

ゼオライト

Vol. 4 No. 3
1987

目 次

解説 火山灰シラスを原料とするゼオライト
の合成……………吉田 章… 1

解説 我が国における天然ゼオライト生産、
利用、開発の現状……………佐藤徹雄…10

紹介(17) 報告(19) 文献紹介(23)
最近の特許から(25) お知らせ(27)

ゼオライト研究会



フェリエライト (24倍)

カナダ, ブリティッシュコロンビア州
Kamloops 湖産

(提供: Namur 大学 Z. Gabelica)

《解 説》

火山灰シラスを原料とするゼオライトの合成

九州工業技術試験所資源化学課 吉 田 章

1. はじめに

天然鉱物を原料とするゼオライトの合成には大きく分けて二つの流れがある。一つは天然ゼオライトやウルトラマリン等の鉱物が自然界でどのような条件下で生成したかという地質学的、鉱物学的観点からの試みで、古くは1845年から行なわれており、1937年までの研究については、G. Morey ら¹⁾によって概括されている。この間に Levinites, Analcime, Chabazite, K-Faujasite 等 10 種類のゼオライトの合成が報告されているが、X線回折法が普及する以前の研究であるために無機塩類をゼオライトと誤認した例もある。1958年には、須藤ら²⁾が凝灰岩(火山ガラス)にNaClとNaOH溶液を加えて、ウルトラマリンの生成を試み、はじめて火山ガラスからのホージャサイト型ゼオライトの生成を認めた。その後、F. Aiello ら³⁾によって halloisite から analcime が、U. Wirshing⁴⁾によって流紋岩から mordenite が合成された。また、その生成が困難であるとされていた natrolite⁵⁾ や clinoptilolite⁶⁾ も、1970年代には長石や nepheline および流紋岩から合成されるに到った。その他のゼオライト種の天然鉱物からの生成については G. Gottardi と E. Galli⁷⁾の成書に詳しい。

一方、1948年に R. M. Barrer⁸⁾によって mordenite が、また 1956年には R. M. Milton⁹⁾によって天然には存在しないA型ゼオライトが合成され、R. M. Milton, D. W. Breck, E. M. Franigene らによって、X型ゼオライト¹⁰⁾、Y型ゼオライト¹¹⁾、L型ゼオライト¹²⁾等の工業的に有用なゼオライト種が合成されるようになると、原料コストの安いカオリン系粘土^{13~15)}、酸性白土¹⁶⁾、火山ガラス^{17,18)}を用いてこれらのゼオライトを合成しようとする試みがさかんに行なわれるようになった。南九州地方に広く分布する火山灰シラスを用いるゼオライトの合成研究も鹿児島大学^{19,20)}、宮崎県工試^{21,22)}、企業では出光興産(株)²³⁾や共立窯業原料(株)^{24,25)}によって行なわれた。九工試でも昭和51年度から経常

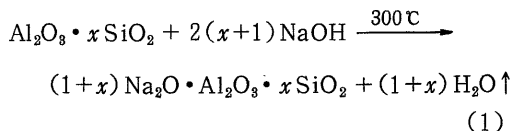
研究で、また、昭和54年度から57年度まで特別研究としてシラスを原料とするゼオライトの合成と利用の研究が行なわれたので、その結果について報告します。

2. ホージャサイト型ゼオライトの合成

シラスは軽石凝灰角礫岩、降下軽石およびその二次堆積層で第3紀から第4紀にかけて始良、阿多火山などから噴出したもので、現在も桜島からの噴出が続いている。富田ら^{26,27)}はシラスを用いて chabazite を合成する過程でX型ゼオライトが共存することを認めた。また、隈元ら^{19,20)}は熔融混合物結晶化法により、X型ゼオライトが単一相として合成できる領域を明確にし、熔融物に塩酸を加えてY型ゼオライトを合成した。熔融混合物結晶化法は反応性の劣る非カオリン系鉱物(主として火山ガラス等)にあらかじめアルカリを加えて焼成した後、水熱処理によってゼオライトを得る方法で、古くは1911年のU. S. Patent²⁸⁾にその記載があるが、本格的な検討が行なわれたのは、D. W. Breck ら Linde group がA, X, Y等の工業的規模での合成に成功した後、恐らくは特許防衛の意味もあって、同じLinde groupのピーター、アダム、ハウアルら¹⁷⁾によって非カオリン系鉱物をゼオライト原料として用いる時の活性化法として採用されたのが、その初めであるように思われる。

シラスを用いる熔融混合物結晶化法を検討していくうちに、いくつかの問題点が明らかになった。まず、ピーター、アダム、ハウエルら¹⁷⁾の水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸発乾固していく湿式法では、アルカリ量が $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比で0.6~1.2の範囲ではシラスに含まれるアルミナ分の大半が hydroxsisodalite に変化し、これを有効にゼオライト合成に活用するには800℃以上の高温で再焼成してカーネグアイトにかえる必要があった²⁹⁾。また、固体の水酸化ナトリウムを用いる隈元ら¹⁹⁾の方法では、水酸化ナトリウムの融点(328℃)よりも低い280℃で

反応が開始することがわかったが、その反応は Na_2O と SiO_2 および Al_2O_3 との等モル結合であり、(1)式で示されるように2分子の NaOH から1分子の H_2O が除去される反応であった⁸⁰⁾。



この乾式焼成物では反応生成物が未反応シラスと水酸化ナトリウムの間に介在し、反応の進行をさまたげる傾向にあり、シラスを完全にアルカリ塩にかえるには $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比で1.4以上の水酸化ナトリウムを必要とした。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が1.2以上の湿式焼成物⁸¹⁾および乾式焼成物⁸⁰⁾では、シラスはメタケイ酸ナトリウムと結晶構造不詳の水溶性のアルミノケイ酸ナトリウムA、BおよびCになっていた。これらの結晶質は930℃以上で加熱しないとガラス化せず、焼成物およびガラス化した溶融物を水熱処理して得られるホージャサイト型ゼオライトはいずれも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.2~3.8の範囲で、結晶含有率も70%程度であった。(1)式からも推察できるように、溶融混合物結晶化法の欠点はその大きなアルカリ消費量にあり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなY型ゼオライトを生成するためには焼成物に含まれる過剰な Na_2O を酸で中和しなければならない^{20, 82)}。図1⁸²⁾は乾式焼成物を塩酸で完全に中和して得られるヒドロゲルに水酸化ナトリウム溶液を加えて水熱処理した場合に生成するゼオライト種で、図2⁸²⁾は同じ条件で種晶を生成物重量の大略2%添加した場合の結果である。種晶は東洋曹達工業(株)のX型ゼオライトF-9(粉末)をボールミルで湿式粉碎して使用した。種晶の添加は種晶の結晶構造と同じ構造を持つゼオライト種の生成を促進し、異なる構造を持つゼオライト種の生成を抑制するが、その場合に微視的構造の類似したゼオライトがより強くその生成を抑制された。

シラスに含まれる火山ガラスは風ひ等の手段で容易に結晶質と分離できるので、これを微粉砕したものを用いてY型ゼオライトを合成した⁸³⁾。図3⁸³⁾は粉碎条件の異なる火山ガラスから生成するホージャサイト型ゼオライトの生成率で、用いる火山ガラスの比表面積が増加すると生成速度が速くなり最大生成率も増加するが、同時にP型ゼオライト、Phillipsite, および analcime の生成も早くなり、ホージャサイト型ゼオライトの最大生成率は45%程度で

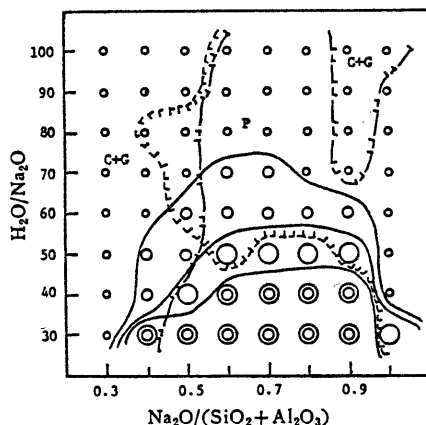


図1 乾式焼成物の塩酸中和ヒドロゲルを用いるゼオライトの合成(種晶添加せず)

水熱処理=90℃, 20時間

ホージャサイト型ゼオライトの生成率

○; 0~20%, ○; 20~40%, ○; 40~60%

◎; 60~80%, [P] = P型ゼオライト>20%

[C+G] = リョウフツ石+グメリナイト>20%

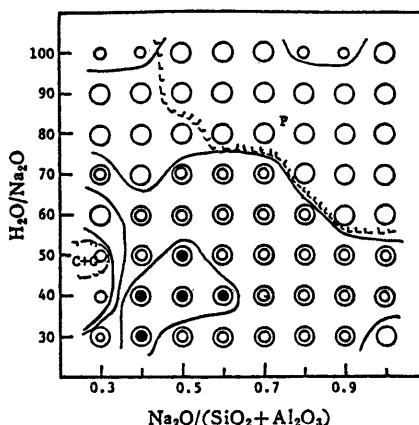


図2 乾式焼成物の塩酸中和ヒドロゲルを用いるゼオライトの合成(種晶2%添加系)

実験条件および生成率記号は図1に同じ

◎; ホージャサイト型ゼオライトの生成率>80%

あった。また、図4⁸⁴⁾は種晶を添加し、結晶化時間を20時間に短縮した場合の結果で、やはり、最大生成率は40%台であった。これは、ボールミルによる粉碎には限界があり、シラスが10~0.5μmの粒径になるとそれ以上小さくならず、逆にボールミル壁を摩耗させるため、水酸化ナトリウム溶液と混合

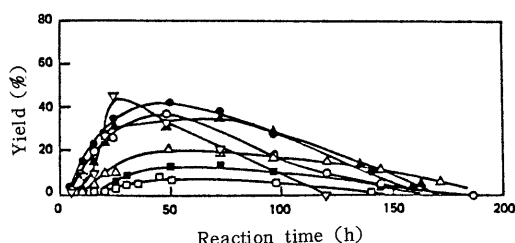


図3 微粉碎火山ガラスを用いるホージャサイト型ゼオライトの合成

熟成 30℃, 24時間, 結晶化 90℃

火山ガラスの BET 比表面積 (m^2/g);

□ (熟成せず), ■ = 2.81, △ = 3.21, ▲ = 3.57

● = 6.38, ○ = 8.40, ▽ = 10.5

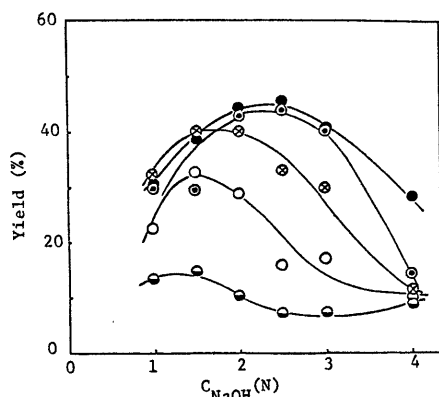


図4 微粉碎火山ガラスを用いるホージャサイト型ゼオライトの合成 (種晶添加系)

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; ● = 0.5, ○ = 1.0, ⊗ = 1.5,

⊙ = 2.0, ● = 2.5

結晶化条件; 90℃, 20時間

して水熱処理をすると, (1)混合物が上澄液相と沈殿層に分離し, 沈殿層中の反応組成物の濃度とその深さ方向で大幅に変化する。(2)火山ガラスに含まれる K_2O が溶出し, その小さな有効半径⁸⁵⁾のために, ホージャサイト型ゼオライトの生成に必要な比較的に大きな水分子のクラスターの生成が妨げられる。(3)中間生成物である非晶質固体が時間の経過とともにより安定な三次元構造を有する非晶質へと変化していくためと考えられる。

シラスの火山ガラス部分は水酸化ナトリウム溶液で加熱するとそのシリカ分は常圧で容易に反応してメタケイ酸ナトリウム類似の水ガラスとなる^{86, 87)}。伊藤ら²⁷⁾はこの水ガラス溶液を用いて A 型ゼオライ

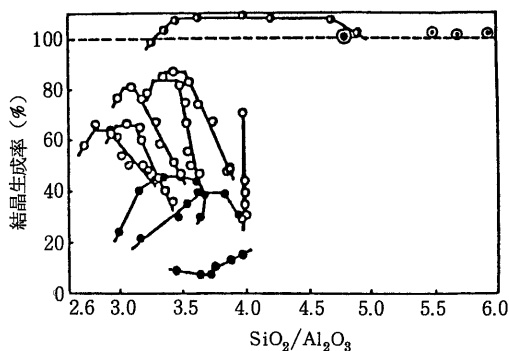


図5 シラスから合成したホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比

●; 微粉碎シラス

○; 乾式焼成物の塩酸中和ヒドロゲル

⊙; シラス水ガラスの塩酸中和ヒドロゲル

●; UCC 社 SK-40

⊙; シリカゾル, ホワイトカーボン

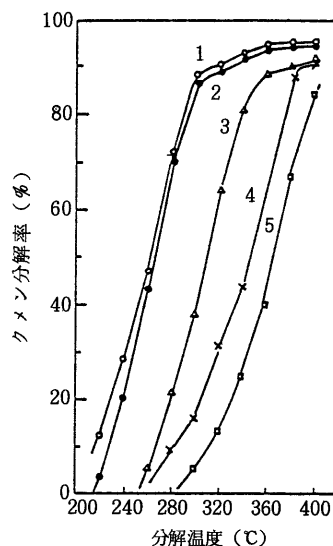


図6 クメン初期分解活性

1. 触媒化成 Y (5.01), 2. シラス Y (5.06),

3. シラス Y (4.01), 4. シラス Y (3.47),

5. シラス Y (3.28) () 内は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比

トおよびホージャサイト型ゼオライトを合成している。我々はシラスから溶出した水ガラスを塩酸で中和して得たヒドロゲルを用いて Y 型ゼオライトを合成した⁸⁸⁾。シラスから種々の方法で合成したホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と生成率の関係を図 5 に示した。市販の FCC 触媒に含まれる Y 型ゼオライトと同等な生成率と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を持つ Y 型ゼオライトを得るには, 一度水ガ

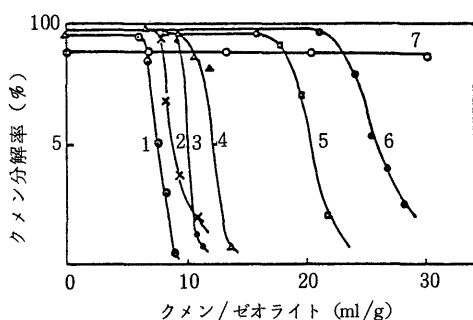


図7 クメン分解活性 (400℃)

- 1; SK-40 (5.01), 2; WT-2 (5.32),
3; 触媒化成 (5.01), 4; シラスY (4.72),
5; シラスY (4.01), 6; シラスY (4.21),
7; シラスY (3.28) ()内は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比

ラスにした後に中和して得たヒドロゲルにする必要があるのがわかる。こうして得たY型ゼオライトには NH_4 型で0.092~0.122%の鉄が含まれており、市販品の2~2.5倍の鉄含有率であった。図6にこれらの NH_4 -Yを400℃でヘリウムガス流通下でH型にしたもののパルス法によるクメンの初期分解活性を示した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5.06、Na型での格子定数が24.67Åのものが、市販品とほとんど同じ分解活性を示した。図7はクメンをくりかえし注入した場合のコーキングによる失活曲線で、鉄の含有率よりもY型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の影響が大きかった。

3. A型ゼオライトの合成

天然鉱物を原料とする洗剤ビルダー用A型ゼオライトの合成では既に水沢化学工業(株)によってスメクタイト系粘土を原料とするSilton-B¹⁶⁾が市販されている。シラスを原料とするA型ゼオライトの合成については、中島²²⁾はシラスに水酸化ナトリウム溶液とアルミン酸ナトリウムを加えて種々の条件で熟成し、A型ゼオライトが生成する条件を明らかにした。また、隈元ら³⁹⁾はシラスからP型ゼオライトを合成した廃液(メタケイ酸ナトリウム類似の水ガラス溶液)を用いて、鉄を含まないA型ゼオライトの合成を報告している。ケイ酸塩鉱物をアルカリ溶液で処理して得た溶液を出発原料にするゼオライトの合成法(二段階処理法)は前述した伊藤ら²⁵⁾の例がその最初ではないと思われるが、同様な研究はH. Sunらのclinoptilolite⁴⁰⁾およびheulandite⁴¹⁾を原料とする例、および、N.Burriesci, N.Giordano

ら^{42, 43)}のLipari産軽石を用いる例、国内では宮本⁴⁴⁾の能登産ケイソウ土を原料とする例等が次々に報告されており、再検討のきざしがある。ビルダー用A型ゼオライトは三リン酸ナトリウムの代替品として登場したためにその製造コストは三リン酸ナトリウムの価格を越えることが許されない。隈元らが指摘するように、シラスを原料とする二段階処理法による合成には(1)シラスに含まれるアルミナ分を有効に利用できない。(2)シリカ源としては他に高純度のものが求めうる。(3)鉄等の不純物の混入。(4)シラスを工業原料として精選する方法が確立していない。等の問題点があり、更に、シラスから抽出される水ガラスはメタケイ酸ナトリウム類似の組成を持つことから、小川⁴⁵⁾が指摘するようにNaOHの回収に費用が嵩むという欠点をもっており、その前途は決して楽観を許さない。しかし、陣内ら⁴⁶⁾、および井上ら^{47, 48)}によって詳細に報告されているようにシラス火山ガラスの物理的⁴⁶⁾、化学的脱鉄^{47, 48)}には限界があり、前処理を必要としない点、洗剤用ビルダーがほとんど恒久的に必要とされる点等を考えるとシラスを原料とする二段階処理法について検討しておく必要があるように思われる。

前述したようにビルダー用A型ゼオライトの市場価格は150~200円/kgと極めて低いの、シラスから抽出する水ガラスは容器効率の点から見ても可及的に濃い方がよい。しかし、図8に示すようにアルカリ濃度の上昇は水ガラスに混入する鉄含有率の上昇をもたらす。ゼオライト合成過程での鉄の除去法には還元剤を用いる方法⁴⁹⁾、トリエタノールアミンを用いる方法⁵⁰⁾、ゼオライトスラリーをアルカリ溶液で洗浄する方法⁵¹⁾等が知られているが、いずれもコスト高になるようにおもわれるので、我々は二つの方法について検討した。一つは、4.5~5Nの水酸化ナトリウム溶液でシラスから水ガラスを抽出し、その鉄混入率を対シリカ重量比で0.0016 g/g SiO_2 以下にし、濃厚なアルミン酸ナトリウム溶液と反応させる方法。今一つは、8~18N、好ましくは9.3~10Nの水酸化ナトリウム溶液でシラスから水ガラスを抽出し、室温に冷却してメタケイ酸ナトリウム9水塩の結晶とした後、遠心分離法でその7~8割を比較的純粋な結晶として回収する方法³⁷⁾である。図9³⁷⁾にメタケイ酸ナトリウム9水塩の収率と鉄の混入率の関係を示した。0.001~0.002 g/gの割合いで鉄分を含むこれらのシリカ源に、工業用的水酸化アルミニウムを工業用的水酸化ナトリウム溶液およ

び固体の水酸化ナトリウムを用いて溶解して得たアルミン酸ナトリウムを加えてA型ゼオライトを合成する際の鉄の挙動を固相の白色度(色差)から考察した。色差 ΔE はScofield-Judd-Hunterの L , a , b 値と次式の関係にある。

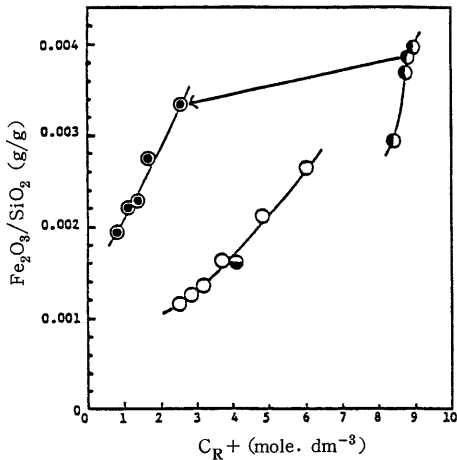


図8 シラスから抽出される水ガラスの鉄含有率

○：残渣ケーキを遠心分離して回収した場合
 ●：残渣ケーキを洗浄し加圧ろ過した場合
 ●：一次抽出液のみ
 ●：一次抽出液を稀釈して沈殿をろ過した場合
 $R^+ = K^+ + Na^+$
 抽出条件 ○, ● = 100℃, 4時間, ● = 100℃, 2時間
 $Na_2O / (SiO_2 + Al_2O_3) = 0.6$

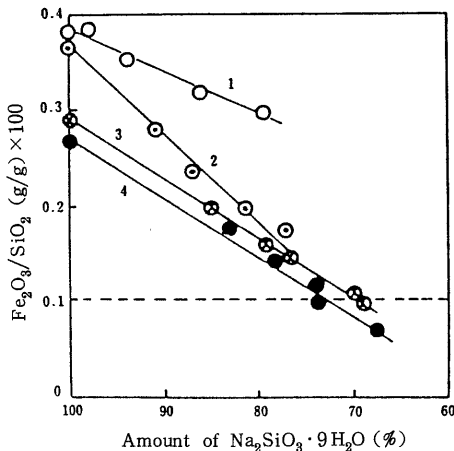


図9 遠心分離法で得られるメタケイ酸ナトリウム9水塩

抽出条件 $Na_2O / (SiO_2 + Al_2O_3) = 0.6$, 100℃, 2時間
 NaOH濃度 1=9.97 N, 2=9.84 N, 3=9.58 N,
 4=9.33 N

$$\Delta E = \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$$

$\Delta E=0$ で純白となり、 ΔE が大きいほど着色していることになる。前述のアルミン酸ナトリウム溶液も有機系不純物によって淡黄色を呈すが、試薬のメタケイ酸ナトリウムをシリカ源としてA型ゼオライトを合成すると、結晶化過程における固相の ΔE はほとんど変化せず、0.73~0.79の値であり、Silton-Bの ΔE 値は2.05~2.20である。シラスから抽出した水ガラスを用いるA型ゼオライトの合成は、90~100℃で30~60分間で結晶化が完了する。バッチ組成の H_2O/R_2O (R_2O は $Na_2O + K_2O$)は15.1~28.2で、この範囲では R_2O/H_2O が小さい程、結晶化が速く、そのかわり最大生成率が94%から75%まで低下する。図10に結晶化過程での ΔE の変化

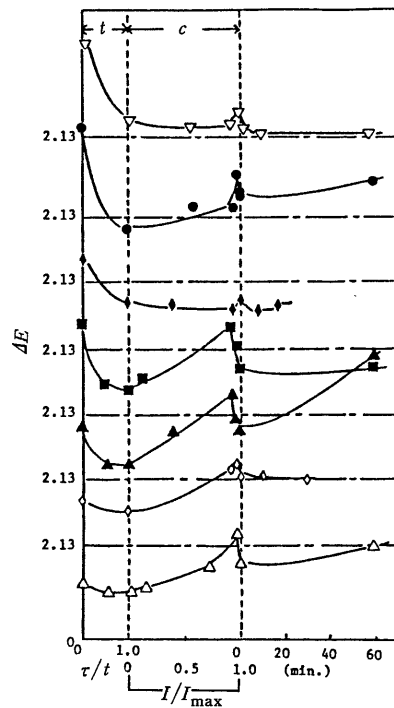


図10 A型ゼオライトの結晶化過程における色差 ΔE の変化

結晶化条件; 80~90℃, $Si/Al=1.0$

R_2O/SiO_2 , H_2O/R_2O , Fe_2O_3/SiO_2 (g/g)

△ =	2.1	28.2	0.00117
◇ =	1.86	27.2	0.00125
▲ =	2.0	23.7	0.00124
■ =	2.0	19.1	0.00163
◆ =	1.84	17.4	0.00125
● =	2.0	17.4	0.00236
▽ =	1.77	15.1	0.00213

t : 誘導期間, c : 結晶化領域

を示した。純粋なシリカ源を用いた時の結果からみて、この ΔE の変化は固相に含まれる鉄の挙動を示していると考えられる。 ΔE は結晶化初期の段階で一様に減少する。その割合は鉄含有率が大きなもの程大きい。次に結晶化が進行しはじめると再び

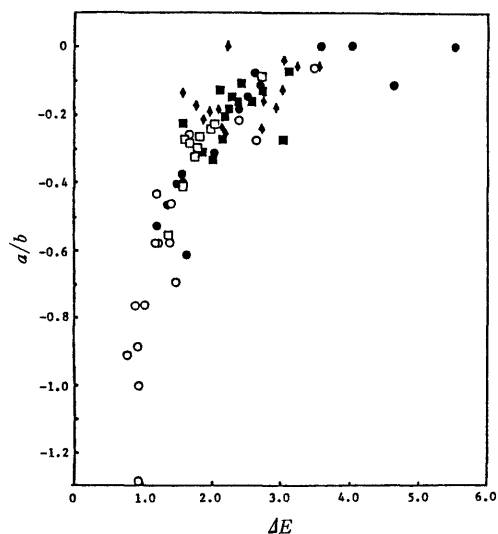


図11 ΔE と色相の逆数の関係

- : initial gel, ○ : direct precursor (Si/Al \approx 1)
- : ΔE が最大, □ : 結晶化が完了
- ◆ : 最終生成物

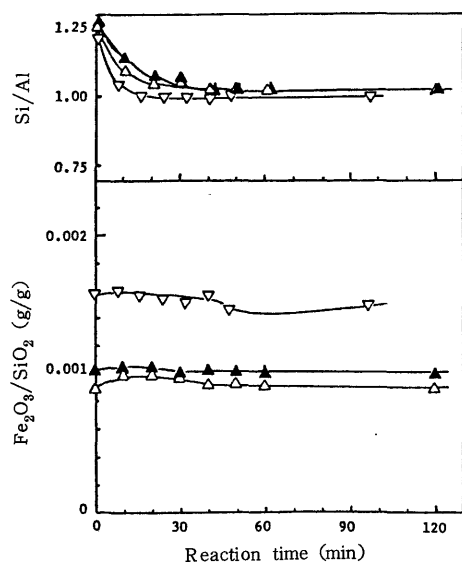


図12 A型ゼオライトの結晶化過程における鉄含有率およびSi/Alモル比の変化
結晶化条件, および図中の記号は図10に同じ

着色が顕著になる。結晶化過程での ΔE の増加は H_2O/R_2O が大きい程、大きい。結晶化終了直前にかんりの系で ΔE が最大値となり、結晶化が完結するとやや白くなる。そのまま鉄を含む母液中に放置すると再着色する場合がある。 ΔE と色相 b/a の逆数の関係を図11に、また、化学分析の結果を図12に示した。結局、 ΔE の変化は鉄の含有率の変化ではなく、主として固相中での含有形態に依存しているものと考えられる。鉄は水ガラス抽出の時点でその90%近くが3価であり、組成分析等を経て結晶化に供される時点では100%3価のアコイオンになっている。従って、色相がInitial gelの淡黄色からSi/Alモル比が1に近いdirect precursor⁵²⁾の淡緑色へ変化する過程は沈殿生成の過程で粒子表面近くに共沈した鉄が、溶解再析出過程を経てdirect precursorになる時に生成する粒子内部にとりこめられると考えられる。次に結晶子がゲル粒子の内部で生長しはじめると、鉄は規則だった構造から排除されるために結晶とゲル相との間、もしくは結晶粒界に濃縮され、結晶の成長とともにその一部は粒子表面へ移動する(ΔE の増加)。粒子表面へ押し出される鉄の割合は結晶化速度の遅いもの程多く、 ΔE の増加が著しくなる。図13にSEM観察から得た重量平均結晶子径と光透過法による重量平均Stokes径の関係を示した。バッチ組成のアルカリ濃度が増加すると結晶子径は減少し、Stokes径はわずかに減少した後、増加に転ずる。これは結晶の最大生成率の減少と一致しており、結晶粒界の増加

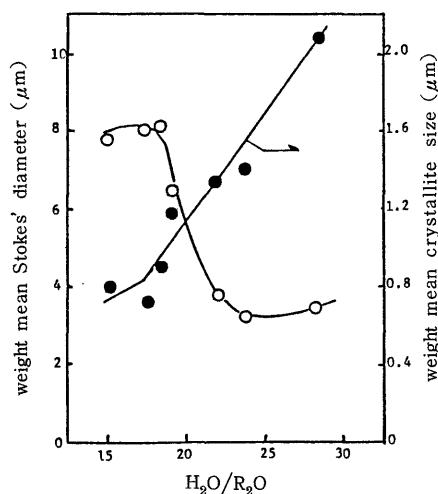


図13 ビルダー用A型ゼオライトの
ストークス径および結晶子径

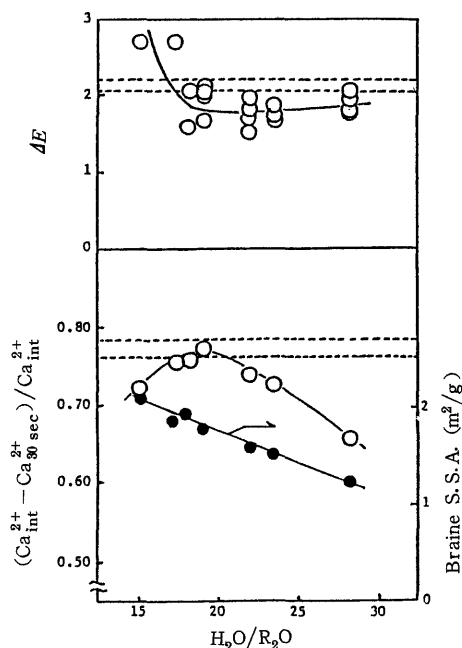


図 14 ビルダー用A型ゼオライトの色差、イオン交換速度および Braine 比表面積

Ca_{int}^{2+} = カルシウムイオンの初濃度 0.00961M

$Ca_{30\text{ sec}}^{2+}$ = 30 秒後のカルシウムイオン濃度

固液比 = 0.1 g/250ml

-----シルトン-Bの値

が ΔE の結晶化過程での増加をおさえているものと考えられる。次にイオン交換速度をみると、図 14 に示す結果となった。空気透過法による Braine 比表面積は増加するにもかかわらず、 R_2O/H_2O モル比が 18 より小さくなると、初期イオン交換量が減少する。60 分後の交換量には大差がないことから、これは非晶質の増加が粒子内部でのイオンの拡散に不利にはたっているものと考えられる。図 14 の結果から、シリカ源の鉄混入率を 0.0016 g/g SiO_2 以下にし、 H_2O/R_2O モル比を 18~28 (好ましくは 18~21) に設定すれば、Silton-B に近い性能を有する洗剤用ビルダーが合成できることがわかった。

4. 物質収支

シラスはシリカ原料としてはアルミナが多すぎ、アルミナ源としてはアルミナが少なく、また、シリカ-アルミナ源としては鉄分が多すぎるという欠点のために、シラスをそのまま利用するシラスバレーンや教材用の粘土、建材用の骨材等以外にはあまり

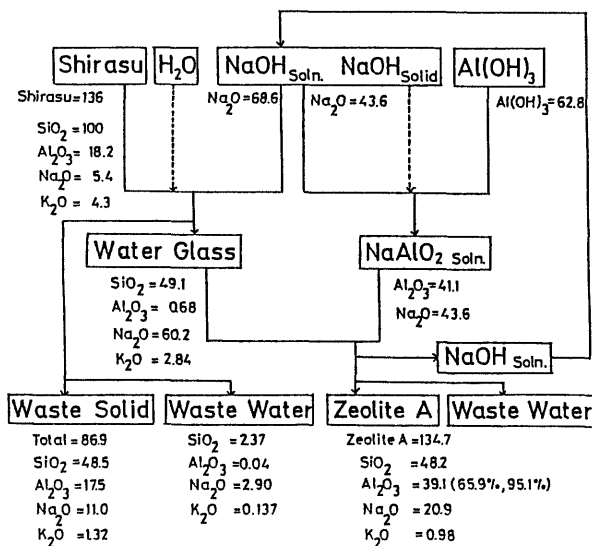


図 15 物質収支

化学工業原料としての用途がひらけていないのが現状である。染川ら⁵⁸⁾はシラスの上述した特性にふまえて、複数の最終製品を想定し、シラスを総合的に利用する方法として、P型ゼオライトとA型ゼオライトもしくはZSM-5の合成を提案している。染川らの提言に従い、ビルダー用A型ゼオライトを合成した場合の実験室規模での物質収支を調べ、その問題点および対応策について考えてみた。図 15 は二段階処理法でビルダー用A型ゼオライトを合成する場合の物質収支の一例である。水ガラスからA型ゼオライトを合成し、水酸化ナトリウム廃液から溶解用の水酸化ナトリウムを得るプロセスはヘンケル社のメタケイ酸ナトリウムをシリカ源とするプロセスと大差ないだろう。問題は製品 1 kg に対して 0.8 ~ 0.9 kg 副生する残渣シリカと、残渣シリカにとりこまれるアルカリ量にあるように思われる。シラスに含まれる Na_2O と K_2O は大半が水ガラス溶液中に溶出するが、それでも使用アルカリ量の 10% 近くが残渣に残留する。図 16 は溶出する K_2O も含めた水ガラス溶液としてのアルカリ回収率で、抽出濃度にかかわらず 90% 台となる。 K_2O は結晶中に含まれるので、母液中への K_2O の濃縮についてはあまり心配しなくてよいと考えられるが、残渣にとりこまれるアルカリは回収できない。残渣は大半が 3~5 N 抽出の場合には P 型ゼオライトとゼオライト類似の非晶質で、5 N 以上の高濃度で抽出した場合にはヒドロキシソーダライトと非晶質になり、酸に対して易反応

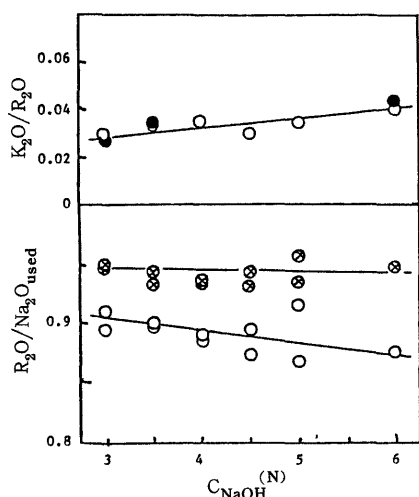


図 16 水ガラス抽出時のアルカリ効率と K_2O の含有率

- ：遠心分離により水ガラスを回収
 ⊗：同上残渣を洗浄した場合
 K_2O の含有率
 ○：水ガラス，●：A型ゼオライト

性物質となる。この残渣シリカを工業原料として利用できるみちが開ければ、シラスからの洗剤用ビルダーの合成も夢ではないだろう。

5. おわりに

資源小国日本にあって、火山ガラスはほぼ無尽蔵ともいえる埋蔵量があり、シラスに限らず、その工業原料化への夢は特に火山灰地に住む人々にとっては切実なものがあります。しかし、前述したように技術者の目から見ますと、なかなか手ごわい相手であり、今後、残渣シリカの有効利用等の地道な検討が必要のように思われます。本研究を行うにあたり、鹿児島大学故隈元実忠教授、染川賢一教授、植村寿子氏、近畿大学九州工学部坂本栄治助教授、宮崎県工業技術試験場中島忠夫氏に御指導をたまわりました。記してお礼といたします。

文 献

- 1) G. W. Morey, E. Ingerson, *Econ. Geol.*, **32**, 607 (1937).
- 2) 須藤俊男, 松岡正近, 鉱物学雑誌, **3** (6), 514 (1958).
- 3) F. Aiello, *Rend Soc. Ital. Miner. Petrol.*, **24**, 251 (1968).
- 4) U. Wirsching, *Contrib. Miner. Petrol.*, **49**, 117 (1975).
- 5) E. E. Senderov, N. I. Khitarov, *ACS*, **101**, 149 (1971).
- 6) D. B. Hawtins, R. A. Sheppard, A. J. Gude, 3rd, "Natural Zeolites", Pergamon, Oxford, (1978), p337.
- 7) G. Gottardi, E. Galli, "Natural Zeolites", Springer-Verlag, (1985).
- 8) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2158.
- 9) R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,243 (1959).
- 10) R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,244 (1959).
- 11) D. W. Breck, U.S. Patent 3,130,007 (1964).
- 12) D. W. Breck, E. M. Franigen, "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. London, (1968), p47.
- 13) 高橋 浩, 西村陽一, 日化, **88**, 528 (1967).
- 14) M. G. Howden, CSIR Rep., 210 (1977).
- 15) ピーター, アダム, ハウアル, ナンシー. アン. アカラ, マイレス. カヴァナフ. タウン. ジュニア, 特公昭 38-5806 (1963).
- 16) 菅原勇次郎, 特開昭 52-62314 (1977).
- 17) ピーター. アダム. ハウアル, 特公昭 38-5807 (1963).
- 18) R. Aiello, C. Colella, R. Sersale, *ACS* **101**, (1971) p51.
- 19) 隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島大学工学部研究報告, **16**, 59 (1974).
- 20) 植村寿子, 染川賢一, 隈元実忠, 鹿児島大学工学部研究報告, **22**, 157 (1980).
- 21) 中島忠夫, 宮崎県工業試験場研究報告, **21**, 19 (1976).
- 22) 中島忠夫, 宮崎県工業試験場研究報告, **21**, 23 (1976).
- 23) 隈元実忠, 外, 特開昭 48-55899 (1973).
- 24) 伊藤明男, 外, 特開昭 49-110599 (1974).
- 25) 伊藤明男, 外, 特開昭 50-91597 (1975).
- 26) 富田克利, 外, 岩石鉱物鉱床学会誌, **62**, 80 (1969).
- 27) 大庭 昇, 露木利貞, 富田克利, 山本温彦, 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告, **7**, 42 (1971).
- 28) Robert Gans, U.S. Patent 1,131,503 (1911).
- 29) 吉田 章, 松田応作, 日化, 1975, 2089.
- 30) 吉田 章, 井上耕三, 日化, 1982, 1466.
- 31) 吉田 章, 松田応作, 日化, 1976, 1692.
- 32) 吉田 章, 井上耕三, 川村圭一, 日化, 1985, 14.
- 33) A. Yoshida, K. Inoue, *Zeolites*, **1986**, 467.
- 34) 川村圭一, 福岡大学工学部, 化学工学科, 昭和 52 年度卒業論文 (1977).
- 35) K. Makashima, N. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 1021 (1986).
- 36) 吉田 章, 井上耕三, 原 尚道, 諫山幸男, 九州工業技術試験所報告, **31**, 2049 (1983).

- 37) 吉田 章, 井上耕三, 原 尚道, 諫山幸男, 九州工業技術試験所報告, **31**, 2053 (1983).
- 38) 諫山幸男, 原 尚道, 吉田 章, 井上耕三, 通商産業省工業技術院特別研究報告集, 昭和58年度版, p.129 (1983).
- 39) 隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島県資源開発協議会調査研究報告, **19**, 11 (1982).
- 40) H. Sun, U.S. Patent 4,401,633 (1983).
- 41) H. Sun, U.S. Patent 4,401,634 (1983).
- 42) N. Giordano, N. Burriesci, R. Ottana, S. Cavallaro, C. Zipelli, Eur. Pat. Appl. EP 103,799. (1984).
- 43) N. Burriesci, M. Crisafulli, N. Giordano, P. L. Antonucci, Zeolites, **1986**, 119.
- 44) 宮本正規, 石川県工業試験場研究報告, **32**, 49 (1984).
- 45) 小川政英, ゼオライト, **1**, 9 (1984).
- 46) 陣内和彦, 木村邦夫, 諫山幸男, 古賀義明, 九州工業技術試験所報告, **9**, 519 (1973).
- 47) 井上耕三, 吉田 章, 窯業協会誌, **92**, 520 (1984).
- 48) 井上耕三, 吉田 章, 九州工業技術試験所報告, **37**, 2321 (1986).
- 49) R. Endres, H. Drave, M. Mansman, L. Puppe, Ger. Offen. 2,852,674 (1980).
- 50) E. Cherdron, H. J. Förster, E. Urmann, Ger. Offen. 2,746,844 (1979).
- 51) 中込敬祐, 二階堂清志, 特公昭46-31130 (1971).
- 52) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, E. Lippmaa, Zeolites, **1985**, 49.
- 53) 染川賢一, 植村寿子, 下茂徹郎, 鹿児島県資源開発協議会調査研究報告, **22**, 11 (1985).

《解 説》

我が国における天然ゼオライト生産、
利用、開発の現状

新東北化学工業株式会社代表取締役社長 佐 藤 徹 雄

天然ゼオライトは、今から約 230 年前の 1756 年にスウェーデンの鉱物学者 Baron-Croustedt によって発見された。当初は玄武岩とか安山岩等アルカリ中性岩石の晶洞とか空隙に少量発見され、あくまでも科学者の研究対象の域を出なかった。その後、分析機器、分析技術が発達することにより、堆積岩中に多量に産することが判り、日本においても昭和 30 年代に入り、北海道の長万部地方、秋田の二ツ井地方、宮城の仙台近郊、白石地方、山形の板谷地方、福島为天栄地方、能登地方、知多半島地方、島根の石見大田地方、九州の鹿児島地方等日本全土にわたり多量に堆積岩中から発見されるようになった。それと同時に新聞紙上で宝の山と騒がれたり、株式市場での投機材料に目されたり、科学者からは安くて多量に産する資源だ等とも言われ、ゼオライトのまわりは華々しく喧伝されたものである。一方、ゼオライトの特異な機能に着目し、ゼオライト開発の為努力してきたメーカー関係者の実体は零細企業そのものであった。長年辛酸をなめ試行錯誤を繰り返しながら、ここにきてようやく産業資源として認知され、ゼオライトメーカーの集まりがもたれるようになったのもそういう名も無き関係者の血のにじむような努力の結実だと思う。そういう前置きのもと、天然ゼオライトの産状、利用販売状況、新しい用途開発等を記してみたい。

1. 天然ゼオライトの産状

我国で産業資源として採掘されている天然ゼオライトは、モルデナイトゼオライトとクリノプチロライトゼオライトの二種類である。モルデナイトゼオライトの典型は、仙台的板嶺鉾山であり、クリノプチロライトゼオライトの典型は秋田のサンゼオライト等に見られ、モルデナイトとクリノプチロライトの混在は、山形板谷のジークライト等に見られる。現在、天然ゼオライトを採掘操業している会社は、

- ① 北海道地方(クリノプチロライト)
 - ・近藤鉾業(株) (長万部)
 - ・日本ゼオライト化学工業(株) (")
 - ・中央カオリン(株) (十勝上士幌)
- ② 秋田地方(クリノプチロライト)
 - ・サンゼオライト工業(株) (二ツ井)
 - ・沸石化鉾業(株) (")
 - ・日本ゼオライト(株) (")
 - ・秋田ライト工業(株) (")
 - ・秋田ゼオライト工業所 (")
 - ・ソフトシリカ(株) (八沢木)
- ③ 宮城地方(モルデナイト)
 - ・新東北化学工業(株) (仙 台)
 - ・日東粉化工業(株) (白 石)
- ④ 山形地方(クリノプチロライト)
 - ・ジークライト(株) (板 谷)
- ⑤ 福島地方(モルデナイト)
 - ・日東粉化工業(株) (桑 折)
 - ・親和興業(株) (飯 坂)
 - ・朝日化成工業(株) (天 栄)
- ⑥ 島根地方(クリノプチロライト)
 - ・石見鉾山(株) (石見大田)
 - ・出雲化学 (出 雲)

生産量は少ないところで約 200 t/年、多いところで約 15,000 t/年と各々で、総生産量では約 65,000 t/年が採掘されている。

2. 天然ゼオライトの利用と販売の状況

a) ゴルフ場等の土壌改良資材用

年間約 25,000 t 生産販売されている。ゼオライトは、当初から農業用即ち土壌改良資材として使用されてきた。昭和 59 年 9 月地力増進法が施行され、現在ではパーライト、ベントナイト等土壌改良資材 9 品目の 1 つに指定されている。ゼオライトに保肥力があると認定されたわけで、これはゼオライトのイオン交換、吸着能を利用したもので、植物に必要な

な肥料N, P, K, Mn, Fe等を施肥し、その肥料成分が雨等で流れるのを防ぐ力がある。例えば、ゴルフ場のグリーンを造成する時、水はけを良くするため山砂を床に使いその上に芝を張って施行するが、その時、芝の下が砂だとせっかくの肥料成分が雨などで流されてしまい、肥料効果が非常に悪く、結果として芝のグリーンの色が出ないことになってしまう。そこで使われだしたのが保肥力のあるゼオライトなわけです。土壤改良資材で保肥力を持つのはゼオライトに優るものは無く、現在、ゴルフ場のグリーン造成の材料設計に計上され、今後需要が期待されます。他に、ハウス等施設農営、施設園芸等において肥料成分の塩類濃度が高いところに混ぜて薄める等にも使われております。

b) ペットサンド用

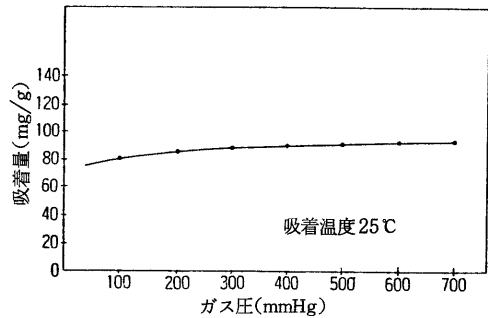
白色度、吸水量の多いモルデナイトを中心に年間約18,000t生産販売されております。最初は吸着力のあるアタパルジャイトで作ったキャットサンドがアメリカから輸入されていた。それを昭和54年頃T社が国内に産するゼオライトに切り替えたのがはじまりであった。ゼオライトは40～60%の水を吸うが、吸水しても形がくずれたり、溶けたり等変形することなく、又、アンモニア等刺激臭のある臭いを物理的に吸着脱臭する特性を持っております。猫の尿はアンモニア臭等、強烈な悪臭で飼育管理が大変である。猫は砂地に尿をする習性をもっているため、ゼオライトを砂状に整粒し、キャットサンドとして使用し猫の尿をそのままゼオライトに吸水脱臭させてしまう利用法がある。

吸水率

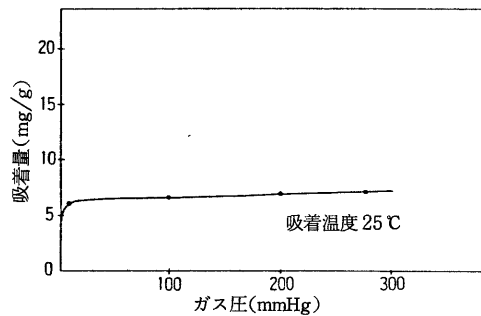
A社ゼオライト	44.7%
B社ゼオライト	45.9%
C社ゼオライト	49.2%
D社ゼオライト	51.3%
E社ゼオライト	62.1%

吸水率(β)

- ① 試料粒度を10 mesh以上に調整
- ② 試料をシャーレに入れて145～150℃、1hr乾燥し、冷却後の試料重量をD(g)とした。
- ③ 次に、この試料を20hr水中浸漬した。
- ④ この試料をプラスチック製の網上(目の開き約1.5mm)で1.5hr水切りし、この状態を表乾状態の試料E(g)とした。
- ⑤ 別にシャーレ内に残留した微粉試料を60℃で



アンモニアガス(NH_3)吸着等温線



硫化水素ガス(H_2S)吸着等温線

乾燥した重量をF(g)とした。

- ⑥ 次式により吸水率を求めた。

$$\beta = \frac{(E+F)-D}{D} \times 100\%$$

最近ではゼオライト以外に粘土系のベントナイト、紙を丸めたペーパーサンド、輸入もののアタパルジャイト、スプレー式の消臭剤等種々な商品が参入されている。

c) 鶏糞処理等水分調整材用

焼成ゼオライトを中心に年間約15,000t生産販売されている。この用途も乾燥脱臭というゼオライトの特性を利用したもので、古くから続いている利用法であり最近はその発酵がプラスされた。従来は鶏糞の乾燥を助けるのにゼオライトを混ぜるということだったが、現在はゼオライトと鶏糞を機械的に強制攪拌混合することにより、鶏糞中の水分がゼオライトに吸いとられて調整され、鶏糞に含まれている微生物が活性化し悪臭を分解しながら発酵発熱する。その熱で鶏糞が乾燥すると同時に有害菌も死滅し、悪臭のない発酵鶏糞ができる。この種の施設が北海道等で稼働しており、鶏糞や汚泥スラッジを大量処理しコンポスト化している。この用途は今後急増するであろう都市汚泥スラッジの農地還元用にも利用

展開されるものと思われる。

d) 工業用吸着剤

脱酸素剤、使い捨てカイロ、農薬キャリア、乾燥剤、水処理剤、吸着分離剤、触媒等に約 1,600 t/年生産販売されている。

・脱酸素剤・カイロ用

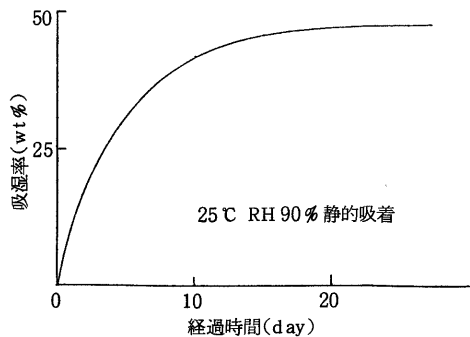
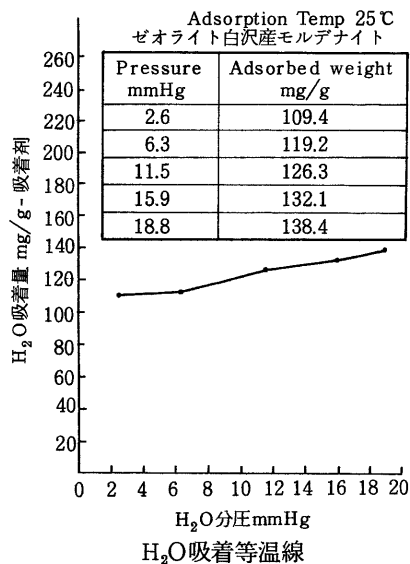
鉄が空気中の酸素と反応する時、反応を促進させる保水剤に使用されている。各社シビアな品質基準を設定してゼオライトを使用している。年々増えている。

・農薬キャリア

ゼオライトは吸着力が強いため、農薬キャリア全般には使用されず、特殊な微粒剤に使用されている。

・乾燥剤

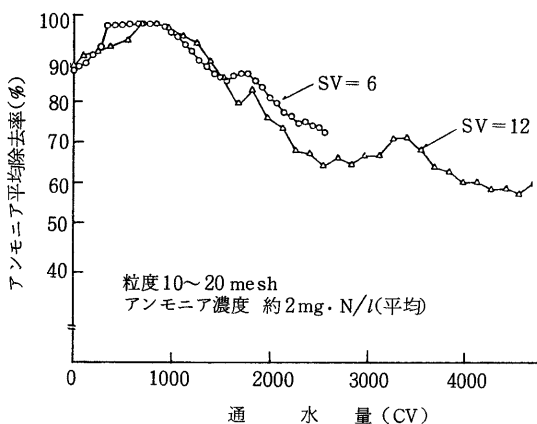
耐酸性であること、低湿度中での脱湿力が高いことの特性を生かし酸性排ガス中からの脱湿に使用されたり、家庭用の防虫乾燥剤や一般乾燥剤に使用されている。



複合天然モルデナイト乾燥剤

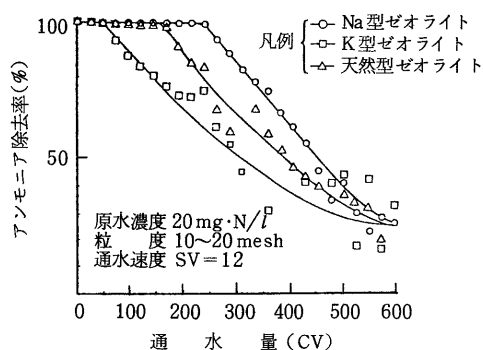
・水処理用

湖沼法が制定されて工場排水が規制されることになり、窒素除去処理に使用されるようになった。処理も維持もシンプルな濾過式で窒素を吸着除去できる。しかし、ゼオライトを再生する再生液に窒素が最大1,000 ppm位濃縮され、その窒素処理が経済的に解決されず、隘路になり大きなマーケットになっていない。再生液中の窒素処理が経済的に解決すれば、大きなマーケットが期待できる。



低濃度時における長時間通水時の除去率

窒素の除去に関する調査報告書(2), 建設省土木研究所



Na型, K型ゼオライトの除去能力

窒素の除去に関する調査報告書(2), 建設省土木研究所

・吸着分離用

空気中の酸素(空気中に酸素21%含有)と窒素を分離し、濃度の高い酸素を発生させる。N₂/O₂の吸着比が大きくなるように天然モルデナイトを改質処理することにより、合成ゼオライト以上の吸着剤が製造され、現在使用稼動中である。発生酸素は、排水処理の活性汚泥法における酸素ばっ気、平電炉での液体酸素に変わる酸素、熱分解方式の焼却炉バ

PSA サイクル(真空再生)				製品ガス (O ₂)		
排 気 (Torr)	原料空気加圧 (kg/cm ² ・G)	吸 着 (kg/cm ² ・G)	減 圧 (kg/cm ² ・G)	製品酸素ガス の平均純度(%)	収 率 (%)	収 量 (Nl O ₂ /kg・吸着剤)
100	3	3	0	90.0	23.3	1.08
100	1.5	1.5	0	86.5	38.5	1.45

	N ₂ /O ₂ 吸着比 760mmHg 25℃	比表面積 m ² /g
天然モルデナイト改質品 (宮城県白沢産)	3.19	365
天然モルデナイト (宮城県白沢産)	2.76	349

ーナー等に利用されている。又、製鉄所等から副生するガスには多量のCOが含まれている(他にCO₂, N₂, H₂等)。この副生ガス中からのCO分離に、天然モルデナイトを改質したゼオライトが使用されている。

・触 媒

天然モルデナイトゼオライトを化学処理し、固体酸触媒としてトルエンの不均化反応、キシレンの異性化反応に優れた性能を示すことが判明している。

e) エビ・ウナギ・コイ等の養殖場用

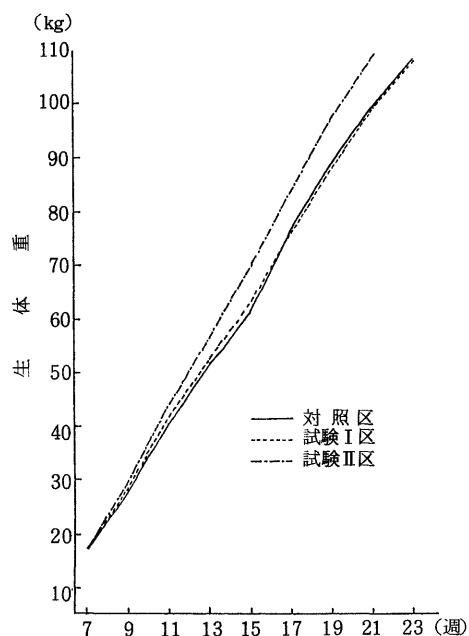
輸出を含めて約1,000 t/年生産販売されている。養殖する時、食べ残し飼料やフン等により、アンモニア態窒素が水質を悪化させる。ゼオライトを散布したり、ゼオライトで濾過することにより水質の悪化を防ぐ。特に水質悪化にエビは敏感なようだ。

f) 飼料添加用

年間約1,000 t位生産販売されている。豚・牛・にわとり・魚等の飼料に3～5%添加することにより、罹病率の低下、飼料代の節約、糞尿の除臭効果など

新鮮ふんの pH および臭気官能試験の評点

項目	試験期間	対 照 区	試験Ⅰ区	試験Ⅱ区
pH	ゼオフィル	—	6.60	6.60
	ピグエースB	6.30	6.27	6.26
	ピグエースC	6.25	6.22	6.18
	75A			
	全 期	6.68±0.14	6.65±0.12	6.64±0.12
評点	子豚育成期	6.64±0.13	6.60±0.18	6.57±0.10
	肉豚肥育期	6.65±0.14	6.62±0.17	6.60±0.11
	全 期	3.32±0.34	1.54±0.13	3.50±1.09
	子豚育成期	2.97±1.25	2.40±0.83	2.35±0.66
	肉豚肥育期	3.12±1.06	2.11±0.79	2.81±1.01



発育曲線

がわかっているが、現配合飼料法のもとでの配合飼料への混合は、種々なる複雑な問題点があり、非常に難しい。かといって現場の作業員が現場で3～5%混ぜて給餌する状態では、量的な拡大は望めない。但し、ブロイラー関係においては、鶏舎に撒くことによりアンモニア臭が吸着され、環境改善されて、出荷日数が短縮される等の効果がみられる。

試験区の設定

区	区 内 容	供 試 豚			
		品種	性	頭数	計
対 照 区	ゼオフィル無添加	L×H	雌	1	4
		L×L	雌	2	
		L×L	雄	1	
試験Ⅰ区	ゼオフィル2%添加	L×H	雌	1	4
		L×L	雌	1	
		L×L	雄	2	
試験Ⅱ区	ゼオフィル5%添加	L×H	雌	1	4
		L×L	雌	2	
		L×L	雄	1	

飼料の経済性(1頭当り)

区	項 目	子豚育成期	肉豚肥育期	全 期
対 照 区	飼 料 摂 取 量 (kg)	69.20	214.47	283.67
	ゼオフィル添加量 (kg)	—	—	—
	飼 料 費 (円)	5,847	16,193	22,040
	ゼ オ フィ ル 代 (円)	—	—	—
	飼 料 費 合 計 (円)	5,847 (198.8)	16,193 (289.6)	22,040 (258.3)
試 験 Ⅰ 区	飼 料 摂 取 量 (kg)	73.70	207.57	281.27
	ゼオフィル添加量 (kg)	1,525	4,225	5,750
	飼 料 費 (円)	6,227	15,671	21,899
	ゼ オ フィ ル 代 (円)	106	295	401
	飼 料 費 合 計 (円)	6,333 (211.1)	15,967 (289.8)	22,300 (262.0)
試 験 Ⅱ 区	飼 料 摂 取 量 (kg)	77.05	180.60	257.65
	ゼオフィル添加量 (kg)	4,050	9,500	13,550
	飼 料 費 (円)	6,510	13,635	20,146
	ゼ オ フィ ル 代 (円)	286	665	950
	飼 料 費 合 計 (円)	6,796 (204.6)	14,300 (272.9)	21,096 (246.4)

- (注) 1. 供試飼料の価格は子豚育成期用 84.5 円/kg, 肉豚肥育期用 75.5 円/kg, ゼオフィル 70 円/kg と設定した。
2. 飼料費下段()の数字は, 1kg 増体に要した飼料費

枝肉格付と屠体率および融点

区	供試豚	性	格付	枝肉重量(kg)	屠体率(%)	背脂肪(cm)	融 点 (℃)	備 考	(参考価格) 1 頭当りの平均価格
								価格(円)/kg	
対 照 区	1	雌	等外	83.5	69.5	3.9	36.5	¥434/kg	平均 ¥39,246/頭
	5	雌	中	70.0	66.0	1.9	38.0	¥628/kg	
	12	雄	並	78.0	69.0	2.9	37.8	¥498/kg	
	8	雌	中	61.0	65.3	1.8	40.5	¥622/kg	
	平 均			73.1±8.48	67.5±1.82	2.6±0.82	38.20±1.44	¥545±82.7	
試 験 Ⅰ 区	2	雌	並	67.0	65.3	2.2	36.3	¥586/kg	平均 ¥41,243/頭
	6	雌	中	67.0	67.5	2.0	37.5	¥624/kg	
	10	雄	並	81.5	68.3	2.5	37.6	¥534/kg	
	18	雄	並	74.5	67.2	2.8	38.2	¥542/kg	
	平 均			72.5±6.03	67.0±1.10	2.4±0.30	37.40±0.68	571.5±36.2	
試 験 Ⅱ 区	3	雌	中	77.0	67.1	2.3	36.8	¥660/kg	平均 ¥46,067/頭
	4	雌	中	67.0	62.8	2.4	38.5	¥640/kg	
	9	雌	中	72.5	66.0	2.5	41.0	¥654/kg	
	11	雄	中	68.5	64.3	2.3	37.2	¥630/kg	
	平 均			71.3±3.88	65.1±1.63	2.4±0.08	38.37±1.64	647.5±13.7	

- (注) 1. 出荷: 試験Ⅱ区 21 週令, 対照区・試験Ⅰ区は 23 週令で行い, 市場価格も変動している。
2. 屠殺: “ ” 出荷翌日, “ ” は出荷当日行った。

3. 我国以外の天然ゼオライト産出国

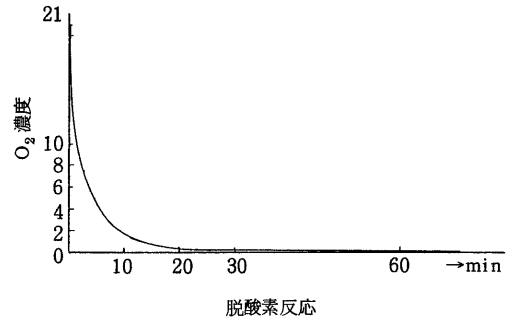
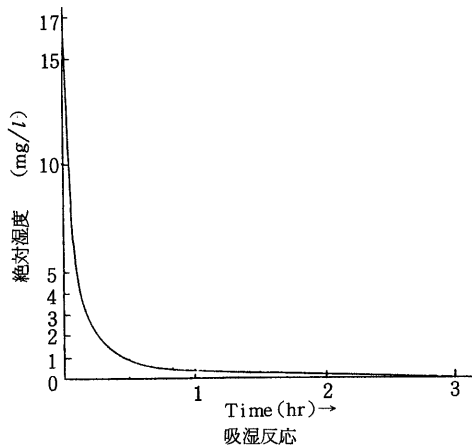
我国以外にも中国, 韓国, 米国(アリゾナ, ユタ, カリフォルニア, ネバダ地方), チェコ, ブルガリア, キューバ等にも産するが, 天然ゼオライトの利用については日本が一番進んでいる。

4. 新しい開発の兆し

天然ゼオライトメーカーには, 天然ゼオライトの特性を生かした新しい産業資源の開発を試みている会社もある。2~3の例を見てみたい。

・半導体関連ガス吸着剤の開発

耐酸耐熱性であること, 粉碎して成型すると合成ゼオライトより強度のある成型体ができること, 成

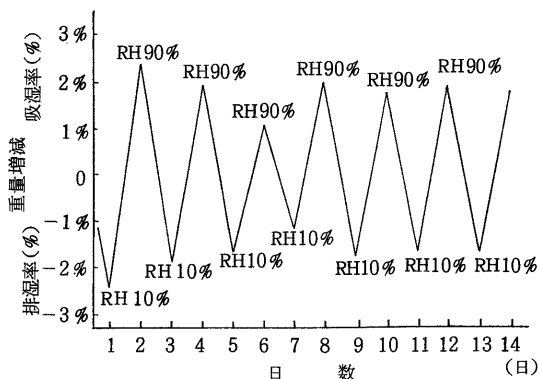


脱酸素脱湿同時反応(宮城県白沢産モルデナイト)

型体が中性であること、改質技術によって天然ゼオライト中の不純物を完全に除去できること、低分圧での吸湿力が強力であること、他物質との複合が可能であること等から特殊な用途には合成ゼオライト以上の吸着剤が開発されている。例えば半導体用に使われる N_2 ガスの残存酸素を 5 ppb までに低下させることができる吸着剤や、 H_2 ガス中の微量水分を 1 ppb までに低下させる吸着剤、又脱酸素と脱湿が同時に反応進行する吸着剤が開発されている。

・建材への応用

ゼオライトは湿度が高いと吸湿し、湿度が下がると放出する(温度も関係する)。即ち呼吸性をもっている。この呼吸性を建材に生かすことにより結露防止、防カビ、断熱、遮音に有効な建材になり得るものと考えられる(木材に似る)。凍害においても、独立孔でないゼオライトはその影響は少ない。収縮、膨張の変化も少ない。又、火災時でも不燃材であり且

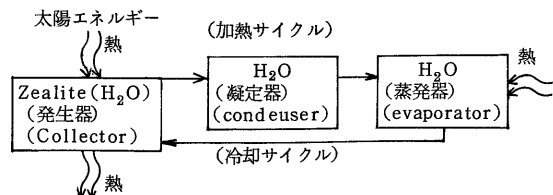


RH 90% RH 10% 各デシケーター中に交互に放置し重量の増減を測定した。

試料 No.	調 合(重量比)			4 週強度(kg/cm ²)		
	ZeO	PC	P	比重	曲げ強度	圧縮強度
1	100	30	0.5	1.04	10.3	16.2
2	100	30		1.01	11.5	17.3
3	100	30	1	1.01	21.4	32.6
4	100	30	7	0.92	32.0	54.4
5	100	30	15	1.00	56.1	112.6
6	100	30	30	1.03	67.7	158.6
7	100	50	30	1.09	80.5	189.1

つ放水することによりゼオライトが水を吸い、水の壁になる等建材には最適な特性を備えている。問題点としては、曲げ強度が弱いことだが、これも他の物質との複合により解決策が見出されている。

・天然モルデナイトゼオライトを吸着材にして太陽エネルギーを効率よく利用し、経済的且つシンプルな冷凍冷蔵システムの基礎研究も終り、パイロットプラントによる実験も進められている。



・放射性廃ガス、放射性廃液の吸着材

アメリカで、スリーマイルド原子力発電所事故の際Cs, Srの除去に天然ゼオライトが大量に使用されたが日本ではまだ使用されていない。今後期待されるものと考えられる。

参 考

日本土壌改良資材協議会ゼオライト部会会員企業

- 石見鉾山株式会社 (TEL 08548-7-0131)
島根県大田市五十猛町 440
- 宇部興産株式会社 (TEL 03-505-9371)
東京都港区赤坂 1-12-32 (アーク森ビル)
- クミネ工業株式会社 (TEL 03-864-5611)
東京都千代田区岩本町 1-10-5 (TMMビル)
- 近藤鉾業株式会社 (TEL 0144-82-5151)
北海道白老郡白老町字森野 22
- 株式会社サン・ゼオライト (TEL 03-254-0941)
東京都千代田区神田須田町 1-6 (弓矢四国ビル)
- ジークライト商事株式会社 (TEL 03-252-6536)
東京都千代田区内神田 2-3-2 (米山ビル)
- 新東北化学工業株式会社 (TEL 022-225-2724)
宮城県仙台市上杉 1-7-1 (山谷ビル)
- ソフトシリカ株式会社 (TEL 03-353-3651)
東京都新宿区四谷 2-1 (四谷ビル)

- 中央カオリン株式会社 (TEL 03-541-7182)
東京都中央区銀座 4-9-8 (神崎ビル)
- 日東粉化商事株式会社 (TEL 03-833-7841)
東京都台東区台東 4-19-18 (岩本ビル)
- 日本ゼオライト化学工業株式会社
札幌市白石区栄町通 7 丁目 (TEL 011-852-7757)
- 沸石化礦株式会社 (TEL 03-813-9732)
東京都文京区湯島 2-5-13
- 株式会社マキタ産業 (TEL 01646-2-2171)
北海道苫前郡羽幌町緑町 6
- ヤマホ工業株式会社 (TEL 0738-53-0321)
和歌山県日高郡川辺町江川 280-1

(50 音順)

謝 辞

飼料への応用に関する図表は宮城県農業短期大学
斎藤孝夫教授によるものであります。ここに同教授
に感謝の意を表します。

《紹介》

化技研で始まった特別研究 「金属担持ゼオライト触媒の表面設計」

化学技術研究所 岡部清美・西嶋昭生

化学技術研究所では、昭和61年度から4ヶ年計画で、「金属担持ゼオライト触媒の表面設計に関する研究」と題する特別研究を開始した。これは、昭和59～60年度に工業技術院傘下の3研究所(化学技術研究所、大阪工業試験所、名古屋工業技術試験所)が院内共同研究として行った調査研究「触媒表面設計技術(第1フェーズ)」の後を受けて開始されたものである。

本特別研究では、(1)解析が可能な規定された触媒表面を調製し、(2)触媒表面機能を基本反応により体系的に評価するとともに、(3)触媒表面の状態を総合的に解析する。こうして、触媒表面調製法と、触媒表面機能および触媒表面構造の3者の関連性を明確化することを目的としている。さらに、本研究によって得られた成果は、近年急速に発展した電算機システムによりデータベース化され、(学問体系に基づいた)触媒表面設計システムの開発へつながるものと期待される。

本研究の背景としては、「触媒研究の歴史は試行錯誤の歴史である」と言われるほど、従来の触媒研究は個人の経験や直感に頼るところが大であったことがあげられる。過去においても、触媒を設計しようとする試みがなかった訳ではないが、多くの場合、失敗に終わっている。事実、あるプロジェクトを想定した場合、その目標値へ早く到達するには、往々にして絨毯爆撃的な触媒探索が功を奏することが多かった。それは、実用触媒というものがあまりにも複雑である上に、(固体)触媒というものの宿命として、各種の条件に容易に影響され易い本質的に非平衡な表面(界面)の現象をその主な研究対象にしているため、学問体系に基づいて触媒表面の設計を行うことが極めて困難だったからである。この点が、材料設計技術が比較的先行していると言われる、金属材料、セラミックス、電子材料など他の分野と大きく異なる点である。

しかし、近年、このような従来型の触媒研究には

かげりが見えてきた。それは、①触媒に対して種々の新しい機能が期待されるために、試行錯誤では簡単には探索できないほど触媒の要素が多岐にわたり、絨毯爆撃的な触媒探索での成功率が急速に低下してきている(対投資効率が悪い)こと、②触媒調製に優れた直感を有する経験豊富な職人的研究者が育ち難くなってきているという社会的変化(人材不足)などの要因が考えられる。したがって、触媒機能の向上に対する社会的要望にもかかわらず、このままでは、今後、独創的な触媒開発は期待出来ない状況になりつつある。

一方、最近の電子技術や真空技術の急速な進歩に伴って、複雑な触媒の表面状態がしだいに「見える」ようになってきた。従来ブラックボックスであったために経験や直感に頼らざるを得なかった「触媒調製」が、これら最新の表面解析技術を武器として調製の各段階を一步一步確認しながら先へ進むということにより、原子レベルでの触媒表面構造と触媒基本機能の相関を求めることも可能になりつつある。両者の相関性を厳密に解明できれば、今後、「触媒表面合成」へとつながることも夢ではなくなりつつある。換言すれば、触媒研究が「個人の名人芸的時代」から「汎用性のある科学の時代」へと移行しつつある。このような背景のもとに、化学技術研究所においても従来の触媒研究を見直し、21世紀に向けて事態の打開を図ろうとするのが、本研究の主旨である。

本研究の具体的な進め方として、研究対象を金属担持ゼオライトに限定した。金属担持ゼオライトは、規則的な構造を有し、規定された触媒表面の調製が可能と考えられるばかりではなく、実用上からも極めて有用な触媒系だからである。金属の担持は伝統的な方法のみならず、金属とゼオライトを一体のものとして考える視点に立って、新たな担持方法も検討する。これらの触媒表面を、最新の機器を駆使して徹底的に解析し、データベース化して、相互の相

関性を体系化する。さらに、性能の高い触媒の実現にはどのような要素が重要であるかを明らかにし、そのためにはどこをどう改善すればよいかを明示するシステムを完成させることを、究極の目的としている。

もしこのシステムが完成すれば、低級炭化水素から高級炭化水素の合成、あるいは重質油の水素化分

解など、この触媒系が関与する分野への直接的寄与が期待されるのみならず、触媒表面設計システムの開発を通して、材料表面での分子・イオン等の物質移動の制御が可能な他の多くの化学機能材料の開発システムへも、大きな波及効果をもたらすものと予想される。

ゼオライトフォーラム報告

名古屋大学工学部 丹 羽 幹

5月28日、新設の財団法人ファインセラミックセンター(JFCC, 名古屋市熱田区六野)において、本会主催の講演会、ゼオライトフォーラムを開催した。参加者は約60名であった。

開会に先立ち、当日の講演者でもある、本会副会長の富永博夫教授(東大工)から本会の沿革と活動状況の紹介をかねて、開会の挨拶があった。

続いて講演に移り、初めに村上雄一教授(名大工)が“ゼオライトの酸性と細孔径の制御”と題して、脱アルミニウムモルデナイトの調製とメタノール転化反応および、CVD法によるゼオライト細孔入口径制御に関する最近の研究をトピックスとする発表を行った。これらはいずれも、ゼオライトの最も基本的な特徴である酸性質と細孔径を分子レベルのオーダーで制御し、希望する機能を得ようとする試みである。

つぎに、富永博夫教授(東大工)が“合成ガス変換反応におけるゼオライト触媒の応用”と題し、COからのメタノール合成触媒とゼオライト、あるいはCO水素化反応触媒とゼオライトを組み合わせるいわゆるHYBRID二元機能触媒の活性と選択性に関する講演を行った。これらは、合成燃料のシステム開発を目的とするもので、ゼオライトの効果的な利用の点から、また多元機能触媒の触媒機能の両方の点から興味深い問題を含むものである。

つづいて、鮎谷清司氏(JFCC)が“自動車用新素材とファインセラミックス”と題し、安全で快適な自動車の製作に新材料がどのように利用されているかについて、具体的な開発例を基に講演した。

最後に、会場をお借りしたJFCCの組織と設備について説明があったあと、所内を数班に分かれて見

学した。

ゼオライト研究会はこれまでも何度かの講演会を開催したそうであるが、定期的なものもっていなかった。このため、本年の総会において、研究発表会とならんで、講演会を本会の主要な行事として定期的に行うことが提案されたようである。そこで、これまで比較的本会の行事をやっていないという理由で名古屋地区が選ばれたと聞いている。最初ということでもあり、大物の先生をとということで、先の国際会議で色々のご苦勞を願った富永、村上両先生に講演を依頼したところ、快諾していただいた。また、今年名古屋地区で色々な点から話題になったJFCCがタイミングよく開設の運びと成り、セラミックスの研究センターであるJFCCの見学もできれば、多くの人を集めやすいであろうという見通しで、会場の依頼をしたところ、これまた、快諾を得た。

結果は当初の見通しよりも多くの反響を呼び、名古屋地区に限らず、遠方地からの参加もあり、参加していただいた多数のみなさんに感謝している。

今後、東京以外の地方での開催が多くなると思われるので、今回の結果を基に参考意見を申し上げると、(1)東京以外の地方にこのような機会を設けることで、ゼオライト化学の啓蒙活動をすることが意義深いこと、(2)思った以上にゼオライトに関心の深い人が広い範囲におられること、(3)これらの人は必ずしも本会の会員ではないので、出きる限り会をオープンなものにしておいた方がよいこと、(4)今回は入場無料としたが、予算の許す限り低料金に抑え、人々が集まりやすくしておいた方が主催者が楽であること、などを感じた。

《国際会議報告》

ニュージーランドでのメタンコンヴァーシオン
国際会議報告

東京大学工学部 辰 巳 敬

“A Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas”, 略して “Methane Conversion Symposium” と銘打ったシンポジウムが4月26日から5月1日までニュージーランド最大の都市オークランドで開かれた。15か国から約140人の参加があったが、参加者の内訳を見ると地元ニュージーランドが最も多いことは当然として、次いでオーストラリアで、この両者で約半数を占めた。他に参加者の多いのは米国(23人)、日本(12人)で、続いてノルウェー、南アフリカ、イギリス、西ドイツの順であった。当初、主催者側としては100人以上を目標としていたと聞いたが、ニュージーランドという場所を考慮すれば規模として成功の部類に属するものと言えよう。

ニュージーランド北島 Motunui に New Zealand Synfuel Corp. (NZSFC) の世界最初の Mobil 法 ガソリン合成プラントが完成し、1986年2月から正式に稼働を始めたことは周知の通りである。遠く南半球でこのようなシンポジウムが開催されたのは、NZSFCの他、Mobil Research and Development Corp., Mobil Oil NZ Ltd. 等の肝入りによることは言うまでもない。石油危機の教訓を生かすため、ニュージーランド LFTB (Liquid Fuel Trust Board) はエネルギー自立を図る一環として自国産天然ガスを自動車燃料として利用する可能性について検討した。その結果、Mobil が開発したゼオライト触媒 ZSM-5 を用いメタノール経由により高オクタン価ガソリンを製造する方針 (GTG-Gas to Gasoline プロジェクト) が最適と判断を下し、1980年 NZSFC が設立された。このプラントは年間57万tのガソリンを生産しニュージーランド国内のガソリンの需要の1/3以上を満たしているという。

Opening セッションでは NZSFC の会長で、会場であるオークランド大学の副総長でもある Maiden が GTG プロジェクトの概要について、Mobil の Meisel が ZSM-5 触媒作用の研究の歴史について、

それぞれ講演を行った。Meisel 博士の、ZSM-5 による MTG 反応はメタノールから含酸素化合物を合成しようとした際の全く偶然の発見であったという話が印象に残った。上記を含め口頭発表による論文が30件で、内容別に見ると、MTG 反応に関するもの14件、ゼオライトおよびその関連化合物の基礎化学に関するもの4件とゼオライト関係の論文が過半を占めた。他には、天然ガスの水蒸気改質および得られた合成ガスからのメタノール合成など MTG 反応の上流部門に関するもの6件、FT 反応に関するもの3件、最近、注目されているメタンの直接転化に関するもの3件であった。

MTG 反応関連の講演はその反応機構、プロセス開発、Motunui GTG プラントの建設と操業の三つに大別される。Chang (Mobil), Mole (豪CSIRO), Howe (Auckland 大) が反応機構の研究の様々な角度からのレビューを行ったが、三者三様にこの複雑な反応についての包括的理解を得ようとする姿勢が窺えた。Mobil と西独 UHDE からはそれぞれ MTG 反応を固定床、流動床で行ったばあいの特徴について、Haldor-Topsoe からはメタノールを分離せず MTG 反応に導く integrated プロセスについて、Carina Chem. Lab. からは MTG 反応の副生成物であるナフタレン誘導体、デュレン等の化学原料としての利用について、それぞれ報告があった。これらは概ね、工業化されたプロセスにかかわる話であるため、耳新しい情報をキャッチすることができるという性格には乏しいが、関連した話をまとめて聞くことができたのは意義があった。

Mobil はさらにメタノールを MTO プロセスによってオレフィンに誘導し、これから、ガソリン、中間留分、場合によっては軽質オレフィンを需要動向に応じて生産するいわゆる MOGD プロセスについても報告した。最後に GTG プラントの Project Service Contractor であった Bechtel からはプラント製造産業の発達した地域から遠く離れたニュー

ジーランドで効率良くプラント建設を行うための苦労話が、またNZSFCからはプロセスのコンピューターシミュレーションやこれまでの操業実績についての発表があった。

このように MTG 反応関連の講演が主であったため、口頭発表論文は米国と地元ニュージーランドが大半を占めたが、日本からも、秋鹿(東工大)、瀬川(上智大)、辰巳(東大)の三人が講演を行った。瀬川はゼオライトの MASNMR, IR, NH_3 TPD によるキャラクタリゼーションを手法とした酸特性の理解について述べた。同じセッションの Barrer (Imperial College) の “Micropores in Crystals” と題した講演のあとには Meisel が立ち上がって、「ゼオライトの父」を称える拍手を呼びかけたのは印象的であった。

この他ポスターセッションにおいて約 50 件の発表があった。こちらでも ZSM-5 関係の論文が圧倒

的に多かった。口頭発表のセッションが終ってほっとしたと思う間もなく、夕方 5:30 から約二時間という強行スケジュールであった。ビール、ワインとスナックが出る気楽なセッションであったが、初めて目にするようなデータはむしろこちらの方が多いという感さえし、遅くまで質疑応答、議論が続いた。火曜にはメタンの酸化、酸化的カップリング、塩化メチル経由ルート関連のあわせて十を超える論文が発表され、ポスターの前には熱気が感じられた。

金曜には Motunui の GTG プラントを見学した。途中、人口(300万人)よりずっと多いという羊がのんびり草を食むニュージーランドらしい景色を満喫した。

なお、本シンポジウムの講演内容は10月に、Elsevier から Studies in Surface Science and Catalysis シリーズ中の一巻として発行される予定である。

ブリティッシュ・ゼオライト協会 (British Zeolite Association) 第10回年会報告

北海道大学触媒研究所 伊藤 太郎

1987年4月5日～10日 ロンドン東郊外 Chislehurst の Farringtons School という女学校を借り切って、その寄宿舎に宿泊しながら、ゼオライトに関する国際的な研究会が持たれた。参加者のうち約半数の 76 名が地元の英国からで、あとは米国 14 名、オランダ、インド各 7 名、次いで西独、イタリー、スイスと続き合計 21 ケ国から総勢 146 名の参加があった。日本からは東工大の阿部先生と筆者の 2 名であった。研究会は同女学校の講堂を使って全員一堂に会して進められた。

6 日から 10 日迄毎朝 9 時から Plenary lecture がコーヒーなしのコーヒー・ブレイクをはさんで、10 時 40 分迄あり、本当のコーヒー・ブレイクのあと 11 時から持ち時間 30 分の一般講演が昼迄に 3 本あり、さらに 1 日目と 3 日目は夜に、2 日目は午後にも一般講演のセッションが持たれた。会期中にはロンドン郊外へのエクスカーション、夜のバンケット等々楽しい催しものもあった。

報告は Plenary lecture が 5 報、一般講演が 26 報、ポスターがプログラム上では 3 報であったが、

実際には 5～6 報あった。その他昨年の日本で開かれた第 7 回ゼオライト国際会議でも好評であった Z. Gabelica の天然ゼオライト標本と、その電顕写真の展示があり参加者を大いに楽しませてくれた。

Plenary lecture の 1 日目は米国 モービル社の Kühl 博士の “Substitution Reactions in Zeolite Frameworks” で SiF_4 又は蒸気で脱アルミを行ったゼオライトの触媒活性の低下についてと、ゼオライトを活性化する為に例えば ZSM-5 を AlCl_3 あるいは NaAlO_2 等で処理した時の活性についての報告、2 日目は天然ゼオライトの權威、イタリアの Gottardi 教授の “Crystallization of Natural Zeolites” でゼオライト合成研究から得られた相図、あるいは原料混合比と合成温度を変えると、どのようなゼオライトが時間とともに現れるかといった研究データをベースに天然ゼオライトの生成過程についての報告であった。ゼオライトは合成過程に於ける最終到達物ではないというのが面白かった。3 日目はオランダの Van Bekkum 教授の “Zeolite Catalysis”。4 日目は英国石油の Ramdas 博士の “Mod-

elling of Zeolites Frameworks Through Computer Graphics”。会場に大がかりなディスプレイ装置を持ちこんで、ゼオライトの複雑な結晶構造を美しいカラーで見せ、さらに反発ポテンシャル線のグラフィック表示等々をデモンストレーションしたりした。Computer Graphics がゼオライトを理解する為の補助的な手段としては優れた面がある事を認識した。最終日はカナダの Ruthven 教授の“Diffusion in Zeolites”。NMR 法とクラシックなダイナミック法による、ガス拡散速度の測定値の間には大きなへだたりがあり、これの一つの大きな原因として、ガス吸着熱の効果が無視できない程大きかった事があげられた。

26 報あった一般講演は当然多岐にわたるが、それをいくつかに分類すると、一番多かったのは、ゼオライト合成、結晶成長に関するもので、11 報あり、天然ゼオライトから、ZSM-5, AIPO, SAPO と色々なゼオライトが含まれていた。次いでゼオライトの性質に関するものが 6 報で、Test reaction を使ったもの、MAS NMR によるもの、筆者らの報告した Xe NMR の化学シフトと Pore structure との関連についてまとめたもの、着想の良かったものとしては、西独の U. Maller と K. K. Vnger らの報告した“Sorption Studies on Single Crystal of Pentasil ZSM-5”で N_2 あるいは Ar ガス吸着等温線の吸脱着ヒステリシス曲線が Si/Al 比を変えたり、カチオンを交換したり、あるいは脱アルミ

処理を行った場合敏感に変化する事を観測しており、測定手段は古典的であるが一つの新しい研究方法として注目される。それから数は 2 報しかなかったが coking についての研究が興味をそそられた。一つはニュージーランドの Pope による“Coke Deposits in H-ZSM-5 during the MTG Reaction”で acid site と pore volum の coking による影響を trimethylamine を使って調べ、それらの減少が同じ速度で進行する事を観測し、coking が acid site に関係なく random に起ると結論づけている。もう一つは英国の Caro らによる“Influence of Lattice Imperfections on Coking and Diffusion in ZSM-5”で、多結晶粒と単結晶粒の ZSM-5 を使用して、coking の影響を調べている。その結果多結晶粒の方が初期 coking rate が後者よりも早く、またこれとは独立に、これらの測定から coking には二つの段階、つまり最初は結晶全体にわたって均一に coking が起り、後半は結晶表面近傍で coke deposition が進行すると結論づけていた。

以上がこの研究会で報告された大まかな内容であるが、二年に一度世界中に研究会参加を呼びかけ、第一線の研究者が一同に会してザックばらんに意見を交換するのは有意義である。現に筆者らも 2 件程共同研究を発足させた。日本に帰国する迄にベルギーのグループから手に入れた coked ゼオライトを Xe NMR 法で測定し、すでにプレリミナリーには大変興味ある結果を得ている。

「日本吸着学会」設立

去る5月29日(金)東京大学生産技術研究所において、「日本吸着学会」の設立総会が開かれ、会長に豊橋技術科学大学 高石哲男教授(本研究会理事)が選出された。その他キーマンには、本研究会会員も多く、下記に示す設立の趣意書にもあるとおり、本研究会とも密接に関係する分野もあり、今後協力していただくことも多くなろう。発展をお祈りする次第である。

「日本吸着学会」設立の趣意書

吸着という現象は古くから物理学者や化学者の興味を中心として研究されておりますが、今世紀に入ってから種々の吸着剤が開発され、工業的に用いられるようになり、特に化学工業において気体や液体混合物の分離・精製、あるいは不純物の除去などに吸着操作の名のもとに広く用いられた結果、一つの優れた分離操作として確固たる地位を得るに至りましたことは御高承のことと存じます。

最近ではまた、研究・技術の一層急速な進展に伴い、吸着の応用分野は、環境保全、エネルギーの生産と節約、あるいは新材料や新プロセスの開発ばかりでなく、血液浄化などの医学の分野にまで拡がり、ますます活発な展開が見られます。

しかしながら、わが国では物理学者、化学者、応

用化学者およびケミカルエンジニアなどの吸着の研究・技術に携わる方々が一堂に会して議論する機会は少なく、類似の研究を分野毎に個別に行っていないながら交流が少ないように感じられます。研究の一層の効率的発展のためには、学際的協力が是非とも必要と思われます。

一方、世界の特に先進国の状況を見ますと、例えばヨーロッパでは1984年に「Adsorption Science and Technology」が刊行され、また先頃米国の化学工学者の主唱により「吸着基礎に関する国際会議(International Conference on Fundamentals of Adsorption)」が1983年と1986年に開催されました。この会議は1989年に西独で、1992年にはわが国で開催される予定となっています。

以上のごとき内外の情勢に鑑み、わが国にも、いろいろな分野の吸着研究者・技術者を集めた学際的組織を発足させる必要があると痛感致します。

そして、いろいろな分野の研究者・技術者が折をみて集まり、研究成果を発表し、意見交換を行うことが出来れば、この方面の進歩に一層の貢献が出来るものと考え、仮称ですが「日本吸着学会(英文名: Japan Society on Adsorption)」の設立を心から希望し、皆様方の御参加を期待致す次第です。

以上

文献紹介

ネヴァダ州ユッカ山地域周辺の続成鉱物の分布と化学組成

Distribution and chemistry of diagenetic minerals at Yucca Mountain, Nye County, Nevada. D. E. Broxton, D. L. Bish, and R. G. Warren, *Clays and clay minerals*, **35**, 89-110 (1987).

ユッカ山地域において、酸性凝灰岩中の火山ガラスの変質鉱物組合せに基づいて、次の4つの続成変質帯が認められた。すなわち、Ⅰ: 未変質ガラス帯(opal, heulandite, Ca-clinoptiloliteを含む), Ⅱ: Clinoptilolite±Mordenite帯(opal, quartz, smectite, K-feldsparを含む), Ⅲ: Analcime±Heulandite帯(K-feldspar, quartzを含む), Ⅳ:

Albite+Quartz帯(K-feldspar, calcite, smectiteを含む)である。Ⅰ帯中の沸石類はCaに富み(60~90 mol %) Si-Al比は4.0-4.6におさまる。しかし、より深所のClinoptiloliteは分布域により深さと共にCaを増すものと、Naを増すものの両者が認められる。これらの続成による沸石鉱物は、全岩分析及び鉱物分析の結果より解放系のもとで形成されたと考えられる。(渡部)

モレキュラーシーブ5Aにおける窒素、酸素、アルゴン、空気の吸着平衡

Equilibria of Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air in Molecular Sieve 5A.

G. W. Miller, K. S. Knaebel, K. G. Ikels, *AIChE J.*, **33**, 194 (1987).

モレキュラーシーブ 5 A に対する窒素, 酸素, アルゴンの単成分吸着, 空気の高成分吸着の平衡を, 297.15, 233.15, 203.15 K において測定した。多成分吸着を, 統計熱力学モデル, 理想吸着溶液理論, 拡張 Langmuir-Sips 式, および拡張 Langmuir 式により解析した。多成分系では, 233.15 K と 203.15 K に非理想的挙動がみられた。本研究で得られた吸着等温式のパラメータは, モレキュラーシーブを用いる分離装置の設計と評価に有用であると思われる。(小野)

ZSMゼオライトによるトルエンのエチル化

Toluene Ethylation on ZSM Zeolites.

G. Paparatto, E. Moretti, G. Leofanti and F. Gatti, *J. Catal.*, **105**, 227 (1987).

ZSM-5, ZSM-11 ゼオライトを触媒に用い, トルエンのエタノールによるアルキル化を行った。結晶の大きなゼオライトほど, 低活性, 高パラ選択性を示した。これは, 結晶の大きなゼオライトほど外表面積が小さいためである。すなわち, 細孔内で生成した γ -異性体がゼオライト 結晶外表面で異性化される程度が小さいためである。したがって, 修飾によりパラ選択性が向上するのは外表面の酸点が不活性化または除去されるためであろう。(難波)

Yゼオライト合成における中間体について

On the Intermediates in Zeolite Y Synthesis.

B. Fahlke, P. Starke, V. Seefeld, W. Wiek, and K.-P. Wendlandt, *Zeolites*, **7**, 209 (1987).

Yゼオライト合成における液相および固相中の中間体を化学的, 物理的方法により調べた。エージング中, および水熱処理初期に得られた中間体は, シリカに富むゲルと $\text{Si}/\text{Al}=2.5$ のアルミノシリケートゲルの混合物であった。水熱処理開始 5 時間後から結晶化が起こるまでの間では, $\text{Si}/\text{Al}=2.5$ のアルミノシリケートだけから成るアモロファス物質か中間体となっており, 液相を調べた結果, アルミニウムアニオンは溶解-析出プロセスによりすべてゲルに取り込まれることが明らかになった。(難波)

^{29}Si n.m.r. スペクトル法によるケイ酸ナトリウム溶液中のケイ素種の定量的測定

Quantitative determination of siliceous species in sodium silicate solutions by ^{29}Si n.m.r. spectroscopy.

A. V. McCormick, A. T. Bell and C. J. Radke

ゼオライトの合成でよく用いられる濃度および組成, すなわち SiO_2 濃度 1~3 mol %, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比 1~3, のケイ酸ナトリウム水溶液中に存在する 19 種の構造の異なるシリケート種 (モノマーからダブルヘキサマーまで) を n.m.r. を用いて同定, 定量した。これらの濃度は, 主に $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比に依存し, この比を変化させると, 濃度が極大値をとるものあるいは, 単調に増加あるいは減少するシリケート種があることが解った。これらの知見は, ゼオライト合成反応の機構解明に関して, 重要なものの一つになるとと思われる。(八嶋)

H-ZSM-5 によるプロペンのオリゴメリゼーション

Oligomerization of Propene over H-ZSM-5 Zeolite.

K. G. Wilshier, P. Smart, R. Western, T. Mole, and T. Behrsing, *Applied Catal.*, **31**, 339 (1987).

プロペンのオリゴメリゼーションを ZSM-5 を触媒として, 24 bar で固定床管状反応器で行ったところ, 高転化率を示した。462 K では, オリゴメリゼーションを行うと, 二量体, 三量体, 四量体などを与えたが, 形状選択性はみられなかった。反応は外表面で進行しているものと推定される。高温で, しかも外表面が被毒された条件では, 生成物は単なるオリゴマーではなく, 各種の炭化水素 (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 など) の混合物となり, 形状選択的な反応が進行していることも明らかであった。(小野)

最近の特許から

- 62-3013: 二元構造の新規ゼオライトおよびその用途 (コンパニ・フランセーズ・ド・ラフィナーシユ)
- 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)
- 62-3015: 合成の結晶性ゼオライト、その製造法及び利用 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-11548: 結晶性アルミノシリケート組成物、その製造法及び低分子量炭化水素への合成ガス転化反応でのその利用 (ナショナル ディスティラーズ アンド ケミカル コーポレーション)
- 62-14947: 触媒の製法 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)
- 62-15288: 炭化水素の製造方法 (千代田化工建設)
- 62-17014: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)
- 62-17015: アルカリカチオン型結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)
- 62-18492: 接触水素化脱ロウ方法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-38242: 触媒組成物およびそれを使用した炭化水素供給原料のクラッキング方法 (ユニリーバー ナームローゼ ベンノートシャープ)
- 62-38243: クラッキング触媒 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)
- 62-41713: アンモニウム交換フォージサイト型ゼオライトの焼成方法 (東洋曹達工業)
- 62-45688: 中間の細孔のモレキュラーシーブを含有する触媒及びこの触媒によるおだやかな水素化分解方法 (ユニオン・オイル・カンパニー・オブ・カリフォルニア)
- 62-46918: ZSM-5 型のゼオライトの製造方法 (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト)
- 62-57488: 低級炭化水素から液状炭化水素の製法 (昭和シェル石油)
- 62-57652: 水不溶性ストロンチウム化合物を含有するクラッキング触媒及び該触媒の使用法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)
- 62-27037: 熱安定性 K-A 型ゼオライト組成物 (日本化学工業)
- 62-27038: A 型ゼオライト吸着剤およびその製造方法 (日本化学工業)
- 62-27321: 結晶性シリケート及びその合成方法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-27322: ゼオライト成型体の製造方法 (住友金属工業)
- 62-36017: 結晶性アルミノシリケートの合成方法 (旭化成工業)
- 62-36018: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法
- 62-38225: 排ガス中の NO_x の減少方法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-48798: 低燐または無燐の非水性液体非イオン性洗濯洗剤組成物およびその用法 (コルゲート・パーモリブ)
- 62-52121: 大結晶モルデナイト及びその製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 62-52122: 結晶性アルミノシリケート及びその製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 62-52123: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (日揮)
- 62-52124: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (日揮)
- 62-52125: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (日揮)
- 62-53348: 多孔質銀面層を有するシート状物の製造方法 (鐘紡)
- 62-57473: 香料入り印刷用インキの製造方法 (マロン・日本ラベル)
- 62-59518: 合成ヘクトライトの製法 (水沢化学工業)
- 62-59519: 重金属除去剤ゼオライトの製造法 (佐藤達弥)
- 62-61616: 混合ガスから高純度ガスを分離する方法 (新日本製鐵・住友化学工業・製鉄化学工業)
- 62-61904: 植物種子及び種用いも類の静菌及び発芽促進のための処理剤 (ソフト・シリカ)
- 62-62842: ポリエチレン樹脂組成物 (出光石油化学)
- 62-62843: ポリエチレン樹脂組成物 (出光石油化学)
- 62-63532: 気体流からの沃化メチルの除去方法
- 62-63853: 水中の有機化合物分析法 (島津製作所)

- 62-65913: アルゴンガスの精製方法 (昭和電工)
- 62-65919: CO 分離回収用吸着剤, その製造法およびそれを用いて CO を分離回収する方法 (関西熱化学)
- 62-68836: ポリプロピレン樹脂組成物 (大日本インキ化学工業)
- 62-68898: 粒状洗浄剤組成物 (ライオン)
- 62-68897: 洗浄剤組成物 (ライオン)
- 62-70220: 無定形アルミノ珪酸塩およびその製造方法 (萩原善次・鐘紡・品川燃料)
- 62-70221: 抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩 (萩原善次・鐘紡・品川燃料)
- 62-70223: オメガ構造のゼオライト (アンスティ
デュ・フランセ・デュ・ヘトロール)
- 62-70224: ポーリンジャイト様構造 (ECR-18) を有するゼオライトとその製造方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 62-70225: 合成モルデナイト成形体の製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-70432: 樹脂組成物 (日本化学工業)
- 62-71534: 酸性ガス除去剤 (日本化学工業)
- 62-72504: 高純度窒素の製造方法 (日立製作所)
- 62-72797: 香料造粒物 (花王)
- 62-74430: 希ガスハライドエキシマーレーザーガスの精製法 (セントラル硝子)

(期間 S62.1~3)

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。

なお、今回は、触媒学会参照触媒討論会、ゼオライトの物性測定(その4)が会の前半で一部の時間を区切って、連合開催されます。ただし、参照触媒討論会の発表申し込み、原稿送付先は本研究会とは別ですので、ご注意下さい。

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、JR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。

一 記 一

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。

国際吸着シンポジウムのお知らせ

主催 日本吸着学会
内容 固/気、固/液界面吸着現象の基礎及び応用に関する研究発表及び討論
時期 1988年6月13日(月)～15日(水)
場所 京都市左京区、京大会館
発表形式 英語による口頭発表
第一次締切 1987年12月15日 題目と200語以内の要旨
第二次締切 (第一次締切後受理された場合)
 1988年4月15日 講演要旨(B4サイズ、pika, 10pitch, double space, 3ページ)
登録費 主催団体 15,000円、それ以外 20,000円、学生 5,000円
申し込み 〒543 大阪市天王寺区南河堀町4-33、大阪教育大学化学教室 近藤精一
 TEL 06-771-8131 内線 226

第11回参照触媒討論会のお知らせ

—ゼオライトの物性測定(4)—

主催 触媒学会参照触媒委員会
共催 ゼオライト研究会、触媒工業協会
日時 昭和62年11月25日、9:00～12:30
 (ゼオライト研究発表会と連合して開催)

場所 上智大学図書館(東京都千代田区紀尾井町7-1、中央線地下鉄丸の内線四谷駅前)

既に、三度にわたって開催しました表題の討論会を開催します。内容はこれまでどおり自由としますが、特に今回の討論会では、このシリーズの最終回として、これまでの結果、討論のまとめ、およびアンモニアの昇温脱離法標準化法の採択を含めて、行いたいと思います。したがって、既に前回までにモルデナイト、ZSM-5、Yゼオライトに関して個々に発表された場合には、これらをまとめて発表し、新たな考察を加えても良いこととします。

なお、今回はゼオライト研究会のご好意により、ゼオライト研究発表会の一部の時間を区切って開催することになりました。したがって、登録は共通となりますが、発表の申し込みと原稿の送付は別個に行いますのでご注意下さい。

皆さんの多数のご参加を希望します。

登録費 (当日受付。ゼオライト研究発表会と共通になります。)

会員 3,000円(学生 1,000円)(資料集付き)

非会員 5,000円

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

発表申し込み、原稿送付先

〒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(TEL 052-781-5111、内線 4608)

「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. 3 昭和62年8月25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)