

## 製品紹介

# 合成ゼオライト（ゼオラム）の性状

三 浦 正 道  
 辻 内 孝 文  
 森 下 悟  
 深 沢 豊 昭

## On the Synthetic Zeolite, Zeolum

Masamichi MIURA  
 Takafumi TSUJIUCHI  
 Satoru MORISHITA  
 Toyoaki FUKAZAWA

### 1. ま え が き

ゼオラムは、東洋曹達が生産している合成ゼオライトの商品名である。

合成ゼオライトがユニオン・カーバイト社の開発により「Linde・Molecular Sieves」の名で世に出てから20年近くなるが、その特異な吸着性能・イオン交換性・触媒特性などが着目され、その用途は次第に多様化し需要量も増加の一途をたどっている。特に気体・液体の乾燥分野、天然ガスからの水および硫黄化合物の除去に代表される精製分野において揺ぎない地位を占めつつある。また近年、省エネルギーが叫ばれる中で、大量成分の吸着分離は費用の低減、能率の向上の面で従来の吸着剤あるいは蒸留などの分離技術に代わるものとして大いに期待されている。例えば、石油留分中からの n-パラフィンの分離、オレフィンの分離、空気分離、芳香族炭化水素の分離 (o, m, p-キシレン) などは今や実用化されるに至っている。

ゼオラムは、このような関心の高まる中でその一役を担っているが、この機会にその性状を2, 3のデータのもとで紹介する。

なお、当社東京研究所では

- 1) ゼオラムの品質改良
- 2) 新たなプロセスの開発
- 3) 基礎物性の測定および個々のプラント条件に即した試験

などを行なっている。

これを速やかに営業へフィード・バックし、営業・研究が一体となってきめ細かい技術サービスを行ない、ユーザーの信頼に応えうる商品とすべく努力している。

### 2. ゼオライトとは<sup>1)~3)</sup>

ゼオライト (Zeolite) という名称は、古く1756年にスウェーデンの鉱物学者 Cronstedt 男爵の命名による。その由来は、この結晶を加熱すると比較的低温でガラス化し、さらに多量に含まれる水分の放出によって泡出つ現象がみられることから、この鉱物の名称としてギリシャ語の *βωλ* (boil: 沸とう) と *λίθος* (stone: 石) に因んで Zeolite (日本では沸石) という学名を与えたといわれている。

ゼオライトは、化学的にはアルカリおよびアルカリ土類金属を含む結晶性の含水アルミノケイ酸塩であり、天然に産するものと合成されるものがある。組成の一般式は、1価および2価の金属イオンをそれぞれ  $M^I$ ,  $M^{II}$  とすると次のように表わされる。



但し  $M^I$ ;  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Me_4N^+$  (TMA),  $Et_4N^+$  (TEA),  $Pr_4N^+$  (TPA) など。

$M^{II}$ ;  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $St^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , など。

ゼオライトの基本構造は、珪酸塩の基本構造であるメタンの  $SiO_4$  四面体である。この  $SiO_4$  四面体の頂点の

酸素原子は互いに共有し、順次縮合を行なう。

ゼオライトはこの縮合の度合いの高いテクトケイ酸塩に属し、メタン型構造の  $\text{SiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  四面体が結合した三次元的網目状構造をもつ。

この構造では、ゼオライトの  $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$  原子比は2であり、全体の荷電に関しては、 $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Al}^{3+}$  に置換したことにより生ずる  $\text{AlO}_4$  四面体の電荷の不足を補うだけのアルカリまたはアルカリ土類金属イオンが結合している。

ゼオライト類の特徴として以下の事柄が挙げられる。

1) 三次元的網目状構造の網目の孔の一部に、他の鉱物種に比較して著しく大きい孔を持つこと。すなわち、Fig. 1 のモデルに示されるようにその内部に大きい空洞 (cavity) があり、かつその空洞には酸素原子の環状に配列した一定の径の孔路 (channel) が存在する。

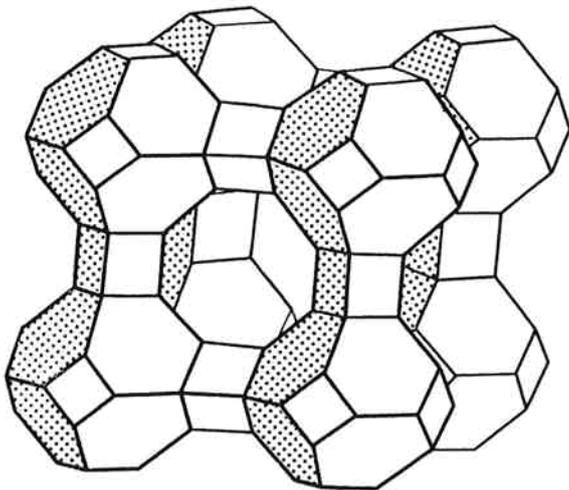


Fig. 1 A型ゼオライトの骨格構造

2) この空洞あるいは孔路内には結晶水を含み、結晶水の多くは沸石水と呼ばれ、比較的低温度での加熱又は減圧によって結晶の格子構造を破壊することなく自由に脱離する。しかも、脱水ゼオライトを再び高湿度の状態に保持すると水を吸着して元の状態に戻る。この吸着現象は水以外の分子でもみられ、沸石水を除いたゼオライトはその構造に適した大きさの分子を吸着する。

3) ゼオライト類のアルカリまたはアルカリ土類金属イオンは容易に他の金属イオンと置換される。これが強い塩基交換能をもつゆえである。

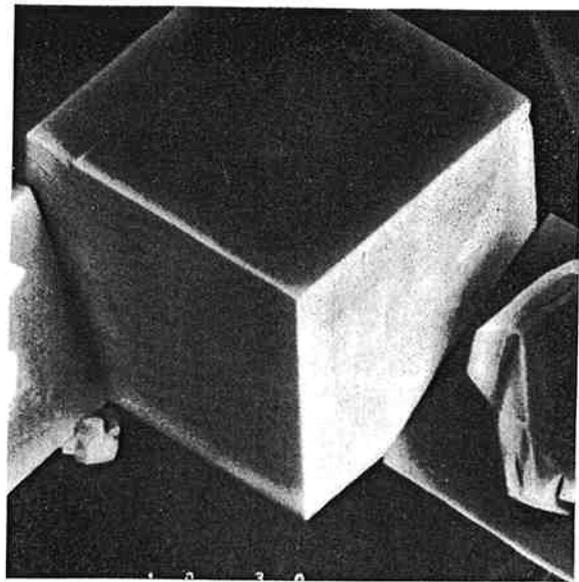


Photo. 1-1 A型ゼオライトの単結晶

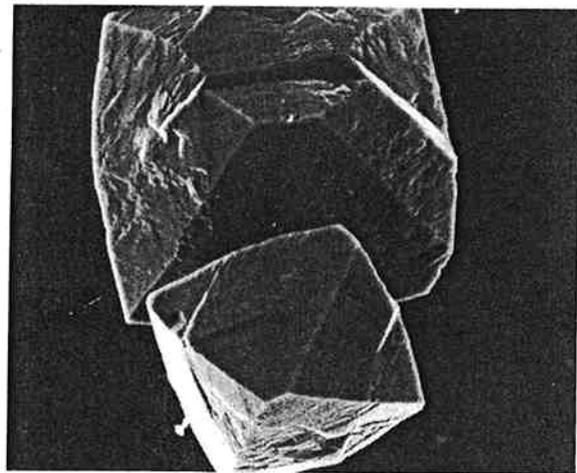


Photo. 1-2 X型ゼオライトの単結晶

Photo. 1 ゼオライトの電子顕微鏡写真

### 3. ゼオライトの種類

ゼオライトの種類は多く、天然産ゼオライト34種、合成ゼオライトは実に94種のもが知られている。

主な天然ゼオライトを Table 1 に示す。これらのうち大量に産出するのは堆積岩中に存在する種類が主である。特に日本で産出する物は、火山ガラス類が長い年月の経過とともに火山ガラス類自身の荷重や地下の熱水的作用で変成したものであり、主なものとしてクリノプロライト、モルデナイトがある。

しかしこれら天然ゼオライトの多くは均一な結晶構造

Table 1 おもなゼオライトの種類

名	称		化学式
準ふっ石類			
ホウふっ石	analcime	○	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
ワイラカイト	wairakite		$\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ソーダふっ石群			
ソーダふっ石	natrolite		$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
メソふっ石	mesolite		$\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
トムソンふっ石	thomsonite		$\text{NaCa}_2[\text{Al}_2(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_{10}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ゴナルドふっ石	gonnardite		$(\text{Ca}, \text{Na})_3[(\text{Al}, \text{Si})_5\text{O}_{10}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
スコレふっ石	scolecite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
エジングトふっ石	edingtonite		$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ダクふっ石, ギスモンデン群			
ギスモンふっ石	gismondine		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ダクふっ石	leumontite	○	$\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
モルデンふっ石	mordenite	○	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
ユガワラふっ石*	yugawaralite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
エリオナイト	erionite	○	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
アシュクロフティン	ashcroftine		$\text{KNa}(\text{Ca}, \text{Hg}, \text{Mn})[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{13}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
キふっ石, タバふっ石群			
キふっ石	heulandite	○	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
シャプチロルふっ石	clinoptilolite	○	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
タバふっ石	stilbite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
ハクふっ石	epistilbite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	brewsterite		$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ダキアルドふっ石	d'achiardite		$(\text{K}, \text{Na})\text{Ca}[\text{H}_3\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	ferrierite	○	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{Mg}[\text{OHA}\text{Al}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{36}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
カイジュウふっ石群			
カイジュウジふっ石	phillipsite	○	$\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ジュウジふっ石	harmotome		$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
リョウふっ石群			
グメリンふっ石	gmelinite		$(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
リョウふっ石	chabazite	○	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	levynite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
フォージャスふっ石	faujasite		$\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

\* 林 瑛(当社); 1952年発見

○印 堆積岩中に主成分として存在する

を持たず、また各種ゲル状粘土鉱物、石英、炭酸塩鉱物などを伴う。

次に主な市販の合成ゼオライトを Table 2 に示す。このうち天然にはA型と同一構造のゼオライトは産出しない。またX型あるいはY型は組成は異なるが天然産のホージャサイトと同一構造をもつ。

天然ゼオライトは合成ゼオライトと比べるとゼオライトの特性である分子ふるい効果が顕著でなく、吸着能、

イオン交換能も低く不均質である。また不均質であることから触媒作用も制御し難い。

これらの理由から、天然ゼオライトの用途は工業用としてはあまりなく、空気分離、製紙用ソフトクレーなどに一部利用されている他は稲の苗床用土壌改良剤、灌漑用水用などの農業用、あるいは家畜用などが主である。

Table 2 主な市販合成ゼオライトの種類

名 称	細 孔 径 (Å)	主な陽イオン	化 学 式
A 型 Na-A	4	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
K-A	3	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> を K <sup>+</sup> で交換
Ca-A	5	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> を Ca <sup>2+</sup> で交換
X 型 Na-X	10	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.5SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Ca-X	8	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> を Ca <sup>2+</sup> で交換
Y 型	10	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4.5SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
L 型	8	K <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Mordenite	7*	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·10SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Chabazite	5	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O

\* Large port

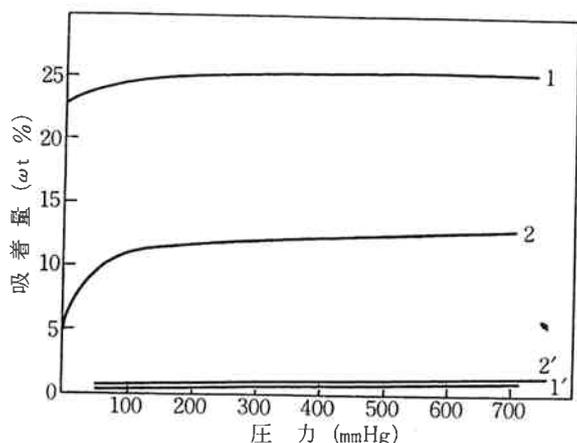
#### 4. 合成ゼオライトの特性

##### [1] 吸着特性

通常の吸着剤、例えばシリカゲル、活性炭などはまず第一に被吸着物の沸点とか臨界温度にもとづいて選択的吸着性を示すが、ゼオライトの場合は被吸着分子の大きさや形の差異による選択性を示す。次にゼオライトの特性を例示する。

(1) 均一な有効細孔径より小さい分子径を持つ分子だけを吸着する。

ゼオライトの吸着特性で最も特徴的な現象は、その結晶構造中に均一な孔路を有していることから、そこを通過しうる分子が限定されるということである。すなわち孔路の直径よりも大きな分子径をもつ分子は通さないが、小さいものは通すことによって分子を大きさでふる



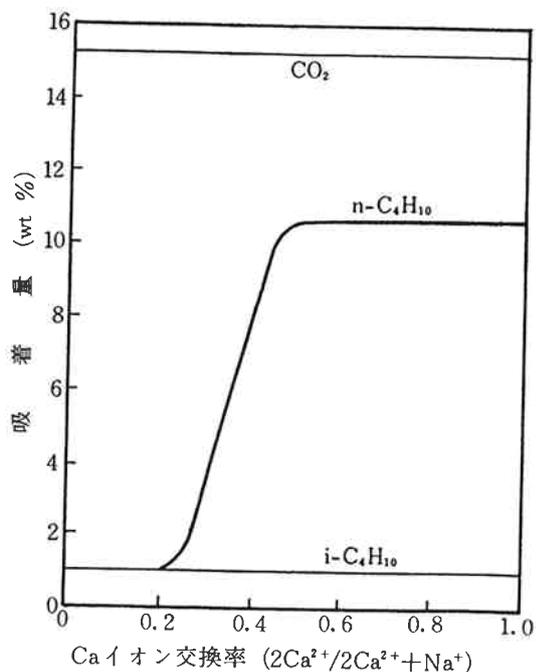
1 N<sub>2</sub>, Ca-A, -196°C 2 Propane, Ca-A, 25°C  
1' N<sub>2</sub>, Na-A, -196°C 2' Propane, Na-A, 25°C

Fig. 2 A型ゼオライトの平衡吸着等温線

い分けることができる。

合成ゼオライトの細孔径は結晶形、イオンの種類・交換率によって異なるので、処理流体とゼオライトの種類を適当に選択することにより容易に分離・精製が可能である。

例えば、Fig. 2<sup>4)</sup> にみられるように、プロパンや窒素は Na-A 型ゼオライト (ゼオラム A-4) にはほとんど吸着されないが、Ca-A型 (ゼオラム A-5) ではかなりの量が吸着される。また Fig. 3<sup>5)</sup> では、Na-A 型ゼ



分子径: CO<sub>2</sub> 3.7Å, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 4.9Å, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 5.6Å

Fig. 3 Na-A型ゼオライト(4Å)の Ca イオン交換による吸着特性の変化

オライトの  $\text{Na}^+$  を  $\text{Ca}^{2+}$  で交換して Ca-A 型にする場合, その  $\text{Ca}^{2+}$  交換率が20%以上になると n-ブタンの吸着が認められる。このことは Na-A と Ca-A の細

Table 3 各種分子の分子径

	Pauling		Lennard-Jones	
	Length (Å)	Width (Å)	$r_{\min}(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})^*$
He		~ 3	3.0	2.6
H <sub>2</sub>	3.1	2.4	3.24	2.89
Ne		3.2	3.08	2.75
Ar		3.84	3.84	3.40
O <sub>2</sub>	3.9	2.8	4.02	3.46
N <sub>2</sub>	4.1	3.0	4.09	3.64
Kr		3.96	3.96	3.60
Xe		4.36	4.45	3.96
NO	4.05	3.0	3.58	3.17
N <sub>2</sub> O	4.2	3.7		3.3
CO	4.2	3.7	4.25	3.76
CO <sub>2</sub>	5.1	3.7		3.3
Cl <sub>2</sub>	5.6	3.6		3.2
Br <sub>2</sub>	6.2	3.9		3.5
H <sub>2</sub> O	3.9	3.15		2.65
NH <sub>3</sub>	4.1	3.8		2.6
SO <sub>2</sub>	5.28	4.0		3.6
CH <sub>4</sub>		4.2	4.25	3.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.7	3.7	3.7	3.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.0	4.4		3.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.5	4.9		4.3
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		4.9		4.3
HCl	4.29	3.6		3.2
HBr	4.6	3.9		3.5
H <sub>2</sub> S	4.36	4.0		3.6
Cyclopropane		4.75		4.23
CS <sub>2</sub>		4.0		3.6
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		5.0		4.4
CCl <sub>4</sub>			6.65	5.9
Propylene			5.0	4.5
Iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		5.6		5.0
Butene-1			5.1	4.5
CF <sub>4</sub>		4.9		5.28
SF <sub>6</sub>		5.8		6.18
Neopentane		7.0		5.5
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N				6.2
(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>			9.1	8.1
(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N		8.7		7.7
Benzene		11.5		10.2
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N		6.6		5.85
Cyclohexane		6.7	8.8	7.8
				6.0

\* 最小横断面径より計算

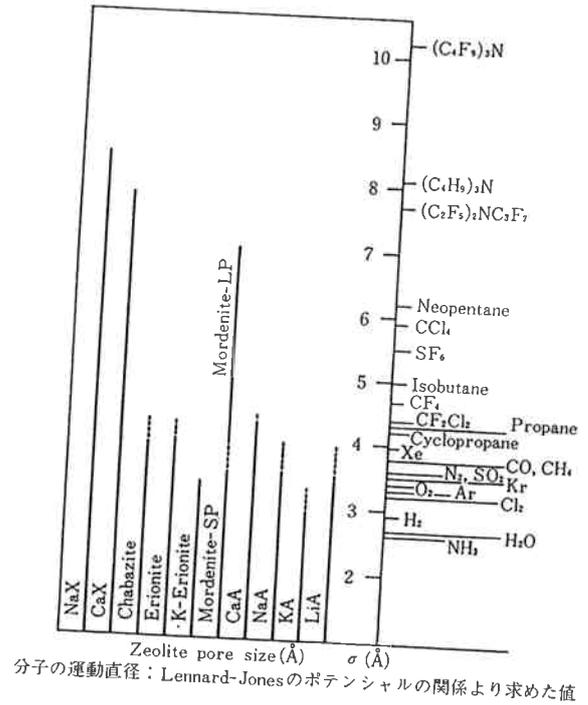


Fig. 4 各種ゼオライトの有効細孔直径と分子の運動直径

孔の差によるものと考えられており, 現在まで各種の合成ゼオライトについて多数の吸着される分子と吸着されない分子が確認されている。このことと結晶構造の解析から, 各種合成ゼオライトの有効細孔径が Table 2, Fig. 4<sup>6)</sup> のように求められている。なお Table 3<sup>6)</sup> に各種分子の分子径を示す。

(2) 極性分子, 分極性分子および不飽和炭化水素を選択的に吸着する。

合成ゼオライトへの吸着において, 極性・分極性分子, 不飽和炭化水素の吸着速度や吸着エネルギーは他の吸着剤よりはるかに大きい。ただし, これらの分子は細孔構造に入りうる大きさを持つことが必要である。

これは結晶構造中に含まれている陽イオンと被吸着物との間に静電的な結合が形成されるためであるといわれている。

この作用により細孔を通して吸着される分子どうしでも極性等の差によって選択性を生じ, 流体の分離, 精製を可能にする。例として極性分子である一酸化炭素とこれとほぼ等しい分子径と沸点を有する非極性分子アルゴンの平衡吸着曲線を Fig. 5<sup>1)</sup> に示す。この例からもゼオライトが非極性分子よりも極性分子に対し優れた選択的吸着性を有することが認められる。

また Fig. 6<sup>5)</sup> は各種吸着剤におけるエタン-エチレン混合ガスの吸着を示すが, このことよりゼオライトが

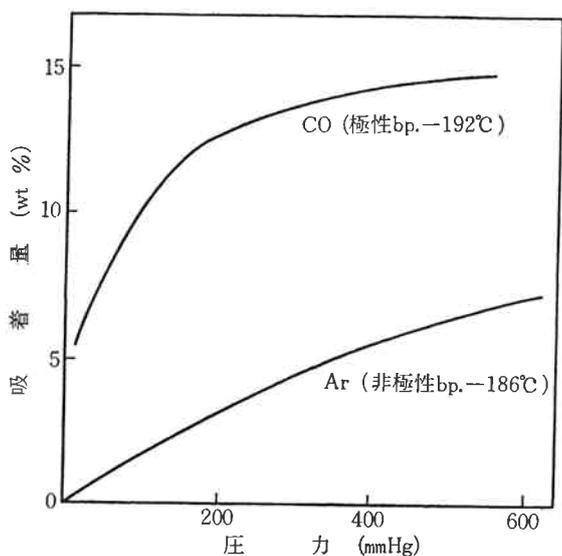


Fig. 5 Ca-A (ゼオラムA-5) に対する CO とAr の吸着(-75°C)

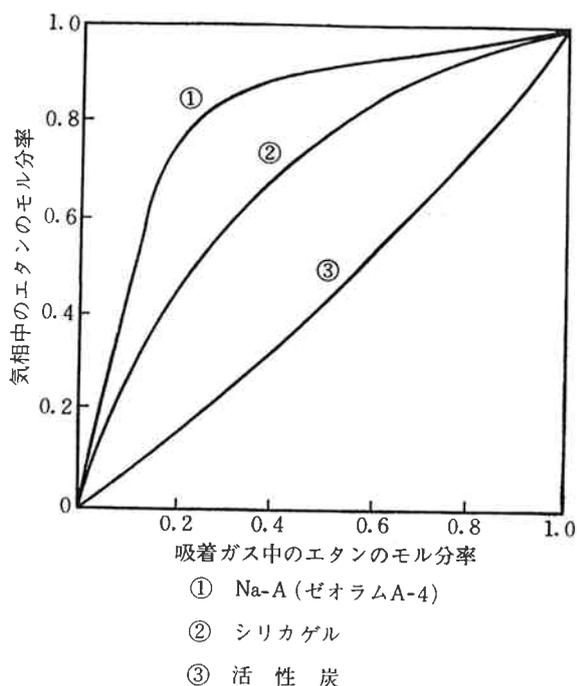
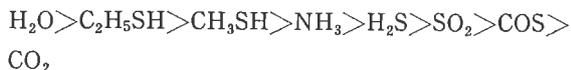


Fig. 6 エタン-エチレン混合ガスの吸着 (1atm, 25°C)  
① Na-A (ゼオラムA-4)  
② シリカゲル  
③ 活性炭

エタンより不飽和性であるエチレンを選択的に吸着することが明らかである。

さらに、有機硫黄化合物はそれ等に相当する硫黄を含まない炭化水素よりも一般的に極性が強くまた分極性も強い。従ってほぼ同じ組成および不飽和度を有する炭化水素との混合物から有機硫黄化合物を吸着分離できる。また、一般的に種々の原料ガス中に存在する不純物と考えられているものの選択性は次のようになる。



(3) 低分圧 (低濃度) または比較的高温下における吸着能力が高い。

ゼオライトは他の吸着剤に比べ温度あるいは濃度

Table 4 各種乾燥剤の吸湿力

種類	乾燥剤	乾燥空気10中の残存水分 (mg)	再生温度 (°C)
化学的	五酸化リン	$2 \times 10^{-5}$	—
	過塩素酸マグネシウム (無水物)	$5 \times 10^{-4}$	250以下 (減圧)
	〃 (三水和物)	$2 \times 10^{-3}$	147(m.p.)以下
	カセイカリ (熔融)	$2 \times 10^{-3}$	—
	濃硫酸	$3 \times 10^{-3}$	—
	無水硫酸カルシウム	$4 \times 10^{-3}$	230~250
	酸化マグネシウム	$8 \times 10^{-3}$	—
	カセイカリ (棒状)	$1.4 \times 10^{-2}$	—
	カセイソーダ (熔融)	$1.6 \times 10^{-1}$	—
	酸化カルシウム	$2 \times 10^{-1}$	—
	無水塩化カルシウム	$2 \times 10^{-1}$	300
	95% 硫酸	$3 \times 10^{-1}$	—
	無水塩化亜鉛	$8 \times 10^{-1}$	—
	無水硫酸銅	1.4	400
物理的	合成ゼオライト	$1 \times 10^{-4}$	200~400
	活性アルミナ	$1.8 \times 10^{-3}$	180
	シリカゲル	$6 \times 10^{-3}$	150

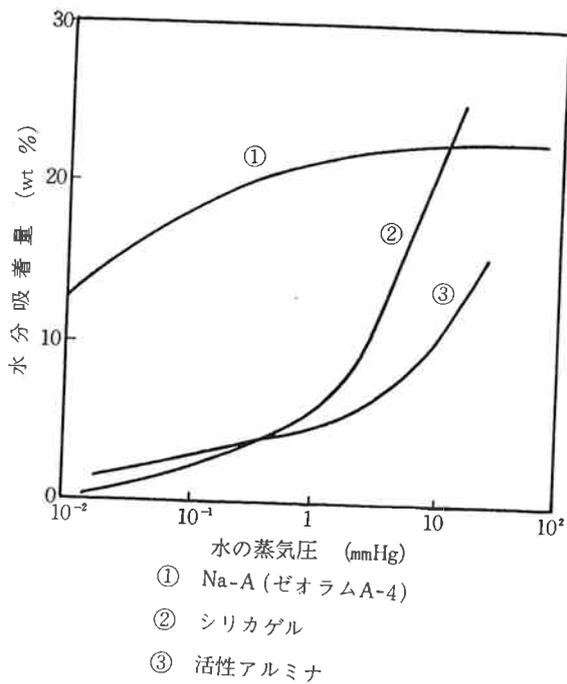
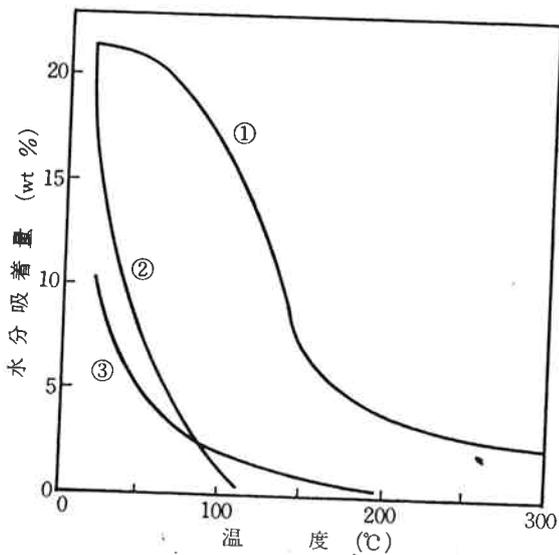


Fig. 7 水の吸着等温線(25°C)

(分圧)の影響が極めて少ない。特に極性分子、分極性分子、不飽和炭化水素などの場合は顕著でその吸着等温線は一般に典型的なラングミュア型である。

Fig. 7 に各種吸着剤の水の吸着等温線を示す。図のようにゼオライトは活性アルミナ、シリカゲルと比較して低分圧領域では数倍~10数倍の吸着容量をもっている。しかも Table 4<sup>7)</sup> に示すように到達乾燥度も極めて



- ① Na-A (ゼオラムA-4)
- ② シリカゲル
- ③ 活性アルミナ

Fig. 8 水の吸着等圧線(10mmHg)

高い。従ってある程度精製された物質をさらに精製するときには特に有効である。

Fig. 8<sup>5)</sup> に各種吸着剤の水の吸着等圧線を示す。図のように合成ゼオライトは比較的高い温度においても大きな吸着容量をもっている。従ってシリカゲルや活性アルミナなどに比べてより高い温度でも吸着分離・精製が有効に行なえる。

