

ゼオライト

Vol. 2 No. 4
1985

目 次

解説 電子顕微鏡を用いたゼオライトの
微細構造観察……………寺崎 治, 渡辺伝次郎… 1

解説 ハイシリカゼオライトの合成と
分離剤としての応用……………井川一成… 9

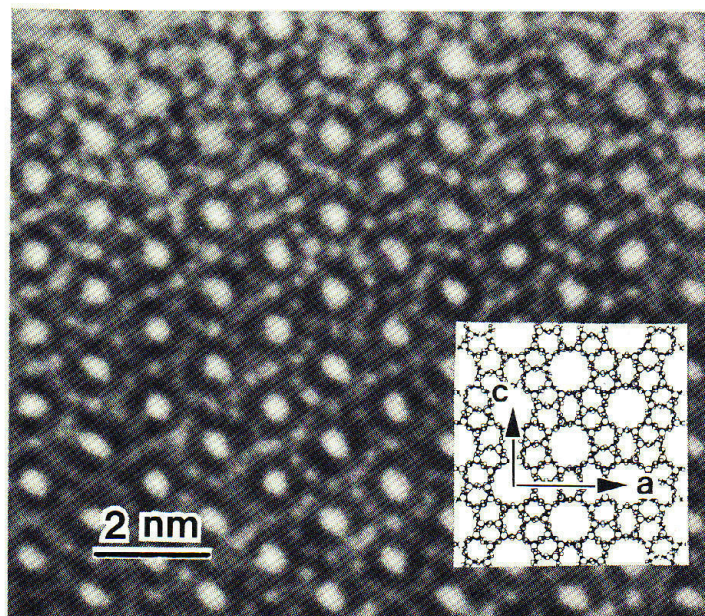
トピックス CVD法による新機能
ゼオライトの合成……………丹羽 幹, 村上雄…17

レポート 英国ゼオライト協会の年会
……………高石哲男…22

最近のニュースから(23) 文献紹介(23)

最近の特許から(25) 第7回国際ゼオラ
イト会議だより(27) お知らせ(28)

ゼオライト研究会



ZSM-5 の高分解能電子顕微鏡像

(提供：東北大理学部 寺崎 治，渡辺伝次郎)

《解 説》

電子顕微鏡を用いたゼオライト
の微細構造観察

東北大学・理学部・物理第二

寺崎 治, 渡辺伝次郎

1. はじめに

電子顕微鏡(EM)を用いたゼオライトの研究は、J. W. Menter に始まる。彼は 1956 年 Cambridge で世界で最初に格子縞を白金フタロシアニンで観測し¹⁾、次いで Faujasite の 111 面間隔 ($d_{111} \sim 14 \text{ \AA}$) に相当する二方向の格子縞を観測、Adv. in Phys. に発表した²⁾。当時の EM の分解能 ($\sim 10 \text{ \AA}$) で観測し得る格子面間隔をもつ物質を探したのであろうが、いずれも電子線に極めて弱い物質であり、これらを用いて EM の性能を一杯に発揮させ格子縞を直視することに成功したことは正に驚異的である。その後の EM を用いたゼオライトの研究は、低倍率の像を用いた形態観察、欠陥によるコントラストおよび電子線回折(ED)図形の観察が中心であった。Menter 以降の長い空白を埋めると同時に骨組み構造についての情報を与える最初の二次元格子像を示したのは、格子像観察中興の祖とも云える Dr. J. V. Sanders (オーストラリア・CSIRO・メルボルン) である。彼は 1976 年日本学術振興会外国人招聘研究員として渡辺研究室に滞在し、当時動き出したばかりの東北大学 1000 kV EM を用いてゼオライト-L の 00・1 入射の高分解能電子顕微鏡(HREM)像撮影に成功した³⁾。しかし、商用 200 kV EM の分解能が Menter の時とは比較にならない 3 \AA 以下になっている最近でもこの種の研究に大きな前進が見られなかったのは、ゼオライトが電子線に対して極めて弱いことによる。Prof. Thomas に率いられるケンブリッジ大学のグループは、①チャンネルに電子線の散乱能の大きい重イオンを導入してチャンネルのコントラストをあげ、チャンネルの配列を知る、②ゼオライトの電子線に対する寿命を延ばす手法を模索し確立する(具体的には④結晶水を取り除く、⑤骨組み中にある Al を Si で置換する等)、研究を系統的に行なっている。今後、チャンネル中に導入した金属イオン、それを還元した金属クラスター等の観察へ道を

開く意味では②による前進は極めて重要である。また、同グループは HREM 像、ED 図形、HREM 像からの光回折図形観察と、計算機によるシミュレーション像を組み合わせ、骨組み構造が作るチャンネルの配列、そこに見られる微細な欠陥構造の解析等続々と重要な成果を報告している。

ここでは、EM を用いたゼオライト微細構造研究の最前線を追うよりも、HREM 像形成の原理を単純化し、説明すると同時に例題の解説をすることを目的とする。

2. EM を用いて何が判るか

構造の問題とは、スケールの順に④結晶の外形、⑤結晶を構成する基本単位の構造、さらに⑥基本単位中での原子位置、電子分布の決定と三段階に分けられる。これらを調べる直接的な手段は X 線、中性子線、電子線等の回折効果を利用する実験である。X 線は電子分布により散乱されるので⑥、⑤中でも⑥に有力である。一方電子線は電位(電子に対するポテンシャル)で散乱され、物質との相互作用が X 線に比べて極めて大きい。したがって X 線の場合に比べてより小さい結晶からより短い時間で十分な回折強度が得られることになる^{*1}。更に電子線に対しては凸レンズを作ることが出来、レンズの適当な組み合わせで EM 像とその対応する狭い領域 ($0.1 \mu\text{m}$ 以下)からの ED 図形が得られるので、EM を用いた研究は④、⑤の前二者について、特に⑤の結晶中の

^{*1} SOR から得られる X 線強度は従来の封入管に比べて、 $\sim 1 \text{ \AA}$ 程度の波長領域で $10^2 \sim 10^3$ 倍強い。最近、ウィグラーを用いて更に強度を増加させ、微小な単結晶 ($1300 \sim 800 \mu\text{m}^3$)からの反射強度曲線が測定され、 $1 \mu\text{m}^3$ の小さい結晶からの強度測定も夢ではないと報告されている⁴⁾。一方で、ゼオライトの大きい単結晶を作る努力もなされている(S. Andersson: 私信)。

基本単位のスケールでの欠陥の解析に有力である。

次に回折図形とEM像, 更に HREM 像について簡単に述べてみよう。

回折強度分布は全結晶の構造因子 $F(h, k, l)$ を用いて

$$I(h, k, l) = F^*(h, k, l) \cdot F(h, k, l) \quad (1)$$

と与えられる。ただし,

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j(h, k, l) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

(2)

である。ここで, $f_j, (x_j, y_j, z_j)$ は j 番目の原子の電子に対する散乱能および原子位置座標で, j についての和は結晶全体にわたってとられる。また, F は結晶の単位胞についての和 F_1 とその繰り返しを表わす F_2 の積に分解され,

$$F = F_1 \cdot F_2 \quad (3)$$

とかける。今, 電子線が z 軸に平行に入射し, 結晶が, x, y 方向の単位胞の大きさ a, b を単位として $N_x a, N_y b$ の大きさをもつとすると $|F_2|^2$ は模式的に図1の様な振舞いをする。これが単位胞内の原子配列にもとづく $|F_1(h, k, 0)|^2$ で決められる $hk0$ 反

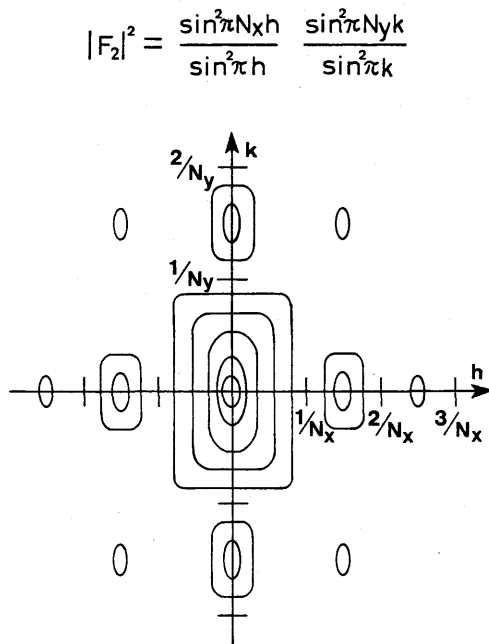


図1 “結晶外形関数”, $|F_2|^2$ の等高線の模式図

$h = \pm n/N_x, k = \pm m/N_y$ (n, m : integer)
で $|F_2|^2 = 0$ となる

射強度曲線の幅と副極大を与える。ところでレンズの役目は試料下面に出来た場 ϕ を二回フーリエ変換 (\mathcal{F}) する作用である。一回フーリエ変換されたものが後焦面に (これを強度として観測したものがED図形), 次いでもう一回フーリエ変換されたものが像面に出来る^{*2} (図2)。

結晶が入射電子の平面波の振幅を変化させず位相だけを変化させるとする (位相物体)。この時, 透過関数 (transmission function) に相当する結晶下面での波動場 ϕ は, 電子の入射方向を z 軸, 結晶の厚さを t とした時

$$\phi(x, y) = \exp(-i\sigma\varphi_p(x, y)) \quad (4)$$

とかける。結晶は吸収のない位相物体であるとする近似から当然のことながら $|\phi(x, y)|^2 = 1$ である。ここで σ は電子の相互作用定数と呼ばれるもので, 入射電子線の波長 λ , 加速電圧 E を用いて $\sigma = \pi/\lambda E$ と表わされる。 $\varphi_p(x, y, z)$ は, 電子に対する結晶ポテンシャル $\varphi(x, y, z)$ を用いて

$$\varphi_p(x, y) = \int_0^t \varphi(x, y, z) dz$$

と定義され, 厚さ t の結晶の xy 面への投影ポテンシャルの意味をもち Volt $\cdot \text{\AA}$ の単位で表わされる。 t が小さく, 入射波の減衰が無視出来, 回折波は1回散乱だけからなるとする弱位相物体 (Weak Phase Object: WPO) 近似が許されると, (4) 式は次の様に簡単化される。

$$\phi(x, y) = 1 - i\sigma\varphi_p(x, y) \quad (5)$$

レンズが完全でかつ焦点外れがないとすれば, (5) 式の $\phi(x, y)$ のフーリエ変換

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{\phi(x, y)\} &= \delta - i\sigma\mathcal{F}\{\varphi_p(x, y)\} \\ &\equiv \Phi(h, k, 0) \end{aligned} \quad (6)$$

が対物レンズの後焦面に, (6) 式のフーリエ変換が像面に出来る。実際には対物レンズの焦点外れ Δf (不足焦点の時負とすることにする) および球面収差 (係数: C_s) の影響のため, 透過波の方向とEMの光軸が一致する場合, $hk0$ 回折波は透過波に対し $\chi(u_{h,k})$ だけ位相がずれ, (6) 式は

$$\begin{aligned} \Phi(h, k, 0) &= \delta(u_{h,k} = 0) \\ &\quad - i\sigma\mathcal{F}\{\varphi_p(x, y)\} \exp i\chi(u_{h,k}) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} \chi(u_{h,k}) &= 2\pi(\Delta f \cdot \lambda \cdot u_{h,k}^2/2 + C_s \lambda^3 u_{h,k}^4/4) \\ u_{h,k}^2 &= h^2/a^2 + k^2/b^2 \end{aligned} \quad (8)$$

^{*2} この事をていねいに説明しているものに堀淳一著「物理数学2」(共立出版社) 6章 線形物理系の暗箱理論 がある。

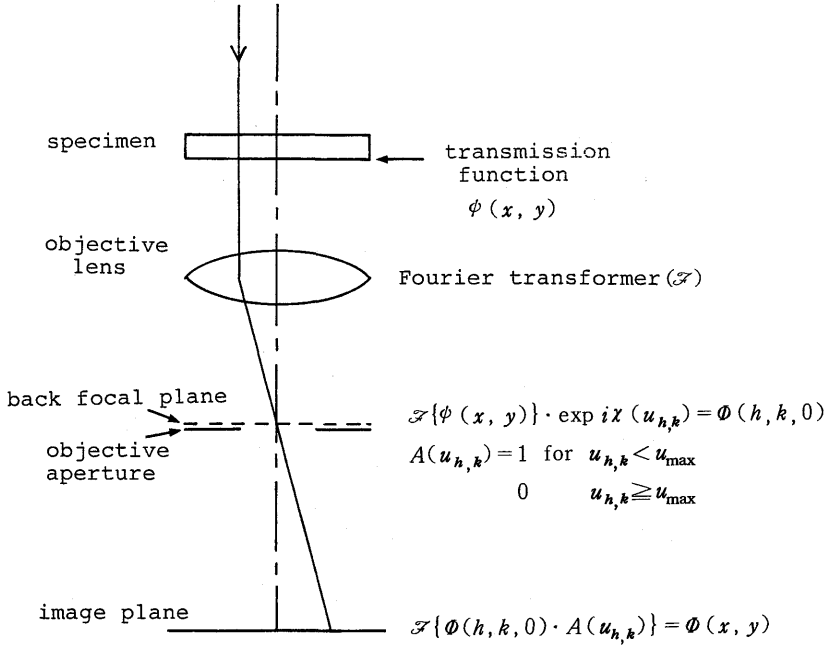


図2 電子線光路の概念図

対物絞りは後焦点面に一致する様に挿入される

である。(7)式で第1項は透過波(0, 0, 0)に、第2項は回折波($h, k, 0$)に相当する。 $\mathcal{F}\{\phi_p(x, y)\}$ は $F(h, k, 0)$ に比例するので(2)と(6)あるいは(7)の対応がつく。後焦点面に出来た $\Phi(h, k, 0)$ のうち、 $u_{h,k}$ が対物絞りで決められる大きさ u_{\max} より小さいものだけが絞りを通過し像を形成する。この対物絞りは次の絞り関数で表現出来る。

$$\left. \begin{aligned} A(u_{h,k}) &= 1 \text{ for } u_{h,k} < u_{\max} \\ &= 0 \quad u_{h,k} \geq u_{\max} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

従って、対物絞りを通過して像面に出来る波動場は

$$\begin{aligned} \phi(x, y) &= \mathcal{F}\{\Phi(h, k, 0) \cdot A(u_{h,k})\} \\ &= 1 - i\sigma\phi_p(-x, -y) * \mathcal{F}\{A(u_{h,k}) \cdot \exp i\chi(u_{h,k})\} \end{aligned} \quad (10)$$

強度は

$$\begin{aligned} I(x, y) &= |\phi(x, y)|^2 \\ &\simeq 1 + 2\sigma\phi_p(-x, -y) * \mathcal{F}\{A(u_{h,k}) \sin \chi(u_{h,k})\} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。ここで*はたたみ込み(convolution)を意味する。ところで、 $\mathcal{F}\{A(u_{h,k}) \sin \chi(u_{h,k})\}$ は負で半値幅2 Å程度の鋭い山をもった関数である。従って、(11)で与えられる像は、一樣なバックグラウンドの上に投影ポテンシャルに比例した $2\sigma\phi_p(-x, -y)$ を $\mathcal{F}\{\}$ のスリットを用いて観測したこと、即ちボ

カされた投影ポテンシャルを観ていることになる。結晶の外形の情報は前述した様に(3)式の F_2 を通じて回折強度分布の幅と副極大を与える。その幅は通常用いる対物絞りに比べて充分小さいので、0, 0, 0波だけを対物絞りに入れた明視野像、或いは1ケの $h, k, 0$ 波だけを入れた暗視野像でも結晶の姿・形は知ることが出来る。ところが、単位胞内の原子配列の情報は全ての $h, k, 0$ 波に分配されている。従って単位胞スケールの情報を得るためには、出来るだけ多くの回折波をまとめて像形成に参加させることが重要である。どれだけの波が構造を正しく反映するように像形成に参加出来るかは(11)式の $\sin \chi(u_{h,k})$ によっており、これがスリット幅を決める主要な因子である。図3に東北大学1MV EMの場合の $\sin \chi(u_{h,k})$ の $u_{h,k}$ 依存を示した。 $\chi(u_{h,k})$ は(8)式で与えられ、 Δf と C_s に依存するが、 C_s は電子顕微鏡で決った値をとるので実験上は Δf を変化させることによって $\sin \chi(u_{h,k})$ を変化させることになる。出来るだけ広い $u_{h,k}$ の範囲で $\sin \chi$ が-1に近い値を取るようにする Δf がEMの分解能を最高に発揮する条件となる。これがOptimum focus条件と呼ばれ、

$$\Delta f = -(4C_s \lambda / 3)^{1/2} \quad (12)$$

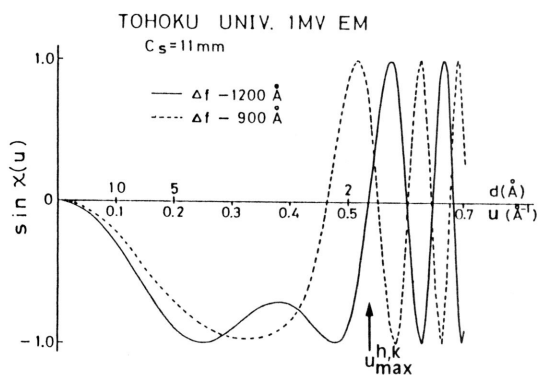


図3 伝達関数 (transfer function)

Δf を変化させると $\sin \chi = 0$ になる $u_{h,k}$ の値が変化することが判る

で与えられる。この時 $\sin \chi(u_{h,k})$ が 0 を切る $u_{\max}^{h,k}$ ($\sim 1.5 C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4}$) を用いて EM の装置としての分解能が $\sim (u_{\max}^{h,k})^{-1} \sim 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$ と与えられる。対物絞りの大きさ u_{\max} は、 $u_{\max} \leq u_{\max}^{h,k}$ の時意味を持っており、よく論文中に分解能 $R(\text{\AA})$ の像と書いてあるのは $R = u_{\max}^{-1}$ のことを意味している。

実際に実験で得られた HREM 像と定量的な比較をするには、多重散乱等の効果を正しく取り入れた多少複雑な計算を行わなければならない。

3. いくつかの実例

a) 例 1 Mazzite

Mazzite は図 4 (a) に示す Gmelinite cage でその構造が作られている (空間群 $P6_3/mmc$)。図 4 (b) に Galli が天然 Mazzite で求めた⁵⁾ 原子配列を $[00\cdot1]$ 方向に投影した図を示す。ここでは Mg, Ca, Na, K の各イオンや H_2O も同時に示されている。このうち、Si (Al), O 原子からなる骨組み構造と、その模式図を図 4 (c) に示した。これは充分脱水、脱アルミニウムの処理を施した Mazzite に対する良い近似と考えることが出来る。 $[00\cdot1]$ 入射で得られる Mazzite の電子回折図形を、強度を丸の大きさに模式的に表わし図 5 に示した。この強度分布の特徴は $11\cdot0$ 反射強度が $10\cdot0$ 反射に比べて大きいことにある。このことは模式図 (図 4 (c)) において、Si or Al が丸印の位置に星印の位置の 2 倍の密度で配列していることに起因している (ゼオライト L との比較に興味のある方は文献 6) を参照されたい)。このことは $[00\cdot1]$ 方向への投影ポテンシャル (図 6) においても明瞭に見ることが出来る。図 6 にはこの他に、加速電圧 200 kV, 結晶の厚さ 20 \AA , Optimum focus の条件下で求めた WPO 近似の計算像を示す。図 6 において各計算像の右下隅に示した数字は図 5 の回折スポットにつけた数字に対応し

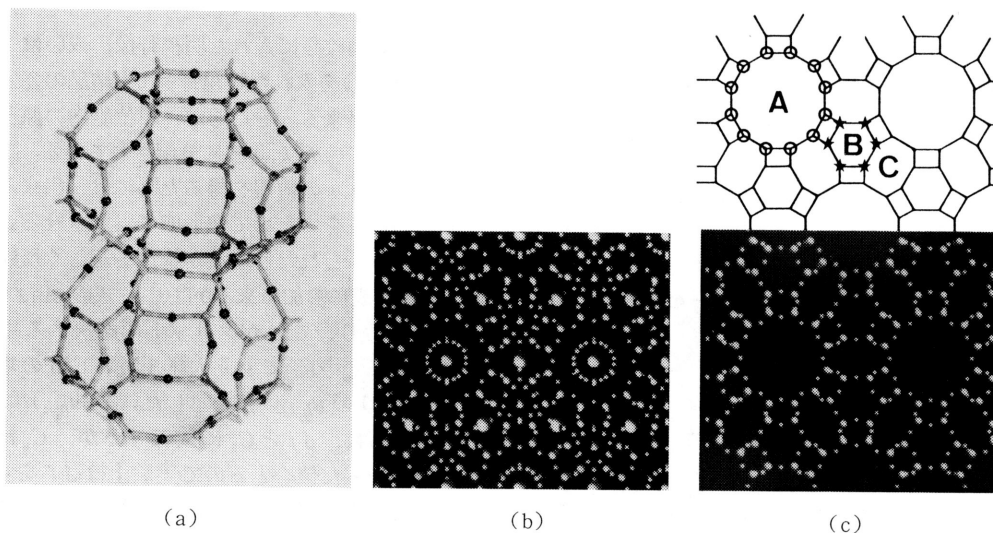


図4 Mazzite の構造

(a) c 軸方向に 2 個つながった Gmelinite cages

(b) Galli の求めた原子配列; $[00\cdot1]$ 投影

(c) (b) の骨組み構造とその模式図

12 員環, 6 員環, 8 員環をそれぞれ A, B, C で示す

ている。この数字は、その反射まで入る対物絞りを選んだ時、その絞りを通過する波の総数(透過波を含む)を意味している。例えば、13とは $\{11\cdot0\}$ 反射まで入る対物絞りをを用いると0,0,0波、6個の $\{10\cdot0\}$ 波と6個の $\{11\cdot0\}$ 波の合計13波が対物絞りを通過し、像形成に与えることを意味する。13波($R=9.2\text{Å}$)では主チャンネル(12員環:A)とGmelinite cageの中心(6員環:B)が異なったコントラストで見え、19波($R=7.96\text{Å}$)では主チャンネルが強調されて見える。55波($R=4.42\text{Å}$)では

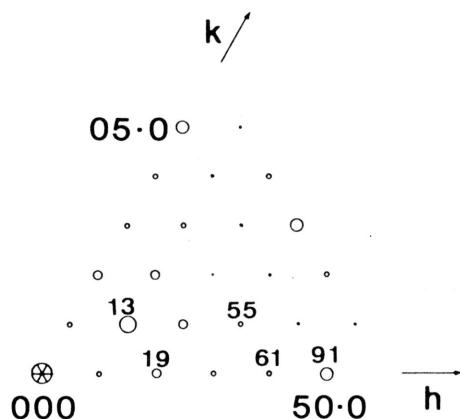


図5 MazziteのED図形の模式図
[00·1]入射

A, Bおよび8員環Cが全て見える。しかしBとCの正別がやや難しいのに対し、61波($R=3.98\text{Å}$)ではBとCの差異が明瞭に見える。91波($R=3.19\text{Å}$)では投影ポテンシャル, したがって骨組み構造, の形と位置関係をほぼ正しく示している。しかし主チャンネル内のコントラストは構造を反映したものでなく、多数の回折波のうち91波だけをフーリエ合成にとり入れたための打ち切り効果(termination effect)による影である。以上のことから、定性的に次の2つのことが云える。①もし、主チャンネルの配列のみを知りたいのであれば19波を含む対物絞りをを用い、EMは約 8Å の分解能があればよい。②A, B, Cのチャンネルの互いの位置関係や、概略の形も知りたいのであれば91波以上の波、 3.2Å よりも高い分解能が必要となる。

図7に異なった Δf の条件下、200 kV EMで得られた $[00\cdot1]$ 入射のHREM像を示す。電子線の結晶内での多重散乱等動力学的效果を正しく取り入れた計算像もそれぞれの像の中に挿入してある。実測と計算像の対応が極めて良いことを見ていただけるであろう。

図4の(b)と(c)との差異、即ちどの様なイオンがどこに存在しているか、をEMを用いて研究することは興味のあるところであるが、その成果は今後待つ所が多い(乞御期待!)。

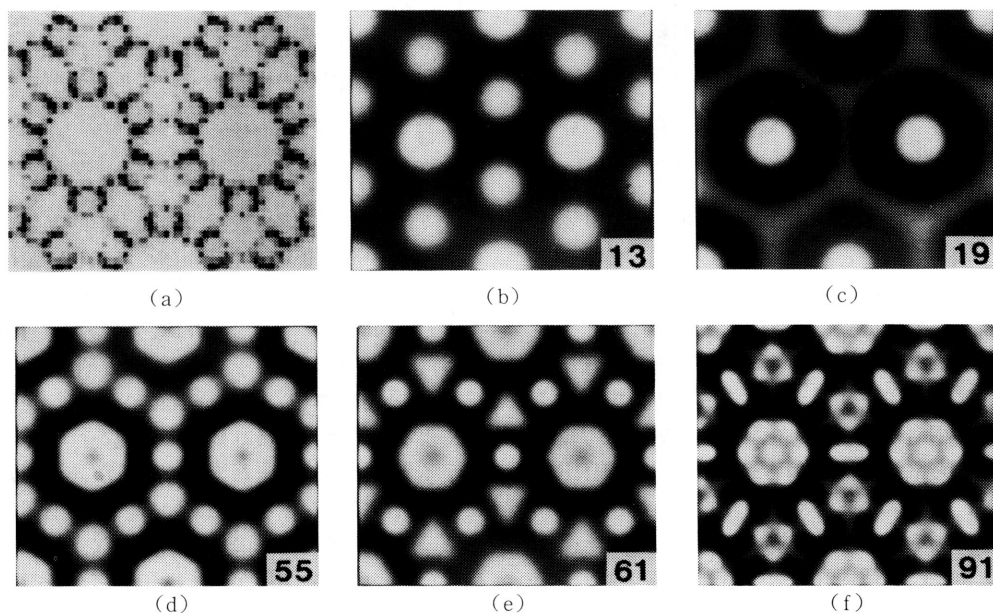


図6 Mazziteの投影ポテンシャル(a)とWPO近似で求めた計算像(b~f)

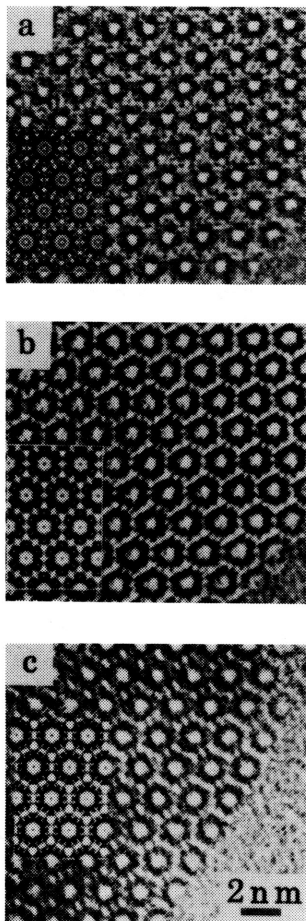


図7 MazziteのHREM像

a), b), c)に $4f = -750, -900, -1000$ Åの計算像が挿入されている。

b) 例2 ZSM-5

石油合成触媒で注目を浴びているこのゼオライトは[010]には真直ぐな、[100]方向にはジグザグのチャンネルをもつことが知られている⁷⁾。またSi/Al比が高く、他のゼオライトに比べると電子線に対する寿命が極めて長い。従って、ゼオライトをEMではじめて観測しようとする人にとって好材料である。図8に主チャンネルが走る[010]方向から見た骨組み構造の原子配列を示す。表紙裏の写真はこの方向から電子線を入射させて撮影したHREM像であり、同じスケールで書いた骨組み構造の模式図も示してある。像には主チャンネルの他にも全てのチャンネルが分解されて白い点としてうつっている。この様に全てのチャンネルがEM像で分解された例は多分ZSM-5が最初であろう。ZSM-11は

[010]方向の主チャンネルの大きさと配列の仕方もZSM-5とはほぼ同じであり、この方向から観た時主チャンネルの周囲にある小さなチャンネルも同時に観測することによってはじめて両者は区別される。両者の区別、ZSM-5へのZSM-11(或いはその逆)のintergrowth等興味のあるところであるが、その詳細はまたの機会に述べよう。

c) 例3 Ptを担持したZSM-5

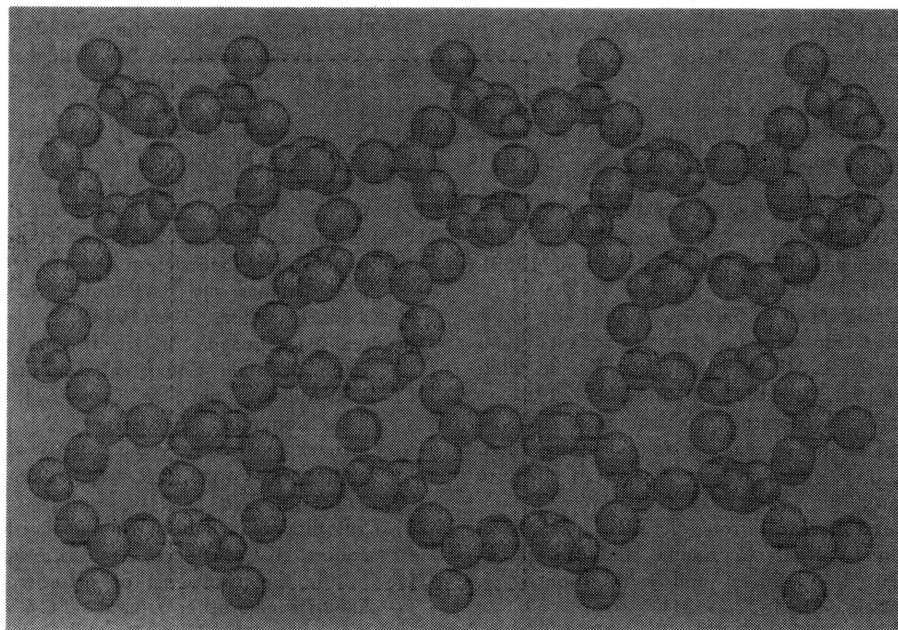
ゼオライトの電子線損傷がどの様な素過程で、それが入射電子のエネルギーにどの様に依存するかは今後の研究課題であるが、EM中でのゼオライトの寿命 L はフィルム感度の入射電子のエネルギー依存性を考慮して、経験上、加速電圧に対して $L(100\text{ kV}) \ll L(200\text{ kV}) \leq L(1000\text{ kV})$ の関係にある。1000 kV EMでは分解能も向上し、かつ、ほぼ同じ像質を与える結晶の厚さは100 kV, 200 kVの場合にくらべて大きく増加する。従って比較的大きい結晶の全貌を観察したり、担持された金属粒の粒形とその分布等を調べる際に、超高圧電子顕微鏡は威力を発揮する。この例題として、Ptをイオン交換によりZSM-5に導入後熱処理をして得た試料のHREM像(東北大学1000 kV EMを用いて撮影)を図9に示す。この試料から得られるED図形では高次の反射が弱く、この処理の過程でゼオライトの結晶性が低下したことを示している。しかし、EM像にはZSM-5の約11 Åの格子縞と10~30 Åの大きさの白金粒が見える。

チャンネルの骨組み構造を壊さない程度の大きさの金属粒を、図9の様にチャンネルを分解する条件下で観察することが1つの宿題である。

4. おわりに

我々はこれまで電子線回折の動力学的効果を利用した結晶構造因子の精密測定や、HREM像による一次元、二次元反位相規則合金構造の研究を行ってきた。筆者の一人、寺崎は機会があって1982年10月より1年半英国王立協会客員研究員としてCambridge大学Prof. Thomasのもとで電子顕微鏡によるゼオライト微細構造の研究を行なった。ゼオライトについては未だ素人であるが、この分野の研究も続けていこうと考えている。この小文が日本のこの分野の研究者への自己紹介となり、これから様々な方との協力関係が生まれることを願っている。

最後にEMを用いたゼオライトの微細構造に関する研究はそれ程多くない。筆者が目にした論文のう



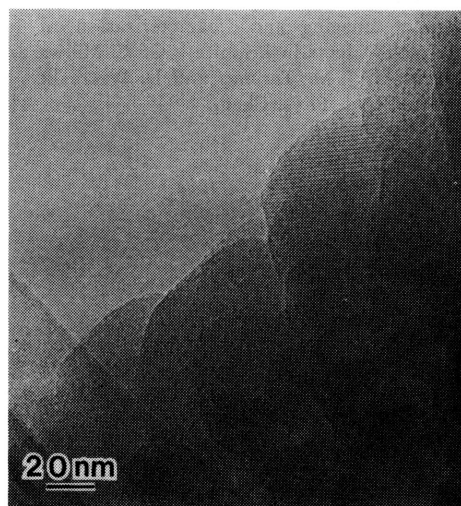
ZSM-5 [010]

図8 ZSM-5の[010]からみた構造

ち original なものを本文の文献の後に Title を含めて年代順に示す。

文 献

- 1) J. W. Menter: Proc. Roy. Soc. A236, 119 (1956).
- 2) J. W. Menter: Adv. Phys., 7, 299 (1958).
- 3) J. V. Sanders: Physics of materials (ed. D. N. Borland, L. M. Clarebrough and A. J. W. Moore), p.244 (1978), Univ. of Melbourne Press.
- 4) P. Eisenberger, J. W. Newsam, M. E. Leonowicz D. E. W. Vaughan: Nature, 309, 45 (1984).
- 5) E. Galli: Cryst. Struct. Comm., 3, 339 (1974).
- 6) O. Terasaki, J. M. Thomas and G. R. Millward: Proc. Roy. Soc., A395, 153 (1984).
- 7) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton and D. H. Olson: Nature, 272, 437 (1978).
- 1) Crystallographic Aspects of the Co-Crystallization of zeolite L, Offretite and Erionite: I. S. Kerr, J. A. Gard, R. M. Barrer and I. M. Gabova, Am. Mineral., 55, 441 (1970).
- 2) Direct Observation of Stacking Faults in the Zeolite Erionite: G. T. Kokotailo, S. Sawruk and S. Lawton, Am. Mineral., 57, 439 (1972).
- 3) Examen au microscope electronique de la structure poreuse d'une zeolithe de type L: R. Frety, D. Ballivet, D. Barthomeuf and Y. Trambouze, C.R. Acad. Sc. Paris, t.275, Serie C-1215 (1972).
- 4) The phase contrast component of lattice images of a zeolite crystal: M. A. O'Keefe and J. V.



Pt-ZSM 5

図9 Pt-ZSM-5のHREM像

- Sanders, *Optik* 46, 421 (1976).
- 5) Stacking Variations in Cancrinite Minerals: R. Rinaldi and H. R. Wenk, *Acta Cryst.*, A35, 825 (1979).
 - 6) Zeolitic Structures as revealed by high-resolution electron microscopy: L. A. Bursill, E. A. Lodge and J. M. Thomas, *Nature (London)*, 286, 111 (1980).
 - 7) Stacking faults in Zeolite ZSM-4: S. Sawruk, A. C. Rohrman and G. T. Kokotailo, *Proc. of 5-th International Conf. on Zeolites, Napoli (1980)*, p.20.
 - 8) The Ultrastructure of Carbons, catalytically active graphitic Compounds and Zeolitic Catalysts: J. M. Thomas, G. R. Millward and L. A. Bursill, *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, Ser. A 300, 43 (1981).
 - 9) Stability of zeolites under electron irradiation and imaging of heavy cations in silicates: L. A. Bursill, J. M. Thomas and K. J. Rao, *Nature (London)*, 289, 157 (1981).
 - 10) High-Resolution Electron Microscopy of Microcrystalline, Partially Crystalline, and Amorphous Silicates: L. A. Bursill and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 85, 3007 (1981).
 - 11) Twinning in Zeolite Y. The Conversion of Faujasite into a New Zeolitic Structure: M. Audier, J. M. Thomas, J. Klinowski, D. A. Jefferson and L. A. Bursill, *J. Phys. Chem.*, 86, 581 (1982).
 - 12) Direct. Real-space Determination of Intergrowths in ZSM-5/ZSM-11 Catalysts: J. M. Tomas and G. R. Millward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1380 (1982).
 - 13) The structural relation between svetlozarite and dachiardite: L. R. Gellens, G. D. Price and J. V. Smith, *Mineralogical Magazine*, 45, 157 (1982).
 - 14) Evidence for Semi-regularly Ordered Sequences of Mirror and Inversion Symmetry Planes in ZSM-5/ZSM-11 Shape-selective Zeolitic Catalysts: G. R. Millward, S. Ramdas, J. M. Thomas and M. T. Barlow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79, 1075 (1983).
 - 15) Electron Microscopy Study of Zeolite ZK-14: a Synthetic Chabazite: S. Cartledge, R. Wessiken and H. U. Nissen, *Phys. Chem. Minerals*, 9, 139 (1983).
 - 16) On the Crystallography of Twinned ZSM-5 type Zeolites: J. M. Dominguez, D. R. Acosta and I. Schifter, *J. Catal.*, 83, 480 (1983).
 - 17) A New Type of Stacking Fault in Zeolites: Presence of Coincidence Boundary perpendicular to the Tunnel Direction in Zeolite L: O. Terasaki, J. M. Thomas and S. Ramdas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 216 (1984).
 - 18) Real-space Imaging of Offretite and the Identification of other Coexistent Zeolitic Structures: G. R. Millward and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 77 (1984).
 - 19) Channel arrangements and activity of some ZSM zeolites: K. Forger, J. V. Sanders and D. Seddon, *Zeolites*, 4, 337 (1984).
 - 20) Crystallographic faulting in the mordenite group zeolites: J. V. Sanders, *Zeolites*, 5, 69 (1985).
 - 21) On the direct imaging of offretite, cancrinite, chabazite and other related ABC-6 zeolites and their intergrowths: G. R. Millward, S. Ramdas and J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. Lond. A399*, 57 (1985).
 - 22) Dark field TEM and X.P.S. of proton exchanged erionite-offretite (T) zeolites: F. Delannay and S. Czekiewicz, *Zeolites*, 5, 69 (1985).
 - 23) Probing the Structure of Zeolites by Fourier Transform Electron Microscopy: Zeolite-L as a Test case: G. R. Millward, J. M. Thomas and R. M. Glaeser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 962 (1985).
 - 24) Direct Imaging and Characterization of Intergrowth-Defects in Erionite: G. R. Millward, O. Terasaki, J. M. Thomas and D. Watanabe, Submitted to *J. Phys. Chem.*

《解 説》

ハイシリカゼオライトの合成と 分離剤としての応用

東洋曹達工業(株)化学研究所 井 川 一 成

1. はじめに

1967年にMobil社によってZSM-5が開発され、それがメタノールからガソリンを製造する触媒として有効である事が見出されるに及んで(1976年)、当時の石油危機と呼応し一躍注目され世界中の学者、企業によって研究されるに至った。ZSM-5に代表されるシリカリッチな、所謂ハイシリカゼオライトはその特異的な細孔形状、固体酸強度、加えて耐熱耐酸性故に触媒、分離、精製などの広い分野での利用が考えられ、ゼオライトの合成研究や用途研究が活発に為されている。

2. ゼオライトの工業的合成

ゼオライトの製造は基本的には、原料の選択→原料の調合→水熱結晶化→分離・乾燥により行われるが、工業的生産を行う場合次の4点を考慮しなければならない。

- ①高純度なものをつくる事(結晶度)
- ②結晶の形状・大きさ(物性)
- ③生産性が高い事(合成条件)
- ④経済性が高い事(原料コスト)

一言で言えば、良いものを安くつくる事である。その為の注意点をあげる。

(1) 原料の選択

ゼオライトを合成するときの代表的原料を表1にあげた。この中で特に重要なのが SiO_2 源の選択で

表1 原料の選択

SiO_2 源	天然物、ケイ酸ソーダ、シリカゾル、シリカゲル、ホワイトカーボン
Al_2O_3 源	アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム
アルカリ源	水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、有機塩基
鉍化剤	第4級アンモニウム塩、アミン、無機塩、その他

あり、ハイシリカとなる程重要である。ケイソウ土などのシリカ質天然物、ケイ酸ソーダ、シリカゾル、シリカゲル、ホワイトカーボンなどのいずれを使用するかによって純度や結晶形状が異なり、場合によっては原料の調合比や温度などの結晶化条件を変える必要がある。又、シリカゾルでは合成出来たのにケイ酸ソーダでは目的のゼオライトが全く合成出来なかったという事はよくある事である。更に、ホワイトカーボンを SiO_2 源とする場合でもそのグレードやロットによって得られる結晶の物性が異なってくる事がある。その対策の為にも原料の調合比や結晶化条件の厳重な管理が必要である。

(2) 原料の調合

目的のゼオライトを合成する場合、まず最初に考慮するのは原料の比率とその混合方法である。図1に鉍化剤を使用しない系での原料混合比の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 OH/SiO_2 と得られるゼオライト種の間接関係を図示した。モルデナイトの場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の高いモルデナイトを合成する為には原料混合物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を高くするかアルカリの量を減らすかすればよい。図1の関係を三角図に表わしたのが図

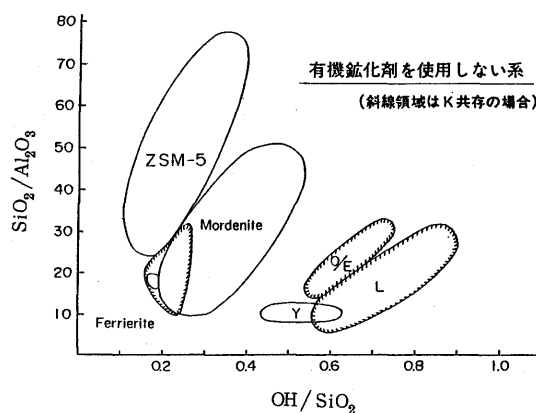


図1 原料混合物組成と得られるゼオライト種の間接関係(1)

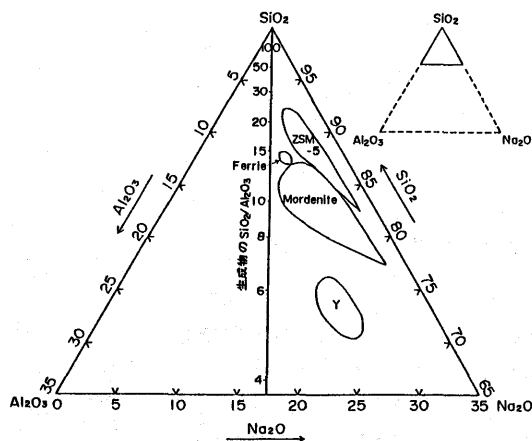


図2 原料混合物組成と得られるゼオライト種の関係(2)

2である。大きな三角図は SiO_2 100%に近い部分を拡大したもので、中央の垂直な線分は生成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を表わす。例えば、モルデナイト領域の1点と SiO_2 - Na_2O の線分の75の点とを結びその延長線と垂直な線分との交点が得られる結晶の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を表わしている。このことから、鉱化剤を使用しない系ではモルデナイトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ はせいぜい10~25、ZSM-5のそれは20~50である事が分る。 SiO_2 - Na_2O の線分上の75の点は、結晶化後のスラリーの母液組成と一致する。

