

ゼオライト

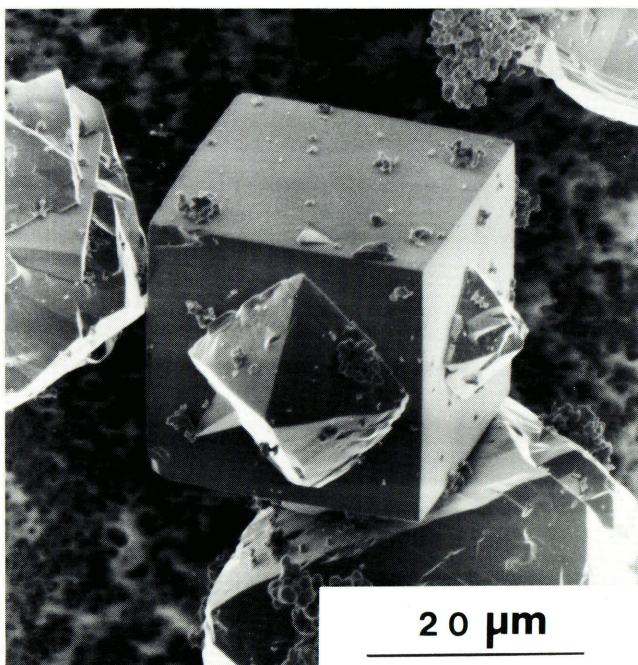
Vol.8 No.4
1991

目 次

- 解説 極低温物理におけるゼオライトの利用
.....和田信雄... 1
- 解説 ハイドロタルサイト類の性質と応用
.....宮田茂男... 7
- 解説 天然ゼオライトの遠赤外放射材料への
応用.....吉村 昇...17

レポート(21, 22) 文献紹介(26, 28)
お知らせ(31) 秋の学会から(36)
最近の公開特許から(39)

ゼオライト研究会



Charnell の方法(*J. Cryst. Growth*, 8 (1971), 291)
に基づき作製したA型単結晶ゼオライト

X型ゼオライトがピラミッド型をして overgrowth している。

(提供：東北大学理学部 水野大介，稲葉敬介，大砂 哲，寺崎 治)

《解 説》

極低温物理におけるゼオライトの利用

東京大学教養学部 和田 信 雄

1. はじめに

実に多彩にあるゼオライトの利用法のなかでも、ガスの吸着やモレキュラーシーブは非常にポピュラーな利用法である。しかしながらゼオライト細孔の中にある吸着ガスがどのような状態にあるのかはまだ十分には明らかになっていないように思われる。モルデナイトなどの真っ直ぐにのびた1次元トンネルの中にあるArやXeについては高石¹⁾らの一連の研究があり、適当な温度や吸着量で1次元ガスの存在が知られるようになった。一方吸着ガスの振舞を調べることにより、逆にゼオライトそのもののキャラクター化が可能である。伊藤らのXeのNMR²⁾からはカチオンポテンシャルや細孔径に関する情報が得られている。

ゼオライトの門外漢である我々の専門の極低温物理において、極低温でのヘリウムは最も興味の持たれているものの一つである。バルクの液体⁴Heは絶対温度2.18 Kで超流動状態になる。また³Heはフェルミ縮退ののち2 mK程度の温度で⁴Heとは異なったタイプの超流動になる。また圧力を加えて固体にした³Heの核スピンの磁気秩序も大きな量子効果に起因する性格を持っている。このバルクの³Heや⁴Heに対してgraphiteなどの平らな固体表面上に吸着したヘリウム薄膜については比較的多くの研究が行われ、基盤のポテンシャルや2次元の特徴を反映する新たな様相を示すことが明らかになってきた³⁾。

ゼオライトの吸着空間に注目すれば直径が10 Å級の細孔が規則的にあき、種類によりL型のように1次元トンネルやY型のように3次元的につながったものがある⁴⁾。また最近では孔径が20あるいは30 Å級細孔がヘクトライトなどで作られている⁵⁾。我々は、これらのゼオライト中で超流動などを見出すことを目的として、極低温における吸着ヘリウムの運動状態を調べている。

2. 等量吸着熱と比熱

ゼオライト中でのヘリウムの状態を調べるため、

我々は様々な吸着量 n において、吸着ヘリウムと平衡状態にある非吸着ガスの圧力 p をおよそ10 K以上の温度において $1 \sim 10^4$ Paの圧力範囲で測定した。また我々は比熱測定をおよそ15 Kから80 mKに至る温度で行った。

それぞれの吸着量での圧力と温度の関係を $\ln p$ 対 $1/T$ にプロットする。そして等量圧力変化の各温度での傾きから、次式をつかって等量吸着熱 $q_{st}(T)$ を求める⁶⁾。

$$q_{st} = -R \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \quad (1)$$

$n = \text{const.}$

ここで R はガス定数である。図1の白丸はK-Lゼオライトについて⁴Heの圧力測定からもとめた各吸着量での q_{st} ⁷⁾で、実線はそれをつないだものである。 q_{st} は吸着したヘリウムをゼオライトから脱着させるのに必要な熱量をあたえる。非吸着ガスはい

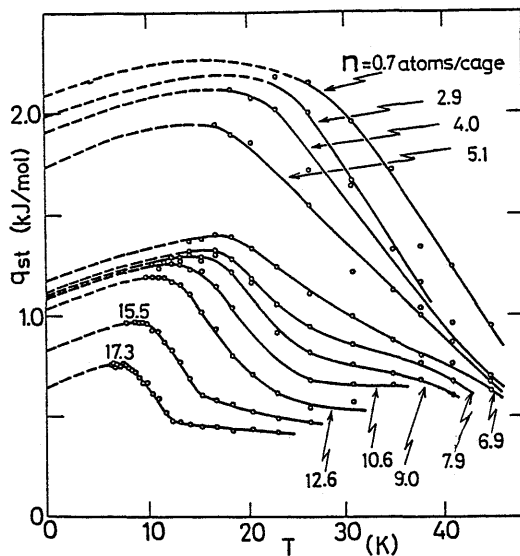


図1 K-Lゼオライトに対する⁴Heの等量吸着熱 q_{st}

白丸とそれを結ぶ実線は圧力測定から、また破線は比熱測定から求めた。

まの場合理想ガスと見なすことができ、 q_{st} は

$$q_{st} = \frac{5}{2} RT - \frac{\partial E_s}{\partial n} \quad (2)$$

と表わせる。この式は吸着 He のモル微分内部エネルギー $\partial E_s / \partial n$ と q_{st} との関係を与える。20 K あるいは 10 K 以下では吸着圧力が極めて小さくなるため q_{st} は測定できない。低温では圧力測定に代わって比熱から求める。この温度域では吸着ガスの脱着による熱損失は無視できるから $\partial E_s / \partial n$ と熱容量 C とは

$$\frac{\partial E_s}{\partial n} = \frac{\partial E_s(T=0\text{ K})}{\partial n} + \int_0^T \frac{\partial C(T')}{\partial n} dT' \quad (3)$$

の関係を持つ。低温での q_{st} の温度変化は(2)と(3)式を使って

$$q_{st} = \frac{5}{2} RT - \frac{\partial E_s(T=0\text{ K})}{\partial n} - \int_0^T \frac{\partial C(T')}{\partial n} dT' \quad (4)$$

と表わすことができ、比熱データから q_{st} を実験的に求めることができる。一例を図 1 に示す。破線は各吸着量で比熱から求めた q_{st} であり、圧力測定で求めた高温の q_{st} (実線) と一致するように $\partial E_s(T=0\text{ K}) / \partial n (= -q_{st}(T=0\text{ K}))$ を定めている。こうして吸着圧力と比熱測定から $T=0\text{ K}$ に至るまでの q_{st} を求めることができた。

比熱測定からは、この他に吸着 He の極低温での運動状態について重要な情報を得ることができる。吸着 He がガスや液体それに固体のいずれの状態にあるかにより、その比熱の大きさと温度依存は全く異なる。更に液体やガスが超流動やフェルミ縮退したときも、それぞれ特徴のある比熱を示す。

3. ゼオライト中ヘリウムの層形成

ヘリウム原子はハードコアが 2.5 \AA であるが、ゼロ点振動が大きいために固体や液体ではそれぞれ 3.5 \AA や 4 \AA 程度の原子間距離をもつ。一方 L 型および Y 型のゼオライトは 10 \AA 程度の細孔直径を持つ。したがって孔径は He 原子の僅か 3~5 倍程度である。我々はこのゼオライト中の ^3He および ^4He の極低温での状態を次のように明らかにしてきた。

L 型ゼオライトの場合の細孔は、断面が直径 13 \AA 程度の cage が 7.5 \AA の周期で直径 7.4 \AA の aperture を介してまっすぐに繋った 1 次元トンネル構造を持っている。我々の使用した試料(東ソー, TSZ-506) は cage 当たり約 4 個の K^+ イオンを framework に持

っており、主に cage の内壁に顔を出している。温度が 4.2 K での等温圧力測定によれば、このトンネル細孔に一杯につまる ^4He (full pore) の吸着量は 1 個の cage あたり 21 個である。

図 1 はこの K-L ゼオライトに吸着した ^4He の等量吸着熱 q_{st} の温度依存を示す。図 2 には $T=0\text{ K}$ における q_{st} の値を吸着量 n に対してプロットしている。 $q_{st}(T=0\text{ K})$ は n に対して階段的に変化しており、 $n_c \sim 8\text{ atoms/cage}$ (full pore の 38%) をこえたところで 1.1 kJ/mol の一定値をとる。 q_{st} の階段的变化の原因は 2 つの可能性が考えられる。1 つは、ある吸着ポテンシャルを持つ基盤上にポテンシャルの更になくなった局在サイトが点在している場合であり、He が局在サイトを埋め尽くす前後で階段状の変化をする。2 つめは、He が多層膜を形成する場合である。1 層目や 2 層目がはじまる各吸着量あたりで、 q_{st} は一定になる。実際固体表面上 Ar の多層吸着では q_{st} の階段的变化が観測されている。

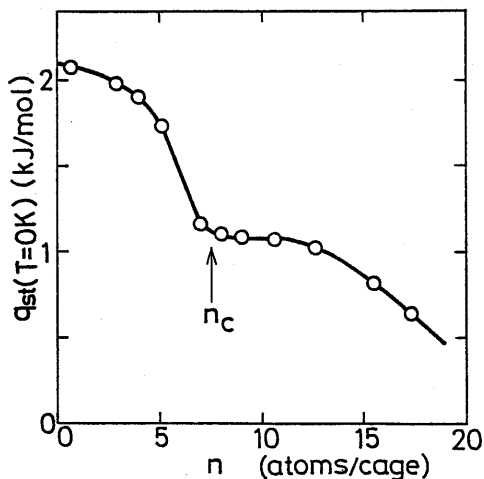


図 2 K-L ゼオライトに対する ^4He の $T=0\text{ K}$ での等量吸着熱 $q_{st}(T=0\text{ K})$

我々は full pore に至る色々な吸着量で極低温比熱を測定した。そのデータから 0.2 から 1.4 K の各一定温度で熱容量 C の n 依存を求めたのが図 3 である。ここで試料セルは 1 atoms/cage が 0.217 mmol の吸着 ^4He 量に対応している。吸着量を増やしていくと C は少し大きくなったあと、丁度 $n \sim n_c$ で極小値をとる。そして n_c を超えると C は急に大きくなる。図の破線は n_c をこえた ^4He がトンネルに沿って 1 次元古典ガスの運動をすると仮定した場合の熱容量 $R/2 \times (n - n_c)$ である。ここで断面内の振動は極低

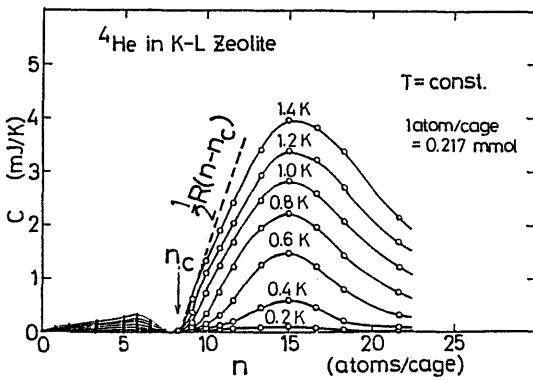


図3 K-Lゼオライト中 ^4He の熱容量 C の吸着量 n に対する等温変化

破線は n_c 以上で $(n - n_c)$ の ^4He が1次元ガスである場合の等温比熱を示す。

温で基底状態にあるため、断面内振動による比熱は無いと仮定している。 $T = 1.4\text{ K}$ でのモル微分比熱は n_c を超えたところで $\partial C / \partial n \sim R/2 = 4.1\text{ J/K/mol}$ となり、1次元古典ガス程度である。 n を更に増すと $n \sim 15\text{ atoms/cage}$ をこえてから C は再び小さくなる。

トンネル細孔の構造と q_{st} と C から、温度が 1 K あたりでは図4に示すような吸着 ^4He の状態が考えられる。吸着量が十分小さいときは、主に内壁の吸着ポテンシャルを考える必要がある。トンネルの細孔はcageとapertureにより周期的にデコボコしている。また K^+ と $(\text{AlO}_2)^-$ の電気双極子が付近に作る電場によって He へのファンデルワールス力が増強されて、 K^+ カチオンに局在ポテンシャルが存在するはずである。したがって ^4He は図4(a)のようにcageの K^+ 近くに局在していると考え、 $n \leq n_c$ でガスの比熱よりずっと小さな熱容量が理解できる。 n が n_c に近づくに従い、ポテンシャルの谷に吸着させられた He どうしの斥力ポテンシャルが増加して、 ^4He の $\partial E / \partial n$ が増える。そして $q_{st}(T = 0\text{ K})$ は 2.1 から 1.1 kJ/mol に急激に変わっていく。 $n = n_c$ (図4(b))になるとcageにあるポテンシャルの谷に隙間なく ^4He が埋まってしまい、熱振動すら押さえられて C の等温変化(図3)は極小をとると考えられる。Graphiteに吸着したヘリウムでも1層完了の時、 C の等温変化は同じように極小を持つ⁸⁾。 n_c を越えて ^4He を吸着したとき、 $q_{st}(T = 0\text{ K})$ は一定であり、比熱は1次元ガスの大きさを持つ。従って $(n - n_c)$ の ^4He は1次元トンネル中を1

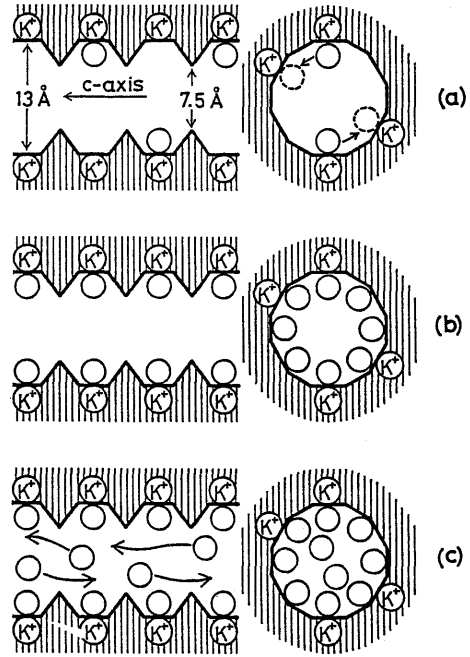


図4 各種吸着 n でのK-Lゼオライト中 He の状態

(a): 吸着量が少なきとき He はカチオンに局在する。
(b): $n = n_c$ でポテンシャルの谷は He で埋め尽くされる。
(c): $n \geq n_c$ では $n - n_c$ の He がトンネルに沿って1次元的な運動をする。

次元ガスの運動しており相互作用による $\partial E / \partial n$ ($T = 0\text{ K}$) ($= -q_{st}(T = 0\text{ K})$)の変化はない。吸着量を更に増すと1次元トンネル中を並進運動する ^4He の数は増えてガスよりもむしろ液体になると考えられる。 $n \sim 15\text{ atoms/cage}$ の比熱の温度変化は $2 \leq T \leq 10\text{ K}$ でちょうど $C/n = \alpha T$ ($\alpha = 1.0\text{ J/K}^2/\text{mol}$)で表わされる。 He や H_2 の様に零点振動の大きな分子のバルク液体は超流動や固化温度以上で同様な比熱の大きさと温度依存を示す⁹⁾。吸着量 n をfull poreあたりにすると熱容量は小さくなり、固体程度の大きさになる。 10 \AA 級細孔ではfull poreあたりで He が固化するためと考えられる。

次にY型ゼオライト中 He について考える。この細孔構造は 13 \AA のcageが4個の直径 8 \AA のapertureで互いに3次元的につながっている。同じ細孔構造を持つY型でもframeworkは Al/Si 比やカチオンの種類が異なるものが作られている。図5は $\text{Al/Si} = 0.4$ で Na^+ カチオンを持つ Na-Y (Linde, SK-40)と、 Al/Si 比が 0.014 と小さい Silica-Y (東ソー, 380-HUA)について $q_{st}(T = 0\text{ K})$ の n 依

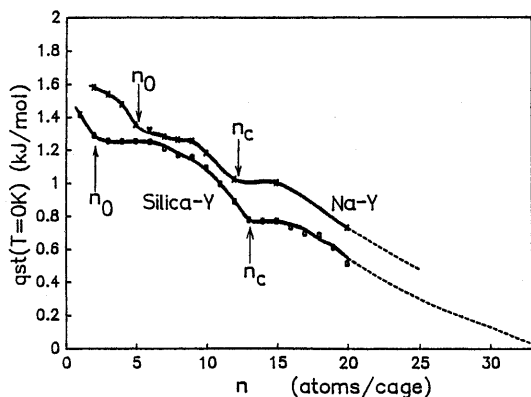


図5 Na-YおよびSilica-Yゼオライトの
 $T=0\text{ K}$ での等量吸着熱 $q_{st}(T=0\text{ K})$

両者とも n_0 および n_c を越えると平らになる。
また n_0 を越えた値はほぼ 1.25 kJ/mol である。

存を示している^{10,11)}。どちらも矢印で示した吸着量を越えると平らになり階段的变化をしている。ここで n が小さい方の矢印の吸着量を n_0 、大きい方を n_c と表わすことにする。full poreの吸着量はNa-YとSilica-Yでそれぞれ27.5および33 atoms/cageであり、 n_c はfull poreの38および36%である。

吸着量が少ないとき、 $q_{st}(T=0\text{ K})$ は細孔壁のポテンシャルの最も低いところにある ^4He のエネルギー($= -q_{st}(T=0\text{ K})$)を表わす。比熱の温度変化はNa-YとSilica-Yともに $n \leq n_0$ では低温で活性化型を示す¹²⁾。 n_0 をこえると $q_{st}(T=0\text{ K})$ はNa-YとSilica-Yともに同じ大きさ 1.25 kJ/mol になる。これはNa-Yでの Na^+ と $(\text{AlO}_2)^-$ が作る電気双極子あるいはSilica-Yでは細孔壁の一部にできた局在ポテンシャルを n_0 の ^4He で埋めたあと、 n_0 を越えた量の ^4He が (SiO_2) より作られた細孔壁に吸着したと考えられる。Na-Yの Na^+ を他のカチオンで置換したYゼオライトは電気双極子の大きさが変わり、 ^4He にたいする局在ポテンシャルの深さも変化する。 Na^+ の場合の深さは図5から約 0.35 kJ/mol (40 K)だが、 Ca^{2+} の場合では 1.4 kJ/mol (170 K)以上ある¹³⁾。 ^4He の q_{st} 測定から求めたカチオンのポテンシャルの深さに対応する双極子電場の大きさは、 Ca^{2+} , Na^+ , H^+ の順番で小さくなっている。今回の実験に使用したSilica-Yはカチオン数は少ないが、cage当り1個程度の ^4He を局在させるポテンシャル深さ 0.18 kJ/mol (22 K)のサイトがある。 $n=1\text{ atoms/cage}$ の吸着量では ^4He はこのサイトにあって熱振動しており、比熱の結果は3次元調和振

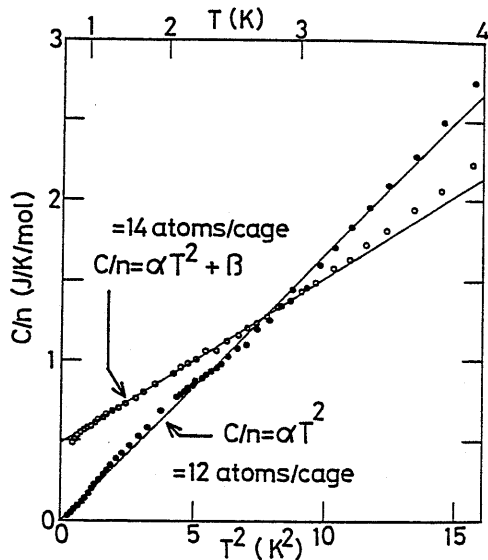


図6 Silica-Yゼオライト中 ^4He の極低温比熱

動子のEinstein模型で特性温度をそれぞれ12.5 K, 12.5 K, 30 Kとした場合と良く一致する¹¹⁾。

吸着量を増やすと、 $q_{st}(T=0\text{ K})$ はNa-YとSilica-Yともにほぼ同じ吸着量(n_c)を越えてから一定になる。また等温比熱も n_c で極小となる。 n_c の吸着量はfull poreの38および36%であり、この割合はK-Lゼオライトで固層ができる n_c のfull poreに対する割合(38%)とほぼ一致する。したがってY型ゼオライトでも、丁度 n_c で1層が完了している。Silica-Yの場合の $n_c \sim 12\text{ atoms/cage}$ について、図6に C/n 対 T^2 で比熱をプロットしている。 n_c での比熱はおおよそ4 K以下で T^2 に比例することがわかる。これは2次元固体であるために、デバイ温度より低い温度で T^2 依存をするためと考えられる。 n が n_c を越えた $n=14\text{ atoms/cage}$ のとき、比熱は図6に示すようにおおよそ1 Kから4 Kの温度で $C/n = \alpha T^2 + \beta$ ($\alpha = 0.12\text{ J/K}^3/\text{mol}$, $\beta = 0.5\text{ J/K/mol}$)と表わされる。 β の値は $n - n_c$ のHeが参与していると考えれば、大きさは 3.5 J/K/mol となって、ガスの比熱と思われる。更に吸着量を増すと18 atoms/cageあたりでは、おおよそ1 K以上で温度に比例した液体の比熱になる。

4. ゼオライト中の量子流体

L型やY型ゼオライト中で ^4He がガスや液体状態であれば、温度を下げればボース粒子として量子効果による超流動になることが期待される。またフェ

ルミ粒子である ^3He はフェルミ縮退することが考えられる。単に質量が異なるヘリウムでありながらこのような量子流体になると状態が全く異なるため、吸着量あるいは密度を同じにしても、極低温で比熱などに明瞭な違いが生じることはバルク液体でよく知られている。

一例として図7に示すのは、Na-Yゼオライト中に吸着した ^3He と ^4He について、2層目が液体と考えられる吸着量あたりでの1 K以下の比熱を示したものである。温度を下げると ^4He の場合は単に小さくなっていくだけである。しかし ^3He の場合は $n=14.5$ および 16.4 atoms/cageでそれぞれhumpを持ったり、逆に大きくなったりして、明らかに ^4He の場合と温度依存は異なる。この温度付近でのバルク液体 ^3He の比熱は超流動状態である ^4He に比べてずっと大きく、温度依存も 0.2 K あたりでhumpを持ったあと低温でフェルミ液体になる。図7の吸着 ^3He の比熱では第1層の ^3He (n_c の量)は固体のため比熱に寄与せず、 $n-n_c$ の ^3He のみによらずれば、図7で C/n を $n/(n-n_c)$ 倍したのが第2層目の ^3He の本当のモル比熱となり、バルク ^3He と同程度の大きさとなる。したがって比熱の結果はゼオライト中

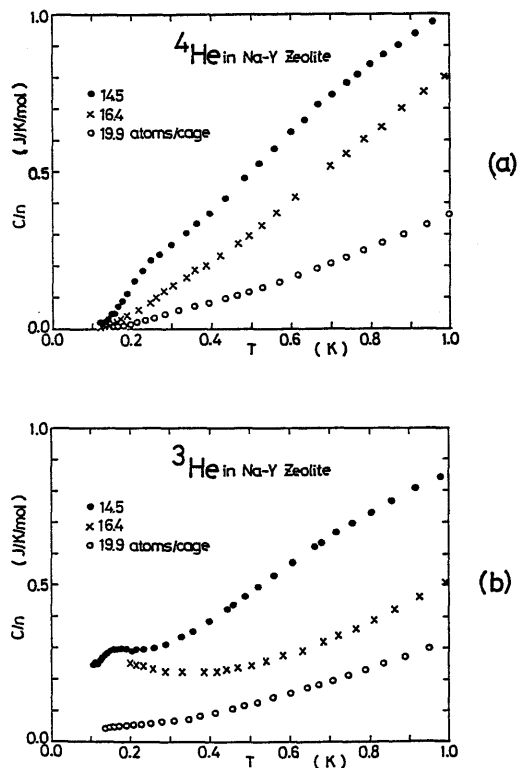


図7 Na-Yゼオライト中 ^4He と ^3He の低温比熱

で ^3He がフェルミ液体になっていることを強く示唆している。

この量子流体へのゼオライト細孔のトポロジーや吸着ポテンシャルの影響を考える。第1層の吸着 ^4He がポテンシャルの谷を埋め、第2層目の ^4He の細孔壁に沿った並進運動にたいしポテンシャル障壁を全くつくらない場合、L型では1次元、3次元細孔のY型では3次元量子流体ができているだろう。一方第1層目の ^4He が第2層目の ^4He に対する吸着ポテンシャルを完全には滑らかにすることはできず、たとえば cage から cage への2層目の ^4He の移動に対して温度にして1 K程度のポテンシャル障壁があると仮定する。このとき、1 K以上ではガスまたは液体として細孔中を運動できても、1 K以下ではそれぞれの cage の中に有限個の ^4He が入って量子クラスターを作る。いわばゼロ次元の量子流体をはじめて作ることになる。最近の理論計算では量子クラスターの模型で図7のような ^3He の比熱のhumpが再現されている¹⁴⁾。

ゼオライトの細孔直径は大きなもので 10 \AA 程度が一般的だが、最近ではより大きな孔径の物質も合成されている。一例としてヘクトライト無機層間化合物で層間が 17 から 20 \AA のピラーで支えられた細孔中⁵⁾に ^4He を満たした場合の最近の比熱の測定結果を $C/n/T$ 対 T で図8に示す¹⁵⁾。 1.7 K で超流動転移によるピークが現われている。バルクの液体 ^4He では 2.18 K で超流動転移にともなう比熱のピークが現われる。 20 \AA 程度の細孔直径にすると転移温度は下がるが、full pore でも超流動がはっきりと観測された。

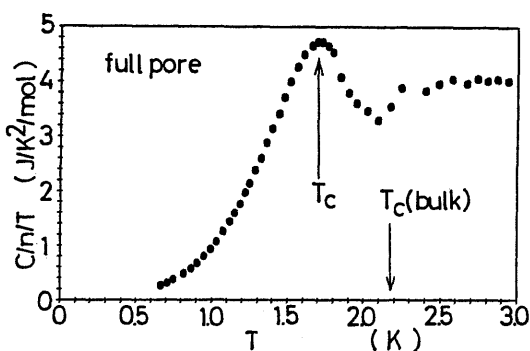


図8 20 \AA 級の細孔をもつヘクトライト中の full pore ^4He の比熱

5. おわりに

ヘリウム原子の大きさの僅か数倍の細孔を持つLおよびYゼオライト中吸着 ^4He と ^3He の極低温での状態を明らかにした。これらのゼオライトに吸着されたヘリウムは、細孔壁にできたカチオン等のポテンシャルの谷に先ず局在させられる。吸着量が full pore の40%弱で、細孔壁が1層の固体で埋め尽くされる。そして更に吸着量を増して40~70%あたりにすると、極低温で固体の層の上にガスや液体のヘリウムが存在すると結論できる。一層目のヘリウムの厚さを考慮すれば、10 Åより小さい細孔中でのヘリウムガスや液体である。このガスや液体を1 K以下に冷却したとき、比熱の結果は第2層吸着 ^3He や ^4He の量子流体の可能性を示唆している。10 Å級細孔では full pore では量子流体は存在しないが、20 Å級の細孔では ^4He の超流動が見出された。これらの量子流体は細孔のトポロジーやポテンシャルの影響を反映して0次元から3次元までの新たなタイプの量子流体であることが期待される。

ゼオライト中ヘリウムの研究からは、逆にゼオライトのキャラクタライゼーションができる。カチオンの電気双極子の大きさや細孔の大きさ等の情報が得られている。ゼオライトの化学と極低温物理との

相補的な交流により、両方の分野での新しい研究の展開が期待される。

参考文献

- 1) 高石哲夫：固体物理, **18** (1983), 706.
T. Takaishi: Proceedings of the 7th IZC (Kodansha, Tokyo, 1986), p. 511.
- 2) 伊藤太郎：ゼオライト, **6** (1989), 5.
- 3) D. S. Graywall: *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 1842.
- 4) D. W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves" (John Wiley and Sons, New York, 1974).
- 5) 鳥居, 岩崎ほか：日本化学会誌, **3** (1989), 345.
- 6) D. M. Young and A. D. Crowell (高石, 古山共訳)：「ガスの物理吸着」(産業図書, 1967).
- 7) H. Kato, K. Ishioh, N. Wada and T. Watanabe: *J. Low Temp. Phys.*, **68** (1987), 321.
- 8) M. Bretz et al.: *Phys. Rev.*, **A8** (1973), 1589.
- 9) A. F. Andreev: *Sov. Phys. JETP Lett.*, **28** (1978), 556.
- 10) N. Wada, K. Ishioh and T. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* 投稿中.
- 11) H. Kato, N. Wada and T. Watanabe: *J. Low Temp. Phys.* 投稿予定.
- 12) H. Kato, N. Wada, T. Ito, S. Takayanagi and T. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986), 246.
- 13) N. Wada: Proceedings of the 7th IZC (Kodansha, Tokyo, 1986), p. 625.
- 14) 田崎秀一：私信.
- 15) 和田信雄, 矢野英雄：'91 春の物理学会 24 a ZB7.

《解 説》

ハイドロタルサイト類の性質と応用

(株) 海水化学研究所 宮 田 茂 男

1. はじめに

Mg, Al, Si は、周期律表で連続した番号12-14の関係にあり、クラーク数で見ると、それぞれ上位8, 3, 2位を占め、従って材料として安価である。

更に、それらは毒性が低い等の特徴を示す。

ゼオライトは、 SiO_2 において、Siの1部を4配位のAlが置換したものであり、ハイドロタルサイト、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ においてMgの1部を6配位のAlが置換したものである。従って、前者は構造母体がマイナスに荷電し、後者ではプラスに荷電する。前者はカチオン交換性、後者はアニオン交換性を示す。ゼオライトが、無機カチオン交換体の代表である如く、ハイドロタルサイトは、無機アニオン交換体の代表である。両化合物は、Alを共通して含み、相反する性質と同時に類似の性質も併せて持つ、言うなれば陽と陰の関係にある。

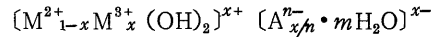
ハイドロタルサイトと同じ結晶構造を持つ化合物は、多くの2価-3価金属の組み合わせで可能であり、多くの天然鉱物も発見されている(表1¹⁾)。

これら一連の化合物は、ハイドロタルサイト類(以後HTと略称)と仮称する。1980年代に入って、研究が増加し、応用面でも、それまでの制酸剤だけから、プラスチック及びゴム添加剤として、用途が拡大しつつある。

2. HTの性質

2.1 化学組成および結晶構造

HTは、次の一般式



基本層

中間層

ここで、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, CH_3COO^- , $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, dodecyl SO_4^{2-} 等の n 価のアニオン。

x は、 $0.2 \leq x \leq 0.33$ の範囲にある。

で表わされる不定比化合物である。

結晶構造を模式的に示すと図1のようになる。その概略は、ブルーサイト $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 類似のプラスに荷電した基本層と、アニオンと層間水から成るマイナスに荷電した中間層とから成る層状構造化合物である。基本層では、 M^{3+} が M^{2+} を最大 $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}=2:1$ のモル比まで置換し、その置換量に依存してプラス荷電量が決まる。このプラス荷電を中間層のアニオンが中和して、結晶全体としての電気的中性を保ち、中間層のアニオンが占めた残りのスペースは、層間水で満たされている。したがって、 A^{n-} はイオ

表1 Hydrotalcite-type minerals

M^{2+}	M^{3+}	Structure	Name
Mg	Fe	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pyroaurite or sjogrenite
Mg	Cr	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Stichtit
Ni	Fe	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Reevesit
Ni, Zn	Al	$(\text{Ni}, \text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Eardlegit
Mg	Ni, Fe	$\text{Mg}_6(\text{Ni}, \text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{OH}^-)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unnamed
Mg	Ni, Fe	$\text{Mg}_6(\text{Ni}, \text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{OH}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Unnamed
Ni	Al	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Takovite
Mg	Al	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH}^-)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Meixnerite

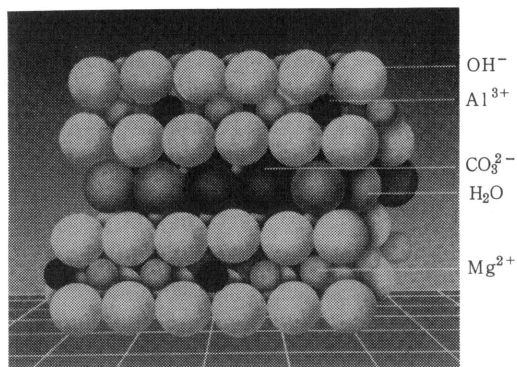


図1 HTの結晶構造モデル

ン交換性であり、層間水はゼオライトと同じく、可逆的に脱離、吸水する。勿論、層間水は、アンモニア、アルコール等の極性物質に依って置換可能である。

中間層の厚さは、実質的にアニオン径で決まるので、アニオンの種類を変えることにより、自由に変わることができる。例えば、 OH^- の 2.76 \AA から、dodecyl SO_4^{2-} の約 25 \AA まで。

Al のモル分率 x と格子定数 a との関係を図 2²⁾ に示す。 x が $0.2 \sim 0.33$ で直線となり、Vegard 則が成立する。格子定数 c と x の関係は、同じ様な傾向を示すが完全な直線性は得られない。 x が 0.33 以上にならないのは、 M^{3+} が M^{2+} を置換した格子点相互

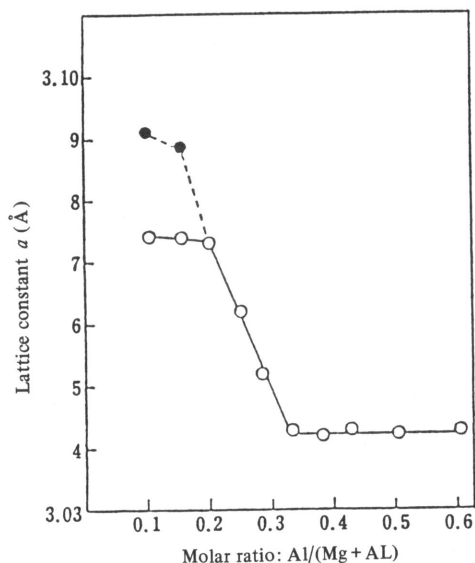


図2 The relation between the ratio $\text{Al}/(\text{Mg} + \text{Al})$ and lattice parameter a . ○ and ● denote $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+}$ ratios of 0.70 and 0.50, respectively.

のプラス荷電による反発が強くなりすぎるためと推定される。 M^{3+} は、 $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$ 層にランダムに固溶しており、それが規則的に固溶した時に生じる super lattice reflection は観測されることは殆んど無い。

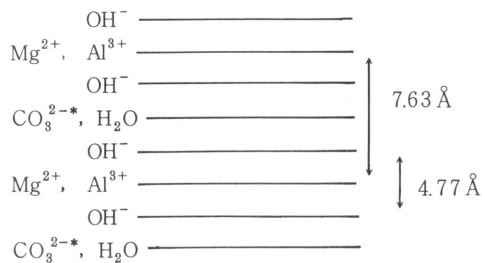
M^{3+} の固溶量の増加とともに、基本層と中間層の荷電量が増加し、両層の静電引力が増加するので、単位層厚は圧縮される。

従って、格子定数 a から、組成比 ($\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$) を推定できる。更に特殊な場合、例えば層間アニオンが CO_3^{2-} と Cl で構成されている場合、格子定数 c から、アニオンの組成比 ($\text{CO}_3^{2-}:\text{Cl}$) を推定することができる (両イオン間のイオン径の差が少ない時)。

x が 0.2 より小さいと、Mg-Al- CO_3 系の例で言う、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が HT とともに生成し、 $x > 0.33$ になると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が副生する。結晶学的性質を表 2 に示す。

表2 結晶学的性質

化学式:	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
空間群:	R3m
モース硬度:	2.0~2.5
密度:	2.1
屈折率:	1.49~1.51 (複屈折)
結晶構造:	下図のような層状構造をなす。



2.2 熱的性質

図 3 に、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.33$) の DTA と TGA を示す。最初に、層間水が約 180°C から脱離開始し、約 280°C でピークに達し、約 300°C までに、ほぼ完全に脱離する。この間、構造は保持されている。但し、層間水の脱離量の増加とともに、中間層の収縮が起こる。

300°C 以下の処理物は、強い吸水性を示し、最終的に元の層間水量にもどる。 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ で、基本層の Al に結合した OH 基の縮合脱水が始まり、引き続き、残りの OH 基と、 CO_3^{2-} が、ほぼ同時に脱離

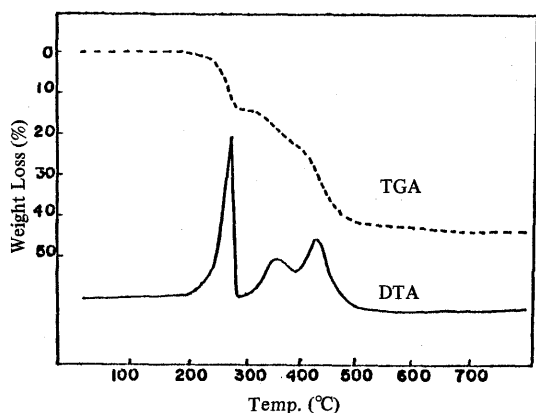
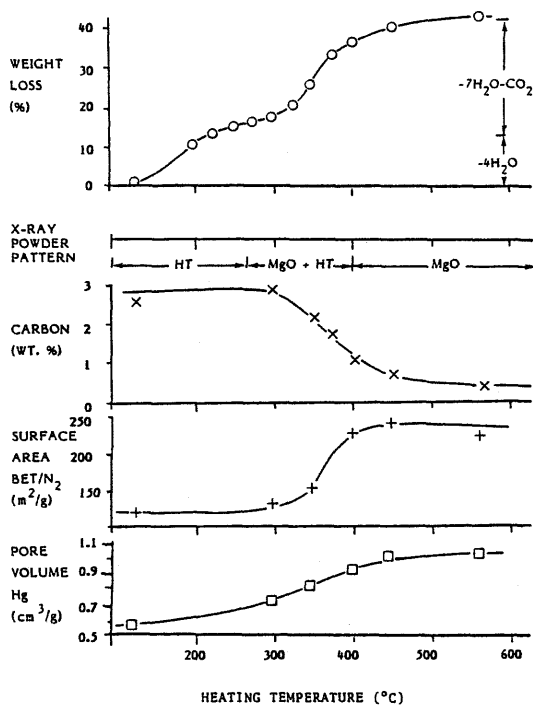
図3 Hydrotalcite ($x = 0.33$)のDTA, TGA

図4 Changes in properties on thermal decomposition of hydrotalcite (65°C/18 hr crystallized).

し、 H_2O と CO_2 をそれぞれ発生する。 CO_2 、BET、細孔容積の処理温度に対する変化を図4⁸⁾に示す。HTの分解後生成するMgOは、高いBET比表面積と、ミクロポア(20~40 Å半径)を有する。

層間水の脱離温度は、Alの固溶量の増加とともに高くなり、逆に基本層のOH基の脱水温度は、低下して来る。前者は層間結合力の増加、後者は

Al(OH)₃がMg(OH)₂より低温で分解することに依る。

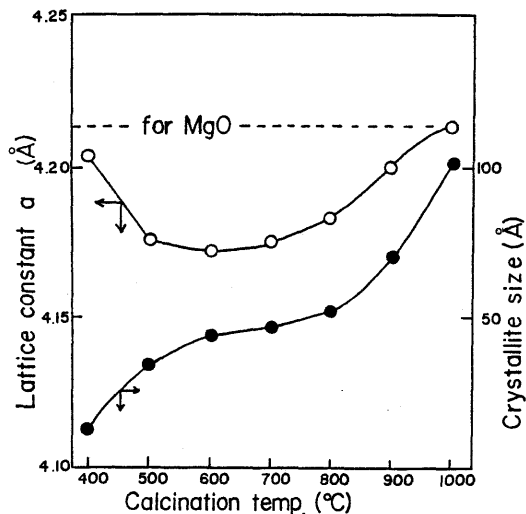
層間水量は、アニオンの大きさに依存し、約3 Å層間が広がる毎に、一層増加する。勿論アニオン径の増加は、層間水の脱離温度の低下を生じる。

アニオンの脱離温度が基本層の破壊温度とほぼ同じであることは、HTをポリオレフィンとかPVCのハロゲンの不活性化剤として使う場合の大きなメリットとなる。

2.3 焼成物の物性

約500°C以上で処理すると、 Al_2O_3 がMgOに固溶したNaCl型MgOが生成する。この固溶体は、少なくとも700°Cまで安定であり、約900°Cで MgAl_2O_4 (スピネル)とMgOに変る。図5¹⁾に、焼成温度とMgOの格子定数及び結晶粒子径の関係を示す。500~700°Cでは、格子定数 a は4.17 Åであり、MgOの4.214 Åより0.039 Å短くなっている。これは、Alのイオン半径(0.51 Å)がMgのイオン半径(0.66 Å)より短いために依る。従って、 M^{3+} の M^{2+}O に対する固溶量と、固溶体の格子定数との間には、図6⁴⁾に見られる如く、Vegard則が成立する。これら固溶体は、カチオン欠陥型⁵⁾であり、次の式： $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}\text{O}$ 、で表わされる。

酸化物固溶体の形成により、MgOの結晶成長が固溶したAlにより阻害されるため、100 Å以下の微結晶となる。従って、HTの構造を経て焼成する

図5 The relation between lattice parameter a (○), crystallite size (●), and calcination temperature for hydrotalcite [Al/(Mg+Al)] calcined for 1 hr in air.

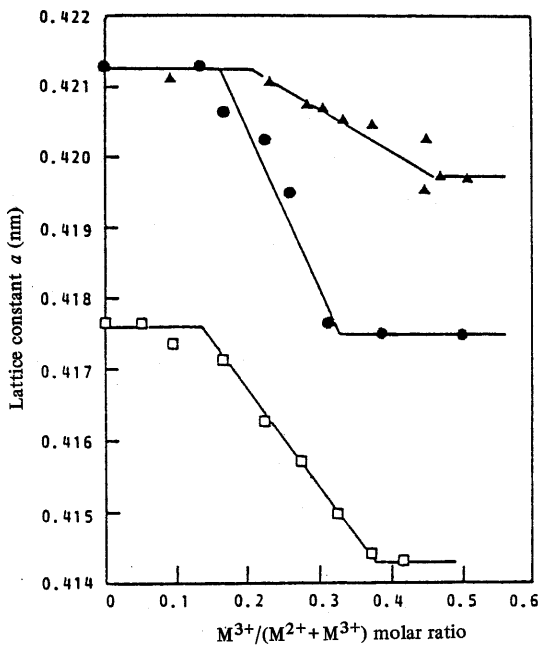


図6 Compositional dependence of lattice constants of NaCl type mixed metal oxides. ●: (Mg, Al)O, ▲: (Mg, Fe)O, □: (Ni, Al)O.

ことにより、高活性な2価酸化物を得ることができ、 M^{2+} O結晶の微細化は、 M^{3+} の固溶量の増加とともに進む。

この(M^{2+} , M^{3+})O固溶体の他の重要な特徴は、水と反応して、元のHT構造にもどることである。この際、純水の系であれば、層間アニオンとして、 OH^- が入り、アニオンを共存させておけば、そのアニオンを層間アニオンとして取り込む。更に、アル

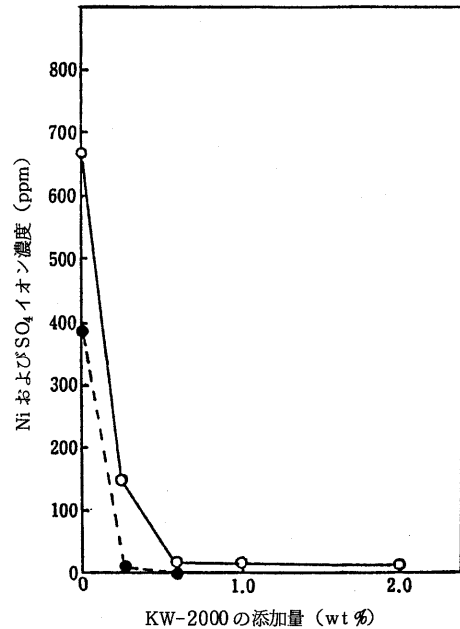


図7 KW-2000による $NiSO_4$ の吸着
○: SO_4 , ●: Ni

カリ金属を除く殆んど金属イオンも吸着する。この傾向は、塩基性が最も高い(Mg, Al)O固溶体で最大となる。 $Mg_{0.7}Al_{0.3}O$ による $NiSO_4$ の吸着データを図7に示す。

2.4 アニオンの交換特性

HTの特徴は、最高300℃まで使える耐熱性無機イオン交換体であること(アニオン交換樹脂の耐熱温度は約60℃)、交換容量が最大約4meq/gと高いこと、選択性が特異的であることである。選択性の特徴を、表3⁶⁾に示す。アニオン交換樹脂が水和アニオン径に

表3 The Gaines-Thomas equilibrium constant $\log K_e$ for HT's and the selectivity coefficient $\log K_{NO_3}^{A_1/n^{n-}}$ for Dowex, representative anion exchange resin

Anion: A^{n-}	$\log K_e$	$\log K_{NO_3}^{A_1/n^{n-}}$			
		Dowex 1 ^{*)}	Lading	Dowex 2 ^{*)}	Lading
OH^-	1.42	-1.62	0.23	-0.70	0.6
F^-	1.19	-1.62	0.82	-1.40	0.30
Cl^-	0.263	-0.58	—	-0.52	—
Br^-	0.082	-0.13	0.62	-0.16	0.64
NO_3^{2-}	0	0	0.62	0	
I^-	-0.60	0.36	0.73	0.35	0.73
CO_3^{2-}	1.84				
Naphthol Yellow S^{2-}	1.46				
SO_4^{2-}	1.39			-0.22	0.55

^{*)} S. Peterson, (1954)

依存しているのに対し、HTでは、非水和アニオン径に依存している。従って、HTではイオン半径が小さい程高い選択性を示すことになり、例えば1価アニオンの序列は、 $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ の如くなる。勿論多価アニオンになる程選択性は高くなる傾向になる。 CO_3^{2-} に対する選択性が特に高いことが特徴であり、天然鉱物に CO_3^{2-} 型が多いのも理解できる。

アニオン交換が同時に中間層厚の変化を伴う。

その例として、 Cl^- とNaphthol Yellow S(NYS)とのイオン交換反応を図8に示す。約40モル%の交換率で面間隔は、約7.9 Åから約13 Åに拡大する。

しかし、両者のイオン半径に大きな差がなければ、イオン交換率と面間隔の関係はほぼ直線となる。例えば CO_3^{2-} をHClでイオン交換及び中和を同時に行う場合、直線性が成立するので、XRDによる面間隔の測定から、層間イオンのモル分率を推定する

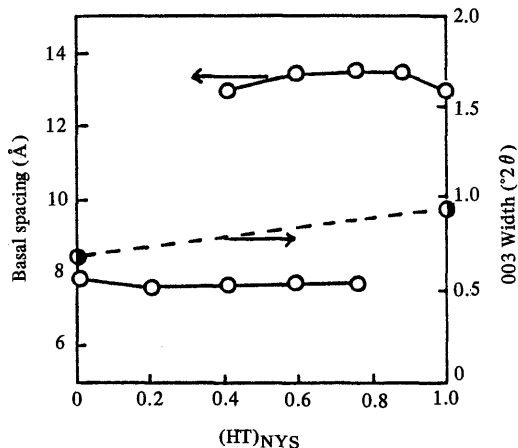
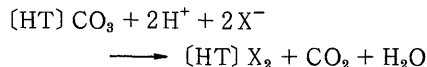


図8 Basal spacing (○) and width of the 003 reflection (●) for the HT-Cl-NYS²⁻ system as a function of HT composition.

表4 Interlayer spacings in pyroaurite type mixed layer hydroxides with sorbed complex anions, and chloride

Sample	main layer cation		Interlayer separation, c' (in Å), by intercalated anion											
	M(2)	M(3)	Cl	AMP	dodecyl SO ₄ ²⁻	dodecyl SO ₃ ²⁻	dodecyl PO ₄ ³⁻	benzoate	4-methyl- salicylate	acetate	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
4000.2	Mg	Al	8.1		23.5									
4004.2	Mg	Al	8.1	19.6	28.3	23	30				11.0	7.8	11.3	10.9
4050	Ca	Al	8.1		30									
4106	Mn	Al	7.9	17.9	24.2									
4111	Mn	Al	7.9		24.2	23	26.8	15.4	16.9	13.1	11.0		11.3	10.9
5028	Ni	Fe	8.0		27.5							7.8		
4400.1	Zn	Al	7.8	19.3	26.8							7.6		
4303.2	Ni	Al	7.9	17.0	25.2									

ことができる。層間アニオンとして最も安定なアニオングループに属する CO_3^{2-} は、次の反応



により、中和とイオン交換の両機能を発揮し、無害な CO_2 と H_2O しか副生しないのが特徴である。この反応は、pH 5以下で起こり、極めて速い反応である。この反応方法でイオン交換した時の、アニオンの種類と面間隔の関係例を表4⁷⁾に示す。

特殊なケースでは、同じアニオンで2種類の面間隔を示すことがある。例えば XO_4 型の SO_4^{2-} は、50℃以下、湿度50%以下で乾燥すると、約11 Åであるが、それ以外では、約8.7 Å～8.2 Åとなる。これは、 SO_4^{2-} の配向の違いによるもので、前者が XO_4 の2つの酸素をそれぞれ近接する2つの基本層に向けた配向であり、後者が、3つの酸素を1方の基本層に向けた配向に相当すると考えられる⁸⁾。

層間での反応を利用した研究もいくつかある。

例えば、Mg-Al-Cl系をケイ酸イオンでイオン交換反応をさせると、ケイ酸イオンが2次的に重合して、ポリケイ酸イオン $[\text{HSi}_2\text{O}_5]_n^{n-}$ となって層間に入る。逆に解重合が起こる例として、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ でMg-Al-terephthalateをイオン交換させた後、160–280℃に加熱すると、層間で次の反応 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + \text{HVO}_4^{2-} + 5\text{H}^+$ が起こり、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ まで解重合する。さらに、220–450℃に加熱すると、解重合が更に進み $(\text{VO}_3)^-$ になる¹⁰⁾。

Mg-Al- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$ の層間の結晶水をアクリロニトリルで満たした後、ベンゾイルパーオキサイドを用いて重合させ、ポリアクリロニトリルを作り、 N_2 雰囲気中で加熱した結果、1600℃で微粒子のAlNだけが生成する¹¹⁾。

また、アニオン性光触媒を層間イオンとして固定化した例として、発光性アニオン $[\text{Ru}(\text{BPS})_3]^{4-}$ を、 Mg 塩、 Al 塩および NaOH と共に、共沈させる方法がある。生成した $\text{Mg-Al-}[\text{Ru}(\text{BPS})_3]^{4-}$ は、発光体が水溶液中で示すと同じ発光性を示す¹²⁾。

2.5 分子篩性

ゼオライト程顕著ではないが、分子篩を示す例がある。例えば、層間隔の異なる4つの試料、 Mg-Al-A^{n-} (A^{n-} : CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)、について、 150°C で真空排気して層間水を除去後、 25°C で CO_2 の吸着等温線を測定した結果図9¹⁸⁾の如くなる。脱水処理後の層間隔は、 $\text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^- < \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の順で、それぞれ2.87, 3.81, 4.38, 6.41 Åである。 CO_2 の分子径より小さい CO_3^{2-} 系は、全く CO_2 を吸収しない。

また、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系だけは $15\sim 50^\circ\text{C}$ でも N_2 を吸着する。そのため、 150°C で脱結晶水処理した時最大のBET比表面積 $419\text{m}^2/\text{g}$ を示す。この値は、 N_2 が層間に入り込めない 25°C の前処理時に比べて、約4倍強に及ぶ(表5)。さらに、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系は、

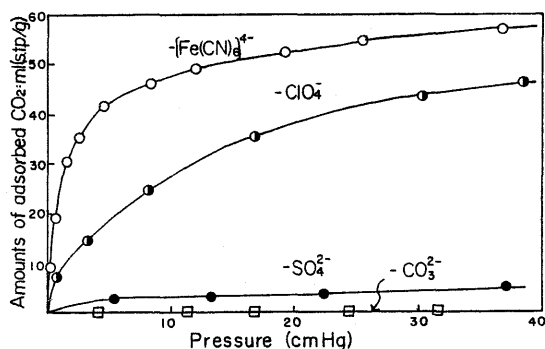


図9 Adsorption isotherms of CO_2 on Mg^{2+} - Al^{3+} - $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$, $-\text{ClO}_4^-$, $-\text{SO}_4^{2-}$, and CO_3^{2-} pretreated at 150°C at 25°C .

表5 $\text{Mg-Al-Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系の種々の前処理温度とBET比表面積の関係

前処理温度	BET比表面積 (m^2/g)
25°C	80
100	314
150	419
200	348
300	31
400	270
500	317
600	265
700	260

ガスクロのカラムに充填し、 He フロー、 150°C で脱水処理した後、 H_2 ガスをキャリアーとして、 25°C で空気を注入すると、空気が O_2 と N_2 に分離する(図10)。

Mg-Al-ClHT を用いて、水溶液中での Cl^- と光学異体である L- および D- ヒスチジンのイオン交換反応を、電気電導度を測定するプレッシャージャンプ法により調べると、 D 体が L 体よりも反応速度定数が小さくなり、不斉合成の可能性がある¹⁴⁾。

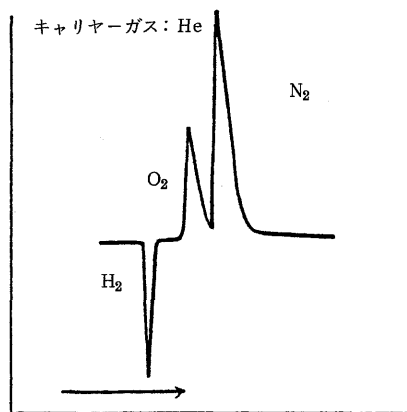


図10 150°C で1時間脱水処理した $\text{Mg-Al-Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系による H_2 と空気の分離

2.6 触媒としての性質

HTの触媒としての特徴は、次の2つのケースが考えられる。第1は、塩基性の層で囲まれた2次元空間での、然も空間への入口径が約2.7 Å以上～約30 Åの間のほぼ任意の径に規定された、特異な反応である。第2は、HTを焼成して得られる微結晶酸化物およびそれらを還元して得られる金属微結晶の利用である。HTは既知触媒の前駆体として、また例えば TiCl_3 の触媒担体として有効である。

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を担持後、 275°C で水素還元した触媒は、従来にない圧力(0～190 psig)で、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコールを高い選択性で生成する。

この中でも、メタノールの生成比率が特に高い(74～81%)¹⁵⁾。

シクロヘキサンの空気酸化に、 $(\text{Mg}, \text{Co})^{2+}$ - Al-CO_3 系および $(\text{Mg}, \text{Co})^{2+}$ - Al-BO_3 系HTを、工業的に利用されているナフテン酸コバルトの代りに用いると、シクロヘキサノールの酸化抑制に効果があり、且つシクロヘキサン酸化の選択性も向上する¹⁶⁾。

表6 Pulse reactor results of aldehyde and ketone aldol reactions over thermally activated hydrotalcite catalyst^{a)}

Starting compound (2 μ l)	Product structures area % (r.t., s)				
<chem>CC(=O)C</chem> 45 (104)	<chem>CC(C)=CC(=O)C</chem> 2.1 (422)	<chem>CC1=C(C)C(=O)C=C1</chem> 36.2 (955)	<chem>CC1=C(C)C(=O)C=C(C)C1</chem> 7.5 (-1200)	<chem>CC1=C(C)C(=O)C2=CC=CC=C12</chem> 6.6 (1805)	
<chem>CC(C)C(C)CC(=O)C</chem> 73.3 (287)	<chem>CC(C)C(C)CC(=O)C</chem> 16.5 (830)				unknowns 9.4
<chem>C1CCCCC1=O</chem> 58.5 (578)	<chem>C1CCCCC1C2=CCCCC2</chem> 12.9 (1303)				unknowns 3.4
<chem>CC=O</chem> 19.7 (78)	<chem>CC(C)=CC=O</chem> 21.4 (212)	<chem>CC(C)=CC=CC=O</chem> 34.1 (969)			unknowns 20.0
<chem>CC(=O)C + 3C6H5CH=O</chem> 0.7 (68) 89.4 (850)	<chem>C6H5CH=CC=O + (3.8) unknowns</chem> 3.3 (1433)				
<chem>CC(C)CC(C)C=O</chem> 47.2 (130)	<chem>CC(C)CC(C)C=O</chem> 36.6 (605)				unknowns 14.9

Note: First number is the area percentage of the structure; the number in parentheses is the retention time (sec).

a) 0.050 g, 50/80 mesh, 450°C heat-activated hydrotalcite. He ~ 30 cm³/min at 60 psi; 6-ft x 1/8-in. 20% Carbowax 20M on 40/60 Chromosorb column; 70–210°C at 8°C/min then c.t.; FID detection. Acetonitrile was unreactive; esters deactivate the catalyst stoichiometrically. Further experimental details are in Ref. 14).

HTの焼成物は、気相アルドール縮合反応に優れた触媒活性を示す(表6)。触媒活性は、焼成温度、M²⁺/M³⁺ モル比、層間アニオンの種類によって影響を受けるが、最も大きなのは、M²⁺とM³⁺の種類である。Mg-Al系だけが高い isophorone 収率と転化率を示すのに対し、Ni-Al系は、かなり高い収率で1,3,5-トリメチルベンゼンを生成する。これは、Niの脱水素、脱アルキル触媒活性による。Cr³⁺含有系は、mesityl oxide/isophorone 比が高くなる。Co含有系では、mesityl oxide だけ生成する。アニオンの影響としては、SO₄²⁻、Cl⁻、CrO₄²⁻系でアルドール縮合活性を殆んど示さなくなる¹⁷⁾。この原因は、(Mg, Al)O固溶体の強い塩基点(図11¹⁸⁾)を、それらアニオンが被毒するためと考えられる(図12¹⁹⁾)。

ホルムアルデヒドとアセトンとの間のアルドール

縮合についても、上記と類似した結果を与える。

即ち、Mg-Al-CO₃系が最高の転化率で methyl vinyl ketone を生成させる²⁰⁾。

COの水素化によるメタノール合成で、[(Cu, Zn)²⁺, Cr³⁺]O系および[(Cu, Zn)²⁺, Al]Oは、(Cu²⁺, Cr³⁺)O系よりも高い選択性を維持し、改善された触媒活性を示す²²⁾。

Ni-Al-CO₃系の450°Cでの焼成・還元で得られるNi触媒は、ラネーニッケル以上の水素添加触媒活性を示す²³⁾。NiOの結晶粒子径が約40Å、還元後のNiの水素化学吸着から測定した表面積は76 m²/gにもなる。

Mg-Al-CO₃系を450°Cで焼成した時、プロピレンオキシドとかβ-プロピオラク톤の重合に対して最大の活性を示す。この温度は、塩基量が最大となる温度と一致する。然し、塩基性炭酸マグネシ

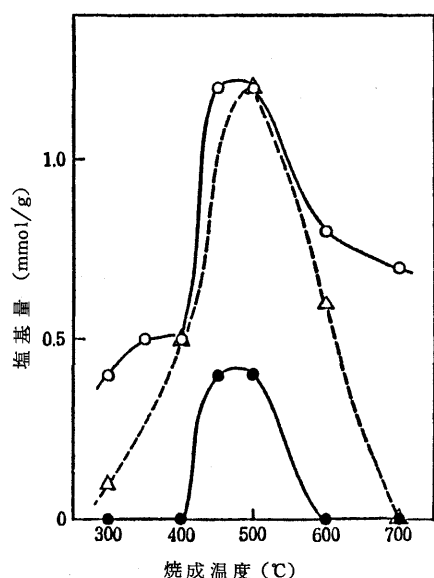
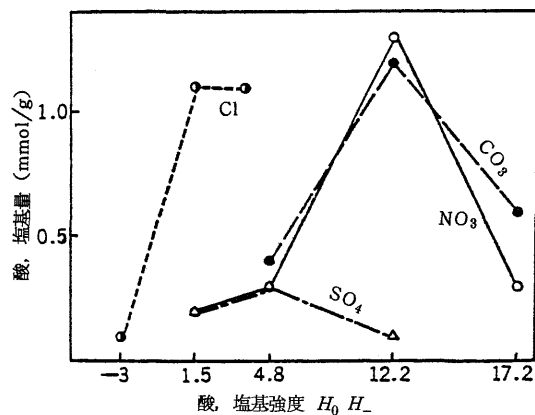


図 11 焼成温度によるHT-6の塩基量の変化

○: $H_2 \leq 12.2$, Δ : $H_2 \leq 15.0$, ●: $H_2 \leq 17.2$ 図 12 500°Cに焼成したMg-Al-Aⁿ-系の固体酸、塩基

ウムを焼成して得られるMgOは、重合活性を殆んど示さない。勿論Al₂O₃も活性を示さない²⁴⁾。

2.7 耐酸、耐アルカリ性

pH 3-14の範囲で安定で、耐酸性はMg(OH)₂よりも、耐アルカリ性はAl(OH)₃よりも、それぞれ優れている(Mg-Al-CO₃系)。ただし、耐酸性は、pH 3以下であっても、酸量がHTのCO₃²⁻の当量以下であれば、CO₃²⁻による中和、イオン交換反応速度が速いため基本層は殆んど侵されない。

3. 応 用

3.1 制酸剤

HTの最初的应用であり、1970年頃から始まった。胃酸(pH≒1.2)による胃粘膜破壊を防ぐのが目的で、胃内のpHを適正な3-5の範囲に保つ必要がある。Mg-Al-CO₃系は、胃酸と速かに反応してpHを約4に長時間緩衡するとともに、胃粘膜破壊のもう1つの原因であるペプシンの作用を、分解することなく阻止するため、制酸剤としては最も性能が優れている²⁵⁾。

3.2 樹脂・ゴム添加剤

3.2.1 ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン等チーグラ-触媒で重合する樹脂は、MgCl₂を担体として使う発明により飛躍的に触媒活性が増大したとはいえ、TiCl₄、AlCl₃、MgCl₂等を塩素換算で約10-100 ppm含んでいる。

このままでは、成形機の腐蝕、耐酸化性、耐紫外線性、着色性等の問題があるので、触媒残査を中和し不活性化する必要がある。この様な目的に対し、Mg-Al-CO₃系は、従来の中和剤ステアリン酸Caとかステアリン酸Znに比べて、3倍以上のハロゲン不活性化効果があるとともに、改善された着色性、更に低減された吸水性等を示す。HTは、ハロゲンの中和で無害なCO₂しか副生しないのに対し、ステアリン酸金属塩は、CaCl₂とかZnCl₂を副生する。これら金属塩は、弱酸性であるため、未だ有害であり、吸湿性も強い等の欠点がある²⁶⁾。

3.2.2 塩化ビニルの熱安定剤

塩化ビニルは、加工時にその1部が熱分解してHClを発生し、樹脂を着色、劣化させるので、必ず熱安定剤を処方する必要がある。Cd/Ba系、Pb系、Ba/Zn系、Sn系等が多く使われ、効果も高いが、近年の安全性、地球環境の保護への関心の高まりから、無毒性で効果の高い安定剤への要求が強くなりつつある。熱安定性が優れ、透明性も良好なMg-Al-CO₃系はその欠点である初期着色性をβ-ジケトンとか亜リン酸塩、ステアリン酸Zn等との複合により、特に安全性の要求が高い分野から優先的に使用されてきている²⁷⁾。

表7にDHT系[Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃・3H₂O]と、従来の安定剤との硬質配合における熱安定性の比較を示す。

表7 DHTと他の安定剤の塩化ビニルに対する熱安定性比較

テスト条件：180℃で5分間ロール練り後、190℃のオープン中で熱安定性を測定

処方	安定剤の種類	配合量	熱安定性 (黒化する までの時間)
A	DHT	1.5 phr	110 分
B	オクチルスズメルカプト	1.5	80
	DHT	2.7	
	ステアリン酸亜鉛	0.3	
C	ステアロイルベンゾイル メタン	0.5	70
	DHT	1.5	
	ステアリン酸カドミウム	1.5	
D	オクチルスズメルカプト	3.0	90
E	ステアリン酸カルシウム	2.7	20
	ステアリン酸亜鉛	0.3	
F	ステアリン酸バリウム	2.7	30
	ステアリン酸亜鉛	0.3	
G	ステアリン酸カドミウム	1.5	50
	ステアリン酸バリウム	1.5	
H	ステアリン酸鉛	3.0	50
I	トリベース (塩基性硫酸鉛)	2.7	70
	ステアリン酸鉛	0.3	

(注) 配合比：PVC ($\bar{p}=700$) 100 phr
 Glycerine ricinolate 0.5 "
 安定剤 (全部で) 3.0 "

3.2.3 ハロゲン含有ゴムの受酸剤

クロロブレンとかクロロスルホン化ポリエチレン等のハロゲン含有ゴムの受酸剤として、耐水性、無毒性、着色性(美しい色への仕上り)に優れる。受酸剤としてMgOが広く使われているが耐水性に劣る。従って、耐水性が要求される用途には、鉛化合物が使われて来た。然し鉛化合物は、毒性、着色性の問題がある。この分野で、Mg-Al-CO₃系およびその焼成物(Mg, Al)Oが有効である²⁸⁾(図13)。

3.2.4 グリーンハウスフィルム

夜間ハウス内の植物から放射される赤外線効率良く吸収して、ハウス内の温度低下を防ぐ。塩化ビニルフィルム、EVAフィルムに添加され、フィルムの透明性を損うことなく赤外線を良く吸収し、フィルムの耐候性も改善する²⁹⁾。

3.2.5 その他

有機ハロゲン系難燃剤の防錆、熱安定、耐候性改良剤³⁰⁾、半導体封止剤用エポキシレジン中のClの不活性化³¹⁾、塗料の防錆剤、酢酸ビニルアルコールのゲル化防止、PPSによる金型腐蝕の防止、等が

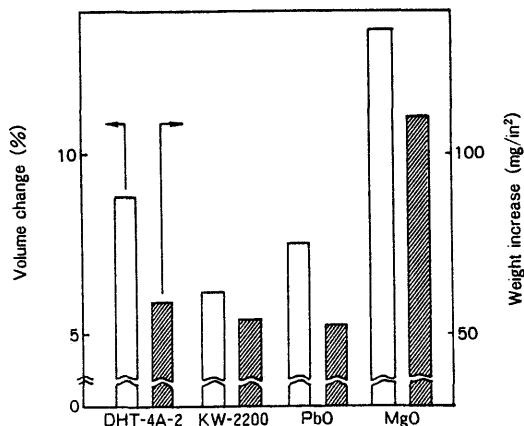


図13 Water resistivity for chlorosulphonated polyethylene at 70°C for 7 days.

ある。以上述べた用途に使われている樹脂およびゴム用HTは、平均2次粒子径が約0.4μmの微粒子で、高分散性である。

4. おわりに

著者は1968年からHTの研究に入った。研究すればする程面白い化合物であるという認識があったので、何か良い用途を見つけねばならないと随分模索したが、制酸剤以外の用途は見つからず5年以上も費した。ポリマー中のハロゲン、酸の不活性化というHT本来の特徴から言えば当然すぎる用途に焦点を当て、HTの高分散性微粒子化に成功するに及んで、やっとHTも格好がついて来た感じがする。近年のピラード化合物への関心の高まりから、HTも新しい観点からの研究が増えているので、今後の新しい展開が期待される。

文 献

- 1) W. T. Reichle, CHEMTECH JANUARY, p. 58 (1986)
- 2) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980)
- 3) W. T. Reichle, S. Y. Kang and D. S. Everhardt, *J. Catal.*, **101**, 352 (1986)
- 4) T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *Reactivity of Solids*, **5**, 219 (1988)
- 5) T. Sato, K. Kato, T. Endo and M. Shimada, *ibid.*, **2**, 253 (1986)
- 6) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305 (1983)
- 7) K. Kuma, W. Paplawsky, B. Gedulin and G. Arrhenius, 9th International Conference on the Origin of Life, Prague, July 3-8, 1989
- 8) G. W. Brindley and S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, **28**, 87 (1980)

- 9) A. Schutz and P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, **68**, 360 (1987)
- 10) J. Twu and P. K. Dutta, *J. Catal.*, **124**, 503 (1990)
- 11) Y. Sugawara, N. Yokoyama, K. Kuroda and C. Kato, *Ceramics International*, **14**, 163 (1988)
- 12) E. P. Giannelis, D. G. Nocera and T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **26**, 203 (1987)
- 13) S. Miyata and T. Hirose, *Clays Clay Miner.*, **26**, 441 (1978)
- 14) T. Ikeda, H. Amoh and T. Yasunaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5772 (1984)
- 15) T. J. Pinnavaia, M. Rameswaran, E. D. Dimutakis, E. P. Giannelis and E. G. Rightor, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**, 227 (1989)
- 16) 橋本, 松村, 触媒研究発表会講演予稿集, 478 (1989)
- 17) W. T. Reichle, *J. Catal.*, **94**, 547 (1985)
- 18) 宮田, 玖村, 服部, 田部, 日化誌, 92, 514 (1971)
- 19) 宮田, MOL., 昭和52年2月号, 31 (1977)
- 20) E. Suzuki and Y. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1008 (1988)
- 21) C. Busetto, G. D. Piero and G. Manara, *J. Catal.*, **85**, 260 (1984)
- 22) S. Gusi, F. Pizzoli, F. Trifiro, A. Vaccari and G. D. Piero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31**, 753 (1987)
- 23) 福永, 岡田, 日本特許 1057872
- 24) G. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita and S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2449 (1979)
- 25) 幸保, 宮田, 玖村, 島田, 薬剤学, 29, 215 (1969)
- 26) 宮田, 黒田, 日本特許 1128414
- 27) 宮田, 黒田, 日本特許 1213856
- 28) 宮田, 日特公平 1-30856
- 29) 宮田, 日本特許 1423407
- 30) 宮田, 今橋, 日特開昭 60-1241
- 31) 宮田, 飯島, 日特開昭 59-209644

《解 説》

天然ゼオライトの遠赤外放射材料への応用

秋田大学鉱山学部 吉 村 昇

1. はじめに

秋田県における天然ゼオライトは県北部を中心に、全国の生産量の2割を占めており、その埋蔵量は約800万トンとも言われている。しかしながらその利用範囲は農業利用（土壌改良剤、農業キャリア、畜産飼料等）などに限られ、有用な産業資源としては利用が限定されているのが現状である。

そこで天然ゼオライトの成分に含まれている SiO_2 、 Al_2O_3 が遠赤外線を良く放射する材料であることから、天然ゼオライトの持つ遠赤外放射特性に着目し、その天然産品をそのまま遠赤外放射材料として利用できないかを検討することで、その高度利用化の実現をねらっている。

ここでは、天然ゼオライトにおける遠赤外域の分光放射率と遠赤外放射による加熱特性について述べると共にその有用性に関して紹介する。

2. 遠赤外線とは

従来、遠赤外線の応用分野として、工業や農業、食品、さらに医療の分野など広い範囲にわたって利用されており、最近家庭用の暖房器具や調理器具にも遠赤外線が利用され始めている。その「遠赤外線」とは、電磁波の一種であり、約 $4\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の波長の電磁波と考えられている（この波長区分は確定したものがないのが現状であるが、IEC（国際電気標準会議）の国際電気標準用語として $4\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ が標準化されている¹⁾）。その遠赤外線は、エネルギー的に強力でないため化学的な変化を伴わず加熱乾燥や加工が可能で、加熱・加工後の仕上がりや品質が良好であるという特徴を持っている。これらの遠赤外放射を利用した加熱法は、新しい技術ではなく古くから日常生活に利用されており、例えば石焼き芋なども一種の遠赤外加熱である。

3. 遠赤外放射体の基本事項

絶対零度でない限りどんな物質でも持っている熱エネルギーを電磁波のエネルギーに変換して、外部

へ放出するという性質がある。この性質のことを「熱放射」というが、熱エネルギーをエネルギーの損失なく電磁波のエネルギーに変換する物質を「黒体」といい、温度による放射強度と波長特性がプランクの法則より求めることができる。図1にプランクの法則から得られた黒体の分光分布を示す。

実在の物体には黒体に近いエネルギー変換を行う

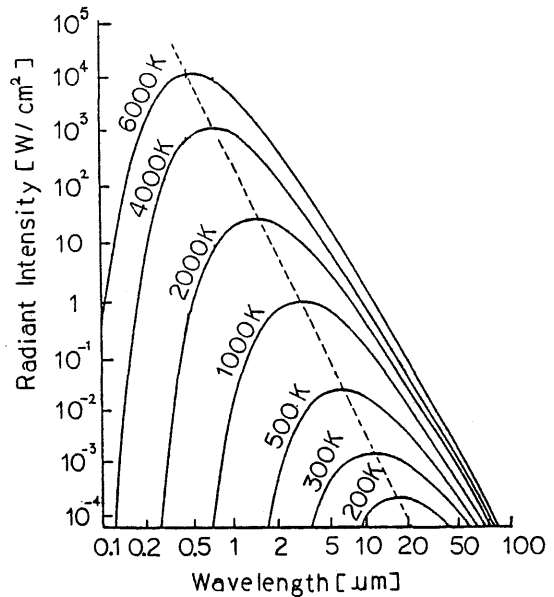


図1 各種温度における黒体放射のエネルギー密度

表1 各種材料の放射率の例²⁾

材 料	対象温度(℃)	放射率(ε)
Al { 研磨面 粗 面 酸化面	200～600	0.039～0.055
		0.055～0.08
		0.01～0.65
Al_2O_3	100～1000	0.59～0.78
ZrO_2	800	0.74
SiC	800～1600	0.90
炭 素	1500～3000	0.78～0.84
煉 瓦	800～1500	0.90～0.95

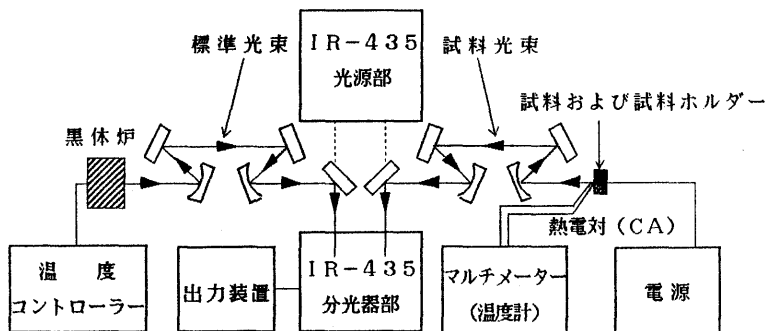


図2 分光放射率の測定系

ものから、変換能率の低いものまで多種多様にある。実在の物体について、このエネルギー変換の過程における理想状態からのずれを「放射率」という。つまり、物体の放射率(ϵ)は黒体を1とした比率で表され、通常 $0 < \epsilon < 1$ の値をとる。表1に放射率の大小についてまとめた結果を示す²⁾。

4. 分光放射率の測定

4.1 実験装置・方法

遠赤外放射材料を評価する方法としては、分光放射率を測定するのが一般的である。そこで、本研究では光学的零位法を原理とする赤外分光光度計(島津製作所 IR-435 型)を基本とした装置を測定に用いた。その測定系を図2に示す。本装置は標準光源として温度コントローラー(Shimaden製, SR-22)を備えた黒体炉を用いている。試料を設置・加熱する試料ホルダーには試料表面の放射面積を一定にする役割を持つ直径10mmの窓が設けてある。ホルダーの加熱系へ印加する電圧はスライダックによって調節し、発生熱量をコントロールした。圧着した放射体試料の表面温度は、熱電対(CA)とマルチメーター(アドバンテスト製, TR2114)で測定した。試料表面からの放射は4枚のミラーによって分光光度計分光器部に導かれ、ここで同じように導かれた黒体炉の放射と比較した。分光光度計出力部には、黒体炉の放射強度を100%としたときの試料表面の放射強度が表示される。本装置の分光光度計は熱電形の検出器を用いているために、その性能を生かすには入射光のエネルギーをある程度大きくする必要がある。本研究では、装置の応答性などを考慮して黒体炉内部と試料表面の温度を400℃に設定して測定を行った。装置の校正は、基準となる数種類の試料を長野県工業試験場の分光放射特性測定装置で測定し、得られたデータを基準に本装置のセッティング

を行った。なお、本装置では $2.5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の領域で測定が可能である。

4.2 実験結果

本研究で使用した天然ゼオライトは以下のプロセスで作製したものを用いた。まず、天然ゼオライトの粉体(平均粒径 $6\mu\text{m}$)にバインダーとしてPVA樹脂を加え、 2 ton/cm^2 の圧力で、直径14mm~16mm、厚さ1mm~3mmの円盤状の試料とし、空气中で1050℃で焼成させたものを使用した。また、天然ゼオライトとの特性比較のため酸化物セラミックスとして同じプロセスで作製した Al_2O_3 、 TiO_2 (焼成温度はそれぞれ1400℃, 1300℃)を用いることにした。

測定結果として、表面温度を400℃に設定したときの天然ゼオライト、 Al_2O_3 、 TiO_2 の分光放射率測定結果を図3に示す。天然ゼオライトは $10\mu\text{m}$ 付近に放射率の落ち込みが見られるものの、測定した波長領域では全体的に放射率が高く、また波長に対する放射率の変化が小さいといえる。一方、 Al_2O_3 、 TiO_2 の場合は、その分光放射率に大きな落ち込み

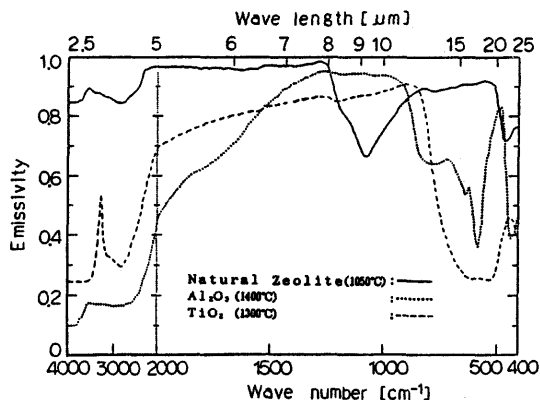


図3 各種放射体の分光放射率
(放射体表面温度:400℃)

の存在することが確認された。

赤外放射を利用するニーズ側から放射体の分光放射率を考慮した場合、赤外放射の作用効果を利用しようとする物質の赤外吸収特性と整合のとれた赤外放射が最も望ましいといえる。そのため、一般の物質では各波長に対する放射率の値が平坦ではないため、放射率と温度とによって決定される放射エネルギー分布と、被加熱物の赤外吸収特性とがなるべく一致するように、放射体と使用温度を選定しなければならない(選択放射である)。一方、天然ゼオライトのように理想黒体に近い分光放射率を持つ放射体では、加熱に使う波長域を選択してやる必要がなく、すべての波長で高い放射エネルギーを得ることができる。つまり、赤外吸収特性の異なる被加熱物の加熱の際、それに適した放射体を選択してやる必要がなく、1つの放射体で被加熱物に対し最大の放射が可能となる。これらのことから、天然ゼオライトは最適な放射体材料であると考えられる。

5. 天然ゼオライトの遠赤外加熱実験

天然ゼオライトはその分光放射特性に他の酸化物セラミックスに比べ、優れた特性を持っていることを前項で述べた。さて、この特性が天然ゼオライトをヒータとして用いた場合に、加熱効果にどう現われるか、実際に加熱を行い温度上昇の様子を赤外線カメラを用いて計測を行った。

5.1 ヒータ

測定に使用したヒータは1050℃で焼成した天然ゼオライト(直径47mm)を加熱板に密着させ、裏面から温度上昇させる方法で、セラミックス表面温度を400℃に設定して測定を行った。セラミックスの放射部には、放射面積を一定にする役割を持つ直径40mmの窓を設けてある。さらに、 Al_2O_3 、 TiO_2 (焼成温度はそれぞれ1400℃、1300℃)のヒータについても加熱実験を行った。

5.2 被加熱物

遠赤外放射による加熱を食品、人体等へ応用する場合、その成分に含まれる水に対しての加熱効果を定量的に評価することが非常に重要である。そこで本研究では水の加熱効果を評価する上で比較的含水量の多い寒天を選んだ。水は遠赤外域に大きい吸収を持つ物質である。

5.3 測定結果

まず、濃度2wt%の寒天10mlをプラスチックシャーレに入れ、寒天面より80mmの間隔をあけた上

方に上述のヒータをセットし、各種ヒータにより寒天の表面温度上昇を上部にセッティングした赤外線カメラでもって比較測定した。セラミックス表面温度はすべて400℃である。測定中は室温を一定に保存し測定を行った。温度上昇の結果を図4に示す。図5は加熱時間10分における上昇温度の結果であり、金属の例としてアルミ板の結果も併記した。

図4より、放射体温度を400℃に設定して寒天を上部から加熱してやると、4.2で述べた分光放射特性の違いが加熱効果にはっきりとした違いとなって現われ、天然ゼオライトが優れた加熱効果を示すことがわかる。水(寒天のほとんどは水である)は遠赤外域の電磁波を非常に良く吸収するため、天然ゼオライトのような黒体放射に近い放射体の場合、含水量の多い食品等の加熱に有効であると言える。さらに、エネルギー的に見ても省エネルギーである。図

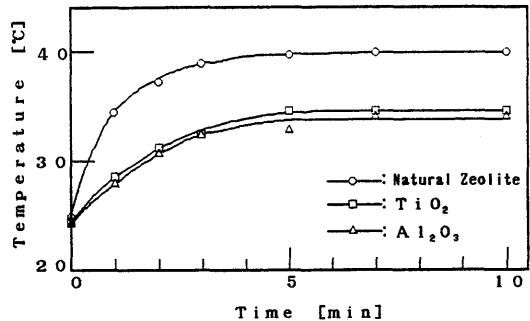


図4 寒天加熱実験結果(表面)
(放射体温度:400℃)

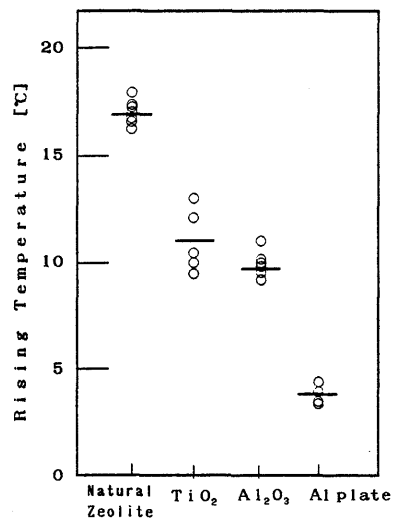


図5 各種放射体による寒天の表面温度上昇結果
(初期温度:21.0~23.5℃, 加熱時間:10分)

5は遠赤外放射セラミックスと通常の金属板のヒータとの加熱効果の比較であるが、遠赤外放射セラミックスは金属板のヒータに比べ、加熱に著しい違いが認められ、遠赤外加熱の有用性を示唆している。

6. あとがき

以上、天然ゼオライトの高度利用として遠赤外放射材料への応用について紹介してきた。天然ゼオライトは天然産品であるために不純物の混入や純度のバラツキのため、高度利用化に際してはこれがネックとなり工業分野に利用されにくいという問題がある。その点、遠赤外放射材料への応用は、天然ゼオライト岩を粉碎・焼成するだけで良好な遠赤外放射

特性が得られることより、非常に安価で量産できるという利点を持っている。

今後は一次、二次精製することにより、発酵工学などバイオ工学への利用やエレクトロニクス部品への活用が期待される。

最後に、本研究を遂行するにあたり、御援助下さった秋田県商工労働部資源エネルギー課、TDK(株)セラミック事業部及び本学大学院生佐々木芳宏君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 河本康太郎, セラミックス, **23**(4), 327(1988).
- 2) 河本康太郎, セラミックス, **22**(9), 816(1987).

《レポート》

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

群馬大学工学部 佐藤 満 雄

社会や政治情勢の問題もあってソビエト圏からの情報が手に入りにくい。幸い今回東北大寺崎治博士の御助力によりソビエト側とのコンタクトも出来、標記タイトルのフォーラムを開く事が出来た。会場となった国際きのこ会館は、しいたけの人工栽培を世界で最初に達成した森喜作博士が、国際きのこ会議を日本で開催するため市街を一望する景勝の地に設立した由緒ある建物で、さる1986年東京ゼオライト国際会議のポストシンポ“ゼオライト構造、トポロジー、フレームワークデザイン”もここを会場として行ったところである。今回ソビエト側から2名、国内からは3名の方々より以下のテーマについて話題を提供して頂いた。

1. Optical properties of zeolite single crystals containing semiconductor clusters and chains.
V. F. 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)

ゼオライト格子空間を化学反応の場としてのみならず、特異なクラスター生成とその生成クラスターの物性発現の場として捉える研究が活発化してきた。量子点や量子細線などがそれである。この面で先駆的な研究を続けてきたソビエトの Bogomolov 教授グループのメンバーが今回招待した Dr. Paborchii 及び Dr. Petranovskii 達である。今回、Paborchii はゼオライト格子内における Se, Te, CdS などのクラスター構造と物性変化について分光学的方法の詳細を、Petranovskii はクラスター生成の場としての十分なサイズの単結晶の育成について、そのノウハウをきわめて詳細に説明された。寺崎は研究の現状と問題点のみならず、今後の発展方向について貴重な示唆を、福岡は金属カルボニルクラスターを例として Ship-in-bottle 法による触媒設計を、佐野は現在参画している CASIMIR 計画の概要について報告を頂いた。限られた時間でのフォーラムであったが、約40名の方々が懇親会も含めて熱心に討議に参加して頂いた。このフォーラムのアブストラクトは若干手元に残っております。希望者は御申出下さい。



《レポート》

“4th Chemical Congress of North America and 202nd ACS National Meeting”に参加して

千代田化工建設(株) 中 田 真 一

8月25日より30日まで米国化学会主催の標題の学会がNew York Cityで行われた。30のDivisionがそれぞれの、あるいは合同でのシンポジウムを開催し、その数は全体で約300にもものぼった。会場も9つのホテルに分かれ、極めて盛況な学会であった。

その中で、Division of Petroleum Chemistry, Inc.の主催するシンポジウムは4つあったが、ゼオライトあるいは層状(粘土)化合物に関係する発表、討論はおもに次の2つのシンポジウムで活発に行われた。

- (a) Advances in Zeolites and Pillared Clay Synthesis
- (b) Alkylation, Aromatization, Oligomerization and Isomerization of Short Chain Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts

以下に発表題目/発表者を紹介し、トピックスと全体の印象などを簡単に述べたい。(a, bは上述の各シンポジウムを指す。)

- (a)
 - Synthesis and Characterization of VPI-6 Another Intergrowth of Hexagonal and Cubic Faujasite (M. E. Davis)
 - Synthesis and Characterization of Breck Structure Six, (BSS) (G. W. Skeels, K. B. Reuter, N. K. McGuire)
 - Synthesis of Zeolite Y in the Gelatin Solution (Y. Goto, M. Koizumi, H. Saezusa)
 - The Chemistry of NaY Crystallization from Sodium Silicate Solutions (D. M. Ginter, A. T. Bell)
 - Low Temperature Hydrothermal Crystallization of MFI Zeolites in an Alkaline Fluoride Medium (M. J. Eapen, P. N. Joshi, S. V. Awate, A. N. Kotasthane, V. P. Shiralkar)
 - ^1H - ^{27}Al Cross-Polarization and Very Fast ^{27}Al MAS NMR Studies of Dealuminated Zeolite Y (J. Rocha, J. Klinowski, S. W. Carr)
 - Molecular Chemical Aspects of Silica Gel Formation (P. W. J. G. Wijnen, T. P. M. Beelan, R. A. van Santen)
 - Zincophosphates and Beryllarsenates ... Zeolites and Other Microporous Structures

- (T. Gier, W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, G. D. Stucky)
- Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures (C.-L. O'Young)
- Synthesis and Characterization of New Metal Oxides (E. W. Corcoran, Jr.)
- Small-Angle Neutron Scattering Studies of the Template-Mediated Crystallization of ZSM-5 Type Zeolites (L. E. Iton, F. Trouw, T. O. Brun, J. E. Epperson, J. W. White, S. J. Henderson)
- Design and Synthesis of Carbon Molecular Sieves for Separation and Catalysis (H. C. Foley, D. S. Lafyatis, R. K. Mariwala)
- Characterization of Molecular Sieve Frameworks and Products of Catalytic Reactions Using Two-Dimensional NMR Techniques (W. Kolodziejski, J. Klinowski)
- From Clathrasils to Large-Pore Zeolites: The Effects of Systematically Altering a Template Structure (Y. Nakagawa, S. I. Zones)
- 12-Ring Channel Templated Mazzite: A Stabilized Calined Structure (D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier)
- Common Factors in the Synthesis of Na-Chabazite and K-Mazzite (F. Di Renzo, F. Fajula, F. Figueras, M. A. Nicolle, T. Des Courieres)
- Investigation of Seed Properties Influence on the Rate of ZSM-5 Crystallization (K. G. Ione, S. V. Dudarev, A. V. Toktarev)
- Precursor Phases and Nucleation of Zeolite Ton (F. Di Renzo, F. Remoué, P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras, T. Des Courieres)
- Kinetic Studies of the Crystallization of the Zeolites Mordenite, L, Omega and Offretite (H. Lechert, H. Weyda)
- ^{13}C and ^1H Magic-Angle-Spinning NMR Studies of the Conversion of Methanol to Olefins over Offretite/Erionite Intergrowths (M. W. Anderson, J. Klinowski, M. W. Anderson, M. L. Occelli)
- Novel Approach to the Synthesis of Molecular Sieves: Recrystallization of the Intermediates Isolated from the Gel Phase (Z. Gabelica, L. Maistriaux, T. Florent, E. G. Derouane)
- Clear Solution Synthesis of AlPO_4 Molecular Sieves: Identification of Transient Phases

- (R. Szostak, B. Duncan, R. Aiello, A. Nastro, K. Vinje, K. Lillirud)
 - Zeolite NU-87: Aspects of its Synthesis Characterization, Structure and Properties
(J. L. Casci, M. D. Shannon, P. A. Cox, S. J. Andrews)
 - Zeolite Synthesis in the Na-THA System and Low Temperature
(P. D. Hopkins)
 - Aluminum- and Boron-Containing SSZ-24, the All-Silica Analog of AlPO-5
(R. A. Van Nordstrand, S. I. Zones)
 - On the Catalytic Sites Formed by the Reaction of Metal Alkyls with Deboronated Zeolites
(R. de Ruiter, H. van Bekkum)
 - Competitive Role of Cations in Zeolite Crystallization
(P. K. Dutta, R. Asiaie)
 - Orienting Effect of Fluoride Anions in the Synthesis of a New Gallophosphate of the LTA Type
(M. Merrouche, J. Patarin, M. Soulard, H. Kessler, D. Anglerot)
 - Gallosilicate: A Novel Derivative of EUO Framework Zeolites
(G. N. Rao, V. P. Shiralkar, A. M. Kotasthane, P. Ratnasamy)
 - On the Various Structural States of Gallium in As-Synthesized and Modified MFI-Gallosilicates
(Z. Gabelica, C. Mayenez, R. Monque, R. Gallasso, G. Giannetto)
 - Synthesis of ETS-10, A New Wide-Pore Titanium Silicate Molecular Sieve
(S. M. Kuznicki, D. T. Hayhurst)
 - Adsorptive Properties of ETS-10, A New Large-Pore Titanium Silicate
(D. T. Hayhurst, M. Mansour, S. Kuznicki)
 - Microwave Heating of Zeolite Synthesis Mixtures
(J. C. Jansen, A. Arafat, H. van Bekkum)
 - EXAFS Studies of Isomorphously Substituted Zeolites with the ZSM-5 Structure
(S. A. Axon, K. K. Fox, S. W. Carr, J. Klinowski)
 - Investigation of the Crystallization of Very Large Pore Aluminophosphate Phases and Their Physico-Chemical Characterization
(E. Jahn, D. Müller, J. Richter-Mendau)
 - A Solid State NMR Study of 18-Ring Large Pore Aluminophosphate Molecular Sieves
(J. C. Perez, P.-J. Chu, A. Clearfield)
 - In Situ Monitoring of the Degree of Transformation of VPI-5 to AlPO₄-8 at Various Temperatures by Multinuclear Solid State NMR and DTA
(Z. Gabelica, L. Maistrai, F. G. Derouane)
 - Solid-State ²⁷Al NMR Studies of Hydrate AlPO₄-8
(J. Rocha, J. Klinowski)
 - Synthesis of VPI-7: A Novel 3-Membered Ring Containing Molecular Sieve
(M. J. Annen, M. E. Davis)
 - Isomorphous Substitutions of Silicon and Cobalt in Molecular Sieve AlPO₄-5
(K. J. Chao, S. P. Hsu, S. H. Chen, J. C. Lin, J. Lievens, Y. Wang)
 - Pillaring of Layered Inorganic Compounds
(A. Clearfield, R.-C. Wang, J. D. Wang, M. Kuchenmeister, K. Wade)
 - Intercalating Properties of Layered Metal (IV) Phosphates Towards Organic Bases, Metal Complexes and Metal Oxides
(C. Ferragina, A. Frezza, A. La Ginestra, M. A. Massucci, G. Mattogno, G. Patrono)
 - Direct Synthesis of Novel Intercalated Layer Silicates
(W. Schwieger, D. Freude)
 - TEM Analysis of Pillared Rectonites
(J. M. Dominguez, M. L. Occelli)
 - Layered Silicates: The Protonation Behavior of KHSi₂O₅
(D. M. Miller, J. M. Garces, D. W. Susnitzky)
 - Preparation and Characterization of Borate Pillaring Anionic Clay
(S. Cheng, J.-T. Lin)
 - Supergallery Pillared Clays
(T. J. Pinnavaia)
 - Synthetic Control and Analytical Determination of Pillar Densities in Alumina Pillared Montmorillonite
(J. R. Jones, R. S. Mason, J. H. Purnell)
 - Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry
(A. de Roy, C. Forano, J. P. Besse)
 - Synthesis of Dioctahedral 2:1 Layer Silicates in Acid and Fluorinated Medium
(L. Huve, R. Le Dred, D. Saehr, J. Baron)
 - Microporous Pillared Mica with Cation-Incorporated Silicate Surfaces
(K. Urabe, H. Sakurai, K. Kawabe, Y. Izumi)
 - Optimization of the Pillaring of a Saponite
(S. Chavalier, R. Franck, H. Suquet, C. Marcilly, D. Barthomeuf)
 - Ga₁₃, GaAl₁₂ and Al₁₃ Polyoxocations and Pillared Clays
(S. M. Bradley, R. A. Kydd, R. Yamdagni, C. A. Pyfe)
 - Oxygen Adsorption Properties of Microporous Silica Derived from Layered Siloxene by Oxidation
(S. Yamanaka, H. Itoh, M. Hattori)
 - Surface and Cracking Properties of Expanded Clays Dried Using a Supercritical Fluid
(M. L. Occelli, K. Takahama, M. Yokoyama, S. Hirao)
- (b)
- The Oligomerization of Lower Olefines by Heterogeneous Catalysis
(F. Nierlich, J. Neumeister, Th. Wildt)
 - Ethylene Dimerization Over Highly-Dispersed Metal Catalysts
(A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. L. G. Fierro)
 - Comparative Study of the Oligomerization of C₂-C₆ Olefins on HZSM-5
(N. S. Gnep, F. Bouchet, M. R. Guisnet)
 - Deactivation by Coke Formation of ZSM-5 Type Catalysts During Oligomerization of Ethene

- (T. Dypvik, A. Holmen, Y. B. Taarit)
- Catalytic Performance of Pillared Interlayered Clay Molecular Sieve with High Thermal Stability (J. Jiao, Z. Gao)
- Factors Affecting the Deactivation of Gallium Containing HZSMS Zeolites Used for the Aromatization of Small Alkanes (C. R. Bayense, H. A. M. Damen, J. H. C. van Hooff)
- Naphthene Transformation over H-[AL]-ZSM-5 and GA/[AL]-ZSM-5 Catalysts (G. Giannetto, J. A. Perez, R. Sciamanna, L. Garcia, R. Gallasso, R. Monque)
- Conversion of Light Alkanes to Aromatic Hydrocarbons V. Aromatization on Ethane, Propane and Isobutane on HZSM5. Effect of Gallium (M. R. Guisnet, D. Aittaleb, J. Y. Doyemet, N. S. Gnep)
- Evolution of the Gallium Phase of GaHMF1 Aromatization Catalysts in the Course of the Preparation Procedure and Reaction-Regeneration Cycles (H. Ajot, F. Alario, J. F. Joly, E. Merlin, F. Raatz)
- Zeolite Beta and Isomorphously Substituted Ga-Beta as a Catalyst for Propane Aromatization – Infrared Spectroscopic Investigations (F. Schuth, R. Spichtinger)
- Influence of the Zinc Content on Aromatics Formation over Zinc-Containing Ultra-Stable Y Zeolites (P. A. Arroyo, E. F. Sousa-Aguiar, J. L. F. Monteiro)
- Use of a Kinetic Model for Investigation of Light Olefin Aromatization Reactions over HZSM-5 Zeolites (D. B. Luk'yanov, V. I. Shtral')
- Selective Aromatization of Light Hydrocarbons on Polyfunctional Metallosilicate Catalysts (T. Inui, A. Matsuoka)
- Concept of Hydrogen Back Spillover (HBS): Towards the Development of High-Performance Catalysts for Aromatization of Light Alkanes and Olefins (R. Le van Mao, L. Dufresne, J. Yao, D. Ly)
- New Modification Method of Pt/KL Zeolite Catalyst for Light Naphtha Reforming (T. Fukunaga, H. Katsuno, M. Sugimoto)
- Shape Effects in the Conversion of Ethanol to Hydrocarbons over Alkaline-Free Synthesized ZSM-5 and Aluminated Silicate-1 Crystals (V. Voogd, J. C. Solle, A. Doelwijt, H. van Bakkum)
- Investigation of Reactions and Catalysts of C₃-C₄ Paraffins Dehydrogenation and Aromatization (N. R. Bursian, S. B. Kogan, V. K. Daragan, O. M. Oranskaya, N. M. Podkletnova)
- Zeolite Containing Catalysts for C₁-C₄ Aromatization: Characterization and General Catalytic Behavior (E. S. Shpiro, O. P. Tkachenka, Kh. M. Minachev)
- Primary Formation and Secondary Transformation of Para-Ethyltoluene During Toluene Ethylation on Modified ZSM-5 (F. Lonyl, J. Engelhardt, D. Kallo)
- Reaction Kinetics of Propane Dehydrogenation Over Zn or Mo Supported on Silicate (B.-Z. Wan, H.-M. Chu, C. C. Wang)
- Para Selective Alkylation of Monoalkylbenzene over Silylated Gallosilicate Zeolites (A. B. Halgeri, Y. S. Bhat, S. Unnikrishnan, T. S. R. Prasada Rao)
- Alkylation of Iso-paraffin Hydrocarbons with Olefins on Zeolitic Catalysts (S. N. Khadzhiev, I. M. Gerzeliev)
- Sulfate-Containing Solid Superacids for Acid-Catalyzed Hydrocarbon Conversions (I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J. L. G. Fierro)
- Toluene Disproportionation Reaction Over Zeolites: Effect of Si/Al Ratio and Coke Formation (K. EJ-Jennane, C. Marcilly, C. Travers, F. Raatz)
- A New Cyclohexanol Process via Cyclohexene from Benzene (Y. Fukuoka, H. Nagahara)
- Properties of Alkane Isomerization Products (C.-L. Li, Z.-L. Zhu, L. Shi, J.-G. Cao)
- New Developments in C₅-C₇ Paraffin Isomerization (J. P. van den Berg, J. J. den Otter, P. M. M. Blauwhoff)
- Design of Pt-Mordenite Catalysts for the Isomerization of C₅ and C₆ n-Alkanes in Light Straight Run (A. Corma, J. Frontela, J. Lazaro, M. Perez)
- Hydroisomerization on n-Hexane in the Presence of Aromatics over Pt/Zeolites (A. M. Martin, J. K. Chen, V. T. John)
- Improvements on Both Amorphous and Zeolitic Isomerization Catalyst (G. Szabo, F.-X. Cormerais)
- Kinetics of the Hydroisomerization of n-Hexane on Nickel Containing Zeolites (H. Exner, E. Nagy, F. Fetting)
- Studies on the Activity and Surface Acidity of HM Zeolite and PD/HM Catalysts (Z.-M. Chai, C.-L. Li, G.-X. Huang)
- Deactivation by Coking and Regeneration of Pd/HM Catalysts for Alkane Isomerization (C. L. Li, L. Shi, R. Y. Wang, L. D. Li)
- Surface Organometallic Chemistry of Zeolites: Synthesis and Characterization of Mordenites Modified BU Tetraethyltin Application of the C₈ Isomerization (M. Liddell, A. Theolier, C. Nede, F. LeFebvre, A. Choplin, J. M. Basset, F. Raatz, C. Travers, J. F. Joly)
- Influence of the Si/Al Ratio on the Catalytic Properties of Small and Large Port Mordenites in C₈ Aromatics Isomerization (M. F. Ribeiro, F. Lemos, F. R. Ribeiro, Ch. Marcilly, Ch. Travers, F. Raatz)
- Scientific Foundations for Synthesis of Hydrocarbon Isomerization Catalysts (N. R. Bursian, P. N. Borutsky, V. Sh. Gruver, V. Yu Georgievsky, B. V. Krasii, G. A. Lastovkin, G. B. Martynova, D. S. Orlov, V. N. Brovko)

まず、(a)は、ゼオライトおよびピラードクレイの合成やキャラクタリゼーションに関するシンポジウムであり、触媒反応性との関連も議論した目を引く新規なゼオライトの報告はなかったものの、たとえば Davis らによる、VPI シリーズの VPI-6 (cubic/hexagonal faujasite), VPI-7 (3MR, zinc-silicate molecular sieve) などの発表があった。また後述の芳香族化反応などの選択的触媒としてのGaを含むMFIタイプゼオライトの合成やキャラクタリゼーションに関する発表、ピラードクレイの詳細な構造解析に関する発表などが目についた。さらに、固体高分解能 NMR が全体の 8 割くらいの報告に登場しており、ゼオライト骨格の Si/Al 比の算出のみならず、ヘテロ原子の存在状態の解析などに応用されていた。ただし、NMR の利用は発表の件数からいえば汎用的になったといえるが、定量性やスペクトルの解釈、ゼオライトの微細構造との対応など、まだまだ議論の余地の多いところである。

次に(b)のシンポジウムでは、49件の発表のうち、ゼオライト触媒を用いた反応に関するものが32件、ピラードクレイが1件であった。なかでもMFIタイプゼオライトにGaやZnなどの金属原子を導入した触媒による Light Paraffins の芳香族化反応については、乾教授(京大)はじめ数件の発表があり、その反応メカニズムや触媒の作用状態について活発

な議論がなされた。

この2つのシンポジウムの他に、(c) 'Symposium on Catalyst Supports: Chemistry, Forming and Characterization' では、ゼオライトに関する発表として以下の3件があった。

- ・ Pillared Clays as Supports in Hydrocracking Catalyst Systems
(T. Hashiguchi, J. Shabtai)
- ・ Propene Alkylation of Biphenyl Catalyzed by Pillared Clays
(J.-R. Butruille, T. J. Pinnavaia)
- ・ Aluminum Modified Sepiolite as Catalyst or Catalyst Support
(J.-B. d'Espinose, J. J. Fripiat)

さらに、(d) Symposium on Modern Analytical Techniques for the Analysis on Petroleum では、

- ・ Multinuclear Solid State NMR Investigation of Boron-Zeolites and Borosilicates
(J. C. Edwards, C.-L. O'Young, P. J. Gaimmatteo)

の発表があった。

全体としては、ここで紹介したシンポジウムではいずれも30分の発表と討論の時間が与えられており、1つの発表に対してじっくりと聴講、議論できる特長があったと思う。また日本からの参加者、発表者(上述のリストご参照)は10名ほどおり、この分野の研究で欠かせない位置付けであることがうかがえた。

文献紹介

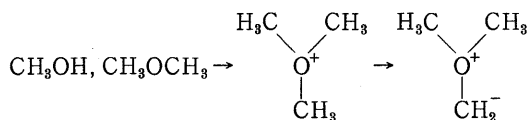
固体NMRによるHZSM-5上のMTG反応機構の研究

(1) CO is Neither an Intermediate Nor a Catalyst in MTG Chemistry on Zeolite HZSM-5
Eric J. Munson, Noel D. Lazo, Meg E. Moellenhoff, and James F. Haw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 2783 (1991)

(2) NMR Observation of Trimethyloxonium Formation from Dimethyl Ether on Zeolite HZSM-5
Eric J. Munson and James F. Haw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 6303 (1991)

(1) メタノールの転化反応中に、一酸化炭素が見られるが、反応後はこれがみられないことからCOを反応中間体とする説がある。一方ではこれがメタノール転化反応に触媒的な作用を示すという説もある。この研究では固体NMRによりそのどちらも否定できることを証明した。つまり、 ^{13}C を含むギ酸をHZSM-5に吸着させ、COを随伴させた場合とそうでない場合のメタノール転化速度を比較すると、これらにはほとんど差がみられないことがわかった。また、生成物中に ^{13}C を含む炭化水素はまったく認められなかった。

(2) MTG反応の有力な機構はメタノールまたはジメチルエーテルがトリメチルオキソニウムになり、さらに脱プロトンされて、オキソニウムイリドになり、このあと、転位または縮合によってCC結合が生成する機構である。



これまでの研究では中間体のオキソニウムを確認することができなかったが、今回固体NMRを用いて検出することに成功した。これが炭化水素に変わることも認めた。この結果、もっとも有力なメタノールから炭化水素反応機構が確認できた。(丹羽)

新しい強塩基触媒としてのアルカリ置換セピオライト

Alkaline-Substituted Sepiolites as a New Type of Strong Base Catalyst.

A. Corma and R. M. Martin-Aranda, *J. Catal.*, **130**, 130 (1991)

Li, Na, K, Cs型のセピオライトを用いてベンズアルデヒドとシアン酸エチル($\text{pK} < 9$)、アセト酢酸エチル($\text{pK} = 10.7$)、マロン酸エチル($\text{pK} = 13.3$)のKnoevenagel縮合を行った。セピオライトの活性は $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順で減少し、セピオライトの塩基性と相関が得られている。シアン酸エチル、アセト酢酸エチル、マロン酸エチルを用いたときの反応結果からアルカリ金属型のセピオライトの塩基強度は $9 < \text{pK}_b < 10.7$ であると結論している。アルカリ金属交換セピオライトはアルカリ金属交換フォージャサイト型ゼオライトよりも高い活性を示すが、ピペリジンやハイドロタルサイトと比べると活性が低い。ピペリジンを触媒に用いた場合にはMichael縮合やAldol縮合が、ハイドロタルサイトではAldol縮合が併発し、Knoevenagel縮合の選択性は低い。これに対して、セピオライトではこのような副反応が起こらず、選択的にKnoevenagel縮合が進行する。セピオライトでのAldol縮合反応の抑制は塩基強度に、Michael縮合反応の抑制は立体規制に起因していると考察している。(松田)

SAPO-5の酸点の測定

An Examination of the Acid Sites in SAPO-5

A. L. Biaglow, A. T. Adamo, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *J. Catal.*, **131**, 252 (1991)

イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、アンモニア、2-プロパノールの昇温脱離測定および熱重量分析を行いSAPO-5とAlPO-5の酸点を比較した。アンモニアの昇温脱離はゼオライトなどの酸測定に幅広く用いられているが、SAPO-5とAlPO-5では脱離スペクトルに大きな差はみられなかった。2-プロパノールの昇温脱離もアンモニアの場合と同様であった。このことから、アンモニアと2-プロパノールの昇温脱離はアルミノフォスフェートの酸測定には不適当であるとしている。これに対して、イソプロピルアミンおよびn-プロピルアミンを用いた場

合にはSAPO-5とAIPO-5では大きな差がある。AIPO-5では400K付近にアミンの脱離ピークがみられた。SAPO-5ではアミンの脱離ピークのほかにアンモニアとプロペンの脱離ピークがみられた。骨格中のSi含有量が少ない場合には、脱離したプロペン量とSi含有量は1:1の関係にあることから、アンモニアとプロペンの脱離はブレンシュエッド酸点に吸着したアミンの分解によるものとしている。以上のことから、アミンの昇温脱離はアルミノフォスフェートの酸測定に有効であると結論している。また、アミンの昇温脱離測定よりSAPO-5の前処理を乾燥雰囲気で行わないと酸量が減少すると指摘している。(松田)

n-アルカンの転化反応におけるZSM-22とY型ゼオライトの相乗効果

Synergism of ZSM-22 and Y Zeolites in the Bifunctional Conversion of n-alkanes

R. Parton, L. Uytterhoeven, J. A. Mattheus, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.*, **76**, 131 (1991)

Pt/ZSM-22, Pt/Yゼオライトを用いてデカンおよび2-メチルノナンの水素異性化を行った。デカンを用いた場合の異性化生成物の最大収率はPt/ZSM-22, Pt/Yゼオライトでそれぞれ65%, 54%であった。これに対して、Pt/ZSM-22とYゼオライトを混合した場合には75%と高い異性化生成物が得られた。Pt/Yを用いて2-メチルノナンの水素異性化を行ったところ、ジメチル異性体やトリメチル異性体の収率がデカンを用いたときよりも増加した。このことから、ZSM-22とY型ゼオライトの相乗効果を次のように説明している。Pt/ZSM-22がデカンを選択的に2-メチルノナンに水素異性化し、2-メチルノナンがY型ゼオライトと作用し、ジメチルあるいはトリメチルアルケンの脱離を促進する。このために高い異性化生成物収率が得られるとしている。この相乗効果はZSM-22とPt/Y型ゼオライトを混

合した場合にも同様に発現したことから、水素異性化反応では気相中にオレフィニックな中間体が生成していると推測している。(松田)

酸性ガロシリケートでのクラッキングに対する脱水素活性の向上

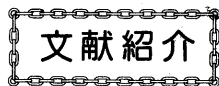
酸-塩基相互作用モデル

On the Enhanced Dehydrogenation versus Cracking Ability of an Acidic Gallium MFI A Tentative Acid Base Interaction Model

J. Bandiera, Y. Ben Taarit, *App. Catal.*, **76**, 199 (1991)

アルミノシリケートの骨格中のAlをGaで置換するとプロパンの転化反応におけるクラッキング活性は著しく減少し、脱水素活性は向上する。クラッキング生成物であるメタンとエチレンの比を比較すると、アルミノシリケートでは1:1であったが、ガロシリケートではメタンに比べエチレンが過剰に生成した。これはアルミノシリケートでは生成したカルボニウムイオン $C_3H_9^+$ が分解するのに対して、ガロシリケートではカルボニウムイオン $C_3H_9^+$ の脱水素で生成したカルベニウムイオン $C_3H_7^+$ はプロパンと反応し、カルボニウムイオン $C_6H_{16}^+$ となりこれが分解してエチレンになるためとしている。プロパンの場合プロトンがC-C結合を攻撃するかC-H結合を攻撃するかで2種類のカルボニウムイオンが存在する。プロトンがC-C結合を攻撃して生成したカルボニウムイオンではC-C結合が切断してメタンが生成するとしている。C-C結合はC-H結合よりもハードな塩基として作用し、Si-O-Ga結合で生成するプロトンはSi-O-Al結合で生成するプロトンよりもソフトな酸として作用することから、ガロシリケートではプロトンがC-C結合を攻撃したカルボニウムイオンが生成しやすく、このために脱水素活性が向上するのではないかと推測している。

(松田)



ZEOLITES (目次)

Vol. 11, No. 5 (1991)

PAPERS

On the dynamics of organic-zeolite interactions: Tetramethylammonium in sodalite

C. J. J. den Ouden, K. P. Datema, F. Visser, M. Mackay and M. F. M. Post p. 418

有機物とゼオライトとの相互作用の動力学：ソーダライトにおけるテトラメチルアンモニウム

Color Plates p. 425

Molecular resolution of zeolite surfaces as imaged by atomic force microscopy

J. E. MacDougall, S. D. Cox, G. D. Stucky, A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma and W. S. Wise p. 429

原子力顕微鏡によるゼオライト表面の分子分解像

Simulation of dynamic behaviors of benzene and toluene inside the pores of ZSM-5 zeolite

T. Inui and Y. Nakazaki p. 434

ZSM-5 ゼオライト細孔内におけるベンゼンおよびトルエンのふるまいのシミュレーション

The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of $\text{AlPO}_4\text{-5}$

R. Bialek, W. M. Meier, M. Davis and M. J. Annen p. 438

SSZ-24, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ のシリカ類似体, の合成および構造

On synthesis conditions for tailoring $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystal dimensions

G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bülow and J. Kornatowski p. 443

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶径調節のための合成条件

Influence of oxidation process on Cu^0/NaY with different Cu dispersion

S. Pikus p. 449

Cu の異なる分散性をもつ Cu^0/NaY に対する酸化プロセスの影響

I.r. spectroscopy of single zeolite crystals. Part 1: Thermal decomposition of the template in MFI-type materials

M. Nowotny, J. A. Lercher and H. Kessler p. 454

単結晶ゼオライトの i. r. 分光法. Part 1: MFI 型物質中のテンプレートの熱分解

AlPO_4 -based molecular sieves synthesized in the presence of di-*n*-propylamine: Are the structures related?

A. F. Ojo and L. B. McCusker p. 460

ジ-*n*-プロピルアミン存在下での AlPO_4 -ベースモレキユラーシブの合成：構造は関係があるか？

Sensitivity of iron silicate morphology and crystallinity to synthesis gel composition

J. G. Ulan, R. Gronsky and R. Szostak p. 466

鉄シリケートの形態および結晶性の合成ゲル組成に対する感度

Compositional heterogeneity in iron silicate molecular sieve syn-gas catalysts

J. G. Ulan, R. Gronsky and R. Szostak p. 472

鉄シリケートモレキユラーシブ合成ガス触媒における組成不均一性

Synthesis and characterization of $\text{AlPO}_4\text{-14A}$ molecular sieves

M. Goepper and J. L. Guth p. 477

$\text{AlPO}_4\text{-14A}$ モレキユラーシブの合成およびキャラクターゼーション

The hydrogenation of benzene over nickel-supported Y zeolites. Part 2. A mechanistic approach

B. Coughlan and M. A. Keane p. 483

ニッケル担持 Y 型ゼオライト上でのベンゼンの水素化.

Part 2. 反応機構からのアプローチ

AlNaZSM-5 zeolites. Part 1. A study with i.r. spectroscopy and MAS n.m.r. (^{27}Al and ^1H)

T. Romotowski, J. Komorek, V. M. Mastikhin and A. V. Nosov p. 491

AlNaZSM-5 ゼオライト. Part 1. i. r. 分光法および MAS n.m.r. (^{27}Al および ^1H) による研究

AlNaZSM-5 zeolites. Part 2. A study with i.r. spectra of adsorbed CO

T. Romotowski, J. Komorek, Ye. A. Paukshtis and E. N. Yurchenko p. 497

AlNaZSM-5 ゼオライト. Part 2. 吸着 CO の i. r. スペクトルによる研究

The structure of as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-16}$ determined by a new framework modeling method and Rietveld refinement of synchrotron powder diffraction data

J. M. Bennett and R. M. Kirchner p. 502

新しい骨格モデル化法およびシンクロトン粉末回折データのリートフェルト改良法により求められた合成したまの $\text{AlPO}_4\text{-16}$ の構造

Synthesis of zeolites A and X: Influence of cosolvents

P. K. Dutta and C. Bowers p. 507

ゼオライト A および X の合成：共存溶媒の影響

Synthesis of ZSM-5 with variable crystallite size and its influence on physicochemical properties

V. P. Shiralkar, P. N. Joshi, M. J. Eapen and B. S. Rao p. 511

さまざまな結晶径の ZSM-5 の合成およびその物理化学的性質への影響

Dielectric relaxation in zeolites: Part III. Reduced diagrams, a tool for separation of relaxation domains
A. Szász and J. Liszi. p. 517
ゼオライトにおける誘電緩和. Part III. 還元ダイアグラム, 緩和領域の分離のための道具

Synthesis of ZSM-5 zeolite from very dense systems: Formation of pelleted ZSM-5 zeolite from (Na, Li, TPA, Si, Al) hydrogels
F. Crea, R. Aiello, A. Nastro and J. B. Nagy . . . p. 521
非常に濃度の濃いシステムからのZSM-5の合成: (Na, Li, TPA, Si, Al)ヒドロゲルからの粒状ZSM-5の合成
Patent Report. p. 528

Vol. 11, No. 6 (1991)

PAPERS

^{129}Xe n.m.r. study of VPI-5 and $\text{AlPO}_4\text{-8}$ molecular sieves
Q. J. Chen, J. Fraissard, H. Cauffriez and J. L. Guth p. 534
 ^{129}Xe n.m.r. を用いたVPI-5および $\text{AlPO}_4\text{-8}$ モレキュラーシーブの研究

Crystallization kinetics of zeolite TON
F. Di Renzo, F. Remoué, P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras and T. Des Courières p. 539
ゼオライトTONの結晶化速度論

Effect of nonframework alumina on the hydrothermal stability of USY
A. Yoshida, Y. Adachi and K. Inoue p. 549
USYの水熱安定性における骨格外アルミナの効果

Ferrisilicate analogs of ZSM-11
J. S. Reddy, K. R. Reddy, R. Kumar and P. Ratnasamy p. 553
ZSM-11類似フェリシリケート

X-ray powder diffraction crystal structure analysis and ^{29}Si , ^{23}Na MAS n.m.r. studies of nitrite sodalite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$, at 295 K
P. B. Kempa, G. Engelhardt, J. Ch. Buhl, J. Felsche, G. Harvey and Ch. Baerlocher p. 558
粉末X線回折結晶構造分析および ^{29}Si , ^{23}Na MAS n.m.r. を用いた295 Kにおけるソーダライト亜硝酸塩, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ の研究

A topological model for the silicon incorporation in SAPO-37 molecular sieves: Correlations with acidity and catalysis
P. P. Man, M. Briend, M. J. Peltre, A. Lamy, P. Beaunier and D. Barthomeuf p. 563
SAPO-37モレキュラーシーブにおけるシリコン取込みのトポロジカルモデル: 酸性度および触媒作用との相関性

N.m.r. study of the location and configuration of pyrrolidine in ZSM-5, -23, -48, and -51 zeolites
A. Thangaraj, R. Kumar and P. Ratnasamy. . . . p. 573
n.m.r. を用いたZSM-5, -23, -48および-51ゼオライトにおけるピロリジンの位置および立体配置の研究

Synthesis of zeolite A in the Na/K system and the effect of seeding
J. Warzywoda and R. W. Thompson p. 577
Na/KシステムにおけるゼオライトAの合成および種結晶添加の効果

Solid-state n.m.r. study of the transformation of VPI-5/MCM-9 into $\text{AlPO}_4\text{-8}$ /SAPO-8
L. Maistriau, Z. Gabelica, E. G. Derouane, E. T. C. Vogt and J. van Oene p. 583
固体n.m.r. を用いたVPI-5/MCM-9から $\text{AlPO}_4\text{-8}$ /SAPO-8への変換の研究

Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on zeolites
A. Corma, H. Garcia, J. Primo and E. Sastre . . . p. 593
ゼオライト上でのシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位

Influence of synthesis conditions and postsynthesis treatments on the nature and quantity of structural defects in highly siliceous MFI zeolites: A high-resolution solid-state ^{29}Si n.m.r. study
J. M. Chezeau, L. Delmotte, J. L. Guth and Z. Gabelica p. 598
合成条件および合成後処理のハイシリカMFIゼオライトにおける構造欠陥の性質および量に対する影響: 高分解能固体 ^{29}Si n.m.r. による研究

Application of positron annihilation spectroscopy to the study of zeolites
Z. Gao, X. Yang, J. Cui and Y. Wang. p. 607
陽電子消滅分光法のゼオライトの研究への適用

Preparation of aluminophosphate molecular sieves in the presence of nickel(II) and copper(II)
N. Rajić, D. Stojaković and V. Kaučič p. 612
ニッケル(II)および銅(II)存在下でのアルミノリン酸塩モレキュラーシーブの調製

Selectivity in the liquid-phase bromination of aromatics catalyzed by zeolites
F. de la Vega, Y. Sasson and K. Huddersman . . p. 617
ゼオライト触媒を用いた液相での芳香族ブロム化の選択性
 ^7Li , ^{23}Na , and ^{27}Al quadrupolar interactions in some aluminosilicate sodalites from MAS n.m.r. spectra of satellite transitions
N. C. Nielsen, H. Bildsøe, H. J. Jakobsen and P. Norby p. 622
MAS n.m.r. スペクトルのサテライトピーク遷移からみたアルミノシリケートソーダライトにおける ^7Li , ^{23}Na および ^{27}Al の四重極子相互作用

Formation of high-silica zeolites from $x\text{M}_2\text{-O-}y\text{TAABr-Al}_2\text{O}_3\text{-}z\text{SiO}_2\text{-}3000\text{H}_2\text{O}$ gels ($\text{M}=\text{Li}$ or K and $\text{TAA}=\text{tetramethyl, tetraethyl, and tetrabutyl}$)
F. Testa, F. Crea, A. Nastro, R. Aiello, R. Mostowicz and J. B. Nagy p. 633
 $x\text{M}_2\text{-O-}y\text{TAABr-Al}_2\text{O}_3\text{-}z\text{SiO}_2\text{-}3000\text{H}_2\text{O}$ ゲル($\text{M}=\text{Li}$ あるいは K および $\text{TAA}=\text{テトラメチル, テトラエチル, およびテトラブチル}$)からのハイシリカゼオライトの形成

Letter to the Editor

The framework of $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}\cdot\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has the
LOS topology p. 639

$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}\cdot\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 骨格は LOS トポロジーを持
っている。

Patent Report p. 640

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

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

お知らせ

第7回ゼオライト研究発表会

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

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
鹿児島市中央町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)

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) 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)

発表時間 特別講演 60分(講演 50分 討論 10分)
総合研究発表 30分

(講演 25分 討論 5分)

一般研究発表 20分

(講演 15分 討論 5分)

懇親会 11月28日(木) 18時00分から 2F錦江の間

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), 〒409-01山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 西東京科学大学理工学部物質工学科 難波征太郎(電話 0554-63-4411)

第1日(11月28日)

A会場(2F錦江の間)

— 9時00分から —

A1. Mgの共存によるCu-ZSM-5中のCuイオンの特性変化(長崎大工) ○古川博志・寺岡靖剛・鹿川修一

A2総. 金属イオン交換ゼオライト触媒上でのNOの選択還元(北大触セ) ○八尋秀典・佐藤信也・由宇喜裕・水野哲孝・岩本正和

A3. Fe-シリケートのNO還元活性におよぼす交換カチオンの影響(早大理工) ○余語克則・田中 覚・小野 隆・菊地英一

— 10時10分から —

A4. メタロシリケート触媒によるNOのO₂共存条件での分解反応(京大工) ○岩本伸司・清水 総・西山英宏・乾 智行

A5. 炭化水素によるNOの選択的接触還元—メタロシリケート系触媒の検討—(コスモ石油) ○菅沼藤夫・北爪章博・田畑光紀・薄井一司

A6. 炭化水素によるNOの選択的接触還元—SAPO-34の触媒特性—(コスモ石油) 菅沼藤夫・○北爪章博・田畑光紀・薄井一司

— 11時10分から —

A7総. 種々のクロロフルオロメタンによるハインリッヒゼオライトの処理とアルキル化触媒活性に対するその効果(茨城大工) ○岡崎進・児玉弘人・篠原知幸

A8. 塩酸処理クリノブチロライトを用いたシクロヘキセンの骨格異性化反応(秋田大教育) ○斎藤義一・堀米秀明・野村正幸

A9. 金属イオン交換A型ゼオライトの硫化水素処理による高活性・高選択性固体酸触媒への変換(室蘭工大) ○内田大介・佐藤延介・杉岡正敏

— 13時20分から —

特別講演1 銅イオン交換ZSM-5中の銅イオンの

レドックス特性と分光学的挙動(長崎大工)
寺岡靖剛

— 14 時 30 分から —

- A 10. メタノールの脱水素反応に対する銅交換合成ヘクトライトの触媒特性(名大工) ○桜井道人・ト部和夫・泉 有亮
- A 11. 炭酸ジメチルによるフェニルアセトニトリルのメチル化反応(東工大工) ○付 子華・小野嘉夫
- A 12. 各種カチオン交換モルデナイト触媒を用いたピフェニルのアルキル化(早大理工) ○松田 剛・浦田達生・斎藤海仁・菊地英一
- A 13. ゼオライトを用いるベンゼンの塩素化反応(富山高専) ○篠田清徳・(呉羽化学) 中村忠・安田賢生

— 15 時 50 分から —

- A 14 総. ブチルリチウムで処理したアルカリゼオライトの触媒特性(出光中研) ○金井順一・(K.U.Leuven) J.A.Martens・P.A. Jacobs
- A 15. セシウムイオン交換ゼオライト上での 1, 1, 2-トリクロロエタンの 1, 1-ジクロロエチレンへの接触脱塩化水素反応(九大機能研・総理工) 持田 勲・安元義徳・藤津 博・○児島康弘
- A 16. HZSM-5 系ゼオライトによるシクロヘキサノンオキシムの転位反応(鹿児島大工) ○西 誠・高橋武重・甲斐敬美

B 会場 (7F 芙蓉の間)

— 9 時 00 分から —

- B 1. ハイシリカゼオライトの酸性度の吸着熱測定による解析(豊橋技科大) ○四分一 敬・西野英哉・堤 和男・(触媒化成) 井田孝徳・(北九州高専) 西宮康二・(九工試) 吉田 章
- B 2. Y 型ゼオライトの脱アルミニウム反応における共存珪酸の影響(触媒化成) ○井田孝徳・中原勝正・有馬悠策・佐藤護郎・(九工試) 吉田 章・(豊橋技科大) 堤 和男
- B 3. モルデナイトの塩酸処理による脱アルミニウムとそのキャラクタリゼーション(近畿大九州工) ○坂本栄治・高木俊克・渡邊進

一・(九大総理工) 荒井弘通

— 10 時 00 分から —

- B 4. モリブデン担持ゼオライト触媒の調製におけるモリブデン担持液 pH の影響(日本鉱業新材研) ○中岡哉徳・丸山文夫・鈴鹿輝男
- B 5. Atom-Planting 法によるモルデナイト骨格の修飾(東工大理) ○中野利彦・山岸孝司・小松隆之・難波征太郎・八嶋建明
- B 6. 脱アルミホー ジャサイトのシラノール基の反応性(豊橋技科大) ○河合孝恵・伊藤政治・堤 和男・(東ソー) 浅野精一
- B 7. H 型モルデナイト細孔入口径制御のための流通式 CVD 法—均一調製の考察(名大工) ○田島健吾・丹羽 幹・村上雄一

— 11 時 20 分から —

- B 8. ホー ジャサイト型ゼオライトの生成過程における液相組成(九工試) 吉田 章
- B 9. 80℃での遷移金属を含む出発物質からのゼオライト合成(東邦大理) 岩品 篤・○甲木和子・山本育宏・吉野諭吉
- B 10. シリコアルミノホスフェートモレキュラーシーブの合成と触媒作用(大分大工) ○滝田祐作・吉野和徳・石原達己・水原由加子

— 14 時 30 分から —

- B 11. SAPO 合成におけるテンプレート剤の影響(防衛大化学) ○草間幸弘・速水孝智・横森慶信・小西誠一
- B 12. TAPO-11 の合成(防衛大化学) ○草間幸弘・速水孝智・横森慶信・小西誠一
- B 13 総. 水溶性高分子存在下におけるゼオライト Y の合成と評価(龍谷大理工) ○後藤義昭・(群馬大工) 荒井幸三・(龍谷大理工) 小泉光恵

— 15 時 40 分から —

- B 14. Thomsonite の合成と性質(早大理工) ○山崎淳司・井上祐一・大塚良平
- B 15. 三途川カルデラおよびその周辺に生成したゼオライト—産状・分布・成因(東大総合研究資料館) 歌田 実
- B 16. ODP Site 795 より見いだされたゼオライ

ト(東大理)荻野成騎

- B 17. 宮城県土浮山鉾山産のゼオライト(地質調査所)谷口政碩

第2日(11月29日)

A会場(2F 錦江の間)

— 9時00分から —

- A 17. シラスおよびその関連物質からのウルトラマリン合成(鹿児島大工)○植村寿子・松崎茂樹・染川賢一
- A 18. 非水溶媒系ゼオライトの合成(群馬大工)佐藤満雄・○官野直也・齋藤公敏
- A 19. アロフェンからのフォーゼサイト型ゼオライトの生成過程(栃木県県南工指)松本泰治・磯 文夫・(龍谷大理工)○後藤義昭

— 10時00分から —

- A 20. 希土類錯体-ハイドロタルサイト複合体の合成と光学的性質(東北大工)○遠藤 忠・畠野 肇・滝沢博胤・島田昌彦
- A 21総. 層状2価水酸化物の層間の利用(東工大工材研)○村上 泰・石山 修・今井久雄
- A 22. ハロゲン処理L型ゼオライト触媒を用いたヘキサンの芳香族化反応(出光中研)○勝野 尚・福永哲也・早坂俊明・村川 喬・杉本道雄

— 11時10分から —

- A 23. ハロゲン処理L型ゼオライト触媒の再生(出光中研)○村川 喬・平野智章・金井順一・勝野 尚・杉本道雄
- A 24. Pt-担持ゼオライト触媒を用いたn-ヘキサンの芳香族化反応(東大工)○戴 連欣・辰巳 敬・富永博夫
- A 25. Pd担持チタノシリケートによる分子状酸素を用いた酸化反応(東大工)○湯浅健正・辰巳 敬

— 13時10分から —

- 特別講演2 色大島紬に対するシラスゼオライトの利用(鹿児島大理)早川勝光

— 14時20分から —

- A 26総. ゼオライト系触媒による低級オレフィンの高選択合成(京大工)○乾 智行・スポッ

ト・パタナスリ

- A 27. 白金修飾 Zn-シリケート触媒によるプロピレンの高選択的芳香族化(京大工)○金眞培・乾 智行
- A 28. ゼオライト固定化金属カルボニルの光酸化(阪大基礎工) 小林靖浩・○岡本康昭・今中利信

— 15時30分から —

- A 29. ゼオライト存在下の電子線照射によるメタンの炭化水素類への変換(近畿大理工)○松嶋健児・(原研高崎研)永井士郎
- A 30. M_1M_2 -X型ゼオライト上のメタノールの転化による芳香族化合物の生成(山口大工)○土屋 晋・松尾賢一・金藤典幸・中村潤・酒多喜久・今村速夫
- A 31. 金属担持Y型ゼオライトの酸性質および触媒特性(出光中研)○飯野 明・山岸孝司

B会場(7F 芙蓉の間)

— 9時00分から —

- B 18. CoAPO-5, CoAPO-36 骨格中のコバルトの配位状態について(東工大工)○仲代克己・小野嘉夫
- B 19. カチオン交換ゼオライトと水との酸素同位体交換反応(北大触セ)○水野哲孝・(都城高専)森 寛・(北大触セ)峯尾和江・岩本正和
- B 20. ZSM-5 結晶面間隔の温度依存性(住友化学有機合成研)○佐々木正夫・坂本明海・小林壮造・市橋 宏

— 10時00分から —

- B 21総. ゼオライト骨格中のAl分布決定法—一般理論とチャバサイトへの応用— 高石哲男
- B 22総. ZK-19におけるAlの規則分布(豊橋技科大)○加藤正直・高石哲男

— 11時00分から —

- B 23. Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 における交換イオンの微細構造とダイナミクス:分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討(京大工)○松葉勝彦・宮本明・乾 智行
- B 24総. 脱カチオン型ゼオライト表面に生成した有

- 機イオンラジカル濃度の試料作製プロセスへの依存性 (富山医薬大薬) 柏木 寛
- B 25. ゼオライトによる界面活性剤の吸着 (鹿児島大理) ○宮内正武・宇野勝巳・早川勝光・佐竹 巖

— 14 時 20 分から —

- B 26. ZSM-5 ゼオライトと極性吸着質の相互作用 (豊橋技科大) ○松本明彦・森下昌洋・堤 和男
- B 27. カチオン交換ゼオライトを用いた一酸化窒素の吸着除去 (北大触セ) ○張 文祥・八尋秀典・水野哲孝・(三菱重工長崎研) 泉順・(北大触セ) 岩本正和

- B 28. ゼオライト系脱臭剤の開発 (バブコック日立呉研) ○赤間 弘・上田美喜・新田昌弘

— 15 時 20 分から —

- B 29. Y 型ゼオライトの結晶内拡散係数の推算 (京大工) 橋本健治・○増田隆夫・深田喜代志
- B 30. イオン交換 A 型ゼオライトの分子ふるい効果: 分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討 (京大工) ○久保百司・宮本 明・乾 智行
- B 31. イオン交換ゼオライトによる芳香族炭化水素の吸着過程における交換イオンのダイナミックな挙動 (京大工) ○香川公司・宮本明・乾 智行

第 3 回スピルオーバー国際会議

— 触媒の基礎過程から応用まで —

Third International Conference on Spillover
(ICSP 3)

— From Fundamental Processes to Applications —

- 主 催: ICSP 3 組織委員会
委員長 乾 智行 (京大工)
- 共 催: 石油学会, 触媒学会
- 協 賛: ゼオライト研究会ほか 9 学協会
- 期 間: 1993 年 8 月 17 日 (火) ~ 20 日 (金)
計 4 日間
- 会 場: 国立京都国際会館 (京都市左京区宝ヶ池)
- 講演内容: 口頭発表 30 件, ポスター発表 60 件
- 分 野: 固体触媒, 電極触媒, 有機金属触媒における反応促進, 反応抑制, 非線形現象とスピルオーバー効果にかかわる実験と理論についての 10 分野

応募される方は, 本年 12 月 25 日までに講演題目, 発表の種別 (口頭 / ポスター), 連絡先 (住所・氏名・所属・電話 / ファックス番号) をご記入のうえ, 下記の連絡先までお申込下さい。1st Circular を請求頂けば, 会議への申込用紙が添付されています。なお, 講演応募スケジュールは以下のとおりです。またプロシーディングスはエルゼビア社出版の「Studies in Surface Science and Catalysis」シリーズに収録され, 会議で使用されます。

2nd Circular 送付 1992 年 1 月末

Extended Abstracts 原稿締切 1992 年 5 月末

Proceedings 原稿締切 1992 年 12 月末
Final Announcement 送付 1993 年 3 月末
連絡先: 〒606 京都市左京区吉田本町
京都大学工学部石油化学教室内
第 3 回スピルオーバー国際会議事務局
組織委員長 乾 智行
TEL: 075-753-5682 (直)
FAX: 075-771-7285 (直)

第 2 回分子・材料工学へのコンピュータ 応用国際会議 (シンポジウム・展示会)

CAMSE '92: The Second International Conference and Exhibition on Computer Application to Materials and Molecular Science and Engineering

会 期: 1992 年 9 月 22 日 (火) ~ 25 日 (金) 4 日間

会 場: パシフィコ横浜

主 催: CAMSE '92 組織委員会

日刊工業新聞社

[シンポジウム]

主な内容:

- 高分子, 合金, ガラス, セラミックス, 複合材料の設計
- 薬物の分子設計, 人工タンパク質・生体高分子の設計
- 分子動力学, 量子化学, ケモメトリックと化学パターン認識
- 材料研究における電子論, 半導体材料および

プロセスとデバイス

など、19のシンポジウムで構成され、コンピュータ支援による分子・材料開発研究に関する論文発表と情報交換が行なわれる。

規 模：論文発表 700件(予定)

参加者 1,500名(予定)

使用言語：英語

参加登録料：

民間1事業所 最初の1名 95,000円
(Speakerは59,000円)

2名以降 59,000円

大学・官公庁・海外の1名 45,000円

学 生 20,000円

問い合わせ：CAMSE '92 国際会議事務局

〒102 東京都千代田区九段北1-8-10

日刊工業新聞社 国際事業部内

TEL：03-3222-7162

FAX：03-3221-7137

新材料の試験評価国際シンポジウム

趣 旨：

VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) による新材料の試験評価に関する研究は、我が国では、科学技術庁の科学技術振興調整費によって進められております。本研究は、VAMAS 計画の第1期6ケ年の最後の年にあたる1992年の3月まで継続されます。

この国際シンポジウムは、「新材料の試験評価に関する研究」をテーマとして、広く内外のVAMAS計画関係者をお迎えし、我が国での研究成果を公表するとともに、討論を通じて次期の研究課題を模索することを目的とし、本年12月、東京にて開催いたします。

主 催：新材料の試験評価国際シンポジウム組織委員会

後 援：科学技術庁、通商産業省工業技術院（申請中）

会 場：虎ノ門パストラル（〒105 東京都港区虎ノ門4-1-1）

期 間：平成3年12月16日(月)～18日(水) 3日間

会 費：(1)一般：30,000円

(2)大学・国公立研究所：10,000円

協 賛：ゼオライト研究会ほか

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）。

《秋の学会から》

触媒研究, 産学の接点を探る — Part II

(9月13日, 上智大学)
(触媒学会関東地区主催)

講演

- ・酸素過剰雰囲気下の NO_x 除去触媒技術の進歩 (化技研) 浜田秀昭

ポスターセッション

- ・有機ハロゲン化合物の分解反応 (公資研) 水野光一・(東ソー) 藤井保士・田島政弘
- ・ゼオライト内固定化錯体による触媒反応 (東京農工大) 福岡 淳・(北大触セ) 市川 勝
- ・MFIゼオライトによる軽質ナフサの芳香族化反応 (三菱石油) 平林一男・五十嵐文穂・(千代田化工建設) 近藤忠美・井上慎一

第6回環境触媒フォーラム

(9月20日, 東京大学)
(環境触媒フォーラム・触媒学会)

- ・銅イオン交換ゼオライト触媒の NO_x 除去能に対する共存イオン効果 (長崎大工) 寺岡靖剛
- ・酸素過剰雰囲気下での NO の還元に対するメタロシリケート触媒特性 (早大理工) 菊地英一・松田剛

中化連秋季大会特別討論会

「触媒の化学と技術における新しい展開」

(10月2日～5日, 三重大学)
(中部化学関係学協会支部連合協議会主催)

特別討論会

「触媒の化学と技術における新しい展開」

- 1C04 招待講演 ゼオライトの触媒作用における細孔の役割 — 逐次反応中間体の細孔内拡散と表面化学反応をめぐって (埼玉大) 富永博夫
- 1C06 触媒反応におけるスメクタイト粘土の活用 (名大工) 久田 稔, 卜部和夫, 泉 有亮
- 1C07 メソ孔を有する層状シリカアルミナの合成と活用 (豊田中研・早大理工) ○稲垣伸二, 福島嘉章, 黒田一幸, 加藤忠蔵

日本化学会第62秋季年会 (含連合討論会)

(9月22日～25日, 北海道大学)

〔資源〕

- 1D311 天然ゼオライトの表面改質による高活性

触媒への変換 (室蘭工大) ○中田由貴子・杉岡正敏・小林隆夫・上道芳夫

〔エネルギー〕

- 2D307 骨格に TiO_2 を含むゼオライトの光触媒反応 (北大工) 峯尾和江・○山形 定・村尾直人・太田幸雄・溝口 勲

〔無機合成の新展開〕

- 3D503 ソフト化学法による層状マイクロ多孔体の合成と分子変換機能 (名大工) ○卜部和夫・川辺一毅・森 三佐雄・泉 有亮

- 3D504 水溶性高分子の存在下におけるゼオライトの新合成 (龍大理工・群大工) ○後藤義昭・新井幸三・小泉光恵

- 3D505 有機物のインターカレーションによる層状粘土鉱物の化学修飾 (千葉大工) ○島津省吾・石井克己・上松敬禧

〔コロイド・界面化学〕

- 4D625 脱カチオン型ゼオライトの活性点の性質, 酸強度分布および吸着質のラジカル濃度の珪礬比への依存性 (富山医薬大薬) 柏木 寛

〔機能物質〕

- 3G125 Li^+ 交換による NaA 型ゼオライトの細孔径制御 (神戸製鋼・化学研) ○堀井雄二

〈連合討論会〉

〔第2回化学史シンポジウム〕

- 3L04 ゼオライト触媒30年 (東工大) 八嶋建明
- 〔第2回固体の反応性討論会〕

- 3N07 イオン交換ゼオライトにおける交換イオンとAlイオンの分布: 分子動力学(MD)法とコンピュータグラフィックス(CG)による検討 (京大工) ○香川公司・松葉勝彦・宮本 明・乾 智行
- 〔第68回触媒討論会〕

- 1K01 ZSM-5ゼオライト上の炭化水素分解反応における反応物形状選択性の発現 (名大工) ○丹羽 幹・日比野高士・中塚康夫・村上雄一

- 1K02 Zn-H-ZSM-5による低級アルカンの転化反応におけるアルカンの初期活性化過程 (東工大工) ○大迫一誠・山脇美佐・仲代克己・小野嘉夫

- 1K03 ゼオライト中の交換イオンの微細構造と動的挙動: 分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討 (京大工) ○久保百司・松葉勝彦

- ・香川公司・宮本 明・乾 智行
- 1K07 チタノシリケート触媒による選択的酸化反応特性とチタンの状態 (東大工) ○辰巳 敬・中村 良・富永博夫
- 1K09 銅ゼオライト触媒によるNO_x除去法の開発ーディーゼル排ガス中でのNO選択還元反応特性と高機能化 (北大触媒セ・北大工) 佐藤信也・細瀬泰伸・張 文祥・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和・小林雅律・金野 満・近久武美・村山 正
- 2J07 炭化水素類によるNO選択還元における種々の触媒系の特性 (化技研・コスモ石油) ○金田一嘉昭・浜田秀昭・田畑光紀・佐々木 基・伊藤建彦
- 2J08 一酸化窒素の除去(1) カチオン交換ゼオライトのNO選択還元活性 (北大触媒セ) ○佐藤信也・細瀬泰伸・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2J09 酸素過剰条件下でのNO還元反応と炭化水素酸化反応との関連 (化技研・コスモ石油) ○佐々木 基・浜田秀昭・金田一嘉昭・田畑光紀・伊藤建彦
- 2J10 Cu-ZSM-5のNO-C₃H₆-O₂反応 (豊田中研) ○新庄博文・横田幸治
- 2J11 メタロシリケートのNO還元活性に及ぼす酸素の影響 (早大理工) 余語克則・○田中 覚・小野 隆・菊地英一
- 2J12 遷移金属含有ゼオライトのNO分解活性と炭化水素燃焼活性の相関 (京大工) ○清水 聡・岩本伸司・乾 智行
- 2J13 NO分解反応におけるメタロシリケート触媒の酸性質の寄与 (京大工) ○岩本伸司・清水 聡・乾 智行
- 2J14 銅イオン交換 SAPO の酸素過剰の自動車排気雰囲気下におけるNO_x浄化 (豊田中研) ○渡邊佳英・渡邊綾子・木村希夫
- 2J15 Cu-イオン交換シリコアルミノホスフェート (SAPO) による炭化水素を用いた窒素酸化物の分解反応 (大分大工) ○石原達己・香川大輔・水原由加子・滝田祐作
- 3G201 多価イオン交換ZSM-5の微細構造: 分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討 (京大工) ○松葉勝彦・宮本 明・乾 智行
- 3G202 Ni-SAPO-34 触媒のメタノールからの高選択的エチレン合成における物性と性能 (京大工) ○スポット パタナスリ・乾 智行
- 3G203 多元機能バイメタロシリケート触媒を用いるメタノールの芳香族への選択的変換 (京大工) ○アンチャリポーン ワリットサワット・スポット パタナスリ・竹口竜弥・乾 智行
- 3G204 水素化能を付与したメタロシリケート触媒によるオレフィンの高オクタン価ガソリンへの転化 (京大工) ○金 眞培・竹口竜弥・乾 智行
- 3G323 ゼオライト細孔PtおよびRhPtカルボニルクラスターの構造とCO+NO反応触媒活性 (北大触媒セ) ○李 光進・藤本俊幸・福岡 淳・市川 勝
- 4G303 プロトン交換ゼオライトの格子酸素と水との酸素同位体変換反応 (北大触媒セ・都城高専) ○森 寛・峯尾和江・水野哲孝・岩本正和
- 4G304 ヒドロクロロフルオロメタンによるH-モルデナイトの表面改質とその触媒活性への効果 (茨城大工) ○黒崎章人・岡崎 進
- 4G305 ゼオライトの細孔径制御: SiCl₄処理によるメチルアミン合成用触媒の調製 (上智大理工) ○瀬川幸一・立花宏泰
- 4G306 イオン交換ゼオライトの微細構造と芳香族炭化水素の吸着特性 (京大工) ○香川公司・松葉勝彦・久保百司・宮本 明・乾 智行
- 4G307 A型ゼオライト中でのO₂, N₂分子の拡散・分離機構: 分子動力学法とコンピュータグラフィックによる検討 (京大工) ○久保百司・松葉勝彦・宮本 明・乾 智行
- 4G308 各種炭化水素のMFI型ゼオライト細孔内拡散における細孔路方向選択性(1) 炭素6員環シリーズ (阪府工専・クボタ・京大工) ○中崎義晃・後藤成志・乾 智行
- 4G309 各種炭化水素のMFI型ゼオライト細孔内拡散における細孔路方向選択性(2) 脂肪族炭化水素シリーズ (クボタ・阪府工専・京大工) ○後藤成志・中崎義晃・乾 智行
- 4G324 ZSM-5, Y型ゼオライトの感湿特性と導電機構 (静岡大工) 横田 稔・○東 直人・盛岡良雄・小林純一
- 3G414 粘土触媒を用いたFriedel-Crafts反応の特徴 (名大工) ○ト部和夫・久田 稔・泉 有亮
- 4G424 ニッケル担持ゼオライト触媒を用いるクロロベンゼンの加水分解反応によるフェノールの合成 (旭化成) ○中島 斉・古谷方彦・石田 浩・三ノ浦春行・高松義和

- 4G425 銅担持ゼオライト触媒を用いるクロロベンゼンの加水分解反応によるフェノールの合成(旭化成) 中島 斉・○古谷彦彦・石田 浩・三ノ浦春行・高松義和
- 3H202 ゼオライト固定化 Group6 金属カルボニルのダイナミックス (阪大基礎工) 岡本康昭・○吾郷浩樹・乾 由紀子・今中利信
- 4H209 アルカリ添加ゼオライトの塩基点(北大理) ○八木冬樹・辻 秀人・服部 英・喜多英明
- 4H210 MeNaA 型ゼオライトの硫化処理による酸性化および酸点発現機構(室蘭工大) ○内田大介・杉岡正敏
- 4H211 トルエンの不均化における MFI ゼオライトのパラ選択性(東工大理) ○金 鍾鎬・難波征太郎・八嶋建明
- 4H212 HY ゼオライト触媒上でのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応(千葉大工) 竹松清隆・○佐藤智司・袖沢利昭・野崎文男
- 4H216 アルカリ土類イオン交換モルデナイト上での NO-NH₃ 反応(名大工) ○森 徳春・丹羽幹・村上雄一
- 3H310 ゼオライト中における PtRh 二元系金属触媒の構造(東大理・新技団) ○朝倉清高・山崎好直・黒田晴雄・M. S. Tzou
- 3H314 CuNaZSM-5 中の銅イオンにおよぼす吸着種の影響(神戸大工) ○伊藤康夫・西山 寛・鶴谷 滋・正井満夫
- 3H323 ハイドロタルサイトにインターカレートしたポリオキソメタレートによるアルケンの形状選択的酸化(東大工) ○辰巳 敬・田島 洋・富永博夫
- 4H301 触媒反応を利用した機能性粉体の開発(1) 粘度による粉体上のヒドロシリル化速度の測定(資生堂基科研) ○福井 寛・山口道広
- 4H302 赤外分光法によるゼオライト中の分子状吸着酸素の挙動(国立科博・東工大資源研) ○若林文高・近藤淳子・堂免一成
- 4G314 ZSM-5 ゼオライト膜の成長過程(化技研・東ソー・IHI) ○佐野庸治・水上富士夫・高谷晴生・毛利 隆・渡辺正実
- 4H315 シリカ集積植物からのゼオライト合成(化技研) ○清住嘉道・鈴木邦夫・佐野庸治・水上富士夫・大沢吉直

- 4H322 Pt 担持 L 型ゼオライトを用いた *n*-Lexane の芳香族化におけるアルカリ処理効果(東大工) ○谷口 貢・坂下 春・辰巳 敬・富永博夫
- 4H323 In 交換ゼオライトによる水の分解(原研東海) ○中島幹雄・佐川千明・荒殿保幸

石油学会第 21 回石油化学討論会

(10月14日～15日, 蔵王)
(石油学会主催)

- 1 アルキル化および不均化における MFI ゼオライト触媒 *p*-キシレン選択性(東工大) ○難波征太郎, 金 鍾鎬, 太田秀明, 八嶋建明
- 4 ホスホン酸エステル修飾モルデナイトを触媒とするビフェニルの形状選択的アルキル化反応(早大) 松田 剛, ○浦田達生, 斎藤海仁, 菊地英一
- 5 ゼオライト触媒による *n*-ペンタン異性化反応におけるスピルオーバー現象の役割(東大) ○相本康次郎, 前田 憲, 藤元 薫
- 6 ゼオライトの水素化分解活性に関する研究(化技研) ○桑原 純, 吉富末彦, S. Gomez, 佐藤利夫, 葭村雄二, 島田広道, 松林信行, 今村元泰, 西嶋昭生
- 7 ゼオライト触媒による炭化水素の分解反応に対する共存硫化水素の促進作用(室蘭工大) ○佐藤一仁, 網沢幹典, 杉岡正敏
- 8 Pt/ガロシリケート触媒による石炭液化油のナフサ留分の改質(京大) ○屠 新林, 新居澄人, 井上正志, 乾 智行
- 9 イオン交換モンモリロナイトによるオイルサンド油の脱金属反応(東北大) ○小沢泉太郎, 杉浦正浩, 山崎達也
- 10 12-タングストリン銀および銀イオン交換 Y 型ゼオライトの銀イオンの可逆的な酸化還元挙動(東工大) ○馬場俊秀, 野村 守, 秋中 昇, 小野嘉夫
- 19 USY ゼオライトのキャラクタリゼーション(コスモ総研) ○丹野正樹, 辻井 貢
- 20 水晶振動子を用いた超微粒小重量測定技術によるゼオライトの吸着特性評価(東工大) ○歌田拓, 永島 智, 川上竜司, 中村隆一, 新山浩雄
- 39 ニッケル含有ヘクトライトによる 2-プロパノール反応(東北大) ○西山諠行

最近の公開特許から

国内特許

- 3-501942: 脱水素及び脱水素環化触媒, その合成及び用途 (モービル オイル CORP)
- 3-501975: 改良されたポリアルキルベンゼンのアルキル交換反応法 (エービービー ルーマスクレスト INC)
- 3-502108: 液体洗浄剤組成物中のゼオライト (ユニリーバー NV)
- 3-502162: 排水汚泥を利用する方法 (カール ロタール)
- 3-502810: 接触改質方法 (モービル オイル CORP)
- 3-502543: 金属の形のアルカリ金属元素で変性されたゼオライトに基づく新規触媒, その調整, 及びアルキル芳香族誘導体のアルキル化へのその使用 (サントル ナシオナル ド ラ ルシエル シュ シアンティフィック, ナシオナル エルフ アキテーヌ プロデュクション: SOC)
- 3-72596: 高オクタン価ガソリン基材の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 3-76739: クロロスルホン化ポリエチレン組成物 (電気化学工業)
- 3-76740: 塩化ビニル系ペースト組成物及び架橋塩化ビニル系樹脂の製造方法 (化薬アクソ)
- 3-76745: 自動車用内装材及びその製造方法 (ヒロタニ, 東ソー)
- 3-81369: 抗菌性ポリマー組成物及びその製造法 (新東工業, 工業技術院長)
- 3-81150: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有するプラスチック板 (アイン)
- 3-81147: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有するプラスチックフィルム生地 (アイン)
- 3-81148: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有するゴム体 (アイン)
- 3-81149: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有する皮革 (アイン)
- 3-81375: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性, 耐酸防食性及び帯電防止性を有する塗料 (アイン)
- 3-82995: 原子炉格納容器の貫通口シール構造 (東芝)
- 3-83571: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有する健康増進用タバコ, パイプ, シガレットホルダー等におけるフィルター (アイン)
- 3-83919: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有する健康増進用絆創膏, 傷テープ, 膏薬, 湿布薬その他の貼布体 (アイン)
- 3-84100: 高嵩密度洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 3-84070: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性, 耐酸防食性及び帯電防止性を有する広告体 (アイン)
- 3-84065: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有するプラスチック素材 (アイン)
- 3-85181: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性, 耐酸防食性及び帯電防止性を有する健康増進用マスク体 (アイン)
- 3-85265: 包装フィルム (大日本印刷)
- 3-86840: α, β -不飽和カルボニル化合物の製造方法 (日本ゼオン)
- 3-89915: 吸放湿性物および吸放湿性シート状物 (東レ)
- 3-90041: エポキシ基含有化合物, または, エポキシ基含有化合物およびカルボニル基含有化合物の製造方法 (三井石油化学工業)
- 3-90074: エポキシ基含有化合物の製造方法 (三井石油化学工業)
- 3-91591: 重質炭化水素油の水素化処理方法 (コスモ石油, コスモ総合研究所)
- 3-93661: 軽量建材用組成物 (奥多摩工業)
- 3-93662: ゼオライト調湿建材 (奥多摩工業)
- 3-93814: 塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の製造方法 (東ソー)
- 3-93880: テトラフルオロエタン系冷凍機用組成物 (旭硝子)
- 3-97996: 中性抄紙方法 (山陽国策パルプ)
- 3-98602: 水処理剤及び水処理用造粒物の製造方法 (小野田ケミコ)
- 3-98611: 空気浄化用フィルター (クラレケミカル)
- 3-99007: 歯磨き組成物 (シナネンニューセラミック)
- 3-101619: 粒状動物用医薬組成物 (エス ディー エスバイオテック)

- 3-103451: 含塩素樹脂用粉末安定剤(旭電化工業)
3-103494: 液化石油ガスの脱臭法(三愛石油)
3-106419: フロン含有ガスの処理方法及びフロン分解用触媒(日立製作所)
3-106489: 浄水器(個人)
3-106851: N, N-ジアルキルアニリンの製造法(バイエル AG)
3-109211: アルミノ珪酸塩粉末の合成方法(コロイドリサーチ)
3-109244: 調湿性建築材と、抗菌・防カビ性を有する調湿性建築材およびそれらの製造法(新東北化学工業)
3-109488: プラスチックの転換方法(モービルオイル)
3-109489: 芳香族炭化水素の製造法(軽質留分新用途開発技術研究組合)
3-109490: 高オクタン価ガソリンの製法(モービルオイル)
3-109500: ゼオライト含有液体洗浄剤組成物(ライオン)
3-111264: 鮮度保持包装材料(シナネンニューセラミック, 中国パール販売)
3-111477: 防虫及び抗菌効果を有する接着剤(太陽化学)
3-111490: 芳香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)
3-111497: 洗剤配合用粒子のコーティング方法(花王)
3-112803: 新規な結晶性リン酸アルミニウムおよびその関連化合物(シエル)
3-112804: ジシランの製造法(レール リクイッド SA)
3-112808: 層状ケイ酸塩の水熱合成法(工業技術院長)
3-112848: 遠赤外線放射性天然石を主体とする材料で製した各種生活器具(個人)
3-112902: 有害生物防除法(神東塗料)
3-112937: ハロゲン化 p- ハロゲノベンジルの製造方法(バイエル)
3-115116: 合成結晶性アルミノケイ酸塩, その製法および触媒および吸着剤の製法(フエライ, アルミニウムベルケ)
3-118336: 1, 1-ジアリールエタンの製造方法(呉羽化学工業)
3-118341: ジハロゲン化オリゴフェニルの製造法(バイエル)
3-118820: 窒素酸化物の分解除去方法とその装置(工業技術院長)
3-118836: 窒素酸化物接触分解触媒及び接触分解方法(東ソー)
3-119174: 洗濯物処理用品(ユニリーバー NV)
3-119175: 洗濯物トリートメント製品(ユニリーバー NV)
3-120232: p-クロロトルエンの製造法(バイエル)
3-121151: 塩素含有重合体複合安定剤及びその製法(水沢化学工業)
3-121169: 香料入り印刷インキ(個人)
3-121248: ディーゼルエンジン(個人)
3-122009: ベータ型ゼオライトおよびその調製方法(アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
3-122113: イミダゾール化合物を含む硬化剤組成物, その製造方法及び熱硬化性エポキシ樹脂組成物(ソマール)
3-122114: 硬化剤組成物, その製造方法及び熱硬化性エポキシ樹脂組成物
3-123640: セラミックフォームにメタロシリケート層を形成する方法(中央シリカ, 個人)
3-123641: セラミックフォームにゼオライト層を形成する方法(中央シリカ, 個人)
3-124814: 芯鞘型複合繊維の製造方法(東洋紡績)
3-124877: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有する綿(アイン)
3-125866: 二重効用吸着式冷凍機(松下電器産業)
3-126613: ECR-18, その調製方法及びに収着及び分離のための使用(エクソン リサーチ)
3-126688: 糞尿の有機肥料化処理剤と処理方法(ホンマチ)
3-126741: 抗菌性熱収縮性プラスチックフィルム及びその製造方法(東興資材工業, 鐘紡, カネボウ化成)
3-127628: 窒素酸化物の直接接触分解触媒(三菱重工業)
3-127629: 窒素酸化物の直接接触分解触媒(三菱重工業)
3-127708: 歯科用材料(興亜硝子)
3-127764: アミンの製法(ユニオン カーバイド CHEM アンド プラスチック)

- 3-127921: ペットの糞尿処理用敷き砂およびその製造方法 (前田製管)
- 3-128988: 土壌病害を抑制する微生物資材およびその製造法 (栃木県, 高崎化成)
- 3-128989: 硫黄含有原料油の品質向上方法 (シエル)
- 3-128997: ゼオライト含有液体洗浄剤組成物 (ライオン)
- 3-130236: 炭化水素の接触転化法 (旭化成工業)
- 3-130237: トリメチルベンゼン類の回収法 (エニモント アニッツ SRL, エニリチエルチエ SPA)
- 3-130241: 芳香族ヒドロキシ化合物の製造方法 (出光興産)
- 3-130467: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有する綿を織物又は不織布等の布体で被覆してなる布製品 (アイン)
- 3-130468: 脱臭性, 抗殺菌性, 遠赤外線放射性及び帯電防止性を有する各種繊維等からなる透過性多孔体 (アイン)
- 3-131321: 脱硝方法 (三菱重工業)
- 3-131344: 窒素酸化物の分解触媒 (石油産業活性化センター)
- 3-131345: 排気ガス浄化用触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車, 東ソー)
- 3-131512: ゼオライトの新規合成方法 (特殊機化工業)
- 3-131513: 安定性のある合成ゼオライト及びその製造法 (鐘紡)
- 3-131514: イオン交換能等の機能を有した超微粒子アルミノ珪酸塩 (特殊機化工業)
- 3-133399: バクテリオファージの検出方法 (三菱重工業)
- 3-133627: 防菌性積層体 (広島化成)
- 3-133940: ジフェニルメタン核塩素化物の製造方法 (三井東圧化学)
- 3-133971: トリエチレンジアミン及びピペラジンの製造方法 (バイエル)
- 3-135410: 揮発性有機物の圧カスイング式分離回収方法 (三菱重工業)
- 3-135417: NO_x除去装置 (松下電器産業)
- 3-135437: 排気ガス浄化用触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車, 東ソー)
- 3-136837: 鮮度保持シート (日東電工)
- 3-137013: モルデナイト型ゼオライトおよび調製方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 3-137014: 加熱ガスのパーコレーションによるゼオライトの熱的活性化方法と, それにより得られる高吸着容量のゼオライト A または X (セカ SA)
- 3-137138: 発泡断熱材 (松下冷機)
- 3-137200: 洗剤粒子の静電被覆法 (プロクター・エンド・ギャンブル CO)
- 3-137284: 被服の腰裏用布地 (天一, 個人)
- 3-137933: 脱酸素剤 (三菱瓦斯化学)
- 3-137934: 脱酸素剤 (三菱瓦斯化学)
- 3-137939: 成形されたアルミノ珪酸塩触媒及びその製法 (フェライ, アルミニウムベルケ)
- 3-138411: メタノールエンジンの排気浄化装置 (ニチアス)
- 3-139220: ゼオライトによる水稻の生育調節法 (サン ゼオライト工業)
- 3-139320: 浴槽用クリーナ (個人)
- 3-139537: 新規充填剤及びその製造 (水沢化学工業)
- 3-139599: 電気粘性流体 (ブリヂストン)
- 3-141114: ゼオライト NaY の内部表面積を増大させる方法および疎水性ゼオライトの製造方法 (デグッサ)
- 3-141232: 脱塩化水素方法 (東ソー)
- 3-143333: ペット用糞尿処理材 (第一スミハン)
- 3-143547: 窒素酸化物分解触媒 (三菱重工業)
- 3-143981: 水膨潤性止水材料及びその製造方法 (電気化学工業)
- 3-145405: 成形加工性組成物 (三菱電線工業)
- 3-145407: 防鼠剤 (三菱電線工業)
- 3-145410: 変色のない抗菌性銀ゼオライト及び抗菌性ポリマー組成物 (工業技術院長, 新東工業)
- 3-145411: 耐候性及び耐熱性を有する殺菌性ポリマー組成物 (萩原技研, 鐘紡)
- 3-145440: 不飽和カルボン酸エステルの製造方法 (出光石油化学)
- 3-146135: 異性化触媒及び異性化方法 (ユーオーピー)
- 3-146414: 多孔質バインダレス 3 A 型ゼオライト成型体の製造方法 (東ソー)
- 3-146556: ポリ (アリーレンスルフィド) の成形材料 (フィリップス ペトロリウム CO)
- 3-148470: 葉菜類の鮮度保持用シート (大日本印刷)
- 3-150122: 抗菌容器およびその製造方法 (釜屋化

学工業)

3-151012: 吸着性フィルター (クラレケミカル)
3-151043: 水分指示薬付脱水用モレキュラーシー

ブの製造方法 (マナック)

3-151333: 芳香族化合物の製法 (東ソー)
3-152862: 鉛蓄電池用セパレータ (松下電器産業)

US Patent

- US 5021071: Vehicle fuel tank pressure control method (General Motors)
- US 5021145: Catalyst (Unilever)
- US 5021178: Acylation of lower olefin oligomers (Mobil)
- US 5021377: Demetallization and passivation of spent cracking catalysts (Phillips Petroleum)
- US 5024679: Olefins etherification and conversion to liquid fuels with parafins dehydrogenation (Mobil)
- US 5024778: Spray dried base beads for detergent compositions containing zeolite, bentonite and polyphosphate (Colgate-Palmolive)
- US 5024782: Zeolite agglomeration process and product (Clorox)
- US 5024981: Staged metal-promoted zeolite catalysts and method for catalytic reduction of nitrogen oxides using the same (Engelhard)
- US 5026529: Production of ethers from methanol (Mobil)
- US 5026531: Silicate treatment of molecular sieve agglomerates (UOP)
- US 5026532: Process for the preparation of an improved chabazite for the purification of bulk gases (Air Products)
- US 5026673: Stable zeolite-supported transition metal catalysts, methods for making them, and uses thereof (University of Delaware)
- US 5026912: Alkylation of aromatic amines over thermally pretreated zeolites (Air Products)
- US 5026915: Process for the manufacture of dialkyl disulfides (Atochem North America)
- US 5026919: Base-catalyzed reactions using zeolite catalysts (Mobil)
- US 5026931: Process for preparing a product stream rich in naphthalene and 2-monoiodonaphthalene (Eastman Kodak)
- US 5026933: Olefin oligomerization with surface modified zeolite catalyst (Mobil)
- US 5026935: Enhanced production of ethylene from higher hydrocarbons (Arco Chemical)
- US 5026936: Enhanced production of propylene from higher hydrocarbons (Arco Chemical)
- US 5026937: Aromatization of methane using zeolite incorporated in a phosphorus-containing alumina (UOP)
- US 5026941: Y zeolite catalyst (Tosoh)
- US 5026942: Process for selective diisopropylation of naphthyl compounds using shape selective acidic crystalline molecular sieve catalysts (Catalytica)
- US 5028312: Method of dehydrocyclizing alkanes (Amoco)
- US 5028400: Feedstock preparation and reactor system for conversion to oxygenates to olefins (Mobil)

- US 5028406: Crystalline galliosilicate with the mordenite structure (Union Oil)
- US 5028573: Dual function catalyst and isomerization therewith (Mobil)
- US 5030337: Catalytic conversion of an organic charge using new crystalline aluminosilicate (Mobil)
- US 5030338: Conversion process using direct heating (Mobil)
- US 5030379: Process for preparing high bulk density detergent powders admixed with zeolite and coated with nonionic surfactant (Lever Brothers)
- US 5030432: Crystalline galliosilicate with the zeolite omega structure (Union Oil)
- US 5030759: Selective N-alkylation of aniline in the presence of zeolite catalysts (First Chemical)
- US 5030770: Process for the preparation of thymol (Bayer)
- US 5030780: Aromatic saturation process with a silica-alumina and zeolite catalyst (Union Oil)
- US 5030781: Preparation of a dimethyltetralin (Amoco)
- US 5030782: Light alkane conversion (Mobil)
- US 5030783: Endothermic hydrocarbon upgrading process (Mobil)
- US 5030785: Process for preparing long chain alkyl aromatic compounds employing lewis acid-promoted zeolite catalysts (Mobil)
- US 5030786: Liquid phase aromatic conversion process (Fina Technology)
- US 5030787: Catalytic disproportionation/transalkylation utilizing a C₉ aromatics feed (Mobil)
- US 5032561: Catalyst composition for cracking non-aromatic hydrocarbons and isomerizing C₈-aromatic hydrocarbons (Teijin Petrochemical)
- US 5034118: Non-oxidative removal of hydrogen sulfide from gaseous, petrochemical, and other streams (UOP)
- US 5034362: Zeolitic catalyst composition of improved shape selectivity (Mobil)
- US 5034363: Catalyst of the gallium-containing aluminosilicate type and its utilization in the aromatization of light C₂-C₄ gases (Institut Francais)
- US 5034561: Catalytic alkenylbenzene cyclization (Amoco)
- US 5034563: Naphthalene alkylation process (Mobil)
- US 5034565: Production of gasoline from light olefins in a fluidized catalyst reactor system (Mobil)
- US 5035818: Amide and sulfonic acid derivation of lower olefin oligomers (Mobil)
- US 5035868: Catalyst composition containing a crystalline galliosilicate having the zeolite L type structure (Union Oil)
- US 5036030: Process for preparation of alkaline earth metal aluminosilicate sintered body (Tokuyama Soda)
- US 5036033: Alkylation catalyst and processes for preparing (Union Oil)
- US 5037528: Lubricant production process with product viscosity control (Mobil)
- US 5037529: Integrated low pressure aromatization process (Mobil)

US 5037531: Catalytic cracking process (Mobil)

US 5037786: Metals passivation-zeolite containing cracking catalysts (Phillips Petroleum)

US 5039377: Bleaching paper pulp with modified silicate ion exchanger and hydrogen peroxide (Sud Chemie)

US 5039394: Integrated coking-gasification process with mitigation of slagging (Exxon Research and Engineering)

US 5039453: Detergent laundry bars having improved hardness and process for manufacture thereof (Colgate-Palmolive)

US 5039640: Catalyst composition for octane improvement in catalytic cracking (Mobil)

US 5041208: Process for increasing octane and reducing sulfur content of olefinic gasolines (Mobil)

US 5041243: Laundry bar (Colgate-Palmolive)

US 5041270: Method of purifying exhaust gases (Toyota)

US 5041272: Method for removing nitrogen oxides from exhaust gases (Institute of Res and Innovation)

US 5041401: Termally stable noble metal-containing zeolite catalyst (Mobil)

US 5041402: Catalytic reactions using zeolites (ICI)

US 5041652: Method for the preparation of a catalyst for the ammoximation of carboxylic compound (Montedipe SpA)

US 5041690: Conversion of alcohols to ether-rich gasoline (Mobil)

US 5041693: Separation of normal paraffins and the regeneration of zeolitic molecular sieves used therein (UOP)

「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. 4 平成3年11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)