

# ゼオライト

Vol. 5 No. 1  
1988

---

## 目 次

---

会長就任にあたっての御挨拶……………富永博夫… 1

解説 Heulandite型骨格構造を持つゼオライト  
の陽イオンと水分子の分布およびその熱安定  
性について……………杉山和正・竹内慶夫… 2

解説 修飾ゼオライトによるCO分離  
回収技術……………長田 容・田島一夫…10

解説 ゼオライト触媒の形状選択性を利用した  
ジメチルアミンの製造……………深津道夫…15

昭和62年度・63年度理事会および63年度総会…23

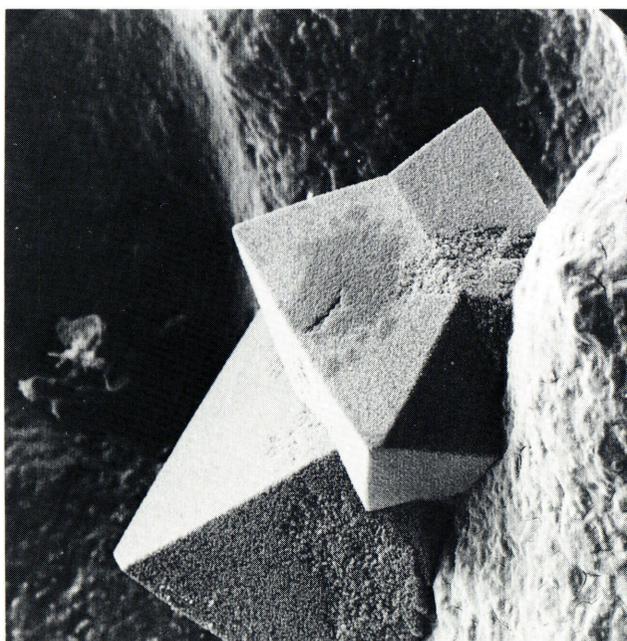
---

会則(26) 報告(27) 文献紹介(30)

お知らせ(25,32) 最近の特許から(34)

---

ゼオライト研究会



フォージャサイト（120倍）  
アメリカ，カリフォルニア州  
San Benito 郡，Hacuilton 山産  
（提供：Namur 大学 Z. Gabelica）

## 会長就任にあたっての御挨拶

昭和63年1月20日

東京大学工学部教授 富永博夫

このたび、皆様の御推挙により、はからずもゼオライト研究会の会長をお引受けすることになりました。もとより浅学非才の身でありまして、皆様方の絶大な御支援なくしては、この責任を果たすことはできません。くれぐれも御指導、御鞭撻のほどをお願い申し上げます。

早いもので、第7回国際ゼオライト会議を東京で開催してから、もう1年半を経過しました。また、この国際会議の準備を主目的の一つとして、ゼオライト研究会を設立しましてから、ちょうど4年が過ぎました。小泉光恵先生を会長にいただき、皆様方の献身的な御努力により、国際ゼオライト会議は500人を越える内外の参加者を得て、所期の目的を達成し、大きな成功を収めることができました。

昨年秋、ベルギーで開かれた“ゼオライト物質科学の革新”に関する国際会議では、およそ1年ぶりに多くの知友に再会する機会がありましたが、口々に東京大会の成功と歓待に対する賛辞あるいは謝辞を頂きました。このことを御報告し、あらためてゼオライト研究会の会員の皆様に御礼を申し上げます。

さて、ゼオライト研究会創立の機縁となった国際ゼオライト会議はこのように成功裡に終了しましたが、この機会にゼオライト研究会の今後のあり方を検討するための将来構想委員会が、昨年、小野嘉夫先生を委員長として発足し、この1年間、種々討議が行なわれてきました。その答申は、これまで以上にゼオライト研究会の事業活動を拡大し、充実したい、という趣旨のものであります。

この答申は本年1月20日の理事会、総会において報告、審議、承認され、この基本方針にそって、必要な会則の改訂、組織の強化などの措置がとられ、新年度の発足となった次第であります。

これに関連して、若干の私見を申し上げ、皆様方の御意見を承わりたいと存じます。

第一は、ゼオライトの定義にもかかわることです

が、研究会のとりあげる対象を、結晶性アルミノケイ酸塩、に限定せず構造や機能のうえで類似の物質、たとえばALPO、SAPOはもとよりチタン酸塩や層間粘土化合物などにも拡げてゆきたい、ということです。そうすることにより、ゼオライトのより豊かな将来が開かれるのではないのでしょうか。

第二は、天然ゼオライトの科学や産業に対し、一層、関心を深めたい。これらを専門とする会員は多いとはいえないのが実情ですが、その要望を汲み上げ、また合成ゼオライトを専門とする会員との間の学術交流を活発化することが、双方にとって益が多いと信じます。このような学際交流や産学協同の実を上げるためには研究発表会、講演会などの持ち方にもいっそうの工夫が要求されるでしょう。

第三は、国際交流の活発化です。第7回国際ゼオライト会議の東京開催が私共に多くの知的刺激を与えてくれたことはいまでもありません。また多くの海外の友人を得ることができました。この絆を確かなものとし、ゼオライト科学・技術の世界的進展に伍してゆくために、定期的に、たとえ規模は小さくても、我が国でゼオライト関連の国際シンポジウムを開催したいものです。第7回国際ゼオライト会議の機会に確保することのできた経験や基金の活用をはかれば、決して難しいことではありません。

今回の会則変更によって新設された企画委員会にこれらの事業活動の立案をお願いすることになりますが、会員の皆様からの積極的な御意見が多数寄せられることを心から期待しております。

機会あるたびに申し上げていることではありますが、資源・エネルギー・環境など、人類の窮極的重要課題の解決のために、機能材料として古くて新しいゼオライトが果たすべき役割は大層大きく、そのためにもゼオライトの科学と技術のいっそうの進歩に対する期待は極めて強い訳であります。末筆ながら、会員の皆様の御精進をお祈り致します。

## 《解 説》

# Heulandite型骨格構造を持つゼオライトの陽イオンと水分子の分布およびその熱安定性について\*

東北大学選鉱製錬研究所 杉山和正  
日本大学文理学部 竹内慶夫

## 1. はじめに

ゼオライトとは1756年にスウェーデンの鉱物学者 Cronstedt が、その結晶水を加熱によって放出する特性をもつ天然の含水アルミノ珪酸塩につけた鉱物学名である。そして、ゼオライトは、その結晶構造に本質的な変化を及ぼすことなく結晶水の離脱、容易な陽イオン交換能など特異な性質を持つ為、古くから鉱物学者や化学者の研究対象となっている。最近では、イオン交換剤としてだけでなく、分子ふるい、触媒等として広範囲に応用されるに至り、珪酸塩以外にも、ゲルマン酸塩、アルミニウムとリンの縮合酸素酸塩等がゼオライトの類縁化合物として合成され新しい機能材料としてその応用研究は格段の進歩を遂げている。一方、ゼオライトの特性を化学組成や結晶構造との関係のもとに理解しようとする基礎研究も、その優れた機能を有効に設計合成するため盛んに行われ様々な成果を挙げつつある<sup>1)</sup>。

本稿では、含有陽イオンの違いによって異なった熱物性を示す heulandite 型鉱物 [heulandite (ヒューランドイト) および clinoptilolite (クライノタイオライト)] を題材に、結晶構造中での陽イオン、水分子の分布について研究結果を整理し、あわせてその熱的安定性の違いについて著者の結晶化学的仮説を概説する。

## 2. Clinoptilolite と Heulandite

clinoptilolite および heulandite は、化学組成  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x \text{Al}_{2x} \text{Si}_{36-2x} \text{O}_{72} + y\text{H}_2\text{O}$  ( $2.7 < x < 4.8$ ) によってあらわされる、単斜晶系に属するテクトアルミノ珪酸塩鉱物である。両者とも Si, Al 四面体が無限に連結した骨格構造 (heulandite 型の骨格構造) を持ち、その隙間 (channel) に

\* この解説は、第7回国際ゼオライト会議の論文 (22) に基くものである。

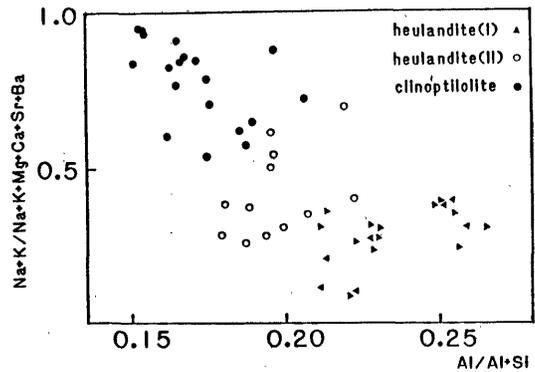


Fig. 1. Plot of  $\text{Na}+\text{K}/\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Ba}$  against  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$  for heulandite group of minerals.

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  などの陽イオンや水分子が分布している。図1に、天然に産する heulandite 型鉱物の化学組成を1価のイオンと Al の量に着目してプロットした。この図より、heulandite 型鉱物では、Si に富むほど  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  などの1価のイオンの含有量が多くなる傾向があることがわかる<sup>2)</sup>。clinoptilolite は、heulandite よりも Si に富む鉱物であるので、1価イオンが2価イオンより沢山含まれている傾向がある。

熱安定性は、clinoptilolite が勝る。clinoptilolite の結晶構造は700℃程度まで著しい変化はないが、heulandite はこれに反し約230℃で常温相 (heulandite A) から高温相 (heulandite B) に相転移し、約350℃で非晶質化する<sup>3)</sup>。この熱的性質は、channel の陽イオンを人為的に交換することによって変化させることが出来る。すなわち、channel が1価の陽イオンに富む clinoptilolite は、 $\text{Ca}^{++}$  イオンで置換することによって heulandite と同じ様に熱的に不安定になる。一方、heulandite の

channelの陽イオンを $K^+$ または $Rb^+$ イオンに置換すると clinoptilolite の様な熱的性質を示す<sup>4,5)</sup>。多種多様な化学組成を持つ heulandite 型の鉱物の熱に対する挙動が研究されるにつれて heulandite と clinoptilolite 両者の中間的な性質を示す heulandite (II) も発見され、現在では熱的性質で、heulandite (I), heulandite (II), clinoptilolite 3 種類に分類している<sup>6,7)</sup>。図2は、heulandite 型鉱物の熱的性質を、Na-K-Ca 三角ダイアグラムにプロットしたものである。この図からも、heulandite 型の骨格構造を持つ鉱物は、 $Ca^{++}$ の含有量が多いほど熱的に不安定であることが分る。heulandite および clinoptilolite の熱的安定性は、その channel 陽イオンの種類によって左右されるのである。

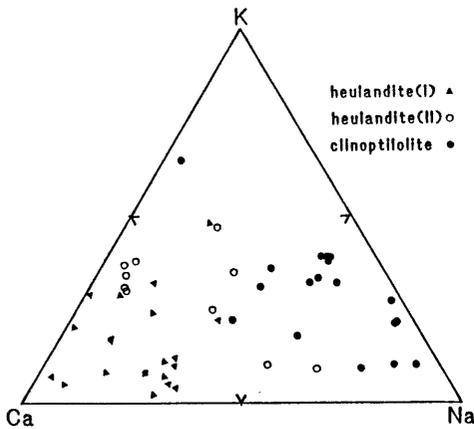


Fig. 2. Mole compositions of heulandite group of minerals plotted on the ternary diagram Na-Ca-K.

### 3. Heulandite 型の骨格構造

heulandite 型の結晶構造は、Merkle と Slaughter をはじめとして、多くのグループによって解析されている<sup>8~22)</sup>。図3に、heulandite 型の鉱物である Kamloops 産 clinoptilolite の結晶構造を  $c$  軸より投影した図を示す。heulandite 型の骨格構造には、四面体のつくる 4, 5 そして 6 員環が連結して出来ている  $b$  軸に垂直な板状構造があり、この構造は天然の heulandite や clinoptilolite が、(010)面が卓越する平板状結晶として産出する事実と対応している。板状構造間には、 $c$  軸方向にのびる 8 員環と 12 員環の channel、 $a$  軸方向にのびる 8 員環の channel があり、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{++}$ 等の陽イオンや水分子はこれらの channel に存在し容易に交換可能である。

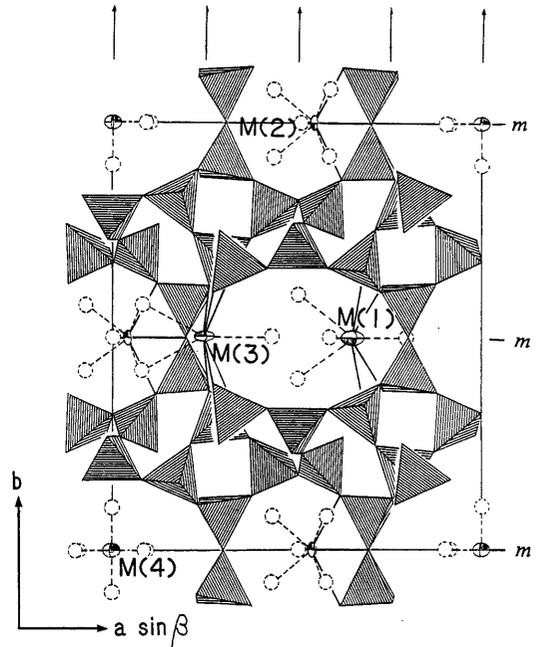


Fig. 3. The  $c$ -axis projection of the structure of the Kamloops clinoptilolite. To avoid confusion, only part of equivalent atoms are shown. Two of three kinds of channel, which are comprised of ten-member rings and eight-member rings, are shown in this figure.

以下 heulandite 型の鉱物の構造中の、陽イオン、水分子の分布について概説する。各原子位置の名称は、陽イオン T(1)~T(5)、M(1)~M(5)、水分子 W(1)~W(7)の様に文献 15), 22) に統一することにする。

### 4. Heulandite 型骨格構造中の Al, Si の分布

heulandite 型の骨格構造中には、結晶学的に独立な  $TO_4$  ( $T=Al, Si$ ) が 5 つも存在する為、<sup>29</sup>Si-MASNMR 法による四面体の Al, Si の分布の決定は難しい。従って Al, Si の分布は、X線構造解析によって得られた  $TO_4$  の平均 T-O 原子間距離を用いて推定されている。表1は、Mortier らの方法<sup>23)</sup>によって推定した各四面体の Al の分布量である<sup>22)</sup>。T(1)からT(5)の5つの四面体のうちT(2)にAlが最も濃集している。これは、T(2)の周りの酸素原子は総て channel の陽イオンと結合しているので、電価バランスを保つため4価のSiよりも3価のAlがこの位置を好むためである。他の  $TO_4$  四面体のう

Table 1. Occupancies of Al atoms in the tetrahedral site. The Al contents, per 18 oxygen atoms, in the structure are listed together.

Tetrahedral site	Kamloops CTL (22)	Kuruma CTL (12)	Agoura CTL (12)	Rb-HEU (22)	Faroer HEU (9)
Al contents	1.70	1.68	1.55	2.11	2.34
T (1)	13 %	20 %	17 %	24 %	22 %
T (2)	32	42	31	35	42
T (3)	21	9	13	17	27
T (4)	15	6	11	18	12
T (5)	9	14	10	22	28

\* CLT and HEU mean clinoptilolite and heulandite respectively.

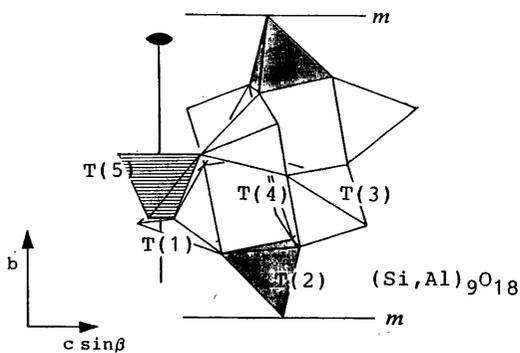


Fig. 4. The part of the heulandite-framework ( $T_9O_{18}$ ) is shown. Note that T(1), T(3), and T(4) are respectively linked to T(2). T(2) site prefers Al rather than Si, therefore Al occupations of the T(1), T(3), and T(4) sites should be avoided by the Loewenstein's rule. If a structure contains Al more than 2 for 18 oxygen atoms, the excess Al necessarily goes to T(5).

ちT(5)には、Alの含有量の多いheulandite型鉱物程より多くのAlが濃集する傾向がある。図4に示すようにT(2)四面体は、T(1)、T(2)、T(3)およびT(4)四面体と連結し、Loewenstein則のため、AlがT(2)に存在する時は残りのAlはT(5)以外には位置できない。従って、 $T_9O_{18}$ の単位において2個以上のAlがある場合は、T(2)に入り切れなかった余分のAlがT(5)を占有することになる。

### 5. Heulandite型channelの陽イオン分布

heulandite型のchannel中には、5つの陽イオン席M(1)、M(2)、M(3)、M(4)、M(5)がある<sup>13,22)</sup>。すべての陽イオン席とも占有率が100%に満たず、統計分布をしている。5つの陽イオン位置について、

図5(a)~(d)には配位の状況を、表2には構造解析の結果得られた占有イオンをまとめてみた。また、後述の説明を理解しやすくするため、clinoptiloliteと一部Rb<sup>+</sup>でイオン交換したheulanditeのFourier図(図6(a),(b))を文献22)より転載することにする。

M(1)席の陽イオンは、channelの壁面に付着するように位置し、図5(a)に示す様にその片側は酸素原子、その反対側は水分子W(1)、W(5)そしてW(6)に囲まれている。この席には、2価イオンではCa<sup>++</sup>、1価イオンではNa<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>等が占有するM(3)、M(4)およびW(7)席はM(1)席との原子間距離が短かすぎるため、M(1)が存在する時これらの位置は空である<sup>12,20)</sup>。詳細は後述するが、熱的安定性にはこの席に占有するイオン種とその量に関係することが予想される。

M(2)席はM(1)席と同様にchannelの壁側に位置し、Ca<sup>++</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>程度のイオン半径をもつイオンに占有され、W(3)およびW(4)の水分子と結合している(図5(a))。M(2)席は、結晶の2回軸対称によって生じる同価なM(2)'席との原子間距離が短いためその占有率は50%以上にはなれない。また、M(2)席はM(1)席よりもCa<sup>++</sup>を好む傾向がある<sup>12,15,22)</sup>。

大きな陽イオンK<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Ba<sup>++</sup>等のイオンが占有するM(3)席は、channelのほぼ中央に位置し、水分子W(2)およびW(3)と結合している(図5(b))<sup>12,19,21,22)</sup>。そのためheulanditeの様にイオン半径の大きいイオンが少ない鉱物では、このM(3)席は殆ど存在しない。しかし、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Ba<sup>++</sup>イオン交換を行えば、heulanditeのchannelにM(3)席を人為的につくる事が出来る<sup>19,21,22)</sup>。M(3)席は、M(1)あるいはW(1)席と共存できない。

骨格構造の酸素原子とは結合せずW(2)、W(5)、

W(6)およびW(7)の水分子に統計的に囲まれている6配位のM(4)席は、 $Mg^{++}$ が占有する陽イオン席である(図5(c))。他に $Mg^{++}$ に適する陽イオン席はないので、このheulandite型のchannel中では、 $Mg^{++}$ が存在すれば必ず水分子八面体のクラスターが出来ている。

M(5)は、酸素原子のみが結合している陽イオン

席である(図5(d))。詳細は後述するが、M(5)付近にはW(6)等の陽イオンと結合していない水分子も存在する。つまり、この席(領域と呼ぶ方が適切かもしれない)は、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、水分子等が不特定に存在する席である。

heulandite型ゼオライトには、イオン交換についても一般的な法則がある。channelの陽イオンを

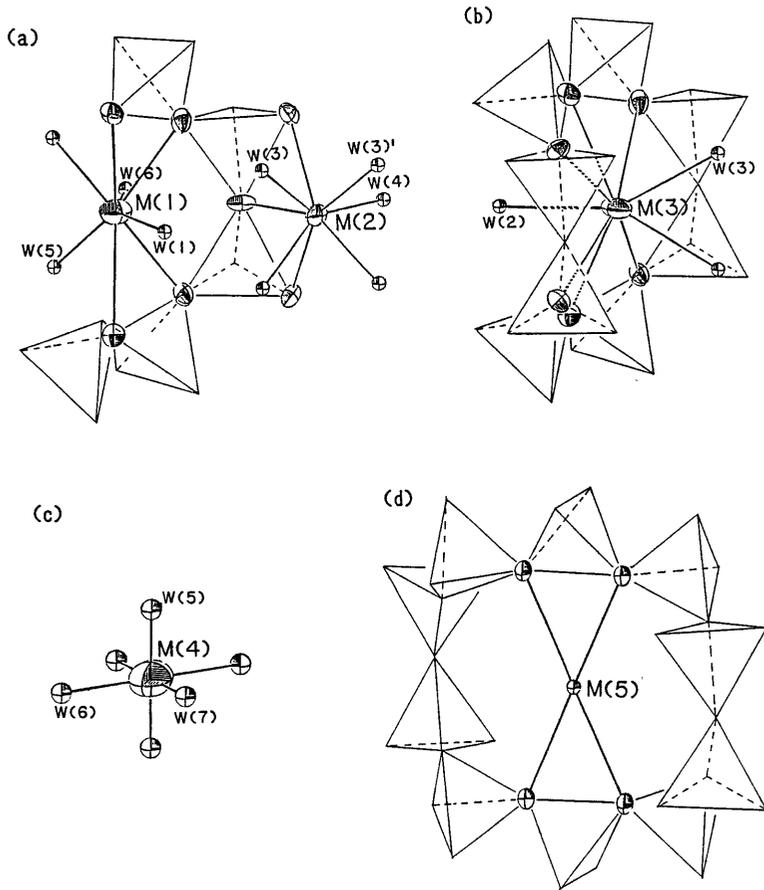


Fig. 5. The environments of five cation sites in the structure of heulandite group of minerals.

Table 2. Contents in the extra-framework cation sites.

Extra-framework atomic sites	Kamloops CTL (22)	Kuruma CTL (12)	Agoura CTL (12)	Rb-HEU (22)	Azerbaijan HEU (14)	Ag-HEU (14)
M(1)	Na 49 % Ca (Sr) 1	Na 36 % Ca 24	Na 36 % Ca 6	Ca (Sr) 45 %	Na 28 % Ca 28	Ag 33 % Ca 25
M(2)	Na 23 Ca (Sr) 16	Na 20 Ca 26	Na 10 Ca 25	Ca (Sr) 41	Ca 45	Ca 50
M(3)	K (Ba) 13	K 37	K 44	Rb (K) 35		
M(4)	Mg 40	Mg 4	Mg 10			
M(5)				Rb (K) 8		

\* CLT and HEU mean clinoptilolite and heulandite respectively.

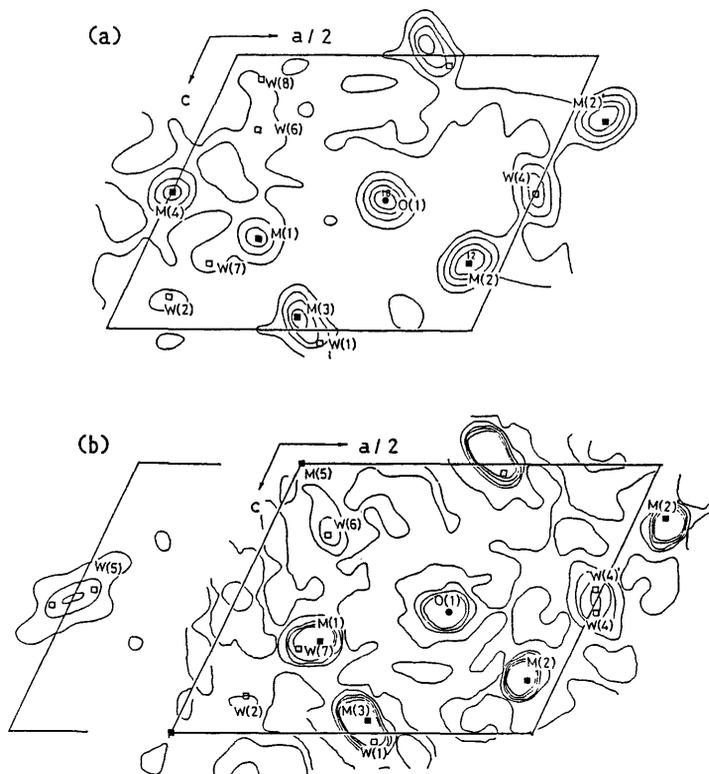


Fig. 6. The  $y=0$  Fourier section of Kamloops clinoptilolite (a), and that of partially cation exchanged Rb-heulandite (b). Contours are drawn at an interval of  $2e/\text{\AA}^3$  starting from zero electron contour. The diagram in the left of (b) shows the Fourier peak of W(5) in the  $y=0.09$  level.

$K^+$ ,  $Rb^+$  等のイオン半径の大きなイオンで交換すると、はじめにM(3)席に、次にM(5)付近やM(2)に大きなイオンが占有する。また $Ag^+$ 等の小さなイオンで交換すると、M(1)次にM(2)席のイオンと交換反応が起こる。これらの事実からも、各陽イオン位置にイオン選択性が有る事が明白に理解できる。

## 6. Heulandite型鉱物の水分子の分布

heulandite型のchannel中に存在する水分子席については数多くの報告が有り非常に混乱している。本稿では、その存在が幾つもの構造解析によって確認されているW(1)~W(7)、7個の水分子席について解説する。

7個の席のうちW(3)とW(4)席は常に占有率が大きい。これは、常に40%程度の占有率があるM(2)陽イオン分布と大きく関係している。前述した

ようにM(2)はM(2)'と共存できない、しかし図7に示すようにM(2)またはM(2)'いずれが存在する時でもW(3), W(4)の水分子はどちらかのM(2)と結合している。従って、W(3)およびW(4)の占有率はM(2)の占有率の2倍程度となり、大きな値をもつ。数多い解析例の中には、図6(b)の様にW(4)の位置が2回軸上からずれ、陽イオンがM(2)に在る時とM(2)'に在る時とでW(4)の位置が異なる場合もある。W(5)の占有率も、M(2)の場合と同様に1つのW(5)水分子には、M(1)またはM(1)'どちらか片方のみが結合していると仮定すれば巧く説明できる。実際Rb-heulanditeでは、W(4)と同様にW(5)の位置も2回軸上からずれ2つに分離している(図6(b))。しかし鉱物にMgが含まれる時はM(1)と共存できないM(4)が存在しそのM(4)もW(5)と結合しているため、W(5)の占有率はM(1), M(1)', M(4)の統計分布の関数となり、複雑な分布形態をとっている。

W(1)とM(3)席、W(2)とM(1)席は、原子間距離が短かすぎて共存できない。この統計分布の状況はM(1)が存在しない時は、M(3)-W(2)がM(3)が存在しない時はM(1)-W(1)が結合していると巧く説明できる(図8)。しかし、W(1)およびW(2)の占有率は、結合している陽イオンから期待される占有率よりも遥かに多く、一部の水分子は陽イオンと結合する事なく存在している。

W(6)およびW(7)の水分子の占有率もW(1)あるいはW(2)と同様に、結合している陽イオンから期待される占有率よりも遥かに多い占有率を示す。特にW(7)は、M(4)が存在しない時は、どの陽イオンとも結合しないような水分子席である。

図9は、骨格構造の酸素原子から $0.0\text{\AA}$ と $2.0\text{\AA}$ または、 $2.8\text{\AA}$ と $3.2\text{\AA}$ の半径の球面によって仕切られた球殻が $y=0.0$ の鏡面と交わって出来た環、すなわち骨格構造の酸素原子より $2.0\text{\AA}$ 以下の距離の領域

Table 3. Occupancies of the sites for water molecule.

Extra-framework atomic sites	Kamloops CTL (22)	Kuruma CTL (12)	Agoura CTL (12)	Rb-HEU (22)	Azerbaijan HEU (14)	Ag-HEU (14)
W (1)	76 %	75 %	38 %	49 %	100 %	100 %
W (2)	37	45	44	59	50	35
W (3)	76	100	100	100	90	70
W (4)	88	100	100	100	100	95
W (5)	69	74	76	100	30	20
W (6)	74	91	83	93	50	50
W (7)	38	34	42	36		

\* CLT and HEU mean clinoptilolite and heulandite respectively.

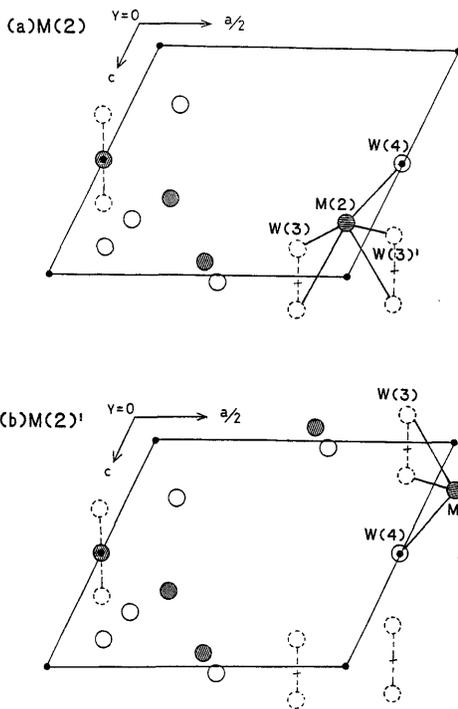


Fig. 7. The schematic representation of the M(2) position and its neighbouring water molecules. The pair of cations, M(2) and M(2)' can not be occupied simultaneously. W(3) and W(4) sites for water molecules, however, exist in either case.

を黒で、酸素原子と2.8~3.2Åの距離にある領域を斜線で示したものである。従って、黒部分は原子が存在できない領域、斜線部分は水分子のみならずK<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>等の大きなイオンが分布可能な領域を示している。図9に示される様にW(1), W(2), W(6)およびW(7)席は環が2つ以上の集まる位置にあり、水分子の分布席として非常に好ましい。その為、結合陽イオンがなくても存在できるのである

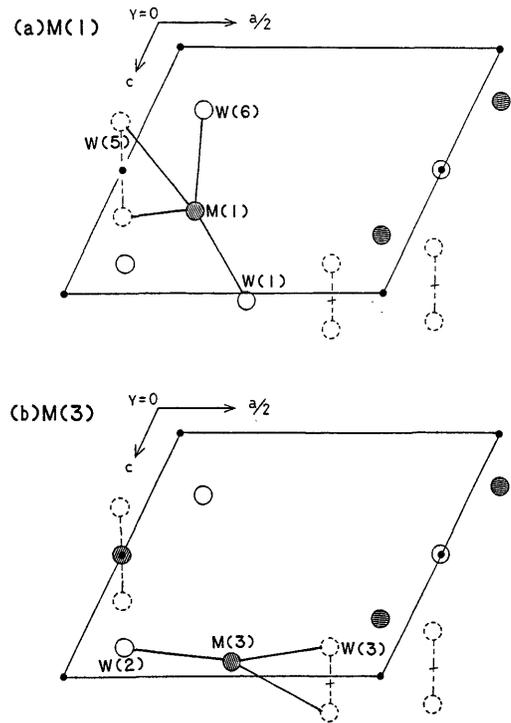


Fig. 8. The schematic representation of the M(1) position and its neighbouring water molecules (a) and that of M(3) (b). Note that the three pairs of positions; M(1)-M(3), M(1)-W(2), and M(3)-W(1) are forbidden.

う。図6(a), (b)に見られるようなW(2)からW(6)にかけて連続的な水分子の分布<sup>12)</sup>, K<sup>+</sup>でイオン交換した heulandite 構造中での水分子またはK<sup>+</sup>イオンの分布も<sup>19)</sup>, この図に於ける環の交錯した位置に対応していることは注目し値する。heulandite 型鉱物を加熱し脱水反応をさせると、これらの陽イオンと結合していないW(1), W(2), W(6)そしてW(7)の水分子席が一番最初に消滅すると予想さ

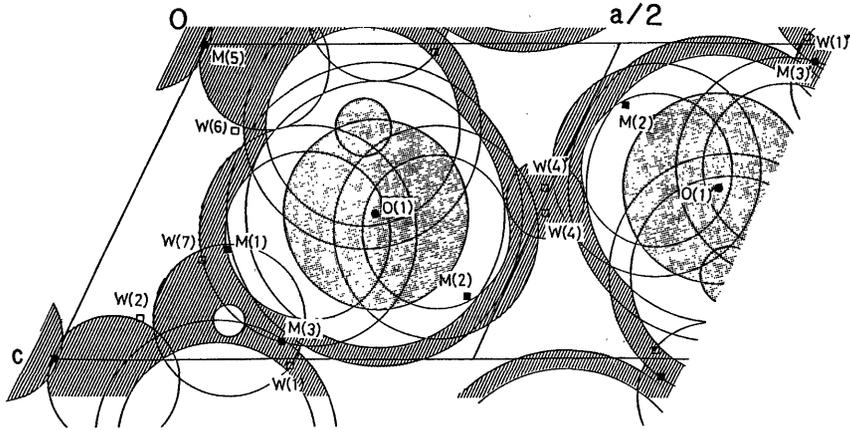


Fig. 9. Showing that the ruled area are collection of points in the mirror plane which are at the distances, in the range 2.8~3.2Å, from the nearest framework oxygen atoms (dark areas are those of points at distances smaller than 2.0Å). Extra-framework atomic sites and O(1) are listed.

れる。

7. 熱的安定性と陽イオンの分布

高温における脱水反応に伴って起きる channel 陽イオンの移動 (図 10) と骨格構造の変化とは大きな関係がある。ここでは陽イオン席の変化について概説し、高温状態での陽イオン分布と heulandite 型鉱物の熱的安定性との関係について論ずる。

M(1) 席は温度の上昇とともに消滅する。M(1) の陽イオンはその種類が Na<sup>+</sup> の時は M(3) 席に<sup>18)</sup>、また Ca<sup>++</sup> の時は旧 M(5) あるいは W(6) 付近の陽

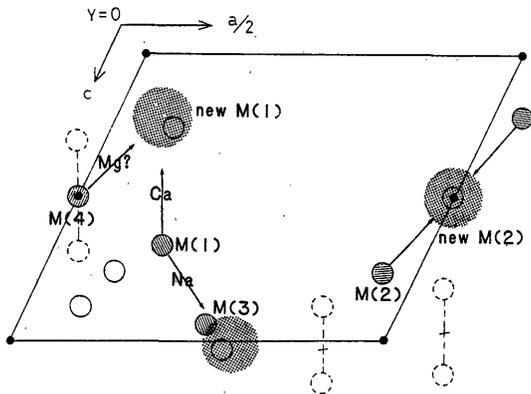


Fig. 10. The schematic representation of the changes of cation sites caused by the dehydration of the heulandite group of minerals. At the high temperature condition, extra-framework cations are situated in the dotted areas.

イオン席 (new M(1)) に移動する<sup>17)</sup>。heulandite B の構造では、この Ca<sup>++</sup> などのイオン半径の小さく電価の大きいイオンが占有する新しい席が骨格構造の酸素原子と強く結合するため、heulandite の骨格構造は一部壊れている<sup>10, 17)</sup>。

M(2) 席はその位置が、常温では水分子の存在した旧 W(4) 席 (new M(2)) に移動する<sup>10, 13, 17, 18)</sup>。M(2) 席は、酸素原子と結合したままその位置を変化するため骨格構造に歪をもたらす、この歪は M(2) に存在するイオンの電価が大きいほど、またイオン半径が小さいほど大きい。すなわち、M(2) に多くの Ca<sup>++</sup> が存在するほど大きな歪を骨格構造にもたらす。new M(1)、new M(2) 席とも、K<sup>+</sup> の様なイオンで占有されている時は、骨格構造に大きな変化は起きない<sup>19)</sup>。

M(3) 席は、常温では K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup> などの大きなイオンによってのみ占有されているが、高温では M(1) から移動して来た Na<sup>+</sup> も占有している。半径の大きなイオンが M(3) 席に存在すると高温でも heulandite の骨格構造が安定化されるという説も以前にはあったが、Rb<sup>+</sup> で一部イオン交換した heulandite が 350℃、16 時間の加熱で非晶質化する事実は、その可能性を否定している。しかし M(3) 席は、M(1) と共存できないため、M(1) の占有率を下げたり M(1) 席のイオンの電価を小さくする働き、M(1) 席の陽イオンを取込み new M(1) の生成を防ぐ働き等、骨格構造を壊す力を弱くする間接的な働きを持っている。

天然の clinoptilolite は、そもそもその  $\text{Ca}^{++}$  の含有量が少なく高温で生じる new M(1) および new M(2) 席の  $\text{Ca}^{++}$  占有率が小さい。従って骨格を壊す力、歪ませる力は非常に弱く常温での構造を高温状態においても保持できる。  $\text{K}^+$  あるいは  $\text{Rb}^+$  で channel 陽イオンをすべて交換した heulandite が安定なのは、new M(1)、new M(2) 席ともイオン半径の大きなイオンで占有されているため骨格構造には大きな歪が生じないからである。

heulandite (II) に分類される鉱物は clinoptilolite より  $\text{Ca}^{++}$  含有量が多いため、おそらく高温状態で  $\text{Ca}^{++}$  が沢山占有した new M(2) 席が生成し骨格構造は歪むであろう。しかし、new M(1) の  $\text{Ca}^{++}$  の占有率が小さいため骨格構造を破壊する程十分な力は持たない。その為、高温での格子定数が heulandite A と heulandite B の中間の値を示したり、heulandite B から容易に heulandite A に復帰できる様な中間的な性質をもつ。

heulandite (I) や、 $\text{Rb}^+$  で一部イオン交換した heulandite が不安定なのは、M(1) および M(2) 席に十分な  $\text{Ca}^{++}$  が存在するため高温で骨格構造を壊す力を十分に有する new M(1) 席と new M(2) 席が生成するからである。

## 8. おわりに

本稿では、heulandite 型の鉱物の陽イオン及び水分子の分布について概括した。そして、脱水反応にともなう陽イオン席の移動の特徴をもとに、その熱的安定性について新しい仮説を提唱した。この仮説を検証する為には、イオン交換反応あるいは脱水反応にともなう陽イオン席、水分子席の移動や消滅、またそれに伴う骨格構造の変化など研究課題がまだ沢山残されている。特に、一部壊れた骨格構造を持つ heulandite B の結晶構造についてはいまだ決定的な報告がないため、精密な構造データが切望されている。

しかし、この様な極めて複雑な構造を持つゼオライトにおいても、その熱物性が含有陽イオンの種類とその脱水反応にともなう移動によって簡単に説明できる事実は、他のゼオライトの色々な物性もその結晶構造中での陽イオン分布との関係によって説明できる可能性を大きく開いたと言える。今後も数々のゼオライトの特性はその結晶構造との関係において理解がより進み、それらの知識はその特性を制御

したゼオライトの合成にも十二分に役立っていくことであろう。

## 参考文献

- 1) 例えば、高石哲夫、1985、鉱物学会年会(横浜)、7-12.
- 2) Mason, B. and Sand, L. B., 1960, *Amer. Mineral.*, **45**, 341-350.
- 3) Mumpton, F. A., 1960, *Amer. Mineral.*, **45**, 351-369.
- 4) Shepard, A. O. and Starkey, H. C., 1966, *IMA, Mineral Soc. India*, 156-158.
- 5) Alietti, A., Gottardi, G., and Poppi, L., 1974, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **21**, 291-298.
- 6) Alberti, A., 1972, *Amer. Mineral.*, **57**, 1448-1462.
- 7) Boles, J. R., 1972, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463-1493.
- 8) Merkle, A. B. and Slaughter, M., 1968, *Z. Krist.* **145**, 1120-1138.
- 9) Alberti, A., 1972, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **18**, 129-146.
- 10) Alberti, A., 1973, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **19**, 173-184.
- 11) Bartl, H., 1973, *Z. Krist.*, **137**, 440.
- 12) Koyama, K. and Takéuchi, Y., 1977, *Z. Krist.*, **145**, 216-239.
- 13) Alberti, A., 1975, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **22**, 25-37.
- 14) Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., Russo, E. and Comin-Chiaramonti, P., 1980, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1511-1514.
- 15) Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L. and Russo, E., 1981, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2288-2291.
- 16) Mortier, W. J. and Pears, J. R., 1981, *Amer. Mineral.*, **66**, 309-314.
- 17) Alberti, A. and Vezzalini, 1983, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **31**, 259-270.
- 18) Kudoh, Y. and Takéuchi, Y., 1983, *Mineral. J.*, **11**, 392-406.
- 19) Galli, E., Gottardi, G., Mayer, H., Preisinger, A. and Passaglia, E., 1983, *Acta Cryst.*, **B39**, 189-197.
- 20) Petrov, O. E., Karamaneva, T. A., and Kirov, G. N., 1984, *Compt. rendus l'Acad. bulare des Sci.*, **37**, 785-788.
- 21) Petrov, O. E., Filizova, L. D., and Kirov, G. N., 1985, *Compt. rendus l'Acad. bulare des Sci.*, **38**, 603-606.
- 22) Sugiyama, K. and Takéuchi, Y., 1986, Proc. 7th Intern. Conf. Zeolites (Japan), Kodansha Ltd., Tokyo, 449-456.
- 23) Mortier, W. J., Pluth, J. J. and Smith, J. V., 1975, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 1317-1325.

## 《解説》

## 修飾ゼオライトによるCO分離回収技術

日本鋼管(株)中央研究所

長田 容, 田島 一夫

## 1. はじめに

反応性に富む一酸化炭素(CO)ガスは、合成化学の原料として古くから用いられてきたが、最近ではC<sub>1</sub>化学や農薬、プラスチックなどの合成用の原料として注目されている。現在、このCOの供給源としては、ナフサ、天然ガス、LPG、石炭、重質油などの改質ガスが主として用いられているが、一方で製鉄所や化学工場から発生する副生ガスの利用も検討されつつあり、これらガスからの安価なCO分離精製技術の確立が望まれている。現在、工業化され実施されているCOの分離方法には、深冷分離法、溶液吸収法(COSORB法)、吸着分離法がある。このうち深冷分離法とCOSORB法は、水分などの不純物を前処理で1 ppm以下にする必要があるなど管理が難しく、数千Nm<sup>3</sup>/h以下程度の中小規模の回収量ではその精製コストは比較的高いものになる。一方、吸着分離法、特に圧力スイング吸着法(Pressure Swing Adsorption; PSA法)は設備が小形で、操作も容易なことから有望なプロセスとして期待されている。現在、実用化レベルにあるCO-PSAには、吸着剤としてCuClを含浸した活性炭を用いる方法<sup>1)</sup>、以前本稿でも紹介された通常のゼオライトを使用したCOPISAシステム<sup>2)</sup>がある。これらの方法は原料ガス中に共存するCO<sub>2</sub>の強い共吸着性のために、前段で主としてCO<sub>2</sub>と水分を除去するCO<sub>2</sub>-PSA、次いで後段でCOを分離精製するCO-PSAを備えたいわゆる2段階吸着法となっている。これに対して当社では、高いCO選択吸着能と吸着容量を有するゼオライト吸着剤の開発を進めることで、操作性、純度、回収率などに対して優れた1段階法によるCO-PSAプロセスを確立した。ここではその吸着剤とプロセスについて紹介する。

## 2. CO選択吸着剤の特性

1段階法による経済的なCO-PSAを可能にするための条件として、使用する吸着剤が高いCO選択吸

着能と吸着容量を有し、その性能が長期間安定していることが挙げられる。吸着容量と安定性の目的にはゼオライトは格好の材料であり、またゼオライトが持つイオン交換能はCOの選択吸着能を発現させるための有効な特性である。そこでまずイオン交換能、耐水性、耐酸性、細孔容量、ポアサイズを考慮してSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が5と中程度のNaY型ゼオライト(Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)をベースのゼオライトとして選定した。つぎにNa<sup>+</sup>をCu<sup>2+</sup>でイオン交換処理後、還元し、COと親和性の強いCu<sup>+</sup>型のCu(I)Yとした。なおSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比20以上のCu(I)ゼオライトがCO吸着用の吸着剤としてUCCから出願されているが<sup>3)</sup>、イオン交換容量が低いために、バルクのCOを多量に吸着して分離するPSA用の吸着剤としては性能的に十分でない。またSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が2~3の4A型や13X型ではCu<sup>+</sup>の担持量は増加するが、親水性が増すため水分が吸着しやすくなるとともにCOの吸着量も増加するのでやはり適当でない。したがって、実用的なゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は5~10程度が適当である。

図1に、Cu(I)Yに対するCO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の吸着等圧線をNaYと比較して示す。なお、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>は製鉄所の転炉ガス(LDG)の主成分であり、その代表的な組成は、CO: 70~85 vol%, CO<sub>2</sub>: 8~12 vol%, N<sub>2</sub>: 8~15 vol%, H<sub>2</sub>: 0.8~1.5 vol%, O<sub>2</sub>: <0.05 vol%である。Cu(I)Yに対するCOの吸着量は、Cu<sup>+</sup>との親和性から20℃においてNaYの2.5倍に増加し、また温度を上げて吸着量の低下はわずかであったが、CO<sub>2</sub>の吸着量は特に100℃以下で約50%も低下し、50℃以上でCOの選択吸着性が発現した。しかしCO<sub>2</sub>を含む原料ガスから1段階でCOを分離するにはCO<sub>2</sub>の吸着量がまだ多く、吸着温度を100℃以上に上げる必要がある。そこでより低温でCOの選択吸着性が発現し、実用的な温度範囲でCOの分離が可能となるようにCu(I)Yを改良した。まず、吸着剤に対するCOの吸着量を低

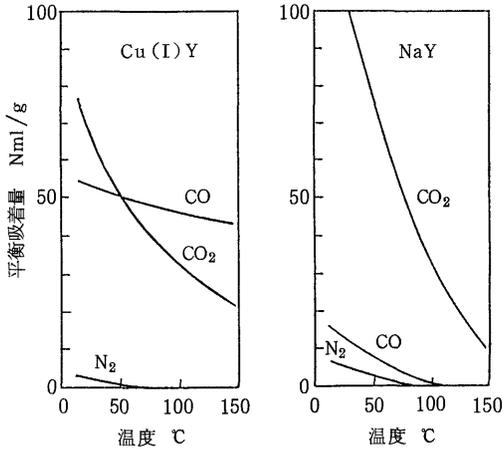


図1 Cu(I)YとNaYに対するCO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>の平衡吸着等圧線

下して、COの吸着量を増加させるために、イオン交換したCuYに銅化合物を含浸担持した。銅化合物にはハロゲン化物を選び、これを熱処理、還元処理して最終的にCu(I)Y + CuClとした吸着剤を得た。図2にCu(I)Y + CuClの平衡吸着量を示す。CuClの含浸担持によって比表面積が低下し、CO<sub>2</sub>の吸着量は30~40%低下したが、COの吸着量は比表面積の低下にもかかわらずかえって20%程度増加した。こうして、常温ですでにCOの吸着量がCO<sub>2</sub>

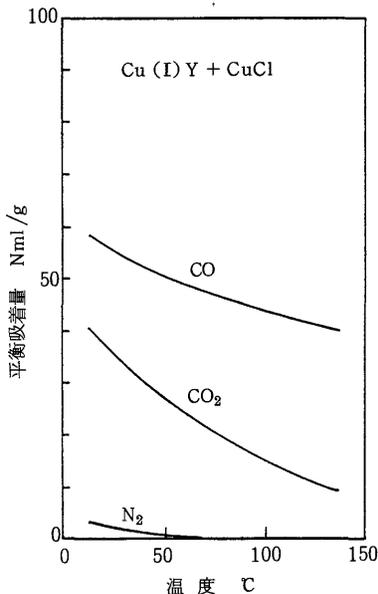


図2 Cu(I)Y + CuClに対するCO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>の平衡吸着等圧線

のそれを上回る優れた吸着剤が得られた。

このCu(I)Y + CuClの吸着安定性を調べるために、転炉実ガスを用いて、吸着と脱着を5分ごとに繰り返すPSA条件下で、長期間、吸着剤の寿命試験を実施した。転炉実ガス中には常温以下の露点を有する水分と微量の酸素が含まれているにもかかわらず、COの選択吸着性と吸着容量は共に変化せず、極めて安定していた。

### 3. CO-PSAの構成と性能

PSAの基本原理については本誌においても報告が多いので省略する。ただし、CO-PSAは吸着したCOを回収するPSAであるため、通常非吸着性のガスを回収するH<sub>2</sub>-PSAなどとは操作工程が若干異なる。すなわち、製品COガス純度の向上のために、脱着工程の前に吸着塔のデッドスペースや共吸着した微量の不純ガスの除去を目的としたバージ工程、あるいは吸着後の塔を減圧下にある他の塔に切換えて不純ガスの多くを他の塔に移行させる予備精製工程を組み入れている点である。また、COを高濃度に含むバージ後のガスなどを他の塔の加圧工程に利用し、系外へのCOの放出量を極力少なくすることで、CO回収率の向上が図られている。当社のCO-PSAプロセスの基本工程サイクルにおいても、(加圧)→(吸着)→(製品ガスバージ)→(減圧回収)から構成している。そしてこれらの各工程を3~4本の吸着塔に割り付け、原料ガスの供給と製品ガスの回収が連続して行なえるように位相を換えて行なっている。本稿では高純度かつ高回収率の製品COガスが連続して得られる4塔式のPSAシステムについて説明する。

当社の4塔式CO-PSAのプロセスフローを図3に示す。また操作条件を表1に示す。

原料ガス中に硫黄化合物が含まれる場合には前処理工程として活性炭を充填した脱硫塔を設ける必要がある。この塔では、当社の吸着剤の活性成分であるCu<sup>+</sup>の永久被毒成分である硫黄化合物を除去できるとともに微量のダストも除去できる。また、原料ガス中の水分濃度が高い場合は、前述したように吸着剤への影響は少ないが、脱着した製品ガス中に混入してくるので、必要に応じて前処理工程あるいは後処理工程で除湿装置を設置する。

原料ガスの供給圧力は、当社の吸着剤がCu<sup>+</sup>とCOの親和性を利用したものであるため、従来のPSAのように高圧は必要なく、排風機程度の供給圧力で

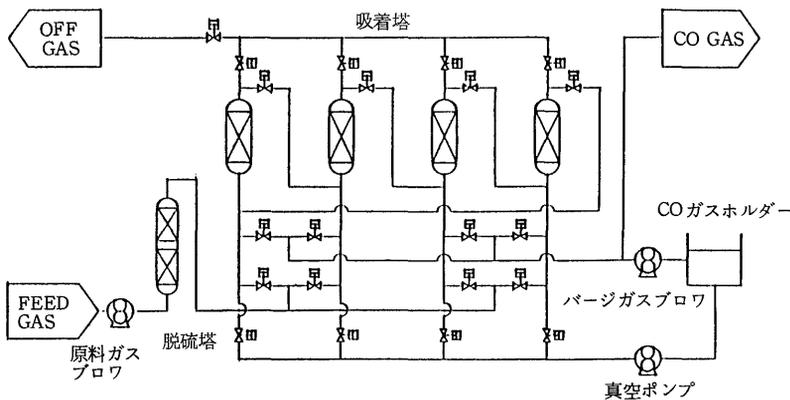


図3 CO-PSAのプロセスフロー

表1 CO-PSAの操作条件

ガス供給温度	50~80 ℃
ガス供給圧力	0~0.5 kg/cm <sup>2</sup> G
減圧回収圧力	50~100 mmHg
サイクルタイム	12~20 min
バージ比 *	0.3~0.7

\* バージガス量 / 脱着ガス量

十分である。また、高圧であるとかえってCO<sub>2</sub>の共吸着量が増加して好ましくない。吸着温度は、COの選択吸着性と脱着性を考慮して、常温よりやや高めめの50℃以上としている。バージ工程では、脱着回収した製品COガスをガスホルダーに溜め、その一部を吸着工程終了後の塔に供給している。バージ工程での出口ガスは、吸着中の塔および脱着後の減圧下にある塔に供給してCOの回収率を上げている。減圧回収工程では、吸着圧力が0.5 kg/cm<sup>2</sup>G程度とあまり高くないので、真空度は高いほど脱着量は増

加するが、経済的な真空ポンプの能力には限界があるため、通常は50~100 mmHgとしている。したがって、当プロセスの処理能力は真空ポンプの能力とサイクルタイムによって決定される。原料ガス処理能力240 Nl/hのベンチ試験装置を用い、当社福山製鉄所の転炉実ガスを原料ガスとして、Cu(I)Y + CuClを充填したCO-PSAのCO分離性能を試験した。さらに当社京浜製鉄所において、転炉ガス処理能力30 Nm<sup>3</sup>/hのパイロットプラントによる実証試験を実施した。図4に、ベンチ実験におけるCO-PSAのガスバランスを示した。また図5には、1週間の連続運転の濃度変化を示したが、その影響も受けずに、製品COガスの回収率80%以上を確保しつつ、純度99.95%以上の製品COガスを安定して得ることができた。また、パイロットプラントの実験では、吸着塔のデッドスペースの割合が低

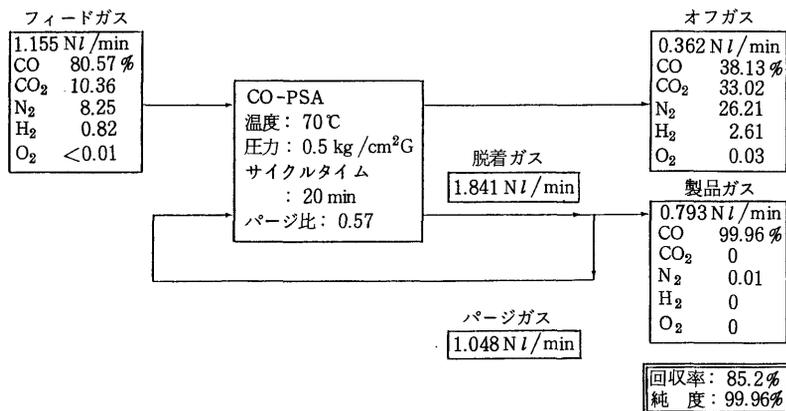


図4 CO-PSAのガスバランス(一例)

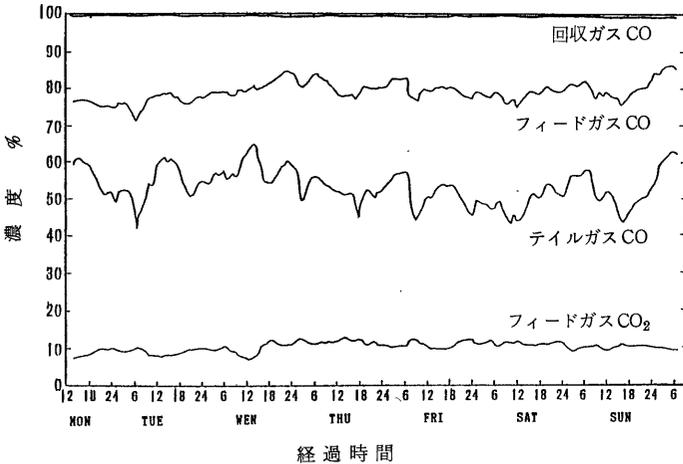


図5 CO-PSA連続運転結果

表2 製品COガスの純度と回収量に影響を及ぼす要因とその効果

要因	操作	効果	
		純度	回収量
ガス供給温度	高	高	増
ガス供給圧力	高	やや低	やや増
ページ比	高	高	減
サイクルタイム	長	高	減

減することによって、さらに容易に高純度の製品COガスが得られることが確認できた。

表2に製品COガスの純度と回収量に影響する操作要因とその効果についてまとめて示す。

この表において、製品ガスの純度に大きく影響する要因は、原料ガスの温度とページ比（ページガス量/脱着ガス量）およびサイクルタイムである。吸着温度を上げるかページ量を増加すると、不純物であるCO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>などの共吸着成分の脱着が容易になり、CO純度が向上する。

一方、原料ガスの供給温度を上げ、ページ比とサイクルタイムを減少すると、製品ガスの回収量を増加することができる。吸着温度を上げるとCOの平衡吸着量は減少するがその割合は小さく、またかえって脱着が容易になるために回収量は増加することになる。また同時にページ量も少なくて済むため製品ガスの回収量を増加することができる。

これらの操作条件は容易に変更できるため、無理なく短時間で所望の純度と回収量に設定することができる。この特長は、実装置においてしばしば要求される運転負荷の変更、すなわち、製品ガスの純度

と回収量のいずれかを一定に保ったまま一方を変化させるなどの要求に対して、重要な要因となるが、当社プロセスは1段法で構成されているため、これに容易に対処することができる。

たとえば、与えられた仕様の設備のなかで、製品COガスの回収量を低く抑えて、高純度ガスを得るには、ページ量を増やすだけで対応でき、また逆に、高純度を要せずに回収量を増加したい場合は、ページ量を低くするか、サイクルタイムを短くすることによって得ることができる。また、現状のCO純度を維持しつつ、製品ガス量を低く抑えたい場合は、サイクルタイムを長

くするとともに、原料ガスの供給温度を下げることによって対応することができる。

#### 4. 各種原料ガスへの適用

当社のCO-PSAの特性について、主としてCO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>から成る転炉副生ガスを例にして述べてきたが、CO選択吸着剤、Cu(I)Y + CuClは他のガス成分に対しても十分な選択性を有するため、転炉ガス以外の各種原料ガスにも容易に適用することができる。

Cu(I)Y + CuClに対する吸着量が常温でCOの吸着量を上回らない成分には、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などの軽アルカンなどがある。したがって、天然ガスやLPGなどの改質ガスなどには問題なく適用できる。またC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>などのオレフィン類はCOに類似の吸着特性を示すが、通常これらの成分の含有量はCOのそれよりも低い場合が多いので問題になることは少ない。

そこで、当吸着剤を充填したベンチスケールのCO-PSA試験装置を用いて、上記改質ガスを想定したCO、H<sub>2</sub>を主成分としN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>を少量含む混合ガスからのCO分離特性を試験した。これら成分のうち、COに次いで吸着量の多い成分はCO<sub>2</sub>であるがその含有量は1%程度であったため、転炉ガスよりも容易に高純度のCOガスを分離することができた。そこでさらに3塔式のPSAに組み替えて実施したところ、純度、回収率ともにその低下率は少なく、経済的なCO-PSAプロセスとして構成できることがわかった。

このように、当社のCO-PSAの各種原料ガスへ

の適用性は、CO 選択吸着剤に対する各含有成分の吸着量と破過吸着特性、さらにCOによるパージ特性などを求めることであらかじめ予測することができる。

## 5. むすび

ゼオライトを修飾して得たCO 選択吸着剤、Cu(I) + CuClを用いる当社のCO-PSAプロセスの特長を以下にまとめて示す。

- (1) 使用する吸着剤のCO 選択吸着能が高いので1段法プロセスを構成することができる。
- (2) 1段法プロセスであるため、設備費が安い。
- (3) 1段法プロセスであるため、操作が簡単で、運転負荷の変更に対して容易に対応できる。
- (4) 高純度、高回収率(CO純度99.95%以上に対してCO回収率80%以上)の製品ガスを容易に安定して得ることができる。
- (5) 使用する吸着剤のCO 選択吸着能が他のガス成分に対して優れているので、各種原料ガスへの適応性が高い。

従来、COガスは合成ガスとしてH<sub>2</sub>との混合ガスで用いられることが多かったが、一方で高純度COガスの用途も開けつつある。たとえば、製鉄所の転炉で行なわれている複合吹錬用の底吹きガスには、高価なArと腐蝕性のあるCO<sub>2</sub>が用いられているが、これをCOに代替しようとする試みが検討されており、一部で実用化されている。当社ではさらに、製鉄副生ガスを利用した化学事業の展開を進めている。その一例として、ポリウレタンの原料であるMDIを、従来の猛毒で有害なホスゲンを用いずに直接カルボニル化する合成プロセスを開発した。ここにもこの方法による転炉ガスからの安価な高純度COの利用を予定している。

## 引用文献

- 1) 特開昭61-21906ほか(三菱化工機)
- 2) 松井, 林, 桜谷, 藤井, 本誌, 1, (4), 15 (1984)
- 3) USP 4,019,879 (UCC)

## 《解説》

## ゼオライト触媒の形状選択性を利用したジメチルアミンの製造

日東化学工業(株) 事業企画部 深津道夫

## 1. はじめに

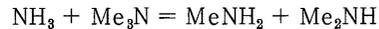
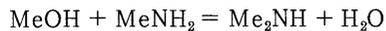
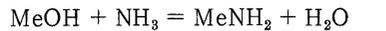
ゼオライトの形状選択性触媒としての利用の可能性が示されてから久しく、その応用に関しては膨大な数の特許、報文が発表されているが、実際の工業的な応用例は極めて少数であり、化学工業においてはキシレンの異性化等二、三の例に限定されている現状である。ゼオライトの触媒としての使い難さ、特にコークに対する鋭敏性がその実用化を妨げる一因ともなっているが、一方ではゼオライトの孔径と反応物、生成物の分子形状及び熱力学的、統計的な生成物分布と産業上の需要スペクトラの整合という制約もゼオライト触媒の応用の領域を狭めている。

有機中間化学品として重要なメチルアミンの製造は、前記の観点から、ゼオライトの形状選択性触媒としての能力を最も効率良く活用できる数少ない例の一つであると言えよう。弊社では、最近、ジメチルアミンの生成に高い形状選択性を有するゼオライト触媒を開発し、2万4千t/y規模の商業プラントにこれを適用した。本稿では、形状選択性触媒の工業的な応用の一例として本技術を紹介し、併せてゼオライト触媒のメチルアミン合成への応用に関する最近の研究を概観する。

## 2. 従来法の問題点

メチルアミンは、メタノールとアンモニアの気相接触反応により合成される。この反応では、モノ、ジ、トリメチルアミン(MMA, DMA, TMA)が同時に生成し、各々が有機合成原料、農薬、医薬原料、染料中間体等としての用途があるが、製品需要は主にジメチルホルムアミドの原料として利用されるDMAに圧倒的に偏っており、MMA, TMAの需要はこの10分の1程度に過ぎない。触媒としては一般にシリカアルミナ等の固体酸が用いられ、400℃、20 atm前後の反応条件の下、固定床反応器にて反応が行われる。この反応は、前記の反応条件下においては非可逆的なメタノールとアンモニア、アミ

ンによる脱水反応、及び生成物規制の形状選択性の発現に必須である生成物間の可逆的な交換反応に大別される。



前群の脱水反応は、プロトン酸、ルイス酸のいずれによっても効率良く進行するが、後群の不均化反応に対してはルイス酸の活性は著しく低い。全体として中程度の反熱反応となり、断熱型の反応器が用いられる。

生成物の組成は熱力学的に支配され、各アミンの選択率(各生成メチルアミン中のC/全生成メチルアミン中のC)は、反応温度及び系内の窒素原子と炭素原子の比(N/C)のみの関数となる。図1に示

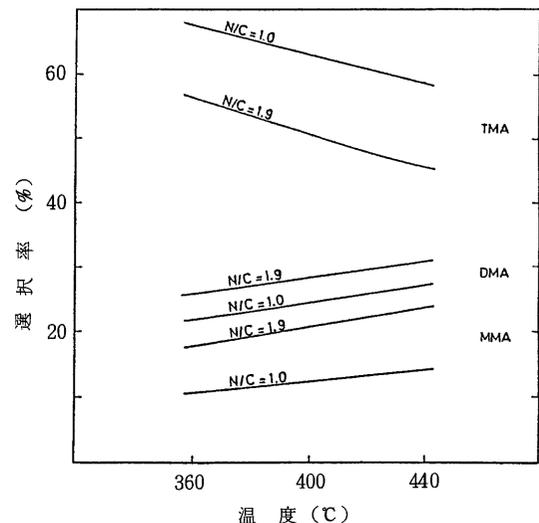


図1 平衡選択率

されるように、需要が最も少なく、アンモニア及び他のアミンと共沸混合物を形成し、分離が困難な TMA が平衡上最も多く生成する。通常反応条件下においては、最も重要な DMA の選択率は反応全領域に亘り平衡値(約 27%)を超えず、DMA の生成は Thermodynamics の面ばかりでなく Kinetics の面からも不利であるといえる。

生成した各々のメチルアミン及び未反応アンモニアは蒸溜によって分離され、その方式は分離順序、その他の条件により種々のものが考えられるが、現在では図 2 に示される、アンモニア溜出塔、TMA 抽出分離塔、脱水塔、MMA / DMA 分離塔から成る 4 基の主蒸溜塔を用いる方式が最も一般的である。ここで分離された MMA 及び TMA の大部分は、用途がないために反応系にリサイクルされ原料として再利用される。DMA の平衡選択率を向上させるために過剰のアンモニアが用いられ、N/C は通常 2.0 前後に調整されるが、反応系に炭素比率の高い TMA が戻されることから、この N/C 値を維持するために大量のアンモニアを系内に存在させなければならない。このようにメチルアミン製造プロセスは、大量の未反応アンモニア及び余剰アミンの分離-リサイクルを必要とすることから装置が大型化し、典型的なエネルギー大量消費型のプロセスとなっている。

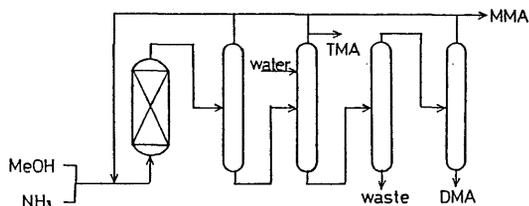


図 2 メチルアミン製造プロセス

このような状況を改善するため、過去に種々の合理化が実施されてきた。精製系においては、熱的データ及び気液平衡データの整備とプロセスシミュレーターの進歩によって精密なプロセス条件の最適化が可能となり、徹底したプロセスの軽量化が行われた。反応系においては、平衡到達速度の大きいプロトン酸触媒あるいは DMA 生成に有利な高温での副反応が少ない等の特徴を有する種々の優れた触媒が開発され、またプロセス条件の高温化に関する検討も数多く行われたが、その殆どは熱力学的な限界を前提としたものであった。しかしながら、メチルアミンプロセス全系の本質的な改変は、このような反

応系における熱力学上の束縛が存在する限り為され得ず、従来とはコンセプトの異なる触媒の出現が真に望まれていた。

### 3. ゼオライト触媒

DMA に有利な非平衡状態を作り出すために直接 Kinetics を調整することは理論的には可能であり、現にこのような提案も為されているようであるが、同様な機構で進行する表面反応の速度あるいは可逆表面反応の速度比を大幅に変化させることは極めて困難であり、少なくとも触媒表面の酸性質調整による吸着特性の変化によってこの目的を達成することは殆ど不可能に近いと思われる。より現実的な手段は、細孔内外の物質移動を調整することによる方法、即ち分子形状選択性の利用であろう。

1964年、Hamilton等<sup>1)</sup>は、pri-及び sec-アルキルアミンの選択的合成にゼオライトの形状選択性を利用する方法を提示した。ここでは、n-ブタノールとアンモニアからブチルアミンを合成する液相反応において、H-モルデナイト及びゼオライト 5A を触媒として用いることにより tri-ブチルアミンの生成を抑制し、pri-, sec-ブチルアミンを優先的に生成させている(この辺りが、生成物形状選択性の効果ははっきりとした形で示された最初の例ではないだろうか)。その後、特にペンタシルゼオライトの出現によってゼオライト触媒の形状選択性への関心と実用化の機運が高まると共に、この方面の研究が活発化し、メチルアミン合成に関しても多くの特許、報文が発表されている。以下、これらの報告を参照しつつ、形状選択性触媒のメチルアミン合成への利用について具体的に解説する。

#### 3.1 孔径の制御

メチルアミン分子の限界ディメジョン(原子の結合間隔及び Van der Waals 半径に基づく分子の長軸断面の径)は、筆者の計算によれば、MMA, DMA, TMA 各々 4.1, 4.9, 6.1 Å であり、DMA / TMA の識別に最適なゼオライト酸素環の員数は 8

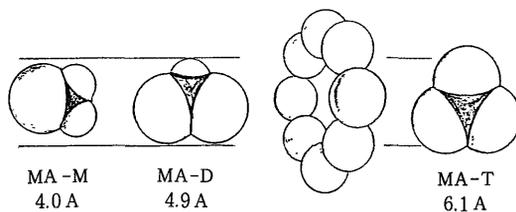


図 3 メチルアミン分子の限界ディメジョン

及至10であると思われる。特に約5Åの環径を有するZSM-5は本反応に高い選択性を示すはずであるが、筆者らの試験によれば、ZSM-5のメチルアミン合成反応に対する形状選択性の効果は非常に小さい。持田等<sup>2)</sup>は、各種ゼオライトを用いてメチルアミン合成反応を行い、その選択性を比較している。この結果によれば、E-5, Ω, モルデナイト等の8~12員環に亘る幅広い環径を有するゼオライトが本反応に形状選択性を示している。実際は、形状選択性の発現にとってゼオライトの孔径と限界分子径の関係は極めて微妙であり、これらのゼオライトは、カチオン等の異原子の存在、環の歪みまた格子の収縮等により、分子の拡散に有効な孔入口の径は精密に限界値に制御されていると思われる。

表1 各種ゼオライト触媒の選択性  
(Mochida et al.<sup>2)</sup>)

触媒 (Received Form)	MeOH転 化率(%)	選 択 率 <sup>注)</sup>		
		MMA	DMA	TMA
E-5 (Na, K)	43.2	25.8	40.1	34.1
ZSM-5 (H)	88.6	6.5	21.8	71.7
Ω-5 (Na, K)	48.4	28.9	28.4	42.7
Zeolon (H)	85.5	9.5	31.7	58.8
13X (Na)	72.7	6.6	13.0	80.4
SK-40 (Na)	10.3	17.3	11.8	70.9
平衡値 (筆者)	99.9	12.3	24.4	63.3

触媒 100mg, 反応温度 400℃,  
W/F=4.8min・mgcat/ml,  $P_{\text{MeOH}}, P_{\text{NH}_3}=0.07 \text{ atm}$   
(注1): 筆者の定義に換算した値

表2 各種ゼオライト触媒の選択性(特許実施例より)

触 媒	反応温度 (℃)	N/C	MeOH 転化率(%)	選択率(%)			平衡選択率(%)			参考
				MMA	DMA	TMA	MMA	DMA	TMA	
ゼオライトA	360	1.5	98.5	27.8	59.3	13.0	15.0	24.5	60.5	(9)
モルデナイト	400	1.0	94.5	20.7	59.0	20.3	12.3	24.4	63.3	(19)
FU-1	380	2.1	85.0	30.1	38.1	31.8	21.0	27.7	51.3	(7)
フェリエライト	375	0.8	77	21	52	27	8.8	20.8	70.4	(3)
エリオナイト	400	0.8	89	14	32	54	9.6	22.4	68.0	(3)
モルデナイト	350	0.8	86	31	43	26	7.9	19.1	73.0	(3)
モルデナイト	320	1.9	95.8	26.7	62.0	11.3	15.1	22.8	62.1	(20)
Rho (H)	300	1.0	87	19	48	33	7.8	17.3	74.9	(8)
シャバサイト(K)	400	1.0	96	20	55	24	12.3	24.4	63.3	(8)
ZK-5	350	1.0	92	12	69	19	10.0	21.0	69.0	(8)
Rho (TEOS処理)	300	1.0	88	19	77	3	7.8	17.3	74.9	(13)
シャバサイト(〃)	400	1.0	97	17	58	25	12.3	24.4	63.3	(13)
ZK-5 (〃)	350	1.0	98	22	73	6	10.0	21.0	69.0	(13)
Nu-3	360	1.5	99.5	28.4	35.2	36.4	15.0	24.5	60.5	(6)

モルデナイトは、様々な修飾によって有効細孔径を広範、且精密に制御することが可能なゼオライトの一種である。モルデナイトの形状選択性はカチオン、特にナトリウム及びカリウムイオンの影響を非常に敏感に受け、メチルアミン合成反応の場合は、例えばナトリウムイオンが2%以上存在するとMMAの選択性が向上し<sup>3)</sup>、0.2~2%ではDMAが優先的に得られる<sup>4)</sup>。H型のモルデナイトは本反応には殆ど形状選択性を示さない。また、モルデナイトにLa, Mg, Cu等のイオンを導入することによりDMA選択性が改善することも報告されている<sup>2)</sup>。

モルデナイト以外のゼオライトでは、ZSM-11, 21<sup>5)</sup> また Nu-3<sup>6)</sup>なるレピナイトを用いてMMAを優先的に得る方法、またDMAの選択的製法に関してはFU-1<sup>7)</sup>, Rho<sup>8)</sup>, シャバサイト<sup>8)</sup>, ゼオライトA<sup>9)</sup>に関する特許が出願されている。

形状選択性の原理からは最小分子であるMMAの生成が常に優先するものと予想されるが、この場合は中間的なサイズのDMAを他に比して圧倒的に多く生成させることが可能である。これは、ゼオライトの空洞内部(モルデナイトの場合のように平行々路であっても、カチオン等の作用により孔入口に最大拡散抵抗を有する空洞と考えることが出来よう)では平衡反応が生じ、ここにおいてTMA分子の逃散が妨げられる結果N/Cが低下し、図1に示されるように低N/C領域ではMMAの生成が熱力学的に抑制されることから、DMA分子に対する拡散障壁が低い場合、DMAの選択性が増大するものと

考えられる。

ゼオライトの孔径の制御は、高い形状選択性を得る上で最も重要な要素であり、前記のイオン交換の他、リン、硼素、マグネシウム、フッ素化合物等の異分子を導入する方法<sup>10, 11)</sup>等、数多くの修飾法が検討されている。最近では、ゼオライトの外部表面に第三物質の単分子から数分子の層を形成することにより孔径を調整する方法<sup>12)</sup>が開発され、精密な孔径制御法としてその応用が期待されている。この方法は、トリメチルシラン等のゼオライト結晶内部に拡散することの出来ない大きいサイズのケイ酸アルコキシド分子を結晶外表面のシラノール基と結合させ、シロキサン結合によるシリカ層を形成せしめ、その層の厚さによって極めて高精度に孔径の調整を行うものである。この技術は、細孔内部の酸性質に全く変化を与えずに孔径を制御出来るという重要な利点があり、また、外表面の孔入口のみに拡散の抵抗を賦与することにより形状選択性を制御出来ることを示し、結晶子内部の濃度勾配は緩く、外表面に拡散の抵抗が集中していることを実証した点においても重要であろう。ベルグナ<sup>13)</sup>等は、この原理に基づいて修飾したゼオライト触媒をメチルアミン合成に応用し、極めて高い選択性でジメチルアミンを得る方法を示している。これは、H型シャバサイト、ZK-5あるいはRhoゼオライトを液相中にてシランもしくはシリコン化合物で処理することにより、細孔径と外部表面活性を制御する方法である。例えばRho-TEOS(テトラエチルオルソシリケート処理)の場合、表2に示されるようにDMA 選択率は実に77%、TMA 選択率3%と、完璧に近い形状選択性の効果が現れている。

この他の孔径制御法としては、第三物質を使わずに直接結晶構造に変化を与える方法がある。ゼオライトを酸、アルカリ、EDTA等で処理することにより脱アルミニウムが起り、結晶フレームワーク中のAl原子のノンフレームワーク位置への移動はスチームの存在あるいは熱処理により促進され、さらにこれに伴い構造のリアレンジメントに基づく格子の収縮が起ることが知られている<sup>14)</sup>。筆者等の実験によれば、図4に示されるように、モルデナイトを予め高温でスチームと接触させることによって、DMAの選択率を一段と向上させることが出来る。この効果の度合は、H型に近いモルデナイトの場合、より大きい。スチーミングによる一部のAl原子の非結晶構造位置への移動に基づく孔入口の収縮が

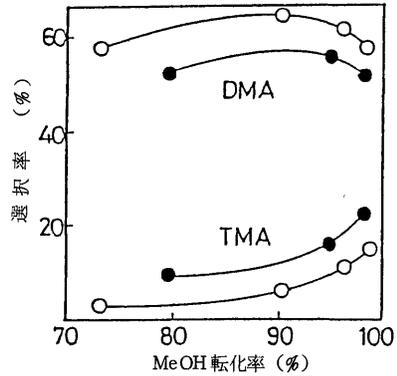


図4 スチーミング処理の効果 (修飾モルデナイト触媒)

●：無処理  
○：スチーミング(400℃, 15 atm, 20 hr)

この効果の一因となっていることが考えられる。モルデナイトの有効細孔径は、カチオンの存在によって幅広く変化するが、このような熱処理あるいは水熱処理による影響も他のゼオライトと比較して、より受け易いようである。

### 3.2 外表面活性の制御

孔径の調整に加え、外部表面活性の制御はゼオライト触媒の形状選択性を有効に利用する上で非常に重要である。弊社の修飾モルデナイト触媒の粒子構造は、模式的に図5のように示される。最小粒子単位である約300~1000Åの結晶子が凝集して約200μmの二次粒子を形成し、これらの粒子の間隙が二次、三次の細孔を形成している。その表面積は全表面積の10%以上に達し(40~60m<sup>2</sup>/g)、ここにおいては平衡反応が生起することから、形状選択性を効果的に発現せしめるためには、この外部表面の活性あるいは面積を制御することが必要である。これは、多くの場合、異分子の導入による外表面の選択的な被毒化によって行われ、導入される分子としてはケイ素化合物等の無機化合物の他、アルキルピリジン、アルキルキノリン類<sup>15)</sup>等の有機化合物が検討されている。前述のケイ素アルコキシド分子を表面

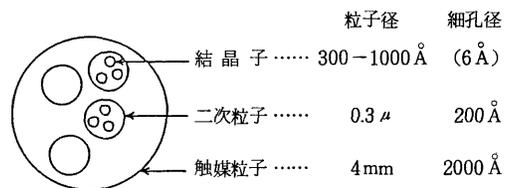


図5 モルデナイト触媒の粒子構造モデル

シラノール基に結合させることにより外表面にシリカ層を形成する孔径制御法は、層上のシラノール基が不活性であることから外表面活性の制御という面においても効果がある。表2に示される極めて高いDMAの選択性は、孔径の精密制御及び外表面活性の制御の相加的な効果によって得られたものであろう。

異分子の導入に依らない方法としては、脱アルミニウムに基づく方法が挙げられる。脱アルミニウムに伴い酸点の数が減少することから、分子径の大きい脱アルミ剤を使用して外表面を選択的に脱アルミニウムすることにより、外表面活性を制御することが可能である。この原理に基づき、Barri<sup>16)</sup>等は最近興味ある方法を提案している。これは、結晶内部に拡散出来ない大きさの熱分解性のカチオン、例えば tetrapropylammonium bromide 等により外表面カチオンをイオン交換した後、熱処理によってこれを分離蒸発させ、外表面を選択的に脱アルミニウムするものであり、一般的な外表面制御法として有効な手段であるように思われる。

また、水熱処理あるいは熱処理に基づくシンタリング、即ち微細結晶子の消滅と結晶子同士の融着により外部表面積を減少させることによって同様な効果を得ることが出来る。前述のスチーミングによるDMA選択性の向上にはこの効果が一部原因している。

### 3.3 低温反応

ゼオライトは一般にコーク生成能が高く、また微細な結晶構造の内部で反応が起るため、コーク沈着による活性低下を起こし易い。これがゼオライト触媒の工業的な利用を妨げる一つの原因であるとも言えよう。図6は、従来同様の反応条件でメチルアミン合成反応に対するモルデナイト触媒の安定性を試験した結果であるが、ここに示されるようにカーボンもしくはカーボン前駆物質の孔内外への蓄積により活性は短時間の内に急低下し、選択性はMMAの方向に急速に変化している。表3は弊社の触媒について、カーボン生成反応の活性化エネルギーと密接に関連する劣化の活性化エネルギーとメチルアミン合成反応の活性化エネルギーを比較したものである。両者の差は非常に大きく、この触媒の場合は反応温度の低下によってカーボン生成反応を選択的に抑制することが可能

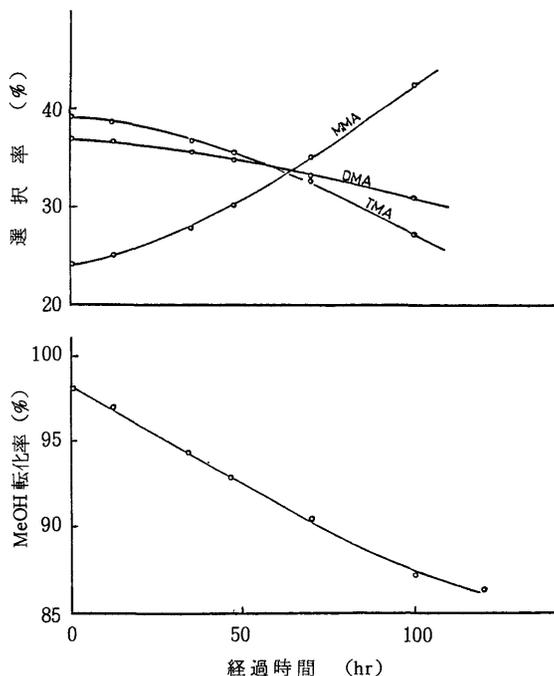


図6 モルデナイト触媒の経時安定性  
380°C, NH<sub>3</sub>/MeOH : 1/1 (wt), 20 atm

表3 活性経時変化

反応温度 <i>T</i> (°C)	経過時間 <i>t</i> (hr)	$k_0/k$ (注1)	劣化定数 <sup>(注2)</sup> <i>b</i> (1/hr)	活性化エネルギー (kcal/mol)	
				劣化 $E_d$ <sup>(注3)</sup>	反応 $E$
310	1400	1.128	$8.58 \times 10^{-5}$	55.3	20.1
330	522	1.244	$4.19 \times 10^{-4}$		

N/C : 2.1, 20 atm

(注1) MeOH に対し一次反応を仮定

(注2)  $b = 1/t \ln(k_0/k)$

(注3)  $b = b_0 \exp(-E_d/RT)$

であることが示される。しかしながら、工業的に満足な安定性を得るためには、従来触媒では殆ど反応が進行すらない300°C以下という低温で触媒を使用しなければならない。H型のモルデナイトは本反応に極めて高い活性を示し、このような低温においても充分使用可能であるが、この触媒はDMAに対する形状選択性を殆ど呈さない。高い形状選択性を発現せしめるには前述の孔径制御及び外表面活性の制御が必須であるが、イオン交換、熱処理等の処理は概して活性に悪影響を与え易く、高い選択性を維持しつつ工業的に満足な低温活性を得るためには、バランスのとれた精密な制御を行わなければならない

表4 触媒性能

触 媒	反応温 度(°C)	転化率 (%)	選択率(%)			k (1/sec)
			MMA	DMA	TMA	
従 来 触 媒	400	99	22	27	51	0.3
修飾モルデナイト	320	98	30	60	10	0.2

原料 NH<sub>3</sub>/MeOH = 1/1 (wt比), 20atm

い。弊社のモルデナイト触媒は、イオン交換、特にナトリウムイオンの調整及び水熱処理等の処理により、非常に高い低温活性と形状選択性を有し、実装置においては、反応条件とプロセス面の工夫によって、触媒を再生すること無くはば一年間の連続操業を達成している。

図7は、本触媒についてDMA 選択率と反応温度の関係を示したものである。従来触媒の下では反応温度が高い程平衡上DMAの生成は有利であったが、この場合は正反対に反応温度の低下によって選択性が向上する。さらに、反応温度が下がるに従い、最高選択率を与えるメタノール転化率は高転化側にシフトし、また高温反応では転化率が100%に近づくにつれ形状選択性が急速に低下するのに対し、低温においては97~98%という高転化率領域においても高い非平衡性を示すようになる。これは、温度上昇に従いカチオンのモビリティが増大し、これによる孔径狭窄効果が減ること、及び一種の活性化拡散である結晶内拡散の活性化エネルギーがTMA > DMA であるために、低温では両分子の孔入口における拡散の差が増々増大することによるものと思われる。

このように、反応の低温化は、触媒寿命の面ばかりでなく、ゼオライト触媒の形状選択性を有効に利用する上においても極めて重要な要素である。低温反応を可能とするためには触媒の低温活性及び高選択性の両立が必須であり、この観点から孔内部の活性点に影響を与えずに孔径を調整する前述の外表面シラノール分子層による孔径制御法は、ゼオライト触媒を工業的に応用する上で今後その重要性を増すことになる。

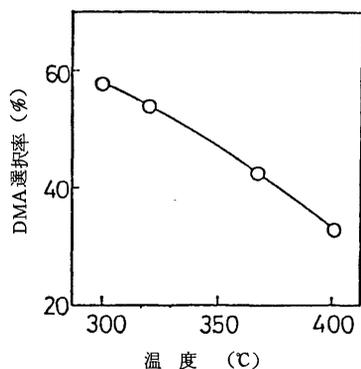


図7 反応温度と選択率(修飾モルデナイト触媒 NH<sub>3</sub>/MeOH=1 wt/1 wt, 20 atm)

りでなく、ゼオライト触媒の形状選択性を有効に利用する上においても極めて重要な要素である。低温反応を可能とするためには触媒の低温活性及び高選択性の両立が必須であり、この観点から孔内部の活性点に影響を与えずに孔径を調整する前述の外表面シラノール分子層による孔径制御法は、ゼオライト触媒を工業的に応用する上で今後その重要性を増すことになる。

#### 4. ゼオライト触媒を用いたメチルアミン製造プロセス

##### 4.1 プロセス説明

ゼオライト触媒によるメチルアミン製造においては、基本的には前述の所謂4塔方式をそのまま適用でき、またこの方式が本触媒にとっては最も有利であろう。この方法ではMMA分離が最後に行われることから、本触媒の効果によりMMAが減少する結果、全塔の負荷軽減が可能となるからである。しかしながら、新触媒の下では反応条件及び生成物組成が従来触媒の場合と大幅に異なることから、プロセスの改造は必須であり、またカーボン生成反応抑制等に関してゼオライト触媒に特有なプロセス上の工夫も必要となる。プロセスの最適化には、環境に敏感なゼオライト触媒の性質上、正確なプロセスシミュレーションが必要であるが、従来は熱力学的に正確且つ容易に算出可能であった流出物組成に関する予測は、ゼオライト触媒の下では数多くの実験データの蓄積に頼らざるを得ない。また、プロセス流量の減少に伴い、断熱反応器回りの制御に関する対策、そしてプロセス組成の変化から、熱回収システムに関する再検討も必要となるだろう。

生成物の一部のリサイクルを伴うゼオライト触媒を利用したプロセスに特有な問題の一つは、リサイクル物質の望ましい化合物への転化が触媒の反応物規制の形状制限によって抑制され、生成物形状選択性の効果が相殺されることである。メチルアミン製造プロセスにおいては、TMAがアンモニアと共沸化合物を形成するために、一部のTMAが反応塔へ戻ることは避けられないが、TMAの生産量が極めて低い場合は、TMA→DMAの転化が起こらないためにTMAが系内に蓄積し、ゼオライト触媒の形状選択性の効果が十分に発揮されないという事態が生ずる。表5はこの様子を実験的に示したものであ

表5 マスバランス(図8-Iの場合)

条 件	触媒：シリカアルミナ, 400℃, 20atm					触媒：修飾モルデナイト, 350℃, 20atm				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
フ ロー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
NH <sub>3</sub>	5.2	55.9	50.7	50.7	—	5.2	52.7	47.5	47.5	—
MMA	—	11.7	12.4	11.7	0.7	—	11.0	11.7	11.0	0.7
DMA	—	—	11.9	—	11.9	—	—	11.9	—	11.9
TMA	—	17.8	19.0	17.8	1.2	—	16.2	17.4	16.2	1.2
MeOH	20.0	20.0	0.3	—	—	20.1	20.1	0.4	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	11.1	—	—	—	—	11.1	—	—
トータル	—	105.4	105.4	80.2	—	—	100.0	100.0	74.7	—

(注) 流量はベンチ試験に基く重量相対値

表6 マスバランス(図8-IIの場合)

条 件	触媒 A：修飾モルデナイト(350℃), B：シリカアルミナ(400℃), 20atm					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
フ ロー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
NH <sub>3</sub>	5.3	43.3	37.7	37.7	38.0	—
MMA	—	8.2	11.6	11.2	8.2	0.4
DMA	—	6.3	13.5	—	6.3	13.5
TMA	—	8.0	11.7	11.6	8.0	0.1
MeOH	20.1	20.1	0.4	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	11.0	—	—	—
トータル	—	85.9	85.9	60.5	60.5	—

(注) 流量はベンチ試験に基く重量相対値

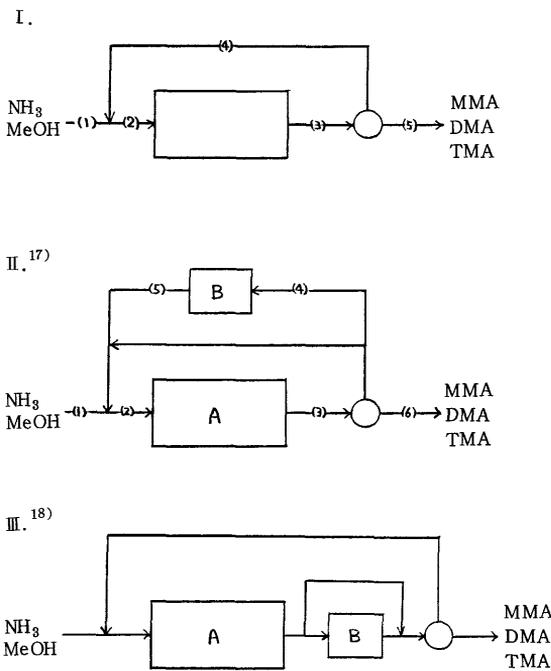


図8 リアクター配列例

(A：ゼオライト触媒, B：平衡型触媒)

る。ここでは結果をより強調する目的でやや高い反応温度が用いられているが、この条件下においては結果は従来触媒と殆ど差が無く、新触媒導入の動機は全く存在しない。こういった問題は、例えば図8-II<sup>17)</sup>のように、従来の平衡型の触媒をゼオライト触媒に組み合わせて使用することにより解決される。実際はこの平衡型触媒反応器は極めて小型なもので、極く一部のリサイクル物質を通過させるだけで表6同様の非常に大きな全体効果が得られる。

欧米では一般にTMAの需要が日本に比べ多いこ

とから上記のような方式は不要であろう。しかしながらDMAに対するTMAの生産量がある値を超えると、逆の意味で本触媒単独では対応出来なくなる場合がある。このような場合は図8-IIの平衡型反応器の条件変更あるいは例えば図8-III<sup>18)</sup>に示される方式で平衡型反応器を組み合わせることによりTMAを増産することが可能であるが、むしろ触媒の修飾により生産バランスに見合う性能を付与した触媒を単独で使用するのが得策であろう。モルデナイト触媒は、このような場合、修飾の制御によって幅広く選択性を調整することができるという重要な利点を有する。

一般に、生成物規制の形状選択性触媒を用いたプロセスは、従来プロセスに比べ、リサイクル流量の減少及び全系の流量減少等から反応条件の変動に対しより鋭敏であり、また生産条件の変動に対しても柔軟性に欠ける面があるが、本プロセスは、前記方式を含む種々のプロセス技術によって多様な生産条件に対応することが可能であり、反応系その他の外乱に対しても従来以上に安定したプロセスとなっている。

## 4.2 効果

本触媒の下では、MMA、TMAの生成が抑制される結果、単離されたこれらのアミンのリサイクルは実質上不要となる。また、反応はもはや熱力学的制約を受けず、従来のように高いN/Cを保つ必要はなくなり、さらにN/Cの最も低いTMA分子の反応系への戻り量が減少するため一定のN/C値の維持に必要なアンモニアの量が減少し、リサイクルフローを含めた全系の流量が大幅に削減される結果、プロセスの小型化、省エネルギー及び装置能力の向上といった効果もたらされる。また、各フロー中のアンモニア量の減少に基づく露点上昇から新たな熱利用の可能性も生ずる。

弊社のプラントにおいては、本触媒の導入により約40%のエネルギーコストが節減された。装置能力の向上については、弊社の場合は諸般の事情により小幅に抑えているが、一般的なプロセスでは、本触媒の使用により30~40%の生産能力の増大が期待出来る。またプラント新設の場合は従来プロセスに比べ約30~40%装置が小型化し、その分建設コストが削減される。

その他の効果としては、微量副生物生成の減少が挙げられる。弊社のプラントでは、触媒の形状選択性及び低温反応の効果によって、ジメチルエーテル、炭化水素類、一酸化炭素、二酸化炭素、高級アミン等の副生量は従来触媒に比べ1/20~1/2に減少し、製品品質の改善と原料原単位の向上もたらされた。また、これらの不純物の一部が蒸溜塔内に蓄積し、塔段効率及び溢流速の低下の原因の一つとなっていたが、新プロセスにおいては不純物生成量減少の結果、蒸溜塔効率は著しく改善されている。

## 5. 終わりに

以上、ゼオライト触媒の形状選択性を工業的に最も効率良く利用出来る典型的な一例として、ジメチ

ルアミンの選択的製造に関し解説を行った。

ゼオライト触媒の形状選択性の効果的な発現にとって最も重要な要素は、①有効細孔径の精密調整、②外部表面活性の制御、③反応の低温化の3点に集約される。ゼオライトの修飾法は測定手段の進歩と相まって増々高精度化しつつあり、メチルアミン合成においては、前述のように結晶表面への異分子層形成による精密な孔径制御法等の方法に基づく極めて高い形状選択性の効果が報告されている。また弊社の実験室においても種々の修飾法による上記要素の改善によって、高転化率領域でTMA生成を実質上完全に抑制することが可能となっている。形状選択性触媒の実用化は、冒頭で述べた制約があるにしろ、このような修飾技術の進歩によって今後増々その幅を拓げて行くことが期待される。

## 参 考

- 1) USP 3384667
- 2) I. Mochida et al., *J. Catal.*, **82**, 313 (1983)
- 3) 特開昭 56-113747
- 4) 特開昭 59-210050
- 5) USP 4082805
- 6) EP 107457
- 7) 特開昭 54-148708
- 8) 特開昭 61-178951
- 9) 特開昭 58-69846
- 10) 岡崎, 須藤, 鳥羽, 黒崎, 触媒 **25**, 13 P (1983)
- 11) N. Y. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6783 (1979)
- 12) 丹羽, 服部, 村上, 化学工学 **49**, 550 (1985)
- 13) 特開昭 61-254256
- 14) J. Scherzer, *J. Catal.*, **54**, 285 (1978)
- 15) 難波, 中西, 伊中, 八嶋, 触媒 **25**, 10 P (1983)
- 16) EP 171981
- 17) 特開昭 57-169445
- 18) USP 4398041
- 19) 特開昭 58-49340
- 20) 特開昭 59-227841

## 昭和62年度・63年度理事会および63年度総会

ゼオライト研究会昭和62年度理事会、63年度総会、講演会、理事会および懇親会が、1月20日(水)東京神田学士会館で開催された。

### (1) 昭和62年度理事会

理事15名の出席のもとに、小泉会長を議長として開かれた。

#### 1. 昭和62年度事業報告

八嶋理事より、別掲のような事業報告があり承認された。

#### 2. 昭和62年度決算報告

八嶋理事より、別掲のような決算報告と、これについて、西村理事、吉谷川理事により1月11日に監査が行なわれたことが報告され、承認された。

#### 3. 今後の活動方針について

小野理事(将来構想委員長)より、昨年11月16日に開催された理事会で承認された本会の今後の活動方針について、あらためて説明があった。

#### 4. 会則改訂

3で報告された今後の活動方針に基づいた本会会則の改訂(別掲)について、富永副会長より説明があり、これを承認した。

#### 5. 昭和63年度事業計画

八嶋理事より、別掲のような事業計画について説明があり、承認された。なお、その他の事業については、新設される企画委員会が企画、立案を担当することにした。

#### 6. 昭和63年度予算

八嶋理事より、別掲のような予算について説明があり、承認された。また、第7回国際ゼオライト会議の剰余金をもとにして、各年度で積み立てている国際交流基金についての報告があり、承認された。

#### 7. 昭和63年度役員

小泉会長より、役員推薦委員会の推薦結果について別掲のように報告があり、承認された。

#### 8. その他

富永副会長より、会則改訂により法人所属の個人会員を認めることに伴い、昭和64年度より一般個人会員の会費を年額3,000円に改訂したいとの提案があり、承認された。

### (2) 総会

約80名の出席のもとに昭和63年度総会が開催され

た。小泉会長の挨拶の後、乾理事を議長に選出、理事会で承認された各案件は、飯島副会長、小野理事、富永副会長、小泉会長の説明の後、満場一致で決定された。その後、小泉旧会長および富永新会長の挨拶があった。

### (3) 講演会

総会に引き続き、「ゼオライト触媒の新しい展開」と題する小野嘉夫理事および「合成ゼオライトの新分野における応用」と題する中沢忠久副会長の講演があった。

小野先生は、メタロシリケートおよびアルミノホスフェートの触媒作用について、昨年ベルギーで開催された国際会議“*Innovation in Zeolite Materials Science*”における報告を中心に、御自身の研究成果や第7回国際ゼオライト会議の報告を織り交ぜて、最新のトピックスを紹介された。これらは、ゼオライト触媒の固体酸性を制御するほかに、結晶骨格内から抜け出して高分散状態で担持された金属の触媒作用に関するもので、ゼオライト触媒の新分野への展開を示唆されたものとして感銘を覚えた。

中沢先生は、洗剤用ビルダーとして大量にしかも安価に合成できるようになったゼオライトの新しい利用法について、ゼオライトの特徴を生かしたものと、むしろその特徴を殺したものについて話された。後者の例として、球形や多面体をしたゼオライト微粒子を、酸処理で無定形として吸湿性を失わせ、これを樹脂に混入することで高性能磁気テープ等を開発した仕事を紹介された。これは、洗剤用ビルダーとして実用化に苦労なされた際に築いた、結晶の形と大きさを任意に変え、しかもこれらがよく揃った状態で合成できる技術を応用したものであり、また微粒子としての特徴だけを用了点に、既成の概念にとらわれない自由闊達な創意が見られ、大いに感服した。ゼオライトの吸着特性を利用したものでは、塩化ビニル樹脂の安定剤、鮮度保存剤、脱臭剤および徐放剤としての用途が紹介された。ゼオライトがますます多方面で利用されるようになって行くのを知り、実に頼もしい思いをした。

### (4) 昭和63年度理事会

講演会の後、改選された理事15名の出席のもとに、富永会長を議長として開かれ、各理事の担当を別掲のように決めた。

## (5) 懇親会

午後5時より、約60名の参加のもとに懇親会が開かれた。小泉前会長、富永会長の挨拶の後、藤堂前理事の音頭で乾杯した後、参加者間でなごやかな交歓が持たれ、盛会の裡に散会した。

## 昭和63年度役員

会 長	富永 博夫 (東大工)
副会長	飯島 東 (東大理)(企画) 中沢 忠久 (水沢化学工業)* (企画)
理 事	乾 智行 (京大工)(企画) 今村 伸三 (東レ)* (財務) 遠藤 忠 (東北大工) 岡村富士夫 (無機材質研)* 小野 嘉夫 (東工大工)* (庶務) 小野田 武 (三菱化成工業)* 菊地 英一 (早大理工)(編集) 堺 篤二 (帝人油化)* (編集) 佐藤 徹雄 (新東北化学工業)(企画) 佐藤 治仁 (出光興産)(庶務) 高谷 晴生 (化技研) 鳥居 一雄 (東北工試)* (企画) 西村 陽一 (触媒化成工業)* (企画) 村上 雄一 (名大工)* 山根 厳美 (ライオン) 吉谷川 亮 (東ソー)(財務)
監 事	高石 哲男 (豊橋技科大) 古田 文夫 (ユニオン昭和)*

☆ただし \*印の方は任期1年、他の方は任期2年。

## 昭和62年度事業報告

- 講演会、研究会、シンポジウム等
  - 総会講演会 1月26日(東京)
  - ゼオライトフォーラム  
主催 5月28日(名古屋)
  - 第3回日本イオン交換研究会  
協賛 10月1~2日(京都)
  - 第31回粘土科学討論会  
共催 10月4~7日(松山)
  - Prof. H.W. Kouwenhoven (Delft 工大) 講演会  
主催 10月28日(東京)
  - 第3回ゼオライト研究発表会  
主催 11月25~26日(東京)

## 7) 第11回参照触媒討論会

共催 11月25日(東京)

- ニューズレターの発行 4回
- 国内外の学協会との交流
  - 国際ゼオライト協会(IZA)との交流  
9月14~17日, Belgiumで開催された International Symposium in "Innovation in Zeolite Materials Science" の期間中に開かれた Council meeting に富永博夫氏(東大工)および薄井耕一氏(水沢化学工業, 中沢忠久氏代理)が出席した。

## 昭和62年度決算

1. 収入 (単位: 円)	
1) 法人会員会費	6,999,800
2) 個人会員会費	428,000
3) 預金利息	31,844
4) 雑収入	260,821
5) 前年度繰越金	1,152,872
合 計	8,873,337
2. 支出 (単位: 円)	
1) ニューズレター編集発行費	1,752,600
2) 総会開催費	177,860
3) 講演会研究会等経費	460,000
4) 事務局経費	210,170
5) 交通通信費	340,595
6) 会議費	190,668
7) 将来構想委員会経費	300,800
8) 国際ゼオライト会議補助金	450,000
9) 国際交流基金	1,500,000
合 計	5,382,693
繰越金	3,490,644

## 昭和63年度事業計画

## 昭和63年度予算

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等
  - 1) 総会講演会 1月20日(東京)
  - 2) ゼオライトフォーラム  
主催 6月予定(仙台)
  - 3) 第4回ゼオライト研究発表会  
主催 11月予定(東京)
2. ニュースレターの発行 4回
3. 国内外の学協会との交流
  - 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
  - 2) 国内関連学協会との交流

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費(64社)	6,400,000
2) 個人会員会費 (227名うち学生19名)	435,000
3) 前年度繰越金	3,490,644
合 計	10,325,644
2. 支 出	(円)
1) ニュースレター編集発行費	2,500,000
2) 総会開催費	500,000
3) 講演会研究会等経費	1,200,000
4) 事務局経費	700,000
5) 交通通信費	700,000
6) 理事会経費	400,000
7) 編集委員会経費	400,000
8) 企画委員会経費	400,000
9) 国際交流基金	2,500,000
10) 予備費	1,025,644
合 計	10,325,644

## 国際交流基金

1. 収 入	(円)
国際ゼオライト会議剰余金	3,934,529
ゼオライト研究会より(昭和62年度)	1,500,000
ゼオライト研究会より(昭和63年度)	2,500,000

---

## 会則変更についてのお知らせ

会則がかわりました。主な点は次のとおりです。

1. 大学・公的機関以外の法人に属する方も個人会員になることができるようになりました。(個人会員申込書は事務局にあります。ご請求ください。)
2. 次年度(昭和64年)から、個人会費が3,000円になります。
3. 本会に企画委員会、編集委員会をおくことを定めるとともに、その委員会規定を定めました。
4. 企画委員会は、講演会、研究発表会の企画にあたるほか、国際シンポジウムの開催についても積極的に取り組むことになりました。

## ゼオライト研究会会則

(1984年1月11日制定, 1988年1月20日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト研究会(英文名: Japan Association of Zeolite, 略称JAZ)という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト(ゼオライト類似の結晶性鉱物, モレキュラーシーブ等を含む)に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を計るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会, 講演会, 国際シンポジウム, 見学会等の開催
- (2) ニュースレターの発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長, 副会長2名, 理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員は、任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告, 決算, 事業計画, 予算, 会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員を選任を行なう。

(役員を選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営(企画, 庶務, 財務, 編集など)を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長, 副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認められた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、

その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。
3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。
3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 2,000円

(学生) 年額 1,000円

2. 法人会員 年額1口100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒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

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

## 《レポート》

## 第3回ゼオライト研究発表会報告

(東大・理) 渡部芳夫

ゼオライト研究会主催による第3回ゼオライト研究発表会は、昨年11月25、26両日に東京(上智大)において開催された。昨年1月に東京での開催が決定して以来、瀬川幸一(上智大・理工)、辰巳敬(東大・工)、難波征太郎(東工大・理)および筆者が中心となり準備を進めた。今回は、夏休み明け直前に昨年・一昨年の講演者を中心に研究発表をお勧めする手紙をお送りし、また共・協催いただいた多くの関係学・協会誌上でのお知らせを行なったところ、第1回研究発表会に迫る多数の講演申し込みをいただいた。会場は、第1回と同様、上智大学図書館の8階及び9階の会議室を使用し、特別講演を除いてパラレルセッションで行なわれた。また、「第11回参照触媒討論会」が初日午前中、片会場を使用して併催された。

特別講演は、初日に井川一成氏(東ソー)による「ゼオライトの合成とキャラクタリゼーション」、2日目に八嶋建明氏(東工大・理)による「ゼオライトに担持した遷移金属カチオンの触媒作用」の計2件が行なわれた。研究発表講演は総計54件あり、その内訳は、地質学・鉱物学に関するもの4件、構造に関するもの9件、合成に関するもの9件、イオン交換・修飾に関するもの8件、吸着に関するもの3件、触媒に関するもの18件、及び応用に関するもの3件であった。大学・公的研究機関からの応募は49件、法人等からの応募は5件であった。参加者は約200名に達し、2日目最後の講演まで活発な討論が数多く見受けられた。なお、今回より新たに設けられた「若手研究者に対する旅費援助制度」に対し4名の応募があり、応募者全員に旅費援助が行なわれた。

研究発表会初日の講演終了後には、懇親会が行なわれた。70名を越える参加者のあった懇親会は、飯島東副会長の挨拶、高石哲男豊橋技科大教授の音頭

による乾杯に始まり、和やかな雰囲気終始した。以上のように、今回の研究発表会は多数の講演と参加者のもとに成功裡に終了した。本年度の「第4回ゼオライト研究発表会」も今回に増す活況がみられるものと期待される。

最後に、講演進行に御努力いただいた座長の皆様、共・協催いただいた各関係学・協会、会場を使用させていただいた上智大学、そして会場の設営と運営に協力いただいた上智大学・東京工業大学の学生諸氏に感謝致します。



A会場での特別講演



上智会館での懇親会

## 《レポート》

## Innovation in Zeolite Materials Science 国際会議

(東工大・理) 八 嶋 建 明

上記会議が、昨年9月13~17日にベルギーで行なわれた。会場は、イギリス行きフェリーが転覆し、多数の死者を出したことで、新聞紙上を賑わしたこのある港町 Oostend から、バスで40分程の Nieuwpoort という小さな町のまたはずれにあるリゾート施設内に設けられていた。ここでは、サッカーのグラウンドやテニスコートまである芝生の広い敷地内に、小川が流れ、小魚や家鴨が遊んでいるといった雰囲気、そこで30ユニット程の棟割り長屋が中庭を囲んで建っているブロックが数ヶ所点在している。さらに中央には、受付、売店、プール、レストラン、集会場のブロックがある。到着した時がいにく雨で、ぐしょぐしょの芝生の中をトランクを抱えて歩いたので、第一印象は良くなかったが、翌日晴れた空の下で見ると、なかなか素晴らしい環境の場所であった。部屋はいずれも家族での長期滞在用になっており、私は1人用であったが、1階がテレビや長椅子のあるリビングルームと、台所、バスとトイレで、2階に寝室が2つというもので、1人では寂しい位であった。同行した小野先生(東工大・工)は、申し込みが少し遅れたために、2人用に割当てられたが、そこは3階までであるといった具合であった。会議は集会場で行なったが、細長い部屋のためか、テレビ受像器を4台設置してあり、ここに講演者の顔やスライドの図表を写すようになっていた。カメラマンが適宜ズームアップなどしてくれるので、遠くがよく見えなくなった割には相変わらず内気な私などは、もっぱらテレビの前に座っていた。また、近くのレストランを会場にして、ポスター発表が2日間行なわれた。参加者は約200名で、その内日本人は、武上先生(京大名誉教授)御夫妻以下12名であった。発表件数は全部で65件、そのうち口頭発表は30件で日本からは乾先生(京大・工)の1件、ポスター発表は35件で、日本からは小野先生と私の2件であった。ただし、ソ連、中国および東欧からの出席者が少なく、キャンセルがいくつかあった。これらの報文は、本年初めに Elsevier 社より *Studies in Surface Science and Catalysis* シリーズの1冊として刊行されることになっている。

会期の前半は、ゼオライトおよび類縁化合物の合成、キャラクター化が中心で、後半は触媒作用が中心となっていた。内容はそれぞれ興味深いものであったが、私のものを含めて Innovation と銘打った割には、漸新さにやや欠けているように思えた。しかし、3日目に酸素18員環の細孔入口を持つ AIPO が合成できたというセンセーショナルな飛入りの発表があった。これは、リンとアルミニウムの原子比1対1で構成されている(いわゆる AIPO)スパゲッティ状の結晶で、Virginia Polytechnic Institute and State University の M. E. Davis, C. Saldarriaga および C. Montes と Dow Chemical Co. の J. Garces によって合成され、VPI-5 と名付けられたものである。細孔の入口径はアルゴンを用いた吸着法で  $10.2 \text{ \AA}$  と測定されており、トリイソプロピルベンゼン(分子径  $8.5 \sim 9.5 \text{ \AA}$ ) およびパーフルオロトリブチルアミン(分子径  $10 \text{ \AA}$ ) を細孔内に吸着できる。このような大きさの細孔入口は、これまでのゼオライトおよび類縁化合物中で最大のものである。また、VPI-5 で観測された XRD パターンとそのシミュレーションパターンがよく一致することから、細孔構造は J. V. Smith と W. J. Dytrych によって予言された大孔径ゼオライトの内、下記に示す構造であると考えられている。VPI-5 合成の

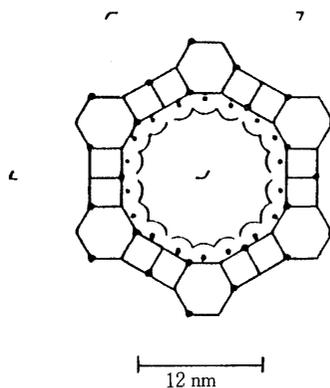


図 VPI-5 の細孔構造(推定)

(J. V. Smith, W. J. Dytrych, *Nature*, **309**, 607-608 (1984) より)

成功は、大きな細孔を有するゼオライトが実際に合成可能であることを示したのみか、現在やや停滞気味の新型ゼオライトの合成分野にも明かるい展望を与えたものといえる。その他、触媒作用の分野では、Ti-シリケートを触媒に用いて、過酸化水素でフェノールを液相酸化し、選択的にカテコールおよびハイドロキノンを合成する工業プロセスが1986年以来順調に稼動しているとの報告があった。基礎研究

はすでに第7回国際ゼオライト会議（1986年東京）で報告されているが、メタロシリケートの固体酸以外の触媒作用として興味があり、ゼオライトの触媒としての新しい応用分野が開かれる可能性がある。

これらの新しい芽が今後どのように発展するか、1989年の第8回国際ゼオライト会議が楽しみである。

## 文献紹介

### ユガワライトにおける光学的多様性の説明

An explanation of optical variation in yugawaralite.

Akizuki, M., *Mineralogical Magazine*, **51**, 615 (1987)

日本産の天然ユガワライトにみられる growth sector は、化学組成の違いよりも Si/Al ordering によってよく説明される。すなわち、Ca イオンの後に Si 四面体が形成される時は、Si イオンは Ca イオンの存在のために Al イオンに置換される。もし、ユガワライトの growth step の側面が (010) 面に直交していないと、Ca イオンに対する 2 つの Si サイトの等価性が失われ、結晶の対称性は低下するであろう。試料中の  $v\{021\}$  セクターは光学的には三斜晶系で、 $v\{110\}$  セクターは三斜晶系と単斜晶系の両者からなるが、単斜晶系のセクターは微細なキック面上に形成されたものかも知れない。

(渡部)

### 沸石物性を持つダブルシートシリケイトであるモントレジアナイト、 $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の対称性と結晶構造

Symmetry and crystal structure of montregianite,  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a double-sheet silicate with zeolite properties.

Ghose, S., P. K. Sen Gupta, and C. F. Campana, *American Mineralogist*, **72**, 365 (1987)

モントレジアナイトの結晶系は、産出記載では斜方晶系とされたが、実際は単斜晶系 ( $a=9.512(2)$ ,  $b=23.956(4)$ ,  $c=9.617(2)\text{Å}$ ) で、空間群は  $P2_1/n$ ,  $Z=2$  である。結晶構造は、① 4 員環と 8 員環を持ったアポフィライトタイプの単一シートシリケイトと、② 1 個の  $\text{YO}_6$  と、3 個の  $\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O}_2)$  8 面体からなるシートが、 $[010]$  面方向に繰り返すものである。平板状の 8 員環が形成する大きなチャンネル中には、K と 6 つの  $\text{H}_2\text{O}$  が位置する。加熱物性等はメソライトやスコレサイト等の繊維状ゼオライトに似る。

(渡部)

### テキサスのジャクソン層群中のリグナイトと互層する変質凝灰岩におけるカオリン、オパール CT および斜プチロル沸石

Kaolinite, opal-CT, and clinoptilolite in altered tuffs interbedded with lignite in the Jackson Group, Texas.

Senkayi, A. L., D. W. Ming, J. B. Dixon, and L. R. Hossner, *Clays and clay minerals*, **35**, 281 (1987).

南テキサスの上部始新統ジャクソン層群上部では、火山岩起源の粘土鉱物がカオリン化されている。斜プチロル沸石は上位層準では火山ガラスを交代しており、リグナイト中では植物根や空隙中にオパール CT と共に最大  $300\mu\text{m}$  の巨大な自形結晶として生じる。この斜プチロル沸石にはゾーニングやオパール CT の包有物等が観察される。カオリン、斜プチロル沸石、オパール CT が共存することより、このカオリン化の後に埋没にしたがう珪化作用が伴われたと考えられる。

(渡部)

### ブラジル、パラナ盆地南東部の溶岩中に見られる沸石分布

Distribution of zeolites in lavas of southeastern Paran Basin, State of Rio Grande de Sul, Brasil. K. J. Murata, M. L. L. Formoso, and A. Roisenberg, *Jour. Geology*, **95**, 455 (1987)

ブラジル東部パラナ盆地に露出するジュラ～白亜系大陸玄武岩溶岩中に、heulandite, scolecite, stilbite, laumontite, mesolite, mordenite, analcime, chabazite, thomsonite が産し、広域的に 3 つの沸石帯を形成している。すなわち、下位より laumontite 帯、scolecite 帯、quartz+silicic zeolite 帯である。本地域は、パラナ火山活動期には spreading center に位置していたと考えられ、これらの沸石帯は広域的な高熱流量と熱水供給によってほぼ噴出直後から形成され始めたと考えられる。

(渡部)

### アルミニウムを含まないフェリエライトの一段合成、特性および結晶構造

One-step synthesis, properties and crystal structure of aluminium-free ferrierite.

H. Gies and R. P. Gunawardane, *Zeolites*, **7**, 442 (1987).

エチレンジアミンとホウ酸をテンプレート剤とし

て用い、160–180℃で水熱合成法により、アルミニウムを含まないフェリエライトが合成できた。結晶構造は単結晶を用いるXRD法により確めた。単位胞の化学組成は、 $36\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) \cdot 2.5(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で、エチレンジアミンとホウ酸はLewis酸-塩基のペアを作って、10員酸素環を持つ孔路中に位置している。800℃に昇温すると、全てのエチレンジアミンとホウ素の一部が除去される。結晶構造は1000℃まで安定である。(八嶋)

#### $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系におけるZSM-5ゼオライトの合成

Synthesis of ZSM-5 Zeolites in the  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

E. Costa, M. A. Uguina, A de Lucas and J. Blanes, *J. Catal.*, **107**, 317 (1987).

エタノールをテンプレートとして用いたZSM-5の合成を行なった。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 一定下におけるゲル中の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ および $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{SiO}_2$ 比, 温度, 攪拌速度, 種結晶の影響を調べ, 半経験的なゼオライト結晶成長速度式を提出した。(難波)

#### 大孔径高シリカゼオライトの触媒作用: H-ベータゼオライトおよびHYゼオライトによるn-ヘプタンのクラッキング

Catalytic activity of large-pore high Si/Al zeolites: Cracking of heptane on H-beta and dealuminated HY zeolites.

A. Corma, V. Fornés, J. B. Montón, A. V. Orchillés, *J. Catal.*, **107**, 288 (1987)

n-ヘプタンのクラッキング(450℃, 常圧)をモデル反応として, H-ベータゼオライト(Si/Al=7.5)およびHYゼオライト(Si/Al=10)の触媒活性, 選択性, 失活, 熱処理および水熱処理に対する安定性, 固体酸性について研究した。H-ベータゼオライトはHYよりも高活性であり, 失活も小さかった。H-ベータゼオライトでは, 側鎖を二つもつ分子に対する立体障害がみられる。したがって, H-ベータの細孔径はHYより小さいと判断される。また, H-ベータはHYにくらべて, 水素移行反応の活性は低く, 水熱処理に対する安定性が低かった。(小野)

#### 市販ゼオライトのアルカリ金属交換型によるトルエンのメタノールによるアルキル化

Alkylation of toluene with methanol on commercial X zeolites in different alkali cation forms.

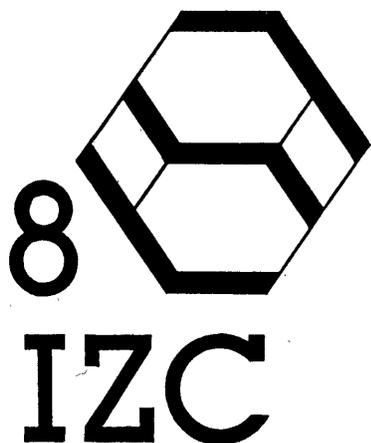
J. Engelhardt, J. Sznyi, J. Valyon, *J. Catal.*, **107**, 296 (1987)

トルエンのメタノールによるアルキル化を常圧, 698K, トルエン/メタノール=5 mol/molの条件下で固定床流通系反応装置で研究した。触媒は市販の成型X-ゼオライトのNa型をアルカリ金属カチオンでイオン交換することにより調製した。側鎖アルキル化への選択性は, イオン交換をアルカリ金属塩を用いるかわりに水酸化物を用いて行なうことにより向上した。過剰の水酸化物を含有するKまたはCs交換ゼオライトがエチルベンゼンへの高選択性を示した。側鎖アルキル化のターンオーバー数は, 強吸着するピリジンまたは酢酸の量が小さいほど大きかった。(小野)

お知らせ

## 8th International Zeolite Conference

Amsterdam, The Netherlands  
July 10-14, 1989



### FIRST CIRCULAR

#### INVITATION

The Organizing Committee extends a cordial invitation to participate in the 8th International Zeolite Conference which will be held at the International Congress Centre RAI, Amsterdam, The Netherlands, from Monday to Friday, July 10-14, 1989.

The conference will be organized under the auspices of the International Zeolite Association and the Royal Netherlands Chemical Society and will be supported by the Royal Flemish Society of Engineers, the Royal Netherlands Academy of Sciences and the Society of the Netherlands Chemical Industries.

#### SCIENTIFIC PROGRAMME

The scientific programme will cover the various fields of zeolite research and technology in both natural and synthetic materials, and will consist of:

1. **PLENARY LECTURES** on subjects of general interest by speakers invited by the Organizing Committee.
2. **CONFERENCE PAPERS** covering the following fields
  - geology and mineralogy
  - synthesis
  - structure and characterization
  - ion-exchange and modification
  - adsorption and diffusion
  - catalysis
  - applications and technology

These conference papers will be selected by an International Scientific Committee headed by: R.A. van Santen and P.A. Jacobs. Contributions of a sufficiently general nature which can attract a broad audience, will be selected for oral presentations while the very technical papers will be presented in one or more poster sessions. All accepted conference papers will be fully printed in the Proceedings of the Conference.

3. **RECENT RESEARCH REPORTS** to give participants the opportunity to present their latest results. The report will be selected by the Organizing Committee on the basis of an extended abstract that will be published separately in an abstract book. For these presentations a special poster session will be organized.
4. **SPECIALIST DISCUSSION MEETINGS** on several topics such as:
  - applicability of natural zeolites
  - models in zeolite synthesis
  - molecular graphics in zeolite science
  - diffusion in zeolites
 These meetings will be chaired by moderators to be invited by the Organizing Committee.

#### PRE-CONFERENCE SCHOOL ON ZEOLITES (OPTIONAL)

For newcomers in the field of zeolites or those who like to refresh their knowledge, a three-day tutorial meeting will be arranged in a Dutch countryside environment (low-budget accommodations) in the week before the conference. Principles, reconsidered interpretations and recent views of zeolite science and technology will be educated.

#### POST-CONFERENCE FIELD TRIP (OPTIONAL)

A three-day field trip will be planned to visit natural zeolite deposits in Western Europe. This fieldtrip will be organized in cooperation with F.A. Mumpton Chairman of the International Committee on Natural Zeolites.

**ORGANIZING COMMITTEE**

<i>chairman</i>	
L. Moscou	AKZO Chemie, Amsterdam
<i>co-chairman</i>	
J.H.C. van Hooff	University of Technology, Eindhoven
<i>secretary</i>	
M.F.M. Post	Shell Research, Amsterdam
<i>treasurer</i>	
W.T. Koetsier	Unilever Research, Vlaardingen
<i>scientific committee</i>	
P.A. Jacobs	Catholic University, Leuven
<i>scientific committee</i>	
R.A. van Santen	Shell Research, Amsterdam
<i>tutorial</i>	
H. van Bekkum	University of Technology, Delft
<i>field-trip</i>	
J.C. Jansen	University of Technology, Delft
<i>organization</i>	
M.E. Labouchère	QLT/Congrex, Amsterdam

**CONFERENCE SECRETARIAT**

c/o **QLT Convention Services**  
Keizersgracht 792  
1017 EC Amsterdam  
Telephone: +(31-20) 261372  
Telex: 14527

**GENERAL INFORMATION****VENUE**

The 8th International Zeolite Conference will take place at the International Congress Centre RAI, Europaplein 12, 1087 GZ Amsterdam. This modern congress centre, the largest of its kind in the country, is professionally equipped, serviced and staffed to meet all the needs of successful international meetings.

**LANGUAGE**

The official language of the Conference will be English.

**FURTHER INFORMATION**

The second circular will include the call for papers and recent research reports, information on the scientific and social programme, travel, accommodation and registration. If you do not use the reply slip yourself, please, hand this circular to an interested colleague. For all information please contact the conference secretariat.

**KEY DATES (provisional)**

February	1988	Second Circular/Call for papers
July	1988	Deadline submission of extended abstracts for papers
November	1988	Deadline submission of full papers
February	1989	Deadline submission of extended abstracts for recent research reports
April	1989	Final Circular and Programme
July	1989	Conference

**OFFICIAL CARRIER**

KLM has been appointed official carrier for the conference.

**ANNOUNCEMENT**

International Symposium organized by the  
Academy of Sciences of the G D R and the  
Karl-Marx-Universität Leipzig

**ZEOCAT 90****CATALYSIS AND ADSORPTION BY ZEOLITES**

LEIPZIG

German Democratic Republic

August 20-23, 1990

The international symposium ZEOCAT 90, CATALYSIS AND ADSORPTION BY ZEOLITES, is the direct continuation of the series of European zeolite meetings held 1982 in Bremen, 1984 in Prague, 1985 in Siofok, 1987 in Nieuwpoort and 1988 in Würzburg.

ZEOCAT 90 will cover new aspects of

- synthesis
- experimental characterization
- theoretical description and
- application as catalysis and adsorbents

of zeolites and zeolite-like materials such as aluminophosphates, pillared clays, layer silicates etc.

Organizers:

Prof. Dr. Gerhard Uhlmann  
Zentralinstitut für physikalische Chemie der  
Akademie der Wissenschaften der DDR  
Rudower Chaussee 5  
Berlin 1198, DDR

Prof. Dr. Harry Pfeifer  
Sektion Physik der  
Karl-Marx-Universität Leipzig  
Linnéstr. 5  
Leipzig 7010, DDR

- |  |   |
|--|---|
| 62-212221: 無機物及び有機アミン類を含有するゼオライト脂肪酸金属塩複合体 (日本肥糧) | ブロン リサーチ CO)                                    |
| 62-216913: ゼオライトの脱アルミニウム法 (モービル オイル CORP)        | 62-235208: 微細ゼオライトの製造方法 (ライオン)                  |
| 62-216914: ゼオライトおよびその製造方法 (シェ                    | 62-241818: アンモニウム交換フォージャサイト型ゼオライトの焼成方法 (東洋曹達工業) |
|  | 62-246848: 吸放湿性建築材量 (鹿島建設)                      |

---

「ゼオライト」編集委員

小野 嘉夫 (東工大)	竹林 忠夫 (東ソー)
鳥居 一雄 (東北工試)	八嶋 建明 (東工大理)
緒方 政光 (触媒化成)	渡部 芳夫 (東大理)
井上 武久 (東レ)	

ゼオライト Vol.5 No.1 昭和63年2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内  
(電話 (03) 726-1111 内線 2123)

印刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内  
(電話 (03) 918-7348)

## 最近の特許から

- 62-138313: 高純度ホスフィンの製造方法 (日本化学工業)
- 62-138319: フォージャサイト型ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-138320: 合成フォージャサイト成形体の製造法 (東洋曹達工業)
- 62-138321: 水素型ゼオライトの製造方法 (水沢化学工業)
- 62-138424: 浴用剤 (花王)
- 62-141047: 塩化ビニルプラスチック組成物 (アイシン化工)
- 62-145022: 食中毒症用薬剤 (ソフト・シリカ)
- 62-167216: 水性ゼオライト懸濁液 (ライオン)
- 62-167281: 粒状有機質肥料及びその製造法 (瑞穂糧穀)
- 62-167356: ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物 (松下電工)
- 62-167723: すぐれた清浄・磨き特性を持つ歯磨 (コルゲート・パーモリブ)
- 62-168525: 吸着法による一酸化炭素ガスの分離精製法 (新日製鐵・新日鐵化学)
- 62-169835: 臭いを吸着するポリエチレン系樹脂の架橋発泡体の製造方法 (第一化学)
- 62-169900: 改善された溶解性を有する粒状洗剤組成物 (ザ・プロクター・エンド・ギャンブル)
- 62-171916: 結晶性鉄シリケートおよびその製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 62-148304: 圧力変動吸着法による高濃度酸素ガス製造方法 (日本酸素)
- 62-153114: 多孔質結晶性物質及びその製造方法 (モービル オイル)
- 62-153115: フェリエライトの製造方法および脱ロウ触媒 (キャリア)としてのその使用 (シェル INTERN リサーチ マーチャッピー NV)
- 62-153116: 水性ゼオライトスラリー (昭和鋼機)
- 62-153388: メタン濃縮方法 (東邦瓦斯・日本酸素)
- 62-153390: メタンの濃縮分離方法 (東邦瓦斯・日本酸素)
- 62-158800: 燐酸塩を減らした顆粒洗剤及びその製法 (ヘンケル KG アウフ アクチエン)
- 62-162614: 合成ゼオライト物質及びその製造法 (エニリチエルチェ SPA エニーヘム シンテ
- ージ SPA スナム プロゲッチ SPA)
- 62-162615: 改良ゼオライトL (エクソン CHEM パテント INC)
- 62-162616: 結晶性メタロシリケート (千代田化工建設)
- 62-162617: 合成ゼオライト物質及びその製法 (エニリチエルチェ SPA エニーヘム シンテージ SPA スナム プロゲッチ SPA)
- 62-167214: 高純度有機スメクタイト粘土の製法 (水沢化学工業)
- 62-167215: 多孔質構造を有する粘土誘導体の製造法 (富士化学工業)
- 62-167216: 水性ゼオライト懸濁液 (ライオン)
- 62-169734: 1, 3-ブタジエンの分離方法 (ユーオーピー INC)
- 62-171915: 多孔質構造を有する粘土誘導体の製造法 (富士化学工業)
- 62-171916: 結晶性鉄シリケートおよびその製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 62-175433: ジクロロベンゼン異性体の分離方法 (保土谷化学工業)
- 62-176912: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (村上雄一・日揮)
- 62-182111: 二層構造の微結晶フィロケイ酸塩の製法 (水沢化学工業)
- 62-187107: 多孔質構造を有する粘土誘導体の製造法 (富士化学工業)
- 62-191418: ゼオライトおよびその製法 (シェブロン リサーチ CO)
- 62-191419: アモルファスアルミノシリケートの製造方法 (花王)
- 62-202814: ゼオライトおよびその製法 (シェブロン リサーチ CO)
- 62-202877: 無機層状多孔体の製法 (松下電工)
- 62-207713: 鉄含有アルミノシリケートの製造方法 (重質油対策技術研究組合)
- 62-212211: COの選択的吸着剤及びその製造方法 (日本鋼管)
- 62-212219: 熱的に安定なリン含有Y型フォージャサイトの製造法 (触媒化学工業)
- 62-212220: ゼオライト成型体の製造方法 (東洋曹達工業)

## ゼオライト研究会法人会員名簿

(昭和63年1月現在)

旭化成工業(株)	東洋エンジニアリング(株)
旭硝子(株)	東レ(株)
安達新産業(株)	(株)常磐電機
出光興産(株)	日揮(株)
イハラケミカル(株)研究所	日東粉化商事(株)
宇部興産(株)研究開発本部宇部研究所	日本化学工業(株)
大阪ガス(株)総合研究所	日本化学産業(株)
花王(株)	日本ケッチェン(株)
川崎製鉄(株)技術研究本部化学研究センター	日本鋼管(株)中央研究所
栗田工業(株)	日本鉱業(株)総合研究所
興亜石油(株)	日本酸素(株)
(株)神戸製鋼所 化学研究所	日本シーアールアイ(株)
コスモ石油(株)中央研究所	日本石油(株)中央技術研究所
(株)シナネン・ニューセラミック	日本石油化学(株)
昭和シェル石油(株)	日本肥糧(株)
触媒化成工業(株)	日本モービルカタリスト(株)
新大協和石油化学(株)四日市工場	バイエルジャパン(株)
新東北化学工業(株)	富士石油(株)
新日本製鐵(株)機械・プラント事業部	富士デヴィソン化学(株)
ジーライト(株)	保土谷化学工業(株)
住友化学工業(株)	丸善石油化学(株)
住友金属鉱山(株)中央研究所	水沢化学工業(株)
住友商事(株)	三井鉱山(株)
ゼネラル石油化学工業(株)	三井石油化学工業(株)
武田薬品工業(株)化学品事業部化成成品研究所	三井造船(株)
中央カオリン(株)	三井東圧化学(株)
千代田化工建設(株)総合研究所	三菱化成工業(株)総合研究所
帝人油化(株)	三菱石油(株)
デグサジャパン(株)	三菱油化(株)
(株)東芝	ヤマホ工業(株)
東ソー(株)	ユニオン昭和(株)
東北電力(株)総合研究所	ライオン(株)