

ゼオライト

Vol. 4 No. 2
1987

目 次

解説 神鋼式高純度N₂-PSA装置の性能
.....船田一郎, 三田敏夫... 1

解説 天然ゼオライトと石油地質学
.....飯島 東... 4

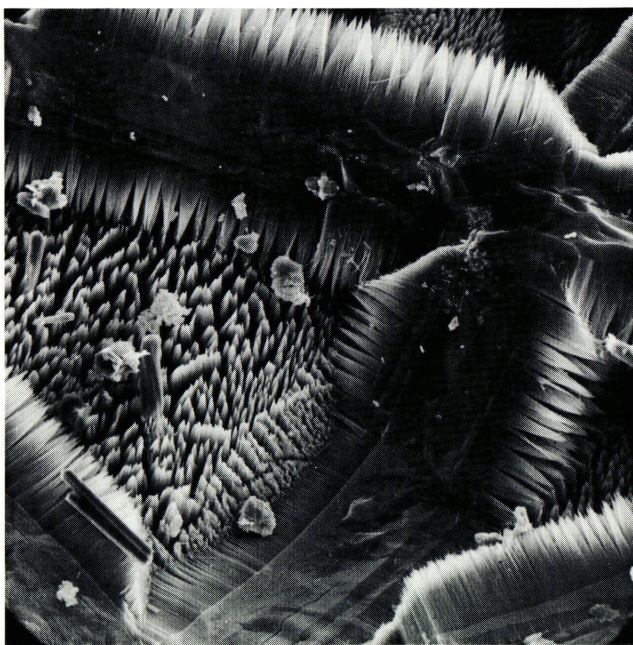
解説 FCC触媒としてのゼオライトについて
.....増田立男...12

文献紹介(19) 最近の特許から(21)

春の学会から(23) お知らせ(20, 25)

新刊紹介(32)

ゼオライト研究会



レビーナイト上のエリオナイトのウイスキー

北アイルランド産

(×200)

(提供：Namur 大学 Z. Gabelica)

《解 説》

神鋼式高純度N₂-PSA装置の性能

(株)神戸製鋼所・化学技術センタ 船 田 一 郎
 エンジ(事)空分部 三 田 敏 雄

はじめに

近年、金属加工業における熱処理炉や焼純炉などの雰囲気調整用ガスとして使用されている液体窒素に代替可能な低コストの窒素ガスを製造する装置の開発が望まれていた。当社が開発した PSA 式高純度窒素製造装置は、本方式としては世界で初めて 99.99% 以上の高純度窒素の製造に成功した。弊社の線材熱処理工程に適用した結果、焼純炉用雰囲気調整ガスとして液体窒素の代替ができ、コストも大幅に低下することが確認された。

熱処理炉に必要な窒素純度と窒素ガス製造量との関係を Fig. 1 に示す。これまで窒素ガス消費量が 500 Nm³/h までの小中容量で純度 99.9% 以上の高純度窒素ガスの需給先には、タンクローリや高压容器により液体窒素が供給されている。300 Nm³/h 以上 1500 Nm³/h 位までの場合には、小形空気深冷分離装置によるオンサイトプラント方式で対応していた。これに対し、本 PSA 式高純度窒素製造装置の開発によって今後は窒素ガス量 500 Nm³/h 以上の容量

にも適用されるだろう。

以下、今回開発した PSA 式高純度窒素製造装置の概要を紹介する。

1. 装置の概要

神鋼式高純度 N₂-PSA 装置は吸着材としてその目的のため特別に研究した合成ゼオライトを用い、弊社によって開発された PSA 式高純度窒素製造装置である。プロセス・フローを Fig. 2 に示す。

空気中の不純物である水分や炭酸ガスをあらかじめ除去する前処理系とこれらの不純物が除去された空気から窒素を吸着分離する分離系とから構成されている。前者は従来型の 2 塔式 PSA プロセスであり、後者は吸着材である合成ゼオライトに精製空気中の大量成分である窒素成分を積極的に吸着させる吸着分離法を適用して実用化したものである。これは従来の考えと異なる新しい概念であって本プロセスの特徴とするところである。

製品窒素ガス製造量 17 Nm³/h の神鋼式高純度

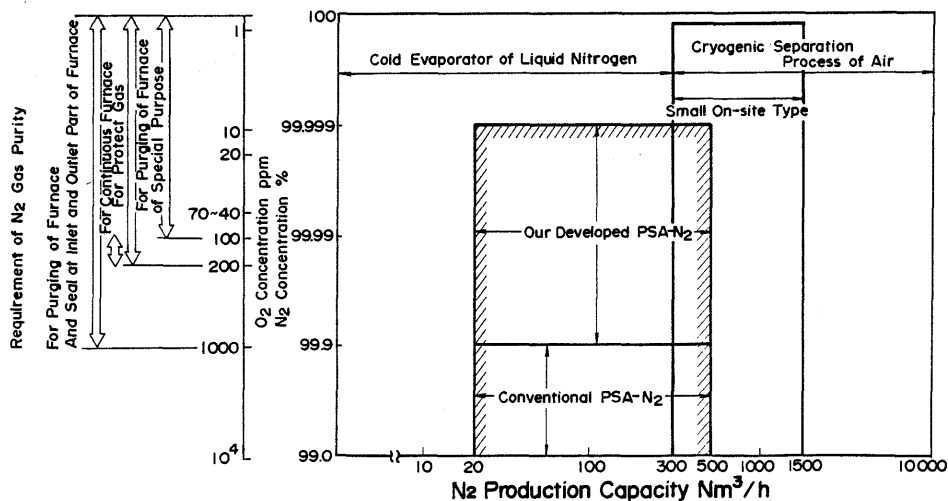


Fig. 1 Nitrogen gas purity versus nitrogen gas capacity for heat treatment furnaces

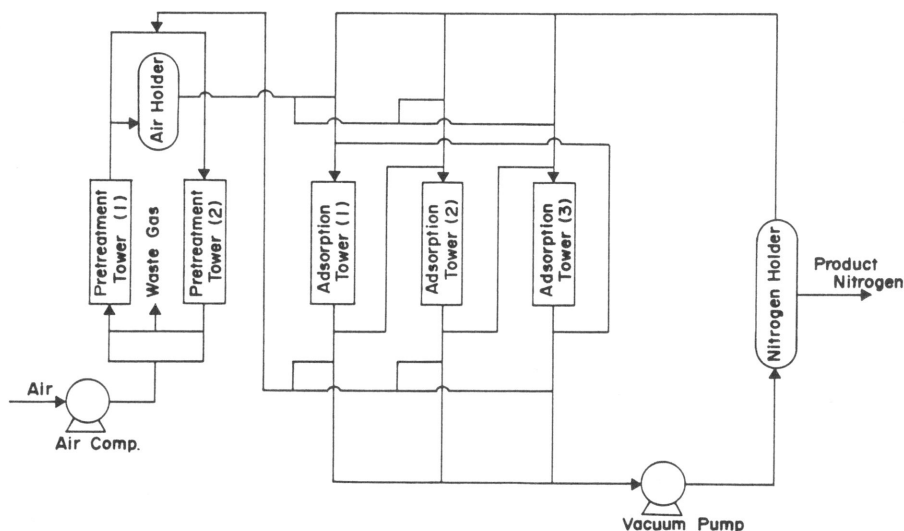


Fig. 2 Schematic flow diagram of high purity nitrogen apparatus by our PSA process

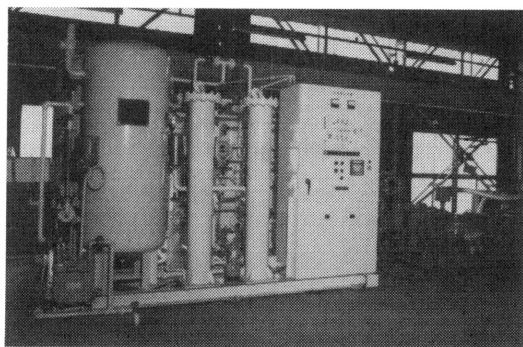


Photo. 1 Whole view of high purity nitrogen apparatus by our PSA process (17 Nm³/hN₂)

N₂-PSA装置の全景をPhoto 1に示す。Photo 1の右前面に空気圧縮機、その左側に制御盤、2塔式前処理塔、空気ホルダ、製品窒素流量計があり、後面には、左より製品窒素ホルダ(空気ホルダ後面)、3塔式吸着分離塔、真空ポンプがある。

2. 性能および特徴

1) 液体窒素と同等の窒素純度 99.99% 以上の高純度窒素が製造できる。

従来のモレキュラー・シーブ・カーボンや天然ゼオライトを使用した PSA 式窒素製造装置の性能と神鋼式高純度 N₂-PSA 装置との特性比較の一例を Fig.3に示す。

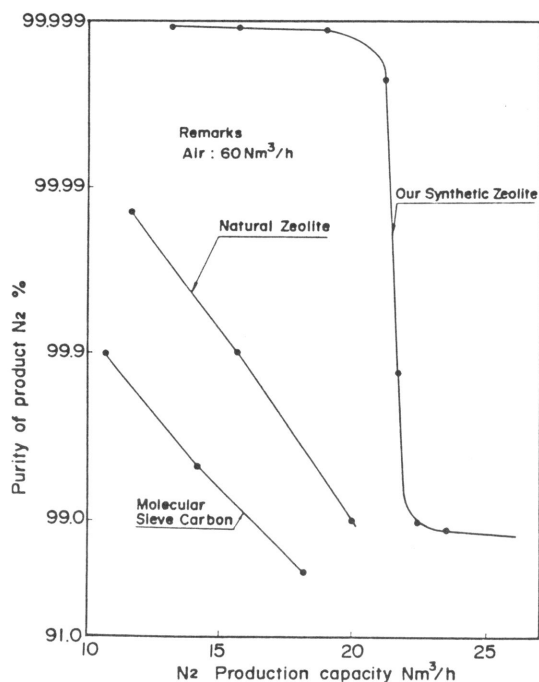


Fig. 3 Performance curve of high purity nitrogen apparatus by our PSA process (17 Nm³/h N₂)

神鋼式高純度 N₂-PSA 装置の特性曲線は横軸の窒素製造量を定格値 17 Nm³/h から 20% 増加させても、高純度を維持し、限界をすぎると急激に純度が低下する。一方、吸着材として天然ゼオライトや

カーボン・モレキュラー・シーブを用いた従来の PSA 法窒素製造装置では、高純度に到らないし、高純度になっても範囲が狭いという欠点がある。

2号機として自社工場用に装置容量 50 Nm³/h の装置を設置したところ、製品窒素純度 99.999%以上を達成した。

2) 窒素の製造コストは液体窒素に比較して 1/2 ～1/3 に低減できる。

Fig. 3 に示した窒素製造量 17 Nm³/h の装置性能

Table 1 Performance result of our PSA-N₂ plant

Dimension	Unit	Target	Result
Product N ₂ capacity	Nm ³ /h	17	19.0
Purity of product N ₂	N ₂ %	99.99	99.998
Air capacity	Nm ³ /h	68	58
Air / N ₂	—	4.0	3.01
Recovery of N ₂	%	31	42
Consumed electric power	kWh/Nm ³	0.65	0.62
Max. pressure	kgf/cm ² G	4	4
Product N ₂ pressure	kgf/cm ² G	0.1	0.2

を Table 1 に示す。当初目標値を Target の項で示した。電力原単位は 0.62 kW/Nm³ であり、液体窒素製造時の電力原単位は 0.70 kW/Nm³ と比較して、安価な高純度窒素を製造することができる。

むすび

鉄鋼 2 次，3 次加工における熱処理工程での焼純炉雰囲気調整ガスとしての液体窒素代替を目標として開発に着手した。その結果，弊社で研究した合成ゼオライトを吸着材とした新しい PSA-N₂ プロセスを確立することによって，当初目標通り液体窒素代替が可能な低コスト神鋼式高純度 N₂-PSA 装置を開発した。

特に，中小容量規模の装置において深冷精留分離法よりも製造コストの安価な PSA 法により，世界で初めて純度 99.999% 以上を達成したことは，これまで，PSA 法では高純度化が困難であると評価されていた技術的問題点を解決することができたことを意味している。この結果，本 PSA 技術によって，PSA 法による新しい時代を築く一歩が進められたと考えている。

《解 説》

天然ゼオライトと石油地質学

東京大学理学部 飯 島 東

石油の精製, いわゆる downstream の工程において多くの合成・天然ゼオライトが触媒として活躍している。また, 石油合成の分野でも ZSM-5 などのゼオライト触媒の研究が進められている。一方, 石油を探して開採生産する upstream の分野でもゼオライトは注目され, 利用されている。もっとも, 石油を地下から汲み上げるための削井生産工程においてゼオライトが使用されているかどうかは寡聞にして知らない。天然ゼオライトが利用されているのは, 地下に埋蔵されている石油を探す, 探鉱の分野である。油田の発見は, 開発条件の良い陸上部や沿岸の地下浅所に存在するものは探し尽くされたと言っても過言ではない。世界の石油残存埋蔵量は, 石油鉱業連盟の最近の予測に依ると¹⁾, 約 7 兆バレル, そのうち採掘可能な量は約 2 兆バレルと見積もられており, これは 21 世紀中葉までの需要に十分応えられるという。しかしながら, 油田の発見はより開発条件の厳しい地下深所や大水深の海底へと移らざるを得ない。現在でも石油探鉱は巨額の経費を必要とする。国内に例をとると, 現在国が進めている基礎試錐の予算は, 陸域でも深度 5.5 km 級になると約 40 億円, 海域になると水深 200 m 程度の深度 4 km 級で約 40 億円といったところである。これだけのリスクを伴うので, 試錐位置を選定する為には重力・磁力・震探等の物理探査や地質調査などの基礎調査を行なって検討し, また試錐掘削により得られた岩石試料は, たとえ石油が出ない空井戸の場合でも, 種々の地質・地化学的分析を行なって油田評価のための基礎資料として使用される。天然ゼオライトの産状も, これから紹介するように, 基礎資料として使われている。

ここでは, まず天然ゼオライトの産状を簡単に紹介し, 次にその中で石油の探鉱に最も重要な埋没続成作用について少し詳しく解説し, 最後に upstream とゼオライトとの関係について紙面の許す範囲で紹介する。なお, この解説は昨秋京都大学において開催された第 2 回ゼオライト研究発表会の特別講演を

もとにしたものである。

1. 天然ゼオライトの産状

天然ゼオライト (以下単にゼオライトと記す) は現在約 45 種類知られている。ただし, それ等のうち主要造岩鉱物として産出するものは 3 分の 1 の約 15 種類に過ぎない。また, その中でも今回の主題に直接関係するゼオライトは analcime, clinoptilolite, heulandite, laumontite, mordenite の 5 種類であり, これ等に analcime の脱水生成物である Na 斜長石 albite が加わるだけである。しかし, これら 5 種類のゼオライトに限ってみても, その産状は多様である。ゼオライトの産状は, すでにニュース誌上で湊²⁾により解説されている。また, 私も内外の実例や文献に基づいて地質屋の立場から述べたことがあり^{3,4)}, 詳しくは論文にゆずるとして, ここには要点のみを記す。

ゼオライトは, 表 1 に示すように, 種々の天然非晶質および結晶質物質が水と反応して生成する。なかでもマグマの急冷によりできた火山ガラスが量的に最も重要である。それ故, 火山灰やこれが固結した凝灰岩など, 火山ガラス片を多量に含む火山碎屑物および土砂と火山噴出物の破片とが混ざった火山堆積物は, ゼオライトの母材として最適である。火山ガラスの化学組成は SiO_2 が 50% 未満から 75% ぐらいまで変化する。そのなかで比較的シリカに富

表 1 天然ゼオライトの母材

非晶質物質
火山ガラス
隕石衝突ガラス
風化アルミノ珪酸ゲル
アルカリ塩水湖のアルミノ珪酸ゲル
生物源シリカ (珪藻・放散虫・海綿骨針)
結晶質物質
ゼオライト
長石
準長石
粘土鉱物 (ス멕タイト等)

