

ゼオライトを用いた吸着分離

稲岡 亘
井川 一成

Adsorption Separation Processes Using Zeolite Adsorbents

Wataru INAOKA
Kazushige IGAWA

Characteristic features of adsorption separation processes using zeolite adsorbents are described, including the adsorption principle, manufacturing of zeolite adsorbents and regeneration technique, along with recent technological innovations. Synthetic zeolites, used as industrial adsorbents for over 30 years, have a promising future, because new techniques for controlling the adsorption properties of zeolite have been developed.

1. はじめに

吸着剤を用いる吸着分離法は、従来流体中の微量成分あるいは低濃度の不純物除去に特に有効な手段であったが、現在では蒸溜、吸収と並ぶ主要な流体分離法に成長し、石油化学、ガス製造、鉄鋼などの幅広い産業分野に於いて利用されている。その発展を支えたのは、吸着装置を含む吸着操作法の改良とともに、吸着剤の改良あるいは新しい吸着剤の開発である。なかでも古くから知られていた活性炭、活性アルミナ、シリカゲル等の吸着剤にない優れた吸着性能を有するゼオライト吸着剤とそのプロセス開発によるところが大きい。

ゼオライトは現在天然、合成品を併せて約250種類にも及ぶが、吸着剤として工業化されているものはA型、X型、モルデナイトなど数種類にすぎない。しかしながら近年、触媒として開発されたZSM型をはじめとする新規なゼオライト、あるいは細孔径制御、脱アルミニウムなどの修飾処理技術の発達により、親水性として知られていたゼオライトに疎水化等の新しい物性、機能が付与され、極性吸着剤としての役割からその活躍の場を広げつつある。

2. 吸着分離の原理

(1) 吸着容量差

ゼオライトと吸着分子との親和力の差に基づく吸着分離方法である。ゼオライト細孔内にはその結晶構造に起因して $(\text{AlO}_4)^-$ グループの近傍に交換性カチオンが存在しており、その周辺には局所的に強い静電場が生み出されている¹⁾。交換性カチオンの量と種類は、イオン交換あるいはゼオライト種をかえることによって変化できる。同一構造のゼオライトでも結晶の Si/Al 比に依存してカチオンの量は増減する。つまり静電場強度のコントロールがある程度可能である。その値は双極子モーメントの異なる液体への浸漬熱から求められ、Table 1 に

Table 1 Electrostatic field of faujasite

Si/Al	cation	field strength ($\times 10^{-5}$ esu/cm ²)	$N_{\text{obs}}/N_{\text{calc}}^*$
1.25	Na	1.4	—
	Ca	4.4	1.1
1.63	Na	1.4	—
	Ca	6.3	1.9
1.93	Na	1.3	—
	Ca	7.2	2.8
2.3	Na	1.0	—
	Ca	7.6	3.8
2.5	Na	1.0	—
	Ca	6.3	3.8

* N is the charge density

フォージャサイト型ゼオライトでの測定結果を示した²⁾。

この静電場と相互作用をするのは吸着分子の有する極性(分極率, 双極子モーメント, 四重極子モーメント, π 電子など)であり, 親和力は相互作用の強度と考えられる。相互作用エネルギー Φ は次式で与えられる。

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_R + (-\alpha E^2/2) + (-\mu E) + (q/2 \cdot \delta E/\delta r)$$

ここで Φ_D は分散エネルギー, Φ_R は反発エネルギー, α は分極率, E は電場強度, μ は双極子モーメント, q は四重極子モーメントを表す。Table 2 にこれらの値を示したが, その値が大きい分子ほどゼオライトとの親和力が強く, 従って吸着容量が大きい。但しこれらの分子がゼオライト細孔内に入り得ることが前提条件である。この性質からゼオライトが親水性あるいは極性吸着剤であると言われる。Fig. 1 にメタンと窒素の吸着容量を示す。

実際の吸着分離はほとんど多成分系で行なわれているが, 除去成分が一成分でその親和力が非除去成分より特に強い場合には, 除去成分だけの吸着等温線で吸着設計が可能である。水の乾燥, 脱湿がその典型例であり³⁾, ゼオライトの使用量も一番多い。しかしながら親和力に大差がない場合の吸着分離では, 共吸着が生じ多成分系の吸着等温線が必要になる。その推定には拡張ラングミュア式, 統計的推算法などが用いられる⁴⁾。

