

《解 説》

バイオポリマーを用いた ゼオライトの成形およびその応用

竹内辰郎，毛利元哉

武田薬品工業株式会社生活環境事業部研究開発部

ゼオライトは、その特異な細孔構造により、触媒およびその担体として利用されている。そして、その使用形態としてはハニカム形状に成形して使われることが多い。しかし、ゼオライト粉末をハニカム形状に成形するには二つの問題点を解決する必要がある。

その一つは、ゼオライト粉末が非可塑性粉末であり成形が非常に難しい事、二つ目は、ゼオライトの結晶構造が変化しない程度の温度範囲で焼成する必要があり、実用上十分な強度を持つハニカム成形物を得るのが難しい事が挙げられる。

筆者らは、上記の問題点を解決し実用に耐えるゼオライトハニカムの成形条件を検討した。その結果、土壤微生物の生産するバイオポリマーを可塑性付与剤として利用すること、および無機バインダーとして1:1層型と2:1層型の粘土鉱物の組み合わせを検討する事により、上記二つの問題点を解決した。

ここでは、以上の検討結果を報告すると共に、成形したゼオライトハニカムの応用例として、銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒による窒素酸化物(NO)の選択還元反応による分解試験結果を報告する。

1. はじめに

ゼオライトは、主成分がアルミノシリケートのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、天然鉱物として広く地球上に分布している。1954年頃からUCC社で、1969年頃からは我が国でも、細孔径の制御された合成ゼオライトが製造されるようになり、ガス吸着分離剤、乾燥剤、洗剤用ビルダー、石油の接触分解触媒などに利用されている。さらに、最近では消臭剤や抗菌剤などの高機能材料としての利用や、NO_xの分解触媒としての用途も注目されている。

しかし、この夢多き有用な素材も、非可塑性粉体であるが故に、成形性に劣り、特にハニカムなどの複雑な形状品への成形は非常に難しい。故に成形性を改善し、用途に対応した成形品の製造が可能となれば、その用途は一段と広がると思われる。

他方、筆者らは、成形性に優れた天然の可塑性粘土に着目し、粘土中に存在する有機物の研究を行った。その結果、土壤中の微生物が産生するある種のバイオポリマー(多糖類)が可塑性付与剤として優れた機能を有している事を知見した。そして、工業的に生産されている土壤微生物由来の多糖類(β -1,3

グルカン)を利用して、セラミックスの成形に適用可能な可塑性付与剤「バイオポリマーTMP」を開発した¹⁾。そして、これを用いたゼオライト粉末の成形を検討した。

ここでは、このバイオポリマー「バイオポリマーTMP」の開発経緯とこれを用いたゼオライトハニカムの成形例を紹介する。そして、MFI型ゼオライトハニカムを例として、その応用例(NO_x分解触媒)にまで言及し、今後の参考に供したい。

2. バイオポリマー「バイオポリマーTMP」の開発経緯

2.1 粘土に含まれている有機物の解明

人類が初めて手掛けたセラミックスの成形は、粘土と水を用いた土器の成形である。この成形は、粘土に水を加えて練ると、可塑性が発現することに着目した方法である。この粘土に特有の可塑性を利用した成形は、その後、轆轤技術の発展により、陶磁器成形の基本として現在にまで受け継がれている。しかし、粘土の可塑性発現のメカニズムは、幾多の研究者の努力により、その神秘のベールが徐々に開かれつつはあるが、未だその詳細は解明されていないのが現状である。

そこで筆者らは、粘土の可塑性発現の原因物質と言われている可塑性粘土中の有機物に着目し研究を行った。粘土中の有機物と粘土の可塑性との関係についての研究は古くから行われている²⁾。前田らの研究では、粘土の可塑性発現の最大要因である粘土粒子表面の束縛水量を支配する各因子の度合は、腐植(有機物)と塩基 > 腐植(有機物) >>> 塩基

の関係にある事を明らかにしている³⁾。しかし、腐植(有機物)の内容は殆ど解明されていない。そこで、筆者らは粘土から有機物を抽出し、その正体を明らかにする事を試みた。

図1に、炭酸ガスを用いた超臨界抽出法により、信楽木節粘土から抽出した有機物のUV吸収値のクロマトグラムを示した。この図から、代表的な5種類のUV吸収ピーク(P₁~P₅)が出現している事が判明した。

表1には、4種の粘土についてP₁~P₅の出現状況を示した。ピークの強弱には差があるものの、各粘土に共通して、同じピークが出現しており同種の有機物の存在を示唆している。

表2には、各粘土からの有機物の抽出率を示したが、2~3 wt%の有機物が含有されていた。

表3には、広沢蛙目粘土についての、抽出処理前後の可塑性特性値の測定結果を示す(可塑性特性値の測定法は文献⁴⁾による)。抽出処理によって、可塑性特性値が低下しており、抽出された有機物が、可塑性発現の要因の1つと考えられる。

次に、この抽出物の構造解析を試みた。その詳細については省略するが、結論として特定の化合物を同定することは出来なかったが、ある種の多糖類の存在の可能性が推察された。この事が、可塑性付与剤としてのバイオポリマー「バイオポリマーTMP」の開発の有意義なヒントになった。

2.2 土壌微生物の生産するバイオポリマー(多糖類)とその役割

古くから、粘土の成形性を向上させる手段として“ねかし”が行われている。“ねかし”効果の物理、化学的現象の解明は明らかでは無いが、経験的知見として、“ねかし”中の微生物の作用効果が言われており、また、粘土表面の保水力が時間の経過と共に増加するとも言われている⁵⁾。

試料量 : 1.0G/BATCH 抽出温度: 40℃
 抽出ガス: 炭酸ガス ガス流量: 5ml/min
 抽出時間: 15分 検出器: UV DETECTOR 195 nm
 抽出圧力: 200 kg/cm² 測定装置: 日本分光(株) SUPER-100型

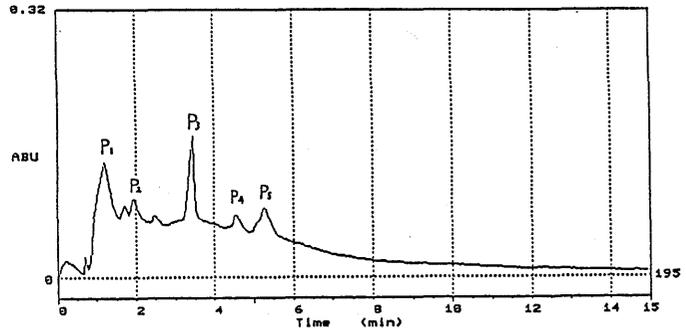


図1 信楽木節粘土(SI)の超臨界炭酸ガス抽出物のUV吸収の抽出時間変化

表1 各種天然粘土の吸光度ピークの出現状況

ピーク	R. T. (min)	HG	IS	SE	SI
P-1	1 10	△	△	◎	◎
P-2	1 50	△	△	○	○
P-3	3 30	◎	◎	◎	◎
P-4	4 30	○	○		○
P-5	5 10	○	○	○	○

R. T.: Retention Time (min)

◎ 強いピークが現れた

○ ピークが現れた

△ 形の崩れたピークが現れた

(粘土記号) HG: 広沢蛙目粘土

IS: 伊賀木節粘土

SE: 瀬戸木節粘土

SI: 信楽木節粘土

表2 各種天然粘土からの有機物の抽出率(重量%)

広沢蛙目	伊賀木節	瀬戸木節	信楽木節
3.26	3.38	2.31	3.16
	3.21	2.16	3.03
		2.25	

表3 超臨界抽出処理前後の粘土の可塑性特性値の変化

試料	抽出処理	可塑含水率(%)	保水率(%)	可塑性特性値(%)
広沢蛙目粘土	前	32.6	1.182	3.626
	後	33.4	1.052	3.149

これらの知見について、土壤微生物の一般的挙動から考察すると、粘土中の微生物は、土中の栄養源(有機物)を摂取、消化し、保水性の強い多糖類を細胞外へ代謝していると考えられている。

土壤中の多糖類の存在は、E.C.Lathropらによって立証されているが⁶⁾、この多糖類の役割は、微生物が自己の周囲を保水性の強い多糖類で覆う事により、急激な乾燥に耐えたり、他の微生物からの攻撃を防ぐのに役立っていると言われている⁷⁾。

更に、土壤中の多糖類の重要な役割として、土壤粒子の団粒化形成機能がある。これは、土壤中の植物根や微生物が生命保持活動を継続するのに必要な、空気や水を安定的に供給する為に、微細な土壤粒子を適度な大きさに団粒化し、土壤中に適度な空隙を作る機能である。土壤中の多糖類が、この団粒化作用に有効であるという報告は多い^{8~10)}。

この土壤の団粒形成は表4に示した多糖類の機能に基づくものと考えられる。即ち、これらの機能は、セラミックス成形の基本にも通ずるものであり、微生物の生存本能に起因する代謝産物としての多糖類(バイオポリマー)の作用を理解する上で興味深いものである。

2.3 多糖類(バイオポリマー)の可塑性付与効果

前項までの検討結果から、筆者らは、保水性の強い天然多糖類にターゲットを絞り、セラミックス粉体への可塑性付与効果を検討した。可塑性の評価については、前出の文献⁴⁾に順じ可塑性値の測定を行った。測定結果の一例を表5、表6に示した。これらの結果より、土壤から採取された微生物が生産するバイオポリマーである多糖類(カードラン; β -1,3-グルカン)を主成分とする「バイオポリマーTMP」が可塑性付与剤として有効に作用することが判明した。

3. 可塑性付与剤としてのバイオポリマー「バイオポリマーTMP」について

3.1 由来

「バイオポリマーTMP」は、土壤微生物(*Alcaligenes faecalis*. var. *myogenes* 10C3K)によって、工業用として生産される多糖類(カードラン)を主成分とする組成物であり、特に無機粉体向けの成形助剤として開発されたものである¹¹⁾。主成分のカードラン(β -1,3-グルカン)の化学構造式を図2に示し¹²⁾、その一般的な性質の詳細を次項に示す。

表4 多糖類の団粒化機能

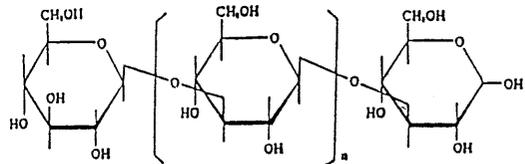
- (1) 多糖類の長い直線性の分子が土壤粒子間に架橋作用を果たすこと。
- (2) 多糖類の分子が弾力性に富み、van der Waals力が効果的に発現するように土壤粒子との間に多数の接近点を持ちうること。
- (3) 水素結合をし易い水酸基を多数持つこと。
- (4) カルボキシル基を主とする酸基に富み、これが多価カチオンを介して粘土鉱物への吸着性を持つこと。

表5 可塑性値測定例(1)

粉体	添加多糖類	添加量 (wt%)	可塑性値 (wt%)
アルミナ (住友 AES-11)	キトサン	5.0	1.24
	コンニャクマンナン	5.0	0.91
	キシラン	5.0	1.06
	ローカストビーンガム	5.0	0.63
	グアーガム	5.0	0.65
	デキストラン	5.0	1.24
	プルラン	5.0	1.17
	バイオポリマー [®] P 無添加	5.0 0	1.78 0.33
伊賀木節粘土			2.56

表6 可塑性値測定例(2)

粉体	添加多糖類	添加量 (wt%)	可塑性値 (wt%)
NZカオリン	バイオポリマー [®] P	5.0	225
	無添加	0	0.8



β -1,3-グルカン ($n = 400 \sim 500$)

図2 カードランの化学構造式

3.2 一般的性質^{13, 14)}

- (1) 溶解性; 水及びほとんどの有機溶剤に不溶。アルカリ溶液、蟻酸、ジメチルスルフォキシドに溶ける。
- (2) 熱凝固性; 水分散液を80℃以上に加熱すると、熱不可逆性のゲルを形成する。この性質を利用して、グリーン体の機械的強度を上げることが出来る。図3に加熱温度とゲル強度の関係を示す。
- (3) フィルム形成能; 濃厚分散液はフィルム形成能があり、加熱ゲル化により、水不溶性のフィルム

を作成する事が出来る。

(4) 熱分解性；構成元素は、C, H, Oのみで、空気及び窒素雰囲気下で、500°Cまでの加熱でほぼ完全に分解する。図4に熱分析の結果を示す。

(5) 安全性；天然多糖類が主成分であり、きわめて安全である。

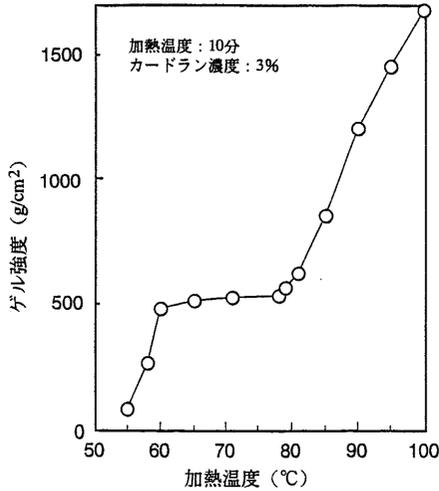


図3 カドランのゲル強度に対する加熱温度の影響

3.3 応用範囲

バイオポリマー「ビオポリマー™P」の可塑性付与剤としての応用範囲はきわめて広く、スラリー成形、可塑成形などに幅広く利用出来る。その概要を図5に示す。

尚、スラリー成形については、可塑性付与剤としてのカードラン以外に、解膠、分散剤としてペクチン系多糖類の開発検討も進めており¹⁵⁾、これらも併せて、成形方法に応じて、最適の組成物を適用する事が可能となってきている。

4. バイオポリマー「ビオポリマー™P」を用いたゼオライトのハニカム成形例

4.1 ゼオライトの成形の現状、およびその問題点

4.1.1 成形の現状

ゼオライトはアルカリ又はアルカリ土類金属の含水アルミノケイ酸塩で古くから、吸着剤や乾燥剤として利用されている。特に、合成ゼオライトは、その細孔径制御が可能な事から、機能性材料として多方面で利用されており、本報告においても、断らぬ限りゼオライトとは合成ゼオライトを意味するものである。

さて、ゼオライトは多孔性で、その形状は一般的

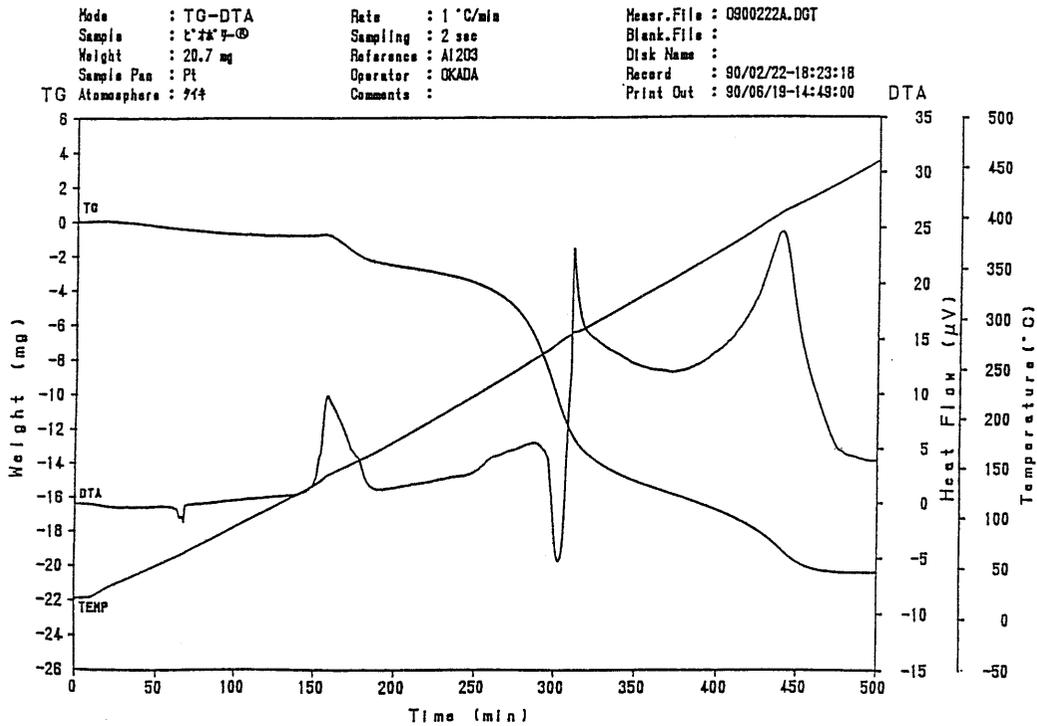


図4 熱分析の結果

— バイオポリマーTMP が不可能を可能にする —

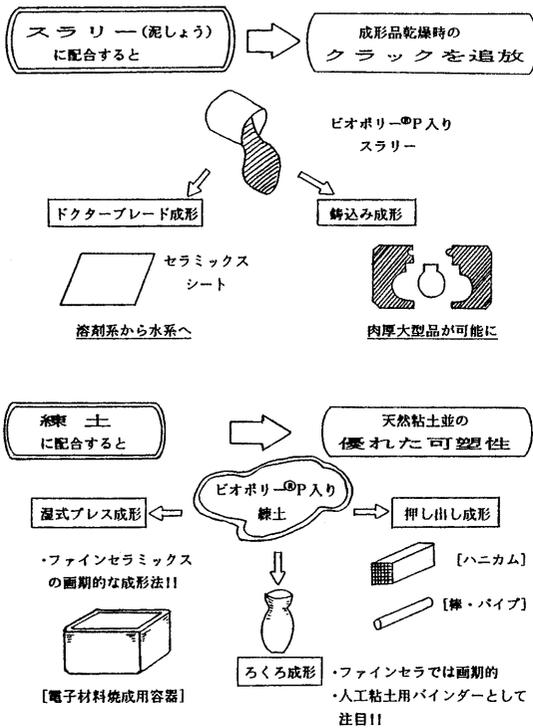


図5 バイオで作るセラミックス成形体

に立方体あるいは正八面体等の等方的形状で、粘着性の無い非可塑性粉体である。そのため、成形の難しい粉体である。

現在使用されているゼオライト成形品の形状と成形法の概要は大体以下の様である。

- (1) 約 50~100 μmφ の球状品(スプレードライ法)
- (2) 約 1~3 mmφ の球状品(転動造粒法, および押し出し成形後球状化する方法)
- (3) 柱状品(押し出し成形を基本としたペレタイザー造粒法)
- (4) 板状品(プレス成形法)
- (5) ハニカム成形品(押し出し成形法)

これらの成形においては、可塑性の無いゼオライト粉末単独での成形は困難であり、無機系、有機系の成形助剤の組み合わせに工夫を凝らして成形しているのが現状である。

4.1.2 成形の問題点

ゼオライトの成形を行うにあたり問題点となるのは以下の点である。

- (1) ゼオライト粉末に可塑性が無い。
- (2) 乾燥時にクラックが発生し易い。

- (3) ゼオライト粉末には自己焼結性が無い。
- (4) ゼオライトの結晶構造が変化しない温度範囲で焼成する必要がある。

筆者らは、バイオポリマー「バイオポリマーTMP」を利用する事により、上記の問題点を解決し、ゼオライトのハニカム成形体の製造を可能とした。以下に、その概要を説明する。

4.2 バイオポリマーを用いたゼオライトのハニカム成形

4.2.1 ゼオライトのハニカム成形の現状

ゼオライトを固定床の触媒として利用する場合は、接触効率や圧力損失の面からハニカム形状として使用する事が好ましい。

ゼオライトをハニカム形状として使用する方法の一つにアルミナやコージェライト等のセラミックスハニカム基材を支持体とし、その上にゼオライトスラリーをコート(ウオッシュコート)した後、乾燥、焼成して使用方法がある。しかし、この方法では単位体積当たりのゼオライト担持量が少なく、また、振動等によってゼオライトが支持体から剥離するという欠点が指摘されている。

そこで、ゼオライト自体をハニカム構造に成形する試みもあるが、前項に示した問題点が原因で成形が難しく、成形出来たとしても、成形体は脆弱で、しかもピッチが大きく(セル数が小さく)、壁厚の大きいものに限定されている。

4.2.2 「バイオポリマーTMP」を用いたゼオライトハニカムの成形

4.1.2項で示した様なゼオライト成形の問題点を解決する為、筆者らはバイオポリマー「バイオポリマーTMP」を利用すること¹⁶⁾、また、無機バインダーとして1:1層型と2:1層型の粘土鉱物の組み合わせを検討することを考えた。そしてこれらの問題点をひとつずつ解決して行った。

以下に、成形の問題点に対応した解決法について説明する。

(1) 可塑性の付与について

ゼオライトの成形で最も重要なポイントは非可塑性粉体であるゼオライト粉末に如何にして可塑性を付与し、成形性を向上させるかにある。

筆者らは、セラミックスの成形で実績のある「バイオポリマーTMP」の可塑性付与機能を適用し、ゼオライト粉末の成形性を向上させた。

(2) 乾燥時のクラック防止について

「バイオポリマーTMP」の主成分であるカードランの

表7 ハニカム成形実験結果

ゼオライト	無機バインダー	水	バイオポリ ー®P	ハニカム 成 形	ハニカム 性 状
シルトンB* 70 wt%	ベントナイト 30 wt%	66 部	5 部	×	—
シルトンB 70 wt%	ハロイサイト 30 wt%	55 部	5 部	○	×
シルトンB 70 wt%	木節粘土 30 wt%	43 部	5 部	○	×
シルトンB 70 wt%	ベントナイト 5 wt% 木節粘土 25 wt%	53 部	5 部	○	○
シルトンB 70 wt%	ベントナイト 5 wt% ハロイサイト 25 wt%	55 部	5 部	○	○
MFI 70 wt%	ベントナイト 5 wt% 木節粘土 25 wt%	40 部	5 部	○	○

- * ハニカム成形 ○：押出し成形で良好なハニカム成形体を得られた。
×：押出し成形においてハニカム成形体を得られなかった。
- * ハニカム性状 ○：焼成後もハニカムにひびや割れがなく十分な強度を保持していた。
×：焼成後、ハニカムが割れてしまった。
- * 註) シルトンB；水澤化学工業(株)製4A型ゼオライト

熱凝固性を利用して乾燥時のクラック防止法を開発した。即ち、押出し成形後の水分を含んでいる成形体を80℃以上に加熱し、成形体内部に存在するカードランをゲル化させ、十分な強度保持を行った後、乾燥し水分を除去する事でクラックの発生を防いだ。

尚、水分の存在下での加熱にはマイクロ波加熱(電子レンジ)が応用出来る。

(3)の自己焼結性の付与についても、また、

(4)のゼオライトの結晶構造が変化しない温度範囲(700℃以下の比較的低温)で焼成し強度の大きいハニカム成形体を得るための手段としても、無機バインダー(焼結助剤)として粘土鉱物を添加する事で解決した。

しかも、この粘土鉱物については、1:1層型粘土鉱物と2:1層型粘土鉱物の組み合わせ、およびその配合比率の最適化を検討することにより、

目的を達成する事が可能となった。

表7にハニカム成形における原料配合比率の例を、また、図6にはその成形フローシートの1例を示した。又、成形したハニカムを写真で示す。

5. MFI型ゼオライトハニカムのNO_x分解触媒への応用

窒素酸化物(NO_x)は、人間の呼吸器や神経に障害を与える有害物質であると共に酸性雨の原因物質として植物への影響も大きく、その除去技術の開発が

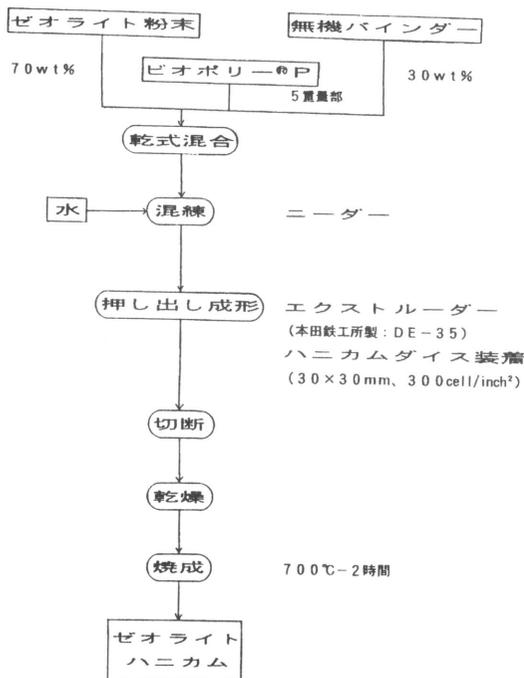


図6 ハニカムの製造フロー例

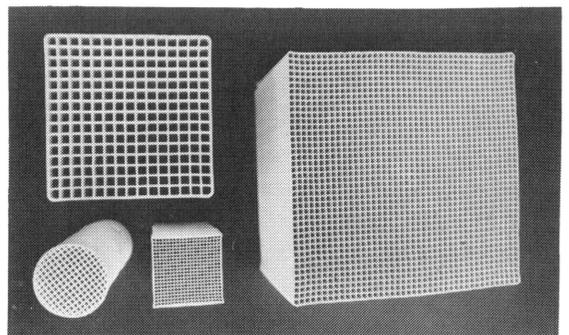


写真 ゼオライトハニカム

望まれている。

これらの問題に対し、岩本らは、MFI型ゼオライトのナトリウムイオンを銅イオンにイオン交換した銅-MFI型ゼオライト触媒が、炭化水素を還元剤としたNOの選択還元触媒として作用する事を報告した¹⁷⁾。その後この分野の研究は大いに進展し、各種の金属イオン交換ゼオライト触媒が提案された。しかし、これらの触媒を実用化するに当たっては、ゼオライトをハニカム形状に成形することが必要である。

筆者らは、前項までに述べたようにMFI型ゼオライト粉末をハニカム形状へ成形する技術を開発したので、このハニカムを用いて、窒素酸化物(NO)の選択還元触媒への適用の可能性について検討した。以下にその概要を報告する。

5.1 MFI型ゼオライトハニカムの性状

図6のフローシートに順じて成形、焼成したMFI型ゼオライトハニカムの性状についてその概要を示す。尚、使用したMFI型ゼオライトは、水澤化学工業(株)製で、 $SiO_2/Al_2O_3 \approx 31$ のものである。

5.1.1 焼成温度とBET表面積の関係

図7にハニカム成形体およびその原料粉末の焼成

- サンプル
 - MFI型ゼオライトハニカム
 - MFI型ゼオライト粉末
- N_2 吸着式表面積測定装置 (島津製作所 ASAP-2400)

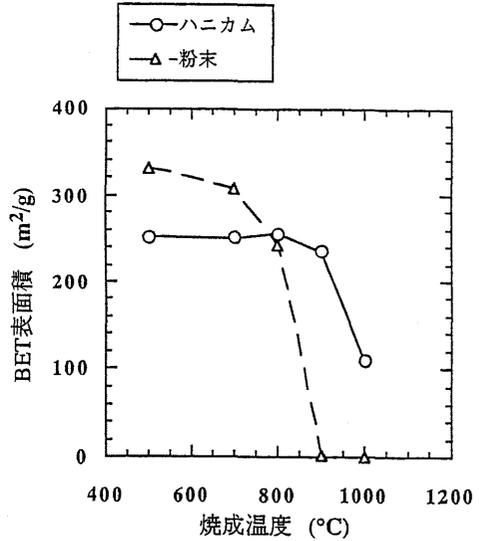


図7 焼成温度と BET 表面積

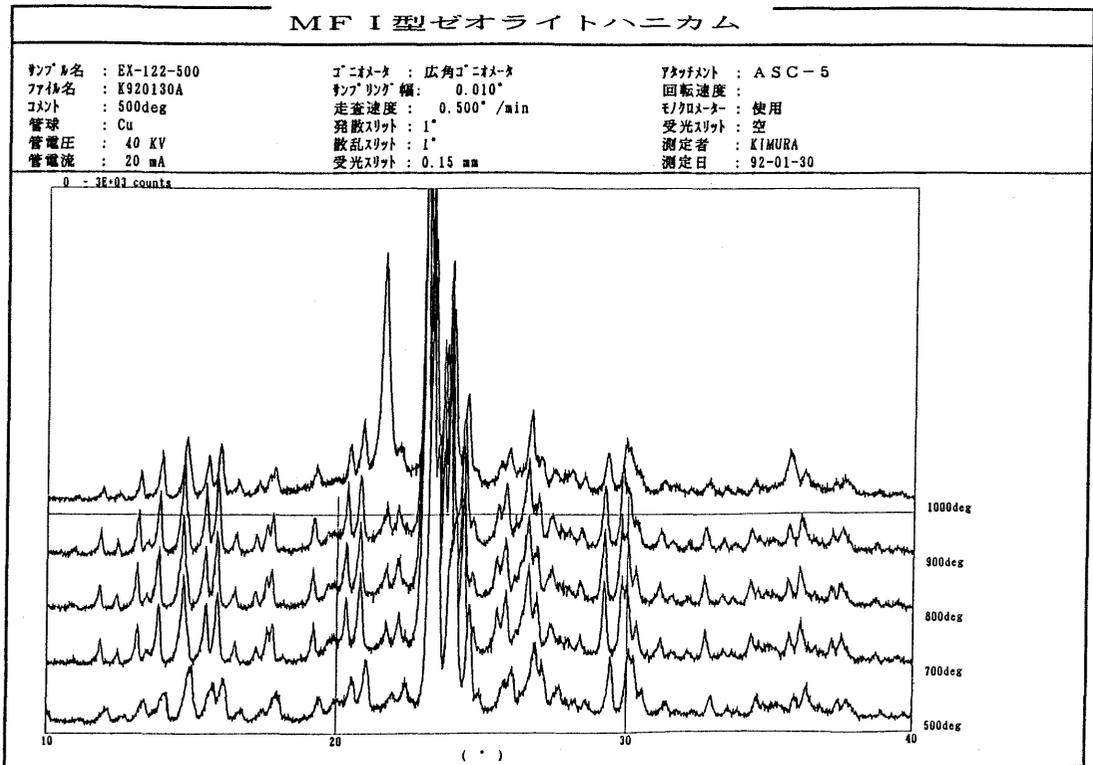


図8 ゼオライトハニカムのX線回折図

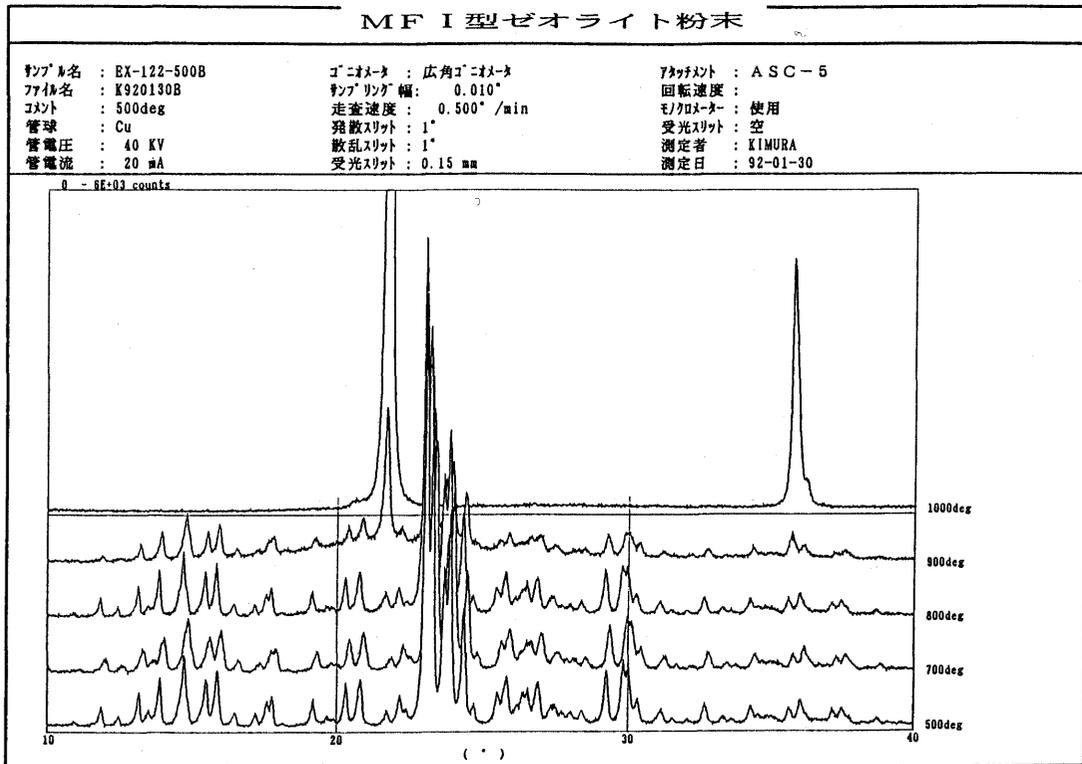


図9 ゼオライト粉末のX線回折図

温度とBET表面積の関係を示した。MFI型ゼオライト粉末を成形する事により、耐熱性が向上した。

5.1.2 X線回折図

図8にハニカム成形体を焼成する時の、焼成温度を変えた場合のX線回折図の変化について示す。900℃で焼成した場合でも、MFI型ゼオライトの結晶構造が保持されている事が判る。

図9にはMFI型ゼオライト粉末についての同様な変化について示す。ゼオライト粉末では、900℃で焼成した場合は結晶構造の一部は変化していた。

以上の結果からも、本ハニカム体は耐熱性が向上している事が判明した。

5.1.3 細孔分布

図10にハニカム成形体の細孔分布(ポロシメーターによる測定)を示した。

5.2 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒の調製

筆者らの調製したMFI型ゼオライト

- サンプル
MFIゼオライトハニカム 100 cell/inch²
160 "
600 "
- ポロシメーター (島津製作所: オートポア 9220型)

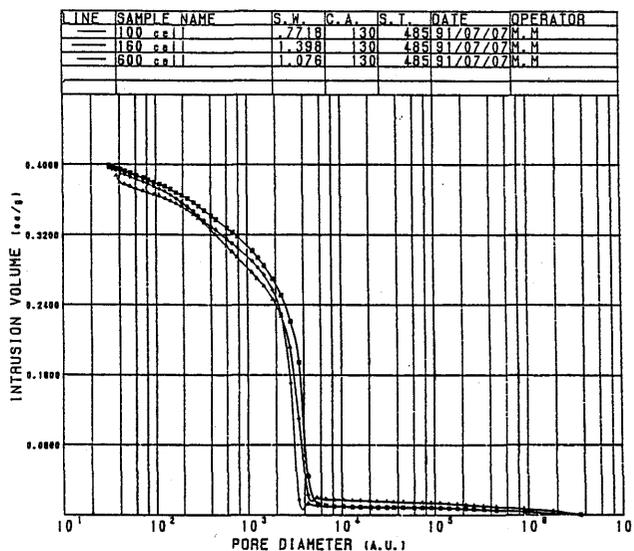


図10 ハニカムの細孔分布

ハニカムはNa型である。このNaをCuとイオン交換して得られるCu-MFI型ゼオライトハニカムがNOの選択還元触媒として有効である。図11にはCu-MFI型ゼオライトハニカム触媒の調製法を示した。

硝酸銅水溶液中でのイオン交換法については、浸漬法やカラム流通法が適用される。

カラム流通法によるイオン交換反応の結果の一例では、交換率75%の銅MFI型ゼオライトハニカムを得ている。

5.3 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒による窒素酸化物(NO)の選択還元反応

前項で調製した銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒によりNOの選択還元反応を行った。以下にその概要を示す。

5.3.1 実験方法

反応には常圧固定床流通式反応装置(ベスト測器製)を用いた。

ハニカム(300 cell/inch², 20 mmφ×30 mmL, 9.4 ml)を反応容器に充填し, 反応ガスを流速 6.67 l/min (空間速度; 42000 h⁻¹), 反応温度150~500℃で流通させ, 触媒層前後のガス濃度を化学発光式NO_x計(BCL-551AS; ベスト測器製)およびガスクロマトグラフ(島津GC-14A, 検出器; TCD)を用いて測定した。尚, 還元剤にはプロピレンを用いた。反応ガス組成は以下の如し。

NO : 1000 ppm, O₂ : 10%

H₂O : 10%, C₃H₆ : 1000 ppm

(N₂ balance)

また, 反応は150℃から500℃まで50℃間隔で行い, 各温度で反応ガス中のNO濃度が一定になった点を測定点とした。

5.3.2 実験結果

Cu担持量; 1.66 wt%のCu-MFI型ゼオライトハニカム触媒による, 前項記載の実験条件下でのNO還元反応を行った。図12にNO転化率の, また図13にはプロピレンの炭酸ガス等への転化率の反応温度依存性を示した。

図から明らかな如く, 本ハニカム触媒は300℃~400℃の温度範囲で高いNO分解活性を示した。

6. おわりに

以上, 土壌に由来する微生物の生産するバイオポリマー「バイオポリマーTMP」の, ゼオライト成形への適用について, その開発の経緯から応用例としての

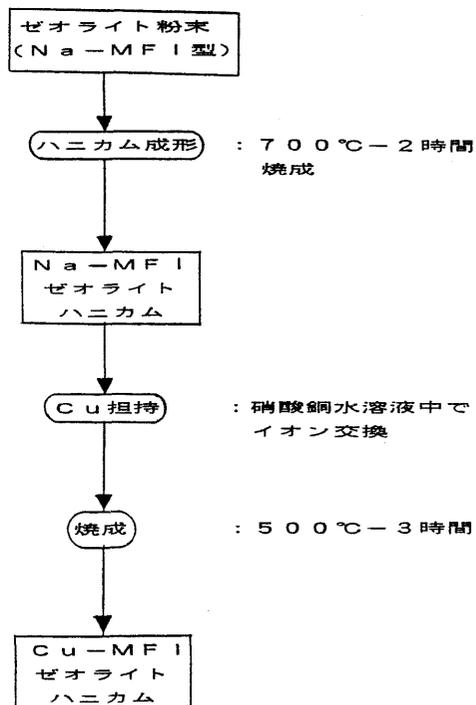


図11 Cu-MFIゼオライトハニカムの調製法

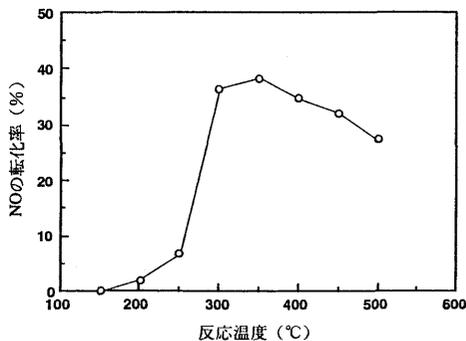


図12 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒によるNO分解実験結果(NO転化率)

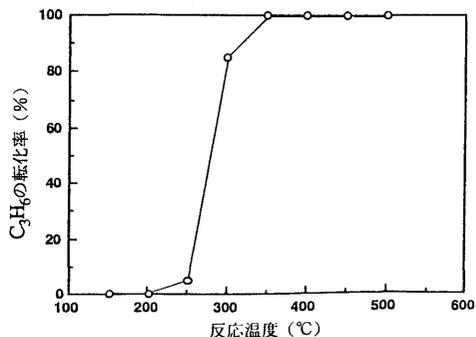


図13 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒によるNO分解実験結果(C₃H₆転化率)

MFI型ゼオライトハニカムによる窒素酸化物の選択還元触媒への利用例を紹介した。

このバイオ技術の産物であるバイオポリマー「ビオポリマーTMP」が夢多き機能材料であるゼオライトの今後の発展に多少なりとも貢献出来れば幸いである。

参考文献

- 1) 竹内；人工粘土研究会第7回講演要旨集(1990)
- 2) 芝崎，堀尾他；名古屋工業技術試験所報告，**32**，61～68(1983)
- 3) 前田他；粘土科学，**26**，151～156(1986)
- 4) 芝崎，前田，渡村；窯業協会誌，**92**，31～36(1984)
- 5) セラミックス製造プロセス，p.148(窯業協会編)
- 6) E. C. Lathrop他；*J. Am. Chem. Soc.*，**32**，1680(1910)
- 7) バイオ新素材；p.352(CMC編集)
- 8) J. P. Martin他；*Soil Sci.*，**50**，29(1940)
- 9) J. P. Martin他；*Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*，**33**，421(1969)
- 10) C. E. Clapp他；*ibid.*，**26**，466(1962)
- 11) 新素材マニュアル'91，8集，p.106
- 12) 原田，佐藤；発酵と工業，36[2]86～97(1978)
- 13) 楠井；月刊フードケミカル，67～73(1989-3)
- 14) 中尾；*New Food Industry*，32[4]1～7(1990)
- 15) 佐原，毛利，竹内；セラミックス協会1992年会講演予稿集，2G01，2G02(1992)
- 16) 毛利，大町，木村，竹内，岡林；第9回ゼオライト研究発表会講演予稿集，61(1993)
- 17) 岩本，八尋，由宇，春藤，水野；触媒，**32**，430(1990)

Forming of Zeolites with Biopolymer and the use of formed ones

Tatsuro TAKEUCHI and Motoya MOURI

Takeda Chemical Industries, LTD., Life-Environment Division

Zeolites are used as catalysts and catalyst supports because of their unique crystal structure, and it is necessary to form to honeycomb structure in most cases. However there are mainly two problems when zeolite powder is formed to honeycomb structure. One of the problem of forming, zeolite powder has no plasticity, so it is very difficult to mold. Another problem is that the molded articles of zeolites must be calcined at low temperature to maintain the crystal structure of zeolites, so it is hard to obtain the calcined article of zeolite honeycomb having sufficient strength for an effective use. We have made investigations in the methods of plastic molding of zeolite powder. And we have solved such problems as above described by the use of Biopolymer(BIOPOLYTMP), produced by soil microorganisms, as plasticizers and mixture of 1:1 layer-type clay minerals and 2:1 layer-type ones as inorganic sintering agents. In this report, the result of this investigation is described, and then the results of study on the selective catalytic reduction of nitrogen monoxide(NO) on Cu-MFI zeolite honeycomb catalysts as an applied example of zeolite honeycomb is described.

Key words: Zeolite, Molding, Honeycomb, Biopolymer, Clay, Cu-MFI zeolite, Selective catalytic reduction, Nitrogen monoxide.