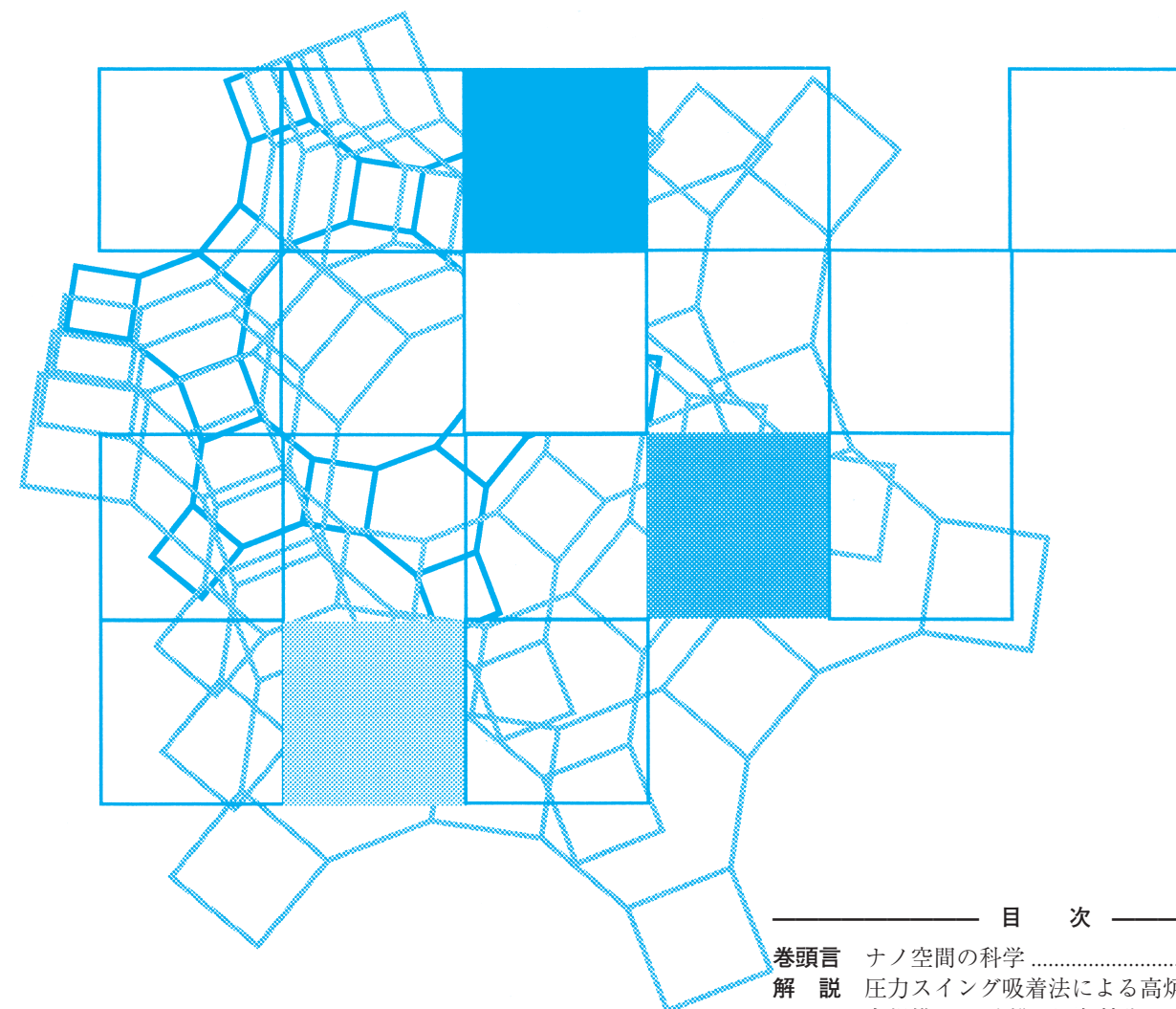


Vol.31
No.1
2014

ゼオライト



目次

巻頭言	ナノ空間の科学	稲垣伸二 ... 1
解 説	圧力スイング吸着法による高炉ガスからの 大規模 CO ₂ 分離・回収技術 齊間 等・茂木康弘・原岡たかし ... 2	
解 説	Li 含有ゼオライトの合成とコンクリートのアル カリシリカ反応抑制材料への利用上原元樹・水野 清・松本泰治・後藤義昭 ... 9	
解 説	FAU を出発原料としてつくる高シリカ CHA 膜 の合成と酢酸水溶液からの脱水性能 清住嘉道・長谷川泰久・佐野庸治 ... 19	
平成 25・26 年度理事会および総会		27

レポート (32) お知らせ (33) 会則 (36)
投稿規定 (38) 法人会員名簿 (39)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

吸着関連装置の One Stop Shop

日本ベルは、信頼のブランドで最適な吸着装置をご提案します。



自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini II

定容量法により吸脱着等温線を自動測定し、BET多点法による比表面積及び細孔分布を求める装置です。独自の死容積測定法により液体窒素の液面コントロールが不要となり、低価格・コンパクトな専用装置を開発致しました。

- ・全自動吸脱着等温線測定／3検体同時測定／JIS Z 8830対応品
- ・比表面積：0.01m²/g以上、細孔分布：0.7～400nm
- ・吸着ガス：N₂、その他非腐食性ガス(オプション)

低価格・高性能



高精度ガス／蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max

—— 高精度なマイクロ孔解析（超低相対圧 P/P₀=10⁻⁸ から測定可能） ——

- ・0.013KPa圧力計を搭載し、P/P₀=10⁻⁸の超低相対圧から再現性良く吸脱着等温線を測定
- ・弊社が開発したAFSMTMにより設置環境に依らず、再現性良く測定
- ・比表面積：0.0005m²/g以上(Kr)、細孔分布範囲：0.35～500nm(直径)
- ・測定検体数：最大3検体同時測定
- ・吸着ガス：N₂, Ar, Kr, CO₂, H₂, O₂, NH₃, H₂O, その他有機蒸気
- ・その他：データ解析ソフトにNLDFT/GCMC細孔分布シミュレーションソフトウェアが付属



全自動多検体比表面積測定装置 BELSORP-MR6

流動法により6検体のサンプルを全自動で測定し、BET法により比表面積を求める装置です。前処理と測定を同時に行うことで短時間測定を実現し、ガス混合器(オプション)を用いた多点法による比表面積測定も可能となりました。

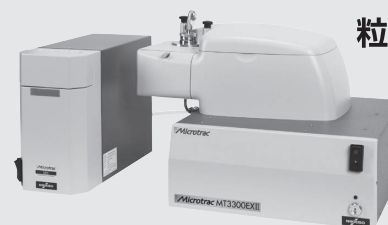
- ・測定検体数：6検体
- ・測定モード：BET1点法、BET多点法(オプション)
- ・測定相対圧：0.3、0.02～0.9(オプション)
- ・測定時間：約10分/1検体(前処理時間を除く)

新製品！



触媒分析装置 BELCAT

- ・主な機能：アンモニアTPD、昇温還元／酸化(TPReduction, TPO)、金属分散度測定、化学吸着量測定(パルス法)、比表面積測定(BET1点法)
- ・測定法：ダイナミック法(流通法)
- ・検出器：熱伝導度検出器
- ・昇温範囲：1200℃
- ・使用ガス：N₂, H₂, O₂, NH₃, NO 等
- ・その他：BELMass(オプション)を使用しTPReactionなどの生成ガスの同時分析が可能



マイクロトラックMT3000IIシリーズ

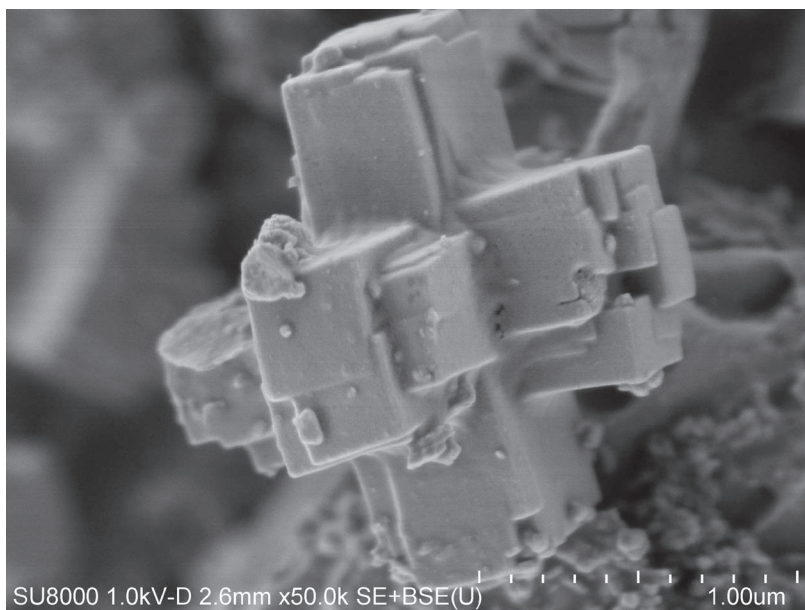
粒子径分布測定装置 Microtrac Series

マイクロトラックMT3000IIシリーズ

- ・レーザ回折・散乱式
- ・3本レーザと独自の検出機構による高分解能測定
- ・湿式⇔乾式測定のスームズな切り替え

ナノトラック Nanotrac Waveシリーズ

- ・動的光散乱/周波数解析式
- ・1台で粒子径分布、ゼータ電位、分子量測定が可能
- ・低濃度(数ppm)から高濃度(%オーダー)まで測定可能



メタカオリンから作製した Li-EDI 型ゼオライトの SEM 写真

(写真提供：(公財) 鉄道総合技術研究所 上原元樹, (株) ジェイアール総研エンジニアリング 水野清, 栃木県産業技術センター 松本泰治, 龍谷大学 後藤義昭)

A MEMBER OF NIKKISO

BEL
BEL JAPAN, INC.

日本ベル株式会社

大 阪 本 社 〒561-0807 大阪府豊中市原田中1丁目9番1号
西日本営業所 TEL 06-6841-2161 FAX 06-6841-2767
東 京 支 店 〒130-0021 東京都墨田区緑2丁目7番3号 ダイコービル4F
TEL 03-5638-4271 FAX 03-5638-4277
E-mail: sales@nippon-bel.co.jp URL: http://www.nippon-bel.co.jp

《 巻頭言 》

ナノ空間の科学

株式会社豊田中央研究所

稲垣伸二



この度、ゼオライト学会の副会長を仰せつかりました。この巻頭言の場を借りて、私がこの研究分野に入るきっかけとなったメソポーラスシリカの発見の経緯と、最近の状況について述べます。

1992年7月、私はカナダのモントリオールにいました。第9回国際ゼオライト会議 (9th IZC) に出席するためです。この会議で、私はモービルが我々と同じメソポーラスシリカの合成に成功していたという衝撃的な事実を知りました。私は、黒田先生が既に報告していた層状シリケートからのメソポーラスシリカの合成に興味をもち、そこにアルミニウム源を添加して固体酸の発現に成功したので、その成果を発表するために本会議に出席していました。モービルのMCM-41に関する最初の論文 (Nature) は、1992年10月に出版されたため、この会議の時点では、誰もその存在を知りませんでした。私のポスターは、広い会場のどちらかと言うと隅の方に位置していましたが、会場の中央で人だかりのできているポスターがありました。それが、モービルのポスターでした。参加者は、ゼオライトよりはるかに大きな細孔径 (2~30 nm) をもつ新しい多孔物質の登場に驚いていました。しかし、一番驚いたのは私です。IV型の急激に立ち上がる窒素吸着等温線、低角に見られる一本の強いピークと数本の弱いピークを示すX線回折パターンは、我々のFSMとまったく同じでした。また、界面活性剤を合成に用いている点も同じでした。次第に、我々のポスターにも人が集まってきて、モービルのMCM-41と似ていることが話題になりました。

あれからもう20年以上が経過しました。メソポーラス物質の研究分野は大きく発展し、国際学会 (IMMA) が発足し、国際シンポジウム (IMMS) も

回を重ねてきました。昨年に日本の淡路島で開催された第8回IMMSは記憶に新しいところです。

当初、メソポーラス物質は、その大きな細孔径から、重質油のクラッキング触媒として期待されました。結局、耐久性に問題がありクラッキング触媒には採用されませんでした。高機能性分子の合成触媒として、研究が活発に行われました。しかし、その後、メソポーラス物質の研究は多様化して、酵素固定、ドラッグデリバリーシステム、電極材料、センサー、発光体、電解質、太陽電池、人工光合成、人工酵素など、ゼオライトの延長上にない機能や応用が出てきました。最近、国際ゼオライト学会 (IZA) からメソポーラス物質のコミッションが消えましたが、これは、メソポーラス物質のサイエンスがゼオライトとは異なるので、研究発表はIMMAを主体にしてゆきたいという意見がIMMSのCouncil membersの多数を占めたためです。

一方、日本でも、ゼオライト研究発表会が、メソポーラス物質の主な研究発表の場となってきましたが、これからもそのままでいいと思います。確かに、サイエンスは異なっていますが、異なるサイエンスが混在する中で、新しい着想が得られる場合があります。そういう点では、最近研究が活発化しているPCP/MOF, COF, 多孔性ポリマーなどの発表がもっと増えてもいいと思います。少なくとも、これらには、ナノ空間の科学という共通点があります。それぞれのナノ空間材料の特長を知ること、その特長を活かした機能や応用を追求することができそうです。学会の枠を広げ過ぎていいいけません、時代の変化にどう対応して行くかの議論は必要かも知れません。

《 解 説 》

圧力スイング吸着法による高炉ガスからの
大規模CO₂分離・回収技術

齊間 等・茂木康弘・原岡たかし

JFE スチール株式会社 スチール研究所 環境プロセス研究部

我が国の炭酸ガス (CO₂) 排出量の内、鉄鋼業は15%を占めており、その7割が高炉ガスに起因するものと言われている。そこで高炉ガスから経済的に炭酸ガスを分離・回収するPSA法の技術開発を行った。炭酸ガス回収能力3 t/dのベンチ試験設備 (Advanced Separation system by Carbon Oxides Adsorption: ASCOA-3) を建設し、圧力スイング吸着 (Pressure Swing Adsorption: PSA) による回収条件を種々検討した。炭酸ガスの回収コストを低減するため、設備のコンパクト化を図ると共に、操業のために必要なエネルギーをできる限り低減することが重要な課題であった。さらに膨大な高炉ガスに適用するため、非常に大規模な実用PSA設備の設計を行った。

1. はじめに

製鉄業は、鉄の酸化物である鉄鉱石をコークスという炭素によって還元しているため、必然的に炭酸ガスが発生する構造となっている。わが国の炭酸ガスの排出量は11~13億tで推移しているが¹⁾、その15%にあたる約2億tは製鉄業から排出されている。この情勢にあたり、鉄鋼連盟では炭酸ガスを削減する数々の取組みをおこなっている²⁾。その一つが、2008年度より5年間にわたり、NEDOの支援を受けて行った環境調和型製鉄技術開発 (以下、COURSE50 (CO₂ Ultimate Reduction of Steel-making Process by Innovative Technology for Cool Earth 50) と略す) である。JFEスチールでは、このCOURSE50プロジェクトの一環として、PSA法による製鉄所・高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の研究開発を行っている。

従来のPSA法では、99.9~99.999%といった高純度のガスが製造されており、高純度の炭酸ガスは、ドライアイスやビール等の飲用として用いられている。しかしながら、炭酸ガスの需要は100万t程度

に留まっている (これらの用途は炭酸ガスを固定化して使用されるのではなく、大気に再度放散されるケースが多いことにも注意を要する)³⁾。このため、本開発における炭酸ガスの純度は、高純度の必要性がないのは明らかである。一方で、高炉ガスを対象とする場合、例えば、その全排出ガス量の20%分の炭酸ガスを回収しようとする、100万m³/hrレベルの高炉ガスを処理する必要がある。これは従来のPSAが数千m³/hrクラスの中規模プラントであることを考えると、数百~千倍規模のスケールアップを求められることを意味している。

このような観点から、我々は高炉ガスからの炭酸ガス分離・回収技術開発を進めてきた。本稿では、その開発経緯について、ご紹介していきたい。

2. 炭酸ガスPSAについて

炭酸ガスの吸着分離には、Na-X型ゼオライト (モレキュラーシーブ13X) や活性炭が用いられている。我々は種々の吸着剤に対して、炭酸ガスおよび高炉ガスに含まれるガス成分 (窒素、一酸化炭素など) の吸着等温線を測定し、炭酸ガスの有効吸着量や高炉ガス中に含まれる他のガスに対する選択性から、Na-X型ゼオライトである東ソー製ゼオラムF9-HAを用いている⁴⁾。ゼオライトは水分に弱い欠点はあるが、吸着容量が大きく、選択性が高いのが魅力である。

受理日: 2013年10月11日

〒721-8510 広島県福山市鋼管町1番地

JFEスチール株式会社 スチール研究所 環境プロセス研究部

E-mail: h-saima@jfe-steel.co.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

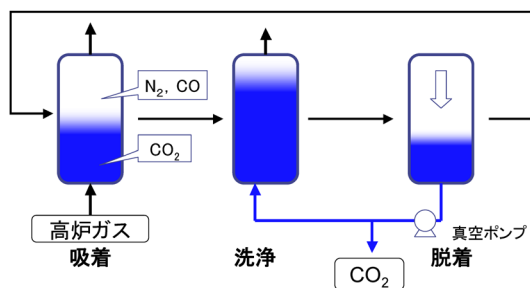


図1 3塔3ステップPSA システム

炭酸ガスのPSAの方式として、様々な方法があると考えられるが、我々が用いているのは、図1に示した3塔3ステップ方式というシンプルな方式である。最初の吸着工程では、吸着剤を充填した吸着塔に原料ガスを供給し、所定の圧力で一定時間流通させる。この段階で塔内の炭酸ガス濃度は70%程度まで濃縮される。この濃度では不十分なので、次の洗淨工程では、高濃度の炭酸ガスを供給する。これにより塔内の不要なガス（原料ガスが高炉ガスの場合は、窒素およびCO）をパージして、所望の炭酸ガス純度にまで精製する。最後の脱着工程では、塔内を真空ポンプで減圧し、高純度化された炭酸ガスを回収すると共に、一部を洗淨工程に供給する。この3つの工程を、3つの塔で順繰りに行うことになる。

このPSA操作でキーとなるのは、吸着工程での原料ガス流量と圧力、洗淨工程における洗淨ガス量、脱着工程における減圧度、そして、全工程に要する時間（以下、サイクルタイムと表記する）である。製品ガスが高価であれば、十分な量の洗淨ガスを流通させて、炭酸ガスを高純度化させると共に、長めのサイクルタイムで安定的な運転をすることになる。しかしながら本開発では、製品ガスの価値は無いに等しく、いかに緩やかな条件で費用を節約して、効率的に炭酸ガスを回収するのかが開発の要点となってくる。

3. ラボPSA装置での検討

研究開発の初期に、ラボ・スケールのPSA試験装置を設置して、試験条件について検討した。前節で述べたサイクルタイムの効果を図2に示した。当初、サイクルタイムとして630 sを基準としていたが、450 sでも720 sでも分離性能は変わらないこと

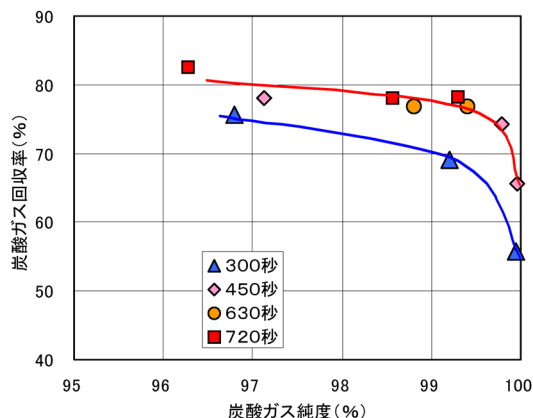


図2 サイクルタイムの効果。

吸着圧力：200 kPa, 脱着圧力：7 kPa

が判る。サイクルタイムを300 sとすると、他のサイクルタイムよりCO₂回収率が低下していることが認められる。この図の横軸は1%刻みとなっており、サイクルタイムの効果の差を拡大して見せているが、実際には僅かな違いしかない。そこで、次に紹介するベンチ・スケールのPSA装置では、サイクルタイムとして300 sを標準とすることとした。サイクルタイムを短くしても、1サイクル当たりに処理するガス量は変わらない（ガス流量を増加させる）。従って、サイクルタイムを短くした分、同じ設備でより多くのガスを処理できることになる。サイクルタイムを630 sから300 sに短縮したことにより、2.1倍の高炉ガスを処理できるから、処理するガス量が一定ならば、PSAの設備規模が約半分（48%）で済むことになる。PSAによる炭酸ガスの回収コストは、設備費と電力費が大きな割合を占めているため、設備費が低減できることは、非常に意味がある。この時点の推定では、上記のサイクルタイム短縮により、炭酸ガスの回収費用は約13%低減できると考えられた。そこで、ベンチ・スケールのPSA装置を建設し、ラボPSA装置の成果を実証すると共に、さらなる回収費用削減に取り組むこととした。

4. ASCOA-3の概要

今回の技術開発で大きな役割を果たしたのは、炭酸ガス回収能力3 t/d（公称）のベンチ・スケール装置ASCOA-3である。JFEスチール西日本製鉄所福山地区に設置されている。ASCOA-3の外観を図3



図3 3塔3ステップPSAシステム ASCOA-3の外観

に示した。全ての作業を地上で行えるよう配慮すると共に、作業通路を広めに設計したため、敷地は21 m×25 mとやや広めである。

ASCOA-3の概略フローを図4に示した。製鉄所内で発生する実際の高炉ガス（BFG: Blast Furnace Gas）を本管からブローアで引き込み、これを圧縮機で加圧している。圧縮機では300 kPaまでの加圧が可能な設計となっている。加圧された高炉ガスは、冷却された後、除湿機で -60°C までガス露点を下げることが出来る。

この後、活性炭を充填した脱硫塔を通した後、心臓部である炭酸ガスPSAに供給される。炭酸ガスPSAの外観を図5に示した。内径は750 mmで高さ1.2 mの吸着塔が3塔並んでいる。この3塔の内、A塔（写真一番右）には測温抵抗体を11本設置している。5本の測温抵抗体は、各々の高さの中心温度を測定している。また上、中、下の3ヶ所については、半径の1/2の場所および器壁近傍にも測温抵抗体が配置されている。これにより吸着・脱着時の温度分布およびそれらのスイング状況を計測できるようになっている。また、より感度が高い温度計測が出来るように、同様の位置に熱電対を後に増設している。これ以外に、吸着塔の塔頂から排出されるオフガス配管には、リアルタイムでCOおよびCO₂の濃度が測定できるように赤外吸収分光光度計が設置されている。この炭酸ガスPSAにて吸着された炭酸ガスは、真空ポンプによって回収され、CO₂タンクに貯められる。CO₂タンクに送られた炭酸ガスは、回収量および回収濃度が流量計（温度、圧力による補正あり）やガスクロマトグラフ装置で測定さ

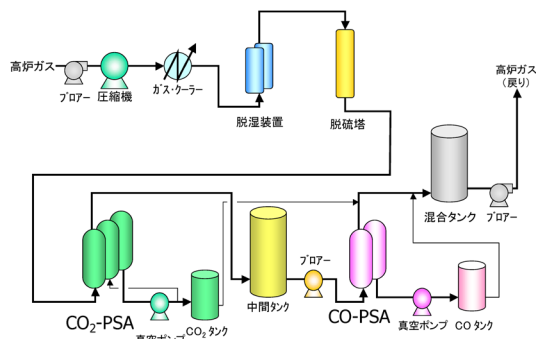


図4 ASCOA-3概略フロー図



図5 PSA吸着塔（右からA塔、B塔、C塔）

れる。一方、炭酸ガスPSAを通過したオフガスは、中間タンクに送られる。このオフガスは、秒単位で組成や圧力、流量が変化するため、十分混合して平均化されるように中間タンクは大きめで設計されている。中間タンクに貯蔵されたオフガスは中間ブローアで次のCO-PSAに供給される。CO-PSAでは、COが濃縮されて、高熱量の可燃ガスとして回収される。ASCOA-3は試験設備であるため、これらの分離されたガスは、回収量およびガス組成を分析した後、再度混合され、高炉ガス本管に戻される構造となっている。なお、誌面の限りがあるため、本稿では、炭酸ガスの分離回収についてのみ紹介することとしたい。可燃ガスの回収については、別報告⁶⁾を参照されたい。

5. ASCOA-3での運転研究

ASCOA-3は2011年2月に完成し、同年3月に実施した総合試運転で、十分な性能があることが確認

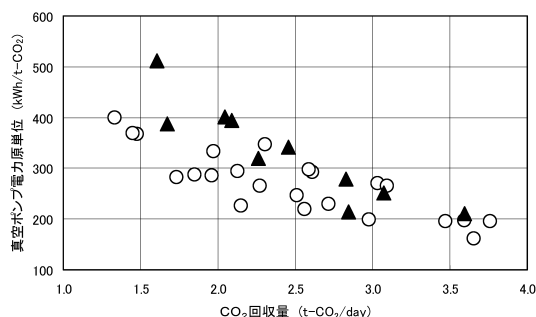


図6 真空ポンプ原単位に対するCO₂回収量の効果。
○：吸着圧力 ≥ 100 kPa, ▲：吸着圧力=50 kPa

された。そこで様々な条件で電力原単位を削減する検討を行った。結果を図6に示した。この図に示したように、結果は単純で、炭酸ガス回収率の増加に伴い、電力を最も多く消費する真空ポンプの電力原単位が低下していく。図中○で示したプロットは、100 kPa以上の吸着圧力での試験結果である。一方、図中▲で示したプロットは、50 kPaという低い吸着圧力条件での試験結果である。このように低吸着圧力でも、炭酸ガス回収率が高い条件では、真空ポンプ電力原単位は約200 kWh/tと低く抑えられることが判る。この吸着圧力50 kPaという条件は重要である。このように低い圧力であれば、吸着塔へのガス供給用機器として、低電力のプロアーを利用できるからである。そこで以降のASCOA-3での試験では、吸着圧力は50 kPaを標準とすることにした。

次に検討したのが、原料ガス中の炭酸ガス濃度の影響である。原料ガス、すなわち高炉ガス中の炭酸ガス濃度は、将来的に増加するものと考えられている。一方、ASCOA-3に供給されている高炉ガスは実ガスであるため、濃度を意図的に変更するのは困難である。そこで、ASCOA-3で分離・回収した炭酸ガスを、供給される実高炉ガスと混合して、炭酸ガス濃度の影響を調査した。結果を図7に示した。

ASCOA-3における通常の条件（原料ガス中炭酸ガス濃度：22%）では、図7に示したように真空ポンプの電力原単位（■）は180～200 kWh/t程度である。回収した炭酸ガスを高炉ガスに添加して、原料ガス濃度を34%まで増加させると、炭酸ガス回収量（◇）は5.2 t/dまで増加し、真空ポンプ電力原単位は121 kWh/tにまで低下している。この状態でサイクルタイムを225 sまで低下させると、真空ポ

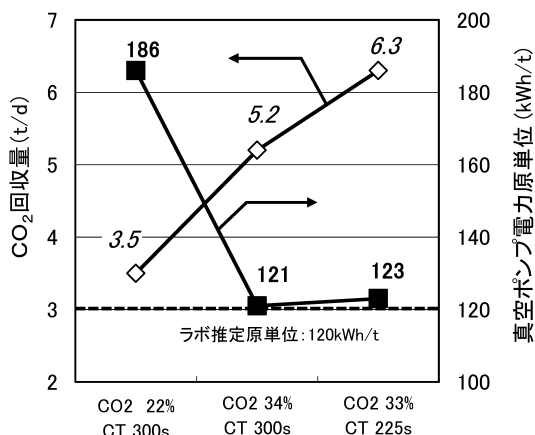


図7 炭酸ガス濃度およびサイクルタイム (CT) の効果
(吸着圧力：50 kPa, 脱着圧力：10 kPa)。
◇：CO₂回収量, ■：真空ポンプ電力原単位

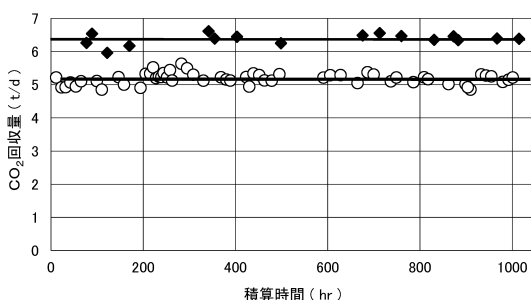


図8 最適条件での寿命試験（原料ガス露点： -30°C 、脱硫処理：なし、吸着圧力：150 kPa, 脱着圧力：10 kPa）。
○：5.2 t/d 条件（原料ガスCO₂濃度：34%、サイクルタイム：300 s）、
◆：6.3 t/d 条件（原料ガスCO₂濃度：33%、サイクルタイム：225 s）。

ンプ電力原単位は横ばいではあるものの、炭酸ガス回収率は6.3 t/dまで向上することが判った。

ここまで紹介した以外に、原料ガス露点を -60°C から -30°C まで上げる試験等を行い、短期的には影響がないことを把握した。これらの試験結果を総合的に検討して、ベストと考えられる条件において、1,000時間の耐久テストを行った。結果を図8に示した。ここでは図7で示した5.2 t/d条件（○）と6.3 t/d（◆）条件を適宜繰り返して行っている。図から明らかなように、双方の条件とも、炭酸ガス回収量に変化は認められず、安定的に運転することが

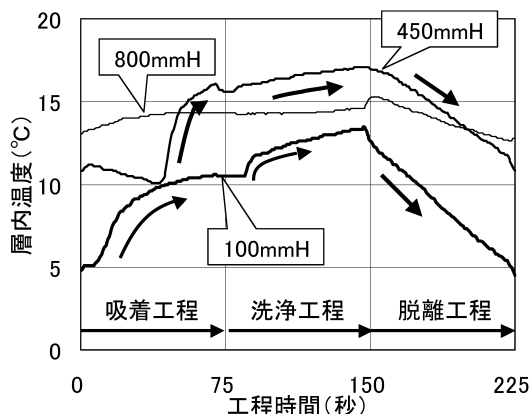


図9 吸着塔内の温度スイング状況（垂直方向）。図中の数値（mmH）は吸着層底部からの高さをmmで表した値を表す。

できた。

炭酸ガスPSAの場合、その内部温度は炭酸ガスの吸・脱着が主な変動要因である。そこでASCOA-3吸着塔に設置している測温抵抗体および増設した熱電対により温度分布とスイング状況を追跡した。図9に垂直方向（ガス流れ方向）の吸着塔中心の温度分布およびそのスイング状況を示した。図9は1サイクルタイム分（225 s）の熱電対による温度計測データである。吸着工程および洗浄工程での温度上昇は、ガス流れと同じように下から上方向へ徐々に上がり、最上段（800 mm高さ）の温度が上がり始めた所で脱着工程に移行していることが判る。脱着工程では、高さ位置の差はなく、同時に温度が低下して行っていることが判る。このように各々の工程において、炭酸ガスの吸・脱着の挙動が、温度データによって十二分に把握することができる。

水平方向の温度分布を図10に示した。こちらは測温抵抗体での計測データであるため、やや感度が鈍いものの、1サイクル（300 s）での動きは十分に観測されている。高さ80 mm, 600 mm共に、中心部と半径の1/2の位置（R/2）の温度は、ほぼ同じ温度でスイングしていることが判る。中心部とR/2の温度測定位置は約190 mm離れているが、中心部とR/2での温度スイングが一致していることは、炭酸ガスの吸脱着挙動が一致していることを意味している。これは炭酸ガスの吸着熱が大きいこと、および炭酸ガスの吸着量が他のガスに比べて圧倒的に多い

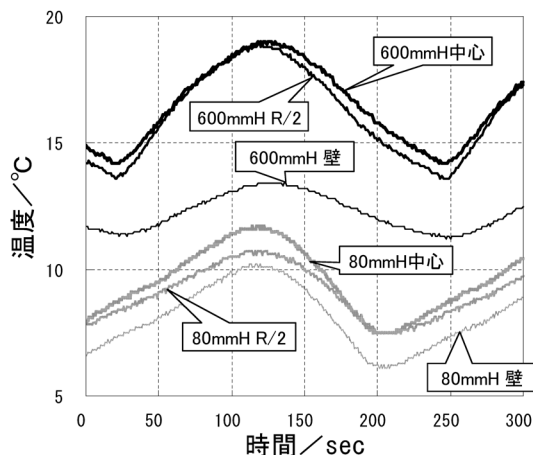


図10 吸着塔内の温度分布とスイング状況（水平方向）。図中の数値（mmH）は吸着層底部からの高さをmmで表した値を表す。中心：吸着塔中心、R/2：吸着塔半径の1/2の位置、壁：吸着塔内部壁面

ためである。このことから、水平方向に吸着塔をスケールアップしても、吸着剤が均一に充填されていれば、炭酸ガスの吸脱着挙動は変化しないものと推定している。なお、直径6 m ϕ （吸着層厚2.5 m）、長さ22.5 mという巨大な枕型の吸着塔を想定し、ガス流れをシミュレーションした結果、均一吸着剤下面の圧力はほとんど均一であることが証明されている⁷⁾。一方、壁近傍の温度は、これより低い温度で推移している。これは、試験時期が冬場であったためである。壁近傍の温度は、夏場は逆に高めの温度で推移することが判明している。理論的には、吸着には温度が低い方が有利であり、脱着には温度が高い方が有利である。夏場、冬場で、壁近傍の温度も、ガス温度も異なる。しかしデータを比較した結果、炭酸ガス回収率等のデータは、季節や原料ガス温度による影響は認められなかった。温度の高低によるメリット、デメリットが相殺されているとも考えられる。なお、実機規模では、当然であるが、吸着塔全体の吸着剤の量に対する壁近傍の吸着剤の割合はごく少なくなるため、外気温の影響があっても、ほとんど無視できるものと考えている。

6. 大規模PSA設備の検討

これまでのASCOA-3の運転研究の成果から実機吸着塔および実機プロセスのイメージを構築した。

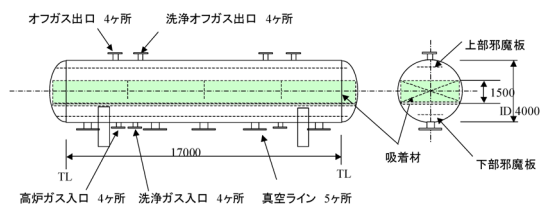


図11 実機吸着塔のイメージ

吸着塔のイメージを図11に示した。

実機の吸着塔は直径4 mの枕型で長さは17 mで設計した。吸着剤層は、塔中央部に1.5 mの高さとして、高炉ガスは下部から上部へ流れる構造である。吸着剤層を1.5 mとASCOA-3の約2倍としたのは、今後開発を予定しているPSAの効率化技術開発の成果を織り込んでいるためである。図11の吸着塔を用いた実機プロセスでは約50万t/年の炭酸ガスが回収できる計算になっている。この吸着塔を用いた実機のプロセス・イメージを設計した。回転機器や塔槽類を全て織り込んで設備費を計算したところ、100万t/y設備（図11の吸着塔を用いたPSAシステムを2系列建設）で70億円という試算結果であった。さらに必要な電力等の用役を計算して、炭酸ガス回収コストを計算した結果、1,940円/tという推算値が得られた。当初、回収費用は4,000円/tと見積もっており、これを半減という目標を立てた。非常に達成が困難と思われる目標であったが、何とか目標をクリアすることができた。

7. おわりに

PSA法による高炉ガスの分離技術の開発状況について述べてきた。炭酸ガス分離技術の難しいところは、回収した炭酸ガスに価値がほとんど無いことである。分離コスト2,000円/tという目標を達成したが、これで満足されるべきではない。さらなるPSAプロセス全体の効率化によりコスト削減を推進する

と共に、回収した炭酸ガスの利用方法を検討すべきであろうと考えている。その意味では、PSA法によって得られる炭酸ガスには、水分がほとんど含まれず、またアミン法等では微量に混入してくる含窒素化合物等がないため、化学的な変換・再利用には有利な原料となることが期待される。また、PSAのシステム自体は完成されたものであり、ほとんど無人で運転できることから、人件費がほとんどかからないのも魅力である。

本研究開発を行ったCOURSE50プロジェクトは、2012年度にPhase1のSTEP1を完了し、本年度から5年間の計画でSTEP2を進めている。実用化への道は、まだまだ遠いと思われるものの、かなり効率の高い炭酸ガス分離プロセスが構築できていると自負している。現在取り組んでいるSTEP2においても、PSAによるCO₂分離の実用化に向け、さらに開発を進めていく所存である。

謝 辞

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の支援を受けて行われました。誌面を借りて、謝意を表します。

参考文献

- 1) 国立環境研, 「日本国温室効果ガスインベントリー報告書」(2012).
- 2) 鉄鋼連盟ホームページ, <http://www.jisf.or.jp/Course50/index.html>
- 3) 経済産業省・化学工業統計年報.
- 4) 齊間ら, 第19回日本エネルギー学会大会・講演要旨集, pp. 336-337 (2010). 原岡ら, 化学工学会 第42回秋季大会・講演要旨集, S308 (2010).
- 5) 齊間ら, 第28回ゼオライト研究発表会・講演要旨集, pp. 76 (2012).
- 6) 原岡ら, 第26回日本吸着学会研究発表会・講演要旨集, pp. 38 (2012). H. Saima et al., Energy Procedia, 37, pp. 7152-7159 (2013) など.
- 7) H. Saima et al., Preprint of 6th Tokyo COnference on Advanced Catalytic Science and Technology, pp. (2010).

Separation and Recovery Technology for Enormous Amount of CO₂ from Blast Furnace Gas with Pressure Swing Adsorption

Hitoshi Saima, Yasuhiro Mogi and Takashi Haraoka

JFE Steel Corp. Steel Laboratory, Environmental Process Research Dept.

Japanese CO₂ emission is around 1.0–1.3 billion tons per year and 15% of total CO₂ emission is originated from steel works. Especially around 70% of CO₂ emitted from the steel works comes from blast furnace gas. The economical separation and recovery technique of CO₂ from the blast furnace gas was developed by the aid of pressure swing adsorption (PSA). ASCOA-3 (Advanced Separation system by Carbon Oxides Adsorption), a bench scale plant, which has the capacity of 3tons of CO₂ per day, was constructed and various separation conditions were examined with the PSA plant. The downsizing of plant design and minimizing of the energy for the separation were the most important subjects for the reduction of the recovery cost. Finally, a large scale commercial PSA plant to separate enormous amount of blast furnace gas was designed from experimental data.

Key words: blast furnace gas, CO₂, pressure swing adsorption

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

Li含有ゼオライトの合成とコンクリートの
アルカリシリカ反応抑制材料への利用

上原元樹*・水野 清**・松本泰治***・後藤義昭****

* 公益財団法人鉄道総合技術研究所

** 株式会社ジェイアール総研エンジニアリング

*** 栃木県産業技術センター

**** 龍谷大学

種々の機能性を有するゼオライト、例えばCa-A型ゼオライトはコンクリートの劣化現象の一つであるアルカリシリカ反応(ASR)を抑制することから、コンクリート構造物の維持管理に利用されている。一方、近年Li-A型ゼオライトがCa-A型ゼオライトより効果的にASRを抑制することが知られていたものの簡便に合成することが出来なかった。今回、Li-EDI型およびLi-ABW型ゼオライトの低温かつ低濃度での合成方法を開発し、それがLi-A型ゼオライトと同等のASR抑制効果があることがわかった。また、それらゼオライトを添加したひび割れ注入材を試作し、それらがひび割れ注入材としての種々の要求性状を満たし、実際のひび割れに効果的に注入できることを確かめた。

キーワード：Li-EDI型ゼオライト、Li-ABW型ゼオライト、アルカリシリカ反応、ひび割れ注入材、コンクリート

1. はじめに

アルカリシリカ反応(Alkali-Silica-Reaction, 以下ASRと記す)とは、コンクリート中の骨材から吸水膨張性のゲルが生じ、その膨張圧力でコンクリートにひび割れが発生する現象である。これは、水溶性のアルカリ成分(Na^+ あるいは K^+)がセメントや骨材に元々多く含まれる場合、あるいは海水や凍結防止剤等により外部から供給された場合に、コンクリート細孔中のpHが上昇し、アルカリ反応性を有する骨材成分から吸水膨張性のASRゲルが生じることで発生する。

現在、このASRが生じたコンクリートに対する補修工法の一つとして、Ca-A型ゼオライト(以下Ca-Aと記す)を用いた工法が実用化されている¹⁾。これはコンクリートひび割れ部にCa-Aを含有する

超微粒子セメントを低圧注入した後、撥水性の水性シラン系含浸材をコンクリート表面から含浸させる手法である。しかし、この補修方法では、ASRの進行状況によっては再びASRが進行する事例が認められるため、より抑制効果の大きな材料が求められている。一方、近年、 Li^+ がASRを抑制することがわかってきており、亜硝酸Li溶液を圧入する補修工法も開発されている²⁾。しかし、この工法では多量のLi溶液を消費し、圧入期間が長期間となることから施工価格が高い等の問題も残されている。そこで、上原らは、この Li^+ 及びゼオライトに着目し、Li-A型ゼオライト(以下、Li-Aと記す)がASRを抑制することを示した³⁾。しかしながら、A型ゼオライトの Li^+ に対するイオン交換選択性が小さく、その調製において複数回のイオン交換プロセスを必要とするためLi溶液の消費量が多く、高コストになる等の問題があった。

一方、Matsumotoら⁴⁾は、シリカアルミナ混合ゾルを水酸化リチウム溶液で処理することでイオン交換プロセスを経ないで、直接Li-EDI型ゼオライト

受理日：2013年12月15日

〒185-8540 東京都国分寺市光町二丁目8番地38

E-mail: uehara.motoki.38@rtri.or.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

やLi-ABW型ゼオライト（以下、それぞれLi-EDI及びLi-ABWと記す）を合成できることを見いだした。これらLi-EDI及びLi-ABWの骨格構造組成は、 $\text{Si}/\text{Al}=1$ であり、Li含有量はLi-Aに匹敵する。ここで、Matsumotoら⁴⁾は、出発物質として市販のシリカ・アルミナゾルを使用したが生、コンクリート用補修材料として、これらゼオライトを安価に作製するためには、 $\text{Si}/\text{Al}=1$ の組成でかつ反応性が大きなメタカオリンやアロフェンなどの低価格な材料から、これらゼオライトを作製することが望ましい。ここで、アロフェンは、一般的な入手形態において水分や鉄分を多く含むが、メタカオリンは乾燥試料かつ不純物の少ない試料が容易に入手できる。そこで、筆者らはASR抑制材料としての実用化を志向し、安価なメタカオリンを出発物質として、これらLi含有ゼオライトの合成を試みた。その結果、メタカオリンとLiOH溶液を混合するだけの簡単な操作で、作業工程や無駄な廃液が発生せず、安価にLi含有ゼオライトを合成できる方法を開発した⁵⁾。また、開発したゼオライトを使用して、新たなASR抑制用ひび割れ注入材料を試作し、それが十分な注入性能を持つことを示した⁶⁾。

本稿では、メタカオリンからのLi含有ゼオライトの合成と、そのASR抑制効果及びコンクリートひび割れ注入材の開発についての、著者らの研究を紹介する。

2. Li-EDIおよびLi-ABWの合成法の開発

2.1 合成法

図1は開発したLi-EDI、Li-ABWおよび一般的なLi-Aの合成フロー図である。なお、既存のコンク

リート補修用Ca-Aの合成方法は図1のLi-A合成フローに準じ、LiをCaに置き換えるとほぼ同様となる。図から明らかなように、開発した合成方法は、コンクリートの鉄筋に有害な Cl^- を含まず洗浄が簡単である。また、洗浄、ろ過も1回の操作で良いことから、その作業工程も少なく、かつ少量のLi量で合成できることから廃液にLiがほとんど含まれない。よって、出発物質であるLi系材料そのもの

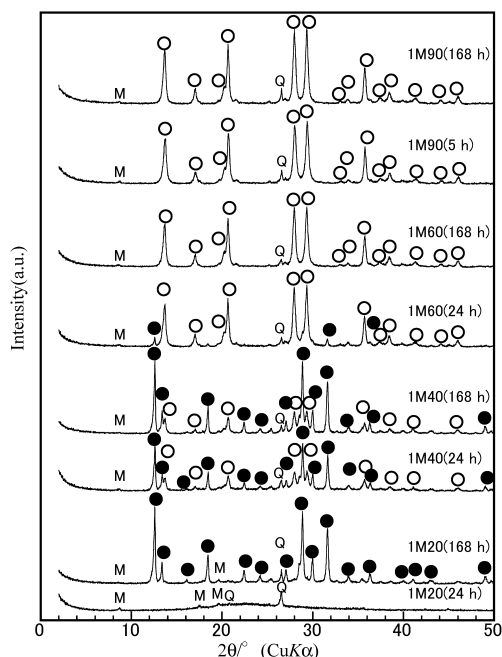


図2 1M LiOH溶液で、5時間、24時間、168時間処理した各試料の粉末X線回折図

●Li-EDI, ○Li-ABW, M: 雲母粘土鉱物, Q: 石英

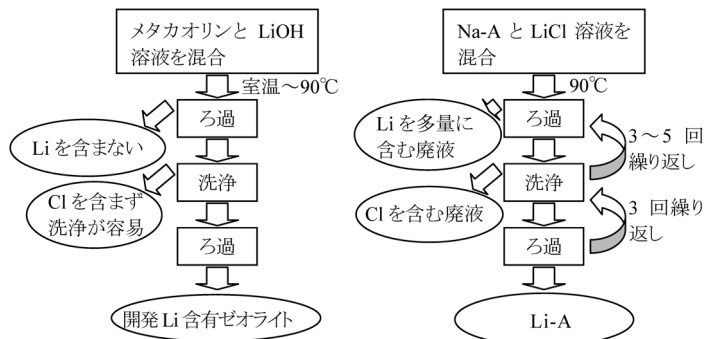


図1 新開発Li含有ゼオライトおよびLi-Aの合成フロー

はCa系材料と比較して高価であるが、現行のCa-Aと大きく変わらないコストで合成が可能である。

次にLi-ABWおよびLi-EDIの合成方法の詳細を記す。出発物質であるメタカオリン（昭和KDE(株)製あるいはSKW イーストアジア(株)製）は、カオリン（Si/Al=1）を焼成した非晶質物質であり、紙のコーティング材料やコンクリート用混和材として広く用いられているものである。このメタカオリンと1M~4M LiOH溶液を混合し良く攪拌する。なお、各試料の配合は、1M溶液試料が $\text{Li}_{1.15}\text{Si}_{1.01}\text{Al}_{1.00}\text{O}_{4.00}$ （ほぼ化学量論組成のLi量）、2M溶液試料が $\text{Li}_{2.30}\text{Si}_{1.01}\text{Al}_{1.00}\text{O}_{4.00}$ （化学量論組成のおよそ2倍のLi量）、そして4Mが $\text{Li}_{4.60}\text{Si}_{1.01}\text{Al}_{1.00}\text{O}_{4.00}$ （化学量論組成のおよそ4倍のLi量）となる。その後、溶液を所定の温度（20~90℃）、所定の時間（5~168 h）静置する。反応終了後、生成物を濾過し、純水で洗浄後、各合成物の評価を行った。なお、得られた試料は、その合成溶液濃度、合成温度、合成時間の順に、例えば1Mの溶液、40℃、24時間の条件で合成されたものを1M40(24 h)と記す。

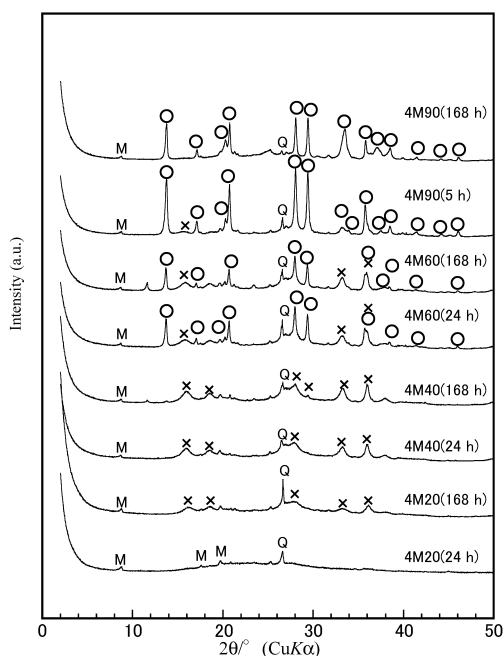


図3 4M LiOH溶液で、5時間、24時間、168時間処理した各試料の粉末X線回折図
○Li-ABW, M: 雲母粘土鉱物, Q: 石英, x: 未同定

2.2 合成物の評価

図2及び図3はLiOH溶液濃度をそれぞれ1M及び4Mとし、種々の温度、時間で合成した代表的な生成物の粉末X線回折図である。図4はLi-EDIおよび、Li-ABWの生成量を図示したものである。1M, 20℃の低温では168 hの処理時間においてLi-EDI単相が、90℃の高温では5 hの処理時間でLi-ABWの単相が得られた。一方、30~80℃においては両相が共存し、より低温、低濃度、短時間でLi-EDIが、

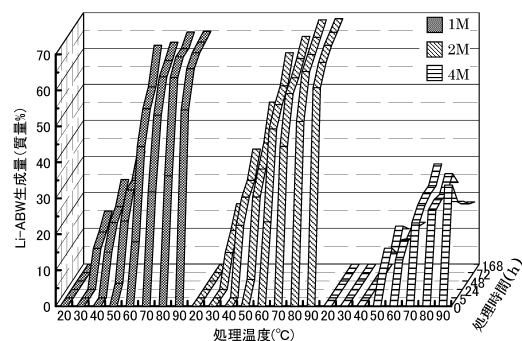
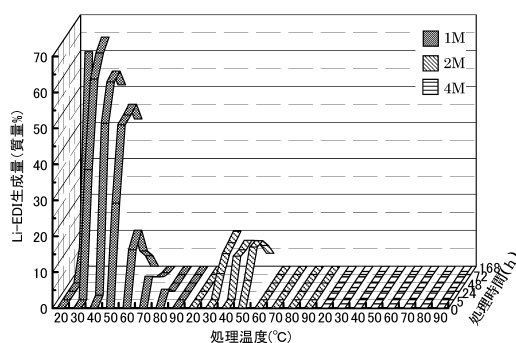


図4 メタカオリンと1M, 2M, および4M LiOH溶液で合成したLi-EDIおよびLi-ABWの生成量

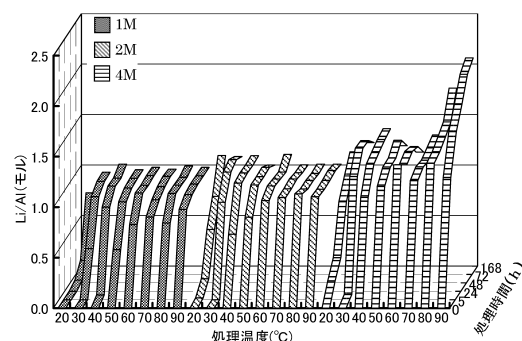


図5 メタカオリンと1M, 2M, および4M LiOH溶液で合成した物質のLi/Al (モル) 比

より高温、高濃度、処理時間が長くなるにつれLi-ABWが多く生成する傾向であった。なお、ゼオライト組成のほぼ必要最小Li量である1Mの低濃度処理溶液でゼオライトが得られ、処理溶液濃度を2倍としてもゼオライト総生成量に大きな差は無く、処理溶液濃度を4倍と高濃度にした場合はむしろゼオライトの総生成量は減少することがわかった。これ

は、高濃度では非晶質のLiアルミノケイ酸塩物質が生じ、それが一旦生じるとゼオライトには転換しないためと考えられる。

図5は各合成物のAlのモル数（物質量）を1としたときの生成物中のLiのモル数を図示したものである。ここで、Si及びAl含有量は、合成処理前後でほぼ一定である。なお、1M処理および2M処理

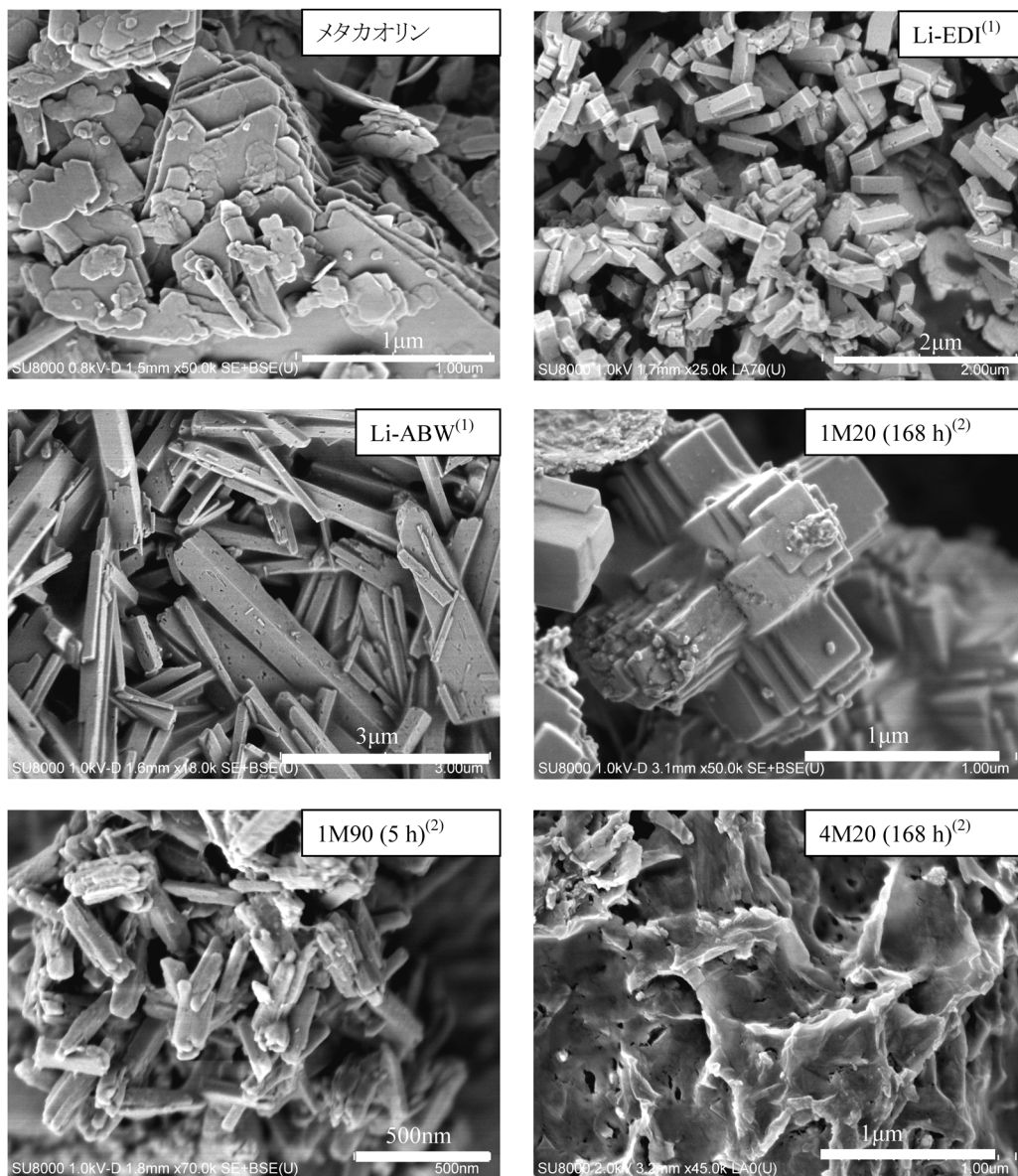


図6 メタカオリン（出発物質）と生成物の走査型電子顕微鏡写真

(1) 試薬から調製したLi-EDI型ゼオライトとLi-ABW型ゼオライト

(2) メタカオリンから調製した試料

試料では、図4におけるLiゼオライト生成量とLi/Al比との関係がおおよそ一致しているが、4M処理試料では、ゼオライト生成量が少なかったのにも関わらず、むしろLi含有量が多くなる傾向が認められた。これは高濃度ではゼオライトは生成しないが、Liを含有する非晶質物質が生じているためと考えられる。

図6は各合成物の走査型電子顕微鏡写真である。ASRが生じた細かなひび割れに微粒子を注入するためには、各ゼオライトが余り大きく成長せず、細かな粒子として得られることが望ましい。Matsumoto⁴⁾による合成法にしたがって試薬から合成したLi-EDIは長径およそ1 μm 、短径0.2 μm 程度の柱状粒子であり、Li-ABWと比較して小さい。一方、メタカオリンから合成したLi-EDIを多く含む試料1M20 (168 h) は、長径1 μm 、短径0.2 μm の柱状粒子が組み合わさり1 μm ~2 μm 程度のサイコロ状あるいは十字状の大きな粒子として認められる。一方、1M90 (5 h) は長径0.3 μm 、短径0.05 μm の柱状を示す二次凝集体であり、試薬から合成したものと比較して非常に細かく、そのエッジが明確ではないこと、その表面に付着物質のようなものが認められることから、Li-ABW単相に加え、それと同様組成の低結晶質物質が生じているものと考えられる。処理溶液濃度4Mにおける合成物は、いわゆるLi-ABWやLi-EDI等の特徴的な形態を示す結晶質物質は認められず、薄片状の形態を示している。これは、メタカオリンから作製したアモルファス状のジオポリ

マー物質に類似している⁷⁾。以上、本合成法で得られたゼオライト粒子は、1次粒径が十分に細かく、その粒径において注入材として問題となる箇所は認められなかった。

3. Li含有ゼオライトのASR抑制効果の検討

Li含有ゼオライトをASR抑制材料として使用するには、二通りの使用方法が考えられる。一方は、新設コンクリートに生じる可能性のあるASRを抑制するために、コンクリート練り混ぜ時に使用する混和材としての利用。他方は、既設コンクリートでASRが生じたとき、ひび割れ注入等の補修材料として使用する方法である。以下に、それぞれ使用方法における異なるASR抑制作用機序を想定したASR抑制試験の結果を記す。

3.1 混和材としての利用

混和材としてゼオライトを利用する場合は、コンクリート作製時にセメントや骨材と置換としてゼオライトを添加する。そこで、ASR反応性骨材を使用したモルタル作製時に各合成物を添加して、そのASR抑制効果を検討した。各モルタルの配合条件は表1の通りである。なお、合成物の置換量は1M40 (48 h) の10質量%置換を基準とし、それと添加Li量が同じになるよう添加量を調整した (Ca-A型ゼオライトの添加量は、1M40 (48 h) と同様に10質量%とした)。また、各添加試料中のLi-ABWおよびLi-EDIの割合は、それぞれ、1M40 (48 h) =

表1 ゼオライト添加モルタルの配合

添加試料名	NPセメント (g)	添加物量 (g)	反応性骨材 (g)	水 (g)
無添加	600.0	0.0	1350	300
1M40 (48 h)	540.0	60.0	1350	330
1M60 (48 h)	542.2	57.8	1350	330
1M90 (48 h)	546.8	53.2	1350	330
4M40 (48 h)	546.8	53.2	1350	330
4M60 (48 h)	553.4	46.6	1350	330
Li-ABW	551.2	48.8	1350	330
Li-EDI	540.0	60.0	1350	330
Li-A	542.2	57.8	1350	330
Ca-A	540.0	60.0	1350	330
1M20 (168 h)	534.2	65.8	1350	311
1M90 (5 h)	549.6	50.4	1350	311

Li-ABW, Li-EDI: 試薬から合成したもの

Li-A: Li-A型ゼオライト, 文献3)

Ca-A: 市販Ca-A型ゼオライト, Li-A: Li-A型ゼオライト, Ca-A: 市販Ca-A型ゼオライト

(16.2%, 56.0%), 1M60 (48 h) = (47.9%, 8.9%), 1M90 (48 h) = (63.5%, 0%), 4M40 (48 h) = (0%, 0%), 4M60 (48 h) = (11.7%, 0%) である。

図7は表1の配合により作製したモルタルの促進膨張試験結果である。図から明らかなように試薬から合成したLi-ABWが最も膨張率が小さく、Li-ABWの含有量が多いものほど膨張率が小さくなる傾向が認められた。また、ゼオライトがほとんど生じていない4Mの試料に関してもASR抑制効果が認められた。これは、4M試料がいわゆるゼオライトを含まないもののLi含有ゼオライト類似の非晶質アルミノケイ酸塩物質であり、いわゆるジオポリマー物質のそれと似たようにイオン交換能を示すためと考えられる⁷⁾。将来的にはASR抑制材料として、これら非晶質物質の利用も考えられるが、現時点では、高濃度のLiOH溶液を使用して作製される4M処理試料は、廃液に多くのLi溶液を含むこととなり、溶液回収システムを構築しない限り、その材料コストが高くなる。したがって、現実的な選択においてASR抑制用混和材として本合成物を利用す

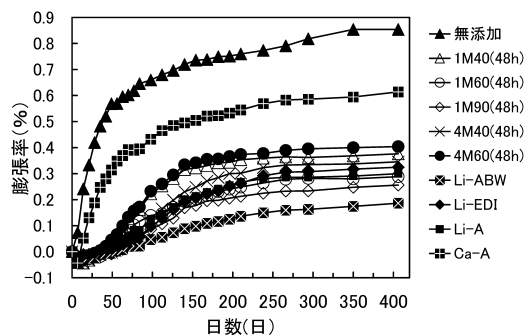


図7 合成物を添加したモルタルの促進膨張試験結果
アルカリ量2.8%, 養生温度40℃ 試験配合は表1参照

る場合、余計なLi溶液を使用せずに無駄が少なく、かつASR抑制効果の大きなLi-ABWを多く含む1M90系列の試料が良いことがわかった。

3.2 ひび割れ注入材料としての利用

ひび割れ注入材として効果を発揮するためには、ひび割れ箇所に充填された充填材から、Liが溶出し、周りのコンクリート躯体からアルカリ成分を吸着することが必要である。そこで、ASR反応性骨材を使用して、アルカリを添加したモルタルにドリルで孔を開け、そこにLi含有ゼオライトを添加したセメントペーストを注入し、ASR抑制効果を検討した(図8)。注入試験に使用したモルタルの配合は表2に、注入材の配合を表3に示す。

図9は注入施工供試体の膨張試験結果を図示したものである。図7の結果と異なり、Li-EDI単相からなる1M20 (168 h) を添加したペーストを注入したものが、Li-ABW単相である1M90 (5 h) を添加した

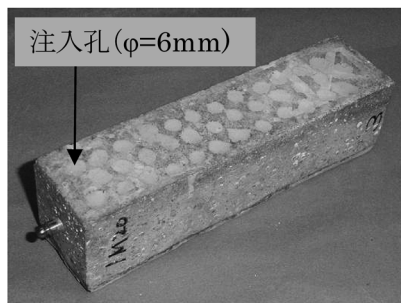


図8 注入施工試験におけるモルタル外観写真

表2 注入試験用モルタルの配合 ($R_2O=1.6\%$)

NPセメント (g)	骨材 (g)	水 (g)	NaOH (g)
600.0	1350.0	300.0	7.9

骨材はASR反応性安山岩を使用

表3 注入材料の配合

試料名	合成物添加量 (%)	母材ペースト種	母材ペースト量 (g)	合成物添加量 (g)	混和液量 (g)
無添加	0	アーマ	300	0	240
1M20 (168 h)	20	アーマ	240	60	240
1M90 (5 h)	20	アーマ	240	60	240
Ca-A	20	アーマ	240	60	240
Li-A	20	アーマ	240	60	240

アーマ：三菱マテリア製ルひび割れ充填材アーマ#600P, Ca-A：市販Ca-A, Li-A：Na-Aから調製したLi-A

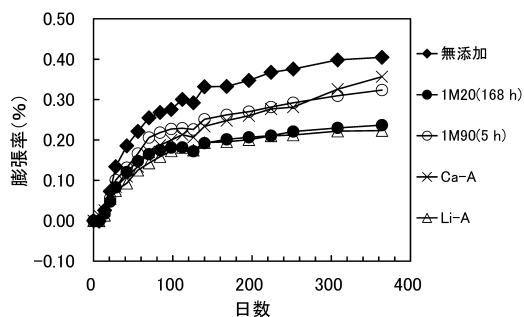


図9 各種ゼオライトを注入したモルタルの膨張率

ものを注入したものと比較して膨張抑制効果が大きい結果となった。また、Li-EDI 単相試料の ASR 抑制効果は Li-A のそれと匹敵し、現行の Ca-A より大きいことがわかった。

3.3 Li 含有ゼオライトの ASR 抑制機構

前項で述べたように、モルタル作製時に Li 含有ゼオライトを添加する場合、Li-ABW を多く含む試料が、注入材としてそれを利用する場合、Li-EDI を多く含む試料の ASR 抑制効果が大きかった。そこで、これら Li 含有ゼオライトの ASR 抑制機構を検討した。

図 10 は、各合成物を添加したセメントペーストを作製し、各材齢における可溶性の Li, K, Na 量を測定することにより、各合成物から放出される Li^+ 量と各合成物が固定化した Na^+ , K^+ イオン量を検討した結果である。なお、セメントへの合成物添加量はおよそ 20 質量%とし、各合成物の含有 Li 量により、添加 Li 量が一定となるように微調整した。

試薬から合成された Li-EDI は Li-ABW と比較して、早期から多くの Li を放出する。これは Li-ABW と比較してアルカリ環境下で Li-EDI は不安定であるため、セメントペースト中で壊れやすく、Li-EDI がより早期に Li を放出するためと考えられる。一方、Li-EDI と Li-A は Li-ABW と比較して、Na 及び K の固定能力が高い。これは、Li-ABW のイオン交換選択性が Na や K に対して小さいことに起因している。ただし、その固定率は Li 放出率と比較して小さいことから、早期の段階でゼオライトの多くが壊れ、一部残存しているゼオライトあるいは新たに生じた非晶質物質が Na や K イオンを固定化するものと推察される。メタカオリンから合成した試料

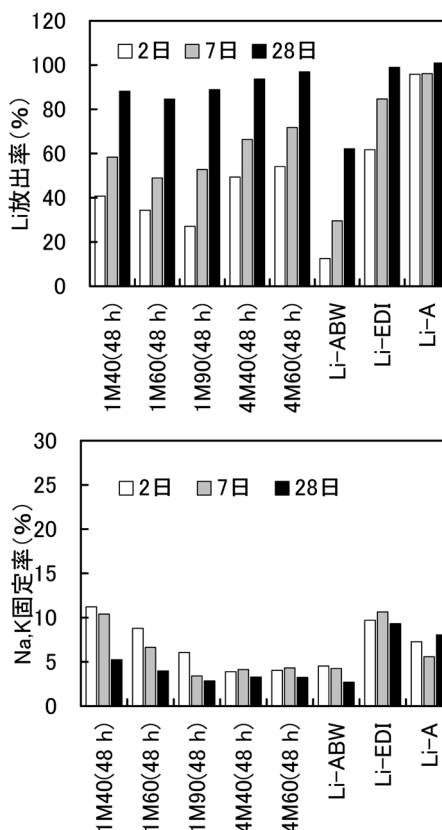


図 10 各合成物を添加したセメントペースト中の Li^+ イオン放出率と Na^+ , K^+ イオンの各合成物への固定率

Li-ABW: 試薬から合成した Li-ABW 型ゼオライト, Li-EDI: 試薬から合成した Li-EDI 型ゼオライト, Li-A: 合成 Li-A 型ゼオライト

も、Li-ABW および Li-EDI の含有量と相関し、Li-EDI 含有量の多いより低温で作製した試料が、早期に Li を多く放出し、かつアルカリ固定化量が多かった。また、4M40, 4M60 などの非晶質試料もゼオライトと同様のイオン交換性性質を示すことがわかった。

上記結果から、Li-EDI が注入材として ASR 抑制効果が大きいのは、注入材中からより多くの Li イオンを放出し、周辺のアルカリイオンを固定化することで、注入材周縁の ASR 膨張を抑制するためと考えられる。一方、Li-ABW が、練り混ぜ時に混和材として用いた場合に、ASR 抑制効果が大きくなる理由は明確ではない。おそらく混和材として用いた場合は、上記化学的な要因の他に、セメントペー

スト組織の緻密性など物理的要因がASR抑制効果に影響するものと推察される。

4. ひび割れ注入材の試作および性状評価試験

上記ASR抑制試験から、合成したLi含有ゼオライトが大きなASR抑制効果を示すことがわかった。ここで、開発したゼオライトの当面の使用方法として、より高い材料コストが許されるASR用補修材料としての使用が想定される。しかし、実際に使用するためには、例えば注入材ならば、非常に細かいひび割れに注入できる施工性を有すること、一定の強度があること等、ひび割れ注入材としての性能が要求される。そこでLi含有ゼオライト添加セメント系ひび割れ注入材の性能を評価するため、各種試験を実施した。

4.1 ひび割れ注入材の試作

Li含有ゼオライトを添加したセメント系ひび割れ注入材として、既存のCa-A添加セメント系注入材（三菱マテリアル(株)製アーマ#610）のCa-A部分をLi-EDIを多く含む1M20（168 h）に置き換えてひび割れ注入材を試作した。試作注入材は、1バッチ当りの混練量を2.5 kgとし、水粉体比68%を標準水量とし、減水剤等でフレッシュ性状を調整した。材料の混練にはハンドミキサーを使用し、混練時間は2分間とした。

4.2 ひび割れ注入材性状評価試験

試作ひび割れ注入材の硬化前性状（フレッシュ性状）および硬化後性状試験に用いた方法を表4に示す。なお、ひび割れ注入材のフレッシュ性状は、その施工性、ひび割れ充填性のために、流動性が良く（漏斗流下時間が短い）かつ可使時間が適度に長く（凝結始発時間が10時間程度）、流下時間、粘度などの流動性に関する特性の時間変化が少ないことが求められる。一方、ひび割れ注入材の硬化性状は、硬化後にしっかりとひび割れを充填するために、十分な強度、コンクリートとの十分な接着強さ、適度な吸水量等が求められる。

表5に試作ひび割れ注入材および現在市販されているASR用ひび割れ注入材（三菱マテリアル(株)製アーマ#610）のフレッシュ性状評価試験結果と硬化後の性状試験結果を示す。1M20（168 h）を添

表4 試験方法

P漏斗流下時間	JSCE-F521-1999
JA漏斗流下時間	JSCE-F531-1999
粘度	B型回転式粘度計で測定
単位容積質量	JIS A 1116に準じて400 mlの容重ますで測定
凝結時間（始発、終結）	自動凝結試験機
コンシステンシー	JSCE-F 521
流動性の変化	JSCE-K 542
保水係数	JSCE-K 542
膨張収縮率	JSCE-K 542
圧縮強さ	JSCE-G 505
圧縮静弾性係数	JIS A 1149
曲げ強さ	JIS R 5201
接着強さ	JSCE-K 542
吸水率	JIS A 1171 7.4

表5 試験結果

試験項目		市販注入材	Li-EDI
P漏斗流下時間（秒）	直後	10.1	10.3
同上	60分後	10.7	10.8
JA漏斗流下時間（秒）	直後	12.5	13.1
粘度（mPa・s）	直後	34	20
同上	60分後	56	20
単位容積質量（kg/m ³ ）		1620	1620
凝結時間（時間-分）	始発	15-50	10-20
同上	終結	20-10	16-30
保水係数（%）		27%以上	27%以上
圧縮強度（N/mm ² ）		14.0	11.1
静弾性係数（N/mm ² ）		7890	9210
曲げ強さ（N/mm ² ）		5.1	4.9
接着強さ（N/mm ² ）		2.7	3.4
吸水率（%）		30.4	25.7

Li-EDI：1M20（168 h）相当品

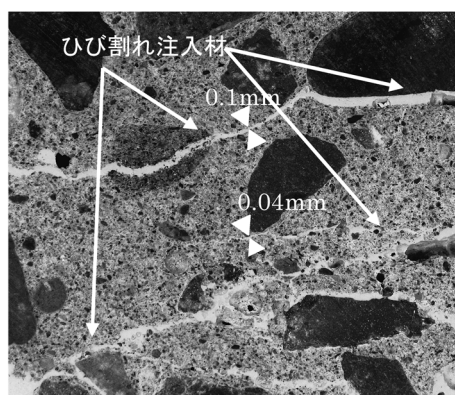
加したひび割れ注入材は、前試験の結果から、やや流動性が悪くなることがわかっていたため減水剤の配合を若干変えてあるが、表5に示すように市販注入材と極端に大きな差異は認められず、減水剤の微調整でその基本性能を満たすことが確認できた。

4.3 ひび割れ注入試験

ASRによるひび割れが発生した大型コンクリート供試体（50×50×100 cm）に、幅0.2 mm以上のひび割れから実施と同様の低圧注入工法によるひび割れ注入を行った。図11は大型コンクリート供試体（50×50×100 cm）に生じたASRによるひび割れに低圧注入法により、開発ひび割れ注入材を注



注入の様子



ひび割れ充填の様子

図11 大型コンクリート供試体注入試験

入している写真である。この施工においても作業性などの問題は認められず、開発材料が従来型のひび割れ注入材をそのまま代替する形で使用できることが明らかとなった。また、図11右側の写真は、注入施工したひび割れ部を拡大した写真である。図から明らかなように、ひび割れ注入材は、0.1 mm以下、0.04 mm程度のひび割れにも注入されており、試作注入材はひび割れ注入施工用注入材料として十分使用できることが明らかになった。

5. おわりに

メタカオリンとLiOH水溶液の混合物を所定の温度で処理することで、Liイオンを含有するゼオライトを低コストで合成する手法を見出した。Li含有ゼオライトの合成において、高温域の処理ではLi-ABWが生じ、コンクリート練混ぜ時に投入する混和材として使用することで大きなASR抑制効果を示すことを明らかにした。また、低温域で合成した場合、Li-EDIが生じ、ひび割れ注入材などの補修材料として活用することでASR抑制に大きな効果を発揮することを明らかにした。さらに、開発したLi-EDIに関して、市販のASR抑制用セメント系ひび割れ注入材の主要材料であるCa-Aと置き換えてひび割れ注入材の性状評価試験を行った結果、幅0.1 mm以下、幅0.04 mm程度の微細なひび割れでも

注入できることを確認し、ひび割れ注入材として実用的に使用できることがわかった。

文 献

- 1) 土門勝司, 守屋 進, 益田 豊, 多記 徹: 各種補修工法によるアルカリ骨材反応抑制効果に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, pp. 409-414, 2001.
- 2) 金好昭彦, 里 隆幸, 得能敏巳, 岩田 功, 河井 淳, 谷室裕久, 山ノ内智之, 野田 明, 山田信之: コンクリート構造物のアルカリ骨材反応抑止方法, 特開2002-173380, 2002.
- 3) 上原元樹, 石田正和, 円城寺守: Li型ゼオライトによるアルカリ骨材反応抑制効果, 第50回粘土科学討論会講演要旨集, pp. 88-89, 2006.
- 4) Matsumoto, T., Miyazaki, T. and Goto Y. "Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite" *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, pp. 455-458, 2006.
- 5) 上原元樹, 水野 清, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭: メタカオリンを出発物質としたLi含有ゼオライトの合成, 粘土科学, Vol. 50-1, pp. 1-11, 2011.
- 6) 水野 清, 上原元樹, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭: リチウム含有ゼオライト添加注入材の開発とアルカリシリカ反応抑制効果, 第11回コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム, 2011.
- 7) Cristina-Soare, L. and Gracia-Luna, A. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **28-9**, 283-292, 2007.

共著者の後藤義昭先生が2014年1月26日逝去されました。謹んで哀悼の意を表します。

Synthesis of Li-containing Zeolite and its Application in Inhibiting Alkali–silica Reaction of Concrete

Motoki Uehara^{*}, Kiyoshi Mizuno^{**}, Taiji Matsumoto^{***} and Yoshiaki Goto^{***}

^{*}Railway Technical Research Institute, 2–8–38 Hikari-cho, Kokubunji-shi, Tokyo 185–8540, Japan

^{**}JR Soken Engineering, 2–8–38 Hikari-cho, Kokubunji-shi, Tokyo 185–0034, Japan

^{***}Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture, 2870 Nishinomiya-cho,
Ashikaga-shi, Tochigi 326–0817, Japan

^{****}Ryukoku University, 1–5 Yokoya, Seta-Oe-cho, Otsu, Shiga 520–2194, Japan

Zeolites have various kinds of functionality, for instance, a Ca-A type zeolite is used from the control of alkali silica reaction (ASR) that is one of the concrete degradation phenomena to the operation and maintenance of a concrete construction. Recent years, it has been found that the Li-A type zeolite inhibited ASR more effectively than the Ca-A type zeolites. The synthesis method of the Li-EDI type and Li-ABW type zeolites under lower temperature and lower concentration condition was developed, and it was revealed that the two Li form zeolites showed the ASR inhibiting ability equal with the Li-A type zeolite. In addition, we also prepared the prototype cracking grouts with added those zeolites that satisfied various kinds of demands as injection materials and could inject into the actual cracks effectively.

Key words: Li-EDI-type zeolite, Li-ABW-type zeolite, Alkali–silica reaction, Grout, Concrete

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

FAUを出発原料としてつくる高シリカCHA膜の合成と
酢酸水溶液からの脱水性能

清住嘉道*, 長谷川泰久*, 佐野庸治**

*産業技術総合研究所・東北センター

**広島大学大学院工学研究院

脱AlしたFAU型ゼオライトを出発原料として用いて、様々なゼオライトを合成する「ゼオライト転換法」により高シリカCHA膜 ($\text{Si}/\text{Al}=\text{ca.}20$) を α -アルミナ中空糸支持体の外表面に製膜することに成功した。得られた高シリカCHA膜は、浸透気化分離による酢酸水溶液の脱水において、優れた分離性能 (透過流束 $Q=8 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$, 分離係数 $\alpha=2500, 75^\circ\text{C}$) を示すとともに、1700時間を超えても安定した性能を有していた。転換法高シリカCHAの90 wt%酢酸水溶液に対する安定性を評価したところ、酢酸水溶液処理では 140°C においてもXRDにより評価した相対結晶化度に変化はなく、さらに ^{27}Al -MAS-NMRスペクトルにおいても脱Alはほとんど観察されなかった。同様に、転換法高シリカCHAは、塩酸や硫酸などの様々な無機酸水溶液での浸漬処理においても、高い耐酸性を示した。一方、N,N,N-トリメチルアダマンタアンモニウムカチオン (TMA^+) を構造規定剤として用い、通常非晶質シリカ源およびアルミナ源から水熱合成することにより得られるCHA型ゼオライトのSSZ-13は、90 wt%酢酸水溶液に対して優れた耐酸性を示したが、硫酸水溶液処理の場合には、相対結晶化度は23%まで低下するとともに、処理後の Si/Al 比も17から68に増大した。この耐酸性の違いは、FT-IR測定から格子欠陥量の差に起因することが明らかとなった。すなわち、SSZ-13に比べて、転換法高シリカCHAの格子欠陥量は少なかった。また、BIB (Broad Ion Beam)-SEM観察からも、SSZ-13の破断面には欠陥に起因するメソ孔が観察されたのに対して、転換法高シリカCHAの破断面にはそうしたメソ孔がほとんど存在していないことが確認された。以上の結果より、「ゼオライト転換法」により合成した高シリカCHAは、格子欠陥が少なく優れた耐酸性を有していることが明らかとなった。

キーワード：ゼオライト膜、ゼオライト転換法、浸透気化、耐酸性、脱水膜

1. はじめに

液相系混合物の分離は、そのほとんどが蒸留塔で実施されており、高度な精製では理論段数の増大や複雑な蒸留プロセスとなる場合があり、結果として消費エネルギーが大きい分離プロセスとなる。化学工業で排出される二酸化炭素の約40%は蒸留操作

に由来しているため、低コストで省エネルギーに分離できる技術の開発が望まれている。これらの観点から、ゼオライト膜を用いた液相系混合物の分離が注目され、Na-LTA型膜によるバイオマスエタノールの濃縮が、蒸気透過 (Vapor Permeation: VP) と前段蒸留のハイブリッドプロセスにより実用化されている¹⁾。このNa-LTA型ゼオライトは骨格中の Si/Al 比が1であり、約0.4 nmの α cageが互いに連なった三次元の細孔を有している。細孔容積も $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ と200種類を超えるゼオライトの中でも大きく、かつその表面は親水性であり、水分子 (0.26 nm) の選択吸着と拡散透過が起こる。そのため、高い透過流束と水の分離係数が得られる。2000年当時の 75°C の90 wt%エタノール水溶液に対するNa-LTA型

受理日：2014年1月8日

〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1

産業技術総合研究所・東北センター

E-mail: kiyozumi-y@aist.go.jp

〒739-8527 広島市鏡山一丁目4番1号

広島大学大学院工学研究院

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

ゼオライト膜の浸透気化分離性能は、透過流束が $2.15 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、分離係数が10,000以上であった²⁾。その後、様々な改良が進み、現在では透過流束は数十 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、分離係数は10,000以上にも達しており、Na-LTA型ゼオライト膜は蒸気透過分離によるバイオエタノール脱水膜として稼働している³⁾。

しかし、Na-LTA型ゼオライト膜は多水分系や酸性雰囲気下では使用困難であるため、より広範で多種多様の化学プロセスへの適用は不可能である。このような観点から、耐酸性の優れたT (OFFとFERの混晶)型⁴⁾、MOR型⁵⁾、MER型⁶⁾、PHI型⁷⁾、DDR型⁸⁾などのゼオライト膜が開発されてきた。これらのゼオライト膜のSi/Al比は5程度から ∞ であり、耐酸性はNa-LTA型ゼオライト膜よりは優れている。そのため酢酸水溶液からの脱水やエステル化反応中に生成する水の除去に使用できる。例えば、75℃の50 wt% 酢酸水溶液に対するT型ゼオライト膜の浸透気化分離性能は、透過流束が $1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、分離係数は1,000であり、MOR膜では透過流束が $0.6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、分離係数は300である。これらの耐酸性ゼオライト膜は、Na-LTA型ゼオライト膜の浸透気化分離性能の透過流束の半分以下であり、実用化の観点からは透過流束の増大が不可欠である。

本稿では、脱水膜として有望と考えられる8員環の三次元構造を有し、細孔径が約0.4 nm、ミクロ細孔容積が $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、Si/Al比が10~30まで選択できる高シリカ型ゼオライト膜に着目した。脱AlしたFAU型ゼオライトを出発原料、ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMA⁺) を有機構造規定剤に用いるゼオライト転換法によるCHA型ゼオライトの合成、得られたCHA型ゼオライト結晶の耐酸性評価、および酢酸水溶液からの浸透気化分離による高シリカCHA型ゼオライト膜の脱水性能について概要する。

2. FAUからCHAへのゼオライト転換とその特長

予め脱AlしたFAU型ゼオライトを出発原料として用いて、ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMA⁺) を有機構造規定剤として使用することで、高シリカCHAに転換することが可能である⁹⁾。N,N,N-トリメチルアダマンタアンモニウムカチオン (TMAda⁺) を有機構造規定剤として使用し、通常为非晶質なシリカおよびアルミナ源を用いて水熱合

成するSSZ-13¹⁰⁾も高シリカCHA構造であることが既に知られている。転換法高シリカCHAの合成法の特長は、市販品で入手しやすいBTMA⁺を有機構造規定剤として使用すること、出発原料のFAUを酸処理しておくことで、骨格内の外れやすいとされるAlを予め取り除いてから使うことであろう。そのため、得られる高シリカCHA結晶は、Si/Al比が高いことによる耐酸性のみならず、CHA骨格内のAlの位置の制御も期待できる可能性がある。CHA骨格内のイオン交換サイト (Alの位置) については、Dyer¹¹⁾らが既に報告している (図1)。そのうちのサイトIに存在するイオンは、交換するイオンの大きさによっては、交換することができない、または交換しにくい安定な位置とされる。従って、骨格内AlをサイトI形成に関与するAlサイトへ偏在させることができれば、より耐酸性・耐熱性に優れたCHAになると期待される。

そこでゼオライト分離膜素材としてのポテンシャルを検討するために、得られた転換法高シリカCHA結晶の耐酸性について評価した。図2に、140℃の90 wt% 酢酸水溶液浸漬後のXRDにより評価した相対結晶化度とSi/Al比の経時変化を示す。280日後の相対結晶化度は96%であり、Si/Al比も13.2から13.6に変化する程度であり、耐酢酸性は非常に優れていることを示しており、酢酸水溶液からの脱水膜素材としても優れていることがわかった。ちなみに、有機構造規定剤を使用せずにFAU (Si/Al = ca. 5) とKOHから合成する通常の低シリカCHA¹²⁾は、わずか1日90wt%酢酸水溶液に浸漬するだけで非晶質化した¹³⁾。

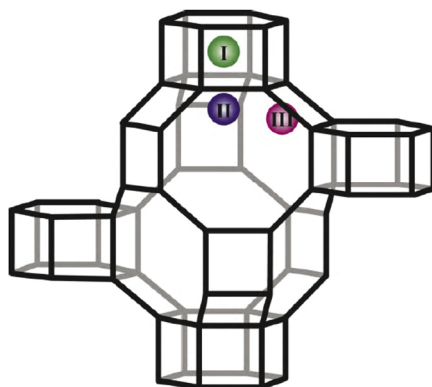


図1 CHA構造中のイオン交換サイト

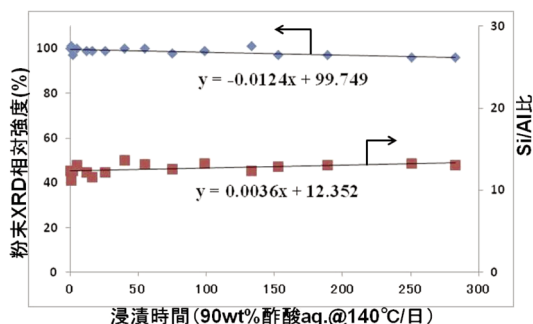


図2 90 wt%酢酸水溶液 (140℃) による高シリカCHA結晶の酢酸耐性評価

表1 各種酸水溶液による高シリカCHAの耐酸性評価

Run No.	ゼオライト (Si/Al)	浸漬処理条件 (酸/日数)	XRD相対強度 (%)	浸漬後の Si/Al比
1	CHA(11)	塩酸/1	81	22
2	CHA(16)	塩酸/5	100	19
3	CHA(17)	塩酸/5	100	21
4	CHA(17)	硝酸/5	100	20
5	CHA(17)	硫酸/5	100	21
6	CHA(17)	リン酸/5	85	25
7	CHA(21)	リン酸/5	81	26
8	SSZ-13(17)	硫酸/5	23	68
9	SSZ-13(17)	リン酸/5	19	104

表1には、種々の5M無機酸水溶液で浸漬処理 (75℃) した結果をSSZ-13と比較して示す¹³⁾。塩酸水溶液の場合、Si/Al比が16および17の粉末結晶では、5日間浸漬後の相対結晶化度は100%、Si/Al比も19および21とほとんど変化がなかった (Runs 2, 3)。また、硝酸および硫酸水溶液に浸漬した場合も同様で、相対結晶化度ならびにSi/Al比もほとんど変化しなかった (Runs 4, 5)。しかし、リン酸水溶液に浸漬した場合、相対結晶化度は81~85%に低下するとともに、Si/Al比も25~26に増大した。一方、SSZ-13を硫酸およびリン酸水溶液に浸漬処理した場合、相対結晶化度はそれぞれ23%および19%と激減し、Si/Al比も68および104と顕著な脱Alが観察された (Runs 8, 9)。また、硫酸水溶液処理したRun 5とRun 8の試料について窒素吸着測定を行ったところ、転換法高シリカCHAでは酸処理前後で窒素吸着等温線に違いが見られなかったが、SSZ-13では窒素吸着量が約半分に減少した (図3)。これらの結果から、同じSi/Al比を有するCHAでも耐酸性に違いがあることがわかった。そこで、この

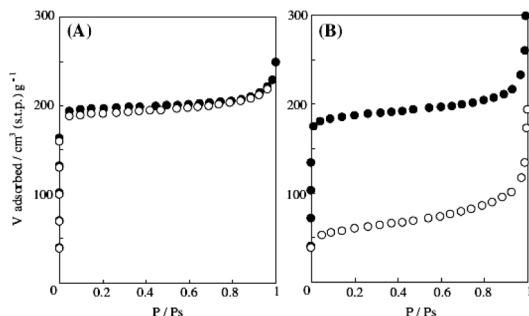


図3 5M硫酸水溶液浸漬処理前後の (A) 転換法CHAおよび (B) SSZ-13の窒素吸着等温線
● : 処理前, ○ : 処理後 (75℃・5日間)

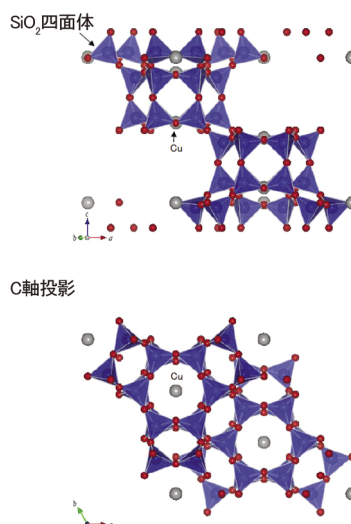


図4 Cu^{2+} でイオン交換した転換法高シリカCHAのXRD-Rietveld解析結果モデル

耐酸性の違いを検討するために、転換法高シリカCHAおよびSSZ-13を Cu^{2+} でイオン交換した試料を調製し、XRD-Rietveld解析を行ったところ、両試料とも Cu^{2+} イオンはD6Rの中心に位置していることがわかった (図4)。すなわち、用いる有機構造規定剤の種類やシリカ源・アルミナ源の種類によらず、Si/Al比が15前後の高シリカCHAの場合、1ユニット当たり平均約1個のAlがD6Rに存在していることがわかった。したがって、この両CHAサンプル中のAlの位置にほとんど違いがなかったという結果は、転換法高シリカCHAとSSZ-13の耐酸性の違いは他の要因に起因することを示している。

そこで、格子欠陥 (シラノール基) 量に関する知

見を得るために、転換法高シリカCHA、SSZ-13および脱AlしたFAUとTMAda⁺を用いて合成したCHAの3種類の試料についてFT-IR測定を行った。その結果を図5に示すが¹⁴⁾、便宜上、転換法高シリカCHAをCHA (FAU, BTMA), SSZ-13をCHA (Am, TMAda), 脱AlしたFAUとTMAda⁺を用いて合成した試料を

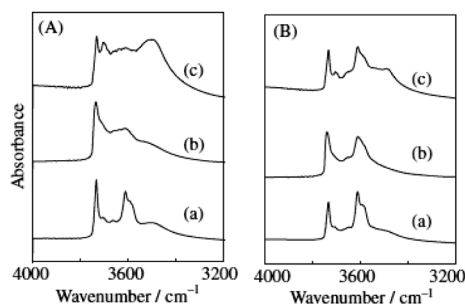


図5 各種高シリカCHAのFTIRスペクトル
(A): 焼成後, (B): H⁺処理後, (a) CHA (FAU, BTMA),
(b) CHA (FAU, TMAda), (c) CHA (Am, TMAda)

CHA (FAU, TMAda) と記す。全ての試料において孤立シラノール基、架橋水酸基Si (OH) Alおよびシラノールネスト（格子欠陥に対応）に帰属されるピークが3740 cm⁻¹, 3610 cm⁻¹および3500 cm⁻¹付近に観察された。孤立シラノール基に基づく3740 cm⁻¹のピーク強度には大きな違いはなかった。しかし、3500 cm⁻¹のピーク強度には大きな違いが観察された。すなわち、有機構造規定剤にTMAda⁺を用いた場合には格子欠陥が多く、このことが耐酸性の低さの原因になっていると考えられる。また、架橋水酸基に基づく3610 cm⁻¹のピーク強度は、TMAda⁺を用いて合成したSSZ-13では非常に小さく、骨格内Alの電荷補償は主にNa⁺により行われていることも明らかとなった。

この格子欠陥量の違いは、BIB (Broad Ion Beam)-SEM観察からも間接的ではあるが確認された。図6に観察されたBIB-SEM像を示す。FAU転換法高シリカCHAの破断面には、メソ孔はほとんど観察さ

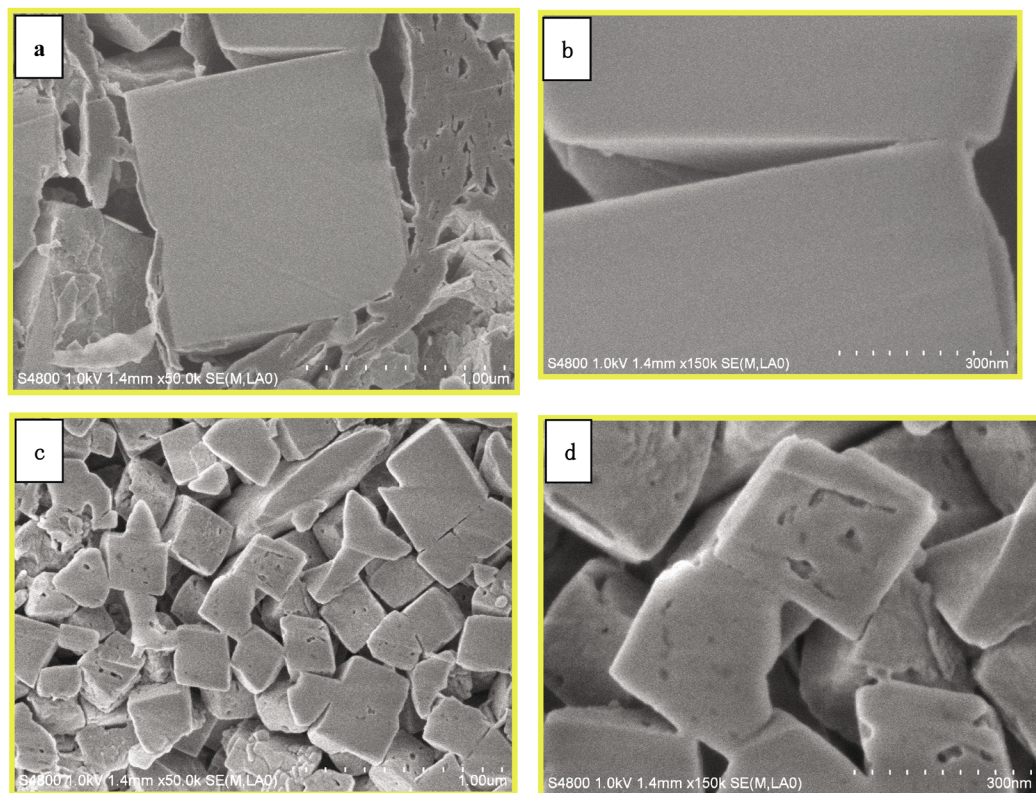


図6 BIB-SEM観察による高シリカCHA粉末の破断面像
(a: 転換法高シリカCHA, b: aの拡大像, c: SSZ-13, d: cの拡大像)

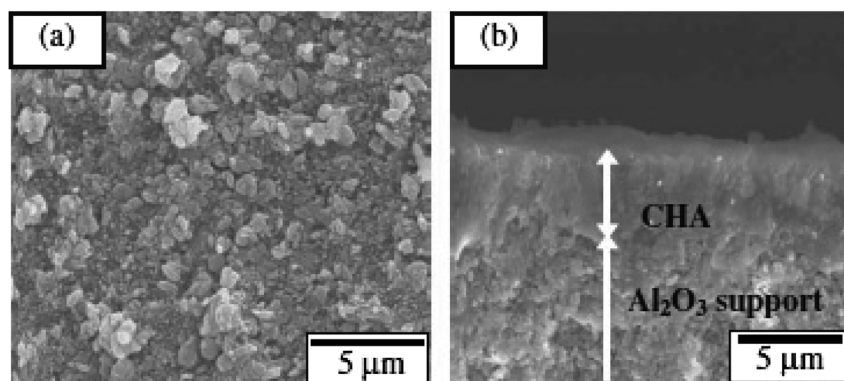


図7 130℃・7日の水熱処理により得られた転換法高シリカCHA膜のSEM像
(a: 表面, b: 断面)

れなかったが、SSZ-13の破断面にはメソ孔が明確に観察された。これらの結果から、骨格内に存在するAlはD6R内に存在している確率が高く、また格子欠陥が少ないことが転換法高シリカCHAの特長であることがわかった。

3. FAU転換法高シリカCHA膜の合成

支持体には、当研究所で作製した多孔質 α -アルミナ中空糸（外径=2 mm ϕ ，内径=1.6 mm ϕ ，平均細孔径=150 nm，空隙率=42%）を用いた。この中空糸支持体の外表面に高シリカCHA種晶を擦り込んで固定化し、二次成長法により高シリカCHA多結晶膜を中空糸外表面に形成した。二次成長液の組成は、脱AlしたFAUゼオライト（Si/Al=20）、NaOH、BTMAOH、高シリカCHA種晶およびイオン交換水を混合し、モル組成をSiO₂: 0.03 Al₂O₃: 0.1 NaOH: 0.2 BTMAOH: 10 H₂Oとした。なお、2 wt%の高シリカCHA種晶も添加した。この二次成長液と中空糸支持体の外表面に高シリカCHA種晶を擦り込んだ支持体を压力容器に密封して、130℃で3～11日間水熱処理した。水熱合成終了後、室温まで冷却し中空糸を取り出し、水洗および乾燥させた後、550℃で20時間焼成することで、BTMA⁺を除去した高シリカCHA膜を得た。

図7のSEM像から明らかなように、130℃で7日間水熱処理した支持体の外表面は、楕円形の結晶で緻密に被覆されていた。断面の観察結果から、多結晶膜の厚さは2 μ m程度であった。この膜のX線回折パターンを測定すると、支持体である α -アルミナ

およびCHAに起因する回折パターンのみが観察され、CHA膜が緻密に支持体外表面に形成されていることがわかった。また、この多結晶膜の組成をエネルギー分散型蛍光X線分析（EDX）により測定したところ、Si/Al比は18であった。一方、二次成長温度が高い場合（150℃）、MTN型ゼオライトがCHAとともに副生した。これは、有機構造規定剤であるBTMA⁺のホフマン分解により生成した有機化合物がSDAとして作用したと考えられる。二次成長温度が低い場合（110℃）、層状ケイ酸塩や出発原料のFAUに基づくX線回折ピークが観察された。なお、脱AlしたFAUのSi/Al比が40以上の場合、CHAへの転換が起らず、CHA膜は得られなかった。

4. FAU転換法高シリカCHA膜の浸透気化特性

表2に90 wt%エタノール水溶液および50 wt%酢酸水溶液により評価した75℃における転換法高シリカCHA膜の浸透気化分離性能を示す。90 wt%エタノール水溶液系では、130℃・7日で合成した膜の透過流束および分離係数はそれぞれ4.2 kg/m²・hおよび1170であった。一方、同じ膜を用いて50 wt%酢酸水溶液系で浸透気化分離性能を評価したところ、透過流束および分離係数がそれぞれ8.0 kg/m²・hおよび2,500に上昇した（なお、透過液中の酢酸濃度は0.04 wt%）。また、長期耐久性を評価したところ、図8に示すように1700時間までは浸透気化分離性能に変化はなかった。なお、この耐久性試験後の膜の化学組成を分析したところ、Si/Al比は18.2であり、製膜直後のSi/Al比とほとんど差

表2 転換法高シリカCHA膜の浸透気化分離性能

Run	合成条件 (℃-日)	α (水/エタノール)	$Q_{\text{水/エタノール}}$ (kg/m ² ・h)	α (水/酢酸)	$Q_{\text{水/酢酸}}$ (kg/m ² ・h)
1	110-7	50	3.1	720	4.1
2	110-11	120	2.5	1120	3.8
3	130-3	20	~60 (Leak)	33	~50 (Leak)
4	130-5	800	3.6	1800	5.1
5	130-7	1170	4.2	2500	8.0
6	130-11	1200	3.3	1170	4.2
7	150-5	120	2.7	870	3.1
8	150-7	120	2.5	800	2.6
9	150-11	200	2.1	820	2.2

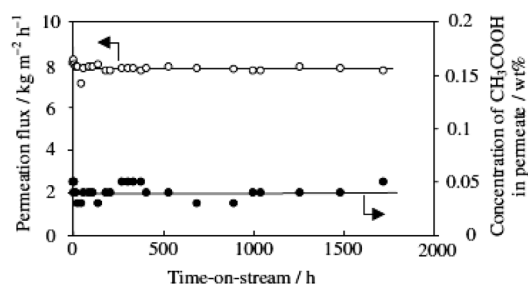


図8 転換法高シリカCHA膜の50wt%酢酸水溶液を用いた長期浸透気化分離試験

はなく、またX線回折ピーク強度も変化はなかった。

表3に各種ゼオライト膜による酢酸水溶液の脱水性能をまとめた。本高シリカCHA膜の浸透気化分離性能は、これまでに報告されているゼオライト膜の中でも最も高かった。MSM-1¹⁵⁾ (三菱化学(株) : b軸配向のSSZ-13膜) も同様に酢酸水溶液からの脱水膜として優れた性能を有していることから、高シリカCHA膜は耐酸性に優れた脱水膜や天然ガスからのCO₂分離膜としても期待できる。なお、ストロンチウムを含んだ二次成長液を用いて製膜するCHA膜¹⁶⁾ (Si/Al=3.2) の90 wt%エタノール水溶液系における透過流束および分離係数がそれぞれ4.5 kg/m²・hおよび80,000であったことから、転換法高シリカCHA膜ではSi/Al=3.2のCHA膜に比較して親水性が低下すること、および焼成過程での膜の緻密さの低下が示唆される。

次に、転換法高シリカCHA膜の脱水性能に及ぼす酢酸供給液の温度と濃度の影響について検討した。供給液温度の上昇とともに透過流束は増大し、

分離係数はほぼ一定であった。一方、供給液濃度が高くなるとともに、透過流束および分離係数は低下する傾向が見られた。75℃の80 wt%酢酸水溶液までは、透過流束および分離係数がそれぞれ7.9 kg/m²・hおよび2,500であった。しかし、それ以上の濃度では透過流束および分離係数は徐々に低下し、90 wt%酢酸水溶液では透過流束および分離係数がそれぞれ4.2 kg/m²・hおよび1,100、99 wt%酢酸水溶液では透過流束および分離係数がそれぞれ1.1 kg/m²・hおよび700となった。99 wt%酢酸水溶液での浸透気化分離性能評価後、イオン交換水で洗浄してから再び50 wt%酢酸水溶液で浸透気化分離性能を評価した。透過流束および分離係数がそれぞれ7.7 kg/m²・hおよび2,500に戻ったことから、膜表面における水の蒸気圧の低下に起因する性能低下であり、転換法高シリカCHA膜自身の劣化や崩壊ではないことが明らかとなった。

5. 支持体の改良による高性能化

ゼオライト膜による脱水プロセスでは、膜の反対側 (円筒状支持体の外表面にゼオライト層がある場合は支持体の内表面) を減圧することにより分離を行う。支持体内の水分子の移動はKnudsen拡散が支配的となるため、透過流束は支持体の空隙率 ε および細孔径 d に比例し、厚さ L に反比例する。すなわち、 $L/\varepsilon d$ が小さい支持体を用いることにより透過流束は増大することになる。実際に、転換法高シリカCHA膜の二次成長条件を同じにして製膜し、 α -アルミナ中空糸支持体の $L/\varepsilon d$ を小さくした場合、予想通り透過流束は10.2 kg/m²・hに増大した。一方、 α -アルミナ中空糸支持体の $L/\varepsilon d$ を大きくした場合、透

表3 各種ゼオライト膜による酢酸水溶液の脱水性能の比較

Membrane source	Measurement conditions	Separation factor α (W/AcOH)	Flux Q (kg m ⁻² h ⁻¹)	remark	Reference
MFI	50 wt% AcOH, @90°C	23	0.61		Matsukata et al., Vol.218(2003) 185-194
MFI(Sn)	5 wt% AcOH, @90°C	7.7	0.49	Si/Sn=25	J.Wang et al., Vol.335(2009) 23-33
MOR	50 wt% AcOH, @90°C	840	1.24		Matsukata et al., Vol.32 (2003) 199-206
MOR	50 wt% AcOH, @130°C (VP)	500	10.9	b-axis orientation Hybrid-system VP	Sato et al., Vol.385(2011) 20-29
T(OFF+ERD)	50 wt% AcOH, @75°C	780	0.94		Okamoto et al., Vol.236(2004)17-27
MCM-22 SAPO ₄ -34	50 wt% AcOH, @75°C	78	0.2		Nishiyama et al., Vol.372(2011)269-276
CHA(SSZ-13)	Gas separation (CO ₂ /CH ₄ , H ₂) Dehydration for HNO ₃	Break the azeotropes at 69.5 wt % HNO ₃ .	0.12	Adamantanamine SUS-tube	Falconer et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458
CHA(SSZ-13)	50 wt% AcOH, @75°C	~2000	~4	Adamantanamine b-axis orientation	Mitsubishi chemicals PCT O2010/098473A1
CHA	50 wt% AcOH, @75°C	1000~2500	8	Interzeolite conversion of FAU	This work

過流束は3.1 kg/m²・hに減少した。分離係数はいずれの膜も2000~2500であった。支持体の強度や種品の付着状態との兼ね合いはあるが、支持体の透過抵抗をできるだけ小さくして製膜することで、透過流束は向上する。

6. おわりに

本稿では、転換法高シリカCHA膜について、膜素材としての特長を耐酸性の評価の立場から概要し、膜形成の特長や支持体の影響について述べた。ゼオライト膜は、その研究が始まって20余年が経過し、Na-LTA型膜による蒸留とのハイブリッドシステムを用いた、バイオマスエタノールの脱水濃縮が実用化されたとはいえ、より多岐にわたる化学プロセスへの適用が求められて久しい。ここでは触れることができなかったが、触媒作用を生かしたメンブレンリアクターとしての利用による化学反応プロセスのシンプル化、省エネ化も精力的に研究されている。

より広範なゼオライト膜の利用のためには、ゼオライト膜素材の特長を理解するとともに、膜形成と分離のメカニズムの解明、化学工学的な見地からのプロセス設計など多方面からの英知を集積させるこ

とが重要である。なお最近、TMAda⁺存在下でFAUからわずか一日でCHA膜が合成できることも見出されており¹⁷⁾、ゼオライト膜の今後のさらなる応用展開を期待したい。

謝 辞

高シリカCHA粉末のBIB-SEM観察は、産業技術総合研究所環境化学部門の遠藤明氏の多大なご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 相澤正信, 清水岳弘, 辰巳浩史: 特開2006-212551.
- 2) K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 163 (2001).
- 3) 例 え ば, <http://www.hitachizosen.co.jp/products/products009.html>
- 4) Y. Cui, H. Kita, K. Okamoto, J. Membr. Sci., 236, 17 (2004).
- 5) G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, Sep. Purif. Technol., 32, 199 (2003).
- 6) Y. Hasegawa, T. Nagase, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Sep. Purif. Technol., 73, 25 (2010).
- 7) Y. Kiyozumi, Y. Nemoto, T. Nishide, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, Micropor. Mesopor. Mater., 116, 485 (2008).
- 8) J. Kuhn, K. Yajima, T. Tomita, J. Gross, F. Kapteijn, J.

- Membr. Sci., 321, 344 (2008).
- 9) M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, Chem. Lett., 37,908 (2008).
 - 10) S.I. Zones, US Patent. 4,544,538 (1985).
 - 11) A. Dyer, M. Zubair, Micropor. Mesopor. Mater., 22, 135 (1998).
 - 12) H. Robson, Editor, "Verified synthesis of zeolitic materials" 2nd-edition, ELSEVIER, p123 (2001).
 - 13) N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, Micropor. Mesopor. Mater., 158, 141 (2012).
 - 14) N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 133 (2013).
 - 15) Mitsubishi Chemical Engineering Corporation, PCTO2010/098473A1.
 - 16) Y. Hasegawa, C. Abe, M. Nishioka, K. Sato, T. Nagase, T. Hanaoka, J. Membr. Sci., 364, 318 (2010).
 - 17) 長谷川泰久, 阿部千枝, 佐藤剛一, 佐野庸治, 膜, 39, 56 (2014).

Synthesis of High-silica CHA Membrane by Interzeolite Conversion of FAU and its Pervaporation Performance for Acetic Acid Solution

Yoshimichi Kiyozumi*, Yasuhisa Hasegawa* and Tsuneji Sano**

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tohoku

**Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

High-silica CHA membrane with Si/Al ratio of ca. 20 was successfully synthesized on outer surface of α -alumina tube by interzeolite conversion of dealuminated FAU. The high-silica CHA membrane showed extremely high flux and high separation factor ($Q = 8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $\alpha = 2500$, 75°C) for acetic acid solution by pervaporation with long term stability. Acid stability test of the high-silica CHA was carried out by 90 wt% acetic acid and some kinds of inorganic acid solutions such as hydrochloric acid and sulfuric acid. The high-silica CHA exhibited high acid stability. There were no changes in XRD patterns, Si/Al ratio and ^{27}Al MAS NMR spectra even after the acid stability test at 140°C for 280 days. Therefore, it can be concluded that the high-silica CHA obtained by interzeolite conversion of FAU is an attractive membrane material for dehydration of acetic acid solution. On the other hand, in the case of SSZ-13, both considerable decrease of XRD intensity (23%) and increase of the Si/Al ratio were observed by treatment with 6M sulfuric acid solution.

The difference in the acid stability between SSZ-13 (TMAda^+) and CHA (BTMA^+) was found to be due to the difference in the number of structural defects in the zeolite framework. BIB-SEM and FT-IR measurements revealed that the number of structural defects of SSZ-13 was much higher than that of CHA synthesized by FAU interzeolite conversion. These results strongly indicate that the interzeolite conversion method has an attractive potential for development of zeolite membrane.

Key words: interzeolite conversion, acid stability, zeolite membrane, pervaporation, dehydration

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

平成25・26年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成25・26年度新旧合同理事会が平成25年11月26日に、総会が平成25年11月27日に東北大学片平キャンパス（宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1）にて開催された。

平成25・26年度新旧合同理事会

平成25年度理事および平成26年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成25年度事業報告

山下企画委員長より別掲の事業について報告があり、承認された。

2. 平成25年度会計報告

杉田財務委員長（代理：小倉財務委員）より別掲の本会の決算について報告があり、承認された。佐野・角田両監事により決算内容が確認済みであることも報告された。

3. 平成25年度編集委員会報告

西幹事よりゼオライト誌の出版状況等の報告があった。

- ・平成25年度はVol. 29/No. 4とVol. 30/No. 1からNo. 3までを発行した。

4. 平成25年度広報委員会報告

南部広報委員長および近江広報委員より広告収入およびホームページ（HP）改訂等の報告があった。

- ・平成25年度に新たに広告1件を獲得した。

5. 平成26年度役員改選

役員推進委員会の報告に基づき、別掲の平成26年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に諮ることとした。

6. 平成26年度事業計画

窪田新企画委員長より事業計画案について提案・説明があり、承認された。

7. 平成26年度予算

小倉財務委員より予算案についての説明があり、審議後、別掲の修正案にて承認された。

- ・国際交流基金予算よりZMPC2015事務局に前年度予定分を合わせた200万円支出することとした。

8. 平成24年度広報活動計画

福島新広報委員長より広告収入獲得、HPの更新

について説明があり、承認された。

9. その他

- ・庶務理事より、菊地英一、瀬川幸一両元会長の名誉会員推挙の決定経緯について報告があった。
- ・庶務理事より、一般社団法人日本化学連合への加盟が提案され、審議後、総会に諮ることとした。
- ・ZMPC2015の増田 chairman より、ZMPC2015の概要と進捗状況について説明があった。
- ・IMMS2013の稲垣伸二 chairman より、IMMS2013の開催報告がなされた。

平成26年度ゼオライト学会総会

1. 平成25年度事業報告

1.1 第28回ゼオライト研究発表会

- ・第28回実行委員会（実行委員長：里川重夫（成蹊大）、委員：下嶋 敦（東大）、岡本昌樹（東工大）、西 宏二（防衛大））
- ・開催日：2012年11月29日（木）～30日（金）
- ・場所：タワーホール船堀（東京都江戸川区）
- ・協賛：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会、有機合成化学協会（五十音順）
- ・特別講演（11月29日）瀬戸山亨先生（三菱化学株式会社）

「原料転換触媒／機能性無機材料としてのゼオライトの応用・展開」

（11月30日）三村 均先生（東北大学大学院工学研究科）

「福島原発事故高汚染水処理におけるゼオライトの役割」

- ・懇親会 11月29日（木）
- ・発表件数：80件（特別講演2件、総合講演6件を含む）
- ・参加者：（研究発表会）201名
内訳：正会員119名、学生52名、非会員20名、展示・広告8社

1.2 2013年度ゼオライトフォーラム

- ・世話人：松方正彦（早稲田大学）

- ・開催日：2013年6月26日（水）
- ・会場：早稲田大学国際会議場
- ・協賛：日本化学会，触媒学会，石油学会，化学工学会，日本粘土学会，日本吸着学会
- ・テーマ：規則性多孔体利用技術の最前線
- ・プログラム

1. 「CHA型ゼオライトの最近の応用展開」

（三菱化学科学技術研究センター）武脇隆彦氏

2. 「メソポーラスシリカの水蒸気吸着特性と省エネ空調技術への展開」

（産業技術総合研究所）遠藤 明氏

3. 「多孔質SIONがもたらす固体塩基触媒特性」

（東京大学）小倉 賢氏

4. 「USYとZSM-5の触媒活性はなぜ高いのか」

（鳥取大学）片田直伸氏

- ・参加者：121名（講師を含む），内，懇親会参加者22名（講師を含む）

1.3 第21回ゼオライト夏の学校

- ・世話人：森 浩亮（大阪大），堀内 悠（大阪府大），松倉 実（ユニオン昭和）
- ・開催日：2013年8月29日（木）午後～8月31日（土）午前
- ・場所：関西セミナーハウス〈修学院キララ山荘〉京都市左京区一乗寺竹ノ内町23
- ・協賛：触媒学会，石油学会，日本化学会，日本吸着学会

（8月29日午後）

西山憲和先生（大阪大）「ソフトテンプレート法によるメソポーラスカーボンの合成と応用」
多湖輝興先生（北海道大）「反応工学的考察に基づくゼオライト設計法」

（8月30日午前）

山本勝俊先生（北九州市立大）「ヘテロ配位金属種を骨格に持つ多孔性物質の合成」
ポスターセッションA

（8月30日午後）

松田亮太郎先生（京都大）「高選択的气体吸着機能を示す多孔性金属錯体の設計と合成」

（8月31日午前）

馬場俊秀先生（東工大）「低級オレフィン転化反応のプロピレン選択性を決定するゼオライト

細孔空洞容積の役割」

ポスターセッションB

- ・ポスター発表：21件うち2件に優秀ポスター賞（高石賞）：山中直樹（広島大），飯島優貴（早稲田大）

- ・参加者：43名（学生30名，一般8名，講師5名）

1.4 IMMS2013（共催事業）

- ・実行委員会（Honorary Chair：黒田一幸（早大），Chair：稲垣伸二（豊田中研），Co-Chair：山下弘己（阪大），Secretary General：木村辰雄（産総研），Treasurer：吉武英昭（横国大），Program：小倉 賢（東大），マヘンドラカプール（太陽化学），Local Arrangement：野村淳子（東工大），森 浩亮（阪大））

- ・開催日：2013年5月20日（月）～24日（金）

- ・場所：兵庫県淡路夢舞台国際会議場

- ・主催：IMMS2013組織委員会

- ・共催：ゼオライト学会，触媒学会

- ・協賛：日本化学会，石油学会，高分子学会，日本吸着学会，日本ゾルゲル学会，日本セラミックス協会，応用物理学会，日本粘土学会，日本液晶学会

- ・発表件数：273件（招待講演22件，口頭37件，ポスター214件）

- ・参加者：274名（18カ国）

- ・会計報告：予算総額：17,800,000円，ゼオライト学会借入金：1,000,000円（全額返済）

2. 平成25年度会計報告

p.31に別掲。

3. 会員数（2013年9月30日現在）

法人会員	37（+1）
個人会員（国内）	263（-6）
個人会員（国外）	18（±0）
学生会員	16（+3）
名誉会員	4（+2）

4. 平成26年度役員（敬称略）*印 新任

会長 馬場俊秀（東工大）

副会長 増田隆夫（北大）

稲垣伸二（豊田中研）*

理事 清住嘉道（産総研）「編集委員長」*

窪田好浩（横浜国大）「企画委員長」*

壺岐 英（JX日鉱日石エネルギー）

「財務委員長」*

福島利久 (東ソー)「広報委員長」*
 里川重夫 (成蹊大)「庶務理事」
 稲垣怜史 (横国大)「編集幹事」*
 西 宏二 (防衛大)「企画」
 横井俊之 (東工大)「企画」*
 水野隆喜 (日揮触媒化成)「企画」*
 村松淳司 (東北大)「企画」
 水野雅彦 (住友化学)「企画」*
 小倉 賢 (東大)「財務」
 下嶋 敦 (早大)「財務」*
 高松義和 (旭化成ケミカルズ)「財務」*
 近江靖則 (岐阜大)「広報」
 片田直伸 (鳥取大)「広報」
 武脇隆彦 (三菱化学)「広報」*

監 事 佐野庸治 (広島大)
 瀬戸山亨 (三菱化学)

5. 平成26年度事業計画ならびに予算

5.1 第29回研究発表会

- ・第29回実行委員会 (実行委員長: 村松淳司 (東北大), 委員: 京谷 隆, 西原洋知, 干川康人, 蟹江澄志, 中谷昌史 (東北大))
- ・開催日: 2013年11月27日(水)~28日(木)
- ・場所: 東北大学・片平さくらホール (仙台市青葉区片平2-1-1)
- ・協賛: 化学工学会, 触媒学会, 石油学会, 日本イオン交換学会, 日本エネルギー学会, 日本化学学会, 日本吸着学会, 日本セラミックス協会, 日本地質学会, 日本粘土学会, 日本膜学会, 有機合成化学協会 (五十音順)
- ・特別講演
(11月27日)
京谷 隆先生 (東北大多元研)
「ゼオライトのようなカーボンの合成とその特異的な性質」
佐藤徹雄先生 (新東北化学工業)
「天然ゼオライトの開発利用を追いかけ50年」
(11月28日)
寺崎 治先生 (KAIST, ストックホルム大)
「ナノ多孔体の微細構造: 回折, 散乱, 像を通じて見えた事と見たい事」

- ・懇親会 11月27日(水)

5.2 2014ゼオライトフォーラム

- ・開催日: 2014年6月20日(金)

- ・会場: 九州工業大学戸畑キャンパス 中村記念館多目的ホール
- ・世話人: 中戸晃之 (九工大)

5.3 第22回夏の学校

- ・開催日: 2014年9月1日(月)午後~3日(水)午前
- ・会場: 成蹊学園箱根寮 (神奈川県足柄下郡箱根町元箱根蛭川134-3)
- ・世話人: 遠藤 明 (産総研), 里川重夫 (成蹊大)
- ・プログラム (予定) 1日, 講演2件
2日, 講演2件, ポスターセッション①
3日, 講演1件, ポスターセッション②

- ・参加者: 50名程度

5.4 (参考) 第30回研究発表会

- ・第30回実行委員会 (実行委員長: 前田和之 (東農工大))
- ・開催日: 2014年11月26日(水)~27日(木)
- ・場所: タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

5.5 ZMPC2015について

- ・開催日: 2015年6月28日(日)~7月2日(木)
6月28日(日) Registration and Welcome party
6月29日(月)~7月2日(木) 会議
7月1日(水) Banquet
- ・会場: 札幌コンベンションセンター (URL: <http://www.sora-scc.jp/>)
- ・組織委員長: 増田隆夫 (北大)
- ・事務局: 神谷裕一 (北大)
- ・Plenary Lecture :
Ferdinand Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany)
Giuseppe Bellussi (Eni S.p.A., Italia)
Michael Tsapatsis (University of Minnesota, USA)
Minoru Miyahara (Kyoto University, Japan)
Qianjun Chen (Universal Oil Products, USA)
Tsuneji Sano (Hiroshima University, Japan)
- ・Submission of Extended Abstract: 2014年10月1~31日
- ・Notice of Acceptance: 2015年1月31日
- ・今後, Keynote Lecture の選定

6. 平成26年度予算

収入（単位：円）	予 算
法人会員会費	3,700,000
個人会員会費	1,315,000
学生会員会費	32,000
第29回研究発表会収入	1,800,000
2014ゼオライトフォーラム収入	100,000
第22回夏の学校収入	1,100,000
預金利息	100
広告収入	136,000
雑収入	10,000

平成26年度収入合計	8,193,100
前年度繰越金	6,065,411
収入合計	14,258,511

支出（単位：円）	予 算
ニュースレター編集発行、 編集委員会経費	2,200,000
第29回研究発表会経費	2,200,000
第30回研究発表会経費	400,000
2014ゼオライトフォーラム経費	400,000
第22回夏の学校経費	1,500,000
学会出版物の電子化作業保守費	100,000
事務局経費	1,575,000
交通通信費	200,000
理事会経費	100,000
企画委員会経費	50,000
広報委員会経費	10,000
消耗品費	100,000
振込手数料	10,000
予備費（次年度（H27）繰越金）	5,413,511

支出合計	14,258,511
------	------------

平成26年度 国際交流基金 予算案

収入（単位：円）	予 算
前年度繰越金	16,833,336
預金利息など	1,000

合計	16,834,336
----	------------

支出（単位：円）	予 算
雑費	3,000
ZMPC2015事務局へ	1,000,000
次年度繰越金	15,831,336

合計	16,834,336
----	------------

7. その他

7.1 ZMPC2015の開催予定報告（増田ZMPC2015実行委員長）

- ・5.5に概要を掲載

7.2 IMMS2013の開催報告（稲垣IMMS2013実行委員長）

- ・ゼオライト学会・国際交流基金からの支援によりつつがなく会議を開催できたこと、ならびに支援を受けた全額を国際交流基金に返納したことが報告された。

7.3 化学連合への加盟

- ・平成26年度より一般社団法人日本化学連合への加盟が提案され、審議の結果、承認された。

7.4 IZA活動報告（大久保IZA Council）

- ・17th IZC（2013年7月、モスクワ）での各会合を経て、Catalysis Commission, Structure Commission, Synthesis Commission, Commission on Natural Zeolitesの活動の経過報告がなされた。

7.5 名誉会員表彰（里川庶務理事）

菊地英一、瀬川幸一両元会長の名誉会員推挙の決定経緯が報告された。総会には両名誉会員とも欠席されたため表彰楯の授与式はとり行われなかった。

平成25年度 ゼオライト学会 決算

平成24年10月1日から平成25年9月30日

収入（単位：円）	実 績	予 算	差 引
法人会員会費	3,850,000	3,600,000	250,000
個人会員会費	1,310,000	1,345,000	- 35,000
学生会員会費	16,000	26,000	- 10,000
第28回研究発表会収入	1,856,255	1,800,000	56,255
2013ゼオライトフォーラム収入	88,000	0	88,000
第21回夏の学校収入	910,000	1,100,000	- 190,000
預金利息	315	100	215
書籍頒布	0	0	0
広告収入	204,000	272,000	- 68,000
雑収入	19,599	10,000	9,599
前年度繰越金	4,911,237	4,911,237	0
合 計	13,165,406	13,064,337	101,069
支出（単位：円）	実 績	予 算	差 引
ニュースレター編集発行、委員会経費	1,746,373	2,100,000	- 353,627
第28回研究発表会経費	1,859,549	1,800,000	59,549
2013ゼオライトフォーラム経費	280,252	0	280,252
第21回夏の学校経費	1,262,488	1,100,000	162,488
第29回研究発表会経費	0	400,000	- 400,000
2013ゼオライトフォーラム補助金	0	300,000	- 300,000
第21回夏の学校補助金	0	400,000	- 400,000
学会出版物の電子化作業保守費	92,820	100,000	- 7,180
事務局経費	1,570,396	1,575,000	- 4,604
交通通信費	104,714	110,000	- 5,286
理事会経費	56,000	100,000	- 44,000
企画委員会経費	25,011	50,000	- 24,989
広報委員会経費	0	10,000	- 10,000
消耗品費	95,358	100,000	- 4,642
振込手数料	7,034	10,000	- 2,966
予備費	0	4,909,337	- 4,909,337
合 計	7,099,995	13,064,337	- 5,964,342
次年度繰越金	6,065,411	0	

平成25年度 国際交流基金 決算

収 入（単位：円）	実 績	予 算	差 引
前年度繰越金	12,991,032	12,991,032	0
ZMPC2012事務局から	3,841,122	3,841,260	- 138
IMMS8実行委員会より	1,000,000	0	1,000,000
預金利息等	2,022	1,000	1,022
合 計	17,834,176	16,833,292	1,000,884
支 出（単位：円）	実 績	予 算	差 引
雑費	840	3,000	- 2,160
ZMPC2015事務局へ	1,000,000	1,000,000	0
次年度繰越金	16,833,336	15,830,292	1,003,044
合 計	17,834,176	16,833,292	1,000,884

第29回ゼオライト研究発表会報告

東北大学多元物質科学研究所 小林裕季

第29回ゼオライト研究発表会は平成25年11月27日(水)、28日(木)、東北大学・片平さくらホールにて開催されました。仙台は両日共に快晴で、また最高気温が10°Cを超え過ごしやすい気候となりました。今回の研究発表会では一般講演、総合講演合わせて79件の発表のほか、3名の先生方による特別講演が行われました。

1日目の特別講演では、まず東北大学の京谷隆先生が、「ゼオライトのようなカーボンの合成とその特異的な性質」と題して、ゼオライト鑄型炭素の合成やその構造決定に至るまでの研究過程や、エネルギー貯蔵能・機械的な細孔径コントロールといった特性について講演されました。ゼオライトと炭素材料という異なる領域の間に存在するユニークな研究対象についてのお話を伺い、日々の研究において異分野への知識を広げておくことの重要性を強く感じました。続いて新東北化学工業株式会社の佐藤徹雄会長が、「天然ゼオライトの開発利用を追いかけ50年」と題して、仙台市内にある天然ゼオライト資源の利用について講演されました。各製品開発における時代背景や実体験を交えたお話は非常に興味深く、これまで挑戦的に新たな用途を模索してこられた姿勢に刺激を受けました。

2日目の特別講演ではKAIST、ストックホルム大学の寺崎治先生が、「ナノ多孔体の微細構造：回折、散乱、像を通じて見えた事、見たい事」と題して、先生がこれまでに行われた電子顕微鏡やX線回折・

散乱による多孔体の解析や評価について講演されました。私の所属研究室でも電子顕微鏡やX線回折をよく用いますが、測定技術の進歩とそれにより新たに得られる情報の多彩さに驚かされました。特に試料の帯電を抑えたSEMでのゼオライトの表面観察結果は興味深く拝聴いたしました。

一般・総合講演では、多孔体の合成やその触媒、及び分離膜等への応用に関する発表が多くなされました。特に、ゼオライト転換や種粒子添加を用いたOSDAフリーのゼオライト合成の報告が多くあり、実用性を考慮した合成法開発が今後さらに盛んになっていくように感じました。私はメタロシリケートの合成に関して研究を行なっているため、多孔体内部の金属サイトが持つ機能を評価している研究に興味深く拝聴させて頂きました。また、用いている分析手法に関しても勉強させていただくことが多く、大変有意義な時間を過ごすことができました。

1日目夜に行われた懇親会では、仙台での開催ということで東北のお酒や芋煮が参加者の皆様に振る舞われました。普段お話す機会のあまりない先生方や、学生の方とざっくばらんなお話ができ、大変貴重な経験ができました。

最後に、今回の研究発表会の開催にあたり、ご尽力頂いた実行委員の先生方、及びお手伝いの学生の皆さんに感謝申し上げます。会員の皆様の今後ますますのご活躍を心よりお祈り申し上げます。



お知らせ

第30回ゼオライト研究発表会

主 催：ゼオライト学会
 会 期：2014年11月26日(水)～27日(木)
 会 場：タワーホール船堀(東京都江戸川区)
 実行委員長：前田和之(東農工大)
 詳細は次号でお知らせします。

2014年 ゼオライトフォーラム

主 催：ゼオライト学会
 共 催：九州工業大学先端エコフィッティング技術研究開発センター
 会 場：九州工業大学百周年中村記念館多目的ホール
 日 時：2014年6月20日(金) 13:30～17:15
 テー マ：「ミクロ構造やミクロ空間の制御による光触媒開発の最前線」
 高活性な光触媒系の開発指針の一つに、分子や結晶構造などのミクロレベルから粒子形態さらには集合状態に至る階層的な構造設計があげられます。これを実現するため、構造規定された場や空間の重要性は今後ますます高まってくると予想されます。本フォーラムでは、分子から粒子までさまざまな階層で光触媒系の構造制御に取り組んでいる第一線研究者の講演と討論を通じて、ミクロな表面や空間を用いる光触媒開発の将来を展望します。

講師(敬称略)：

横野照尚(九州工業大学)、酒井 健(九州大学)、伊田進太郎(九州大学)、井出裕介(物質材料研究機構)

参 加 費：無料

懇 親 会：開催予定(3,000円程度を予定)

参加申込み・問合せ先：

中戸晃之(九州工業大学)
 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1
 九州工業大学工学部応用化学科

Tel/Fax: 093-884-3308

E-mail: nakato@che.kyutech.ac.jp

※プログラムの詳細は次号およびゼオライト学会ホームページでお知らせします。

第22回ゼオライト夏の学校

主 催：ゼオライト学会
 会 期：2014年9月1日(月) 午後～3日(水) 午前
 会 場：生計学園箱根寮(神奈川県足柄下郡箱根町元箱根蛭川134-3)
 世 話 人：里川重夫(成蹊大)、遠藤明(産総研)
 詳細は次号でお知らせします。

日本膜学会第36年会

開催日程：2014年5月12日(月)、13日(火)
 開催会場：早稲田大学(西早稲田キャンパス63号館)
 主 催：日本膜学会
 共 催：早稲田大学
 日本膜学会 会長 都留稔了
 日本膜学会 第36年会組織委員長 斎藤恭一
 副組織委員長 斎藤博幸
 ◆問合せ先 日本膜学会事務局第36年会係
 〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702
 Tel & Fax: 03-3815-2818
 E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

日本膜学会第36年会プログラム

- 特別講演 人工膜「高効率分離膜—ポリイミドからナノスペース膜へ」 喜多英敏(山口大学)
- 特別講演 生体膜「膜タンパク質組み込みリボソームの新規構築法の開発と機能」

秋吉一成(京都大学)

- ◆人工膜シンポジウム1「膜による水処理技術を展開するV」

オーガナイザー：都留稔了(広島大学)、
 松山秀人(神戸大学)

- 1) 「浄水膜処理におけるファウリング低減最前線」
 中塚修志(ダイセン・メンブレン・システムズ)
- 2) 「浄水処理におけるファウリングポテンシャルの提案と浸漬型膜ろ過システムの適用事例」

貝谷吉英 (水ing)

- 3) 「水循環利用のためのサテライトシステムと膜分離技術」 中尾真一 (工学院大学)

- 4) 「膜による水処理技術の現状と最新動向」 松山秀人 (神戸大学)

◆人工膜シンポジウム2「無機膜が拓く新しいプロセス技術の展望II」

オーガナイザー：松方正彦 (早稲田大学)

- 1) ゼオライト膜による浸透気化・蒸気透過のプロセス設計 五ノ井浩二 (SEPINO)

- 2) T型ゼオライト膜を用いた膜支援型エステル化反応

前川和也 (三井造船マシナリー・サービス)

- 3) 高シリカゼオライト膜 (MSM-1) の透過特性 武脇隆彦 (三菱化学科学技術研究センター)

- 4) 計算機支援によるシリカ系多孔性無機膜の構造および気体透過性評価

吉岡朋久 (広島大学)

- 5) 化学系水素キャリアシステム実現に向けた無機系水素分離膜と膜反応器

伊藤直次 (RITE, 宇都宮大学)

◆生体膜シンポジウム「特殊な膜を用いたナノ粒子の開発とDDSへの応用」

オーガナイザー：小暮健太郎 (京都薬科大学)

- 1) 「腫瘍環境応答性素子と脂質膜との相互作用を利用したDDSの創製」

濱 進 (京都薬科大学)

- 2) 「ウイルス表面抗原タンパク質提示によるリボソームへの標的化能, 細胞内侵入能, およびステルス能の付与」 黒田俊一 (名古屋大学)

- 3) 「コハク酸で表面修飾したリボソームの骨髄標的化DDSへの応用」

宗 慶太郎 (早稲田大学)

- 4) 「ポリイオンコンプレックス型透過膜を有する中空カプセルPICsomeの開発とDDSへの応用」

岸村顕広 (九州大学)

◆境界領域シンポジウム「膜解析の最前線～生体膜・膜タンパク質から模擬膜, ソフトマターまで～」

オーガナイザー：岡村恵美子 (姫路獨協大学)

- 1) 「シンクロトロン放射光を利用したソフト界面膜の研究」 瀧上隆智 (九州大学)

- 2) 「チャネル膜蛋白質KcsAの一分子構造-機能

と膜内ダイナミクス」 老木成稔 (福井大学)

- 3) 「ベシクルからプロトセルへのアプローチ」 今井正幸 (東北大学)

- 4) 「高速AFMによる生体試料のダイナミクス観察」 内橋貴之 (金沢大学)

第25回キャタリシススクール

主 催：一般社団法人触媒学会

共催 (予定, 順不同): 島津製作所, カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン, 日本電子, 日本分光, 日本ベル, 日立ハイテクノロジーズ, ヘンミ計算尺, マイクロメリテックスジャパン, リガク

協賛 (予定, 順不同): 日本化学会, 化学工学会, 高分子学会, 色材協会, 石油学会, 電気化学会, 日本イオン交換学会, 日本エネルギー学会, 自動車技術会, 日本機械学会, 日本吸着学会, 日本表面科学会, 日本膜学会, 有機合成化学協会, 粉体工学会, ゼオライト学会

会 期: 平成26年6月23日 (月)~27日 (金)

会 場: スクーリングは東京大学 (本郷キャンパス) 山上会館

参加申込締切: 5月16日 (金), 定員 (50名) になり次第

6月23日 (月)

1. 触媒とは何か (東工大) 和田雄二先生
2. 触媒調製I (千葉大) 佐藤智司先生
3. 触媒調製II (横国大) 窪田好浩先生
4. 吸着と反応速度 (東北大) 富重圭一先生

6月24日 (火)

1. 触媒反応工学 (静岡大) 福原長寿先生
2. キャラクターゼーション: 担持金属触媒 (岩手大) 白井誠之先生
3. キャラクターゼーション: 固体酸・塩基触媒 (東工大) 小松隆之先生
4. 酸化触媒 (東工大) 山中一郎先生
5. 環境触媒 (東京大) 小倉賢先生

6月25日 (水)

キャラクターゼーション実習 (共催分析機器メーカーにおける実習)

6月26日 (木)

触媒研究室一日体験 (大学の研究室における実習)

6月27日(金)

1. 工業触媒Ⅰ：不均一系触媒（コスモ総合研究所）藤川貴志先生
2. 工業触媒Ⅱ：均一系触媒（三菱化学）高橋和成先生
3. 実用触媒の開発（東京農工大）山松節男先生
4. 触媒劣化（成蹊大）里川重夫先生

卒業式・卒業証書授与

参加費：80,000円（主催／協賛学協会会員），
100,000円（一般），テキスト販売10,000円

申込方法：触媒学会HP（<http://www.shokubai.org>）
より申込書をダウンロードし，下記へ
メール又はFAXにてお送り下さい。

問合せ・申込先：菊地隆司（第25回キャタリシス
スクール運営委員長）

FAX: 03-5841-1167,

E-mail: rkikuchi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

〒113-8656 文京区本郷7-3-1

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 2007年11月7日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト学会（英文名：Japan Association of Zeolite, 略称JAZ）という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) 会誌の発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長2名、理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行う。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営（企画、庶務、財務、編集、広報など）を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。
3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、会誌の編集および刊行を担当する。
3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第10条 本会に広報委員会を置く。

2. 広報委員会は、会誌・研究発表会講演予稿集など学会の各種資料のアーカイブ化、およびホームページの維持管理を担当する。
3. 広報委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第11条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認されたものとする。

(会計)

第12条 本会の経費は、会員が提出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 5,000円

(学生) 年額 2,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年10月1日に始まり、

9月30日に終わる。

(事務局)

第13条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7

宮沢ビル601 有限会社 オフィス・ソフィエル

Tel: 03-5821-7120, Fax: 03-5821-7439

E-mail: sec@zeo-japan.com

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年 1月20日

改訂 平成 2年 1月18日

改訂 平成 9年 1月24日

改訂 平成10年 4月 1日

改訂 平成17年 1月19日

改訂 平成17年11月21日

改訂 平成18年12月 5日

改訂 平成19年11月 7日

ゼオライト学会国際交流基金取扱規則

(名称)

第1条 基金の名称を「ゼオライト学会国際交流基金」(以下「本基金」という)とする。

(目的)

第2条 本基金は、以下に挙げるゼオライト学会(以下「本会」という)会員の国際交流を促す事業に充当することを目的として設けるものとする。

一 本会が主催する国際会議、国際シンポジウム等

二 本会が共催する国際会議、国際シンポジウム等

三 外国人研究者の招聘等

(本基金からの支出)

第3条 第2条に該当する事業への本基金からの支出を必要とする場合は、総会で審議承認を受けることとする。複数年度にわたる準備期間を要する事業の場合は、年度毎に総会で承認を受けた金額を支出する。

2) 本会の一般会計に不足が生じる等、真にやむを得ない場合には、第2条の目的によらず本基金の一部をその不足額に充当するために支出できる。

(本基金への繰入)

第4条 本基金の支出を受けた事業については、事業終了後あるいは年度終了後に事業の決算を行い、剰余金がある場合は、総会で認める金額を本基金に繰り入れることとする。

第5条 本会一般会計から総会で認める金額を本基金に繰り入れることができる。

(本基金の決算報告・会計監査)

第6条 本基金は、年度毎に決算報告及び会計監査を実施し、総会で承認を受けることとする。

(変更)

第7条 本規則の改正は総会の承認を得て行う。

附則 本規則は平成22年12月2日より施行する。

「ゼオライト」投稿規定および原稿執筆要項

投稿論文

1. ゼオライト，メソ多孔体およびこれに関連する研究分野で，原著論文に限る。
2. 原則，和文とする。

投稿

1. 投稿資格
投稿者は原則，本学会個人会員および法人会員の企業に属する者に限る。共著の場合には執筆者に本学会会員が含まれていればよい。
2. 投稿方法および投稿先
原稿は原則，電子投稿（PDFファイルが望ましい）とする。投稿先は，ゼオライト誌編集委員長宛とし，sec@zeo-japan.comへ送付する。また，郵送の場合は，「投稿論文在中」と朱書きし，下記の住所へ送付する。
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7
宮沢ビル601 オフィスソフィエル内
ゼオライト学会事務局 気付
ゼオライト誌編集委員長 宛

著作権

本誌に掲載された論文の著作権はゼオライト学会に帰属する。

執筆要領

1. 原稿は，A4判に横書とする。
2. 本文の行間はダブルスペースとし，12ポイントのフォントサイズを用いる。フッターには（ページ数／全ページ数）を入れる。
3. 原稿は以下の順に記載する。
 - (1) 論文題目
 - (2) 著者氏名
 - (3) 所属
 - (4) 投稿責任者の氏名および連絡先（e-mailが望ましい）
 - (5) 和文要約
 - (6) キーワード（5つまで）
 - (7) 本文（緒言，実験，結果および考察，結論等）

(8) 引用文献

(9) 表

(10) 図キャプション

(11) 図

(12) 英文要約

4. 引用文献は，引用順に本文末尾にまとめて，下記の例にしたがって記す。雑誌略名は既刊を参照する。本文中引用の文献が複数の場合は，引用箇所右肩に8), 2, 3), 4-6), 5, 8, 12) のように記す。

1) 雑誌

（洋雑誌）M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

（和雑誌）板橋慶治，笠原泉司，高石哲男，*日本化学会誌*，318 (1989).

2) 図書

（洋図書）R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).

（和図書）小野嘉夫，八嶋建明編，*ゼオライトの科学と工学*，p. 143, 講談社 (2000).

3) 特許

（外国特許）R. M. Milton, Union Carbide Corporation, US Patent, 2882243 (1959).

（日本特許）***, 特開平 18-***** (2006).

5. 図ないし表は，1ページに1つとする。
6. 英文要約には，論文題目，著者氏名，所属，要約（200 words程度），キーワードを英文で記載する。

その他

1. 掲載が決定した場合，別途事務局に電子ファイルを提出する。
2. 本誌に掲載された論文については，PDFファイルを著者に贈呈する。
3. 出版に関わる費用のうち，カラーページ分は著者負担とする。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成26年2月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 19. 大陽日酸(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 千代田化工建設(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 帝人(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 東ソー(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23. (株)豊田中央研究所 |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 24. 日揮(株) |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮触媒化成(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 26. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9. カンタククロム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 27. 日本ガイシ(株) |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28. 日本ケッチェン(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29. 日本ベル(株) |
| 12. JFE スチール(株) | 30. 日立造船(株) |
| 13. JX日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 31. 富士化学(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32. 水澤化学工業(株) |
| 15. 昭和電工(株)研究開発センター | 33. 三井化学(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34. 三菱化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35. 三菱レイヨン(株) |
| 18. 太陽化学(株) | 36. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

メタカオリンから作製したLi-EDI型ゼオライト

(写真提供：(公財)鉄道総合技術研究所 上原元樹, (株)ジェイアール総研エンジニアリング 水野 清,
栃木県産業技術センター 松本泰治, 龍谷大学 後藤義昭)

コンクリートのアルカリシリカ反応抑制材料として使用するために, メタカオリンをLiOH水溶液で20℃,
168時間処理することで調製したLi-EDI型ゼオライトのSEM写真。

編集後記

ゼオライト合成の研究に就いてから、いつの間にか25年超になりましたが、昨年に定年までの残りを研究現場から産学官連携業務にキャリアパスを思い立ちました。

産学官連携業務に携わるようになって、改めて「ゼオライト ZEORAITO」誌を見つめ直した時、まさに産学官からのゼオライト研究に関する多方面からの解説記事やトピックス、さらに関連行事の参加報告、関連特許紹介（現在は中止）などの記事が盛り沢山であり、300人程度の小学会としては素晴らしい成書であることに気づかされました。これは、ゼオライト学会（発足当時はゼオライト研究会）の歴代編集委員会をはじめとする諸先生方、諸先輩方の不斷の努力の賜物であるのは勿論のこと、研究時間や時には私的時間まで犠牲にしてまで定期的に発行されてきた経緯があることを想像いたします。

小職も、研究現場からは遠のいたものの、ゼオライト研究や関連技術から、まだまだ「刺激」を受けたいと思っております。「ゼオライト ZEORAITO」誌の誇りと伝統、重みを汚すことのないように微力ではありますが努力していく所存でございますので、学会員各位の相変わらずのご協力をお願い申し上げます。

(Y. K.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

清住嘉道（産総研）

Editor-in-Chief

Yoshimichi Kiyozumi (AIST, Sendai)

幹事

稲垣怜史（横浜国大）

Managing Editor

Satoshi Inagaki (Yokohama National University, Yokohama)

阿部川弘明（住友化学）

Hiroaki Abekawa (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka)

遠藤 明（産総研）

Akira Endo (AIST, Tsukuba)

近江靖則（岐阜大）

Yasunori Oumi (Gifu University, Gifu)

小川 宏（東ソー）

Hiroshi Ogawa (TOSOH Corp., Shunan)

片田直伸（鳥取大）

Naonobu Katada (Tottori University, Tottori)

杉田修一（ユニオン昭和）

Shuichi Sugita (UNION SHOWA K. K., Tokyo)

鶴田俊二（日揮触媒化成）

Shunji Tsuruta (JGC Catal. Chem. Kitakyushu)

富田俊弘（日本ガイシ）

Toshihiro Tomita (NGK Insulators, Ltd., Nagoya)

西山憲和（大阪大）

Norikazu Nishiyama (Osaka University, Toyonaka)

宮治孝行（エス・イー ケムキャット）

Takayuki Miyaji (N. E. CHEMCAT Corp., Numazu)

望月 大（東京工大）

Dai Mochizuki (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

涌井顕一（触媒技術研究組合）

Kenichi Wakui (REACT, Tokyo)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 31, No. 1 平成 26 年 3 月 10 日発行

発 行 ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡は Fax または e-mail にてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社