

ゼオライト

Vol. 1 No. 3
1984

目 次

解説 ゼオライト触媒について—特に
工業触媒としてのゼオライト—西村陽… 1

トピックス ゼオライトの放射性廃液
の処理への応用……………菅野卓治… 7

レポート 第6回触媒調製懇談会
「水熱合成の化学とその触媒調製
への応用」……………新山浩雄, 難波征太郎…11

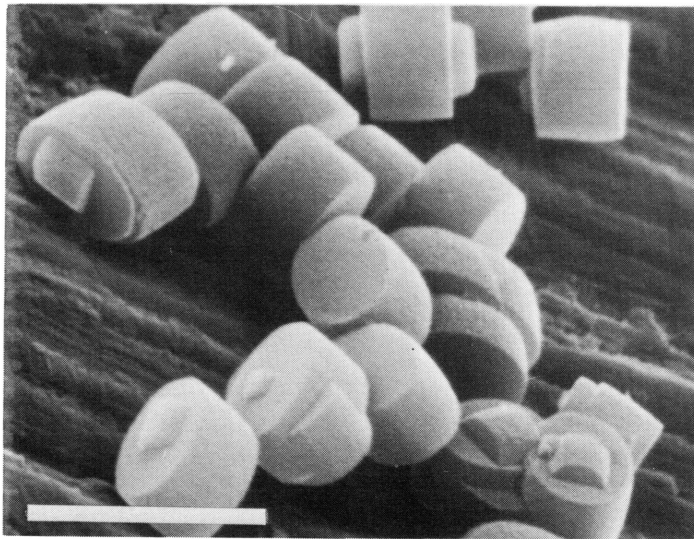
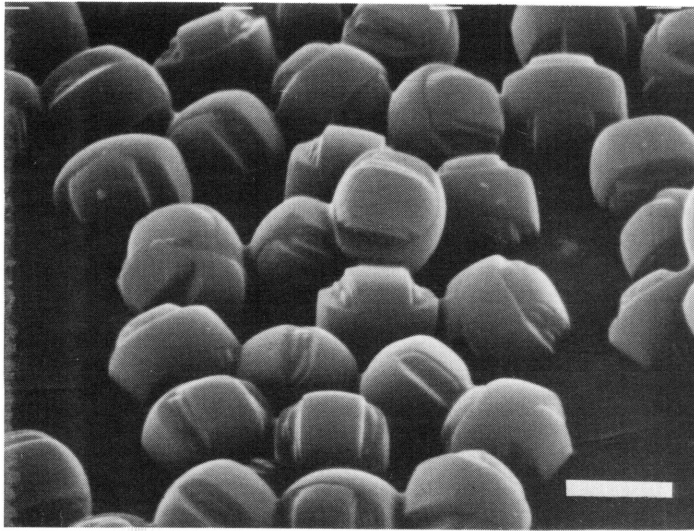
最近のニュースから(12) 文献紹介(13)

最近の特許から(15) 国際会議から(17)

第7回国際ゼオライト会議だより(21)

お知らせ(6, 22)

ゼオライト研究会



ZSM-5ゼオライト (白線は $5\mu\text{m}$ を示す)
(提供：触媒化成 中本博美)

《解 説》

ゼオライト触媒について —特に工業触媒としてのゼオライト—

触媒化成工業(株)

西 村 陽 一

1. 序 論

1940年代から接触分解に関する研究を行っていたMobilの研究者達は、合成ゼオライトの吸着特性に注目すると共に、触媒としての研究を行ない、Ca交換X型ゼオライトがパラフィンの分解及び異性化に強い活性を有することを見出した。その後、X型あるいはY型ゼオライトを中心とする触媒作用に関する研究が世界中で行なわれ、触媒化学の基礎・応用の両面でゼオライトの果してきた役割は極めて大きい¹⁾。

実用面でもゼオライトは、接触分解用はもちろん種々の炭化水素交換プロセスに広く用いられている。

近年、ZSM-5に代表される高シリカゼオライトあるいはリン酸アルミニウム系ゼオライト等の新しいゼオライトが発表された。これらのゼオライトがもつ新しい特性は、新しい工業プロセスの展開を予測させるに充分であり、今後ゼオライト触媒の急激な発展が期待されている²⁾。

すなわち、X型・Y型ゼオライトの触媒への利用を第一の時代とすれば、ZSMをはじめとする新しいゼオライトの出現は、第二のゼオライトの黄金時代を築くものと考えられる。

ゼオライトが工業触媒として利用されている現状を表1に示した³⁾。最も広く、かつ多量に使用され

ているのは、接触分解・水素化分解を含めY型ゼオライトであるが、MTG(Methanol to Gasoline)プロセスのように、ZSM-5等の新しいゼオライトを用いたプロセスも続々と発表されている。

ゼオライト触媒については、すでに多く報告されているが、本稿では現在広く用いられているY型ゼオライトを中心に、工業触媒としてのゼオライトについて概説する。

2. 触媒として必要とされる因子

ゼオライトの触媒としての機能は、よく知られているように、その特異な形状選択性と固体酸性によって代表される。工業触媒としては、この基本特性の他に触媒の寿命あるいは苛酷度(Severity)、活性・選択性等を支配する因子としてのゼオライトの純度・結晶化度また交換イオン種・交換率、あるいは修飾等を検討しなければならない。また、触媒としてゼオライトのもつ固体酸性・形状選択性を十分に発揮させるため、ゼオライトならびに触媒の物性を、それぞれの反応・要求事項との関連で検討しなければならない。

1) 形状選択性について

図1に吸着分子の大きさ・形状と、それらの分子の各種ゼオライト細孔内部への入り易さ(Accessibility)との関係を示す⁴⁾。ZSM-5はA型とY型の中間の細孔をもち、*m*-キシレン以上の大きな分子は細孔内部へ入ることが制約される。当然、反応物・生成物の両方が制約されるので、キシレンの異性化で*p*-キシレンを選択的に生成する特異な触媒反応が可能となる。また、普通ならコークの前駆体である多環芳香族も吸着されないため、コーク生成は極めて少ない。

一方、Y型ゼオライトでは、トリメチルベンゼンまで吸着されるが、さらに大きなアスファルテンなどは吸着されない。そこで種々の目的に対してY型

表1 ゼオライト触媒を用いる工業プロセス

プロセス	ゼオライト	年間使用量(自由 圏のみ、推定) t/Y
接触分解	RE-Y, H-Y	22000
水素化分解	Pt, Pd or W-Ni, Mo-Co 担持 X, Y	1000~1200* ¹
石油化学用	Y, ZSM-5 他	200~400* ¹
NO _x 還元	Mordenite	100~200* ¹

*¹ Inventory を含む

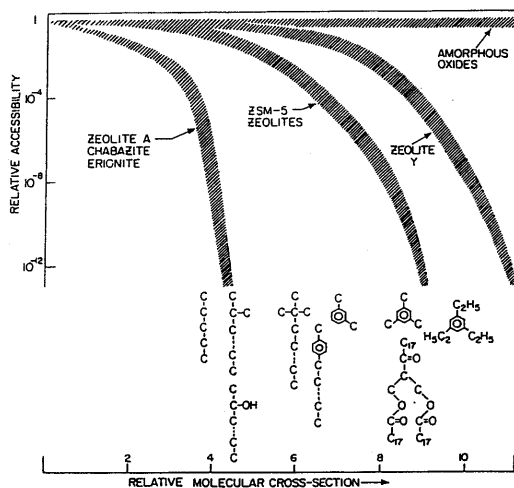


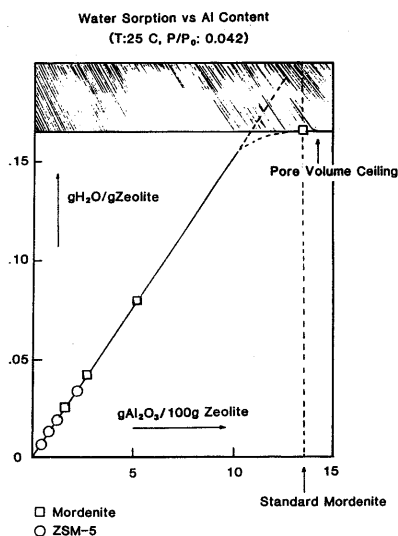
図1 各種ゼオライトと吸着分子との関係

よりさらに孔径の大きいゼオライトの合成が期待されている。

2) Si/Al モル比

Si/Al モル比は、固体酸性・吸着特性・耐水熱性等ゼオライトのすべての重要な特性に関連する。ZSM-5 及び脱アルミニウムモルデナイトについて Al 含有量と水分吸着の関係を図 2 に示した。Al の減少に伴って、疎水性が増し、炭化水素などの非極性物質の吸着力が増大する。

高シリカゼオライトは、耐熱性・耐酸性が高いことがよく知られている。ZSM-5 やモルデナイトは、

図2 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なるMordenite, ZSM-5 の水分吸着特性

1000℃近くまで安定であるのに対して、Y型ゼオライトは、800℃以上の長時間加熱処理により構造破壊が起こる。同じY型でも Si/Al モル比の高いほど耐熱性は高い。特に水熱処理による構造破壊は、Si/Al 比が高いほど抑制される。

表 2 は X 型・Y 型ゼオライトが空気・水蒸気雰囲気中で加熱処理を受けた時の結晶残存率を示したものである。水蒸気雰囲気下では、脱アルミニウム反応が起こりやすく、低温で構造破壊が起こることがわかる。また、*n*-ヘキサンの分解活性に及ぼす水蒸気雰囲気での加熱処理(スチーミング)の影響を図 3 に示した⁶⁾。耐水熱性の低いHYでは、構造破壊に基づく活性低下がHZSM-5 に比べて著しい。

Y型ゼオライトは、通常の製造法では Si/Al 比が 2.5 前後である。そこで、より Si/Al 比の高いゼオライトの合成が試みられている一方、通常のY型ゼ

表2 XおよびY型ゼオライトの耐水熱性

STRUCTURAL MAINTENANCE PERCENT OF ORIGINAL CRYSTALLINITY	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ RATIO		
	2.7	4.2	5.2
HEATED IN AMBIENT AIR			
	16 HRS AT 1400°F	0	100
	2 HRS AT 1500°F	0	90
HEATED IN 1 ATM STEAM			
	16 HRS AT 1500°F	0	0
	75		
HEATED IN 1 ATM STEAM			
	1 HR AT 950°F	57	100
	24 HRS AT 950°F	24	100
	16 HRS AT 1200°F	0	43
	73		

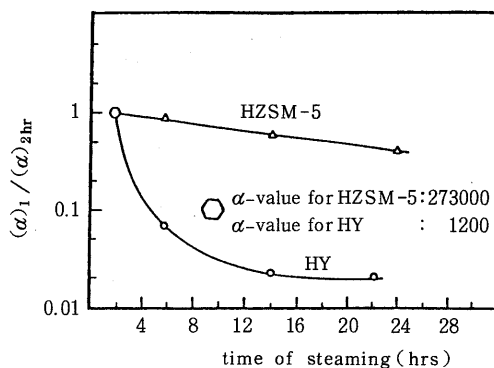
α: *n*-ヘキサンの分解活性

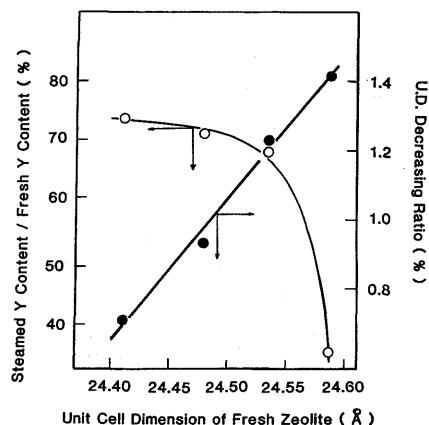
図3 H-YとZSM-5のスチーミング処理による分解活性の変化

オライトを種々の方法で脱アルミニウムして、いわゆる、Ultra Stable Yとすることが知られている。その方法は次のようである。

- (1) EDTA抽出
- (2) 鉍酸処理
- (3) 熱水処理(高温での水蒸気処理)
- (4) SiCl_4 処理

最も代表的なUS-Yの製法は、充分に NH_4^+ 交換したY型を500~600℃で水蒸気処理を行なう上記(3)の方法である。また、焼成- NH_4^+ 交換をくり返すことにより、Si/Al比が100のY型ゼオライトが得られることも知られている³⁾。

US-Yの特徴は、耐熱性・耐酸性が大きいことのほか、Alの脱離減少による固体酸性の変化と骨格の構造がわずかに変化するため、通常のY型ゼオライトとは異なる細孔、特にMacro Poreが出現することである。種々の条件でスチーミング処理し、US-Y化したゼオライトをさらに高温でスチーム処理した場合の結晶残存率及び単位格子定数^{*1}の変化を図4に示す。Si/Al比が小さい方が水熱処理による脱アルミニウム率が高く、単位格子定数の減少、結晶破壊が著しい。また、HY・US-Y・酸で処理し、アルミニウムを除いたHUS-Yの物性を図3に示した⁷⁾。脱アルミニウム処理により外部表面積



Steaming Condition : 770 C, 6 hrs 100% Steam

図4 Y型ゼオライトのUDとスチーム処理による結晶度の変化

^{*1} Y型ゼオライトのSi/Alモル比は、単位格子定数(Unit Cell Dimension Å)で表わされ、Si/Al比が大きくなれば単位格子定数は小さくなる。

表3 H-Y, US-Y, HUS-Yの細孔構造

	H-Y(4.8) ²⁾	US-Y	HUS-Y(9.9) ¹⁾
Va-t Method ³⁾			
SA _t ⁴⁾ m ² /g	813	621	731
SA _{int} ⁵⁾ "	735	538	605
SA _{ext} ⁶⁾ "	78	83	126
Mean P.D. Å	17	20	22

¹⁾ Acid Treated US-Y

⁴⁾ 全表面積

²⁾ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

⁵⁾ 内表面積

³⁾ From BET isotherm

⁶⁾ 外表面積

(SA_{ext})が増加すると共に、平均細孔も大きくなっている。また、US-Y化により酸量・酸密度が減少し、Lewis/Brönsted比が大きくなることが知られている⁸⁾。

3) 交換イオン種・不純物の影響

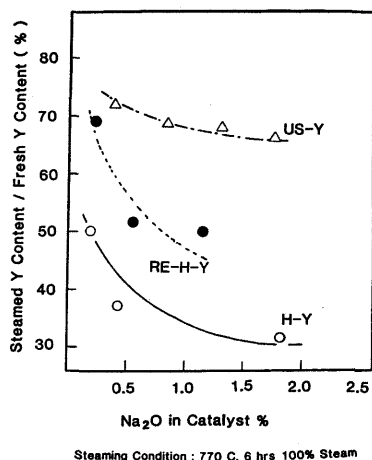
触媒としてゼオライトを用いる場合、通常Naイオンを多価陽イオンで交換するが、この交換イオン種・交換率により固体酸性が違い、ひいては、触媒の活性・選択性・寿命等に影響を及ぼす。

表4から接触分解に用いられるY型ゼオライトとしては、耐水熱性の高いRare Earth交換Yが適していることがわかる。また、RE-YとH-Yでは固体酸性が異なるため、接触分解反応で生成するガソリンのオクタン価がそれぞれ異なることも報告されている⁹⁾。

ゼオライトの残存Naイオンは、その耐熱性に大きな影響を及ぼす。図5に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が4.8のYゼオライトをそのまま、あるいはUS-Y化し、それらを、各20%添加したFCC触媒について、触媒中の Na_2O 含有量とスチーム処理を行なった後のゼオライト結晶残存率の関係を示した。US-Yでは、Naに対して比較的安定であるが、通常のY型では、 Na_2O が増加するとゼオライト構造が著しく破壊されることがわかる。

表4 分解活性に及ぼす交換イオン種の影響

ZEOLITE TYPE	CRACKING ACTIVITY VOL% CONVERSION	
	FRESH	STEAMED
H-Y	93	50
Ca-Y	78	40
Mg-Y	83	40
RE-Y	84	70

図5 各種Y型ゼオライトに対するNa₂Oの影響

3. ゼオライトを用いた工業触媒

表1に示したように現在ゼオライト触媒が最も多く用いられている工業プロセスは、石油の接触分解(FCC)である。ZSM-5を用いるプロセスについては、すでにMobil社によって多数発表されているので、ここではFCC触媒・水素化分解触媒用ゼオライトについて述べる。

1) FCC触媒

流動接触分解(FCC)は、灯軽油以上の重質油を分解しガソリン等の軽質油を得るプロセスで、石油精製において最も重要なプロセスの一つとされている。図6にプロセスの概要を示す。平均粒径60 μ の触媒はRiser Reactorで原料油を分解し、再生塔で燃焼再生され、Reactorに戻る循環をくり返す¹⁰⁾。

ゼオライトの優れた触媒活性が見出されてから、それまで用いられていた無定形シリカアルミナ触媒に代わり、ゼオライト触媒が広く用いられるよう

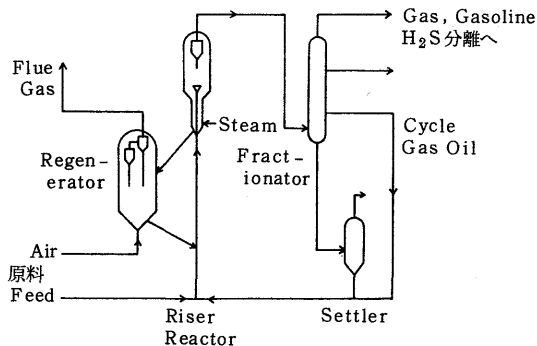


図6 FCCプロセスの概要図

になった。ゼオライト触媒の特徴は、高活性で、ガソリン選択性が高く、かつ耐熱性、耐メタル性に富むことである。

特に、近年原料油の重質化に伴って、FCC触媒におけるゼオライトの役割は、極めて高く評価されている。これらの詳細は、すでに報告されているので、今後問題となる重質油を処理するFCCを取り上げ、重質油中のメタルと触媒、特にゼオライトとの関係を述べる。

重質油中のメタル(Ni, V)は、触媒上に沈着し活性劣化の原因となる。特にバナジウムは、Y型ゼオライトと結合しゼオライト結晶を破壊する。このため、耐メタル性の高いFCC触媒の開発が重点的に進められている。

RE-Yにバナジウム及びニッケルを含浸させ、種々の雰囲気中で加熱処理した場合の結晶残存率を図7に示す¹¹⁾。ニッケルはあまり大きな影響を及ぼさないが、脱水素活性を増し水素発生量を増加させる。これに対して、バナジウムでは、図に示されるように、著しい構造破壊がみられる。バナジウムはゼオライトと共融化合物を作り、ゼオライト結晶を破壊すると言われている。しかし、一方、RE-YとH-Yでは、バナジウムとの反応が異なることも報告されている。図8は、H-YまたはRE-Yを含むFCC触媒にメタルを含浸させ、スチーミング処理した時のメタルの分散をX-ray M.A.で調べた結果である。RE-Yの場合には、バナジウムがRE-Y(LAで表示)の分布と一致しているが、H-Yの場合には、バナジウムが触媒上に均一に分散していることがわかる。このことはH-Yでは、バナジウム-ゼオライトの相互作用がRE-Yの場合に比べて小さいこ

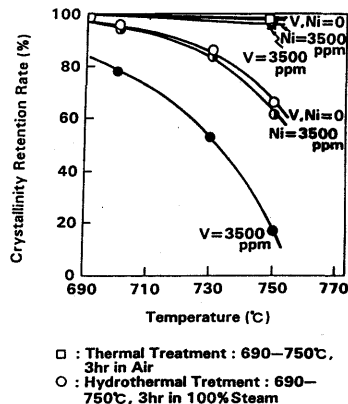


図7 RE-Yの水熱安定性に及ぼすメタル沈着の影響

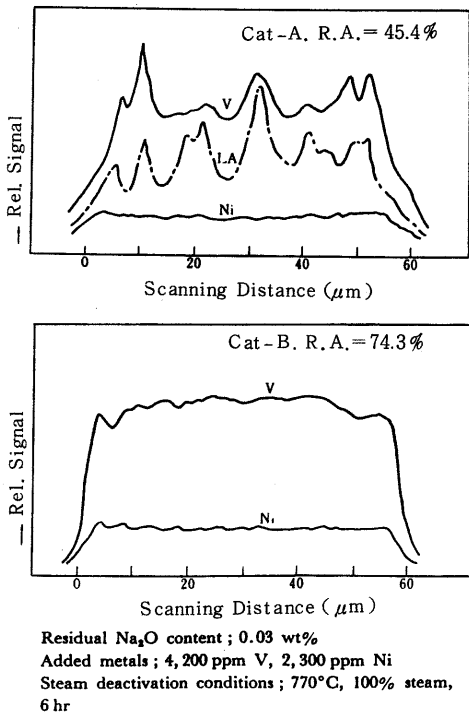


図8 RE-Y (CAT-A), H-Y (CAT-B) 触媒中のメタル分布

とを示す。また、メタル沈着による活性劣化(図中 R.A.(%) = Relative Activity で示してある)も H-Y の方が小さく、バナジウムによる結晶破壊が少ないことを示している¹²⁾。

バナジウムによるゼオライトの結晶破壊には Na も悪い影響を及ぼすので、FCC 触媒の Na をできるだけ少なくすることと共に、原料油中の Na, K 等も除去することが必要である。

2) 水素化分解触媒

水素化分解は、接触分解と並んで重質油の軽質化プロセスとして重要である。ZSM-5 を用いる Mobil 社の Dewaxing も選択水素化分解の一つである。水素化分解触媒は、無定形シリカアルミナのような固体酸に Mo あるいは W のような水素化能を有するメタルを含有させたものとゼオライト系触媒とに分けられる。その使用量は、MDDW を除いて自由圏では 2500 ton で、ゼオライト系触媒がその半分を占めるとみられる¹³⁾。

ゼオライト触媒の特徴は、表 5 に示すように、ガソリンの生成率が高く窒素被毒に強いことであるが、水添能が低いいため Pt あるいは Pd 担持 Y 型が用いられている。表 6 にシリカアルミナ触媒とゼオライ

表 5 水素化分解触媒としてのゼオライト

1. 無定形固体酸触媒との比較
 - (1) 酸量が多いため、分解活性が高い。
 - (2) ガソリン収率が高い。
2. 問題点
 - (1) 細孔による制限。
 - (2) 水素化能の検討。

FLEXIBILITY 大。

表 6 シリカアルミナとゼオライト触媒の分解活性

Cracking Rate Constant at 900°F
(2 min On-Stream Instantaneous Value)

reactant hydrocarbon	Si-Al	REHX	$k_{\text{REHX}}/k_{\text{SiAl}}$
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	60	1000	17
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_5$	140	2370	17
$\text{CH}_3(\text{S})\text{S}(\text{CH}_3)$	190	2420	13
$\text{S}(\text{S})\text{S}$	205	953	4.7
$\text{S}(\text{S})\text{S}$	210	513	2.4

T. Yan,
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, 22,
154-160

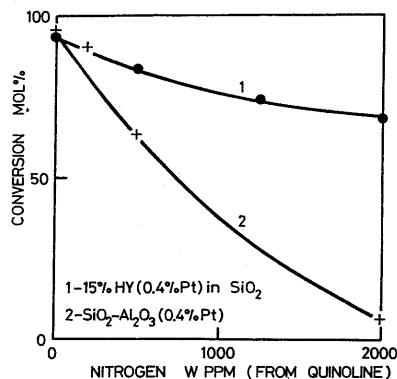


図9 水素化分解触媒におよぼす窒素の影響

ト触媒の分解活性を比較して示した¹⁴⁾。また、キノリンによる窒素被毒の分解活性に及ぼす影響を図9に示す。

近年、灯軽油等の中間留分の需要増加や原料油の重質化等、水素化分解に対する要求も多様化しているため、ゼオライト触媒と無定形触媒、あるいは、脱硫触媒との組み合わせ、またはゼオライト種・量の変更等が盛んに行なわれている。これらの成果は明らかではないが、各方面で新しいゼオライト触媒の開発が活発に進められているとみられる。

4. 今後の問題

ZSM-5を含めた高シリカゼオライトの工業的利用は、今後更に開発されると予想されているが、Y型ゼオライトについても、1) 細孔構造(Macro Pore)の制御、2) 結晶粒子径の制御、3) 固体酸制御、等のほかさらに、4) US-Yを含めたModification等多くの開発課題が残されており、新しい工業プロセス用触媒の開発が期待されている。

文 献

- 1) 例えば、原 伸宜・高橋 浩編，“ゼオライト—基礎と応用”講談社サイエンティフィク，(1975)。
- 2) F. N. Fagan, “Commercial Use of Mobil ZSM-5 Technology” at the 26th Annual Meeting of The Japan Petroleum Institute. (1983).
- 3) (株)ダイヤリサーチ，“ゼオライト触媒”(1984)他。
- 4) S. L. Meisel, “Zeolite Catalyzed Petroleum and Chemical Conversion Processing”(1982), ACS and Chem. Ind. Eng. Soc. of China Joint Meeting
- 5) P. B. Weisz, Presentation to Japan Petroleum Institute, May 9, (1983).
- 6) I. Wang et al., J. Catal., **60**, 140 (1979).
- 7) 高橋 浩，“水素化分解用ゼオライト触媒開発の基礎研究”(1982)。
- 8) 触媒化成技報Vol.1, No.1 (1983)。
- 9) Dutch Patent Appl. NOA 7904493
- 10) FCCプロセスおよび触媒については、例えば石油学会編“石油精製プロセス”(1979)参照。
- 11) 増田立男他，石油学会誌，Vol.26, No.1, 19 (1983)。
- 12) 増田立男他，石油学会誌，Vol.26, No.5, 344 (1983)。
- 13) Oxenham Tech. Assoc. Inc., “Hydrocracking Catalysts Markets and Technology”(1983)。
- 14) T. Yan, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1983, **22**, 154~160。

《お知らせ》

第11回 C₁ 触媒化学研究会 ゼオライト触媒—発展と展開

主 催 触媒学会C₁化学委員会、ゼオライト研究会
日 時 10月12日(金) 10:00~17:00
会 場 上智大学7号館特別会議室
(国鉄中央線、地下鉄丸の内線四ツ谷下車)

講 演

1. ゼオライト類似無機化合物の展望
(無機材研) 遠 藤 忠
2. ゼオライト触媒—最近の話題から
(東工大理) 八 嶋 建 明
3. 重質油研究とゼオライト
(丸善石油研究所) 俵 欣 也
4. 低級オレフィン合成とゼオライト
(化技研) 高 谷 晴 生

5. 新燃料油合成とゼオライト
(出光興産中研) 杉 本 道 雄
6. 軽質留分転換技術とゼオライト
(日揮衣浦研) 松 岡 誠 一
7. 総 括

参加費 主催学会会員 3,000円、学生会員 1,000円
非会員 5,000円(当日会場にて申し受けます)

連絡先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学理学部化学科 八嶋建明
電話(03)726-1111 内線2236

《トピックス》

ゼオライトの放射性廃液の処理への応用

東北大学名誉教授 菅野卓治

1. はじめに

原子炉を運転すると核燃料中の ^{235}U が核分裂を起して大きなエネルギーを発生するが、その結果として核燃料中に多くの核分裂生成物が発生する。その中には ^{85}Kr のような気体廃棄物や ^{129}I のようなきわめて半減期の長い核種、さらに ^{95}Zr – ^{95}Nb 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs や ^{106}Ru といったきわめて多くの種類の放射性核種が含まれている。また核分裂生成物の他に ^{238}U が中性子を吸収して生ずる Pu や Am などの超ウラン元素も生成している。この使用済核燃料を再処理すると、 ^{85}Kr や ^{129}I は溶解工程で排気系に気体として排出され、また ^{95}Zr – ^{95}Nb 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs や ^{106}Ru は少量の U 、 Pu や多くの超ウラン元素とともに、第一段の溶媒抽出系から高レベル廃液として排出される。この中には核分裂生成物の99%以上を含むため、その放射能は極めて高く、この安全な処理法の開発はきわめて重要な課題とされている。この高レベル廃液中に含まれる放射性核種のうち最も水に溶出しやすく、半減期の長い ^{137}Cs や ^{90}Sr を確実に水に溶けにくい固化体とすることが重要である。

原子炉の運転に関連して発生する種々の放射性廃棄物の処理にゼオライトを利用しようとする考え方がなされ、多くの研究がなされている。まず気体廃棄物中の ^{85}Kr については包蔵法と吸着法などが研究されている。包蔵法はソーダライトおよびA型ゼオライト中のソーダライトケージ(β -cage)の最大開口径が6員環の 2.2\AA であることと、 Kr の直径が 3.5\AA であることから、高温高压でソーダライトケージ中に押し込み、高压のまま常温に戻すことにより、 Kr をソーダライトケージ中に封入できることを利用した方法である。最近これらの方法は封入後ゼオライトを焼結することにより、 α -ケージ中の Kr も系外に出られなくなることを利用して包蔵量を増加させる方法も開発されている。また ^{129}I の処理には銀ゼオライトや銅や鉛を交換させたゼオライトの利用も研究された。

放射性廃液処理については、ゼオライトの秀れたイオン交換性を利用した処理法の開発がなされており、1979年に発生した米国スリーマイル島第2原子炉の事故処理として、多量の ^{137}Cs 、 ^{90}Sr を含む水をシャバサイトとA型ゼオライトの混合系を用いて処理している。

我々の研究室でも昭和48年からゼオライトを高レベル廃液の処理に利用する研究を進めてきたが、ここにその大略を紹介したい。

2. ゼオライトのイオン交換性

2.1 各種イオンの交換^{1,2)}

Na型およびH型ゼオライトへの各種イオンの分配係数と溶液の平衡pHとの関係の一部を図1および図2に示す。ここでSMは合成モルデナイトを示す。ゼオライトA、XおよびYのNa型ではセシウムを除く多くの元素はpH 6~8付近に極大をもつ分配曲線を示す。pHの低い範囲での分配係数の低下は水素イオンとの競合反応によるものと考えられ、また高いpH範囲での分配係数の低下はおもに加水分解によるものと考えられる。しかしCsだけは別の傾向を示した。合成モルデナイトのNa型および水素型では低pH範囲でCs以外の元素の分配係数が大きく低下するのに対して、Csの分配係数は低いpH範囲でも大きな値を示し、他のイオンとの分配係数との間に大きな差が生ずる。この傾向はH型モルデナイトで特に大きく、天然モルデナイトの場合も同様な性質を示した。この性質を利用すると、高レベル廃液からCsのみを交換分離することも可能と考えられる。

2.2 CsおよびSrの選択性³⁾

ゼオライトのイオン交換におけるNaに対するCsの選択性はイオン交換等温線から求められるが、A型およびX型ゼオライトの場合にはCsに選択的な交換サイトとNaに選択的な交換サイトが存在する。いまCsに選択的なサイトについて選択係数とゼオライト中のCsのモル分率の関係を図に示すと図3

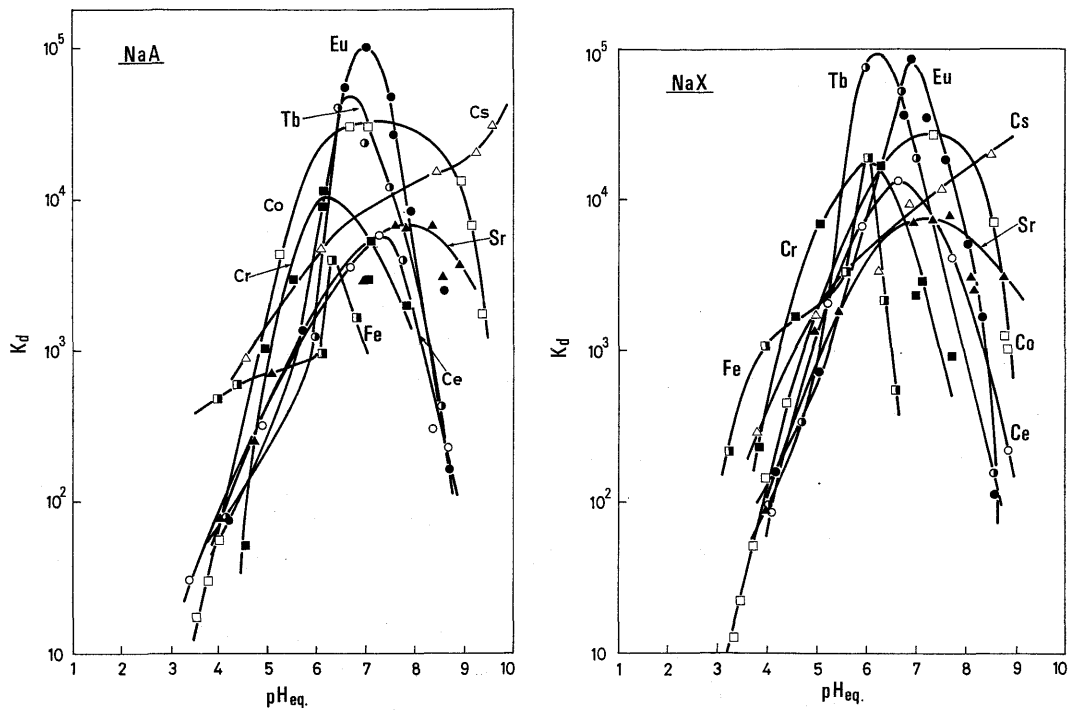


図1 A型およびX型ゼオライトのイオン交換曲線

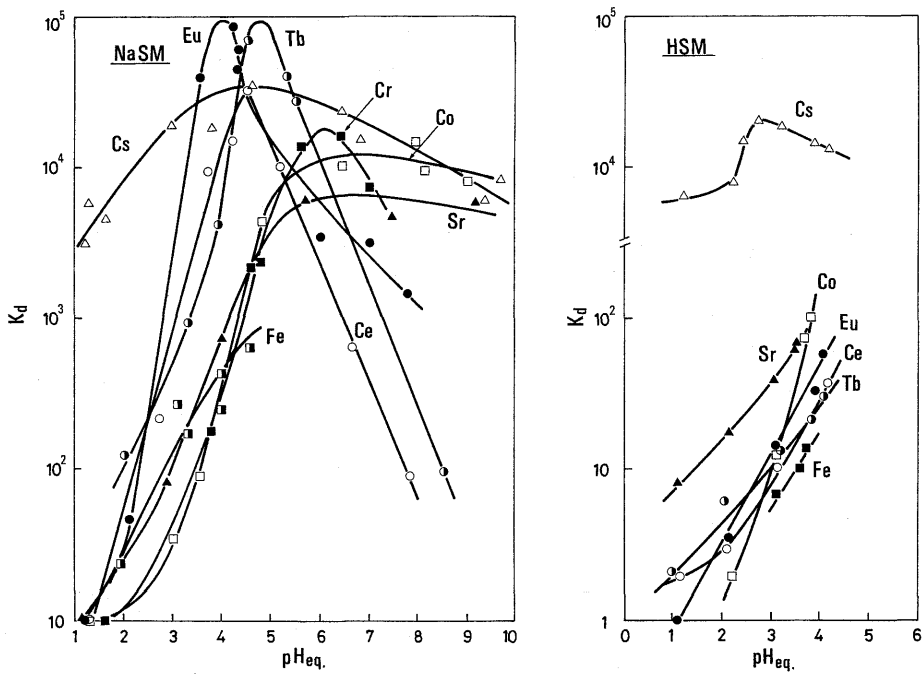


図2 Na型およびH型合成モルデナイト(SM)のイオン交換曲線

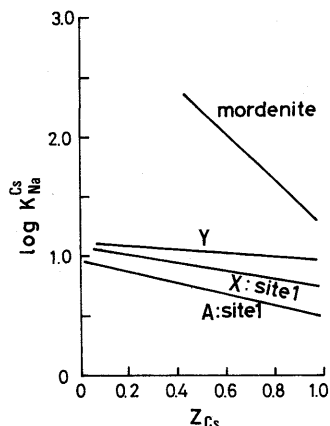


図3 Csの選択性

のようになる。この図から見られるようにCsに対して最も選択性の大きいゼオライトはモルデナイトであって、Cs交換の初期において1000以上の高い選択性を示す。これに対してA, X, Yは10程度の選択係数しか示さない。このようにCsに対する選択性の順序はモルデナイト \gg Y $>$ X $>$ Aとなる。これに対してNa型ゼオライトのSr交換における選択性の順序は全く逆で、A $>$ X $>$ Y $>$ モルデナイトの順になる^{4,5)}。

2.3 CsおよびSrのイオン交換容量

合成ゼオライトに対するCsおよびSrのイオン交

表1 CsおよびSrの交換容量

ゼオライト	Cs		Sr	
	E_{Cs}	E_{Cs}/E_{Na}	E_{Sr}	E_{Sr}/E_{Na}
A	178	0.32	510	0.93
X	185	0.39	470	1.0
Y	185	0.50	290	0.78
Mordenite	196	0.85	218	0.94

E_{Cs} , E_{Sr} , E_{Na} ; それぞれCs, Sr, Naに対するイオン交換容量(meq/100 g)

換容量を表1に示す。A, X, Y型ではイオンふるい効果のため、Csは一部のNaとしか交換しないのに対し、モルデナイトでは大部分のNaと交換できるため、見かけ上Csの交換容量が最も大きい。

3. ゼオライトの加熱変化⁶⁾

各種Na型ゼオライトおよびこれにCsまたはSrを飽和したものを加熱した時の変化を知っておくことは、¹³⁷Csと⁹⁰Srの固定化の基礎を明らかにするうえで重要である。それゆえこれらゼオライトの構造変化を示差熱分析とX線回折によって検討し、その結果を表2に示す。この結果に見られるように、A, XおよびY型にCsを飽和したものを1000℃以上に加熱するとPolluciteが生成するが、合成モルデナイトの場合には1200℃以上に加熱するとセシウムアルミノケイ酸塩の一つであるCsAlSi₅O₁₂が

表2 ゼオライトの加熱変化

Cation Zeolite	Na	Cs	Sr
A	900° > 1000° Carn. + → Neph. Neph.	900° > 1000° Neph. Carn. + Pol.	800° 900-1000° > 1100° Am. Hex. Tric.
X	850° > 1000° Am. → Neph.	800-900° > 1000° Am. → Pol.	800-900° 1000° > 1100° Am. → Hex. → Tric.
Y	> 800° Am.	1000° > 1100° Am. → Pol.	900° 1000° 1100° 1200° Am. → ? → Am. → Tric.
SM	> 900° Am.	1100° > 1200° Am. → R.	1000-1200° > 1300° Tric. + C. + Q. → C.
NM	> 1000° Am.	> 1000° Am.	> 1000° Am.
CP	> 1000° Am.	> 1000° Am.	> 1000° Am.

Am.: Amorphous, Carn.: Carnegieite (NaAlSiO₄),
Neph.: Nepheline (NaAlSiO₄), Pol.: Pollucite (CsAlSi₂O₆),
Hex.: Hexagonal (SrAl₂Si₂O₈), Tric.: Triclinic (SrAl₂Si₂O₈),
R.: CsAlSi₅O₁₂, C.: Cristobalite, Q.: α-Quartz

できる。Srの場合にはA、XおよびY型では最終的にはTriclinicの $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ が生成するが、合成モルデナイトでは1000～1200℃でTriclinicの $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、クリストバライトおよび α -quartzの混合物が生成し、さらに、1300℃になるとクリストバライトのみが残る。天然モルデナイトではこれに対してCsの場合もSrの場合もアモルファスになるだけで結晶化は見られなかった。これは天然モルデナイトに混在している粘土鉱物などによるものと思われる。クリノプチロライトの場合も同様である。

4. 焼成固化体からのCsとSrの浸出^{7,8)}

CsあるいはSrを飽和したゼオライトを高温に加熱すると、ゼオライトの種類によってそれらのアルミノケイ酸塩に変化するものと、ゼオライト構造がつぶれて単にアモルファスになるだけのものがあることが知られたが、このような現象によってCsあるいはSrの水への浸出性がどのように変化するかは興味のあるところである。このような焼成固化体からの水への浸出性について検討した結果を表3と表4に示す。ここで浸出率は次のように表す。

$$\text{浸出率 (g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}) = \frac{\text{試料中の初期量} \times \text{時間}}{\frac{\text{試料の表面積}}{\text{試料の重量}}}$$

Csを飽和したゼオライトの焼成体からの水への浸出性は、CsAおよびCsXでは900～1000℃の間でCsの浸出量が急激に減少するのが見られる。1100℃で3時間焼いたCsA、CsX、CsYからのCsの浸出率は表3に示したように $1.3 \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ で、Polluciteからの浸出率($2.9 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$)とよく一致した。天然モルデナイトの場合には800～1200℃の間ではほぼ直線的に浸出率が減少しており、Cs原子を包むアルミノケイ酸塩層が温度の上昇につれて緻密になるものと考えられる。1100℃で焼成したCsSMからの浸出率はCsAなどの数倍の値を与えるが、1200℃で焼くと表4のように $2.3 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 以下となりさらに1桁小さくなる。

5. 焼成時におけるCsの揮発⁹⁾

Csを含む化合物を高温に加熱するとCsが揮発することはよく知られている。たとえばガラス固化体

表3 固化体からのCsおよびSrの浸出率
(1100℃, 3時間焼成)

ゼオライト	Cs/g cm ⁻² day ⁻¹		Sr/g cm ⁻² day ⁻¹	
	純 水	海 水*	純 水	海 水*
A	2.5×10^{-8}	1.2×10^{-7}	$< 2.6 \times 10^{-10}$	1.8×10^{-8}
X	1.7×10^{-8}	6.0×10^{-8}	$< 2.6 \times 10^{-10}$	1.8×10^{-8}
Y	1.3×10^{-8}	1.1×10^{-7}	2.8×10^{-9}	9.7×10^{-9}
Mordenite	7.4×10^{-8}	8.5×10^{-8}	5.0×10^{-9}	1.6×10^{-8}

* 海水は人工海水を使用

表4 天然ゼオライト焼成固化体からのCsの浸出率(1200℃, 3時間焼成)
(g cm⁻² day⁻¹)

ゼオライト	純 水	海 水*
Clinoptilolite A	$< 3.2 \times 10^{-9}$	1.5×10^{-8}
Clinoptilolite B	$< 3.8 \times 10^{-9}$	1.3×10^{-8}
Mordenite	$< 2.3 \times 10^{-9}$	1.1×10^{-8}

* 海水は人工海水を使用

の開発初期には、熔融時に数%から特に多い時には数十%ものCsが揮発するといわれていたが、最近添加物の開発によってその揮発を抑えられるようになった。このようにCsを含む物質も高温に加熱する場合には、Csの揮発について十分検討しておくことが必要である。

Cs型ゼオライトを種々の温度で加熱した時には800℃まではCsはほとんど揮発しないが、これを越えると温度の上昇とともにCsの揮発量も増大する。揮発率はゼオライトの種類によってかなり異なり、X型ゼオライトの場合に特に多く、クリノプチロライト、モルデナイト、A型ゼオライトで小さい。1200℃で加熱した場合にはCsが揮発するのは最初の約40分間であって、その後は揮発しない。これ

表5 ゼオライトからのCsの揮発
(焼成条件: 1200℃, 3時間)

ゼオライト	空気中(%)	Ar中(%)
CsA	4.1×10^{-2}	2.9×10^{-2}
CsX	2.0×10^{-1}	8.8×10^{-2}
CsY	1.0×10^{-1}	8.4×10^{-2}
CsSM	7.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}
CsNM	3.4×10^{-2}	4.4×10^{-3}
CsCP	2.4×10^{-2}	5.2×10^{-3}

$$\text{揮発率(\%)} = \frac{\text{Cs 揮発量}}{\text{ゼオライト中のCs量}} \times 100$$

はこの時間でゼオライト構造がつぶれ、孔路がふさがれるためと考えられる。また揮発するCsの化学種は質量分析器によってCs₂Oであることが確かめられた。実験の結果表5に示したように空気中で加熱した場合よりアルゴン気流中の方が揮発量が減少する。しかし全体としてゼオライトからのCsの揮発量はきわめて小さい。

6. おわりに

以上述べたように、ゼオライトはきわめて秀れた無機イオン交換体であり、その焼成体からのCsの浸出性もきわめて小さく、熱にも安定である。このようにゼオライトは放射性廃液の処理だけでなく、一般の廃棄物の処理にも有効に用いられる可能性を

もつものと考えられる。

引用文献

- 1) 三村, 菅野, 東北大選研彙報, **34**, 58 (1978).
- 2) 三村, 菅野, 東北大選研彙報, **34**, 85 (1978).
- 3) 大谷, 東北大学工学部修士論文 (1977).
- 4) F. Wolf, et al., *Chem. Tech.* (Leipzig), **23**, 273 (1971).
- 5) H. S. Sherry, et al., *J. Phys. Chem.*, **71**, 1457 (1967).
- 6) 菅野, 三村, 北村, 原子力誌, **18**, 518 (1976).
- 7) 菅野, 三村, 原子力誌, **19**, 113 (1977).
- 8) 三村, 菅野, 原子力誌, **24**, 228 (1982).
- 9) 三村, 菅野, 原子力誌, **20**, 282 (1978).

《レポート》

第6回触媒調製研究懇談会

水熱合成の化学とその触媒調製への応用

新山 浩雄, 難波 征太郎

題記研究懇談会は本年6月22日東京工業大学(大岡山キャンパス)において、触媒学会触媒調製委員会およびゼオライト研究会の共催でおこなわれた。

当日の参加者は約90名という盛況で、主としてゼオライトを対象とする水熱合成技術への関心の高まりをうかがわせた。3件の講演(I-1~3)と4件の研究発表(II-1~5)が行なわれ活発な討論が交された。以下にその概要を記す。

I-1 水熱合成のイロハー わかりやすい実験技術一

(東工大・工) 後藤誠史氏

水熱合成の実験技術を具体例を挙げながらわかりやすく解説していただいた。オートクレーブはなぜ必要か、その型、材質とそれらを実際に操作する時の注意など、水熱合成をこれから試みてみようという人達に指針を与えるものであった。

I-2 水熱合成の化学

(阪大・産研) 上田 智氏

前半は各種水熱合成の例を紹介すると共にオート

クレーブの選び方、水熱合成における実験上のノウハウなどをわかりやすく解説された。後半は講演者自身のゼオライト合成に関する研究を紹介すると共にその合成反応機構について明解な解説がなされた。

I-3 ゼオライトさがしーメタノール転化による低級オレフィン合成用触媒

(宇部興産・中研) 神徳泰彦氏

メタノールを選択的に低級オレフィンに転化させる触媒として各種ペンタシル型ゼオライトを合成しそれらのキャラクターゼーションおよび活性、選択性の測定を行なった。ゼオライト結晶の表層酸点を少なくすると選択性が向上する。またそのような特性を実現させる手法として、あるゼオライトを核とし、その表層に他のゼオライトの結晶を成長させる技術について述べられた。

II-1 クリソタイル化合物の合成とその触媒作用

(東工大・工) 渡辺秀樹, 菊地直見

鈴木貞勝, 小野嘉夫

ニッケル, マグネシウムのクリソタイル化合物を

種々の水熱合成条件下で調製し、その調製条件と生成物の構造との関係およびIPAの脱水反応、エチレンの水素化反応に対する触媒能との関係について検討した。

Ⅱ-3 形状選択性ゼオライトの迅速合成法について

(京大・工) 乾 智行

添加有機アミンの種類、pH、温度、種結晶の投入法など種々の水熱合成の操作因子がゼオライト結晶の成長に与える影響をしらべた。数時間程度の合成時間でも秀れた触媒能を発揮するゼオライトが合成できることを示した。構造的にはこれはオフレイタイトにエリオナイトが複合したものと思われる。なお対象とした反応はメタノールから低級オレフィンの合成である。

Ⅱ-4 メタノールからのオレフィン合成用 ZSM-5 触媒の調製

(早大・理工) 菊地英一

ZSM-5 合成法として特許記載の方法の内いくつか(Si, Alの出発原料, アミン量など)を改良し、

より短い調製時間で秀れた触媒機能のものが得られることを示した。

Ⅱ-5 高シリカゼオライトの合成とその物性

(出光・中研) 杉本道雄

ZSM-5に類似の特性をもち、かつ新しいゼオライトを調製する目的で、水熱合成条件(温度、陽イオンの種類、反応物の前処理法、pH、添加物の有無、熟成条件、攪拌の有無など)と得られるゼオライト結晶型の関係を系統的に検討した。得られたゼオライトの一つISI-1についてX線回折、IR電顕等でキャラクターゼーションを行なった。ZSM-5に類似であるもののいくつかの異なった特性も見出された。

なお発表予定であった「 $ALPO_4-5$ の合成について」は都合により中止された。

討論は具体的な実験手法から“ZSM系触媒を越えるにはどうしたらよいか”といった将来展望まで多岐にわたって行なわれた。水熱合成という一つの手法に対しても色々な興味のもち方があることを教えられた研究会であった。

《最近のニュースから》

モンテジソン、ゼオライトを生産開始

Europa Chemie, April 5, p. 159, 1984

Ausidet (伊)の合成ゼオライトプラント(年産20,000トン)が稼動した。このプラントは古い燐酸プラントを転換したものである。イタリア国内の新らしい規制に従って、今年の1月3日から洗剤中のリン酸塩の許容含有量はそれまでの6.5%から5%になっている。

デグッサが台湾でフィラー生産を拡大

United Silica Industrial はシリカプラントを33%増強し、16,000トン(24,000トン含み)とする。プラントはTa Yuan 工業公園にある。シリカは強化ラバーソール用に作られている。同社はA型ゼオライトの10,000トン/年プラントもスタートさせることにしている。デグッサ(西独)が過半数の株式を保

有している。

シナネンニューセラミック、ゼオライトへ参入

化学工業日報, 6月20日

シナネンニューセラミック社は8月から合成ゼオライトの製造を開始する。生産量は当面数百トン程度であり、これをベースとする装置販売も計画中である。

天然ゼオライトの利用

Chemistry & Industry, April 2, p. 241-244, 1984

世界の天然ゼオライトの産状、工業利用、特性、消費統計について述べ、末尾に健康に対する危険の可能性に触れている。

《文献紹介》

シリカライトによるエタノール及び水蒸気の吸着
Adsorption of Ethanol and Water Vapors by Silicalite.

S. M. Klein and W. H. Abraham, *AIChE Symp. Ser.* 230, 79, 53 (1983)

シリカライトにおけるエタノール、水、及びこれらの混合蒸気の吸着平衡測定が行なわれ、データがLangmuir 混合モデルで適切に表わされた。シリカライトはエタノール・水混合蒸気からエタノールを高度に選択吸着する。60℃と25℃におけるモル選択性はそれぞれ14と35と見積られた。更に水溶液中のエタノール吸着を吸着平衡から推算し、液相吸着実験結果との良好な一致をみた。25℃のビール(アルコール濃度10%)からのエタノール吸着で吸着相側アルコール濃度は98%と推算された。

(竹林)

モルデナイトにおける酸素、窒素、アルゴンの高圧吸着平衡

High Pressure Oxygen, Nitrogen and Argon Adsorption in Mordenites.

D. T. Hayhurst and J. C. Lee, *AIChE Symp. Ser.*, 230, 79, 67 (1983)

3種類のモルデナイトについてO₂, N₂, Arの吸着等温線が308°K~338°K, 120気圧までの範囲で測定された。測定には温度、圧力及び質量を連続的に監視出来る高性能高圧天秤が用いられた。得られたデータはDubinin-Astakhov吸着モデルと極めて良好に一致した。非極性ガスのO₂とArは3種のモルデナイト全部と、またN₂はNa-モルデナイトと普遍的な相関が見出された。Ca-モルデナイトに対するN₂の良好な相関には、モデルの吸着ポテンシャル式に更に付加的な項が必要であった。これはN₂のもつ小さな、しかし無視出来ない四重極子モーメントによる。全体として、これら3種類(アラスカ産天然モルデナイト、ゼオハープ502、ゼオロン900Na)のモルデナイトといくつかの異なったガス種との吸着平衡についてDubinin-Astakhovモデルの広い応用性が認められる。

(竹林)

ガロシリケートとアルモゲルマネートゼオライトの合成およびアルコール脱水反応におけるこれらの活性についての研究

Synthesis of gallosilicate and alumogermanate zeolites and investigation of their activity in the reaction of alcohol dehydration.

Z. G. Zulfugarov, A. S. Suleimanov and Ch. R. Samedov, "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", ed by P. A. Jacobs et al., Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 18, 167 (1984).

XおよびZBK(ZSMタイプ)類似のガロシリケートとアルモゲルマネートを直接合成した。AlとSiはそれぞれGaとGeに完全に置換されていた。これらのゼオライトを用い、アルコール類の転化を行なった。アルミノシリケートに較べ、ガロシリケートを触媒に用いると芳香族への選択性が増加した。

(難波)

H-ZSM-5 ゼオライトによる直鎖ブテン類のプロピレンへの転化：反応パラメーターおよびゼオライトの形態の触媒活性に及ぼす影響

Conversion of linear butenes to propylene on H-ZSM-5 zeolites: Effect of reaction parameters and zeolite morphology on catalytic activity.

F. Colombo and G. De Alberti, "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", ed by P. A. Jacobs et al., Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 18, 233 (1984).

H-ZSM-5によるn-ブテンの転化を高温、高空間速度で行なった。823K, WHSV 50 h⁻¹において、n-ブテンの転化率80%, プロピレンへの選択率40%という結果を得た。また、結晶が小さく球状をしたゼオライト程活性の経時的低下が小さかった。

(難波)

酸性アルミノケイ酸塩の活性点

The active site of acidic aluminosilicate catalysts.

W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature*, 309, 589 (1984)

ZSM-5ゼオライトを酸触媒として用いることにより、個々のプロトンサイトの性質ならびに反応挙動を明らかにすることができる。4面体配位のアルミニウム原子が高活性の原因であり、百万分の一以下の含有量でも有効である。炭化水素の反応におけるターンオーバー数は通常の酵素反応のターンオー

バー数に匹敵する。ZSM-5の活性はアルミニウムの含有量が極めて小さくとも発現するから、アルミニウムの量を完全に規定しないと、活性の要因を他の物質や物性に帰してしまうという間違いを犯す危険性がある。(小野)

ZSM-5による水溶液からのアルコールの吸着

Adsorption of alcohols from aqueous solution by ZSM-5.

N. B. Milestone and D. M. Bibby, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34A, 73 (1983)

水溶液からのアルコールのZSM-5への吸着の吸着等温線を測定した。メタノールとエタノールについては、ゼオライトのアルミニウム含量が増加すると吸着量が増大するが、*n*-ブタノールでは吸着量はアルミニウム含量の増加により減少する。アルコールの吸着量はカチオンの種類に依存する。アルカリ金属カチオンの場合には、アルコールの吸着量はイオンの大きさが大きくなると減少する。この効果はCs⁺の場合に特に顕著である。吸着アルコールの脱離を熱重量分析法および質量分析法により検討したところ、吸着アルコールの一部は、触媒的分解が起こる温度(約250℃)までゼオライト中に保存されることが分かった。この点は、アルコールの濃縮を工業的に行なう際には問題となろう。(小野)

Y型ゼオライト中のアルカリ金属クラスター、調製、性質、反応

Alkalimetall-Cluster im Zeolith Y. Darstellung, Eigenschaften, Reactionen.

U. Westphal and G. Geismar, *Z. anorg. allg. Chem.* 508, 165 (1984)

アルカリ金属A(Li, Na, K, Rh, Cs)とゼオライト中のカチオンB(アルカリ, アルカリ土類, 希土類)との反応により, アルカリ金属クラスター(AB₉⁸⁺)が合成される。合成されたクラスターの性質を電子スペクトル法, 一酸化炭素, 二酸化炭素, 有機ハロゲン化物による酸化, 気体分子および極性分子の吸着により調べた。クラスターはアルカリ金属自体よりも反応性は低く, 酸化還元電位はアルカリ金属の種類に依存する。アンモニアとの反応では溶媒和電子を生ずるが, これはスーパーケージ中で240 Kまで安定である。(小野)

四塩化ケイ素による脱アルミニウムにより得られるSi/Al比の異なる各種Y型ゼオライトの性質—アルミニウムおよびヒドロキシル基の分布とエタノールとの相互作用

Properties of Y-type zeolites with various silicon/aluminium ratios obtained by dealumination with silicon tetrachloride — Distribution of aluminium and hydroxyl groups and interaction with ethanol.

L. Kubelková, V. Seidi, J. Nováková, S. Bednářová, and P. Jiru, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 80, 1367 (1984)

NaY(Si/Al=2.5)をSiCl₄を用いて脱アルミニウム処理して得たY型ゼオライト(Si/Al=3.4~20)の特性をX線回折法, 吸着, 赤外吸収法により調べた。脱アルミニウムゼオライトは良好な結晶性を示す。結晶格子から放出されたアルミニウムは, ゼオライトの空洞中あるいは無定形相に存在して, 強い電子受容性のサイトとなる。吸着エタノールの昇温脱離による生成物の分析から, 脱アルミニウム処理が触媒活性に及ぼす影響を明らかにした。

(小野)

《最近の特許から》

- 59-16832: 複合ゼオライト及びそれを触媒として用いる炭化水素の製造方法 (工業技術院長)
- 59-16833: 低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長)
- 59-24791: 低流動点石油製品の製造方法 (東亜燃料)
- 59-46137: 合成ガスから炭化水素を製造するために用いる触媒組成物, その製造方法及びその使用方法 (ザ・ブリテイッシュ・ペトロリウム)
- 59-47294: 炭化水素装入原料の品質改善方法及び触媒組成物 (モービルオイル コーポレーション)
減圧軽油を水素化触媒で処理した後, 超安定ゼオライト, ZSM-5型結晶質ゼオライト及び水素化成分からなる触媒と接触させ, 水素化分解と脱ロウを行ない流動点の低下した生成物を回収する。
- 59-73420: 結晶性ガロシリケート, その製造法および触媒としての用途 (ザ・ブリテイッシュ・ペトロリウム)
- 59-73423: ゼオライトの合成方法 (東洋曹達)
- 59-80333: 改質用の改良ゼオライトL触媒 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 59-83926: 金属含浸結晶性アルミノシリケート (モービルオイル コーポレーション)
- 59-83928: 吸蔵されたマルチメタライトを含有するゼオライトの製造方法及びその生成物 (モービルオイル コーポレーション)
アンモニア溶媒中に溶解したマルチメタライト前駆体をゼオライトに含浸し, 乾燥して溶媒を除去し, か焼して吸蔵されたマルチメタライトを含有するゼオライトを得る。このゼオライトは炭化水素の変換反応に用いられ, 分解活性は吸蔵されたマルチメタライトの組成により変わる。
- 59-58047: 塩素含有重合体用粒状安定剤及びその製法 (水澤化学)
- 59-58098: 水性, ビルダー入り液体洗剤組成物 (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ)
- 59-59287: 希釈水溶液から重金属イオンを除去するためのチオレート含有剤および除去方法 (ジュート・ヒエミー・アクチングゼゼルシャフト)
- 59-59793: 粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 59-59794: 柔軟化洗浄剤組成物 (ライオン)
- 59-59797: 柔軟化洗浄剤組成物 (ライオン)
- 59-62347: キシレン異性化用触媒及びその製法 (東レ)
- 59-62348: アミン修飾高シリカゼオライト触媒の製法 (昭和石油・武上善信)
- 59-62349: 高シリカゼオライト触媒の製法 (昭和石油・武上善信)
- 59-62691: テルペン系化合物の芳香族化法 (本田技研工業・アジア石油)
- 59-62694: ガソリン製造法
- 59-62700: 洗剤組成物 (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ)
- 59-64510: アルゴンガスの精製法 (東洋曹達工業)
- 59-64519: 結晶性シリカ多形体を被覆する方法 (イー・アイ・デュ・ボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー)
- 59-64520: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造法 (東レ)
- 59-64521: フォージャサイト型ゼオライトの製造法 (東洋曹達工業)
- 59-64522: ゼオライト懸濁液の処理装置および方法 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)
- 59-64693: コークス選択性触媒による常圧蒸留残油および残油の接触的改質 (アシュランド・オイル・インコーポレーテッド)
- 59-64694: 結晶ゼオライトから作成した極めて低い結晶度の触媒を使用する含ワックス炭化水素の接触脱ワックス/流動点降下 (エクソン)
- 59-65027: キシレン類の異性化方法 (モービルオイル)
- 59-67245: 高度不飽和脂肪酸エステルの濃縮分離方法 (日本油脂)
- 59-68400: 洗浄剤組成物 (花王石鹼)
- 59-69128: 空気乾燥装置 (東京芝浦電気)
- 59-69419: フェリエライト型ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 59-69420: 新規なゼオライト及びその合成方法 (東洋曹達工業)
- 59-69421: 複合ゼオライトおよびそれを触媒とする炭化水素の製造方法 (工業技術院長)
- 59-70630: オレフィンの水和方法 (東洋曹達工業)
- 59-70631: オレフィンの水和によるアルコールの製造方法 (東洋曹達工業)
- 59-71305: エチレン系ポリマーの製造方法 (旭化)

成工業)

- 59-71390: 重質残油供給物脱金属脱炭素法 (アシ
ュランド・オイル・インコーポレーテッド)
- 59-73029: 真空スイング吸着プロセスを制御する
方法および装置 (エアプロダクツ)
- 59-73420: 結晶性ガロシリケート, その製造法お
よび触媒としての用途 (ザ・ブリテイッシュ・ペ
トロリウム)
- 59-73421: L型ゼオライトの製造方法 (東洋曹達
工業)
- 59-73422: ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 59-73423: ゼオライトの合成方法 (東洋曹達工業)
- 59-73424: モルデナイト型ゼオライトの製造方法
(東洋曹達工業)
- 59-73425: 結晶性アルミノシリケートの製造方法
(旭化成工業)
- 59-73426: 結晶性アルミノケイ酸塩の改良製法
(ザ・ブリテイッシュ・ペトロリウム)
- 59-73427: 新規なゼオライト及びその製造方法
(新燃料油開発技術研究組合)
- 59-73428: 新規な結晶性シリケートおよびその製
法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 59-75984: アルカノールをエチレン及びガソリン
に変換する方法 (モービルオイル)
- 59-76502: 流体分集装置 (旭化成工業)
- 59-76503: 改良型流体分集装置 (旭化成工業)
- 59-76521: 除湿機 (東邦瓦斯)
- 59-76545: イソ-C₄化合物に富む炭化水素生成物
へのメタノール, ジメチルエーテル, およびそれ
らの混合物の接触転化ならびにそのための新規な
触媒 (シリカライト) (サミット・インダストリアル)
- 59-78127¹/₂: ゼオライト吸着剤を用いるメタキシレ
ン含有供給物流からのエチルベンゼンの分離方法
(エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 59-78921: 合成結晶性アルミノシリケートゼオラ
イトの製法 (高橋 浩)
- 59-78922: 結晶性ゼオライト物質およびその製造
方法 (インペリアル・ケミカル・インダストリー
ズ・ピーエルシー)
- 59-78923¹/₂: ゼオライト (モービルオイル)
- 59-78928: ジルコニア粉体の製造法 (日本化学陶
業)
- 59-78950: ゼオライト触媒の製造方法 (鈴木秀雄)
- 59-80306¹/₂: 高効率連続分離法 (ユーオーピー・イ
ンコーポレーテッド)
- 59-80333¹/₂: 改質用の改良ゼオライトL触媒 (エク
ソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 59-80334¹/₂: 改良水素脱ロウ触媒及びその方法 (モ
ービルオイル)
- 59-80477: 改良された艶出組成物 (ユニオン・カ
ーバイド)
- 59-80489: 粉末状ゼオライト触媒を使用する接触
クラッキング方法 (モービルオイル)
- 59-80490: オレフィン類を留出物および/または
潤滑油生成物に転化する方法 (モービルオイル)
- 59-80491¹/₂: ロウ質原油から高品質潤滑基油の製法
(モービルオイル)
- 59-85726: 乾燥剤入カプセル (興梠実男)

《国際会議から》

International Symposium on Zeolites

1984年9月3日—8日 Portorose, Yugoslavia
プログラム

MONDAY, September 3rd

SECTION A: SYNTHESIS

MAIN AUDITORIUM

Chairpersons: S. P. ZHDANOV
B. DRŽAJ

11.30–13.30 PLENARY LECTURES

R. M. BARRER (presented by
D. E. W. VAUGHAN);
Synthesis of zeolites

E. M. FLANIGEN: Aluminophosphate molecular sieves

XU RUREN: The synthesis of metallo-ZSM-5 and of borosilicate zeolites

15.30–19.00 LECTURES

A. NASTRO, C. COLELLA, R. AIELLO:
Synthesis of ZSM-5 zeolites in the system
(Na,K)₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O

J. M. BERAK, R. MOSTOWICZ: Crystallization of ZSM-5 type zeolites from reaction mixtures free of organic cations

DAI YIYUN: Synthesis of ZSM-5 high silica zeolite in C₂DN–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system

Z. GAVELICA, M. CAVEZBIERMAN, P. BODART, A. GOURGUE, J. B. NAGY: Combined use of physicochemical techniques in elucidating the nature and structure of high silica zeolites synthesized in presence of (poly)alkyl mono- and diamines

FENG SHOUHUA, LI SHOUGUI, XU RUREN: Crystallization of M-Si-ZSM-5-type zeolites

R. MOSTOWICZ, J. M. BERAK: Factors influencing the crystal morphology of ZSM-5 type zeolites

TU KUNGANG, XU RUREN: The influence of alkali metal cations on the formation of silicalite in NH₄OH-TBAOH system

SATORU UEDA, MITSUHIRO NISHIMURA, MITSUE KOIZUMI: Synthesis of offretite-erionite type zeolite from solution phase

WANG XINGQIAO, XU RUREN: The transformation between erionite and offretite in T-type zeolite

G. V. TSITSISHVILI, A. I. KRUPENNIKOVA:
The influence of additives on zeolite formation in model aluminosilicagel

TUESDAY, September 4th

SECTION A: SYNTHESIS

8.00–9.20 PLENARY LECTURES

S. P. ZHDANOV: Kinetics and mechanism of zeolite crystallization

W. WIEKER: On the reaction mechanisms of the formation of molecular sieves and other aluminosilicates

9.50–12.20 LECTURES

Z. GABELICA, N. DEWAELE, P. BODART, J. B. NAGY: Factors influencing the hydrothermal synthesis of faujasite Y

M. K. TANNOS, M. F. ABADIR, M. HELMY, F. H. KHALIL: Optimization of faujasite synthesis using the factorial design technique

MA SHUJIE, LI LIANSHENG, XU RUREN, YIE ZHAOHUI: The mechanism of transformation of NaY into NaP type zeolite

E. DRAG, A. MIECZNIKOWSKI, F. ABO-LEMON: The synthesis of the A, X and Y zeolites from the clay minerals

H. STRACK: Governing the particle size of zeolite A

R. SREJIĆ, Z. MARIČIĆ, B. ADNADJEVIĆ, D. VUČELIĆ: NMR study of the crystallization of zeolite NaA

B. SUBOTIĆ, A. GRAOVAC: Kinetic analysis of autocatalytic nucleation during crystallization of zeolites

J. L. GUTH, P. CAULLET: Model for the computation of the species concentrations in silicate and aluminate aqueous solutions

E. F. VANSANT, G. PEETERS, A. THIJS, I. VERHAERT: Pore size engineering in zeolites

T. BEIN, F. SCHMIDT, P. A. JACOBS: Preparation of iron (0) model catalysts with iron clusters of sub-nm dimensions by decomposition of Y-zeolite adsorbed iron pentacarbonyl

SECTION B: STRUCTURE DETERMINATION

12.50–14.10 PLENARY LECTURES

W. M. MEIER: Zeolite structure: Some common misconceptions and pitfalls

G. T. KOKOTAILO: The characterization of zeolite catalysts by magic angle spinning nuclear magnetic resonance

16.00–20.00 LECTURES

G. GOTTARDI, A. ALBERTI: Silicon-aluminium ordering in the framework of zeolites

J. W. NEWSAM, A. J. JACOBSON, D. E. W. VAUGHAN: The impact of new diffraction techniques in zeolite structural chemistry

M. J. SANDERS, C. R. A. CATLOW: Computer modelling of the structural properties of zeolites

J. B. PARISE: The role of template molecules in the synthesis of aluminophosphate frameworks: structures of AlPO_4-12 , AlPO_4-20 , AlPO_4-21 and $\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PANG WENQIN, LI GUOWEN, LI WANG-RONG, LIN BINGXIONG: Studies on the crystal structure of B-Si pentasil type zeolite

K.-H. BERGK, W. SCHWIEGER: Rapid method of characterization of zeolite ZSM-5

M. N. KONSTANDIAN, A. V. MUSCHEGHIAN, V. I. YAKERSON, S. G. BABAYAN: Physico-chemical properties of clinoptilolite

T. TAKAISHI, T. OHGUSHI, K. NONAKA: Ordered distribution of cations in zeolites A

M. CALLIGARIS, A. MEZZETTI, G. NARDIN, L. RANDACCIO: Cation sites and framework distortions in a dehydrated chabazite fully exchanged with silver ions

D. PAQUET, R. A. SCHOONHEYDT, W. DEHERTOGH: Spectroscopy of Cu^{2+} coordinated to lattice oxygens in zeolites

WEI GUOXIANG, YE HUIJUAN, LÜ GUANGLIE, LIU ZHENGYI, SONG DEYU, LIN BINGXIONG: The Cu^{2+} ion migration in the CuNaX zeolite

F. LEFEBVRE, A. AUROUX, Y. BEN TAARIT: Zeolite matrix effect on the rhodium and iridium di tri-carbonyls equilibria

D. FRAENKEL, B. ITTAH, M. LEVY: Resolution of alpha- and beta-cage decapsulation peaks in the temperature programmed diffusion (TPD) of nonpolar gases in Cs, Na-A

F. SZANTO, I. DEKANY, H. BEYER: Effect of dealumination on the liquid sorption and wetting properties of Y-zeolites

THURSDAY, September 6th

SECTION B: STRUCTURE DETERMINATION

8.00–10.30 LECTURES

W. MEILER, H. PFEIFER: ^{13}C -nuclear magnetic resonance study of molecules adsorbed on ZSM-5 and silicalite

A. T. J. HOPE, C. R. A. CATLOW, C. A. LENG, C. J. ADAMS: Theoretical and experimental studies of the sorption of gases in silicalite

V. VUČELIĆ, D. VUČELIĆ: Heat capacity of water on zeolites

V. VUČELIĆ, D. VUČELIĆ: The mechanism of phase transition of water on zeolites

R. VON BALLMOOS, G. T. KERR: Silylation of H-ZSM-5

J. A. LERCHER, G. RUMPLMAYR, G. RITTER, J. LEBOK, H. NOLLER: Strength and location of acidic sites in ZSM-5 type zeolites

C. BEZUHANOVA, C. DIMITROV, H. LECHERT, E. KHALILOV: IR study of the cis-trans-isomerization of olefins on H-ZSM-5 zeolite

LIU ZHONGHUI, SUN GUIDA: Factors affecting acidity and basal spacing of cross-linked smectites

B. ADNADJEVIĆ, B. JANKOVIĆ, D. VUČELIĆ: NaA zeolite solubility in dilute hydrochloric acid

I. HALASZ, J. HORVATH, T. MANDY, L. SCHMIDT, E. TASNADI: Hydrothermal behaviour of zeolites in FCC catalysts

SECTION C: TECHNOLOGY AND APPLICATION

11.00–12.20 PLENARY LECTURES

R. SERSALE: Natural zeolites: Processing, present and potential applications

LIANG JUAN: Silica high zeolites as heterogeneous catalysts

12.20–14.05 LECTURES

H. MINATO: Chemical treatments of natural zeolites: properties and utilizations of the reacted materials

R. SERSALE, G. FRIGIONE: Natural zeolites as constituents of blended cements

ZHANG QUANCHANG, DAI CHANGLU, YANG HUARUI: Use of clinoptilolite in paper industry as a filler of paper

L. VRZGULA, P. BARTKO, G. LANGER: Preparation and use of natural zeolite (clinoptilolite) in production and preventive of swine

P. CIAMBELLI, P. CORBO, L. LIBERTI, A. LOPEZ, C. PORCELLI: Ammonia removal from municipal water by phillipsite

M. DIEHL, ETTLINGER: The use of zeolite A in laundry detergents

E. P. HERTZENBERG, A. L. DENT: Use of zeolites NaHA and CaHA as toothpaste abrasives

S. DZWIGAJ, J. HABER, M. DEREWINSKI: Initiating effect of C^{2+} olefins and alcohols on the transformation of methanol on crystalline and amorphous aluminosilicates

K. JAKOB, P. FEHER, H. BEYER: Improvement of cold behaviour of middle distillate on shape-selective zeolite

P. K. SENSARMA, S. BHATIA: Liquid phase xylene isomerisation over nickel hydrogen mordenite catalyst

A. B. HALGERI, T. S. R. PRASADA RAO: Transalkylation of toluene with trimethyl benzenes over nickel supported type L-zeolite catalyst

N. DAVIDOVA-ARNAUDOVA, P. KOVACHEVA, D. SHOPOV: Utilization of Ni and/or Mo modified zeolites as catalysts for hydrodesulfurization

F. ABO-LEMON, J. GRZECOWIAK, A. MIECZNIKOWSKI, E. DRAG, J. R. GRZECOWIAK: Preparation of zeolites from the clays and their application in hydrocarbon conversion

A. AZZOUZ: Performances of rare earth-modified faujasite in the process of toluene disproportionation

16.00–17.30 SECTION A: SYNTHESIS POSTER SESSION

18.00–20.00 SECTION B: STRUCTURE DETERMINATION POSTER SESSION

FRIDAY, September 7th

SECTION C: TECHNOLOGY AND APPLICATION

8.00–12.00 LECTURES

D. M. RUTHVEN, N. S. RAGHAVAN, M. M. HASSAN: Pressure swing adsorption with zeolite adsorbents

C. GIANNETTO, G. PEROT, M. GUINET: Catalytic properties of ZSM-11 and ZSM-5 zeolites

J. L. CASCI, T. V. WHITTAM: Zeolite NU-3, its synthesis, characterisation and use in methanol conversion

S. S. MIKHAIL, A. S. FARAG, Y. BARAKAT, M. A. HASSAN: Study on the hydroisomerisation of paraffin wax using Y-zeolite catalyst prepared by competitive cationic exchange

S. S. MIKHAIL, A. BASOSSY, M. K. TANNOUS: Hydroisomerisation of n-pentane with mordenite catalyst prepared by competitive cationic exchange

M. K. TANNOUS, M. F. ABADIR, M. M. OSMAN, F. H. KHALIL: Effect of Pt/La-faujasite preparation parameters on n-pentane isomerisation

M. K. TANNOUS, C. MARCILLY, F. H. KHALIL: Kinetics of n-hexane isomerisation on Pt/La-faujasite catalysts

12.00–14.00 SECTION C: TECHNOLOGY AND APPLICATION POSTER SESSION

16.00–18.00 ROUND TABLE DISCUSSION Zeolites in detergents

LIST OF POSTERS

SECTION A: SYNTHESIS:

- A 1 F. J. VAN DER GAAG, J. C. JANSEN, H. VAN BEKKUM: Template variation in the synthesis of zeolite ZSM-5
- A 2 LI HONGYUAN, LIANG JUAN, YING MULIANG, LIU BAOXIANG: The synthesis of high silica zeolites in the absence of sodium ion
- A 3 J. BATISTA, A. ZAJC, B. DRŽAJ: Synthesis of silica-high zeolites in the presence of surfactants
- A 4 M. TATIČ, B. DRŽAJ: A contribution to the synthesis of low-silica X (LSX) zeolite
- A 5 J. TANEVSKI, O. ŠARC-LAHODNY, H. LECHERT, XU RUREN: Synthesis of zeolites X and Y from silicate raw materials and influence of the seeds on their crystallization
- A 6 B. SUBOTIČ, N. MAŠIĆ, I. ŠMIT: Particulate processes during the transformation of zeolite A into hydroxysodalite
- A 7 B. ADNADJEVIĆ, R. BONA, V. VUČELIĆ: Changes in the heat capacity of sodium aluminosilicate gel during NaA zeolite crystallization

- A 8 A. BENGUEDDACH, Z. DERRICHE, L. JULIEN: Factors determining the kinetics of ion exchange between mordenite and Ca^{2+} , Mg^{2+} and Co^{2+} cations
- A 9 C. STAMBOLIEV, N. SOPOVA, K.-H. BERGK, M. PORSCH: Synthesis of zeolites A and Pc from natural and waste materials

SECTION B: STRUCTURE DETERMINATION

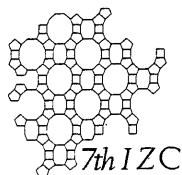
- B 1 J. MEJSNER: Some experimental factors influencing the determination of ZSM-5 zeolite crystallinity
- B 2 R. RINALDI, G. VEZZALINI: Gismondine; the detailed X-ray structure refinement of two natural samples
- B 3 GUO WENGQI, LIANG JUAN, YING MULIANG, HU JIEHAN: IR study of framework vibration and surface properties of high silica zeolites
- B 4 G. ARTIOLI, J. V. SMITH, J. J. PLUTH, A. KVICK: Neutron diffraction studies of the hydrogen bonding and water molecules in zeolites
- B 5 B. ADNADJEVIĆ, R. DIMITRIJEVIĆ: Methods for determining zeolite specific surface and volume; example NaA
- B 6 CAI GUANGYU, WANG ZOUZHOU, WANG QINGXIA, LI SHIYAO, XIN QIN, WANG XIANGZHEN, CHEN GUOQUAN: The surface properties of phosphorus or magnesium-modified ZSM-5 zeolite
- B 7 I. TSOLOVSKI, CH. MINCHEV, E. E. SENDEROV, V. PENCHEV: Thermal stability of mordenites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios
- B 8 D. ARANDJELOVIĆ, B. ADNADJEVIĆ, R. DIMITRIJEVIĆ, D. VUČELIĆ: Zeolite high-temperature phase transformations
- B 9 B. ADNADJEVIĆ, B. MIOČINOVIĆ, S. STOJKOVIĆ, R. DIMITRIJEVIĆ, D. VUČELIĆ: Physico-chemical processes during the combined ion exchange process on NaY zeolite
- B 10 F. MAUGE, B. TRUSSON, M. PRIMET, P. GALLEZOT, J. C. COURCELLE, PH. ENGELHARD, J. GROSMANGIN: Hydrothermal ageing of cracking catalysts. I. Evaluation of the crystalline fraction of zeolites
- B 11 R. DIMITRIJEVIĆ, I. KRSTANOVIĆ, N. PETRANOVIĆ, U. MIOČ, M. ŠUŠIĆ: Crystal structures and mechanism of Ag^+ exchange on Na-A- NaNO_3 inclusion complex of zeolite A

- B 12 D. AMARI, Z. DERRICHE: Adsorption of carbon dioxide on NaA zeolites containing Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} cations
- B 13 A. SPOJAKINA, I. TSOLOVSKI, N. KOSTOVA, T. POPOV, D. SHOPOV: Study of the properties of clinoptilolite modified by transition metals
- B 14 T. ČERANIĆ, D. VUČINIĆ, B. DRŽAJ, S. HOČEVAR: Structure of exchanged forms of clinoptilolite from the Zlatokop deposit (Vranje), Yugoslavia
- B 15 V. PIRNAT-ŠMUC, M. JERNEJČIČ, A. ZAJC, B. DRŽAJ: Some physico-chemical properties of clinoptilolite-heulandite samples obtained from the deposit at Prekorje (Slovenia), Yugoslavia
- B 16 ZHAO SUQING, YING MULIANG, LIANG JUAN: Influence of acid property of catalyst on the methanol conversion over small pore size zeolite catalyst
- B 17 M. ŠPANIĆ, N. ČEGAR, J. PENAVIN, D. ŠKUNDRIĆ: Catalytic properties of modified chabazite and laumontite
- B 18 V. MEŠKOVA, M. BRAJOVIĆ, J. TANEVSKI: Determination of adsorption isotherms of carbon dioxide on synthetic zeolites by volumetric method
- B 19 V. DONDUR, R. DIMITRIJEVIĆ: The thermodesorption kinetics of water from mordenite

SECTION C: TECHNOLOGY AND APPLICATION

- C 1 M. SLOKAN, A. ZAJC, S. HOČEVAR, B. DRŽAJ: Reactivity of zeolitic tuff from Zaloška gorica deposit (Slovenia) in the system with CaO and H_2O
- C 2 N. KROŠL-KUŠČER, J. RIHTERŠIČ: Tertiary zeolitic tuffs in Slovenia
- C 3 V. GRILC, B. DRŽAJ: Some rheological and transport properties of zeolite suspensions
- C 4 S. DONEVSKA, J. TANEVSKI, N. DASKALOVA: Synthesis of zeolite A from silicate raw materials and its application in formulations of detergents
- C 5 J. HRANISAVLJEVIĆ, Z. FILIPOVIĆ, D. VUČELIĆ: Zeolite ZlB-1 in heavy-duty laundry detergents
- C 6 L. GABROVŠEK: Sodiumtriphosphate replacement by builder systems in detergents
- C 7 I. J. GAL, M. TODOROVIĆ, I. PALIGORIĆ, Z. JOVANOVIĆ: The release of tritiated water from zeolites into surrounding water

- C 8 D. JUNG, N. KHELIFA, E. LÄVEMANN, R. SIZMANN: Energy storage in zeolites and application to heating and air conditioning
- C 9 G. S. HAEGH: Zeolites as adsorbents for alcohols from aqueous solutions
- C 10 N. JOVANOVIĆ, D. SKALA, M. MARJANOVIĆ, M. STANKOVIĆ, T. ZERARKA: The possibility of zeolite application in the used motor oil refining process
- C 11 D. AHMETOVIĆ, S. ŠVEL-CEROVEČKI: Low aromatic solvents through dearomatization on molecular sieve 13 X
- C 12 B. ADNADJEVIĆ, V. RAKIĆ, D. VUČELIĆ: The influence of the counterion form of Y zeolite and of matrix type on the properties of zeolitic FCC catalysts
- C 13 Z. LOVAŠIĆ, B. SUBOTIĆ: Application of zeolites in liquid radioactive waste treatment
- C 14 D. KOLARSKI, B. ANDJIĆ, B. ŽIVKOVIĆ, B. ADNADJEVIĆ, B. JANKOVIĆ, J. HRANISAVLJEVIĆ, D. VUČELIĆ: Zeolite in pig feeding experiments
- C 15 E. KANSKY: The use of zeolites in vacuum production
- C 16 I. ERÖS, S. POPOV: Research of possible zeolite application in combination with chrome salts in leather and fur tanning
- C 17 J. OBRADOVIĆ: Clinoptilolite from tuffs in Serbia; occurrence, genesis and utilization
- C 18 N. GRBENIĆ, LJ. BJELANOVIĆ, B. PASTUOVIĆ: The testing of zeolite cracking catalysts in INA-Oil Industry



第7回国際ゼオライト会議だより

本年7月に1st Circular を国内外に発送いたしました。8月31日現在、海外より141通の返信が寄せられており、そのうち、発表希望者は87名に達しています。国内からの返信は38通、うち発表希望者は12名となっています。会議の準備の都合もありますので、まだ返信をお出しでない方は必らず、1st Circular 添付の葉書にて返信をお寄せ願います。また、1st Circular 御入用の方は葉書にて下記あてお申し込み下さい。

〒113 東京都文京区本郷7-3-1
 東京大学工学部合成化学科富永研究室気付
 第7回国際会議組織委員会
 (03-812-2111 内線7256)

(First Circular より)

SEVENTH INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE

Tokyo, Japan

August 17-22, 1986

First Circular

INVITATION

The Japanese Organizing Committee extends a cordial invitation to participate in the 7th INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE which will be held at KEIO PLAZA HOTEL, Shinjuku, New Metropolitan Center, Tokyo, Japan, from Sunday, August 17 to Friday, August 22, 1986.

The conference will be organized under the auspices of International Zeolite Association, the Chemical Society of Japan.

PROGRAM

The scientific program will consist of oral presentation of papers, both invited and submitted, and poster sessions which will cover all of the fields of science and technology related to zeolite and molecular sieve, namely, mineralogy, geology, structure, synthesis, ion-exchange and modification, sorption, catalysis, technical applications including agricultural use, and others.

ENGLISH will be the official language at the conference. Organizational meetings and ad-hoc scientific meetings will be held upon request.

Full day excursion to Nikko or Hakone, and a post-conference tour visiting natural zeolite deposits in Tohoku District of Japan, at your option, will be planned.

Social events, including reception and banquet, as well as day time programs of general interest to the registered accompanied members are under planning and will be announced in detail in the Second Circular. announced

CALL FOR PAPERS

Those who wish to contribute papers and posters are requested to submit copies of abstract and full text in due course. The instructions for the submission will be described in the Second Circular.

KEY DATES

2nd Circular : May, 1985
Extended Abstract for Submitted Papers :
not later than October 15, 1985
Notice of the Acceptance of Submitted Papers :
not later than December 15, 1985
Full Text of Submitted Papers : not later than March 15, 1986
Abstract for Poster Papers : not later than February 28, 1986

Notice of Acceptance of Poster Papers:

	not later than March 31, 1986
3rd Circular with Finalized Program:	May, 1986
Pre-registration:	not later than June 30, 1986
Conference:	August 17 – 22, 1986

TRAVEL AND ACCOMODATIONS

Japan Travel Bureau Inc. (1-31-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103) and Japan Air Lines Co., Ltd. (Dainitekko Building, 1-8-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100) have been appointed as the official travel and transportation agents, respectively, for the conference.

Group flights for the participants from Europe and North America will be arranged at a reasonable tariff.

All persons interested in the conference are kindly requested to complete and return the attached card of this announcement as soon as possible. This will ensure that the following circulars will be mailed and available for your further information.

CORRESPONDENCE

All correspondence concerning the conference should be addressed to :

Professor Hiro-o Tominaga (7 IZC),
Department of Synthetic Chemistry,
Faculty of Engineering,
The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN

Phone : 03-812-2111 ext. 7256
Telex : 2722111 FEUT J

《お知らせ》

第28回粘土科学討論会

主催 日本粘土学会
共催 ゼオライト研究会他
会場 仙台市戦災復興記念館（仙台市大町二丁目12-1）
日時 10月16日（火）～20日（土）
10月16日（火） —（9時から）—
シンポジウム（I）「ゼオライトの応用」

1. 放射性廃液処理に対するゼオライトの応用
菅野卓治
2. 分子ふるいゼオライトの合成
（阪大産研）上田 智
3. ゼオライトの触媒としての利用
（東工大理）八嶋建明
4. 洗浄用ゼオライトについて
（水沢化学）小川政英

ポスターハイライト講演 — (14時10分から) —
P1～P21

ポスターセッション — (15時30分から) —

P1. 薩南地域にみられる熱水変質(石油資源技研)
柳本 裕

P2. 黒鉾鉾床変質帯の粘土鉱物組成と交換性陽イ
オン組成 — 松峰・釈迦内・松木鉾床周辺
(千葉大教養・東大理・東大教養) ○井上厚行
・歌田 実・草部博達

P3. 天草陶石の構成粘土鉱物について (九大理)
○中川昌治・白水晴雄

P4. 栃木県西古屋セリサイト鉾床産のス멕タイ
ト鉱物(筑波大地球) 篠原也寸志

P5. 高級白色磁器原料としての大峠セリサイトに
ついて (日陶連原料・中島製土・名工試) ○

- 宮下文彦・大倉優治・金岡繁人
- P 6. 可溶性成分からみた粘土の水処理における
陶産地の特徴(名工試・三重窯試)○芝崎靖
雄・前田武久・堀尾正和・渡辺栄次・熊谷
哉
- P 7. 関東ローム層中の粘土鉱物についてー千葉
県・下総台地の例ー(筑波大地球)○坂本吉
宏・下田 右
- P 8. 豊後水道の海底堆積物中の粘土鉱物の分布
(東洋大・東京学芸大)○生沼 郁・岡村三郎
・本間文英
- P 9. 無色大山ガラスの変質について(東北大農)
○山田一郎・庄子貞雄
- P 10. 蔵王火山灰の表面風化(東北大農)○三枝正
彦・庄子貞雄
- P 11. 飛田高山周辺の化石土壌について(地調)○
下坂康哉・山田直利
- P 12. アロフェンおよびイモゴライトのX線小角散
乱, 形態, 構造(オランダ海洋研・九大農)
○Van der Grast・和田光史・和田信一郎
・角藤やす子
- P 13. アロフェンの摩砕処理による構造変化(東工
大工)○岡田 清・大津賀 望・小坂丈予
- P 14. 柿木・小村の方法による混合層構造のX線強
度計算の内容(都立秋川高)永田 洋
- P 15. 混合層一次元構造とゼオライト系三次元フレ
ームワーク構造の構成関係について(群馬大
工)佐藤満雄
- P 16. イライトーモンモリロナイト混合層の成分比
率の算定法ーバックグラウンド比率法の検討
と続成作用研究への応用(石油資源)○須藤
俊男・風間利栄・内田 隆
- P 17. Co-置換セピオライトのEXAFSによる構造解
析(豊田中研)○福島喜章・岡本篤彦・栗本
孝子
- P 18. X線粉末プロファイル法による多成分系鉱物
の定量方法(その2)板状試料の定量方法(九
工試)○立山 博・大内山紀男・陣内和彦・
木村邦夫・恒松絹江
- P 19. 粘土鉱物の成因と表面マイクロトポグラフ
(広島大理) 北川隆司
- P 20. 粘土鉱物の表面電荷の直接観察(Ⅱ)(産医研)
神山宣彦
- P 21. 山形県の粘土鉱物の放射化分析(名工試・山
形県工技セ)○河島達郎・船山 博

10月17日(水)ー(9時から)ー

特別講演

地熱探査における変質鉱物の役割

(東北工試) 角 清愛

特別講演

非アロフェン質火山灰土壌の成因と特性

(東北大農) 庄子貞雄

会長講演

セピオライトに関する最近の諸問題

(早大理工) 大塚良平

ポスター・ハイライト講演ー(14時10分から)ー

P 22~P 41

ポスターセッションー(15時30分から)ー

- P 22. 常圧・80℃でのナトリウムーカルシウムゼオ
ライトの合成(東邦大理)○甲木和子・真島
久之助・吉野諭吉
- P 23. 天然ゼオライトからのZSM-5の合成(群馬
大工・ウースター工科大)○後藤義昭・L. B.
Sand
- P 24. アミン影響下におけるアクアレプタイトの
合成(新潟大工) 楚山智彦
- P 25. アロフェン・イモゴライトの生成に及ぼす有
機酸の影響(岩手大農・サスカチエワン大)
○井上克弘・P. M. Huang
- P 26. セピオライトからの窒化ケイ素の合成(早大
理工)○菅原義之・岡本好啓・黒田一幸・加
藤忠蔵
- P 27. モンモリロナイトとチタン水溶液の反応(広
島大工)○山中昭司・石原嗣生・服部 信
- P 28. 合成スメクタイトの諸物性(クニミネ工業)
○足立昌義・古賀 慎
- P 29. 合成スメクタイトの加熱変化(東北工試)○
岩崎孝志・堀田正己・小野寺嘉郎・鳥居一雄
- P 30. Caモンモリロナイトの加熱による高温生成相
(阪大教養・産医研・群馬大工) ○宇野泰章
・神山宣彦・佐藤満雄
- P 31. モンモリロナイトのDSC 測定(名工試)○
鈴木憲司・川瀬 薫・坂見 宏・飯田昌造
- P 32. ベントナイトの粒子形状, ゼータ電位と懸濁
液の流動性との関係(クニミネ工業)○鈴木
啓三・古賀 慎
- P 33. 大谷石に含まれる「みそ」とメチレンブルー溶
液の吸着(宇都宮大工)○藤郷 森・田中 甫
- P 34. 沸石類の処理とその利用(兵庫教育大) 湊
秀雄

- P 35. セピオライトの化学組成について (岡山理大・岡山理大森山研) ○坂本尚史・西戸裕嗣
- P 36. セピオライトの脱水とその熱的挙動について (芝浦工大) ○木邑隆保・大田正人・野上敏哉
- P 37. 木節および蛙目粘土の水ひによる元素濃度の変化 (名工試) ○河島達郎・芝崎靖雄・前田武久
- P 38. 南関東ローム層中のハロサイトの酸化鉄含有量について (東工大工・産医研) 小坂丈予・大津賀 望・平林順一・岡田 清・松井久仁雄・林 滋生・神山宣雄
- P 39. 米国モンタナ州Golden Antler鉱山の緑泥石鉱石 (秋田大鉱) 本多朔郎
- P 40. 凍土中の不凍水量の測定 (北大低温研) 堀口 薫
- P 41. 膨潤土の吸水膨張圧力特性 (第2報) (国鉄技研) 立松英信・水野 清・青山芳夫

10月18日(木) — (9時から) —

シンポジウム(Ⅱ)「粘土の合成」

1. アロフェン・イモゴライトの合成 — 希薄溶液中でのケイ酸とアルミニウムイオンの反応 — (九大農) 和田信一郎
2. カオリナイトの合成 (名工試) 渡村信治

3. Mg系ス멕タイトの工業的合成法の検討 (東北工試) 鳥居一雄

4. 混合層鉱物の合成 (鹿児島大理) 富田克利 — (13時40分から) —

シンポジウム(Ⅲ)「自然条件下での粘土鉱物の生成とその性質」

1. 風化変質により生成する粘土鉱物とその性質 (東洋大自然科学) 西山 勉
2. 続成過程における粘土鉱物の生成・変化とその性質 (新潟大理) 吉村尚久
3. 熱水作用による粘土鉱物の生成とその性質 (九大大理) 白水晴雄
4. 変質鉱物の累帯分布と生成条件 (東大理) 歌田 実

懇親会 10月17日(水) 18時からホテル江陽 (仙台市一番町四丁目) にて開催, 会費 5,000円

10月19日(金) 20日(土) エクスカーション: 会津本郷焼見学・大峠白土見学

参加登録費 1,500円

連絡先 〒980 仙台市堤通雨宮町1-1 東北大学農学部土壌立地学研究室 庄子貞雄 (電話 0222-72-4321 内線 208~210)

「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)	歌 田 実 (東大理)
竹 林 忠 夫 (東洋曹達)	鳥 居 一 雄 (東北工試)
吉 田 新 一 (触媒化成)	八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol.1 No.3 昭和59年10月5日発行

発行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
(電話 (03) 726-1111 内線 2123)

印刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内
(電話 (03) 918-7348)