

ゼオライト

Vol. 2 No. 2
1985

目 次

総説 天然高シリカゼオライト
—dachardite group および heulandite
group の鉱物学的性質—……西戸裕嗣… 1

総説 モレキュラーシーブを用いた新しい
DRYING PROCESS: Adsorptive Heat
Recovery Process (AHR Process) に
就いて……老後 英… 9

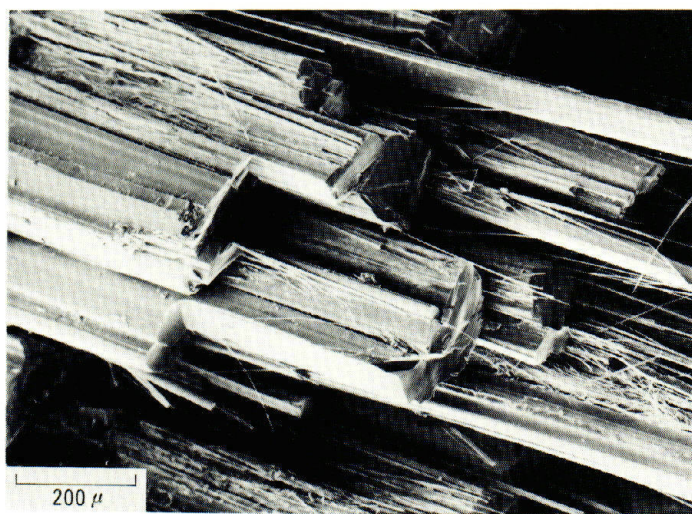
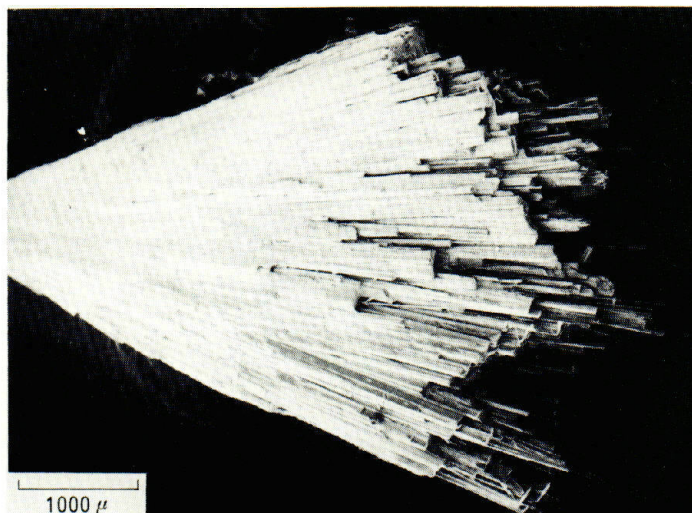
ゼオライトとの出会い……原 伸宜…14

最近のニュースから(20) 文献紹介(20)

最近の公開特許から(22) 春の学会から(24)

お知らせ(26) 第7回国際ゼオライトだより
(28)

ゼオライト研究会



長野市保基谷岳産モルデン沸石

針状方向が結晶の c 軸，したがって大空洞の走っている方向である。脱水するとこれに直交する切口方向が，およそ 0.6% 縮む。これは主として 8 員環の中心にある Ca^{2+} のせいであろう。

化学組成： $\text{Na}_{1.0}\text{Ca}_{2.6}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{40.8}\text{O}_{96}(n\text{H}_2\text{O})$

斜方晶系： $a = 18.080(2)$ ， $b = 20.406(4)$ ， $c = 7.504(1)$

空間群： $Cmcm$

(提供：慶應義塾大学理工学部 伊藤正時)

《解 説》

天然高シリカゼオライト

— dachiardite group および heulandite group
の鉱物学的性質 —

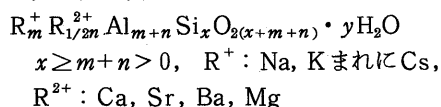
岡山理科大学蒜山研究所

西 戸 裕 嗣

1. はじめに

鉱物は現在約 3000 種が知られている。その中で、ゼオライトは 41 種を数え、また変種 (variety) も含めると約 50 種にのぼり、角閃石類とならび最も大きなグループをつくっている。

これらゼオライトは、アルミノケイ酸塩の 1 種で、 TO_4 四面体 (T は Si または Al) の頂点がすべて共有される 3 次元網状骨格構造をつくっている。一般式として次の様に表わされる。



したがって、Loewenstein 則から¹⁾ゼオライトの Si/Al 比の最小は 1 で、gismondine がこれに該当する。Si/Al 比の最大のものは 6 で、svetlozarite とある種の dachiardite に認められる。最大値に近いものに clinoptilolite の 5.3 があり、mordenite がこれに次ぐ。合成ゼオライトでは ZSM-5 のように Si/Al 比が 100 を越すものも知られているが²⁾、天然ゼオライトに限ればたかだか 5~6 といったところである。

svetlozarite を含む dachiardite group ゼオライトは、広義には mordenite group の一員をなしているが、mordenite に比べその産出は非常に少ない。近年、変種があいついで報告され、またゼオライトとしては特異なドメイン構造をもつことが明らかにされたので、この group に属する鉱物は多くの研究者により最近とくに注目されるようになってきた。

一方、heulandite group ゼオライトは、ゼオライトの中で最も広範に産するものの 1 つであり、工業利用の面からの要請もあり、多くの鉱物学的研究がなされてきた。heulandite とその多形である clinoptilolite とは、固溶体関係、加熱構造変化、結晶構造、地質学的安定生成条件などについて多岐に

わたる論争が続けられており、今なお未解決の問題が多く残されている。

したがって本稿では、高シリカゼオライトのうち dachiardite group (dachiardite, sodium dachiardite, svetlozarite) および heulandite group (heulandite, clinoptilolite) について、それらの鉱物学的諸性質ならびに鉱物学的研究の経緯を紹介し、さらに現在の問題点についても言及したい。

2. Dachiardite group

2.1 Elba 産 dachiardite

dachiardite は、1905 年 G. D'Achiardi によりイタリア Elba 島から発見された³⁾。1975 年イタリア Alpe di Siusi から新たな産出が報告されるまで⁴⁾、産地はただ 1 箇所というきわめて希産のゼオライトである。その間、鹿児島県王野山鉱山の石英脈から産することは知られていたが、詳細な報告はなされなかった。Elba 産 dachiardite はゼオライトとしては珍しく、granodiorite ペグマタイトの最末期生成物として晶出したもので、tourmaline, pollucite, “hydrocastorite”, heulandite, mordenite を随伴する。図 1 に示すように、その双晶 sector の集

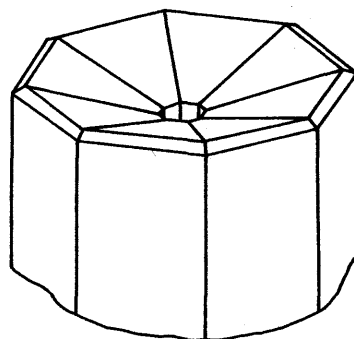


図 1 Elba 産 dachiardite, 双晶による八角柱状の擬晶⁵⁾

合体は、八角柱状の擬晶を形づくることから“zeolite mimetica” (mimetite: 擬晶)とも呼ばれていた。原記載は、形態、産状、化学組成についての報告であった。その後、Berman⁵⁾は、双晶の構造、光学的性質の記載を行い、さらに化学組成を再検討して、dachiardite がゼオライトの独立種であることを追認した。

1960年代に入り、イタリアの研究者が中心となり dachiardite の詳細な鉱物学的性質を明らかにした⁶⁻⁸⁾。その化学組成は、 $(\text{Ca}_{1.6}\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.7}\text{Mg}_{0.1})\text{Al}_{5.2}\text{Si}_{18.8}\text{O}_{48} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $z=1$ で示される高シリカゼオライトである。単斜晶系に属し空間群 $C2/m$, 格子定数は $a=18.73 \text{ \AA}$, $b=7.54 \text{ \AA}$, $c=10.30 \text{ \AA}$, $\beta=107.9^\circ$ である。

結晶構造は、基本的に mordenite の 5-1 SBU が連結した鎖状構造単位からなっている^{9,10)}。 c 軸方向に 8 員環よりなる孔路 ($3.6 \times 4.8 \text{ \AA}$) と b 軸方向に 10 員環からなる比較的大きな孔路 ($3.7 \times 6.7 \text{ \AA}$) が形成されている。図 2 に dachiardite と mordenite の模式構造を比較して示す。dachiardite の単斜単位格子を双晶として 2 つ連結すると、ほぼ mordenite の単位格子と等しくなるのが分かる。このように両鉱物の構造の類似性から、dachiardite の $0k0$ シリーズと mordenite の $00l$ シリーズの X 線回折強度の相対比は、かなりよい一致をみる。

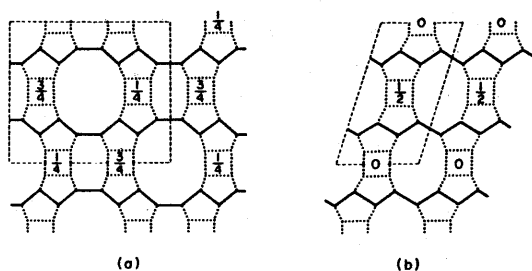


図 2 mordenite (a) と dachiardite (b) の模式骨格構造¹⁰⁾

(a) と (b) は、それぞれ $[001]$ と $[010]$ 方向からの投影

最近、EPMA による分析で、Elba 産試料から Cs (Cs_2O 0.96 wt.%) が検出された¹¹⁾。また、結晶構造の精密化が行われ、陽イオン、水分子の位置が推定された¹²⁾。Ca は 8 員環と 10 員環の交叉部の大きな空隙中に水分子 5 個を配位し、K または Cs は 8 員環孔路の中に 2 個の水分子を配位して存在すると考えられている。

2.2 Sodium dachiardite

第 2 の dachiardite は、イタリア Alpe di Siusi から報告された⁴⁾。アルカリ成分に富む玄武岩の晶洞中に mordenite を伴い、針状結晶の放射状集合体をなして産する。Elba 産の原記載に見られるような beaker-like の擬晶は認められない。この鉱物の組成式は $(\text{Na}_{2.6}\text{K}_{0.7}\text{Ca}_{0.5})\text{Al}_{4.8}\text{Si}_{19.6}\text{O}_{48} \cdot 13.4\text{H}_2\text{O}$ で表わされ、Si/Al 比は 4.5 で Elba 産の 3.6 に比べ高い値をとる。交換性陽イオンはアルカリイオン、特に Na に富む。X 線粉末回折データは、相対強度に差はあるものの回折値、格子定数とも Elba 産のものに近い値を示す。しかし、 b 軸回転の振動写真は、奇数層線上の回折斑点がすべて diffuse し、構造不整の存在を示唆する。これらの事実から、Alberti は Alpe di Siusi 産の鉱物は Elba 産 dachiardite と異なると結論し、後に dachiardite の独立した変種として sodium dachiardite の名が付けられた¹³⁾。これにあいついで、新潟県津川の変質した流紋岩中から¹⁴⁾、また東京都小笠原父島洲崎の安山岩質枕状熔岩から新たな sodium dachiardite の産出が報告された¹⁵⁾。いずれも Alpe di Siusi のものと同様の鉱物学的性質を有する。

Nishido & Otsuka は¹⁶⁾、小笠原父島初寝浦から Elba タイプと sodium タイプの中間型の dachiardite を見出し、また王野山鉱山産鉱物の性質が Elba タイプのものに近いことを明らかにした。さらに、dachiardite group の鉱物学的諸性質をまとめ、固溶体関係、物理的性質と化学組成変化の相関関係および熱的性質についても論じた。Si/Al 比と格子定数 β の間には正の相関があり、 $R^{2+}/(R^{+}+R^{2+})$ 比と光学的性質 (屈折率, $2V_x$, $c \wedge z$) の間にもかなりよい正の相関が見られる。王野山鉱山産の Elba タイプのものと小笠原父島初寝浦産の中間型タイプの両者に構造不整が認められ、X 線回折データはともに sodium dachiardite の値にほぼ一致する。したがって、Elba タイプと sodium タイプの dachiardite は連続固溶体をなすと考えられる。

Wise & Tschernich は¹⁷⁾、米国北西海岸 (Washington, Oregon) 3 箇所から dachiardite を見出した。これらの鉱物の産状、共生鉱物、形態は sodium dachiardite に似るが、結晶学的方位また光学的方位は全く異なる。 c 軸方向に伸長し卓越した (010) 面を持つ長板状結晶をなし、光学的方位は $\text{OP} \perp 010$, $z \parallel b$, $c \wedge z = 2^\circ$ である。ちなみに従来報告のあるものは、いずれも伸長は b 軸方向にあたり、 $\text{OP} \parallel 010$,

$x \parallel b$, $c \wedge z = 8^\circ \sim 58^\circ$ である。X線回折値, 格子定数は, Alpe di Siusiの結果とほぼ等しい。4試料のEPMA分析結果によると, Si/Al比は6前後の非常に大きい値をとる。交換性陽イオンは, Ca型からNa型のものまであり, Altoonaの試料には $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ の顕著なchemical zoningが認められている。組成式を代表して, Altoonaのものにつき $(\text{Ca}_{1.0}\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.3})\text{Al}_{3.4}\text{Si}_{20.6}\text{O}_{48} \cdot 14.2\text{H}_2\text{O}$ と記載しているが, その分析値のBalance Error¹⁸⁾は+16.2%と大きく, 構造中で電荷のバランスがとれていない。単結晶による結晶構造の検討はなされておらず, 構造不整の有無は不明である。

これら鉱物は, 結晶化学的に再検討する必要がある。

2.3 Svetlozarite

svetlozariteは, 1976年MaleyevによりブルガリアRhodopesから報告された, きわめてシリカ成分に富むゼオライトである^{19, 20)}。1974年IMAにより新鉱物として承認されている。