む安山岩質および高シリカの流紋岩質ガラス片は、日本列島のような島弧型火山活動によって大量に噴出し、陸上だけでなく、島弧周辺の海底に石油の根原有機物とともに堆積する。

火山碎屑物や火山堆積物のガラス片は、ガラス片をとりまく隙間に存在する、それぞれの環境に依って起源や組成を異にする粒間孔隙水と反応して加水分解する。多くの場合、孔隙水と直接接するガラス片の表層は加水分解によって montmorillonite と opal に変化する。その結果、ガラス片は多孔質の粘土—シリカ膜に被われる。内部のガラスはこの膜を浸透する孔隙水により完全に溶解されるが、溶脱した物質の多くは半透膜の役割を果たす被膜にさえぎられて外の孔隙中へ出ることが出来ない。やがて、ガラスの溶解により生じた空洞中に、そのガラスを溶解した水溶液から、微細なゼオライト結晶が晶出する。残余の溶脱成分は粘土鉱物やシリカ鉱物として沈殿する。このようにしてゼオライト化した凝灰岩薄片を顕微鏡下で観察すると、厚さ数 μm の粘土—シリカ膜によって縁取られた元のガラス片の跡をゼオライトが埋めているのが認められる。その様子は丁度ゼオライトが火山ガラスを“交代”したように見える。また条件によっては、特に Fe, Mg に富み SiO_2 の乏しい苦鉄質ガラス片の場合は、孔隙水と反応したガラスは微溶解—微沈殿機構によって非晶質あるいは微晶質 palagonite (アルミノ珪酸+酸化鉄のゲル状混合物) に変化し、そこから溶脱された物質が変質したガラス片の周囲の孔隙中にゼオライトとして沈殿する。さらに、pH が 9.5 を越すアルカリ塩水湖堆積物中の珪長質凝灰岩では、ガラスは強アルカリ性孔隙水によって溶解され、粘土—シリカ膜が生成する事なく、純度の高いゼオライト岩に変化することが多い。このようなゼオライト岩を顕微鏡で観察しても、元の凝灰岩組織が明白に残されていない。

ゼオライトの産状を整理する方法は幾つかあるが、地質学的にはゼオライトの生成に関与した水の性質と存在状態の相異による成因的分類が広く認められている^{3,4,5}など。表 2 にゼオライトの産状のタイプとそれぞれの生成温度の目安を温度の低い方から順に示した。埋没続成については後述するが、他のタイプについては文献 2)~5) を参照して頂くことにしてここでは省略したい。天然ゼオライトの生成環境は、表 2 からもお判り頂けるように、相当に幅広い。例えば温度は大洋深海底堆積物中の約 4℃ から、

表 2 天然ゼオライトの産状タイプと生成条件

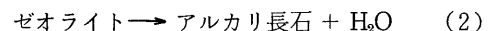
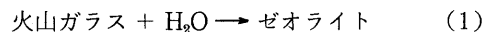
深海大洋底堆積物	4~10℃, 数百気圧
半乾燥地帯の風化	地 表
アルカリ塩水湖堆積物	準地表
地下水の浸透	準地表
埋没続成作用	50~150℃, ~10 km
熱水および熱変成作用	50~250℃, ~5 km
マグマからの晶出	数 100℃

風化などの地表付近、高温熱水の 250℃ 前後を経て、マグマから晶出の数 100℃ にまで至る。また、圧力は地表の 1 気圧から、深海底の 600 気圧、さらに地下 10 km 近くまで及ぶ。

ゼオライトの種類と産状のタイプ別との関係は多様である。特定の種類が特定の産状にのみ出現するものがある。世界的にその産出が稀ではないものの例として、yugawaralite と wairakite は浅所貫入火成岩体の周辺や高温熱水作用に限られるようである。Laumontite も比較的高温下で生成し、上記のほかは埋没続成の深部に出現する。他方、analcime は表 2 のすべてのタイプにわたって広く認められる唯一のゼオライトである。その他、幾つかのタイプに出現する代表的種類として clinoptilolite と phillipsite を挙げることができる。前者は風化とマグマを除いて、また後者はマグマを除いて出現する。このように多くのタイプに出る種類は広い化学組成—Si/Al 比、陽イオンの種類とその間の割合—の範囲をもつ。しかし、特定ゼオライト種の化学組成変化と産状のタイプとの間にどのような関係があるのか、またその関係は如何なる要因に依るのかといった問題は、部分的には明らかにされているが、今後の研究に待たねばならない。

2. ゼオライト反応系列とゼオライト変質帯

火山ガラスの変質により生成したゼオライトは、温度の上昇あるいは孔隙水の塩分濃度の増加などの環境の変化によって、究極的に無水のアルカリ長石に変化する。この一連の変化は、



と単純化できる加水、脱水の 2 反応から構成されるゼオライト反応系列 zeolitic reaction series によって表わすことが出来る。とくに広域的に分布する珪長質ガラス質凝灰岩中に、このゼオライト反応系列は普通に認められる。凝灰岩層中には、上述の反応系列の各段階に対応する①未変質ガラスが残存す

る部分(未変質ガラス帯)、②ゼオライトに変質している部分(ゼオライト帯)、③そのゼオライトがアルカリ長石に変化している部分(アルカリ長石帯)の3つの変質帯 — 正確には1つの未変質帯と2つの変質帯 — が形成される。このように、ゼオライト反応系列によって生じた変質帯をゼオライト変質帯 *zeolitic alteration zones* と呼ぶことにする。ゼオライト変質帯はそれぞれの帯の分布と境界を野外地質調査により追跡し、地質図上に描くことによって、ゼオライト変質帯図として表現される。また、坑井試料の分析から地下の変質帯図を描くこともできる。

火山ガラスの加水分解により生成したゼオライトは、物理化学環境の変化によって不安定となり分解して、その環境に対応する別の種類のゼオライトに変化する。こうして、環境の連続的变化に応じて、早期に生成したゼオライトが、次々と他の種類にとって変わられることは、天然では極く普遍的に起こる現象である。この結果、上述のゼオライト反応系列にゼオライト間の複数の反応が加わることになり、従ってゼオライト帯は特定の種類によってさらに細分されて複雑になる。具体的には、次の埋没続成作用の項において述べることにする。

ゼオライト変質帯の帯状分布を生ぜしめる要因としては、①孔隙水中の広域的な化学勾配、②温度勾配、③圧力勾配、④温度変化と関係ない *ageing* などが考えられる。実際には複数の要因が複合しており、どれが主因かを探し出すことは、複雑な天然地質現象においては結構大変である。また、当然の事ながら、主要因が異なれば、変質帯の空間分布も違ってくる。例えば合衆国西部に多いアルカリ塩水湖堆積物中のゼオライト変質帯は、湊²⁾によって実例が紹介されたように、湖岸周縁部の淡水から湖心部の超高濃度の塩水に至る孔隙水の化学勾配に起因し、それ故に変質帯は水平方向にひろがる。これに *ageing* が重複して、第四紀以前の古いアルカリ塩水湖堆積物中においてはゼオライトが *analcite* に変化している。他方、次項に述べる埋没続成作用により形成された変質帯は主として地温勾配に制約され、垂直的に分布する。また、熱源が局部的な熱水作用や貫入火成岩体の熱変成により形成された変質帯は、熱源を中心として同心円状にひろがる。さらに、埋没続成作用の浅部変質帯と混同され易い、滲透する天水の化学勾配により生じた垂直的変質帯は、地下水面より深いところに再び未変質帯が出現する。

以上に簡単に述べたゼオライト変質帯の分布パターンは、ゼオライト種の組合せとともに、ゼオライトの産状タイプを特定する最も重要な決め手になる。

温度勾配および孔隙水の化学勾配によって形成されるガラス質凝灰岩中のゼオライト変質帯は、実験室内で似たものを再現できる。この方面の研究はブルガリア科学アカデミー応用鉱物学研究所のG. Kirov教授が第一人者である。昨年9月にSofiaを訪問した折に研究室を見せて頂いたが、火山ガラス粉とNaOH-KCl混合水溶液を等容量の割合に混ぜた試料を、温度勾配または化学勾配ができるように工夫したオートクレーブに入れ、100~250℃で1週間~1ヶ月間加熱して得られた美事な人工ゼオライト変質帯の実験結果を見聞して深く感銘した。

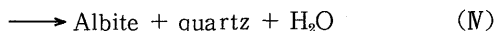
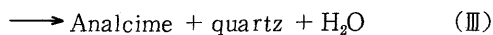
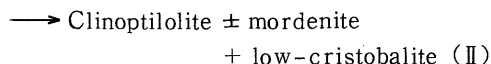
3. 埋没続成作用

続成作用 *diagenesis* は、未固結堆積物が堆積岩に固結する作用を意味する広義の術語であり、堆積物が固結する過程において受ける物理的、化学的、鉱物学的変化をすべてその中に含む。例えば、水を十分に含んだ泥をプレスしてやると水がしぼり出され、全体の体積が縮小して固くなるが、天然ではその泥層の上に積み重なった若い地層の荷重がプレスの役割を果たして、泥は物理的に圧密されて泥岩になる。圧密の目安は全体積中に占める孔隙一流体によって満たされている — の割合、つまり孔隙率によって表わされる。他方、砂のような粗粒堆積物では、丁度砂利をセメントで固めてコンクリートにするように、孔隙水に溶解している物質からシリカや炭酸塩が晶出し、砂は化学的に圧密されて砂岩になる。化学的および物理的圧密は通常同時進行的に起こる。これに再結晶による鉱物学的変化も加わって堆積岩が形成されるのである。

油田地域におけるように、連続的に堆積した厚さ数kmにも達する一連の地層群中では、続成作用は埋没深度の増加、つまり累積荷重と地温の上昇に応じて進行する。これが埋没続成作用 *burial diagenesis* である。埋没続成作用がさらに進むと埋没変成作用⁶⁾の領域に入るが、両者は漸移関係であり、その境は人為的である。Laumontiteの生成を埋没変成作用とする説もあるが、laumontite化凝灰岩に伴われる泥岩や砂岩の見かけはあくまで堆積岩であるので私は埋没続成作用の領域に入れている。

厚さ数kmにも達する一連の地層群中に挟まれる凝灰岩および火山堆積岩に含まれる珪長質(または“酸

性”)火山ガラス片は海水起源の孔隙水と反応し、埋没続成の進行とともに次のように変化する。すなわち、



生成したゼオライトと長石はいずれも Na または K のアルカリ金属陽イオンを主成分とするので、これら一連の反応をアルカリゼオライト反応系列と呼ぶことにする。この反応系列の各段階に対応して、地層群中の浅所から深所に向かって順次 I → II → III → IV の4帯が垂直的に配列する。図1は上述した埋没続成作用によるゼオライト変質帯の形成を模式的に示したものである。縦軸に埋没深度、横軸に時間の経過を表わしてある。(1)の時代にA層が堆積するが、A層中の珪長質ガラスはゼオライトに変化しないでI帯の状態にある。次の(2)の時代になるとB層の堆積によってA層は埋没し、A層中のガラスは変質してII帯になる。次の(3)の時代になるとC層の堆積によって埋没したB層はII帯に変わり、C+B層によってさらに深くまで埋没したA層はIII帯に変わる。(4)の時代になるとD層の堆積…。このようにして埋没続成作用は進行し、その結果ゼオライト変質帯の垂直帯状分布が形成されるのである。なお、各ゼオライト反応が進むのは、帯の境界に近い各変質帯の最上部に限られており、各帯の大部分では反応は進まない。

では、珪長質ガラス片の埋没続成変化によって形成されたゼオライト変質帯の垂直帯状分布を規制し

た主要因は何であろうか？ 我が国の油田第三紀層中には上述の埋没続成ゼオライト変質帯が広域に発達する。新潟平野や西津軽沖のように地質構造がおとなしく、しかも中新世(約2千万年前)以来ほぼ一連の海成層群が累重し、侵食作用による表層部の削剥がないかまたはほとんどない地域の地下においては、現在も上述の埋没続成作用が進行中かまたはその状態に近いと結論する事が出来る。それ故、このような地域において掘削された探鉱試験錐から採取した一連の岩石試料を分析して得られたゼオライト変質帯は現在進行形の埋没続成作用によるものである。つまり、各帯の境界深度の物理化学的条件がそのゼオライト変質帯の生成条件を指示すると考えて差しつかえない。幸いにして、国に依って行なわれた石油天然ガス基礎試験錐をはじめとして、このような地質条件を備えた坑井資料が現在までに10坑井から得られている。図2はそれを埋没深度-温度図上にまとめて示したものである。図中の右下がりの線は各坑井の地温勾配を表わしている。なお、各坑井の地温勾配は坑底温度測定補正值 static bottom-hole temperature から推定した。各線の上に印された+はゼオライト変質帯の境界を示している。図から明らかなように、各帯の境界は深度範囲の大きなばらつきと比較して極めて限られた温度範囲内におさまリ、その平均は縦軸に平行な直線で表わされる。言い換えれば、海成層中で起こる、珪長質ガラスの埋没続成アルカリゼオライト反応は強い温度依存性であり、圧力(埋没深度)の影響を考えなくてよい事が示されている。従って、上述のアルカリゼオライト変質帯は地質温度計として使用することが可能であり、I/II帯境界は $48 \pm 7^\circ\text{C}$ 、II/III帯境界は $86 \pm 5^\circ\text{C}$ 、

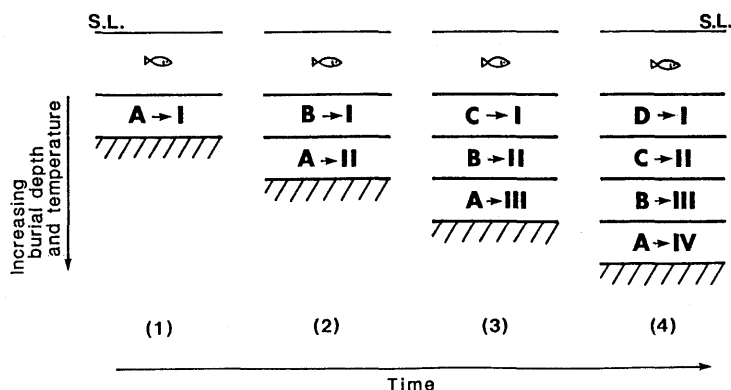


図1 埋没続成作用の進行を示す模式図

A~D: 地層, I~IV: 変質帯

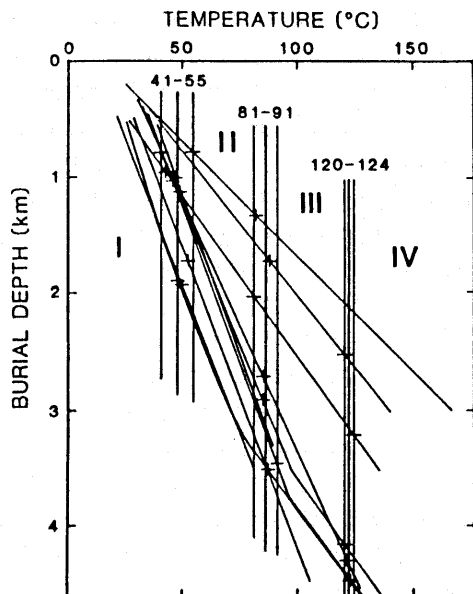


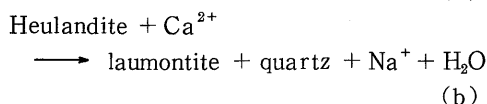
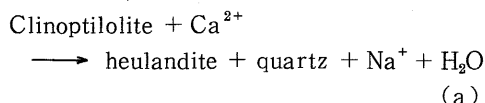
図2 現在埋没続成作用が進行中の試錐孔におけるアルカリゼオライト変質帯 (I~IV) と地温勾配との関係

右下がりの線は各試錐の地温勾配。その線上の+は変質帯の境界を示す。各境界は埋没深度に比較して狭い温度範囲内に入る。

III/IV帯境界は $122 \pm 2^\circ\text{C}$ を指示する。

地下の温度は一般に深くに行く程上昇するので、埋没続成作用の変質帯はその地層が最大埋没深度に達した時点において形成された筈である。最大埋没時に形成されたゼオライト変質帯は、やがて地殻変動により地層と一緒に変形し、隆起して侵食削りされ、究極的に地表に露出する。しかし、この隆起する一温度は下降する一過程において、埋没段階で生成したゼオライト変質帯には変化が認められない。従って、地表に露出している変質帯には地下深部において生成した時点の情報が保守されており、前記の地質温度計もそのまま適用できる。

珪長質凝灰岩の埋没続成の過程において、前述したアルカリゼオライト反応系列と平行して、次のような反応によって Ca ゼオライトが生成することがある。すなわち、



Clinoptilolite が heulandite に変化する反応 (a) は、clinoptilolite が analcime に変化する反応とほぼ同時に起こる。また、heulandite が laumontite に変化する反応 (b) は前述したゼオライト変質帯の III 帯の中で起こる。その laumontite は analcime が albite に変化する際にも残存し、IV 帯の上部にまで存在する。しかし、Ca ゼオライト反応は必ずしも温度にのみ依存するわけではないので、地質温度計として使うことは難しい。

苦鉄質ガラスの埋没続成作用については実例が少なく、今後の問題として残されている。

4. 石油の生成・移動・集積

ゼオライトの石油地質への係わりを考察する前に、石油の生成・移動・集積について簡単に述べておく方がわかり易いと思うので、文献 7)~9) に依って記すことにする。石油の成因説には、①無機成因説と②有機起源説がある。前者は、マントル上部で生じた炭化水素がマグマの上昇とともに地殻上部まで垂直移動し、そこで水、ガス、石油に分離したと考える。これに対して後者は、石油の起源は堆積岩中に普遍的に含まれる有機物であると考えられる。その有機物から石油への生成はさらに 2 説に分かれる。一つは、堆積物とともに堆積した有機物が続成作用の初期段階で石油に変化する“プロトペトロリウム説”である。もう一つは、地下に埋没した堆積岩中の有機物(ケロジェン kerogen)が適当な温度条件下で石油に熟成される“ケロジェン説”である。何れの成因説を採るかによって探鉱の考え方も違ってくるが、現在は“ケロジェン説”が広く支持されているようである。

石油生成有機起源説に依れば、大油田形成の基本的条件としてまず根源物質の有機物が堆積物中に集積して保存されなければならない。石油天然ガスの根源有機物は動植物プランクトンおよび下等藻類が重要であり、河川により運び込まれる陸上植物起源の腐植質が加わる。水生生物起源の有機物はその 90% 以上が堆積する前に分解されてしまうし、水底に堆積したものも 3 割程はバクテリアなどにより分解されてしまう。石油を生ずる有機物を含む堆積岩を根源岩 source rocks と称するが、全岩の 1% 以上有機炭素を含有する場合に高能力の根源岩と判定される。さらに、有機物の種類—木質・草本質・脂質(アモルファス)—の割合によって、石油かガスのどちらが多く発生するのかを判断する。従って、

大油田を形成し得る根源岩の堆積環境は、陸源有機物が流入し難く、プランクトンが大繁殖する海域が好ましい。

“ケロジェン説”を採るならば、堆積物が連続的に堆積して厚い地層を形成し、根源岩が地下深くまで埋没しなければならない。このように、堆積物が周辺よりも相対的に厚く堆積している場を堆積盆地 sedimentary basins と称する。油田の存在は堆積盆地内に限定される。それ故、石油の探鉱は地質時代の堆積盆地の存在を確認することから始められる。堆積盆地の形態や規模はその形成機構によってさまざまである。現在ではプレートテクトニクス理論に基づき、プレート運動との相互関係で堆積盆地の形成が理解されている。堆積盆地は日本海溝や琉球海盆のように地形的凹所が埋め立てられる場合もあるが、東支那海の大陸棚のように地形的凹所にはならないが、地殻の沈降に応じて大河により恒常的に供給される堆積物が厚く堆積する場合もある。

堆積盆地を埋める厚い堆積物は、図3に示すように、地下に埋没するに従って圧密され、粒間孔隙を減じて行く。根源岩をつくる泥岩などの細粒堆積物は堆積直後の初生孔隙率が80~90%あるが、埋没深度の増加とともに急速に孔隙率を減ずる。これに対して、粒径のそろった砂岩などの粗粒堆積物は初生

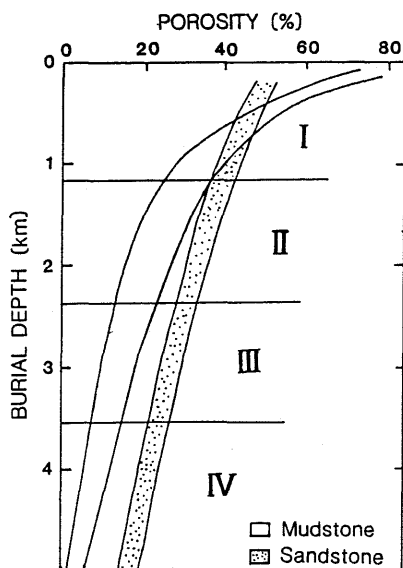


図3 第三紀油田の根源岩(泥岩)・貯溜岩(砂岩)の孔隙率-埋没深度曲線

1例として、地温勾配 30℃/km に対応するアルカリゼオライト変質帯(I~N)を示す

孔隙率が50%前後と低いが、埋没による孔隙率の減少は泥岩に比較して緩やかである。埋没深度1kmを過ぎると、孔隙率の値は同一深度において泥岩よりもセメントされてない砂岩の方が大きい。後述のように、根源岩中の石油生成は上記の砂岩泥岩孔隙率の大きさが逆転する深度1kmより深い地下で起る。根源岩中で生成した石油は、やがて埋没の進行とともに圧密が急速に進む根源岩の孔隙から孔隙水と一緒に、圧密があまり進まない、隣接する砂岩層の孔隙中へしぼり出されて移動する—これを石油の一次移動という。砂岩中へ移動した石油と水は、砂岩層の粒間孔隙や断層などの割れ目を伝って側方へ上方へと二次移動する。二次移動する石油が地下のトラップを形成する貯溜岩 reservoir rocks 中に集積し、それが発見開発されると晴れて油田となるのである(図4)。貯溜岩は孔隙率が大きい程、また孔隙が相互に連続して透過性が良い程能力が高い。もしも適当なトラップが無ければ、石油・ガスはやがて地表にまで到達して失われてしまう。トラップを形成する地質構造のタイプには褶曲・断層・層序・複合トラップといろいろあるが、図4に示した背斜トラップが代表的である。

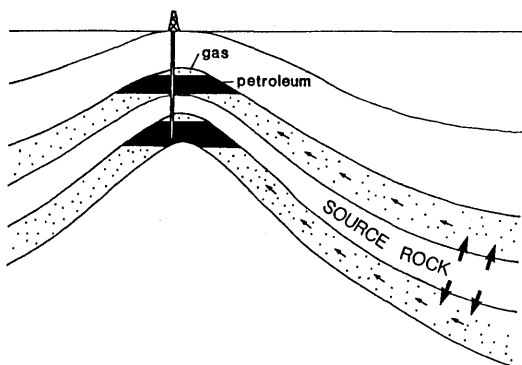


図4 石油の生成、根源岩から貯溜岩への一次移動、貯溜岩内の二次移動、トラップへの集積を示す模式図

5. 天然ゼオライトと石油地質

ほぼ純粋な有機堆積岩に、石油とともに化石燃料と称される石炭がある。石炭は、大湿原に堆積した植物遺骸の集積層が埋没続成作用により、泥炭(ピート)→亜炭(または褐炭)→れき青炭→無煙炭と変化して生成したものである。この一連の変化は石炭化作用と呼ばれる。石炭化作用は、植物遺骸から揮発成分のH、OがCH₄やH₂O等として除かれて次第

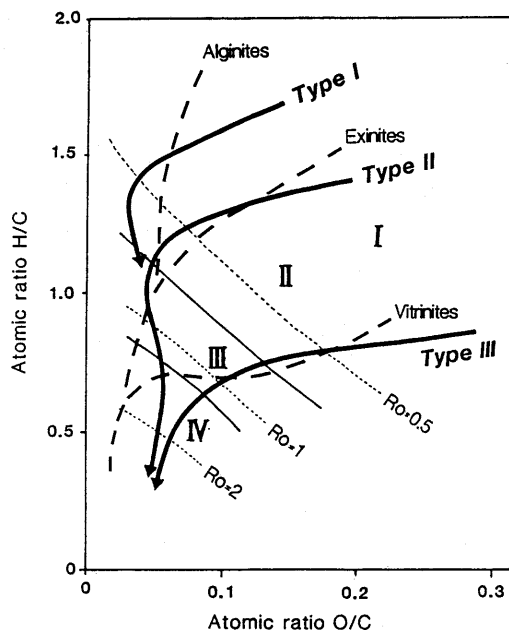


図5 ケロジェンおよび石炭のKrevelenダイアグラム(Tissot and Welte⁷⁾の図を簡略化)にアルカリゼオライト変質帯(I~IV)の大体の境界を加筆

にCに富み、究極的に炭素になる現象である。石炭化作用の過程は、石炭の元素分析から求めた H/C 比と O/H 比をプロットした Krevelen ダイアグラムによってよく示される(図5)。石炭の研磨片を顕微鏡下で観察すると、岩石が種々の鉱物結晶やガラスから構成されているように、植物の異なる部位の破片を起源とするマセラルから出来ていることがわかる。類似した性状をもつものをまとめてマセラル群とするが、図5に示すように、材・枝・葉などから成る vitrinites、花粉・孢子などから成る exinites、ワックス・藻・角皮などから成る alginites はそれぞれ初生の化学組成を異にするが、埋没続成-変性作用の進行に従って異なる経路をたどって究極的にグラファイト炭素になる。石炭化作用の程度を指示する他の指標として vitrinite 反射率 (R_o) が広く使われている。 R_o は油浸の vitrinites に特定の波長の光(D光)を照射し、その反射強度を鏡下にて測定し、参照物質(閃亜鉛鉱またはそれと等しい標準ガラス)の反射強度との百分率として表わされる。例えば、日本の古第三紀石炭では、れき青炭の R_o 値は 0.75~1.1 の範囲を示し、前述したゼオライト変質帯の

Ⅲ帯(analcime)にはほぼ対応する¹⁰⁾。石炭化作用を促進する要因は温度と埋没時間との関数であり、埋没深度や褶曲運動による圧力はむしろ妨げになる¹⁰⁾。

根源岩中に含まれるケロジェンの化学組成は石炭に極めて類似している。世界各地の泥質岩中のケロジェンを Krevelen ダイアグラムに落とすと、図5に示すように、タイプⅠ・Ⅱ・Ⅲに分類することが出来る⁷⁾。タイプⅠは vitrinites に、タイプⅡは exinites に、タイプⅢは alginites にほぼ対応する。これらのケロジェンが地下に埋没して適当な温度下で変化すると、タイプⅠからは主に石油が、タイプⅢからはガスが、タイプⅡからは油ガスの混合物が発生する。温度が低過ぎる場合には、タイプⅠからもメタンのみが生成される。他方、温度が高過ぎると熱分解により再びメタンになる。このように、ケロジェンの埋没続成作用の段階はメタンのみ発生する未熟成帯 immature zone、石油が発生する熟成帯 mature zone、再びガスになる過熟成帯 over-mature zone の3帯に分けられる。従って、石油探鉱の基礎資料として、堆積盆地内の根源岩が熟成帯に属しているかどうかを判定する必要がある。

根源岩中のケロジェンの熟成度は、石炭化作用と全く同じように、受けた温度と時間の関数に制約される。熟成度を測定する一方法として、ケロジェン中の vitrinite の R_o が広く使われる。日本の第三紀油田においては、 R_o が 0.5 でそろそろ石油が発生し始め、 R_o が 0.7~1.2 の範囲で熟成の最適期となり、 $R_o=1.2$ 以上では過熟成に入ってしまう。前述したゼオライト変質帯に置き換えてみると、Ⅱ帯(c clinoptilolite-mordenite)の中頃で石油が発生し始め、Ⅲ帯(analcime)は完全に石油の熟成帯と一致し、Ⅳ帯(albite)に入ると過熟成になる。水溶性メタンガス鉱床は大体Ⅰ帯に限られる。ゼオライト変質帯から推定される温度条件に言い換えると、第三紀層において石油が盛んにケロジェンから発生するのは約 80~120℃ の範囲である。また、この条件は石炭のなかでも最も火力が強く、揮発分の多いれき青炭の生成する温度である¹⁰⁾。ケロジェンの化学分析および R_o 測定に比較すると、凝灰岩中のゼオライトの分析は手間を要しないので広域的なゼオライト変質図を作製することができる。また、前述のゼオライト変質帯は実際上温度依存なので、例えば古地温勾配の推定も容易に出来る利点がある。

最近火山岩リザーバーが注目されている。上述の石油熟成帯の温度範囲を図3の堆積岩の埋没深度-

孔隙率ダイヤグラムに、地温勾配 20~50℃/km の範囲で重ね合わせて見ると、熟成帯の深度が求められる。地表温度を 15℃ とすると、熟成帯の上面は 1.3~3.2 km, その下面は 2.1~5.2 km である。図 3 から明らかなように、熟成帯の細粒根源岩中で発生した石油は、より孔隙率の大きい粗粒貯溜岩中へと移動し、トラップに向かって二次移動する。凝灰岩の孔隙率は同一粒度の砂泥岩とほぼ等しい。Ⅰ帯は勿論、Ⅱ帯およびⅢ帯上部のゼオライト化凝灰岩は十分に貯溜岩の能力を有することが図からも理解されよう。

石油の生成にある種の粘土鉱物、例えば montmorillonite の関与が考えられている。石油の発生がⅡ帯下部から始まるとすると、そこには clinoptilolite と mordenite が存在する場合がある。Mordenite と同一結晶構造を有する ZSM-5 が石油合成の際の触媒になることは衆知のことである。Mordenite などのゼオライトが天然石油の生成にあるいは関与しているかも知れない。根源岩中のゼオラ

イトの量から考えて量的には大した事はないと思われるが興味深い問題である。

引用文献

- 1) 石油鉱業連盟, 1986, 石鉱連資源・技術評価ワーキンググループ報告書, 127 p.
- 2) 湊 秀雄, 1985, ゼオライト, 2, 1-11.
- 3) Iijima, A., 1980, Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites (Naples), Heyden, London, 103-118.
- 4) 飯島 東, 1986, 粘土科学, 26, 90-103.
- 5) Hay, R. L., 1986, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. (Tokyo), Kodansha, Tokyo, 35-40.
- 6) Coombs, D. S., 1954, Roy. Soc. New Zealand Trans., 82, 65-109.
- 7) Tissot, B. P. and Welte, D. H., Springer-Verlag, Berlin, 538p.
- 8) Chapman, R. E., 1983, Elsevier, Amsterdam, 415p.
- 9) 石油公団石油開発技術センター編, 1983, 石油鉱業の技術講座, 332 p.
- 10) Shimoyama, T. and Iijima, A., 1978, Geol. Soc. Japan Memoir 15, 205-222.

《解 説》

FCC触媒としてのゼオライトについて

触媒化成工業(株)触媒研究部 増 田 立 男

1. はじめに

流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking, 以下 FCC)は、石油の重質留分から固体酸触媒を用いて、ガソリン等の軽質油を製造するプロセスであり、石油精製工業において最も重要なプロセスの1つとされている。FCC の歴史およびプロセスの詳細については、既に多くの報告があり、また本誌でもその一部が既に解説されているため¹⁾、ここでは FCC に関する主要な出来事だけを表1に示した²⁾。特に1960年代初期のゼオライト系分解触媒の出現により、この特性を引き出すライザークラッキングを主体とするプロセスの改良 (特に高度に再生された触媒と原料油を短時間接触させて反応を終らせ、オーバークラッキングを抑制)と併わせ、ガソリン選択性が

大幅に改良された。

FCC触媒の需要は、世界中で年間30万トンと推定され³⁾、ゼオライトの工業触媒としての利用ではFCC触媒用が最も多く、主としてY型ゼオライトが用いられ、また一部オクタン価改良を目的としてZSM-5が用いられている。

本稿では、FCC で用いられるゼオライトの役割と今後の展開について概説する。

2. FCC触媒に要求される機能

FCCプロセスは、主として減圧軽油 (DSVGO) を分解し、高オクタン価のモーターガソリン基材を生産するのが本来の目的であるが、最近では、重質油の有効なアップグレーディングプロセスの1つと

しても使用されている。FCC触媒に要求される機能として、主に次のようなものが挙げられる。

- (1) コークおよびガスの生成が少なく、液収率 (ガソリン+ライトサイクル油)が高い。
 - (2) オクタン価の高いガソリンが得られる。
 - (3) 水熱安定性が優れる。
- 特に残油処理用 FCC 触媒として、
- (4) 残油の選択的な分解能に優れる。
 - (5) 耐メタル性が高い。

これらの各項目は、いずれもゼオライトの特性と密接に関連したものである。FCC 触媒の高機能化のため、ゼオライト面から検討すべき因子の主なものを表2に示す。

表2 FCC用ゼオライトの性能決定因子

1.	ゼオライトのタイプ
2.	結晶化度
3.	シリカ・アルミナ比
4.	交換陽イオンの種類と交換率
5.	残存ナトリウム量

表1 流動接触分解に関する主な発明・発見

年	流動接触分解	ゼオライト	その他
1756		“ゼオライト”	
1850~52		“イオン交換特性”	
1862		最初の合成	
1872			噴霧乾燥装置
1910		“吸着特性”	
1912			熱分解法
1923			四エチル鉛
1930~34		ゼオライト構造の確認	
1932		“分子ふるい特性”	
1936	接触分解法		
1940	合成無定形触媒		
1941~45			第二次世界大戦
1941	最初の流動接触分解		
1942			パラフィンのアルキル化
1945		“分離特性”	
1954~59		A型、X型、Y型の合成	
1960		“固体酸特性”	
1962	ゼオライト触媒		水素化分解法
1971~72		ZSM-5の合成	

市販の FCC 触媒は、通常シリカ、シリカ・アルミナ、粘土などの多孔性無機酸化物マトリックスに 5~40 重量%の Y 型ゼオライトを分散させた、平均 60 μ 前後の微球体である。通常 Na 型として合成される Y 型ゼオライトは、固体酸性を発現させるために、Na イオンを NH_4^+ あるいは希土類でイオン交換した HY あるいは REY が用いられているが、最近ではオクタン価の高いガソリンを生成させる目的から、水熱処理により、シリカ・アルミナ比を高めた、いわゆる Ultra Stable Y (USY) が既に実用化されている。

図 1 に、ゼオライト系 FCC 触媒粒子の概念図を示す。マトリックスの組成と構造は、触媒の主要活性成分であるゼオライトの性能を十分に引き出す上で最も重要であるが、ここではその詳細については省略する。

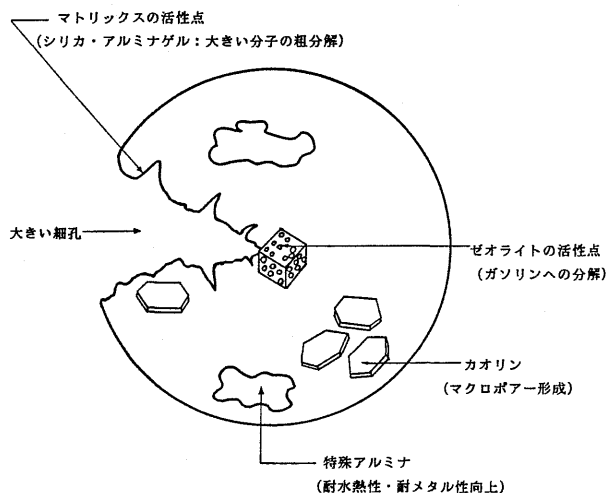


図 1 FCC 触媒粒子の概念図

2.1 低コークおよび高液収化

FCC では、目的とするガソリン以外に多数の生成物が副生し、そのうちでもコークは、原料油加熱や吸熱反応である分解反応の熱供給源として使われる。ただし必要以上のコーク生成は、ガソリンなどの液収率を低下させると共に、触媒再生の面でも、再生温度の上昇による触媒の失活など多くの問題をもたらすため、低コーク触媒の開発は極めて重要である。FCC で生成するコークは、次の 4 種類に分類できる⁴⁾。

- (1) 分解反応によるコーク
- (2) 触媒の細孔に同伴される重質油によるもの
- (3) 原料油中の残留炭素分や気化しない重質分に

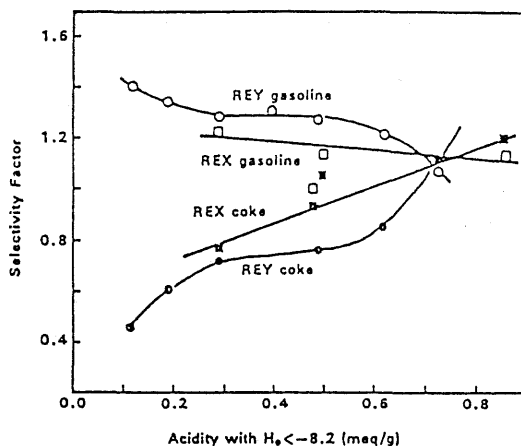


図 2 コーク、ガソリン選択性に対する酸性質の影響

よるもの

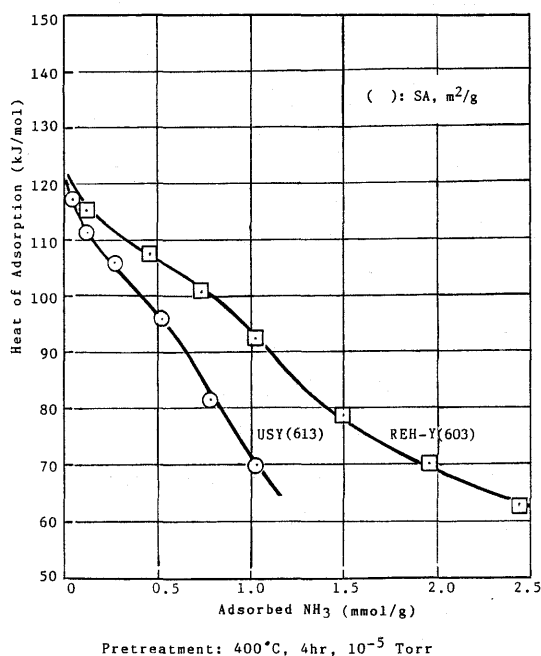
- (4) 触媒上の沈着金属による脱水素反応によるもの

通常分解反応により生成するコークの割合が最も高いが、後述の残油 FCC では、残留炭素、重金属によるコーク生成量の増加は無視しえない。

接触分解反応で生成するコークは、ゼオライトの固体酸性質と密接に関連し、例えば図 2 に示すように、強酸点の多いゼオライト程コーク生成率が高く、ガソリン選択性は低いことがわかる⁵⁾。ゼオライトの固体酸強度は、交換カチオン種によって変化することは良く知られているが、Ca などのカチオン交換によるコーク選択性の改良も行われている⁶⁾。

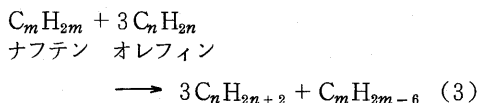
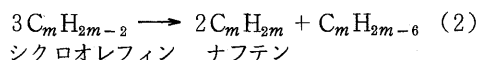
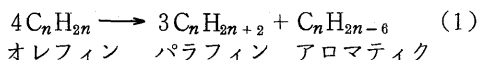
一方、このような種々のカチオン交換によるコーク選択性の改良では、オクタン価や水熱安定性との絡みで、その量と種類がかなり制約される。

コーク選択性はまた、ゼオライトの酸密度を低下させることでも改良される。図 3 に比表面積がほぼ等しい REY と USY のアンモニア微分吸着熱を示す。脱 Al により $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を高めた USY では、酸量の低下に伴い酸密度も低下する。コーク選択性は、REY より USY の方が優れ、さらに USY でも脱 Al の度合いが大きい程、コーク選択性に優れる⁶⁾。これは、酸密度の減少による後述の水素移行活性の低下によると考えられている。

図3 USYとREYのNH₃微分吸着熱

2.2 オクタン価

FCC ガソリンのオクタン価は、原料油性状、反応条件はもとより、用いる触媒の固体酸性質で大きく変化する。例えば、従来の無定形シリカ-アルミナ触媒に比べ、REY 触媒ではオクタン価が低下する。これは、ゼオライトの細孔内では反応物が高濃度で存在するため、分解反応より次のような二次の水素移行反応速度が増加し、オクタン価が高いオレフィン分が減少するためと考えられている⁷⁾。



FCC ガソリンのオクタン価を高めることは、鉛規制がすでに10数年前に施行されている日本は勿論のこと、最近厳しくなった欧米でも緊急課題となっている。オクタン価を高める対策として、USYを用いる、あるいはZSM-5を用いる方法があり、それぞれ期待した効果が得られている。

表3に、USY触媒の選択性とオクタン価を、REY触媒と比較して示す⁸⁾。ゼオライトの単位格子定数

表3 ゼオライトタイプの選択性とオクタン価への影響

ゼオライトタイプ		REY	USY
収率			
転化率	〔容量%〕	70	70
ガソリン	〔容量%〕	60.3	61.0
C ₄ オレフィン	〔容量%〕	6.8	7.8
C ₈ オレフィン	〔重量%〕	3.7	4.3
コーク	〔重量%〕	3.5	2.9
C ₈ 以下ドライガス	〔重量%〕	5.8	6.4
C ₄ 全量	〔容量%〕	13.1	13.0
ガソリンのオクタン価			
リサーチ法オクタン価		90.8	94.1
モーター法オクタン価		79.8	81.2
走行オクタン価		85.3	87.6
(リサーチ法オクタン価+モーター法オクタン価)/2			

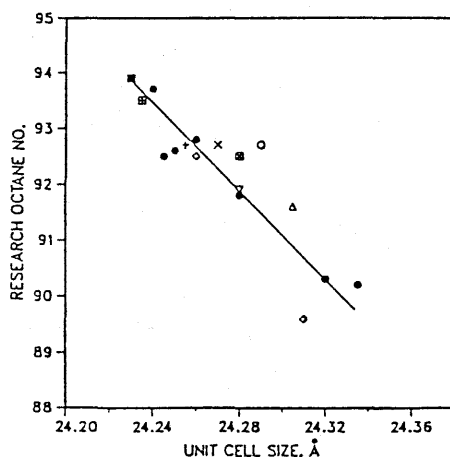


図4 単位格子定数とオクタン価の関係

(U・C・D)とFCCガソリンのオクタン価については、図4のように整理でき、USY触媒で得られるガソリンの高オクタン価は、酸密度の減少で分子間水素移行反応が抑制されたことによる。図5にU・C・Dと格子アルミニウムの関係を示す。反応-再生を繰り返した平衡触媒中のゼオライトのU・C・Dは、HYあるいはUSY触媒の場合、24.25 Å前後まで低下し、ゼオライト格子アルミニウム数は、U・C・Dから推定し、高々10ヶ程度と推定される。

一方、Mobil社で開発されたZSM-5を用いる方法も有効である。通常の触媒とZSM-5触媒を併用した場合のオクタン価上昇の1例を表4に示す¹⁸⁾。ZSM-5は、その形状選択性により、直鎖分子のみ

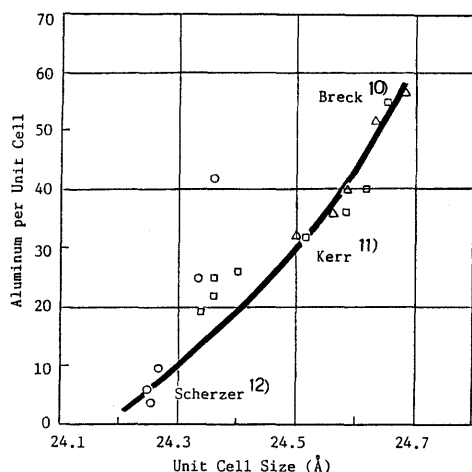


図5 ゼオライトの単位格子定数と格子アルミニウム数

表4 ガソリンのオクタン価に対するZSM-5の効果

Catalyst ¹⁾		Standard REY + 5% ZSM-5	Standard REY
LHSV	h ⁻¹	4	4
C/O		1.5	1.5
Reactor Temp. °F		904	906
Conversion	vol %	72.8	75.2
Gasoline	"	55.2	63.7
Total C ₄	"	19.2	17.2
Dry Gas	wt %	10.0	6.4
H ₂	"	0.04	0.05
Coke	"	1.7	1.7
C ₃ ^o	wt %	6.64	3.41
C ₃	"	2.01	1.50
C ₄ ^o	"	5.81	4.80
i-C ₄	"	5.88	5.18
n-C ₄	"	1.10	1.50
ON C ₅ ⁺ R+3		97.2	93.7

¹⁾ Thermal Treat. 24 hours at 1,200°F with steam at 15 P.S.i.g.

を再分解、改質し、高オクタン価ガソリンを与えるが、ガソリン収率が若干低下し、LPGが増加する。しかしこの方法は、系内に1%添加しただけでもオクタン価上昇が認められており、いわゆる即効性のオクタンプースターと言える。

2.3 水熱安定性

FCC 触媒の水熱安定性は、平衡状態で高活性を維持し、安定した運転を行うため、非常に重要な

特性である。FCC触媒の再生は、通常 630~780℃ 近辺で実施されるが、再生雰囲気には、コーク中に 10%程度含まれる水素の燃焼で生成するスチームが介在するので、触媒はかなり苛酷な水熱雰囲気にさらされることになる。

触媒の主要活性成分であるゼオライトの水熱安定性と、交換カチオン種、シリカ・アルミナ比、結晶径、あるいは残存 Na 量との関係については多くの報告があり、一例として図6に、HYのシリカ・アルミナ比と水熱安定性の関係を示す¹⁴⁾。シリカ・アルミナ比が5以上で水熱安定性は著しく改良されることが既によく知られており、現実には、通常のY型ゼオライトを合成した後、水熱処理してUltra Stable 化することが工業的規模で行われているが、高SiO₂/Al₂O₃ モル比Yの直接合成法なども検討されている。

また表5に示すように、FCC 触媒のマトリックスはゼオライトの水熱安定性を高め¹⁵⁾、これは、マトリックスが熱浴 (heat sink) として作用する、あ

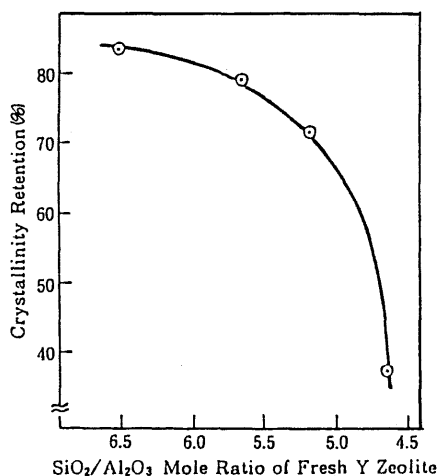


図6 Y型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比と水熱安定性

水熱処理: 750℃, 6時間, 100%スチーム

表5 ゼオライト触媒の水熱安定性に対するマトリックスの効果

Conversion (vol.-%)	REHY*	REHY in silica-alumina	Silica-alumina
after mild steaming	67.8	67.5	34.4
after excessive steaming	6.3	58.2	35.2

* Type Y zeolite exchanged with ammonium and rare earth cations.

るいはゼオライト中の残存 Na イオンがマトリックスの方へ移動し、結果的にゼオライトの水熱安定性を高めるためと考えられている。

2.4 残油分解触媒について

FCC装置による残油処理では、従来のVGOより高沸点炭化水素の割合が増加するとともに、重金属、残留炭素、硫黄、窒素などの不純物の割合が増す。このような劣質でかつ多様化した原料油を、付加価値の高い製品に転換するため、プロセスだけでなく触媒に対しても今まで以上に高度化した性能改良が要求されている。

2.4.1 残油分解性

残油中には、ライザー反応器内で気化しない重質留分やアスファルテンなどの巨大分子が含まれており、その多くは FCC 反応条件下で、ゼオライト細孔内へ拡散しえない。従ってこれらはマトリックスおよびゼオライトの外部表面で粗分解された後、ゼオライト細孔内でガソリン留分等に分解されると考えられる。

表6に、ゼオライト触媒とそのマトリックスを用い、脱硫常圧残油(DSAR)を分解した結果を示す¹⁶⁾。残油分解能は、マトリックス単体よりゼオライト触媒が高く、かつその程度は、外部表面積の大きいゼオライトを用いる程大きくなっている。

ゼオライトの外部表面積を高めるには、次のようなことが具体的な方法として挙げられる。

- (1) ゼオライトの結晶子径を小さくする。
- (2) ゼオライトを水熱処理し、50~200 Å のメソポーアを発現させる。

特に後者で得られる USY では、アスファルテンも含めた大分子の分解性が盛んに検討され、例えばそ

の特性の1つとして、長鎖パラフィンの分解性に優れることなど報告されている⁶⁾。

2.4.2 耐メタル性

FCC 原料油中に含まれるバナジウム、ニッケルの有機金属化合物は、ほぼ 100% 触媒に同伴して再生塔を経て反応塔へ循環され、触媒上に蓄積する。沈着 V, Ni の毒作用については多数報告され、特に Ni は水素発生量の増大を招くのに対し、V は活性成分であるゼオライトの構造を破壊し、活性低下の原因となる¹⁷⁾。Ni の脱水素活性を抑制する方法として、現在 Sb パッシベーターが最も有効とされ、広く使われている。また V についてもその影響を抑えるため、プロセスおよび触媒の両面から多くの改良が進められている。

図7に、Ni および V が沈着した場合の活性劣化の一例を示す。Ni はゼオライトの結晶度に影響せず、活性を低下させないので、ここでは主にバナジウムとゼオライトの関係について述べる。V 沈着による活性の低下度はゼオライト種によっても異なり、USY より REY 触媒の方が大きいことがわかる。これは REY 調製に用いる混合希土の主成分であるランタンイオンと V_2O_5 の親和性、反応性で説明されている。すなわち、触媒上に沈着した V は、再生雰囲気では大半が V_2O_5 にまで酸化され、触媒中あるいは触媒粒子間を移動、REY の近傍に局在化し、その度合だけ REY 触媒の方が V に対する負荷が大きくなる¹⁸⁾。また図8に見られるように、 $REVO_4$ 形成によるソーダライトケージ中の La-O-La 架橋の消失が REY 触媒の不安定化の主原因とも報告されている^{19,20)}。

ゼオライトと V_2O_5 は、図9に示すように、共融

表6 残油分解におけるマトリックス、ゼオライト効果

触 媒	マトリックス MRZ-200			ゼオライト触媒					
				MRZ-210			MRZ-206S		
				REY			HY		
ゼオライトタイプ				<10			44		
ゼオライトの外部表面積									
	転化率	K	K'	転化率	K	K'	転化率	K	K'
沸点 204℃以下溜分への転化率	46.2	9	1	75.0	33	3.7	77.3	37	4.1
沸点 343℃以下溜分への転化率	69.3	25	1	90.5	105	4.2	95.4	228	9.1
沸点 440℃以下溜分への転化率	90.9	110	1	95.3	223	2.0	98.0	539	4.9

擬似平衡化：750℃，17 hr，100% スティーム

Midget-1：DSAR，520℃，11 WHSV，6.5 C/O

DSAR：Kuwait，Sp. Gr. 0.913，CCR 3.2 wt%，Ni + V = 6.4 ppm

K：反応速度定数 $K = \frac{WHSV \times \text{転化率}}{100 - \text{転化率}}$ ，K'：相対反応速度定数

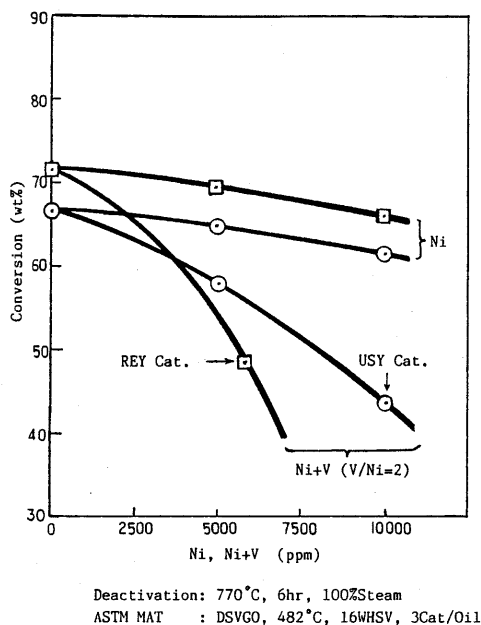
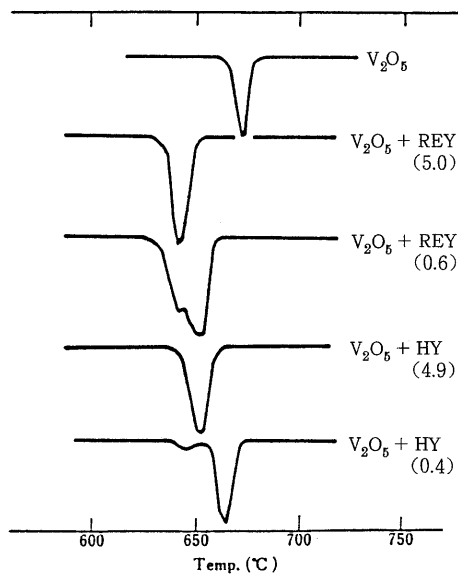
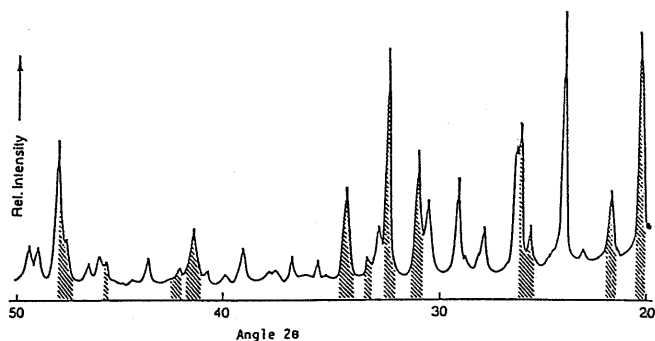


図7 V, Ni 沈着による活性レベルの変化



V₂O₅/zeolite=50/50, Heating rate; 10°C/min.
Mixtures were steam-treated at 750°C for 3 hr before measurements.
Values in figure indicate Na₂O contents of zeolites as wt%.

図9 ゼオライト/V₂O₅混合系のDTA図8 熱処理されたREY/V₂O₅混合物のX線回折図

熱処理: 350~750°C 昇温-降温 4サイクル
斜線部分: V₂O₅

混合物を形成し、V₂O₅の融点降下をもたらす²¹⁾。バナジウムによるゼオライトの構造破壊メカニズムについては上記の他に、H₂Oが介在したバナジン酸(H₃VO₄)の形成²²⁾など考察されているが、実際上はこれらの複合化した形でゼオライトの構造破壊が進行しているものと思われる。

ゼオライトに対するVの影響は、スチームが介在すると著しく促進されるため²¹⁾、最近ではプロセス面からも、再生塔のスチーム分圧を低くしたり²³⁾、

あるいはCO/CO₂比の大きな再生雰囲気にする事で、融点の高いV₂O₄の生成割合を高め、結果としてゼオライト破壊を抑制している²⁴⁾。

また触媒の面からも、耐V性を高める方法として次のようなことが検討されている。

- (1) ゼオライトの添加量を増やす。
- (2) 触媒中のNa含有量を減らす。
- (3) ゼオライトの水熱安定性を高める。
- (4) V捕捉成分を触媒に添加する。

図10にシリカ・アルミナ比が異なるゼオライトの耐V性を示した²⁵⁾。結晶残存度からみた耐V性は、ZSM-5で最も優

れ、一方HYの結晶性は、図の条件下ではほとんど失われている。主要活性成分として、Y型ゼオライトをモルデナイト、ZSM-5に置き換えることはできないが、耐V性からみたFCC触媒の活性成分としては、シリカ・アルミナ比を高くして水熱安定性に優れたゼオライトが有利であると言える。

ゼオライト自身の耐V性改良に加え、ゼオライトに対するVの負荷を軽減する試みもなされている。一般的な触媒再生条件下で生じるV₂O₅のゼオライ

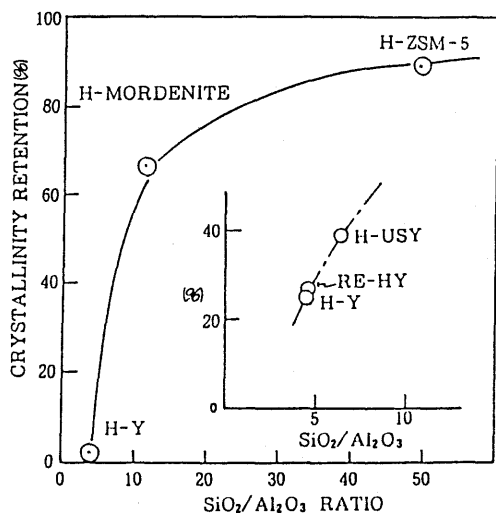


図10 ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と耐V性

—: V_2O_5 /ゼオライト=50/50 (重量比)
 ---: V_2O_5 /ゼオライト=20/80 (重量比)
 混合物の熱処理: 700℃, 2時間空气中焼成

トへの移行や、結晶破壊を抑制するため、 V_2O_5 に対して、用いるゼオライトより親和性の高い金属酸化物(V捕捉成分)を添加する方法もその1つであり、アルミナ、マグネシアなどの有効性が示され、また実用化されている²⁶⁾。

3. おわりに

以上 FCC 触媒用としてのゼオライトについて、要求される性能、現状での問題点などについて概説した。

VGOを主体としたFCCでは、ゼオライトの出現と、これを活かすための触媒調整技術およびプロセス面での改良によって、活性、ガソリン選択性などほぼ目標を達したといえる。

一方石油精製における残油処理の重要性から、最近では多くの製油所で、通常 FCC 装置による残油

処理が実施され、触媒に対する要求も多様化している。特に残油 FCC 触媒用としてのゼオライトに課せられた役割はますます大きくなってきており、細孔構造、結晶子径および固体酸の制御などの面で、今後の展開が期待されている。

引用文献

- 1) 西村陽一, ゼオライト, **1**(3), 1(1984)
- 2) 緒方政光他, 化学工学, **50**, 604(1986)
- 3) "Worldwide Report", *Oil & Gas J.*, **82**, 71 (1984)
- 4) R. N. Cimbalo et al., *Oil & Gas J.*, **70**, 112 (1972)
- 5) L. Moscow et al., *J. Catal.*, **30**, 417 (1973)
- 6) H. Bremmer et al., "Proceed. Inter. Symposium on Zeolite Catalysis", p. 369, Siofok, Hungary (1985)
- 7) J. S. Scherzer et al., *I & EC Res. Dev.*, **17**, 719 (1978)
- 8) 公開特許公報, 昭 54-161593
- 9) L. A. Pine et al., *J. Catal.*, **85**, 466 (1984)
- 10) D. W. Bresk et al., *The Chem. Soc., London*, p. 47 (1968)
- 11) G. T. Kerr et al., *Acta Phys. Chem.*, **24**, 169 (1978)
- 12) J. Scherzer et al., *ACS Div. Zeolite Chem. Prep.*, p. 520 (1982)
- 13) USP-3,758,403
- 14) 緒方政光他, 石油学会誌, **28**, 105(1985)
- 15) S. C. Eastwood et al., *Word Petroleum Congress*, PD, 14(2), (1972)
- 16) 西村陽一, 第3回触媒化成技術発表会資料, 東京, 1984
- 17) 増田立男他, 石油学会誌, **26**(1), 19(1983)
- 18) Y. Nishimura et al., *ACS Div. Petrol. Chem., Prep.*, **28**, 703 (1983)
- 19) R. Pompe et al., *Applied Catal.*, **13**, 171 (1984)
- 20) F. Mauge et al., "New Development in Zeolite Science and Technology", Ed. Y. Murakami et al., p. 803 Kodansha, 1986
- 21) 増田立男他, 石油学会誌, **26**(5), 344(1983)
- 22) R. F. Wormsbecker et al., *J. Catal.*, **100**, 130(1986)
- 23) R. Dean et al., *Oil & Gas J.*, Oct. 11, 168(1982)
- 24) USP-4354923
- 25) 増田立男他, 触媒化成技報, **3**, 16(1985)
- 26) 増田立男他, 石油学会誌, **28**(5), 398(1985)

文献紹介

天然ゼオライト

“Natural Zeolites”

G. Gottardi and E. Galli, Springer-Verlag, New York, 1985, 409p.

1800年代から1980年代における、およそ1000にのぼる天然ゼオライト関係の文献を見直してまとめたもの。特に鉱物学、化学関係の出版物を重視し、かつ、従来見逃されやすかった結晶学関係の文献も広く取り入れられている。構成上は、6つの framework topology と、未分類あるいは分類不能のもの、合わせて7つのゼオライト鉱物のグループについて、それぞれ、

- 1) 歴史的扱い、名称
- 2) 結晶学的データ
- 3) 化学的性質、合成法
- 4) 光学的性質、及び他の物性
- 5) 熱的性質、及び他の物理化学的性質
- 6) 産状
- 7) 産業的用途と応用

の各項について解説している。さらに、最後に主要42鉱物のXRDパターンと、8つの繊維状鉱物の赤外吸収スペクトルパターンを列挙し、鑑定の助けとしている。(筆者らはイタリアのmodena大学の鉱物学教室に所属し、Gottardi氏は今年のIZCに来演した。US. \$59.00) (渡部)

ZSM-5型ゼオライトの ^1H -MAS n. m. r. を用いた研究

^1H -MAS n. m. r. studies of ZSM-5 type zeolites.
M. Hunger, D. Freude, T. Fröhlich, H. Pfeifer and W. Schwieger, *Zeolites*, **7**, 108 (1987)

テンプレート剤としてテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを用いて合成したHZSM-5と、テンプレート剤を用いずに合成したHZSM-5に存在する、酸性のOH基と非酸性のOH基の濃度を、 ^1H -MAS n. m. r. を用いて測定した。いずれのHZSM-5においても、酸性のOH基の濃度は、骨格内に含まれるAlの濃度とほぼ1対1で対応する。しかし、非酸性のOH基濃度は、テンプレート剤を用いた場合では、用いずに合成したHZSM-5に比べ、非常に多い。この原因として、ZSM-5合成後テンプレート剤を高温で分解除去する際に、ゼオラ

イト結晶骨格に格子欠陥ができ、そこにシラノール基が形成されることによるとしている。(八嶋)

HZSM-5を触媒とするメチルベンゾニトリルの異性化

Isomerization of methylbenzonitrile catalyzed by HZSM-5.

F. J. Weigert, *J. Org. Chem.*, **51**, 2653 (1986)

HZSM-5ゼオライトは、トルオニトリルおよびジメチルベンゾニトリルの分子内1,2-シフトによるメチル基移動の触媒となる。ジメチルベンゾニトリルの異性化では、形状選択性があらわれ、1,2,4-置換体間の異性化のみが実現される。(小野)

ゼオライトを触媒とするトルエンおよびp-キシレンのカルボン酸によるフリーデル・クラフツ型アシル化

Friedel-Crafts acylation of toluene and p-xylene with carboxylic acids catalyzed by zeolites.

B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, and P. Geneste, *J. Org. Chem.*, **51**, 2128 (1986)

種々のカルボン酸によるトルエンおよびp-キシレンのアシル化に対し、Ce-Y型ゼオライトがよい触媒となる。炭素数8以上のカルボン酸では、収率50%以上である。トルエンのアシル化ではいずれの場合もパラ異性体が94%以上の極めて高い選択性を示した。なお、反応はオートクレーブ中で行ない、反応温度は150°C、反応時間は48hである。(小野)

Synthesis and catalysis of transition metal-containing zeolite A.

M. E. Davis, C. Saldarriaga, and J. A. Rossin, *J. Catal.*, **103**, 520 (1987)

Synthesis of rhodium zeolite A.

J. A. Rossin, M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, 234

この2つの論文は、RhあるいはRuをカチオン種として含むA型ゼオライトの合成法について述べたものである。まず、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ あるいは $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ を含む無定形のシリカ・アルミナゲルを調製に、さらにシリカ、アルミナ源を加えて100°Cでゼオライトを合成する。RuをA型ゼオ

ライトを用いて、COとH₂の反応を行なった結果、生成物はC₄生成物までで、イソブタンは含まれてい

ない。金属カチオンは結晶内に取り込まれているものと推定される。
(小野)

お知らせ

第3回日本イオン交換研究発表会

主催 日本イオン交換研究会

協賛 ゼオライト研究会ほか

日時 10月1日(木)、10月2日(金)

会場 京都工芸繊維大学、中棟4階
(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
電話 075-791-3211)

討論主題 「高機能化の創造」

講演申込締切 6月20日(土)

1) 講演題目、研究場所、発表者氏名(講演者に○印)、2) 申込者氏名、3) 申込者連絡先(所属、所在地、郵便番号、電話番号)、4) 200字程度の要旨(プログラム編成用)、5) 英文による講演題目と氏名、をB5版用紙に記載のうえ、下記あてにお申込下さい。

講演要旨締切 9月5日(土)

申込者には指定の用紙を送付いたします。講演

時間は1件12分程度の予定。発表はOHPに限ります。

参加申込締切 9月19日(土)

氏名、勤務先、連絡先住所、(郵便番号、電話番号)、所属学会を明記し、参加費を郵便振替(東京3-119845、名義：第3回日本イオン交換研究発表会)にて払い込みの上お申込下さい。

参加登録費 (要旨集1部を含む)

会員(協賛学協会員を含む) 3,000円、学生会員 1,000円、会員外 5,000円(予約外は1,000円増)。

要旨集 会員 3,000円、会員外 5,000円

懇親会 10月1日(木) 会費 5,000円

申込先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学理学部化学科 阿部光雄
(電話(03)726-1111、内線2221)

最近の特許から

- 61-258887: エアゾール (花王)
- 61-261392: 流動パラフィンの精製方法 (クウェート インスチュート フォーサイエンティフィック リサーチ)
- 61-264086: 土壌の改良方法 (三菱重工業)
- 61-264087: 土壌改良法 (三菱重工業)
- 61-264088: 土壌の改良法 (三菱重工業)
- 61-266382: 農業用肥料の製造方法 (三菱重工業)
- 61-266383: 土壌改良方法 (三菱重工業)
- 61-268636: ジクロルベンゼン異性体の分離方法 (東レ)
- 61-270210: 膨張構造を有する塊状結晶性アルミノシリケートおよびその製法 (サントル・ベルディエル・ナショナル・ト・ラ・ルミエルシュ・シアンティフィック)
- 61-270211: ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-264680: 有機電解質電池 (松下電器産業)
- 61-264682: 有機電解質電池 (松下電器産業)
- 61-272298: 粒状洗剤用添加剤 (ライオン)
- 61-272299: 粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 61-272300: 高密度粒状洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 61-275239: メチラルルの精製法 (相互薬工業)
- 61-278326: 炭酸ガスの除去方法 (三菱電機)
- 61-278327: 炭酸ガスの除去方法 (三菱電機)
- 61-278348: 吸着剤の処理方法 (三菱重工業)
- 61-278395: 風呂水清浄剤 (花王)
- 61-281093: 吸着剤処理方法 (三菱重工業)
- 61-284062: 有機電解質電池の製造方法 (松下電器産業)
- 61-287429: 水素同位体類の分離法 (ユーロピアン アトミック エナジー コミュニティ)
- 61-291511: 皮膚料 (花王)
- 61-291512: 皮 料 (花王)
- 61-291513: 化粧料 (花王)
- 61-293375: 鮮度保持剤 (日本化学工業)
- 61-293546: 酸性ガス除去剤 (日本化学工業)
- 61-293548: 一酸化炭素分離吸着剤 (住友金属工業)
- 61-293908: 皮膚又は毛髪洗浄剤 (花王)
- 61-293930: 皮膚外用剤 (花王)
- 61-295224: 腐植を使用したZSM-5 ゼオライトの製造法 (四国化成工業・高寄裕主)
- 61-295226: 疎水性ゼオライト組成物及びその製造方法 (鐘紡・萩原技研)
- 62-3014: 結晶性アルミノ珪酸塩およびその製造法 (東亜燃料工業)
- 62-500009: 有機および/または無機の物質によって汚染された下水から懸濁した物質、生物の栄養素および溶解した金属化合物を除去する方法および装置 (ピゼピトイバリ トローズズト コーズボンティ ケミアイ クタト インテゼット)
- 62-7746: 疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法 (鐘紡・萩原技研)
- 62-7747: シリコン系コーティング被膜を有する疎水性の抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法 (鐘紡・萩原技研)
- 62-7748: 防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法 (鐘紡・萩原技研)
- 61-238321: 窒素酸化物を減ずる方法 (バイエル アクチュエンゲゼルシャフト)
- 61-238343: 触媒組成物及びエチルベンゼンの異性化法 (帝人油化)
- 61-238344: 触媒組成物及びキシレン類の異性化法 (帝人油化)
- 61-243892: 接触脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-245847: 白金担持触媒 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 61-246135: パラフィン系炭化水素の芳香族炭化水素への転化方法 (ブリティッシュ・ピトロリアム)
- 61-249543: 流動クラッキング触媒の製造方法 (エンゲルハード・コーポレーション)
- 61-249944: エーテルの製造方法 (旭化成工業)
- 61-249945: エーテルの製造方法 (旭化成工業)
- 61-249949: エステルの製造方法 (旭化成工業)
- 61-261211: ゼオライトを含有する粒子の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-261212: ゼオライトの合成方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-263645: パラフィン系炭化水素の選択的転化用触媒及びその製法 (東洋曹達工業)
- 61-263934: P-キシレンの製造法 (日本石油化学)
- 61-266306: 結晶性アルミノケイ酸塩の微小球状粒

子及びその製造方法 (工業技術院長)

61-267530: アルキレーション法 (イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ)

61-268634: 芳香族炭化水素の製造法 (新燃料油開発技術研究組合)

61-268655: モノ- ϵ -ブチルトルエンジアミンの製法 (エアプロダクツ アンド ケミカル インダストリーズ)

61-275129: 大きな結晶のゼオライト ZSM-5 の合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)

61-277636: 芳香族炭化水素の製造法 (新燃料油開発技術研究組合)

61-278353: 炭化水素系原料のクラッキング用新規触媒 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)

61-278590: 接触クラッキング方法 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)

61-281014: フッ素含有結晶性アルミノシリケートの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

61-281015: ゼオライトベータの製造法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)

61-283353: 小粒径ゼオライトを含む接触分解用触媒 (ダブリュアール グレース アンド カンパニー)

61-283354: 高活性・高選択性の芳香族化触媒 (シェブロン リサーチ コンパニー)

61-283686: アルミニウム、リン及び珪素含有モレキュラーシーブによるクラッキング方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

61-283687: 高オクタン価ガソリンの製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

61-285287: ゼオライトを用いる芳香族化反応 (モービル・オイル・コーポレーション)

61-286333: 芳香族炭化水素の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

61-287450: ゼオライト脱ロウ触媒の再付活方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

61-289049: プロピレンの製造方法 (工業技術院長)

61-289059: 4-ペンテン酸エステル の製法 (バスフ アクチェンゲゼルシャフト)

61-289060: 4-ペンテン酸エステル の製法 (バスフ アクチェンゲゼルシャフト)

61-291042: 炭化水素転化触媒の調製法 (重質油対策技術研究組合)

61-291043: 安定化されかつ脱アルミニウムされた沸石オメガをベースとする重質石油留分のクラッキング触媒およびその調製方法 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)

61-296089: ゼオライトベータ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)

(期間 S61.10~12 末)

《春の学会から》

触媒学会第 59 回触媒討論会

(昭和 62 年 3 月 30 日・31 日) 東京

- A2 低級パラフィンの芳香族への効果的転化に対する新しい Pt 担持メタロシリケート触媒の機能 (京大工) ○牧野義典・岡住文郎・玉谷修三・仲善平・宮本 明・乾 智行
- AS16 固体触媒上の炭化水素の反応におけるスピルオーバー, 逆スピルオーバー効果について (東大工) ○藤元 薫・中村育世・横田耕史郎
- BS14 機能集積触媒系による合成ガスからのエチレンの選択的合成 (化技研) ○荒川裕則・花岡隆昌・鈴木邦夫・清住嘉道・新 重光・杉 義弘
- AS17 ゼオライト担持モリブデンカルボニル種の安定性と反応 (阪大基礎工) 岡本康昭・○前澤昭礼・嘉根弘茂・今中利信

日本化学第 54 春季年会

(昭和 62 年 4 月 1 日~4 日) 東京

- 2I A08 ゼオライト担持分散還元ニッケル系触媒によるジメチルтетラリン異性化・脱水素反応 (東大生研) ○前田和彦・鈴木 實・(故)高橋 浩・斉藤泰和
- 2I A37 Fe-Mn-Ru 触媒と Ga-シリケート触媒を利用した合成ガスからの芳香族炭化水素の合成 (京大工) ○竹口竜弥・牧野義典・黒田 徹・宮本 明・乾 智行
- 2I B15 結晶性Cu-シリケート触媒の酸化-還元特性 (京大工) ○高木洋一・奥川良隆・竹口竜弥・中沢正和・松田洋和・宮本 明・乾 智行
- 2I B16 昇温還元法による CuY の酸化状態の検討 (長崎大教養) ○田辺秀二・松本泰重
- 2I B17 一酸化窒素接触分解用銅イオン交換ゼオライトの高活性化 (長崎大工) 岩本正和・○峰義博・古川博志・鹿川修一
- 2I B18 ゼオライトの細孔中のガスの拡散に及ぼすヘリウムの影響—二成分ガスの系の相互拡散係数 (富山大理) ○安田祐介・新保達史・松浦郁也
- 2I B35 EXAFSによるニッケルY型ゼオライトのアルカリ処理による構造変化 (名大教養・東大生研・名大理) 佐野 充・鈴木 實・斉藤泰和・佐々木研一・大鳥範和
- 2I B36 合成モルデナイトの結晶構造 (2) (慶大理工) ○塩川恵一・伊藤正時
- 2I B37 AlPO_4-5 と CO_2 間の酸素同位体交換反応 (豊橋技科大・都立大理) 高石哲男・○遠藤章
- 2I B38 (Mn, Ca)-A型ゼオライトの磁化率 (豊橋技科大) ○下野 晃・高石哲男
- 2I B39 Na-A型ゼオライトの合成と高温焼成による O_2 および N_2 吸着容量の変化 (京大工) 奥川良隆・○柴田雅史・柴田利喜・乾 智行
- 2I B40 PSA用ゼオライトの細孔構造特性と吸着性能の関係 (京大工) ○奥川良隆・乾 智行
- 2I B41 ゼオライト上に吸着したニトロキシドラジカルの分子数によるESRスペクトルの変化 (長崎大工) 岩本正和・○末富丞治・鹿川修一
- 2I B42 ゼオライトに吸着した $\text{Mo}(\text{CO})_6$ およびサブカルボニルの熱安定性 (阪大基礎工) 岡本康昭・○嘉根弘茂・前澤昭礼・今中利信
- 2I B43* ゼオライト Ω 骨格中の Al 分布 (豊橋技科大) 高石哲男
- 2I B45 H型ゼオライト触媒の酸性質 (2) (上智大理工) 瀬川幸一・○坂口美夏・栗栖安彦
- 2I B47 ゼオライトに対するヘリウムの吸着量の測定 (宇都宮大教育) ○鈴木 勲・柿本和彦
- 3I B10 脱アルミ・モルデナイトの酸性質と Al の配位状態 (名大工) ○澤 正彦・丹羽 幹・村上雄一
- 3I B11 AlCl_3 処理した HZSM-5 型ゼオライトの酸性質 (東工大理) ○山岸孝司・難波征太郎・八嶋建明
- 3I B12 CVD 法による各種モルデナイトの細孔入口径制御: モルデナイトの Si/Al 比による違い (名大工) ○日比野高士・河島義実・丹羽 幹・村上雄一
- 3I B15 ペンタシル型 Fe-シリケート触媒によるオレフィン転化における析出コークの性状とその燃焼特性 (京大工) ○長田秀夫・大東 昇・宮本明・乾 智行
- 3I B16 Pd-Cu-Na- ペンタシル型ゼオライト触媒によるプロピレン-水-酸素の反応 (九大総理工) ○時合建生・石原達己・江口浩一・荒井弘通
- 3I B25 各種ゼオライト触媒による *n*-ブタンの転化反応 (東工大理) ○渡辺聖午・難波征太郎・八嶋建明

- 3I B26 HZSM-5 触媒における形状選択性と粒子径効果 (静岡大工) ○堀内 満・森岡良雄・小林純一
- 3I B27 Ca 変性ゼオライトの触媒寿命 (化技研・日石化学・丸善石化・出光石化・宇部興産) ○佐野庸治・村上 徹・鈴木邦夫・岡戸秀夫・川村吉成・猪飼 滋・萩原弘之・高谷晴生
- 3I B28 スピルオーバー水素による活性劣化の抑制に及ぼす Y 型ゼオライトの酸性質の影響 (早大理工) ○松田 剛・布施隆志・菊地英一
- 3I B29 銀イオン交換ゼオライトの酸触媒活性に及ぼす水素の可逆的促進効果 (高知高専・東工大工) ○馬場俊秀・小野嘉夫・森高俊一
- 3I B31 Zn-シリケート触媒のエチルベンゼン転化特性 (京大工) ○植田致和・牧野義典・宮本明・乾 智行
- 3I B32 クリソタイルを触媒とするホルムアルデヒドとアセトンとのアルドール縮合反応 (東工大工) ○鈴木栄一・小野嘉夫
- 3I B34 Fe-SAPO-34 型触媒の調製とその特性 (京大工) ○松田洋和・SUKANYA TANG-SRIP ONGKUL・宮本 明・乾 智行
- 3I B35 新規な結晶性 Cu-シリケート触媒の合成とメタノール転化特性 (京大工) ○中沢正和・松田洋和・乾 智行
- 1III C28 固体酸化物 (ゼオライト) 上での二酸化硫黄の酸化反応 (国立公害研) 内山政弘・福山 力
- 2III C25 粘土鉱物の水中有機物吸着特性 (横浜国大工) ○趙 小夫・浦野紘平・小笠原貞夫
- 2VB05 ホージャサイト, ソーダライト型アルミノゲルマニウム酸塩の合成 (群馬大工) ○後藤義昭・高橋秀治
- 2VIC47 アルミニウム-モンモリロナイト多孔質とその触媒特性 (東北大工) ○井川直樹・遠藤忠・佐藤次雄・島田昌彦
- 3VIC06 ゼオライトの熱炭素還元による窒化物の

