

ゼオライト

Vol.8 No.2
1991

目 次

解説 ゼオライト固体触媒の特異な拡散
現象と形状選択性……橋本健治・増田隆夫… 1

解説 ゼオライト触媒を用いるシクロヘキセン
の水和によるシクロヘキサノールの製造法
……………河野正志・石田 浩…12

トピックス 秋田県産天然ゼオライトなどの
高度利用
—中小企業庁「地域技術おこし事業」—
……………進藤鋼司・吉田 徹…18

トピックス 島根県における天然ゼオライト
高度利用プロジェクト……………野田修司…20

レポート(22) 文献紹介(23, 24) お知らせ(26)
春の学会から(31) 最近の特許から(35)

ゼオライト研究会



Ferrierite
ネバダ州 Lovelock 産

(提供：飯島 東) (本文 21 頁参照)

〈解 説〉

ゼオライト固体触媒の特異な
拡散現象と形状選択性

京都大学工学部 橋本健治，増田隆夫

1. はじめに

現在，石油化学やファインケミカルの分野において種々のゼオライト触媒が使用されている^{1,2)}。ゼオライト触媒はその結晶内に反応原料となる炭化水素分子とほぼ等しい大きさの直径を持つ細孔が存在する。そのため，炭化水素の分子の大きさの違いにより，それら分子の細孔内の拡散速度が異なる。その結果，シリカ・アルミナ等の細孔径の大きい触媒にみられない特異な選択性(形状選択性)が現われる。また，ゼオライト結晶内と外表面に活性点である酸点が分布している。これら酸点上で炭化水素が反応する場合，結晶内では細孔径が小さいため大きい活性中間体を経由する反応が進行しにくい。そのため，結晶外表面の酸点上で進行する反応が選択性が異なる。このようにゼオライト触媒の形状選択性は結晶内・外表面の酸強度分布と結晶内拡散に強く影響を受ける。これらの間の関係を知るとともに拡散機構を解明すれば，希望する形状選択性を有するゼオラ

イト触媒の触媒設計の指針を得ることができる。

ここでは，ZSM-5ゼオライト触媒を中心に形状選択性と触媒特性との関係，およびゼオライト結晶内拡散について，我々の実験室で得た結果も用いて反応工学的に紹介する。

2. ゼオライト触媒の拡散速度と形状選択性の概略

反応に用いられる触媒は，反応の選択性を上げるために対象とした反応に適した細孔径をもつ。図1は触媒の細孔半径と種々の圧力での拡散速度の関係を示している³⁾。酸化エチレン合成触媒や酸化プロピレン合成触媒等の反応に用いられる触媒は，中間生成物の拡散速度を早くしてそれ以上の酸化を防ぐために，マクロ孔をもつ。また，脱硫触媒，活性アルミナそしてシリカ・アルミナでは表面積を大きくするために比較的小さいメソ孔をもつ。ゼオライト触媒は分子篩効果が現われるミクロ孔を有する。図

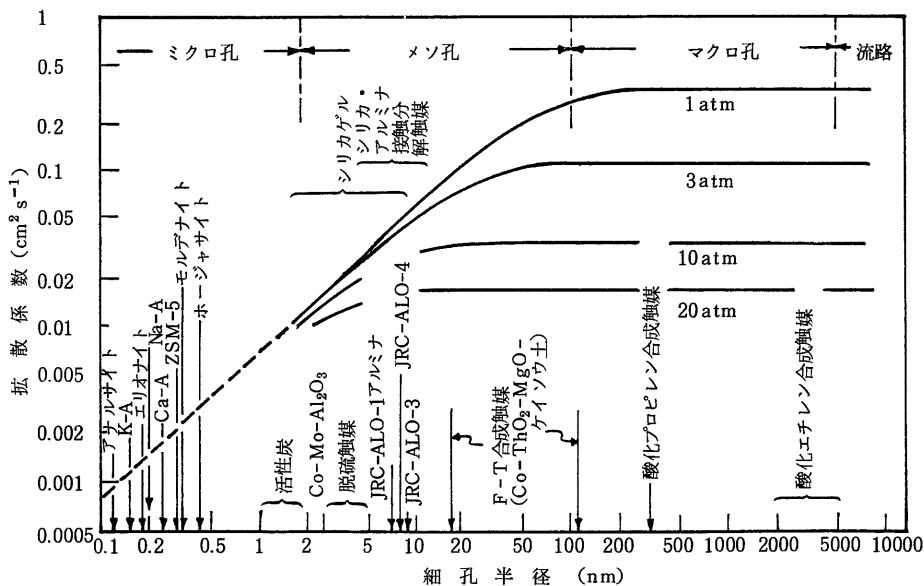


図1 固体触媒の細孔半径と拡散係数の関係

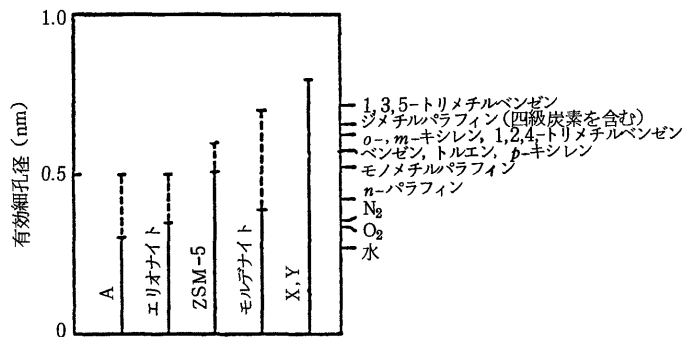
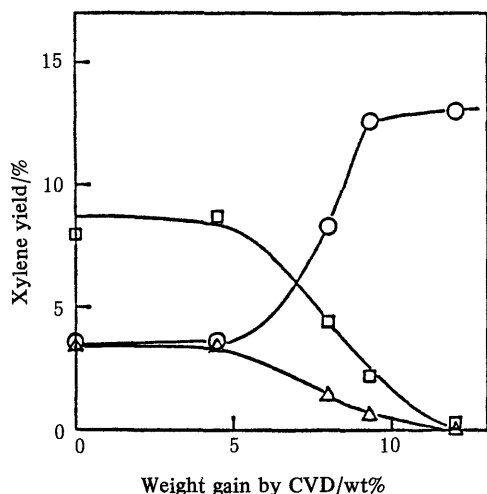


図2 ゼオライト細孔径と炭化水素の分子径の関係

1より、拡散速度は圧力に依存するが、ミクロ孔では触媒がさらされている雰囲気圧力に影響を受けない。そのため、ある圧力で測定しておけば、その値を他の圧力条件でも用いることができる。

図2はゼオライトの細孔径と各種炭化水素の最小分子径の関係を示している⁴⁾。ZSM-5の細孔径はベンゼン環の大きさにほぼ等しい。キシレンの異性体について考えると、*p*-キシレンは細孔内にはいることができるが、*o*-および*m*-キシレンは侵入できない。実際はゼオライトの骨格構造および拡散分子が熱振動するため⁵⁻⁷⁾、細孔径が変化し、*o*-, *m*-キシレンも細孔内にはいることができる。しかし、拡散速度は*p*-キシレンと比較して遅く、我々の研究結果では約1/10倍であった。

また、ゼオライトの分子篩効果を積極的に制御する試みの一つとして、シラン化合物の熱CVDによる

図3 キシレン選択性へのシリコン付着量の影響
o- (△), *m*- (□), *p*- (○) xylenes

って細孔の入口部にシラン化合物の薄膜を形成させて、その径を変える方法⁸⁾が提出されている。図2よりモルデナイトの細孔径はキシレン異性体の分子サイズより大きい。シランの熱CVDによってモルデナイトの結晶外表面にシリカ層を形成し、結晶外表面の酸点を覆い不活性にするとともに細孔入口径を小さくする。図3はテトラメトキシシランの熱CVDによってシリカを付着させた試料を用いてメタノールの転化反応を行い、生成するキシレン異

性体の選択率と付着量の関係を示している。付着量が0%のときは*p*-キシレンの選択率は熱力学的に計算される値25%に等しい。付着量が大きくなり結晶外表面の酸点が不活性になるとともに細孔の入口径が小さくなり、最小分子径の小さい*p*-キシレンの選択率が上がるとともに、分子径の大きい*o*-, *m*-キシレンの選択率は低下する。

ゼオライトの分子篩作用による高い形状選択性は主に以下の3つに分類できる(図4)^{9, 10)}。

(1) 反応物規制: 反応物質のうち、最小分子径が小さく細孔の中に入ることができるものだけが細孔内の酸点で反応する。

(2) 遷移状態規制: 反応が進行する過程で生成す

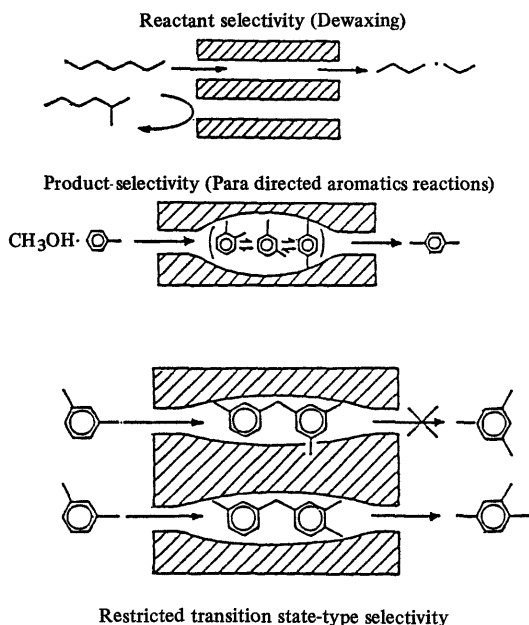


図4 形状選択性の因子

る活性中間体の大きさが細孔径よりも小さい反応のみが進行する。

(3) 生成物規制：細孔内の反応で生成した物質の中で最小分子径が小さいものが結晶外表面に拡散できる。

実際の反応では上記(1)と(3)の効果を利用したものが多い。

(1)の効果の例として表1に最小分子径の異なる炭化水素の分解反応を異なる触媒を用いて行い、そのときに得られた速度定数を示す¹⁰⁾。細孔の大きいシリカ・アルミナとY型ゼオライトでは側鎖のあるほうが反応速度定数が大きくなるが、分子篩効果のあるZSM-5では側鎖が大きい炭化水素の速度定数が小さくなる。さらに、ZSM-5の結晶サイズを変えたときの反応速度定数の変化を表2に示す¹⁰⁾。最小分子径が小さく、拡散速度が速い直鎖の分子は結晶サイズの影響が現われないが、側鎖分子は拡散速度が遅くなり、結晶サイズが大きくなると拡散の影響が現われて見かけの速度定数が低下する。

(3)の効果の例として、メタノールによるトルエンのメチル化反応がある(図5)^{11~18)}。結晶内で生成したキシレンのうち最小分子径の小さい*p*-キシレンは拡散速度が速いため、結晶外表面に拡散する。しかし、*m*-, *o*-キシレンは最小分子径が大きいため拡散ににくい。その結果、*p*-キシレンの選択率が大きくなる。しかし、結晶外表面にも酸点が存在するため、生成した*p*-キシレンが異性化反応により*o*-, *m*-キシレンになる。このように見かけの形状選

択性は結晶内・外表面の酸特性と結晶サイズに影響を受ける。我々はトルエンのメチル化反応について、形状選択性の解析を行なった結果、微分反応について反応器出口のキシレンの濃度が式(1)で表現できることがわかった^{12,18)}。式中、 C_i は*i*成分の濃度を、添字 *o*, *m*, *p* はそれぞれ *o*-, *m*-, *p*-キシレンを表わす。 w は触媒重量、 v_0 はガスの体積流量である。また、 T_1 , T_2 は結晶内のキシレンの異性化反応の速度定数と結晶内拡散係数を要素とする行列、 K_S は結晶外表面の異性化反応の速度定数を要素とする行列をあらわす。そして、添字 out と in は反応器出口と入口のキシレンの濃度ベクトルを表わす。

表1 炭化水素の分解反応の速度定数

炭化水素	ZSM-5	SiO ₂ ・Al ₂ O ₃	HY
<i>n</i> -ヘキサン	1.0	1.0	1.0
3-メチルペンタン	0.66	2.1	2.0
2,2-ジメチルブタン	0.41	2.5	—
<i>n</i> -ヘキセン	1.0	1.0	—
3-メチル-2-ペンテン	0.99	—	—
3,3-ジメチル-1-ブテン	0.72	0.9	—

†直鎖体を1.0とする

表2 ヘキサン、ヘキセン類の分解反応に与えるZSM-5触媒の結晶サイズの影響

結晶子の大きさ / μm 反 応 物	1 次反応速度定数 / s^{-1}	
	0.025	1.35
ヘキサン	29	28
2-メチルペンタン	19	20
2,2-ジメチルブタン	12	3.6
ヘキセン-1	7530	6480
3-メチルペンテン-2	7420	3610
3,3-ジメチルブテン-1	4350	141

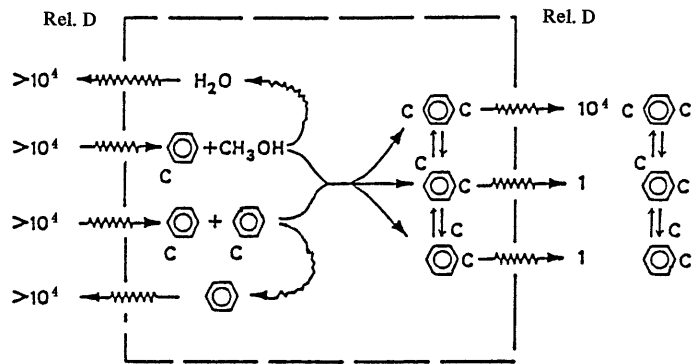


図5 ZSM-5触媒によるトルエンのメチル化反応の機構

$$C_{\text{out}} = (C_o, C_m, C_p)^T$$

$$= \left[I + \frac{w}{v_0} (T_2 + K_S) H \right]^{-1} (C_{\text{in}} + \frac{w}{v_0} T_1 k_f C_A)$$

(1)

また、*p*-キシレンの選択率は $C_p / (C_o + C_m + C_p)$ で計算できる。そこで、式(1)を用いて、*p*-キシレンの選択率を計算し、 $\phi = (\text{結晶外表面の酸量}) / (\text{結晶内の酸量})$ と結晶サイズ (L) が選択率にどのように影響するかを図6に示す。この図において例えば、*p*-キシレンの選択率が0.7の曲線上の ϕ と L の値をもつZSM-5は*p*-キシレンの選択率が0.7であることを表わす。図中●と▼は2種類のZSM-5触媒(AとB)の ϕ と L の値を算出し、図上に点綴したも

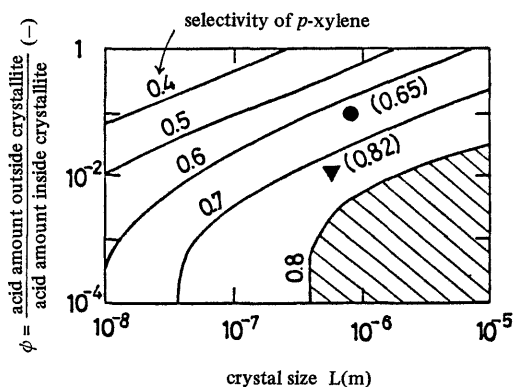


図6 *p*-キシレンの選択性に与えるZSM-5の酸特性と結晶サイズの影響(微分反応)

ので、括弧内の数値はそれらの触媒の選択率の値を示す。実験値は式(1)で予測した値とよく一致している。図より、選択率を向上させるには結晶サイズを大きくするとともに結晶外表面の酸量を減少させる必要がある。また、触媒A(●)の選択率を向上させるには結晶外表面の酸量を減少させることが効果的であることがわかる。このように図6は高い形状選択性を持つZSM-5触媒を設計するための指針を与える。

さらに、積分反応においては積分反応器を微分反応器が直列に連なったものと見なす直列槽列モデルを用い、式(1)を逐次計算することで形状選択率を算出することができる。図7は積分反応器でトルエンのメチル化反応を行なったときの実験値と計算値の比較を示す¹⁴⁾。触媒基準の空間時間(W/v_0)が増加するに伴い、鍵成分のメタノールの反応率が増加する。また、生成した*p*-キシレンが下流の触媒上

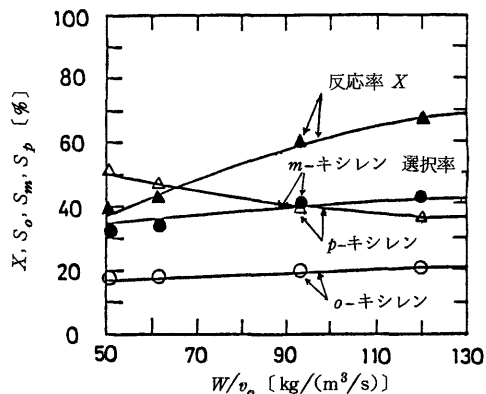


図7 トルエンのメチル化反応でのメタノール反応率、キシレンの選択率と空間時間の関係

で異性化反応を受ける。その結果、低い反応率では*p*-キシレンの選択率は高いが反応率の増加に従い低下する。計算値はこのような傾向をよく表現している。また、式(1)を変形すると式(2)を得る。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{1 + 3(w/v_0)(1/\phi)k_f(C_A/C_{in})}{1 + 3(w/v_0)K\kappa\{(1/\kappa)(1/\phi) + 1\}H} \quad (2)$$

$$\phi = L(K\rho/D)^{1/2} = \text{修正 Thiele modulus}$$

$$\kappa = \frac{K_S}{K} = \frac{\text{結晶外表面キシレン異性化反応}}{\text{結晶内キシレン異性化反応}} \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{K_S}{K} = \frac{\text{結晶外表面キシレン異性化反応}}{\text{結晶内キシレン異性化反応}} \quad (4)$$

式(2)より、形状選択率は拡散の影響を表すThiele modulus ϕ と結晶外表面の反応の影響を代表する κ の2つのパラメータに依存することがわかる。そこで、メタノールの反応率と*p*-キシレンの選択率の関係に与える2つのパラメータの影響を図8に示す。図より、低い反応率では ϕ の値を大きく(結晶サイズを大きくして拡散の影響を強くする)し、高い反応率では κ の値を小さく(結晶外表面の異性化反応を抑える)することで選択率を高くすることができるとわかる。また、 $\phi=16$, $\kappa=0.05$ の値を持つ触媒では反応率90%でも*p*-キシレンの選択率は80%に達する。このように図8は積分反応器を用いることを想定した場合のZSM-5触媒の設計指針を与える。

以上のように、形状選択性を説明する“反応物規制”と“生成物規制”では結晶内の拡散係数が重要な意味を示す。そこで、以下に結晶内拡散について、

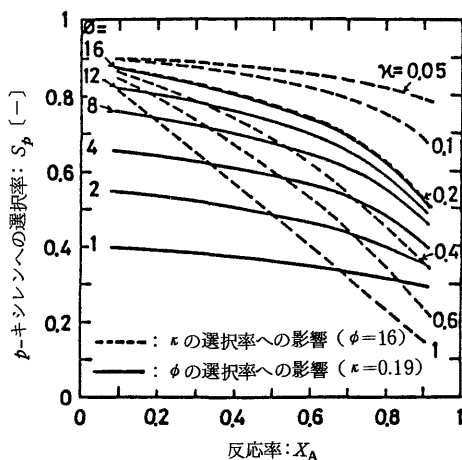


図8 *p*-キシレンの選択性に与えるZSM-5の酸特性と結晶サイズの影響(積分反応)

その測定法および拡散機構について考えてみる。

3. 単成分系の結晶内拡散

3.1 拡散係数の測定

拡散係数を推定するためにいくつかの方法が提出されている。その代表として random pore モデル¹⁵⁾と parallel pore モデル¹⁶⁾がある(図9)¹⁷⁾。しかし、これらの方法はメソ孔とマクロ孔内の拡散係数の推定に用いられるが、ゼオライト結晶内の細孔(細孔半径: 0.4~0.15 nm)内の拡散(Configurational Diffusion)には適用できない。また、従来、報告されている拡散係数の値は吸着分離を対象としたものであるため測定温度が室温から 100℃程度と低く¹⁸⁾、通常の反応温度である 200℃以上の温度領域でのデータと推定法はほとんど報告されていない。そのため、触媒ごとに測定する必要がある。

拡散係数の測定法として主に①クロマト法、②重量法と③定容法がある^{18,19)}。

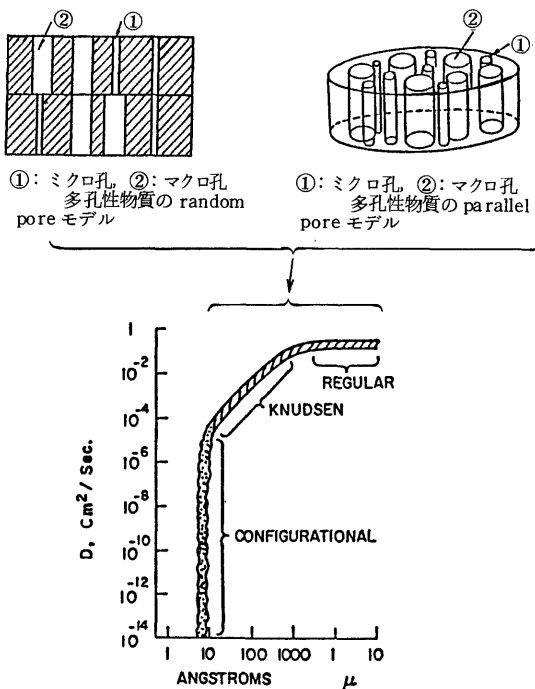


図9 細孔半径と拡散の関係

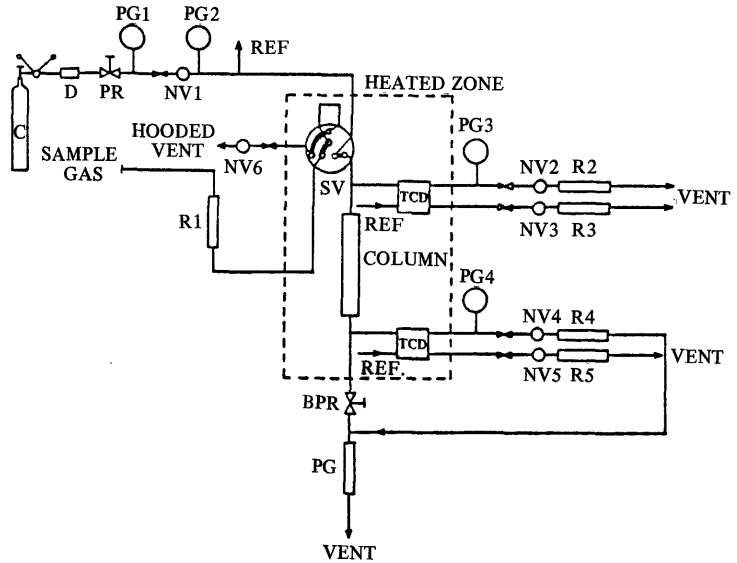


図10 クロマト法の実験装置

①クロマト法: 図10は典型的なクロマト法の実験装置を示す²⁰⁾。吸着剤を充填した吸着カラムに吸着質の蒸気をパルスで導入し、その吸着管の出口の吸着質の濃度変化(図11)²¹⁾をガスクロマトグラフ等によって測定し、その応答曲線を解析する方法である。拡散速度が遅いものほど滞留時間(応答曲線のピーク位置)が小さく、ピーク幅が広くなり場合によってはテーリングをもつ。この方法は簡便な方

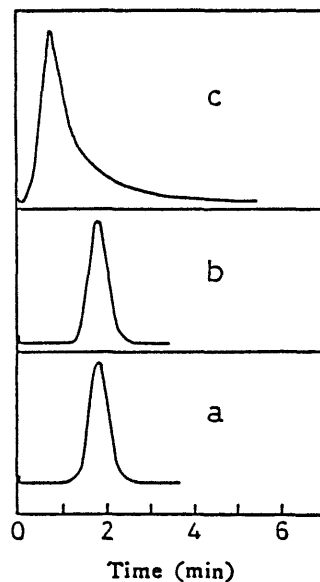


図11 クロマト法で測定したパルス応答

a: Hexane, b: 3-MP, c: 2,2-DMB

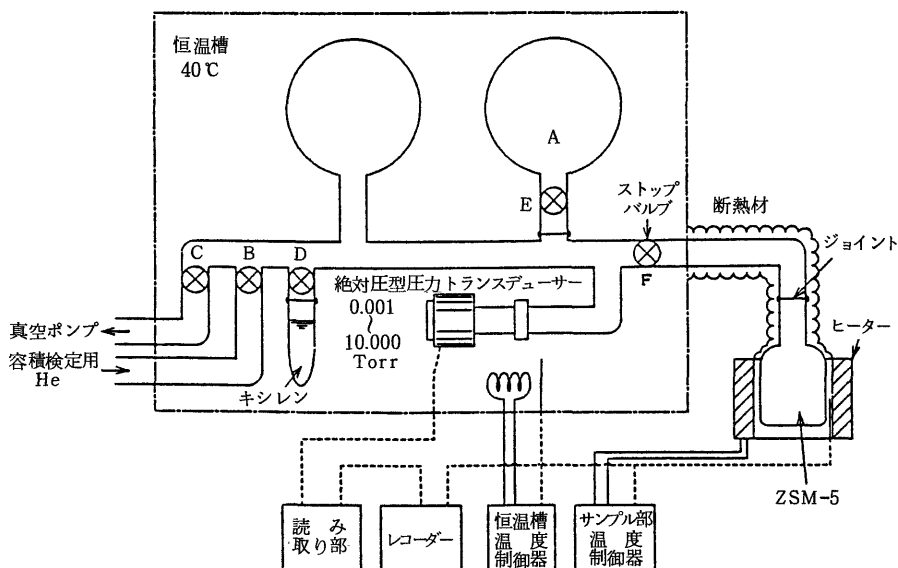


図12 定容法の実験装置

法であるが1つの拡散速度を測定するために多くの実験を必要とするとともに吸着等温線がHenry型でない場合には解析が困難である¹⁸⁾。

②重量法：この方法では吸着にともなう吸着剤の重量変化を熱天秤によって測定し、その変化曲線を解析する方法である²²⁾。しかし、吸着剤の温度を測定できない。

③定容法：この方法では真空系に吸着剤を入れておき、吸着質の100%蒸気を既知量導入して吸着に伴う全圧変化を測定する(図12)¹³⁾。圧変化から吸着量の経時変化を計算し、その変化曲線を解析して拡散係数を求める。この方法では吸着等温線も同時に測定でき、さらに吸着質の100%蒸気を用いるため系内の圧力分布が無視できる。この方法では上記①と②の方法の欠点が避けられる²³⁾。

以下では定容法について考えてみる。測定には酸量が少なく、ZSM-5と同じ構造をもつシリカライトを吸着剤として用いた。なお、測定温度では吸着質は反応しないことを確認している。測定された炭化水素の吸着量の経時変化を図13に示す。最小分子径の小さい*p*-キシレンの拡散速度が速いため、吸着量が急速に増加している。この吸着量の変化曲線と結晶内拡散係数の厳密な関係は式(3)で表現される¹⁹⁾。

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot \exp\left[-\frac{D q_n^2}{L^2} t\right] \quad (3)$$

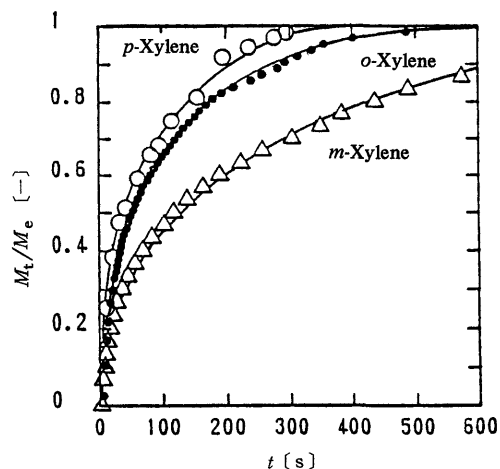


図13 吸着量の経時変化

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (4)$$

式(3)を用いて、 $M_t/M_e=0\sim 1$ の全域の吸着量の経時変化曲線のカーブフィッティングから拡散係数 D を決定する。図中の実線は推定された D を用いて式(3)から計算した曲線であり、実験値をよく表現している。 $M_t/M_e < 0.3$ では式(3)の近似式として式(5)がよく用いられている^{18, 24)}。

$$M_t/M_e = (2A_p/V_p)(D/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (5)$$

式(5)では M_t/M_e を $t^{1/2}$ に対して点綴して直線の勾配から拡散係数を測定する。しかし、吸着初期では吸着に伴い発生する熱が大きく(図14)、吸着剤の温度が上昇するため、正確な拡散係数の値が得ら

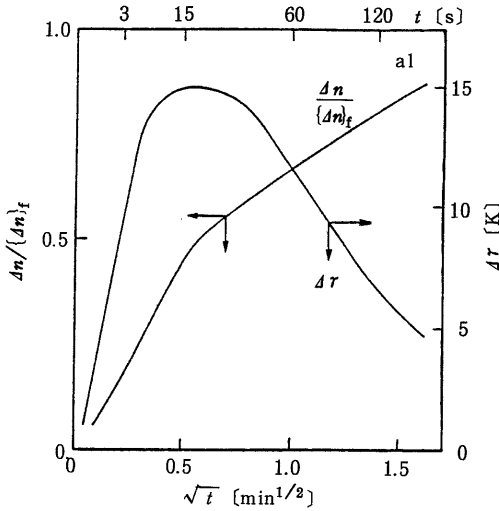
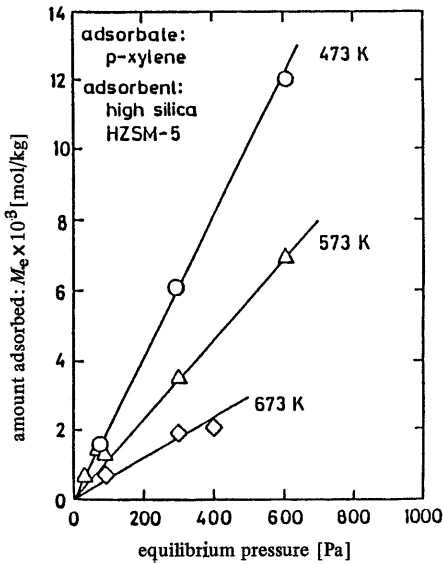


図14 吸着にともなう吸着剤の温度上昇

図15 *p*-キシレンの吸着等温線
(吸着剤: ZSM-5)

れにくい²²⁾。得られる値が10倍程度違う場合もある。そのため、式(3)により、 $M_t/M_e=0\sim1$ の範囲で拡散係数を測定するのがよい。

定容法では吸着等温線も同時に測定することができる。図15は*p*-キシレンのシリカライトへの吸着等温線を示している。吸着等温線はHenry型で表わせた。この場合、Darkenの式(式(6))より、拡散係数は自己拡散係数(D_0)に等しく、吸着量に依存しないことになる²³⁾。

$$D = D_0 (d \ln M_e) / (d \ln P_e) \quad (6)$$

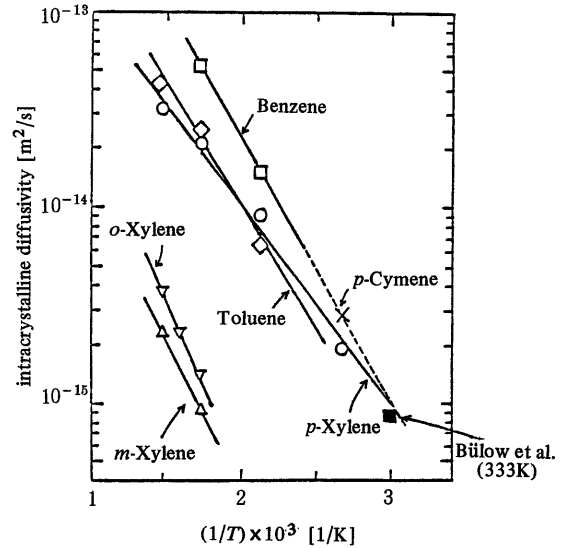


図16 芳香族の結晶内拡散係数のアレニウスプロット(吸着剤: ZSM-5)

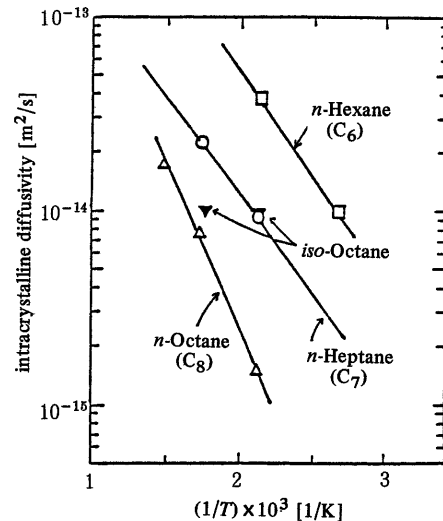


図17 パラフィンの結晶内拡散係数のアレニウスプロット(吸着剤: ZSM-5)

実際、拡散係数は吸着量に依存せず一定であることが実験によって確認した。

図16と図17はそれぞれ芳香族とパラフィンのシリカライト結晶内の拡散係数のアレニウスプロットを示す。芳香族ではベンゼン、トルエン、*p*-キシレンは同じ最小分子径を持ち、細孔径とはほぼ同じ値である。これら分子はほぼ同じ拡散係数を持つ。一方、細孔径よりも最小分子径が大きい*o*-, *m*-キシ

レンは拡散速度が小さく、また、活性化エネルギーも大きくなる。パラフィンでは最小分子径が同じでも分子長さと分子量が異なると拡散係数が異なることがわかる。

このように、結晶内拡散係数は細孔径、ならびに拡散物質の分子量、分子長さと最小分子径に大きく依存する。このような特性は通常の多孔体の拡散には見られず、分子篩効果をもつゼオライト特有の特性と考えられる。

3.2 結晶内拡散係数の推定法

ここではシリカライト内の結晶内拡散係数の推定法について我々が行なった研究の結果を示す²⁶⁾。

拡散物質の最小分子径はゼオライトの細孔径とはほぼ等しい。そのため、拡散物質は細孔を押し広げながら拡散する(図18[II])。その様子は金属中に含まれる不純物の金属間拡散機構に似ている(図18[I])。そこで、不純物をゼオライト中の拡散物質に、金属格子をゼオライト骨格に、それぞれ置き換えることによって、不純物の格子間原子の拡散の熱力学を用いてゼオライトの結晶内拡散係数が次式によって表わせることを示した。

$$D = D_0 \exp [-E/(RT)] \quad (7)$$

ここで

$$D_0 = K_D \left\{ \frac{L_m}{M d_m} \right\}^{1/2} d_z (\phi - \xi) \quad (8)$$

$$E = K_E \left\{ \frac{L_m}{d_m} \right\} \{ d_z (\phi - \xi) \}^2 \quad (9)$$

$$K_D = \frac{r a_0^2 \mu^{1/2} k}{2^{1/2} \alpha}, \quad K_E = \frac{\mu k^2}{2} \quad (10)$$

式中、 L_m : 分子長さ、 M : 分子量、 d_m : 最小分子径、 d_z : 細孔径(ZSM-5では0.55 nmとした)、 K_D と K_E は定数、 ϕ : d_m/d_z 、 $d_z \xi$: 拡散における有効細孔径、である。式(7)~式(10)の中でわかっていない値は K_D 、 K_E そして ξ である。そこで、式(8)と式(9)を変形すると

$$D_0 \left\{ \frac{M d_m}{L_m} \right\}^{1/2} = K_D \cdot d_z (\phi - \xi) \quad (11)$$

$$\left\{ E \frac{d_m}{L_m} \right\}^{1/2} = K_E^{1/2} d_z (\phi - \xi) \quad (12)$$

各種炭化水素について、式(11)と式(12)の左辺および ϕ を計算し、ついで ξ を変化させて左辺と右辺の値と $d_z (\phi - \xi)$ の値が最もよい相関が得られる ξ の値を決定する。その結果、 ξ の値が0.745のとき

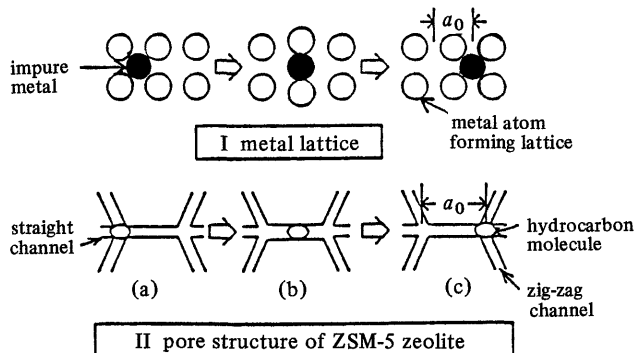


図18 ZSM-5内の炭化水素の拡散機構

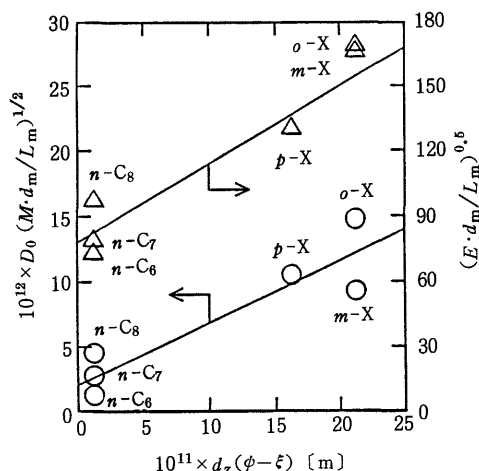


図19 拡散係数の活性化エネルギーと頻度因子に与える炭化水素の最小分子径と細孔径の影響

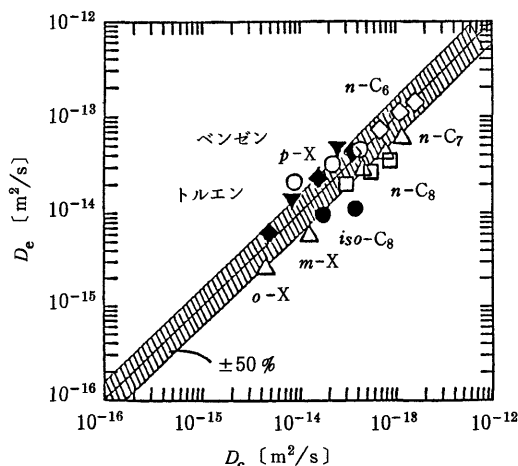


図20 結晶内拡散係数の推算値と実験値の比較

により相関が得られた。その結果を図19に示す。図19の相関を用いて計算した拡散係数(D_c)と実験値(D_e)の比較を図20に示す。図中、黒色のkey(●, ◆, ▼)は図19の相関を求めるのに用いていないデータを表わす。図20より、式(8)~式(10)の推算式により結晶内拡散係数をよく推算できることがわかる。今後、他のゼオライトについても推算式を求めてゆく必要がある。

4. コーク付着したZSM-5の結晶内拡散係数

反応の進行とともにコークと呼ばれる炭化水素化合物がゼオライト結晶内と外表面に付着する^{27~29)}。その結果、反応物質と生成物質の結晶内の拡散が影響を受け、見かけの形状選択性が変化する。長期間の反応の形状選択性を予測するためには、コーク付着による結晶内拡散係数の変化の様子を実験および計算によって予測する必要がある。

4.1 コークの付着場所と拡散係数の変化の関係

まず、コークが結晶内に付着するのか結晶外表面に付着するのかを調べる必要がある。そのためには、結晶内にのみ活性点がある酸点を持つ触媒と結晶内・外表面両方に酸点を持つ触媒を用いて反応を行い、コークの付着の経時変化を測定すればよい。

図21は四塩化ケイ素により結晶外表面の酸点を取り除いたZSM-5触媒[PZ-1(Si)]と未処理の触媒(PZ-1)を用いて、トルエンのアルキル化反応(ATM)とメタノールからガソリン生成反応(MTG)を行なったときのコーク付着量の経時変化を調べた

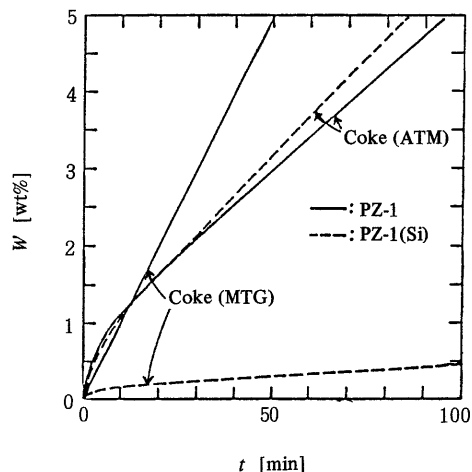


図21 コーク付着量の経時変化に与える結晶内・外表面の酸点の影響

ATM: トルエンのメチル化反応
MTG: メタノールの転換反応

結果を示す³⁰⁾。MTG反応では処理触媒と未処理触媒のコーク付着量は大きく異なり、コークが主に結晶外表面に付着することがわかる。一方、ATM反応では両触媒のコーク付着量はほぼ同じで、コークのほとんどが結晶内に生成することがわかる。

これらコークの付着場所と拡散係数の変化の関係はWeiらによって調べられた²⁹⁾。図22は結晶外表面にコークが付着したときの拡散係数の変化を表わしている。結晶内の細孔を格子で近似し、1つの拡散物質が格子間を移動して脱着する様子を計算して

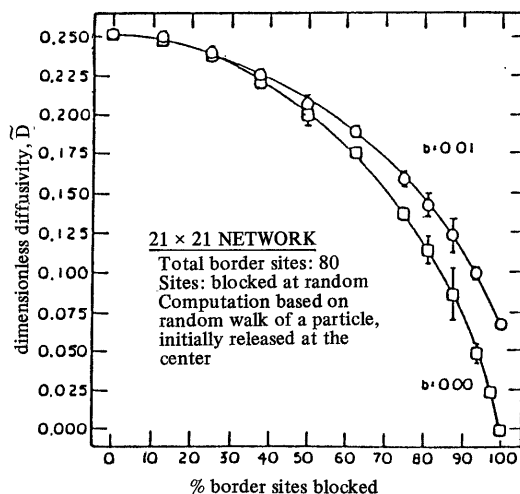
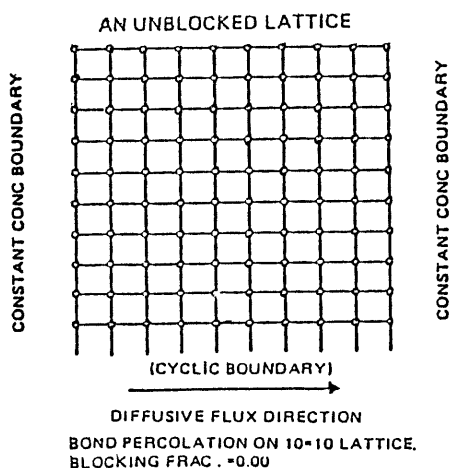


図22 コーク付着したゼオライト中の拡散分子の random walk のシミュレーション

コーク付着場所: 結晶外表面

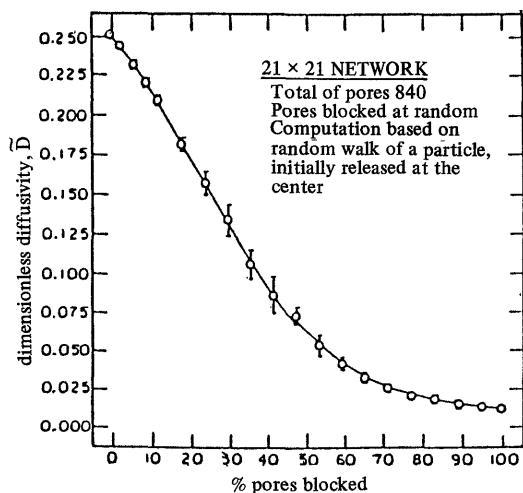
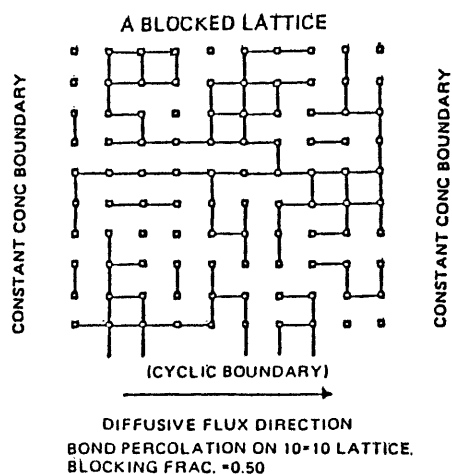


図23 コーク付着したゼオライト中の拡散分子の random walk のシミュレーション
コーク付着場所：結晶内

いる。図22より、コーク付着量の増加に伴い、拡散係数が上に凸の形で減少する様子がわかる。一方、図23は結晶内にコークが付着した場合の計算結果を示す。この場合はコーク付着量に対して下に凸の形で減少する。このように拡散係数の変化はコーク付着場所と密接に関係する。

そこで、シリカライトを用いてトルエンのメチル化反応を通常の反応よりも高い 650℃ で行い、意図的にコークを付着させた試料を作製し、それを用いて拡散係数を測定した結果を図24に示す。図21からコークは結晶内に付着しており、拡散係数の変化は図23で予測されたようにコーク付着量に対して下に凸の形で減少することがわかる。

4.2 コーク付着ZSM-5の拡散係数の計算

拡散係数の変化を予測するために、結晶内の細孔を格子、つまり、細孔を格子の線で、そして格子点を拡散物質の停留点とし、拡散物質は格子点間を移動するものと近似した。格子点上にコーク付着量に応じてコーク粒子を配置し、残りの格子点に拡散物質を吸着量に応じて配置した。拡散物質が格子点間を random walk で移動するとして脱着過程をシミュレーションした。コーク付着量が 1wt% と 2wt% の時の残存量の経時変化を図25に示す。式(3)の拡散係数の値を変えて、これらの曲線に一致するようにした結果を図中、滑らかな曲

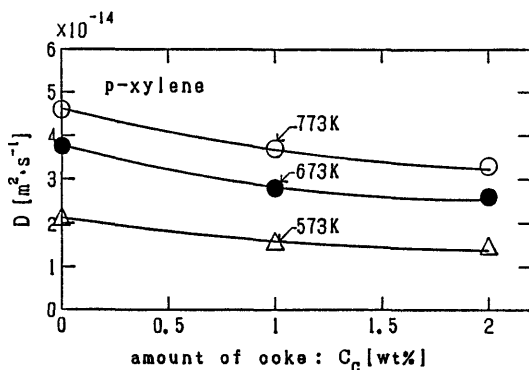


図24 コーク付着にともなう拡散係数の変化

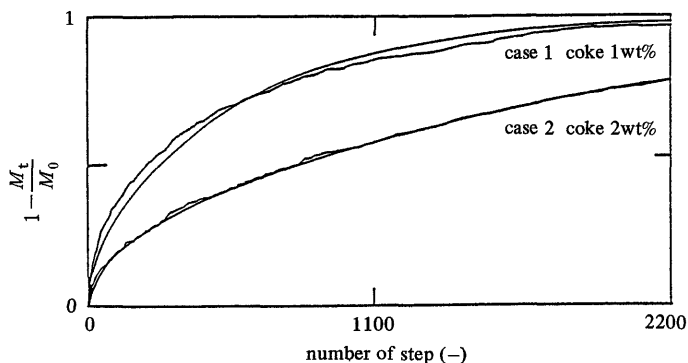


図25 脱離過程における脱着量の経時変化

線で示す。コーク付着にともない、拡散が困難になる様子がよく分かる。しかしながら、コーク付着した触媒の拡散係数推定法については未だ十分な研究は行われていない⁸¹⁾。

5. 二成分系のZSM-5の結晶内拡散係数

ZSM-5の細孔径は拡散物質の最小分子径とほぼ同じである。このことは特別な場合(低級 n -パラフィン2分子が結晶内の straight zig-zag 孔の交差部分に存在する¹⁰⁾)を除いて、細孔内の同じ位置に2つの拡散物質が存在することができないことを意味する。そのため、拡散が速い物質の拡散が拡散の遅い物質によって妨げられ、見かけの拡散速度が低下する。この様子はコーク付着の場合とよく似ている。実際の反応では多成分の物質が共存しており、共存物質存在下での拡散係数の予測は重要である。しかし、測定例はほとんどなく、そのシミュレーションについても十分検討されていない³²⁾。

6. おわりに

固体触媒を用いて反応を行なう場合、必ず反応物質が活性点に拡散し、反応を行なった後、生成物質が触媒粒子外に拡散する。そのため、物質の移動速度が反応の速度と選択性に強く影響を与える。そこで、ここではZSM-5を例にとり結晶内拡散が形状選択性に与える影響、そして結晶内拡散について拡散機構・推定法さらにはコーク付着と共存物質の拡散係数に与える影響について概観してみた。今後の展望として、まず、形状選択性を正しく理解して行くためには二成分系の拡散係数の実測および簡便な推定法の確立が必要と考えられる。また、工業的に反応および吸着分離プロセスに多量に用いられているY型についてもその拡散機構を明らかにして行く必要がある。さらにはファインケミカルで今後重要になると考えられるゼオライト触媒を用いた液相反応系において、その拡散機構について研究を進めて行く必要があると考えられる。

参考文献

- 1) B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, 1979.
- 2) P. B. Venuto, E. T. Hobib, Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Marcel Dekker, New York, 1979.
- 3) 触媒学会編, "触媒講座", 講談社サイエンティフィク, 1985.
- 4) 八嶋, 難波, 化学, **36**, 281 (1981).
- 5) P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gomba, *J. Phys. Chem.*, **92**, 867 (1988).
- 6) G. Ooms, R. A. van Santen, C. J. J. den Ouder, P. A. Jackson and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4462 (1988).
- 7) 宮本, 河村, 久保, 乾, 触媒, **32**, 400 (1990).
- 8) 丹羽, 村上, 日化誌, No.3, 410 (1989).
- 9) S. Bahatia, J. Beltramini and D. D. Do, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 431 (1989).
- 10) W. O. Haag, R. M. Lago and P. B. Weisz, *Farad. Dis. Chem. Soc.*, **72**, 317 (1981).
- 11) P. B. Weisz, Proc. Int. Cong. Catal., Tokyo (1980).
- 12) K. Hashimoto, T. Masuda and M. Kawase, *Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier Sci. Publ.*, **46**, 485 (1989).
- 13) 橋本, 増田, 播口, 日化誌, No.3, 575 (1989).
- 14) 橋本, 増田, 河野, 溝田, 化学工学会徳島大会, C02, 1989.
- 15) N. Wakao and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962).
- 16) A. Wheeler, in P. H. Emmett (ed.), "Catalysis", Vol. II, Reinhold Pub. Corp., New York, 1965.
- 17) P. B. Weisz, *Chem. Technol.*, 498 (1973).
- 18) D. M. Ruthven, "Principle of Adsorption & Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York (1984).
- 19) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1975).
- 20) L. K. P. Haw and H. W. Heyness, Jr., *AIChE*, **27**, 81 (1981).
- 21) 新山, 日化誌, No.3, 569 (1989).
- 22) H. J. Doelle and L. Rieker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 266 (1979).
- 23) 増田, 橋本, 触媒, **32**, 253 (1990).
- 24) A. Zikanova, M. Buelow and H. Schlodder, *Zeolites*, **7**, 115 (1987).
- 25) M. Buelow, P. Lorenz, W. Mietk, P. Struve and N. N. Samulevic, *J. Chem. Soc. Trans. I*, **79**, 1099 (1983).
- 26) K. Hashimoto, T. Masuda and N. Murakami, Proc. Zeol. Chem. Catal., Czechoslovakia, 1991.
- 27) M. Guisnet, D. Magnoux, P. Cartraud and S. Mignard, *J. Catal.*, **106**, 242 (1987).
- 28) E. G. Derouane, "Catalysis by Acids and Bases", Elsevier, Sci. Publ., Amsterdam, 1985.
- 29) J. Wei, *J. Catal.*, **76**, 433 (1982).
- 30) K. Hashimoto, T. Masuda and T. Mori, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2275 (1988).
- 31) 橋本, 増田, 村上, 深田, 第6回ゼオライト研究発表会, A21 (1990).
- 32) 橋本, 増田, 河野, 化学工学会第54年会, L116 (1989).

〈解説〉

ゼオライト触媒を用いるシクロヘキサンの
水和によるシクロヘキサノールの製造法

日本エラストマー(株)

旭化成工業(株)化成品開発研究所

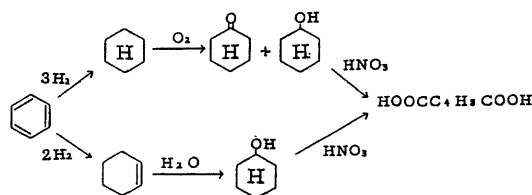
河野 正 志

石田 浩

1. はじめに

ナイロン 66 の原料であるアジピン酸の商業生産の殆どは、シクロヘキサンの空気酸化でシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの混合物を得て、これを硝酸酸化してアジピン酸にする方法で行なわれている。しかしながら、従来法では、シクロヘキサンの空気酸化工程のワンパス転化率が4~6%と小さく、しかも選択率が75~80%と低い。残りの20~25%の副生物はアルコール、アルデヒド、カルボン酸等の酸化生成物であり、この副生物の処理に多大な経費を要するという欠点を有している。又、シクロヘキサンの酸化はパーオキサイドを経由するためプロセス自体が爆発の危険性を有する。

当社では、基礎原料からナイロン 66 までの一貫製造メーカーとして、従来法に比べて経済性、安全性に優れた方法として、ベンゼンの部分水添によりシクロヘキセンを得て、これを水和してシクロヘキサノールにするルートを長年検討して来た。そして、この技術の工業化の目途をつけ、6万t/Y規模の商業プラントを当社水島製造所内に建設し、1990年夏より商業運転を開始した。



アジピン酸の製造法

このプロセスの特徴は、プロセス全体で発生する20%程度の副生物の殆どがシクロヘキサンであり、有用物の炭素収率が100%近い事、従来法に比べて水素消費量が2/3になる事である。

このプロセスの二段目のシクロヘキセンの水和工程の触媒としては、ゼオライト ZSM-5 が用いられている。しかしながら、これまでのゼオライトの工

業触媒としての適用例の殆どは気相反応用の触媒としてであり、液相反応の例は、炭化水素の異性化等に若干見られるものの、この様な水の存在する液相反応系の例は殆どない。本稿では、ゼオライトの液相反応用触媒としての応用の一例として、シクロヘキセンの水和工程を取り上げ、ゼオライトの触媒特性並びに、プロセスの特徴について紹介する。

2. 従来の水和技術の問題点

イソブチレンやプロピレン等の鎖状オレフィンの水和反応の触媒として硫酸やヘテロポリ酸を用いる例は古くから報告されており、工業化された例も多い^{1,2)}。シクロヘキセンの水和にも、これらの均一系の酸の適用が古くから試みられている^{3,4)}が、以下の理由⁵⁾により、これらの均一系の酸を触媒として用いる事は困難である。

1) 生成したシクロヘキサノールは、酸を含む水相に溶けているため、水相からの回収を必要とする。一般的な回収法である蒸留を用いた場合、シクロヘキサノールの沸点付近では、化学平衡が圧倒的に原料のシクロヘキセン側に片寄っているため、共存する酸によって逆反応が進行してシクロヘキセンに戻ってしまう。よって、高転化率が得られてもシクロヘキサノールとして回収できない。又、仮にできたとしても、シクロヘキサノールと水の共沸組成は、20:80と水に片寄っているため、多大の蒸留コストがかかる。一方、抽出法を用いた場合も、酸の水溶液へのシクロヘキサノールの分配比は高く、多量の抽剤を循環させねばならず、これも多大なコストがかかる。

2) 基本的に酸による装置腐食の問題は逃れられず、高価な材質を必要とする。

3) 酸触媒中への高沸点物の蓄積により反応系を安定に維持する事が難しい。

当社においても当初、均一系を検討したが、以上

Table 1 Activity and selectivity of various zeolites for hydration of cyclohexene

Catalyst	Channel system	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Crystal size (μm)	Time (hr)	Composition of oil phase (wt%)			Selectivity for cyclohexanol (%)
					Cyclohexanol	Methylcyclopentenes	Dicyclohexyl ether	
ZSM-5	<u>10</u> ***	25	0.6	2	12.8	0.084	0.008	99.3
		30	1.0	2	9.0	0.070	Trace	99.3
ZSM-11	<u>10</u> ***	25	1.0	2	11.5	0.045	0.018	99.0
ZSM-35	<u>10</u> *	15	2.0	72	0.3	Trace	Trace	100
		10	0.7	4	0.3	Trace	0.01	96
Mordenite	<u>12</u> * ↑ <u>8</u> *	35	0.5	4	8.2	Trace	2.72	74
		45	0.5	4	4.1	Trace	1.67	70
		94	0.5	4	3.4	Trace	4.25	43
ZSM-12	<u>12</u> *	35	1.0	16	6.7	0.024	2.16	74
Y	<u>12</u> ***	5	0.5	72	0.3	Trace	0.005	98

Underlined: The number of oxygen atoms that constitute the ring of pore.

Number of asterisks: The number of dimension of channel.

Conditions: Cyclohexene/Water/Cat weight ratio 2.4/2.7/1.0.

Temp: 120°C.

の問題点を解決できず断念した。

一方、これらの問題点を解決するために、イオン交換樹脂を用いる方法⁶⁾も提案されているが、シクロヘキセンの反応性が他の鎖状オレフィンに比べて低いため、工業的反応速度を得るためには、100℃以上の反応温度を必要とする。このため、イオン交換樹脂の劣化が著しく工業触媒にはなり得なかった。

さらに、エチレン等に見られる気相水和法は、シクロヘキセンの場合、平衡転化率が0.5%程度と著しく低く検討に値しない。

この様に、シクロヘキセンの場合、化学平衡や物性の点で、鎖状オレフィンにはない困難な問題が多く、これまで工業化可能な技術はなかった。

3. ゼオライト触媒系

従来の技術の問題が、分離回収並びに高温での触媒の安定性にあるという観点より、当社ではゼオライト触媒系の検討を行なった。

3.1 ゼオライト触媒

(1) ゼオライトの種類と活性、選択性の関係

Table 1⁷⁾に各種ゼオライトの活性と選択性の比較を示す。これらの結果は次の様に理解される。

1) 本反応に活性を示すゼオライトはシリカ/アルミナ比が少なくとも20以上のものに限られる。八嶋らは、酢酸エチルの加水分解反応において同様の結果を得ており⁸⁾、その理由として、シリカ/アルミナ比の低いゼオライトは親水性が強すぎて活性点が水でおおわれてしまい有機物が近づけないため

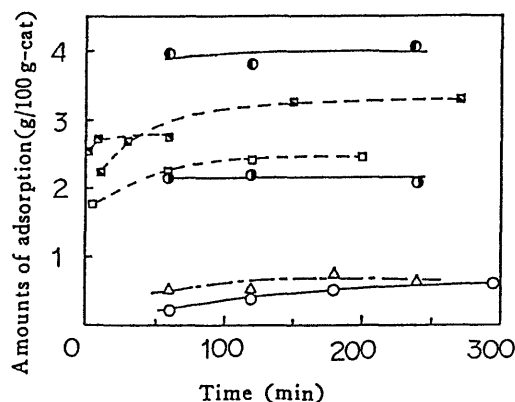


Fig. 1 Adsorption capacity of cyclohexanol on mordenites, ZSM-5 with various SiO₂/Al₂O₃ ratio and zeolite Y

Conditions:

Cyclohexanol/Water/Cat weight ratio 0.1/29.88/1.0

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
○ Mordenite	10
◐ "	45
● "	94
□ ZSM-5	25
◼ "	30
◻ "	100
△ Y	5

活性を示さないと述べている。Fig. 1⁷⁾は、著者らが各種ゼオライトの水溶液中でのシクロヘキサノールの吸着能を測定した結果であるが、本反応に活性を示さないY型ゼオライトやシリカ/アルミナ比が10のモルデナイトの吸着能が極めて低い事が分る。

この様に本反応の活性発現には高シリカゼオライトの疎水性が必須である。

2) シクロヘキサノールの選択性を比較した場合、十員環細孔を有する ZSM-5, -11 の選択性が 99% 以上と極めて高いのに対して、十二員環細孔を有するモルデナイト、ZSM-12 では、生成したシクロヘキサノールとシクロヘキセンが反応した逐次生成物であるジシクロヘキシルエーテルの副生が極めて多い。これはゼオライトの形状選択性の結果と考えられ、目的のシクロヘキサノールの分子径には十員環細孔が最も適している。又、この様な形状選択性が発現する事は、反応が主としてゼオライトの細孔内で起っている事を示すものである。

以上の様に、本反応に高活性、高選択性を示すためには、高シリカで十員環細孔を持つ事が必須であり、さらに比較的低温の液相反応であるため拡散の点で有利な三次元細孔構造も必要となる。これらの条件を具備するゼオライトは現時点では、ZSM-5 と ZSM-11 しかなく、合成の点で容易な ZSM-5 が本プロセスの触媒として使われている。

(2) 粒子径の影響

先に述べた様に、本反応はゼオライトの細孔内で起っていると考えられる。その場合、本反応が比較的低温で行なわれるため、細孔内拡散が遅く、触媒の粒子径の大きいものは細孔内が有効に使われなくなる。Fig. 2⁷⁾ は、ZSM-5 と同じ結晶構造を持ち、粒子径が大きく、しかも粒子形状が均一な AZ-1⁹⁾ を用いた場合の粒子径と活性の関係である。AZ-1

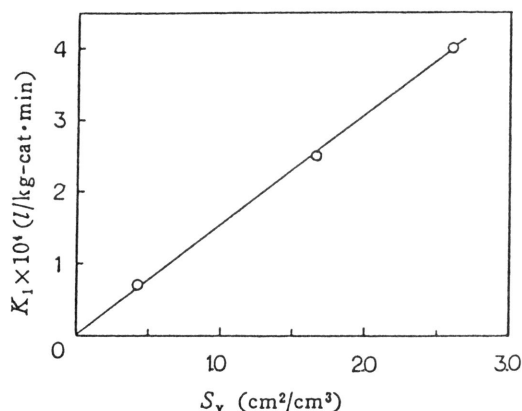
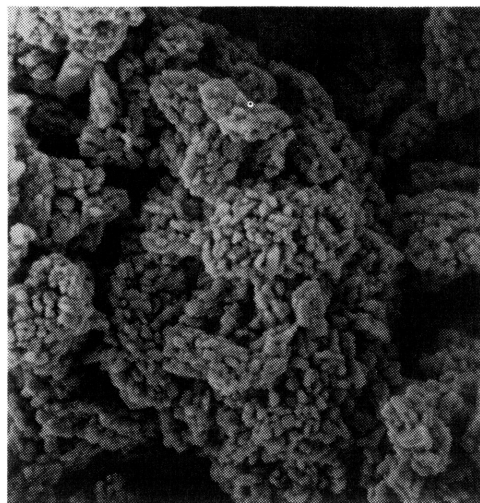


Fig. 2 K_1 vs. Specific surface area for AZ-1
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ and the acidity was estimated to be 0.25 m mol/g-cat for AZ-1

S_v = Geometric surface area per 1 cm^3 of AZ-1

K_1 は、シクロヘキセンに 1 次可逆反応とした時の 120°C における反応速度定数である。



1.5 μm

Fig. 3

の場合、電顕写真から正確な幾何学的比表面積を求める事ができる。比表面積と活性は極めて良い比例関係が成立しており、大きい粒子では、活性が細孔の入口の数に比例している事が分る。この様に本反応の活性は触媒の粒子径の影響を受けるため、工業触媒としては微粒子体が必要となる。Fig. 3 に微粒子体の ZSM-5 の電顕写真の一例を示す。本反応の活性がどこまで粒子径に依存するかと言う点に興味のある所であるが、ゼオライトの場合、微粒子になると小さな一次粒子の凝集体なのか、粒子表面の凹凸なのかを電顕写真から特定する事は難しい。よって、はっきりした事は分らないが、著者らの経験からは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の領域から活性の粒子径依存性はかなり小さくなる傾向がある。

(3) 酸性度依存性

本反応の活性点が H^+ 酸点である事は明らかであるが、一般に用いられる気相での塩基吸着量や TPD から求めた強酸点量と本反応の活性には明確な相関は得られなかった。その理由は、これらの測定法が高温での前処理を必要とし、又、測定自身が高温の減圧下で行なわれるため、本反応の様な低温の水溶液中での活性点の状態を反映できないためと考えられる。そこで著者らは、ゼオライトの酸性度の測定法として、低温での塩化ナトリウム水溶液によるイオン交換-滲液滴定法を採用している。Fig. 4⁷⁾ は、イオン交換の温度と時間による中和点の変化を示したものであるが、 H^+ と Na^+ のイオン交換は、どの

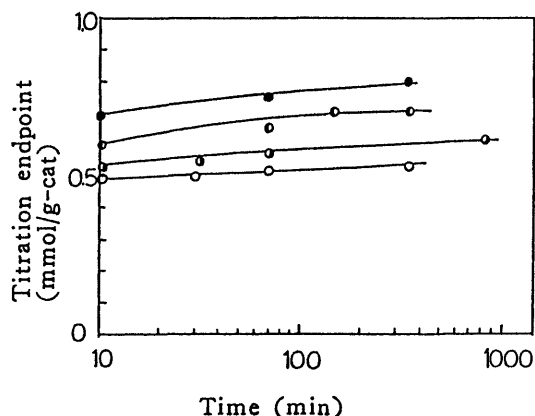


Fig. 4 Dependence of the titration endpoints on the temperature and the time of ion exchange

Temperature of ion exchange
○ 2°C, ◐ 25°C, ● 50°C, ● 80°C

温度でも10分で殆ど終了しており、微粒子体のZSM-5のイオン交換が極めて速い事が分る。一方、各温度で中和点が異なる事や時間とともに徐々に中和点に変化するのは、次式のごとく、イオン交換の過程でゼオライト中の格子外アルミニウムのバッファ効果で初期にはなかった H^+ が生成されるためと



考えられる。そこで著者らは、酸性度の測定条件として、できるだけ低温、短時間のイオン交換条件という観点より、2°C、10分という条件を採用している。Fig. 5⁷⁾は、この様にして求めた0.5 μm 以下の微粒子体の酸性度と活性の関係を示したものであるが、良い比例関係が成立している事が分る。

又、従来ゼオライトの分野で議論されて来た酸強度を抜きにして酸性度だけで説明されるのは、本反応の様な水溶液中では、多量に存在する水によって

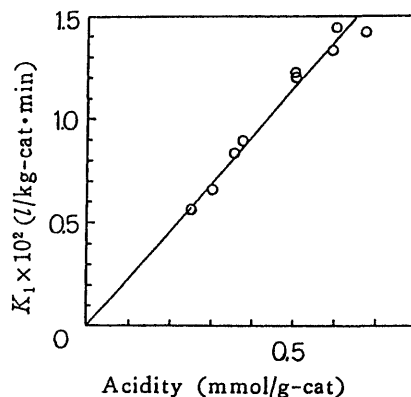


Fig. 5 Correlation of K_1 at 120°C with acidity measured on the ion exchange at 2°C-filtrate samples

強酸点が弱められて酸強度分布が狭くなっているためではないかと考えられる。

3.2 反応系

1) 三相系での反応モデル

本反応系はオイル相とスラリー相に分離しており正確には、オイルー水ー触媒の三相系を成している。本反応系のモデルをFig. 6⁷⁾に示す。反応は水相に溶解したシクロヘキセンが触媒上で水和され、生成

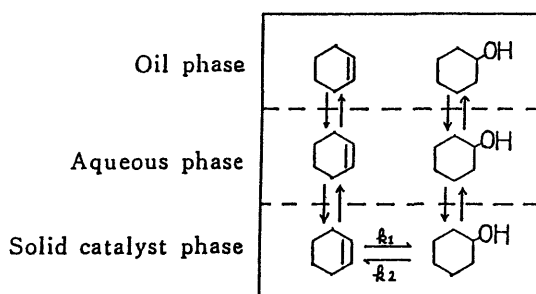


Fig. 6 Reaction model for the liquid-phase hydration of cyclohexene catalyzed by zeolite

Table 2 Distribution ratio between oil phase and aqueous phase at 110°C

Composition of oil phase (mol%)			Composition of aqueous phase (mol%)			Distribution ratio	
Cyclohexene	Cyclohexanol	Water	Cyclohexene	Cyclohexanol	Water	Cyclohexene	Cyclohexanol
95.89	3.21	0.90	2.29×10^{-2}	7.18×10^{-2}	99.91	4187	44.7
91.28	7.10	1.62	2.28×10^{-2}	14.29×10^{-2}	99.83	4004	49.7
84.72	12.81	2.93	2.13×10^{-2}	21.83×10^{-2}	99.76	3956	58.7
79.80	15.90	4.30	1.83×10^{-2}	24.05×10^{-2}	99.74	4433	66.1
71.51	22.62	5.87	1.83×10^{-2}	29.00×10^{-2}	99.69	3909	78.0

Distribution ratio = $\frac{\text{Cyclohexene or cyclohexanol in oil phase}}{\text{Cyclohexene or cyclohexanol in aqueous phase}}$

したシクロヘキサノールをオイルが抽出する形で進行する。この様な系では、シクロヘキサノールの油水両相への分配が重要となる。Table 2 に、シクロヘキサノールとシクロヘキセンの油水両相への分配比を示す。シクロヘキサノールは、オイル相に有利に分配されている事が分る。つまり、本反応系の様な、原料のシクロヘキセンの水への溶解度が非常に小さく、しかも平衡的にも極めて生成系に不利な系でも反応が進行するのは、生成したシクロヘキサノールを素速くオイル相に抽出しているからである。

この様に、本反応系の平衡並びに反応速度は液々分配の影響を受けるため、溶媒を共存させる事によって反応速度が大きく変化する。Fig. 7⁷⁾ に各種溶媒を共存させた場合のバッチ反応の例を示す。これらの溶媒の効果は、シクロヘキサノール分配比だけでなく、シクロヘキセンの水への分配比への影響によるものが多い。

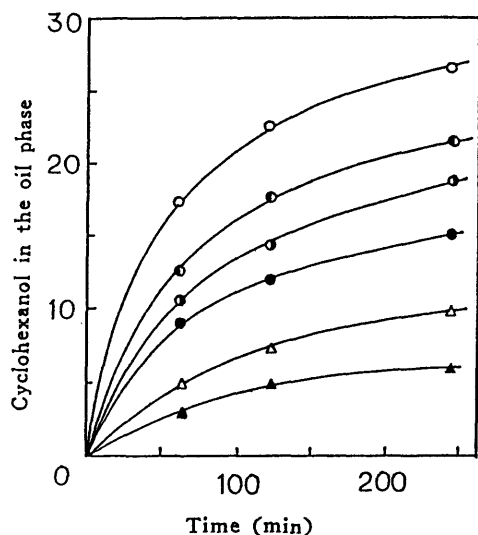


Fig. 7 Effect of solvent on the reaction rate

Conditions:
Temp.; 120°C
Initial charge: Cyclohexene/Solvent/Water/cat
weight ratio 1.2/1.2/2.7/1.0
In the case of non solvent; Cyclohexene: 2.4
Solvent: ● non, ○ Phenol, ● Benzyl alcohol,
○ Methyl ethyl ketone, △ Methanol, ▲ Diisobutyl
ether

3.3 触媒の活性低下

本反応系は、通常の気相反応系に比べると条件的に温和であるため急激な活性低下は起らないが、それでも徐々に活性は低下する。活性低下の要因は大きく分けて二つある。一つは、高沸の有機物の細孔

内への蓄積による酸点の被毒と拡散阻外によるものであり、もう一つは、ゼオライトの格子からの脱アルミニウムによる酸点の減少によるものである。前者は気相反応系におけるコーク生成同様、酸型触媒とオレフィンの組み合わせにおいて避けられないものである。細孔内に蓄積した有機高沸物は、基本的には酸化除去する事によって再生される。除去法としては、従来の高温焼成法¹⁰⁾や当社が開発した湿式酸化除去¹¹⁾法が有効である。

一方、後者の脱アルミニウムによる活性低下は、基本的には反応とは関係のない高温水中でのゼオライトの構造変化である。但し、脱アルミニウムの速度は、単に水中に触媒を保持しておいた場合に比べて、反応系ではかなりゆっくりと進行する。その理由は、脱アルミニウムには、 H^+ と水が関与するが、反応系では H^+ が反応に使われている事及び、有機物の吸着により細孔内の水の濃度が低いためと考えられる。この活性低下は、本反応系の様な水の存在する液相系特有のものであり、従来殆ど知られていなかった。そのため、有効な再生法に関する知見は全くなかったが、著者らは、NMRや酸性度測定から、アルミニウムが脱離している事は確実であるが、脱離したアルミニウムがゼオライトの系外に出て来ない事より次の様に考えた。脱離したアルミニウムが出て来ないのは、元のサイトの近傍にカチオンや水酸化アルミニウムの形で止まっているためであり、水熱合成系に近い状況、つまりアルカリ系でアニオンに戻してやれば元に戻るのではないかと考えた。Fig. 8¹²⁾は、触媒を単独で高温水中にスラリー状態で保持した場合の劣化とアルカリ処理—イオン交換による再生をくり返した結果である。活性、酸量とも完全に回復しており、この再生法が極めて有効である事を示している。

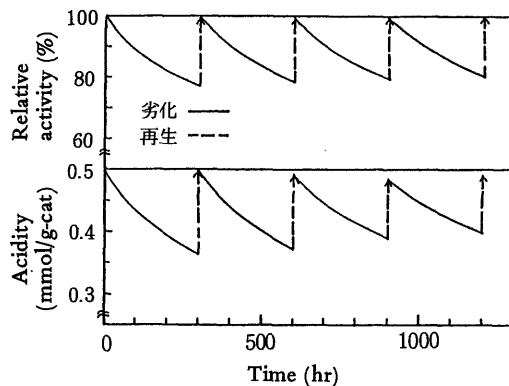


Fig. 8 Reactivation

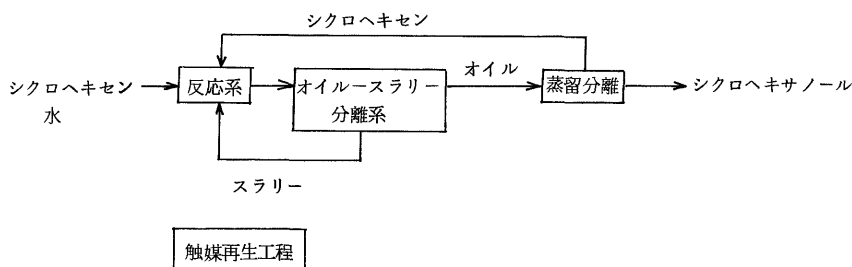


Fig. 9 プロセスフロー

これらの活性低下要因の反応系での影響の度合は、反応条件や触媒の酸性度、粒子径等の物性によっても異なる。特に、粒子径の影響は、初期活性の粒子径依存性が小さい領域においても活性低下に関しては、依然として大きな依存性を示すため、微粒子体が好ましい。

4. プロセス

水和反応系のプロセスの概念図を Fig. 9 に示す。反応系で重要なのは、前述した通り、生成したシクロヘキサノールを効率良く抽出する事であり、そのために化学工学的な様々な工夫が成されている。

本プロセスの最大の特徴は、先に述べた通り、生成したシクロヘキサノールをオイル相から蒸留によって分離回収できる事にある。この事が可能となる大前提は、触媒が常に水相に存在するという事である。この事は、一見簡単な事に見えるが、実は様々な条件を組み合わせ初めて可能となる。そのためには、触媒物性、原料純度と言ったケミカルな因子や油水の混合と言ったエンジニアリング的な因子をコントロールする事が重要である。

本プロセスの運転条件は、少なくとも 100℃ 以上の反応温度を必要とし、反応温度を高めれば当然反応速度は高まるが、平衡転化率が低下する事並びに、触媒の活性低下が速くなる等の不利な点もある。よって、エネルギー的な見地だけでなく触媒再生の負荷も含めた最適な反応温度が存在する。1 パスあたりの転化率は 10~15% で 99% 以上の選択率が得られる⁹⁾。転化率については、先に述べた各種溶媒を用いる事によって高める事も可能であるが、溶媒に基因する副生物や分離系が複雑になる事、触媒寿命に対する影響等から本プロセスでは採用に至っていない。

ない。

5. おわりに

以上、ゼオライトの液相反応触媒としての応用例として、シクロヘキセンの水和反応について述べて来た。本プロセスの反応系は、ゼオライトがスラリー状態であり、しかも二液相を成すという今までに例のない系である。しかしながら、最初からこのような系を狙ったわけではなく、先に述べた従来技術の均一系の酸やイオン交換樹脂を検討して、身を持って問題点を経験した結果、ようやく本系に到達したというのが実際である。又、正直なところ、ZSM-5 というゼオライトが世の中に存在していた事も幸運であったと言える。

今後、ゼオライトの応用の一つの方向として液相反応系への適用が広がって行く事を期待し、本稿がその一助となれば幸いである。

文 献

- 1) 水谷幸雄, 泉 有亮, 有合化誌, **35**, 761 (1977)
- 2) 旭化成, US Pat. 4,236,034 (1980)
- 3) BASF, 特開昭 48-447
- 4) 宇部興産, 特公昭 58-1089
- 5) 河野正志, 化学と工業, **41**, 146 (1988)
- 6) インベント, 特公昭 38-15619
- 7) 河野正志, 福岡陽平, 三井 修, 石田 浩, 日化誌, **1989**, 521
- 8) S. Namba, N. Hosonuma, T. Yashima, *J. Catal.*, **72**, 16 (1981)
- 9) 旭化成, 特公昭 63-65604
- 10) 旭化成, 特公平 3-2015
- 11) 旭化成, 特公平 3-2014
- 12) 河野正志, 中川幸治, 石田 浩, 高松義和, 赤岸賢治, 長門康浩, 第 6 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 60 (1990)

《トピックス》

秋田県産天然ゼオライトなどの高度利用

——中小企業庁「地域技術おこし事業」——

秋田県商工労働部工業振興課
秋田県工業技術センター機械化学部

進 藤 鋼 司
吉 田 徹

1. はじめに

秋田県は、農・林業、及び非鉄金属鉱業県として知られているが、非金属鉱物(主としてシリカ資源)の産出県としても全国有数である。特に天然ゼオライト、及び珪藻土は共に全国の生産量の約30%を占めている。それらの埋蔵量は膨大であり、採掘稼働状況も堅調に推移している。しかし、その用途は一次的な利用、つまり天然ゼオライトは土壤改良剤、畜産飼料、農薬キャリアなどに、珪藻土は耐火物原料や食品用ろ過助剤などに限られているため、大幅な生産の伸びを示していない。その理由として、(1)天然産品であるために不純物の混入、及び純度のばらつきがあり、工業分野に利用されにくい、(2)採掘・製品化を行う中小企業の技術力(粉体加工技術、評価技術など)が弱いために、一次加工に留まっている、(3)流通・販売の営業力が弱いために、中小企業自らが新ニーズを発見し、その商品化企画を行うことができない、などを挙げることができる。したがって秋田県においても、これら非金属鉱物製品の一層の拡大を図るために、(1)不純物除去技術・純度制御技術の開発、(2)中小企業の加工技術力の向上、(3)現在よりも高度な利用分野(新用途)の開発、が強く求められている。

本事業はこのような現状を打開するために、通商産業省中小企業庁の「地域技術おこし事業」補助金の交付を受けて、秋田県が平成2年から2年間にわたり、産学官が一体となり、天然ゼオライトと珪藻土の高度利用を目的として、それらの不純物除去技術を開発するものである。

2. 「地域技術おこし事業」とは

本事業は平成元年度から中小企業庁が実施している事業で、国立試験研究機関、大学などの有する技術シーズを活用して、地域中小企業のニーズに基づいた新製品開発の基幹となる技術の開発を、地域の

産学官が一体となって行うものである。研究開発は中核技術研究開発と応用化技術研究開発のふたつから構成されており、前者は創造的新製品開発の中核となる技術について、公設試験研究機関(例えば秋田県工業技術センター)が中心となって、大学などと協力しつつ研究を行うものである。後者は県が中小企業者など(例えば研究協同組合)に対して、エンジニアリング・サンプル(研究開発を進める段階で機能・性能の評価用として製作されるもの)の製作・評価、周辺加工技術の研究開発を委託して行うものである。

3. 研究内容

安価ではあるが、不純物を含むという技術課題が天然産品の工業利用を困難にしている。珪藻土はその成因から、炭素、硫黄、鉄、及びヒ素などの微量元素を含む。本研究では珪藻土を種々のろ過助剤に用いる時に障害になる鉄分を効率良く除去する技術開発(シュウ酸による脱鉄と、その処理酸の回収)を行うものである。

次に天然ゼオライトに関する研究内容を少し詳しく紹介する。秋田県の北部に豊富に賦存する天然ゼオライトは珪長質火山ガラスの堆積物が埋没し、地層水による統成作用を受けて、ゼオライト化したクリノプチロライトであり、地層は新第三紀の緑色凝灰岩(グリーンタフ)である。このような成因から、ゼオライト化していない石英、長石、スメクタイトなどが不純物として混在している。天然ゼオライトに含まれる、これらの不純物は組成的に類似しているために、化学的に除去することは困難である。そこで本研究では、次に示す課題(図1参照)を設定して事業を進めている。

(1) 天然ゼオライト原鉱の評価

秋田県内の天然ゼオナイト岩の分布、種類、及び特性を明らかにし、有効活用のための基礎データを

得ることを目的とする。平成2年度は、県内の5箇所から原鉱を採掘し、化学組成、鉱物組成、陽イオン交換容量(CEC)、微細構造、耐熱性などについて評価を行っている。秋田県内には大別して2種類の天然ゼオライトが賦存する。二ツ井町を中心とする県北地域のクリノプチロライトと県南地域に点在するモルデナイトである。いずれの原鉱もCECが150～170meq/100gと純度が高いのが特徴である。またX線回折による解析では、これらの耐熱限界温度は600～700℃であり、800℃付近からゼオライト結晶のピークの強度比が顕著に低下して結晶構造がかわれる。本事業では主としてクリノプチロライトに的を絞り、以下の研究を進めている。

(2) 天然ゼオライトの粉碎、分級による不純物除去

天然ゼオライトの高品質化を図るために、乾式の微粉碎、精密分級による不純物の分離状況を解析し適切な不純物除去技術を確認することを目的として研究を進めている。本研究では、不純物として含まれる、石英、長石などの火山ガラス成分や、スメクタイトなどの粘土鉱物の結晶の大きさや硬さの違いに着目して、気流粉碎機を用いた乾式微粉碎と精密気流分級機を用いた分級によりゼオライト結晶を濃縮しようとするものである。現在、粉碎のエネルギーや分級点の調整により、CEC 155meq/100gの原鉱から、CEC 195meq/100g(純度92%)に濃縮した天然ゼオライト粉を得るに至っている。今後、純度の制御や収率の向上について検討を重ねる予定である。

(3) 天然ゼオライト粉の複合化、及び賦形化

天然ゼオライト粉のガス吸着材、水処理材などの新用途開発を図るため、不純物を除去(純度制御)した微粉体を用いて、他の材料(プラスチック、紙など)との複合化、及び賦形化技術について研究を進めている。複合化については種々の混合比の天然ゼオライト-紙複合体サンプルを試作し評価を行っている。今後、プラスチックフィルム、発泡体への複合化について研究を重ねる予定である。また賦形化については、バインダーの選定や成形・焼成条件などの検討を行い、プレス成形品と造粒品のサンプル提示まで研究が進んでいる。天然ゼオライトは含有不純物の効果により、単体でも焼成することにより賦形化が可能であるが、実用化のためには耐水性や強度などを考慮して、バインダーの添加が必要となる。他材料と複合化、あるいは賦形化した天然ゼオ

ライト製品の開発は今後、応用化技術研究開発部門において行う予定である。

4. 期待される成果

本事業終了後に想定される天然ゼオライト関連の新製品は次のとおりである。

(1) 高純度天然ゼオライト粉

従来品に対して純度が向上し、ばらつきが減少したクリノプチロライト粉を平均粒径10～20μmの範囲で製造できる。

(2) 鮮度保持プラスチック製品

高純度天然ゼオライト粉を混合したプラスチックフィルムまたは発泡体を安価に製造できる。

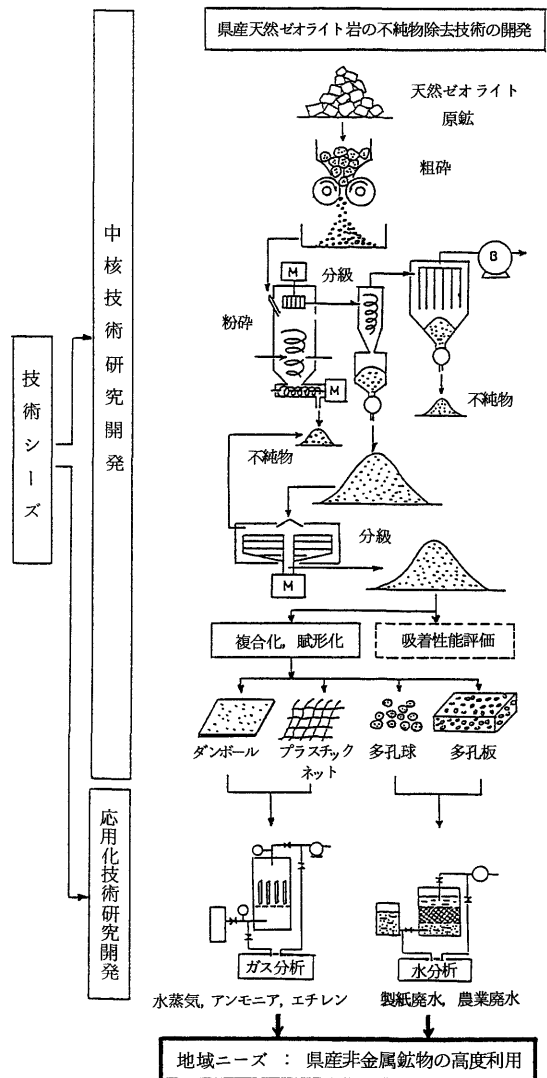


図1 研究開発のフロー

(3) 各種機能材

高純度天然ゼオライト粉を本事業で開発した不純物を除去した珪藻土などと複合化することにより、それぞれの機能、組成、形状を利用した各種機能材を製造できる。

5. おわりに

以上、秋田県産天然ゼオライトの高度利用を中心に簡単に紹介した。本事業が終了し、実用化段階に入ったら、本技術内容をさらに詳しく紹介する機会が得られれば幸いである。

島根県における天然ゼオライト高度利用プロジェクト

島根県立工業技術センター 野田 修 司

島根県のゼオライトは、細長い県の中東部のグリーンタフ地域に産出し、関東より西の地域では最大のゼオライト鉱床である。主な種類はモルデナイトとクリノプチロライトであり、CECが100 (meq/100 g) 以上の品位のゼオライトで推定約1億トンと、豊富な埋蔵量が見積られている。この他に、わが国には他に類を見ない規模で、良質のフェリエライト鉱床が発見されている。

現在、3鉱床で採掘が行われており、この内一つはCEC約150 meq/100 gのモンモリロナイト、長石を含有するクリノプチロライト鉱床であり、ゼオライト鉱床では珍しい坑内採掘が行われている。他の二つは、いずれもCEC約130 meq/100 gの硬質のモルデナイトであり、この内の一つは流紋岩が変質してできており、特に硬質である。県内には現在2社の加工場があり、鉱床から採掘された原石はロータリーキルン乾燥、粉碎、整粒、袋詰め工程を経て、各々商品名「イズカライト」、「イワミライト」として販売されている。これらの年間生産量は、現在2万トン弱であり、1974年に生産が開始されて以来、増産が続いている。

その主な用途は、依然として土壌改良、飼料添加、養漁場水質浄化などではあるが、その利用分野はゼオライトメーカーの販路拡大の努力により、着実に広がってきている。ゴルフ場での芝植生用としての天然ゼオライトの利用はその最も成功した例であり、現在のゼオライトメーカーを支えている分野でもある。また、公園、法面などの土木事業分野での緑化資材としての検討も進められており、すでに試験的に一部利用されている。現在建設中の県西部の石見空港においても、エプロン部分の芝植生資材として使用されることになっている。

このような島根県産ゼオライトを、県では有用資源と評価し、島根県立工業技術センターにおいて1974年以来、その埋蔵量の調査を早急に行うと共に、メーカーの指導、品質評価法の確立、工業分野での有効利用の研究等を行ってきた。その結果、品質評価はセンターで改良した測定法により、簡易にかつ正確なCECを求めることが可能になった。また、CECの低下を来すことなく種々の色を着色させた、カラーフルゼオライトは鑑賞用水耕栽培の新しい分野を開いた。その他、脱臭剤の開発、イオン交換による空気分離能の改良、重金属イオンの除去等の研究により、メーカーは元より、異業種交流においてゼオライトの有効利用の関心が集まり、新たな活性化が起きた。

しかし、天然ゼオライトの工業的分野での利用を図るとき、品質のバラツキ、不純物の存在は多くの場合弊害となる。そこで県では1988年から県の主要事業の一つとして「ゼオライトの高品位化」に関

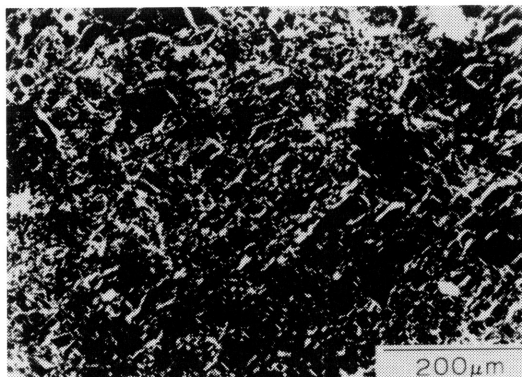


写真1 島根県産クリノプチロライト薄片の偏光顕微鏡像（クロスニコル、輝部がモンモリロナイト）

する研究を開始した。その結果、写真1のようにモンモリロナイトを多く、均一に含有するクリノプチロライトを機械的な破碎を避けながら水に分散し、一定粒度の分級産物を回収することによって、CEC 200 meq/100 g、純度92%の高品位クリノプチロライトを約35%の収率で得ることに成功した(写真2にこのSEM像を示す)。そして更に、この粉末の高品位クリノプチロライトをCECを損なうことなく、成形する方法も開発し、現在その用途、市場の調査中である。島根県における天然ゼオライト高度利用プロジェクト、今その途に立ったところである。

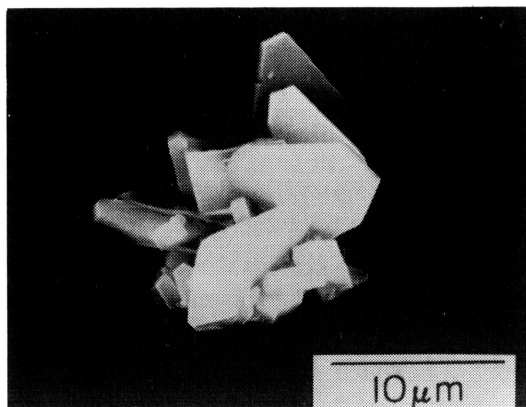


写真2 高純度化クリノプチロライト粒子

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下記宛にお送り下さい。

〒102 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 Tel 03-3238-3452

Ferrierite

産地：ネバダ州Lovelockゼオライト鉱床

(提供：飯島 東)

第6回IZC(1983, Reno)の天然ゼオライト見学
旅行STOP6において採集。

厚さ12mの新第三紀酸性凝灰岩中の火山ガラス片

が、マグネシウムに富む浸透地下水と反応して、純
度の高い ferrierite 結晶集合物に変質したもので
ある。

《レポート》

CMPC 国際シンポジウム会計報告

平成2年6月26～29日に開催されましたCMPC国際シンポジウムは、すでにVol.7, No.4, p.16～20で詳しく報告されておりますように、大変盛会裡に終了しました。しかし、Proceedingsの発行が諸般の事情により大変遅くなり、やっと本年3月中旬に出版することができました。御参加の皆様の手元には、4月始めに届けられたことと思います。大変御迷惑をおかけいたしましたこと、心より陳謝申し上げます。

平成3年4月1日に残りの業務を全て完了することができました。会員皆様の御協力を心より感謝申し上げます。会計報告は別掲の通りです。残金は全

て国際交流基金にお返しいたしました。なお全参加者は245名で、他に同伴者6名でした。国別参加者数は、日本205名、アメリカ9名、ドイツ6名、台湾5名、韓国、ソ連各4名、イタリア3名、中国、ベルギー各2名、インド、フランス、フィンランド、ルーマニア、ベネズエラ各1名でした。

平成5年8月名古屋で開催されます次回国際シンポジウムの成功をお祈りすると同時に、会員皆様の御協力を心よりお願いする次第です。

(CMPC国際シンポジウム組織委員会

財務担当 八嶋建明(東工大・理))

CMPC国際シンポジウム 会計報告

1. 収 入

	予算額	収入額	増 △減
参加費	7,800,000 (会員 210人) (学生 30人)	7,615,000 (会員 148人) (一般 53人) (学生 21人)	△185,000
補助金	5,650,000 (万博 2,000,000) (旭硝子 150,000) (ゼオライト研究会 3,500,000)	5,650,000	
利 息	0	30,235	30,235
合 計	13,450,000	13,295,235	△154,765

2. 支 出

	予算額	支出額	増 △減
渡航滞在費補助	4,350,000	4,247,600	△102,400
会場借上費	310,000	307,680	△2,320
会場運営費	1,000,000	992,294	△7,706
印刷製本費	3,450,000	3,053,402	△396,598
歓迎会費	300,000	289,482	△10,518
パンケット費	1,500,000	1,270,065	△229,935
委員会会合費	690,000	797,307	107,307
通信費等	450,000	499,050	49,050
人件費	900,000	436,350	△463,650
京都シンポジウム	0	150,000	150,000
予備費	500,000	0	△500,000
合 計	13,450,000	12,043,230	△1,406,770
		残金	1,252,005

文献紹介

HZSM-5 を用いたアルデヒドの形状選択的アセタール化

H-ZSM-5 Catalysed Shape Selective Acetalisation of Aldehydes.

M. V. Joshi and C. S. Narasimhan, *J. Catal.*, **128**, 63 (1991).

HZSM-5 触媒を用いてアルデヒドとメタノールのアセタール化を室温で行った。ベンズアルデヒド [C_6H_5CHO], *o*-トルアルデヒド, *p*-トルアルデヒド [$CH_3C_6H_4CHO$], ヘキサナール [$CH_3(CH_2)_4CHO$], ヘキサヒドロベンズアルデヒド [$C_6H_{11}CHO$], 2-エチルヘキサナール [$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CHO$] のアセタール化を行ったところ, 脂肪族アルデヒドよりも芳香族アルデヒドを用いたときのほうが反応速度は大であった。吸着測定より, HZSM-5 の細孔内への拡散は芳香族アルデヒドのほうが容易であることが示された。また, 脂肪族アルデヒドでは分子径の増大と共に反応速度が小さくなり形状選択性が発現することがわかった。2-エチルヘキサナールは HZSM-5 の細孔内に吸着したがアセタールは全く生成しなかった。これは2-エチルヘキサナールのアセタールが細孔から拡散できないため, すなわち生成物規制のためと考察している。HZSM-5 はベンズアルデヒドのアセタール化反応に対して HY, シリカアルミナ, アルミナに比べ高い活性を示した。これは HZSM-5 の酸強度が他の触媒に比べ大であるためとしている。(松田)

鉄含有粘土層間化合物の分光学的キャラクター化

Spectroscopic Characterization of some iron-containing pillared clays.

M. L. Occelli, J. M. Stencel, and S. L. Suid, *J. Mole. Catal.*, **64**, 221 (1991).

アルミナ架橋ベントナイトは大きな表面積を有し, 軽油の分解に高い活性を示すが多量のコークが生成する。この高いコーク生成能はベントナイトに含まれる Fe の影響であると考えられる。そこで, ベントナイト中に含まれる Fe のキャラクター化を行い, Fe の状態とコーク生成能の関係について検討した。XRS, メスバウアー測定より, アルミナ架橋ベントナイトに含まれる Fe の 90% 以上は八

面体層中に存在することがわかった。しかし, 加熱処理後では八面体層中で同型置換している Fe の他にベントナイトのシート上に酸化物として存在する Fe, イオン交換サイトにある Fe, 柱の上にある Fe の 3 種類が確認できた。シート上およびイオン交換サイトにある Fe はクラッキング活性, コーク生成能および固体酸性にほとんど影響しないことが示された。これに対して, 柱の上に Fe が存在する場合にはルイス酸性の強度が向上し, コーク生成が促進されることがわかった。(松田)

$Zr(O_3PCH_2CH_2COOH)_2$ を用いた $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ の合成

Synthesis of Layered $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ from $Zr(O_3PCH_2CH_2COOH)_2$.

D. A. Burwell and M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **3**, 14 (1991).

$Zr(O_3PCH_2CH_2COOH)_2$ と塩化チオニルを反応させても $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ は生成しなかった。しかし, $Zr(O_3PCH_2CH_2COOH)_2$ はアンモニアをインターカレートして $Zr(O_3PCH_2CH_2COO^-)_2(NH_4^+)_2$ とした後, 塩化チオニルと反応させると $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ が生成した。 $Zr(O_3PCH_2CH_2COOH)_2$ の層間内にアンモニアをインターカレートすると層間距離が 1.29 から 1.53 nm に増加し, これに塩化チオニルを反応させると層間距離は 1.35 nm となった。このことより, 塩化チオニルが $Zr(O_3PCH_2CH_2COO^-)_2(NH_4^+)_2$ 層間内へ拡散できるため $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ が生成すると考察している。また, アンモニアをインターカレートすることによりカルボン酸基間の水素結合がなくなることも $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ の生成に影響しているとしている。 $Zr(O_3PCH_2CH_2COO^-)_2(NH_4^+)_2$ を塩化チオニル溶液に加えた場合には, $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ が高い収率で得られるが, $Zr(O_3PCH_2CH_2COO^-)_2(NH_4^+)_2$ に塩化チオニルを滴下した場合には収率は約半分になるとしている。また, $Zr(O_3PCH_2CH_2COCl)_2$ は空気中でかなり安定であるが, 長時間放置すると水と反応して $Zr(O_3PCH_2CH_2COOH)_2$ に転化することを示している。(松田)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 11, No. 1 (1991)

PAPERS

The effects of the environment on the growth of nickel metal particles supported on a range of Y zeolites prepared by ion exchange and impregnation

B. Coughlan and M. A. Keane p. 2
イオン交換および含浸によって調製したY型ゼオライト上のニッケル金属粒子の成長における環境の影響

The hydrogenation of benzene over nickel-supported Y zeolites. Part 1. A kinetic approach

B. Coughlan and M. A. Keane p. 12
ニッケル担持Y型ゼオライト上におけるベンゼンの水素化. Part 1. 速度論的アプローチ

Thiophene hydrodesulfurization and water-gas shift reaction over molybdenum-loaded Y-zeolite catalysts

M. Laniecki and W. Zmierzak p. 18
モリブデンを担持したY型ゼオライト触媒上でのチオフェンの水素化脱硫および水性ガスシフト反応

Characterization of dealuminated zeolites using ^{129}Xe n.m.r. spectrometry and low-pressure argon adsorption

R. L. Cotterman, D. A. Hickson, S. Carlidge, C. Dybowski, C. Tsiao and A. F. Venero p. 27
 ^{129}Xe n.m.r.スペクトル測定および低圧アルゴン吸着を用いた脱アルミニウムゼオライトのキャラクタリゼーション

Some aspects of interactions of methanol, acetic acid, and methylacetate with HNaZSM-5 zeolite

T. Romotowski and J. Komorek p. 35
HNaZSM-5ゼオライトとメタノール、酢酸および酢酸メチルとの相互作用のいくつかの知見

Synthesis of iron-silicate analogs of zeolite mordenite

A. J. Chandwadkar, R. N. Bhat and P. Ratnasamy p. 42
モルデナイト構造を持つ鉄を含むシリケート類似体の合成

Surface reactivity of ZSM-5 zeolites in interaction with ketones at ambient temperature (a FT-i.r. study)

L. Kubelková, J. Čejka and J. Nováková p. 48
室温でのケトンとの相互作用におけるZSM-5の表面反応性 (FT-i.r. による研究)

Characterization of molybdenum- and/or nickel-containing zeolites, used as catalysts for hydrodesulfurization

P. Kovacheva, N. Davidova and J. Nováková p. 54
水素化脱硫の触媒として用いられるモリブデンおよび(または)ニッケルを含むゼオライトのキャラクタリゼーション

Para-selectivity of metasilicates with MFI zeolite structure

J.-H. Kim, S. Namba and T. Yashima p. 59
MFIゼオライト構造を持つメタロシリケートのパラ選択性

2-Methylfuran to 2-methylthiophene conversion by H_2S over NaX zeolite

I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas and L. Forni p. 64
NaXゼオライト上での2-メチルフランの H_2S による2-メチルチオフェンへの転化反応

Structure and location of the organic base in zeolite EU-1 by ^{13}C CP-MAS n.m.r.

A. Thangaraj, P. R. Rajamohan, S. Ganapathy and P. Ratnasamy p. 69
 ^{13}C CP-MAS n.m.r.によるゼオライトEU-1中の有機塩基の構造および位置

I.r. study of the interaction of *n*-butanols with HZSM-5 zeolites

Yu. Kalvachev, C. Bezouhanova and H. Lechert p. 73
i.r.によるHZSM-5ゼオライトと*n*-ブタノールの相互作用の研究

ESCA study of Cu^{2+} -Y and Cu^{2+} -ZSM-5

I. Jirka and V. Bosáček p. 77
ESCAによる Cu^{2+} -Yおよび Cu^{2+} -ZSM-5の研究

Ionic conductivity of offretite, erionite, and zeolite T: application to the determination of stacking faults

J. C. Mougénel and H. Kessler p. 81
オフレタイト、エリオナイトおよびT型ゼオライトのイオン伝導度: 積層欠陥の決定への応用

Pyridine-i.r. investigations of hydrothermally treated dealuminated HZSM-5 zeolites

A. Martin, U. Wolf, S. Nowak and B. Lücke p. 85
ピリジン-i.r.による水熱処理で脱アルミニウムしたHZSM-5の研究

Patent Report p. 88
特許報告

Letter to the Editor

One-point method for determining acid strength of zeolite by temperature-programmed desorption of ammonia

M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami p. 93
アンモニア昇温脱離法によるゼオライトの酸強度の簡易測定法

Calendar p. 95
カレンダー

Vol. 11, No. 2 (1991)

PAPERS

Investigation into the nature of the hexagonal poly-type of faujasite

M. J. Annen, D. Young, J. P. Arhancet, M. E. Davis and S. Schramm p. 98
多重性の六員環を有するフォージサイトの性質の研究

Comparison of ^{129}Xe n.m.r. and ^1H pulsed field gradient n.m.r. measurements for the location of the deposit of carbonaceous compounds on zeolite A

T. Ito, J. Fraissard, J. Kärger and H. Pfeifer . . . p. 103
 ^{129}Xe n.m.r. および ^1H パルスフィールドグラディエント n.m.r. 測定によるゼオライト A 上の炭素質化合物沈着位置の比較

Characterization of the products remaining in the solid after partial thermal decomposition of $\text{Pr}_4\text{NF-}$, $\text{Pr}_3\text{NHF-}$, and $\text{Pr}_4\text{NOH-MFI}$ precursors

M. Souillard, S. Bilger, H. Kessler and J. L. Guth p. 107
 $\text{Pr}_4\text{NF-}$, $\text{Pr}_3\text{NHF-}$ および $\text{Pr}_4\text{NOH-MFI}$ 前駆体の部分熱分解後に固体中に残る生成物のキャラクタリゼーション

The synthesis and properties of synthetic zeolite Linde Q

K. J. Andries, B. De Wit, P. J. Grobet and H. J. Bosmans p. 116
合成ゼオライト Linde Q の合成および特性

The crystal structure of zeolite Linde Q: A proposal based on powder X-ray diffraction and ^{27}Al and ^{29}Si MAS n.m.r. spectroscopy

K. J. Andries, H. J. Bosmans and P. J. Grobet p. 124
ゼオライト Linde Q の結晶構造: X 線回折および ^{27}Al と ^{29}Si MAS n.m.r. スペクトル法にもとづいた提案

On the nature of the sites responsible for the enhancement of the cracking activity of HZSM-5 zeolites dealuminated under mild steaming conditions: Part 2

V. L. Zholobenko, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, E. Loeffler, U. Lohse and G. Oehlmann p. 132
温和な条件のスチーミングで脱アルミニウムした HZSM-5 の分解活性の増強に対応する活性サイトの性質について: Part 2

Effect of heat treatment on the character of coke deposited on HZSM-5 and HY zeolites in acetone conversion

J. Nováková, L. Kubelková, V. Bosáček and K. Mach p. 135
アセトン転化の際に HZSM-5 と HY ゼオライト上に沈着したコークの特性への熱処理の効果

The role of gel chemistry in synthesis of aluminophosphate molecular sieves

X. Ren, S. Komarneni and D. M. Roy p. 142
アルミノホスフェートモレキュラーシーブの合成におけるゲル化学の役割

Synthesis and structure of an ABW type thallium aluminosilicate

I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, P. Norby, C. Colella and M. de'Gennaro p. 149
ABW 型タリウムアルミノシリケートの合成および構造

Coordination of Cu^{2+} in synthetic mordenites

S. De Tavernier and R. A. Schoonheydt p. 155
合成モルデナイト中の Cu^{2+} の配位状態

Studies on zeolite transformation of high-silica gmelinite into analcime

P. N. Joshi, A. Thangaraj and V. P. Shiralkar . . . p. 164
高シリカゲメリナイトからアナルサイムへのゼオライト変換の研究

Para-selectivity of toluene ethylation over ZSM-5 catalysts

F. Lónyi, J. Engelhardt and D. Kalló p. 169
ZSM-5 触媒上でのトルエンのエチル化におけるパラ選択性

The role of an aluminum-tertiary alkanolamine chelate in the synthesis of large crystal zeolite NaA

M. Morris, A. Sacco, Jr., A. G. Dixon and R. W. Thompson p. 178
大きな結晶ゼオライト NaA の合成におけるアルミニウム-3 級アルカノールアミンキレート的作用

Spectroscopy of prismatic and cube-shaped ZSM-5 crystals

C. Janssens, P. J. Grobet, R. A. Schoonheydt and J. C. Jansen p. 184
プリズムおよび立方体形 ZSM-5 結晶の分光学的研究

The structure of CoSAPO-34, containing i-propylamine as a template

G. Nardin, L. Randaccio, V. Kaucic and N. Rajic p. 192
テンプレートとしての i-プロピルアミンを含む CoSAPO-34 の構造

Patent Report p. 195
特許報告

Calendar p. 200
カレンダー

お知らせ**第7回ゼオライト研究発表会
鹿児島で11月に開催**

ゼオライトとその類縁化合物、および層間化合物についての研究は近年めざましい発展を遂げており、『マイクロポーラスクリスタルの科学』ともいう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、ゼオライトなどのマイクロポーラスクリスタル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7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、ゼオライトとその類縁化合物、および層間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を期待しています。奮ってご参加ください。

主 催：ゼオライト研究会

共催等：化学工学会、鹿児島県産業技術振興協会、触媒学会、石油学会、石油技術協会、日本イオン交換学会、日本化学会九州支部、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、南九州化学工学懇話会（予定、順不同）

日 時：11月28日(木)、29日(金)

場 所：ステーションホテルニューカゴシマ
鹿児島市中央6-5 (JR西鹿児島駅、空港特急リムジンバス西鹿児島駅前停留所から徒歩2分)

テーマ：ゼオライトとその類縁化合物、および層間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件を予定。依頼講演)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究であっても、それらをまとめたものであればよい。討論を含め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20分程度。)

講演申込締切：9月5日(木)

講演申込要領：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(プログラム編成の参考にするため、つぎの研究分野から一つ選んでください。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(洗剤、農業など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、FAX番号)を任意の用紙に記入し、下記宛て郵送願います。

講演申込先：〒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 電話03-3726-1111 Ext. 2123 FAX 03-3729-0425

登録費：会員(主催ならびに共催等の学協会の個人会員、ゼオライト研究会団体会員の法人に属する者も含む) 4,000円、学生 1,000円、非会員 6,000円(予稿集代を含む。) 当日会場受付で申し受けます。なお、事前登録は不要です。

講演予稿原稿締切：11月1日(金) 10月上旬に所定の原稿用紙を送ります。

懇親会：11月28日(木) 講演終了後。会費 5,000円(ただし、学生は3,000円)

問い合わせ先：◎〒890 鹿児島市郡元1-21-40 鹿児島大学工学部化学工学科 高橋武重(電話 0992-54-7141 Ext. 4760)、〒890 鹿児島市郡元1-21-40 鹿児島大学工学部応用化学科 染川賢一(電話 0992-54-7141 Ext. 4710)、〒113 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 03-3812-2111 Ext. 4523)、〒152 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 03-3726-1111 Ext. 2236)

宿泊等について

会場となるホテルの客室をゼオライト研究会で約100室仮予約してあります。お申し込み法については後日お知らせします。また、飛行機の割引切符については計画中です。

旅費援助候補者の募集

本研究会では例年と同様に、会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するために、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ください。

— 記 —

応募資格: 若手の本研究会個人(学生)会員で講演を行なう者。

援助額: 往復交通費(実費)。ただし、4万円で打ち切りとする。

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、交通費の概算額、連絡先を記入し、講演申し込み時(9月5日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表係宛ご提出ください。

9th International Zeolite Conference

Montreal, Canada
July 5-10, 1992

Scientific Program

The scientific program will cover all areas of zeolite science and technology, and synthetic and natural materials. Submissions are encouraged in related areas of microporous materials research and novel applications.

Plenary Lectures on topics of wide interest will be presented by speakers invited by the Program Committee.

Full Papers can be submitted in any area of research of interest to the zeolite community. Novel research on materials, synthesis, characterization, structure, catalysis, and use are encouraged. Papers on synthetic or natural zeolites, adsorption and diffusion, modification, and technology, with a focus on new results, are called for.

The papers will be selected by an International Scientific Committee headed by E.M. Flanigen and D.H. Olson. Full Papers will be presented orally or as posters and will be printed in the Conference Proceedings, to be published after the Conference. The extended abstracts will be included in the Book of Abstracts handed out to each participant at the Conference. Lectures will be organized in simultaneous dual sessions in adjacent meeting rooms.

Posters will be given special attention during the Conference with enough time reserved for participants to review them in two two-day sessions. Posters will not be published in the Proceedings and the authors are free to publish them in a journal of their choice after the conference. Extended poster abstracts will be included in the Book of Abstracts.

Recent Progress Reports will give participants the opportunity to present their latest results. The Reports will be accepted on the basis of an extended abstract, published in the Book of Abstracts, and presented during the two poster sessions.

Important Dates

March 15	1991	Second Circular, call for papers
August 1	1991	Deadline for submission of extended abstracts for Full Papers and Posters
January 15	1992	Deadline for submission of final manuscripts of Full Papers
April 1	1992	Deadline for submission of extended abstracts for Recent Progress Reports
April 15	1992	Final Circular and Program
July 2-15	1992	School, Conference, and Field Trip
December 15	1992	Conference Proceedings published

All correspondence should be mailed to the following address:

Dr. David E. W. Vaughan
9th International Zeolite Conference
Exxon R&E
Route 22 East
Annandale, NJ 08801, U.S.A.

最先端熱測定セミナー

— 講義と実習 —

主 催: ゼオライト研究会

共催等: 日本化学会関東支部、触媒学会、熱測定学会、熱物性学会

日 時: 7月19日(金) 10時~16時

場 所: 真空理工(株) 横浜市緑区白山1-9-19

TEL 045-931-2221 横浜線鴨居駅より、市バス緑車庫行または中山駅行バスに乗り、緑車庫下車、徒歩3分(緑車庫の裏)

登 録: 7月1日(月)までに葉書またはFAXで、①参加者名、②所属、③実習希望機器(赤外線高速示差熱天秤、示差走査熱量計、イメージ加熱高温装置のいずれか)、④会員非会員の別(会員の場合は所属学協会名)、⑤連絡先(電話、FAX番号を含む)を下記申込先にお知らせ下さい。なお、定員(40名)に達ししだい締め切らせていただきます。お断わりする場合のみ、ご連絡申し上げます。

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 小野嘉夫研究室内
ゼオライト研究会 TEL 03-3726-1111 内線2123 FAX 03-3729-0425

登録費: 会員(主催、共催等の学協会個人会員、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。参加費は当日会場受付で申し受けます。

プログラム

- 10:00 主催者挨拶
- 10:10 精度の良い TG 測定のための注意点
(真空理工) 前園 明一
- 10:50 示差熱天秤によるゼオライトの測定(仮題)
講師未定
- 11:30 イメージ加熱高温観察装置とその応用
(真空理工) 市橋 正彦
- 12:00 昼 食
- 13:00 ゼオライトを触媒として用いた回収プラスチックの軽質油化へのプロセスの熱量天秤の役割
(北海工試) 斉藤喜代志
- 14:00 コーヒーブレイク
- 14:30~16:00 実習 ①赤外線高速示差熱天秤
②示差走査熱量計 ③イメージ加熱高温観察装置

日ソ ゼオライト合同フォーラム
ゼオライト格子空間を利用した物質設計
現状と将来

主 催：ゼオライト研究会
共 催：日本化学会，日本セラミックス協会，日本
粘土学会

会 場：国際きのこ会館

日 時：平成3年7月11日(木) 13:00 より

プログラム:

1. Optical properties of zeolite single crystals containing semiconductor clusters and chains
V. V. Paborchii (A. F. Ioffe Inst., Acad. Sci., Leningrad)
2. Growth of zeolite crystals under lab and space conditions, intrusion of substances into zeolite pores
V. P. Petranovskii (A. F. Ioffe Inst., Acad. Sci., Leningrad)
3. ゼオライト空隙に閉じ込められた物質と閉じ込め容器としてのゼオライト
寺崎 治 (東北大, 理)
4. ゼオライト NaY 中における 金属クラスターの合成と触媒作用
福岡 淳 (東農工大, 工)
市川 勝 (北大, 触媒研)
5. スペースラボを利用した微小重力下でのゼオラ

イト合成

佐野庸治（化技研，機能表面化学部）

費用：参加費 3,000 円（学生 1,000 円）

懇親会費 4,000 円

懇親会：国際きのこ会館

参加申し込み：葉書に氏名、所属、連絡先、（講演会、懇親会）参加の有無、宿泊予約希望の有無（きのこ会館）を明記のうえ、世話人までお申し込み下さい。参加される方々には後日交通案内を差し上げます。

世話人：〒376 群馬県桐生市天神町 群馬大学工学
部応用化学科 分子設計第2研究室 佐藤満雄

第6回イオン交換セミナー

— 人間環境とイオン交換 —

(人と地球にやさしく)

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：ゼオライト研究会他

日 時：平成3年7月22日(月)～24日(水)

会 場：昭和薬科大学町田キャンパス（東京都町田市東玉川学園3丁目3165）

第1日(7月22日) —9時50分から—

プロローグ

講義Ⅰ 有機イオン交換体による分離法の基礎
(阪府大)片岡 健

講義Ⅱ 無機イオン交換体による分離法の基礎
(東工大) 阿部光雄

1. 人間－環境科学の現状
(東大生産研) 鈴木基之
2. 酸性雨の現状と対策 (神奈川大) 井川 学
3. 水環境からの汚染物質・細菌の除去
(山梨大) 鈴木 喬

懇親会

第2日(7月23日) —9時30分から—

4. ピリジニウム型樹脂による細菌およびウィルスの捕捉 (京織大) 川端成彬
5. 放射性廃棄物質の処理処分におけるイオン交換反応の活用 (原子力研) 久保田益充
6. 医療とセンサー技術 (国立リハビリセンター) 山内 繁
7. 医薬品製剤とイオン交換 (昭和薬大) 松本光雄
8. 微生物の産生する酵素阻害物質 (昭和薬大) 青柳高明

第3日(7月24日) — 10時30分から—

見学会(予定)

参加申込方法: 郵便振替で参加費払込後, B5用紙に①氏名, ②会員番号または所属協賛学会名, ③勤務先名, ④勤務先所在地, ⑤職名, ⑥電話番号, ⑦昼食弁当の要否*(1日目, 2日目)を記入し, 下記申込先に郵便またはFAXにてお送り下さい。

定員: 100名

申込先: 〒194 東京都町田市東玉川学園3丁目3165
昭和薬科大学 分析化学研究室内 第6回イオン交換セミナー係 TEL 0427-21-1554,
FAX 0427-21-1588

参加費(講演テキスト代費, 懇親会費を含む)

会員: 会社関係35,000円, 大学官庁関係20,000円,
会員外40,000円, 学生5,000円

参加費支払方法: 郵便振替(東京2-155043 イオン交換セミナー係)でお送り下さい。

* 企業の方は必ず参加者氏名を併記して下さい。

第35回粘土科学討論会

主催: 日本粘土学会

共催: ゼオライト研究会他

日時: 10月16日(水)~10月18日(金)

場所: 工業技術院・筑波研究センター共用講堂
(つくば市東1-1-3)

講演申込締切: 6月末日

講演申込方法: 所定の申し込み書に必要事項を記入し, 下記あてにお送り下さい。なお, 申し込み書ご希望の方は, 日本粘土学会事務局まで返信用封筒を同封のうえ, お送り下さい。

申し込み先: 〒305 つくば市天王台1-1-1 筑波大学地球科学系 松倉公憲 TEL 0298-53-4460
FAX 0298-51-9764 (松倉あてと明記のこと)

事務局: 〒103 中央区小舟町3-4 第1ナカビル
(株)広信社内 日本粘土学会事務局

国際イオン交換会議 '91

International Conference on Ion Exchange '91

主催: 日本イオン交換学会

協賛: ゼオライト研究会他

日時: 平成3年10月2~4日

会場: 東京工業大学百年記念館(東京都目黒区大岡山2-12-1)

連絡先: 国際イオン交換会議 '91 事務局

TEL 03-3726-1111 EXT 2221

スケジュール概要:

10月1日 午後3時 登録受付開始

午後5時 Welcome Party

10月2日~4日 Scientific Program(招待講演, 一般講演, Poster Session, 計120件)

10月3日 午後6時 バンケット(虎ノ門パストラル)

10月4日 午後6時 閉会

討論テーマ:

1. 基礎研究, 2. 新材料の合成, 3. クロマトグラフィー, 4. 水純化, 5. 環境, 6. 膜, 7. 湿式精練, 8. 分離の科学と技術

使用言語: 原則として英語

Keynote Lectures

A Novel Approach to the Use of Ion Exchange and Adsorption Media for the Processing of Pharmaceutical and Biological Substances (Consultant, USA) R. Kunin

New Ion Exchange Materials: Their Synthesis, Structure and Ion Exchange Properties (Texas A&M Univ., USA) A. Clearfield

The Hogfeldt Three-parameter Model, A Useful Approach for Summerizing Data in Ion Exchange (The Royal Inst. Technol., Sweden) E. Hogfeldt

Spectroscopic Observations on the Features of Complex Formation in the Ion-exchange Phase (Kyushu Univ., Japan) H. Waki

Novel Swelling Mica: Synthesis, Characterization and Cation Exchange (Penn. State Univ., USA) S. Komarneni

Ion Exchange Behavior of Some Amine Intercalates of α -Tin (IV) Hydrogen Phosphate Monohydrate (Univ. Reading, UK) M. J. Hudson

Intercalation Behavior of Some Organic Bases in Zirconium Phosphate Crystallites (Ochanomizu Univ., Japan) I. Tomita

Advance in Continuous Ion Exchange (Loughborough Univ. Technol., UK) M. Streat

Properties and Multipurpose Use of Chelatin Resins with Oligo (Ethyleneamine) Moieties in Water Treatment (Inst. Chem. Technol., Czechoslovakia) Z. Matejka

Phosphates and Phosphonates of Tetravalent Metals as Ion Exchanger. Intercalating Agents and Molecular Sieves (Univ. Perugia, Italy) U. Costantino

Fibrous Ion Exchangers: New Materials for Hydrometallurgy (Inst. Phys. Org. Chem., USSR) V. S. Soldatov

Chromatographic Peaking of Toxic Contaminants during Water Treatment by Ion Exchange (Univ. Houston, USA) D. A. Clifford

A Perspective of Application of Ion Exchange for Waste Water Treatment (Technical Univ. Lublin, Poland) L. Palowski

Removal of Toxic Ions by Apatites as a Lattice Ion Ion-Exchanger (Yamanashi Univ., Japan) T. Suzuki

Ion Exchange Resin Performance in Condensate Demineralizers Operated with Morpholine (Rohm & Haas Co., USA) J. T. McNulty

Ion Exchange Separations in Mixed Aqueous-Organic Solvent Media-Present Status and Future Trends (Univ. Vienna) J. Korkisch

Electrodialysis Methods in Separation and Enrichment of Metal Ions (Nat. Bureau Oceanogr., China) J. Mo

Transport Processes in Ion Exchange Membranes (Univ. Glasgow, UK) R. Paterson

申込方法：B 5 版用紙に下記の事項を記入し、事務局までお送り下さい。折り返し、詳しい案内をお送り致します。(1)参加者氏名、所属、連絡先住所、電話番号、FAX 番号、(2)大学、官公庁、企業、学生の別、(3)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(光)研究室 国際イオン交換会議'91 事務局
TEL 03-3726-1111 EXT 2221 FAX 03-3729-0099 (理学部化学科事務室)

参加登録費(6月30日まで)：40,000 円(学生 20,000 円), Banquet：5,000 円

登録料等振込先：出来るだけ郵便振替(個人名を明記)をご利用下さい。銀行口座ご利用の方は、個人名を明記の上必ず振込用紙の写しもお送り下さい。郵便振替 口座番号：甲府 5-3923 加入者名：

国際イオン交換会議'91

銀行口座 第一勧業銀行大岡山支店(支店番号 145) 口座番号：1547204 名義：国際イオン交換会議'91

支払い期限：平成 3 年 6 月 30 日

なお企業の方で参加ご希望の方は、法人参加登録の形でご参加頂き、本国際会議にご協力頂ければ幸いです。原則は 3 口(12 万円)ですが、2.5 口(10 万円)以上であれば、協賛会員とみなし、展示、広告等に便宜を計らせて頂きます。

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 61 春季年会

〔資 源〕

- 1A135 メタロシリケート触媒による石炭液化油
ナフサ留分の接触改質（京大工）○屠 新林・後
藤昭人・井上正志・乾 智行
- 1A136 イオン交換ゼオライト触媒の水素化分解
活性（2）Ni イオン交換ゼオライト触媒（芝浦工
大工・化技研）○桑原 純・吉富末彦・佐藤利夫
・葭村雄二・島田広道・松林信行・西嶋昭生
〔環境・安全化学〕
- 2A205 ゼオライト，活性炭上でのフロンガスの
吸着等温線の検討（公資研）○新保雅大・小林
悟・水野光一・櫛山 暁・相沢玲司・肥沼 豊・
大内日出夫
〔無機化学〕
- 1A343 固体間反応によるモンモリロナイト層間
へのジメチルグリオキシムのインターカレーショ
ン（早大理工）○土屋勝則・小川 誠・黒田一幸
・加藤忠蔵
- 1A344 固体間反応による長鎖アルキルアンモニ
ウム型モンモリロナイトへの芳香族炭化水素のイン
ターカレーションと性質（早大理工）○小川
誠・白井秀宜・黒田一幸・加藤忠蔵
- 1A345 アルミナ架橋ヘクトライトの層間隔制御
ー架橋前駆体添加量と層間隔の関係（名工試）○
鈴木憲司・堀尾正和・増田浩之・森 聡明
- 1A346 カオリナイトへのアミノ酸のインターカ
レーション（早大理工）○杉山智英・小川 誠・
菅原義之・黒田一幸・加藤忠蔵
- 1A347 ロイコ色素カチオンの非水溶媒中インタ
ーカレーション（ソニー中研）○伊藤謙吾・渡辺
春夫・瀬戸順悦
- 1A348 Co(II)ーおよびNi(II)ーモンモリロナイ
トによるテトラアミノ化シクロデキストリンの包
装（宮崎大工・無機材研）○木島 剛・中沢弘基
・竹内 智
- 1A349 Phillipsite型ーMerlinoite 型ゼオライ
トの合成とNMR キャラクターゼーション（群馬
大工・出光中研）佐藤満雄・○前田貢司・平沢賢
一
- 1A350 PHILLIPSITE型およびMERLINO-
ITE型ゼオライトのNMRデータとSi, Al 分配
（群馬大工）佐藤満雄

- 1A351 ZSM-5ゼオライト生成過程のキャラク
タリゼーション（九大理）○小野田裕子・岡上吉
広・磯部敏幸・松田義尚
- 1A352 PVA溶液中におけるゼオライト合成（龍
大理工・群馬大工）○後藤義昭・新井幸三・上村
茂・小泉光恵
- 1A353 シクロヘキシルアミンーAlPO系化合物
の合成とキャラクターゼーション第二報（群馬大
工）○杉野英男・山形 実・田中喜佳・佐藤満雄
〔コロイド・界面化学〕
- 1B214 高温吸着熱測定による四塩化ケイ素処理
ゼオライトの表面酸特性（豊橋技科大・九工試）
○四分一敬・堤 和男・吉田 章
- 1B217 NaZSM-5型ゼオライトの誘電測定（豊
橋技科大）○大串達夫・川鍋佳弘
- 1B246 銅イオン交換モルデナイト中の銅イオン
の状態ー熱処理と再水和の影響（岡山大理）○紺
野慎一・黒田泰重・前田裕宣・吉川雄三
- 2B204 オルガノシランとの反応によるゼオライ
ト表面の疎水化（豊橋技科大）○河合孝恵・堤
和男
〔材 料〕
- 1D317 ジルコニア架橋粘土多孔体の吸着特性
（広島大工）山中昭司・○鈴木芳稔・服部 信
- 1D329 リン酸ジルコニウム有機誘導体のリチウ
ム塩固溶体の合成とイオン伝導（広島大工）山中
昭司・○猿棒正芳・服部 信
〔触 媒〕
- 1H113 EXAFSによるゼオライト担持白金ロジ
ウム二元系金属触媒の構造解析（東大理・新技術
事業団）○山崎好直・朝倉清高・鄒 明信・黒田
晴雄
- 2H106 メタノールの脱水素反応に対する銅イオ
ン交換ラポナイトの触媒特性（早大理工）○余語
克則・梅野道明・松田 剛・菊地英一
- 2H129 脱水素・水素化二元機能メタロシリケー
トの物性と性能（京大工）○松岡昭彦・小谷明也
・乾 智行
- 2H130 酸型ゼオライト触媒上でのNO-NH₃反応
（名大工）○森 徳春・丹羽 幹・村上雄一
- 2H131 ZSM-5ゼオライト上でのアセトアルデ
ヒドの反応（東北大工）○山崎達也・森 秀光・
小沢泉太郎・萩野義定

- 2H132 アルカリイオン添加ゼオライトの塩基性
質(北大理)○八木冬樹・辻 秀人・服部 英
- 2H133 H-ZSM5-70Na-C₁₈によるエステル
の液-液相加水分解反応-反応の加速と形状選択性
(東学芸大・理研) 小川治雄・黄 天霄・千原貞
次
- 2H134 ZSM-5ゼオライト膜のスチーム処理
(化技研・東ソー・IHI)○佐野庸治・清住嘉道
・水上富士夫・高谷晴生・毛利 隆・渡辺正実
- 2H135 メタノールの常圧・一回通過反応操作に
よる高オクタン価ガソリン合成用触媒(京大工)
アンチャリーボン・ワリットサワット・スポット・
パタナスリ・竹口竜弥・乾 智行
- 2H136 ZnO-HZSM-5 混合触媒における亜鉛
の状態(東工大工)○大迫一誠・仲大克己・小野
嘉夫
- 2H137 Zn-ZSM5 およびGa-ZSM5を触媒と
するペンタン転化反応の初期過程(東工大工)○
山脇美佐・大迫一誠・仲大克己・小野嘉夫
- 2H138 貴金属修飾Fe-シリケート触媒によるブ
ロピレン転化反応特性(京大工)○金 眞培・竹
口竜弥・乾 智行
- 2H139 Znを主成分として含む多元メタロシリ
ケートの合成とナフサ軽質留分の芳香族化(京大
工)○伊藤潤一・乾 智行
- 2H140 脱水素機能の異なるメタロシリケート触
媒のエチルベンゼン転化反応特性(京大工)○後
藤昭人・屠 新林・乾 智行
- 2H141 Atom-Planting法によるモルデナイト型
メタロシリケートの合成と固体酸特性(東大理)
○中野利彦・山岸孝司・金 鍾鎬・難波征太郎・
八嶋建明
- 2H142 HNa-モルデナイトを用いたビフェニル
のイソプロピル化反応(早大理工)松田 剛・○
浦田達生・杏澤 暁・菊地英一
- 2H143 ゼオライト中の交換イオンの動的挙動:
分子動力学とコンピュータグラフィックスによ
る検討(京大工・北大理)○松葉勝彦・久保百司
・河村雄行・宮本 明・乾 智行
- 2H144 ゼオライトの細孔構造と吸着分子のダイ
ナミックス(京大工・北大理)○久保百司・河村
雄行・宮本 明・乾 智行
- 2H145 アルカリイオン交換モルデナイトの分子
動力学シミュレーション(京大工・北大理)○香
川公司・松葉勝彦・久保百司・河村雄行・宮本
明・乾 智行
- 2H146 ゼオライト細孔内での芳香族炭化水素の
拡散速度の推定(1): 分子動力学計算とコンピュ
ータ・グラフィックスによる検討(阪府高専・ク
ボタコンピュータ・京大工)○中崎義晃・後藤成
志・乾 智行
- 2H147 ゼオライト細孔内での芳香族炭化水素の
拡散速度の推算(2): 分子動力学計算とコンピュ
ータ・グラフィックスによる検討(クボタコンピ
ュータ・阪府高専・京大工)○後藤成志・中崎義
晃・乾 智行
- 3H101 メタノールの高選択的エチレン転化触媒
Ni-SAPO-34の合成因子と性能(京大工)○
Suphot PHATANASRI・乾 智行
- 3H102 Ni-SAPO-34の結晶化過程の検討(京
大工)○ポントーン・トゥパターミー・スポット・
パタナスリ・井上正志・乾 智行
- 3H103 金属置換アルミノホスフェートモレキュ
ラーシーブの合成と酸特性(大分大工)○吉野和
徳・水原由加子・石原達己・滝田祐作
- 3H104 カネマイト多孔体の表面特性(豊田中研
・早大理工)○稲垣伸二・福嶋喜章・黒田一幸・
加藤忠蔵
- 3H106 タルクを用いた架橋粘土の合成とその酸
触媒機能(名大工)○見目勇生・ト部和夫・泉
有亮
- 3H107 カチオン交換セピオライトの酸触媒特性
(名大工)○飯田誠一郎・ト部和夫・泉 有亮
- 3H108 カードハウス構造を持つニッケル交換サ
ポナイト触媒を用いたn-ブタノールからのジブ
チルエーテル生成反応(名大工)○田島康宏・ト
部和夫・泉 有亮
- 3H109 粘土触媒によるFriedel-Crafts アルキ
ル化反応(名大工)○久田 稔・ト部和夫・泉
有亮
- 3H110 数種の粘土鉱物を反応場とする酸接触有
機反応(電通大)○岡田真一・田中勝己・中平靖
弘・中川直哉
- 3H125 チタノシリケートへの炭化水素、有機酸
素化合物の吸着特性(東大工)中村 良・○辰巳
敬・富永博夫
- 1H201 ゼオライト細孔内PtおよびPtRhカルボ
ニルクラスターの合成と構造・触媒特性(北大触
媒セ)李 光進・福岡 淳・○市川 勝
- 1H205 ゼオライト固定化Group 6金属サブカル

- ボニル種の生成と触媒作用(1) Cr (阪大基礎工)
○乾 由起子・鬼松博幸・岡本康昭・今中利信
- 1H206 ゼオライト固定化Group 6 金属サブカル
ボニル種の生成と触媒作用(2) Mo, W (阪大基礎
工) ○乾 由起子・鬼松博幸・岡本康昭・今中
利信
- 2H233 金属含有, ZSM-5 触媒を用いたプロパ
ンの芳香族化反応(東大工) 細井 淳・○辰巳
敬・富永博夫
- 2H234 ゼオライト骨格中に導入したチタンを用
いたナルケンの形状選択的酸化反応(東大工) ○
湯浅健正・中村 良・辰巳 敬・富永博夫
- 3H202 酸素過剰の自動車排気雰囲気下における
 NO_x 浄化触媒の研究(2) Cu-ZSM-5 触媒の反応
特性(東ソー・豊田中研) ○中野雅雄・関沢和彦
・横田幸治
- 3H203 酸素過剰の自動車排気雰囲気下における
 NO_x 浄化触媒の研究(3) Cu-ZSM-5 の熱安定性
(東ソー・豊田中研) ○笠原泉司・関沢和彦・木
村希夫
- 3H204 酸素過剰の自動車排気雰囲気下における
 NO_x 浄化触媒の研究(4) CuO/ZSM-5 ブレンド
触媒の NO 浄化特性と構造安定性(豊田中研・東
ソー) ○横田幸治・木村希夫・土井晴夫・関沢和
彦
- 3H207 一酸化窒素の除去(1)炭化水素による NO
選択還元反応の特性(北大触媒セ) ○由宇喜裕・
八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 3H208 一酸化窒素の除去(2) 金属イオン交換
ZSM-5 ゼオライトの NO 選択還元活性(北大触
媒セ) ○佐藤信也・八尋秀典・水野哲孝・岩本正
和
- 3H211 一酸化窒素の除去(5) NO 選択還元反応
における銅イオンの役割(北大触媒セ) ○伴野靖
幸・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 3H212 一酸化窒素の除去(6) PSA 法による NO
の吸着除去(北大触媒セ) ○張 文祥・八尋秀典
・水野哲孝・岩本正和
- 3H213 各種の金属含有ミクロ細孔結晶触媒の
NO 分解活性(京大工) ○岩本伸司・古城真一・
吉田隆司・乾 智行
- 2H214 金属含有ミクロ多孔性結晶触媒上での炭
化水素の触媒燃焼における炭化水素構造の影響
(京大工) ○吉田隆司・古城真一・岩本伸司・乾
智行
- 3H215 Cu 含有 A 型ゼオライトを用いた NO 接触
分解における添加炭化水素種類の影響(京大工)
○古城真一・吉田隆司・岩本伸司・乾 智行
- 3H227 プロトン型ゼオライト触媒における窒素
酸化物の低級炭化水素による接触還元(近畿大九
州工・九大総理工) 坂本栄治・○山下和彦・柴田
啓次・原田英明・荒井弘通
- 3H228 二元系 Pt/H-ゼオライト触媒における
窒素酸化物の低級炭化水素による接触還元(近畿
大九州工・九大総理工) 坂本栄治・○柴田啓次・
山下和彦・原田英明・荒井弘通
- 3H231 銅イオン交換シリコアルミノホスフェー
ト(SAPO)上での NO 直接分解(大分大工) ○井
上浩嗣・石原達己・水原由加子・滝田祐作
- 1P08 ゼオライトに吸着した $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の光誘起
分解反応(東工大工) ○木下雄哉・和田雄二・森
川 陽
- 3P02 粘土層間担持ロジウム錯体触媒の合成とそ
の触媒作用(千葉大工) ○島津省吾・中村詳一郎
・高原 功・上松敬禧
- 3P03 ヘクトライト担持ロジウム錯体触媒による
アルデヒド類の還元反応(千葉大工) ○茶木俊雄
・島津省吾・上松敬禧
- 3P13 Cu-ZSM-5 ゼオライト上の吸着 NO 種の
挙動(上智大理工) 瀬川幸一・○渡辺克哉
- 3P14 層状ホスホン酸ジルコニウム誘導体の分子
設計とその触媒作用(上智大理工) 瀬川幸一・杉
山あづさ・○喜原伸宏

第 67 回触媒討論会

(3 月 27 日(水), 28 日(木))
(東京工業大学大岡山キャンパス)

- A1 依頼講演 炭化水素類による NO_x の選択的接触
還元反応(化技研・コスモ総研) ○浜田秀昭・金
田一嘉昭・田畑光紀・佐々木 基・伊藤建彦
- A2 依頼講演 一酸化窒素の炭化水素による選択還
元反応(北大触媒セ) 由宇喜裕・島養裕二・佐藤
信也・細瀬泰伸・八尋秀典・水野哲孝・○岩本正
和
- A6. 酸素過剰条件下での NO 接触分解 - 微視的連
続反応(Microscopic Sequential Reaction) 機
構作動原理の提唱(京大工) ○乾 智行・古城真
一・吉田隆司・柴田雅史・岩本伸司
- A7 依頼講演 環境問題に寄与する触媒 - ゼオライ
ト(出光興産中研) 杉本道雄

- A8. イオン交換法担持銅イオンの励起状態と NO 光触媒分解活性 (阪府大工・トリノ大) ○安保正一・野村幸生・Elio Giamello
- B13. ゼオライト固定化クロムカルボニルを用いるジェンの立体選択的水素化反応の機構 (阪大基礎工) ○岡本康昭・鬼松博幸・乾 由起子・今中利信
- D12. AIPO 系マイクロ多孔体の分子動力学シミュレーション (京大工) ○服部敬寅・河村雄行・宮本明・乾 智行
- D13. ZSM-5 型メタロシリケートの微細構造の分子動力学シミュレーション (京大工) ○松葉勝彦・久保百司・河村雄行・宮本 明・乾 智行
- D14. Al_2O_3 , ZrO_2 架橋モンモリロナイトのキャラクタリゼーション (出光興産中研) ○岩松栄治・涌嶋恭司・飯田 博・川田 襄
- D22. ベンジルアルコールの酸化反応における CuZSM-5 の酸化還元挙動 (神戸大工) ○伊藤康夫・中尾雅一・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- D29. 低級オレフィンの直接アミノ化反応の開発 (北大触媒セ) ○田幡正裕・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和

第 25 回秋田化学技術協会研究技術発表会

(3 月 7 日(木), 秋田大学鉱山学部)

13. 天然ゼオライト-キトサン複合体の合成とその特性 (東北工試・秋田工技セ) 板橋 修・後藤富雄・鎌田 悟・菅原 靖・吉田 徹
19. もみがら灰および珪藻土をシリカ源とした A 型ゼオライトの合成 (秋田大鉱山) 木口 倫・猿田真司・菅原勝康・菅原拓男

化学工学会第 56 年会

(3 月 28 日(木)~30 日(土), 明治大学, 東京)

- A104 CVD 法によるゼオライトの吸着速度制御 (3) (明大理工) 茅原一之・○井上正彦・竹内 雍
- A115 ハイシリカゼオライトによる溶剤蒸気の吸着除去 (明大理工) 竹内 雍・○岩元勇人・(東ソー(株)) 浅野精一・原田雅志
- A118 n-パラフィン類のモレキュラシーブ 5A への吸着平衡について (関東学院大工) ○池田康治・野田 清・柏木弘一・香川詔士
- A119 吸着分子の分子構造とイオン交換ゼオライト上への吸着特性 (京大工) ○香川公司・宮本明・乾 智行
- F305 ゼオライト様マイクロ多孔体の微細構造の分子シミュレーション (京大工) ○宮本 明・久保百司・松葉勝彦・服部敬寅・(北大理) 河村雄行・(京大工) 乾 智行
- L303 コーク付着した ZSM-5 ゼオライトの結晶内拡散と形状選択性 (京大工) 橋本健治・○増田隆夫・深田喜代志
- L304 イオン交換ゼオライトのセンサー特性 (京大工) ○久保百司・宮本 明・乾 智行

石油学会第 36 回研究発表会

(5 月 14 日(火), 学士会館, 東京)

- A-2 残油 FCC 触媒の性能評価 (出光) 荒井克益・安西久夫・○田中元雄・高橋國彦
- B-10 残油 FCC における原料油性状とコーク収率の関係 (日揮衣浦研) ○吉田次郎

最近の特許から

国内特許

- 2-172813: 塩基性金属ゼオライト組成物その製造方法および塩基触媒反応におけるその使用 (シェル)
- 2-172930: 2,7-及び2,6-ジイソプロピルナフタレンの分離法 (千代田化工建設)
- 2-172931: ジイソプロピルナフタレンの分離法 (千代田化工建設)
- 2-174654: 液状食品の脱色方法 (中埜酢店)
- 2-174912: 圧力変動方式による気体分離装置 (山陽電子工業)
- 2-174913: 酸素富化空気システム (ユニオンカーバイド)
- 2-178240: ジクロルクメン異性体の分離法 (東レ)
- 2-180633: 複合吸着剤 (豊田中央研究所)
- 2-183773: 可逆冷熱発生器 (松下電器産業)
- 2-184386: 給用水用圧力容器 (日立金属)
- 2-184387: 水改質活性剤 (エイシーエム)
- 2-185428: 遠赤外線放射物質を含有する合成樹脂発泡体 (三協化成)
- 2-188414: 三弗化窒素ガスの精製方法 (三井東圧化学)
- 2-191527: 乾式脱硝装置 (三菱重工業)
- 2-192548: 吸収式冷凍機 (日立製作所)
- 2-192937: 抗菌性フィルムの製造方法 (凸版印刷)
- 2-193937: 4-メチル-2-シクロヘキシルフェノールの製造 (バイエル)
- 2-194056: 芳香族ポリスルホン樹脂成形材料 (住友化学工業)
- 2-194806: ガラスセラミックフィルター (興亜硝子)
- 2-196016: 苛性ソーダの濃縮方法 (宇部興産)
- 2-196771: 新規のイミド芳香族ペルオキシ酸 (アウシモント SOC アレスポンサビリティ)
- 2-196900: 重質粒状合成有機ノニオン洗剤組成物 (コルゲートパーモリブ)
- 2-198509: 調湿機能棚 (日本ファイリング)
- 2-198519: 電気湯沸かし器 (松下電器産業)
- 2-200143: 鮮度保持剤 (出光興産)
- 2-200152: 家禽栄養物中のゼオライト (エチル)
- 2-200267: 粒状芳香組成物 (エイディオーバ-シーズ)
- 2-200866: ゼオライト粒子含有ポリエステル繊維とセルロース繊維の精練漂白法 (鐘紡, 萩原技研)
- 2-201984: エキシマーレーザーガスの精製法並びにその装置 (セントラル硝子)
- 2-203185: 冷蔵庫 (東芝)
- 2-209943: 臭気の低減された水添ブロック共重合体組成物 (旭化成工業)
- 2-209992: 重質油の水素化処理方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 2-210008: ドライフラワー製法 (森永製菓)
- 2-210802: 湿度センサの製造方法 (ライオン)
- 2-211245: 炭化水素吸着剤の製造方法 (トヨタ自動車)
- 2-212137: 鮮度保持包装材料の製造方法 (凸版印刷)
- 2-215343: 植物体貯蔵時の気相環境処理方法 (三菱重工業)
- 2-212595: 合成潤滑油の製造に有用なオレフィン-パラフィン混合物のゼオライトによる分離方法 (エクソン)
- 2-215704: 抗菌・殺菌性組成物 (住友化学工業)
- 2-217729: ヒートポンプ式空調機 (松下電器産業)
- 2-218434: 吸気剤 (保土谷化学工業)
- 2-218435: 脱臭剤 (松下電器産業)
- 2-221101: 酸素精製装置 (個人)
- 2-221964: 熱ロール定着用トナー (キャノン)
- 2-222489: 接触反応方法 (モービルオイル)
- 2-223505: 歯科用石膏組成物 (而至陶歯工業)
- 2-223535: 2,6-ジクロルトルエンの分離方法 (千代田化工建設)
- 2-223824: 水位検知器 (九州日立マクセル)
- 2-225314: 非晶質シリカ・アルミナ系球状粒子及びその製法 (水沢化学工業)
- 2-227136: 脱臭シート (東ソー)
- 2-228335: 多孔性フロー材の製造方法 (積水化学工業)
- 2-228336: 多孔性フロー材の製造方法 (積水化学工業)
- 2-228912: 調湿機能棚 (日本ファイリング)
- 2-228913: 調湿機能棚 (日本ファイリング)

- 2-229122: ジクロルクメン異性体の分離法(東レ)
2-229772: 水質の pH・ミネラル成分の安定コントロール及び味覚変化用多孔質セラミック容器の製造(個人)
2-229890: プロピレン オリゴマーから高められた収量と粘度指数を有する潤滑油の製造(モービル オイル)
2-231481: アルキルジフェニレンオキサイド類の製造方法(新日鉄化学)
2-232004: 爪みがき器(九州日立マクセル)
2-232432: 上水道供給設備(九州日立マクセル)
2-233106: 固体吸着剤用の吸着容器(ツェー オーテヒ ツェーオリートーテヒノロジー)
2-233381: 青果物用包装箱(レンゴー)
2-233623: ジトリルメタンの製造方法(日本石油化学)
2-233624: ジベンジルベンゼン類の製造方法(日本石油化学)
2-237610: 往復動式揺動圧力型混合ガス分離装置(三菱重工)
2-237611: 圧力振動ガス分離器(ヘイザー)
2-238265: 可逆発熱冷熱発生器(松下電器産業)
2-238923: 抗菌性成形品の製造方法(キョーラク)
2-239176: 徐放性窒素肥料及びその製造方法(新日本製鉄)
2-242998: 不透明性を付与する製紙用複合粉体(浅田製粉)
2-243159: 抗菌剤層の形成方法ならびに処理用具(九州日立マクセル)
2-243682: アルキルジフェニレンオキサイド類の製造方法(新日鉄化学)
2-243683: アルキルジフェニレンオキサイド類の分離方法(新日鉄化学)
2-245000: イヤホーン(九州日立マクセル)
2-245071: 導電性ペースト組成物(日立化成工業)
2-245222: 再生可能な吸収物質による循環流動床でのガス流出物の脱硫方法(アンチス、フランセ、デュ ペトロール)
2-247134: メチルナフタレン類の製造法(日本鉱業)
2-247136: ジメチルナフタレン類の製造法(日本鉱業)
2-247239: 抗菌作業を有する延伸フィルム(三菱油化)
2-247642: 節水効率を高めかつ優れた帯電防止処理を可能にするハロゲン化銀黒白感光材料の処理方法(ユニカ)
2-248437: 発泡断熱材(松下冷機)
2-249286: セリウム含有レーザー発振材料(ライオン)
2-249448: 鮮度保持用ダンボール箱(大日本紙業)
2-250499: イヤホーン(九州日立マクセル)
2-250816: 口腔用組成物(花王)
2-250833: 足部癬症治療用パッド(山口薬品商会)
2-250866: ϵ -カプロラクタムの製造法(住友化学工業)
2-251017: 電子レンジ発熱体(新東工業)
2-251217: ガス分離用吸着分離塔(三菱重工業)
2-251604: 植毛用人工毛髪(個人、鐘紡、エンリッチ)
2-253842: 除鉄・除マンガン濾材およびその製造方法(フジキコー、フジライト工業)
2-253946: 積層板(日立化成工業)
2-255048: 養殖魚の餌(阿部新商店)
2-255628: キシレンの異性化方法(帝人油化)
2-255671: ジアルキルジフェニレンオキサイド類の分離方法(新日鉄化学)
2-255842: 金属光沢を有する樹脂組成物(東京インキ)
2-255844: 樹脂組成物(大日本インキ化学工業)
2-255847: プロピレン重合体組成物および水接触用途用成形体(三菱油化)
2-255892: 線状パラフィンの精製方法(エクソン)
2-256630: 脱ハロゲン化水素方法(東ソー)
2-257866: 食料品保存剤(サンプラスト三笠)
2-258067: 石油浸漬型燃焼用触媒(西日本トラスコ)
2-258742: エイコサペンタエン酸エステル及び/又はドコサヘキサエン酸エステルの分離方法(千代田化工建設)
2-261321: 茸類の人工栽培用培地(日泉化学工業、日東粉化工業)
2-261458: 脱臭剤組成物(四国化研工業)
2-261895: 高温反応性吸着による炭化水素油からの水銀除去方法(モービル オイル)
2-264074: 抗菌性コーティング用組成物および抗菌性布帛(個人)
2-264078: 抗菌性不織布(個人)
2-265622: 排ガスの浄化方法(東ソー)
2-265649: 排気ガス浄化触媒および方法(豊田中

- 央研究所, トヨタ自動車)
- 2-267171: 不定形耐火物 (黒崎窯業)
- 2-268104: 抗菌性組成物 (鐘紡, 田中貴金属工業)
- 2-268111: 放線菌添加ゼオライト (三弘)
- 2-268832: アルキル化反応用触媒 (新大協和石油化学)
- 2-268886: 浄水剤 (サンライツ)
- 2-270133: 磁気記録媒体の製造方法 (日立マクセル)
- 2-273544: 炭化水素転化触媒の調製方法 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 2-273591: 二価三価複合鉄塩配合水処理剤 (自然)
- 2-273615: 浴用剤 (日本化学工業)
- 2-273628: 炭化水素の流れの異性化方法 (シェル)
- 2-275707: プレッシャースイミング法によるアルゴンの回収方法 (日本酸素)
- 2-276888: 炭化水素供給原料の変換方法 (シェル)
- 2-277547: 窒素酸化物の還元用触媒およびその調製法ならびに使用法 (エカ ノーベル AB)
- 2-277548: 接触分解 (ダブリュ・アール・グレイス)
- 2-280814: 自己再生型脱硝方法 (三菱重工業)
- 2-280839: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車)
- 2-280840: シリコアルミノリン酸型モレキュラーシーブ前駆体の合成方法, 該方法によって得られる前駆体, 並びに該モレキュラーシーブを得るための該前駆体の用途 (エルフ フランス)
- 2-284991: 電気レオロジー性流体組成物, それに使用する粒状材料及びその製造法 (イムペリアル CHEM)
- 2-289418: 合成斜方沸石の調製法とその生成物 (エア プロダクツ アンド CHEM)
- 2-289419: 新規な鉄含有アルミノシリケート (重質油対策技術研究組合)
- 2-292393: 電気レオロジー性流体組成物, 粒状材料及びその製造方法 (イムペリアル CHEM)
- 2-293021: 促進されたゼオライト触媒を用いてアンモニアによって窒素酸化物を還元する方法 (エンゲルハート)
- 2-293022: 段階的な金属で促進されたゼオライト触媒及びこれを用いる窒素酸化物の接触還元方法 (エンゲルハート)
- 2-293046: アルミノ珪酸塩脱臭剤 (東ソー)
- 2-293049: 排ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 2-293050: 排気浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 2-295936: 2, 6-ジアルキルナフタレンの製造方法 (工業技術院, 新日本製鉄, 新日鉄化学)
- 2-296715: 結晶性 4 A 族金属一含有分子ふるい組成物 (ダブリュ・アール・グレイス)
- 2-298350: 芳香族化合物のヒドロキシル化反応用触媒 (新大協和石油化学)
- 2-298351: 接触分解用触媒組成物およびその製造方法 (触媒化成工業)
- 2-298352: 接触分解用触媒組成物およびそれを使用した重質炭化水素油の接触分解方法 (触媒化成工業)
- 2-298353: 炭化水素油の接触分解用触媒組成物ならびにそれを用いる接触分解法 (コスモ石油, 石油産業活性化センター)
- 2-298585: 炭化水素質供給原料の変換方法 (シェル)
- 2-302314: 結晶性チタノアルミノシリケートの製造方法 (新大協和石油化学)
- 2-306926: オレフィンのオリゴマー化方法 (ヒュールス AG)
- 2-311426: オレフィンを主成分とする低級脂肪族炭化水素の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 3-2128: 単環芳香族含有炭化水素の製造方法 (出光興産)
- 3-2132: シリコメタレート分子篩及びアルカン類酸化触媒としてのそれらの用途 (サン リファイニング アンド マーケティング)
- 3-2147: アニリンの選択性環式アルキル化の方法 (ファースト CHEM)
- 3-2148: アニリンの選択性 N-アルキル化の方法 (ファースト CHEM)
- 3-5429: ジアルキル置換芳香族炭化水素の p-異性体の分離方法 (ユーオーピー)
- 3-5497: 結晶性ゼオライトによる加水分解蛋白質の精製方法 (エー イー ステリー)
- 3-8447: オゾン分解用触媒 (堺化学工業)
- 3-11031: カルボンの製造方法 (東ソー)
- 3-14532: ホルムアルデヒドの製造方法 (住友金属工業)
- 3-16638: オゾン吸着剤及びオゾン吸蔵装置 (三菱重工業)
- 3-16644: 炭化水素転化に適したゼオライト触媒 (ブリティッシュ ペトロリアム)

- | | |
|---|---|
| 3-16911: 欠陥に富む結晶質シリケート並びにか
るシリケートの製造方法 (シエル) | レート製品の製造用放出制御触媒および硬化剤
(エア プロダクツ アンド CHEM) |
| 3-20228: 炭化水素異性化方法 (シエル) | 3-21622: 化学用硬化性二液型ポリウレタン組成物
(ボスティック) |
| 3-20229: エチルベンゼンを含む芳香族炭化水素混
合物からのスチレンの製造方法 (千代田化工建設) | 3-26343: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 東
ソー, 豊田中央研究所) |
| 3-21621: ポリウレタン及び/又はポリイソシアヌ | |

US Patent

- US 4985052: Process for producing high purity oxygen gas from air (Bergwerksverband, Seitetsu Kagaku)
- US 4985060: Soil conditioners (Rioko, Saken)
- US 4985135: Surface silylated zeolite catalysts, and processes for the preparation, and use of said catalysts in the production of high octane gasoline (Exxon Research)
- US 4985136: Ultra-short contact time fluidized catalytic cracking process (---)
- US 4985203: Conversion system for converting oxygenates to hydrocarbons (Mobil)
- US 4985210: Exhaust gas purifying apparatus for automobile (Toyota Jidosha)
- US 4985384: Cracking catalysts having aromatic selectivity (Grace, Co-Conn)
- US 4985586: Process for the preparation of mercaptoalcohols (Nationale Elf Aquitaine)
- US 4986835: Process for separating and recovering carbonic acid gas from gas mixture by adsorption (Seitetsu Kagaku)
- US 4986894: Catalytic hydroisomerization process (Mobil)
- US 4986896: Method for passivating metals on a FCC catalyst (Mobil)
- US 4986989: Zeolite fungicide (Sumitomo Chemical)
- US 4987109: Zeolites for reforming catalysts (Exxon Chemical)
- US 4988653: Elutriable multi component cracking catalyst mixture and a process for catalytic cracking of heavy hydrocarbon feed to lighter products (Mobil)
- US 4988654: Dual component cracking catalyst with vanadium passivation and improved sulfur tolerance (Chevron Research)
- US 4990240: Vanadium passivation in a hydrocarbon catalytic cracking process (Chevron Research)
- US 4990243: Process for hydrodenitrogenating hydrocarbon oils (Chevron Res and Tech)
- US 4990314: Process and apparatus for two-phase fluid catalytic cracking system (Mobil)
- US 4990476: Hydrocarbon conversion catalyst for use in selectively making middle distillates (Union Oil)
- US 4990684: Preparation of phenylacetaldehydes (BASF)
- US 4990687: Preparation of 4-methyl-2-cyclohexylphenol (Bayer)
- US 4990706: Process for producing para-dichlorobenzene (PPG Industries)

- US 4990711: Synthetic polyolefin lubricant blends having high viscosity indices (Mobil)
- US 4990712: Integrated cracking, etherification and olefin upgrading process (Mobil)
- US 4990713: Process for the production of high VI lube base stocks (Mobil)
- US 4990714: Combustive membrane reactor and paraffin upgrading process (Mobil)
- US 4990715: Zeolite catalysts suitable for hydrocarbon conversion (British Petroleum)
- US 4990718: Aromatic alkylation with alpha-olefin dimer (Mobil)
- US 4992158: Catalytic reforming process using noble metal alkaline zeolites (Exxon Research)
- US 4992160: Conversion of crude oil feeds by catalytic cracking (UOP)
- US 4992161: Chromium/tin mixture as sulfur dioxide oxidation promoter for FCC units (Chevron Research)
- US 4992189: Lubricants and lube additives from hydroxylation and esterification of lower alkene oligomers (Mobil)
- US 4992400: Cracking catalyst for hydrocarbon charges comprising an offretite, a zeolite and a matrix (Institut Francais du Petrole)
- US 4992401: Noble metal alkaline zeolites for catalytic reforming (Exxon Research)
- US 4992402: Noble metal acidic zeolites for isomerization (Exxon Research)
- US 4992607: Petroleum refinery process and apparatus for the production of alkyl aromatic hydrocarbons from fuel gas and catalytic reformat (Mobil)
- US 4992611: Direct conversion of C1-C4 oxygenates to low aromatic distillate range hydrocarbons (Mobil)
- US 4992613: Double-bond isomerization process using basic zeolite catalysts (Shell)
- US 4992615: Isoparaffin-olefin alkylation process (Mobil)
- US 4992616: Heterogeneous isoparaffin/olefin alkylation process (Mobil)
- US 4992617: Isomerization using noble metal acidic zeolites (Exxon Research)
- US 4992621: Separation of coumarone from indene (UOP)
- US 4992622: Method of separating 2,6-diisopropylnaphthalene from a mixture containing diisopropylnaphthalene isomers (NKK)
- US 4995963: Crystalline galliosilicate with the zeolite L type structure and its use in chemical catalytic conversions (Union Oil)
- US 4995993: Process for preparing overbased metal sulfonates (Texaco)
- US 4996034: Process for preparing silicon substituted zeolite compositions (UOP)
- US 4996322: Separation of amides with molecular sieves (Air Products)
- US 4996380: Process for extracting meta-dichlorobenzene from isomer mixtures with mixed alkali metal exchanged X zeolite adsorbents (UOP)

- US 4996381: Increased conversion of C2-C12 aliphatic hydrocarbons to aromatic hydrocarbons using a highly purified recycle stream (Mobil)
- US 4996386: Concurrent isomerization and disproportionation of olefins (Shell)
- US 4996388: Separation of ethyltoluene isomers (Dow)
- US 4994168: Lube oil product stripping (Mobil)
- US 4994170: Multi-stage wax hydrocracking (Coastal Eagle Point Oil)
- US 4994173: Method of adding ZSM-5 containing catalyst to fluid bed catalytic cracking units (Mobil)
- US 4994249: Zeolite ZK-5 (Exxon Chemical)
- US 4994250: Process for synthesizing a molecular sieve having the offretite structure and containing aluminum and gallium (Union Oil)
- US 4994251: Method for producing zeolites (Mobil)
- US 4994425: Catalyst base (Unilever Patent Holdings)
- US 4997465: Anti-fluidization system for molecular sieve beds (Vbm)
- US 4997543: Reduction of benzene in gasoline (Mobil)

— 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下記宛にお送りください。

〒102 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 Tel 03-3238-3452

「ゼオライト」編集委員

瀬川 幸一（委員長 理事 上智大理工）	
中田 真一（理事 千代田化工）	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）	後藤 義昭（龍谷大理工）
佐藤 洋（住友化学）	寺崎 治（東北大理）
成瀬 義弘（川崎製鉄）	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）	松田 剛（早大理工）

ゼオライト Vol. 8, No. 2 平成3年6月1日発行

発行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
(電話(03)3726-1111 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)3918-7348)

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず