

第10回ゼオライト研究発表会

建設・機械系 (応用化学科) 小林 隆夫

1. 研修日時・場所

日時 1994年11月14・15日

場所 早稲田大学・国際会議場

2. 研修目的

[ゼオライトの高度利用技術の開発に関する研修]

ゼオライトとは結晶性のアルミノケイ酸塩の総称である。天然ゼオライトの発見は1756年であり、現在まで40種近い天然ゼオライトが発見されてきているが、石油化学産業や NO_x ・ SO_x 除去などその高度利用という点で注目され利用されてきているのは合成ゼオライトが圧倒的である。ゼオライトのもつ大きな特徴は、イオン交換能、形状選択性、吸着特性であるが、ゼオライトに様々な表面処理を施したり、構造・機能解析に基づく微細段階までの触媒等の設計ができるなら、天然・合成を問わずその有効利用範囲は飛躍的に増大するものと期待されている。

今回は、第10回ゼオライト研究発表会において、これらゼオライトに関する国内での最新の研究成果の発表・討論・交流を通じてその有効および高度な利用技術の開発について知見を広げることを目的として参加してきたものである。

3. 研修内容

研究発表会は、14日午前9時30分から15日午後5時まで2つの特別講演と3会場に分かれての研究発表会が行われたが、私が参加したすべてについて報告することは困難なのでその内のいくつかについて報告することにする。

- ①、特別講演の1つに「層状ケイ酸塩からの多孔体の合成」と題して早稲田大学の黒田教授の講演があった。層状鉱物として有名なのはいわゆる「粘土」であるが、粘土が非晶質であるのに対して層状ケイ酸塩は層の基本構造が SiO_4 四面体で構成されている点で違いがある。この層状ケイ酸塩はゼオライトとは異なるが、ゼオライト合成が組成、骨格構造、細孔構造を自由に設計するという点で未だ難点があるためゼオライトと同じような多孔体構造物となる層状ケイ酸塩が注目され研究されてきているとともに「ゼオライト研究会」でも取り上げられていることのようなのである。

黒田氏の研究室では、原子間力顕微鏡 (AFM) や固体 ^{29}Si -NMRなどの高度微少分析用の機器を駆使しながら層状ケイ酸塩の分子レベルでの構造解析等を進めてきている。当日報告されたのは、層状ケイ酸塩のAFM像撮影によるナノレベル (これ自体非常に高度な技術が必要) での表面構造解析や層状ケイ酸塩からの多孔体生成における構造変化とその要因解明・特徴および表面修飾による特性 (吸着、細孔径、疎水性等) についてであった。

- ②、特別講演のもう1つは、「ゼオライトフレームワーク上でのSi, Al分布問題」と題した群馬大学の佐藤教授からのものであった。この講演の主眼は、ゼオライトの物理化学的特性を理解する上でゼオライトフレームワーク上でのSi, Al分布の配置構造の持つ意味の解明が重要であり、これまで行われてきている分布決定法の長所と問題点を指摘しながら佐藤研究室で行ってきている特に長範囲の分子構造決定に関する1つの方法についての報告であった。

Si, Al分布の決定法については、X線や中性子線による回折法、²⁹Si-MASNMRによる分光法、量子化学論やコンピュータシミュレーションによる理論的方法などがある。フォージャサイト型ゼオライトは、Si/Al比が1.4と2.0において格子定数の不連続点があることが知られ、その位置での自由エネルギーの不連続、固体酸特性の変化などが確認されている。佐藤氏は²⁹Si-MASNMRによるSi/Al組成変化と一次の置換同心クラスターの出現頻度を調べた結果、これらの変化の要因がゼオライト骨格上のAl配位位置によって規定されていると指摘した。また、置換ノードマトリックス法（これが具体的にどのような方法なのか私はわからないが）によりAl分布を求め、量子化学やコンピュータシミュレーションと併用することによってゼオライト構造を解明できるとしている。

- ③、私は職場で天然ゼオライトを取り扱っているので、研究発表会ではとくに天然ゼオライトに関する発表に注目して参加した。天然ゼオライトに関わる発表は5件であった。

「新潟県津川町産のモルデン沸石」は、同地に産出するピンク色のゼオライトの鉱物学的特性をX線回折や示差熱天秤、原子吸光、ICP発光などで分析した結果に関する報告であり、ピンク色を発色する原因を解明しようと試みたものであるが、おそらく微量に含まれる銅によるものであろうと推定しながらも原因を確定仕切るまでには至っていないということであった。

「Gonnardite-Tetranatrolite系ゼオライトの結晶化学」は、相対湿度制御X線回折分析や²⁹Si-MASNMRスペクトル測定などを行い、結晶化学的に考察した結果からgonnarditeをnatrolite-thomsonite系列に属するとしてきた従来の見解を見直すべきと主張している。

「天然ゼオライト（クリノプチロライト）の化学的改質と空気分離能」は、天然ゼオライトを酸処理して脱カチオンした後再び種々のカチオンを導入した場合の空気中の窒素と酸素の分離能を検討したものである。その結果、空気分離能はCa型≒Li型>Na型>酸処理>H型となり、Mg型とオリジナルは分離能を示さなかったと報告している。また、同時に窒素吸着による飽和単分子吸着量（=表面積）測定結果についても報告しているが、その中で酸処理型よりもH型（酸処理した後塩化アンモニウムで処理したもの）の方が表面積が小さい理由にアンモニウムイオンの残存を主張している。確かにアンモニアが脱離しきらないためにアンモニウムイオンが残存していることは考えられるが、400℃で処理することによりアンモニアの大部分が脱離しているわけであるから、そ

れが表面積に大きな影響を与えるというのは疑問の残るところである。

「クリノプチロライト骨格におけるAl原子分布」は、天然のクリノプチロライトを研究対象にしているというよりもクリノプチロライトを合成するにあたってAl原子の配置を詳細に制御できるようにすることに目的があり、天然クリノプチロライトはその比較試料として用いられているもので、そのためのAl原子分布について ^{29}Si -MASNMRで測定分析した結果を報告したものである。

「天然ゼオライトの化学教材としての利用」は、天然ゼオライトのキャラクタリゼーションやそれを用いた触媒反応などを行いつつ、その天然ゼオライトが地元産出のものでもあることから高校の化学実験にも生かしている例を報告していた。報告者らは、先にゼオライトの詳細なキャラクタリゼーション結果を「日本化学会誌」に発表しており、その場ではその結果をあまり詳しく報告しなかったが、天然ゼオライトを塩酸で処理し、蛍光X線分析によるSi/Al比の測定、固体NMRによるSi, Al, Na測定、酸点等解明のためのIRスペクトル測定やアンモニア吸着による熱量測定などを行っている。また、触媒反応については、エタノール、2-プロパノール、シクロヘキサノールの脱水反応を行ったということである。私は、天然ゼオライトを使用してこれらと似たような実験を行っているので、詳しい話が聴けるものと期待していたのだが残念であった。しかしながら、天然ゼオライトを酸処理することによって、脱アルミ*が進行し、ブレンステッド酸点が発現すること、表面積が拡大することなど我々がとってきた見解と同趣旨の報告にはホッとした思いである。

4. 所感・感想

当日発表された報告は多数あるが、ここではその中のほんの一部分に限定させていただいた。考えてみると研究発表会の内容をこういう形で報告しようとすると非常に報告しづらいものである。発表内容を詳細に書けばページ数を必要とするし、また専門分野なのでそれに関わりない人には何を述べているのか理解できないなど悩ましい。まあ、全てはその専門分野について私自身がよく理解できていないことから生じていることなんだろうが……。

繰り返しになるかもしれないが、天然ゼオライトというのは数Åの多数の細孔をもち一般には「ふっ石」と呼ばれる岩石である。その構造の基本単位は SiO_4 四面体であり、それが寄り集まって細孔構造を形成し、「岩石」となっていると考えてよい。通常はその中のSiの一部がAlと置換しており、また天然のものはその細孔にNa, K, Mg, Caなどのカチオンを含有している。この含まれているAlおよびNaなどのカチオンがどれ位どのように含有・配位しているのか、それが種々の処理によってどう変わるのかなどを解明し、また種々の金属等を付加するなどの表面処理を施すことによって触媒特性や吸着特性・細孔径などが変化すること、これらの特性を有効利用できるよう追求しているのが「ゼオライト化学(科学)」であると考えてもいいかもしれない。