

ゼオライト

Vol. 5 No.4
1988

目 次

解説 ゼオライトによる半導体用ガスの精製
.....伊藤正義・安部智弘... 1

解説 セシウムイオン導入ゼオライト-Aの
水素吸蔵及び脱蔵.....木藤 晃・石井英一... 7

解説 ゼオライトの迅速結晶化法
.....乾 智行...12

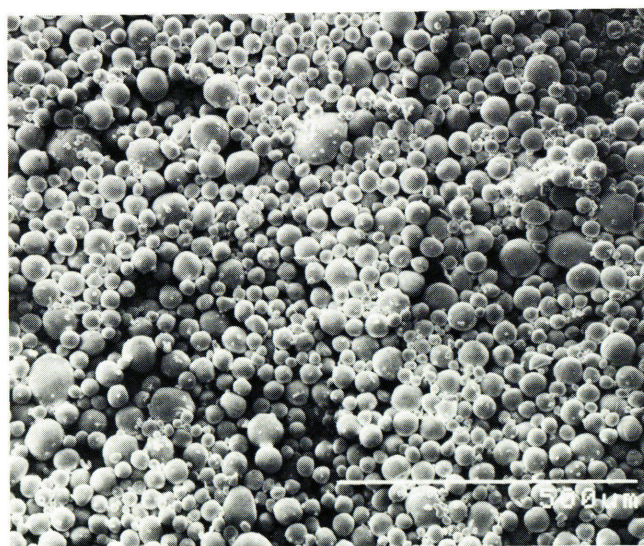
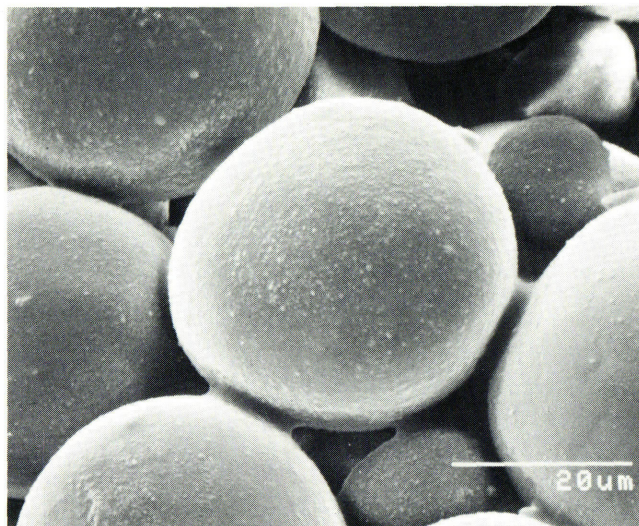
トピックス ニュージーランドでのGTG
(Gas-to-Gasline)プラントの現況
.....酒井敏幸...19

レポート(23,24,25) 文献紹介(27,28)

秋の学会から(30) お知らせ(32,34)

最近の特許から(33)

ゼオライト研究会



真球状ペンタシル型ゼオライト

（提供：住友金属鉱山中央研究所 橋口 岳司）
化学技術研究所 新 重光）

（本文 18 頁参照）

《解 説》

ゼオライトによる半導体用ガスの精製

三井東圧化学 伊藤正義，安部智弘

1. はじめに

近年，半導体産業の著しい発展に伴い種々の半導体ガスが製造されるようになった。半導体ガスの定義は必ずしも明確ではないが，広くはいわゆる半導体産業に使用されるガスで，用途別に分類すると表1のようになる。具体的には，Si, P, B, Ge, As, Gaなどの水素化物，ハロゲン化物あるいは有機金属化合物，およびN₂, H₂, Ar, Heなどである。これらの中であって，特にSiH₄は，上述の半導体ガスとして用いられる他に，ICの基板となる単結晶Si製造用の原料ガスとして大量生産されるようになってきたもので，他の半導体ガスに比べると圧倒的に生産量が多い。

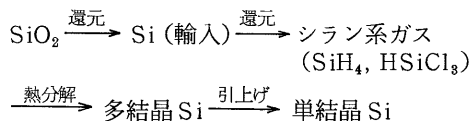
これらの半導体ガスにとって絶対的条件として要求されるのは高純度であることである。その純度レベルは使用目的によって異なるが，いわゆる半導体レベルと一般に称されるように従来の有機合成に用いられる炭化水素系ガスの純度レベルとは格段に違う。そのために蒸留，吸着などの種々の精製方法が採用されているが，吸着による不純物除去が最も効果的であり，ゼオライトの吸着特性を活かした方法も数多く提案されている。

ここでは，最も多量に生産されているSiH₄の吸

着精製法に着目し，ゼオライトとのかかわりあいについて触れることにする。

2. シランガス

SiH₄は，需要量の増大によりプロセスも大型化し，その生産量もここ4,5年の間に大幅に増加した。大部分の用途はIC用単結晶Siの原料であるが，一部は前述のごとき半導体ガスあるいは太陽電池，感光体ドラム等のアモルファスシリコン用である。単結晶Siは，金属Siを直接精製して得ることも可能であるが，適切な精製法がなく高純度化が難しい。そのため従来は金属Siを蒸留，吸着等により精製し易いHSiCl₃やSiH₄に変換させ，これらのガスを熱分解させることで単結晶Siを製造してきた。経済性および純度の面から最近ではSiH₄ルートを採用するメーカーが多い。



SiH₄の代表的な製造法としては，

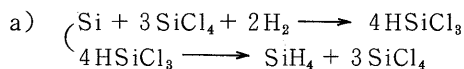
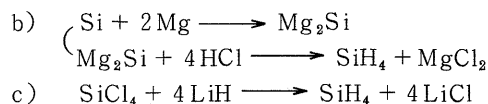


表1 半導体ガスの分類

	分 類	使 用 目 的	具 体 例
半 導 体 ガ ス	ドーピングガス	Si素子に不純物として添加注入	AsH ₃ , H ₂ S, GeH ₄ , SeH ₂ , SbH ₃ , PH ₃ , PCl ₃ , B ₂ H ₆ , BF ₃
	エピタキシャルガス	半導体素子の基礎加工処理に使用	SiH ₄ , SiH ₂ Cl ₂ , SiHCl ₃ , SiCl ₄ , B ₂ H ₆ , BBr ₃ , AsH ₃ , PH ₃ , (C ₂ H ₅) ₃ Al, (C ₂ H ₅) ₃ Ga, (CH ₃) ₃ As
	イオン注入用ガス	Si結晶中に不純物金属を注入	AsF ₅ , PF ₅ , PH ₃ , BF ₃ , BCl ₃ , SiF ₄
	発光ダイオード用ガス	発光素子の製造加工用	AsH ₃ , PH ₃ , HCl, SeH ₂ , (CH ₃) ₂ Te
	エッチング用ガス	LSIの金属蒸着膜の配線や絶縁体の被膜用 半導体素子の切除加工用	Cl ₂ , HCl, HF, HBr, SiF ₄ , CF ₄ , C ₂ F ₆ , O ₂
	化学蒸着用ガス	Si膜や窒化膜形成用	SiH ₄ , SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , NH ₃ , NO, O ₂
	バランスガス	稀釈用，ページ用等	N ₂ , Ar, He, H ₂ , CO ₂ , N ₂ O
	単結晶シリコン(IC基板)	製造用ガス	SiH ₄ , SiHCl ₃ , SiCl ₄ , Si ₂ H ₆



があげられる。国内での製造メーカーは小松電子金属、三井東圧化学、本荘ケミカルなどで推定 400～500 t/y で、新しく電気化学が数百 t/y の生産計画を発表している。国外では大型プラントが稼動しており、UCC社が数年前に 3000 t/y、また最近Ethyl社が 1500 t/y のプラントを完成させている。

要求される SiH₄ の純度は 5 から 6 ナインと言われ、とりわけその電気的用途から周期律表における第Ⅳ族以外の化合物、特に PH₃、B₂H₆、AsH₃ 等の不純物ガスの微量の混入が問題となる。SiH₄ および不純物ガスの物性を表 2 に示す。不純物の許容量は、例えば PH₃ で 10～100 ppt 以下と厳しいものであり、沸点差を利用した蒸留によっては到底達し得ない純度レベルなのである。そもそもこれらの不純物は、SiH₄ 製造の原料となる金属 Si に含まれる不純物に由来するもので、Si と同様に還元され、水素化物となる。表 3 に金属 Si 中のおおよその不純物量(ケイ石の産地によって異なる)、SiH₄ の精製前の不純物量、および市販されている SiH₄ の製品

規格値をあげる。

3. SiH₄ の吸着精製

上述のごとく SiH₄ の精製では極く微量の不純物除去が必要なため、蒸留あるいはその他の方法¹⁾による吸着精製が研究の対象となってくる。使用される吸着剤もゼオライトをはじめ、活性炭²⁾、シリカゲル、アルミナ、水素吸蔵金属³⁾などであるが、ゼオライトを用いたケースが最も多い。

表 4 にゼオライトを用いた SiH₄ の精製法に関する文献、特許をあげる。

SiH₄ 中の不純物の中で特に PH₃、B₂H₆、AsH₃ が影響の大きいガスとして除去の対象となる。B₂H₆ は、H₂O やアミンとの反応性が大きく、多くの吸着剤の付着水分あるいは表面水酸基と容易に反応し除去され易く(この場合それぞれ B₂H₆・2NR₃ などの付加体やホウ酸として除去される)、また AsH₃ も温度 200～300℃ のカラムを通すことで容易に除去できるためあまり問題となることはない。しかるに PH₃ は、従来適切な除去方法はなく、研究の対象となってきた。

表 4 において、No.1～3 の文献は、高石、八釦らのイオン交換したゼオライトの PH₃ に対する吸着特性に関する詳細な研究報告である。ゼオライトの特徴をうまく利用したもので SiH₄ の吸着精製に関する基礎研究として重要である(後述)。No.4～14 の特許は、PH₃ の吸着除去を目的とし、A 型ゼオライトを使用したものが多い。

4. ゼオライト表面への PH₃ 吸着

以下、ゼオライト、特に A 型ゼオライト表面上へ

表 2 半導体ガスの物性

	分子量	沸 点 ℃	融 点 ℃	極 性
SiH ₄	32.12	-112	-185	×
PH ₃	34.00	-87.7	-133	○
AsH ₃	77.95	-62.5	-117	○
B ₂ H ₆	27.67	-92.5	-165	×
Si ₂ H ₆	62.22	-14.3	-133	×

表 3 金属 Si および SiH₄ 中の不純物

	金属 Si * ¹	SiH ₄	
		精 製 前	精 製 後 * ³
純度	98 wt % 以上	—	99.9998 vol % 以上 * ²
組成分析	P 50 wt. ppm B 30 Fe 5000 Al 3900 C 120	PH ₃ 20～50 vol ppm 炭化水素類 2～3 (炭素数 1～4) vol ppm	O ₂) 不検出 N ₂) 0.5 vol ppm 以下 CO) 不検出 CO ₂) 1 vol ppm 以下 炭化水素類 不検出 (炭素数 1～4) 0.1 vol ppm 以下
他			エピタキシャル膜比抵抗 ** ⁴ 1000 Ω・cm 以上

*¹ フランス産 *² H₂ を除く場合

*³ 三井東圧化学社の製品規格値

*⁴ p-n ダイオードによる C-V 測定法

表4 ゼオライトを用いた吸着法による SiH_4 の精製法*

No.	除去物	内 容 (吸着剤他)	文献, 特許
1	PH_3 B_2H_6 , AsH_3	ゼオライト-A, Zn^{2+} 交換ゼオライト-A	4)
2	PH_3	イオン(Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+})交換ゼオライト-A	5)
3	PH_3	イオン(Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+})交換ゼオライト-A	6, 7)
4	AsH_3 PH_3 , B_2H_6	ゼオライト-A, X	8)
5	PH_3	イオン(Zn^{2+} , Pb^{2+})交換ゼオライト	9)
6	PH_3	Li^+ あるいは2価の陽イオンで交換したゼオライト-A	10)
7	炭化水素 PH_3	2価陽イオンで交換したゼオライト-A	11)
8	AsH_3 PH_3	Ag^+ で変換したゼオライト-A	12)
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	活性炭あるいはゼオライト(細孔径 5~9 Å)	13)
10	C_2H_6 SiCl_4 , H_3SiCl	活性炭 → ゼオライト-4A	14)
11	PH_3	モルデナイト型ゼオライト	15)
12	PH_3	高シリカゼオライトおよびそれをイオン交換したもの	16)
13	PH_3	5A型ゼオライト(ただし-80~0℃)	17)
14	C_2H_4	4A型ゼオライト	18)

*機械検索 (学術文献 — 1967~1988)

(特許 — 国内 S 30~S 63.3. 国外 1970~1987)

ただし公告された公開特許は除く

の PH_3 の吸着現象に関する代表的な研究例を述べることにする。

A型ゼオライトの基本構造および陽イオン交換に伴う細孔径の変化のメカニズムに関しては、高石らの詳細な報告¹⁹⁾があるのでここでは省略する。

市販のA型ゼオライトの PH_3 , SiH_4 , B_2H_6 , AsH_3 に対する吸着能は表5に示すとおりで、これらのゼオライトを用いて SiH_4 と PH_3 を分離することは不可能である。高石、八釧らはこのA型ゼオライトをイオン交換することで、室温よりやや低い温度で 50 ppt まで PH_3 を減少させることができる新しいタイプのゼオライトを見出している。すなわち 4A型ゼオライト(細孔径約4オングストローム)のナトリウムイオン(Na^+)をカリウムイオン(K^+)で交換して得られる3A型ゼオライト(細孔径約3オングストローム)の K^+ の一部を更に種々の2価の陽イオン、特に亜鉛イオン(Zn^{2+})で交換したゼオライト(以下 $\text{K}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{-A}$ と略、ただし $x=0\sim6$)を提案している。図1および図2に $\text{K}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{-A}$ ゼオライト表面への極性および非極性ガスおよび不飽和炭化水素の吸着を示す^{7, 19)}。

図2の極性分子の吸着特性から、 $\text{K}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{-A}$

表5 半導体用ガスに対するA型ゼオライトの吸着能の比較⁷⁾

吸着 ガス	吸着能 (○: 吸着あり, ×: 吸着なし)				
	$\text{K}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{-A}$ ゼオライト		市販A型ゼオライト		
	$x < 4$	$x > 4$	3A	4A	5A
SiH_4	×	○	×	×	○
PH_3	○	○	×	×	○
AsH_3	×	○	×	×	○
B_2H_6	×	○	×	×	○

ゼオライトは、カチオン組成 $x \geq 4$ では5A型(細孔径約5オングストローム)に、 $x \leq 4$ では3A型に近いと予想される。これはゼオライトの単位胞に存在する12個の K^+ のうち、吸着細孔径を決定している3個の8員酸素環の K^+ よりも、6員および4員酸素環に存在している9個の K^+ が優先的に Zn^{2+} によって交換されるためと説明している⁴⁾。図1および図2より $\text{K}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{-A}$ ゼオライトにおいて細孔径が3オングストロームと予想される $x \leq 4$ の領域では、 SiH_4 を吸着しないが PH_3 を吸着することがわかる。

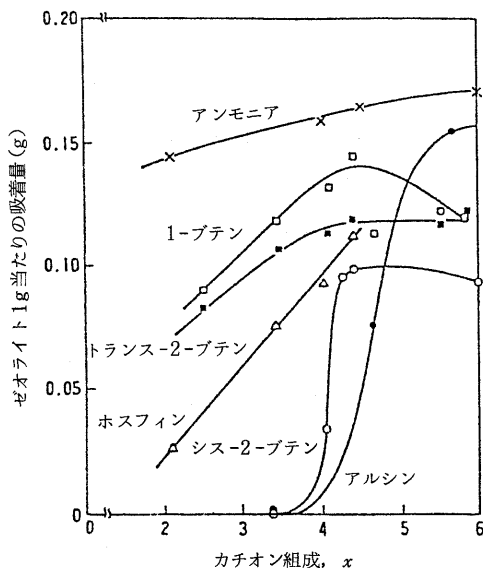


図1 $K_{12-2x}Zn_x-A$ ゼオライトへの極性ガスと不飽和炭化水素の吸着⁷⁾

吸着温度 0℃

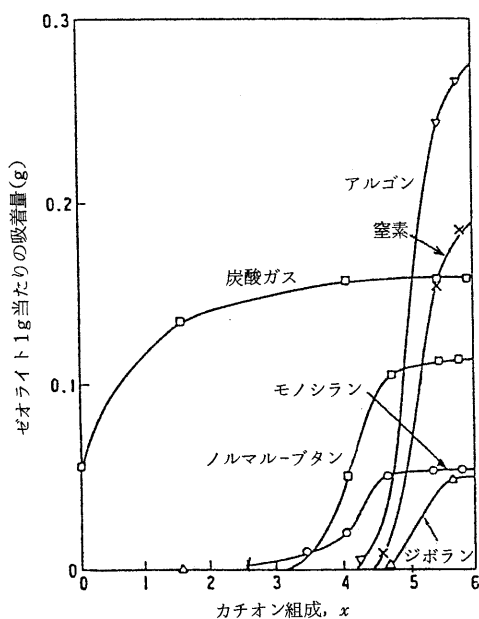


図2 $K_{12-2x}Zn_x-A$ ゼオライトへの非極性ガスの吸着⁷⁾

吸着温度：窒素、アルゴン(−195℃)以外は全て0℃

表6に著者らが測定した種々のゼオライトにおける SiH_4 中の PH_3 の吸着除去能力を示す^{16, 17)}。上述の $K_{12-2x}Zn_x-A$ ゼオライトの他にも5A型、X型(10X)、カチオン交換したモルデナイト、ハイシリカゼオライトなどが高い吸着能力を示している。特に2価の陽イオンで交換したものに高い傾向が見られる。図3は、−20℃で SiH_4 中の PH_3 を飽和吸着させた後、徐々に昇温させ PH_3 の脱離量を測定したものである。この図から、5A型に吸着した PH_3 の脱離温度は低く、この場合における PH_3 の吸着力は弱いことが、一方 $K_{12-2x}Zn_x-A$ ゼオライトあるいは Ca^{2+} でイオン交換したモルデナイトへの PH_3 の吸着力は非常に強いことがわかる。

上述したように $K_{12-2x}Zn_x-A$ (ただし $x \leq 4$) ゼオライトへ SiH_4 が吸着せずに PH_3 が選択的に吸着する理由として、 PH_3 が極性を有することおよび3A型の K^+ の一部が2価の Zn^{2+} で交換されることによってゼオライトの空洞表面の極性(酸性?)が強くなったことが考えられる。 PH_3 は NH_3 と同じ周期律表の第V族金属の水素化物であり、弱いながら NH_3 同様塩基性の化合物である。塩基強度は $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3$ の順であると推定される。2価の陽イオンで交換することによってゼオライトの表面極性が増大することは図3の結果からも明らかである。 $K_{12-2x}Zn_x-A$ ゼオライト上での PH_3 の吸

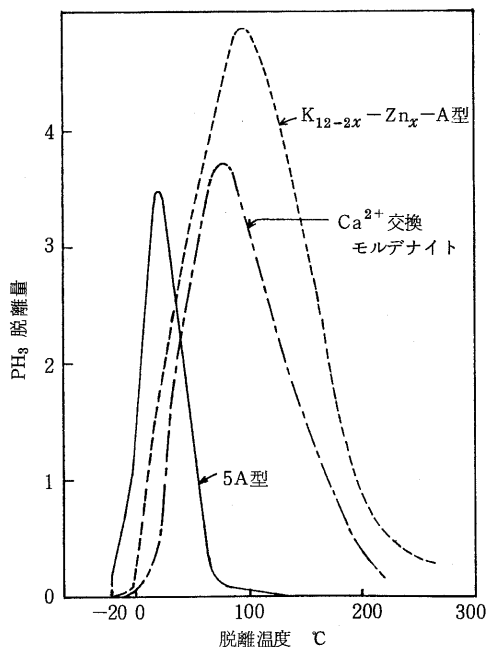


図3 種々ゼオライト上での PH_3 脱離曲線

表6 種々のゼオライトの PH_3 吸着能力^{16,17)}

ゼオライト				ゼオライト 1g 当りの吸着量									
-------	--	--	--	-----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

* PH_3 145 ppmを含む SiH_4 の精製試験, 吸着温度 -20°C

着熱は、 $23 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ との報告もある⁷⁾(この値はA型ゼオライトに対する水やアンモニアの吸着熱に近い²⁰⁾)。

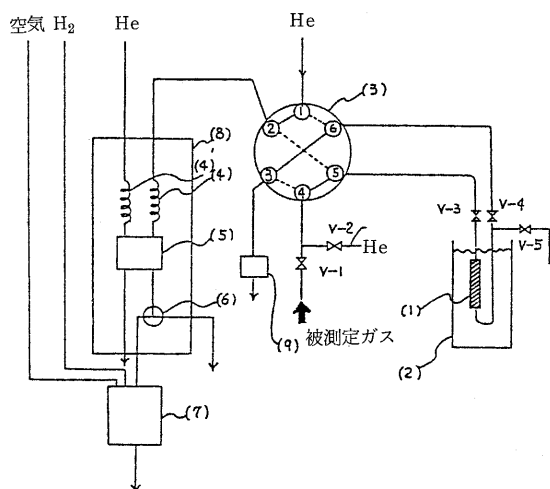
$\text{K}_{12-2x}\text{-Zn-A}$ ゼオライトあるいは Ca^{2+} で交換したモルデナイトは吸着能力にすぐれるが、反面再生によるくり返し使用に問題がある。これは強く吸着した PH_3 が再焼成の段階でガスとして脱離する前に熱変化し、ポリマーとなって有効な吸着サイトを消失してしまうためと考えられる。一方、5A型では PH_3 の吸着力が弱く、低温で脱離してしまうためくり返しの再使用が可能である(図3参照)。

いずれにせよ、これらの技術蓄積が活かされ、現在5~6ナインといわれる高純度 SiH_4 の供給が可能となっているのである。

5. 微量 PH_3 の分析

以下にゼオライトを利用した微量 PH_3 の分析法を例示する。

微量の PH_3 を直接分析する手段としては、炎光光度検出器(FPD)を用いたガスクロマトグラフ法が現在最高の検出感度を示す方法として採用されている。しかしこの方法では検出感度がただか10 ppb程度であり、目的とするpptレベルには到底及ばない。このため SiH_4 の最終的純度確認には、 SiH_4 をエピタキシャル成長炉内で高温熱分解させ、Siの薄膜とし、この膜の電気抵抗を測定するという方法が採用されている。しかしながらこの方法は PH_3 の定量法としては間接的であり、更に高価な設備が必要であるのと、操作が極めて煩雑で熟練した技術を

図4 PH_3 の微量分析法

V-1, ~V-5...2方弁, (1)...吸着カラム, (2)...冷媒容器, (3)...6方弁, (4), (4)′...ガスクロカラム, (5)...TCD検出器, (6)...3方弁, (7)...FPD検出器, (8)...ガスクロ恒温槽, (9)...ガスメーター
* 詳細な操作法は文献(22)を参照

要する評価法である²¹⁾。

著者らは前節で述べたA型ゼオライト上への PH_3 の吸着特性, すなわちA型ゼオライト(例えば5A型)上での PH_3 の吸着, 脱離が比較的低温で可逆的に進行することを利用して, 図4に示すごとく PH_3 の微量分析法(濃縮吸着法)を確立した²²⁾。

例えば図4において, PH_3 を微量含む所定量の SiH_4 を0℃に冷却したA型ゼオライトに通す。この操作によって SiH_4 中の PH_3 を吸着, その後ゼオライトの温度を100℃にまで昇温させ吸着した PH_3 を脱離。このガス成分をFPDガスクロマトグラフ法等により分析する。この方法によれば分析に用いる SiH_4 の量を増やす(数1程度)ことにより約10 pptまでの検出感度が可能である。

6. おわりに

半導体産業の成長は凄まじく, それに伴い高レベルに純度化された特殊ガスの要求が増えている。精製には吸着法が効果的であり, ガスも従来の炭化水素系の工業ガスとは異なる無機ガスが中心である。従来の蓄積された知見の上に更にゼオライト表面での吸着に関する新しい研究成果が期待されている分野である。

参考文献

- 1) 例えば, J. H. Clark and R. G. Anderson, Appl. Phys. Lett., 32(1), 46 (1978)
S. M. Freund and W. C. Danen, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 15, 45 (1979)
- 2) 特公昭53-8679 (東芝)
- 3) 特開昭58-120511 (松下電気)
- 4) 遊佐 厚, 八劍吉文, 高石哲男, 応用物理, 42 (8), 851 (1973)
- 5) A. Yusa, Y. Yatsurugi and T. Takaishi, J. Electrochem. Soc., 122(12), 1700 (1975)
- 6) T. Ohgushi, A. Yusa, K. Kinoshita and Y. Yatsurugi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51(2), 419 (1978)
- 7) 八劍吉文, セラミックス, 20 (3), 209 (1985)
- 8) 特公昭36-1774 (UCC)
- 9) 特公昭48-41437 (倉富)
- 10) 特公昭48-41439 (倉富)
- 11) 特公昭52-27625 (倉富)
- 12) 特公昭62-38282 (昭電)
- 13) 特開昭50-9598 (東芝)
- 14) 特開昭58-69715 (三井東圧), 特開昭61-63514 (三井東圧)
- 15) 特開昭61-101411 (昭電)
- 16) 特開昭62-212215 (三井東圧), 特開昭62-212217 (三井東圧)
- 17) 特開昭62-191413 (三井東圧)
- 18) USP-4554141 (エチルコーポ)
- 19) T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa and T. Kuratomi, JCS Faraday Trans. I, 71, 97 (1975)
- 20) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Inc., 654 (1974)
- 21) J. C. Irvin, Bull. Syst. Tech. J., 41, 387 (1962)
- 22) 特開昭62-204157 (三井東圧)

《解 説》

セシウムイオン導入ゼオライト-Aの
水素吸蔵及び脱蔵

大阪工業技術試験所 木藤 晃, 石井 英一

1. はじめに

現在, 行われている水素貯蔵法としては, ガス状, 液体状で貯蔵する方法が一般的である。研究開発面では, 水素吸蔵合金〔例えば LaNi_5 , MmNi_5 (Mm: ミッシュメタル), TiFe , TiCo 等〕の水素化物の形で貯蔵する方法, ゼオライトの細孔に貯蔵する方法, 中空ガラス微小球, 黒鉛層間化合物を用いる方法等がある。

このうち, 水素吸蔵合金による貯蔵法が最も先進しており, 温和な条件で水素と速やかに反応する特徴を有しているが, 合金の重量, コスト, 微粉化問題等のため未だ実用化には至っていない。

著者らは, 水素吸蔵合金以外の水素貯蔵材料の開発を目的として, ゼオライトによる水素貯蔵法(吸蔵法)について検討している。

ゼオライトに水素を吸蔵させるには, 水素分子が吸蔵されるに適した入口径をもつゼオライトを調製することが必要である。図1は種々の金属イオン導入ゼオライト-Aの入口径及び水素の吸蔵可能な領域を示している。このような入口径の大きさの変化の原因は, ゼオライトの最大酸素環付近に位置する金属イオンが細孔の一部を制約しており, イオン交換による金属イオンの数や位置の変化(例として $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$), 或いはイオン半径の変化(例として $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$, Cs^+)に基づくものと考えられている。

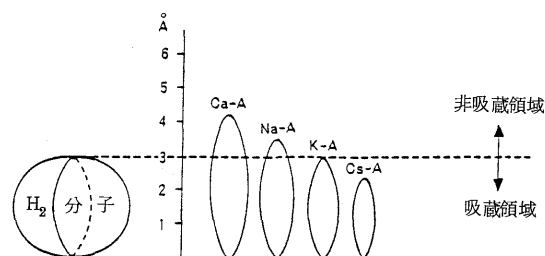


図1 種々の金属イオン導入ゼオライト-Aの入口径及び水素の吸蔵領域, 非吸蔵領域

る¹⁾。この入口径を水素分子より小さくし, 加熱下に水素圧をかけると水素はゼオライトに吸蔵される。また, 脱蔵は加熱により行われる。この図から分かるように, Cs^+ イオン導入ゼオライト-Aが水素を吸蔵することが出来る。

このような見知から D. Fraenkel ら^{2,3)} はゼオライト A-4 の K^+ , Rb^+ , Cs^+ イオン導入型について, また高石ら⁴⁾ は Cs^+ イオンと Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンの混合イオン導入型について報告している。

著者らは, 先ず初めに種々の Cs^+ イオン導入ゼオライト-Aを調製して, それらの水素吸蔵及び脱蔵について検討し, 2, 3の知見を得たので, それらについて紹介する。

2. 試薬及びセシウムイオン導入ゼオライト-Aの調製

2.1 試薬

吸蔵に用いた水素は高純度水素ガスを, また, その他の試薬類は, いずれも市販の特級品をそのまま使用した。ゼオライトは東ソー製ゼオラム A-4 (<100メッシュ)を用いた。

2.2 セシウムイオン導入ゼオライト-Aの調製

ゼオラム A-4 に Cs^+ イオン濃度がそれぞれ異なる CsCl と NaCl の混合溶液 (pH 5.2~5.5) を加え, 8時間振とう, 16時間静置して Na^+ イオン Cs^+ イオンで交換し, セシウムイオン導入ゼオライト-Aを調製した。

試料の分解は, 内田ら⁵⁾ の方法に準じて行った。すなわち, 試料 10~20 mg をテフロン容器に取り, 塩酸 1ml, フッ化水素酸 0.5 ml を加え, 室温で4時間以上放置した後, 4% (w/v) ホウ酸溶液 6ml を加えフッ化物イオンをマスキングし, 100ml に定容した。

Al, Si 及び Ca の分析には, 京都光研製誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析装置 UOP-1, MARK-II 型を使用し, それぞれ 396.15, 288.16 及

表1 ゼオライトの元素分析値、組成式及び略記号

Cs ⁺ イオンの モル分率	元素分析値(%)				組 成 式	略記号
	Cs	Na	Al	Si		
0	—	16.6	18.4	19.7	Na _{12.4} (AlO ₂) _{11.7} (SiO ₂) _{12.0}	Na-A
0.25	11.3	13.0	17.0	17.3	Cs _{1.6} Na _{10.8} (AlO ₂) _{12.1} (SiO ₂) _{11.8}	Cs _{1.6} -A
0.50	14.8	11.5	16.0	16.4	Cs _{2.2} Na _{10.1} (AlO ₂) _{12.0} (SiO ₂) _{11.8}	Cs _{2.2} -A
0.75	17.8	11.1	16.1	16.4	Cs _{2.7} Na _{9.7} (AlO ₂) _{12.0} (SiO ₂) _{11.8}	Cs _{2.7} -A
1.00	19.7	9.6	14.9	15.9	Cs _{3.2} Na _{8.9} (AlO ₂) _{11.8} (SiO ₂) _{12.1}	Cs _{3.2} -A

それぞれのゼオライトは0.4%のK、0.1%のCaを含む

び393.37 nmの分析線を用いた。

Cs, Na及びKの分析には、日立製180-70形偏光ゼーマン原子吸光度計を使用し、それぞれ852.1、589.0及び766.5 nmの分析線を用いた。元素分析値、単位格子の組成式及び略記号を表1にまとめる。

また、Zn(NO₃)₂・6H₂O及びその飽和水溶液を入れたデシケーター中(湿度42%)に試料を2〜3日間放置してから、理学電機製X線回折装置RAD-Bシステムを使用してX線回折パターンを作製した(図2)。この図から分かるように、いずれの試料も基本的には同一のパターンを示しており、結晶構造に差はないと考えられる。

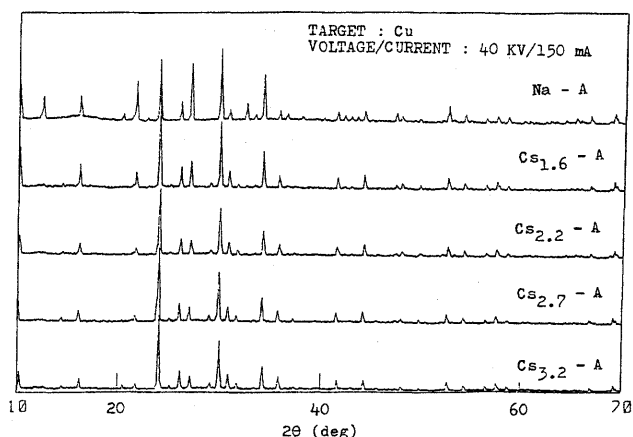


図2 ゼオライトのX線回折パターン

3. 水素吸蔵

3.1 水素吸蔵法

水素吸蔵装置の概略図を図3に示す。この装置は水素ガス導入後、コンプレッサーによりブースター(増圧器)を作動させて高圧水素を得る部分と、加熱炉、圧力計、熱電対等の吸蔵条件を設定する部分とから構成されている。

試料容器はステンレス鋼製の管(外径10 mm, 肉厚1.6 mm, 全長255 mm)で、上部には1/4インチの導入管に接続するようにジョイントが取り付けられている。この容器に試料1 gを取り、上部は減圧処理の際の試料の飛散を防ぐために石英綿で覆った。

そして、吸蔵させる前に、減圧(10^{-8} Torr)下、300℃で16時間以上の加熱を行い、試料を活性化した。吸蔵反応終了後、試料容器を室温まで冷却してから内部圧を大気圧に戻した。

3.2 水素吸蔵量測定法

本実験では、吸蔵した水素を加熱により脱蔵して、得られた値をそのまま用いて水素吸蔵量とした。図

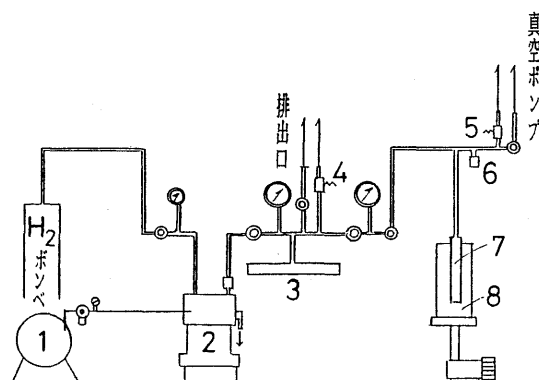


図3 水素吸蔵装置の概略図

- 1: コンプレッサー, 2: ブースター(増圧器),
3: 高圧水素ガス貯蔵容器, 4, 5: 安全弁,
6: マノメーター, 7: 試料容器, 8: 加熱炉

4に水素吸蔵量測定装置の概略図を示す。この装置は試料容器を接続する部分、試料容器及び測定系を減圧にする真空ポンプ及び系をコックで閉じた後、脱蔵水素による圧力上昇を測定する圧力計から構成されている。圧力計は司測研製 Model PE-33-A

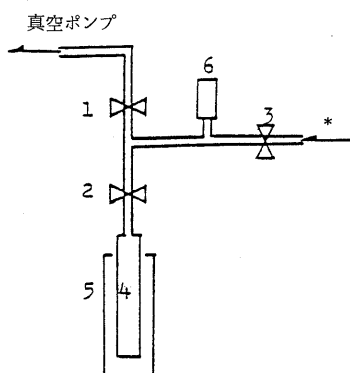


図4 水素吸蔵量測定装置

- 1, 2, 3 : コック, 4 : 試料容器,
5 : 加熱炉, 6 : マノメーター
*1) 水素ガス ($< 50 \text{ kgf/cm}^2$) 入口 (図7用)
2) 乾燥空気または42%湿潤空気入口 (図9用)

型のエコノミー圧力計を使用した。この圧力計は半導体ストレインゲージセンサを使用した電子式マノメーターである。圧力測定モードは絶対圧、精度は $\pm 0.3\%$ FS、測定レンジは $0 \sim 5 \text{ kgf/cm}^2$ である。この圧力計から東亜電波工業製EPR-231A型記録計に接続して水素圧の上昇 ($1 \text{ kgf/cm}^2 = 1 \text{ V}$) を記録した。

測定に際しては、試料容器を図4の装置に接続後、コック1, 2を開き、3を閉じて5分間減圧 ($5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) 下、脱ガス処理を行った。その後、コック1を閉じて系を密閉し、まず室温で10分間放置して減圧下の脱蔵状態を調べた。次いで昇温速度 10°C/min で 300°C まで加熱し、脱蔵反応が終了するまでその温度に保った ($30 \sim 40$ 分)。その後室温に冷却し系の水素圧が平坦になるまで放置した。その一例を図8中の $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の脱蔵曲線に示した。脱蔵量はこの水素圧とその時の室温から通常の気体の法測に従って求めた。

本測定法は密閉系で行うため、水素吸蔵量の全量を測定することは出来ない。すなわち、測定時に水素圧が 3 kgf/cm^2 程度にまで上昇するために、完全に脱蔵しないためである。この脱蔵しない水素量の補正はしていない。

3.3 水素吸蔵量と温度及び時間の関係

本実験では、吸蔵反応を 300°C で行い、その他の温度での反応については検討しなかった。

吸蔵時間の検討については、 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の各試料を用い、温度 300°C 、水

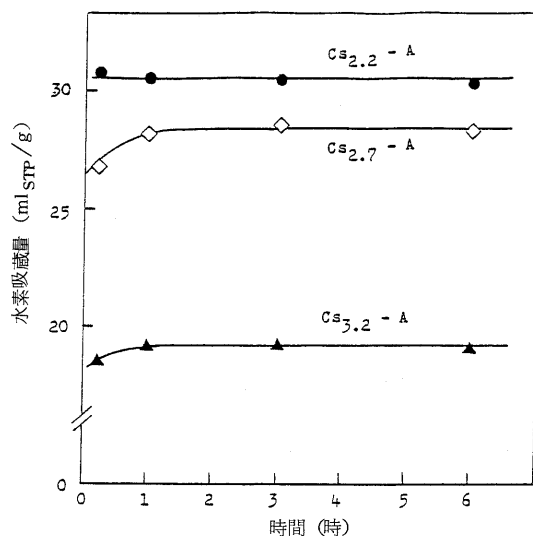


図5 水素吸蔵量と時間の関係

条件：温度 300°C 、水素圧 300 kgf/cm^2

素圧 300 kgf/cm^2 の条件で、時間変化と吸蔵量の関係を求めた。得られた結果を図5に示す。

水素吸蔵速度は比較的速く、特に $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ は15分間で吸蔵反応は完了している。 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ は15分間でそれぞれ94.7、96.4%の吸蔵反応が進行している。それ故、本実験では水素吸蔵時間を1時間と決め、以下の実験を行った。

3.4 水素吸蔵量と水素圧の関係

温度 300°C 、吸蔵時間1時間、水素圧 $50 \sim 600 \text{ kgf/cm}^2$ の条件下における各試料の水素吸蔵量を図6に、また $5 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ の水素圧における $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ および $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の水素吸蔵量を図7に示す。

水素吸蔵量は $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ が最も多く、次いで $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の順に減少している。 $\text{Cs}_{1.6}\text{-A}$ は、出発物質と変わらず、 Cs^+ イオンの導入効果は全くない。

水素圧 600 kgf/cm^2 における $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の吸蔵量を比較すると、それぞれ49.2、44.8及び33.8 ml STP/g である。 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ の吸蔵量に対する後者2試料の吸蔵量の割合は91.1、68.7%に相当する。

なお、測定精度を求めるために、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ を用い、温度 300°C 、吸蔵時間1時間、水素圧 300 kgf/cm^2 の条件で、5回の繰り返し実験を行った。変動係数は1.2%であった。

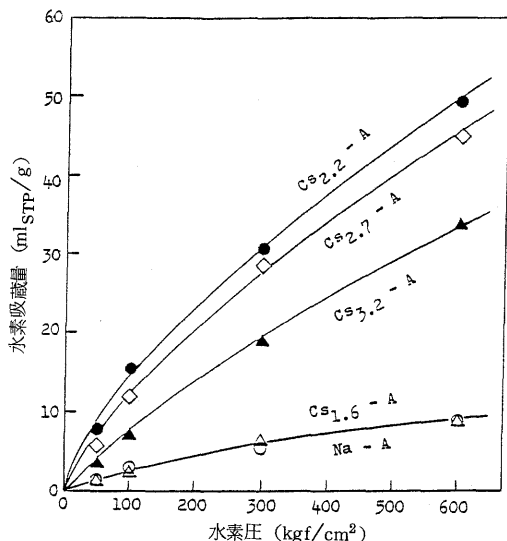


図6 水素吸蔵量と水素圧の関係

条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間

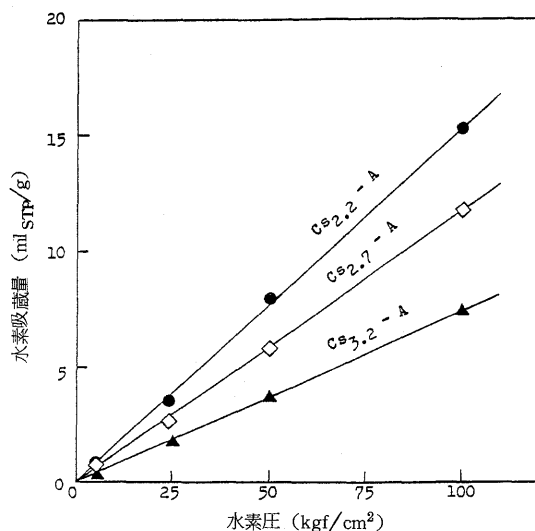


図7 水素吸蔵量と水素圧の関係

条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間

4. 脱 蔵

4.1 加熱による脱蔵

温度 300℃，吸蔵時間 1時間，水素圧 300 kgf/cm² の条件で，吸蔵反応を行った試料について，3.2項で述べた装置及び脱蔵法で加熱による脱蔵について検討した。得られた結果を図8に示す。

初めに，測定系を5分間脱気してから系を閉じ室温で10分間放置して，減圧下における脱蔵状態を調べた。その結果を表2に示す。

表2から，Cs_{2.2}-Aの水素圧が最も高く，次いでCs_{2.7}-Aが高い値を示している。このことから，これらは脱蔵が速いことを示唆している。一方，Cs_{3.2}-Aの水素圧には増加がなく，脱蔵が遅いことを示唆している。

次に，昇温速度 10℃/minで300℃まで加熱した際の吸蔵開始温度を比較すると，Cs_{2.2}-A ≒ Cs_{2.7}-A < Cs_{1.6}-A = Na-A < Cs_{3.2}-Aの順に高くなっている。これは，表2の減圧下における脱蔵の際の水素圧の上昇と同じ結果を示している。この脱蔵の傾向はCs⁺イオンの導入量によって～Cs_{1.6}，Cs_{2.2}～_{2.7}及びCs_{3.2}～の3種に分類することが出来る。

Cs_{1.6}-Aの水素吸蔵量は，図6において出発物質と全く同じであることを述べたが，脱蔵速度も同じである。また，図6においてCs_{2.2}-Aの水素吸蔵量は最も多く，次いでCs_{2.7}-Aの順になっているが，一方，

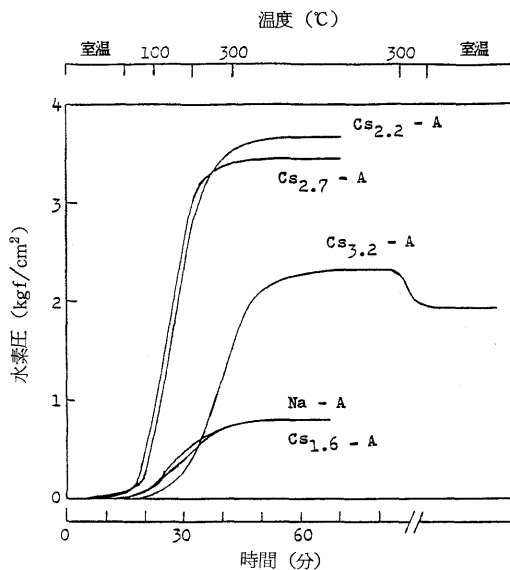


図8 脱蔵と温度の関係

試料の水素吸蔵条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間，水素圧 300 kgf/cm²

表2 室温，減圧(5×10⁻³ Torr)下，10分間の脱蔵

試料の水素吸蔵条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間，水素圧 300 kgf/cm²

ゼオライト	Na-A	Cs _{1.6} -A	Cs _{2.2} -A	Cs _{2.7} -A	Cs _{3.2} -A
水素圧 (kgf/cm ²)	0.01	0.02	0.08	0.04	0

脱蔵は最も早く進行している。水素圧 300 kgf/cm^2 における $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の水素吸蔵量は $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ の 63.0% の値を示しているが、脱蔵速度は最も遅い。

4.2 室温放置における脱蔵

$\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の各試料について、温度 300°C 、吸蔵時間 1 時間、水素圧 300 kgf/cm^2 の条件で吸蔵反応を行った試料容器を図 4 の装置に接続後、コック 1, 2 を開き、3 を閉じて 5 分間減圧 ($5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) 下、脱ガス処理を行った。その後コック 1 を閉じてからコック 3 を開き乾燥空気あるいは 42% 湿潤空気を測定系に導入して、系を大気圧に戻した。それからコック 3 を閉じ再び系を密閉した。そして室温で 88 時間放置して脱蔵状態を調べた。最後に、 10°C/min の昇温速度で 300°C まで加熱して試料中に残っている水素を脱蔵し、全水素量を測定した。これより室温放置中の脱蔵率を求めた。得られた結果を図 9 に示す。

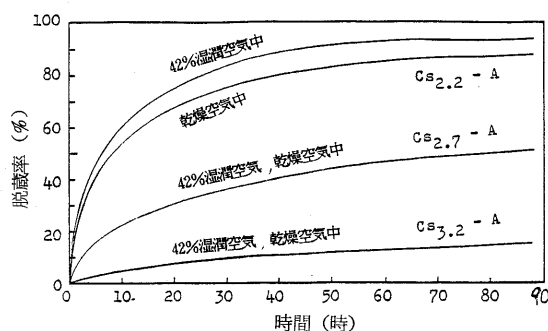


図 9 室温における脱蔵

試料の水素吸蔵条件：温度 300°C 、吸蔵時間 1 時間、水素圧 300 kgf/cm^2

この際に用いた乾燥空気はシリカゲルを通して得ており、湿度 42% の湿潤空気は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及びその飽和水溶液と共存させることにより加湿して得た。また、図 6 から分るように Na-A 及び $\text{Cs}_{1.6}\text{-A}$ の水素吸蔵量は少ないので、これらについては検討しなかった。

一定時間後における脱蔵率を比較すると、 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ が最も高い率を示し、 $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ が最も低い率を示している。 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の 88 時間放置後の脱蔵率は、それぞれ 90、50 及び 15% で、試料中に残存している水素量を求めると 3.1 、 14.1 及び $16.3 \text{ ml}_{\text{STP}}/\text{g}$ になる。 $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の水素吸蔵量は多くないが、室温での保持性は最も良い結果を示している。

また、湿度 42% の湿潤空気中と乾燥空気中での脱蔵率を比較すると、 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ のみが湿気の影響を受け幾分早く脱蔵しているが、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ は同一挙動を示している。

4. むすび

Na-A の Na^+ イオンの一部を Cs^+ イオンで交換して、 $\text{Cs}_{1.6}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ の 4 種の Cs^+ イオン導入ゼオライト-A を調製した。そして、それらの水素吸蔵及び脱蔵について調べた結果、次のことが分った。

$\text{Cs}_{1.6}\text{-A}$ (約 $1/8$ の Cs^+ イオン導入) は、出発物質の Na-A と全く同じ挙動を示し、 Cs^+ イオンの導入効果は認められなかった。

$\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 及び $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ (約 $1/6$ 及び $1/5$ の Cs^+ イオン導入) は水素吸蔵量は多いが、脱蔵速度は速い。また、室温での保持性は悪い。

$\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$ (約 $1/4$ の Cs^+ イオン導入) は $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ に比べると水素吸蔵量はやや劣り、また脱蔵速度は遅い。しかし、室温での保持性は良い。

水素貯蔵材料としてのゼオライトは、①水素吸蔵量が多いこと、②加熱により脱蔵する時は、その速度が速いこと、③室温での保持性が良いことの 3 つの条件を備えていることが必要である。

今回の実験で大体の傾向が分ったので、次回からは上の 3 つの条件を満たすゼオライトを調製して行きたい。

終わりに、本研究を行うに当り終始御指導、御助言を頂いた九州大学生産科学研究所小林 宏先生及び大阪大学産業科学研究所上田 智先生に深謝します。

また、貴重な文献とともに細部にわたる助言を頂いた東ソー板橋慶治氏、触媒化成工業齊藤純夫氏及び X 線回折パターンの作製に手を煩わした大阪電気通信大学梶 展弘君に感謝します。

参考文献

- 1) “ゼオライトとその利用”編集委員会：“ゼオライトとその利用”，技報堂 (1975)，p. 143.
- 2) D. Fraenkel and J. Shabtai: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7074 (1977).
- 3) D. Fraenkel: *Chemtech*, 60 (1981).
- 4) T. Takaishi, K. Itabashi and T. Ohgushi: 5th International Conference on Zeolites, 95 (1980).
- 5) H. Uchida and T. Uchida: *Anal. Chim. Acta*, **108**, 87 (1979).

《解 説》

ゼオライトの迅速結晶化法

京都大学工学部 乾 智 行

1. はじめに

この十年、ZSM-5^{1,2)}やZSM-34^{3~6)}などの分子形状選択性触媒機能をもつゼオライトの研究が活発に行われてきた^{6,7)}。とくにこれらのゼオライトは、それぞれメタノールからガソリンおよび低級オレフィン合成に高い選択性を発揮する点が重視されてきた。しかし、一般に、これらの形状選択性ゼオライトの合成には、非常に長い結晶化時間を必要とする。特許処方によれば、ZSM-34の結晶合成には100℃にて25ないし196日を必要とし、ZSM-5合成にはもう少し高温の水熱合成条件で20時間ないし一週間を必要とする。このような緩慢な結晶化法では次のような欠点が考えられる。

- 1) 合成に多大の労力や時間を要し、高価につく。
- 2) 生成結晶の特性についての再現性が悪くなることがある。
- 3) 緩慢な結晶化では大型の結晶が生じやすく、こうした結晶の結晶内有効拡散抵抗は大きくなるので、触媒として使用する場合には好ましくない。
- 4) 大型結晶や単結晶が得られやすいので、不純物の含有量は減るが、逐次的な相転換⁸⁾が起こるような場合、目的としている結晶以外の結晶相が増えて、結晶構造の純度は悪くなる。

5) 緩慢な結晶過程で形成された大型結晶は、結晶成分の結晶内分布を生じ^{9,10)}、触媒として使用するような場合には、この不均一が触媒性能を損なう。

一方、迅速な結晶化では、上に述べた諸種の欠点が克服されるとともに、さらに重要なことは、結晶粒子内に通常のゼオライト構成元素以外のヘテロな元素の取り込みが期待されることである。遷移金属を取り込んだゼオライト様結晶は、金属とゼオライトの両触媒作用を兼ね合わせて持つ二元機能触媒として期待されよう。

2. ヒドロゲル状結晶前駆体からの迅速結晶合成

一般に、ゼオライト合成成分を混合した水溶液もしくは透明に近いヒドロゲル状の混合物を出発物質

として、一定温度で結晶化を行う場合、ある相当長時間の潜伏期を経た後、いったん結晶化が起こり始めると比較的短い時間に結晶化が進む。結晶化度が80~90%を超えると結晶化速度が小さくなり、結晶化が完了するにはさらに相当長時間の追加が必要とされる。

その潜伏期の長さは、反応温度のほか、SiとAlの原料形態、Si/Al比、共存アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機テンプレートの種類およびそれらの濃度、攪拌の有無やその程度などによって変化する^{6,11,12)}。いったん急速な結晶化が始まってから完結するまでの長さの変化幅も上記の要因によって影響を受けるが、潜伏期の変化に比べればその程度は比較的小さい。

さて、このように、結晶化に要する全時間の相当な部分が潜伏期すなわち結晶成長核の形成期に費やされるのであるが、これを短縮する意図をもって無闇に温度を上げたりすれば、目的としている結晶を得られなかったり、他の結晶相が混ってきたりする。そこで、それぞれの系に適切な処置が必要となるのである。ここでは、はじめに述べた、極めて長時間を要するZSM-34系ゼオライトを例にとってみる¹³⁾。

緩慢結晶化(従来法)の経過: Mobil社自身の特許⁶⁾記述にみられるZSM-34の典型的な合成処方では、有機テンプレートに塩化コリンを使用しているが、筆者ら¹⁴⁾は、コリンを使用した方が、出来上がったゼオライトのメタノールからオレフィン生成選択率が高くなることを確かめられており、また塩化コリンは毒性が強いので、ここでは、コリンを用いた結果について述べる。

所要量の水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとアルミナ酸ナトリウムを蒸留水に溶かす。これにコリンを加えた後0℃とする。ホモキサーを用いて激しく攪拌しながら0℃に保っておいたシリカゾルの水溶液を加えて混合すると、ほとんど透明なヒドロゲル状の混合物が得られる。これを密閉容器に入れ

て100℃に6時間ないし131日まで保ったあと、水洗、乾燥、有機物の焼成と結晶水の脱離を540℃で3.5h空気流通下に行う。

次に示す例の組成(モル比)は、Si/Al 9.3, (Na+K)/Al 7.3, K/(Na+K) 0.17, コリン/OH⁻ 0.67である。

図1に、100℃に保持した時間による形状とBET表面積の変化に、流通法によって調べたメタノールの転化の結果を一緒に示してある¹⁵⁾。混合ゲルは3日以内に球状の粒子に変わり、以後、3ヶ月程度まで基本的にはこの粒子形状のままであるが、それ以降では、粒子が凝集したり、幾分不規則な形状となってくる。BET表面積は、最初の3日間に球状粒子が形成されるところまで減少して最小となり、以後増加していく。ここには示していないがXRDパターンの変化からは、1日目位まではまったくの無定形であるが、3日目にはすでにZSM-34構造に特徴的な基本のパターンが生じていることがわかっ

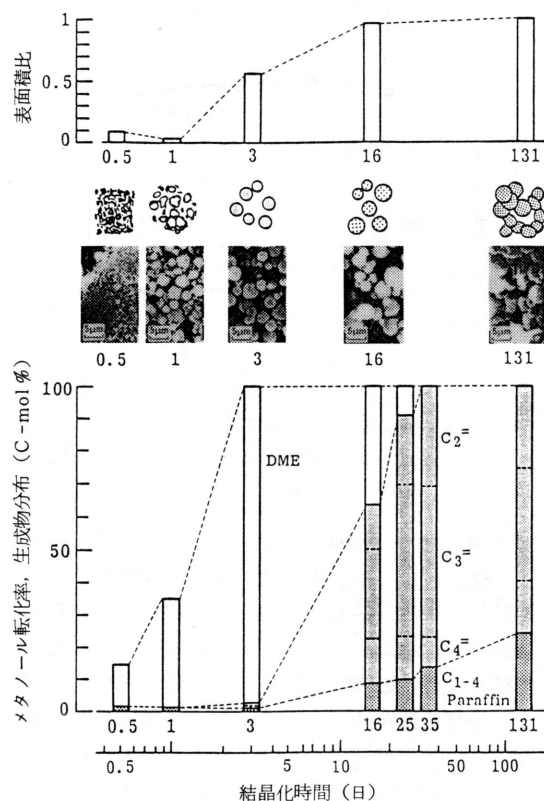


図1 ZSM-34型ゼオライトの従来法による合成の結晶化時間による諸性質の変化

メタノール転化条件, 12% MeOH-88% N₂
400℃, SV 930 h⁻¹

た。メタノール転化結果と照合すると、最初の3日間は、ほとんどジメチルエーテル(DME)の生成に限られるが、結晶化の進行とともに急速にその生成度を増している。3日後には、BET表面積も急増し、次第に最終値に近づいて行く。この傾向に対応して、DMEが減り、替って、炭化水素の生成が増加する。16日目には、XRDパターンはZSM-34のもの⁵⁾とはほぼ一致するようになる。すなわち、この期間内に、オフレタイト構造とエリオナイト構造が交互に配置したようなZSM-34独得の結晶成長が行われたことによる。3ヶ月以上もの長期間後には、エチレンの選択率は増加するがパラフィンの副生が増加することから、酸性点や酸強度が強くなるなどの二次的な変化が生じているものとみられる。こうした一連の変化の中で、最も重視されるのは、全結晶化過程は非常に長い、僅か3日目にはゲル混合物が、結晶性は不完全で表面積は小さいが外観上はよく規制の効いた球状粒子が形成されることである。一たんこの球状粒子ができると、結晶化は速やかに進行し、その後ゆるやかに長い時間を要して完結する。

結晶前駆体加熱法(迅速結晶化法): 上記の混合ゲルをオートクレーブを用いて、2.8℃/minの定速で200℃まで昇温させ、その温度に2時間保ってみた。生成物はソーダライトの相を含み、晶癖は上記のものとはまったく違う角柱状の巨大結晶であった¹⁶⁾。このものの触媒活性は、図2に比較したように、従来法で25日間保って結晶化させたものよりは高活性であるが、コーク生成に伴う劣化は従来法のものと同様に早かった。この方法では、さきに述べた球状粒子状の結晶前駆体を経過しなかったことは明かであるので、次に、球状の結晶前駆体が完成する3日間は従来法と同じにして、そのあと1.7℃/minの速さで、130, 160, 190, および220℃まで上げ、

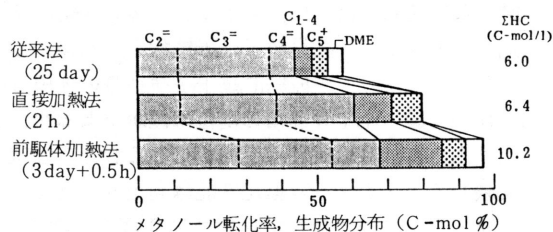


図2 各種の結晶化法で調製したZSM-34ゼオライトによるメタノール転化性能の比較

メタノール転化条件, 12% MeOH, 88% N₂,
400℃, SV 1000 h⁻¹

それぞれ 30 分間保って見た。その結果、130、160℃のものは結晶化度が不足し、220℃のものにはソーダライト相が混り、触媒活性も不充分であったが、190℃のものは、形状、XRD パターン、とも ZSM-34 に一致し、寿命を含めた触媒性能も図 2 に示すとおり、従来法のものに比べ、著しく優れていた。

このように、「結晶前駆体を形成させたあとは、急速昇温と短時間保温が適用できる」ことは、様々なゼオライト結晶合成の迅速合成の一般的な指針の一つとなる。

結晶化を促進する他の因子：迅速合成を前提とした ZSM-34 系ゼオライト合成に対する有機テンプレートの種類と量の影響を調べた結果、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いれば、使用量もごく少量でよく、しかもヒドロゲルを直接 187℃にまで定速で昇温して 2 時間保てば合成できることがわかった¹⁷⁾。ZSM-34 の最長の結晶化時間に比べれば 1/1600 に当る。基本的結晶構造は ZSM-34 と同様にオフレイタイトとエリオナイトの内部成長形であるが、オフレイタイトの比率が高く、新規な構造として認められており、ZKU 番号のシリーズで表記されている。現在、オフレイタイト-エリオナイト系と呼ばれているものの合成法の基本となっている。メタノール転化性能も寿命を含めて従来法の ZSM-34 よりも優れている。

この ZKU 型ゼオライトは、微細な長細いまゆ状の形をしている。一般的に、このような配向成長形の結晶成長の促進に対しては種結晶が有効であることが知られている。事実、一度、合成した結晶を、メノウ乳鉢で 0.2 μm 程度の微粒子に摩砕してから、混合ゲルを調製する段階で分散させておくと、生成結晶は極めて均一微細となり、結晶化が著しく促進されたことがわかる^{13, 17)}。

図 3 に比較したように、例えば 9 wt % の種結晶を添加したときには、結晶粒子は米粒状をした極めて均一なものとなり、生成結晶粒子 1 ケ当りの体積は 1/70 にもなる BET 表面積の変化は僅かであるが、結晶粒内の有効拡散係数は増加する。これらの性状を反映して、メタノール転化性能は向上し、とくにパラフィンの生成が減りオレフィンの純度、触媒寿命が伸びている。

金属担持種結晶の使用によるゼオライトへの金属の取り込み：上に述べたように、種結晶が、個々の米粒状成長結晶の先端部分に組み込まれている状況を推定してみると、この種結晶物質にあらかじめ触

添加種結晶 (wt %)	0	9.0
メタノール転化率 (%)	100	100
C ₂ ~C ₄ オレフィンの選択率 (C-mol %)	74.9	81.3
生成炭化水素合計量 (C-mol)	5.51	11.97
劣化開始までに表面に蓄積した炭素量 (mol/l)	1.8	3.9
触媒寿命 (h)	5.5	12.1
有効拡散係数 ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{S}$)	3.06	6.17

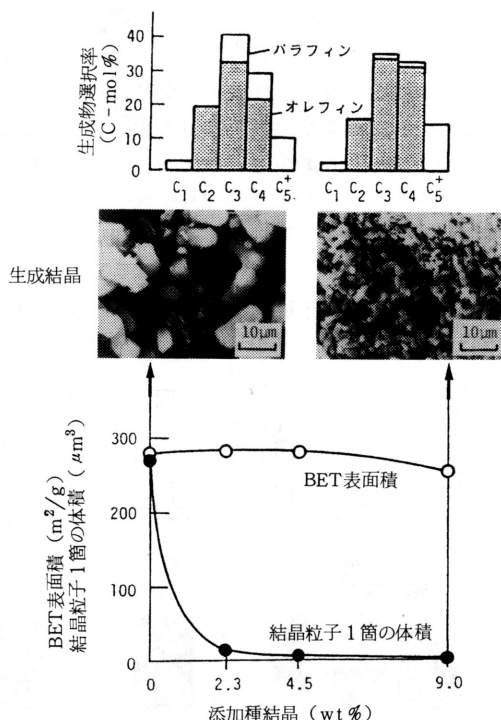


図 3 ZKU 型ゼオライト (オフレイタイト-エリオナイト複合結晶型) における種結晶添加効果とそのメタノール転化性能への影響

媒金属または金属酸化物を担持しておけば、ゼオライト結晶自身の結晶格子には取り込みにくい金属をも結晶粒子に近接した状態で配置することができるであろう。種結晶のかわりに γ -アルミナの微粉でも結晶成長核的作用があることがわかった¹⁷⁾ ので、この予想を確かめてみた¹⁸⁾。種々の金属や金属酸化物について担持濃度も変えて試みた結果、0.4 wt % Ru, 0.7 wt % Rh を担持した場合、メタノール転化の触媒寿命は大幅に伸びた。転化メタノール中の 2 % に当る CO_2 が生成していることから、メタノール中の酸素がこれら触媒金属を通じて反応中、ゼオライトの酸性点近傍に生成するコークの燃焼触媒とし

て作用していることがわかった。また、コーク析出後空気により再生処理をする場合にもこれらの担持金属は燃焼触媒として作用するので、金属非担持の場合に比べコークを極めて容易に焼却除去させることができた。

3. 沈澱粒子状結晶前駆体からの迅速結晶合成

シリカ分の高いペンタシル型ゼオライト ZSM-5 は、その合成に際して、最初の原料液から得られる沈澱は、嵩比重は小さいが粒子状の沈澱であって、遠心分離によって容易に分離できる。すでにこの段階で、仕込んだ Si 分はほとんどこの沈澱部に含まれており、水熱合成段階でこの沈澱粒子が固相内で結晶化する。したがって、これを裏付けるように、この系では種結晶を投入してもその結晶促進効果は見られなかった。そこでこのように沈澱生成の段階で結晶前駆体が形成される場合の迅速結晶合成の方法について、次の三つの仮説を立て、その実証を試みた。

混合液相の組成変化を少なくすることによる結晶前駆体組成の均一化：激しく攪拌しながら C 液中に、所定の pH に保たれるように A 液と B 液を同時に注入してゲル状沈澱を生成させるが、通常の処方²⁾の A, B, C 液組成(文献 19 の処方 1)¹⁹⁾では、混合液相の組成は沈澱の生成量が増すのに伴って大きく変化する。このような場合、初期と後期で生成する沈澱の組成や性状は異なり、また初期に生成した沈澱の上に後期に生成する沈澱が覆うような場合には、その粒子の内外の組成分布が異なる。そこで、より均一な組成の結晶を合成するためには、混合相の変化ができるだけ小さくなるように原料液の組成を調整しておくことが必要であろう。この観点から筆者ら¹⁹⁾は、A 液と C 液の組成を大幅に調整した(文献 19 の処方 4)。ただし、水熱合成時の母液は、ZSM-5 合成処方¹⁾のもの(文献 19 の処方 1)とした。

結晶前駆体の摩砕による均一微細化：沈澱粒子固相内で結晶化が起こる場合には、この沈澱粒子の大きさや組成の分布が、結晶化の誘導期や速度、ならびに生成結晶の構造や Si と Al の分布などに影響を及ぼすことになる。そこで、この結晶前駆体をできるだけ均一微細な状態にしておけば、結晶化速度を上げ、また、形状、大きさ、結晶内組成分布も均一な結晶の合成が期待できる。そこで筆者ら¹⁹⁾は、擂潰機を使って沈澱粒子を摩砕した。この際、沈澱粒子の摩砕がよく進むように、摩砕の進行とともにに

じみ出てくる液相は、二度にわたり遠心分離で除去した(文献 19 の処方 3)。このようにして摩砕した結晶前駆体を、ZSM-5 合成処方¹⁾の母液に戻し、水熱合成に処した。

結晶化速度を考慮したプログラム昇温水熱合成：一般に行われる等温水熱合成では、通常図 4 の概念図のように、結晶化の潜伏期を経て結晶化が進行し、結晶化の速度の変化は大きい。結晶化速度が遅くなった期間に、長い結晶化時間が費やされていると見ることができる。ゼオライト結晶は準安定相にあるので、すでに生成した結晶が長時間水熱合成条件に置かれる場合は、目的としない他の相に転位して不均一性を増す可能性も加わる。そこで、もし結晶構造に変化をもたらさない範囲であれば、図 5 のように、結晶化速度ができるだけ均等になるように、水熱合成温度の方を変化させて、結晶化時間を短縮するとともに生成結晶の性質をより均一とすることも期待できる。そこで筆者ら¹⁹⁾は、結晶化速度を増大させるために摩砕処理をほどこした結晶前駆体を用いて、水熱合成の昇温速度、段階的昇温などの条件

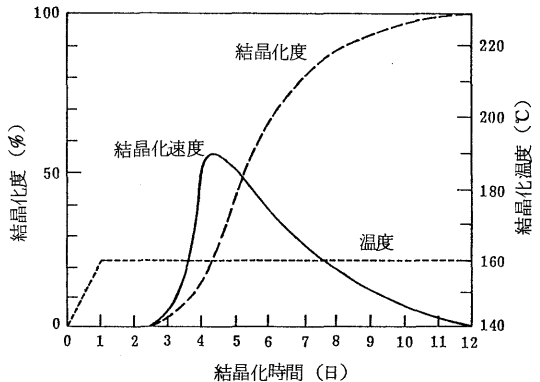


図 4 従来の緩慢結晶化の概念図

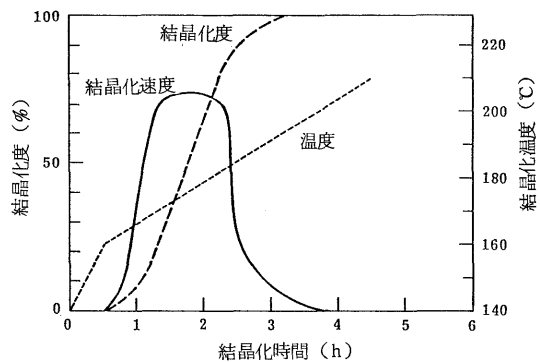


図 5 新しい迅速結晶化の概念図

を種々変えてZSM-5結晶の合成を行い、迅速合成が可能となることを実証した。例えば、160℃から210℃まで0.2℃/minで定速昇温する方法(文献19の処方2)はその一例である。

以上の方法で調整した結晶を比較すると、いずれもBET表面積は $385 \pm 11 \text{ m}^2/\text{g}$ で、XRDの結果からZSM-5であることが示され、処方1, 2, 3, 4の順に結晶粒子は $8 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ まで微細化、均一化し、X線マイクロアナライザーによる観測の結果、結晶粒子の表層から内部に向けてのSi, Al分布も均等となった。メタノール転化反応活性、ガソリン収率、ガソリン中の芳香族含量も、この処方の順に明瞭に増加し、上に挙げた三つの条件制御が、結晶の迅速合成と触媒としての高活性化のために極めて有効であることが確かめられた。

図6は、通常処方と上記の改良を全部加えた処方(文献19の4)により調製したZSM-5をプロトン型に仕上げた触媒により、メタノール転化性能を比較したものであり、注目すべきことに、改良処方の触媒では通常処方の触媒に比べ100℃低温でもメタノールは円滑に炭化水素に完全に転化し、逐次反応の中間生成物である低級オレフィンの生成が減り、ガソリン留分が顕著に増えた。ガソリン留分中の芳香族炭化水素も3倍近くに増しており、改良処方によりAlが効率よく結晶内に分散され、より効果的に触媒活性点である強酸点の形成を準備したことが実証された²⁰⁾。

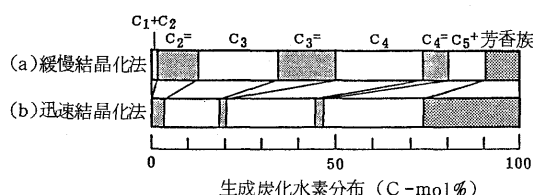


図6 従来法(緩慢結晶化)と迅速結晶化法で合成したZSM-5をH型とした触媒によるメタノール転化の生成物分布

30% MeOH-70% N_2 , SV 1100 h^{-1} , MeOH転化率100%

(a) 400℃, (b) 300℃

4. 迅速結晶化法のメタロシリケート合成への適用

一般に、緩慢な結晶合成過程では、所定の結晶組成以外の異物は排除されて純度の高い単結晶の成長が起こり易いが、迅速結晶化過程では、第2章でも

述べた例¹⁸⁾のように、異物を包含した結晶が生成する可能性が大きいと期待される。そこで、筆者ら¹⁹⁾は、ZSM-5ゼオライト様のペンタシル型細孔開口と三次元細孔連結の構造の優れた特徴は温存して、酸性度と細孔径の微妙な調整を試みることを意図して、上記の迅速結晶化法を用いて、ZSM-5のAl成分の替りに、各種の遷移金属成分を取り込んだ高シリカミクロ多孔性結晶いわゆるメタロシリケート類の合成を試みた。

まず、Si/Metal 仕込原子比が3200という微量の金属含量の範囲で調製したところ、結晶の粒子形状(晶癖)はそれぞれ著しく異なり¹⁹⁾、これらの微量成分が、すでに結晶成長核の段階に強い影響を与える可能性と、結晶格子に取り込まれる金属の僅かなイオン半径の相異が、結晶成長過程全体を通じれば、相当に大きな差を生じる結果となることが示唆された。これらの試料をプロトン型にしてから、同一の反応条件でメタノール転化反応を使って性質を比較したところ、Al-シリケートすなわちZSM-5に比べて、Ga-, Cr-, V-, などガソリン選択率の高いものと、Fe-, Co-, Pt-シリケートなど逐次反応の中間体である $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンの選択率の高いものとが有為差をもて識別された²¹⁾。ガソリン留分の選択率の序列とオレフィンの選択率の序列はほぼ逆となっていることから、逐次反応の経過に照らして、このような微量の金属種含有の状況では、細孔直径などの細孔構造の差よりも、各触媒の酸性質を反映しているものと見ることができる。

さて、上に述べたように、Si/Metal 原子比が3200という微量では、金属成分がペンタシル型シリカ結晶の格子に組み込まれているかは判然としないうし、また金属あるいは金属酸化物の触媒機能を発揮させるには少なすぎる。そこで、これらの新規なメタロシリケートの物性と触媒性能をより一層明らかにするため、金属成分の含量を多くしたメタロシリケートの合成を種々試みた。例えば、Fe-シリケートについては、少なくともSi/Fe比12、 Fe_2O_3 として計算して10 wt%の高濃度まで、仕込んだ鉄分のほぼ全量が結晶内に取り込まれた²²⁾。さらに高濃度のSi/Fe比が6となってもなお、仕込Feのほとんどが取り込まれたが、BET表面積、プロトン型としたときの酸性度はともに低下し、同じ合成条件では充分には結晶化が行えないことがわかった。Ga^{19, 23)}やZn²⁴⁾では比較的高濃度まで取り込まれ易く、GaとFeを同時に取り込ませようとすると、

Gaの取り込まれの方が優勢²⁵⁾となることがわかった。Mn²⁶⁾やCr²⁷⁾も比較的取り込まれ易いが、Crは酸化の価数により水に溶け出すなどの問題があり、含有された金属の安定性についても金属の種類により差がある。V^{28~30)}やCu³¹⁾、Ti³²⁾などは取り込まれにくい、使用する原料塩を有機酸塩や有機金属に変えることにより相当に取り込み量を上げることができる。

ここでは詳しく述べないが、Fe-シリケートは、メタノールから低級オレフィンの合成³¹⁾に極めて高い選択率を示し、またとくに低級オレフィンのオリゴメリゼーションによるオクタン価の高いガソリン留分を異常に高い空時収量で生成する³³⁾。Ga-シリケートやZn-シリケートは少量の白金を担持させた系で、パラフィン類を高い選択率でBTXを主とした芳香族に転化する優れた特異的な性質を発揮する。V-シリケート³⁴⁾やCu-シリケート³⁵⁾は、オレフィンの酸化や、アンモ酸化に対して通常の酸化触媒とは明瞭に異った挙動を示す。

5. 迅速結晶化法の応用と展開

第2章と第3章で述べた結晶化の大きな特徴を理解しておけば、迅速結晶化法は従来型のゼオライトやアルミノフォスフェイト等の結晶にも適用でき、またこれらに比較的高濃度の金属種を含有させることも可能である。例えば、SAPO-34やSAPO-17が、迅速結晶化法を用いれば、特許処方³⁶⁾の1/10以下の時間で合成できる³⁶⁾し、ペンタシル型ゼオライトでは含有量をあまり上げられなかったCuやV成分についても、CuA³⁷⁾、VAPO³⁸⁾において相当に上げることができ、それぞれ、COの低温酸化、プロパンのアンモ酸化について特徴ある触媒性能が示された。

また、Morettiら³⁹⁾によって見いだされた水を含まない系でのZSM-5合成法は、120℃での低温合成であることから一種の迅速結晶化処方⁴⁰⁾に当たるものであるが、筆者らはこれを利用して、初めて、マクロ多孔性担体の内壁面に直接ZSM-5の結晶層を合成することができた⁴⁰⁾。ゼオライトを、このようにあらかじめマクロ細孔構造の整った他の担体表面上に直接形成させるような新しい処方⁴¹⁾は、今後新しい応用の道を拓くものと期待される。

6. むすび

迅速結晶化法の大きな特徴は、合成時間の短縮と

いう面も無論あるが、完全結晶ないしは単結晶を合成しようとする結晶合成自体に目的を置くものではなく、高機能性材料としてのマイクロ細孔を有する結晶の合成、ならびに触媒成分を結晶化力を利用して配列させるなど触媒や選択吸着剤の合成に新局面を拓こうとする意図のもとに行っているものである。さらに今後幅広い応用と展開を進めたい。

文 献

- 1) S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, CHEMTECH, 86 (1976).
- 2) C. J. Plank, E. J. Rosinski, A. B. Schwarty, U.S. Patent, 1402981 (1974).
- 3) Mobil Oil, U.S. Patent, 3894107 (1975).
- 4) M. K. Rubin, E. J. Rosinski, C. J. Plank, U.S. Patent, 4086186 (1978).
- 5) Mobil Oil, 特公開 58499 (1978).
- 6) 乾 智行, 触媒, 25, 261 (1983).
- 7) 乾 智行, 触媒, 23, 518 (1985).
- 8) J. A. Kostiuko, Preprints of Symposia of Am. Chem. Soc. Lasvegas, 27, 487 (1982).
- 9) R. Von Ballmoos, W. M. Meier, Nature, 289, 782 (1981).
- 10) A. Nastro, R. Aiello, Stud. Surf. Sci. Catal., in press.
- 11) R. Mostowicz, L. B. Sand, Zeolites, 2, 143 (1982).
- 12) E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, Appl. Catal., 1, 201 (1981).
- 13) T. Inui, T. Ishinara, N. Morinaga, G. Takeuchi, H. Matsuda, Y. Takegami, Ind. Eng. Chem. Res. Dev., 22, 26 (1983).
- 14) T. Inui, E. Araki, T. Sezume, T. Ishihara, Y. Takegami, React. Kinet. Catal. Lett., 18, 1 (1981).
- 15) T. Inui, ACS. Symposium Series, in press.
- 16) T. Inui, N. Morinaga, T. Kanie, Y. Takegami, J. Catal., 79, 176 (1983).
- 17) 乾 智行, 船曳正起, 森永紀子, 竹内玄樹, 蟹江敏彦, 武上善信, 日化, 1982, 221.
- 18) T. Inui, G. Takeuchi, Y. Takegami, Appl. Catal., 4, 211 (1982).
- 19) T. Inui, O. Yamase, K. Fukuda, A. Itoh, J. Tarumoto, N. Morinaga, T. Hagiwara, Y. Takegami, Proc. 8th Intern. Congr. Catal., Berlin, 1984, p. 569.
- 20) T. Inui, Y. Takegami, Proc. Pan-pacific Synfuels Confer. Tokyo, 1982, p. 145.
- 21) T. Inui, J. Japan Petrol. Inst., 28, 279 (1985).
- 22) T. Inui, H. Matsuda, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa, A. Miyamoto, J. Catal., 98, 491 (1986).
- 23) T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, S. Nagano, A. Miyamoto, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 647 (1987).
- 24) T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, A. Miyamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 37, 487 (1987).

- 25) T. Inui, T. Tskeguchi, T. Kuroda, H. Matsuda, A. Miyamoto, *Chem. Express*, **1**, 503 (1986).
- 26) 長田秀夫, 松田洋和, 宮本 明, 乾 智行, 第 58 回触討 A 予稿集, 342 (1986).
- 27) 長田秀夫, 乾 智行, 日化第 56 春季年会予稿, I, 281 (1988).
- 28) T. Inui, D. Medhanavyn, P. Preserthdam, K. Fukuda, T. Ukawa, A. Sakamoto, A. Miyamoto, *Appl. Catal.*, **18**, 311 (1985).
- 29) T. Inui, D. Medhanavyn, A. Miyamoto, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 69 (1987).
- 30) A. Miyamoto, D. Medhanavyn, T. Inui, *Appl. Catal.*, **28**, 89 (1987).
- 31) 中沢正和, 松田洋和, 宮本 明, 乾 智行, 第 3 回ゼオライト研究発表会講演予稿, 49 (1987).
- 32) G. Pergo, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito, *Proc. 7th Intern. Zeolite Confer. 1986, Tokyo*, p. 129.
- 33) T. Inui, F. Okazumi, J. Tarumoto, O. Yamasa, H. Matsuda, H. Nagata, N. Daito, A. Miyamoto, *J. Japan Petrol. Inst.*, **30**, 249 (1987).
- 34) A. Miyamoto, D. Medhanavyn, T. Inui, *Proc. 9th Intern. Congr. Catal. Calgari, 1988*, **1**, 437.
- 35) 中沢正和, 松田洋和, 乾 智行, 日化第 56 春季年会予稿, I, 222 (1988).
- 36) 乾 智行, 岡庭 宏, 松田洋和, 吉川正晃, 宮本 明, *Chem. Express*, **1**, 379 (1986).
- 37) 柴田雅史, 奥川良隆, 乾 智行, 第 3 回ゼオライト研究発表会予稿, 68 (1987).
- 38) 岩本泰昌, 松田洋和, 宮本 明, 乾 智行, 日化春季年会予稿, I, 283 (1988).
- 39) E. Moretti, G. Leofanti, M. Padovan, M. Solari, G. De Arberti, F. Gatti, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin, 1984*, p. 713.
- 40) 野中誠治, 柴田雅史, 松田洋和, 乾 智行, 第 56 春季年会予稿, I, 280 (1988).

真球状ペンタジル型ゼオライト

住友金属鉱山中央研究所 橋 口 岳 司
工業技術院化学技術研究所 新 重 光

表に真球状ペンタジル型ゼオライトの合成条件の一例を示す。
この真球状ゼオライトは結晶熟成中に生成するもので、従来のような造粒プロセスを必要とせず数ミクロンから数十ミクロンの範囲で制御することができる。

表 合成条件

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	= 100
NaOH/SiO_2	= 0.322
$\text{TPABr}/\text{SiO}_2$	= 0.0513
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 8
反応温度	100℃
反応圧力	常圧
反応時間	3~4 日

《トピックス》

ニュージーランドでのGTG(Gas-to-Gasoline) プラントの現況

日本モービルカタリスト(株) 酒井 敏 幸

まえがき

世界初の Gas-to-Gasoline (GTG) プラントが 1985 年 10 月に予定通り完成し、その運転が開始された。この GTG プラントでは天然ガスからのメタノール合成 (Gas-to-Methanol) に McKee/ICI の技術が、メタノールからのガソリンの合成 (Methanol-to-Gasoline) には Mobil の技術が用いられている。運転開始以来の操業状態は順調で、高い稼働率が達成されている。プラントへの通油量、製品得率、製品の品質は全て設計通りで、1987 年の 4 月迄に 200 万トン以上のメタノール、77 万トンのガソリンが生産された。

1985 年から 1986 年にかけての主な進展状況を以下にまとめる。

1985 年 6 月 28 日	プラント建設完了
7 月 19 日	New Zealand Synthetic Fuels Corporation (NZSFC) によるプラント受領
10 月 12 日	最初のメタノール生産
10 月 17 日	最初のガソリン生産
12 月 12 日	No. 2 メタノールユニットの運転開始
1986 年 2 月 27 日	開所式
4 月 6 日	商業運転開始
10 月 9 日	ガソリン生産 50 万トン達成
12 月 31 日	商業運転開始後のガソリン生産量 448,157 トン
1987 年 12 月 31 日	ガソリン年間生産量 487,000 トン達成

本文では当プラントの概要を示すと共に、操業開始後の運転状況をまとめた。

1. プラントの概要

当プラントはニュージーランド政府 75%、モービル 25% の出資比率による New Zealand Synthetic Fuels Corporation (NZSFC) が所有し、その運営を行なっている。設計ベースでは、52.5PJ/Year の天然ガスより、おおよそニュージーランドのガソリンの年間需要量の 1/3 にあたる 570,000 トン (14,500 BPSD) のガソリンを生産することになっている。生産されるガソリンの品質はリサーチオクタン価 92、リード蒸気圧 824 mbar (12 psi) である。

この GTG プロセスは大きく次の三段階に分けることができる (図 1)。

- 1) 天然ガスを脱硫後、水蒸気改質によって合成ガスを製造する蒸気改質プロセス
- 2) 合成ガスよりメタノールを合成する GTM (Gas-to-Methanol) プロセス
- 3) 合成メタノールより高オクタン価ガソリンを製造する MTG (Methanol-to-Gasoline) プロセス

1) 及び 2) のプロセスについては良く知られているのでここでは省略し、3) の MTG プロセスについて以下に述べる。

1.1 MTG プロセス

MTG プロセスはモービルの開発した ZSM-5 触媒を使用しており反応塔は固定床型である。反応はメタノールをガソリン留分の炭化水素に変換するものであり、その炭化水素はイソパラフィン、アロマ

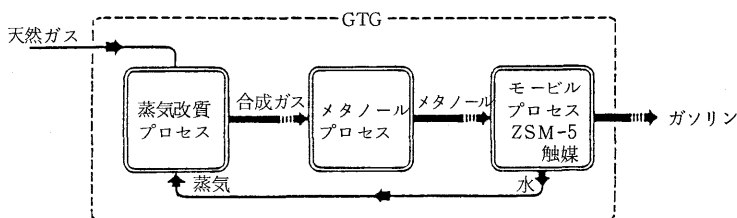


図1 GTGプロセスの3工程

ティック、オレフィンから構成され、その結果高いオクタン価(92 RON)を示している。この反応は次のステップで進行する(図2)。

- 1) 原料メタノールが気化されアルミナ系触媒で部分脱水され、メタノール、ジメチルエーテル(DME)と水の平衡混合液となる。この反応は反応塔の入口温度で310℃～320℃、入口圧力26 bargで起こる。
- 2) 1) で得られた混合液は還流ガスと混ぜられ、ZSM-5 触媒をもつ4基の転化反応塔(conversion reactor)に入る。ここで混合液は炭化水素と水への変換反応を完全に終える。

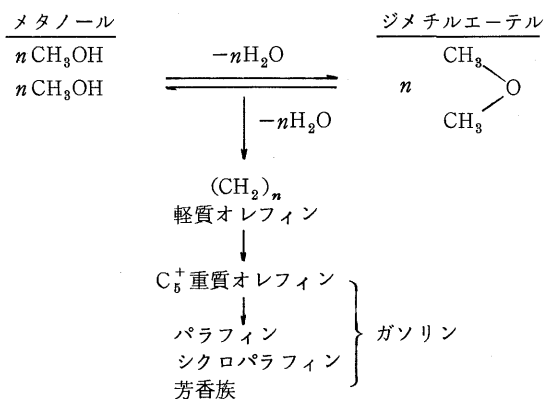


図2 MTGの反応過程

当プラントには5基の転化反応塔が設けられ、その内4基が運転に供されている。残りの1基は触媒の再生系に入れられ、そこでコークの付着により活性を失ったZSM-5 触媒が再生される。

2. 運転状況

2.1 メタノール合成プラント(Gas-to-Methanol)

メタノール合成プラントは、ICIの低圧メタノール合成プロセスであり2,200 t/dayの生産能力をもつプラント2系列、計4,400 t/dayからなっている。このプラントの運転とその性能については、従前の商業運転での実績及びその経験から充分に把握できており、又予測もできていた。前述の様に1985年10月12日の運転開始以来、1987年の4月迄に約200万トンのメタノールが生産された。供給される原料天然ガスはMauiガス田とKapuniガス田からの天然ガスを混合して用い16～17%のCO₂を含んでいる。

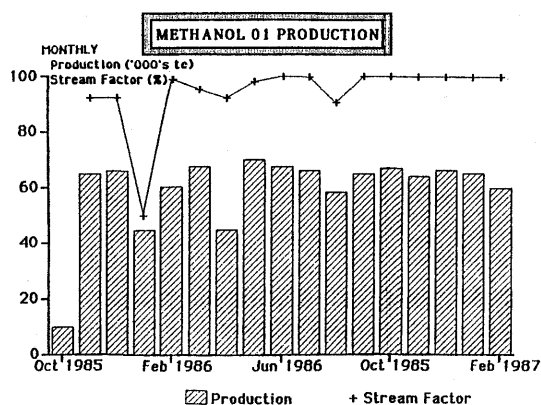


図 3

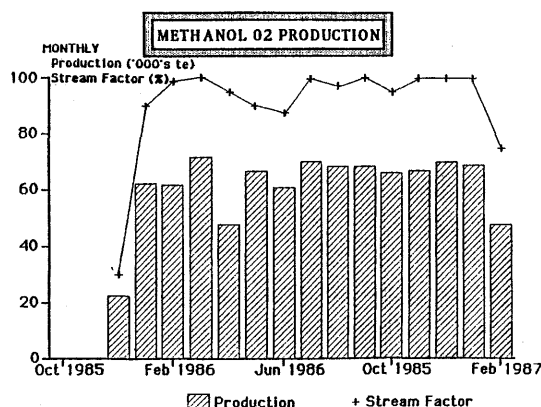


図 4

図3、図4にこの2系列のメタノール合成プラントのメタノール生産量、稼働率を示す。

これらの図から解かる様に1985年の10月から1987年の3月の18ヶ月間のメタノール生産は、No.1, No.2の両ユニット共ほぼ一定水準を保つことができた。契約上の要求値を満たすためには94%の稼働率が必要であったが、No.1プラントでは1986年に平均2,180 t/dayのメタノール生産量、97.9%の稼働率を示し、No.2プラントは同時期に平均2,191 t/dayのメタノール生産量、96.6%の稼働率を記録した。

この18ヶ月間、メタノール合成プラントでの蒸気改質プロセスで用いられている触媒へのカーボンの付着がみられ、それによる触媒活性の低下を補うため反応温度を上げる措置がとられた。このカーボン付着の原因として、原料天然ガス中の微量のC₆+の炭化水素の存在によることが解明された。触媒の

活性の回復にはスティミングを行ったが、更に対応策として次の二つの処置が行なわれた。

1) 原料天然ガスの性状管理

原料天然ガスの露点及びカロリー数による C_6+ 成分の含有量のコントロールを行なった。

2) 改質触媒の一部変更

1987 年の末にこの 2 系列のメタノールプラントは定修の時期を迎えたが、この時に改質装置の触媒は通常の改質触媒 50% 及びアルカリプロモート改質触媒 50% に変更された。これらの触媒は原料天然ガス中の C_6+ 炭化水素に対応できる性能を有する新しいものであった。更にその後水素ガスの環流設備の設置が行なわれ、これにより触媒上層部でのカーボン付着をより少なくすることができた。

2.2 ガソリン合成プラント (Methanol-to-Gasoline)

NZSFC に設置された MTG プラントは小規模なパイロットプラント (500 kg/d) から実プラント (1,700 t/d) に非常にうまくスケールアップされた好例である。生産量、得率、製品の品質のいずれもパイロットプラントで予測されたとおりの結果が得られた。5 基の MTG 反応塔に充填された ZSM-5 触媒の平均寿命は 20 ヶ月であり予測値を上まわっている。1985 年の運転開始後初の ZSM-5 触媒の交換が 1987 年の 7 月から始められ同年中に 4 基の反応塔の触媒が、又 1988 年に残りの 1 基の触媒の交換が終了した。

次に生産されたガソリンの品質と生産量の推移、触媒性能について述べる。

1) ガソリンの品質と生産量

表 1 に 1987 年 1 月から 2 月にかけて生産されたガソリン 97,000 トンの性状を示す。

表 1

	平均値	巾
密度, kg/m^3 at 15°C	730	728-730
リード蒸気圧 (psia)	12.5	12.1-13.2
オクタン価		
リサーチ法	92.2	92.0-92.5
モーター法	82.6	82.2-83.0
ジュレン, wt%	2.0	1.74-2.29
酸化安定度, min	325	260-370
蒸留性状		
% at 70°C	31.5	29.5-34.5
% at 100°C	53.2	51.5-55.5
% at 180°C	94.9	94.0-96.5
終 点	204.5	196-209

又図 5 にガソリン生産量の推移を示す。ここで生産量に若干の変化がみられるが、これはメタノール合成プラントでのメタノール生産減によるものである。得率は図 6 にみられる様に徐々に上がる傾向がみられるが、これは触媒のエージング効果によるものであり、パイロットプラントでの実験結果から予測されたものと一致した。

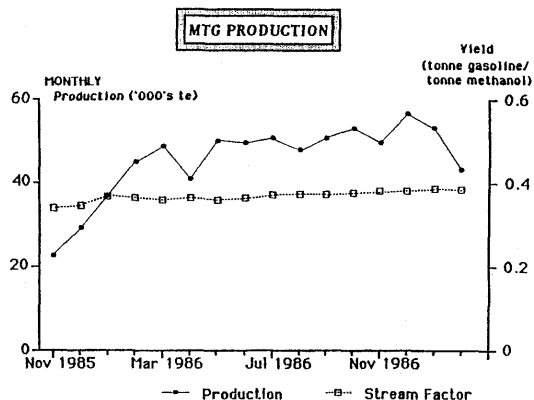


図 5

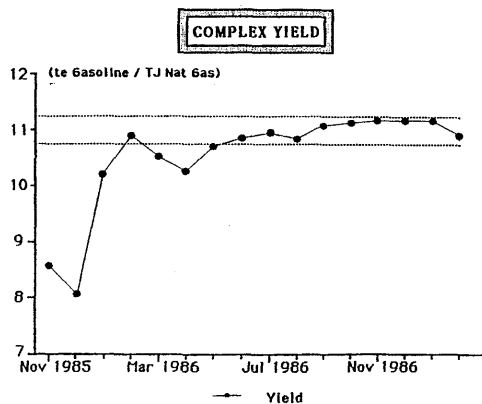


図 6

2) 触媒性能

ZSM-5 触媒の性能は運転開始時より製品 (ガソリン) の性状、運転温度等が詳細に記録され、解析されてきた。そこで得られた結果はパイロットプラントでのデータと非常によく一致した。

例として C_6+ 炭化水素の得率、オクタン価、触媒床の運転温度についての、商業運転とパイロットプラントとの比較データを図 7, 図 8, 図 9 に示す。

図 9 に示されるように、ZSM-5 触媒はカーボン付着により徐々に活性を失い、反応を維持するため

FIRST CYCLE C5+ YIELDS

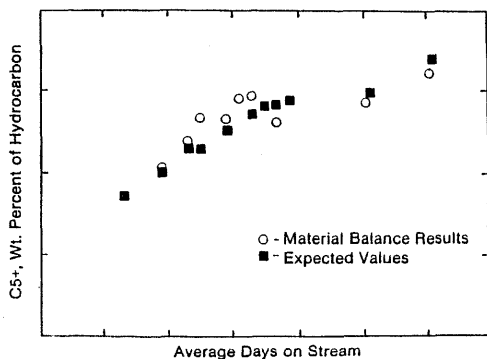


図 7

FIRST CYCLE OCTANES CALCULATED FROM YIELD DATA

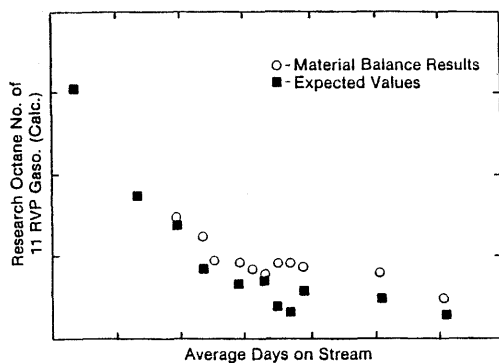


図 8

T-PROFILE MIDPOINT MOVEMENT

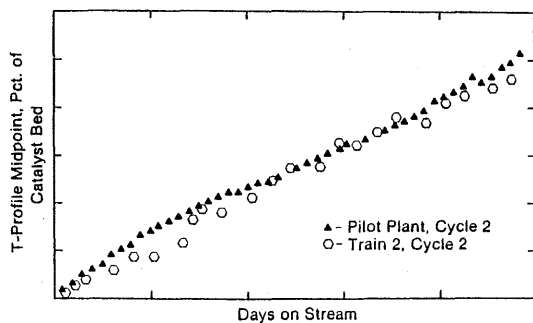


図 9

に転化反応塔の温度を上げる必要が生じた。触媒の活性が失われた転化反応塔出口での未反応メタノール濃度が一定量を超えた時、その反応塔はプロセスよりはみずされ再生系に入れられる。この触媒再生に至る迄の運転時間は当初 14 日から 20 日と予想されていたが、現在これを平均 18 日伸ばすことに成功し約 30 日の運転が可能となった。これは MTG プラントの運転が始まった初期の頃に試され良好な結果を収めた rejuvenation と呼ばれる手法を用いたことによる。現在は 30 日間の運転後にこの rejuvenation を行なっている。

図 10 に 5 基の転化反応塔のサイクル毎の運転日数を示す。

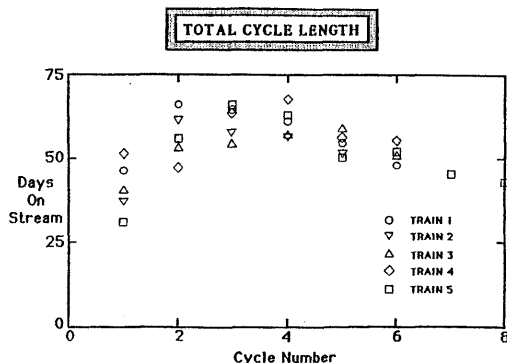


図 10

おわりに

1986 年 4 月の運転開始後、その年にガソリン生産量は設計値を 6% 上まわり、1987 年も非常に高いレベルを維持できた。1987 年には No.2 メタノール合成ユニットの補修、年末から 1988 年の初頭には No.1 メタノール合成ユニット、MTG プラントの定修が行なわれ、更に MTG プラントの ZSM-5 触媒の交換が 20 ヶ月にわたる運転の後実施された。

NZSFC の GTG プラントはこれらの定修を終え、更に順調に操業を続けており、ニュージーランドでのガソリン生産基地としての地位を確固たるものとした。

参考資料

- 1) K. G. Allum, A. R. Williams, Operation of the World's First Gas-to-Gasoline Plant, 1987
- 2) J. W. Edwards, Commercial Operations of the New Zealand Gas to Gasoline Facilities, 1987
- 3) NZSFC Annual Report, 1987
- 4) 本田康博, 稼動を始めたニュージーランドの GTG プロジェクト, ペトロテック 1986 年第 11 号

《レポート》

第9回国際触媒会議でのゼオライト関係発表

京都大学工学部 乾 智 行

1. 活発なゼオライト部門の発表一わが国がその1/3を占める

第9回国際触媒会議は、1988年6月26日夕刻のReceptionに始まり、7月1日までの6日間、カルガリのConvention Centerの二会場と、同じフロアのポスター会場で開催された。

5件の基調講演と90件の口頭発表、これに165件のポスター発表が加わり合計260件であったが、総応募数は700件を越えていたということであるから、発表されたものは、およそ3倍の難関を突破したものである。

このうちゼオライト分野での発表は、4件の層状化合物に関する発表も含めて計34件あり、分野別では、合成ガス転化反応の約50件について多く、1986年の東京での国際ゼオライト会議をはさみ、毎年世界のどこかでかなり大規模なゼオライト関連の国際会議が開催されていることと併せ考えると、まさに、ゼオライト研究が、触媒研究にとっても中核的な課題となっていることがわかる。さらに、この34件の内訳を国別にみると、日本10件、米国6件、中国4件、西独3件、ソ連2件のほか、1件の国が、カナダ、ノールウェイ、オーストリア、ニュージーランド、ベルギー、フランス、東独、台湾、インドであって、現在わが国は、世界でも有数のゼオライト研究の活発な国となっていると言えよう。なお、日本からの10件はすべて大学からの発表であったが、実際には表に出なかった大学での研究の他に、かなりの数の産官の研究機関でもゼオライト関連の研究は行なわれているので、日本のゼオライト研究の分野の拡がりにはさらに大きなものとなっている。ゼオライト触媒部門での報告は、合成一物性一反応と総合された内容をもつものが多かったが、重点が置かれているところを読みとってトピックス的な分類を試みると次のようであった。

2. 金属含有二元機能触媒(10件)

メタロシリケート、イオン交換法あるいは含浸法により担持させた金属担持ゼオライトによる、ゼオライトと金属両方の活性を活用した触媒反応の研究

が多かった。Changyuら(中)は、プロパンの芳香族化に有効なGa種の特性を調べ、越後谷ら(日)は、 V_2O_5 -ZnO-ZSM-5によるプロパン、プロピレン、ブテンの芳香族化について報告した。ペンタシル型メタロシリケートについては、Sivasankerら(インド)が石油の脱ロウ反応に対する効果を、宮本ら(日)は、V-シリケートのキシレンのアンモ酸化などにおける反応特性を報告した。Melsonら(米)は、Ru/ZSM-5によるCO水素化を、宮崎ら(日)は、Cu(II)NaYのチオ硫酸ナトリウムの酸化触媒能を、Planteら(米)は、Pd/シリカライトなどによるアセチレンの選択的水素化を、Howeら(ニュージーランド)は、Moイオン交換型ゼオライトによるプロピレン酸化を述べた。岡本ら(日)は、X, Yを用いる高分散硫化モリブデンの調製について述べた。

Kargeら(西独)は、固相イオン交換法によるLa-ゼオライトを報告した。

3. トルエンのアルキル化反応(6件)

芳香族の側鎖アルキル化には、酸性点とともに適度の塩基性点を必要とするが、酸性点を損なわずに塩基性点をバランスよく安定に配置することは非常に難しい。Zhengら(中)は、酸、塩基度を測定して両因子の寄与を調べ、Minachevら(ソ連)は脱アルミやMgOの添加の効果を試み、Kolloeら(ノ



“ポスター会場でのゼオライト分野の発表
日・ソ両巨頭、八嶋・ミナチョフ両教授”

ルウェイ)はルビジウムをZSM-5合成時のアルカリ金属成分に用いたとき、パラ選択性が高かったとしている。Martensら(ベルギー)は、Naアザイドを含浸熱分解して、強塩基性触媒を得ている。Wangら(台湾)は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の分解によるSi蒸着でZSM-5の細孔径を制御した触媒でp-ジエチルベンゼン製造用パイロットプラントを運転した結果を報告している。八嶋ら(日)は、メタノール合成触媒とH-ZSM-5を複合させ合成ガスによりパラキシレンをアルキル化した。

4. 物性測定(8件)

Petrakisら(米)はゼノンNMRによるPtの分散度測定について、武ら(日)は塩の二重吸着法でH-ZSM-5の内部・外部のB酸の分布を測り、Lercherら(オーストリア)はZSM-5のアルカリ交換試料の表面化学を、Sayariら(カナダ)はNaX中のRhの化学を、Fleischら(米)はフォージャサイト中のコーキングを、それぞれ詳しく調べている。Lombardoら(米)は、炭化水素の分析とゼオライトの酸性度の関係を、Baiら(中)はPd-Y型でのエチレン分子とPdイオンの相互作用を、Pelmen-shchikovら(ソ連)はゼオライトの活性点形成の規則性を分子論的に論じた。

5. 触媒性能への修飾の効果(2件)

丹羽ら(日)は厳密に制御された条件で脱アルミモルデナイトを調製し、メタノール転化の寿命に与え

る大きな効果を見た。Ernotら(西独)は、ZSM-22とZSM-23にPtを担持して炭化水素の反応を行い、選択性に与える細孔開口部の微妙な差の影響を強調した。

6. 新規反応(4件)

Taylorら(米)は、メタンをクロロメタンとしたあと、ゼオライトを触媒としてガソリンに高選択率で変換している。Nowakら(東独)はメタノールと炭化水素のカップル分解によりオレフィンとガソリンを得た。Höldrichら(西独)はゼオライトおよびアルミノフォスフェート上でアミンやメルカプタン合成を行なっている。江口ら(日)は、Pd-Cu-Na-ZSM-5を用い、プロピレン- O_2 -水を原料として、2-プロパノールを得ている。

7. 層状化合物(4件)

Tichit(仏)らは、Alで架橋したスメクタイトが、またGuanら(中)は、Al架橋のレクトライトが、それぞれ重質油の分解性能に優れていたとし、森川ら(日)はTiで層間カチオンを置換した合成雲母で含酸素化合物の選択的転化を行なっている。ト部ら(日)は、架橋された層状粘土の細孔構造とトルエンのアルキル化能の関連を調べている。

全体を通じて、かつてのH-ZSM-5とMTGといった新しい衝撃的な成果は見られなかったかも知れないが、ゼオライト触媒の進歩に確実な一步を印す大会となったことは確かである。

Würzburgでのシンポジウムに参加して

九州工業技術試験所 吉田 章

去る9月4日-8日に西独のWürzburgで触媒、吸着材および洗剤用ビルダーに関する国際シンポジウムが開催された。日本からは橋本(京大)、堤(豊橋技)、難波(東工大)の三先生と、板橋、三宅(東ソー)、沼口(東洋エンジニアリング)の三氏と橋本先生のお嬢さんに小生の8名が参加した。橋本先生と沼口氏はチュウリッヒの反応工学の会議で発表された後の参加であった。発表論文は口頭60件、ポスター29件で、ソ連を初め、東欧圏からも出席者がいた。シンポジウムの内容は、当初から予想されたように触媒関連の発表が主流をしめ、内容も重厚な

発表が多かった様に思えたが、堤先生のお話では25分の持時間の内、20分余りを概説にあてて、自分のオリジナルは5分だったという若い発表者もいたようである。尤も、小生のように初心のものにはそれでも十分興味あるものであった。西独のいろんな大学から学生や院生も参加していたようで、150名収容の1,2両セッションの会場は朝早くから満員になる盛況ぶりで、そのなかに日本の企業からのお三方が果敢にまじって、終日、前の方の座席を確保されていた。招待講演では、U.C.C.のJ.A.Rabo博士がSAPO-5, SAPO-11等のアルミノホスフ

ェイトに Pt を担持した系による n-hexane の改質過程での rearrangement, および C₈ 芳香族の異性化反応についての総合講演や, Research Centre Amsterdam の C. J. Groenenboom 博士のゼオライトおよびマトリックスの構造および接触分解用触媒としての役割等を拝聴した。橋本先生の御講演は結晶粒径の異なる HZSM-5 の粒子表面を HZSM-5 より大きな分子で被毒して反応がミクロ孔のみで進行するようにした系と被毒していない系とで比較して, 細孔内反応速度と細孔外反応速度を定量的に測定し, HZSM-5 の粒径と Para- 選択性との関係を報告された。その明快な解析に刺激されて, 質問者が殺到し持時間を越えて討論が続けられた。難波先生の御講演は HZSM-5, HZSM-11 および H-Ferrierite の Para 選択性に関してで, 触媒研究者にとっては最も興味深いテーマなので, 同様な研究をしている方々から鋭い質問がなされていた。難波先生は 7 日にセッション 1 の座長をつとめられた。全部の講演を聞くことは物理的にも, 小生の理解力からしても, 不可能なことなので, 断定的なことはいえないが, 個人的興味で言うことがゆるされるなら, L. V. C. Lees 教授の A 型および X 型ゼオライトの precure Gel による Ca²⁺ および Mg²⁺ イオンのイオン交換反応が英語の発音もききとりやすく, 自分のビルダーの合成の経験も手伝って, 講演後の討論まで大略理解でき興味深かった。ただ, ビルダーを生産し, 販売している側の質問者の考えを総合す

ると, 現在の結晶性が良く, 粒径が小さい (イオン交換速度の速い) A 型ゼオライト結晶が経済的にも, 性能の面 (6 ヶ月の在庫期間を考慮したうえで) のでも, やはり, 最善であるようで, この領域での研究としての完結期を予想させた。ポスターでは堤先生がガリウム型 ZSM-5 および ZSM-11 の ¹⁸O 交換反応性を発表されたほか, ポーランドの Kornatowski 博士の A, X および ZSM-5 の巨大結晶が目を引いた。小生も 4, 5 人の出席者に説明する機会を得た。

Wurzburg は南独の小都市で, 歴史的な建物が多く, 日本で言えば萩か, 金沢のような都市で, 物価もホテル代も安く, レストランも多く, 野菜や果物も市庁舎前の広場の俄市で簡単に買え, 小生の様な田舎者には最適の環境でした。町の 9 割は第 2 次大戦で破壊されたそうですが, それを感じさせない程に修復されていて, 会議の合間や半日のツアーで疲れた神経を十分に癒すことが出来, 距離的にもフランクフルトやシュツツガルトからアウトバーンで車で 1 時間足らずのところであり, Karge 教授や Weitkamp 教授等主催者の方々の御心遣いが感じられ, お二方の御苦勞が会議を成功裡に導いた主要因であるように思われた。

最後に橋本先生をはじめ, 日本からの参加者の方々の御好意ある配慮により, 小さな失敗を重ねながらも会期中余り落ち込むこともなく帰り着けたことを感謝しつつ, 報告に変えさせていただきます。

ゼオライトフォーラム —粘土層間化合物の最近の展開—

東北工業技術試験所 鳥 居 一 雄

ゼオライト研究会主催によるゼオライトフォーラム—粘土層間化合物の最近の展開—が 7 月 28 日仙台市戦災復興記念館にて開催された。ゼオライトフォーラムは, 秋季の研究発表会とならんで本会の定期的講演会の役割を担うことが期待されており, 今回が昨年 5 月の名古屋に続く 2 回目であった。本会理事の小野嘉夫教授 (東工大) から本会の沿革, 活動状況等の紹介をかねて開会の挨拶があり, 午前と午後に 3 件ずつの講演が行われた。

仙台で開くといったところから最初の講演は小生が担当させていただいた。講演 I 「粘土層間

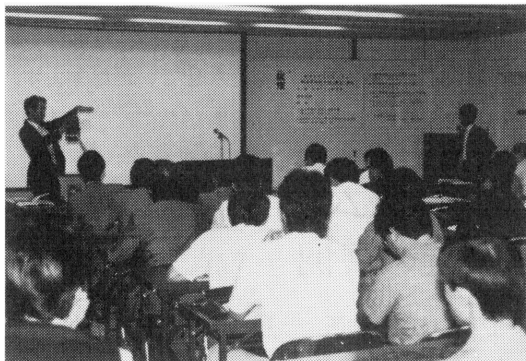
化合物の水熱合成」では機能を設計し, 特性を制御するといった観点から水熱合成スメクタイト層間化合物を紹介し, 比表面積 1,000 m² g⁻¹, 細孔容積 1 ml g⁻¹ の耐熱性多孔体が得られることを報告した。綱島群先生 (秋田大) による講演 II 「Zn 含有マイカースメクタイト系鉱物の低温合成」では Al 多核水酸化イオンを層間を含む Zn-スメクタイト層間化合物が 100℃ で合成されることが紹介された。遠藤忠先生 (東北大) の講演 III 「粘土層間化合物の機能性と材料」ではクマリン, ローダミン等の波長可変レーザー用色素を粘土層間に導入した新しい蛍光発光

材料の開発研究、ピラードクレイの特性制御と触媒機能発現機構などの興味深い話題が紹介された。黒田一幸先生(早大)の講演Ⅳ「ケイ酸系層状物質のインターカレーション」においてはケイ酸単量体の重合制御によるケイ酸塩骨格の構築、カオリン系層間化合物および層状ポリケイ酸塩系層間化合物に関する精力的な研究が紹介された。山中昭司先生(広島大)の講演Ⅴ「粘土層間架橋多孔体の合成と吸着特性」ではチタニア、シリカ等の荷電ゾルを層間に導入したメゾポア多孔体の特性およびその特異水分吸着特性を応用した空調システムについて紹介された。ト部和夫先生(名古屋大)の講演Ⅵ「無機高分子としての粘度の触媒機能」では層間陽イオンの種類あるいは層電荷位置の相違によって触媒活性が著しく異なることが報告された。いずれの講演に対しても活発な討議が行われ、インターカレーション反応による粘土層空間を応用した新しい機能性材料の創製による新たな展開が近いことを感じた。討議を通して小生が感じた点はゼオライトの場合と異なった層間化合物の機能発現とコントロールの問題、横方向の層電荷分布評価法の確立の必要性、多孔体構造に対する認識の相違などであった。

参加者は約 70 名であった。参加者所属内訳は大

学 27%, 国立研 9%, 特殊法人 2%, 民間企業 52% および学生 10% であった。民間では化学関連企業が 60% を占め、資源関連企業が 26% で残りは建設、電気などであった。本研究会法人会員の割合は 42% であった。地域別参加者の比率は仙台 19%, 仙台以外の東北 15%, 関東 52% およびその他の地域 13% であり、北海道以外の全地域からきていたのには感激した。講演資料集をほしいとの問い合わせが 5 件ほどあり、更に中国科学院大連化学物理研究所からも寄贈の申し込みがあり、内外から注目されたフォーラムであったと思われる。講演会終了後、懇親会が持たれ急遽設営したにもかかわらず 25 名の参加が得られた。本会理事の佐藤徹雄社長(新東北化学工業)の乾杯の音頭に始まり、フォーラムに協賛していただいた日本セラミックス協会東北北海道支部長の島田昌彦教授(東北大)から御挨拶を賜り、ビールでの懇親の輪が広がり、更に討論を深めることができた。

最後に御講演いただいた講師の先生方、協賛いただいた関係学・協会および会場の設営と運営に協力いただいた東北工業技術試験所の職員諸氏に感謝いたします。



会場での講演



レストランでの懇親会

文献紹介

スコレサイト、メソライト、ナトロライトの対称性・双晶・平行成長

Symmetry, twinning, and parallel growth of scolecite, mesolite, and natrolite.

Akizuki, M. and K. Harada, *American Mineralogist*, **73**, 613 (1988)

スコレサイトはX線結晶学的には単斜晶系に見えるが、 $\{100\} \cdot \{010\} \cdot \{111\}$ の3つのgrowth sectorを持つ三斜晶系に属し、 (100) 双晶面はsectorの境界とは一致しない。ナトロライトは光学的には単斜晶系の特徴を示し、 $\{111\} \cdot \{110\}$ の二つのgrowth sectorを持つ。一方メソライトは $\{111\}$ sectorしか持たず、単斜晶系に属する。これらの繊維状・針状ゼオライト結晶におけるsector構造と、成長時における結晶表面の原子配列との関係について考察する。(渡部)

ゴンナルダイトとディスオーダーナトロライト属鉱物：メソライト・ナトロライト・トムソナイトとの区別と関係

Gonnardite and disordered natrolite-group mineral: their distinction and relations with mesolite, natrolite and thomsonite.

Nawaz, R., *Mineralogical Magazine*, **52**, 207 (1988)

メソライト・ナトロライト・トムソナイト等の繊維状鉱物と、ゴンナルダイト・テトラナトロライト等の派生鉱物の組成をまとめ、2価対3価カチオンの組成比から新しい化学組成による分類案を提案した。その結果、ラナイトはゴンナルダイトとは明確に異なり、その名称はCa及びAlに富んだナトロライトの亜種に対し使用するべきであろう。さらに、ナトロライトとテトラナトロライトは2、ラナイトは2-4、ゴンナルダイトは4-6、トムソナイトは6-8のCa原子を800 cell に対し持つことで判別される。これらの化学組成は、 NaSi/CaAl 置換と多少の Na_2/Ca 型の置換により支配されており、Al量の変化はCa量にほぼ沿った形で生じる。上記の分類に従うと、従来のほとんどのhigh-Naメソライトはラナイトに、ゴンナルダイトのうちいくつかはラナイトとテトラナトロライトに属することになる。(渡部)

大陸性玄武岩溶岩流における沸石化作用：温度に支配された物質移動の例

Zeolitization of a basaltic flow in a continental environment: an example of mass transfer under thermal control.

Robert, C., B. Goffe, and P. Saliot, *Bull. Minéral.*, **111**, 207 (1988)

フランス・アルデシュのコワロン台地玄武岩溶岩における沸石化作用は、初期には古河川中に流入した溶岩における位置に、後には冷却時の温度履歴により支配された。ゼオライトはFe-MgまたはAlスメクタイトと共に溶岩中の空隙や脈に晶出し、溶岩流中の垂直方向に組成変化を見せる。すなわち、初期においては、高温だった中央部にはFe-Mgスメクタイトが、基底部にはAlスメクタイトが晶出し、その後、中央部にフィリップサイトが、相対的に高温になった基底部にはFe-Mgスメクタイトが晶出した。溶岩流全体の温度が低温になると、フィリップサイトとチャバツァイトが基底部に晶出した。これらの変化は、溶岩流の冷却時の温度勾配による熱水移動により説明される。(渡部)

Influence of Framework and Nonframework Aluminum on the Acidity of High-Silica, Proton-Exchanged FAU-Framework Zeolites.

R. A. Beyerlein, G. B. McVicker, L. N. Yacullo, and J. J. Ziemiak, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 1967.

脱アルミニウムによって得られた高シリカY型(FAU)ゼオライトの触媒活性と格子アルミニウム濃度の関連を調べた。通常の方法によって得られる超安定化Yゼオライト(USY)のイソブタンの転化反応活性は、格子アルミニウム濃度と直線関係を示すが、実は格子アルミニウムと格子外アルミニウムの差に依存している。ヘキサフルオロけい酸アンモニウムを用いて脱アルミを行ない、格子外アルミニウムの少ないものを作ると、これは格子アルミニウム濃度は同程度でも、酸型触媒反応活性は高いことがわかった。したがって、通常のUSYは最適値よりも多い格子外アルミニウムを持つと考えられる。(丹羽)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 8, No. 3 (1988)

Novel zeolite transformations: The template-mediated conversion of Cubic P zeolite to SSZ-13

S. I. Zones and R. A. Van Nordstrand p. 166
ゼオライトの新変換法: 立方形PゼオライトのSSZ-13へのテンプレートを仲介にした転化

A new type of acidic hydroxyl groups in ZSM-5 zeolite and in mordenite according to diffuse reflectance i.r. spectroscopy

V. L. Zholobenko, L. M. Kustov, V. Yu Borovkov, and V. B. Kazansky p. 175

ZSM-5型ゼオライトおよびモルデナイトにおける新種の酸性ヒドロキシル基の拡散反射赤外法による測定

Raman spectroscopy of metal complexes in zeolite cavities: Cause and removal of interfering photoemission

P. K. Dutta and R. E. Zaykoski p. 179
ゼオライト細孔内に存在する金属錯体のラマンスペクトル測定: 放射光の干渉の原因とその除去

Synthesis of AlPO_4-11

N. J. Tapp, N. B. Milestone and D. M. Bibby . . . p. 183
 AlPO_4-11 の合成

Acidic and catalytic properties of hydrogen sodium mordenite

I. Bankós, J. Valyon, G. I. Kapustin, D. Kalló, A. L. Klyachoko and T. R. Brueva p. 189
HNa型モルデナイトの酸性質と触媒作用

An example of the technique of studying adsorbed xenon by ^{129}Xe n.m.r.: Approximate determination of the internal void space of zeolite beta

R. Benslama, J. Fraissard, A. Albizane, F. Fajula and F. Figueras p. 196
 ^{129}Xe n.m.r.を用いた吸着キセノン測定の実用例: ベータ型ゼオライトの内部空隙容積の概算

Catalytic and acid properties of pentasil zeolites: Isomerization of *o*-xylene and alkylation of toluene

J. Datka, Z. Piwowarska, J. Rakoczy and B. Sulikowski p. 199
ペンタシルゼオライトの触媒作用と酸性質: *o*-キシレンの異性化とトルエンのアルキル化

The effects of hydration and $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ ion exchange on the unit cell size of zeolite-Y

P. O. Fritz, J. H. Lunsford and C.-M. Fu p. 205
Y型ゼオライトの単位胞の大きさに及ぼす水和および $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ イオン交換の効果

Aluminium distribution and cation location in various M-ZSM-5-type zeolites ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$)

J. B. Nagy, P. Bodart, H. Collette, J. El Hage-Al Asswad, Z. Gabelica, R. Aiello, A. Nastro and C. Pellegrino p. 209

各種M-ZSM-5型ゼオライト($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$)におけるアルミニウムの分布状態とカチオンの位置

Identification of different tetrapropylammonium cations occluded in ZSM-5 zeolite by combined thermal analysis (t.g.-d.t.a.) and ^{13}C -n.m.r. spectroscopy

J. El Hage-Al Asswad, N. Dewaele, J. B. Nagy, R. A. Hubert, Z. Gabelica, E. G. Derouane, F. Crea, R. Aiello and A. Nastro p. 221

ZSM-5型ゼオライト内に包含されるさまざまなテトラプロピルアンモニウムカチオンの熱分析(T.G.-D.T.A.)および ^{13}C -n.m.r.法による同定

Catalytic activity of differently prepared, fully exchanged lanthanum Y zeolites

D. Keir, E. F. T. Lee and L. V. C. Rees p. 228
別個に調製し、十分にイオン交換したLaYゼオライトの触媒活性

Influence of Si/Al ratio on the properties of faujasites enriched in silicon

G. Zi and T. Yi p. 232
シリコン濃度の高いフォージャサイトの特性に及ぼすSi/Al比の影響

Cation sites and ligand exchange on nickel(II) zeolite A

N. Z. Rajić and Dj. R. Stojaković p. 238
Ni(II)A型ゼオライトにおけるカチオンサイトと配位子の交換

Effect of cation exchange on heat of sorption and catalytic activity of mordenites

A. Dyer and A. P. Singh p. 242
モルデナイトにおける吸着熱と触媒活性に及ぼすカチオン交換の効果

An X-ray diffraction of refinement of the crystal structure of natural orthorhombic analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

F. Pechar p. 247
天然斜方晶系沸石($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の結晶構造の精密なX線回折

SHORT PAPER

Calorimetric study of the monoclinic-orthorhombic phase transition in highly siliceous zeolite ZSM-5

A. Endoh p. 250
ハイシリカゼオライトZSM-5における単斜晶系-斜方晶系相変換の熱的研究

Intracrystalline self-diffusion of hydrocarbons in zeolite NaX in equilibrium with excess liquid phase

J. Karger, H. Pfeifer, P. Walther, A. Dyer and C. D. Williams. p. 251
過剰の液相と平衡状態にある炭化水素のNaX型ゼオライトにおける結晶内自己拡散

新刊書紹介

Zeolite Bibliography – Part II, Part III, Part IV

A. E. Comyns. p. 255
ゼオライト関連書籍目録 – Part II, Part III, Part IV

LETTER TO THE EDITOR

Diffusion of *p*-xylene in NaX zeolite crystals

M. Eic, M. Goddard and D. M. Ruthven. p. 258
NaXゼオライト結晶内における *p*-キシレンの拡散

Calendar p. 260

Vol. 8, No. 4 (1988)

Synthesis of silicalite 1 from systems with different TPABr/SiO₂ ratios

F. Crea, A. Nastro, J. B. Nagy and R. Aiello . . . p. 262
TPABr/SiO₂ 比の異なる系からのシリカライト-1の合成

Faujasites dealuminated with ammonium hexafluoro-silicate: Variables affecting the method of preparation

G. Garralón, V. Fornés and A. Corma p. 268
六フッ化ケイ酸アンモニウムを用いたフォージャサイトの脱アルミニウム: 調製法に影響を及ぼす要因

Influence of the structure type on the intrinsic framework electronegativity and the charge distribution in zeolites with SiO₂ composition

K. A. Van Genechten and W. J. Mortier. p. 273
SiO₂ 組成を持つゼオライトにおける固有の骨格電気陰性度と電荷分布に及ぼす結晶タイプの影響

Preparation of small nickel-oxide cluster by hydrolysis of NiY and activity for CO oxidation

M. Suzuki, K. Tsutsumi, H. Takahashi and Y. Saito p. 284
NiYの加水分解による酸化ニッケルクラスターの調製およびCO酸化に対する活性

Change in benzene adsorption with acid-basicity of (Cs, Na)X zeolites studied by i.r. spectroscopy

A. de Mallmann and D. Barthomeuf p. 292
i. r. 法を用いた(Cs, Na)Xゼオライトの酸-塩基性に伴うベンゼンの吸着性の変化に関する研究

N.m.r. and calorimetric study on the state of CFCl₃ adsorbed on silicalite

A. A. Pribylov, V. A. Bakaev and H. Thamm . . p. 302
シリカライト上に吸着したCFC₃の状態に関するn. m. r. および熱的研究

Correlation of framework Raman bands of zeolites with structure

P. K. Dutta, D. C. Shieh and M. Puri p. 306
ゼオライトの骨格ラマン吸収帯と結晶構造の関係

Temperature-programmed desorption of hydrocarbons from ZSM-5, ZSM-11, and Theta-1: Part. 1. n-hexane and n-octane

C. Li-feng and L. V. C. Rees p. 310
ZSM-5, ZSM-11およびTheta-1からの炭化水素の昇温脱離: Part 1. n-ヘキサンとn-オクタン

Ab-initio molecular orbital calculations on the siting of aluminium in the Theta-1 framework: Some general guidelines governing the site preferences of aluminium in zeolites

P. J. O'Malley and J. Dwyer. p. 317
Theta-1骨格内に位置するアルミニウムのAb-initio分子軌道計算: ゼオライト中におけるアルミニウムのサイト優先性を決定するいくつかの一般的な指標

Modeling the effect of gel aging

J. D. Cook and R. W. Thompson p. 322
ゲル熟成の効果のモデル化

Diffusion of benzene in NaX and natural faujasite

M. Eic, M. Goddard and D. M. Ruthven. p. 327
NaXおよび天然フォージャサイトにおけるベンゼンの拡散

²⁹Si and ²⁷Al MAS n.m.r. study of the distribution of Si and Al atoms in various forms of synthetic zeolite omega

P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras and J. Sanz. . p. 332
²⁹Siおよび²⁷Al MAS n. m. r. を用いた種々の合成ゼオライトオメガ内におけるSiおよびAl原子の原子状態の研究

Deactivation of dealuminated zeolite Y in the catalytic cracking of n-hexane

U. Hammon, G. T. Kokotailo, L. Riekert and J. Q. Zhou. p. 338
n-ヘキサンの接触分解における脱アルミニウムしたY型ゼオライト触媒の活性劣化

Patent Report. p. 340
特許報告

Errata p. 345
正誤表

Review of *Molecular Sieve Catalysts* p. 346
新刊紹介 (モレキュラーシーブ触媒)

Calendar p. 348

《秋の学会から》

第 62 回触媒討論会

(昭和 63 年 9 月 27 日・28 日) 仙台

- 1D201 MTG 反応における脱アルミモルデナイトの触媒寿命 (名大工) ○澤 正彦・丹羽 幹・村上雄一
- 1D202 ZSM-5 型ゼオライトの塩化アルミニウムによるアルミネーション (東工大理) ○山岸孝司・難波征太郎・八嶋建明
- 1D203 ゼオライト細孔内電荷移動型金属フタロシアニン錯体の構造と触媒特性 (北大触研) 木村琢磨・○福岡 淳・市川 勝
- 2D104 シリカ-アルミナの調製法とナフタレンのアルキル化反応 (化技研・新日鉄) ○鳥羽 誠・片山篤彦・丹羽修一・清水一男・水上富士夫

昭和 63 年度触媒研究発表会

(昭和 63 年 9 月 29 日・30 日) 仙台

- 3B207 遷移金属イオン交換 ZSM-5 のキャラクタリゼーション (東北大工) ○安倍由貴・山崎達也・荻野義定
- 3B308 L 型ゼオライト触媒によるアルカンの芳香族化 (東大工) ○辰巳 敬・坂下 春・松田 誠・富永博夫
- 3B309 Y 型ゼオライトの形状選択性に与える細孔径制御の効果 (日揮衣浦研) 小川悦郎・○岡本早苗・伊藤浩文・古田昭男
- 3B312 ペンタシル型 Cu-シリケート触媒の酸化反応特性 (京大工) ○中沢正和・高木洋一・松田洋和・乾 智行
- 3B329 ゼオライトを用いた CO₂ センサーの開発 (宮崎大工) 片山晋一・○八尋秀典・岩本正和
- 3B421 参照ゼオライト触媒によるシクロヘキサノンオキシムの転位反応 (鹿児島大工) ○高橋武重・甲斐敬美・相徳孝志
- 3B422 脱アルミモルデナイト触媒の調製とそのキャラクタリゼーション (近畿大九州工・九大総合理工) ○坂本栄治・荒井弘通
- 3B423 Si/Al 比の異なるゼオライトの調製と触媒特性 (上智大理工) 瀬川幸一・○坂口美夏・栗栖安彦

特別講演 ゼオライト触媒の TPD 測定マニュアル (名大工) 丹羽 幹

- 4B301 フロン処理 H モルデナイト触媒を用いる

- ポリメチルベンゼンのメタノールによるアルキル化 (茨城大工) ○篠原知幸・児玉弘人・岡崎 進
- 4B302 塩素処理アルミナによるベンゼンのアルキレーション (室蘭大工) 菖蒲明己・○今西和弘
- 4B303 形状選択性触媒を用いた 2-メチルナフタレンの不均化反応 (早大理工) 松田 剛・○余語克則・佐々木秀人・永浦利康・菊地英一
- 4B304 アルミナ架橋によるサポナイト及びラポナイトの酸性質の変化 (早大理工) ○松田 剛・長島広光・菊地英一
- 4B305 スピルオーバー水素の存在下における 1, 2, 4-トリメチルベンゼンのメタノールによるアルキル化反応 (早大理工) 松田 剛・岩村伸一・稲富勝宏・菊地英一
- 4B306 合成 Ni-ヘクトライト層間化合物によるイソプロピルアルコールの脱水反応 (東北大非水研・東北工試) ○郭士 嶺・荒井正彦・西山誼行・鳥居一雄
- 4B316 形状選択性触媒を用いるメチルアミン合成反応 (上智大理工) 瀬川幸一・○櫻井香屋子・杉山あづさ・栗栖安彦
- 4B317 Ga-シリケート触媒によるメタノールからの芳香族炭化水素の高選択的合成 (京大工) ○松田洋和・乾 智行
- 4B318 メタンから塩化メチル経由のメタノール合成: 塩化メチルの加水分解反応に有効な触媒 (東工大工) ○細川欣哉・小松隆之・大塚 潔
- 4B325 ゼオライトに吸着した Fe(CO)₅ の光誘起触媒作用 (東工大工) ○吉澤保法・和田雄二・森川 陽
- 4B404 ゼオライト担持 Group 6 金属カルボニルによる 1,3-ブタジエンの水素化反応 (阪大基礎工) ○嘉根弘茂・岡本康昭・今中利信
- 4B405 ペンタシル型 Cr-シリケート中の Cr の酸化還元挙動と触媒特性 (京大工) ○長田秀夫・乾 智行
- 4B406 白金担持メタロシリケート触媒による低級パラフィン類の芳香族化 (京大工) ○石原吉満・蒲地圭一・乾 智行
- 4B407 ゼオライト細孔内 RhIr バイメタルクラスタの構造とアルカン水素化分解触媒特性 (北大触研) ○饒 凌芬・福岡 淳・市川 勝
- 4B420 ビフェニルの選択的アルキル化 (化技研)

○松崎武彦・杉 義弘・花岡隆昌・竹内和彦・荒川裕則

4B421 Pd-Mg-X ゼオライトによるエチレンの高選択的二量化 (神戸大工) 中野嘉一郎・馬場俊秀・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫

4B423 層間Niイオン交換及び格子内Ni同型置換サボナイト触媒によるエチレンの二量化反応 (名大工・クニミネ工業) ○ト部和夫・古賀 慎・泉 有亮

4B425 フッ素四ケイ素雲母の各種金属イオン交換体を用いた合成ガスとアンモニアの反応(2) (東工大資源研) ○成田年幸・上田 渉・森川 豊・伊香輪恒男

4B427 ゼオライト固定化 Pd 錯体の触媒作用 (阪大基礎工) ○日口真人・金田清臣・今中利信

3D218 ゼオライトに固定化したモリブデンサブカルボニル種の構造と電子状態 (阪大基礎工・東大理) ○岡本康昭・今中利信・朝倉清高・岩澤康裕

3D227 鉄担持Y型ゼオライトの昇温硫化反応 (TPS)と硫化特性 (出光興産中研・アムステルダム大) ○稻村和浩・岩本隆一郎・仁田健次・田久敏行・P. J. Manyus・J. A. Moulijn

3D228 NiおよびNi-Ce含有A型ゼオライトの酸化還元特性とメタノール分解性能 (京大工) ○柴田雅史・中崎義晃・乾 智行

4D201 塩化アンチモン修飾したHZSM-5型ゼオライトの酸性質と触媒活性 (東工大理) ○山岸孝司・難波征太郎・八嶋建明

4D202 脱アルミニウムY型ゼオライトの触媒作用と構造特性 (新大協和石化四日市研) ○伊藤増夫・小栗元宏・加納芳明・笠野健司・植村 勝

4D203 ゼオライト層のマクロ細孔担体表面上への直接合成とその触媒性能 (京大工) ○野中誠治・松田洋和・柴田雅史・乾 智行

4D204 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) ○石田 忠・島津省吾・上松敬禧

4D205 雲母層間担持トリス PDT 錯体の調製とその触媒活性 (千葉大工) ○寺本若木・島津省吾・上松敬禧

4D206 シアノ錯イオンを層間に含むハイドロタルサイト様層状粘土鉱物のキャラクタリゼーション (東工大工) ○鈴木榮一・出村 智・小野嘉夫

4D215 金属-ZSM-5系触媒によるCO水素化反応— Nb_2O_5 の効果 (筑波大物質工) ○杉山丈

志・湯浅豊隆・国森公夫・内島俊雄

4D216 Fe-Co 合金超微粒子/ZSM-5 触媒によるCO水素化反応におよぼす酸化物添加効果 (朝鮮大理・理研) ○金 承珍・張 炳泰・柳連泰・洪 邦夫

4D227 ゼオライト担持ニッケル触媒による気相カルボニル化反応 (東大工) ○小俣光司・藤元 薫

日本化学第57秋季年会

(昭和63年9月27日～30日) 仙台

2A317 コンピューター・グラフィックによるゼオライト触媒反応の分子機構 (京大工) ○宮本 明・岩本伸司・阿草清滋・乾 智行

2A318 ゼオライトの分子形状選択性を利用したp-ジエチルベンゼンの選択的合成 (東工大理) ○金 鍾鎬・難波征太郎・八嶋建明

1B417 アルミノケイ酸塩の熱処理による構造変化 (豊田中研) ○渡邊佳英・田嶋一郎

1C317 担持 Co-Ni 合金触媒とゼオライト触媒の組合せによるCO水素化の生成物制御 (九大総理工) ○石原達己・堀内伸彦・岩国秀治・江口浩一・荒井弘通

1C318 メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒の複合による合成ガスから芳香族の高選択合成 (京大工) ○竹口竜弥・乾 智行

1C319 Pt/Ga-シリケート触媒による重質炭化水素の芳香族への選択的変換 (京大工) ○屠 新林・松田洋和・乾 智行

1C320 低級パラフィンの機能化—プロパンのアンモ酸化反应用触媒の開発 (京大工) ○宮本 明・岩本泰昌・松田洋和・乾 智行

2C319 粘土層間化合物触媒による石炭低温揮発性成分のその場改質 (秋田大鉱山) ○松久真人・布田 潔・松永利昭

1D401 合成ヘクトライト層間化合物の混合層構造 (東北工試) 岩崎孝志・○鳥居一雄

1D402 Ni-ヘクトライト層間化合物の水熱合成 (東北工試) 岩崎孝志・○鳥居一雄

1D403 低橋かけ度ポリ(4-ビニルピリジン)-天然ゼオライト複合体の製造とその特性 (東北工試) ○板橋 修・後藤富雄

2D433 CVDによる細孔径制御Y型ゼオライトの調製法 (日揮衣研・名大工) ○伊藤浩文・岡本早苗・古田昭男・村上雄一

- 1E412 脱アルミニウムY型ゼオライトによるナフタレン類のアルキル化反応(新大協和石油化学)
○小栗元宏・三島清敬・加納芳明・笠野建司・植村 勝
- 2F415 モルデナイト中の交換性銅イオンの結合状態-EXAFSによる解析(岡山大理・岡山理大化)○黒田泰重・前田裕宣・森脇久紀・番場成彦・森本哲雄
- 4F201 Co-Al 系層状複水酸化物の合成と性質(早大理工)○増山嘉信・朴 仁龍・黒田一幸・加藤忠蔵
- 4F202 超臨界乾燥を用いた粘土層間架橋多孔体の合成と評価(1)(広島大工・松下電工)山中昭司・○高濱孝一・横山 勝・牧野 篤
- 4F203 超臨界乾燥を用いた粘土層間架橋多孔体の合成と評価(2)(広島大工・松下電工)山中昭司・○牧野 篤・山田景一・高濱孝一
- 4F204 コバルトポルフィリン錯体-粘土層間化合物の合成と性質(東北大工)○亀山 紘・服部徹太郎・天野 晃
- 4F205 層状粘土鉱物に対する各種有機化合物の吸着特性(東工大資源研・関東学院大工)○安齋政夫・上田 渉・森川 豊・伊香輪恒男
- 4F206 層間化合物のピラー密度の制御(名工試)○鈴木憲司・堀尾正和・渡辺栄次・増田浩之・森聰明
- 4F212 銅イオン交換型層状粘土鉱物のフェノール類の液相酸化反応に対する触媒作用(東工大資源研・関東学院大工)○田中裕之・上田 渉・森川 豊・伊香輪恒男
- 1G102 ゼオライト固定化モリブデンカルボニルの触媒特性と反応中間体(阪大基礎工)○岡本康昭・嘉根弘茂・今中利信



お知らせ

ELEVENTH NORTH AMERICAN MEETING OF THE CATALYSIS SOCIETY

Hyatt Regency Dearborn, May 7-11, 1989, Dearborn, Michigan

The Eleventh North American Meeting of The Catalysis Society will be hosted by The Michigan Catalysis Society. Plenary lectures will be given by the Paul H. Emmett and Eugene J. Houdry Award recipients. In addition, Professor John E. Bercaw will give a plenary lecture on the subject of relations between homogeneous and heterogeneous catalysis.

It is expected that presentations will be organized into the following symposia. Additional symposia will be added if warranted.

TOPIC

Catalysis in the Petroleum Industry
Selective Oxidation
Pollution Control
New Catalytic Materials & Processes
Homog. Catalysis & Organometallic Chem.
Surface Science & Spectroscopy
Catalysis by Oxides & Chalcogenides
Theory of Catalysis
Reaction Engineering & Deactivation
Supported Metals & Bimetallics
Zeolites
Metal Clusters
General Papers
Posters

CHAIRPERSON

Ralph J. Bertolacini
Malcolm H. Chisholm
Haren S. Gandhi
Robert L. Garten
Robert H. Grubbs
Gary L. Haller
Kamil Klier
Richard I. Masel
Se H. Oh
Wolfgang M. H. Sachtler
Rosemarie Szostak
Robert L. Whetten
Kathleen C. Taylor
Simon K.Y. Ng

KEYNOTE SPEAKERS

John S. Magee, Henrik Topsøe
Chadwick A. Tolman
Joseph T. Kummer
Mark E. Davis
Herbert D. Kaesz
W. Nicholas Delgass
Russell R. Chianelli
Michael Wortis
John B. Butt
Michel Boudart
Jule A. Rabo
Andrew Kaldor

Each symposium (except the poster session) will include both invited and contributed papers.

Limited travel assistance will be available to qualified graduate students and postdoctoral associates. Details for application will be contained in the Second Announcement.

The Hyatt Regency Dearborn is only about a 15 minute ride from Detroit Metropolitan Airport and the many cultural and sports activities of Detroit. There will be a full social program including a reception and tour of the Henry Ford Museum. May weather in southern Michigan is very pleasant, with temperatures in the mid-seventies.

IF YOU DESIRE TO RECEIVE FUTURE ANNOUNCEMENTS YOU MUST RETURN THIS SECTION TO:
Dr. C. B. Murchison, The Dow Chemical Company, 1776 Bldg., Midland, MI 48674, USA

最近の特許から

- 63-91143: 炭化水素転化用触媒複合体 (ユーオーピー インコーポレイテッド)
- 63-91334: 芳香族炭化水素製造用触媒およびこれを用いた芳香族炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 63-97233: 炭化水素の水蒸気分解生成物の品等向上法ならびに触媒 (ランスティチュ ド ラミアントウ)
- 63-107748: 触媒組成物ならびにその製法および用途 (モービル・オイル・コーポレイション)
- 63-111943: 炭化水素転化用触媒組成物 (ユーオーピー・インコーポレイテッド)
- 63-123449: 排ガス中の窒素酸化物除去用触媒 (バブコック日立)
- 63-123808: ハロゲン化ゼオライトおよびその製造方法 (出光興産)
- 63-123809: 活性化ゼオライトおよびその製造方法 (出光興産)
- 63-126559: 脱硝触媒 (バブコック日立)
- 63-126560: 窒素酸化物の接触還元用触媒 (バブコック日立)
- 63-129014: オフレタイト構造を有する結晶質ガリオシリケート分子篩およびその製造方法 (ユニオン・オイル・コンパニー・オブ・カリフォルニア)
- 63-147818: 水素型ゼオライトの製造方法 (水澤化学工業)
- 63-147860: 高シリカ・高強度合成モルデナイト成形体の製造方法 (東ソー)
- 63-151612: 新規フェリエライト, それらの調製方法およびそれらの使用 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 63-154794: 水素化クラッキング剤潤滑油の流動点及び曇り点の低下方法 (モービル・オイル・コーポレイション)
- 63-156010: H^+ 型ゼオライトの製造法 (旭化成工業)
- 63-159220: ガロアルミノシリケート及びその製造法 (東ソー)
- 63-162521: 珪酸第二鉄型ゼオライトの新規合成方法, 得られた物質およびそれらの用途 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 63-56255: 飼料 (神協産業)
- 63-72325: 砒素除去剤及び砒素除去方法 (堺化学工業)
- 63-72795: 粒状洗剤用スリラー (ライオン)
- 63-78000: 洗浄剤組成物 (ライオン)
- 63-79719: 抗菌ならびに防カビ機能を有するゼオライト成形体およびその製造方法 (鐘紡・萩原技研・新東北化学工業)
- 63-83189: ゼオライト蓄熱材 (東芝オーディオ・ビデオエンジニアリング)
- 63-86800: 洗浄剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 63-89412: 新規なモレキュラーシーブ組成物 $AlPO_4-41$ (ユニオン・カーバイド)
- 63-89415: 包摂体の製造方法 (科学技術庁無機材質研究所長・トピー工業)
- 63-89594: プソラレン類を含有しない天然精油 (資生堂)
- 63-90752: 半導体式ガスセンサーフィルター (矢崎総業)
- 63-91082: 光合成細菌吸着体 (石永正勝)
- 63-91089: リン脂質誘導体の固定化酵素法による製法 (名糖産業)
- 63-91126: 乾燥剤 (三菱鉱業セメント)
- 63-92661: 低発煙性樹脂組成物 (東ソー)
- 63-92662: 低発煙性樹脂組成物 (東ソー)
- 63-92699: 洗浄剤組成物 (花王)
- 63-93347: 脱硫剤 (三菱重工業)
- 63-93350: ゼオライトシート (安積濾紙・日東粉化商事・サンスター)
- 63-100080: 無機層状多孔体の製造 (松下電工)
- 63-103817: オリゴマー性シリカ結合ゼオライト及びその製造 (エニリチエルチエ SPA, スナム プロゲッチ SPA, エニーヘム シンテージ SPA)
- 63-104649: 選択的透過性ゼオライト吸着剤およびこの吸着剤より製造されたシーラント (トレムコ INC)
- 63-112412: 結晶性, 多孔性合成物質及びその製法 (エニリチエルチエ SPA, エニーヘム シンテージ SPA, スナム プロゲッチ SPA)
- 63-147819: ゼオライトの含水率調整方法 (神戸製鋼所)
- 63-150233: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離方法 (三菱化成工業)

お知らせ

第4回ゼオライト研究発表会

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

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)発表時間 特別講演 55分 (講演 45分, 討論 10分)
招待講演 30分 (講演 25分, 討論 5分)
総合研究発表 30分
(講演 25分, 討論 5分)
一般研究発表 20分
(講演 15分, 討論 5分)

第1日 (11月21日)

A会場 (L-921)

— 9時35分から —

- A1. 一原子層 ZrO_2 /ZSM-5 複合機能触媒におけるイソペンタンへのメタノール選択転化反応 (東大理, 東理大理) ○朝倉清高・青木睦人・岩澤康裕
- A2. 銅イオン交換 ZSM-5 ゼオライトのリン光スペクトルと NO 分解活性との関連 (宮崎大工, 長崎大工) ○岩本正和・八尋秀典・峰 義博・鹿川修一
- A3. ゼオライトによるフェノールのイソプロピル化反応 (鹿児島大工) ○高橋武重・甲斐敬美・上野和彦
- A4. パラジウム担持ゼオライト触媒による気相および液相での酸化的エステル化反応 (神戸大自然, 神戸大工) ○馬場俊秀・亀田慶一郎・至田 康・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫

— 11時05分から —

特別講演1 The Science and Technology of Shape Selective Catalysis in Zeolite (元Chevron Research) S.M.Csicsery

— 13時00分から —

特別講演2 Broensted and Lewis Acidity of Zeolites and Related Catalysts Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Karl-Marx-Universität) H. Pfeifer

— 14時05分から —

- A5. ハイドロタルサイト様化合物を触媒とする塩化アルキルと臭化アルキルとのハロゲン交換反応 (東工大工) ○岡本昌樹・鈴木栄一・小野嘉夫
- A6. 1, 2, 4-トリメチルベンゼンの不均化反応における粘土層間化合物の形状選択性 (早大理工) ○松田 剛・菊池英一
- A7総. 高シリカゼオライトを用いるシクロヘキセンの液相水和反応 (旭化成) 河野正志・福岡陽平・三井 修・石田 浩

— 15時15分から —

- A8. チタノシリケート触媒を用いた過酸化水素によるトルエンの酸化 (東工大理) ○渡辺聖午・難波征太郎・八嶋建明
- A9. H-Ga-シリケートによるメタノールの選択的芳香族化 (京大工) ○松田洋和・乾 智行
- A10. Fe-Cr-バイメタロシリケートの酸化還元挙動と触媒特性 (京大工) ○長田秀夫・乾 智行
- A11. メタロシリケートの触媒機能: コンピュータ・グラフィックによる検討 (京大工) ○宮本 明・岩本伸司・阿草清滋・乾 智行

— 16時35分から —

招待講演 Ethylation of Ethylbenzene over High Silica Zeolites of Pentasil Structure (Indian Petrochemicals Co.) A. B. Halgeli

B会場 (L-812)

— 9時25分から —

- B1総. ゼオライト系三次元フレームワーク構造の新しい表記法について (群馬大工) 佐藤満雄
- B2. 酸, アルカリ処理によるゼオライト A, X Y の格子定数の検討 (群馬大工) ○後藤義昭・佐藤広貴
- B3. NaCl 処理によるホージャサイト型ゼオライトの格子定数変化について (水澤化学) ○小島盛次・阿部 潔・小川政英
- B4. 二重四員環構造のケイ酸塩固体の合成 (京大化研) ○長谷川 功・作花済夫

— 14時05分から —

- B5総. 固体高分解能 ^{13}C 核 NMR 法によるゼオライト中の有機塩基の観測 (化技研) ○林繁信・鈴木邦夫・早水紀久子
- B6総. 各種ゼオライト並に金属クラスターを内包した Y 型ゼオライトの ^{129}Xe NMR による構造研究 (北大触研) ○伊藤太郎・饒 凌芬・福岡 淳・市川 勝
- B7. 脱 Al Y 型ゼオライトの電子顕微鏡観察 (東ソー, 東北大理) ○堀越秀春・笠原泉司・福島利久・岡田忠司・寺崎 治

— 15時25分から —

- B8総. チャバサイトの組織 (東北大理) 秋月瑞彦
- B9. (Ca, Na) 置換型 thomsonite の鉱物化学及び熱的性質 (早大理工) ○小池 学・井上祐一・山崎淳司・大塚良平
- B10. Clinoptilolite-Epistilbite 系における合成 Heulandite の熱的性質 (神戸大教育) ○中島和一・松末ルミ
- B11. 埋没続成作用における輝沸石-斜ブチロル沸石の相変化 (東大理) ○萩原成騎・飯島東

第2日 (11月22日)

A会場 (L-921)

— 9時30分から —

- A12総. ゼオライト L 中の酸性点の構造-強酸性出現の条件 (豊橋技科大) ○高石哲男・加藤正直
- A13. USY および USeX の耐水熱性 (九工試)

○吉田 章・井上耕三・安達芳雄

- A14. 前抽入法水蒸気示差熱分析法による USY の耐水熱性評価 (九工試) ○吉田 章・井上耕三
- A15. モルデナイトの細孔入口径を精密制御する蒸着二酸化ゲルマニウムの構造 (名大工, 名大教養) ○日比野高士・佐野 充・丹羽幹・村上雄一

— 11時05分から —

- 特別講演3 Structural, Chemical, Physical and Catalytic Properties of MFI(ZSM-5) and AEL(SAPO-11) Type Materials (Institut de Recherches sur la Catalyse) J. C. Védrine

— 13時00分から —

- 特別講演4 Zeolites: Catalysts for the Organic Synthesis (BASF AG) W. Hölderich

— 14時05分から —

- A16. 天然ゼオライト触媒を用いたメチルシクロペンテン類の合成 (秋田大教育, 大館桂高) ○斉藤義一・野村正幸
- A17. モルデナイト触媒を用いるメチルアミン合成及びその形状選択性 (上智大理工) ○瀬川幸一・櫻井香屋子・杉山あづさ・坂口美夏・栗栖安彦
- A18. メタロシリケート触媒の直列二段反応器による合成ガス転化反応への適用 (京大工) ○竹口竜弥・乾 智行

— 15時05分から —

- A19. Cu-ZSM-5 中の銅イオンの状態変化-TPD, 拡散反射 UV による検討 (長崎大工) ○寺岡靖剛・多井智寿・古川博志・鹿川修一
- A20. 銅含有 A 型ゼオライト触媒上の CO 酸化特性の強制振動反応法による解析 (京大工) ○小野之良・高木洋一・乾 智行
- A21. 種々のコバルトイオン交換ゼオライト触媒に対する硫化水素処理効果 (室蘭工大) 杉岡正敏・○中山晋一・金塚高次
- A22. 鉄担持 Y 型ゼオライトの還元および硫化挙動 (出光中研) ○稲村和浩・岩本隆一郎・

飯野 明・田久敏行

- A 23. ゼオライト細孔内の捕捉Fe-フタロシアニン錯体の構造とブタジエン水素化触媒特性 (北大触研) ○木村琢磨・福岡 淳・市川 勝

B会場 (L-812)

— 9 時 35 分から —

- B 12. モレキュラーシーブ 3A 脱着水のアノマリ — (近畿大原研, 近畿大理工) ○河合 廣・森嶋彌重・古賀妙子・丹羽健夫・倉良博伸
- B 13. 吸着熱測定によるL型ゼオライトの固体酸特性 (豊橋技科大) ○白石敦則・西宮康二・堤 和男・高石哲男
- B 14. 水の存在下におけるハイシリカゼオライトの非極性ガス吸着について (水澤化学) ○岡林誠治・小川政英
- B 15. ZSM-5 系ゼオライトへの酸素の吸着特性 (東北大工) ○山崎達也・綿貫 勲・荻野 義定

— 14 時 05 分から —

- B 16. ゼオライトを用いるCO₂ガスセンサーの開発 (宮崎大工) 片山晋一・○八尋秀典・岩本正和
- B 17. N₂-O₂系からO₂を選択的に吸着するCVD-A型ゼオライト (名大工) ○山崎 清・丹羽 幹・村上雄一
- B 18. 二成分ガス系のゼオライト細孔内の拡散係数 (富山大理) ○安田祐介・丸山勝彦
- B 19 総. PSA 法によるゼオライトの比表面積の推定 (山形大工) ○高坂彬夫・松田良弘

— 15 時 35 分から —

- B 20. Li₂TiO₃を先駆体とするリチウムイオンシープ吸着剤 (東北工試) ○小野寺嘉郎・岩崎孝志・林 拓道・鳥居一雄
- B 21. (Na, Ca)-A ゼオライト中のカチオンの運動 (豊橋技科大) 佐藤信二・○大串達夫・野中研司・高石哲男
- B 22. アンモニア処理によるモンモリロナイト層間化合物のカチオン交換容量の変化 (早大理工) 松岡 剛・○関 英俊・小泉裕之・菊池英一

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。)

懇親会 11 月 21 日 (月) 17 時 20 分から上智大学 上智会館 3F 第一会議室。会費 3,000 円 (学生 1,500 円)。

問合せ先 〒102 東京都千代田区紀尾井町 7-1 上智大学理工学部化学科 瀬川幸一 (電話 03-238-3452), 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬 (電話 03-812-2111 内線 7258), 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学理学部化学科 難波征太郎 (電話 03-726-1111 内線 2236), 又は 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学理学部地質学教室 渡部芳夫 (電話 03-812-2111 内線 4532)

— 写 真 募 集 —

本誌では、ご存じのように毎号表紙裏にゼオライト等の写真を掲載してまいりましたが、さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするため、この度会員の皆様から広く作品を募集することにいたしました。ふるってご応募下さいますようお願い致します。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札版サイズの大きさの写真を、簡単な説明記事と共に編集委員会宛にお送りください。

「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.4 昭和63年11月 5日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室
(電話 (03) 726-1111 内線 2123)

印 刷 技研プリント株式会社

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