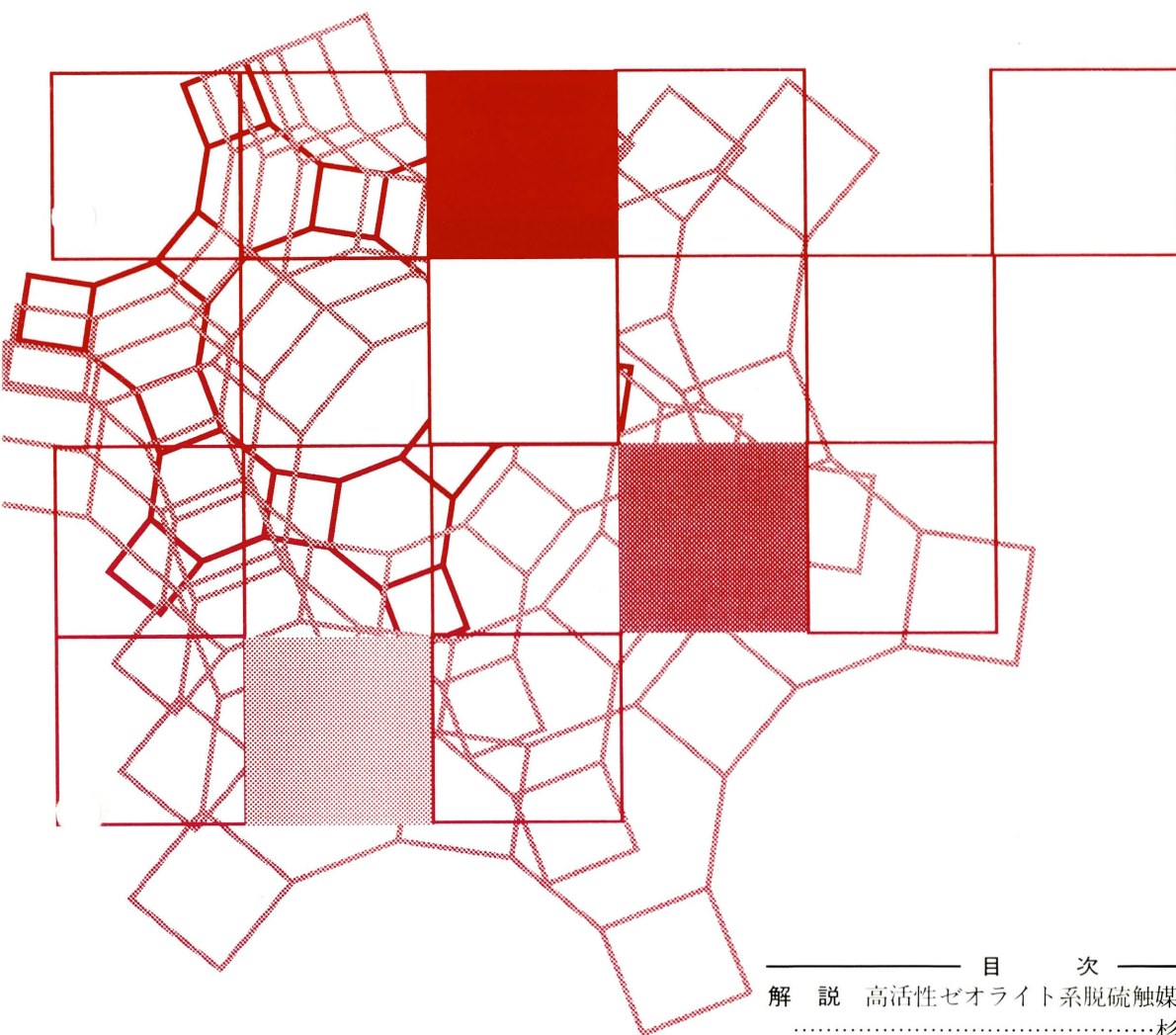


Vol.10
No. 3
1993

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTER

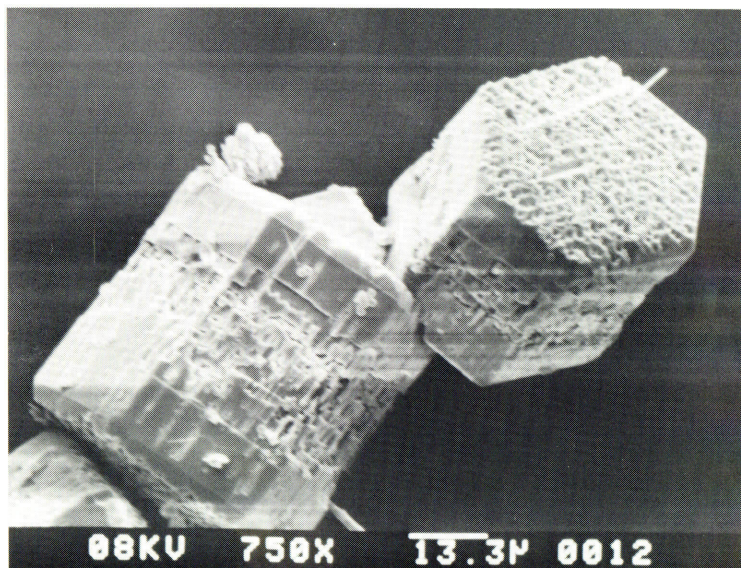


目 次

- 解 説 高活性ゼオライト系脱硫触媒の開発
.....杉岡正敏...121
- 解 説 セピオライトの触媒作用...北山淑江...133
- 解 説 層状粘土鉱物および層間化合物の
固体NMR.....林 繁信...140
- 解 説 Capillarity Phenomena and
Metal-Dielectric Interaction in Zeolite Channels
.....Valentin N. Bogomolov...148

ゼオライト研究会
Japan Association of Zeolite

文献紹介(157,158) お知らせ(160)
夏の学会から(161)
最近の公開特許から(162)



少量のFeが骨格置換されたFAPO-5

(提供：防衛大化学 横森慶信)

《解 説》

高活性ゼオライト系脱硫触媒の開発

杉 岡 正 敏

室蘭工業大学

ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、その結晶構造・表面性質および触媒作用は、他の物質系に比べて著しく明らかにされている。したがって、ゼオライトをベースとする触媒開発では、分子・原子レベルでの触媒設計が可能である。一方、脱硫反応の研究は近年の地球環境改善のための高活性脱硫触媒を開発するためにも極めて重要である。

著者らは、新規の高活性ゼオライト系脱硫触媒を開発するために、(1) 脂肪族チオールの脱硫化水素反応に有効なゼオライト触媒の活性点と反応機構、(2) チオフェンの水素化脱硫反応に有効なゼオライト触媒の活性点と反応機構、などを系統的に検討した。この結果、脂肪族チオールの脱硫化水素反応には、HYおよび金属イオン交換Y型ゼオライト(MeY)が有効であり、これらのゼオライトの酸点が活性点として作用することを明らかにした。また、チオフェンの水素化脱硫反応には水素還元したMeY (Me⁰Y)が有効であり、Me⁰Y上のB酸点と金属が協同的に作用することを明らかにした。

これらのゼオライト上での有機硫黄化合物の脱硫反応に関する系統的な研究から、強いブレンステッド酸性を有するゼオライト担体に高い水素化能を有する金属を高分散させた触媒が高い脱硫活性を示すという基本的な考え方が得られた。この考え方をさらに進め、次世代型の高活性ゼオライト系脱硫触媒として、USYゼオライトに貴金属であるRhを担持したRh/USY系脱硫触媒を開発することができた。

1. はじめに

近年、石油および石炭などの化石燃料の燃焼により排出する硫黄化合物および窒素化合物による地球規模での深刻な環境破壊が急速に進んでおり、地球環境保全の立場から硫黄および窒素化合物のより高度な除去技術の確立が最重要課題となっている。

石油化学工業では、水素化脱硫(HDS)プロセスにより石油中の硫黄化合物を水素と触媒を用いて除去し、クリーンな燃料油を製造している。しかし、地球環境保全のために、石油系燃料油のより一層のクリーン化に対する高性能脱硫触媒の開発が急務となっている。

石油の脱硫触媒として従来からアルミナ担持CoMo系触媒が使用されている。この系の触媒の脱硫活性発現機構および高活性化などに対しては多くの研究があり、すでに多くの優れた総説・解説などが発表されている^{1~10)}。

一方、CoMo/Al₂O₃触媒に代わる新規の脱硫触媒として窒化モリブデン^{11, 12)}、炭化モリブデン^{13, 14)}、シェブレル相¹⁵⁾、ヘテロポリ酸¹⁶⁾などの種々の触媒が考えられているが、ゼオライト系触媒にも高活性脱

硫触媒として大きな可能性があるものと考えられている^{17~38)}。著者らも以前から固体酸触媒^{39~50)}およびゼオライト触媒^{51~54)}上での脱硫反応の系統的な研究を行うと同時に、ゼオライトをベースとした高活性脱硫触媒の開発を目指してきた^{55~68)}。

そこで、以下に著者らがこれまで行ってきた高活性ゼオライト系脱硫触媒の開発の経緯を述べるとともに、これまでの研究から得られた知見を基礎にして、さらに高性能なゼオライト系脱硫触媒を設計するための一つの考え方について述べる。

2. ゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫反応^{51~54)}

ゼオライト系脱硫触媒を開発するためには、ゼオライト触媒上での有機硫黄化合物の脱硫反応に対する活性点と脱硫反応機構を明らかにする必要がある。そこで、著者らは有機硫黄化合物としてまず脂肪族チオール(RSH, Rはアルキル基)をとり上げ、この脂肪族チオールの脱硫化水素反応(RSH → R' + H₂S, R'はオレフィン)に対する有効な触媒の活性点と脱硫反応機構について検討した。

2.1 種々の触媒上でのエタントールの脱硫化水素反応⁵¹⁾

表1に種々の固体触媒によるエタントールの脱硫化反応を反応温度400℃で行った結果を示す。この結果、固体塩基であるCaO、ほぼ中性物質であるSiO₂はエタントールの脱硫化水素反応に対しては不活性であり、固体酸触媒であるSiO₂・Al₂O₃、Al₂O₃、固体リン酸(SPA)およびNaY、HY、MeYなどのゼオライトが触媒活性を示すことが明らかとなった。なお、エタントールの脱硫化水素反応に活性を示した触媒上での反応生成物はエチレンと硫化水素であったが、Al₂O₃上ではエチレンと硫化水素の他にエタントールの不均化反応も進行し、ジエチルスルフィドが生成した。このように固体塩基、中性物質はエタントールの脱硫化水素反応に対しては不活性であり、固体酸触媒が活性を示すことより、脂肪族チオールの脱硫化水素反応には固体酸触媒が有効であり、固体酸触媒の酸点が脱硫化水素反応の活性点として作用することが明らかになった。しかしながら、Al₂O₃の場合にみられるように、オレフィン、硫化水素の他に不均化生成物であるスルフィドも生成するので、固体酸触媒上の酸点の種類の違いにより、脱硫化水素反応の機構が異なることが明らかとなった。ゼオライト以外のそれぞれの固体酸触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応の機構はすでに他の文献に報告しているので³⁹⁻⁵⁰⁾、ここでは各々のゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応の機構と活性点について述べる。

2.2 HYゼオライト上でのエタントールの脱硫化水素反応⁵¹⁾

表1に示したように、プロトン型ゼオライトであるHYがエタントールの脱硫化水素反応に対して高い触媒活性を示すことが明らかとなった。そこで、エタントールの脱硫化水素反応に対するHYの活性点と反応機構に対して詳細に検討した。

図1に種々の温度で焼成したHYゼオライトによるエタントールの脱硫化水素反応に対する焼成温度と触媒活性との関係を示す。この結果、HYの焼成温度が上昇するにつれてHYの触媒活性が低下することがわかった。図中には種々の温度で焼成したHY上でのクメン分解反応の結果およびWardらが赤外吸収スペクトル法でもとめたHYの焼成温度とB酸量、L酸量の変化との関係(点線)も示した⁵¹⁾。

この結果、HYの焼成温度に対する脱硫化活性の変化はL酸量には無関係であり、クメン分解活性の変

Table 1 Catalytic activities of various solid catalysts for the cracking of ethanethiol at 400°C.

| Carrier gas flow rate=30 ml/min Volume of reactant pulse=2μl | | | |
|---|---------------------|----------------|------------------------------|
| Catalysts | Catalyst Weight (g) | Conversion (%) | Diethylsulfide Formation (%) |
| CaO | 0.10 | 0 | 0 |
| SiO ₂ | 0.10 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.01 | 58.8 | 26.6 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 0.10 | 23.3 | 0 |
| a) SPA | 0.10 | 43.8 | 0 |
| NaY | 0.10 | 47.4 | 0 |
| b) HY | 0.08 | 74.2 | 0 |
| b) ZnY | 0.01 | 75.6 | 0 |
| b) CoY | 0.01 | 89.1 | 0 |
| b) CdY | 0.01 | 74.3 | 0 |

a) Solid phosphoric acid.

b) % ion-exchanged (HY, ZnY : 78.6%, CoY : 71.4%, CdY : 75.2%).

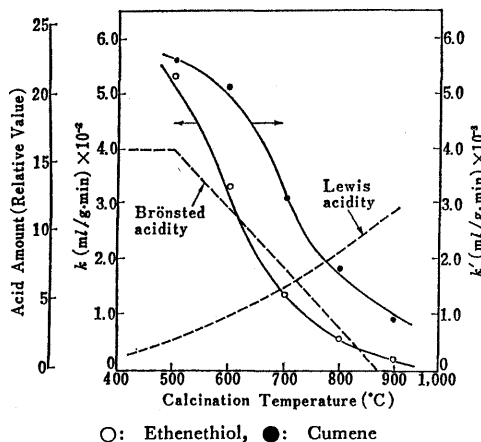
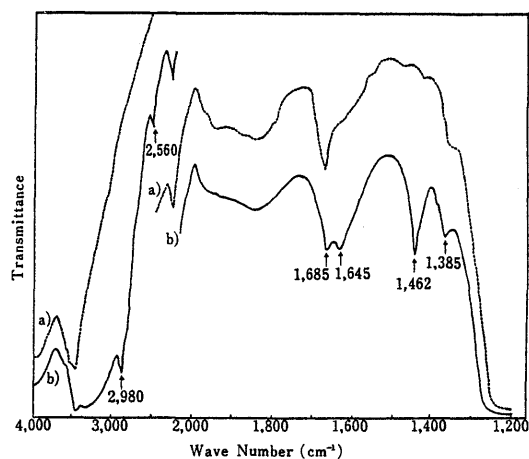


Fig. 1 Changes of activities of HY zeolite for the cracking of ethanethiol and cumene by the calcination temperature.

化およびB酸量の変化とよく対応していた。このことより、エタントールの脱硫化水素反応に対するHYの活性点はブレンステッド酸点であることが明らかとなった。さらに、HY上でのエタントールの脱硫化水素反応の機構を明らかにするために、HY上に吸着したエタントールの赤外吸収スペクトルを観察した。

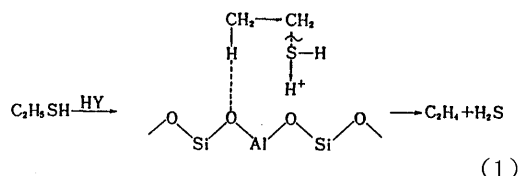
図2に400℃で真空排気したHYおよび室温でHY上に吸着したエタントールの赤外吸収スペクトルを示す。これよりエタントールは、HY表面上の酸性水酸基と強く相互作用して吸着し、反応中間体を形成することが明らかとなった。これらのことより、HY上でのエタントールの脱硫化水素反応は、



(a) Background, (b) Ethanethiol adsorbed on HY

Fig. 2 Infrared spectra of ethanethiol adsorbed on HY at room temperature.

以下の反応機構(スキーム I)に従って進行するものと考えられた。



Scheme I Dehydrosulfurization of ethanethiol over HY zeolite.

2.3 MeYゼオライト上でのエタンチオール の脱硫化水素反応⁵⁹⁾

種々の金属イオン交換ゼオライト (MeY) もエタンチオールの脱硫活性を示すことが明らかになった。しかしながら、表2に示すように MeY 中の金属イオンの種類によって触媒活性は大きく変化することが明らかとなった。表2にクメンの分解反応に対する MeY の触媒活性も示すが、エタンチオールの脱硫化水素反応に対する触媒活性とは相関関係は見られなかった。このことは、エタンチオールの脱硫化水素反応に対する MeY 触媒の活性点は HY の場合と異なり、B 酸点ではないことを示している。一方、MeY 中の金属イオンの電気陰性度 χ_i とエタンチオールの脱硫化水素反応に対する MeY の初期活性の対数 $\log k_i$ との関係を検討すると、図3に示すように χ_i と $\log k_i$ との間には火山型の活性序列が存在することが明らかとなった。このことから、MeY によるエタンチオールの脱硫化水素反応は、MeY 中の金属イオンに基づく L 酸点とゼオライト骨格の酸素

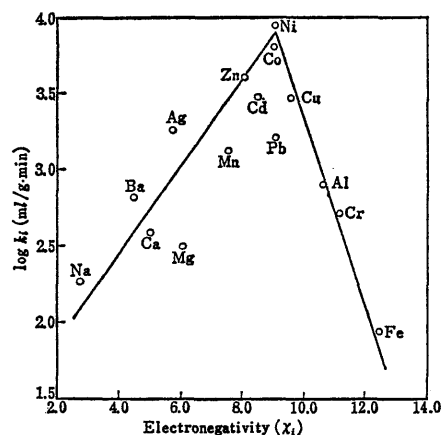
Table 2 Catalytic activities of various MeY zeolites for the cracking of ethanethiol at 400°C.

| Catalysts | % Ion-Exchanged | Electro-negativity χ_i | Activity k (ml/g·min) $\times 10^{-2}$ | |
|-------------------|-----------------|-----------------------------|---|----------|
| | | | $k_i^b)$ | $k_c^c)$ |
| NiY | 68.8 | 9.0 | 93.0 | 55.9 |
| CoY | 71.4 | 9.0 | 70.6 | 72.7 |
| ZnY | 78.6 | 8.0 | 42.6 | 101.0 |
| CdY | 75.2 | 8.5 | 32.3 | 18.5 |
| CuY | 77.3 | 9.5 | 32.2 | 45.7 |
| AgY | 93.9 | 5.7 | 18.4 | 46.3 |
| PbY | 90.6 | 9.0 | 22.8 | 0 |
| MnY | 69.3 | 7.5 | 13.4 | 28.1 |
| AlY | 82.1 | 10.5 | 8.0 | 3.3 |
| BaY | 79.5 | 4.5 | 7.0 | 0 |
| CrY | 98.3 | 11.2 | 5.2 | 0.6 |
| CaY | 73.8 | 5.0 | 4.1 | 20.4 |
| MgY | 69.2 | 6.0 | 3.2 | 31.2 |
| NaY | — | 2.7 | 1.9 | 0 |
| FeY ^{a)} | 92.9 | 12.6 | 0.9 | 0 |

a) Fe³⁺

b) Initial activity in the cracking of ethanethiol.

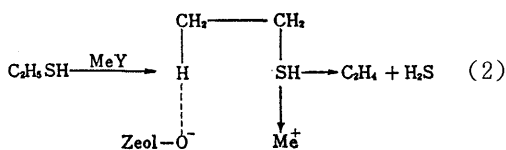
c) Initial activity in the cracking of cumene.

Fig. 3 Relationship between the electronegativity χ_i of metal ions in MeY zeolites and the logarithms of the initial activity of MeY in the dehydrosulfurization of ethanethiol at 400°C.

アニオンに基づく塩基点が協同的に作用し、以下に示す協奏反応機構(スキーム II)で進行するものと考えられた。

ここで、Zeol. -O⁻, Me⁺ はそれぞれ MeY 中の骨格構造および金属イオンを表す。

このように、ゼオライト触媒によるエタンチオールの脱硫化水素反応では、ゼオライトの種類が異なると反応に有効な活性点と反応機構は異なることが明らかとなった。



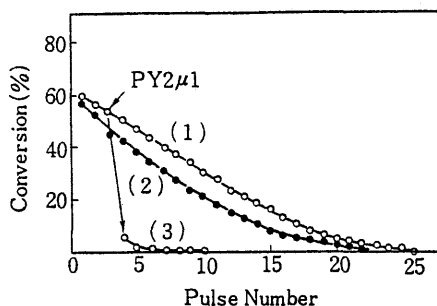
Scheme II Dehydrosulfurization of ethanethiol over MeY zeolite.

3. ゼオライト触媒上でのチオフェンの水素化脱硫触媒反応^{55~68)}

前章において、ゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応にはゼオライトの酸点が大きく関与しているが、酸点の種類が異なると反応機構も異なることが明らかとなった。そこで、つぎに石油の水素化脱硫反応のモデル反応として広く採用されているチオフェンの水素化脱硫反応に有効なゼオライト触媒の活性点と反応機構について詳細に検討した。

3.1 HYゼオライト触媒上でのチオフェンの分解反応⁵⁷⁾

著者らは、まず石油の水素化脱硫(HDS)反応のモデル化合物として広く採用されているチオフェンの分解反応に有効な触媒および活性点を検討した。すなわち、種々の固体酸触媒($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , SiO_2 , 固体リン酸, HY, NiSO_4 , AlF_3 , MoS_3 など)によるチオフェンの分解反応をヘリウム気流中で400℃で行った。この結果、ヘリウム気流中において、チオフェンの分解に活性を示した触媒は脱カチオン型ゼオライトであるHYのみであり、HYゼオライトがチオフェンの分解反応に有効な触媒であることが明らかとなった。そこで、HY型ゼオライトによるチオフェンの分解反応におけるHYの活性点および分解反応機構を詳細に検討した。パルス反応器を用いてHYゼオライトによるチオフェンの分解反応を400℃で行った結果、図4に示すようにHY上でのチオフェンの分解率はパルス回数の増加とともに減少し、最終的にはゼロになる傾向にあることがわかった。なお、HY上でのチオフェンの分解反応の生成物は硫化水素と微量の未同定の高沸点物のみであった。一方、活性低下したHYゼオライトを500℃で酸素中で焼成すると活性は再び回復したので、パルス回数による活性低下の原因はHY表面上への炭素質の沈着によるものであることが明らかとなった。さらに、分解反応の途中でピリジン注入すると図4に示すように分解活性は著しく低下した。



Cat. wt. = 0.10g, Carrier gas(He) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 4 Cracking of thiophene over HY zeolite at 400°C.

(1) Fresh HY, (2) HY regenerated by the calcination in O_2 stream at 500°C, (3) HY poisoned by pyridine.

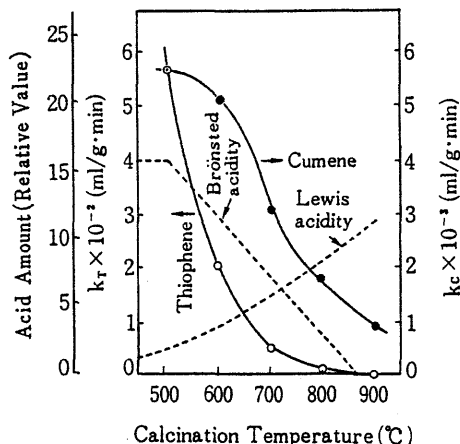
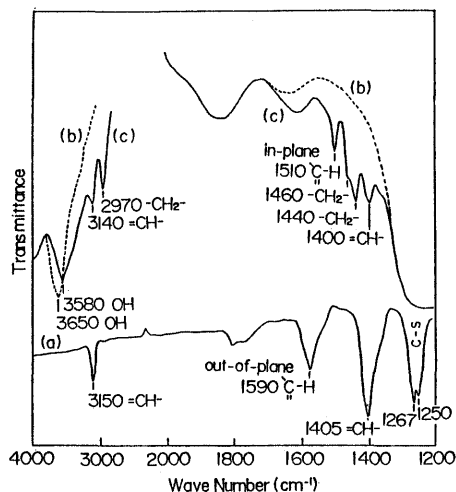


Fig. 5 Changes of activities of HY zeolite for the cracking of thiophene and cumene by the calcination temperature.