合成 (早大理工) ○菅原義之・平岩広充・黒田一幸・加藤忠蔵

- 1X15 Pt/ZSM-5 によるヘキサンの水素化分解 (神戸大工) ○三宅明子・松原崇雄・西山 寛・鶴谷 滋・正井満夫
- 2X06 層状粘土鉱物に対する各種有機化合物の吸着特性 (東工大資源研) ○藤森祐治・森川 豊・伊香輪恒男
- 2X07 ゼオライト触媒粒子内の有効拡散係数の測定 (東工大工) ○佐藤徳栄・新山浩雄
- 2X22 異なる原料粘土を用いた Al 橋かけ粘土 (Pillared Clay) の固体酸触媒特性 (名大工) ○ト部和夫・桑原正明・桜井宏昭・泉 有亮
- 2X23 粘土モンモリロナイト触媒によるシリルケテンアセタールのアルドール反応 (名大工) ○尾中 篤・大野龍昌・河井基益・泉 有亮
- 2X24 粘土モンモリロナイト触媒によるシリルエノールエーテル類のマイケル付加反応 (名大工) ○河井基益・尾中 篤・泉 有亮

日本地質学会第 94 年会・個人講演

(昭和 62 年 4 月 2 日～4 日) 大阪

北九州古第三期に見られる沸石続成作用: 三木 孝・中牟田義博

東蔵王カルデラの変質作用: 歌田 実

化学工学協会

(昭和 62 年 4 月 2 日～4 日) 名古屋

C313 モレキュラーシーブ 4A-プロピレンガス吸着時性 (神戸大) (正)久保田克之・小野嘉信・中島謙司・(正)林 信也

C316 分子ふるいカーボンを用いた 3 塔式 PSA による空気分離 (2) — 数値計算による検討 — (東理大・理工) ○(正)迫田章義・(正)河添邦太郎

お知らせ

第3回ゼオライト研究発表会

昨夏の第7回国際ゼオライト会議は盛会裡に終わり、わが国のゼオライト科学の研究も広範な分野で益々活発の度を深めています。さて、今秋も「第3回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で開催いたします。過去2回の研究発表会では、ゼオライトに関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、ゼオライトに関連する全ての分野の研究発表と活発な討論の場を持つことができました。今回も、国際会議の成果を踏まえ、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることが期待されます。奮ってご参加下さい。

主 催 ゼオライト研究会

共催等 化学工学協会、触媒学会、石油学会、石油技術協会、日本イオン交換研究会、日本化学会関東支部、日本岩石鉱物鉱床学会、日本鉱物学会、日本地質学会、日本粘土学会、日本油化学協会、窯業協会（順不同）

日 時 11月25日(水)、26日(木)

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の内線四谷駅前)

テーマ 広い意味でゼオライトに関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類 1) 特別講演(2件予定), 2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。従って、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい。30分程度)。3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)

講演申込締切 9月5日(土)

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

申込先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
ゼオライト研究会 研究発表会係

登録費 会員(主催ならびに共催の学協会の個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属する者を含む) 3,000円、学生 1,000円、非会員 5,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

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

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

問い合わせ先 〒102 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部化学科 瀬川幸一(電話 03-238-3452), 〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬(電話 03-812-2111 内線 7258), 〒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), 又は 〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学理学部地質学教室 渡部芳夫(電話 03-812-2111 内線 4523)

旅費援助候補者の募集について

本研究会では地方の会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため旅費援助の制度を設けることになりました。旅費援助を希望される方は下記の要領でご応募下さい。

— 記 —

応募資格 若手の本研究会個人会員で講演を行なう者、但し東京近郊の者を除く。

援助額 往復旅費実費、但し打ち切り額を4万円とする。

採用人数 約5名を予定

応募要領 B5用紙1枚に、氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月5日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。

International Symposium on

INNOVATION IN ZEOLITE MATERIALS SCIENCE

sponsored by the IZA

**NIEUWPOORT, BELGIUM
SEPTEMBER, 13–17, 1987**

Invitation

The organising committee extends a cordial invitation to participate in the international symposium "Innovation in Zeolite Materials Science", which will be held in the holiday village Ysermonde, Victorlaan 1, 8450 Nieuwpoort, Belgium from Sunday September 13 through Thursday September 17, 1987.

The symposium focuses on 3 main topics: (1) a critical discussion of major concepts used in zeolite science such as acidity, electronegativity, pore size engineering and metal(ion)- support interaction; (2) the use of new concepts and (3) new zeolitic materials: synthesis, characterisation, catalysis.

The symposium is composed of 11 invited lectures, oral presentations and poster presentations. In the composition of the program the scientific committee made no scientific distinction between oral presentations and poster presentations.

Registration

Application for registration should be made by completing the registration form and mail it to

Prof. R. Schoonheydt
Laboratorium voor Oppervlaktechemie
K. Mercierlaan, 92
B-3030 Leuven (Heverlee)
Belgium

All applications must be accompanied by full payment of the registration fee in Belgian francs. The limiting date for arrival of the registration form and registration fee is JULY 1, 1987. The registration fee for a regular participant is 10,000 Belgian francs. It includes the book of abstracts and a copy of the proceedings. For all registrations after July 1, the registration fee is 12,000 Belgian francs. The registration fee for students is 50% of the registration fee of a regular participant. Student registrations must be accompanied by a letter from their supervisor to obtain the 50% reduction. Accompanying persons pay a registration fee of 2000 Belgian francs.

Accommodation

All participants will be lodged in Ysermonde, a holiday village at the Belgian coast. It is within walking distance of the North sea shore, the Nieuwpoort fishing port and the Nieuwpoort city centre. It is composed of small bungalows. Each bungalow has individual bedrooms, a living room with a TV-set, a kitchen with refrigerator and a bathroom. There is a choice between 1 person, 2 persons and 4 persons bungalows. Hotel service is provided for all participants.

Applications for accommodation are made by completing the accommodation form and mailing it to

YSERMONDE
Victorlaan, 1
B-8450 Nieuwpoort
Belgium

All applications must be accompanied by full payment in Belgian francs. The limiting date for arrival of the accommodation form and payment is JULY 1, 1987.

PRICE LIST

1 person bungalow:
10940,- Belgian francs p.p. for 4 nights
2 persons bungalow:
8940,- Belgian francs p.p. for 4 nights
4 persons bungalow:
7740,- Belgian francs p.p. for 4 nights.

Prices include: the welcome party, 4 breakfasts, 4 lunches and 7 coffees during the meeting. The use of the following sports accommodations is free of charge: swimming pool, sauna, solarium, tennis, ping-pong, minigolf, petanque, soccer, volley-ball and basket-ball. The bar with bowling facilities will be permanently open.

Social events

Sunday, September 13, 1987: 7 pm until 10 pm.

WELCOME PARTY

Will be held at Ysermonde. Provisions for dinner after the welcome party are not necessary.

Tuesday, September 15, 1987: 7 pm until 10 pm

VISIT of BRUGGE and DAMME

This is a guided visit of the medieval towns of Brugge and Damme by coach, followed by a dinner in Damme. Inscription and payment of this tour must be done on Monday September 14 at the conference secretariat.

Wednesday, September 16, 1987: 7 pm.

CONFERENCE BANQUET

The conference banquet will be held in restaurant JAN TURPIN, Albert I laan, 68a, 8450

Nieuwpoort. It is located next to Ysermonde. The price of the banquet is 2000,- Belgian francs. Please indicate on the registration form whether you will participate and include the amount due with your registration fee.

Publications

The invited lectures, oral presentations and poster presentations will be published by Elsevier as a book in the series "Studies in Surface Science and Catalysis" under the editorship of P. Grobet, W. Mortier, G. Schulz-Ekloff and E. Vansant. These proceedings will be available to all participants at the end of '87, beginning of '88. The manuscripts must be received by the editors before JUNE 1, 1987, for review by 2 independent referees. The mailing address is:

Prof. W. Mortier
Laboratorium voor Oppervlaktechemie
K. Mercierlaan, 92
3030 Leuven (Heverlee)
Belgium

A book of abstracts will be available to the participants at the registration desk and the conference secretariat.

Scientific program

Monday, September 14, 1987

8.30-9.00

Opening session

9.00-10.00

B.M. Lowe

University of Edinburgh, UK

invited lecture: Synthesis mechanisms of zeolites and molecular sieves.

10.00-10.30

S. Ernst, G.T. Kokorailo and J. Weitkamp *

University of Karlsruhe, FRG

*University of Oldenburg, FRG

Factors influencing the synthesis of ZSM-20

1030-11.00

coffee

11.00-11.30

G. Bellussi, G. Perego, A. Carati, V. Fattore and U. Cornaro *

Enrircerche S.p.A., Milano, Italy

*Snamprogetti R & D, Milano, Italy

5-1 SBU based zeolites from wholly inorganic systems.

11.30-12.00

D.E.W. Vaughan

Exxon Research & Engineering Company, Annandale, U.S.A.

Zeolite reactions in ammonia solvent and co-solvent systems: group 1A reactions.

12.00-12.30

M.L. Occelli, S.S. Pollack * and J.V. Sanders **

Unocal Corporation, Science & Technology division, Brea, USA

*Department of Energy, PETC, Pittsburgh, U.S.A.

**University of Melbourne, Australia

Characterization of siliceous zeolites crystallized in the presence of trioctylamine

12.30-14.00

lunch

14.00-15.00

E.M. Flanigen

Union Carbide Corporation, Tarrytown, USA

invited lecture: Synthesis and properties of new molecular sieves.

15.00-15.30

J.M. Bennett and B.K. Marcus

Union Carbide Corporation, Tarrytown, USA

The crystal structures of CoAPO-44 and CoAPO-47, metal aluminophosphate molecular sieves with chabasite-like topologies.

15.30-16.00

coffee

16.00-18.00

Poster session P1

Acid-base properties of SAPO-5.

C. Halik and J. Lercher

Technical University Vienna, Austria

Synthesis and characterization of isomorphous substituted SAPO-5 molecular sieves.

X. Qinhuu, B. Shulin, C. Fangliang

Nanjing University, China

Synthesis and characterization of crystalline aluminosilicate SIGMA-1.

A. Stewart and D. W. Johnson

Imperial Chemical Industries, UK

Gel composition versus organic directing effects in the synthesis of ZSM-39, ZSM-48 and ZSM-50 zeolites.

N. Dewaele, Z. Gabelica, J.B. Nagy and E.G. Derouane

University N.-D. de la Paix, Namur, Belgium

Synthesis and characterisation of FAPO-5 molecular sieves.

S. Schubert, H.M. Zietzen *, F. Schmidt, A.X. Trautwein *,

L. Hong Xin **, J.A. Martens ** and P.A. Jacobs **

University of Hamburg, FRG

*University of Luebeck, FRG

**Catholic University of Leuven, Belgium

Structural, acidic and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves.

R. Kouzami, G. Coudurier, B.F. Mentzen and J. Vedrine

CNRS, Villeurbanne, France

Electron microscopic study of the nucleation of ZSM-5 crystals.

H.W. Zandbergen, C.W.R. Engelen * and J.H.C. van Hooff *

State University Leiden, The Netherlands

*Technical University Eindhoven, The Netherlands

Precursor species in zeolite synthesis.

J.P. van den Berg, P.C. de Jong-Versloot and M.F.M. Post

Shell Research, Amsterdam, The Netherlands

Synthesis and characterisation of siliceous SAPO's.

J.A. Martens, M. Mertens, P. Grobet and P.A. Jacobs

Catholic University Leuven, Belgium

Influence of gel ageing on zeolite nucleation processes.

B. Subotic, J. Bronic, and I. Smit

Ruder Boskovic Institute, Zagreb, Yugoslavia

A new synthesis route to zeolite OMEGA.

S. Nicolas, P. Massiani, M.V. Pacheco, F. Fajula and

F. Figueras

C.N.R.S., Montpellier, France

Zeolitic sodium stannosilicates.

A. Dyer and J.J. Jafar

University of Salford, UK

Synthesis and catalytic properties of ZSM-3.

J. Perez-Pariente, J.A. Martens * and P.A. Jacobs *

CSIC, Madrid, Spain

*Catholic University Leuven, Belgium

Isomorphous substitution of Si by Be, B, Al and Ga in large single crystals of ZSM-5.

J.C. Jansen, E. Biron, H. van Koningsveld,

H.W. Kouwenhoven and H. van Bekkum

Delft University of Technology, The Netherlands

Tuesday, September 15, 1987

8.30-9.30

J. Dwyer

University of Manchester, UK

invited lecture: Critical evaluation of the concepts of Bronsted and Lewis acidity related to zeolites.

9.30-10.00

D. Barthomeuf and A. de Mallman

University Paris, France

Basicity and electronegativity of zeolites.

10.00-10.30

A. Macedo, R. Boulet, F. Raatz, A. Janin* and J.C. Lavalley*

Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, France

*University of Caen, France

Characterization of the acidity of highly dealuminated Y zeolites. Comparison between conventional treatments and isomorphous substitution.

10.30-11.00

coffee

11.00-11.30

A. Auroux

CNRS, Villeurbanne, France

New basic probes for an accurate calorimetric determination of the acidity of zeolites.

11.30-12.00

N.J. Trapp, N.B. Milestone and D.M. Bibby

DSIR, Pentone, New Zealand

Generation of acid sites in substituted aluminophosphate molecular sieves.

12.00-12.30

R. Szołtak, V. Nair, T.L. Thomas, D. Simmons, R. Kuvadia and B. Dunson

Zeolite Research Program, Georgia Tech, Atlanta, USA
Framework and nonframework ion (Al, Fe & Ga) contribution to molecular sieve catalytic activity.

12.30-14.00

lunch

14.00-15.00

E. Vansant

University of Antwerp, Belgium

invited lecture: Pore size engineering.

15.00-15.30

B. Kraushaar, L.J.M. van de Ven, J.W. de Haan, and J.H.C. van Hooff

Technical University Eindhoven, The Netherlands

Nests of terminal groups in ZSM-5: a study performed by silylation and ²⁹Si CP MAS NMR.

15.30-16.00

coffee

16.00-18.00

Poster session P2

A rare example of molecular catalyst for the allylic oxidation of propylene: Copper II-exchanged zeolite. The mechanistic pathway.

B. Elleuch, C. Naccache and Y. Ben Taarit

CNRS, Villeurbanne, France

Towards a theoretical interpretation of ion-exchange processes in zeolites.

M.C. Barreto*, P. Ciambelli**, G. Del Re*, ** and A. Peluso**

*University of Piura, Peru

**University of Naples, Italy

Sorption and catalysis on ZSM-5 single crystals.

U. Mueller, A. Danner and K.K. Unger

University Johannes Gutenberg, Mainz, FRG

Structural variations of zeolite RHO related to its physico-chemical properties.

R.X. Fisher, W.H. Baur*, R.D. Shannon**

University of Wurzburg, FRG

*University of Frankfurt, FRG

**du Pont de Nemours, Wilmington, USA

The role of cations in the reaction between methanol and H₂S on X-type zeolites.

M. Ziolk, D. Szuba and I. Bresinska

A. Mickiewicz University, Poland

Monte Carlo simulations of water interaction with zeolite structures.

L. Leherter, D.P. Vercauteren, J.M. André and E.G. Derouane

University N.-D. de la Paix, Namur, Belgium

Formation of alkenyl type carbocations from propene in zeolites of different acidity.

H. Foerster, I. Kiricsi and J. Seebode

University of Hamburg, FRG

Separations of aromatic isomers by zeolites and related materials.

F.R. Fitch, C. Flinn and C.W. Roberts

Laporte, Cheshire, UK

*Hydrogen induced catalysis by silver-exchanged zeolites:**dehydration of alcohols over Ag-Y zeolites.*

T. Baba and Y. Ono*

Kochi College of Technology, Japan

*Tokyo Institute of Technology, Japan

Probing the shape selective properties of ZSM-12 and EU-1 by catalytic test reactions.

J. Weitkamp, G.T. Kokotailo* and S. Ernst*

University of Oldenburg, FRG

*University of Karlsruhe, FRG

Alumination of ZSM-5 type zeolite with AlCl₃.

T. Yashima, K. Yamagishi, S. Namba, S. Nakata* and S. Asaoka

Tokyo Institute of Technology, Japan

*Chiyoda Chemical Engineering. & Construction Co., Yokohama, Japan

*Mean free path and chemical shift of Xe adsorbed in a zeolite.**Determination of the dimensions of the void volumes.*

J. Fraissard, J. Demarquay, M. Springuel-Huet and T. Ito

University Pierre et Marie Curie, Paris, France

The growth of Platinum phases within a faujasite matrix.

A. Kleine, P.L. Ryder, N.I. Jaeger, A. Jourdan and G. Schulz-Ekloff

University of Bremen, FRG

*Catalytic testing of dealuminated faujasite-type zeolites via**disproportionation of ethylbenzene.*

N. Neuber, V. Dondur, H.G. Karge, L. Pacheco, S. Ernst* and J. Weitkamp**

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Ges., Berlin, FRG

*University of Karlsruhe, FRG

**University of Oldenburg, FRG

Solid state interactions of Mn or Fe cations with ZSM zeolites.

B. Wichterlova, S. Beran, S. Bednarova and P. Jiru

J. Heyrovsky Institute, Prague, Czechoslovakia

Theoretical simulation of the ²⁹Si NMR spectra of modified zeolites: application to the determination of the dealumination mechanisms.

F. Raatz, J.C. Roussel, R. Cantiani, G. Ferre and J.B. Nagy*

Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France

*University N.-D. de la Paix, Namur, Belgium

A Boltzmann formalism: a useful concept for describing the cation movement with temperature in zeolites?

J.J. Van Dun and W. Mortier

Catholic University Leuven, Belgium

Successful simulation of hydroxyl groups in ZSM-5 zeolites.

R. Vetrival, C.R.A. Catlow and E.A. Colburn*

University of Keele, U.K.

*Imperial Chemical Industries, Cheshire, UK

Hydration of unsaturated hydrocarbons on zeolite catalysts.

D. Kallo, M.R. Mihalyi, G. Onyestyak

Central Research Institute for Chemistry, Budapest, Hungary

On the surface, chemical and catalytic properties of ZSM-5 type

boroaluminosilicates.

K.-P. Wendlandt, W.P. Reschetilowski, B. Unger, M. Weger*,
B.V. Romanovskij**, E.V. Such'kova*** and D. Freude****
Technical University Carl Schorlemmer, Merseburg, GDR

*VEB Leuna Werke Walter Ulbricht, Leuna, GDR

**Lomonossov University, Moscow, USSR

***Mendelev Institute of Chemical Technology, Moscow, USSR

****Karl Marx University, Leipzig, GDR

Catalytic properties of PtH zeolites: Effect of activation conditions and of porosity.

F. Alvarez, G. Giannetto*, A. Montes, F. Ribeiro**, G. Perot and M. Guisnet

University of Poitiers, France

*Central University of Venezuela, Caracas, Venezuela

**University of Lisbon, Portugal

Wednesday, September 16, 1987

8.30-9.30

V. Gurmman

Technical University of Wien, Austria

invited lecture: Molecular system organisations in the solid state.

9.30-10.30

P. Plath

University of Bremen, FRG

invited lecture: Evaluation of quantum chemical versus topology methods.

10.30-11.00

coffee

11.00-12.00

W. Mortier

Catholic University Leuven, Belgium

invited lecture: Electronegativity equalization and solid state chemistry of zeolites.

12.00-12.30

S. Hocevar, V. Kaucic, V.G. Stepanov*, E.A. Paukshtis*, B. Drzaj and K.G. Ione*

Boris Kidric Institute of Chemistry, Ljubljana, Yugoslavia

*Institute of Catalysis, Novosibirsk, USSR.

A statistical model of Al and Si distribution in the framework of zeolites in relation to their Bronsted acidity.

12.30-14.00

lunch

14.00-14.30

G. Ooms, R.A. van Santen, R.A. Jackson* and C.R.A. Catlow*

Shell Research, Amsterdam, The Netherlands

*University of Keele, UK

The relative stability of zeolite frameworks.

14.30-15.00

J. Sauer and W. Schirmer

Central Institute of Physical Chemistry, Berlin, GDR

Bronsted surface sites - Different measures of acidity and factors affecting acidity. An analysis based on quantum chemical results.

15.00-15.30

G. Doppler, R. Lehnert*, L. Marosi* and A.X. Trautwein

University of Luebeck, FRG

*BASF, Ludwigshafen, FRG

Mossbauer studies of iron-containing zeolites.

15.30-16.00

coffee

16.00-17.00

D. Freude

Karl-Marx University of Leipzig, GDR

invited lecture: Characterization of zeolites by MAS NMR.

17.00-17.30

C. Fernandez, F. Levebvre, J.B. Nagy and E.G. Derouane

University N.-D. de la Paix, Namur, Belgium

Quantitative analysis of aluminium in zeolites by ²⁷Al-NMR.

Part 3: determination of framework and extra-framework species.

17.30-18.00

V. Patzelova, E. Drahoradova, Z. Tvaruzkova and U. Lohse*

J. Heyrovsky Institute, Prague, Czechoslovakia

*Institute for Physical Chemistry, Berlin, GDR

Non-framework Al species in Y zeolites investigated by ²⁷Al MAS NMR and by IR spectroscopy.

Thursday, September 17, 1987

8.30-9.00

T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi and A. Miyamoto

Kyoto University, Japan

Effective conversion of paraffins to aromatics on Pt ion-exchanged Ga- and Zn-silicates.

9.00-9.30

A. Corma, V. Fornes, A. Martinez, F. Melo and O. Pallota

C.S.I.C., Madrid, Spain

Influence of the method of dealumination of zeolite Y on its activity and selectivity for cracking n-heptane and vacuum gas-oil.

9.30-10.30

J. Weitkamp

University of Oldenburg, FRG

invited lecture: Critical evaluation of catalytic testing of zeolites.

10.30-11.00

coffee

11.00-12.00

R.D. Shannon, M. Keane, Jr., G.C. Sonnichsen, L. Abrams,

D.R. Corbin and T.E. Gier

Du Pont de Nemours, Wilmington, USA

invited lecture: Use of zeolites RHO, ZK-5 and Chabasite as catalysts in the selective synthesis of dimethylamines.

12.00-13.00

B. Notari

Eniricerche S.p.A., Milano, Italy

invited lecture: Synthesis and catalytic properties of new ENI Ti-containing zeolites.

Correspondence addresses

For all information regarding the symposium please contact

Prof. R. Schoonheydt,

Laboratorium voor Oppervlaktechemie,

K. Mercierlaan, 92

B-3030 Leuven (Heverlee) Belgium

tel. 00-32-16-22 09 31 ext. 1592.

relex 25941 elekul b

For all information regarding accomodation please contact

YSERMONDE

Victorlaan, 1

B-8540 Nieuwpoort

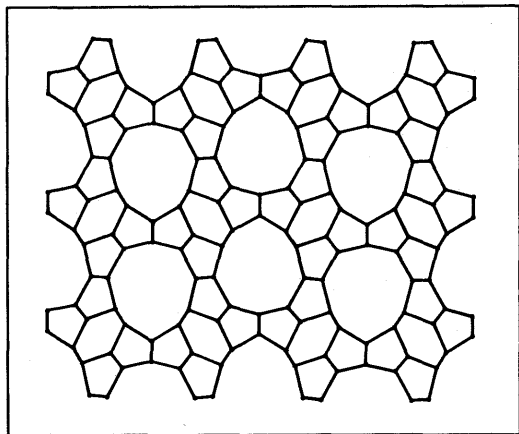
Belgium

tel. 00-32-58-23 65 44

telex 82202 ysermo b.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
**ZEOLITES AS CATALYSTS,
SORBENTS AND
DETERGENT BUILDERS**

APPLICATIONS AND INNOVATIONS



WÜRZBURG,
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
SEPTEMBER 4-8, 1988

FIRST CIRCULAR

Würzburg

The Symposium will be held in Würzburg, a romantic city in the South of Germany about 150 km East of Frankfurt, on the river Main. With its fortress, its numerous historic buildings (e.g., the famous residence) and the surrounding vineyards, Würzburg is particularly pleasant in early autumn. Würzburg is easily accessible, either by car on the German Autobahn system or by direct Intercity trains running every hour from Frankfurt International Airport and many other major cities in the FRG.

Organizers

Hellmut G. Karge,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin (West)

Jens Weitkamp,
University of Oldenburg, Chemical Technology,
Oldenburg, F.R.G.

Scope of the Symposium

Within the past 25 years, zeolites have gained tremendous importance in various branches of chemistry and chemical engineering. They are now widely used as ion exchangers in detergents, as adsorbents for the separation and purification of gases or liquids, and as catalysts in petroleum refining and the manufacture of commodity petrochemicals. It is one intention of the Symposium to discuss the fundamental and industrial aspects of these "classical" applications.

More recently, the advent of new zeolites or zeolite-like materials (e.g., shape selective materials, silicoaluminophosphates, pillared clays etc.) and of new methods of modification (leading to, e.g., hydrophobic zeolites) has stimulated the search for novel applications. Typical examples are catalysis on zeolites for the production of organic intermediates or fine chemicals, enantioselective catalysis, selective catalytic reduction of NO_x , the adsorption of organic molecules on hydrophobic zeolites or non-conventional separations, e.g., of organic intermediates or carbohydrates, by adsorption. Papers dealing with these and other innovative aspects of zeolite application are highly appreciated.

In addition, papers are solicited on completely new applications of zeolites, and on novel experimental techniques related to the science of zeolites.

Language

The language will be English, both at the Symposium and in the papers published in the Proceedings.

Call for Papers

About eight **invited lectures** will be devoted to innovative aspects of zeolite application in catalysis, adsorption and detergents.

Participants are invited to submit **oral presentations** dealing with all aspects of zeolite science and application indicated above. Papers on the use of zeolites in catalysis, adsorption and detergents are particularly welcome, especially if they are innovative.

The organizers plan to publish both the invited lectures and the oral presentations in the Symposium Proceedings. **Poster papers** can also be included in the program, the deadline for their submission being very close to the Symposium.

Papers for oral presentations will be selected on the basis of extended abstracts. Authors of papers which are accepted will be invited to submit full manuscripts which will be finally reviewed. Publication will depend on the result of this final reviewing.

Guidelines for Extended Abstracts

Extended abstracts consisting of two pages should stringently adhere to the following instructions:

- White paper A4 (21 cm x 30 cm), 38 lines per page including Tables and Figures, space 1.5.
- The arrangement should be
 - Title
 - Authors
 - Full address(es)
 - Introduction
 - Experimental
 - Results and Discussion
 - References

Key Dates

November 15, 1987:

Deadlines for receipt of extended abstracts.

January 31, 1988:

Authors are notified on acceptance of papers for oral presentation.

April 30, 1988:

Deadline for receipt of full manuscript.

Preregistration and Second Circular

All persons interested in receiving the Second Circular are kindly requested to fill in the form and to return it in an envelope as soon as possible (October 15, 1987, at the latest). The Second Circular will provide more detailed information on the registration fee and accommodation.

Correspondence

All correspondence concerning the Würzburg Symposium on Zeolites should be sent to

Dr. Hellmut G. Karge
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6
D-1000 Berlin 33 (West)

Telephone: 30/83 05-474
Telex: 185 676 fhimp-d
Telefax: 30/83 05-494

Executive Committee

Jens Weitkamp, Oldenburg, FRG,
Hellmut G. Karge, Berlin (West),
Roland Amberg, Berlin (West),
Axel Brehm, Oldenburg, FRG,
Stefan Ernst, Oldenburg, FRG,
Dieter Lindner, Oldenburg, FRG,
Ernst Pernklau, Oldenburg, FRG.

「第31回粘土科学討論会」開催のお知らせ

主催 日本粘土学会

共催 日本地質学会, 日本鉱物学会, 日本鉱山地質学会, 日本鉱業会, 窯業協会, 窯業協会原料部会, 日本化学会, 日本土壌肥料学会, 日本熱測定学会, 農業土木学会, ゼオライト研究会, 日本岩石鉱物鉱床学会, 土質工学会 (順不同)

日時 昭和62年10月4日, 6日 一般講演

10月5日 特別講演及びシンポジウム

10月7日 エクスカーション (砥部焼と陶石)

会場 愛媛大学農学部 松山市樽味3-5-7

一般講演申し込みの締切りは7月10日です。詳しくは, 「粘土科学」誌第27巻第2号をご覧ください, または, 松山市樽味3-5-7 愛媛大学農学部 逸見彰男 (0899-41-4171) にお問合わせ下さい。

なお, 特別講演の題名及びシンポジウムのテーマと講演題名は次の通りです。

特別講演

粘土の結晶層間の役割りと新しい層間化合物の生成
加藤忠蔵 (早稲田大学理工学部)
化学物質の環境動態
立川 諒 (愛媛大学農学部)
四国西部外帯の地質—ずい道調査からの考察
鹿島愛彦 (愛媛大学教養部)

シンポジウム

テーマ: 粘土・水・環境

講演: 地下掘削に伴う酸素欠乏, メタン発生及び硫化物の影響

林 久人 (秋田大学工学部)

土壌中における農薬の挙動

鍛塚昭三 (名古屋大学農学部)

高レベル廃棄物地層処分場の粘土・水・環境

歌田 実 (東京大学研究資料館)

粘性土のセン断特性—破碎帯地すべり地の

粘性土 八木則男 (愛媛大学工学部)

【新刊紹介】

「ゼオライトの科学と応用」

富永博夫 / 編

ゼオライトに関連した研究，用途開発に携わる人達にとって，“ゼオライトとその利用”（1967年），“Zeolite Molecular Sieves”（1974年），“ゼオライト—その基礎と応用”（1975年）が重要な参考書として長い間利用されて来た。これらの本は現在でも十分通用しうる内容を含んでいるが，ゼオライト合成，構造解析，或いは用途展開の面での最近の技術進歩は目覚しく，これらの最新情報を盛り込んだゼオライトの総合解説書が望まれていた。

本書はかかる要望に応えるべく前述“ゼオライト—その基礎と応用”の姉妹篇として発行されたもので，次の様な構成をとりゼオライト全般をカバーする一新した内容となっている。

- 1章 序論 2章 ゼオライトの分類と構造
3章 天然のゼオライト 4章 ゼオライトの合成
5章 ゼオライトの物理，化学的性質
6章 ゼオライトの応用技術

ゼオライトの構造，合成等の基礎的部分については前書と多少の重複があるのは避けられないが，本書ではペンタシル型ゼオライト，非アルミノケイ酸塩ゼオライトなどの新しいゼオライト合成法，固体NMRなどの新しい構造解析法，ゼオライトの修飾や形状選択的反応などの新しい利用法など現在注目されている技術に重点が置かれた内容となっていることが注目される。又，天然ゼオライトについては天然ゼオライトの成因，鉱物的諸性質，日本及び世界の天然ゼオライト資源といった前書より充実した内容になっている。欲を言うとなれば触媒関係の頁数をもう少し増やしてもらいたい点であろうか。

本書は序論に記載されている様に「全章を通読することによってゼオライトの科学と基礎の歴史，現状，将来展望を学ぶことができる」内容になっており，ゼオライトに関する最近の動向を知りたい人にとっては，きわめて有用な本として奨められる。

発行所 講談社サイエンティフィク
体 裁 A5版，224頁
定 価 3,800円

(井上武久)

「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. 2 昭和62年 6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
(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)