

ゼオライト

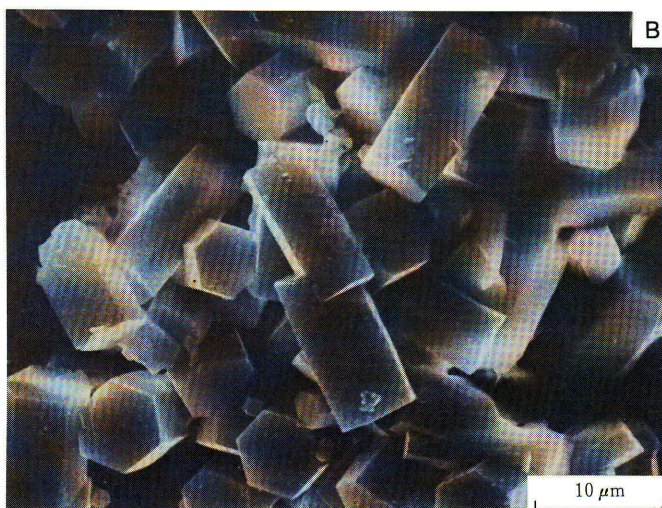
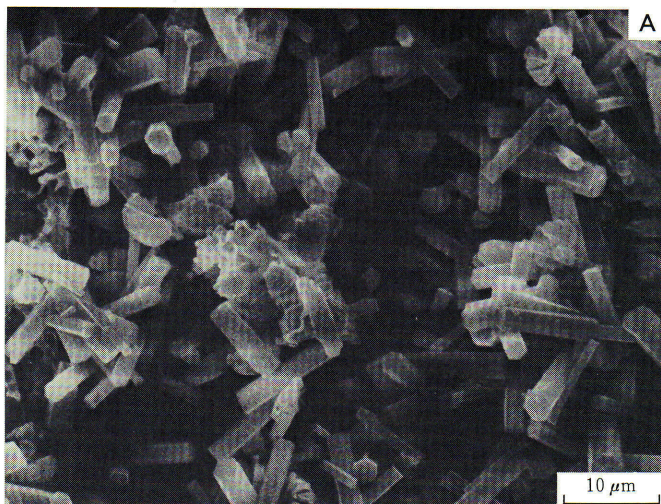
Vol. 3 No.2
1986

目 次

- 解説 ゼオライト触媒と低級オレフィン
合成.....高谷晴生... 1
- 解説 クリノプチロライトの表面修飾と
触媒作用.....新田昌弘...13
- 第7回国際ゼオライト会議だより
ポスターセッションプログラム.....20
- レポート ZEOLITE '85に参加して
.....後藤義昭...36

春の学会から(37) 文献紹介(39)
最近の特許から(40) お知らせ(43)

ゼオライト研究会



SAPO-5

使用したテンプレート剤

A: tri-propylamine

B: tetra-*n*-propylammoniumhydroxide

(提供：埼玉大学教育学部 畠田 公)

《解 説》

ゼオライト触媒と低級オレフィン合成

化学技術研究所 高 谷 晴 生

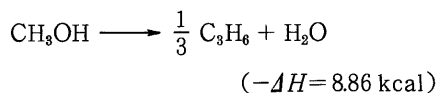
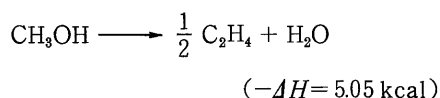
エチレン、プロピレン等の低級オレフィン是我国では石油ナフサの熱分解により製造されており、サウジアラビア、カナダ、アメリカ等ではエチレンは天然ガス中のエタン、プロパンを分解して製造される。C1化学は石油ナフサ以外の多様な炭素資源から基礎化学品を製造しようとするものであるが、C1化学によっても低級オレフィンが合成できる。C1化学は石炭、重質油、天然ガス、製鉄炉ガス等から製造される合成ガス(COとH₂の混合ガス)を直接の原料とするもので、通商産業省工業技術院の大型プロジェクトとして現在進行している。C1化学の原料としては合成ガス以外にもメタノールが取り上げられているが、メタノールを原料としても低級オレフィンが合成できる。ゼオライトは合成ガスとメタノールの両者を原料とするオレフィン合成に対して有効な触媒として注目されている。ゼオライトの有する酸性、及び形状選択性を基盤に、さらに金属修飾等を行って触媒とするが、メタノール原料の場合の方が、触媒が単純で、且つ、低級オレフィンの選択率も高い。故に、メタノール原料について先

に紹介し、次いで合成ガス原料について紹介する。

なお、幾つかの総説がすでに著されているので参照されたい¹⁻⁵⁾。

1. メタノールを原料とするオレフィン合成

メタノールを原料とする低級オレフィン合成は次式のように水の生成と発熱を伴う反応である。



ゼオライト触媒を用いるメタノールからの炭化水素合成は米国モービル社により研究が始められた¹⁾。この反応はメタノールからのガソリン合成を目的としてなされたが芳香族に富む高オクタン価ガソリンの合成が可能である。図1にはHZSM-5触媒を用いた時の接触時間(LHSV⁻¹)に対する生成物の変化を示した⁶⁾。この図からメタノールが炭化水素と

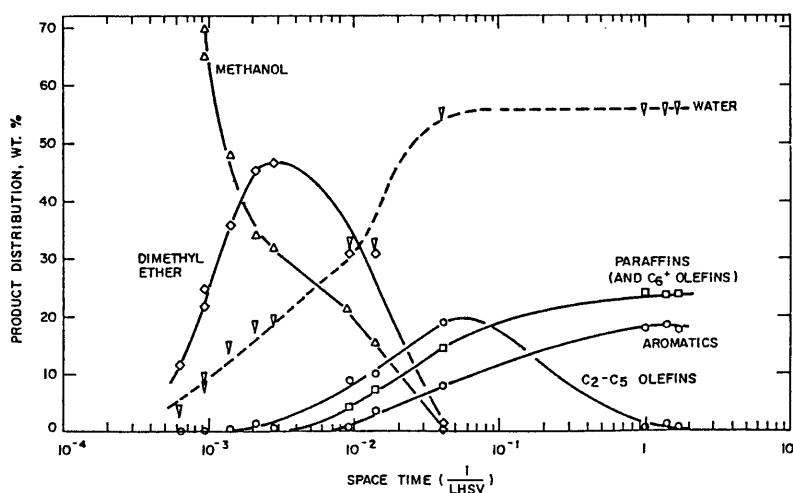
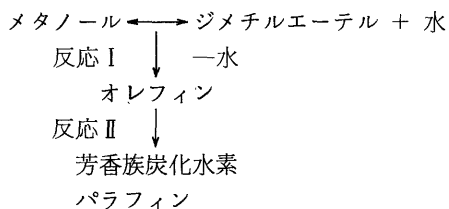


図1 メタノール転化反応

触媒：ZSM-5，温度：370℃，圧力：1気圧

水に次式のように逐次的に変化していくことが分る。



従ってオレフィン合成の為には反応 I を促進し、反応 II による芳香族炭化水素とパラフィンの生成を抑えれば良い。反応 II は水素移行を伴うものであり、芳香族炭化水素とパラフィンの両者が同時に生成する。メタンもパラフィンとして生成するがその量は多くない。最近、反応 I と反応 II の速度定数 K_1 と K_2 の測定が行われた⁶⁾。オレフィンの生成速度はメタノール+ジメチルエーテル量に対して一次であるとし、又、芳香族炭化水素+パラフィンの生成速度はオレフィン量に対して一次であるとして求められている。その結果を図 2 に示す。用いた触媒は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 500 の HZSM-5 ゼオライトで測定温度は 400℃、450℃、500℃ の 3 点である。オレフィン生成反応の見掛けの活性化エネルギーが 19.3 kcal/mol であり、又、芳香族炭化水素の生成速度は温度に依存しないという結果が得られており、高温条件がオレフィン生成に有利なことが分る。

反応 I と反応 II で示した反応機構は生成物をオレフィン、パラフィン、芳香族に大別して説明したものであり、反応 I の生成物であるオレフィンも一般には複数の反応の結果である。メタノール+ジメチ

ルエーテルから直接生成する生成物は低級オレフィンであるが、低級オレフィンは重合あるいはメタノールと反応して、より炭素数の多いオレフィンになり、次いで分解して低級オレフィンに変る⁸⁾。これ等のオレフィンのゼオライト触媒上での反応性の検討が三種の ZSM-5 ゼオライトについてなされている⁷⁾。図 3 は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ のオレフィンを 400~600℃ の温度条件下で反応させた結果であるが、Ca 変性ゼオライト、スチーム処理したゼオライトでは、エチレン原料の時を除いて、各反応温度での生成物組成は反応原料の種類に依らずほぼ同一の組成になっている。生成物の大部分は $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ のオレフィンであ

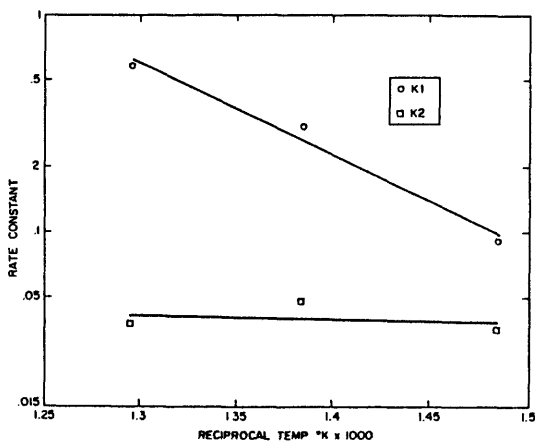


図 2 アレニウスプロット

K_1 : オレフィンの生成速度定数

K_2 : 芳香族炭化水素+パラフィンの生成速度定数

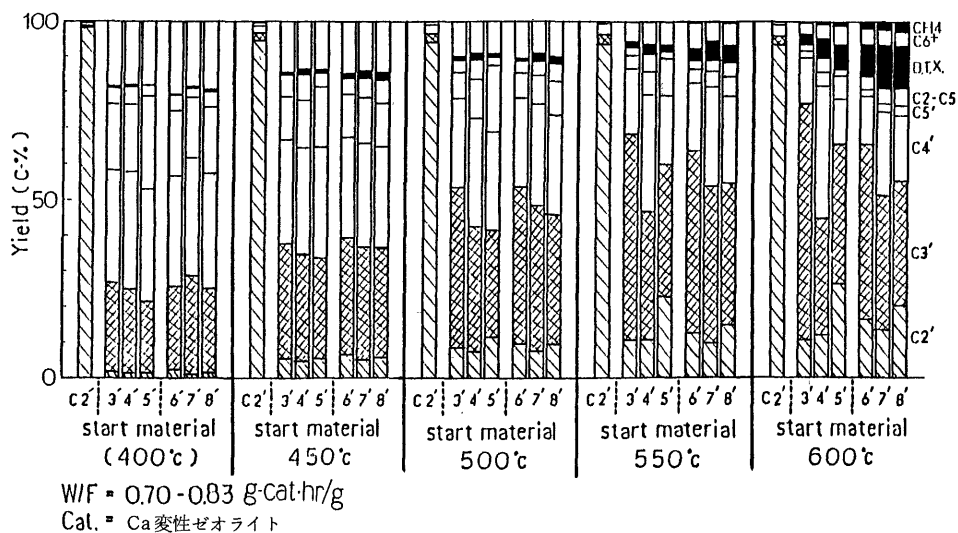
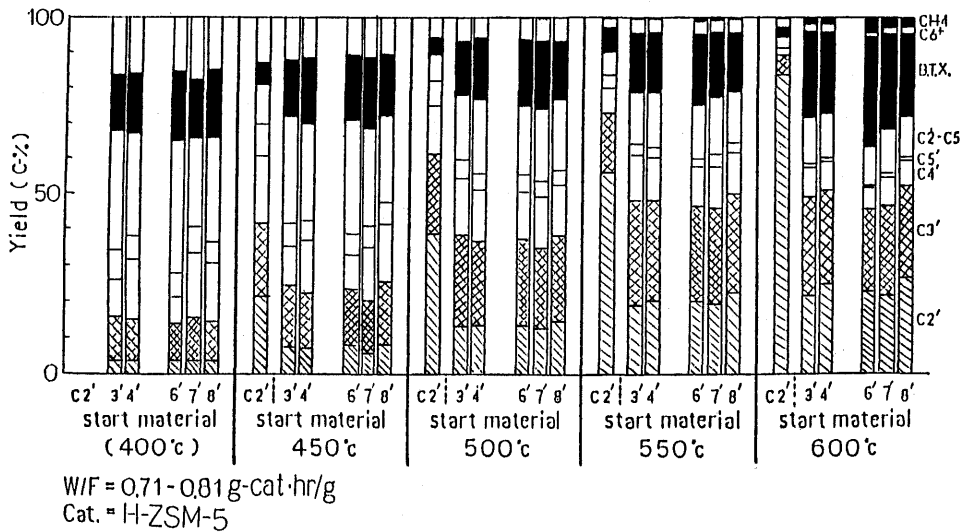
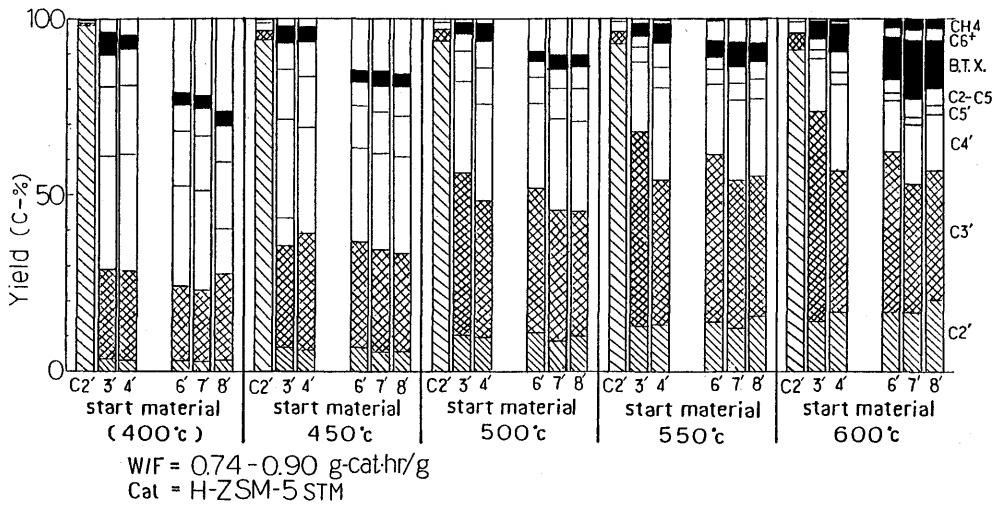


図 3-1 Ca 変性ゼオライトを用いた $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ オレフィンの反応

図3-2 H-ZSM-5を用いたC₂~C₈オレフィンの反応図3-3 H-ZSM-5_{STM}を用いたC₂~C₈オレフィンの反応

り、これ等のゼオライト上での重合反応と分解反応の速度が速いことを示す。一方、HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=200) 触媒上では、水素移行反応が進行し、かなりの量の芳香族化合物とパラフィンが生成している。

反応Ⅰは複数の反応からなるが、はじめに生成するのは低級オレフィンであるから、逐次反応である重合あるいはメタノールとの反応を抑えて低級オレフィンの選択率を高めることは可能であろう。しかし、オレフィンの触媒上からの脱着速度は遅く、図3で示したような反応が速い速度で進む。逐次反応を抑制するには触媒的にいろいろ工夫が必要である。

以下に、反応Ⅱの抑制及び低級オレフィン選択率の向上を目的にゼオライト触媒について為された結果を紹介する。

1.1 ゼオライトの酸性と低級オレフィン選択性

ゼオライトの強酸量とC₄-オレフィン、C₄-パラフィン、芳香族炭化水素化合物の関係がItoh等⁸⁾によって調べられている。触媒はモルデナイト、ZSM-5、Y型ゼオライトのプロトン型、カチオン交換型ゼオライトが対象になっており、その結果を図4に示したが、強酸量とC₄-選択率が相関しており、触媒の種類に特に依っていない。強酸量はアンモニアを用いる昇温脱離法において573 K以上の温度で脱

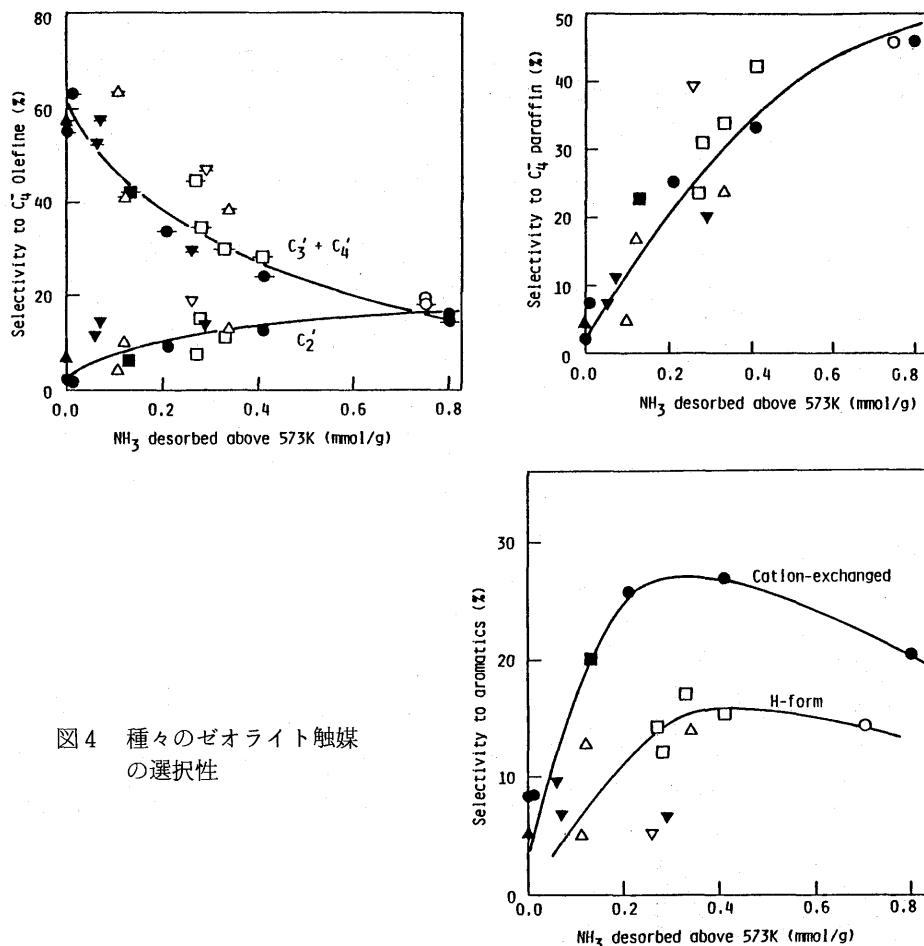


図4 種々のゼオライト触媒の選択性

離していくアンモニア量であり、強酸量が少ない時に全 C_4 -オレフィンが多く、 C_4 -パラフィンと芳香族化合物は少ない。菊地ら⁹⁾は高シリカのZSM-5型ゼオライトを用いると低級オレフィン選択率が高くなることを報告しているが図4の結果はこの報告と一致する。図5にはHZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を変えた時のChang等の結果を示す⁶⁾。アルミニウム量が強酸量にはほぼ比例すると考えられるからこの結果も強酸量が少ない時に低級オレフィンが多くなることを示しているが、同時にメタノール転化率も低下している。又、図5の結果では一部の H^+ を Na^+ で置換しても選択性はその残存プロトン量で決まることを示す。図5は図1の接触時間-選択率の相関と同様の内容であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さい時、すなわち酸量が多い時は接触時間が長くなったことに相当する。この図から、芳香族炭化水素生成時の水素移行反応の水素の受け皿の役割をおもに低

級オレフィンがはたしていることが分る。

1.2 小さな細孔径を有するゼオライトによるオレフィン合成

小さな細孔径を持つゼオライトを用いて70%を超える高い低級オレフィン選択率を達成した例が多く報告されており、表1に代表例を示した^{10~12)}。チャバサイト、エリオライト、ZSM-34の細孔は小さく(3.6~5.2Å)、低級オレフィン、パラフィンは通過できるが、芳香族化合物は通過できない。これらの高選択性ゼオライトの欠点は炭素質の析出による活性劣化の著しい点で、数時間の内に劣化してしまう。表2にMg変性ZSM-34触媒¹³⁾の例を示したが、メタノール転化率50%迄の寿命は10時間に達していない。これ等のゼオライト内には大きな径を持つ室があり、細い細孔はこの室の窓に相当する。この室内では芳香族化合物が形成されるが、これ等が細孔の細い部分(窓)を通過できず、蓄積してしま

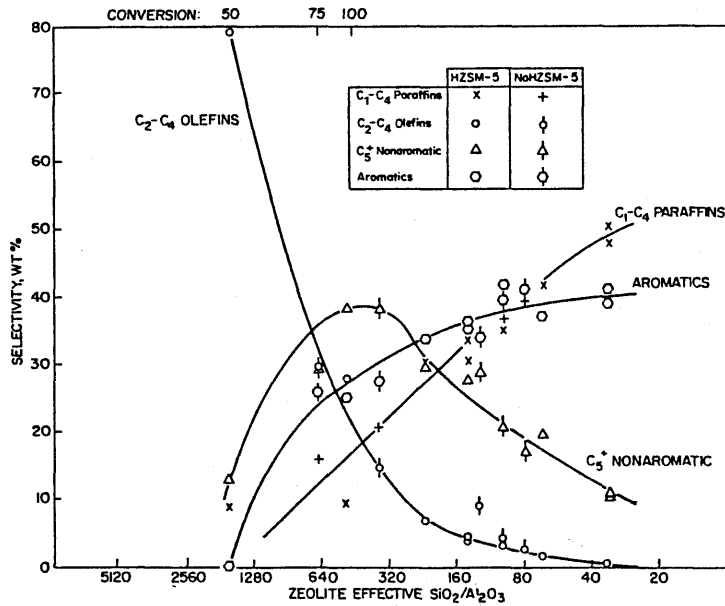


図5 HZSM-5を用いるメタノール転化反応

温度: 371℃, 圧力: 1 気圧

表1 各種ゼオライトの低級オレフィン合成能

	Mn 交換チャバサイト・エリオナイト 3.6A×3.7A	エリオナイト 3.6A×5.2A	ZSM-34
T/℃	400	370	371
P/atm	0.5	1	1
LHSV/h ⁻¹	(生成物中の DME 11.5 wt%)	1	WHSV 2.9
転化率/%		9.6	87
生成物 wt%			
C ₁	3.1	5.5	3.0
C ₂	34.8	36.3	50.9
C ₃	0.9	0.4	0.5
C ₄	33.2	39.1	27.3
C ₅	4.6	1.8	0.3
C ₆	7.4	9.0	8.7
C ₇	2.6	5.7	4.1
C ₈	1.9	2.2	5.8
文 献	10	11	12

うため劣化すると考えられる。表1の例でもメタンを含むかなりのパラフィンが生成しているが、前述した反応式に従えばこのパラフィンの生成は即、芳香族の生成を意味することになる。

最近, McLaughlin 等¹⁴⁾はチャバサイトの細孔内に蓄積した炭素質物質をチャバサイトの骨格構造を

表2 Mg 変性 ZSM-34 によるメタノール転化率 50% における触媒寿命と C₂~C₄ オレフィン選択率

回	1	2	3	4	5
メタノール転化 50% の寿命 (hr)	8.8	8.2	7.2	7.8	9.8
メタノール転化 50% の選択性 (wt%)					
C ₂ H ₄	63	60	62	63	64
C ₃ H ₆	25	26	26	24	21
C ₄ H ₈	4	3	4	4	4

• Mg = 4.0 wt%

• WHSV = 2.1 (メタノール (37.2 wt%) / H₂O (62.8 wt%))

• 400℃, 1 atm

酸処理で壊すことにより取り出し, GCMS で測定している。その結果を図6に示したが、四環化合物であるピレンまでの大きさの化合物が見出されている。従ってこれ等の炭素質が生成できない程度の細い細孔径を結晶内全体に亘って有するゼオライトが理想的な低級オレフィン合成触媒であると言える。なお、反応後の触媒を四塩化炭素で洗浄し、結晶外表面の炭素質を溶解させると、ピレンより重質の物が生成している。

これ等の炭素質物質は焼成により除去でき、触媒

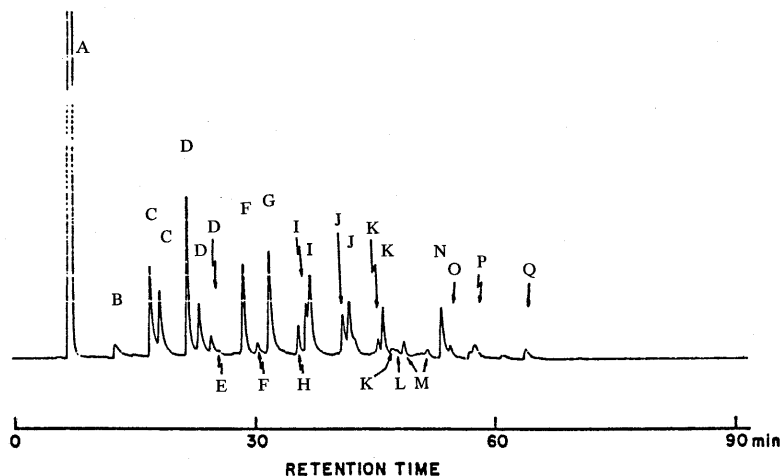


図6 活性劣化後のチャバサイトを酸処理し、次いで四塩化炭素により抽出した炭素質成分のガスクロマトグラム

GC-MS で同定した成分

A	Carbon tetrachloride (Solvent)
B	Toluene
C	Xylenes
D	Various isomers of trimethyl benzene
E	Indene
F	A mixture of C ₄ alkyl derivatives of benzene with tetramethyl benzenes as the most likely candidates. Also evidence for small amounts of methyl indane.
G	Naphthalene
H	Various isomers of trimethyl ethyl benzene
I	The two isomers of methyl naphthalene
J	Isomers of dimethyl naphthalene
K	Trimethyl naphthalenes are the most likely candidates although there is some evidence for other C ₃ alkyl side chain derivatives as well
L	Diphenyl methanone
M	Tetramethyl naphthalenes are the most likely candidates although small amounts of methyl derivatives of fluorene are suspected.
N	Anthracene or phenanthrene (on the basis of the mass spectral information alone these species were indistinguishable).
O	A mixture of dimethyl C ₃ alkyl derivatives of naphthalene.
P	Methyl phenanthrene
Q	Pyrene or fluoranthene (on the basis of mass spectral information alone the species were indistinguishable).

App. Cat., 6, 307(1983)

の再生は容易に行い得るが、真のオレフィン選択率は炭素質の生成に見合うだけ小さくなる。又、焼成処理によりゼオライトが高温に曝らされることになり、触媒性能の劣化が促進される問題がある。

1.3 修飾ゼオライトによる低級オレフィン合成

ゼオライトを修飾することにより、酸強度、酸量、活性点近傍の空間の広さ等を制御し、選択性を高めようとするものである。実際にこのような物性を有する触媒が調製できたのかと言う点の確認が十分になされてはいないが、修飾により、低級オレフィン

選択率は増加する。金属修飾する時に修飾に用いられた金属は2価のMg, Ca, ZnとMnが多く、表3に例としての結果¹⁶⁾を示した。この例の結果ではメタノール転化率は100%で、C₃化合物中の中の1/3はプロパンであり、エチレン+プロピレン選択率はあまり大きな値でない。表4にはMg/Mnで修飾したZSM-12の例を示したが¹⁶⁾、プロピレンの選択率がほぼ60%に達している。又、ZSM-5型ゼオライトの合成時に同時にアルカリ土類塩を仕込む方法において、アルカリ土類としてCaを用い

表3 修飾ZSM-5触媒

Catalyst	Temp.	Hydrocarbon yields/wt %*							
		C ₂ ^a	C ₃ ^b	C ₄	C ₅₊	T	X	C ₉₊	A
HZSM-5	290	21	21	19	19	2	8	12	22
MgO/HZSM-5	310	22	20	12	23	3	12	9	24
ZnO/HZSM-5	309	23	27	20	14	1	11	4	16
CaO/HZSM-5	319	21	33	13	17	1	9	6	16
MgO-B ₂ O ₃ /HZSM-5(I)	300	19	42	11	15	1	7	5	13
MgO-B ₂ O ₃ /HZSM-5(II)	310	21	25	14	23	2	11	5	18
MgO-P ₂ O ₅ /HZSM-5(I)	300	14	14	22	27	4	12	8	24
MgO-P ₂ O ₅ /HZSM-5(II)	310	16	13	19	29	3	13	7	23
ZnO-B ₂ O ₃ /HZSM-5	294	19	21	37	11	1	8	3	12

* T, toluene; X, xylene; A, total aromatics

a, b; olefine + paraffin

表4 修飾ゼオライト

実験番号	5
触媒	Mg/Mn-ZSM-12
SiO ₂ :Al ₂ O ₃	(180/13)
WHSV MeOH	2.1
H ₂ O	3.5
温度(℃)	450
連続運転時間(hrs.)	2
炭化水素への転化率(C mol %)	91.9
炭化水素への選択率(wt %)	
CO _x	0
C ₁	0.5
C ₂ ⁰	0.1
C ₂ =	3.8
C ₃ ⁰	2.5
C ₃ =	59.5
C ₄ ⁰	6.1
C ₄ =	16.9
C ₅	1.2
C ₆	0
液体	9.6
C ₂ ~C ₄ =	80.2

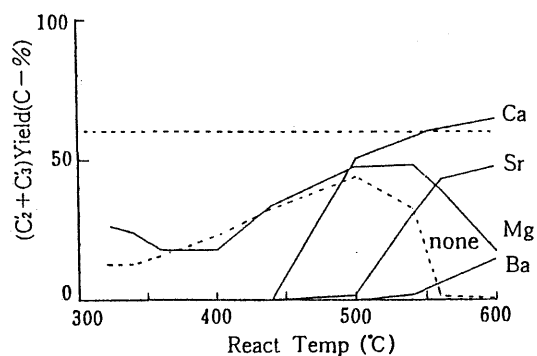
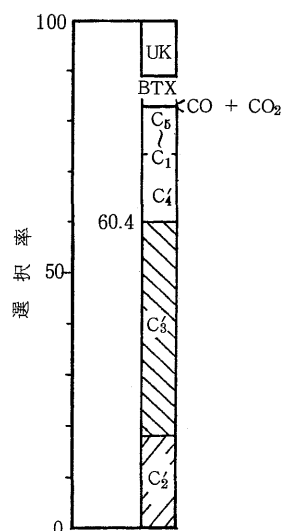
図7-1 アルカリ土類金属含有ゼオライトのメタノール転化活性(LHSV=2hr⁻¹)

図7-2 540℃, Ca含有触媒

ると 600℃においてエチレン+プロピレン選択率がほぼ 70%に達する値が得られる(図 7-1)¹⁷⁾。図 7-2 に Ca を含有するゼオライトの 540℃の時の生成物組成を示したが、メタノール転化率は 100%であり、BTX は 5%程度である。UK で表示した化合物の大部分は $C_6 \sim C_8$ のオレフィンである。この結果

表 5 修飾ゼオライト

	リン含有 ZSM-5 5.4 Å × 5.6 Å	金属含有 ZSM-5 型
$T / ^\circ\text{C}$	600	400~600
P / atm	1	1.3
$\text{LHSV} / \text{h}^{-1}$	3.1	WHSV 8
転化率/%	100	95~100
生成物 wt %		気相 82 % 4 vol %
C_1	2.9	20 "
C_2	10.6	—
C_3	0.3	—
C_4	41.0	43
C_5	2	2
C_6	18.8	16
C_7	24.4	10
C_8^+	24.4	10
文 献	18	20

と表 3 の結果を比べると、低温で反応させた表 3 の結果では芳香族化合物とパラフィンの選択率が高く、低級オレフィン合成を低温で行う為にはさらに触媒に工夫が必要とされる。

以上の結果は高温条件が低級オレフィン合成に有利なことを示すものであるが、リン酸修飾ゼオライトも高温で高い低級オレフィン選択性を示す(表 5)¹⁸⁾。リン酸修飾の酸性度に対する影響はアンモニア吸着熱の測定によりなされており¹⁹⁾、図 8 に示すように、吸着熱の大きい強酸点の量が著しく減少している。BASF 社²⁰⁾ も 500℃程度の高温条件下で高い低級オレフィン選択性を示す結果を報告しており、表 5 に併記した。

低級オレフィン合成には高温が有利であることは以上のことから明白であるが、問題は高温条件に触媒が耐えられるかと言う点にあり、図 7-1 の結果においてアルカリ土類無添加の触媒が高温時に低い選択率になったのは触媒上での炭素質生成によるものと思われる。又、リン酸修飾により強酸量を減少させたことは、炭素質の生成を減少させる意味での耐熱性を高めるのに有効だったと思われる。このような炭素質生成の抑制と骨格構造からの脱アルミ等による触媒劣化に耐える触媒の開発が重要な課題である。

1.4 ゼオライト結晶の外表面の修飾による低級オレフィン選択率の向上

ゼオライト結晶の外表面を被毒して、細孔内のみで反応させ、低級オレフィン選択率を高めようとする試みが為されている。細孔による形状選択性を期待する時には、結晶外表面での反応は望ましいものではない。乾等²¹⁾ は細孔径に比べて大きな径を持つキノリンを用いてゼオライト結晶の外表面を被毒した。結果を表 6 に示したが、低級オレフィンの増加は明らかであり、この方法の有効性を示す。

これと似た手法として ZSM-5 型ゼオライトの結晶の外表面を厚いシリカライトで覆う方法がある²²⁾。この場合は細孔による形状選択性を期待するだけでなくシリカライト層内の生成物の拡散効果も期待できる。結晶の内部で生成した低級オレフィンが優先的に触媒から脱離してくることもねらっている。その結果を図 9 に示したが、炭化水素への転化率が同程度のところで比較するとシリカライト被覆ゼオライトでは明らかにエチレン+プロピレン選択率が向上している。

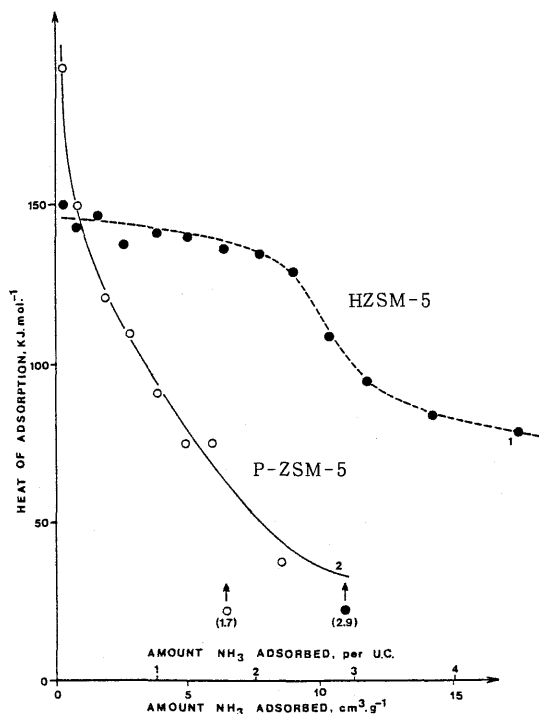
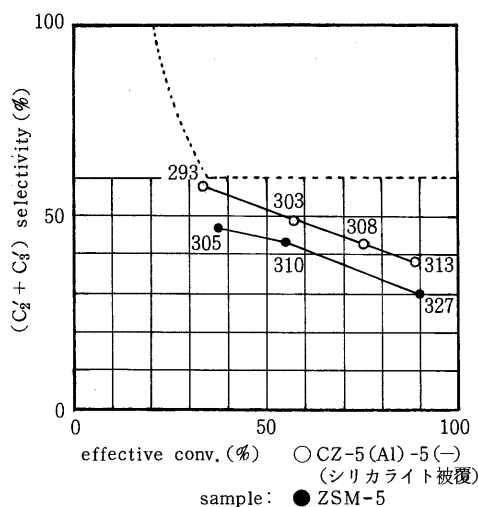


図 8 アンモニア吸着熱

表6 キノリン修飾

被毒処理時間(分)	0	120
メタノール転化率(モル%)	100	98.6
炭化水素収率(モル%)	100	97.2
炭化水素分布(モル%)		
CH ₄	1.4	1.5
C ₂ H ₄	14.6	20.2
C ₂ H ₆	0.3	0.2
C ₃ H ₆	19.5	24.8
C ₃ H ₈	6.5	3.9
C ₄ H ₈	12.8	11.9
C ₄ H ₁₀	14.7	9.9
C ₅ -脂肪族	12.3	11.7
C ₆ -脂肪族	10.7	11.6
A ₆	0.5	0.3
A ₇	1.1	0.5
A ₈	3.3	2.2
A ₉	1.9	1.1
A ₁₀	0.4	0.2
C ₂ -C ₄ オレフィン	46.9	56.9

図9 複合ゼオライトのメタノール転化活性
LHSV=4 h⁻¹

effective conv.(%) : 炭化水素へ転化したメタノール量

2. 合成ガスから低級オレフィンを直接合成する方法

2.1 F.T. (Fischer-Tropsch) 触媒とゼオライトとの組合せ

直接法はF.T. 合成の一種であり、一般にF.T. 合成では特定の生成物の選択率を高くするのは難しい。しかし、ゼオライトの細い細孔径を利用して高い選択率を得ようとする努力がなされている。これ等の研究の大部分はガソリン留分の取得を目的としており、低級オレフィンを合成しようとする研究は少ない。表7にはA型ゼオライト中にイオン交換したCoをCdの蒸気で還元して得た触媒を用いた時の結果を示した²³⁾。検出した生成物中のプロピレンの選択率が100%の高い値を示している。この結果は1%の低いCO転化率の例であるが、高い低級オレフィン選択率が得られる可能性を示すものとして興味がある。

一般にある程度のCO転化率を示すような条件で、オレフィン選択率を高めることは難しい。シリカライトにFeを担持した触媒を用いた時の結果を表8²⁴⁾に示す。30%に近い選択率が得られている。一般には、低級オレフィンは触媒から脱離しにくく、従って低級炭化水素の合成には高温条件を必要とする。しかし、高温にすると、メタンも同時に増加してしまう。図10以降に著者等がシリカライトと鉄を組合せた触媒を用いて425~450℃で反応させた時の結果を示した²⁵⁾。触媒は二価あるいは三価の鉄塩をシリカライト合成時に同時に仕込む方法によって合成した。反応の結果を図10に示したが二価の鉄を用いた時はCO転化率が高いが気相成分(C₁~C₆成分)と低級オレフィンの選択率は低く、一方三価の鉄を用いるとCO転化率は低い、気相成分と低級オレフィン選択率は相対的に高い。図10-2においてC₁~C₆成分の選択率が低いと言うことはC₆+成分あるいは炭素質の生成が多量であることを意味する。なお、メタノール、エタノールは生成してい

表7 Co⁰-Cd-ゼオライト

実験	触媒	活性化 (H ₂ 流下, 1気圧) 段階	反応条件			検出された HC生成物混合物	観察事項
			温度 ℃	全圧 psi	CO:H ₂ 比		
1-F-T	Co ⁰ -CdA	200℃, 5hr	151	95	1:1	プロピレン, 100%	17.5時間中に脱活性化なし
1-F-T	Co-A	200℃, 5hr	150 185	93	1:1	… 根跡量のプロピレン	
1-F-T	Co ⁰ -CdY	200℃, 25hr	152	95	1:1	主としてCH ₄ 根跡量のC ₂ ~C ₄	5.5時間後にわずかに比較的高い転化率

表8 シリカライト担持Fe触媒による反応結果

触 媒	シリカライト (13.6% Fe)	シリカライト (7.8% Fe 0.9% K)
反応圧力(バール)	21	21
反応温度(℃)	280	280
H ₂ /CO比	1	0.9
空間速度(hr ⁻¹)	1000	1300
生成物分布(wt%)		
CH ₄	18.6	8.6
C ₂ H ₄	3.8	8.2
C ₃ H ₆	11.1	19.3
C ₄ H ₈	0	8.6
C ₂ ~C ₄ パラフィン	17	0.8

ない。X線回折線の(084)面のd値の測定から3価の鉄は格子中のSiと置換するが2価の鉄は置換していない(図11)。しかし、ゼオライトの仕込み時に2価の鉄と同時にアルカリ土類を共存させると気相成分選択率とエチレン+プロピレン選択率は3価の鉄と同じ程度まで増加する(図12)。しかし、3価の金属にアルカリ土類を添加しても何等、改善は見られなかった。これ等の事実は細孔内にある鉄が低級オレフィン生成活性に寄与し、細孔外の鉄は炭素質、あるいは高沸点物の生成をもたらすが、アルカリ土類添加により、鉄が結晶外に出るのが抑えら

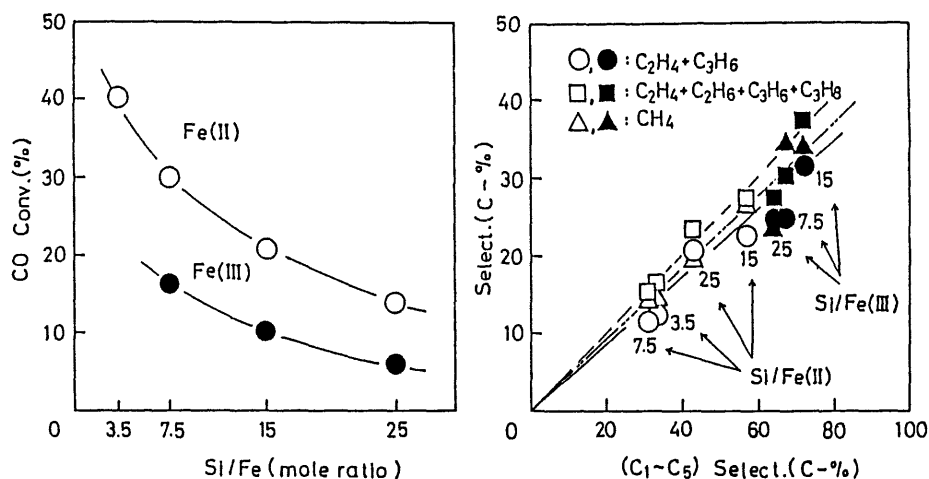


図10 Fe(II)およびFe(III)化合物を用いて合成したZSM-5型ゼオライト

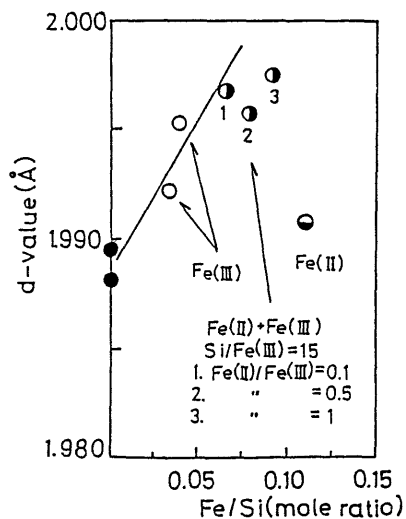
420℃, SV=1000h⁻¹, 10 atm, CO/H₂=1選択率の計算は(反応したCO-CO₂)を基準にしている

図11 鉄含有ゼオライト触媒の(084)面のd-値

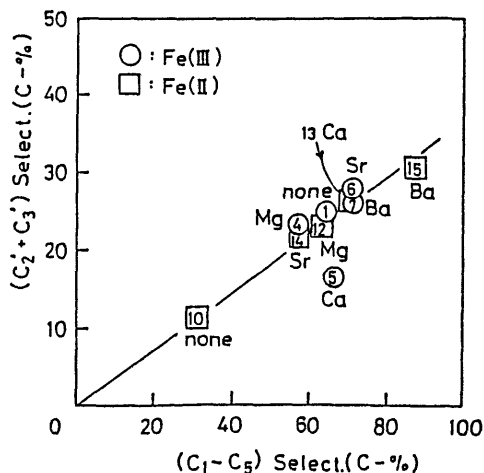


図12 Fe含有ゼオライトに対するアルカリ土類添加の効果

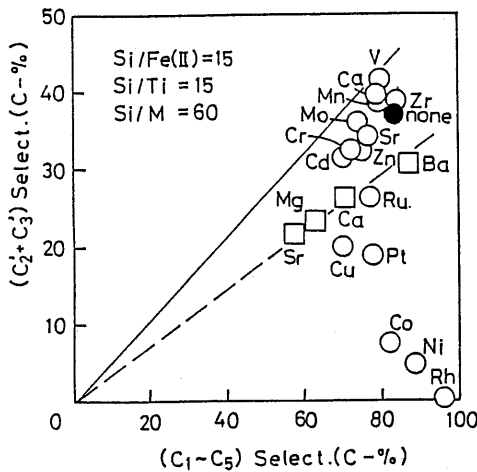


図13 Fe-Ti-Mシリケート触媒
450℃, SV=1000h⁻¹, 10atm, CO/H₂=1

れ、遊離の鉄が生成しなくなったと考えることにより理解できる。さらに種々の金属を用いたFe-M-ゼオライト触媒について検討した結果、Ti, Zr, Mn助触媒の時に比較的高い低級オレフィン選択率が得られた²⁶⁾。そこで、Fe-Ti-ゼオライト触媒にさらに助触媒を加えて検討した。その結果を図13に示す²⁶⁾。エチレン+プロピレン選択率はFe-Ti-V, Fe-Ti-Mn系で40%程度の高い値が得られた。これ等の系では全C₂-C₃選択率は50%弱であり、全C₂-C₃留分の80%強がオレフィンになっており、又、メタン選択率は30%であった。従って今後さらにオレフィン選択率を向上させるためには

メタン生成を減少させる必要がある。

2.2 メタノール合成触媒とゼオライトの組合せ

合成ガスから低級オレフィンを直接合成する時には、F.T.触媒とシリカライトを組合せた触媒を用いてもかなりの量のメタンが生成してしまう問題がある。しかし、メタノールを原料とする低級オレフィン合成においてはメタンの生成は少ない。従って、低級オレフィン合成触媒としてメタノール合成触媒とゼオライトを組合せる方法が有り得る。図14は1段目にメタノール合成触媒、2段目にゼオライト触媒を充填した反応管を直列に設けて実験した時の結果を示す²⁷⁾。第1段目でのCO転化率は10%程度であり、第2段目の反応管直前のメタノールの濃度は3%程度の小さな値であるが、エチレン+プロピレン選択率はBa含有ゼオライト触媒を用いる時の40%が最高であり、HZSM-5触媒ではエチレン+プロピレンはほとんど生成してこなかった。なお、この時、C₂, C₃の全生成量の値はゼオライトの種類に依存せず、又、メタン選択率は数%以下の値であった。この低い低級オレフィン選択性について検討した結果、ゼオライト触媒上で低級オレフィンが水素加圧下では水素化されることが明らかになった。図15はエチレン+水素あるいはプロピレン+水素を加圧系で各種ゼオライト触媒を用いて反応させた時の結果²⁸⁾であるが、シリカライト上では水素化はほとんど進行せず、HZSM-5触媒では飽和低级炭化水素が主成分であることが分る。又、水素のかわりにヘリウムを用いると生成物の組成が変わり、BTXが多く生成する。これ等の結果はゼオライトが加圧

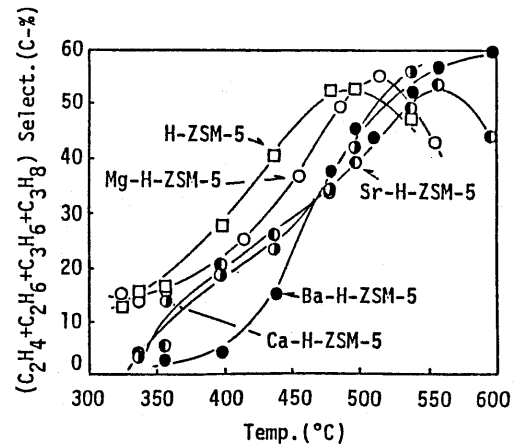
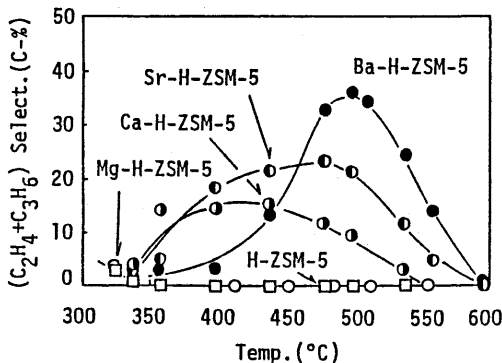


図14 各種アルカリ土類金属修飾H-ZSM-5型触媒を用いる2段反応

1段目 Zn/Cr (20 ml), P=40 kg/cm², SV=1000h⁻¹, T=300℃
2段目 各種H-ZSM-5型触媒 (20 ml), P=40 kg/cm², SV=5000h⁻¹

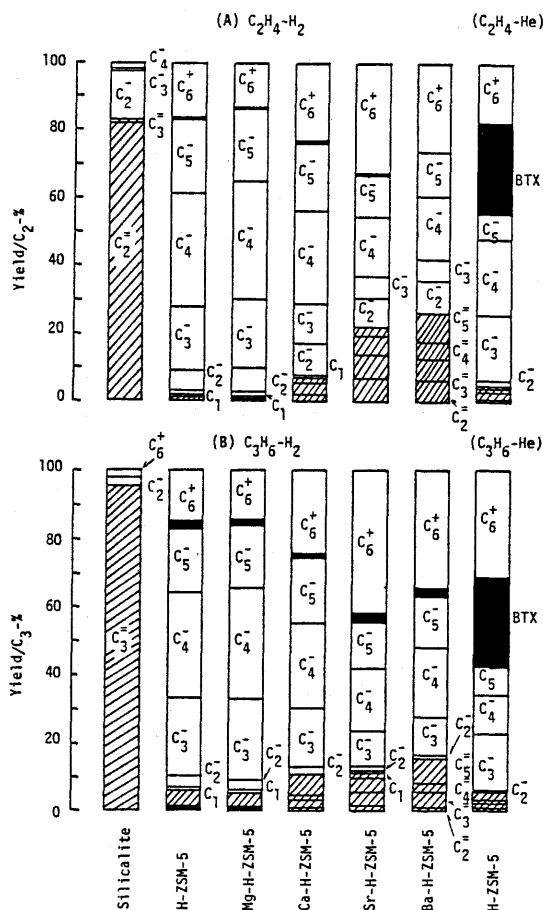


図 15 アルカリ土類修飾 ZSM-5 型触媒上でのオレフィンの水素化反応
 圧力: $40 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 温度: 400°C ,
 SV: 5000 h^{-1}
 (斜線部分は $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ オレフィン)

下では水素化能を有することを示すものと考えている。従って、メタノール合成反応と、メタノールからの低級オレフィン合成反応を2段で行う場合、2段目の反応を低圧下で行う必要があり、反応圧力 5 kg/m^2 の低い圧力下においてはじめて60%を越す高いエチレン+プロピレン選択率が得られた。

以上の結果はメタノール合成機能と酸性能を有す触媒を組合せて1段で低級オレフィンを合成できる触媒を開発する為には酸性質に関して十分な配慮をしなければならず、メタノール合成触媒の水素化能だけでなく、ゼオライト触媒の水素化能についても

考慮する必要があることを示す。

文 献

- 1) C. D. Chang, Catal. Rev. Sci. Eng., **25**, 1 (1983)
- 2) “ C_1 ケミストリー”, 触媒学会編, 講談社 (1984)
- 3) 小野嘉夫, 有機合成化学, **41**, 524 (1983); ペテロテック, **3**, 1039 (1980)
- 4) 新 重光, “ C_1 化学工業技術集成”, 小林, 加藤共編, p. 488 (1981), サイエンスフォーラム社
- 5) 小野嘉夫, 難波征太郎, 八嶋建明, 触媒, **21**, 356 (1979)
- 6) C. D. Chang, C. T-W. Chu and R. F. Socha, J. Cat., **86**, 289 (1984)
- 7) 川村, 塩見, 藤沢, 岡戸, 萩原, 第27回関西大会研究発表会要旨集, p. 125 (1985)
- 8) H. Itoh, C. V. Hidalgo, T. Hattori, M. Niwa and Y. Murakami, J. Cat., **85**, 521 (1984)
- 9) 菊地, 浜名, 畑中, 森田, 石油学会誌, **24**, 275 (1981)
- 10) 特開昭 57-45343
- 11) USP 4062905
- 12) 特開昭 57-176918
- 13) 特開昭 58-121222
- 14) K. W. McLaughlin and R. G. Anthony, AIChE Journal, **31**, 927 (1985)
- 15) R. J. McIntosh and D. Sedden, Applied Cat., **6**, 307 (1983)
- 16) 特開昭 59-82319
- 17) 川村他, シー・ワン化学成果発表会予稿集, p. 130 (1984); 岡戸他, 第2回シー・ワン化学触媒シンポジウム予稿集, p. 71 (1985); 岡戸他, 第1回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p. 21 (1985); 川村他, 同上, p. 23
- 18) 特開昭 51-57688
- 19) J. C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser and S. Zhou, J. Cat., **73**, 147 (1982)
- 20) D. P. 2909927
- 21) 特開昭 59-62348
- 22) 神徳ら, シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 23 (1984)
- 23) D. Frenkel and B. C. Gates, J. Am. Chem. Soc., **102**, 2478 (1980)
- 24) V. U. S. Rao and R. J. Gormley, Hydrocarbon Processing, **59**, 139 (1980)
- 25) T. Sano, H. Yanagisawa, K. Okabe, H. Okado, H. Hagiwara, Y. Yasumoto and H. Takaya, Bull. Chem. Soc. Japan, **58**, 1317 (1985)
- 26) T. Sano, H. Yanagisawa, K. Saito, K. Okabe, H. Okado, H. Takaya and K. Bando, Applied Catalysis, in press.
- 27) 佐野ら, 触媒, **27**, 80 (1985)
- 28) T. Sano, K. Okabe, H. Shoji, K. Saito, Y. Yasumoto, H. Hagiwara and H. Takaya, Bull. Chem. Soc. Japan., **58**, 3371 (1985)

《解 説》

クリノプチロライトの表面修飾と触媒作用

北海道大学工学部 新 田 昌 弘

はじめに

ゼオライトは天然に産出するが純度の低いことや合成で容易に純品が得られることから、化学工業では合成品が主として用いられており、また基礎応用両面の研究も合成品について活発である。合成ゼオライトのような華々しさはないが天然ゼオライトも利用されており、本誌上すでに鳥居¹⁾、湊²⁾、河および鈴木³⁾らによって紹介されたように建築材、土壌改良材、飼料混合材、製紙用クレー、水処理材、ガス吸着剤および触媒などに使用されている。その中で末項に挙げた触媒あるいは触媒担体としての利用は合成ゼオライトにくらべて極端に少なく、また研究データもきわめて乏しい。

本稿は天然ゼオライトの特性を利用し、特定反応に対する触媒作用を検討した研究例を紹介する。天然ゼオライトの高度利用技術開発の参考資料の一つともなれば幸いである。

1. 天然ゼオライトの触媒としての利用

1.1 クリノプチロライトの特性

本邦では天然ゼオライト資源として clinoptilolite と mordenite の埋蔵量が多い。凝灰岩の主要構成鉱物である clinoptilolite の理想化学式は $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ であり、天然産では交換性陽イオンとして Na, K, Ca, Mg が含まれる。Si/Al 比が 5 の高シリカゼオライトであるから工業的に利用する上に好ましい性質——高耐酸性および高耐熱性を有している。

clinoptilolite の結晶構造は基本的に単斜晶系に属する heulandite と同構造をとる。両者間に厳密な区別は確立していないが、化学組成の $\text{Si}/\text{Al} \geq 4.0$ のものを前者とする定義がある⁴⁾。骨格は c 軸方向に 10 員酸素環 ($0.43 \times 0.71 \text{ nm}$) および 8 員酸素環 ($0.40 \times 0.46 \text{ nm}$)、さらに a 軸方向および a 軸と 50° をなす方向に 8 員酸素環 ($0.39 \times 0.54 \text{ nm}$, $0.39 \times 0.52 \text{ nm}$) より成るチャンネルで細孔構造をもつ。このことから clinoptilolite が分子ふるい作用の顕著な合成

A 型ゼオライト (8 員環チャンネル) あるいは ZSM-5 型ゼオライト (10 員環チャンネル) と同様な触媒特性を示すことが期待される。

1.2 従来の研究

前述のように触媒として工業的利用はほとんど報告されていないが⁵⁾、触媒活性を検討した基礎的研究は若干報告されている。すなわちモルデナイトによる n-ペンタンの分解反応および H_2S の酸化反応⁶⁾、クメン分解反応⁷⁾、メタノールの転化反応⁸⁾、クリノプチロライトによるトルエンの不均化反応⁹⁾、シクロヘキセンおよびシクロヘキサノールの異性化反応^{10, 11)}、エタノールおよび 2-プロパノールの脱水反応¹²⁾、メタノールの脱水反応¹³⁾、両ゼオライトによるキシレンの異性化反応^{8, 14)}、ベンゼンの水素化反応⁹⁾、エチルベンゼンの分解反応⁹⁾ などがあり、東欧、ソ連そして日本で最近活発に研究されつつあるように思われる。

これらの研究結果から天然ゼオライトもイオン交換等の適当な処理をすることにより石油化学反応に合成ゼオライトと同様に高活性高選択性を発揮することが示唆されたが、より広汎な、より詳細な検討が望まれる。一般に天然ゼオライトから不純物を除去することは困難であるから、研究例の乏しいのはその低純度および純度の不均一性の必然的結果として触媒性能の低再現性を予測するためかも知れない。したがって研究上留意すべきことは試料の産地、純度 (鉱物組成)、化学組成の明記であり、これを欠くと研究の発展は望めない。

以上の事実をふまえて以下に筆者らの研究を紹介したい。

2. 表面修飾

2.1 鉱物組成および化学組成

筆者らが使用したクリノプチロライト系凝灰岩 (単にクリノプチロライトと略す) は秋田県二ツ井町産で、この原岩は鳥居らによる X 線分析の結果、Table 1 のように組成が明らかにされている¹⁵⁾。

Table 1 Mineral composition of clinoptilolite-tuff from Futatsui, Akita Prefecture, Japan

Clinoptilolite	75.2 wt %
α -Quartz	1.9 wt %
α -Cristobalite	5.0 wt %
Feldspar	3.4 wt %
Mica	1.8 wt %
Amorphous materials	12.7 wt %

clinoptilolite 含有量は 75.2 wt % と高いこの原岩を、16-42 mesh に細砕し水洗・乾燥後、触媒試料 (NC) とした。NC の化学組成を修飾クリノプチロライトのそれと共に Table 2 に示す。

2.2 イオン交換処理

固体酸 (Brönsted 酸) 触媒としてのゼオライトは H^+ イオンを含有するものが有利である。clinoptilolite は耐酸性が高く、鉱酸で直接イオン交換可能であり、15 M-HCl 処理でも脱アルミニウムは生ずるが結晶構造は保たれると報告されている¹⁶⁾。しかし NC を 1 M-HCl で 3 回処理 (80℃, 24 h×3) した試料 (NCH-3) は XRD により (132) および (052) 面の主要ピーク強度が NC の 80% まで減少することから結晶構造の保持は必ずしも完全ではない。clinoptilolite のカチオン交換能は汚水中のアンモニア態窒素の除去に実用化されているように¹⁷⁾, NH_4^+

イオンを高選択的に交換吸着するので¹⁸⁾, この性質を利用して結晶構造不変の H^+ イオン高交換率クリノプチロライトを調製できる。NC を NH_4Cl 水溶液中でイオン交換し、水洗乾燥後、さらに 500℃, 3 h 空气中で焼成し、脱アンモニアして得た試料が NCH-4, 5 である。

2.3 硫酸処理および硫酸水素アンモニウム処理

ゼオライトの酸性を減ずることなく有効細孔径を変えて形状選択的触媒能を向上する方法として H^+ イオン交換体への化学蒸着法¹⁹⁾と含浸担持法²⁰⁾が知られている。ここでは H^+ イオン交換と同時に有効細孔径を変える目的で H_2SO_4 あるいは NH_4HSO_4 を用いて後者の方法をとった。

clinoptilolite 細孔内の金属イオンが H^+ イオンにより置換されればそのイオン径の差から、みかけの細孔径 (有効細孔径) は当然拡大する。必要以上の拡大で生成物選択性の低下を防ぐため、表面への硫酸化合物担持により有効細孔径の縮小をはかった。所定濃度の H_2SO_4 中に NC を含浸し (室温, 24 h), 濾過・風乾後, 空气中 500℃, 3 h 焼成する (NCH-6~10)。高濃度の H_2SO_4 への含浸は clinoptilolite の結晶構造を崩壊するが (前述の XRD 法により NC の 82% まで低下), NH_4HSO_4 への含浸処理では結晶構造は 95% 以上保持され, H^+ イオン交換率も NH_4^+ イオンのため高い (NCH-11~13)。

以上の化学処理により表面修飾されたクリノプチ

Table 2 Chemical composition of modified clinoptilolites

Sample	Treatment	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	Ig. loss ^b	H ⁺ exchange %	Si/Al mol/mol
		wt %										
NC	—	70.3	11.3	2.10	3.69	0.478	0.953	0.657	<0.024	10.5	7	5.5
NCH-1	0.1M HCl	71.0	9.58	0.975	2.94	0.385	0.906	0.506	—	12.9	23	6.3
NCH-2	1.0M HCl	74.8	6.58	0.310	1.76	0.180	0.200	0.370	—	12.4	50	9.6
NCH-3	1.0M HCl ^a	76.0	5.77	0.294	1.29	0.155	0.140	0.320	—	13.5	56	11.2
NCH-4	0.05M NH ₄ Cl	71.7	11.5	1.06	3.88	0.463	0.914	0.579	—	9.88	24	5.3
NCH-5	2.0M NH ₄ Cl	72.3	11.0	0.272	0.591	0.167	0.231	0.524	—	12.9	82	5.6
NCH-6	0.05M H ₂ SO ₄	71.8	10.4	1.48	3.14	0.435	0.933	0.500	0.052	10.3	16	5.8
NCH-7	0.1M H ₂ SO ₄	72.7	10.5	1.23	3.71	0.405	0.780	0.577	0.17	9.77	19	5.9
NCH-8	0.5M H ₂ SO ₄	72.8	10.4	0.780	3.43	0.404	0.628	0.592	0.33	8.89	31	6.0
NCH-9	1.0M H ₂ SO ₄	73.7	10.3	0.510	2.70	0.411	0.663	0.591	1.30	9.11	42	6.1
NCH-10	2.0M H ₂ SO ₄	73.4	10.0	0.350	1.94	0.387	0.674	0.547	3.44	10.5	51	6.2
NCH-11	0.1M NH ₄ HSO ₄	71.4	11.0	0.680	3.29	0.409	0.600	0.579	0.28	10.7	48	5.5
NCH-12	0.5M NH ₄ HSO ₄	73.0	11.0	0.385	2.13	0.402	0.500	0.586	2.10	10.6	56	5.7
NCH-13	1.0M NH ₄ HSO ₄	72.9	11.0	0.340	1.50	0.374	0.464	0.570	3.14	10.7	64	5.6

^a Repeated three times. ^b Ignition loss at 500°C.

ロライト触媒の化学組成はTable 2に示す。

3. 触媒反応

3.1 メタノール転化反応

メタノールから低級オレフィンなど有用な炭化水素を合成する方法は世界的技術開発課題の一つであり活発に検討されている。本反応に有効な触媒としてZSM-5を代表とする高シリカゼオライトやヘテロポリ酸が知られており、特に前者の活性および選択性は表面酸性 (strong Brönsted acidity) および細孔構造 (ガソリン様炭化水素生成—約 0.55 nm) に強く依存する²¹⁾。このことは強い Brönsted 酸点と目的炭化水素分子径に同程度の細孔径をもつ固体は本反応用触媒として有望であることを示唆する。

したがって直鎖の低分子量オレフィンの分子径と同程度の細孔径を有する clinoptilolite はその含有金属イオンを H^+ イオンで交換し、さらに細孔径を若干コントロールすれば高活性かつ高選択性を発揮する触媒として期待されるのである。

3.2 反応装置と生成物分析

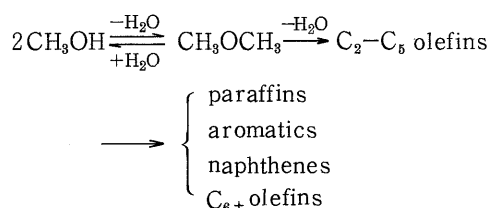
メタノール転化反応は通常の常圧固定床流通管式反応装置で行なった。触媒は約 0.5 g を反応管 (SUS-304, 8 mm ϕ \times 300 mm) の中央部に詰め、その前後に石英ウールをつめて固定する。He 気流中 400

℃で 3 h 活性化処理後、所定の反応温度に維持する。5.3 kPa のメタノールを He とともに 10 ml \cdot min⁻¹ で反応管へ通す。反応系の配管はすべて保温 (80℃) する。

生成物の分析は同時に 2 台のガスクロマトグラフで行なう。1 台は FID 付でカラムは OV-101 (100 m) を使用し炭素数 4 以上の炭化水素を分離定量し、他の 1 台は TCD 付でカラムは Porapak S (1.5 m) を使用し、炭素数 3 以下の炭化水素、メタノール、ジメチルエーテル、CO および CO₂ を分離定量する。

4. 触媒活性および選択性

本反応は次の反応経路にしたがい進行する²¹⁾。



したがって低転化率時には低級オレフィンが優先的に生成する。Table 3 に示すように、本触媒上、NC と NCH-10 を除き、すべて高転化率を得ているにもかかわらず低級オレフィン生成選択率が著しく高い。この結果は予想通り、 H^+ イオン交換により

Table 3 Conversion of methanol over modified clinoptilolites

Catalysts	NC	NCH-												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Conversion ^a %	92.4	97.6	97.9	99.5	99.7	100	96.3	96.3	98.5	98.3	87.2	99.8	100	100
CH ₃ OCH ₃ ^b	17.6	2.9	0.2	0	0	0	1.6	3.2	0.3	3.0	31.7	0	0	0
CO + CO ₂ ^b	20.4	13.3	5.9	8.3	14.7	4.6	13.9	15.6	15.3	12.7	17.0	9.6	13.8	12.5
Hydrocarbons ^b	12.8	36.1	38.8	33.0	41.3	43.0	33.7	31.2	37.0	27.9	6.7	40.8	39.4	39.5
CH ₄	6.6	4.2	4.1	5.1	6.0	10.0	3.4	7.8	5.1	13.2	61.9	5.0	16.8	9.6
C ₂ H ₄	8.5	4.8	5.8	8.0	9.1	13.9	6.5	6.3	9.9	19.4	11.4	9.2	13.5	16.2
C ₂ H ₆	0.7	0.4	0.7	1.0	0.9	2.4	0.6	0.4	1.5	2.7	12.2	0.7	1.3	2.4
C ₃ H ₆	54.5	21.8	11.8	16.8	45.1	29.5	47.7	48.1	51.6	37.8	9.1	41.2	34.3	35.5
C ₃ H ₈	3.7	2.6	1.9	3.4	2.9	9.4	3.5	2.9	1.2	4.3	3.8	3.0	4.7	6.9
C ₄ H ₈	16.5	20.3	11.6	12.9	21.7	18.9	22.7	20.7	21.5	18.5	1.6	22.8	18.3	19.3
C ₄ H ₁₀	0	0.9	2.2	2.2	1.6	3.1	1.5	1.5	1.8	1.4	0	1.6	1.8	1.9
C ₅₊ ^c	9.5	44.5	59.4	47.7	12.7	12.6	14.0	12.3	7.5	2.7	0	16.5	9.3	8.2
Aromatics	0	0.5	2.4	2.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
Selectivity ^d	79.5	46.9	29.2	37.7	75.9	62.3	76.9	75.1	83.0	75.7	22.1	73.3	66.1	71.0

^a Reaction temperature: 350℃, W/F: 336 g \cdot h \cdot mol⁻¹. ^b wt%; H₂O and H₂ were also produced and only the former was determined quantitatively. ^c C₅₊ indicates hydrocarbons with ≥ 5 carbon atoms, except aromatics. ^d C₂-C₄ olefins/total hydrocarbon: wt%

クリノプチロライト表面に強い Brönsted 酸点が発現し、それが触媒活性点となったことおよびクリノプチロライトの細孔構造が分子形状選択性を発揮したことを示している。表面修飾と活性・選択性との関係を検討してみよう。

4.1 イオン交換処理

NC の低転化率は H^+ イオン交換率の低さが主因であるが、clinoptilolite の細孔のうち、8 員環の小孔内へはメタノールが侵入しえず、10 員環の大孔内でしか反応が進行しないためでもある²²⁾。NCH-1 と 2 および 4 と 5 の結果から NC 中の金属イオンの約 20% が H^+ イオンで交換すると活性が急上昇するので、その 20% の金属イオンは小孔入口付近に存在しており小孔の見かけの孔径をメタノール分子径以下に縮小していることが推定される。

HCl 処理は C_3-C_4 オレフィン選択率を低下させるがその原因として clinoptilolite 骨格より脱アルミニウムを生じ Si/Al 比の増大による有効細孔径の拡大および活性点(B酸点)の酸強度の増大が考えられる。すなわち細孔径の拡大は大分子(C_{8+} : 炭素数 5 以上の炭化水素を表わすが 2-メチル-2-ブテンが主成分)の生成を可能ならしめるし、強酸点はパラフィンの生成²³⁾を促進するからである。

一方、 NH_4Cl 処理では脱アルミニウムは起こらず、 H^+ イオン交換のみ進むので高交換率においても過度の細孔拡大や酸強度増大はなくオレフィン選択性は比較的高く保持される。

4.2 含浸担持処理

クリノプチロライトの触媒活性および生成物選択性の向上には H^+ イオン交換を 20% 以上するとともに有効細孔径を目的分子径以上に拡大しないことが要請されるが、20% を大きく越えるイオン交換は活性点の増大のため好ましい反面、大孔内の金属イオンを H^+ イオンに交換するため必要以上に有効細孔径が拡大してしまう。それは事実 NCH-5 の C_2-C_4 オレフィン選択率の低下として現われている。そこで H^+ イオン交換と同時に細孔径縮小を目的とした H_2SO_4 への含浸処理は H^+ イオン交換とともに硫黄化合物の担持が起こる (Table 2)。その触媒能は期待通り高活性かつ高選択性を示した。このことは H_2SO_4 による骨格からの脱アルミニウムや大孔内金属イオンの除去で生ずる孔径拡大効果を硫黄化合物担持で生ずる縮小効果が相殺したことを意味する。

この細孔構造の微妙な変化はゼオライトの細孔構造推定法²⁴⁾である n-デカンの水素化分解反応を利

用して確かめうる。この方法で調べた結果 (Fig. 1, 2) NCH-2 は 10 員環もしくは 12 員環からなる細孔構造のゼオライトに分類された。clinoptilolite は本来 8 員環および 10 員環孔構造だから、これはみかけ上細孔径が拡大したことを意味し前述の推定を支持する。また NCH-8 は 8 員環構造に分類されるか

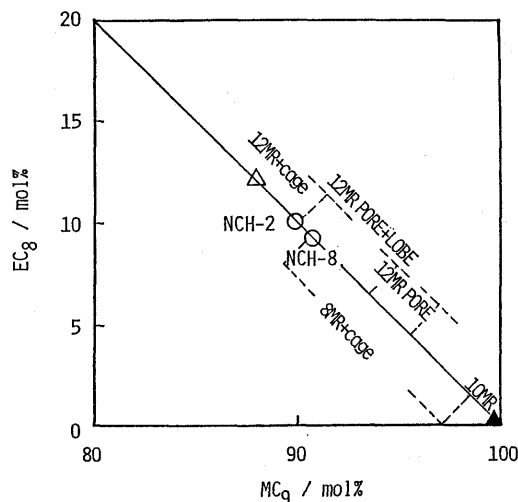


Fig. 1. Yield of ethyloctane (EC_8) against methylnonane (MC_9) isomers from n-decane obtained at 5 mol% isomerization conversion.

△: Faujasite, ▲: ZSM-5

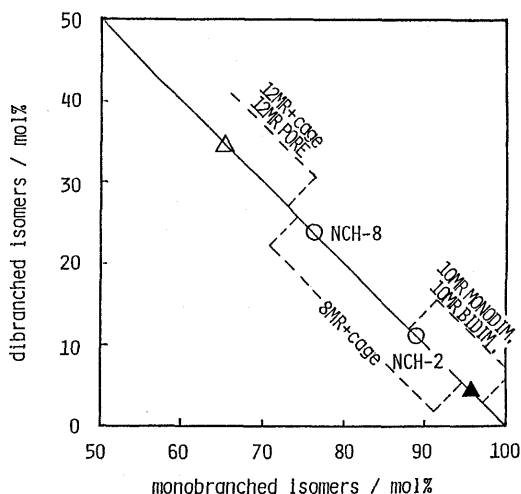


Fig. 2. Relative distribution of mono- against dibranched isomers from n-decane obtained at the maximum isomerization conversion (—MR = —membered ring). △: Faujasite, ▲: ZSM-5

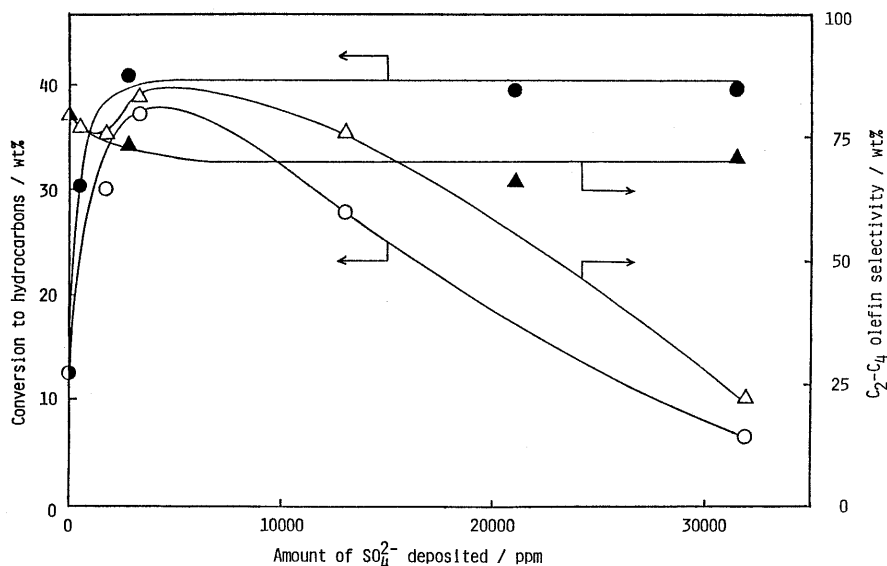


Fig. 3. Relationship between amount of SO_4^{2-} deposited, conversion to hydrocarbons, and C_2-C_4 olefin selectivity. \circ, \triangle : H_2SO_4 treated; \bullet, \blacktriangle : NH_4HSO_4 treated

ら、これは clinoptilolite の大孔 10 員環のみかけ孔径が相当縮小されたことを意味し、上記の推定を支持する。

硫黄化学種の担持量と活性・選択性との関係を見ると (Fig. 3), H^+ イオン交換および脱アルミニウムによる細孔径拡大効果と硫黄化学種担持による縮小効果のバランスから H_2SO_4 の場合 3500 ppm 付近で C_2-C_4 オレフィン生成に最適の細孔径を形成することがわかる。担持量がさらに増すと小分子しか拡散できず、やがてメタノールさえ拡散困難となるため活性の低下をきたす。

一方 NH_4HSO_4 の場合、同濃度の H_2SO_4 処理より活性は高い。これは NH_4^+ イオンの優先的イオン交換により H^+ イオン交換率が高いことに起因する。ほぼ同一担持量の NCH-8 と 11 をくらべると後者のオレフィン選択率は前者より低く、また C_{5+} の生成量は 2 倍も多い。このことは生成物選択性が細孔による分子形状選択性のみで支配されず、硫黄化学種の担持による表面酸性の変化²⁵⁾も選択性に影響があることを示唆する。

4.3 触媒の耐久性

触媒研究は基礎研究であれば反応初期の活性と選択性のみを調べても意義はあろうが、実用面を考慮しての研究であれば耐久性を明らかにする必要がある。修飾クリノプチロライト触媒のメタノール転化

反応に対する活性の経時変化を Fig. 4 に示す。HCl 処理が最も耐久性が増すが (NCH-2), これは脱アルミニウムにより高シリカ組成となり骨格構造が安定化するからである。硫黄化学種担持処理は耐久性に劣るが、NCH-8 にみられるように、失活後酸素気流中で 500°C , 3 h 加熱処理することで活性は完全に再現する。失活-再生のサイクルは 5 回くり返しても不変である。なお、すべての触媒において生成物選択性の経時変化はほとんどない (<3%)。

5. 表面キャラクタリゼーション

5.1 表面酸性

浸漬熱は液体に塩基性物質を用いれば表面酸点との相互作用を反映した熱を発生するので固体酸性の定量尺度となる²⁷⁾。クリノプチロライトの表面修飾による活性の向上と酸性の変化との関係を調べるため、*n*-ブチルアミン-ベンゼン溶液への触媒の浸漬熱を測定した。結果を Table 4 に示す。NC の小孔径は $<0.38\text{ nm}$ であるから *n*-ブチルアミン (0.43 nm) は侵入拡散できないので、その浸漬熱は外表面および大孔内表面の酸性を反映する。 H^+ イオン交換した試料は、S 担持量の多い NCH-10, 13 を除き、小孔も大孔もアミン分子が拡散でき浸漬熱は全表面の酸性を反映し増大する。NCH-2 の高い浸漬熱は Si/Al 比の増大に伴う酸点の酸強度の増大²⁸⁾に

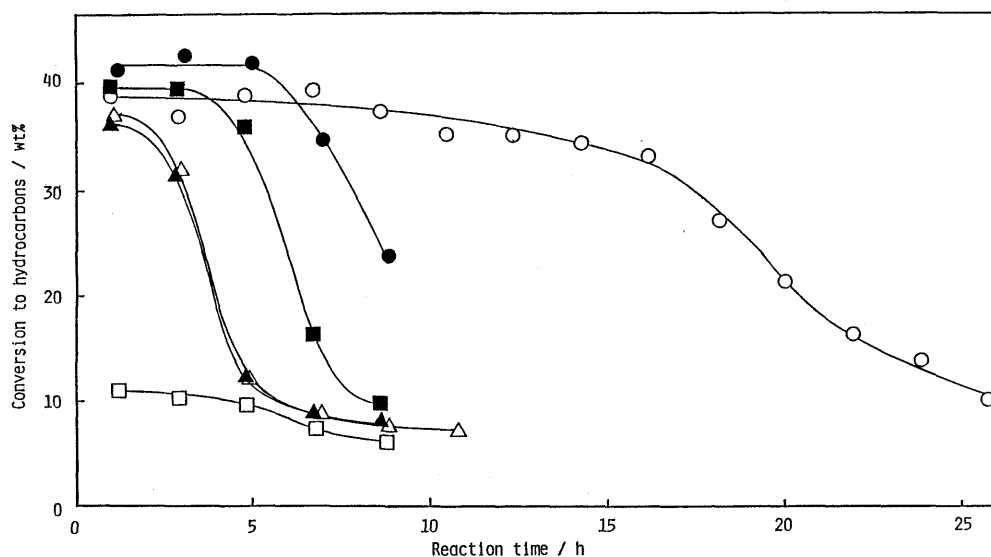


Fig. 4. Relationship between reaction time and conversion to hydrocarbons.
 □: NC, ○: NCH-2, ●: NCH-4, △: NCH-8, ▲: NCH-8 regenerated,
 ■: NCH-12

Table 4 Adsorption properties of modified clinoptilolites

Catalyst	Heat of immersion $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	Adsorption amount/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ }^a$				
		O_2 0.346 ^b	CH_4 0.38	C_3H_6 0.45	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 0.50	Benzene ^c 0.558
NC	74.2	3.7	2.1	6.3	6.5	1.0
NCH-2	95.2			20.5 ^d	6.0	1.5
NCH-5	78.0	3.7	7.0	4.8	6.8	1.0
NCH-7				6.4	4.4	
NCH-8	90.2		6.6	5.1	5.4	0.9
NCH-9				4.4	4.2	
NCH-10	54.6		3.7	3.3	3.8	0.7
NCH-11	77.7			6.6	6.0	0.9
NCH-13	75.8			6.1	4.8	

^a 0°C, 0.225Pa; ^b kinetic diameter, nm; ^c 30°C, 0.03Pa; ^d polymerization occurred.

起因する。

5.2 担持硫黄化学種の存在形態

H_2SO_4 あるいは NH_4HSO_4 への含浸処理によりクリノプチロライト上に担持した硫黄化学種が細孔径を縮小することを反応生成物分布から推定したが、その化学種の存在形態を確認するためXPSスペクトルを測定した。測定したS原子の結合エネルギーをTable 5に示す。触媒上の硫黄化学種のS原子の S_{2p} 軌道の結合エネルギーは169.6–170.5 eVで、これはNiSや単体硫黄の S_{2p} 値162.9 eVと異なり、

硫酸塩中の S_{2p} と一致する。したがって担持硫黄は原子価が+6であり、 SO_4^{2-} イオンの形で表面に存在していることがわかる。この結果は担持量の多少により変化しない。

同時に測定したSとAl原子のスペクトル比から表面から2 nmの内層までのS/Al比を求めたところ、化学分析値から算出される値より大きいこと、またすべてのS原子が外表面に担持したと仮定して算出される値より小さいことがわかり、 SO_4^{2-} イオンはclinoptilolite細孔入口付近に局在化していると推定

された。

5.3 吸着特性

修飾クリノプチロライトの有効細孔径の変化をより明らかにするため、吸着測定で分子ふるい効果を調べた。Table 4 に見られるように、 O_2 の吸着量がNCとNCH-5とで等しいことからNCの大小孔とも有効孔径は >0.346 nmであるが、NCの CH_4 （メタノールと同径）吸着量はNCH-5の $1/3$ 以下であることから、NCの小孔有効孔径は <0.38 nmとわかり、 H^+ イオン交換した試料の小孔はすべて >0.38 nmであるとわかる。この結果はNCの触媒活性の低さの一因をよく説明し、4.1の推定を支持する。 $i-C_4H_{10}$ の吸着量はNCとNCH-5とで等しいからNCH-5の小孔は <0.50 nmとわかる。一方、大孔の有効細孔径はほとんどベンゼンが吸着しないので <0.558 nmである(>0.50 nm)。

SO_4^{2-} イオン担持試料は H^+ イオン交換により拡大した大小両孔の有効径を縮小することが吸着量の減少程度から明らかである。最も高い C_2-C_4 オレフィン選択性を示したNCH-8は小孔が $0.38-0.45$ nm、大孔が $0.45-0.50$ nmの有効細孔径となっており、これはプロピレン、ブテンの分子径に等しい。

6. おわりに

本研究では原料の凝灰岩中の不純物の影響は無視したが、実用化への検討課題としてその役割を明らかにすべきであろう。わが国は良質で豊富なゼオライト資源産出国として知られ、外国に先駆けて活用されたためその利用状況は国外から多くの注目を受け参考にされている²⁹⁾。さらにその技術を活用し、触媒としての利用技術を確立できれば資源エネルギー問題の解決の一助にもなりえよう。

本研究におけるゼオライトの化学分析は東洋遺達工業(株)に負った。ここに付記して謝意を表する。

文 献

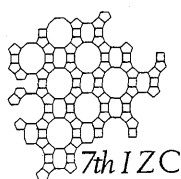
- 1) 鳥居一雄, ゼオライト, **1**, (4) 1 (1984)
- 2) 湊 秀雄, ゼオライト, **2**, (3) 1 (1985)
- 3) 河 紀成ら, ゼオライト, **2**, (3) 12 (1985)
- 4) 西戸裕嗣, ゼオライト, **2**, (2) 1 (1985)
- 5) 原 伸宣, 触媒, **16**, 91 (1974)
- 6) 山本 登, 粘土科学, **8**, (3, 4) 1 (1968)
- 7) N. Nakano et al., Bull. Japan Petrol. Inst., **13**,

Table 5 Binding energies and surface composition by XPS

Sample	S_{2p}^a	S/Al ^b			Ref.
		chem. anal.	XPS _{obs}	XPS _{calc} ^c	
KAl(SO ₄) ₂	169.7	2.0	(2.0)	—	
PdSO ₄	168.8	—	—	—	26)
S	162.9	—	—	—	26)
NiS	162.9	—	—	—	
NCH-8	170.5	0.017	0.046	0.18	
NCH-9	169.6	0.067	0.084	0.76	
NCH-12	169.8	0.10	0.10	1.04	

^a eV, ± 0.2 , ^b Mole ratio, ^c Assuming the deposition on the external surface only.

- 205 (1971)
- 8) W. Zatorski et al., Acta Phys. Chem., **24**, 347 (1978)
- 9) H. A. Gonzales et al., Kinetics and Catalysis, **23**, 1278 (1983)
- 10) 齊藤義一ら, 有機合成化学, **36**, 1064 (1978)
- 11) H. G. Karge et al., Proc. 6th Intern. Zeo. Conf., Butterworths & Co., 1984, p.308
- 12) B. Škundrić et al., Z. Phys. Chem. N.F., **132**, 93 (1982)
- 13) E. Detrekóy et al., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, 201 (1977)
- 14) É. Miklósy et al., Zeolites, **3**, 139 (1983)
- 15) K. Torii et al., J. Jap. Ass. Miner. Petrol. Econ. Geol., **74**, 423 (1979)
- 16) R. M. Barrer et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2047 (1967)
- 17) K. Torii, Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, N.Y. 1978, p.441
- 18) R. M. Barrer et al., Can. J. Chem., **42**, 1481 (1964)
- 19) 丹羽 幹ら, ゼオライト, **2**, (4) 17 (1985)
- 20) W. W. Kaeding et al., J. Catal., **67**, 159 (1981)
- 21) C. D. Chang, "Hydrocarbon from Methanol", Dekker, N.Y., 1983
- 22) NCの比表面積を測定すると、 N_2 吸着から $24.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 O_2 吸着から $197.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ となる。またNCH-5の比表面積は N_2 吸着で $407.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ である。不純物と外表面積：小孔内表面積：大孔内表面積 = 1 : 7 : 7
- 23) H. Itoh et al., J. Catal., **85**, 521 (1984)
- 24) J. A. Martens et al., Zeolites, **4**, 98 (1984)
- 25) M. Nitta et al., Appl. Catal., **10**, 215 (1984)
- 26) Y. Matsumoto et al., J.C.S. Faraday 1, **76**, 1122 (1980)
- 27) M. Nitta et al., Proc. 8th Intern. Cong. Catal., Schön Wetzl, 1984, IV, p.533
- 28) P. A. Jacobs, Catal. Rev.-Sci. Eng., **24**, 415 (1982)
- 29) 湊 秀雄, 化学と工業, **38**, 838 (1985)



第7回国際ゼオライト会議だより

1986年8月17日(日)～8月22日(金)

京王プラザホテル(東京都新宿区西新宿2-2-1)

3年余にわたって諸準備を進めて来ました本会議の開催は、いよいよ約2ヶ月後に迫りました。

論文募集はすでに切られましたが、応募件数が予想をはるかに上廻りましたので、発表会場や時間を増やし、予定数を越えて採択するよう努めました。

講演論文のプログラムはすでに本誌Vol. 3, No. 1にお知らせしたとおり、総合講演2件、招待講演9件、一般講演121件(1件追加)にのびります。その後、ポスター論文184件の採択が行われました。そのプログラムは本稿末尾に示すとおりですが、主題別に分類すれば次のような構成になります。

地質・鉱物学 9件、合成法 22件、イオン交換・修飾 18件、構造解析 36件、吸着・拡散 20件、触媒 70件、応用 10件

このような訳で、第7回東京大会は未だかつてない大規模なゼオライト会議になるのは必至と思われます。ゼオライトの科学と技術の研究の隆盛と一般の関心の深さを物語るものとして御同慶の至りです

が、収支計画等の再検討も必要となり、5月27日(火)にはそのための組織委員会が開かれます。

また会議当日の運営にあたる実行委員会も発足し、具体的かつ些細にわたる諸準備を開始しました。

このうへはゼオライト研究会会員をはじめとし、多数の皆様の積極的な御参加をお待ちするばかりであります。ちなみに予備登録の〆切り日は6月末日です。これを過ぎますと参加登録料が割高になりますので御注意下さい。

なお5月24日現在の登録者数は国内50名、海外74名(内訳は米国11、西独7、ベルギー6、など)であります。

2月発行の3rd Circularや登録用紙等は下記であて御請求下さい。

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

東京大学工学部合成化学科富永研究室気付
第7回国際ゼオライト会議事務局

電話 03-812-2111 内線7256

Poster Session		Time Table			
	Aug. 18 Monday	Aug. 19 Tuesday	Aug. 21 Thursday	Aug. 22 Friday	
会場	1 A	2 A	3 A	4 A	
セッション	AP	ST	ST	ST	
会場	1 B	2 B	3 B	4 B	
セッション	GM	IM	IM	ST	
会場	1 C	2 C	3 C	4 C	
セッション	AD	AD	SY	CA	
会場	1 D	2 D	3 D	4 D	
セッション	CA	CA	CA	SY	

APPLICATION

- 1A-1 T. Hirono, A. Kawana, T. Yamada
PHOTOINDUCED EFFECTS IN A MORDENITE-AgI INCLUSION COMPOUND
- 1A-2 K. Hiyoshi, Y. Kinoshita
STUDY OF APPLICATION OF SUBSTITUTED METALLIC & AMINOZEOLITES IN RUBBER TECHNOLOGY
- 1A-3 B. Carmon, A. Dyer, D. Keir
UPTAKE OF RADIOISOTOPES BY ZEOLITES AS AFFECTED BY pH AND SODIUM CONCENTRATION
- 1A-4 Y. Goto, N. Otsuka
ADSORPTION OF PHOSPHATE ANION BY CATION-EXCHANGED ZEOLITES
- 1A-5 P.K. Shrivastava, A.P. Mathur
POLLUTION CONTROL APPLICATION OF INDIAN NATURAL ZEOLITE
- 1A-6 R. Prakash, P.K. Shrivastava
APPLICATION OF INDIA NATURAL ZEOLITE (SCOLECITE) FOR SEPARATION & IDENTIFICATION OF FEW TRIARYLMETHANE DYES
- 1A-7 Chen Kuiqing
STUDY OF THE EFFECT OF ZEOLITE ON THE BALANCE OF NITROGEN FERTILIZER BY THE USE OF ^{15}N
- 1A-8 L. Vrzgula
NATURAL ZEOLITE/ CLINOPTILOLITE/ IN THE PREVENTION AND THERAPY OF CALF DIARRHOEA OF ALIMENTARY ETIOLOGY
- 1A-9 R.G. Iksanov, M.S. Savvinova
ADSORBENTS IN THE TREATMENT AND PROPHYLAXIS OF GASTRIC-INTESTINAL INDIGESTIONS OF CALVES OF CATTLE
- 1A-10 R. Garcia Lopez, A. Elias
USE OF ZEOLITE IN FEEDING CATTLE RUMINANTS

GEOLOGY AND MINERALOGY

- 1B-1 A.C. Chatterjee, V. Pradeep Kumar
GENETIC FEATURES OF THE ZEOLITE-ROCKS FROM DECOAN TRAPS OF MALWA REGION, M.P. INDIA

- 1B-2 H. Nishido, A. Yamazaki, R. Otsuka
HIGH-SILICA ZEOLITIZATION IN CHICHIJIMA, THE OGASAWARA ISLANDS, JAPAN
- 1B-3 M. Utada
MORDENITE DEPOSITS FORMED IN CALDERA-FILLING LACUSTRINE SEDIMENTS OF LATE NEOGENE, NORTHEAST JAPAN
- 1B-4 K. Torii
CHROMATOGRAPHIC SEPARATION PROPERTIES OF MORDENITE TUFF FROM KAMIYASHI, MIYAGI-CHO, MIYAGI PREFECTURE, JAPAN
- 1B-5 M. Aoki
ION EXCHANGE PROPERTIES AND LATTICE CONSTANTS OF Na - Ca MORDENITE
- 1B-6 N.F. Chelichshev, B.G. Berenstein
THE RATE OF ION EXCHANGED ON CLINOPTILOLITE-HEULANDITE ROW ZEOLITES
- 1B-7 A. Yamazaki, H. Nishido, R. Otsuka
MINERAL CHEMISTRY AND THERMAL BEHAVIORS OF THE CATION-EXCHANGED FORMS OF THE NATROLITE GROUP
- 1B-8 J.I. Mirzai, F.A. Hashimov, Kh.S. Mamedov
A NEW APPROACH TO THE DEHYDRATION MECHANISM OF THE NATURAL CALCIUM CONTAINING ZEOLITE - STILBITE
- 1B-9 Z. Gabelica, J.L. Guth
MORPHOLOGICAL ASPECTS OF NATURAL ZEOLITE MACROCRYSTALS AND SOME OF THEIR MICRO SYNTHETIC COUNTERPARTS

ADSORPTION AND DIFFUSION

- 1C-1 G. Gradev
SORPTION OF IODIDE ANIONS ON CATION FORMS OF CLINOPTILOLITE
- 1C-2 G. Finger, M. Bülow, K. Fiedler, U. Noack, G. Öhlmann
GASEOUS PHASE SORPTION EQUILIBRIA OF BINARY n-HEPTANE - BENZENE MIXTURES ON POTASSIUM X TYPE ZEOLITE
- 1C-3 Liu Fuying, Chen Shaozhou
A STUDY ON THE ADSORPTION EQUILIBRIUM IN MOLECULAR SIEVE DEWAXING PROCESS
- 1C-4 Y. Okugawa, R. Shibata, T. Inui
CHARACTERISTICS AND PERFORMANCE OF VARIOUS ZEOLITES FOR AIR SEPARATION BY PRESSURE-SWING ADSORPTION METHOD

- 1C-5 E.T. Stepkowska
THE POSSIBILITY OF ZEOLITE QUALITY EVALUATION BY SORPTION
- 1C-6 H. Kawai, H. Morishima, T. Koga, T. Niwa
HYDROGEN ISOTOPE EFFECTS AT DESORPTION OF WATER FROM MOLECULAR SIEVES
- 1C-7 T. Yoshida, Y. Akai
DIFFUSIONAL BEHAVIORS OF XENON IN MICRO PORES OF HY-ZEOLITES MODIFIED WITH H₂O AND OF USY-ZEOLITES
- 1C-8 I. Suzuki, M. Ezure, S. Oki
DETERMINATION OF EXTERNAL SURFACE AREAS OF MORDENITES AND Y ZEOLITES
- 1C-9 T. Arakawa, M. Takakuwa, J. Shiokawa
A LUMINESCENCE STUDY OF THE ADSORPTION OF AMMONIA AND OTHER SIMPLE MOLECULES ON AN ACTIVATED EUROPIUM ION-EXCHANGED MORDENITE
- 1C-10 H. Kono, A. Takasaka
MONTE CARLO SIMULATION OF SORPTION INTO ZEOLITES
- 2C-1 K. Segawa, N. Yuan, J.O. Petunchi, S. Nakata
ACIDIC PROPERTIES OF H-ZEOLITES BY IR AND MASNMR SPECTROSCOPY
- 2C-2 C.G. Pope
AMINE ADSORPTION STUDY OF THE ACIDIC SITES ON H-ZSM-5
- 2C-3 E. Dima, L.V.C. Rees, R.E. Richards
TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION OF AMMONIA FROM ZEOLITE CATALYSTS
- 2C-4 K. Tsutsumi, K. Nishimiya
HEAT OF ADSORPTION OF AMMONIA ON HIGHLY SILICIOUS MORDENITES AT HIGH TEMPERATURE
- 2C-5 T.K. Pal, V. Haupt, M. Seidel, F. Fetting
ADSORPTION CHARACTERISTICS OF H-MORDENITE
- 2C-6 P. Fejes, I. Kiricsi, Gy. Tasi, F. Berger
ADSORPTION OF PROPYLENE IN Co5A ZEOLITE
- 2C-7 Liu Xianyou, Zhou Lixing, Yin Anxue, Zheng Lubin
ADSORPTION CALORIMETRIC STUDY FOR CYCLOHEXENE AND 2-METHYL-PENTENE-1 ON SEVERAL Y-ZEOLITES
- 2C-8 P.J. Chong
HEAT OF ADSORPTION IN SURFACE-CATALYZED OCTANE CRACKINGS OVER ZEOLITES BY PULSE-FLOW GSC

2C-9 D. Fraenkel, A. Levy
PEAK-SHAPE EXPRESSIONS FOR THE ACTIVATION PARAMETERS, DERIVED FROM TEMPERATURE-PROGRAMMED DIFFUSION OF ZEOLITE-ENCAPSULATED NON-POLAR GASES

2C-10 G.D. Gradev
SORPTION OF IODIDE ANIONS ON CATION FORMS OF CLINOPTILOLITE

CATALYSIS

1D-1 T. Takahashi, S. Akagi
DE-t-BUTYLATION OF t-BUTYLPHENOLS OVER ZEOLITE IN LIQUID-SOLID SYSTEM

1D-2 L.-J. Leu, K.-J. Chao
TOLUENE AND TRIMETHYLBENZENE CONVERSIONS ON ZEOLITES

1D-3 S. Tsuchiya, S. Kawasaki, M. Mikami, H. Imamura
REACTION PROFILE OF ISOMERIZATION OF n-BUTANES OVER ZEOLITE CATALYSTS

1D-4 T. Baba
ENHANCEMENT OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF SILVER EXCHANGED Y-ZEOLITE BY GASEOUS HYDROGEN

1D-5 H.S. Thoang, T.T. Phuong
ON THE ACIDITY-ACTIVITY RELATIONSHIP OF ZEOLITES

1D-6 P. Hemmersbach, M. Stoecker, K.P. Lillerud, J.H. Raeder
SHAPE-SELECTIVITY OF OFFRETITE, ERIONITE AND THEIR INTERGROWTHS IN THE ISOMERIZATION OF N-BUTANE

1D-7 K. Suzuki, Y. Kiyozumi, S. Shin, H. Okado, K. Noguchi
INFLUENCE OF SYNTHETIC CONDITION ON CATALYTIC PROPERTIES OF ZSM-5 TYPE ZEOLITES IN THE SELECTIVE SYNTHESIS OF LIGHT OLEFINS FROM METHANOL

1D-8 P. Ciambelli, A. Zuddas, A. Nastro, R. Aiello, F. Crea, G. Bagnasco, G. Russo
INFLUENCE OF GEL ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZSM-5 CRYSTALS

1D-9 E. Unneberg, S. Kolboe
SELECTIVE FORMATION OF P-XYLENE OVER HZSM-5

1D-10 C. Bezouhanova, CHR. Dimitrov, V. Nenova, A. Meyer, H. Lechert
CYCLOHEXENE CONVERSION ON H ZSM-5 ZEOLITES

- 1D-11 D.M. Bibby
BEHAVIOUR OF ZSM-5 DURING SUCCESSIVE DEACTIVATION-REACTIVATION CYCLES
- 1D-12 T. Sano, H. Shoji, K. Okabe, K. Matsuzaki, H. Hagiwara, H. Takaya
HYDROGENATION ACTIVITY OF ZSM-5 ZEOLITE
- 1D-13 Zhang Zhi, Ou Guangyao
THE STABILITY OF ZSM-5 ZEOLITE CATALYST WITH DIFFERENT CRYSTAL FEATURES IN MTG CONVERSION
- 1D-14 S.I. Woo, J.C. Kim
CHARACTERIZATION OF COBALT CLUSTERS NUCLEATED ON CoY UNDER VARIOUS PRETREATMENT CONDITIONS
- 1D-15 J. Weitkamp, S. Ernst, V. Cortes Corberan, G.T. Kokotailo
ZEOLITE ZSM-20: CHARACTERIZATION BY CATALYTIC HYDROCARBON REACTIONS
- 1D-16 Guo Wengui, Ji Tao, Liang Juan, Cheng Guobao, Hu Jiehan, Zhao Suqin
A STUDY OF CoY ZEOLITE CATALYST BY IR AND ESR
- 1D-17 Wenjuan Yin, Shaoyi Peng
STUDY OF SURFACE ACIDITY OF ZEOLITES BY DIAZOMETHANE
- 1D-18 D. Goidea, D. Manoiu, N. Goidea, J. Blum, G. Gheorghe, R. Russu, M. Musa
RELATION BETWEEN ACID PROPERTIES AND CATALYTIC PERFORMANCES IN THE SELECTIVE ALKYLATION OF ETHYLBENZENE WITH ETHYLENE
- 1D-19 Xu Gen-hui, Liu Guang-yong
INVESTIGATION OF THE NATURAL MORDENITE CATALYST FOR DISPROPORTIONATION OF TOLUENE AND RECHANGE OF REFORMING RESULTANT OIL
- 1D-20 J.G. Post, J.H.C. Van Hooff
COKEFORMATION AND DEACTIVATION OF H-Y, H-MORDENITE AND H-ZSM-5 ZEOLITES
- 2D-1 H.G. Karge, J.-P. Lange, A. Gutsze
COKE FORMATION ON OLEFIN REACTIONS OVER HYDROGEN MORDENITE. AN EPR STUDY
- 2D-2 H. Nishijima, T. Kondoh, K. Hirabayashi, I. Suzuki
CONVERSION OF LIGHT NAPHTHA TO AROMATIC HYDROCARBONS ON MFI-TYPE ZEOLITES
- 2D-3 E. Echigoya, T. Fujitani
AROMATIZATION OF OLEFINS OVER WO₃-ZSM-5 ZEOLITE CATALYST
- 2D-4 Guo Zhiying, Zhong Bing
PROPANE CONVERSION TO AROMATICS ON Ga-ZSM-5 CATALYSTS

- 2D-5 R.M. Cursetji, A.P. Palkar, A.V. Deo
TOLUENE DISPROPORTIONATION / C9 AROMATIC TRANSALKYLATION ON ZEOLITES
- 2D-6 J. Kanai, T. Yoneda
THE REACTION OF n-HEXANE INTO AROMATIC COMPOUNDS OVER HZSM-5 ZEOLITES MIXED ZINC OXIDE
- 2D-7 G. Centi, K. Habersberger, P. Jiru, F. Trifiro, Z. Tvaruzkova
THE EFFECT OF A ZEOLITIC CARRIER ON THE SELECTIVITY OF THE ACTIVE VANADIUM CONTAINING COMPONENT IN AN OXIDATION REACTION
- 2D-8 F. Cavani, P. Jiru, F. Trifiro, Z. Tvaruzkova
AMMOXIDATION OF XYLENES TO NITRILES WITH V-ZEOLITES BASED CATALYSTS
- 2D-9 M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito
HIGHLY-DISPERSED METAL-OXIDE OXIDATION CATALYST SUPPORTED ON ZEOLITE Y
- 2D-10 G.O. Chivadze
CATALYSTS BASED ON SYNTHETIC AND NATURAL ZEOLITES FOR OXIDATION AND OXIDATIVE AMMONOLYSIS
- 2D-11 D. Fraenkel, B. Ittah, M. Levy
MECHANISTIC ASPECTS OF THE ALKYLATION AND AMMOXIDATION OF NAPHTHALENICS OVER ZEOLITE CATALYSTS
- 2D-12 K. Eguchi, T. Tokiai, H. Arai
CATALYTIC HYDRATION OF OLEFINS OVER VARIOUS ZEOLITES
- 2D-13 D. Arntz, M. Baacke
Na-MODIFIED MORDENITE FOR VINYLETHER SYNTHESIS
- 2D-14 M. Ziolk, J. Kujawa, P. Decyk
REACTIONS OF ETHANOL AND PROPANOL WITH HYDROGEN SULFIDE OVER ZEOLITES
- 2D-15 K. Wu, X. Yao, J. Fu
ZEOLITE APPLIED IN SELECTIVE SYNTHESIS OF MONOMETHYLAMINE (MMA) FROM METHANOL AND AMMONIA
- 2D-16 M. Kawai, M. Onaka, Y. Izumi
ZEOLITE-CATALYZED RING-OPENING OF EPOXIDES
- 2D-17 M. Onaka, H. Kita, Y. Izumi
ZEOLITE-CuNaY CATALYZED DECOMPOSITION OF ARYLDIAZOMETHANE
- 2D-18 N. Yazawa, C. Komatsu, T. Suzuki
PARA-SELECTIVE LIQUID-PHASE CHLORINATION OF BENZENE DERIVATIVES OVER KL ZEOLITE

- 2D-19 Gy. Onyestyak, D. Kallo, J. Papp, Jr.
ACETYLENE HYDRATION TO ACETALDEHYDE ON LATE TRANSITION METAL ZEOLITES
- 2D-20 N.Y. Chen
DISPROPORTIONATION OF PARAFFINS II. BUTANES
- 3D-1 H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Hinata, S. Yoshitomi
APPLICATION OF ZEOLITE-BASE Ni-Mo CATALYST TO THE UPGRADING OF COAL-DERIVED LIQUIDS
- 3D-2 K. Nita, A. Iino, S. Hidaka, H. Shimakawa, T. Mibuchi, S. Nakai
RESIDUAL OIL HYDROCRACKING OVER FeHY ZEOLITE
- 3D-3 S. Mikhail, S.M. Ayoub, Y. Barakat
CONVERSION OF TRIMETHYLBENZENES OVER Y-ZEOLITE CATALYST
- 3D-4 Y. Barakat, S. Mikhail, S.M. Ayoub
EFFECT OF FEED COMPOSITION ON PRODUCT DISTRIBUTION IN THE CATALYTIC CONVERSION OF TRIMETHYLBENZENES OVER Pt/La-Y-ZEOLITE CATALYST
- 3D-5 S. Sivasanker, S.G. Hegde, T.S.R. Prasada Rao, P. Ratnasamy
THE INFLUENCE OF ZEOLITE TYPE AND COMPOSITION ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF HYDROCRACKING CATALYSTS
- 3D-6 Yu-Wen Chen, Wen-Tzong Liu
HYDROGEN CHEMISORPTION ON Ru/ZEOLITE CATALYSTS
- 3D-7 J. Weitkamp, M. Neuber, S. Ernst, W. Stober
EVIDENCE FOR INHIBITION OF PLATINUM CATALYZED HYDROCARBON REACTIONS IN NaZSM-5
- 3D-8 S. Nishiyama, A. Miyake, T. Yoshimura, S. Ohta, S. Tsuruya, M. Masai
HYDROGENOLYSIS OF HEXANES OVER Rh SUPPORTED ON HIGH PURITY SILICALITE
- 3D-9 S. Kaliaguine, A. Adnot, G. Lemay
A MODEL FOR THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF ESCA INTENSITY RATIOS AND ITS APPLICATION TO Ru/ZSM-5 CATALYSTS
- 3D-10 GR. Pop, G. Musca, ECAT. Pop, P. Tomi, D. Ivanescu, L. Frunza
SOME CATALYTIC PROPERTIES OF HIGH SILICA - ALUMINA RATIO ZSM-5 ZEOLITE MODIFIED WITH Al, Ru, Ti and Pb
- 3D-11 S.H. Chien, K.L. Lu, H.W. Huamg, J.M. Hwang
CATALYTIC PROPERTIES OF Ni/ZEOLITES: THE EFFECT OF PREPARATION METHOD
- 3D-12 Cai Guangyu, Li Xiyao, Zhu Shan, Wang Qinxia, Chen Guoquan
ETHYLATION REACTION OF TOLUENE ON PHOSPHORUS AND MAGNESIUM MODIFIED ZSM-5 ZEOLITES

- 3D-13** H.A. Hassan, E.A. Sultan, SH.M. Hassan
CATALYTIC CRACKING OF ISOPROPYL BENZENE ON DIFFERENT CATION EXCHANGED ZEOLITES.
II. EFFECT OF VALENCY AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF EXCHANGED CATION ON
CRYSTALLINITY, THERMAL STABILITY AND CATALYTIC PERFORMANCE OF CATION EXCHANGED
ZEOLITES
- 3D-14** K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi
PILLARED SYNTHETIC SAPONITE AS AN EFFICIENT ALKYLATION-CATALYST
- 3D-15** Xing-Tian Shu, Ming-Yuan He, Enze Min
STRUCTURAL AND CATALYTIC CHARACTERISTICS OF SILICOALUMINOPHOSPHATE MOLECULAR
SIEVES IN HYDROCARBON CRACKING REACTION
- 3D-16** Liang Juan, Li Hongyuan, Zhao Suqin, Guo Wengui
THE SYNTHESIS AND UNIQUE PROPERTIES OF SILICOALUMINOPHOSPHATE ZEOLITES SAPO-5 AND
SAPO-34
- 3D-17** T. Matsuda, M. Asanuma, E. Kikuchi, Y. Morita
SELECTIVE FORMATION OF 1,2,4,5-TETRAMETHYLBENZENE OVER MONTMORILLONITE PILLARED BY
VARIOUS METAL OXIDES
- 3D-18** K.G. Ione, O.V. Kikhtyanin, V.M. Mastikhin
STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF PHOSPHATES WITH ZEOLITE
STRUCTURE ON THE STATE OF THEIR Al AND P ATOMS
- 3D-19** D.R. Rolison, R.J. Nowak, B.S. Pons, J. Ghoroghchian, M. Fleischmann
ZEOLITE-SUPPORTED ULTRAMICROELECTRODES
- 3D-20** D.R. Rolison, C.G. Murray, T.A. Welsh, R.J. Nowak
ELECTRODEPOSITED COATINGS CONTAINING ZEOLITES
- 4C-1** R.W. Anderson, M.F. Brady, R.J. Campagna, E.J. Demmel, D.H. Harris,
A.P. Humphries, S.J. Yanik
THE USE OF SHAPE-SELECTIVE ZEOLITES AND DEALUMINATED γ ZEOLITES TO BOOST GASOLINE
OCTANE
- 4C-2** Xu Boqing, Liang Juan, Chen Guoquan, Zhao Suqin
CONVERSIONS OF METHANOL AND LINEAR HYDROCARBONS OVER HZSM-5
- 4C-3** G.J. Hutchings, R. Hunter
MECHANISM OF INITIAL C-C BOND FORMATION IN THE METHANOL TO HYDROCARBONS REACTION
OVER ZEOLITE ZSM-5
- 4C-4** G. Ferre, P. Dufresne, F. Raatz, C. Marcilly
PREPARATION OF HIGHLY DEALUMINATED OFFRETITE AND ITS APPLICATION IN THE METHANOL
TO OLEFINS CONVERSION.

- 4C-5 H. Okado, T. Sano, H. Shoji, K. Kawamura, H. Hagiwara, H. Takaya
METHANOL CONVERSION TO LIGHT OLEFINS OVER ZSM-5 TYPE ZEOLITE CONTAINING ALKALINE
EARTH METAL
- 4C-6 Y. Kiyozumi, K. Suzuki, S. Shin, H. Okado, K. Noguchi
IMPROVEMENT OF CATALYTIC LIFE OF H-ZSM-5 ZEOLITES IN METHANOL CONVERSION BY
MODIFICATION WITH A CRYSTALLINE CALCIUM PHOSPHATE
- 4C-7 S. Kolboe
METHANOL REACTIONS ON ZSM-5 CATALYSTS: AUTOCATALYSIS AND REACTION MECHANISM
- 4C-8 R.L. Varma, N.N. Bakhshi, J.F. Mathews, S.H. Ng
PERFORMANCE OF DUAL REACTOR SYSTEM FOR CONVERSION OF SYNGAS TO GASOLINE-RANGE
HYDROCARBONS
- 4C-9 H. Arakawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, Y. Sugi
SELECTIVE SYNTHESIS OF ETHYLENE FROM SYNGAS OVER HYBRID CATALYST SYSTEM
- 4C-10 T. Shikada, K. Fujimoto, H. Tominaga
SELECTIVE SYNTHESIS OF C_2+ HYDROCARBONS FROM CO_2 UTILIZING MIXED CATALYST COMPOSED
OF METHANOL SYNTHESIS CATALYST AND ZEOLITE

STRUCTURE

- 2A-1 M. Ito, K. Shiokawa
X-RAY STRUCTURE DETERMINATION OF SYNTHETIC AND MINERAL MORDEHITE
- 2A-2 N.H. Heo, W. C. Patalinghug, K. Seff
THE CRYSTAL STRUCTURE OF HYDRATED $(Ni^{2+})_4(Na^+)_3(H_3O^+)_{10+n}(OH^-)_{9+n}-A$, $0 \leq n \leq 2$.
ZEOLITE 4A ION-EXCHANGED TO THE LIMIT OF ITS STABILITY WITH NICKEL (II)
- 2A-3 E.V. Kholopov
MELTING IN THE CAVITIES OF A ZEOLITE MATRIX
- 2A-4 M.W. Anderson, L. Kevan
COPPER(II)-DOPED TYPE-A ZEOLITES: CATION LOCATION AND ADSORBATE INTERACTION
- 2A-5 Wang Zhi Ji, Zhang Bao Lian
QUANTITATIVE ANALYSIS OF 4A TYPE ZEOLITE IN POWDER DETERGENT BY X-RAY DIFFRACTION
- 2A-6 D. Freude, H. Pfeifer, M. Hunger
PROTON MAGIC ANGLE SPINNING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE ACIDITY OF
ZEOLITES

- 2A-7** Hu Jiehan, Guo Hefu, Yao Shijie
THE SOLID STATE NMR EVIDENCE OF CATION MIGRATION IN ZEOLITES
- 2A-8** S. Nakata, H. Takahashi, S. Asaoka, T. Morimoto
CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC ZEOLITES BY HIGH-RESOLUTION SOLID-STATE MAGIC-ANGLE SPINNING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE
- 2A-9** T. Ito, J. Fraissard
NMR STUDY OF ^{129}Xe ADSORBED ON ALKALINE-EARTH AND RARE EARTH Y ZEOLITES. INFLUENCE OF THE CATIONS ON THE CHEMICAL SHIFT
- 2A-10** L.E. Iton, M.-K. Ahn
CATION SITING AND BONDING CHARACTERISTICS IN HYDRATED ZEOLITES STUDIED BY ^{133}Cs NMR
- 3A-1** H.W. Zandbergen, J.H.C. Van Hooff
ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE SINTERING OF METAL PARTICLES IN ZSM-5, DUE TO THE ELECTRON BEAM
- 3A-2** H.W. Zandbergen, J.H.C. Van Hoof
HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF DEFECTS IN ZSM-5 AND ZEOLITE-Y
- 3A-3** O. Terasaki, D. Watanabe, J.M. Thomas, G.R. Millward
STUDY OF FINE STRUCTURE OF ZEOLITES BY HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPE IMAGES
- 3A-4** S. Pikus
CHANGES OF PLATINUM DISPERSION DEPOSITED ON LaY DURING HEATING OF Pt/LaY AT HIGH TEMPERATURE IN OXYGEN AND NITROGEN
- 3A-5** E. Trif, R. Rusu, G. Gheorghe, D. Strugaru, Al. Nicula, I. Ivan
THERMAL STABILITY OF Y ZEOLITES INVESTIGATED BY EPR OF $3d^5$ IONS
- 3A-6** G.L. Woolery, G.H. Kuehl, A.W. Chester, D. Sayers, T. Bein, G. Stucky
EXAFS STUDY OF Ni EXCHANGED INTO ZEOLITE Y
- 3A-7** J.A. Amelse, A.G. Nerheim, P.R. Full
AN INFRARED SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE AMS-1B BOROSILICATE MOLECULAR SIEVE INCORPORATED IN AN ALUMINA MATRIX
- 3A-8** J. Hanuza, A. Miecznikowski
THE LOW TEMPERATURE IR AND RS STUDIES OF ZSM-5 AND SILICALITE-1
- 3A-9** H. Forster, H. Bose
THE INTERACTION POTENTIAL - A GUIDE FOR THE ANALYSIS OF IR SPECTRA OF INTRAZEOLITIC SPECIES

- 4A-1 T. Takaishi
DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION OF Al IN THE ZEOLITIC FRAMEWORK
- 4A-2 M. Sato
CHARACTERIZATION AND PREDICTION OF Si, Al DISTRIBUTION IN TECTO-ALUMINOSILICATES
- 4A-3 A. Alberti, E. Galli, S. Merlino, M. Pasero
ENUMERATION OF POSSIBLE FRAMEWORKS RELATED TO MORDENITE, DACHIARDITE AND EPISTILBITE
- 4A-4 L.P. Aldridge, R.H. Meinhold, D.M. Bibby
EFFECT OF NEIGHBOURHOOD ALUMINIUM ON THE WIDTH OF SILICON-29 NMR PEAKS IN SODALITE
- 4A-5 Kuei-Jung Chao, Jia-Ching Lin
THE ALUMINUM DISTRIBUTION IN ZSM-5
- 4A-6 J.C. Jansen, H. Van Koningsveld, H. Van Bekkum
GROWTH OF AND TEMPLATE IN LARGE ZSM-5 CRYSTALS WITH HOMOGENEOUS Al DISTRIBUTION
- 4A-7 N.H. Heo, K. Seff
REACTIONS OF DEHYDRATED ZEOLITE A WITH METALS
- 4A-8 E.V. Kholopov
MECHANISM OF THE RELAXATION SLOWING-DOWN IN CHANNEL ZEOLITE STRUCTURES
- 4A-9 H.W. Zandbergen, J.H.C. Van Hooff, C.W.R. Engelen, D. Van Dyck
IMAGE SIMULATIONS AND IMAGE PROCESSING OF METAL PARTICLES IN ZEOLITES
- 4A-10 K. Taniguchi, T. Takaishi
POLARIZABILITY OF ZEOLITE CRYSTALS DETERMINED BY XPS TECHNIQUES
- 4B-1 M. Aoki, H. Abe
SURFACE MICROTOPOGRAPHY OF CLINOPTILOLITE AND HEULANDITE
- 4B-2 E. Krogh Andersen, I.G. Krogh Andersen, G. Ploug-sorensen
DISORDER IN NATROLITES, STRUCTURE DETERMINATION OF TWO DISORDERED NATROLITES
- 4B-3 Al. Nicula, E. Trif
DISORDER IN ZEOLITES EVIDENCED BY EPR OF Fe^{3+} IONS
- 4B-4 M. Akizuki
GROWTH TEXTURE OF PHACOLITE
- 4B-5 H. Hernandez Velez, R. Roque Malherbe
DIELECTRICAL SPECTROMETRY OF Na AND Ca CLINOPTILOLITE AND MORDENITE

- 3C-7 K. Katsuki, K. Majima, Y. Yoshino
HYDROTHERMAL PREPARATION OF ZEOLITE UNDER MILD CONDITIONS - TRANSFORMATION OF FAUJASITE INTO HYDROXYCANCRINITE
- 3C-8 A. Yoshida, K. Inoue
FORMATION OF WHITE CRYSTALS OF A TYPE ZEOLITE FROM IRON CONTAINING WATER GLASS EXTRACTED FROM SHIRASU VOLCANIC GLASS
- 3C-9 H. Hagiwara, T. Sano, Y. Shiomi, T. Miyamoto, M. Fujimoto, Y. Yasumoto, H. Takaya
PREPARATION OF FLUIDIZED CATALYST FROM ZSM-5 TYPE ZEOLITE WITH Si-ETHOXIDE
- 3C-10 E.T. Stepkowska, S.A. Jefferis
SOME FACTORS INFLUENCING ZEOLITE FORMATION IN BENTONITE SLURRIES
- 4D-1 S.I. Zones, R.A. Van Nordstrand
NOVEL ZEOLITE TRANSFORMATIONS IN SOLUTION: USE OF A HYDROPHOBIC ORGANO-CATION TO CONVERT CUBIC P ZEOLITE TO A HIGH SILICA ZEOLITE
- 4D-2 K. Abe, M. Ogawa, T. Nakazawa
SOLUBILITY OF Si AND Al SPECIES FROM ALUMINOSILICATE GEL
- 4D-3 Q.H. Shi
ON THE CRYSTALLIZATION OF ZEOLITES
- 4D-4 B. Subotic, J. Bronic
INFLUENCE OF GEL AGEING ON ZEOLITE NUCLEATION PROCESSES
- 4D-5 Z. Gabelica, J.B. Nagy, P. Bodart, A. Nastro, R. Aiello
ON THE MECHANISM OF CRYSTALLIZATION OF ZSM-5 ZEOLITES IN PRESENCE OF ALKALI CATIONS
- 4D-6 E. Narita
A KINETIC STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF ZEOLITE ZSM-5 IN ALUMINO-SILICATE SYSTEM FREE OF ORGANIC TEMPLATES
- 4D-7 A.G.T. Kortbeek, E.J.J. Groenen, M. Mackay, C.A. Emeis, O. Sudmeijer
BASIC SOLUTION CHEMISTRY OF (ALUMINO)-SILICATES: ITS RELEVANCE TO ZEOLITE CRYSTALLIZATION
- 4D-8 C.-G. Kim, S.-W. Lee, Y.-S. Uh
ACTIVE CHEMICAL SPECIES OF KAOLIN TO BE TRANSFORMED INTO ZEOLITES
- 4D-9 M.L. Ocelli, S.S. Pollack, J.V. Sanders
SILICA-ALUMINA RATIO EFFECTS ON ZEOLITES CRYSTALLIZATION IN THE PRESENCE OF TRIOCTYLAMINE

4D-10 M.L. Occe11i, R.A. Innes, S.S. Pollack, J.V. Sanders

QUATERNARY AMMONIUM CATION EFFECTS ON THE CRYSTALLIZATION OF ZEOLITE OF THE
OFFRETITE-ERIONITE FAMILY. PART I. SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES

4D-11 T.O. Brun, L.A. Curtiss, L.E. Iton, D.LE Paire

INELASTIC NEUTRON SCATTERING STUDY OF TETRAALKYLAMMONIUM IONS IN SALTS AND IN
PORES OF MOLECULAR SIEVE MATERIALS

4D-12 J.W. White, T.O. Brun, L.E. Iton

NUETRON SMALL ANGLE SCATTERING FROM ALUMINOSILICATE GELS DURING CRYSTALLIZATION OF
ZSM-5 ZEOLITE

《レポート》

ZEOLITE '85に参加して

群馬大学 後 藤 義 昭

昨年、8月12～16日、ハンガリーのブダペスト市にあるブダペスト工業大学で、天然ゼオライト会議が開催された。1976年、米国アリゾナ州における会議以来9年振りに、天然ゼオライトの産状、特性及び利用に関する討論がなされた。

ハンガリーの首都、ブダペストは町の中央を北から南へ流れる美しいドナウ川を擁している。川の西岸であるブダ地区には13世紀アルパード王朝のネオバロック様式の王宮を初めとし、マーチャーシ教会漁夫の砦などが並ぶ。一方東側ペスト地区はオフィスや商店街として発展した。その中にネオゴシック調の壮麗な姿の国会議事堂が一段と際立っている。食物や衣類などは極めて安い、国営旅行社の斡旋するホテルは高く、共産圏特有のことかと思われる。

世界21ヶ国から約150人が参加、日本からは小泉(阪大)、湊(愛教大)、飯島、歌田(東大)の先生方に向井氏(工学開発研究所)と私の5人であり、さらにアメリカから鈴木先生が出席された。発表論文は招待講演7件、セッション75件の口頭発表の他に25件のポスター発表がなされた。この会議には10セッションが設けられ、1976年の会議の4セッションより大きく増加している。加えられたものとして、Synthesis and Stability, Ion-Exchange, Water Purification, Adsorption, Agricultural Applicationであるが、前回には発表がなく、純増したのがCatalysisである。

初日の午前はOpen Ceremonyが催され、F. A. Mumpton が天然ゼオライト利用の発展について、続いてJ. R. Bolesは産状に関する展望を披露した。またE. E. Senderovはゼオライト生成に、E. Nemezcら粘土生成中のゼオライト鉱物の挙動について示唆を与えた。午後にはGeologyのセッションが開始され、ここには湊先生と飯島先生の招待講演が多数の聴衆の中で行なわれ、それに歌田先生の

講演が続き、この分野での我国のレベルの高さを感じた。次のMineralogyセッションではO. V. Kholdeevらによる高圧下の液体中のゼオライトの光学的性質に関する発表が興味を引いた。私の講演(ZSM-5合成)を行なったSynthesis and Stabilityの分野は申込4件、そのうち2件キャンセルと非常に寂しいものであった。CatalysisセッションはまずD. Kallóが天然モルデンフッ石とシャブチロルフッ石の触媒特性について招待講演を行なった。これらが合成ゼオライトを含めた他の触媒と同等な特性を示す反応例が述べられた。また2価カチオン担持のシャブチロルフッ石の特異な性質、すなわちブレストッド酸点がほとんど発現しないと報告した。このセッションの6講演はほとんど上記のゼオライトについてであった。その他印象に残った研究としてはZ. Guangshengのシャブチロルフッ石による廃水中のSS, NH_4^+ , PO_4^{3-} の吸着除去である。また室井らは放射性廃棄物埋藏の場合にbuffer materialとしてゼオライトを用いて検討した。鈴木らがゼオライトの発ガン性に関して実験的に調査したことから大きな反響を呼んだ。

この会議にはエクスカージョン(14日)とバンケット(15日)が組まれていた。このエクスカージョンは市内観光と下水処理場見学の2コースがあり、筆者は後者に参加した。この処理場には天然シャブチロルフッ石槽が組込まれており、SS, COD, NH_4^+ の処理に使用されているとのことであった。

以上ブダペストで開かれた天然ゼオライト会議の一端を紹介させて頂いたが、十分に言い尽していないことを御容赦下さい。

最後に、会場には小泉先生が持参された100部のFirst Circularが配布された。しかし希望者が多く、この部数では不足となるほど、東京会議の関心が高かったことを報告します。

《春の学会から》

日本化学会第52春季年会

(昭和61年4月1日～4日) 京都

- 1B35 昇温還元法によるニッケルイオン交換ゼオライトのキャラクタリゼーション(東大生研)○鈴木 實・(故)高橋 浩・斎藤泰和
- 1B44 ニッケル-ゼオライト触媒のベンゼン水素化活性と酸点被毒効果(東大生研)○前田和彦・鈴木 實・(故)高橋 浩・斎藤泰和
- 2B25 ロジウム/ゼオライト触媒によるオレフィンの形状選択的液相水素化反応(阪大産研)○山口 泉・城 崇・高橋成年
- 2B39 Pdの担持によるアルミニウム-モンモリロナイト触媒の酸性質変化(早大理工)松田 剛・○布施隆志・野沢澄雄・菊地英一・森田義郎
- 2B40 Al橋かけ層状粘土鉱物触媒上でのメタノールによるトルエンのアルキル化反応(名大工)○桜井宏昭・ト部和夫・泉 有亮
- 2B41 メタノールの低級炭化水素への転化反応に対するCF₃Cl処理Hモルデナイトの触媒活性(茨城大工)須藤鉄也・○岡崎 進
- 3B01 Ca含有ZSM-5型ゼオライトの耐スチーミング性(化技研・丸善石化・日本石化)○鈴木邦夫・清住嘉道・新 重光・林 繁信・早水紀久子・山本 修・岡戸秀夫・藤沢一喜
- 3B02 H型ゼオライト触媒の酸性質(上智大理工)瀬川幸一・○井上俊次・栗栖安彦
- 3B03 アルミネーションによる低シリカZSM-5型ゼオライトの調製と触媒活性(東工大理)○山岸孝司・難波征太郎・八嶋建明
- 3B04 リン酸ケイ素アルミニウムモレキュラーシブ(SAPO)の合成(埼玉大教育・東工大工)○島田 公・小野嘉夫・牛木弥太郎
- 3B05 フミン酸を使ったZSM-5の合成とその触媒作用(宇都宮大教養・四国化成)○丸岡俊晴・大久保美恵・大木昌一
- 3B06 ゼオライト上でのオレフィンの接触水和反応のIRによる研究(長崎大工)岩本正和・○田島政弘・鹿川修一
- 3B07 合成ゼオライトの酸素および窒素吸収特性(長崎大工)○岩本正和・佐渡由美・笠 浩美・鹿川修一
- 3B08 NaおよびKイオン交換ZSM-5上の*n*-セタンの分解反応(神戸大工)太田茂樹・○佐良俊久・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 3B09 Pt-ゼオライト触媒による*n*-ヘプタンの異性化反応(東工大工)Mahos Kyriakos・○新山浩雄
- 3B10 金属イオン交換フェリエライトによるエチレンの接触水和反応(長崎大工)岩本正和・○寄元祐二・田島政弘・鹿川修一
- 3B11 銀イオン交換ゼオライトの酸触媒作用と水素の共存効果(高知高専・東工大工)○馬場俊秀・小野嘉夫・石本忠男
- 3B12 HZSM-5ゼオライト触媒によるオクタンの形状選択的クラッキングと共存炭化水素の拡散特性(東工大理)○難波征太郎・佐藤和美・金 鍾鎬・八嶋建明
- 3B13 A型ゼオライト中のカチオンの運動(豊橋技科大)高石哲男・野中研司・○吉田浩之
- 3B14 周波数応答法によるゼオライト細孔中の混合ガスの拡散係数(富山大理)○安田祐介・山田泰生・松浦郁也
- 3B15 A型ゼオライト中の不純物の反応性(豊橋技科大・都立大理)高石哲男・○遠藤 章
- 3B16 ゼオライト骨格中のAl分布決定法(豊橋技科大)高石哲男
- 3B17 ²³Na-MASNMRによるゼオライトのキャラクタリゼーション(千代田化工総研)○中田真一・浅岡佐知夫・近藤忠美・高橋弘光・木村裕子
- 3B18 合成モルデナイトの結晶構造(慶大理工)○塩川恵一・伊藤正時
- 3B25 クロム-モンモリロナイトの熱安定性および触媒特性に及ぼすCr-錯体の調製条件の影響(早大理工)松田 剛・○浅沼 稔・菊地英一・森田義郎
- 3B28 CVD法によるゼオライト細孔入口径の精密制御-モルデナイト種による制御の違い(名大工)河島義実・○丹羽 幹・村上雄一
- 3B30 種々のバナジウム原料からのバナドシリケートの合成とその触媒性能(京大工)○Dhongchai Medhanavyn・宮本 明・乾 智行
- 3B32 シリケート結晶化過程を利用した高分散鉄触媒の合成と性能(京大工)○竹口竜弥・黒田徹・松田洋和・長田秀夫・宮本 明・乾 智行
- 3B33 迅速水熱合成法で調製したシリコアルミノホスフェート触媒のメタノールからの低級オレフ

4B-6 E. Popovici, F. Iacomì, G. Singurel, E. Trif, A. Nicula, A. Barbat
THE INFLUENCE OF IRON(III) IMPURITIES CONTENT ON THE STRUCTURAL AND ADSORPTION
PROPERTIES OF NATURAL CLINOPTILOLITE

4B-7 R. Roque-malherbe, C. De Las Pozas, J. Castillo-santana
DIELECTRICAL DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF FAUJASITE

ION EXCHANGE AND MODIFICATION

2B-1 K. Seff, C. Dejsupa
REACTION OF CESIUM HYDROXIDE WITH AMMONIUM ZEOLITE A

2B-2 A. Endoh, I. Ikemoto
IS THE ION-EXCHANGE REVERSIBLE IN ZEOLITES A ?

2B-3 M.-K. Ahn, L.E. Iton
NMR STUDIES OF CATION SITE EXCHANGE DYNAMICS IN HYDRATED Cs/Na-A ZEOLITE

2B-4 L.E. Iton, M.A. Langston
 ^{133}Cs NMR INVESTIGATION OF INTERPARTICLE DIFFUSION OF CATIONS AND ION SELECTIVITY
IN HYDRATED ZEOLITES

2B-5 R. Roque Malherbe, A. Berazain, J.A. Del Rosario
CALORIMETRIC MEASUREMENT OF THE HEAT OF IONIC EXCHANGE OF HOMOIONIC HEULANDITE AND
MORDENITE

2B-7 YU. Tarasevich, S. Hoholjuk
STUDYING OF IONS-MODIFIERS Fe^{3+} AND Co^{2+} STATE IN ZEOLITE STRUCTURES

2B-8 A. Abou-kais
THERMAL ANALYSIS STUDY OF Y TYPE ZEOLITE EXCHANGED WITH DIFFERENT CATIONS

2B-9 H. Nakamoto, T. Matsuda, T. Ida, K. Shirono, M. Ogata, Y. Nishimura
EFFECT OF METAL OXIDE ON THE HYDROTHERMAL STABILITY OF Y-ZEOLITE

3B-1 O. Itabashi, T. Goto
SURFACE MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE BY POLYMER COATING

3B-2 I. Wang, B.J. Lee
THE SELECTIVATION OF p-DIALKYL BENZENE WITH HZSM-5 BY IN-SITU VAPOR PHASE
DEPOSITION METHOD

3B-3 J. Verbiest, P. De Hulsters, J. Philippaerts, E.F. Vansant
INFLUENCE OF SILANATION OF THE SORPTION BEHAVIOUR OF H-FERRIERITE

- 3B-4 Li Shiyao, Cai Guangyu, Wang Qingxia, Chen Guoquan
THE EFFECT OF HIGH TEMPERATURE STEAM TREATMENT ON THE SURFACE PROPERTY AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF ZSM-5 ZEOLITE
- 3B-5 S. Nakata, S. Asaoka, K. Segawa
CHANGES OF MICROENVIRONMENTS IN DEALUMINATION OF SYNTHETIC ZEOLITES DURING PROTONATION
- 3B-6 M. Briend, D. Delafosse, P. Dufresne, C. Marcilly, R. Monque, M.J. Peltre
INFLUENCE OF DEALUMINATION TREATMENTS OF Y ZEOLITES ON THEIR THERMAL STABILITY AND THEIR REACTIVITY TOWARDS H TRANSFER REACTIONS
- 3B-7 A. Macedo, F. Raatz, R. Boulet, E. Freund, C. Marcilly
EFFECT OF MILD ACID TREATMENT ON THE ACIDITY OF HY ZEOLITES. CHARACTERIZATION BY IR SPECTROSCOPY AND TPD OF AMMONIA
- 3B-8 T. Fukushima, K. Kamiyama, K. Igawa
PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ULTRASTABLE Y ZEOLITES
- 3B-9 Zhang Yingzhen, Gu Shijian, Tao Longxiang, Li Gonfan, Zheng Lubin
STUDIES ON THE PREPARATION OF ULTRASTABLE Y TYPE ZEOLITES BY TPC, TPD AND IR METHODS

SYNTHESIS

- 3C-1 H. Gies
TRANSITION BETWEEN CLATHRASILS AND ZEOLITES: TEMPERATURE DEPENDENT SYNTHESIS OF POROUS SILICA FRAMEWORKS.
- 3C-2 M. Vera Pacheco, F. Fajula, F. Figueras
SYNTHESIS OF A THERMALLY STABLE FORM OF ZEOLITE OMEGA
- 3C-3 S. Ueda, M. Koizumi, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, W.M. Meier
SYNTHETIC LOVDARITE
- 3C-4 Xiang Shou-he, Li Hexuan
STUDIES ON THE SYNTHESIS OF ZSM-12 ZEOLITE
- 3C-5 K. Hatada, Y. Ushiki
THE SYNTHESIS OF ALPO-5 AND SAPO-5 MOLECULAR SIEVES
- 3C-6 S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki
PREPARATION AND PROPERTIES OF TiO_2 PILLAR INTERLAYERED CLAY

- イン合成性能の評価 (京大工) ○松田洋和・岡庭宏・宮本 明・乾 智行
- 2C16 Pt担持Zn-シリケート触媒によるプロパンから芳香族炭化水素への転化 (京大工) ○牧野義典・玉谷修三・宮本 明・乾 智行
- 2C17 クリノプチロライトを触媒とするメタノール転化反応(3) 種々化学処理の吸着特性に対する効果 (北大工) ○酒匂春海・新田昌弘・渡辺寛人
- 2C35 鉄高濃度鉄シリケート触媒のプロピレン転化特性 (京大工) ○長田秀夫・大東 昇・宮本明・乾 智行
- 3C01 セピオライトに担持したパラジウム固定化触媒のキャラクタリゼーション (阪大基礎工) ○切山忠夫・金田清臣・今中利信
- 3C02 Rh-Yゼオライトに吸着した一酸化炭素の¹³C-NMRによる研究 (北見工大) ○高橋信夫・三浦宏一・福井洋之
- 3C37 有機塩基を使わないゼオライトの合成—生成機構に関する考察(3) (東大生研) ○戴 豊源・鈴木 實・(故)高橋 浩・斉藤泰和
- 3C38 NH₄-ZSM-5ゼオライトの触媒活性に及ぼす前処理温度の影響 (東工大) ○仙洞田洋子・北川弘佳・小野嘉夫
- 3C39 チタンイオン交換型層状粘土鉱物を触媒とするメタノールとアセトンとの縮合反応 (東工大資源研) ○王 飛龍・森川 豊・伊香輪恒男
- 3C40 Cu交換層状化合物によるブタジエンの水素化 (京大工) 中山大成・○金井宏叙
- 1H16 種々のゼオライトに吸着したメタンのIRスペクトル (東北大工・石川島播磨技本) ○山崎達也・綿貫 勲・荻野義定・栗田 学
- 1H17 エチレン吸着によるA型ゼオライトの表面特性 (豊橋技科大) ○溝江希克・堤 和男
- 1H18 高温熱測定による固体酸特性の解析(1) モルデナイトゼオライトの固体酸特性 (豊橋技科大) ○西宮康二・堤 和男
- 1H34 天然ゼオライト(モルデナイト)の酸処理による構造変化と吸着特性 (島根大理) ○樋野良治・藤原隆二
- 2H10 固体高分解能MASNMRによる粘土鉱物のキャラクタリゼーション (千代田化工総研) ○中田真一・浅岡佐知夫・近藤忠美・高橋弘光・木村裕子
- 2H14 ベーマイトの層間化合物の合成 (京大工) ○井上正志・谷野浩一・近藤康彦・乾 智行
- 2H25 酸処理天然白土からのZSM-5ゼオライトの合成 (八戸高専) 成田栄一
- 2H27 テトラメチルアンモニウム—ケイ酸系水溶液へのナトリウムイオンの添加効果 (早大理工) ○長谷川 功・黒田一幸・加藤忠蔵
- 3H13 二, 三の銅(II)化学種に対するゼオライトおよび陽イオン交換樹脂の吸着性の比較 (東邦大理) ○吉野諭吉・甲木和子
- 3H16 リン酸ジルコニウム層間での銅(II)イオンの反応 (東農工大工) ○長谷川禎告・佐々木 要
- 3H17 層状構造含水酸化チタン上でのLi⁺/H⁺交換反応 (無機材研) ○佐々木高義・小松 優・藤木良規
- 3H31 精製した火山灰風化物(主成分: Allophane)のNaOH水溶液処理によるゼオライト合成過程の解析 (宇都宮大工) ○藤郷 森・田中 甫

触媒学会第57回触媒討論会

(昭和61年3月30日・31日) 京都

- A6 ゼオライト細孔内吸着分子の運動性・分極状態に対する構造・組成の影響 (長崎大工) ○岩本正和・末富丞治・鹿川修一
- A7 粘土鉱物層間に固定化したCu(II)イオンの配位不飽和性と触媒作用 (東工大資源研) ○高木克彦・森川 豊・伊香輪恒男
- A8 分子形状選択性メタロシリケート触媒の合成と性能 (京大工) ○乾 智行・宮本 明・松田洋和・長田秀夫・牧野義典・福田晃一・岡住文郎
- A9 ゼオライト担持ルテニウムカルボニルクラスター触媒によるCOの水素化 (東大工) ○辰巳敬・山口喜久雄・富永博夫
- B10 層状粘土鉱物の酸性質に関する研究 — CNDO/2法による検討 (信州大工) ○赤間 弘・藤井恒男・中島 剛・久野恒一・三島彰二・鈴木哲・松崎五三男

文献紹介

10員環の窓を有するゼオライトを触媒に用いたキシレン異性化におけるパラキシレン選択性

Selectivity for para-Xylene in the Isomerization of Xylenes Catalyzed by Zeolites with Ten-Ring Windows.

D. Seddon, *J. Catal.*, **98**, 1 (1986).

合成フェリエライトであるFu-9を触媒として用いキシレンの異性化を400℃で行なった。メタキシレン異性化の場合、パラキシレンが熱力学的平衡値(23.5%)を越えて生成した。これは、拡散の影響(生成物規制)だけではなく、オルトキシレン生成が遷移状態規制を受けるためと、生成オルトキシレンが他のキシレンに較べて不均化しやすいためであると推定した。

(難波)

修飾ペンタシル型ゼオライトの触媒特性

The Catalytic Properties of Modified Pentasil Zeolites.

A. G. Ashton, S. Batmanian, J. Dwyer, I. S. Elliott, F. R. Fitch, *J. Mol. Catal.*, **34**, 73 (1986).

あらかじめコークを付着させたり、スチームを処理したHZSM-5を触媒に用いて、トルエンの不均化およびメタノールによるアルキル化を行なった。スチーム処理により、ゼオライト結晶格子中のアルミニウムが脱離し、触媒活性および生成キシレン中のパラ異性体の割合を高めるのに最適な脱アルミニウムの割合が存在することを示唆している。パラ選択性の向上の原因として、ゼオライト結晶外表面上の活性席の除去および細孔内拡散に対しての抵抗の増加をあげている。

(八嶋)

ゼオライトの成因と化学成分の関係：多変量解析と判別分析

Dependence of chemistry on genesis in zeolites: multivariate analysis of variance and discriminant analysis.

A. Alberti and M. F. Brigatti, *American Mineralogist*, **70**, 805-813 (1985).

303個のゼオライトサンプル(heulandite, chabazite, erionite, phillipsite and analcime)の10元素(Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe^{3+} , Al,

Si, H_2O)について多変量解析を行い、熱水起源のものとは堆積性(続成)起源のものととの判別を行った。その結果各ゼオライト鉱物種内においては95%, 5種全てを含めても83%のサンプルがその起源を正しく判別された。その際、SiとAlが重要な判別要素となったが、Naは起源に無関係の要素に見える。

(渡部)

ゼオライト生成過程についての実験的研究

An experimental study on the process of zeolite formation.

R. J. Donahoe and J. G. Liou, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2349-2360 (1985).

$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系における合成Phillipsite, Merlinoiteの組成、結晶構造、及び結晶過程と、溶液組成の関係を実験により考察した。その結果、温度80℃, pH=13.34-13.71, 3.5Mの溶存シリカ量において、ゼオライトのSi/Al比は溶液のpHに逆相関し結晶成長速度は溶液のpHと溶存Al量に依り左右される事が明らかになった。

(渡部)

モレキュラーシーブスへの純ガス吸着によるソーブションポンプの研究

Vacuum Sorption Pumping Studies with Pure Gases on Molecular Sieves.

K. S. Crabb, J. J. Perona, C. H. Bayers and J. S. Watson, *AIChE J.*, **32**(2), 255 (1986)

ある深さを有するモレキュラーシーブス固定層への純ガスの流通・吸着過程を粒子パラメータ、固定層パラメータを用い、分子流量論に基づき、数式化した。充填層内分子流に対する新しい輸送パラメータ κ を導入したモデルを77°K \sim N₂~4A及び198°K \sim CO₂~4Aの二種の吸着実験の結果と比較、検討した。CO₂の圧損データに多少の不一致が見られるが、概む理論モデルに沿う実験結果が得られた。CO₂に関する偏倚の一因は実験温度と沸点との相対関係によると推定されている。空隙物質移動係数 κ は例えばN₂について予測値; $1.6 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, 実験値; $0.8 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、CO₂について予測値; $2.05 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, 実験値; $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られ、モ

デルはソープションポンプデータに適合している。
(竹林)

ゼオライトに於ける吸着—Ⅲ. 二成分吸着

Sorption in Zeolites—III. Binary Sorption.

M. G. Paleker and R. A. Rajadhyaksha, *Chem. Eng. Sci.*, **41**(3), 463 (1986).

単一成分のゼオライト内のランダムウォーク拡散

モデルを2成分同時吸着へ拡張し解析を行なった。
ある成分の拡散速度はより遅い成分の存在によって減少し、総括吸着速度は2種の吸着質の純成分吸着速度の中間値となる。遅い吸着速度成分が、多成分効果によって大きな値を示す理由は交叉項 D_{AB} の寄与に帰せられる。与えられた吸着相組成では総ての拡散係数は、より移動速度の小さい成分の拡散係数の低減に伴って減少する。
(竹林)

最近の特許から

60-193542: 新規触媒およびその製造ならびに液体パラフィンの製造方法 (スタンダード・オイル・コーポレーション)

60-193543: 炭化水素接触分解用触媒組成物の製造法 (触媒化成工業)

60-193935: ハロゲン化ベンゼン誘導体の製造方法 (東洋曹達工業)

60-195018: モルデナイト型ゼオライトの製造方法 (工業技術院長)

60-195189: 残さ油の脱金属及び脱硫方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-195190: 石油の脱金属, 脱硫及び脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-197239: 変性シリカライト触媒およびその製造ならびにその使用方法 (スタンダード・オイル・コーポレーション)

60-197632: ハロゲン化ベンゼン類の製造方法 (イハラケミカル工業)

60-501811: ゼオライトから弗化物不純物を除去するための処理法 (ユニオン・カーбайд・コーポレーション)

60-208395: 大結晶寸法ZSM-5を使用する接触クラッキング方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-208931: アルケンのオリゴマー化方法 (シェブロン・リサーチ・コーポレーション)

60-210517: 結晶性ゼオライトの連続製法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-210518: 結晶性ゼオライト含有離散粒子の製法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-212487: ZSM-11 ゼオライトを使用する接触脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

ン)

60-215517: 結晶性アルミノシリケートゼオライト及び有機原料の転化触媒 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-215518: ゼオライトZSM-5の合成法, そのための反応混合物及びその生成物 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-215519: ゼオライトZSM-14, その合成方法及び合成用の反応混合物 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-221488: 炭化水素の製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)

60-222428: 炭化水素の接触転化法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

60-224643: デュレンの製造方法 (出光興産)

60-225646: 炭化水素仕込物の新規水素化クラッキングまたはクラッキング触媒 (フランセース・デ・プロテュイブル・カタリーズ)

60-225647: アルカン類のオキシハロゲン化及び縮合用触媒 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-226410: 結晶性クロモシリケートの製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

60-226411: クロモシリケートおよびその製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

60-226412: 結晶性ポロシリケートの製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

60-228431: ゼオライトから得られたシリカアルミナ触媒を用いる芳香族分子のアルキル化 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・コーポレーション)

60-229989: 軽質オレフィン類からの潤滑油範囲炭化水素類の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

レーション)

60-231408: モレキュラシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-231410: 新規なボロシリケートおよびその製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)

60-231411: 高温度ゼオライトL製造 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・コーポレーション)

60-231412: マグネシウム-アルミニウム-リン-ケイ素-酸化物モレキュラシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-231413: マンガン-アルミニウム-リン-ケイ素-酸化物モレキュラシーブ (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-231414: 亜鉛-アルミニウム-リン-ケイ素-酸化物モレキュラシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-231415: 鉄-アルミニウム-リン-ケイ素-酸化物モレキュラシーブ (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-231793: 高オクタン価ガソリンの製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)

60-232248: 水素化触媒 (三菱重工業)

60-232249: 水素化触媒 (三菱重工業)

60-235640: 結晶ホウケイ酸ガラスゼオライトアルキル化触媒 (イエダ・リサーチ・アンド・デベロップメント・コーポレーション)

60-235713: ゼオライト ZSM-50 の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-235714: ゼオライト・ベータの製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-235715: ゼオライト・ベータ製造法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-238149: 多孔性無機酸化物の製造方法 (重質油対策技術研究組合)

60-238150: ニッケル含有結晶質アルミノシリケートの製造方法 (重質油対策技術研究組合)

60-239318: ゼオライト性物質の合成 (イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ)

60-239319: ゼオライト・ベータの製造法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-240793: 2個の並列反応器中での軽質油及び重質油の接触脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-243032: ゼオライトニュー-1を触媒として炭

化水素を変換する方法 (イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ)

60-246330: ベンゼンおよびメチル置換ベンゼンの製造方法 (出光石油化学)

60-246333: アダマンタン類の製造方法 (出光興産)

60-246335: アルコールの製造法 (旭化成工業)

60-248629: 低級オレフィンの製法 (工業技術院長)

60-248630: 低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長)

60-248631: ハロゲン化ベンゼン類の製造方法 (イハラケミカル工業)

60-248632: 水和法によるアルコール製造法 (旭化成工業)

60-248633: オレフィンの水和によるアルコール製造法 (旭化成工業)

60-248634: アルコール製造法 (旭化成工業)

60-248635: オレフィンの接触水和によるアルコールの製造法 (旭化成工業)

60-251121: 微結晶 ZSM-5 型ゼオライトの製造方法 (工業技術院長)

60-251122: モレキュラシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-251123: コバルト-アルミニウム-リン-ケイ素-酸化物分子ふるいとその製法 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-252433: 脱ハロゲン化水素方法 (東洋曹達工業)

60-252437: オレフィンの水和法によるアルコールの製造法 (旭化成工業)

60-255144: 重質油改質触媒 (三菱重工業)

60-255145: 重質油改質触媒 (三菱重工業)

60-255892: 低流動点潤滑油基油の製造方法 (東亜燃料工業)

60-257838: 再付活ゼオライト触媒を使用するメタノールの転化方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-260413: モレキュラシーブ組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-260414: モレキュラシーブの組成物 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-260420: チタン-アルミニウム-リン-ケイ素-酸化物モレキュラシーブ (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-261544: 潤滑油の接触脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-264320: ゼオライト ZSM-12 の製造法 (モー

ビル・オイル・コーポレーション)

- 61-2791: 高オクタン価ガソリンの製造法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 61-4785: 乾燥ガスをライザー反応器中ではじめにリフト用ガスとして使用する残油クラッキング法 (アシュランド・オイル・インコーポレーテッド)
- 61-4786: 炭化水素留分の改質法 (富士石油, 東レ)
- 61-4787: 重質装入原料からの改質した潤滑油の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 61-7218: 炭化水素の接触転化方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 60-209535: オルトービアルキル置換単環芳香族異性体の分離方法 (ユーオーピー)
- 60-212495: 低温有効洗剤組成物およびその配送システム (ザ・クロックス)
- 60-215509: 吸着法によるアルゴンガスを濃縮する方法および吸着剤の製造法 (工業開発研究所)
- 60-226413: 分子ふるい型ゼオライトの製造方法 (工業技術院長)
- 60-231401: Ca-Na-A , Na-X-NaCl を使った N_2 吸着塔による酸素製造方法 (三菱重工業)
- 60-231402: Ca-Na-A , $\text{Na-X-Al}_2\text{O}_3$ を使った N_2 吸着塔による酸素製造方法 (三菱重工業)
- 60-232234: ガスから硫化水素を除去する方法およびこのような方法において使用するための吸着剤 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピー・ベー・ウィ)
- 60-232242: 高温伝導性ゼオライト半成形品及びその製法 (ペーター・マイヤーラックス・フーバー・フリツ・カウベック)
- 60-233141: 塩化ビニル樹脂組成物 (日本化学工業・耕正)
- 60-239309: アルゴンの回収方法 (製鉄化学工業)
- 60-239310: アルゴン-酸素精錬排ガスからアルゴンを回収する方法 (新日本製鉄)
- 60-502052: 安定化された水性ゼオライト懸濁液 (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)
- 60-261524: 窒素を吸着する方法 (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス)
- 60-261525: 気体の精製方法 (神戸製鋼所)
- 60-261538: NO_x の吸着除去法および吸着剤の製造法 (工業開発研究所)
- 60-262886: 土壌改良剤 (生科研)
- 60-264319: 膠質土を原料とした ZSM-5 ゼオライトの製造法 (四国化成工業・高寄裕圭)
- 61-1637: 有機酸の安定化方法 (花王石鹼)
- 61-2799: 帯電防止用合成有機洗剤組成物 (コルゲート・パーモリブ)
- 61-10022: ゼオライト・ベータの製造法 (モービル・オイル)
- 61-10023: オフレタイト族のゼオライト. その調製方法およびその用途 (アンステイテユ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 61-12389: 感圧紙染料用溶剤 (日本石油化学)
- 61-14115: ゼオライト ZSM-12 の製造法 (モービル・オイル)
- 61-14116: ゼオライト ZSM-12 の製造法 (モービル・オイル)
- 61-14117: 予備成形ゼオライトの合成方法 (アンステイテユ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 61-14118: 変性した結晶性アルミノシリケートの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 61-17413: CO の分離方法 (日本鋼管)
- 61-17417: 結晶性アルミノシリケートゼオライトおよびその製造方法 (工業技術院長)
- 61-17418: モルデナイト型ゼオライト製造法 (東レ)
- 61-17419: 新規なゼオライト組成物及び製法 (東洋曹達工業)
- 61-17420: ゼオライト粒状物の破碎強度を増大させる方法 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)
- 61-18413: CO の吸着剤 (日本鋼管)
- 61-18436: 分子篩上酸性点の非水性交換方法 (アモコ)
- 61-21906: 一酸化炭素ガスの濃縮分離方法 (ニチメン・平井英史)
- 61-21908: 高シリカ合成モルデナイト成形体 (東洋曹達工業)
- 61-21909: 合成モルデナイト成形体の製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-21910: 高強度合成モルデナイト成形体の製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-21911: フォージャサイト型ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 61-500106: 急速圧カスイング吸着プロセス用の改良された吸着剤 (ユニオン・カーバイド)
- 61-26508: 結晶性アルミノシリケートの脱アルミニウム方法 (新燃料油開発技術研究組合)

お知らせ

第2回ゼオライト研究発表会

ゼオライト研究会は設立3年目を迎え、今夏東京での第7回国際ゼオライト会議開催を控えて、国内でのゼオライトにかかわる研究は、広い分野で益々活発の度を加えています。昨秋東京での第1回発表会は、予想を上回る活況を見ることができました。今秋も「第2回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で開催いたします。国際会議の成果をさらに展開する、時宜を得た研究発表と討論の場が期待されます。奮って御参加下さい。

主催 ゼオライト研究会

共催 触媒学会、石油学会、日本化学会近畿支部、日本鉱物学会、日本粘土学会、油化学協会、化学工学協会（予定）

日時 11月6日(木)、7日(金)

会場 京大会館（京都市左京区吉田河原町15-9、電話(075)751-8311、京都駅より市バス、17または17特系統に乗車「荒神口」下車、または206系統に乗車「東一条」下車）

テーマ 広い意味でゼオライトに関連した研究の基礎から応用まで。

講演の種類 1) 特別講演(2件予定)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい)、3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)

講演申込締切 9月1日(月)

講演申し込み：1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号)を任意の用紙に記入し、下記宛てにご郵送願います。

申込先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室内
ゼオライト研究会 研究発表会係

登録費 会員(団体会員の法人に所属する者を含む) 3,000円、学生1,000円、非会員5,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

講演予稿原稿締切 10月15日(水) 9月中旬に所定の原稿用紙を送ります。

懇親会 11月6日(木) 講演終了後京大会館内で。会費3,000円の予定。

問合先 〒606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部石油化学科 乾 智行(電話075-751-2111 内線5682)、又は、〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1 大阪産業大学科学研究所 上田 智(電話06-877-5111 内線3537)

講演募集—第30回粘土科学討論会

主催、共催 日本粘土学会、ゼオライト研究会ほか

日時 10月1日(水)～4日(土)

場所 東京工業大学大岡山キャンパス

発表形式 1) シンポジウム「電子顕微鏡」
2) ポスター形式による一般講演

講演申込方法 官製葉書に、1) 発表題目、2) シンポジウム・一般講演の別、3) 発表者氏名(ふりがな付、連名の場合講演者に○印)、4) 発表者

所属、5) 連絡先氏名・住所・電話番号を記して下記へお申し込み下さい。なお、1件につき葉書1枚を使用して下さい。

講演申込締切 6月28日(土)

申込・連絡先 〒152 目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部無機材料工学科 岡田 清(電話03(726)1111 内線2524)

「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)	竹 林 忠 夫 (東洋曹達)
鳥 居 一 雄 (東北工試)	八 嶋 建 明 (東工大理)
吉 田 新 一 (触媒化成)	渡 部 芳 夫 (東大理)

ゼオライト Vol.3 No.2 昭和61年6月1日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
(電話 (03) 726-1111 内線2123)

印 刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内
(電話 (03) 918-7348)