

《解説》

クリノプロチロライトの表面修飾と触媒作用

北海道大学工学部 新田 昌弘

はじめに

ゼオライトは天然に産出するが純度の低いことや合成で容易に純品が得られることから、化学工業では合成品が主として用いられており、また基礎応用両面の研究も合成品について活発である。合成ゼオライトのような華々しさはないが天然ゼオライトも利用されており、本誌上すでに鳥居¹⁾、湊²⁾、河および鈴木³⁾らによって紹介されたように建築材、土壌改良材、飼料混合材、製紙用クレー、水処理材、ガス吸着剤および触媒などに使用されている。その中で末項に挙げた触媒あるいは触媒担体としての利用は合成ゼオライトにくらべて極端に少なく、また研究データもきわめて乏しい。

本稿は天然ゼオライトの特性を利用し、特定反応に対する触媒作用を検討した研究例を紹介する。天然ゼオライトの高度利用技術開発の参考資料の一つともなれば幸いである。

1. 天然ゼオライトの触媒としての利用

1.1 クリノプロチロライトの特性

本邦では天然ゼオライト資源として clinoptilolite と mordenite の埋蔵量が多い。凝灰岩の主要構成鉱物である clinoptilolite の理想化学式は $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ であり、天然産では交換性陽イオンとして Na, K, Ca, Mg が含まれる。Si/Al 比が 5 の高シリカゼオライトであるから工業的に利用する上に好ましい性質 — 高耐酸性および高耐熱性を有している。

clinoptilolite の結晶構造は基本的に単斜晶系に属する heulandite と同構造をとる。両者間に厳密な区別は確立していないが、化学組成の $\text{Si}/\text{Al} \geq 4.0$ のものを前者とする定義がある⁴⁾。骨格は c 軸方向に 10 員酸素環 (0.43×0.71 nm) および 8 員酸素環 (0.40×0.46 nm)、さらに a 軸方向および a 軸と 50° をなす方向に 8 員酸素環 (0.39×0.54 nm, 0.39×0.52 nm) より成るチャンネルで細孔構造をもつ。このことから clinoptilolite が分子ふるい作用の顕著な合成

A 型ゼオライト (8 員環チャンネル) あるいは ZSM-5 型ゼオライト (10 員環チャンネル) と同様な触媒特性を示すことが期待される。

1.2 従来の研究

前述のように触媒として工業的利用はほとんど報告されていないが⁵⁾、触媒活性を検討した基礎的研究は若干報告されている。すなわちモルデナイトによる n-ペンタンの分解反応および H_2S の酸化反応⁶⁾、クメン分解反応⁷⁾、メタノールの転化反応⁸⁾、クリノプロチロライトによるトルエンの不均化反応⁹⁾、シクロヘキセンおよびシクロヘキサノールの異性化反応^{10,11)}、エタノールおよび 2-プロパノールの脱水反応¹²⁾、メタノールの脱水反応¹³⁾、両ゼオライトによるキシレンの異性化反応^{9,14)}、ベンゼンの水素化反応⁹⁾、エチルベンゼンの分解反応⁹⁾ などがあり、東欧、ソ連そして日本で最近活発に研究されつつあるように思われる。

これらの研究結果から天然ゼオライトもイオン交換等の適当な処理をすることにより石油化学反応に合成ゼオライトと同様に高活性高選択性を発揮することが示唆されたが、より広汎な、より詳細な検討が望まれる。一般に天然ゼオライトから不純物を除去することは困難であるから、研究例の乏しいのはその低純度および純度の不均一性の必然的結果として触媒性能の低再現性を予測するためかも知れない。したがって研究上留意すべきことは試料の産地、純度 (鉱物組成)、化学組成の明記であり、これを欠くと研究の発展は望めない。

以上の事実をふまえて以下に筆者らの研究を紹介したい。

2. 表面修飾

2.1 鉱物組成および化学組成

筆者らが使用したクリノプロチロライト系凝灰岩 (単にクリノプロチロライトと略す) は秋田県ニツ井町産で、この原岩は鳥居らによる X 線分析の結果、Table 1 のように組成が明らかにされている¹⁵⁾。

Table 1 Mineral composition of clinoptilolite-tuff from Futatsui, Akita Prefecture, Japan

