP)
- US 4876408: Alkylation process using a catalyst having an increased selectivity for monoalkylation (Union Oil)
- US 4876411: Modified crystalline aluminosilicate zeolite catalyst and its use in the production of lubes of high viscosity index (Mobil)
- US 4876412: Zeolite EU-2 (ICI)
- US 4876890: Moisture sensing apparatus and method (UOP)
- US 4877514: Carbo-metallic oil conversion process and catalysts (Ashland Oil)
- US 4877581: Catalyst for dewaxing hydrocarbon feedstock (Mobil)
- US 4877601: Adsorbent composition (Watney Combe Reid and Truman Ltd)
- US 4877921: Single zone oligomerization of olefins in a super-dense phase turbulent fluid bed (---)
- US 4879019: Hydrocarbon conversion process for selectively making middle distillates (Union Oil)
- US 4879056: Electric field dependent fluids (Board of regents for Univ. of Michigan)
- US 4879103: Composition and process for preparing ECR-30 (Exxon Research and Engineering)
- US 4879121: Zeolites in poultry feeding (Ethyl)

- US 4879405: Preparation of pentenoic esters (BASF)
- US 4879424: Conversion of alkanes to gasoline (Mobil)
- US 4879428: Upgrading lower olefins (---)
- US 4882039: Catalytic cracking of hydrocarbons with oxygen promoted alkali metal zeolite cracking catalyst (Mobil)
- US 4882040: Reforming Process (Mobil)
- US 4882307: Process for preparing noble metal-containing zeolites (Mobil)
- US 4882363: Process for the production of polyurethane foam moldings (Bayer)
- US 4880443: Molecular sieve oxygen concentrator with secondary oxygen purifier (US Air Force)
- US 4880521: Process for the cracking of feedstocks containing high levels of nitrogen (Union Oil)
- US 4880760: Dewaxing catalysts employing non-zeolitic molecular sieves (UOP)
- US 4880787: Cracking catalyst (Mobil)
- US 4880920: Process for separating ketoses from alkaline- or pyridine-catalyzed isomerization products (UOP)
- US 4884531: Operation of an internal combustion engine with a pre-engine reformer (Mobil)
- US 4885109: Quick-drying pack-type face-cleaning composition (Kao Soap)
- US 4885395: Preparation of alpha, beta-unsaturated ketones (BASF)
- US 4885421: Multistage reactor system for production of fuels (---)
- US 4885422: Catalytic process for the conversion of hydrocarbons (UOP)

— 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。

お知らせ

CMPC

INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON
CHEMISTRY OF MICROPOROUS
CRYSTALS

Second Circular

Sophia University
Tokyo, Japan

June 26-29, 1990

Organized by
Japan Association of ZeolitesInternational Symposium on Chemistry of
Microporous Crystals

The Organizing Committee extends a cordial invitation to participate in the International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals (CMPC) organized by the Japan Association of Zeolites. It will be held on June 26-29, 1990 at Sophia University, Tokyo.

Scope

The Symposium will be devoted to the chemistry and application of natural or synthetic crystalline materials having porous structures, such as zeolites, aluminophosphate-based molecular sieves, layered silicates, hydrotalcites, and zirconium phosphates. Non-crystalline materials having molecular sieving properties like molecular sieving carbon will also be included.

The major topics of the Symposium will be:

1. Crystal Chemistry
2. Synthesis and Modification
3. Adsorption and Diffusion
4. Intercalation and Crosslinking
5. Host-Guest Interactions
6. Ion Exchange
7. Catalysis
8. Technical Applications

Scientific Program

The Symposium will be formally opened at Sophia University (9th Floor, Central Library and Research Institute) at 10 AM on Wednesday, June 27, 1990. After the

official Opening Address, there will be an alternation of Plenary Lectures and Invited Papers and of Poster Presentations. The extended abstracts for poster presentations (2 pages, 1.5 line spacing on A4 or 8" × 11" size paper with margins of at least 2 cm, including references, tables and figures) must be received by Professor Inui by January 31, 1990.

Plenary Lectures

Wednesday, June 27

10:10-12:10

P.A. Jacobs (KUL)

Zeolites as Partial Oxidation Catalysts

D. Young and **M.E. Davis** (VPI)

Synthesis of VPI-5 and Thoughts on Crystallizing Other Extra-large Pore Molecular Sieves

Ruren Xu (Jilin U.)The Microporous Crystals of $M'M''O$ Type Compounds ($M'=Al, Ga$; $M''=P, As$)

15:20-18:00

M. Bülow (ZIPC)

Molecular Mobility of Single Components and Mixtures on Zeolites (Tentative)

K.-J. Chao and **S.-H. Chen** (National Tsing Hua U.)

NMR Studies of Cation Location in Zeolites

A. Alberti (U. of Ferrara)

Crystal Chemistry of Si-Al Distribution in Natural Zeolites

G.N. Kirov (Sofia U.)

Zeolite Formation from Volcanic Glasses (in Nature and Experiment)

Thursday, June 28

9:00-12:00

J. Weitkamp and **M. Neuber** (U. Stuttgart)

Shape Selective Reactions of Alkyl-naphthalenes in Zeolite catalysts

S.B. Hong, **S.J. Kim** and **Y.S. Uh** (KAIST)

Chemical Interactions of Aluminophosphate Molecular Sieves with Metal Oxides

M.L. Occelli (Unocal) and **S.L. Suib** (U. of Connecticut)

The Effects of Iron Impurities on the Cracking Properties of Pillared Clay

C. Naccache and **P. Meriaudeau** (CNRS)

Alkane Aromatization on H-ZSM-5 Catalysts; Effect of Ga, Pt, and Pt-Cu and Pt-Ca Bimetallic

Friday, June 29

15:05-17:45

R. Kumar and P. Ratnasamy (National Chemical Laboratory)

Synthesis and Characterization of Ferrisilicate Zeolites

H. Schulz, Zhao Siwei, and W. Bohringer (U. Karlsruhe)
Autocatalytic and Retarded Methanol Conversion on Zeolite H-ZSM5

B. Notari (ENI)

Titanosilicate—Selective Oxidation Catalyst

W.D. Haag (Mobil)

Kinetics and Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite Catalysts

A limited number (approx. 30) of **Invited Papers** will be presented with two parallel sessions on Thursday and Friday. **Poster Sessions** will be held on Wednesday and Thursday afternoon.

Language

English is the official language of the Symposium.

Proceedings

The Symposium Proceedings will be published as a hardbound book by Kodansha (main publisher), to be edited by T. Inui, S. Namba, and T. Tatsumi. This will contain plenary lectures and invited papers. Manuscripts of plenary lectures and invited papers in camera-ready format will be collected at the time of symposium and publication of the book is expected within 6 months of that date. All active participants will receive a copy of the book (cost included in the Registration Fee). A volume containing all lecture and poster abstracts will be available to all active participants at the Symposium.

Registration

General Participant	¥40,000
Accompanying Person	¥5,000
Student	¥15,000

The symposium registration fee will include the Welcome Party, the Banquet, and for General Participants and Students, the Symposium Proceedings.

Application of registration should be made by completing the Registration Form and sending it to Professor Inui by April 30, 1990. Registration fees for the overseas participants are accepted only on site. Please do not send the money. On-site registration facilities will be located in Sophia House (Jochi Kaikan) on Tuesday, June 26, from 5 to 7:30 PM and in Central Library and Research Institute, Wednesday, June 27, through Friday, June 29, from 8:30 AM to 5 PM. Payment must be made in full in Japanese yen. Neither checks (including

T/C) nor credit cards are accepted.

Application of registration of domestic participants should be accompanied by a remittance of registration fees to the Symposium account by using the enclosed transfer form.

Access to the Symposium Venue

Airport limousine buses operate every 10 min for Tokyo City Air Terminal (TCAT) taking 60 min from Tokyo International Airport, Narita. Sophia University (Jochi Daigaku 7-1, Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102) is located nearby Yotsuya Station (JR Chuo and Sobu Lines and Subway Marunouchi Line) in the central area of Tokyo.

General Schedule

Registration at the Symposium Desk:

Tuesday, June 26, from 5 to 7:30 PM on the 4th floor of Sophia House (Jochi Kaikan, Phone 03-238-3784).
Wednesday, June 27, through Friday, June 29, from 8:30 AM to 5 PM on the 9th floor of Central Library and Research Institute (Secretariat Rm 822, Phone 03-238-3292).

Welcome Party: Tuesday, June 26 at Sophia House (Jochi Kaikan) at 5:30 PM.

Scientific Program:

Wednesday, June 27, through Friday, June 29 on the 9th floor of Central Library and Research Institute.

Opening address will be delivered 10:00-10:10 AM, Wednesday, June 27.

Banquet: Thursday, June 28 at Square Kojimachi (6-6, Kojimachi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Phone 03-234-8739) at 6:30 PM.

Correspondence

Professor Tomoyuki Inui

Secretary, CMPC

Department of Hydrocarbon Chemistry

Kyoto University, Kyoto 606 Japan

Telex 5423115 ENG KU J

Phone & Facsimile 81-75-771-7285

(domestic 075-771-7285)

Key Dates

January 31, 1990	Deadline for extended abstract
February 28, 1990	Notice of acceptance
April 30, 1990	Deadline for registration
June 27, 1990	Symposium begins. Camera-ready manuscripts for Symposium Proceedings must be provided by this date.
December, 1990	Symposium Proceedings published.

Organizing Committee

H. Tominaga, The University of Tokyo (Chairman)
T. Inui, Kyoto University (General secretary)
A. Iijima, The University of Tokyo
E. Kikuchi, Waseda University
S. Namba, Tokyo Institute of Technology
Y. Nishimura, Catalysts and Chemicals Industries
Y. Ono, Tokyo Institute of Technology
K. Segawa, Sophia University
T. Tatsumi, The University of Tokyo
K. Tsutsumi, Toyohashi University of Technology
K. Usui, Mizusawa Industrial Chemicals
T. Yashima, Tokyo Institute of Technology

Note

First Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology is scheduled in Tokyo from July 1 to 5, 1990. For further details contact Prof. Makoto Misono, Department of Synthetic Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku Tokyo 113, Japan.

