

《解 説》

ゼオライトの迅速結晶化法

京都大学工学部 乾 智 行

1. はじめに

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

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

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

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

2. ヒドロゲル状結晶前駆体からの迅速結晶合成

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

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

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

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

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

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

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

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

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

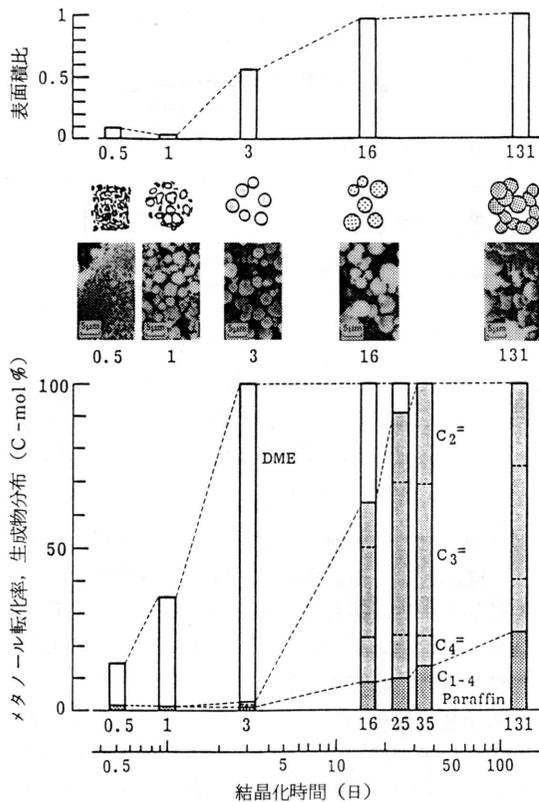


図1 ZSM-34型ゼオライトの従来法による合成の結晶化時間による諸性質の変化

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

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

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

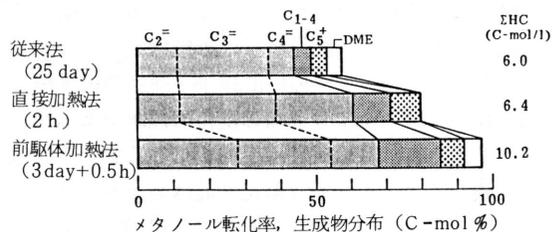


図2 各種の結晶化法で調製したZSM-34ゼオライトによるメタノール転化性能の比較

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

それぞれ30分間保ってみた。その結果、130、160℃のものは結晶化度が不足し、220℃のものにはソーダライト相が混り、触媒活性も不十分であったが、190℃のものは、形状、XRDパターン、ともZSM-34に一致し、寿命を含めた触媒性能も図2に示すとおり、従来法のものに比べ、著しく優れていた。

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

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

このZKU型ゼオライトは、微細な長細いまゆ状の形をしている。一般的に、このような配向成長形の結晶成長の促進に対しては種結晶が有効であることが知られている。事実、一度、合成した結晶を、メノウ乳鉢で0.2μm程度の微粒子に摩砕してから、混合ゲルを調製する段階で分散させておくと、生成結晶は極めて均一微細となり、結晶化が著しく促進されたことがわかる^{18, 17)}。

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

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

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

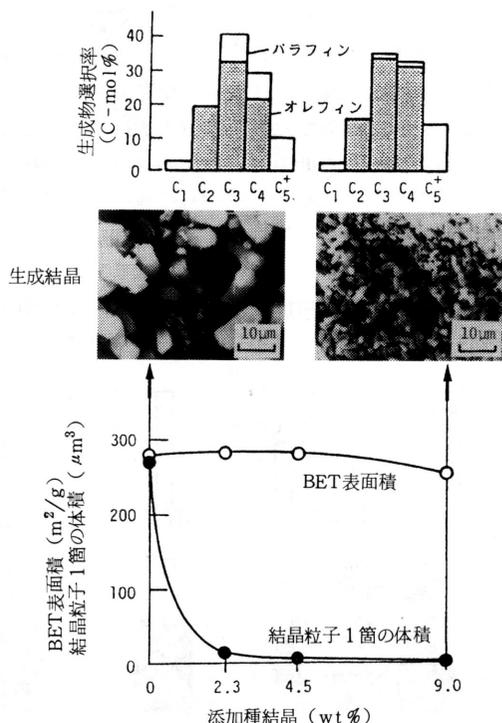


図3 ZKU型ゼオライト(オフレイタイト-エリオナイト複合結晶型)における種結晶添加効果とそのメタノール転化性能への影響

媒金属または金属酸化物を担持しておけば、ゼオライト結晶自身の結晶格子には取り込みにくい金属をも結晶粒子に近接した状態で配置することができるであろう。種結晶のかわりにγ-アルミナの微粉でも結晶成長核の作用があることがわかった¹⁷⁾ので、この予想を確かめてみた¹⁸⁾。種々の金属や金属酸化物について担持濃度も変えて試みた結果、0.4 wt% Ru, 0.7 wt% Rhを担持した場合、メタノール転化の触媒寿命は大幅に伸びた。転化メタノール中の2%に当るCO₂が生成していることから、メタノール中の酸素がこれら触媒金属を通じて反応中、ゼオライトの酸性点近傍に生成するコークの燃焼触媒とし

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

3. 沈澱粒子状結晶前駆体からの迅速結晶合成

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

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

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

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

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

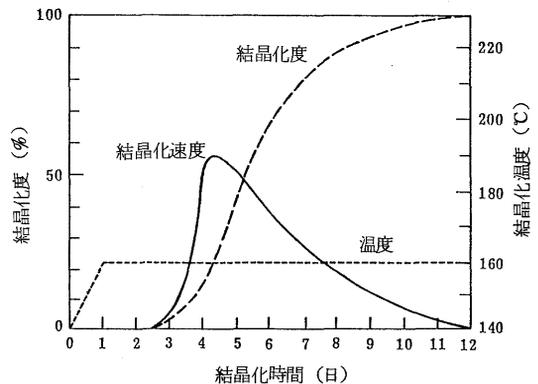


図 4 従来の緩慢結晶化の概念図

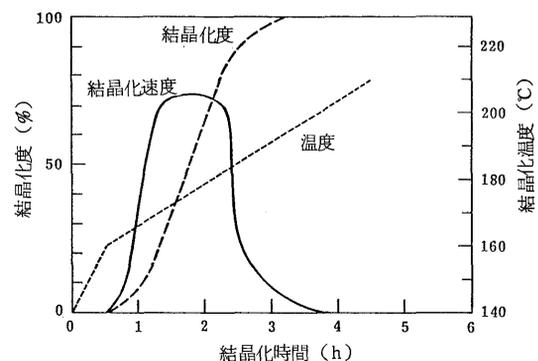


図 5 新しい迅速結晶化の概念図

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

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

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

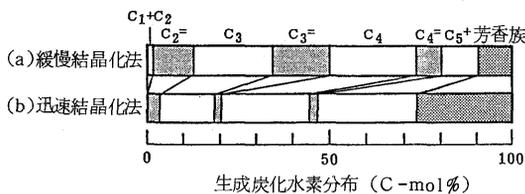


図6 従来法(緩慢結晶化)と迅速結晶化法で合成したZSM-5をH型とした触媒によるメタノール転化の生成物分布

30% MeOH-70% N₂, SV 1100 h⁻¹, MeOH転化率100%

(a) 400℃, (b) 300℃

4. 迅速結晶化法のメタロシリケート合成への適用

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

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

まず、Si/Metal仕込原子比が3200という微量の金属含量の範囲で調製したところ、結晶の粒子形状(晶癖)はそれぞれ著しく異なり¹⁹⁾、これらの微量成分が、すでに結晶成長核の段階に強い影響を与える可能性と、結晶格子に取り込まれる金属の僅かなイオン半径の相異が、結晶成長過程全体を通じれば、相当に大きな差を生じる結果となることが示唆された。これらの試料をプロトン型にしてから、同一の反応条件でメタノール転化反応を使って性質を比較したところ、Al-シリケートすなわちZSM-5に比べて、Ga-, Cr-, V-, などガソリン選択率の高いものと、Fe-, Co-, Pt-シリケートなど逐次反応の中間体であるC₂~C₄オレフィンの選択率の高いものが有為差をもて識別された²¹⁾。ガソリン留分の選択率の序列とオレフィンの選択率の序列はほぼ逆となっていることから、逐次反応の経過に照らして、このような微量の金属種含有の状況では、細孔直径などの細孔構造の差よりも、各触媒の酸性質を反映しているものと見ることができると。

さて、上に述べたように、Si/Metal原子比が3200という微量では、金属成分がペンタシル型シリカ結晶の格子に組み込まれているかは判然としないし、また金属あるいは金属酸化物の触媒機能を発揮させるには少なすぎる。そこで、これらの新規なメタロシリケートの物性と触媒性能をより一層明らかにするため、金属成分の含量を多くしたメタロシリケートの合成を種々試みた。例えば、Fe-シリケートについては、少なくともSi/Fe比12、Fe₂O₃として計算して10 wt%の高濃度まで、仕込んだ鉄分のほぼ全量が結晶内に取り込まれた²²⁾。さらに高濃度のSi/Fe比が6となってもなお、仕込Feのほとんどが取り込まれたが、BET表面積、プロトン型としたときの酸性度はともに低下し、同じ合成条件では充分には結晶化が行えないことがわかった。Ga^{19, 23)}やZn²⁴⁾では比較的高濃度まで取り込まれ易く、GaとFeを同時に取り込ませようとすると、

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

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

5. 迅速結晶化法の応用と展開

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

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

6. むすび

迅速結晶化法の大きな特徴は、合成時間の短縮と

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

文 献

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

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

真球状ペンタジル型ゼオライト

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

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

表 合成条件

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	= 100
NaOH/SiO ₂	= 0.322
TPABr/SiO ₂	= 0.0513
H ₂ O/SiO ₂	= 8
反応温度	100℃
反応圧力	常圧
反応時間	3~4日