

ゼオライト

Vol. 1 No.4
1984

目 次

解説 天然ゼオライトについて
— 鉱物組成, 特性および利用 — 鳥居一雄… 1

トピックス

合成樹脂添加剤としてのゼオライト
の利用…… 柏瀬弘之・三田宗雄・森下敏彦… 10

新規ゼオライト合成の一つの試み
…………… 西島裕明・浅岡佐知夫
近藤忠美・鈴木 功… 13

COPISAシステムについて
…………… 松井滋夫・林 茂樹
桜谷敏和・藤井徹也… 15

レポート

修飾ゼオライトの構造と反応性に関する
プラハ国際シンポジウムに参加して
…………… 乾 智行… 18

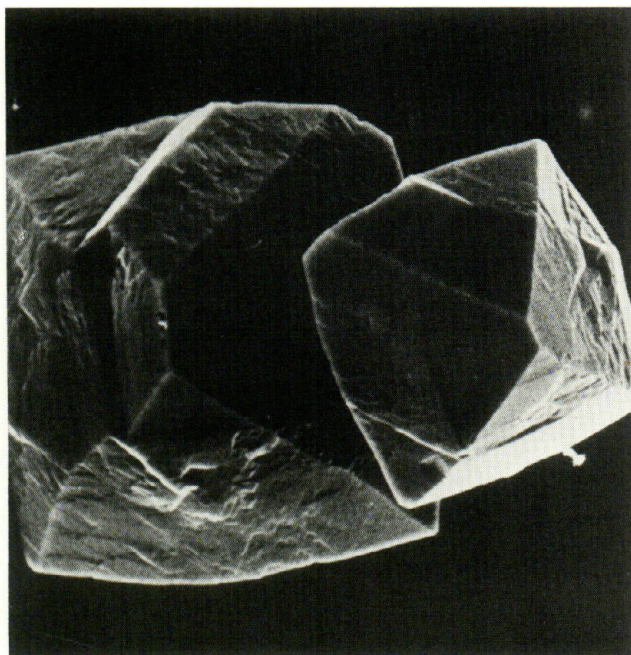
International Symposium on Zeolites
(Portorose) 報告…… 高石哲男・堤 和男… 20

最近のニュースから(9) 研究会記録(21)

最近の公開特許から(22) 第7回国際ゼオ

ライト会議だより(23) 文献紹介(24)

ゼオライト研究会



25 μm

X 型ゼオライト

酸化物表示組成	$2.5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
単位結晶胞組成	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
格子定数	$24.86 \text{ \AA} \sim 25.02 \text{ \AA}$
結晶密度	1.93 g/cc
結晶内空隙率	0.50 cc/cc
結晶孔径	7.4 \AA (12 員環)

Na-Xは空気中の水分・炭酸ガスの除去を目的に空気深冷分離装置の前処理工程で、また天然ガス精製に使用されている。(K, Ba)-Xはキシレン異性体分離に、また最近、Ca-Xが酸素・窒素分離に使用され始めた。いずれも吸着分離剤としての利用である。

通常、ペレット或いはビーズの形状で使用され、含まれる結晶粒径は2～3ミクロン以下である。写真は、特に結晶化条件を制御して大粒径結晶を合成したものである。(提供：東洋曹達(株))

《解 説》

天然ゼオライトについて

— 鉱物組成, 特性および利用 —

東北工業技術試験所 島 居 一 雄

1. はじめに

天然ゼオライトの有効利用については世界的にも注目されてきている。これらの天然ゼオライトはいわゆる結成作用により火山ガラスから変質して生成したものである。堆積岩中に大量に存在しているこれらの天然ゼオライトはその大きさがミクロンオーダーであるため長い間人々に気づかれなかったが、X線回折法の進歩により第二次世界大戦後、堆積岩中の構成鉱物として新たにみいだされたものである。

この天然ゼオライトについては1971年および1974年の二度にわたり、日米科学協力セミナーで取りあげられており、1976年6月には米国、アリゾナ州チューソンで第1回目の天然ゼオライトの産状・性質および利用に関する国際会議が開催されている¹⁾。1982年にはZeo-Agriculture '82がニューヨーク州ローチェスターで開催され、農業・畜産・水産面における天然ゼオライトの応用についての国際会議がもたれている²⁾。1985年8月にはハンガリーのブタペストで第2回の天然ゼオライト国際会議が開催される運びとなっており、わが国のみならず世界的にもその利用が脚光を浴びてきている。

我国ではグリーンタフ地域におけるゼオライト含有量が50%以上のゼオライト岩の量は116~232×10¹⁰トンといった莫大な埋蔵量の値が計算されている³⁾。現在、東北、北海道を中心とした10社余りの会社により、月産6~7,000トンのゼオライト岩が採掘、販売されており、その大部分は製紙用フィラー、土質改良材、飼料添加剤などプリミティブな面での利用が多い。今後、天然ゼオライトの利用開発に関しては単なる未利用資源の活用といった面からのみならず、吸着、イオン交換、触媒活性などそのゼオライト本来の特異な特性を活用した高度利用技術開発への展開が望まれる。ここでは我国におけるゼオライト岩の分布、鉱物組成、特性、利用の現状などを紹介し、諸賢の参考としたい。

2. 天然ゼオライトの種類および分布

現在まで40種程度のゼオライトが天然にみだされているが、堆積岩中に含まれ、大量に産出して工業利用の対象となる主なゼオライトは表1に示される。この内我国では analcite, clinoptilolite および mordenite が大量に賦存しているが、現在採掘、市販の対象となっているのは clinoptilolite および mordenite を含有する凝灰岩である。福島県および新潟県では堆積岩中から ferrierite が最近発見されており、今後その応用も期待されうる。米国、ニュージーランドでは日本で産出するゼオライトの他に chabasite, erionite, phillipsite などが産出し一部工業的にも応用されている。

表1 堆積岩に含まれる主なゼオライトの種類

名 称	化 学 式
analcite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
chabasite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
clinoptilolite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
erionite	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ferrierite	$(\text{Na}_2, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11.1\text{SiO}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
heulandite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
laumontite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
mordenite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
phillipsite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
stilbite	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.2\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

我国では第三紀中新世に生成した東北地域から裏日本にかけてのグリーンタフ地域に良質なゼオライト岩の分布がみられる。北海道長万部、秋田県二ツ井、宮城県仙台市西方、山形県板谷、福島県飯坂、島根県石見などの地区のゼオライト岩が採掘販売されている。

前述の様に我国全体としてもゼオライト岩の鉱量は非常に多いが、個々の鉱床についても比較的大規模で均質なものが多く、品位も良い場合が多い。た

例えば秋田県二ツ井地区では東西 5 km, 南北 20 km の範囲で厚さ 80 m の clinoptilolite 岩が存在し⁴⁾, 184 億トンの埋蔵量と推定されている。山形県板谷地区では厚さ 200~250 m のゼオライト岩が東西 2.5 km, 南北 3 km に存在し, その推定埋蔵量は 40 億トン前後の値と考えられる。

3. ゼオライト岩の鉱物組成

ゼオライト岩を利用するにあたってはゼオライトの種類およびその含有量を知ることが重要である。表 2 に X 線回折按分法から求めた日本各地および米国, 韓国, ニュージーランド, 南アフリカ共和国から産出する mordenite 岩および clinoptilolite 岩の鉱物組成を示す⁵⁾。ゼオライト以外に石英, α -クリストバライト, 長石, モンモリロナイト, 雲母鉱物などが夾雑物として入っている場合が多い。これらの不純物によって硬度, 粒子強度, 白色度などが左右される場合が多い。

ゼオライト含有量のみを知りたい場合にはガス吸着量, 塩基交換容量あるいは X 線回折強度などから

比較的簡単にその値を知ることが可能である⁶⁾。ガス吸着法および塩基交換法は適当な標準物質を選び, 且つゼオライトが一種類だけ含まれる堆積岩では良好な結果が得られる。しかしながら, mordenite および clinoptilolite が混在する場合は両者の値を区別することは困難である。この場合, ガス吸着法と X 線回折法を組み合わせることで, 両者の値を正確に求めることが可能である⁶⁾。

4. ゼオライト岩の性質および利用

ここでは日本において主として産する mordenite および clinoptilolite について公表されている研究データによりその特性を紹介したい。また今までは天然ゼオライトの利用については日本が世界をリードする立場にあり, 天然ゼオライト自体種類の特性を有するため多岐多彩な分野で利用されている。筆者が知り得た日本における天然ゼオライトの利用の現状あるいは問題点についても紹介したい。

4.1 ゼオライト岩利用に際して留意すべき点

(イ) 含有するゼオライトの種類によって特性が異

表 2 ゼオライト岩の鉱物組成

No.	SPECIMENS	MOR.	CLIND.	α -C	α -Q	FELD.	MICA	MONT.	K	CAL.	Am.
1	HABORO		57.4	5.5	1.1	9.0		3.5			23.5
2	YOICHI	9.0	60.3	5.5	0.9	3.8	6.9	1.5			12.2
3	OSHAMANBE A		65.1	3.8		11.9	2.0				17.2
4	FUTATSUI FW-5		73.5	4.5	0.7	3.1	1.7				16.4
5	FUTATSUI FG-4		72.0	3.6	1.6	4.5	5.7	1.1			11.4
6	OGA	88.0			0.5						11.5
7	TATEYAMAZAKI B	8.9	58.6	1.5	4.8	2.3	8.5	6.2			9.2
8	ITADO B-3	65.6	6.8	0.7	1.3	0.4		1.8			23.4
9	MINASE	61.7		4.4	2.9	6.6		6.1			18.2
10	SAWAGUCHI		59.7	9.6	2.1	15.9					12.7
11	ITAYA B	49.2	17.5	2.3	1.8	7.1		4.2			17.9
12	OMORI W-1	21.5		0.4	29.3	23.3		4.6	1.9		18.5
13	OMORI W-14	66.8		0.5	8.4	0.8		6.8			17.0
14	OMORI W-18	53.8		0.2	6.6	16.8					23.6
15	HARUAI A	65.0	5.6	1.0	2.4	8.5					17.5
16	KAWARAGO S	60.9	3.1	0.7	2.1	6.5		5.6			21.1
17	TENEI	68.1		0.5	5.7	3.3		3.9			18.6
18	FUKURODA		69.7	4.4	1.1	4.5	1.8	5.5			13.1
19	TAMAYU	23.0	49.6	8.6	1.1			3.9			13.7
20	SHIZUMA A	16.2	38.5	1.7	15.2	14.2		1.8			12.3
21	IWAMI	10.3	60.4	4.5		2.0		8.0			14.7
22	AMAGUCHI	58.0		0.5	10.2	5.9		2.5			22.9
23	ARITA	45.5		2.8	0.8	8.3		20.1			22.4
24	KAMPO A	37.6		5.4	2.1	26.1	1.5	7.3	1.9		18.1
25	WHANGAPE HABOUN	50.6	3.8	0.9	4.0	5.0		7.5			28.2
26	NORTH CAPE		67.2	1.0	4.1	7.1		2.7		6.5	11.5
27	SOUTH AFRICA	9.9	50.8	11.3	1.3	4.5					22.1
28	LOVELOCK	35.8	2.3	8.7	1.6	17.3		15.7		0.7	17.9
29	JERSEY VALLEY		84.5	0.4		2.1	2.3	3.4		3.5	3.7
30	BEAVER RIM		82.3	5.2		2.3	1.9	1.3			7.9
31	IDAHO		61.9	1.9	2.1	8.0	9.0	4.0			13.3
32	ANACONDA 1010A		90.2	1.0	0.7		2.6				5.5

っているため、使用目的によってゼオライト岩を選択する必要がある。

(ロ) 含有するゼオライトの純度によってガス吸着容量、イオン交換容量などの大小が左右されるため、純度の良いゼオライト岩の選択が必要である。

(ハ) 不純物によって特性が左右される場合もある。たとえば Fe_2O_3 成分は白色度を低下させ、あるいは触媒活性にも影響を与える。また石英は硬度に影響し、粘土鉱物は粒子強度を左右すると考えられる。

(ニ) 天然ゼオライト製品は加工度が低い場合が多いため、使用目的によってはユーザー自身がペレット化・加熱処理・化学処理などの改質を行う必要がある。

4.2 構造および化学組成

(イ) 構造

図1(a)に mordenite の a-b 面の切口の構造を示す。12 員環は楕円形(長径 7\AA 、短径 5.8\AA)で面に垂直な c 軸方向に延びている。mordenite の構造の特徴は模式的に描けば(b)の様な楕円パイプの束となる⁷⁾。

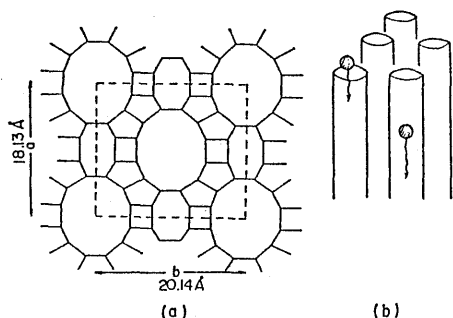


図1 mordenite の構造

一方、clinoptilolite については結晶構造が明らかでないが、同形の heulandite の構造では c 軸に平行なトンネル状の $4.4 \times 7.2\text{\AA}$ および $4.1 \times 4.7\text{\AA}$ の二種の空孔が存在しており、clinoptilolite も類似的構造を有するものと考えられている。実際の clinoptilolite のガス吸着では二種類の孔が存在することが認められている⁸⁾。この様に我国で産する凝灰岩中の天然ゼオライトはパイプ状の空孔路であるため、吸着あるいは脱離などで拡散の影響が著しく、特に clinoptilolite はその傾向が強い。

(ロ) 化学組成

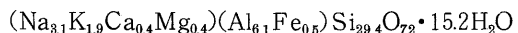
mordenite ($\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) および clinoptilolite ($\text{Na}_3\text{K}_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) の理想的組

成式は()内で示され、シリカに富むゼオライトである。ゼオライト岩の組成は理想式とはずれ、産地などで相異が認められる。例として宮城県白沢産および秋田県ニツ井産のものを示す。

白沢産 mordenite 岩



ニツ井産 clinoptilolite 岩



これらゼオライト岩中のシリカ、アルミナなどの化学成分を利用し、X型ゼオライトの合成^{9,10)}、ケイサンカルシウム¹¹⁾ および白色セメント¹²⁾の製造が試みられている。また 1100°C 付近で発泡する特性を応用し、機械的強度・耐食性などに優れた軽量ブロックが企業化されていた例もある¹³⁾。

4.3 吸着特性

ゼオライト岩を加熱活性化することにより、合成ゼオライトと同様にガス吸着分離剤として使用できる。図2に示される様にゼオライト岩の吸湿強度は合成ゼオライトと同等であり、吸着容量はM.S.4Aの6~7割の値を示す¹⁴⁾。この天然ゼオライトの吸湿能を応用して菓子用乾燥剤、冷媒乾燥用などに用いられている。また天然ゼオライトの水分吸着特性を応用して、太陽エネルギー利用の研究がなされ¹⁵⁾、ヒートポンプとしての検討も行われている。

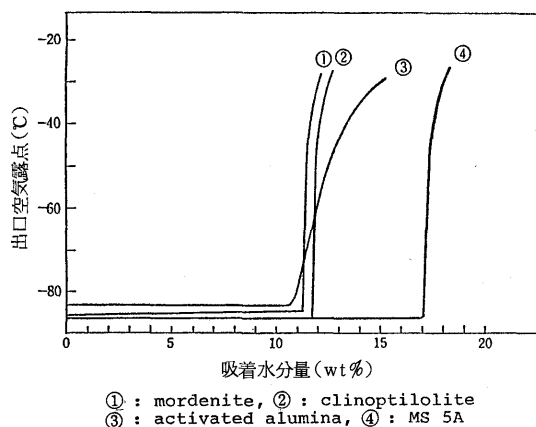


図2 室温における種々の乾燥剤による水蒸気破過曲線

ゼオライト岩に対する炭酸ガス、アンモニアガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガスなど無機極性ガスの吸着等温線は合成ゼオライトのものと相似している。ゼオライト岩の吸着量はM.S.5Aの6~7割である¹⁶⁾。図3に炭酸ガスの吸着等温線を示す。

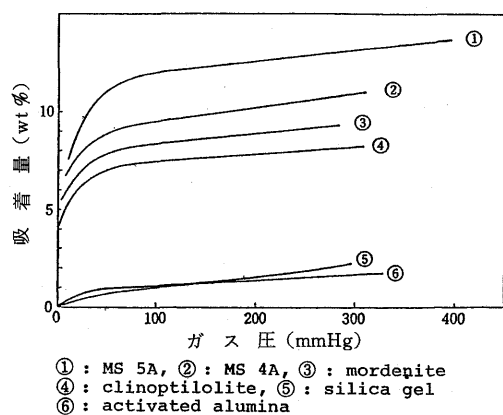


図3 炭酸ガスの吸着等温線 (23°C)

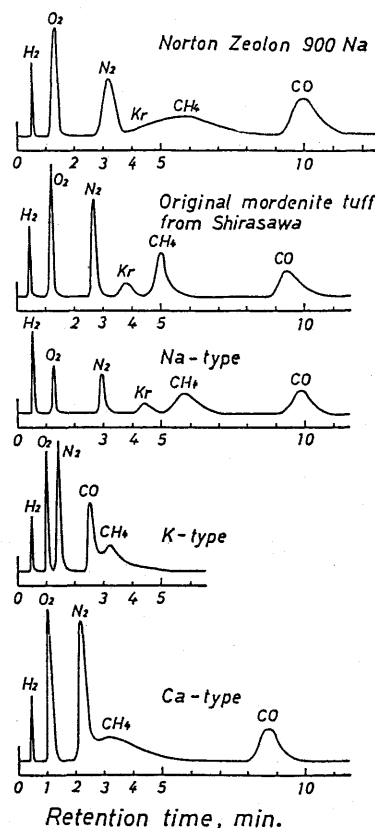
mordenite に対する $C_1 \sim C_4$ のノルマル炭化水素ガスの吸着等温線は Barrer の天然 mordenite の測定結果¹⁷⁾ とは一致せず, Na 型合成 mordenite (ゼオロン-Na) の結果¹⁸⁾ とほぼ同じ傾向を示す。mordenite-tuff による $C_1 \sim C_4$ の吸着量はゼオロン-Na の約 7 割であった¹⁶⁾。

無機ガスは mordenite, clinoptilolite の双方に吸着されるが, 炭化水素ガスの吸着特性には相違が認められ二ツ井産 clinoptilolite に吸着される炭化水素ガスは C_2 以下のものであり, C_3 以上はほとんど吸着されない¹⁶⁾。これは clinoptilolite 中の交換性イオンの影響によるもので Na, Ca 型は吸着されず, K, H 型では吸着可能となる⁸⁾。

図4は各陽イオン交換した mordenite をカラム充てん剤として用いた時の水素, 酸素, アルゴン, 窒素, クリプトン, メタンおよび一酸化炭素の混合ガスのカラム温度 65°C におけるガスクロマトグラムを示す。アルゴンが酸素と同時に溶出するのを除けば, 実験に供した原岩は上記混合ガスを完全に分離できることがわかる¹⁹⁾。比較として合成 mordenite のガスクロマトグラムを示す。

図5は 30°C における酸素・窒素, 窒素・メタンおよびメタン・一酸化炭素の分離係数の値を mordenite のイオン交換型に対してプロットしたものである¹⁹⁾。分離対象とするガスによって適する改質法が異なることがわかる。

図6は 25°C, 3 kg/cm² における mordenite, clinoptilolite および M.S. 5A の酸素・窒素の混合ガスの吸着相図である。この図から mordenite, M.S. 5A および clinoptilolite の順に酸素・窒素の分離性は良く, 分離係数はそれぞれ 5.0, 3.1 および



carrier: He, 40 ml/min
column temperature: 65°C
treating temperature: 350°C

図4 イオン交換した天然 mordenite をカラム充てん剤とした時の混合ガスのガスクロマトグラム

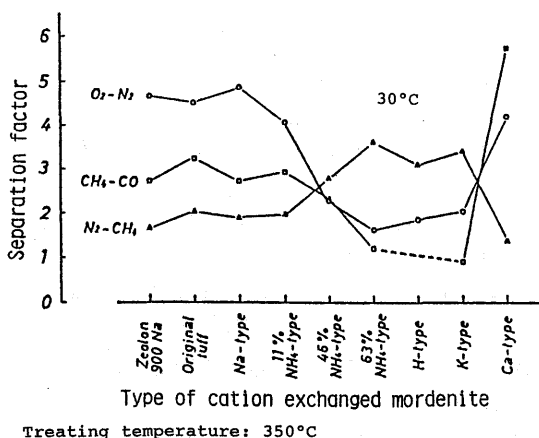


図5 天然 mordenite のイオン交換処理による分離係数の変化

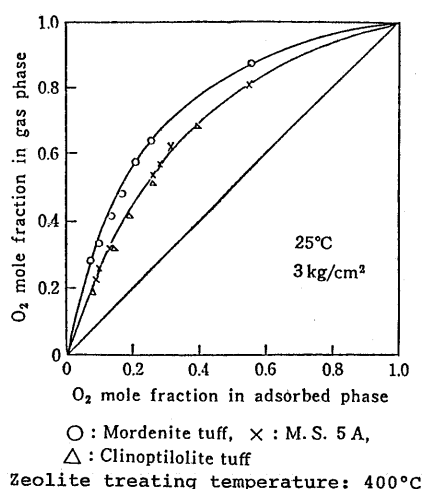


図6 天然ゼオライトに対する酸素・窒素混合ガスの吸着相図

2.9であった²⁰⁾。空気分離に M.S. 5 A が用いられ、下水処理施設などに应用されているが、mordenite は M.S. 5 A より更に分離能は優れており、この方面への応用が期待される。現在は小型装置が養魚用、病院用などに販売されている。

気体・液体の乾燥・脱硫・脱炭酸などには合成ゼオライト A, X などが用いられているが、酸により結晶構造が容易に破壊されるため、酸性ガス雰囲気あるいは酸性溶液中では使用できない。ゼオライト岩は吸着能などの点でやや劣っている点もあるが、合成ゼオライトに比べて安価であり、更に mordenite, clinoptilolite の場合には合成ゼオライトより秀れた特性も有している。その一つは耐熱性が高いことであり²¹⁾、また耐酸性に優れている点である²²⁾。

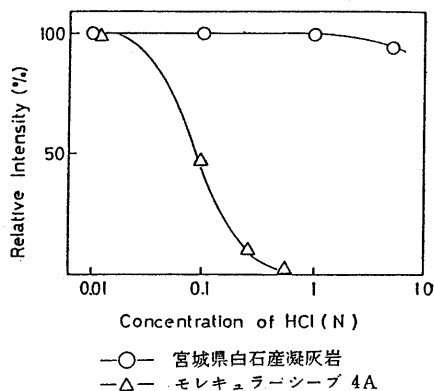


図7 A型ゼオライトと天然 mordenite の酸処理による X 線回折強度比の変化

mordenite や clinoptilolite はケイバン比が高いため耐酸性が高い。図7は濃度を変えた塩酸溶液中に 100℃で3日間処理した mordenite および M.S. 5 A の X 線回折強度の変化の例を示す²³⁾。米国では天然産 mordenite (AW-300)、天然産 chabasite (AW-500) などが使用されている¹⁷⁾。日本産のゼオライト岩も有望と思われる。

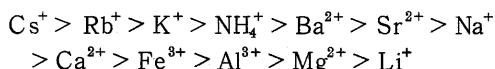
4.4 イオン交換特性

ゼオライト中に存在する陽イオンは水溶液中で他の陽イオンと容易に交換する性質を有している。イオン交換によりゼオライトの安定性、ガス吸着分離特性、触媒特性などに大きな影響を与えることは良く知られている。

ゼオライトによるイオン交換挙動は(1)陽イオンの性質(大きさ、電荷など)、(2)温度、(3)溶液中の陽イオン濃度、(4)ゼオライトの構造的特性などに影響され²⁵⁾、その選択性はイオン交換樹脂とかなり異なる。

陽イオンの大きさによってはゼオライトの中へ入ってゆけず、ガス吸着と同様に分子ふるい作用が認められる場合もある。たとえば analcite 中の Na^+ は Rb^+ (イオン半径=1.49 Å) とほとんど完全に交換されるが、 Cs^+ (イオン半径=1.65 Å) とは交換しない²⁵⁾。

アンモニア除去に有望な clinoptilolite の陽イオン交換優先順位は次の通りである²⁶⁾。



clinoptilolite はイオン半径の大きい陽イオンに対して強い選択性を持っていることがわかる。

この Cs^+ 、 Sr^{2+} に対する選択的交換特性を応用した放射性廃液処理への利用が着目されており、clinoptilolite, mordenite, chabasite など天然ゼオライトの低・中レベル廃液への利用が米国を始め 10 ヶ国余りの国で検討されている。ゼオライトは高濃度の他の陽イオンの存在下で Sr^{90} 、 Cs^{137} 、 Co^{60} 、 Ca^{45} 、 Cr^{51} を選択的に抽出するのみならず、天然ゼオライトはイオン交換樹脂と比較して経済的であり、耐放射線特性にも優れており、またシリケートであるため容易にガラス化あるいはセメント化しやすく原子力発電の安全性確立技術に大きな役割を果たすものと期待されている²⁷⁾。

一方、我国では赤潮、アオコ・ドロなどの原因となっている窒素、リンなどによる水質汚染は全国的規模で広がりつつあり、将来の下水の高次処理の必

要性が認められている。またますます深刻化しつつある水資源の不足から、排水の再利用も考慮しなければならない時期に来ている。水中のアンモニア除去法にはアンモニアストリッピング法、生物的脱窒法、塩素による酸化法などが知られているが、微量のアンモニアを完全に除去するには困難を伴う様である。上記の clinoptilolite の NH_4^+ に対する選択的交換特性を利用したアンモニア除去装置が日・米両国で開発中であり、実用化の段階に入りつつある²⁸⁾。日本では三次処理施設、工場排水の再生処理、井戸水中の NH_4^+ 除去用などとして 1000 m^3 /日までの比較的小規模プラントが稼動している¹³⁾。図8は NH_4 破過曲線におよぼす pH の影響を示したもので、溶液の陽イオン組成は通常の二次処理水に近い様に調整されている。pH 9.5 以上になると NH_4 の吸着状況が悪くなるのがわかる。重金属に対する mordenite および clinoptilolite の交換順位は $\text{Pb} > \text{Cr}(\text{III}) > \text{Cu} \geq \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ で示され、水和イオン半径の小さいものほど優先的に交換される²⁹⁾。

4.5 触媒活性

ゼオライトは固体酸として触媒作用を有し、工業的に合成ゼオライト X 型、Y 型、合成 mordenite、ZSM-5 などが使用されている。天然ゼオライトについてもある程度検討されているので簡単に紹介したい。

アルカリ酸処理した mordenite を用いて *n*-ペンタンの分解反応をさせた所、反応初期においては高い活性を示すが、反応時間とともに急速に活性が低下し、接触分解触媒として用いることは困難であるとされている³⁰⁾。 NH_4^+ 交換した天然 mordenite による キュメン 分解反応に対しては交換率の高い所では良い結果が出ている³¹⁾。一方、500℃、3時間処理した clinoptilolite は熱異性化触媒として有効であることが報告されている。clinoptilolite を用いることによりシクロヘキサノールから直接メチル

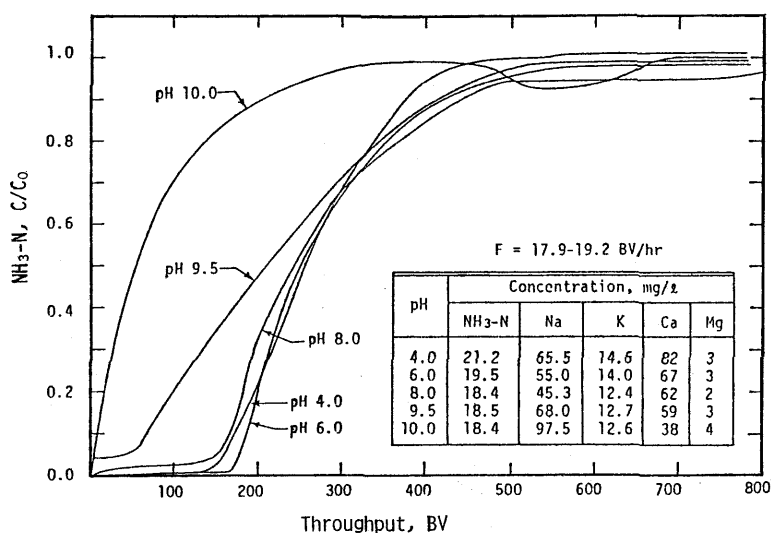


図8 ヘクタ産 clinoptilolite による下水二次処理水中のアンモニア除去におよぼす pH の影響

表3 clinoptilolite 触媒によるシクロヘキサノールからメチルシクロペンテンの合成

触 媒	反応温度 (℃)	収 率 (%)	異性化率 (%)	<chem>CC1=CCCC1</chem> : <chem>CC1=CCC=C1</chem>
アルミナ	380	93.8	8.1	68 : 32
	430	91.6	30.7	75 : 25
ゼオライト	380	93.4	50.1	74 : 26
	430	92.0	68.2	73 : 27

シクロペンテン誘導体を合成することが出来、脱水および異性化触媒として優れた性能を示し、結果は表3に示される³²⁾。

トルエンの不均化触媒として H-mordenite が有効であり、1969年東レが Tatoray 法として世界で始めて工業化に成功しているが、これに用いられている触媒は天然産 mordenite を H 型にしたものであると推定されている³³⁾。

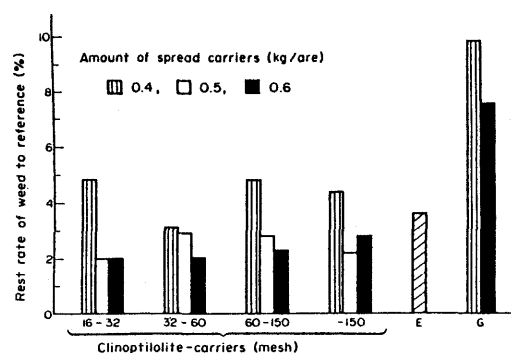
また高分子モノマーの重合開始剤としても有効であることが認められている³⁴⁾。

更に天然ゼオライトは合成ゼオライトに比べて著しく安価であるため合成ゼオライトでは顧みられない様な分野での利用が考えられる。魚腸骨処理工場の乾燥工程の排ガスの脱臭を目的とし、北海道産の天然ゼオライトを触媒として用い、250~500℃下で接触酸化分解する方式が開発され³⁵⁾、20基弱の装置が稼動している。

4.6 その他の工業利用

粉碎・分級した米沢市板谷地区のゼオライト岩月産 3000 トン程度が製紙用フィラーとして用いられている。この場合、紙に嵩を与え、印刷テストの結果、インクの量が少なく、印刷後の不透明度が高く、低摩耗性のため活版輪転機の版の寿命が延長することが報告されている³⁶⁾。またゼオライト吸着紙の開発がおこなわれている³⁷⁾。

天然ゼオライトはある種の農薬に対してキャリアーとして優れた特性を示し³⁸⁾、一部実用化されている¹³⁾。キャリアーとしての効果を図 9 に示す。



E : emulsion; G : granular carriers on the market, amount of used benthocarb emulsion : clinoptilolite-carriers and emulsion = 40 g/are, granular carriers = 80 g/are

図 9 clinoptilolite を担体としたベンチオカーブの除草効果

また天然ゼオライトは熱硬化性樹脂³⁹⁾、熱可塑性樹脂⁴⁰⁾などプラスチック充てん剤としての利用も検討されており、熱分解温度が下がることが報告されている⁴¹⁾。天然 mordenite 岩を原料としたオイル吸着剤が開発されている⁴²⁾。

4.7 農業利用

clinoptilolite 岩は飼料添加剤として養豚・養鶏など畜産に利用されている。このゼオライト添加の効果は(1)下痢など消化器系統の病気を予防し、あるいは治療することができる、(2)成長速度を早める、(3)飼料要求率を下げる、(4)脱臭効果がある、(5)飼料貯蔵の際カビを防ぐなどとされている¹³⁾。このゼオライトの有効性は最初我国でみいだされ、現在では米国など外国において精力的に研究されている⁴³⁾。子豚の発育に対する天然ゼオライトの効果の例を図 10 に示す⁴⁴⁾。

土質改良材としても天然ゼオライトは利用されており、作物収量を増加させることが知られている。こ

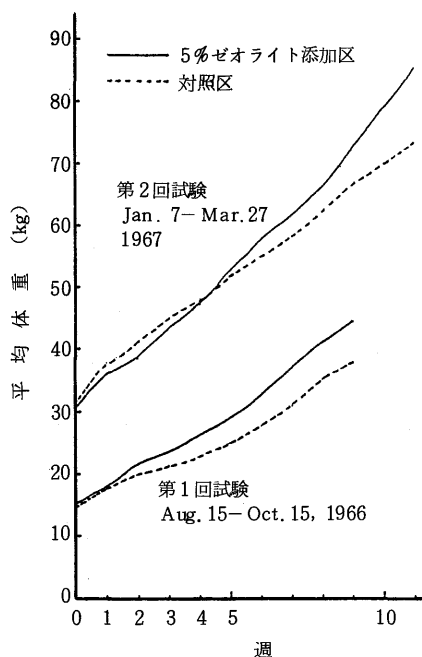


図 10 飼料に対する clinoptilolite 添加の子豚の発育におよぼす効果

表 4 板谷産含フッ石凝灰岩を土質改良材として用いた時の作物収量に対する効果

供試作物	年次	ゼオライト量 (ton/10 a)	収 量 (10 a)	指数
小 麦	1962	0	210	100
		1	238	113
		2	241	115
水 稻	1964	0	477	100
		0.5	507	106
		1	492	103
	1965	0	486	100
		0.5	495	101
		1	570	107
な す	1964	0	306	100
		1	473	155
		2	365	119
にんじん	1965	0	9,000	100
		1	14,625	163
りんご	1964	0	126	100
		1	142.5	113
		2	161	128

れはゼオライトのアンモニアおよびカリウムの吸着維持、水分の保持、根ぐされ病の防止、微量有用元素の供給などによって良い結果が得られるものと考えられる¹⁸⁾。表4は天然ゼオライトの土質改良材としての効果を示したものである⁴⁶⁾。

5. おわりに

以上我国で産出するゼオライト岩の特性とその利用に関して概要についてのみ紹介した。個々の詳しい内容については文献を参照されたい。

なおゼオライトに関する国際会議(International Zeolite Association)は3年毎に開催されており、1983年7月に米国ネバタ州リノ市で第6回目の会議がもたれている。ナポリでの5回目の会議から合成・天然ゼオライトの合同の国際会議となり、1986年8月には第7回のIZA国際会議が東京で開催される予定になっている。更にゼオライト研究会が本年1月に発足しており、国内においてもまた世界的にもゼオライトに対する研究者・技術者などの関心が深まりつつある。

我国ではmordenite-clinoptilolite系凝灰岩が未利用資源として残されており、今後、合成ゼオライトとともに天然ゼオライトの特性を活用した我国独自の高度利用技術の展開がなされることを期待する。

参考文献

- 1) L. B. Sand and F. A. Mumpton (Ed.) Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press (1978)
- 2) Zeo-Agriculture '82 (First Circular)
- 3) 歌田 実・湊 秀雄, “未利用資源ゼオライト”, 岩尾裕純・黒田吉益共編, 「日本の鉱物資源」, 共立出版, pp. 105~121 (1977)
- 4) 本多朔郎・根岸敏雄, 粘土科学, **7**, 62~74 (1968)
- 5) K. Torii, M. Hotta and M. Asaka, 岩鉱学会誌, **74**, 251~264 (1979)
- 6) K. Torii, M. Hotta and M. Asaka, 岩鉱学会誌, **74**, 301~310 (1979)
- 7) 高石哲男, 日本物理学会誌, **28**, 702~704 (1973)
- 8) 鳥居一雄・他, 粘土科学, **17**, 33~38 (1977)
- 9) 宮田康夫・他, 工化誌, **73**, 1940~1946 (1970)
- 10) 根岸敏雄・他, 鉱物学会誌, **10**, 72~81 (1970)
- 11) 日本特許 569412
- 12) 堀田正己・他, 東北工試報告, **6**, 1~8 (1975)
- 13) K. Torii, “Utilization of Natural Zeolites in Japan, in L. B. Sand and F. A. Mumpton (Ed.) Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Elmsford, N.Y. pp. 441~450 (1978)
- 14) 鳥居一雄・他, 工化誌, **74**, 2012~2017 (1971)
- 15) D. I. Tchernev, “Solar Energy Application of Natural Zeolites” in L. B. Sand, pp. 479~485 (1978)
- 16) 鳥居一雄・他, 工化誌, **74**, 2018~2024 (1971)
- 17) R. M. Barrer, *J. Chim. Phys.*, **47**, 82 (1950)
- 18) C. N. Saherfield, et al., *A.I.Ch.E. J.*, **13** (4), 731 (1967)
- 19) 鳥居一雄・他, 粘土科学, **19**, 115~122 (1979)
- 20) 鳥居一雄・他, 日本化学会誌, **1973**, 225~232 (1973)
- 21) 高橋 浩・他, 粘土科学, **10**, 61~66 (1970)
- 22) R. M. Barrer, et al., *Proc. Roy. Soc., [A]*, **280**, 446 (1964)
- 23) 西村陽一, 粘土科学, **13**, 23~24 (1973)
- 24) R. A. Sheppard, A. J. Gude, 3rd and G. M. Edson, Zeolite '76, Program and Abstracts, pp. 73~90 (1976)
- 25) D. W. Breck, Zeolite-Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York (1974)
- 26) L. L. Ames, *Am. Mineral*, **45**, 189~700 (1960)
- 27) F. A. Mumpton, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Min. So. Am. Short Course Notes, Vol. 4, pp. 177~204 (1977)
- 28) 土木研究所資料 1490 号 (1979)
- 29) 植田安昭・他, 日本鉱業会誌, **94**, 341~346 (1978)
- 30) 山本 登, 粘土科学, **8**, 1~8 (1968)
- 31) N. Nakano, et al., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **13**, 205 (1971)
- 32) 斉藤義一・他, 有機合成化学, **36**, 1064~1067 (1978)
- 33) 原 伸宜, 触媒, Vol. 16, No. 5, 91~98 (1974)

- 34) 磯 文夫, 栃木県南工業指導所講習会テキスト (1976)
- 35) 荒木邦夫・他, 北海道工業試験所報告, 223, 2~10 (1973)
- 36) ジークライト化学鉱業(株)開発部, 紙パルプの技術, 24, 1~6 (1974)
- 37) 土屋孝次, モル 55 年 2 月号, pp.89~93 (1980)
- 38) 森 康明・他, 雑草研究, 18, 21~26 (1974)
- 39) 島田 猛・他, 昭和 48 年度栃木県南工業指導所業務並研究報告書, pp.47~54 (1974)
- 40) 松田正二, 複合技材研究会未公表資料 (1975)
- 41) 小平 勲・他, 日本化学会誌, 1977, 1892~1898 (1977)
- 42) 橋本貞夫・他, 公開特許公報, 50-48746 (1975)
- 43) F. A. Mumpton and P. H. Fishman, *Journal of Animal Science*, 45, 1188~1203 (1977)
- 44) 近藤登之助・和賀井文作, 養豚界, 1968 年 5 月号
- 45) 山形県農業改良課 1967 年 3 月

《最新のニュースから》

需要を遥かに凌ぐヨーロッパの洗剤用ゼオライトの生産能力

欧州のゼオライト工業は生産能力過剰状態にあり洗剤市場に次ぐ第 2 の消費市場である FCC 触媒の新たな成長を期待している。Degussa (西独) は FCC 触媒メーカーへゼオライトを提供している唯一のメーカーである。1984 年の FCC 触媒の消費量は米国の 17 万トンに対しヨーロッパ 4 万トンと予想されているが、FCC 装置の新設が続いており、市場は拡大しつつある。英国ではこの 5 年で FCC 装置は倍増した。西ヨーロッパの平均的触媒消費率は 0.15 lb/bbl であり、原油の重質化に伴ない消費量は増加が予想される。

ユニオンカーバイドは FCC 触媒メーカーである。Katalistiks 社 (オランダ) を買収し欧州市場へ参入した。P&G がゼオライトビルダーを洗剤用に使用しないことを決定しておりヨーロッパメーカーにとって米国市場への進出は難しい。一方リン規制の影響で、スイス、西独、イタリア、オランダ等で消費量は増大している。ゼオライトは 37 ¢/kg であり、リン酸は 55~63 ¢/kg である。現在の各社の生産能力は

Degussa	75,000 T/Y
Henkel	70,000
Crosfield/Zinkwit	30,000~60,000
Montedison	20,000
Mira Lanza	15,000
Rhone-Poulenc	10,000
Akzo	10,000

であり、一方需要量は 120,000 T/Y である。(Chem. Eng. News, July 9, 1984, p.914)

品川燃料の合成ゼオライト・モデルプラント

品川燃料は名古屋に合成ゼオライトのデモンストラーションプラントを完成、工業用ガス精製分離装置及び抗菌性物質担持剤の分野を対象に拡販をはかることとなった。このため共同開発を 10 社と行ない来年後半にも月 200 トンの商業生産工場の建設に着手する。抗菌性ゼオライトはゼオライトにカビや菌に強い物質を付着させ、殺菌能力を持たせたもので、微粒子、顆粒、ペレットの三タイプを製造する。有機物と異なり安全性が高く、耐熱性、耐久性に優れており、市場の広がり期待されている。(日刊工業新聞, 7 月 31 日)

《トピックス》

合成樹脂添加剤としてのゼオライトの利用

日本化学工業(株)研究開発部 柏瀬弘之・三田宗雄・森下敏彦

1. まえがき

ゼオライトは微細な粉末で白色度も高いことから紙や合成樹脂にゼオライト(殊に、入手し易い天然ゼオライト)を添加する試みは古くからなされているが、その多くはクレーや炭酸カルシウムのような単なる無機物粉体としての用途、すなわち充填剤や増量剤としての用途に留まっていたのが実状である。

一般にゼオライトは化学組成的には極めて単純で普遍的な元素から成り立つ無機物でありながら、その独特な結晶構造にもとづくイオン交換能、吸着・分子篩能、触媒能その他の物理化学的諸特性を有することにより各種の工業的利用がはかられている。

このことは、当然各種の機能を必要とする合成樹脂添加剤の分野においてもゼオライトが何らかの有用な効果を発揮し得ることを期待させるが、それらの機能に関する充分な認識のもとに合成樹脂添加剤としてのゼオライトの用途開発が行なわれ、活況を呈するようになったのは比較的最近のことである。

その背景としては、

- ①ゼオライトメーカーによる洗剤用ゼオライトの量産化を契機として、天然品よりも品質の再現性が良く高性能でしかも比較的安価な合成ゼオライトの安定供給が可能となったこと
- ②ゼオライトの改質手段や品質評価方法が進歩したこと

などがある。

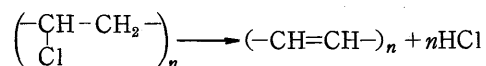
本稿では、主に合成樹脂添加剤としての合成ゼオライトの有用性や最近の開発動向などを紹介する。

2. 塩ビ安定剤としてのゼオライト

2.1 塩ビ安定剤としての適性

一般に、ポリ塩化ビニル(以下、PVCと略称する)は不安定な化合物であり、加工成形時の加熱や長期使用時の光・熱等へのばく露に際して分解し、塩化水素を放出するとともに共役二重結合をもったポリエン化合物を生成し黄橙、ピンク、かっ色と漸次変

色し、最後には黒色に変化する傾向がある。



したがって加工に際しては、分解・着色を防ぐための「塩ビ安定剤」の添加が不可欠とされているが、この分解反応は塩化水素の存在によって促進されるので発生初期の塩化水素を吸収する能力をもった化合物はPVCに対する安定化作用の点で有望とみられる。

塩ビ安定剤は、実用性の面から次の要件を具備することが望まれている。

- (1) 安定化作用を有し、高温での原料混練や成形加工に際してのPVCの熱分解を抑制し着色を防止すること
- (2) 滑剤効果を発揮して原料混練や成形を容易にすること
- (3) 透明性を害さないこと
- (4) ブルーミング、プレートアウト等を生じないこと
- (5) 電気絶縁性を害さないこと
- (6) 無毒性であること

従来、塩ビ安定剤としては主として鉛化合物、カドミウム・バリウム・亜鉛・カルシウム等の金属石けん、有機錫化合物等が使用されており、鉛化合物や金属石けん類は塩化水素を不活性な塩化鉛や中性の塩類に変えることによって安定化作用を発揮するものとみられている。

この点、ゼオライトはそれ自体中性乃至弱アルカリ性の粉体であって、酸に対する中性緩衝能力を有するばかりでなく、上記(2)以下の要件もかなり満足するため、PVCに対する安定化効果を発揮することが期待され、A型、X型、ソーダライト類、Y型、モルデナイト等の各種のゼオライトおよびその各種金属置換体を塩ビ安定剤として使用することが提案されている。

多くの試験結果によると、これらのゼオライトは上記の主たる効果(1)を或程度発揮するが、従来の

安定剤を全面的に置換し得る程ではなく、むしろ従来の塩ビ安定剤との併用または一部置換によって独特な好ましい諸効果を発揮する場合が多い(下記の利用例参照)。

なお、塩ビ安定剤としてのゼオライトの作用を一層効果的なものとするためのゼオライトの各種改質が試みられている。

2.2 利用例

(1) 熱安定化・滑剤効果

イオン交換容量が2.1meq/g以上のA型ゼオライト(主としてNa-A型)を0.01~10 PHR添加することにより熱安定化され、さらに外部滑性の改善されたPVC組成物を得ること¹⁾が提案されている。

さらに、Na₂O含有量が10%以下となるようにイオン交換操作を施した特定粒度のA型ゼオライト(Zn-A型、Ca-A型等)はいわゆる「Na 焼け」のトラブルを生じることなく熱安定化効果を発揮し、また樹脂中への分散性も優れている²⁾とされている。

(2) 鉛溶出防止

鉛系安定剤の毒性問題は、それを配合したPVCの用途によっては深刻であり、たとえば水道管用の硬質塩化ビニル管の場合はJIS(K-6742)によって樹脂からの鉛溶出量が極めて低い値に設定されている。

この対応策として各種の試みがなされているが、その一つとして無毒性のゼオライト(Na-A型、Ca-A型等)を1~3 PHR添加して鉛溶出を抑制するとともに鉛系安定剤の使用量を節減すること³⁾が提案されている。

(3) 帯電防止

4級アンモニウム塩のような帯電防止剤はPVCその他の合成樹脂に添加しても水洗や摩擦などによって離脱しその効果が薄れるが、ゼオライトを併用することによって帯電防止効果の持続性を改善する試み⁴⁾がなされている。

(4) 複合安定剤

ゼオライト、高級脂肪酸、アルカリ土類金属塩などの諸成分を混合し、予め加熱溶融処理して複合化したものを塩ビ安定剤として使用することにより熱安定性、加工性、離型性、吐出性等の各種性能の改善をはかること⁵⁾が提案されている。

3. ポリオレフィン用添加剤としてのゼオライト

3.1 ポリオレフィン用添加剤としての適性

一般に、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリ

オレフィン系樹脂はかなり安定な化合物であるが、原料混練や成形時の加熱、長期使用時の光・熱等への曝露に際して空気中の酸素による酸化劣化を受け、強度低下や着色などの品質低下を生じる傾向がある。

従って、ポリオレフィン用添加剤としては、多くの場合酸化防止剤や紫外線吸収剤の添加が不可欠であるが、使用目的に応じて、更に物理的性能の改善をはかるために充填剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤等として各種の化合物が添加される。

充填剤を除くと、それらの添加率は一般に著しく小さいが、それぞれ特別な効果を必要とするので、ゼオライトが適性を発揮し得る場合が多い。

ポリオレフィン用添加剤のゼオライトとしては、天然ゼオライトの他、A型、X型、アナルサイト、ソーダライト、Y型、モルデナイト等の合成ゼオライトおよびその各種金属置換体等の利用が提案され、その一部が使用されている。

フィルムのブロッキング防止用などに使用するゼオライトでは、その粒度や形状も適切なものとする必要がある。

さらに、ポリオレフィン用添加剤としての作用を一層効果的なものとするためのゼオライトの各種改質方法も行なわれている。

3.2 利用例

(1) 熱安定化・耐酸化性

ポリオレフィン樹脂に酸化防止剤と金属置換ゼオライトを添加すると相乗効果によって耐熱性、耐候性、耐酸化性が著しく改善され、高価な酸化防止剤の使用量を節減し得ること⁶⁾が示されている。

この場合のゼオライトの作用機構の詳細は明らかではないが、樹脂中に残存し解重合反応を促進するとみられる微量の重合用触媒の残渣(Al, Tiの塩化物)に作用してこれを吸着・不活性化する効果を発揮することが予想される。

また、含エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)に金属置換ゼオライトを添加すると、熱安定性、滑性が改善され、同時に耐ブルーミング、耐ブリーディング性が付与される⁷⁾とされている。

(2) フィルムのブロッキング防止

ポリプロピレンまたはポリプロピレンと他の α -オレフィンのコポリマーに対し、平均粒径20 μ m以下に粉碎したゼオライトを0.01~5重量部添加することにより、ブロッキング性の少ない延伸フィルム

用のポリプロピレン組成物⁸⁾を得ることが提案されている。

同様に、ゼオライトと超微粉疎水性シリカの混合物を0.01~0.5 PHR 添加するブロッキング防止および透明性に優れたフィルム用ポリプロピレン組成物⁹⁾が提案されている。

ポリエチレンフィルムに対するブロッキング防止用としてゼオライトを添加すること^{10,11)}も提案されている。

(3) 染色性改善

ポリオレフィンまたはポリエステル繊維の塩基性染料に対する染色性を改善するためにイオン交換能を有するゼオライトを添加すること¹²⁾が提案されている。

(4) 帯電防止

4級アンモニウム塩のような帯電防止剤と合成ゼオライトを併用することによりポリプロピレンに対する持続的な帯電防止効果を得ること⁴⁾が提案されている。

フィルム用のポリプロピレンに帯電防止剤、水酸化マグネシウムおよびゼオライトを添加することにより、透明性を損なうことなく帯電防止性を改善すること¹³⁾が試みられている。

一方、シート用のポリエチレンに多量のゼオライトを添加することによる帯電防止¹⁴⁾も提案されている。

(5) 保温性付与・水滴防止

低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等にゼオライトを1~15 PHR 添加することにより、保温性や水滴防止効果に優れた農業用フィルムを得ること¹⁵⁾が提案されている。

4. ポリウレタン用添加剤としてのゼオライト

ウレタン組成物ではイソシアネート成分が微量の水分と反応して二酸化炭素を発生し、硬化する。これを避けるにはポリオールや充填剤等の成分中の水分を予め充分に除去しておく必要がある¹⁶⁾。

このための脱水剤としてゼオライトが有効であり、主として全天候トラックや弾性床材、シーリング材など現地施工用のウレタン組成物に脱水・活性化したK-A型、Na-A型等のゼオライトが粉末またはペースト状で使用されている。

脱水能力のあるゼオライトを添加することによる貯蔵安定性の優れたポリウレタン製造用のポリイソシアネート原液組成物¹⁷⁾が提案されている。

5. その他の合成樹脂添加剤としてのゼオライト

エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、ゴム等の重合反応の制御の目的でアミン類、アルデヒド類などの触媒や硬化剤をゼオライトに吸着担持させたものを添加する試み¹⁸⁾がなされている。

このような使い方によれば触媒を含む合成樹脂原料のポットライフを任意に延長することができ、使用後のゼオライトは樹脂中に残留して一種の充填剤として作用することになる。

一方、ポリアミドにメラミンと少量のゼオライトを添加して銅を腐食させることのない難燃性ポリアミドとすること¹⁸⁾が提案されている。

6. むすび

本稿では、主として合成樹脂添加剤としての合成ゼオライトの有用性について述べた。

記載内容は、なるべく代表的なものに要約したため、必ずしも網羅的ではないが、合成ゼオライトを合成樹脂添加剤の分野で利用される際の何らかの参考になれば幸である。

合成ゼオライトが、その独特な構造および諸機能に着目されて、この分野で本格的に検討され利用されるようになったのは極く最近のことであり、充填剤用を除いた国内の使用実績は塩ビ用、ポリオレフィン用、ポリウレタン用等を中心に年間合計 300~400 t 程度であると推定される。

合成樹脂製品の差別化、高付加価値指向が強まるなかで、合成樹脂添加剤としてのゼオライトは、ゼオライトメーカー、樹脂添加剤メーカーおよびユーザーの間の相互理解と密接な協力によって、今後一層発展するものと期待される。

引用文献

- 1) 特開昭 54-34356
- 2) 特開昭 57-25346
- 3) 特開昭 55-142043
- 4) 特公昭 44-22612
- 5) 特開昭 57-177033
- 6) 特開昭 57-67638
- 7) 特開昭 57-63342
- 8) 特公昭 52-16134
- 9) 特開昭 54-145749
- 10) 特開昭 55-21496
- 11) 特開昭 59-22944
- 12) 特公昭 37-18624

13) 特開昭 58-59245

14) 特公昭 57-40180

15) 特開昭 55-151044

16) 原 伸宜, 高橋 浩, 「ゼオライトー基礎と

応用」1975, 講談社

17) 特開昭 51-77650

18) 特開昭 52-42547

新規ゼオライト合成の一つの試み

千代田化工建設(株)総合研究所

西島 裕明, 浅岡佐知夫

近藤 忠美, 鈴木 功

ゼオライトをその水熱合成に注目して眺めた場合母液を構成する物質は、以下の4つに大別することができよう¹⁾。

1) ゼオライト骨格を構成する元素の化合物

2) カチオン

3) 添加物

4) 溶媒(水)

これら母液を構成する物質の種類・量をかえると生成するゼオライト種が異なることが多い。加えて合成温度・圧力(多くの場合、オートクレーブ中での自己圧であるが)さらには、合成時間によってもゼオライトの生成が左右される。これらの諸因子が組合さるため、ゼオライト合成は複雑多岐なものとなっている。

母液組成・合成条件をかえて新規なゼオライトを合成しようとする試みは、さまざまな研究機関で行なわれており近年益々盛んである²⁾。例えば、母液組成のうち、1)のゼオライト骨格を構成する元素ではSi, Al以外に、それぞれの同族元素であるGe・Gaに置き換えた研究が古くから知られている^{3,4)}。Si, Alを用いる場合でも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によりゼオライトの性質は大きく異なる。その代表例としては骨格が $(\text{SiO}_4)_n$ のみからなるゼオライト^{5,6)}を挙げることができる。さらには、Siにかえて周期律表でSiの両隣りに位置するAlとPを用いる報告もある⁷⁾。他方結晶構造中に遷移金属をとり込ませようとする試みも多い^{8,9)}。2)のカチオンではBarrerに代表されるアルカリ金属・アルカリ土類金属等に関する多くの報告がある¹⁾。カチオンとしては無機カチオンだけでなく、有機塩基(カチオン)も用いることができる。有機塩基は単独でも無機カチオンとの多元カチオン系としても用いられ、モービル社の

ZSMシリーズを始めとする有機塩基を用いる報告は枚挙にいとまがない。しかし有機塩基、特に分子径の大きなものは、他の有機系添加物と同じく“Template”としてよりは溶液中での化学種の存在量をコントロールして、ゼオライトを促進(あるいは抑制)する働きが大きく、次の3)添加物に分類すべきものとも考えられる。また、この考えに立つと有機塩基がなくとも条件さえ整えれば、有機塩基がそのゼオライト種の生成に必須と考えられていたゼオライト種の合成も可能であろう。3)の添加物に該当するものとしては、結晶化促進剤としてのフッ素化合物¹⁰⁾染料等の特定の結晶面に選択吸着するとされる化合物、あるいは硬化剤としての塩化ナトリウム等を挙げることができる。

これら母液組成のうちの何をどのように操作することが新規なゼオライトに結びつくかは、個々の研究者の判断によるところが大きい。新規なゼオライト種の可能性として、五員環を含む網目構造において約7,000種の構造形式があるとの報告¹¹⁾もあり、新規ゼオライトの可能性は少なくはないであろう。

以下に、2)のカチオンに着目して行なったゼオライト合成研究の一例を示す¹²⁾。

研究に用いた母液組成は、図1にアルカリ金属・テトラメチルアンモニウム塩(以下、TMAと略す)及び SiO_2 のモル濃度で示される。図1中のゼオライトYとゼオライトLのように、他の組成は同一であっても、アルカリ金属種のみを変化させることにより生成するゼオライト種は異なる。また、同一原料を用いた場合であっても、その組成により生成するゼオライト種は複雑に変化する。例えば、従来知られているゼオライトが生成する条件に比較して、アルカリ金属の濃度が少ない組成において合成を行

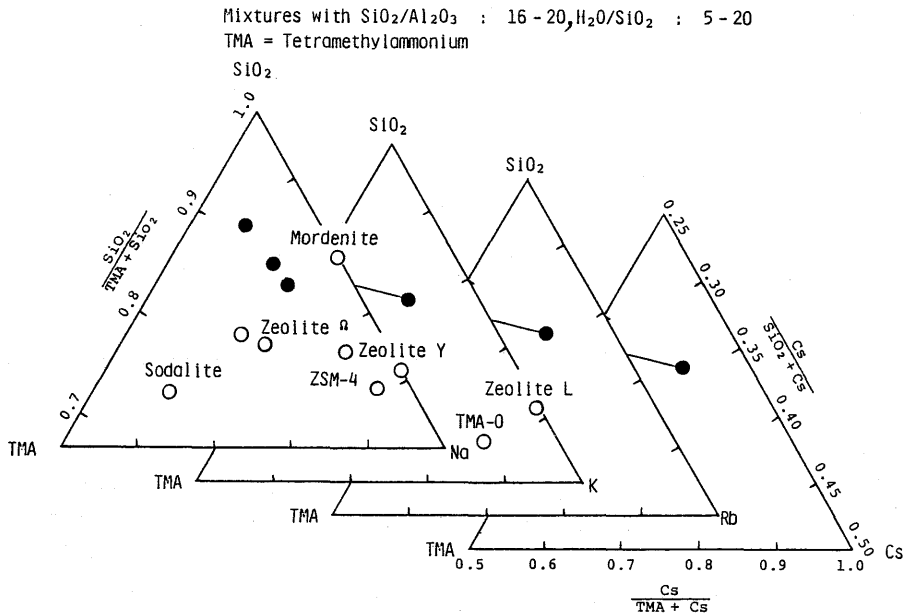


図1 アルカリ金属/テトラメチルアンモニウムを使用する
ゼオライト合成における母液組成

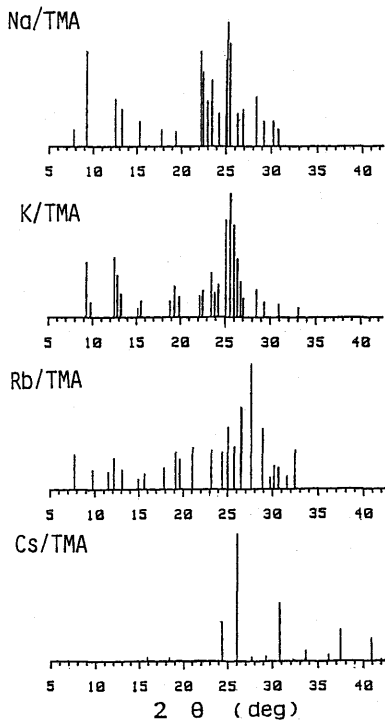


図2 各合成系における生成物の
X線回折パターン

図1中の●印に対応

なうと次のような結果を得る。図1中の実線上にある4つの●印は、母液組成を一定とし、添加するアルカリ金属種をかえた一連の実験を示す。●印の母液組成から得られた生成物のX線回折パターンを図2に示すが、用いるアルカリ金属種をかえることにより、生成物は全く異なってくることが確認される。

これらの生成物のうち、Na/TMA系からの生成物はフェリエライトと同様のX線回折パターンを示す。フェリエライトは天然に産出するゼオライトであり接触脱ろ・炭化水素の分離に効果的である。このため合成も試みられているが¹⁸⁻¹⁷⁾、このような母液組成からも合成されることがわかる。

Cs/TMA系からの生成物は、ポリューサイトと同定される。ポリューサイトはテクトケイ酸塩の一種であり、非ゼオライト化合物である。

KあるいはRb/TMA系からの生成物は既知物質に該当するものを見出すことができず、電子線回折の結果、単斜晶に属する新規なゼオライトと推定される。このように新規ゼオライト合成の一方法としてカチオンをかえることが有効であることがわかる。

引用文献

- 1) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London,

- (1982)
- 2) 有家潤三, 井川一成, 本誌, **1**, (2), 1 (1984)
 - 3) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195
 - 4) 特開昭 59-73420
 - 5) D. M. Bibby, N. B. Milestone and L. P. Aldridge, *Nature*, **280**, 664 (1979)
 - 6) USP. 4061724 (1975)
 - 7) 特開昭 57-77015
 - 8) 特開昭 58-208128
 - 9) 特開昭 58-214340
 - 10) 特開昭 59-73425
 - 11) 高橋 浩, 第 6 回 C₁ 触媒化学研究会資料, p. 21 (1982)
 - 12) 西島, 浅岡, 近藤, 鈴木, 日本化学会第 49 春季年会, 講演予稿集 I
 - 13) R. M. Barrer and D. J. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 485
 - 14) 特開昭 50-127898
 - 15) 特開昭 51-106700
 - 16) 特開昭 52-139029 (ZSM-21, 35, 38)
 - 17) 特開昭 59-69419

COPISA システムについて

大阪酸素工業(株)中央研究所 松井滋夫, 林 茂樹
川崎製鉄(株)技術研究所 桜谷敏和, 藤井徹也

1. はじめに

一酸化炭素(CO)は, 石炭および石油の部分酸化あるいは水性ガス反応により多量に発生することはよく知られているが, 製鉄所などの各種の炉から副生するガス中にも CO を含むガスは多い。しかし副生ガスの利用となるとその組成が H₂, N₂, O₂, CH₄, CO₂ などの他に H₂S, COS および各種炭化水素などの多くの不純ガスが含まれているため CO の有効利用には, これらの混合ガスより CO を分離して濃縮・精製する必要がある。

