

# ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTER

Vol. 9 No. 2  
1992

---

目 次

---

- 解説 新第三紀海成層中の沸石化作用と  
泥質岩の圧密……………佐々木詔雄…49
- 解説 ゼオライト系吸着剤の圧カスイング法  
(PSA) への利用……………泉 順…60

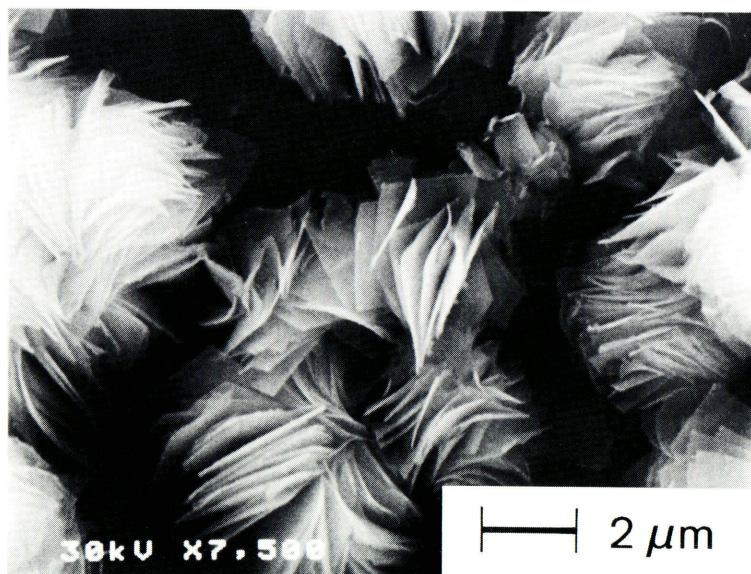
---

文献紹介 (69, 70)                      お知らせ (73)  
春の学会から (78)    最近の公開特許から (82)

---

ゼオライト研究会





合成 magadiite

(提供：資源環境技術総合研究所 小菅勝典，網島 群)  
早稲田大学理工学部 山崎淳司，大塚良平)

## 《解 説》

# 新第三紀海成層中の沸石化作用と 泥質岩の圧密

佐々木 詔 雄

三井石油開発(株)技術部

埋没続成下における泥質岩の圧密とアルカリ系沸石反応は共に脱水作用であり、岩石密度と比重が増加する。本邦の含油新第三系において、沸石帯の出現深度や層準に地域的差異があるのに対して、沸石帯上限の泥質岩孔隙率は一定である。孔隙率33%で珪質ガラスからクリノプチロル沸石へ、17%で方沸石へ、12%で曹長石へ転換する。また、沸石の比重は沸石帯上限の泥質岩密度にほぼ一致する。この相関性は圧密作用が沸石の転換にとって最高地層温度や被熱時間と同様に重要な規制要因であることを示す。堆積物の埋没過程で珪質ガラスや沸石は次第に周辺の堆積物と物理的に不均衡状態となり不安定な鉱物となる。そこで、間隙水と化学反応を起し、結晶水を放出すると共に鉱物比重を増して周辺の堆積物の密度と調和し、物理的平衡を保つ。

## 1. はじめに

埋没続成作用(Burial diagenesis)の過程で起る地質的現象には、圧密・膠結・圧力溶解などの物理的変化、脱水・濃縮・イオン交換などの化学的変化、および相転換・再結晶・分解などの鉱物的変化がある。これらの変化は、堆積時や埋没中のさまざまな物理化学的環境条件に規制される<sup>1)</sup>。これらの規制要因が独立であるため、それぞれの変化が無関係に起ることもあるし、また同じ場所で幾つかの変化が同時に関連し合って起ることもある。

石油地質学分野では、石油・天然ガスの生成や集積機構を解明するために、続成下におけるこれらの変化の関連性が考察されている。たとえば、炭化水素の成分変化と熟成作用との関係<sup>2)</sup>、炭化水素の移動に与える粘土鉱物の層間水の役割<sup>3)</sup>、炭化水素の集積と圧密の相関性<sup>4)</sup>や貯留岩特性に及ぼす鉱物の変化など多岐にわたる。

本稿では本邦油田地域で掘削された石油試験井(図1)を用いて、海成新第三系中の沸石帯の産状と泥質岩の圧密との関連性を求め、両者に共通する物理的現象、水の排出(脱水)に注目して沸石化作用に与える堆積物の圧密作用について考察する。

## 2. 含油新第三系中の沸石帯

本邦に発達する海成新第三系に形成された沸石帯は、珪質ガラス-アルカリ系沸石-曹長石反応に基

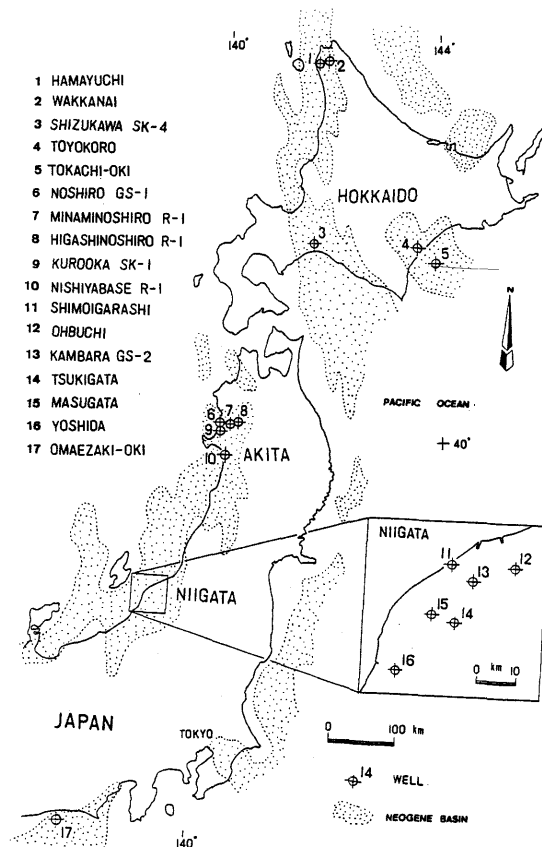


図1 本邦の新第三系堆積盆地の分布と試験井の位置

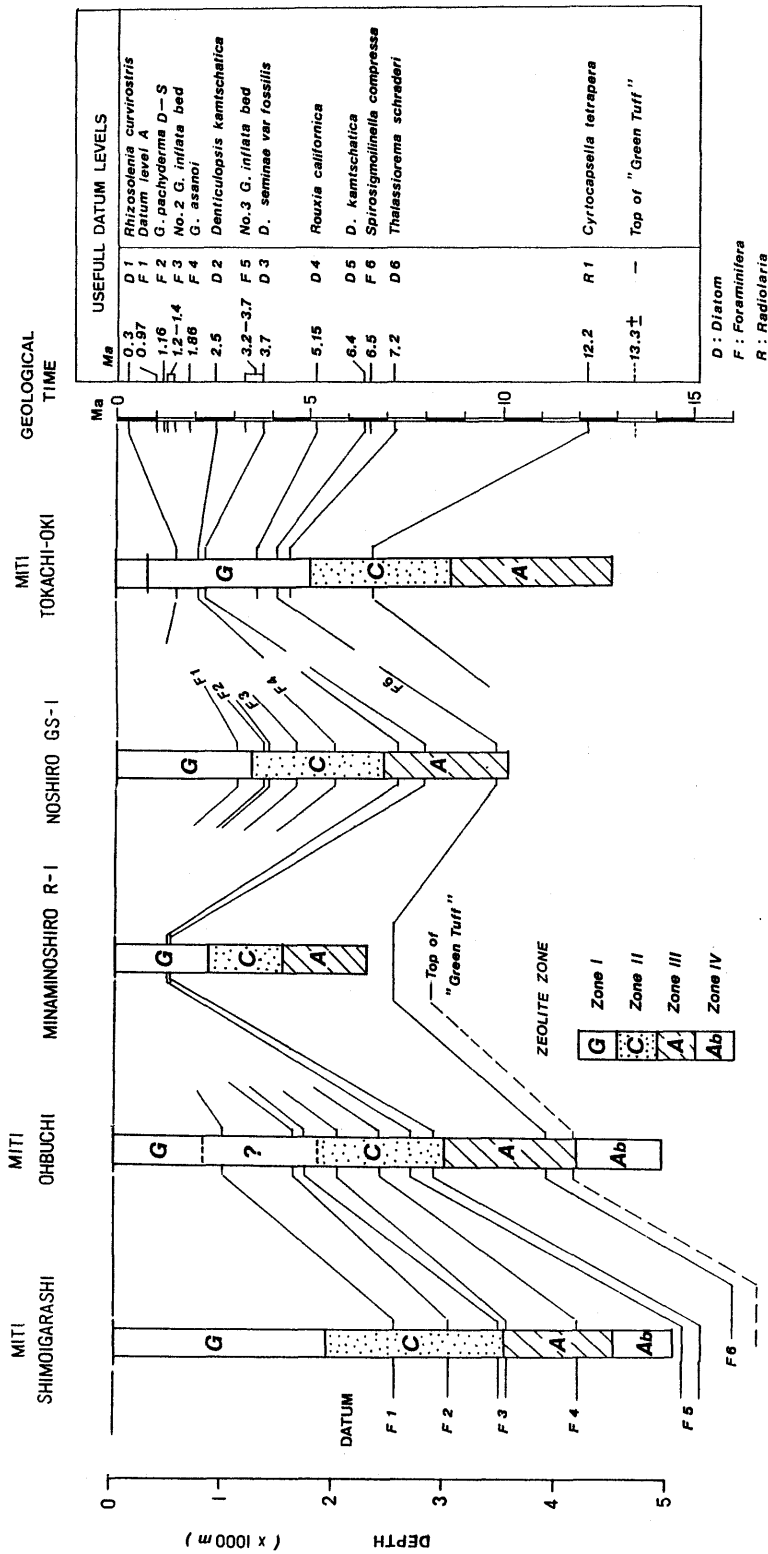


図2 試錐井の沸石帯の産状と微化石層序基準面との関係

づいて、次の4帯に区分される<sup>5,6)</sup>。

I帯：沸石の欠如と珪質ガラスの存在によって特徴づけられ、下部でスメクタイトやOpal-CTを伴う。

II帯：珪質ガラスからクリノプチロル沸石への生成反応で特徴づけられ、スメクタイトやOpal-CTを随伴する。

III帯：クリノプチロル沸石から方沸石へ転換する。Opal-CTは石英に、スメクタイトはスメクタイト-イライト混合層鉱物に変わる。

IV帯：方沸石は曹長石に、スメクタイト-イライト混合層鉱物はイライトにそれぞれ転換する。

続成作用によって形成される沸石帯は、広域に垂直帯状分布を示す<sup>7,8)</sup>。沸石の生成には出発物質や間隙水の化学組成とその濃度が重要な役割を果たし、堆積物中の化学成分の移動が不可欠であるが<sup>9)</sup>、化学的条件の類似する海成堆積層中の沸石化作用は、基本的には地層が埋没した時の最高地層温度に支配される<sup>9)</sup>。そして、沸石の転換温度は地層の埋没過程で受けた被熱時間の影響を受けて変化する<sup>10)</sup>。

代表的な試錐井における沸石帯の産状を図2に示す。各沸石帯の上限深度は幅広く、II帯で840m-1900m、III帯で1530m-3500m、そしてIV帯では1820m<sup>10)</sup>-4500mである。また、各沸石帯の境界は地質層序と一致せず、微化石の地質年代基準面と明らかに斜交する。基準面F5とD3(約3.5Ma)の層準における沸石帯の産状を見ると、基礎試錐「十勝沖」(以下「十勝沖」と称す)と南能代R-1ではI帯、「大淵」ではII帯、能代GS-1ではIII帯に、そして「下五十嵐」ではすでにIV帯である。このように沸石帯の上限深度や層位的位置は、試錐井すなわち地域によって異なる。この差異は地温勾配と埋没時の被熱時間の違いに起因する<sup>10,11)</sup>。

### 3. 圧密

#### 3.1 泥質岩の孔隙率

堆積物は地下深部に埋没する過程で累積荷重圧(Overburden)と地層温度の上昇によって、間隙水や粘土鉱物の層間水を排出し、次第に強固な岩石へ移化する。この過程で堆積物は地下の物理化学的条件下で安定な岩石組成・組織へと変化する。それに伴って粒子間孔隙率の減少、岩石密度の増加、浸透率の低下や伝播速度の増大などの物性変化が起きる。

堆積物の圧密度合は、一般に泥質岩の孔隙率また

は岩石密度で表わされる。泥質岩の孔隙率( $\phi$ )は埋没深度( $Z$ )の増加とともに指数関数的に減少し、次式で表わされる<sup>12)</sup>。

$$\phi = \phi_0 e^{-cZ}$$

$\phi_0$  : 堆積当初の孔隙率

$c$  : 自然定数

孔隙率の対数を深度プロットすると、地層圧(Pore pressure)が正常な静水圧を呈する区間では直線的に減少し、正常な圧密状態を示す。逆に地層圧が静水圧より高い圧力を有する区間では、間隙水の排出効率の低さから圧密の遅れを生じ、相対的に大きい孔隙率を有する異常帯が形成される(図3)。前者を正常圧密帯(normal compaction zone)、後者を異常圧密帯(undercompacted zoneまたは、abnormal compaction zone)と呼ばれている<sup>13)</sup>。

この圧密異常の形成は地質的に次のように解釈されている。厚い連続性の良い浸透層(砂岩など)に近接した泥質岩では累積荷重圧が増大しても容易に粒子間孔隙中の流体が排出されるため、地層圧が静水

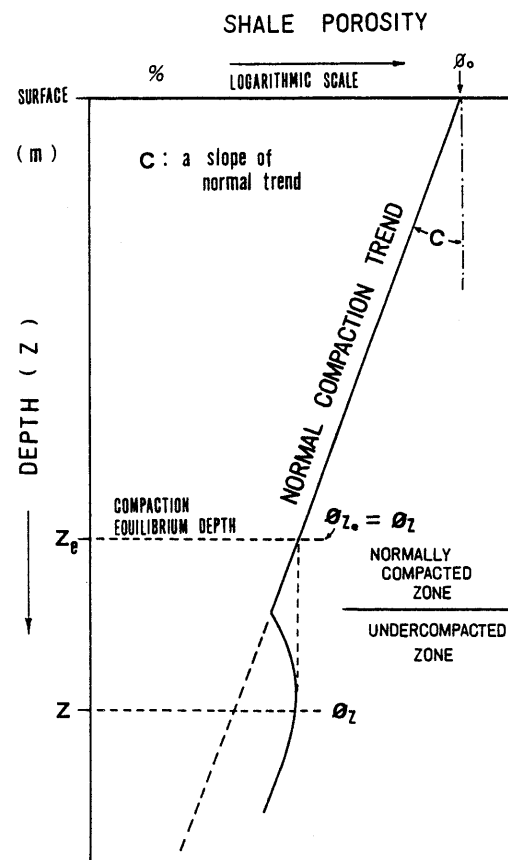


図3 泥質岩孔隙率の深度分布(模式図)

圧に近い状態に保たれ、正常な圧密が進行する。それに対して、低浸透性の地層が卓越する場合、泥質岩内から流体が十分に排出されないため、流体圧が著しく上昇し、異常高压帯を形成するばかりでなく、圧密の進行が妨げられて相対的に高い孔隙率を保持する。

泥質岩孔隙率の減少度合は、化学的および鉱物学的因子に

よっても影響されるが、主に堆積物が埋没する過程で受ける物理的因子に支配される。主な物理的因子として、累積荷重圧、堆積速度、堆積時からの経過時間、間隙水や層間水の排出効率や粒子の機械的変形がある<sup>18)</sup>。

地下深部における泥質岩孔隙率は、試錐井で採取されたコア測定で得られるが、実際には実測されていないか、あっても散点的で正確な孔隙率の深度分布を知ることはむづかしい。しかし、試錐井では孔隙率を測定する物理検層がほぼ全深度で実施されている。検討された試錐井の泥質岩孔隙率( $\phi$ )は、音波検層の区間伝播時間( $\Delta t$ ,  $\mu$ second/foot)と泥質岩コアの実測値との相関式から概算した(図4)。

$$\phi = 0.469 \Delta t - 26$$

図5は堆積盆地の異なる「豊頃」、南能代R-1と「下五十嵐」における泥質岩孔隙率の深度分布図である。泥質岩孔隙率はいずれも深度の増加とともに直線的に減少するが、同一孔隙率に達する深度は試錐井によって異なる。孔隙率17%の深度は南能代R-1で浅く1530m、「豊頃」で2050m、そして「下五十嵐」で3500mと深い。この深度分布の違いは前述の物理的因子に起因すると思われる。

試錐井における泥質岩の孔隙率分布と沸石帯の産状(図6)から各沸石帯上限の泥質岩孔隙率を求めると、Ⅱ帯では西八橋R-1の35%から「下五十嵐」の30%の範囲に、Ⅱ帯では能代GS-1の18%から「升潟」の15%の範囲に、そしてⅣ帯では13%である。

すでに記述したように、各沸石帯の上限深度および同一孔隙率に達する深度は地域によって著しく異なるのに対して、各沸石帯上限深度の泥質岩孔隙率は若干の差があるものの近似した値に集束する(図5および図7)。その平均値はⅡ帯で33%、Ⅲ帯で

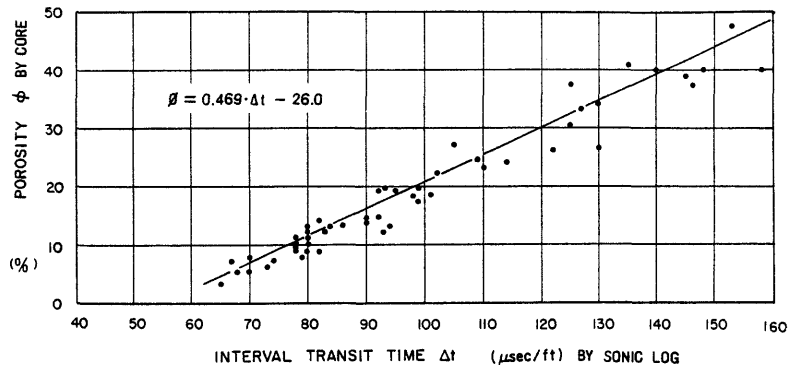


図4 泥質岩コアの孔隙率と音波検層の区間伝播時間

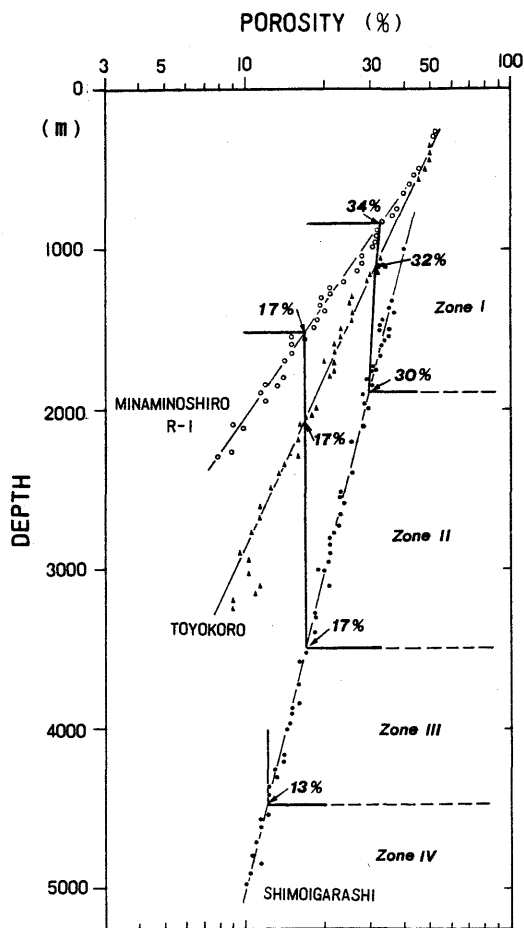


図5 泥質岩孔隙率の深度分布と沸石帯の産状

17%, そしてⅣ帯では12%である。

佐々木<sup>10)</sup>の方法に基づいて沸石帯の転換温度を概算し、泥質岩孔隙率との関係を求めた(図8)。沸石の転換温度はクリノプチロル沸石で42–62℃、方沸石で64–110℃、そして曹長石では150℃(資料

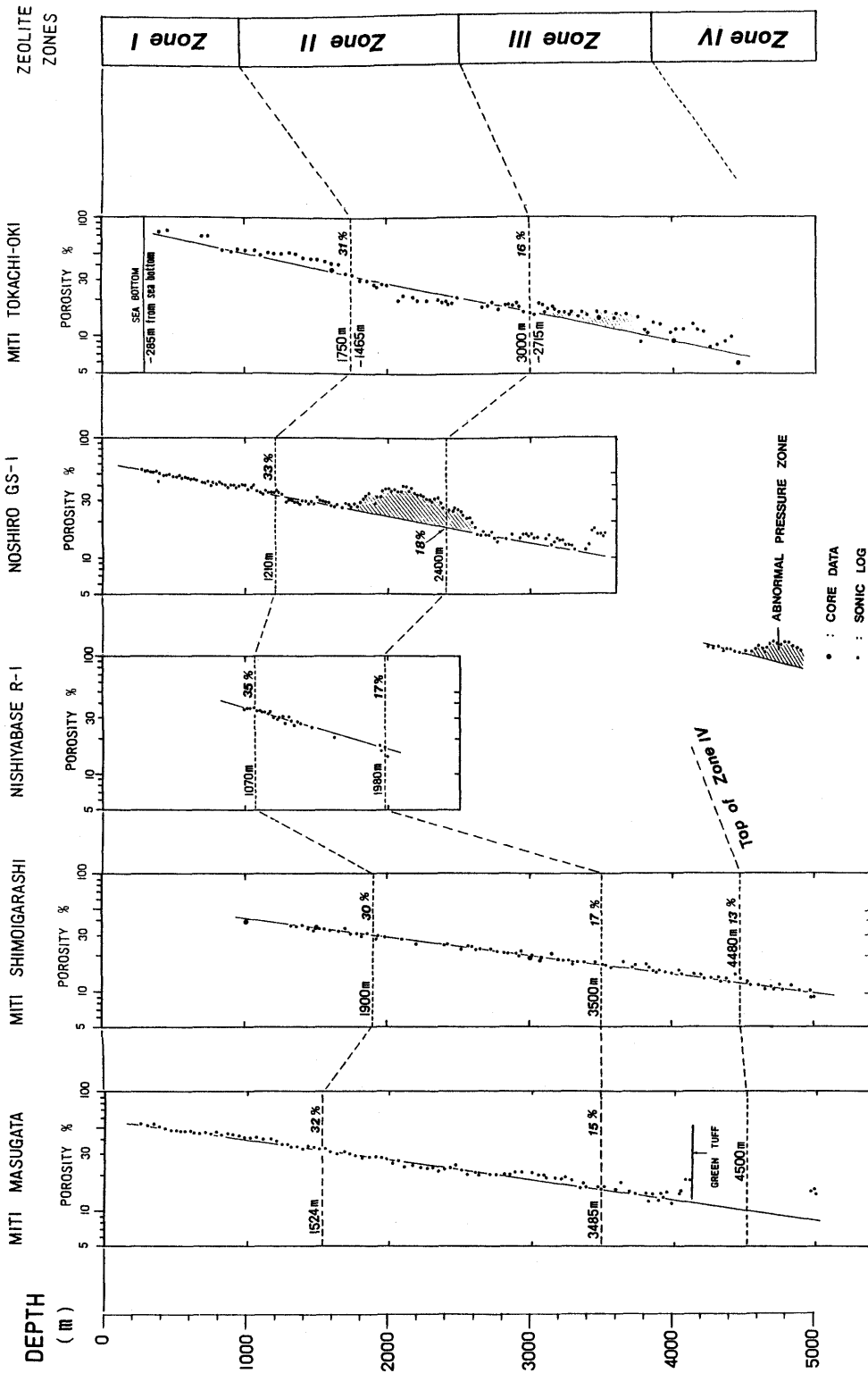


図6 代表的な試験井における泥質岩孔隙率の深度分布と沸石帯の産状

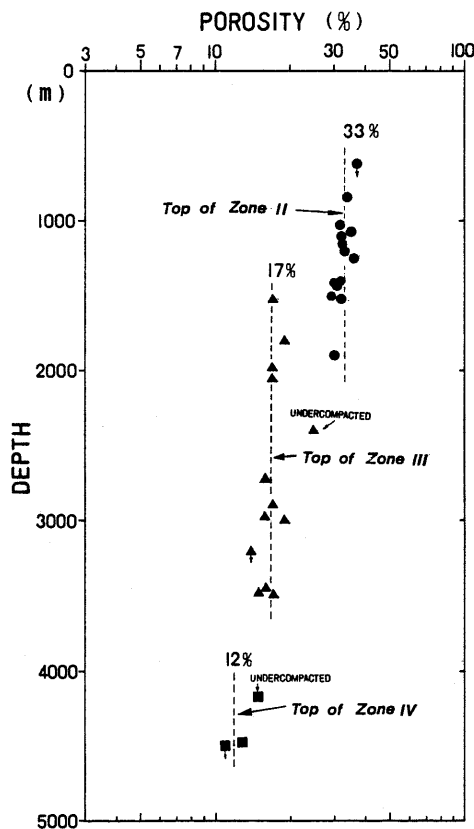


図7 沸石帯上限の泥質岩孔隙率と深度の関係

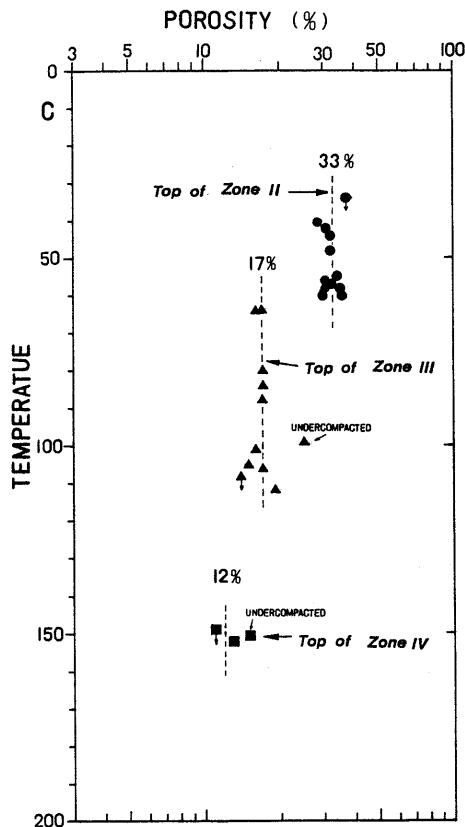


図8 沸石帯上限の泥質岩孔隙率と沸石の転換温度との関係

不足)と分散するが、泥質岩孔隙率はいずれも一定している。言い換えると、泥質岩孔隙率が33%に達する深度付近でクリノプチロル沸石が生成し、さらに孔隙率17%の深度で方沸石に転換する。そして、孔隙率12%の深度で方沸石は曹長石に転換する。

### 3.2 泥質岩の岩石密度

泥質岩の岩石密度は堆積物の圧密指標の1つであり、深部に埋没するに従って増大し、最終的には構成鉱物の比重と一致する。

試錐井で採取された泥質岩コアとカッテングス(掘屑)の岩石密度の深度分布を図9に示す。各沸石帯上限深度における泥質岩の岩石密度は、Ⅱ帯で2.02–2.10 g/cm<sup>3</sup>、Ⅲ帯で2.21–2.35 g/cm<sup>3</sup>、そしてⅣ帯で2.50 g/cm<sup>3</sup>である。

泥質岩コアの岩石密度と音波検層の区間伝播時間( $\Delta t$ )との相関(図10)から各沸石帯上限深度の平均岩石密度を求めた。Ⅱ帯の岩石密度は2.11 g/cm<sup>3</sup>( $\Delta t=126 \mu\text{sec}/\text{ft}$ )、Ⅲ帯は2.37 g/cm<sup>3</sup>( $\Delta t=92 \mu\text{sec}/\text{ft}$ )、およびⅣ帯は2.45 g/cm<sup>3</sup>( $\Delta t=81 \mu\text{sec}$

/ft)となる。これらの値は図9の実測値から得られたそれぞれの岩石密度値に近似する。岩石試料や検層の測定誤差、相関式の持つ誤差や圧密曲線を設定する時の人的誤差を考慮すれば、各沸石帯上限における岩石密度はほぼ一定であると言える。これらの平均岩石密度はⅡ帯で2.12 g/cm<sup>3</sup>、Ⅲ帯で2.30 g/cm<sup>3</sup>、Ⅳ帯で2.48 g/cm<sup>3</sup>となり、それぞれ平均孔隙率33%、17%および12%に対応する。

秋田油田地域においても凝灰岩の沸石化と泥岩の自然(岩石)密度との間に良好な関係が認められ、クリノプチロル沸石帯上限で1.87 g/cm<sup>3</sup>、方沸石帯上限で2.15 g/cm<sup>3</sup>である<sup>14)</sup>。この相関性は圧密が海成層中の沸石転換に深く関与している事を示唆する。

### 3.3 圧密段階

泥質岩の圧密はその岩石力学的性質、物性変化、組織・組成変化や高圧下の物性実験結果から次の3段階に区分される<sup>15,16)</sup>。

初期圧密段階：この段階は泥質岩孔隙率80–30%の範囲に相当し、物性的には液体状で粘性体の性



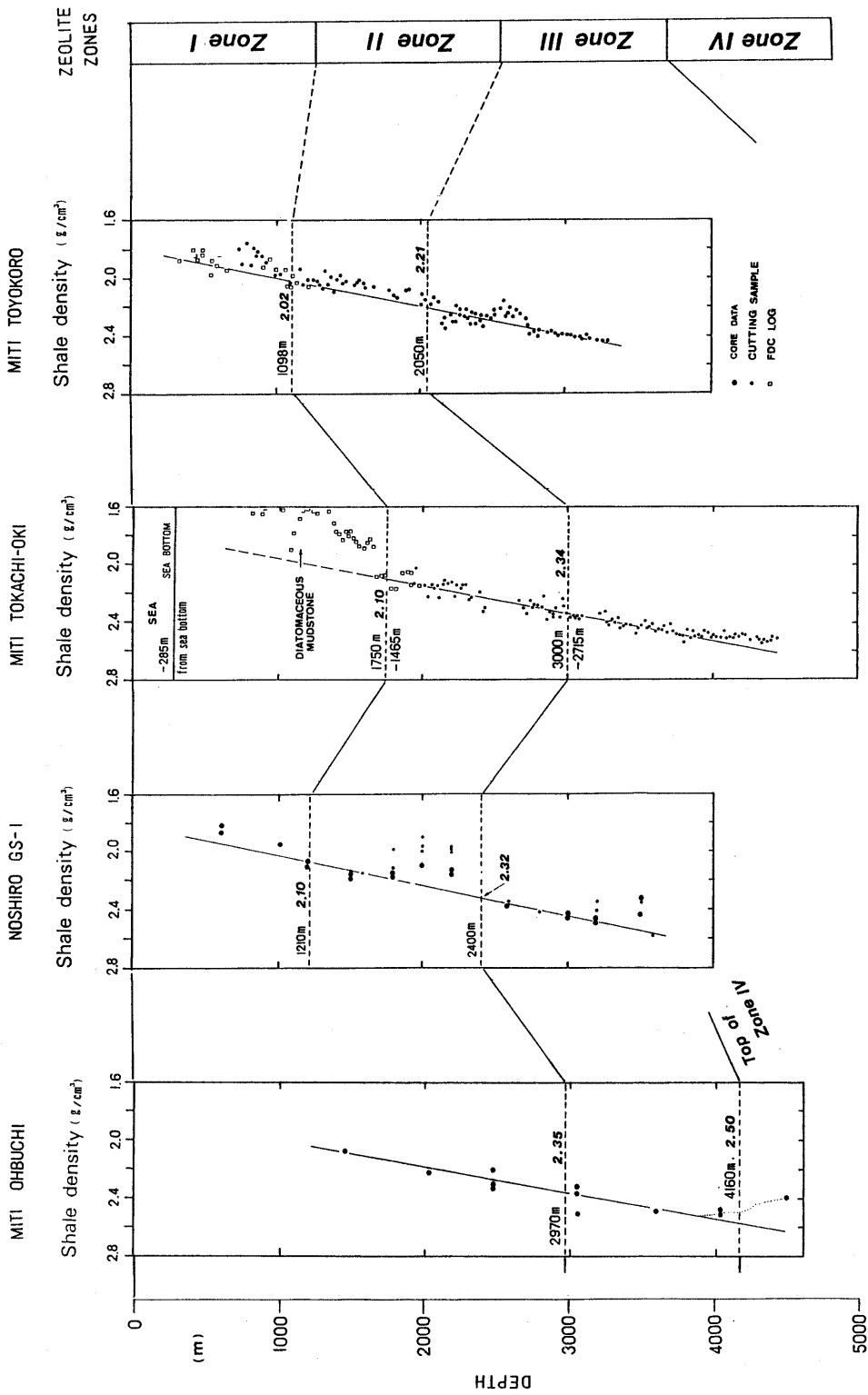


図9 泥質岩の岩石密度分布と沸石帯の産状

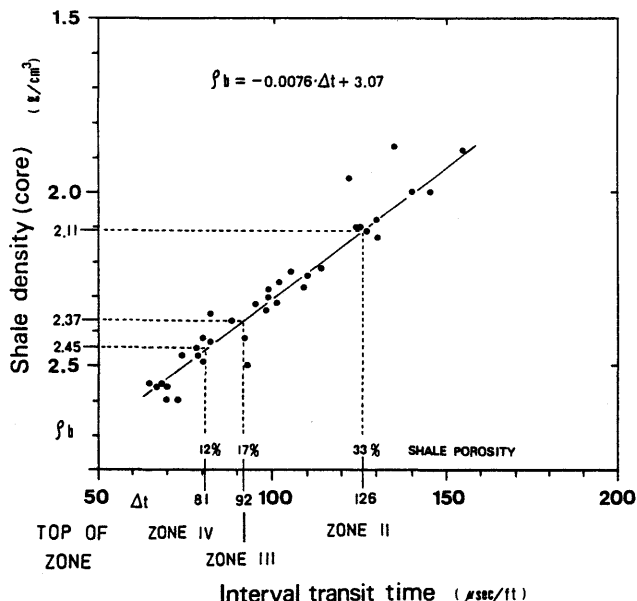


図10 泥質岩コアの岩石密度と音波検層の  
区間伝播時間との関係

格を有する(粘性圧密段階<sup>16)</sup>)。岩石を構成する粒子相互の接触はまだ不十分である。孔隙率50%以上ではそれぞれの粒子は接触しておらず、間隙水中に混じったゲル状流体内部で浮遊している。累積荷重圧を支えるものは間隙水である。孔隙率50-30%になると、粒子はゆるやかに接する。この段階を支配する要因は圧密作用で、脱水が活発に行われ、急激かつ多量の間隙水が排出される。この段階は間隙水が自由に孔隙内を移動できる開放系である。

後期圧密段階：この段階は泥質岩孔隙率30-10%の範囲に相当し、物性的には塑性固体の性格を有する(塑性圧密段階<sup>16)</sup>)。構成粒子は累積荷重圧を受けて変形・細粒化し、粒子間で直接接するが完全に固着していない。この段階を支配する主要因は圧密で、間隙水・層間水・結晶水の一部がゆっくりと排出される。累積荷重圧を支えるものは岩石粒子圧(grain-grain pressure)と間隙水圧(pore pressure)である。孔隙中の水や層間水は連続した孔隙(チャンネル)を通して比較的自由に移動できるが、本段階の後半では岩石の浸透性が悪化するため、一部の流体は移動できずに孔隙中に保持される。

再結晶段階：この段階は泥質岩孔隙率10%以下に相当し、物性的には固体、力学的には弾性的性質を有する(弾性圧密段階<sup>16)</sup>)。粒子間の接触部は増大する累積荷重圧のため粉碎されている。岩石の構成粒

子を置換したり、孔隙を埋める形で自生鉱物が晶出・成長し、強固な結合組織を形成する。この段階を支配する要因は、セメント作用と鉱物の転換で完全に固化した状態の岩石となる。この段階は閉鎖系で、粒子が全圧力を保持するため、間隙水や層間水が排出されずに永久に孔隙内に閉じこめられる。

前述の各沸石帯上限における泥質岩の孔隙率および岩石密度の変化を圧密段階に対応させれば、Ⅱ帯の上限33%(2.11 g/cm³)は前期と後期圧密段階の境界付近に、Ⅳ帯上限の12%(2.48 g/cm³)は後期圧密段階と再結晶段階の境界付近に対応する。また、Ⅲ帯上限の17%(2.30 g/cm³)は岩石の浸透性が著しく低下し始める後期圧密段階後半に相当する。この良好な対応は堆積物の圧密作用が沸石の転換反応に影響を与えていることを示す。すなわち、泥質岩の孔隙率が33%

(岩石密度2.11 g/cm³)に達する深度まで地層が埋没すれば、珪質ガラスは間隙水中の化学成分と反応してクリノプチロル沸石に変わり始める。さらに埋没して孔隙率17%(2.30 g/cm³)になる深度でクリノプチロル沸石から方沸石へ、12%(2.48 g/cm³)になると、方沸石から曹長石へと転換する。

#### 4. 沸石化作用と圧密

##### 4.1 沸石の比重

沸石はアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含む含水アルミノ珪酸塩の一群で、(Si, Al)O<sub>4</sub>四面体の構成する立体網目構造中には大きな孔隙が連続して通路状に存在する。水分子はこの孔隙にあり、結晶構造中で弱い結合をしていると考えられている。沸石は加熱によって容易に水を放出したり、失われた水を吸着する特性を持つ。

アルカリ系沸石反応は付随鉱物として石英を伴う脱水反応である。この反応によって固相の容積減少と比重増加が認められる<sup>17)</sup>。クリノプチロル沸石、方沸石および曹長石の比重は、それぞれ2.10-2.20 g/cm³、2.22-2.29 g/cm³および2.63 g/cm³である。一方、鉱物のユニット・セルの比重( $\rho$ )はその鉱物の化学式と光学的特性から理論的に計算される。

表1 沸石・曹長石の比重と沸石帯上限における  
泥質岩孔隙率・岩石密度

	SPECIFIC GRAVITY	TOP OF ZEOLITE ZONES		ZONE
		SHALES DENSITY	POROSITY	
Clinoptilolite	2.11 g/cm <sup>3</sup>	2.12 g/cm <sup>3</sup>	33 %	II
Analclime	2.25	2.30	17	III
Albite	2.62	2.48	12	IV

$$\rho = M/NV$$

M: モル重量

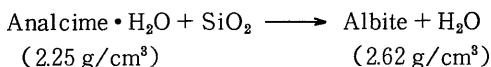
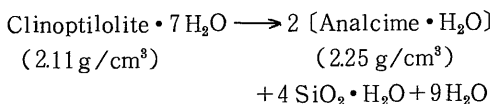
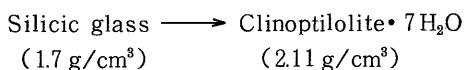
V: ユニット・セルの体積

N: アボガドロ数

Gottardi 他<sup>18)</sup>と Glossary of Geology<sup>19)</sup> に記載されている化学式と光学的特性値を用いて、クリノプチロル沸石、方沸石および曹長石の比重を計算した結果、それぞれ 2.11 g/cm<sup>3</sup>、2.25 g/cm<sup>3</sup> および 2.62 g/cm<sup>3</sup> である (表 1)。これらの値は上記の実測値の範囲内にある。また、本邦新第三系から産するクリノプチロル沸石岩 2.12 g/cm<sup>3</sup>、方沸石岩 2.22 g/cm<sup>3</sup>、および曹長石から成る propyrite 2.59 g/cm<sup>3</sup> とほぼ一致する<sup>20)</sup>。

#### 4.2 沸石反応

沸石相に関する化学反応式は多くの研究報告に記載されている。本稿では珪質ガラスーアルカリ系沸石ー曹長石の化学反応を水分子の移動 (脱水) に焦点を絞って、Utada<sup>11)</sup>の化学反応式に基づいて便宜的に次のように表現する。



この化学反応式に基づけば、H<sub>2</sub>O に富む低温型のクリノプチロル沸石は 7 分子の結晶水を含有する。このクリノプチロル沸石はある地層温度に達した時、孔隙中の間隙水と反応して 1 分子の H<sub>2</sub>O を含有する方沸石に転換する。その時、9 分子の H<sub>2</sub>O を排出するとともに鉱物比重が 2.11 g/cm<sup>3</sup> から 2.25 g/cm<sup>3</sup> に増加する。さらに地層温度が上昇し、間隙水と反応すれば方沸石は結晶水 1 分子を排出して曹長石に転換する。それに伴って鉱物比重が 2.25 g/cm<sup>3</sup> か

ら 2.62 g/cm<sup>3</sup> に増加する。

この沸石転換は化学成分の出入りする化学反応であるが、脱水と比重の増加現象に注目すれば、堆積岩の圧密と同じ物理的変化を示す。すなわち、沸石の転換と堆積物の圧密で共通する変化は、その過程において水の排出と密度 (比重) の増加である。ただし、堆積物の圧密に認められる

水の排出と岩石密度の増加は累積荷重圧の増大につれて漸移的・連続的に起る。それに対して、沸石反応では相転換に必要な地下状態に達するまで起らず、化学反応が行われた瞬間に結晶構造内の結晶水が排出され、同時に鉱物比重が増加する。

鉱物相の変化を物理的現象面から捕えたものにスメクタイトーイライト反応がある。Burst<sup>21)</sup>はスメクタイトーイライト反応を脱水反応とみなして、圧密作用によるスメクタイト層間水の脱水効果を考察した。

#### 4.3 沸石化作用に与える影響

本邦含油新第三系中において、沸石相の転換と泥質岩の圧密は堆積物の埋没過程で同時に進行している。これまでに述べた事項を整理し、泥質岩の圧密変化と沸石相の変化を比較すれば、幾つかの注目点認められる (図 11)。

泥質岩孔隙率が 33%、17% および 12% に達した層準で沸石の転換が起っており、それぞれクリノプチロル沸石、方沸石および曹長石への転換と一致する。そして、珪質ガラスからクリノプチロル沸石への転換は泥質岩の初期圧密段階末期に、クリノプチロル沸石から方沸石の転換は岩石の浸透率が急激に低下し始める後期圧密段階後半に、そして方沸石から曹長石への転換は後期圧密段階末期に対応する。

クリノプチロル沸石の比重 (2.11 g/cm<sup>3</sup>) とⅡ帯上限における泥質岩の岩石密度 2.11 g/cm<sup>3</sup> (平均値) が一致する。また、方沸石の比重 (2.25 g/cm<sup>3</sup>) とⅢ帯上限における泥質岩の平均岩石密度 2.30 g/cm<sup>3</sup> が近似する。

沸石相の変化と泥質岩の圧密は物理的に両者とも脱水作用である。沸石相の脱水が化学反応時に瞬間的に起るのに対して、泥質岩の脱水は埋没続成下で連続的に起る。

沸石の転換および泥質岩の圧密過程で鉱物比重および岩石密度が増加する。前者が沸石反応時に増加するのに対して、後者は埋没進行とともに連続的に



COMPACTION					ZEOLITIZATION					
STAGE		Ø	GRAINS	PORE WATER	CHEMICAL REACTION	SHALE DENSITY	SPECIFIC GRAVITY	DEHYDRATION	EXCHANGE IONS	ZEOLITE ZONES
EARLY	VISCOUS	%	NOT TOUCH 'FLOAT'	FREE	WEAK OPEN SYSTEM	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>			Zone I
LATE	PLASTIC	33	TOUCH	REMAIN COMMON CHANNEL	CONTIN OUS EXPLOSION	2.12	2.11	◆	△	Zone II
		30								
		17								
RECRYSTALLIZATION	ELASTIC	12		WEAK CHANNEL	ACTIVE	2.30	2.25	◆	△	Zone III
		10								
				IMMOVABLE	WEAK CLOSED SYSTEM	2.48	2.62	◆	△	Zone IV
			CRUCH				Albite			

図 11 泥質岩の圧密と沸石化作用との相関性

増加する。

圧密作用は、堆積物の累積荷重圧による岩石密度の増加(または、孔隙率の減少)と間隙水の放出・移動によって特徴づけられる。一方、沸石の転換は、その化学反応式で示されるごとく、沸石が転換するとき、イオンの交換に伴って沸石中の結晶水が脱水し、その比重を増す。化学的平衡を除くと、珪質ガラス・クリノプチロル沸石-方沸石-曹長石への転換は、堆積物が続成過程で進行する圧密現象と物理的に類似する。海成層中の沸石の転換は、次のような物理的条件下で起ると推察される。

初期圧密段階では個々の粒子はまだ接触しておらず、間隙流体中を“浮遊”している状態である。流体は容易かつ自由に移動するため、化学的反応は微弱であろう。初期圧密段階～後期圧密段階初めになると、粒子は互いに点接し、結合しあい格子構造を形成する。流体は粒子孔隙間の通路(チャンネル)を通過して移動するため、相対的に孔隙中に滞留されやすくなる。そして、沸石の転換温度に達したとき、孔隙中に滞留された間隙水の陽イオンと珪質ガラスが化学反応を起し、クリノプチロル沸石を生成し始める。珪質ガラス(比重約  $1.7 \text{ g/cm}^3$ )はクリノプチロル沸石(比重  $2.11 \text{ g/cm}^3$ )に転換することによって、周辺の岩石密度( $2.11 \text{ g/cm}^3$ )と調和し、物理的平衡を保つ。

後期圧密段階中期(泥質岩孔隙率 17%)になると、周辺の堆積物の岩石密度が約  $2.30 \text{ g/cm}^3$  に達するた

め、比重の小さいクリノプチロル沸石は周辺の堆積岩と物理的不均衡状態となり、不安定な鉱物となる。そして、沸石の転換温度に達したとき、クリノプチロル沸石は孔隙中に滞留する間隙水の陽イオンと反応し、結晶水を放出して方沸石に転換する。方沸石(比重  $2.25 \text{ g/cm}^3$ )と周辺の堆積層(岩石密度  $2.30 \text{ g/cm}^3$ )との間には物理的平衡が成り立ち、安定な鉱物となる。

後期圧密段階末から再結晶段階(孔隙率 10%以下)では、粒子は破碎・縫合関係へと変わり、圧力溶解が活発となり、シリカが間隙水中に濃集される。一方、孔隙間の通路(チャンネル)は著しく減少するため、間隙水の移動がほとんど行われず閉鎖系となり、化学的反応は弱くなるであろう。方沸石(比重  $2.25 \text{ g/cm}^3$ )はこの段階の物理的条件下(岩石密度  $2.48 \text{ g/cm}^3$ )では不安定な鉱物である。そして、沸石の転換温度に達した時点で方沸石は、孔隙内の間隙水(シリカ)と反応し、結晶水を放出して、物理的に安定な曹長石へ転換する。

## 5. まとめ

化学的要因が類似する海成堆積物中の沸石化作用は、地層が埋没過程で受けた最高地層温度と被熱時間の長さに規制され、反応速度論的に進行する。前述のように、沸石反応では脱水と鉱物比重の増加が起きる。この現象は泥質岩の圧密変化に類似する。油田地域の試験井において、沸石帯の産状と泥質岩

の圧密を比較検討した結果、沸石の転換はある一定の泥質岩孔隙率に達した深度で起きている。さらにクリノプチロル沸石および方沸石の比重はそれらの沸石が出現し始める周辺の泥質岩の岩石密度に近似する。

埋没続成下における沸石化作用は、埋没深度の物理的条件の変化に対応して周辺の堆積物と物理的平衡を保つために、粒子間孔隙中の間隙水と反応して結晶水を放出するとともに鉱物比重を増し、その条件下で安定な沸石へと転換してゆく鉱物学的変化であると言える。埋没続成の過程で受ける堆積物の圧密作用は、海成堆積物中の沸石転換にとって温度・時間と同様に重要な要因の1つと考えられる。

#### 謝 辞

本研究に際して、有益な助言を賜った筑波大学下田右教授に、また発表の機会を与えられたゼオライト研究会の方々、および三井石油開発(株)常務会田英夫氏に厚くお礼を申し上げる。

#### 参 考 文 献

- 1) 歌田 実：粘土科学, **31**, 1—6 (1991).
- 2) Tissot, B. P. and Welte, D. H.: *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edn., pp. 699. Springer, Berlin (1984).
- 3) Perry, E. A. Jr., and Hower, J.: *Amer. Assoc.*

- Petrol. Geol. Bull.*, **56**, 2013—2021 (1972).
- 4) 藤田嘉彦：石油技術協会誌, **42**, 107—116 (1977).
- 5) 藤岡一男・吉川輝四：石油技術協会誌, **34**, 145—154 (1969).
- 6) 飯島 東：地質学論集, **15**, 135—150 (1978).
- 7) Iijima, A., and Utada, M.: *Molecular Sieve Zeolites I, Advances in Chem. Ser.*, **101**, 342—349.
- 8) 佐々木詔雄・藤岡展价・藤岡一男：石油技術協会誌, **47**, 1—11 (1982).
- 9) 歌田 実：地質学論集, **10**, 63—70 (1974).
- 10) 佐々木詔雄：石油技術協会誌, **55**, 1—14 (1990).
- 11) Utada, M.: *Sci. Paper Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **21**, 189—221 (1971).
- 12) Rubey, W. W., and Hubbert, M. K.: *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **70**, 167—206 (1959).
- 13) Magara, K.: *Compaction and fluid migration practical petroleum geology*. Elsevier-Scientific Publ. pp. 319 (1978).
- 14) 藤岡一男・佐々木詔雄：石油技術協会誌, **36**, 127—135 (1971).
- 15) 青柳宏一・浅川 忠：石油技術協会誌, **42**, 76—89 (1977).
- 16) 星野一男・井波和夫：石油技術協会誌, **42**, 90—99 (1977).
- 17) 根岸敏雄：石油技術協会誌, **46**, 75—88 (1981).
- 18) Gattardi, G., and Galli, E.: *Natural Zeolites*, Springer-Verlag. pp. 409. (1985).
- 19) Bates, R. L., and Jackson, J. A. (Editors): *Glossary of Geology*, Amer. Geol. Inst., pp. 788 (1978).
- 20) Utada, M.: *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **15**, 173—216. (1965).
- 21) Burst, J. F.: *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **53**, 73—93 (1969).

### Zeolitization and Compaction of Argillaceous Rocks in Neogene Marine Sediments, Japan

Akio SASAKI

Mitsui Oil Exploration Co., Ltd.

On the physical point of view, the zeolitization in the marine sediments during burial diagenesis is a kind of compaction phenomenon, such as the expulsion of water and the increase in specific gravity. The zeolite zones in the Neogene marine sediments of the Japanese oil producing regions occur at various depth, and are oblique to the stratigraphic datums. But, the porosity of argillaceous rocks at the top of each zeolite zone is relatively constant: approximately 33% at the Zone II (clinoptilolite), 17% at the Zone III (analcime), and 12% at the Zone IV (albite). The specific gravity of zeolite is nearly equal to the bulk density of argillaceous rocks at the top of each zeolite zone.

The compaction of sediments is one of the important factors for the transformation of silicic glasses to clinoptilolite-analcime-albite reaction series, as same as maximum formation temperature and effective heating time. Silicic glasses or the existing zeolite are physically unstable mineral under the increasing overburden, and begin the transformation into high grade zeolite to keep with physical equilibrium in the surrounding sediments, as accompanied by the chemical exchanges of ions, the expulsion of water and the increase of specific gravity.



## 《解 説》

# ゼオライト系吸着剤の圧カスイング法(PSA)への利用

泉 順

三菱重工業(株)長崎研究所

圧カスイング法(Pressure Swing Adsorption, PSA)は、吸着剤を利用して高压条件で易吸着成分を吸着して難吸着成分を取り出し、低压条件で易吸着成分を離脱回収して再生する乾式のガス分離法である。

本研究は1960年代に実用化され酸素、窒素、水素、乾燥空気製造等の分野で急速に普及したが、その理由の一つとして同時代に開発された合成ゼオライトの吸着剤としての利用及びその後の大幅な性能向上が貢献している事が挙げられる。

本報では圧カスイング法へのゼオライト系吸着剤の適用について筆者等の開発経験を交えて、酸素、窒素、CO<sub>2</sub>、溶剤、SO<sub>2</sub>分離を対象として紹介を行う。

## 1. 序

省資源、省エネルギーの観点から産業界では高効率なガス分離法へのニーズは非常に大きい。

圧カスイング法(Pressure Swing Adsorption, PSA)は吸着剤を利用して高压条件で易吸着成分を吸着して難吸着成分を取出し、低压条件で易吸着成分を離脱回収して再生する乾式の物理処理法である。

本法は、i) 操作が簡単な事、ii) 吸着剤及び回収成分の経年劣化の無い事、iii) 真空再生法の導入で分離エネルギーの大幅な低減が計られている事等により急速に普及が進んでいる。

PSAの技術進展に於いては吸着剤の改良が重要であり、この点で1960年代に工業化された合成ゼオライトの吸着剤としての利用が重要な役割を担ってきた事は特筆される。

PSA及び合成ゼオライトの実用化はともに米国で最初に行われたが、その後のこの二つの技術の進展に我が国も大きく貢献してきた。

この為、本文ではPSAに対するゼオライトの利用の現状と技術課題及び今後の展望について記す。

## 2. PSA法の原理

### 2.1 ゼオライト系吸着剤

Naをカチオンとするゼオライトを化学式で表記すると(Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>l</sub>・(SiO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>・(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>l</sub>で表される。

Al-O-Si, Si-O-Siのネットワーク構造はAl

のサイトで電子過剰となる為、これを中和する様にNa等のカチオンが結合し気相側に対し強い正の電場を形成する事となる。

この為、図2.1に示す様にゼオライトに付随した気相成分はゼオライトの強い電場の影響を受けて分極し(更に四重極子を形成して)、クーロン力を生ずる事となる。ゼオライトの静電場と気相成分の間に生ずる吸着エネルギーは(2.1)式で表されるので、

$$E = \frac{1}{2} \alpha \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \quad (2.1)$$

ゼオライトの静電場強度  $\frac{\partial V}{\partial r}$ 、気相成分の分極率  $\alpha$ 、四重極子モーメント  $Q$  が判ればある程度予測できるものである。一方、PSA法では吸着した成分

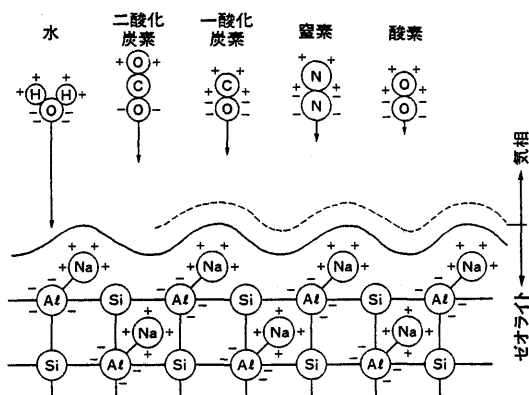


図2.1 ゼオライト表面の帯電モデルと吸着力

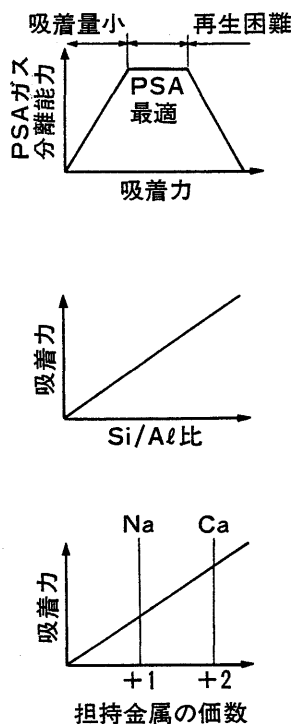


図 2.2 ゼオライトの組成と吸着力

を減圧条件下の分圧差のみで行う為、あまりにも吸着力が強いと吸着した気相成分の離脱が計れない事となり PSA に最適な吸着力が存在するものと考えられる。この様な観点からみるとゼオライトの静電場強度は図 2.2 に示す様に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比、カチオンの電気陰性度によって調整し得るので、ゼオライトを PSA 用吸着剤として利用する場合最適化がかなり任意に計られる事となる。

又、ゼオライトは図 2.3 に示す様な結晶性の吸着剤であり、その格子構造は  $3\sim 10\text{\AA}$  のガスの透過孔を構成し窓 (Window) ともよばれる。

この窓は表 1 に示す様に A 型ゼオライトではカチオンの交換で  $3\text{\AA}$ ,  $4\text{\AA}$ ,  $5\text{\AA}$  と変化する為、分子篩として多用されている。最近ゼオライトの表面をシランで表面修飾して  $0.1\text{\AA}$  オーダで微細に調整する事も可能となっている<sup>1)</sup>。又、筆者等も Na-A 型ゼオライトに Fe (III) 塩を析出させて熱処理する事で窓径を微細に縮小し得る事を確認し、窓径を分子直径の大きな窒素と小さな酸素の中間 ( $3.8\text{\AA}$ ) に調整して酸素選択性を出現させ、空気からの酸素吸着をモレキュラーシーブスカーボン同様に吸着速度の差によって行っている<sup>2)</sup> (図 2.4)。

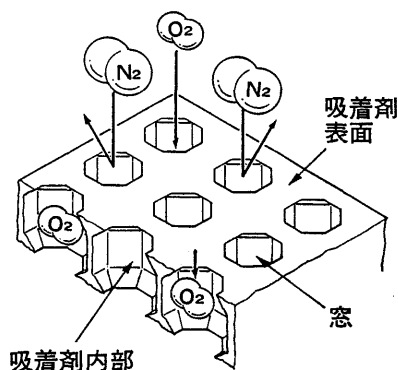


図 2.3 ゼオライトの吸着機構

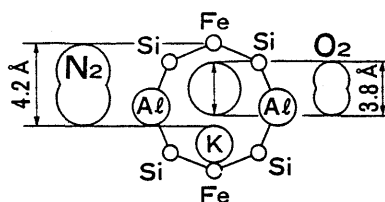


図 2.4 ゼオライト系酸素吸着剤の窓径

## 2.2 圧力スイング法 (PSA) の最近の展開

圧力スイング法については、最近の技術水準を詳述した成書<sup>3)</sup>も出されており、又、JIS<sup>4)</sup>の規格化もなされているので参考にされるとして、ここでは PSA 普及の原動力となっている大気圧吸着-真空再生方式 (VPSA) の新しい展開について略記する。

### a) 低濃度気相成分の分離

低濃度の気相成分の分離の為の VPSA のフローシートを図 2.5 に示す。1 塔は吸着工程にあり易吸着成分の吸着が進行しており、難吸着成分が塔頂から取出される。他塔は再生工程にあり真空ポンプにより減圧に導かれているが、低濃度の場合には減圧に排気するだけでは不十分であり減圧弁を介して難吸着成分を向流にパージする方法が取られる。

この時のパージ量  $G_p$  は、加圧吸着-大気圧再生方式で Skarstrom によって提案された (2.2) 式が VPSA でも有効である。

$$G_p = k \cdot G_0 \cdot \frac{P_d}{P_a} \quad (k=1.2\sim 1.5) \quad (2.2)$$

( $G_0$ ; 入口ガス量,  $P_a$ ; 吸着圧力,  $P_d$ ; 再生圧力,  $k$ ; 実験係数)

向流パージを行う事により塔内の易吸着成分の分圧は塔頂部から急速に減少し、吸着帯は前方に移動

して再生が完了する。

#### b) 高濃度成分の分離

高濃度気相成分を 99 vol% 以上に濃縮する為の VPSA のフローシートを図 2.6 に示す。第 1 塔は昇圧工程にあり、所定の吸着圧力に達すると第 2 塔に示す様に吸着工程で易吸着成分の吸着が進行する。第 3 塔はパージ工程にあり、製品の一部を塔入口か

ら並流にパージすると難吸着成分は塔頂から高度に除去され、第 4 塔に示す様に減圧に導く事で高純度に濃縮して回収する事ができる。本方法は原料ガス中の易吸着成分の濃度が 40 vol% 以上であれば、本方法(並流パージ)を採用する事で 99 vol% 以上への濃縮が可能であり、原料ガス中の濃度が 80 vol% 以上であれば 99.99 vol% への濃縮も行える。

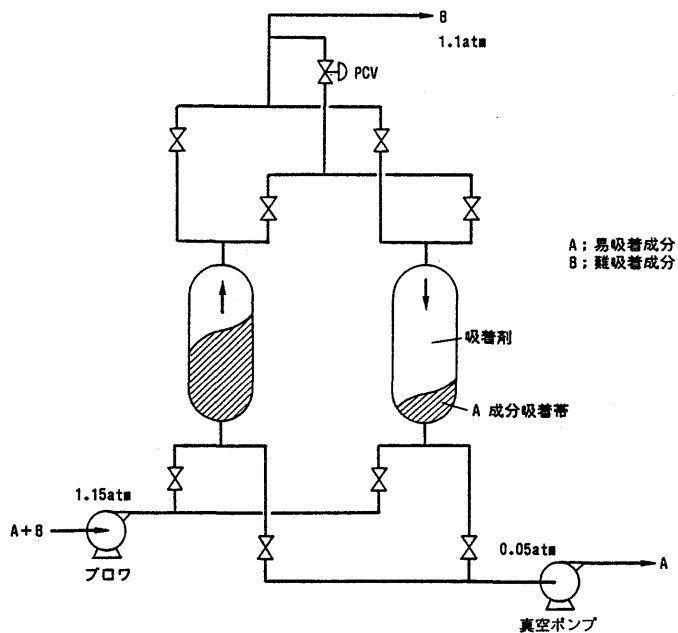


図 2.5 低濃度成分の分離

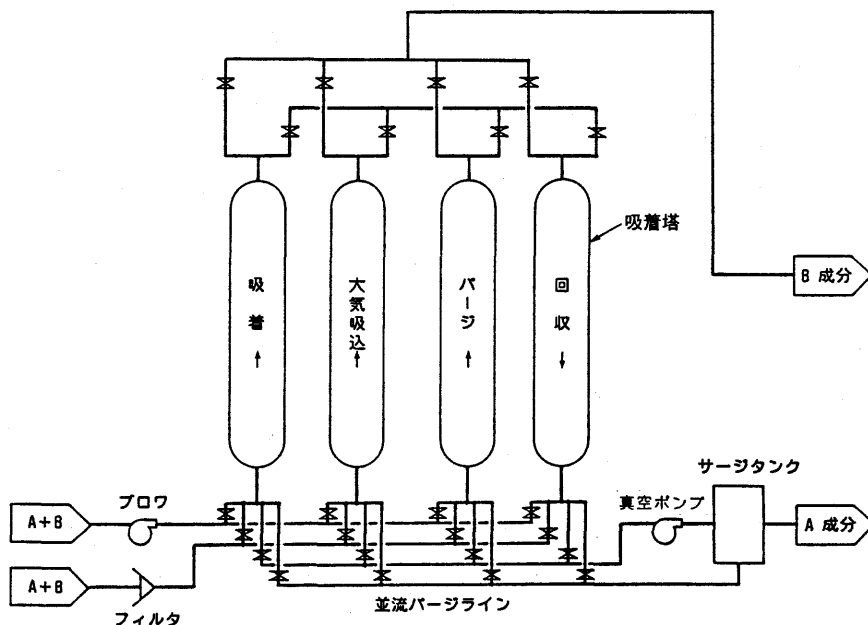


図 2.6 高濃度成分の分離

### 3. ゼオライトのPSA用吸着剤としての利用

#### 3.1 PSA-O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>への適用

ゼオライトを窒素吸着剤として使用し、PSA法による空気からの酸素製造の実用化が1960年代ユニオンカーバイド(米)により行われた。

当時PSA-O<sub>2</sub>は加圧吸着、大気圧条件で操作された為、比較的消費電力が重要視されない小容量製造装置として、コンパクトで操作の容易な点が歓迎されて普及した。しかし、飛躍的に普及したのは1980年代前半、製鉄化学(現在の住友精化)による大気圧吸着、真空再生条件での消費電力の低減が実証されて以降である。吸着剤としてはCa-A型ゼオライトが用いられてきたが、Ca交換率、バインダ選定、造粒成形法、焼成条件等の最適化により、N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>2成分系での窒素選択性、窒素吸着量は大幅に改善されている様である。窒素吸着剤としてはA型ゼオライト以外にX型ゼオライトも有効である。図3.1は筆者等のN<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>2成分系でのX型ゼオライトによる窒素選択性及び窒素吸着量の温度依存性の評価結果を示したものである。温度低下に伴ない一般的な現象として窒素吸着量が増大するが、窒素選択性に関しては低SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のNa-X型ゼオライトのみが特異的に向上していることが判る<sup>5)</sup>。

図3.2はNa-X型ゼオライトの低温特性を利用したPSA-O<sub>2</sub>のフローシートである。-15℃の低温条件での運転により、吸着剤量の大幅な削減と1Nm<sup>3</sup>の酸素製造時の消費電力が0.4～

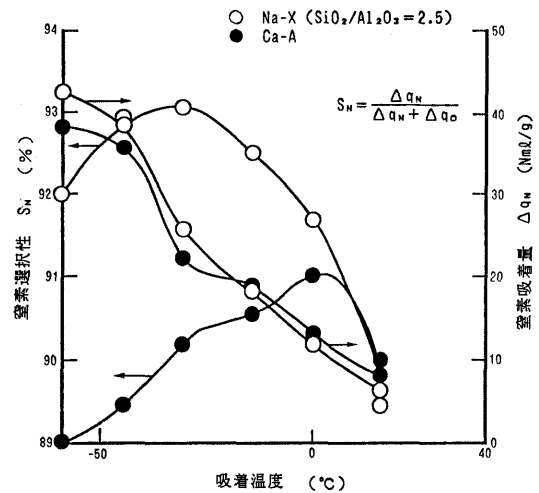


図3.1 吸着温度と窒素選択性及び窒素吸着量

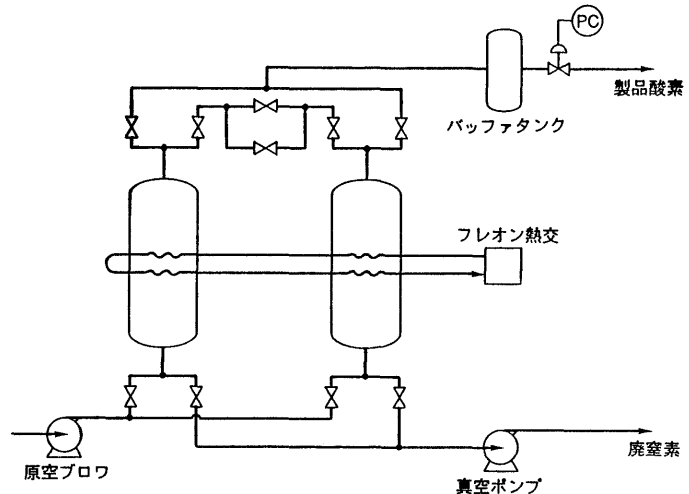


図3.2 PSA-O<sub>2</sub>フローシート

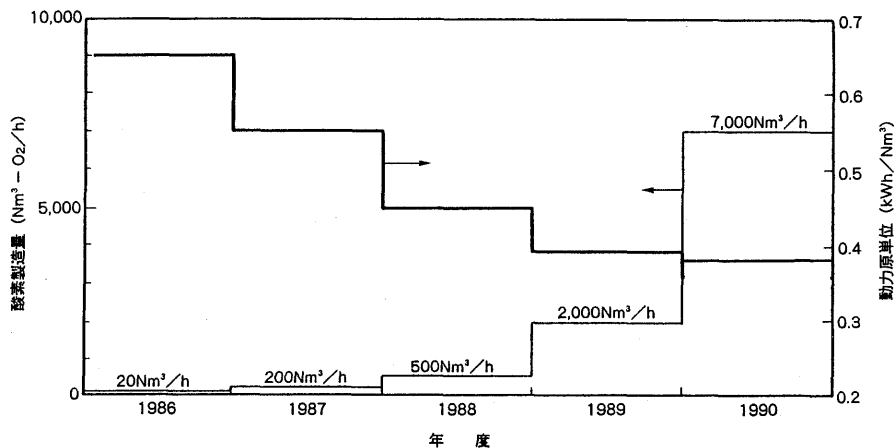
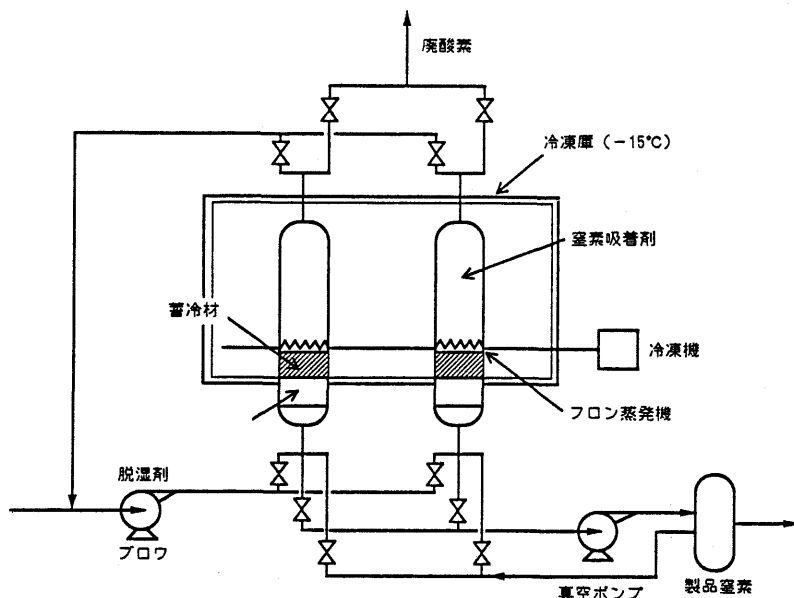


図3.3 MHI PSA-O<sub>2</sub>の製品酸素容量と動力原単位の経緯

図 3.4 PSA-N<sub>2</sub> フローシート

0.5 kWh と深冷法に匹敵する低減が達成され、図 3.3 に示す様な大容量化が進行中である。窒素吸着剤を利用した窒素製造装置の構成も又可能であり、図 3.4 に示す様に吸着工程に続いて製品窒素の一部を塔入口から並流に流すと、残留酸素と窒素の置換により塔内窒素純度は著しく高められ最高 99.99 vol% の窒素が得られる。99 vol% 窒素製造時の消費電力は 1 Nm<sup>3</sup> の製造時に 0.25 kWh と低く、1000~3000 Nm<sup>3</sup>/h 級の装置へのスケールアップが進行している。

### 3.2 PSA-CO<sub>2</sub>

燃焼器排ガス、化学プラントプロセスガス等からの CO<sub>2</sub> 回収については、従来熱アルカリ吸収法等の液相吸収法が用いられてきたがゼオライトを CO<sub>2</sub> 吸着剤として使用した PSA 法による CO<sub>2</sub> 回収も実用化されている。

ゼオライトの CO<sub>2</sub> 吸着剤としての利用はスチームリフォーマからの CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O etc. の除去を主目的とする PSA-H<sub>2</sub> に始まる。

図 3.5 は筆者等の CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系におけるゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CO<sub>2</sub> 選択性、CO<sub>2</sub> 吸着量の関係の評価結果を示したものであり、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 2~3 近傍に最適条件のある事が判る。PSA-CO<sub>2</sub> は新日鉄、住友精化等メーカ数社から実用化されているが、ゼオライト系では A 型、X 型が用いられている様なので図 3.5 はこれに符合する。

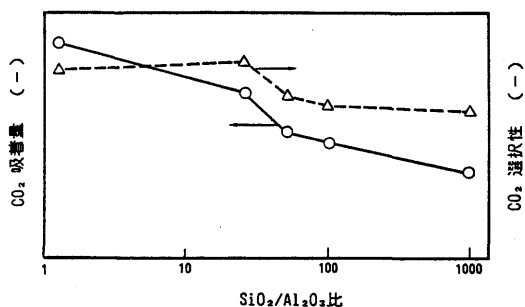
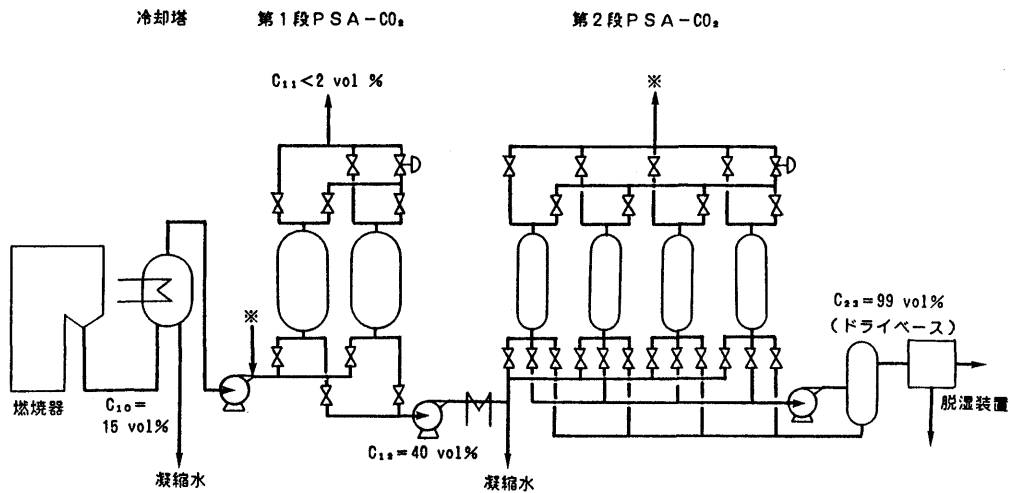
小型カラム試験結果（X 型ゼオライト：SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比依存性）図 3.5 ゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比と CO<sub>2</sub> 吸着特性

図 3.6 は CO<sub>2</sub> 濃度 15 vol% 程度の燃焼器オフガスから 99 vol% の CO<sub>2</sub> を PSA 法で回収する時のフローシートである。消費電力、吸着剤の低減の合理化の観点からカスケード式の 2 段 PSA で構成され、第 2 段の出口に流過する CO<sub>2</sub> は第 1 段入口に還流して CO<sub>2</sub> 回収率の向上が計られる。

第 1 段の PSA では、所定の真空度に達すると塔後方から向流に窒素が減圧にパージされて比較的低真空での CO<sub>2</sub> 回収が達成される。この時の CO<sub>2</sub> 濃度は 60 vol% に停まる為第 2 段では 3.1 項で紹介した PSA-N<sub>2</sub> の様に、製品 CO<sub>2</sub> の一部を並流に流過して CO<sub>2</sub> 濃度を向上させて 99 vol% 以上で回収し得る。PSA 用吸着剤の選定にあたっては吸着量の増大も



図 3.6 PSA-CO<sub>2</sub> フローシート

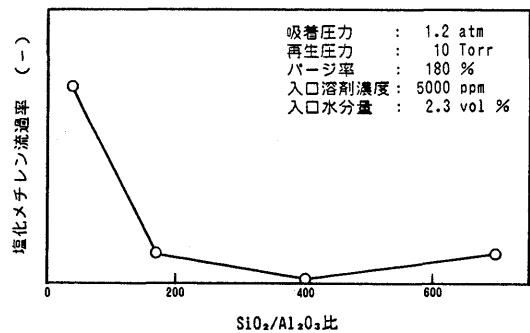
重要であるが、それにもまして脱着の容易な事が重要となる。CO<sub>2</sub>は酸素、窒素に比し吸着量が多く、又、H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>の様に吸着力が強くないので、PSA法の設計及び吸着剤の選定は容易である。PSA法は乾式、物理操作というガス分離法としては評価し得る特長を有しているので、将来的には温室効果対策用の大容量処理装置への適用も期待される。現在、火力発電所排ガスからのCO<sub>2</sub>回収の検証を目的として入口ガス量 1000~1800Nm<sup>3</sup>/h の PSA テストプラントが稼動中である。

### 3.3 PSA-溶剤回収

工場オフガスからのフロン、トルエン、アセトン等の溶剤回収については、活性炭を吸着剤として用い蒸気で再生する温度スイング法 (TSA) が用いられてきたが、最近ゼオライトを溶剤用吸着剤として用いた PSA 法による溶剤回収も普及しつつある。

図 3.7 は筆者等の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (塩化メチレン)-N<sub>2</sub> 系に於けるゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比と CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 流過率の関係を評価したものであり、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 100 以上のペンタシル型ゼオライト (ZSM-5、シリカライト) が最適と思われる。

トソーから PSA 法では無いが TSA 法による溶剤回収で活性炭から高シリカゼオライトへの転換が計られている様なので、再生時の溶剤変質の抑制、吸着剤の疎水性の特性を有するペンタシル型ゼオライトは有効

図 3.7 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 流過率と SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比

溶剤の吸着に対して良好な性能を示すであろう。

図 3.8 は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 濃度 5000 ppm の工場オフガスからの CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の PSA 法による回収のフローシートである。不凝結塩化メチレンを入口に戻す方法が採用されており、脱着側で 20 vol% 以上濃縮された CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は 5℃ 程度で冷却されて液化回収される。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は 70℃ 以上で吸着剤の触媒作用により加水

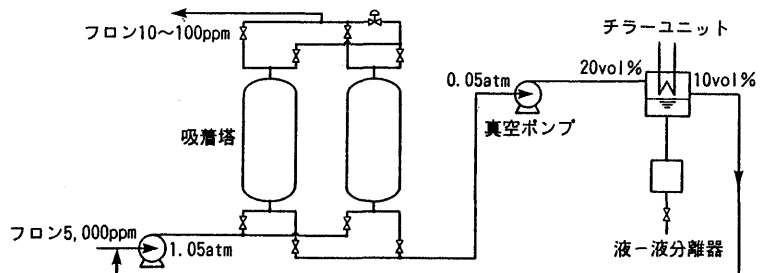


図 3.8 VSA-溶剤回収フローシート

分解して HCl を生成する。この点吸着-回収サイクルが全て室温で完結する PSA 法は、このような分解性を有する溶剤の回収に対しては最適と思われる。

PSA 法の溶剤回収への適用時の利点としては、

- i) 操作が室温で行われる為、溶剤及び吸着剤の劣化が抑制される。特に高シリカゼオライトでは触媒性の抑制が著しい。
- ii) 高シリカゼオライトの疎水性の為、回収溶剤への水分の随伴が減少し、排水処理等の二次処理が軽減される。
- iii) 1000~5000 ppm 以上の高濃度溶剤の回収にあたっては、TSA 法に比し PSA 法の低消費電力となる。

が挙げられる。この為、フロン、メチルエテルケトン、シクロヘキサノン等の熱的に不安定な溶剤に対しての適用は特に有利となろう。

### 3.4 PSA-SO<sub>2</sub>

高純度 SO<sub>2</sub> の製造には硫黄燃焼ガス中の SO<sub>2</sub> を濃硫酸に吸収させ、これを昇温条件下で回収する液相吸収法が用いられてきたが、ゼオライトを SO<sub>2</sub> 吸着剤として用いた PSA 法による SO<sub>2</sub> 濃縮も可能である<sup>7)</sup>。

図 3.9 は筆者等の SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系における各種吸着剤の SO<sub>2</sub> 回収率の温度依存性を評価したものであり、シリカライトは比較的低温域で優れた性能を示す。アルミナとの優劣については特に高温域で SO<sub>2</sub>,

酸素の共存下で進行する SO<sub>3</sub> への転換反応がシリカライトにおいて抑制される点に有る。

図 3.10 は硫黄燃焼生成物として得られる 15 vol% の SO<sub>2</sub> をカスケード式の 2 段 PSA 法で 99 vol% に濃縮するものである。

SO<sub>2</sub> は高温域で O<sub>2</sub> と反応して SO<sub>3</sub> ガスを生成し、水分の共存下で H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> として凝縮して材料腐食の深刻な原因となるが、本プロセスでは 3.3 項に述べた乾式法の特長によりこれ等の問題を回避する事ができる。

SO<sub>2</sub> の回収は非鉄製錬プロセスからの SO<sub>2</sub> による硫酸製造にとっても極めて重要であり、又、火力発電所排ガスの乾式脱硫法としても期待できる。

但し、プロセス選定にあたって PSA 法と TSA 法を比較する場合、低濃度域では吸着剤の再生に多量の熱エネルギーを必要としない TSA 法が有利であるが、処理ガス濃度の上昇に伴ない吸着剤量が増大する事から熱エネルギーの増大する TSA 法は不利となる(図 3.11)。この為、最近 PSA 法の再生用真

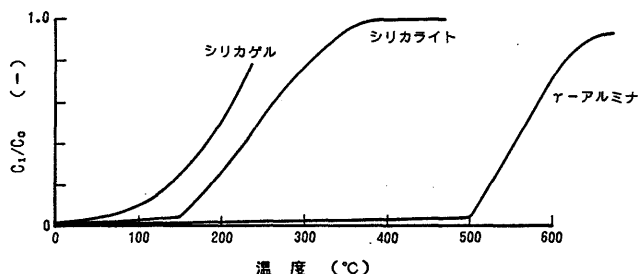


図 3.9 流過率の温度依存性

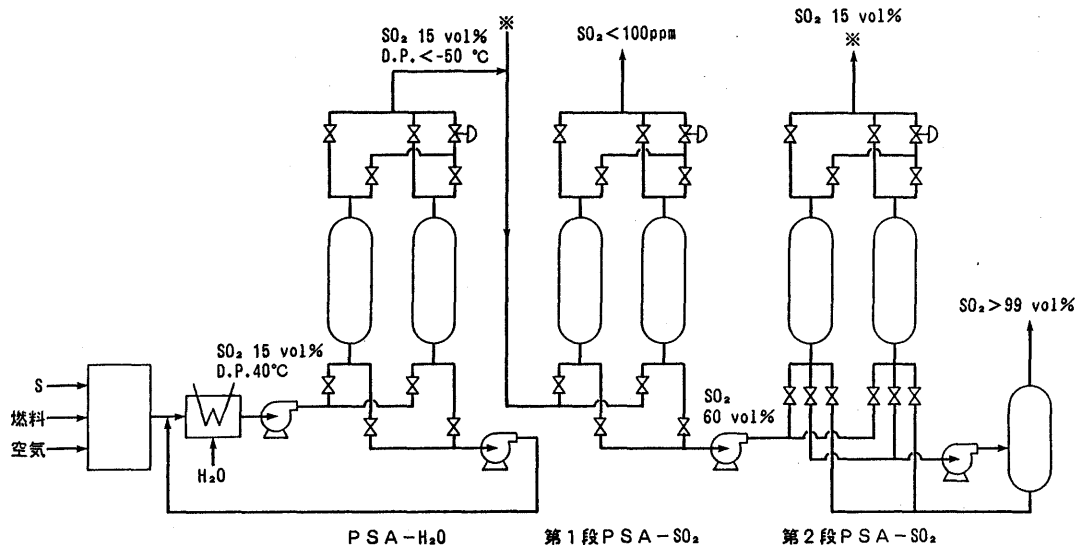


図 3.10 高純度 SO<sub>2</sub> 製造法

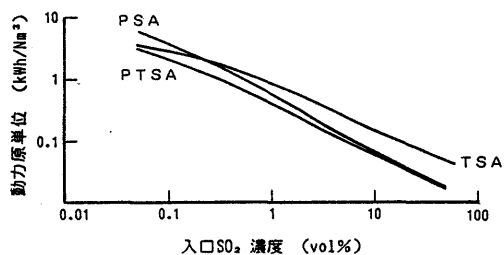


図 3.11 PSA, PTSA, TSA の  
動力原単位の比較

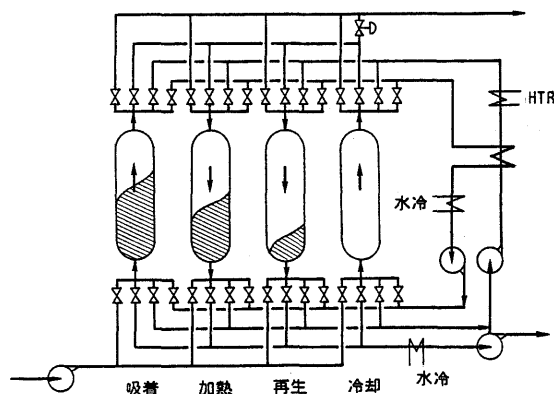


図 3.12 圧力温度スイング法(PTSA)の  
フローシート

空エネルギー, TSA 法の再生用の熱エネルギーの  
各々の節減の為, 再生工程で図 3.12 に示す様な圧  
力温度スイング法(PTSA法)も提案されている。

#### 4. 今後の展望

PSA 法及び合成ゼオライトは 1960 年代に相前後  
してアメリカで実用化が計られた技術である。その  
後の展開を見ると, ゼオライトの改良に伴って  
PSA 法の性能向上が計られていったといっても過  
言ではない。特に 1980 年代になってからは, 省エ  
ネルギー化の要請の最も強かった我が国で必然的に  
大気圧吸着-真空再生法(VPSA)が実用化され<sup>8)</sup>,  
これに続いて酸性ガス, 溶剤回収, 放射性オフガス  
処理等の広範な分野への適用が進行している。ゼオ  
ライト系吸着剤での今後期待される進展の 1 例とし  
ては, A 型ゼオライトの湿式又は乾式コーティング  
によるサブオングストロームオーダーの窓径制御による  
非常に精密な分子篩吸着剤の自由な調整が考えら  
れる。

又, 他の展開としては非アルミノシリケート系ゼ  
オライト, 大口径ゼオライトの出現による耐酸性,  
耐熱性の向上及び飛躍的な吸着量の増大が挙げられ  
る。

今日の産業界では省資源, 省エネルギーの観点か  
ら, より効果的なガス分離法が強く求められており,  
吸着剤の改良を基礎とする PSA 法の性能向上, ス  
ケールアップ, 対象用途の拡大への期待は極めて大  
きい。

表 1 各種ゼオライトの結晶構造

鉱物名	A型ゼオライト			フォジャサイト		ペンタシル		モルデナイト
吸着剤名	3A	4A	5A	X	Y	ZSM-5	シリカライト	
化学式	$K_{12}(AlO_2 \cdot SiO_2)_{12}$	$Na_{12}(AlO_2 \cdot SiO_2)_{12}$	$Ca_6(AlO_2 \cdot SiO_2)_{12}$	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{136}$	$Na_n(AlO_2)_n(SiO_2)_m$ ( $m/n > 10$ )		$Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}$
結晶形	立方晶形			立方晶形		斜方晶形		斜方晶形
格子定数 (Å)	12.3			12.5	12.35	13.4~20.1		7.5~20.5
Si/Al 比 (-)	0.9~1.0			1.0~1.5	1.5~3.0	10~∞		5
結晶比重 (-)	1.69	1.52	1.48	1.54	1.54~1.42	1.76		1.70
結晶構造	ソーダライトを 4 員環で結ぶ			ソーダライトを 6 員環で結ぶ		ペンタシルユニットを 10 員環で結ぶ		2 次元細孔構造
吸着窓径 (Å)	3.0	3.8	4.3	8.1	8.1	5.4×5.6, 5.1×5.5		6.7×7.0
吸着ガス	$NH_3, H_2O, H_2$	$CO_2, Ar, O_2, N_2, Kr, Xe, CH_4$	$C_3H_8, CF_2Cl_2, CF_4, i\text{-butane}$	$(C_4H_9)_3N, (C_4F_9)N$		$SF_6, CCl_4, C_6H_6, Neopentane$		同 左

## 文 献

- 1) 丹羽, 片田, 村上: 触媒 Vol. 32 No. 2 (1990)
- 2) 泉, 安武, 岩間, 船山: 触媒 Vol. 32 No. 6 (1989)
- 3) 川井編: 圧カスイング吸着技術集成, 工業技術会 (1986)
- 4) JIS規格計画中
- 5) Izumi, J., Ohshima, K., Iwama, N., Funayama, Y.: AIChE 1989 Annual Meeting in San Francisco (1989)
- 6) Izumi, J., Maehara, K.: The Second Korea-Japan Symposium on Separation Technology (1991)
- 7) 泉, 荒木, 谷口, 東: 硫酸協会報(投稿中)(1990)
- 8) Suzuki, M.: AIChE Spring Meeting, New Orleans, March (1988)

## Application of Zeolite Adsorbents to Pressure Swing Adsorption

Jun IZUMI

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagasaki R &amp; D Center

Pressure swing adsorption (PSA) is a kind of dry gas separation process. In PSA a strong adsorbed gas can be adsorbed and a weak adsorbed gas can be recovered from the mixture gas at higher pressure condition and a strong adsorbed gas in adsorbent can be desorbed and recovered at lower pressure condition.

This process was realized for oxygen, nitrogen, hydrogen and dry air separation for the first time in 1960's and prevailed very rapidly.

One of reasons why PSA was accepted to various kinds of industrial field was closely related to the success of industrialization of zeolite synthesis.

In this paper, an application of zeolite adsorbents to PSA is introduced with author's experiences of research and development on oxygen, nitrogen, CO<sub>2</sub>, solvent and SO<sub>2</sub> separation.

## 文献紹介

火成岩中の方沸石斑晶：初生か二次か？

Analcime Phenocrysts in Igneous Rocks: Primary or Secondary?

H. R. Karlsson and R. N. Claryton, *Am. Miner.*, **76**, 189 (1991).

火山岩中の方沸石斑晶は初生鉱物か、それとも二次鉱物かということが以前より問題とされている。そこで、カナダの Crowsnest 累層とメキシコの Colima 火山岩累層群産の方沸石について、安定化同位元素 (H, N, O) 測定および EPMA 等により検討した。Crowsnest 産試料 2 個体と Colima 産試料 1 個体について、骨格構造の  $\delta^{18}\text{O}_f$  および孔路水の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cw}}$ ,  $\delta\text{D}$  について測定したところ、これら 3 試料の孔路水は局地的な天水であり初生水でないことが示めされた。これら 3 試料の  $\delta^{18}\text{O}_f$  の値 (Crowsnest 産; 13.6% と 14.2%, Colima 産; 8.7%) は、これらの方沸石がソリダス下温度で外部流体と置換したか、または白榴石の様な火成鉱物から変質したことを示している。サニディン斑晶の高い  $\delta^{18}\text{O}$  の値 (8.2%, 10.9%) は、これら 2 つの Crowsnest 産粗面岩において、外部貯留層との間で O 同位体の交換が行われたことを示唆しているとしている。低温での水-岩石相互作用の根拠としては、Colima 産ミネット (SAY-104) の例を挙げている。その全岩の  $\delta^{18}\text{O}$  値は、同伴するベイサナイトや白榴石ベイサナイトの値 (5.2–6.1%) より明らかに高く、また高い N 含有量 (6 ppm) と低い  $\delta^{15}\text{N}$  値 (3.4%) からマグマの発生、運搬または噴出後までの間に水との相互作用があったことを推論している。さらに、Colima 産ミネット中のガラス質基質に  $\text{H}_2\text{O}$  が異常に多い (4 wt %) ことは、噴火後のガラス-流体相互作用を示すとしている。結論として、Crowsnest および Colima 産試料についてのデータから、これらの岩石中の方沸石は二次起源と考えられるとしている。(山崎)

米国 Oregon 州 Succor Creek 産輝沸石-斜プチロル沸石の段階的脱水：100 K での単結晶 X 線回折による研究

Stepwise Dehydration of Heulandite-Clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A Single-Crystal X-ray Study at 100 K.

T. Armbruster and M. E. Gunter, *Am. Miner.*, **76**, 1872 (1991).

天然産輝沸石-斜プチロル沸石および単結晶の 4 段階の部分脱水相の結晶構造について、単結晶 X 線回折データを用い、空間群 C2/m として精密化を行った (天然産試料については  $R=3.5\%$ , 部分脱水相については  $R=3.6\sim 5.8\%$ )。その化学組成式は  $(\text{Ca}_{2.1}\text{Mg}_{0.3}\text{Na}_{2.5}\text{K}_{0.28}\text{Al}_{8.0}\text{Si}_{28.2})\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で、 $n$  は脱水により、天然産試料の約 25.5 から 17.6, 16.7 そして約 4–5 へ減少していく。100 K における天然産試料の格子定数は、 $a=17.640\text{ \AA}$ ,  $b=17.940\text{ \AA}$ ,  $c=7.405\text{ \AA}$ ,  $\beta=116.53^\circ$  である。脱水量が多くなるにしたがって、これらの格子定数は  $a$ ,  $b$ ,  $c$  それぞれ 3.6%, 7.1%, 0.7% 小さくなったが、 $\beta$  は  $116.52^\circ$  から  $116.44^\circ$  へ非系統的に変化した。最初の脱水では、10 員環を特徴とする孔路内にある Na に配位した  $\text{H}_2\text{O}$  が失われ、続いて陽イオンに配位していない  $\text{H}_2\text{O}$  が失われる。Na に配位した  $\text{H}_2\text{O}$  が放出されると、Na は孔路壁側に移動する。第 2 段階の脱水 8 員環を特徴とする孔路内の Ca に配位する  $\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  の数が 8 から 7 へ減少する。最も脱水した相では、Ca は 6 配位になっている。最後の脱水の段階では孔路系が強く圧縮されるが、四面体の形態は保持されていることがわかった。(山崎)



# 文献紹介

## ZEOLITES (目次)

Vol. 12, No. 1 (1992)

### PAPERS

VPI-5 and related aluminophosphates: Preparation and thermal stability

W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger and B. Zibrowius . . . . . p. 2

VPI-5 および関連アルミノフォスフェイト: 調製および熱安定性

Calorimetric studies of the adsorption thermodynamic properties of the very large pore molecular sieve VPI-5  
J. Jänchen, H. Stach, P. J. Grobet, J. A. Martens and P. A. Jacobs . . . . . p. 9

熱量測定によるとても大きな細孔をもつ VPI-5 の吸着における熱力学的性質の研究

Structure determination and Rietveld refinement of aluminophosphate molecular sieve  $\text{AlPO}_4\text{-8}$

J. W. Richardson, Jr. and E. T. C. Vogt . . . . . p. 13

アルミノフォスフェイトモレキュラーシーブ  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  の構造決定および Rietveld 法

Siting of Al and bridging hydroxyl groups in ZSM-5: A computer simulation study

K.-P. Schröder, J. Sauer, M. Leslie and C. R. A. Catlow . . . . . p. 20

ZSM-5 における Al および架橋水酸基の位置: コンピューターシミュレーションによる研究

Synthesis, properties, and catalytic behavior of zeolite EU-12

A. Araya, A. J. Blake, I. D. Harrison, H. F. Leach, B. M. Lowe, D. A. Whan and S. P. Collins. . . . . p. 24

ゼオライト EU-12 の合成, 物性および触媒特性

I.r. studies on the acidity of dealuminated Y zeolite with different probe molecules

M. Jia, H. Lechert and H. Förster . . . . . p. 32

異なるプローブ分子を用いた i. r. による脱アルミニウム Y 型ゼオライトの酸性の研究

Description of water vapor adsorption on various cationic forms of zeolite Y

K. E. Wisniewski and R. Wojasz . . . . . p. 37

さまざまな陽イオン形 Y 型ゼオライトにおける水蒸気吸着の記述

The structure-controlling role of organic templated for the synthesis of porosils in the system  $\text{SiO}_2$ /template/ $\text{H}_2\text{O}$

H. Gies and B. Marler . . . . . p. 42

$\text{SiO}_2$ /テンプレート/水系 porosils 合成における有機テンプレートの構造制御での役割

Two-dimensional solid-state  $^{29}\text{Si}$  n.m.r. investigation of the three-dimensional bonding connectivities and structure of zeolite ZSM-23

C. A. Fyfe, H. Grondy, Y. Feng, G. T. Kokotailo, S. Ernst and J. Weitkamp . . . . . p. 50

二次元固体  $^{29}\text{Si}$  n.m.r. を用いた ZSM-23 の三次元結合および構造の研究

Isosteric heats of *n*-hexane sorption in ion-exchanged NaX containing  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$

R. V. Hercigonja, V. M. Radak and I. J. Gal . . . . . p. 54

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{Cd}^{2+}$  を含むイオン交換 NaX ゼオライトにおける *n*-ヘキサンの等容吸着熱

On the incorporation mechanism of B and Al in MFI-type zeolite frameworks

R. de Ruiter, J. C. Jansen and H. van Bekkum. . . p. 56

MFI 型ゼオライト骨格における B および Al の取り込みのメカニズム

Characterization of siliceous mordenite obtained by direct synthesis or by dealumination

V. R. Chumbhale, A. J. Chandwadkar and B. S. Rao . . . . . p. 63

直接合成あるいは脱アルミニウムにより得られた高シリカモルデナイトのキャラクタリゼーション

Optical and X-ray absorption spectroscopy studies of iron MFI-type zeolite prepared in fluoride medium

J. Patarin, M. H. Tuilier, J. Durr and H. Kessler. . p. 70

光および X 線吸収分光法を用いたフッ化物媒体中で調製した鉄 MFI 型ゼオライトの研究

The effect of sodium poisoning on acid sites in ZSM-22 zeolites

R. B. Borade, A. Adnot and S. Kaliaguine . . . . . p. 76

ZSM-22 ゼオライトにおける酸点のナトリウム被毒の効果

Correlations between XPS binding energies and composition of aluminasilicate and phosphate molecular sieves

J. Stoch, J. Lercher and S. Cęckiewicz. . . . . p. 81

XPS 結合エネルギーとアルミノシリケートおよびフォスフェイトモレキュラーシーブの組成の相関性

N.m.r. investigation of benzene adsorption on a dehydrated NaY zeolite

J.-F. Wu, T.-L. Chen, L.-J. Ma, M.-W. Lin and S.-B. Liu . . . . . p. 86

n.m.r. を用いた脱水 NaY ゼオライトにおけるベンゼンの吸着の研究

Crystallization kinetics of a new titanium silicate with MEL structure (TS-2)

J. S. Reddy and R. Kumar. . . . . p. 95

MEL 構造をもつ新規チタニウムシリケート (TS-2) の結晶化速度論

# Desorption-diffusion of ammonia in molecular sieves: IV. Decationated ZSM5 zeolite

L. Forni, F. P. Vatti and E. Ortoleva . . . . . p. 101  
モレキュラーシーブにおけるアンモニアの脱離-拡散:

## IV. 脱陽イオンZSM5ゼオライト

Patent Report. . . . . p. 107

Calendar . . . . . p. 112

## Vol. 12, No. 2 (1992)

### PAPERS

#### Structural relationships and building units in the family of 5-ring zeolites

H. van Koningsveld . . . . . p. 114  
5-ring ゼオライトファミリーにおける構造相関性およびビルディングユニット

#### Fast crystallization of aluminosilicoaluminophosphates with a VFI framework topology

H. Cauffriez, L. Delmotte and J. L. Guth . . . . . p. 121  
VFI 骨格トポロジーを持つアルミノおよびシリコアルミノフォスフェイトの素早い結晶化

#### Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane

J. G. Tsikoyiannis and W. O. Haag . . . . . p. 126  
純粋ゼオライト膜の合成およびキャラクタリゼーション

#### Steaming of ZSM-5 zeolite film

T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri and M. Watanabe . . . . . p. 131  
ZSM-5 ゼオライトフィルムのスチーミング

#### Evidence for the simultaneous incorporation of Al and Ti in MFI structure (Al-TS-1)

A. Thangaraj, R. Kumar and S. Sivasanker . . . . . p. 135  
MFI 構造を持つ Al-TS-1 における Al と Ti の同時取込みの証拠

#### Synthesis of gallosilicates—MTW-type structure zeolites: Evidence of Ga-substituted T atoms

Y.-X. Zhi, A. Tuel, Y. Ben Taarit and C. Naccache . . . . . p. 138  
ガロシリケートの合成—MTW型構造のゼオライト: Ga 置換 T 原子の証拠

#### Ultraviolet, pulsed laser photolysis of Fe(CO)<sub>5</sub> in NaY zeolite

P. K. Dutta and M. Borja . . . . . p. 142  
紫外光パルスレーザーによる NaY ゼオライト中の Fe(CO)<sub>5</sub> の光分解

#### Dynamics of ethane and propane in zeolite ZSM-5 studied by quasi-elastic neutron scattering

H. Jobic, M. Bée and G. J. Kearley . . . . . p. 146  
準弾性中性子散乱を用いた ZSM-5 ゼオライトにおけるエタン、プロパンの動力学

#### Relationship between acid-strength and framework aluminum content in dealuminated mordenites

H. Stach and J. Jänchen . . . . . p. 152  
脱アルミニウムモルデナイトにおける酸強度と骨格アルミニウム量の相関性

#### Characterization of the dealumination effect into H faujasites by adsorption: Part 1. The water molecule as a structural aluminum ion selective probe

M.-H. Simonot-Grange, A. Elm'Chaouri, G. Weber, P. Dufresne, F. Raatz and J.-F. Joly . . . . . p. 155

吸着法を用いた脱アルミニウムHフォージサイトのキャラクタリゼーション: Part 1. 構造アルミニウムイオンの選択プローブとしての水分子

#### Synthesis, characterization, and catalytic properties of silica-rich faujasite-type zeolite (FAU) and its hexagonal analog (EMT) prepared by using crown-ethers as templates

F. Dognier, J. Patarin, J. L. Guth and D. Anglerot . . . . . p. 160

テンプレートとしてクラウンエーテルを用いて調製したシリカリッチフォージサイト型ゼオライト (FAU) およびその六方晶系類似体 (EMT) の合成, キャラクタリゼーションおよび触媒特性

#### Multinuclear MAS n.m.r. and i.r. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves

B. Zibrowius, E. Löffler and M. Hunger . . . . . p. 167  
多核 MAS n.m.r. および i.r. 分光を用いた SAPO-5, SAPO-31 および SAPO-34 モレキュラーシーブのシリコン取込みの研究

#### Change of pore-opening structure of mordenite upon dealumination by hydrochloric acid

M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami . . . . . p. 175  
塩酸を用いて脱アルミニウムしたモルデナイトの細孔入口構造の変化

#### Fe<sup>57</sup> Mössbauer spectroscopic studies of iron silicates with the mordenite topology

A. J. Chandwadkar, S. K. Date, E. Bill and A. Trautwein . . . . . p. 180

Fe<sup>57</sup> メスバウアー分光法を用いたモルデナイト構造を持つ鉄シリケートの研究

#### A consistent molecular mechanics force field for all-silica zeolites

E. de Vos Burchart, V. A. Verheij, H. van Bekkum and B. van de Graaf . . . . . p. 183  
シリカだけのゼオライトにおける一貫した分子力学力場

#### Kinetics of zeolite dissolution: Part 3. Dissolution of synthetic mordenite in hot sodium hydroxide solutions

A. Čizmek, L. Komunjer, B. Subotić, M. Široki and S. Renčević . . . . . p. 190

ゼオライトの溶解の速度論: Part 3. 熱水酸化ナトリウム溶液中での合成モルデナイトの溶解

#### Structural relations of zeolite frameworks: ABC-6 and other frameworks derived from hexagonal 4.6.12 and (4.6.8)<sub>1</sub>(4.8.12)<sub>1</sub> 3-connected nets

D. E. Akporiaye . . . . . p. 197  
ゼオライト骨格の構造相関性: 4.6.12 および (4.6.8)<sub>1</sub>(4.8.12)<sub>1</sub> が三つ結合した網目構造から誘導される ABC-6 および他の骨格構造

Effect of  $(n, r)$  and  $(n, \alpha)$  reactions of framework atoms on the  $(n, r)$  recoils in Ba and Cs cations in high-silica zeolites

S. K. Durrani, R. Blackburn and A. Dyer . . . . . p. 202  
高シリカゼオライト中のBaおよびCs陽イオンにおける  
 $(n, r)$ 反跳に対する骨格原子の $(n, r)$ および $(n, \alpha)$ 反応の  
効果

Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5

S. Mintova, V. Valtchev, E. Valtcheva and S. Veleva  
. . . . . p. 210  
ZSM-5ゼオライトの結晶化速度論

Letter to the Editor

Shifting of effective diffusion coefficient for molecular sieve systems by first-order phenomena

André Micke, Martin Bülow. . . . . p. 216  
一次現象によるモレキュラーシーブ系での有効拡散係数の  
変化

Patent Report. . . . . p. 218

Meeting Report

Structure Commission Report . . . . . p. 223

Calendar . . . . . p. 224

### 質問募集

本紙では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下記宛にお送りください。

〒263 千葉県稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部応用化学科

上 松 敬 禧

## お知らせ

### 第8回ゼオライト研究発表会

ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究は近年めざましい発展を遂げています。新しいタイプのゼオライトが次々合成されている一方、層状化合物の層間を架橋しマイクロポアをつくるなどの手法が発展し、マイクロポーラスクリスタルの科学ともいべき分野を形成しつつあります。ゼオライト研究発表会は、ゼオライトなどのマイクロポーラスクリスタルに関連した全ての分野からの多数の研究発表と活発な討論の場を提供し、学際的な交流を深めて参りました。今秋も「第8回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で開催いたします。基礎から応用にわたる広範な分野から、ゼオライトおよびその類縁化合物に関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることを期待しています。奮ってご参加下さい。

**主催** ゼオライト研究会

**共催等**(依頼中、順不同) 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、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本油化学協会

**日時** 12月1日(火)、2日(水)

**会場** 早稲田大学国際会議場

(JR山の手線、西武新宿線高田馬場駅徒歩20分、バス(学02)早大正門下車1分、地下鉄東西線早稲田駅徒歩5分、新宿駅西口バス(早77)早稲田下車3分)

**テーマ** ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

**講演の種類** 1) 特別講演(2件予定)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。従って、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい。30分程度)、3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)

**講演申込締切** 9月7日(月)

講演申込: 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合

研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、FAX番号)を任意の用紙に記入し、下記あてにご郵送願います。

**申込先** 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室内 ゼオライト研究会 研究発表会係 電話 03-3726-1111 内線 2123, FAX 03-3729-8499

**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) 4,000 円、学生 1,000 円、非会員 6,000 円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

**講演予稿原稿締切** 11月6日(金) 10月上旬に所定の原稿用紙を送ります。

**懇親会** 12月1日(火) 講演終了後。早稲田大学25号館にて。会費 4,000 円(学生 2,000 円)の予定。

**問い合わせ先** 〒169 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科 菊地英一(電話 03-3203-4141 内線 73-3316)、〒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 03-3812-2111 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 03-3812-2111 内線 7259)、〒409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 西東京科学大学理工学部物質工学科 難波征太郎(電話 0554-63-4411 内線 2543)、または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 馬場俊秀(電話 03-3726-1111 内線 2625)

#### 旅費援助候補者の募集について

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

—記—

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

援助額 往復旅費実費。但し、打ち切り額を4万円とする。

採用人数 約5名を予定。

応募要領 B5用紙1枚に、氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月7日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。

## 夏の講習会 “顕微鏡による ゼオライト微細構造の観察”

主催：ゼオライト研究会

共催等：日本化学会関東支部、触媒学会(予定)

日時：1992年7月22日(水) 13pm(現地集合), 23日(木)

7月22日の宿泊は、ホテル長寿荘(5700円+税、朝食付、TEL 0292-73-7711)を予定しております。

場所：(株)日立製作所 計測器事業部(旧那珂工場) 勝田市市毛882 (TEL 0292-73-2111)  
交通、JR水戸駅よりタクシー(約1200円)またはJR勝田駅よりタクシー(約1000円)

登録：7月1日(水)までに葉書またはFAXで、  
①参加者名、②所属、③会員非会員の別(会員の場合は所属学協会名)、④連絡先(電話、FAX番号を含む)、⑤宿泊の有無、⑥懇親会参加の有無、を下記申込先にお知らせ下さい。

なお、定員(30名)に達し次第締め切らせていただきます。お断りする場合のみ、ご連絡申し上げます。

申込先：〒169 新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科 菊地英一研究室 TEL 03-3203-4141 内線73-3316, FAX 03-3200-5349 (直通)

参加費：会員(主催、共催等の学協会会員、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) 5000円、学生2000円、非会員10000円  
懇親会費6000円(7月22日夜、於長寿荘)

内容：

1. イントロダクションおよびインストラクション  
(観察の基礎)

講師(予定)：

寺崎 治先生(東北大学理学部物理学科)  
大砂 哲先生

(いわき明星大学理工学部物性学科)

2. 実習 a. TEM, b. SEM, c. AFM  
(Atomic Force Microscope)

## 第12回表面科学セミナー —シリコンデバイスの表面と界面—

主催 日本表面科学会

協賛 ゼオライト研究会ほか

プログラム

6月24日(水)

—9時30分から—

大口径シリコン基板の作製 阿部孝夫(信越半導体)

誘電体およびポリシリコンの作成 安田幸夫(名大工)

—14時から—

ドライエッチング 中村守孝(富士通)

配線の信頼性 岩田誠一(日立中研)

6月25日(木)

—9時30分から—

Siウェハの化学的清浄化と極薄ゲート酸化膜の形成 広瀬全孝(広大工)

SiおよびSiGeのガスソースMBE 辰巳 徹(日電)

—14時から—

SiC 松波弘之(京大工)

アモルファスSi 清水 勇(東工大総合理工)

6月26日(金)

—9時30分から—

原子ステップ構造観察(走査表面電子顕微鏡)

本間芳和(NTT)

原子ステップ構造観察(STM) 徳本洋志(電総研)

—13時20分から—

極微量不純物評価(全反射蛍光X線) 松下嘉明(東芝)

極微量不純物評価(SIMS) 吉岡芳明(松下テクノリサーチ)

表面界面分析(AES, XPS, SIMS) 田中彰博(アルバックファイ)

会場 総評会館2階 東京都千代田区駿河台3-2

TEL 03-3253-1771 (JR「お茶の水」駅下車、または地下鉄千代田線「新御茶ノ水」駅下車、B3出口前)

問い合わせ先 〒113 東京都文京区本郷2-40-13

本郷コーポレイション 402 日本表面科学会  
第12回表面科学セミナー係 TEL 03-3812-  
0266 FAX 03-3812-2897

## 第1回イオン交換講習会 予告

### —初心者のための「イオン交換」7講—

日 時：平成4年6月9日(火) 9:30~18:00  
場 所：東京工業大学百年記念館フェライト会議室  
主 催：日本イオン交換学会  
協 賛：ゼオライト研究会ほか  
プログラム

9:30~10:30 イオン交換は何故起こるか  
(昭和薬大) 神崎 愼  
10:30~12:30 イオン交換体の作り方と使い方  
(1) 樹脂 (東京有機化学) 高見沢行雄  
(2) 無機交換体 (東工大) 辻 正道  
(3) 膜 (徳山曹達) 佐田俊勝  
13:30~14:30 超純水の作り方  
(オルガノ) 神藤郁夫  
14:30~15:30 光学異性体の分離, 蛋白質の分離  
・精製 (三菱化成) 木庭秀明  
16:00~17:00 擬似移動相式クロマトによる多成分の分離  
(オルガノ) 園部とおる  
17:15~ ミキサー

参加費：会員(協賛学協会員) 10,000 円, 学生 3,000 円, 非会員 15,000 円 (テキスト代, ミキサー代を含む)

申込締め切り：平成4年5月30日(土) (先着100名)

参加申込み方法：B5用紙に①氏名 ②会員番号(所属学協会名を明記) ③勤務先(または通学先) ④勤務先(または通学先)所在地 ⑤職名 ⑥連絡先電話番号を書き、郵便または FAX で下記申込先に送付下さい。

参加費支払い方法：郵便振替(東京0-705954) 口座名「イオン交換講習会」(企業の方は必ず参加者氏名を併記して下さい。)

申込み先：〒194 東京都町田市東玉川学園3-3165  
昭和薬科大学分析化学研究室内 第1回イオン交換講習会係 TEL, FAX 0427-21-4510 (自動切替)

## 第7回イオン交換セミナー 予告

### —イオン交換をとりまく先導的周辺技術—

日 時：平成4年7月30日(木), 31日(金)  
会 場：茂庭荘(仙台市太白区茂庭人來田143-3  
TEL 022-245-5141)

主 催：日本イオン交換学会  
協 賛：ゼオライト研究会ほか  
プログラム

第1日(7月30日) 10:00~

1. 金属酸化物のイオン吸着特性のキャラクターゼーション(北大工) 田村紘基
2. 複雑な表面の解析法(千葉大理) 金子克美
3. 無機層状化合物におけるインターカレーション(お茶大理) 富田 功
4. セラミック新素材創製と層間機能化ナノ複合体(東北大工) 島田昌彦
5. 銅イオン交換ゼオライトの触媒特性(北大触媒研) 岩本正和
6. 地層中における核種の吸着現象—沈殿・イオン交換・表面錯体反応—(動燃・東海) 油井三和

懇 親 会

第2日(7月31日) 10:00~

7. イオン交換クロマトグラフィーの進歩(千葉大工) 黒田六郎
8. 加速器で生成する短寿命核種のオンライン化学分離(原研・東海) 篠原伸夫
9. 二相分配を基礎とするレアアースの分離(東北大選研) 秋葉健一
10. 化学分離としてのイオン交換(東工大) 辻正道

参加費：(講演テキスト代, 7月29日夕食から7月31日朝食迄の宿泊費, 懇親会費を含む)

協賛学協会員 会社：35,000 円, 大学官公庁：25,000 円, 学生：15,000 円, 会員外：45,000 円

参加申込方法：①氏名, ②会員番号(所属学協会を明記), ③勤務先名, ④勤務先所在地と電話番号を記入の上, 下記宛に葉書または FAX でお申込み下さい。受付次第, 参加票および交通案内等の資料を送付します。

〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学工学部  
原子核工学科 井上 泰 (TEL 022-222-1800  
内線 4684, FAX 022-268-1539)

参加申込締切：平成4年6月30日(火) (定員 80 名)

先着順)

参加費支払方法：郵便振替(東京2-155043 イオン交換セミナー係)でお送り下さい。企業の方は参加者氏名を必ず併記して下さい。

## 第8回日本イオン交換研究発表会

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：ゼオライト研究会ほか

日 時：平成4年10月15日(木)～17日(土)

会 場：大阪府立大学学術交流会館(〒591 大阪府堺市学園町1-1 電話 0722-52-1161(2791))

主 題：「次世代のイオン交換を探る」

講演内容：イオン交換に関係したもの。斬新であれば未完成、既発表でも歓迎する。

講演申込締切：7月10日(金)

B5版用紙に次の事項を明記の上、下記実行委員会までお申込み下さい。

1) 講演題目、発表者名(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、FAX)、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

講演要旨締切：9月10日(木)

講演申込者には、執筆要領を送付します。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10日(木)

氏名、勤務先、連絡先住所(郵便番号、電話、FAX)、会員番号または所属協賛学会名を明記し、参加費を郵便振替(東京3-119845、名義：日本イオン交換研究発表会係)にて払込みの上、お申し込み下さい(法人会員の方は、参加者の個人名を明記のこと)。

参加費(要旨集1部を含む)：

会員：4,000円、学生：1,000円、非会員：5,000円(予約外は1,000円増し)、要旨集のみ：会員4,000円、非会員5,000円

懇親会：10月15日(木)、会費5,000円

エクスカージョン：10月17日(土)「高野山を訪ねて」参加費9,000円

申込先：〒591 大阪府堺市学園町1-1、大阪府立大学工学部化学工学科 第8回日本イオン交換研究発表会実行委員会係 電話 0722-52-1161(内線2331) FAX 0722-59-3340(化学工学科事務室/片岡 健 宛)

## ACS National Meeting, Symposium on “Regeneration, Reactivation and Reworking of Spent Catalysts”

### — 講演募集 —

主 催 American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry

会 期 1993年3月28日～4月2日

場 所 米国コロラド州デンヴァー

講演原稿締切 1992年11月1日

申込・連絡先 〒221 横浜市神奈川区守屋町3-13

千代田化工建設(株) 総合研究開発センター 高塚 透

Tel 045-441-1269 Fax 045-441-1298

There are chemical, physical, engineering, and environmental issues associated with the regeneration, reactivation, and reworking of spent catalysts. In general, a particular catalyst is selected on the basis of both performance and life, either its inherent life or the relative ease of regenerating or reactivating the spent catalyst for repeated use. Recently, environmental considerations, especially regarding disposal of spent catalysts, has placed increasing emphasis on alternative and new technologies for recovering value from spent catalysts and for converting spent catalysts to nonhazardous and nontoxic waste.

This Call for Papers solicits contributions dealing with the chemical, physical, engineering, and environmental aspects of:

1) Catalyst Regeneration

- *In situ* and *ex situ* in dedicated installations
- The physical/chemical properties of regenerated catalysts in comparison with fresh materials

2) Catalyst Reactivation

- Some catalysts require special reduction/presulfiding etc. procedures that deviate from normal operating conditions
- *Ex situ* or *in situ* reactivation
- Studies of the changes in active surface compounds, structure, and physical properties

3) Reworking of Spent Catalysts

Methods for reworking high value catalysts, i.e., noble metal catalysts are known, but other categories are now joining this group especially for environmental reasons. Examples include:

- Hydrotreating catalysts of which, worldwide (1990) some 45,000 tons were produced. What chemistry is suitable, and what is done with "the rest"?
- Fluid cracking catalysts have been dumped and used as landfill for decades; environmental pressures may require alternate technologies, such as
  - Extraction of the metals and reuse as catalysts
  - As fillers in asphalt, tiles, ceramics, and even as a source of alumina and silica

A large number of other "high volume" catalysts based on Ni, Co, Zn, Cu, etc. are used in the petrochemical industry and also fall into this category.

The papers should be "chemical/physical/technical" as is the tradition in ACS and not commercial sales promotions. However, the Division intends to invite the speakers to participate in a social poster session in a separate room where commercial and promotional material can be displayed during one evening of the Symposium. We are asking those involved in this to financially support this social hour.

Organizer: H.J. Lovink (Akzo Chemicals / Europe)

T. Takatsuka (Chiyoda Corporation / Pacific Rim)

M.A. Richard (Catalytica, Inc. / North & South America)



## 《春の学会から》

## 日本化学会第 63 春季年会

( 3 月 28 日 (土) ~ 3 月 31 日 (火) )

( 近畿大学

〔触 媒〕

- 1C301  $^{129}\text{Xe}$  NMR 法で決定されたアルミナ架橋ヘクトライト上の Pt 微粒子の存在場所 (名工試・清華大学・KAIST・スタンフォード大学) ○森 聡明・Chen Xi・Ryong Ryoo・村瀬嘉夫・Michel Boudart
- 1C304 Pd-ゼオライト触媒における連続した還元-酸化処理の有効性とその機構 (長崎大教養) ○田辺秀二・松本泰重
- 1C334 アルカリ土類金属添加 Pt/HZSM-5 触媒を用いたシクロヘキサンの脱水素反応 (神戸大工) ○黒松秀寿・安 柄権・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 1C336 各種の亜鉛高分散型触媒を充填した直列 2 段反応器による合成ガスから液状炭化水素の合成 (京大工) ○竹口竜弥・小濱 亨・ワラポーン タクンランサン・アンチャリポーン ワリット サワット・乾 智行
- 2C328 イオン交換法で調製した  $\text{Cu}^+/\text{ZSM}-5$  触媒の励起状態と NO の光触媒分解反応 (阪府大工) ○塩谷 靖・野村幸生・安保正一
- 2C344 種々のメタロシリケート触媒によるプロピレンの高選択的芳香族化 (京大工) ○金 眞培・竹口竜弥・乾 智行
- 2C345 メタノールの高選択的芳香族化を目的とするバイメタロシリケートに対する Pt 修飾の効果 (京大工) ○アンチャリポーン ワリットサワット・スポット バタナスリ・竹口竜弥・乾 智行
- 3C3Q1 各種ゼオライト細孔内における炭化水素類の動的挙動のシミュレーション (阪府高専・シミュレーションテクノロジー・京大工) ○中崎義晃・後藤成志・乾 智行
- 3C306 ゴル-ゲル法を利用した ZSM-5 ゼオライトの合成 (九大工) ○河田和久・東田健治・長田秀夫・若林勝彦
- 3C307 SAPO 系多結晶膜の合成 (化技研・鹿児島工技セ) ○清住嘉道・向吉郁朗・佐野庸治・水上富士雄
- 3C308 膜状 SAPO-5 の合成 (鹿児島工技セ・化技研) ○向吉郁朗・清住嘉道・佐野庸治・水上富士夫
- 3C309 セルロース成形体を用いるゼオライト膜の合成 (化技研) ○佐野庸治・清住嘉道・前田和之・鳥羽 誠・丹羽修一・水上富士夫
- 3C310 部分的に水素還元した  $\text{Ag}^+$  交換 Y 型ゼオライトにおける銀粒子の  $\text{Ag}^+$  への可逆的变化 (東工大工) ○秋中 昇・野村 守・馬場俊秀・小野嘉夫
- 3C311 アルカリ添加ゼオライトの塩基性質 (北大理) ○八木冬樹・久崎 司・辻 秀人・海老谷 幸喜・服部 英・喜多英明
- 3C325  $\text{Ag}-\text{H}-\text{ZSM}-5$  による低級アルカンの芳香族炭化水素への転化反応 (東工大工) ○大迫一誠・仲代克己・小野嘉夫
- 3C326 パラフィンの高選択的芳香族化触媒の長寿命化を目的とした修飾遷移金属の種類と効果の差異 (京大工) ○松岡昭彦・岡部優志・乾 智行
- 3C327 パラフィンの高選択的芳香族化触媒反応における生成芳香族の選択性制御 (京大工) ○岡部優志・松岡昭彦・乾 智行
- 3C328 ゼオライトを用いたアミン合成: エチレンジアミン合成反応 (上智大理工) 立花宏泰・山本博道・喜原伸元・○瀬川幸一
- 3C329 修飾 HZSM-5 触媒を用いたメタノールによる 2-メチルナフタレンの形状選択的アルキル化 (東工大理・東工大工・西東京科大) ○荒木泰博・小松隆之・金 鍾鎬・難波征太郎・八嶋建明
- 3C330 ゼオライト触媒を用いた過酸化水素による *m*-キシレンの液相水酸化 (東工大理・西東京科大) ○永瀬真一・小松隆之・難波征太郎・八嶋建明
- 3C332 1:1 型粘土触媒による Friedel-Crafts アルキル化反応 (名大工) ○久田 稔・ト部和夫・泉 有亮
- 3C333 ニッケル交換セピオライトによる *n*-ブタノールからのジブチルエーテル生成反応 (名大工) 飯田誠一郎・ト部和夫・泉 有亮
- 3C334 Montmorillonite 触媒によるフェノールの選択的パラ位アルキル化 (近畿大理工・阪市工研・日生化学・京大工) ○梶原正博・橋本圭司・山内孝介・植村 栄・計良善也
- 3C335 有機溶媒からのアニオン交換によりハイ

- ドロタルサイトに導入した $MX_2^{2-}$ イオン( $M=Ni, Co$ ;  $X=Cl, Br$ )の性質(東工大)○ロペス  
サリナス エステバン・小野嘉夫
- 4C303 チタノシリケート触媒を用いた競争酸化  
反応(東大工)○辰巳 敬・八子 誠・湯原義光  
・中村 良・富永博夫
- 4C304 Pd担持チタノシリケート触媒による分  
子状酸素を用いたアルカン, アルケンの酸化(東  
大工)湯浅健正・中村 良・○辰巳 敬・富永博  
夫
- 4C315 赤外分光法によるゼオライト中の水酸基  
と分子状吸着酸素との相互作用(国立科博・東工  
大資源研)○若林文高・近藤淳子・堂免一成・広  
瀬千秋
- 4C316 赤外超短パルスを用いたゼオライトB酸  
点水酸基と吸着分子の振動励起(東工大資源研)  
後藤康正・赤松直俊・○近藤淳子・和田昭英・堂  
免一成・広瀬千秋
- 4C317 ゼオライトと $H_2^{18}O$ との酸素同位体交換  
反応—IRによる交換サイトの検討(北大触媒化  
研セ)○峯尾和江・水野哲孝・岩本正和
- 4C329 各種の金属含有ゼオライトの $CO_2-N_2$ 吸  
脱着分離特性(京大工)○クラポーン タナクン  
ランサン・竹口竜弥・乾 智行
- 4C330 銀イオン交換ゼオライトを用いた圧カス  
イング法によるNOの吸着除去(北大触媒セ・三  
菱重工長崎研)○張 文祥・八尋秀典・水野哲孝  
・泉 順・岩本正和
- 1C401 TAPO-5, 17の合成(防衛大化)○草  
間幸弘・下山哲也・児玉光太郎・横森慶信・小西  
誠一
- 1C402  $(CH_3)_4Sn$ の吸着分解を利用したY型ゼ  
オライト担持 $SnO_2$ の調製(北見工大)○服部雄  
介・射水雄三・多田旭男
- 1C403 モルデナイト骨格におけるAlイオンの  
微細分布:分子動力学法とコンピューター・グラ  
フィックスによる検討(京大工)○香川広司・宮  
本 明・乾 智行
- 1C404 Ti-シリケートにおけるT原子置換位置  
と格子膨張の異方性:分子動力学法とコンピュー  
ター・グラフィックスによる検討(京大工)○松  
葉勝彦・宮本 明・乾 智行
- 1C446 ゼオライト細孔内Ptカルボニルクラ  
スター触媒のキャラクタリゼーションと動的挙動  
(北大触セ)○李 光進・藤本俊幸・紫藤貴文・  
市川 勝
- 1C447 STMによる触媒表面の観察(6)—光照  
射による白金カルボニルクラスターからの超微粒  
子形成(北大触セ・東農工大・化技研)○藤本俊  
幸・福岡 淳・小島勇夫・紫藤貴文・市川 勝
- 1C448 ゼオライト細孔内Ptカルボニルクラ  
スター触媒上での水性ガスシフト反応とクラスター  
—吸着分子間相互作用(北大触セ)王 日杰・李  
光進・藤本俊幸・紫藤貴文・市川 勝
- 2C425 金属イオン交換SAPOによる炭化水素  
を用いた窒素酸化物の接触分解反応(1)Cu-  
SAPO-34の触媒特性(大分大工)○石原達己・  
香川 勝・水原由加子・滝田祐作
- 2C426 金属イオン交換SAPOによる炭化水素  
を用いた窒素酸化物の接触分解反応(2)イオン交  
換金属種の影響(大分大工)○香川 勝・石原達  
己・水原由加子・滝田祐作
- 2C427 Cu-ZSM-5によるNO選択還元反応の  
速度論的検討(北大触媒セ)○武田博嗣・八尋秀  
典・水野哲孝・岩本正和
- 2C428 Cu-ZSM-5上でのNO選択還元機構の  
IRによる検討(北大触媒セ)○由宇喜裕・八尋  
秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2C429 酸素過剰の自動車排気雰囲気下における  
 $NO_x$ 浄化触媒(5)Co-ZSM-5の触媒特性(東  
ソー・豊田中研)○笠原泉司・中野雅雄・関沢和  
彦・横田幸治
- 2C430 酸素過剰の自動車排気雰囲気下における  
 $NO_x$ 浄化触媒(6)Cu-ZSM-5の触媒の状態解  
析(豊田中研・東ソー)○鈴木 正・横田幸治・  
木村希夫・土井晴夫・関沢和彦
- 2C431 Ga交換ゼオライトを用いたプロパンに  
よるNOの選択的還元反応(早大理工)余語克則  
・○井原道人・菱木達也・菊地英一
- 2C432 白金担持ゼオライト触媒による一酸化窒  
素の接触還元(近畿大九州工・九大総理工)○坂  
本栄治・土田啓一郎・鈴木 作・松崎忠司・荒井  
弘通
- 2C433 鉄イオン交換ゼオライトによるNOの選  
択還元(北大触媒セ)○平林 浩・佐藤信也・八  
尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2C434 コバルトイオン交換ゼオライトによるNO  
の選択還元(北大触媒セ)○中谷仁郎・八尋秀典  
・水野哲孝・岩本正和
- 2C435 カチオン交換フェリエライトによるNO

- の選択還元(北大触媒セ) N.C.Kuhnen・中谷仁郎・〇八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2C436 鉄シリケートのNO還元活性と種々の触媒物性との関連性(コスモ石油) 〇田畑光紀・菅沼藤夫・北瓜章博・薄井一司
- 2C437 Fe-シリケート触媒によるNO選択還元(早大理工) 〇余語克則・田中 覚・小野 隆・菊地英一
- 2C438 各種メタロシリケート触媒の炭化水素燃焼特性(京大工) 〇西山英宏・清水 聡・岩本伸司・乾 智行
- 2C439 メタロシリケート触媒のNO分解活性と炭化水素燃焼特性との相関(京大工) 〇岩本伸司・西山英宏・清水 聡・乾 智行
- 3C413 金属含有ゼオライト系触媒のNO分解活性と酸化・還元特性との相関(京大工) 〇石橋一伸・乾 智行
- 3C414  $N_2O$ の直接分解反応におけるカチオン交換型モルデナイト触媒の活性評価(石川島播磨重工業技研) 〇矢嶋史朗・岩永祐一・星 久美子・近藤武一・原崎 修
- 3C415 Cu-ZSM-5のNO分解活性におけるゼオライト格子の役割:分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討(京大工) 〇宮本明・松葉勝彦・久保百司・香川公司・乾 智行
- 4C411 メタノールの高選択的エチレン転化触媒Ni-SAPO-34の合成におけるテンプレートの影響(京大工) 〇スポット パタナスリ・ポントーン トゥーパーテミー・井上正志・乾 智行
- 4C412 メタノールからエチレンの定量的合成を目的としたマイクロ結晶触媒に対する修飾の効果(京大工) 〇刈田哲也・スポット パタナスリ・乾 智行
- 4C415 カチオンラジカルを経由するゼオライト触媒反応(北大工) 〇細川秀幸・市川恒樹・吉田宏  
〔無機化学〕
- 2C825 ヘクトライトへのポルフィリン錯体のインターカレーション(千葉大工) 〇池田隆治・島津省吾・上松敬禧
- 2C827 ピリジン誘導体のリチウムヘクトライトへのインターカレーション熱直接測定と置換基効果(千葉大工) 〇鈴木智行・島津省吾・富澤俊昭・上松敬禧
- 2C830 固体間反応による長鎖アルキルアンモニウム型モンモリロナイトへのアントラセンのインターカレーションと性質(早大理工) 〇青野友寿・小川 誠・黒田一幸・加藤忠蔵
- 2C832 イオン固着したNi-モンモリロナイトの水熱下におけるイオン交換(名工試) 〇鈴木憲司・堀尾正和・増田浩之・森 聡明
- 2C833 Cu-モンモリロナイトによるカリックス[4]アレーンの包接(宮崎大工・九大工) 〇大栄薫・木島 剛・新海征治・長崎 健
- 2C834  $Co(OH)_2$  モンモリロナイト層間複合体におけるCO酸化作用(広島大工) 〇仙田幸二・山中昭司
- 2C835 リチウム二次電池正極活物質としての $TiO_2$ -モンモリロナイト層間架橋体(広島大工・山陽国策パルプ) 〇蒔田浩司・大石 稔・山中昭司  
〔コロイド・界面化学〕
- 3D417 オルガノシランによるゼオライト表面の疎水化および細孔径制御(豊橋技大) 〇河合孝恵・堤 和男
- 3D428 スメクタイトのオクタデシルトリエトキシシラン処理による表面改質(豊順鉱業応用粘土科研) 〇鬼型正伸・近藤三二
- 3D435 高温吸着熱測定によるハイシリカモルデナイトの酸特性(豊橋技科大) 〇西野英哉・四分一敬・松本明彦・堤 和男
- 4D412 疎水性ゼオライト表面と極性分子の相互作用と吸着状態(豊橋技科大工) 〇松本明彦・森下昌洋・堤 和男
- 4D417 遷移金属交換ゼオライトによる大腸菌の殺菌特性とその機構(豊橋技科大) 〇草川哲哉・松本明彦・堤 和男
- 3P101 脱カチオン型ゼオライト-二有機物系中のラジカル濃度への吸着順序と共存有機物の影響(富山医薬大薬) 柏木 寛  
〔材料(無機)〕
- 2F830 モンモリロナイトの配向固定化(新技術事業団・化学組織プロジェクト) 〇諫山宗敏・坂田勘治・国武豊喜  
〔特定テーマ 環境保全に対する触媒の役割〕
- 4特201  $NO_x$ 低減触媒開発の現状(北大触媒セ) 岩本正和
- 4特204 炭酸ガス変換触媒(京大工) 乾 智行  
〔天然物化学〕
- 2E625 合成ゼオライト存在下,鎖状および単環

モノテルペン炭化水素類と低級アルコールとの縮合反応 (近畿大工) 藤原義人・○京田正史・野村正人

### 第 69 回触媒討論会

(4月1日(水), 2日(木))  
関西大学

- 1A2 金属イオン交換ゼオライトの一酸化窒素吸着特性と圧力スイング吸着除去法への応用 (北大触媒セ・三菱重工長崎研) ○張 文祥・八尋秀典・水野哲孝・泉 順・岩本正和
- 1A3 ZSM5に担持した銅イオン上でのNOの触媒分解および光触媒分解反応—銅イオンの配位状態, NO吸着種, 触媒と光触媒分解活性— (阪府大工) ○安保正一・塩谷 靖・野村幸生・エリオジャメロ・クラウド モルテラ・ガブリエ センチ・ミシエル シュー
- 2A1 Ship-in-bottle法による $[(Pt_3(CO)_6)_n]^{2-}/NaY(n=3,4)$ の合成とNO+CO及び水性ガスシフト反応触媒活性 (北大触媒セ) 李 光進・王 日杰・○紫藤貴文・市川 勝
- 2A2 金属無担持ゼオライト上でのエチレン水素化の活性点 (出光中研・ルーバン大) ○金井順一・J. MARTENS・P. JACOBS
- 1B7 ランタノイド金属交換ゼオライトを触媒とするNO<sub>x</sub>還元除去 (東大工) ○横山周史・近藤晃三・御園生 誠
- 1B8 悪臭分子の触媒的酸化分解反応(3) (東大工) ○桑原弘樹・奥原敏夫・御園生 誠
- 1B10 HZSM-5系触媒上でのプロパンの芳香族化によるCO<sub>2</sub>の触媒還元 (名大工) ○山内正一・薩摩 篤・服部 忠・村上雄一
- 2B4 残油 FCC 触媒の酸性質, 物質と残油分解特性 (触媒化成工業) ○荒川誠治・増田立男・福田盛男
- 2B10 Co 担持ゼオライト触媒のNO除去活性 (日立製作所日立研) ○岸田美穂・館 隆広・山下寿生・宮寺 博

### 化学工学会第 57 年会

(4月2日(木)~4日(土))  
大阪府大

- A121 ハイシリカゼオライトによる溶剤蒸気の吸

着除去(3) (明大理工) (正) 竹内 雍・(学) 岩元 勇人・○(学) 宮田徳雄・(東ソー) 浅野精一・原田雅志

- A122 炭化水素プラズマ処理におけるゼオライトの空気分離特性の制御 (岡山大工) (正) 阪田祐作・○(学) 林 茂也・(正) 笠岡成光・(小島製作所) (正) 船田一郎
- A123 クリストバライトの吸着剤としての利用法の検討 (東大生研) (正) 鈴木基之・○(日鉄鉱業) 糟谷 滋・(東大生研) (正) 迫田章義
- B121 セラミックフィルター上に形成したゼオライト分離膜の開発—ZSM-5ゼオライト— (京大工) (正) 橋本健治・(正) 増田隆夫・○(学) 佐藤敦司・(学) 河野充宏・(学) 原 博久
- O122 ゴルゲル法を利用したZSM-5ゼオライトの合成とそのC<sub>4</sub>炭化水素転化特性 (九大工) ○(学) 東田健治・(学) 河田和久・(正) 長田秀夫・(正) 若林勝彦
- O123 水晶振動子によるゼオライトの吸着性評価—SCカットを利用した高温領域における測定— (東工大工) ○(学) 川上竜司・歌田 拓・(正) 中村隆一・(東工大国交セ) (正) 新山浩雄・(東工大工) 中本高道・森泉豊栄・(信州大工) 中沢光男

### 石油学会第 38 回研究発表会

(5月14日(木), 工学院大学新宿校舎)

- A22 FCC 触媒の磁気分離 (日石) 高瀬新次・牛尾 賢・森田 徹・神谷孝三・○橋本 博・川勝 健
- B01 種々の金属でイオン交換した SAPO によるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を用いたNO<sub>x</sub>の選択還元 (大分大) ○石原達己・香川 勝・水原由加子・滝田裕作
- B02 Ga 担持ゼオライト触媒を用いたNOの選択的還元反応 (早大) ○余語克則・井原道人・菱木達也・菊地英一
- B14 MTG プロセスにおけるバリウムイオン交換脱アルミモルデナイト触媒活性 (鳥取大) ○丹羽 幹・(名大) 森 徳春・沢 正彦・村上雄一
- B23 メタロシリケート触媒を用いたブタンの芳香族化 (東工大) ○八嶋建明・加藤幸一・小松隆之・(西東京科大) 難波征太郎

## 最近の公開特許から

## 国内特許

- 3-246217: 酸化染毛剤 (ノエビア)
- 3-246235: アルキル化方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 3-246288: エポキシ基含有化合物の製造方法 (三井石油化学工業)
- 3-247270: VA菌根菌の増殖方法 (セントラル硝子)
- 3-247690: 撥水現象を軽減した培養土 (日本肥糧)
- 3-249943: メタノール改質用触媒 (三菱重工業)
- 3-249947: 炭化水素油の接触分解用触媒組成物ならびにそれを用いる接触分解法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)
- 3-252309: A型ゼオライトの合成法 (田村実, 菅原拓男)
- 3-252310: 天然ゼオライトの精製方法 (島根県)
- 3-253713: 内燃機関の脱硝装置 (三菱重工業)
- 3-254828: ゼオライトスラリー分散剤 (ライオン)
- 3-255009: 抗菌性ゼオライト及びその製造法 (鐘紡)
- 3-255010: 抗菌性ゼオライトの製造法 (鐘紡)
- 3-255053: メタクリル酸メチルの製造方法 (クラレ)
- 3-255054: 不飽和ジカルボン酸ジエステルの製造方法 (出光石油化学)
- 3-257011: ピラー量の異なるジルコニウム架橋モンモリロナイトの製造法 (工業技術院長)
- 3-257012: セピオライトの表面疎水性化法 (杉谷金属工業)
- 3-258320: 圧力変動式の吸着分離法 (荏原製作所)
- 3-258345: 窒素酸化物接触分解触媒及び接触分解方法 (東ソー)
- 3-258746: 2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法 (新日鉄化学)
- 3-258747: 2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法 (新日鉄化学)
- 3-258748: 2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法 (新日鉄化学)
- 3-259995: 石炭液化方法 (住友金属鉱山)
- 3-259996: 芳香族炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 3-259997: 炭化水素油の水素化分解方法及び装置 (住友金属鉱山)
- 3-261640: 超硬練りコンクリート (東急建設)
- 3-261733: ジフェニルメタン核塩素化物の製造方法 (三井東圧化学)
- 3-262514: 塩素ガスの濃縮方法 (三井東圧化学)
- 3-262523: 複合酸素富化膜 (信越ポリマー)
- 3-262529: 脱臭材 (山田耕二)
- 3-262539: 芳香族炭化水素の製造方法及びその触媒 (日本鉱業)
- 3-262540: 修飾H型モルデナイトの製法, そのH型モルデナイトを用いた触媒およびそれによるメチルアミン類の合成法 (日東化学工業)
- 3-262541: ディーゼルエンジン排気用脱臭触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 3-262598: 水路浄化ブロックおよび水路浄化方法 (小野田セメント)
- 3-263492: 高カロリーガスの製造方法 (日本鋼管)
- 3-264548:  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルの製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 3-264551: メタクリル酸メチルの回収方法 (クラレ)
- 3-265687: 石炭の液化方法 (日本褐炭液化, 神戸製鋼所, 三菱化成, 出光興産, コスモ石油)
- 3-267144: アロフエン系粘土鉱物を用いた吸着剤及びその製造法 (田中甫, 望月惟男)
- 3-267145: アロフエン系粘土鉱物を用いた吸着剤の製造法 (田中甫, 望月惟男)
- 3-267151: 排気浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車)
- 3-268752: 吸収性物品 (ライオン)
- 3-269030: 樹脂用変色防止剤を配合した無機抗菌剤のマスターバッチおよび抗菌性樹脂組成物 (新東工業, 涛和化学)
- 3-270732: 窒素酸化物除去用触媒 (日本触媒化学工業)
- 3-270733: 窒素酸化物除去用触媒 (日本触媒化学工業)
- 3-271238: 飽和アルコール誘導体の製造方法および洗剤, 可塑剤および潤滑剤へのこの化合物の使用 (モービル オイル)
- 3-272113: 油入電気機器の乾燥装置 (日本碍子)

- 3-272837: 包装吸水シート (旭化成工業, 日栄)  
3-274191: 熱転写受像用磁気記録紙 (三菱製紙)  
3-275660: ベンゾニトリルのハロゲン化方法 (イハラケミカル工業)  
3-277367: オゾン脱臭機 (ダイキン工業)  
3-277692: 高オクタン価ガソリン基材の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)  
3-279338: 不飽和アルコールの製造方法 (徳山石油化学)  
3-281596: 炭化水素油の水素化処理方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)  
3-282190: 蓄熱装置 (日立製作所, 中部電力)  
3-283269: 据置型高温電池の保護装置 (日本碍子)  
3-283270: 据置型高温電池の保護装置 (日本碍子)  
3-283272: 高温電池装置 (日本碍子)  
3-284347: 脱酸素剤 (三菱瓦斯化学)  
3-284354: 炭化水素用水素化処理触媒組成物ならびにそれを用いる水素化処理方法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)  
3-284355: 炭化水素油の水素化脱硫触媒組成物の製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)  
3-284630: テトラエチルベンゼンの製造方法 (新日鉄化学)  
3-284631: テトラエチルベンゼンの製造方法 (新日鉄化学)  
3-284645: 無水ピロメリット酸の製造方法 (新日鉄化学)  
3-285635: 殻付卵の卵殻の洗浄・殺菌方法 (食品環境開発)  
3-285638: エチレンとの反応用過マンガン酸塩組成物及びこれを用いた鮮度保持剤 (レンゴー)  
3-285812: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (三菱化成)  
3-285813: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (三菱化成)  
3-285843: 無機質複合機能材料 (神鋼パンテック)  
3-287793: 金属の表面清浄化処理剤 (ケミカル山本)  
3-288544: アルコール燃料蒸気用吸着剤 (フタバ産業, 東ソー)  
3-289476: 抗菌性容器 (武内プレス工業, シナノンニューセラミック)  
3-289973: 有機塩素化合物の分解燃焼処理方法 (日本触媒化学工業)  
3-290126: ペット便器用吸収材 (鐘紡, カネボウ化成, 鈴鹿産業)  
3-290303: 二酸化塩素の製造方法 (エカノーベル)  
3-291245: 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンからの塩化ビニリデンの除去法 (アライドシグナル)  
3-291248: フェノールの製造方法 (アンスチ, フランセデュペトロール)  
3-291257: 芳香族カーボネート類の連続的製造法 (旭化成工業)  
3-292904: 洗浄用ブラシ (日本車両洗滌機)  
3-293031: 高耐熱水性ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)  
3-293037: 炭化水素接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)  
3-293038: 炭化水素接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)  
3-293039: バナジウム不動態化および改良された耐硫黄性を示す二元成分分解触媒およびこの使用方法 (シェブロンリサーチ)  
3-293040: 窒素酸化物接触分解触媒及び接触分解方法 (東ソー)  
3-293041: 窒素酸化物接触分解触媒及び接触分解方法 (東ソー)  
3-293598: セシウムイオン固定材 (工業技術院長)  
3-294235: 芳香族炭化水素の製造方法 (昭和電工)  
3-294243: 有機カルボン酸エステルの製造方法 (出光興産)  
3-294583: 薬効成分を放散する短繊維およびこれを絡合させた羽毛 (シガレジン)  
3-295802: 高強度A型ゼオライト成形体およびその製造法 (東ソー)  
3-295804: 高耐熱水性ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)  
3-295805: X型ゼオライト成形体及びその製造方法 (東ソー)  
3-295841: 耐火被覆材 (鹿島建設, 日本バルカー工業, 日本セメント)  
3-295848: 脱臭および抗菌性を有する複合セラミックスとその製造方法 (前田信秀, 大阪セメント)  
3-296436: 高温排ガス用脱硝触媒 (三菱重工業)  
3-297347: 鮮度保持剤 (クラレケミカル)  
4-1142: 2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法 (帝人)  
4-1144: 2, 4-ジクロロフルオロベンゼンの製造

- 法(東レ)
- 4-1145: 2, 4-ジクロロフルオロベンゼンの製造方法(東レ)
- 4-1154: 芳香族ケトン類の製造方法(軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 4-1242: ゼオライト粉末等を用いた吸油性骨材の製造方法及び吸油性骨材(新日本製鉄, 鉄原)
- 4-1250: 塩素含有重合体組成物(水沢化学工業)
- 4-1299: 無リン漂白洗剤組成物(ライオン)
- 4-4039: ゼオライト粉末等を用いた吸油性水処理剤の製造方法及び吸油性水処理剤(新日本製鉄, 鉄原)
- 4-4045: 排ガス処理触媒(三菱重工業)
- 4-4139: 消臭防炎性透湿防水布帛(ユニチカ)
- 4-5245: パラキシレンの製造法(三菱レイヨン)
- 4-5246: アルキルビフェニル類の製造方法(工業技術院長, 新日鉄化学, 新日本製鉄)
- 4-6065: 生鮮食品の鮮度保持方法(クラレ)
- 4-7038: オゾン分解用触媒およびその製造方法(キャタラー工業)
- 4-7039: 触媒の製造方法(軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 4-7335: 抗菌性フィルムおよびその製法(クラレ)
- 4-7398: 電気粘性流体(豊田合成)
- 4-8107: 気体検知装置(三菱電機)
- 4-8228: 人工培土(狩野利明)
- 4-9308: 農園芸用殺菌剤(住友化学工業)
- 4-11940: セラミック沈降防止方法(シナネンニューセラミック, 品川燃料)
- 4-12015: フライアッシュより高品質ゼオライトを製造する方法(新日本製鉄)
- 4-12582: COレーザー装置(産業創造研究所, 三菱重工業)
- 4-12761: 医療用加湿装置(シナネンニューセラミック, 品川燃料)
- 4-13027: 蓄熱方法(関西電力)
- 4-13614: ビーズ状包接化合物(栗田工業)
- 4-13633: 医薬品・化粧品・食品の製造方法(中村藤三雄ほか)
- 4-13637: 2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法(帝人)
- 4-13639: 2, 4-ジクロロフルオロベンゼンの分離方法(東レ)
- 4-13643: クロロアセタール類の製造方法(呉羽化学工業)
- 4-13731: 透湿性防臭フィルム(品川燃料, シナネンニューセラミック)
- 4-13795: 液晶中の不純物除去方法(カシオ計算機)
- 4-13957: 炭酸ガス検知素子およびそれを用いる炭酸ガスの検知方法(ノリタケカンパニーリミテド)
- 4-16122: 植物育成用床土の造成方法(大石十八土)
- 4-16237:  $\gamma$ -ブチロラクトン製造用触媒及びそれを用いた $\gamma$ -ブチロラクトンの製造法(東ソー)
- 4-16238: 窒素酸化物接触還元用触媒(堺化学工業)
- 4-16239: 排ガス処理方法(三菱重工業)
- 4-16288: 水中の燐分の除去方法及び脱燐装置(カナツ技建工業)
- 4-16507: 層状ケイ酸塩の水熱合成法(工業技術院長)
- 4-16508: カナリナイトの合成方法(富山県)
- 4-16509: ゼオライト組成物の製造方法(徳山曹達)
- 4-18038: アルキル芳香族化合物の脱アルキル化方法(日揮)
- 4-18039: アルキル芳香族化合物の脱アルキル化方法(日揮)
- 4-18040: ベンジルビフェニルの製造方法(新日鉄化学)
- 4-18045: セラミド類似化合物及びその製法(メクト)
- 4-18177: 抗菌性に優れた合成繊維の製造方法(東レ)
- 4-18389: 感圧複写シート(神崎製紙)
- 4-18914: 触媒コンバータ(三菱自動車工業)
- 4-18915: 触媒コンバータ(三菱自動車工業)
- 4-18931: 消臭剤(京都カリタス)
- 4-19317: 内燃機関の脱硝装置(三菱重工業)
- 4-21517: 抗菌性ゼオライト(日本化学工業, 耕正)
- 4-21615: 抗菌性組成物(日板研究所)
- 4-21616: 植物の鮮度保持並びに発芽抑制剤(田中正)
- 4-21639: CO<sub>2</sub>及び炭化水素混合物からCO<sub>2</sub>を分離する方法と吸着剤(ユーオーピー)
- 4-21641: 高濃度アルコールの精製法及び精製用吸着剤(日揮, 川崎化学工業)
- 4-21645: ヒドロキシ芳香族化合物の製法(軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 4-22410: 濾材(タクマ, サントリー, シナネンニューセラミック)
- 4-22706: 触媒コンバータ(三菱自動車工業)
- 4-22707: 触媒コンバータ(三菱自動車工業)

- 4-25570: 陰極線管用内装コーティング剤組成物  
(日本アチソン)
- 4-26531: 微生物にもとづく被害を防止する光ファイバー (萩原技研, 日本電子材料)
- 4-26633: ポリアルキルベンゼンの製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 4-26634: 高純度デュレンの製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 4-26635: 2, 6-ジアルキルナフタレンの分離方法 (三菱化成)
- 4-27437: 窒素酸化物接触還元用触媒(堺化学工業)
- 4-27706: 内燃機関の触媒式排ガス浄化装置 (トヨタ自動車)
- 4-28379: エアゾール式簡易消火具 (宮田工業)
- 4-28987: ドレン水受皿 (松下冷機)
- 4-29051: 湿度センサーの製造方法 (ライオン)
- 4-29716: 段階的複合化消臭器と消臭方法 (久保技術事務所)
- 4-29747: 窒素酸化物接触還元用触媒(堺化学工業)
- 4-29794: ETS-10型の広い細孔の分子ふるいを使用した, 競合イオンを含有する水性系からの重金属, 特に鉛の除去 (エンゲルハート)

US Patent
-----------

- US 5078895: Washing agent with storage-stabilized bleach system (Hoechst)
- US 5078909: Moisture-absorbent compositions and molded items (Sasaki Chemicals)
- US 5078981: Method for catalytically decomposing nitrogen oxides (Tosoh)
- US 5079201: Zeolite-clay composition and uses thereof (Mobil)
- US 5079202: Catalytic cracking catalysts (Grace, W R & Co-Conn)
- US 5079367: Preparation of 3-hydrocarbyl substituted pyridines (BASF)
- US 5079385: Conversion of plastics (Mobil)
- US 5080777: Refining of heavy slurry oil fractions (Phillips Petroleum)
- US 5080778: Hydrocarbon conversion process using novel silica-substituted aluminas (UOP)
- US 5080820: Spray dried base beads for detergent compositions containing zeolite, bentonite and polyphosphate (Colgate-Palmolive)
- US 5080876: Self-reactivating type denitrating method
- US 5080878: Modified crystalline aluminosilicate zeolite catalyst and its use in the production of lubes of high viscosity index (Mobil)
- US 5081084: Catalyst for isomerizing alkylaromatics (UOP)
- US 5081247: Preparation of pyridines (BASF)
- US 5081302: Selective C-alkylation of aniline in the presence of zeolite catalysts to para-aniline (First Chemical)
- US 5081318: One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using fluorosulfonic acid-modified zeolite catalysts (Texaco Chemical)
- US 5081323: Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite beta (Chevron Research and Technology)
- US 5082488: Soil conditioning (—)



- US 5082569: Removal of metals from liquefied hydrocarbons (UOP)
- US 5082641: Silicon/titanium oxide MFI zeolites (Rhône-Poulenc Chemie)
- US 5082662: Bone disorder treatment (Ethyl Corp)
- US 5082813: Aluminosilicates with modified cation affinity (—)
- US 5082814: Shell-coated FCC catalysts (Engelhard)
- US 5082815: Kaolin containing fluid cracking catalyst (Petroleo Brasileiro)
- US 5082982: Oxyiodination process for manufacture of 2,6-diiodonaphthalene (Eastman Kodak)
- US 5082984: Dual function catalyst and isomerization therewith (Mobil)
- US 5082988: Isomerization catalyst and process for its use (Chevron)
- US 5082990: Alkylation of aromatics-containing refinery streams (Chevron Research and Technology)
- US 5084159: Process and catalyst for the dewaxing of shale oil (Union Oil)
- US 5085050: Exhaust gas purification system for an internal combustion engine using alcohol blended gasoline for fuel (Toyota Jidosha)
- US 5085271: Heat accumulation system and method of operating the same (Hitachi)
- US 5085416: Sterilized food cutting board (Shinagawa Fuel)
- US 5085762: Catalytic cracking of hydrocarbons (Mobil)
- US 5085763: Catalyst and its use for a catalytic dewaxing process (Institut Français du Pétrole)
- US 5085840: Process for the reduction of nitrogen oxides contained in exhaust gases (Bayer)
- US 5089163: Enzymatic liquid detergent composition (Lever Brothers)
- US 5089243: Method for the preparation of crystalline and zeolitic aluminosilicates (Vereinigte Aluminium)
- US 5089459: Catalyst composition, process for cracking non-aromatic hydrocarbons and process for isomerizing  $C_8$  aromatic hydrocarbons (Teijin)
- US 5087348: Hydrocarbon treating process (Texaco)
- US 5087754: Process for the preparation of N,N-dialkylaniline (Bayer)
- US 5087778: Regeneration of zeolites used for purifying 1,1,1,2-tetrafluoroethane (Allied-Signal)
- US 5087793: Process for preparing inner olefins (—)
- US 5091163: Partially protonated sodium-ZSM-5 method of making (Arco Chemical)
- US 5091351: Catalyst for production of aromatic hydrocarbons (Research Association for Utilization of Light Oil JP)
- US 5091590: Ether production with staged reaction of olefins (Mobil)
- US 5091593: Process for removing sulfur from organic sulfides (Atochem North America)

US 5093293: Steam reactivation of zeolite catalyst used in producing para-dichlorobenzene (PPG Industries)

US 5093294: Zeolite catalysts suitable for hydrocarbon conversion (British Petroleum)

US 5093527: Process for preparing methyl- and ethyl-substituted primary anilines (Du Pont De Nemours)

US 5093537: Method for the manufacture of 1,3-propanediol (Hoechst Celanese)

US 5094680: Zeolite-activated guano phosphates and a method for producing the same (—)

US 5094775: Zeolite modified water-blown polyurethane foams (Arco Chemical)

US 5094847: Method for producing an antibacterial molded article of polyolefin resin composition comprising a zeolite containing silver and subjecting the surface of the molded article to corona discharge (Mitsubishi Petrochemical)

US 5095165: Hydrocarbon lubricants containing polar groups (Mobil)

US 5095169: Normal paraffin hydrocarbon isomerization process using activated zeolite Beta (UOP)

US 5095375: Holographic combiner edge seal design and composition (Hughes Aircraft)

US 5096568: Metals passivation (Phillips Petroleum)

US 5096686: Gallium silicate zeolite, ECR-9, and its metallo derivatives (Exxon Research and Engineering)

## — 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、会員の皆様から広く作品を募集いたしております。ふるってご応募下さいますようお願い申し上げます。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札サイズの大きさの写真を、簡単な説明記事と共に下記宛にお送りください。

〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33  
千葉大学工学部応用化学科  
上 松 敬 禧

## 「ゼオライト」編集委員

上 松 敬 禧 (委員長 理事 千葉大工)	寺 崎 治 (東北大理)
中 田 真 一 (理事 千代田化工建設)	鈴 木 利 英 (川崎製鉄)
大 串 勉 (触媒化成工業)	仁 田 健 次 (出光興産)
荻 原 成 騎 (東大理)	丹 羽 幹 (鳥取大工)
後 藤 義 昭 (龍谷大理工)	森 下 悟 (東ソー・ゼオール)
佐 藤 洋 (住友化学工業)	八 嶋 建 明 (東工大理)
多 田 国 之 (東レ)	山 崎 淳 司 (早大理工)

ゼオライト Vol.9, No.2 平成4年6月1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)3726-1111 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)3918-7348)

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず