



ゼオライト系珪酸塩のすぐれた特性とその利用

佐 藤 満 雄*

Outstanding Characteristics of Zeolitic Silicates and Their Uses

Mitsuo SATO

1. はじめに

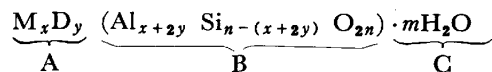
SiO₄四面体と AlO₄四面体を基本構成単位とするアルミノ珪酸塩は、その基本単位の結合方式に応じて、オルト、ネソ、イノ、フィロ、デクトに分類される。この中で基本四面体の頂点をすべて互いに共有し合つて三次元無限ネットワーク（フレームワークとも言う）を構成するものがテクト珪酸塩であり、その中にはシリカ群、長石群、準長石群、ゼオライト群などが含まれる。地殻を構成する重要鉱物種であるシリカ、長石、準長石群のフレームワークは比較的密であるのに反し、ゼオライト群のそれはかなり疎であり、各種陽イオン、低有機分子、水分子、気体などが自由に出入りできるケージやチャンネルが存在している。この空孔中の水は加熱により容易に脱水し、沸騰現象を示すことからギリシャ語の“boiling water”にちなんで、これらの鉱物種にゼオライトという名前があたえられたものである。

ゼオライトに関する研究は 1700 年代頃から始まっているが、その研究のほとんどは鉱物学的なものであり、工業的な面から検討され始めたのは 1940 年代からである。1960 年代になつて触媒特性が発見されると、ゼオライトに関する研究は一段と飛躍し、最近ではゼオライトケミストリーという分野まで出現するようになった。昨年は米国、ネバダ州、Reno で第 6 回の国際ゼオライト会議 (International Zeolite Conference) が、本年はユーゴスラビア、フランス、西ドイツなどで個別にゼオライトシンポジウムが、一方、国内では本年四月、日本化学会、10 月、日本粘土学会でいずれもシンポジウムとしてとりあげられるなど、国内外共にゼオライトに対する関心が著しく高まつてきている。本稿では魔法の砂とも言われるこのゼオライトのもつすぐれた特性として(1)ガス吸着・分離、(2)イオン交換性、(3)触媒機能性などについて概説する。

2. ゼオライトの化学組成と構造^{1)~3)}

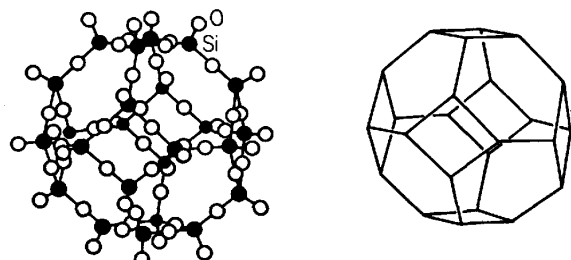
ゼオライトを構成する化学成分は比較的少数であり、SiO₂、Al₂O₃、H₂O、CaO、Na₂O、K₂O などである。

一般組成式として



があたえられている。A部のMは一価のアルカリイオン、Dは二価のアルカリ土類イオン、B部はゼオライト固有のフレームワークを、C部はケージやチャンネル中に沸石水として含まれている水を示す。表1に主要ゼオライトの名称と化学組成を示した。この中で天然産のものは日本名または片仮名表示、合成ゼオライトは、AとかXのようにアルファベット表示が通例である。また、本文及び他の文献中に頻繁に出現するKA、5A、NH₄Y、PtYなどの表示はA型やY型ゼオライトのModification（修飾体）であり、KA型とは、ケージやチャンネル内のサイトをKイオンが交換占有しているものを、NH₄Y、PtYも同様にY型ゼオライトをNH₄またはPtで交換吸着したものを指す。A型ゼオライトの中に3A、4A、5Aのように数字を前置した表示もしばしば見られるが、これはチャンネル径が3Å、4Å、5ÅのA型ゼオライトを示す。これらのチャンネルサイズは交換イオンの種類によって決まるものであり、3AはKA型、4AはNaA、5AはCaA型にそれぞれ対応する。3A、4A、5Aなどは一般に商品名として広く利用されている。

ゼオライトを構成するフレームワークの一部を、実際のT原子(Si及びAl原子)とO原子を用いて表現し



(a) ● Si, Al 原子 ○ O 原子
(b) T (Si, Al) 原子のみの結合表示

図 1 ゼオライトの三次元構造表示

昭和 59 年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1984) (依頼解説)