(2) 分子篩作用

ゼオライトが他の多孔性物質と本質的に違うのは, その特異な細孔構造にある。すなわち結晶構造から決るオングストロームオーダーの精度を有する酸素員環から成

立つ一定の大きさの孔径をもつ1次元, 2次元あるいは3次元細孔の存在である。吸着分子に対するゼオライトの有効細孔径は, その細孔径よりも小さく, 不連続的に変化する。たとえばA型ゼオライトの場合, 交換性カチオンを $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ と変えると, 有効細孔径は $5\text{A} \rightarrow 4\text{A} \rightarrow 3\text{A} \rightarrow 2\text{A}$ と小さくなる。従って有効細孔径より大きい分子(一般には分子の kinetic diameter が大きさの目安となる)は, その有する極性の大小に拘らず物理的に細孔内に入ることはできず吸着されない。一方, 有効細孔径より小さい分子は容易に細孔内に存在する吸着サイトに近づきうる。ゼオライトがモレキュラーシーブの代表とされる所以である。Fig. 2 に分子径とゼオライト種の関係を示した。

有効細孔径がカチオンにより支配される場合には, 吸着温度にも大きく依存する。カチオンの熱振動と占有サイトが変化する為である。NaA型ゼオライトへの酸素, 窒素, アルゴンの吸着等圧線を Fig. 3 に示す。酸素と窒素の分子径は各々 3.46Å, 3.64Å と窒素がわずかに大きいだけであるが, 低温での吸着特性は著しく異なり, 窒素に対して分子篩作用が効いていることがわかる。アルゴン(分子径 3.4Å)は球状分子であり中間的な挙動を示す。この現象を利用してガスの閉じ込め(吸蔵)が可能である。すなわち有効細孔径が大きい高温で吸着した分子が, 低温では径が小さくなり脱離されなくなるのである。Fig. 4 に NaA型ゼオライトに吸蔵されたクリプトンが, 再加熱後ふたたび放出される様子を示した⁵⁾。放射性廃棄物等の有害物質の除去に有効な方法であり, 他にアルゴン, 水素, メタン, ヘリウムなど種々の気体

Table 2 Physical Constants of some molecules

Molecule	σ (Å)	α (Å ³)	μ (D)	$-q$ (Å ²)
He	2.6	.2	0	0
NH ₃	2.6	2.15	1.48	
H ₂ O	2.65	1.44	1.83	
H ₂	2.89	.8	0	.2
CO ₂	3.3	2.59	0	1.28
Ar	3.4	1.63	0	0
O ₂	3.46	1.56	0	.2
N ₂	3.64	1.73	0	.62
CO	3.76	1.93	.12	.66
CH ₄	3.8	2.7	0	0

σ : kinetic diameter (determined by Lennard-Jones potential)

α : Polarizability

μ : dipole moment ($D=10^{-18}$ esu cm)

q : quadrupole moment (non-rotating)

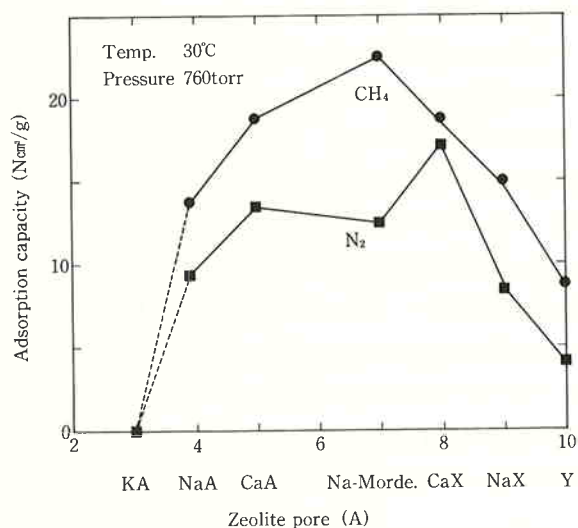


Fig. 1 Adsorption capacities of methane and nitrogen on some zeolites.

で試みられている⁶⁾。分子篩作用を利用した工業吸着剤としては、CaA型ゼオライトによるn-パラフィンとイソパラフィンの分離が有名である。

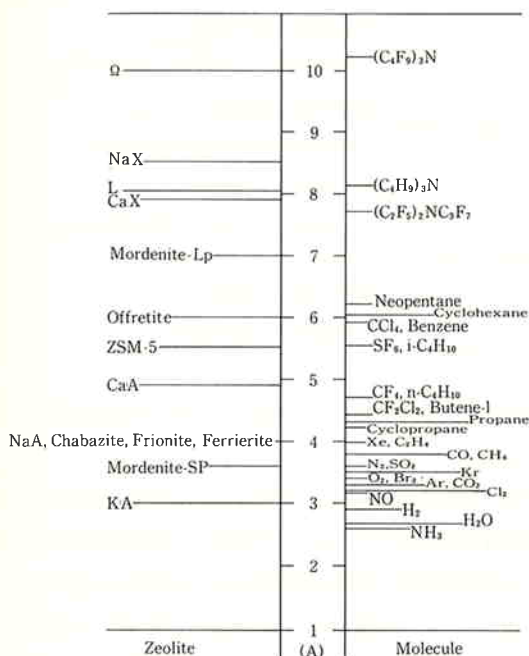


Fig. 2 Correlation between effective pore size of various zeolites, with the kinetic diameters of various molecules as determined from the L-J-potential relation.

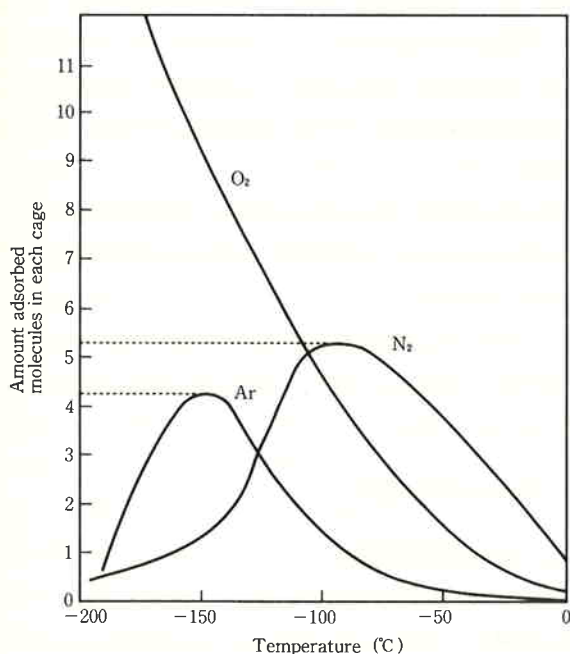


Fig. 3 Gas adsorption isobars on zeolite Na A.

(3) 吸着速度差

除去成分と非除去成分が、吸着剤に対してほぼ同量の吸着容量を示す場合に有効な分離方法であり、ゼオライト細孔内での吸着分子の拡散速度差に基づく。有効細孔径と吸着分子径の相対的な関係は、分子篩作用だけでなく拡散速度を支配する最大の因子である。さらに細孔と吸着分子の形、吸着分子の極性、細孔内カチオンの位置、大きさ、価数及び数などが関係する。ゼオライト吸着剤では工業化されていないが、カーボンモレキュラーシーブス (CMS) を用いた酸素と窒素の分離はこの原理による⁷⁾。

3. ゼオライト吸着剤の製造

Table 3 にゼオライト吸着剤とその工業的用途を示した。一般に天然ゼオライトは破砕状としてまた合成ゼオライトは 10 μm 以下の粉末結晶として得られる為、吸着剤として使用するには結合剤を用いて造粒・成形する必要がある。なおゼオライトの合成については文献⁸⁾に記述されている。造粒には、粉末造粒法と反応造粒法

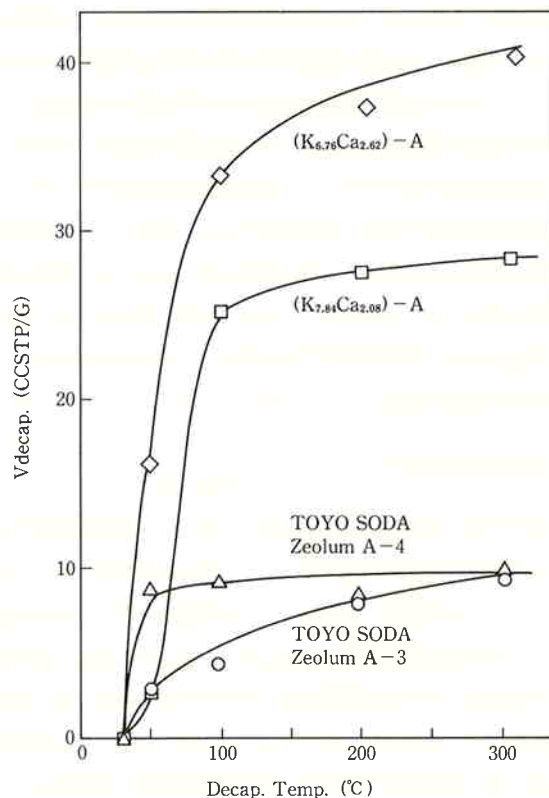


Fig. 4 Amount of K₂ decapsulated from zeolite A as the function of temperature. Encapsulation condition: 300°C, 38 kg/cm²G

Table 3 Example of commercial zeolite adsorbents

Zeolite	Cation	Application	Zeolite	Cation	Application
A	Na ⁺	DRYING air, natural gas, freon transformer oil, aromatic hydrocarbon	X	Na ⁺	PURIFICATION natural gas, air SEPARATION oxygen·nitrogen
	K ⁺	DRYING naphtha cracking gas, freon, acetone, alcohol, vinyl chloride, liquid proplene		Ca ²⁺	PURIFICATION hydrogen, carbon monoxide
	Ca ²⁺	PURIFICATION hydrogen, natural gas, SF ₆ SEPARATION oxygen-nitrogen, C ₄ isomer n-i-paraffin	Y	K ⁺ , Ba ²⁺	SEPARATION C ₈ aromatic hydrocarbon
			Mordenite	Na ⁺	PURIFICATION hydrogen, rare gas carbon monoxide SEPARATION oxygen·nitrogen