**INTERNATIONAL CONFERENCE
ON
ION EXCHANGE '91**

First Circular/Call for Papers

TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY
TOKYO, JAPAN

October 2 - 4, 1991

Organized by
JAPAN ASSOCIATION OF ION EXCHANGE
(JAIE)

INVITATION

The Organizing committee cordially invites you to attend International Conference on Ion Exchange which will be held from 2 October to 4 October, 1991 in Tokyo, Japan.

SCOPE

The scope of the conference is to provide a forum for discussions on recent research in ion exchange. The following fields of ion exchange will be involved.

Fundamentals
Synthesis of New Materials
Chromatography
Water Purifications
Environmental
Membrane
Hydrometallurgy
Separation Science and Technology

SCIENTIFIC PROGRAM

The conference consists of invited session lectures, oral and poster presentations in the relevant field of ion exchange.

Tentative list of invited speakers includes

A. Clearfield (Texas A & M Univ., USA)
E. Högfeldt (Royal Inst. Technol., Sweden)
M. Hudson (Univ. Reading, UK)
R. Kunin (USA)
J. T. McNulty (Rohm & Haas Co., USA)
R. Paterson (Univ. Glasgow, UK)

KEY DATES

April 30, 1990. Deadline for pre-registration
May 30, 1990. Distribution of second circular
September 30, 1990. Deadline for abstract of paper
April 30, 1991. Deadline for full paper
June 30, 1991. Deadline for registration

**国際会議に出席する大学院学生への
旅費援助のお知らせ**

本研究会では、若手研究者養成の一助にと考え、国際会議に出席する大学院在学中の学生会員に対して、旅費の一部を援助する制度を昨年度より発足させました。本年度より対象とする国際会議の幅を拡大いたしました。下記の条件を満たす希望者は、必要書類を添えてお申し込み下さい。

記

条件：会員であること。外国で開催される国際会議でゼオライトに関する発表を行なうこと。本人が講演者（ポスターを含む）であること。

旅費援助額：10～20万円

申し込み期日：会議開催日の3ヶ月前まで

申し込み先：〒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

審査に必要な書類：指導教官の推薦書、講演題名およびアブストラクト、本人がスピーカーであることを示す書類（採択決定通知、プログラムなどのコピー）。

ゼオライト研究会法人会員名簿

(平成2年1月現在)

旭化成工業(株)
旭硝子(株)
安達新産業(株)
出光興産(株)
イハラケミカル(株)研究所
エヌ・イーケムキャット(株)
大阪ガス(株)
奥多摩工業(株)
花王(株)
川崎製鉄(株)技術研究本部化学研究センター
栗田工業(株)
呉羽化学工業(株)
興亜石油(株)
(株)コスモ総合研究所
(株)シナネン・ニューセラミック
昭和シェル石油(株)
触媒化成工業(株)
神鋼リサーチ(株)
新大協和石油化学(株)四日市工場
新東北化学工業(株)
新日本製鐵(株)機械・プラント事業部
ジークライト(株)
住友化学工業(株)
住友金属鉱山(株)中央研究所
住友商事(株)
ゼネラル石油化学工業(株)
武田薬品工業(株)化学品事業部化成成品研究所
中央カオリン(株)
千代田化工建設(株)総合研究所
帝人油化(株)
デグサジャパン(株)

東ソー(株)
東北電力(株)総合研究所
東洋エンジニアリング(株)
東レ(株)
日東化学工業(株)
日本化学工業(株)
日本化学産業(株)
日本ケッチェン(株)
日本鋼管(株)中央研究所
日本鉱業(株)総合研究所
日本酸素(株)
日本石油(株)中央技術研究所
日本石油化学(株)
日本モービルカタリスト(株)
バイエルジャパン(株)
東日本機工(株)
富士石油(株)
富士デヴィソン化学(株)
保土谷化学工業(株)
丸善石油化学(株)
水沢化学工業(株)
三井鉱山(株)
三井石油化学工業(株)
三井造船(株)
三井東圧化学(株)
三菱化成(株)総合研究所
三菱石油(株)
三菱油化(株)
ヤマホ工業(株)
ユニオン昭和(株)
ライオン(株)

「ゼオライト」編集委員

瀬川 幸一（委員長 理事 上智大理工）	
成瀬 義弘（理事 川崎製鉄）	松田 剛（早大理工）
井上 武久（東レ）	大串 勉（触媒化成）
荻原 成騎（東大理）	菊地 英一（早大理工）
佐藤 洋（住友化学）	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. 7, No.1 平成2年3月1日発行

発行 ゼオライト研究会

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

印刷 技研プリント株式会社

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

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず