

# ゼオライト

Vol.4 No.1  
1987

---

## 目 次

---

- 新春を迎えて……………小泉光恵… 1
- 解説 島根県隠岐郡西ノ島町国賀産  
沸石類の化学組成……………加藤 昭… 2
- 解説 鉄を含有したゼオライトの  
触媒作用……………日高節夫, 仁田健次… 7
- 昭和62年度理事会および総会……………15
- 第2回ゼオライト研究発表会報告…乾 智行…17

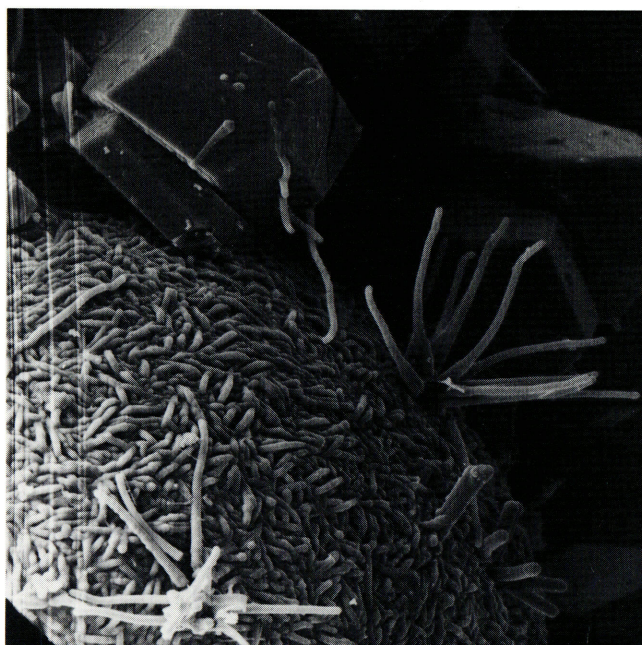
---

文献紹介(18) 最近の特許から(19)  
お知らせ(6,14,24)

---

ゼオライト研究会





Sarroniteの球状結晶とひげ結晶(×160)



ひげ結晶部拡大図(×470)

Schelkopf, Eifel(西ドイツ)産

(提供: Namur大学 Z. Gabelica)

## 新春を迎えて

会長 小 泉 光 恵

新年お目出度うございます。会員の皆様の御健勝と法人会員各位の益々の御隆盛をお祈り致します。

さて本会が設立されたのは昭和59年1月11日のことですから、この新春で満3才ということになります。その間会員各位の御支援のもと、各種の事業を行なってまいりましたが、何と申しまして最大イベントは昨夏東京で開催されました第7回国際ゼオライト会議(IZC 7)およびその前後の関連行事でありました。3年間にわたる諸準備が実ってこの行事が無事成功裡に終りましたことは会員諸氏の御記憶になお新しいことであり、またその詳細は本会ニュース3巻4号“第7回国際ゼオライト会議特集号”(昭和61年12月発行)に記述されているとおりであります。ここに改めて会員各位の御協力、とくに法人会員各社の御理解と財政的御支援に深く感謝の意を表したいと思います。

この会期中に行なわれた国際ゼオライト協会(IZA)総会において、水沢化学工業KK 中沢忠久氏がCouncil memberに選出され、すでにそのポストに居られる富永博夫副会長とともに、史上はじめて日本から2名が協会役員に名を連ねることになりましたことは、国際協力機構と本会との交流がより一層密になったという意味において同慶の至りに存じております。

去る1月26日開催のゼオライト研究会総会では昭和61年度事業報告および決算を御承認頂くとともに、新年度の事業計画および予算を御審議願いました。在来通り研究発表会(東京)、講演会(中京地区)の主

催、討論会の共催、ニュースレターの年4回の発行などが決定されましたが、新しい事業計画が2つ打ち出されました。

その一つはIZAやゼオライト関連国際会議との交流をより密にしようということで、これにはIZC 7の剰余金に、本会から150万円を移算し、特別会計として国際交流基金を設け、これを活動の糧としようというものです。

もう一つは、本研究会設立の目的の一つであったIZC 7の準備の支援が完了した現時点において是非とも行なわなければならない本研究会の今後のあるべき姿の検討—研究会存続の可否、存続するとした時の会の性格・活動など—を行なう将来構想委員会を設置したことです。この委員会は会長により指名された会員諸氏で構成され、すでに小野嘉夫氏(東工大・工)を委員長として活動を開始して頂くことになりました。ことの性格上委員はわが国のゼオライト科学技術の次代を背負う方々ばかりで、いづれ答申が出てきましたら、会員各位の意向もお伺いして本会の方向を策定したいと考えておりますので、よろしくお願い致します。

最後に私はIZC 7無事終了を機会に会長を退きたいとかねがね考えてきました。昨年末このことを副会長に申し出ましたがなかなかお許しが得られずとうとう次の機会まで連投することになってしまいました。在任する限りはその職を全うすべきと心得ますのでひきつづき御支援と御指導を賜わりたく重ねてお願い申上げる次第であります。

## 《解 説》

島根県隠岐郡西ノ島町国賀産沸石類  
の化学組成

国立科学博物館地学研究部 加 藤 昭

## 要 旨

国賀付近の海岸に露出する粗面玄武岩の晶洞中に見られる沸石の組合せ中、独立に存在する二つの組合せ、コウルス沸石(早期)+レビ沸石(晩期)およびトムソン沸石(早期)+菱沸石(晩期)について化学組成変化を検討した。前者では  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比は 0.62 と 0.62 で一定、しかし  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na}_2 + \text{K}_2)$  比は 0.82 から 0.53 と減少する。後者では  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比は 0.55 から 0.65 と、 $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na}_2 + \text{K}_2)$  比は 0.46 から 0.52 と多少増大し、同一岩体中でも晶洞中の沸石の組成変化の傾向は単一的でないこともあることが実証された。また菱沸石における  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比の増大と  $c_0$  の減少の直線的相関性を参考にして、トムソン沸石においても、同様の傾向を示す事実のあることを紹介した。

## 1. 序

島根県隠岐郡西ノ島町国賀海岸に露出する粗面玄武岩の晶洞中には各種の沸石が見られ、それらのうちコウルス沸石<sup>1)</sup>、レビ沸石および菱沸石<sup>2)</sup>については、すでに記載されており、またトムソン沸石・灰十字沸石の存在<sup>3)</sup>も知られている。これらのうち多くの晶洞中の組合せでもっとも多いのは、コウルス沸石+レビ沸石およびトムソン沸石+菱沸石の組合せであるが<sup>2)</sup>、これらはそれぞれ同種のものが隣接し合い、中間には沸石としては菱沸石のみ、あるいはレビ沸石のみを含む晶洞が存在している。

これらの組合せを作る四種の沸石中、晶洞内で晩期生成のレビ沸石および菱沸石については化学分析値が得られている<sup>2)</sup>が、今回はコウルス沸石およびトムソン沸石について化学分析を行ない、化学組成の変化を比較した。その結果同一岩体内にも拘わらず、変化の方向にかなりはっきりした差が認められたのでここに報告する。

なおこれらのうち菱沸石については、 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比と  $c_0$  の変化の間に直線的相関関係の存在が

知られている<sup>3)</sup>。これを参考にしてトムソン沸石について  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比と  $c_0$  の間について変化の様子を検討した所、同様の傾向の成立の可能性が認められたので、これについても紹介する。

検討に用いた試料はすべて国立科学博物館地学研究部千葉とき子・松原聰両博士の採集になるものである。また松原博士には、コウルス沸石およびトムソン沸石の化学分析をしていただいた。ここに明記して深甚なる謝意を表する次第である。

2. 検討の対象となったコウルス沸石・レビ沸石・トムソン沸石および菱沸石に関する問題点  
1) コウルス沸石

コウルス沸石は 1975 年にはじめて記載された沸石<sup>4)</sup>で、国賀は現在の所わが国唯一の産地である。理想化学組成式は原記載では  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10}] \cdot 5 \sim 6 \text{H}_2\text{O}$  と与えられた<sup>4)</sup>が、その中に示された七箇所からの七試料のいずれもが  $\text{Na}_2\text{O}$  0.53~1.12% (重量) を含んでいた。1984 年になり、北 Ireland から報告された<sup>5)</sup>が、格子定数(斜方晶系単純格子:  $a_0 = 23.17$ ,  $b_0 = 30.58$ ,  $c_0 = 24.92 \text{ \AA}$  で<sup>5)</sup>、各軸共原産地のものの値(斜方晶系:  $a_0 = 11.27$ ,  $b_0 = 15.25$ ,  $c_0 = 12.61 \text{ \AA}$ <sup>4)</sup>)のほぼ二倍になっており、これらの数値と比重から導びかれた理想化学組成式は  $\text{NaCa}_7[\text{Al}_{15}\text{Si}_{25}\text{O}_{80}] \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$  である。結晶構造の決定が行なわれていないため、いずれの式が正しいか、あるいは第三の式が必要かは明らかでない。なお  $\text{H}_2\text{O}$  の量の大幅な差は後者において電子線マイクロアナライザーによる化学分析の総和と 100% との差を  $\text{H}_2\text{O}$  としたことによるもので、本質的なものは考えられないとされている<sup>5)</sup>。しかし両者の間には、X 線粉末回折像の上で微妙な差があるので、完全に同一相と見なしうるかどうか、今少しくわしい検討が必要である。

## 2) レビ沸石

化学組成上・結晶学的性質上の問題はないが、菱

沸石との組成上の重複、即ち同質異像関係の成立の可否については明らかでないが、最近理想化学組成式として、菱沸石の  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  に対して  $\text{NaCa}_{2.5}[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  が与えられている<sup>6)</sup>。

### 3) トムソン沸石

トムソン沸石は fibrous zeolite の一員で、*c* 軸方向に伸びた鎖状構造を持つ単位つながりから成るが、同類の曹達沸石などとは異なった Al-Si 配列を持っている。問題点としては、一時空間群に関する議論があり、Pnn2 か Pnna かで問題となったが、現在は Pnna を軸転換した Pcnm が採用されている<sup>6)</sup>。また framework 中の (Al, Si)<sub>10</sub>O<sub>20</sub> における Al と Si との ordering の度合いは完全に近く<sup>7)</sup>、これも曹達沸石 ( $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) との構造上の差の一原因で、その二倍の *c*<sub>0</sub> を持っている。Disordered thomsonite がもし存在すれば、これが一倍になることになるが、トムソン沸石本来のものと連続した結晶学的・化学的性質をもったもので、このような性質を備えている相は単独には知られていない。しかし、いわゆる botryoidal thomsonite において、X線粉末回折線中(212), (221), (122)の配当される  $\text{Cu } 2\theta = 20.4^\circ$  付近のものの強度が、通常のものとは比べて著しく低下するが、この線の強度は本質的には(221)の反射によっているので、これを以て Al-Si の disorder の度合いの上昇の確証と見なしようという解釈もある<sup>8)</sup>。なお今回検討した国賀産のものも botryoidal thomsonite に属し、同様の強度比低下があるが、 $\text{Cu } 2\theta = 16.5^\circ$  付近の(112), (211)および(121)の指数の配当される線も著しい低下を示し、 $I/I_0 = 2$  程度となっており、たとえば愛知県新城市八井産の柱状結晶をなすものについて得られた  $I/I_0 = 10$ <sup>9)</sup> に比べてはるかに小さい。

なおゴンナド沸石を以て、disordered thomsonite の相当物と見なすことも、近似的には可能であるが、格子定数を比較すると両者の間に僅かながら不連続性が認められる。

### 4) 菱沸石

菱沸石については、形態(三方晶系を示す)と、双晶の方位を含む光学性(一般に三斜晶系を示す)との不一致の原因の追究は古くから行なわれて来たが、現在では Al-Si の ordering と、これに伴って起る陽イオンの変位が低対称化に加担する要素であるとされている<sup>10)</sup>。しかしわが国の菱沸石について筆者

が行なった X線粉末回折計による実験程度の精度では、すべて三方晶系として取扱いうるものばかりであった。これは扱った試料が火山岩・火砕岩中のものに限られたことによるものかもしれないが、ここではすべて三方晶系に属するものとして扱うこととする。

### 3. 国賀産沸石の化学分析値とその特徴

表 1 に(1)コウルス沸石、(2)レビ沸石、(3)トムソン沸石および(4)菱沸石の化学分析値を示す。(1)および(3)は Link 社製エネルギー分散型 X線スペクトロメーターを用いて得られたもの、(2)および(4)は既に発表<sup>2)</sup>された湿式分析による値を引用した。

コウルス沸石は Ireland, Ballyclare 産のもの<sup>8)</sup>に近似する。ただし  $\text{H}_2\text{O}$  の量についての精度は保証し難い。

レビ沸石は  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比が小さく、理想式の 0.667 に比べ 0.620 である。

トムソン沸石は Wise and Tschernich<sup>8)</sup>によって

表 1 国賀産コウルス沸石・レビ沸石・トムソン沸石・菱沸石の化学分析値(重量%)

	1	2	3	4
$\text{SiO}_2$	41.93	43.88	40.96	45.38
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21.85	22.73	28.96	21.21
CaO	11.06	10.57	12.52	8.91
MgO	0.27			
$\text{Na}_2\text{O}$	0.62	2.01	3.95	1.32
$\text{K}_2\text{O}$	0.01	0.80	0.09	1.45
$\text{H}_2\text{O}^+$		14.87		15.36
$\text{H}_2\text{O}^-$		5.67		6.60
計	75.74	100.53	86.48	100.45*

1. コウルス沸石。残りを  $\text{H}_2\text{O}$  とし、無水部の酸素原子合計数 80 として計算した実験式は  $(\text{Na}_{0.71}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 0.72}(\text{Ca}_{7.00}\text{Mg}_{0.24})_{\Sigma 7.24}[\text{Al}_{15.22}\text{Si}_{24.78}\text{O}_{80}] \cdot 47.82\text{H}_2\text{O}$  である。
2. レビ沸石。文献 2) から引用。無水部の酸素原子合計数 12 として計算した実験式は  $(\text{Na}_{0.33}\text{K}_{0.09})_{\Sigma 0.42}\text{Ca}_{0.96}[\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{3.72}\text{O}_{12}] \cdot 5.80\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  は ± の両方を含む)、36 としたものは  $(\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.26})_{\Sigma 1.25}\text{Ca}_{2.88}[\text{Al}_{6.81}\text{Si}_{11.15}\text{O}_{36}] \cdot 17.40\text{H}_2\text{O}$  である。
3. トムソン沸石。無水部の酸素原子合計数を 20 として  $6\text{H}_2\text{O}$  を加えて計算した実験式は  $(\text{Na}_{1.02}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 1.03}\text{Ca}_{1.78}[\text{Al}_{4.54}\text{Si}_{5.45}\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  である。
4. 菱沸石。\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.22 を含む。文献 2) から引用。無水部の酸素原子合計数 12 として計算した実験式は  $(\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.16})_{\Sigma 0.38}\text{Ca}_{0.82}[\text{Al}_{2.14}\text{Si}_{3.86}\text{O}_{12}] \cdot 6.26\text{H}_2\text{O}$  である。

与えられた組成、とくに  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比と形態の関係で、0.54 以上は botryoidal とされているが、今回のものは 0.55 でこの関係を満足している。

菱沸石は  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比が 0.645 で理想式の 0.667 よりやや小さいが、本邦産菱沸石には 0.61 程度のもの<sup>11)</sup>があり、世界でもっとも小さいのは、Italy, Casal Brunori 産の 0.59<sup>12)</sup>である。後で述べるように、 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比は  $c_0$  から推定することができるが、国賀産菱沸石 ( $a_0 = 13.790$ ,  $c_0 = 15.065 \text{ \AA}$ ) の  $c_0$  はわが国の菱沸石の値としては、多少大き目という所である。

#### 4. 菱沸石における $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ 比と $c_0$ との関係

$\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比の増加と  $c_0$  の減少の間に相関性の存在することは、まず合成物について確認された<sup>18)</sup>

が、投影に用いられた点の数が少なく、議論の対象とするにはやや不十分であった。しかしその後天然物について、ほぼ直線関係の成立することが確かめられた<sup>3)</sup>。これに採用された data のうち最近の発表になるものと今回のものを表 2 に示す。これにもとづいて作成したのが図 1 である。

#### 5. トムソン沸石における $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ 比と $c_0$ との関係

$\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比の増加と  $c_0$  の減少の間の相関性に関する議論はまだ十分に行なわれている訳ではない。これには少なくとも三つの理由があると考えられる。第一は  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比の変化幅が小さいため、もし不均質な試料を扱った時、 $c_0$  の測定された部分に対応する組成がつかみ切れないこと、第二は、

表 2 菱沸石の Si 量, Al 量(基準 O=12),  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比および格子定数

番 号	産 地	Si	Al	$\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	文 献
1	Casal Brunori, Italy	7.05	4.93	0.588	13.773	15.389	12)
2	Acitrezza, Italy	7.40	4.53	0.620	13.863	15.165	12)
3	Vesuvio, Italy	7.60	4.37	0.635	13.849	15.165	14)
4	国賀(島根)	7.77	4.28	0.645	13.790	15.065	2), 本研究
5	Bagnoregio, Italy	8.29	3.66	0.694	13.815	15.021	3)
6	Melfi, Italy	8.39	3.58	0.701	13.804	15.041	3)
7	Stigliano, Italy	8.45	3.58	0.702	13.807	15.008	3)
8	Riano, Italy	8.46	3.49	0.708	13.808	15.033	3)
9	S. Mango sul Calore, Italy	8.78	3.22	0.732	13.788	14.993	3)
10	Fossil Canyon, California	9.51	2.46	0.794	13.705	14.870	15)
11	Grant Co., Oregon	9.65	2.31	0.807	13.721	14.795	16)

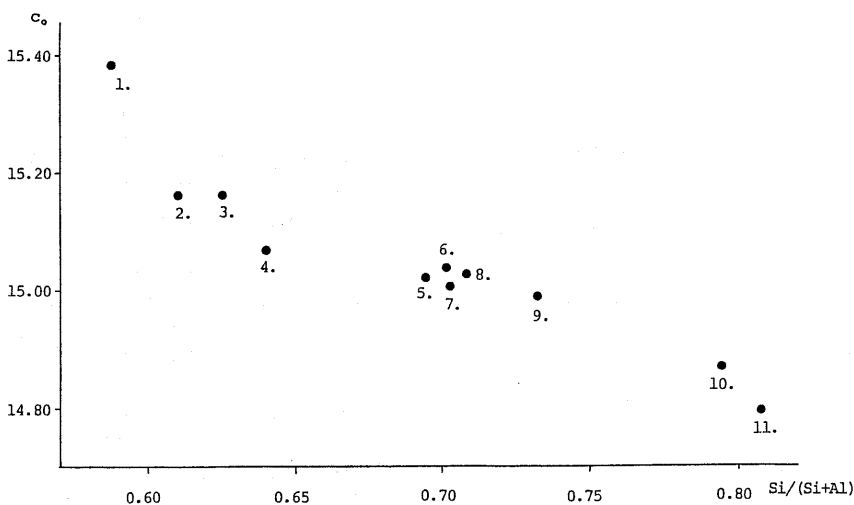


図 1 菱沸石の  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比と  $c_0(\text{\AA})$  の関係

番号は表 2 のものと一致

トムソン沸石のX線粉末回折線は、 $a_0 \approx b_0 \approx c_0$ であるため、重複する指数のつくものも多く、簡単に求められないこと、第三には、前にも述べたように disordered thomsonite の素性が未だによく分っていないことであろうかと思われる。

表3に示したように、公表された data から図2に与えられるような点分布が得られ、幅は菱沸石の時よりはるかに狭いものの明瞭な右下りの直線関係が見られる。しかし菱沸石の場合より点のばらつきは大きい。

## 6. 応 用

菱沸石の場合、図1上の横軸で  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  比にして0.1の差は、縦軸上での差約  $0.14 \text{ \AA}$  に相当する。また、 $c_0 \sim 15 \text{ \AA}$  であるから、 $\text{Si}+\text{Al}$  原子20個中1個のSiがAlで置換されることによって、単位格子の  $c_0$   $1 \text{ \AA}$  当り約  $0.01 \text{ \AA}$  程度の増加があることになる。

$0.14 \text{ \AA}$  の変化が、X線粉末回折図上でどの程度の

影響を与えるかを考えて見ると次のようになる。菱沸石では、 $c_0$  の寸法の見当をつけるのによく用いられる回折線に(0009)がある。これは  $\text{Cu}2\theta = 55^\circ$  付近に単独に、他の指数との重複なしに出現する。そこでこのあたりの角度で換算すると、 $0.14 \text{ \AA}$  すなわち  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  比+0.1の変化は、約  $-0.5^\circ$  の  $2\theta$  の変化して反映されることになる。

トムソン沸石の場合は、菱沸石に比べて  $c_0$  の変化の度合いが小さく、かつ適当な反射がないので、このような方法による  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  比の変化の追究はかなり困難である。

天然の沸石について検討した限り、菱沸石がAlによるSiの置換に関係した格子定数の増加に基づくX線粉末回折図の変化をもっとも著しく示す例であると思われる。苦土沸石(ferrierite)の  $a_0$  の変化もほぼ同程度であるが、この場合は  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  比との間に一定の規則性のある変化が認められないので、同列に論じなかった。

なお、灰十字沸石の場合は、擬正方の斜方格子を

表3 トムソン沸石のSi量, Al量(基準O=20),  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  および格子定数

番 号	産 地	Si	Al	$\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$	$a_0(\text{\AA})$	$b_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	文 献
1	Dumbertonsire, Scotland	4.97	5.03	0.497	13.051	13.092	13.263	17), 18)
2	八名井(愛知)	4.89	5.05	0.492	13.095	13.102	13.240	9)
3	Yellow Lake, Canada	4.97	5.05	0.498	13.06	13.12	13.23	8)
4	Death Valley, California	5.12	4.82	0.515	13.047	13.089	13.218	19)
5	Skookumchuck, Washington	5.23	4.81	0.521	13.09	13.09	13.20	8)
6	国賀(島根)	5.45	4.54	0.546	13.05	13.10	13.18	本研究
7	Goble, Oregon	5.52	4.48	0.552	13.07	13.07	13.14	8)

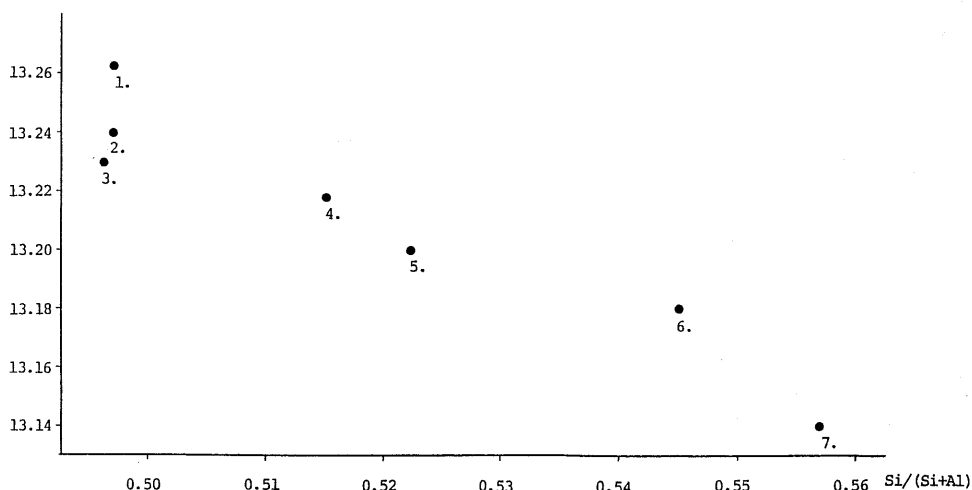


図2 トムソン沸石の  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  比と  $c_0(\text{\AA})$  の関係

番号は表3のものと一致

取ると(本質的には単斜)  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比の減少は  $a_0$  および  $b_0$  によって同程度に分担される<sup>20)</sup>。

菱沸石の場合は、いくつもの好条件が揃ったがために  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$  比の変化をかなり正確かつ敏感に押さえることのできる例であろう。しかしこのことは、たとえば Al による Si の置換を含み得るような合成沸石の系列において、生成物の X 線粉末回折像の間で、とくに著しい X 線粉末回折値の変化が特定の反射について見られるような場合、それに対応する Al-Si 置換の度合いの最大期待値の order を知る目安として利用しうるのではないかと考えている。また、一つの検討試料中に、多少ともこの種の組成変化を持った相が混在している場合、その影響がもし X 線粉末回折像の上に現れるとすれば、真先に特定回折線の断面形態の変化となって表面化する訳で、このような際の組成変化幅の推定などに応用できるのではないかも思っている。

## 文 献

- 1) S. Matsubara, T. Tiba and A. Kato, *Bull. Natn. Sci. Museum, Ser. C*, **4**, 33 (1978)
- 2) T. Tiba and S. Matsubara, *Can. Min.*, **15**, 536 (1977)
- 3) E. Passaglia and G. Vezzalini, *Contr. Miner. Petro.*, **90**, 190 (1985)
- 4) W. S. Wise and R. W. Tschernich, *Am. Min.*, **60**,

- 951 (1975)
- 5) R. Nawaz, *Min. Mag.*, **48**, 565 (1984)
- 6) G. Gottardi and E. Galli, "Natural zeolites", Springer-Verlag, Berlin, p. 192 (1986)
- 7) A. Alberti and G. Gottardi, *N. Jb. Min. Mh.*, 396 (1975)
- 8) W. S. Wise and T. W. Tschernich, *Can. Min.*, **16**, 487 (1978)
- 9) S. Matsubara, A. Kato, T. Tiba and M. Nomura, *Mem. Natn. Sci. Museum*, **12**, 13 (1979)
- 10) F. Mazzi and E. Galli, *N. Jb. Min. Mh.*, 461 (1983)
- 11) 桑野範之, 松枝大治, 地学研究 **35**, 125 (1984)
- 12) E. Passaglia, *Am. Min.*, **55**, 1287 (1970)
- 13) E. Passaglia, "Natural zeolites, occurrence, properties, use", (ed. Sand and Mumpton), Pergamon Press, London, p. 45 (1978)
- 14) M. De Gennaro e E. Franco, *Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Fis. Mat. Nat. Ser. 8*, **60**, 490 (1976)
- 15) A. J. Gude, 3rd and R. A. Sheppard, *Am. Min.*, **51**, 909 (1966)
- 16) R. A. Sheppard and A. J. Gude, 3rd, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 700-D, 176 (1970)
- 17) M. H. Hey, *Min. Mag.*, **23**, 51 (1932)
- 18) R. Nawaz and J. F. Malone, *Min. Mag.*, **44**, 231 (1981)
- 19) A. Alberti, G. Vezzalini and V. Tazzoli, *Zeolites*, **1**, 91 (1981)
- 20) E. Galli and A. G. Roschi Ghittoni, *Am. Min.*, **57**, 1125 (1972)

## お知らせ

### ゼオライトフォーラムのお知らせ

ゼオライト研究会主催「ゼオライトフォーラム」を下記の要領で開催いたします。中京地区では初の行事ですので、会員の皆様には、ぜひ御参加下さいますようお願い申し上げます。

#### 記

期 日：昭和62年5月28日(木) 午後1時から

場 所：財団法人ファインセラミックスセンター (JFCC)

名古屋市熱田区六野2丁目

(東海道本線熱田駅下車すぐ。地下鉄名城線神宮西駅下車東へ徒歩5分)

#### 講演者と講演題名：

村上雄一先生(名大工)

『ゼオライトの酸性と細孔径の制御』

富永博夫先生(東大工)

『合成ガス変換反応におけるゼオライト触媒の応用』

鮎谷清司先生(JFCC)

『自動車用新素材とファインセラミックス』

なお、当日ファインセラミックスセンター所内の見学を行なう予定です。

連絡先：〒464 名古屋市千種区不老町

名古屋大学工学部合成化学科 丹羽 幹

電話 052-781-5111 内線 4608



## 《解 説》

## 鉄を含有したゼオライトの触媒作用

出光興産(株)中央研究所

日高節夫, 仁田健次

## 1. 始めに

ゼオライトはその特異な性質(例えば, 酸性質, 細孔構造)により, 数多くの反応に対し触媒として用いられてきた。さらに, ゼオライトを金属種にて修飾することにより, その触媒作用の改良も多くなされてきた。金属種によるゼオライトの修飾はゼオライトのイオン交換能を利用したもの, 含浸, 浸漬あるいは金属カルボニルの気相担持のようにゼオライトに金属種を担持したもの, およびゼオライト構造中に金属種を含有したものに分けられる。担持あるいは含有される金属種は, パラジウム, 白金等の貴金属や, ニッケル, コバルト, 銅等の遷移金属など多岐にわたっている。これらの金属種の中で鉄も数多く使われている金属種の一つである。ここでは, 鉄を担持あるいは含有したゼオライトの触媒作用について幾つかの例を紹介したい。

## 2. 重質油の改質

1973年のオイルショック以来, 世界各国にて重質油の軽質化が進められ, 特に日本では中東諸国の原油に依存するところが大きく, 非常に大きな課題となった。重質油の改質に関連してゼオライトの有する優れた酸性質に着目した研究が数多く行われている。

## 2.1 重質残渣油の水素化分解

$\text{NH}_4\text{Y}$  ゼオライトを表1に示す条件下で処理後, ろ別, 乾燥すれば, 表2のような種々の金属担持ゼオライトが得られる。これらを用いて硫化水素/水素混合ガス気流中のトルエン不均化活性を調べた結果, 表3に示すように Fe 担持系で優れた成績が得られる<sup>1~3)</sup>。なかでも,  $\text{FeHY}$ および $\text{FeHY-1}$ は高活性を示し, 反応後の炭素質析出量も非常に少ないことがわかる。両触媒はゼオライトを硝酸第二鉄水溶液にて処理して得たもので, 調製の際,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の増加(表2)から示されるように, ゼ

Table 1 Preparation conditions of metal supported zeolites

catalyst	materials		treatment conditions	
	zeolite	solution	temp./K	time/h
NiHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	373	2
CrHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	373	2
CuHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	373	2
CoHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	373	2
ZnHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	373	2
MnHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	373	2
FeHY	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	373	2
FeHY-1	$\text{NH}_4\text{Y}$	0.25 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	323	1
FeHY-2	$\text{NH}_4\text{Y}$	1.00 M $\text{FeSO}_4$	363	2
FeHY-3	$\text{NH}_4\text{Y}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	R. T.	1
Fe/ $\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	R. T.	1
Fe/DAHY	DAHY*	$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	R. T.	—
Cu/DAHY	DAHY	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	R. T.	—

\* HY dealuminated by HCl solution.

Table 2 Physicochemical properties of metal supported zeolites

catalyst	MeO <sub>x</sub> /wt%	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /molar ratio	specific surface area /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	U.D. <sup>a)</sup> /Å
NH <sub>4</sub> Y	tr.	5.4	543	24.57
HY	tr.	5.4	427	24.51
DAHY	tr.	10.4	443	24.40
NiHY	2.9 (NiO)	5.8	462	24.51
CrHY	5.3 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.5	493	n <sup>b)</sup>
CuHY	4.5 (CuO)	5.8	484	n
CoHY	3.6 (CoO)	5.7	469	n
ZnHY	4.0 (ZnO)	5.8	510	n
MnHY	2.9 (MnO <sub>2</sub> )	5.6	493	n
FeHY	16.2 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10.6	477	n
FeHY-1	9.0 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10.6	456	24.40
FeHY-2	11.8 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.3	437	24.51
FeHY-3	10.0 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.9	451	24.51
Cu/DAHY	10.0 (CuO)	10.4	n	24.40
Fe/DAHY	10.0 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10.4	430	24.40
Fe/SiO <sub>2</sub>	9.2 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	—	96	—

a) unit cell dimension

b) not measured

Table 3 Toluene disproportionation over metal supported zeolites

catalyst	Toluene disproportionation <sup>a)</sup>		
	Conv. <sup>b)</sup> /mole%	Sel. <sup>c)</sup> /mole%	Coke formation <sup>d)</sup> /wt%
HY	5.5	100.0	14.6
DAHY	3.8	100.0	n <sup>e)</sup>
NiHY	21.7	62.7	10.7
CrHY	6.8	89.7	13.5
CuHY	8.9	79.8	n
CoHY	10.3	47.6	n
ZnHY	6.8	95.6	n
MnHY	4.9	100.0	n
FeHY	32.4	70.1	1.2
FeHY-1	45.3	92.0	0.5
FeHY-2	18.2	72.5	8.0
FeHY-3	16.9	70.4	9.6
Cu/DAHY	17.2	83.1	6.1
Fe/DAHY	24.2	93.4	2.0

a) presulfiding: H<sub>2</sub>S (0.2 v%)/H<sub>2</sub>, 523K, 3MPa, 16 hreaction: H<sub>2</sub>S (0.2 v%)/H<sub>2</sub>, 623K, 6MPa, LHSV 4.0 h<sup>-1</sup>

b) after 2.5 h on stream

c) selectivity to benzene and xylene

d) on spent catalysts

e) not measured

オライト骨格からの脱アルミニウムが進行している。しかし、同程度の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を有する Fe/DAHY および Cu/DAHY の活性は低く、脱アルミニウムが活性向上に関与しているのではない。また、FeHY-1 と異なった調製法にて同量の鉄を担持した FeHY-2 および FeHY-3 の活性は低く、鉄の担持量が活性を決めているわけでもない。詳細な検討の結果<sup>2~6)</sup>、上記の鉄担持触媒では、極めて高分散した酸化鉄が担持されていることが判明しており、観測された高いトルエン不均化活性は、鉄種の特異な担持状態に起因するものと推定される。

硫化水素存在下で高いトルエン不均化活性および極めて少ない炭素質析出を示した FeHY-1 をアルミナゲルと混練成形した後、その上に酸化ニッケルおよび酸化タングステンをも担持したものを触媒として常圧残渣油の水素化分解を行ったときの反応成績を図 1 に示す<sup>7)</sup>。図には比較のため他のゼオライト、シリカアルミナあるいはボリアルミナを担体とした場合の結果も示している。図から明らかなようにゼオライトを含有する触媒が高い分解活性を示し、なかでも FeHY-1 を用いた触媒が最も高い活性を示す。この結果より、FeHY-1 の硫化水素存在下での優れた酸性質が常圧残渣油の水素化分解でも発揮されることがわかる。図 2 に FeHY-1 および HY

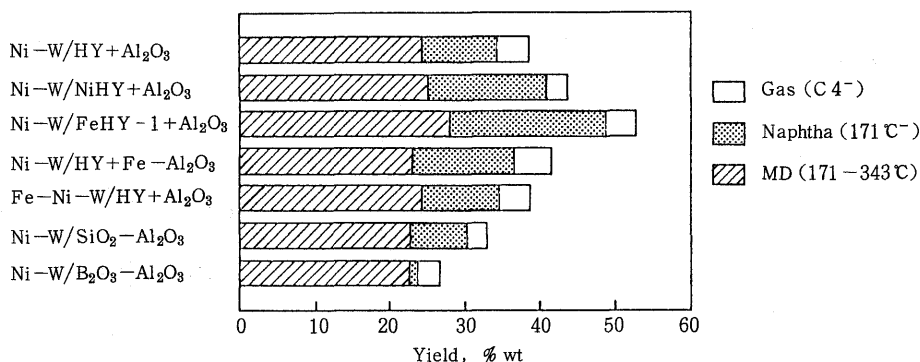


Fig. 1 Hydrocracking of Kuwait atmospheric residue over several catalysts.

conditions; pressure: 100 bar, temperature: 420°C, LHSV: 0.5 h<sup>-1</sup>

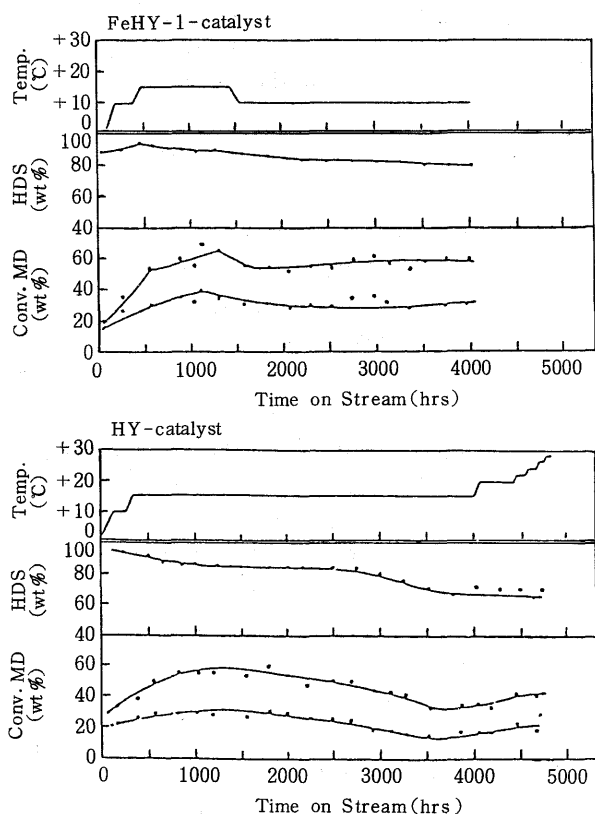


Fig. 2 Hydrocracking of Kuwait atmospheric residue over FeHY-1- and HY-catalysts.