また、種々の温度で焼成したHYによるチオフェン分解反応を行った結果、HYの触媒活性は焼成温度が上昇するにつれて減少し、図5に示すように触媒活性はB酸点量とよく対応した。したがって、チオフェンの分解反応に対するHY触媒の活性点はB酸点であると考えられた。さらに、HYに吸着したチオフェンの赤外吸収スペクトルを観察したところ、図6に示すようにチオフェンはHY表面上の酸性水酸基と優先的に相互作用して吸着することが明らかとなった。また、HYにチオフェンを室温で吸着させた場合でも炭化水素成分に基づく吸収が観察されたので、室温においても吸着したチオフェンのC-S結合の一部が開裂し、炭化水素フラグメントを生

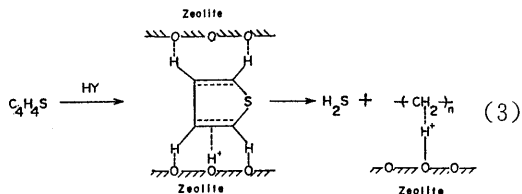


(a) Gas phase thiophene (b) Background of HY
(c) Thiophene adsorbed on HY at room temperature.

Fig. 6 Infrared spectra of thiophene adsorbed on HY zeolite.

成ることがわかった。以上の結果より、チオフェン環の C-S 結合を切断する HY 表面上の活性点は強い酸性水酸基すなわちプロトンであることが明らかとなった。

そこで、HY 表面でのチオフェンの分解反応の機構(スキームⅢ)をつぎのように考えた。



Scheme III Cracking of thiophene over HY zeolite.

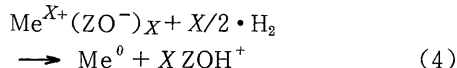
ここで、 $-(CH_2)_n$ は HY 表面に沈着する炭素質を表し、このものの一部が気相に脱離すると高沸点の生成物として観察される。

3.2 チオフェンの水素化脱硫反応に対する Me⁰Y ゼオライト触媒の活性⁵⁸⁻⁶¹⁾

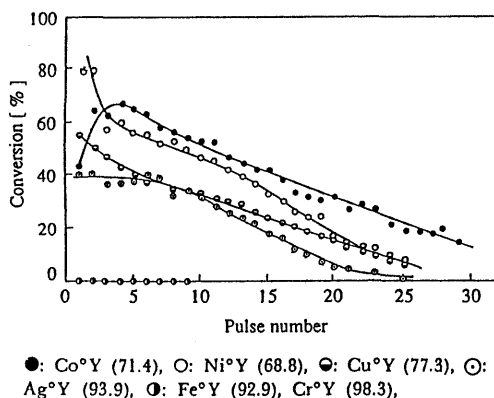
HY によるチオフェンの分解反応では HY 表面上の酸性水酸基がチオフェン環の C-S 結合を開裂するが、チオフェンの分解で生じた炭素質が B 酸点を被覆するので活性は速やかに低下する。そこで、沈着した炭素質を速やかに水素化して気相に脱離させると、活性低下は抑制されるはずである。活性低下を抑制するためには、HY 表面上に水素化能を有す

る金属または金属硫化物を担持し、炭素質となる前駆体を水素化すればよい。また、HY に担持する金属または金属硫化物は極力高分散していることが望ましい。

これらの条件を満たす触媒として、著者らは水素還元した金属イオン交換ゼオライト (MeY) に注目した。すなわち、MeY ゼオライトを水素還元すると、以下の反応式に従って酸性水酸基と高分散した金属微粒子が生成する。



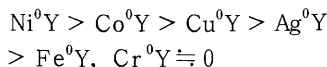
そこで、種々の金属イオンでイオン交換して調製した MeY ゼオライトを 500℃ で焼成し、パルス反応器を用いて 450℃ で水素還元してチオフェンの HDS 反応を行った。結果を図 7 に示す。



Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(H_2) flow rate = 30 ml/min.

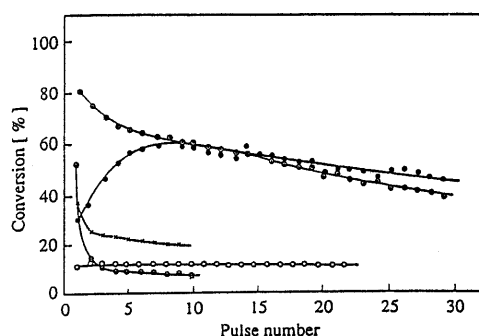
Fig. 7 Catalytic activities of Me⁰Y zeolites for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C. Numbers in parentheses represent the percentage of ion-exchange of MeY.

この結果、チオフェンの HDS 反応に対する水素還元した MeY (Me⁰Y) の活性の序列は、



の順であり、予想通り高い水素化能を有している Ni でイオン交換した Ni⁰Y 触媒が高い HDS 活性を示すことがわかった。

また、図 8 に Ni⁰Y (700) 触媒(カッコ内の数値は焼成温度)によるチオフェンの水素化脱硫反応を示すが、Ni⁰Y (700) は Co⁰Y (600)、市販の CoMo/Al₂O₃ 系脱硫触媒、無定形のシリカ・アルミナに担持した Ni および Mo 触媒よりも高活性であること



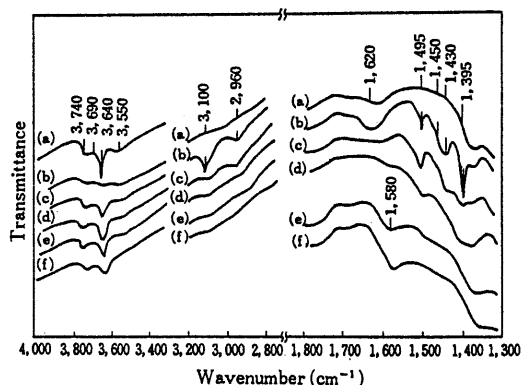
Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas(H₂) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 8 Comparison of catalytic activity of Ni⁰Y zeolite with those of various kinds of catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C.

がわかった。また、反応の途中で塩基性物質であるピリジン₂μl注入するとNi⁰Y触媒の脱硫活性は完全に消失した。このことより、Ni⁰Y触媒によるチオフエンの水素化脱硫反応には触媒の酸点が大きく関与していることが明らかとなった。また、Ni⁰Y触媒によるチオフエンの水素化脱硫反応では、パルス回数に対して活性が徐々に低下する傾向にある。しかし、NiYの焼成温度を上昇して酸性質を減少させるか、またはNi⁰YにCVD法によりMo(CO)₆を用いてMoを少量担持して水素化能を向上させれば、活性低下をある程度抑制することが可能であることも明らかとなった^{58, 63)}。

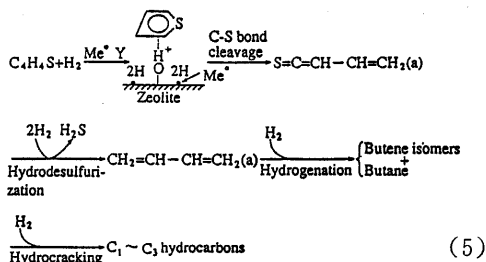
3.3 Me⁰Y触媒上でのチオフエンの水素化脱硫反応機構⁶⁰⁾

Me⁰Y触媒上でのチオフエンのHDS反応の機構を明らかにするため、Ni⁰Y触媒上に吸着したチオフエンの赤外吸収スペクトルを観察した。結果を図9に示す。NiYゼオライトを水素還元すると(4)式に従ってNi⁰Y表面に酸性水酸基が生成することがわかる。還元処理したNi⁰Yにチオフエンを吸着させると、HYにチオフエンを吸着させた場合と同様に、酸性水酸基とチオフエンが強く相互作用し、チオフエン環のC-S結合の一部が開裂し、炭化水素種を生成することがわかった。また図9のスペクトルを詳細に解析すると、チオフエンはNi⁰Y表面に平面上で吸着し、反応中間体としてS=C=CH-CH=CH₂なる化学種を生成することが明らかとなった。



(a) NiY reduced at 450°C for 2 h. Ni⁰Y after thiophene adsorption at room temperature followed by evacuation at (b) room temp., (c) 120°C, (d) 200°C, (e) 300°C, (f) 400°C

Fig. 9 Infrared spectra of thiophene adsorbed on Ni⁰Y zeolite.



Scheme IV Hydrodesulfurization of thiophene over Me⁰Y zeolite.

これらの結果を総合して、Me⁰Yゼオライト触媒上でのチオフエンのHDS反応機構をスキームⅣのように考えた。

この機構において、チオフエンはB酸点上に吸着し、水素は金属硫化物に吸着してHDS反応が進行する。すなわち、チオフエンのHDS反応に対してMe⁰Y触媒は二元機能触媒として作用する。また、

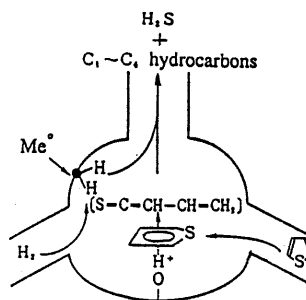


Fig. 10 A mechanistic model of hydrodesulfurization of thiophene by Me⁰Y zeolite.

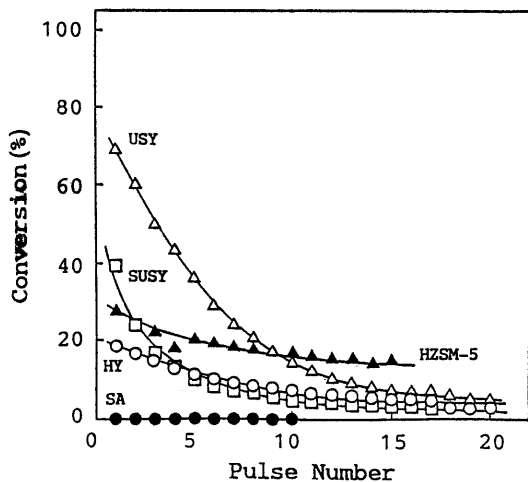
HDS反応中において、 Me^0Y 中の金属は金属硫化物に変化し、スーパーケージ内に高分散しているものと考えられる。したがって、 Me^0Y 触媒によるチオフェンのHDS反応は模式的に図10のように表現することができるものと考えられる。

4. 次世代型高活性ゼオライト系脱硫触媒の調製^{64)~68)}

Me^0Y 触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応の研究から、チオフェンの水素化脱硫反応には高い酸性質と高い水素化能の両機能を有する触媒が有効であることが明らかとなった。すなわち、高活性なゼオライト系脱硫触媒を開発するためには、高い酸性質を有するゼオライトに高い水素化能を有する金属を高分散担持すればよい。そこで、 Me^0Y よりもより高活性な次世代型のゼオライト系脱硫触媒を開発するために、HY以外の種々のH型ゼオライトのチオフェンの分解活性を検討し、チオフェンの分解に有効なゼオライト系脱硫触媒の担体の探索を行った。

4.1 種々のプロトン型ゼオライトのチオフェン分解活性⁶⁴⁾

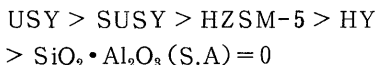
次世代型の高活性ゼオライト系脱硫触媒に有効なゼオライト担体を開発するために、パルス反応器を用いて反応温度400℃で種々のH型ゼオライト(HY, USY, SUSY, HZSM-5, HMorなど)のチオフェン分解活性を検討した。結果を図11に示す。この結果、いずれのH型ゼオライトもチオフェンの分



Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas(He) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 11 Catalytic activities of various H-zeolites for the cracking of thiophene at 400°C.

解反応に活性を示し、初期活性の序列は



であり、酸性質が高く細孔径の大きなUSYが最も高い分解活性を示した。なお無定形のアルミノシリケートであるシリカアルミナ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, S.A)は活性を示さなかった。また、これらのH型ゼオライトによるチオフェンの分解反応の生成物はいずれも主として硫化水素であり、未知の高沸点物も微量生成した。

表3にこれらのH型ゼオライトによるチオフェンの分解とクメンの分解活性の結果を示すが、USYはチオフェンおよびクメンの分解に対して高い活性を示した。このことから、USYはチオフェンを分解するのに十分な酸性質を有しており、次世代型の高活性ゼオライト系脱硫触媒の担体としてはUSYが最も適していると考えられた。

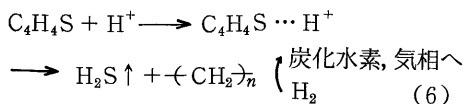
Table 3 Catalytic activities of various H-zeolites for the cracking of thiophene and cumene at 400°C.

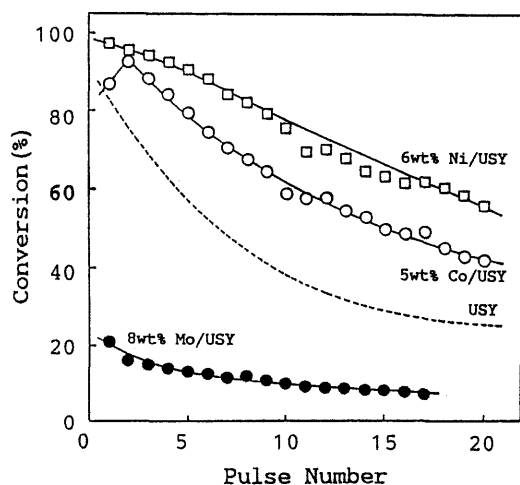
Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas(He) flow rate = 30 ml/min.
Thiophene injection = 2 μl

| Catalyst | Conversion (%) | |
|--|----------------|--------|
| | Thiophene | Cumene |
| USY | 82.0 | 100.0 |
| SUSY | 53.7 | 100.0 |
| HY | 19.6 | 95.4 |
| H-Mordenite | 11.6 | 64.3 |
| HZSM-5 | 9.8 | 94.8 |
| $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.6 | 51.9 |

4.2 遷移金属 / USY触媒のHDS活性

USYによるチオフェンの分解反応では、USY表面上のB酸点がチオフェン環のC-S結合を開裂する活性点として作用する。しかし、チオフェンの分解で生じた炭素質がB酸点を被覆するので、活性はパルス回数の増加とともに速やかに低下する。そこで、 Me^0Y の場合と同様に、沈着した炭素質を速やかに水素化して炭化水素として気相に脱離させると活性低下は抑制されるはずである。活性低下を抑制するためにはUSY表面上に水素化能を有する金属または金属硫化物を担持し、炭素質となる前駆体($-\text{CH}_2-\text{n}$)を水素化すればよい。





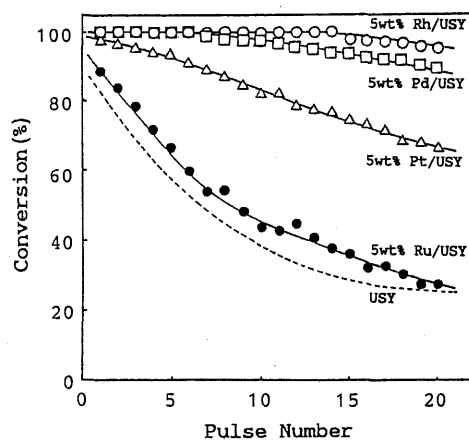
Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas(H_2) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 12 Catalytic activities of transition metal/USY for the hydrosulfurization of thiophene at 400°C.

そこで、USYにNi, Co, Moなどの遷移金属を含浸法で5~8 wt%担持した触媒を調製し、それらの触媒のHDS活性を検討した。結果を図12に示す。これより、Co, Niを担持したUSYではUSY単独よりもHDS活性は向上するが、Moを担持したものはUSY単独よりも活性は低下した。Mo/USYではUSYよりも低活性なのは、Moの酸化物重合体がUSYの酸点を覆ってしまうためであると考えられる。Ni/USY, Co/USYではUSYよりもHDS活性は向上するが、パルス回数に対する活性低下を十分に抑制することができなかった。この原因は、Ni/USY, Co/USYでは担体であるUSYの酸点は十分に強く、チオフェン環は速やかに分解するが、分解で生じた炭素質を速やかに水素化するための活性が十分でないためと考えられる。したがって、USYに担持する金属の水素化活性が十分に高ければ、高い初期活性を維持することができるものと考えられる。

4.3 貴金属/USY系触媒のHDS活性

そこで、つぎに遷移金属よりも水素化能の高い金属を担持する目的で、USYにPd, Pt, Rh, Ruなどの貴金属を5wt%担持した触

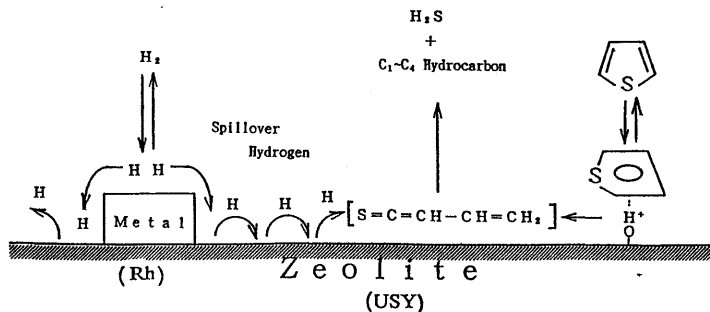


Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas(H_2) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 13 Catalytic activities of noble metal/USY for the hydrosulfurization of thiophene at 400°C.

媒を調製し、そのHDS活性を検討した。この結果を図13に示す。これより、USYにRuを担持した触媒ではUSYよりもHDS活性は向上しなかったが、Pd, Pt, Rhを担持した触媒ではパルス回数に対する活性低下は著しく抑制された。とくにRh/USY触媒が高い活性と比較的安定な活性を示した。この原因はUSY上でチオフェンが分解して生成した炭素質前駆体がRh上で解離した水素原子によって速やかに水素化され、炭化水素として気相に脱離するためと考えられる。すなわち、Rh/USY上でのチオフェンのHDS反応の機構は、先に示したNi⁰/Y上でのHDS反応と類似した以下の反応機構(スキームV)で進行するものと考えられる。

この機構において、チオフェンはUSYのB酸点

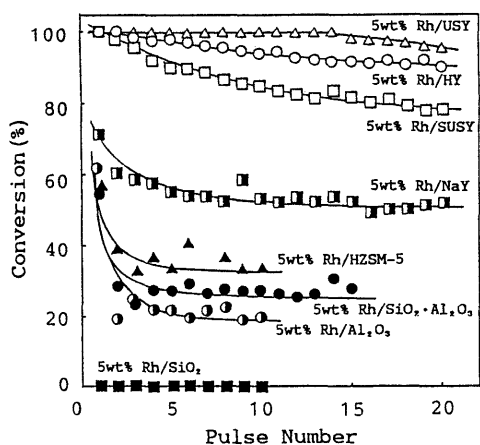


Scheme V Hydrosulfurization of thiophene over Rh/USY catalyst.

上に吸着して中間体を形成する。一方、水素はRh上で解離し、スピルオーバー水素となり中間体を攻撃してHDS反応が進行する。すなわち、Rh/USY触媒はチオフェンのHDS反応に対して、 Ni^0Y の場合と同様に二元機能触媒として作用しているものと考えられる。したがって、強い固体酸性をもつゼオライトと強い水素化能をもつ金属の組み合わせが高いHDS活性を示すことが確かめられた。

4.4 Rh/USY触媒のHDS活性

図14に種々のゼオライトにRhを担持した触媒のHDS活性を示すが、予想通り高い酸性質をもつUSYに高い水素化能をもつRhを担持したRh/



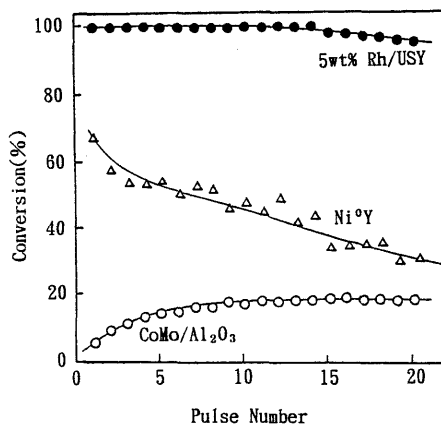
Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(H_2) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 14 Catalytic activities of Rh supported on zeolites and metal oxides for the hydrodesulfurization at 400°C.

USY触媒がチオフェンのHDS反応に対して最も高い活性を示すことが明らかとなった。

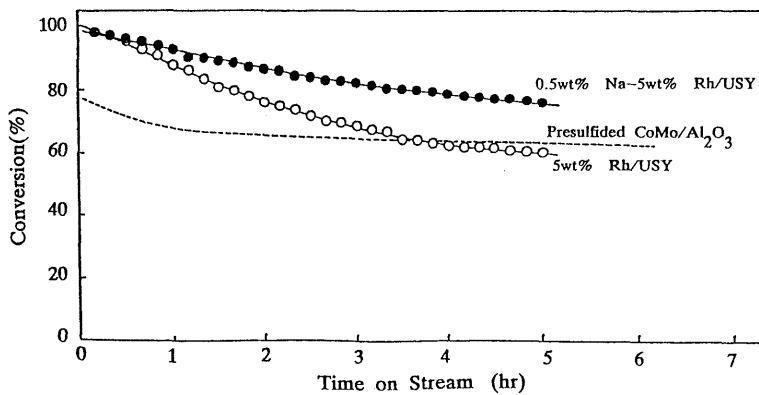
このように、これまでに調製したゼオライト担持金属触媒のうちでRh/USY触媒がチオフェンのHDS反応に対して最も高い活性と持続性を示すことが明らかとなった。そこで、Rh/USY触媒の活性を市販の $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒と比較した。この結果、図15に示すようにRh/USYは Ni^0Y および $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒よりも著しく高いHDS活性を示すことが明らかとなった。

さらに、流通式反応装置を用いてRh/USYのHDS活性を硫化処理した $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のHDS活性と比



Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(H_2) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 15 Comparison of catalytic activities of Rh/USY with Ni^0Y and commercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C (Pulse reactor).



$\text{W/F} = 37.9 \text{ g. hr/mol}$, $\text{H}_2 / \text{Thiophene} = 30$

Fig. 16 Comparison of catalytic activities of Rh/USY and Na-Rh/USY zeolites with commercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C (Flow reactor).

較した。この結果、図 16 に示すように流通式反応装置においても Rh/USY は CoMo/Al₂O₃ 触媒よりも高い活性を示すことがわかった。しかしながら、Rh/USY 触媒の HDS 活性は反応時間とともに徐々に低下し、約 5 時間後には CoMo/Al₂O₃ 触媒と同程度の活性となった。この原因は Rh/USY 触媒の酸点がチオフェンの HDS 反応には必要であるが、その酸点は必要以上に強すぎて炭素質の沈着も促進するためと考えられた。そこで Rh/USY の酸性質をある程度低下させる目的で、Rh/USY 触媒にアルカリ (NaOH) を 0.5 wt% 添加した触媒を調製した。その結果、図 16 に示すように、アルカリを添加した Rh/USY 触媒の HDS 活性はアルカリ未添加のものと同程度であるが、未添加の触媒よりも HDS 活性の持続性は大きく改善されることが明らかにになった。

このように、アルカリの添加によって Rh/USY の高い活性を保ったまま触媒の寿命を改善することをすることが明らかとなった。したがって、Rh/USY 触媒の酸性質と水素化能をさらに精密に制御することによって、より高活性、高寿命の脱硫触媒を調製することができると考えられる。

これらのことより、アルカリを添加した Rh/USY 触媒は、次世代型の高活性脱硫触媒として大きな可能性を有しているものと考えられる。

5. おわりに

ゼオライト触媒上での脂肪族チオール、チオフェン、チオエーテルの脱硫化水素反応とチオフェンの分解反応に有効な活性点と反応機構について検討したところ、いずれの反応に対してもゼオライトの酸点が活性点として作用していることが明らかとなった。また、Me⁰Y 上でのチオフェンの水素化脱硫反応には、ゼオライトの B 酸点とゼオライト上に高分散担持された金属とが協同的に作用することが明らかになった。すなわち、チオフェンの水素化脱硫反応に対して Me⁰Y は、二元機能触媒として作用する。この基本的考え方をさらに進め、高い酸性質を有するプロトン型ゼオライト (USY) に水素化能の高い貴金属 (Rh) を高分散担持した触媒が高活性を示すことを明らかにし、高活性な Rh/USY 系脱硫触媒を開発することができた。

このように、ゼオライトを素材とする脱硫触媒の開発では、分子・原子レベルでの触媒調製が可能であり、高活性脱硫触媒の設計に対しても一つの指針を与えることができることを明らかにした。

今後は、ゼオライト系脱硫触媒の研究で得られた知見を基礎にして、より高活性・高機能性の脱硫触媒を精密設計することが重要であろう。

文 献

- 1) J. B. Mckinley, *Catalysis* (P. H. Emmett, ed), **5**, 405 (1957).
- 2) S. C. Schuman, H. Shalt, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 245 (1970).
- 3) G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *AIChE J.*, **19**, 417 (1973).
- 4) R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31**, 1 (1989).
- 5) 加部利明, 触媒, **31**, 171 (1989).
- 6) 西嶋昭生, 触媒, **31**, 177 (1989).
- 7) 山田宗慶, 触媒, **31**, 519 (1989).
- 8) 高塚 透, 和田幸隆, 触媒, **33**, 306 (1991).
- 9) 瀬川幸一, 触媒, **34**, 33 (1992).
- 10) 杉岡正敏, 表面, **30**, 972 (1992).
- 11) E. J. Markel, J. W. Van Zee, *J. Catal.*, **126**, 643 (1990).
- 12) 永井正敏, 宮尾敏広, 触媒シンポジウム“新時代を迎えた脱硫技術”要旨集, p. 33 (1991).
- 13) 穴戸康行, 杉岡正敏, 石油学会第 36 回研究発表会要旨集, p. 1 (1991).
- 14) 佐藤康之, 石 玉林, 山田宗慶, 石油学会第 35 回研究発表会要旨集, p. 188 (1990).
- 15) G. L. Schrader, M. E. Ekman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **50**, 41 (1989).
- 16) A. Spojakina, S. Damayanova, N. Kostova, T. Yurieva, T. Shochreava, *Abst. of TOCAT-1*, p. 195 (1991).
- 17) P. B. Wells, *J. Catal.*, **19**, 372 (1970).
- 18) 永井正敏, 瓜本英雄, 崎川範行, 日本化学会誌, **No. 2**, 356 (1975).
- 19) 永井正敏, 小幡真雄, 山田 翠, 崎川範行, 日本化学会誌, **No. 6**, 956 (1976).
- 20) A. N. Vysotskii, N. A. Chuikova, V. G. Lipvich, *Kinet. & Catal.*, **18**, 1345 (1977).
- 21) M. L. Vrint, C. G. Gachet, L. de Mourgues, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 219 (1980).
- 22) C. S. Brooks, *Surf. Technol.*, **10**, 397 (1980).
- 23) K. E. Givens, J. G. Dillard, *J. Catal.*, **86**, 108 (1984).
- 24) N. Davidova, P. Kovacheva, D. Shopov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **24**, 659 (1985).
- 25) T. G. Harvey, T. W. Matheson, *J. Catal.*, **101**, 253 (1986).
- 26) R. Cid, F. Orellana, A. L. Agudo, *Appl. Catal.*, **32**, 327 (1987).
- 27) A. Corma, M. I. Vazquez, A. Bianconi, A. Clozza, J. Garcia, O. Pallota, J. M. Cruz, *Zeolites*, **8**, 464 (1988).
- 28) Y. Okamoto, A. Maezawa, H. Kane, T. Imanaka, *J. Mol. Catal.*, **52**, 337 (1989).
- 29) A. Ezzamarty, E. Catherine, D. Cornet, J. F. Hemidy, A. Janin, J. C. Lavalley, J. Leglise, P. Meriaudeau, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1025 (1989).

- 30) S. Gobolos, M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, M. Lacroix, J. L. Portefaix, M. Vrint, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **50**, 243 (1989).
- 31) A. V. Vysotskii, V. I. Kistinev, Y. G. Khaibulin, K. E. Khva, V. V. Chenets, F. K. Shmidt, L. D. Konoval'chikov, *Neftkhimiya*, **30**, 78 (1990).
- 32) R. Cid, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, *Zeolites*, **10**, 95 (1991).
- 33) M. Laniecki, W. Zmierczak, *Zeolites*, **11**, 18 (1991).
- 34) P. Kovacheva, N. Davidova, J. Novakova, *Zeolites*, **11**, 54 (1991).
- 35) S. M. Kranopolskaya, A. V. Vysotskii, M. A. Lure, A. O. Turakulova, *Kinet. & Catal.*, **32**, 1267 (1991).
- 36) C. L. Garcia, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2669 (1992).
- 37) C. Pereira, D. J. Parrillo, G. Kokotailo, R. J. Gorte, Extended Abst, 9 IZC., A14 (1992).
- 38) A. Spojakina, N. Kostova, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **57**, 2509 (1992).
- 39) 杉岡正敏, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **73**, 2172 (1970).
- 40) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **73**, 2176 (1970).
- 41) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **74**, 129 (1971).
- 42) 杉岡正敏, 平野稔幸, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **9**, 1597 (1972).
- 43) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **3**, 471 (1973).
- 44) M. Sugioka, K. Aomura, *Intern. Chem. Eng.*, **13**, 755 (1973).
- 45) M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **15**, 136 (1973).
- 46) M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **17**, 51 (1975).
- 47) 鎌中隆義, 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **7**, 1156 (1976).
- 48) T. Kamanaka, M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **19**, 41 (1977).
- 49) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, *J. Catal.*, **52**, 531 (1978).
- 50) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **8**, 1153 (1978).
- 51) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **3**, 471 (1973).
- 52) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **7**, 1279 (1973).
- 53) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **18**, 14 (1976).
- 54) T. Kamanaka, M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **19**, 41 (1977).
- 55) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, *Prepri. Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **24**, 740 (1979).
- 56) M. Sugioka, K. Aomura, *Prepri. Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **25**, 245 (1980).
- 57) M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Fac. Eng., Hokkaido Univ.*, No. **99**, 79 (1980).
- 58) M. Sugioka, K. Aomura, *Sekiyu Gakkaishi*, **26**, 216 (1983).
- 59) M. Sugioka, M. Sasaki, K. Aomura, *Sekiyu Gakkai-shi*, **26**, 221 (1983).
- 60) M. Sugioka, M. Sasaki, K. Aomura, *Sekiyu Gakkai-shi*, **26**, 362 (1983).
- 61) 杉岡正敏, 佐々木光祐, 青村和夫, 石油学会誌, **26**, 477 (1983).
- 62) M. Sugioka, *Sekiyu Gakkaishi*, **33**, 280 (1990).
- 63) M. Sugioka, Y. Takase, K. Takahashi, *Proc. of JECAT '91*, p. 224 (1991).
- 64) 前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏, 第10回環境触媒フォーラム予稿集, p. 23 (1992).
- 65) 前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏, 第39回研究発表会予稿集, p. 44 (1992).
- 66) 前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏, 石油学会第40回研究発表会予稿集, p. 54 (1993).
- 67) M. Sugioka, C. Tochiyama, F. Sado, and N. Maesaki, Abstract of 4th Japan-Korea Catalyst Symposium, p. 53 (1993).
- 68) M. Sugioka, C. Tochiyama, F. Sado, and N. Maesaki, *Proc. of 3rd IUMRS Intern. Conf. on Advanced Materials* (1993).

Development of Highly Active Zeolite-Based Hydrodesulfurization Catalysts

Masatoshi SUGIOKA

Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology,
27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050.

Zeolites are aluminosilicate crystallines and their crystal structure, surface nature and catalytic properties, etc. are well defined in comparison with other solid materials. By these reasons, the catalyst design based on molecular or atomic levels is possible for the development of zeolite-based highly active catalysts. On the other hand, the investigation of catalytic desulfurization is an important subject for the development of highly active hydrodesulfurization catalysts to produce environmental friendly super clean fuels.

The authors have systematically investigated the active sites and reaction mechanisms in the dehydrosulfurization of aliphatic thiols and hydrodesulfurization of thiophene over various zeolites in order to develop highly active zeolite-based hydrodesulfurization catalysts. We revealed that the acid sites of HY and MeY zeolites act as the active site for the dehydrosulfurization of aliphatic thiols. In the hydrodesulfurization of thiophene over zeolites, the reduced MeY zeolites (Me^0Y) were effective for the hydrodesulfurization of thiophene and both Brönsted acid sites and metal particles on Me^0Y zeolites act as active sites for the hydrodesulfurization of thiophene. From our systematic studies concerning these catalytic desulfurization reactions over zeolites, a general rule was derived that the combination of strong Brönsted acid sites and highly dispersed metal particles with high ability for hydrogenation on zeolites provide high catalytic activity for the hydrodesulfurization of organic sulfur compounds. On the basis of this rule for the development of highly active hydrodesulfurization catalysts, we could develop much more active Rh/USY catalyst than commercial CoMo/ Al_2O_3 catalyst as second generation highly active zeolite-based hydrodesulfurization catalysts.

Key words: Catalyst development, Zeolites, High activity, Hydrodesulfurization, Thiol, Thiophene.

《解 説》

セピオライトの触媒作用

北 山 淑 江

新潟大学工学部化学システム工学科

セピオライトは繊維状のマグネシウムけい酸塩からなる粘土で、理想的な化学式は $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{90}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ と記されている。この粘土には、繊維軸方向にそって断面積 $1.35 \times 0.67 \text{ nm}^2$ の筒状のトンネルが存在する。トンネル内には沸石水とトンネル壁のマグネシウムイオンに直接配位した配位水が存在する。2分子の水の配位によりトンネル壁のマグネシウムイオンは六配位八面体となっている。加熱によりまず、沸石水が脱離し、さらに加熱温度を高くすると2分子の配位水のうち一分子だけ失われた状態でルイス酸点が生じ環化縮合反応にたいして形状選択的触媒となる。トンネル壁の Mg^{2+} は遷移金属イオンと置換することができる。この置換可能な性質は石油の脱金属に利用されている。遷移金属置換セピオライトは脱硫触媒として有効であり、金属置換により生じた塩基性の活性点は、この触媒に酸塩基両機能触媒としての機能をもたせることができる。セピオライトは超微粒子金属触媒の担体としても使われている。

1. 序 論

セピオライトの名称はギリシャ語の‘σπηλιτα(コウイカ)’に由来し、この鉱物がイカの甲に似て多孔質で軽いことによるとされている。海泡石とか山皮とも呼ばれる。粘土鉱物のなかでは特異な構造をもち、一定の大きさの細孔を有するという点ではゼオライトに似ているが結晶構造は大きく異なる。セピオライトのもつ特殊な結晶構造とそれに由来する物性については種々の方向から研究されてきた。ここでは触媒への応用を中心に紹介することにする。

2. 結晶構造と脱水過程

セピオライトは MgO_6 の六配位八面体シートが上下から SiO_4 四面体シートに挟まれた2:1型のマグネシウムけい酸塩粘土鉱物であり、理想化学式は $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{90}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (以下 Sep $4\text{H}_2\text{O}$ $n\text{H}_2\text{O}$ と略記する) で表される。Fig. 1の結晶構造にみられるように繊維軸(c軸)にそってトンネルが存在する¹⁾。トンネルの断面積をトンネル表面の酸素の中心位置間距離で表すと $1.35 \times 0.67 \text{ nm}^2$ となる。トンネル壁の Mg^{2+} には2分子の水が配位し、六配位八面体構造を形成している。これを配位水または結合水と称し、解離しないのでセピオライトはブレンステッド酸性は示さない²⁾。トンネル内面の SiO_4

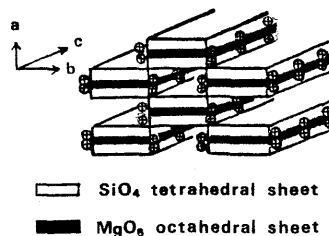
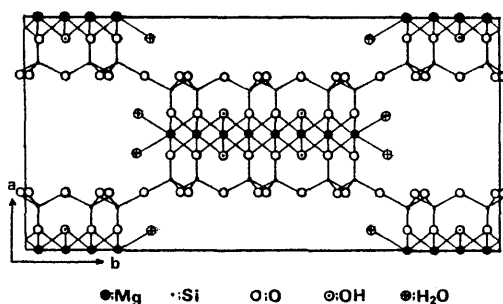
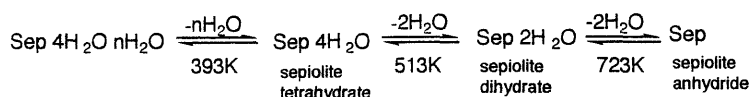


Fig. 1 Crystal structure of sepiolite.

四面体シートの酸素は弱い電子供与性を持つためトンネル内部には6-8分子の水分子(沸石水)が吸蔵されている。

典型的な加熱脱水過程を記す。



脱水温度は真空中と大気圧下では異なる⁸⁾。6-8分子の沸石水は大気圧下では373K迄加熱すれば脱離する。

Mg²⁺に配位している2分子の水(配位水)は加熱により1分子ずつ2段階で脱離する。最初の水分子の脱離によりトンネル壁のMg²⁺イオンの配位が6配位8面体から5配位に変化するためトンネルは折り畳まれる^{4,5)}(Fig. 2)。

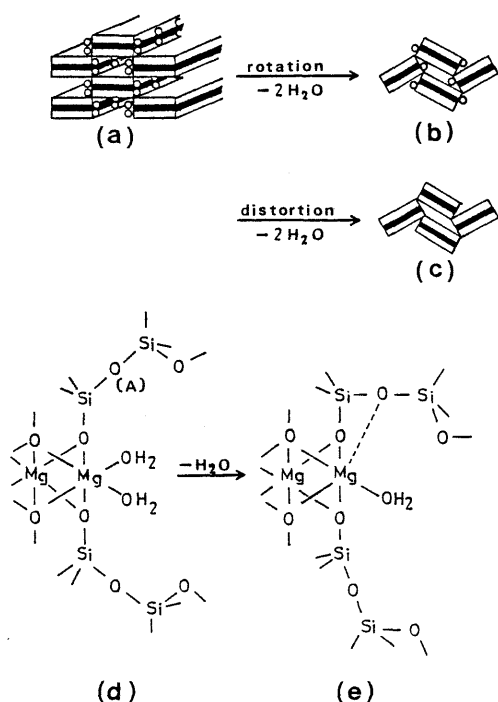
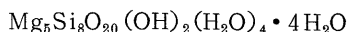


Fig. 2 Folding structure of sepiolite by dehydration of coordinated water.

セピオライトと同じ構造をもつものとしてパリゴルスカイトと称する粘土がある。化学式は



でトンネル断面積は、 $0.9 \times 0.645 \text{ nm}^2$ となりセピオライトより小さい^{6,7)}。

セピオライトにはイオン交換能があるが、トンネル内には交換陽イオンがなく、トンネル壁にある骨格のMg²⁺が弱酸性溶液中で他の陽イオンと置換する⁸⁾。

セピオライトは産地により形状、色、脱水温度などに差がある。中国河南省産のセピオライトは、c

軸に配向した白くて長い繊維の束となって産出する。この試料の熱重量分析曲線は、室温から370Kにかけて沸石水の脱離による重量減少、513K付近と723K付近の明確な重量減少を伴う吸熱ピーク、1026Kでの水酸基の熱分解による4段階の重量減少を示す。第2および3段目の重量減はそれぞれ2分子の水に相当することから配位水の脱離は段階的に起こっているものと考えられている。

他方、スペイン産とトルコ産のセピオライトは褐色粉末状で、第1段目の配位水の脱離による急激な重量減少を伴う吸熱ピークがそれぞれ577Kと513Kで観測されるが、2段目の脱水温度は明確ではない⁹⁾。スペイン産のセピオライトは不純物としてドロマイトとカルサイトを含む。これを0.6mol/l-HCl水溶液で処理して取り除くことにより、2段目の吸熱ピークと重量減少はいくらか明確になった¹⁰⁾。したがって、結晶構造の不完全さと含有している不純物が2段目の脱水課程を不明確にしているものと推察される。

3. 比表面積

上述したように脱水課程の結晶構造の変化に伴い、表面積も変化する。Fig. 3に3種類のセピオライトの表面積と排気温度との関係を示した。セピオライトの配位水が脱離し2水和物となる約480Kで表面

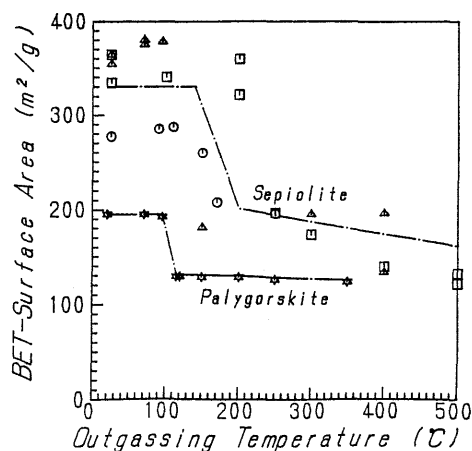


Fig. 3 BET-surface area of sepiolite and palygorskite heated at various temperature. Amboseli, Tanzania (Δ), Eskisehir, Turkey (\circ), Vallecas, Spain (\square).

Table 1 Specific surface area of sepiolite.

| sample | 60-80mesh/m ² ·g ⁻¹ | 80-100 mesh/m ² ·g ⁻¹ |
|-------------------------------------|---|---|
| untreated-sepiolite | 232.7 | 208.1 |
| 0.59NHCl treated-sepiolite (10 min) | 294.7 | 290.1 |
| 0.59NHCl treated-sepiolite (8 h) | 246.8 | 250.1 |

積は急激に減少する^{11~13})。Table 1 にスペイン産セピオライトの比表面積と粒度との関係を示す。不純物を除去したセピオライトの比表面積は粒度の影響を受けていないことから、bc面即ちトンネル方向の劈開面およびトンネル内部が吸着に関与しており、ab面への吸着は少ないものと考えられる¹⁰)。

4. 触媒作用

セピオライトを触媒として使う場合、トンネルを利用した形状選択的反応と固体酸点を利用した反応とがある。また視点をかえて分類すると、セピオライトを単独で触媒として使う場合と担体として使う場合の2通りがある。

天然のセピオライトをそのまま触媒として使った例としては重油から脱金属触媒¹⁴)、1,4-ブタンジオールの脱水によるテトラヒドロフランへの転化反応¹⁵)、ジエチレングリコールの脱水によるジオキサンへの転化反応等がある¹⁶)。環化縮合反応の場合トンネルによる形状選択的反応により複生成物なしで触媒反応が進行する。この場合セピオライトは350℃で排気しながら焼成することにより2水和物として用いる。これはトンネル壁のMg²⁺が1分子の結合水の脱水により不安定な5配位となり、そこへ結合水のかわりに反応物が配位して反応中間体となり、生成物の脱離と同時に脱水反応で生成した水分子が再配位しながら反応すると考えれば説明可能である(Fig.4)。この反応は流通法で行った。ジエチレングリコールの流量(WHSV)が小さいとき反応物は充分トンネル内に入り得るため環化縮合生成物であるジオキサンの選択率はTable 2に示したように大きい。しかし、WHSVを大きくすると反応はトンネルのみならず表面でも進行するためジオキサン生成の選択率は低下する。

トンネル壁のMg²⁺は他の金属イオンと交換できるという事実はIokaとOguchiにより報告されている⁸)。

セピオライトのトンネル壁のMg²⁺をAl³⁺で置換

したセピオライトへのピリジンの吸着状態のIRスペクトルを測定した¹⁷)。天然のセピオライトと比べるとルイス酸点への吸着による1450 cm⁻¹の吸収強度が増加し、天然のセピオライトには存在しないピリジニウムイオンによる1550 cm⁻¹の吸収帯が現れたことから、ルイス酸点が増加しブレンステッド酸

点が新たに生成していることが分かる(Fig. 5)。この触媒の1-メチルシクロヘキセンの異性化にたいする活性と選択性はTable 3に示したような結果となっている。またAl³⁺置換セピオライトによるエタノールの脱水反応では¹⁸)、反応温度573 Kでエーテルの生成量がエチレンより多く、673 Kになるとこの関係は逆転している。Cormaは比較の対象として天然のセピオライトを触媒としたエタノールの脱水生成物の定量的データが掲載されていないDandyの論文¹⁹)を引用している。我々のところで行ったスペイン産のセピオライト触媒によるエタノールの脱水反応では280℃以上ではエチレンが優先的に生成しているので²⁰)、エタノールの脱水にAl³⁺置換セピオライトが特別な活性を示すという彼らの解釈には納得できにくいところがある。しかし、天然のセピオライトとAl³⁺置換セピオライトでは酸点に質

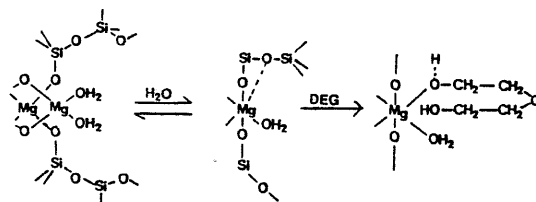
Fig. 4 Coordination of Mg²⁺ ion along tunnel wall of sepiolite.

Table 2 The effect of WHSV on the yield of dioxane (DO) at different amount of reacted diethylene glycol (DEG).

| WHSV h ⁻¹ | yield of DO /g | | selectivity of DO /% | |
|-------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| | added DEG 0.3 g | added DEG 0.4 g | added DEG 0.3 g | added DEG 0.4 g |
| 0.1 | 0.26 | 0.28 | 86 | 70 |
| 0.2 | 0.29 | 0.38 | 98 | 94 |
| 0.3 | 0.23 | 0.26 | 77 | 66 |
| 0.4 | 0.24 | 0.25 | 81 | 63 |

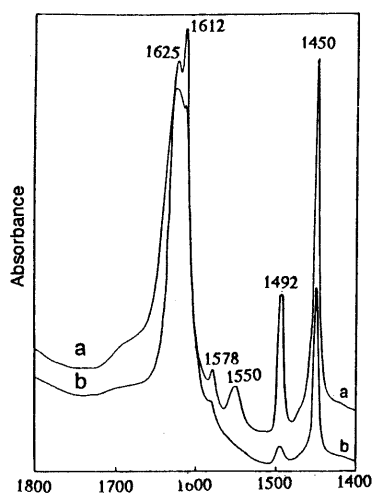


Fig. 5 IR spectra of pyridine adsorbed on sepiolite. a: Al^{3+} sepiolite, b: natural sepiolite.