(3) 結晶化条件

結晶化条件の中で特に重要なのは温度であり、結晶化時間や不純物の共生、粒子径の大小に影響する。ZSM-5の場合、核生成及び結晶成長の見掛け活性化エネルギーはそれぞれ24.57 kcal/g-mol, 19.41 kcal/g-molであるので¹⁾、温度の結晶化時間へ与える影響は極めて大きい。種晶の使用は結晶化時間を短縮させるばかりか粒子径のコントロールにも有効である。攪拌条件は想像以上に影響の大きな因子で、攪拌の有無、その強弱で目的のゼオライトが合成出来たり出来なかったりする。表2は、オフレタイトを合成する場合(硬化剤としてTMA使用)の攪拌の効果を調べたものである。結晶度をX線回折図のピーク高さの総和(mm)で示した。攪拌の回転数を増す程結晶化速度が速くなり、結晶径も小さくなっている事が分る。又、攪拌を行うことによって不純物の共生も抑制されている。しかし、どのゼオライトの場合も攪拌によって不純物の共生が防げるかというとはそうではなく、X型、Y型、L型のように

表2 オフレタイト合成に与える攪拌の効果

回 転 数		rpm	0	0	50	250
昇温時間		hr	1	2	2	2
温 度		℃	170	170	170	170
時 間 hr	0	X 線 mm	0	0	47	452
		結晶径 μ	—	—	—	0.5~1
	2	X 線 mm	72	186	521	462
		結晶径 μ	4×8	5×10	2×4	0.5~1
	4	X 線 mm	523	496*	512	490
		結晶径 μ	8×16	6×20	2×4	0.5~1

* 不純物有り

攪拌を行うと不純物の共生が増えたり、結晶化しない場合もある。

3. 工業的に有用なゼオライト

量産するという点から、あるいは結晶細孔構造等から考えて工業的に有用なゼオライトは表3に示されるものであろう。これらの中でどのゼオライトをハイシリカゼオライトと呼ぶかの議論はあると思うが、著者らは一部の用途を除いて工業的にはあまり利用されていなかった $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$ 以上のものをハイシリカゼオライトと呼んでいる。疎水性が現れるという²⁾ 30以上のものをハイシリカゼオライトと呼ぶ事も出来る。その意味で、脱アルミニウム処理によってシリカリッチとしたUS-Yやモルデナイト(いずれも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim200$ は可能である)もハイシリカゼオライトと呼ぶ事が出来る。

4. 種々のハイシリカゼオライトの例

各企業、各研究者によってZSM-5の新しい製法が、あるいは新しいゼオライトが研究され提案されている。表5は独自の名称が付けられているゼオライトの一覧表である。これは主に特許から抽出したもので、新しいゼオライト名の付いているもののみを載せた。一覧表の中の結晶構造は、明細書の中に記載されていたり、あるいは明細書に示されているX線回折データから判断してよく似ているゼオライト名を参考の為に記載したものである。

5. ハイシリカゼオライトを用いる吸着・分離の例

これまでの吸着剤、分離剤はA型、X型、それに天然ゼオライトが主であったが、最近ハイシリカゼオライトなど新しいゼオライトを利用した吸着・分

表3 工業的に有用なゼオライト

結 結 晶 名	化 学 組 成	細孔構造 (Å)	有 効 細孔径 (Å)	表面積 (m ² /g)	吸着容量 (wt%)		耐熱性 (℃)
					n- ヘキサン	ベンゼン	
A (3A)	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	8R (4.2)	3				
A (4A)	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	8R (4.2)	4				
A (5A)	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	8R (4.2)	5				
X	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂	12R (7.4)	~8				
Y	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(5~6)SiO ₂	12R (7.4)	~8	800	19.4	25.4	870
US-Y	Na ₂ O: 0.3 wt%以下	12R (7.4)	~8	760	15.2	18.7	>900
offretite/Erionite	(Na, K) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·7SiO ₂	12R (6.4) 8R (3.6×5.2)	4~6	270	8.5	1.5	>900
L	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	12R (7.1)	8	340	9.0	10.3	>900
Mordenite	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·10SiO ₂	12R (6.7×7)	7	380	6.4	7.7	880
Mordenite	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·15SiO ₂	12R (6.7×7)	7	400	6.5	9.0	>900
Mordenite	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·20SiO ₂	12R (6.7×7)	7	420	6.4	9.7	>900
Ferrierite	(Na, K) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·20SiO ₂	10R (4.3×5.5)	4	290	6.3	1.5	>900
ZSM-5	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(~∞)SiO ₂	10R (5.3×5.7) 10R (5.5)	5.5	300	10.1	9.8	>900
				BET法	吸着条件 { 25℃ 70mmHg	吸着条件 { 25℃ 45mmHg	X線回折に よる結晶度 が50%となる 温度 (in Air)

離方法が提案され工業的利用が期待されている。

(1) 疎水性を利用した分離

ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃が高くなる程親水性が失われ、水よりも炭化水素などの疎水性分子が吸着され易くなる。図3は、脱アルミニウムモルデナイトのSiO₂/Al₂O₃と吸着量の関係調べた N. Y. Chen のデータ²⁾である。水の吸着量はSiO₂/Al₂O₃ = 30 前後から急激に低下し、50 以上になるとほとんど吸着しなくなる。一方、シクロヘキサンはやはり30 前後で急激に低下するが40 前後で一定になり、それ以上SiO₂/Al₂O₃が増しても一定の吸着量を示す。この様な性質を応用し水溶液から有機物を吸着除去、あるいは濃縮回収する事が出来、“ゼオライトは吸着剤として水の中では使えない”という通念を打破する事が出来る。以下、疎水性を利用した例をいくつかあげる。

① UHP (US-Y)を用いてカフェインを含む水溶液(コーヒー)から芳香を残したままカフェインを除去する例³⁾。

② SiO₂/Al₂O₃ = 78 の ZSM-5 を用いて水中のアセトン等を除去する例⁴⁾。

③ SiO₂/Al₂O₃ = 1000 以上の ZSM-5 (シリカ

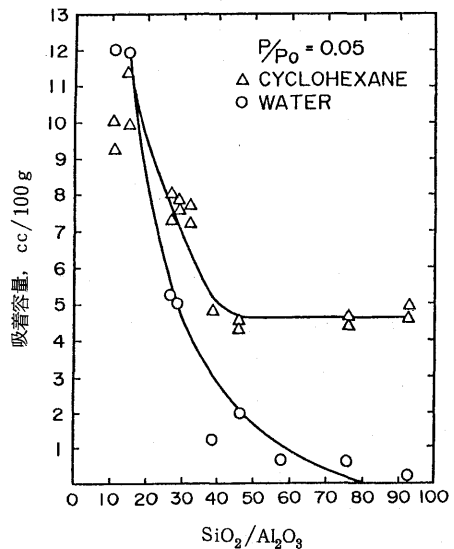
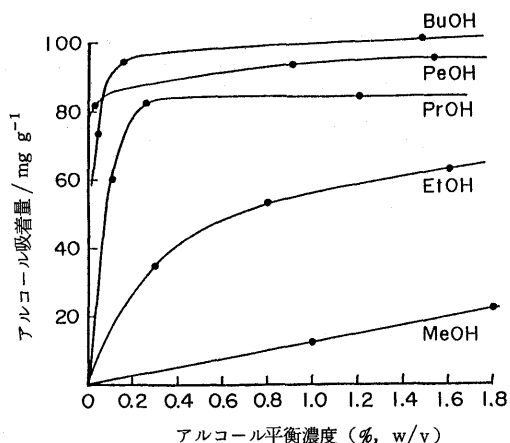
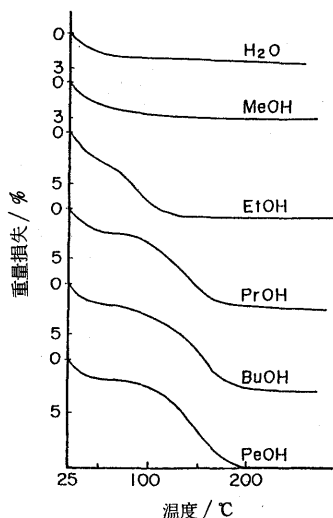


図3 結晶内吸着量(25℃)²⁾

イト)を用いてアルコール水溶液からアルコール(C₁~C₄)を吸着する例⁵⁾。

④ シリカライトを用いてエタノールやブタノールを濃縮する例⁶⁾を図4, 5に示す。これは、とうも

図4 水溶液系でのアルコール吸着⁶⁾図5 吸着した水、アルコールの脱着⁶⁾

ろこしなどを醗酵させて得たうすいエタノールの濃縮法を開発する試みの一環として為されたもので、図4はシリカライト2gを濃度の異なるアルコール水溶液50ccに入れ、20℃で一夜接触させて求めた各種アルコールの吸着等温線である。カーボン数が多い程高い吸着量を示し、又、濃度に対する立上りがシャープである。図5は、吸着したアルコール及び共吸着した水の脱着特性をTGで調べたものである。メタノールの場合には共吸着した水もメタノールと共に脱着しており濃縮するという目的ではあまり効率がよくない事を示唆している。エタノールの場合には変曲点があり、低温で水が脱着し高温になってエタノールが脱着するので、あらかじめ低温で水

を脱着しておく事によってエタノールの濃縮が可能である。

プロパノール、ブタノール、ペンタノールの場合には明らかに脱着温度が異なるので完全な分離、濃縮が可能であると思われる。尚、カラムテストを行った結果、このシリカライトを用いる吸着法によって2%のエタノールを35%に、0.5%のブタノールを98%に濃縮出来たと報告されている⁶⁾。

⑤ ZSM-5を用いて水溶液から臭素を回収する事が出来る⁷⁾。臭素は容易にゼオライトに吸着するが水が共存すると水の吸着力の方が強く臭素は吸着しない。しかし、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が高くなるに従って水溶液中の臭素を吸着出来るようになる。図6は、25℃における平衡濃度2g/lの場合の臭素吸着量を示したもので、ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が増すにつれて臭素の吸着量が増している。吸着した臭素は約60℃以上に加熱する事によって容易に脱着し、液体臭素として回収出来る。

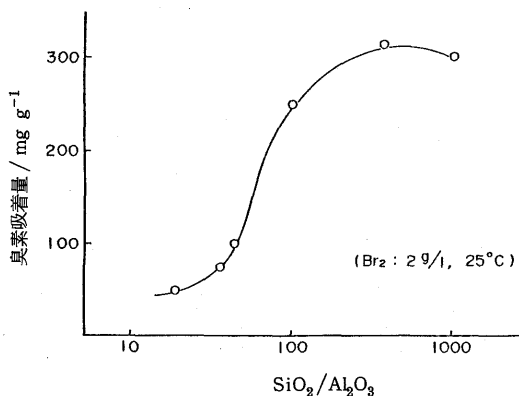


図6 ZSM-5へのBr₂の吸着(水溶液系)

(2) 形状選択性を利用した分離

ZSM-5の有効細孔は約5.5Åの10員酸素環から成り、鎖状炭化水素、ベンゼン、ベンゼンのパラ置換体などは通れるが、大きな分子は通れずそれらの分離が可能である。その様な分離の例をいくつかあげる。

① ZSM-5, ZSM-11を用いてパラフィンやオレフィンなどの非芳香族炭化水素を吸着させる事による芳香族炭化水素との分離の例⁸⁾

② ZSM-5を用いたC₈芳香族異性体の分離の例⁹⁾を表4に示す。これはHZSM-5を分離剤として、C₈異性体をガスクロマトグラフィー的な分離を行ったもので、供給したC₈異性体混合物の組成と時

表4 C₈ 異性体のクロマトグラフ的分離(特公昭 51-16909)

Time (Sec.)	Weight (mg)	Ethylbenzene (w%)	<i>p</i> -Xylene (w%)	<i>m</i> -Xylene (w%)	<i>o</i> -Xylene (w%)
Starting	(87)	8	23	51	18
0~180	34			77	23
600~960	8		100		
1180~2100	3	100			

分 離 剤 H-ZSM-5 (30~60 mesh) 4 g
 カ ラ ム 10mmφ×127mm
 温 度 150℃
 キャリヤーガス ヘリウム

間経過後に分取した留分の組成が示されている。

③ K置換 ZSM-5 や脱アルミニウムした L 型を用いたアルキルフェノール異性体の分離の例¹⁰⁾。

④ シリカライトを用いて *n*-パラフィン を C₈ 以上の環状あるいは側鎖状炭化水素とから吸着分離する例¹¹⁾。

⑤ 10 員酸素環をもつゼオライトを用いて粗 2,6-キシレノールから不純物としてのフェノール, クレゾール異性体を吸着除去する事による 2,6-キシレノールの精製例¹²⁾。

⑥ シリカライトを用いて脂肪酸エステルを選択的に吸着分離する事による ロジン酸エステルの分離例¹³⁾。

(3) ガスの分離・精製

昨今のエネルギー事情, 原料事情に関連し副生ガスから有効成分の回収や, 電子産業の発展に関連してガスの高純度精製の必要性が高まっている。従来から一般に使用されてきた A 型, X 型にはない新しい機能が発見され, これらニーズにマッチした用途開発が進められている。その様な例を紹介する。

① 特定産地の天然クリノプチロライトはメタンよりも窒素を選択的に吸着し, コークス炉副生ガスや炭坑の廃ガスの窒素除去によるメタン濃縮の為の吸着剤としての利用が考えられる¹⁴⁾。

② 窒素の吸着剤としては A 型, モルデナイトがすでに知られており PSA 分離剤として使用されている。しかし, 例えば半導体用グレードの高純度アルゴン, 水素などを製造する目的で, 微量の窒素を除去し 10 ppm あるいは 1 ppm 以下とする為には A 型の様な従来型の吸着剤は不適当である。特定のカチオンタイプに修飾した合成モルデナイトを吸着剤とする事によってアルゴンや水素中の微量窒素を吸着除去出来, 高度精製が可能である^{15,16)}。図 7 は, -50℃での窒素の吸着等温線で, モルデナイトの

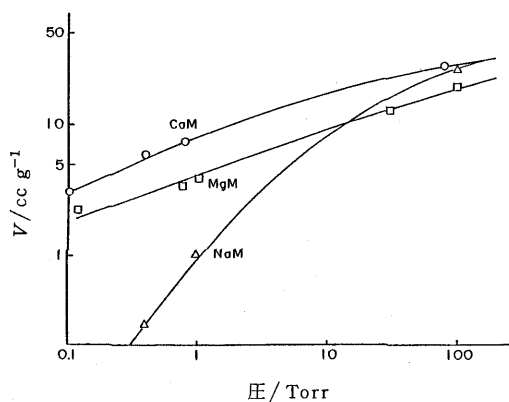


図 7 モルデナイトへの N₂ の吸着等温線 (-50℃)

カチオンタイプの影響をみたものである。高分圧ではさ程差はないが, 低分圧になると Na よりも Mg, Ca と高い吸着量を示している。即ち, Ca カチオンタイプのモルデナイトを吸着剤として低温 TSA により高度に窒素除去が可能である事を示唆している。事実, アルゴン中の微量窒素を除去し高い精製容量で数 ppm 以下にまで精製出来る事をカラムテストで確認した。

③ Y 型, モルデナイト, ZSM-5 などを Cu カチオンタイプにすると CO をよく吸着する様になる。しかし, Cu カチオンタイプのゼオライトは CO 分圧による吸着量の差があまりなく圧力再生は難しい。温度再生にしても, 相当高温にしなければ CO が脱着せず, CO 吸着剤としての工業的利用は難しいと思われる。しかるに, モルデナイトのカチオンを種々変えて CO の吸着量を調べると, アルカリ金属カチオンの場合は, Li > Na > K の順で, アルカリ土類金属カチオンの場合は, Ba > Sr > Ca > Mg の順で高い吸着量を示す。特に, Li カチオンタイプは

表5 種々のハイシリカゼオライトの例

名 称	出 願 人	結 晶 構 造	文 献
ZK-4	Mobil	A	特公昭42-845
5	"		"
19	"	Phillipsite	*1
20	"	Levynite	US 3,459,676
21	"	A	特公昭46-33,216
22	"	A	特公昭48-20,119
ZSM-2	"		US 3,411,874
3	"	Faujasite	US 3,415,736
4	"	Mazzite	特公昭44-31,947
5	"		特公昭46-10,064
6	"		US 4,186,283
8	"		GB1,334,243
10	"		US 3,692,470
11	"		特公昭53-23,280
12	"		特公昭52-16,079
18	"		US 3,950,496
20	"	Faujasite	特開昭55-80,717
21	"	Ferrierite	特公昭53-41,657
22	"		特開昭59-111,912
23	"		特開昭51-149,900
25	"		US 4,247,416
34	"	O/E	特開昭53-58,499
35	"		特開昭52-139,029
38	"		特開昭53-134,798
39	"		US 4,259,306
43	"		特開昭54-68,800
45	"		特開昭59-78,923
47	"		US 4,187,283
48	"		特開昭56-22,622
5/11	"		特開昭55-144,413
MCH	ICI	Herscheit	GB 2,061,900
AG 1	"	L	特開昭48-40,697
2	"	ZSM-34	GB 1,413,470
4	"		特開昭50-109,200
5	"		"
6	"		"
Zeta 1	"	ZSM-5	特開昭51-67,299

名 称	出 願 人	結 晶 構 造	文 献
CZH-5	Chevron	ZSM-12	特開昭57-47,714
Z-14GS	Grace	Faujasite	特公昭45-37,148
VK-2	"	A	US 4,091,079
CSZ-1	"	ZSM-2	特開昭57-7,823
3	"	Faujasite	特開昭57-77,024
TP-1	帝人油化	ZSM-5	特開昭54-137,500
TPZ-2	"	ZSM-23	特開昭57-149,819
3	"		特開昭57-95,821
HP	Texaco	Faujasite	特開昭53-21,100
AMS-1B	SO	ZSM-5	特開昭53-55,500
TZ-01	東 〓		特開昭58-91,032
02	"	Mordenite	"
HSM	東 〓	Mordenite	特開昭56-160,316
TSZ	"	ZSM-5	特開昭58-45,111
TSZ- II	"	ZSM-5+Mordenite	特開昭58-88,119
TRS- 0	Snam.		特開昭55-7,597
19	"		"
20	"		"
22	"		"
23	"		"
57	"	ZSM-5	"
TS- 1	"	ZSM-5	特開昭56-96,720
Boralite A	"		特開昭55-7,598
B	"	ZSM-11	"
C	"	ZSM-8	"
D	"	ZSM-11	"
E	"	ZSM-8	特開昭58-208,129
ZS- 2	Union Oil		US 3,329,480
3	"		"
4	"		"
5	"		"
7	"		"
8	"		"
TS- 6	"		US 3,329,481
12	"		"
22	"		"
23	"		"

26	"	"	"
33	"	"	"
ISI-1	新燃料油	ZSM-22	特開昭 58-135,124
2	"	ZSM-39	特開昭 59-73,428
3	"	ZSM-5	特開昭 59-219,387
4	"	"	特開昭 59-219,386
5	"	ZSM-8	特開昭 59-73,427
6	"	ZSM-21	特開昭 59-162,124
AZ-1	旭化成	ZSM-5	特開昭 59-128,210
ZBM-10	BASF	ZSM-5	特開昭 56-129,608
11	"	"	"
12	"	"	"
30	"	ZSM-48	EP 46,504
MB 28	Montedison	ZSM-5	特開昭 56-9,214
USI-10B	NDC	ZSM-5	特開昭 56-84,313
FZ-1	三菱瓦斯化	"	特開昭 56-88,820
KZ-1	L. M. Parker	ZSM-23	* 2
2	"	ZSM-22	* 2

略 出 願 人 名 称

ICI	Imperial Chemical Industries Ltd.
UCC	Union Carbide Corp.
BP	The British Petroleum Co.
Chevron	Chevron Research Co.
SO	Standard Oil Co.
Snam.	Snamprogetti S. P. A.
NDC	National Distillers & Chemical Corp.

備 考

- * 1 G. H. Kuhl, Amer. Mineral., **54** : 1607 (1967)
 * 2 L. M. Parker, Zeolite **3** : 8 (1983)

3	"	ZSM-8	特開昭 51-67,298
Nu-1	"	ZSM-6	特開昭 52-145,399
2	"	"	EP 55,046
3	"	ZSM-45	特開昭 57-3,714
4	"	ZSM-5	特開昭 57-200,217
5	"	ZSM-5	特開昭 57-129,820
6	"	"	特開昭 57-123,817
10	"	ZSM-22	特開昭 57-200,218
13	"	ZSM-12	特開昭 57-156,322
23	"	ZSM-21	特開昭 59-78,922
FU-1	"	"	特開昭 53-58,500
9	"	ZSM-35	EP 55,529
EU-1	"	ZSM-23	EP 42,226
2	"	ZSM-48	GB 2,077,709
4	"	ZSM-23	特開昭 57-179,017
7	"	"	特開昭 59-88,310
12	"	"	特開昭 59-88,311
13	"	ZSM-23	特開昭 59-162,123
LZ-105	UCC	ZSM-5	特開昭 52-115,800
132	"	ZSM-45	特開昭 58-181,720
133	"	Levynite	特開昭 58-181,721
Silicalite	"	ZSM-5	特開昭 54-72,795
TEA-Silicate	"	ZSM-12	特開昭 54-75,499
Silica polymorph	"	"	特公昭 57-21,485
FeSO-35	"	ZSM-45	特開昭 59-116,120
38	"	Mordenite	特開昭 59-88,313
HCS	Shell	ZSM-8	特開昭 53-76,199
KS 01	"	"	特公昭 50-23,389
02	"	ZSM-34	特公昭 55-29,008
03	"	ZSM-34	"
04	"	"	"
05	"	"	"
06	"	ZSM-34	"
07	"	"	特開昭 50-61,400
Zeolite 529	"	"	特公昭 56-336
PSH-3	Bayer	"	特開昭 57-183,321
Theta-1	BP	ZSM-22	特開昭 57-135,719
CZM	Chevron	ZSM-5	特開昭 56-59,619

極めて高い吸着量を示し、CO吸着剤としての可能性が期待出来る。

COPISA システムは、ゼオライト吸着剤を用いて製鉄所で副生する転炉ガス(LDG)からPSA法によってCOを回収するシステムである^{17,18)}。

6. おわりに

ハイシリカゼオライトの吸着・分離用途開発は、触媒用途開発に比べてかなり出遅れている観があるが、ハイシリカゼオライトは疎水性などの従来型ゼオライトにはない特徴を有しており、省エネルギー型分離プロセスあるいは高度化した製品品質への要求にマッチした新しい用途が拓かれてゆくものと思われる。

又、ZSM-5が発見されて20年が経過しようとしている。新しいゼオライトが登場する学問的、産業的機運が高まっている事を考えると、近い将来必ずや実現するものと確信する。

引用文献

- 1) Ayse Erden and L. B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241~256 (1979)
- 2) N. Y. Chen, *J. Phy. Chem.*, **80**, (1), 60~64 (1976)
- 3) 特開昭 55-88806 (ユニオンカーバイド)
- 4) 特開昭 57-30546 (三菱重工業)
- 5) 特開昭 58-216132 (日揮)
- 6) N. B. Milestone and D. M. Bibby, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 732~736 (1981)
- 7) 特開昭 59-147639 (東洋曹達)
- 8) 特開昭 56-95125 (モービル)
- 9) USP-3699182 (モービル)
- 10) 特開昭 57-59824 (三井石化)
- 11) 特開昭 58-27789 (UOP)
- 12) 特開昭 58-131928 (東レ)
- 13) 特開昭 58-191774 (UOP)
- 14) 尾谷, 本田, 荒木, 北海道立工業試験場報告, 281, 203 (1982)
- 15) 特開昭 59-223203 (東洋曹達)
- 16) 特公昭 46-37162 (三菱化成)
- 17) 松井, 林, 桜谷, 藤井, 本誌, 1, (4), 15 (1984)
- 18) 特開昭 59-49818 (大阪酸素, 川崎製鉄)

《トピックス》

CVD法による新機能ゼオライトの合成

名古屋大学工学部 丹羽 幹・村上雄一

1. はじめに

ゼオライトは機能性材料の一つで、特にその分子フルイ機能が注目されている。それは三次元網目構造を持つアルミノ珪酸塩の結晶で、主空洞が連結して三次元又は一次元孔路を形成し、その孔路入口の細孔が分子オーダーの均一径をもっていることが特徴である。その吸着分離能は他の吸着剤と比較して極めて高く、その機能は主として上記の特異な細孔径を利用して大きさの異なる吸着分子をふるい分けるものと、吸着分子とゼオライトとの親和力の相違を利用するものがある。分子フルイを利用する場合、分離すべき二種の分子の分子径の中間の大きさの細孔をもつゼオライトを用いれば、小さい方の分子はゼオライト細孔を通して吸着し、大きい方の分子は細孔に入らず全く吸着しないから、両者は完全に吸着分離される。分離したい分子の組合せが変われば、それに応じて必要なゼオライト細孔径も少しずつ(例えば 0.01 nm 単位で)変える必要があるが、現実のゼオライトは各種の細孔径のものが連続してあるわけではない。図1に示すように、ゼオライトの細孔径は細孔を形成する酸素環の形状とその構成酸素数によって決まり、酸素環は4, 5, 6, 8, 10, 12員環のものしか存在し得ない。図1に示したように、ゼオライトの細孔径は実際にはその酸素数で決まり、酸素環の形状はそう大きな影響を持たないということがわかる。従って細孔径はとびとびにしか存在し得ないことになる。

しかも8, 12員環のゼオライトは初期に次々と合成されたが、10員環のゼオライトは合成出来なかったために、0.5–0.6 nm 付近の細孔を持つゼオライトを欠いていた。この0.5–0.6 nm というのは重要な分子、特に炭化水素の分子径の範囲であり、これらの分子をふるい分けるためには0.7 nmの細孔では大き過ぎ、0.4 nmでは小さ過ぎてこの中間の領域の細孔径を持つゼオライトがぜひ必要であった。アメリカのモービル社はアルカリ金属イオンの代わりに有機塩基を用いて10員環ゼオライトの合成に成功した。

その一つが有名なZSM-5であり、これによって存在し得る酸素員環の全てのゼオライトが合成されたことになる。ZSM-5 合成成功の意義はこの様に極めて大きい。しかし、上にも述べたように、分子フルイ効果を十分発揮するためには、要求に応じて少なくとも0.01 nmの単位で異なる細孔径をもつゼオライトが必要であるが、図1で分かるように、その要求に答えるためには現在までに合成されたゼオライトの種類では到底不十分である。しかも、今後新しい構造のゼオライトが合成されたとしても、その細孔径は環の酸素数によって決まるのであるから、存在可能な環の酸素数のゼオライトが合成されている現在、新たに合成されるゼオライトの細孔径は現存するゼオライトのいずれかに近いものとなり、現存するゼオライト細孔径の間の空隙をうまく埋めるとは思われない。

そこでわれわれは環の酸素数に拘束されないで均一で自在に制御された細孔径を持つゼオライトを合成することを企てた。これが今までの方法では不可能な事は明らかであり、全く新しい方法を開発しなければならなかった[1]。その際のわれわれの基本的な考え方は以下のようである。

① ゼオライトの分子フルイ効果はゼオライトの細孔内に小さい分子は入り大きい分子は入らないことによって発揮されるのであるから、細孔入口だけ必要なサイズに縮めればよく、内部まで全部サイズを変える必要は無い。

② ゼオライト結晶の外表面に超薄膜を作れば、穴のまわりの地面に雪が積もったように穴の入口が少し小さくなるであろう。

③ ゼオライトの細孔より大きな分子の蒸気によってゼオライトにCVD (Chemical Vapor Deposition, 化学蒸着)すれば、その大きな分子は細孔内に入れないからもっぱら結晶の外表面と反応して蒸着するに違いない。