がある。粉末造粒法では、ゼオライト粉末に対し15~20 wt%の結合剤(カオリナイト、モンモリロナイト、シリカ、アルミナ等)と、成形性及び粘結性向上の為若干の添加物(CMC、エチレングリコール等)が加えられる。これらはいずれも最終的に得られる吸着剤の耐圧強度、摩耗強度、マクロ孔の構造と分布に大きく影響する為選択には注意を要する。水を添加し捏和・混練後、ペレット(柱状)あるいはビーズ(球状)に成形し、500~700°Cの高温で焼成して吸着剤が得られる。一方、反応造粒法は、成形したゲル状反応混合物をゼオライト合成時に結晶化と固化を同時に行なう方法で、ゼオライト結晶の含有率が高い(90~100%)。バインダーレス成形体の製造に用いられる。いずれも吸着剤の粒度としては、流通圧損、吸脱着速度を考慮して0.2~4 mmの大きさが一般的である。

4. 吸着分離操作

ゼオライト吸着剤を用いて操作されている工業プロセスの中には、再生工程を必要としない密閉系での乾燥(SF₆ガスの乾燥、複層ガラスの層間乾燥、冷媒の乾燥など)の様な使用方法もあるが、多くの場合には再生して吸着剤として再利用する。ゼオライト細孔内に吸着された成分の脱着法(再生方式)の違いにより、熱再生(TSA)法、圧力再生(PSA)法、PTSA法、置換法、ページ法がある⁹⁾。

TSA(Thermal Swing Adsorption)法は高温により吸着量が減少することを利用し、反応性のないガスで加熱と脱着成分の系外への搬出を同時に行なう。水、硫化水素、二酸化炭素など親和力の強い成分の除去に用いられ、

加熱温度は200~350°Cに達し、再生時間も数時間を要する。

PSA(Pressure Swing Adsorption)法は吸着圧の低下で吸着量が減少することを利用して脱着を行なうもので、親和力の弱い成分の除去あるいはほぼ同量の2成分の分離(バルク分離)に用いられる。吸着と再生時間は短く(通常、分オーダー)、吸着熱を脱着熱として有効利用している。

PTSA(Pressure and Thermal Swing Adsorption)法は、PSA法にTSA法の長所を取入れて相互の欠点をカバーした方法で、再生時に必要な脱着熱をPSA法のように吸着剤を蓄熱剤として用いることなく、外部の加熱手段によって供給する。従って吸着剤の量が少なくてよい(理論量)、装置をコンパクトにできる、また加熱温度もTSA法よりかなり低くできるなどの利点がある。Table 4に除湿装置でのTSA、PSAとPTSA法の比較を示した¹⁰⁾。

置換法は吸着された成分と同程度の親和力を有する成分を流し、ゼオライト結晶から吸着成分を置換的に脱着させる方法である。

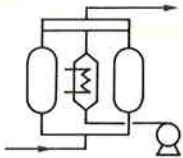
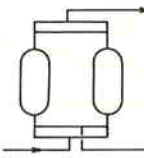
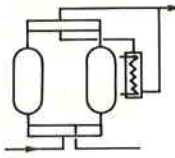
ページ法では非吸着成分を流すことにより、吸着成分の分圧を下げ脱着を行なう。PSA法と組合わせて使用されることが多い。

5. 最近の開発動向

(1) 大気中の酸素濃縮

ゼオライト吸着剤を用いたPSA方式による大気中の酸素濃縮は、1972年に商業化されて以来着実にその使用実績を増やしている。初期には小規模の酸素発生量しか

Table 4 Comparison among TSA, PSA and PTSA method for dehumidification

Specification of apparatus	TSA	PSA	PTSA
size of adsorber	1.0	3/4~1/2	1/3
adsorbent	silica gel, alumina gel etc.	alumina, zeolite etc.	alumina, zeolite etc.
capacity (Nm ³ /h)	100~50,000	1~1,000	1~5,000
pressure (kg/cm ²)	0~30	5~15	3~20
switching time	6~8 hr	5~10 min	30~60 min
outlet dew point (°C)	-20~-40	-40	-40
regeneration temp (°C)	150~200	20~30	40~50
air consumption rate for regeneration (%)	0~8	15~20 (at 7 kg/cm ²)	4~8 (at 7 kg/cm ²)
heater	big	—	small
schematic flow diagram			