[2] イオン交換特性

ゼオライトは結晶構造内に比較的自由な金属イオンを含んでいるが、これを可逆的にイオン交換できることはゼオライトの重要な性質の1つである。しかもその交換容量は Table 5<sup>6)</sup> に示すように大きな値である。なお表から明らかなようにその交換容量は Si/Al の比が小さいほど大きい。

Table 5 各種ゼオライトの陽イオン交換容量

ゼオライトの種	Si/Al	イオン交換容量(meq/100g)			
		無水物		水和物	
		粉末	ベレット*	粉末	ベレット*
A 型	1	700	560	550	440
X 型	1.25	640	510	470	380
Y 型	2.0	500	400	370	300
Clinoptilolite	4.5	260		220	
Erionite	3	380		310	
Mordenite	5	260		230	
Chabazite	2	500		390	

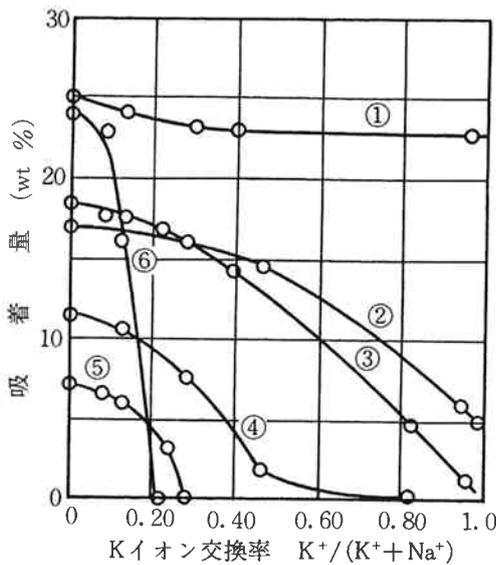
\* 結合剤の量; 20%

ゼオライトのイオン交換は、その性質を利用してゼオライト結晶内の孔路徑、静電場などを変えることができるので吸着能やその選択性、触媒能、安定性、その他重要な物理的性質などがある程度自由に改質することができる点で、単なるイオン交換剤として以上に重要な意味をもつ。

例えば Fig. 9<sup>4)</sup> (Na-A ゼオライトの Na<sup>+</sup> を K<sup>+</sup> に交換した場合)、あるいは Fig. 10<sup>5)</sup> (Na-A を Ca<sup>2+</sup> で交換した場合) のように交換イオンの種類や交換率によって各種分子に対する吸着特性が変化する。

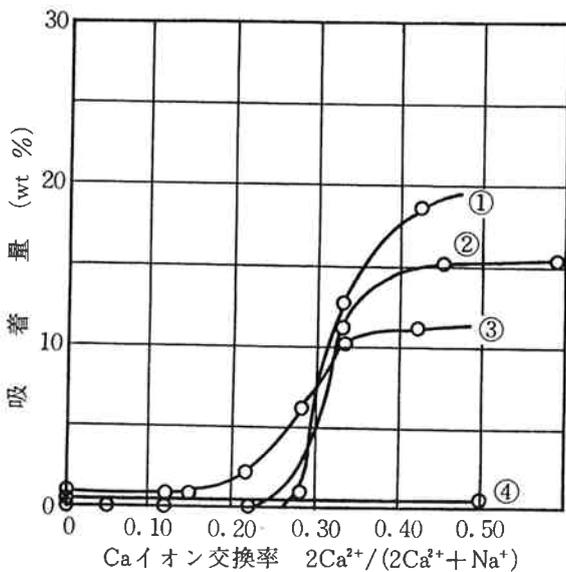
ゼオライトのイオン交換能は、(1) カチオンの種類・サイズ、(2) 交換時の温度、(3) 溶液中のカチオン濃度、(4) 同伴するアニオンの種類、(5) 溶媒 (通常は水溶液中であるが、時には有機溶媒も使用)、(6) ゼオライトの特性、などによって左右される。

従ってゼオライトのイオン交換選択性は他の無機・



- ① H<sub>2</sub>O (4.5mmHg, 25°C)
- ② CH<sub>3</sub>OH (4mmHg, 25°C)
- ③ CO<sub>2</sub> (700mmHg, 25°C)
- ④ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (700mmHg, 25°C)
- ⑤ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (700mmHg, 25°C)
- ⑥ O<sub>2</sub> (700mmHg, -183°C)

Fig. 9 Na-A型ゼオライト(ゼオラムA-4)の Kイオン交換による吸着特性の変化



- ① N<sub>2</sub> (15mmHg, -196°C)
- ② n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (45mmHg, 25°C)
- ③ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (250mmHg, 25°C)
- ④ iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (400mmHg, 25°C)

Fig. 10 Na-A型ゼオライト(ゼオラムA-4)の Caイオン交換による吸着特性の変化

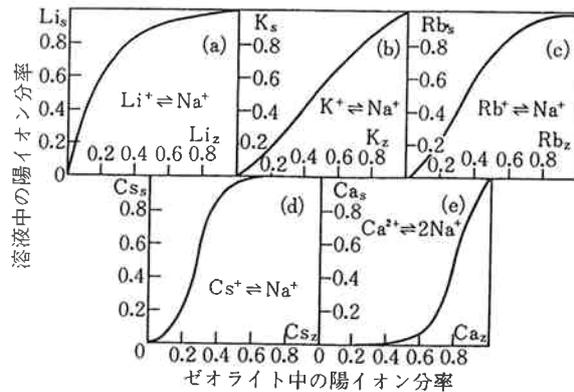


Fig. 11 A型ゼオライトのイオン交換平衡 (0.1N, 25°C)

有機イオン交換体にみられるような典型的な規則性はないが、一般的な選択順位<sup>6)</sup>を以下に示す。またA型ゼオライトの各種イオン交換曲線を Fig. 11<sup>8)</sup>に例示する。

A型(ゼオラム A-4) ;

(1価) Ag > Tl > Na > K > NH<sub>4</sub> > Rb > Li > Cs

(2価) Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Hg > Mg

X型(ゼオラム F-9) ;

(1価) Ag >> Tl > Cs > Rb > K > Na > Li

[3] 触媒特性

1960年代に入り合成ゼオライトが吸着性能のみでなく特異な触媒活性を有することが認められ、石油の接触分解における触媒の革命といわれるほど画期的なゼオライト触媒が出現した。

それ以来、Table 6<sup>9)</sup>に示すような多くの研究がなされているが、合成ゼオライトが他のシリカアルミナ触媒などと比較して注目されている点としては次のことが挙げられる。

- (1) 一定の結晶構造を有し活性点が多く、しかも活性が大である。
- (2) 酸性度が大きく、しかも陽イオン交換により酸性度の調節ができる。
- (3) 孔径が一定である。
- (4) 選択性が良い。
- (5) 塩基に対する抵抗性が大である。

例えばFig. 12, Fig. 13<sup>1)</sup>にみられるように、X・Y型ゼオライトの酸量は FCC シリカアルミナ触媒に比べて数倍に相当する。また、酸性度は交換イオンの種類、イオン交換率、ゼオライトの型により変化する。

さらに詳細には Ca-X, La-X, Ca-Y, La-Y の酸性度分布について次のようにいえる。1) いずれもシリカアルミナや H-X, H-Y に比して幅広い分布を示

Table 6 ゼオライト触媒の利用分野とその特徴

反 応	基 体	交換する金属の種類	特 徴
接 触 分 解	X, Y	貴 金 属 貴 金 属	収率大, 軽質ガス・コークスの生成少 選択性大, 活性化不要, Sの妨害が小 活性化不要 腐食・少
異 性 化	Y		
改 質	Y		
重 合	Y	VIII 族, Cu VIII 族 VIII 族	腐食・少, 原料の前処理が少 高活性, 選択性大 Sの妨害小 選択性大, 異性化小 分離工程が省略出来る 高収率, 触媒毒に強い 選択性大 反応速度大, 収率大 分子の大きさによる選択性大
アルキル化	Y		
水素化脱アルキル	X, Y		
水 添	X, Y	Co-Ni Cu-Cr-Ni	
脂肪の水添	X, Y		
選択水添	A		
メタネーション	X, Y		
脱 水 素	X, Y		
脱 水	A		
脱ハロゲン化	A		

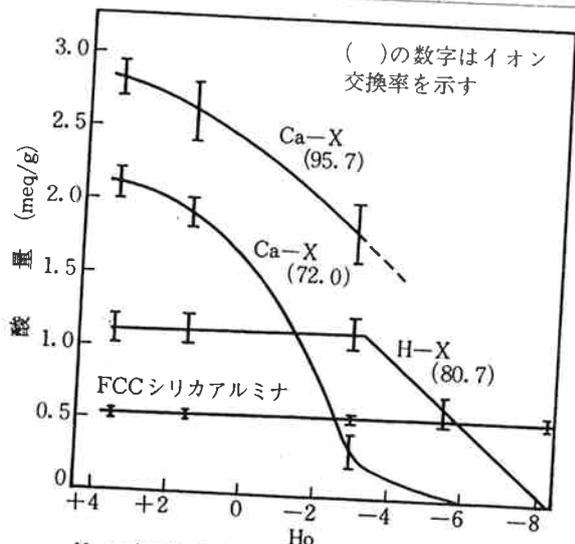


Fig. 12 H-X, Ca-Xの酸強度分布  
Ho: 酸の強度を表わす Hammett-Dearyupの関数 (測定は Benesiの方法)