* 群馬大学工学部 理博 (Faculty of Engineering, Gunma University, Tenjin-cho Kiryu 376)

表 1 主要天然及び合成ゼオライトの名称と化学組成式

analcime	方沸石	$\text{Na} [\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
chabazite	菱沸石	$(\text{Na}_2\text{Ca}) [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
clinoptilolite	斜ブチロル沸石	$(\text{Na}, \text{K}) [\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
erionite	エリオナイト	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) [\text{AlSi}_5\text{O}_8] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
faujasite	フォージャサイト	$\text{Na}_{20} [\text{Al}_{20}\text{Si}_{67}\text{O}_{192}] \cdot 120 \text{H}_2\text{O}$
ferrierite	フェリエライト	$(\text{Na}, \text{Mg}) [\text{Al}_2\text{O}_{16}\text{O}_{36}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
laumontite	濁沸石	$\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
mordenite	モルデン沸石	$\text{Na} [\text{AlSi}_5\text{O}_8] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
natrolite	ソーダ沸石	$\text{Na}_2 [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
phillipsite	十字沸石	$(\text{Na}, \text{K})_8 [\text{Al}_8\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
wairakite	ワイラカイト	$\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Linde A	A型ゼオライト	$\text{Na}_{12} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
Linde X	X型ゼオライト	$\text{Na}_{43} [\text{Al}_{43}\text{Si}_{53}\text{O}_{192}] \cdot 132 \text{H}_2\text{O}$
ZSM-5		$\text{Na}_n [\text{Al}_n\text{Si}_{9-n}\text{O}_{192}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O} (n \leq 6)$

たものが図 1 (a) である。しかし、フレームワークの特徴は TO_4 四面体の中心にある T 原子のみの結合関係で十分表現でき、むしろこの方が直截的でわかりやすい (図 1 (b))。この表現によるゼオライトフレームワークのいくつかを図 2 に示した。図でわかるように四員環、六員環などの組み合わせが多面体ケージを形成し、これら多面体ケージの組み合わせが、一次元、二次元、三次元の複雑なチャンネルを形成している。

3. ゼオライトの特性と利用

3.1 分離・吸着¹⁾²⁾⁴⁾⁵⁾

3.1.1 原理と特徴

前述のようにゼオライトフレームワークには種々のタイプのゲージやチャンネルが存在し、これらの大きさの違いにより浸入気体分子・液体分子のふるい分け (分子ふるい) や吸着の選別が可能となる。図 3 にいくつかのゼオライトのチャンネルサイズと分子の実効サイズを、表 2 に開口窓、チャンネル、ケージなどの特徴を示した。ここにあげた数値は固定的なものではなく、多少のフレキシビリティを持つ。たとえば KA 型ゼオライト (K 交換 A 型ゼオライト) は 77 K の低温においては、室温での開口径より 0.3~0.4 Å 収縮し、 H_2 ガスの浸入を妨げるようになる。また、チャンネルや開口部に存在する交換性陽イオンのうち、二価イオンは開口径を広げ、一価イオンは逆にそれをせばめることも知られている。いつたん浸入した分子は、分子自身の性質とフレームワーク内の結晶場との相互作用によつて、その吸着が決定される。すなわち、吸着エンタルピの大小は (a) 分子自身の極性の程度、(b) フレームワークの Si/Al 比、(c) 交換性陽イオンの種類とそれが占有するサイトなどによつて異なる。表 3 にこれらの効果の違いによる吸着エンタルピの違いを示した。吸着特性はチャンネル内の異分子の存在によつても強く影響を受ける。たとえば、水やアンモニアなどの少量の極性分子をあらかじめ吸着させたゼオライトはもはや O_2 分子を吸着することはできな

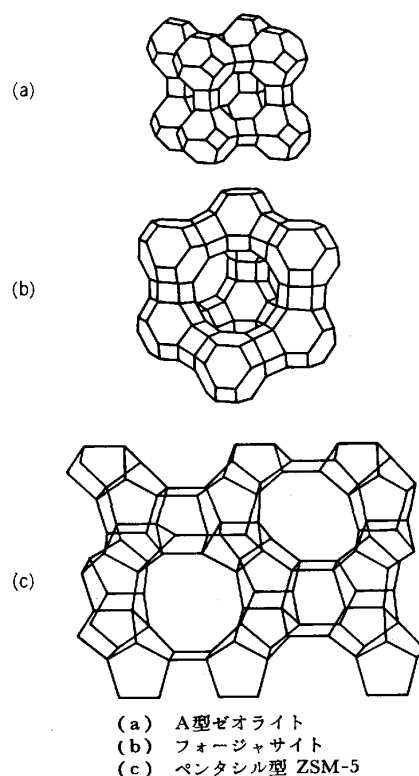


図 2 ゼオライトフレームワーク

い。これはチャンネル内の陽イオンと水またはアンモニア分子の間に強いクラスターを生じ、 O_2 分子の拡散を阻止するためとして説明されている。このほか、無機錯体の存在も同様の効果をあたえる。

3.1.2 分離・吸着体としての利用例

(a) 酸素と窒素の分離

これは N_2 分子のモルデン沸石や 5A 型ゼオライトへの選択的吸着を利用したもので、空気中の N_2 分子と O_2 分子の分離が常温で可能である。この方法は既に広く工業的に PSA (Pressure Swing Adsorption) システムの一つとして利用されている。

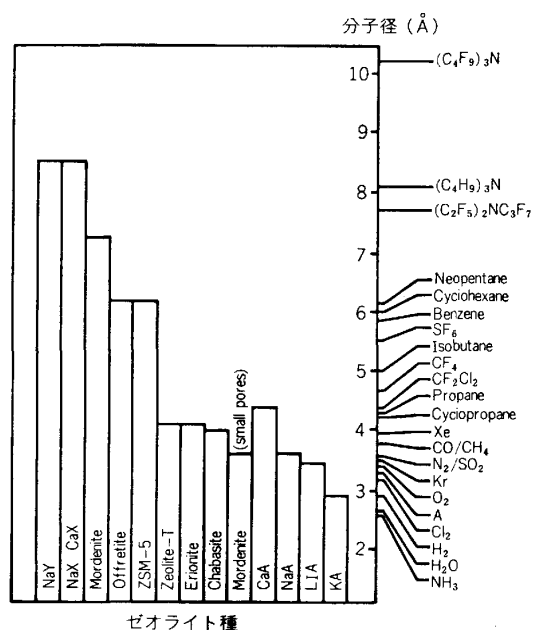


図 3 各種ゼオライトの開口径と吸着分子の実効径 (Å)³⁾

表 2 ゼオライト開口部と空孔構造

ゼオライト	開口部 (員環)	チャンネル孔径 (Å)	チャンネル系 (次元)	ケージ
chabazite 菱沸石	8	3.6×7.3	3	20 面体
erionite エリオナイト	8	3.6×5.2	3	23
mordenite モルデン沸石	12	6.7×7.0	2	
	8	2.9×5.7		
Linde A A型	8	4.1	3	26
Linde X,Y X型,Y型	12	7.4	3	26
ZSM-5	10	5.4×5.6	3	
	10	5.1×5.5		

表 3 吸着エネルギーの実測値⁶⁾

ゼオライト	吸着物質	双極子能率 (デバイ)	吸着熱 (kJ/mol)
NaCa A (Si/Al=1)	C ₃ H ₈	0.0	35
	C ₃ H ₆	0.35	47
	CH ₃ NH ₂	1.33	80
Na X (Si/Al=1.23)	C ₂ H ₆	0.0	41
	CF ₂ CH ₂	1.37	52
	CF ₂ CF ₂	0.0	37

(b) 脱湿

加熱によりいつたん沸石水を追い出した無水ゼオライトの復水力はきわめて強い。これを利用して脱水剤、たとえば、ナフサ分解ガスの乾燥、天然ガス、空気、フロンガス、アルコールなどの乾燥などが可能である。利用ゼオライトは主としてA型である。

(c) 混合ガスの分離

フレームワークの開口径と分子実効径の差を利用して混合ガスのふるいわけを行う。たとえば、A型ゼオライ

トによる n-パラフィン、X型、Y型ゼオライトによる n-オレフィン、P-キシレン、Y型ゼオライトによるハロゲン化芳香族の分離などがそれである。

(d) ガス精製

極性物質に対する選択的吸着を利用して混合ガス中の硫化水素、メルカプタン、二酸化炭素、トルエン、アンモニア、亜硫酸ガスなどを吸着、取り除くことができる。この方法を用いて、天然ガス、LPGの脱硫、天然ガスの脱炭酸ガス、製鉄所の副生ガスからの水素の精製、都市ゴミ埋立地からのメタンの回収などが行われている。使用ゼオライトはA型、X型、ZSM-5、モルデン沸石、菱沸石、斜プテロル沸石など。

3.2 イオン交換²⁾⁵⁾⁷⁾

3.2.1 イオン交換の原理と特徴

ゼオライトフレームワークを構成する Si⁴⁺ イオンを Al³⁺ イオンが部分置換することにより、フレームワーク全体に負の電荷をあたえるが、置換サイトの電荷がある程度局在化しているため、そのサイトがイオン吸着センター、触媒活性点として機能するようになる。イオン交換、イオン吸着はモンモリロナイトのような粘土鉱物にもみられるが、ゼオライト系においてはフレームワークが強固なため、粘土鉱物にみられるような層間膨潤現象は起こらず、イオン交換機能もしたがつてある程度の制限を受ける。イオン交換を規定するものは第一にフレームワーク中のケージやチャンネルのサイズ、第二にフレームワーク中の Si/Al 置換比による電荷分布、第三に浸入陽イオンの水和、溶媒和状態による大きさ、などであるが、これらの効果は個別というよりも、多くの場合に複雑に組み合つてイオン交換を規定しているものと考えられている。イオン交換体として実際に使用する際に現在広く利用されている有機系イオン交換樹脂にくらべて、ゼオライト系には二三の問題がある。その一つは、ゼオライト系交換体は一般に酸性条件下で不安定であり(アルミノ珪酸塩であるため)、容易に分解溶解することである。これを防ぐためには、モルデン沸石、斜プテロル沸石にみられるようにフレームワーク中の Si/Al 比を高め、耐酸性を増すことであるが、しかし、この比率の増大は逆に交換容量の減少をきたすという矛盾を生ずる。第二の問題はカラム法によるイオン交換に際して、通常利用される合成ゼオライトがきわめて微細な結晶体であるため、イオン交換に必要な交換速度の制御が困難なことである。これを解決するためにゼオライト試料をそのままではなくペレット状にして使用方法も試みられている。このようないくつかの難点が存在するとはいえ、有機系イオン交換樹脂よりもすぐれている点も多々存在する。表4に両者の特徴をまとめた。

3.2.2 イオン交換体としての利用例

(a) 洗剤

洗剤中に含まれるりん酸塩の排出による河川水、湖、

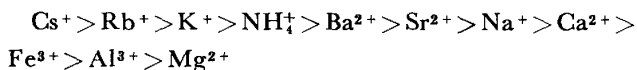
表 4 有機系イオン交換樹脂とゼオライト系イオン交換体の比較⁶⁾

性質	樹脂	ゼオライト
化学組成	有機高分子	アルミノ珪酸塩
構造	非晶質	結晶質
空孔	分散, 約 100 Å	固定, 10 Å 以下
粒径	可変, 数 mm まで	0.1~50 μm
イオン吸着サイト	不定	固定
熱安定性	低	高
溶液安定性	高	低
放射線安定性	低	高
機械的強度	可変	高
費用	高	安

海などの富栄養化が問題となるや、従来のトリポリりん酸に代わるビルダーとして、1976 年頃から使用され始め、現在は全洗剤の 90% にも達している。ビルダーの機能としては硬水の軟化、アルカリ付与、離脱した汚れ成分の再付着防止などであるが、従来のトリポリりん酸と異なり、ゼオライトは水に不溶のため、イオン交換容量が大きく、交換速度の速い機能を持つたゼオライトが要求される。この条件を満たすものとして、NaA 型合成ゼオライトが主に利用されている。

(b) アンモニア及びアンモニウムイオンの除去

工業用水、農業用水、都市排水中に含まれるアンモニア、アンモニウムイオンを除去するために、天然ゼオライト斜ブチロル沸石、合成ゼオライト F、W などが積極的に利用されている。これはたとえば、斜ブチロル沸石については、次のようなイオン交換優先順位を利用したものである。



Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} イオンなどと共存する NH_4^+ イオンに対してはその選択交換はきわめて高く、この方法により水中の 99% のアンモニア除去が可能である。

(c) 放射性元素の除去

前記斜ブチロル沸石における陽イオン交換順位で示したように Cs^+ 、 Rb^+ イオンの選択交換はきわめて高い。この特性を利用して低レベルの放射性廃液処理が試みられ成功した。その後、ゼオライトは通常の有機系イオン交換樹脂と異なり、放射線照射によつても、その交換容量や選択性を低下することなく、かつ、長期間の保存にも耐え得ることが判明し、中レベル、高レベルの放射性廃液にも利用されるようになってきた。利用ゼオライトも前出の斜ブチロル沸石以外に菱沸石、モルデン沸石、十字沸石、合成 A 型ゼオライトなど広く試みられている。つい最近の米国、スリーマイル島原子力発電所事故では菱沸石と 4A 型合成ゼオライトが、排出 ^{137}Cs と ^{90}Sr 処理のために利用され成果をあげたことが報告されている。

(d) 重金属イオンの除去

工場排水、鉱山排水中の Cd 、 Fe 、 Zn 、 Cu 、 Mn などの重金属イオン除去のためにモルデン沸石が試用されている。

(e) 農業利用

土中のアンモニア、カリウムイオンの交換、微量元素の交換などを利用した土質改良材として斜ブチロル沸石、モルデン沸石が、養豚、養鶏の飼料添加剤として、斜ブチロル沸石が広く利用され成果をあげている。

以上はイオン交換反応それ自身を利用したものであるが、イオン交換によるガス吸着や触媒機能の修飾も、その重要な利用法としてあげられる。たとえば、合成 NaA 型 (Na 交換 A 型ゼオライト) を K^+ イオン交換した KA 型ゼオライトには、もはや O_2 分子の吸着は起こり得ないし、 Ca^{2+} 交換 A 型については逆にプロパン吸着性の増大が認められている。フォージャサイトによる n-ヘキサンのクラッキングや異性化反応などは、ケージやチャネル内に存在する陽イオンの種類によつて明らかに異なる。イオン交換はケージやチャネルそのものの有効サイズのほかに、静電場変化をひき起こし、吸着や触媒特性に重要な影響をあたえることが確認されており、これらの詳細を検討することにより、より機能的なゼオライトをデザインする試みも行われている。

3.3 触媒機能⁶⁾⁸⁾⁹⁾

ゼオライトの触媒機能性は 1960 年頃に初めて発見されたのであるが、その後、短期間の中に目ざましい進展をとげ、現在では触媒化学の分野で確固たる一分野を占めるようになった。ゼオライトをその触媒機能性にしたがって分類すると

- (1) 固体酸触媒
- (2) 形状選択性触媒
- (3) 金属機能触媒

になる。ゼオライトにみられる種々の触媒化学反応は、これらの機能が個々単独にと言うより、相互に複雑に組み合つて生じているものと推定され、この点が、他の無定形シリカアルミナやシリカマグネシウム系触媒と異なつた触媒特性を生み出す原因とも考えられている。以下各機能の特徴と、それらの機能を生かした利用について概説する。

3.3.1 固体酸触媒

固体酸としては通常ブレンステット酸とルイス酸の 2 種が知られているが、ゼオライトにこの 2 種の固体酸が含まれていることは吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルより明らかとなつた。両者の存在量はゼオライトの加熱処理温度によつて異なり、たとえば NH_4Y 型ゼオライトでは図 4 に示すように変化する。

ブレンステット酸の起因としてはフレームワーク上の OH 基が確認されているが、OH 基の導入機構としては現在次の二つのプロセスが提示されている。

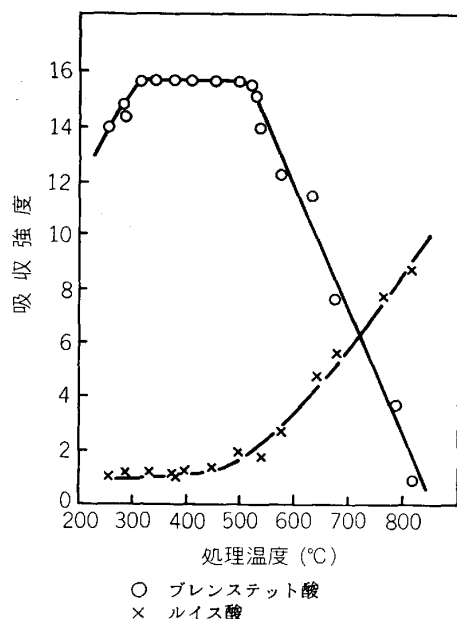
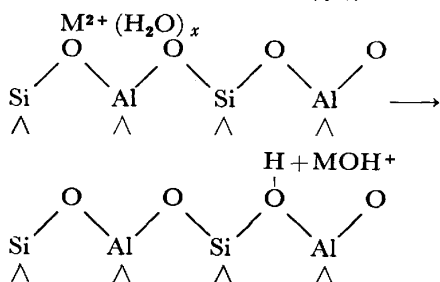
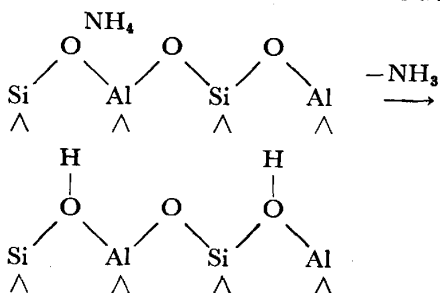


図 4 NH₄Y の加熱処理による酸点強度変化 (ピリジンの赤外吸収強度)

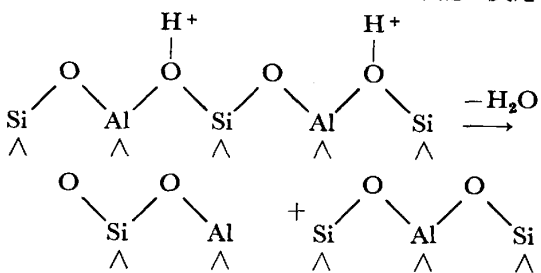
(a) 多価陽イオンの加水分解



(b) NH₄⁺ イオンの脱アンモニア反応

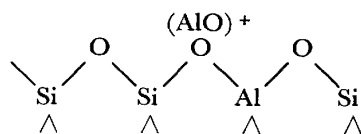


一方、ルイス酸の生成機構としては下記の反応で



水の脱離後に生成した三配位の Al に起因するとする説が有力であったが、最近、上記の構造は高温水蒸気存在下では不安定であることとスペクトル解析から、高温下でフレームワークより脱離した下記の AlO⁺がルイス酸

の起因であるとする説も出されている。



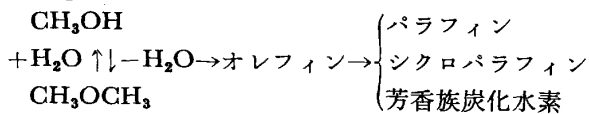
固体酸機能を利用した触媒反応の主なものは石油の接触分解反応である。従来のシリカアルミナ系触媒は強酸点を多数含むため、原料軽油の過剰分解、すなわち、ガス化、コーク化を起こしやすく、ガソリン生成率が徐々に低下するのに対し、ゼオライト系触媒では酸度分布のバランスがよくとれ、耐熱性、耐メタル性に富み、ガソリン選択生成率が高く、持続性にすぐれているなどの特色がある。現在では世界中の 90% 以上もの装置がゼオライト系触媒を利用している。利用ゼオライトはアルカリ、アルカリ土類金属を含む X 型ゼオライト、希土類元素を含む X 型、Y 型ゼオライトなどである。

なお、このほかに (a) パラフィン、n-オレフィンの異性化反応、(b) オレフィンの重合反応、(c) 芳香族のアルキル化、(d) アルコール類の脱水素なども固体酸機能を利用した重要な反応として見逃すことはできない。

3.3.2 形状選択性触媒

ゼオライトの工業的利用を飛躍的に増大し、ゼオライト化学という一分野を生み出した原動力は近年開発されたペンタシル型ゼオライトの形状選択性機能によるところが大きい。ゼオライト構造中にはフレームワークの特徴により種々の形状やサイズのケージやチャンネルが存在することは前述した。これらのケージやチャンネルは反応物、生成物はもちろん、中間反応生成物に対してもきびしい制限を加える。たとえば、1-ブタノール、イソブタノール、Sec-イソブタノールの混合物から 1-ブタノールだけを選択的に脱水するのは反応物に対する制限であり、CaA 型ゼオライトを用いた n-ヘキサンの接触分解において、側鎖を有するイソブタンやイソペンタンの生成が阻止されるのは生成物に対する制限、すなわち、生成物がチャンネルを通過できないためである。また、ゼオライトの空孔サイズを減少させるにつれて、o-キシレンの不均化反応速度が著しく減少するのは、反応中間体ジアルルのサイズ効果によるものである。

これらの形状選択性を積極的に利用した最近の重要な工業利用としてはペンタシル型合成ゼオライト ZSM-5 によるメタノールからガソリンへの転化反応があげられる。この転化は次の反応によつて進行するものと考えられている。



この反応の特徴は反応物の組成にかかわらず比較的一定組成の生成物を生ずることである。たとえば、炭素数 3 から 6 までのオレフィン類、各種アルコール類、コンオイルなどからの転化生成物はほとんど組成的に一定

表 5 ZSM-5 触媒によるアルコール転化生成物の分布³⁾

反応物	メタノール	n-ブタノール	1-ヘプタノール
反応温度 (°C)	371	371	371
転化率 (%)	100.0	100.0	99.9
生成炭化水素 (重量%)			
メタン	1.0	0.1	0.0
エタン	0.6	0.7	0.3
エチレン	0.5	0.5	<0.1
プロパン	16.2	18.8	16.4
プロピレン	1.0	1.1	0.2
i-ブタン	18.7	18.4	19.3
n-ブタン	5.6	8.7	11.0
ブテン	1.3	0.7	<0.1
i-ペンタン	7.8	6.2	8.7
n-ペンタン	1.3	1.4	1.5
ペンテン	0.5	0.2	0.1
C ₆ 脂肪族	4.3	7.6	3.0
ベンゼン	1.7	3.3	3.4
トルエン	10.5	11.6	14.3
エチルベンゼン	0.8	1.3	1.2
キシレン	17.2	12.4	11.6
C ₉ 芳香族	7.5	6.1	5.3
C ₁₀ 芳香族	3.3	0.4	2.9
C ₁₁ 芳香族	0.2	0.6	0.6

しており、炭素数 12 以上の炭化水素の生成が認められない。表 5 に各種アルコールからの転化生成物分布を示した。オレフィンの重合反応と芳香族への脱水素環化反応は ZSM-5 フレームワーク内の主チャンネルが交差する空孔内で起こっており、この空孔サイズ (5.1×5.8Å) が炭素数 12 以上の反応中間体の生成を抑制するものと推定されている。ZSM 系ゼオライトのもう一つの特徴は、他のゼオライト系触媒にくらべてもコーク析出による触媒能の劣化が著しく低いことである。その理由としてコーク生成の原因である芳香族のアルキル化が同様に形状選択性により阻止されるためであるとされている。

ZSM 系ゼオライトを用いるガソリン合成は収率 80%、オクタン価 93 という高品質のものであり、C₁ 化学技術の先端を行くものとして国内外の関心を集めており、ニュージーランドでは既にプラント建設、米国では 1989 年に工業的規模での実施が予定されている。

ゼオライトの形状選択性機能を利用したものとしてはこのほかに (a) n-パラフィンのクラッキング、(b) 重質油のクラッキング、(c) キシレンの異性化、(d) トルエンとメタノールからキシレンの合成、(e) モノエチルベンゼンの選択的合成、(f) トルエンからベンゼンとキシレンへの不均化反応、などがあげられる。

3.3.3 金属機能触媒

(1) 遷移金属担持触媒

Pt や Pd などは単体としてもすぐれた触媒特性を有し、利用されてきた。しかし、これらの金属イオンをイオン交換法によりゼオライト内に吸着させ水素還元を行った金属担持触媒 PtY または PdY (Y 型ゼオライト)

は金属単体そのものよりも水素吸着能を著しく増大し、水素化触媒として高い活性を示す。ゼオライト担体上でこれら金属は原子状 Pt⁰, Pd⁰ として存在すること、触媒特性はこれら原子状金属の種類と分散の程度によつて異なることが知られている。

工業的に PdY は芳香族炭化水素の水素化、アセチレンの水素化に、PtY は分子ふるいの効果をも加味した選択的水素化反応に利用されている。また、Ni, Co, Fe, Cr などの遷移金属担持 X 型ゼオライトは n-ヘキサンの脱水素反応に利用されている。

(2) 遷移金属イオン担持触媒

イオン交換法により吸着させた遷移金属イオンを還元することなく、そのままの形で担持したゼオライトは、H₂, CO, NO, NH₃ のほか、エチレン、プロピレンなどの低級オレフィン、シクロヘキサン、ベンジルアルコールなどの環状炭化水素の酸化に高活性を示す。近年大気汚染として問題になっている自動車排気ガス中の NO に対する接触分解反応触媒として、この種の Cu²⁺ 担持ゼオライトが効果的に利用されている。

(3) 二元機能触媒

ごく少量の W, Ni, Co, Mo, Pt, Pd などの遷移金属を担持させたゼオライトは金属触媒機能のほかに、固体酸触媒機能をも示す。これが二元機能触媒である。重質油を軽質油に変換する水素分解触媒、重質油のアンチノック性改善のための接触改質触媒として二次機能触媒は重要であるが、水素化-脱水素活性 (金属) と分解活性 (固体酸) とをほどよくバランスさせることの困難さが触媒合成上での問題でもある。

4. おわりに

現在まで知られている天然及び合成ゼオライトのフレームワーク構造の異なるものはわずか 40 種程度であり、化学組成もきわめて単純である。しかし、今まで述べたように、ゼオライトの特性はイオン交換体、ガス吸着体、触媒など、きわめて多岐にわたり、かつ、それ自身が具備している内因的特性のほかに、物理的、化学的処理により容易に外因的特性を付与できるなど、他の無機化合物にはみられない特色を持っている。最近、ゼオライト類似構造をとる他の無機化合物、たとえば、りん酸アルミニウム系についても、その機能性が国内、外で検討され始めており、これらの研究も含めて、ゼオライトに関する研究と利用は、過去 10 数年の実績をふまえて、今後いつそう進展することが期待できる。

なお、本稿で述べた事項の詳細については個々の文献列挙は膨大になるので省略し、主に成書及びジャーナルを記した。この中で文献 1) 2) 6) 12) 13) はゼオライト全般についてまとめたものであり、4), 5), 7), 9) ~11) はシンポジウムまたは国際会議での高度な論文集である。ゼオライト研究の最新情報は 9) 11) などを参

照されたい。

文 献

1. 主に単行本

- 1) R. M. BARRER: Zeolite and Clay minerals as sorbents and molecular sieves (1978) [Academic Press]
- 2) D. W. BRECK: Zeolite molecular sieves(1974) [John Wiley and Sons]
- 3) M. S. WHITTINGHAM and A. J. JACKSON ed.: Intercalation Chemistry, Chapter 4 (1982) [Academic Press]
- 4) R. M. BARRER ed.: Molecular Sieves (1968) [Soc. Chem. Ind.]
- 5) L. B. SAND and F. A. MUMPTON: Natural Zeolites, occurrence properties and use (1978) [Pergamon]
- 6) J. DWEYER and A. DYER: Chemistry and Industry (1984), p. 237[Society of Chemical Industry, London]
- 7) R. F. GOULD ed.: Molecular sieve zeolite I, II, Ad. in Chemistry Series 101 (1971) [Am. Chem. Soc.]
- 8) J. RABO ed.: Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS monograph 171 (1976) [Am. Chem. Soc.]
- 9) D. OLSON and A. BISIO ed.: Proc. 6th Int. Zeolite Conference (1983) [Butterworths]
- 10) W. M. MEIER and J. B. UYTTERHOVEN: Molecular sieves, Ad. in Chemistry series 121 (1973) [Am. Chem. Soc.]
- 11) G. D. STUCKY and F. G. DWYER ed.: Intra-zeolite Chemistry, ACS symposium series 218 (1983) [Am. Chem. Soc.]
- 12) ゼオライト編集委員会編: ゼオライトとその利用 (1967) [技報堂]
- 13) 原 伸宣, 高橋 浩編: ゼオライト (1975) [講談社]
- 14) J. W. WARD: J. Catalysis, 9 (1967), p. 225

2. ゼオライト関係のジャーナル

たとえば, Zeolites, 1~ (1981)[Butterworths]
ゼオライト, 1~(1984) [ゼオライト研究会] が
参考になる。