Clinoptilolite	75.2 wt%
α -Quartz	1.9 wt%
α -Cristobalite	5.0 wt%
Feldspar	3.4 wt%
Mica	1.8 wt%
Amorphous materials	12.7 wt%

clinoptilolite 含有量は 75.2 wt% と高いこの原岩を、16-42 mesh に細砕し水洗・乾燥後、触媒試料 (NC) とした。NC の化学組成を修飾クリノプロライトのそれと共に Table 2 に示す。

2.2 イオン交換処理

固体酸 (Brønsted 酸) 触媒としてのゼオライトは H^+ イオンを含有するものが有利である。clinoptilolite は耐酸性が高く、鉱酸で直接イオン交換可能であり、15 M-HCl 処理でも脱アルミニウムは生ずるが結晶構造は保たれると報告されている¹⁶⁾。しかし NC を 1 M-HCl で 3 回処理 (80°C, 24 h \times 3) した試料 (NCH-3) は XRD により (132) および (052) 面の主要ピーク強度が NC の 80% まで減少することから結晶構造の保持は必ずしも完全ではない。clinoptilolite のカチオン交換能は汚水中のアンモニア態窒素の除去に実用化されているように¹⁷⁾, NH_4^+

イオンを高選択的に交換吸着するので¹⁸⁾, この性質を利用して結晶構造不変の H^+ イオン高交換率クリノプロライトを調製できる。NC を NH_4Cl 水溶液中でイオン交換し、水洗乾燥後、さらに 500°C, 3 h 空気中で焼成し、脱アンモニアして得た試料が NCH-4, 5 である。

2.3 硫酸処理および硫酸水素アンモニウム処理

ゼオライトの酸性を減ずることなく有効細孔径を変えて形状選択的触媒能を向上する方法として H^+ イオン交換体への化学蒸着法¹⁹⁾ と含浸担持法²⁰⁾ が知られている。ここでは H^+ イオン交換と同時に有効細孔径を変える目的で H_2SO_4 あるいは NH_4HSO_4 を用いて後者の方法をとった。

clinoptilolite 細孔内の金属イオンが H^+ イオンにより置換されればそのイオン径の差から、みかけの細孔径 (有効細孔径) は当然拡大する。必要以上の拡大で生成物選択性の低下を防ぐため、表面への硫酸化合物担持により有効細孔径の縮小をはかった。所定濃度の H_2SO_4 中に NC を含浸し (室温, 24 h), 濾過・風乾後, 空気中 500°C, 3 h 焼成する (NCH-6~10)。高濃度の H_2SO_4 への含浸は clinoptilolite の結晶構造を崩壊するが (前述の XRD 法により NC の 82% まで低下), NH_4HSO_4 への含浸処理では結晶構造は 95% 以上保持され, H^+ イオン交換率も NH_4^+ イオンのため高い (NCH-11~13)。

以上の化学処理により表面修飾されたクリノプロチ

Table 2 Chemical composition of modified clinoptilolites

Sample	Treatment	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	Ig. loss ^b	H ⁺ exchange %	Si/Al mol/mol
		wt%										
NC	—	70.3	11.3	2.10	3.69	0.478	0.953	0.657	<0.024	10.5	7	5.5
NCH-1	0.1M HCl	71.0	9.58	0.975	2.94	0.385	0.906	0.506	—	12.9	23	6.3
NCH-2	1.0M HCl	74.8	6.58	0.310	1.76	0.180	0.200	0.370	—	12.4	50	9.6
NCH-3	1.0M HCl ^a	76.0	5.77	0.294	1.29	0.155	0.140	0.320	—	13.5	56	11.2
NCH-4	0.05M NH ₄ Cl	71.7	11.5	1.06	3.88	0.463	0.914	0.579	—	9.88	24	5.3
NCH-5	2.0M NH ₄ Cl	72.3	11.0	0.272	0.591	0.167	0.231	0.524	—	12.9	82	5.6
NCH-6	0.05M H ₂ SO ₄	71.8	10.4	1.48	3.14	0.435	0.933	0.500	0.052	10.3	16	5.8
NCH-7	0.1M H ₂ SO ₄	72.7	10.5	1.23	3.71	0.405	0.780	0.577	0.17	9.77	19	5.9
NCH-8	0.5M H ₂ SO ₄	72.8	10.4	0.780	3.43	0.404	0.628	0.592	0.33	8.89	31	6.0
NCH-9	1.0M H ₂ SO ₄	73.7	10.3	0.510	2.70	0.411	0.663	0.591	1.30	9.11	42	6.1
NCH-10	2.0M H ₂ SO ₄	73.4	10.0	0.350	1.94	0.387	0.674	0.547	3.44	10.5	51	6.2
NCH-11	0.1M NH ₄ HSO ₄	71.4	11.0	0.680	3.29	0.409	0.600	0.579	0.28	10.7	48	5.5
NCH-12	0.5M NH ₄ HSO ₄	73.0	11.0	0.385	2.13	0.402	0.500	0.586	2.10	10.6	56	5.7
NCH-13	1.0M NH ₄ HSO ₄	72.9	11.0	0.340	1.50	0.374	0.464	0.570	3.14	10.7	64	5.6

^a Repeated three times. ^b Ignition loss at 500°C.

ロライト触媒の化学組成は Table 2 に示す。

3. 触媒反応

3.1 メタノール転化反応

メタノールから低級オレフィンなど有用な炭化水素を合成する方法は世界的技術開発課題の一つであり活発に検討されている。本反応に有効な触媒として ZSM-5 を代表とする高シリカゼオライトやヘテロポリ酸が知られており、特に前者の活性および選択性は表面酸性 (strong Brönsted acidity) および細孔構造 (ガソリン様炭化水素生成—約 0.55 nm) に強く依存する²¹⁾。このことは強い Brönsted 酸点と目的炭化水素分子径に同程度の細孔径をもつ固体は本反应用触媒として有望であることを示唆する。

したがって直鎖の低分子量オレフィンの分子径と同程度の細孔径を有する clinoptilolite はその含有金属イオンを H⁺ イオンで交換し、さらに細孔径を若干コントロールすれば高活性かつ高選択性を発揮する触媒として期待されるのである。

3.2 反応装置と生成物分析

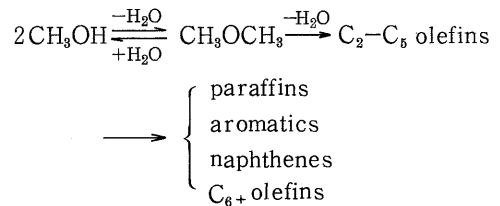
メタノール転化反応は通常の常圧固定床流通管式反応装置で行なった。触媒は約 0.5 g を反応管 (SUS-304, 8 mmφ×300 mm) の中央部につめ、その前後に石英ウールをつめて固定する。He 気流中 400

℃で 3 h 活性化処理後、所定の反応温度に維持する。5.3 kPa のメタノールを He とともに 10 ml・min⁻¹ で反応管へ通す。反応系の配管はすべて保温 (80℃) する。

生成物の分析は同時に 2 台のガスクロマトグラフで行なう。1 台は FID 付でカラムは OV-101 (100 m) を使用し炭素数 4 以上の炭化水素を分離定量し、他の 1 台は TCD 付でカラムは Porapak S (1.5 m) を使用し、炭素数 3 以下の炭化水素、メタノール、ジメチルエーテル、CO および CO₂ を分離定量する。

4. 触媒活性および選択性

本反応は次の反応経路にしたがい進行する²¹⁾。



したがって低転化率時には低級オレフィンが優先的に生成する。Table 3 に示すように、本触媒上、NC と NCH-10 を除き、すべて高転化率を得ているにもかかわらず低級オレフィン生成選択率が著しく高い。この結果は予想通り、H⁺ イオン交換により

Table 3 Conversion of methanol over modified clinoptilolites

Catalysts	NC	NCH-												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Conversion ^a % total	92.4	97.6	97.9	99.5	99.7	100	96.3	96.3	98.5	98.3	87.2	99.8	100	100
CH ₃ OCH ₃ ^b	17.6	2.9	0.2	0	0	0	1.6	3.2	0.3	3.0	31.7	0	0	0
CO + CO ₂ ^b	20.4	13.3	5.9	8.3	14.7	4.6	13.9	15.6	15.3	12.7	17.0	9.6	13.8	12.5
Hydrocarbons ^b	12.8	36.1	38.8	33.0	41.3	43.0	33.7	31.2	37.0	27.9	6.7	40.8	39.4	39.5
CH ₄	6.6	4.2	4.1	5.1	6.0	10.0	3.4	7.8	5.1	13.2	61.9	5.0	16.8	9.6
C ₂ H ₄	8.5	4.8	5.8	8.0	9.1	13.9	6.5	6.3	9.9	19.4	11.4	9.2	13.5	16.2
C ₂ H ₆	0.7	0.4	0.7	1.0	0.9	2.4	0.6	0.4	1.5	2.7	12.2	0.7	1.3	2.4
C ₃ H ₆	54.5	21.8	11.8	16.8	45.1	29.5	47.7	48.1	51.6	37.8	9.1	41.2	34.3	35.5
C ₃ H ₈	3.7	2.6	1.9	3.4	2.9	9.4	3.5	2.9	1.2	4.3	3.8	3.0	4.7	6.9
C ₄ H ₈	16.5	20.3	11.6	12.9	21.7	18.9	22.7	20.7	21.5	18.5	1.6	22.8	18.3	19.3
C ₄ H ₁₀	0	0.9	2.2	2.2	1.6	3.1	1.5	1.5	1.8	1.4	0	1.6	1.8	1.9
C ₅₊ ^c	9.5	44.5	59.4	47.7	12.7	12.6	14.0	12.3	7.5	2.7	0	16.5	9.3	8.2
Aromatics	0	0.5	2.4	2.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
Selectivity ^d	79.5	46.9	29.2	37.7	75.9	62.3	76.9	75.1	83.0	75.7	22.1	73.3	66.1	71.0

^a Reaction temperature: 350°C, W/F: 336 g·h·mol⁻¹. ^b wt%; H₂O and H₂ were also produced and only the former was determined quantitatively. ^c C₅₊ indicates hydrocarbons with ≥5 carbon atoms, except aromatics. ^d C₂-C₄ olefins/total hydrocarbon: wt%

クリノプチロライト表面に強い Brönsted 酸点が発現し、それが触媒活性点となったことおよびクリノプチロライトの細孔構造が分子形状選択性を発揮したことを示している。表面修飾と活性・選択性との関係を検討してみよう。

4.1 イオン交換処理

NC の低転化率は H⁺ イオン交換率の低さが主因であるが、clinoptilolite の細孔のうち、8 員環の小孔内へはメタノールが侵入しえず、10 員環の大孔内でしか反応が進行しないためでもある²²⁾。NCH-1 と 2 および 4 と 5 の結果から NC 中の金属イオンの約 20% が H⁺ イオンで交換すると活性が急上昇するので、その 20% の金属イオンは小孔入口付近に存在しており小孔の見かけの孔径をメタノール分子径以下に縮小していることが推定される。

HCl 処理は C₂-C₄ オレフィン 選択率を低下させるがその原因として clinoptilolite 骨格より脱アルミニウムを生じ Si/Al 比の増大による有効細孔径の拡大および活性点(B 酸点)の酸強度の増大が考えられる。すなわち細孔径の拡大は大分子 (C₅₊: 炭素数 5 以上の炭化水素を表わすが 2-メチル-2-ブテンが主成分) の生成を可能ならしめるし、強酸点はパラフィンの生成²³⁾を促進するからである。

一方、NH₄Cl 処理では脱アルミニウムは起こらず、H⁺ イオン交換のみ進むので高交換率においても過度の細孔拡大や酸強度増大はなくオレフィン選択性は比較的高く保持される。

4.2 含浸担持処理

クリノプチロライトの触媒活性および生成物選択性の向上には H⁺ イオン交換を 20% 以上するとともに有効細孔径を目的分子径以上に拡大しないことが要請されるが、20% を大きく越えるイオン交換は活性点の増大のため好ましい反面、大孔内の金属イオンを H⁺ イオンに交換するため必要以上に有効細孔径が拡大してしまう。それは事実 NCH-5 の C₂-C₄ オレフィン 選択率の低下として現われている。そこで H⁺ イオン交換と同時に細孔径縮小を目的とした H₂SO₄ への含浸処理は H⁺ イオン交換とともに硫黄化合物の担持が起こる (Table 2)。その触媒能は期待通り高活性かつ高選択性を示した。このことは H₂SO₄ による骨格からの脱アルミニウムや大孔内金属イオンの除去で生ずる孔径拡大効果を硫黄化合物担持で生ずる縮小効果が相殺したことを意味する。

この細孔構造の微妙な変化はゼオライトの細孔構造推定法²⁴⁾である n-デカンの水素化分解反応を利

用して確かめうる。この方法で調べた結果 (Fig. 1, 2) NCH-2 は 10 員環もしくは 12 員環からなる細孔構造のゼオライトに分類された。clinoptilolite は本来 8 員環および 10 員環孔構造だから、これはみかけ上細孔径が拡大したことを意味し前述の推定を支持する。また NCH-8 は 8 員環構造に分類されるか

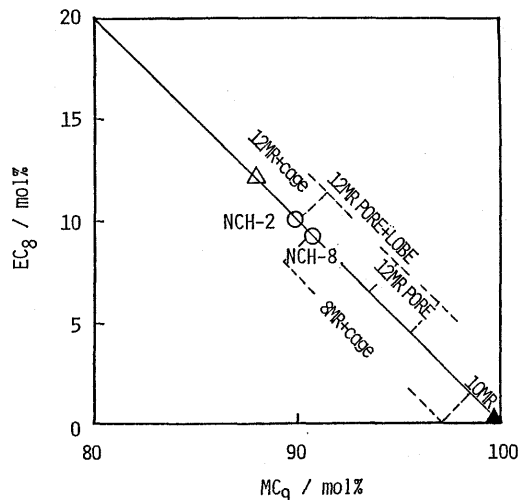


Fig. 1. Yield of ethyloctane (EC₈) against methylnonane (MC₉) isomers from n-decane obtained at 5 mol% isomerization conversion. Δ : Faujasite, \blacktriangle : ZSM-5

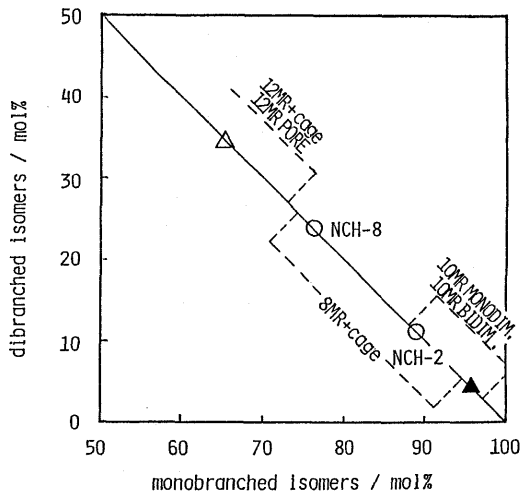


Fig. 2. Relative distribution of mono- against dibranched isomers from n-decane obtained at the maximum isomerization conversion (-MR = -membered ring). Δ : Faujasite, \blacktriangle : ZSM-5

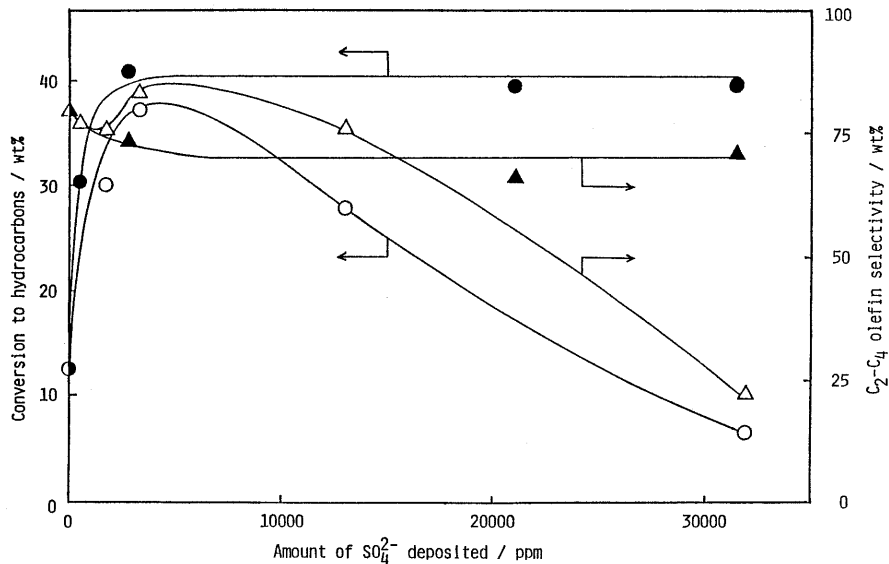


Fig. 3. Relationship between amount of SO_4^{2-} deposited, conversion to hydrocarbons, and C_2-C_4 olefin selectivity. ○, △: H_2SO_4 treated; ●, ▲: NH_4HSO_4 treated

ら、これは clinoptilolite の大孔 10 員環のみかけ孔径が相当縮小されたことを意味し、上記の推定を支持する。

硫黄化学種の担持量と活性・選択性との関係を見ると (Fig. 3), H^+ イオン交換および脱アルミニウムによる細孔径拡大効果と硫黄化学種担持による縮小効果のバランスから H_2SO_4 の場合 3500 ppm 付近で C_2-C_4 オレフィン生成に最適の細孔径を形成することがわかる。担持量がさらに増すと小分子しか拡散できず、やがてメタノールさえ拡散困難となるため活性の低下をきたす。

一方 NH_4HSO_4 の場合、同濃度の H_2SO_4 処理より活性は高い。これは NH_4^+ イオンの優先的イオン交換により H^+ イオン交換率が高いことに起因する。ほぼ同一担持量の NCH-8 と 11 をくらべると後者のオレフィン選択率は前者より低く、また C_{6+} の生成量は 2 倍も多い。このことは生成物選択性が細孔による分子形状選択性のみで支配されず、硫黄化学種の担持による表面酸性の変化²⁵⁾も選択性に影響があることを示唆する。

4.3 触媒の耐久性

触媒研究は基礎研究であれば反応初期の活性と選択性のみを調べても意義はあろうが、実用面を考慮しての研究であれば耐久性を明らかにする必要がある。修飾クリノプロチロライト触媒のメタノール転化

反応に対する活性の経時変化を Fig. 4 に示す。HCl 処理が最も耐久性が増すが (NCH-2)、これは脱アルミニウムにより高シリカ組成となり骨格構造が安定化するからである。硫黄化学種担持処理は耐久性に劣るが、NCH-8 にみられるように、失活後酸素気流中で 500°C , 3 h 加熱処理することで活性は完全に再現する。失活-再生のサイクルは 5 回くり返しても不変である。なお、すべての触媒において生成物選択性の経時変化はほとんどない (<3%)。

5. 表面キャラクタリゼーション

5.1 表面酸性

浸漬熱は液体に塩基性物質を用いれば表面酸点との相互作用を反映した熱を発生するので固体酸性の定量尺度となる²⁷⁾。クリノプロチロライトの表面修飾による活性の向上と酸性の変化との関係を調べるため、*n*-ブチルアミン-ベンゼン溶液への触媒の浸漬熱を測定した。結果を Table 4 に示す。NC の小孔径は <0.38 nm であるから *n*-ブチルアミン (0.43 nm) は侵入拡散できないので、その浸漬熱は外表面および大孔内表面の酸性を反映する。 H^+ イオン交換した試料は、S 担持量の多い NCH-10, 13 を除き、小孔も大孔もアミン分子が拡散でき浸漬熱は全表面の酸性を反映し増大する。NCH-2 の高い浸漬熱は Si/Al 比の増大に伴う酸点の酸強度の増大²⁸⁾に

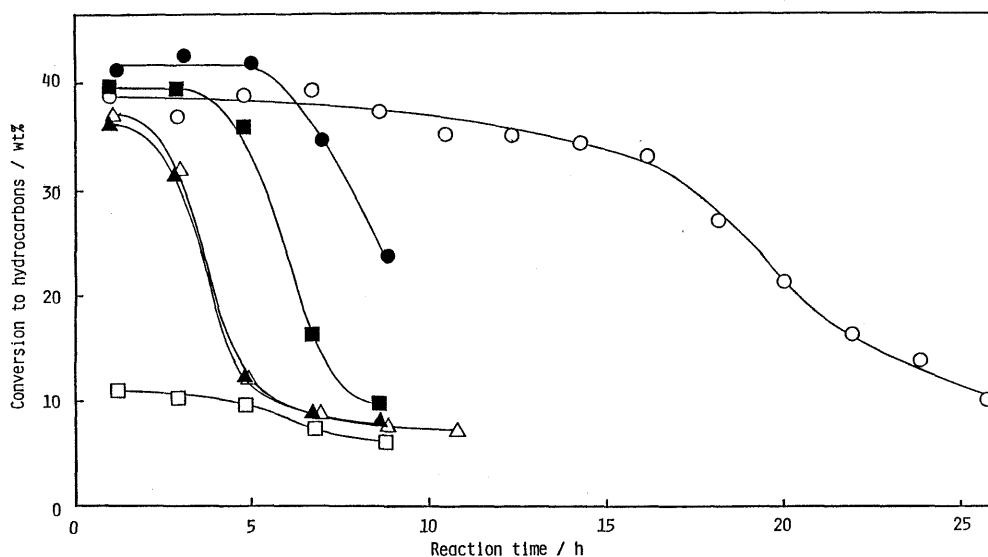


Fig. 4. Relationship between reaction time and conversion to hydrocarbons.
 □: NC, ○: NCH-2, ●: NCH-4, △: NCH-8, ▲: NCH-8 regenerated,
 ■: NCH-12

Table 4 Adsorption properties of modified clinoptilolites

Catalyst	Heat of immersion $J \cdot g^{-1}$	Adsorption amount/ $cm^3 \cdot g^{-1}$ ^a				
		O ₂ 0.346 ^b	CH ₄	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	Benzene ^c
NC	74.2	3.7	2.1	6.3	6.5	1.0
NCH-2	95.2			20.5 ^d	6.0	1.5
NCH-5	78.0	3.7	7.0	4.8	6.8	1.0
NCH-7				6.4	4.4	
NCH-8	90.2		6.6	5.1	5.4	0.9
NCH-9				4.4	4.2	
NCH-10	54.6		3.7	3.3	3.8	0.7
NCH-11	77.7			6.6	6.0	0.9
NCH-13	75.8			6.1	4.8	

^a 0°C, 0.225Pa; ^b kinetic diameter, nm; ^c 30°C, 0.03Pa; ^d polymerization occurred.

起因する。

5.2 担持硫黄化学種の存在形態

H₂SO₄あるいはNH₄HSO₄への含浸処理によりクリノプチロライト上に担持した硫黄化学種が細孔径を縮小することを反応生成物分布から推定したが、その化学種の存在形態を確認するためXPSスペクトルを測定した。測定したS原子の結合エネルギーをTable 5に示す。触媒上の硫黄化学種のS原子のS_{2p}軌道の結合エネルギーは169.6–170.5 eVで、これはNiSや単体硫黄のS_{2p}値162.9 eVと異なり、

硫酸塩中のS_{2p}と一致する。したがって担持硫黄は原子価が+6であり、SO₄²⁻イオンの形で表面に存在していることがわかる。この結果は担持量の多少により変化しない。

同時に測定したSとAl原子のスペクトル比から表面から2 nmの内層までのS/Al比を求めたところ、化学分析値から算出される値より大きいこと、またすべてのS原子が外表面に担持したと仮定して算出される値より小さいことがわかり、SO₄²⁻イオンはclinoptilolite細孔入口付近に局在化していると推定

された。

5.3 吸着特性

修飾クリノプチロライトの有効細孔径の変化をより明らかにするため、吸着測定で分子ふるい効果を調べた。Table 4に見られるように、 O_2 の吸着量がNCとNCH-5とで等しいことからNCの大小孔とも有効孔径は >0.346 nmであるが、NCの CH_4 (メタノールと同径)吸着量はNCH-5の1/3以下であることから、NCの小孔有効孔径は <0.38 nmとわかり、 H^+ イオン交換した試料の小孔はすべて >0.38 nmであるとわかる。この結果はNCの触媒活性の低さの一因をよく説明し、4.1の推定を支持する。 $i-C_4H_{10}$ の吸着量はNCとNCH-5とで等しいからNCH-5の小孔は <0.50 nmとわかる。一方、大孔の有効細孔径はほとんどベンゼンが吸着しないので <0.558 nmである(>0.50 nm)。

SO_4^{2-} イオン担持試料は H^+ イオン交換により拡大した大小両孔の有効径を縮小することが吸着量の減少程度から明らかである。最も高い C_2-C_4 オレフィン選択性を示したNCH-8は小孔が $0.38-0.45$ nm、大孔が $0.45-0.50$ nmの有効細孔径となっており、これはプロピレン、ブテンの分子径に等しい。

6. おわりに

本研究では原料の凝灰岩中の不純物の影響は無視したが、実用化への検討課題としてその役割を明らかにすべきであろう。わが国は良質で豊富なゼオライト資源産出国として知られ、外国に先駆けて活用されたためその利用状況は国外から多くの注目を受け参考にされている²⁹⁾。さらにその技術を活用し、触媒としての利用技術を確立できれば資源エネルギー問題の解決の一助にもなりえよう。

本研究におけるゼオライトの化学分析は東洋遺達工業(株)に負った。ここに付記して謝意を表する。

文 献

- 1) 鳥居一雄, ゼオライト, **1**, (4) 1 (1984)
- 2) 湊 秀雄, ゼオライト, **2**, (3) 1 (1985)
- 3) 河 紀成ら, ゼオライト, **2**, (3) 12 (1985)
- 4) 西戸裕嗣, ゼオライト, **2**, (2) 1 (1985)
- 5) 原 伸宣, 触媒, **16**, 91 (1974)
- 6) 山本 登, 粘土科学, **8**, (3, 4) 1 (1968)
- 7) N. Nakano et al., Bull. Japan Petrol. Inst., **13**,

Table 5 Binding energies and surface composition by XPS

Sample	S_{2p}^a	S/Al ^b			Ref.
		chem. anal.	XPS _{obs}	XPS _{calc} ^c	
KAl(SO ₄) ₂	169.7	2.0	(2.0)	—	
PdSO ₄	168.8	—	—	—	26)
S	162.9	—	—	—	26)
NiS	162.9	—	—	—	
NCH-8	170.5	0.017	0.046	0.18	
NCH-9	169.6	0.067	0.084	0.76	
NCH-12	169.8	0.10	0.10	1.04	

^a eV, ± 0.2 , ^b Mole ratio, ^c Assuming the deposition on the external surface only.

- 205 (1971)
- 8) W. Zatorski et al., Acta Phys. Chem., **24**, 347 (1978)
- 9) H. A. Gonzales et al., Kinetics and Catalysis, **23**, 1278 (1983)
- 10) 齊藤義一ら, 有機合成化学, **36**, 1064 (1978)
- 11) H. G. Karge et al., Proc. 6th Intern. Zeo. Conf., Butterworths & Co., 1984, p.308
- 12) B. Škundrić et al., Z. Phys. Chem. N.F., **132**, 93 (1982)
- 13) E. Detrekóy et al., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, 201 (1977)
- 14) É. Miklósy et al., Zeolites, **3**, 139 (1983)
- 15) K. Torii et al., J. Jap. Ass. Miner. Petrol. Econ. Geol., **74**, 423 (1979)
- 16) R. M. Barrer et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2047 (1967)
- 17) K. Torii, Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, N.Y. 1978, p.441
- 18) R. M. Barrer et al., Can. J. Chem., **42**, 1481 (1964)
- 19) 丹羽 幹ら, ゼオライト, **2**, (4) 17 (1985)
- 20) W. W. Kaeding et al., J. Catal., **67**, 159 (1981)
- 21) C. D. Chang, "Hydrocarbon from Methanol", Dekker, N.Y., 1983
- 22) NCの比表面積を測定すると、 N_2 吸着から 24.7 m²·g⁻¹、 O_2 吸着から 197.9 m²·g⁻¹となる。またNCH-5の比表面積は N_2 吸着で 407.9 m²·g⁻¹である。不純物と外表面積：小孔内表面積：大孔内表面積 = 1 : 7 : 7
- 23) H. Itoh et al., J. Catal., **85**, 521 (1984)
- 24) J. A. Martens et al., Zeolites, **4**, 98 (1984)
- 25) M. Nitta et al., Appl. Catal., **10**, 215 (1984)
- 26) Y. Matsumoto et al., J.C.S. Faraday 1, **76**, 1122 (1980)
- 27) M. Nitta et al., Proc. 8th Intern. Cong. Catal., Schön Wetzell, 1984, IV, p.533
- 28) P. A. Jacobs, Catal. Rev.-Sci. Eng., **24**, 415 (1982)
- 29) 湊 秀雄, 化学と工業, **38**, 838 (1985)