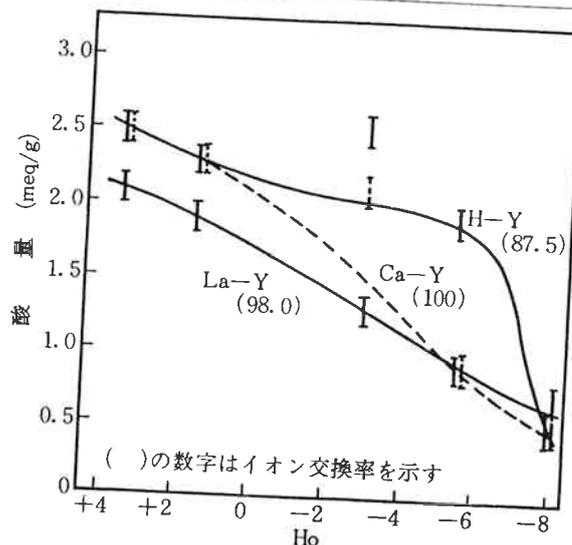


Fig. 13 H-Y, Ca-Y, La-Yの酸強度分布  
Ho: 酸の強度を表わす Hammett-Dearyupの関数 (測定は Benesiの方法)

Table 7 イオン交換したX型ゼオライトの軽油分解性能 (反応温度482°C)

組	成 <sup>1)</sup>	0.7CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.5SiO <sub>2</sub>	0.67MnO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.5SiO <sub>2</sub>	0.28Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.5SiO <sub>2</sub>
LHSV				
転化率 (%)		10	16	16
C <sub>5</sub> +ガソリン (vol%)		54.7	53.1	65.4
ガス (wt%)		48.0	48.0	52.3
炭素質 (wt%)		4.0	4.2	6.5
シリカアルミナとの比較		2.6	1.5	3.2
C <sub>5</sub> +ガソリン (vol%)		+ 8.1	+ 9.3	+ 7.1
ガス (wt%)		- 3.1	- 2.6	- 2.1
炭素質 (wt%)		- 1.0	- 1.9	- 2.1

(1) イオン交換はそれぞれの金属塩化物とともに塩化アンモニウムを使用する。したがって Ca Mn, Re (希土類元素) の他にHも存在している。

す。2) Y型よりもX型の方が分布は幅広いが強酸点が多い。3) Ca-X ではイオン交換率の増大に伴ってだいに強酸点が形成される。

一方Table 7<sup>1)</sup> は軽油分解反応の結果であるが、合成ゼオライトは無定形シリカアルミナ触媒に比べてガソリン収率が高く、副生成物であるガス、重質油及びコークスの収率はいずれも低いという特徴ある結果からその選択性がうかがわれる。

## 5. 合成ゼオライトの用途

合成ゼオライトの優れた吸着特性、イオン交換特性、触媒特性などを応用し、乾燥、精製、分離、触媒、イオン交換、さらにはケミカル・ローデット・モレキュラ・シーブス (CLMS) と称する保持担体など数多くの用途が開発され工業的に利用されている。

これらのなかで、すでに工業化されている例を分野別に分けて Table 8<sup>6)</sup> に示す。

Table 8 合成ゼオライトの分野別用途例

### 1. 石油精製

ハイドロクラッキング	循環水素の乾燥と精製
アルキレーション	原料の乾燥
アイソメリゼーション	原料の乾燥と脱硫
接触リフォーミング	循環水素の乾燥と脱硫 原料、循環ガスの乾燥 n, iso-パラフィンの分離
ガス回収	吸収油、精油所ガスの乾燥
重質留分	トランスホーマ油の乾燥
軽質留分	LPG, ブタン, ペンタン, ヘキサン, ヘプタン, 燃料油, ジェット燃料, ベンゼン, キシレン, 溶剤などの乾燥 LPG, ブタンのスィートニング ペンタンの脱硫 n-ヘキサンからベンゼンの除去

### 2. 化学および石油化学工業

アンモニア	原料の脱硫 合成ガスの乾燥と精製
水素	原料の脱硫 水素の乾燥と精製 炭化水素の除去 副生水素のグレード・アップ
硫酸	廃煙脱硫
不飽和炭化水素	クラクドガス, エチレン, プロピレン, ブデン, ブタジエン, イソプレン, などの乾燥 n-ブテン, iso-ブチレンの分離 エチレン中の炭酸ガス除去 プロピレン中のアンモニア除去
n-パラフィンの分離	灯油からn-パラフィンの回収 灯油の乾燥
芳香族炭化水素	ベンゼン, トルエン, キシレン, シクロヘキサン, 溶剤, スチレンの乾燥 ベンゼンからn-ヘキサンの除去

その他	ブタノール, アセトン, 炭酸ガス, 四塩化炭素, ジクロルエチレン, ジクロルプロピレン, フッ化物冷媒, フェノール, アクリロニトリル, ピリジン, エタノール, 2-エチルヘキサノール, 2-エチルヘキシルクロライド, 塩化ブチル, 酢酸アミル, ジメチルホルムアミド, エチルエーテル, イソプロピルエーテル, イソプロパノール, テトラヒドロフラン, 塩化メチレン, 塩化メチル, プロピレンオキシド, その他溶剤などの乾燥 塩化ビニールの乾燥と精製 トリクロルエチレンの精製 硝酸オフ・ガスから窒素酸化物の除去
3. 雰囲気ガス	
酸素, 窒素, アルゴン	原料空気, 窒素, アルゴンなどの乾燥 原料空気から炭酸ガスの除去 アルゴンから微量酸素の除去 空気, 窒素から窒素酸化物の除去 原料空気から炭化水素の除去 酸素, 窒素の分離
不活性ガス	原料ガスから炭酸ガス, 水分の除去 二酸化イオウの除去
4. 天然ガス工業	
原料	天然ガスの乾燥 天然ガス・スィートニング
プロセス	天然ガス, 凝縮油, 吸収油, LPG, ブタン, ペンタン以上の乾燥 LPG, プロパン, ブタン, 天然ガスのスィートニング エタン-プロパン混合物の精製 天然ガスから炭酸ガスの除去 n, iso-パラフィンの分離
輸送と貯蔵	天然ガス, LPG プラント原料, ヘリウムプラント原料の乾燥 天然ガスのスィートニング LPG プラント原料の精製
5. その他	
電気工業	SF <sub>6</sub> ガスの精製
塗料工業	ウレタン系塗料, シーラント等の微量水分の除去
複層ガラス	水分や溶剤の除去
イオン交換剤	合成洗剤のビルダー
分析	ガスクロマトグラフィーカラム充填剤

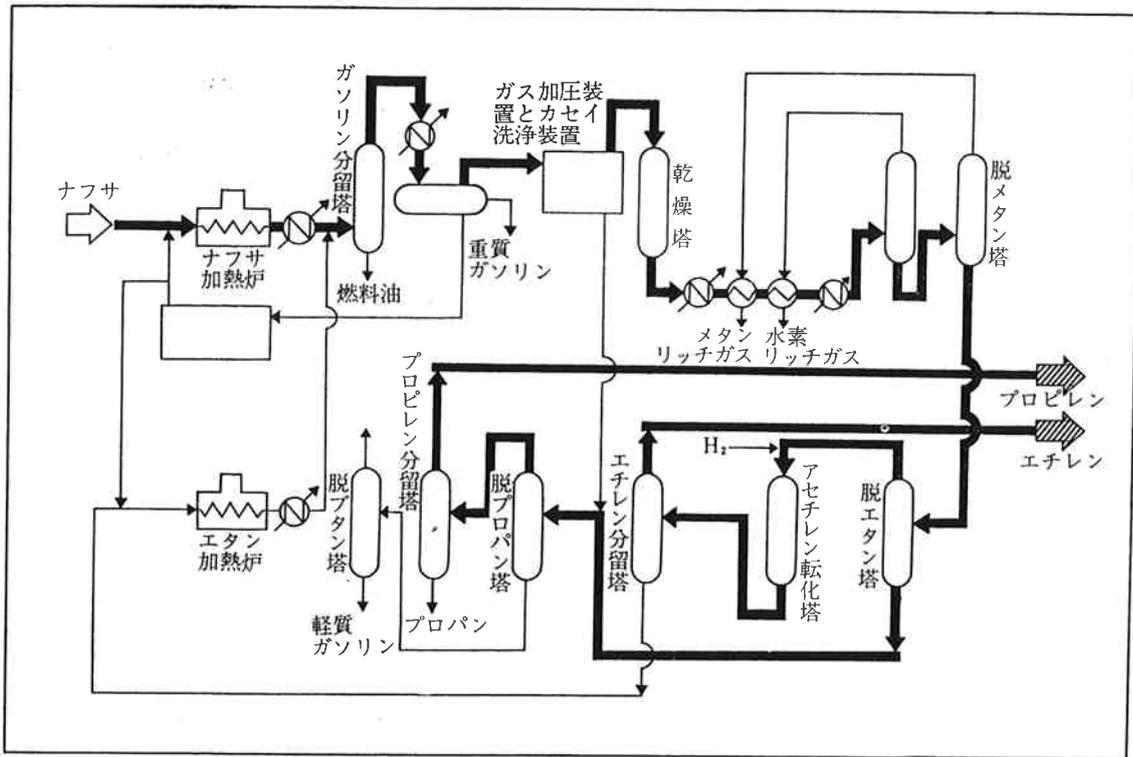


Fig. 14 エチレンおよびプロピレン製造プロセス・フローシート(ルーマス法)

次に2~3の主な用途の概要を紹介する。

[1] クラックド・ガスの乾燥

石油化学工業の基礎原料であるエチレンやプロピレンなどオレフィン類を製造するいわゆるエチレン・プラントにおいて、ナフサクラックド・ガスは加圧・冷却後アルカリ洗浄により酸性ガスを除去するのでプロセス条件下(10~40 kg/cm<sup>2</sup>G, 8~30°C)での飽和水分を含んでいる。しかしこの水分は、クラッキング後エチレン、プロピレンなどを深冷分離する工程で炭化水素と反応して水和物を形成し、閉塞を引き起こしたりするので Fig. 14<sup>10)</sup> の例のようにこの工程以前で 1 ppm 以下まで乾燥する必要がある。従来は活性アルミナが使用されていたが、近年次のような合成ゼオライトの利点が認められすでに国内でも大多数のプラントで採用されている。

- (1) 通常、細孔径 3Å の A 型ゼオライト (ゼオラム A-3) が使用される。水以外の炭化水素は共吸着されず、吸着剤の能力は水を吸着するためのみ有効に使われる。そのため使用吸着剤の量は活性アルミナの 1/3~2/3 程度である。従って吸着塔数も活性アルミナが 3 塔であるのに対し通常 2 塔である。
- (2) 吸着塔内の間隙に残存する、あるいは吸着剤に共吸

着された製品は再生の度に排出され損失となるが、この量が極めて少ない。

- (3) 活性アルミナの場合、いわゆるグリーン・オイルなどを生成し、吸着性能が著しく低下する。しかしゼオライトは高沸点炭化水素類により汚染されることがなく、コーキングなどによる劣化が少ないので Fig. 15<sup>11)12)</sup> のように活性アルミナの 2 倍以上の

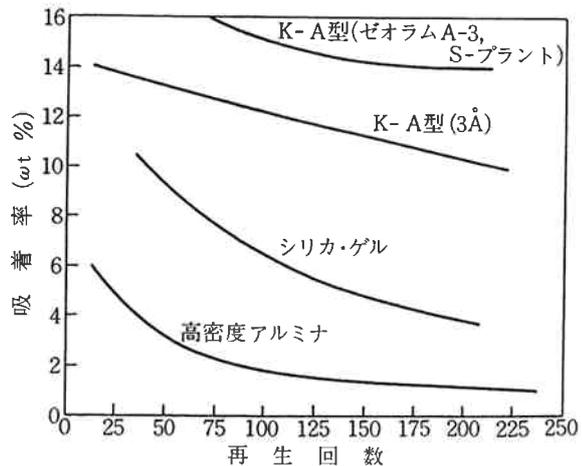


Fig. 15 クラックドガス脱水における各種吸着剤の性能劣化

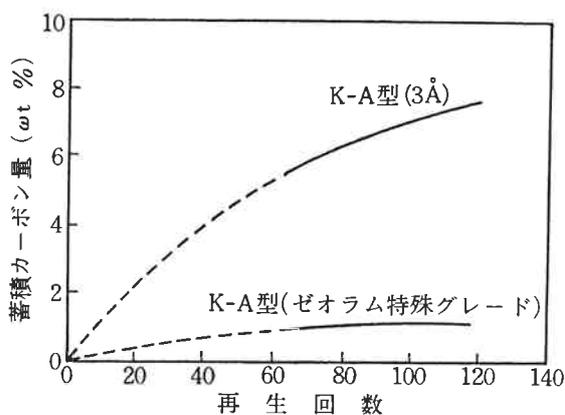


Fig. 16 クラックドガス脱水におけるゼオライトへのカーボン蓄積

寿命をもつ。特にクラックド・ガス特殊グレードゼオラム A-3 における炭素増量は市販 3Å 型のそれと比べ極めて少ないが、その差異を Fig. 16 に示す。

- (4) 再生時間が短かく、また操作が容易である。従って再生のための燃料費が少なくて済む。
- (5) その他；グリーン・オイルの発生がないのでその除去操作が必要ない、2塔式定時切替運転なので配管が単純であるばかりでなく運転管理も容易である、圧力損失が少ない、寿命が長いので交換費用が少ない、など。

[2] 天然ガスのスィートニング

天然ガス中には産地によって異なるが、硫化水素、メルカプタン、二酸化炭素、水および重質炭化水素が含まれている。例えば硫化水素についてみると、数 ppm しか含まぬものからフランスのラック・ガス田のように15%にもおよぶものもある。

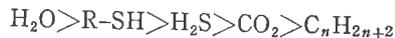
硫化水素などの硫黄成分の多い場合は、鋼管、バルブ、タンクなどが腐食されるのを防ぐために硫化水素を 2~6 g/1000m<sup>3</sup> 程度にする必要がある。

また、天然ガスはその産出鉱床の温度、圧力における飽和水分を含んでいるため、温度、圧力の変化により生成された凝縮水を伴う。この凝縮水はセパレータでガスと分離されるが、その後の条件の変化によって生成される凝縮水が炭化水素と水和物を形成してパイプラインなどで障害を起こすのを防ぐため、一定露点以下にする必要がある。

これらの前処理は深冷液化する場合はさらにきびしい条件が要求され、微量の炭酸ガス、水、潤滑油などを充分に除去しなければならない。

従来乾燥には、(1) 吸収法(グリコール)、(2) 吸着法(シリカゲル、活性アルミナ)、(3) 冷却法、 脱硫および脱炭酸ガスにはギルボートル法で代表されるアミン法などを採用していたが、近年合成ゼオライトを使用する場合次のような利点が認められ利用が増してきた。

- (1) 除去成分がいずれも極性分子であり合成ゼオライトを有効に使用できる。しかも脱水、脱硫が同時にできる。なお相対的選択順は次のようになる。



- (2) 精製ガス露点が低く、工程および装置の信頼度が高い。
- (3) 自動化が容易である。

使用ゼオライトは目的に応じ、脱水には Na-A 型、脱硫化水素・脱水あるいは脱炭酸ガスには Ca-A 型、脱メルカプタンには Na-A 型、Ca-X 型などが用いられるが、時には COS (硫化カルボニル)発生を抑制した特殊グレード、耐酸性ゼオライトが利用される。

[3] n-パラフィンの分離

合成ゼオライトによる最も典型的な分子ふるい特性の応用例は、石油留分中からの n-パラフィンの選択的吸着分離である。Fig. 3 に例示したように Na-A を Ca<sup>2+</sup>

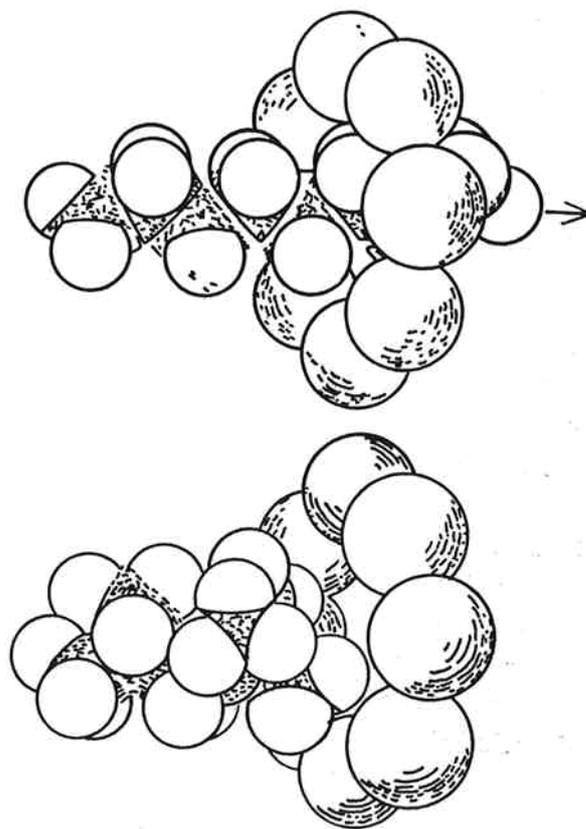


Fig. 17 n-オクタンと i-オクタンの分離概念図

で交換するとその有効細孔径が5Åになる。一方、n-パラフィン類はiso-パラフィン、アロマテックス、ナフテンなどと比較した場合、一様なジグザク分子構造を有し、その最大直径は炭素数に関係なくほぼ4.9Å (エタン以下は4.0Å以下)である。従って5Å型ゼオライトを用いるとFig. 17のようにn-パラフィンのみが細孔内に入り吸着分離される。

工業的にはTable 9<sup>13)</sup>のようなn-パラフィン分離プロセスが開発されている。各プロセスの特徴は吸着されたn-パラフィンを脱着させる方式の相異にある。

Table 9 ゼオライト吸着法によるn-パラフィン分離プロセス

名称	オーナー	取扱範囲	相	脱着法
Molex	UOP	Naphtha	液相	脱着剤(n-C <sub>4</sub> )
Molex	UOP	K & G	液相	脱着剤(n-C <sub>8</sub> )
Esso	Esso	Naphtha	気相	脱着剤(プロピレン)
Esso	Esso	K & G	気相	脱着剤(NH <sub>3</sub> )
Isosiv	UCC		気相	真空吸引
Isosiv	UCC	K & G	気相	脱着剤(n-C <sub>6</sub> )
BP	BP	K & G	気相	脱着剤(n-C <sub>5</sub> )
Texaco	Texaco	K & G	気相	脱着剤(-)
Parex	VEB	K & G		脱着剤(-)
Shell	BIPM	K & G		脱着剤(-)

K : Kerosene  
G : Gas oil

#### [4] p-キシレンの分離

ポリエステル繊維の素原料であるp-キシレン(沸点138.4°C)はm-キシレン(沸点139.1°C)、o-キシレン(沸点144.4°C)と沸点が極めて近いので、混合キシレンから高純度p-キシレンを得るには、従来ユーティリティ費用のかかる精密分留や深冷分離などを行なっていた。

一方、ゼオライト法は固定床に液相で流通するという極めて簡単な吸着分離プロセスである。その特徴として次の諸点がある。

- (1) 吸着分離であるため原料の熱分解が起こらないので、オレフィン生成やゼオライトへの炭化水素類のコーキングがない。
- (2) p-キシレン純度および回収率が高い。
- (3) 自動化が容易である。
- (4) 通常、X・Y型ゼオライトの陽イオンをカリウムやバリウムで交換し、その選択性を高めたゼオライトを用いるが吸着剤の寿命が長い。

#### [5] 洗剤のビルダー

ゼオライト鉱物のイオン交換の歴史は古く100年も前からその特性が知られており、他の鉱物と同様に硬水の軟化剤として使用されてきた。しかし近年では有機イオン交換樹脂が主流となり、天然ゼオライトが農業用水、廃水処理などに利用されているに過ぎなかった。

最近、合成洗剤のビルダーとして使われているトリポリリン酸ソーダー(STP)は、環境汚染対策の面からその使用量が規制されるという動きが出てきている。このような背景の下でSTPの一部をゼオライトに置き換えることが検討され、一部では既に実用化されている。

#### [6] 塩化ビニルモノマーの乾燥

一般にバッチ式の重合法によるポリマーの製造工程では、未反応モノマーをいかに効率よく回収するかということが重要な課題である。ポリ塩化ビニル製造の場合には、通常重合缶に仕込んだ塩ビモノマー(VCM)の10~20%は未反応モノマーとして回収される。回収したVCMは適当な方法で精製した後、循環使用される。

回収モノマーは重合缶内およびホルダー内で水と接触するので水分の同伴はさけられず、通常水分は飽和状態が多い。VCM中に水分があるとVCMは重合しやすくなり、それが原因で精留塔の閉塞、機器の腐食などしばしばトラブルを発生する。従って何らかの方法で水分を除去する必要がある、その方法としては次のような方法があるがいずれも問題をかかえている。

##### (1) フレーク状苛性ソーダなどで乾燥する方法

効率、トラブル発生、使用後の処理の問題がある。

##### (2) シリカゲルや活性アルミナなどで乾燥する方法

VCMそのものの吸着が多く、吸着熱の発生を伴って重合し吸着剤の劣化をきたす。またその際発生する酸により装置の腐食を引き起こすなどの問題がある。

##### (3) 蒸留による方法

十分な水分除去を行くには重合の問題がある。

当社ではこれら諸問題を解決するためゼオラムによる方法を開発し昭和48年に実用化した。その後何のトラブルもなく運転を続けている。さらにその効果が評価され各所で実施されている。

VCM回収プロセス・フローシートをFig. 18に示すが、本法が回収モノマーの乾燥に限らず有効であることはいうまでもない。

## 6. ゼオラムの一般的性質

ゼオラムの特性、用途は合成ゼオライトとして前述

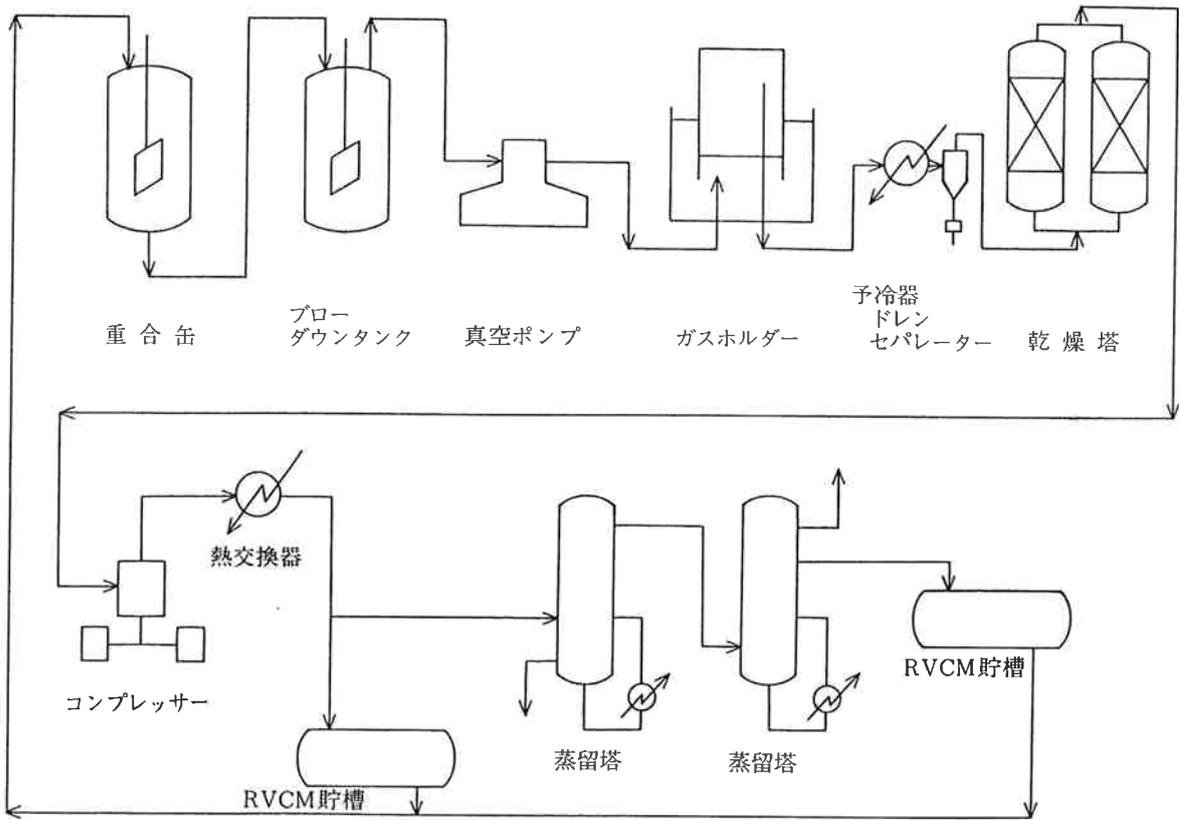


Fig. 18 RVCM 回収プロセスフローシート

Table 10 ゼオラムの化学組成と種類

結晶型	グレード	細孔径 [Å]	化学式* (Typical Unit Cell Contents)	形状	サイズ**	充填密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	水分吸着容量 [wt%]
A	A-3	3	$(Na_{12-x} \cdot K_x)[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$	柱状品	1.5mmφ	670	20
				〃	3.0mmφ	640	20
				球状品	8~10mesh	800	20
				〃	4~8mesh	750	20
	A-4	4	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$	柱状品	1.5mmφ	650	22
				〃	3.0mmφ	630	22
				球状品	8~10mesh	790	22
				〃	4~8mesh	750	22
	A-5	5	$(Na_{12-2x} \cdot Ca_x)[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$	柱状品	1.5mmφ	650	23
				〃	3.0mmφ	630	23
				球状品	8~10mesh	770	23
				〃	4~8mesh	730	23
X	F-9	10	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$	柱状品	1.5mmφ	620	26
				〃	3.0mmφ	600	26
				球状品	8~10mesh	740	26
				〃	4~8mesh	670	26
				粉末	<100mesh	420	34

\* x は活性化温度によって変わる。

\*\* 粉末の一次粒子径は<10μ

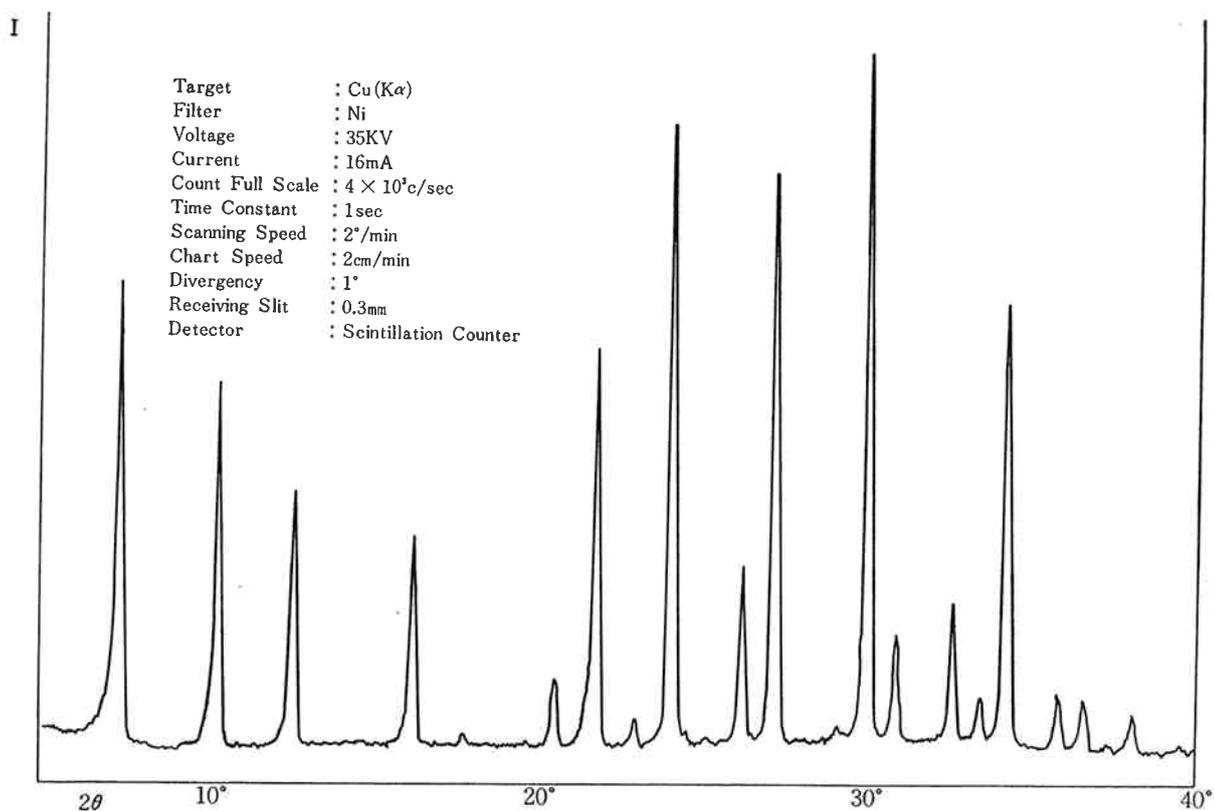


Fig. 19 ゼオラムのX線回折像—ゼオラム A-4, 粉末

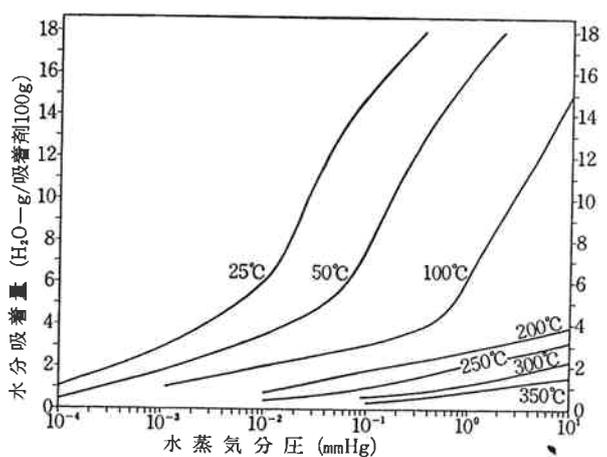


Fig. 20 ゼオラムA-4 1.5mm $\phi$  Pellet  
の水分吸着等温線

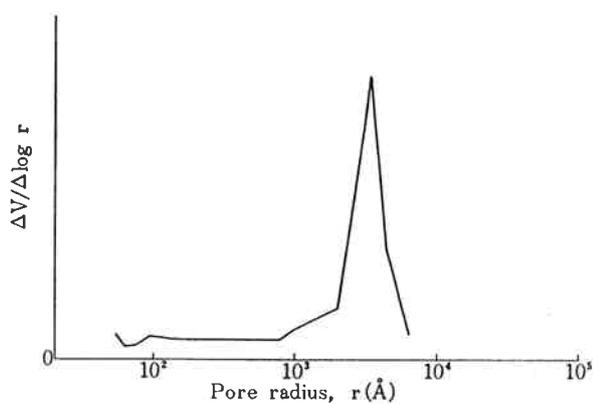


Fig. 21 マクロ孔分布曲線—ゼオラムA-3  
1.5mm $\phi$  Pellet

Table 11 各種ゼオラムと被吸着分子

ゼオライトの種類		3 Å 型	4 Å 型	5 Å 型	10 Å 型
被吸着分子	ゼオラム	A-3	A-4	A-5	F-9
水		○	○	○	○
アンモニア		○	○	○	○
二酸化炭素			○	○	○
一酸化炭素			○	○	○
硫化水素			○	○	○
亜硫酸ガス			○	○	○
C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> のパラフィン			○	○	○
C <sub>3</sub> 以上のn-パラフィン類				○	○
i-パラフィン類					○
C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> オレフィン			○	○	○
C <sub>4</sub> 以上のn-オレフィン類				○	○
i-オレフィン類					○
シクロプロパン				○	○
C <sub>4</sub> 以上のナフテン類					○
ベンゼンおよび大部分の低級芳香族類					○
C <sub>1</sub> ~C <sub>3</sub> のn-アルコール			○	○	○
C <sub>4</sub> 以上のn-アルコール類				○	○
C <sub>3</sub> 以上のi-, sec-, tert- アルコール					○
ジプロピルアミン					○
ジブチルアミン					○

○印；被吸着分子

したので、以下ゼオラムの種類、その他化学的および物理的性質を示す。

[1] ゼオラムの種類

市販ゼオラムは Table 10 のように Na-A 型 (4Å), (K, Na)-A 型 (3Å), (Ca, Na)-A 型 (5Å), それに X 型 (10Å) の 4 種である。

各種共、各粉末に不活性な無機結合剤を添加して特殊な成形を行ない、円柱状 (Pellets) と球状 (Beads) の成形体としている。従って(1) 動的 操作で重要である十分な強度を保持している、(2) 拡散速度が大きい、すなわち吸着帯に費やされる吸着剤の損失が少ない、(3) 少量の結合剤であるので高い吸着能をもつし無選択の表面も少ない、など優れた性能をもっている。

[2] ゼオラムの物理的性質

その代表的な物理的性質の一部を図示する。

- ゼオラムの X 線回折像 ; Fig. 19
- ゼオラムの水分吸着等温線 ; Fig. 20
- 各種ゼオラムと被吸着分子 ; Table 11
- ゼオラムのマクロ孔分布曲線 ; Fig. 21

[3] ゼオラムの熱的性質

ゼオラムの耐熱温度は約700°Cであるが実際の繰返し操作では低い方が好ましく、特に加熱雰囲気中の水蒸気分圧が高いと劣化しやすくなる。

再生温度は再生ガスの露点、被吸着物の沸点、分解温度、要求精製度などによるが、通常 A-3 200~230°C, A-4, A-5, F-9 200~300°C である。

次にゼオラムの比熱と水分吸着熱を Fig. 22, 23 に例示する。

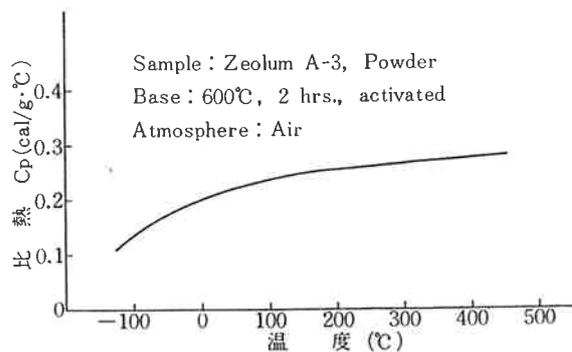


Fig. 22 ゼオラムの比熱

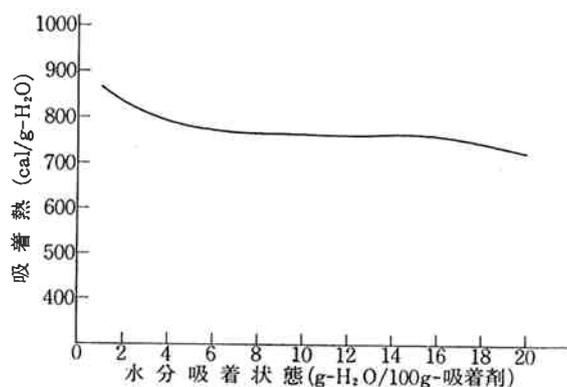


Fig. 23 ゼオラム・A-4の水分吸着熱

## 文 献

- 1) “ゼオライトとその利用”, ゼオライトとその利用編集委員会編, 技報堂, (1967).
- 2) “化学と工業”, (ゼオライト特集), 21, 1232—1307 (1968).
- 3) 小泉光恵, 上田 智; “化学”, 30, 856—864(1975).
- 4) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas; *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5963—5971, (1956).
- 5) T. L. Thomas; *6th World Petroleum Cong. (Frankfurt)*, Part 3, (16), (1963).
- 6) D. W. Breck; *Zeolite Molecular Sieves; Structure Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons, (1974)
- 7) 原 伸宜; “高分子”, 10, 566(1961).
- 8) R. M. Barrer, L. V. C. Rees and D. J. Ward; *Proceeding of the Royal Society of London*, 273, 180—197 (1963).
- 9) Ryle Miller; *Chemical Week*, 95, (Nov. 14), 78 (1964).
- 10) “製造工程図全集”, 通産省化学工業局プロセスフローシート研究会編, 化学工業社, (1968).
- 11) J. E. Pierce and D. L. Stieghan; *Hydrocarbon Processing*, 45, (3), 170—172 (1966).
- 12) 森下, 板橋; “社内報告”, (1976).
- 13) 井石秀幸, 橋本英樹; “化学装置”, 7月号, 26—70 (1970).