Table 3 Catalytic reaction of 1-methylcyclohexene (MCH) on an Al-exchanged sepiolite.

| Total conversion (%) | Yields | | | |
|----------------------|--------|------|----------------------|----------|
| | 3MCH | 4MCH | Dimethylcyclopentene | Cracking |
| 42.4 | 24.4 | 10.8 | 4.1 | 3.1 |

的变化が起こっていることは確かである。

セピオライトの Mg^{2+} をアルカリ陽イオンで置換すると pK_a が 10.7–13.3 の強塩基点が生成する²¹⁾。アルカリとの置換は 353 K の水溶液中で行う。ベンズアルデヒドとシアン酢酸エチルとの縮合反応に対する活性はアルカリ陽イオンの単位量に換算すると $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順となる。セピオライトの Mg^{2+} を 1 価のアルカリ陽イオンで置換した場合電荷補償とイオン半径の問題があるため、置換が単なる担持かどうかの問題は残る。著者はその点についての詳細な議論はしていない。

セピオライトを触媒担体として用いた例をあげる。Aramedia らはセピオライトに担持した Pd 触媒を調製した。Pd はセピオライト表面で平均粒径 4 nm の超微粒子として存在し、オレフィン類の水素化やシクロヘキセンを水素源として水素移動によるフェニールアセチレンの水素化に活性を示す²²⁾。Martin らは TEM による観察から Pd を 0.85% セピオライトに担持した触媒の Pd の粒径分布は 0–100 Å で 15 Å に鋭い極大をもつものに対し、担持量の少ない

0.70% Pd 担持触媒では 140 Å までと分布は広くなる²³⁾。Ni を含浸法により担持すると 15–40 nm の微粒子となる²⁴⁾。この触媒のメチルシクロヘキサンのトルエンへの脱水素反応に対する選択性は粒径が大きいほど高い。このように超微粒子触媒調製用の担体としてもセピオライトは有効であるといえる。Pd 担持触媒はアセチレン結合の二重結合への水素化に対して Table 4 のような高い選択性を示した²⁵⁾。ここで注目すべき結果は、4-octyne, Diphenylacetylene の水素化生成物が 90% 以上シス型であったことと異性化が起こっていないことである。著者らはこの論文の中では触れていないが、おそらくセピオライトのトンネル構造に由来する形状選択性のためであろうと考えられる。

Table 4 Selectivity of the semi-hydrogenation of acetylenic triple bonds.

| Substrate | Reaction conditions | S_{50} (%) | S_2 (%) |
|----------------------|---------------------|--------------|-----------|
| Phenylacetylene | ST | 85 | — |
| | OP | 94 | — |
| 2-Methyl-3-butyne-ol | ST | 92 | — |
| | OP | 93 | — |
| 1-Octyne | ST | 88 | — |
| | OP | 93 | — |
| 4-Octyne | ST | 96 | 92 |
| | OP | 98 | 93 |
| Diphenylacetylene | ST | 84 | 90 |
| | OP | 94 | 97 |

$S_{50} = 100 \times [\text{mol alkene} / (\text{mol alkene} + \text{mol alkane})]$

$S_2 = 100 \times [\text{mol cis} / (\text{mol cis} + \text{mol trans})]$

Both selectivities are defined when the hydrogen required to reduce the acetylenic triple bond has been reduced to a double alkenic bond has been consumed in a 100% selective process

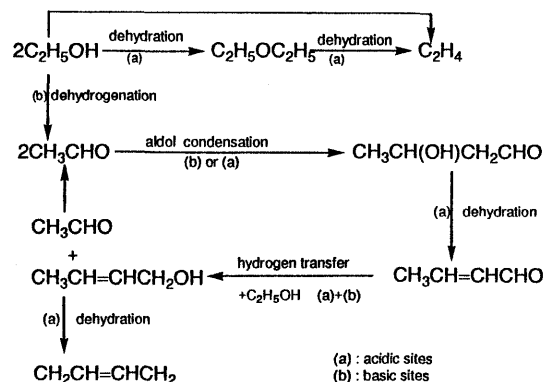
Rh 担持セピオライト触媒は $\text{p-X-C}_6\text{H}_4\text{CH=COR}$ の水素化反応において側鎖の二重結合の水素化に活性を示し、置換基効果が観測された²⁶⁾。

セピオライトに Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 等の金属イオンを担持した触媒はエタノールからブタジエンへの転化反応にたいして優れた活性と選択性を示す^{16, 27, 28)}。金属イオンを担持する場合、酢酸塩溶液をセピオライトに含浸し、乾燥後 500°C で焼成することにより調製した触媒が高活性・高選択性を示した。 Mn^{2+} および Zn^{2+} をセピオライトに担持した触媒による、エタノールのブタジエンへの転化反応の平衡時における反応生成物の組成を Table 5 に示した。セピオライトに金属を担持した触媒上で、この反応はつぎ

Table 5 Comparison of products in ethanol conversion on various catalysts.

| Catalyst | React. Temp. (K) | React. Time (h) | C ₂ H ₅ OH % | C ₂ H ₄ % | Butadiene % | Butene + butan % | Ether % | MeCHO % |
|--|---------------------|--------------------|---------------------------------------|------------------------------------|----------------|---------------------|------------|------------|
| Sepiolite | 553 | 5 | 5.5 | 86.9 | 0.7 | 0.7 | 4.5 | 0.8 |
| ZnO-sepiolite 0.7 mmol/g | 553 | 2 | 0.1 | 12.9 | 63.5 | 13.9 | 0.7 | 0.4 |
| ZnO-sepiolite 2 mmol/g | 553 | 2 | 1.1 | 26.9 | 46.1 | 15.3 | 0.3 | 0.4 |
| ZnO + Sepiolite mixed ZnO 0.7 mmol/g | 553 | 3 | 0.5 | 86.5 | 5.3 | 1.8 | 0.1 | 1.6 |
| Mn-sepiolite 1.0 mmol/g | 573 | 4 | 9.4 | 43.7 | 25.8 | 6.4 | 4.2 | 5.7 |
| Mn-sepiolite 3.0 mmol/g | 573 | 7 | — | 41.4 | 33.4 | 8.3 | 2.0 | 7.5 |

のような反応機構で進む(Scheme)；



ブタジエンの生成反応には固体酸点と塩基点の両方が必要である。セピオライト単独では酸点のみが存在するためエチレンが主生成物となる。2価の金属イオンを担持することにより塩基点が生じ、これがブタジエン生成の選択性を支配する。Fig.6に示

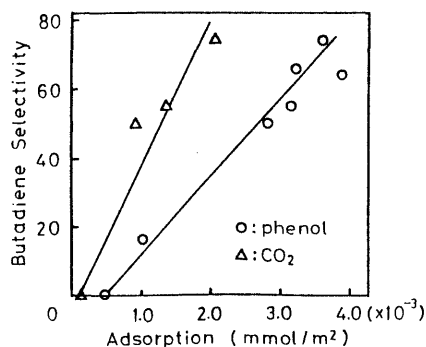


Fig. 6 Dependence of selectivity for 1,3-butadiene formation on the amount of phenol and CO₂ adsorption.

したように固体塩基の量を炭酸ガスとフェノールで定量すると、ブタジエン生成の選択率と塩基点の量との間には密接な関係があることが解った²⁷⁾。他方、亜鉛担持セピオライトの場合、Zn担持量がセピオライトのトンネル壁のMg²⁺イオン量の約1/2でブタジエン生成の選択率は最大値を示した(Fig. 7)。MnおよびZn担持セピオライトのXRDには担持量の少ないときはZnOおよびMnO, MnO₂, Mn₃O₄などのピークは観測されず、担持量が増えるにつれてこれら酸化物のピークが現れた。このような結果

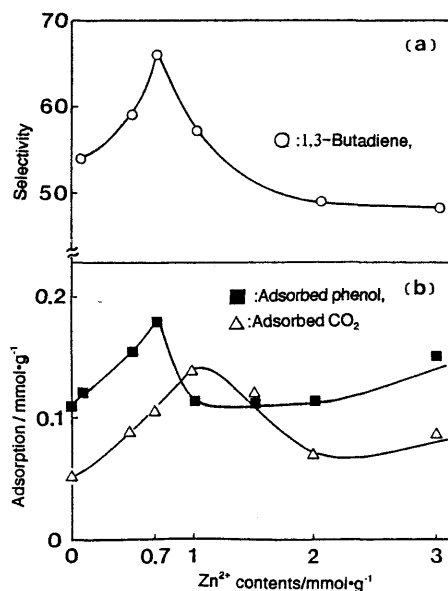
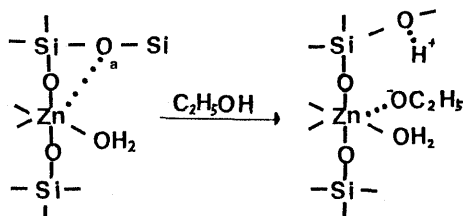


Fig. 7 Dependence of selectivity of 1,3-butadiene formation on Zn²⁺ contents in sepiolite.

から、下記のようにトンネル壁の Mg^{2+} と交換した Mn^{2+} または Zn^{2+} が塩基点となりエタノールをアルコキシル基として配位し、反応中間体として存在するアセトアルデヒドの生成に関与するものと考えられる。



5. 陽電子消滅

触媒への応用以外にセピオライトのトンネル中での陽電子消滅について紹介する。陽電子は空孔では主としてポジトロニウムを生成し対消滅する。捕獲されたパラポジトロニウム(p-Ps)の運動量は、空孔の2光子消滅で放出される γ 線のなす角を測定した角相関(ACAR)曲線から算出できる。空孔の形とp-Psの運動量との関係を調べるために、配向性のある中国産のセピオライトのトンネルを利用し、ACARを測定したところ、繊維軸(c軸)方向と繊維軸に直角方向で、p-Ps消滅のACARに異方性が観測された^{29, 30)}。

6. おわりに

セピオライトは最近トルコ、中国、スペインなどから輸入され工業的にも使われるようになってきた。粘土科学の特集³¹⁾にセピオライトの基礎から応用にいたるまで紹介されているので興味のある方は参照されたい。なお、粘土科学の31巻以降の表紙にはコンピュータグラフィックスで作成したセピオライトの構造図が使われている。

References

- 1) A. Preisinger, "Clays and Clay Minerals", Earth Sci. Ser., Vol. 12, Pergamon Oxford, p. 365, 1963.
- 2) C. J. Serna and G. E. Vanscoyoc, Proc. Int. Clay Conf., p. 197, 1978.
- 3) M. Rautureau and A. Mifsud, *Clay Miner.*, **12**, 309, 1977.
- 4) H. Nagata, S. Shimoda and T. Sudo, *Clays Clay Miner.*, **22**, 285–293 (1974).
- 5) C. Serna, J. L. Ahrrichs and J. M. Seratosa, *Clays Clay Miner.*, **23**, 452 (1975).
- 6) W. F. Bradley, *Am. Miner.*, **25**, 405 (1940).
- 7) J. E. Chisholm, *Canad. Miner.*, **30**, 61 (1992).
- 8) M. Ioka and Y. Oguchi, 日本公開特許, 79-31099 (1979).
- 9) R. Otsuka, T. Mariko and T. Sakamoto, *Mem. Sch. Sci. Eng., Waseda Univ.*, **37**, 43 (1973).
- 10) 北山, 早川, 粘土科学, **31**, 196 (1992).
- 11) Y. Grillet, J. M. Cases, M. Francois, J. Rouquerol, and J. E. Poirier, *Clays Clay Miner.*, **36**, 233 (1988).
- 12) S. Inagaki, Y. Fukushima, H. Doi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **25**, 99 (1990).
- 13) A. J. Dandy, *J. Chem. Soc.*, **A72**, 334 (1971).
- 14) Y. Oguchi, 日本公開特許, 昭53-7592.
- 15) Y. Kitayama and K. Wakui, 未発表.
- 16) Y. Kitayama and M. Kamimura, *Chem. Express*, **5**, 544–548 (1990).
- 17) A. Corma, J. Perez-Pariente, V. Fornes and A. Mifsud, *Clay Miner.*, **19**, 673–676 (1983).
- 18) A. Corma, and J. P. Pariente, *Clay Miner.*, **22**, 423–433 (1987).
- 19) A. J. Dandy and M. S. Nadiye-Tabbiruka, *Clays Clay Miner.*, **30**, 347–352 (1982).
- 20) Y. Kitayama, and A. Mitishita, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1981**, 401–402 (1981).
- 21) A. Corma and R. M. Martin-Aranda, *J. Cat.*, **130**, 130 (1991).
- 22) M. A. Aramedia, V. Borau, F. Castellanos, C. Jimenez, J. M. Marinas, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 251 (1988).
- 23) M. A. Martin, J. A. Pajales, and L. G. Tejuka, *J. Colloid Inter. Sci.*, **107**, 540 (1985).
- 24) A. Corma, A. Mifsud and J. Perez-Pariente, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2044 (1988).
- 25) M. A. Aramedia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, M. E. Sempere and F. J. Urbano, *Synth. Comm.*, **20** (22), 3519–3528 (1990).
- 26) J. A. Cabello, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna and J. M. Marinas, *J. Mol. Catal.*, **67**, 217 (1991).
- 27) Y. Kitayama, T. Hosina, T. Kimura and T. Asakawa, Proc. 8th Inter. Cong. Cat., Vol. 5, 647–657 (1984).
- 28) 北山淑江, 阿部 晃, 日化誌, 1989, 1824–1829 (1989).
- 29) Y. Tuchiya, Y. Kitayama and M. Hasegawa, "Positron Annihilation", pp. 824–827, edited by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, World (1989).
- 30) M. Hasegawa, Y. Tsuchiya, Y. Kitayama, Y. Chiba, T. Saitoh and S. Yamaguchi, Material Science Forum, Vols. 1.5–110, pp. 257–264, Trans Tech. Publications, Singapol (1991).
- 31) 日本粘土学会編, 粘土科学, 32巻, 3号 (1992).

Catalytic Property of Sepiolite

Yoshie KITAYAMA

Department of Materials and Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Niigata University,
Ikarashi, Niigata 950-21, Japan.

Sepiolite is a fibrous magnesia-silicate clay mineral. The idealized formula for the structure of this mineral is $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ and the crystal contains uniform size parallelepiped intracrystalline tunnels along the fiber and their cross section is about $1.35 \times 0.67 \text{ nm}^2$. The zeolitic water and coordinated water molecules are contained in the tunnel. As sepiolite can provide a restricted field for reactions as like as zeolite, it can be used to shape selective catalyst with high selectivity such as cyclodehydration of diethyleneglycol. The Mg^{2+} ions located at the edge of the octahedral sheet which form the walls of the tunnels along the fiber are exchangeable with various alkaline and transition metal cations. Sepiolite is active for the demetalation from petroleum. Sepiolite can be used as the catalyst for dehydration of alcohol, because it provide Lewis acidic sites by releasing a coordinated water from Mg^{2+} located at the tunnel wall. Broensted acidic sites are formed by substituting Mg^{2+} located at the tunnel wall with Al^{3+} . While basic sites are formed by substituting with alkaline cation such as Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+ . The sepiolite substituted Mg^{2+} by transition metal ions behaves as an acid-base bifunctional catalyst for the conversion of ethanol to 1,3-butadiene. Sepiolite is an effective support of the catalyst for preparing fine particles of metals. The reaction of positron in the tunnels of sepiolite is interesting as a new tool to investigate microporous material.

Key words: Sepiolite, Microporous Material, Fibrous clay, Catalyst.

《解 説》

層状粘土鉱物および層間化合物の固体NMR

林 繁 信

物質工学工業技術研究所

固体 NMR を用いて、層状粘土鉱物及びその層間化合物における局所構造を調べた研究を紹介する。層状粘土鉱物としてはカオリナイトを取り上げる。 ^{29}Si NMR スペクトルからは結晶学的に非等価な 2 種類のサイトの存在が確認され、 ^{27}Al NMR スペクトルからも 2 種類の 6 配位 Al 原子の存在が示された。 ^1H 広幅 NMR からは水酸基が空間的に固定されていることが示された。 ^1H CRAMPS NMR スペクトルから得られた化学シフト値はカオリナイトの水酸基が塩基性であることを示した。天然のカオリナイトは Fe^{3+} などの常磁性不純物を含んでおり、これらの不純物は NMR スペクトルの線幅や緩和時間に大きな影響を与える。熱処理を加えたカオリナイトの NMR スペクトルからは、脱水過程における残留水酸基の分布、Al 原子の配位数の変化などを知ることができる。層間化合物の NMR からは、インターカレーションによるホストの構造変化、ゲスト分子のサイト及び運動などについて知ることができる。ただし、サイトや運動を確定するためにはまだ今後の研究を必要としている。

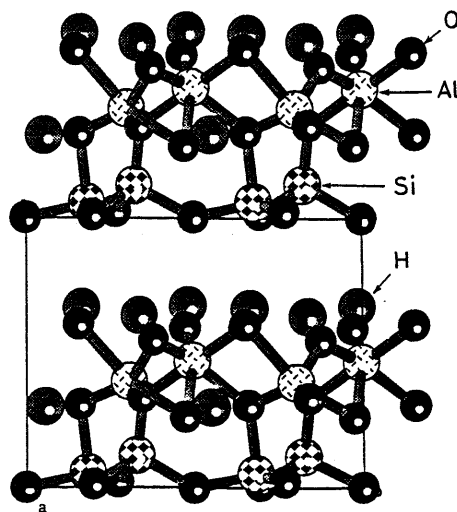
1. はじめに

Lippmaa ら^{1,2)} 及び Klinowski ら³⁾ のグループが、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の ^{29}Si 固体高分解能 NMR スペクトルの研究を発表して以来、これらの物質の局所構造を調べる上で NMR は非常に有力な手段となった。まだ、それから 10 年程度しか経っていないが、特にゼオライトについては膨大な報告がなされている⁴⁾。

ここでは、層状ケイ酸塩である粘土鉱物を取り上げ、我々の研究を交えて固体 NMR を用いた研究について紹介したい。粘土鉱物は、その層間に小さな有機分子などをインターカレートすることができる。固体 NMR を用いることにより、ホストの構造のみならず、ゲスト分子の動的挙動についても調べることができる。

2. 粘土鉱物の固体 NMR

カオリン鉱物は最も代表的な粘土鉱物であり、2 八面体型 1:1 層が積み重なった構造を持つ。組成式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表される。カオリン鉱物には、積層の違いにより、カオリナイト、ディッカイト、ナクライトの 3 種類のポリタイプが存在する。図 1 にカオリナイトの構造図を示した。水素以外の原子位置はほぼ確定しているが、水素の位置に関しては、まだ確定しているとはいえない^{6,7)}。

図1 カオリナイトの構造⁵⁾

2.1 カオリナイトの構造

固定 NMR から得られる構造的知見についてカオリナイトを例にとって紹介したい。カオリナイトは、Si, Al, O, H の 4 種類の元素から成っており、そのうち、Si, Al, H の 3 種類は NMR 測定が比較的容易にできる。

2.1.1 Si 原子の環境

図 2 に、関白カオリナイトの固体高分解能 ^{29}Si NMR スペクトルを示した。クロスポーラリゼーション

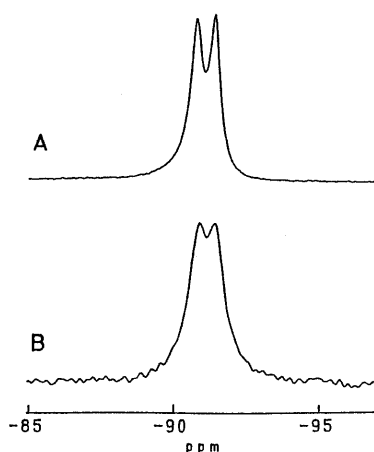


図2 関白カオリナイトの ^{29}Si CP/MAS NMR スペクトル⁵⁾

測定周波数: (A) 79.496 MHz, (B) 39.683 MHz.

オン(CP), 双極子デカップリング(DD), マジック角回転(MAS)を併用して測定したスペクトルである。テトラメチルシラン基準で約-91 ppmに2つのピークが観測される。結晶構造及び化学シフト値から, 2つのピークとも非架橋酸素を1つ持つ SiO_4 四面体に帰属される。架橋酸素はいずれも2つのSi原子の間を架橋している。このようなSi原子を通常 Q^3 (0Al)と略記する。

カオリナイト, ディッカイト, ナクライトに2つのピークが観測されることは, Barron らが見つけている⁸⁾。ただ, ピークが分裂する原因としてはいくつかの可能性があり, 図2に示したような磁場強度を変えた測定を行うとその原因をはっきりさせることができる。Aに対しBでは磁場強度(測定周波数に相当する)を半分にしているがピーク位置は変化しない。このことは, ピークの分裂が化学シフトの違い, 即ち, Si原子のおかれている環境の違いによるものであることを意味する。このことから, カオリナイトには結晶学的に非等価な2つのサイトが存在すると結論できる。X線及び中性子構造解析の結果も2つのサイトの存在を示しており, NMRの結果と一致する。Thompson らは, 層間の水素結合が2つのサイトの存在の原因であると推定している^{9, 10)}。

図2でもう1つ特徴的なことは, 磁場強度が下がるとピーク分離が悪くなることである。各ピークの線幅が広がるためであるが, この線幅の磁場依存性から線幅の原因を知ることができる。線幅の原因と

して, 化学シフトの分布, 常磁性不純物の影響, ^{29}Si - ^{27}Al 間の双極子-双極子相互作用が考えられるが, 分解能の低下をもたらした原因は ^{29}Si - ^{27}Al 間の双極子-双極子相互作用である。このようにAl原子が近傍に存在する場合には, 高磁場下で測定した方が分解能が向上する。ゼオライトなどのアルミノケイ酸塩の測定を行う場合はこのことを念頭に入れておいた方がよい。

2.1.2 Al原子の環境

^{27}Al の天然存在比は100%であり, 比較的短時間にスペクトルの測定ができる。図3に, 関白カオリナイトの ^{27}Al DD/MAS NMR スペクトルを示した。双極子デカップリング(DD)とマジック角回転(MAS)を行ってスペクトルの高分解能化をはかっている。図2と同じように磁場強度を変えて測定したスペクトルを示した。Aは, 測定周波数104.263 MHzのスペクトルであり, 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液基準で0 ppm付近にシグナルが観測される。この化学シフト値はAl原子が6個の酸素原子に配位されていることを示しており, 当然のことながら図1の構造と一致している。Bは52.051 MHzで測定したスペクトルであるが, Aに比べ, 線幅が広がりシグナルの重心が低周波数側(図の右方向)へシフトしている。また, シグナルが非対称形をしている。Bのスペクトルを見ていくつかの成分の重なりと即断してはいけない。 ^{27}Al 核は, スピン量子数 I が7/2であり, 核四極モーメントを持っている。このような核スピンは, 原子核周辺の電子のつくる電場と静電相互作用する(核四極相互作用と呼ぶ)。図3に現わ

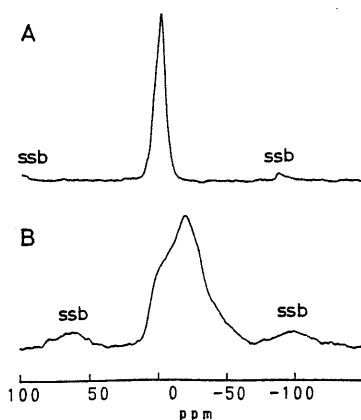


図3 関白カオリナイトの ^{27}Al DD/MAS NMR スペクトル⁵⁾

測定周波数: (A) 104.263 MHz, (B) 52.051 MHz.

れているスペクトルの磁場依存性及び線形はすべて核四極相互作用の2次の効果に起因するものである。線幅を狭くして高分解能化をはかりたければ高磁場、核四極相互作用の効果を見積りたければ低磁場で測定した方がよい。

図3の線形を解析することにより、化学結合を反映したAl原子周辺の電場に関する知見が得られる。線形をコンピュータシミュレーションした結果、等強度の2つの成分からできていることが示された。X線回折の結果もAl原子に2種類存在することが示されており、矛盾しない結果が得られた。核四極相互作用の2次の効果が観測されたことは、 AlO_6 八面体が正八面体から歪んだ形をしていることを示している。

2.1.3 水素原子の環境

^1H は、天然存在比がほぼ100%であり、しかも核磁気回転比が大きい(同一強度の磁場下で共鳴周波数が高いことに相当する)ため、最も感度の高い核種である。線幅の広いシグナルをそのまま測定する広幅NMRの測定は古くから行われている。図4Aに、カオリナイトの ^1H 広幅NMRスペクトルを示した。約30 kHzの線幅を示すガウス型の成分と約1 kHzの線幅のローレンツ型の成分が観測される。前者が水酸基、後者が吸着水に帰属される。カオリナイトの場合、層間に水分子が入らないため、外表面に吸着した水に帰属される。狭い成分は、室温で真空排気するだけで容易に消えてしまう。線幅は、分子運動の速さを反映している。水酸基はAl原子と結合して空間的に固定されている。このため、 ^1H スピンは他の ^1H スピン及び ^{27}Al スピンと双極子-双極子相互作用をして線幅を広げる。一方、水分子の方は表面上を動きまわっているため、双極子-双極子相互作用の平均化が起これ、線幅の狭いシグナルを与える。

このように広幅NMRのスペクトルからは分子運動に関する知見が得られるが、線幅があまりにも広いと化学シフト値を求めることは困難である。 ^1H 核の固体高分解能スペクトルの測定は、前述の ^{29}Si や ^{27}Al とは状況が異なり、同じ方法をとることができない。 ^1H スペクトルの線幅の大半は ^1H - ^1H 間の双極子-双極子相互作用に起因している。 ^1H 自身を観測しなければならないため、 ^1H 核の双極子デカップリングは使えない。また、30 kHzの線幅を5 kHz程度のマジック角回転で完全に消すことも困難である。このような場合は、多重パルス法とマジック角

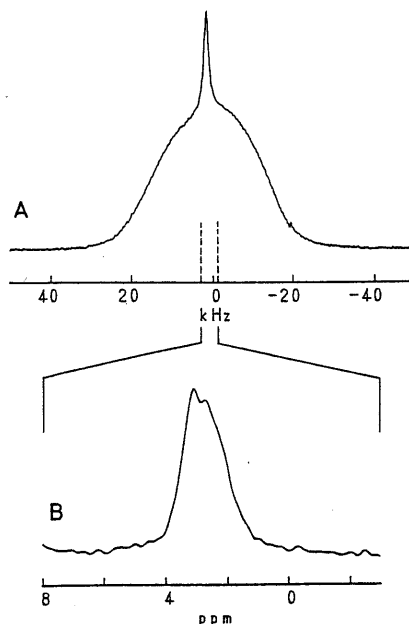


図4 関白カオリナイトの ^1H NMRスペクトル⁵⁾
測定周波数 400.136 MHz.

(A) 通常のシングルパルスによって測定したスペクトル、
(B) CRAMPS法を用いた高分解能スペクトル.

回転法を併用したCRAMPS法を用いてスペクトルの高分解能化をはかる。前者で、 ^1H - ^1H 間の双極子-双極子相互作用による線幅を消去する。図4Bに、CRAMPS法を用いて測定したカオリナイトの固体高分解能スペクトルを示した。約600 Hzの線幅になり、化学シフト値がテトラメチルシラン基準で2.8 ppmと決めることができる。水素原子の酸性度が高いほど化学シフト値は大きくなる。2.8 ppmという値はこの水酸基が塩基性であることを示している。結晶学的には4種類の水素原子が存在するが、 ^1H スペクトルの化学シフト範囲が狭いこともあってシグナルとしては1つのみ観測された。

Yesinowski らは、水酸基の濃度が低い鉱物について ^1H MAS NMR スペクトルの測定を行っている¹¹⁾。彼らは、水素結合が強いほど化学シフト値が大きくなると報告している。

2.1.4 不純物とNMR

天然の鉱物は多くの場合不純物を含んでいる。この不純物は構造的な欠陥となり、多量に含まれている場合は結晶性の低下となる。結晶性が低下すれば、局所構造も乱れていると考えられるので化学シフトの分布が広がり、NMRスペクトルの線幅が広がる。

不純物のなかでも常磁性不純物はNMR測定に大きな影響を与える。常磁性不純物のごく近傍の核ス

ピンは、常磁性不純物の持つ電子スピンとの大きな双極子-双極子相互作用のため観測できなくなる。また、ある程度離れた位置の核スピンも線幅が多少広がる。常磁性不純物が多いと試料自身の磁化率も大きくなり、これがやはり NMR シグナルの線幅を広げる。

常磁性不純物は、スペクトルの形以上に核スピンの緩和時間に大きな影響を与える。緩和時間はスペクトルを実際に測定する際非常に重要なパラメータである。NMR は感度の悪い測定法であるため、かならずといってよいほどシグナルの積算を行う。シグナルの積算を行う際、緩和時間以上に速く積算をしようとしてもシグナルが飽和してしまい、積算効率には上がらない。パルス照射後、充分時間をおいて核スピンを緩和させてから、再度パルスを照射しなければならない。

カオリナイトの場合は、 Fe^{3+} が Al^{3+} を置換して入り込む。この Fe^{3+} が核スピンの緩和中心となる。この Fe^{3+} に相当する ESR シグナルの強度と ^1H 核のスピナー-格子緩和時間の逆数を種々のカオリナイトについてプロットすると、図 5 に示すようによい相関関係が得られる。このような関係は、 ^{27}Al 、 ^{29}Si 核についても得られ、カオリナイトにおけるどの核種も常磁性不純物によって緩和していることが結論される。ただし、 ^1H 、 ^{27}Al 核においてはスピナー拡散が緩和に寄与しており、その拡散速度が緩和の律速過程となっているのに対し、 ^{29}Si 核ではスピナー拡散が働かず ^{29}Si 核と電子スピンとの双極子-双極子相互作用で直接緩和する。このため、 ^1H 、 ^{27}Al に比べ、 ^{29}Si 核のスピナー-格子緩和時間は非常に長い。図 2 にスペクトルを示した関白カオリナイトの場合、 ^{29}Si 核の平均緩和時間は 1000 秒のオーダーである。図 2 ではクロスポーラリゼーションを行ってシグナルの飽和を避けているが、通常のシグナルパルスで ^{29}Si を直接励起して観測するとシグナルの飽和が起きる。図 6 にその結果を示した。B、C と繰り返し時間を短くするにつれて線幅が広がっていく。これは、繰り返し時間を短くするにつれて、緩和時間の短い ^{29}Si 核のみを観測しているためである。このような ^{29}Si 核は常磁性不純物との距離が比較的近いとその相互作用も大きく、それが線幅の広がりとなってスペクトル上に現われる。

鉱物の NMR 測定、特に ^{29}Si 核の測定の際には、緩和時間が非常に長い試料もあることを念頭におく必要がある。全体の一部の核スピンのみを観測して

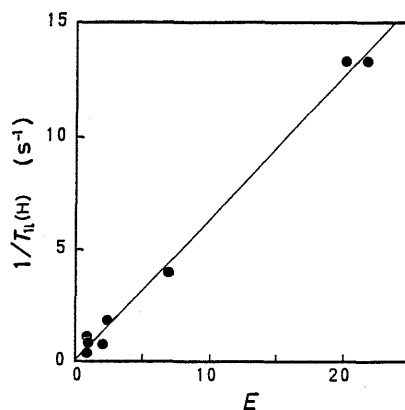


図 5 $g=4.1$ の ESR シグナルの強度と ^1H 核のスピナー-格子緩和速度の相関関係¹²⁾

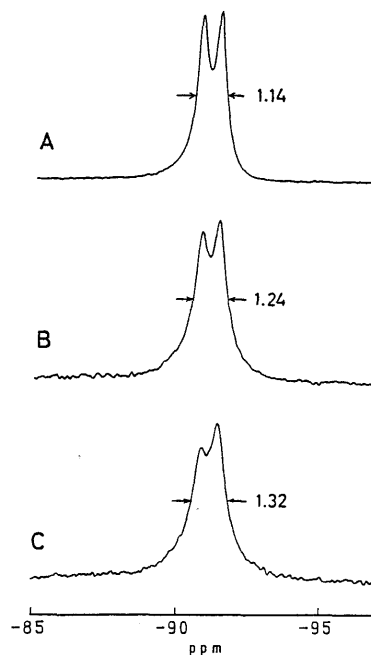


図 6 関白カオリナイトの ^{29}Si MAS NMR スペクトル¹²⁾

測定周波数 79.496 MHz. (A) CP/MAS, (B, C) DD/MAS. パルス繰り返し時間: (B) 100 s, (C) 5 s.

いながら全体の構造を議論することはできない。

2.2 熱処理によるカオリナイトの構造変化

カオリン鉱物は、加熱処理することにより、500～700℃で脱水してメタカオリンに変化し、さらに1000℃でムライトとクリストバライトに変化する。

脱水過程については ^1H 広幅 NMR を用いた研究が

なされている^{13,14)}。線幅の解析から、脱水は1層ごとに進行し、さらに脱水が進行すると脱水されていない領域が島状に残ることが示された。

一方、²⁹Si 及び ²⁷Al 核の固体高分解能 NMR によって Si 及び Al 原子の局所構造が調べられている^{15~21)}。²⁹Si スペクトルは加熱処理によって線幅の広いシグナルを示すようになる。この広い線幅は非晶質構造を反映している。²⁷Al スペクトルからは Al 原子の配位数の変化を知ることができる。図7に、加熱処理によるカオリナイトの ²⁷Al スペクトルの変化を示した。未処理の試料では0 ppm 付近に6配位の Al が観測されるが、500℃ 付近で5配位の Al (28 ppm) と4配位の Al (57 ppm) が現われる。800℃ 付近までは6配位の Al が減少し、4配位と5配位の Al が増加する。それ以上の温度になると、5配位の Al が減少し、4配位と6配位の Al が増加

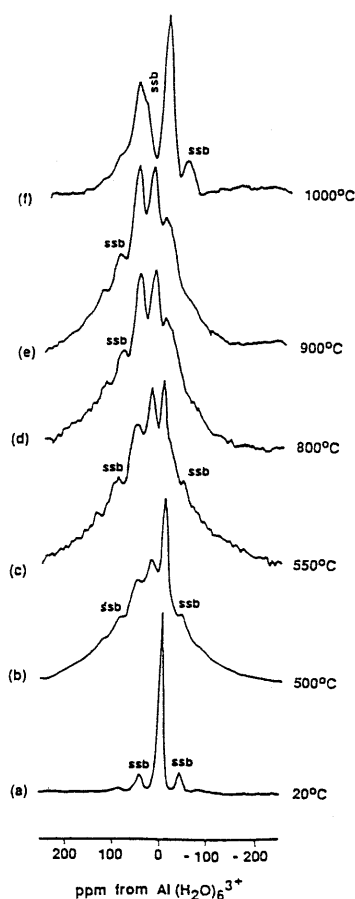


図7 加熱処理後のカオリナイトの²⁷Al MAS NMR スペクトル²⁰⁾
測定周波数：104.2 MHz.

する。1000℃では4配位と6配位の Al のみが観測される。

このように局所構造についてある程度の知見が得られるが、非晶質構造に起因する広い線幅のため、構造ユニットを組み上げるのは困難である。

3. 層間化合物の固体 NMR

カオリン鉱物は、ホルムアミド、ヒドラジン、酢酸カリウム、ジメチルスルホキシド、尿素などと直接反応して層間にインターカレートする²²⁾。また、ニトロベンゼン、アセトニトリル、グリコール、長鎖アルキルアミンなども、先にインターカレートした別の化合物を置換する形でインターカレートすることができる。ゲスト分子をインターカレートすることで層間隔は広がる。

Thompson は、カオリナイトにホルムアミド、ヒドラジン、ジメチルスルホキシド、ピリジン-N-オキシドをインターカレートさせ、²⁹Si 及び ¹³C NMR スペクトルを測定した²³⁾。図8に、²⁹Si CP/MAS NMR スペクトルを示した。インターカレートすることによってピーク位置が低周波数側(図の右方向)にシフトし、しかも全体の線幅が狭くなる。ホスト側のカオリナイトとゲスト分子の相互作用が弱くなるにつれて低周波数側にシフトする傾向がある。また、図2に示したように Si 原子には2つの非等価

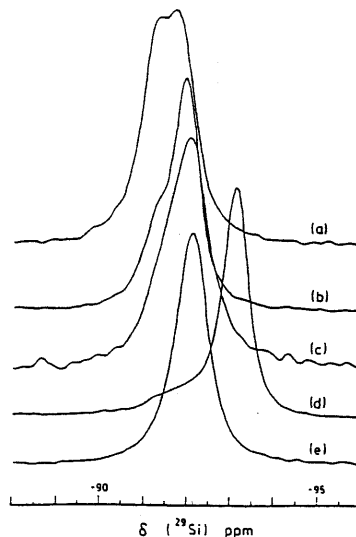


図8 ²⁹Si CP/MAS NMR スペクトル²³⁾
測定周波数：59.61 MHz. (A) 未処理のカオリナイト、(b)ホルムアミド、(c)ヒドラジン、(d)ジメチルスルホキシド、(e)ピリジン-N-オキシドをインターカレートしたカオリナイト。

なサイトがあったが、インターカレーションによってすべてのSi原子の環境がほぼ等しくなる。

図9に、ジメチルスルホキシドをインターカレートしたカオリナイトの ^{13}C スペクトルを示した。3本のピークが観測される。43.7 ppm及び42.5 ppmの2つのピークは層間にインターカレートしたジメチルスルホキシド分子のメチル基のシグナルである。一方、40.3 ppmのピークは外表面に吸着した分子のシグナルである。DD/MASに比べてCP/MASスペクトルの方で40.3 ppmのピーク強度が著しく減少しているのは、外表面に吸着したジメチルスルホキシド分子が非常に速い分子運動をしているためである。クロスポーラリゼーション(CP)法は ^1H - ^{13}C 間の双極子-双極子相互作用を通して ^{13}C シグナルを励起する。分子運動が速いと ^1H - ^{13}C 間の双極子-双極子相互作用が平均化されてしまいCPが有効に働かない。

カオリナイトにインターカレートしたホルムアミド、ピリジン-N-オキシドとも ^{13}C スペクトルには1種類の分子からのシグナルしか観測されない。一方、インターカレートしたジメチルスルホキシドの

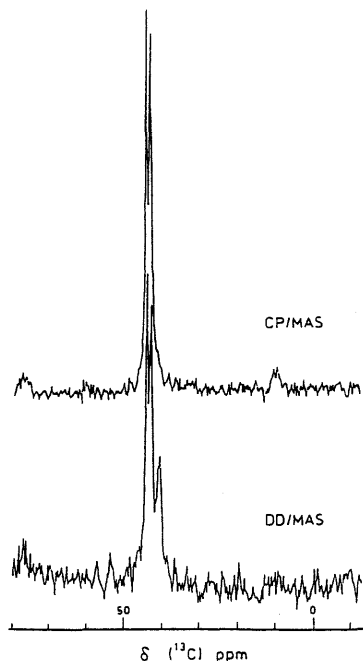


図9 ジメチルスルホキシドをインターカレートしたカオリナイトの ^{13}C MAS NMR スペクトル²⁸⁾

測定周波数 75.46 MHz.

メチル基からは2本のシグナルが観測される。非等価な2つのメチル基の存在は結論できる。しかし、分子内の2つのメチル基が非等価なのか、2つの非等価な分子が存在するのかは確定できない。

^2H NMRは分子運動を調べる有力な手法であり、スペクトルの線形の温度変化をシミュレーションスペクトルの線形と比較することにより分子運動のモードや速さを推定することができる。Duerらは、重水素化ジメチルスルホキシドをカオリナイトにインターカレートさせて、 ^2H NMR スペクトルの測定を行った²⁴⁾。線形を解析した結果、運動のモード及び速さの異なる2つのメチル基の存在が確認されたが、運動のモデルとして最低3種類が提案されいづれも実験結果を満足した。さらに、彼らは、固体2次元 ^2H 交換NMR法を用いて運動のモードの決定を試みた²⁵⁾。その結果、2つの非等価な分子の存在を仮定した方がよいという結論を得た。しかし、彼らのモデルはX線及び中性子回折による構造解析から得られたモデル²⁶⁾とは合っていれないものとなっている。

ジメチルスルホキシド類似の化合物であるジメチルセレンオキシド $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}$ もカオリナイトにインターカレートさせることができる。層間隔の異なる3種類のインターカレーション化合物ができる。Raupachらは、ジメチルセレンオキシドをインターカレートさせたカオリナイトの構造を、 ^{77}Se , ^{13}C NMR, 赤外分光, X線回折で調べた²⁷⁾。得られた構造モデルを図10に示した。ジメチルスルホキシドをインターカレートした化合物と構造的に類似している、11.26 Åの層間隔を持つ化合物は、C面中心の対称性を示し、すべてのジメチルセレンオキシドが等価である。 ^{77}Se NMR スペクトルにはシグナルが1本のみ観測される。分子内の2つのメチル基は非等価であり、 ^{13}C NMR スペクトルにはシグナルが2本観測される。

層間隔が11.38 Å及び10.95 Åの化合物では、 ^{77}Se , ^{13}C NMR スペクトルともにシグナルが1本のみ観測される。ただし、 ^{13}C NMR スペクトルの線幅は広がる。赤外分光及びX線回折の結果と考え合わせると、11.38 Å化合物は2つのジメチルセレンオキシド分子が鏡面对称をもって存在している構造をとり、10.95 Åの化合物では分子が層面に平行に配列した構造をとっていると推定される。

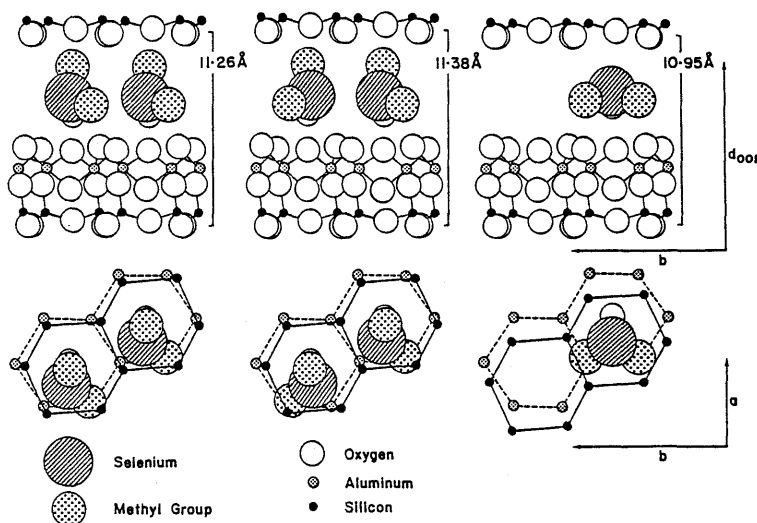


図10 ジメチルセレンオキシドをインターカレートした
カオリナイトの構造モデル²⁷⁾

4. おわりに

固体 NMR を用いた層状粘土鉱物及び層間化合物の構造に関する研究を紹介した。NMR は原理的に原子周辺の局所構造を調べる手段であり、X線及び中性子回折、赤外分光などの他の構造解析手法と相補的に用いることが望まれる。ただし、層間化合物においてホスト、ゲストを選択的に観測できる点や、ゲスト分子の運動を調べることのできる点は固体 NMR の特徴である。

本稿ではカオリナイトを中心に取り上げたが、カオリナイト以外にも多くの種類の層状粘土鉱物がある。それらについても固体 NMR を用いた研究は行われているが、現時点ではカオリナイトが最も研究がなされている粘土鉱物である。それでも層間における水素結合の性質、ゲスト分子の挙動などまだ不明な点が多い。他の新しい測定手法や、計算化学的手法の導入などともに、最近進展の著しい固体 NMR における新しいテクニックにより、徐々にそのベールが剥かれていくものと期待している。

文 献

- 1) E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889 (1980).
- 2) E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4992 (1981).
- 3) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2590 (1981).

- 4) G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons (1987).
- 5) S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10922 (1992).
- 6) D. L. Bish, R. B. Von Dreele, *Clays Clay Miner.*, **37**, 289 (1989).
- 7) R. A. Young, A. W. Hewat, *Clays Clay Miner.*, **36**, 225 (1988).
- 8) P. F. Barron, R. L. Frost, J. O. Skjemstad, A. J. Koppi, *Nature (London)*, **302**, 49 (1983).
- 9) J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.*, **32**, 233 (1984).
- 10) J. G. Thompson, P. F. Barron, *Clays Clay Miner.*, **35**, 38 (1987).
- 11) J. P. Yesinowski, H. Eckert, G. R. Rossman, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1367 (1988).
- 12) S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10928 (1992).
- 13) M. C. Gastuche, F. Toussaint, J. J. Fripiat, *Clay Miner. Bull.*, **5**, 227 (1963).
- 14) C. Otero-Arean, M. Letellier, B. C. Gerstein, J. J. Fripiat, *Proc. Int. Clay Conf., Bologna and Pavia, 1981*, ed by Van Olphen, F. Veniale, Elsevier, Amsterdam, p. 73 (1982).
- 15) R. H. Meinholt, K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 163 (1985).
- 16) T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito, *Clay Miner.*, **22**, 37 (1987).
- 17) J.-P. Gilson, G. C. Edwards, A. W. Peters, K. Rajagopalan, R. F. Wormsbecher, T. G. Roberie, M. P. Shatlock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 91.
- 18) J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. Aza, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-418 (1988).
- 19) J. F. Lambert, W. S. Millman, J. J. Fripiat, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **111**, 3517 (1989).
- 20) J. Rocha, J. Klinowski, *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 179 (1990).
- 21) J. Rocha, J. Klinowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 553 (1990).
- 22) S. Olejnik, A. M. Posner, J. P. Quirk, *Clay Miner.*, **8**, 421 (1970) 及びその引用文献.
- 23) J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.*, **33**, 173 (1985).
- 24) M. J. Duer, J. Rocha, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6867 (1992).
- 25) M. J. Duer, J. Rocha, *J. Magn. Reson.*, **98**, 524 (1992).
- 26) J. G. Thompson, C. Cuff, *Clays Clay Miner.*, **33**, 490 (1985).
- 27) M. Raupach, P. F. Barron, J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.*, **35**, 208 (1987).

Solid-state NMR Study of Layered Clay Minerals and Their Intercalation Compounds

Shigenobu HAYASHI

National Institute of Materials and Chemical Research

Solid-state NMR studies of layered clay minerals and their intercalation compounds are reviewed. Kaolinite is treated as a representative of the clay minerals in this article. ^{29}Si NMR spectra confirm the presence of two inequivalent Si sites, and ^{27}Al NMR spectra also suggest the presence of two inequivalent Al sites. ^1H wide-line NMR spectra demonstrate rigidity of the hydroxy groups. The ^1H chemical shift obtained by use of the CRAMPS technique indicates the basic nature of the hydroxyl groups. Natural kaolinites contain a considerable amount of paramagnetic impurities such as Fe^{3+} , which have a great effect on the linewidth of the NMR spectrum and the nuclear relaxation time. NMR studies of heat-treated kaolinite samples give us information on spatial distribution of residual hydroxyl groups in the dehydroxylation process and change in the coordination number of Al atoms. NMR studies of the intercalation compounds present changes in the structure of the host lattice caused by the intercalation and the sites and the dynamics of guest molecules. However, further studies are necessary to specify the sites and the dynamics unequivocally.

《解説》

Capillarity Phenomena and Metal-Dielectric Interaction in Zeolite Channels

Valentin N. Bogomolov

Ioffe Phys. Tech. Inst., St. Petersburg, Russia

A simple model of transition metal-dielectric layer based on the experimental data on the capillary phenomena for the 6/12 Å diameter channels and on the Van der Waals bond as a weak excimer interaction of the fluctuation nature is considered. Some aspects of interphase interaction for adsorption, catalysis, energetics, and electronics problems were discussed.

Intermediate layers between the different phases are very widespread and important objects for heterogeneous systems equilibrium, chemical reactions velocity, catalysis, micro- and nano-electronic devices and so on. The microscopic structure of the extremely thin transition layers and the local interactions are very difficult for the experimental investigations.^{1, 2, 3)} The most direct and adequate method of investigations of this problem is examination of capillary phenomena in the atomic diameter channels. Such experiments were undertaken as an attempts to create the low-dimensional systems by means of the matrix method. It was a task in line with the HTSC- problem. The rutile (TiO₂) monocrystals with a 4-member spiral structure channels as a matrix were utilized for that purpose and the zeolites monocrystals with the 6/12 Å diameter channels were the next.⁴⁾

The simplest model for the two phases contact is the some surface without the thickness and with surface tension σ . When the interphase boundary become curved the pressure difference P between the phases may be expressed via the surface tension σ and the curvature radius r by means of the Laplace equation $P = 2\sigma/r$.¹⁾ Apparently Poisson was the first who understand that the capillary phenomena were consequences of the finite thickness of the capillary layer. Along the intermediate layer properties of the both phases must altered relatively fluently. As with

most research, this concept has raised a new problems of the properties of this layer which may be considered as a new physical object. For example the surface tension of the spherical drop (one phase situation, vapor pressure absent) depend on the surface curvature radius r :

$$\begin{aligned}\sigma_s(r)/\sigma_o &\simeq r_s^2/(r_s + \delta_{po})^2 \simeq 1 - 2\delta_{po}/r_s; \\ \sigma_s(r) &\simeq \sigma_o - \delta_{po}P,\end{aligned}$$

where P is the Laplace pressure, $\sigma_o = \sigma(\infty)$, $\delta_{po}P$ is the elastic energy of the interphase layer volume. In that case the surface of tension (r_s) is not coincide with the equimolar surface (r_e) (see Fig. 1a). Tolman length δ_{po} is the difference between these surface curvature radii $r_e - r_s$ and it determines the surface tension versus the pressure dependence. It depend on the compressibility k of the volume and on the surface and volume properties difference.

The simplest case of the two phase interaction is the liquid-metal-dielectric contact. This type of interaction is of importance for adsorption and catalysis, for capillary and electrocapillary energetics, for composites and electronic devices, and other.⁶⁾ It becomes possible to directly determine the properties of the interphase layer and the dependence of the surface energy on the curvature when channels of single-crystal zeolite are employed. Fortunately, the channel diameters are known with crystallographic precision (6.7×7.0 Å in

mordenite and 11.7 Å in zeolite X) and the channels have a high degree of monodispersion and a high density (the channel volume is as much as 50% of the volume of the X-crystal).⁵⁾ The capillary walls in zeolites consists of the oxides Al_2O_3 and SiO_2 with saturated valence and have no broken bonds ("molecular" surface) in contrast to the surface created by mechanical methods. However in such capillaries there are two types of interphase boundaries present simultaneously: liquid-vapor and liquid-solid insulator, along with four kinds of curvature: spherical and cylindrical, positive and negative (for window regions between the zeolite cavities).

Experimental investigations of the capillary phenomena in zeolite channels give an information on the liquid metal-dielectric interaction and one may introduce a qualitative description of the some phenomena observed. So an interphase gap $h \simeq (1.1/1.5)$ Å between the liquid metal and dielectric wall with the compressibility $\kappa \simeq 4 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ was observed and the interphase metal-dielectric interaction energy as a function of the metal surface tension and of the Laplace pressure was measured.^{4,6)} It was shown that the well known picture of the capillary phenomena remains for the atomic diameter channels also.

Thermodynamic theory of capillarity does not depend on the nature of the interacting phases but at the some time it can not answer the question on the local structure of interphase interaction and its microparameters, on the magnitude and sign of the Tolman length.^{1,2)} Thorough understanding of the problem must involve the physical approach also. The simplest example of the problem is determination of the magnitude and sign of the Tolman length for metallic drop in vacuum at $T=0$. The above mentioned well-known Gibbs-Tolman-Koenig-Buff (GTKB) formula describes the dependence of surface tension on the diameter of a free spherical drop. The GTKB equation also describes the dependence of surface energy on the interphase pressure or Laplace pressure when the second phase is vacuum. For metals the vapor pressure at

moderate temperatures is small. For $\delta_{po}/r=1$ the approximate GTKB formula differs from the exact formula by 10%.¹⁾ The length $\delta_{po} = -d\sigma/dP$. If Tolman length δ_{po} negative, the surface tension increases as the drop diameter decreases (as the Laplace pressure increases) and vice versa.

The magnitude and sign of δ_{po} can be evaluated from very simple considerations. The change in the interatomic distance " a " associated with compression or heating, must cause a change $\sigma \sim a^{-n}$. After a simple transformations one can obtain

$$\begin{aligned} d\sigma/dP &= n\sigma\kappa/3; \quad d\sigma/dT = -n\sigma\beta/3; \\ d\sigma/dP &= -(\kappa/\beta)d\sigma/dT \end{aligned}$$

where κ is the compressibility, β is the volume thermal expansion coefficient, $d\sigma/dT$ is the entropy of the surface. These quantities are well-known from the experimental data in contrast to the Tolman length. For majority of metals at the melting temperatures we have $d\sigma/dT \simeq -(0.1/0.3) \text{ erg/cm}^2 \text{ deg}$, that corresponds approximately to $n \simeq 6$. This yields $d\sigma/dP \simeq 2\kappa\sigma$. Hence for K and Na we have $\delta_{po} \simeq -0.7$ Å, while for the other metals $\delta_{po} \simeq -(0.2/0.3)$ Å. It is not surprising since the $d\sigma/dP = -(d\sigma/dT)/rc_v$, where r is the Gruneisen constant and c_v is the volumetric specific heat. The sign of the effect in this case correspond to σ increasing as the diameter decreases (as the pressure increases) in agreement with the calculated results.²⁾ Evaluation of the Tolman length if $2r \simeq a$ may be made also from the well-known atomic Goldschmidt contraction for metals. When the number N of the nearest neighbour atoms is lowered from 12 to 0, the atom diameter decrease: $d_N/d_{12} \rightarrow \sim 0.8$; $(d_{12}^3 - d_0^3)/d_{12}^3 \simeq k4\sigma(d_0)/d_0$. It is easy to show that

$$\begin{aligned} 1 &\geq d_0/d_{12} \\ &= \{[1 + (1 - |\delta_{po}|8/d_{12})^{1/2}]/2\}^{1/3} \geq 0.79 \end{aligned}$$

That way also gives for δ_{po} value in the order of magnitude obtained above: $|\delta_{po}| < d_{12}/8$. Pure thermodynamic considerations let us make the conclusion on the some interphase transitional layer existence. But the question

about the layer nature is opened. If one accept the supposition that δ_{po} exist in reality and in first approximation does not depend on the curvature radius r , it must be mentioned that the space scale for this layer corresponds only to that of atomic orbital splitting.⁷⁾ Out of the metal volume the excited state orbitals of various nature are situated. For very small metal clusters the atom-like model of electron energy is valid and the excited state orbitals are the cluster orbitals. Variation in energy of the cluster by some perturbation induces the corresponding variation in cluster diameter the latter is determined as a position of the principal maxima in electron radial distribution function.⁷⁾ From the other hand a substance composed by the atoms in excited state (excimer state) must have the volume greater than that of the substance in ground state. These considerations are valid for the surface also. In order to display the existence of the interphase layer it is necessary to induce the occupation of the cluster or surface excited state orbitals by means of some perturbation. Part of electrons displaces from the atoms on the surface out of the volume. That may lead to lowering of the local density of states of the surface atoms also. Such effect have been observed in experiment.⁸⁾ This picture is not in contradiction with the thermodynamic scheme (Fig. 1 b).

When the zeolite channels are filled with the liquid metal one has a three-dimensional liquid metal "sublattice" with the well defined surface of metal (0.2/0.5 Å accuracy). This surface may serve as a sound probe for the dielectric surface investigation.

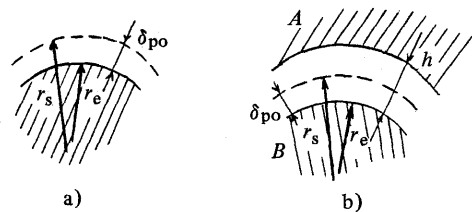


Fig. 1 a) Metal-vacuum boundary thermodynamic scheme,
b) Interphase layer thermodynamic scheme.

A weak metal-dielectric interaction is displayed in wetting (Adhesion energy σ_c). One can define the surface energies as follow: σ_t for solid surface, σ_o for liquid surface, σ_{to} for interphase layer. The contact angle α , Laplace pressure P_k , surface and adhesion energies are connected with the help of the Young, Dupre and Laplace equations (Fig. 2, inset):

$$\sigma_t = \sigma_{to} - \sigma_o \cos \alpha; \sigma_c = \sigma_o + \sigma_t - \sigma_{to};$$

$$\sigma_k = \sigma_o - \sigma_c = \sigma_o \cos \alpha = P_k r/2$$

Total surface energy exceeds the free surface energy (surface tension) by the entropy item $Td\sigma/dT$. The last contribution is small when the temperature is low relatively to the critical temperature.

Using the Berthelot relation for interaction constants of molecules O and T: $C_{OT} = (C_{OO}C_{TT})^{1/2}$, Girifalco and Good (GG) have obtained a simple expression for van der Waals (VDW) interaction energy between the two phases⁹⁾:

$$\sigma_c = 2M(\sigma_o\sigma_t)^{1/2} = \sigma_o + \sigma_t - \sigma_{to};$$

$$M = 4r_or_t/(r_o + r_t)^2$$

where $r_{o,t}$ are the mean radii of the particles in the different phases.

Earlier Pauling has utilized this relation for the electronegativity scale determination in the case of the covalent bonds.¹⁰⁾

Surface energy σ_t of the solid body one can find by means of the contact angle measurements and with the help of the GG formula.

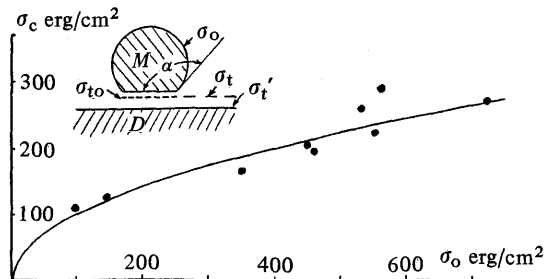


Fig. 2 Metal-zeolite adhesion energy σ_c on the metal surface energy σ_o dependence (points). Solid line corresponds $\sigma_c = 2(\sigma_{to} \sigma_o)^{1/2}$ at $\sigma_t = 25$ erg/cm². Inset — metal drop on the dielectric surface.

Series of such experiments were performed for the mercury and the dielectrics with the different chemical nature contact.⁹⁾ Values from several — units up to several tens erg/cm² were calculated for different materials. Another case — using of the different liquid metals with the surface tension σ_o (100/700 erg/cm²) and one and the some dielectric (zeolite) in contact for precise determination of σ_t of the dielectric.⁶⁾ The points in Fig. 2 indicate the values of adhesion energy σ_c obtained by calculations with the help of the above mentioned relations and experimental data on σ_k .⁶⁾ Adhesion energy has a two parts $\sigma_c(\sigma_o; P_k) = \sigma_{co}(\sigma_o; 0) + \delta_c P_k(\sigma_o)/2$, where $\sigma_{co}(\sigma_o; 0)$ is the initial adhesion energy at the interphase pressure $P_k=0$. A Tolman length $\delta_c \simeq (1.2/1.5) \text{ \AA}$ is a proportional coefficient between the interphase (Laplace) pressure and the additional adhesion energy. The Tolman length δ_c was determined only in order of magnitude so far as $\sigma_{co} \approx 110 \text{ erg/cm}^2$ as a constant and independent on σ_o was used.⁶⁾

For the zeolite case one has a dielectric surface with no broken bonds and no Tamm-levels (quasimolecular surface). But it does not mean that surface energy σ_t' is absent (inset in Fig. 2). Own surface energy σ_t' for zeolites is about 900 erg/cm² according to the calorimetric data and to the evaluations with the help of the GG formula and the water adsorption energy $\sigma_{co} \simeq 300 \text{ erg/cm}^2$. Berthelot relation is also valid for wetting contact.

Zeolite monocrystals are the metastable systems. Their chemical bond energy is smaller than that of the Al₂O₃ and SiO₂ bulk materials. Part of the chemical valence bond energy is spread over the channels surface and this energy display itself as an ability for VDW interaction. It is the base for the zeolites utilization as a powerful tool for chemical technology. There are many examples of the transition of the chemical bond energy into the different forms. For example the mechanochemical activation process may be mentioned. Surface energy σ_t' of the zeolite channels is about 0.6 kcal/g. Energy capacity of such order of magnitude is ordinary for

explosive substances like trotyl. There is a possibility of the explosive substances fabrication if to use zeolites.

The solid line in Fig. 2 corresponds to GG formula $\sigma_c = 2(\sigma_c \sigma_t)^{1/2}$, when $\sigma_t = 25 \text{ erg/cm}^2$. Solid surface energy σ_t in order of that obtained in.⁹⁾ Thus there is the essential difference between the effective surface energy $\sigma_t = 25 \text{ erg/cm}^2$ of the solid dielectric and own surface energy $\sigma_t' = 900 \text{ erg/cm}^2$ if the contact metal-dielectric is present. Such discrepancy has been observed earlier.¹¹⁾ It must be taken into account the fact that the wetting liquids fill the channels completely, while a liquid metals fill only a part of the channel volume. A gap $h = (1.1/1.5) \text{ \AA}$ exists between the wall of the zeolite channel and the liquid metal surface. The magnitude of this gap is near the interphase Tolman length.⁶⁾ Qualitatively the difference between the two kinds of the surface energy for zeolite one can understand from the following consideration. Orbital radii of the excited states for atoms on the surface are greater than radii of the ground state. Above the surface of the dielectric a planar network of the electronic excited states at the distance $\sim h$ appears under the influence of the metal-dielectric perturbation interaction (Fig. 3a). Because of the fluctuation nature of the interaction mean occupancy of the excited states $X < 1$. The case $X = 1$ correspond to an excimer state. Appearing of the excited states with $X < 1$ above the dielectric surface prevents the direct contact of the metal surface with the dielectric high energy surface from one side and rises the VDW interaction energy σ_c from the other.

Typical example of the VDW materials is the condensed inert gases (IG). VDW radii of the IG atoms are close to that of the atom excited state orbitals and to the atomic radii of corresponding alkaline metals. Density of the condensed IG is close to that of the corresponding alkaline metals. In the case of the IG atoms the bond can be treated approximately as though it were metallic type bond, but resulting from the orbitals of an excited state whose mean occupation $X < 1$ (life time

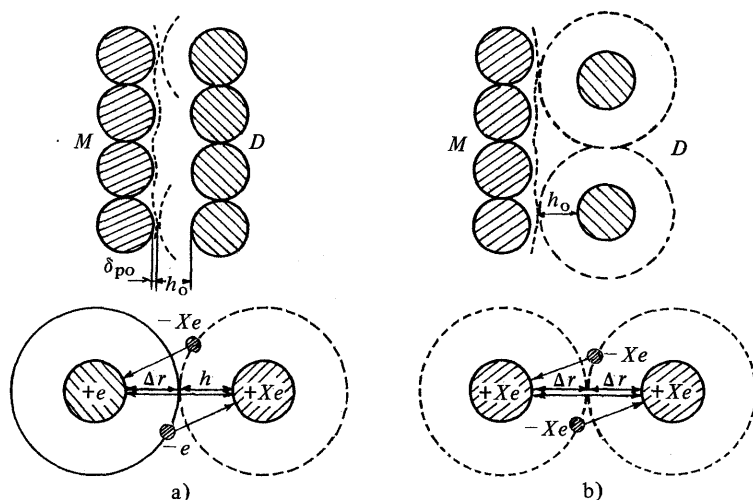


Fig. 3 a) Metal-dielectric boundary and metal-dielectric interaction schematic picture.
b) Metal-VDW condensate boundary and dielectric-dielectric interaction schematic picture.

about 10^{-10} sec.). Under the high pressure the condensed IG become metals ($X \approx 1$) with inter-atomic distances sufficiently greater than the diameters of the ground state orbitals.

Transition of the atoms from the ground state into excited state depend on the relation between the transition energy ΔE and the mean perturbation energy ϵ . If the perturbation energy has a fluctuation nature the occupation X may be expressed by means of the factor $\exp(-\Delta E/\epsilon)$, similar to the Boltzmann factor. Now the liquid IG can be regarded as weak excimer analog of an alkaline metal (occupation of the excited states $X < 1$). Since for simple metals the bond energy $\sim e^2/r_m$, for the liquid IG one can write $q_{VDW} = C_1 e^2 X^2 / r_{VDW}$. The occupation X depends on the difference between the energies of the excited and ground states ΔE and on the magnitude of the Coulomb perturbations interaction ϵ of the atomic shells by one another $X \approx \exp(-\Delta E/\epsilon)$, where $\epsilon = A e^2 / 2 \Delta r + B e^2 X / \Delta r = e^2 (A + 2BX) / 2 \Delta r = e^2 Z / 2 \Delta r$ (see Fig. 3b). Δr is the radii difference of the excited and ground state. Surface energy and binding (condensation) energy are connected.¹¹⁾ Therefore surface energy of the liquid IG is $\sigma_{VDW} \approx C_2 e^2 X^2 / r_{VDW}$.

A simple model of VDW bond as a weak excimer interaction may be easily employed for the metal-dielectric adhesion energy calculation. At a metal-dielectric contact the filled orbitals of the metal interact with the partly filled orbitals of the excited state of the dielectric surface (see Fig. 3a):

$$\begin{aligned} \sigma_{co} &= C_3(-e)(eX) + C_4(e)(-eX) = 2C_5 e^2 X \\ &= 2(C_6 e^2 C_7 e^2 X^2)^{1/2} = 2C_8(\sigma_o \sigma_{VDW})^{1/2} \\ &= 2C_8(\sigma_o \sigma_t)^{1/2} \end{aligned}$$

Therefore the excimer model of VDW metal-dielectric interaction is satisfied the Berthelot relation if the solid state surface energy of dielectric corresponds to that of the some equivalent VDW condensate. Surface energy $\sigma_t = 25 \text{ erg/cm}^2$ of the partially filled excited states at the dielectric surface is corresponded to the surface energy of Kr. Kr atoms has $\Delta r \approx 1.3 \text{ \AA}$, $\Delta E = 10 \text{ eV}$. Energy of such magnitude may affect on the metal-dielectric contact parameters only. This is in accordance with the results of introducing mercury into zeolite X at 20°C and at 400°C . Any difference in the contact angle (Laplace pressure) except the case of the $d\sigma/dT$ — dependence was not observed.

If we use above mentioned capillary re-

lations together with the GG formula, then we can obtain an expression for the interphase energy σ_{to} : $(\sigma_{to})^{1/2} = (\sigma_o)^{1/2} - (\sigma_t)^{1/2}$. It means that the interphase surface energy is the result of the difference between the electron concentrations in the vicinity of the metal surface and on the excited state surface of dielectric:

$$X_{to} = X_o - X_t; (X_o \approx 1).$$

If the interphase energy $\sigma_{to} = \sigma_o + \sigma_t - \sigma_c$, we can define the interphase Tolman length as $\delta_{to} = \delta_{po} + \delta_t - \delta_c$. A simple calculations give:

$$\begin{aligned} \delta_c &= -d\sigma_c/dp \approx -[1 + F(\Delta E; h)] \sigma_c k_h \\ &\approx -(1/1.5) \text{ \AA}; \delta_{to} > 0 \end{aligned}$$

for the experimental value $k \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ and if $\Delta E \approx 10 \text{ eV}$; $\delta_t < \delta_{to}$.

The picture of the metal-dielectric interphase layer described above is in agreement with that obtained by the thermodynamic approach (Fig. 1b). If the gap $h_0 = h - \delta_{po}$ can be treated approximately as though it was interphase Tolman length it is greater than the Tolman length of metal and has an opposite sign. It means that as the interphase pressure increases, the interphase surface energy falls of due to the rise in adhesion (wetting) energy. At the high pressure (or small radii) the energetic boundary between the phases may disappear. Excimer model of the metal-dielectric contact is not in contradiction with the realistic parameters of the system.

Now we shall regard the VDW bond as a quasi-chemical metal-type interaction by means of the partially filled orbitals of the excited state in contrast to chemical bond as an interaction of the ground state orbitals.

One can make some another conclusions about the metal-dielectric and dielectric-dielectric contacts from this point of view.

There are some instability in X magnitude if the X -dependent members in the Coulomb perturbation energy were taken into account. Instability in system of the excited states occurs at the certain relation between the parameters. Equation:

$$(A + 2BX) \ln X = -2\Delta E \Delta r / e^2 = -r$$

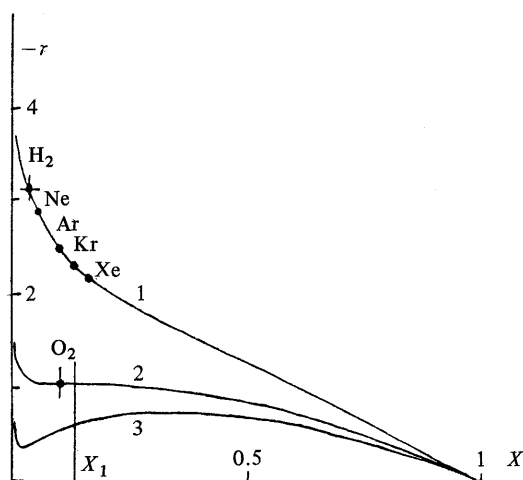


Fig. 4 $Z(X) \ln X = -r$ dependence at $B = 1$, $A = 1.09$ (1); $A = 1/3.6$ (2); $A = 1/20$ (3). X_1 : extremum position.

has a graph shown in Fig. 4. Numeral evaluations of the condensation energy of the IG, H_2 , N_2 , CO with the help of the excimer formulae are close to the experimental data if $A \approx B \approx 1$. The instability point corresponds to $B = 1$, $A = 2/e^2 = 1/3.7$. Correct condensation energy for O_2 one can calculate only if $A \approx 1/3.6$. In contrast to the rest gases O_2 has a magnetic properties as well as nitrogen oxides and sulphur in molecular forms. These elements are often present in compounds with the phase transition.

It must be emphasize that the model discussed above provides only a simple and qualitative description of the experimental findings.

If the dielectric is in contact with the metal surface, $Z(X)$ must be modified and it may be the reason for the transition of the physical adsorption into the chemisorption and oxygen chemical activity.

For the case of metal-VDW dielectric contact (adsorption layer on the metal surface) electron occupation X of the first layer depends on the Coulomb perturbation:

$$\epsilon_1 = A_1 e^2 / (\Delta r + h) + B_{11} e^2 / h + B_{12} e^2 X_1 / h$$

For the second layer $X_1 > X_2$ so far as $\epsilon_1 > \epsilon_2 = A_2 e^2 / 2h + B_2 e^2 X_2^2 / h$ and so on. Calculated adsorption energy for the Kr and O_2 on the metal surface are shown in Fig. 5. The bond

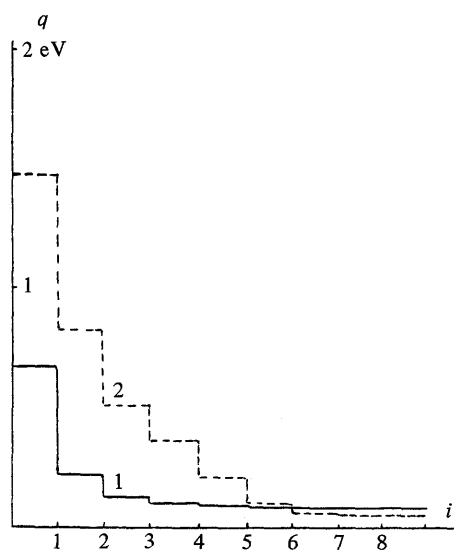


Fig. 5 Calculated adsorption energy for Kr (1) and O₂ (2) layers at the metal surface.

energy (or adsorption energy) ladder will correspond to the excimer state ladder. These are four distinct steps for Kr case in agreement with the four steps of experimental adsorption isotherm.¹²⁾ The amount of steps depend on the substance parameters. For example there are six clear steps for oxygen adsorption energy along the layer numbers. This picture is in accordance with the calculated “terraced wetting”.¹³⁾ In the model discussed a simple mechanism of the some excitations or the interactions translation on a long distances by means a relay race from atom to atom appears. So, the real transition region between the phases may spread over the several atom layers for the weak bond substances. For the high bond energy substances (zeolites and metals) excitations decrease more rapidly. For example for the platinum cluster the local density of states at the Fermi energy run up to the bulk value at the third layer and depend on the second phase presence.⁸⁾

Metal-dielectric interaction has a direct relation to the catalysis. It is the problem of the chemical reactions between the different adsorbed atoms on the metal surface. So for atoms A and B on the metal surface one may obtain their interaction energy $q_{AB} \sim$

$e^2 X_{Am} X_{Bm} / r_{VDW}$, i.e., the interaction between the atoms A and B on the metallic surface is increased in accordance with the ratio $X_{Am} X_{Bm} / X_A X_B > 1$. Thus on the catalyst surface the catalytic reactor with the high component concentration, high temperature, long time of interaction, and high effective pressure is realized. This mechanism may be of importance for catalytic reactions with the adsorption processes.¹⁵⁾

According to Fig. 2, adhesion energy for metal clusters and dielectric carriers may be of the order of the bond energy for metals, i.e., relatively strong. If the free electrons are appeared in carrier the cluster-carrier interaction may become stronger. Part of the cluster effective valence spends on the cluster-carrier interaction. It displays itself in lowering of the adsorption ability of the clusters. This phenomena may be the cause of the suppression of the gas adsorption after a high-temperature reduction of the metal support system (Pt/TiO₂) in H₂ (catalyst strong metal-support interaction state—SMSI effect).¹⁴⁾

Systems consisting of a liquid and a capillary absorber (hydrocapillary working medium) are of interest, e.g., for several energy-storage devices. When a nonwetting liquid is introduced into a capillary the expended energy is accumulated in the form of the energy of broken chemical bonds of the newly formed surface. It can be recovered as mechanical work when the liquid comes out under pressure (a hydrocapillary or mechanochemical energy store). For $d \simeq a$ the energy capacity of such storage device approach that of electrochemical batteries, approximately 200 kJ/l. The advantage of a hydrocapillary storage devices include high power (up to 20 kW/l), constant pressure, total and rapid charging and discharging, the absence of any electric motors and generators, as well as the obvious and immediate possibility of converting them into hydrocapillary machines utilizing the well-known dependence of the surface tension on temperature or on the interphase potential difference (electrocapillary phenomena).

Electrocapillarity phenomena have been

thoroughly studied in the case of contacts between metals and liquid electrolytes having ionic conductivity. The decrease in σ under the influence of the potential difference E results from a buildup of charge q in a double layer and is proportional to the energy of the charges in the interphase capacitor, $\sigma_E = \sigma_0 - CE^2/2$ (an analog of the reduced GTKB-equation). The value of the capacity is $C \approx 30$ mF/cm² and the experimental values of the interface thickness are about 1.5 Å. The interphase tension is several fold for $E \approx 1/5$ V. If we use a conducting matrix with a porosity close to that of zeolite X, the capacitance of such a system can reach 400 F/cm³ and by itself it becomes an electrical battery with an energy of about 200 kJ/l. When such a storage device is discharged, liquid is expelled from the channels at a pressure, which allows it to be used as a hydromotor without a moving mechanical elements (a capillary electric motor). A power of 1 kW/l can be achieved even with a capillary diameter of 1000 Å and a cycling frequency of 1 Hz. Such motors have essentially already been achieved in experimental devices, but with negligible power.

When a high-energy surface is formed, either by forcing liquid into channels or by removing an interphase potential difference or including a metal-dielectric transition through a temperature or pressure change, there is a change in the system entropy and absorption or release of heat. This effect may serve as a working principle for unconventional refrigeration cycles. Now we have a new working medium with the equation $PV = S(\delta_o - \delta_p P - \delta_t T - qE)$.

High energy of metal-dielectric interaction (Fig. 2) may effectively alter the properties of the thin metal and dielectric (semiconductor) layers in vicinity of the contact. It may be of importance for the electronic devices in micro-region.

Interphase interaction is very important for the systems with highly dispersed components. Using the zeolites and other porous matrices one can create a three-dimensional systems of microparticles (clusters) — a new type of solid bodies — cluster crystals.¹⁶⁾ If we shall

regard a cluster as a large atom-like particle with compressed energy level scale one can imagine the "cluster Periodic Table" the last being more various than the "atom Periodic Table" (in contrast to the case when the electrons changed by muons and all atoms become very small). This is a base for the possible cluster crystals diversity.

Cluster crystals are very sensitive for the external influences being very narrow energy gap systems. An example may be mentioned the NaXTe₁₆ and NaXTe₂₃ cluster lattices with N and S-shaped voltage-current characteristics for electric field about 10³ V/cm.¹⁷⁾ NaAHg₁₃-system with magnetic phase transition under the magnetic field about 10⁴ G.¹⁸⁾ Potassium clusters incorporated into the zeolite LTA cavities are shows ferromagnetism.¹⁹⁾ Three-dimensional K₃C₆₀ cluster lattices are revealed superconducting behavior.²⁰⁾

Cluster crystals in zeolites matrices and cluster systems based on the carbon structures are resembled. In both cases the Mott-transition problem is arise also (interaction across the interphase layer).

The study of capillary effects in systems with extremely high dispersion is evidently of both scientific and practical interest for problems of chemical technology, electronics, energetics, and environmental engineering.

References

- 1) Ono, S., and Kondo, S., *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids*, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- 2) Rowlinson, J. S., Widom, B., *Molecular Theory of Capillarity*, NY-London, Oxford University, 1982.
- 3) De Gennes, P. G., *Rev. Mod. Phys.*, 57, 827 (1985).
- 4) Bogomolov, V. N., *Fiz. Tverd. Tela.*, 5, 2011 (1963) [*Sov. Phys. Sol. St.*, 5, 1468 (1964)], 13, 815 (1971) [13, 672 (1971)], 14, 1228 (1972) [14, 1048 (1972)].
- 5) Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, N.Y., 1974.
- 6) Bogomolov, V. N., *Zh. Tekh. Fiz.*, 62, 152 (1992) [*Sov. Phys. Tech. Phys.*, 37, 79 (1992)].
- 7) Waber, J. T., Cromer, D. T., *J. Chem. Phys.*, 42, 4116 (1965).
- 8) Bucher, J. P., Buttet, J., Van der Klink, J. J., *Surface Science*, 214, 347 (1989).

- 9) Girifalco, L. A., Good, P., J. Phys. Chem., 61, 904 (1957), 64, 561 (1960).
- 10) Saito, K., Chemistry and Periodic Table, Iwanami Shoten Publ., 1980.
- 11) Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, N.Y., 1976.
- 12) Meyer, K., Physikalisch-Chemische Kristallographie, VEB, Leipzig, 1968.
- 13) Yang, Ju-Xing, Koplik, J., Banavar, J. R., Phys. Rev. Lett., 67, 3539 (1991).
- 14) Tauster, S. J., et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 170 (1978).
- 15) Bogomolov, V. N., Excimer Interaction at the Condensation, Adsorption and Catalysis, FTI Preprint No. 1536 (in Russian), A. F. Ioffe Phys. Tech. Inst., Leningrad, 1991.
- 16) Bogomolov, V. N., Usp. Fiz. Nauk., 124, 171 (1978) [Sov. Phys. Usp., 21, 77 (1978)].
- 17) Bogomolov, V. N., Zadorozhnii, A. I., Pavlova, T. M., Petranovsky, V. P., Podchalusin, V. P., Cholkin, A. V., Pisma ZETF, 31, 406 (1980) [JETP Lett., 31, 378 (1980)].
- 18) Bogomolov, V. N., Zadorozhnii, A. I., Panina, L. K., Physica, 107B, 89 (1981).
- 19) Nozue, Y., Kodaira, T., Goto, T., Phys. Rev. Lett., 68, 3789 (1992).
- 20) Hebard, A. F., Phys. Today, 156, 26 (1992).

文献紹介

アルミニウムピラー・モンモリロナイト担持ニッケル硫化物触媒のチオフェンの水素化脱硫活性

Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization

J. T. Klopogge, W. J. J. Welters, E. Booy, V. H. J. de Beer, R. A. Santen, J. W. Geus and J. B. H. Jansen, *Appl. Catal., A*, **97**, 77 (1993)

硝酸アルミニウム溶液による部分的加水分解でイオン交換, その後空気中ないし冷凍乾燥, 焼成によって調製されたAl・ピラー粘土をニッケル硫化物触媒の担体として使用。触媒はチオフェンの水素化脱硫(HDS)において, 高活性を示した。ピラー粘土の調製および焼成の条件が触媒活性に大きく影響していることが分かった。(中田)

トリメチルガリウムによる合成後の処理によるHZSM5およびHYゼオライトへのガリウムの導入

Introduction of gallium in HZSM5 and HY zeolites by post-synthesis treatment with trimethylgallium

C. R. Bayense, J. H. C. van Hooff, J. W. de Hann, L. J. M. van de Ven and A. P. M. Kentgens, *Catal. Lett.*, **17**, 349 (1993)

脱アルミニウムされたHZSM5およびHYゼオライトに対して, トリメチルガリウム(TMG)による処理で骨格にガリウムが導入された。実験はこの2種ゼオライトで, 特に水素雰囲気で成功した。TMGの離脱シラノール基ないしブレンステッド酸点との副反応として骨格外のガリウムも生成した。Ga/HZSM5を用いたプロパンの芳香族化合物への転換反応では選択性が極めて良好であった。(中田)

Y型ゼオライトの構造パラメータのアルキル芳香族化合物のトランスアルキル化反応に対する影響

Influence of the structural parameters of Y zeolite on the transalkylation of alkylaromatics

A. Corma, F. Llopis and J. B. Monton, *J. Catal.*, **140**, 384 (1993)

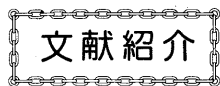
m-キシレンのトランスアルキル化反応の動力学的研究。触媒2通りの手順で調製され, 異なる水準で脱アルミニウムされたY型ゼオライト。それぞれの触媒に関する, 速度定数, 活性化エネルギー, 吸着定数, 吸着のエントロピーとエンタルピーを求めている。これらのパラメータを表面酸性質のキャラクタリゼーションの結果と合わせ, 反応機構および反応への異なるゼオライトのパラメータの影響を議論。(中田)

クロバライトの ^{71}Ga および ^{31}P MAS NMRによる分光学的研究

^{71}Ga and ^{31}P MAS NMR spectroscopic studies of cloverite

S. M. Bradley, R. F. Howe and J. V. Hanna, *Solid State Nuclear Magn. Reson.*, **2**, 37 (1993)

ガロホスフェート・モレキュラシーブであるクロバライトの ^{71}Ga および ^{31}P MAS NMRの研究。合成された状態で調湿したクロバライトの ^{71}Ga スペクトルは92 ppmと-24 ppmに2本のピークを与え, それぞれ5配位と6配位のガリウムに帰属している。いずれのGa配位状態についても1つのフッ化物イオンとの配位を含むとしている。試料の脱水により6配位のピーク強度は5配位のそれに比べ小さくなるが, 水和により可逆的に戻る。すなわち高磁場側のピークは水の吸着によって形成された6配位のGaサイトに起因。脱水試料の ^{31}P スペクトルは, -9.7と-11.2 ppmに強度の大きいピークと-0.8 ppm 弱いピークを与えた。後者は $\text{T}_\delta[\text{P}(\text{OGa})_5\text{OH}]$ サイトに, 前者の2本は $\text{T}_1\text{--T}_4$ サイト; $[\text{P}(\text{OGa})_4]$ に帰属している。調湿(水和)により0~6 ppmにいくつかの新たなピークが現れるが, これは水和の程度が異なる状態での近接Ga原子との結合によるものとしている。(中田)



文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 13, No. 3 (1993)

PAPERS

Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5
A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid and H. van Bekkum
..... p. 162

Y型ゼオライトとZSM-5のマイクロ波をもちいた合成

The framework topology of magnesium aluminophosphate structure type 36
J. V. Smith, J. J. Pluth and K. J. Andries p. 166

マグネシウムアルミノホスフェート構造タイプ36の結晶骨格形態

An in situ Fourier transform infrared study of zeolitic vibrations: Dehydration, deammoniation, and reammoniation of ion-exchanged Y zeolites
W. P. J. H. Jacobs, J. H. M. C. van Wolput and R. A. van Santen p. 170

ゼオライト構造の振動の in situ フーリエ変換赤外研究：イオン交換Y型ゼオライトの脱水，脱アンモニウム，再アンモニウム

ZeoFile: A stack of zeolite structure types
J. M. Newsam and M. M. J. Treacy p. 183

ZeoFile: ゼオライト構造タイプのデータベース化

Semiempirical approach to determination of framework aluminum content in faujasite-type zeolites by X-ray powder diffraction
V. Jorik p. 187

フォージャサイト型ゼオライトにおける骨格アルミニウム含量の決定のための粉末X線回折による半経験的アプローチ

The kinetics of nucleation of X zeolites
H. Lechert and H. Kacirek p. 192

X型ゼオライトの核形成の速度論

Thermal stability of tetrapropylammonium (TPA) and tetramethylammonium (TMA) cations occluded in SAPO-37 molecular sieves
M. Briand, A. Lamy, M.-J. Peltre, P. P. Man and D. Barthomeuf p. 201

SAPO-37分子ふるいに包含されたテトラプロピルアンモニウム(TPA)とテトラメチルアンモニウム(TMA)カチオンの熱安定性

Molecular mechanics studies on MFI-type zeolites: Part 3. The monoclinic-orthorhombic phase transition
E. de Vos Burchart, H. van Bekkum and B. van de Graaf p. 212

MFIタイプゼオライトの分子力学的研究：Part 3. 単斜晶系-斜方晶系相転移

Molecular mechanics studies on MFI-type zeolites: Part 4. Energetics of crystal growth directing agents
E. de Vos Burchart, J. C. Jansen, B. van de Graaf and H. van Bekkum p. 216

MFIタイプゼオライトの分子力学的研究：Part 4. 結晶成長指示因子のエネルギー論

X.p.s. investigation of methylene blue incorporated into faujasites and AlPO family molecular sieves
R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, E. S. Shpiro and O. P. Tkachenko p. 222

フォージャサイトおよびAlPO系分子ふるいの中に導入されたメチレンブルーのX.P.S.研究

Preparation of highly exchanged LaHZSM-5 zeolite
R.-S. Li, R.-W. Wen, W.-Y. Zhang and Q. Wei ... p. 229

高交換率LaHZSM-5ゼオライトの調製

Patent Report. p. 231

Calendar p. 236

Vol. 13, No. 4 (1993)

PAPERS

Synthesis and structure of $\text{Li}_8(\text{HPO}_4)(\text{BePO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: A new zeolite LOS-type beryllophosphate molecular sieve
W. T. A. Harrison, T. E. Gier and G. D. Stucky
..... p. 242

$\text{Li}_8(\text{HPO}_4)(\text{BePO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成と構造：新しいLOSタイプベリロホスフェート分子ふるい

Fully hydrated laumontite: A structure study by flat-plate and capillary powder diffraction techniques
G. Artioli and K. Ståhl p. 249

完全に水和したlaumontite：平板と毛細管の手法を用いた粉末X線回折法による構造の研究

Alkylation of benzene with methanol on zeolites: Infrared spectroscopy studies
J. Rakoczy and T. Romotowski p. 256

ゼオライト触媒上でのベンゼンのメタノールによるアルキル化：赤外分光法による研究

Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling
C. Kosanović, J. Bronić, B. Subotić, I. Šmit, M. Stubičar, A. Tonejc and T. Yamamoto. p. 261

ゼオライトのメカノケミストリー：Part 1. ボールミルによるA, X, 合成モルデナイトのアモルファス化

Solid-state interaction between NaY zeolite and vanadium pentoxide, molybdenum trioxide, or tungsten trioxide
J. Thoret, C. Marchal, C. Dorémieux-Morin, P. P. Man, M. Gruia and J. Fraissard p. 269

NaY ゼオライトと、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、あるいは三酸化タングステン、との固体状態における相互作用

On the crystal chemistry of NaP zeolites

S. Hansen, U. Håkansson, A. R. Landa-Canovas and L. Fälth. p. 276

NaP ゼオライトの結晶化学について

Cation-exchange in synthetic zeolite L: The exchange of hydronium and ammonium ions by alkali metal and alkaline earth cations

A. Dyer, S. Amini, H. Enamy, H. A. El-Naggar and M. W. Anderson p. 281

合成ゼオライトLにおけるカチオン交換：アルカリ金属およびアルカリ土類金属カチオンによるヒドロニウムおよびアンモニウムイオンの交換

Nitrogen incorporation in AlPO_4 -5 molecular sieves by thermal ammonolysis

A. Stein, B. Wehrle and M. Jansen. p. 291

熱アンモノリシスによる AlPO_4 -5分子ふるい中への窒素包含

On the crystallization mechanism of zeolite ZSM-5: Part 1. Kinetic compensation effect for the synthesis with some diamines

S. Mintova and V. Valtchev. p. 299

ゼオライトZSM-5の結晶化メカニズムについて：Part 1. いくつかのジアミンを用いた合成での速度論的補償効果

On the crystallization mechanism of zeolite ZSM-5: Part 2. MNDO calculations of basic characteristics of some diamines used as templates

S. Mintova, V. Valtchev and I. Kanev p. 305

ゼオライトZSM-5の結晶化メカニズムについて：Part 2. テンプレートとして用いたいくつかのジアミンの基本的特質のMNDO (modified neglect of diatomic overlap) 計算

Nature, strength, and concentration of acid sites of erionite-rich zeolite T determined by ammonia-i.r. spectroscopy

A. Martin, U. Wolf, H. Berndt and B. Lücke . . . p. 309

アンモニア-i. r. 分光法によって決定したエリオナイトリッチなゼオライトT上の酸点の性質、強度および濃度

Thermogravimetry of α , ω -diaminoalkanes used in synthesizing ZSM-5

M. H. Howden p. 315

ZSM-5の合成に用いた α , ω -ジアミノアルカン類の熱重量分析

Patent Report. p. 320

Obituary p. 325

Calendar p. 326

MICROPOROUS MATERIALS

Vol. 1, No. 3 (1993)

Synthesis of TS-1 from titanosilicate gels containing TPAOH/TEAOH and TPAOH/ NH_4OH mixtures

A. Tuel and Y. Ben Taarit. 179

TPAOH/TEAOHとTPAOH/ NH_4OH 混合物を含むチタノシリケート・ゲルからのTS-1の合成

Synthesis of zeolites by water-organic vapor-phase transport

M.-H. Kim, H.-X. Li and M. E. Davis. 191

水-有機蒸気相間移動によるゼオライトの合成

Catalytic activity of framework iron in MFI-type ferrisilicate for the oxidation of carbon monoxide

M. Azhar Uddin, T. Komatsu and T. Yashima. . . . 201

MFI型フェリシリケート中の骨格の鉄イオンのCOの酸化に対する触媒活性

Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals

R. Althoff, B. Schulz-Dobrick, F. Schüth and K. Unger 207

ZSM-5結晶中のアルミニウムの空間分布の制御

SHORT COMMUNICATIONS

Synthesis of zeolites under vapor atmosphere

M. Matsukata, N. Nishiyama and K. Ueyama. . . . 219

気相下でのゼオライト合成

Partial pillaring of layered double hydroxides by $[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$

R. S. Weber, P. Gallezot, F. Lefebvre and S. L. Suib 223

$[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ による層状二水酸化物の部分ピラー体化

お知らせ

第9回ゼオライト研究発表会

ゼオライト研究会も今年は10周年の記念すべき年を迎え、8月には名古屋においてZMPC '93が開催されるなど、活動が広範囲に展開していることは会員一同の大いなる喜びとするところです。ゼオライト研究発表会も例年盛況を続け、本会の最も重要な行事の一つとして定着してまいりました。本会の恒例として、ほぼ隔年の割合で東京以外の地方において開催することとされていますが、本年は山陰地方鳥取において開催することとなりました。これまで関連する学会などがほとんど開催されたことのない土地ですので、多くの方にとって、まったくなじみのない地方であろうと思われます。初冬の日本海沿岸地方において、ゼオライト研究に関する意義深い研究発表会が、多数の方の参加をもって開催されることを期待します。

主 催 ゼオライト研究会

共催等(依頼中、順不同) 化学工学会、触媒学会、石油学会、石油技術協会、日本イオン交換学会、日本化学会中国四国支部、日本岩石鉱物鉱床学会、日本鉱物学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本油化学協会

日 時 11月25日(木)、26日(金)

会 場 鳥取厚生年金会館(鳥取市扇町176、TEL 0857-22-8100、FAX 0857-22-8130)

テーマ ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで。

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

講演申込締切 9月6日(月)(FAXでも可能です。)

講演申込 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に、○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの区別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、つぎの分野のうち一つを選んでください。鉱物学、地質学、構造、

合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、FAX番号)を任意の用紙に記入し下記宛にご郵送願います。

申込先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科小野研究室 ゼオライト研究発表会係、電話03-3726-1111、内線2123、FAX 03-3729-8499

登録費 会員(主催並びに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属するものを含む) 4,000円、学生 1,000円、非会員 6,000円(予稿集代を含む。)当日申し受けます。

予稿原稿締切 10月29日(金)(10月初旬に執筆要領をお送りします。)

予稿原稿提出先 〒680 鳥取市湖山町南4-101、鳥取大学工学部物質工学科、丹羽 幹
TEL 0857-31-5256、FAX 0857-31-0881

懇親会 11月25日(木)講演終了後、会場にて。
会費 4,000円(学生 2,000円)の予定。

問い合わせ先 〒680 鳥取市湖山町南4-101、鳥取大学工学部物質工学科、丹羽 幹 TEL 0857-31-5256、〒409-01 山梨県北都留郡上野原町八ッ沢、西東京科学大学物質工学科、難波征太郎
TEL 0554-63-4411、内線 2543、〒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、馬場俊秀 TEL 03-3726-1111、内線 2625、〒169 東京都新宿区大久保3-4-1、早稲田大学理工学部資源工学科、山崎淳司 TEL 03-3200-1245

旅費援助候補者の募集について

本研究会では例年と同様に、会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため、旅費の援助をおこないます。旅費の援助を希望されるかたは下記の要領でご応募ください。

応募資格 若手の本研究会個人会員または学生会員で講演を行なう方。

援助額 往復旅費実費、ただし、4万円が上限です。

採用人数 約5名を予定。

応募要領 B5用紙1枚に氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月6日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表

会宛ご提出ください。

宿泊のご案内 次のようなホテルがありますので、
ご自分で予約してください。金額はシングル一泊
の値段、時間は会場からの所要時間。

- ①ニュー鳥取ホテル(ビジネスホテル), TEL
0857-27-8811, 5500円, 鳥取駅南口, 会場
に近い
- ②ワシントンホテル, TEL 0857-27-8111,
7600円, 鳥取駅前, 約10分
- ③ニューオータニ, TEL 0857-23-1111,
10000円, 鳥取駅前, 約10分
- ④鳥取シティーホテル, TEL 0857-27-6211,
5700~6500円, 約15分
- ⑤アルファワン鳥取, TEL 0857-29-9188,
6000~7000円, 約15分
- ⑥白兎会館(公立学校共済), TEL 0857-23-1021,
4500~7500円, 末広温泉町, 約15分

第37回粘土科学討論会のお知らせ

- 主 催 日本粘土学会
- 共 催 ゼオライト研究会他
- 期 日 9月28日(火)~10月1日(金)
- 会 場 上越教育大学
- 日 程 9月28日(火) 一般講演
29日(水) シンポジウム, 特別講演
30日(木) 一般講演
10月1日(金) 見学会(新潟油田)
- シンポジウムテーマ 粘土鉱物学の新展開
- 参加登録および懇親会
- 登 録 9月28日(火) 12:00 より
- 参加登録費 会員 2,000円, 学生会員 1,000円,
非会員 3,000円
- 懇親会 9月29日(水) 会費 5,000円 (学生会員
3,000円)
- 問合せ先 〒943 新潟県上越市山屋敷町1番地
上越教育大学自然系地学教室 渡辺 隆
TEL 0255-22-2411 内線 442, 461
FAX 0255-22-4050

《夏の学会から》

化学工学会秋田大会

(1993年8月3~4日)

- A210 鹿沼軽石風化物のアルカリ水熱処理による
ゼオライト合成(宇都宮大・工) 高寄祐圭・○室
井 崇・林 京天・藤郷 森・遠藤 敦
- B108 ピリジン類のハイシリカゼオライトへの液
相吸着平衡(明大・理工) ○古谷英二・渡邊則宜

・三浦善行(東ソー) 森下 悟(イリノイ工大)
K. E. ノル

- B109 シャローベッドと完全混合槽から得られた
粒内有功拡散係数の比較(明大・理工) 古谷英二
・○三浦善行・横村仁志・竹内 雍(東京有機化
学) 山下精一

最近の公開特許から

国内特許

- 5-23132: 醤油の製造方法 (高橋弥次右衛門)
- 5-23237: 寝具 (ジャパンゴアテックス)
- 5-23528: 吸着性ハニカム状セラミック体およびその製造方法 (カワタ, 大阪府)
- 5-23529: 吸着性ハニカム状セラミック積層体およびその製造方法 (カワタ, 大阪府)
- 5-23546: 排ガス浄化用触媒及びこれを使用した排ガスの浄化方法 (出光興産)
- 5-23584: 吸着性セラミックス多孔体およびその製造方法 (カワタ, 大阪府)
- 5-23586: 高沸点成分を含む排ガス浄化用吸着剤および浄化方法 (東ソー)
- 5-23587: 3A型ゼオライト成形体の製造法 (東ソー)
- 5-24336: 記録用シートおよび記録物 (旭硝子)
- 5-24820: モルデナイト構造を有するチタン含有アルミノシリケートゼオライトおよびその製造方法 (東レ)
- 5-25012: 抗菌性組成物 (日本電子材料, 萩原技研)
- 5-25067: 1, 3, 5-トリクロルベンゼンの製造方法 (東レ)
- 5-26080: リーンバーンエンジンシステムの空燃比制御方法 (三菱自動車工業)
- 5-30873: ペット等の人工敷料及びその製法 (近沢修)
- 5-31328: 窒素酸化物を含む排ガスの浄化方法 (石油産業活性化センター, 工業技術院長, 堺化学工業, コスモ石油)
- 5-31329: 亜酸化窒素の除去方法 (石川島播磨重工業)
- 5-31331: 水素同位体の分離方法 (三菱重工業)
- 5-31359: 自動車排ガス浄化用吸着材および触媒コンバーター (日本碍子)
- 5-31369: 排ガス処理用触媒 (三菱重工業)
- 5-31370: 酸化触媒体およびその製造方法 (松下電器産業)
- 5-31371: 亜酸化窒素分解用触媒 (石川島播磨重工業)
- 5-31372: 排気ガス浄化触媒 (東ソー)
- 5-31477: イオン交換粉末との接触を利用して固体材料から金属汚染物を除去する方法 (ウェスチングハウス エレクトリック)
- 5-31858: 合成樹脂フィルムの制菌方法 (大日本インキ化学工業)
- 5-32565: 2-エチル-6-メチルナフタレンの製造方法 (新日本化学)
- 5-32566: 2-メチルナフタレンの製造方法 (川崎製鉄)
- 5-32573: o-クレゾールの製造方法 (千代田化工建設)
- 5-32574: m-クレゾールの製造方法 (千代田化工建設)
- 5-32812: 防カビ・抗菌性架橋ポリオレフィン発泡体とその製造方法 (古河電気工業)
- 5-32813: ポリプロピレン発泡体の製造方法 (積化成品工業)
- 5-32970: 土質固化剤 (日本合成化学工業)
- 5-32993: 電気粘性流体 (東燃)
- 5-32994: 電気粘性流体 (東燃)
- 5-38420: 窒素酸化物の除去処理方法 (工業技術院長, 石油産業活性化センター, 堺化学工業, コスモ石油)
- 5-38431: ゼオライト吸着剤の焼成方法 (東レ)
- 5-38452: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 東ソー)
- 5-39230: 2, 6-又は2, 7-ジイソプロピルナフタレンの分離方法 (日本鋼管, 千代田化工建設)
- 5-39231: β -メチルナフタレンの製造方法 (川崎製鉄)
- 5-39268: 新規な2-ヒドロキシメチル-4-メトキシ-3, 5-ジメチルピリジンの製造方法 (東京田辺製薬)
- 5-39392: 樹脂組成物, その製法および積層体 (クラレ)
- 5-39418: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物 (東ソー)
- 5-41281: 電界発光装置 (電気化学工業)
- 5-42017: 歯刷子用抗菌性ポリエステル樹脂組成物 (鐘紡, カネボウ化成)
- 5-43206: 過酸化水素の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 5-43218: 膜 (ブリティッシュ ビトロリアム)
- 5-43219: 晶出方法 (ブリティッシュ ビトロリアム)

アム)

- 5-43220: 晶出方法 (ブリティッシュ ビトロリアム)
- 5-43221: コバルト化合物含有ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 5-43222: Co_3O_4 含有ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 5-43282: コンクリートの劣化抑制用セメント混和剤 (鉄道総合技術研究所, 日本化学工業)
- 5-43484: 芳香族炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 5-43517: 炭酸ジエステルの製造法 (宇部興産)
- 5-43663: 熱可塑性ノルボルネン系重合体水素添加物の製造方法 (日本ゼオン)
- 5-43893: 精密部品用洗浄剤組成物 (日本石油化学)
- 5-43899: 非イオン性粉末漂白洗浄剤組成物 (花王)
- 5-44444: 排ガス浄化装置 (日野自動車工業)
- 5-44888: 高温用真空断熱体 (久保田鉄工)
- 5-44958: クリーンルームの空気浄化装置 (水野彰, 朝日工業社)
- 5-45318: 半導体式アンモニアガスセンサ (新コスモス電機)
- 5-45319: 半導体式アンモニアガスセンサ (新コスモス電機)
- 5-45832: 熱現象感光材料 (コニカ)
- 5-47238: 半導電性組成物および電力ケーブル (藤倉電線)
- 5-49363: ペット・トイレ用消臭性香料利用消臭剤 (三菱金属)
- 5-49838: 二酸化炭素変換方法 (東ソー)
- 5-49839: 吸着分離装置 (松下電工)
- 5-49846: 酸素及び水蒸気吸収体 (凸版印刷)
- 5-49849: 脱臭方法及び処理剤 (日本化薬)
- 5-49853: 排煙脱硫方法および装置 (バブコック日立)
- 5-49864: 排ガスの浄化方法 (石油産業活性化センター, 工業技術院長, 堺化学工業, コスモ石油)
- 5-49866: 亜酸化窒素の低減法 (三菱重工業)
- 5-49918: 炭酸ガス吸着剤 (クラレケミカル, 三菱重工業)
- 5-49931: 窒素酸化物接触還元用触媒 (堺化学工業)
- 5-49932: 炭酸ガス還元用硫化タンゲステン触媒及びその製造方法 (工業技術院長)
- 5-49933: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 5-49934: 排ガス浄化用触媒およびその製造方法

(バブコック日立)

- 5-49935: 窒素酸化物除去用触媒 (日本触媒化学工業)
- 5-49936: 芳香族製造用触媒及びこれを用いる芳香族炭化水素の製造方法 (出光興産)
- 5-49937: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 5-49943: 酸化触媒 (堺化学工業)
- 5-49946: 触媒の再生方法 (東ソー)
- 5-50072: 水の汚濁防止方法 (三菱樹脂)
- 5-51073: プラスチック製容器 (凸版印刷)
- 5-51469: 記録シート (東レ)
- 5-51569: 洗剤 (環境保全研究所)
- 5-53084: 眼鏡フレーム用コーティング液及びこれを用いるコーティング膜付き眼鏡フレームの製造方法 (ホーヤ, 鐘紡)
- 5-54970: 直流型エレクトロルミネッセンス素子 (大日本印刷)
- 5-57148: 排気ガス浄化用触媒装置 (日産自動車)
- 5-57183: 炭化水素吸着材の製造方法 (日産自動車)
- 5-57184: 気体分離濃縮用ゼオライトおよびその製造方法 (旭硝子)
- 5-57194: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 5-57195: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 東ソー, 豊田中央研究所, キャタラー工業)
- 5-57196: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車)
- 5-58619: 新規なアルミノシリケート基材顔料, それらの製造法及び特に紙の充填剤としてのそれらの使用 (ローヌ プーラン)
- 5-58620: 導電性ゼオライト組成物 (日本化学工業)
- 5-58761: アルカリイオン水を作る凝灰岩による焼結石の製造方法 (キムラ, 佐藤一男)
- 5-58766: 肥料の製造 (弘産工業)
- 5-58917: メタノールからの低級オレフィンの合成法 (乾 智行, 昭和シェル石油)
- 5-58918: メタノールの芳香族への選択的変換のためのバイメタロシリケート触媒 (乾 智行, 昭和シェル石油)
- 5-58919: 芳香族炭化水素の製法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 5-58922: ジアルキルナフタリンの製造方法 (神戸製鋼所)
- 5-59146: ポリウレタン成形品の製法 (住友バイエルウレタン)

- 5-59258: 難燃性フェノール系樹脂組成物及びそれを用いたプリプレグ (鐘紡)
- 5-59372: ポリオレフィン系樹脂から燃料油を製造する方法 (三和化工)
- 5-59373: オレフィン系炭化水素を高オクタン価ガソリンに変換する方法 (乾 智行, 昭和シェル石油)
- 5-59941: コールド HC 吸着除去装置 (トヨタ自動車)
- 5-61255: 画像定着方法 (東レ)
- 5-64743: 接触分解触媒の調製方法及びこれを用いた接触分解法 (モービル オイル)
- 5-64745: ハニカム状のガス吸着素子または触媒担体の製造法 (西部技研, 隈 利実)
- 5-64793: 浄水処理装置 (明電舎)
- 5-65178: 食品の保存方法及びそれに用いる容器 (凸版印刷)
- 5-65202: 農薬組成物および製造法 (武田薬品工業)
- 5-65488: 液状炭化水素の製造方法 (東洋エンジニアリング)
- 5-65500: 錠剤型洗浄剤組成物 (花王)
- 5-66001: 酸素富化式液状燃料燃焼装置 (シャープ)
- 5-66222: 物質の分析方法 (東ソー)
- 5-68833: 水蒸気と二酸化炭素からなるガス状不純物を空気から除去するための圧カスウィング吸着プロセス (ビーオーシ グループ)
- 5-68877: 炭化水素吸着材 (日産自動車)
- 5-68880: アンモニア除去用ゼオライトの再生方法 (トーケミ)
- 5-68884: 工業用ガスから硫黄化合物を除去するための触媒, その製造方法およびその用途 (バイエル)
- 5-68887: 排気ガス浄化用触媒装置 (マツダ)
- 5-68888: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-68892: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 5-70112: NF_3 と CF_4 の混合物から精製 NF_3 の回収法 (エア プロダクツ アンド CHEM)
- 5-70114: 結晶性アルミノホスフェート組成物の合成 (モービル オイル)
- 5-70274: ゼオライト活性化ゲアノリン酸塩およびその製造方法 (李 江華)
- 5-70302: 有害動物類忌避組成物 (三荳化学工業)
- 5-70315: 無機質抗菌剤, その製造方法及び抗菌性樹脂組成物 (日本化学工業)
- 5-70381: 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンの精製方法 (セントラル硝子)
- 5-70383: 2, 4-ジクロロトルエンの分離方法 (東レ)
- 5-70390: 芳香族水酸化物の製造方法 (旭化成工業)
- 5-70391: 芳香族水酸化物の製造法 (旭化成工業)
- 5-70611: 二軸延伸ポリエステルフィルム (東洋紡績, 日本マグフアン)
- 5-71894: 冷却塔 (テクノ菱和, 品川燃料)
- 5-72390: $^{14}\text{CO}_2$ の処理方法 (産業創造研究所, 動力炉核燃料開発事業団)
- 5-74261: 芳香シリコーンゴムの製造法 (富士ポリマテック)
- 5-74660: 電解コンデンサ用セパレータ及び電解コンデンサ (日立エーアイシー, 日立化成工業)
- 5-76728: 二酸化炭素の除去方法 (明電舎)
- 5-76751: PSA用窒素酸化物吸着剤 (岩本正和, 三菱重工業)
- 5-76752: 窒素酸化物の PTSA用又は TSA用吸着剤 (岩本正和, 三菱重工業)
- 5-76762: 窒素酸化物接触還元用触媒 (堺化学工業)
- 5-76768: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-76769: 水素化分解触媒組成物およびその製造法 (触媒化成工業)
- 5-76770: 排ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-76771: 排気ガス浄化用触媒装置 (マツダ)
- 5-76772: 排気ガス浄化装置 (マツダ)
- 5-76776: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 5-78120: ゼオライト押出成形用原料及びその製造方法 (三菱重工業, 花王)
- 5-78219: 鳥獣類忌避剤 (日本酸素)
- 5-78265: 2-メチルナフタレンの製造方法及びそれに用いる触媒の活性回復方法 (川崎製鉄)
- 5-78266: 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの精製法 (イムペリアル CHEM IND)
- 5-78695: カルシウムイオンと結合しうる水不溶性珪酸塩のポンプ送り可能で安定な水性懸濁液及び粉状の洗剤及び清浄剤の製法 (デグッサ)
- 5-78699: 2 剤型洗浄剤組成物 (花王)
- 5-79319: エンジン排気浄化システム (日立製作所)
- 5-79754: 高純度窒素の製造装置 (日立製作所)
- 5-500650: 低アルミニウムホウ素ベータゼオライト (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー)
- 5-501244: ゼオライト L (エクソン リサーチ アンド ENG)

US Patent

- US 5183484 : PROCESS FOR REMOVAL OF WATER IN RAW MATERIAL MIXED GAS (Sumitomo Seika)
- US 5183557 : HYDROCRACKING PROCESS USING ULTRA-LARGE PORE SIZE CATALYST (Mobil)
- US 5183650 : MICRO-PARTICULATE ALUMINOSILICATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (Tokushu Kika Kogyo)
- US 5183787 : AMPHOTERIC CERAMIC MICROWAVE HEATING SUSCEPTOR COMPOSITIONS WITH METAL SALT MODERATORS (General Mills)
- US 5183790 : USE OF ZSM-57 IN CATALYTIC CRACKING FOR GASOLINE OCTANE IMPROVEMENT AND CO-PRODUCTION OF LIGHT OLEFINS (Mobil)
- US 5184462 : METHOD AND AN APPARATUS FOR THE TREATMENT OF EXHAUST GAS FROM AN IC ENGINE (-)
- US 5184630 : HAIR DEODORIZING COMPOSITIONS AND PROCESS FOR USING (UOP)
- US 5185136 : TRIVALENT TRANSITION-METAL-ALUMINOSILICATE HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS HAVING MAZZITE-LIKE STRUCTURES, ECR-23-T (C-2491) (Exxon)
- US 5185137 : DIVALENT TRANSITION-METAL-ALUMINOSILICATE HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS HAVING MAZZITE-LIKE STRUCTURES, ECR-23-D (C-2494) (Exxon)
- US 5185138 : TRANSITION-METAL-ALUMINOSILICATE HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS HAVING AN L TYPE STRUCTURE, ECR-22-D (Exxon)
- US 5185139 : CARBON DIOXIDE PRODUCTION FROM COMBUSTION EXHAUST GASES WITH NITROGEN AND ARGON BY-PRODUCT RECOVERY (BOC)
- US 5185140 : PROCESS FOR REMOVING SULPHUR COMPOUNDS FROM A RESIDUAL GAS (Nationale Elf Aquitaine)
- US 5185305 : CATALYST SYSTEM FOR TREATING THE EXHAUST FROM A LEAN-BURN GASOLINE-FUELED ENGINE (Ford Motor)
- US 5185306 : PREVENTION OF NOBLE METAL MIGRATION IN BOUND ZEOLITES DURING THERMAL OXIDATION (UOP)
- US 5185307 : METHOD FOR PRODUCING A CELLULAR BODY (-)
- US 5185486 : METHOD OF REDUCING THE BENZENE CONTENT OF GASOLINES (Institut Francais du Petrole)
- US 5186710 : TRANSPORT INCUBATOR HAVING AN INTEGRATED ENERGY STORE (Dragerwerk)
- US 5186814 : HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES USING CRYSTALLINE MICROPOROUS ZINC PHOSPHATE COMPOSITIONS (UOP)
- US 5186819 : BENZENE REMOVAL FROM GASOLINE BOILING RANGE STREAMS (Exxon)
- US 5186838 : CHROMATOGRAPHIC PACKING MATERIAL HAVING FUNCTIONALIZED POLYMERIC COATING ON A SUBSTRATE (Biotage)
- US 5186903 : APPARATUS FOR TREATING INDOOR AIR (North Carolina Center for Scientific Research)
- US 5186908 : INCREASED CONVERSION OF C₂-C₁₂ ALIPHATIC HYDROCARBONS TO AROMATIC HYDROCARBONS USING A HIGHLY PURIFIED RECYCLE STREAM (Mobil)
- US 5186918 : SUBSTITUTION OF CR IN PLACE OF AL IN THE FRAMEWORK OF MOLECULAR SIEVE VIA TREATMENT WITH FLUORIDE SALTS (UOP)
- US 5187132 : PREPARATION OF BOROSILICATE ZEOLITES (Chevron)
- US 5187133 : CATALYST COMPOSITION FOR HYDROTREATING OF HYDROCARBONS AND HYDROTREATING PROCESS USING THE SAME (Cosmo Oil)
- US 5187216 : PROCESS FOR THE PREPARATION OF CRYSTALLINE COPOLYESTERS (Eastman Kodak)
- US 5188725 : FLUIDIZED CATALYST PROCESS FOR PRODUCTION AND ETHERIFICATION OF OLEFINS (Mobil)
- US 5188786 : CONTINUOUS GRANULATION PROCESS (Henkel)
- US 5188995 : REACTIVATION AND PASSIVATION OF SPENT CRACKING CATALYSTS (Phillips Petroleum)

- US 5189182 : PREPARATION OF 5-METHYLBUTYROLACTONE (BASF)
- US 5189203 : PROCESS FOR PREPARING ACETIC ACID, METHYL ACETATE, ACETIC ANHYDRIDE OR MIXTURES THEREOF (Haldor Topsoe)
- US 5189225 : PROCESS FOR CATALYTICALLY PRODUCING MONOALKYLETHER OF DIHYDRIC PHENOL COMPOUND (Ube)
- US 5189876 : EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE (Toyota Jidosha)
- US 5190693 : STABLE AQUEOUS SUSPENSIONS OF INORGANIC SILICA-BASED MATERIALS INSOLUBLE IN WATER (Ausidet Srl IT)
- US 5190882 : METHOD FOR QUANTITATIVELY DETERMINING THE AMOUNT OF SATURATES, OLERINS, AND AROMATICS IN A MIMTURE THEREOF (Exxon)
- US 5190903 : LOW ACIDITY Y ZEBOLITE (UOP)
- US 5191131 : PROCESS FOR PREPARATION OF LOWER ALIPHATIC HYDROCARBONS (Research Association for Utilization of Light Oil)
- US 5191135 : AROMATICS ALKYLATION PROCESS (Mobil)
- US 5191137 : MOLECULAR SIEVES COATED WITH NON-OXIDE CERAMICS FOR TOLUENE DISPROPORTIONATION (Mobil)
- US 5191142 : PROCESS FOR CONVERTING METHANOL TO OLEFINS OR GASOLINE (Amoco)
- US 5191146 : OLEFIN ISOMERIZATION PROCESS (UOP)
- US 5192520 : SYNTHESIS OF ALUMINOSILICATE ZEOLITES OF FAUJASITE STRUCTURE (Nationale Elf Aquitaine)
- US 5192521 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE SILICATE ZSM-12 (Mobil)
- US 5192522 : ZEOLITE LZ-277 AND PROCESS FOR PREPARING SAME (UOP)
- US 5192722 : HIGH DENSITY LEUCITE/POLLUCITE BASED CBRAMICS FROM ZEOLITE (UOP)
- US 5192724 : REACTIVATION OF SPENT CRACKING CATALYSTS (Phillips Petroleum)
- US 5192727 : PROCESS FOR MODIFYING THE PORE SYSTEM OF ZEOLITE LZ-202 (UOP)
- US 5192728 : TIN-COLATING MICROPOROUS CRYSTALLINE MATERIALS AND THEIR USE AS DEHYDROGENATION, DEHYDRO CYCLIZATION REFORMING CATALYSTS (Mobil)
- US 5192809 : PROCESS FOR RECLAIMING A THERMOSET POLYMER (Arco Chemical)
- US 5194235 : SYNTHESIS OF SSZ-16 ZEOLITE CATALYST (Chevron)
- US 5194244 : BASIC ALKALI METAL-ZEOLITE COMPOSITIONS (Shell Oil)
- US 5194319 : SHAPED POLYAMIDE ARTICLES AND PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME (Kanebo)
- US 5194410 : CRYSTALLINE MOLECULAR SIEVE SYNTHESIS USING QUATERNARY AMMONIUM-FUNCTIONALIZED PRGANOSIL
- US 5194411 : CATALYST COMPOSITIONS AND PROCESS FOR MAKING THE SAME (Catalysts & Chemicals)
- US 5194412 : CATALYTIC COMPOSITIONS (Grace)
- US 5194413 : CATALYTIC CRACKING CATALYSTS AND ADDITIVES (-)
- US 5194457 : ZEOLITIC NUCLEANTS FOR CRYSTALLINE POLYOLEFINES MODIFIED BY MEANS OF MACRORADICALIC DEGRADATION (Bnimont Augusta)
- US 5194669 : PREPARATION OF ALKYL (ALKOXYCARBONYLCYCLOHEXYL) CYCLOHEXENECARBOXYLATES AND DIALKYL BIPHENYLDICARBOXYLATES (Bastman Kodak)
- US 5196571 : PREPARATION OF UNSATURATED MONOESTERS (BASF)
- US 5196621 : PROCESS FOR THE CYCLODIMERIZATION OF 1,3-BUTADIENES TO 4-VINYLCYCLOHEXENES (Dow)
- US 5196623 : AROMATIC ALKYLATION PROCESS EMPLOYING ZEOLITE OMEGA CATALYST (Pina)
- US 5196631 : CATALYST FOR PRODUCTION OF AROMATIC HYDROCARBONS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF AROMATIC HYDROCARBONS USING SAME (Research Association for Utilization of Light Oil)
- US 5198099 : THREE-STAGE PROCESS FOR PRODUCING ULTRA-CLEAN DISTILLATE PRODUCTS (Exxon)
- US 5198102 : BENZENE REMOVAL FROM A HEARTCUT FRACTION OF GASOLINE BOILING RANGE STREAMS (Exxon)

- US 5198115 : INTEGRATED INSTRUMENT FOR SUPERCRITICAL FLUID SAMPLE EXTRACTION, SAMPLE SEPARATION AND CONCENTRATION (Analytical Bio-Chemistry Labs)
- US 5198198 : ARTICLE COMPRISING A WATER SOLUBLE BAG CONTAINING A MULTIPLE USE AMOUNT OF A PELLETIZED FUNCTIONAL MATERIAL AND METHODS OF ITS USE (Ecolab)
- US 5198595 : ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS (Dow)
- US 5198597 : BIMETALLIC CATALYSTS FOR DEHYDROISOMERIZATION OF N-BUTANE TO ISOBUTENE (Texaco)
- US 5199823 : AQUEOUS RESIN PREPARATIONS AND A PROCESS FOR STABILIZING ROCK AND PLUGGING CAVITIES (Bpple)
- US 5200168 : PROCESS FOR THE DEALUMINATION OF ZEOLITE BETA (Mobil)
- US 5200375 : HYDROGEN REGENERATION OF MONOFUNCTIONAL DEHYDROGENATION AND AROMATIZATION CATALYSTS (Mobil)
- US 5200376 : CATALYSTS FOR OXYHYDROCHLORINATION OF METHANE (Gaz de France)
- US 5200377 : ZEOLITE SSZ-28 (Chevron)
- US 5201802 : EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE (Toyota Jidosha)
- US 5202014 : ZEOLITE SSZ-25 (Chevron)
- US 5202096 : APPARATUS FOR LOW TEMPERATURE PURIFICATION OF GASES (BOC)
- US 5202295 : INTERCALATED CLAY HAVING LARGE INTERLAYER SPACING (UOP)
- US 5202465 : PREPARATION OF 2-METHYLENEPROPANE-1,3-DIOL DICARBOXYLATES (BASF)
- US 5202516 : PROCESS OF RECOVERING MONOALKYLBENZENE AND PURE 1,3,5-TRIALKYLBENZENE FROM A MIXTURE OF DIALKYL- AND TRIALKYLBENZENE (Dow)
- US 5203887 : ADSORBENT BEDS FOR PRESSURE SWING ADSORPTION OPERATIONS (Praxair)
- US 5204075 : PROCESS FOR THE PURIFICATION OF THE INERT GASES (BOC)
- US 5204076 : ZEOLITES DERIVATIZED WITH SULFONIC ACIDS (Mobil)
- US 5204302 : CATALYST COMPOSITION AND A METHOD FOR ITS PREPARATION (Technalum)
- US 5204402 : MULTIPURPOSE ADDITIVE SYSTEM FOR THERMOPLASTIC RESINS (Union Carbide)
- US 5205099 : FIRE-RETARDANT GLAZING (Schott Glaswerke)
- US 5205237 : METHOD AND APPARATUS FOR GROWING FISH IN A RECIRCULATING TANK (-)
- US 5205866 : METHOD FOR MAKING GREY-BLACK INCLUSION PIGMENTS (Degussa)
- US 5205958 : ZEOLITE AGGLOMERATION PROCESS AND PRODUCT (Clorox)
- US 5205996 : SILVER LINED CERAMIC VESSEL (U S of America Navy)
- US 5206004 : SILANE COMPOSITIONS AND PROCESS (Bthyl)
- US 5206005 : SYNTHESIS OF BCR-1 USING METHYLTRIETHANOLAMMONIUM CATIONS (Exxon)
- US 5206194 : PROCESS FOR REACTIVATING A DEACTIVATED CRYSTALLINE MOLECULAR SIEVE GROUP VIII METAL CATALYST (Union Oil)
- US 5206195 : STABILIZED SYNTHETIC ZEOLITE AND A PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF (Kanebo)
- US 5206196 : CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS (Tosoh)

編集後記

今年は8月になっても一向に暑くならず、台風がたて続けに日本へ上陸したりして、気候不順(冷夏)の心配が本当になりそうな様子ですが、研究会会員の皆様におかれましては益々御活躍のことと存じます。小生、この「ゼオライト ニュースレター」の編集を引き受けてから、早1年半が経とうとしております。初めのころはあたふたしておりましたが、編集委員の皆さんと、学会誌に慣れている印刷所のおかげで、研究会誌としてはかなりの上質を保っていると自負しております。これはまた特に、ご多忙の中にもかかわらず、解説記事の執筆を快く引き受けて下さっている著者の皆様のおかげと心より感謝致しております。本誌も10周年を迎えて、編集委員一同あれこれと記念となる企画を考えておりますので、次号には是非ともご期待下さい。本号が皆様のお手元に届く頃にはZMPC '93も終わり、研究会として次の活動の準備に忙しくなっていると思います。本年度の研究発表会は鳥取で催されますが、多くの方々の御参加を期待致しております。

しかしこれで、何とか無事に2年間の任期を勤められそうです。え！、編集委員は再任を妨げない？

A. Y. 記

「ゼオライト」編集委員

| | |
|-----------------------|-------------------|
| 上 松 敬 禧 (委員長 理事 千葉大工) | 鈴 木 利 英 (川崎製鉄) |
| 勝 田 匡 俊 (理事 丸善石油化学) | 高 橋 武 重 (鹿児島大工) |
| 大 串 勉 (触媒化成工業) | 辰 巳 敬 (東大工) |
| 荻 原 成 騎 (東大理) | 中 田 真 一 (千代田化工建設) |
| 後 藤 義 昭 (龍谷大理工) | 仁 田 健 次 (出光興産) |
| 佐 藤 洋 (住友化学工業) | 森 下 悟 (東ソー・ゼオール) |
| 多 田 国 之 (東レ) | 八 嶋 建 明 (東工大理) |
| 寺 崎 治 (東北大理) | 山 崎 淳 司 (早大理工) |

ゼオライト Vol. 10, No. 3 平成5年9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) 3726-1111 内線 2123
FAX (03) 3729-8499

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) 3918-7348 FAX (03) 3918-7385