

ゼオライト

Vol. 6 No. 2
1989

目 次

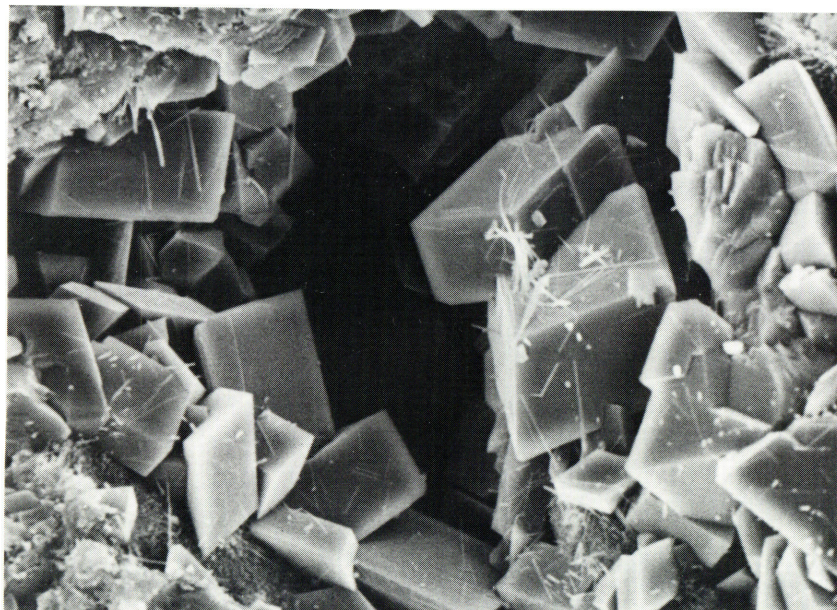
解説 ゼオライトを用いたヒートポンプ
.....田尻耕治・朝比奈 正・小坂岑雄... 1

解説 粘土層間架橋多孔体, 合成と吸着特性
.....山中昭司・服部 信...10

解説 ニュージーランドのゼオライト
.....鯨島輝彦...19

文献紹介(26, 28)	春の学会から(30)
お知らせ(32)	最近の特許から(35)

ゼオライト研究会



20 μ

愛知県中新世師崎層群下部産カリ長石・モルデン
沸石岩中のカリ長石 (JEOL-SMU-3 型による)



(提供: 岐阜教育大学 鈴木重人)

《解 説》

ゼオライトを用いたヒートポンプ

名古屋工業技術試験所金属部

田尻耕治，朝比奈 正，小坂岑雄

1. はじめに

工業廃熱など温度レベルの低い熱の有効利用といった省エネルギーの見地から，また太陽熱利用技術に不可欠な蓄熱器の開発という見地から，ゼオライトなどの吸着材を用いた吸着式ヒートポンプの開発が1973年の石油危機以降活発に進められている^{1,2)}。吸着式ヒートポンプは可逆吸着反応の吸着熱を利用するもので，可逆化学反応の反応熱を利用するケミカルヒートポンプと原理的には同じであり，種々の温度レベルに対応が可能で，ヒートポンプ機能と蓄熱機能を併せ持ち，長期蓄エネルギー可能といった特長を持っている。さらに，吸着材は無害，非腐食性で吸着反応において体積変化がなく，長期使用における安定性も高いので，吸着式ヒートポンプは他の化学物質を用いるものに比べ，構造，構成を簡単にできる等の特長を持ち，実用化が最も近いと考えられる。実際，シリカゲルを用いる吸着式ヒートポンプが国内でも市販され始めている。

本稿では，ゼオライト等吸着材を用いたヒートポンプの原理，開発状況，問題点などについて記述したい。

2. 吸着式ヒートポンプの原理

図1に吸着式ヒートポンプの基本的構成図を示す。吸着材を充填した容器Aと，水などの凝縮性の被吸着物質（以下，水で代表させる）を入れた容器Bをバルブを介して結合した構成である。容器A，B上の平衡水蒸気圧－温度線図が図2のように模式的に表

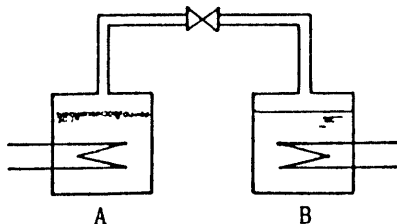


図1 吸着式ヒートポンプの基本的構成

わされるとする。バルブを開くと両容器の水蒸気圧が等しくなるように水蒸気が移動し，各容器で吸着，気化反応が進行して吸着熱，気化熱がそれぞれ放出，吸収され，A，B容器間に温度差を生じる。熱の供給，取出し場所，温度レベルにより次の4種類の運転が可能である。

(1) 蓄熱 (図2(a))

A側に温度 T_H の熱を加え，B側で温度 T_L (=周囲温度) で放熱させる。吸着材に吸着されていた水はBへ移動し，吸着剤は再生される(蓄熱操作)。次にB側に温度 T_L の熱を供給すると，A側で水の吸着反応が進み，温度 T_H の熱が得られる(放熱操作)。

(2) 増熱 [第1種ヒートポンプ] (図2(b))

熱源温度 T_H が供給先必要温度 T_M より高い場合，吸着材の再生時には，A側に温度 T_H の熱を加えB側から放出される温度 T_M の熱を供給する。再生完了後B側に温度 T_L (=周囲温度) の熱を与えると，A側から温度 T_M の熱が供給される。熱源からの熱量より大量の熱が供給されることになる。

(3) 冷凍 (図2(c))

熱源から温度 T_H の熱をA側に加え，B側で温度 T_L (=周囲温度) で放出させて吸着材を再生する(再生操作)。次に，A側を温度 T_L に保つよう熱を放出させながら吸着反応を進めさせると，B側では水の気化が進み，温度は T_C に下がって周囲から熱を奪う(冷凍操作)。

(4) 昇熱 [第2種ヒートポンプ] (図2(d))

熱源温度 T_M の場合，吸着材の再生時には温度 T_M の熱をA側に加え，B側で T_L (=周囲温度) の熱を放出させる。再生完了後，B側に温度 T_M の熱を加えることにより，A側で温度 T_H という熱源よりも高い温度の熱が供給される。

これらいずれの運転でも，吸着材側から見ると，吸着水を脱離させる再生操作と水を吸着する(吸着)運転操作とをバッチ式に繰り返すことになり，連続運転を行うためには複数の吸着材槽を並置し，再生

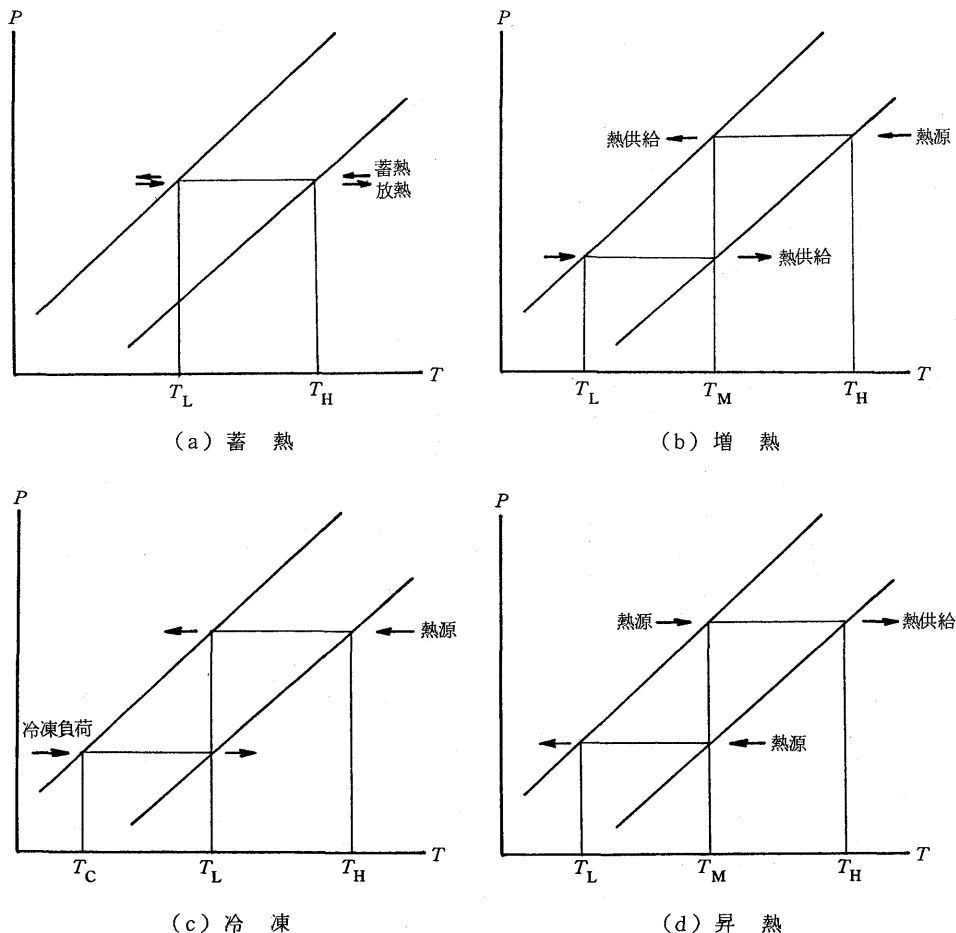


図2 吸着式ヒートポンプの運転法

・運転操作を交互に切換えて使用する必要がある。

3. 吸着材の物性

ゼオライト等各種吸着材の熱物性値を表1¹⁾に示す。また、室温における水の平衡吸着量と相対湿度との関係を図3²⁾に、水蒸気圧24Torrにおける水の平衡吸着量と温度との関係を図4³⁾に示す。これ

らの図表から、ゼオライト以外の吸着材は水の凝縮熱(約44 kJ/mol)と同程度の吸着熱を示すが、ゼオライトはそれよりかなり大きいこと、表示ゼオライト中では13Xが吸着量が最大であること、ゼオライト以外の吸着材は同一温度では平衡吸着量は相対湿度に対し比例的に増加し、温度が上昇すると平衡吸着量は急激に減少するのに比べて、ゼオライトでは平衡吸着量は相対湿度がごく低い場合を除いて相対湿度に対しほぼ一定であり、温度上昇による平衡吸着量の減少もゆるやかであることなどがわかる。ゼオライトとそれ以外の吸着材の間のこれらの物性の違いは、ゼオライトではその構造中の空間に水がほぼ単分子の形で吸着されるのに対し、その他の吸着材では多孔体の孔径が広く分布し、水分子が多層吸着されるためと考えられる。

表1 吸着剤の熱物性

	活性炭	活性炭ナ	シカゲリル	ゼオライト		
				4A	5A	13X
水の吸着熱(平均) kJ/mol	41.8	44.7	46.0	79.4	75.2	79.4
水の最大吸着量 (水-kg/吸着剤-kg)	0.4	0.10	0.37	0.22	0.22	0.30
蓄熱量(kJ/kg)	920	472	945	970	920	1330
比熱(kJ/kg℃)	1.09	1.00	0.88	1.05	1.05	0.92

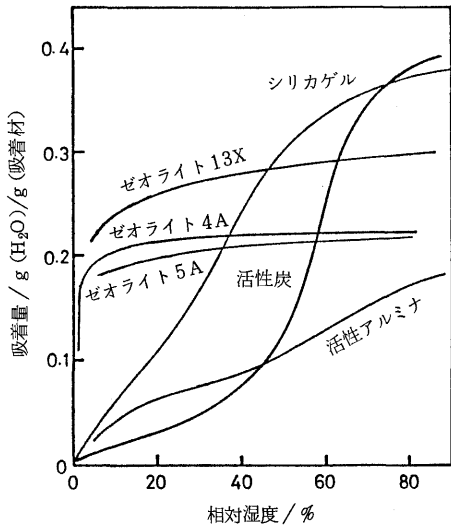


図3 各種吸着材の相対湿度と吸着量の関係
(室温における代表値)

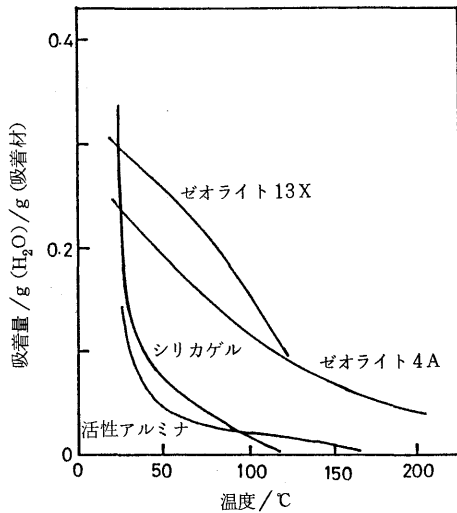


図4 各種吸着材の温度と吸着量の関係
(水蒸気圧 24 Torr)

吸着熱と最大吸着量は1回のバッチ操作で所要の熱量を出し入れするのに必要な吸着材量を定め、大きいほうが望ましい。相対湿度と平衡吸着量の関係は直接的にはないが吸着速度と関係し、相対湿度が低くても高い吸着量を示すゼオライトのほうが吸着反応が速く進み好ましい。平衡吸着量と温度との関係では、運転温度と再生温度での吸着量の差が大きいほうが1回のバッチ操作で出し入れされる熱量が大きくなるので好ましく、用いる温度レベルによ

って最適な吸着剤は異なる。

4. 吸着式ヒートポンプの熱効率

2で述べた各運転法について被吸着物質が水の場合の熱効率を求める。

$|\Delta H_i^a|$, $|\Delta H_i^w|$ をそれぞれ吸着熱、水の凝縮熱(単位 kJ/mol H_2O)、 W_i を平衡吸着量(mol H_2O /kg 吸着材)、 C_p^l , C_p^g をそれぞれ水、水蒸気の比熱(kJ/mol)、 C_p^a , C_p^i をそれぞれ吸着材単体、 W_i だけ水を吸着した吸着材の比熱(kJ/kg 吸着材)とする。ここで添字 i は温度 T_i ($i=H, M, L, C$, 図2参照)における値を示す。また、荒い近似となるが以下の〔仮定1〕を用いた計算を行い、熱効率の概略値、傾向をつかむ。

〔仮定1〕

吸着熱 $|\Delta H_i^a|$ は、吸着量、温度にかかわらず一定値 $|\Delta H^a|$ とする。水の凝縮熱、各比熱も温度にかかわらず一定。そこで水と水蒸気の比熱は同じ($C_p^l = C_p^g$)。水を吸着した吸着材の比熱は吸着材単体の比熱と吸着水の熱容量の和すなわち $C_p^i = C_p^a + W_i C_p^l$ とする。また吸着、脱離は完全に行われ、再生完了時は $W_i = 0$ 、吸着完了時は $W_i = W_{MAX}$ (W_{MAX} : 表1に示した水の最大吸着量)とする。

(1) 蓄熱 (図2(a)参照)

蓄熱・放熱サイクルが短く、顕熱が失われない場合、吸着材側温度 T_H 、水側温度 T_L は維持されるが、このままではサイクルが作動しないため、吸着材温度は蓄熱時は $T_H + \Delta T$ 、放熱時は $T_H - \Delta T$ とし、それぞれの平衡吸着量を $W_{H+\Delta}$ 、 $W_{H-\Delta}$ とする。蓄熱時は吸着材に $|\Delta H_H^a|(W_{H-\Delta} - W_{H+\Delta})$ の熱が供給され、温度 T_H の水蒸気が $(W_{H-\Delta} - W_{H+\Delta})$ 脱離し、水側容器で温度 T_L まで冷却され凝縮する。放熱時は温度 T_L の水蒸気が $(W_{H-\Delta} - W_{H+\Delta})$ 供給され、吸着反応により吸着熱を発生するが、その一部は水蒸気を T_L から T_H に加熱するのに用いられる。従って取り出される熱は $|\Delta H_H^a|(W_{H-\Delta} - W_{H+\Delta}) - C_p^g(W_{H-\Delta} - W_{H+\Delta})(T_H - T_L)$ であり、熱効率 η_{st} は、

$$\eta_{st} = \frac{|\Delta H_H^a| - C_p^g(T_H - T_L)}{|\Delta H_H^a|} \quad (1)$$

となる。(1)式から消えてしまうが、 $(W_{H-\Delta} - W_{H+\Delta})$ は蓄熱密度を定めるので大きくする必要はある。後述するオープンシステムとして蓄熱時は吸着材容器出口を相対湿度の小さい外気に開放して水側温度を T_L より下げることと同じ効果を与え、放熱時は T_L での飽和蒸気圧の水蒸気を供給することな

どが考えられる。

次に長期蓄熱等で顕熱が失われ、各操作開始時に吸着材温度も T_L になっている場合には、蓄熱時、放熱時ともそれぞれ顕熱分の熱量 $C_p^{H-D}(T_H - T_L)$ 、 $C_p^{H+D}(T_H - T_L)$ が必要となる。この場合の熱効率 η'_{st} は、

$$\eta'_{st} = \frac{|\Delta H_H^a|(W_{H-D} - W_{H+D}) - C_p^g(W_{H-D} - W_{H+D})(T_H - T_L) - C_p^{H+D}(T_H - T_L)}{|\Delta H_H^a|(W_{H-D} - W_{H+D}) + C_p^{H-D}(T_H - T_L)} \quad (2)$$

〔仮定1〕を用い、表1の熱物性値、 $|\Delta H^w| = 44$ kJ/mol、 $C_p^g = C_p^l = 0.04$ kJ/mol \cdot °Cを用いて $T_H = 200^\circ\text{C}$ 、 $T_L = 20^\circ\text{C}$ としてゼオライト5A、シリカゲルについて計算を行うと、

$$\begin{array}{lll} \text{ゼオライト 5A} & \eta_{st} = 0.90 & \eta'_{st} = 0.53 \\ \text{シリカゲル} & \eta_{st} = 0.84 & \eta'_{st} = 0.51 \end{array}$$

という値が得られる。顕熱が維持される場合は、吸着熱の大きいゼオライトのほうが水蒸気昇温に用いられる熱量の相対比が減少し、熱効率は高くなる。顕熱が失われる場合は、最大吸着量も効率に影響を与え、両者間の熱効率の差は小さくなる。

(2) 増熱 (図2(b)参照)

再生操作開始時、吸着材温度 T_M 、水の吸着量 W_M とし、水側容器は空であるとする。再生操作において熱源から温度 T_H の熱が供給され、吸着材は T_H に加熱され水を脱離して吸着量は W_H となる。熱源から供給される熱量は $C_p^M(T_H - T_M) + |\Delta H_H^a|(W_M - W_H)$ である。この時水側容器では発生した水蒸気が T_M まで冷却され凝縮する。放出される熱量は $C_p^g(W_H - W_M)(T_H - T_M) + |\Delta H_M^w|(W_M - W_H)$ である。次いで吸着操作を行うと、吸着材は T_H から T_M へ温度が下がり、 T_L の水蒸気の供給を受けて吸着熱を放出する。このとき放出される熱量は $C_p^H(T_H - T_M) + |\Delta H_M^a|(W_M - W_H) - C_p^g(W_M - W_H)(T_M - T_L)$ である。従って熱効率 η_{hp} は、

$$\eta_{hp} = \frac{|\Delta H_M^w|(W_M - W_H) + C_p^g(W_M - W_H)(T_H - T_M) + |\Delta H_M^a|(W_M - W_H) + C_p^H(T_H - T_M) - C_p^g(W_M - W_H)(T_M - T_L)}{|\Delta H_H^a|(W_M - W_H) + C_p^M(T_H - T_M)} \quad (3)$$

となる。〔仮定1〕を用いると(3)式は

$$\eta_{hp} = \frac{|\Delta H^w|W_{MAX} + C_p^gW_{MAX}(T_H - T_M) + |\Delta H^a|W_{MAX} + C_p^a(T_H - T_M) - C_p^gW_{MAX}(T_M - T_L)}{|\Delta H^a|W_{MAX} + C_p^a(T_H - T_M) + C_p^lW_{MAX}(T_H - T_M)} \quad (4)$$

となる。 $T_H = 200^\circ\text{C}$ 、 $T_M = 80^\circ\text{C}$ 、 $T_L = 20^\circ\text{C}$ とし、その他蓄熱の計算例と同じ条件を用いて(4)式で計算を行うと次の値が得られる。

$$\text{ゼオライト 5A} \quad \eta_{hp} = 1.46$$

$$\text{シリカゲル} \quad \eta_{hp} = 1.74$$

また、連続運転のために吸着材容器が複数あり、吸着・再生を交互に行っていて各操作完了時に吸着材の顕熱を完全に熱交換できるとすれば、その時の熱効率 η'_{hp} は分子、分母にある $C_p^a(T_H - T_M)$ の項を消去したものとなる。同じ条件で計算を行うと、

$$\text{ゼオライト 5A} \quad \eta'_{hp} = 1.52$$

$$\text{シリカゲル} \quad \eta'_{hp} = 1.82$$

となり、若干効率は改善される。

この運転法では、水の凝縮熱と吸着熱の比が小さいほど効率は高くなり、これがシリカゲルがゼオライトより高い効果を与える原因となっている。

(3) 冷凍 (図2(c)参照)

前と同様の計算により熱効率 η_{ref} は、

$$\eta_{ref} = \frac{|\Delta H_C^w|(W_L - W_H) - C_p^l(W_L - W_H)(T_L - T_C)}{|\Delta H_H^a|(W_L - W_H) + C_p^l(T_H - T_L)} \quad (5)$$

で表わされる。〔仮定1〕を用いると式(5)は、

$$\eta_{ref} = \frac{|\Delta H^w|W_{MAX} - C_p^lW_{MAX}(T_L - T_C)}{|\Delta H^a|W_{MAX} + C_p^a(T_H - T_L) + C_p^lW_{MAX}(T_H - T_L)} \quad (6)$$

となる。 $T_H = 200^\circ\text{C}$ 、 $T_L = 20^\circ\text{C}$ 、 $T_C = 0^\circ\text{C}$ とし、その他は前と同じ条件で計算を行うと、

$$\text{ゼオライト 5A} \quad \eta_{ref} = 0.44$$

$$\text{シリカゲル} \quad \eta_{ref} = 0.71$$

という値が得られる。

増熱の項で述べたのと同様に複数の吸着材容器間で熱交換が完全に行われれば、(6)式の分母の $C_p^a(T_H - T_L)$ 項が消去されるので、熱効率 η'_{ref} は、

$$\text{ゼオライト 5A} \quad \eta'_{ref} = 0.52$$

$$\text{シリカゲル} \quad \eta'_{ref} = 0.81$$

まで改善される。

この運転方法でも水の凝縮熱と吸着熱の比が小さ

いほど熱効率は高くなるので、シリカゲルのほうが高い熱効率が得られている。

(4) 昇熱 (図 2 (d) 参照)

熱効率 η_{up} は、

$$\eta_{up} = \frac{| \Delta H_M^a | (W_H - W_M) - C_p^M (T_H - T_M) - C_p^g (W_H - W_M) (T_H - T_M)}{| \Delta H_M^a | (W_H - W_M) - C_p^H (T_H - T_M) + | \Delta H_M^w | (W_H - W_M) + C_p^l (W_H - W_M) (T_M - T_L)} \quad (7)$$

と表わされる。〔仮定 1〕を用いると (7) 式は

$$\eta_{up} = \frac{| \Delta H^a | W_{MAX} - C_p^a (T_H - T_M) - C_p^g W_{MAX} (T_H - T_M)}{| \Delta H^a | W_{MAX} - C_p^a (T_H - T_M) - C_p^l W_{MAX} (T_H - T_M) + | \Delta H^w | W_{MAX} + C_p^l W_{MAX} (T_M - T_L)} \quad (8)$$

となる。 $T_H = 200^\circ\text{C}$, $T_M = 100^\circ\text{C}$, $T_L = 20^\circ\text{C}$ とし、前と同様の条件で計算を行うと、

$$\text{ゼオライト 5A} \quad \eta_{up} = 0.57$$

$$\text{シリカゲル} \quad \eta_{up} = 0.44$$

の値が得られる。この運転法ではゼオライトのほうが高い熱効率が得られる。

このように運転法によって適当な吸着材の種類は変わる。但し、ここで求めた熱効率は容器の熱容量、熱損失、水蒸気の移動に必要な圧力差などを無視した理想的な場合の値である。また、吸着材は完全な吸脱着を行うと仮定しているが、実際には図 4 に示されているような平衡吸着量の温度変動分しか吸着反応は進行しない。このため実際の熱効率はより低い値となる。

($T_H - T_M$) などの温度差を小さくすれば、いずれの運転でも熱効率は向上するものの、吸脱着量が減少しないような温度巾を維持する必要がある。再生操作に必要な熱源温度は、一般的にはゼオライトで 200°C 程度、シリカゲルで $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である。

ところで、このように温度等の条件を適切に設定しても、水の吸着熱、凝縮熱という物性値で熱効率は上限を定められ、機械式ヒートポンプなどの値に比べて低い値しか得られない。しかし、投入する熱量の大部分は吸着材の再生に要している熱であり、その熱源は低い温度レベル、間欠的あるいは変動があるものでもよいので、今まで捨てられている熱で再生用に使用可能な熱源がある時、吸着式ヒートポンプの価値は大きくなる。

5. オープンシステムについて

ここまでは系を密閉し、熱交換器を通して熱を出し入れするクロードシステムを例として説明したが、実際には、熱源となる熱風あるいは乾燥した温風を通して吸着材を再生して発生する水蒸気を外界に捨て、吸着操作時は新たに水蒸気を含んだ外気を通して発熱反応を起こさせるオープンシステムの研究開発も多い。この方法では水蒸気を送り込む空気にかんりの熱で奪われるが、暖冷房など熱の供給先が空気である場合はその問題がなく、熱交換器の必要もなくなり装置を簡単にできる。また、湿度の異った空気を流すことで温度変化と同様の効果も与えられる。このため、冷暖房空調システムの開発などにオープンサイクルが主に用いられている。

6. 研究開発例

(1) 暖 房

図 5 に Alefeld ら⁸⁾ の提案した給湯暖房システムを示す。これはクロードシステムで増熱運転を行うもので、深夜電力あるいは排熱により $180 \sim 280^\circ\text{C}$ でゼオライトを再生し、その際の水の凝縮熱を給湯暖房に使用する (図 5 (a) Desorption の過程)。次いで、ゼオライトの顕熱 (図 5 (b) Cooling)、水の吸着熱 (図 5 (c) Adsorption) を給湯暖房に利用する。このシステムは間欠的運転であり、熱源が得られない時間帯に熱を供給する蓄熱システムとしても働いている。

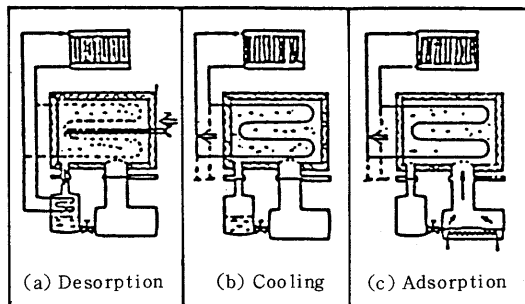


図 5 Alefeld らの給湯暖房システム

(2) 冷 房

吸着材を用いたオープンシステムの冷房はデシカント冷房の一種で、いくつかの実験が行われて来た。これは、吸着材層を通し外気と熱交換させて得た常温乾燥空気に加湿を行うと、水の気化熱により空気の温度が下がることを利用したものである。

図 6 に IGT (Institute of Gas Technology) の

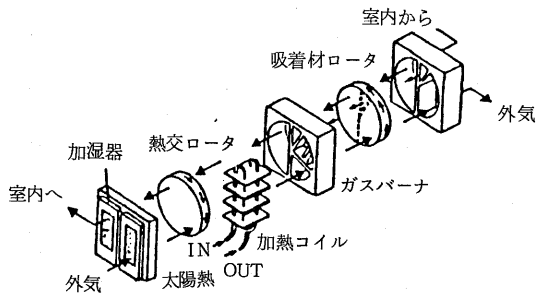


図6 Solar-MECシステム

solar-MECシステム⁴⁾を示す。シリカゲルを用い、回転ロータで連続的な吸着、再生を可能としている。このシステムでは吸着材層での圧力損失が問題点として指摘されている。

また、名工試ではゼオライト塔を2塔交互に使用して連続運転を行う空調装置を試作し、冷暖房実験を行った⁵⁾。熱源は試験装置のため電力としている。所定の空調性能を得たが、装置容積の大きさ、冷房時の加湿の方法(気化しない戻り水が冷熱を奪う)等の問題点が残されている。

(3) 冷凍

国内で水/シリカゲル吸着冷凍機が実用化された⁶⁾。系は空気を排気したクロードシステムで、そのシステム図を図7に示す。これはシリカゲル容器を複数個持ち、数分間隔で吸着・再生操作を交互に繰り返す運転方法であり、吸着・再生操作の切換

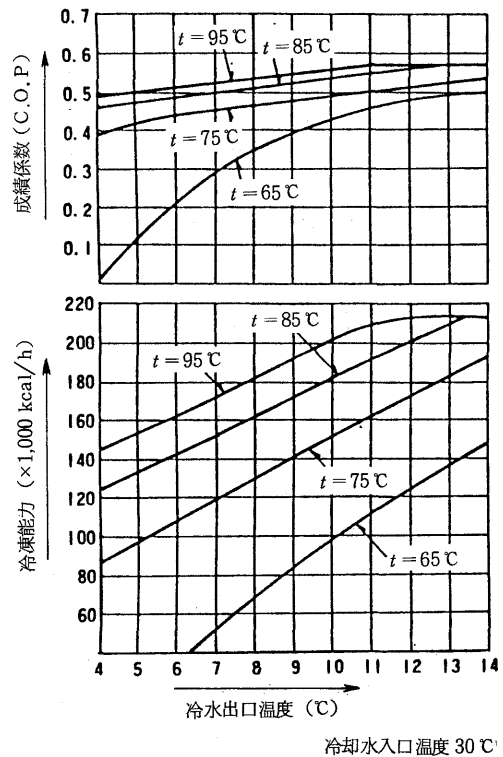


図8 性能曲線(1)

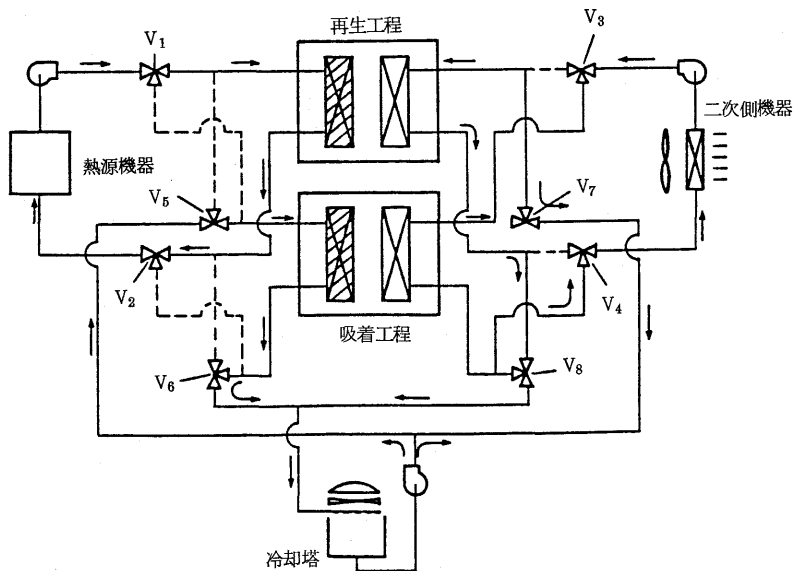


図7 水/シリカゲル系吸着冷凍機のシステム・フロー図

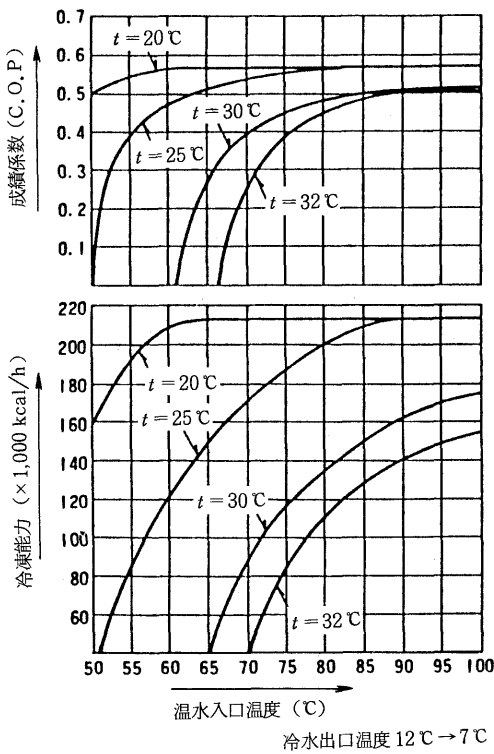


図9 性能曲線(2)

えの間に数十秒間の顕熱回収操作が設けられている。約65℃の低い熱源温度で冷熱を発生でき、熱源温度が変動しても安定した運転ができるという。図8、図9にこの冷凍機の性能曲線を示す。

また、MITのThernev⁷⁾は天然ゼオライトを太陽集熱器に入れ、日中に太陽熱によりゼオライトを再生し、夜間に水を吸着させて、その時の水の蒸発潜熱を冷蔵庫の冷却に利用する太陽熱冷蔵庫を開発し、Zeopower社へ移って実用化させた。その原理図を図10に示す。これは砂漠地帯での使用を見込んでいる。

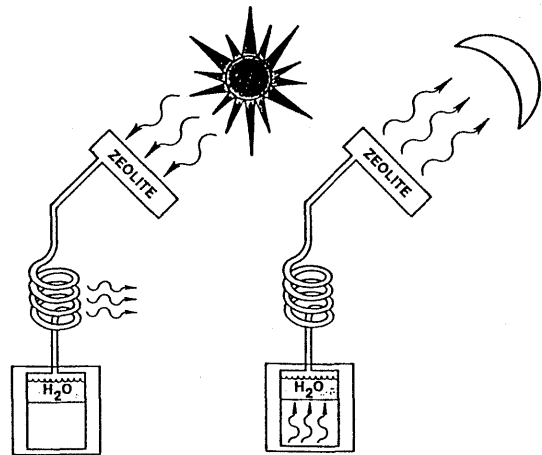


図10 太陽熱冷蔵庫の原理図

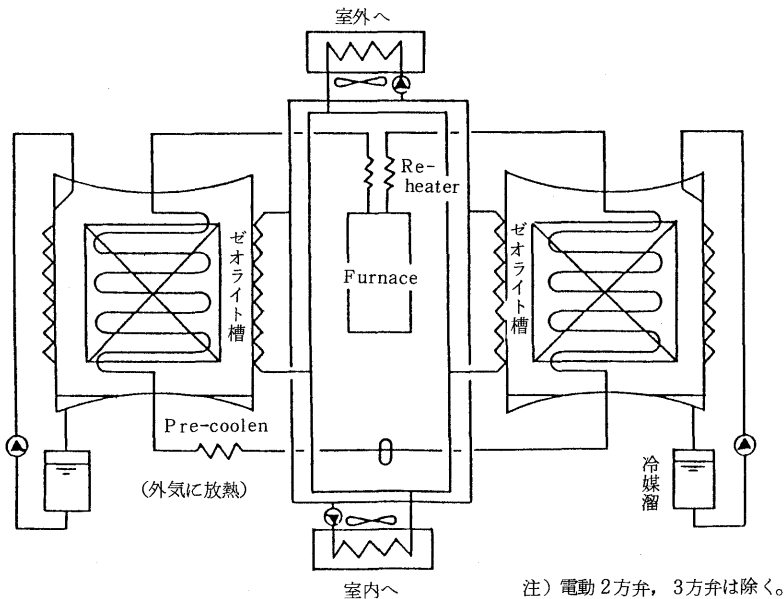


図11 Zeopower社のゼオライト吸着冷凍機概念図

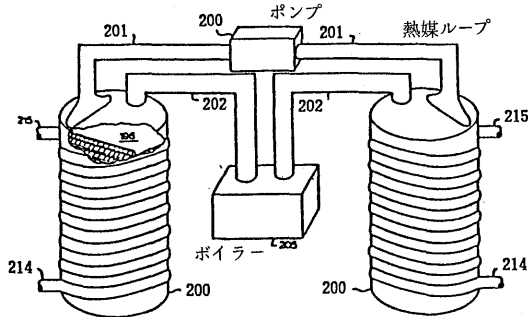


図 12 Zeopower社のゼオライト吸収冷凍機の模式的な外観

その後、Zeopower社では、同様にゼオライト/水を用いるが、熱源にガスを用いて連続運転を可能とした吸着式ヒートポンプの開発を進めている。図 11 にそのシステム図を、図 12 に模式的な外観図を示す。このシステムの最大の特長は、吸着熱を回収して効率を向上させるため、伝熱媒体の槽内の流れの方向に温度差をつけ、槽内のゼオライト上の吸脱着が異った温度で起こるようにしていることである⁸⁾。

(4) 昇 熱

利用価値の少ない低圧スチームをゼオライト中に送り、得られた高温の熱で高温スチームを発生させるオープンシステムが廃熱利用の立場から検討、実験されている⁹⁾。概念図を図 13 に示す。

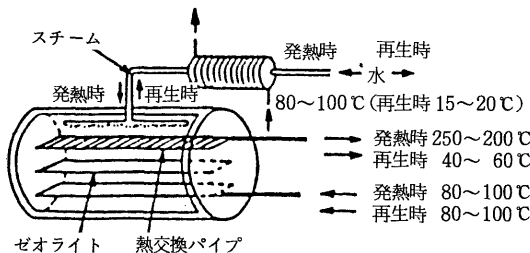


図 13 スチーム昇熱装置 (模式図)

7. 水以外の被吸着物質について

水以外の被吸着物質の使用については、まだ熱物性測定段階であると言える。冷凍運転で 0℃以下の温度を得るため名工試で行ったゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルを吸着材とし、アルコールを被吸着物質とした予備の実験では -20℃以下が得られるという結果を得た¹⁰⁾。

また、常温付近での水の蒸気圧の低さによる装置設計などの問題点を解消する一案として、名工試で

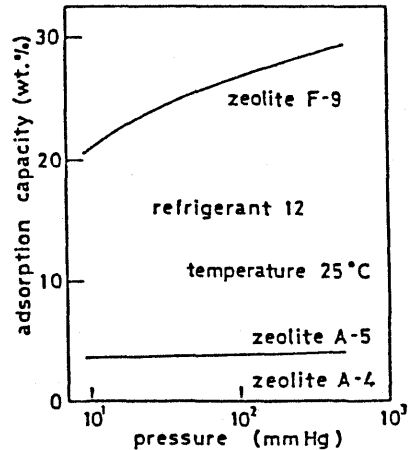


図 14 R12の吸着量のゼオライト種依存性

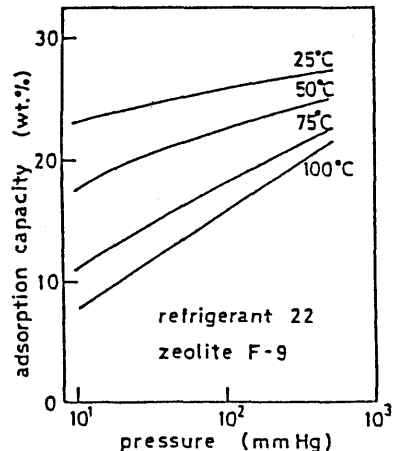


図 15 ゼオライト F-9 への R22 の吸着等温線

はフロンの使用について検討し、各種フロンのゼオライトへの吸着量を測定した。結果を図 14, 図 15 に示す。図 14 でフロン 12 に対するゼオライト種の選択吸着性が明らかに認められる。フロンの吸着量は水とあまり変わらず、フロンの凝縮熱は水に比べはるかに小さいので、フロンの使用は効率を低下させ好ましくないとされる^{11,12)}。

8. おわりに

標題と異って吸着材を用いるヒートポンプ全般の記述となったことをおわびしたい。

本文中では述べなかったが、吸着材は固体で熱伝導が悪いため、実際の開発には、固体間の熱伝導を促進するための工夫も、特に熱交換を必要とするクロードシステムでかなり必要となる。

化学ヒートポンプに比べ、材料の安全性、取り扱い易さ、長期安定性などの面で優れている吸着式ヒートポンプが、化学ヒートポンプや吸収式ヒートポンプを圧倒するような状況とならないのは、吸着材の吸着量が少なく、水和塩などに比べて蓄エネルギー密度が小さいことによる。熱効率の項で述べたように、吸着式ヒートポンプの性能は吸着材の吸着物性で大きく限定され、現状のゼオライト、シリカゲル等の使用では既に限界に達していると言える。安価で吸着性能のよい新しい吸着材の開発が望まれるところである。

参考文献

- 1) D. J. Close et al.: *Solar Energy*, **19**, 233 (1977).
- 2) R. A. Shigeishi et al.: *Solar Energy*, **23**, 489 (1979).
- 3) M. Rothmeyer, P. Maxier-Laxhuber, G. Alefeld: 16th International Congress of Refrigeration in Paris, p.306
- 4) Institute of Gas Technology: COO-4495-15 (1979)
- 5) 小坂ら：サンシャインジャーナル, **5** (No.1&2), 49 (1984), **5** (No.4), 28 (1984).
- 6) 西淀空調機(株)：省エネルギー, **39** (No.10), 96 (1987).
- 7) D. L. Chernev: "Natural Zeolites" ed. by L. B. Sand, Pergamon Press (1978) p.479
- 8) 特許, 昭61-502008.
- 9) 三輪：化学工学, **46**, 347 (1982).
- 10) 小坂ら：第29回名工試研究発表会予稿 (1980).
- 11) T. Asahina et al.: The Third Japan Symposium on Thermophysical Properties 1982, p.49.
- 12) T. Asahina et al.: The Fifth Japan Symposium on Thermophysical Properties 1984, p.97.

《解 說》

粘土層間架橋多孔体，合成と吸着特性

広島大学工学部 山中昭司，服部 信

1. 緒 言

ある種の粘土鉱物は、そのケイ酸塩層間に種々の有機化合物をインターカレートして、有機粘土複合体と呼ばれる一群の層間化合物を作る^{1,2)}。粘土のこの特性を生かして、ケイ酸塩層間の界面を自由に利用することができれば、粘土は理論的には800m²/g以上の高比表面積を有する二次元多孔体であり、ゼオライトとは趣を異にする触媒や触媒担体、吸着剤として広範な利用が期待できるはずである。しかし、この層間には無極性の分子はインターカレートできないことや、加熱や減圧処理によって、開いた層間が容易に収縮し、層間の界面が閉じて利用できなくなるなどの問題があった。そこで考えられたのが、ケイ酸塩層間に支柱(pillar)を立て、層間を支えてゼオライトのように開かれた空洞を作ることである。

Barrer ら⁹⁾は 1955 年このような着想から、イオン交換によって $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ や $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ などのかさ高い 4 級アンモニウムイオンを支柱として層間に固定し、ゼオライトに類似の特性を有する多孔体を合成することに成功した。支柱を立てた粘土層間には O_2 や N_2 , Ar, アルカンなどの無極性分子も吸着されることが示された。有機イオンによる層間架橋は耐熱性に問題があり、合成ゼオライトの華やかな発展のかげにかくれて、このアイデアはその後あまり顧みられることはなかったが、最近になり、層間を微細な酸化物粒子で架橋した耐熱性の高い多孔体が合成され、再び話題となっている。本稿では、今までに報告のあるいろいろな層間架橋多孔体の合成法と熱安定性、吸着特性について紹介する。

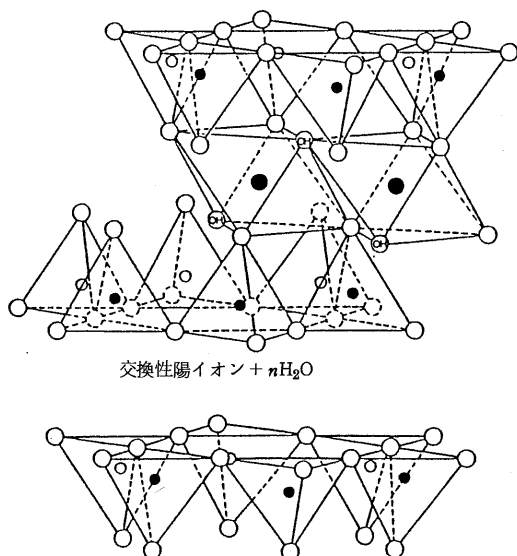
2. 層間架橋に用いる粘土

天然の粘土鉱物だけでなく、膨潤性の合成粘土を用いることができる。層間架橋に用いられる粘土（層状ケイ酸塩）とその代表的な組成を表1にまとめて示す。モンモリロナイトは天然に豊富に産出する

代表的な膨潤性粘土鉱物で、反応性が高く、層間架橋だけでなく粘土有機複合体の合成にもよく用いられる。その構造は図1に示すように、2枚のシリカ4面体層がアルミナ8面体層をはさんで連結した3層格子から成っている。8面体層の Al^{3+} が一部電荷の低い Mg^{2+} や Fe^{2+} で置換されているため、この電荷の不足を補って、層間に Na^+ や K^+ 、 Ca^{2+} のような陽イオンが交換性イオンとして含まれる。粘土の反応性や特性(膨潤性など)はこの交換性陽イオンの種類と交換容量(CEC)に大きく左右される。層

表1 層間架橋に用いる粘土と組成

モンモリロナイト	$\text{Na}_x \{ \text{Si}_4 \} \{ \text{Al}_{2-x} \text{Mg}_x \} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
バイデライト	$\text{Na}_x \{ \text{Si}_{4-x} \text{Al}_x \} \{ \text{Al}_2 \} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
サポナイト	$\text{Na}_x \{ \text{Si}_{4-x} \text{Al}_x \} \{ \text{Mg}_3 \} \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
ヘクトライト	$\text{Li}_x \{ \text{Si}_4 \} \{ \text{Mg}_{8-x} \text{Li}_x \} \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
フッ素四ケイ素雲母	$\text{Na} \{ \text{Mg}_{2.5} \} \{ \text{Si}_4 \} \text{O}_{10} \text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



○ 酸素 ⊕ 水酸基 ● アルミニウム (一部鉄, マグネシウム)
○, ● ケイ素

図1 モンモリロナイトの構造

間陽イオンには、通常、水分子が配位している。脱水して閉じた層間に、中性の有機分子がインターカレートして有機粘土複合体を形成するのは、主として、層間陽イオンと極性分子間の電荷-双極子相互作用に基づくものであり、この相互作用が弱い無極性分子は、層間を押し抜けてまでインターカレートしない。

表に示した粘土は合成が容易なものが多く、水熱法あるいは熔融法によって合成できる。市販されているものもある。粘土の鉱物名は、層間陽イオンが由来する原子の置換位置(4面体層または8面体層)と、置換の仕方、八面体層の種類(Al_2 または Mg_3)によって決まる。ヘクトライトは Mg_3 型8面体の Mg^{2+} を一部 Li^+ で置換した粘土鉱物である。構造の水酸基(構造水)の一部あるいは全部をフッ素で置換した粘土は、フッ素粘土と呼ばれる。フッ素粘土を層間架橋に用いると、構造水の脱離に伴う熱分解が抑えられるので、架橋多孔体の耐熱性は一般に、向上する。

粘土のケイ酸塩層の厚さは、種類によらずほぼ一定で、層間表面の酸素イオンの van der Waals 径を含めて、 9.6 \AA と見積ることができる。したがって、層間にある支柱の高さはX線回折測定から求まる架

橋多孔体の層間距離(basal spacing)を用いて、次式により算出される。

$$\text{支柱の高さ} = \text{層間距離} - \text{ケイ酸塩層の厚さ} (9.6 \text{ \AA})$$

3. 層間架橋体の合成プロセス

粘土層間架橋多孔体の合成はすべて、イオン交換反応で始まる。先に述べた Barrer らは粘土層間の交換性陽イオンをかさ高い有機陽イオンで交換して架橋多孔体を合成した。酸化物架橋では、図2に示すように、まず、酸化物の前駆体となる金属多核陽イオン(通常、水酸化イオン)をイオン交換で層間に導入し、これを洗浄して粘土外部表面の余分なイオンを除く。その後、層間の多核イオンを加熱脱水して酸化物支柱に変える。この反応では、酸化物支柱の前駆体となる安定な可溶性の多核金属陽イオンを探すことが、最も重要な課題であり、前駆体の多核イオンが層間で安定な酸化物支柱に変わる必要がある。

4. いろいろな層間架橋と前駆体イオン

今までに粘土のケイ酸塩層間に導入された支柱酸化物と、それに用いられた前駆体イオンの種類、架橋多孔体の層間距離を表2にまとめて示す。これら

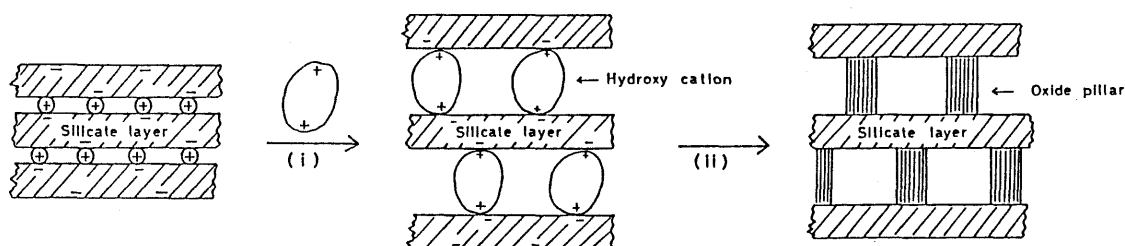


図2 イオン交換反応による粘土層間架橋多孔体の合成過程

(i) イオン交換, (ii) 加熱脱水

表2 粘土層間に挿入できる架橋酸化物と反応に用いる前駆体イオンおよび架橋体の層間距離

Pillar oxide	Precursor	Basal spacing, \AA
Al_2O_3	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$	17-19
ZrO_2	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$	~17
Fe_2O_3	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$	~17
Cr_2O_3	$[\text{Cr}_n(\text{OH})_m]^{(3n-m)+}$	21-17
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24-n}] - [\text{OSi}(\text{OH})_3]_n^{7+}$	17-19
TiO_2	Sol solution	24-27
$\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	Sol solution	40-50
$\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Sol solution	40-50

の多孔体は、合成条件によっても異なるが、いずれも 500℃ 以上の高温まで安定で、200~500 m²/g の高い比表面積を保持できる。

アルミナ架橋多孔体は Brindley と Sempels⁶⁾ によって初めて合成され、層間にゼオライト類似の細孔が形成されることが報告されて以来、その生成機構や性質について、数多くの研究報告がある。粘土層間に取り込まれる前駆体イオンの形態は、酸化物支柱の大きさや、得られる多孔体の細孔径分布と密接な関係があると思われるが、前駆体イオンの構造が分かっていることはほとんどない。しかし、アルミニウムイオンは例外的に、²⁷Al NMR を用いた研究が行なわれており、Keggin 構造をとる [Al₁₈O₄(OH)_{24+x}]_{7-x} イオンが Al³⁺ 加水分解溶液中に存在し、これがほぼそのままの形で層間にイオン交換されることが調べられている⁷⁾。

Keggin 構造の外殻をケイ酸化したケイ酸アルミニウム多核イオンを用いると、シリカーアルミナ架橋多孔体が得られる⁸⁾。この多孔体もアルミナ架橋多孔体とはほぼ同じ構造を持つと考えられるが、より高い固体酸性和耐熱性を示す。アルミナ架橋多孔体の優れた熱安定性を利用して、シリカの他にも Cr⁹⁾ や Zr¹⁰⁾, Ni, Co¹¹⁾, La, Ce¹²⁾ などのイオンを導入してアルミナ架橋を修飾し、触媒活性な多孔体を得ようとする研究が行なわれている。

Zr⁴⁺ イオンは ZrOCl₂・8H₂O 結晶中では 4 量体イオン [Zr₄(OH)₈]⁸⁺ として存在する。水溶液からのイオン交換では、さらに加水分解を受けた [Zr₄(OH)₁₂]²⁺ や、これらの 4 量体イオンが縮合して層間に取り込まれると考えられる^{13,14)}。

酸化鉄架橋の作成には、三核酢酸鉄イオン [Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺ が用いられる。水溶液中でこのイオンは一部加水分解されてイオン交換される。生成した酸化鉄架橋は高温での水素還元に対しても安定である^{15,16)}。最近、Burch ら¹⁷⁾ は、酸化鉄架橋多孔体を H₂ + H₂S ガスで処理して硫化鉄で架橋した多孔体を合成している。この多孔体は、金属除去触媒として優れた性能を持っており、原油を用いた実験において、Ni と V をそれぞれ 53.8, 58.1% 回収している。原油中には含硫黄化合物が含まれるので、この反応では、金属除去に使われた触媒は自動的に再生される¹⁸⁾。

酸化クロム架橋多孔体はアルミナ架橋多孔体とはほぼ同じようにして合成できるが、この多孔体は空气中 300℃ 以上に加熱すると、層間より酸化クロムが

除かれ、粘土層間は完全に収縮する¹⁹⁾。Pinnavaia ら²⁰⁾ は Cr³⁺ イオンを高温で加水分解して前駆体多核イオンを調製し、層間距離が 20 Å 以上の多孔体を合成した。この多孔体は非酸化雰囲気では安定で、300℃ 以上に加熱しても層間は収縮しない。

5. 酸化物ゾルによる層間架橋

粘土層間には多核金属イオンだけでなく、表 2 に示したように、さらにかさ高い酸化物ゾル粒子も直接挿入することができる。この場合にもゾル粒子は正に荷電しており、反応はイオン交換で進行すると考えられる。筆者ら²¹⁾ はチタンイソプロポキシドの加水分解で生じる白色ゲル沈澱を塩酸で解膠して TiO₂ ゾル溶液を調製し、これを前駆体とする層間架橋を試みた。解膠時の HCl/TiO₂ 比がゾルのサイズや分布を決めるようである。4 倍当量の塩酸で解膠して得られるゾル溶液をモンモリロナイトに反応させると、層間距離が 26 Å 以上にも拡大した多孔体を得られた。分析によるとこの試料には約 50% の TiO₂ が含まれるが、XRD パターンには TiO₂ 結晶相の生成は認められない。また、窒素ガスの吸着等温線は、大きい層間距離を反映して、BET 型となる。細孔構造は、500℃ まで安定で、約 300 m²/g の比表面積を保持できる。

この多孔体の細孔構造はチタニアゾルの解膠の仕方やモンモリロナイトとの反応温度によって変化する。図 3 に解膠に用いた塩酸量(モル比 HCl/TiO₂)

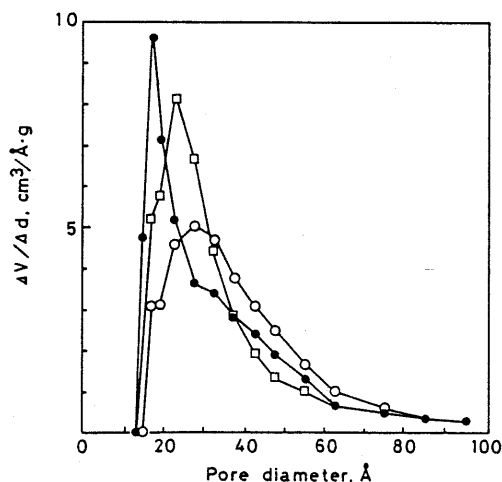


図3 TiO₂ゾルの解膠条件($n = \text{HCl}/\text{TiO}_2$)と得られたTiO₂-モンモリロナイトの細孔分布

●, $n = 4$; □, $n = 1$; ○, $n = 1/2$

とこれらのゾルを用いて合成した多孔体の細孔分布曲線を示す。塩酸量の増加と共に細孔径は小さくなり、分布が鋭くなる傾向が認められる。 $\text{HCl}/\text{TiO}_2=4$ では、細孔径 $15\sim 20\text{ \AA}$ に鋭い分布が見られるが、この値は、層間距離から推定される TiO_2 支柱の高さ、約 16 \AA にほぼ対応する。塩酸量の少ないゾル溶液を用いると、細孔径が大きくなり、分布も広くなる傾向が見られる。これは塩酸量の少ないゾルでは、解膠が不十分で、ゾル粒子が大きく、分布を持つためと考えられる。

図4に水および種々の有機溶媒分子の吸着等温曲線を示す。吸着等温線は全て BET 型であり、チタニア架橋多孔体の細孔径はキシレンやメジチレンのように大きい分子でも多分子層吸着ができる程度に大きいと思われる。また、吸着曲線から分かるように、全細孔容量は有機分子の種類にかかわらず、ほぼ 0.27 ml/g であり、Gurvitsch 則がよく成立している。水分子の吸着から求めた細孔容量は有機分子の吸着から求めた値に比較してかなり小さいが、これは後にも述べる細孔の疎水性を示唆しており、層間表面の特異性として注目できる。

以上の結果から、図5に示すような TiO_2 架橋多孔体の構造モデルを提出した。XRD 測定によって測定されるのは、図のケイ酸塩層が規則的に繰り返し積重なった部分の層間距離 ($23\sim 27\text{ \AA}$) であるが、これは架橋多孔体の構造の一部であって、XRD では測定できない構造的に乱れた、大きいゾル粒子の入った細孔径の大きい部分がかなり存在すると思われる。図3に見られる細孔分布の広がりとは、このような部分の存在に起因すると思われる。

TiO_2 架橋体の合成には、 TiCl_4 の部分加水分解から得られる TiO_2 ゾル溶液を用いることもできる。Sterte²²⁾ は、この溶液を用いて層間距離 28 \AA 、比表面積 $200\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ の架橋多孔体を合成している。

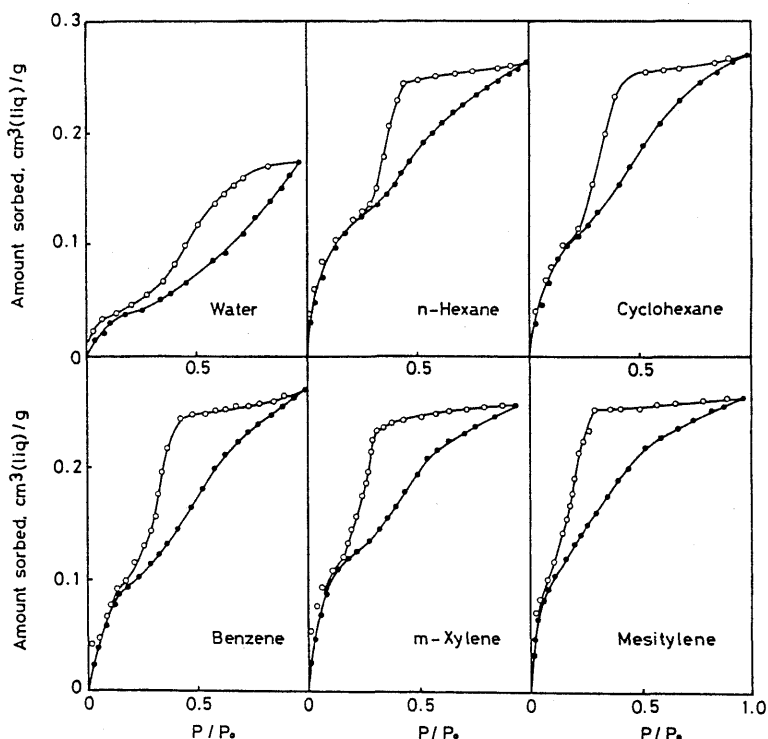


図4 TiO_2 -モンモリロナイト多孔体への水および種々の有機分子の吸着等温曲線 (25°C)

●, 吸着; ○, 脱着

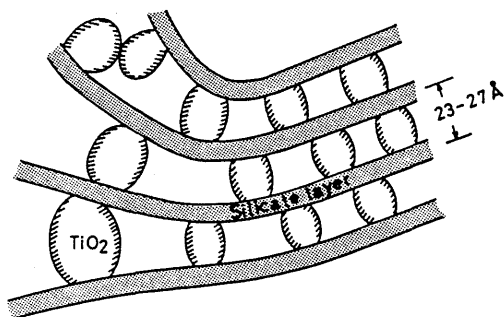


図5 TiO_2 -モンモリロナイトの構造モデル

シリカゾル粒子による層間架橋は以前から興味を持たれていた。しかし、ケイ酸テトラエチルの加水分解から得られるシリカゾルを、単に先の TiO_2 ゾルの場合と同様にモンモリロナイトに反応させても、ゾル粒子が負に荷電しているためか、粘土の層間に入れることはできなかった。最近、筆者らは、シリカゾルに $1/40$ 当量程度の Ti^{4+} イオンを添加するだけでも、粘土層間にシリカゾルが挿入され、層間距

離は $40\sim 50\text{ \AA}$ にも拡大することを見出した。これは Ti^{4+} イオンがシリカゾル粒子に付着し、ゾルを正に荷電するためと考えられる。加えるチタン源の種類によって、ゾルの反応性や、生成物の層間距離は異なるが、どれを用いても層間は拡大する。ここでは以下に、チタンテトライソプロポキンドから得られるチタニアゾルを加えて、モル比 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 1/10$ のシリカチタニアゾルを調製し、モンモリロナイトと反応させた結果について述べる²³⁾。

図6に代表的な生成物のXRDパターンを示す。層間距離は規則的にほぼ 40 \AA に拡大し、 TiO_2 ゾル架橋体よりもさらに大きい層間距離が得られる事が分かった。反応の完結には、粘土のイオン交換容量に対して30倍当量以上のゾルが必要であった。得られた代表的な生成物の熱処理による層間距離と比表面積の変化を図7に示す。500℃まで熱処理を行っても大きい層間距離と比表面積が保持されることが分かる。しかし、層間距離が $\sim 40\text{ \AA}$ と、きわめ

て大きい値であるにもかかわらず、窒素ガスの吸着等温線はラングミュア型であった。これはこの多孔体が窒素分子の多分子層吸着が困難である程度にミクロな細孔 (10 \AA 以下) を有することを示している。層間の拡りに比較して細孔径が小さい事は、図8に構造モデルを示すように、ゾル粒子は層間に2層あるいは多層構造で取込まれるためであると考えられる。ゾルとゾル粒子間およびケイ酸塩層との間の隙間が細孔になると思われる。シリカチタニアゾルがどのような形態で層間に取込まれるのか不明であるが、シリカゾルにチタンが反応することにより、ゾルの等電点が上がり、ゾル粒子が正に荷電し、イオン交換で層間に取込まれるものと考えられる。

シリカゾルの等電点の調整にはこの他に、水酸化

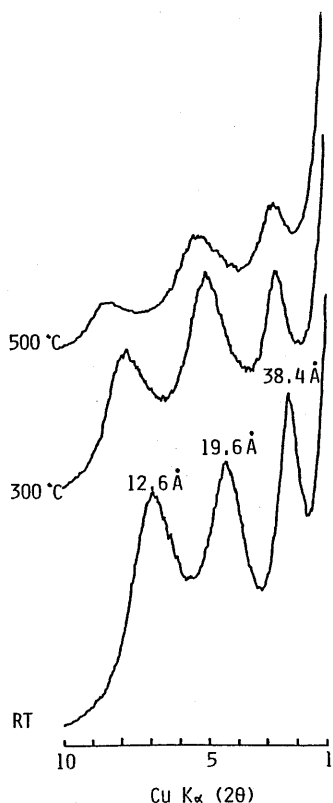


図6 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ゾルモンモリロナイトのXRDパターン
加熱処理温度、室温(RT)~500℃

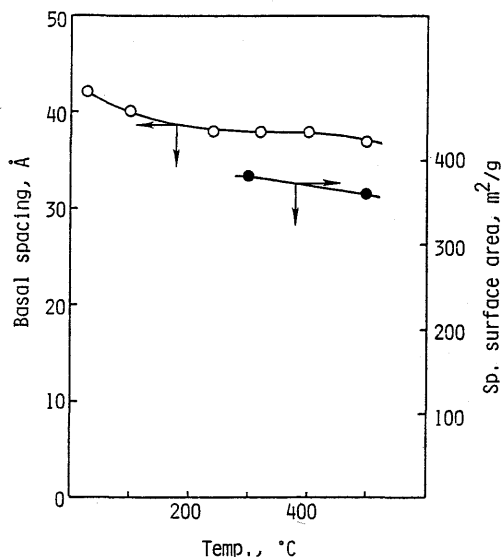


図7 加熱処理に伴う $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ゾル架橋モンモリロナイトの層間距離および比表面積の変化

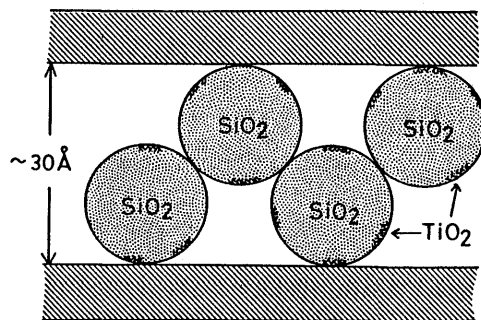


図8 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ゾル架橋多孔体の構造モデル

鉄イオンを用いることもできる。また、シリカゲルには、本研究で用いたアルコキシドの加水分解ゾルだけでなく、水ガラスの縮合によるゾルや、粒径の大きい市販のゾル分散溶液も用いることができるので、反応条件を検討することによって、かなり自由度のある細孔の分子設計が可能になるものと思われる。

6. 粘土架橋多孔体の固体酸性

架橋多孔体の特色の一つは、従来のゼオライトでは得られない大きい細孔径が得られることであり、分子量の大きい重質油などのクラッキング触媒への利用が考えられている。架橋多孔体の触媒や触媒担体への応用を考える時、その固体酸性は最初に評価される基本特性である。アルミナ架橋多孔体の酸性発現に及ぼす粘土の影響については、桜井ら²⁴⁾の詳しい研究がある。また、多孔体の形状選択性触媒機能や、クラッキング酸触媒への利用については最近総説が発表されている^{25~28)}。筆者ら²⁹⁾は、ゾル粒子で架橋した TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、および $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 架橋多孔体の酸強度分布をブチルアミン滴定法により調べた。その結果を図9に示す。図から明らかに、 TiO_2 と $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 架橋多孔体では $H_0 = -3.3$ 以上の強酸点の酸性度がきわめて高い。 TiO_2 と SiO_2 は単独ではほとんど酸点を持たない酸化物であるが、二つを混合することにより、 $\text{SiO}_2\text{-}$

Al_2O_3 に匹敵する強い酸点を示すことはよく知られている。このことを考えると、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 架橋多孔体が強い酸強度を有することは特筆することではないが、 TiO_2 ゾルだけを層間に含む架橋多孔体も極めて強い固体酸であることは興味深い。 TiO_2 が20 Å程度のミクロな粒子で層間に存在すること、あるいは、 TiO_2 粒子と層間表面とのなんらかの強い相互作用が、強い酸点の発現に関係しているのではないと思われる。図9に示した破線はShibataら³⁰⁾によって測定された $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1:1)ゲルの酸強度分布である。 TiO_2 層間架橋多孔体のそれとよく似ていることが分かる。 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 架橋多孔体では強酸点の分布は少ないが、弱酸点の酸性度は高い。

図10はアンモニアの昇温脱離(TPD)による酸強度分布測定の結果を示している。二種類のアンモニア脱離ピークが見られる。200℃付近までのピークは弱酸点、500℃付近からのピークは強酸点からのアンモニア脱離に対応すると考えられる。図9の酸強度分布曲線と比較して、TPD曲線は滴定から得られた酸強度分布によく対応していると言える。

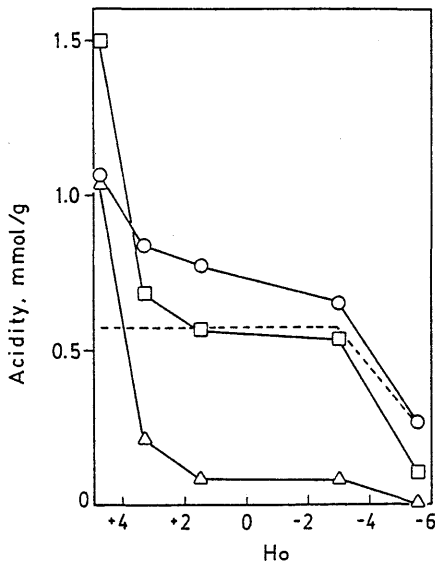


図9 酸化物ゾル層間架橋多孔体の酸強度分布
○ TiO_2 ; □ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; △ $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

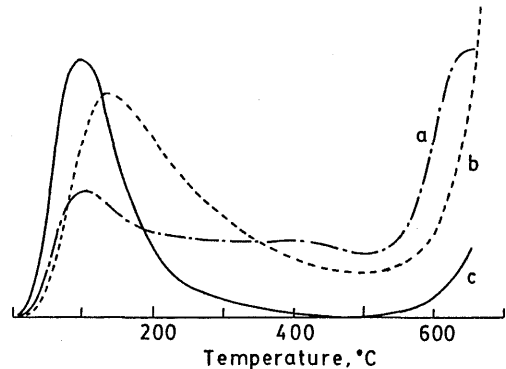


図10 酸化物ゾル層間架橋多孔体の TPD 曲線
(a) TiO_2 ; (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; (c) $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

7. 層間架橋多孔体の疎水性

ゼオライトは有機溶媒や気体の乾燥剤として用いられるほど水との親和性が強く、水の等温吸着曲線は非常に急峻なラングミュア型となる。筆者ら^{31,32)}は、モンモリロナイト-アルミナ架橋多孔体への水の吸着特性を調べた。図11に各温度で処理した多孔体の窒素と水の吸着曲線を比較して示す。窒素吸着は、ミクロな細孔を有する多孔体に特有なラングミュア型であるが、水の吸着曲線は予想に反して、

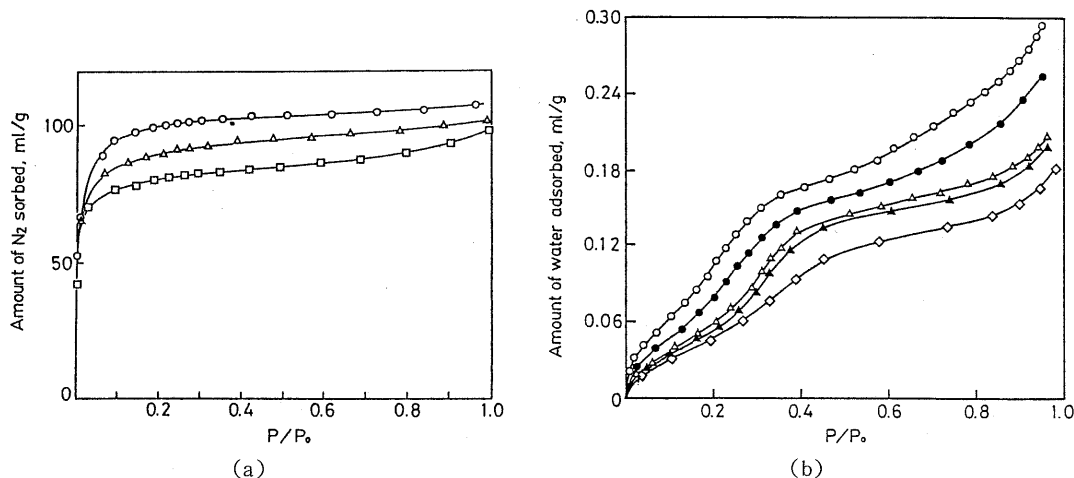


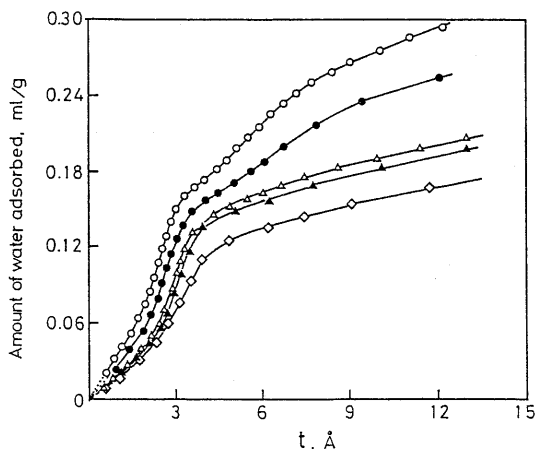
図 11 加熱処理したアルミナ層間架橋多孔体の吸着特性

(a) 窒素吸着等温線：○ 300, △ 400, □ 500℃

(b) 水の吸着等温線(20℃)：○ 200, ● 300, △ 400, ▲ 500, ◇ 600℃

ラングミュア型でもBET型でも説明できない。

吸着曲線の解析には、吸着分子の統計的な平均の厚さを用いる t -プロットがよく使われる。図 12 の t -プロットはHagymassy と Brunauer³⁹⁾ による水の t 値を用いて図 11 (b) の吸着曲線を書き直したものである。400～600℃で加熱処理した試料では、 t -プロットは $t=2\text{Å}$ 付近から急激に立ち上がり、 $t=3.5\sim 4\text{Å}$ に変曲点を持ち、その後、直線となる。この直線の勾配から、外部比表面積が計算され、直線部を外挿した縦軸の切片から、ミクロポア容量が求まる。ミクロポアは変曲点の蒸気圧で水分子で満たされると考えられる。平行平板の細孔モデルでは細孔のスリット幅は変曲点での t 値の 2 倍、約 $7\sim 8\text{Å}$ となり、これはX線回折から求めたピラーの高さにはほぼ対応している。ミクロポアへの水分子の充填が吸着初期から起こらず、 t -プロットが途中から立ち上がることは、多孔体が疎水性であることを示唆している。200～300℃で熱処理した試料では t -プロットは、変曲点を過ぎても一つの直線にならないが、これは、メソポアが存在するためである。加熱脱水によって、このメソポアは消失している。表 3 に窒素吸着より求めたラングミュア吸着量と、水の t -プロットから求めたミクロポア容量、およ

図 12 図 11 (b) の水の吸着等温線の t -プロット

○ 200, ● 300, △ 400, ▲ 500, ◇ 600℃

表 3 窒素および水の吸着量から求めたアルミナ架橋多孔体の細孔容積と外部比表面積

加熱処理温度 (℃)	窒素, ラングミュアプロット	水, t -プロット	
	細孔容積 (ml/g)	細孔容積 (ml/g)	外部比表面積 (m^2/g)
200	0.17	0.18	99
300	0.16	0.17	74
400	0.15	0.14	56
500	0.15	0.13	55
600	0.12	0.11	51

び外部比表面積を示す。二つの方法で求めた細孔容量は、ほぼ一致していることが分かる。外部比表面積も妥当な値と思われる。

シリカライト⁸⁴⁾や AlPO_4 系⁸⁵⁾の新しい合成ゼオライトは従来のゼオライトと異なり、疎水性を示すことが特徴であり、これがこれらの特異な触媒作用とも関係があると考えられている。図13にアルミナ架橋多孔体およびいろいろなゼオライトの水の吸着曲線を比較して示す。吸着量は異なるが、アルミナ架橋多孔体の吸着曲線は疎水性を示す AlPO_4-5 のそれによく似ていることは興味深い。

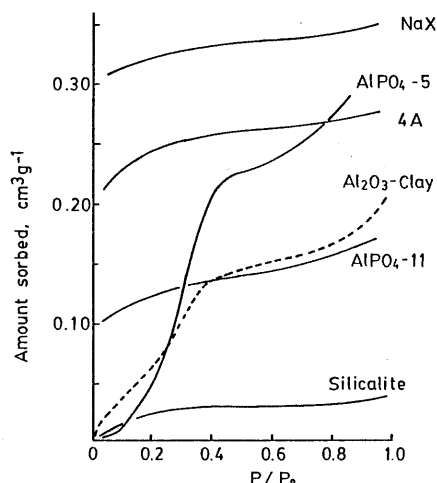


図13 アルミナ架橋多孔体および種々のゼオライトの水吸着等温線

シリカゲルも高温で脱水して、表面の SiOH 基を Si-O-Si に変えると、著しく疎水性になることはよく知られている⁸⁶⁾。しかし、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の低い温度で熱処理したアルミナ架橋多孔体では、層間の多核水酸化アルミニウムイオンはまだ酸化物まで脱水されていない。このような状態にある多孔体が、図11(b)の吸着曲線に見られるような疎水性を示す。これは他に例を見ない特異な現象であるといえる。アルミナ架橋多孔体の他にも、 ZrO_2 や TiO_2 で架橋した多孔体への水の吸着測定を行なっているが、いずれも疎水性を示すことを見出している。この原因は分からないが、細孔の二次元性が関係するようにも思われる。粘土層間架橋多孔体への吸着を考える時、その疎水性は、まず念頭におくべき基本特性であると思う。

8. 結 言

粘土層間架橋多孔体の合成と吸着特性について紹介した。層間に形成される細孔は、ゼオライトのそれと比較して、形状の規則性、均一性、耐熱性にもう一步及ばないところがあるが、ゼオライトでは実現できそうにない大きい細孔が得られることや、遷移金属酸化物を骨格に含む細孔が合成できること、細孔の化学修飾が容易なこと、細孔が二次元的であることなど、既存のゼオライトには見られない興味ある特徴がある。今後、層間架橋多孔体のこれらの特徴を生かした積極的な利用が期待される。なお、本稿は、先に発表した文献4)および5)より一部転載した。

参考文献

- 1) 山中昭司, 科学, 52, 651 (1982).
- 2) B. K. G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions", Adam Hilger (1974).
- 3) R. M. Barrer and D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290 (1955).
- 4) 山中昭司, ゼオライトフォーラム — 粘土層間化合物の最近の展開 — 講演資料集 p. 45 (昭和63年7月28日).
- 5) 山中昭司, 服部 信, 表面, 27, 290 (1989).
- 6) G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clay Miner.*, **12**, 229 (1977).
- 7) T. J. Pinnavaia, S. D. Landau, Ming-Shin Tzou, I. D. Johnson and M. Lipsicas, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7222 (1985).
- 8) J. Sterte and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, **35**, 429 (1987).
- 9) K. A. Carrado, S. L. Suib, N. D. Skoularikis and R. W. Coughlin, *Inorg. Chem.*, **25**, 4217 (1986).
- 10) M. L. Occelli, *J. Mol. Catal.*, **35**, 377 (1986).
- 11) J. Shabtai and J. Fijal, U.S. Patent 4,579,832 (1986).
- 12) M. Tokarz and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, **33**, 89 (1985).
- 13) S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays Clay Miner.*, **27**, 119 (1979).
- 14) G. J. J. Bartley, *Catal. Today*, **2**, 233 (1988).
- 15) S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako and M. Hattori, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 161 (1984).
- 16) S. Yamanaka and M. Hattori, *Catal. Today*, **2**, 261 (1988).
- 17) R. Burch and C. I. Warburton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 117 (1987).
- 18) C. I. Warburton, *Catal. Today*, **2**, 271 (1988).
- 19) G. W. Brindley and S. Yamanaka, *Amer. Miner.*, **64**, 830 (1979).
- 20) T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou and S. D. Landau, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4783 (1985).
- 21) S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori and Y. Suzuki, *Mat. Chem. Phys.*, **17**, 87 (1987).
- 22) J. Sterte, *Clays Clay Miner.*, **34**, 658 (1986).

- 23) 山中昭司, 奥村文男, 服部 信, 昭和 61 年窯業協会
年会講演要旨集 p.133 (1986).
- 24) 桜井宏昭, 卜部和夫, 泉 有亮, 触媒, 28, 397
(1986).
- 25) E. Kikuchi and T. Matsuda, *Catal. Today*, **2**, 297
(1988).
- 26) M. L. Occelli and R. J. Rennard, *Catal. Today*,
2, 309 (1988).
- 27) H. Ming-Yuan, L. Zhonghui and M. Enze, *Catal.*
Today, **2**, 321 (1988).
- 28) M. L. Occelli, *Catal. Today*, **2**, 339 (1988).
- 29) S. Yamanaka, T. Nishihara and M. Hattori, *Mat.*
Res. Symp. Proc., **111**, 283 (1988).
- 30) K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi
and K. Tanaba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2985
(1973).
- 31) S. Yamanaka, P. B. Malla and S. Komarneni, *J.*
Colloid and Interface Sci., (印刷中).
- 32) P. B. Malla, S. Yamanaka and S. Komarneni,
Proc. 11th Inter. Symp. Reactivity of Solids,
(印刷中).
- 33) J. Hagymassy, Jr., and S. Brunauer, *J. Colloid*
Interface Sci., **33**, 317 (1970).
- 34) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P.
Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V.
Smith, *Nature*, 271 (1978).
- 35) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R.
Cannan and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*
No. 218, "Intrazeolite Chemistry", G. D. Stucky
and F. G. Dwyer Eds., p. 79 (1983).
- 36) A. Naono, R. Fujimura and M. Yagi, *J. Colloid*
Interface Sci., **76**, 74 (1980).

《解 説》

ニュージーランドのゼオライト

オークランド大学地質学教室

鮫島輝彦

1. ゼオライトとニュージーランド

ZMS-5を用いた世界初の天然ガスからのガソリン合成工場の目覚ましい実績は先に本誌に紹介¹⁾されましたが、ニュージーランドはまた天然ゼオライトの産地としても有名なところで、特にCoombs教授が1959年に提唱した埋没変成岩の沸石相(Zeolite Facies)は世界の岩石学者をこの国の模式地の見学に呼び集める程の反響がありました。

ニュージーランドはオーストラリアの東 2000 km にあり、トンガ・ケルマデック弧状列島の南端の島国です。南北両島を合わせて日本の72%ほどの大きさですが、人口は僅か 320 万人、静岡県よりも少ないという小国です。日本と同じ活動的な島弧なので火山や地震も多く、火山岩の変質に伴う天然ゼオライト結晶の産地が至る所にあり、古くから記載がされています。1913年のMorganとBartrumの鉱物産地表²⁾には8種14産地のゼオライトが載っていますが、1927年のMorganの表³⁾には9種33産地が増えていきます。後にアメリカの鉱物学会長にもなったニュージーランド生まれのB. Masonが、戦後まだ母国にいた時にはあちこちのゼオライトの記載をしました。

ゼオライト結晶は南島南東部の主要都市ダニディンの周辺の中新統アルカリ火山岩中、南島中部の主要都市クライストチャーチ東方のバンクス半島の中新統火山岩中、北島東海岸のベア島(レッド島)の白亜紀火砕岩中、北東部のコロマンデル半島の中新統火山岩中、北部のノースランド半島のタンガフア火山岩と呼ばれる始新統のオフィオライト中などに数多くの産地があります(図1参照)。

ゼオライトを主な構成鉱物とする沸石岩も全国的に産出が知られており、クリノプティロライト・モルデナイト・アナルサイム以外に、ヒューランダイト・ローモンタイト・チャバツァイト・エリオナイトを主要鉱物とする沸石岩も見出だされています。

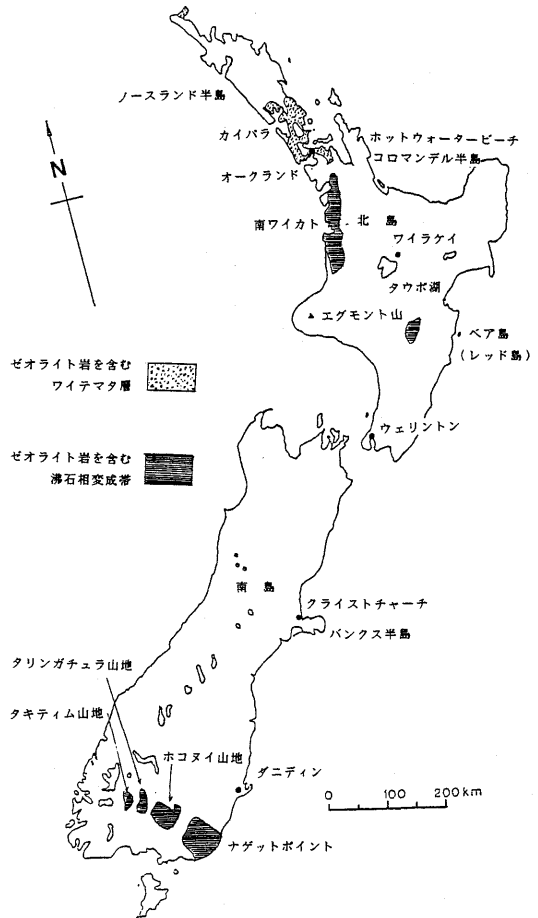


図1 ニュージーランドのゼオライト、ゼオライト岩の産地

2. Coombsによるゼオライト岩の発見

オタゴ大学のある南島のダニディンの町は中新統のアルカリ火山岩上に発達しているので、あちこちの石採り場でゼオライトの結晶が採集されます。ですからこの大学や地質調査所の人達が古くからゼオライトに興味を示したのは至極当然のことでした。1925年から1957年までオタゴ大学地質学教室の教

授だったW. N. Bensonが、1942年にトムソナイトに一致はしないがトムソナイト族の沸石として記載したワイホラ湖岸産のもの⁴⁾は最近Nawazによりゴナルダイトとされました⁵⁾。

Bensonの若い同僚として赴任してきたニュージーランド生まれのF. J. Turnerは、後にカリフォルニア大学教授になってMetamorphic Petrologyという教科書⁶⁾をあらわして著名な岩石学者になった人ですが、この2人しか先生のいなかった教室に、ダニーデン生まれのD. S. Coombs (ダグラス クームス, 図2)が学生となりました。Turnerは1946年にカリフォルニア大学に転任し、その後に地質調査所からダニーデン生まれのC. O. Huttonが来ました。彼はオタゴ大学をでてから、イギリスのケンブリッジ大学でTilley教授の指導で、オタゴ片岩の研究を続け学位を取った優れた岩石学者で、Coombsに大きな影響を与えましたが、僅か1年でカリフォルニアのスタンフォード大学に移り、やがてその鉱物学の教授になりました。

Coombsに修論として与えられたタリंगाチュラ山地の三畳紀層の研究は層序や堆積物の解析を狙いとしたもので、その成果はその地域の地質についてと題する1950年の初論文⁷⁾となりました。彼は凝灰岩層がローモンタイトを主とする岩相に変わっていることを発見し、新しいタイプのゼオライト岩として報告しました。以前に知られていたのは1926年TyrrellとPeacockが報告したゼオライトを含む

アイスランドのパラゴナイト⁸⁾、1928年のBradleyによるアメリカ西部のGreen River Formation中のアナルサイト岩とクリノプチロライト岩で^{9), 10)}、ローモンタイト岩はまだ知られていませんでした。

CoombsはHuttonと同じくケンブリッジ大学のTilley教授の下で博士課程の研究をする事になり、そこでは鉱物学的手法を駆使してタリंगाチュラのゼオライトを含む岩石の変成作用を研究し、1954年ニュージーランド南島南部の三畳紀堆積物の変質についての論文¹¹⁾をまとめました。ローモンタイト岩のはかにアナルサイトとヒューランダイトを含む岩相が広範囲に生成しており、これらのゼオライト岩は数千メートルの厚さに堆積した地層の下部の温度が上昇する為(地下千メートルにつき30°位が普通)火山ガラスや粘土鉱物がゼオライトに再結晶する「埋没変成作用」によって生成すると考えました。

ニュージーランドは1958年世界で初めて湿潤蒸気を使った地熱発電に成功しました。第二次世界大戦の戦時亡命者としてチェコスロバキアからニュージーランドにきていたA. Steinerは、地質調査所でこのワイラケイ地熱地帯のボーリングコアの鉱物組成を調べているうちにアナルサイトに似ているがCaを主とするゼオライトを発見し、そのX線による研究をCoombsにたのみました。これが1955年に発表されたワイラケイト^{12)~14)}で、この300°Cの高温まで安定な新Caゼオライトが地熱地帯から発見された事は、沸石相の概念の確立の為に誠に時期を得た幸運なものでした。

3. Coombsらによる沸石相の提案

Coombsは師に恵まれたばかりか、又優れた学友にも恵まれていました。やはり南島生まれのW. S. Fyfeはオタゴ大学で一緒に化学と地質を学び、修士と博士の学位は化学で取りました。彼は鉱物生成の化学平衡や鉱物結晶の化学結合に興味を持ち、天然のゼオライトや変成鉱物の高温高压下での安定領域を決定する多くの実験を行い、Coombsの沸石相の概念の確立に協力しました。

鉱物相は1920年にP. Eskolaによって提案¹⁵⁾され後にJ. B. Thompsonによって理論的根拠が与えられた¹⁶⁾もので、CoombsとFyfeらは1959年に、これにあらたに沸石相を付加する提案¹⁷⁾をしました。従来もっとも低温とされていた緑色片岩相よりさらに低温の鉱物相として、石英-アナルサイト、石英-ヒューランダイト、石英-ローモンタイトの鉱物



図2 ダグラス クームス教授
沸石相など埋没変成作用の研究で1962年度
アメリカ鉱物学会賞を受賞した時の写真

組み合わせで特徴づけられる沸石相を置くというものです。

タリンガチュラ山地の沸石相の解析はそれが、アナルサイム+ヒューランダイト（又はスティルバイト）+石英+スメクタイト（又は緑泥石）の鉱物組合せを標準とする上帯と、ローモンタイト+アルバイト+石英+緑泥石（又はスメクタイト）の組合せを標準とする下帯に2分される事が判りました。

Fyfe はこれらの鉱物の高温高压下の安定関係を実験によって検証しましたが、長時間の実験でもなかなか平衡に達しないための確かな相図を提出することは出来ず、およその傾向を示すことが出来た¹⁷⁾にすぎません。

沸石相の提案後間もなく、E. ZenによってCO₂圧が高い場合には、炭酸塩鉱物が生成してCa沸石は生じないので、沸石相が低温の唯一の鉱物相ではない事が指摘されました¹⁸⁾。しかし日本・アメリカ・カナダなどで相次いで沸石相の存在が確認され、埋没変成を特徴づける一鉱物相として認知される事となりました。

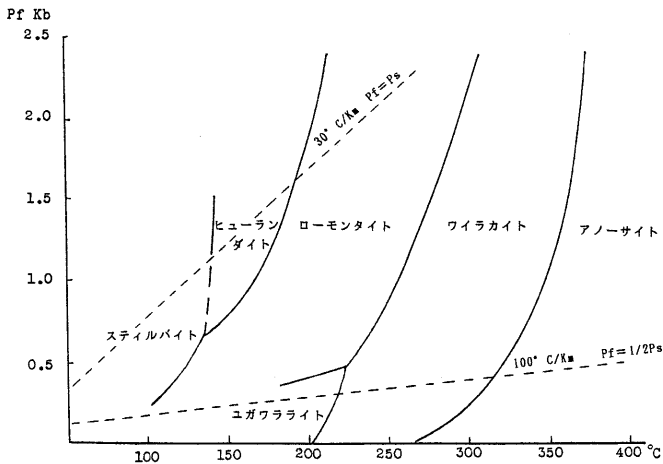


図3 Caゼオライトの安定域
Liou 他(文献 24)の図を改変

表1 Caゼオライトの化学組成式

スティルバイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
ヒューランダイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ユガワラライト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ローモンタイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ワイラカイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(アノーサイト)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

4. Liou らの実験結果とユガワラライト

スタンフォードのLiou らの実験結果^{19)~23)}に基づく最近のLiou ら²⁴⁾の含水CaAl 珪酸塩の安定関係図(図3, 表1)は、流体圧と温度に対し、石英と流体相を伴う場合の各鉱物の安定域を示したもので、スティルバイト、ユガワラライトおよびアノーサイトの安定域も一部示されています。

図3に示した30°C/km, Pf=Psの勾配は、地下昇温率が1000m当たり30°Cで液相の圧が固相の圧に等しい場合で、埋没変成のような条件にあたり、また100°C/km, Pf=1/2Ps勾配は1000m当たり100°Cの昇温率で液相圧が固相圧の半分である時で、断裂系を含む地熱地帯の条件に対応させてあり、地下の条件は大略この二つの勾配の間の扇形に入ります。

図3によれば埋没変成帯では深度の増大と共にスティルバイト、ヒューランダイト、ローモンタイトが石英と共存して安定な領域を通る事となり、又地熱地帯ではスティルバイト、ローモンタイトまたはユガワラライト、そしてワイラカイト、アノーサイトが安定な領域を通る事になります。もちろんこの系はアナルサイムやアルバイト、あるいはアデュラ

リアなどのNaやKを含む鉱物は扱っていないので、沸石相に特徴的な変成鉱物のすべてを示すものではありません。

ユガワラライトは桜井・林²⁵⁾によって1952年に神奈川県湯河原温泉から記載されたゼオライトですが、以来40年近くになるのに世界で10箇所程しか産地が知られていない稀産鉱物です。産地のほとんどは地熱地帯からのもので、これは図3の安定域が220°C以下で0.5Kb以下である事からも頷かれます。ところが丹沢山地の変成帯から、Seki らにより²⁶⁾、又タリンガチュラ山地の西隣りのタキティム山地の沸石相からもHoughton により産出が報告²⁷⁾されています。

丹沢山地ではローモンタイトー石英帯の高温部にワイラカイトとユガワラライトが広く産するので、普通の埋没変成とは全く異なる、地熱地帯に類似の高温低压の条件があったものと考えられます。ニュージーランドのタキティム山地産のものはこれとは異なり、粗粒玄武岩の空隙にヒューランダイトと共生して産するので、後火山作用の地熱帯の低压下で

生じたものが後の埋没変成による圧の上昇時のメタステイブル領域を通して残存したものではないかと考えられます。

5. ニュージーランドの沸石相のゼオライト岩

南島南部のタキティム・タリンガチュラ・ホコヌイ山地から東のナゲットポイントの海岸までに分布する、ホコヌイ相の三畳系を主とする堆積相は、沸石相の埋没変成を受けており、多くのローモンタイト岩とヒューランダイト岩を含んでいます。また同じホコヌイ相の三畳系を主とする地層が、北島の西海岸南ワイカト地区に分布しており、ここでも沸石相の埋没変成を受けてゼオライト岩を生じて²⁸⁾います(図1)。

これらの地層の中には厚さ1~3mで、ゼオライトを70%以上含み、10 kmも追跡できる変質凝灰岩層があり、ゼオライト50%程度のものなら厚さ10 m以上で数10 kmも続く岩層も見出されています。これらはローモンタイト岩が主で、ヒューランダイト岩は一般に薄く厚さ1 m以下のものが無数に見られます(図4, 表2, 1と2)。

ローモンタイトは10員環の歪んだ4.6×6.3 Åの開口径と0.34 cc/ccの空隙率を持つが、空気中での自然乾燥により一部脱水して粉末となり(レオンハルダイト化)、300℃の加熱で構造に一部変化が起こり²⁹⁾、165, 300, 465℃の3段階の脱水³⁰⁾をするなどの変わった性質を示します。従来利用されている天然ゼオライトとは異なる応用分野が開けるかもしれ

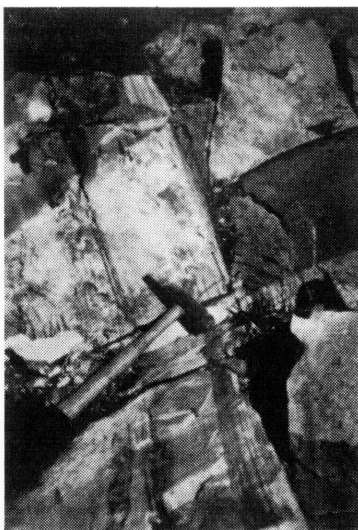


図4 ホコヌイ山地のローモンタイト岩の露頭

表2 ニュージーランドのゼオライト岩の化学組成

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO ₂	60.90	62.91	61.77	51.50	55.77
TiO ₂	.21	.37	.41		.21
Al ₂ O ₃	16.31	13.85	13.26	18.21	16.82
Fe ₂ O ₃	2.81	1.01	.59	.56	.19
FeO	.55	2.28			.14
MnO	.03	.08			
MgO	.28	1.42	.51	1.10	1.51
CaO	5.45	2.74	.89	.55	1.13
SrO		.45	.03		.01
BaO	.00	.34	.10		.10
Na ₂ O	.42	1.24	4.19	6.12	4.77
K ₂ O	2.54	2.71	4.04	3.46	3.61
P ₂ O ₅	.05	.12			
H ₂ O ⁺	8.22	7.80	14.78	10.60	15.64
H ₂ O ⁻	2.70	2.81		7.44	
Total	99.83	100.13	100.57	99.53	99.90

1. ローモンタイト岩 8791 タリンガチュラ 文献11)
2. ヒューランダイト岩 8776 タリンガチュラ 文献11) SrOはスペクトル分析の結果から計算しCaOから差し引いた。
3. クリノプティロライト岩 ワイテマタ層 ノースケープ 文献33)
4. チャバツァイト岩 ワイテマタ層 タカプナ, オークランド 文献33)
5. エリオナイト岩 ワイテマタ層 カイバラ 文献33)

れませんが現在の所経済価値はありません。ニュージーランドの沸石相のヒューランダイトはBolesに依って研究され³¹⁾、250℃の加熱で構造に小変化が起き、450℃、15時間の加熱で構造が崩壊してしまうか一部壊れる、H型とI型で、700℃の加熱に耐えるC型(クリノプティロライト)ではなく、加熱脱水の必要な用途にはあまり向いているとは言えません。Coombsは30年前の1959年にニュージーランドのゼオライト岩の利用について書き³²⁾、天然ガスの乾燥、酸素・窒素の分離濃縮などへの応用を指示しており、銅を置換したゼオライトの農薬としての利用にも言及しています。

6. 中新統のゼオライト岩

人口80万人のニュージーランド最大の都市オークランドは北島の北部にあります。ワイテマタ湾に天然の良港を持ち、また市の南部のマヌカウ湾に面する国際空港はこの国の玄関口で、日本からの航空路もすべてここに到着します。ワイテマタ湾の海岸に

は白い砂岩・泥岩の互層が見られますがこれが中新統のワイテマタ層で、北方に広い分布を持ち、稀に含まれている凝灰岩層はすべてゼオライト岩になっています³³⁾。

市の北部のタカブナ海岸には厚さ僅か5 cm ですが、80%くらいものチャバツァイトを含む凝灰岩が露出しています。又、オークランドの凡そ100 km ほど北のカイパラ湾のワイテマタ層にはエリオナイトを主とする厚さ1 m ほどの凝灰岩層があり、平均70%, 5 cm位の厚さの濃集部には90%のエリオナイトを含んでいます(図5)。また230 cmの厚さの凝灰岩でチャバツァイトを主とするもの、クリノプティロライトを主とするものもあり(表2の3, 4, 5), 貝化石がクリノプティロライトに置換られたものも見つかりました³⁴⁾。



図5 カイパラのエリオナイト岩の露頭

ワイテマタ層は数百メートルの埋没条件にあったと考えられますが、凝灰岩のゼオライト化は、アルカリ性の温泉に浸っていたために起こったもので、Caに乏しくNa, Kに富んだアナルサイム・クリノプティロライト・チャバツァイト・エリオナイトが生成しています。

ワイテマタ層の分布域には現在も数箇所に温泉があり、カイパラ湾の南端のパラカイ温泉は50°C, pH 8.6のアルカリ性泉です。アナルサイム・クリノプティロライト・チャバツァイト・エリオナイトの組み合わせのゼオライト岩はアメリカ西部やアフリカ東部の更新世の高アルカリ性塩湖堆積物中の凝灰岩に知られています。ワイテマタ層は海成層でこれら塩湖堆積物とは全く異なる環境ですが、堆積後に高アルカリ性の温泉に浸って100°C内外の温度での変成を受けたものと考えられます。

これらゼオライトのSiと $(Al+Fe^{+3})$ の置換は

生成環境を反映しています。図6, 7, 8に示すヒューランドイトークリノプティロライト系, チャバツァイト系, エリオナイトーオフレタイト系の, $O=72$ にとった時のユニットセル中のSiと $(Al+Fe^{+3})$ の個数の関係を見ると、どのゼオライトもワイテマタ層のものは湖成層のものよりSiが少なく $(Al+Fe^{+3})$ が多く、塩基性火成岩に産するものの中で最

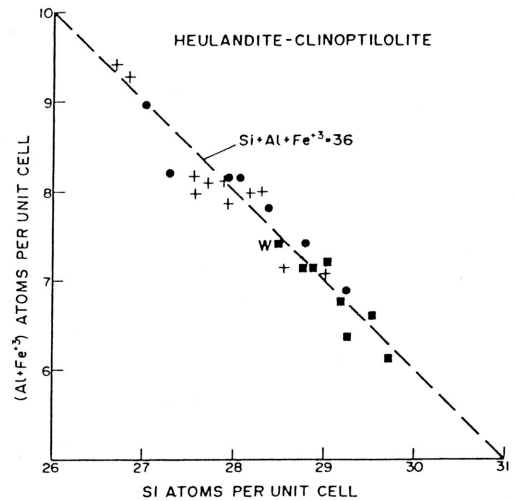


図6 ヒューランドイトークリノプティロライト系の天然ゼオライトの $Si:(Al+Fe^{+3})$
+ 塩基性火山岩, ● ホコスイ相の沸石相変成岩, ■ 堆積岩をそれぞれ母岩とするもの

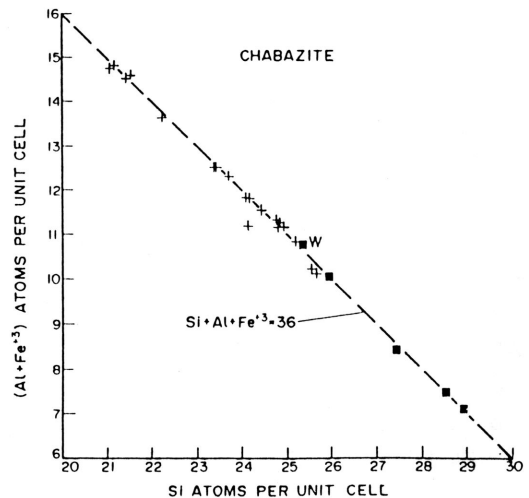


図7 チャバツァイト系の天然ゼオライトの $Si:(Al+Fe^{+3})$
+ 塩基性火山岩, ■ 堆積岩をそれぞれ母岩とするもの

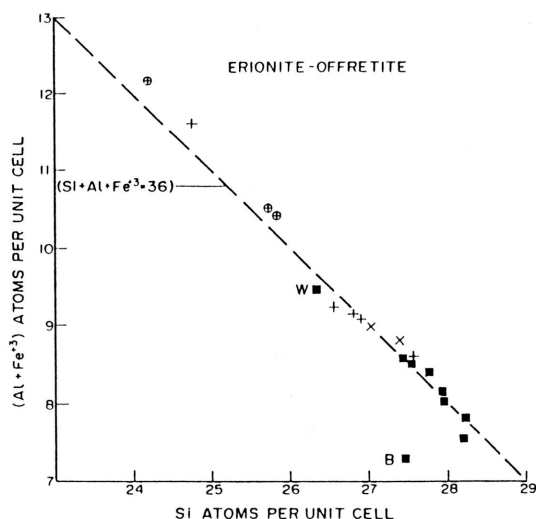


図8 エリオナイトーオフレタイト系の天然ゼオライトの $\text{Si} : (\text{Al} + \text{Fe}^{+3})$
 ⊕ 塩基性火山岩中のオフレタイト, + 塩基性火山岩, × 酸性火砕岩, ■ 堆積岩をそれぞれ母岩とするもの

もSiに富むものとはほぼ同じ比を持っています。

ワイテマタ層のゼオライト岩は層厚が薄く採掘利用は困難であると考えられますが、カイパラのエリオナイト岩は1mほどの厚さがあり、緩傾斜の地層として海岸に露出しているので、数万トン程度は採掘も可能と思われます。

繊維鉱物による胸膜腫瘍(メソテリオマ)は青石綿が原因物質としてよく知られていますが、トルコの2つの村で多発した胸膜腫瘍の原因が変質凝灰岩から出て畑の土の中に含まれていたエリオナイトである事が判り注目を集めました³⁶⁾。エリオナイトは最初記載されたカナダのブリティッシュコロンビアのもの³⁶⁾が羊毛状で、羊毛・繊維状という意味の“Erio”から名付けられたものです。カイパラのエリオナイトは砕いて検鏡すると長柱状ないし針状を呈しています。

英国でラットを使った吸入試験の結果、トルコとオレゴンの長繊維のエリオナイトは、青石綿の10倍もの率で胸膜腫瘍を起こすことが判明しましたが³⁷⁾、ニュージーランドのカイパラのものは青石綿と同程度以下の発症率とされました。しかし将来もし利用されるとすれば採掘粉碎にともなう粉塵の発生を完全に抑制するなどの措置が必要でしょう。

7. 地熱地帯のゼオライト岩

オークランド市の東約100 km のコロマンデル半島は中新統・鮮新統の中性・酸性火山物質から成っており、かつては多くの金鉱山が稼行されたなど、伊豆半島によく似ています。ここでは過去の温泉の通路に添って凝灰岩がゼオライト岩に変質されており、東海岸のホットウォータービーチは浜を掘ると温泉が湧いて入浴出来る所ですが、その付近の白色凝灰岩は部分的にモルデナイト・クリノプティロライト岩に成っています。かつて温泉の通り道だった小断層にそって、その両側数mがゼオライト岩に変わっています。その所は周りより固くなっているため、浸食に抗して小丘となって露出が続いています。しかしゼオライトの含有率は最高でも60%止りで、量的にも限られています(図9)。



図9 コロマンデル半島ホットウォータービーチ付近のモルデナイト岩の露頭

北島の中央を南北にタウポ火山帯が走り、そこには十数箇所の地熱地帯が並んでいます。地熱発電で有名なワイラケイは中央のタウポ湖の直ぐ北にありこのボーリングコアからワイラカイトが発見された事は既に紹介しました。還元条件でpHが高い熱水系による地熱地帯の変質では、第四紀の火山物質がクリノプティロライトやモルデナイトを含むゼオライト岩に変わっています。ただ多くは低品位のもので、高品位の部分が高品位であっても量的に見て資源的な価値はありません。

ニュージーランドは日本・アメリカ西部・イタリアなどと共にアクティブマージンにある国で、ゼオライトを産するような低温変質の条件に富んでいます。また自然科学のレベルが高く、工業国では無いのに、世界で初めて湿潤蒸気による地熱発電、人工ゼオライトによる合成ガソリン、高チタン砂鉄から

の製鉄などの新技術の開発を成功させてきました。

天然ゼオライトの研究でもこの国は偉大な貢献をしてきましたが、この話の始めにでてきたBenson, Turner, Hutton, Steiner の諸氏はすでに他界され、Masonは退官、Coombsは今年には退官の予定など、偉人達は今世代を次ぎに譲ろうとしています。

フェリエライト³⁸⁾やハーシェライト³⁹⁾が発見されるなど天然沸石の研究はぼつぼつ続いてはいますが沸石相を確立したあの頃の熱気は失われてしまいました。

今ニュージーランドの学問の傾向は日本の若い学者達との新しい提携が始まり、その刺激がうまくはたらいて活性化が起こってきている事です。極めて良く似た自然を持つ両国が連携して研究を進める事は特に地質・鉱物学の分野でその有利さは明らかです。ゼオライト研究の分野での提携が進み成果が挙げられる事を期待します。

文 献

- 1) 酒井敏幸, ゼオライト, **5**, 19 (1988)
- 2) Morgan, P. G. & Bartrum, J. A. "List of the minerals of New Zealand", 32pp, Gov. Print. (1913)
- 3) Morgan, P. G., N. Z. Geol. Surv. Bull., **32** (1927)
- 4) Benson, W. N., Trans. Roy. Soc. N. Z., **72**, 160 (1942)
- 5) Nawaz, R., Min. Mag., **52**, 207 (1988)
- 6) Turner, R. J., Metamorphic Petrology, McGraw-Hill, 524pp (1981)
- 7) Coombs, D. S., Trans. Roy. Soc. N. Z., **78**, 426 (1950)
- 8) Tyrrell, G. W. & Peacock, M. A., Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **55**, 51 (1926)
- 9) Bradley, W. H., Science, New Ser., **67**, 73 (1928)
- 10) Bradley, W. H., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 158-A, 7pp (1929)
- 11) Coombs, D. S., Trans. Roy. Soc. N. Z., **82**, 65 (1954)
- 12) Steiner, A., Min. Mag., **30**, 691 (1955)
- 13) Coombs, D. S., Min. Mag., **30**, 699 (1955)
- 14) Steiner, A., N. Z. Geol. Surv. Bull., **90**, 136 (1977)
- 15) Eskola, P., Norsk. Geol. Tidssk., **6**, 143 (1920)
- 16) Thompson, J. B., Amer. Journ. Sci., **253**, 65 (1955)
- 17) Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S. & Taylor, A. M., Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 53 (1959)
- 18) Zen, E., Amer. Journ. Sci., **259**, 401 (1961)
- 19) Liou, J. G., Contr. Min. Petrol., **27**, 259 (1970)
- 20) Liou, J. G., Journ. Petrol., **12**, 379 (1971)
- 21) Liou, J. G., Contr. Min. Petrol., **31**, 171 (1971)
- 22) Zeng, Y. & Liou, J. G., Amer. Min., **67**, 937 (1982)
- 23) Cho, M., Maruyama, S. & Liou, J. G., Contr. Min. Pet., **97**, 43 (1987)
- 24) Liou, J. G., Maruyama, S. & Cho, M., Ed. M. Frey, Low Temperature Metamorphism. Chapman & Hall, 59 (1987)
- 25) Sakurai, K. & Hayashi, A. 横浜国大理科紀要, **1**, 7 (1952)
- 26) Seki, Y., Oki, Y., Matsuda, T., Mikami, K. & Okumura, K., Journ. Jap. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **61**, 1 (1969)
- 27) Houghton, B. F., N. Z. Journ. Geol. Geophys., **25**, 1 (1982)
- 28) Coombs, D. S., Rep. Intern. Geol. Cong. XXI Sess. Part XIII 339 (1960)
- 29) 根岸敏雄, 粘土科学, **10**, 110 (1970)
- 30) Tomita, K., Koiso, M., Yamamoto, M. & Oba, N., J. Jap. Ass. Min. Pet. Econ. Geol., **74**, 443 (1979)
- 31) Boles, J. R., Amer. Min., **57**, 1463 (1972)
- 32) Coombs, D. S., 4th Mineral Conf. Univ. Otago Paper 162 (1959)
- 33) Sameshima, T., Natural Zeolites Ed. Sand & Mumpton Pergamon Press 309 (1978)
- 34) Rodgers, K. A. & Sameshima, T., Min. Mag., **42**, 358 (1978)
- 35) Elmes, P. C., Journ. Geol. Soc. Lond., **137**, 525 (1980)
- 36) Eakle, A. S., Amer. Journ. Sci., 4th Ser. **6**, 66 (1898)
- 37) Wagner, J. C., Skidmore, J. W., Hill, R. J. & Griffith, D. M., Brit. Journ. Cancer, **51**, 727 (1985)
- 38) Sameshima, T., Min. Mag., **50**, 63 (1986)
- 39) Coutney, S. F. & Rodgers, K. A., N. Jb. Miner. Mh., **1988**, 433 (1988)

文献紹介

酸素存在下でのZSM-5による低級パラフィンの転化反応

The Effect of Oxygen on the Conversion of Light Paraffins on ZSM-5 Zeolites.

G. Centi and G. Golinelli, *J. Catal.*, **115**, 452 (1989)

ZSM-5 を用いてエタン、プロパン及びn-ブタンの芳香族化反応を酸素存在下で検討した。少量の酸素の存在により BTX の生成が増加した。この効果は反応温度やアルカンの反応性が低いときに顕著であった。CO, CO₂ の生成はK交換により抑制されたが、K交換ZSM-5 はパラフィンの酸化脱水素反応にのみ活性を示し、芳香族化活性は減少した。酸素の効果はパラフィンからのオレフィン生成を促進することである。ZSM-5 の格子欠陥と酸素との相互作用により活性な酸素ラジカルが生成するためパラフィンからのオレフィン生成が促進されるとしている。(松田)

ゼオライトを用いたジメチルアミンの選択的合成：選択性と吸着特性

Selective Synthesis of Dimethylamine over Small Pore Zeolite: Catalytic Selectivity and Sorption Behavior.

L. Abrams, M. Keane, Jr., and G.C. Sonnichsen, *J. Catal.*, **115**, 410 (1989)

メタノールとアンモニアからのメチルアミン合成に対するゼオライトの活性と各種アルコールの吸着量の関係について検討した。活性とメタノールの吸着量の間にはよい相関関係がみられた。生成したメチルアミンの組成はイソプロパノールの吸着量で説明できた。メタノールを10-30 wt % 吸着し、イソプロパノールをほとんど吸着しないゼオライトがこの反応に高活性、高選択性を示した。天然ゼオライトであるシャバサイトは種類によらず同一な活性を示したが、生成物分布はシャバサイトの種類により大きく変化した。シャバサイトのメチルアミン類生成に対する選択性はメタノールとn-プロパノールの吸着量の比で表されるGSI(Geometric Selectivity Index) で整理できた。(松田)

アルカリ修飾ゼオライトの塩基性触媒作用

I. 触媒活性, II. 活性点の性質

Base Catalysis by Alkali-Modified Zeolites

I. Catalytic Activity, II. Nature of the Active Sites.

P. E. Hathaway and M. E. Davis, *J. Catal.*, **116**, 263 (1989), **116**, 279 (1989)

アルカリ交換ゼオライトの塩基性を調べた。アルカリ交換X型ゼオライトではイソプロパノールからプロピレンが高い選択率で生成したが、Y型ゼオライトではアセトンが主生成物で、アセトン生成の選択性は97%以上であった。CeNaY酢酸セシウムを担持すると脱水素活性が著しく増加した。これに対して、CeNaXは酢酸セシウムを担持しても活性、選択性に変化はみられなかった。CeNaYでの活性の上昇は酢酸セシウムの分解により強塩基点が生成したためとしている。この強塩基点は酸化セシウムであると報告している。(松田)

フォジャサイトの細孔内での α -アルキルデオキシベンゾイン類のp-アルキルベンゾフェノン類への選択的光転位反応

Modification of Photochemical Reactivity by Zeolites: Selective Photorearrangement of α -Alkyldeoxybenzoins to p-Alkylbenzophenones in the Cavity of Faujasites.

D. R. Corbin, D. F. Eaton, and V. Ramamurthy *J. Org. Chem.*, **53**, 5384 (1988)

α -アルキルデオキシベンゾイン類の光転位反応をアルカリ交換X及びY型ゼオライトを用いて検討した。ゼオライトを用いない場合にはr-水素の引き抜きが選択的に起こったが、ゼオライト存在下では α -開裂が選択的に進行し、p-アルキルベンゾフェノン類が高選択率で生成した。p-アルキルベンゾフェノンの選択性はLi交換型で最も高く、ついでNa>K>Rb>Csの順で減少した。これはLiが α -アルキルデオキシベンゾインを細孔内に強く保持し、反応中間体を規制するためとしている。(松田)

Y型及び脱アルミニウムY型ゼオライトの酸点に吸着したトリメチルホスフィンのNMR測定

Solid-State NMR study Using Trimethylphosphine as a Probe of Acid Sites in Normal and Dealuminated Zeolite Y.

J. H. Lunsford, P. N. Tutunjian, P. Chu, E. B. Yeh, and D. J. Zaleski, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2590 (1989)

Y型及び脱アルミニウムY型ゼオライトに吸着したトリメチルホスフィンの ^{31}P MAS-NMR測定により、酸性質の定性的及び定量的検討を行った。トリメチルホスフィンがBronsted酸点に吸着し、プロトン化されると $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{H}]^+$ が生成し、 -1 から -4 ppm付近に $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{H}]^+$ に起因するNMRシグナルがみられた。また、トリメチルホスフィンを吸着させた試料を酸化すると、 $[(\text{CH}_3)_3\text{PO}-\text{H}]^+$ によるシグナルが64.6 ppmに発現した。この2つのシグナルからBronsted酸点濃度を決定することができた。しかし、トリメチルホスフィンを用いたこの方法ではゼオライトの細孔容積や立体的な影響を受け、Bronsted酸点濃度が33/uc以下の場合に有効であることが示されている。トリメチルホスフィンはLewis酸点にも吸着しNMRシグナルを与えたが明瞭ではなかった。しかし、Lewis酸点に吸着したトリメチルホスフィンを酸化すると56.4 ppmに明瞭なNMRシグナルを与え、このシグナルによりY型ゼオライトのLewis酸性を評価することができた。(松田)

Y型ゼオライトに吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の構造と反応性

Pentacarbonyliron (0) in Zeolite Y: Structure and Reactivity.

C. Bowers and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2596 (1989)

IR測定によりNaYゼオライト上での $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の吸着状態を検討した。NaYゼオライトは4つの吸着サイトを有し、ゼオライト骨格と結合した $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、強Lewis酸点に吸着したtrigonal-bipyramidalな $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とsquare-pyramidalな $\text{Fe}(\text{CO})_5$ およびナトリウムカチオンに吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の4種類の吸着状態が確認できた。この4種類の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の中でtrigonal-bipyramidal $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が最も反応性が高く種々の配位子と反応し $\text{L}\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4$ 錯体を生成した。しかし、Lがアンモニアやピリジンでこれらが過剰に存在すると $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は分解した。また、水が存在する場合には $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が外表面に移動し、 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ が生成した。trigonal-bipyramidal $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とsquare-pyramidal $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の生成サイトは格子欠陥の Al^{3+} であり、サイトの位置によりどちらの $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が生成するかが決まるとしている。(松田)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 9, No. 1 (1989)

PAPERS

Analytical electron microscopy (AEM) of Cubic P zeolite to Nu-3 zeolite transformation

I. Y. Chan and S. I. Zones. p. 3
立方晶PゼオライトからNu-3ゼオライトへの変換に関する電子顕微鏡分析

Acidity of modified Y zeolites: Effect of nonskeletal Al, formed by hydrothermal treatment, dealumination with SiCl_4 , and cationic exchange with Al

Ludmila Kubelková, Stanislav Beran, Anna Mařecka and Vyatcheslav M. Mastikhin. p. 12
修飾したY型ゼオライトの酸性: 水熱処理, SiCl_4 による脱アルミニウムおよびAlによるカチオン交換で生成した結晶骨格外Alの効果

Water sorption and desorption isotherms of some naturally occurring zeolites

S. Yamanaka, P. B. Malla and S. Komarneni. p. 18
天然に存在するゼオライトにおける水の収着および脱離等温線

Systematic enumeration of zeolite frameworks

D. K. Akporiaye and G. D. Price. p. 23
ゼオライト骨格の系統的な整理法(数え方)

Hydrothermal transformation of natural clinoptilolite to zeolites Y and P_1 : Influence of the Na, K content

Carlos de las Pozas, David Díaz Quintanilla, Joaquín Pérez-Pariente, Rolando Roque-Malherbe and M. Magi. p. 33
水熱処理による天然クリノプチロライトからYおよび P_1 ゼオライトへの変換: Na, K含有量の効果

Synthesis, X-ray diffraction, and MAS n.m.r. characteristics of tetrahydroxoborate sodalite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

J.-Ch. Buhl, G. Engelhardt and J. Felsche. p. 40
テトラヒドロキソボレートソーダライト, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ の合成, X線回折およびMAS n.m.r. 特性

Crystallization of tetragonal (B_8) and cubic (B_1) modifications of zeolite NaP from freshly prepared gel. Part 1. Mechanism of the crystallization

Andrea Katović, Boris Subotić, Ivan Šmit and Ljerka A. Despotović. p. 45
調製したてのゲルからのNaPゼオライトの正方晶(B_8)および立方晶(B_1)結晶の形成. Part 1. 結晶化の機構

E.s.r. and i.r. studies of ruthenium (III) hexamine-exchanged zeolites

Mireya Goldwasser, J. F. Dutel and C. Naccacha. p. 54

E.s.r. および i.r. によるルテニウム(III)ヘキサアミン交換ゼオライトの研究

^{23}Na -n.m.r. experiments on sodalites

R. Janssen, R. E. H. Breuer, E. de Boer and G. Geismar. p. 59
ソーダライトの ^{23}Na n.m.r. 測定

^{129}Xe n.m.r. study of xenon adsorbed on Na-Omega and Na and K ferrierite: Characterization of void spaces, defects, and intergrowth of ferrierite-mordenite structures

Taro Ito, Marie-Anne Springuel-Huet and Jacques Fraissard. p. 68

^{129}Xe n.m.r. を用いたNaオメガおよびNa, Kフェリエライト上に吸着したキセノンの研究: フェリエライト-モルデナイト構造の空洞, 欠陥および内部成長のキャラクターゼーション

OH groups in hydrothermally treated dealuminated Y zeolites

V. Patzelová, E. Drahorádová, Z. Tvarůžková and U. Lohse. p. 74
水熱処理により脱アルミニウムしたYゼオライト上のOHグループ

High-resolution solid-state ^{29}Si and ^{13}C n.m.r. on highly siliceous MFI-type zeolites synthesized in non-alkaline fluoride medium

Jean-Michel Chezeau, Luc Delmotte, Jean-Louis Guth and Michel Soulard. p. 78

非アルカリフッ化物媒体から合成した高シリカMFI型ゼオライトの高分解固体状態 ^{29}Si および ^{13}C n.m.r.

High-resolution solid-state ^{29}Si n.m.r. on decadodecasil, a microporous clathrasil

Nicolette C. M. Alma-Zeestraten, Jan Dorrepaal, Jan Keijsper and Hermann Gies. p. 81
マイクロ細孔を持つケイ素クラスレートであるデカドデカシルの高分解固体 ^{29}Si n.m.r. 測定

Evidence for the presence of superacid nonframework hydroxyl groups in dealuminated HY zeolites

G. Garralón, A. Corma and V. Fornés. p. 84
脱アルミニウムしたHYゼオライト中の超強酸骨格外水酸基グループの存在の証拠

COMMENT

Mössbauer spectra of ferrisilicates

A. Meagher. p. 87
フェリシリケートのメスバウアースペクトル

Patent Report. p. 88
特許報告

Conference Report. p. 93
会議報告

Erratum. p. 94
正誤表

Calendar. p. 96

Vol. 9, No. 2 (1989)

PAPERS

T.p.r. study on reducibility of nickel ions in zeolite Y
Minoru Suzuki, Kazuo Tsutsumi, Hiroshi Takahashi
and Yasukazu Saito p. 98

T. P. R. を用いた Y ゼオライト上のニッケルイオンの還元
性の研究

Quarternary ammonium cation effects on the crystal-
lization of zeolites of the offretite-erionite family:
Part III. ^{29}Si n.m.r., ^{27}Al n.m.r. and mid-i.r. charac-
terization

M. L. Occelli, G. P. Ritz, P. S. Iyer, R. D. Walker and
B. C. Gerstein p. 104

四級アンモニウムカチオンのオフレタイトーエリオナイト
族ゼオライト結晶化への効果: Part III. ^{29}Si n.m.r.,
 ^{27}Al n.m.r. および mid-i.r. によるキャラクタリゼー
ション

Partial destruction of USY and its effect on the hydro-
thermal stability

Akira Yoshida and Yoshio Adachi p. 111

USY の局部的破壊と水熱安定性に関するその効果

Temperature programmed desorption of benzene from
NaY, CeNaY and CeNaX zeolites

V. R. Choudhary, K. R. Srinivasan and D. B. Akolekar
. p. 115

NaY, CeNaY および CeNaX ゼオライトからのベンゼンの
昇温脱離

Oxidative dehydrogenation of lower paraffins with
ZSM-5 zeolite catalysts

Kaoru Fujimoto, Ikusei Nakamura and Kohshiroh
Yokota p. 120

ZSM-5 ゼオライト触媒を用いた低級パラフィンの酸化脱
水素

Computer simulation of the adsorption and diffusion
of benzene in silicalite, theta-1, and a new zeolite,
EU-1

S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas and A. K.
Cheetham p. 123

シリカライト, シーター 1 および新種ゼオライト EU-1 中
のベンゼンの吸着と拡散に関するコンピューターシミュ
レーション

Diffusion in heteroionic analcimes: Part II. Diffusion
of water in sodium/thallium, sodium/lithium, and
sodium/ammonium analcimes

A. Dyer and A. M. Yusof p. 129

ヘテロイオンアナルサイム中の拡散: Part II. ナトリウ
ム/タリウム, ナトリウム/リチウムおよびナトリウム/
アンモニウム アナルサイム中の水の拡散

On the kinetics of crystallization of silicalite I

N. N. Feoktistova, S. P. Zhdanov, W. Lutz and M.
Bülow p. 136

シリカライト I の結晶化に関する動力学

Synthesis and characterization of the novel tectosili-
cate Sigma-2

Allan Stewart p. 140

新型テクトシリケイト, シグマ 2 の合成とキャラクタリ
ゼーション

Crystal structure of cesium zeolite A prepared by
complete aqueous exchange

Chadin Dejsupa, Nam Ho Heo and Karl Seff . . . p. 146

水溶液で 100% イオン交換したセシウムゼオライト A の結
晶構造

Structural properties of some ferrierite-type zeolites

H. Fjellvåg, K. P. Lillerud, P. Norby and K. Sørby
. p. 152

フェリエライト型ゼオライトの構造特性

LETTER TO THE EDITOR

Adsorption of CH_4 and CD_4 on 5A zeolite crystals

D. M. Ruthven p. 159

5A ゼオライト結晶上への CH_4 と CD_4 の吸着

Patent Report. p. 160

特許報告

Corrigendum p. 164

正誤表

Calendar p. 168

《春の学会から》

触媒学会第 63 回触媒討論会

(平成元年 3 月 30 日, 31 日, 京都)

- A5 ゼオライト細孔内捕捉 RhIr 及び RhFe バイメタルクラスター触媒上の選択的アルカン水素化分解反応 — アンサンブル効果, リガンド効果 (北大触研) 饒 凌芬・福岡 淳・〇市川 勝
- A7 固体触媒における多官能基の協同効果 — コンピュータ・グラフィックによる検討 (京大工) 〇宮本 明・岩本伸司・阿草清滋・乾 智行
- B3 架橋粘土触媒への新たな酸点の導入 — 層間陽イオンの固着による交換サイトの修飾(名大工) 〇桜井宏昭・ト部和夫・泉 有亮
- B4 一酸化窒素の接触分解 (宮崎大工) 〇岩本正和・八尋秀典
- B6 シリカライトによるエタノールのアセトアルデヒドへの選択的脱水素 (阪市工研・京大工) 〇松村安行・橋本圭司・吉田郷弘
- B10 CVD 処理 ZSM-5 触媒による気相ベックマン転移反応 (住友化学愛媛研・高槻研) 〇佐藤 洋・広瀬賢一・北村 勝・中村安雄

日本化学会第 58 春季年会

(平成元年 4 月 1~4 日, 京都)

- 1ⅡE01 H-ZSM 5 の酸強度と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比との関係 (名大工) 〇澤 正彦・丹羽 幹・村上雄一
- 1ⅡE02 ゼオライト細孔中のガスの拡散係数測定に及ぼす外表面吸着の影響 (富山大理) 安田祐介・丸山勝彦
- 1ⅡE03 塩基 2 重吸着法 (BDA 法) によるゼオライト内・外表面における B 酸性質のキャラクタリゼーション (2) (東大工) 武 純一郎・〇今岸健郎・御園生 誠
- 1ⅡE04 Fe 修飾 ZSM-5 型ゼオライトの高温吸着熱測定による酸性質 (化技研) 〇下村欣也・岡部清美・佐野庸治・萩原弘之・高谷晴生
- 1ⅡE05 SiCl_4 処理によるモルデナイトの化学修飾とその触媒特性 (上智大理工) 瀬川幸一・〇坂口美夏・栗栖安彦
- 1ⅡE06 迅速結晶化法によるペンタシル型チタニウムシリケート触媒の合成とエポキシ化性能 (京大工) 〇岩本伸司・乾 智行
- 1ⅡE07 Atom-Planting 法によるメタロシリケ

ートの調製とその酸性質 (東工大理) 〇山岸孝司・難波征太郎・八嶋建明

- 1ⅡE08 流路構造担体担持 Ga 含有ベオライト系触媒によるメタノールの芳香族化 (京大工) 〇野中誠治・松田洋和・乾 智行
- 1ⅡE09 バナドアルミノフォスフェート結晶合成におけるバナジウム原料塩の影響 (京大工) 〇北山 勉・松田洋和・宮本 明・乾 智行
- 1ⅡE10 物性の異なる同一組成 H-Ga-シリケートのメタノール転化性能の顕著な差異とその原因 (京大工) 〇古城真一・松田洋和・乾 智行
- 1ⅡE11 Zn-シリケートと Ga-シリケートの特性を組み合わせた低級パラフィンのガソリンへの選択的転化 (京大工) 〇松岡昭彦・乾 智行
- 1ⅡE12 Ga 高濃度 H-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) 〇松田洋和・乾 智行
- 1ⅡE13 H-Ga-シリケート触媒によるプロピレンの選択的芳香族化 (京大工) 〇長田秀夫・松田洋和・石原吉満・乾 智行
- 1ⅡE14 直列多段反応器を用いるメタロシリケート触媒を活用した合成ガスの液状炭化水素への選択的転化 (京大工) 〇竹口竜弥・乾 智行
- 1ⅡE15 固体酸による揮発性有機塩素化合物の接触分解処理 (京工織大工芸・中部大工) 〇樽本裕之・今村成一郎・石田信伍
- 1ⅡE16 プロトン型ゼオライトによるオレフィンの接触水和 (1) プロピレンの水和脱水素反応に対する金属酸化物/ゼオライト複合体の触媒作用 (宮崎大工) 〇上野久史・八尋秀典・森 寛・岩本正和
- 1ⅡE17 プロトン型ゼオライトによるオレフィンの接触水和 (2) イソブテンの水溶液中での接触水和 (宮崎大工) 〇高須 勲・八尋秀典・森 寛・岩本正和
- 1ⅡE18 プロトン型ゼオライトによるオレフィンの接触水和 (3) HY-12 上に吸着したオレフィンの IR スペクトル (都城高専・宮崎大工) 〇森 寛・八尋秀典・岩本正和
- 1ⅡE25 トルエンのメチル化によるパラキシレン製造触媒の開発 (1) ZSM-5 のフッ素処理方法検討 (出光中研) 〇北川和典・中島晴美・石橋哲夫・佐藤治仁

- 1IIE26 トルエンのメチル化によるバラキシレン製造触媒の開発(2)成型による活性変化とシリカゾルバインダー中のNaの影響(出光中研)○石橋哲夫・北川和典
- 1IIE27 ゼオライト触媒の酸性質と低級アルケンの昇温脱離(近畿大九州工・九大総理工)○坂本栄治・西村充由・前田明弘・荒井弘通
- 1IIE28 二元系Pt/H-ゼオライト触媒によるプロパンのオリゴメリゼーション(近畿大九州工・九大総理工)○榎本弘之・松尾秀幸・坂本栄治・荒井弘通
- 1IIE29 遷移金属イオン交換ゼオライト触媒の硫化処理条件とシクロプロパンの異性化活性(室蘭工大) 杉岡正敏・○中山晋一・金塚高次
- 1IIE30 アルカリ金属ゼオライト触媒によるn-ブタンの分解反応に対する硫化水素の促進作用(室蘭工大) 杉岡正敏・○中山孝行・金塚高次
- 1IIE31 ZSM-5ゼオライトを触媒とするブタンの芳香族炭化水素への転化反応(東工大工)○金江邦彦・小野嘉夫
- 1IIE32 Cu-ZSM-5中の銅イオンの酸化還元処理による状態変化(長崎大工)○古川博志・多井智寿・有田雅昭・寺岡靖剛・鹿川修一
- 1IIE33 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上での一酸化窒素の接触分解(1)NO転化率に対するNO分圧、接触時間、共存酸素の影響(宮崎大工)○八尋秀典・反田健二・岩本正和
- 1IIE34 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上での一酸化窒素の接触分解(2)銅イオン交換におけるアンモニアの添加効果(宮崎大工)○鳥養祐二・八尋秀典・岩本正和
- 1IIE35 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上での一酸化窒素の接触分解(3)Cu²⁺のESRスペクトル(宮崎大工)○伴野靖幸・八尋秀典・岩本正和
- 1IIE36 鉄イオン交換Y型ゼオライト触媒の水素化脱硫活性(東農工大工・日大理工)○永井正敏・池田孝久・松本 薫・植竹和也・崎川範行
- 1IN01 PVA存在下で合成したアルミナ架橋粘土の熱安定性(名工試)○鈴木憲司・森 聡明
- 1IN28 粘土層間化合物の合成—多成分系への展開(東大教養)○谷口昌宏・山岸皓彦・岩本振武
- 1P13 塩基性ゼオライトの調製とキャラクタリゼーション(北大理・京教大)○田中庸裕・辻 秀人・服部 英・田部浩三・村田隆紀
- 1P21 Pt/Mg-ZSM-5型ゼオライトの調製と触媒作用(神戸大工)○前田洋一・三宅明子・馬場俊秀・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 1P22 パラジウム担持ゼオライトによる液相での1,4-ブタンジオールからγ-ブチロラク톤の合成(神戸大自然科学工)○馬場俊秀・至田康志・亀田啓一郎・中野嘉一郎・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 1P27 液相反応で高活性を示す固体酸触媒の設計(上智大理工) 瀬川幸一・○磯部真理子・櫻井香屋子・栗栖安彦
- 1P28 修飾モルデナイト触媒を用いるメチルアミン合成およびその形状選択性(上智大理工) 瀬川幸一・○杉山あづさ・坂口美夏・櫻井香屋子・栗栖安彦
- 2IIE33 化学修飾したゼオライト捕捉金属フタロシアニンの構造と触媒特性(北大触研)○木村琢磨・福岡 淳・市川 勝
- 2IIE34 ゼオライトに固定化したGroup 6 金属カルボニルによるペンタジェンの選択的水素化・異性化反応(阪大基礎工)○嘉根弘茂・岡本康昭・今中利信
- 2IIE35 ゼオライトに固定化したモリブデンカルボニルを用いたシクロヘキサジェンの水素化反応(阪大基礎工)○鬼松博幸・嘉根弘茂・岡本康昭・今中利信
- 2IIE36 ゼオライト細孔内捕捉RhIrおよびバイメタルクラスター触媒上のガス吸着特性とブタン水素化分解反応(北大触研)○饒 凌芬・福岡 淳・市川 勝
- 2IF18 カードハウス構造を持ったPt担持サポナイト、ラポナイト触媒によるヘキサンの改質反応(名大工)○田島康宏・桜井宏昭・ト部和夫・泉 有亮
- 2IF44 Fe₃O₄超微粒子/CaZSM-5またはTiO₂触媒上でのCO水素化反応(朝鮮大理)○張 炳泰・金 承珍
- 2IH01* ゼオライト膜の合成と無機ガスの透過性能(化技研)○鈴木邦夫・清住嘉道・小畑健三郎・進藤勇治・新 重光
- 3IF34 架橋密度による層間化合物の形状選択性の制御(1)トリメチルベンゼンの不均化によるデュレンの合成(早大理工) 松田 剛・関 英俊・チャツダパンタウォン・小泉裕之・菊地英一
- 3IF36 架橋サポナイトの酸触媒特性—天然サポナイトと合成サポナイト原料との比較(名大工)○川辺一毅・桜井宏昭・ト部和夫・泉 有亮

お知らせ

第5回ゼオライト研究発表会

主催 ゼオライト研究会
共催 各学協会
日時 11月20日(月), 21日(火)
会場 愛知厚生年金会館
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。したがって, すでに発表した研究結果であっても, 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)。

なお, 今回は, 触媒学会参照触媒討論会, ゼオライトの物性測定(その5)が会の後半で一部の時間を区切って, 連合開催されます。関連の発表はその点を明記して, お申し込みください。参照触媒討論会の発表申し込み, 原稿送付先はゼオライト研究会と共通です。

講演申し込み締切 9月4日(月)

講演申し込み 1) 講演題目, 2) 発表者氏名(講演者に○), 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区別), 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ください。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), そのほか), 6) 連絡先(〒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。

申し込み先 〒464-01 名古屋市千種区不老町, 名古屋大学工学部合成化学科, 村上研究室内, ゼオライト研究発表会係

登録費 会員(主催ならびに共催など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ものを含む) 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30日(月)

9月末日までに所定原稿用紙を送ります。

懇親会 11月20日(月) 講演終了後会場にて。
 会費 3,000円の予定。

問い合わせ先 〒464-01 名古屋市千種区不老町
 名古屋大学工学部合成化学科 丹羽 幹
 (TEL 052-781-5111, 内 4608, FAX 052-782-8649)

固体 NMR 講習会

最近の固体 NMR の進歩はめざましいものがあり, 固体状態での種々の化学的情報が新たに解るようになり, ゼオライトなどの結晶の分子・原子レベルでのキャラクター化を一層可能なものになっています。今回第一線の研究者をお招きして固体 NMR の基礎から応用までを解説する講習会を企画致しました。多数のご参加をお願い申し上げます。

日時 7月28日(金) 13:00~17:00
会場 上智大学図書館, 8階 L-812号室
 〈交通〉 JR 中央線および地下鉄丸の内線 四谷駅前

主催 ゼオライト研究会
共催 石油学会, 触媒学会, 日本化学会関東支部

題目および講師

1. 固体 NMR の基礎
 (東工大工) 安藤 勲
2. 固体 NMR の現状と展望
 (日本電子) 出口 健三
3. 固体 NMR のゼオライトへの応用
 (千代田化工) 中田 真一

参加費 (会員) 3,000円, (非会員) 5,000円
 (学生) 1,000円

何れもテキスト代を含む。参加申し込みは当日会場にて受け付けます。

連絡先 〒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 (直通)

国際シンポジウム
“Symposium on Chemistry of Microporous Crystals”
〔CMPC〕だより

1月26日の総会で決まりましたようにゼオライト研究会では1990年に国際シンポジウムを開催する運びとなりました。広くミクロ多孔性結晶に関する最新の研究成果を集めた実り多い会議として行きたいと思えます。多数の皆様のご支援、ご参加をお願い致します。

CMPC の概要

主 催：ゼオライト研究会

共催、協賛(予定)：化学工学協会、触媒学会、石油技術協会、日本イオン交換研究会、日本化学会、燃料協会、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

会 期：1990年6月27日(水)～29日(金)

場 所：上智大学図書館9階 L921, L901 (東京都千代田区紀尾井町7-1)

プログラム構成：

招待講演	15 件程度
口頭発表	20 件程度
ポスター発表	60 件程度

招待講演：

海外からの招待講演者と現在交渉中であり、4月15日現在、次の方々から内諾の返事を得ております。

M. Davis (Virginia Polytechnic Institute, USA), W. O. Haag (Mobil, USA), M. L. Occelli (Unocal, USA), C. Naccache (CNRS, France), H. Schulz (Karlsruhe Univ., FRG), J. Weitkamp (Univ. Stuttgart, FRG), B. Notari (ENI, Italy), Y. S. Uh (KAIST, Korea)

口頭発表：主として国内のゼオライトおよびその類縁化合物の研究者に依頼する。

ポスター発表：国内外から公募する。ファーストサーキュラーに公募要領を掲載する。

プロシーディング：

招待講演と口頭発表の内容を掲載したプロシーディングをElsevierの“Studies in Surface Science and Catalysis”の一巻として会議後に発行。

参加登録費：

一 般	¥40,000
会員割引(含法人会員所属者)	¥35,000
学 生	¥15,000
同伴者	¥ 5,000

(登録費はプロシーディング(除同伴者)、ミキサー、バンケットを含む)

ファーストサーキュラー：

詳細は5月末に発行予定のファーストサーキュラーでお知らせします。

なお、組織委員会の構成は次の通りです。

組織委員会 (Organizing Committee)

Chairman	富永博夫(東大工)
General Secretary	乾 智行(京大工)
Members	

飯島 東(東大理)、薄井耕一(水沢化学)、小野嘉夫(東工大)、菊池英一(早大理工)、瀬川幸一(上智大理工)、辰巳 敬(東大工)、堤 和男(豊橋技科大)、難波征太郎(東工大理)、西村陽一(触媒化成)、八嶋建明(東工大理)

組織委員会の中の任務分担は以下の通りです。

実行委員	瀬川、菊池
出版委員	難波、小野
財務委員	八嶋、薄井、西村
総務委員	乾、辰巳

日本イオン交換学会第5年会

主催：日本イオン交換学会

協賛：日本化学会，日本分析化学会，電気化学協会，化学工学協会，高分子学会，日本薬学会，日本原子力学会，日本海水学会，日本膜学会，ゼオライト研究会，環境科学会，日本吸着学会

日時：平成元年9月28日(木)～30日(土)

会場：熊本大学工学部（付属工学研究機器センター2階）(〒860 熊本市黒髪2-39-1 TEL 096-344-2111)

討論主題：「新材料・新機能」

講演申込締切：6月16日(金)

(1) 講演題目，発表者氏名(講演者に○印)，(2) 申込者氏名，(3) 申込者連絡先(所属，所在地，郵便番号，電話番号)，(4) 200字程度の要旨(プログラム編成用)，(5) 英文による講演題目・所属・氏名をB5版用紙に記載のうえ，下記宛にお申し込み下さい。(6) 斬新なものであれば既発表も可。

講演要旨締切：9月1日(金)

申込者には執筆要領を送付致します。講演時間は1件12分程度の予定。発表はOHPに限ります。

参加申込締切：9月1日(金)

氏名，勤務先，連絡先住所(郵便番号，電話番号)，会員番号(本会会員)または所属学会(協賛学会の会員)を明記し，参加費を郵便振替(東京3-119845，名義：日本イオン交換学会年会係)にて払込の上，お申し込みください。

参加費用(要旨集1部を含む)：会員4,000円，学生1,000円，会員外5,000円(予約外は1,000円増し)

要旨集のみ：会員4,000円，会員外5,000円

懇親会：9月28日(木)，会費5,000円

野外教室：9月30日(土) エクスカーション(魅力の阿蘇路，参加費：6,000円，参加者が少ない時中止の場合あり)およびゴルフ会(阿蘇カルデラの中で〔阿蘇ゴルフクラブ：TEL 09673-5-0211〕参加費：2,000円，プレー費：18,000円)

申込先：〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学理学部化学科 阿部研究室気付 日本イオン交換学会第5年会係(TEL 03-726-1111，内線2221)

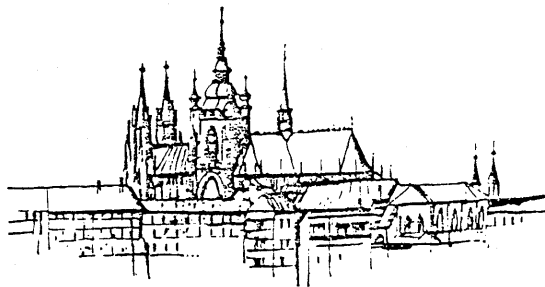
International Symposium

ZEOLITE CHEMISTRY AND CATALYSIS

organized by

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry,
Czechoslovak Academy of Sciences

PRAGUE, SEPTEMBER 2 - 6, 1991



ANNOUNCEMENT

The Symposium will be a continuation of the series of European Symposia on Zeolites (Bremen 1982, Prague 1984, Siófok 1985, Nieuwpoort 1987, Würzburg 1988, and Leipzig 1990).

The First Circular with the Symposium topics and call for papers will be sent in the beginning of 1990.

Organizing Committee

ZEOLITE CHEMISTRY AND CATALYSIS

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry,

Dolejšková 3
182 23 PRAGUE 8
Czechoslovakia

最近の特許から

- 63-240951: 窒素酸化物除去用触媒 (バブコック日立)
- 63-254188: 合成ガスから炭化水素を製造する方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 63-256139: 触媒の製造法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 63-258431: 低級脂肪族含酸素化合物のオレフィン及び芳香族への転化方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 63-258432: 芳香族化合物の製法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 63-258433: 芳香族炭化水素の製法 (ザ ブリティッシュ ピトロリアム コンパニー ピー. エル. シー.)
- 63-258834: AI で交換されたゼオライト上での芳香族アミノのアルキル化 (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド)
- 63-264146: 触媒組成物, その製造方法及びこれを用いる, 酸化ガス排出物に含まれる窒素酸化物の選択還元方法 (ソシエテ・シミック・ド・ラ・グランド・パロワス・アゾット・エ・プロデュイ・シミック)
- 63-267442: 中間留分生成用水素化分解触媒 (ユーオーピーインコーポレイテッド)
- 63-267443: アルキルテトラリン類の脱水素異性化触媒およびその使用法 (住金化工)
- 63-270307: アルミノシリケート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)
- 63-270308: 変性ゼオライトの製造方法 (シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ)
- 63-270545: 炭化水素転化触媒 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 63-270546: 炭化水素転化触媒 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 63-274454: 新規な Si/HZSM-5 触媒及びその製造方法並びに該触媒を利用するモノアルキルベンゼンからの高純度 P-ジアルキルベンゼンの合成方法 (タイワン・スチアリーン・モノマー・コーポレーション)
- 63-277509: 改良された ZSM 型ゼオライトの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 63-278553: 炭化水素転化触媒 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 63-283727: 窒素酸化物を減少させる方法及びその装置 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)
- 63-285114: ゼオライト L の製造 (エクソン ケミカル パテンツ インコーポレーテッド)
- 63-285115: ゼオライト L の製造 (エクソン ケミカル パテンツ インコーポレーテッド)
- 63-287556: パラフィン系炭化水素の異性化用触媒組成物 (ユーオーピーインコーポレイテッド)
- 63-294950: 窒素酸化物還元触媒 (キャタラー工業)
- 63-297210: ゼオライト系合成物質及びその製法 (スナムプロゲッチ・エス・ベー・アー)
- 63-297282: ゼオライト成形物の製造方法 (昭和染布)
- 63-301834: 炭化水素油の製造方法 (出光興産)
- 63-301835: 炭化水素油の製造法 (出光興産)
- 63-315512: ゼオライト ZSM-5 の合成法 (旭化成工業)
- 63-315513: ZSM-5 ゼオライトの製造法 (四国化成工業)
- 64-3007: ペンタシル型結晶性アルミノシリケートゼオライト (東レ)
- 64-5906: アルミノシリケートゼオライトの処理法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 64-9289: 重質石油原料の接触水素化脱ロウ法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 63-264106: 水性の流れから微量の危険性炭化水素化合物を除去及び処理する方法 (ユーオーピーインコーポレイテッド)
- 63-264136: 気体吸着分解剤 (松下電器)
- 63-264138: 脱臭剤及びその再生方法 (日東電工)
- 63-264555: 不飽和脂肪酸エステル濃縮分離方法 (鐘淵化学工業)
- 63-265958: 抗菌性樹脂組成物 (シナネンニューセラミック)
- 63-269934: 根腐れ防止用保水剤 (松宝産業)
- 63-270764: 殺菌性ポリマー成形体の製造法 (鐘紡)
- 63-9807: 結晶性アルミノホスフェート組成物 (ユニオン カーバイド)
- 64-9924: 浴用剤 (ライオン)

- | | |
|--|---|
| 64-11179: ウレタン系接着剤組成物 (日本合成ゴム) | 64-24014: フライアッシュよりゼオライト組成物の製造方法 (新日本製鐵) |
| 64-18426: 多成分系都市ガスの極低露点吸着脱水法 (北海道瓦斯, 日立製作所他) | 64-25705: バリダマイシン粉剤 (武田薬品) |
| 64-18906: 窒素製造方法 (三菱重工) | 64-27614: CO ₂ の分離除去方法 (関西熱化学) |
| 64-20297: 高密度粒状洗剤組成物 (花王) | 64-27617: 低温吸着分離方法 (共同酸素) |
| | 64-29326: 富メタンガスの製造法 (関西熱化学) |

— 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) | |
| 成 瀬 義 弘 (理事 川崎製鉄) | |
| 板 橋 慶 治 (東ソー) | 伊 藤 晴 夫 (ジークライト) |
| 井 上 武 久 (東レ) | 緒 方 政 光 (触媒化成) |
| 荻 原 成 騎 (東大理) | 黒 田 一 幸 (早大理工) |
| 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) |

ゼオライト Vol.6 No.2 平成元年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)