

# ゼオライト

Vol. 7 No. 2  
1990

---

## 目 次

---

解説 ルテニウム錯体担持ゼオライトに  
よる一酸化炭素の水素化反応……辰巳 敬… 1

解説 ゴム配合剤としてのゼオライトの  
利用………柏瀬弘之・佐藤源一・三田宗雄…10

---

名誉会員の紹介(17) レポート(18)

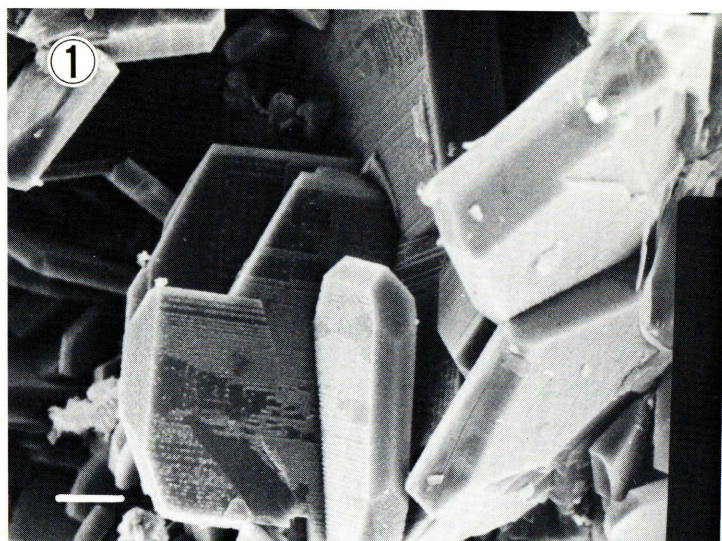
文献紹介(19, 22) 春の学会から(24)

最近の特許から(27) お知らせ(32)

---

ゼオライト研究会





スケール 10  $\mu\text{m}$

### ゼオライトの天然表面マイクロトポグラフ

秋田県山本郡二ツ井町産

②は①の拡大写真

(提供：秋田大学鉱山学部 本多朔郎)

(本文21頁参照)

## 《解 説》

ルテニウム錯体担持ゼオライトによる  
一酸化炭素の水素化反応

東京大学工学部合成化学科 辰 巳 敬

## 1. はじめに

ルテニウムは一酸化炭素の水素化反応にもっとも活性な金属のひとつであることは良く知られている。ルテニウムを担持した固体触媒は炭化水素を合成する触媒であり<sup>1)</sup>、生成物は反応条件によってメタンからワックスにいたるまで幅広く変化する。一方、均一系のルテニウム触媒はメタノール、エタノール、エチレングリコールのような含酸素化合物の合成が可能である<sup>2)</sup>。エチレングリコール合成活性はロジウム、コバルトに特異であるとされていたが、ルテニウムがこの反応に高活性であることが明らかになったのは C1 化学プロジェクトの成果のひとつである<sup>3,4)</sup>。

均一系 Ru 触媒による CO の水素化反応においては金属カルボニル（しばしばカルボニルクラスターまたはヒドリドカルボニルクラスター）を出発物質とするか、もしくは金属カルボニルが反応中に生成していると考えられる。さらに、メタノールやホルムアルデヒドを用いた間接法による C<sub>2</sub> 含酸素化合物の合成も均一系の金属カルボニル種により触媒される<sup>5-8)</sup>。以前、液相均一系でも CO 水素化反応により炭化水素が生成すると報告されたが<sup>9)</sup>、その後、完全に均一な系である場合には炭化水素は生成せず、含酸素化合物のみを与えることが明らかにされた<sup>10-12)</sup>。つまり、液相で錯体触媒を用いても、炭化水素が生成する場合には金属カルボニルの分解により金属粒子が生成し不均一系として作用していることになる。

ゼオライトはそのケージ内部に静電場を有し、一種の極性溶媒としばしばみなされる。このような見地から、錯体をゼオライト中に閉じ込め安定化する試みが多くなされている。また、ゼオライトは均一なサイズの細孔を持つことを特徴としている。なかでもフォージャサイトはスーパーケージと呼ばれる入口径 0.7 nm、内径 1.1 nm の細孔を有する。スーパーケージ中で錯体を合成し、入口径より大きなもの

とすれば、本来、合成後ではケージ内に入れることができないものを収めることができる。これは ship-in-a-bottle 合成と呼ばれる。この場合、スーパーケージを結ぶチャンネルを通じて移動することが出来ないため、凝集が防がれ安定化が期待される。

ゼオライトにはイオン交換によりアンミン錯体や水和錯体を導入することができる。これらの反応により各種の錯体が誘導される。この担持錯体を還元することにより、微小金属粒子担持ゼオライトとすることもできるが、錯体のまま、その触媒作用を利用する方向も興味深いと考えられる。担持金属錯体は一酸化炭素あるいは合成ガス雰囲気下で配位子交換や還元によりカルボニル錯体やカルボニルクラスター、ヒドリドカルボニルクラスターとなる。この過程についてはロジウムについて詳しく検討されている。予め合成した金属カルボニル(クラスター)を原料とすることもできるが、細孔径入口より大きなものでは都合が悪い。これらの担持金属種の変化を概念的に示すと図 1 のようになる。図 1 においては、全ての過程が可逆であるように示してあるが、それが実際に進み得るか否かは金属の種類によるところが大きい。

金属カルボニルクラスターがゼオライト中で安定化されることがしばしば見いだされている。例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> は空気に非常に敏感で速や

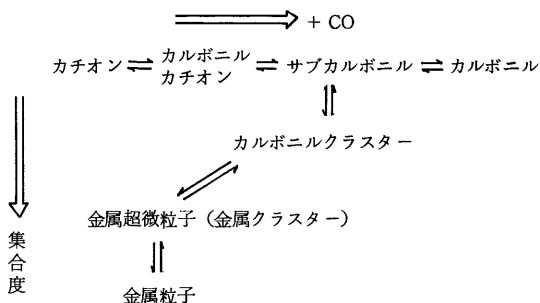


図 1 担持金属種の変化

かに  $\text{Rh(I)(CO)}_2$  に転化される。これに対し、 $\text{NaY}$  に担持した場合、空气中、または水中  $100^\circ\text{C}$  処理により  $\text{CO}$  の脱離が起きるが、この際にもクラスター骨格が保たれることが  $\text{CO}$  の再吸着により明らかにされている<sup>13)</sup>。Goodwin らは  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  を  $\text{NaY}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持し、真空下の分解挙動を調べた<sup>14)</sup>。いずれの担体上でも高分散金属触媒が得られるが、もとのクラスターの性質は  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{NaY}$  の順に良く保たれていることが IR より推定された。

これらの安定化の原因のひとつとして、ゼオライトの場合にはカルボニルクラスターがケージ中に存在しお互いに離れているためクラスターの成長、シンタリングによる金属粒子の生成が起こり難いことが挙げられている。このようなゼオライトの細孔構造に起因する幾何的要因の他に、ゼオライト骨格との静電的、電子的相互作用も考えられる。

例えば、金属カルボニル(クラスター)をプロトン型ゼオライトに担持した場合、金属カルボニルの酸化が起こり、プロトンは還元され、水素が  $\text{CO}$  と共に発生する。場合によっては  $\text{CO}$  がこのようにして発生した水素によって還元されることもある。この場合、金属カチオンはゼオライトの格子のアニオンと静電的な相互作用を持つ。つまりイオン交換による担持の場合と類似の形態をとるものと考えられる。これに対し、アルカリ型ではこのようなプロトンが存在しないので、前処理により  $\text{CO}$  のみが発生し、サブカルボニル(カルボニルから  $\text{CO}$  配位子の一部が脱離したもの)や多核のカルボニルクラスターが生成するものと考えられる。このようにして生成したカルボニル種はアルカリイオンやゼオライトケージ中の  $\text{Al}$  原子と相互作用し安定化するものと考えられる。一般に配位  $\text{CO}$  の酸素末端の対電子はルイス酸と相互作用を起こしやすく付加物をつくることが知られている<sup>15)</sup>。このような場合赤外スペクトルの  $\text{C-O}$  伸縮振動は大きく低波数にシフトすることが期待される。

市川らは  $\text{NaY}$  を  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を用いてイオン交換した後、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$  で処理することにより  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$  を ship-in-a-bottle 合成した。その 3 中心橋かけ型カルボニルの赤外吸収位置は  $1760\text{ cm}^{-1}$  となり、フリーの  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  に比べて  $40\text{ cm}^{-1}$  低波数にシフトしていることからゼオライト細孔内のルイス酸点 ( $\text{Al}^{3+}$  や  $\text{Na}^+$ ) との相互作用を考えている<sup>16)</sup>。この際、末端カルボニルは  $15\text{ cm}^{-1}$  高波数にシフト

する。ゼオライトケージ中の  $\text{Al}$  原子がクラスターの構造にうまく合うように配置されていれば、このような安定化の効果は大きいものと考えられる。興味深いことにはゼオライト細孔外表面の  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  の 3 中心橋かけカルボニルはほとんどシフトを起こさない。

ゼオライト担持  $\text{Ru}$  触媒において  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  を  $\text{Ru}$  源として用いることにより炭化水素生成の活性、選択性に優れた特徴を示す例が報告されているが<sup>17, 18)</sup>、これらは金属  $\text{Ru}$  が高分散担持された系となっており、金属カルボニルとしての性格は保持されていないようである。これらのことから、金属カルボニルを担体上に安定に保持することができれば固体触媒を用いて直接合成ガスから、もしくはメタノールやホルムアルデヒドと合成ガスから、含酸素化合物を合成する<sup>19)</sup>ことが可能になるものと考えられる。

このような観点から Y 型ゼオライトの細孔内に  $\text{Ru}$  のカルボニルクラスターを担持し、そのクラスター性格を保持した触媒による合成ガスの反応を行えば、通常の固体触媒とは異なった触媒性能が発現することが期待される。

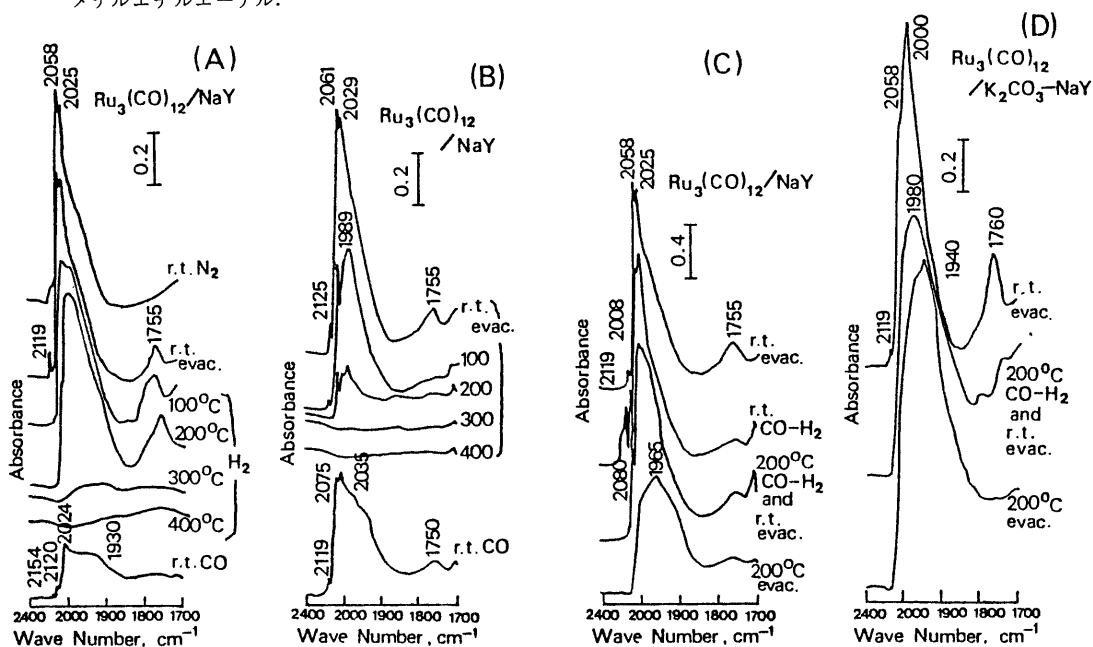
## 2. ゼオライト担持ルテニウムカルボニルクラスターによる含酸素化合物の合成

$400^\circ\text{C}$  で排気することにより脱水した  $\text{NaY}$  をアルゴン下  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  と混合し、 $120^\circ\text{C}$  に加熱することにより、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  をその蒸気圧を利用して気相担持することができる。この  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NaY}$  (1) を流通反応器に入れ、(A) 1 気圧水素流通下、 $200^\circ\text{C}$ 、1 時間、(B) 1 気圧窒素流通下、 $200^\circ\text{C}$ 、1 時間、(C) 1 気圧  $\text{CO}-\text{H}_2$  下、閉鎖系、 $200^\circ\text{C}$ 、1 時間の 3 種類の前処理を行った触媒について反応成績を比較すると表 1 のようになる<sup>20, 21)</sup>。触媒性能は前処理条件に大きく依存し、また、特に反応初期において、活性、選択性の経時変化も大きい。(A) の前処理をした触媒 (1) では、活性が最も大きい生成物は炭化水素のみである。活性は徐々に増大し、かつ炭素数分布も重たい方にシフトする。この反応成績は前処理温度を  $400^\circ\text{C}$  とした場合とほとんどおなじであり、かつ、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  でイオン交換後、還元した触媒 (2) とも、含酸素化合物が全く生成しないこと、炭素数分布が  $\text{C}_2$  を極小とし、 $\text{C}_5$  以上の液体生成物が多い点において類似している。

触媒 (1) に (C) の前処理を行った場合、メタノール、ジメチルエーテル、エタノールからなる含酸素

表1 NaY担持Ru (2 wt%) 触媒によるCO水素化<sup>a)</sup>

触媒 <sup>b)</sup>	前処理法 <sup>c)</sup>	時間 /h	CO転化速度 /mmol g-Ru <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>		選 択 率 / C-atom %							
			HC	Oxy	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	MeOMe	MeOH	EtOH
(1)	(A)	5	8.8	0	25	4.3	16	20	34	0	0	0
		24	21.3	0	4.8	0.7	7.1	13	75	0	0	0
(1)	(B)	5	3.7	0.01	29	8.4	16	20	26	0.3	0	0
		24	7.6	0.35	8.4	5.4	10	16	56	3.2	tr.	1.2
(1)	(C)	5	0.7	0.09	38	27	15	6.7	2.3	4.3	4.9	2.4
		24	3.8	0.33	7.4	13	18	16	37	2.3	1.2	4.4
(2)	(A)	5	5.0	0	30	4.5	7.5	13	46	0	0	0
(3)	(C)	5	1.4	0	91	6.4	0.7	0	0	0	0	0
		24	2.9	0.26	64	12	1.0	0.3	0	14	6.9 <sup>d)</sup>	0
(4)	(C)	5	0.04	0	66	11	23	tr.	0	0		
		24	0.05	0.08	29	6.2	6.1	tr.	0	59	0	0

<sup>a)</sup> 200℃, 1.5MPa, H<sub>2</sub>/CO=1, W/F=20 g-cat h/mol.<sup>b)</sup> (1) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/NaY, (2) [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>/NaY, (3) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/KI-NaY, (4) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaY.<sup>c)</sup> (A) 水素, 200℃, (B) 窒素, 200℃, (C) CO-H<sub>2</sub>, 200℃.<sup>d)</sup> メチルエチルエーテル.図2 ゼオライト担持Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>のIRスペクトル

化合物が生成する。ただし、活性は(A)の処理の場合よりずっと小さい。(B)の処理ではこれらの中間の性質を示す。(C)の場合には反応後にも透過型顕微鏡による観察で粒子が観察されないのに対し、(A)の場合には2~3 nmの粒子に成長しているのが確認された。200℃という温和な条件でも水素下ではCO配位子の還元にとまない金属粒子への凝集が

起こってしまうが、(C)の合成ガス下処理では少なくとも一部はクラスター性格が保たれているようである。

IRのCO伸縮振動領域の昇温時における変化を図2に示す。合成ガス中での前処理(C)により2080 cm<sup>-1</sup>に新たな吸収が生じる。これはヒドリドカルボニルの生成によることが、H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>や

$\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$  のスペクトルとの対比から示唆された(表2)。これを200℃で排気処理したのが(4)であるが、分子吸光係数が変わらないと仮定すると、もとのCOの50%が残存していることになる。これに対し、この処理をしないで排気処理をした場合[(B)の(3)], 17%しか残存していない。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を前処理しヒドリドカルボニルとすることにより安定化されたことになる。

(A)の処理と(B)の処理でもスペクトルに大きな差が生じる。(A)の処理後のCO吸着[(A)の(7)] 2154, 2120  $\text{cm}^{-1}$ はイオン交換触媒から得られた高分散金属Ruへのpairとしての吸着, 2024, 1930  $\text{cm}^{-1}$ は金属Ru粒子への吸着にあたる<sup>25)</sup>。つまり、この処理では、担持Ruはイオン交換触媒の還元による高分散金属Ruと類似の状態をとっていることが分かる。これは反応結果とも一致している。(B)の処理後のCO吸着では、もとの $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ からの高波数シフトが見られ、大きなクラスターとなっていることが示される<sup>26)</sup>。電子顕微鏡観察も考え合わせると、 $\text{CO-H}_2 < \text{真空(窒素)} < \text{H}_2$ の順に前処理によりクラスター性格が失われ、金属化していくことになる。表1にも見るように、カリウム塩を添加すると活性は低いが含ま素化合物の選択性が向上する。とくに $\text{K}_2\text{CO}_3$ 添加ではそれが著しく、また、反応初

期に比べてその選択性は向上する。また、通常のフィッシャーートロプシュ触媒とは逆に連鎖成長が抑制される。図2(D)に見るように、IRのC-O伸縮振動が低波数にシフトしていることからカリウムを対カチオンとするアニオン性クラスターが生成していることが考えられる。注目されるのは排気処理を行ってもCOの吸収強度にほとんど変化がないことで、クラスターの分解が起こり難くなっていることが分かる。カリウムの添加によって、クラスター→金属の変化が阻害されるため、低活性ではあるが、含酸素化合物の選択性の大きい触媒が得られたことになる。

表3に示すように $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担体として $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を担持した触媒においても、 $\text{CO-H}_2$ 下前処理を行うと、メタノール、ジメチルエーテルという含酸素化合物が生成する。しかし、ゼオライトの場合と異なり、含酸素化合物選択性は反応時間とともに次第に低下する傾向にある。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上では反応条件下でクラスター→金属の変化が起こってしまうためと解釈される。実際、電子顕微鏡によると、こうして反応に用いた触媒では3~6 nmの粒子が観察された。さらにカリウムの添加によっても安定化は不可能で金属粒子の生成が起こる。

表2 Ruクラスター種のIRスペクトル

カルボニルクラスター	IR $\nu$ (CO)	文献
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	2062 s, br, 2053 s, 2017 s, br, 1998 vs, 1987 vs, 1983 s, 1978 s	22)
$\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$	2083 s, 2068 s, 2056 s, 2033 m, 2026 s, 2008 w, 1880 w	23)
$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2080 w, 2037 m, 2018 s, 2002 s, 1978 sh	23)
$\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}/\text{MgO}$	2112 w, 2070 w, sh, 2018 s, br, 1770 m, br, 1608 m, br	24)

表3  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるCO水素化<sup>a)</sup>

触媒前処理法	時間 / h	CO 転化速度 / mmol g-Ru <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>		選 択 率 / C-atom %						
		HC	Oxy	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	MeOMe	MeOH
$\text{H}_2$ , 200℃	5	15.6	0	13	14	10	13	63	0	0
	20	12.1	0	14	1.5	10	13	61	0	0
$\text{CO-H}_2$ , 200℃	5	1.0	0.52	6.4	1.4	6.4	6.1	46	31	3.1
	18	0.60	0.11	13	2.3	11	11	47	16	tr.

<sup>a)</sup> 200℃, 1.5 MPa, W/F = 20 g-cath mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ , Ru = 2 wt %.

### 3. ゼオライト担持ヨウ素修飾ルテニウムクラスター触媒によるエタンの合成

2で述べた方法により調製した $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NaY}$ にごく少量のヨウ化メチルを添加した触媒を反応に用いるとエタンの選択性が極めて大きいという興味深い結果が観察された<sup>27)</sup>。オートクレーブ中においてバッチ式(5MPa)で行った場合には $\text{C}_2$ (ほとんどはエタン)の選択性は60%に達している。通常の担持ルテニウム触媒では生成した炭化水素の炭素数分布では $\text{C}_2$ が極小になるのとは対照的である。シュルツフローリー分布に従った場合には $\text{C}_2$ の選択率は最高30%と計算される<sup>28)</sup>。図3に示すように、反応温度を上げるに従いメタン選択性が増大し、エタン選択性は240℃では37%となる。この選択性の発現には $\text{CO}-\text{H}_2$ 下での処理が必要であり、水素下処理ではヨウ化メチルを加えていない場合と大差がない。

さて、このエタン生成経路であるが、ヨウ化メチルのメチル基カップリングによるエタン生成経路は、1) 生成エタンの1割以下しか説明できない、2) 水性ガスシフト反応により生成する $\text{CO}_2$ の量が、 $\text{CO}$ からの炭化水素生成にともなう酸素原子の排出量によく対応する、3)  $\text{I}_2$ などの他のヨウ素源を用いても $\text{C}_2$ の選択性が35%以上と、シュルツフローリー分布の最高値より高い、等の理由により大きな寄与はしていないとされる。

反応ガスにプローブ分子を添加した場合の生成物分布挙動から反応経路を推定することができる<sup>29)</sup>。ヨウ化メチルを添加すると、添加しない場合に少量ながら生成していたメタノール、エタノールの生成が見られなくなる。そこで、メタノールを添加した合成ガスを反応させてみるとメタンが増加するのみで、エタンの増加は見られない(表4)。また、ヨウ化メチルがない系ではメタノールを添加してもこのようなメタンの増加は起こらないので、以下のような経路でメタノールの水素化分解(式(3))

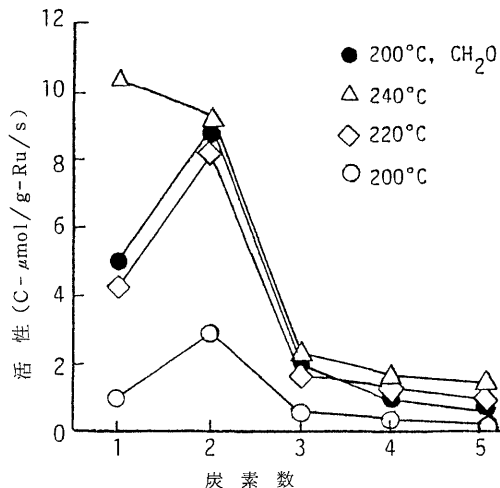
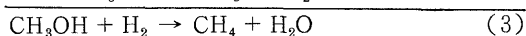
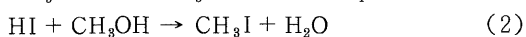
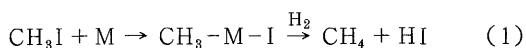


図3  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}-\text{MeI}/\text{NaY}$ 触媒での炭素数分布の温度依存性

(2 wt% Ru, 5MPa,  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ ,  $\text{MeI}/\text{Ru}=1.6$ ,  $\text{CH}_2\text{O}/\text{Ru}=30$ , 3時間)

表4 プローブ分子の添加<sup>a)</sup>

触媒前処理法	添加物	活性 (carbon-μmol/g-Ru/s)				
		MeOH	EtOH	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3^+$
未処理	None	0.014	0.019	1.2	0.24	0.67
	$\text{CH}_2\text{O}^b)$	2.5	2.0	1.2	0.16	0.12
200℃, $\text{N}_2$	None	0.17	0.14	1.1	0.9	3.2
	$\text{CH}_2\text{O}^b)$	4.4	2.5	1.1	0.1	0.2
	$\text{MeOH}^b)$	—	1.3	0.8	0.2	0.7
200℃, $\text{H}_2$	None	0	0	1.5	1.2	14.3
	$\text{CH}_2\text{O}^b)$	4.2	0	1.5	0.3	2.7
MeI-促進 <sup>c)</sup>	None	0	0	0.8	2.8	1.1
	$\text{CH}_2\text{O}^b)$	0.11	0	4.4	8.7	3.6
	$\text{MeOH}^b, d)$	—	0	17.5	2.6	2.1
	$\text{EtOH}^b, d)$	0	—	2.4	23	5.0

a)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NaY}$  (2 wt% Ru), 200℃, 5MPa,  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ , 反応時間 3-5 時間。

b) 添加物 / Ru (モル比) = 30。

c)  $\text{MeI}/\text{Ru}$  (モル比) = 1.6。

d)  $\text{MeOH}/\text{MeI}$  or  $\text{EtOH}/\text{EtI}$  = 37。

が進むものと考えられる。

均一系  $\text{CO}$  水素化における含酸素化合物生成の中間体としてホルムアルデヒドがいったん生成しているとする考えが有力視されている。ホルムアルデヒドを加えた合成ガスを用いた結果が図3の破線であって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ がおしなべて増加している。このことから、このゼオライト担持ヨウ素修飾ルテニウムクラスター触媒系においてもホルムアルデヒドが、

$C_1 \sim C_4$  炭化水素, とくにエタン生成, の中間体として介在していることが示される。一方, ホルムアルデヒドが単純水素化されるとメタノールを経由してメタンに転化すると考えられる。

4でも述べるようにヨウ化メチルを添加しない  $Ru_3(CO)_{12}/NaY$  を触媒とした場合には, ホルムアルデヒドと合成ガスからエタノールが生成する。ホルムアルデヒドと金属ヒドリドから生成したメチル-金属結合に CO が挿入することによりエタノールまたはエタノール類似の  $C_2$  含酸素化合物中間体が生成する可能性があり, ヨウ化メチル添加系では, それを経由してエタンが生じることは十分考えられる。実際, この系ではエタノールを添加するとエタンが増加する。また, 均一系において, ヨウ素が CO の挿入を促進するという知見も得られている。従って, ヨウ化メチルの存在する系では, 均一系と同様に, 合成ガスからのホルムアルデヒドを経由した  $C_2$  含酸素化合物の生成が促進されるものの, ヨウ素とゼオライトの組合せによる酸性の増大<sup>80)</sup> のために, 脱水が起こり, 結果的に炭化水素の生成のみが観察されたことになる。

それでは  $C_2$  が極大になる理由は何であろうか。オレフィンのヒドロホルミル化において, オレフィン炭素数の増加に従い反応性が低下することが見いだされている<sup>81)</sup>。このようなことから, メチル-金属結合への CO 挿入速度に比べてエチル-金属結合へのそれが十分に小さく, かつ, 水素化過程の速度が炭素数にあまり依存しなければ  $C_2$  に極大が生じ得る。通常のフィッシャー-トロプシュ反応での連鎖成長過程とされるアルキル-金属結合へのカルベン挿入ではこのようなアルキル基の大きさによる依存性が小さいために, 成長/停止の速度比が一定というシュルツ-フローリー分布の条件を満足することが多いと考えられる。

図4の IR スペクトルを見ると, ヨウ化メチルを加えた影響は室温では全く現れないが, 200℃, CO- $H_2$  処理後では, 高波数(2145, 2124  $cm^{-1}$ )に吸収が現れ, 一部は  $Ru(CO)_4I_2$ <sup>82)</sup>,  $Ru_2(CO)_6I_4$ <sup>83)</sup> などのヨウ化カルボニルに転化していることが示される。また, 先にも述べたように, この触媒系は水性ガスシフト反応にも活性であり, これはルテニウム錯体としての性質の反映と思われる。

さらに興味深いことにはこのようなヨウ化メチル添加による  $C_2$  の選択的合成はゼオライトを担体とした場合に限られる。上述のようにアルミナ担持

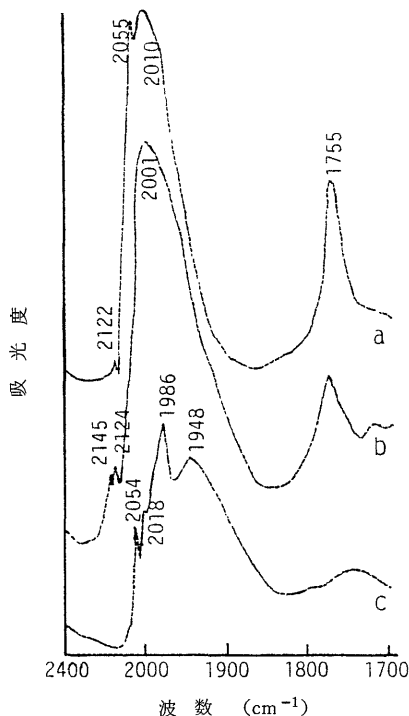


図4  $Ru_3(CO)_{12}-MeI/NaY$  触媒の IR スペクトル

a : 室温排気後, b : 200℃ CO- $H_2$  処理後室温排気, c : 引続き 200℃ 排気。

$Ru_3(CO)_{12}$  触媒ではルテニウム金属粒子特有の液状炭化水素を生成する系となるが, この系にヨウ化メチルを添加するとメタンが主生成物となる。また, 水性ガスシフト反応も起こらず, ルテニウム錯体の特徴が見られない。

#### 4. ホルムアルデヒドと合成ガスの反応

このように CO- $H_2$  反応の中間体としてのホルムアルデヒドがエタノールを経由して  $C_2$  化合物に転化していることが示されたので, ホルムアルデヒドを出発物質として, 合成ガスとの反応による  $C_2$  含酸素化合物の合成をこころみた<sup>84)</sup>。ホルムアルデヒド源にはトリオキサンを使用した。

$Ru_3(CO)_{12}/NaY$  を流通窒素下 200℃ で処理したものを触媒とし  $H_2/CO=1$  の合成ガスの反応を行うと, 表5に示すように主生成物は  $C_1 \sim C_4$  の炭化水素であるが, 他にメタノール, エタノールが微量得られる。この系にホルムアルデヒド ( $CH_2O/Ru$  モル比=30) を添加すると, 単純水素化生成物であるメタノールの生成速度が26倍に増加するととも



表5 Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/NaY上でのホルムアルデヒド(メタノールまたはジメチルエーテル)-CO-H<sub>2</sub>反応<sup>a)</sup>

添加物 (mmol)		収 量 (carbon-mmol)										
		炭 化 水 素				含 酸 素 化 合 物						
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MeOH	EtOH	Me <sub>2</sub> O	MeOEt	HCOO•Me	CH <sub>2</sub> •(OMe) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
なし	0	0.84	0.06	0.78	1.3	0.12	0.10	0	0	0	0	5.6
CH <sub>2</sub> O	7.9	0.90	0.12	0.04	0.04	1.8	1.5	0	0	0	0	2.0
CH <sub>2</sub> O	12	0.84	0.04	0.06	0.05	3.2	1.8	0	0	0	0	3.2
CH <sub>2</sub> O	30	0.36	0.08	0.12	0.07	9.7	0.09	0.56	0	0.20	14	4.6
CH <sub>2</sub> O	120	0.52	0.01	0.04	0.03	24	0.01	2.0	0	6.6	20	13
CH <sub>2</sub> O	120 <sup>b)</sup>	0	0	0	0	3.0	0	0.11	0	3.0	17	0
CH <sub>2</sub> O	12 <sup>c)</sup>	11	0.47	0.16	0.23	0.20	0	0	0	0	0	0
MeOH	12	0.55	0.14	0.24	0.12	—	0.72	0.18	0	0	0	13
Me <sub>2</sub> O	5.9	0.32	0.01	0.01	0.00	1.0	0.01	—	0.06	0	0	0.6

<sup>a)</sup> 触媒: Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/NaY (2 wt % Ru) 2 g 200℃窒素下 18時間処理, CO: 180 mmol (オートクレープ), 反応時間: 5時間, 反応条件: 200℃, 初圧 5.0 MPa (H<sub>2</sub>/CO=1).

<sup>b)</sup> 触媒: NaY 2 g.

<sup>c)</sup> 反応ガス: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1.

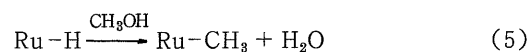
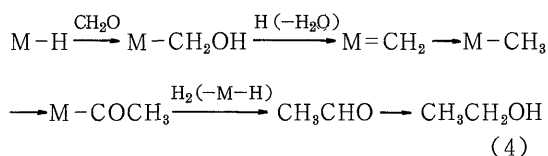
に, エタノールのそれが 18 倍となる。炭化水素について見るとメタンの生成速度は変化がない一方, C<sub>2</sub>以上の炭化水素の収量は大きく減少した。なお, ホルムアルデヒドを添加した場合にもしない場合にも, この反応系においては, 炭化水素, アルコールの生成にともなう水は観察されず, CO<sub>2</sub>のみが得られた。Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>は均一系の水性ガスシフト反応触媒であり<sup>85)</sup>, Y型ゼオライト中の Ru カルボニル錯体も高い活性を示すことが報告されている<sup>86)</sup>ことから, 生成する水は速やかに水性ガスシフト反応により CO<sub>2</sub>に転化されたものと思われる。さらに, CO<sub>2</sub>の生成量は炭化水素, アルコールの生成にともなうはずの水の量より多いが, ゼオライトに吸着した水によるものである。

表5より, 合成ガスの代わりに N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1 のガスを用いてホルムアルデヒドを反応させると, メタンへの水素化が主に起こりメタノールも少量得られるが, エタノールは全く生成しなくなることが分かる。このことから, 合成ガスへのホルムアルデヒドの添加により増加したエタノールは一分子のホルムアルデヒドと一分子の CO から生成したことが示唆される。

表5に示したようにホルムアルデヒドの代わりにメタノールを用いたところエタノールの生成は約 60%減少した。このことから, ホルムアルデヒドからのエタノールの生成は水素化生成物のメタノールを経由して逐次得られたものではないと推論できる。

Costaは均一系触媒による合成ガスからのアセト

アルデヒド, エタノールの合成はホルムアルデヒドを中間体とするとし<sup>87)</sup>, 式(4)のような経路を考えた。すなわち, ホルムアルデヒドが M-H に挿入してヒドロキシメチル錯体を生成し, メチリデン錯体を経てメチル錯体となり, CO 挿入を受ける。



これに対し, メタノールのホモロゲーションによるエタノールの生成は通常, ヨウ素化合物による活性化を必要とすることはよく知られている。これは式(5)のような反応が起こるためには HCo(CO)<sub>4</sub>のような強い酸性のヒドリドであることが必要であるためとされる<sup>88)</sup>。ヨウ素化合物が存在するとメタノールはヨウ化メチルに転化され, これが酸化的付加をすることによりメチル錯体を容易に与えることがヨウ素の促進作用の原因とする考えが多いが, ヨウ素が Ru の配位子として存在すると, CO 挿入を進行しやすくするとの考え方も提出されている<sup>89, 40)</sup>。本反応系のようにヨウ化メチルが存在しない系でメタノールのホモロゲーションがある程度起こるのは, ゼオライトの静電場により, 酸性を有するヒドリドが安定化されているためと考えられる。

合成ガス-ホルムアルデヒドの反応に対する,

表6 ホルムアルデヒド-CO-H<sub>2</sub>反応触媒の前処理効果<sup>a)</sup>

触 媒	前処理法	収 量 (carbon-mmol)						
		炭 化 水 素				含酸素化合物		
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MeOH	EtOH	CO <sub>2</sub>
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> /NaY	200℃ N <sub>2</sub>	0.84	0.04	0.06	0.05	3.2	1.8	3.2
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> /NaY	300℃ N <sub>2</sub>	1.0	0.16	0.50	1.1	1.4	0.01	5.2
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> /NaY	200℃ H <sub>2</sub>	1.1	0.18	0.66	2.3	3.0	0	8.8
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]/NaY	未処理	0.22	0.04	0.08	0.10	1.8	0	13.2
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]/NaY	400℃ H <sub>2</sub>	0.78	0.12	0.20	1.6	1.6	0	5.2

<sup>a)</sup> 触媒 2g (2wt% Ru), 前処理: 18時間, ホルムアルデヒド: 12mmol, CO: 180mmol (オートクレープ), 反応時間: 5時間, 反応条件: 200℃, 初圧 5.0MPa (H<sub>2</sub>/CO=1).

表7 ホルムアルデヒド-CO-H<sub>2</sub>反応の担体効果<sup>a)</sup>

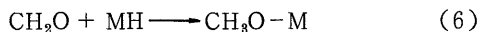
担 体	収 量 (carbon-mmol)											
	炭 化 水 素				含 酸 素 化 合 物							
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MeOH	EtOH	Me <sub>2</sub> O	MeOEt	Et <sub>2</sub> O	HCOO・Me	CH <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
NaY	0.84	0.04	0.06	0.05	3.2	1.8	0	0	0	0	0	3.2
CaY	1.1	0.10	0.10	0.02	1.6	0.10	1.7	3.4	0.01	0.18	1.6	5.4
CaY <sup>b)</sup>	0.34	0.01	0.01	0.00	1.0	0	—	4.1	0.08	0	0	0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.01	0.06	0.04	0.78	0	3.5	0	0	0	0	4.2
Carbon	0.32	0.02	0.04	0.02	2.6	0	0	0	0	0	0	1.3
なし	0.13	0	0	0	0.13	0	0.67	0	0	0.01	0	0

<sup>a)</sup> Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/担体 (2wt% Ru) 2g 200℃窒素下 18時間処理, ホルムアルデヒド: 12mmol, CO: 180mmol (オートクレープ), 反応時間: 5時間, 反応条件: 200℃, 初圧 5.0MPa (H<sub>2</sub>/CO=1).

<sup>b)</sup> ジメチルエーテル: 6mmol.

Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/NaY 触媒の前処理条件の効果を表6に示す。2でも述べたように金属粒子の析出が観察される条件では, ホルムアルデヒドのメタノールへの水素化は起きるがエタノールは生成しなくなる。エタノールを生成する 200℃窒素下処理の触媒では金属粒子の生成は観察されず, 反応後も金属クラスター性が保持されている。

Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>をNaYの代わりに各種担体に担持した場合の反応成績を表7に示した。CaYでは酸性の影響により, メチルエチルエーテルならびにジエチルエーテルの生成が見られる。これに対し, アルミナでは全くエチル基を有する含酸素化合物は得られず, ホルムアルデヒドの単純水素化とその縮合によりメタノールとジメチルエーテルが得られるにとどまった。活性炭を用いると炭化水素の生成が減少する一方, メタノールへの水素化が促進されることが分かる。Ru-Hへのホルムアルデヒドの挿入には式(4)のタイプの他に<sup>2)</sup>, 式(6)の仕方があり, こ



の場合メタノールやギ酸メチルの生成につながるも

の, エタノール等の C<sub>2</sub>+含酸素化合物の生成は引き起こさないものと考えられる。ホルムアルデヒドの極性を考慮すると式(4)のタイプの反応が起こるためには, ヒドリドの酸性が必要であると考えられる。ゼオライトに担持した場合, アルミナや活性炭の場合と異なりエタノール, メチルエチルエーテルを与えるのは, ゼオライト内部ではその静電場により酸性を有する活性Ruヒドリド種(おそらくはヒドリドカルボニルクラスター)が安定化存在しているためである可能性がある。このことおよび, 上述の様にアルミナはNaYに比べRu<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>を安定化保持する能力に乏しく, 金属粒子への成長が起こり易いことが, ホルムアルデヒドからの C<sub>2</sub>+含酸素化合物の生成をもたらさない理由であろう。

## 5. おわりに

水素の関与する反応では金属カルボニルが金属粒子に転化する危険性を必ず伴う。このため, 溶液反応ではCO高分圧の条件がルテニウムのカルボニルやヒドリドカルボニルの金属への変化を防ぐために

必須であるが、ゼオライト細孔内に担持すれば、中圧条件でもそれらの安定化が果たされ、特徴のある生成物を与える系が実現される。

### 参考文献

- 1) R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, 1984.
- 2) B. D. Dombek, *Adv. Catal.*, **32**, 325 (1983).
- 3) S. Yoshida et al., *J. Mol. Catal.*, **42**, 215 (1987).
- 4) Y. Kiso et al., *J. Organomet. Chem.*, **309**, C26 (1986).
- 5) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, **194**, 113 (1980).
- 6) A. S. C. Chan et al., *J. Mol. Catal.*, **19**, 377 (1983).
- 7) 鈴木他, 日化誌, 1357 (1982).
- 8) K. Murata et al., *J. Mol. Catal.*, **42**, 389 (1987).
- 9) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 61 (1976).
- 10) J. S. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7419 (1979).
- 11) B. D. Dombek, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6855 (1980).
- 12) M. J. Doyle et al., *J. Organomet. Chem.*, **174**, C55 (1979).
- 13) P. Gelin, *J. Catal.*, **59**, 357 (1979).
- 14) J. G. Goodwin, Jr. and C. Naccache, *Appl. Catal.*, **4**, 145 (1982).
- 15) A. Alich et al., *Inorg. Chem.*, **11**, 2976 (1972).
- 16) 福岡他, 日化誌, 561 (1989).
- 17) M. Ichikawa, "Tailored Metal Catalysis", ed. by Y. Iwasawa, D. Reidel, 1986, p. 183.
- 18) J. Phillips and J. A. Dumesic, *Appl. Catal.*, **9**, 1 (1984).
- 19) R. Pierantozzi et al., *J. Mol. Catal.*, **21**, 189 (1983).
- 20) 辰巳他, 触媒, **28**, 84 (1986).
- 21) T. Tatsumi et al., *Chem. Express*, **1**, 705 (1986).
- 22) J. I. Bruce et al., *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **7**, 427 (1968).
- 23) V. L. Kuznetsov et al., *J. Catal.*, **65**, 374 (1980).
- 24) J. M. Basset et al., *J. Mol. Catal.*, **21**, 95 (1983).
- 25) J. G. Goodwin, Jr. et al., *J. Catal.*, **64**, 482 (1980).
- 26) J. G. Goodwin, Jr. et al., *J. Mol. Catal.*, **14**, 259 (1982).
- 27) T. Tatsumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 207 (1985).
- 28) G. Henrici-Olive and S. Olive, "Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide", Springer Verlag, 1984.
- 29) T. Tatsumi et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1301 (1989).
- 30) I. M. Kolesnikov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **45**, 965 (1971).
- 31) H. Arai, *J. Catal.*, **51**, 135 (1978).
- 32) F. Calderazzo and F. L'Eplattenier, *Inorg. Chem.*, **6**, 1220 (1967).
- 33) B. F. G. Johnson et al., *Nature*, **213**, 901 (1967).
- 34) 辰巳他, 日化誌, 481 (1989).
- 35) R. M. Laine et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 252 (1977).
- 36) J. J. Verdonck et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 181 (1979).
- 37) L. S. Costa, *Catal., Rev. Sci. Eng.*, **25**, 325 (1983).
- 38) J. A. Roth and M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **172**, C27 (1979).
- 39) T. Mizoroki and N. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1628 (1968).
- 40) H. Bahrmann and B. Cornils, "New Synthesis with Carbon Monoxide", ed. by J. Falbe, Springer Verlag, 1980, p. 227.

## 《解 說》

## ゴム配合剤としてのゼオライトの利用

日本化学工業(株)研究開発本部

柏瀬弘之，佐藤源一，三田宗雄

## 1. 緒 言

一種の無機化合物粉体としてゼオライト類特に天然ゼオライトの粉末をゴムや合成樹脂に配合する試みは古くから行われているが、その多くは単なる充填剤や増量剤としての利用に留まっていた。

一般に、ゼオライトは化学的には極めて普遍的な元素から成るアルミノ珪酸塩であるが、その独特な結晶構造にもとづくイオン交換性、吸着・分子ふるい能、触媒能、その他の物理化学的諸特性を有することにより各種の工業的利用が図られている。

各種の機能を必要とするゴム配合剤分野においてもゼオライトが何等かの有用な効果を発揮することは当然期待されることであり、A型およびX型ゼオライトの合成が工業的に成功すると間もなく、加硫促進剤を始めとするゴム配合剤分野での利用に関する検討が、米国のユニオンカーバイド社やソ連の研究者らによって、活発に行われるようになった。現時点では、ゴム配合剤としてのゼオライトの実用的な用途は未だ限られているが、今までのこの分野における研究成果を概観し、今後のゼオライト研究の発展、ゼオライト利用の拡大のための参考としたいと考えている。

本稿では、主としてゴム配合剤としての合成ゼオライトの有用性に関する文献情報や筆者らの研究成果を整理・要約した結果について述べてみたい。

なお、合成ゼオライトはゴムの原料となる各種のモノマーや薬品類の製造過程で、触媒や脱水・乾燥剤などとして重要な役割を果しているが本稿では省略する。

## 2. ゴム製品の製造工程

ゴム製品の製造工程は製品内容によって異なるが、通常表1のようなプロセスによって行われる。

### 3. ゴム配合剤としてのゼオライト

一般に、ゴム配合剤はその機能に応じて加硫剤、加硫促進剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤などに分類され、各種の物質が知られているが、ゴムの種類や使用目的などに応じて適切な種類と数量の組合せすなわち適切な配合組成を選ぶ必要がある。これまでのゴム配合剤としてのゼオライトの利用態様は、下記のように各種薬品やガスの吸着担体としての利用、スコーチ防止剤としての利用、補強充填剤としての利用、亜鉛華代替品としての利用など多岐にわ

表1 代表的なゴム製品の製造工程<sup>1)</sup>

〔1〕 配合工程

原料ゴム→切断→素練り→混合→配合ゴム

↑  
配合剤

〔2〕 成形・加硫工程

(a) タイヤ

配合ゴム→熱入れロールで加熱

→ビード被覆、押出し

→トレッドゴム押出し

→カレンダー→切断

}→タイヤ成形→加硫

(b) 電線・ケーブル

配合ゴム→熱入れ

→押出し→巻取り→直接蒸気加硫

→連続加硫→巻取り

(c) 成形加硫製品（靴底、パッキング、ゴム板など）

配合ゴム→熱入れ→カレンダー成形→裁断→2重缶加硫



たるが、多くの場合にゴム配合物のスコーチ（早期加硫）を抑制する効果とゴム加硫物の物理的性能を改善する効果が認められ、特にゴム配合物のスコーチトラブル防止に有用であることが注目される。

### 3.1 ゴム薬品の担体としての利用

#### (1) 加硫促進剤

硫黄を用いてゴム分子を架橋する場合、比較的低い温度で速やかに3次元網目構造を形成させるのが加硫促進剤であり、各種の有機化合物が使用されている。

しかし、促進作用の強い薬品を使用すると加硫工程以前に加硫が始まってしまうスコーチ（早期加硫）のトラブルを生じることがある。

この分野では、促進効果のある各種の薬品をゼオライトに吸着・担持させて使用することが試みられ、加硫促進とスコーチ防止の両効果が得られることが認められている。この分野での合成ゼオライトの利用に関する最初の特許出願は米国のユニオンカーバイド社（以下、UCC社と略称する）が行った。この特許<sup>2)</sup>は、アミン類（ $C_8$ 以上）、アルデヒド類、チアゾール類、チオ尿素等の加硫促進剤をA型X型等のゼオライトに吸着・担持させてゴムに配合することにより、スコーチなしに良好な加工性と均質な加硫物を得るものである。

Borodushikinaら<sup>8~6)</sup>は、天然ゴムの加硫の際チアゾール系のMBTS（通称DM）とグアニジン系のDPG（通称D）から成る促進剤の代わりにスルフェンアミド系のCBS（通称CZ）とアンモニア、アミン類を吸着・担持したNaXゼオライトを併用し、スコーチを防止しながら加硫時間を著しく短縮することができた。この場合のアンモニアやアミン類は2次加硫促進剤として作用し、ゼオライトはスコーチ防止に役立っている。

同じくBorodushikinaら<sup>7,8)</sup>は、SBRの加硫の際にアンモニウム置換A型ゼオライトを2次加硫促進剤として使用することを試みている。

Sintsovaら<sup>9)</sup>は、靴底用ゴムの加硫促進剤としてアンモニアA、CaXゼオライト等を配合することによって、加硫促進剤の配合量を減らしても十分な加硫速度とスコーチ耐性が得られることを示した。

Nosnikovら<sup>10)</sup>は、クロロスルホン化したポリエチレンゴムに $H_2S$  2~3%を含むCaAゼオライトを2次加硫促進剤として4~16 phr 配合して加硫速度を増大させた。このゴム配合物は著しいスコーチ耐性と低粘性であり、加硫後は酸、アルカリ、水へ

の強い耐性を示すという。

日本肥糧<sup>11)</sup>は、金属イオン置換ゼオライトにアミンを担持させたゼオライトをゴムに配合することを提案している。

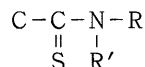
#### (2) 加硫剤

2重結合をもたないゴムは、硫黄で加硫することができず、有機過酸化物や酸化鉛などを用いて架橋が行われるが、各種の薬品を担持したゼオライトも加硫（架橋）剤として利用することができる。

この分野でもUCC社は、合成ゼオライトの利用に関する最初の特許出願を行った<sup>12~14)</sup>。これらの特許は、有機過酸化物を吸着・担持したX型ゼオライトをシリコンゴムに配合するものであり、10~20重量%のジブチルパーオキシドを担持したX型ゼオライトの使用により加硫効果が著しく増大するが、ゼオライトの存在でスコーチトラブルが防止される。

同じくUCC社<sup>15)</sup>は、カーボンブラックを補強剤とするクロロプレンゴムにピロカテコールを担持したNaXゼオライトを配合して加硫を行った。ピロカテコールの単独添加では急速に硬化し、スコーチ時間4分であるが、ゼオライトへの吸着状態での添加では18分となる。

同じくUCC社<sup>16)</sup>は、クロロプレンゴムの加硫剤として、下記の特許促進剤をX型ゼオライトに吸着・担持させたものを使用することについて特許を出願した。



（式中のR、R'はアルキルまたはアリル基、Cは水素またはアミノ基を表す。但し、Cの数は25以下）

さらにUCC社<sup>17)</sup>は、HClを吸着させたNaX型ゼオライトによるブチルゴム加硫についても特許を出願した。

Pike<sup>18)</sup>は、N-フェニル-β-ナフチルアミンを担持したゼオライトをシリコンゴムに配合して174℃で加硫した。加硫物は引張強さ35.9 kg/cm<sup>2</sup>、伸び550%であり、313℃、96時間加熱後も強さ24.2 kg/cm<sup>2</sup>、伸び100%を示した。

Nosnikovら<sup>19)</sup>は、各種カチオン置換のA型ゼオライトに $H_2S$ や $SO_2$ を吸着させたものを加硫工程に利用することについて詳細な検討を行った。すなわち( $H_2S + SO_2$ )を混合担持したNaA型ゼオライト23 phrを合成ゴムSKN-25またはDKN-40に配合して加硫を行った。この場合、NaAゼオライト

はフィラーとして不活性であったが、加硫物の伸びと硬さを増大させた。これらのゴムは、通常の硫黄で加硫したものよりも機械的および熱的性能が優れている。

同じく Nosnikov ら<sup>20)</sup>は、 $H_2S$  18%と $SO_2$  36%を吸着させたA型ゼオライトおよびジブチルパーオキサイド18%を吸着させたX型ゼオライトをニトリルゴムに配合して加硫を行い、スコーチ傾向が著しく軽減されるとともに加硫物の引張強さや引張応力が改善されることを認めた。

同じく Nosnikov ら<sup>21)</sup>は、( $H_2S + SO_2$ )を吸着させたNaAゼオライトによる不飽和ゴムの加熱加硫の速度と機構を研究し、 $H_2S$ と $SO_2$ の等モルを吸着させたものが高い加硫速度となることを示した。( $H_2S + SO_2$ )による加硫物は通常の硫黄で加硫したものよりも強度がはるかに高い。

また Nosnikov ら<sup>22)</sup>は、ニトリルゴム SKN-26に、 $H_2S$ を飽和吸着させたNaAゼオライトを添加した配合物は、加硫の間に $H_2S$ の脱着や吸着が起り、より均一で性能のよい加硫物を生じることを認めた。

さらに Nosnikov ら<sup>23)</sup>は、カーボンブラックを充填したクロロプレンゴムを、 $H_2S$  2%を含有するCaAゼオライト 10 phrの存在下CdSで加硫した。加硫物は優れた物理的・機械的性質を示した。充填剤なしのゴムに対しても、このCaAゼオライトは熱および酸化への高い耐性を与える。

Rapchinskaya ら<sup>24)</sup>は、クロロプレンゴムの加硫剤用にカチオン置換したX型ゼオライトの脱水物および非脱水物を研究した。CaXゼオライト2部を配合することにより、スコーチ安定性がよくなり、耐久性と耐薬品性のよい加硫物が得られた。

Rapchinskaya ら<sup>25)</sup>は、金属イオンを $H^+$ で種々の割合に置換したゼオライトについて、クロロプレンゴムの加硫剤としての効果を調べた。ゼオライト中のNaを20%以上置換えると架橋能力が減退する。HClを担持した水素型のゼオライトは、ブチルゴムの160℃での加硫に有効で、スコーチと装置腐食の危険がないことが認められた。

Rapchinskaya ら<sup>26)</sup>は、SKN-26ゴムの架橋をチオ尿素の存在でA型、X型ゼオライトに0.2%吸着・担持した $Cl_2$ によって160℃で行った。生成物は硫黄で加硫したものよりも優れた引張強さ、耐久性、引張応力、耐熱性等を示した。

Rapchinskaya ら<sup>27)</sup>は、難燃性コンベアベルト被覆用ゴムの加硫の際に、CaAゼオライト2~4部が

金属酸化物系加硫剤9部を完全に置換し得ることを示した。

武田薬品<sup>28)</sup>は、硫黄をゼオライトに吸着・担持させた複合体をゴムの加硫に用いることにより、スコーチやブルームを防止することを提案している。

### (3) その他

UCC社<sup>29)</sup>は、 $CO_2$ などのガスを吸着・担持したA型、X型ゼオライトをゴムや合成樹脂用の発泡剤として使用することについて特許を出願した。

AKZO社<sup>30)</sup>は、Co、Ni等の金属を担持させたゼオライトをゴムに配合し、ゴム-金属間の接着を促進する組成物について特許を出願した。

VEB社<sup>31)</sup>は、香料を担持したゼオライトをゴムに配合して芳香を長期間持続させることを提案している。

同じく VEB社<sup>32)</sup>は、抗菌・防カビ剤を担持したゼオライトをゴムに配合し、それらの効果を持続させることを提案している。

### 3.2 スコーチ防止剤としての利用

ゼオライトは加硫促進作用の強い薬剤を使用した時に生じ易い、スコーチ(早期加硫)のトラブルを抑制するためのスコーチ防止剤としても有効である。

Blokh ら<sup>33)</sup>は、天然ゴムをジチオ酸塩系のNa-BDC(通称TP)を促進剤として加硫する際に、ステアリン酸で被覆したゼオライトを配合して顕著なスコーチ防止効果を得た。

UCC社<sup>34)</sup>は、過酸化水素系加硫促進剤を担持させたX型ゼオライトをゴムに配合することにより、ゼオライトなしに比して配合物の貯蔵安定性が著しく改善されることを示している。

同じく UCC社<sup>35)</sup>は、促進剤を担持したゼオライトと脱水活性化したA型ゼオライトを併用することにより、物理性に影響を与えずにスコーチ時間を遅らせることを提案している。

Blokh ら<sup>36)</sup>は、鉄置換X型、Y型等のゼオライトをゴムに配合することにより、加硫の間に発生する $H_2S$ ガスを吸着して、スコーチを防止し均一な加硫効果が得られることを示した。

同じく Blokh ら<sup>37)</sup>は、多量の再生ゴムを含むネオプレンゴムにCa含有ゼオライトを配合し、ゴムホースの連続製造に使用した。このゼオライトは、発生するガスを吸着し、スコーチを効果的に抑制した。

GE社<sup>38)</sup>は、シリコン樹脂の硬化性組成物にゼオライトを配合し、その貯蔵安定性を改善することを提案している。

VEB 社<sup>39)</sup>は、ゼオライトの添加を特徴とする貯蔵安定性がよくフリーフローのゴム配合物の特許を出願した。

### 3.3 充填剤としての利用

Paul ら<sup>40)</sup>は、ゼオライトはゴム薄膜の通気性を減らすための充填剤として役立つことを示した。

Blokh ら<sup>41)</sup>は、クロロプレンゴムに CaX 型その他のゼオライトを充填すれば、充填密度が増加するとともに腐食性液体の透過性が低下し、高真空機器用のシール材に使えることを示した。

同じく Blokh ら<sup>42)</sup>は、クロロプレンゴムにゼオライトを充填するとゴムの物理的性質が改善されること、ゼオライトのカチオンを変えるとゴムとの相互作用も変わり、CaX 型では引張強さ  $210 \text{ kg/cm}^2$ 、伸び 850% となるが、NaX 型ではそれぞれ  $156 \text{ kg/cm}^2$ 、990% となること、などを示した。

同じく Blokh ら<sup>43)</sup>は、ブチルゴムに Ca, Mg, H, Na 等で置換したゼオライトを配合すれば、ガス透過性や弾性を変化させずに耐熱性が改善され  $65^\circ\text{C}$  までの真空機器用のブチルゴムのガスケットやシール

のサービスライフが向上することを示した。

Gromov ら<sup>44)</sup>は、クロロプレンゴムにアンモニア X ゼオライトを各比率で配合して加硫すると、引張強さや伸びが変化することを認めている。

TAURUS 社<sup>45)</sup>は、フッ素ゴム配合物にゼオライトを配合して加硫物の物理的・機械的性能、耐熱性、加圧下の挙動等を改善することを提案している。

Al-Ghamdi ら<sup>46)</sup>は、シリコンゴムに対する A 型および X 型ゼオライトの補強充填効果について研究し、ミクロポアの大きい方が補強効果が大であることを示した。

筆者ら<sup>47)</sup>は、ホワイトカーボンを充填剤とするゴム組成物に、A 型ゼオライトを配合して、加硫速度および補強性を改善することについて特許を出願した。標準配合物と、それに A 型ゼオライトを添加したものの加硫試験結果から、ゼオライト添加により加硫が若干促進され、各加硫時間では引張強さが著しく増大し、伸びは減少し、引張応力や硬さが著しく増大することが認められた。ゴム組成物の配合比と加硫ゴムの物理試験結果を表 2 に示す。

表 2 加硫ゴム物理試験(1)

No.			1	2	3	4	5	6	7
配合									
SBR	ニポール 1502	部	100						
垂鉛華	1 号	部	5						
ステアリン酸	—	部	1						
加硫促進剤 MBTS	ノクセラー DM	部	1.5						
加硫促進剤 TMTD	ノクセラー TT	部	0.5						
硫 黄	—	部	2						
ナフテン系オイル	コーモレックス # 2	部	10						
ジエチレングリコール	—	部	2						
ホワイトカーボン	トクシール UR	部	50	50	50	50	50	50	45
ゼオライト	Na-A	部	0	1	2	4	5	10	5
加硫度試験	150℃								
	$T_{10}$	分	7	11	10	11	8	10	6
	$T_{90}$	分	30	39	33	50	29	28	15
	$4T_{80}$	分	23	28	23	39	21	18	9
加硫時間	150℃	分	30	30	30	30	30	30	30
加硫ゴム物性									
300% 引張応力	JIS 法	kgf/cm <sup>2</sup>	17	21	25	26	26	26	21
500% 引張応力	JIS 法	kgf/cm <sup>2</sup>	33	43	50	56	50	52	37
伸 び	JIS 法	%	970	942	900	883	880	880	776
引張強さ	JIS 法	kgf/cm <sup>2</sup>	218	224	241	251	257	248	233
かたさ	Hs (JIS-A)	—	65	67	69	69	70	71	72

加硫度試験 混合ロール：8×18 インチ，回転数：18 rpm

回転比：1.18，表面温度：50±5℃

評価法 試験片：JIS 3 号ダンベル，試験機：ショッパード式引張試験機(容量 50 kgf)

試験方法：JIS K 6301 に準拠

さらに筆者ら<sup>48)</sup>は、ホワイトカーボン以外の充填剤を用いたゴム組成物に、A型ゼオライトを添加して優れた物性のゴムを得ることについて特許を出願した。

### 3.4 亜鉛華代替物としての利用

従来、ゴムの加硫に際して有機加硫促進剤を使用するときは、亜鉛華とステアリン酸を助剤として添加するのが常識とされていたが、食品や衛生関係の用途では重金属亜鉛の化合物の使用を避けることが望まれている。

筆者らは、表3に示されるように、亜鉛華とNaAゼオライトの含量を5 phrの配合とし、その比率を変化させた配合物について加硫ゴムの物性を調べた。亜鉛華を微量配合(0.1~0.5 phr)した配合物において引張強さ、引裂強さが改善され、伸びのある柔らかいゴムが得られることが確認された。

また筆者ら<sup>49)</sup>は、ホワイトカーボンを充填剤とする天然ゴムの加硫に際して従来配合の亜鉛華の全量(5 phr)をA型ゼオライトで置換えることを試みた。加硫時間40分では、亜鉛華を配合した従来配合に比して、伸びが著しく大となり、引張応力もやや大、硬さがやや低いという傾向が見られる。加硫時間

20分では、伸び、硬さ、引張応力など何れも加硫時間40分の場合より高い値を示し、加硫が促進されることが判った。一般に、〔天然ゴム-ホワイトカーボン〕系では、亜鉛華の配合なしにはゴムらしいゴムが得られないとされているが、ゼオライトの使用により亜鉛華なしでも正常に近いゴムが得られることが確認された。

さらに筆者ら<sup>50)</sup>は、カーボンブラックを充填剤とするSBRの加硫に際して従来配合の亜鉛華(5 phr)を順次 ZnAゼオライトで置換えることを試みた。亜鉛華の置換につれて、加硫がやや促進される傾向がみられた。両者を併用すると伸びがやや増大する。完全に置換すると引張強さは大差ないが伸びがきわめて大となり、硬さが低下する。完全置換の効果は、その後の試験において更に明かに確認された。すなわち、ZnOの全量をそれぞれ7.5および10 phrのZnAゼオライトで置換えると、引張強さがやや増大し、伸びはさらに増大し、硬さが低下した。なお、この場合は引裂強さがZnOのみ5 phr配合に比して著しく高いことが注目される。この試験の数値の例を表4に示す。

表3 加硫ゴム物理試験(2)

No.			1	2	3	4	5	6	7
配合									
SBR	JSR 1502	部	100						
ステアリン酸	—	部	1						
加硫促進剤MBTS	ノクセラーDM	部	1.5						
加硫促進剤TMTD	ノクセラーTT	部	0.2						
硫黄	—	部	2						
ナフテン系オイル	コーモレックス #2	部	5						
カーボンブラック	SRF	部	50						
亜鉛華	1号	部	5	2	1	0.5	0.2	0.1	0
ゼオライト	Na-A	部	0	3	4	4.5	4.8	4.9	5
加硫度試験	150℃								
	$T_{10}$	分	5	5	5	5	5	5	8
	$T_{90}$	分	46	19	12	11	9	11	41
	$4T_{80}$	分	41	14	7	6	4	6	33
加硫時間	150℃	分	40	30	30	20	20	20	40
加硫ゴム物性									
100%引張応力	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	29	23	23	21	17	17	16
300%引張応力	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	139	99	96	93	79	77	73
伸び	JIS法	%	320	240	290	520	620	610	460
引張強さ	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	153	87	102	172	182	177	132
かたさ	Hs (JIS-A)	—	62	60	59	57	56	54	54
引裂強さ	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	42	—	—	46	51	52	—

加硫度試験、評価法は表2に同じ



表4 加硫ゴム物理試験(3)

No.			1	2	3	4
配合						
SBR	JSR 1502	部	100			
ステアリン酸	—	部	1			
加硫促進剤MBTS	ノクセラーDM	部	1.5			
加硫促進剤TMTD	ノクセラーTT	部	0.2			
硫黄	—	部	2			
ナフテン系オイル	コーモレックス #2	部	5			
カーボンブラック	SRF	部	50			
亜鉛華	1号	部	5	0	0	0
ゼオライト	Zn-A	部	0	5	7.5	10
加硫度試験	150℃					
	$T_{10}$	分	5	6	5	5
	$T_{90}$	分	46	25	22	20
	$4T_{80}$	分	41	19	17	15
加硫時間	150℃	分	40	60	30	35
加硫ゴム物性						
100%引張応力	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	29	12	13	13
300%引張応力	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	139	48	44	47
伸び	JIS法	%	320	710	870	830
引張強さ	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	153	151	164	160
かたさ	Hs (JIS-A)	—	62	52	53	53
引裂強さ	JIS法	kgf/cm <sup>2</sup>	42	65	73	70

加硫度試験，評価法は表2に同じ

### 3.5 その他の利用

信越化学<sup>61)</sup>は，シリコンゴム組成物に脱水・活性化したA型，X型ゼオライトを配合し，貯蔵安定性を改良した常温硬化性の組成物について特許を出願した。

PPG社<sup>62)</sup>は，複層窓ガラスの封止剤用の脱水剤エレメントとして脱水したX型ゼオライトを含む常温硬化性のゴム組成物の特許を出願した。

旭硝子<sup>63)</sup>は，複層窓ガラスのスペーサー用に，脱水したゼオライトやアルミナを部分加硫ブチルゴムに配合し自己粘着性としたものを使用することを提案している。

Blokhら<sup>64)</sup>は，カチオン置換したA型，X型ゼオライトを配合するとゴムの加硫やエポナイトの生成過程でのガス発生が抑制されることを認めた。

東芝<sup>65)</sup>は，殺菌性の金属イオンでイオン交換したゼオライトを配合した化粧ゴムを，エスカレーター用手すりのベルトの外周に貼着して，消毒力を維持させることを提案している。

TeHennepeら<sup>66)</sup>は，シリコンゴム膜にシリカライトのようなアルコール選択吸着性のゼオライトを配合して，膜の透過性と選択性を増大させること

について検討を行った。

ブリヂストン<sup>67)</sup>は，水に懸濁させたとき特定pH値を示すゼオライトを配合して成る，ブローン現象の防止効果のあるゴム組成物について特許を出願した。

## 4. 結 言

本稿では，主としてゴム配合剤としての合成ゼオライトの有用性に関する文献情報や筆者らの研究成果を整理・要約した。

これまでのゴム配合剤としてのゼオライトの使用態様は，各種薬品やガスの吸着担体としての利用，スコーチ防止剤としての利用，補強充填剤としての利用，亜鉛華代替物としての利用など多岐にわたるが，多くの場合にゴム配合物のスコーチ抑制効果とゴム加硫物の物理的性能の改善効果が認められ，特に加硫工程の作業性改善と加硫物の品質安定化に役立つことが注目される。

現時点では，ゴム配合剤としてのゼオライトの利用実績は限られているが，今後は社会環境の変化やゴム加工技術の高度化等に連れてゴム関係ユーザーの関心も次第に高まり，この分野でのゼオライトの利用が一層盛んになるものと期待される。

## 参考文献

- 1) 日本化学会編「化学便覧応用編」改訂2版, p.972, 1973.
- 2) UCC, Brit 884074.
- 3) Kh. N. Borodushikina et al., *Izv. Vysshikl Uchebn. Zavedei, Tekhnol. Legkoi Prom.*, **1963** (4), 46.
- 4) Kh. N. Borodushikina et al., *Kauchuk i Resina*, **23** (2), 1, 1964.
- 5) Kh. N. Borodushikina et al., *Dopovidi Akad. Nauk Ukr SSR*, **1964** (8), 1084.
- 6) Kh. N. Borodushikina et al., *Kozh. Obuvn. Prom.*, **6** (6), 14 (1964).
- 7) USSR 219168
- 8) Kh. N. Borodushikina et al., *Soobsch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, **54** (2), 345 (1969).
- 9) Sintsova, L. D. et al., *Ref. Zh., Khim.* 1973, Abstr. No. 18S765.
- 10) Nosnikov, A. F. et al., USSR 952911.
- 11) 日本肥糧, 特開昭 62-20541.
- 12) UCC, Ger 1044400.
- 13) UCC, Brit 827402.
- 14) UCC, US 3036980.
- 15) UCC, US 3036983.
- 16) UCC, US 3036984.
- 17) UCC, US 3036986.
- 18) P. A. Pike, US 3054,769.
- 19) Nosnikov, A. F., Blokh, G. A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **9** (6), 959 (1966).
- 20) Nosnikov, A. F., Blokh, G. A., *Khim. Tekhnol.*, **9**, 31 (1967).
- 21) Nosnikov, A. F., Blokh, G. A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **12** (9), 1272 (1969).
- 22) Nosnikov, A. F., et al., *Khim. Tekhnol.*, **12**, 116 (1969).
- 23) Nosnikov, A. F., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **23**, 85 (1980).
- 24) Rapchinskaya, S. E., et al., *Kauch. Rezina*, **27** (9), 17 (1968).
- 25) Rapchinskaya, S. E., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **12** (4), 484 (1969).
- 26) Rapchinskaya, S. E., et al., *Khim. Tekhnol.*, **16**, 45 (1970).
- 27) Rapchinskaya, S. E., et al., *CA* **75** (12), 77938.
- 28) 武田薬品, 特開昭 59-161451.
- 29) UCC, 特公昭 23-1640.
- 30) AKZO, 特開昭 59-209841.
- 31) VED, DD 260934.
- 32) VED, DD 2604008.
- 33) Blokh, G. A., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Tekhnol. Legkoi Prom.*, **1963**, 46.
- 34) UCC, US 3236806.
- 35) UCC, US 3245946.
- 36) Blokh, G. A., et al., *Kauch. Resina*, **31** (10), 19 (1972).
- 37) Blokh, G. A., et al., *CA* **78**, 148752.
- 38) GE, US 4499230.
- 39) VEB, DD 266579.
- 40) D. R. Paul, D. R. Kamp, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **41**, 79 (1973).
- 41) Blokh, G. A., et al., *S.F.K.P.*, **1974**, 151.
- 42) Blokh, G. A., et al., *Kolloid Zh.*, **1974**, 807.
- 43) Blokh, G. A., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **17**, 1111 (1974).
- 44) Gromov, A. N., Manin, V. N., *Kauch. Resina*, **44** (6), 9 (1985).
- 45) TAURUS, HU 41420: *CA* **107**, 200152.
- 46) Al-Ghamdi, A. M., Mark, J. E., *Polym. Bull. (Berlin)*, **20**, 537 (1988).
- 47) 日本化学, 特公昭 59-52900.
- 48) 日本化学, 特公昭 63-17097.
- 49) 日本化学, (未発表).
- 50) 日本化学, 特公昭 62-53015.
- 51) 信越化学, 特開昭 53-31762.
- 52) PPG, 特公昭 53-6177.
- 53) 旭硝子, 特開昭 55-20223.
- 54) Blokh, G. A., et al., *CA* **77**, 76328.
- 55) 東芝, 特開昭 63-267690.
- 56) TeHennepe, H. J. C., et al., *J. Membr. Sci.*, **35**, 39 (1987).
- 57) ブリヂストン, 特開平 1-38452.

## 名誉会員の紹介

小泉光恵（竜谷大学教授）名誉会員



小泉光恵先生は、昭和20年京都大学理学部を卒業、同大学大学院在籍の後、同25年大阪大学講師、助教授を経て、同37年教授、同62年定年退官、同年4月竜谷大学理工学部教授に就任され現在に至っている。専門は鉱物学、結晶化学、セラミック科学。

小泉先生の研究分野は大変に広く多岐にわたるが、ここではゼオライト関係の研究業績についてのみ以下に紹介し、他は割愛する。

学部卒業直後から天然ゼオライトの鉱物学的研究を続けてきたが、昭和25年頃から日本では草分けともいえる水熱合成法によるゼオライトの相平衡の研究を開始し多くの成果を上げ、特に、Ca輝沸石の合成に世界で初めて成功した。この成果はその後のゼオライトの研究の指針となり、昭和40年頃から分子篩ゼオライトの合成研究に着手した。これは従来の鉱物学的研究の成果を踏まえて、機能性材料としてゼオライトを研究することが目的であった。そのため、Be, Ga, FeなどでAlを同形置換してモルデナイト、フェリエライト、ZSM-5などの特性向上を目指した合成を行ない、合成条件の確立と特性評価の二つの側面から研究し多くの成果を上げた。また、結晶化機構や成長機構に関する研究では、前記ゼオライト種の他にゼオライトA, X, Y, P6, ZSM-34などが水溶液から晶出するとき可溶性化学種の介在を明らかにし、溶液相からの晶出機構の論拠とした。さらに、この機構に基づく応用面の研究も行なった。

当研究会での主な活動では初代会長を、また、第7回国際ゼオライト会議（東京）で組織委員長を務め当研究会の発展に尽力された。なお、平成2年度春の叙勲で紫綬褒章を受章された。（上田 智）

高石哲男（豊橋技術科学大学名誉教授）名誉会員



高石哲男先生は、大正11年千葉県に生まれ、東京帝国大学理学部を卒業後、商工省、北海道大学、立教大学を経て、昭和53年から63年まで豊橋技術科学大学に勤務した。先生の研究分野は物理化学全般にわたるが、特に固体表面に関する現象に関し熱力学及び統計力学を導入し、表面科学の理論的解析を行った。その理論の実証のため、研究は吸着実験の精密化へと発展し、各種固体への物理吸着分子の分子間ポテンシャル、ビリアル係数などを測定した。こうした理論の精密さと実験の精密さにより物理吸着の分野では「高石の式」を含めて世界的に著名である。

ゼオライトの研究は、昭和45年頃より開始し、モルデナイト中での吸着分子の一次元運動の解析、A型ゼオライトのイオン交換による吸着挙動の変化へのパーコレーション理論の適用などが初期の著名な業績である。後者の研究は、細孔径の微少制御につながり超高純度シリコンの製造に貢献している。吸着の研究はその後各種ゼオライトへと拡張し、その構造に対応した挙動を理論的に解明している。近年は、ゼオライト合成機構の構造的解析あるいは構造と活性の相関性の研究などでゼオライト研究者に大きな影響を与えた。

先生は、ゼオライト研究会の発足時より各種役員として活躍され、昭和61年東京での第7回国際ゼオライト会議では財務担当委員としてその開催に貢献した。2年前に現役を退いた後もゼオライトへの興味はつきる事なく、学会、研究会などを通じて後輩に多大の刺激を与えている。（堤 和男）

## 《レポート》

## 北九州開催の講演会および見学会報告

触媒化成工業(株) 藤 島 浩

ゼオライト研究会の主催による「ゼオライト研究会北九州地区講演会」が平成2年2月16日、北九州市若松区にある若松パークホテルにて開催された。ゼオライト研究会主催の講演会が北九州地区で開催されるのは初めての事であり、事前に講演していた先生方や各企業、大学および公的研究機関の方々とは綿密に連絡を取って準備が進められた。例年2月という、北九州地区ではあまり天候に恵まれず、曇りや雨または雪という日が多いのだが、幸いにも当日は2月としては珍しく好天に恵まれ、関係者一同ホッと胸をなでおろした。というのも詳細は後で述べるが講演会終了後、風光明媚な高塔山公園と触媒化成工業(株)の若松工場・研究所の見学会を計画していたからである。

さて今回の講演会および見学会では、当初募集定員20名のつもりでいた所、定員をはるかに上回り女性を含む28名の参加申し込みがあり、最近のゼオライトへの関心の高まりを今更ながら痛感させられた。講演会の方は、まず本会理事でもある乾 智行教授(京都大学工学部)より本会の目的、沿革、活動状況の説明を兼ねて開催の挨拶に始まり、続いて午前中に2件の講演が行なわれた。講演を下さった講師は、吉田 章氏(九州工業試験所)と中野雅雄氏(東ソー株式会社)であった。まず、吉田 章氏の講演内容は「シラスを原料としたA型ゼオライトの合成」であった。シラスからA型ゼオライトを合成する上で2つの問題点があり、一つは鉄の混入率をいかにして低減するかということ、もう一つは二段階処理法において生成するシリカの残渣に仕込量の10%に相当する $\text{Na}_2\text{O}$ が取り込まれることで、この残渣シリカの有効利用が今後の課題との話であった。今回の講演では、最初に挙げた鉄の混入率をいかにして低減し、A型ゼオライトの白度を高めるかという点について説明があり、その解決法として二種類の方法が述べられた。次に、中野雅雄氏の講演では「ゼオライト国際会議」に出席された時の報告が行なわれた。報告ではただ単なる内容にとどまらず、ゼオライト国際会議の行なわれた地方の文化、風土、名勝についても説明が行なわれユーモアあふ

れる報告であった。両講演では、講演後に活発な質疑応答があり、予定の時間を大幅に延長してしまうほどであった。質疑応答後、予定より30分ほど遅れてホテル内のレストランで一同会しての昼食となった。

昼食後、天候にも恵まれたため、スケジュールに従って見学会へと行動を移した。まず訪れたのは、若松パークホテルの背後にある高塔山公園である。ここからの眺めはすばらしく、北九州のシンボルとも言える赤い吊り橋の若戸大橋、洞海湾、また洞海湾を挟んだ向こうの小倉、八幡、戸畑に並ぶ北九州工場地帯の工場群を一望に眺望でき、まさに絶景であった。高塔山公園では、若松の生んだ作家、火野葦平のかっぱ地蔵、慰霊塔などを見学した後、次の見学地である触媒化成工業(株)若松工場へと移動した。当工場では、数グループに別れて触媒化成工業の社員による案内で、ゼオライトの製造工場および研究所の見学を行なった。見学された人達の共通の感想としては、大きな工場の割には人が少ないことと、粉体を取り扱っている工場にしては非常にきれいであるということであった。

見学会に引き続き、夕方から懇親会が行なわれた。懇親会への参加者は、講演会参加28名のうちスケジュールで都合のつかない人を除いて計20名の参加であった。懇親会では、5名ずつのテーブルに別れて座し、各テーブルでは親しげに、また熱心にゼオライトに関する議論が行なわれていた。講演して下さった講師の先生も、この場で改めて鞆の中から発表の際のスライドを持ち出し、議論は夜遅くまで続いた。参加20名のうち大部分の人たちが今日初めて会ったにもかかわらず、懇親会が終る頃にはまるで昔からの知り合いの様に語り合っていた。そして夜も更け、全員再会を約して最後の乾杯となり無事盛況のうちに「ゼオライト研究会 北九州地区講演会」は幕を閉じた。

最後に、御講演いただいた講師の先生方、共・協催いただいた各関係学協会、講演会進行に御協力いただいた皆様に感謝いたします。



## 文献紹介

フランス、アーデッシュ地域のコワロンプラトーにおけるバリウムフィリップサイトとストロンチウムチャバツァイト

Barian phillipsite and strontian chabazite from the Plateau des Coirons, Ardeche, France.

C. Robert, *Bull. Mineral.*, **111**, 671 (1989)

フランスで初めて記載されるバリウムフィリップサイトとストロンチウムチャバツァイトは、コワロンプラトーの玄武岩のアミグダルから産した。EPMA測定結果に基づいて検討された構造式は、フィリップサイトでは $(\text{Ca}_{1.16}\text{Na}_{0.18}\text{K}_{0.95}\text{Ba}_{0.50})\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{7.68}\text{O}_{24}$ 、チャバツァイトが $(\text{Ca}_{1.16}\text{Na}_{0.18}\text{K}_{0.90}\text{Sr}_{0.77})\text{Al}_{4.58}\text{Si}_{7.68}\text{O}_{24}$ である。SrOにして7.86wt%という値は、チャバツァイトとしては現在まで知られているものの最高値であり、K, Alも相関して濃集する。ストロンチウムは、玄武岩の変質に伴って濃集したと考えられるが、バリウムの起源に関しては、風化した基盤岩から地下水によりもたらされた可能性が高い。(渡部)

ユタ州中南部ユインタ盆地に分布するグリーンリバー層塩湖成泥岩に産する方沸石の分布と成因

Distribution and origin of analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, south-central Uinta Basin, Utah.

R. R. Remy and R. E. Ferrell, *Clays and Clay Minerals*, **37**, 419 (1989)

本試料産の方沸石は低いSi/Al比(<2.31)を持ち、基質中に散在する細粒自形結晶と少量の間隙中に成長した粗粒結晶からなる。火山性ガラスや他種の沸石類が存在しないことから、火山ガラス起源の塩湖性続成作用によるものではなく、比較的低い塩とアルカリ濃度を持つ湖水中で碎屑成の粘土鉱物類が変質することにより排出されたSiとAlにより形成されたと考えられる。すなわち、湖水準の変化により周期的に堆積面が広く露出してNa塩が沈澱した結果、粘土鉱物の変質が促進され、方沸石が成長したと結論された。その際の鉱物変化は次のように表現される。

粘土鉱物 + Na塩 + 鉄を含む鉱物 + 酸素

↓

方沸石 + 鉄水酸化物または鉄酸化物。

(渡部)

ニュージーランド、ホコヌイ丘陵における曹長石-石英-沸石鉱物組み合わせの酸素同位体組成

Oxygen isotope measurements of albite-quartz-zeolite mineral assemblages, Hokonui Hills, South land, New Zealand.

M. L. Stallard and J. R. Boles, *Clays and Clay Minerals*, **37**, 409 (1989)

表記鉱物群の酸素同位体組成を測定し、続成における結晶晶出温度と間隙水組成を検討した。その結果、本地域のヒューランダイト-緑泥石帯から曹長石-石英-ローモンタイト帯への変化は、隆起によるフラクチャーの形成と間隙水の増加に起因したことが明らかになった。曹長石-石英の同位体温度計は、145°~170°Cの温度の間隙水が+1.8から+3.5の $\delta^{18}\text{O}$ 値を持っていた事を示す。凝灰岩自体の最大埋没温度は225°C程度であるので、上記の変質作用は最大埋没以後に起こったことになる。一方、ローモンタイト-石英の同位体温度計は139°~162°Cを示し、曹長石-石英-ローモンタイト帯での曹長石とローモンタイトの晶出がほぼ同時である事を実証した。(渡部)

沸石晶出の1次マルコフ鎖モデル

A first-order Markov-chain model of zeolite crystallization.

D. B. Hawkins, *Clays and Clay Minerals*, **37**, 433 (1989)

多種の珪素異性体のNMRデータに基づき、沸石晶出速度係数を1次マルコフ鎖モデルにより計算した。蓄積されたNMRデータから加重最小2乗を用いて転移率を算出する方法により、速度係数・平衡定数・沸石形成の自由エネルギーのほかに、仮想的沸石晶出反応を求める事ができた。(渡部)

ハーシェライト：モルフォロジーとグロースセクタ

Herschelite: Morphology and growth sectors.

M. Akizuki, H. Nishido and M. Fujimoto, *American Mineralogist*, **74**, 1337 (1989)

Chabazite構造をもつNa-richゼオライトであるhersheliteについて、光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、X線粉末回折分析、EPMA分析を行った。Herscheliteは、 $\{10\bar{1}0\}\{0001\}\{10\bar{1}1\}$ の組合せか

らなり, 6/mmmの対称を示す。これに対応する3つのセクタは, 化学組成は均一なものにもかかわらず, 直交ニコル下の観察では, 異なった組織を示す。(10 $\bar{1}$ 0)面はc軸に垂直な条線から成り, このセクタは, c軸に垂直な集片双晶を示す。(0001)面は3つの{10 $\bar{1}$ 1}面で囲まれたchaziteの小結晶に被われ, セクタは, (0001)面に垂直なfibrous textureを示す。いくつかのherscheliteは, biconvex lens様の形態を示し, その表面はchabazite小結晶で被われている。鏡下では表面の小結晶とfibrous textureが一致している。Herscheliteはfine-scaleの双晶を伴うtriclinicセクタから成り, 単結晶は存在しない。(荻原)

#### メタノール合成におけるPd/Zelite-Xの選択性 におよぼすLaの添加効果

The Effect of Lanthanum Promoter on the Selectivity of Pd/Zelite-X in Methanol Synthesis.

B. M. Choudary, K. Matsusek, I. Bogyay, and L. Guzzi, *J. Catal.*, **122**, 320 (1990)

メタノール合成におけるPd/Xゼオライトの選択性におよぼすLaの添加効果について検討した。Pdの分散度はLaを添加しても変化しなかった。焼成で生成したLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は水素還元によりPdと反応しPdLaO<sub>x</sub>となり, メタノール合成の活性点であるPdサイトを安定化した。ゼオライトはこのPdLaO<sub>x</sub>を安定化させる役割をしていると考察している。La/Pd比が小さい場合にはジメチルエーテルへの選択性が大であったが, この選択性はLa/Pd比とともに減少し, La/Pd=0.7では90%の選択率でメタノールが生成した。また, このLa/Pd比のときに活性も最大となった。このときのターンオーバー数はPd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の場合と一致した。以上のことより, H<sub>2</sub>はPd上で, COはPdLaO<sub>x</sub>上で活性化されられている。(松田)

#### ZSM-23の骨格中へのFeの導入

Isomorphous Substitution of Iron in the Framework of ZSM-23.

R. Kumar and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **121**, 89 (1990)

シリカ, ピロリジン, 硝酸鉄, 水酸化ナトリウムをもちいてZSM-23の構造を有するFe-シリケートを水熱合成した。化学分析, XPSよりAlが存在

しないことが確認された。Fe-シリケートはゼオライトの格子振動に起因する1300-300 cm<sup>-1</sup>のピークがAl-シリケートよりも低波数に発現した。また, ESR測定より, Feは4個の0により囲まれていることが示された。以上のことより, Feはゼオライト格子中に存在していると結論している。このFe-シリケートは大きなカチオン交換容量を示した。o-キシレンの異性化に活性を示し, 形状選択性も示した。Fe-シリケートはAl-シリケートに比べ酸強度が小さいため強酸点を必要としない反応への応用が期待されるとしている。(松田)

#### フォーサイト型ゼオライトによるアセタールの 生成と加水分解

Formation and Hydrolysis of Acetals Catalyzed by Acid Faujasites.

A. Corma, M. Climent, H. Garcia, and J. Primo, *Appl. Catal.*, **59**, 333 (1990)

HYゼオライトを触媒としてカルボニル化合物とオルトギ酸トリエチルから酢酸ジメチルおよび環状酢酸エチルの合成を行った。プロトン交換率と初期反応速度の関係から, 強酸点は活性点であることが示された。四塩化炭素溶媒中でHYとアセタールを加熱するとカルボニル化合物が生成した。これは, ゼオライトに吸着している水により加水分解が進行するためである。カチオン交換率, シリカ/アルミナ比により水の吸着量が変化するため, アセタールの加水分解もこれらの影響を強く受けた。(松田)

#### FCCでのオクタン価の向上

##### 1. ZSM-5の添加と反応温度の役割

Octane Enhancement in Fluid Catalytic Cracking. 1. Role of ZSM-5 Addition and Reactor Temperature.

J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **58**, 1 (1990)

FCC触媒(USY)へのZSM-5の添加効果および反応温度の影響について検討した。ZSM-5を添加するとガソリンがプロピレン, イソブタン, ブチレンに分解するため収率は減少した。しかし, RON (Research Octane Number)やMON (Motor Octane Number)はZSM-5の添加により向上した。これはZSM-5の存在によりオレフィン, イソパラフィンが減少し, 芳香族炭化水素が増加するためである。ZSM-5の添加によるオクタン価の向上と反

応温度の増加 (520→540℃) による向上を比較すると、反応温度の影響の方が大であった。芳香族炭化水素はどちらの場合も増加する。しかし、オレフィンでは ZSM-5 の添加により減少するが、反応温度を増加させた場合には変化しない。この違いがオクタ

ン価に影響しているとしている。以上のことより、反応温度を上げることで高収率で、しかも高オクタン価のガソリンが得られると結論している。しかし、反応温度を上げた場合には  $C_2-C_8$  の軽質ガスが増加するのが欠点である。  
(松田)

---

## ゼオライトの天然表面マイクロトポグラフ

(提供：秋田大学鉱山学部 本多朔郎)

微細ゼオライトの表面マイクロトポグラフに関しては、デコレーション法を用いた青木守弘氏の多年にわたる研究\*がある。筆者は同氏も研究対象にした秋田県山本郡二ツ井町のゼオライト岩の SEM を撮影中、偶然、天然のままの試料の一部に写真のよ

うな表面模様を示すものを発見した。珍しいと考えられるので紹介する。

\* 青木守弘(1986)：粘土科学, **26**, 2, 112-118.



## ZEOLITES (目次)

## Vol. 10, No. 1 (1990)

## PAPERS

A reexamination of phosphorus-containing zeolites ZK-21 and ZK-22 in light of SAPO-42

G. H. Köhl and K. D. Schmitt . . . . . p. 2  
リン含有ゼオライト ZK-21 および ZK-22 の SAPO-42 を参照とした再試験

Temperature-programmed desorption of ammonia from Na- and H-Y zeolites: Desorption energies derived from analyses of t.p.d. profiles by two new methods  
E. Dima and L. V. C. Rees . . . . . p. 8  
Na- および H-Y ゼオライトのアンモニア昇温脱離: t. p. d. スペクトルを 2 つの手法により解析して得られる脱離エネルギー

Temperature-programmed desorption of aromatic hydrocarbons on silicalite-I and ZSM-5-type zeolites  
V. R. Choudhary, K. R. Srinivasan and A. P. Singh . . . . . p. 16  
シリカライト-1 および ZSM-5 型ゼオライトの芳香族炭化水素昇温脱離スペクトル

Characterization of iron species in Y-type zeolite and the modified form of the zeolite  
Y. Maeda, N. Kato, S. Kawasaki, Y. Takashima, S. Hidaka and K. Nita . . . . . p. 21  
Y 型およびその修飾ゼオライト中の鉄種のキャラクタリゼーション

Amine adsorption study of the acid sites in HZSM-5  
C. G. Pope . . . . . p. 28  
アミン吸着による HZSM-5 酸点の研究

Structural study of Mg-exchanged NaX and CaX zeolites in hydrated (25°C) and dehydrated (400°C) states  
A. A. Anderson, Y. F. Shepelev and Y. I. Smolin . . . . . p. 32  
Mg 交換 NaX および CaX ゼオライトの水和 (25°C) および脱水 (400°C) 状態での構造研究

Investigation of phase purity of faujasite-type Y zeolite  
J. Janiga . . . . . p. 38  
フaujasite 型 Y ゼオライトの相としての純度の研究

The role of triethanolamine in zeolite crystallization  
G. Scott, R. W. Thompson, A. G. Dixon and A. Sacco, Jr. . . . . p. 44  
ゼオライト結晶化におけるトリエタノールアミンの役割

An XPS study of cation-exchanged Y-type zeolites  
M. J. Edgell, R. W. Paynter, S. C. Mugford and J. E. Castle . . . . . p. 51  
XPS を用いたカチオン交換 Y 型ゼオライトの研究

Crystal structure of partially lithium-exchanged X zeolite in hydrated (25°C) and dehydrated (275°C) states  
Y. F. Shepelev, A. A. Anderson and Y. I. Smolin . . . . . p. 61

部分的に Li を交換した X ゼオライトの水和 (25°C) および脱水 (275°C) 状態での結晶構造

Interaction of acetone with skeletal hydroxyls of zeolites  
V. Bosacek and L. Kubelkova . . . . . p. 64

アセトンとゼオライト骨格水酸基との相互作用

Patent Reports . . . . . p. 66  
特許報告

Calendar . . . . . p. 71  
カレンダー

## Vol. 10, No. 2 (1990)

## PAPERS

<sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si n.m.r. studies of HZSM-5: Part 1. The effect of sorbed molecules

R. H. Meinhold and D. M. Bibby . . . . . p. 74  
<sup>27</sup>Al および <sup>29</sup>Si n.m.r. による HZSM-5 の研究: Part 1. 吸着分子の効果

Synthesis of iron-silicate analogs of zeolite beta  
R. Kumar, A. Thangaraj, R. N. Bhat and P. Ratnasamy . . . . . p. 85  
ゼオライト beta 類似の鉄シリケートの合成

Synthesis and characterization of an iron-substituted aluminophosphate molecular sieve  
C. M. Cardile, N. J. Tapp and N. B. Milestone . . . p. 90  
鉄置換アルミノリン酸塩モレキュラーシーブの合成とキャラクタリゼーション

Characterization and reactivity of sulfided NiNaY zeolite catalysts for thiophene conversion  
R. Cid, J. L. G. Fierro and A. López Agudo . . . p. 95  
硫化 NiNaY ゼオライト触媒のキャラクタリゼーションとチオフェンの転化における反応性

Interaction of furans and thiophenes with Cu(II)-exchanged ZSM-5 and Y zeolites  
B. Hwang and H. Chon . . . . . p. 101  
フランおよびチオフェンと Cu(II) 交換 ZSM-5 および Y ゼオライトとの相互作用

Water adsorption on AlPO<sub>4</sub>-11: structural changes  
N. J. Tapp, N. B. Milestone, M. E. Bowden and R. H. Meinhold . . . . . p. 105  
AlPO<sub>4</sub>-11 への水の吸着: 構造の変化

The distribution of Cr(V) and Cr(III) ions in ZSM-5 and chemisorption of oxygen on reduced Cr/ZSM-5  
A. A. Slinkin, A. V. Kucherov, S. S. Gorjachenko, E. G. Aleshin and K. I. Slovetskaja . . . . . p. 111



ZSM-5 中の Cr(V) と Cr(III) の分布および還元された Cr/ZSM-5 への酸素の化学吸着

N.m.r. study of soluble aluminosilicate precursors in zeolite Y synthesis

A. Thangaraj and R. Kumar . . . . . p. 117

ゼオライト Y 合成における可溶アルミノケイ酸塩前駆体の n. m. r. による研究

$^{13}\text{C}$  CP/MAS n.m.r. study of coke formation on HZSM-5

R. H. Meinhold and D. M. Bibby . . . . . p. 121

$^{18}\text{C}$  CP/MAS n. m. r. を用いた HZSM-5 上におけるコーク生成の研究

Amorphous silica alumina debris in zeolites and zeolitic-type clusters in amorphous silica-alumina catalysts

D. Barthomeuf . . . . . p. 131

ゼオライト中のアモルファスシリカアルミナ碎片とアモルファスシリカ-アルミナ触媒中のゼオライト型クラスター

Temperature-induced monoclinic/orthorhombic transition in germanium MFI-type zeolites

A. Lopez, M. Soulard and J. L. Guth . . . . . p. 134

ゲルマニウム MFI 型ゼオライトの温度変化による単斜晶形/斜方晶形転移

A new structural modification technique for zeolites: chemisorption of  $\text{Si}_2\text{H}_6$

Y. Yan, J. Verbiest, E. Vansant, J. Philippaerts and P. De Hulsters . . . . . p. 137

ゼオライトの新しい構造修飾法:  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の化学吸着

# LETTERS TO THE EDITOR

Regarding "Some observations on coke precursor on ZSM-5 during n-hexane cracking" by B. Gielen and M. G. Palekar

G. F. Froment and B. Gielen . . . . . p. 139

「n-ヘキサクラッキングにおける ZSM-5 上でのコーク前駆体のいくつかの観察」に関して

Are zeolite secondary building units really red herrings? C. T. G. Knight . . . . . p. 140

ゼオライトの第 2 次構造単位は本当に「くん製にしん」(人の注意を他へそらす物)か?

## 国際会議に出席する大学院学生への 旅費援助のお知らせ

本研究会では、若手研究者養成の一助にと考え、国際会議に出席する大学院在学中の学生会員に対して、旅費の一部を援助する制度を昨年度より発足させました。本年度より対象とする国際会議の幅を拡大いたしました。下記の条件を満たす希望者は、必要書類を添えてお申し込み下さい。

### 記

条件：会員であること。外国で開催される国際会議でゼオライトに関する発表を行なうこと。本人が講演者(ポスターを含む)であること。

旅費援助額：10～20 万円

申し込み期日：会議開催日の 3 ヶ月前まで

申し込み先：〒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

審査に必要な書類：指導教官の推薦書、講演題名およびアブストラクト、本人がスピーカーであることを示す書類(採択決定通知、プログラムなどのコピー)。

## 《春の学会から》

## 日本化学会第 59 春季年会

(平成 2 年 4 月 1 日～4 日) 神奈川大学(横浜)

- 2 特 301 マイクロポーラスクリスタル合成の新しい手法 (広島大工) 山中昭司
- 2 特 302 粘土層間への色素吸着による光学的機能の発現 (東北大工) 遠藤 忠
- 2 特 303 光吸収材料としての合成マイカおよび合成クレー (トピー工業) 安藤彰嗣
- 2 特 304 有機反応の場としてのマイクロポーラスクリスタル (名大工) 泉 有亮
- 2 特 305 細孔空間の特徴を生かした触媒反応—ゼオライト触媒の形状選択性 (東工大理) 八嶋建明
- 2 特 306 ゼオライトを用いた触媒反応の展開 (東ソー) 関沢和彦
- 1A113 A 型ゼオライトの吸着性変化—外部電場を印加して (都立大工) 大高 尚・○武井 孝・近沢正敏
- 1A605 ゼオライト細孔内でのジメチルナフタレンの動的挙動—分子力場計算とコンピュータグラフィックスによる検討 (阪府高専・京大工) 中崎義晃・乾 智行
- 1A606 芳香族炭化水素 BTX のペンタシル型ゼオライト細孔内での動的挙動—分子力場計算とコンピュータグラフィックスによる検討 (京大工・阪府高専) 屠 新林・岩本伸司・中崎義晃・乾 智行
- 1A607 ゼオライトの細孔構造の分子動力学シミュレーション (京大工・京大工理経・北大理) ○宮本 明・今田 仁・河村雄行・久保百司・乾 智行
- 1A608 ゼオライト内・外表面における B 酸性質のキャラクタリゼーション (3) (東大工) ○今岸健郎・武 純一郎・御園生 誠
- 1A609 Y 型ゼオライト担持マグネシウム酸化物種のキャラクタリゼーション (北大理) ○辻 秀人・田中庸裕・服部 英・田部浩三
- 1A610 Mg 修飾したシリカライトおよびシリカゲル触媒の調製とキャラクタリゼーション (神戸大工) ○安 柄権・馬場俊秀・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 1A612 二元系 Pt/H—ゼオライト触媒におけるプロピレンの昇温脱離 (近畿大九州工・九大総理工) 坂本栄治・○内田智之・足立之明・荒井弘通

- 1A613 銅ゼオライト上での NO の接触分解 (5)  $\text{Cu}^{2+}$  の ESR による検討 (宮崎大工・北大触媒セ) ○伴野靖幸・八尋秀典・岩本正和
- 1A614 銅ゼオライト上での NO の接触分解 (6)  $\text{Cu}^+$  のリン光による検討 (宮崎大工・北大触媒セ) ○岡本史人・八尋秀典・岩本正和
- 1A615 銅ゼオライト上での NO の接触分解 (7)  $\text{Cu}^+$  上での NO および CO 吸着 (宮崎大工・北大触媒セ) ○大栄 薫・八尋秀典・岩本正和
- 1A616 銅ゼオライト上での NO の接触分解 (8) 種々の銅イオン交換体上の NO 吸着状態 (北大触媒セ) ○八尋秀典・岩本正和
- 1A617 メソ細孔構造担体上への ZSM-5 の直接合成とその物性 (京大工) ○木村 慎・野中誠治・乾 智行
- 1A618 メソ細孔構造担体上生成 ZSM-5 の触媒性能 (京大工) ○野中誠治・木村 慎・乾 智行
- 1A625 Pt の水素化分解能を制御した Pt 含有 H—Ga—シリケート触媒による *n*-ブタンの芳香族化 (京大工) ○松岡昭彦・松田洋和・乾 智行
- 1A626 亜鉛/ゼオライト触媒によるブタンの芳香族化 (東工大理) 加藤幸一・難波征太郎・○八嶋建明
- 1A627 鉄族金属含有 SAPO-34 触媒の金属種とメタノール転化特性 (京大工) ○Suphot Phatanasri・松田洋和・乾 智行
- 1A628 低級オレフィンの接触アミノ化反応の開発 (宮崎大工・北大触媒セ) ○田幡正裕・原田恭光・八尋秀典・岩本正和
- 1A629 CO,  $\text{CO}_2$  からの直列二段反応器を用いる液体燃料合成 (京大工) ○竹口竜弥・谷田公宏・乾 智行
- 1A630 CVD 法により調製した SiHZSM-5 触媒上でのキシレンの異性化およびトルエンの不均化反応 (名大工) ○日比野高士・丹羽 幹・村上雄一
- 1A631 固体酸触媒によるフェノール類の液相アラルキル化反応 (川鉄技研) ○高木克彦・成瀬義弘
- 1A632 固体酸触媒によるアルキルベンゼン類の液相アラルキル化反応 (川鉄技研) ○山本誠司・高木克彦・成瀬義弘
- 1A633 化学修飾したゼオライト触媒によるエス

- テルの液-液相加水分解反応(東学芸大・理研)  
小川治雄・○黄 天霽・千原貞次
- 1A634 銅イオン交換ゼオライト触媒によるベンゼンの液相水酸化反応(神戸大工)○大谷 強・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 1A635 多価カチオン交換ゼオライトに固定化したGroup6金属カルボニルによるジェンの水素化(阪大基礎工)○堀 正雄・鬼松博幸・岡本康昭・今中利信
- 1A636 鉄イオン交換Y型ゼオライト触媒によるジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応(東農工大工)○永井正敏・大久保順一
- 1A637 スピルオーバー水素による固体酸触媒上でのコーク生成の抑制(早大理工)○松田 剛・関 英俊・富田 健・菊地英一
- 1A638 カードハウス構造を持つ陽イオン交換サポナイト, ラポナイト触媒によるアルコールの水素化分解反応(名大工)○田島康宏・ト部和夫・泉 有亮
- 1A639 無修飾粘土鉱物を触媒とした数種の有機反応(電通大化・東農工大農)○岡田真一・岡崎正規・中平立弘・中川直哉
- 1A640 メタクリル酸のエステル化に対するフロン処理モンモリロナイトの触媒活性(茨城大工)○篠田 潔・岡崎 進・高田直門
- 1A641 金属イオン交換粘土触媒によるオキサリ酢酸の脱炭酸反応(名大工)○久田 稔・ト部和夫・泉 有亮
- 1A646 モンモリロナイト層間化合物によるアルカンの分解反応(東大工)○近藤晃三・奥原敏夫・御園生 誠
- 2A103 ソーダライトの合成と表面特性(島根大理)○樋野良治・鳥越健嗣
- 2A104 ZSM-5型ゼオライトの誘電特性(豊橋技科大)○片岡茂樹・大串達夫・堤 和男
- 2A525 銅ゼオライト上でのNOの接触分解(1)銅イオン担持法の検討(宮崎大工・北大触媒セ)○鳥養祐二・八尋秀典・岩本正和
- 2A526 銅ゼオライト上でのNOの接触分解(2)酸素および還元ガス共存下での触媒活性(宮崎大工・北大触媒セ)○由宇喜裕・八尋秀典・岩本正和
- 2A527 銅ゼオライト上でのNOの接触分解(3)SO<sub>x</sub>および還元ガス共存下での触媒活性(宮崎大工・北大触媒セ)○春藤聖二・八尋秀典・岩本正和
- 和
- 2A528 共存カチオンによるCu-ZSM-5のNO分解特性の改良(長崎大工)○小川 宏・古川博志・寺岡靖剛・鹿川修一
- 2A529 種々の金属担持ゼオライト触媒によるNO分解反応(化技研・コスモ総研)浜田秀昭・○田畑光紀・金田一嘉昭・佐々木 基・伊藤建彦
- 2A530 銅ゼオライト上でのNOの接触分解(4)Cu<sup>2+</sup>のイオン交換挙動(宮崎大工・北大触媒セ)○吉岡哲勅・八尋秀典・岩本正和
- 2A532 Cu含有ゼオライトの酸化還元特性(京大工)○岩本伸司・古城真一・乾 智行
- 2A533 金属含有ミクロ多孔性結晶触媒のNO分解特性(京大工)○古城真一・岩本伸司・乾 智行
- 2A540 フロン分解におけるゼオライト触媒の物性(公害資源研・東ソー)○田島政弘・小林 悟・肥沼 豊・相沢玲司・櫛山 暁・大内日出夫・水野光一
- 2A613 Cu含有SAPOの合成とその物性(京大工)○伊藤潤一・松田洋和・乾 智行
- 2A614 バナドアルミノフォスフェート(VAPO)の合成(防衛大化)○速水孝智・新地秀平・横森慶信・小西誠一
- 2A647 同型置換位置の異なる架橋サポナイト, ヘクトライトの触媒特性(名大工)○川辺一毅・ト部和夫・泉 有亮
- 2A648 ゼオライトの構造と電気伝導特性(京大工)○久保百司・宮本 明・乾 智行
- 3A519 チタノシリケート触媒を用いた形状選択的酸化反応における添加物の影響(東大工)○中村 良・根岸茂樹・湯浅健正・辰巳 敬・富永博夫
- 3A626 NaYゼオライトのMo(CO)<sub>6</sub>吸着サイト(阪大基礎工)○鬼松博幸・岡本康昭・今中利信
- 3A627 カードハウス構造をもつ粘土マトリックスへCVD法により固定化したMoカルボニル触媒によるプロピレンのメタセシス反応(名大工)○末富 勉・ト部和夫・泉 有亮
- 3A628 ゼオライト上に光化学反応により生成したモリブデンカルボニル配位不飽和種の反応性(東工大工)○中野千映・和田雄二・森川 陽
- 3A629 シップインボトル合成法によるゼオライト内鉄フタロシアニン錯体での炭化水素酸化反応(北大触媒セ・東大理)○木村琢磨・福岡 淳・

田中美穂・葉袋佳孝・富永 健・市川 勝

3A630 シップインボトル合成法によるゼオライト内 Rh および Ir カルボニルクラスター上での  $^{12}\text{CO}$ - $^{13}\text{CO}$  交換反応 (北大触媒セ) ○饒 凌芬・福岡 淳・市川 勝

2C610 合成ゼオライト存在下,  $\Delta^2$ -カレンオキシド,  $\Delta^3$ -カレンオキシドおよびイソリモネンオキシドのギ酸による分解反応 (近畿大工) 藤原義人・○井上俊夫・野村正人

1F543 Fe-Yゼオライト中で調製したフタロシアニン鉄(II)とピリジンの反応性 (東大理・東水産大水産) 田中美穂・葉袋佳孝・渡部徳子・富永 健

2F725 ゼオライトの構造とフロンの吸着特性—コンピュータ・グラフィックスによる検討 (京大工) ○宮本 明・大西益隆・久住 真・乾 智行

2F726 ゼオライト細孔内でのフロンの吸着挙動 (公害資源研・東ソー) ○小林 悟・水野光一・櫛山 暁・相沢玲司・肥沼 豊・大内日出夫・田島政弘

1P06 負電荷3次元錯体による擬ゼオライト型包接構造(5)  $\text{N}(\text{CN}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  イオンの1,2ジクロロエタンとの共包接による第5の新しい  $[\text{Cd}_8(\text{CN})_7^-]$  ホスト構造 (東大教養) ○北澤孝史・岩本振武

3P19 Yゼオライトによるビフェニルのアルキル化反応 (化技研・新日鉄化学・東理大理工) ○所卓爾・松崎武彦・杉 義弘・花岡隆昌・竹内和彦・竹内玄樹・阿部芳首・御園生 堯

3P20  $\text{Eu}^{3+}$  を交換したゼオライト (ZSM-5) へのガス吸着特性 (近畿大学九州工) 吉田寿之・村山貴久・○山田昭朗・荒川 剛

3P21 ウルトラマリンゼオライト様物質のイオン交換能と触媒作用 (室蘭工大) 杉岡正敏・○村井徹・金塚高次

3P23 硫化処理 MeA 型ゼオライト触媒による1-ブテンの高活性, 高選択的異性化 (室蘭工大) 杉岡正敏・○内田大介・中山晋一・金塚高次

3P27 Ni担持セピオライト触媒によるエタノールから1,3-ブタジエンへの転化反応 (新潟大工) ○早川美穂・松鷹裕明・北山淑江

3P29 4-ビニルピリジンのリチウムヘクトライト層間へのインターカレーション (千葉大工) ○石井克巳・島津省吾・上松敬禧

3P32 Y型ゼオライトに吸着した  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の光

分解反応 (東工大工) ○和田雄二・吉沢保法・森川 陽

## 第 65 回触媒討論会

(平成 2 年 3 月 30 日・31 日) 日本大学理工学部

B1 ゼオライト中に交換担持された銅イオンの状態と NO 分解反応との関連 (宮崎大工) 岩本正和・○八尋秀典・大栄 薫・伴野靖幸・岡本史人

B2 EXAFS による ZSM-5 型鉄シリケートにおける鉄の構造研究 (化技研) ○松林信行・岡部清美・島田広道・萩原弘之・荒川裕則・西嶋昭生  
B3 炭化水素酸化におけるチタノシリケートの形状選択性の発現 (東大工) ○中村 良・根岸茂樹・湯浅健正・辰巳 敬・富永博夫

B4 依頼講演 シリコン化学における錯体触媒の役割 (化技研) 田中正人

## 化学工学会第 55 年会

(平成 2 年 4 月 4 日~6 日) 名古屋大学工学部

もみがら灰を原料とした場合の A 型ゼオライトの結晶化特性 (秋田大鉱山) (学) 木口 倫・○(正) 菅原勝康・(正) 菅原拓男

Ga シリケート触媒の反応と吸着特性 (神戸製鋼所化学研究所) ○守屋 圭子・(正) 青木 守・(正) 今西信之

コーク付着に伴う ZSM-5 ゼオライト触媒の活性の変化 (京大工) (正) 橋本健治・○(正) 増田隆夫・(学) Supot Katetoprangan・(学) 田辺 充  
固体酸触媒によるベンゼンのイソプロピル化反応 (鹿児島大工) ○(正) 高橋武重・(正) 甲斐敬美・東創一郎

ゼオライトの構造とフロンの吸着特性 (京大工) ○(正) 宮本 明・大西益隆・久住 真・(正) 乾 智行

鹿沼軽石層から分離した非晶質試料の加熱処理にともなう吸着能の変化 (宇都宮大地域共同研究センター) ○(正) 藤郷 森・(宇都宮大工) (正) 高峯裕圭・(正) 遠藤 敦・(正) 宇津木 弘

炭化水素の分子構造と吸着特性—コンピュータ・グラフィックスによる検討 (京大工・クラレケミカル\*・岡山大工\*\*) ○(正) 宮本 明・高田 操・大串理一郎・(正) 田中栄治\*・(正) 笠岡成光\*\*・(正) 乾 智行

冷却空気をフィードする空気分離 PSA (東大生研) ○(正) 迫田章義・(正) 鈴木基之

## 最近の特許から

## 国内特許

- 1-193397: 高密度粒状濃縮洗剤組成物 (花王)  
1-193691: 核燃料 (ジェネラル エレクトリック)  
1-194924: 酸素富化装置 (東芝)  
1-195832: 食器洗い機 (松下電器産業)  
1-199522: 植物育苗床およびその製法 (第一工業製薬, タキイ種苗)  
1-199523: 植物育苗床およびその製法 (第一工業製薬, タキイ種苗)  
1-199628: 低湿度保管装置 (常盤電機)  
1-199911: 脈管形成抑制剤 (チルドレンズ メディカル センター)  
1-200510: 油浸電気機器 (日本石油化学)  
1-201019: シランの精製方法 (ローヌ プーラン)  
1-202227: 植物栽培容器の成形方法 (中国パール販売)  
1-202265: 二重袋から成る海苔巻おにぎり用包装材の成形方法 (中国パール販売)  
1-203022: 低湿度保管装置 (常盤電機)  
1-205473: 太陽電池モジュール (松下電器産業)  
1-207115: 低温度保管庫における低湿度維持装置  
1-207116: 脱臭フィルター (三菱重工業)  
1-207141: 複合吸着剤及びその製造方法 (工業技術院長)  
1-210013: PSA 系中の分子篩吸着剤床の密充填方法 (ピーオーシー グループ)  
1-210442: 医療容器用直鎖状低密度ポリエチレン樹脂組成物  
1-210496: 多段式接触反応器中での軽質オレフィン類からの重質炭化水素類の製造方法 (モービルオイル)  
1-211541: t-ブチルフェノール異性体の分離方法 (東レ)  
1-212586: パチンコ玉・ゲームメダル等の磨き材 (武田一雄)  
1-213176: ラチエーション性ベントナイト, 同ゼオライト添加の鮮度保持袋 (田中友爾)  
1-213243: ブロムジクロルベンゼン異性体の分離方法 (東レ)  
1-217174: 生鮮物冷蔵庫内の環境調整方法及びその装置 (信光工業)  
1-221447: 改良された後塩素化塩化ビニル樹脂組成物 (日東化成)  
1-223778: 太陽電池モジュール (松下電器産業)  
1-224040: ばら物材料の調製方法及びその装置 (ウーデ)  
1-224252: 石こう成形板の製造方法 (浅野スレート)  
1-227951: ガスセンサ及びその製造方法 (フィガロ技研)  
1-227952: ガス検出方法 (フィガロ技研)  
1-227953: ガスセンサ及びその製造方法 (フィガロ技研)  
1-229801: 外炎や逆行による疾病を予防できる消臭下着 (佐藤保郎)  
1-230537: 光学活性アルコールの製造法 (旭硝子)  
1-231211: 改良された留分からなる電気絶縁油 (日本石油化学)  
1-235548: 飼料添加物及びその製造方法 (日本磁力選鉱)  
1-236423: 磁気記録媒体 (日本ビクター)  
1-238508: 歯科材料組成物 (デンタル化学)  
1-242144: 低分子ガス吸着触媒材 (吉田高光)  
1-245827: 窒素ガス分離装置 (東洋酸素)  
1-247032: 青果物及び花き類の鮮度保持方法 (住友重機械工業)  
1-249637: 軽量骨材を使用した底材の製造方法 (個人)  
1-250413: 抗菌性アクリル系繊維 (三菱レイヨン)  
1-252588: 繊維セラミックス多孔体及びそれを用いた排ガスフィルタ (松下電器)  
1-252641: 殺菌力を有する発泡スチロール製品の製造 (個人)  
1-254222: 膜分離処理方法 (久保田鉄工)  
1-254580: 加熱剤組成物および加熱食品容器 (大日本印刷)  
1-254608: 抗菌性床用材 (個人)  
1-256342: エチレン除去剤 (宇部興産)  
1-256597: 粉末洗浄剤組成物 (花王)  
1-256963: 抗菌性フィルムの製造法 (品川燃料, シナネンニューセラミック)  
1-257124: 抗菌性アルミノケイ酸 (品川燃料, シナネンニューセラミック)

- 1-257457: ビートワインの製造法 (個人)
- 1-258629: 線状オレフィン及び分枝状オレフィンを含有する炭化水素供給原料から常態で液状の炭化水素質生成物を製造する方法 (シエル)
- 1-258633: ジクロルトルエンの異性化法 (東レ)
- 1-258721: 複式吸着床を使用する吸着性分離法 (エア プロダクツ)
- 1-259087: 潤滑基油の製造方法 (シエル)
- 1-259100: 複合皮革 (東レ)
- 1-259819: カップ式飲料自動販売機の排水バケツ (松下冷機)
- 1-262743: 活魚輸送用水の処理方法 (日本水産, 昭石エンジニアリング)
- 1-264886: 被記録材 (キャノン)
- 1-266853: 触媒の製造 (ダブリュ アール グレース)
- 1-266854: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 1-273966: 可逆冷熱発熱発生器 (松下電器産業)
- 1-275642: 熱可塑性樹脂を熱及び紫外線に対して安定化するのに有用な組成物並びにそのような安定化組成物を含有する熱可塑性樹脂 (エム アンド ティ)
- 1-278323: 無臭包材および無菌無臭包材の製造方法 (凸版印刷)
- 1-278408: 防菌性活性炭 (松下電器産業)
- 1-279075: 鮮度保持容器 (日本化薬, 中央化学)
- 1-281106: 無機質透過膜の製造方法 (石川 晃)
- 1-284587: 液体炭化水素の製造方法 (シエル)
- 1-286913: 抗菌性アルミノケイ酸塩 (品川燃料, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-287172: 抗菌性樹脂組成物 (品川燃料, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-287193: 農園芸用土壌およびその製造方法 (大阪セメント, シンワケミカル㈱)
- 1-289899: 水性ゼオライトスラリー組成物 (第一工業製薬)
- 1-294668: ポリカルボン酸無水物異性体の製造法 (新日本理化)
- 1-294795: 新規な改良されたミツドバレル水素化分解用触媒及びその使用方法 (ユーオーピー)
- 1-297119: ガス分離のための改良された圧力スイング吸着方法及び装置 (UCC)
- 1-297491: 土壌・水底土質の改良剤 (鈴木敏千)
- 1-299238: 4,4'-ジハロビフェニル類の製造方法 (バイエル)
- 1-299246: 4-位がエーテル化されたフェニルケトン類の製造方法 (バイエル)
- 1-299642: 低濃度窒素酸化物の吸着除去剤 (日立造船)
- 1-301245: 青果物・切花の鮮度保持用フィルム (旭化成)
- 1-301658: ピロールの製造法 (旭化成)
- 1-304042: 水素 PSA 用ゼオライト吸着剤およびその製造法 (日本化学)
- 1-304871: 食品用保存剤 (品川燃料, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-305008: 抗菌剤 (品川燃料, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-305013: 化粧品用防腐剤 (品川燃料, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-305811: ハイシリカモルデナイト型ゼオライトの製造方法 (バブコック日立)
- 1-306463: 不飽和ポリエステル樹脂組成物 (大日本インキ化学, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-306473: 発泡性熱可塑性樹脂組成物 (大日本インキ, ㈱シナネンニューセラミック)
- 1-307454: 水性エタノールのエチレンへの低温変換用超強酸触媒 (コンコルディア)
- 1-308237: キシレン異性体の製造法 (モービルオイル)
- 1-308489: 接触熱分解法 (ユーオーピー)
- 1-310742: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 1-311047: 末端位のオレフィン系不飽和カルボン酸の製法 (ビーエーエスエフ AG)
- 1-313320: シリカと酸化ゲルマニウムを基にしたゼオライト及びその合成法 (ローヌ プーラン シミ)
- 1-313447: シクロヘキサノールの製造方法 (ローヌ プーラン シミ)
- 1-313448: ジヒドロキシベンゼンの製造方法 (ローヌ プーラン シミ)
- 1-315343: 大きい孔を有するゼオライト触媒に第Ⅷ族金属を分散させる方法 (エクソン ケミカルパテンツ インク)
- 1-315430: 無電解めっき用基材 (日本鉱業)
- 1-319447: フェノール類の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 1-319448: フルオロフェノールの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 1-319452: ヒドロキシベンズアルデヒドの製法



(ベーアーエス エフ) 1-503389 (特表) : ジメチルナフタレン : 2, 6-  
1-319476: トリオキサンの製造方法 (旭化成) DMN の 3 つ組異性体の選択的気相異性化 (アモ  
1-320214: シリカーアルミナゲル (エニリチエル コ Corp)  
へ SpA)

US Patent
-----------

US 4886594: Hydrotreating catalyst and process (Amoco)

US 4886769: Active gas adsorbing element and method of manufacturing (Seibu Giken)

US 4886918: Olefin hydration and etherification process employing serially staged olefin introduction (Mobil)

US 4886925: Olefins interconversion and etherification process (---)

US 4886926: Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons over tin-containing crystalline microporous materials (Mobil)

US 4886927: Process for isomerization of alkylaromatics (UOP)

US 4886929: Separation of para-xylene (UOP)

US 4886930: Zeolitic para-xylene separation with tetralin heavy desorbent (UOP)

US 4886934: Process for the conversion of a hydrocarbonaceous feedstock (Shell Oil)

US 4888103: Process of stripping in a catalytic cracking operation employing a catalyst mixture which includes a shape selective medium pore silicate zeolite component (---)

US 4888105: Process for the dehydrocyclization of acyclic hydrocarbons and catalyst composition therefor (Mobil)

US 4888285: Enzyme immobilization on a water-insoluble amino group-containing carrier (Hitachi)

US 4888378: Plastic compositions containing small particle size zeolites and mixtures (Huber, J M Corp)

US 4889616: Octane boosting (UOP)

US 4891199: Preparation of zeolites of type ZSM-5 (Rhone-Poulenc Specialities Chimiques)

US 4891200: Omega type zeolite having high thermal stability, its process of preparation and its utilization (Institut Francais Du Petrole FR, Centre National de la Recherche Scientifique Elf France)

US 4891448: Alkylation of polycyclic aromatic compounds to alkylates enriched in the para-substituted isomers (Dow Chemical)

US 4891451: Preparation of vinyl ethers (BASF)

US 4891457: Multistage process for converting olefins to heavier hydrocarbons (---)

US 4891458: Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite beta (---)

US 4891463: Aromatization of aliphatics over a zeolite containing framework gallium (Mobil)

US 4891465: Process for producing alkyl group-substituted aromatic hydrocarbons (Mitsui Petrochemical)

- US 4892567: Simultaneous removal of mercury and water from fluids (Mobil)
- US 4892643: Upgrading naphtha in a single riser fluidized catalytic cracking operation employing a catalyst mixture (Mobil)
- US 4892646: Method for treating dewaxing catalysts (Mobil)
- US 4892720: Substituted aluminosilicate compositions and proces for preparing same (UOP)
- US 4892721: Crystalline zeolite materials constituting maz-morite intermediates (Exxon Research and Engineering)
- US 4893585: Zeolites in poultry hatching (Ethyl Corp)
- US 4894141: Combination process for upgrading residual oils (Ashland Oil)
- US 4894142: Hydrocracking process employing low acidity Y zeolite (UOP)
- US 4894212: Synthesis of crystalline silicate ZSM-11 (Mobil)
- US 4894214: Zeolite L preparation (Exxon Research & Engineering)
- US 4894354: Method of making a conversion catalyst having an anatase vanadium passivating agent for treating a heavy hydrocarbon feedstock (Intevep S A VE)
- US 4895636: FCC process with catalyst separation (Mobil)
- US 4895638: Catalytic cracking process (Mobil)
- US 4895967: Method for making cyclic poly(siloxane)s (General Electric)
- US 4895988: Process for the mutual condensation of aromatic and carbonylic compounds (Snam Progetti SPA, Enichem Sythesis SpA, Eniricerche SpA)
- US 4895992: Process for preparing iodinated aromatic compounds and the regeneration of catalysts used therein (Eastman Kodak)
- US 4897178: Hydrocracking catalyst and hydrocracking process (UOP)
- US 4897212: Detergent tablets for dishwashing machines (Henkel KGAA)
- US 4897245: Catalytic reactor system for conversion of light olefin to heavier hydrocarbons with sorption recover of unreacted olefin vapor (Mobil)
- US 4898660: Catalytic uses of crystalline metallophosphate compositions (Union Carbide)
- US 4898662: Catalytic cracking process using high equilibrium activity additive catalyst (Mobil)
- US 4898717: Multistage process for converting oxygenates to distillate hydrocarbons with interstage ethene recovery (Mobil)
- US 4898846: Cracking catalysts with octane enhancement (W R Grace and Co Conn)
- US 4899002: Integrated staged conversion of methanol to gasoline and distillate (Mobil)
- US 4899004: Process for producing trimethylbenzene (Conoco)
- US 4899006: Production of aromatics from ethane and/or ethylene (BP)
- US 4899007: Aromatic conversion reactions with zeolitic catalyst composition of improved shape selectivity (Mobil)

- US 4899008: Direct catalytic alkylation of mononuclear aromatics with lower alkanes (Mobil)
- US 4899009: Method for producing m-benzyltoluene (Nippon Petrochemicals)
- US 4899011: Xylene isomerization process to exhaustively convert ethylbenzene and non-aromatics (Mobil)
- US 4899012: Catalyst for the isomerization of aromatics (UOP)
- US 4899014: Upgrading propene-ethene mixtures in a turbulent fluidized catalyst bed reactor (---)
- US 4899015: Process for olefins to gasoline conversion (Mobil)
- US 4899017: Process for the selective separation of para-xylene from C8 aromatic mixtures (Mobil)
- US 4900428: Process for the catalytic cracking of vanadium-containing feedstocks (Union Oil)
- US 4900528: Zeolite synthesis (ICI)
- US 4900781: Process for modifying addition polymerization plastics (Kayaku Noury)
- US 4902406: Synthesis of zeolite ZSM-22 (Mobil)
- US 4902829: Process for the adsorptive separation of hydroxy paraffinic dicarboxylic acids from olefinic dicarboxylic acids (UOP)
- US 4902843: Process for producing M-Xylene from O-xylene (Teijin Petrochemical)
- US 4902844: New zeolite SSZ-23 and xylene isomerization therewith (Chevron Research)
- US 4902847: Method for producing olefin oligomers using a modified mordenite based catalyst (Institut Francais Du Petrole)
- US 4904806: Preparation of tetrahydrofurans from butane-1,4-diols (BASF)
- US 4904812: Preparation of unsaturated nitriles (BASF)

お知らせ

## CMPC

INTERNATIONAL SYMPOSIUM  
ON  
CHEMISTRY OF MICROPOROUS  
CRYSTALS

主 催：ゼオライト研究会

共催等：上智大学，化学工学会，触媒学会，石油学  
会，石油技術協会，日本イオン交換学会，日本化  
学会関東支部，日本岩石鉱物鉱床学会，日本鉱物  
学会，日本セラミックス協会，日本地質学会，日  
本粘土学会，日本油化学協会

日 時：平成2年6月26日(火)～29日(金)

場 所：上智大学 中央図書館9階（東京都千代田  
区紀尾井町7-1 JR中央線，地下鉄丸の内線四  
谷駅前）ウェルカムパーティー：26日(火) 17:30 から，上  
智会館（上智大学内）において。バンケット：28日(木) 18:30 から，スクワール麹  
町(四谷駅前)において。

## PROGRAM

PL= Plenary Lecture  
OP= Oral Presentation (\*Invited Paper)  
PP= Poster Presentation

Wednesday Morning, June 27, 10:00 - 12:10

## Room A

- 10:00- Opening Address  
H. Tominaga  
(The Univ. of Tokyo, Japan)  
K. Luhrmer  
(Sophia Univ.)
- 10:10- PL-1 Zeolites as Partial Oxidation Catalysts  
P.A. Jacobs  
(K.U. Leuven, Belgium)
- 10:50- PL-2 Further Studies on the Synthesis of VPI-5  
M.E. Davis, and D. Young  
(Virginia Polytech. Inst. State Univ., U.S.A.)
- 11:30- PL-3 The Microporous Crystals of M<sup>n</sup>M<sup>m</sup>O Type Compounds  
(M<sup>n</sup>= Al, Ga; M<sup>m</sup>= P, As)  
Ruren Xu  
(Jilin Univ., China)
- 12:10- Lunch

Wednesday Afternoon, June 27, 13:20 - 18:00

## Room L

- 13:20- PP-1 Determination of Al Preference Site in Zeolite Frameworks  
M. Sato  
(Gunma Univ., Japan)
- PP-2 Spectroscopic Studies on Surface Acidities and Basicities  
of Various ZSM-5 Zeolites  
T. Yamazaki, H. Mori, S. Ozawa, and Y. Ogino  
(Tohoku Univ., Japan)

- PP-3 HREM Observation of Natural Fibrous Zeolites  
A. Yamazaki\*, Y. Yokota\*\*, H. Nishido\*\*\*, and R. Otsuka\*  
(\* Waseda Univ., Japan)  
(\*\* Okayama Univ., Japan)  
(\*\*\* Okayama Univ. of Science, Japan)
- PP-4 Molecular Dynamics Simulation of the Pore Structure of  
Zeolites  
A. Miyamoto\*, K. Kawamura\*\*, M. Kubo\*, and T. Inui\*  
(\* Kyoto Univ., Japan)  
(\*\* Hokkaido Univ., Japan)
- PP-5 New Synthetic Method and Characterization of Porous  
Crystalline Alumina Films by Break Down Anodic Oxidation of  
Aluminum under Sparking Discharge  
M. Yamada\* and I. Mita\*\*  
(\* Nihon Univ., Japan)  
(\*\* The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center, Japan)
- PP-6 Synthesis and Characterization of ZYT-6: An Aluminosilico-  
phosphate with Chabazite Structure  
M. Ito, Y. Shimoyama, Y. Saito, Y. Tsuruta, and M. Otake  
(Mitsubishi Kasei Co. et al, Japan)
- PP-7 Mg<sup>2+</sup>-dispersed Silicalite and Silica Gel as Carriers of  
Metals  
P.K. Ahn, S. Nishiyama, T. Baba, S. Tsuruya, and M. Masai  
(Kobe Univ., Japan)
- PP-8 Control of Pore-opening Size of Zeolites by Vapor-phase and  
Liquid-phase Deposition of Silica Overlayer  
Y. Teraoka, K. Kunitake, I. Moriguchi, and S. Kagawa  
(Nagasaki Univ., Japan)
- PP-9 Crystallization Steps on the Formation of Zeolite Y  
A. Yoshida, and Y. Adachi  
(Govern. Ind. Res. Inst., Kyushu, Japan)
- PP-10 Silicate Sheet Engineering in Microporous Pillared Mica ---  
Acid Site Incorporation  
K. Urabe, H. Sekurai, and Y. Izumi  
(Nagoya Univ., Japan)
- PP-11 Kinetic Details of a Gas/Zeolite System by Frequency Response  
Method  
Y. Yasuda, and Y. Suzuki  
(Toyama Univ., Japan)
- PP-12 Dynamic Behaviors of Simple Aromatic Compounds inside the  
Pores of Microporous Crystallines  
Y. Nakazaki, and T. Inui  
(Kyoto Univ., Japan)
- PP-13 Intercalation of Pyridine with New Layered Bismuth Molybdate  
Y. Murakami, and H. Imai  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-14 Interlayering of Zirconium Phosphate in Montmorillonite  
S. Yamanaka, H. Shinohara, H. Ueno, and M. Hattori  
(Hiroshima Univ., Japan)
- PP-15 Syntheses of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Gel-M(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (M=Co, Ni, Ru) Intercalation  
Compounds  
T. Nakato, T. Ise, Y. Sugahara, K. Kuroda, and C. Kato  
(Waseda Univ., Japan)
- PP-16 Interaction between Montmorillonite and Polyamide  
Y. Fukushima  
(Toyota Central R&D, Japan)
- PP-17 Alkali Metal Ion-exchange Behavior on a Hydrous Manganese  
Dioxide with a 2x2 Type Tunnel Structure  
M. Tsuji, and M. Abe  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-18 Catalytic Activity of Cupric Ion-Exchanged Form of Layered  
Clay Minerals for the Oxidation of 2,6-Di-*t*-butylphenol  
H. Tanaka, H. Kurokawa, W. Ueda, and Y. Morikawa  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-19 High Activity and Selectivity of Sulfided MeNa Zeolites for  
Isomerization of 1-Butene  
M. Sugioke, S. Nakayama, D. Uchida, and T. Kanazuka  
(Muroran Institute of Technology, Japan)
- PP-20 Selectivity and Catalyst Fouling Rate in Reaction of  
p-Bromochlorobenzene over Zeolites  
T. Takahashi, T. Kawabata, and T. Kai  
(Kagoshima Univ., Japan)
- PP-21 Shape Selective Oxidation of Alkanes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalysed by  
Titanosilicate  
M. Nakamura, S. Megishi, T. Tatsumi, and H. Tominaga  
(Univ. of Tokyo, Japan)
- PP-22 Acid-base Nature of Some Zeolite Catalysts Revealed by  
Isomerization of n-Butenes  
S. Tsuchiya  
(Yamaguchi Univ., Japan)
- PP-23 Spillover Effect on Aromatization of Lower Paraffins with  
Hybrid Catalyst Containing ZSM-5 Zeolite  
K. Fujimoto, I. Nakamura, K. Yokota, and K. Aimoto  
(Univ. of Tokyo, Japan)

- PP-24 Effect of Acid Strength on the Distribution of Dimethylnaphthalenes Produced by Disproportionation of 2-Methylnaphthalene  
T. Matsuda, Y. Mogi, A. Sasaki, and E. Kikuchi  
(Waseda Univ., Japan)
- PP-25 Catalytic Allylation of 1-Trimethylsilyloxycyclopent-1-ene into 2-Allyl-cyclopentanone over Palladium Supported on Silica  
T. Baba, K. Nakano, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai  
(Kobe Univ., Japan)
- PP-26 Zeolites as a Medium for Photoreactions of Iron Carbonyls  
Y. Wada, Y. Yoshizawa, and A. Norikawa  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-27 Selective Formation of *p*-Xylene over HZSM-5 Modified by Chemical Vapor Deposition of Silicon Alkoxide  
T. Hibino, M. Niwa, and Y. Murakami  
(Nagoya Univ., Japan)
- PP-28 Liquification of Plastics  
T. Ono  
(Fuji Recycle Industry K.K., Japan)
- Room A**
- 15:20- PL-4 Sorption Kinetics of Single Components and Binary Mixtures on Zeolites  
M. Bulow  
(ZIPC der ADW der DDR, E. Germany)
- 16:00- PL-5  $^{129}\text{Xe}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR Studies of Cation Locations in Y Zeolites  
K.J. Chao, S.H. Chen, and S.B. Liu  
(National Tsinghua Univ., China, Taipei)
- 16:40- PL-6 Crystal Chemistry of Si-Al Distribution in Natural Zeolites A. Alberti  
(Univ. of Ferrara, Italy)
- 17:20- PL-7 Zeolite Formation from Volcanic Glasses (in Nature and Experiment)  
G.N. Kirov  
(Sofia Univ., Bulgaria)
- Thursday Morning, June 28, 9:00 - 12:00
- Room A**
- 9:00- PL-8 Shape Selective Reactions of Alkyl-naphthalenes in Zeolite Catalysts  
J. Weitkamp, and M. Neuber  
(Univ. Stuttgart, W. Germany)
- 9:40- PL-9 Chemical Interactions of Aluminophosphate Molecular Sieves with Metal Oxides  
S.B. Hong, S.J. Kim, and Y.S. Uh  
(KAIST, Korea)
- 10:20- Coffee Break
- 10:40- PL-10 The Effects of Iron Impurities on the Cracking Properties of Pillared Clay  
M.L. Occelli\*, and S.L. Suib\*\*  
(\*Unocal, U.S.A.)  
(\*\*Univ. of Connecticut, U.S.A.)
- 11:20- PL-11 Alkane Aromatization over Gallium-Zinc-Platinum-Containing H-ZSM-5: Evidence of a Bifunctional Mechanism  
G. Maccache, and P. Meriaudeau  
(CNRS, France)
- 12:00- Lunch
- Thursday Afternoon, June 28, 13:15 - 17:20
- Room A**
- 13:15- OP- 1\* Intrazeolitic Organometallics and their Application to Rational Preparation of Tailored Metal Catalysts  
M. Ichikawa  
(Hokkaido Univ., Japan)
- 13:40- OP- 2 Activity and Selectivity of 1-Hexene Conversion on SAPO-11 and Pd/SAPO-11  
S. Choung, and J.B. Butt  
(Kyung Hee Univ. Korea, North Western Univ. U.S.A.)
- 14:05- OP- 3\* Copper Ion-exchanged Zeolites as Active Catalysts for Decomposition of Nitrogen Monoxide  
M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Torigai, and Y. Banno  
(Hokkaido Univ., Japan)
- 14:30- OP- 4\* New Method of Modifying Y-type Zeolite Fe Supported Zeolite  
R. Iwamoto, I. Nakamura, and A. Iino  
(Idemitsu Kosan Corp., Japan)
- 14:55- OP- 5 Research on Catalytic Properties of the Perovskite-type Compounds — Study on the CO Reaction  
Y. Qin, and M. Zheng  
(Tianjin Univ., China)
- Room B**
- 13:15- OP-16 Far-Infrared Spectroscopic Study of the Influence of Adsorbed Molecules on the Cation Distribution in 5A Zeolites  
A. Yan, and J. Fe  
(Nanjing Univ., P.R. China)
- 13:40- OP-17\* Effects of Structural Disorder on the Generation of Acidic Sites in Zeolite L  
K. Tsutsumi, A. Shiraishi, K. Nishimura, M. Kato, and T. Takaishi  
(Toyoashi Univ. of Tech., Japan)
- 14:05- OP-18 Developments in Diffraction Techniques for Zeolites  
J.M. Newsam  
(Exxon, U.S.A.)
- 14:30- OP-19\*  $^{129}\text{Xe}$  NMR Study of the Crystallization Process of Zeolites  
T. Ito, N. Dumont\*, and E.G. Derouane\*  
(Hokkaido Univ., \*Univ. N.D. de la Paix, Belgium)
- 14:55- OP-20 Modification of H-ZSM-5 by Diazomethane  
G. Lu, S. Chen, and S. Peng  
(Academia Sinica, P.R. China)
- Room L**
- 15:20- PP-29 Increment of the Unit Cell Parameter of Zeolite Y Treated with NaOH Solution  
Y. Goto, and M. Koizumi  
(Ryukoku Univ., Japan)
- PP-30 Evaluation of Composition of Zeolites Analyzed by Different Methods - A Case Study of the Heulandite - Clinoptilolite Grape  
S. Ogiwara, and A. Iijima  
(Univ. of Tokyo, Japan)
- PP-31 Evaluation of Acid Sites of ZSM-5 Type Zeolite by Means of Microcalorimetry  
K. Shimomura, T. Sano, K. Okabe, H. Hagiwara, and H. Takaya  
(National Chemical Laboratory for Industry, Japan)
- PP-32 Discriminative Characterization of Bronsted Acidic Properties of Internal and External Surfaces in Zeolites  
J. Take, T. Imagishi, and M. Misono  
(Univ. of Tokyo, Japan)
- PP-33 Migration of Barium into Zeolite Channels from Outer Surfaces of Zeolite Crystals  
T. Sano\*, H. Okado\*\*, H. Shoji\*\*, and H. Takaya\*  
(\*National Chemical Laboratory for Industry, Japan)  
(\*\*Maruzen Petrochemical Co., Japan)
- PP-34 Zeolite Crystal Growth under Microgravity Conditions - A New Way of Synthesis  
J. Cornier  
(INTOSPACE)
- PP-35 Synthesis and Characterization of MAPO-36 Molecular Sieve  
K. Nakashiro, and Y. Ono  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-36 Characterization of Active Clusters Formed in Zeolite Crystals  
H. Matsumoto, and S. Tanabe  
(Nagasaki Univ., Japan)
- PP-37 Synthesis of Ga,Al-ZSM-11 Solid Solutions from Silicon Metal  
S. Wada, N. Fukaya, and K. Niihara  
(Osaka Univ., Japan)
- PP-38 New Families of M(III)(V)O<sub>4</sub>-Type Microporous Crystals and Inclusion Compounds  
R. Xu, J. Chen, and S. Feng  
(Jilin Univ., China)
- PP-39 Preparation Conditions and Characterization of MeAPO-5  
K. Yoshino, T. Ishihara, and Y. Takita  
(Oita Univ., Japan)
- PP-40 Diffusion Coefficients in Zeolites Measured by Chromatography and Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance  
T. Utada, N. Sugita, R. Nakamura, and H. Niiyama  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-41 The Volterra Integral Equation Approach to the Description of Sorption Kinetics on Molecular Sieves  
G. Tschirch, P. Struer, M. Kociric, A. Nicke, and M. Bulow  
(ZIPC, E. Germany)
- PP-42 Adsorption Behavior of Chlorofluorocarbons in Zeolitic Pore  
S. Kobayashi\*, R. Aizawa\*, S. Kushiya\*, Y. Koinuma\*, M. Tajima\*\*, K. Mizuno\*, and H. Ohuchi\*  
(\*National Research Institute for Pollution and Resources, Japan)  
(\*\*Tosoh Corp., Japan)
- PP-43 Interlayer Modification of Layered Polysilicate with Organochlorosilanes  
M. Ogawa, M. Harayama, T. Yanagisawa, K. Kuroda, and C. Kato  
(Waseda Univ., Japan)
- PP-44 Ultra Fine Nickel Metal Particles Intercalated into K<sub>4</sub>NbO<sub>7</sub> Layered Compound  
K. Domen, and K. Onishi  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)

- PP-45 Interaction between Sepiolite and Alkylamine  
S. Inagaki, and Y. Fukushima  
(Toyota Central R&D, Japan)
- PP-46 Shape Selective Reduction of Carbonyls by Interlayer-supported  
Palladium(II) Complex on Lithium Hectorite  
S. Shimazu, T. Chaki, and T. Uematsu  
(Chiba Univ., Japan)
- PP-47 Nickel Ion Exchanged Layered Potassium Niobate (K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>) as  
Solid Acid Catalyst  
H. Hattori, T. Ohmatsuzawa, T. Tanaka, and K. Tanabe  
(Hokkaido Univ., Japan)
- PP-48 Disproportionation of Paraffin over Pillared Clay  
E. Iwamatsu, Y. Waxima, H. Iida, and N. Kawata  
(Idemitsu Kosan Co., Japan)
- PP-49 Highly-Selective Methylamine Synthesis over Mordenite  
Catalysts  
K. Segawa, and H. Tachibana  
(Sophia Univ., Japan)
- PP-50 Decomposition of NO on Cu/ZSM-5 Zeolites  
Y. Oishi, Y. Kubota, H. Kato, T. Sone, J.-H. Kim, and A. Inoue  
(Nippon Oil Co., Japan)
- PP-51 Preparation of Metal Phosphates and Their Catalysis  
T. Sodesawa, S. Sato, and F. Hozaki  
(Chiba Univ., Japan)
- PP-52 The Effect of Secondary Structure of US-Y on Catalytic  
Cracking for Residue  
H. Nakamoto, and T. Ida  
(Catalysts & Chemicals Ind. Co., Japan)
- PP-53 Para-Selectivity of ZSM-5 Type Zeolites  
J.-H. Kim, S. Namba, and T. Yashima  
(Tokyo Institute of Technology, Japan)
- PP-54 Effect of the Acidity of Zeolite Combined with Co-Ni/Mn-ZrO<sub>2</sub>  
on the Product Distribution in CO Hydrogenation  
T. Ishihara, K. Eguchi, and H. Arai  
(\*Kyusyu Univ., Japan)  
(\*\*Oita Univ., Japan)
- Friday Morning, June 29, 9:00 - 12:15
- Room A
- 9:00- OP-6\* Molecular Design of Two-dimensional Zirconium Phosphate  
Catalysts  
K. Segawa, A. Sugiyama, and Y. Kurusu  
(Sophia Univ., Japan)
- 9:25- OP-7\* Catalysis by Hydrotalcites in Liquid-phase Organic Reactions  
Y. Ono, E. Suzuki, and M. Okamoto  
(Tokyo Inst. Tech., Japan)
- 9:50- OP-8\* Montmorillonite as an Efficient Acid Catalyst in Liquid-  
phase Organic Synthesis  
Y. Izumi and M. Onaka  
(Nagoya Univ., Japan)
- 10:15- Coffee Break
- 10:35- OP-9\* Effect of Pore Structure on the Catalytic Behavior of Clay  
Compounds  
E. Kikuchi and T. Matsuda  
(Waseda Univ., Japan)
- 11:00- OP-10 Methods of Regulation of Microporous Systems Catalytic  
Properties in N- and C-Alkylanilines Formation  
O.V. Kikhtyanin, L.V. Malysheva, E.A. Paukshtis, and K.G. Ione  
(Institute of Catalysis, USSR)
- 11:25- OP-11\* The Alkylation of Biphenyl Catalyzed by Zeolites  
Y. Sugi, T. Matsumaki, T. Hanaoka, T. Takeuchi, T. Tokoro,  
and G. Takeuchi  
(National Chem. Lab. for Ind., Japan, \*Nippon Steel Chem.  
Co., Ltd., Japan)
- 11:50- OP-12 Correlation between Energy Characteristics of Aprotic Acid  
Sites in ZSM-5 Zeolites and Selectivity towards Alkylbenzenes  
Conversions  
V.N. Romannikov, E.A. Paukshtis, and K.G. Ione  
(Institute of Catalysis, USSR)
- 12:15- Lunch
- Room B
- 9:00- OP-21\* The Synthesis and Characterization of Zeolites  
W. Inaoka  
(Tosoh Co., Japan)
- 9:25- OP-22 Synthesis of Zeolite ZSM-48 with Different Organic and  
Inorganic Cations  
Z. Gabelica, G. Giordano\*, N. Dewaele, J.B. Nagy, and E.G.  
Derouane  
(Facultes Univ. N.D. de la Paix, Belgium, \*Univ. della  
Calabria, Italy)
- 9:50- OP-23\* Application of RDF on Synthesis of Zeolite  
K. Usui  
(Mizusawa Chem. Industry Co., Japan)
- 10:15- Coffee Break
- 10:35- OP-24 ZSM-5 Synthesis at Atmospheric Condition  
Y. Kiyozumi, S. Shin, Y.O. Shul\*, and S.K. Ihm\*\*  
(National Chem. Lab. Ind. Tsukuba, Japan, \*Yousei Univ., Korea,  
\*\*Korea Advanced Inst. Sci., Korea)
- 11:00- OP-25\* Zeolite-mimetic Structures Built of Cadmium Cyanide Systems  
T. Iwamoto  
(The Univ. of Tokyo, Japan)
- 11:25- OP-26\* Meso-porous Materials Produced from Hydrothermally Synthesized  
Hectorites  
K. Torii, T. Iwasaki, and K. Hatake  
(Government Industrial Research Inst. Tohoku, Japan)
- 11:50- OP-27\* Clays Pillared with Ceramic Oxides  
S. Yamazaki and N. Hattori  
(Hiroshima Univ., Japan)
- 12:15- Lunch
- Friday Afternoon, June 29, 13:30 - 17:55
- Room A
- 13:30- OP-13\* Growth of Silica and its Controlling of Pore-opening Size on  
CVD Zeolites  
T. Hibino, M. Niwa, Y. Kawashima, and Y. Murakami  
(Nagoya Univ., Japan)
- 13:55- OP-14 A New Method to Study Diffusion and Counter-Diffusion in  
Zeolites  
H.G. Karge, and W. Niessen  
(Fritz-Haber-Inst. der Marx-Planck-Gesellschaft, West Germany)
- 14:20- OP-15\* Preparation of Metallosilicates with MFI Structure by Atom-  
Planting Method  
T. Yashima, K. Yamagishi, and S. Hamba  
(Tokyo Inst. of Tech., Japan)
- 14:45- Coffee Break
- Room B
- 13:30- OP-28 Ion Exchange Properties of Microporous Layered Manganic  
Humeral of Oceanic Ironmanganese Modules  
N.F. Chelishchev  
(Inst. of Mineralogy, Moscow, USSR)
- 13:55- OP-29\* Optical Properties of Dyes Incorporated into Calys  
T. Endo and M. Shimada  
(Tohoku Univ., Japan)
- 14:20- OP-30 Zirconium Pillared Montmorillonite-Influence of Reduced Charge  
of Clay  
E.M. Farfan Torres and P. Grange  
(Univ. Catholique de Louvain, Belgium)
- 14:45- Coffee Break
- Room A
- 15:05- PL-12 Synthesis and Characterization of Ferrisilicate Zeolites  
R. Kumar, and P. Ratnasamy  
(National Chemical Lab., India)
- 15:45- PL-13 Autocatalytic and Retarded Methanol Conversion on Zeolite H-  
ZSM-5  
H. Schulz, Zhao Siwei, and W. Bohringer  
(Univ. Karlsruhe, W. Germany)
- 16:25- PL-14 Titanosilicate-Selective Oxidation Catalyst  
B. Notari  
(ENI, Italy)
- 17:05- PL-15 Kinetics and Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite  
Catalysts  
W.O. Haag  
(Mobil, U.S.A.)
- 17:45- Closing Address  
T. Inui  
(Kyoto Univ., Japan)
- 登録費：会員（ゼオライト研究会個人会員，および  
団体会員の法人に属する者を含む）35,000 円，学  
生 15,000 円。但し，プロシーディングス，ウェ  
ルカムパーティー，バンケット費を含む。
- 参加登録申込書請求先：  
〒606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部  
石油化学教室 乾 智行  
TEL (075) 753-5682(直通)



〒113 文京区本郷7-3-1 東京大学工学部  
合成化学科 辰巳 敬  
TEL (03)812-2111(内線7259)

## 第6回ゼオライト研究発表会

ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究は近年めざましい発展を遂げています。ゼオライトの領域は拡大し、マイクロポーラス結晶の科学ともいべき分野を形成しつつあります。ゼオライト研究発表会は、ゼオライトに関連した全ての分野からの多数の研究発表と活発な討論の場を提供し、学際的な交流を深めて参りました。今秋も「第6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。基礎から応用にわたる広範な分野から、ゼオライトおよびその類縁化合物に関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることが期待されます。奮ってご参加下さい。

**主 催** ゼオライト研究会

**共催等**(依頼中、順不同) 化学工学協会、触媒学会、石油学会、石油技術協会、日本イオン交換学会、日本化学会関東支部、日本岩石鉱物鉱床学会、日本鉱物学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本油化学協会

**日 時** 11月29日(木)、30日(金)

**場 所** 上智大学図書館9階(東京都千代田区紀尾井町7-1、JR中央線および地下鉄丸の内線四谷駅前)

**テーマ** ゼオライトおよびその類縁化合物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。従って、既発表の研究発表であっても、それらをまとめたものであればよい。30分程度)、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10日(月)

講演申込: 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、下記あてにて郵送願います。

**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(主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属する者を含む) 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** 11月5日(月) 10月上旬に所定の原稿用紙を送ります。

**懇親会** 11月29日(木) 講演終了後上智大学内で。会費 3,000円の予定。

**問い合わせ先** 〒102 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部化学科 瀬川幸一(電話03-238-3452)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学理学部地質学教室 荻原成騎(電話03-812-2111 内線4523)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬(電話03-812-2111 内線7259)、または〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学理学部化学科 難波征太郎(電話03-726-1111 内線2236)

### 旅費援助候補者の募集について

本研究会では例年と同様に、地方の会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため、旅費の援助を行ないます。旅費の援助を希望される方は下記の要領でご応募下さい。

—記—

**応募資格** 若手の本研究会個人会員で講演を行なう者。但し、東京近郊の者を除く。

**援助額** 往復旅費実費。但し、打ち切り額を4万円とする。

**採用人数** 約5名を予定。

**応募要領** B5用紙1枚に、氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月10日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。

### 外人講演者の募集について

今秋来日が予定されている外人研究者で、本研究会で講演をしていただける可能性のある方について心当たりがおありでしたら、上記の問い合わせ先のいずれかまでご一報いただければ大変幸いに存じます。

## 表面分析講習会

XPS, SIMS, AES, ISSなどの表面分析法は、最近急速に進歩し、触媒、セラミックス、ポリマー、ICなど各種機能性材料研究の必須の手段として活用されている。ゼオライトに関しても、外表面の修飾、金属イオンの取り込み、新規細孔構造体の開発、モルフォロジーの制御など高機能化が図られる中で、表面分析に対する関心が高まっている。本講習会では、第一線の研究者によって表面分析法の基礎とゼオライトへの応用を解説して頂くとともに、島津製作所のご好意により、いくつかの機器の実習を企画いたしました。多数のご参加をお願い申し上げます。

日 時：平成2年9月7日(金) 10時～17時

会 場：島津製作所研修センター（〒604 京都市中京区桑原町1 TEL 075-823-1116）

く交通＞JR京都駅より市バス205番 西大路三条下車徒歩3分

主 催：ゼオライト研究会

共 催：石油学会、触媒学会、日本化学会近畿支部、表面科学会、化学工学会、近畿化学協会触媒部会

参加費：(会員) 3,000 円、(非会員) 5,000 円

(学生) 1,000

何れもテキスト代を含む。参加費は当日受付にて頂きます。

申込先：〒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 TEL 075-753-5682 FAX 075-771-7285

7月31日(火)までにお申し込み下さい。

### プログラム

く講 義＞ 10時～12時

1. 表面分析の基礎

(島津製作所・第2科学計測事業部) 副島啓義

2. ゼオライトの表面分析

(大阪大学基礎工学部) 岡本康昭

く実 習＞ 13時～17時

3. EPMA

4. 複合表面分析

(2班に分かれて実習して頂きます)

## 第5回イオン交換セミナー

—先導的高機能化イオン交換体を探る—

主 催 日本イオン交換学会

協 賛 ゼオライト研究会ほか

期 日 7月26日(木)・27日(金)

会 場 大阪府立大学学術交流会館(堺市百舌鳥梅町4丁目804, 電話 0722-52-1161, 内線2331)

第1日(7月26日) 9:10～

プロローグ 先導的高機能化イオン交換体を探る  
(阪府大) 片岡 健

講義Ⅰ 高機能性格子イオンイオン交換体の開発  
(山梨大) 鈴木 喬

講義Ⅱ 高機能キレート樹脂の分子設計  
(熊本大) 江川博明

1. 無機イオン交換体を素材とする新触媒の開発  
(東工大資源研) 森川 豊

2. 孔形状保持性を有するイオン交換体の開発と特性  
(旭化成) 山水孝文

3. アフィニティクロマトによるバイオプロダクトの分離精製  
(京大) 佐田栄三

懇親会

第2日(7月27日) 9:10～

4. イオン交換樹脂の高機能化とその応用  
(大阪薬大) 千熊正彦

5. 多孔性グルコマンナンイオン交換体による生体高分子吸着分離特性(栗田工業) 森田博志

6. 多孔性キトサン樹脂の開発と分離特性  
(富士紡績) 川村佳秀

7. 液体クロマトグラフィーによる光学異性体の分離  
(ダイセル) 森 恭三

8. イオン交換膜開発の進歩 (徳曹) 佐田俊勝

参加費(セミナー・講演テキスト代、懇親会費を含む) 個人会員：会社関係25,000円、大学官庁関係18,000円、学生会員8,000円、会員外33,000円

参加申込方法 はがき大の用紙に、①氏名、②会員番号(所属学会を明記)、③勤務先名、④勤務先所在地、⑤電話番号を記入して下記申込先にお送り下さい。

参加申込締切 7月6日(土)(定員100名先着順)

参加費払込方法 郵便振替(東京2-155043, イオン交換セミナー)でお送り下さい。

申込先 〒591 堺市百舌鳥梅町4丁目804 大阪府立大学工学部化学工学科 片岡 健〔電話0722-52-1161 内線2331〕

## 第6回日本イオン交換研究発表会

**主催** 日本イオン交換学会  
**協賛** ゼオライト研究会ほか  
**日時** 9月27日(木), 28日(金)  
**会場** 東京工業大学本館第一会議室(東京都目黒区大岡山2-12-1, 電話(03)726-1111)

**討論主題** イオン交換の学際的新展開

**講演申込締切** 6月15日(金)

①講演題目, 発表者氏名(講演者に○印), ②申込者氏名, ③申込者連絡先(所属, 所在地, 郵便番号, 電話番号), ④200字程度の要旨(プログラム編成用), ⑤英文による講演題目・所属・氏名をB5版用紙に記載のうえ, 下記あてお申込み下さい。なお, 斬新なものであれば既発表も可とします。

**講演要旨締切** 9月1日(土)

申込者には執筆要領を送付致します。講演時間は1件12分程度の予定。発表はOHPに限ります。

**参加申込締切** 9月13日(木)

氏名, 勤務先, 連絡先住所(郵便番号, 電話番号), 所属学会を明記し, 参加費を郵便振替(東京3-119845, 名義: 日本イオン交換学会年会係)にて払込のうえ, お申込下さい。

**参加費**(要旨集1部を含む) 予約: 主催・共催学協会会員 4,000円, 学生 1,000円, 会員外 5,000円, 予約外: 各1,000円増し。要旨集のみ: 会員4,000円, 会員外5,000円。

**懇親会** 9月27日(木), 会費 5,000円。

**申込先** 152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学理学部化学科 阿部研究室気付 第6回日本イオン交換研究発表会係(電話(03)726-1111, 内線2221)

## 第34回粘土科学討論会

**主催**: 日本粘土学会  
**共催**: 日本地質学会, 日本鉱物学会, 日本鉱山地質学会, 資源・材料学会, 日本セラミックス協会, 日本セラミックス協会原料部会, 日本化学会, 日本土壤肥料学会, 日本熱測定学会, 農業土木学会, ゼオライト研究会, 日本岩石鉱物鉱床学会, 土質工学会

**I. 日時** 10月22日(月)~25日(木)

**会場** 鹿児島大学理学部2号館251号教室  
 (鹿児島市郡元1-21-35)

## II. 講演

### A. 一般講演

- 1) 一般講演はすべてスライド(枠5×5cm)およびOHPを用いた口頭発表とします。
- 2) 発表者は講演発表終了時に約200字の抄録を座長に提出して下さい。

### B. 特別講演

1. 特別講演(会長講演)  
吉永長則(愛媛大学農学部教授)
2. 特別講演  
未定

### C. シンポジウム

未定

## III. 見学会

**日時**: 10月25日(木)

**目的地**: 入来カオリン, 鹿児島県工業技術センター, 龍門司焼き, 桜島, 鹿児島空港を経由して, 西鹿児島駅解散(午後5時頃)

**経費**: 3~4,000円程度

**申し込み**: 9月3日(月)

## IV. 一般講演申し込み

**締め切り**: 6月30日(土) 必着

## V. 講演要旨締め切り

9月3日(月) 必着

## VI. 懇親会

**日時** 10月23日(火)

**場所** 鹿児島市内(場所未定)

**会費** 5,000円程度

**連絡先** 〒890 鹿児島市郡元1-21-35 鹿児島大学理学部地学教室 富田克利

## International Symposium

## ZEOLITE CHEMISTRY AND CATALYSIS

PRAGUE, SEPTEMBER 8 - 13, 1991

## SCOPE OF THE SYMPOSIUM

The Symposium will be devoted to the effect of a modifying component on the molecular sieve reactivity. The following systems are included:

- isomorphously substituted zeolites and molecular sieve materials,
- small metal, metal oxide and metal sulphide clusters embedded in molecular sieves,
- multicomponent catalysts and new special materials based on molecular sieves.

Preparation, multiphase solid-state interactions, structure vs. reactivity correlations, applications

in selective catalytic processes as well as in non-traditional fields (chemical sensors, semi-conductors, membranes, etc.)

#### SCIENTIFIC PROGRAMME - CALL FOR PAPERS

The Scientific Programme will consist of

1. **Invited Plenary Lectures** on subjects of general interest. The tentative list of speakers includes G. Bellussi and V. Fattore (Eni-ricerche, Milano), P. A. Jacobs (Katholieke Universiteit Leuven), H. G. Karge (Fritz-Haber Institut, Berlin - West), G. Schulz - Ekloff (Universität Bremen), J. C. Védrine (Institut de la Catalyse, Villeurbanne).
2. **Contributed Papers** (oral presentation) selected by the International Scientific Committee on the basis of the Abstracts as well as of the reports of the Referees on the final full texts. The Abstract (in three copies) of two pages (A4 size format, spacing 1.5) should contain: Title, Author(s), Address for correspondence, Introduction, Experimental, Results and Discussion, Conclusions.
3. **Recent Research Reports** (poster presentation) selected by the Organizing Committee on the basis of the Abstracts.

#### DEADLINES

July 1, 1990 - Submission of the Abstracts of Contributed Papers

September 15, 1990 - Notification of the acceptance of the submitted Abstracts

December 15, 1990 - Submission of the full texts of accepted papers

April 1, 1991 - Notification of the acceptance of the full texts of the papers

May 15, 1991 - Submission of the Abstracts of Recent Research Reports

September 8, 1991 - Submission of the full texts of the Recent Research Reports

Abstracts and full texts should be submitted to the Scientific Secretary Dr. Blanka Wichterlová under the address of the Organizing Committee.

J. Heyrovský Institute of  
Physical Chemistry and Electrochemistry  
Dolejškova 3  
182 23 PRAHA 8  
CZECHOSLOVAKIA

TELEPHONE (42 2) 858 4120  
(42 2) 815 3596

TELEX 122 018 ATOM C (Dr. Wichterlová)  
FAX 42 2 815 2171

### 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE OCCURRENCE, PROPERTIES AND UTILIZATION OF NATURAL ZEOLITES

Havana, Cuba on April 8-15, 1991.

#### SCIENTIFIC PROGRAMME

The Conference will cover a wide range of topics related to the occurrence, properties and utilization of natural zeolite. The scientific programme will include plenary lectures by internationally respected scientists on natural zeolites, and papers submitted for oral and poster presentations.

Priority will be given to the following topics;

1. Occurrence of Natural Zeolites, with emphasis on characterizations, exploration and assessment of geological resources.
2. Processing of Natural Zeolites.
3. Uses of Natural Zeolites; agriculture, animal feeding and care, treatment of nuclear wastes, industry, building materials and elements, sewage treatment, soil and water decontamination, biological uses, and as an aid in the cure of human diseases.
4. Physical and Chemical Properties of Natural Zeolites; adsorption, diffusion, cation exchange, dehydration and dehydroxilation.
5. Zeolites reactions; catalysis, synthesis, chemical and physical modifications.
6. Economy of natural zeolites.

The Conference Programme will include a mid-Conference excursion near Havana, where deposits, research centers, producers and main consumers will be visited, all of this included in the registration fee.

The papers submitted will be selected on the basis of extended abstracts.

Three copies of the extended abstracts of 2 pages (1.5 line spacing on A4 or 8" x 11" size paper with margins of at least 2 cm) including references, tables and figures must be received by the Secretary of the Organizing Committee of Zeolites'91 (address below) by May 31, 1990.

#### CORRESPONDENCE

All correspondence should be addressed to:

ZEOLITES'91  
ORGANIZING COMMITTEE  
PALACIO DE LAS CONVENCIONES  
Apartado 16046, La Habana, Cuba  
Telex: 511609 palco cu  
Fax: 22-8382

#### KEY DATES

Deadline for preliminary registration  
and submission of extended abstracts  
May 30, 1990

Distribution of Second Circular  
August 31, 1990

Notice of acceptance of abstracts  
August 31, 1990

Submission of Manuscript  
November 30, 1990

Deadline for Registration  
January 31, 1991

Conference  
April 8, 1991

#### 質問募集

本誌ではVol.7, No.1よりQ & Aのコーナーを設けました。  
ゼオライトに関する質問がございましたら編集委員会宛にお送り  
下さい。

## — 写 真 募 集 —

本誌では、ご存じのように毎号表紙裏にゼオライト等の写真を掲載してまいりましたが、さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするため、この度会員の皆様から広く作品を募集することにいたしました。ふるってご応募下さいますようお願い致します。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札版サイズの大きさの写真を、簡単な説明記事と共に編集委員会宛にお送りください。

## 「ゼオライト」編集委員

瀬 川 幸 一 (委員長 理事 上智大理工)	
成 瀬 義 弘 (理事 川崎製鉄)	松 田 剛 (早大理工)
井 上 武 久 (東レ)	大 串 勉 (触媒化成)
荻 原 成 騎 (東大理)	菊 地 英 一 (早大理工)
佐 藤 洋 (住友化学)	西 戸 裕 嗣 (岡山大理)
丹 羽 幹 (名大工)	深 津 道 夫 (日東化学)
森 下 悟 (東ソー)	八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol.7, No.2 平成2年6月5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)