有していなかったが、省エネルギー化が進む中で PSA 装置と吸着剤が大幅に改良され、最近では電炉用に代表されるように、3,500 Nm³/h もの酸素発生量を有する大型 PSA 装置が実用化されるに至った¹¹⁾。オンサイトで高濃度酸素 (90~95%) が得られる、必要に応じて連続あるいは断続運転が可能であるなどの特徴があり、動力原単位は既に 0.5 kWh/Nm³ を下回っている。

運転方式は、吸着-再生-復圧の3工程を約1分間で切換えて行なわれ、各工程に対応した3塔式が多い。また吸着は常圧で、再生は100~300 torrの減圧下で行なわれている。この分離は窒素と酸素のゼオライトに対する吸着親和力の差を利用したもので、一般には窒素吸着型の (Na, Ca) A型が用いられる。従って静特性としては窒素と酸素の吸着容量差が大きく、かつ吸着と再生時の圧力差に対応する窒素の有効吸着量の大きい吸着剤が、また動特性としては吸着と再生時間が非常に短い為、吸脱着速度の大きい剤が要求される。特に PSA 装置の大型化に伴い、脱着速度が重要な因子となってきた。当社では、従来から酸素 PSA 用吸着剤として、ゼオラム SA-100 を販売してきたが、昨年、それに比べて約20%の性能向上をはかった SA-300 を開発した。Fig. 5 に窒素及び酸素の吸着等温線を示す。

今後の展開としては更に大型化し、深冷分離法 (3,000 Nm³/h 以上で経済的であると言われる) との競合になると思われる。一方、酸素濃度が30~60% (中低濃度酸素) で十分である支燃用、紙・パルプ漂白用、発酵用などへの利用も進みつつある。この場合には直接中

低濃度酸素を PSA 法で発生させるよりも、90%程度の高濃度酸素を空気で希釈する方法がより経済的であると言われている¹²⁾。

酸素 PSA の産業用以外の用途の中では医療用が特記される。呼吸器系患者の在宅療養、リハビリテーションに、2 l/min (90~93% O₂) 前後の酸素発生量を有する小型酸素 PSA 装置が開発された。在宅酸素療養を必要とする患者は10万人以上いると言われ、昭和60年3月より健康保険が適用になったことから急激に普及ははじめ、販売台数は累計10,000台近くにも達している。Fig. 6 にフローシートを示した¹³⁾。吸着剤としては16~40メッシュの小粒が用いられる。小型装置は更に活漁輸送用、酸素プラズマメーカーの酸素源用としての利用が進められている。

〔2〕 大気中の窒素濃縮

窒素濃縮 PSA にゼオライト吸着剤を用いる方法は古いが、現在実用化されているのは速度分離型吸着剤である CMS を用いる方法で、99.9%の窒素が得られている。極く最近になってゼオライト吸着剤を用いることにより、はじめて99.99%以上の高純度窒素が PSA 法で経済的に得られるようになった¹⁴⁾。同装置によれば窒素ガス消費量が 500 Nm³/h までの中小容量規模では、液体窒素製造の動力原単位 0.7 kWh/Nm³ を下回るとのことであり、従来の防爆シール用、焼鈍に代表される金属熱処理の雰囲気ガスとしての利用から、半導体、食品、セラミックス分野への応用が期待される。

〔3〕 一酸化炭素の分離回収

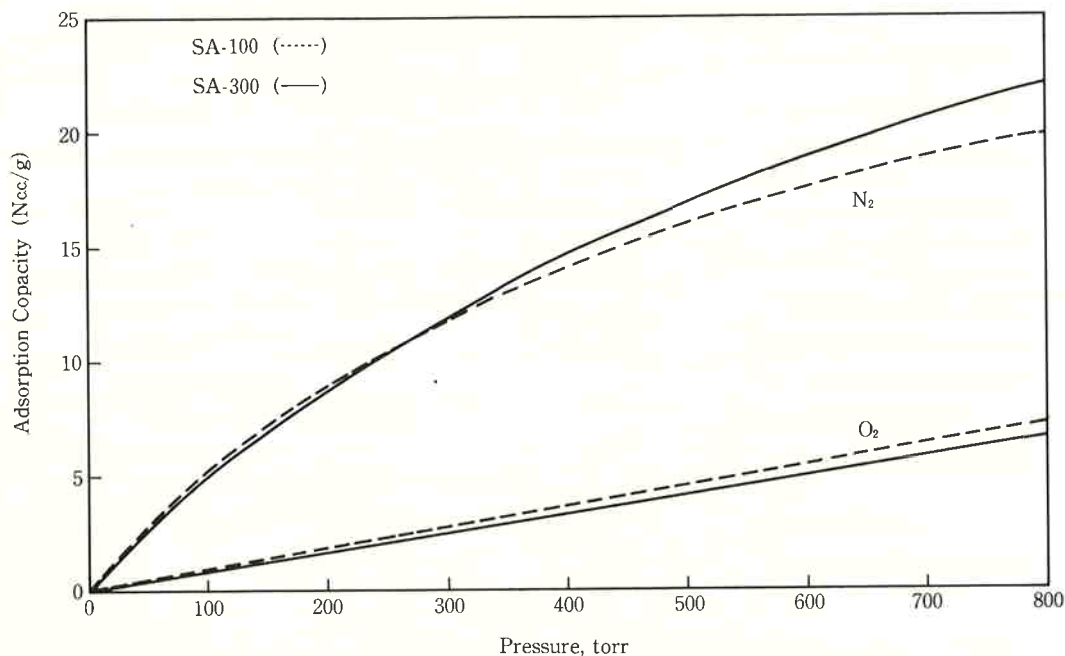


Fig. 5 Adsorption isotherms of nitrogen and oxygen on Zeolum at -10°C .

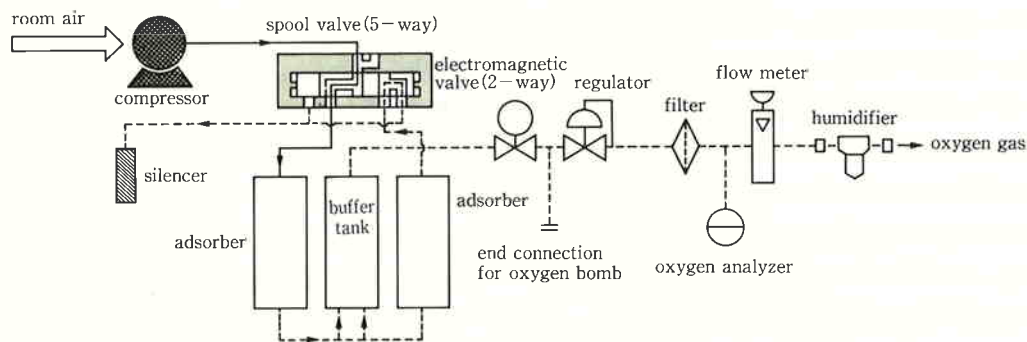


Fig. 6 Flow sheet of oxygen-enrichment PSA apparatus used for medical application.

現在一酸化炭素 (CO) はポリウレタン樹脂などの合成に用いるホスゲンの原料, あるいは CO と H_2 の混合ガスからメタノール合成の原料などとして使われている。近年になってメタノールを原料とするガソリン製造が実用化しつつあり, 今後 C_1 化学が大きく進展する道が開けてきた。その為には安価な CO が不可欠であり, 製鉄所副生ガスをはじめとする各種工業プロセスの排ガス中に存在する CO を効率的に回収する方法が意欲的に進められている。

従来より工業的に実施されている方法としては, 低温ガスを液化して蒸溜分離する深冷分離法, 第一銅溶液への CO 吸収作用を利用する銅液法, そして四塩化銅アルミニウムのトルエン溶液を CO 吸収液として用いる COSORB 法である。それに対して PSA 法による CO 回収技術が実用化されるようになった。転炉ガス (LDG) からの CO 分離精製システム (COPISA) でモル

デナイト系吸着剤を使用し, Fig. 7 に示すように 2 段階の PSA 法で分離し, 99~99.9% の高純度の CO が得られる¹⁵⁾。吸着剤の開発も盛んで, Fe を含浸させた Na A 型¹⁶⁾, Li-モルデナイト¹⁷⁾, Cu-Y 型¹⁸⁾ などがあるが, いずれも CO に対する選択吸着性を高めたものである。Fig. 8 に Cu 担持 Y 型ゼオライトの CO に対する特異な吸着特性を示す。

〔4〕疎水性ゼオライト吸着剤

工業用吸着剤として用いられている $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低いゼオライトは, カチオンが多く親水性を示すが, カチオン数が少ない $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いゼオライトは, 疎水性が強くなり, 疎水性吸着剤として利用されつつある。疎水化には酸抽出, SiCl_4 処理, 水蒸気処理などにより結晶を壊さずに脱 Al する方法¹⁹⁾, あるいは直接 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高い ZSM-5 型 (シリカライト) 等のゼオライトを合成する方法がある。疎水性ゼオライトが

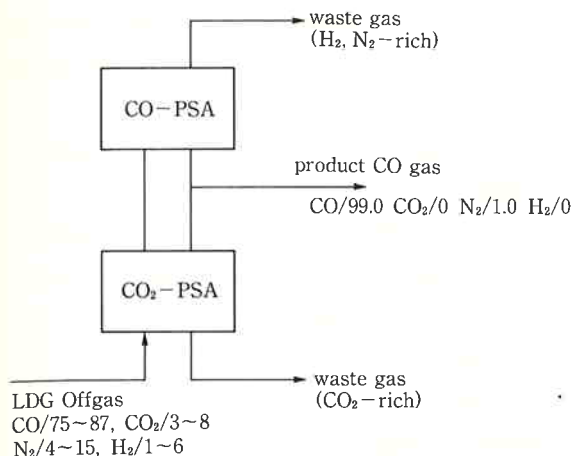


Fig. 7 Block flow diagram of CO separation apparatus.

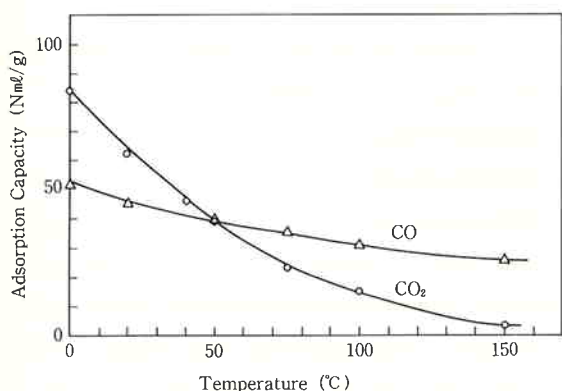


Fig. 8 Adsorption isobars of carbon mono- and di-oxide on Cu-Y zeolite.

分子篩作用を有することは勿論であるが、活性炭を用いた場合よりも、高温の熱再生が利用できる等の特徴があり、その用途拡大が期待される。既に水溶液中のエタノールの濃縮²⁰⁾、アセトンの除去²¹⁾、カフェインの除去²²⁾などが提案されている。Fig. 9 に ZSM-5 型ゼオライトによる水溶液中からのエタノールの吸着を示す²³⁾。

〔5〕 有効細孔径の制御

ゼオライト吸着剤は、オングストロームオーダーの精度をもつ均一な細孔径を有するにも拘らず、その有効細孔径はカチオン種により主に支配されているため、カチオンの大きさが不連続、カチオンが熱振動をしている等で必ずしも精密に制御できていなかった。そこで常温においても高精度で有効細孔径を制御する方法が考案され、高選択性吸着剤としての利用が期待される。ゼオライトの結晶表面に存在する OH 基とシリコンアルコキシドを化学蒸着 (CVD) 法により SiO₂ を定量的に析出させる方法で、細孔径を1オングストローム以下の精度

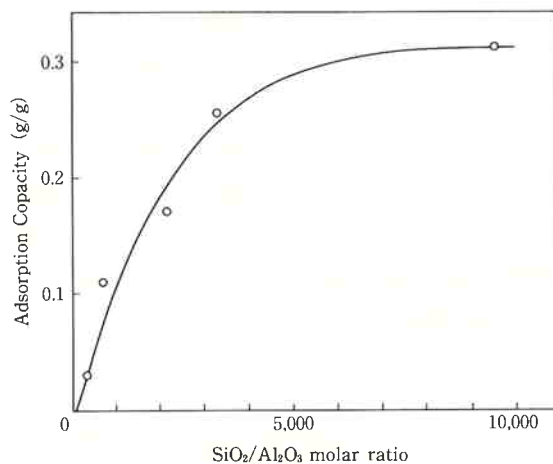


Fig. 9 Adsorption capacity of ethanol in water on ZSM-5 type zeolite.

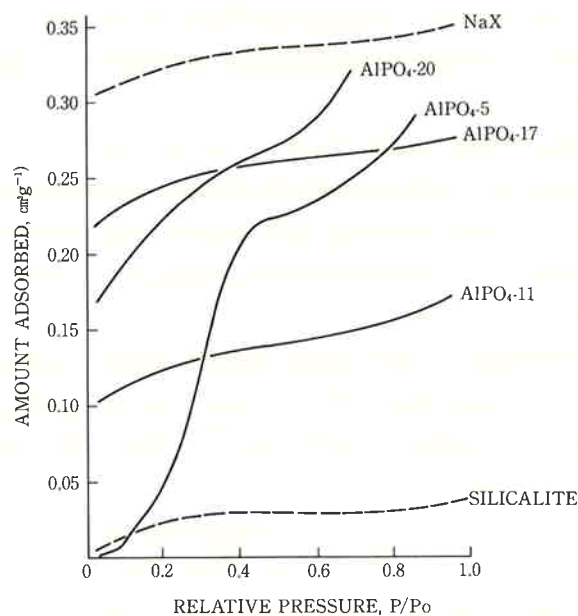


Fig. 10 Adsorption isotherms of water on molecular sieves at 24°C.

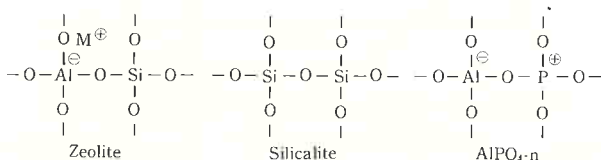
で連続的に小さくすることが可能になった。その結果たとえば三つのオクタン異性体 {オクタン (分子径 4.3A), 3メチルヘプタン (5.5A), 2,2,4トリメチルペンタン (6.2A)} の分離ができる²⁴⁾。

〔6〕 骨格置換型ゼオライト

ゼオライト骨格の Al あるいは Si を他の原子で置換することにより、細孔内の電場強度とその分布を変えて、従来のゼオライトにない吸着特性を引きだす試みが行なわれている。たとえば Al の代りに Ga, Be, B を、ま

た Si の代わりに Ge, P などを置換し, Ga-フォージサイト, Ge-フォージサイト, Ga-ZSM-5 型などが合成されている²⁵⁾。

なかでも UCC 社により開発された一連のリン酸アルミニウムモレキュラーシーブ (AIPO₄) は, その構造から期待されるようにゼオライトとシリカライトの中間の吸着特性 (Fig. 10) を有しており, 今後, 吸着剤として幅広い利用が期待される^{26), 27)}。



また全く新規な構造, 18酸素員環を有するモレキュラーシーブ (VPI-5) が合成された²⁸⁾。これまで知られていた酸素員環は, 4, 5, 6, 8, 10, 12員環であり, この大孔径ゼオライト (直径 12~13Å) は, 医薬品などの巨大分子の分離精製用吸着剤としての利用が考えられている。

(7) その他

ゼオライト吸着剤の工業的応用例としてはこれまで無機ガスの分離, 水の吸着, 脂肪族化合物の分離が圧倒的に多かったが, 芳香族化合物の吸着分離にも応用されるようになってきた²⁹⁾。

吸着分離には通常一種類のゼオライトが用いられるが, 吸着性能, 特に動特性を高めるために2種類の混合ゼオライト吸着剤が水素精製に用いられ優れた結果が得られている³⁰⁾。

文 献

- 1) D. W. Breck; "Zeolite Molecular Sieves" John Wiley & Sons (1974)
- 2) K. Tsutsumi and H. Takahashi; *J. Phys. Chem.*, **76**, 110 (1972)
- 3) 板橋, 井川; "東洋曹達研究報告", **29**(2), 107 (1985)
- 4) D. M. Ruthven; "Principles of Adsorption & Adsorption Processes" John Wiley & Sons (1984)
- 5) K. Itabashi et al.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1943 (1981)
- 6) 富永; "ゼオライトの科学と応用", 講談社 (1987)
- 7) 川井; "圧力スイング吸着技術集成", 工業技術会 (1986)
- 8) 板橋, 井川; "東洋曹達研究報告", **29**(2), 153 (1985)

- 9) 竹林, 森下; "東洋曹達研究報告", **26**(1), 9 (1982)
- 10) 鈴木; ケミカルエンジニアリング, **24**, 58 (1979)
- 11) ガスレビュー, No. 118 (1986)
- 12) 広岡, 斎藤; "セラミックス", **20**, No. 3, 175 (1985)
- 13) 千原; "呼吸管理研究会誌", No. 4, 55 (1983)
- 14) 船田, 三田; "ゼオライト", **4**, No. 2, 1 (1987)
- 15) 松井, 林, 桜谷, 藤井; "ゼオライト", **1**, No. 4, 1 (1984)
- 16) 特開昭60-186410
- 17) 特開昭60-139337
- 18) 特開昭61-17413
- 19) J. Klinowski et al.; *Zeolites*, **3**, 5 (1983); P. Fejes et al.; *ibid.*, **4**, 73 (1984); 特開昭57-170816 : 特開昭58-176119 など
- 20) N. B. Milestone and D. M. Bibby; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 732 (1981)
- 21) 特開昭57-30546
- 22) 特開昭55-88806
- 23) 特開昭58-216132
- 24) 丹羽, 村上; "ゼオライト", **2**, No. 4, 17 (1985)
- 25) R. M. Barrer; "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, 251 (1982)
- 26) E. M. Flanigen et al.; "Proceedings of the 7th IZC", Kodansha, 103 (1986)
- 27) 畠田; "触媒", **27**, No. 4, 251 (1985)
- 28) M. E. Davis et al.; *Nature*, **331**, 698 (1988)
- 29) 金敷; "ゼオライト", **4**, No. 4, 12 (1987)
- 30) 特開昭63-4824



著 者
氏名 稲 岡 亘
Wataru INAOKA
入社 昭と56年4月1日
所属 研究本部化学研究所
第一研究室
主任研究員



著 者
氏名 井 川 一 成
Kazushige IGAWA
入社 昭と42年4月10日
所属 研究本部化学研究所
第一研究室
第一研究室長