

# ゼオライト

Vol. 5 No. 2  
1988

---

## 目 次

---

- 解説 モルデナイト細孔中の一次元  
カルコゲン鎖……………遠藤裕久・八尾 誠… 1
- 解説 特許からみたゼオライト触媒  
技術の始まり……………井上武久… 6
- 解説 高オクタン価FCCガソリン製造  
におけるゼオライトの役割り  
……………高野 泉・井田孝徳…15
- 解説 合成ゼオライトの新分野に  
おける応用……………中澤忠久…21
- トピックス VPI-5, 18員環を有する  
分子篩……………八嶋建明…26

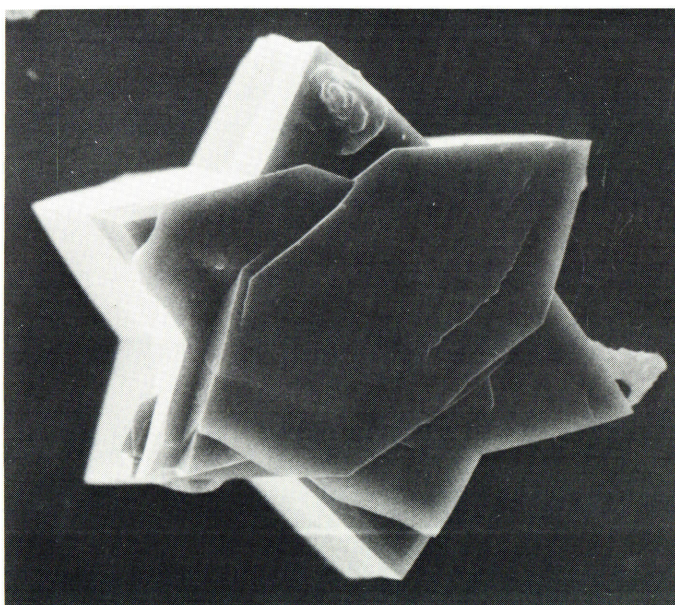
---

お知らせ(27) 春の学会から(29)  
最近の特許から(32) 文献紹介(35)

---

ゼオライト研究会





モルデナイトの intergrown 結晶

(提供 : Delft 大学 H. van Bekkum)

## 《解 説》

## モルデナイト細孔中の一次元カルコゲン鎖

京都大学理学部物理学第一教室

遠藤 裕久, 八尾 誠

## 1. はじめに

セレン (Se) は、2 配位の鎖状構造を基本として三方晶系の結晶を構成する (図 1 参照)。鎖は三回螺旋を形成し、隣接原子間距離 (共有結合長) は  $2.37 \text{ \AA}$ 、結合角は  $103.1^\circ$  である。Se 原子の最外殻電子配置は  $4s^2 4p^4$  で、 $4s$  電子軌道のエネルギーは  $4p$  電子軌道に比べ低く、結合には殆ど関与しない。鎖内の共有結合 ( $\sigma$  結合軌道) には  $4p$  電子のうち 2 個が係っており、残りの 2 個は価電子帯の最上部を占める lone pair (LP) 電子軌道を形成している。一方、伝導帯は共有結合の反結合 ( $\sigma^*$ ) 軌道により形成されている。Se 原子の LP 軌道は隣接鎖の最近接原子の  $\sigma^*$  軌道と向い合っているため、両軌道間に混成が起こり、隣接鎖間には比較的強い結合が生じている。三方晶系セレン (t-Se) 結晶の安定性は、この比較的強い鎖間結合に係っていると思われる。

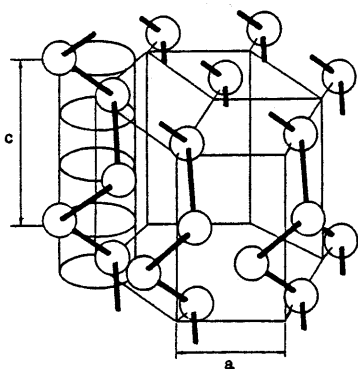


図 1 三方晶セレンの結晶構造

a 軸は  $4.37 \text{ \AA}$ , c 軸は  $4.95 \text{ \AA}$  である。  
太線は鎖内の共有結合を表わす。

『鎖間の相互作用を取り除いて、Se 鎖を孤立化させた場合、Se 原子の配列や半導体特性がどのように変化するのか?』これが我々の研究の出発点である<sup>1~4)</sup>。一本の Se 鎖を包む円柱の直径は約  $6 \text{ \AA}$  であり、モルデナイト結晶の c 軸方向に延びる一

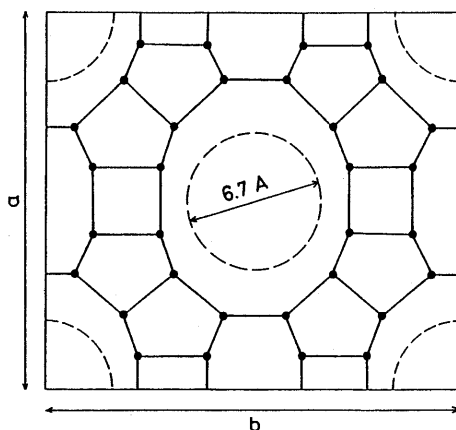


図 2 c 軸方向から見たモルデナイトの骨組

黒丸は珪素又はアルミニウム原子を表わす。  
内壁の酸素原子の大きさも考慮すると、細孔の有効径は約  $6.7 \text{ \AA}$  である。

次元細孔の有効径  $6.7 \text{ \AA}$  にほぼ近い。図 2 に、モルデナイト結晶における  $\text{SiO}_4$  四面体・ $\text{AlO}_4$  四面体の連結の様子を見るために、c 軸方向からの骨組の模式図を示した。a 軸は  $18.13 \text{ \AA}$ , b 軸は  $20.49 \text{ \AA}$  である。

本稿では、モルデナイトが提供する空間を利用して作製した一次元孤立カルコゲン鎖の構造及び電子状態について、最近の広範囲 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) 測定、光音響分光 (PAS) 測定の結果を報告する。

2. 孤立カルコゲン鎖の構造解析<sup>5)</sup>

Toso 製の人工合成 Na 型モルデナイト ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{ SiO}_2$ ) 粉末を高真空中で  $300^\circ\text{C}$  の温度で約 6 時間加熱脱水した後、 $350^\circ\text{C}$  で約 6 時間 Se の蒸気と接触させることにより、モルデナイト細孔中に Se を吸蔵した。この方法により、主細孔中に Se が閉じ込められることは、東北大学グループ<sup>6)</sup>の電

子顕微鏡観察によっても確かめられている。

結晶を構成する原子の配列を調べる最も一般的な手段はX線回折法であるが、この方法では粉末モルデナイトの細孔中に閉じ込めたSeの構造解析には不適當である。これは、X線回折パターンには、複雑な単位胞を有するモルデナイトからの夥しい回折線が現われるため、Seからの寄与が覆い隠されてしまうからである。Se原子に注目し、その周囲を調べるEXAFS法は、我々の目的に適っている。SeのK吸収端(12.658 keV)より高いエネルギーのX線を入射すると、Se原子から光電子が飛び出し、波動として周囲に広がるが、その一部が周辺の原子により後方散乱されて中心原子に戻ってくるため、干渉が起こる。吸収端近傍のX線吸収曲線に振動構造(即ちEXAFS)が現われるのは、この干渉効果による<sup>7)</sup>。

図3(a)に、Na型モルデナイト(M(Na)と略す)にSeを吸蔵した試料(Se-M(Na)と略す)についての80KにおけるEXAFS振動 $\chi(k)$ の測定結果を示す。ここで $k$ は光電子の波数である。実空間における原子配列を調べるために、 $k\chi(k)$ をフーリ

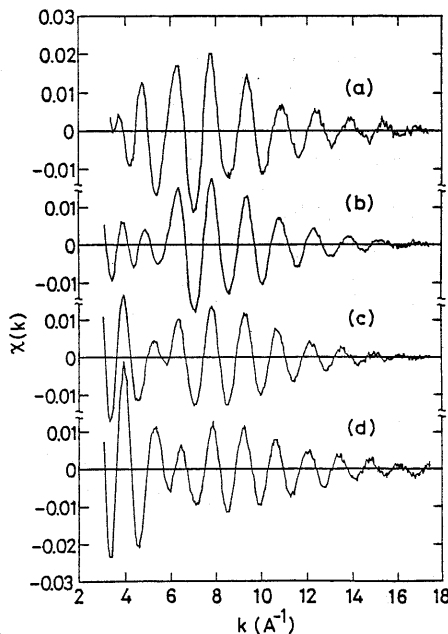


図3 SeのK吸収端近傍の80KにおけるEXAFS振動 $\chi(k)$

- (a) Se-M(Na)
- (b)  $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -M(Na)
- (c)  $\text{Se}_{0.68}\text{Te}_{0.32}$ -M(Na)
- (d)  $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ -M(Na)

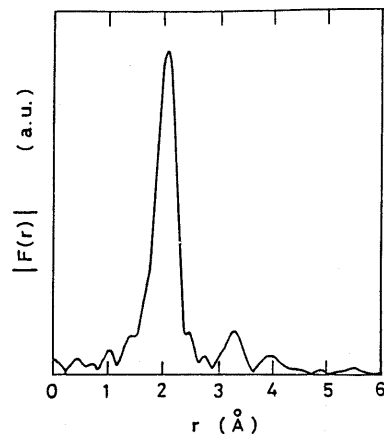


図4 Se-M(Na)の動径分布関数 $|F(r)|$

エ変換して動径分布関数 $|F(r)|$ を求めた(図4参照)。2.0Å付近に顕著な第一ピーク、3.3Å付近に第二ピークが観測される。Seから放出される波の位相は、中心原子や周辺原子からの影響により、変化を受ける。この位相シフトの効果を取り入れて、 $|F(r)|$ の各ピークをカーブフィット法により解析することにより、Se-M(Na)の第一、第二近接原子間距離が、各々、2.33Å、3.61Åであることが判明した。これらの値はいずれも、t-Seにおける対応する原子間距離に比べ、明らかに短い。この結果は、鎖間相互作用を取り除くことにより、鎖内の共有結合が強くなることを意味している。

テルル(Te)は、Seと同族元素で、Seと同様に三方晶系の結晶構造を有する。鎖内の最近接原子間距離 $r_1$ と鎖間の最近接原子間距離 $R_1$ の比 $R_1/r_1$ は、Seでは1.45、Teでは1.21であり、Teの方が鎖間相互作用が強いことを示している。また、SeとTeの混合系は全濃度領域において三方晶系の固溶体を形成し、その格子定数は濃度と共にほぼ直線的に変化することが知られている。我々は、モルデナイト細孔中にSe-Te混合系を閉じ込めることにより、種々の濃度をもつ一次元合金の作製の試みを行った。図3(b),(c),(d)には、各々、 $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ 、 $\text{Se}_{0.68}\text{Te}_{0.32}$ 、 $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ をM(Na)に閉じ込めた試料の、80KにおけるSeのK吸収端のEXAFSスペクトルを示してある。Te濃度の増加と共に、8Å<sup>-1</sup>付近の振動が減少し、 $k$ の小さい領域での振動が増大する。図5にSeやTeからの後方散乱振幅 $B(k)$ の $k$ 依存性を示す<sup>8)</sup>。 $\chi(k)$ の結果を、後方散乱振幅と合わせ考えると、着目するSe原子の隣

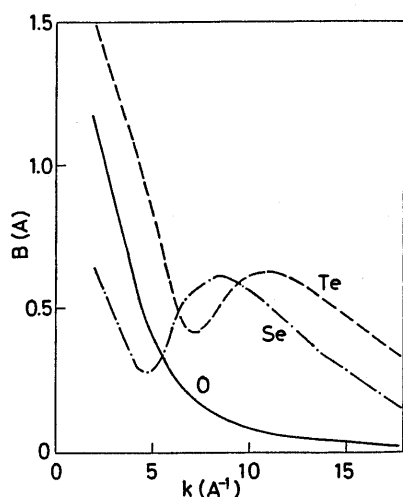


図5 Teo と Lee の理論計算に基く、酸素、セレン、テルルからの後方散乱振幅

が、Te 濃度の増加に伴ない、Se から Te へ次第に変化していることが定性的にわかる。モルデナイト細孔内で Te と Se が二配位の混合鎖を形成することを仮定して、各々の動径分布関数  $|F(r)|$  の第一ピークをカーブフィット法により解析した結果、Se 原子の隣に Te 原子が存在する確率がほぼ Te 濃度に比例していることがわかった。すなわち、Te と Se が鎖内でランダムに分布していると考えられる。また、図6には、この解析により求められた Se-Se 結合長及び Se-Te 結合長の濃度依存性を、モルデナイト中の Se-Te 混合系 ( $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x - \text{M}(\text{Na})$ ) と三方晶系混合系 ( $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ) について示した。いずれの場合も、Se-Te 結合長は Se-Se 結合長よりも  $0.2\text{\AA}$  程度長い。また、 $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x - \text{M}(\text{Na})$  の Se-Se 及び Se-Te 結合長は  $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$  に比べて著しく収縮している。これは前述のように、鎖間相互作用を取り除いたことによる共有結合の強化のあらわれと考えられる。興味深いことには、孤立カルコゲン混合鎖において、Te 濃度の増加と共に、Se-Se 結合長が伸長しているのに対し、Se-Te 結合長は殆ど変化しない。この原因として、Te の LP 電子軌道がある程度広がっているため、鎖内の隣接する Se の  $\sigma^*$  軌道と混成し、Se-Se 結合が弱まることが考えられる。図7にこの様子を模式的に示した。Te-Se 結合長は、Te と Se をつなぐ結合軌道が Te の LP 軌道と直交しているため、殆ど影響を受けないと考えられる。

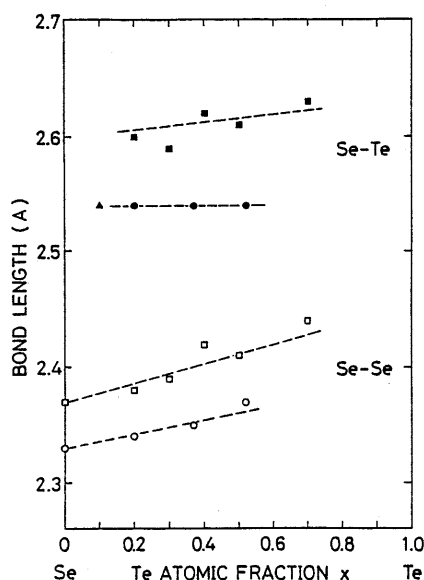


図6 Se-Se 結合長(○:  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x - \text{M}(\text{Na})$ , □:  $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ) 及び Se-Te 結合長(●:  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x - \text{M}(\text{Na})$ , ■:  $t\text{-Se}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) の濃度依存性

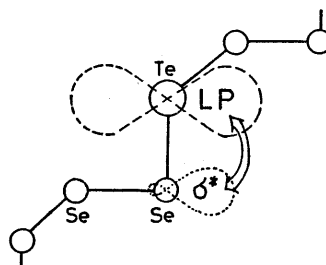


図7 カルコゲン混合鎖における Te の LP 軌道と Se の  $\sigma^*$  軌道の混成

### 3. 孤立カルコゲン鎖の電子状態

前節では、隣接するカルコゲン原子の LP 軌道と  $\sigma^*$  軌道の混成が、カルコゲンの鎖状構造に影響を与えることを指摘した。ここでは、モルデナイト細孔中の一次元カルコゲン鎖の電子状態について、最近の光学的性質の測定結果を踏まえて検討を加える。

図8は、Na 型モルデナイト中の Se-Te 混合鎖 ( $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x - \text{M}(\text{Na})$ ) について、光音響分光法 (PAS) を用いて得られた、室温における光吸収スペクトルである。PAS は、通常の透過法では測定しにくい粉末試料についても吸収スペクトルを得ることができ、また、高感度であるため低吸収領域までの測定が可能である。試料に光を照射すると、

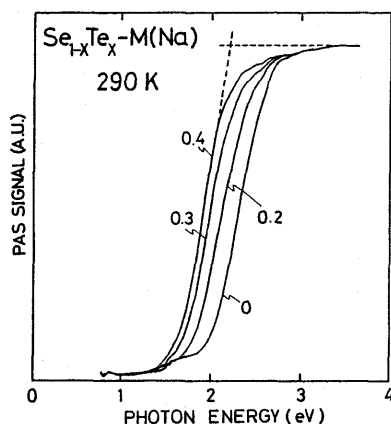


図8 290 Kにおける  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{-M(Na)}$  の光音響分光スペクトル

図中の数字はTe濃度  $x$  を表わす。  
点線の交点から吸収端  $E_g$  を見積る。

試料によって吸収された光エネルギーの一部が熱に変換され、これにより試料周辺の気体が熱膨張する。照射光として断続光を用いれば、周辺の気体が膨張・収縮をくりかえすことにより、音波が発生する。この音波の強度変化から光吸収スペクトルを導出するのがPASの原理である<sup>9)</sup>。Se-M(Na)では、光吸収は2 eV付近から急激に、ほぼ直線的に増大する。2.7 eVより高エネルギー領域では、試料による吸収が大きいためPAS信号は飽和する。Teを添加していくと、スペクトルは低エネルギー側へほぼ平行移動する。PASスペクトルから吸収係数の絶対値を導出することは困難であるが、PAS信号の飽和値に対応する吸収係数は、カルコゲン結晶のデータなどを援用して、 $10^8 \text{ cm}^{-1}$ より大きいと見積られる。ここでは、図8に点線で例示したように、PASスペクトルの直線部分を高エネルギー側へ外挿し、飽和値に達するエネルギーを吸収端  $E_g$  と考える。 $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{-M(Na)}$  の  $E_g$  の濃度依存性を図9に示す。比較のため、 $\text{t-Se}_{1-x}\text{Te}_x$  についても同様の方法で  $E_g$  を求めてプロットした。Se-M(Na)の  $E_g$  が、 $\text{t-Se}$  に比べて1 eV近くも大きいことがわかる。これは、Se鎖を孤立化し、隣接鎖間の相互作用を取り去ると、共有結合が強化されることを示している。Teを添加していくと、孤立カルコゲン鎖の  $E_g$  は減少する。 $E_g$  の減少は、Teの比較的広がったLP軌道とSeの  $\sigma^*$  軌道間の混成に起因すると考えられる(図7参照)。これは、EXAFS実験から得られたSe-Se結合長がTeの添加により増

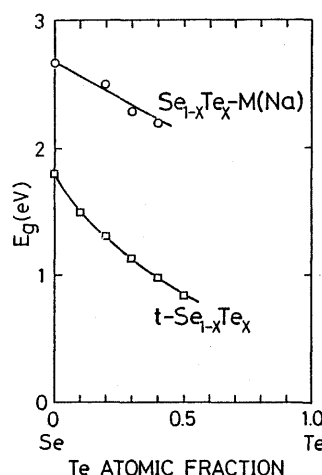


図9 290 Kにおける  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{-M(Na)}$  と  $\text{t-Se}_{1-x}\text{Te}_x$  の  $E_g$  の濃度依存性

加するという図6の結果と符合する。結晶で、 $E_g$  の濃度変化がより大きいのは、隣接鎖間の相互作用の寄与が付け加わったためである。

#### 4. カルコゲン鎖に及ぼす交換性カチオンの効果

モルデナイト内壁に存在する交換性カチオンが細孔中に導入されたカルコゲン鎖にどのような影響を及ぼすか、について検討を加える。図10はRb型モルデナイト(M(Rb))にSeを吸蔵した試料(Se-M(Rb))について、RbのK吸収端近傍のEXAFS振動  $\chi(k)$  を示す。この  $\chi(k)$  は、酸素からの後方散乱振幅(図5参照)が大きい  $k$  の小さい領域でのみ振動が大きく、Seからの後方散乱振幅が大きい  $8 \text{ \AA}^{-1}$  近傍では殆ど振動が見られない。すなわち、細孔中のSe鎖は内壁のRb<sup>+</sup>イオンと殆ど空間的な相関をもたないことが結論される。

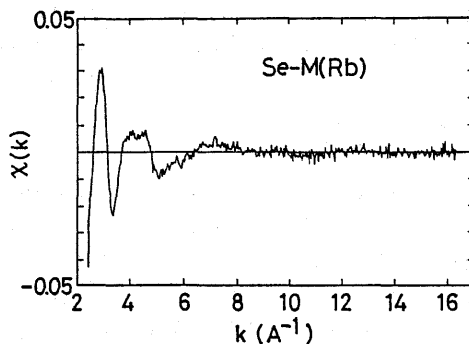


図10 Se-M(Rb)についてのRbのK吸収端近傍でのEXAFS振動  $\chi(k)$

ところが、内壁の交換性カチオンを  $\text{Co}^{2+}$  などの遷移金属イオンに交換すると、Se を包接したモルデナイトはオレンジ色から黒色へと変化する。これは、遷移金属の d 電子軌道が Se の p 電子軌道との間に混成を起こすことによる<sup>2)</sup>。

EXAFS 測定は、内壁の Co イオン周辺の原子配列、細孔中の Se の原子配列等の情報を引き出すための有力な手段である。図 11 に、Co の K 吸収端近傍の EXAFS 振動が、Se を吸蔵することによりどのように変化するかを示した。吸蔵前の Co 型モル

デナイト ( $\text{M}(\text{Co})$ ) では、酸素からの後方散乱が強く Co-O 相関が強いことを示している。ところが Se を吸蔵する ( $\text{Se-M}(\text{Co})$ ) と、 $8\text{\AA}^{-1}$  近傍に明白な振動が出現し、Co-Se 間の相関が現れる。動径分布関数  $|F(r)|$  をカーブフィット法により解析すると、Co-O 間距離は  $2.2\text{\AA}$ 、Co-Se 間距離は  $2.4\text{\AA}$  であった。更に、Se-M( $\text{Co}$ ) を水素気流中で還元した試料 ( $\text{Se-M}(\text{Co}) \text{ red.}$ ) では、Co-O 相関は殆どなくなり、Co-Se 相関がより顕著になる。水素還元により、内壁の  $\text{Co}^{2+}$  イオンは  $\text{H}^+$  イオンと交換し、細孔中に Se と Co の合金が形成されと考えられる。この時、Se の K 吸収端近傍の EXAFS 振動も大きく変化する。

本研究は、乾 雅祝、片山芳則、丸山健二、星野英興、田村剛三郎各氏の協力によって行なわれたものである。

## 文 献

- 1) K. Tamura, S. Hosokawa, H. Endo, S. Yamasaki and H. Oyanagi, *J. Phys. Soc. Japan*, **55**, 528 (1986).
- 2) 遠藤裕久, セラミックス, **22**, 125 (1987).
- 3) 遠藤裕久, 八尾 誠, 表面, **25**, 394 (1987).
- 4) H. Endo, M. Inui, M. Yao, K. Tamura, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama, *Z. Phys. Chemie, Neue Folge*, **156**, 507 (1988).
- 5) M. Inui, M. Yao and H. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 553 (1988).
- 6) O. Terasaki, K. Yamazaki, J. M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J. V. Sanders and J. C. Barry, *Nature*, **330**, 58 (1987).
- 7) B. K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (1986) Springer.
- 8) B. K. Teo and P. A. Lee, *Am. Chem. Soc.*, **101**, 2815 (1979).
- 9) 沢田嗣郎, 光音響分光法とその応用 — PAS (1982) 学会出版センター.

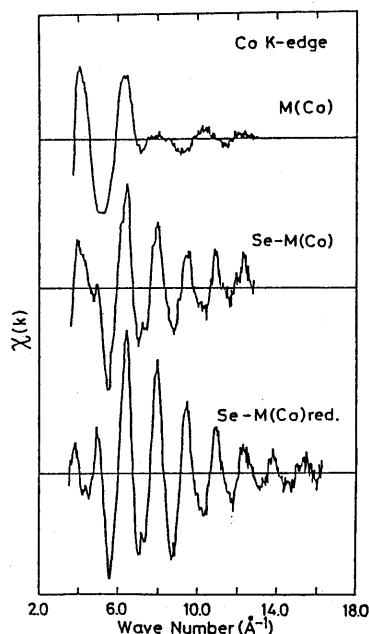


図 11  $\text{M}(\text{Co})$  と  $\text{Se-M}(\text{Co})$  及びこれを水素還元した試料 ( $\text{Se-M}(\text{Co}) \text{ red.}$ ) についての Co の K 吸収端近傍での EXAFS 振動  $\chi(k)$

## 《解 説》

## 特許からみたゼオライト触媒技術の始まり

東レ(株)合成化学研究室 井 上 武 久

## 1. はじめに

「ゼオライトは古くてしかも新しい物質である。」これは20年前発刊された“ゼオライトとその利用”(技報堂)序文の冒頭の文章である。ゼオライト技術がその後大きく進歩した今日においても、この事がそのままあてはめられる所にゼオライトの面白さがあるといえる。

1756年、Cronstedt<sup>1)</sup>のStilbiteに関する報告をゼオライト研究の始まりとすると、ゼオライト研究の歴史は既に200年を越えていることになる。その後のゼオライトに関する研究、利用技術の進歩は以下の様に大きく3つの時代に分けて考えられる。

## 第1世代 天然ゼオライト主体の研究

- (1) 19世紀 各種天然ゼオライトの発見とそれらのイオン交換能に関する研究。
- (2) 20世紀前半 天然ゼオライトの人工合成、及びゼオライトの分子篩い作用の研究。

## 第2世代 ゼオライトの工業的実用化

- (1) 1950年代 A, X, Yなどゼオライト合成技術の進歩と、n-パラフィン分離など吸着分離技術への応用。
- (2) 1960年代 ゼオライトの触媒への応用と工業化。

## 第3世代 ゼオライトの高度利用

1970年以降 新規、高シリカ型ゼオライトの合成とそれらの利用技術の進歩。

“ゼオライトとその利用”が発刊された1967年は丁度第2世代の最盛期に当たっていたことが分る。この様な本が出版される背景には技術的な成熟がある訳であり、そうしてみるとこの類の本としては国内で3冊目となる“ゼオライトの科学と応用”(講談社)が発刊された1987年は丁度、第3世代の最盛期に当ることになる。引続き、ゼオライト技術が第4世代へと発展するのか、発展するとした時の内容はどの様なものか、意見の分れる所である。国内の企業においてもゼオライトの研究を他の、例えばセラミックスの分野へシフトさせる所と、引続きゼオ

ライトに力を入れてる所と、分極化が激しくなっている様に見受けられる。筆者は分離、精製工程を省略しうような超高選択的反応が、次に来る技術の一つであり、その兆しはみえていていると考えているのだが。

ゼオライト利用技術の変遷については、これまでもういくつかの総説<sup>2~4)</sup>の中で述べられている。しかし、これら従来の解説は報告類を中心にまとめられており、報告発表の少ない企業については十分な情報が得られていない。企業においては一般に報告より特許を優先させるのが常であるから、企業の活動状況を知るのには特許情報の方が適していると思われる。また特許には出願日、または優先権主張日が記載されているので、その発明が何時頃完成したかという事も分り、技術の流れを把握し易いと考えられる。この様な考えから、パラフィンの分解、異性化、および芳香族の不均化、異性化について特許情報からこれらの技術の始まりを調べてみた。

## 2. 脂肪族炭化水素の分解、異性化

触媒用途としてゼオライトが初めて報告されたのはRabo<sup>5)</sup>、Weisz<sup>6)</sup>等による1960年であることは良く知られている。Rabo等はCa交換したX, Y或いは脱カチオン(酸)型YにPt, Pdを担持させn-ペンタン、n-ヘキサンの異性化反応を行っている。Weisz等はn-デカン、キュメン、 $\alpha$ -ピネンのCaXによる分解反応、CaAによる1-ブタノールとイソブチルアルコールの形状選択的脱水反応、エチレンオキシドのNaA外表面での水和反応を行っている。翌1961年にはn-デカンを酸型モルデナイトで分解しうることが報告されている。その後、触媒用素材の中心的物質となった、A, X, Y, モルデナイトがこの2年間に公表されてしまった事は興味深い。

報告からみたゼオライト触媒技術の始まりは以上の様であるが、特許においては非常に早い時期にゼオライトという単語が使われていたのである。

USP 1,701,075 (出願日 1926-2-27, 公告日 1929



-2-5), USP 1,782,353 (出願日 1926-4-6, 公告日 1930-11-18) は発明の名称が, そのものずばりの “Zeolite” というものである。出願人は何れも The Selden Co. である。この特許で説明されているゼオライトとは Cu, Ni, V 等の酸化物と  $\text{SiO}_2$  と云った酸化物複合体を意味しており, 例えば Sodium-ammonium copper zeolite などと書かれていて, 内容からみて今日, 一般に通用している結晶性アルミノシリケートとしてのゼオライトとは異なるものである。なお, この特許には次の様な反応が実施例に記載されており, 非常に古くから種々な反応に固体触媒が検討されていた事が分る。反応の例を挙げると, アルコールからアルデヒド, ナフタレンからフタル酸, メタンからホルムアルデヒド等の酸化, アルコール, 芳香核の水素化, パラフィンの塩素化, スチーム・リホーミングなどである。

次に触媒素材としてゼオライトの記載があるのは USP 2,253,285 (出願日 1938-3-29, 公告日 1941-8-9) と USP 2,330,710 (出願日 1939-3-11, 公告日 1943-9-28) である。出願人は何れも Standard Oil Dev. Co. である。前者は “Cracking Oil by Leached Zeolites” という名称の特許で, 酸処理した Doucil を分解触媒に用いている。Doucil は Permutit などと共に, 当時軟水剤として使われていた合成ゼオライトの一種であるが, 三次元的構造を持ったゼオライトとは異なるものである。後願特許は “Regeneration of Catalysts” という名称の特許で分解触媒の燃焼再生法に関するものであるが, 分解触媒の例として clay, zeolite, synthetic gel が挙げられている。又, 同社の特公昭 26-6475, “粉末接触物質の存在に於て炭化水素油を変換する方法” (優先権主張日 1939-8-31, 公告日 1951-10-19) の本文中に, “本発明の目的は例へば還元せる原油重瓦斯油或は類似物の如き比較的重き原料を変換して低粘度及低沸騰範囲の生成物を生成するに当り生成せる骸炭を利用するにあり, 本発明の他の目的は例へば酸処理粘土, 沸石, 合成シリカ, アルミナ, ゲル及類似物の如き他の吸着剤を使用する最終触媒処理に先ち還元せる原油及重瓦斯油の予備処理に於て炭化水素の熱処理中に生成せらるる骸炭を使用するにあり, 以下略” との記載があり, 吸着剤として知られていたゼオライトが分解触媒に使えることを明らかにした点が注目される。なお, これらの特許においては Doucil 以外にゼオライトの具体例はなく, 技術的にはその後に出願された分解触媒

の様な高い活性は見出されていなかったものと思われる。従ってこれらの特許は第 1 世代の最後を飾り, 第 2 世代の幕開けを告げる技術という見方が出来る。

第 2 世代の始まり, 即ち現在の技術に通じる特許について, 分解用触媒を中心とする脂肪族炭化水素変換反応におけるゼオライト触媒の例を出願日 (または優先権主張日) 順に表 1 にまとめて示した。

触媒用ゼオライトとして今日でも工業的重要性の高い合成ゼオライトを用いた最初の特許は表 1, No. 1, 1' の ESSO Res. & Eng. Co. (エッソ) の特許である。後の特許は同一出願のものであったが, 審査官の拒絶査定により, 1 の分割出願になるものである。初めに認められたのは Mg, Ca, Zn で交換された 6~15 Å 径のゼオライトを炭化水素の変換反応に用いることであり, 分割された後の特許は V, Cr, Fe, Co, Ni, Ag, Pd, Pt, H 等を含有する 6~15 Å 孔径のゼオライトを炭化水素変換反応に用いる, という内容になっている。反応の具体例としては, 軽油の分解, トルエンのプロピル化, プロピレンの重合,  $\text{C}_{2-6}$  オレフィンの芳香族化, 軽接触サイクル油の水素化分解, エチルベンゼン, キュメンの脱アルキル, ナフサのリホーミング, トルエンの不均化, プロピレンオキサイドの芳香族への変換が例示されており, 反応の種類の多さに驚かされる。ゼオライトの具体例としてはホージャサイト (特に X), モルデナイトが示されている。この様に非常に巾広い内容を含んだ特許であるが, 前記スタンダード社特許の公知例があり, 出願から公告までかなり長い年数を要している。

なお, 同一出願人から類似の特許が続けて多数出願されている場合があるが, 後願特許については省略した。

ゼオライトが工業用触媒として完成されたのは, 1962 年モービル社の “Durabead-5”<sup>7,8)</sup> が最初である。Durabead-5 が開発されるまでのモービル社の特許出願状況を表 1 からみてみると興味ある事実が読みとれる。モービル社でゼオライトの分解活性を最初に見出したのは Weisz 等であり, 1960 年の J. Phy. Chem. に対応する特許として表 1, No. 2 の USP 3,140,322 が出願されている。この特許の出願日から, 彼らがかかる知見を得たのは 1958 年の夏以前であったことが分る。次に実用化触媒を製造する上で重要な技術である, ゼオライトをシリカ-アルミナで希釈し, 活性とコーキングのバランスをとることは表 1, No. 9 の USP 3,140,249 に開示さ

表1 脂肪族炭化水素の変換

No.	特許番号	出願日 (優先権主張日)	発明の名称	発明者 (出願人)	反応, ゼオライトの具体例	備考
1	特公昭 42-15383	1958-5-1 (1957-5-1)	改良された触媒による炭化水素 変換法	キムバーリン, マトックス グラドロウ (エッソ)	ガス油の分解 細孔径13ÅのMgアルミノシリ ケート(ホージャサイト)	1の分割特許
1'	特公昭 45-23828	同上	同上	同上	軽油の分解 常圧軽油の水添分解 ナフサのリホーミング	
2	USP 3,140,322	1958-8-14	Geometrically selective cataly- tic molecular sieves	J. Frllette, P.B. Weisz (ソコニイ, モービル)	n-パラフィンの選択的 分解 CaA ゼオライト	J. Phys. Chem., 64, 382 (1960)
3	特公昭 37-9677	1959-8-24 (1958-9-24)	金属を含んだゼオライト分子ふる いの製法	ブレック, ミルトン (U.C.C.)	吸着成分の選択的転化 ルデナイト	
4	USP 3,114,696	1958-10-3	Upgrading of naphthas to im- prove the octane number gaso- line	P.B. Weisz (ソコニイ, モービル)	ナフサ・リホーメート 中の n-パラフィンの分解 CaA ゼオライト	
5	USP 3,033,778	1958-11-7	Catalytic Conversion in the Presence of Carbon Dioxide Promoted Crystalline Metal Aluminosilicate	J. Frllette (ソコニイ, モービル)	n-ヘキサンの分解 (CO <sub>2</sub> 共存) NaX	J. Catal., 4, 504 (1965)
6	特公昭 38-125	1960-12-28 (1959-12-30)	脱陽イオン化ゼオライト性分子 ふるいおよびその製法	ラボ, ピカト, ボイル (U.C.C.)	n-ペンタンの分解 脱陽イオン化Y	
7	特公昭 38-9562	1960-12-24 (1959-12-30)	パラフィン系炭化水素を異性化 する方法	ラボ, ピカト, ボイル (U.C.C.)	パラフィンの異性化 脱陽イオン化Y	2nd Intern. Congr. Catal. Paris, 2055 (1960) 分割 特 公昭 39-23384
8	特公昭 38-9563	1960-12-24 (1959-12-30)	炭化水素の変換法	同上	同上 8族金属含有Y	分割 特公昭 39- 233883
9	特公昭 43-4510	1961-7-12 (1960-7-12)	接触的炭化水素転化	アラック, ロジンスキー (ソコニイ, モービル)	軽油の分解 ゼオライトとシリカ, シリカ- アルミナのマトリックス	USP 3,140,249
10	特公昭 44-14101	1960-12-2	炭化水素変換用触媒組成物なら びにその製造方法	グラドロウ, パーカー (エッソ)	ナフサのハイドロフォー ーミング Pt, Pd 含有H-フォージャ サイト	
11	特公昭 39-11475	1963-1-24 (1962-1-24)	接触分解法	アレイ Jr., マトックス (エッソ)	軽油の分解 Mg 交換Y (耐スチーム性)	
12	特公昭 40-11726	1963-8-12 (1962-8-14)	ハイドロクラッキング転換触媒	キムバーリン Jr. (エッソ)	軽油の水添分解 Pd 含有H-メルデナイト	
13	特公昭 42-13712	1963-10-23 (1962-10-23)	炭化水素分解用触媒組成分	キートン (ノートン)	軽油の分解 H-メルデナイトとシリカ- アルミナのマトリックス	
14	特公昭 40-11930	1963-10-23 (1962-10-24)	炭化水素を転化するための触媒 およびこのような触媒を製造す る方法	マイアール, ワイズ (ソコニイ, モービル)	パラフィンの芳香族化 Se, Te の含有X	
15	特公昭 45-20172	1963-12-5 (1962-12-6)	炭化水素のクラッキング法	ロジンスキー, プランク (モービル, オイル)	軽油の分解 希土類交換Xとシリカ-アル ミナのマトリックス	

れている。この特許の発明者である Plank, Rosinski はシリカ-アルミナ系分解触媒の開発でよく知られており、彼らの経験がゼオライト触媒の実用化に大きく寄与していたと思われる。そして、工業用触媒“Durabead-5”を公表したのが Eastwood 等であり、豊富な人材のもとに触媒開発が進められたことがうかがえる。その後 Houdry の HZ-1, W.R. Grace の XZ-15, 25 などのゼオライト系分解触媒が次々と開発されている。

次に、最初にゼオライト触媒を公表したもう一つの会社である UCC の活動状況をみってみる。ゼオライトの合成、吸着剤の開発で近代(第2世代)ゼオライト技術の創始者として位置づけられる同社は、最初の発表においてパラフィンの異性化結果を示すだけでなく、触媒活性の発現機構を静電場と脱カチオン型により説明しており、当時のリーディング・カンパニーとしての貫禄を示している。なお、国際会議の発表者と対応特許(特公昭 38-125, 同 39-23383, 同 39-23384)の発明者を比較してみると、前者には Rabo, Pickert, Stamires, Boyle と 4 名の名前が上っているが、特許には Stamires の名がない。Stamires は主に反応機構面を担当していたと思われる。また、ゼオライトの合成、吸着分離で有名な Breck, Milton は特公昭 37-9677 において金属含有ゼオライトが触媒用途に使えと示唆しているものの、触媒関係の特許は殆んどなく、当時の UCC では研究体制が大きく二つに分れていた

ものと思われる。

特公昭 39-23383 に示された Pt 担持 Ca-Y による n-ヘキサン異性化結果を表 2 に示した。

彼らはゼオライトの触媒活性は、1. 孔の大きさ、2. 結晶性、3. シリカ-アルミナ比、4. 構造中の陽イオンの型、に非常に関係するとしている。またエリオナイトの異性化能が低いのは細孔径が小さいためであることを認識しており、ここにも形状選択的反応の例が示されていたことになる。表 2 の無定形ゼオライトには Permutit が使われていたと考えられ<sup>5)</sup>、前にも示した様に第 1 世代～第 2 世代の初期において、ゼオライトの定義は今より幅広いものであったことが分る。その後、C<sub>8</sub>~<sub>10</sub>パラフィンの異性化触媒は Shell Int. Res. 社により改良が進められ、酸-アンモニウム処理したモルデナイトを使用する(特公昭 46-32241, 優先権主張日 1966-3-25) HYSOMAR プロセスが工業化されている<sup>9)</sup>。

### 3. アルキル芳香族の不均化

アルキル芳香族の不均化反応はゼオライトの出現により、初めて脱アルキル化を抑えて反応を平衡値近くまで進めることが可能となったものである。本反応におけるゼオライト系触媒の活性を従来のシリカ-アルミナと比較すると数 10 倍のオーダーである<sup>10)</sup>。この値は、パラフィンの分解反応でゼオライトがシリカ-アルミナに対し約 1 万倍の活性を示した<sup>11)</sup>ことに比べると見劣りはするが、選択性の改善

表 2 白金担持ゼオライトの異性化活性

ゼオライトの型	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のモル比	n-ヘキサンの異性化					
		陽イオン分散当量 %	Pt 金属 含有量 (重量%)	液体回収 %	イソC <sub>6</sub> の収率 モル%	液体生成物中 の 2,2-ジメチ ルブタン (モル%)	反応温度 ℃
無定形ゼオライト	5.3	100 Na	0.50	96.7	1.4	0.5	450
	5.3	40 Na 60 Ca	0.42	98	5.0	0.2	400
エリオナイト	6.6	100 (Na+K)	0.70	91.6	6.6	0.1	400
	6.6	21 (Na+K) 79 Ca	0.47	71.0	3.4	0.1	400
金属担持	2.4	100 Na	0.49	99.0	<1.0	0.0	450
X 型ゼオライト	2.4	13 Na 87 Ca	0.46	91.0	9.6	0.2	400
金属担持	4.7	100 Na	0.50	95.1	0.4	0.2	400
Y 型ゼオライト	4.7	20 Na 80 Ca	0.43	97.0	66.5	10.4	400

上記試験を行った反応条件は 空間速度 2.0 g 炭化水素原料 / 触媒 g / 時間  
 圧 31 気圧  
 水素 : 炭化水素モル比 5 : 1

表 3 アルキル芳香族の不均化

No.	特許番号	出願日 (優先権主張日)	発明の名称	発明者 (出人)	反応, ゼオライトの具体例	備考
1	特公昭 45-23828	1958-5-1	改良された触媒による炭化水素 変換法	キムバベリン, マトックス グラドロウ (エッソ)	トルエンの不均化 Zn-Cr, Cu-VO <sub>3</sub> , H-ホージ ャサイト	
2	特公昭 44-14101	1960-12-2	炭化水素変換用触媒組成物なら びにその製造方法	グラドロウ, パーカー (エッソ)	トルエンの不均化 Zn, Pt-Cr, Cr-Zn-ホージ ャサイト	
3	特公昭 44-26365	1962-10-4 (1961-10-4)	酸・活性化された触媒による炭 化水素の変換法	フリレット, ルビン (モービル, オイル)	トルエンの不均化 酸-活性化モルデナイト	USP3,506,731
4	特公昭 40-25327	1963-7-16 (1962-7-16)	炭化水素触媒の改良とその製法	ミエール, ウエイズ (ソコニイ, モービル)	トルエンの不均化 硫化アンモニウム処理モルデ ナイト	
5	特公昭 43-25967	1964-4-22 (1963-4-22)	触媒による炭化水素転化法	ミール (モービル, オイル)	トルエンの脱アルキル, 酸処理モルデナイト	対応 USP 存在せ ず
6	特公昭 45-21930	1964-8-13 (1963-8-15)	アルキル芳香族炭化水素類の異 性化又は不均化方法	ペネシ, ディヴォレッズ キー (シエル)	トルエンの不均化 H, Ni-H, Ag-H-モルデナイ ト	USP3,281,483 J. Catal. 8, 368 (1967)
7	USP 3,377,400	1963-10-3	Isomerization and Dispropor- tionation of Alkyl Aromatics	J. J. Wise (モービル, オイル)	トルエンの不均化 希土類交換 X (液相反応)	

表 4 ホージャサイトのトルエン不均化活性

生成物	wt %	C <sub>6</sub> 以下	ベンゼン	トルエン	キシレン	C <sub>9</sub> 以上	トルエン変換率	芳香族選択性
Zr-Cr-ホージャサイト	1.1	14.3	62.5	14.7	7.3	37.5	97.1	
Cu-VO <sub>3</sub> -ホージャサイト	2.9	9.9	68.3	3.7	1.4	31.7	90.9	

(482°C, 28 kg/cm<sup>2</sup> G, LHSV 2 hr<sup>-1</sup>)

表 5 合成モルデナイトのトルエン不均化活性

触媒	温度 (°C)	空間速度 (hr <sup>-1</sup> )	T 転化率	B 生成率	X 生成率	分解生成物
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	7.8	0.2 wt %	0.1 wt %	0.1 wt %	-
H-モルデナイト	400	7.8	25 "	10 "	12 "	1
"	400	20	16 "	7 "	7 "	1
AgH-モルデナイト	400	20	21 "	9 "	10 "	1
NiH-モルデナイト	400	20	33 "	12 "	14 "	5

という質的な面での向上は分解反応の場合よりはるかに優れていると云える。

アルキル芳香族の不均化反応におけるゼオライト触媒の最初の報告は1967年、

Benesi<sup>12)</sup>、松本ら<sup>13)</sup>によるものである。両報告に対応する特許はUSP 3,281,483 (出願日1963-8-15)、特公昭47-32561 (出願日1967-12-6)であり、同じ時期に発表されているが、企業と大学の研究というちがいもあり、実際の知見が得られた時期にはかなりの差があったことが分る。

アルキル芳香族の不均化に関する初期の特許出願状況を表3に示した。この分野においても出願が最も早かったのはエッソ(表3, No. 1, 特公昭45-23828)である。本特許にトルエンの不均化反応で合成ホージャサイト、モルデナイトが使えとの記載があるが、反応結果の良かったものは表4の様な成績であり、モルデナイトのデータは示されていない。

特公昭45-21930 (前記 Benesi による出願)に示されている、合成モルデナイトによるトルエン不均化反応の結果を表5に示した。シリカ-アルミナとの活性を比較することに重点が置かれたためか、平衡値近くまで反応を進めてはいない。Benesiの所属するシェルでは前述の如くモルデナイトをベースとするHYSOMARプロセスの開発を行っているが、ここでモルデナイトを取扱ったことが関係していると想像される。

モービル社はアルキル芳香族の不均化反応においても興味ある活動をしている。ゼオライトによるパラフィンの選択的転化を見出した前出のFriletteは、酸で活性化した天然モルデナイトがトルエンの不均化反応に有効であることも見出し、1961年特許出願を行っている(表3, No.3, USP 3,506,731)。なお、USP 3,506,731 (出願日1961-10-4, 公告日1970-4-14)(Mobil)とUSP 3,281,483 (出願日1963-8-15, 公告日1966-10-25)(Shell)は出願と公告の順序が入替っているが、これらはInterference(先発明争い)にかかったものと思われ、実際に実験が行われていた時期はさほど違わず、わずかにMobilが先だった様である。Friletteが実験に使用したモルデナイトは天然産だったためか、表6に示した様に活性の経時劣化が大きく、その後の開発をあきらめたものと思われる。

表6 天然モルデナイトの不均化活性

実験時間 (分)	24~27	62~68	73~77	91分後	120分後	170分後
転化率 (重量%)	47.3	46.4	38.6	33.0	30.0	24.3
温度 300°C      LHSV 0.5 hr <sup>-1</sup>						

彼らが使用した天然モルデナイトは米国Nova Scotia産と考えられるが<sup>14)</sup>、この試料は日本の凝灰岩系天然モルデナイトと異なり、品位、活性が劣るものである。この様な立地条件のちがいが、その後の展開に大きな影響を及ぼしたと思われる。

一方、豊富な研究者を抱えるモービル社には、芳香族のアルキル化等の液相反応の検討を行っていたVenuto, Wiseらのグループがあり<sup>15)</sup>、これらの知見をベースに液相反応系で希土類交換X型ゼオライトを用いてトルエン不均化反応を行っている(表3, No.7)。液相での反応は脱アルキル活性が抑制され、選択性が向上し、コークス前駆物の洗い出し作用による経時劣化の改善効果、更に気相反応に比べプロセスを簡略化できるなどのメリットがある。Wiseは引続き液相反応系での改良を進め、全く別のゼオライトであるZSM-4<sup>16)</sup>を触媒とするLTD (Low Temperature Disproportionation) プロセスを開発しているが、このプロセスは企業化されなかった模様である。

トルエン不均化プロセスが実際に工業化されたのはTatorayプロセスが最初である<sup>17)</sup>。触媒としてはモルデナイト系素材が用いられ、気相反応が採用されている。

なお、芳香族の不均化、トランスアルキル化反応において、ゼオライトは興味ある特性を示すことが知られている。ゼオライトのトランスアルキル化に対する高活性を利用し、トランスアルキル化後の異性化を抑制し、アルキル基移動時の配向性を残した生成物を得る特公昭50-7060 (出願日1968-11-20)の方法、ゼオライトの細孔特性を利用し、トルエンの不均化でパラキシレンを選択的に得る特公昭62-47854 (優先権主張日1976-3-31)の方法、同じく、ゼオライトの細孔特性を利用し、iso-プロピルベンゼン、sec-ブチルベンゼンとベンゼンのトランスアルキル化でn-アルキルベンゼンを得る特公昭62-29417 (出願日1983-2-2)の方法、などの展開をみせている。



表7 アルキル芳香族の異性化

No.	特許番号	出願日 (優先権主張日)	発明の名称	発明人 (出願人)	反応, ゼオライトの具体例	備考
1	特公昭 45-21930	1964-8-13 (1963-8-15)	アルキル芳香族炭化水素類の異 性化又は不均化	ベネシ, ディヴォレッズ キー (シエール)	o-Xの異性化 H, Ni-H, Ag-H 型モルデナ イト	USP3,281,482
2	USP 3,377,400	1963-10-3	Isomerization and Dispropor- tionation of Alkyl Aromatics	J. J. Wise (モービル, オイル)	o-Xの異性化 希土類交換X	
3	特公昭 49-39968	1969-8-26	キシレン類の異性化法	苑田, 佐藤 (東レ)	o-Xの異性化 Cu, Ag, Cr 型モルデナイト	

表8 ゼオライト触媒によるキシレン異性化

触媒	温度	空間速度	圧力	H <sub>2</sub> /oX	oX転化率 (m+p) X選択率	特許
AgH-モルデナイト	300℃	8 hr <sup>-1</sup>	70 気圧	26 モル/モル	40.2%	特公昭45-21930
希土類交換X	177℃	0.25 hr <sup>-1</sup>	29 気圧	-	39.4%	USP3,377,400

表9 モルデナイトの選択性改良

触媒	原料	反応条件		反応結果 wt%		特許
		温度℃	空間速度 hr <sup>-1</sup>	異性化率	X回収率	
Ag担持酸型 Mor.	oX	300	8	oX転化率 40.2	91	USP3,281,482
Cu担持部分 脱アルカリ Mor.	oX	380	1.8	"	70.2	特公昭49-39968
	mX	380	1.8	pX/X	98.8	
Cu部分交換 Mor.	mX	410	2.2	"	23.3	特公昭50-22537

Mor. モルデナイト

#### 4. アルキル芳香族の異性化

固体酸触媒の活性を知るモデル反応として、*n*-ヘキサンの分解、異性化、キュメンの脱アルキル、トルエンの不均化、ベンゼンのエチル化といったものが代表的な反応として古くから良く検討されている。このため、ゼオライトが固体酸触媒として有効であることが明らかとなった時には、これらの反応が並行的に検討されたと考えられる。トルエンの不均化反応を早くから手掛けたエッソ、モービルは、ゼオライトの不均化活性を強く意識し過ぎたため、不均化反応が好ましくない副反応として位置づけられるキシレンの異性化反応に、ゼオライトを適用するのが遅くなったのではないかと考えられる。

キシレンの異性化用触媒としてゼオライトが初めて出願されたのは1963年後半であり、不均化反応(表3, No.1)に比べ5年以上の遅れとなっている。アルキル芳香族の異性化に関するゼオライト触媒の特許出願状況を表7に示した。

アルキル芳香族の不均化反応において、ジアルキル置換体を用いれば当然異性化が起っていることも分ったはずであるが、副反応の不均化が強過ぎたため、異性化触媒には不適当と考えられた可能性もある。表7, No.1, 2の特許は表3, No.6, 7と同じであり、不均化の検討から異性化へと進んで来たことがうかがえる。これら初期のキシレン異性化反応結果を表8に示した。

表8の反応結果では選択性が悪く、工業化しうる成績とは云えないレベルである。例えば、AgH-モルデナイトの反応結果は(m+p)-Xの生成量36%、Xの損失量4%と云うことになる。生成したm-Xとp-Xの比率を平衡値に近い2:1と仮定すると、目的物質であるp-Xの生成量は12%であり、Xの損失はその1/3にも相当することになる。

UCCのLanewalaらはY型ゼオライトを用いキシレン<sup>18)</sup>、ジエチルベンゼン<sup>19)</sup>の異性化の検討を行い、ゼオライト触媒においてアルキル芳香族の異性化は分子間トランスアルキル化で進むと考察している。この様な反応機構であれば不均化を抑えた高選択性触媒を開発することは理論的には不可能な事となる。この様な事情から初期においてはゼオライトをベースとし、キシレン異性化触媒を開発しようとする試みは殆んどなされなかったものと思われる。

ゼオライトを用い、従来のシリカ-アルミナ系触媒以上の高選択率を達成したのは表7, No.3の特許が最初と思われる。特許からみたモルデナイトの

選択性改良効果を表9に示した。

これらの技術がベースとなって、キシレン異性化反応においてもゼオライト系触媒の開発が可能となり、1971年、Isoleneプロセスが工業化<sup>17)</sup>されている。現在ではPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でスタートしたOctafining触媒もシリカ-アルミナ成分をゼオライトに変えていると考えられ<sup>20)</sup>、モービル社もZSM-5を主成分とするキシレン異性化触媒を工業化している<sup>21)</sup>。

#### 5. まとめ

(1) 一般にゼオライトの利用技術は吸着分離用途が先行し、触媒用途への検討はかなり遅れて始まったと考えられているが、特許情報からは触媒としてもかなり古くから検討されていた事が分る。現在の技術に通じる第2世代触媒利用技術の始まりは1950年代末といえることができるが、1930年代の末に吸着剤として知られていたゼオライトが触媒用途に使用できることが開示されていた事が注目される。

(2) ゼオライトの触媒としての有効性を見出した企業としてUCC、モービルが良く知られているが、ゼオライト触媒としての検討はスタンダード・オイル、エッソが先行していた。そして、これら先行の特許が先願、公知例となったため、ゼオライトに関する独占の特許が存在せず、類似の改良、限定特許が多数並立する様な状況を呈することになったものと思われる。

(3) ここで取上げた反応分野においては、ゼオライト触媒の出願を最初に行った企業は何れも工業化に結びつけていない。現在の様に、種々のゼオライト改質技術が開発されていなかったため、初期のデータでその後の改良をあきらめたケースもあったと思われる。発明がなされた時のタイミングも、その後の実用化に影響を与えていると思われる。過去の特許マップから開発の進め方について参考になる情報を読みとることができるのではないかと考えられる。

#### 参考文献

- 1) A. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, **18**, 120 (1756)
- 2) 原 伸宜, 八嶋建明, 化学と工業, **21**(10), 1274 (1968)
- 3) 高橋 浩, 化学と工業, **21**(10), 1287(1968)
- 4) 増田立男, ゼオライト, **4**(2), 12(1987)
- 5) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J. E.

- Boyle, Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2055 (1960)
- 6) P. B. Weisz, V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960)
- 7) K. M. Elliott, S. C. Eastwood, *Oil Gas. J.*, **60**, June 4, 142 (1962)
- 8) S. C. Eastwood, R. D. Drew, F. D. Hartzell, *ibid.*, **60**, Oct. 29, 152 (1962)
- 9) H. W. Kouwenhoven, W. C. van Zijll Langhout, *Chem. Eng. Prog.*, **67** (4) 65 (1971)
- 10) 井上武久, 佐藤真佐樹, 石油誌, **24** (3), 160 (1981)
- 11) P. B. Weisz, J. N. Miale, *J. Catal.*, **4**, 527 (1965)
- 12) H. A. Benesi, *J. Catal.*, **8**, 368 (1967)
- 13) 松本泰重, 森田義郎, 石油誌, **10** (8), 572 (1967)
- 14) V. J. Frilette, M. K. Rubin, *J. Catal.*, **4**, 310 (1965)
- 15) P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, J. J. Wise, *J. Catal.*, **4**, 81 (1966)
- 16) USP3,578,723 (出願日 1968-4-18, 公告日 1971-5-11)
- 17) 佐藤真佐樹, 井上武久, 化学総説, **34**, 190 (1982)
- 18) M. A. Lanewala, A. P. Bolton, *J. Org. Chem.*, **34** (10) 3107 (1969)
- 19) *idem, ibid.*, **33** (4) 1513 (1968)
- 20) 特開昭 54-16390 (優先権主張日 1977-5-31)
- 21) 特公昭 53-41658 (優先権主張日 1973-9-13)

## 《解 説》

高オクタン価FCCガソリン製造における  
ゼオライトの役割

触媒化成工業(株)触媒研究部

高野 泉, 井田孝徳

## 1. はじめに

昨年来、日本では高オクタン価モーターガソリン（Research Octane Number 以下RON 98～100）が急速に普及し、昭和63年1月現在全ガソリン販売量の約20%を占めるにいたっている。モーターガソリンは主にライトナフサ、改質ガソリンおよびFCCガソリンが配合されたものであり、高オクタン価ガソリンが30%を超えた場合、製油体系に少なからぬ影響を与えられている。このようなガソリンの高品質化への対応としてリフォーマーではシビアリティーを高めた運転がされ、接触分解ではガソリンのカットポイントを下げることの他Mobil社の開発したZSM-5ゼオライトがオクタン価向上剤として使用されている。又プロセス面ではアルキレーションがS.62年度だけで4基新設され稼動しておりS.63年、S.64年に各1基が稼動の予定である。ここでは接触分解に使用されるゼオライトの特性とFCCガソリンのオクタン価の関連について概説し、次いで昨年後半から使用され始めたZSM-5ゼオライトの実績を紹介し、そのユニークな反応特性を報告する。

## 2. FCCガソリンのオクタン価向上に対する要因

FCCガソリンのオクタン価を高めることは、高

FCCガソリンの オクタン価	原料油・運転条件・ガソリンのカットポイント 触媒	Δ RON～6
		ベース触媒〔シリカアルミナ・REY・HY・USY〕 Δ RON～4
		オクタンプラスター〔ZSM-5〕 Δ RON～3

表1 モーターガソリン混合基材の種類と特性

基材の種類	プロセス : 原料油	リサーチ法オクタン価	主たる炭化水素成分
直留ガソリン	常圧蒸留 : 原油	60～70	飽和脂肪族
改質ガソリン	リフォーマー : ヘビーナフサ	95～100	芳香族
接触分解ガソリン	FCC : 減圧軽油	88～94	オレフィン

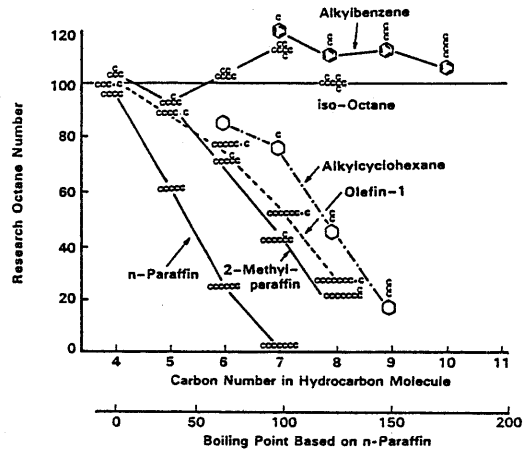


図1 Octane Number of Hydrocarbons

オクタン価モーターガソリンを製造する上で重要であるばかりでなく、付加価値の低いライトナフサのブレンド率を高められる、或いは改質ガソリンのオクタン価を下げることでリフォーマーの負荷を低減できるなどのメリットがある。表1にモーターガソリン混合基材の特性を示した。図1<sup>1)</sup>にガソリン留分炭化水素のオクタン価を示したが、FCCガソリンのオクタン価を向上させるためには芳香族と軽質のイソパラフィン、オレフィンへの選択性を高めることが必要でその要因を整理すると次のようである。

原料油、運転条件等の変更により約6RON高めることが可能であり、触媒ではREYゼオライトに比べUltra Stable Y (USY)ゼオライトでは3~4RON高くなる。又オクタンブースターとしてZSM-5ゼオライトをベース触媒に対し1~2wt% 混合使用することにより2~3RON高くなる。表2には触媒以外の要因を示した。この中で高オクタン価ガソリンへの対応として最近行なわれている主な方法は、反応温度の上昇とガソリンのカットポイントの変更である。後者では従来の204℃~221℃のカットポイントを150℃~180℃に下げて軽質高オクタン価ガソリンを得、高沸点留分を灯軽油の増産にあてる方法と、オクタン価の低い沸点範囲の留分を除く方法

がある。表3にはパイロットプラントで生成したガソリンを沸点範囲によって4グループに分けた時の各留分の比率、オクタン価および組成を示した。FCCガソリンでは軽質留分(No.1グループ)と高沸点留分(No.4グループ)のオクタン価は高く中間の留分は比較的オクタン価が低い。仮にNo.3グループを除いたとすると約2RON上昇することになる。

### 3. ゼオライトの特性とオクタン価

ベース触媒用ゼオライトとしては長くREYが使われていたが、日本では1981年から無鉛ガソリンへの対応からUSYが使われ始め、最近では高品質高オクタン価ガソリンへの対応と、残油分解の進展

表2 Octane Performance on FCC Operation Variables

Factors	Variable Range of RON	Remarks
1.Feed Oil	$\Delta 1 \text{ RON}/\nabla 0.2 \text{ UOP K}$ (K=12.8~11.4)	•Naphthene $\xrightarrow{\text{Cracking}}$ Olefin, Aromatics Dehydrogenation
2. Boiling Range of Gasoline Cut	$\Delta \text{RON}/\nabla \text{IBP, EP}$	•Increase of Light Paraffin and Relative Increase of Olefin.
3.Operation Variables		
1) Reaction Temp.	$\Delta 0.6 \sim 1 \text{ RON}/\Delta 10^\circ\text{C}$	•Small Ratio of Hydrogen Transfer to Cracking Rate $\longrightarrow$ Increase of Olefin.
2) Conversion Level	$\Delta 0.6 \sim 2 \text{ RON}/\Delta 10 \text{ vol\%}$ (Conv.=65~80vol%)	•Cracking of Heavy Fraction. Increase of Aromatic. Increase of Light Gasoline.
3) Contact Time	$\Delta \text{RON}/\nabla \text{Contact Time}$	•Control of Hydrogen Transfer. Increase of Olefin.
4) Oil Partial Pressure	$\nabla \text{About } 2 \text{ RON}/\Delta 5 \text{ psi}$	•Large Ratio of Hydrogen Transfer to Cracking Rate $\longrightarrow$ Decrease of Olefin.
5) Combined Feed Ratio	$\Delta \text{About } 1 \text{ RON}/\Delta 0.5 \text{ CFR}$	•Higher Conversion.
6) Process Steam	$\Delta \text{About } 1 \text{ RON}/\Delta \text{Quantity of Steam}$	•Small Partial Pressure of Oil $\longrightarrow$ Small Ratio of Hydrogen Transfer to Cracking Rate $\longrightarrow$ Increase of Olefin.
7) Carbon on Regen Cat. Level	$\Delta 0.5 \text{ RON}/\Delta 0.1 \text{ wt\% CRC}$	•Reducing Hydrogen Transfer Rate $\longrightarrow$ Increase of Olefin.

表3 FCCガソリンの沸点範囲とガソリンの性状

	分割前の ガソリン <sup>1)</sup>	4分割ガソリン				No.3 留分を除 いたガソリン
		No.1	No.2	No.3	No.4	
沸点範囲 (℃)	C <sub>5</sub> ~204	C <sub>5</sub> ~64	65~98	99~138	137~204	C <sub>5</sub> ~98 137~204
比率 (wt%)	100	31.6	25.1	19.3	23.9	80.7
オクタン価 (RON)	92.1	98.6	85.0	82.5	98.9	94.2
組成(S.O.A) <sup>2)</sup> (wt%)	S O A 36, 37, 27	S O A 53, 47, 0	S O A 29, 68, 3	S O A 49, 24, 27	S O A 11, 0, 89	S O A 33, 40, 27

1) 反応条件 Rx. Temp. 500℃  
Cat./Oil Ratio 8  
WHSV 15Hr<sup>-1</sup>  
Catalyst MRZ-206S, Deactivated 760℃-6Hr-100% Steam

2) S: Saturate, O: Olefin, A: Aromatic



に伴う耐水熱性、耐メタル性の必要性から<sup>2,3)</sup>、殆んどの触媒に USY が使用されており、この傾向は欧米でも同様である。

### 3.1 ゼオライトの格子定数・酸密度

Pine ら<sup>4)</sup>は接触分解反応特性がゼオライトの格子定数(以下UCD)に依存し、オクタン価に関してはU.C.Dの低い程高くなり、これを図2のようなモデルで説明している。U.C.Dの高い場合酸密度が高く活性点が隣接して存在するため分子間水素移行反応が起こりパラフィンに富んだガソリンを生成する。一方U.C.Dの低い場合水素移行反応が抑制され分解反応に対する選択性が高くなりオレフィンに富んだガソリンを生成する。この結果U.C.D、酸密度が低い程高オクタン価ガソリンが生成する。

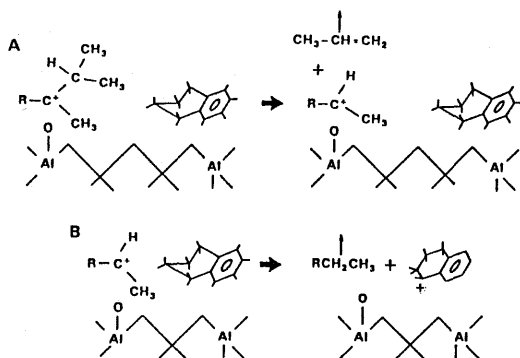


図2 Comparison of reaction products from isolated and congested acid sites.

- (A) Isolated acid sites allow for a more olefinic product.  
 (B) Congested acid sites lead to hydrogen transfer and a more paraffinic product.

### 3.2 ゼオライトの酸強度

U.C.Dの低い場合、酸密度が低だけでなく同時に酸強度も高くなり、オクタン価に対し酸強度を考慮する必要がある。現状では酸強度だけの効果としては明らかにされていないが僅かのナトリウムの存在によってオクタン価が大きく低下することが知られている<sup>4)</sup>。一般にナトリウムはより強い酸点を被毒すると考えられていることから、オクタン価に対しゼオライトの強酸点が重要な役割をしているものと考えられる。

### 3.3 希土類金属イオンの影響

図3には、NH<sub>4</sub>Yゼオライトを交換率が0~30%

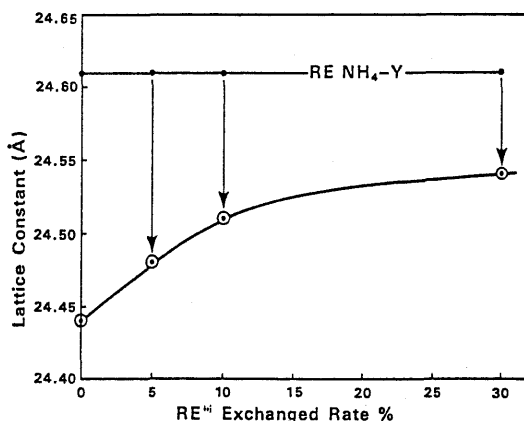


図3 Lattice Constant of Steamed RE-NY<sub>4</sub>-Y Zeolite.

の範囲で希土類金属イオン交換し、650℃で水熱処理した時のゼオライトのU.C.Dを示した。交換率ゼロがUSYに相当し、希土類金属イオンの交換率の上昇に伴いU.C.Dが高くなっている。これは希土類金属イオンがゼオライト格子からのアルミニウムの脱離を抑制<sup>5)</sup>していることを示すものである。従来REYとUSYのオクタン価の違いは酸強度分布の違いによって説明されていたが、U.C.Dの違いについても考慮されるべきである。

### 3.4 低U.C.D Y型ゼオライトでの問題点

以上のことから、FCCガソリンのオクタン価を向上させるためにはU.C.Dの低いゼオライトが効果的であると考えられるが、次のような問題点がある。FCCプロセスは触媒のInventoryが100TON~300TONで、反応(反応温度480℃~530℃)および再生(再生温度650℃~840℃、スチーム雰囲気)が繰り返され運転されている。再生時にはゼオライトのU.C.Dの低下とともに結晶破壊による失活が起きるため1日1TON~3TONの新触媒をメイクアップし、ある活性レベル(平衡状態)が維持されている。この状態での触媒(平衡触媒)のゼオライトのU.C.DはUSY触媒で24.25Å~24.33Å、REY触媒で24.30Å~24.35Åであり、USY触媒ではY型ゼオライトの格子中のアルミニウムが完全に脱離した時のU.C.Dに近い(Fichtner-Schmittlerの式 $N_{Al} = (a_0 - 24.233) / 0.00889$ )。従ってベース触媒よりU.C.Dの低いUSYを使用しても平衡状態でのゼオライトのU.C.Dは変わらずオクタン価を高めることは期待できない。逆に活性が低下し、触媒の使用量の増加あるいは高ゼオライト含有触媒を使用する必要がある。このた

め3.3項で述べた希土類金属イオンの効果を取り入れた触媒, 即ちオクタン価を低下させない範囲の僅かな希土類金属イオン交換したゼオライトを使用し活性を維持することも考えられている<sup>9)</sup>。

#### 4. オクタンブースターとしての ZSM-5

ZSM-5ゼオライトの特異な細孔構造による形状選択性については良く知られており<sup>7)</sup>, 実用化されている中では De-waxing プロセス<sup>8)</sup> に用いられている例が代表的である。FCC プロセスでは昨年後半, 日本でも初めて使用され極めて良好な結果が得られている。

##### 4.1 ZSM-5によるオクタン価の向上

REY を使用したベース触媒と, このベース触媒に ZSM-5 を 5 wt% 添加した触媒により減圧軽油 (VGO) 分解反応を行なった。生成したガソリンを 31 のグループに分け炭化水素のタイプ別に ZSM-5 使用による増減を比較して表 4 に示した。①芳香族以外の成分は減少, ②n-パラフィンの減少率が高い, ③高沸点留分の減少率が高い, ことがわかる。このことから, ZSM-5 によるオクタン価の向上は, 低オクタン価成分である n-パラフィンの減少と, 相対的に軽質化し, 芳香族が増加することによると言える。

##### 4.2 ZSM-5 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比

ZSM-5 は FCC の原料油である VGO を直接分解することはなく, ベース触媒によって生成したガソリンを分解する<sup>9)</sup>。ここではパイロットプラントで生成したガソリンを原料油として用い, ZSM-5 の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の影響を調べその結果を表 5 に示した。FCC ガソリンに対する分解活性は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モ

表 4 Products distribution of VGO cracking by ZSM-5.

n-Paraffine (4.5%)			Cyclo-Paraffine (7.5%)		
GN	Hydrocarbon	$\Delta \%$	GN	Hydrocarbon	$\Delta \%$
6	n-C <sub>5</sub>	-28	21	C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	-19
10	n-C <sub>6</sub>	-16	23	C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	-13
16	n-C <sub>7</sub>	-43	25	C <sub>9</sub>	-17
22	n-C <sub>8</sub>	-50	27	C <sub>9</sub>	-34
Wt. Average		-31	29	C <sub>9</sub>	-38
			Wt. Average		-24
i-Paraffine (37%)			Aromatics (37%)		
GN	Hydrocarbon	$\Delta \%$	GN	Hydrocarbon	$\Delta \%$
4	i-C <sub>5</sub>	+6	12	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+9
8	i-C <sub>6</sub>	0	18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	+8
14	i-C <sub>7</sub>	-33	24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+2
19	i-C <sub>8</sub>	-21	26	p-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	+5
20	i-C <sub>9</sub>	-32	28	o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	+1
Wt. Average		-10	30	C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	-2
			31	C <sub>9</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	+2
			Wt. Average		+2
Olefin (14%)					
GN	Hydrocarbon	$\Delta \%$			
21	C <sub>6</sub>	-14			
23	C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	-9			
25	C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	-9			
27	C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	-21			
29	C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	-18			
Wt. Average		-15			

( ) wt% ratio in gasoline.

表 5 ZSM-5 による FCC ガソリンの分解  
— ZSM-5 の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の影響 —

ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole Ratio	← Low → ← Middle → ← High →				
WHSV (hr <sup>-1</sup> )	16				
C/O	3				
Reactor Temp. (°C)	500				
Conversion (wt%)	36.3	29.7	28.9	25.6	24.9
H <sub>2</sub>	0.0	0.01	0.01	0.0	0.0
C <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
C <sub>2</sub>	2.2	1.0	1.1	0.7	0.7
C <sub>3</sub>	0.7	0.3	0.3	0.2	0.2
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	14.8	13.2	12.5	11.3	11.2
i-C <sub>4</sub>	2.0	1.7	1.4	1.3	1.1
n-C <sub>4</sub>	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	14.8	11.4	11.1	10.2	10.2
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> Gasoline	63.7	70.3	71.1	74.4	75.1
LCO	0.8	1.3	1.7	1.2	1.0
Coke	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RON	91.9	93.1	93.3	92.6	92.1
$\Delta \text{Gasoline} / \Delta \text{RON} \times 10^{-1}$	9.2	2.0	1.8	2.3	4.2

Feed : Gasoline C<sub>5</sub><sup>+</sup> ~ 204°C, RON 91.5  
Catalyst Deactivation : 750°C, 17hr 100% Steam  
Conversion : 100-Gasoline Yield

ル比が高くなるにつれて低下している。一方未分解ガソリンのオクタン価は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が中程度の領域で最も高くなっている。FCC プロセスでの ZSM-5 の使用はいかにガソリン収率の減少を抑えてオクタン価を向上させるかが最大の課題であり、この点から中程度の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の ZSM-5 が良いと言える。次にコーク収率は極めて低く、分解率あるいは  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比との相関が認められない。これは ZSM-5 の細孔径が小さくコーク前駆体である多環芳香族が生成し得ないためである。

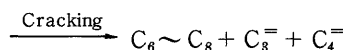
### 4.3 コマーシャルプラントでの実績

オクタンプスター ZSM-5 使用時のガソリン収率、オクタン価、プロピレン収率およびブチレン収率の挙動を図4に示した。図4より、① ZSM-5 投入開始当日あるいは翌日 (ZSM-5 として全触媒中の 0.2 wt %) には変化が始め約 1 週間 (ZSM-5 として全触媒中の 1~1.5 wt %) で一定運転となっている。この点通常の FCC 触媒の場合、触媒の特性が現われるのに期間的に 2~3 ケ月、置換率にして 20~30 % を要するのに比べて極めて即効性があると言える。② 定常状態でのガソリン収率の減少 ( $\Delta \text{Gasoline}$ ) とオクタン価の上昇 ( $\Delta \text{RON}$ ) の比  $\Delta \text{Gasoline} / \Delta \text{RON}$  は 1.5~2 である。経済性の分岐点はこの比が 2~2.5 であるから充分経済性があると言える。③ ZSM-5 の投入を停止した後、ガソリン、プロピレン、ブチレンの各収率は 2 日~3 日で投入前のレベ

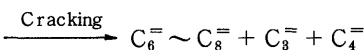
ルに戻り、一方上昇したオクタン価は更に持続している。事前には、1 週間~2 週間でオクタン価は元のレベルに低下し、これと対応してガソリン収率は漸増、プロピレン収率、ブチレン収率は漸減すると予測されていたことからするとこのオクタン価だけが持続することは興味深い現象である。この点について Mobil 社<sup>10)</sup> は、ZSM-5 投入時は主に分解反応が起きているが、投入停止後は主に異性化反応となりオクタン価の高い分岐オレフィンが生成すると説明している。

ZSM-5 投入時

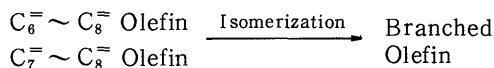
$\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$  Paraffine



$\text{C}_7^= \sim \text{C}_{18}^=$  Olefin



ZSM-5 投入停止後



ZSM-5 の場合、結晶構造は非常に安定であり、3.4 項で述べた USY と異なり結晶破壊は殆んど起きていないと考えられる。しかし ZSM-5 をスチーミング処理した時骨格からアルミニウムが脱離し、n-ヘキサンの分解活性が特異に変化することが報告されている<sup>11,12)</sup>。分解反応から異性化反応への変化は再生時にスチーミング処理と類似した ZSM-5 の活性点の変化によるものと推測されるが今後の説明を待ちたい。

### 5. おわりに

FCC は高オクタン価ガソリンを製造するプロセスとして石油精製の中でも重要な位置づけにあるが、今後の重質油のアップグレーディングに対しても更に重要度を増すものと考えられ、その中でゼオライトの果たす役割は大きい。更にエチレン、プロピレン、ブチレン、アロマティックス等の石油化学用原料を製造する多目的プロセスとしての可能性も予測されており、今回報告した ZSM-5 の結果はその一端を示したものである。今後共新しい機能を有するゼオライトの出現が望まれる。

### 引用文献

- 1) "Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons" ASTM, STP No. 225 (1958)

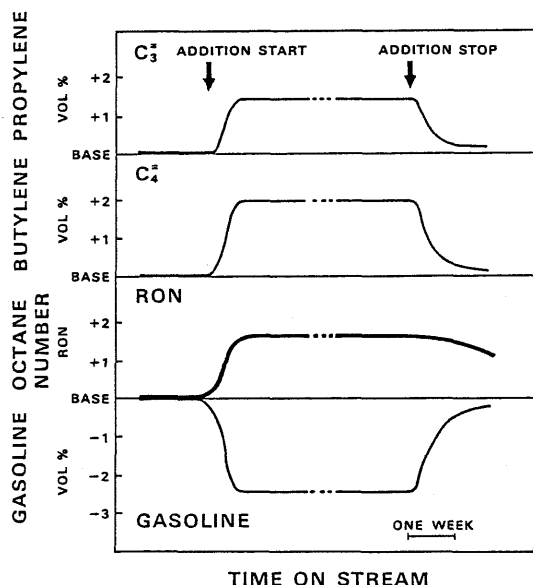


図4 ZSM-5 COMMERCIAL PERFORMANCE  
CCIC'S OCTUP was used as ADDITIVE

- 2) 西村, ゼオライト, **1**(3), 1 (1984)
- 3) 増田, ゼオライト, **4**(2), 12 (1987)
- 4) L. A. Pine et al., *J. Catal.*, **85**, 466 (1984)
- 5) J. W. Roelofsen et al. in Proc. 7th Int. Conf. Zeolite Tokyo, 337 (1986)
- 6) R. A. Corbett, *Oil Gas J.*, **84** (41) 55 (1986)
- 7) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエ  
ンティフィク (1987)
- 8) N. Y. Chen et al., *Oil Gas J.*, 6 (1977)
- 9) 松本, 井田, 触媒化成技報, **4**(2), 3 (1986)
- 10) Technical Information From Mobil Research and  
Development Corp.
- 11) A. G. Ashton et al., *Catalysis by Acids and Bases*,  
ed. B. Imelik, p 101, Elsevier, (1985)
- 12) W. O. Haag et al. in Proc. 7th Int. Conf. Zeolite  
Tokyo, 677 (1986)

## 《解 説》

## 合成ゼオライトの新分野における応用

水澤化学工業株式会社

取締役社長 中 澤 忠 久

## 1. はじめに

ゼオライトは、吸着、分子篩、触媒、イオン交換など各種の作用をもつ機能性物質として知られている。

近年、ゼオライトが合成洗剤用のリン酸塩代替物質<sup>1)~8)</sup>として大量に使われる様になり、量産により価格が大幅に低下したため、新しい分野の用途が開けて来た。

本講演では、当社の研究陣がユーザー各社の協力を得て、開発しつつある新分野での応用の概要を述べる。

## 2. 合成洗剤用ビルダーの状況について

洗剤ビルダー用としてのゼオライトの使用量を図1に示す。

我が国の昭和62年に使用された洗剤用ゼオライトは約10万トンで、無リン化率は95%に達した。西欧における無リン洗剤の普及は、水質の関係もあって我が国ほどには進んでいないが、表1にリン酸

表1 西欧におけるリン酸塩(P)に対する規制の状況

西ドイツ	6.5%以下(1984)	
スイス	0.5%以下(1986)	
イタリア	5%以下(1984)	2.5%以下(1986)
	1%以下(1988)	
オーストリア	6.5%以下	
ノルウェー	3%以下(1986)	
オランダ	6%以下	
ポルトガル	現在規制なし、2法案による規制を予定	

Household & Personal Product Industry,  
March (1987)

塩(P)に対する規制の状況を示す。

一方、米国ではゼオライトによる洗剤の無リン化はそれほど進んでいない模様である。

## 3. 各種ゼオライト結晶粒子から誘導される微粒子の利用について

ゼオライトは、合成条件を変えることにより、結晶の種類を変えられるばかりでなく、目的に応じて結晶の平均の大きさを10 $\mu$ mや0.5 $\mu$ mなどに、又、結晶の形を立方体、板状、球状などに揃えることができる。

ゼオライトは強い吸着力をもっているほか、アルカリ成分と結晶水をもっているために、樹脂にそのまま配合すると、樹脂の劣化や発泡現象を招くことがある。従って、ゼオライトの結晶粒子の形状をのこしたまま、適当に不活性化したり、組成の一部を変えることが有効な場合がある<sup>4)5)</sup>。

ゼオライトは高温で焼成すると結晶が崩壊して、新たにカーネギー石やネフェリンが生成するが、その直前に狭い温度領域ではあるが、非晶質化した物質(以下、非晶質変性ゼオライトと呼称する)をとり出すことができる。非晶質状態を示す温度領域は、A型、X型、Y型、Pc型の順に広がっている。図2に各種ゼオライトの熱処理による変化の状態を示す。

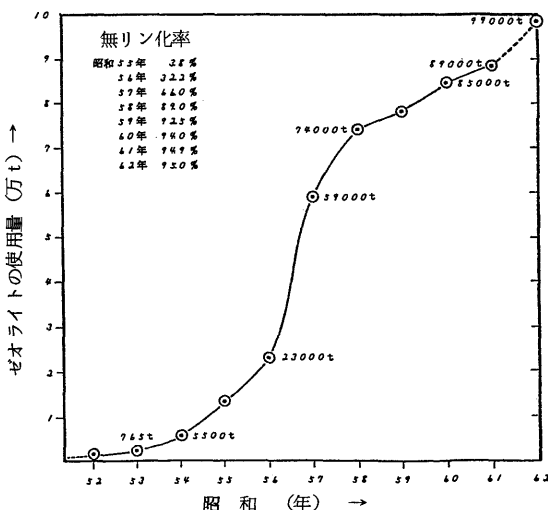


図1 洗剤用ゼオライトの使用量推移



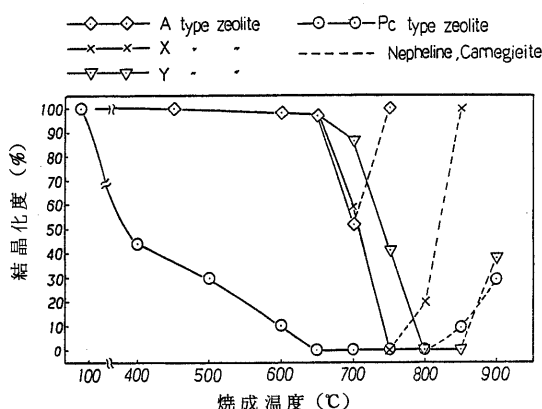


図2 焼成温度による結晶化度の変化

ゼオライトを希薄な酸溶液で処理すると、形状はほとんど変化しないのに非晶質化することが分った。図3, 4, 5は各々A型, Pc型, アナルサイム型のゼオライトを希薄な酸溶液で処理して得た物質がX線回折により非晶質化していることを示したものである。

図6には各種形状のゼオライトからの非晶質変性ゼオライトおよび図7にはいろいろな粒径のPc型ゼオライトからの非晶質変性ゼオライトの電子顕微鏡写真を示した。

非晶質変性ゼオライトを400~500℃の温度で焼成すると、形状を保ったまま Ignition-Loss. が4A, 5A型ゼオライトに比べて著しく小さくなっており(図8), 樹脂に配合した場合に発泡現象をおこさなくなる。

変性したゼオライトは非晶質ではあるが、粒径が均一に揃っているため、樹脂に配合してフィルム化した場合に樹脂フィルム表面の凹凸を均質化できるので、表面光沢の調整、抗ブロッキング性、スリッピング性など、各種の高度な機能を要求される分野で特徴を発揮する。

図9は樹脂フィルム表面の凹凸を触針式表面粗さ計で測定し、コンピュータグラフィック表示する方法を用いて、従来からの微粒子ケイ酸(ホワイトカーボン)を配合したフィルムと、平均粒径0.8μmの非晶質変性ゼオライト(図7左上のもの)を配合したフィルムの表面状態を示したものである。非晶質変性ゼオライトを配合したフィルムは表面が極めて滑らかで均質であるので精度の高い走行性を持った磁気テープを作ることができる。

結論的に言えば、ゼオライトは触媒能、吸着能等

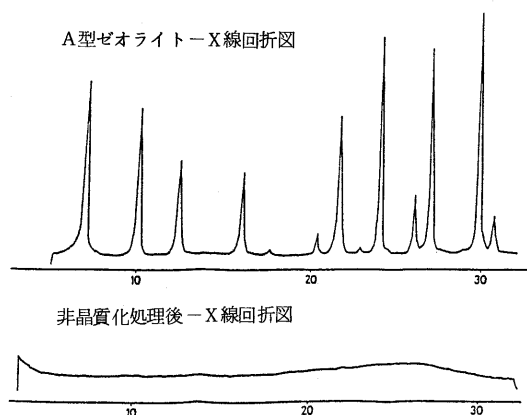


図3 A型ゼオライト及び非晶質化処理後のX線回折図

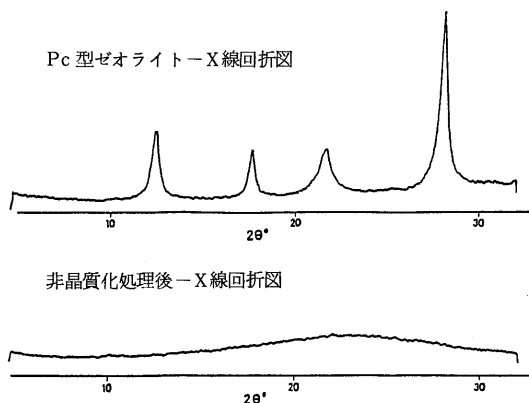


図4 Pc型ゼオライト及び非晶質化処理後のX線回折図

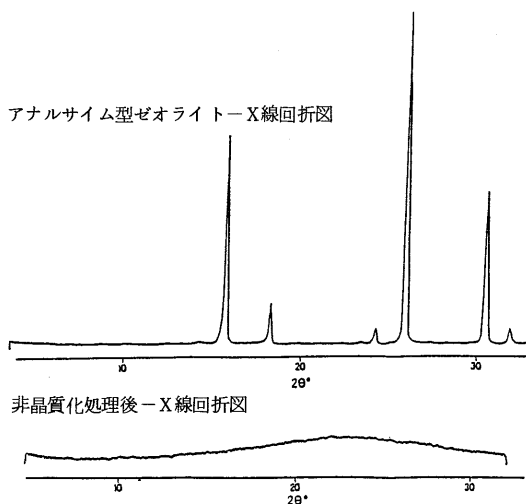


図5 アナルサイム型ゼオライト及びその非晶質化処理後のX線回折図

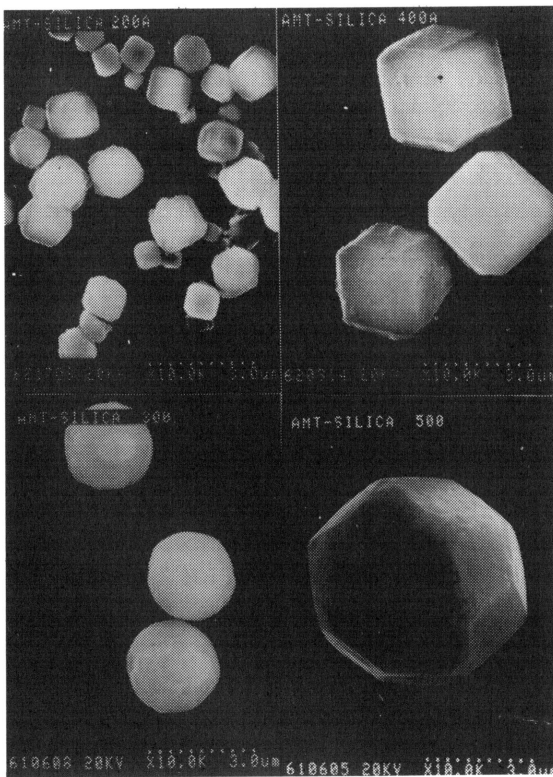


図6 各種形状からの非晶質変性ゼオライト

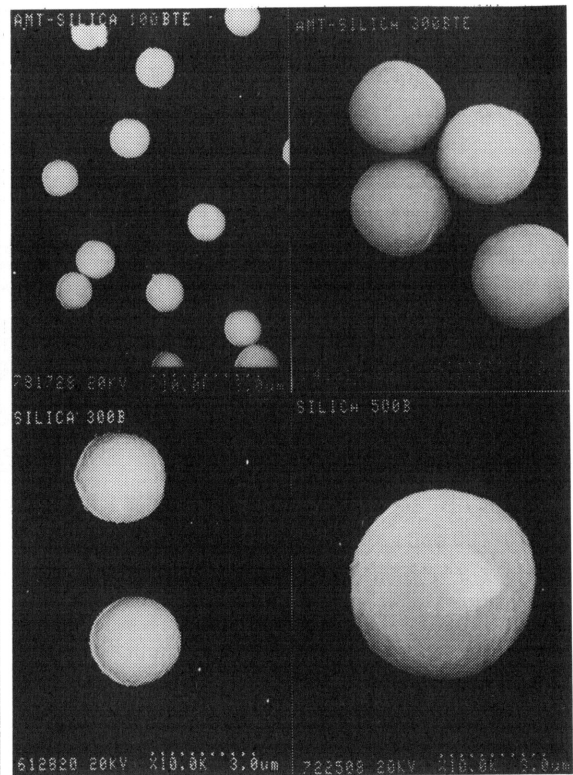


図7 各径のPc型ゼオライトからの変性ゼオライト

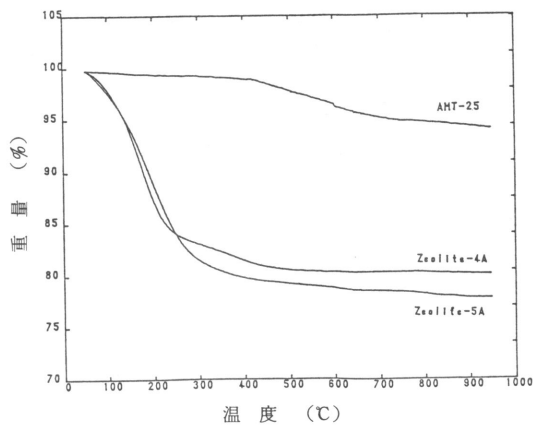
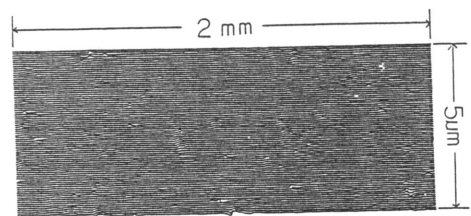
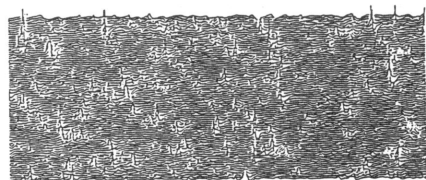


図8 非晶質変性ゼオライト及びA型ゼオライトのT・G曲線



Silton AM-08 (3000ppm.)



Com. SiO<sub>2</sub> (3000ppm.)

図9 2軸延伸フィルムの表面粗さ

いわゆる活性を有する結晶であるが、酸処理や熱処理を行うことにより、適度に不活性化され、かつ粒子の形状と粒径の均一さを特徴とした新しい充填剤に作りかえることができるようになった。

#### 4. 塩化ビニル樹脂安定剤用ゼオライトについて

ゼオライトは塩ビ樹脂用安定剤として従来の安定剤と併用した場合に、コストを下げると共に熱安定性や加工性の面で優れた効果が得られることが分った<sup>6)</sup>。

##### 4.1 鉛系安定剤との組合せ

表2は鉛系安定剤にゼオライトを併用して製造した塩化ビニル樹脂パイプを用いて、鉛の溶出試験を行った結果である。

水道に用いるパイプは、鉛の毒性に関連して鉛溶出量が100 ppb以下<sup>7)</sup>に規制されているが、ゼオライトを鉛系安定剤に組み合わせることで用いることにより鉛溶出量が10～20 ppbに抑制される。

鉛溶出が抑制されるのはゼオライトを併用する事で鉛系安定剤を減配できることと、ゼオライトが滑剤として働いてパイプの表面平滑性が改善されるた

めに、水との接触面積が小さくなることによるものと考えられる。

##### 4.2 錫系安定剤との組合せ

錫系安定剤は他の安定剤と比較して高価であるが機械的強度が優れている為に、耐衝撃性を要求されるパイプ等の分野に用いられている。

ゼオライトを錫系安定剤と併用した場合に、錫系安定剤の約50%をゼオライトに置き替えても耐熱性能および耐衝撃性能が変らないことが分った。このため大幅なコストダウンが実現できる。

エチル錫メルカプト系およびメチル錫メルカプト系に対し特に配合の効果がよい。

##### 4.3 金属石鹸系安定剤との組合せ

ゼオライトはCa-Zn系金属石鹸とエポキシ化大豆油(安定化助剤としてしばしば使われる)の系に組合せて使用した場合に顕著な相乗効果が認められ、エポキシ化大豆油を単独で3PHR添加する場合よりも、ゼオライトとエポキシ化大豆油を各々1PHRずつ添加した場合の方が優れた耐熱性能を示す。

また、ゼオライトはレジン表面への吹き出し現象(ブリード・ブルーム)を抑制する効果も有している。

表2 ゼオライト添加による塩ビパイプの鉛溶出量の変化

配合 試料	三塩基性 硫酸鉛	ステアリン酸 鉛	滑 剤	充填剤	ミズカライザー DS Na-A型ゼオライト	内面凹凸	鉛溶出量 (ppb)
A	—	1.8	0.2	—	—	○	57
B	—	1.8	0.3	—	0.5	○	6
C	—	1.8	0.2	—	0.3	○	19
D	—	1.8	0.2	1.0	—	○	64
E	—	1.8	0.3	1.0	0.5	○	10
F	—	1.8	0.2	3.0	—	△	78
G	—	1.8	0.3	3.0	0.5	○	16
H	—	1.8	0.2	5.0	—	△	85
I	—	1.8	0.3	5.0	0.5	△	19
J	—	1.8	0.2	5.0	0.3	△	23
K	0.2	1.8	0.2	—	—	○	110
L	0.2	1.8	0.3	—	0.5	○	15
M	0.2	1.8	0.2	1.0	—	○	122
N	0.2	1.8	0.3	1.0	0.5	○	19
O	0.2	1.8	0.2	3.0	—	○	128
P	0.2	1.8	0.3	3.0	0.5	○	25
Q	0.2	1.8	0.2	5.0	—	△	156
R	0.2	1.8	0.3	5.0	0.5	△	24
S	0.2	1.8	0.2	5.0	0.3	△	55

PVC  $\bar{P}=1050$

顔料添加

以上の様に、ゼオライトは鉛系安定剤、錫系安定剤、金属石鹼系安定剤とそれぞれ組み合わせて用いることにより効果を示す。

## 5. その他の応用

### 5.1 鮮度保持剤

図10に示す様に、ゼオライトはエチレングスをかなり吸着するが、殊に13X型ゼオライトが優れた吸着性能を示した。樹脂にゼオライトを練り込んだものは野菜や果物の鮮度保持フィルムとして実用化されている。

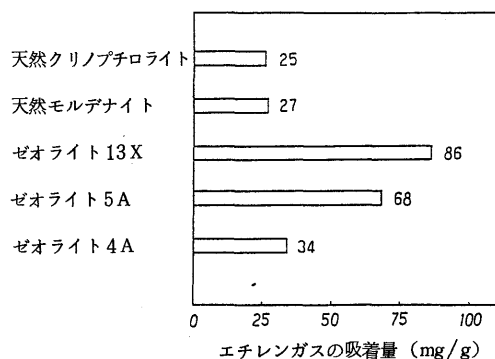


図10 各種ゼオライトによるエチレングス吸着量

### 5.2 脱臭剤

図11, 12は硫化水素とアンモニアに対するゼオライトの動的吸着能力を測定した結果を示したものである。13X型ゼオライトが最も優れた吸着性能を示し、酸性ガスおよび塩基性ガスの両方に効果がある。脱臭剤、消臭剤としてゼオライトが利用された。

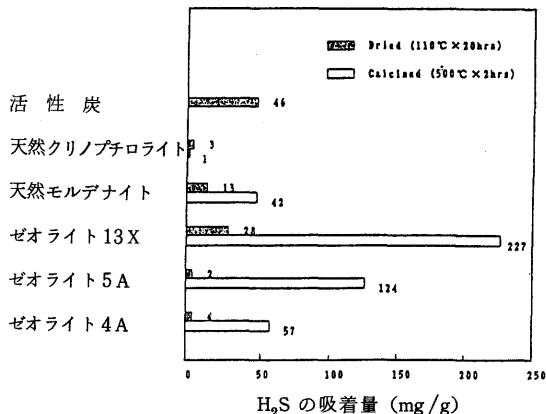


図11 各種ゼオライトによるH<sub>2</sub>Sの吸着

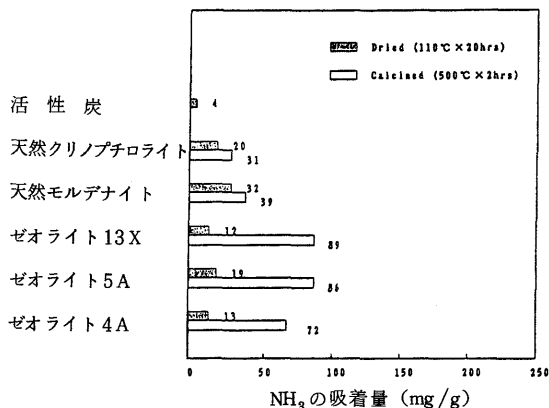


図12 各種ゼオライトによるNH<sub>3</sub>の吸着

### 5.3 徐放剤

ゼオライトは多孔質で吸蔵作用を有しているが、農業や肥料の成分を吸蔵させておき、散布した時に水分と入れ替わることにより有効成分が徐々に放出される。この現象を利用して長期間に亘り、薬剤効果を持続させることができる。図13はM.I.T.C.<sup>9)</sup> (Methyl-iso-thio-cyanate)を吸収させた時の担持量の持続性をみたものである。

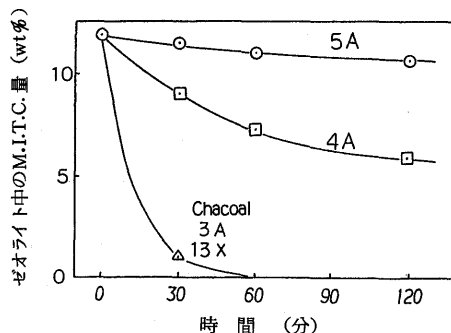


図13 ゼオライト担体からのM.I.T.C.の徐放性 (条件: 24℃, RH 70%)

## 6. 結 び

合成ゼオライトの大量生産が実現し、コストも大巾に低下して来たので、従来からのファインな用途の他に、今後は、製紙用、建材、農業などの大量に使用される分野への利用が期待されている。

## 参考文献

- 1) 中澤忠久, 小川政英, 化学と工業, **31**, 109(1978)
- 2) 中澤忠久, 油化学, **32**, 202(1983)
- 3) Izumi Yamane, Tadahisa Nakazawa, New Develop-

ments in Zeolite Science and Technology, Proceeding of the 7th International Zeolite Conference, 991~1000 (1986)

- 4) 中澤忠久, 薄井耕一, 小川政英, 阿部 潔, 他, 特許公報昭 61-36866

- 5) 中澤忠久, 小川政英, 阿部 潔, 他, 公開特許公報昭 62-135543

- 6) 菅原勇次郎他, 特許公報昭 58-18939

- 7) 水道管用硬質塩化ビニル管, JIS K-6742

- 8) 吉田, 横尾, 白井, 公開特許公報昭 59-16810

## 《トピックス》

# VPI-5, 18員環を有する分子篩

(東工大・理) 八 嶋 建 明

VPI-5と名付けられた, 大きな細孔径を有する結晶性リン酸Alについては, 前号 (Vol.5, No.1, p.28 (1988)) のレポートで簡単に記述したが, 最近, Nature誌に Mark E. Davis, Carlos Saldañariage, Consuelo Montes, Juan GarcesとCyrus Crowderの連名で記事が載った (Nature, **331**, (25 February), 698 (1988)) ので, 以下に要約し改めてVPI-5を紹介する。

VPI-5とは, Virginia Polytechnic Instituteで開発された No. 5 のモレキュラーシーブスという意味で, アルミノリン酸塩の類である。これは, Union Carbide社で開発された多孔質結晶性アルミノリン酸塩 ( $\text{AlPO}_4$ ) と同様に3次元の骨格構造を有し, モレキュラーシーブスとしての性能を示す。構造は図に示すように六方晶形で,  $a=18.989\text{\AA}$ ,  $c=8.112\text{\AA}$ , 空間群は  $P6/mmm$  である。細孔を取り巻く構造は,  $\text{AlPO}_4$ -5 の4員環の数を1個増やした形のもので, 細孔は18員環となり, その有孔細孔径は12-13 $\text{\AA}$ であると推定されている。この構造は, SmithとDytrychにより, 大孔径ゼオライトとして予言された (J. V. Smith, W. J. Dytrych, Nature, **309**, 607 (1984)) もので, その骨格密度 (framework density:  $1000\text{\AA}^3$  中に含まれる Si, Al, P などの原子数) は約14とされている。VPI-5の骨格密度は14.2とほぼ一致している。ちなみにフォージサイトの骨格密度は12.7である。

VPI-5が大きな細孔入口径を有することは, 吸着性能からもわかる。すなわち, トリイソプロピル

ベンゼン (分子径 8.5 $\text{\AA}$ ) およびパーフルオロトリブチルアミン (分子径 10.5 $\text{\AA}$ ) を吸着できる。トリイソプロピルベンゼンは, フォージサイトには非常にゆっくりと吸着され, 平衡状態に到達するのに1日以上かかるが, VPI-5では5分間で平衡に達してしまう。また, パーフルオロトリブチルアミンは, これまでのゼオライトあるいはその類縁化合物では吸着できなかったものである。そして, 他のモレキュラーシーブスと同様に, 可逆的に水を吸着・脱離させることもできる。

VPI-5の物理化学的な特性や, Siを一部置き換えたSi-VPI-5などについては, 今後順次報告していくということなので, 期待と共に注目して行きたい。

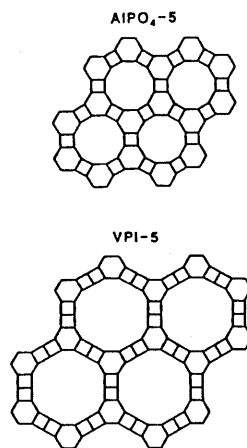


図 VPI-5と $\text{AlPO}_4$ -5の構造



## お知らせ

## 第4回ゼオライト研究発表会

近年、ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究がめざましい発展を遂げつつあります。ゼオライトの領域は急速に拡大し、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に行なわれています。ゼオライト研究発表会は、過去3回にわたり、ゼオライトに関連した全ての分野からの多数の研究発表と活発な討論の場を提供し、学際的な交流を深めて参りました。今秋も「第4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。基礎から応用にわたる広範な分野から、ゼオライトに関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることが期待されます。奮ってご参加下さい。

**主 催** ゼオライト研究会

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

**日 時** 11月21日(月)、22日(火)

**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** ゼオライトおよびその類縁化合物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(月)

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(主催ならびに共催等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(月) 9月末日までに所定の原稿用紙を送ります。

**懇親会** 11月21日(月) 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)または〒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**

本研究会では昨年と同様に、地方の会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため、旅費の援助を行ないます。旅費の援助を希望される方は下記の要領でご応募下さい。

—記—

**応募資格** 若手の本研究会個人会員で講演を行なう者。但し、東京近郊の者を除く。

**援助額** 宿泊費を除く往復旅費実費。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)に上記ゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。

**ゼオライトフォーラム**  
**—粘土層間化合物の最近の展開—**

**主 催** ゼオライト研究会

**協 賛** 触媒学会, 日本化学会東北支部, 石油学会,  
窯業協会東北北海道支部

**日 時** 7月28日(木) 9時40分～16時

**会 場** 仙台市戦災復興記念館 5階大会議室(仙台  
市大町2-12-1)

**講 演** —(9時40分から)—

1. 粘土層間化合物の水熱合成(東北工試) 鳥居  
一雄
2. Zn含有スメクタイト—雲母系鉱物の低温合  
成(秋田大鉱山) 綱島 群
3. 粘土層間化合物の機能性と材料(東北大工)  
遠藤 忠

—(13時から)—

4. ケイ酸塩系層状物質のインターカレーション  
(早大理工) 黒田一幸
5. 粘土層間架橋多孔体の合成と吸着(広島大工)  
山中昭司
6. 無機高分子としての粘土の触媒機能(名古屋  
大工) 卜部和夫

**参加登録費**(講演資料集代を含む) 3,000円  
(学生 1,000円)

**参加申込み方法** 葉書に①氏名, ②所属, ③連絡先  
を明記のうえ下記の宛先にお申し込み下さい。

**宛 先** 983 仙台市苦竹4-2-1 東北工業技術試験  
所 鳥居一雄(電話(022)237-5211)

## 《春の学会から》

## 日本物理学会第 43 年会

(昭和 63 年 3 月 31 日～4 月 3 日) 郡山

31 pK3

5. EXAFS によるモルデナイト細孔中のカルコゲンの構造解析 (弘前大教育・京大理<sup>A</sup>) 星野英興・遠藤裕久<sup>A</sup>6. モルデナイト細孔中に閉じ込めた  $\text{Cu}_x\text{Se}_{1-x}$  の電子状態 (京大理) 丸山健二・八尾 誠・遠藤裕久

1 pA

7. ゼオライト細孔中のセレン鎖における光誘起構造変化 (京大理) 遠藤裕久

1 pL3

7. Na-Y ゼオライト中吸着 He の等量吸着熱 (北大理・北大触研<sup>A</sup>) 石王 香・和田信雄・伊藤太郎<sup>A</sup>・渡辺 昂

8. ゼオライト空孔中吸着ヘリウムの量子効果 (北大理) 加藤英幸・宮本 悟・石王 香・渡辺 昂

9. ゼオライト中吸着  $^3\text{He}$  の  $T_1$  および自己拡散係数 (北大理・北大触研<sup>A</sup>) 小川嘉之・和田信雄・能谷健一・中島春雄・伊藤太郎<sup>A</sup>・渡辺 昂10. セピオライト中に吸着したヘリウム II (北大理・北大触研<sup>A</sup>) 宮本 悟・石王 香・和田信雄・伊藤太郎<sup>A</sup>・渡辺 昂

1 pM1

9. ゼオライト中の  $\text{NiO}$  クラスターの磁性 II (名大工・名大教養<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) 佐藤正吾・松尾 進<sup>A</sup>・中野裕司<sup>A</sup>・佐野 充<sup>A</sup>・鈴木 実<sup>B</sup>

## 触媒学会第 61 回触媒討論会

(昭和 63 年 3 月 30・31 日) 東京

A10 メタノールからの低級オレフィン合成用触媒の開発 (化技研) 高谷晴生

A11 ゼオライトの特性を生かした新しい触媒反応系の設計 (宮崎大工) 岩本正和

A12 固体触媒上の炭化水素の反応におけるスピルオーバー逆スピルオーバー効果 (東大工) ○藤元薫・中村育世

A17 素材の機能開発 — 触媒設計のアプローチ (名大工) 泉 有亮

B11 金属クラスター錯体を利用する固体触媒の分

子設計 — 構造と触媒特性 (北大触研) ○市川勝・福岡 淳

## 日本化学会第 56 春季年会

(昭和 63 年 4 月 1 日～4 日) 東京

1 II D35 ペンタシル型銅シリケートの合成とその触媒特性 (京大工) ○中沢正和・松田洋和・宮本明・乾 智行

1 II D36 Ni 含有 A 型ゼオライトの合成と吸着ならびに酸化還元反応特性 (京大工) ○柴田雅史・奥川良隆・乾 智行

2 II D08 結晶化分散法で合成した銅触媒の修飾とその CO 酸化反応への効果 (京大工) ○高木洋一・柴田雅史・乾 智行

2 II D13 Pd-Cu-Na 型ペンタシルゼオライト触媒によるオレフィンの水和 (九大総理工・東ソー) ○藤井保士・江口浩一・荒井弘通

2 II D15 Cu 含有 A 型ゼオライト中の Cu と種々の方法で担持した Cu の酸化-還元特性の顕著な差異 (京大工) ○奥川良隆・柴田雅史・乾 智行

2 II D42 加圧条件下でのエチレンヒドロホルミル化に対する Rh-Y ゼオライトの触媒挙動 (化技研・北見工大) ○高橋信夫・荒川裕則・花岡隆昌

3 II D11 Pt/Mg-シリカモレキュラーシーブの調製と触媒活性 (神戸大工) ○三宅明子・前田洋一・馬場俊秀・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫

3 II D39 ゼオライト細孔内捕捉電荷移動型 Fe フタロシアニン錯体の構造と触媒特性 (北大触媒研・東大理) 福岡 淳・木村琢磨・小杉信博・黒田晴雄・○市川 勝

3 II D40 ゼオライト細孔内捕捉 RhFe, RhIr バイメタルクラスター触媒の構造と  $\text{CO} + \text{H}_2$  およびヒドロホルミル化反応特性 (北大触媒研・東大理) ○饒 凌芬・福岡 淳・小杉信博・黒田晴雄・市川 勝

3 II D41 ゼオライト細孔内に化学修飾により固定化した銅-ピリジン錯体の酸化還元特性 (北大触媒研・高エネ研) ○浮須祐二・数坂昭夫・野村昌治

3 II D42 遷移金属イオン交換ゼオライトを用いた炭化水素の低温酸化 (東大工) ○中村 良・辰巳敬・冨永博夫

3 II D43  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /ゼオライトを用いた硫化 Mo

- 触媒の調製(阪大基礎工)○前澤昭礼・嘉根弘茂・岡本康昭・今中利信
- 1ⅡE32 ジメチルナフタレン異性体分離のための分子篩材料の設計とコンピューターグラフィック支援(京大工)○岩本伸司・長田秀夫・阿草清滋・宮本 明・乾 智行
- 1ⅡE33 種々の銅イオン交換ゼオライト上でのNOの接触分解(宮崎大工)反田健二・○八尋秀典・岩本正和
- 2ⅡE08 NaAゼオライトに対する窒素の容量法吸着量測定とヘリウムの吸着(宇都宮大教育)○鈴木 勲・斉藤研一・佐藤寿江
- 2ⅡE09 ゼオライト細孔中のキセレンの吸着挙動(埼玉大教育・出光中研)吉田俊久・○小泉潤一・赤井芳夫
- 2ⅡE10 ゼオライト細孔内に吸着したキセノンの運動性のNMRによる検討(長崎大工・宮崎大工)岩本正和・末富丞治・寺岡靖剛・鹿川修一
- 2ⅡE11 吸着ピレノの蛍光スペクトルおよび蛍光寿命から見たゼオライト表面の性質(化技研)松崎早苗・佐野庸治・岡部清美・下村欣也
- 2ⅡE12 高温安定な遷移金属イオン交換ラポナイト触媒による脱水素反応(名大工)○ト部和夫・川口 隆・桜井宏昭・泉 有亮
- 2ⅡE17 ゼオライト担持Moサブカルボニルによる1,3-ブタジエンの水素化反応(阪大基礎工)○嘉根弘茂・前澤昭礼・岡本康昭・今中利信
- 2ⅡE18 ゼオライト担持Moサブカルボニルによるブテンの異性化反応(阪大基礎工)○津川和久・嘉根弘茂・岡本康昭・今中利信
- 2ⅡE25 流路構造をもつセラミック担体表面上へのゼオライト層の合成とその触媒性能(京大工)○野中誠治・柴田雅史・松田洋和・乾 智行
- 2ⅡE26 ペンタシル型Cr-シリケート中のCrの挙動と触媒特性(京大工)○長田秀夫・乾 智行
- 2ⅡE27 迅速結晶化法によるメタロシリケート合成過程の分光学(京大工)○宮本 明・松田洋和・岩本泰昌・天能精一郎・乾 智行
- 2ⅡE28 カードハウス構造を持つ粘土鉱物多孔体(新技術開発事業団)○R.M.Lewis・黒田晴雄
- 2ⅡE29 モルデナイト担持高分散酸化コバルト触媒の調整と酸化活性(東大生研)○中丸宜志・鈴木 實・(故)高橋 浩・斉藤泰和
- 2ⅡE30 ゼオライト中の銅イオンの状態-COの昇温脱離(長崎大工)○有田雅昭・寺岡靖剛・鹿川修一
- 2ⅡE31 迅速結晶化法によるバナドアルミノフォスフェートの合成(京大工)○岩本泰昌・松田洋和・宮本 明・乾 智行
- 2ⅡE32 迅速結晶化法による鉄族金属含有SAPOの合成とその二元触媒機能(京大工)○松田洋和・乾 智行
- 2ⅡE42 EXAFSによる銅(Ⅱ)イオンをインターカレートした $K_4Nb_6O_{17}$ の構造(東工大総理工・東工大資源研・東大理)○星 聡子・大瀧仁志・朝倉清高・堂免一成・大西孝治
- 3ⅡE07 メタノール合成触媒とパラフィン転化メタロシリケートの複合による合成ガスから選択的液状炭化水素合成(京大工)○竹口竜弥・乾 智行
- 3ⅡE08 白金担持メタロシリケート触媒によるエタンの芳香族化(京大工)○蒲池圭一・竹口竜弥・乾 智行
- 3ⅡE09 白金担持トリメタロシリケート触媒を用いる混合パラフィンの芳香族化(京大工)○石原吉満・牧野義典・乾 智行
- 3ⅡE25 フッ素四ケイ素雲母より調製したAl架橋粘土触媒の修飾による酸性の発現(名大工)○桜井宏昭・ト部和夫・泉 有亮
- 3ⅡE26 アルミナ架橋粘土化合物の触媒特性(早大理工)松田 剛・○長島広光・菊地英一
- 3ⅡE27 PVA存在下で調製したアルミナ架橋粘土の触媒作用(名工試)○森 聡明・鈴木憲司・増田浩之・今井寿穂
- 3ⅡE33 塩化アンチモンによるHZSM-5型ゼオライトの修飾(東工大理)○山岸孝司・難波征太郎・八嶋建明
- 3ⅡE34 Si/Al比の異なるH型モルデナイト,ZSM5の酸性質(上智大理工)瀬川幸一・○坂口美夏・栗栖安彦
- 3ⅡE35 イオン交換ゼオライト触媒によるn-ブテン異性化の反応プロフィール(山口大工)土屋 晉・○佐藤廣之・今村速夫
- 3ⅡE46 ゼオライトによるオレフィンの接触水(宮崎大工)○高須 勲・八尋秀典・岩本正和
- 1ⅡF45 アルカリ土類金属イオンでイオン交換されたZSM-5ゼオライトへの窒素およびメタンの吸着(東北大工)○山崎達也・綿貫 勲・荻野義定
- 1ⅡF46 合成クリソタイルアスベストへのNOの二段階吸着(千葉大理)○内山博幸・尾関寿美男

・金子克美

- 3XD45 ゼオライトのCO<sub>2</sub>センサとしての応用  
(宮崎大工・長崎大工) ○片山晋一・八尋秀典・  
岩本正和・松本敏昭・鹿川修一
- 2XC25 アルカリ金属-黒鉛層間化合物の反応性  
(東京高専・東大工) ○阿久沢 昇・高橋洋一
- 1XD27 モルデナイト中の交換性銅イオンの状態  
(2) (岡山大理) ○黒田泰重・小谷 明・植村麻  
美・森本哲雄
- 1XD37 合成シリコパタイトの陽イオン交換特  
性(1) (山梨大工) ○望月公寿・三宅通博・鈴木  
喬
- 1XD38 銅錯体を用いたCu-Al系層状複水酸化  
物の合成と性質(早大理工) ○朴 仁龍・黒田一  
幸・加藤忠蔵
- 1XD39 合成無機イオン交換体(63) Cuを含むハ  
イドロタルサイト様層状化合物の合成(東工大理)  
○山岡達郎・阿部光雄
- 1XD40 合成無機イオン交換体に関する研究(64)  
ハイドロタルサイトへの飽和カルボン酸のインター  
カレーション(東工大理) ○神崎 愷・山岡達  
郎・阿部光雄
- 1XD41 カオリナイト水和物へのピリジンのインター  
カレーション(早大理工) ○菅原義之・里川  
重夫・吉岡憲一・黒田一幸・加藤忠蔵
- 1XD42 層状ポリケイ酸塩 kanemite のテトラア  
ルキルアンモニウム複合体の合成とSiO<sub>2</sub>多孔体へ  
の変換(早大理工) 柳澤恒夫・清水俊雄・黒田  
一幸・加藤忠蔵
- 1XD46 Ge-ゼオライトの合成(Ⅱ) Si系との比  
較検討(群馬大工) ○後藤義昭・黒須啓子
- 1XD47 (Co, Na)-ゼオライトの変色-カロリ  
メトリーと膨張計(都立大・豊橋技科大) 遠藤  
章・高石哲男
- 2XD12 Sr, Ba置換ゼオライトLの粉末X線  
Rietveld解析(群馬大工) ○河合良昭・森川謙  
二・佐藤満雄・松田俊治
- 2XD17 ゼオライト細孔中に捕捉されたフタロシ  
アニン鉄(Ⅱ)のメスバウアースペクトル(東大理  
・北大触研) ○田中美穂・酒井陽一・富永 健・  
福岡 淳・木村琢磨・市川 勝
- 1VA09 層間固定化パラジウム錯体触媒の合成と  
触媒作用(千葉大工) 島津省吾・石田 忠・上  
松敬禧
- 1VA13 Ni-クリソタイルから調製したNi-SiO<sub>2</sub>  
触媒の部分水素化選択性(阪大基礎工) 孫 路  
・新田百合子・今中利信
- 1VA14 ゼオライト触媒中の炭化水素の有効拡散  
係数の実験的測定(東工大工・東工大理工学国際  
交流セ) ○杉浦徳子・中村隆一・新山浩雄
- 1VA15 粘土モンモリロナイト触媒によるエノ  
ールシランのイミン類への付加反応(名大工) ○大  
野龍昌・尾中 篤・泉 有亮
- 1VA21 CdSをインターカレーションしたK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>  
の光触媒活性(東工大資源研・日本光学) ○吉村  
常治・工藤昭彦・田中 彰・堂免一成・丸谷健一  
・大西孝治

#### 石油学会第30回研究発表会

(昭和63年6月1日) 東京

- B-3 アルミニウム水酸化物架橋型Co・TMPyP  
/モンモリロナイト触媒の調製(9:50~10:10)  
亀山 紘・鈴木 仁(東北大)
- B-5 CVDによるY型ゼオライトの細孔径制御  
(10:40~11:00) ○伊藤浩文・岡本早苗・吉田昭  
男(日揮)
- B-6 Feシリケート触媒によるブタン転化反応  
(11:00~11:20) ○八嶋建明・野崎貴弘・難波征  
太郎(東工大)
- B-12 モンモリロナイト層間化合物担持Ru触媒  
を用いたフィッシャー・トロプッシュ合成反応  
(14:00~14:20) 山口哲男・森 広雄・奥原敏  
夫・御園生 誠(東大)

## 最近の特許から

- 62-151490: 高オクタン価ガソリンの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 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 コーポレーション)
- 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・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピィ・ベー・ウィ)
- 62-155942: 触媒組成物 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)
- 62-162614: 合成ゼオライト物質及びその製造法 (エニリチエル・エ・セ・ピ・ア他)
- 62-162615: 改良ゼオライト L (エクソン ケミカル パテンツ インコーポレーテッド)
- 62-162617: 合成ゼオライト物質及びその製法 (エニリチエル・エ・セ・ピ・ア他)
- 62-167737: ゼオライト触媒によるハロゲン化ベンゼン誘導体の製造法 (東洋曹達工業)
- 62-171751: モルデン沸石を含有する触媒, その調製方法及びノルマルペラフィンリッチな留分の異性化へのその適用 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 62-176546: 窒素酸化物還元触媒 (ノートン カンパニー)
- 62-191046: 改良された分解触媒及び製造方法 (カタリストイクス・インタナショナル・インコーポレーテッド)
- 62-191047: 流動クラッキング触媒及びそれを触媒製造の廃微細物から製造する方法 (エンゲルハート・コーポレーション)
- 62-193649: 窒素酸化物還元触媒 (ノートン カンパニー)
- 62-197151: ゼオライトの触媒活性の制御法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-201993: チタノアルミノシリケートモレキュラーシープを用いた脱ろう触媒 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 62-202814: ゼオライトおよびその製法 (シェブロン リサーチ カンパニー)
- 62-204849: 芳香族化合物水素化触媒 (斎藤泰和・住金化工)
- 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)
- 62-212221: 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)
- 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 (触媒化成工業)
- 62-216913: ゼオライトの脱アルミニウム法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-220587: クラッキング済みガソリン類のオクタン価向上方法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-221449: 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)
- 62-225248: 触媒組成物 (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー)
- 62-240652: 部分的脱アルミ化ゼオライトの存在下オレフィンによる芳香族アミンのアルキル化法 (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド)
- 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)
- 62-252313: 結晶性シリケートの骨組構造への硼素置換法 (モービル オイル コーポレーション)
- 62-254847: 高オクタン価ガソリン基材の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 62-256718: ペンタシル型アルミノシリケートゼオライトの製造法 (東レ)
- 62-260714: Y 型ゼオライト (東洋曹達工業)
- 62-275015: 熱安定性の型ゼオライトとその製造・利用方法 (サントル・ナショナル・ド・ラ・ルシエルシュ・スイアン・ティフィック他)
- 62-275017: フェロアルミノシリケート及びその製造法 (東洋曹達工業)
- 62-175433: ジクロロベン異性体の分離方法 (保土谷化学工業)
- 62-175563: 高温および低温を連続的に発生するための装置 (ジューモン シュナイダー)
- 62-176912: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (日揮)
- 62-179465: 冷蔵庫用兼冷凍庫用脱臭剤 (松下敏子)
- 62-179466: 天然鉱物の粉末を混合調整した脱臭剤及びその製造方法 (吉岡 務)
- 62-182074: 常温, 低湿度維持の長期保管箱 (常盤

電機)

- 62-182109: 炭酸ガス発生装置 (戸田 隆)  
62-182152: 圧縮法による複合体 (ジェネラル エレクトリック)  
62-183897: 毒性の有機物質の弱水溶液から該物質を除去する方法 (ユニオン カーバイド CORP)  
62-184035: 鮮度保持用フィルム (松井光男)  
62-185786: ノルマルパラフィンの製造方法 (日本鉱業)  
62-186176: 空気調和装置 (東芝)  
62-187743: 樹脂フィルム用アンチブロッキング剤 (旭硝子)  
62-188020: 磁気記録媒体 (松下電器産業)  
62-190051: 骨病気治療用組成物 (エチルCORP)  
62-191413: 水素化ケイ素の精製方法 (三井東圧化学)  
62-191417: アモルファスアルミシリケートの製造方法 (花王)  
62-191418: ゼオライトおよびその製法 (シェブロン リサーチ)  
62-191419: アモルファスアルミシリケートの製造方法 (花王)  
62-191456: ゼオライト成形体, およびその製造法 (デグッサ AG)  
62-191825: 液晶表示装置の製造方法 (セイコーエプソン)  
62-192456: ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物 (松下電工)  
62-193059: セパレータ (松下電器産業)  
62-193060: 密閉式鉛蓄電池 (松下電器産業)  
62-193693: 殺菌用濾過材 (三宝伸銅工業)  
62-195037: 抗菌性を有するポリエステル系成形体 (萩原技研)  
62-195038: 抗菌性ポリエステル系成形体 (萩原技研)  
62-197469: 壁面結露防止用塗料 (三菱鉱業セメント)  
62-199654: 安定化された難燃性熱可塑性樹脂組成物 (日東化成)  
62-199680: 蓄熱材 (日立製作所)  
62-199696: 蛋白質分解酵素含有洗剤組成物 (昭和電工)  
62-202816: ボロナアロネート分子篩 (アモコ CORP)  
62-209179: 消臭接着剤 (虎屋ウール)  
62-212211: Co の選択的吸着剤及びその製造方法 (日本鋼管)  
62-212215: 水素化ケイ素の精製方法 (三井東圧化学)  
62-212217: 水素化ケイ素の精製方法 (三井東圧化学)  
62-212220: ゼオライト成型体の製造方法 (東洋曹達工業)  
62-213900: 汚泥予熱装置 (戸田 隆・野田修司)  
62-215506: 殺菌性水分散液 (東洋紡績)  
62-215539: 液相オレフィン系  $C_8 \sim C_{10}$  供給原料からのジメチルエーテルの回収 (ユニオン カーバイド)  
62-216914: ゼオライトおよびその製造方法 (シェブロン リサーチ)  
62-218499: アルミノシリケート含有粒状洗剤組成物 (ライオン)  
62-223587: 低温分離手段と非低温分離手段の組合せを用いるアンモニアプラントのパージガスからアルゴンを回収する方法ならびにそのための装置 (ビー オー シー グループ INC: ザ)  
62-227146: 写真用印画紙 (三菱製紙)  
62-235208: 微細ゼオライトの製造方法 (ライオン)  
62-236410: 生鮮物貯蔵装置 (松下電器産業・松下冷機)  
62-236846: スチレン系樹脂組成物の安定化法 (三共有機合成)  
62-236897: 高嵩密度洗剤組成物の製法 (ライオン)  
62-238900: 抗菌ならびに防カビ機能を有する紙及びその製造方法 (萩原技研)  
62-239932: ペット等の排泄物処理材 (浅田製粉)  
62-240355: シラン変性ポリアミド樹脂の安定化方法 (工業技術院長)  
62-240395: 粒状無リン漂白活性剤組成物, 及び該組成物の粒状洗浄漂白組成物における使用 (ユニリーバー NV)  
62-240397: 洗浄剤組成物 (花王)  
62-240632: ジメチルナフタレン異性体の分離方法 (三井石油化学工業)  
62-241265: 燃料電池のマトリックス (東レ)  
62-241932: 抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体及びその製造方法 (品川燃料)  
62-241939: 抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系樹脂成形体及びその製造方法 (品川燃料・鐘紡・萩原技研)

- 62-252314: アルミノ珪酸塩含有スラリーの製造方法 (ライオン)
- 62-256717: 規則型混合層鉱物構造を有する種類の柱状中間層状粘土モレキュラーシーブ製品 (中国石油化工総公司石油化工科学研究院)
- 62-256720: 結晶性アルミノ珪酸塩含有スラリーの連続製造方法 (ライオン)
- 62-256895: アルミノ珪酸塩含有洗剤原料用スラリーの製造方法 (ライオン)
- 62-265114: アルミン酸コバルト及びその製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-275016: 微細ゼオライトの製造方法およびそれを用いた洗浄剤組成物 (ライオン)
- 62-278116: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (ライオン)
- 62-278117: 結晶性アルミノ珪酸塩組成物 (ライオン)
- 62-278118: ゼオライト成形体の製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-280293:  $N_2$ ,  $H_2$  分離用吸着剤, その製造法, およびその吸着剤を用いて高カロリーガスを製造する方法 (関西熱化学)
- 62-283812: ゼオライト成形体およびその製造法 (日本化学工業)
- 62-286516: 選択的ゼオライト性吸着剤とその活性化方法 (エア プロダクツ アンド CHEM INC)
- 62-288111: ゼオライト細孔入口径の精密制御法 (村上雄一, 日揮)
- 62-292736: 芳香族ハロゲン化合物異性体の分離方法 (工業技術院長)
- 62-292883: 土壌改良安定剤ゼオライトの製造法 (福島五郎)
- 62-297211: ゼオライト多孔体及びその製造法 (鐘紡)
- 63-1416: ガスの吸着精製法 (重質油対策技術研究組)
- 63-1417:  $CO_2$  の分離回収方法 (工業開発研究所)
- 63-2807: ゼオライト組成物 (ザ ブリテイッシュ ピトロウリアム コンパニー リミテッド)
- 63-2885: 生鶏糞を使用した有機肥料の製法 (山上 本社)
- 63-2956: ジクロロニトロベンゼン異性体の分離方法 (保土谷化学工業)
- 63-4824: 不純ガス吸着床 (東洋曹達工業)
- 63-4825: 一酸化炭素の分離回収方法 (日本鋼管)
- 63-5038: ジクロロトルエンの吸着分離方法 (保土谷化学工業)
- 63-5069: N-(4-ヒドロキシシチリル)ベンズアミドの製造法 (資生堂)
- 63-6037: ポリエチレン樹脂組成物 (出光石油化学)
- 63-6039: ポリエチレン樹脂組成物 (出光石油化学)
- 63-7822: 一酸化炭素の分離回収方法 (日本鋼管)
- 63-7844: 排オゾンの分解濾材 (久保田鉄工)
- 63-8211: 微細なA型ゼオライトの製造方法 (ライオン)
- 63-8212: アルミノ珪酸塩含有スラリーの製造方法 (ライオン)
- 63-8213: アルミノ珪酸塩の製造方法 (ライオン)
- 63-8214: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (ライオン)
- 63-8286: 有機汚泥の発酵乾燥方法 (戸田 隆)
- 63-8342: 低級パラフィン系炭化水素からの芳香族炭化水素の製法 (乾 智行)
- 63-8343: 低級アルカン類による単環式芳香族類の直接接解アルキル化法 (モービル オイル)
- 63-8344: ジアルキルナフタリンの製造法 (日揮)
- 63-8358: メタノールおよびアンモニアをジメチルアミンに変換するための改良ゼオライトローおよびZK-5触媒 (イー・アイ・デュボン・ドウスムール・アンド・カンパニー)
- 63-8491: アルミノ珪酸塩含有洗剤組成物 (ライオン)
- 63-8493: ペースト状洗剤組成物 (ライオン)
- 63-10747: トルエンジアミン異性体の分離方法 (ユーオーピー イン コーポレイテッド)
- 63-10763: 2, 3, 6-トリクロロピリジンおよび2, 3, 5, 6-テトラクロロピリジンの気相製造法 (マクテシム・ケミカル・ワークス・リミテッド)
- 63-11515: ガス分離, 濃縮用ゼオライト (旭硝子)
- 63-12320: ガス中のアンモニア吸着方法 (工業開発研究所)



## 文献紹介

### カリフォルニア・Searles湖における酸性火山ガラスの続成変質

Diagenetic alteration of silicic ash in Searles Lake, California.

Hay, R. L. and S. G. Guldman, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 449 (1987)

当プラヤ湖成の湖沼堆積物中において強アルカリ・塩水の間隙水に接する酸性火山ガラスは、PhillipsiteとMerlinoite, そしてさらにはK-feldsparあるいはSearlesiteに変質している。一方、弱アルカリ塩水の間隙水に接するガラスは, Smectite, Clinoptilolite, Analcime, Opal等に変質している。これらの内, PhillipsiteとMerlinoite から K-feldspar への変化には45000年以上かかり, そのほとんどが14万年以内に完了していることが明らかになった。これらの変質は, 本質的には閉じた系内で生じたものと考えられ, ガラスからSmectite への変化によるpH,  $a_{\text{SiO}_2}$ , そして $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{H}^+$ アクティビティーの上昇による結果, Clinoptilolite が沈殿した。ただし $\text{SiO}_2$ 量の減少を考慮すると, 拡散や間隙水の移動の効果も無視できない。(渡部)

### ワイオミング, スィートウォーター郡, フォートラクリッド鉱床の斜プチロル沸石におけるソーダ, カルシウム, アンモニウム交換

Sodium, calcium, and ammonium exchange on clinoptilolite from the Fort Laclede Deposit, Sweetwater County, Wyoming.

Hulbert, M. H., *Clays and Clay Minerals*, **35**, 458 (1987)

当斜プチロル沸石の水溶液中での $\text{Na}^+$ に対する $\text{NH}_4^+$ の選択性は中程度で,  $30^\circ\text{C}$ における標準自由エネルギーは, イオン強度0.05Mでは $-0.7 \text{ kcal/mole}$ , 0.5Mでは $-0.8 \text{ kcal/mole}$ である。一方カルシウム型・ソディウム型いずれのゼオライトにおいても,  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ 交換は3日以内に完了する。陽イオン交換能は,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 量の全ての領域においてはほとんど変化がみられず,  $\text{Ca}^{2+}$ 量が80%程度までに上昇すると $\text{Ca}^{2+}$ の $\text{Na}^+$ 交換選択性は多少減少する。0.05M溶液における $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ イオン交換の際の標準自由エネルギーは,  $63^\circ\text{C}$ で $-1.2 \text{ kcal/mole}$ ,  $30^\circ\text{C}$ では $-0.3 \sim -0.8 \text{ kcal/mole}$ である。

(渡部)

### 固体高分解能NMRを用いた粘土層間化合物のキャラクタリゼーション

High resolution solid state NMR study of pillared clays.

J. J. Fripiat, *Catalysis Today*, **2**, 281 (1988)

Al多核水酸化物錯体で架橋した粘土層間化合物の構造や生成機構に関する最近の研究を総括した。

Al多核水酸化物錯体はAl四面体を中心とし, その各頂点にAl八面体が3個配位した構造を有する。

$^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  NMRのスペクトルは架橋前と架橋後では全く異なる。バイデライトなどのように層電荷が局在化している場合には, 架橋により化学結合の再配列が起こり, 架橋剤と層との間に新しい結合が生ずる。これに対して, 層電荷が非局在化しているラボナイトなどでは架橋剤と層との間に凝集力が作用しているようである。(菊地)

### シクロヘキシルアミンを用いた熱重量法による粘土触媒の層間内プロトン濃度の測定

New differential thermogravimetric method using cyclohexylamine for measuring the concentration of interlamellar protons in clay catalysts.

J. A. Ballantine, P. Graham, I. Patel, J. H. Purnell, K. J. Williams and J. M. Thomas, *Proceedings of the International Clay Conference*, Denver, 1985, L. G. Schultz, H. van Olphen and F. A. Mumpton, eds., The Clay Mineral Society, Bloomington, Indiana, 311 (1987)

Alカチオン交換およびAl多核水酸化物錯体架橋モンモリロナイトのプロトン酸量をシクロヘキシルアミンの脱離量から求めた。脱離量は熱重量分析により測定した。シクロヘキシルアミンの微分脱離曲線では4つの脱離ピークがみられた。プロトンに吸着したシクロヘキシルアミンに起因するピークは $300^\circ\text{C}$ 付近にみられた。Al錯体架橋モンモリロナイトのプロトン酸量は加熱処理により著しく減少したが,  $200^\circ\text{C}$ 以下で処理した場合にはAlカチオン交換モンモリロナイトのプロトン酸量より大であった。Al錯体架橋モンモリロナイトでは, 1-ペンタノールの脱水反応における活性と本方法で求めたプロト

ン酸量との間により相関がみられた。(菊地)

The orthorhombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5

H. van Koningsveld, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Zeolites*, 7, 564 (1987).

著者等は、ZSM-5 型ゼオライトの大きな単結晶の合成に成功しており、今回は  $(\text{Si}_{11.96}\text{Al}_{0.04}\text{H}_{0.04}$

$\text{O}_{24})$  の組成の HZSM-5 を用いて、温度により結晶構造が、単斜晶系から斜方晶系に変化することを確認している。XRD の回折パターン写真から、400 K では斜方晶系であるが、295 K にすると単斜晶系の双晶になることを明らかにしている。すなわち、室温では c 軸と b 軸との結合角が  $90.5^\circ$  になっているが、温度を上げるとこれが  $90^\circ$  になる。(八嶋)

#### 「ゼオライト」編集委員

菊 地 英 一 (委員長 理事 早大理工)	
堺 篤 二 (理事 帝人油化)	
伊 藤 晴 夫 (ジークライト)	井 上 武 久 (東レ)
緒 方 政 光 (触媒化成)	黒 田 一 幸 (早大理工)
竹 林 忠 夫 (東ソー)	西 戸 裕 嗣 (岡山大理)
丹 羽 幹 (名大工)	深 津 道 夫 (日東化学)
八 嶋 建 明 (東工大理)	渡 部 芳 夫 (東大理)

ゼオライト Vol.5 No.2 昭和63年5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)