これまでに, 極めて多くの CO の分離・精製技術の開発が行われてきたがその殆どは数万 m³/hr の大規模なものを対象とするものが多く, 中小規模のシステムに於ては経済性および操作性等において不適当であったため, 新しいシステムの開発が今日進められつつあるのが現状である。

一方, 二度にわたるオイル・ショックを契機とした製鉄業界の省エネルギー, 脱石油を指向した技術開発の成果として, 石炭をベースとして発生する各種のエネルギーが製鉄所内のエネルギー需要を満たして余りある状況となっている。この余剰エネルギーの一部を, 原料ソースの多様化を迫られている石油化学業界に供給することは国民経済的にも極めて有益であると考えられる。即ち, C₁ 化学原料としてクリーンであり, かつ大量の CO を含有する転炉ガ

スから高純度の CO を分離精製する技術開発は現実には解決を求められる課題となってきたといえよう。

従来, CO 回収システムとして, もっとも信頼性・経済性に秀れているとされてきたものに COSORB 法¹⁾があるが, 大規模な CO 回収の需要が現在のところ国内においては, まだ本格化していないこともあって, 実績も少なく, 現状では正当な評価とともに普及している状況にはない。

そこで, 大規模のみならず中小規模においても設備費・操業費共に安価なシステムとして圧力変動式吸着分離法(Pressure Swing Adsorption Method: PSA法)の利用が注目されるが, このたび大阪酸素工業株式会社・中央研究所と川崎製鉄株式会社・技術研究所は共同研究によって, 世界でも初めての PSA 法による高純度の CO ガス分離・精製・濃縮システムの開発を行ない, パイロットプラント規模での技術開発に成功したのでその概要を紹介する。

2. 原 理

Fig. 1 は PSA 法の原理を示したものである。これは吸着等温曲線(Isotherm)としてよく知られているものである。

高い圧力ではガスの吸着量は多く, 低い圧力では小さい。すなわち, 圧力を高めることによって或る

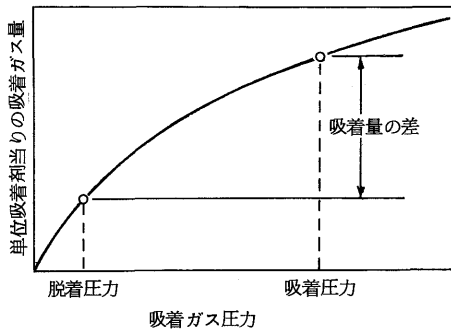


Fig. 1 吸着等温曲線

成分を沢山吸着させた後、圧力を下げると、その吸着していた量を吸着したまま保つことができなくなる。いいかえると脱着が行なわれる。

本装置は、LDG(転炉ガス)中のガス成分の成分に応じて選定した吸着剤を吸着塔に充填し、原料ガスはある一定の圧力で吸着塔を通過させ吸着剤にCOガスを吸着させる。このときの吸着剤に対する吸着能の強さはFig. 2に示すように $H_2 < N_2 < CO < CO_2$ の順であるため CO_2 を含まない高濃度のCOを得るには、予め第一段目のPSA装置で CO_2 を吸着除去する必要がある。その後、前述の様に吸着剤にCOを吸着させたのち脱着操作によって製品のCOとして回収する。吸着、減圧、脱着の基本工程を複数個の吸着塔を用いることによって、常に一定の原料ガスを供給すれば連続的に一定量の製品COガスを得ることができる。

従来の H_2 -PSAや O_2 -PSAなどでは不要ガス(不純ガス)成分を吸着によって除去するシステムであるのに対し、必要とするCOを吸着させ回収する点が異なる。Fig. 2, Fig. 3に示すようにCOと N_2 の吸着特性等が類似しているため、 N_2 除去が最も

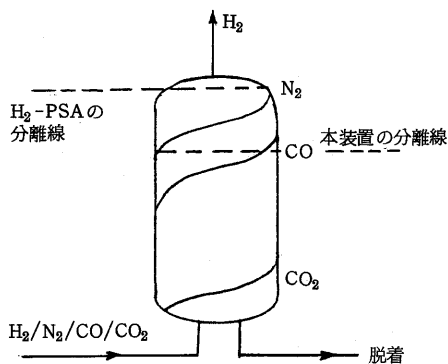
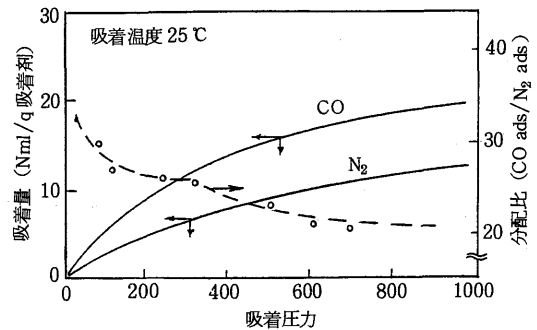


Fig. 2 LDGよりCOガス分離の原理

Fig. 3 COと N_2 の吸着等温曲線

むずかしい工夫を要する処である。

Fig. 3の静的吸着量の測定結果によれば、CO、 N_2 共吸着時のCO濃縮率は吸着圧力に依存するものの2~3倍と小さい。幸いにもLDG中の P_{CO}/P_{N_2} が5~20と大きいために、 N_2 の除去率を1/10~1/60にまで高めることができることを実験的に確認した。

川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内に設置した28 Nm³CO/h規模のパイロット・プラントによるCOガス分離・濃縮装置のブロック・フローと精製結果をFig. 4に示す。

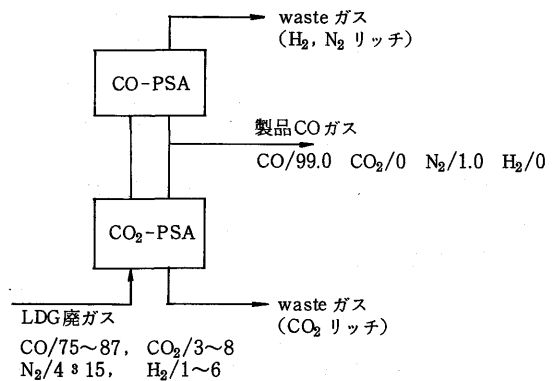


Fig. 4 CO分離精製装置のブロックフロー

一般的組成範囲のLDGから99%CO、必要によっては99.9%濃度のCOの分離が可能なることを実証した。また、本システム処理によりLDG中の H_2S 、COS等の触媒被毒成分が除去されることも判明し、 C_1 化学の原料としても充分に利用し得ることも合わせて確認された。

3. 装置の特徴

本PSA装置の特徴は、製鉄所副生ガスのような不純物の種類と量の多い場合でも、常温で高濃度ま

で精製・濃縮することができる。

また、各吸着塔の工程ごとに開閉する自動弁を作動させるに必要なわずかな計装空気と操作電源と製品ガスを回収するポンプの水封のための水量以外にはユーティリティを必要としない。

この装置で得られる製品 CO ガス濃度は、パイロット・プラントの実験結果より判断して、LDG 副生ガスを原料とする場合は 99.9% CO まで経済的に濃縮することができるが、CO 濃度の低い石油化学の副生ガスでも 98% CO 以上のガスを回収できる。

現状で、経済的な設備規模として考えられるのは CO 発生量 $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ から数 $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ である。

本 CO ガス分離濃縮装置は次の様な特徴をもっている。

- (1) 多量の不純物を含む CO リッチガスから高濃度 (99.9% CO) の製品 CO ガスが得られる。
- (2) 従来の化学的な CO 分離法に較べて特殊な消耗性薬剤等を必要とせず安価に CO ガスが得られる。
- (3) 圧力サイクルのため短時間での塔の切替が可能であり、小型の装置で大量のガスを処理できる。
- (4) 操作は簡便で低い圧力で、自動運転であるため無人運転も可能である。
- (5) システムが安定しており、信頼性が高い。
- (6) 吸着剤の吸着性能の劣化がほとんどないので、維持管理費用が少ない。

4. 装置の構成

実験装置は、全装置(吸着塔、弁、制御機器 配

管等)をできるだけ同一架台上にとりまとめ、圧縮機、真空ポンプ等はユニットとして製作し、現地でのすえつけ工事を極力省略化するように配慮したが、大型の装置の場合には、吸着塔などは夫々個別に設置することになる。

吸着塔は、通常炭素鋼製の圧力容器で、 $1 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 前後で場合によってはそれ以上になる場合もある。吸着塔は 3~4 塔が使用されるケースが多い。

弁類は空気圧作動弁が使われ、数分間ごとに自動的に開閉をくりかえすため制御機器、計器類の安全性および信頼性をもっとも重要である。

Fig. 5 は CO ガスの毎時発生量が $28 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の実験装置の写真である。

5. 結 言

パイロット・プラント操業により得られた多くの Data の解析結果に基づきスケール・アップに必要な設計・操業に関する技術調査検討および経済性評価を完了し、来春、川崎製鉄株式会社水島製鉄所に $410 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 規模の実用プラントの建設・操業が決定しているが、今後転炉精錬のプロセスガスや CO 利用化学だけでなく、将来大きな発展が予測される C_1 化学への適用を旨として、更に高性能の PSA 技術の改良が続けられている。

引用文献

- 1) D. A. Keyworth 他, 石油と石油化学, 23 (1979), No.1, p.70

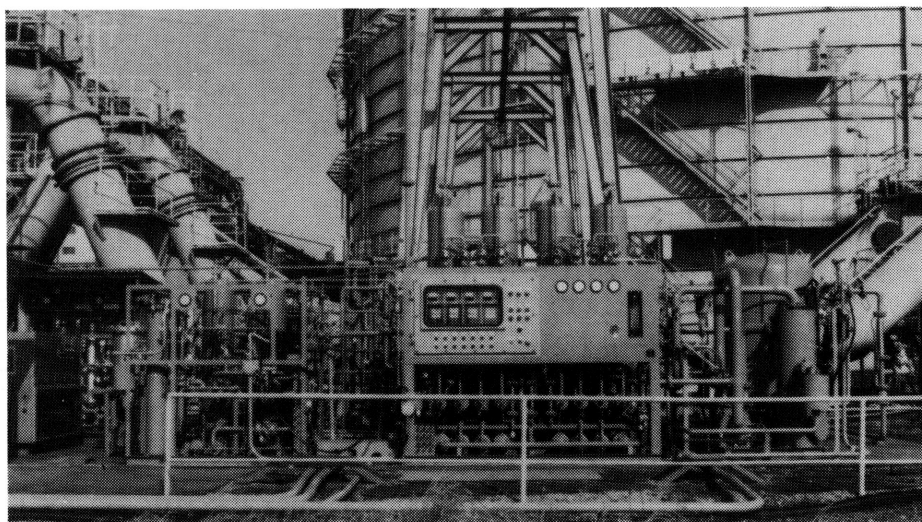


Fig. 5 CO ガス分離濃縮装置 ($28 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

《レポート》

修飾ゼオライトの構造と反応活性に関する
プラハ国際シンポジウムに参加して

京都大学工学部 乾 智 行

西ベルリンでの第8回国際触媒会議のあと、7月9日から13日までの5日間、チェコスロバキアのプラハで、修飾ゼオライトの構造と反応活性に関するシンポジウムが開催された。チェコスロバキア科学アカデミーのP. Jirů博士が会議の世話を取り仕切られた。このほか、ベルギー・ルーバン大学のP. A. Jacobs教授、東ドイツ・ブレーメン大学のN. I. Jaeger, G. Schultz-Ekoff両教授、それにソ連科学アカデミーV. B. Kazansky博士が主な運営委員であった。このシンポジウムは、国際触媒会議の正規のポスト・ kongress・シンポジウムとして企画されたものではなかったが、国際触媒会議のプログラムの末尾にも紹介されていたように、合計七つのプリおよびポスト・ kongressの一つとして、開催の時期や場所も配慮されたものである。事実、西ベルリンの会場で出会ったゼオライト関連の研究者たちのかなりの部分がそのまま移動してきたような感があった。しかし、日本からの参加者は千代田化工から森本、浅岡両氏と私との僅か三名に過ぎず、西ベルリンの会議への参加者が60人とも80人とも伝えられたのに比べると、いささか淋しいという印象であった。

シンポジウムでは真剣な質問が絶え間なく飛び出し、プログラムの進行は常に非常に遅れ勝ちとなった。私が座長を勤めた際、進行時間予定を多少なりとも守ってみようとして、多数の挙手のあるところを、あとはロビーで討論願いますと制したのは、ヨーロッパの人々にはむしろ奇異に感じられた模様で、閉会式の折、P. A. Jacobs教授の会議の成功を祝賀する挨拶で、「一部の座長は、少し討論の制限に厳し過ぎるところがあったが云々…」とユーモア混じりのスピーチがあった時には、冷汗をかく思いであった。ともあれ、こうした会場の熱気に浸っていると、フランクフルト近郊で開催が予定されていた正規のポスト・ kongress・シンポジウムⅡの“触媒

pects of Catalysts)”が参加者が少なく中止されてしまったことも考え合せ、ゼオライト研究の最近の動向には確かに、会議を企画する者が触媒研究全般を見渡してバランスを取ったつもり、つまり頭の中で重要と考えた意図や構想を冷酷に押流してしまうような、一つの強い勢いがあることを感じずにはいられない。

さて、このプラハでの会議には、もう一つの特徴があった。ソ連、東独など東欧諸国からの参加者が多かったことである。去年の米国リノでの国際ゼオライト会議、フランスリヨンでのスピルオーバー国際会議、今回の西ベルリンでの国際触媒会議などによく出くわしたように、Proceedingsに論文が掲載されておりながら、会議には参加がないという重苦しいある種のどここおりが、ここチェコスロバキアのプラハでは氷解したような感じであった。ソ連の発表者に東欧諸国の出席者から厳しい質問が集中し、これに発表者が必死に、あまり上手でもない英語で真面目そのものの様子で回答している様子を見ると、学界ならではの微笑ましくすら思えた。

参加者の内訳をみると、主催地国チェコスロバキアの26名を筆頭に、ソ連18名、西ドイツ17名、東ドイツ13名、ハンガリー10名、米国、ポーランド各8名、イタリー7名、フランス6名、ベルギー5名、オランダ4名、日本、ユーゴスラビア、英国各3名、デンマーク、ブルガリア、フィンランド各2名、ノールウェイ、オーストラリア各1名の総計19ヶ国、139名であった。講演は、プレナリ・レクチャー6件を含めて合計40件、これに加えてポスター・セッションで30件の報告があった。ポスター発表についての記録は表題と氏名がプログラムに記載されていただけで、発表者の国名、所属の記載もなく、発表時間も1時間半に限られたため、内容の詳細を把握する余裕がなかった。そこで、ここでは講演内容に絞って要約してみる。

40件の内訳を国別でみると、ソ連11件、西ドイ

ツ5件, ベルギー, チェコスロバキア各4件, フランス, 東ドイツ各3件, イタリア, ハンガリア, ポーランド各2件, 日本, 英国各1件, 合計12ヶ国からの発表であった。内容別にみると, 金属とゼオライトの組合せに関するもの9件, 新合成法, 新測定法, 低級オレフィンおよびエタンの転化反応各5件, 形状選択効果, 量子化学的取扱い各4件, メタノールの転化反応3件, 反応機構, 諸反応各2件, 脱アルミゼオライト特性1件であり, 対象とされたゼオライトの種類は, 1報中で複数のゼオライトを取り扱ったものもすべてを勘定して, ZSM-5, Y各16件, モルデナイト6件, X5件, A4件, フォージャサイト3件, ZSM-11, シリカライト各2件, オフレタイト, L, ガロシリケート(Ga-Si), アルモゲルマネート(Al-Ge)各1件であり, 量子化学的な取扱いを行った3編の論文では, 具体的なゼオライト種は限定できなかった。以上の分類は, ごく大ざっぱなものではあるが, 現今の研究課題とゼオライト種類の対象の重心がどの辺にあるかを示すものと言えよう。

ブルガリアのN. P. Davidovaらは, ゼオライトに対するNiの担持を物理的混合法, 含浸法, イオン交換法で行い, 一般に水素還元により生じるNi粒子径は4, 8, および14 nm付近に分布の山をもつこと, 水やCOの共存下でH₂還元処理を繰返して行くとNiの再分散が起こることを観測し, そのNi粒子径はゼオライトのSi/Al比に依存して, A→X→Y→モルデナイト→ZSM-5の順に小さくなることを結論している。担持法にかかわらずNiの粒子径分布に共通のパターンが生じる, Si/Al比がNiの分散と関連するなど, 演者ら自身も言うとおりの理由が不明な点も多い。しかし, H₂やCOのNi部分を通してのスピルオーバー作用が密接に関連すると見られ, ゼオライト担持金属触媒の調製法や安定性にもかかわって一石を投じたもので興味深い。ポーランドのJ. M. Jabłońskiは, イオン交換法で導入したYゼオライト中のFe⁺²イオンをK₄[Fe(CN)₆]と反応させてから水素で還元して, 原子状にまで高度に分散した金属鉄の状態が得られたとしている。このような高分散が安定に維持されれば反応性について新しい局面が開けよう。西ドイツのV. Kanazirevらは, A, X, Y, ZSM-5にイオン交換法でNiを担持してベンゼンの水素化を調べ, 2 nm以上のNi粒子と担体の酸性が活性を支配したとし, 西ドイツのH. Bremerらは, 含浸法で担持したNi/HNa-Y

は酸性が増し, 脱水素と水素化分解の活性が減り, 骨格異性化能が改善されたとしている。ともに担持金属触媒における二元機能を浮彫にしている。ソ連のS. V. GagarinらはPtを含むL型ゼオライトPt/KLに対するRe, Wの添加効果を調べ, これらがPtの電子状態を変えてその一部を還元金属状態に保つことを示している。

西ドイツのH. Lechertは, Yをモデルとしてゼオライト結晶の核形成段階と結晶成長段階を切り離して結晶合成を制御する研究を行っている。筆者らもこの観点から合成法の改良を行っているので共感が持てた。イタリアのE. Morettiらは, 微細な球状シリカにTPAB, NaAlO₂, NaOHを含む液を含浸させてZSM-5を合成することを試み, この方法によれば従来の方法に比べ結晶化時間を大幅に短縮でき, 生成結晶は*m*-キシレン異性化に優れた触媒性能を発揮したことを述べた。このような液媒を要しないゼオライト合成法は, ゼオライトを他の担体に担持するなど新しい展開を可能にするものとして注目した。ソ連のK. G. Ioneらは, ZSM-11のAlのかわりに, Be²⁺, B³⁺, Ga³⁺が骨格中に組み込め, これらはメタノールの炭化水素への転化に活性を有したが, Cr³⁺, V⁴⁺, Mo⁶⁺, Mn²⁺, Cu²⁺は組み込まれず, またメタノール転化活性を持たなかったことを述べた。ソ連のZ. G. Zulfugarovらは, ガロシリケート(Ga-Si)のほかSiをGeで置きかえたアルモゲルマネート(Al-Ge)を合成し, アルコール転化反応でGa-Siは芳香族, Al-Geはプロピレンの生成にそれぞれ高選択性を示したことを報告した。

ソ連のG. V. Isaguliantzらは, C₄~C₈オレフィンおよびジエン類のZSM-5上での芳香族化を調べ, 芳香族化はオリゴマーを経由するとするよりもむしろ芳香族分子フラグメントの集合を経由とした。イタリアのF. Colomboらは, H-ZSM-5上で550°C, WHSV 50 h⁻¹以上の条件で, *n*-ブテンを転化し, 80%の転化率において選択率40%でプロピレンを得ている。ソ連のL. M. Kustovらは, HY, HM, H-ZSM-5上でのエチレンのオリゴメリゼーションの機構を拡散反射IRで研究した。チェコスロバキアのB. Wichterlováらは, Crイオンを含むY, ZSM-5上でのエチレンのポリメリゼーションの比較を行い, Yでは長鎖, ZSM-5では短鎖のポリマーが得られるとしている。ソ連のO. V. Braginらは, H-ZSM-5と同等のH-ZVMにPt,

Pd, Rhを担持して、これらがエタンの芳香族化活性を持つことを報告した。

量子化学的な研究では、ソ連のV. B. Kazanskyの脱カチオンゼオライトの酸性に関するもの、ソ連のA. G. Pelmentschikovらのゼオライト構造の安定性に関するもの、チェコスロバキアのS. Beranのゼオライトと相互作用したCO, H₂O分子に関するもの、東ドイツのJ. Sauerらのゼオライト中の金属の局在構造と結合に関するものなどがあつた。

物性測定については、Mossvaverによる結晶内拡散係数の測定(英国のL. V. C. Rees), Xe吸着法による結晶化度の測定(フランスのM. A. Springnel

-Huetら), 脱アルミ, 脱カチオンゼオライトの²⁹Si, ²⁷Al NMRによる構造決定(ソ連のE. Engelhardtら), ゼオライト中に保持された遷移金属錯体のXPSによる研究(ソ連E. S. Shpriroら)などがあつた。

紙面も尽き, 紹介も比較的まとまった件数があつたセッションで止めるが, 終りに, 会場で会ったベルギー・ナミュール大学のZ. Gabelica博士の言葉を伝えて報告を締めくくる。「ゼオライト研究の発表の場がつぎつぎと増えてきた。しかし次の東京での国際会議に真に質の高い成果が発表できるよう, これからは研究室へ籠り研究へ打ち込みたい」。東京会議への期待は大きい。

International Symposium on Zeolites (Portorose) 報告

豊橋技術科学大学 高石哲男, 堤 和男

9月3~7日表記の学会が開催されたので, その概要を報告する。Portoroseはユーゴスラヴィアのアドリア海岸に臨むリゾート地であるが, 美しい田舎町で, ゆっくりと会議を楽しめた。ユーゴスラヴィアは共産国ではあるが, 西側に開かれた国であり, 共産圏特有の不愉快な統制も暗い雰囲気も全く無く, 物価も極めて安く, 事務的にも能率的に会議を運営していた。会議の登録人員は205人で, その内別けは別表の通りである。表から分る通り, 西欧側の出席者は意外に少なかった。昨年Renoで第6回IZCが開かれた直後であり, そのため目覚ましいペーパーも少なく, 出席者も少なかったと考えられる。発表論文数は口頭発表74件, ポスター発表46件(但し追加が可成りあつた)。しかしPlenary lectureにはホットなニュースも含まれており, ゼオライト科学の日進月歩の様相がありありと窺えた。

会議登録者国籍別表

総登録者数	204名
ユーゴスラヴィア	95
東欧・ソ連圏, 中共	32
アメリカ	17
西ヨーロッパ	37
日本	4
その他	19

ExxonのVaughanは“Impact of the New Diffraction Techniques in Zeolite Structural Chemistry”という表題で, 粉末結晶のX-線, 中性子線回折, シンクロトンX-線による数 μ m程度の小単結晶の回折による最近の成果について解説した。粉末結晶の回折パターンのRietvetプロファイル解析は, 欧米では活発に活用されているが, 日本では最近無機材研でプログラムを整備し了えた様な状況である。もっと推進しないと世界の進歩から取り残される心配がある。またExxonではBrookhavenのシンクロトロンビーム・ポートを一つ所有して, 強力X-線源を確保するという。そのアクティブな姿勢は注目に値する。

Kokotailoは²⁹Siのマジック・アングル・スピニングNMRによるゼオライト研究の最新の成果を解説した。磁場を高くしてゆくと, 如何に分解能が向上するかを, スライドで示された。現在プロトン換算で400MHzから500MHzと高磁場を目指している。また, ZSM-5にベンゼンを吸着させると, ²⁹SiのNMRスペクトルが変化することを示し, 多大の反影を呼んだ。今や²⁹SiのMAS-NMRは, ゼオライトの成分分析手段, 格子の電子状態の変化追跡等に不可欠のものとなった感じである。

UCCのFlanigenはAlPO₄ゼオライトのレビューをした。予期に反し, AlPO₄は親水性であるとい

う。 Al^{3+} 、 P^{5+} と電荷は不均であるが、これらはすべて O^{2+} に囲まれており、表面に顔を出しているのは O^{2+} だけであるから、疎水性になって然るべきである。 AlPO_4 には構造欠陥が多く、それらが親水点になっているという見解である。欠陥点と触媒能との関係が、これからの重要問題であるとされた。

会議を主催した Boris Kidrič Institute of Chemistry (Ljubljana) に於て、ビルダー用ゼオライトの研究が盛んに行われていることもあり、Zeolites in Detergents という題で Round Table Discussion が催され、地元のユーゴスラヴィアの

ほか米、西独、伊、日本などが各国の状況を説明した。世界的に、ビルダー用ゼオライトの自由生産には積極的な姿勢を示しており、ユーゴスラヴィアの若手研究者から合成についての微妙な質問が出て、Degussa の研究者および Sherry が返答に窺っていた。

会場には 1986 年東京の会議の First Circular が配布されたが、初めて手にしたという研究者も多くまだ宣伝不足という感じがする。東京の会議への期待は大きいようで、空約束をしないように苦勞をした。

《研究会記録》

第7回参照触媒討論会—ゼオライトの物性測定—

本会共催、触媒学会主催の上記討論会は、昭和59年10月1日、静岡大学工学部において約60名の参加者を集めて行なわれた。発表された研究の題目は以下の通りである。

- 水の吸着・脱離測定
(近畿大第二工) 坂本栄治
- 浸漬熱の測定
(北大工) 新田昌弘
- H-モルデナイトのイオン交換特性
(東工大理) 高原俊也、難波征太郎、八嶋建明
- ゼオライトの外部表面積の測定
(宇都宮大教養) 鈴木 勲、江連宏昌、
齊藤研一
- 外表面積、酸測定
(日揮衣浦研) 猪俣 誠、山田正年、岡田早苗
- 外表面積、TPDの測定
(名大工) 丹羽 幹
- 吸着ピリジンのTPD測定
(日石中央研) 牛尾 賢、石井 武
- アンモニアの吸着、昇温脱離
(東工大工) K. Mahos、新山浩雄
- ゼオライト触媒のクラッキング活性及び TPD 試験 (三菱重工広島研) 今井哲也、飯田耕三
- 表面酸性度の測定とSEMによる表面観察
(水沢化学中条工場) 阿部 潔、小川政英
- ゼオライトのX線光電子スペクトル
(阪大基礎工) 岡本康昭
- ホウジャサイトおよびモルデナイト型ゼオライトの固体高分解能 ^{29}Si NMR スペクトル
(化技研) 鈴木邦夫、林 繁信、清住嘉道、
新 重光、早水紀久子、山本 修

- 固体高分解能 NMR と FT-IR の測定

(千代田化工総研) 中田真一、相馬幹雄、
浅岡佐知夫

- リナロールの分解反応
(資生堂) 福井 寛、難波隆二郎、中野幹清
- プロトン型ゼオライトによるエチレンの接触水と
(長崎大工) 岩本正和、田島政弘、鹿川修一
- n -ペンタンのクラッキングに対するゼオライトの触媒活性
(早大理工) 菊地英一、中野 博

なお、予稿集の残部が若干ありますので、御希望の方は、ゼオライト研究会事務局まで御申し出下さい。

第11回 C_1 触媒化学研究会—ゼオライト触媒— 発展と展開

本会および触媒学会主催の上記研究会は、昭和59年10月12日、上智大学で開催され、約90名の参加者があった。講演題目と講演者は以下の通りである。

- ゼオライト類似無機化合物の展望
(無機材研) 遠藤 忠
- ゼオライト触媒—最近の話題から
(東工大理) 八嶋建明
- 重質油研究とゼオライト
(丸善石油研) 俵 欣也
- 低級オレフィン合成とゼオライト
(化技研) 高谷晴生
- 新燃料油合成とゼオライト
(出光興産中研) 杉本道雄
- 軽質留分転換技術とゼオライト
(日揮衣浦研) 松岡誠一

なお、予稿集の残部が若干ありますので、御希望の方は、ゼオライト研究会事務局までお申し出下さい。

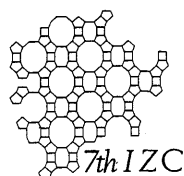
《最近の公開特許から》

- 59-81869: リチウム電池の製造方法 (日立マクセル)
- 59-82319: メタノールの軽質オレフィン類への接触的転化 (モービル・オイル)
- 59-82924: ガスの増産方法 (太陽酸素)
- 59-82938: 混相流動接触方法 (日本石油)
- 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)
- 59-83927: 新規結晶性アルミノシリケートゼオライトおよびその製造方法 (工業技術院長)
- 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物 (モービル・オイル)
- 59-84829: 軽質オレフィン製造 (ユニオン・カーバイド)
- 59-85000: 液体洗剤 (ザ・プロクター・エンド・ギャンプル)
- 59-86687: 石炭灰を原料とするゼオライト系土壤改良剤の製造法 (逸見彰男)
- 59-500865: 劣化遅延剤含有パーフルオロカーボン樹脂 (イー・アイ・デュポン)
- 59-500866: 劣化遅延剤含有パーフルオロカーボン樹脂 (イー・アイ・デュポン)
- 59-88304: 吸着式酸素製造装置 (山本寿恵子)
- 59-88309: ゼオライト製造方法 (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-88310: 新規な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)
- 59-88311: 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)
- 59-88313: フェロシリケートモレキュラシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド)
- 59-88314: 耐摩耗性モレキュラシーブ (ユニオンカーバイド)
- 59-88432: メチルナフタリンの分離方法 (旭化成)
- 59-88433: ジメチルナフタリンの接触異性化法 (三菱化成)
- 59-88465: インドールの分離方法 (旭化成)
- 59-90614: 圧力変化式吸着装置における精製ガス流量制御方法 (日立造船)
- 59-92012: 空気の精製法 (栗田工業)
- 59-92026: 水素化処理用触媒 (重質油対策技術研究組合)
- 59-92027: 緩衝シュウ酸を用いる、触媒からの金属汚染物質の除去 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 59-92907: 高濃度アルゴンの製造方法 (製鉄化学工業)
- 59-92911: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (花王石鹼)
- 59-92912: 染色された細い沸石群及びその染色方法 (大和紡績)
- 59-92913: 結晶性鉄シリケート焼成体およびその製造方法 (工業技術院長)
- 59-93793: 酸素含有化合物反応剤の炭化水素含有反応生成物への接触転化方法 (モービル・オイル)
- 59-93798: 安定な水性清浄剤およびその製法 (ヘンケル・コマンディートゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン)
- 59-95925: 粉粒体の造粒法 (旭化成)
- 59-95934: 含燐触媒及びそれを用いた接触分解プロセス (エクソン・リサーチ・アンドエンジニアリング)
- 59-95935: 飽和ジハロ炭化水素の接触製造法 (ザ・ダウ・ケミカル)
- 59-95936: 触媒の製造法 (ダブリュー・アール・グレイス)
- 59-97520: 超高純度高結晶質多孔性シリカの製造 (ザ・ブリティッシュ・ペトロリウム・コンパニー・ピー・エル・シー)
- 59-97521: チタン、ジルコニウムおよび/またはハフニウム含有ゼオライト、それらの製造方法およびそれらの用途 (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-97522: ゼオライト構造を有するアルミノケイ酸塩およびそれらの製造方法 (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-97523: アルカリ土類金属含有ゼオライト、その製法並びにオレフィンの製造 (工業技術院長)
- 59-98142: 微細孔を有する多孔質体の製造方法 (明治ゴム化成)
- 59-98725: 固定床接触反応器 (モービル・オイル)
- 59-98734: 炭化水素転化触媒 (ダブリュー・アール・グレイス)

- 59-98794: 窒素・リンの除去方法 (ゼオライト利用) (日立プラント建設)
- 59-99399: 放射性核廃棄物処理方法 (アトミック・エナジー・オブ・カナダ・リミテッド)
- 59-102438: アルカリ金属水酸化物-アルミナ試薬 (日本特殊化学工業)
- 59-102814: 低ナトリウム・ゼオライトの製造 (モービル・オイル)
- 59-102960: 金属被覆用組成物 (住友金属工業)
- 59-104354: ジフェニルメタンジカルバメード類の製造方法 (旭化成)
- 59-105081: 合成ガスを液体炭化水素に転化する方法 (モービル・オイル)
- 59-105099: 粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 59-106461: ピリジンの製法 (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-107910: アルゴンガスの精製方法 (東京芝浦電気)
- 59-107919: チタン-、ジルコニウム-および/またはハフニウム含有ゼオライトおよびそれらの製造方法ならびにそれらの用途 (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-107920: 空気分離用の改良した多価イオン交換吸着剤 (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス・インコンポレーテッド)
- 従来, PSA によって空気中の酸素を濃縮する

際には, 5A (Ca-A), Na-モルデナイトが吸着剤として用いられていた。フォージャサイト型がこれまで注目されなかった理由は活性化工程で水蒸気雰囲気曝露され, 窒素吸着容量及び窒素選択性を低減されていたためである。活性化(焼成)工程とそれに先立つ乾燥工程の注意深い条件設定によってCaイオンを80%以上交換導入したフォージャサイト型ゼオライトは空気から窒素を選択的に吸着することが提示された。乾燥工程においては200℃以下で表面付着水を除去し, 海性化工程では, 全圧, 昇温速度, パージガス質量速度を制御し, 350~600℃へ昇温することによって優れた吸着特性を与えられる。特に 10^{-5} torr 以下の真空減圧下で活性化を行なった試料は1気圧N₂に対し0.7mmol/gの吸着量を示した。

- 59-108066: 船舶用防汚塗料 (インターナショナル・ペイント・パブリック・リミテッド)
- 59-108088: パラフィン系炭化水素の製造法 (アジア石油)
- 59-108090: FCCガスプラント中の軽質オレフィン装入原料の接触転化方法 (モービル・オイル)
- 59-109226: 水素ガス, 一酸化窒素及び酸化二窒素を含有する酸化窒素を除去する方法 (バスフ・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-109591: 水素化分解方法 (重質油対策技術研究組合)



第7回国際ゼオライト会議だより

財務(募金委を改称), プログラム, 出版, 社交通事, 野外見学の各小委員会ごとに会議行事の内容の検討が進められています。これらの詳細は明年5月に発行予定の2nd Circular に発表されます。なお, 2nd Circular では論文募集要綱, プログラム, 参加登録等についてもお知らせする予定です。

1st Circular に対する返信状況

10月末現在, 海外より272通の返信が寄せられており, そのうち発表希望者は169名に上っています。国内からの返信は54通, うち発表希望者は15名となっています。発表予定論文を分野別に分類すると

以上ようになります。

鉱物・地質	13	吸着	19
構造	30	触媒	53
合成	20	応用技術(含農業)	14
イオン交換	14	その他	1
修飾	18	未定	16

なお, 一部の論文については複数の分野にまたがって分類したため, 上記分類の合計は発表希望者の数を上回っています。

なお, 国内の皆様からも積極的な御返信が頂けますと諸計画の立案上大変役立ちますので, よろしくお願い申し上げます。

《文献紹介》

カチオン交換Yゼオライトの吸着特性

Sorption properties of cation exchange Y zeolites.

V. P. Shiralkar and S. B. Kulkarni, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **265** (2), 313 (1984)

La^{3+} , Ca^{2+} , NH_4^+ の各イオンで交換されたY型ゼオライトに対する N_2 , C_6H_6 及び水の吸着が検討された。窒素吸着データから各ゼオライトの表面積と空孔容積が算出された。カチオン種とその交換率が吸着特性に影響を及ぼす。La-Yにおける N_2 吸着量の減少はソーダライトケージ中の巨大な $(\text{La}(\text{OH})_2)^+$ イオンによる結晶歪みによる。結晶骨格のO原子とプロトンの強固な結合により、HYにおける N_2 吸着量は増加しているが、CaYではスーパーケージのヒドロキシイオンの影響で減少する。LaYにおいては水分吸着量はLaイオン交換率35%まで増加するがこれ以上の交換で吸着量は減少する。一方、 C_6H_6 吸着量はLa交換率とともに単調に減少する。(竹林)

脱アルミニウムゼオライトの調製と特性

The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites.

J. Scherzer, *ACS Symp. Ser.*, **248**, 157 (1984)

脱アルミニウムゼオライトに関する総説である。脱アルミニウム法はつぎの三つに大別できる。1) 熱(水熱)処理, 2) 化学的処理, 3) 二つの処理の組合せ。脱アルミニウムYとモルデナイトについて、構造、安定性、吸着特性、赤外スペクトル、酸強度

分布および触媒特性に関する考察を最新の研究方法により得られた結果を加味して行なっている。

(難波)

ゼオライト中のアルミニウムの分布

Aluminum Distribution in Zeolites.

A. W. Peters, *ACS Symp. Ser.*, **248**, 201 (1984)

Si/Alが異なるフォージサイト構造中のアルミニウムの分布を ^{29}Si NMRを用いて検討した。アルミニウムは互の距離がなるべく長くなるように分布している。Si/Alが3~4の場合、アルミニウムは孤立しており、主に強酸点だけが存在する。Si/Alが3以下または4以上の場合、強酸点の数は減少する。(難波)

ペンタシル型ゼオライトの合成に影響を及ぼす因子
Factors Affecting the Synthesis of Pentasil Zeolites.

Z. Gabelica and E. G. Derouane, *ACS Symp. Ser.*, **248**, 219 (1984)

Al過剰原料および高重合シリカを用いた合成では、核生成が少なく、結晶の生長は液相のイオン移動により起こるため大きな結晶ができる。Si/Alが高く、モノメリックなケイ酸ナトリウムを原料とすると、核生成は速く極めて小さい結晶ができる。 Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ を用いると、それぞれZSM-8, ZSM-5, ZSM-11が生成し、 Pr_3N , Bu_3N を用いるとZSM-5/ZSM-11の混晶が生成する。(難波)

「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.4 昭和59年12月15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)