④ ゼオライトはアルミノケイ酸塩であり、最終的に形成される蒸着膜が SiO_2 であれば、ゼオライ

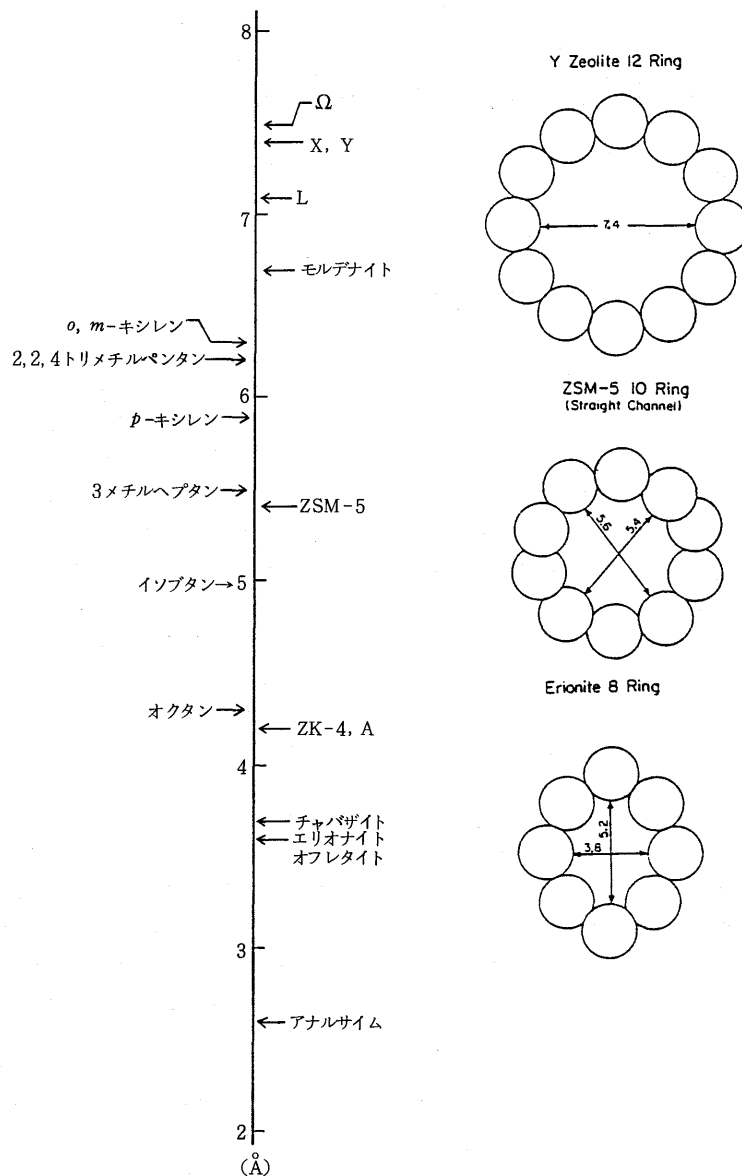


図1 ゼオライトの細孔径と代表的炭化水素の分子径 (Kinetic Diameter) および細孔の形状

細孔径は水和時の大きさで、円型でないときは小さい方の値を示した(参考文献[11])

ト本体と同質であるので耐熱性のある安定なものとなるであろうし、 SiO_2 それ自身不活性であるので不必要な吸着を起こすことがなく都合がよい。

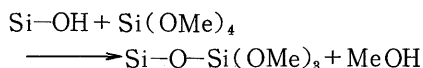
⑤ テトラメトキシシランは分子が大きいのでゼオライトの細孔内には入らず、しかも複数の官能基を持つ反応性の高いアルコキシドであるため外表面と反応し易く、さらにシラン同士反応して SiO_2 の超薄膜を形成し易いであろう。

2. CVDゼオライト合成とその機構

CVDは真空装置内で行っている。ゼオライトを脱気した後アルコキシドの蒸気を導入すると蒸着が起こる。蒸着量はアルコキシドの蒸気圧と蒸着回数を変えることによって精密に制御できる。

CVDの際先ず最初に進む反応は気相アルコキシドとゼオライト結晶外表面の表面水酸基の反応である。IRで調べると孤立シラノールによる吸収とし

て知られている 3740 cm^{-1} の吸収 [2] が CVD によってとくに減少する。ゼオライトの細孔内部には孤立シラノールはないので、CVD が外表面で起こっていることを示している。そこで CVD の第一段反応はゼオライト外表面の水酸基 Si-OH とアルコキシドの反応



によってトリメトキシドを生成する反応である [3, 4]。

第二段の反応は表面メトキシド同士、さらに表面メトキシドに気相アルコキシドが反応して脱ジメチルエーテル反応を起こし、二次元の Si-O-Si 結合を形成して行く反応である。第一段の反応でアルコキシドがゼオライトの外表面水酸基と反応して生成したトリメトキシドはかなり大きな分子であり、 1 nm^2 に 2 個も蒸着されれば表面は一杯になる筈である [5]。ところが蒸着した Si 量はこれよりも圧倒的に多く、最終的に SiO_2 の単分子膜が外表面に形成される。水蒸気によって加水分解した後再び CVD しない限り反応は単分子層形成で止まり、第二層以上が形成されることはない。しかしゼオライト外表面の様に酸点が存在する場合には、さらに第三段の反応が起こる。すなわち、第一層表面の Si-OMe と気相アルコキシドが反応し、脱ジメチルエーテルが起こって第二層を形成する反応であるが、これは第二層までで第三層は形成されない [6]。

しかし CVD 温度が高い場合には、第一段反応で生成したメタノールがゼオライト細孔内の酸点で反応して炭化水素と水蒸気 (MTG 反応)、あるいはジメチルエーテルと水蒸気を生成し、その水蒸気によって第二層の Si-OMe が加水分解されて Si-OH となり、これと気相アルコキシドが反応して第三層、さらにこれを繰り返して第四層と 6 層程度までシリカ層が成長して行く。

3. ゼオライト外表面にシリカの超薄膜

ゼオライトの最も重要な物性は酸性質と細孔径である。酸性質 (酸強度と酸量) は細孔の小さいゼオライトでは指示薬が細孔内に入り難いために滴定法は使用できず、アンモニア TPD 法 (昇温脱離法) が最もよく使われる [7]。100℃ で吸着したアンモニアを一定速度で昇温して脱離させると、低温 (約 150℃) と高温 (約 410℃) に脱離ピークが現れ、脱離温度から酸強度を、脱離量から酸量を求めることが出

来る。TPD の結果、CVD の前後で殆ど差がないことがわかった。すなわち、CVD はもっぱら外表面に起こり、酸点の存在する細孔内には何の影響も与えなかったことを示している。

小さな分子である水蒸気や窒素の吸着も CVD の前後で差が見られず、細孔内部には CVD が起こっていないことを示している。また XPS による表層の組成分析は表層の Si/Al 比が高く、これも CVD が外表面で起こることを支持している。

4. CVD ゼオライトの細孔径制御

さて CVD が予想通りゼオライトの外表面に起こることははっきりしたが、この CVD ゼオライトにおける最大の関心事は、その結果細孔径が期待通り小さくなっているか、そして均一な細孔径となっているかにある。細孔径を直接測定することは出来ないが、大きさの異なる種々の分子の吸着特性や触媒特性から間接的に知る事ができる。

まず吸着特性であるが、上にも述べたように小さな分子の吸着量、吸着速度は CVD の有無で違いがない。一方ヘキサンやキシレンの吸着速度は CVD によって減少する。表 1 は拡散定数の変化を示しているが、吸着分子の径と CVD の程度に依存していて、シリカ蒸着量の増加とともに拡散定数が小さくなること、すなわち細孔入口径が縮小することがわかる。しかも入口径はシリカの蒸着量によってのみ決まり、シリカの蒸着量を調節することによって細孔入口径を精密に制御できるのである。

このように制御された細孔入口径を持つ CVD ゼオライトでは、触媒としてすぐれた形状選択性が期待できる。すなわち、二種の反応分子があるときその分子径の小さい方は細孔内に入って反応し、大きい方は入れずにそのまま出てくる反応分子形状選択性、二種以上の生成物があるとき大きい方の分子は細孔入口を通過できずに小さい分子のみが生成する生成分子形状選択性のいずれもが期待できる。

図 2 は Pt 担持モルデナイト (PtHM) 上でのオクタン異性体の水素化分解における反応分子形状選択性発現の例である [8]。反応物としてオクタンの三

表 1 SiHM 上の拡散定数 ($10^{-16}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$)

吸着剤	ヘキサン	p-キシレン	o-キシレン
SiHM (1.4wt%)	—	2.1	0.28
SiHM (2.7wt%)	3.4	<0.01	<0.01
SiHM (4.8wt%)	0.18	<0.01	—

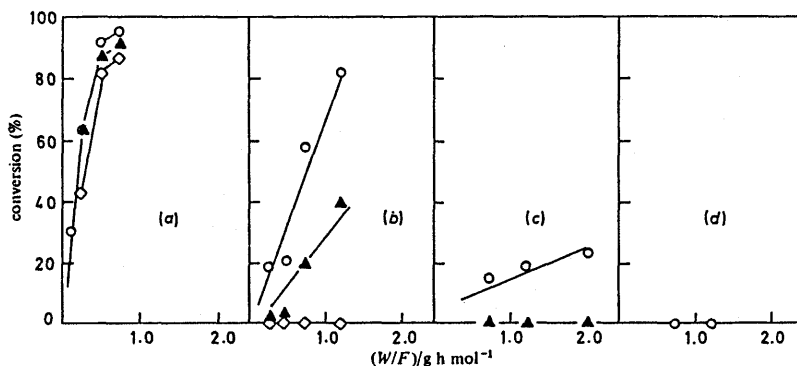


図2 オクタン(○), 3-メチルヘプタン(▲), 2,2,4-トリメチルペンタン(◇)の(a) PtHM, (b) SiPtHM(3.2 wt%), (c) SiPtHM(3.4 wt%), (d) SiPtHM(3.7 wt%) 上での水素化分解

つの異性体(オクタン[分子径 0.43 nm], 3メチルヘプタン[0.55 nm], 2,2,4トリメチルペンタン[0.62 nm])を選び、パルス法で水素化分解を行うと、CVDしていないPtHMではどの分子も同じ様に反応するのに対して、CVDしたSiPtHM(蒸着量3.2 wt%)では最も大きな分子である2,2,4トリメチルペンタンが反応しなくなり、SiPtHM(3.4 wt%)ではさらに3メチルヘプタンも反応しなくなる。最後に、SiPtHM(3.7 wt%)では三種のオクタンすべてが反応しない。これらオクタン異性体の大きさの差は0.05 nmほどしかないのに、この結果はCVD法によってこの程度の大きさの違いを完全に区別できるように、細孔入口径を精密に且つ均一に制御していることを示している。そしてこの場合は、先にPtを担持してからCVDを行っているが、外表面のPt粒子はCVDに影響しない。

以上は反応分子形状選択性発現の例であるが、生成分子形状選択性も制御することが可能である。ZSM-5を用いたメタノール転化反応において、生成物中のキシレン異性体分布がCVDによって著しく変わる。すなわち、CVDしていないZSM-5では熱力学的平衡組成にあったものが、CVDによってパラキシレンの選択的生成に変わる[9]。

このようにCVD法によって注文通りの均一なサイズの細孔入口をもつゼオライトを合成することができるのである。

5. おわりに

以上述べたように、CVDゼオライト法によっていかなるサイズでも好みの細孔径をもつゼオライトを合成できるようになっただけでなく、ZSM-5や

モルデナイトなど酸性質、構造が異なり、従って機能の異なる既存のゼオライトの特徴を生かしながら細孔入口径だけを制御できるので、どんなゼオライトでも注文に応じて合成できるようになったといっても過言ではない。レディーメードの洋服しかなかったところへ、身体にぴったり合わせるオーダーメードの服が登場したようなものである。このすばらしい特徴を生かして、例えば吸着分離において今まで必要な細孔径をもつゼオライトが無いために不可能であった分子の分離が可能になったり、あるいは最適の細孔径でないために低かった分離効率が著しく向上する等が期待できる。触媒としては極めて高い形状選択性が得られるので、混合原料を分離することなくその中の一種のみを反応させたり、多くの生成物の中で一種のみを生成する反応で、100%の選択率も期待できよう。

CVD法というのは熱、プラズマ、光などのエネルギーを加えて、気相のガス分子を分解し、固体皮膜を作る方法の総称として従来から使われている[10]。無機材料の表面処理法として広く行われている従来のCVD法の皮膜の厚さはミクロンのオーダーである。ここで述べたわれわれのCVD法は固体表面に蒸気を送り化学反応を利用して皮膜を作る点で従来のCVD法と同じであるが、スケールが分子オーダーという点で異なる。もともとCVDという言葉は同じく表面処理法であるPVD(Physical Vapor Deposition)に対するものであり、化学反応を利用して皮膜を作る方法の総称であるべきものである。したがって、われわれのCVD法は従来のミクロンオーダーに限られていたCVD法にオンゲストロームオーダーの超薄膜の新分野を開いたもの

といえよう。

参考文献

- [1] 既報, M. Niwa, S. Morimoto, M. Kato, T. Hattori, Y. Murakami; 8th Int. Congr. Catal., **IV-701** (1984); M. Niwa, S. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, **80**, 3135; 丹羽 幹, 村上雄一, 表面, **22**, 319 (1984).
- [2] J. Nunan, J. Cronin, J. Cunningham; *J. Catal.*, **87**, 77 (1984)
- [3] シリカ上の反応に関して, W. Hertl; *J. Phys. Chem.*, **72**, 1248, 3993 (1968)
- [4] 珪酸アルコキシドの反応性に関して, H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-cryst. Sol.*, **63**, 1 (1984); 金属アルコキシドの加水分解に関しては, 作花済夫; 表面, **19**, 430 (1981)
- [5] シリカ上のトリメチルシリル誘導体に関して, D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5208 (1982). などの一連の詳細な研究がある.
- [6] 河島義実, 丹羽 幹, 村上雄一; 昭和60年度触媒研究発表会, 金沢, 発表予定.
- [7] C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami; *J. Catal.*, **85**, 362 (1984).
- [8] M. Niwa, Y. Kawashima, Y. Murakami, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, in press.
- [9] 丹羽 幹, 加藤昌明, 服部 忠, 村上雄一, 触媒, **27**, 76 (1985).
- [10] 例えば, 杉山幸三, セラミックス, **16**, 155 (1981); 西長 頌, 表面, **21**, 667 (1983).
- [11] D. W. Breck; "Zeolite Molecular Sieves", Chap. 11, VIII, John Wiley & Sons, New York (1974); ZSM-5 の構造に関して, D. H. Olson, G. K. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981).

《レポート》

英国ゼオライト協会の年会

豊橋技術科学大学 高石 哲 男

British Zeolite Association の1985年の年会が、7月17～19日の3日間、北イングランドのChester Collegeで開催された。これはBZAの第8回年会にあたる。

Chesterは紀元79年ローマ人が建設した由緒ある町で、静かな雰囲気 of the Collegeに泊り込んでゆっくりコンファレンスを楽しむことが出来た。英国の年会といっても、他の欧米諸国からスピーカー、出席者が20名程(全登録人数115名)あり、結構国際色豊かであった。年会の方式が少々変っており、非常に参考になるので、以下に説明する。

口頭発表は若い研究者(Dr. コース卒業直前 または直後)に限られ、Doctor Thesisを30分かけてゆっくり論ずる。一般研究者の発表はポスターで行う。17日(水)午後と18日(木)を口頭発表に割りあて、これらの前に大家のplenary lectureを配してあった。19日(金)午前は会社の研究者の招待講演で、各人30分間づつ最近のトピックスを解説し、工業上の問題点を提示した。

尚、18日午後のセッション後のBZA総会で、Doctor Thesisの中から最優秀論文を選び、夜のバンケットでこの研究者を表彰し100ポンドの賞金を贈った。今回はUMISTのW.J. Smith: Synthesis of iron silica zeolitesが受賞した。

英国では手塩にかけて教育すると、かねがね聞いてはいたが、まのあたりにみて納得できた。日本でもこういうやり方を取り入れて、各大学のドクター・コースの学生同志が学問的に連帯と競争をすることが必要であろう。我が国では研究がマンネリかイミテーションに陥り易いので、新風を吹き込むのに良い方式のように思われる。ゼオライト研究会ぐらいの規模なら、丁度やりやすいのではなかろうか。御検討頂きたい。

参考のため発表論文を以下に示す。(ポスターは省略する。)

Plenary lecture:

- G. T. Cocotailo, The characterization of zeolites by solid state NMR spectroscopy.
- J. Dwyer, Structure, composition and catalysis.

Review by scientists in company:

- J. R. Warrior (Crossfield Catalysts), Zeolite FCC catalysts.
- P. I. Reid (English China Clay PLC), A re-examination of the synthesis of zeolites from kaolinite.
- A. Stewart (ICI), The activation of small-pore Fu-1 by treatment with NH_3 and air.
- S. A. I. Barri (BP), The synthesis and properties of Theta-1, first unidimensional medium pore high silica zeolite.
- I. E. Maxwell (Royal Dutch Shell), Paraffin hydroisomerization: zeolite catalysis and technology.

Students:

- P. A. Wright, Structural adventures with zeolite RHO, L, and ZSM-23.
- D. A. Haselden, Neutron powder diffraction of zeolite A.
- J. M. Nicol, The location of Cu-CO complex in CuNa-Y.
- P. J. Lux, FTIR studies on the conversion of methanol on H-ZSM-5 zeolites.
- R. E. Richards, Temperature programmed desorption of organics from ZSM-5 and silicalite.
- I. D. Harrison, Hydrogenolysis of 2-methylbutane over supported Ni catalysts.
- D. M. Clark, Modification of faujasites.
- W. J. Smith, Synthesis of iron silica zeolites.
- J. Gordon, Ester hydrolysis by high silica zeolites.
- T. K. Flynn, Hydrophilic and organophilic sorption by silicalite-I.
- A. T. J. Hope, Theoretical studies of sorption energies of simple gas molecules in zeolites.
- K. J. White, Ion exchange in natural clinoptilolites.
- K. R. Franklin, The prediction of ion-exchange equilibria.

最近のニュースから

「使用済みゼオライトのオゾン再生」

New Scientist, June 20, 1985, p 21

南アフリカのWitwatersrand大学では酸素に微量のオゾンを含ませることによってゼオライト触媒を効率的に再生出来ることを見出した。一般にゼオライト触媒は使用に伴い、カーボンや炭化水素系の不揮発性物質などの堆積による結晶孔閉塞が進み、活性を失って行く。堆積物は450~500℃で純酸素を数時間流通し、燃焼除去される。再生ガス中にオゾンが含まれる場合、150℃、1~2時間で初期活性を回復する。オゾンは酸素を電気放電で変換生成する。

「PQ, ゼオライトプラント増設」

Chemical Week, June 26, 1985, p 14

PQは1985年の10月以降にカンサスシティ(米)に新しいゼオライト触媒プラントの運転を始める。建設費、生産能力は明らかにされていないが、PQのゼオライト生産量を大幅に拡大すると、PQは説明している。現存プラントは主として米国市場向け

洗剤ビルダー用を生産している。新プラントはNa-Yとその誘導体などの石油化学合成用または石油精製用触媒に用いられる中間原料を製造するとともに、特定のカスタマー触媒や吸着分離用モレキュレーションの製造も行う。

「日東粉化工業が天然ゼオライトを増産」

Japan Chemical Week, July 25, 1985, p 6

日東粉化工業は福島工場の天然ゼオライト生産量を年産700トンから3,000トンに増産する。完工予定は1985年秋であり、この増強により60,000トンと見積もられる国内需要の50%を供給しうることになる。

「Akzo社、ゼオライトプラント着工」

Chemical Marketing Reporter, August 12, 1985, p 51

Akzo Chemie AmericaはPasadenaにゼオライトプラントの建設を開始した。オクタン価向上用触媒の供給を目指すものである。

文献紹介

混合ガス吸着平衡推算のための改良されたポテンシャル理論

An improved potential theory method for predicting gas-mixture adsorption equilibria. Mehta, S. D. and Danner, R. P., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 325 (1985)

Grantらによる活性炭への二成分吸着の推算式の適用範囲をゼオライトモレキュレーションやシリカゲルなどの極性吸着剤系まで広げる為に、ポテンシャル理論からは逸脱するが極性吸着剤を対象とする相互作用パラメータを導入し、エチレン-プロパン-シリカゲル系、エタン-エチレン-MS 13 X系で平均6~7%の誤差範囲で一致する混合吸着推算式を提案した。Myers & Prausnitzの理想溶液モデルとSuwanayuen & Pannerのvacancy solutionモデル

ルの二法との定量的比較を併せて行ない、同等であることを示した。(竹林)

合成ガリウムMazziteの結晶構造のキャラクターゼーション

Structural Characterization of Synthetic Gallium Mazzite.

J. M. Newsam, R. H. Jarman, A. J. Jacobson, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 125-136 (1985)

合成ガリウムMazzite-ゼオライト, $\text{Na}_4\text{Si}_{14}\text{Ga}_4\text{O}_{86}$ の構造解析を、中性子線回折法により行なった。このゼオライトの構造は、天然のMazzite(合成物はゼオライト Ω)と同様であった。この測定法により、2種類の4配位ガリウムおよび結晶の格子欠陥を直接測定することができた。(八嶋)

ゼオライトの光化学：ゼオライト中の希土類およびアクチノイドイオン間のエネルギー遷移

Zeolite Photochemistry: Energy Transfer between Rare-Earth and Actinid Ions in Zeolites. Steven L. Suib, Kathleen A. Carrado, *Inorg. Chem.*, **24**, 200–202 (1985)

各種のディスプレイおよび蛍光デバイスにおいてエネルギー遷移は重要なプロセスである。この報文は、このエネルギー遷移効率が、ゼオライト中の特定の位置にある適当な無機イオンによってコントロールすることができることを示したものである。種々のゼオライトにおいて、ウラニルイオン (UO_2^{2+}) とユーロピウムイオン (Eu^{3+}) の間でエネルギー遷移が起こることを観測し、このエネルギー遷移の効率は、ゼオライト中に溶液様の無定形物質が存在する時に最も高くなった。3次元の細孔を有するゼオライトの方が、1次元やジグザグの孔路を有するモルデナイトやZSM-5よりも適していた。エネルギー遷移の機構は、ZSM-5、モルデナイトおよびYでは、short-range電子交換型で、ゼオライトAから得られた無定形物質ではlong-range型であると思われる。(八嶋)

Y型ゼオライト中の $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{terpy})]^{2+}$ 錯体による空気からの酸素の分離

Separation of Oxygen from Air by $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{terpy})]^{2+}$ complexes in Zeolite Y. S. Imamura and J. Lunsford, *Langmuir*, **1**, 326 (1985)

Y型ゼオライト中の $\text{Co}(\text{II})$ イオンは2,2'-ビピリジン(bpy)と2,2',2''-ターピリジン(terpy)と反応して混合配位の5配位錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{terpy})]^{2+}$ を形成する。他のカチオンは錯体形成に影響し、 Li^+ が最も効果的で高収率で $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{terpy})]^{2+}$ 錯体を与える。酸素錯体の安定度定数 K_{O_2} は 2.9 torr^{-1} である。酸素の吸収は298 Kで完全に可逆的である。したがって、この錯体は空気中の窒素と酸素を分離

するのにくりかえし使用可能であり、平均分離因子 (O_2/N_2) は12.3である。水は酸素錯体の形成を阻害する。(小野)

ZSM-5-HおよびZSM-5-Zn触媒によるプロパンの反応

The Reaction of Propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn Zeolite Catalysts. T. Mole, J. R. Anderson and G. Creer, *Applied Catal.*, **17**, 141 (1985)

ZSM-5ゼオライトの Zn^{2+} 交換型(ZSM-5-Zn)および H^+ 交換型(ZSM-5-H)によるプロパンの芳香族炭化水素への反応を730–820 Kの範囲で行なった。ZSM-5-Znの方が活性が高く、BTX選択性も高い(60–70%)。いずれの場合にも、プロパンの転化率、BTX選択性は反応温度とともに増大するが、この傾向はZSM-5-Znの場合により顕著である。プロパンの脱水素、オリゴメリゼーション、および芳香族化を含む反応機構が提案された。併発反応として、 C_1 – C_2 生成物へのクラッキングが起る。両者の触媒で脱水素反応の機構は異なる。ZSM-5-Hでは脱水素が律速段階であり、ZSM-5-Znでは脱水素過程は擬平衡にある。(小野)

天然クリノプチロライトへの選択的吸着による水素–窒素混合気体からの水素の回収

Hydrogen Recovery from Hydrogen-Nitrogen Mixture by Selective Adsorption on Natural Clinoptilolite. M. Abrudean, A. Baldea, and D. Axente, *Zeolites*, **5**, 211 (1985)

ルーマニア産の天然クリノプチロライトおよびそれをKClでイオン交換したものをを用いて、窒素および水素の吸着試験を静的および動的条件で行なった。また、クリノプチロライトを用いて、水素–窒素混合気体から水素の分離が可能であることを示した。(小野)

最近の特許から

- 60-71502: 水素ガス精製装置 (積水化学工業)
60-71517: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法 (千代田化工建設)
60-71518: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)
60-71519: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)
60-71520: 結晶性アルミノシリケート (千代田化工建設)
60-71521: 結晶性アルミノシリケート (千代田化工建設)
60-72999: 超濃縮粉末洗剤の製法 (花王石鹼)
60-75209: 植物育成用土壌 (岩谷産業)
60-75329: 脱酸素剤 (藤島大四郎・藤島信一郎)
60-75330: 磁性吸着剤 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
60-76559: RTV 組成物のアンモニア用スカベンジャ (ゼネラル・エレクトリック)
60-77109: 酸素濃縮装置 (マツダ)
60-77123: 結晶性アルミノシリケート製造方法 (千代田化工建設)
60-78610: 少なくとも一酸化炭素ガス, 窒素ガス及び二酸化炭素ガスを含む混合ガスに含まれる窒素ガスを吸着法により除去する方法 (川崎製鉄・大阪酸素)
60-78611: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を濃縮する方法 (川崎製鉄・大阪酸素)
60-78612: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を濃縮する方法 (川崎製鉄・大阪酸素)
60-78613: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガスより一酸化炭素を精製する方法 (川崎製鉄・大阪酸素)
60-78614: 吸着法を使用して二酸化炭素を含む混合ガスより一酸化炭素を精製する方法 (川崎製鉄・大阪酸素)
60-78615: 吸着法を使用して少なくとも一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を精製する方法 (川崎製鉄・大阪酸素)
60-78638: N_2 吸着剤及びそれによる O_2 , N_2 分離法 (三菱重工業)
60-78639: 水銀分離吸着剤 (日本石油化学)
60-81006: 酸素ガスの選択的濃縮法 (萩原善次)
60-81014: 結晶群アルミノシリケートゼオライト (千代田化工建設)
60-82135: N_2 吸着剤及びそれによる O_2 , N_2 分離法 (三菱重工業)
60-82964: 油状物質中の金属の定量分析用助剤 (触媒化成工業)
60-82965: 油状物質中の金属の定量分析用助剤 (触媒化成工業)
60-84112: 吸着方法 (鈴木 睦)
60-84129: SF_6 ガス封入電機器のガス吸着装置 (三菱電機)
60-86010: 窒素の濃縮方法 (竹林忠夫)
60-86011: 結晶金属アルミノリン酸塩 (ユニオン・カーバイド)
60-86194: コークス炉ガスの精製装置 (日本酸素)
60-87234: ゼオライトモレキュラーシーブへの選択吸着による多価アルコール (ユニオン・カーバイド)
60-87825: ガス製造装置 (三菱重工業)
60-87826: ガス製造装置 (三菱重工業)
60-87827: ガス製造装置 (三菱重工業)
60-87828: ガス製造装置 (三菱重工業)
60-87852: 吸着剤及びその製造方法 (村上益三)
60-88098: 粒状洗剤組成物 (ライオン)
60-88100: 粒状洗剤組成物 (ライオン)
60-500700: 家禽栄養におけるゼオライト (エルシ・コーポレーション)
60-92247: トルイジンの異性体を分離する方法 (ユーオーピー)
60-94107: 連続吸着方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
60-96507: 吸着法による酸素ガスの選択的濃縮法 (萩原善次)
60-96508: 吸着法による酸素ガスを濃縮する方法 (萩原善次)
60-96509: O_2 製造装置の回収率向上方法 (三菱重工業)
60-96510: 酸素に富んだ生成物の製造法 (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ)
60-96698: 粒状洗剤組成物の製造方法 (ライオン)

- 60-96699: 粒状洗剤組成物の製造方法(ライオン)
- 60-97019: ガスの分離と合成の方法及びその装置
(ボウイ ゴードン キーファー)
- 60-106505: ジアルキルカーボネート溶液の濃縮法
(インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー)
- 60-106530: 選択的酸素吸着剤(日立化学工業)
- 60-108316: 多孔性珪質結晶物質のデアグロメレーション(モービル・オイル)
- 60-108317: ZSM-5 タイプゼオライトの製造方法
(ローヌープーラン・スペシアリトゥ・シミクンシエテ・アノニム)
- 60-108357: ゼオライトAの製造方法および得られた生成物(ソシエテ・アンテルナショナル・ド・ピュブリシテ・エ・ダジャンス・コメルシャル)
- 60-110317: 圧力差吸着式ガス分離方法及び装置
(日立製作所)
- 60-110800: 清浄剤(エンクラービジネス)
- 60-112612: 白金族金属成分包含結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造法(東レ)
- 60-500915: 粒状の流動性洗剤成分およびその製造法(ヘンケル・コマンディートゲゼルシャフト・アウフ・アクチュン)
- 60-98911: 人工培土(神戸製鋼所)
- 60-100504: 抗菌性組成物およびその製造方法(萩原善次)
- 60-101200: 水性, ビルダー入り液体洗剤組成物
(ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ)
- 60-103002: 吸着法を使用して一酸化炭素, 二酸化炭素, 水素及び窒素ガスを含む混合ガス中の一酸化炭素及び水素を精製する方法(川崎製鉄・川鉄化学・大阪酸素)
- 60-104199: 洗剤粉末及びその製造方法(ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシャープ)
- 60-500859: オフレタイト構造を有する, 改良された結晶質アルミノケイ酸塩またはゼオライト(サントル・ナショナル・ド・ライフイク)
- 60-118206: 改良された吸着分離サイクル(ユニオン・カーバイド)
- 60-118214: ガス精製用低温吸着塔(東芝)
- 60-118624: 結晶サイズのそろった高シリカモルデナイトの製造法(工業技術院長)
- 60-118625: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法(東亜燃料工業)
- 60-118626: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法(東亜燃料工業)
- 60-119462: 吸着濃縮法による微量成分分析方法及びその装置(食品薬品安全センター)
- 60-122025: 吸着式ガス分離装置の運転方法(日本鋼管)
- 60-78643: クラッキング触媒およびそれらの製法(エンゲルード・コーポレーション)
- 60-86011: 結晶金属アルミノリン酸塩(ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 60-86020: 炭化水素の製造方法(新燃料油開発技術研究組合)
- 60-88090: オレフィン質化合物の高粘度潤滑油への転化方法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-94141: 炭化水素転化触媒の調製法(重質油対策技術研究組合)
- 60-94921: 芳香族含有炭化水素装入原料のアルキル化方法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-94922: 炭化水素の製造方法(工業技術院長)
- 60-94926: ジメチルナフタレン類の異性化方法(三菱化成)
- 60-97051: 炭化水素油の水素化分解及び水素化脱ロウ方法及び触媒(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-97923: メチルナフタレンを含むジメチルナフタレン類の接触異性化法(三菱化成)
- 60-100528: 炭化水素を製造する方法(新燃料油開発技術研究組合)
- 60-102938: 重質炭化水素油の水素化精製用触媒(新燃料油開発技術研究組合)
- 60-103020: 結晶性アルミノホスホシリケートおよ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)
- 有機結晶化剤として第4級アルキルアンモニウム塩, あるいは環式アミンを使用した出発原料混合物を水熱処理して得られる結晶性アルミノホスホシリケートを触媒とし, メタノールから低級オレフィンを製造する方法。
- 60-105636: モリブデン化合物を含む結晶アルミノシリケートゼオライトベース触媒による炭化水素転化の改良方法(スタンダード・オイル・コーポレーション)
- 60-108317: ZSM-5 タイプゼオライトの製造方法(ローヌープーラン)

60-109529: シリカ結合ゼオライト触媒を使用する
パラ選択性芳香族炭化水素の転化方法 (モービル
・オイル・コーポレーション)

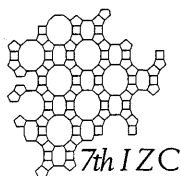
60-110339: 珪酸塩含有触媒およびそれを用いた
リホーミング方法 (スタンダード・オイル・コー
ポレーション)

60-112612: 白金成分包含結晶性アルミノシリケ

ートゼオライトの製造法 (東レ)

60-114344: 増大した触媒活性を有するゼオライト
触媒及びその製造及び使用 (モービル・オイル・
コーポレーション)

60-118626: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (東
亜燃料)



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)

京王プラザホテル(東京都新宿区西新宿2-2-1)

本年6月に2nd Circularが発行されました。

Submitted Paper (一般講演)の申込みは10月15
日にて締切となりました。Poster Paper (ポスター
セッション)の申込みは1986年2月28日(金)で
す。申込方法については2nd Circularを御参照下
さい。なお、2nd Circularを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
(03-821-2111 内線7256)

第7回国際ゼオライト会議の概要

(詳細は2nd Circularを御参照下さい)

プログラム

総合講演: 2件

招待講演: 3会場で9件

一般講演: 3会場で約95件を予定

ポスターセッション: 約80-120件を予定

プログラムの詳細は3rd Circular (1986年5月
発行予定)に掲載されます。

プロシーディング

同伴者を除く参加登録者に会場にて配布

関連行事

ウェルカムパーティー: 8月17日(日)[無料]

エクスカーション: 8月20日(水) 箱根

[一般, 同伴者無料]

バンケット: 8月21日(木) 参加費 10,000円

ポストコンgressフィールドトリップ: 8月23日

(土) - 25日(月) 東北地方 飯坂, 仙台泊

ポストコンgressキャタリシスシンポジウム:

8月25日(月), 26日(火) 京都ホテル

レディーズプログラム: 会期中6件を計画

参加登録

予備登録締切 1986年6月30日

登録費	国際ゼオライト 会議	キャタリシス シンポジウム
-----	---------------	------------------

一 般 40,000円(50,000円)10,000円(12,000円)

同伴者 5,000円(6,000円) 4,000円(5,000円)

学 生 10,000円(12,000円) 5,000円(6,000円)

バンケット 10,000円

()内は1986年7月1日以降

フィールドトリップ(定員40名) 28,000円)

(但し, 飯坂泊シングル希望者は 30,000円)

国際ゼオライト会議, キャタリシスシンポジウムの登録は, 2nd Circularに同封されているグリーン
の用紙にて, また, フィールドトリップ, ホテル,
レディーズプログラム, キャタリシスシンポジウム
関連のツアーの申込は, 同じくピンクの用紙にて,
1986年6月30日までにお申し込み下さい。

お知らせ

第1回ゼオライト研究発表会

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, 日本油化学
協会

日 時 11月25日(月), 26日(火)9時から

会 場 上智大学図書館9階 L-921, 8階 L-812
(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)発表時間 一般講演20分(発表15分, 討論5分)
総合講演30分(発表25分, 討論5分)
特別講演50分(発表45分, 討論5分)

第1日(11月25日)

A会場(L-921) — (9時から) —

- A1. Ga/HZSM-5触媒によるブタンの芳香族化(東工大理)○佐々木敏郎・難波征太郎・八嶋建明
- A2. ZSM-5ゼオライト触媒によるヘキサンの転化反応(東工大工)○仙洞田洋子・小野嘉夫
- A3. 金属担持ゼオライト触媒による低級パラフィンの芳香族炭化水素への転化(京大工)乾 智行・○牧野義典・岡住文郎
- A4. ジルコニウム・モンモリロナイトの触媒特性(早大理工)菊池英一・松田 剛・○石川幸夫・小山 彰・森田義郎
- A5. Ca含有ゼオライトの合成とメタノール転化反応(丸善石化)○岡戸秀夫・庄司 宏,(宇部興産)橋本和生,(出光石化)川村吉成,(日石化学)山崎康義,(化技研)高谷晴生
- A6. アルカリ土類金属含有ZSM-11型ゼオライト触媒によるメタノールからの低級オレフィン合成(C₁研究組合, 出光石化)○川村吉成・河野伸一,(C₁研究組合, 丸善石化)岡戸秀夫,(C₁研究組合, 日本石化)山崎康義,(化技研)高谷晴夫
- A7総. 複合触媒による合成ガスから炭化水素合成における拡散過程の影響(東大工)○藤元薫・斉間 等・富永博夫
- A8総. ゼオライト担持Ru-Pt触媒による合成ガ

スからのイソパラフィン合成(東大工)○
辰巳 敬・薛 用健・富永博夫

— (13時から) —

特別講演 形状選択性高シリカゼオライト触媒の進展(京大工)乾 智行

- A9. Rh-Yゼオライト上に吸着した一酸化炭素の昇温脱離法による研究(北見工大)○高橋信夫・見陣章彦・宮内 認・佐藤 明
- A10総. 特異な酸特性を有するFe担持ゼオライト(出光興産)○日高節夫・飯野 明・石川典央・仁田健次
- A11. 超安定化ゼオライトYの諸物性(東洋曹達)○福島利久・上山克己・井川一成
- A12総. CVD法による新機能ゼオライトの合成(名大工)○丹羽 幹・服部 忠・村上雄一
- A13総. 銅イオン交換ゼオライト上でのNOの接触分解(長崎大工)○岩本正和・古川博志・鹿川修一
- A14. ZSM-5型構造を有するゼオライトの担体としての触媒作用(神戸大工)○三宅明子・太田茂樹・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- A15総. ゼオライト担持高分散酸化物触媒の調製と酸化活性(東大生研)○鈴木 實・(故)高橋 浩・斎藤泰和

B会場(L-812) — (9時から) —

- B1総. 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(東大生研)○戴豊源・鈴木 實・(故)高橋 浩・斎藤泰和
- B2総. ゼオライト合成におけるカチオンの挙動(千代田化工)○中田真一・浅岡佐知夫・近藤忠美
- B3. A型ゼオライト球状微細粒子の合成条件と2~3の性質(日本化学工業)○木ノ瀬 豊・佐藤源一・柏瀬弘之
- B4. Chabazite型シリコアルミノホスフェートの合成と結晶構造解析(三菱化成総研)○釣田 寧・大竹正之・小野田 武,(慶大理工)伊藤正時・下山祐実子・斉藤嘉彦

- B5. フェリエライトにおけるアルミノケイ酸塩とフェロケイ酸塩間の固溶体の合成と性質 (阪大産研) ○板垣峰広・上田 智・小泉光恵
- B6総. バインダレス型ペンタシルゼオライトの合成 (東亜燃料工業) ○前島次男・多賀谷宣秋・橋本孝雄・桜田 智
- B7総. 環式アミンを用いたゼオライト合成 (化技研) ○鈴木邦夫・新 重光, (C₁化学技術研究組合, 宇部興産) 野口和身・藤本幹夫, (C₁化学技術研究組合, 日石化学) 渡辺日出夫・宮本 勉

— (14時から) —

- B8総. 燃焼石炭灰のゼオライト化と利用法 (九工大工) ○加藤安彦・柿本幸司・泊 正雄
- B9. シラスから抽出した水ガラスを原料とするA型ゼオライトの合成 (九工試) ○吉田章・井上耕三
- B10. 膠質土の水熱処理による ZSM-5 の合成 (宇部宮大工) 高寄裕圭・石沢 昇・○渋谷剛美
- B11総. mordenite 系凝灰岩のガス分離特性 (東北工試) ○鳥居一雄
- B12総. 天然ゼオライトの組織と結晶構造 (東北大理) ○秋月瑞彦
- B13. 天然産 Laumontite および Yugawaralite の陽イオン置換による諸性質の変化 (早大理工) ○山崎淳司・近藤 学・大塚良平, (岡山理大蒜山研) 西戸裕嗣
- B14. 男鹿半島でみられる天然ゼオライトの産状3例 (秋田大鉱山) ○本多朔郎

第2日 (11月26日)

A会場 (L-921) — (9時から) —

- A16. Y型ゼオライト系触媒によるアダマンタン合成 (出光興産) ○本名幸作・杉本道雄
- A17. クロロトルエンの気相異性化に対するCF₃Cl処理H-Mordeniteの触媒活性 (茨城大工) 常法寺博文・○岡崎 進
- A18. ゼオライト触媒による芳香族炭化水素の気相塩素化反応 (東洋曹達) ○中野雅雄・関沢和彦・弘中敏夫・堤 幸弘
- A19. ゼオライト触媒によるオレフィンの直接水和 (早大理工) 菊地英一・○下村 啓・河

原清隆・森田義郎

- A20総. ゼオライト触媒の水素化能 (化技研) ○佐野庸治・萩原弘之・岡部清美・高谷晴夫, (C₁化学技術研究組合, 丸善石化) 岡戸秀夫・松崎健二
- A21. ゼオライト触媒による液固系脱t-ブチル化反応 (鹿児島大工) ○高橋武更・赤城小百合
- A22総. ゼオライト触媒によるエポキシドの開環反応 (名大工) ○尾中 篤・河井基益・泉有亮
- A23. 新規ゼオライトTPZ-3の合成とそのキレン異性化活性 (帝人油化) ○隅谷浩二・生天目昭夫・堺 篤二

— (13時から) —

特別講演 固体高分解能NMRによるゼオライトのキャラクタリゼーション (千代田化工) ○浅岡佐知夫・中田真一

- A24. SiCl₄によるZSM-5の脱アルミニウム (出光興産) ○涌嶋恭司・野口博司・高津幸三・杉本道雄
- A25総. 天然ゼオライトの改質及び利用 (群馬大工) 後藤義昭
- A26総. ゼオライトフレームワーク中におけるSi, Al分布の理論的研究 (群馬大工) 佐藤満夫
- A27. マイコンによるゼオライト三次元フレームワークのステレオ表示について (群馬大工) 佐藤満夫・○山口慶和
- A28. X線粉末法によるゼオライト構造中の陽イオンサイトの決定と問題点 (群馬大工) 佐藤満夫・○黒沢 聡
- A29総. 電子顕微鏡を用いたゼオライト微細構造の研究 (東北大理) ○寺崎 治・渡辺伝次郎 (Univ. of Cambridge) J.M. Thomas・G.R. Millward

B会場 (L-812) — (9時から) —

- B15. 高シリカゼオライトのイオン交換特性 (東大理工) ○高原俊也・難波征太郎・八嶋建明
- B16. 界面活性剤共存下でのゼオライトのカルシウムイオン交換挙動 (ライオン) ○向山恒治・西尾 宏・奥村 統
- B17総. イオン交換は可逆か? (豊橋技科大) 高石

- 哲男, (都立大理) ○遠藤 章, (東洋曹達) 板橋慶治
- B18総. XおよびY型ゼオライトへのメチルアミン類の吸着 (岡山理大理) ○森重国光・橋高茂治
- B19. ゼオライト上に吸着したニトロキシドラジカルのESRスペクトル (長崎大工) ○岩本正和・末富丞治・鹿川修一
- B20. Co, Ca-A ゼオライトの不可逆反応と安定性 (豊橋技科大) 高石哲男・○大串達夫・梅野 繁
- B21. モレキュラーシーブ吸着水の脱着時の水素同位体効果 (近畿大原子力研) ○河合 廣・森嶋彌重・古賀妙子・丹羽健夫
- B22. ゼオライトの物性とPSAによる空気分離の性能 (京大工) 奥川良隆・○柴田利喜・宮本 明・乾 智行
— (14時から) —
- B23総. 板谷産ゼオライトの吸着特性とその利用 (山形大工) ○高坂彬夫・松田良弘
- B24. ハイシリカモルデナイトの構造と吸着特性 (東洋曹達) ○板橋慶治・岡田忠司・井川一成
- B25. FR法によるゼオライト細孔中のKrとXeの拡散挙動 (埼玉大教育) ○吉田俊久, (出光興産) 赤井芳夫
- B26総. 周波数応答法によるゼオライト細孔中のガスの拡散定数 (富山大理) ○安田祐介・山田泰生・松浦郁也
- B27総. ゼオライトの外部表面積の測定 (宇都宮大教育) 鈴木 勲
- B28総. ゼオライト骨格中のAl分布の決定法 (豊橋技科大) 高石哲男

参加登録費 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 (いずれも予稿集代を含む。当日申し受けます)

懇親会 11月25日(月)講演終了後上智大学内で。会費 3,000 円

問い合わせ先 〒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) または, 〒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)

「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.2 No.4 昭和60年11月5日発行

発行 ゼオライト研究会

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