この鉱物は, 安山岩質角礫岩を膠結するchalcedony中に放射球状の集合体としてclinoptilolite, ferrierite, mordeniteを伴って産する。組成式は $(\text{Ca}_{0.7}\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Mg}_{0.1})\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $z=4$ で表わされ, Si/Al比は6を示し, ゼオライトの中で最もシリカに富む。斜方晶系に属し, 格子定数は $a=19.48\text{Å}$, $b=20.96\text{Å}$, $c=7.55\text{Å}$ で, c の値はmordenite groupに特徴的な5-1 SBU鎖状構造単位の周期に等しく, したがってsvetlozariteはmordenite型の構造をとるであろうと推定された。結晶系ならびに格子定数は, X線粉末回折データに基づいている。Maleyevは, svetlozariteのX線回折データがdachiardite groupのゼオライトに似ているものの, 比較的強い強度の $d_{120}=9.24\text{Å}$ 回折線($I/I_0=25$)はdachiardite単位格子では指数付け出来ないこと, またdachiardite groupのゼオライトに比べはるかにシリカ成分に富んでいることなどから, svetlozariteはdachiardite groupに属さず独立したゼオライト種であるとした。現在までに, 他に産出した報告はない。

最近, Gellensらは²¹⁾, svetlozariteをX線回折法および透過型電子顕微鏡観察(TEM)により, その結晶構造を検討

した。X線粉末回折データは, dachiardite groupの値とよく一致し, Maleyevにより記録された 9.24Å の回折線は認められなかった。この回折線は, dachiarditeの構造不整から導くことができず, また検索の結果から不純物の混入によるものとも考えられないとした。

b 軸回転の0層線ワイゼンベルグ写真では, 回折斑点が分離し c^* 方向へのstreakが認められ, a^*c^* 平面で見かけ上 mm の対称を有することから, dachiardite格子の(001)を双晶面とする多片双晶の存在が示された。この双晶は, 不規則な周期でかつ高密度に繰り返されていると推定されている。TEMにより, (100)で積層不整が生じていることが明らかにされた。不整周期は2~5単位格子と, きわめて頻繁に出現し, 双晶とあいまってゼオライトには特異なマイクロドメイン構造を形成していると推定された。図3にsvetlozarite結晶構造の双晶と積層不整の関係を示す。

ところが, 最近Rinaldiは²²⁾, Alpe di Siusi産dachiarditeに, svetlozariteから見出されたと同様の双晶および構造不整を認めた。また, カナダMontreal島から, 交換性陽イオンのほとんどがアルカリイオンで占められ, かつSi/Al比5.7と非常に高シリカなsodium dachiarditeが知られるに至った²³⁾。

したがって, svetlozariteはシリカ成分に富むdachiarditeと見なすことができ, 独立した鉱物種

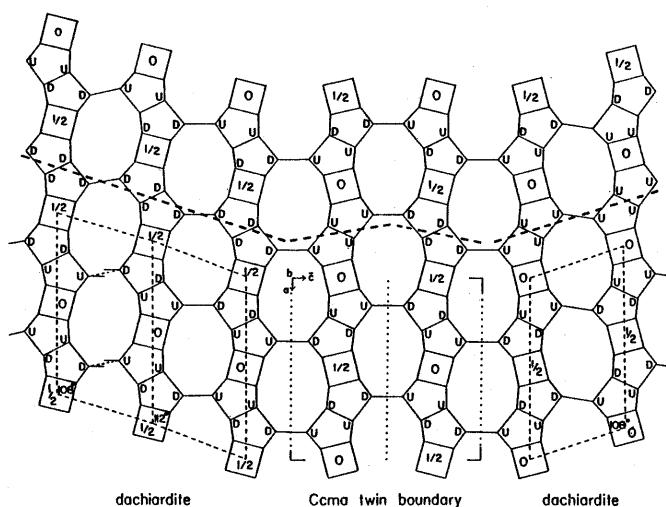


図3 svetlozariteの模式骨格構造²¹⁾

細い破線はdachiardite格子, 太い破線は積層不整, 点線は双晶の境界を示す。

として妥当でないと考えられる。しかし, Gellensらが研究に用いた試料は, 原記載の svetlozarite と全く同一の試料であるとの保証はない。Maleyev は, svetlozarite と dachiardite との最も大きな相異として 9.24 \AA 回折線の有無を強調していることから, Maleyev が用いたと同じ試料を再度詳細に検討する必要がある。

dachiardite group ゼオライトの化学組成をまとめて $\text{Si}-\text{R}^{2+}-\text{R}^+$ ダイアグラムにプロットし, 図4に示す。Si/Al 比は $3.5 \sim 6.0$, $\text{R}^{2+}/(\text{R}^++\text{R}^{2+})$ 比は $0.0 \sim 0.6$ と広範囲におよぶ連続固溶体系が成り立つと推察される。ゼオライトの中では, phillipsite group および次に紹介する heulandite group とならび, 広い固溶領域をもっている。イオン置換は, $\text{SiNa} \rightleftharpoons \text{AlCa}$ および $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ が複雑に複合した様式をとるらしい。よって sodium dachiardite の名称も適当でなく, この系は一括して dachiardite として取り扱うべきである。

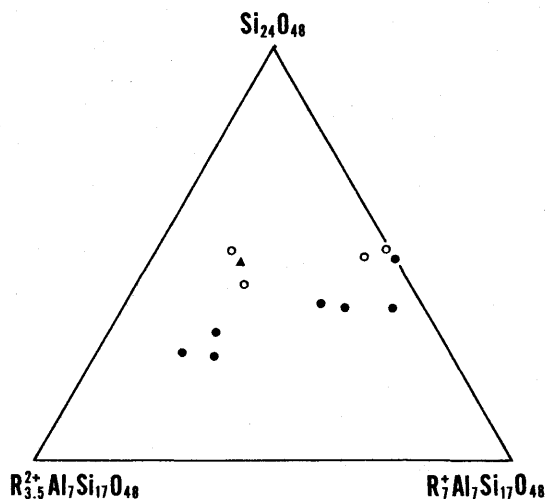


図4 dachiardite group の $\text{Si}-\text{R}^{2+}-\text{R}^+$ ダイアグラムプロット

●: dachiardite (○は 17) による),
▲: svetlozarite

dachiardite group の中で, Elba 産のものにのみ構造不整が見出されていない。この鉱物は, ペグマタイトに関係した熱水溶液起源の Cs を相当量含むことが明らかになっている¹¹⁾。Cs を含有することが, 構造不整の有無は別として, 他の産地のものと異なる唯一のものである。Cs イオンが, はたして dachiardite group の構造不整を規制するものであるかは, 今後検討されなければならない大きな研

究課題であろう。

dachiardite と構造的に関係の深い epistilbite にも構造不整の存在が知られており²⁴⁾, またゼオライト構造の理論的研究からも dachiardite group ゼオライトに構造不整を生じる可能性が示されている²⁵⁾。この分野の研究には TEM による解析が必要であり, その技術的手法の確立も望まれる。

3. Heulandite group

heulandite は, 1822 年 Brooke²⁶⁾ により新鉱物として見出されたシリカ成分に富む Ca 型ゼオライトで, 一時期 stilbite と混同されていたことがある。ゼオライトの中でも, その産状が多岐にわたる筆頭であろう。すなわち, 玄武岩, 安山岩などの空隙中やゼオライト岩の構成鉱物そして, さらにペグマタイトの最末期生成物および流紋岩中の団塊や脈として産出し, またスカルン中, 浅熱水性鉱脈中, ある種の砂岩や片麻岩中などに産し, 数 cm におよぶ大きな結晶をなすことがある。単斜晶系に属し, 空間群 $C2/m$, 理想組成式は $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $z=1$ と表わされる。

一方 clinoptilolite は, Si/Al 比が大きく, その名が示すように, 始め ptilolite (mordenite) の変種と考えられていたこともあった。ゼオライト岩の主要構成鉱物として産することが多い。形態的には heulandite に酷似し, まれに数 mm 程度の結晶も認められるが, 普通は顕微鏡のサイズである。Schaller は²⁷⁾, この鉱物の化学組成は mordenite に近い値を示すが, 光学的性質などによりこれを識別できることから, 独立種として clinoptilolite と命名した。Hey & Bannister は²⁸⁾, clinoptilolite の X 線回折データは heulandite とよく一致することから, clinoptilolite は単にシリカ成分に富む heulandite にすぎないとし, ここに heulandite と clinoptilolite の関係についての論争が始まった。

3.1 Heulandite と clinoptilolite の関係

まず, 1960 年 Mumpton²⁹⁾ と Mason & Sand³⁰⁾ により clinoptilolite の再検討がなされた。

Mumpton は, 両鉱物の Si/Al 比に大きな差があり, 加熱による構造の変化によっても区別できるので, clinoptilolite を独立種として再定義した。450 °C で半日, 試料を加熱することにより, heulandite はその X 線回折パターンが非晶質状態を示し, clinoptilolite は構造に変化が見られないとした。この方法は, Mumpton テストとして現在も行われている。

Mason & Sand は, Mumpton が提唱した加熱処理による両者の区別は有効であるが, clinoptilolite は交換性陽イオンとして $(Na + K) > Ca$ のものと定義した。

その後, 化学組成や熱的挙動において両者の中間的性質を示す鉱物(anomalous heulandite)が多く報告されるようになり, さらに研究者により両鉱物の同定基準が異なることがあったりして, 両者の関係についての論議は一層混乱した。

ここで, 加熱処理による heulandite group ゼオライトの構造変化をまとめると次の通りである。heulandite の室温での安定構造は A 相と呼ばれる。加熱時の d_{020} の値に基づいて高温相を判定する。heulandite は, 200~350℃の温度範囲において B 相へ転移するが, clinoptilolite はその構造に変化が見られず A 相の状態をとりつづける。中間型の鉱物においては, 中間漸移型の高温相(I 相)の出現が認められる。高温相の判別の基準となる d_{020} の値は研究者により若干異なるが, 次の範囲にまとめられる^{29, 31~33)}。A 相: $d_{020} = 9.05 \sim 8.95 \text{ \AA}$, B 相: $d_{020} = 8.40 \sim 8.25 \text{ \AA}$, I 相: $d_{020} = 8.90 \sim 8.65 \text{ \AA}$ 。具体例を図 5 に示す³⁴⁾。

Alietti は³²⁾, 厳密に加熱処理条件を定め, 加熱構造変化の結果をもとに, この系の鉱物を 3 つのサ

ブグループ heulandite type 1, type 2 および clinoptilolite に分類した。これらサブグループを決定するための加熱による構造変化の様式は次のようである。

heulandite type 1: 400℃加熱で B 相を示し, 550℃以下の加熱により構造破壊する。

heulandite type 2: 400℃加熱で A, I, B 相が見られ, 構造破壊には 550℃以上の加熱を必要とする。

clinoptilolite: 加熱による B, I 相への転移は認められない。

Boles も独自に加熱構造変化を詳細に調べ, やはり 3 つのサブグループに分けた³⁸⁾。処理条件は Alietti と異なる点もあるが, 実質的に Alietti の結果と同じと見なせる。Boles の提唱した 3 つのサブグループ Group 1, 2, 3 は, それぞれ Alietti の heulandite type 1, type 2, clinoptilolite に対応する。

化学組成に関して, Alietti は, 加熱構造変化の結果をもとに酸素数を 18 としたとき, clinoptilolite は Si 数 7.3 以上で 2 価の交換性陽イオンの全体に占める割合が 0.4 以下, heulandite type 1 は Si 数 7.1 以下で 2 価陽イオンの割合が 0.7 以上の範囲に, そして heulandite type 2 は上記 2 つの中間の領域に入るとした。

一方 Boles は, 熱的安定性の見地からではなく, 化学組成のみに基づき, 骨格構造をつくる Si, Al の量比によって両鉱物を定義した。Si/Al 比 4.0 を境界として, clinoptilolite は 4.0 以上, heulandite は 4.0 以下, さらに境界付近を細区分し 4.0~4.5 の範囲は Si-poor clinoptilolite, 3.5~4.0 は Si-rich heulandite と明示した。また, Boles は量的に優越する交換性陽イオンを接尾辞として連記することを提案している。

Hawkins は³⁶⁾, 78 におよぶ多数の分析値を統計学的手法により検討し, この系が 5 つのサブグループ Group A, B, C, D, E に分けられると結論している。Group A, B, C は heulandite, Group D, E は clinoptilolite の範疇に入

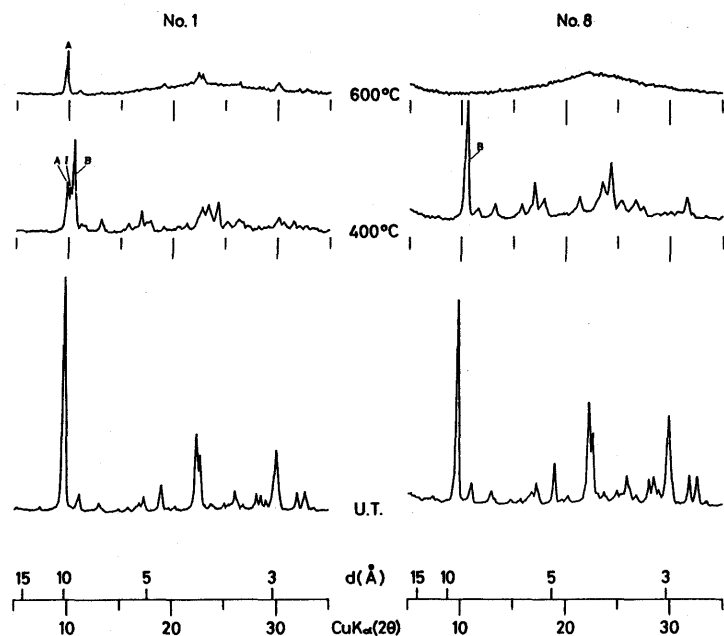


図 5 heulandite の加熱構造変化³⁴⁾

A, B, I は高温相を示す。No. 1 は heulandite type 2, No. 8 は heulandite type 1 に該当する。

る。Group A と E は、それぞれ端成分に近い heulandite と clinoptilolite にあたり、Group B, C, D は中間型に属する。要因分析から、CaO 含有量を用いた判別式を導き、これにより容易にグループ分けが可能であるとした。

これらの研究の結果、clinoptilolite と heulandite の組成に関し、両者間に不連続領域のないことが明らかとなり、後で示すように両鉱物は基本的に同構造をとることから、連続固溶体系をなすことが明確になった。

今までに報告されている分析値のうち、Balance Error が $\pm 10\%$ 以内に入り、なおかつ Alietti および Boles の加熱処理法に準ずる方法により高温相の検討がなされているものを、 R^{2+} -Na-K および Si- R^{2+} - R^{+} ダイアグラムにプロットし、図 6, 7 に示す。Alietti および Boles の提示した組成境界線ならびに Hawkins が導いたサブグループの推定代表値も併せて示している。

図 6 から、clinoptilolite は $R^{2+}/(R^{+}+R^{2+})$ 比 0.3 以下の領域にのみ位置することが分かる。交換性陽イオンの量比だけを用いて、この系の鉱物を定義することはできそうにない。

図 7 から、Si/Al 比は 2.7~5.3 の広い範囲をとることが分かる。Alietti および Boles の提示した境界は、ほぼ妥当なものといえる。しかし、Alietti の示した中間型 type 2 の領域はかなり広く、また type 1 および clinoptilolite の一部もプロットされてしまう。Boles の定義は、Si/Al 比のみによっており、簡明である。Hawkins の推定代値をみても、Group A から E に向い Si/Al 比が一定割合で増加しているのが分かる。したがって、Si/Al 比の値に基づく Boles の定義を推奨したい。さらに加熱構造変化の様式によるサブグループ名も併記すれば、この系の鉱物の性質を最もよく表わすことができると考えられる。例えば、silica-rich heulandite-K (Group 2)。鉱物種は、化学組成と結晶構造によって一義的に定義されるものである。この系の鉱物の場合、その工業利用からの要請、特に耐熱性、耐食性といった観点からも、鉱物種を特徴づける 1 つの指標として加熱構造変化を加えることは意義があると思われる。

化学組成変化と物理的性質との相関関係は、Si/Al 比と光学的性質(光学性、屈折率)との間について認められる程度である⁸³⁾。後述するように、ゼオライトの光学的性質の測定ならびに測定値の評価に

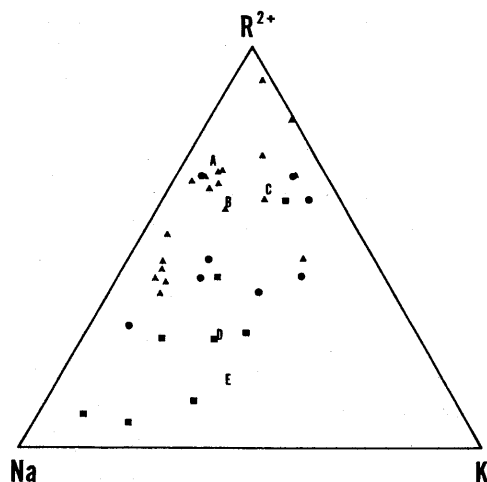


図 6 heulandite group の R^{2+} -Na-K ダイアグラムプロット

- ▲: heulandite type 1 (Group 1),
- : heulandite type 2 (Group 2),
- : clinoptilolite (Group 3),
- A~E: Group A~E⁸⁵⁾

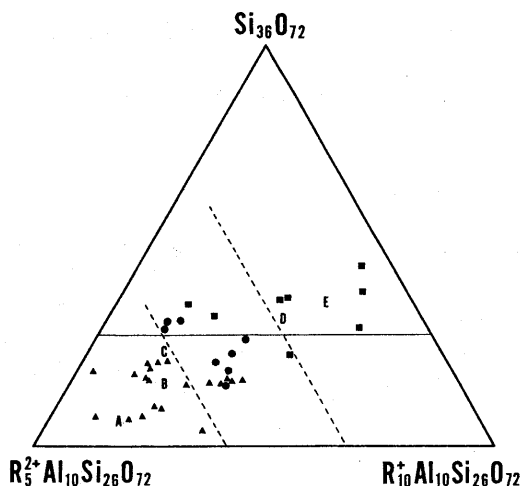


図 7 heulandite group の Si- R^{2+} - R^{+} ダイアグラムプロット

実線は Boles による、破線は Alietti による境界。

は多くの問題がある。

化学組成変化と格子定数との相関関係については、いくつかの報告があるが、それらの結果はよい一致を見ない^{83, 85)}。

この系の鉱物は、多様な加熱構造変化を示すことから、熱分析による解析が有効な手段と考えられる。しかし、系統立った研究例は少なく⁸⁶⁾、今後の検討に待たれる。

3.2 結晶構造

heulanditeの結晶構造は、Merkel & Slaughter³⁷⁾, Alberti³⁸⁾らにより決定された。

6・5・4員環から構成される ac 面に平行な層状構造単位が連結し、 c 軸方向に10員環(7.05×4.25 Å), 8員環(4.60×3.95 Å), さらに a 軸方向および a 軸と50°をなす方向に8員環(5.40×3.90 Å, 5.20×3.90 Å)よりなる孔路ができています。交換性陽イオンの多くは、これら孔路の交叉部近傍の孔路中に水分子を配位し位置する。

ac 面内に孔路が多く存在することから、 b 軸方向への結合は弱く、図8に示されるように $b=0.0$, 0.5で8員環が切れ、(010)に完全な劈開を示す。空間群は、 Cm として構造の精密化がなされたが、その後の研究で $C2/m$ がより妥当であろうと考えられている。

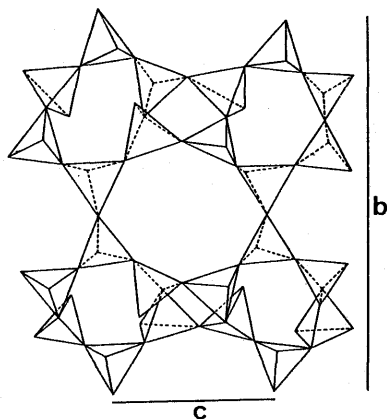


図8 heulanditeの骨格構造³⁷⁾

heulanditeの高温相(B相)の結晶構造は、Albertiにより決定された³⁹⁾。B相は空間群 $C2/m$ 、格子定数は $a=16.95$ Å, $b=16.42$ Å, $c=7.28$ Å, $\beta=117.8^\circ$ である。A相からB相への転移は、A相の層状構造単位を構成する5・4員環からなるT-O鎖が部分的に回転を起こし、 c 軸方向の10員環と8員環からなる孔路がそれぞれ $[102]$ 方向と b 軸方向へ引き伸ばされるように歪むことによると考えられている(図9)。

clinoptiloliteの結晶構造解析は、Alberti⁴⁰⁾とKoyama & Takéuchi⁴¹⁾により行われた。T-O骨格構造は、heulanditeに全く一致する。Kイオンはclinoptilolite構造に特異な占有位置があり、Kイオンの存在が加熱構造変化を規制する一因になっていると推察された。しかし、Albertiは、このKイオンを c 軸方向の8員環孔路中央のC(1)サイトに、

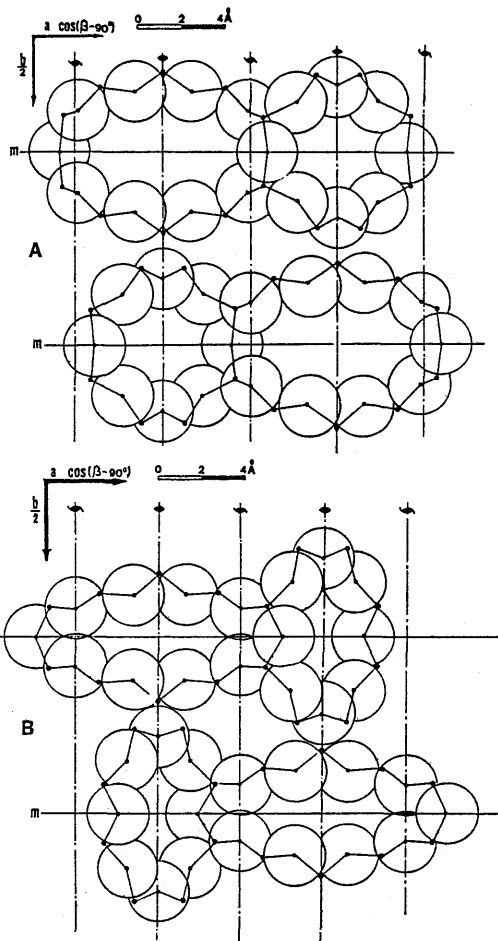


図9 heulandite A相, B相の c 軸方向の孔路模式図³⁹⁾

一方Koyama & Takéuchiは a 軸方向の8員環孔路中央のM(3)サイトと異なる位置を推定している。

最近、高温X線回折装置を用い、K型heulanditeならびにclinoptiloliteの高温下での結晶構造解析が行われ、Kイオンの存在が、heulanditeの常温型構造が高温下でも歪まない要因になっていると示唆された^{42, 43)}。

4. おわりに

ここで紹介したdachiardite groupのように非常に産出量の少ない試料や、clinoptiloliteのように結晶が微細で、かつその産状からいって不純物を取り除くことが難しい試料は、EPMAによる化学分析が広く行われ、多くの分析データが発表されるようになった。EDXの使用により定量性はよくなったものの、まだ多くの問題があり、その分析値

は慎重に評価されなければならない⁴⁴⁾。特にゼオライト分析に則した標準試料の選定、測定法、補正法の確立が待たれる。また現在、分光分析機器の進歩により、ケイ酸塩のセミミクロの湿式分析が十分可能になってきた。原子吸光分析、ICP 発光分析による主成分、副成分の定量に加え、カールフッシャー法による μg オーダーの H_2O の分析を組み合わす方法である。試料に chemical zoning がなければ、現段階では、セミミクロ湿式分析法が EPMA より定量性に優れていると考えられ、この分析システムの完成も期待される。

ゼオライトは、その特徴として zeolitic water をもつことから、試料処理にあたっては十分な注意を要する。例えば、光学的性質を測定するための薄片を作製する際、作製中試料に加えられる熱のために（これは主に樹脂の加熱と摩擦熱による）、ゼオライトの光学的性質が大きく変わってしまうことがある。この点は筆者も実際に経験している。加熱による光学的性質の変化は、heulandite について Slawson の詳細な研究がある⁴⁵⁾。ゼオライトの光学的性質は、化学組成や結晶構造をよく反映することから、最近とみに注目されている⁴⁶⁾。精度よいデータを得るためにも、ゼオライト試料を“生物”として扱うぐらいの細心が必要である。このことは、試料の保存、粉碎、加熱処理などについても同様である。

本稿をまとめるにあたり、早稲田大学大塚良平教授、山崎淳司氏には多くの助言を戴き、ここに感謝します。

参考文献

- 1) W. Loewenstein, *Amer. Mineral.*, **39**, 92–96 (1954)
- 2) 上田 智, 鉱物学雑誌, **16**, 455–466 (1984)
- 3) G. D'Achiardi, *Proc. Soc. Tosc. (Pisa)*, **14** (1905)
- 4) A. Alberti, *Contr. Mineral. Petrol.*, **49**, 63–66 (1975)
- 5) H. Berman, *Amer. Mineral.*, **10**, 421–428 (1925)
- 6) S. Bonatti & G. Gottardi, *Period. Mineral.*, **29**, 103–108 (1960)
- 7) G. Gottardi, *Period. Mineral.*, **29**, 183–191 (1960)
- 8) E. Galli, *Period. Mineral.*, **34**, 129–135 (1965)
- 9) G. Gottardi & W. M. Meier, *Zeit. Kristal.*, **119**, 53–64 (1963)
- 10) W. M. Meier, *Natural Zeolites* (Pergamon), 99–103 (1978)
- 11) M. Bonardi, *Mineral. Magaz.*, **43**, 548–549 (1979)
- 12) G. Vezzalini, *Zeit. Kristal.*, **166**, 63–71 (1984)
- 13) M. Fleischer, G. Y. Chao & A. Pabst, *Amer. Mineral.*, **64**, 244
- 14) T. Yoshimura & S. Wakabayashi, *Sci. Rept.* Niigata Univ., E-4, 49–65 (1977)
- 15) H. Nishido & R. Otsuka, *Bull. Sci. Eng. Res. Lab. Waseda Univ.*, **87**, 29–37 (1979)
- 16) H. Nishido & R. Otsuka, *Mineral. Journ.*, **10**, 371–384 (1981)
- 17) W. S. Wise & R. W. Tschernich, *Natural Zeolites* (Pergamon), 105–111 (1978)
- 18) E. Passaglia, *Amer. Mineral.*, **55**, 1278–1301 (1970)
- 19) M. N. Maleyev, *Zap. Vses. Mineral. Obshch.*, **105**, 449–453 (1976)
- 20) M. N. Maleyev, *Int. Geol. Rev.*, **19**, 993–996 (1977)
- 21) L. R. Gellens, G. D. Price & J. V. Smith, *Mineral. Magaz.*, **45**, 157–61 (1982)
- 22) R. Rinaldi, *Rend. SIMP*, **38**, 494 (1982)
- 23) M. Bonardi, A. C. Roberts, A. P. Sabina & G. Y. Chao, *Canad. Mineral.*, **19**, 285–289 (1981)
- 24) M. Slaughter & W. T. Kane, *Zeit. Kristal.*, **130**, 68–87 (1969)
- 25) J. V. Smith & J. M. Bennett, *Amer. Mineral.*, **69**, 104–111 (1984)
- 26) Brooke, *Edinburgh Phil. Journ.*, 6–112 (1822)
- 27) W. T. Schaller, *Amer. Mineral.*, **17**, 128–134 (1932)
- 28) M. H. Hey & M. A. Bannister, *Mineral. Magaz.*, **23**, 556–559 (1934)
- 29) F. A. Mumpton, *Amer. Mineral.*, **45**, 351–369 (1960)
- 30) B. Mason & L. B. Sand, *Amer. Mineral.*, **45**, 341–350 (1960)
- 31) I. A. Breger, J. C. Chandler & P. Zubovic, *Amer. Mineral.*, **55**, 825–840 (1970)
- 32) A. Alietti, *Amer. Mineral.*, **57**, 1437–1451 (1972)
- 33) J. R. Boles, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463–1493 (1972)
- 34) H. Nishido & R. Otsuka, *Mineral. Journ.*, **11**, 1–14 (1982)
- 35) D. B. Hawkins, *Contr. Mineral. Petrol.*, **45**, 27–36 (1974)
- 36) 西戸裕嗣・大塚良平, 鉱物学会講演要旨集 16 (1979)
- 37) A. B. Merkle & M. Slaughter, *Amer. Mineral.*, **53**, 1120–1138 (1968)
- 38) A. Alberti, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **18**, 129–146 (1972)
- 39) A. Alberti, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **19**, 173–184 (1973)
- 40) A. Alberti, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **22**, 25–37 (1975)
- 41) K. Koyama & Y. Takéuchi, *Zeit. Kristal.*, **145**, 216–239 (1977)
- 42) E. Galli & G. Gottardi, *Acta Cryst.*, **B39**, 189–197 (1983)
- 43) Y. Kudoh & Y. Takéuchi, *Mineral. Journ.*, **11**, 392–406 (1983)
- 44) R. Rinaldi, *Proc. 6th Intr. Zeolite Confer.* (Butterworths), 570–583 (1984)
- 45) C. B. Slawson, *Amer. Mineral.*, **10**, 305–331 (1925)
- 46) 秋月瑞彦, 鉱物学雑誌, **16**, 345–351 (1983)

《解 説》

モレキュラーシーブを用いた新しい DRYING
PROCESS: Adsorptive Heat Recovery
Process (AHR Process) に就いて

ユニオン昭和(株)

老 後 英

モレキュラーシーブに対する吸着熱を再生用熱源として利用し、従来まで通常の吸着操作では不可能とされていた高濃度水分を含有する水-有機化合物の省エネルギー型乾燥方法及びその適用可能例。

1. はじめに

蒸溜操作に於ける省エネルギー対策が叫ばれて以来久しい事ではあるが、特に高濃度水分を含有する有機化合物より水分の分離に於いては共沸蒸溜法、蒸気再圧縮法又は蒸溜後の効率向上等の対策がとられ又一方では代替プロセスとしては冷凍法、吸収法等が利用されて来たが、従来の加熱再生方式を用いる吸着法の適用は被吸着物質である多量の水分のため、必然的に大量の吸着剤と頻繁な再生操作を必要としこの事は加熱再生時に於ける熱効率の低下、設備費の増加及び過剰なエネルギー消費をもたらす吸着プロセスそのものを非実用的なものにしてしまっていた。この様な固有の欠点より従来は水分の除去に関する限り吸着プロセスの適用分野は大略3%水分以下と云う一つの限定がなされて来ていたのである。しかしながら若し吸着時間が短縮でき、再生効率が向上が可能ならばより高濃度の範囲にまで吸着プロセスの適用が可能であろうと云う事は吸着を取扱う者にとって等しく考え得る事であった。この観点に立って吸着プロセスを再検討して見ると、後述する様に水のモレキュラーシーブに対する吸着熱は約1000 kcal/kgと云う大きなものであり、且また再生時の必要エネルギーの約75%が吸着した水分の脱着に必要なものであると云う事と合せて発生する吸着熱を何等かの形で再生に利用すれば再生用ガス量の減少を含めた全再生エネルギーの低下、再生時間の短縮に伴う装置の小型化が可能になる筈であり、吸着プロセスを従来の限界水分含有量3%以上の範囲にまで拡大しうる可能性がある。本 AHR プ

ロセスはこの様な概念に基づいて開発されるに至った。

2. AHRプロセスの基礎理論

AHR プロセスの説明をするに当たって、先ずその基礎となる非等温吸着過程について簡単に考えてみる事にする(詳細については参考文献を御参照下さい)。今日まで非等温吸着過程の取扱いに就いては最も一般的な系である断熱吸着過程として多数の研究論文が発表されているが、私達実務者にとっては F.W.LEAVITT の吸着過程に於ける物質移動と熱移動の相互関係を表す式が最も平易であり実用に適していると思われる。その他大部分のものは吸着過程に関する取扱いであり、再生過程に関するものは稀れであって且両者を同時に取扱ったものはないと云ってよい。この意味からも実用上では経験式にたよらざるを得ない実情にある。吸着過程は発熱過程であり吸着操作中では常に温度の上昇を伴っている。現在までに実用化されている吸着精製法(この場合被吸着物は低濃度である)に於いてすらも吸着層内の温度上昇が認められるが、物質移動帯に於ける吸着過程はほぼ等温過程と考えてよい。一方被吸着物質が高濃度の場合には、吸着剤層を通過する流体量の著しい減少ばかりでなく流体より吸着剤への被吸着物質の移動に伴って多量の吸着熱が発生する。非吸着流体が発生した全熱量を系外に持出し得なくなった場合必然的に吸着層の温度は上昇し物質移動帯での吸着過程は非等温過程となる。如様な系の数学的な取扱いは系の挙動を知る上では大切な事ではあるが実際の断熱系固定床吸着過程にあっては先述の F.W.LEAVITT の CROSS OVER RATIO なるパラメーターが簡潔にその間の事情をよく表すので重用されている。

$$R = \frac{(C_{pG}/Y_i - Y_o)}{(C_{pS}/X_i - X_o)} \quad (1)$$

ここで

R = CROSS OVER RATIO

X_i = 物質移動帯の上流で原料中の被吸着物質と平衡にある吸着剤中の被吸着物質含有量
(g 被吸着物質 / g 吸着剤)

X_o = 再生直後物質移動帯の後流にある残留被吸着物質含有量

(g 被吸着物質 / g 吸着剤)

Y_i = 入口の被吸着物質濃度

(g 被吸着物質 / g キャリヤー流体)

Y_o = 出口の被吸着物質濃度

(g 被吸着物質 / g キャリヤー流体)

C_{pG} = キャリヤー流体の熱容量

(cal / g / °C)

C_{pS} = 吸着剤の熱容量

(cal / g / °C)

この R を用いて、大型の断熱吸着層内の物質移動帯と熱移動帯の挙動を定性的に説明してみる。(1) 式の分子はキャリヤー流体によって物質移動帯で発生した吸着熱の除去速度を表し、分母は吸着剤への蓄熱速度を表していると考えてよい。換言すればパラメーター R は吸着層内の物質移動帯の冷却速度とそこでの蓄熱速度の比であるから、 R の値によって相対的に熱移動帯が物質移動帯の中にあるか又は前後いずれかにあるかを示している事になる。云う迄もなく R の値は吸着剤の種類、被吸着物質及操業条件によって変って来るがモレキュラーシーブ水系に関しては以下の様に大別できる(よりよく御理解を戴ける様に参考概念図を御参照下さい)。

$R \gg 1$: HEAT FRONT は MASS TRANSFER ZONE のはるか先にあり熱は通常破過時には系外に排出されている。

$R \geq 1$: HEAT FRONT は物質移動帯の濃度波の先端 (LEADING EDGE) と量論点の間にある物質移動帯の中にある。

$R \ll 1$: HEAT FRONT は物質移動帯の量論点の上流にある。

$R \geq 1$ の場合には物質移動帯の温度は上昇しその長さを延ばし、平衡吸着容量を低下せしめるので等温吸着線より予測した吸着能力よりも低いものとなり、その減少の程度及び最高到達温度も R と関係づける事が出来る。この最高到達温度を予測する事は吸着剤の性能及び系内物質の安定性の観点より大切な事は

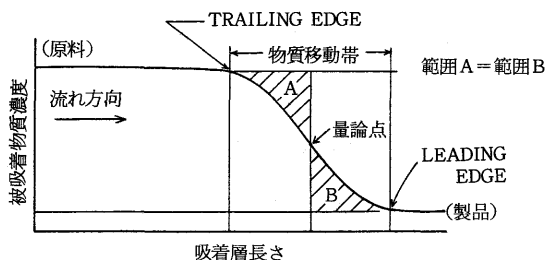


FIG. 1 参考概念図

云う迄もないが、発生した吸着熱を系外に排出する事なく層内に蓄熱する事により再生過程で如何程の熱効率の向上に役立つかも示唆してくれる。一般的に上述の様な温度変化の激しい吸着過程は吸着能力の低下及び不安定な性能を示す事から忌避されて来たのであるが、その発生熱量を再生過程に利用する事による再生効率の向上は吸着能力の低下を補って余りあるものであると考えられ実用化の端緒となったのである。

4. 実用化への過程

AHR プロセスの実用化への過程を語るに当っては先ず前段としてガソリン混合用 (GASOHOL) エタノールの液相脱水法より語り始めねばならない。御高承の通り GASOHOL 用エタノールは 90% 以上の純度を要求されている。その為には共沸蒸溜後にベンゼンによる抽出蒸溜か共沸組成が消滅する真空蒸溜を行わざる得なくなったが前者はベンゼンによる食品グレード用アルコールの汚染の恐れ、後者は操業上の難点を抱えていた。この様な状況下に於いて UNION CARBIDE 社では 1979 年よりモレキュラーシーブによるエタノール水系共沸組成物の脱水法の研究を行い 1981 年より液相脱水法を実用化したのであるが、装置規模の拡大に伴ない再生時層内の吸着過程の短縮、再生時層内空隙部に保持される製品のロス、再生熱量の増加と云う問題に直面した。附言すれば処理能力の拡大は使用する吸着剤量の増加を来とし、吸着過程内に再生を完了するには必要以上のエネルギー消費を要し、かてて加えて装置上プロセスサイクルの時間短縮は再生回数の増加ひいては収率の低下となって表われて来る。比等液相法での問題点の解決策として AHR プロセスの適用が検討された。即ち

- 1) 気相にて脱水を行えば $R \ll 1$ となり吸着熱が利用できる。
- 2) 層中の空隙に保持される製品量は遥かに減少

TABLE 1 EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

ADSORPTION CONDITIONS

Adsorbent	UCMS
Column Diameter	3 inches, nominal
Feed Flow Rate of Azeotrope	200 cc/min
Water Concentration of Azeotrope	7.58 wt. %
Feed Temperature	120°C
Feed Pressure	Near Atmospheric

REGENERATION CONDITIONS

Regeneration Flow Rate	400 SCFH of N ₂
Regeneration Inlet Temperature	230°C
Regeneration Pressure	Near Atmospheric

WATER BREAKTHROUGH TIMES ON SUBSEQUENT ADSORPTION STEP

Without Adsorptive Heat Storage Benefit	35 minutes
With Adsorptive Heat Storage Benefit	60 minutes

しロスの低減が計れる。

3) 吸着時の温度と脱着時の温度差が少なくなり消エネルギーとなる。

4) 高温で十分な吸着能を有し且つエタノールに対して不活性なモレキュラーシーブがある。

以上よりエタノール-水系共沸組成物の脱水に対するテストを開始した。

5. 実験条件及装置

実験条件及装置の概要はTABLE 1に示す。原料アルコールは120°C、略常圧で吸着塔にFEEDした。この時の層内温度分布を破過時までの60%経過時及び破過時点で測定したものがFIG. 2である。ここで注意しなければならない事は破過開始時全吸着層の約50%は250°Cに保持され最高温度は300°Cに達している事である。一般的に云って加熱再生法では全熱量の約75%が吸着した水の脱着に使用されるから、理論的に吸着熱の全てが脱着に使用できたとすれば、系外より加えるべき熱量は僅少なものとなる事を示唆し又破過開始時60%破過開始時間とにその様な状態が出現しうる事も示している。次いで破過が観察された直後吸着過程を停止し、即時230°Cの窒素を再生ガスとして向流に流した場合の吸着層内の温度分布変化を示したものがFIG. 3であり(再生操作はピーク温度が吸着開始時の温度に達した時点で停止した)、吸着熱を系外に排出してしま

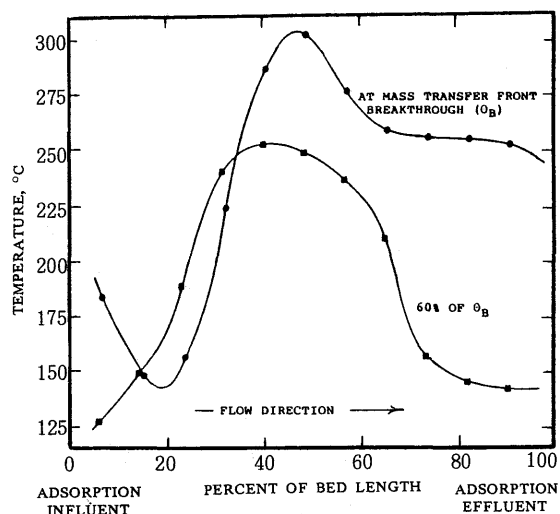


FIG. 2 TEMPERATURE PROFILES AT TWO MOMENTS IN TIME DURING A NON-ISOTHERMAL ADSORPTION STEP

ったものにFIG. 2と同一条件で再生した時の層内温度変化を示したものがFIG. 4である。両者の再生効果の差は次の吸着過程のサイクルタイムの差として表われており、吸着熱を利用した場合の優位性を如実に示している(60分対35分)。なお再生操作完了時点での吸着剤中の残留水分はアルコール回収用凝縮器の冷却水温で決定され、通常の冷却水温では198 PROOF以上の純度が得られる見通し

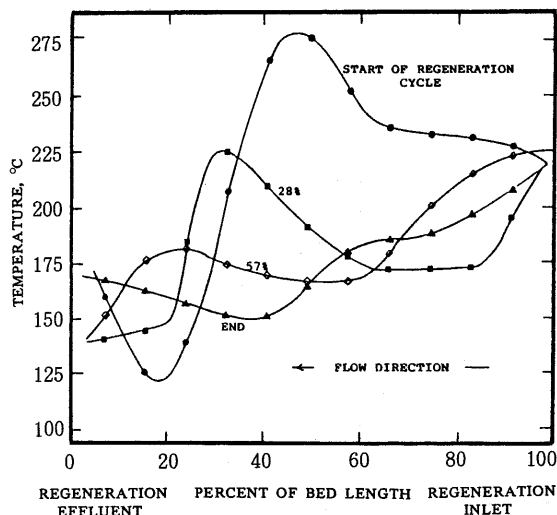


FIG. 3 REGENERATION TEMPERATURE PROFILES UTILIZING HEAT OF ADSORPTION

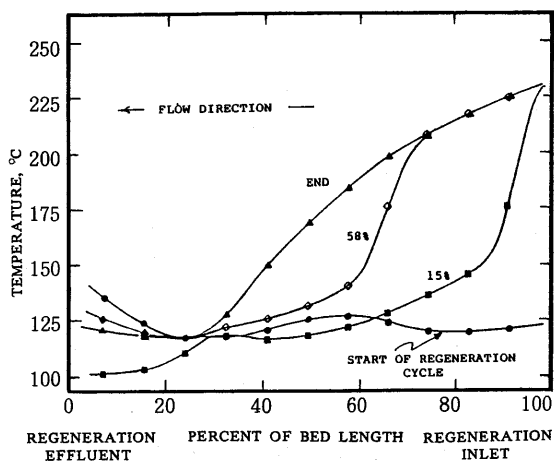


FIG. 4 REGENERATION TEMPERATURE PROFILES WITHOUT UTILIZING HEAT OF ADSORPTION

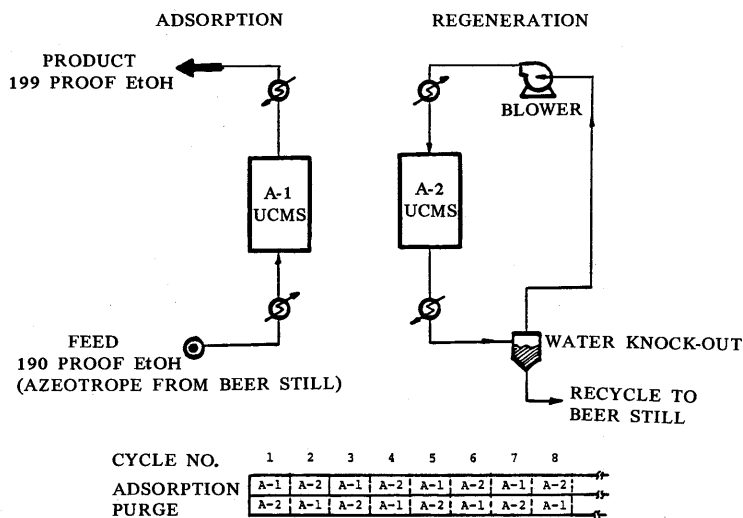


FIG. 5 FLOW SCHEMATIC

がついた。

6. 実証装置での成績

FIG. 5は米国に於いて建設された実証装置の簡略化したフローシートであり、その操業成績を100万ガロン/Yの生産設備として表したのがFIG. 6である。

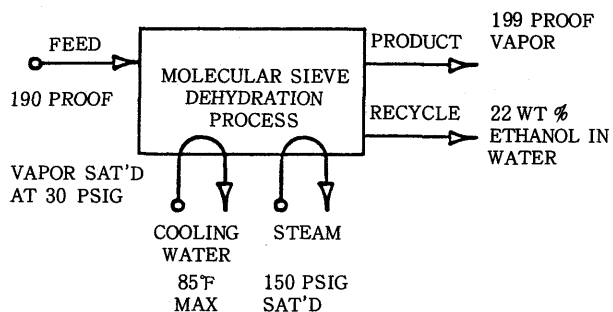
7. むすび

以上駆足でAHRプロセスの紹介を行って来たが、色々な制約条件があって意を尽さない所が多々あ

た事と思いますが皆様にその一端なりとも御理解戴けるならば筆者望外の幸せと存じます。最後に本AHRプロセスの潜在的な適用先をTABLE 2に記載し本稿のむすびと致します。

参考文献

- 1) D.R.GARG AND J.P.AUSIKAITIS. 1982 NOV. IAChE ANNUAL MEETINGの講演集
- 2) USP. No. 4,373,935 FEB. 1983
- 3) D.R.GARG AND J.P.AUSIKAITIS. CEP APR. 1983



OVERALL BALANCE AND UTILITIES

PRODUCT FLOW RATE MMGPY	1
FEED LBS/HR	985
PRODUCT LBS/HR	845
RECYCLE LBS/HR	82
STEAM LBS/HR	50
BTU/GAL ETHANOL	400
ELECTRICITY KW/HR	13.75
KWH/GAL ETHANOL	.11
COOLING WATER M GAL/HR	.586
CHARGE UP N ₂ , AS REQUIRED.	

FIG. 6

TABLE 2 WATER REMOVAL TO 2.0 MOLE PERCENT
(3700–8900PPM WEIGHT FOR EIGHT TYPICAL
AZEOTROPES) WITH TYPICAL PROCESS COOL-
ING WATER

COMPOUND	FEASIBLE H ₂ O SPECIFICATION PPM WT
ACETONITRILE	8900
ACRYLONITRILE	6900
T-BUTANOL	4900
ETHANOL	7900
MEK	4900
METHYL METHACRYLATE	3700
IPA	6100
BINYL ACETATE	4200

ゼオライトとの出会い

東京工業大学名誉教授 原 伸 宜

序 言

筆者は大学工学部の研究室を離れて久しく、以来ある女子短大で「易しい家庭の化学」を教え、その傍ら教務部長として半年近くは入学試験の準備と実施に気をもみながら過ごす身である。そのため今では難しい化学は忘れ、新しいことは何も勉強していないが、突如として「ゼオライト触媒—回顧と展望」という演題を与えられた。筆者としては展望するにはもはや頭が古る過ぎ、回顧するだけにして頂いたが、ある口の悪い者から「回顧と展望」よりも「回顧と後悔」の方がよいのでは、と言われた。正しくその通りで、回顧すれば後悔することのみ多くなりそうである。

ゼオライトへの関心の動機

わが国では古く 1929 年に、鮫島実三郎先生が天然産ゼオライトの異常な吸着特性を発見報告されているのを始め、鉱物学、地質学、無機化学などの分野では、早くからゼオライトが研究対象にとり上げられていた。しかし筆者のように石油や石油化学を専攻してきた者はもとより、触媒化学の専門家にとっても、ゼオライトは長らく無縁の物質であった。

これらのゼオライト門外漢の中で、筆者は比較的に早くからゼオライトに関心を持った者の一人である。その直接の動機は、実は筆者が戦時中に陸軍燃料本部からの委託で「*n*-パラフィンとイソパラフィンの分離」の研究に従事した経験があったことである。しかしもっと元へさかのぼると、筆者が東京工大で恩師の田中芳雄先生から受けた卒業研究にも因縁めいた関係があった。

石油接触分解の研究

古い話であるが、筆者が大学を卒業したのは 1939 年(昭和 14 年)で、最終学年に田中・小林講座の石油研究室で卒業研究を行った。当時東大教授の田中芳雄先生は東京工大教授を併任されており、先生から与えられた卒業論文のテーマは「石油接触分解の

研究」であった。今でこそ石油接触分解の主触媒にゼオライトが用いられているのであるが、戦前のこの当時は接触分解も接触改質もまだ登場せず、石油のクラッキングに触媒を使うという概念が全くなかった時代である。

田中先生の着想は、石油のクラッキングに有効な触媒を使えば、分解ガソリン収率の増大ばかりでなく、オクタン価の向上が期待できるということであった。ガスクロのない当時は、このような研究には最低 500 cc 位のガソリン試料を収得し、直接オクタン価を測定する以外に成果の評価ができなかったが、この研究室の附属工場には大学の施設としては珍しく、オクタン価測定用の CFR エンジンが設置されていた。既にこの研究のために、可なり大型の実験装置が注文製作されており、触媒も多量に用意する必要があった。

筆者は耐熱性のある物質を片っ端から取り替えて触媒に使い、軽油の分解実験を重ねた結果、活性白土の成型触媒が最も有効なことが判り、オクタン価最高 92 の分解ガソリンが収率よく得られた。田中・小林両先生もこれは重大な発見であると喜ばれ、卒業前の 1939 年 2 月末の卒論発表会で得々としてこれを発表した。

処が先に図らんや、同じ研究がフランス人 Houdry によってその 2~3 年も前(1936 年特許)に行われており、やはり活性白土触媒を見出していた。彼はスポンサーを求めてアメリカに渡り、Socony Vacuum 社(現 Mobil Oil 社)が彼を支援してパイロットプラントを建設し、筆者が卒業研究に従事していた 1938 年にパイロット試験を行っていたのである。その結果は同年末 Refiner 誌に発表されたが、これがフードリー接触分解法の最初の発表である。

その頃アメリカの雑誌が日本に到着するのは大体 3 ヶ月後で、筆者らがこの論文を見たのは、皮肉にも卒論発表会の 10 日ばかり後であった。筆者の研究生活はショックの連続であるが、その第一歩が二番煎じの結果に終わった。妙なことに卒論に始まり

大学を停年退官するまで、筆者は各種アルミノシリケートとの縁が切れなくなる。

シリカ・アルミナ触媒の研究

筆者はそのまま大学に残り、先生に命ぜられるままこの触媒の改良研究を続けた。その頃陸軍燃料本部が新設され燃料廠が建設されることになったが、この石油接触分解の仕事が陸軍の委託研究となり、やがて戦争に入った。筆者は活性白土中の鉄分などの不純物を除けば更に活性が向上すると考え、人工的に「合成白土」触媒を作成し、期待通りの結果を得た。これが戦後にシリカ・アルミナの新語で呼ばれる触媒で、日本でシリカ・アルミナが登場したのは、この時が最初であると思う。

この委託研究と並行して府中の陸軍燃料本部研究所に工大式石油接触分解法と呼ぶパイロットプラントが建設され、そのテストを基礎に岩国の陸軍燃料廠に本格的な固定床式接触分解装置が建設された。しかしこのプラントは空襲を受けて破壊され、結局本式の運転に入らぬまま敗戦を迎えた。

戦後蓋をあけてみると、アメリカでも活性白土はシリカ・アルミナに改良されていた上、固定床式から流動床式へ発展しており、当時の日米のエンジニアリングの差を感じさせた。結果的にシリカ・アルミナの研究も二番煎じで、しかもその成果は軍部への研究報告のみで、当然学会誌への発表は禁止されていた。このシリカ・アルミナ触媒の研究が、後年合成ゼオライトが登場してきた時、筆者に余計な先入観を与える結果となったのである。

n /イソパラフィン分離の研究

筆者は戦時中に助教授となり、研究室が独立すると、陸軍燃料本部から石油接触分解に引き続いて、毎年新しい委託研究が追加された。最後に受けたのが先に触れた「 n /イソパラフィンの分離の研究」であった。目的は勿論航空ガソリンのオクタン価向上である。この難題には参ったが、ない知恵をしばって熱拡散法で分離することを試みた。

周知のようにパラフィン炭化水素は枝分かれが出ると沸点が低下するから、狭いフラクションではイソパラフィンは n -パラフィンよりもC数が多く、分子量差が生ずる筈である。この差を利用すれば熱拡散分離ができると考え、垂直中心部と外壁に温度差を設けた2m以上の高い熱拡散塔を作製した。実験試料としてオクタン価測定用標準燃料の n -ヘプ

タンとイソオクタンは、沸点が同じ99℃であるが分子量に14の差があるから、これらの混合試料を気相で塔の中段から送入了。2成分系であるから分析は屈折率の測定で簡単にできた。うまく行けば塔底から分子量の大きいイソオクタンが、塔頂から n -ヘプタンが留出する筈であったが、結果は僅かに濃度差を生ずる程度で到底実用にならぬまま敗戦を迎えた。

Barrer の分子ふるい研究

勿論戦争中は外国文献は入らず、海外の研究についてはツンボ棧敷に置かれていた。戦後可なり経ってから漸く外国文献のバックナンバーが輸入され、これらの文献を読みあさっているうちに、当時イギリス・アバディーン大学のBarrer教授が、戦時中に n /イソパラフィンの分離に成功していた報文を見付けて驚いた。Barrer教授はCaイオンを交換した天然産チャバサイトを用いて、初めて n -パラフィンを選択的に吸着分離していたのである。筆者はこの報文で初めてゼオライトという不思議な吸着剤があることを知ったが、これが筆者にとって文献上のゼオライトとの最初の出会いで、多分1950年頃であったと思う。筆者が戦時中に n /イソパラフィンの分離を試みた経験がなければ、恐らくこの文献を見逃していたであろう。

Linde のモレキュラーシーブ

筆者はこのゼオライトに大きい興味を感じ、早速Barrer教授の過去の研究を調べた。同教授は1938年頃から各種天然産ゼオライトの吸着特性と結晶構造との関係を系統的に研究し、見事に分子ふるい機構を解明していた。 n /イソパラフィン分離の成功もこの基礎研究の成果であった。Barrer教授はその後ロンドン大学に移り、戦後はゼオライトの合成研究に進んでいることを知った。

Union Carbide 社の子会社 Linde Air 社がBarrer教授の研究を応用して1954年頃から合成ゼオライトの工業生産を研究し、“Linde モレキュラーシーブ”の名で最初の8員環ゼオライト4A (NaA)と5A (CaA)を製品化したのは1956年である。筆者は偶々日本化学会の「化学と工業」誌の編集理事を担当しており、このニュースは同誌のコラム欄に簡単に紹介したが詳細はなお不明であった。Linde Air 社が上記2種のモレキュラーシーブの性質と応用について、初めて公表したのは同年11

月のパリの国際工業化学会議における講演発表で、このプレプリントが会議前に「化学と工業」編集部へ送付されてきた。

このユニークな分子ふるい吸着剤は編集委員会で興味を呼び、兼て Barrer 教授の論文を調べていた筆者が、これらの資料を合わせて総説にまとめ同誌に発表することになった。翌年 1957 年の同誌 2 月号に掲載された「モレキュラーシーブ・性質と応用」がこれで、わが国への最初の紹介論文となった。この総説の掲載がパリにおける Linde 社の発表から僅か 3 ケ月後であったため、意外にもこれがモレキュラーシーブに関して学会誌に発表された世界最初の紹介論文となったことが後になって判った。

後日元祖の Barrer 教授からこの別刷の送付を請求され、いささか恥ずかしい思いをした。元々この総説の引用文献の半分位は Barrer 教授の論文で、この別刷に添えて「私自身は一介の石油研究者で、ゼオライトに関しては全くの素人である」と弁解してみた手紙を添えてお送りした。折り返し教授から「ゼオライトに関心を持つ研究者が増えたことは大変喜ばしい」との丁寧な返書を頂き、大変恐縮した思い出がある。

間もなく 12 員環のモレキュラーシーブ 10X(NaX) と 13X(CaX) の 2 種も製品化された。この当時固体酸の概念も確立され、活性白土やシリカ・アルミナ触媒による石油の接触分解は、固体酸の作用によるカルボニウムイオン反応であることが広く認められていた。しかしこの合成ゼオライトが後年新しいタイプの強力固体酸として登場してくるとは、当時誰も予想しなかったことである。

モレキュラーシーブとガスクロ

筆者はモレキュラーシーブの紹介論文を書いた縁で、初めて日本代理店に送られてきたモレキュラーシーブ 4A, 5A, 10X, 13X の 4 種のペレット製品試料の提供を受けた。これが実物の合成ゼオライトとの最初の出会であった。処でモレキュラーシーブが製品化された 1956 年は、期を一にしてガスクロマトグラフが出現して実用化された年に当たる。この年初めて Beckmann, Perkin Elmer などのガスクロマトグラフ数台が輸入され、その 1 台が東京工大ス波研究室に設置された。当時この研究室の助手であった雨宮良三君(現カナダ NRC 主席研究員)は大変器用な人で、その頃手製のガスクロマトグラフを試作し、輸入品と同様に作動することを確認

した上、本格的な第 2 号機を製作することになった。筆者はこれに便乗し、同君に同じボディや部品を 2 台分注文して貰い、同君の協力を得て同型機を組み立て、1957 年 5 月から運転を開始した。島津製の国産第 1 号が製品化されたのはその年の末で、それよりも半年早く、筆者が始めた頃は石油会社からガス分析を依頼された程で、国内で動いていたガスクロマトグラフは十数台程度であったと思われる。

筆者としては、手もとにまだ珍しいガスクロ装置とモレキュラーシーブの試料があり、これを組み合わせると本邦初演、うまくゆけば世界初演の分析ができるかも知れないとケチな考えを起こした。それでモレキュラーシーブのペレットを砕いてカラムに充填し、先ず空気を注入すると、Ca 型の 5A と 13X で見事に二つのピークに別れた。明らかに酸素と窒素で、これはうまいものを見付けたと、念のため文献を調べると、アメリカから到着したばかりの *Anal. Chem.* 誌の最近号にモレキュラーシーブによる O_2 - N_2 の分析が出ており、これまた二番煎じの結果であった。

しかしかつての石油接触分解の研究では、オクタン価測定のため、多量の試料を用いる必要があったが、ガスクロは今までにない強力な武器となり、このような研究はマイクロリアクターで充分可能な時代を迎えた。

合成ゼオライトに対する先入観

筆者として酸素-窒素の分析などよりもっと重要であったことは、1957 年当時筆者の研究室には、まだ希少価値のガスクロマトグラフと 4 種の合成ゼオライト試料の他に、戦前から石油の接触分解の研究を行っていたので、大小取り混ぜその装置がゴロゴロしていたことである。もしその気があれば、筆者はこれらの合成ゼオライトを触媒として炭化水素を接触分解し、生成物をガスクロ分析できる条件が総て揃っていた。恐らく当時このような実験ができる研究室は、日本では他になかった筈である。

しかし筆者はそんな馬鹿げた着想は思いもよらなかった。戦時中からシリカ・アルミナの研究が続いていた筆者は、この触媒には Na や Ca など金属イオンが最大の触媒毒であり、活性シリカ・アルミナ触媒の調製には、Na イオンなどの完全除去が重要なキーポイントであることを経験的によく知っていた。処が合成ゼオライトはシリカ・アルミナに Na や Ca イオンを電氣的に中和するまで最大限に結合させた

結晶体であり、これ程不活性化したシリカ・アルミナはなく、到底石油の接触分解触媒になるとは考えられなかった。

しかし経験的な常識ほど当てにならないものはない。筆者の合成ゼオライトに対する生半可な先入観から、筆者は合成ゼオライトの触媒作用を見出す機会を逸したことになる、回顧すれば後悔することの多い。筆者もその頃一応合成ゼオライトのイオン交換性を利用すれば、一種の金属触媒ができる可能性を考え、その試みにNaXペレットをNiイオンで交換後水素環元したニッケル触媒で、オレフィンの水素化を行ってみたことがある。しかし全く反応は起こらず、やはりこのような結晶体は触媒になり得ないと判断した。この経験も筆者には無用な先入観を与える結果となった。

ゼオライトの触媒作用の発見

しかしその3年後の1960年、Mobil Oil社のWeisz氏は、筆者が持っていたのと同じ4種のモレキュラーシーブ・ペレット製品をそのまま触媒に使い、パラフィン炭化水素などを接触分解し、生成物をガスクロ分析した結果、CaX触媒はシリカ・アルミナ触媒を遥かに上回る分解活性を示し、生成物はイソパラフィン、イソオレフィンに富むことを発見報告した。筆者の研究生活では何度かショックを受けたが、これ程大きいショックを受けたことはない。

直ちにCaXペレットでトレースしてみた処、正しく報告通りの結果であった。石油会社の研究所でよくもこのような着想が浮かんだものだ、大変驚かされた。すぐ感じたことは、これらの研究者はシリカ・アルミナ触媒には素人の人達で、何気なくやってみた実験で、思わぬ発見をしたのではないかということであった。しかし一見非常識的な着想は屢々大発見の基になるもので、どうやら筆者と違って素晴らしい着想を考えつく研究者だと敬服した。なお最近Weisz氏はペンシルヴァニア大学教授に転出された。

この研究がゼオライトの触媒作用を発見した最初の発表で、今日石油の接触分解触媒の主体がゼオライトになっていることは周知の通りである。この研究に続いてUCC社のRabo氏もパラフィン異性化触媒としてのゼオライトの効果を発表した。これらの発見が端緒となって、たちまちアメリカを中心に従来シリカ・アルミナなどが用いられてきた各種

のカルボニウムイオン反応にゼオライト触媒が適用され、何れも高い活性を持つことが認められた。

その後X型に代わり、耐熱、耐酸性の高い触媒用のY型ゼオライトや合成モルデナイトも製品化される一方、多価金属イオンやプロトンを交換したゼオライトの酸性発現機構も明らかとなり、世界的にゼオライト触媒ブームを巻き起こす幕明けとなった。

ゼオライト触媒の研究に着手

当時筆者の研究対象は各種石油化学原料の合成であった。このブームの中で、合成ゼオライトを形の上では日本に紹介した筆者として、何かゼオライト触媒を利用した石油化学反応の研究に着手せざるを得ない気持ちにかり立てられた。そこで筆者は触媒ベース用の各種合成ゼオライトを入手し、1967年頃から研究に着手した。先駆する海外の研究を追いかける以上、ゼオライト触媒で初めて可能となり、しかも工業的に有意義な反応はないかと考え、先ず着手したのはトルエンをメタノールでアルキル化し、*p*-キシレンを選択的に合成する試みであった。

ゼオライトが従来の固体酸触媒と異なる最大の特徴は、微細な孔径と空洞構造による幾何学的な障害効果があることで、この形状選択性を利用することを先ず目標に置いた。トルエンのメチル化は*o/p*配向性で、先ずメチル基は*p*-と*o*-位につくが、固体酸触媒は同時に異性化を促進するため、シリカ・アルミナなど通常の触媒では、平衡論的に最も安定な*m*-キシレンが50%以上を占めて主生成物となり、石油化学原料として最も重要な*p*-キシレンは20%位しか得られない。しかしゼオライト触媒では狭い空洞内で反応が起こるため、この二次的な異性化が制約され、同時に分子径が最小で空洞から拡散し易い*p*-キシレンが主生成物となる可能性を期待したわけである。

筆者はY型ゼオライトを希土類イオンやプロトンで交換した触媒を使ってこの反応を行った処、シリカ・アルミナでは約450℃の反応温度が必要であるのに対して、ゼオライト触媒では220~230℃の低温で充分アルキル化反応が起こり、異性化は抑えられて*p*-キシレンが主生成物となり、キシレン中約50%の濃度で生成することが判った。これが筆者が行った最初のゼオライト触媒の研究で、不充分ながらある程度初期の目的とした形状選択性の効果を達成した。

なおこの研究でH-モルデナイト触媒を用いると、

Y型ゼオライトでは認められないベンゼンが多量に生成した。これは明らかに原料トルエンの不均化によるもので、メタノールなしでこの反応を行ったところ、トルエンからキシレンへの不均化が殆ど平衡値まで進むことが判った。トルエン不均化の東レのタトレー法がその後工業化されたが、同系統の触媒を用いていると思われる。

その後の研究

これらの最初の研究を講演発表したのが1968年、*J. Catal.* 誌などに発表したのが1970年であった。その後筆者が東京工大を停年退官するまでの数年間は、結局ゼオライト触媒を使った種々の石油化学反応の研究のみで終始した。

これらのうち初期の研究は前述のトルエンのメチル化の他、フェノールのメチル化による *p*-クレゾールの選択的合成、あるいは金属イオンで細孔径を縮小したH-モルデナイト触媒による *m*-キシレンからトルエンと分子径の小さい1,2,4-トリメチルベンゼン(耐熱性高分子基礎原料)への選択的不均化など、主としてゼオライトの形状選択性を利用した研究が主体であった。以上の他ゼオライト触媒を用いたスチレンの合成、エチレンの重合など種々の石油化学反応を研究したが、大半が10年以上も昔の仕事であり、ここに一々紹介しても無意味であろう。

上述のように筆者の初期の研究は、ゼオライトの形状選択性に主眼を置いていたので、その頃つくづく感じたことは、8員環のA型は孔径が小さ過ぎ、12員環のY型やモルデナイトは孔径が大き過ぎるということであった。この経験からその頃、幾つかの学会誌の依頼で合成ゼオライトに関する総説を執筆した時、その一つに将来孔径が6~7Åの10員環ゼオライトが合成されれば、*p*-キシレンの分離や選択的合成などが容易になり、利用範囲の拡大が期待できると述べたのであるが、その期待通り登場してきたのがZSM-5である。そろそろゼオライト触媒の研究も種切れかと思われた頃、タイミングよくZSM-5が現れ、正しくこれがカンフル剤となってゼオライト触媒の研究が一段と活発になったことは喜ばしく、今後これを超える新ゼオライトが日本の研究から生まれることを期待したい。

Serendipity

上述のように筆者は、先ず学生時代の卒論から戦時中にかけて石油の接触分解の研究を行い、この間

初期の活性白土触媒からシリカ・アルミナ触媒の研究に移り、一方 *n*/イソパラフィンの分離の不成功に終わった研究の経験からゼオライトに関心を持つようになり、その後合成ゼオライトが石油の接触分解作用を持つことが発見されたことから、これに追隨してゼオライト触媒の研究に移った。この筆者の研究歴はいかにも因縁じみており、生涯種々のアルミノシリケートに振り回されてきた感がある。

この研究生活を通じて多々教えられることがあったが、その一つは最近二、三の学会誌で紹介されている serendipity の重要性である。この言葉の意味は「当てにしないものを偶然発見する才能」を言い、最近科学の世界でこれが重要なことを、欧米の科学者が指摘しているそうであるが、正しくその通りであると思う。

この言葉の語源は“Three Princes of Serendip”というペルシャのおとぎ話に由来するが、Serendipとはアラビア語でセイロン(スリランカ)の古名である。昔のセイロン王国の3人の王子が探険の旅に出かけ、行く先々で偶然思いもよらぬ宝物を次々に見付け出したという物語りで、これから serendipity という新語が生まれたと言われ、詳しい英語辞典にはこの語が出ている。

科学の分野で serendipity 的な発見は枚挙にいとまがなく、むしろ歴史的な大発見は、研究を始めた時の最初の意図とは違って思わぬ方向に発展し、後世に残る仕事となった例が多い。化学の分野でその代表的な例を挙げると、Ziegler のいわゆるチーグラー触媒の発見がある。Ziegler はエチレンの重合触媒を探索していたわけではなく、有機金属化合物の研究から偶然この触媒を発見したのであった。また Fleming がペニシリンを発見したのも、ブドウ球菌の培養器が偶々殺菌不充分であったため、そこに青カビが発生した結果で、平凡な研究者なら青カビで汚染されたこの実験は失敗したとして、その抗生作用を見逃していたかも知れない。

また戦前エチレンは重合して高分子になり得ないことが一般の化学常識になっていたが、イギリス ICI 社が1933年に高圧法ポリエチレンの製造法を発見したのも serendipity であった。同社では1931年以来エチレンと芳香族酸素化合物との高圧縮合反応を研究中、目的の液状化合物は得られず、時々白色ロウ状物質が少量生成しただけであった。実はこれがポリエチレンの誕生で、2年間も不明の物質として見捨てられていたのである。ある研究員がこれ

はエチレンの重合体ではないかと、当時としては非常識な着想を抱き、分析してみたのが発見の端緒で、不純物として混入した空気中の酸素が触媒となっていたことが判ったと言われる。

さて前置きが長くなったが、Weisz氏らのゼオライトの触媒作用の発見もこの serendipity ではないかと思われる。その当時到底固体酸とは考えられなかった合成ゼオライトを反応管に詰め、加熱下に炭化水素を通じたのは、別の目的を持った実験で、その結果偶然その触媒作用を発見したのかも知れない。あるいはまた偶然 Ca 型合成ゼオライトが、指示薬で酸性呈色を示したことから、この実験を行ったの

かも知れない。とも角ゼオライトの Na イオンを 2 価、3 価の金属イオンと交換すると、固体酸性が発現する機構は、それから可なり後になって解明されたことである。

何れにしても歴史的な大発見はこのような serendipity から生まれることが多い。研究には筆者のように独善的な先入観で現象を判断することは禁物であり、時には一見非常識的な発想を持つことも必要であろう。発見は屢々偶然の機会に訪れるが、重要なことはその発見を発見であると認識できる serendipity にあると言ってよかろう。

《最近のニュースから》

「近くなった流動床MTGプロセス」

Chem. Eng. News, December 22, 1984, p. 27
 流動床によるメタノールからのガソリン合成 (MTG) プロセスが現実のものとなる日が近くなった。1日あたり100バレルのパイロットプラントが10月末成功裡に2年間の運転を終了した。このプロジェクトはRheinische Braunkohlen Kraftstoffe (西独) と Mobil (米) との共同でなされたものである。このプロジェクトの結果、商業プロセスの設計を可能とするに十分なデータが蓄積された。設計は現在進められており、1985年の中頃には完成する。このプロセスにおける反応温度は700~800°F、圧力は60 psig 以下である。765°Fの条件では、ガソリン収率は90%、得られるガソリンのオクタン価は90.25である。

「ゼオライトを触媒とする特許抗争」

J. Fox, Science, 277, 35 (1985)

「ゼオライトが誘発する特許戦争」

J. Fox, Chem. Ind. Jan. 27, 1985, p. 38

数百万ドルの行方を左右する特許抗争が展開されている。ゼオライトは石油精製用の触媒として、毎日2000 t 以上が必要とされている。この分野では、

Mobil が一歩先んじているが、Mobil と UCC および Amoco との間に特許係争が行なわれている。

1982年、UCCはMobilを相手に訴訟を起こした。Mobilのゼオライトの基本特許は無効であるというのである。数カ月後、MobilはAmocoを相手に訴訟を起こした。AmocoがMobilの基本特許を侵害し、Amocoとの間のキシレン製造プロセスに関するライセンス契約に違反したというのである。Amocoは逆提訴により対抗している。AmocoはMobilの基本特許は侵害していないし、Mobilの基本特許は無効であるというものである。

UCCのゼオライトはシリカライトと呼ばれており、Alを含まないとされている。MobilはシリカライトにはAlが含まれており、本質的にはMobilのZSM-5と同一のものだと主張する。最近のNMRを用いた研究では、Mobilの主張に合った結果が報告されている。しかし、UCCはシリカライトはMobilの特許には抵触していないと主張する。

Amocoは結晶性のホウケイ酸塩に関する特許を取得している。Amocoはこの結晶性ゼオライトがMobilの「ホウ素を含むゼオライト」とは異なるものであると主張している。

《文献紹介》

焼結カオリンからのホージャサイト型ゼオライトの合成

Synthesis of Faujasite Type Zeolites from Calcined Kaolines.

P. Bosch, L. Ortiz, and I. Schiffer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 401 (1983)

カオリンからのゼオライト合成では、カオリンの焼成温度によって、A、X、Y型を生じる。カオリンはゼオライトのAl、Si源となるが、カオリン中のすべてのAlやSiが使われるわけではない。カオリンの初期組成と生成するゼオライトのSi/Al比との関係が議論されている。

(小野)

HYゼオライトに化学吸着した³¹P固体NMR: 固体状態における¹H-³¹P Jカップリングの観測

³¹P Solid-state NMR of a Chemisorbed Phos-

phonium Ion in H-Y Zeolite: Observation of ¹H-³¹P J Coupling in the Solid State.

W. P. Rothwell, W. X. Shen, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2452 (1984)

(CH₃)₃PをHYに180°Cで吸着させると(CH₃)₃Pおよび[(CH₃)₃P-H]⁺に基づく³¹PのNMRが観測される。後者には、P-HのJカップリング(J≒550 Hz)による分裂がみられる。

(小野)

シリコアルミノリン酸塩モレキュラーシーブ. ミクロ孔をもつ新種の結晶性無機固体

Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids.

B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigan,

J. Am. Chem. Soc., **84**, 6092 (1984)

13種の新しいシリコアルミノリン酸型モレキュラーシーブ ($0-0.3R \cdot (Si_xAl_yP_z)O_2$, $x+y+z=1$, SAPO- n) が合成された。このほかには, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42 のように, これまでの構造に類のないものもある。また, SAPO-34 (シャバサイト), SAPO-37 (ホージャサイト), SAPO-42 (A型) のように, ゼオライトに類似構造の存在するものもある。また, アルミノリン酸型に類似構造のものに SAPO-5, SAPO-11, SAPO-16 および SAPO-31 がある。SAPO- n は $AlPO_4-n$ にくらべると, プタンのクラッキング活性は高いが, ゼオライトに比較すると活性は低い。(小野)

ゼオライトを用いるカルボキサミドからのニトリルの合成

Synthesis of Nitriles from Carboxamides with Zeolites.

A. V. R. Rao, M. N. Rao, K. Garyali and P. Kumar, *Chem. Ind.* April 2, p. 270 (1984)

400°C に加熱した ZSM-5 のカラムにカルボキサミドの蒸気を通ずることにより, 脱水生成物であるニトリルがほぼ定量的に得られる。例えば, ベンズアミドからベンズニトリルの収率は 90% である。

(小野)

メタノールの低級オレフィンへの転化

Methanol Conversion to Light Olefins.

C. D. Chang, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**, 323 (1984)

ゼオライト触媒を用いたメタノールの低級オレフィンへの転化に関する総説。ZSM-5 を中心に, 触媒修飾, 反応温度, 圧力の選択性に及ぼす影響を, メタノールの転化が自己触媒的に進行するという観点から考察している。現在のところ, 特定のオレフィン, 特にエチレンへの選択性を実用的水準まで高めることはできないとしている。触媒の修飾およびスチームを共存させることなどにより, 自己触媒反応のステップを抑制し, エチレンへの選択性を高くすることは可能であろうとしている。(難波)

金属メッキ廃水からの微量重金属除去への NaA ゼオライトの利用

Use of Zeolite NaA for Removal of Trace Heavy Metals from Metal Plating Wastewater.

E. P. Hertzberg, "Proceedings of The Sixth International Zeolite Conference", ed. by D. Olson and A. Bisio, Butterworths, UK, 1984, p. 975.

金属メッキ廃水中の重金属は, CaO や NaOH を加えることにより水酸化物の沈でんとなり除去される。しかし, 沈でん除去後の廃水には微量の重金属イオンが残存する。この微量重金属イオンの除去に NaA ゼオライトが利用できるかどうかを検討した。微量の Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} または Zn^{2+} を含む水溶液, および実際のメッキ廃水を用いた実験の結果から, NaA は有効であることが分かった。

(難波)

伊豆半島下田市の白浜層群に産する異常な輝沸石—斜プチロル沸石

Unusual Heulandite-Clinoptilolite of the Shirahama Limestone from Shimoda, Izu, Central Japan.

A. Iijima and R. Matsumoto, *J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. II*, **21**, 39~49 (1984)

伊豆半島下田市の白浜層群(下部鮮新統)の石灰質岩の孔隙中または脈として異常な輝沸石—斜プチロル沸石系鉱物を発見した。熱的な安定性は輝沸石と同じであるが, EDX 分析によると単結晶内でシリカに富む輝沸石からシリカに富む斜プチロル沸石に及ぶ化学組成をもつ。Si/Al 比の分布パターンは外形とは無関係であり, 結晶中にみられる普通のゾーニングではない。筆者らは低温熱水変質作用によるもので, 分布パターンは先駆鉱物のフィリップ沸石から引き継いだものと考えている。なお, このような産状で堆積物中にフィリップ沸石が見い出されたのもわが国では最初のことである。(歌田)

《最近の公開特許から》

- 59-120684: 酸性多金属系触媒組成物による炭化水素の転化 (ユーオーピー・インコーポレイテッド)
- 59-120697: 粒状固体洗剤組成物およびこれを使用する織編物の洗浄方法 (ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ)
- 59-120699: 洗剤組成物 (ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ)
- 59-122433: 3, 5-キシレノールの分離回収方法 (東レ)
- 59-127624: 酸素富化ガス分離装置および運転方法 (日本プラント建設)
- 59-127625: ガス除湿装置における乾燥剤の再生方法 (大同プラント工業)
- 59-127627: 除湿材 (横山佳正)
- 59-129240: 低密度ポリエチレン系樹脂の組成物 (東洋曹達工業)
- 59-130227: アルキルベンゼン核ハロゲン化物の製造方法 (イハラケミカル工業)
- 59-131522: ゼオライトスラリー (ライオン)
- 59-133235: ゼオライト粒子含有高分子体及びその製造方法 (鐘紡)
- 59-133243: 安定化されたポリ塩化ビニル成形組成物 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチュエン)
- 59-133265: 体質顔料 (日本化学工業)
- 59-133290: フィッシャー・トロプッシュ生成物の品質改善方法 (モービル・オイル)
- 59-135241: 沸石系核発生剤, その組成物および沸石系核発生剤の存在下における高重合体の結晶化方法 (モンテデソン・エス・ピー・エイ)
- 59-136119: ガス除湿装置 (ゼオライト利用) (大同プラント工業)
- 59-136137: 触媒生成物の品質改善方法 (コール・インダストリー (パテンフ))
- 59-136138: スチーム脱活性化された触媒の再活性化方法 (モービル・オイル)
- 59-137313: 流動性及び懸濁安定性を有するゼオライト濃厚スラリー及びその製造方法 (小野田セメント)
- 59-137314: ゼオライトの造粒法 (旭化成工業)
- 59-137425: アルコール及び/又はエーテルのオレフィンへの転化 (モービル・オイル)
- 59-137426: シクロヘキシルベンゼンの製造方法 (工業技術院長)
- 59-138300: 粉末の原液調製可能なアルカリ性反応性洗浄および清浄剤 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチュエン)
- 59-139321: 製酸剤 (日本化学工業)
- 59-139341: ヒドロキシカルボン酸誘導体の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 59-141417: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法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)
- 59-141462: セラミックス体の製造方法 (日本電装)
- 59-141525: ノルマルアルキルベンゼン類の製造方法 (東レ)
- 59-144722: アルキルベンゼン核ハロゲン化物の製造方法 (イハラケミカル工業)
- 59-144723: オレフィンの水和によるアルコール類の製造方法 (東洋曹達工業)
- 59-145038: 粉体表面改質装置 (工業技術院長)
- 59-145093: 水処理用のカルシウム含有組成物及びその製造方法 (日本電子材料)
- 59-145300: 漂白洗剤 (日本パーオキシサイド)
- 59-193133: 乾燥剤 (科研製薬)
- 59-193137: ゼオライト含有組成物及びそれを用いた水素化学分解用触媒 (重質油対策技術研究組合)
- 59-193138: 新規なゼオライト触媒の再生方法 (旭化成工業)
- 59-195521: 着色ゼオライト粒子 (大日精化工業)
- 59-195523: ゼオライトの製造方法 (小野田化学工業・小野田セメント)
- 59-196396: 洗剤組成物の製造方法 (ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ)
- 59-196716: 有機性ガスの吸・脱着法 (木村文男)
- 59-196717: 有機性ガスの吸・脱着法 (木村文男)
- 59-196828: アセチレン化合物の選択的水素添加方法 (昭和電工)
- 59-196862: 第2級チオール製造方法 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ペーウイ)
- 59-198394: 核燃料再処理排ガスの処理方法 (財団法人工業開発研究所)
- 59-198395: 核燃料再処理排ガスの処理方法 (財団法人工業開発研究所)
- 59-198396: 核燃料再処理排ガスの処理方法 (財団

- 法人工業開発研究所)
- 59-198397: 核燃料再処理排ガスの処理方法 (財団法人工業開発研究所)
- 59-198398: 核燃料再処理排ガスの処理方法 (財団法人工業開発研究所)
- 59-198399: 核燃料再処理排ガスの処理方法 (財団法人工業開発研究所)
- 59-199017: 吸着塔 (日立製作所)
- 59-199503: 酸素濃縮の方法および装置 (昭和電工)
- 59-199525: ゼオライト A 型の珪酸マグネシウム結合したゼオライト顆粒及びその製法 (テグッサ・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-199526: 珪酸塩により結合された粒状ゼオライトおよびその製法 (テグッサ・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-199638: 低級オレフィンの製造方法 (東洋曹達工業)
- 59-199642: 2,6-ジクロルトルエンの分離方法 (東レ)
- 59-199791: 炭化水素の製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 59-203450: 飼料添加剤 (日本化学工業)
- 59-203484: 灰皿 (松村勝実)
- 59-203638: 吸湿剤 (旭硝子)
- 59-203639: 炭化水素の水素化分解用触媒 (千代田化工建設)
- 59-203719: 無機物金属複合体およびその合成方法 (三菱鉱業セメント)
- 59-203722: 懸濁安定性のよい濃厚ゼオライトスラリー (日本化学工業)
- 59-203723: 改質アルミノシリケートおよびその製造法 (日本化学工業)
- 59-204134: 炭化水素類の製法 (東洋曹達工業)
- 59-204135: 軽質オレフィンの製造方法 (東洋曹達工業)
- 59-204137: 1,4-ジ置換ベンゼンの製造法 (旭化成工業)
- 59-204697: 漂白活性組成物 (花王石鹼)
- 59-205308: 歯および口腔の保護製剤 (ブレンダックスーパーケ・アール・シュナイダー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー)
- 59-206029: ガス分離法 (エーデーエ・アクチボラグ)
- 59-206047: 吸着材料 (松下冷機)
- 59-206048: 重質油水素化処理触媒 (触媒化成工業)
- 59-206049: Y-ホーージャサイトを約 40 重量%以上含有するマイクロ球体よりなる流動接触分解触媒及びその製造方法並びにその使用方法 (エンゲルハート・コーポレーション)
- 59-206059: 変性ゼオライト触媒組成物およびスチレン形成のためのメタノールによるトルエンのアルキル化法 (エクソン・リサーチ・アンド・エングニアリング・コンパニー)
- 59-206322: 2,5-ジハロゲン化トルエンの製造法 (イハラケミカル工業)
- 59-206323: フェノール及びアセトンの製造方法 (モービル・オイル)
- 59-206434: ポリアミド酸の製造法 (日立化成工業)
- 59-206482: 反応塔流出物精留系と原料との間の熱交換を利用する発熱的炭化水素転化方法 (モービル・オイル)
- 59-206483: 接触クラッキング方法 (モービル・オイル)
- 59-206484: オレフィンの高級炭化水素への接触転化法 (モービル・オイル)
- 59-206485: オレフィン性原料をオリゴメリゼーションしてより重質な炭化水素を製造する接触転化方法及び装置 (モービル・オイル)
- 59-206486: 炭化水素油の脱窒素方法 (新日鉄化学)
- 59-207803: 二段圧カスイング吸着法による水素精製方法 (日本化学技術)
- 59-207832: Y型ゼオライトの製造方法 (ローヌプーラン・スペシアリテ・シミーク)
- 59-209841: ゴム-金属接着を促進する組成物及びその使用方法 (アクゾ・ナームローゼ・フエノートシャップ)
- 59-210035: アルキルベンゼン核ハロゲン化物の製造方法 (イハラケミカル工業)
- 59-210036: フェノール及びアセトン製造方法 (モービル・オイル)
- 59-210050: ジメチルアミンの製造法 (日東化学)
- 59-212446: 4-ペンテン酸エステルの製法 (バスフ・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-213357: エチレン吸収剤併用の脱渋方法 (フロイント産業)
- 59-213423: 吸着装置 (リンデ・アクチェンゲゼルシャフト)
- 59-213613: マグネシウムアルミノシリケート系化合物の製造法 (日本化学工業)

《春の学会から》

日本化学会第50春季年会

(昭和60年4月1日~4日) 東京

特4404 無リン洗剤の開発とその工業化技術の確立
(ライオン) 山根厳美3F27 シリカライトの性状とフェノール類の吸着
特性(東北大工) ○堀田直人・成田栄一・岡部泰
二郎3G42 A型ゼオライトにおけるコバルトイオンの
位置の熱測定による解析(豊橋技科大) ○野田浩
史・堤 和男3H34 水溶液からのゼオライトA(NaA)の結晶化
(阪大産研) ○麻 文琴・上田 智・小泉光恵1X41 Rh/ZSM5 およびRh/(無Al)シリカライ
ト上でのヘキサン類の水素化分解(神戸大工) ○
三宅明子・吉村朋泰・西山 覚・鶴谷 滋・正井
満夫2X25 ゼオライト担持Ru-Pt触媒によるCO水素
化反応におけるオレフィン添加効果(東大工) 薛
用健・杉浦 勉・○辰巳 敬・富永博夫2X37 メタン酸化反応に対するPd(II)/モルデナ
イト, Pd(II)-Cu(II)/モルデナイトおよびCu(II)
/モルデナイトの触媒挙動の比較(北見工大) 南
雲正樹・斎藤充利・見陣章彦・○高橋信夫1Y31 X線粉末法によるゼオライト系ケイ酸塩構
造の精密解析—Rietveld法によるZeolite Lの
構造解析(群馬大工) 佐藤満雄・上村敏明・○黒
沢 聡・斎藤幸雄・松田俊治1Y32 周波数応答法による水で修飾したゼオライ
ト細孔中のガスの拡散挙動(富山大理) 千の美樹
○安田祐介・松浦郁也1Y33 (Ca, K)-, (Ca, Na)-A型ゼオライトと
C¹⁸O₂間の¹⁸O交換(豊橋技科大) 高石哲男・○
遠藤 章1Y34 ゼオライトAにおけるカチオンの規則配置
(豊橋技科大) ○大串達夫・高石哲男・野中研司1Y35 ゼオライト担持遷移金属酸化物触媒の調製
とその酸化活性(東大生研・豊橋技科大) ○鈴木
實・堤 和男・高橋 浩・斎藤泰和1Y36 EXAFSによるNi担持Y型ゼオライトの処
理過程(名大教養・名大理・東大生研) ○佐野
充・丸尾哲也・山寺秀雄・鈴木 実・斎藤泰和2Y32 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上でのNO
接触分解機構のIRによる検討(長崎大工) 岩本

正和・○古川博志・上村文秀・鹿川修一

2Y33 Fe-シリケート触媒による低級オレフィン
からガソリンの高選択合成(京大工) 岡住文郎・
○松田洋和・乾 智行2Y34 質量分析法によるゼオライト触媒のキャ
ラクタリゼーション(千代田化工総研) ○山本 進
・中田真一・浅岡佐知夫・鈴木 功・高橋弘光2Y37 有機塩基を使わないゼオライトの合成—生
成反応機構に関する考察(2)(東大生研) ○戴
豊源・鈴木 實・(故)高橋 浩・斎藤泰和2Y38 ZSM-5の合成とその触媒作用(宇都宮大
教養・四国化成) 丸岡俊晴・八木岡豊・○大木昌
一2Y39 各種有機アミンを用いて調製したゼオライ
トの触媒活性(千葉工大) 越後谷悦郎・○山岸孝
司・小池裕之・加藤 修2Y40 固体NMRによるゼオライトのキャラク
タリゼーション(1)天然ゼオライト(千代田化工総
研・日本電子) ○中田真一・近藤忠美・浅岡佐知
夫・高橋弘光・出口健三2Y41 固体NMRによるゼオライトのキャラク
タリゼーション(2)Y型ゼオライト(千代田化工総
研・日本電子) ○浅岡佐知夫・中田真一・木村裕
子・高橋弘光・出口健三2Y42 各種リン酸塩の³¹P-MASNMR(千代田化
工総研・日本電子) ○貝田 純・中田真一・浅岡
佐知夫・高橋弘光・出口健三2Y45 ゼオライトの水素吸着特性(宇都宮大教
育・教養) ○鈴木 勲・清水澄子・長 正仁・大木
昌一2Y46 金属担持ハイシリカゼオライトを用いたn-
ペンタンからの芳香族炭化水素の合成(早大理工)
菊地英一・○鎌田栄司・林 達也・森田義郎2Y47 HZSM-5ゼオライトによるブタンの芳香族
炭化水素への転化反応(東工大理) 高橋邦幸・○
八嶋建明・難波征太郎2Y48 n-セタン分解反応での芳香族生成とZSM
5の酸性質の役割(神戸大工) ○西山 覚・太田
茂樹・吉村朋泰・鶴谷 滋・正井満夫3Y07 Pt/Ga-シリケート触媒によるプロパンか
らの芳香族炭化水素の合成(京大工) 岡住文郎・
○牧野義典・松田洋和・乾 智行

3Y09 HZSM-5ゼオライト触媒を用いたエチルベ

ンゼンのアルキル化—Mg, B, P修飾の効果(東工大理)○金 鍾鎬・難波征太郎・八嶋建明

3Y10 Fe^{3+} ならびに Fe^{2+} 塩を原料とするFe-シリケートの合成と触媒特性(京大工)○長田秀夫・松田洋和・黒田 徹・吉川正晃・山瀬 修・乾智行

3Y11 メタノール合成触媒とゼオライトとの複合触媒を用いた合成ガスによる α -キシレンのアルキル化(東工大理)○山岸孝則・難波征太郎・八嶋建明

3Y12 ゼオライト触媒による炭化水素の接触分解(3)ゼオライトの細孔構造と接触分解反応機構(早大理工) 菊地英一・中野 博・○上宮成之・森田義郎

3Y17 プロトン型ゼオライト触媒のオレフィン水和活性(九大総合理工)○木村好男・江口浩一・荒井弘通・清山哲郎

触媒学会第55回触媒討論会

(昭和60年3月30日・31日) 東京

特定講演4. ゼオライト触媒の高機能化

(名大工) 服部 忠

AS1 プロトン型フェリエライトによるエチレンの接触水和(長崎大工)○岩本正和・田島政弘・鹿川修一

A1 CVD法によるZSM-5触媒の高機能化(名大工)○丹羽 幹・加藤昌明・服部 忠・村上雄一

AS2 大結晶子ZSM-5の合成とその表層選択的処理の効果(日本石油中技研)○牛尾 賢・石井武・岡崎 肇・正田隆志・池田哲史・那須野一八

AS3 メタノールを経由する合成ガスからの2段法低級オレフィン合成におけるゼオライト触媒のオレフィン水素化能(化技研・丸善石油)○佐野庸治・萩原弘之・岡部清美・岡戸秀夫・斉藤健二・高谷晴夫

AS4 バナジウムによるゼオライト結晶崩壊に対する金属酸化物添加効果—耐バナジウム性を有する接触分解触媒の検討(触媒化成)○増田立男・平岡秀逸・緒方政光・佐藤護郎

日本鉱山地質学会第35回年会学術講演会

(昭和60年1月31日, 2月1日, 2日) 東京

◎渋谷五郎(山口大理): 山口県大津郡油谷町の玄武岩中に産する沸石等の晶洞鉱物と火成岩の磁性

日本岩石鉱物鉱床学会昭和59年度学術講演会

(昭和60年1月29, 30日) 京都

◎鈴木重人(愛教大)・伊藤正裕(名大): 知多層群中カリ長石・モルデン沸石岩のSEM観察

◎湊 秀雄(兵庫教大): Yugoslavia, Ljubljana東方のゼオライト鉱床とゼオライトの鉱物学

化学工学協会

(昭和60年3月28~30日) 横浜

E112 モレキュラーシーブ4Aによる N_2 ガス中の CO_2 および C_2H_4 の吸着(東工大工)○豊田 浩, 加藤 覚, 鈴木孝典, 川崎順二郎

《お知らせ》

第1回ゼオライト研究発表会

ゼオライト研究会は設立2年目を迎えました。また、第7回国際ゼオライト会議の東京開催は来夏に迫っています。一方、我が国でのゼオライトに関する研究は、益々盛んになってきています。しかし、研究発表は各々の学会で分散して行なわれているのが現状です。そこで、多くの会員の要望もあることから、下記の要領で「第1回ゼオライト研究発表会」を開催することにしました。ゼオライトに関心を持つ多数の研究者、技術者が参集し、ゼオライトに関連する総ての分野の研究発表と討論を行なうことにより、研究発表会を意義有るものになりたいと思っています。奮って御参加下さい。

主 催 ゼオライト研究会

共 催 触媒学会、石油学会、日本化学会関東支部、日本鉱物学会、日本粘土学会、油化学協会（予定、五十音順）

日 時 11月25日(月)、26日(火)

会 場 上智大学図書館9階L-921(東京都千代田区紀尾井町7-1、国電中央線および地下鉄丸ノ内線四ツ谷駅前)

テーマ 広い意味でゼオライトに関連した研究の基礎から応用まで。

講演の種類 1) 特別講演(2件)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい)、3)

一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)

講演申込締切 9月5日(木)

講演申し込み: 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号)を任意の用紙に記入し、下記宛にご郵送願います。

申込先 〒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
ゼオライト研究会 研究発表会係

登録費 会員(団体会員の法人に所属する者を含む) 3,000円、学生 1,000円、非会員 5,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

講演予稿原稿締切 10月31日(木) 9月末日までに所定の原稿用紙を送ります。

懇親会 11月25日(月) 講演終了後上智大学内で。会費 3,000円の予定。

問合先 〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学総合研究資料館 歌田 実(電話 03-812-2111 内線 2830)、又は 〒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 難波征太郎(電話 03-726-1111 内線 2236)

第8回参照触媒討論会

—ゼオライトの物性測定(2)—

主 催 触媒学会参照触媒委員会

共 催 ゼオライト研究会

日 時 7月12日(金) 13:30~17:30

会 場 上智大学 図書館L-921

今回は“TPD測定の標準化”を中心テーマとして上記討論会を開催致します。すでに10研究室余りから、マニュアル案に沿って測定してみたいとの申込みをいただいております。

さらにカロリーメーター等他の酸性度測定法とも対

比したいと思っていますので、このようなデータも歓迎致します。また前回の討論会で問題となったゼオライトの外部表面積の測定についても議論したいと思っております。このほか参照触媒のゼオライトを用いて行った測定や反応結果をお持ちの方は、是非この会で発表していただきたいと思います。なお予稿集をつくりましますので、原稿用紙をお送りする関係上、発表希望者は下記あてご連絡下さい。

連絡先 〒232 横浜市南区別所1-14-1 日揮(株) 技術研究本部 松本英之(045-712-1111内2732)

第29回粘土科学討論会

主 催 日本粘土学会

共 催 ゼオライト研究会ほか

I. 講演・ポスターセッション

期日 10月28日(月)～30日(水)

会場 岡山理科大学理大会館(岡山市理大町1-1)

ポスターセッション

一般発表はすべてポスターセッションとし、ポスター掲示面積は縦90cm×横180cmといたします。但し発表内容を参加者に周知して戴くためにポスターハイライト講演(スライド3枚以内、5分以内)を併せて行います。

シンポジウム(I)「天然ゼオライト」

- ①天然ゼオライトの産状(東大理) 飯島 東
- ②変質鉱物としての沸石 — 方沸石, ワイラカイトの相関係 — (神戸大教育) 中島和一
- ③天然ゼオライトの結晶成長 — 表面マイクロポグラフィの観察 — (宮城教育大) 青木守弘
- ④天然ゼオライトの結晶構造 — 結晶構造と光学特性 — (東北大理) 秋月瑞彦

シンポジウム(II)「粘土の新しい利用」

このテーマについて講演を公募します。テーマの内容としては、「粘土を利用した反応」「粘土を利用した新しい物質のキャラクターゼーション」「粘土の新しいキャラクターゼーション法」などを考えております。奮ってご応募下さい。なお、応募内容によっては、一般発表(ポスターセッション)にまわって戴く場合がありますのであらかじめご了承下さい。また、講演時間は25分程度を予定しております。

特別講演

- ①土器の誕生について(岡山理大理) 鎌木義昌
- ②備前焼と私(備前焼作家) 藤原 雄

会長講演

土壌粘土鉱物学のすすめ(九大農) 和田光史

II. エクスカーション

期日 10月31日(木)～11月1日(金) 1泊2日

場所 大崎瓦工業(株), 動燃人形峠事業所, 昭和化学(株)岡山工場(珪藻土) 見学

費用 10,000円程度

定員 30名

III. 懇親会

期日 10月29日(火) 18時

会場 未定(岡山市内)

会費 5,000円程度

IV. ポスターセッション・シンポジウム(II)・エクスカーション・懇親会参加申込

ポスターセッション・シンポジウム(II) 申込方法

- 官製はがき(1講演に1枚)に、1) 発表題目、2) シンポジウム・ポスターセッションの別、3) 発表者氏名(連名の場合は講演者に○印)、4) 発表者所属、5) 連絡先 を記して7月15日まで(必着)に下記に送付して下さい。

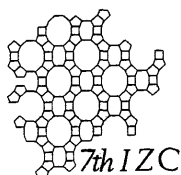
発表要旨原稿 発表申込受付次第、所定の原稿用紙をお送り致します。8月31日までに下記にお送り下さい。

エクスカーション・懇親会申込方法 参加希望の方は官製はがき(1人1枚)で7月15日までに下記に申込み下さい。

申込先 〒700 岡山市理大町1-1

岡山理科大学理学部地学教室 坂本尚史

(電話 0862-52-3161 内線 746)



第7回国際ゼオライト会議だより

1986年8月17日(日)～8月22日(金)

2nd Circular の5月発行に向けて、各小委員会において会議計画の詳細の立案が進められています。Scientific Programについては、次の8セッションに分類することが決まりました。

Geology	}	(23)
Mineralogy		
Structure		(47)
Synthesis		(41)
Ion Exchange and Modification		(37)
Adsorption and Diffusion		(30)
Catalysis		(85)
Technical Applications		(31)

Submitted paper (一般講演), Poster paper (ポスターセッション)の他に, Plenary lecture (総合講演) 2件, Invited paper (招待講演) 9件が予定されています。その他、東北地方へのPost-conference tour, 関西での Post-conference symposium,

会期中のFull day excursion等についての具体案が練られています。

4月10日現在, 1st Circular に対する返信が国内および海外の52ヶ国より431通寄せられています。そのうち, 論文発表希望は256通に達しています。発表希望論文を上記のセッション別に分類し, 括弧内にその数を示しました。一部の論文については複数の分野に重複して分類しましたので, 上記分類の合計は発表希望者の総数を上回っています。

2nd Circular には論文募集要綱, 参加登録その他の詳細が記載されますので, 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回国際ゼオライト会議組織委員会
(03-812-2111 内線 7256)

「ゼオライト」編集委員

小野 嘉夫 (東工大)	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. 2 No. 2 昭和60年6月1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)