を用いた触媒の長期反応試験結果を示す。FeHY-1系の触媒は高い中間留分収率と脱硫率を長時間にわたり維持しており、また得られた生成物の性状は製品として充分満足のゆくものである。

## 2.2 オイルシェールの脱ろう処理

オイルシェール等の油はパラフィン分を多く含む

ため流動点が高く、輸送する際に加熱を要し多大なエネルギーを必要とする。そのため、流動点を低下させるため脱ろう処理が望まれるが、鉄を含有したゼオライトが脱ろうに有効である<sup>9)</sup>。鉄はゼオライトを合成する際に添加されており、結晶格子のSiの一部を鉄で置換した形の結晶性鉄シリケートとして存在する。これをアルミナゲルと混練し成型後、酸化ニッケルおよび酸化モリブデンを担持した触媒は、アルミナを担体とする触媒に比べ脱ろう活性が高く生成油の流動点が低下する(表4)。鉄シリケートの酸点が大分子のパラフィン分から低分子のパラフィンへの水素化分解に有効に働くためと考えられる。

## 3. NO<sub>x</sub>のアンモニアによる還元除去

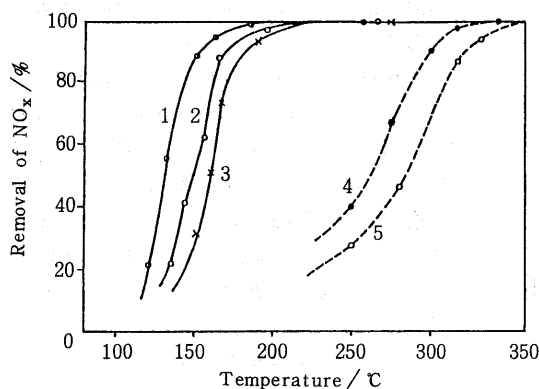
各種化学工場や自動車等から排出されるNO<sub>x</sub>は光化学スモッグの発生原因となるため、その効果的な除去が必要である。種々の除去法のうち、アンモニアを還元剤とするNO<sub>x</sub>の乾式接触還元法は湿式法のような排水の後処理を要せず、しかも排煙中に酸素が1wt%以上存在していてもアンモニアは選択的にNO<sub>x</sub>と反応するため、還元剤のユーティリティの点でも有効な方法とされている。このようなNO<sub>x</sub>除去触媒として、合成ゼオライト(例え

ば13X)あるいは天然ゼオライト(例えばモルデナイト)に浸漬法、イオン交換法により鉄を担持したものも有効である。

合成ゼオライト13Xを臭化第二鉄水溶液に室温にて浸漬処理した触媒は、アルミナを塩化第二鉄水溶液等にて浸漬処理したものに比べ、図3のように

Table 4 Dewaxing activity of Fe supported zeolite

	feed stock	product oil	
		Fe-zeolite catalyst	conventional catalyst
C/wt %	82.9	85.5	85.3
H/wt %	11.6	14.4	14.3
N/wt %	2.01	0.01	0.05
S/wt %	0.74	0.01	0.02
O/wt %	2.80	0.00	0.00
As/ppm	17.4	<0.25	<0.25
Fe/ppm	491	<2	<2
pour point/°C	30.0	-10	25.0

Fig. 3 Removal of  $\text{NO}_x$  over Fe supported zeolites.

conditions; SV:  $10000 \text{ h}^{-1}$ ,  
 feed gas;  $\text{NO}$ : 0.05%,  $\text{NH}_3$ : 0.05%,  
 $\text{CO}_2$ : 13%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 10%,  
 $\text{O}_2$ : 3.6%

- 1:  $\text{FeBr}_3/\text{zeolite}$     4:  $\text{FeSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$   
 2:  $\text{FeCl}_3/\text{zeolite}$     5:  $\text{CuCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$   
 3:  $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

低温高活性である<sup>10)</sup>。また、ゼオライト 5A に塩化第二鉄水溶液より  $\text{Fe}^{3+}$  イオンをイオン交換担持したものは、高活性を長時間維持し<sup>11)</sup>、また同様の方法にて天然ゼオライトに製鉄所の廃液（塩化第二鉄を 10% 含有）からイオン交換担持したのも高活性を示すこと<sup>12)</sup>が報告されている。

#### 4. 合成ガスからのガソリン製造

オイルショック以来、重質油の軽質化が進むと同時に、石油代替エネルギーの開発研究が多方面で盛んに行われてきた。石炭、天然ガス等の炭素資源か

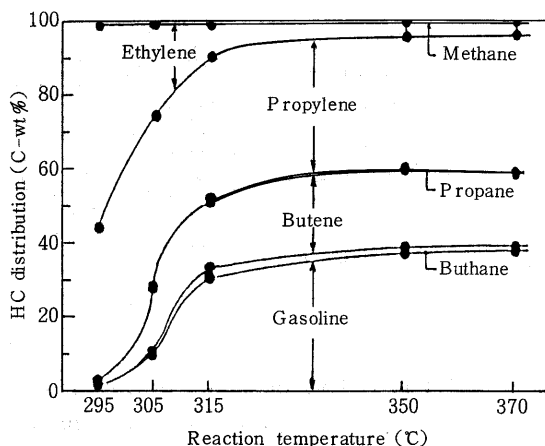


Fig. 4 Effect of temperature on the distribution of hydrocarbons formed from methanol on the improved Fe-silicate catalyst.

feed gas: 20%MeOH-80% $\text{N}_2$ ,  
 SV:  $2000 \text{ h}^{-1}$

ら得られる合成ガスを原料とするガソリン合成もその一つである。それには合成ガスからメタノールを経由し、ガソリンに転化する MTG 法と直接ガソリンを製造する STG 法等がある。

ガソリンの製造法としての F-T 法は、メタンからワックスまでの幅広い炭化水素類が生成するためガソリン得率が充分でない、直鎖炭化水素が多いためオクタン価が低い等の解決すべき問題を残している。この F-T 法による炭化水素合成の改良も含め、ゼオライト触媒の酸性質、形状選択性を利用した合成ガスからの高オクタン価ガソリンの製造研究が近年数多くなされており、鉄を含有したゼオライトも有効な触媒として注目されている。

乾ら<sup>13)</sup>は、各種の合成メタロシリケートのうち Fe-シリケートがメタノールから低級オレフィンへの転化反応および低級オレフィンから高オクタン価ガソリン製造に対し、非常に有効な触媒であることを見出した。出発原料鉄塩として硝酸第二鉄を用いて調製した Fe-シリケートがメタノールからオレフィンへの選択率が高い<sup>14)</sup>。図 4 に示すように、高温域例えば 350°C での反応では  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  オレフィン (61%) とオレフィンの富むガソリン分 (37%) とで 98% を占め、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  パラフィン は 2% にすぎない。また、芳香族炭化水素は全く生成せず、少なくとも 25 時間の使用中、炭素質の生成や劣化の徴候は全く認められていない<sup>15)</sup>。X 線マイクロアナライザーによ



る分析<sup>16)</sup>によれば、この触媒の外表面は酸性の殆どないシリカ層に覆われている。酸性を発現する鉄イオンが触媒内表面に存在し、外表面での非選択的触媒反応が少ないことが、高い分子形状選択性をもたらしていると考えられる。Fe-シリケートは、また低級オレフィンから高オクタン価ガソリンへの転化にも有効である<sup>17)</sup>。図5に示すように、プロピレンの転化反応ではブテンとC<sub>5</sub>~<sub>11</sub>とが計96.4%を占め、ZSM-5や他のメタロシリケートに比べ芳香族炭化水素が特に少ない。以上のように乾らによれば、Fe-シリケートはメタノールからの低級オレフィン生成およびその高オクタン価ガソリンへの転化の双方に有効のようである。

一方、佐野らは<sup>18~20)</sup>鉄とゼオライトを組み合わせた触媒を用いて、合成ガスからのエチレン、プロピレン等の低級オレフィン合成を検討している。鉄源として硫酸第一鉄および硝酸第二鉄を用いて合成した鉄含有ゼオライト(ZSM-5タイプ)触媒では、図6から明らかなように、Fe<sup>2+</sup>化合物により調製したものがFe<sup>3+</sup>化合物より調製したものに比べ、CO転化活性が高い。精密X線回折の結果、Fe<sup>3+</sup>はゼオライト骨格に組み込まれていること、Fe<sup>2+</sup>はゼオライト中に浮遊した形で存在することが示唆されており、ゼオライト中に浮遊した形で存在する鉄が活性を示すものと考えられる。Fe<sup>2+</sup>化合物を用いたゼオライトに、チタン、マンガン、バナジウムを添加したFe-Ti-MnゼオライトおよびFe-Ti-Vゼオライト触媒では、図7に示すようにエチレン、プロピレンの選択率が向上し、添加された遷移金属がゼオライト細孔内の鉄粒子と何らかの作用をしていると考察されている<sup>18,19,21)</sup>。

鉄カルボニル-ゼオライト系触媒による合成ガスからの低級オレフィン合成も検討されている。Mitsudoら<sup>22)</sup>はFe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-CsOH-HYおよびFe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-CsZSM-5触媒がF-T反応に対し高活性であり、その主生成物はプロピレン等の低級オレフィンであると報告し、これはゼオライトケージ内に担持された鉄カルボニルの焼成により生成する $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、ケージ効果により粒子成長を抑制さ

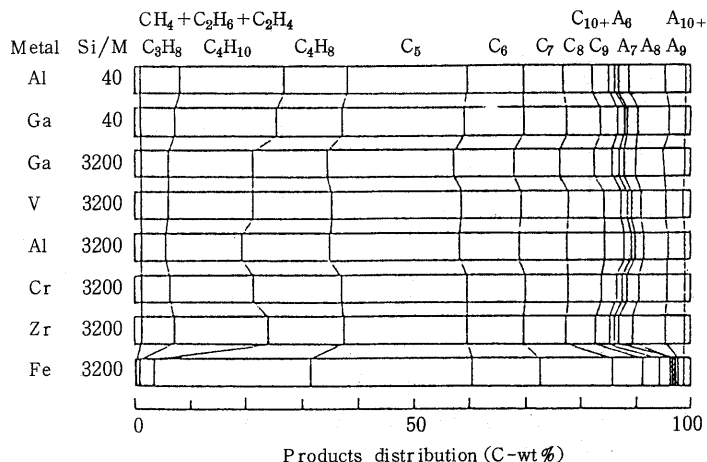


Fig. 5 Product distribution of propylene conversion on various metallosilicates.

feed gas: 17% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-83% N<sub>2</sub>, GHSV: 900 h<sup>-1</sup>, 295 °C

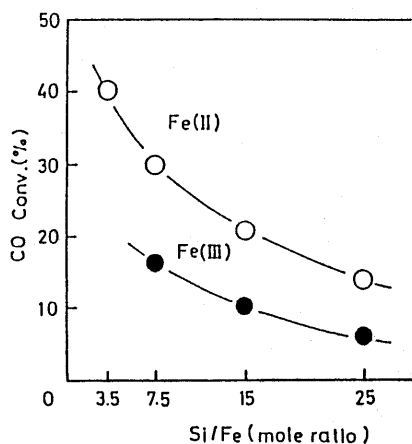


Fig. 6 Conversion of synthesis gas over zeolite-based iron catalysts prepared from Fe(II) and Fe(III) compounds as a source of iron.

conditions; pressure: 10 kg/cm<sup>2</sup>,  
temperature: 420 °C,  
SV: 1000 h<sup>-1</sup>,  
CO/H<sub>2</sub>: 1

れ、F-T反応に有効な粒子径を維持できるためと考察している。

一方、BeinらによればFe(CO)<sub>5</sub>-Y型ゼオライト系では、生成した酸化鉄相が不安定で、F-T反応中にゼオライトの外表面に移動し安定した高活性は得られないのに対して<sup>23)</sup>、Fe(CO)<sub>5</sub>-CsY系とすればセシウムの存在によりFe(CO)<sub>5</sub>は220℃程

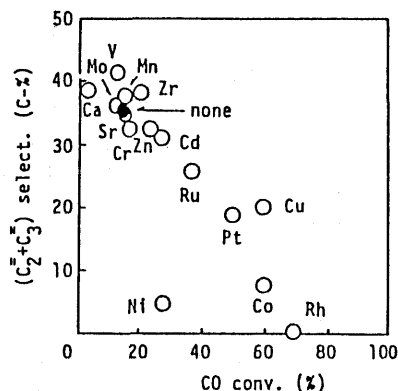


Fig. 7 Conversion of synthesis gas over various Fe-Ti-M-zeolite catalysts.

conditions; pressure: 10 kg/cm<sup>2</sup>,  
temperature: 425°C,  
SV: 1000 h<sup>-1</sup>,  
CO/H<sub>2</sub>: 1  
Si/Fe=15, Si/Ti=15, Si/M=60

度で容易に酸化され微小な酸化鉄を生成する<sup>24)</sup>。さらに、セシウムは Fe と CO の強い結合を導き出すことにも有効であるという<sup>24)</sup>。よって、Mitsudo らの結果もこのようなセシウム担持ゼオライトの特異性によるものかもしれない。

他に、Melson ら<sup>25)</sup> は Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> を ZSM-5, モルデナイト, 13X に担持し F-T 反応を行い、図 8 に示すようにそれぞれ異なった生成物が得られ、ZSM-5 では芳香族が、モルデナイトでは低級オレフィンが、13X では低級パラフィンが主生成物であることを報告している。

以上のように、鉄カルボニルをゼオライトに担持した触媒の F-T 反応成績はかなりまちまちであり、これは触媒調製の難しさ、つまり鉄カルボニルの不安定さによるものと考えられる。

## 5. 最後に

上記の他に鉄含有ゼオライトを用いる触媒反応は数多くある。例えば、ベンゼンの水素化縮合によるシクロヘキシルベンゼンの製造<sup>26)</sup> (安定化 Y 型ゼオライトを約 15% 含んだ市販の FCC 触媒に鉄およびニッケルを担持したものを使用)、トルエンのメチル化によるパラキシレンの製造<sup>27)</sup> (鉄担持 ZSM-5 を使用) 等である。また、結晶鉄アルミノリン酸塩 (FAPO) の合成<sup>28)</sup> 等、新規な鉄含有ゼオライトの研究も盛んなようである。

鉄含有ゼオライトのキャラクタリゼーションにつ

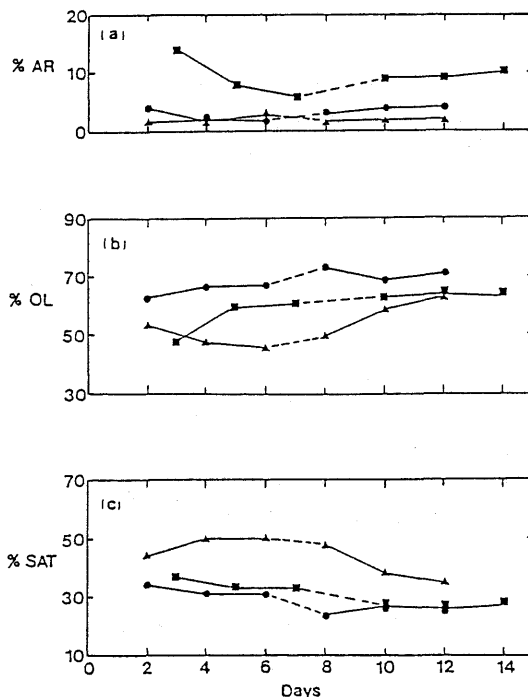


Fig. 8 Conversion of synthesis gas over Fe supported zeolites.

conditions; pressure: 20.7 bar,  
temperature: 300°C,  
GHSV: 1000 h<sup>-1</sup>,  
CO/H<sub>2</sub>: 1

■ ; 15.0% Fe/ZSM-5

● ; 16.4% Fe/Mordenite

▲ ; 15.0% Fe/13X

(a); weight % of aromatics,

(b); weight % of olefins,

(c); weight % of saturates in the oil  
(C<sub>5</sub><sup>+</sup> hydrocarbon) product.

いても、多数の研究がなされている。特に、メスバウアーと ESR が鉄の状態を知るうえで有効な手段と思われる。表 5 に幾つかの文献を上げたので参考にさせていただきたい。

以上、鉄含有ゼオライトについて多少の紹介を行った。不十分な点は勘弁していただきたい。著者自身、鉄含有ゼオライトの研究に携わってきたが、未だに鉄の移りぎな性質にとまどい四苦八苦している。今回は鉄含有ゼオライトについてのみ紹介したが、鉄以外の金属種によるゼオライトの修飾の例も数多く報告されている。今後も種々の金属種によるゼオライトの修飾の研究は、その触媒作用の改良あるいは新規機能の探索を目的として、益々盛んになるこ

Table 5 Characterization methods of Fe supported zeolites

method	references
Mossbauer	23) 24) 29) 30) 31) 32) 33) 34) 35) 36) 37) 38) 39) 40)
ESR	41) 42) 43) 44) 45)
IR	32) 41) 42) 46) 47) 48)
XPS	41) 49) 50)
magnetization	38) 39) 51)
thermal analysis	48) 52)
TPR	41) 42)

とが予想される。

### 引用文献

- 1) 飯野, 日高, 飯田, 本名, 仁田, 日化第 49 春季年会講演予稿集
- 2) 日高, 飯野, 仁田, 前田, 森永, 山添, 触媒, **27**, 6, P133, 1985
- 3) S. Hidaka, A. Iino, K. Nita, Y. Maeda, K. Morinaga and N. Yamazoe, Proceedings of 7th International Zeolite Conference, 329-336, 1986
- 4) 日高, 赤井, 仁田, 日化第 49 春季年会講演予稿集
- 5) 赤井, 石川, 日高, 仁田, 田久, 日化第 49 春季年会講演予稿集
- 6) S. Hidaka, A. Iino, T. Mibuchi, K. Nita and N. Yamazoe, Chem. Lett., 1213-1216, 1986
- 7) S. Hidaka, H. Shimakawa, A. Iino, T. Mibuchi, S. Nakay and K. Nita, Ketjen Catalyst Symposium '86, H-9, 1986
- 8) 仁田, 仲井, 島川, 日高, 実淵, 亀山, 石油学会第 28 回研究発表会予稿集, 29-32, 1986
- 9) 日特開昭 60-255145
- 10) 自特告昭 59-13893
- 11) 日特告昭 54-8351
- 12) 日特開昭 52-47567
- 13) 乾 智行, 有機合成化学誌, **44**, No.1, 60-70, 1986
- 14) T. Inui, O. Yamase, K. Fukuda, A. Itoh, J. Marumoto, N. Morinaga, T. Hagiwara and Y. Takegami, 8th Intern. Congr. Catal., Berlin, 1984, Preprints, p. 569
- 15) T. Inui, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**, 279, 1985
- 16) 長田, 松田, 黒田, 吉川, 山瀬, 乾, 日化第 50 春季年会講演予稿集 I, p. 715
- 17) 乾, 樽本, 岡住, 松田, 第 14 回石油化学討論会予稿集, p. 229, 1984
- 18) 佐野, 高谷, 石油学会誌, **29**, 4, 267-279, 1986
- 19) 佐野, 萩原, 岡部, 細谷, 下村, 高谷, 河村, 松崎, 柳沢, 日本産業技術振興協会技術資料, No. 153, 1-11, 1985
- 20) 日特開昭 59-69421
- 21) 日特開昭 60-65714
- 22) T. Mitsudo, H. Boku, S. Murachi, A. Ishihara and Y. Watanabe, Chem. Lett., 1463-1466, 1985
- 23) Th. Bein, M. Tielen and P. A. Jacobs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 359-398, 1986
- 24) Th. Bein, F. Schmidt, W. Gunsser and G. Schmiester, *Surface Science*, **156**, 57-63, 1985
- 25) G. A. Melson, J. E. Crawford, J. W. Crites, K. J. Mbadcam, J. M. Stencel and V. U. S. Rao, ACS Symp. Ser., No. 218, 397-408, 1983
- 26) 日特開昭 61-186332
- 27) 日特開昭 57-11927
- 28) 日特開昭 61-36110
- 29) W. N. Delgass, R. L. Garteu and M. Boudart, *J. Chem. Phys.*, **50**, No. 11, 4603-4606, 1969
- 30) M. Detrera, A. Gennaro, P. Gherardi, G. Gubitosa and N. Pernicone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**, 709-720
- 31) A. X. Trantwein, E. Bill, R. Bläs, G. Doppler, F. Seel, B. Wolf, R. Klein and U. Gonser, *Surface Science*, **156**, 1985, 140-148
- 32) K. Segawa, Y. Chen, J. E. Kubsh, W. N. Delgass, J. A. Dumesic and W. K. Hall, *J. Catal.*, **76**, 112-132, 1982
- 33) R. L. Garten, W. N. Delgass and M. Bondart, *J. Catal.*, **18**, 90-107, 1970
- 34) Zi. Gao and L. V. C. Rees, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, July, 205-214
- 35) Zi. Gao and L. V. C. Rees, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, July, 215-220
- 36) Zi. Gao and L. V. C. Rees, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, July, 221-225
- 37) T.-A. Lin, L. H. Schwartz and J. B. Butt, *J. Catal.*, **97**, 177-187, 1986
- 38) W. Gunsser, J. A. Adolph and F. Schmidt, *J. Magnet. Magnet. Materials*, 15-18, 1980
- 39) F. Schmidt, W. Gunsser and J. Adolph, *A.C.S. Symp. Ser.*, **Vol. 40**, 291-301, 1977
- 40) D. G. Rancourt, J. M. Daniels, L. A. Nazar and G. A. Ozin, *Hyperfine Interaction*, **15/16**, 1983, 653-656
- 41) J. Novakova, L. Kubelkova, B. Wichterova, T. Juska and Z. Dolejssek, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, January, 17-22
- 42) B. Wichterova, J. Novakova, L. Kubelkova and P. Mikusik, *Zeolites*, 1985, **Vol. 5**, January, 21-25
- 43) B. Wichterova, *Zeolites*, 1981, **Vol. 1**, October, 181-185
- 44) E. G. Derouane, M. Mestdagh and L. Vielvoye, *J. Catal.*, **33**, 169-175, 1974
- 45) B. D. McNicol and G. T. Pott, *J. Catal.*, **25**, 223-229, 1972
- 46) D. B. Tkatchenko and G. Coudurier, *Inorg. Chem.*, **Vol. 18**, No. 3, 1979
- 47) Th. Bein and P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Faraday*

- Trans. I, 1983, **79**, 1819–1831
- 48) Th. Bein and P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**, 1391–1407
- 49) P. Mikusik, T. Juska, J. Novakova, L. Kubelkova and B. Wichterova, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, **77**, 1179–1182
- 50) S. J. Kulkarni, S. Budrinarayan and S. B. Kulkarni, *J. Catal.*, **75**, 423–424, 1982
- 51) Th. Bein, F. Schmidt and P. A. Jacobs, *Zeolites*, 1985, **Vol. 5**, July, 240–244
- 52) S. J. Kulkarni and S. B. Kulkarni, *Thermochimica Acta*, **56**, 1982, 93–107

## お知らせ

### International Symposium in “Innovation in Zeolite Materials Science”

期 間：1987年9月14日－17日

場 所：Nieuwpoort, Belgium

#### Scope of the symposium

This symposium is intended to be the continuation of the series of meetings held in Bremen (1982) and Prague (1984). The success of these conferences and the recent developments in zeolite science triggered the organisation of a new zeolite conference, this time in Belgium.

In recent years the family of zeolitic materials has been growing fast. Not only new aluminosilicate structures are synthesized, but also the chemical composition of the zeolitic framework is broadened behind the classical elements silicon and aluminium. As a consequence of this diversification the use of concepts in zeolite science is nowadays a necessity. One purpose of this symposium will be to raise a critical discussion on the major concepts which are used (and misused) in zeolite science (e.g. acidity, electronegativity, pore size-engineering, metal (ion) support interaction). One session will also be devoted to new concepts, which are used in other fields and are of potential interest to researchers in the zeolite area. The synthesis, characterisation and catalytic testing of the new zeolitic materials will be other important topics of this symposium.

#### Local organizing committee

P. Grobet, Catholic University Leuven  
P. Jacobs, Catholic University Leuven  
J. Martens, Catholic University Leuven  
W. Mortier, Catholic University Leuven  
R. Schoonheydt, Catholic University Leuven  
E. Vansant, University of Antwerp

#### Correspondance

All correspondence concerning the conference should be addressed to:

Prof. R. SCHOONHEYDT  
Catholic University Leuven  
Laboratorium voor Oppervlaktechemie  
Kardinaal Mercierlaan 92  
B-3030 Heverlee (Leuven)  
Belgium  
Telephone: 32/16220931/1592

#### Location

Ysermonde is a congress and touristic centre located in Nieuwpoort at the Belgium North Sea coast. Nieuwpoort is at the end of the E40 motorway (Brussels-Veurne), a bifurcation of the motorway Brussels-Ostend.



## 昭和62年度理事会および総会

ゼオライト研究会昭和62年度理事会、総会、講演会および懇親会が、1月26日(月)東京大学本郷キャンパス内の新装なった山上会館で開催された。

### (1) 理事会

理事14名出席のもとに、小泉会長を議長として開かれた。

#### 1. 昭和61年度事業報告

八嶋理事より、昭和61年度事業報告(別掲)があり、承認された。

#### 2. 昭和61年度決算報告

富永副会長より、決算報告(別掲)と、これについて西村理事、足立氏により1月16日に監査が行なわれたことが報告され、承認された。

#### 3. 昭和62年度事業計画

八嶋理事より、本年度事業計画(別掲)について説明があり、承認された。なお、本年度の研究発表会の実行委員若干名を、小泉会長より指名委嘱していただくこととした。また、講演会のお世話を、高石、村上両理事にお願いした。将来構想委員会委員若干名(10名以下)を小泉会長より指名委嘱していただくこととした。

#### 4. 昭和62年度予算

富永副会長より、別掲のような予算について説明があり、承認された。

#### 5. その他

富永副会長より、昭和61年8月に開催された第7回国際ゼオライト会議の内容および決算報告があった。幸いにして予想以上の参加者を集め盛況であり、剰余金が出たので、これをゼオライト研究会へ国際交流基金として移管したい旨申し出があった。

### (2) 総会

約50名の出席のもとに昭和62年度総会が開催された。小泉会長の挨拶の後、小野理事を議長に選出、理事会で承認された各案は満場一致で決定された。

### (3) 講演会

総会に引き続き、高石哲男理事による「ゼオライトの物理化学—最近の話題—」と題する講演があった。高石先生は、ゼオライトの新しい物理化学的性質についての最近の話題をいくつも紹介し、次いでその応用について、半導体、光記録材料から野菜の水耕栽培まで広い範囲で、示唆に富んだ話をされ

た。

### (4) 懇親会

18時30分より約45名の参加のもとに懇親会が開かれた。藤堂尚之理事の音頭で乾杯した後、参会者間でなごやかな交歓が持たれ、高石理事より差し入れの野沢菜漬けをおみやげに、盛会の裡に散会した。

## 昭和61年度事業報告

### 1. 講演会、研究会、シンポジウム等

1) 総会講演会 1月14日(東京)

2) 触媒学会関西若手会シンポジウム「ゼオライト触媒の新しい展開」

協賛 4月4日(京都)

3) 第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)  
8月17~22日(東京)

プレコンファレンスシンポジウム

「Symposium on Catalysis by Zeolites」  
8月16日(札幌)

野外見学会 8月23~25日(東北地方)  
ポストコンファレンス触媒シンポジウム

「New Aspects in Catalysis of Zeolitic Materials」  
8月24~26日(京都)

ポストコンファレンスシンポジウム

「構造、トポロジー、フレームワークデザ  
イン」  
8月25~26日(桐生)

### 4) 第30回粘土科学討論会

共催 10月1~4日(東京)

5) 触媒学会参照触媒討論会「ゼオライトの物性  
測定 その3」

共催 10月15日(名古屋)

### 6) 第2回ゼオライト研究発表会

主催 11月6~7日(京都)

### 2. ニュースレターの発行 4回

### 3. 国内外の学協会との交流

1) 第7回国際ゼオライト会議を開催した。

2) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流

IZA総会において、中沢忠久氏(水沢化学工業)がCouncil memberに選出された。富永博夫氏(東大工)は、なお一期規定により留任する。IZA理事会において小泉光恵氏(阪大産研)が、Breck AwardのNominating Committeeの委

員に指名された。またCatalysis Commissionが新設され、小野嘉夫氏(東工大)が委員に委嘱された。

### 昭和 61 年度決算

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費	7,399,800
2) 個人会員会費	414,000
3) 国際ゼオライト会議積立金	2,500,000
4) 預金利息	616,157
5) 雑収入	89,400
6) 前年度繰越金	1,486,537
合 計	12,505,894
2. 支 出	(円)
1) ニュースレター編集発行費	2,111,440
2) 国際ゼオライト会議準備費	7,550,000
3) 総会開催費	300,000
4) 講演会研究会等経費	518,477
5) 事務局経費	306,900
6) 交通通信費	420,465
7) 会議費	145,740
合 計	11,353,022
	(円)
繰越金	1,152,872

### 昭和 62 年度事業計画

- 講演会, 研究会, シンポジウム等
  - 総会講演会 1月26日(東京)
  - ゼオライト研究会講演会  
主催 6月予定(名古屋)
  - 触媒学会参照触媒討論会  
共催 10月予定(福岡)
  - 第31回粘土科学討論会  
共催 10月予定(松山)
  - 第3回ゼオライト研究発表会  
主催 11月25, 26日(東京)
- ニュースレターの発行 4回
- 将来構想委員会の設置
- 国内外の学協会との交流
  - 国際ゼオライト協会(IZA)との交流  
IZA Council meeting および Catalysis Commission meeting への参加
  - 国内関連学協会との交流

### 昭和 62 年度予算

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費(71社)	7,100,000
2) 個人会員会費(210人)	403,000
3) 前年度繰越金	1,152,827
合 計	8,655,827
2. 支 出	(円)
1) ニュースレター編集発行経費	2,500,000
2) 総会開催費	300,000
3) 講演会研究会等経費	1,200,000
4) 事務局経費	700,000
5) 交通通信費	500,000
6) 会議費	500,000
7) 将来構想委員会経費	500,000
8) 国際交流基金	1,500,000
9) 第7回国際ゼオライト会議補助金	450,000
10) 予備費	505,827
合 計	8,655,827

## 第2回ゼオライト研究発表会報告

京都大学工学部 乾 智 行

ゼオライト研究会主催の第2回ゼオライト研究発表会は、昨年(昭和61年)11月6,7の両日、京大会館(京都)の二つの会場を使って開催された。昨年1月に関西地区での開催が決定されて以来、小泉会長、上田智先生にご相談しながら、筆者の研究室が中心となって準備を進めた。一昨 year 上智大での第1回の研究発表会が極めて盛会であったので、普通なら、第2回の開催についても何の心配もないところであったが、講演申込の締切りが、8月の第7回国際ゼオライト会議とそのオプショナル野外見学会(東北地区)、プリ(札幌)、ポスト(京都、群馬)シンポジウムなど懸案の大事業が終った直後であったため、内容の充実については相当に危ぶまれた。事実、期限が迫っても申込みの出足はあまり芳しくなかったため、急遽、昨年の講演者に研究発表をお勧めする手紙を送った。今回はまだ発表できるデータがないので見合わせるという丁寧なお返事を頂いた方々も多かったが、この勧めを機に決然、夜を日に継いで新しい発想を実証するのに努力して発表に漕ぎ着かれたというグループもあり、このような形での研究の促進も気合が入ってなかなか良いものであった。

結局、依頼した特別講演2件のほかには、研究発表講演34件と触媒学会参照触媒委員会のゼオライト関係の活動報告1件、合わせて37件で、第1回の59件に比べると約6割強というところであった。また参加者は、一般69人、学生19人、計88人で、第1回の240人に比べると1/3程度で、いく分閑散とした感じがしないではなかったが、第1日目夕方の懇親会の参加者は多く、討論や交流がのびのびとかつ親密にできてかえって良かったという声も聞かれた。

特別講演は、初日、東工大の小野嘉夫教授が、「ZSM-5型ゼオライトによる低級炭化水素の芳香族炭化水素への転化反応」と題する今ホットな話題の研究課題について、自らの研究成果に基づいて、GaあるいはZnイオン交換ZSM-5の高い芳香族炭化水素生成の選択性について検討した結果、これらイオン種の役割はオレフィンからの脱水素能にあるという結論に至る道程が述べられた。第2日には、

東大理学部飯島東教授が、「Up-streamとゼオライト」と題し、石油の探鉱に不可欠な、石油の生成集積と天然ゼオライトとの関係について、地質学、地勢学上の長い歴史を包含した壮大なスケールの、まことに感銘深い講演を行なわれた。

一般講演34件の内訳は、触媒反応に関するものと構造と物性に関するものがそれぞれ10件で最も多く、ついで合成5件、修飾4件、吸着3件、応用2件であった。大学と公的研究所からの発表が合わせて29件、企業からが8件であった。

一般講演についての内容を概観すると、触媒反応関係では、メタノールからのオレフィンやガソリンの合成という旧来からのテーマはより克明な段階に入り、軽質ナフサ分解、n-ヘプタンの異性化、低級アルカンの転化、イソパラフィン合成と、石油炭化水素の改質にかかわるものが増えてきている。また、ベンジルアルコールの酸化、エポキシド開環反応、エチレンの水和反応、NOの分解など、酸素を含む化合物の反応の取り扱いが増えてきているのも最近の傾向である。構造と物性関係では、ゼオライトのフレームワークの幾何学的特性、固体高分解能NMRを用いるゼオライト結晶内構造の微細な特性、あるいはXPSを使った格子酸素の分極率、Seを含むモルデナイトの高分解能電子顕微鏡観察など、ゼオライトの超微細構造に立ち入った研究が、新鋭の測定手段を使って進められている。これらのほかにも、新しい材料からのZSM-5の合成や、新規なゼオライトの合成、修飾処理による性質の改変あるいは改善の研究も相次いでおり、先にも触れたとおり、発表件数は決して多くなかったけれども、ゼオライト研究の進展方向に沿って、新しい展開が確実に起っていることがうかがえる研究発表会であった。

なお、A会場での研究発表の最後に、「アンモニアの昇温脱離法によるゼオライト酸性測定における実験条件の影響」と題して、触媒学会からの報告が名大工の丹羽氏から行なわれた。多くのゼオライト研究者にとっても基本的に関心のあるテーマであるだけに、議論やコメントが続出し、会のフィナーレを飾るにふさわしい盛り上がりとなった。

## 文献紹介

### インド洋レユニオン島シラオスからのモルデナイトの発見

Découverte de mordenite à Cilaos, Ile de la Réunion, Océan Indien.

P. Nativel, *Bull. Mineral*, **109**, 337-347 (1986).

レユニオン島内の限られた地域からモルデナイトが産出する。モルデナイトはサイエナイト・シル近傍のいくつかの貫入岩の縁辺部に、放射状の針状結晶として出現する。 $(\text{Ca}_{0.60}\text{Na}_{0.60}\text{Sr}_{0.11})\text{Al}_{2.07}\text{Si}_{9.91}\text{O}_{24} \cdot 6.16\text{H}_2\text{O}$ という値は、レユニオン産ゼオライト中最大のSi量比を示す。モルデナイトの熱的安定性の他にレユニオン島におけるゼオライト化作用の温度、母岩の組成、及び溶液の性質についても議論し、当モルデナイトが続成作用によるものではなく、熱変成によるものと指摘している。(渡部)

### ゼオライトの籠型構造

The Zeolite Cage Structure.

J. M. Newsam, *Science*, **231**, 1093-1099 (1986).

分子次元の空隙を持つ代表的アルミノシリケートであるゼオライトの研究は、主としてその合成過程、より広い産業的利用方法の開拓、そしてゼオライト構造の持つ性質を解明する新手法の開発に焦点が当てられている。この3分野における最新の研究成果を概観した。(渡部)

### Nu-10 ゼオライトの吸着および触媒性

Some sorptive and catalytic properties of zeolite Nu-10.

I. D. Harrison, H. F. Leach and D. A. Whan, *Zeolites*, **7**, 28 (1987)

Nu-10 ゼオライトの細孔構造を調べるため、いろいろな大きさの分子の吸着速度および吸着量を測定した。この結果から、Nu-10の細孔径はZSM-5と同程度(～0.6nm)であると推定した。しかし、メタノール転化反応における炭化水素生成物は $\text{C}_6$ までで、 $\text{C}_7$ 以上のものは生成しない。したがって、Nu-10には、ZSM-5などのペンタシル型にみられる細孔の交叉はないものと推定される。ブテンの異性化反応において、trans-2-ブテンが優先的に

生成することもこの考えと矛盾しない。すなわち、trans-2-ブテンよりも大きいcis-2-ブテンは細孔内拡散が遅く、2次反応であるシス・トランス異性化が起っても熱力学的に安定なtrans-2-ブテンを与えるものと考えられる。(小野)

### 新しいペンタシル型フェリシリケート中の鉄イオンの分光学的研究

Spectroscopic investigation of iron ions in a novel ferrisilicate pentasil zeolite.

L.M. Kustov, V.B. Kazansky and P. Ratnasamy, *Zeolites*, **7**, 79 (1987)

ペンタシル構造をもつH-フェリシリケートを合成し、拡散反射赤外線吸収法、ESR法、発光法により研究した。珪素イオンの同型置換で骨格構造中に取り込まれている $\text{Fe}^{3+}$ イオンの数は全体の $\text{Fe}^{3+}$ の30%以下にすぎない。残りの $\text{Fe}^{3+}$ は骨格構造外にあり、多分、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の形で存在する。骨格構造外の $\text{Fe}^{3+}$ は容易に還元されて $\text{Fe}^{2+}$ 種を与える。骨格構造中の $\text{Fe}^{3+}$ に結合しているOH基は架橋構造をしており、強酸性を示すことが明らかになった。(小野)

### シリカーソーダライトおよび低Al-ソーダライトの多核NMR研究

Multinuclear n.m.r. study of silica-sodalite and low-Al sodalite.

R. H. Meinhold and D. M. Bibby, *Zeolites*, **6**, 427 (1986)

エチレングリコールを溶媒に用いる非水系で合成したシリカーソーダライト(約20ppmのAlを含む)および低Alソーダライト(Alを1.5%含む)の結晶構造について研究したものである。合成法については、あまり詳しくはないが、D. M. Bibby and M. P. Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985)を参照されたい。粉末X線回折は、TMA-ソーダライトのパターンと似ている。シリカーソーダライトの $^{29}\text{Si}$  MAS-NMRスペクトルは、鋭くかつハイパーファイン構造を示す。このケシカルシフト値より、結晶構造は立方体でないことが示唆された。他に $^{27}\text{Al}$ 、 $^{23}\text{Na}$ および $^{13}\text{C}$ (結晶内に取り込まれたエチレングリコール)のNMRスペクトルが測定されている。

(八嶋)



## 最近の特許から

- 61-68321: ZSM 微結晶の製法 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)
- 61-68322: 結晶性ケイ素材料の製法 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)
- 61-69897: 流動性の改良された高密度の粒状洗剤の製法 (花王石鹼)
- 61-69898: 流動性の改良された高密度の粒状洗剤の製法 (花王石鹼)
- 61-69899: 流動性の改良された高密度の粒状洗剤の製法 (花王石鹼)
- 61-69900: 流動性の改良された高密度の粒状洗剤の製法 (花王石鹼)
- 61-70098: 紙用充填剤 (旭硝子)
- 61-71836: 長寿命化固体吸着剤 (三井石油化学工業)
- 61-72617: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造法 (触媒化成工業)
- 61-72619: 複合した結晶質珪酸アルミニウムの製造方法およびその触媒 (担体) としての使用 (シエル・インターナショナル・リサーチ)
- 61-72620: バインダーレスゼオライト成型物及びその製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-72621: バインダーレスゼオライト成型物及びその製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-74643: 複合吸着剤 (工業技術院長)
- 61-74647: 炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒及び、その製造方法 (東亜燃料工業)
- 61-77618: ZSM-5 の結晶構造を持つ鉄含有シリケート、その製造方法、及び炭化水素転化反応でのその利用 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-77620: ゼオライト組成物 (三菱化成工業)
- 61-81484: シリカライトの改質方法 (コスデン・テクノロジー・コーポレーテッド)
- 61-82844: ゼオライトの選択的脱アルミニウム化 (ザ・ブリティッシュペトロリウム・カンパニー・ピー・エル・シー)
- 61-82845: 変成 ZSM-5 触媒及びその調製方法及びその使用方法 (モービル・オイル)
- 61-83620: 結晶性ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-83621: 結晶性メタロシリケート、その合成法及び有機転化反応に於けるその利用 (モービル・オイル)
- 61-85494: 粒状ゼオライト組成物 (東洋曹達工業)
- 61-85495: ビルダー用粒状ゼオライト組成物 (東洋曹達工業)
- 61-85499: 流動性顆粒状洗剤成分の製法 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)
- 61-89296: 洗浄剤組成物 (ライオン)
- 61-89299: 洗浄剤組成物 (ライオン)
- 61-89300: 非イオン界面活性剤を含む粒状洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 61-90743: 炭化水素接触分解触媒組成物 (触媒化成工業)
- 61-90745: イオン交換体の製造方法 (工業技術院長)
- 61-91012: 新規な超安定ゼオライト及びその製造法 (東洋曹達工業)
- 61-91013: 高シリカホーージャサイト型ゼオライト及びその製造方法 (工業技術院長)
- 61-500843: 規則的幾何学的形状の疎水性結晶性微孔質ケイ素質物質 (ザ・スコパス・テクノロジー・カンパニー)
- 61-95045: 樹脂配合用ゼオライト (旭硝子)
- 61-95096: 飽和脂肪酸の分離方法 (ユーオーピー・インコーポレーテッド)
- 61-97130: ZSM-23 ゼオライトの合成 (モービル・オイル)
- 61-97131: 結晶性硼珪酸塩 (スタンダード・オイル)
- 61-97397: 粒状繊維洗浄剤 (東洋曹達工業)
- 61-97398: 家庭用粒状繊維洗浄剤 (東洋曹達工業)
- 61-97499: 紙用充填剤の製造方法 (旭硝子)
- 61-101411: シランガスの精製法 (昭和電工)
- 61-101412: 熱安定性 K-A 型ゼオライト組成物 (日本化学工業)
- 61-101413: 流動性および懸濁安定性に富む珪酸塩スラリー (小野田化学工業)
- 61-101543: ポリオレフィン組成物 (日本石油化学)
- 61-103548: 2 成分系イオン交換 X 型ゼオライト吸着剤 (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ)
- 61-104300: 核廃棄物処理用ボロシリケートゼオラ

- イト (モービル・オイル)
- 61-106686: 滑り止め材料 (横浜ゴム)
- 61-107902: ゼオライト, 層間利用化合物又は結晶格子間利用化合物を多孔質支持体の細孔内に保有する複合体及びその製造法 (鈴木宏志)
- 61-107941: 吸着分離剤 (東洋曹達工業)
- 61-109739:  $C_9$  芳香族炭化水素異性体の分離方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-111912: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造法 (触媒化成工業)
- 61-112034: ゼオライトでの吸着による異性体ジクロロトルエンの分離法 (ソシエテ・アトケム)
- 61-113688: 混合ガス中の硫化水素を除去する方法 (新日本製鐵・日本酸素)
- 61-113689: コークス炉ガスの精製方法 (新日本製鐵・日本酸素)
- 61-501026: 退色性不純物を除去しその明色度を改善するためのゼオライト鉱石の処理方法及び生成する微細に粉碎されたゼオライト性生成物及びそれを含有するコーティング物質, 紙及びコートされた紙 (エンゲルハード)
- 61-115948: 含ハロゲン系難燃剤含有スチレン系樹脂組成物の熱安定化法 (三共有機合成)
- 61-117114: 結晶性ボロアルミノシリケート・ゼオライト, その合成方法及びその利用 (モービル・オイル)
- 61-118450: 含ハロゲン系難燃剤含有スチレン系樹脂組成物の熱安定化方法 (三共有機合成)
- 61-118499: スプレー洗浄用洗浄剤 (ネオス)
- 61-120638: 包装体投入用吸着体 (丸谷化工機)
- 61-122104: モレキュラーシーブ型酸素生成装置 (寺倉正光・山口光治)
- 61-122114: シリカ-遷移金属酸化物ゾルを用いるモレキュラーシーブ性金属珪酸塩の合成 (ザ・スタンダード・オイル)
- 61-122116: 4価のランタニドおよびアクチニド系列金属の金属珪酸塩 (ザ・スタンダード・オイル)
- 61-122117: 合成脂溶性有機染料を用いるモレキュラーシーブ性高シリカモルデナイトの合成 (ザ・スタンダード・オイル)
- 61-122118: 軽石ゼオライトおよびその製造法 (サンケイ化学)
- 61-122226: ラセミ体の分割方法 (ラポート・インダストリーズ・リミテッド)
- 61-129020: 混合気体からの酸素及び窒素の分離方法 (三菱重工業)
- 61-129086: 低濃度の  $NH_4-N$  及び有機物を含有する水の浄化方法 (三菱重工業)
- 61-130244: ゼオライト吸着剤を用いてその他のキシレン及びエチルベンゼンを含有する原料流からパラキシレンの分離を増進する方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-130259: ニトロベンズアルデヒド異性体の分離方法 (東レ)
- 61-133140: 水浄化用組成物 (日本曹達・日曹商事・西和開発)
- 61-134328:  $C_9$  オレフィン炭化水素の分離方法 (ユーオーピー・インコーポレーテッド)
- 61-136530: ゼオライト系固体粒子含有高分子成形体の処理方法 (鐘紡・カネボウ合繊)
- 61-136910: ゼオライトの改良製法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-136911: 高シリカゼオライトの活性化法 (モービル・オイル)
- 61-138539: ゼオライト L に白金を担持させる方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-138647: 防藻性高分子体 (鐘紡・萩原善次)
- 61-138658: 抗菌性ポリウレタンフィルム (鐘紡・萩原善次)
- 61-138697: 粒状吸着剤及びその製造法 (ヘンケル・コマンディートゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)
- 61-138698: 水に不溶性の, カルシウムイオンを結合することのできる珪酸塩の安定な水性懸濁液及びそれを含有する洗浄剤又は清浄化剤 (デグッサ・アクチエンゲゼルシャフト)
- 61-138699: カーペットクリーニング剤 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)
- 61-138795: 抗菌性壁紙 (鐘紡・萩原善次)
- 61-141614: 結晶性ガロポロシリケート (モービル・オイル)
- 61-141760: 水溶液体のゲル化剤 (宮田工業)
- 61-145120: 外傷患部の化膿防止剤 (ソフト・シリカ)
- 61-151131: 外用製剤 (ライオン)
- 61-145241: 安定化された含ハロゲン樹脂組成物 (アデカ・アーガス化学)

- 61-145274: 蓄冷剤 (三菱重工業)
- 61-146343: ゼオライト吸着剤の再生方法 (日本碍子)
- 61-146344: ゼオライト吸着剤の再生方法 (日本碍子)
- 61-146705: 一酸化炭素を含む混合ガスから高純度一酸化炭素を分離回収する方法 (関西熱化学)
- 61-148300: 帯電防止ビルダー入り合成有機洗剤組成物 (コルゲート・パーモリブ)
- 61-149023: 育苗用床土 (貫井清英・平野平和)
- 61-153138: 空気分離用吸着剤 (東洋曹達工業)
- 61-155214: 新規ゼオライト及びその製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-155215: L型ゼオライトの攪拌合成法 (東洋曹達工業)
- 61-155216: ゼオライトの成形方法 (東洋曹達工業)
- 61-155341: ベータゼオライト上での選択的吸着によるキシレンからのエチルベンゼンの分離方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-157517: 樹脂組成物 (サンユレジン)
- 61-158811: 珪素置換ゼオライト組成物 (ユニオン・カーバイド)
- 61-161141: ラテックスポリマー結合した結晶質モレキュラーシーブ (ユニオン・カーバイド)
- 61-163112: ガロシリケート・ゼオライトの製造法 (モービル・オイル)
- 61-163261: 真空蒸着法 (松下電器産業)
- 61-164609: 真空ポンプ廃オイルの再生方法 (昭和電工)
- 61-165343: ルビジウム置換Xゼオライトでの選択吸着によるキシレンからのエチルベンゼンの分離方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-166897: 洗剤組成物 (日本ゼオン)
- 61-167693: ジクロロシランの精製方法 (昭和電工)
- 61-168521: シリカに富む合成オフレタイトの製造方法 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 61-501508: 膨張性の、或は膨張性になされたアルミナ珪酸塩含有粉粒状材料の加熱処理法及びそのための装置 (ペルフルクティフ・コンサルト, アクチエン・ゲゼルシャフト)
- 61-97387: 炭素水素油の脱ろう法 (日本石油)
- 61-500951: ゼオライト触媒の製造方法およびアルキル化方法 (ネステ・オー・ワイ)
- 61-103546: 安定化されたゼオライトYと架橋粘土とを基礎成分として含む中間留分製造用水素化クラッキング触媒 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 61-103547: 水素化クラッキング触媒組成物及び該組成物を使用する水素化クラッキング方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-111142: 残さ油の脱金属, 脱硫及び脱ロウ用触媒及びその操作方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-122115: ヘテロポリ金属酸塩を用いるモレキュラーシーブ性金属珪酸塩の合成 (ザ・スタンダード・オイル・カンパニー)
- 61-125437: 貴金属/ゼオライト触媒の製造方法 (シェブロン・リサーチ・カンパニー)
- 61-129042: ゼオライト含量を低減した水素化分解触媒 (ユニオン・オイル・カンパニー)
- 61-151019: ゼオライトLの製造および触媒作用に於けるその使用 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)
- 61-151021: 結晶性シリコアルミノホスフェートの合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-155212: 結晶性燐酸アルミニウムの合成 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-157351: 金属を含有する触媒組成物, その合成法及びそれを使用する方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-157352: 形状選択性ゼオライト触媒 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-157353: 水熱的に安定なゼオライト触媒の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-171444: ハロゲン化ベンゼン誘導体の製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-171539: ゼオライトのハニカム状焼成体の製造方法 (バブコック日立)
- 61-171540: シリカ含有触媒の活性化法 (カトホルーケ・ユニベルシテイト・ルーベン)
- 61-172837: 核ハロゲン化置換ベンゼン類の製造方法 (イハラケミカル工業)
- 61-176539: 脱アルキル化方法 (帝人油化)
- 61-178416: P型ゼオライトの製造方法 (北九州公害技術センター)
- 61-178417: カンクリナイトのような構造を有する結晶質ゼオライト組成物 (ECR-5) 及びその製造

- 法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)
- 61-178951: ジメチルアミンの製造方法 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)
- 61-179294: カスケード式脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-180735: 環状アルコールの製造法 (旭化成工業)
- 61-183115: 触媒寿命を改善するために pH 制御を基礎としたゼオライト触媒の合成法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)
- 61-183116: 合成結晶性モレキュラーシーブ物質及びその製法 (ラポート・インダストリーズ・リミテッド)
- 61-183235: クロロベンゼンの製造方法 (保土谷化学工業)
- 61-183236: ジクロロベンゼンの製造方法 (保土谷化学工業)
- 61-183240: クレゾールの異性化方法 (ユー・オー・ピー・インコーポレイテッド)
- 61-197040: プロパンをプロピレンへ転化するための触媒及び転化方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-200943: ゼオライト触媒によるエステル交換反応 (バスフ・アクチエン・ゲゼルシャフト)
- 61-201618: 表層脱アルミニウムゼオライトおよびその製造法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 61-204041: 耐バナジウム性流動クラッキング触媒 (エンゲルハード・コーポレーション)
- 61-204042: 耐バナジウム性流動クラッキング触媒 (エンゲルハード・コーポレーション)
- 61-204043: バナジウム不動化のための噴霧乾燥添加物 (エンゲルハード・コーポレーション)
- 61-205615: 結晶性フェロシリケートの製造方法およびアルカノール類, アルカノール類と水の混合物の炭化水素類混合物への接触転換法 (カウンスル・オブ・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ)
- 61-501926: ヘテロ置換メタンからの炭化水素の製造方法 (ザ・プリティッシュ・ペトロレウム・カンパニー・ピー・エル・シー)
- 61-501981: チタン-シリケート組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 61-501982: チタン-アルミニウム-ケイ素-酸化物モレキュラーシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 61-501983: チタン-アルミニウム-ケイ素-酸化物モレキュラーシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 61-502119: 置換アルミノシリケート組成物及びその製造法 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 61-220739: 高密度触媒及びその製法及び使用方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-221137: P-キシレンの製造法 (帝人油化)
- 61-221164: 脂肪族ジニトリルの製法 (バスフ・アクチエン・ゲゼルシャフト)
- 61-222537: 高強度高表面積触媒担体およびその製造方法 (コーニング・グラス・ワークス)
- 61-171441: セシウム置換 X ゼオライトへの選択的吸着によってエチルベンゼンを分離する方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 61-171506: 液中に溶存する尿素の分解吸着剤 (触媒化成工業)
- 61-171539: ゼオライトのハニカム状焼成体の製造方法 (バブコック 日立)
- 61-174110: 水素型ゼオライトおよびその製造方法 (ヤマホ工業)
- 61-174111: 無定形アルミノケイ酸塩の製造方法 (多木化学)
- 61-174945: 金属イオンの選択吸着剤 (北九州公害技術センター)
- 61-174954: 空気浄化装置 (井上ジャパックス研究所)
- 61-501617: 直接的伝熱による温度切換再生のための方法及び装置 (ユニオン・カーバイド)
- 61-178405: 窒素発生装置の吸着剤再生方法 (日立製作所)
- 61-178406: 窒素発生装置の吸着剤再生方法 (日立製作所)
- 61-180732: クロルキシレン異性体の分離方法 (東レ)
- 61-181891: 一酸化炭素の分離回収方法 (住友金属・住金化工・共同酸素)
- 61-182598: 放射性ヨウ素の除去方法 (三菱化成工業)
- 61-183233: C8 芳香族炭化水素の分離法 (三菱化成工業)
- 61-183248: ジクロロニトロベンゼン異性体の分離



## 方法（東レ）

61-183396: 顆粒状ビルダー（デグッサ・アクチエンゲゼルシャフト）

61-183397: 顆粒状ビルダー（デグッサ・アクチエンゲゼルシャフト）

61-186333: C8 芳香族炭化水素異性体の分離方法（三菱化成工業）

61-186334: C8 芳香族炭化水素異性体の分離方法（三菱化成工業）

61-188466: 粉末状のピチューメン濃縮物（デグッサ・アクチエンゲゼルシャフト）

61-190534: 臭気の無いポリエチレン系樹脂の架橋発泡体の製造方法（日本教育素材・第一化学）

61-190592: 高温還元性ガスの精製方法（三菱重工業）

61-191516: 結晶性ゼオライト（ユニオン昭和）

61-192783: 清掃研磨基材（ライオン）

61-197415: ジクロロシランの精製法（昭和電工）

61-200193: 植物の根圏土壌改良剤（片倉チッカリン）

61-202195: 水中の微量コバルトの除去法（ユニオン昭和・昭和電工）

61-204111: パーソナルケア製品用ゼオライト

61-207494:  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{CO}_2$  が共存するガスの脱硫法（日揮）

61-209028: 除湿装置（タクマ）

61-209029: 吸湿剤の再生方法（三菱冷熱工業）

61-209152: 防眩性フィルム（帝人）

61-209902: 水素ガスの精製方法（東洋曹達・大阪水素工業）

61-211351: 無線周波エネルギー増感組成物及び組成物を無線周波エネルギーに対して増感させる方法（フィリップ・ペトロリウム）

61-211393: 土壌改良剤（青沼武三）

61-212327: 酸素の選択的吸着剤（大陽酸素）

61-220737: アルミニウムシリケートのアルカリ塩による吸着剤（陶研産業）

61-222919: 最大アルミニウムX型ゼオライトの塊状物体及びその製法（エアー・プロダック・アンド・ケミカルス）

61-223046: 低密度ポリエチレン系樹脂成形体（東洋曹達工業）

61-225118: 浴用剤（花王）

61-227907: 窒素分離方法（ザ・プリティッシュ・

ペトロレアム・カンパニー・ピー・エル・シー）

61-229815: 入浴剤（花王）

61-230715: PSA装置を使ったガス濃縮回収方法（神戸製鋼所）

61-232209: CO の分離方法（日本鋼管）

61-232210: CO の分離方法（日本鋼管）

61-245839: 酸素選択型吸着剤（三菱重工業・東洋曹達工業）

61-246299: 洗剤組成物（ザ・プロクター・エンド・ギャンブル）

61-247612: CO 吸着分離方法（三菱重工業）

61-251630: 吸着剤による低級オレフィン回収方法（東亜燃料工業）

61-251666: パーフルオロ-N-アルギルデカヒドロキノリン類の精製法（新日鐵化学）

61-236610: 均質なX型ゼオライトを製造する方法（萩原善次）

61-238339: 脱水用ゼオライトの処理法（水沢化学工業）

61-238340: 脱水用ゼオライト吸着剤の製法（水沢化学工業）

61-239160: 液体クロマトグラフィー用テトラヒドロフラン（和光純薬工業）

61-242561: 食品添加剤（日本化学工業）

61-242692: 生物学的水処理方法（荏原総合研究所）

61-242901: 臭素回収用吸着剤及び臭素回収方法（東洋曹達工業）

61-242911: 成形用ゼオライト組成物（東洋曹達工業）

61-254247: 最高アルミニウム型式ゼオライト吸着剤及びこれに吸着する方法（エアー・プロダック・アンド・ケミカルス）

61-254535: ジクロロトルエンの脱着方法（保土谷化学工業）

61-255994: 高カロリーガスの製造方法（関西熱化学）

61-255995: 高カロリーガスの製造法（関西熱化学）

61-256914: 高ケイ酸質Y型結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法（触媒化成工業）

61-256915: ゼオライトスラリー（昭和鋼機）

61-257234: 浄水剤（花王）

61-257288: 廃水からのアンモニアの除去方法

61-257905: バック剤（花王）

61-257913: 歯磨組成物（花王）

**お知らせ****第3回ゼオライト研究発表会**

昨年度の第2回に引き続きまして、本年度も第3回ゼオライト研究発表会を下記の日程で開催する予定です。ぜひ御参加下さいますようお願い申し上げます。なお、詳細は次号でお知らせいたします。

期 日：昭和62年11月25日(水)、26日(木)  
場 所：上智大学図書館(千代田区紀尾井町)  
問合先：東京工業大学理学部化学科 難波征太郎

**第8回国際ゼオライト会議**

We have pleasure in announcing that the

"8th INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE"

will be held in Amsterdam, The Netherlands, from 10th-14th July 1989.

It will be organized under the auspices of the IZA (International Zeolite Association) and the KNCV (Royal Netherlands Chemical Society).

The conference will cover various aspects of Zeolite Research and Technology in both natural and synthetic materials. Topics which will be covered include geology, mineralogy, synthesis, structure, adsorption and diffusion, ion-exchange and zeolite modification, catalysis and applications. In addition, work on pillared clays and new types of zeolitic materials is being considered for inclusion in the programme.

The Organizing Committee is constituted as follows:

L. Moscou, Chairman (AKZO Chemie Research, Amsterdam)  
J.H.C. van Hooff, Co-chairman (Technical University, Eindhoven)  
M.F.M. Post, Secretary (Shell Research, Amsterdam)  
W.T. Koetsier, Treasurer (Exxon Chemical Holland, Rotterdam)  
R.A. van Santen, Member (Shell Research, Amsterdam)  
P.A. Jacobs, Member (Catholic University, Leuven)  
H. van Bekkum, Member (Technical University, Delft)  
J.C. Jansen, Member (Technical University, Delft)

**「ゼオライト」編集委員**

小 野 嘉 夫 (東工大)	竹 林 忠 夫 (東洋曹達)
鳥 居 一 雄 (東北工試)	八 嶋 建 明 (東工大理)
吉 田 新 一 (触媒化成)	渡 部 芳 夫 (東大理)
井 上 武 久 (東レ)	

**ゼオライト** Vol. 4 No. 1 昭和62年3月20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)