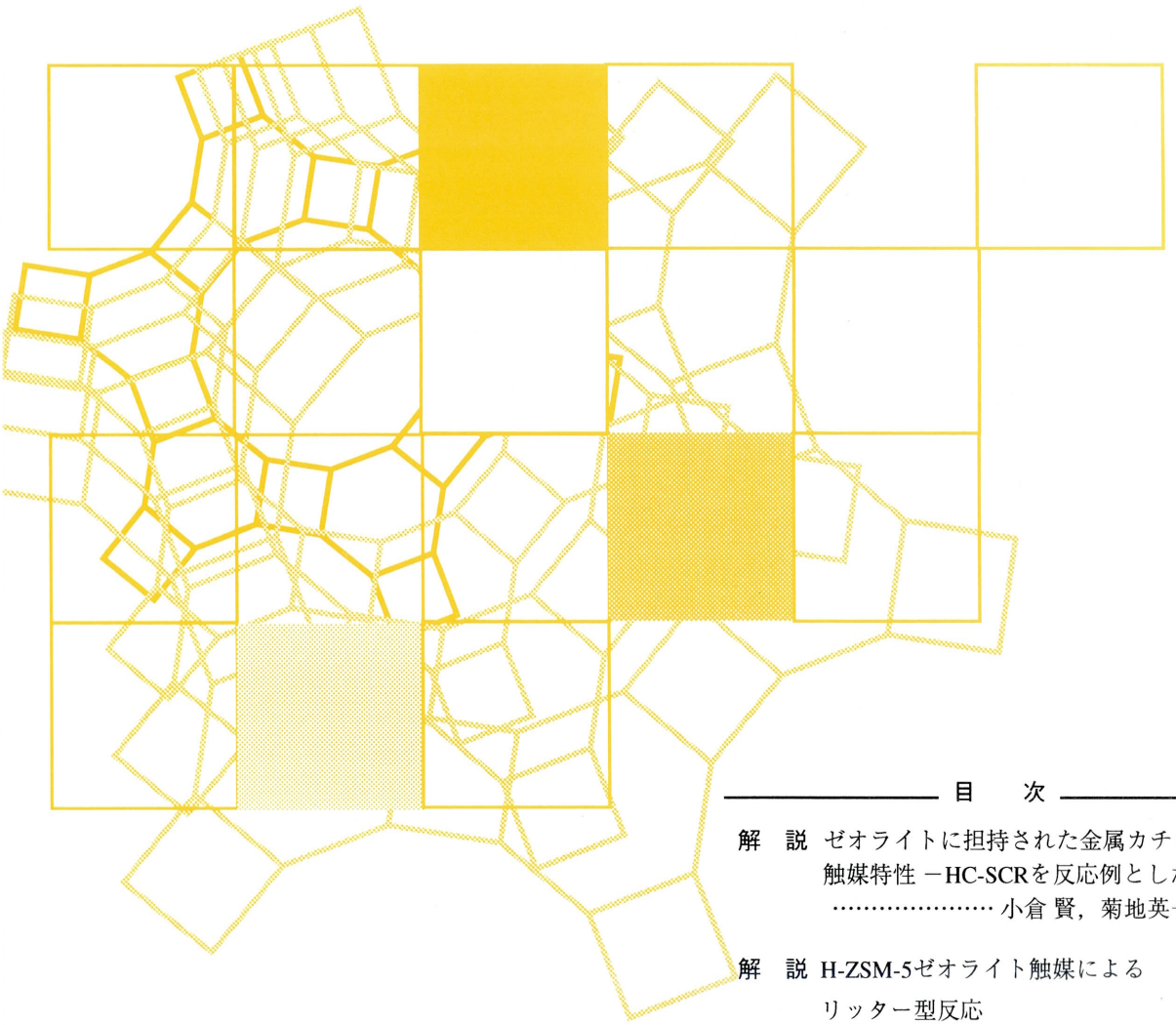
CODEN: ZEOREM
ISSN 0918 - 7774

Vol.18
No.3
2001

ゼオライト
ZEOLITE NEWS LETTERS



目　次

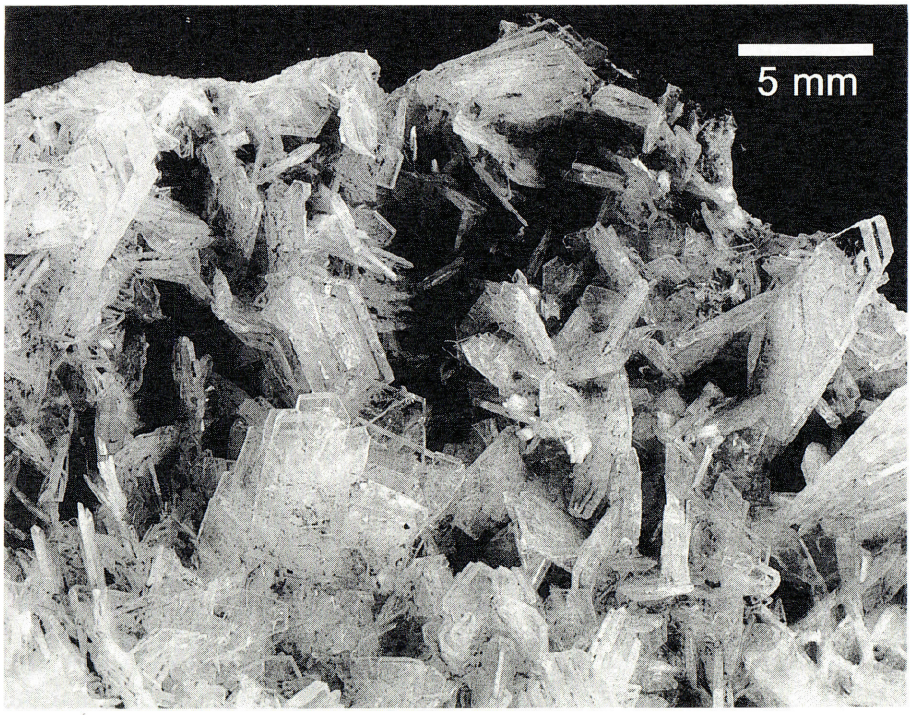
解　説　ゼオライトに担持された金属カチオンの触媒特性 －HC-SCRを反応例とした眺望－
…… 小倉 賢，菊地英一 … 89

解　説　H-ZSM-5ゼオライト触媒によるリッター型反応
…… 奥原敏夫 … 100

解　説　東京大学総合研究博物館収蔵「リースター・南鉱物標本」中のゼオライト
…… 荻原成騎，濱田欣孝 … 107

レポート（113）タイトルサービス（118）
お知らせ（119）法人会員名簿（131）

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



湯河原沸石（Yugawaralite）$Ca_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 8H_2O$
静岡県田方郡土肥町清越鉱山大洞
東京大学総合研究博物館所蔵
（提供：東京大学大学院理学系研究科　荻原成騎）

《解 説》

ゼオライトに担持された金属カチオンの触媒特性
－HC-SCRを反応例とした眺望－

小倉 賢，菊地英一
早稲田大学理工学部応用化学科

ゼオライトに担持された金属は，炭化水素還元剤による窒素酸化物の選択還元反応（HC-SCR）に対して著しく高い活性と選択性を示す。このユニークな触媒特性は，ゼオライト細孔内で配位不飽和なカチオン種として存在することに基因している。また，これら金属カチオン種とゼオライトの細孔構造との結びつきは，金属カチオンの特異な触媒特性の発現に関わるのみならず，いろいろな触媒機能（例えば活性の安定性）を誘発することになる。要するに，ゼオライトは「配位子」あるいは「溶媒」として，金属をカチオンとして安定に存在させる重要な働きをする。本稿では，最近の著者らの結果と併せて，ゼオライトに担持された金属種の触媒に関わる特性を概説する。

1. はじめに

現代の触媒化学に課せられた重要な課題のひとつとして，グリーンケミストリーをはじめとする環境に関わる反応プロセスに適した触媒の開発および実用化をあげることができる[1]。この環境触媒では特に，既存の化学工業プロセスでは考えられない高い「選択性」が必要とされ，いかに副反応をおさえ目的の反応物だけを選択的に活性化させ目的生成物のみを得るかが重要となってくる。また，通常の触媒プロセスとは異なり反応条件が極めて過酷となるために，触媒活性の「安定性」が求められる。こういった要求から，実用触媒の開発にはまだ多くの課題が残されているものも少なくない。

ゼオライトはそのイオン交換特性により，様々な金属が担持され様々な触媒反応に用いられるようになった。多くの報告があるなかで，金属がカチオンとして存在し触媒作用を発現している例は少なく，重質油分解活性の高いプロトン型Yゼオライトに水熱安定性を付与するべく第2成分として担持された希土類元素（1960年代），芳香族化に活性を示すZSM-5担持ガリウム，亜鉛（1970年代）くらいである。しかも後者の場合，酸化ガリウムとゼオライト酸点とのシナジーによって活性が発現するといった報告[2]もあり，カチオン種が活性サイトであることが明確にはされていない。しかし近年，ゼオライトに担持された金属種の特異な触媒特性に俄に注目が集まるようになったのは，90年代初頭の鉄ゼオライトによるN_2Oを用いたベンゼンからフェノールへの直接酸化[3]，そして同時期に最初の報告があった銅ゼオライトによる炭化水素還元剤を用いた窒素酸化物（NO_x）の選択還元，いわゆるHC-SCR (Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbons) である[4,5]。この両反応は“夢の触媒反応”とされている超高難度反応の部類に属するものである。特に後者の反応は，エンジン等の燃焼機器からの排気ガスに含まれるNO_xの低減除去触媒であり，最初の報告以来非常に多くの研究報告がなされてきている。図1はこれまで報告された触媒を，貴金属触媒，ゼオライト触媒（さらに細分し，活性な担持金属を示してある），酸化物触媒で，最高活性とそれを示す反応温度で仕切ったものである。なかでもゼオライト担持金属触媒では，非常に高い「選択性」が広範な温度域で高い活性を示す特異的な触媒特性につながっている。他方，銅ゼオライトの報告がなされて

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1
早稲田大学理工学部応用化学科

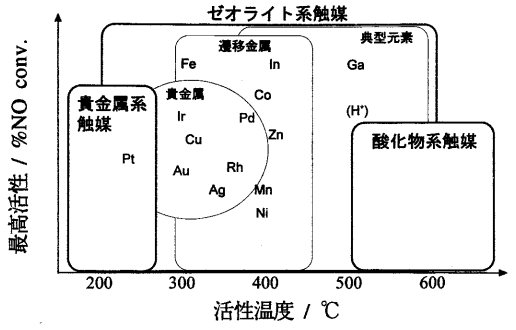


図1 HC-SCRに活性な触媒の活性温度域。ゼオライト系触媒のみ活性な担持金属種をプロット

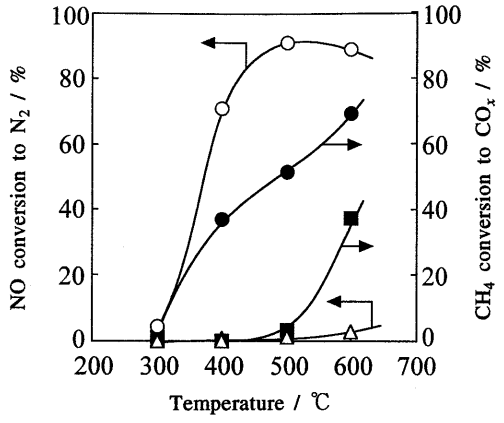


図2 Ga/H-ZSM-5触媒上でのメタンによるHC-SCR。○: NO-CH_4-O_2反応におけるNO転化率, ●: NO-CH_4-O_2反応におけるCH_4転化率, △: NO-CH_4反応におけるNO転化率, ■: CH_4-O_2反応におけるCH_4転化率

はや十年になるが，特にゼオライト系触媒には解決すべき技術的課題がまだ多く，実用化が困難な状況となっている[6]。

ゼオライト触媒が関わるこれまでのHC-SCR研究例などは優れた総説があるため詳細を割愛し，本稿では，HC-SCRをターゲットとしてではなくあくまでも指標として，ゼオライトの細孔構造に取り込まれた金属カチオン種の優れた触媒特性（特に「選択性」）およびその「安定」化までを，これまでの研究例を我々が得た成果を中心に概説したい。これらの成果は，高選択性ならびに高活性なゼオライト触媒の環境触媒における活性点設計に関して示唆に富むものと期待している。

2. ゼオライト上のガリウムとインジウムのイオン交換された形と選択的触媒作用

HC-SCRが最初に報告されたCu-ZSM-5触媒では，エチレンやプロピレンなどのオレフィン，あるいはプロパンより高級なパラフィンが選択的還元剤として作用する。Cu-ZSM-5触媒の活性サイトに関してはいまだ議論中であるが，ゼオライト構造内のイオン交換サイトに交換された金属カチオン種[7]が活性を示すというのが共通見解となっている。

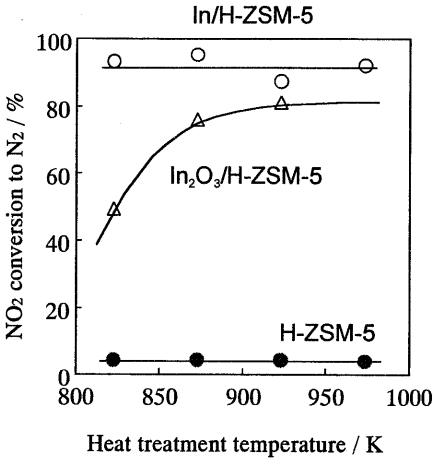
この反応系の特徴は，NOを直接的に分解しようとした場合には反応を阻害する酸素が，むしろ反応を促進することである。しかし還元剤の酸素酸化が同時並行で進行するため，NO_x還元反応に対するHCの高い「選択性」が必要不可欠となる。

本反応には酸素が必要不可欠であり，その役割は以下の二つに大別される。

機構1：炭化水素の活性化（含酸素中間体の生成）
機構2：一酸化窒素の活性化（酸化によるNO_2の生成）

ZSM-5にガリウムをイオン交換担持したGa/H-ZSM-5ではメタンを還元剤として用いることができ[8]，上記機構2で反応が進行する。すなわち，酸素の非存在下ではNOは還元剤と反応せず，酸素とメタンとの燃焼反応が起こらない温度領域で酸素とNOとの共存によりメタンが反応することから，NOの酸化により生成したNO_2が反応のイニシエータとなる（図2）。還元剤であるメタンの燃焼反応が進行しないという特性から，非常に高選択的に反応が進行する。一方Cu-ZSM-5のように炭化水素の酸素酸化活性が高い触媒では機構1が優先して起こり，炭化水素の酸素酸化活性が低い触媒では機構2のようにNO_2により炭化水素が活性化されるようである。その後インジウムをイオン交換担持したIn/H-ZSM-5もGa/H-ZSM-5と同様に高活性・高選択性触媒となることを明らかにした[9]。In/H-ZSM-5の場合，Ga/H-ZSM-5と比べて活性温度域を100 ℃も低温化ができる。本反応は，ゼオライト酸点上で酸化され生成したNO_2がガリウム，インジウム上でメタンにより還元され窒素を生成するものである。ゼオライトに担持された金属は一般的にNO_2-HC反応に活性である。

固相イオン交換を利用し，活性なインジウム種を



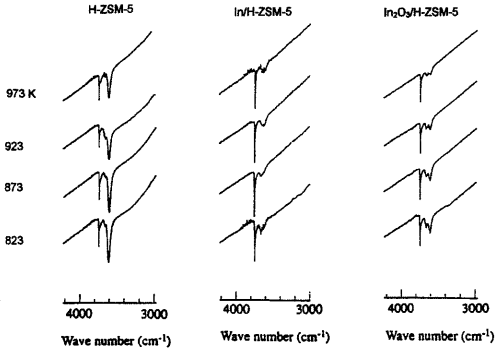


図3 液相中，あるいは固相におけるイオン交換により調製したInゼオライトのメタンによるNO_2還元活性および酸性OH基強度の熱処理温度依存性（Kikuchi, *et al.*, *J. Catal.*, **161**, 465 (1996)[9]）

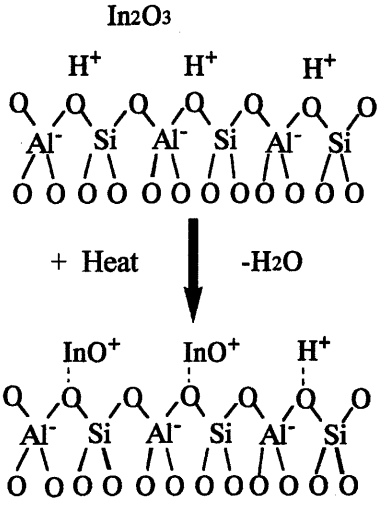


図4 固相イオン交換によるインジウム活性種，InO^+の形成（Kikuchi, *et al.*, *J. Catal.*, **161**, 465 (1996)[9]）

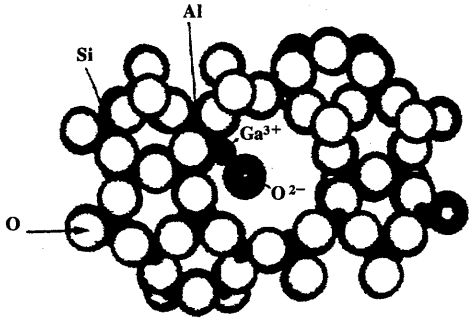


図5 ゼオライトにイオン交換された配位不飽和なガリウム種，GaO^+の分子動力学計算に基づく状態図（Miyamoto, *et al.*, *Catal. Today*, **22**, 87 (1994)[11]）

検討した例を紹介する。図3には水溶液中でインジウムをイオン交換担持したIn/H-ZSM-5，酸化インジウムをプロトン型ZSM-5と物理混合したIn_2O_3/H-ZSM-5，そしてH-ZSM-5のNO_2還元活性を示す[9]。In/H-ZSM-5は高い活性と高い選択性を示した。一方In_2O_3/H-ZSM-5は前処理温度の増加とともに活性が増大し，In/H-ZSM-5に匹敵する活性を示すようになる。この間選択性は変化せずIn/H-ZSM-5と同等の高い値を示したので，選択的な活性サイト数のみが増大しているものと考えられる。またH-ZSM-5は本反応にあまり活性がなかった。赤外吸収により酸性OH基に着目すると，In/H-ZSM-5では酸性OH基が少なく，In_2O_3/H-ZSM-5では前処理温度増加とともにOH基強度が減少することがわかる。このことから，図4に示すような固相イオン交換反応が進行し，生成したインジウムカチオン種，InO^+が本反応の選択的な活性サイトであることが結論できる。Ga/H-ZSM-5でも同様な固相イオン交換を検討し，ゼオライトにイオン交換されたガリウム種，GaO^+の生成を確認したが，量的にはInO^+ほど多くはなかった。Li，Armorによっても，Ga/H-ZSM-5ではガリウムはGa_2O_3として主に存在しイオン交換されたGa^{3+}種は極めて少量であるとされている[10]。

Miyamotoらによるコンピュータシミュレーションでは，Ga/H-ZSM-5の特異的な高選択性はGaO^+の配位不飽和性（Lewis酸性）に起因することが提案されている（図5）[11]。田畑らも，その配位不飽和

性によりNO_xや炭化水素種を効率的に配位することができると推察した[12]。しかし，水分子（Lewis塩基性）が配位不飽和サイトであるGaO^+サイトに吸着するとNO_xや炭化水素種の吸着を阻害するため，反応系に共存する水は触媒反応を被毒する物質となる。一方In/H-ZSM-5は，ゼオライトにイオン交換されたインジウム種，すなわちInO^+への水の親和力がGaO^+より小さいため耐水蒸気性を有することがわかった[13]。以上のように，ゼオライトにイオン交換された金属種によって活性温度域，活性サイト発現機構，親疎水性が異なることがわかる。

固相イオン交換によるガリウム，インジウムのゼオライトへの担持に関しての報告例は比較的多い[14-17]。それ以外にもアルカリ，アルカリ土類やクロム，マンガン，鉄，コバルト，銅といった遷移金属の塩化物などを用いたゼオライトへの固相イオン交換の検討が，Kargeのグループ[18]やKucherovら[19]により精力的に行われている。

上記固相イオン交換反応は，当然Na型のゼオライトでは進行しない。また筆者らは，酸強度の異なるプロトン型ゼオライトを用いてIn_2O_3との固相イオン交換を検討したところ，交換のしやすさ（モルデナイト>ZSM-5≫Y）は酸強度の序列と同じとなることを明らかにした[20]。これらの結果は，ゼオライトの酸性質が活性サイトである金属カチオンの固定化の役割を担っていることを示唆するものである。

3. ゼオライト上のパラジウムのイオン交換された形と選択的触媒作用

パラジウムをイオン交換担持したPd/H-ZSM-5触媒上でのメタンによるHC-SCRは，現在まで多くの研究がなされたものの一つである。それは，Pd/H-ZSM-5が共存する水蒸気による反応阻害性の程度が小さく比較的低温域（400 ℃）から活性が発現するためであろう[21]。パラジウム担持ゼオライトの場合，ゼオライト酸点が反応に関与しており[22]，酸点が

① NO酸化点として機能する[23,24]

あるいは

② 活性なパラジウムの状態を維持する[25-27]

と考察されている。特に後者の役割に関して，ゼオライト上に高分散に担持されたパラジウムが本反応に活性であり，酸性質がパラジウムの再分散に有効であることがIR，TPR，EXAFSなどにより観察されている。特にIRでの検討ではPd^{2+}と酸点との相互作用が量論的に論じられ，最隣接アルミニウムペアサイトによって固定化されたパラジウム種，ZH(PdO)HZ（Zはゼオライトイオン交換サイト）が活性を示すとBellのグループにより報告された[27]。彼らはのちにシミュレーションにより最隣接アルミニウムの存在に関して理論的に言及している[28]。さらには，ゼオライトの安定なイオン交換サイトを4種類とし，そのサイトへの金属の分布なども理論的に求めている[29]。例えばパラジウムなどは5T flatにもっとも存在しやすいことになっている（図6）。また活性安定性とシミュレーションの結果を考慮し，ゼオライトのSiO_2/Al_2O_3比によってパラジウム種の安定化された形が変化し，結果としてパラジウム担持ゼオライトの安定化には多くの酸点を必要とすることがOhtsuka，Tabataにより示されている[30]。

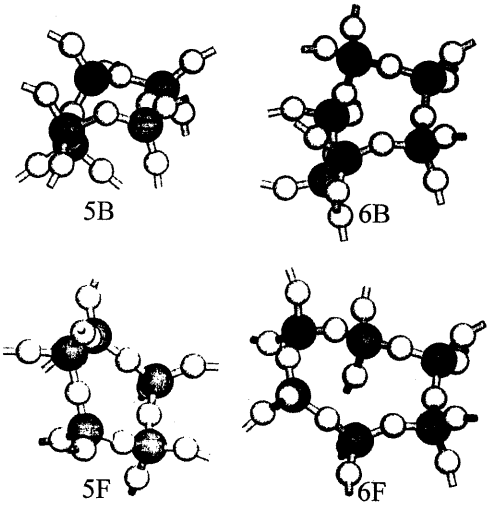


図6 モンテカルロシミュレーションにより限定されたZSM-5中のイオン交換サイト。5B：屈曲5員環サイト，5F：平面5員環サイト，6B：屈曲6員環サイト，6F：平面6員環サイト（Rice, *et al.*, *J. Catal.*, **194**, 278 (2000)[29]）

筆者らは，イオン交換されたパラジウム種を定量的に議論すべく，Pd/H-ZSM-5をNaカチオンでバックイオン交換することを試み[31]，NaCl titration法と名付けた。すなわち，パラジウム種がカチオンであれば，Na^+でイオン交換されうるだろうというコンセプトである。図7はNaCl titration法により定量したPd^{2+}とNO_2-CH_4反応に対する活性をパラジウ

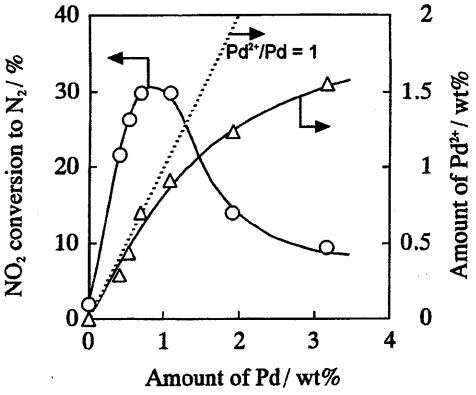


図7 Pd/H-ZSM-5上のPd^{2+}量（図中破線はPd^{2+}/total Pdモル比=1）とメタンによるNO_2還元活性（Ogura, *et al.*, *Appl. Catal.*, **B23**, 247 (1999)[31]）

ム担持量との関係から比較したものである。驚くべきことに，パラジウムはSiO_2/Al_2O_3比約40のZSM-5に対して，イオン交換率にして10％程しかPd^{2+}として担持されないことがわかった。それ以上担持しようと試みるとイオン交換されず，酸化パラジウム（PdO）として担持されるようである。一方，パラジウムがすべてPd^{2+}種として存在している領域，すなわち担持量が1 wt%以下では，Pd^{2+}量の増大とともに触媒活性が増大していること，PdOが共存すると転化率が著しく低下することがわかる。これらは，Na^+でイオン交換可能なパラジウム種，すなわちPd^{2+}カチオン種が本反応の選択的な活性サイトであり，メタン燃焼に活性なPdOの共存は選択性を著しく低下させ転化率を減少させる要因となることを如実に示している。

4. ゼオライトの細孔構造を反応場として利用するケース

In/H-ZSM-5上でのメタンによるHC-SCRでは，ゼオライト酸点上でNOが酸化され，生成したNO_2とメタンがゼオライトにイオン交換されたInO^+上で反応する。筆者らが水蒸気による反応阻害メカニズムを検討したところ，ゼオライト酸点は水蒸気により被毒されるが，InO^+上でのNO_2とCH_4の反応に対する水の阻害作用は小さいことがわかった[13]。そこで，触媒の高機能化を目的として，「機能の複合化」に関して検討した。水蒸気存在下においてNO酸化反応を促進する貴金属を添加したところ，特に

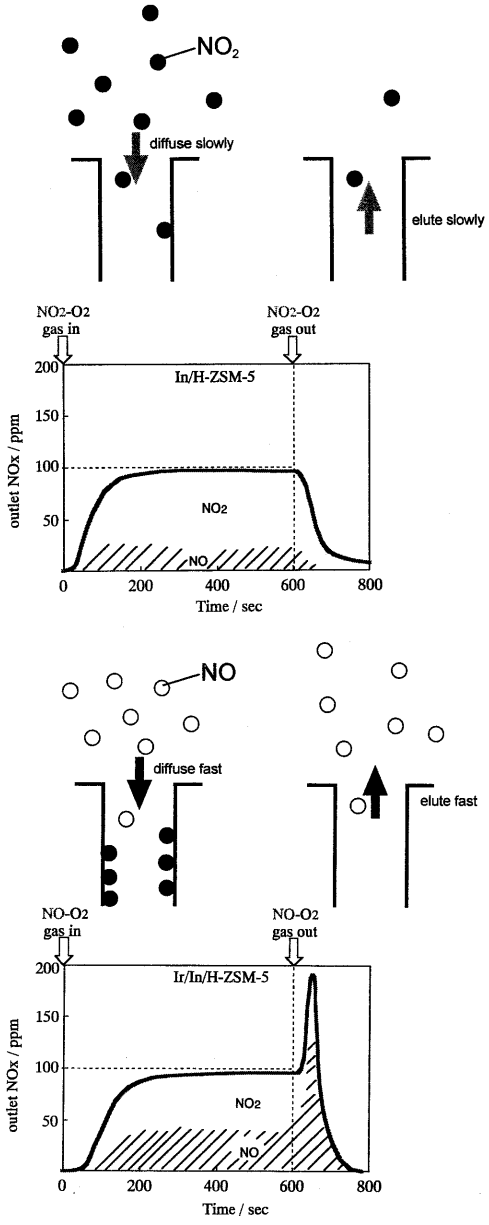
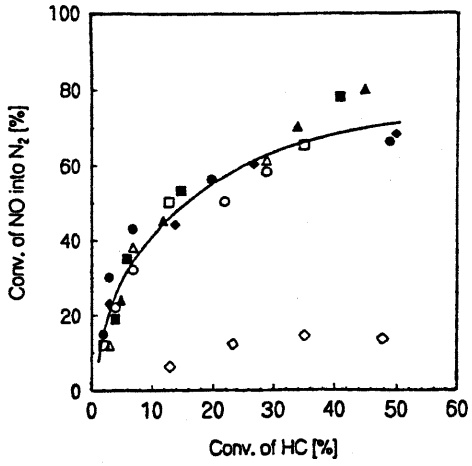


図8 酸素共存下，In/H-ZSM-5のNO_2およびIr/In/H-ZSM-5のNOの破過曲線とNO/NO_2の割合（Ogura and Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1017 (1996)[34]）

Irを添加したIn/H-ZSM-5がメタンによるHC-SCRに対して高活性を示した[13,32]。

Ir/In/H-ZSM-5では，反応がNO_2を経由して進行するのにもかかわらず，NOの方がNO_2より反応性が大であった。図8に示すNO_x吸・脱着実験により，In/H-ZSM-5においてはNO_2がゼオライト細孔内を



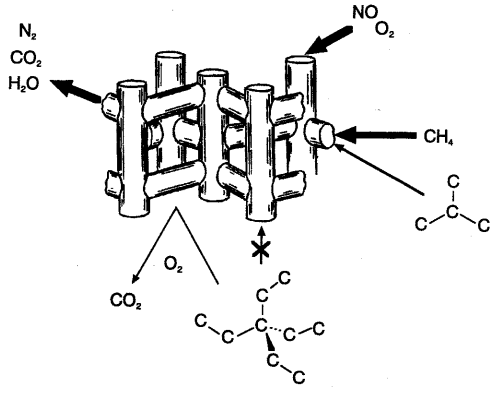


図9 Co-ZSM-5上でのHC-SCRに対する炭化水素種の効果。(Witzel, *et al.*, *J. Catal.*, **149**, 229 (1994)[39]) ■: CH_4, □: C_3H_8, ▲: i-C_4H_{10}, △: n-pentane, ◆: neopentane, ○: 3,3-dimethylpentane, ●: 2,2,4-trimethylpentane, ◇: neononane (3,3-diethylpentane)

拡散しInO^+上に吸着，NO_2として脱離すること，一方Ir/In/H-ZSM-5においては，NOの方がNO_2より速く細孔内を拡散し，細孔内Irで酸化されNO_2としてInO^+上に吸着し，細孔外へは主にNOとなって拡散することがわかった。この現象は，低濃度NO_xのゼオライトの細孔内での拡散性と関連していることを示しており，ゼオライトの細孔構造の本反応におけるひとつの役割を提案するものとなった[33-35]。すなわち，異なる機能をもつ二種類の活性サイトをゼオライトの限定された空間内に集積し共存させることによるintrapore catalysisにより，優れた触媒作用が可能となることが示された。

ゼオライトの構造は反応分子の吸着・拡散に影響を及ぼすことによりゼオライト細孔内で起こるHC-SCR反応の活性，選択性に影響をあたえているようである。粒子径の違うZSM-5[36,37]，モルデナイト[38]を用い，反応物への拡散の影響を調べたところ，粒子径の比較的大きなゼオライトには拡散の影響がみられることが報告されている。また，嵩の異なる炭化水素を還元剤に用いてゼオライトの分子篩効果を検討した例は興味深い[39]。嵩高い分子であるネオノナンはCo-ZSM-5の細孔内へ進入できないためゼオライト外表面で酸素酸化により消費され，他の低級炭化水素種還元剤と比較して著しく選択性が低くなっている（図9）。これら低級炭化水素分子はゼオライト細孔内へ十分拡散可能であり，それらの還元反応に対する選択性が一致するところからも，選択的な還元反応はゼオライト細孔内に位置するCo^{2+}上で進行することが示されている。また，Coベータの長期活性安定性および耐硫黄化合物被毒性は，細孔構造が反応分子の拡散に影響を及ぼしていることから説明されている[40]。担体であるベータはZSM-5（5.3×5.6 Å），モルデナイト（6.5×7.0 Å）と比較して大きな細孔径（6.4×7.6 Å）を有するため，Co-ZSM-5，Coモルデナイトでは二酸化硫黄により被毒を受けたコバルトが細孔内への反応物の拡散を阻害することで経時的な転化率の低下が著しいが，Coベータにおいてはその拡散阻害性が小なため高い転化率を維持することが可能となる。

5. ゼオライト構造を金属カチオンの安定場として利用するケース

鉄ゼオライト触媒は，ベンゼンからの直接フェノール合成に活性を示すことでも注目されている。本触媒上でのHC-SCRでは，H_2O，SO_2共存による活性低下がまったくみられず，約1000時間にわたる経時的な触媒活性の変化を調べても高い転化率が維持される[41]。これはゼオライト上にのみ存在し得るFe^{2+}種，$[Fe(OH)]^+$が本反応の活性サイトであるためとされている。このイオン交換された鉄カチオン種が過剰に存在することが活性安定性には必要不可欠とされ，over-exchanged Fe/ZSM-5と名づけられている。$[Fe(OH)]^+$を多く担持するには，シュウ酸鉄を用いpHコントロール下厳密に嫌気雰囲気を維持する装置を用いて鉄の酸化を防ぐ必要があることが後に報告されている[42]。また詳細は分からないが，

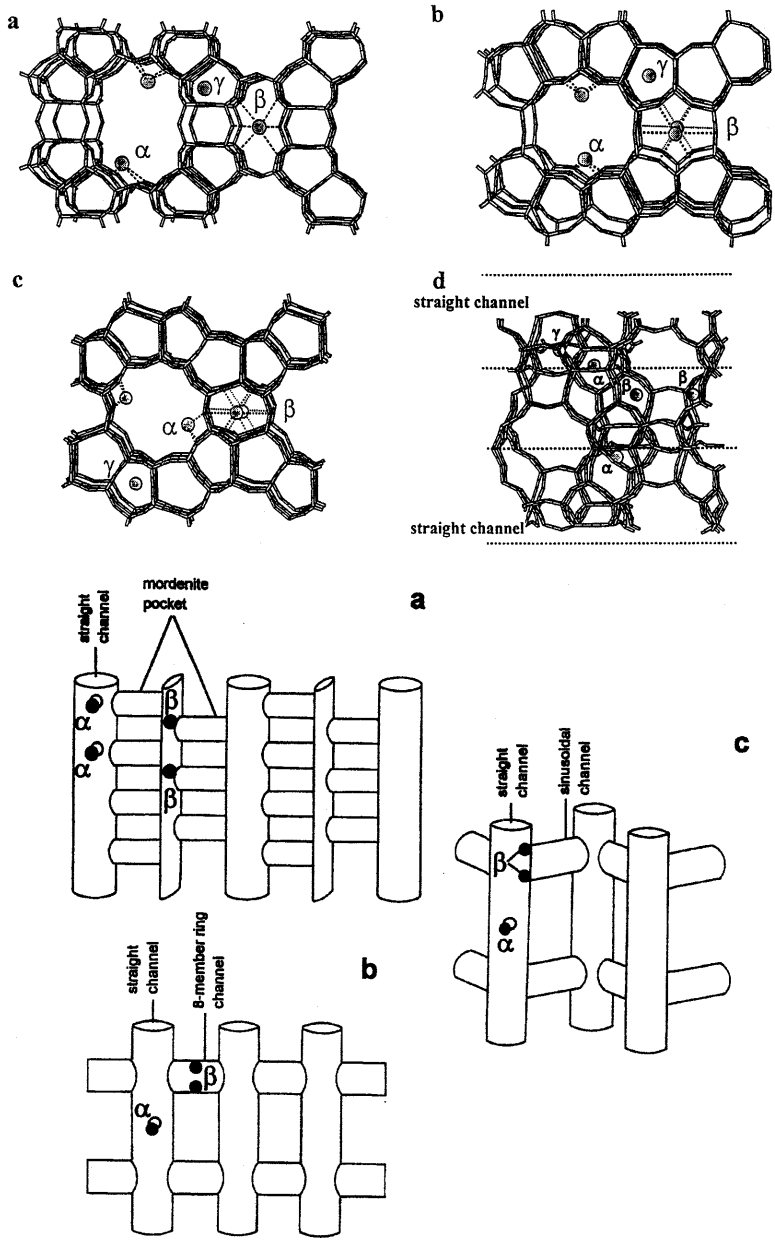


図10 モルデナイト(a), フェリエライト(b), ZSM-5(c, d)中のCo^{2+}イオン交換サイト (Kaucky, *et al.*, *J. Catal.*, **194**, 318 (2000)[50])

使用したZSM-5も特別な合成法により得られたものであるために，長期安定性を示す結果をもたらす要因とされた[43]。この後鉄ゼオライトに関しては，Sachtlerのグループが精力的に研究を続け，酸素架橋型ペアサイト，$[HO\text{-}Fe\text{-}O\text{-}Fe\text{-}OH]^{2+}$がゼオライト中に存在していることを提唱した[44,45]。ここではsublimation（昇華）による鉄の導入方法を提案し，ゼオライトに依らず確実にペアサイトを担持できることが確認されている。また，sublimation法ではFe^{3+}としても存在しうることがESRにより明らかとされている[46,47]。

ゼオライトのミクロ細孔構造内に特有なイオン交換サイトが存在し，それが活性に影響を及ぼすことも明らかにされつつある。Wichterlovaのグループ

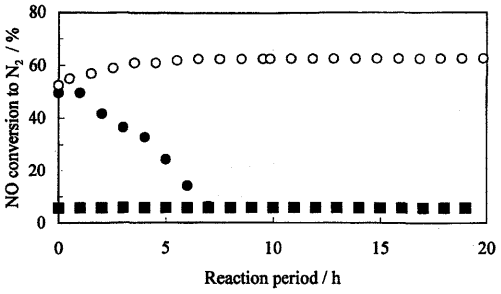


図11 Pd/H-ZSM-5触媒のメタンによるHC-SCRにおける長期活性安定性に対するCoの添加効果（Ogura, *et al.*, *Appl. Catal.*, **B27**, L213 (2000)[59]）○: Co(3 wt%)/Pd(0.4 wt%)/H-ZSM-5; ●: Pd(0.4 wt%)/H-ZSM-5; □: Co(3 wt%)/H-ZSM-5

は，コバルトイオン交換ゼオライト（ZSM-5，モルデナイト，フェリエライト）を用いてコバルトの存在するサイト，存在しやすいサイトの序列などを，UVを駆使し総括的に議論している。Co^{2+}はゼオライト中のα, β, γに位置し（図10），ZSM-5の場合はβが細孔インターセクションの最も開けたロケーションをもつ[48]。しかしCo^{2+}の安定化サイトはゼオライトにより，あるいはプロトン型かナトリウム型かでも大きく異なる。モルデナイト，フェリエライトではαが，ZSM-5ではβがもっとも主たるサイトでありかつ活性の高いサイトとなっている[49,50]。また共存する2価カチオンの影響によりCo^{2+}の安定化サイトが変化することも見いだされている[51,52]。

メタンによるHC-SCRにおいては，パラジウム担持ゼオライトが水蒸気反応阻害性が低いことがわかった。しかし，パラジウム担持ゼオライトの最大の課題は水熱安定性が低いことであり，長期耐久性に乏しい[53-55]。Pd^{2+}カチオンが水熱条件下で不安定なため，易動性の$Pd(OH)_2$がゼオライトの外表面に移行し，PdOとして凝縮する[53]。Pd/モルデナイトの場合，初期状態としてサイドポケット中に存在するPd^{2+}種が反応中にメインチャネルに移行し活性が経時的に増加してゆくことが，モビリティの高いパラジウム活性種の存在により説明されている[56]。反応中のパラジウム種の易動性に関しては，NOを吸着したPdO活性種であるとするモデルもある[27]。一方Pd/Yゼオライトは，活性なPd-NO錯体がPd^{2+}の存在するソーダライトケージ内では形成されない大きさのため活性を示さない[57]。このように，易動性を有するPd^{2+}活性種は環境の影響を強く受けるようであり，Pd/モルデナイトがPd/ZSM-5よりも長期耐久性の点で優れていることもその影響が反映されているものと考えられる[55,58]。

表1 それぞれのtitration法によるPd^{2+}の定量（値はPd^{2+}/total Pdモル比）

触媒	NaCl titration		NH_4NO_3 titration	
	反応前	耐久試験後	反応前	耐久試験後
Pd(0.4 wt%)/HZSM-5	0.98	0.24	0.88	0.68
Pd/Co(1 wt%)/HZSM-5	0.85	0.52	0.85	0.76
Pd/Co(2 wt%)/HZSM-5	0.11	0.54	0.91	0.52
Pd/Co(3 wt%)/HZSM-5	0.04	0.01	0.99	1

筆者らは，PdゼオライトにCoを共存させることにより，Pd^{2+}活性種に対して長期活性安定性を付与することが可能であることを見いだした（図11）[59]。Pd/H-ZSM-5では前述の通りPd^{2+}がNa^+により容易にイオン交換される。一方Co/Pd/H-ZSM-5では，パラジウム種がNa^+によってはイオン交換不可能となる。しかしNH_4^+イオンでは交換されるため，Pd^{2+}として担持されていることがわかった（表1）[58]。Pd/H-ZSM-5では反応中にPd^{2+}種の量が減少する一方で，Co^{2+}が共存することによりPd^{2+}量が不変となった。これらの結果を解釈するのに，ZSM-5への1価カチオンの100％イオン交換反応に対する熱力学的親和性の序列[60]が以下のようになっていることを利用した。

$NH_4^+ > H_3O^+ \gg Na^+$

すなわち，Na^+でイオン交換可能であったゼオライト上の活性Pd^{2+}種が，Co^{2+}が存在することによりゼオライトへの親和性が増大し，イオン交換性の強いNH_4^+でなければイオン交換されなくなる。このことは，Co^{2+}カチオンの存在によりPd^{2+}種がゼオライトと強く相互作用しモビリティが減少するために，ゼオライト細孔内で比較的安定化されることを示している。このように，ゼオライトを介したカチオン間の相互作用のため，Co^{2+}/ゼオライトに担持されることにより，Pd^{2+}カチオン種の安定性がコントロールされる。このイオン交換性は酸性質にも依存していることが示された[58]。すなわち，プロトン

型のZSM-5の代わりにモルデナイトを担体としたところPd^{2+}のイオン交換性が変化し，ゼオライトとの親和力が大となった。このことと，ZSM-5に比べてモルデナイトに担持されたPd^{2+}種の活性安定性が高いこととは無関係ではないと思われる。

6. カチオンがゼオライトの結晶構造を安定化させるケース

ゼオライト系触媒のもう一つの課題はゼオライト構造の安定性である。ゼオライト結晶構造の安定性は構造欠陥サイトの量に相関しており，ゼオライトの合成法に依存する場合が多いと思われるが，カチオン交換によっても安定化が達成されるようである。Coカチオンにはゼオライト骨格自身を安定化させる役割もあることが報告されている[61]。また，先述したover-exchanged Fe/ZSM-5の活性安定性は，Feカチオンによるイオン交換によりBrønsted酸点が残存しないことで，耐水蒸気性が増大しゼオライト構造の崩壊が起こり難くなることで説明されている[44]。またごく最近の例では，Co^{2+}やNi^{2+}のイオン交換がA，X，Yゼオライトの結晶構造を安定化する効果があることが認められている[62]。

7. おわりに

ゼオライトのHC-SCR触媒における役割は，細孔構造や酸性質に直接的に基因するよりも，担持された金属カチオンを反応に活性な配位不飽和な状態に保つことを可能にするイオン交換能（配位子あるいは溶媒としての働き）であると考えられる。すなわち，メタンによるHC-SCRに対して活性なガリウム，インジウムイオン交換ゼオライトは配位不飽和なGaO^{+}，InO^{+}が選択的活性サイトとして機能する，Co^{2+}は安定化されるイオン交換サイトによりその活性が変化する，ゼオライト中で安定化されるFe^{2+}は過剰に存在することで逆にゼオライトの結晶構造を安定化させる，水蒸気共存下でユニークなHC-SCR活性を示すPd^{2+}はCo^{2+}/ゼオライト上で安定に存在しうる，などである。

McBain[63]，Barrer[64]，Sherry[65]の時代まで遡ると，ゼオライトへのイオン交換選択性等の研究は数多く存在している。しかし，その多くはアルカリやアルカリ土類カチオンの交換特性の検討に限られる。本稿に示すような遷移金属，典型元素カチオンの交換特性，あるいは交換特性自身を変化させる効果は，ゼオライトへのイオン交換特性およびイオン交換された金属種の物性に関する更なる検討を呼び起こすことになると期待している。また，先に行われたNATO Workshop（副題：Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices: From science to application）でも取り上げられた程，ゼオライト担持金属のカチオン性がゼオライト触媒にとっては重要なファクターとなることが再認識されているようである。ゼオライトをベースとして高活性・高選択性を示す触媒を設計するには，活性サイトの数を増大させるとともに，非選択的な反応のサイトの減少あるいは消滅を抑制させなくてはならない。活性サイトとなるカチオンを選択的に増大させることが重要なキーとなるであろう。さらにはゼオライトは水熱安定性が低く，先に示したように，環境触媒のような極限反応条件下における使用に耐えにくいと考えられている。ゼオライト中のイオン交換による構造特性改質や交換カチオン種の安定性向上に関する知見を集積することもまた必要不可欠となろう。ここに概説したような各研究で蓄積された知見は，環境科学の発展に寄与するだけでなく，触媒科学に関する極めて重要ななにかを提示するものとなると強く信じている。

謝　辞

本稿に示した筆者らの成果の大部分は，研究遂行上多くの学生の協力を得て，彼らとともに築き上げたものである。特に修士論文研究を行った新谷紀行（コスモ総研），杉浦行寛（日石三菱），林 正義（三菱ガス化学），鹿毛 晋（電源開発）は今や社会人として立派に活躍中のメンバーである。殊に謝意を表したい。他にも多くの諸先生方とのディスカッションを基礎とさせていただいた。ここに記して感謝する。

文　献

1) P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
2) P. Meriaudeau and C. Naccache, *J. Mol. Catal.*, **59**, L31 (1990).
3) G. I. Panov, V. I. Sobolev, and A. S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, **61**, 85 (1990).
4) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yuu, S. Shundo, and N.

Mizuno, *Shokubai*, **32**, 430 (1990).
5) W. Held, A. König, T. Richter, and L. Puppe, *SAE Trans.*, 900496 (1990).
6) Y. Traa, B. Burger, and J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **30**, 3 (1999).
7) J. Dedecek and B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5721 (1994).
8) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, and E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **17**, 303 (1993).
9) E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, and Y. Goto, *J. Catal.*, **161**, 465 (1996).
10) Y. Li and J. N. Armor, *J. Catal.*, **145**, 1 (1994).
11) A. Miyamoto, H. Himei, Y. Oka, E. Maruya, M. Katagiri, R. Vetrivel, and M. Kubo, *Catal. Today*, **22**, 87 (1994).
12) T. Tabata, M. Kokitsu, and O. Okada, *Catal. Lett.*, **25**, 393 (1994).
13) E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiromoto, and K. Yogo, *Catal. Today*, **27**, 35 (1996).
14) G. L. Price and V. Kanazirev, *J. Catal.*, **126**, 267 (1990).
15) B. S. Kwak and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **145**, 456 (1994).
16) V. I. Kanazirev, G. L. Price, and K. M. Dooley, *J. Catal.*, **148**, 164 (1994).
17) J. Halasz, Z. Konya, A. Fudala, A. Beres, and I. Kiricsi, *Catal. Today*, **31**, 293 (1996).
18) 例えばH. G. Karge and H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 43 (1991).
19) 例えばA. V. Kucherov and A. A. Slinkin, *Zeolites*, **6**, 175 (1986).
20) M. Ogura, N. Aratani, and E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1593 (1997).
21) M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi, and E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **42**, 185 (1996).
22) Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1295 (1993).
23) Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 2237 (1994).
24) C. J. Loughran and D. E. Resasco, *Appl. Catal.*, **B7**, 113 (1995).
25) B. J. Adelman and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.*, **B14**, 1 (1997).
26) A. Ali, W. Alvarez, C. J. Loughran, and D. E. Resasco, *Appl. Catal.*, **B14**, 13 (1997).
27) A. W. Aylor, L. J. Lobree, J. A. Reimer, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **172**, 453 (1997).
28) M. J. Rice, A. K. Chakraborty, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **186**, 222 (1999).
29) M. J. Rice, A. K. Chakraborty, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **194**, 278 (2000).
30) H. Ohtsuka and T. Tabata, *Appl. Catal.*, **B26**, 275 (2000).
31) M. Ogura, M. Hayashi, S. Kage, M. Matsukata, and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **B23**, 247 (1999).
32) M. Ogura, S. Hiromoto, and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1135 (1995).
33) M. Ogura and E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 671 (1996).
34) M. Ogura and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1017 (1996).
35) M. Ogura, M. Hayashi, and E. Kikuchi, *Catal. Today*, **42**, 159-166 (1998).
36) M. Ogura, T. Ohsaki, and E. Kikuchi, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 533 (1998).
37) T. Tabata and H. Ohtsuka, *Catal. Lett.*, **48**, 203 (1997).
38) A. Shichi, A. Satsuma, M. Iwase, K. Shimizu, S. Komai, and T. Hattori, *Appl. Catal.*, **B17**, 107 (1998).
39) F. Witzel, G. A. Sill, and W. K. Hall, *J. Catal.*, **149**, 229 (1994).
40) T. Tabata, M. Kokitsu, H. Ohtsuka, O. Okada, L. M. F. Sabatino, and G. Bellussi, *Catal. Today*, **27**, 91 (1996).
41) X. Feng and W. K. Hall, *Catal. Lett.*, **41**, 45 (1996).
42) X. Feng and W. K. Hall, *J. Catal.*, **166**, 368 (1997).
43) W. K. Hall, X. Feng, J. Dumesic, and R. Watwe, *Catal. Lett.*, **52**, 13 (1998).
44) H.-Y. Chen and W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **42**, 73 (1998).
45) T. V. Voskoboinikov, H.-Y. Chen, and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.*, **B19**, 279 (1998).
46) A. V. Kucherov, C. N. Montreuil, T. N. Kucherova, and M. Shelef, *Catal. Lett.*, **56**, 173 (1998).
47) A. V. Kucherov and M. Shelef, *J. Catal.*, **195**, 106 (2000).
48) B. Wichterlova, J. Dedecek, and Z. Sobalik, *Proc. 12th IZC, Mater. Res. Soc.*, 941 (1999).
49) J. Dedecek, D. Kaucky, and B. Wichterlova, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **35-36**, 483 (2000).
50) D. Kaucky, A. Vondrova, J. Dedecek, and B. Wichterlova, *J. Catal.*, **194**, 318 (2000).
51) J. Dedecek and B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.*, **B103**, 1462 (1999).
52) D. Kaucky, J. Dedecek, and B. Wichterlova, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **31**, 75 (1999).
53) C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, and M. Primet, *Appl. Catal.*, **B13**, 185 (1997).
54) M. Suzuki, J. Amano, and M. Niwa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 541 (1998).
55) H. Ohtsuka and T. Tabata, *Appl. Catal.*, **B21**, 133 (1999).
56) C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, and M. Primet,

J. Catal., **177**, 352 (1998).
57) P. Gelin, A. Goguet, C. Descorme, C. Lecuyer, and M. Primet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **116**, 275 (1998).
58) M. Ogura, S. Kage, T. Shimojo, J. Oba, M. Hayashi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, submitted.
59) M. Ogura, S. Kage, M. Hayashi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **B27**, L213 (2000).
60) R. Szostak, *Molecular Sieves*, Second Edition, Blackie Academic & Professional, London (1998).
61) J. N. Armor and T. S. Farris, *Appl. Catal.*, **B4**, L11 (1994).
62) C. Weidenthaler and W. Schmidt, *Chem. Mater.*, **12**, 3811 (2000).
63) J. W. McBain, *The Sorption of Gases by Solids*, Routledge & Kegan Paul, London (1932).
64) 例えばR. M. Barrer, *Proc. Roy. Soc.*, **A167**, 392 (1938).
65) 例えばH. S. Sherry, *Ion Exchange*, vol.II, J. A. Marinsky(Ed.) Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.

Catalytic Properties of Metal Ions Stabilized on Zeolite
- From the Viewpoint of the Catalytic Performance Toward HC-SCR -

Masaru Ogura and Eiichi Kikuchi
Department of Applied Chemistry, Waseda University

Metals supported on zeolite showed extensively high catalytic activities and selectivities for selective reduction of nitric oxide with hydrocarbons (HC-SCR). This unique performance in catalysis is based on siting of the metal as a coordinately unsaturated cation. The interaction between zeolite frameworks and the extraframework metal cation leads not only to the occurrence of such an amazing catalytic performance, but also other various properties such as stabilization of the catalytic activity. One of the important roles played by zeolite is to stabilize metal cations; zeolite behaves like "ligand" or "solvent" for the cations in this sense. In this review, the catalytic performances of metal cations on zeolite toward HC-SCR will be summarized along with our recent findings in this field.

Keywords: metal ion in zeolite, catalytic performance of cations, HC-SCR, ligand effect of zeolite, solvent effect of zeolite

《解 説》

H-ZSM-5ゼオライト触媒によるリッター型反応

奥原敏夫
北海道大学大学院地球環境科学研究科

ニトリル基にアルコールを付加させて*N*-アルキルアミドを生成する反応は1948年にリッターとミニエリが硫酸を用いて見出した反応でリッター反応と呼ばれている。その中でもアクリロニトリルとイソプロパノールとの反応は最も有用な反応であるが，これまで触媒反応の例は報告されていなかった。最近，著者らはH-ZSM-5ゼオライトが他の固体酸触媒や液体酸に比べて特異的に高い触媒性能を発揮することを見出した。

1. はじめに

リッター型反応[1]は聞き慣れない反応であるが，生成物の一つである*N*-イソプロピルアミドが興味深い物性を持つことが発見されて以来，注目されている。このモノマー水溶液は加熱すると白濁し，冷却すると透明にもどる熱可逆性を示す[2]。同様にポリマーも加熱すると不透明化する。この曇点はシャープで，親水性や非極性モノマーの導入によって変化する。この感温性ポリマーは，遮光性材料，記録材料，表示材料，感熱素子，分離膜などの用途が考えられている。このポリマーが注目されだしたのは土壌保水剤としての可能性による。通常のアクリル酸系高吸水性樹脂は吸水倍率は高いが水を放出しないために，植生能がないが，このポリマーは水を吸ったり出したりできるので，土壌保水剤として適した材料として関心がもたれている。

現在，工業的には硫酸を用いるリッター反応（式(1)）で製造されている。この硫酸法では，反応温度を室温付近に抑え，大量の硫酸を用いることによって，反応を選択的に進行させている。しかし，その需要が高まれば高まるほど，廃触媒が大量に産出するこの方法は見直されねばならなくなった。もし，この反応に有効な固体触媒が発見されれば，その意義は大きい。

$$CH_2=CH\text{-}CN + i\text{-}C_3H_7\text{-}OH \rightarrow CH_2=CH\text{-}CONH-i\text{-}C_3H_7 \quad (1)$$

〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目
北海道大学大学院地球環境科学研究科

この反応がかなり難かしいのは，第一にニトリルを活性化するには強酸性が必要なこと，第二に原料アクリロニトリルが重合しやすいこと，第三にイソプロピルアルコールの脱水が起こりやすいからである。

著者らは，従来の硫酸プロセスを固体酸で置き換えることが可能な固体酸の開発を目的とした研究を進めており，その一環としてこの反応に注目した。固体酸の中でも，強酸性をもつ固体のヘテロポリ酸系化合物を念頭において研究をスタートした。

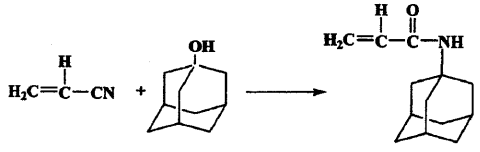
その前に，すでに報告されている関連文献や特許について述べる。均一の強酸触媒や錯体触媒での実施例が報告されている。BF_3[3]はベンジルアルコールと種々のニトリルの反応を触媒する。また，無水トリフルオロメタンスルホン酸の存在下で1-アルコールとアセトニトリルからN-アルキルアミドが生成したとの報告もあるが，触媒的ではない[4]。$Pd[(CH_3CN)_2(PPh_3)_2](BF_4)_2$はアクリロニトリルと*tert*-ブタノールからのリッター反応に有効であると報告されている[5]。固体酸触媒の例として，スルホン化ポリマー樹脂のNafion-Hがアセトニトリルとベンジルアルコールとの反応に活性であると報告された[6]。しかし，アクリロニトリルとイソプロパノールを促進する触媒は均一および不均一系いずれにおいても報告されていない。

特許では，三井東圧化学が各種ヘテロポリ酸を触媒とする液相リッター反応を行っている[7]が，アクリロニトリルとイソプロパノールとの反応は成功していない。三菱化学[8]はアセトニトリルとアルコールの反応をゼオライトを用いる気固系で行っている。しかし，アクリロニトリルとイソプロパノールとの反応は検討

していない。

2. 各種固体触媒とリッター反応

予備実験的にアクリロニトリルとイソプロパノールとの反応を典型的なヘテロポリ酸を用いて，均一系で150 ℃で検討した（結果は後で示す）。しかし，いずれのヘテロポリ酸を用いても収率は低かった。また，固体ヘテロポリ酸の中では高活性な$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$を用いても，残念なことに反応はほとんど進行せず，当初の計画は早くもここで変更せざるを得なくなった。この目的反応を進行させるには，より高い酸強度を有する材料が必要と思われるが，現時点ではそのような固体酸材料は見あたらないので，このリッター反応がどのような特徴があるのかを，まず検討することにした。反応が起こらなくては話が始まらないので，アルコールとして三級カルベニウムイオンを安定に形成できる1-アダマンタノールを選びアクリロニトリルとの反応（式(2)）を検討した。



(2)

表1にアクリロニトリルと1-アダマンタノールとの反応を各種固体触媒および均一酸触媒で行った結果をまとめた[9]。この反応は$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$やポリマー樹脂のNafionやAmberlystを用いると100 ℃程度で容易に進行し，選択的に*N*-アダマンチルアクリルアミドが生成した。均一系でのヘテロポリ酸もかなりの性能を発揮した。これらの触媒は超強酸性を有するもの[10,11]であり，やはり，超強酸に分類できる程度の強酸が必要かと思われた。

次に同じ三級のアルコールである*tert*-ブタノールとアクリロニトリルとの反応（式(3)）の結果を表2にまとめた。この反応では先の反応とは異なり，*tert*-ブタノールは容易に脱水して，気相にイソブチレンとして逃げてしまうのでさらに難しくなる。

$$CH_2=CH\text{-}CN + tert\text{-}C_4H_9\text{-}OH \rightarrow CH_2=CH\text{-}CONH\text{-}tert\text{-}C_4H_9 \quad (3)$$

表2に示すように，アダマンタノールの反応と同様に，ポリマー触媒がこの中では優れた特性を示し，収率は80 %に達している[12]。酸化物系固体酸の中では$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$が高い収率を与えるが，32 %程度と差がついた。ゼオライト系触媒はこの反応においても見るべき特徴がなかった。

表1　アクリロニトリルと1-アダマンタノールのリッター反応

Catalysts	Yield[a]/%	Selectivity[b]/%	TON[c]
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	97	92.8	42 (100)[d]
HY	79	88.9	2
H-mordenite	6	100	0.3
SiO_2-Al_2O_3	6	100	1
SO_4^{2-}/ZrO_2	9	100	3
H-ZSM-5	17	100	2
Amberlyst 15	100	81.0	1
Nafion-H	97	92.2	8
Nafion-SiO_2	97	93.4	61
PTS[e]	89	55.3	1
$H_3PW_{12}O_{40}$[f]	95	72.3	6

Reaction conditions: catalyst weight 0.2 g, acrylonitrile 60 mmol, 1-adamantanol 1.3 mmol, 373 K for 6 h. [a] Yield (%) = 100 × (*N*-adamantylacrylamide)/(1-adamantanol added initially). [b] Selectivity % = 100 × (*N*-adamantylacrylamide)/(*N*-adamantylacrylamide + acrylamide). [c] Turnover number: the number of *N*-adamantylacrylamide formed divided by the number of acid sites in the catalyst. [d] On the basis of the surface acid sites. [e] *p*-Toluenesulfonic acid (monohydrate). [f] Hexahydrate.

本命の反応であるアクリロニトリルとイソプロパノールとの反応を各種ヘテロポリ酸で検討した結果を表3にまとめた。固体や液体酸ヘテロポリ酸を種々検討したが，収率は10 %そこそこであった。$H_3PW_{12}O_{40}$のH^+の一部をCu^{2+}に変えると，やや収率の向上がみられたので，Cuの置換量を細かく変化させたが，収率は依然として低い値に留まった。この時点でおおよそ本命の反応をあきらめかけていたが，式1や式2の反応で検討したあまり良い結果が得られていない固体触媒たとえばゼオライト系触媒でも一応この反応で比較して，最後の整理をつけようと，反応をルーチンにこなしていた。

突然，予期しない結果が飛び込んできた。表1の反応では収率17 %，表2でも収率13.7 %しか与えなったH-ZSM-5が表4に示すようにイソプロパノールの反応では他に類を見ない68 %の収率を記録したのである[13]。触媒重量を2倍の2 gにすると収率は90 %を越えた。他のゼオライトも種々検討したが，H-

表2 アクリロニトリルと*tert*-ブタノールのリッター反応

Catalysts	Yield[a]/%	Selectivity[b]/%		Conversion[c]/%		TON[d]
		BAA	AA	*t*-BuOH	AN	
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	32.2	94.1	5.9	96.0	13.3	65.0 (153)[e]
HY	14.3	96.2	3.8	89.3	12.5	1.6
H-ZSM-5	13.7	90.5	9.5	86.9	6.3	13.3
H-mordenite	0.6	77.7	32.3	40.4	6.3	0.1
SiO_2-Al_2O_3	6.1	95.3	4.7	72.4	12.3	5.2
SO_4^{2-}/ZrO_2	1.6	100	0	14.3	6.3	2.4
Amberlyst 15	76.0	91.8	8.2	97.4	31.3	4.9
Nafion-SiO_2	44.6	97.6	2.4	96.6	18.7	11.2
Nafion-H	80.0	80.0	20	98.8	26.7	30.0
$H_3PW_{12}O_{40}$	73.9	96.0	4.0	99.6	25.0	22.2
Cu0.8[f]	61.3	96.7	3.3	98.9	37.6	38.3
H_2SO_4[g]	96.8	87.5	12.5	100	37.5	1.4

Reaction conditions: catalyst weight 1.0 g, acrylonitrile 150 mmol, *tert*-butanol 30 mmol, 373 K for 8 h. [a] Yield (%)=100×(*N*-*tert*-butylacrylamide)/(tert-butyl alcohol added initially). [b] Selectivity %=100×(*N*-*tert*-butylacrylamide) or (acrylamide)/(*N*-*tert*-butylacrylamide+acrylamide). *N*-*tert*-butylacrylamide and acrylamide are abbreviated as BAA and AA, respectively. [c] The conversion (%) is defined as 100×(mol of acrylonitrile or *tert*-butanol disappeared)/(mol of acrylonitrile or *tert*-butyl alcohol present initially). Acrylonitrile is abbreviated as AN. [d] Turnover number; the number of *N*-*tert*-butylacrylamide formed divided by the number of acid sites in the catalyst. [e] On the basis of protons on the surface. [f] $Cu_{0.8}H_{1.4}PW_{12}O_{40}$. [g] 0.18 g catalyst was used.

ZSM-5のみが有効であった。すんでのところで，あやうく見逃すところであった。いま考えると，H-ZSM-5が1-アダマンタノールや*tert*-ブタノールの反応に有効でなかったのは細孔サイズと反応分子サイズから然るべきかもしれない。以下，H-ZSM-5に焦点をあて，詳しく検討を開始した。

3. H-ZSM-5によるリッター反応

H-ZSM-5がなぜ特異的に優れているのかを解明するための一歩として，H-ZSM-5のAl含量（100 Al/(Al+Si)/%）の影響を検討した。Al含量は固体酸の活性点である酸量に対応するし，酸強度やこのゼオライトの特徴である疎水性に大きく影響する。種々のAl含量のH-ZSM-5をそろえ，Al含量と*N*-イソプロピルアクリルアミド（PAAとする）の収率との関係を調べた。図1に示すように収率はAl含量に対して特異的な山型の変化を示し，Al含量2.63 %（Si/Al原子比は37に相当）で最大となる特異的な変化を示した[14,15]。なぜこのようになるのかが次の課題となった。ここで収率は6時間後でのPAAの生成量であるので，触媒の活性劣化がある場合には，本来の触媒活性を直接反映しているとは限らない。そこで，反応速度の吟味を行った。

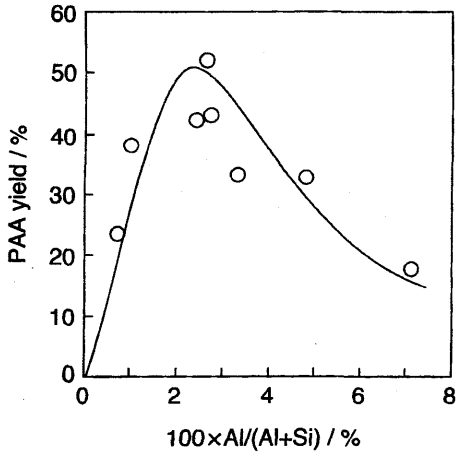


図1 H-ZSM-5におけるAl含量とN-イソプロピルアクリルアミド収率との関係

図2に異なったAl含量を持つH-ZSM-5を用いた時の反応の経時変化を示す。いずれのH-ZSM-5でも反応は初期にスムースに進行しているように見える。反応の後半では速度の低下がみられ，活性劣化があることを示している。H-ZSM-5の酸量はAlの含量と比例するから，単純には反応初速度はAlの含量に比例してもよいように思われるが，図2の結果はむしろ逆に

表3 ヘテロポリ化合物を触媒とするアクリロニトリルとイソプロパノールとのリッター反応

Catalyts[a]	Yield[a]/%	Selectivity[b]/mol %			TON[c]
		PAA	AA	PE	
Solids					
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	10.0	74.7	5.1	20.1	20 (48)[d]
$Ce_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	9.5	44.3	6.5	49.2	8.6
$Nd_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	8.9	48.1	17.6	34.3	8.1
$Sm_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	9.5	42.3	14.6	43.1	8.6
$Gd_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	7.1	50.0	12.5	37.5	6.5
$Sc_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	8.5	48.1	8.7	43.2	7.5
$Y_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	8.3	45.5	9.0	45.5	7.3
Liquids					
$Cr_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	8.6	42.2	7.2	50.6	7.6
$Fe_{0.7}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$	10.9	51.7	13.8	34.5	9.6
$Cu_{0.8}H_{1.4}PW_{12}O_{40}$	17.5	62.5	12.5	25.0	10.9
$Mn_{0.8}H_{1.4}PW_{12}O_{40}$	7.9	62.0	9.9	28.1	4.9
$Co_{0.8}H_{1.4}PW_{12}O_{40}$	14.8	54.2	12.1	33.7	9.3
$Ni_{0.8}H_{1.4}PW_{12}O_{40}$	11.0	48.1	7.5	44.4	6.9
$Pd_{0.8}H_{1.4}PW_{12}O_{40}$	12.8	44.2	10.3	45.5	8.0
$H_3PW_{12}O_{40}$	15.5	47.4	10.5	42.1	4.7
$H_4SiW_{12}O_{40}$	14.3	56.3	8.5	35.2	3.1
$H_4GeW_{12}O_{40}$	11.1	52.6	12.3	35.1	2.4
$H_6CoW_{12}O_{40}$	6.9	40.0	20.0	40.0	1.0
$H_6P_2W_{18}O_{62}$	12.8	50.0	22.2	27.8	2.7
H_2SO_4[d]	4.8	27.5	33.3	39.2	0.4

Reaction conditions: catalyst weight 1.0 g, acrylonitrile 150 mmol, isopropyl alcohol 30 mmol, and 423 K for 24 h. [a] Yield (%) = 100 × (*N*-isopropylacrylamide)/(isopropyl alcohol added initially). [b] Selectivity (%) = 100 × (*N*-isopropylacrylamide) or (acrylamide) or (diisopropyl ether)/(*N*-isopropylacrylamide + acrylamide + diisopropyl ether). *N*-isopropylacrylamide, acrylamide and diisopropyl ether are abbreviated as PAA, AA and PE, respectively. [c] Turnover number; the number of *N*-isopropylacrylamide formed divided by the number of acid sites in the catalyst. [d] 0.18 g of the catalyst was used.

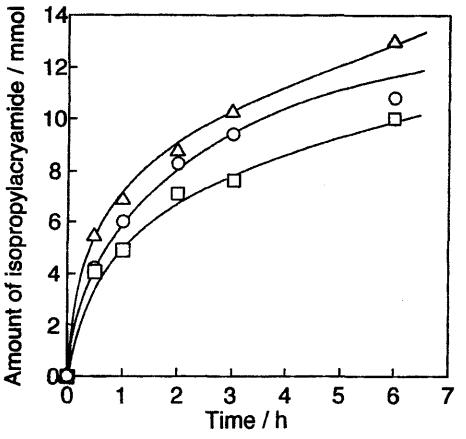


図2 H-ZSM-5を触媒とするリッター反応の経時変化
Al含量：(□): 3.3 %, (○): 2.63 %, (△): 1.00 %

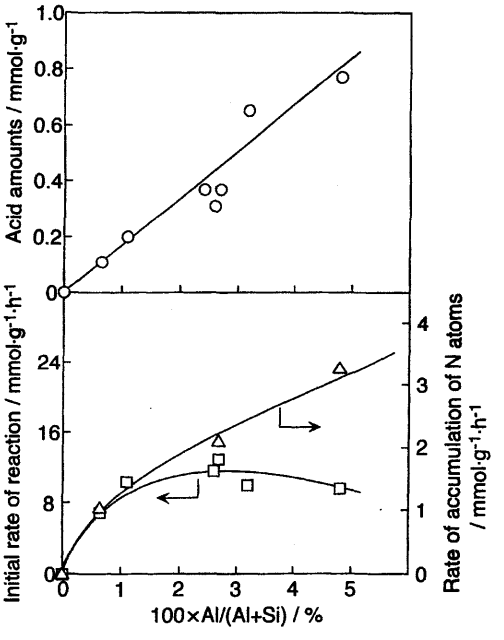


図3 H-ZSM-5における酸量，反応初速度，および窒素原子蓄積速度のAl含量依存性

見える。

このことを定量的に示すために，図3にAl含量と酸量および反応初速度の関係を示してある[16]。ここで，酸量はNH_3TPD法で実測した[15]。初速度は低Al含量領域ではAl含量にともなって増大するが，高Al含量ではむしろ低下する一見奇妙な傾向が見られた。同図に反応中に蓄積されたN原子量の蓄積速度も合わせて示した。窒素原子蓄積速度はAl含量の増大とともに大きくなっている（炭素に関しても同様の傾向がある）。

H-ZSM-5に含まれるAl原子あたりの反応初速度（酸点あたりの反応初速度に対応しここでは比活性とよぶ）を求め，図4に示す。この比活性はAl含量に大きく依存し，Al含量増大に伴って，大きく低下した。同図にH-ZSM-5の疎水性を示す値として水の吸着密度の逆数（実測値[15]）をプロットしてある。水吸着から推定した疎水性は比活性の依存性とよく類似

表4 種々の酸触媒によるアクリルニトリルとイソプロパノールとのリッター反応

Catalysts	Yield/%	TON	Conversion/%		Selectivity/mol %		
			AN	IPA	PAA	AA	PE
Solid acids							
H-ZSM-5 (Al = 2.63 %)	62.2	60.2	23.5	86.2	93.3	3.1	3.6
H-ZSM-5[a]	89.3	86.4	22.3	90.3	93.8	3.5	2.7
HY	7.4	0.8	9.7	37.0	52.6	7.9	39.5
H-mordenite	1.5	0.3	29.4	41.3	68.8	12.5	18.7
H-β	8.5	1.4	6.7	34.6	41.5	5.7	52.8
SiO_2-Al_2O_3	2.8	2.0	12.5	28.6	72.7	0.0	27.3
SO_4^{2-}/ZrO_2	7.7	11.5	6.7	40.0	54.8	4.7	40.5
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	10.0	47.6	21.5	50.0	74.7	5.1	20.1
Amberlyst 15	10.0	0.6	24.6	83.3	68.7	10.7	20.6
Nafion-SiO_2	3.0	8.0	33.3	60.0	59.4	12.5	28.1
Nafion-H	6.0	2.1	20.5	57.5	46.9	16.7	36.4
Aciplex-SiO_2	6.5	4.2	17.6	48.3	34.4	12.4	53.2
Liquid acids							
$H_3PW_{12}O_{40}$	15.5	4.7	15.1	63.8	47.4	10.5	42.1
H_2SO_4[b]	4.8	0.4	29.4	65.5	27.5	39.2	33.3

反応条件など，表3と同じ。[a] 2 g, [b] 0.18 g.

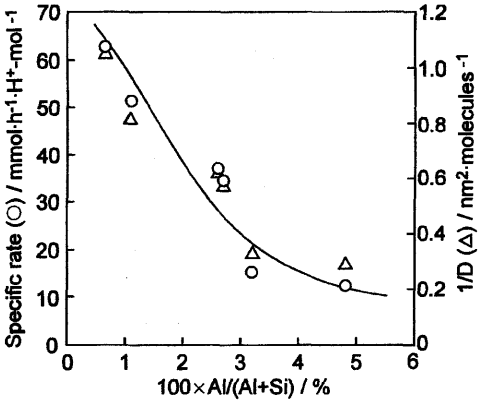


図4 H-ZSM-5酸点あたりの比活性および表面疎水性のAl含量依存性

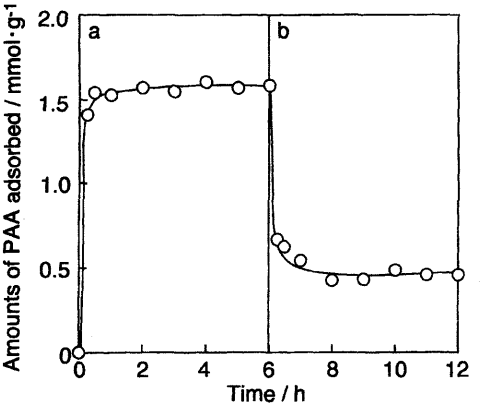


図5 *N*-イソプロピルアクリルアミドのH-ZSM-5 (Al = 2.63 %)への吸着脱離挙動。(a) 1,3,5-トリメチルベンゼン溶液からの吸着，(b) アクリロニトリル添加による脱離

した依存性を示している[16]。なぜ，このような大きな依存性を示すかは，後半で述べることする。

ここで大きな問題として，活性劣化が出てきた。生成物であるIPAAがH-ZSM-5の細孔から脱離しにくい可能性があるので，まずこの点を検討した。図5に示すように，室温でPAAの1,3,5-トリメチルベンゼン溶液を導入するとPAAは容易に細孔内に吸収されることが分かった。さらに，この溶液にアクリロニトリルを加えると，細孔に吸収されたIPAAが脱離してくることが示された。従って，IPAAの細孔内外の出入りは容易であると結論できる。

活性劣化の原因として反応中のアクリロニトリルの重合やプロパノールから生成するプロペンの重合が考えられる。図3に示すようにかなりの量の重合物が反応初期から蓄積している。炭素蓄積量と触媒の外表面積 (30 $m^2\ g^{-1}$程度) を考慮すると，反応後の外表

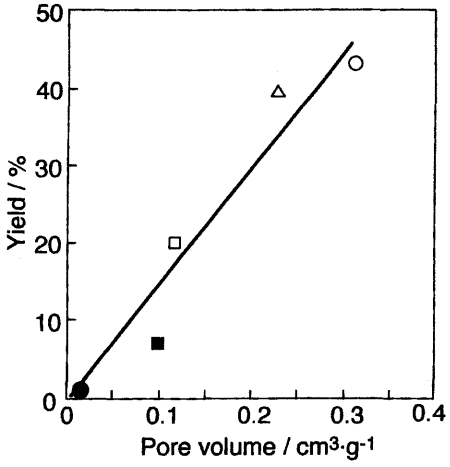


図6　H-ZSM-5（Al＝2.70 %）における細孔容積と*N*-イソプロピルアクリロアミド収率の関係。(○): フレッシュ触媒，(●):反応後，(△): 反応後空気焼成触媒，(■): アクリロニトリル処理触媒，(□): イソプロパノール処理触媒

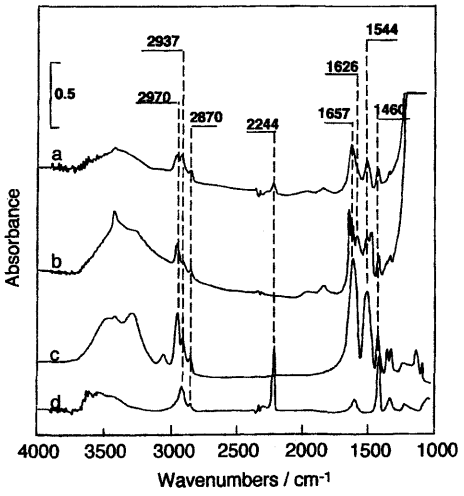


図7　H-ZSM-5の赤外吸収スペクトル。(a) 反応後，(b) *N*-イソプロピルアクリルアミドを吸着させたH-ZSM-5，(c) ポリ*N*-イソプロピルアクリルアミド，(d) ポリアクリロニトリル

面は完全にポリマーで覆われていることが予想される。実際，重合禁止剤を入れないと，活性低下の程度は激しかった。

次に反応に伴う細孔容積の変化をしらべ，それと収率との関連を図6に示す。反応後には細孔容積は著しく低下し，くり返し反応（なんら処理しない場合）での収率も著しく低かった。また，アクリロニトリルのみを反応条件で接触させた触媒やイソプロパノールのみを接触させた後の触媒でも細孔容積は低下し，収率は細孔容積と関連した。

図7に反応後の触媒の赤外吸収スペクトルを示す。反応後では2244 cm^{-1}にCNの特徴的な吸収がみられた。この吸収は図7に比較として示してあるポリアクリロニトリルに見られる吸収と一致した。原料であるアクリロニトリルに含まれるCNの吸収は異なった波数（2230 cm^{-1}）にピークを与えるので，図7で見られたピークは原料によるものではない。このことは，劣化の原因がポリアクリロニトリルの細孔閉塞であるとの先の推論を支持する。

触媒再生について述べる。反応後劣化したH-ZSM-5を空気中773 Kで5時間焼成し，くり返し反応を行った結果を図8に示す。この焼成によって触媒活性はほぼ回復した。さらに，この再生は何回も可能であった。

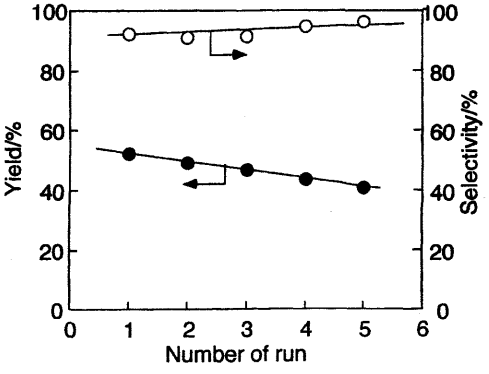


図8　繰り返し反応による活性および選択性の変化。繰り返し反応の間に触媒を500 ℃で焼成した

最後になぜこの反応にH-ZSM-5が特異的に有効であるかを考察する。冒頭で述べたように，リッター反応ではアルコールから強酸の作用によって生成したアルキルカチオンがCN基のN原子に攻撃してCH_2＝CH-C$^+$＝N-*i*-C_3H_7カチオンが形成される。HO^-がこれに付加してアミドができる。これらから，アルキルカチオンや先のカチオンを安定化できる強酸性が必要と考えてきた。

代表的な固体の強酸である$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$や$SO_4^{2-}/ZrO_2$が本命の反応(1)に有効でなかったこと，

さらにはゼオライトでもより酸強度が高いモルデナイトが不活性であることは，単に酸性（酸量や酸強度）がこの反応を促進する要因でないことを示唆する。H-ZSM-5の特徴にその細孔構造があげられる。細孔のサイズ（0.56×0.54 nm）は上記$CH_2=CH\text{-}C^+=N\text{-}i\text{-}C_3H_7$カチオンのサイズに近い。明らかに，1-アダマンタノールからのカチオンは細孔内では形成されないから，H-ZSM-5が1-アダマンタノールの反応に不活性であったのであろう。同じゼオライトでもHY，モルデナイト，ベーターは性能が低く，細孔があれば良いと言うわけではない。細孔のサイズが重要だとすれば，細孔内が中間体を安定化するのに良い環境であるのかもしれない。

次の因子について考える。図4に種々のH-ZSM-5の疎水性と比活性との類似性が示されている。H-ZSM-5のもう一つの特徴は細孔内の疎水性であり，これが特異的機能の要因とも考えられている。なぜ，疎水性が関与するのかは説明が難しいが，事実としてイソプロパノールの濃度を高めると，生成物PAA量が低下した。つまり，イソプロパノールは阻害効果を示している。OH基を持つイソプロパノールは水と類似の性質を発揮することがあるとすると，疎水性が高くなると，イソプロパノールの阻害が弱められ反応が起こりやすくなることになる。これが図4の現時点での解釈である。

文　献

1) J. J. Ritter and P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4050 (1948).
2) 高分子加工, **38**, 42 (1989).
3) H. Firouzabadi, A. R. Sardarian, and H. Badparve, *Synth. Commun.*, **24**, 601 (1994).
4) A. G. Martinez, R. M. A;varez, E. T. Vilar, A. G. Fraile, M. Hanack, and L. R. Subramanian, *Tetrahydron Lett.*, **30**, 581 (1989).
5) S. Ooi, M. Nomura, K. Matsushita, and Y. Inoue, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1100 (1993).
6) G. A. Olah, T. Yamato, P. S. Tyer, N. J. Trivedi, B. P. Singh, and G. K. S. Parakash, *Materials Chem. Phys.*, **17**, 21 (1987).
7) 三井東圧化学, 特開昭50-135018.
8) 三菱化学, 特公平6-17349.
9) H. Matsuda and T. Okuhara, *Catal. Lett.*, **56**, 241 (1998).
10) T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Proc. 11th intern. Congr. Catal.*, 581 (1996).
11) F. J. Waller and R. W. van Scoyoc, *Chemtech*, **17**, 438 (1987).
12) T. Okuhara and X. Chen, *Appl. Catal.*, **200**, 109 (2000).
13) X. Chen, H. Matsuda, and T. Okuhara, *Chem. Lett.*, 709 (1999).
14) X. Chen, H. Matsuda, and T. Okuhara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2657 (2000).
15) T. Okuhara and X. Chen, *Microporous Mesoporous Materials*, in press.
16) X. Chen and T. Okuhara, submitted.

Ritter-type Reactions Catalyzed by H-ZSM-5 Zeolites

Toshio Okuhara

Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University

"Ritter-type reactions" which were first reported by Ritter and Minieri at 1948 with sulfuric acid are reactions to form *N*-alkylamide from nitrile group and alcohols. While the reaction between acrylonitrile and isopropyl alcohol is an important one among them, catalytic synthesis of *N*-isopropylacrylamide was not reported yet. Recently, the authors found that H-ZSM-5 was far superior in catalytic activity to the other solid acids and liquid acids for the reaction of acrylonitrile with isopropyl alcohol to form *N*-isopropylacrylamide.

Keywords: Ritter-type reaction, H-ZSM-5 zeolite, *N*-isopropylacrylamide

《解 説》

東京大学総合研究博物館収蔵「リースター・南鉱物標本」中のゼオライト

荻原成騎，濱田欣孝
東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

東京大学総合研究博物館に収蔵される「リースター・南鉱物標本」は，我が国における最も充実した海外鉱物標本である。原産地をはじめ，世界的に著名な産地からの標本が数多く，この中には18種，98点のゼオライト鉱物が含まれる。東京大学総合研究博物館では，現在，収蔵標本の画像データベース構築作業を行っている。その成果の第一段として「リースター・南鉱物標本」中のゼオライト鉱物17種，28点の画像データを作成したので公開する。

1. はじめに

東京大学研究博物館に収蔵，展示されているリースター・南鉱物標本は，元来ドイツDuesseldorf，Phenix-Rein Rohr AG社（現在のThyssen AG社）に勤務していたW. Riester氏のコレクションであった。標本の一部には交換・寄贈などのものも見られるが，大部分は彼が1920年代から1950年代にかけて購入した標本である。彼の死後，未亡人によってイエズス会に寄付された標本は，1963年に上智大学に納められた。上智大学では南英一教授を中心に整理・研究が行われたため，「リースター・南鉱物標本」と呼ばれるようになった。1986年から瀬川幸一上智大学教授，歌田実東京大学教授（当時），清水正明富山大学教授によって，標本とラベルの点検が始められ，全標本の台帳記載が行われた（Shimizu, *et al.*, 1989）。その後，1988年に上智大学から東京大学への貸出契約が結ばれ，現在は東京大学総合研究博物館に展示・収納されている。我が国における海外著名産地の標本を揃えたコレクションは，東京大学および京都大学に収蔵されるKRANTZ鉱物標本のみであり，「リースター・南鉱物標本」は我が国における最も充実した海外鉱物標本である。

2. 標本の特色

標本の内訳は，合計610種（59変種・亜種を含む），4423点からなり，ドイツを中心としたヨーロッパ各地のものが多いが，米国，アフリカさらにラテンアメリカにまで及ぶ。清水ら（1988）は，「リースター・南鉱物標本」の特色を以下のようにまとめている。① 原産地をはじめ，世界的に著明な鉱物産地の標本が多い。② 鉱物の共生関係や産出状態の違いを考慮しているため，生成環境の推定に役立つ。このため，現代の鉱物科学にも充分活用できる学術的価値の高い標本が多く含まれる。③ 見事な結晶形を示す標本が多いこと。結晶の外形は内部構造を反映するため結晶形の特徴を把握することは鉱物学の第一歩であり，さらに鉱物化学などを通じて応用科学へと発展させる上で重要な資料である。

3. ゼオライト標本

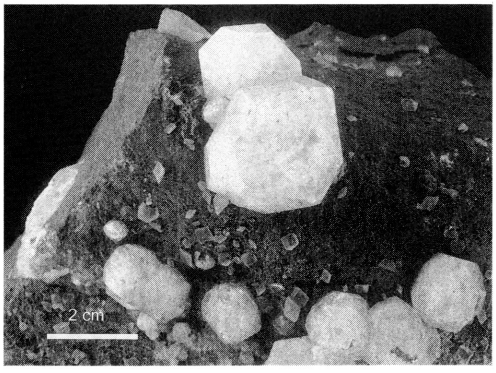
「リースター・南鉱物標本」には，18種，94点のゼオライトが含まれる。この中には，幾つかの原産地標本が含まれる。東京大学総合研究博物館では，2001年度からリースター・南鉱物標本の画像データベース構築作業が開始された。その成果の第一段としてゼオライト鉱物について画像を公開する。なお，写真の説明に添付した化学組成は，Gottardi and Galli (1985) から標準組成を用いた。

文 献

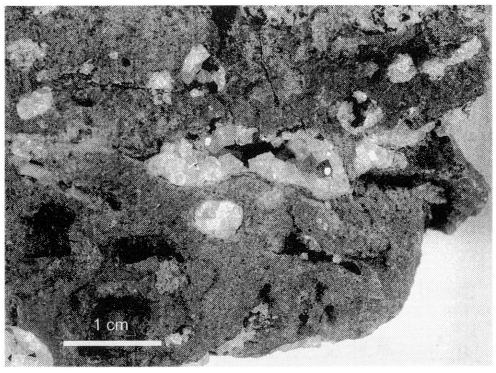
G. Gottardi and E. Galli, "Natural Zeolies", Springer-Verlag (1985).
M.Shimizu, M. Utada, and T. Ozawa, "The Riester-Minami Mineral Collection", Geoscience Division, The University Museum, The University of Tokyo (1989).
清水正明，歌田 実，小沢 徹，地学雑誌，**97**, 170-171 (1988).

〒113-0033 文京区本郷7-3-1 理学部5号館
東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

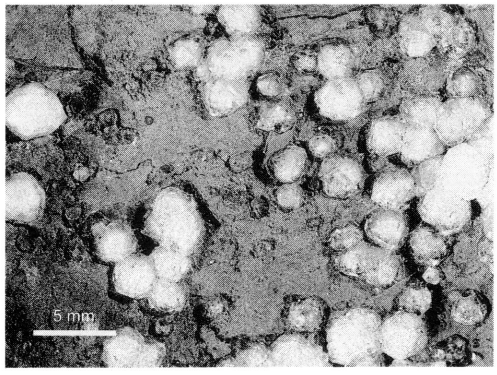
1



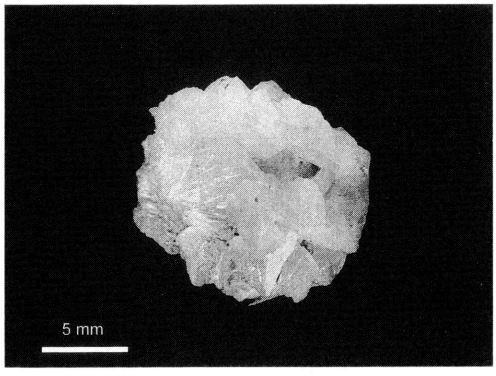
4



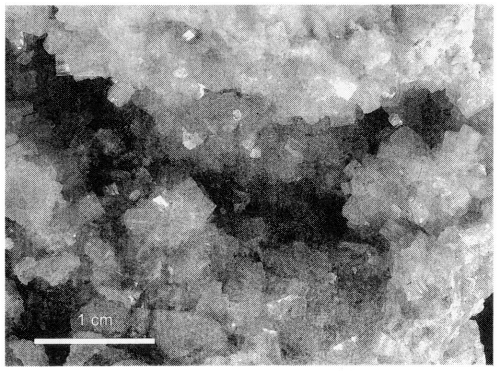
2



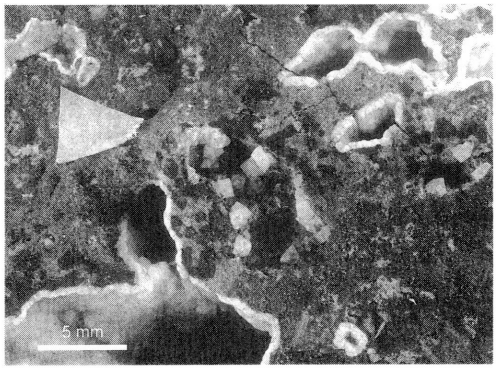
5



3



6



1 Analcime $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$. Toneisen, Duingen, bei Hannover.

2 Analcime $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$. Duingen, Hannover.

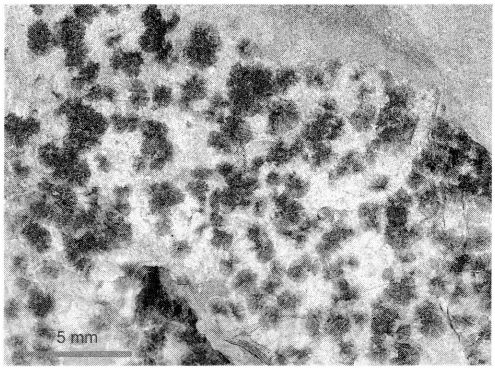
3 Brewsterite $Sr_2(Al_4Si_{12}O_{32}) \cdot 10H_2O$. Strontian, Scotland.

4 Chabazite $Ca_2(Al_4Si_8O_{24}) \cdot 12H_2O$. Nidda, Vogelsgebirge, Oberhessen.

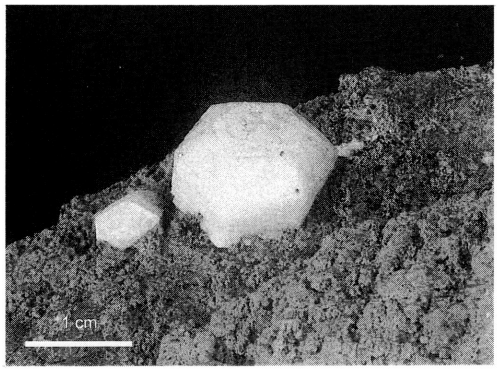
5 Epistilbite $Ca_3(Al_6Si_{18}O_{48}) \cdot 16H_2O$. Teigarhorn, Iceland.

6 Faujasite $Na_{20}Ca_{12}Mg_8(Al_{60}Si_{132}O_{384}) \cdot 235H_2O$. Annerod, Giessen, Hessen.

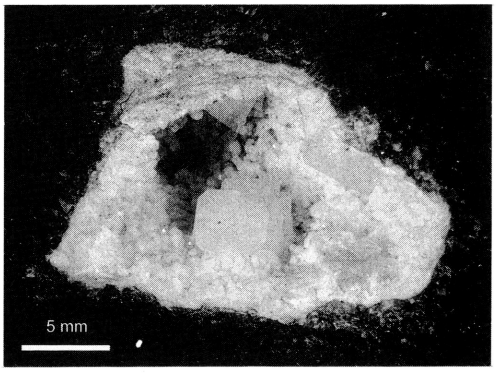
7



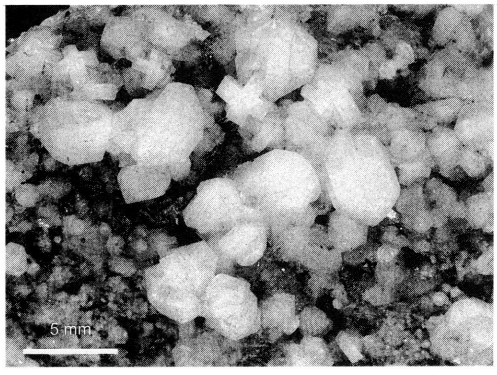
10



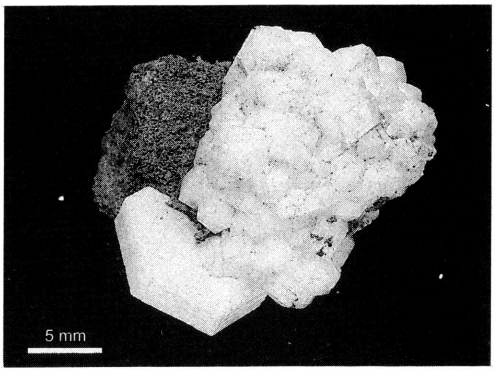
8



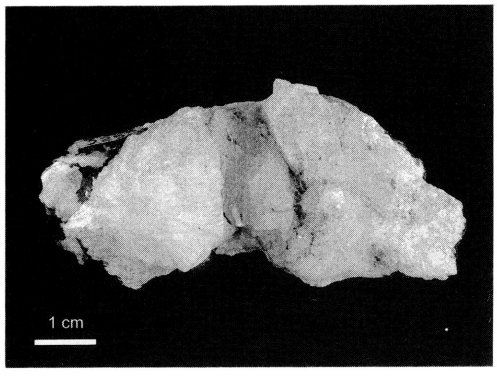
11



9



12



7 Ferrierite (Na, K)$Mg_2Ca_{0.5}(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 20H_2O$. Kamloops Lake, British Columbia, Canada.

8 Gismondine $Ca_4(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 16H_2O$. Bernitzgrun bei Adorf, Voigtland, Sachsen.

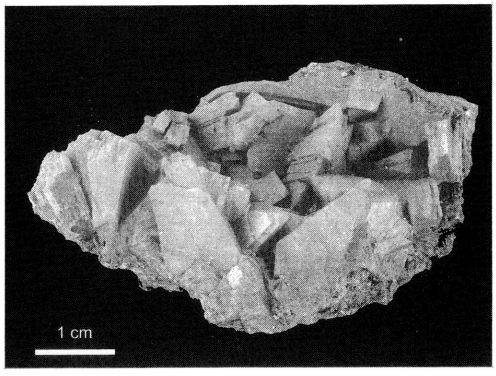
9 Gmelinite $Na_8(Al_8Si_{16}O_{48}) \cdot 22H_2O$. Herdorf, Krs.Siegen, Westfalen.

10 Gmelinite $Na_8(Al_8Si_{16}O_{48}) \cdot 22H_2O$. Herdorf, Krs.Siegen, Westfalen.

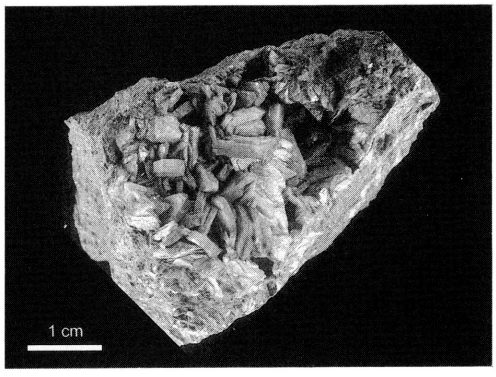
11 Harmotone $Ba_2(Ca_{0.5}, Na)(Al_5Al_{11}O_{32}) \cdot 12H_2O$. St. Andreasberg Harz.

12 Heulandite (Na, K)$(Ca_4Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 24H_2O$. Iceland.

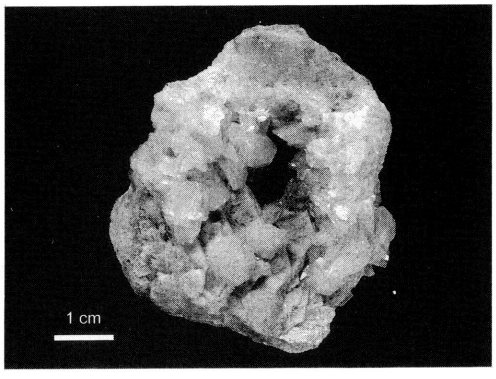
13



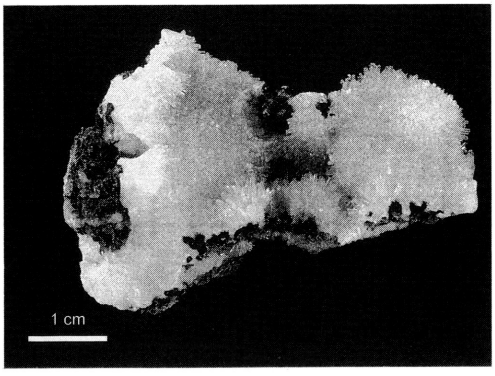
14



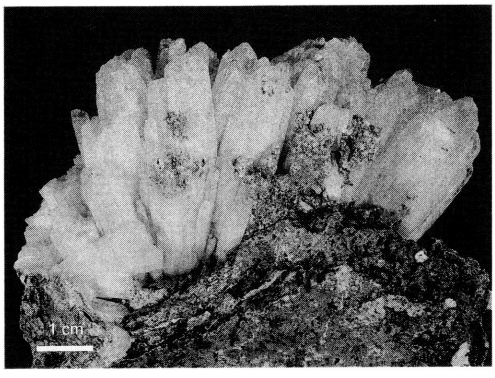
15



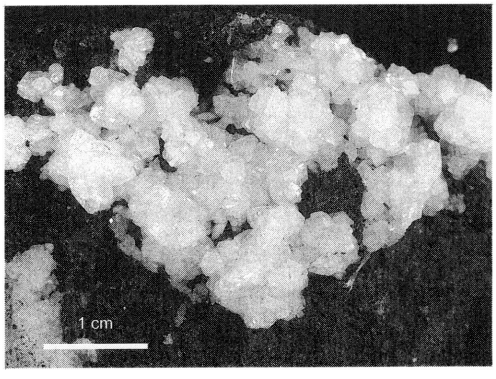
16



17



18



13 Heulandite (Na, K)($Ca_4Al_9Si_{27}O_{72}$) · $24H_2O$. Kilpatrick Hills, Scotland.

14 Heulandite (Na, K)($Ca_4Al_9Si_{27}O_{72}$) · $24H_2O$. Alpe Giumetta, Monzoni, Fassathal.

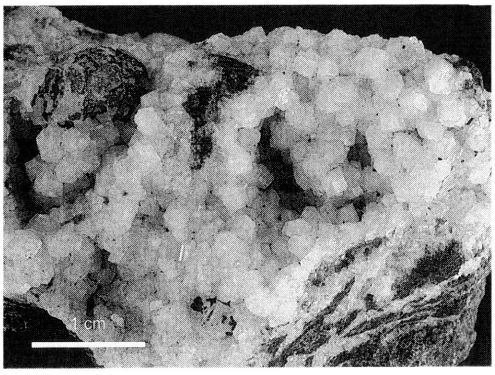
15 Levyne $NaCa_{2.5}(Al_6Si_{12}O_{36})$ · $18H_2O$. Aussig an der Elbe, Bohmen.

16 Natrolite $Na_{16}(Al_{16}Si_{24}O_{80})$ · $16H_2O$. Herdorf Krs.Siegen, Westfalen.

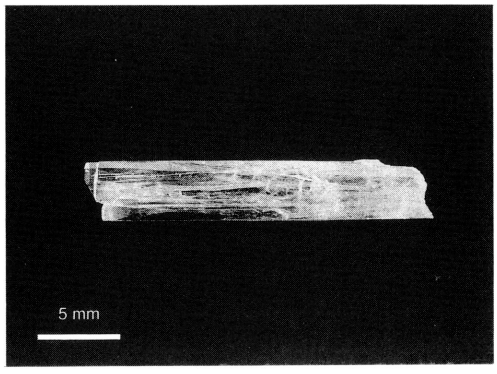
17 Natrolite $Na_{16}(Al_{16}Si_{24}O_{80})$ · $16H_2O$. Dep. Seine-Marine, Frankreich.

18 Phillipsite $K_2(Ca_{0.5}, Na)_4(Al_6Si_{10}O_{32})$ · $16H_2O$. Nidda, Hessen.

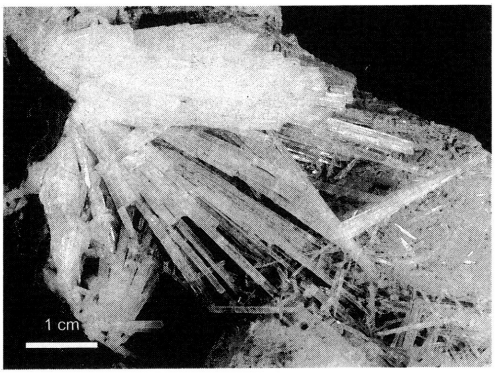
19



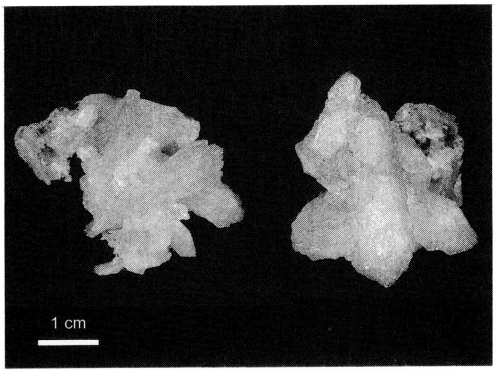
22



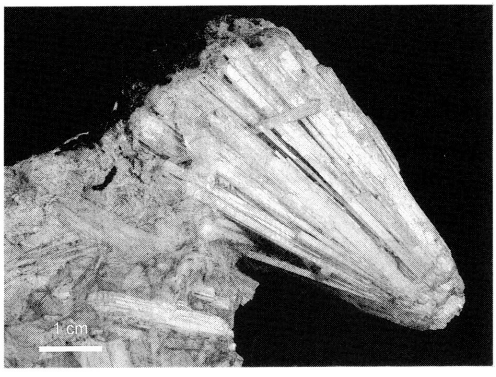
20



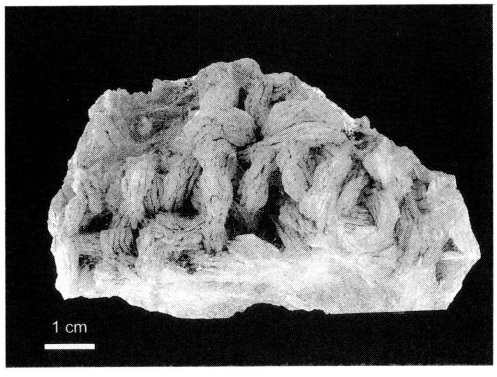
23



21



24



19 Phillipsite $K_2(Ca_{0.5}, Na)_4(Al_6Si_{10}O_{32}) \cdot 16H_2O$. Rossberg bei Rossdorf Bezirk, Darmstadt, Hessen.

20 Scolecite $Ca_8(Al_{16}Si_{24}O_{80}) \cdot 24H_2O$. Berufjord, Iceland.

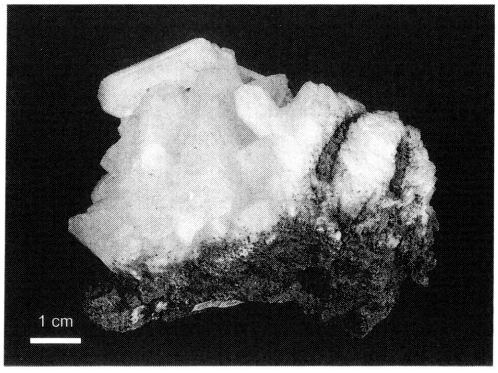
21 Scolecite $Ca_8(Al_{16}Si_{24}O_{80}) \cdot 24H_2O$. Alte Maronade, Fassatal, S. Tirol, Italy.

22 Scolecite $Ca_8(Al_{16}Si_{24}O_{80}) \cdot 24H_2O$. Teigarhorn, Iceland.

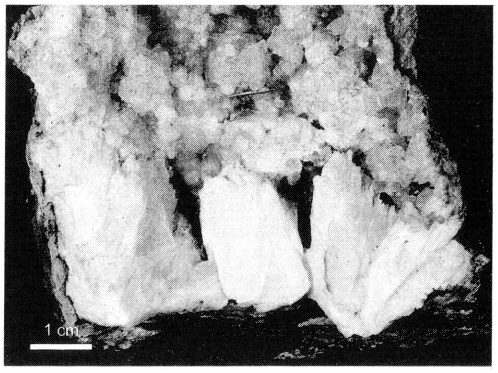
23 Stilbite $NaCa_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 30H_2O$. West Paterson, New Jersey, USA.

24 Stilbite $NaCa_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 30H_2O$. Victria Habour, Nova Scotia, Canada.

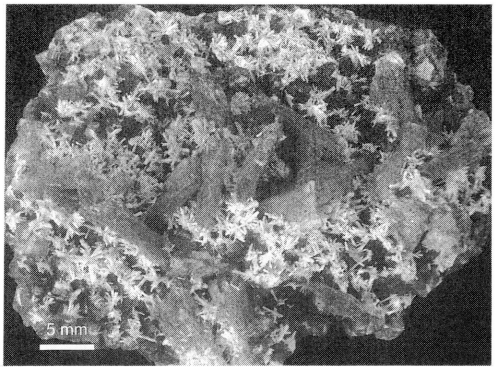
25



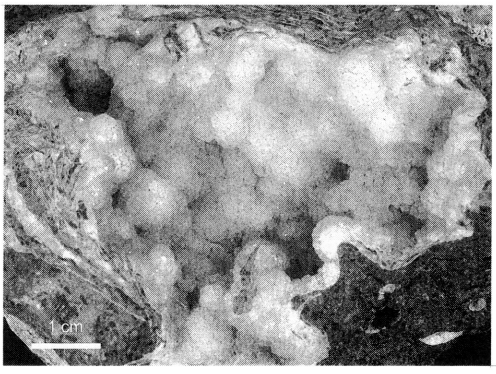
27



26



28



25 Stilbite $NaCa_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 30H_2O$. Kilpatrick Hills, Scotland.

26 Stilbite $NaCa_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 30H_2O$. Prospect Park, New Jersy, USA.

27 Thomsonite $Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80}) \cdot 24H_2O$. Puflerjoch, Tirol, Osterreich.

28 Thomsonite $Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80}) \cdot 24H_2O$. Schichenberg, Tetschen, Bohmen.

The Zeolite Minerals in the Riester-Minami Mineral Collection Exhibited in the University Museum, the University of Tokyo

Shigenori Ogihara and Yoshitaka Hamada
Department of Earth & Planetary Science, The University of Tokyo

The Riester-Minami mineral collection exhibited in the University Museum, the University of Tokyo is the most substantial overseas mineral collection in Japan. Many specimens are collected from a globally prominent locality, as well as from the type locality, which includes the zeolite minerals of 18 species and 98 pieces. The data base of the mineral pictures of the collection has been constructing by the geoscience division, the University Museum. As a part of this work, the image data of the zeolite minerals of 17 species and 28 pieces, in the Riester-Minami mineral collection are created, and now it opens to the public.

Keywords: image data base, Riester-Minami mineral collection, zeolite minerals

《 レポート 》

リートベルト解析講習会報告
「RIETAN-2000によるゼオライトの構造精密化」

秋田大学工学資源学部　安井万奈

平成13年度の本学会主催の「リートベルト解析講習会」が，清住嘉道氏（産業技術総合研究所）のお世話により，平成13年5月25日（金），茨城県つくば市産業技術総合研究所（旧工業技術院）にて行われた。

かねてより泉富士夫氏が，産み育ててきたRIETANであるが，今回の講師をつとめた池田卓史氏との共同研究により，昨年RIETAN-2000となりパワーアップしてネット上に登場した。単結晶育成の難しいゼオライトにとって粉末X線データから構造解析ができるリートベルト法は，非常に画期的で魅力にあふれた手法である。しかし，今までこういった形で講習会がなかったことや，詳しい解説書がなかったことから，RIETANの存在を知りつつも，使い方に戸惑っていた方も少なくはないと思われる。

講習会は，午前中が（株）マックサイエンスによる丁寧なX線回折法講座で，Rietveld解析を念頭に置いた測定法の説明が行われた。これが後々のRIETAN-2000のデータにどう影響するかの伏線となっている。そして，つくばの緑を眺めつつのおべんとうで昼休み。さて，午後になり，いよいよこれからが本番，開発者の池田氏の講義が始まった。さすが，ソフトウエアの開発をされている方である，スクリーンに映し出される画像の一つ一つが非常に手の込んだ造りとなって見る者を魅了した。

講習の流れは以下の通りである。(講習用テキストより抜粋)

- リートベルト法から得られる情報
- RIETAN-2000の特徴
- あらかじめ用意するもの（基礎データなど）
- RIETAN-2000における入力･出力ファイル
- 強度データ(*. int)の作成
- RIETAN-2000で用いる入力ファイルの作成
- 解析のコツ
- パラメータの相関
- パラメータ初期値の選び方
- バックグラウンドの決定
- 最小二乗法の選択
- 非線型拘束条件

ゼオライトの粉末X線回折では，$2\Theta < 10^\circ$ の低角側に反射が現れるため，可変スリットを用いて低角側のスリットを絞ることによってS/N比を大幅に向上させることができる。

初期データを精密に測定することが，良い解析結果につながるということはもちろんであるが，今回，講習会で解析例を見せていただいて，初期データを測定する際に，可変スリットを用いることの重要性を痛感した。

講習の最後に希望者を募り，実際にRIETAN-2000の開発に用いられている（株）マックサイエンス製の可変スリットを搭載した粉末X線回折装置の見学も行われた。

講習会終了後，池田氏より「RIETAN-2000をダウンロードしている方が多い（推定1万件）にもかかわらず，質問を投げかけてくる方がほとんどいない。もっと使って，研究に役立ててほしい。」との見解をいただいた。たしかに，いきなりRIETAN-2000を使いこなすのは困難だと思う，作り手の緻密な意図やこだわりが，安易に使ってみた程度では見えてこないからだ。しかし，作り手の熱意により，今後とも発展を続けるRIETAN，まずは試してみていただきたい。そして，質問や要望を投げかけていくことが，開発者への賛辞につながると思うのである。

今回の講習会によってRIETANがより身近になったと感じられた。清住氏らの心厚いもてなしに，5月晴れも加わり，初夏のつくばでの講習会は気持ち良く幕を閉じた。

《 レポート 》

第9回ゼオライト夏の学校に参加して

早稲田大学大学院理工学研究科　稲垣怜史

今年で9回目になる，ゼオライト夏の学校が6月7日から9日の3日間，長野県茅野市の東レ蓼科ブルーベリーハウスにて開催された。今回の参加者はご講演くださった講師を含め，企業・研究所から13名，大学から28名，計41名であった。会期中の3日間は晴天に恵まれ，1日目の午後，2・3日目の午前中での計6件の講演でしっかりと勉強したあと，2日目午後の自由時間にはテニスや蓼科湖へのドライブなどで，長野の自然に親しむ機会をもつことができた。自由時間後の夕方には，参加者によるポスター発表が行われた。また夜の部ではお酒を交えて懇親会が催され，学生である筆者にとって，日頃お話することのない講師や企業からの参加者の方々とのざっくばらんな交流は，たいへん有意義な時間を過ごすことができたと感じている。

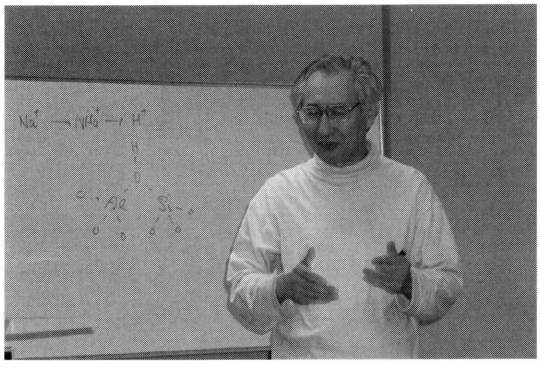
講演時間は質疑も含め1件1時間半であったが，先生方の実体験に基づくご講演は充実したものであり，参加者からの鋭い質問も多く，熱の入ったディスカッションが行われた。

早稲田大学の小川誠先生は「超分子鋳型法による無機有機メソ構造体の展開」と題して，メソ多孔体の合成の歴史から修飾・応用までと幅広くお話いただいた。先生御自身のメソ多孔体の薄膜化に関する最近の研究についても余すことなくご講演くださり，研究者の卵である筆者には大いに刺激を与えるものであった。

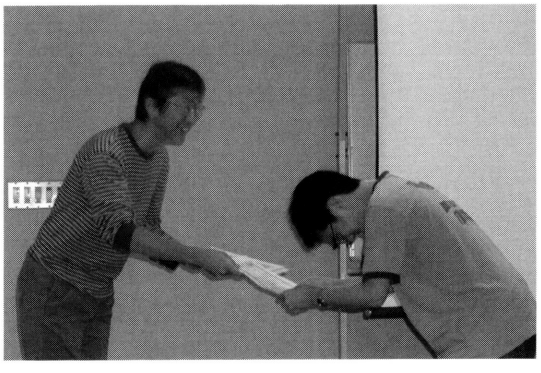
三菱重工業の泉順先生は「ゼオライト系吸着剤による気相分離法の最近の進展」と題し，ゼオライトを吸着剤としたPSA（圧力スイング法）の基礎原理から実用プラントシステムの解説をご講演いただいた。とくにゼオライト結晶内での酸素・窒素の吸着挙動の違いについて，精密なコンピューター・シミュレーションを行われており，企業研究における基礎研究の重要性を知ることができた。

三井造船の近藤正和先生には「ゼオライト膜の実用化」と題し，膜分離と蒸留の利点・欠点を交えながら，ここ10年で急速に発展したゼオライトの膜化技術についてお話いただいた。とくにゼオライト膜のプラントの写真を何枚も示してくださり，先生から（企業秘密であるために？）語られない実用化までの様々な苦労や革新的なアイディアに想像を巡らせると，筆者はこの技術の急速な発展に感動を覚えた。また御自身の企業研究者としての活動についても触れていただき，研究を志す学生にとって有益な情報を耳にすることもできた。

小野嘉夫先生には「ゼオライトの酸性と触媒作用」という題目で，1960年代から現在に至るまでのゼオライトの酸触媒としての歴史をたいへん丁寧にご講演いただいた。ゼオライト酸点の触媒反応への適用と分



小野先生のゼオライトの酸性に関する講義



参加者全員に修了証が授与された

光学的手法によるキャラクタリゼーションについて御自身の経験を交えながらの講演は，ひじょうにわかりやすく興味深いものであった。とくに長年ゼオライトの酸性質の研究をされている小野先生からの「まだわからないことが多い」という言葉は，これからゼオライト研究を進めていく若手研究者には，たいへん励みになる言葉であった。

早稲田大学理工学部の松方正彦先生は「ゼオライト合成反応のメカニズムと最近の話題」と題し，古典的な核発生論を踏まえた上でゼオライトの核発生と結晶成長についてのご講演であった。筆者のボスを褒めるのは恐縮であるが，さまざまな方法でゼオライト合成を行った経験から結晶化メカニズムの共通点・相違点を明確にしたお話は，ゼオライト合成研究の重要性を強調するものであった。

産業技術総合研究所の前田和之先生は「X線回折法によるミクロポーラスクリスタル道構造決定」と題して，AlMepO-βを代表例とした粉末X線回折データからの結晶構造決定の直接法についてご講演いただいた。計算化学の素人にとって大きな壁となる“計算式”を最小限にとどめ，解析ソフトウェアについての最新情報を交えたご講演であった。また先生の「解析に1年2年かかる場合もある」という言葉には驚きを感じたが，直接法による構造決定が比較的容易になってきていることを知ることができた。

ポスター発表では，世話人のお骨折りで賞品（？）付きの優秀賞が用意されていたため，発表者16名も積極的に自分の発表をアピールして，講師の方や企業からの参加者の方と有意義なディスカッションの機会を得ることができた。講師の先生方の厳正な審査の結果，賞を受けた学生は，脇原 徹（東大），岡田友彦（早大教育），星野正大（早大理工）の3名であった。しかしゼオライトの合成研究だけではなく，ゼオライト結晶内への反応・吸着場の構築やアルミニウムを含むメソポーラスシリカの酸触媒特性といった今後の研究課題として興味深い発表も数多くあり，学生である筆者は研究に対する姿勢を見直すよい機会となった。

最後に，自然に囲まれたすばらしい会場・設備を提供していただきました東レ株式会社，講師の先生方，そして本会を企画・準備していただきました世話人の大久保達也先生，吉川正人さんに感謝申し上げます。

好天に恵まれた3日間の夏の学校

《 レポート 》

第7回国際吸着会議（Fundamentals of Adsorption, FOA7）に参加して

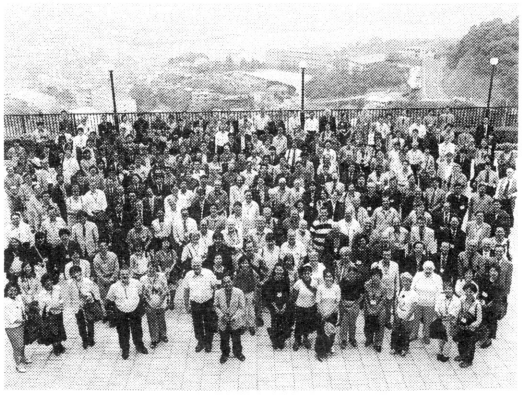
静岡理工科大学理工学部　山崎誠志

第7回国際吸着会議（FOA7）が，5月20日～25日の6日間，ルークプラザホテル（長崎）において，国際吸着学会と日本吸着学会の共同主催の元に開催された。会議のトピックスは，① 吸着の環境技術への応

用(大気汚染，水質汚染，VOC等)，② 吸着測定法(SAXS，XAFS，NMR，周波数応答等)，③ 吸着のモデリング（超臨界気体吸着，吸着材のシミュレーション等)，④ 吸着材（ミクロ細孔体，イオン交換体，高分子吸着材等)，⑤ ナノ構造制御吸着材（規則性メソ細孔体，表面修飾吸着材等)，⑥ 吸着のミクロ機構(ミクロポアフィリング，毛管凝縮，分子篩能等)，⑦ 吸着平衡と速度論（多成分吸着，拡散，細孔中の熱と物質移動等)，⑧ 吸着プロセス（PSA，TSA，ハイブリッドプロセス等)，⑨ 吸着工学における新展開（吸着・反応プロセス，ガスセンサー等)，⑩ バイオセパレーション（蛋白質分離等）であった。300人以上の事前登録があり，ゼオライトおよびメソ細孔体に関係する研究者が多数参加していた。

会議は，実行委員長である金子克美教授（千葉大学）の挨拶に続いて，Dr. F. Meunier（Laboratoire du Froid CNAM）による環境への吸着についてのKeynote lectureで幕を開け，Keynote lecture 2件，Invited lecture 6件，一般講演78件，ポスター発表203件の講演が6日間の日程で行われた。

会議の内容を全て紹介するのは難しいので，ここでは全体の雰囲気として述べることにするが，会議のトピックスとして取り上げられていることもあり“環境”を意識した内容の講演が多いと感じた。最初の講演は，まさに環境問題全般について吸着技術がどのように用いられているか，そして，それらの問題点についての概論であり非常に興味深い内容であった。また，PSAなどの分離技術を用いた一酸化炭素やVOCなどの吸着分離に関する発表がなされた。その中で，興味深い研究として挙げられるのが，泉博士（三菱重工）によるPSA法を用いたオゾン濃縮の研究である。吸着材として高シリカゼオライトを用いることで分離・濃縮を実現しており，吸着材としてのゼオライトの利用が今後も発展し続けることを示す重要な研究となるであろう。



会議で取り上げられた吸着材は，カーボン系，粘土鉱物，ゼオライトおよびシリカメソ細孔体など多岐にわたるものであった。全体の講演の中で，約3割がゼオライトを吸着材とした研究であった。また，今回の会議では，シリカメソ細孔体を吸着材とした研究発表も数多くなされた。このメソ細孔体の講演では，細孔構造に関連した基礎的な研究から，実用段階に近い応用の研究までと幅広く紹介された。

今回の会議は，梅雨前にも関わらず期間中ほとんどが雨であった。しかし、記念撮影のときには天気も回復し，会議の成功を物語っている。最後に，会議の裏方として運営を支えて頂いた千葉大学と長崎大学の学生たちに感謝の言葉を贈りたい。

《 レポート 》

第4回酸塩基触媒国際シンポジウム（International Symposium on Acid-Base Catalysis IV, ABC4）参加報告

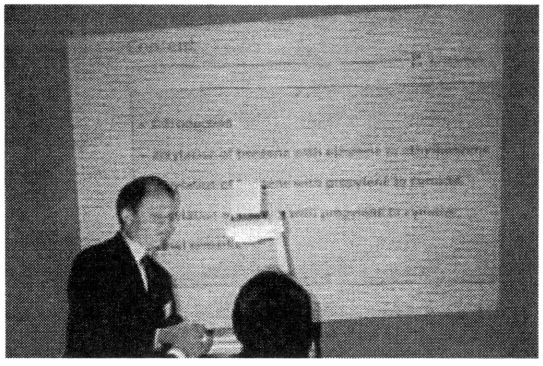
鳥取大学工学部　片田直伸

標記の国際会議が5月7～12日，服部英組織委員長，山口力副委員長の下で松山市内で開催された。参加者は約150人，うち海外15ヶ国から50人ほどが参加した。口頭発表は28件，ポスター発表が84件で，クローズドな分野の会議としては，またメンバーの多くが重なるC&FC2001が3月に東京で開かれているにも関わらず，内容の濃い学会であった。

ゼオライトは酸塩基触媒にとって重要な一部である。本学会では学術的には硫酸化ジルコニアなどに関する討論が盛り上がったように思われるが，ゼオライトに関してもつぎに述べる招待講演をはじめとして多くの成功例が発表された。

C. Perego博士（伊 EniTechnologie）はアルキルベンゼン・分枝オレフィン製造などアルキル化，T.-C. Tsai博士（台湾 Chinese Petroleum）は芳香族のトランスアルキル化，M.-Y. He博士（中 China Petrochemical）はパラフィンの接触分解，A. B. Halgeri博士（印 Indian Petrochemicals）は芳香族の形状選択的アルキル化，といった代表的なゼオライト触媒プロセスについて解説された。どれも着実な進歩が紹介されたことから，これらはゼオライト研究者にとって「古くて新しい」内容と位置づけられるであろう。

一方D. Brunel教授（仏 CNRS）はファインケミカルにおけるメソポーラスシリカの利用について解説された。この物質に当初期待された用途ではなく，弱酸触媒や触媒担体としての利用に焦点が絞られ，この物質の触媒材料としての位置づけが明確になってきたことが伺えた。



Perego博士の講演

また満谷昭夫博士（日本 ケムテックコンサルティング）は最近工業化された酸塩基プロセスについて概括されたが，その中ではゼオライトプロセス（シクロヘキセン水和，エチレンオキシドアミノ化，ピリジン合成など）が重要な位置を占め，10件の招待講演中6件がゼオライト類縁物質に関係するものであった。折しも住友化学・地元新居浜のベックマン転位プラントが会期中に新聞発表され，日本企業のゼオライト研究者の意気も高かったと思われる。

タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 43 No. 2 **April 2001**

Quasi-elastic neutron scattering study of the mobility of methane in microporous silica
N. E. Benes, H. Jobic and H. Verweij ····· 147
Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition
T. L. Rakitskaya, A. Yu. Bandurko, A. A. Ennan, V. Ya. Paina and A. S. Rakitskiy ····· 153
High activity of layered zeolite ITQ-2 as catalyst for the hydroxyalkylation of 2-methoxynaphthalene and naphthalene with paraformaldehyde. Comparison of its performance with that of conventional zeolites or mesoporous Al/MCM-41
A. Corma, H. García and J. Miralles ····· 161
Several factors affecting Al-MCM-41 synthesis
Y. Cesteros and G. L. Haller ····· 171
Synthesis of submillimeter-thick films of surfactant templated mesoporous silica
S. Nagamine, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Nakane, K. Kurumada and M. Tanigaki ····· 181
Nanoscale crystal orientation in silicalite-1 films studied by grazing incidence X-ray diffraction
T. H. Metzger, S. Mintova and T. Bein ····· 191
Sorption properties of modified silicoaluminophosphate(SAPO)-5 and SAPO-11 molecular sieves
K. V. V. S. B. S. R. Murthy, S. J. Kulkarni and S. K. Masthan ····· 201
CO adsorption on superacid sites on dealuminated mazzite
R. A. Shigeishi, B. H. Chiche and F. Fajula ····· 211
Vanadium- and chromium-containing mesoporous MCM-41 molecular sieves with hierarchical structure
Z. Y. Yuan, J. Z. Wang, Z. L. Zhang, T. H. Chen and H. X. Li ····· 227
Synthesis of zincosilicate mordenite using citric acid as complexing agent
M. Dong, J. Wang and Y. Sun ····· 237

ゼオライト学会事務局から
国際会議参加者に配布されたゼオライト冊子販売のおしらせ

13th International zeolite conferenceにおいて登録者に配布された，ゼオライトの構造，XRD，および合成に関する下記の3冊の本を，1セットにして，まとめて販売します．これは，IZA（International zeolite association）の依頼で，各国のゼオライト学会事務局が会員に頒布する目的で購入し，保管したものです。日本のゼオライト学会（JAZ）は20セットを購入し，保管しています。郵送料，手数料込み，1セット1万円で販売しますので，ご希望の方は事務局までE-mail（zeo@chem.tottori-u.ac.jp）またはFAX（0857-31-5256）で，お申し込みください。

"Atlas of zeolite framework types 5th revised edition"
by Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson
"Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 4th revised edition"
by M. M. J. Treacy and J. B. Higgins
"Verified syntheses of zeolitic materials, 2nd revised edition"
by H. Robson Editor, K. P. Lillerund, XRD patters

お知らせ

第17回ゼオライト研究発表会

第17回ゼオライト研究発表会を下記の要領で島根県松江市の島根県民会館で開催致します。ゼオライトおよびその類縁物質の基礎と応用について新たな展開を志向します。充実した研究発表と活発な討論の場に，多数の研究者・技術者が参加されることを期待します。この機会に奮ってご参集下さい。

主　催：ゼオライト学会

共催等（順不同）：化学工学会，触媒学会，石油学会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本化学会，日本セラミック協会，日本地質学会，日本粘土学会，有機合成協会

日　時：平成13年11月21日（水），22日（木）

会　場：島根県民会館（島根県松江市殿町158）会場までの地図はhttp://www.civichall.pref.shimane.jp/hall/をご参照下さい。

JR松江駅からバス約10分，徒歩約20分．出雲空港と米子空港からJR松江駅行きバス運行（共に約45分）。

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（11月21日）16：10 ～ 17：10　伊藤瑞章氏（島根県鉱業振興協会会長）「新資源斐川マイカ（セリサイト）の特性と其の生かし方」，（11月22日）11：10 ～ 12：10　金子克美氏（千葉大理）「低次元性ナノ空間の分子集団科学」，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内容であればよい。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）

発表使用機器：OHP。OHP以外の機器を使って発表される方は，下記問い合わせ先までご連絡下さい．

登録費：会員（主催ならびに共催等の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に属する人を含む）5,000円，学生 2,000円，非会員 8,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

予稿原稿締切：10月19日（金）（9月に執筆要領を講演予定者へお送りします。）

懇親会：11月21日（水）講演終了後，サンラポーむらくも（島根県民会館より徒歩3分）にて。

会費 5,000円（学生 2,000円）

問合先：岡本康昭（島根大学総合理工学部物質科学科，Tel/Fax: 0852-32-6466，e-mail: zeolites@riko.shimane-u.ac.jp）

天然ゼオライト鉱床と石見銀山の探訪：11月23日（金）

エクスカーションとして，日本最大級の産出量をもつ島根県のゼオライト鉱床，世界遺産に指定が予定されている石見銀山，最近古代神殿の柱が発掘された出雲大社を見学するツアーを予定しています（最小催行人数：15名）。参加ご希望の方は，本ニュースレターNo.2に差込みの申込み用紙にご記入の上，10月20日までに，（株）一畑トラベルサービス本社（FAX 0852-24-8313）までお申込みください。

プログラム
第一日目　11月21日（水）

午前の部

A会場	B会場	C会場
	(9:00～) B1　MCM-41上のZr酸化物の構造とカルボニル化合物の還元活性 （神戸大工）山本雅士・○西山 覚・鶴谷滋	(9:00～) C1　福島県梁川町産のグメリナイト （産総研）○谷口政碩
(9:20～) A1　骨格内有機基含有ゼオライトの合成と触媒への応用 （横国大院工・東大院工）○高橋要子・山本勝俊・辰巳敬	B2　アミノ基修飾FSM-16触媒による不飽和ケトンへのアルデヒドの1,4-付加反応 （新潟大工・新潟大院自然）鈴木浩正・林永大・岡部智之・清水研一・萩原久大・○北山淑江	C2　天然ゼオライトカラムによるCs，Srの吸着除去特性と安定化処理 （島根産技セ）○塩村隆信・小川仁一・野田修司
A2　DGC法によるMCM-22およびITQ-2の合成とその酸触媒特性 （早大理工）稲垣怜史・○星野正大・菊地英一・松方正彦	B3　各種方法でAlを添加したMCM-41の固体酸触媒特性 （帝京科大）○金子政行・中村政光・高橋素・釘田強志・難波征太郎	C3　天然モルデナイトの吸着特性とイオン交換能 （近畿大学・九大工・九州国際大地学）○佐藤雄星・岡本真琴・坂本栄治
(10:00～) A3　脂肪族アルコール存在下におけるモルデナイト単結晶合成 （北陸先端大材料）○垣永嘉貴・若林伸悟・近江靖則・佐野庸治	(10:00～) B4　四級アンモニウムーシリケート複合多孔体を用いるClaisen-Schmidt反応 （岐阜大工）○窪田好浩・長屋順子・後藤邦雄・杉 義弘	(10:00～) C4　ゼオライトおよびメソポーラスシリカによる総生体高分子の分画 （東理大理工・産総研）○松井雅義・清住嘉道・水品善之・水上富士夫・坂口謙吾

A4　アルミナーシリカ混合ゾルからのABWの合成
（栃木県南工指・龍大理工）○松本泰治・後藤義昭

A5　希薄アルミノシリケート溶液中におけるフォージャサイト，A型ゼオライトの結晶成長
（東大院工）○脇原 徹・大久保達也

(11:00～)
A6総 低濃度で透明な溶液系からのゼオライトA結晶の核発生速度
（東農工大工）○丸井幸子・滝山博志・松岡正邦

A7総 Synthesis and Characterization of New Microporous Silica Phase in Layered Silicic Acids－TMAOH - H_2O System
（産総研）○Fathi KOOLI・清住嘉道・水上富士夫

B5　有機基含有シリケートを用いるMichael反応
（岐阜大工）池谷久徳・○窪田好浩・杉 義弘

B6　Cu/USYを用いたアンモニアによるNOの選択還元：触媒のキャラクタリゼーション
（東工大院理工）○永井隆浩・小松隆之・八嶋建明

(11:00～)
B7　修飾USYゼオライトを用いたテトラヒドロインデンの脱水素
（東工大院理工）○野村佳広・小松隆之・八嶋建明

B8　メソポーラスシリカMCM-41担持貴金属触媒による水素化脱硫反応
（室蘭工大・帝京科大）○杉岡正敏・神田康晴・清野章男・小林隆夫・上道芳夫・難波征太郎

B9　スメクタイト系メソ多孔体を用いたチオフェンの水素化脱硫反応
（東北大多元研・産総研・北大院工）○白井誠之・湊 由衣・青木久里子・鳥居一雄・荒井正彦

C5　ゼオライトに等電点で吸着したタンパク質の脱着
（東理大理工・産総研）○知久浩之・松井雅義・清住嘉道・水上富士夫・坂口謙吾

C6　ジルコニウムメゾ構造体中の硫酸イオンのアニオン交換挙動
（東工大資源研）○高田 仁・渡辺義公・岩本正和

(11:20～)
C7　多孔性ヘテロポリ酸の細孔制御
（北大院地球環境）○奥原敏夫・宗吉美紀・吉岡明徳・吉永祐介

C8　アルキルアンモニウムイオンをインターカレートさせた$K_4Nb_6O_{17}$によるクロロフェノール類の吸着
（東農工大農・科技団さきがけ研究21）○宮下博行・矢ヶ部重隆・中戸晃之

編集委員会

午後の部

A会場	B会場	C会場
(13:00～) A8 Half cup-type sodalite cage型層状ケイ酸塩からのゼオライト合成－層間修飾剤の探索－ （産総研・物，材機構 物質研）○清住嘉道・池田卓史・水上富士夫	(13:00～) B10 水熱安定性の高いTi-MSU-Gの合成とその酸化触媒特性 （横国大院工）○杉山裕之・呉 鵬・辰巳敬	(13:00～) C9 ゼオライトの浸漬熱測定による溶媒親和性の解析 （富山高専・豊橋技科大工）○河合孝恵・堤 和男
A9 4級アンモニウム塩を用いたZSM-48型ゼオライトの合成 （産総研）○鈴木邦夫・清住嘉道・濱田秀昭	B11 可視光照射下で機能するCr含有メソ多孔体光触媒の開発 （阪府大院工）○吉澤克浩・有行正男・東本慎也・山下弘巳・安保正一	C10 ナノ細孔性シリカの調製と水吸着特性 （豊橋技科大工）○Salou Martine・松本明彦・西宮伸幸・堤 和男
A10 電気泳動法により作成したゼオライト膜の気体透過特性 （岡山大環境理工）○清家崇広・松田元秀・三宅通博	B12 チタニア架橋粘土による水相中の内分泌攪乱物質の吸着—光触媒分解 （名古屋市工研・名大院工）○大岡千洋・吉田寿雄・服部 忠	C11 Na-ZSM5ゼオライトの水和過程 （豊橋技科大工）川鍋佳弘・丹羽敏之・○大串達夫
A11 ミリメーターサイズのソーダライトを基板としたチャバサイトのヘテロエピタキシャル成長 （東大院工）○山北茂洋・家住久美子・脇原 徹・大久保達也	(14:00～) B13 CVD法により調製したMo硫化物クラスター構造のゼオライト依存性 （島根大総合理工）○川端隆夫・秋吉勇貴・久保田岳志・岡本康昭	(14:00～) C12 Ag-FAUのヨウ素吸着に伴う組織変化 （住金エレ技研・住金テクノ・島根産技セ）○米村光治・森口晃治・遠藤 丈・塩村隆信・長野和秀・野田修司

(14:20～)

A12総　LTA型ゼオライト配向膜の作製
（岐阜大工）○伴 隆幸・大脇孝文・大矢豊・高橋康隆

A13総　Micelle templated aluminosilicates (MTAS) from coal fly ash
（石川工試・北陸先端大材料）○P. Kumar・近江靖則・佐野庸治・山名一男

(15:20～)

A14　石炭灰フライアッシュのゼオライト変換後のアルカリ廃液を用いたゼオライトの合成
（島根大総合理工）○田中秀和・酒井泰彦・樋野良治

A15　天然ゼオライト改質による高機能触媒の開発
（島根産技セ、産総研）○今若直人・塩村隆信・野田修司・清住嘉道

B14　CVD法によるゼオライト担持高分散Mo窒化物触媒の調製とキャラクタリゼーション
（島根大総合理工）○角野健史・野村武士・久保田岳志・岡本康昭

B15　エチレン共存下でのIn/H-ZSM-5によるメタンの炭化水素への転化反応
（信州大工・東工大工）○馬場俊秀・野本研二・阿部佳宗

(15:00～)

B16　天然ゼオライトを利用した吸着・分解型光触媒
（新東北化学・石巻専修大理工）亀山紘之・松本 浩・○亀山 紘

B17総　多孔質担体を用いたNi触媒による二酸化炭素の水素化反応
（千葉大工）○袖澤利昭

C13　AgZSM-5中に形成された金属銀微粒子
（岡山大院自）○大西秀男・黒田泰重・吉川雄三・熊代良太郎・長尾真彦

C14　ゼオライトによる都市ガス中の有機硫黄化合物の除去
（東京ガス技研）○里川重夫・小林祐司

(15:00～)

C15　マイクロポーラスAlMepOの水蒸気吸着挙動と細孔構造
（産総研 界面ナノセ・ETH結晶学研究所）○前田和之・Ch. Baerlocher・L. B. McCusker

C16総　LTA中の配列カリウムクラスターの強磁性とs電子の意外な性質
（阪大院理・高輝度光科学研究センター／Spring-8）中野岳仁・池本夕佳・○野末泰夫

(16:10～)

特別講演1　　新資源斐川マイカ（セリサイト）の特性と其の生かし方（島根県鉱業振興協会会長）伊藤瑞章

(17:30～)

懇親会

第二日目　11月22日（木）

午前の部

A会場	B会場	C会場
(9:00～) A16 ゼオライトのアルカリ溶解液からの流通法によるメソ多孔体合成 （早大理工・大分大）○稲垣怜史・井波智晶・小倉 賢・菊地英一・松方正彦	(9:00～) B18 高速化量子分子動力学法を用いたゼオライト触媒の大規模計算 （東北大院工・広島国際学院大工）○久保百司・草谷友規・小林泰則・鈴木 研・高見誠一・宮本 明・今村 詮	(9:00～) C17 イオン交換ETS-10におけるメタンの吸着サイト （東大院工）○木島まどか・水畑宏隆・大久保達也
A17 自己保持性メソポーラスシリカ膜の合成 （早大工研・科技団 さきがけ21・早大教育）○志村直紀・小川 誠	B19 シラン処理をしたMFI型ゼオライト触媒膜によるMTO反応 （北大院工）○増田隆夫・庄司 充・河瀬元明	C18 赤外プローブ分子による固体酸触媒表面のキャラクタリゼーション （東工大資源研・CREST）○西谷良子・依田英介・野村淳子・若林文高・堂免一成
A18 細孔壁内に規則構造を形成した有機基導入メソポーラス物質 （豊田中研）○稲垣伸二・関 士友	B20 モルデナイト触媒の酸性質の制御に関する研究 （上智大理工）○纐纈育世・瀬川幸一	C19 FAUゼオライト細孔内での^{12}COおよび^{13}COの吸着状態 （石巻専修大理工・三菱重工）○山崎達也・山須田初美・岡 伸樹・泉 順
(10:00～) A19 骨格内有機基含有メソポーラスチタノシリケートの合成と触媒作用 （横国大院工・東大院工）○野原雄貴・山本勝俊・辰巳 敬	(10:00～) B21 ゼオライトの吸着および触媒特性を利用した水中溶存クロロホルムの除去 （東工大院理工）○長野佑美・小松隆之	(10:00～) C20 シリカメソ多孔体の高圧ガス吸着特性 （豊田中研・JCII・岐阜大工）○瀬戸山徳彦・後藤康友・福嶋喜章・大久保貴子・後藤優治・今田安紀・窪田好浩・杉 義弘

A20総　酸性条件下でのメソポーラス物質の合成 （横国大院工）○車 順愛・辰巳 敬	B22 ゼオライトHZSM-5の酸性条件処理により発現する非常に強い酸点：キャラクタリゼーションと構造の提案 （鳥取大工）松浦寛人・片田直伸・○丹羽幹	C21 シリル化によるMCM-48の表面修飾と分子吸着性変化 （豊橋技科大工・マインツ大）○松本明彦・堤 和男・Kai Schumacher・Klaus Unger C22 銅型ゼオライト中の窒素吸着サイトの解析－いくつかの型のゼオライトを利用した検討－ （岡山大院自）○岡元貴恵・黒田泰重・吉川雄三・熊代良太郎・長尾真彦

(11:10～)
特別講演2　　低次元性ナノ空間中の分子集団科学（千葉大理）金子克美

企画委員会

午後の部

A会場	B会場	C会場
(13:00～) A21 Ti-SBA-15の新規調製とその触媒作用 （横国大院工・東工大理工）○呉 鵬・辰巳敬・小松隆之・八嶋建明	(13:00～) B23 H_2共存下でのNO選択還元反応におけるAgイオン交換ゼオライト中のAg種の構造 （名大院工・東京ガス基礎研）○柴田順二・高田 悠・志知明・里川重夫・吉田寿雄・薩摩 篤・服部 忠	(13:00～) C23 電子線結晶学によるベータ型ゼオライトの新しい相（BEC）の構造決定 （東北大金研・東北大多元研・東北大理）○大砂 哲・劉 崢・寺崎 治・平賀賢二

A会場	B会場	C会場
A22 二次元ヘキサゴナル構造を有するメソポーラスTiO_2の合成 （東工大資源研・CREST）○山下知洋・野村淳子・魯 大凌・原 亨和・堂免一成	B24 Epoxidation of α, β-Unsaturated Ketonesover VariousTitanosilicates （Yokohama National University, Graduate School of Engineering）○M. Sasidharan・Peng Wu・Takashi Tatsumi	C24 均一メソポーラスシリカ壁の構造解析 2 （愛媛大工・東工大院理工）○大川政志・余頃百合子・松川大樹・山口 力・河村雄行
A23 Nb_2O_5あるいはTa_2O_5とSiO_2が均一混合したメソポーラス複合酸化物の合成 （東工大資源研・CREST）○中島清隆・野村淳子・魯 大凌・原 亨和・堂免一成	B25 多環芳香族炭化水素の形状選択的イソプロピル化における触媒の粒子径効果 （岐阜大工）○多和田尚吾・窪田好浩・杉義弘	C25 新規セシウムシリケート化合物の固体塩基性と性質 （日大工・産総研）○中島紘子・西出利一・清住嘉道・水上富士夫
(14:00～) A24 $VOPO_4$剥離膜からのメソ構造体の合成 （北大院地球環境）○山本尚毅・奥原敏夫	B26 Post-synthesis法によるベータゼオライト骨格構造への金属の導入 （北陸先端大材料・東ソー）○菊池 聡・水野龍一郎・近江靖則・縄田慎也・福島利久・佐野庸治	(14:00～) C26 新規セシウムシリケート化合物の構造決定 （物，材機構 物質研・日大工）○池田卓史・西出利一・中島紘子・二澤宏司
A25 有機基含有アルミノリン酸塩系メソ構造体の合成 （産総研中部）○木村辰雄	(14:20～) B27 メソ細孔内白金ナノ細線の生成機構と抽出 （北大触セ・豊田中研）○坂本 謙・福岡淳・杉本憲昭・稲垣伸二・福嶋喜章・市川勝	C27 LSXゼオライトの骨格［Al］=90付近における相転移 （秋田大工資・早大理工・豊橋技科大）安井万奈・○林 寛子・山崎淳司・中田真一・高石哲男

A26 Synthesis of Mixed Titanium-Zirconium Phosphate Mesoporous Materials
（豊田中研）○Mahendra Kapoor・稲垣伸二

(15:00～)

A27 リン酸ジルコニウムメソ多孔体の合成と評価
（上智大理工）○安藤淳子・瀬川幸一

A28 ZK-4の合成とそれをホストとしたKクラスターの作成
（産総研 界面ナノセ・物, 材機構 物質研）○王 智弘・池田卓史・小平哲也

A29 K型ZK-4及びKクラスター内包ZK-4の結晶構造解析
（産総研 界面ナノセ・物, 材機構 物質研）○池田卓史・王 智弘・小平哲也

A30 ZK-4中のKクラスターの光学・磁気特性
（産総研 界面ナノセ・物, 材機構 物質研）○小平哲也・王 智弘・池田卓史

B28 メソ細孔薄膜内金属ナノ細線・粒子の鋳型合成
（北大触セ・豊田中研）○荒木秀暢・坂本謙・福岡 淳・杉本憲昭・福嶋喜章・市川 勝

B29総 メタンの脱水素芳香族化反応におけるゼオライト担体の鋳型効果と炭酸ガスの役割
（北大触セ）○大西隆一郎・舒 玉瑛・徐 龍伢・市川 勝

C28 Dachiardite の構造とAl原子配列
（豊橋技科大・東ソー）○加藤正直・板橋慶治

(15:00～)

C29総 スティルバイト・ステレライト・バーライトにおけるAl規則分布
(豊橋技科大・早大理工)○高石哲男・山崎淳司

C30 HZSM-5の構造
（防衛大化学）○横森慶信・山田大作

C31 toluene－ZSM-5について
（防衛大化学）横森慶信・西 宏二・○奈須野智美

C32 methanol－ZSM-5について
（防衛大化学）横森慶信・西 宏二・○ワッチャラポン グリープムアン

お知らせ

第12回キャタリシススクール

主　催：触媒学会関東地区事業委員会
共　催：（株）大倉理研，（株）島津製作所，日製産業（株），日本電子（株），日本分光（株），ユアサアオイニクス（株），（株）リガク（予定）
協　賛：ゼオライト学会ほか
期　日：2001年11月26日（月）～30日（金）
会　場：スクーリングは早稲田大学理工学部
参加費：80,000円（主催／協賛学会員），100,000円（一般）
申込締切：定員（50名）になり次第
プログラム：
11月26日（月）
触媒反応とは何か（東工大・岩本先生）
吸着と反応速度（神奈川大・内藤先生）
重合触媒（東工大・塩野先生）
計算化学（東北大・宗像先生）および実習（菱化システム）
11月27日（火）
触媒調製①（埼玉大・三浦先生）
触媒調製②（早稲田大・松方先生）
キャラクタリゼーション：構造（東大・紫藤先生）
キャラクタリゼーション：酸塩基触媒（信州大・馬場先生）
キャラクタリゼーション：担持金属触媒（東北大・白井先生）
11月28日（水）
キャラクタリゼーション実習
11月29日（木）
触媒研究1日体験
11月30日（金）
工業触媒（千代田化工・岡田先生）
触媒反応工学（工学院大・五十嵐先生）
触媒劣化（NECC・室井先生）
電気化学触媒（東工大・山中先生）
環境触媒（産総研・小渕先生）

申込先：〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1
早稲田大学理工学部応用化学科 松方正彦
TEL/FAX：03-5286-3850
e-mail：mmatsu@mn.waseda.ac.jp

Zeolite '02

6th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites
June 3-7, 2002
Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece

We have the pleasure of announcing the organization of the 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Zeolite '02), which will be held at the facilities of the Aristotle University of Thessaloniki, Greece, during the period 3rd to 7th of June 2002. This conference, like its predecessors (Tucson 1976, Budapest 1985, Havana 1991, Boise 1993, Ischia 1997), will be organized under the auspices of the International Committee on Natural Zeolites (ICNZ) and will treat all aspects and developments in this field. The conference will include a two-day pre-conference workshop on experimental characterization of natural zeolites, a mid-conference excursion, and a post-conference field-trip to the major zeolite deposits in northern Greece.

Contact address:

Dr. Panagiotis MISAELIDES, Assoc. Professor
Department of Chemistry, Aristotle University,
P. O. Box 1547, GR-54006 Thessaloniki, Greece
TEL: +30 31 99 77 89, FAX: +30 31 99 77 53,
e-mail: misailid@chem.auth.gr
http://www.chem.auth.gr/activities/zeo2002

NANOPOROUS MATERIALS-III

June 12-15, 2002
Ottawa, Ontario, Canada

Scope of Meeting

* periodic mesoporous materials such as M41S, FSM16 and related materials
* colloidal crystal templated organic and inorganic materials
* clays
* carbon molecular sieves
* porous polymers
* sol gel and imprinted materials
* self assembled organic and other zeolite-like materials

Plenary Lectures

◎G. A. Ozin (Univ. of Toronto, Canada)
"New Nanocomposites: Periodic Mesoporous Organosilicas"

◎T. J. Pinnavaia (MSU, East Lansing, MI, USA)
"Stability and Acid Catalytic Activity of Aluminosilicate Mesostructutes"

◎O. Terasaki (Tohoku Univ., Sendai, Japan)
"Porous Materials from Looking through Electron Microscope"

◎G. Wulff (Univ. of Duesseldorf, Germany)
"Recent Advances in Imprinted Polymers"

◎O. Yaghi (Univ. of Michigan, Ann Arbor, MI, USA)
"Highly Porous and Functionalized Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Polyhedra (MOPs)"

Key Dates

Since many colleagues were not able to meet the June 15 deadline, we made the following changes of key dates for submission of abstracts and camera ready manuscripts.

1. If you plan to submit a full manuscript (by September 14, 2001), the deadline for your one page abstract is extended to August 3, 2001.
2. Additional abstracts to be considered for Oral or Poster presentations (with no corresponding manuscripts) may be submitted before January 18, 2002.
3. The deadline for last minute abstracts describing recent findings is March 22, 2002. These abstracts will be considered mostly for Poster presentations.

Evaluation of manuscripts, November 23, 2001: Referee's reports, December 21, 2001: Revised manuscripts (camera ready format). All accepted manuscripts will be published by Elsevier as a volume in the series "Studies in Surface Science and Catalysis".

All abstracts including the Recent Research Reports will appear in the Book of Abstracts.

The Proceedings as well as the Book of Abstracts will be available at the meeting.

Contact

Prof. Abdel Sayari
Department of Chemical Engineering, Laval Univ.
Ste-Foy, Qc, Canada G1K 7P4
TEL: +1 (418) 656 3563, FAX: +1 (418) 656 5993
email: nano3@gch.ulaval.ca
http://www.science.uottawa.ca/nano-3/

IMMS 2002

3rd International Symposium on Mesostructured Materials
July 8th to 11, 2002
KAL hotel in Jeju, Korea

Plenary Lecturers

◎Prof. Galen Stucky (Univ. California at Santa Barbara)

◎Prof. Edwin L. Thomas (Massachusset Institute of Technology)

◎Prof. Ferdi Schuth (Max Planck Institute)

◎Dr. Shinji Inagaki (Toyota Lab.)

◎Prof. Pierre A. Jacobs (K. U. Leuven)

Key Dates

December 31, 2001	Second circular
February 28, 2002	Deadline for 2-page extended abstracts

April 13, 2002	Notice of paper acceptance
May 12, 2002	Deadline for recent research reports
May 25, 2002	Acceptance of recent research reports
July 8, 2002	Symposium begins in Jeju Island Manuscripts are due on the first day of the symposium

Contact

Prof. Ryong Ryoo, Chairman, IMMS 2002
National Creative Research Initiative Center for Functional Nanomaterials
Department of Chemistry, KAIST
Taejon, 305-701, Korea
TEL: +82-42-869-2830, FAX: +82-42-869-2810
e-mail: rryoo@mail.kaist.ac.kr
http://www.chm.ulaval.ca/ismms2000/

2nd FEZA Conference

Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium
September 1-5, 2002
Taormina, Giardini Naxos, Italy

Topical Sessions

* Zeolite Synthesis and Characterization
* Structure determination
* Modelling, Computational Chemistry and Theoretical studies
* Catalysis
* Adsorption, diffusion, separation and permeation
* Ion Exchange and modification
* Natural zeolites: mineralogy and applications
* Use of zeolites in Fischer-Tropsch and related technologies
* Mesoporous molecular sieves: Synthesis, characterization and applications
* Advanced materials and Applications
* Molecular Sieves Films and Coatings

Plenary Lectures

◎From Micro to Mesoporous Molecular Sieves: Adapting Composition and Structure For Catalysis: A. Corma, UPV, Valencia (Spain)

◎Confinement At Nanometer Scale: Why and How?: F. Di Renzo, CNRS, Montpellier (France)

◎Prototypes of a New Class of Porous Materials: Design, Synthesis and Characterization of MOFs and MOPs: O. Yaghi, Univ. of Michigan, Ann Arbor (USA)

◎Zeolites characterization with spectroscopic methods: A. Zecchina, Univ. of Turin, Turin (Italy)

Key Dates

2001

September 1	Submission of two-page abstract
November 1	Notification of acceptance (by e-mail)
November	Hotel information and registration forms sent to participants

2002

January 1	Submission of camera-ready manuscripts
April 1	Deadline for receipt of revised manuscript
June 1	Final circular and programme
July 1	Submission of two-page abstract for Recent Research Report

Secretariat

Dept. of Chemical Engineering and Materials
Univ. of Calabria
87030 Rende (CS) - Italy
TEL: +39 0984 492030 , FAX: + 390984 492058
e-mail: feza2002@unical.it
http://home.unical.it/feza2002

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成13年8月現在，五十音順)

1. 旭化成工業(株)
2. 出光興産(株)
3. イハラケミカル工業(株)
4. エア・ウォーター(株)
5. エヌ・イー ケムキャット(株)
6. 鹿島建設(株)
7. (株)クボタ
8. (株)コスモ総合研究所
9. (株)ジャパンエナジー中央研究所
10. 昭和電工(株) 総合研究所
11. 触媒化成工業(株)
12. 新東北化学工業(株)
13. 住友化学工業(株)
14. 千代田化工建設(株)
15. 帝人(株)
16. 東京ガス(株)
17. 東ソー(株)
18. 東ソー(株) 東京研究所
19. 東燃化学(株)
20. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所
21. 東北電力(株) 研究開発センター
22. 東洋シーシーアイ(株)
23. (株) 豊田中央研究所
24. 日揮(株)
25. 日石三菱(株)
26. 日本化学工業(株)
27. 日本ケッチェン(株)
28. 日本鋼管(株)
29. 日本酸素(株)
30. 日本ベル(株)
31. 日本モービルカタリスト(株)
32. 富士石油(株)
33. 北陸電力(株)
34. 丸善石油化学(株)
35. 水澤化学工業(株)
36. 三井化学(株)
37. 三菱化学(株)
38. 三菱重工業(株) 技術本部
39. 三菱レイヨン(株)
40. ユニオン昭和(株)
41. ユニチカ(株)
42. ライオン(株)

編集後記

最近，新しいゼオライトが発表されるたびに，その発見・発明に到るまでの背景が知りたくなる。どういう経緯でそれに到ったのかは，当事者しかわからないが，私の経験からすると，新規なゼオライトを開発するのは，多分に勘と経験に頼る部分があったのであろうと思う。その経験と勘に頼る部分をいかに少なくし，効率的に探索するかが求められるわけであるが，研究者のknow-how，暗黙知をデーターベース化して共有化していくことも，今後大切なことと思われる。近年注目されているコンビナートリアル・ケミストリーの手法を利用し，系統的にスピーディーに探索することも一つの方法であろう。

それにしても，新しいゼオライトが報告されるたびに他人事ながら，嬉しくも，羨ましくも感じるのは私だけではないであろう。今後もますますこういった刺激を与えられる場面が増えていくことを願ってやまない。

(M. S.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長	**Editors-in-Chief**
山崎淳司 (早大理工)	Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)
幹　事	**Managing Editors**
里川重夫 (東京ガス)	Shigeo Satokawa (*Tokyo Gas Co. Ltd., Tokyo*)
市橋　宏 (住友化学工業)	Hiroshi Ichihashi (*Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokyo*)
大久保達也 (東大大学院工)	Tatsuya Okubo (*The University of Tokyo, Tokyo*)
荻原成騎 (東大大学院理)	Shigenori Ogihara (*The University of Tokyo*)
久保百司 (東北大大学院工)	Momoji Kubo (*Tohoku University, Sendai*)
斎藤純夫 (触媒化成工業)	Sumio Saito (*Catal. Chem. Ind. Co., ltd., Kawasaki*)
宍戸哲也 (広島大学工)	Tetsuya Shishido (*Hiroshima University, Hiroshima*)
杉本道雄 (出光興産)	Michio Sugimoto (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)
鈴木邦夫 (工技院物質研)	Kunio Suzuki (*Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba*)
高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)	Yukio Takagi (*N. E. CHEMCAT Corp., Tokyo*)
辻　勝行 (昭和電工)	Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K.K., Kawasaki*)
野村淳子 (東工大資源化学研)	Jyunko Nomura (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)
馬場俊秀 (信州大工)	Toshihide Baba (*Shinshu University, Nagano*)
森下　悟 (東ソー)	Satoru Morishita (*TOSOH Corp., Tokyo*)
吉川正人 (東レ)	Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

ゼオライト Vol.18, No.3　平成13年9月10日発行

発　行　ゼオライト学会
〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101
鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内
Tel. 0857-31-5256　Fax. 0857-31-5256
e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp
（連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。）

印　刷　有限会社 オフィス・ソフィエル
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601
Tel. 03-5821-7120　Fax. 03-5821-7439

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず