

ゼオライト

Vol. 7 No. 4
1990

目 次

解説 NaK-Ca 置換系におけるHeulandite
の合成.....中島和一... 1

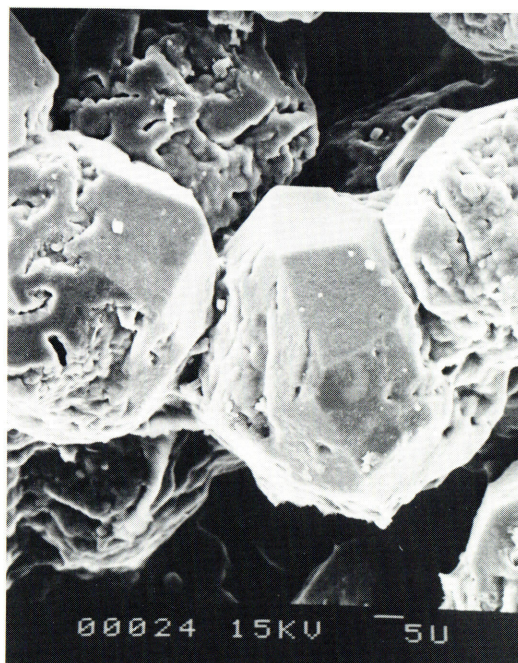
解説 天然ゼオライトからの合成ゼオライト
への変換.....後藤義昭... 7

レポート CMPC シンポジウム報告
.....乾 智行...16

レポート 表面分析講習会報告
.....乾 智行, 宮本 明...21

文献紹介(22, 24) 最近の特許から(26)
お知らせ(33)

ゼオライト研究会



Analcime
米国アリゾナ州Mohave 郡Wikieup 産

(提供：東京大学理学部 飯島 東)

(本文 25 頁参照)

《解 説》

NaK-Ca置換系におけるHeulanditeの合成

神戸大学教育学部地学研究室 中 島 和 一

1. はじめに

HeulanditeはCa端成分理想式を $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ とし、単斜晶系(空間群 2/m)に属するゼオライトで、加熱による収縮相を持つ。その高シリカ、高アルカリ型に当たるのがclinoptiloliteで、加熱による収縮相を持たない。このclinoptiloliteを含むheulandite groupは最重要な天然ゼオライトの一つで、これらについてはすでにいくつかの総説もある^{1~8)}。しかし、heulanditeとclinoptiloliteの結晶化学については、イオン置換とこれに関連する熱的性質の複雑さのために古くから種々な提唱がなされており^{4~8)}、両者が連続固溶をするかどうかも定かではない。

一方、それらの合成研究については、Koizumi and Roy⁹⁾によるCa heulanditeの合成以来種々な研究があるが^{10~16)}、一般に合成困難で¹⁷⁾、合成される場合でも再現性に乏しいなどの理由によって遅れていた。筆者らは、閉鎖系における長期間の実験で安定に得られる合成ゼオライトの諸性質を主な手がかりとして、天然ゼオライトの相関係について研究してきており、analclime-wairakiteの相関係を研究する過程でanalclimeなどと共にheulanditeが安定に得られることを見いだした¹⁸⁾。そしてheulandite groupが直接関与する系では、まず斜長石型の $\text{R}^+\text{Si}-\text{R}^{++}\text{Al}$ 置換系(図1の点線)に近いclinoptilolite-epistilbite系においてheulanditeを安定相として合成した¹⁹⁾。引き続いてheulandite groupの陽イオン置換系の典型としてNaK-Ca置換系を取り上げ、Si/Al比が3.5, 4.5などの陽イオン置換系でCaKNa-Ca heulanditeを安定に合成している²⁰⁾。

本稿では、上記のKNa-Ca置換系で得られたものを主にして、合成heulanditeの生成条件や性質、とく

に化学組成と熱的性質についてこれまでに判明した結果を紹介する。同時に、それら合成heulanditeと天然産heulanditeの化学組成、熱的性質などの比較から、heulandite groupの相関係について若干の考察を行う。なお、この様な合成鉱物と天然産鉱物の諸性質の比較による鉱物の結晶化学についての研究は、①その化学分析が一般に困難であること、②それが一度生成した後に二次的な陽イオン置換を広範囲に受けた可能性があること²¹⁾などの理由によって、天然ゼオライトにおいて特に重要と考えられる。

2. 合成方法

ここでいうNaK-Ca置換系はSi/Al比が3の $\text{Na}_{4.5}\text{K}_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KE垂系)、Si/Al比が3.5でheulanditeの理想化学組成をCa端成分とする $\text{Na}_4\text{K}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KH垂系)、Si/Al=4の $\text{Na}_{3.6}\text{K}_{3.6}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{28.8}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_{3.6}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{28.8}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KG垂系)、及び、Si/Al=4.5の $\text{Na}_{3.8}\text{K}_{3.8}\text{Al}_{6.6}\text{Si}_{29.6}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_{3.8}\text{Al}_{6.6}\text{Si}_{29.6}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KF垂系)から成る(図1参照)。それらの出発物質

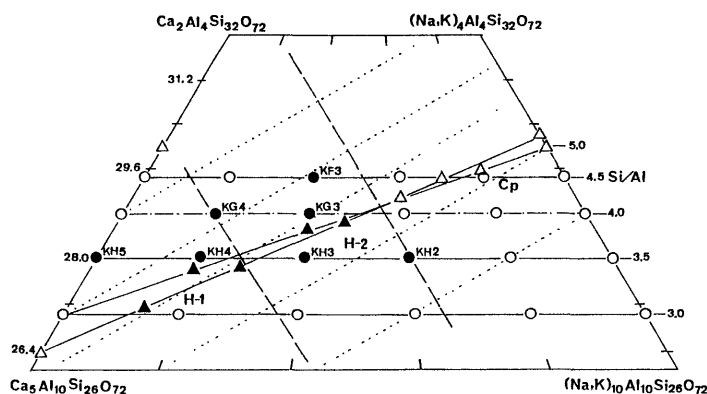


図1 出発物質と合成 heulandite のモルプロット

NaK-Ca置換系の出発物質は丸; その置換系の合成 heulandite は黒丸, clinoptilolite-epistilbite 系の合成 heulandite は黒三角; 破線はAliettiによる, 一点鎖線はBolesによる境界線; 点線は $\text{R}^+\text{Si}-\text{R}^{++}\text{Al}$ 置換系を示す。

表 1 KG 垂系の出発物質

	Na	K	Ca	Al	Si	O
KG-0	3.60	3.60	—	7.2	28.8	72
KG-1	2.88	2.88	0.72	7.2	28.8	72
KG-2	2.16	2.16	1.44	7.2	28.8	72
KG-3	1.44	1.44	2.16	7.2	28.8	72
KG-4	0.72	0.72	2.88	7.2	28.8	72
KG-5	—	—	3.60	7.2	28.8	72

は、シリカゾル (Snowtex O) と、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウム、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの水溶液をそれぞれ所定量混合して得た共沈ゲルを、蒸発乾固して作成した無定形固相であって、各垂系について端成分の間を 5 等分した 6 組成の出発物質を調整した。そのうち KG 垂系の出発物質の化学組成 (水分子を含まない) を表 1 に示した。また、図 1 には KNa-Ca 置換系の出発物質 (丸印) とともに、clinoptilolite-epistilbite 系 (CE 垂系と CW 垂系から成る)¹⁹⁾ など、関連ある合成系の出発物質 (三角印) の化学組成が示されている。

上記固相出発物質を十分な量の純水と共に銀または金カプセル中に密封した後、大口径のテストチューブ型ボンベに入れて (閉鎖系での) 水熱合成を行った。その一般的実験条件は、水蒸気圧: 1,000 気圧、反応温度: 230~470℃、反応日数: 3~50 日であった。ちなみに、1,000 気圧の圧力は埋没変成の条件に対応し、この圧力で heulandite 領域の上限の温度が最も高いという実験結果が得られている²²⁾。これらの合成による生成物の同定は、粉末 X 線回折計と SEM 観察によって行った。

3. 合成 heulandite の生成条件

NaK-Ca 置換系を通じて安定な合成相として得られる鉱物は、heulandite のほかに、epistilbite, mordenite, analcime, wairakite (以上がゼオライト), sanidine, 斜長石及び石英がある。これら各鉱物の生成条件を求めるに当たっては、まず各々の実験結果から各出発組成ごとの反応温度-時間図を作成し (図 2 参照)、これらの図によって反応時間による相変化を検討した。その後安定な相関係を示すものとして、各垂系ごとに反応時間が 50 日の場

合の反応温度-出発組成図 (図 3 参照) を得た。

上記のうち KH3 組成 ($\text{Na}_{1.6}\text{K}_{1.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$) における水蒸気圧: 1,000 気圧下での反応時間による相変化図を示したのが図 2 である。図によれば、heulandite は最低温の部分の比較的長期間の合成で単一相として得られ、温度の上昇に伴い、heulandite + mordenite + analcime, mordenite + analcime + wairakite + 斜長石, mordenite + wairakite + 斜長石, wairakite + 斜長石 + sanidine などの相集合に変化する。この場合、破線 (1) によって示される heulandite → mordenite + analcime 反応と、破線 (2) によって示される heulandite → wairakite + 斜長石反応の反応時間への依存性は、破線 (3) によって示される analcime → 斜長石反応や破線 (4) の mordenite → 斜長石 + sanidine 反応のそれと同程度である。

図 3 は、KH 垂系 (左) と KF 垂系 (右) の水蒸気圧: 1,000 気圧、反応時間: 50 日における反応温度-出発組成図であり、図の一点鎖線は heulandite の出現領域の上限を示す。両垂系の相関係には類似した部分が少なくないが、KH 垂系においては① heulandite が全ての出発物質から得られ、KH 2~5 即ち $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{K}) = 0.4 \sim 1$ の広い組成範囲の出発物質から単一相として得られる。② heulandite の生成条件は陽イオン置換にかかわらず 295℃ 以下であり、その領域の比較的高温部では mordenite と analcime, sanidine と analcime などと共存するが、275℃ 以下では単一相として出現する場合が多い。また、③ NaK に富む組成の出発物質からは最低温の部分で

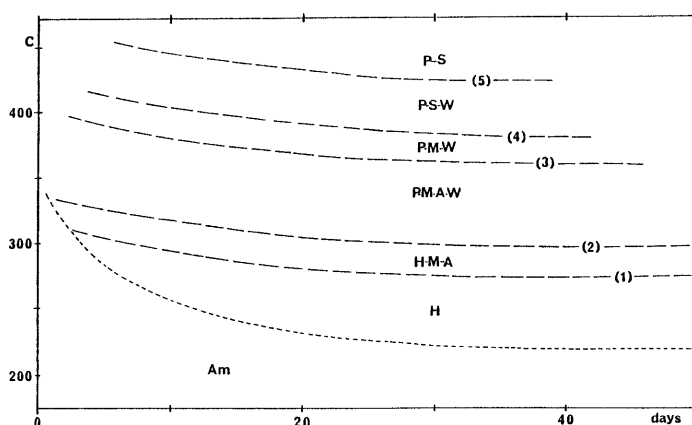


図 2 $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{1.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 組成における反応時間による相変化図

Am: 無定形固相, H: heulandite, M: mordenite, A: analcime, W: wairakite, P: 斜長石, S: sanidine

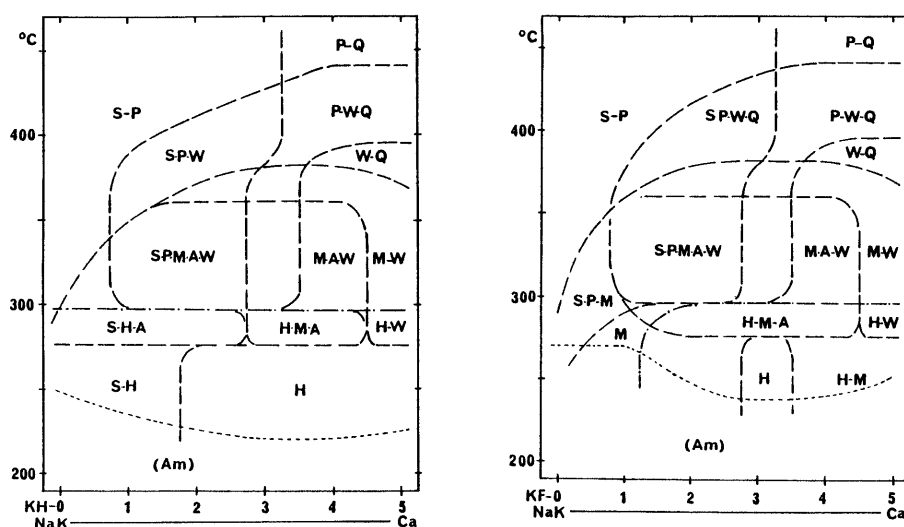


図3 KH 亜系(左)とKF 亜系(右)の反応時間-出発組成図

水蒸気圧: 1,000 気圧, 反応時間: 50 日;

符号は図2と同じ, Q: 石英

含めて広い温度範囲で sanidine が得られる。

一方, KF 亜系においては, ① heulandite の得られる出発組成範囲が限定され, 単一相としては $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{NaK}) = 0.6$ の KF 3 組成でしか合成されない。しかし, ② heulandite の生成温度は KH 亜系の場合と同様に 295℃ 以下であり, 単一相として得られるのは 275℃ 以下であって, その生成温度が出発物質の Si/Al 比によっても殆ど変化しないことが判る。また, ③ この KF 亜系においては Si 量に富むことを反映して全ての出発物質から mordenite が得られ, 石英の出現する組成範囲が広い。

上記のような結果に基づいて, NaK-Ca 置換系の出発組成と共に, heulandite が単一相として得られる出発組成を図 1 に黒丸で区別して示した。これに clinoptilolite-epistilbite 系で heulandite が単一相として得られる出発組成(図 1 の黒三角)を合わせ考えると, 推定される合成 heulandite の化学組成は $\text{Si}/\text{Al} = 3.1 \sim 4.5$, $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{NaK}) = 0.4 \sim 1.0$ の範囲内にあり, 天然産 heulandite の化学組成と矛盾しない。なお, Si/Al=3 の KE 亜系においては, 何れの出発組成からも heulandite は単一相として合成されない。

4. 合成 heulandite の性質

4.1 形態と X 線の性質

合成 heulandite の諸性質については必ずしも十分

な成果が得られていないが, 一般に長径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の (010) 面の発達した板状結晶をなし, 厚く集積していることが多く, 長板状ないし柱状の結晶もみられる^{15, 19, 20)}。その形態と化学組成との関連について述べると, Ca に富む合成 heulandite が板状である(図 4-A)のに対して, NaK に富むものは長板状ないし柱状の結晶(図 4-B)をなす傾向があり, また, Si 量に富むものの方が厚い(b が大の)板状結晶をなす傾向がある¹⁷⁾。

上述した heulandite の形態的变化は, その R^{++} イオンと単位格子の ac 面積との間に正の相関があるなど, 天然産の heulandite-clinoptilolite について統計的にいえる格子常数の変化⁸⁾に対応しているが, 合成 heulandite group の X 線の性質についてはまだまとまった成果が得られていない。ただし, 合成 heulandite の回折線強度に関して, 天然産 clinoptilolite の場合のように, 131 や 400 回折線の相対強度が強く, 020 回折線の強度が比較的弱いことが多いといえ^{11, 19)}, これは両者が小型結晶の集合をなすことが多いことによって説明される。

4.2 熱的性質とそれによる分類

このうち DTA 曲線は, clinoptilolite-epistilbite 系で合成された CaKNa~Ca heulandite について求められている¹⁹⁾。その 2 つの吸熱ピークともに比較的高い温度値を与えるが, 全体として天然産 heulandite の DTA 曲線に似たパターンを示し, Si

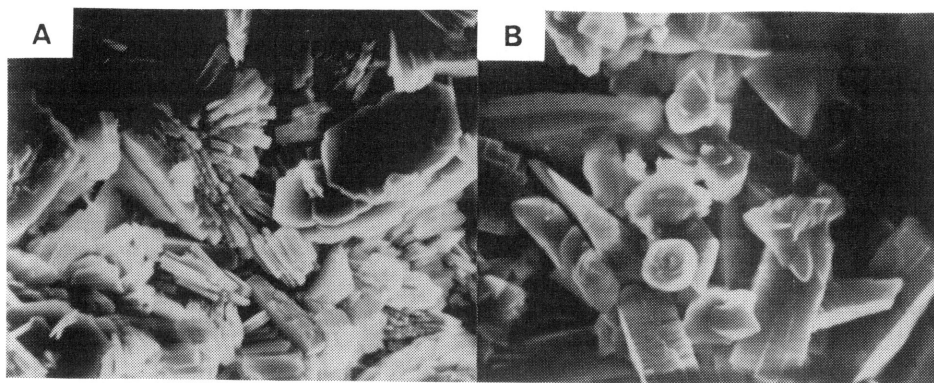


図4 合成 heulandite の SEM 像

A: KH4 組成 (260℃, 33 日) の (010) 板状結晶集合;
 B: KH1 組成の出発物質から得られた (280℃, 23 日)
 柱状の heulandite で, sanidine の小型集合体と共存し
 ている; スケールは 10 μ m

と NaK 量の増加にともない両ピークともに起伏が小さくなる。

合成 heulandite の加熱による構造変化を調べるに当たっては, Alietti⁶⁾などに準じて, 試料を 210~450℃ の範囲で 20℃ 間隔に設定した各温度で 1~1.5 時間, 550℃ において 2~3 時間加熱した。図 5 は, このような実験で得られた KNa-Ca 置換系の合成 heulandite の加熱変化で, 加熱前の heulandite (A 相) の 020 反射強度を 100 としたときの, A 相とその加熱収縮相である I 相および B 相の 020 反射の相対強度変化が示されている。図では, 下から上にいくほど試料の NaK 量および Si 量が増加するように配列してある (図 1 参照)。

図 5 の結果から, 合成 heulandite の熱的安定性はその NaK 量または Si 量の増加とともに増大するといえる。これらの加熱変化を Alietti⁶⁾ による heulandite group の分類に照らすと, KH5 と KH4 の組成の合成 heulandite は heulandite type 1 に, KH2, KH3 および KG3 の組成の合成 heulandite は heulandite type 2 となり, それらの組成的な位置 (図 1) ととも合致する。しかし, KH3 組成の合成 heulandite は KG4 組成のものとともに, 化学組成の上で Alietti の heulandite type 2 の領域に入るが, 250℃ 加熱でわずかながら I 相を生じるなど heulandite type 1 に近い熱的性質を示す。

図 6 は clinoptilolite-epistilbite 系のものを含めて, これまでに合成された heulandite の化学組成と熱的性質の関係を示したものであり, 図の黒丸は

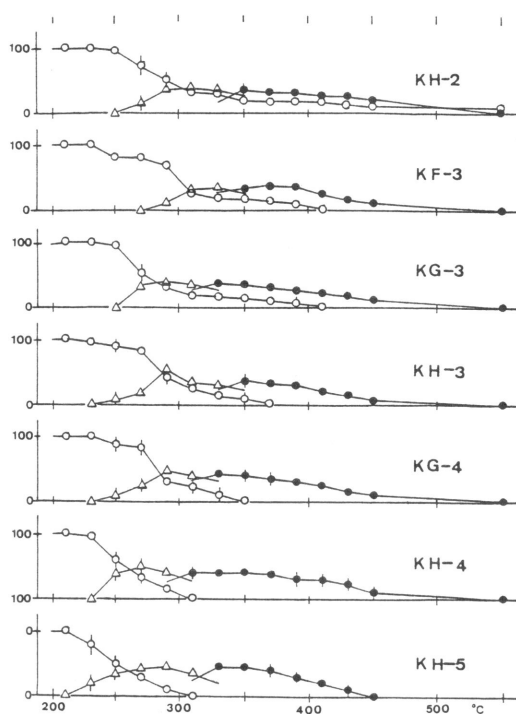


図5 合成 heulandite の加熱温度と 020 反射の相対強度との関係

白丸: A 相, 白三角: I 相, 黒丸: B 相

heulandite type 1, 黒三角は type 2, 黒四角はその中間で heulandite type 1 に近い熱的性質を持つ合成 heulandite を示す。また白丸はその組成の合成実験ではこれまで heulandite group が得られてい

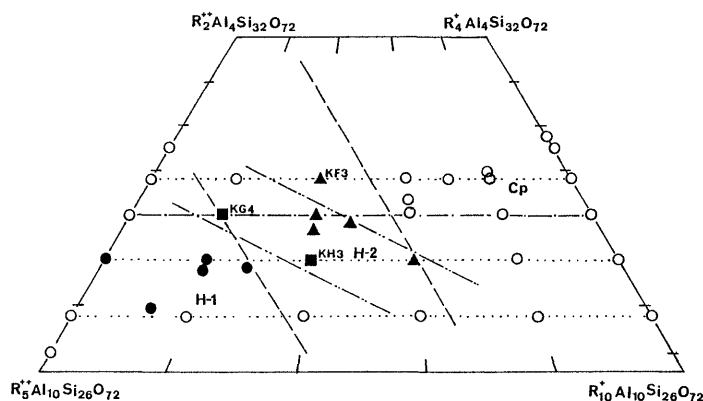


図6 合成 heulandite の化学組成と熱的性質の関係

黒丸：heulandite type 1, 黒三角：heulandite type 2, 黒四角は type 1 に近似した熱的性質を示す合成 heulandite; 二点鎖線は天然産 heulandite について新たに求めた組成境界線

ないことを表す。一方、天然産 heulandite group の化学組成と熱的性質についてもいくつかの新しいデータが報告されており^{21, 23~25)}, それらによる各 heulandite group の組成範囲は Alietti⁶⁾ によるもの(図1および図6の破線で示される)とかなり異なる。そのうち西戸³⁾のあげた、分析値の Balance error が±10%以内である heulandite group のみのデータを基礎にして、それらの組成境界線を求めるとほぼ図6の二点鎖線のようにになる。これと上述した合成 heulandite の熱的性質を比較すると、KF3 組成の合成 heulandite が天然産 heulandite (type 2) の範囲を外れていくらか高シリカの側にあることになる。しかし、このことを除けば矛盾なく、特に heulandite type 1 に近似した熱的性質を示す KH3 組成の合成 heulandite (前述) は、KG4 組成のものと同様に、heulandite type 2 と type 1 の組成境界線付近にあることになる。

図6の結果を主にして heulandite group の相関係について考慮すると、第一に clinoptilolite を含めた heulandite group の組成境界線(図6の二点鎖線)は、Alietti⁶⁾のあげた組成境界線(図6の破線、図1から判るようにほぼ $R^{+}Si - R^{+}Al$ 置換に相当する)と Boles⁷⁾のあげた境界線(一点鎖線)の間隔的な勾配を持つことになる。このことは、中牟田²⁶⁾が天然産 clinoptilolite-heulandite に見られる主要な組成変化は $2Si - R^{+}2Al$ 置換であると述べていることに対応している。

第二に、合成 heulandite の化学組成範囲は前述の

ように天然産 heulandite の化学組成と殆ど一致している。これに対して clinoptilolite は、NaK-Ca 置換系の場合を含めて閉鎖系の合成実験では全く合成されていない¹⁷⁾。そして、野外での産状や化学組成²¹⁾を考慮しても、clinoptilolite は開放系の環境下でのみ生じるようであって、heulandite とは連続固溶をしない可能性が高いといえる。

第三に、合成 heulandite の熱的性質は前述のように天然産 heulandite のそれと同様であって、それらの熱的安定性は Si 量または NaK 量の増加 (Al 量または Ca 量の減少) と共に漸移的に増大する。このことに関連して、Alietti⁶⁾による heulandite type

1, type 2 という分類は、本来熱的性質の違いに基づく多形変化として考えられたものであるが、その熱的性質が化学組成にしたがって漸移的に変化するとすれば、そのような分類そのものが問題となる。この意味では Boles⁷⁾の定義 ($Si/Al=4$ 以下のものを heulandite とする) とは異なるものの、シリカに富む heulandite あるいは Ca に富む heulandite というようにその化学組成を冠して呼ぶのが妥当といえる。

5. おわりに

以上は heulandite group の結晶化学に関連して、NaK-Ca 置換系で得られたものを主にして、合成 heulandite の生成条件や熱的性質についてこれまでに判明している結果を紹介したものである。しかし、heulandite group の陽イオン置換という意味では、NaK が 1:1 の置換系のみでは不十分で、少なくとも Na 量が K 量より多い系での合成実験が必要といえる。更に今後 heulandite group の結晶化学をより明確なものにするには、合成 heulandite (group) と天然産 heulandite (group) の諸性質についてのより詳細な比較研究が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 吉村尚久・中島和一・高島 勲：地球科学, **32**, 151-165 (1978).
- 2) 西戸裕嗣：ゼオライト, **2**, 1-8 (1985).
- 3) Gottardi, G. and Galli, E.: Natural Zeolites, Springer-Verlag, 256-284 (1985).

- 4) Mason, B. and Sand, L. B.: *Amer. Mineral.*, **45**, 341–350 (1960).
- 5) Mumpton, F. A.: *Amer. Mineral.*, **45**, 351–369 (1960).
- 6) Alietti, A.: *Amer. Mineral.*, **57**, 1448–1462 (1972).
- 7) Boles, J. R.: *Amer. Mineral.*, **57**, 1463–1493 (1972).
- 8) Hawkins, D. B.: *Contr. Mineral. Petrology*, **45**, 27–36 (1974).
- 9) Koizumi, M. and Roy, R.: *Jour. Geology*, **68**, 41–53 (1960).
- 10) Ames, L. L. Jr.: *Amer. Mineral.*, **48**, 1374–1381 (1963).
- 11) 中島和一：鉱物学雑誌, **7**, 23–32 (1964).
- 12) Hawkins, D. B.: *Material Research Bull.*, **2**, 1021–1028 (1967).
- 13) Goto, Y.: *Amer. Mineral.*, **62**, 330–332 (1977).
- 14) Hawkins, D. B., Sheppard, R. A. and Gude, 3rd. A. G.: *Natural Zeolites*, Pergamon, 337–343 (1978).
- 15) Wirsching, U.: *Clays and Clay Min.*, **29**, 171–257 (1981).
- 16) Chi, C. H. and Sand, L. B.: *Nature*, **304**, 255–257 (1983).
- 17) 中島和一・上田 智：粘土科学, **30**, 57–75 (1990).
- 18) 中島和一：粘土科学, **26**, 104–111 (1986).
- 19) 中島和一・松末ルミ：鉱物学雑誌, **19**, 127–137 (1989).
- 20) 中島和一・松末ルミ：粘土科学, **30**, 31–38 (1990).
- 21) Broxton, D. E., Bish, D. L. and Warren, R. G.: *Clays and Clay Min.*, **35**, 89–110 (1987).
- 22) 中島和一・小泉光恵：地質学雑誌, **71**, 383 (1965).
- 23) Alietti, A., Brigatti, M. F. and Poppi, L.: *N. Jb. Mineral Mh.*, **11**, 493–501 (1977).
- 24) Nishido, H. and Otsuka, R.: *Mineral. Jour.*, **11**, 1–14 (1982).
- 25) 中牟田義博：粘土科学, **30**, 1–10 (1990).

《解 説》

天然ゼオライトからの合成ゼオライト
への変換

龍谷大学理工学部 後 藤 義 昭

1. はじめに

我国にはゼオライトとしてクリノプチロライト岩 (clinoptilolite rock), モルデナイト岩 (mordenite rock), アナルサイト岩 (analcite rock) が各地で多量に産出する。特に前者の両ゼオライト岩は安価な資源としての有用性から工業用, 農業用として利用されているが, 合成ゼオライトの場合と比較すると利用面が限定されているのが現状である。またアナルサイト岩は現在用途がなく未利用の状態である。これは不純物の存在のため, その特性値が低いこと, またゼオライトの構造が3種類に限られることが原因である。そこでゼオライト岩を改質し, その特性の向上がなされるならば, 用途はさらに広がることが期待される。Utada, Minato (1969)¹⁾ は低温常圧下においてNaOH溶液中のクリノプチロライト岩のゼオライトPへの変換を報告している。また, 根岸, 中村(1970)²⁾ はクリノプチロライト岩が, 宮田, 加藤(1970)³⁾ はモルデナイト岩もNaOHとNaClの混合溶液からゼオライトXが生成, Robson and Riley (1971)⁴⁾ はフォージャサイトへの変換することを述べている。これらの研究はゼオライト岩の特性を上げることに関与すると考えられる。すなわち, ゼオライトの4つの特性(吸着能, 陽イオン交換能, 分子ふるい, 触媒)をそれぞれかあるいは複数の特性値においてより発揮するゼオライトになることである。そこで著者は上記のような簡単な処理を施すことによるゼオライト岩の改質を検討した。この改質は特性の高い合成ゼオライトへ変換することを意味する。これに関する研究は天然の生成, 変質, ゼオライトの結晶化機構, 特に出発試料ゼオライトの構造に支配されるかどうかについての問題点にも示唆すると考えられる。本稿では合成ゼオライトへの変換に関する著者の研究をまとめて報告する。改質という意味ではさらに不純物の除去により天然ゼオライトの特性を上げることも有効である。これに関しても, この実験で成し遂げられる。

2. ゼオライト岩試料と実験方法

出発原料となるゼオライト岩の化学組成や鉱物組成によって生成するゼオライトの種類およびその生成条件が異なることが考えられる。そこで本研究ではゼオライト岩2種を用意し, すべての実験に使用した。用いたゼオライト岩はクリノプチロライト岩が秋田県二ツ井産, モルデナイト岩が宮城県白沢産のものである。2試料の化学組成を表1に示す。両者とも高シリカな試料であり, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値はクリノプチロライト岩が11.6, モルデナイト岩が10.4である。またアルカリ元素としてクリノプチロライト岩は K_2O が, モルデナイト岩は Na_2O が多いのが特徴的である。また鉱物組成を表2に示す。試料中の鉱物組成, 特にゼオライトの含有量を正確に決定するのはむずかしい。天然試料中のゼオライト含有量を明記したものが少ないのが現状である。本研究では2試料間の違いを検討するため, CO_2 吸着法とX線強度法の併用^{5,6)}により求めた。秋田県二ツ井産試料はゼオライトとしてクリノプチロライトを

表1 ゼオライト岩の化学組成

	1	2
SiO_2	66.75	69.60
Al_2O_3	9.73	11.42
TiO_2	0.16	0.26
Fe_2O_3	0.74	0.61
CaO	0.78	1.34
MgO	0.93	0.32
MnO	non.	0.05
Na_2O	1.45	2.99
K_2O	3.74	1.34
$\text{H}_2\text{O} (+)$	6.55	6.41
$\text{H}_2\text{O} (-)$	7.75	5.25
P_2O_5	0.01	0.02
Total	98.59	99.61

1 : クリノプチロライト岩(秋田県二ツ井)

2 : モルデナイト岩(宮城県白沢)

表2 ゼオライト岩の鉱物組成

クリノプチロライト岩 (秋田県二ツ井)		
鉱物	化学式	wt (%)
クリノプチロライト	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	69
石英	SiO_2	1
クリストバライト	SiO_2	5
長石	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	8
雲母		2
非晶質		15
モルデナイト岩 (宮城県白沢)		
モルデナイト	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
石英	SiO_2	8
長石	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	3
雲母		1
非晶質		24

(分析: 鳥居)

69% 含み、宮城県白沢産試料はモルデナイトが64%と他の産地に比較しゼオライト含有量は多い。しかし走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から前者にモルデナイトが、後者にクリノプチロライトが数%以下の量を含むことが確認された。また他の産地のものはクリノプチロライトとモルデナイトの混合物のものが多くことから、この2試料について検討するならば他の産地への適用が可能である。不純物としては非晶質、石英、長石、クリストバライト、雲母である。両試料とも非晶質すなわち未変質ガラスが不純物の中で多い。この未変質ガラスの化学組成はゼオライトのそれに類似している⁷⁾と思われる。この2試料は粉碎後、200メッシュ以下に調整した。変換のための実験はゼオライト岩試料をガラス、テフロン容器に処理溶液とともに入れ、100℃で行った。一部の実験では130～180℃の高温処理もなされた。処理後、生成物を水洗し、X線により同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 合成ゼオライトへの変換

NaOHまたはNaClとの混合溶液処理による合成ゼオライトへの変換^{1～4)}が可能であることから、ここではアルカリとしてK系を加え、さらに酸溶液処理を試みた。2試料ゼオライト岩からの変換を処理溶液ごとにその結果を示す。

3.1 NaOH溶液処理⁸⁾

100℃、1～6M NaOH溶液による処理を行い、その結果を表3に示す。処理時間は3時間と5時間である。クリノプチロライト岩は、1M NaOH溶液による処理では変化がみられない。3時間処理の場合には3M、4M溶液処理によりソーダライト (sodalite) が出現する。一方5時間処理の場合には異なり2M、3M溶液になるとゼ

オライトP (zeolite P) への変換が認められ、さらに4M以上では、ソーダライトが生成する。またモルデナイト岩を出発原料とした場合も同様な結果であるが、3M、5時間処理に少量のハーシェライト (herschelite) がゼオライトPに共存する。

次に処理時間の影響を検討するために3M NaOH溶液処理を行った。その結果を表4に示す。クリノプチロライト岩の場合、5時間処理まで原試料が存在するが、同時にゼオライトPが生成し始める。さらに処理時間とともにゼオライトPの生成量が増加し、24時間以上では顕著な増加は見られなくなる。また8～24時間において、ゼオライトX (zeolite X) 及びソーダライトの生成がわずかに認められる。モルデナイト岩についても同様な結果を示すが、長時間処理でハーシェライトの共生が認められ、これはクリノプチロライト岩の場合と異なる。また36時間以上の処理で生成するゼオライトPはその構造が立方晶系から正方晶系に変わることが認められた。

表3 NaOH溶液処理

クリノプチロライト岩						
処理時間 (hr)	1 M- NaOH	2 M- NaOH	3 M- NaOH	4 M- NaOH	5 M- NaOH	6 M- NaOH
3	Cp		Cp, S	Cp, S		
5	Cp	P, Cp	P, Cp, S	S, Cp	S	S
モルデナイト岩						
3			Md			
5	Md	P, Md	P, H	S, Md	S	S

試料 / 溶液 : 0.3 g / 7.5 ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト, P : ゼオライトP, S : ソーダライト

H : ハーシェライト

表4 3M NaOH溶液処理

クリノプチロライト岩											
処理時間 (hr)	1	3	5	8	12	24	36	48	72	96	120
3M-NaOH		Cp, S	P, Cp	P, S	P, X	P, X	P	P	P	P	P
モルデナイト岩											
3M-NaOH	Md	Md		P, H, X		P, H, X	P, H	P, H			

試料/溶液: 0.3 g/7.5 ml

Cp: クリノプチロライト, Md: モルデナイト, P: ゼオライトP, S: ソーダライト

H: ハーシェライト, X: ゼオライトX

上記の実験で準安定相としてゼオライトXあるいはソーダライトが生成することからこの処理において処理溶液と試料との間に不均一に反応が生じていると考えられる。そこで処理反応中に攪拌を行った結果を表5に示す。ただし、ここでは実験のスケールを大きくし、原試料8.0 gを溶液200 mlで処理した。その結果、ゼオライトXあるいはソーダライトの生成が認められなくなる。図1はクリノプチロライト岩の3M NaOH処理結果のX線回折図である。1時間と3時間処理試料は原試料中に含まれる火山ガラス(非晶質)が除去され、石英と長石の量が減少している。また24時間のものは未同定の弱い回折

線があるがゼオライトPの回折線が強い。この処理により精製クリノプチロライト岩と単相でゼオライトPが合成出来ることがわかる。一方モルデナイト岩では3時間処理からハーシェライトが共存する(表6)。36時間のものは結晶性の良いゼオライトPとわずかのハーシェライトからなる。ここには少量の石英も含む。クリノプチロライト岩からゼオライトPの生成はUtada, Minato (1969)¹⁾の結果と同様であるが、反応時間が短いため高濃度の範囲である。モルデナイト岩からもゼオライトPが生成するがハーシェライトの共生をとめない、クリノプチロライト岩と異なる。

表5 クリノプチロライト岩の攪はん処理

溶 液	試料/溶液 (g/ml)	処理時間 (hr)	収量 (%)	ゼオライト種
C-1		1	53	Cp
C-2	3 M-NaOH	3	53	Cp
C-3		8	53	Cp, P
C-4		24	58	P
C-5		3	59	Cp, S, X
C-6		6	55	S, Cp, X
C-7	3 M-NaOH	48	60	S, P
C-8	3 M-NaCl	3	66	Cp, X
C-9		8	58	X, P
C-10		12	58	X, P
C-11		4	76	Cp
C-12	3 M-KOH	24	60	Cp, W, K-C
C-13		48	58	K-C, W
C-14		72	59	K-C, W
C-15	3 M-KOH	8	56	Cp
C-16	2 M-KCl	24	62	F, W
C-17		48	56	F, W

Cp: クリノプチロライト, P: ゼオライトP, S: ソーダライト,
X: ゼオライトX, W: ゼオライトW, K-C: K-チャバサイト,
F: リンデF

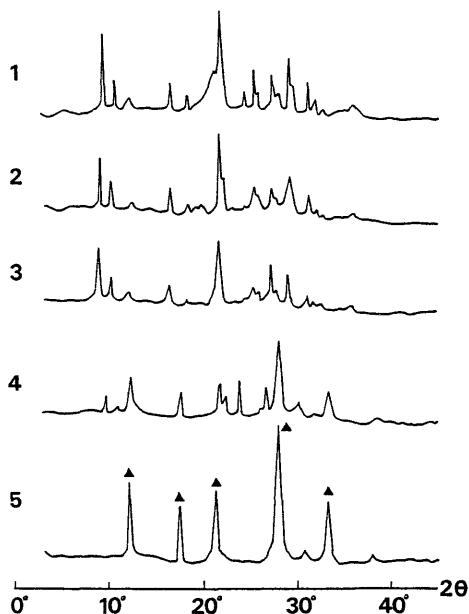


図1 クリノプチロライト岩の3M NaOH溶液処理による生成物のX線回折図

1: クリノプチロライト岩, 2: 1時間,
3: 3時間, 4: 8時間, 5: 24時間。

表6 モルデナイト岩の攪はん処理

溶 液	試料/溶液 (g/ml)	処理時間 (hr)	収量 (%)	ゼオライト種
M-1		3	71	Md, P
M-2	3M-NaOH	8	65	P, Md, H
M-3		24	58	P, H
M-4		36	57	P, H
M-5	3M-NaOH	3	70	Md, X, S
M-6	3M-NaCl	8.0/200	60	S, X
M-7		48	57	S, X
M-8		4	81	Md
M-9	3M-KOH	8.0/200	60	Md
M-10		48	63	W, K-C
M-11		72	63	K-C, W
M-12	3M-KOH	8	62	Amorphous
M-13	2M-KCl	8.0/200	61	F, W
M-14		48	59	F, W

Md：モルデナイト，P：ゼオライトP，H：ハーシェライト，
X：ゼオライトX，S：ソーダライト，W：ゼオライトW，
K-C：K-チャバサイト，F：リンデF，試料中に含まれる
石英，長石は示していない。

3.2 NaOHとNaCl 混合溶液処理⁸⁾

この実験からNaClの添加効果がNaOH処理で得られなかったゼオライトXへの変換が期待される。クリノプチロライト岩の100℃、120時間迄の処理結果を表7に示す。2M NaOHと1M、2M NaCl混合溶液処理により、ゼオライトP、ゼオライトX、ソーダライトの混合物として生成する。しかしNaCl濃度が3Mになると、短時間処理で、すでにゼオライトPの生成が認められなくなり、長時間処理によりソーダライトの生成量が増大する。NaOH濃度の高い場合(3M)にも同様な傾向を示す。この実験で

は、新たにゼオライトXへの変換がなされた。しかし、それは単相として生成したのではなく、かつその生成量も少なかった。

そこで、溶液量を少なくし、原試料と混合溶液の割合を0.3g/2.0mlの条件下で同様な実験を行った(表8)。その結果、クリノプチロライト岩からゼオライトXとPへの変換が見られる。特に3M NaOHと3M NaCl混合溶液12時間処理によりほぼ純粋なゼオライトXが得られる。モルデナイト岩についても同様な傾向を示し、12時間と15時間処理により単相でゼオライトXが生成する。この実験ではソーダライトの生成が全く見られないのが特徴である。この試料と溶液の比を変えることにより生成物が上記のように異なる結果は攪拌をとまなう実験(表5)の場合も同様な結果である。この結果、ゼオライト岩はゼオライトX→ゼオライトP→ソーダライトの順に変換する。ゼオライトXの生成はNaCl添加によるも

のであり、さらに試料中の交換性イオンNa/Na+Ka値が大きいことも原因⁹⁾となっているであろう。また試料に対する溶液の量がこの変換の進行を制御する因子であることもわかる。次にこの系を用いて反応速度を高めることを検討した。図2は摩砕クリノプチロライト岩の処理時間とゼオライトXの生成量の関係を示す¹⁰⁾。原試料(Cp-A)は5時間処理よりゼオライトXを生成し始め、その後増加する。原試料をライカイ機で120分間摩砕したもの(Cp-B)は1時間以内で生成すると同時に急激に3時間迄増加し、その後徐々に増加する。振動ミルで120分摩

表7 クリノプチロライト岩のNaOHとNaCl混合溶液処理

処理時間 (hr)	2M-NaOH 1M-NaCl	2M-NaOH 2M-NaCl	2M-NaOH 3M-NaCl	3M-NaOH 1M-NaCl	3M-NaOH 2M-NaCl	3M-NaOH 3M-NaCl
1					Cp, S	
2		X, S, Cp	X, S, Cp	S, X, P	S, X	S, X
3					S, X	
4	P, X, S	X, S, Cp	S, X	S, X, P	S, X	S, X
5	Cp, P, X	Cp, P, X, S	X, S		S, X	
6		X, S, Cp	S, X	S, X, P	S, X	S, X
8		X, S, P				
10		P, S, X				
48					S, P, X	
96			S, P, X			S, P, X
120			S, P, X			S, P

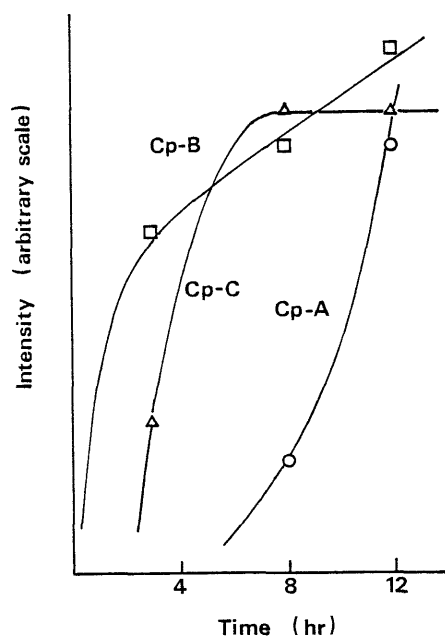
試料/溶液：0.3g/7.5ml

Cp：クリノプチロライト，X：ゼオライトX，P：ゼオライトP，S：ソーダライト

表8 NaOH と NaCl 混合溶液処理

処理時間	クリノプチロライト岩		モルデナイト岩	
	3 M - NaOH 2 M - NaCl	3 M - NaOH 3 M - NaCl	3 M - NaOH 2 M - NaCl	3 M - NaOH 3 M - NaCl
1	Cp	Cp	Md	Md
3	Cp, X	Cp	X, Md	X, Md
6	Cp, X	Cp, X	X, Md	X, Md
8	Cp, X	X, Cp	X, P	X, Md
12	X, P, Cp	X	X, P	X
15	Cp, X, P	X, P	X, P	X
20	X, P	X, P	X, P	X, P
24	X, P	X, P	X, P	X, P
36	X, P	X, P	X, P	X, P
48	P, X	P, X	X, P	P, X

試料 / 溶液 : 0.3 g / 2.0 ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト,
X : ゼオライト X, P : ゼオライト P図2 摩砕クリノプチロライト岩の 3 M NaOH
と 3 M NaCl 混合溶液処理によるゼオ
ライト X の生成量Cp-A : クリノプチロライト岩,
Cp-B : 120 分ライカイ機摩砕,
Cp-C : 120 分ボールミル摩砕
試料 / 溶液 ; 0.3 g / 2ml.

砕したもの (Cp - C) は 2 時間位から 7 時間迄急激に生成量を増加し、その後一定となる。試料の摩砕が生成量に大きく寄与することが認められた。すなわち、原試料 12 時間処理の生成量はライカイ機摩

砕試料では 8 時間、またミル摩砕試料では 6 時間処理のものと同じである。原試料の 12 時間の処理が摩砕によって半分の処理時間に短縮され、メカノケミカル効果が認められる。

3.3 KOH 溶液処理¹¹⁾

ゼオライト岩に K 系溶液処理を行った報告は見当たらないが、Na 系の場合に得られたゼオライトと構造の異なる K 組成のものが生成することがわかった。ゼオライト岩に KOH 溶液処理を行った結果を表 9 に示す。クリノプチロライト岩は、1 M KOH 処理では 240 時間処理後にも未反応としてクリノプチロライトが残る。

同時に 120 時間からゼオライト W (zeolite W) の生成が見られるが、結晶性が悪い。2 M 溶液では、48 時間処理からゼオライト W の生成が見られ、処理時間とともに結晶性がよくなり、単相として得られる。3 M 溶液では K-チャバサイト (chabazite) がゼオライト W と共生する。モルデナイト岩の場合も同様な傾向を示すが、2 M 溶液処理からすでに K-チャバサイトも生成する点がクリノプチロライト岩と異なる。攪拌処理実験の結果 (表 5, 6) も同様である。しかし、K-チャバサイトとゼオライト W の結晶性は Na 系生成物より悪く、KOH 溶液の反応性が低いものである。

3.4 KOH と KCl 混合溶液処理¹¹⁾

この実験では KCl を添加したので、NaCl の場合と同様にその効果が期待される。ゼオライト岩の KOH と KCl 混合溶液処理の結果を表 10 に示す。クリノプチロライト岩では、1 M KOH と 1, 2 M KCl 混合溶液処理においても 360 時間でもクリノプチロライトが残るが、120 時間からゼオライト W の生成が見られる。また 2 M KOH と KCl 混合溶液の場合には、48 時間からゼオライト W が生成する。特に 1 M KCl では単相として合成される。3 M KOH との混合溶液ではゼオライト W とともに、K-チャバサイトが生成する。しかし、2 M KCl との混合溶液では 48 時間処理からもゼオライト W に新たに合成ゼオライトであるリンデ F (linde F) の生成が見られる。このリンデ F は 48 時間処理で最も多く生成するが、処理時間とともに減少する。モルデナイト岩については、3 M - KOH の場合のみの処理を行ったが、クリノプチロライト岩と同様な結果を示す。ただし、リンデ F が 24 時間と短時間から生成する。

表 9 KOH溶液処理

処理時間 (hr)	クリノプチロライト岩			モルデナイト岩	
	1M-KOH	2M-KOH	3M-KOH	2M-KOH	3M-KOH
8	Cp		Cp		Md
24		Cp	Cp	Md	Md
48		Cp, W	K-C, W, Cp	K-C, W	K-C, W, Md
72		W	W, K-C	K-C, W	K-C, W
96		W	W, K-C	W, K-C	W, K-C
120	Cp, W	W	W, K-C	W, K-C	W, K-C
144	Cp, W				
240	Cp, W	W		W	W

試料 / 溶液 : 0.3 g / 7.5 ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト, W : ゼオライト W,

K-C : K- チャバサイト

表 10 KOHとKCl 混合溶液処理

処理時間 (hr)	クリノプチロライト岩						モルデナイト岩	
	1M-KOH	1M-KOH	2M-KOH	2M-KOH	3M-KOH	3M-KOH	3M-KOH	3M-KOH
	1M-KCl	2M-KCl	1M-KCl	2M-KCl	1M-KCl	2M-KCl	1M-KCl	2M-KCl
2				Cp	Cp	Cp		
4				Cp	Cp	Cp		
8				Cp	Cp	Cp	Md	Md
24	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Md	F
48			W	W, Cp	W	F, W	K-C, W	F, W
72			W	W, Cp	K-C, W	F, W	K-C, W	F, W
96			W	W, Cp	K-C, W	F, W	W, K-C	F, W
120	Cp, W	Cp, W	W	W, Cp	W, K-C	F, W	W, K-C	F, W
240	W, Cp	W, Cp	W	W		W, F		F, W
360	W, Cp	W, Cp						

試料 / 溶液 : 0.3 g / 7.5 ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト, W : ゼオライト W, K-C : K- チャバサイト, F : リンデ F

攪拌処理実験の結果 (表 5, 6) も同様である。KCl 添加によってリンデ F が生成し、NaCl におけるゼオライト X の生成の事実と同様に塩化物の効果が認められた点は興味深いものである。

3.5 NaOHとKOH混合溶液処理¹⁰⁾

NaOHとKOHの各々の溶液処理により、NaあるいはK組成をもつゼオライトが生成した。しかし、天然ゼオライトにはNaとK組成を示すものは多い。そこでNaOHとKOH混合溶液による処理を行い、その結果を図3に示す。NaOHとKOH混合比とモル濃度の関係をクリノプチロライト岩からの変換したゼオライトの生成領域として示した。処理時間は48時間と一定である。NaOH溶液処理から容易に変換するゼオライトPとKOH溶液からのゼオライトWの混合物が広い範囲に渡っている。このことはこれらのゼオライトの完全固溶体が存在しないことを示すものである。また単相としてゼオライトPあ

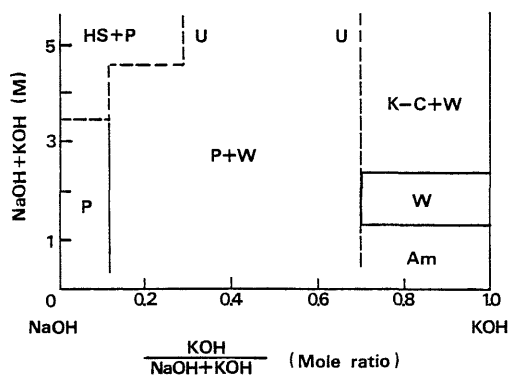


図 3 NaOHとKOH混合溶液処理(48時間)

試料 : クリノプチロライト岩,

試料 / 溶液 = 0.3 g / 7.5 ml.

HS : ヒドロシソーダライト, P : ゼオライト P,

W : ゼオライト W, K-C : K- チャバサイト,

Am : 非晶質, U : 未同定物質。

るいはWを得るためには混合溶液の濃度が重要であることがわかる。

3.6 NaOHと(TPA) Br 混合溶液処理¹²⁾

ゼオライト合成において有機塩基を用いることにより新規なゼオライトの合成に成功している。この一連の研究の場合にも有機塩基の効果を検討した。出発試料としてクリノプロチロライト岩原料のみならずHCl処理物も用意した。それらの試料は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が原料が11.6、酸処理物が19.8と39.8の化学組成を示すものである。180℃におけるNaOHと(TPA) Br (tetrapropylammonium bromide) 混合溶液処理の結果を図4に示す。この実験ではバッチ組成はほぼ $9\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.5(\text{TPA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 2000\text{H}_2\text{O} \cdot 4.5\text{Br}_2$ とした。クリノプロチロライト岩は720時間の処理においても変化せず安定である。酸処理クリノプロチロライト岩($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.8$)は2時間後にゼオライトZSM-5が生成し、80時間後からZSM-5の単相となる。しかし、240時間以降、アナルサイトが共生してくる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.8$ のクリノプロチロライト岩の場合には3時間から単相としてZSM-5が合成され、この生成領域は非常に広がる。このゼオライトの生成量は2.5時間から急速に増加し、24時間では100%を示した。ZSM-5の変換が容易に行われたので、この試料について処理温度と時間の関係を調べた。その結果を図5に示す。ZSM-5生成領域の境界が温度と時間の直線関係があることが認められる。処理時間が長くなるが、130℃の低い温度においてもZSM-5単相に変換することがわかる。この実験で触媒として有効なゼオライトZSM-5が得られたことからやはり有機塩基であるTPA効果があると判断される。モルデナイト岩からもやはりZSM-5への変換は認められたが、しかし単相としては得られなかった。このゼオライト岩の場合には、酸処理試料の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値が15.5と16.5であり、原料の10.4と大きな違いはなく、酸処理の効果が低かった。この効果を上げるならば、すなわち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値の大きい出発試料であれば、クリノプロチロライト岩と同様な結果を示すことが期待される。

3.7 NaAlO_2 との混合溶液処理¹³⁾

有機塩基を含まない今迄の実験では高シリカゼオライトを含むクリノプロチロライト岩やモルデナイト岩から低シリカゼオライトへ変換する結果となっている。そこで低シリカゼオライトへの変換を積極的に行うために、Al源となる NaAlO_2 をアルカリ溶

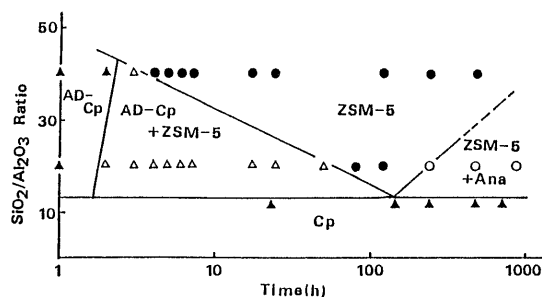


図4 NaOHと(TPA) Brの混合溶液処理 (180℃)

試料：クリノプロチロライト岩。

AD-Cp：酸処理クリノプロチロライト，
Ana：アナルサイト。

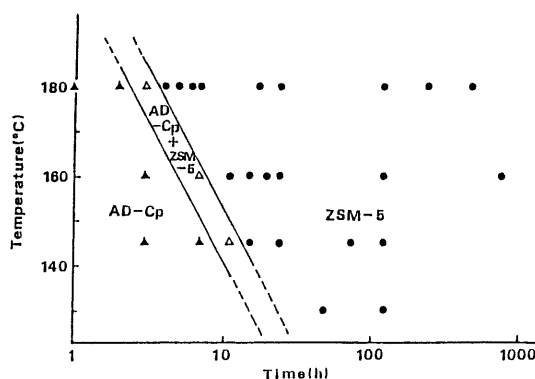


図5 ZSM-5生成における処理温度と時間の関係

試料：酸処理クリノプロチロライト岩
($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.8$)。

液に添加したものの処理を検討した(表11)。クリノプロチロライト岩はNaOH系ではソーダライトと共に新たにゼオライトA (zeolite A)へ変換する。NaOHとNaCl系でもゼオライトPとXの生成にゼオライトAが共生してくるのが認められる。しかし、KOH系及びKOH-KCl系では合成ゼオライトへの変換はほとんど進まない。

そこでゼオライトAの単相を得るために、処理の前に室温における熟成を試みた(表12)。NaOH系ではゼオライトAの生成は認められるが単相としては得られない。またKOH系では未反応のままであり、また未同定物質が生成する結果となった。

次にクリノプロチロライト岩をNaOH溶解を行い、その後同様な処理を試みた(表13)。しかし、NaOH系では一部にゼオライトAが共生するがソーダライ

表 11 NaAlO₂ との混合溶液処理

溶 液	処理時間 (hr)	ゼオライト種
NaAlO ₂ 5g + NaOH 5g	6	A, S
NaAlO ₂ 5g + NaCl 3g	6	P, A, X
NaAlO ₂ 2.5g + NaOH 5g	6	S
NaAlO ₂ 2.5g + NaCl 3g	6	S, X, P
NaAlO ₂ 5g + KOH 5g	6	Cp
NaAlO ₂ 5g + KCl 3.7g	6	Cp
NaAlO ₂ 2.5g + KOH 5g	6	Cp
NaAlO ₂ 2.5g + KCl 3.7g	6	Cp

クリノプチロライト岩 : 5g, H₂O : 50ml
 A : ゼオライト A, X : ゼオライト X,
 Cp : クリノプチロライト, P : ゼオライト P,
 S : ソーダライト

表 12 熟成後の NaAlO₂ との混合溶液処理

溶 液	処理時間 (hr)	ゼオライト種
NaAlO ₂ 1.5g + NaOH 5g	24h 熟成, 6h	A, U
NaAlO ₂ 2.5g + NaOH 5g	24h 熟成, 24h	P
NaAlO ₂ 5g + NaOH 5g	24h 熟成, 24h	A, P
NaAlO ₂ 2.5g + KOH 5g	24h 熟成, 24h	Cp
NaAlO ₂ 5g + KOH 5g	24h 熟成, 24h	U

クリノプチロライト岩 : 5g, H₂O : 100ml
 A : ゼオライト A, P : ゼオライト P,
 Cp : クリノプチロライト, U : 未同定物質

表 13 NaOH および KOH 溶液処理

溶融塩	溶融温度 (°C)	溶 液	処理時間 (hr)	ゼオライト種
NaOH 5g	360	NaAlO ₂ 5g	6	S, A
NaOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g	6	S, A
NaOH 5g	600		6	S
NaOH 5g	600	NaCl 3g	6	S
NaOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g + NaCl 3g	6	S, A
KOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g	6	KAISiO ₄
KOH 5g	600		6	KAISiO ₄
KOH 5g	600	KCl 3.7g	6	KAISiO ₄
KOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g + KCl 3.7g	6	KAISiO ₄

クリノプチロライト岩 : 5g, H₂O : 50ml
 A : ゼオライト A, S : ソーダライト

トの生成の方が良い。また KOH 系では全くゼオライトは生成せず, KAISiO₄ の生成のみである。これらの実験ではゼオライト A の単相を得ることが出来なかったが, 処理条件の十分な検討が必要であろう。

3.8 HCl および HNO₃ 溶液処理¹⁴⁾

アルカリ溶液処理により合成ゼオライトへの変換が認められたので, 酸溶液処理についても検討した。そこでモルデナイト岩の酸溶液処理を試みた。この実験では, 合成ゼオライトの生成は行われなかったが, 脱アルミニウムモルデナイト岩が生成した。酸処理は 0.1~12M HCl 溶液あるいは 1~13M HNO₃ 溶液を用い, 100℃で 6~18 時間処理後, 溶出した Al₂O₃ 量を測定した。その結果を図 6 に示す。HCl 溶液では濃度と処理時間とともに除去率が上昇する。特に 12M, 168 時間処理では 74.3% の Al₂O₃ が除去され, SiO₂/Al₂O₃ 比は 10.4 (原試料) から 47.9 にまで上昇することがわかった。HNO₃ 溶液処理でも

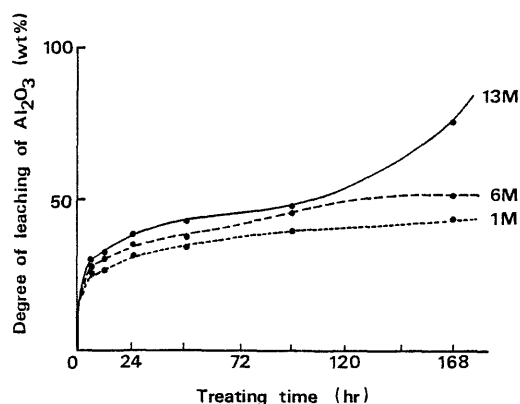


図 6 モルデナイト岩の HNO₃ 溶液処理による Al₂O₃ の溶出率

HCl 溶液の場合と同様な傾向が見られたが, 同濃度, 同処理時間とを比較するとその効果は劣る。しかし, 13M, 168 時間処理物は 86.6% の除去が進み, SiO₂/Al₂O₃ 比は 96.4 を示した。これらの結果から,

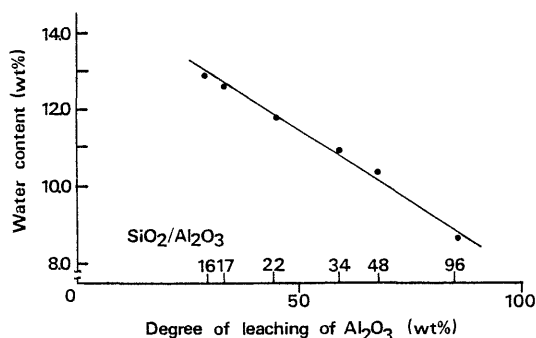


図7 酸処理モルデナイト岩の含水量

除去率に関しては13M, 168時間処理が最も効果的である。しかし、この処理によって構造が保持されている必要があることから、X線により検討した。HCl溶液の場合には8Mまではほぼ結晶性が保たれているが、12M処理のものは構造の破壊が著しい。その点、 HNO_3 溶液での場合には13Mを用いても結晶性の低下は認められない。以上のように酸処理を行うことによって脱アルミニウムモルデナイト岩が得られた。またこれらの試料の含水量を検討した結果(図7)、試料は非常に疎水性の高いものであることがわかった。クリノプチロライト岩の場合にはすでに報告¹⁵⁾があり、HCl処理による脱アルミニウム化も容易に行われる。この試料のHClに AlCl_3 を溶かした溶液による処理は粘土鉱物であるカオリナイト(kaolinite)への変換¹⁶⁾も可能である。しかし、本題の趣旨からはずれるので省略する。

4. おわりに

以上の結果、クリノプチロライト岩及びモルデナイト岩から精製物、合成ゼオライトあるいはそれらの混合物に、また脱アルミニウムモルデナイト岩に簡単な処理を施すことによって変換する。合成ゼオライトとしてはゼオライトA, P, X, W, ZSM-5, さらにリンデF, K-チャバサイト, ハーシェライトの8種のものが得られる。以上の溶液処理において100℃以上の高温で処理されるならば、8種以外の合成ゼオライトへの変換や処理時間の短縮が可能となるだろう。また、この高温処理はアルカリ土類元素の代表的なCa系ゼオライトへの変換もおこなわれるであろう。Ca系ゼオライトの生成温度は低いもので245℃であることから¹⁷⁾推察される。しかし、クリノプチロライト岩やモルデナイト岩は限られていると言え、現在利用されていることから、さらに用

途を広げるためには簡単な処理により改質し、特性を上げることが必要である。本報告の大部分はこの簡単な処理として100℃での実験を行った。100℃以上での処理ではオートクレーブ等の大掛かりな装置が必要となり、またその変換した生成物の利用を考慮するならば合成ゼオライトの方が純度とコストの面で有利となるであろう。以上の実験で得られた改質剤、すなわち合成ゼオライトを重金属元素の吸着、放射性元素としてのCs, Srの吸着、固定、さらに NH_4^+ や PO_4^{3-} の吸着、石炭液化への触媒として検討したが、非常に良い結果となった。

なお、変換機構について議論しなかったが、実験事実から溶液からの結晶化が行われていると考えられる。このことはアナルサイト岩もこれらの処理によって同様な結果となることを示すものである。

著者はゼオライト岩の鉱物組成を測定して下さった東北工業技術試験所鳥居一雄氏に感謝致します。

本稿はゼオライトフォーラム(1989. 9. 仙台)で講演した内容をまとめたものである。

参考文献

- 1) M. Utada, H. Minato, *Miner. Jour.*, **6**, 57 (1969).
- 2) 根岸敏雄, 中村 元, 鉱物学雑誌, **10**, 72 (1970).
- 3) 宮田康夫, 岡崎 進, 工化誌, **73**, 1940 (1970).
- 4) H. E. Robson, K. L. Riley, *ACS*, **40**, 233 (1977).
- 5) K. Torii et al., *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 251 (1979).
- 6) K. Torii et al., *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 301 (1979).
- 7) 湊 秀雄, “ゼオライトとその利用”, 60 (1967).
- 8) Y. Goto, J. Matsuzawa, S. Matsuda, “Developments in Sedimentology”, 35, H. Van Olphen and F. Venial Eds., Elsevier, Amsterdam, 789 (1982).
- 9) C. de las Pozas et al., *Zeolites*, **9**, 33 (1989).
- 10) 後藤義昭・鈴木和巳, 第26回粘土科学討論会講演要旨集, 45 (1982).
- 11) 後藤義昭・藤本 泉・松沢 純・松田俊治, 1979年度日本鉱物学会講演要旨集, 64 (1979).
- 12) Y. Goto, L. B. Sand, “Occurrence, properties and Utilization of Natural Zeolites”, P. Kalló, H. S. Sherry, eds., Akademiai Kiado, Budapest, 161 (1988).
- 13) 磯 文夫・後藤義昭, 複合材料懇話会研究成果発表会講演要旨集, 13 (1988).
- 14) 後藤義昭・野口須賀, 窯業協会関東支部研究発表会講演予稿集, 3 (1986).
- 15) R. M. Barrer, M. B. Makki, *Canadian J. Chemistry*, **42**, 1481 (1964).
- 16) 後藤義昭, 鉱物学雑誌, **15**, 85 (1981).
- 17) D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley & Son, New York, 296 (1974).

《レポート》

CMPCシンポジウム報告

(京大工) 乾 智 行

ミクロ多孔性結晶の化学に関する国際シンポジウムが、東京上智大学を会場として、6月26日から29日まで開催された。このシンポジウムの略称CMPCは、シンポジウムの英文名 Chemistry of Micro-porous Crystals から取って名付けられた。1986年の第7回国際ゼオライト会議を東京で開催するため、ゼオライト研究会が設立され、その真価は国際会議の運営にあたっていかんなく発揮された。同国際会議終了後も、ゼオライト関連の研究は世界的にもますます盛んの度を加え、毎年のように、大きな国際シンポジウムが開催されるようになった。わが国におけるゼオライト研究も極めて活発であり、このような情勢を反映して、ゼオライト研究会もその後の活動のハイライトとして独自の国際会議を開くこととし、約1年以上の準備期間を経て、実施の運びとなった。層状化合物などミクロ細孔を有する結晶の化学を広く包含することを意図して、Micro-porous Crystals (ミクロ多孔性結晶) という新しい表現を使うことにして、あえてゼオライトの名はシンポジウム名の中に加えなかった。

海外から、この分野の著名な研究者15名を招待して、基調講演を行ってもらい、国内からは18名の方々に招待講演をお願いした。外国からの講演申し込み者もほぼ採用され、口頭発表を行ってもらうことにした。結局口頭発表件数は合計44件となった。ほかに、ポスター発表が56件であった。ポスター発表はほぼ国内からのもので占められたが、基調講演者が連名に入っている外国からの発表は、口頭発表に加えず、ポスターの発表にしてもらった。東欧圏、中国からの発表予定者で、来日できなかった方が二、三名おられたが、その他は予定通り参加された。講演の行われる日の前日の6月26日のウェルカムパーティーは予想以上の盛況で、外国からの参加者もこの日にほとんど登録を終えた。旧知の仲も多く、再会を喜び、たちまち会場には高揚の気が溢れた。会議への全参加者は約250名に達した。

27日、富永組織委員長の開会の辞のあと Jacob 氏の基調講演から会議は始まった。基調講演の内容は、今回のシンポジウムの動向をかなり反映してい



富永組織委員長のオープニング挨拶



飯島ゼオライト研究会会長の挨拶(バンケット)



バンケット風景

たように思えた。ゼオライト触媒の部分接触酸化への応用は、古くから試みられてきたことであるが、最近までのゼオライト化学の進歩から再検討の段階が現れ、また、メタロシリケートやTi-シリケートの出現が明らかに新局面の到来を告げた。ベルギーのJacob氏とイタリアのNotari氏の講演はこの問題に集中した。炭化水素合成におけるゼオライト触媒の役割は依然重要である。2,6-ジメチルナフタレンの選択的合成について西独のWeitkamp氏が、スチレン合成について韓国のUh氏が講演され、アルカンの芳香族化について仏のNaccache氏、メタノール転化について西独のSchultz氏、パラフィン分解の詳しい機構について米国のHaag氏の講演があった。米国のDavis氏はVPI-5, AIPO-8など新しい細孔構造の合成について、また中国のXu氏は鉄-シリケートについて講演された。ゼオライト構造のより詳細な解明に関して、台湾のChao氏はゼオライト中のカチオンの位置について、またイタリアのAlberti氏は天然ゼオライト中のSi-Alの分布について発表があった。その他、東独のBülow

氏はゼオライト中の分子の挙動について、米国のOccelli氏は層状粘土の分解触媒について講演された。他の口頭発表やポスター発表など全体を通して、環境浄化への適用やゼオライト構造の詳細な解析など、新しい展開を示す講演が多かった。講演会場、ポスター会場とも、常に出席者で満ち、論議も活発であった。

麹町スクエアーでの祝賀会では、飯島ゼオライト研究会々長と国際ゼオライト委員会会長のJacob氏から、挨拶があった。富永組織委員長をはじめ組織委員の奥様方にもご参加頂き、華やいた雰囲気には終始した。次回での再会を誓いつつ6月29日閉会した。海外からの参加者を代表して、西独、Weitkamp氏より丁重なスピーチがあった。また、総務の乾が閉会のスピーチを行った。会場の設営等、瀬川、菊地両先生と研究室の皆様方には格別お世話になった。また、東工大の八嶋、難波両先生、東大の辰巳先生、触媒化成の西村氏をはじめ組織委員の方々の献身的なご協力なくしては、かくも濃縮された会は成立しなかったであろう。この場を借りて厚く感謝を送りたい。

Plenary & Oral Presentationsから

(名大工) 丹羽 幹

今回の国際会議では、Plenary 15, Oral 29, 合計44件の研究が口頭発表されたが、このうち、外国からの発表は26件を数えた。表に今回の発表を項目と物質によって分類し、発表件数を示した。こ

の表から感じられる二三の点を指摘してみたい。

項目についてまず顕著なことは触媒、触媒反応に関する発表が多く、酸型の触媒反応とその他の触媒反応を加えると、全体の半分近くになる。これが、よかれあしかれ、日本のゼオライト研究者の研究分布によることは明らかであろう。これに続いて、合成や修飾に関する研究が多いが、この内容は層状化や修飾に関するものが多く、水熱合成による無機合

項目と物質によって分類した発表件数

	天 然	拡散・吸着	合成・修飾	構造/物性	酸触媒反応	他触媒反応	新 機 能	
ゼオライト一般	2	1		2		1		6
ZSM 5			3	1	3	1		8
メタロシリケート					2	1		3
AIPO			1	1	1	1		4
モルデナイト		1	1		2			4
Y				1	1	1		3
A			1	1				2
新しいゼオライト			1	1				2
層状粘土化合物			3		3	1	1	8
そのほか			2		2			4
	2	2	12	7	14	6	1	44

成に関する研究は多くない。近年の国際会議が合成に大きな比重をおき、話題がとかく新しいゼオライト種の合成であることと比較すると、これは明確な傾向と言えよう。また、最近の傾向として、新素材・機能材料としてゼオライトや層状化合物が用いられるようになっている。筆者は今年第一回のゼオライトと層状化合物に関するゴードン会議にも出席したが、そこでの顕著な傾向は実はこの新機能材料に関する研究であった。ただし、まだ機能がそれほど

明確でないにもかかわらず、熱弁を奮われ、少々へきえきとしたものである。今回の学会ではこれに似た発表は少なかったが、今後必ず増加する分野であろう。拡散・吸着に関する研究は穴場になってしまった。吸着学会の開催するシンポジウムを見るとゼオライトに関する研究発表が多く含まれているが、今回の会議では、たまたまこのようなことになったと理解したい。

一方、物質別の分類では、この種の学会としては層状粘土化合物に関する研究がおおかったことを第一の傾向としてあげたい。今回の国際会議の対象をゼオライトではなく、micro porous crystal と呼び、積極的にこれらの研究者に声をかけた主催者側の意気込みが感じられる。ZSM-5 や Metallo-silicate に関する研究がおおいが、これは根強い一般的傾向であり、今後とも簡単には変わらないであろう。また、AIPO を用いるあたらしい研究も見受けられたが、発表以来の期間の長さを考えると、このゼオライトの利用は遅々として進まない印象を持った。

外国からの招待者は各分野における代表的な研究者で、全体的な印象を個人的に言えば、バランスのよくとれた人選であったことに敬意を表したい。

Poster Session から

(日東化学) 深津道夫

(東ソー) 森下 悟

(川崎製鉄) 高木克彦

ポスターセッションでは、海外からの発表3件—“Zeolite crystal growth under microgravity conditions—A new way of synthesis”(J. Cornier, 西独), “State of iron and catalytic properties of alkali metal exchanged ferrisilicates molecular sieves”(Q. Kan et al., 中国), “The Volterra Integral Equation approach to the description of sorption kinetics on molecular sieves”(A. Mücke et al., 東独)—を含め総計56件の発表があった。内訳は、ゼオライトに関するもの約30件、ゼオライト類縁化合物8件、粘土、層間化合物12件、その他、であった。

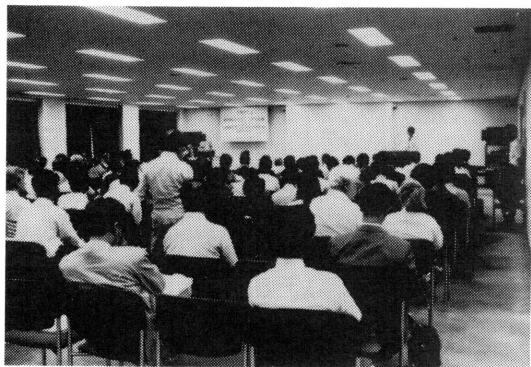
まず最初に、ゼオライト及びその類縁化合物に関するものを列挙すると、(1) キャラクタリゼーションもしくは構造関連では、量子化学的手法を用いた Al プレファランスサイトの決定(M. Sato), IR,



小野教授と Naccache 教授



Jacobs 教授の Plenary Lecture



会場風景

XPによる酸塩基特性の研究(T. Yamazaki et al.), 低シリカゼオライトのHREM像(A. Yamazaki et al.), ゼオライトポア構造のMD(分子動力学シミュレーション)(A. Miyamoto et al.)等9件。(2)合成では, MeAPOに関するもの(M. Ito et al., K. Nakashiro et al., K. Yoshino et al. 及び S. Ueda et al.)が多く計9件。(3)修飾関連は, CVDによるゼオライトの孔径調整(K. Segawa et al., Y. Teraoka et al. 及び T. Hibino et al.), NaOH処理による格子定数の変化(Y. Goto et al.), アルカリ土類金属のゼオライト外表面から内部へのマイグレーションに関する研究(T. Sano et al.)等13件。(4)吸着に関連する発表は5件あり, FR(フリークエンシーレスポンス)等の方法を用いたゼオライト内部における拡散の検討(Y. Yasuda et al. 及び A. Micke et al.), MDとコンピュータグラフィックスによる芳香族分子のゼオライト結晶内部における挙動の解明(Y. Nakazaki et al.)等, 吸着分子のゼオライト上でのダイナミクスな挙動を扱った興味深い研究が多くみられた。(5)触媒分野の発表は20件余と最も数が多く, n-ブテン異性化反応プロファイルとゼオライトの酸塩基性の関係(S. Tsuchiya), ゼオライトの酸強度と2-メチルナフタレン不均化反応生成物組成の関係(T. Matsuda et al.), 修飾ZSM-5のパラ位選択性と酸強度の関連(J. H. Kim et al.)等, 触媒の酸塩基性質と活性及び選択性の相関に関する研究, また, Cu-TSMによる2,6-ジアルキルフェノールの酸化(H. Tanaka et al.), Pd/SiO₂によるシリルエノールエーテルのアリル化(T. Baba et al.)等, 従来, 錯体の形で液相均一系において使われていた遷移金属触媒をゼオライトや層状化合物に固定化することにより液相不均一系用の触媒とする研究, チタノシリケート/H₂O₂によるアルカンの酸化(M. Nakamura et al.), CVD処理ZSM-5によるp-キシレンの合成(T. Hibino et al.), CVD処理モルデナイトによるメチルアミンの合成(K. Segawa et al.)等の形状選択性触媒に関する研究, そして, 社会的な課題に関連するもので, ゼオライト触媒による廃プラスチックの分解(T. Ono), Cu-ゼオライトによるNOの直接分解(Y. Oishi et al.), また, ハイブリッド触媒におけるスピルオーバー効果(K. Fujimoto et al.), 光化学反応の場としてのゼオライト(Y. Wada et al.)等々, 多くの興味ある研究が紹介され, パネルを前に, 活発な議論が行われて

いた。

層間化合物の合成やその利用に関する発表では層状ケイ酸塩鉱物を用いた研究が8件, 他の層間化合物に関するものが4件であった。層間化合物の応用としては, 新規化合物を合成し, それを新規な吸着剤や構造材料へ応用することを示唆した研究が2~3見られたが, 他は全て触媒作用に関する発表(計6件)であった。以下に数件の研究発表を簡単に紹介する。

層状ケイ酸塩鉱物をホストとした新規な層間化合物の合成に関する研究では, ナイロンの耐熱性向上を目的として, モンモリロナイト層間で重合したナイロンとモンモリロナイト表面との相互作用とその配向性に関する研究(Y. Fukushima)が新規材料の開発の点で興味深い。一方, S. Yamanaka らはリン酸ジルコニウムのアルキルエステルとモンモリロナイトとの層間化合物を合成し, ホストとゲスト分子との構造の類似性や格子定数(a, b軸)がほぼ等しいことがこの種の層間化合物の合成において重要であることを示し, 多いに示唆に富む発表であった。

ケイ酸塩鉱物以外の層状化合物を用いた層間化



Haag 博士と松田 (ポスター発表)



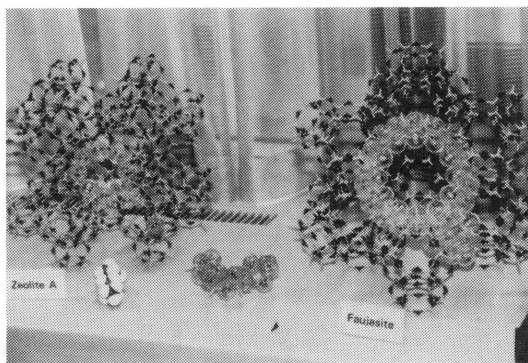
ポスター会場風景



展示されたゼオライトのサンプルとそのイラスト

物の合成では、光化学の分野で重要なルテニウムなどのトリスビピリジン錯体と五酸化バナジウムゲルとの層間化合物の合成に関する研究報告(K. Kuroda et al.)があった。

層状化合物の触媒作用に関しては、K. Domenらは、水の光分解に活性な層状のニオブ酸カリウムとニッケルとの層間化合物のキャラクタリゼーションを行い、Niは層間で約0.5 nmの超微粒子として安定に存在するとしており、注目される。 Pillared



会場に展示されたゼオライト模型

Micaを気相反応の触媒に用いた研究(K. Urabe et al. 及び E. Iwamatsu et al.)や、金属イオンで交換した層状ケイ酸塩の液相反応の触媒としての利用(Y. Morikawa et al. 及び S. Shimazu et al.)などの報告があった。これら層間化合物に関する研究発表のブースには、常に多くの参加者の方々が発表者とディスカッションされていて、この分野への各研究者の興味の深さが窺われた。

《レポート》

表面分析講習会報告

(京大工) 乾 智行, 宮本 明

ゼオライト研究会主催による表面分析講習会が平成2年9月7日に京都市の島津製作所テクニカルセンターにて開催された。本会としては、走査トンネル顕微鏡講習会、固体NMR講習会に続く3回目の企画であった。参加者は、企業から16名、大学、官公庁から21名の合計37名であった。大学からは地元の大学院生が中心であったのに対し、企業からは関東、中部、九州など全国から幅広い参加が得られた。

本会の沿革、目的、活動状況、本講習会のねらいの紹介を兼ねた乾の挨拶と、島津製作所計測事業本部事業部長の小野準一取締役からの歓迎の挨拶のあと、昼食をはさんで午前の講義(10時～12時)と午後の実習(13時～17時)が行われた。

まず、島津製作所・第2科学計測事業部の副島啓義博士から「表面分析の基礎」についての講義があった。XPS, SIMS, AES, ISS, STMなど多くの表面分析法を、電子、イオン、X線、光、レーザーと固体表面との相互作用をもとに、それらの原理、特徴を明快に解説されるとともに、現在最先端の課題になっているその場計測とダイナミック計測についてもご紹介頂いた。

大阪大学基礎工学部の岡本康昭博士には、「ゼオライトの表面分析」に関する講義をして頂いた(写真1)。イオン交換に伴うゼオライト結晶表面の脱アルミ化、Al/Si比と酸素イオンの塩基性との相関、金属カルボニルクラスターのゼオライト細孔への固定とその電子状態など自身豊富な研究成果も含めて、表面分析によりゼオライトの構造と電子状態、触媒反応の機構について何が分かるかを具体的に講義して頂いた。

午後は、2班に分かれて、EPMA装置と複合表面分析装置を交代で実習した。各装置の構造と測定原理についての説明のあと、岡本先生から提供頂いたRhY触媒や触媒学会参照ゼオライト触媒などを対象とした具体的な測定方法の講習を受けた(写真

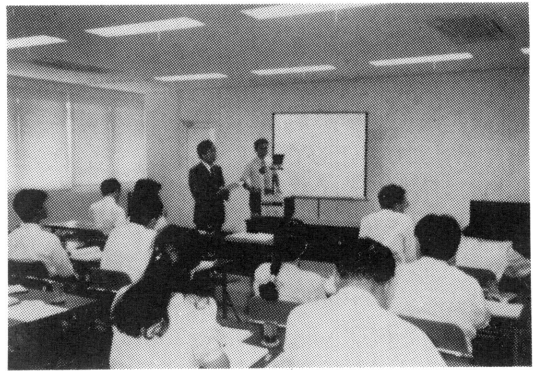


写真1 講義風景

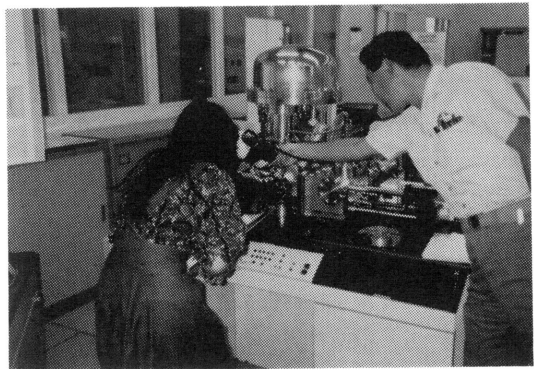


写真2 ESCA装置の実習

2)。参加者の中には、実際に表面分析に携わっている人もかなりいたようで、実習の途中にもかなり具体的な質問が活発に出された。講師の先生には、最後の質疑・応答の時間までご指導いただき、充実した講習会になった。

なお、今回の企画につきまして島津製作所計測事業部、応用技術部分析センターならびに京都支店の方々には、講義会場の提供と表面分析の実習のほかにも、資料の準備、受付、昼食の手配など細部にいたるまで格別のご支援とご協力を頂きました。この機会に改めて厚く御礼申し上げます。

文献紹介

天然及びCs交換した斜方チロル沸石の結晶構造

Crystal structures of natural and Cs-exchanged clinoptilolite.

J. R. Smyth, and A. T. Spaid, *American Mineralogist*, **75**, 522-528 (1990)

天然及びCs交換した斜方チロル沸石はC2/mの空間群に属し、化学組成は $\text{Na}_{1.3}\text{K}_{1.2}\text{Ca}_{1.55}\text{Al}_{6.2}\text{Si}_{29.8}\text{O}_{72}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Cs}_{3.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Al}_{6.1}\text{Si}_{29.7}\text{O}_{72}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ のように示される。また、格子定数はそれぞれ $a=17.633$, $b=17.941$, $c=7.400$, $\beta=116.39^\circ$ 及び $a=17.692$, $b=17.945$, $c=7.404$, $\beta=116.36^\circ$ であった。天然試料の構造骨格外陽イオンの位置は現在まで報告されているものと同一であった。また、Csイオンは天然試料の陽イオンの位置とは無関係の高対称な特異点の近傍に分かれて分布している。全てのCsイオンの位置は、3.0から3.5 Åと言う比較的高いCs-H₂O及びCs-Oを持つ。(荻原)

コーク生成によるゼオライト触媒の活性劣化

Deactivation of Zeolite Catalysts by Coke Formation.

G. F. Froment, J. De Meyer, and E. D. Derouane, *J. Catal.*, **124**, 391 (1990)

クラッキング反応におけるZSM-5, ZSM-11およびZSM-48の活性劣化をエレクトロバランスを用いて検討した。ヘキサンを原料に用いた場合にはコーク析出がみられないためプロピレンあるいはヘキサジエンをヘキサンに加えて原料としている。ZSM-5およびZSM-11ではクラッキング活性はコーク析出の影響を受けなかった。一方、ZSM-48では1次元の細孔構造のためコーク析出によりクラッキング活性は著しく低下した。これに対して、ZSM-5, ZSM-11ともにコーク生成の活性はコーク析出の影響を受けた。コーク生成活性と析出量の関係より、ZSM-5ではプロピレンを用いた場合にはコークによる活性点の被覆、ヘキサジエンの場合にはコークによるポアブロッキングがコーク生成の活性を低下させることがわかった。また、ZSM-5とZSM-11を比較すると、ZSM-11の方がコーク生成活性の低下の度合が大で、特にプロピレンを用いたときに顕著であった。これはZSM-11ではチャネルの交差しているところがZSM-5のそれよりも

大であるためとしている。

(松田)

NMRおよびIRを用いたリン酸修飾HZSM-5の研究

NMR and IR Studies of Zeolite H-ZSM-5 Modified with Orthophosphoric Acid.

J. Caro, M. Bulow, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Karger, H. Pfeifer, W. Storek, and B. Zibrowius, *J. Catal.*, **124**, 367 (1990)

NMRおよびIRを用いてリン酸とZSM-5との相互作用を詳細に検討した。リン酸を含浸させると最初はZSM-5の細孔内に析出するが、含浸させるリン酸の量が増加するに従い外表面に析出し、反応物や生成物の拡散を妨げることがわかった。リン酸を含浸したZSM-5を550°Cで焼成すると脱アルミニウムが起り、Bronsted酸点が減少した。²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P, ¹H MAS NMR測定より、含浸したリン酸の量が増加するに従い脱アルミニウムが起り易くなること、脱アルミニウムによりリン酸アルミニウムが生成することが示された。また、ポリリン酸の生成も認められた。トルエンの不均化反応を行ったところ、リン酸で修飾することにより活性は1/10に低下したが、p-キシレン選択性は著しく向上した。この選択性の向上は酸性質の変化だけでなく、生成したリン酸アルミニウムやポリリン酸により生成物の拡散が阻害されるためとしている。

(松田)

ゼオライト触媒を用いたo-ジクロロベンゼンの異性化反応：構造の影響

Isomerization of o-Dichlorobenzene over Zeolite: Effect of the Zeolite Structure.

B. Coq, J. Pardillos, and F. Figueras, *Appl. Catal.*, **62**, 281 (1990)

ZSM-5, モルデナイト, オフレタイト, ベータ型ゼオライトを用いてo-ジクロロベンゼンの異性化反応を行った。全ての触媒でコーク生成による活性劣化がみられたが、ZSM-5が最も安定な活性を示した。活性はSiO₂/Al₂O₃比により変化し、SiO₂/Al₂O₃=20のときに最大となった。このときの活性を比較すると、ZSM-5>オフレタイト, ベータ>モルデナイトの順となった。この序列はBronsted

酸点の強度で説明できるとしている。p-ジクロロベンゼンの選択性は転化率の影響を受けたが、炭素析出したモルデナイトや結晶径の大きなZSM-5ではp-ジクロロベンゼンが選択的に生成した。本反応では異性化生成物の他に少量ではあるがクロロベンゼンやトリクロロベンゼンが生成した。使用後の触媒に塩素が残存していることから、脱塩素化-塩素化反応によりこれらの化合物が生成するとしている。(松田)

ペンタシル型ゼオライトの脱水素活性とクラッキング活性の比較

Catalytic Investigation of the Dehydrogenation Properties of Pentasil Type Zeolites as Compared with Their Cracking Properties.

J. Bandiera and Y. Ben Taarit, *Appl. Catal.*, 62, 309 (1990)

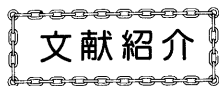
プロトン型ゼオライトの脱水素活性とクラッキング活性をプロパンを用いて調べた。ZSM-5のクラッキング活性は脱水素活性の三倍であったが、活性化エネルギーは等しく 34 kcal mol^{-1} であった。脱アルミニウムしたモルデナイトの活性はZSM-5よりも低かったが、活性化エネルギーは同程度であった。このことより、ゼオライトの構造や組成によらず脱水素とクラッキングの活性点は同じ性質を有しているとしている。また、脱水素、クラッキングともにプロパンへのプロトン付加によるカルボニウムイオンの生成が律速で、クラッキングではカルボニウムイオンのC-C結合の切断し、脱水素ではカルボニウムイオンがカルベニウムイオンになり反応が進行するのであろうと推測している。脱水素とクラッキングの選択性はおもにカルボニウムイオンのエネルギー状態に依存するとしている。(松田)

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。

質問募集

本誌ではVol.7, No.1よりQ & Aのコーナーを設けました。ゼオライトに関する質問がございましたら編集委員会宛にお送り下さい。



ZEOLITES (目次)

Vol. 10, No. 5 (1990)

ゼオライトの粉末X線回折データの特集号
66種85試料のデータが集められている。

Vol. 10, No. 6 (1990)

PAPERS

Framework topology of $\text{AlPO}_4\text{-8}$: the first 14-ring molecular sieve

R. M. Dessau, J. L. Schlenker and J. B. Higgins
..... p. 522

$\text{AlPO}_4\text{-8}$ の骨格トポロジー: 最初の14-リングモレキュラーシーブ

Thermodynamic properties of the zeolite stilbite

D. A. Howell, G. K. Johnson, I. R. Tasker, P. A. G. O'Hare and W. S. Wise
..... p. 525

ゼオライトスチルバイトの熱力学的性質

Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite

M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami
..... p. 532

モルデナイトにおける酸量と骨格アルミニウム量の関係

Solid-state n.m.r. studies of the high-silica zeolite Theta-1

R. Challoner, R. K. Harris, K. J. Packer and M. J. Taylor
..... p. 539

固体 n.m.r. による高シリカゼオライトシーター-1の研究

Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-ether-based supramolecules as templates

F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth and L. Huve
..... p. 546

テンプレートとしてクラウンエーテル塩基超分子を用いた新しい高シリカ型の立方晶系および六方晶系ホージャサイトの合成

Synthesis and structural characterization of gallosilicates with the zeolite ANA-framework

W. B. Yelon, D. Xie, J. M. Newsam and J. Dunn
..... p. 553

ゼオライト ANA 骨格を持つガロシリケートの合成と構造キャラクタリゼーション

Ion exchange of Fe^{3+} in ZSM-5

S. Kaliaguine, G. Lemay, A. Adnot, S. Burelle, R. Audet, G. Jean and J. A. Sawicki
..... p. 559

ZSM-5における Fe^{3+} のイオン交換

Fast simple and accurate measurement of zeolite thermal conductivity

Z. Y. Liu, G. Cacciola, G. Restuccia and N. Giordano
..... p. 565

速く、簡単、精密なゼオライトの熱伝導度の測定

Systematic intergrowth in crystals of ZSM-5 zeolite

D. G. Hay, H. Jaeger and K. G. Wilshier
..... p. 571

ZSM-5ゼオライト結晶における規則正しい内部成長

Synthesis and characterization of borolites with the MFI structure

A. Cichocki, J. Parasiewicz-Kaczmarek, M. Michalik and M. Buś
..... p. 577

MFI構造を持つボラライトの合成とキャラクタリゼーション

Release of boron during conversion of MFI boralite to ammonium and hydrogen forms

A. Cichocki, W. Lasocha, M. Michalik, Z. Sawlowicz and M. Buś
..... p. 583

MFI構造を持つボラライトをアンモニウム型および水素型にする際のボロンの脱離

^{99}Mo -Labeled Zeolites

S. Bulbulian, M. T. Olguin and P. Bosch
..... p. 588

^{99}Mo でラベル化したゼオライト

Testing of the Lewis acidity of H-Y and HZSM-5 zeolites with ^{15}N n.m.r. of adsorbed N_2O

V. M. Mastikhin, I. L. Mudrakovsky and S. V. Filimonova
..... p. 593

吸着 N_2O の ^{15}N n.m.r.によるH-YおよびHZSM-5ゼオライトのルイス酸強度の試験

Crystallization kinetics of zeolite-LTL

P. N. Joshi, A. N. Kotasthane and V. P. Shiralkar
..... p. 598

ゼオライト-LTLの結晶化の動力学

Investigation of the different states of gallium in crystalline gallosilicates with pentasil structure and their role in propane aromatization

A. Y. Khodakov, L. M. Kustov, T. N. Bondarenko, A. A. Dergachev, V. B. Kazansky, K. Minachev, G. Borbély and H. K. Beyer
..... p. 603

ペンタシル構造を持つ結晶性ガロシリケート中のガリウムのさまざまな状態と、プロパン芳香族化におけるこれらの役割に関する研究

The protonation state of adamantanamine template after high-silica zeolite synthesis, studies by ^{13}C solid-state n.m.r.

R. A. Hearmon and A. Stewart
..... p. 608

^{13}C 固体 n.m.r.による、高シリカゼオライト合成後のアダマンタンアミンテンプレートのプロトン化の状態の研究

Criteria for the evaluation of hypothetical zeolite frameworks

G. O. Brunner p. 612
仮定的ゼオライト骨格の評価基準

Growth of large crystals of silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-5

G. Finger and J. Kornatowski p. 615
シリコアルミノリン酸塩モレキュラーシーブ SAPO-5 の大きな結晶の成長Patent Reports p. 618
特許報告

Letter to the Editor

Is aluminium-free tetra-*n*-propylammonium (TPA) ZSM-5 the *only* crystalline TPA silicate? A request
G. T. Kerr p. 623
アルミニウムのないテトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPA) を用いて作った ZSM-5 は結晶性 TPA シリケートだけなのか? 他のものも作ってほしい。Calendar p. 624
カレンダー

Analcime

米国アリゾナ州Mohave郡Wikieup産

(提供: 東京大学理学部 飯島 東)

アリゾナ州西部の半砂漠にある Big Sandy 谷には、第三紀末のアルカリ塩湖水堆積物が分布する。その中に挟在する酸性ガラス質凝灰岩は、火山ガラスとアルカリ塩湖水との反応により、7種類のゼオライトとカリ長石に変質している。写真の analcime は先に生成した clinoptilolite と塩湖水との反応により出来たものである。凝灰岩の約 98% は径 20 ~

50 μ m の自形 analcime 結晶から成り、文字通り analcime 岩である。Wikieup は、Ross (1928) により米国で始めて堆積岩中から analcime が記載された、歴史的産地である。もっとも彼はシルト岩として記載した。詳細が明らかにされたのは、Sheppard and Gude (1973) による。

最近の特許から

国内特許

- 2-30607: 高純度窒素の製造方法 (神戸製鋼所)
2-30609: 三弗化窒素ガスの精製方法 (三井東圧化学)
2-31813: 気体分離装置 (トキコ)
2-31814: 気体分離装置 (トキコ)
2-34580: 電磁波発生連続多孔体及びその製造方法 (関西エンジニアリング)
2-36263: 優れた耐光堅牢性を有するポリアミド染色物及びその製造方法 (鐘紡, 萩原技研)
2-37019: 車両用蓄熱式冷暖房装置 (松下電器産業)
2-37020: 車両用蓄熱式冷暖房装置 (松下電器産業)
2-41372: 芳香性壁板材 (マルオカ工業, 光陽プラスチック)
2-42940: 焙煎コーヒーの保存方法 (日本化薬)
2-44060: アノーサイト系焼結体の製造方法 (徳山曹達)
2-45598: 変性防止機能を有する洗剤 (個人)
2-47140: プラスチックフォーム (個人)
2-47420: 法面緑化工法 (日特建設)
2-47599: 放射性核種含有廃液の処理方法 (東京電力, 東北電力, 中部電力, 中国電力, 北陸電力, 日本原子力発電, 日揮, ユニチカ)
2-48412: ゼオライト NaA の製法 (デグッサ)
2-49740: ハロゲン化ベンゼン誘導体の製造法 (東レ)
2-51581: ゲル状瞬間蓄冷鮮度保持剤 (高杉製薬)
2-52037: 化学活性フィルタ (ダイセル)
2-55057: 吸収性物品 (ライオン)
2-55201: 二酸化塩素ガス発生器及びそのガス発生速度調節方法 (ヘルス興産)
2-55202: 酸素富化ガスの製造法 (三菱重工)
2-56213: 低沸点物質精製方法 (テイサン)
2-56244: 吸水性シート (個人)
2-59087: 各種廃液の処理方法及びそれに用いる装置 (大日工作, 日本微生物)
2-60557: 非粘着化フィルム (中国パール販売)
2-61132: 殺菌性織布 (アイム)
2-62808: 望ましくないホスフィン量を防止または遅延する方法及び手段 (デケッシュ GMBH)
2-63520: 空気から酸素を分離する方法及び装置 (ビーオーシー)
2-64073: 繊維セラミック多孔体及びそれを用いた排ガスフィルタ (松下電器)
2-69448: p-フェニレンジアミン類の製造方法 (三井石化)
2-71813: 混合流体の分離方法 (神戸製鋼)
2-71889: 浄水器 (タクマ, サントリーシナネンニューセラミックス)
2-72127: アルカンからの芳香炭化水素の製造方法 (モービル オイル)
2-73845: 架橋ポリウレタン塩化ビニル共重合体組成物 (古河電気)
2-73887: 炭化水素の精密脱硫方法 (ヒュールス AG)
2-74687: ブリーチ加工用脱色促進剤 (マナック, 田中技研)
2-75706: 発電装置及び方法 (チャールズ エースパー)
2-77436: ガス吸着能を有するポリオレフィン系樹脂発泡粒子, 成形体および発泡粒子の製法 (鐘淵化学)
2-78410: 抗菌フィルター (松下電工)
2-78867: 可逆冷熱発熱発生器 (松下電器)
2-80442: エチレン系重合体組成物 (三菱油化)
2-80450: 含ハロゲン系難燃剤含有スチレン系樹脂組成物の熱安定化法 (共同薬品)
2-82090: 酸化用焼成炉 (三菱電機)
2-82977: 灸 (花王)
2-83283: 低熱膨張釉の形成方法 (イナックス)
2-84497: 漂白洗剤組成物 (花王)
2-85753: 湿度センサ, その製造法及び雰囲気湿度測定法 (矢崎総業)
2-86700: 微細分散造粒を使用しての冷却ドウからの洗剤粒状物 (プロクター アンド ギャンブル)
2-86892: 用廃水の微生物処理装置 (ライザー工業)
2-87099: 凍結真空乾燥法による放射性ヨウ素の回収及び貯蔵方法 (動力炉核燃料開発事業団)
2-88450: 木質系セメント板の製造方法 (井上建材)
2-88687: 金属箔用接着剤 (松下電工)
2-90921: フロン含有ガス濃縮装置 (神戸製鋼, 昭和電工)
2-93100: 金属材の連続電解処理方法および装置

(川崎製鉄)

- 2-95435: マイクロ波放射を利用する結晶化方法
(モービル オイル)
- 2-95444: 窒素酸化物除去用触媒 (堺化学工業)
- 2-95445: 改善された選択率を有するコバルトフィッシャーートロプシュ触媒 (ユニオン カーバイド)
- 2-95883: 印字物の保護方法 (三菱化成)
- 2-96507: 過酸化水素による殺菌に適した材料および容器並びに材料, 容器の殺菌方法 (凸版印刷)
- 2-96539: 芳香族炭化水素類のアルキル化法 (ペトロイミカ エスパノーレ)
- 2-96572: (-)-3-(p-トリル) グリシドール (アデカアーガス)
- 2-97349: 食品鮮度保持材 (ナサ)
- 2-97416: 真球状ペンタシル型ゼオライト粉体の合成方法 (工業技術院長, 住友金属鉱山)
- 2-98361: 化学脱臭剤 (三和ケミカル)
- 2-99138: 脱臭剤 (東ソー)
- 2-99139: エチレンガス吸収組成物 (大日精化)
- 2-99143: 窒素酸化物除去用触媒 (堺化学)
- 2-99599: 空調用アルミニウム製熱交換器の洗浄剤 (住友軽金属)
- 2-101025: o-ターフェニルの製造方法 (出光興産)
- 2-101029: 塩化ビニリデンの製造方法 (旭化成)
- 2-102152: コンクリート又はモルタルの強化方法並び水硬性複合材料及び強化添加材 (秩父セメント)
- 2-102740: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 2-102741: 窒素酸化物分解触媒 (堺化学)
- 2-102742: 窒素酸化物分解触媒 (堺化学)
- 2-103252: 可撓性フッ素樹脂組成物 (三菱電線)
- 2-103294: 高嵩密度粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 2-103295: 高嵩密度粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 2-103297: 高嵩密度粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 2-106345: 湿分吸脱着性合成木目材の製造方法 (梅屋, 新東北化学)
- 2-107182: バイオリアクター用中空糸 (エヌオーケー)
- 2-107312: シート状乾燥材 (ノリタケ)
- 2-107315: 排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法 (バブコック日立)
- 2-107328: 内部絶縁材を有する反応容器及び改良

絶縁ライニング (エクソン)

- 2-107697: ミンク油の精製方法 (日本エクスラン工業)
- 2-108683: 5-アルコキシ- γ -ピロン-3-カルボキサミド誘導体とその製造方法及び植物成長抑制剤 (ダイセル)
- 2-110262: 可逆冷熱発熱発生器 (松下電器)
- 2-110298: 冷却器 (タクマ, サントリーシナネンニューセラミック)
- 2-111438: HC吸着材の製造方法 (トヨタ)
- 2-111445: カオリン含有流動クラッキング触媒 (ペトロレオ ブラジレイロ)
- 2-111495: 亜硝酸塩および/または硝酸塩含有水から亜硝酸塩および/または硝酸塩含量を除去または減少するための連続的に実施する方法ならびに触媒および装置 (グテック G ツール エントヴィックルング フォン ウンヴェルトシュツテヒノロジー MBH)
- 2-111554: インク粘度制御方法 (富士通)
- 2-111621: 天然ゼオライトの付着物及び含有物除去方法とその装置 (公害防止機器, 工業技術院長)
- 2-111622: Na A型のゼオライト粉末および該ゼオライト粉末を含有する液体洗剤 (デグッサ)
- 2-112796: 放射性気体廃棄物処理装置 (日本原子力事業, 東芝)
- 2-113090: 炭化水素供給原料の接触熱分解法 (シェル)
- 2-113849: 鮮度保持剤 (積水樹脂)
- 2-115005: 懸濁性固形物の分離装置 (日本鋼管)
- 2-115011: 水の浄化処理方法及び装置 (クスノセ)
- 2-115043: ゼオライトを含有する炭化水素転化触媒及びその製造法 (モービル)
- 2-115134: 芳香族炭化水素の製造法 (山陽石化)
- 2-115245: 包装用ポリブタジエンフィルム組成物 (東京インキ)
- 2-116614: サブミクロンY型ゼオライト及びその製造法 (品川燃料, シナネンニューセラミック)
- 2-117635: ベンゾフェノン類の製法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 2-119944: 水添熱分解用触媒および水添熱分解法におけるその使用 (シェル)
- 2-119945: 窒素酸化物除去用触媒 (堺化学)
- 2-119946: 窒素酸化物除去用触媒 (堺化学)
- 2-121945: ベンゾフェノン類の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

- 2-122812: ガス中のアンモニア吸着分離方法 (工業開発研究所)
- 2-122832: 石炭液化循環溶剤の水素化処理用触媒 (住友金属鉱山)
- 2-126937: 排ガス用吸着材の製造方法 (トヨタ)
- 2-126941: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ)
- 2-129015: 多孔質結晶性珪酸塩の製造方法 (東ソー)
- 2-129016: 天然ゼオライトの改質法 (鐘紡)
- 2-135126: 自動車排気ガス浄化装置 (トヨタ)
- 2-135143: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ)
- 2-138137: スチレンの分離方法 (千代田化工)
- 2-139019: ゼオライト含有触媒を使用する廃ガス中の窒素酸化物の還元方法 (バイエル)
- 2-139034: 吸着剤 (新技術開発事業団)
- 2-139040: 排ガス浄化用触媒 (トヨタ)
- 2-141415: 高シリカ型ゼオライトの製造方法 (新日鉄化学)
- 2-142739: 直鎖パラフィンの異性化方法 (工業技術院長)
- 2-144121: 脱臭機能を有する固形状乾燥剤とその製造法 (新東北化学工業)
- 2-144145: アルミノシリケート基触媒担体の製造方法 (コンデアー ヘミー)
- 2-144152: 新規な触媒組成物, その製造及び利用の方法 (ユニオン カーバイド)
- 2-144153: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ)
- 2-145409: 結晶性金属アルミノホスフェート (UCC)
- 2-145410: アルミノホスフェート結晶質組成物の溶液製造法 (UCC)
- 2-145529: オリゴマー化方法及びその触媒 (ユニオン カーバイド)
- 2-147691: ジメチルメタンを含まない炭化水素留分を改質する方法 (エクソン)
- 2-149317: 廃煙中の窒素酸化物除去法 (工業開発研究所)
- 2-149340: 脱臭剤 (東ソー)
- 2-149409: 結晶性アルミノ燐酸塩及びその製造方法 (東ソー)
- 2-149416: 六角柱状の結晶形状を有する大結晶モルデナイト類似ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 2-149417: フォージャサイト型ゼオライト小球体の製造方法 (東ソー)
- 2-149418: 結晶性シリケート焼成体及びその製造方法 (工業技術院長)
- 2-149419: バインダーレスフォージャサイト型ゼオライト成形体の脱アルミニウム方法 (東ソー)
- 2-149534: 芳香族化合物のアルキル化方法 (三井石化)
- 2-151688: 低級脂肪酸炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 2-151689: 低級脂肪酸炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 2-152547: 吸着酸化触媒材 (ビ オーラ ジャパン)
- 2-153817: 結晶性金属珪酸塩及びその製造方法 (東ソー)
- 2-153818: ゼオライト成形体の製造法 (鐘紡)
- 2-153992: 炭化水素系原料の水素化分解方法 (シェル)
- 2-157039: 脱臭剤 (東ソー)
- 2-157045: 第Ⅷ族の少なくとも1つの金属を含むモルデナイトベース触媒および芳香族 C₈ 留分の異性化におけるその使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 2-157117: ゼオライト成形体のイオン交換方法 (東ソー)
- 2-157118: ゼオライト成形体の製造方法 (東ソー)
- 2-157119: バインダレスゼオライト成形体の製造方法 (東ソー)
- 2-157236: p-クロロハロゲンベンゼンの製造方法 (イハラケミカル)
- 2-160050: 結晶性アルミノシリケートに基づく触媒 (ジュート ヒエミー)
- 2-160615: 新規な結晶金属シリケートおよびこの種の金属シリケートの製造方法 (シェル)
- 2-160616: A型ゼオライト成形体の製造方法 (東ソー)
- 2-160897: 中間段階の芳香族除去を介在させた多段階リホーミング (エクソン)
- 2-164451: 窒素酸化物接触分解触媒, その製造方法及びその使用方法 (東ソー)
- 2-164452: 排ガス浄化触媒及びその製造方法 (東ソー)
- 2-164453: 窒素酸化物除去用触媒の製造方法及び使用方法 (東ソー)
- 2-167275: 環式6~8員ビニレン-1,2-ジオキシ化合物の製造方法 (ペーアー エス エフ)

2-167814: 塩基性高分子アルミニウムシリケート (CHEM)
ーサルフェートおよびその製造方法 (ハンディ)

US Patent

- US 4929336: Treatment of spent cracking catalysts (Phillips)
- US 4929337: Process for catalytic cracking of heavy hydrocarbon feed to lighter products (Mobil)
- US 4929338: Catalytic cracking catalyst and process (Grace, W R & Co-Conn)
- US 4929581: Catalytic diesel soot filter (Dornier System)
- US 4929583: Vanadium passivation in a hydrocarbon catalytic cracking process (Chevron Research)
- US 4929733: Preparation of N-heterocycles (BASF)
- US 4929758: Preparation of tert-butylamine from isobutene (BASF)
- US 4929759: Production of amines from an olefin and ammonia or a primary or secondary amine (BASF)
- US 4929765: Preparation of phenylacetaldehydes (BASF)
- US 4929780: Multistage process for converting oxygenates to liquid hydrocarbons and ethene (Mobil)
- US 4929790: Catalytic conversion of propane to ethylene over ZSM-23 (Mobil)
- US 4929791: Catalytic conversion of propane to ethylene over ZSM-50 (Mobil)
- US 4929792: Dehydrogenation, dehydrocyclization and reforming catalyst (Mobil)
- US 4929793: Production of middle distillates by paraffin disproportionation (Mobil)
- US 4929796: Separation of 2,7 diisopropylnaphthalene from a feed mixture comprising various diisopropylnaphthalene isomers with a zeolite adsorbent (UOP)
- US 4931063: Process for the pretreatment of soiled fabrics (Henkel)
- US 4931207: Bleaching and bluing composition and method (Clorox)
- US 4931215: Detergent compositions containing a combination of a co-builder and a builder (Berol Nobel)
- US 4931262: Method of treating H₂S containing gases (Dowa Mining)
- US 4931267: Process for preparing a high silica zeolite having the faujasite topology, ECR-32 (Exxon Research)
- US 4931416: Thallium or lead-containing microporous crystalline materials and their use as dehydrogenation dehydrocyclization and reforming catalysts (Mobil)
- US 4931564: Preparation of cyanopyridines (BASF)
- US 4931851: Gas sensitive device (Thorn EMI PLC)
- US 4966069: Coke reduction in catalytic cracking (Mobil)
- US 4933158: Method for purifying nitrogen trifluoride gas (Mitsui Toatsu)
- US 4933161: Tin substitution into zeolite frameworks (Exxon)

- US 4933162: Process for ultradrying of a gas (European Atomic Energy Community Euratom)
- US 4933283: Process for converting cellulosic materials to hydrocarbon products (Mobil)
- US 4933310: Aromatization process and catalyst utilizing a mixture of shape-selective porous crystalline silicate zeolite and pillared layered metal oxide (Mobil)
- US 4933487: Preparation of 4-pentenates (BASF)
- US 4934142: Exhaust emission control device for a diesel engine (Toyota Jidosha)
- US 4935120: Multi-stage wax hydrocracking (Coastal Eagle Point Oil)
- US 4935121: Reactivation of metal-contaminated cracking catalysts (Phillips)
- US 4935215: Measurement and control of zeolite synthesis (Mobil)
- US 4935217: Mordenite and mordenite aggregate syntheses (Lehigh University)
- US 4935218: Catalyst for the production of hydrocarbons and process for their production (Degussa)
- US 4935392: Process for the manufacture of catalyst members for the reduction of oxides of nitrogen and catalyst members produced thereby (Didier Engineering, Didier-Werke)
- US 4935393: Process for catalytic reduction of nitrogen oxides (Kali-Chemie)
- US 4935514: Thiation process (Ethyl)
- US 4935552: Dual stage process for the production of ethers (Mobil)
- US 4935561: Process for isomerizing monochlorotoluenes or dichlorotoluenes (Hoechst)
- US 4935566: Dehydrocyclization and reforming process (Mobil)
- US 4935568: Multistage process for oxygenate conversion to hydrocarbons (Mobil)
- US 4935573: Aromatization process and catalyst utilizing a mixture of shape-selective porous crystalline silicate zeolite and pillared layered metal oxide (Mobil)
- US 4935577: Hydrocarbon processes comprised of catalytic distillation using Lewis acid promoted inorganic oxide catalyst systems (Mobil)
- US 4935578: Mordenite-containing catalyst, its preparation and use for isomerizing cuts of high normal paraffin content (Institut Francais du Petrole)
- US 4935580: Process for purification of hydrocarbons using metal exchanged clinoptilolite to remove carbon dioxide (UOP)
- US 4936977: Zeolite SSZ-24 (Chevron Research)
- US 4937011: Detergent compositions containing active chlorine and ketone foam inhibitors (Henkel)
- US 4937051: Catalytic reactor with liquid recycle (Mobil)
- US 4937058: Catalytic oxidation of sulfur compounds (Rhone-Poulenc)
- US 4937215: Process for restoring deactivated catalysts (Research Association for Utilization of Light Oil)

- US 4937216: Process for the epoxidation of olefinic compounds and catalysts used therein (Enichem Sintesi)
- US 4967273: Process for producing antibacterial flexible polyurethane foam (Bridgestone)
- US 4937384: Process for the production of amines (BP)
- US 4937385: Process for the manufacture of dialkyl disulfides and polysulfides (Atochem North America)
- US 4937395: Process for the preparation of fluorobenzenes (Hoechst)
- US 4938863: Metals tolerant catalytic cracking catalyst, method of manufacture and use thereof (Mobil)
- US 4938939: Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites (Engelhard)
- US 4938955: Antibiotic resin composition (Shinane New Ceramic)
- US 4938958: Antibiotic zeolite (Shinagawa Fuel)
- US 4939110: Catalyst for the isomerization of aromatics (UOP)
- US 4939280: Conversion of 1,3-dioxanes to 4-oxaaldehydes (BASF)
- US 4939314: Method for on-stream low-pressure regeneration of an oligomerization catalyst from a fluid-bed reactor operating at high pressure with hydrocarbons in a non-liquid phase (Mobil)
- US 4940531: Catalytic cracking process employing an acid-reacted metakaolin catalyst (Grace, W R & Co-Conn)
- US 4940548: Chromatographic separation process for recovering individual diethyltoluene isomers (UOP)
- US 4940570: Beryllium-aluminum-phosphorus-oxide molecular sieve compositions (UOP)
- US 4940817: Process for the preparation of n-alkylanilines (Bayer)
- US 4940830: Rejective separation of para-xylene from xylene isomers and ethylbenzene with zeolites (UOP)
- US 4942021: Multistage system for conversion of lower olefins with reactor quenching means (Mobil)
- US 4942027: Method for preparing ferrierite (Shell Oil)
- US 4942119: Photosensitive, radiation sensitive, thermally sensitive and pressure sensitive silver sodalite materials (---)
- US 4942268: Process for producing a halobenzene (Ihara Chemical)
- US 4943304: Process for the purification of bulk gases using chabazite adsorbents (Air Products)
- US 4943366: Production of high octane gasoline (Mobil)
- US 4943545: Activation of zeolites (Mobil)
- US 4943546: Normal paraffin isomerization catalyst comprising a mordenite and titanium (Institut Francais du Petrole)
- US 4943553: Method of making ethylbiphenyls (Nippon Steel Chemical)
- US 4943667: Preparation of phenylethanols (BASF)

- US 4944273: Zeolites as specific adsorbents for NOx and CO (Bosch, Robert)
- US 4944862: Integrated catalytic dewaxing and catalytic cracking process (Mobil)
- US 4944864: Process using cracking catalyst containing strontium carbonate (Exxon Research)
- US 4944953: Purification of hydrolysed protein with crystalline zeolite (Staley, A E Manufacturing)
- US 4945053: Novel alkaline cellulases and a microorganism for producing the same (Kao Soap)
- US 4945175: Dehydrocyclodimerization process start-up procedure (UOP)
- US 4946580: Binary zeolitic systems, their synthesis and their utilization (ELF France)
- US 4946581: Cracking process employing a catalyst composition and absorbent which contain an anionic clay (Akzo)
- US 4946659: Process for the reduction of the nitrogen oxides in exhaust gases using a zeolite-containing catalyst (Bayer)
- US 4946814: Process for improving the physical and catalytic properties of fluid cracking catalysts (Thiele Kaolin)
- US 4948769: Catalyst (Unilever Patent Holdings)

国際会議に出席する大学院学生への旅費援助のお知らせ

本研究会では、若手研究者養成の一助にと考え、国際会議に出席する大学院在学中の学生会員に対して、旅費の一部を援助する制度を昨年度より発足させました。本年度より対象とする国際会議の幅を拡大いたしました。下記の条件を満たす希望者は、必要書類を添えてお申し込み下さい。

記

条件：会員であること。外国で開催される国際会議でゼオライトに関する発表を行なうこと。本人が講演者(ポスターを含む)であること。

旅費援助額：10～20万円

申し込み期日：会議開催日の3ヶ月前まで

申し込み先：〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室内
ゼオライト研究会

審査に必要な書類：指導教官の推薦書、講演題名およびアブストラクト、本人がスピーカーであることを示す書類（採択決定通知、プログラムなどのコピー）。

お知らせ

第6回ゼオライト研究発表会

主 催 ゼオライト研究会

共 催 化学工学協会, 触媒学会, 石油学会, 石油技術協会, 日本イオン交換学会, 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29日(木), 30日(金)

29日 10時00分から

30日 9時30分から

場 所 上智大学図書館9階L-921, L-911
(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)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)

発表時間 特別講演60分(講演50分 討論10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)

懇親会 11月29日(木)17時45分から上智大学内
上智会館3F第一会議室
会費3,000円問い合わせ先 〒102 東京都千代田区紀尾井町7-1
上智大学理工学部化学科 瀬川幸一(電話
03-238-3452), 〒113 東京都文京区本郷
7-3-1 東京大学理学部地質学教室 荻原成
騎(電話03-812-2111内線4523), 〒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7259), または〒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)

第1日(11月29日)

A会場(L-921)

— 10時00分から —

A1総. メタロシリケートのパラ選択性(東工大理)
○金 鍾鎬・山岸孝司・難波征太郎・八嶋

建明

A2総. メチルアミン合成における形状選択性(上
智大理工)○瀬川幸一・立花宏泰

— 11時00分から —

A3. チタノシリケートを用いたアルコール類の
酸化反応(東大工)○辰巳 敬・中村 良
・湯原義光・富永博夫A4. イッテルビウム担持Na-Yゼオライト触媒
による1-ブテンの異性化反応(東工大工)
○馬場俊秀・小出隆太郎・小野嘉夫A5. ゼオライト触媒によるn-ヘキサン分解反
応に対する共存硫化水素の促進作用(室蘭
工大工)杉岡正敏・網沢幹典・○佐藤一仁
・金塚高次

— 13時20分から —

特別講演1 ゼオライトを用いる窒素酸化物の新しい
接触除去法(北大触セ)岩本正和

— 14時30分から —

A6. メタロシリケートを用いたNOの分解反応
(早大理工) 余語克則・○田中 寛・阿部
正樹・松田 剛・菊地英一A7. 鉄-ゼオライト触媒上でのNO-CO, NO
-プロピレン反応(九大機能研)持田 勲
・○安田憲明・藤津 博A8. エチルベンゼン転化反応におけるH-ZSM
-5とH-Ga-シリケートの性能の差異
(京大工) ○屠 新林・後藤昭人・乾 智
行

— 15時30分から —

A9. ハロゲン処理L型ゼオライトを用いた芳香
族化反応(出光中研)○福永哲也・早坂俊
明・勝野 尚・村川 喬・杉本道雄A10. Pt含有バイメタロシリケートのPtの状態
とナフサ留分の芳香族化性能(京大工)○
松岡昭彦・小谷明也・乾 智行A11. Niイオン交換ニオブ塩層状化合物によるア
ルコールの分解反応(北大理)○海老谷幸

喜・松並越成・久崎 司・大松澤武志・服部 英

— 16 時 30 分から —

- A12. 銀イオン交換スメクタイト粘土による酸触媒反応に対する H_2 共存効果 — 銀イオン交換ゼオライトとの比較 (名大工) ○桜井道人・ト部和夫・泉 有亮
- A13. 遷移金属イオン交換ゼオライトの塩基点 (新潟大工) ○北山淑江・山中祐子
- A14. 2-メチルナフタレンの不均化生成物分布におよぼす酸強度の影響 (早大理工) 松田剛・○茂木康弘・澤田久美・菊地英一

B 会場 (L-911)

— 10 時 00 分から —

- B1. フライポンタイト型合成珪酸塩の吸着特性 (ライオン) ○上野 彰・宮野正一・中重勇・(水澤化学) 田中正範・高橋範行・佐藤梯二
- B2. マガディアイト, ケニヤイトの層間における水分子の脱着挙動 (公資研) ○小菅勝典・綱島 群・(早大理工) 山崎淳司・大塚良平
- B3. 周波数応答法によるガス/ゼオライト系の吸脱着および拡散係数の測定 (富山大理) ○鈴木陽司・深田博史・安田祐介

— 11 時 00 分から —

- B4 総. 板谷ゼオライトの改質とその気体の吸着分離特性 (山形大工) ○高坂彬夫・河野裕彦・松田良弘
- B5. ゼオライト X 中の CdTe (東北大理) ○坂野上 淳・寺崎 治
- B6. 二種類のゼオライトを混合した時の ^{129}Xe NMR シフト (玉井産業) ○伊藤太郎・(パリ大) Q. J. Chen・J. Fraissard

— 14 時 30 分から —

- B7. ZK19 (Phillipsite 型) - Zeolite W (Merlinoite 型) 系ゼオライトの合成と NMR キャラクタリゼーション (群馬大工) ○前田貢司・佐藤満雄
- B8. ホージャサイト型ゼオライトの結晶化過程での液相組成の変化 (九工試) 吉田 章

- B9. アロフェンからの Na, K-フォージサイト型ゼオライトの低温合成とその性質 (栃木県南工指) ○松本泰治・磯 文夫・(龍大理工) 後藤義昭

— 15 時 30 分から —

- B10. 天然ゼオライト-キトサン複合体の合成 (Ⅲ) 天然ゼオライト微粒子凝集体の構造と特性 (東北工試) ○板橋 修・後藤富雄・岩崎孝志
- B11. カリウムを含む方沸石の合成 (神戸大教育) ○木村一成・中島和一
- B12. 天然ゼオライトのカリウム水溶液処理と生成物の検討 (龍大理工) ○後藤義昭・小泉光恵

— 16 時 30 分から —

- B13. 輝沸石イオン交換体の結晶化学 (岡山理大) ○西戸裕嗣・(早大理工) 大塚良平
- B14. 基礎試錐「豊頃」より得られた斜プチロル沸石の化学組成 (東大理) ○荻原成騎
- B15. 海成層に於けるフッ石埋没続成の温度-時間関係 (東大理) ○飯島 東・荻原成騎

第 2 日 (11 月 30 日)

A 会場 (L-921)

— 9 時 40 分から —

- A15. アルミノフォスフェートのマイクロ細孔の分子動力学シミュレーション (京大工) ○服部敬宙・宮本 明・乾 智行・(北大理) 河村雄行
- A16. ZSM-5 および ZSM-11 細孔内でのパラキシレン動的挙動の MD 法シミュレーション (阪府高専) ○中崎義晃・(クボタ) 後藤成志・(京大工) 乾 智行
- A17. ゼオライト構造の分子動力学 (1) ALPO17 (Erionite 型) について (群馬大工) 佐藤満雄・○山形 実

— 10 時 40 分から —

- A18. ゼオライト細孔中での吸着分子の拡散挙動: 分子動力学とコンピュータグラフィックスによる検討 (京大工) ○久保百司・宮本明・乾 智行・(北大理) 河村雄行
- A19. ZSM-5 型ゼオライトのイオン交換および

A 20. T原子置換効果の分子動力学シミュレーション(京大工) ○松葉勝彦・久保百司・宮本 明・乾 智行・(北大理) 河村雄行
CVD-A型ゼオライトにおける吸着特性(名大工) ○中塚康夫・山崎 清・丹羽幹・村上雄一

A 21. コーク付着によるZSM-5ゼオライト触媒の結晶内拡散係数の変化(京大工) 橋本健治・○増田隆夫・村上奈穂子・深田喜代志

— 13時20分から —

特別講演2 シリケート含有ス멕タイトの合成と特性(東北工試) 鳥居一雄

— 14時30分から —

A 22. ゼオライトによるp-プロモクロロベンゼンの反応速度解析(鹿児島大工) ○高橋武重・川端 敬・甲斐敬美

A 23総. 固体酸触媒による液相アラルキル化反応(川崎製鉄) ○高木克彦・山本誠司・成瀬義弘

— 15時20分から —

A 24. ZSM-5の酸性度とシクロヘキセンの水和活性についての研究(旭化成) 河野正志・中川幸治・○石田 浩・高松義和・赤岸賢治・長門康浩

A 25. ゼオライトを触媒とする2-メチルプロペンの液相水和(北大触セ) ○森 寛・高須 勲・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和

A 26. ゼオライトを用いるニトリルのアミドへの変換反応(三菱化成) ○中西章夫・小沼和彦

A 27. ガロアルミノシリケートのアルカリ処理による効果(出光中研) 金井順一・○川田 襄

B会場(L-911)

— 9時30分から —

B 16総. 層状ホスホン酸化合物の合成とその触媒作用(上智大理工) ○瀬川幸一・杉山あづさ

B 17総. 層状ビスマスモリブデン酸化物の合成と修飾(東工大工材研) ○村上 泰・今井久雄
B 18. ピリジン誘導体のリチウムヘクトライト層間へのインターカレーション(千葉大工) ○島津省吾・石井克己・上松敬禧

— 10時50分から —

B 19総. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ および関連化合物の合成と特性(日本化学工業) ○興水 仁・馬場英明・大矢正吉

B 20. ZSM-5ゼオライト膜の合成(化技研) ○佐野庸治・河村光隆・水上富士夫・高谷晴生・(東ソー) 毛利 隆・戸井田良晴・稲岡 亘・(IHI) 渡辺正実・栗林宗孝

B 21. 液相コーティング法によるゼオライトの細孔入口径制御(長崎大工) ○寺岡靖剛・國武和久・森口 勇・鹿川修一

— 14時30分から —

B 22. 二重四員環構造を持つケイ酸塩固体の水及びメタノールへの溶解後の反応挙動(理化研) 長谷川 功

B 23. 均一溶液からの鉄含有ゼオライトの合成(東邦大理) ○甲木和子・岡本美紀・山本育宏・吉野諭吉

— 15時10分から —

B 24. 常圧下でのZSM-5ゼオライト合成における初期結晶化過程(化技研) ○清住嘉道・鈴木邦夫・佐野庸治・大沢吉直・(延世大) 李 圭憲・薛 用健・(韓国科技院) 任善基

B 25. フォージャサイト型ゼオライトの結晶分散性と粒径に及ぼす陰イオンの影響(水澤化学) ○小島盛次・池田和雄・阿部 潔・小川政英

B 26. シクロヘキシルアミンをテンプレートとするアルミニウムリン酸塩 第二報 15\AA 層状化合物の合成とキャラクターゼーション(群馬大工) ○杉野英男・山形 実・佐藤満雄

10th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS

Budapest Convention Center
Budapest, Hungary
July 19–24, 1992

CALL FOR PAPERS

The scope of the Congress will be focussed on the topic of "NEW FRONTIERS IN CATALYSIS" with emphasis on heterogeneous catalysis. The scientific programme will include plenary lectures, contributed papers and poster presentations. English will be the official language of the Congress.

Priority will be given to the following topics:

1. MOLECULAR DESIGN OF SOLID CATALYSTS
 - 1.1 – New Methods for Catalyst Preparation
 - 1.2 – Shape Selectivity
 - 1.3 – Promoters, Additives
 - 1.4 – Active Phase-Support Interaction, New Support Materials
 - 1.5 – Theoretical Approach
2. RECENT DEVELOPMENTS IN CATALYTIC REACTIONS
 - 2.1 – New Reactions in Various Fields
 - 2.2 – Acid-Base Catalysis
 - 2.3 – Selective Oxidation, Oxygenate Formation
 - 2.4 – Alkane Activation, C_1 -coupling
 - 2.5 – Hydrogenations, Hydrotreatment Reactions
 - 2.6 – Electrocatalysis, Photocatalysis
3. NEW EXPERIMENTAL METHODS
 - 3.1 – Novel Techniques in Catalyst Characterization
 - 3.2 – In Situ Methods in Studying Reaction Dynamics
 - 3.3 – New Test Reactions for Catalyst Characterization
4. NEW INDUSTRIAL APPLICATIONS
 - 4.1 – Environmental Catalysis
 - 4.2 – Fuel Production and Upgrading
 - 4.3 – Deactivation and Reactivation
 - 4.4 – Production of Specialty Chemicals

INSTRUCTION FOR AUTHORS

Extended abstracts should be typed with 1.5 spacing on 8.5"x11" (21x30 cm) white bond paper. The maximum abstract length should be two pages. On the first page the authors should give the title of the paper, names of the authors, underlined the name of the author to whom correspondence should be addressed, and the format of their choice

O – oral presentation only

P – poster presentation only

E – either oral or poster presentation.

On the right top corner of the front page the decimal figure of the topic in which the paper is to be accommodated should be suggested.

In order to facilitate the selection you are kindly requested to include short sections for Introduction, Experimental, Results and Discussion and one essential Figure or/and Table.

Selection of the materials to be published will be based on the scientific content of the extended abstracts. Papers accepted for presentation must report original work not reported elsewhere. Five copies of the abstract should be sent to the Congress Secretariat, Professor L. Guzzi, Chairman of the Organizing Committee before 15 April 1991.

TIMETABLE

April 15, 1991	Last day of receiving extended abstract
July 15, 1991	Last day of sending note to the authors about acceptance
January 31, 1992	Last day of receiving manuscript of the full paper
March 1, 1992	3rd Circular with registration forms and programme
May 15, 1992	Last day for preregistration
July 19, 1992	The Congress begins

「ゼオライト」編集委員

瀬川 幸一（委員長 理事 上智大理工）	
成瀬 義弘（理事 川崎製鉄）	大 串 勉（触媒化成）
井上 武久（東レ）	菊 地 英一（早大理工）
荻原 成騎（東大理）	西 戸 裕嗣（岡山大理）
佐藤 洋（住友化学）	深 津 道夫（日東化学）
丹羽 幹（名大工）	八 嶋 建明（東工大理）
森 下 悟（東ソー）	松 田 剛（早大理工）

ゼオライト Vol. 7, No. 4 平成2年10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）

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず