

# ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTER

Vol. 9 No. 1  
1992

## 目 次

巻頭言 21世紀のゼオライト研究会	
.....村上雄一	1
解説 ビフェニル及びナフタレンのアルキル化 反応におけるゼオライト触媒の選択性	
.....杉 義弘	3
解説 Cubic-hexagonal-faujasite の intergrowth を観る	
.....大砂 哲	15
トピックス Z-FORMING PROCESS™ の開発	
.....近藤忠美, 井上慎一 平林一男, 柴田俊二	20
トピックス 天然ゼオライトを触媒に用いた オレフィンの生成—固体酸触媒の化学教材 としての利用—	
.....野村正幸	24
平成3・4年度理事会および総会	28

会則(31) レポート(32, 33) 文献紹介(34, 35)  
お知らせ(37) 最近の公開特許から(39)  
法人会員名簿(48)

ゼオライト研究会





**Phillipsite**

Waucoba Lake Bed  
Southern California

(提供：飯島 東)

## 《巻頭言》

## 21世紀のゼオライト研究会

名古屋大学工学部教授 村上雄一  
(ゼオライト研究会会長)



1962年プリンストン大学でターケビッチ教授からY型ゼオライトを手渡されたのが、私がゼオライト触媒と出会った最初であった。合成ゼオライトは20世紀半ばに登場し、私もA型やX型はその数年前から使っていたが、Y型は文献でお目にかかるだけで当時日本では手に入らない、いわば夢のゼオライトであった。その翌年日本の学会でY型ゼオライト触媒の研究発表を行ったとき、“ゼオライト”ってなんですかと質問されたことを今でもよく覚えている。それから30年、IZC国際会議を開催する目的で設立されたゼオライト研究会が、その後自前の国際会議CMPCを東京で開催し、その第二回であるZMPCを1993年に名古屋で開催することも決定している。このように本研究会の基盤はしっかりと固まりつつあり、またマイクロポラス結晶体も含めてゼオライトの仲間は増え続けていて、ゼオライトに興味をもつ研究者もますます増加しつつある。学会の成長期にはまず研究対象を広げていくもので、たいへん結構なことだと思う。研究対象が増え続けるためには、その周辺の境界がぼやけていて他の学会とオーバーラップしていることが必要である。学会で発表されるのと同種の研究が他学会でも発表されるという事態は、気持がよいかもしれないが、それが学会の発展の可能性を示すものであると思う。現在の本研究会はいろいろな研究分野の産学官の研究者が集まって混在し、そんな理想的な状態にあるといえよう。ゼオライト研究会のよき伝統が形成されるのはこれからであろうが、ゼオライト研究会が21世紀にも発展し続けるには、われわれがゼオライトという言葉の意味を意識して広げ、新しい分野を取り込み、新しい仲間を増やしていくことが必要であろう。研究会の中は21世紀になっても均質ではなく、多様で個性をもった人びとの集まりでなければならない。企業でも学会でもこれからは既成の組織に人をはめ込むのではなく、多様な人に合わせて組織を変えていくことが必要であろう。

「和を以って貴しとなす」が日本的経営の真髄となっているといわれるし、社長室などの壁にそう書いた額が掲げているのを見ることが多い。日本の学会でも同じように“和”が大切にされる。日下公人氏によれば和にも前向きの和と後向きの和があるそうである。新しい何かに挑戦するための同士の結合という前向きの和ならこれは大切であるが、すでに和が実現しているグループの中で和を強調するとこれは後向きの和となりかねない。学会設立時にはまさにこの同士の結合が必要であるが、こういう前向きの和が実現しているグループ内では、かえって成員の個性の発揮は許される。特色ある個性はグループへの貢献になるからであろう。しかしグループの権威が高まりテレトリーが確立してくると、成員に後向きの和が求められ、異分子は排除されグループは閉鎖的になりがちである。

今までのわが国は追いつけ追い越せで、その効率を高める方法が「和」の尊重であった。しかし、わが国がマネの段階を抜け、先端を切り開く責任を負う21世紀には「和」の効用も減退が予想されるので、近頃ではわが国でも個性の尊重が声高に言われるようになった。特に創造的な研究を行うものには個性は不可欠なものに思われる。しかしやはり個性の故に和を乱されるのはガマンがならない。もともと「和を以って貴しとなす」というのは聖徳太子がつくられた17条憲法でいわれたのだそうであるが、その時代から江戸時代、明治時代、戦前の時代を含めて、今ほど日本中の人びとが画一化し、没個性化した時代はないのではないだろうか。聖徳太子の時代は各種勢力の対立のもとで天皇中心の中央政權を樹立しようとした時代であるし、戦国時代はもちろんのこと、江戸時代でも日本には大小あわせて300を超える国があり、それぞれ統治権や独自の通貨をもつ独立国であったので今日とは違っていた。本来、一神教の国々で大切にされる個性が多神教のわが国で尊重されなかったはずがないと思われる。

それが太平洋戦争中の均質化の強制で日本人は極度に没個性になってしまったのだという気がするのは私だけであろうか。そのせいかわれわれは無意識に人間の能力は均等に発達しているのがよくて、いわば球のように丸い形をしているのが望ましいと考えている。すぐれた人はその直径が大きく、劣った人はその直径が小さいと考えてしまう。だからある才能ですぐれた人をみるとすべての才能にすぐれた大きな球の人を想像し、逆にある面の才能が劣った人を見ると、その人は他の面ですぐれた才能があるかもしれないのに、小さな球の人だと考えてしまう。実際にはある才能ですぐれた人は他の面ではむしろ常人より劣っている場合さえある。つまり球ではなくたいへんいびつな形をしていて、その体積は人にてそれほど変わらないのかもしれないのである。わが国と違って米国は自分の個性を生かさないと絶対成功できない国であるので、常に自分の個性を意識し、それをいかに生かすかに心を砕いている。自分の体積を大きくすることは容易でないから（あるいは生まれつきというべきかもしれない）、自分をいびつにしてでもすぐれた部分を伸ばそうとする。だがそ

の伸ばしたがいびつな個性のために社会から拒絶されるかもしれないから、それは一種の賭のようにも見える。没個性の社会で生きるのは没個性であれば許されるが、個性が必要な社会で生きるのは容易ではない。事実、性格的に欠点だらけだが成功した一流の人物の話もよく聞く。例えばサイバネティックスという制御理論を創造した超一流の学者の N・ウィナーはいっこうに自分をうまくコントロールできない人であったようである。彼はおよそ不器用で、まともに読めないようなサインしか書けなかったし、人づきあいもきわめて下手だったという。しかし、この欠陥が、彼の一生を通じてみると、たいへんなプラスに働いているのである。彼の場合はこの欠点に許されたのである。しかし、学者なら誰でも許されるというものではない。その蔭にはその個性故に失敗した学者がたくさんいる。その分野で一番の人物のみその欠点が容認され、二番ではもうダメなのだという話も聞く。わが国でも時代は個性尊重に向かっていることは間違いないが、まだまだ「個性」と「和」の相克が永く続き、他の国とはまた違ったバランス点に向かうに違いない。



## 《解 説》

ビフェニル及びナフタレンのアルキル化反応  
におけるゼオライト触媒の選択性

杉 義 弘

化学技術研究所機能表面化学部

ビフェニルの液相イソプロピル化では H- モルデナイト (HM) ではパラ選択性がイソプロピルビフェニルに関して 70 % 以上、ジイソプロピルビフェニルに関しては 80 % 以上に達したが、HY 及び HL の場合は選択性が認められなかった。HM によるアルキル化は遷移状態における立体規制及び HM 空孔内への IPBP の進入に際する形状選択性により規制されるが、HY 及び HL の場合は、比較的大きい空孔を有するので、反応分子の電子密度による反応性及び反応生成物の安定性により支配すると考えられる。

ナフタレンの気相メチル化では、HZSM-5 が高い 2,6- 及び 2,7- ジメチルナフタレンの選択性がみられたが、HM 及び HY は選択性がなかった。これは HZSM-5 空孔の形状選択の反応により説明される。

ナフタレンの液相イソプロピル化では、HM のみが、2,6-ジイソプロピルナフタレン (2,6-DIPN) を選択的に生成した。HY 及び HL では 2,6-DIPN の選択性が低かった。240℃において HY を触媒とすると、反応初期では、 $\alpha, \alpha$ -DIPN (1,4-, 1,5-) 及び  $\alpha, \beta$ -DIPN (1,3-, 1,6-, 1,7-) を優先的に生成するが、反応が進むにつれ、 $\beta, \beta$ -DIPN (2,6-, 2,7-) が増加した。HM の場合は、立体規制により  $\alpha$ -位への攻撃が起こりにくいこと及び 2,6-DIPN の方が細孔内拡散速度が高いことによると考えられる。一方、HY 及び HL では当初電子密度の高い  $\alpha$ -位が優先的にイソプロピル化されるが、反応が進むにつれ、イソプロピル基が異性化、トランスアルキル化、不均化などにより熱力学的に有利な  $\beta$ -位に転位すると考えられる。

## 1. はじめに

最近、ビフェニル、ナフタレン等の多環芳香族炭化水素から機能性材料を合成する試みが多く、この出発点は位置選択的に官能基を導入することである。この際、多数の異性体の内から特定の異性体を合成するためには、位置選択的な反応が不可欠である。

芳香族化合物の Friedel-Crafts アルキル化反応は親電子の反応であり、通常電子密度が高い位置に置換が起こる<sup>8)</sup>。例えば、塩化アルミニウムを触媒としてトルエンのアルキル化を行う際、メチル基の電子供与性のためにオルト及びパラ位に反応が起こる。しかし、配向性が支配的でないためにメタ位にも反応が起こる。ビフェニル、ナフタレン等の様に反応しうる位置が多数存在する化合物では、それぞれの位置が反応に関与するので、特定の異性体、例えば立体的に小さく対称性の高い異性体を選択的に合成するには、反応を立体的に規制する形状選択的触媒が必要である。このことを可能にする触媒と

して、ゼオライトが多く、研究者により研究されてきた<sup>4~7)</sup>。しかし、これまで、主として単環芳香族炭化水素が対象とされており、二環以上の芳香族炭化水素に関する系統的な研究は少ない。ここでは、ビフェニル及びナフタレンのアルキル化反応におけるゼオライト触媒の選択性についてまとめた。

## 2. ゼオライトの構造と立体規制

ゼオライトはシリカ及びアルミナを基本とする結晶性アルミナケイ酸塩であり、 $\text{SiO}_2$  の 4 面体構造の組合せによる多くの結晶構造が存在する<sup>8,9)</sup>。これらのゼオライトは各種の化合物の分子直径に近い細孔が結晶表面に開孔している。図 1 に 10 員環を有する ZSM-5、12 員環を有するモルデナイト (HM)、Y 及び L のゼオライト細孔構造を示した<sup>10)</sup>。これらのゼオライトの細孔径は芳香族炭化水素の分子直径に近いので、細孔内の活性点を利用すれば、反応を立体的に規制することが可能になる。

構造規則性細孔内に活性点を持つ触媒による反応

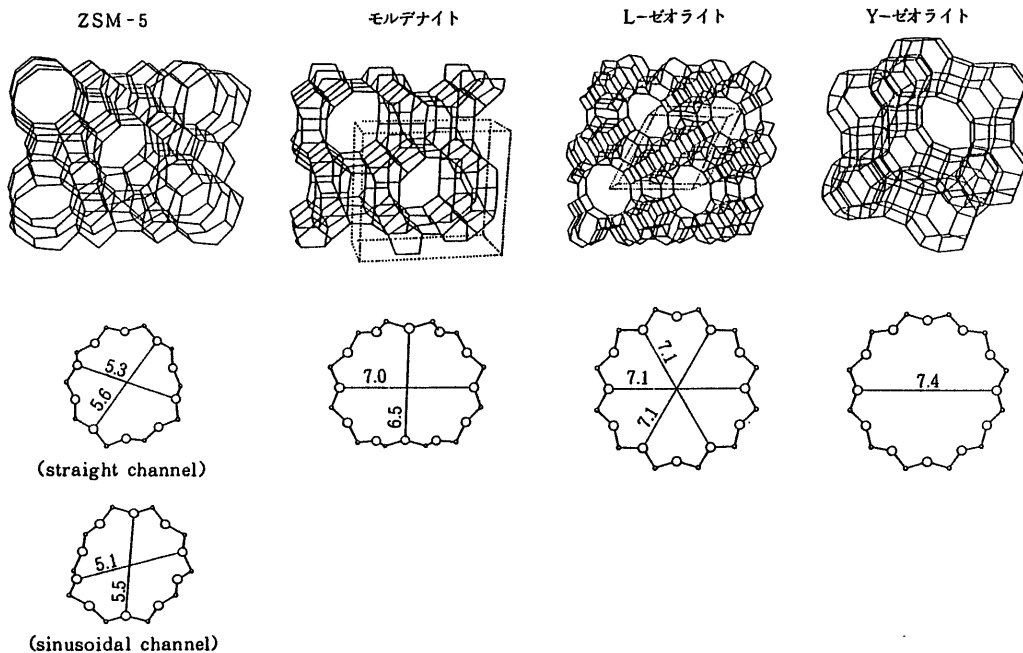


Fig. 1 Pore Structure of Typical 10 and 12 membered Zeolites

○: Silicon

○: Oxygen

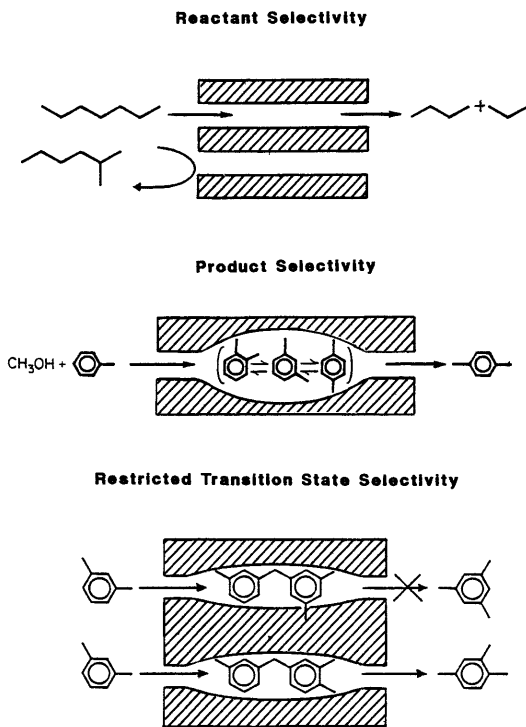


Fig. 2 Mechanism of Shape Selective Catalysis

においては、立体規制を伴う形状選択性が考えられ、その作用の仕方により次の3つに分類できる(図2)<sup>4)</sup>。

① 反応物規制による選択性 (Reactant Selectivity): 反応物が細孔内で反応する際に細孔径の関係から反応物が選択されることに基づくものであり、反応物が細孔内の活性点への接近が規制される時に観測される。ゼオライトは通常ミクロンオーダーの結晶性化合物であるので結晶外表面は内表面の数%以下であり、大部分の活性点は細孔内に存在する。この際活性点が細孔内に均一に存在するとすると細孔内に進入出来る分子の反応が選択的に促進され、進入出来ない分子の反応は起こらない。

② 生成物規制による選択性 (Product Selectivity): 生成物の細孔内拡散の容易さによる選択性であり、拡散が速い小さい分子が細孔から脱離しやすい時に観測される。細孔内に生成した大きい分子は異性化、不均化、分解等により立体的により小さい分子になり、細孔から脱離される。

③ 遷移状態規制による選択性 (Restricted Transition State Selectivity): 細孔内における遷移状態が制限されることによる選択性であり、最もコンパクトな遷移状態を経由する反応が促進される。即ち、複数の反応が可能な場合、また複数の反応位置

がある場合より小さい遷移状態を経由する反応が優先される。

これらの機構の他に交差する複数の細孔構造を有するゼオライトの場合、反応物と生成物あるいは二種類の反応物質が異なる細孔を拡散する“Molecular Traffic Control”機構により反応速度が大きくなることが期待できる<sup>10)</sup>。また、ゼオライト細孔内に進入しにくい分子が関与する反応においても形状選択性が観測されることが報告されており、ゼオライト開孔面あるいは結晶間で“nest”を形成することによると考えられている<sup>11)</sup>。

通常の場合、これらの選択性が複合的に作用する。このために、形状選択性を十分に発現させるためには触媒の細孔構造と基質、生成物及び反応中間体の立体的関係を精密に制御する必要がある。

### 3. ビフェニルのアルキル化反応

#### 3.1 ゼオライト触媒の選択性

ビフェニルのアルキル化反応において、固体触媒、特にゼオライトを触媒とする研究がいくつか報告されている<sup>12~19)</sup>。ビフェニルの分子直径に近い細孔径をもつ各種ゼオライトによるビフェニルのイソプロピル化反応を表1にまとめた<sup>12~14)</sup>。いずれの触媒においてもイソプロピルビフェニルの3種の異性体(2-, 3-, 4-IPBP)及びジイソプロピルビフェニル(DIBP)の多くの異性体を生成するが、生成物の選択性は触媒により著しく異なる。

12員環細孔を有するHM, HY, HLなどのゼオライトを触媒として用いると、ゼオライトにより生成物の位置選択性が大きく変化する。即ち、HY及びHLを触媒とすると無定型固体酸シリカ・アルミ

ナと同様にIPBPの3種の異性体及びDIBPの多くの異性体を生成する。この際、IPBP中のパラ異性体(4-IPBP)の選択率は40-50%程度であり、2-及び3-IPBPもかなりの割合で生成した。一方、HMでは、触媒活性はHY及びHLより低いが、立体的に最も小さい異性体である4-IPBPが70%以上の選択性で得られた。また、細孔径が、上記3種のゼオライトより小さいHZSM-5では反応活性が低かった。イソプロピル基が2個導入されたDIBPにおいても顕著な位置選択性の差が認められた。表4にDIBPの異性体中における4,4'-, 3,4'-及び3,3'-DIBPの選択率を併せて示した。HMではIPBPの生成時と同様の高いパラ選択性が観測され、80%近い選択率で4,4'-DIBPが生成した。一方、HY及びHLは、4,4'-DIBPの選択率がいずれも20%以下であり、これ以外の異性体を多数含む生成物が得られた。

#### 3.2 モルデナイト触媒<sup>12,13)</sup>

前項で述べたようにビフェニルのイソプロピル化においてはモルデナイトのみが立体的に最も小さい異性体である4-IPBP及び4,4'-DIBPを優先的に与え形状選択性が発現した。このことは、モルデナイトが持つ空孔内で反応が進行することを示している。HMは0.67×0.71 nmの12員環及び0.29×0.57 nmの8員環の楕円細孔をもつ2種類のチャンネルが三次元に組み合わされた構造を有しており、前者の楕円形空孔による遷移状態の規制が形状選択性の発現した理由であると考えられる。即ち、2-及び3-IPBPを生成する遷移状態は4-IPBPの場合に比べ、空孔との立体的相互作用がより大きいために4-IPBPの生成が優先すると考えることが出来る。

Table 1 The Isopropylation Catalyzed by Zeolites<sup>13)</sup>

Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	Reaction Temp. (°C)	Conv. (%)	Product Distribution (%)		Isomer Distribution of IPBP (%)			Isomer Distribution of DIBP (%)		
			IPBP	DIBP	2-	3-	4-	4,4'-	3,4'-	3,3'-
HM (23)	180	16	89	11	7	20	74	75	16	2
	250	48	73	27	5	24	71	78	14	2
HY (5.8)	200	76	60	40	36	23	41	5	8	7
	250	83	61	33	7	48	45	11	22	13
HL (6.1)	200	82	54	36	39	18	43	10	8	6
	250	84	53	47	29	25	46	10	13	6
SA (4.3)	180	67	62	38	36	15	49	16	9	5
	250	84	48	39	18	32	50	25	26	8
HZSM-5 (50)	300	6	100	0	16	30	54	—	—	—

Conditions: Biphenyl (50mmol); Propene (100mmol); Solvent, trans-Decalin (20ml); Catalyst (1g);  
Reaction Period (4h)



図3にモルデナイト触媒によるビフェニルのイソプロピル化における経時変化を示した。反応初期を除き、4-IPBPの選択率は徐々に減少し、これに対応して2-及び3-IPBPの選択率が増加する傾向が認められた。一方、4,4'-DIBPの選択率は、反応中はほぼ一定であった。このことは、アルキル化が段階的に進行することを示している。即ち、4,4'-DIBPは4-IPBPを経由して生成するのでパラ位に存在するイソプロピル基の影響により選択性が第一段階より高くなると考えられる。なお、この際、2-及び3-IPBPは立体的に大きく第二段階の反応

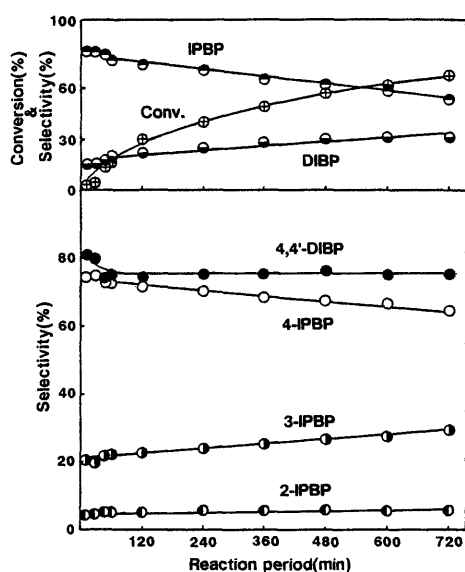


Fig. 3 HM Catalyzed Isopropylation of Biphenyl  
HM(23) 3g; Biphenyl 150mmol; Propene 750mmol; Reaction Temperature 250°C.

に関与しないものと推定される。

図4に反応温度に対する選択率の変化を示した。260°C以下では4-IPBP及び4,4'-DIBPの選択率が一定であったが、300°Cではこれらの選択率の低下が著しくなった。このことは反応温度が高くなると、後述するように、4-IPBP及び4,4'-DIBPからより安定なメタ位に置換基を持つ異性体、即ち、3-IPBP、3,3'-及び3,4'-DIBPへの異性化反応が起こることを示している。

HMを触媒とした際のアルケンの構造と反応活性及び選択性を表2にまとめた。エチレンの場合には、

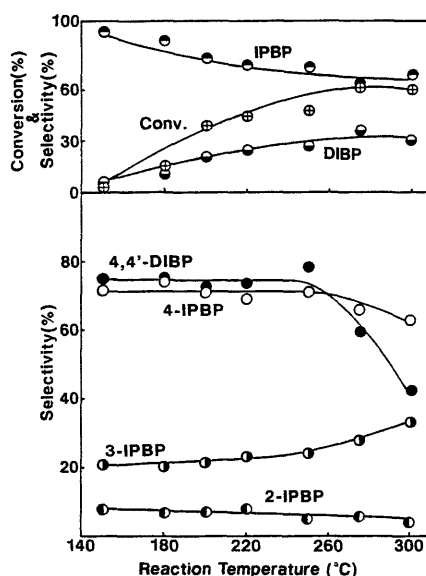


Fig. 4 Effect of Temperature on HM Catalyzed Isopropylation of Biphenyl  
HM(23) 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 100 mmol; Reaction Temperature 250°C; Reaction Period 4h.

Table 2 Effect of Alkene on HM Catalyzed Isopropylation of Biphenyl<sup>13)</sup>

Alkene	Reaction Temp. (°C)	Conv. (%)	Product Composition (%)		Isomer Distribution of MABP (%)			Isomer Distribution of DABP (%)		
			MABP <sup>a</sup>	DABP <sup>b</sup>	2-	3-	4-	4,4'-	3,4'-	3,3'-
Ethene	250	20	86	14	36	45	19	7	n. d. <sup>c</sup>	n. d.
Propene	250	48	73	27	5	24	71	78	14	2
Butene-1	220	35	82	17	3	13	82 (2 <sup>d</sup> )	82	7	6
2-Methylpropene	220	41	67	33	—	4	94 (2 <sup>e</sup> )	100	—	—
Hexene-1	220	39	91 <sup>h</sup>	9	{ 2 <sup>f</sup> 12 <sup>g</sup>	{ 8 <sup>f</sup> 14 <sup>g</sup>	{ 90 <sup>f</sup> 75 <sup>g</sup>	{ n. d. n. d.	{ n. d. n. d.	{ n. d. n. d.

Conditions: Biphenyl (50mmol); Alkene (100mmol); Solvent, trans-Decalin (20ml); HM(1g); Reaction Period (4h)

a) Alkylbiphenyl. b) Dialkylbiphenyl. c) Not Determined. d) 2-t-Butylbiphenyl. e) 4-Isobutylbiphenyl.

f) 2-Hexylbiphenyl (2-HBP). h) 3-Hexylbiphenyl (3-HBP). i) 2-HBP : 3-HBP = 77 : 23.

パラ選択率が20%以下であり、オルト及びメタ異性体の選択率が高くなった。また、ジエチル置換体のなかにおける4,4'-体の選択率も低かった。しかし、プロピレン以上の高級アルケンでは、高級になるにつれ、パラ選択性が向上する傾向が認められた。これはHMのチャンネル内における反応中間体の立体的制限が大きいことを示していると考えられる。即ち、アルキル化剤が大きくなるにつれ、オルト異性体を生成する遷移状態をとりにくくなることを反映している。とくに立体的に大きい $t$ -ブチル基を含む生成物を与えるイソブチレンではモノ置換体でもパラ選択性が90%以上であり、ジ置換体中では4,4'-体のみを選択的に与えることは注目される。なお、1-ヘキセンの場合は2-ヘキシルビフェニル及び1-ヘキセンが2-ヘキセンに異性化してから反応した少量の3-ヘキシルビフェニルのそれぞれの異性体が得られた。この際の核置換異性体では3-ヘキシルビフェニルの方がパラ選択性が高かった。このことは立体的な嵩高さを反映しているものと考えられる。

ゼオライトの酸点の大部分は結晶内に存在するが、外表面にも酸点が必然的に存在する。これらの酸点における反応では形状選択性が期待出来ず、また、空孔内で生成した異性体の異性化も併発するために選択性が低下することが予想される。一方、多環芳香族炭化水素の分子直径に近い細孔を反応の場として使用するゼオライト触媒では反応中に炭素質析出が起り易い<sup>20~22)</sup>。これら炭素質は多環芳香族炭化水素が酸点において縮合したものであり、ゼオライト外表面の他、細孔内にも生成し、活性劣化の原因になる。これらの炭素質析出及び選択性低下を抑制するには酸点の数、強度及び分布を制御する必要がある。これを実現する方法としてアルミニウム含量の制御が考えられる<sup>23, 24)</sup>。

図5にビフェニルのイソプロピル化におけるHMのSi/Al<sub>2</sub>比の影響を示した<sup>18)</sup>。この際、Si/Al<sub>2</sub>比23以上のHMは、酸処理による脱アルミニウムを行い、調製したものである。Si/Al<sub>2</sub>比を大きくし、酸点を大幅に減少させると一旦活性が減少するが、さらに脱アルミニウムを行うと反応活性が増加する傾向がみられた。また、Si/Al<sub>2</sub>比は増加させると、4-IPBPの選択率は若干向上した。これと共に、2-IPBPの選択率は若干低下したが、3-IPBPの選択率は一定である。一方、4,4'-DIBPの選択性は、Si/Al<sub>2</sub>と共に向上した。なお、フロンガス

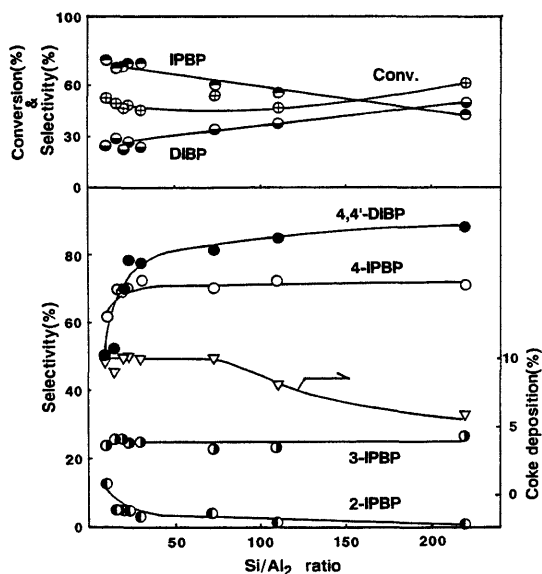


Fig. 5 Effect of Si/Al<sub>2</sub> Ratio of HM in Isopropylation of Biphenyl

HM 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 100 mmol; Reaction Temperature 250°C; Reaction Period 4h.

処理によりHMが脱アルミニウムされることが知られているが、この様にして調製したHMを触媒とすると反応性及び選択性が向上することが見いだされている<sup>18)</sup>。これらの結果は、イソプロピル化に関与する酸点は非常に少量であり、一反応点当たりの反応速度は非常に大きいことを示している。この際、脱アルミニウムにより酸点の数が減少するが、外表面酸点が優先的に除去されるため、表面酸点におけるアルキル化反応及び異性化が減少することと対応して高いパラ選択性が達成出来たと考えられる。また、Si/Al<sub>2</sub>比の増加と共に、反応後の炭素質析出も大幅に減少する。炭素質の生成には複数の酸点に関与する必要があるが、脱アルミニウムにより酸点間の距離が大きくなるために炭素質生成が抑制されることを示している。

LeeらはHMとしてZeolen 100を用い、高度な脱アルミニウム(Si/Al<sub>2</sub>=2600)により酸点の制御を行ったところ、非常に高活性及び高寿命を有し、仕込みビフェニルに対し70%以上の収率で4,4'-DIBPを生成することを見いだした<sup>17, 18)</sup>。この触媒にはほとんど酸点が存在しないにも高い活性を示すことは興味ある事実である。この特異的な反応の機構として、HM細孔における“Molecular Traffic Control”を提唱している。即ち、ビフェニル及び生成物は12

員環細孔を出入りするが、プロピレンは（少なくとも一部は）12員環細孔に直交する8員環細孔から進入することにより反応し、細孔内でビフェニルの両端のパラ位に対するアルキル化が起こり4,4'-DIBPを生成するとしており、Molecular Traffic Controlが働くとしている。これらの事実は高度に脱アルミニウムしたHMでは反応酸点が非常に少ないので、一段で二個のイソプロピル基が導入される可能性を示唆するものである。

松田らはHM外表面酸点で進行する可能性のある4,4'-DIBPの異性化を抑制するために、表面の酸性的性質の制御を試みた<sup>19)</sup>。即ち、細孔内に進入できないと考えられるホスフィン酸トリブチル（TBP）を用いてHM（HM(20)）を修飾したリン修飾触媒を調製した。これらの触媒を用いるクメンのクラッキングの転化率は修飾により影響を受けなかったが、1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの場合は修飾によりクラッキングが抑制されたことより、TBP修飾が外表面酸点除去に有効であることを見いだした。この触媒は図6に示した様にDIBP異性体中の4,4'-DIBPの割合が、修飾前には反応時間と共に減少するのに対し、TBP修飾によりほぼ一定になった。このことは、4,4'-DIBPの異性化が外表面酸点により進行し、TBP修飾により外表面酸点が除去されるため、4,4'-DIBPの異性化が抑制されることを示している。

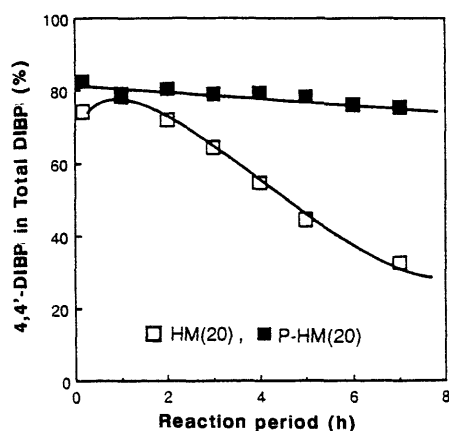


Fig. 6 Effect of the Modification with TBP on Isopropylation of Biphenyl  
HM(20), P-HM(20) 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 50mmol; Reaction Temperature 250°C.

### 3.3 HY及びHL触媒<sup>12~14)</sup>

HY及びHLゼオライトはいずれも12員環の細孔を有するが、結晶構造及びそれに基づく細孔の構造はHMと異なった空孔構造を有する。これらのゼオライトを触媒とするビフェニルのイソプロピル化では、HMと異なり、形状選択性に基づく選択性は認められない。即ち、これらのゼオライトは無定形のシリカ・アルミナと同様の選択性を示し、4-IPBPでは50%程度、4,4'-DIBPでは10%以下であり、オルト及びメタ位置換体の生成が著しかった。この際、反応条件により反応生成物が大きく影響される。図7にHYによるビフェニルのイソプロピル化の活性及び選択性に与える反応温度の影響を示した。反応温度が比較的低いときは2-IPBPの生成が著しいが、反応温度が高くなると2-IPBPの生成が減少し、3-及び4-IPBPの選択率が向上した。このことは、低温では電子密度の高いオルト位及びパラ位にアルキル化されるが、反応温度が高くなると分子内及び分子間での異性化が起こるようになり、生成物が熱力学的な安定性に従う様になると考えられる。以上の推測は、IPBPの生成熱、HOMO  $\pi$ -電子密度及びイソプロピルカチオンとビフェニルの $\sigma$ -錯体の生成熱の分子軌道法で計算値からも支持される<sup>14)</sup>。

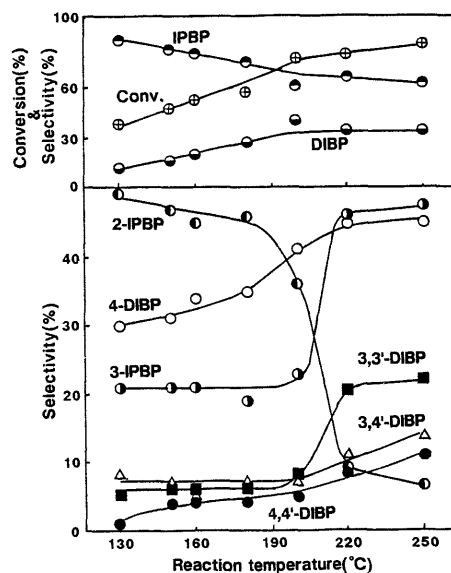


Fig. 7 Effect of Temperature on HY Catalyzed Isopropylation of Biphenyl  
HY(5.8) 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 100mmol; Reaction Period 4h.



#### 4. ナフタレンのメチル化反応

塩化アルミニウムを触媒とするナフタレンのメチル化反応においては反応初期には1-メチルナフタレン(1-MN)を優先的に生成するが、1-MNから2-メチルナフタレン(2-MN)への異性化速度が高いので時間を長くすると安定な異性体である2-MNの割合が増加する<sup>3,26)</sup>。しかし、 $\alpha$ , $\beta$ 両異性体の嵩高さや安定性の差が小さいので各種の異性体を生成し位置選択性は低い。

メタノールをアルキル化剤とするアルキル化反応に固体酸触媒を適用することが可能である<sup>26~32)</sup>。固体酸としてはシリカ・アルミナ等の複合酸化物、ゼオライト等の構造規則性酸化物等が、メチル化剤としてはメタノールまたはハロゲン化メチルが用いられる。無定形固体酸は反応活性点に規則性がないので、形状選択性が期待できないために生成物中のメチル基の数及び異性体分布には特定の化合物の選択性が認められない<sup>28)</sup>。一方、ゼオライトの酸点は規則的な結晶構造内に存在するので形状選択性が発現し、特定の異性体を高い選択率で生成することが期待される。この際、ゼオライトの種類により酸点

の立体的環境が異なるので、生成物の選択性が変化する。表3に各種ゼオライトを触媒とするナフタレンのメチル化反応における位置選択性をまとめた<sup>27)</sup>。メチルナフタレン異性体の生成比をみると、細孔径0.6 nmの10員環を持つHZSM-5は2-MN/1-MN比が8.1に達するが、これより細孔径が大きいHM及びHYではこの比が1.7程度である。ジメチルナフタレン(DMN)の生成にも同様な傾向が認められる。DMNには10種類の異性体が存在するが、この内2,6-及び2,7-体が最も立体的に小さい。シリカ・アルミナ触媒では、位置選択性が発現せず、2,6-及び2,7-体の選択性が低い<sup>28)</sup>。一方、HZSM-5系ゼオライトを触媒とすると、立体規制を伴う形状選択性が働き、 $\alpha$ 及び $\beta$ -位置間での反応を規制できる<sup>26~32)</sup>。即ち、立体的に小さい2,6-または/及び2,7-DMNの選択率が高くなるが、両異性体の差は認識することは出来ずほぼ同量生成する。しかし、CeZSM-5を触媒とすると、DMN中の2,6-体選択率は76%に達する<sup>31)</sup>。同様の選択性は、2-MNのメチル化反応においても観測され、HZSM-5を触媒とする2-MNのメチル化反応で

Table 3 Zeolite Catalyzed Methylation of Naphthalene<sup>27)</sup>

Catalyst	HZSM-5 (I)	HZSM-5 (II)	HM <sup>a</sup>	HY <sup>b</sup>
Catalyst Wt (g)	0.5	0.5	5	5
WHSV (h <sup>-1</sup> )	3.16	3.16	1.18	1.18
Reaction Temp. (°C)	400	400	400	450
Reaction Period (h)	0.5	3.33	0.5	1.33
Conversion (%)	≈5	9	29	47
Product Composition (wt %)				
MN	50.2	65.3	55.5	44.1
EN <sup>c</sup>	10.4	3.9	4.4	1.1
DMN	33.1	20.8	26.1	28.7
TMN	5.6	7.5	10.5	18.7
TTMN <sup>d</sup>	0.7	2.1	2.7	6.3
PMN <sup>e</sup>	—	0.4	0.6	1.1
MN Isomer Distribution (%)				
2-	89	89	65	63
1-	11	11	35	37
DMN Isomer Distribution (%)				
2,6- + 2,7-	65.6	80.8	35.1	32.2
1,3-	14.0	10.2	29.6	30.0
1,6-	12.9	7.8	17.9	18.2
2,3- + 1,5- (+ 1,4- ?)	5.4	1.2	11.5	13.3
1,2-	2.1	0.0	5.9	6.3
1,8-	0.0	0.0	0.0	0.0

Feed Composition : Naphthalene : MeOH : Mesitylene, 1 : 6.61 : 3.57 (mol).

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20.2 (I), 64.0 (II).

a) Zeolon 200 (H). b) SK-40. c) Ethylnaphthalene. d) Tetramethylnaphthalene.

e) Polymethylnaphthalene.

は2,6-及び2,7-DMNの選択率は80%以上,両異性体の比は1.4~1.7程度である<sup>32)</sup>。HM, HY等の12員環ゼオライトでは,立体規制を受けるには細孔内の空間が大きすぎると考えられ,2,6-及び2,7-DMNを併せた選択率は32~35%程度である<sup>27)</sup>。

FraenkelらはZSM-5系ゼオライトによるこれらの位置選択性は原料のナフタレン及び生成物のメチルナフタレン類がゼオライト内に進入出来ないと考え,ゼオライト粒子間で起こると考えた<sup>27)</sup>。一方,Derouaneらはゼオライト外表面の“Nest”において形状選択性が発現することを提唱している<sup>10)</sup>。しかし,ZSM-5と同等の細孔径を有するZSM-22等におけるメチルナフタレンの吸着<sup>33)</sup>,メチル化反応<sup>29)</sup>あるいは2-MNの不均化反応<sup>29,34,35)</sup>における触媒挙動を考え併せるとゼオライト細孔内で反応が起こると考えるのが妥当であろう。即ち,これらのメチル化における活性及び選択性の差はゼオライト細孔における反応分子の拡散及び遷移状態における立体規制の差に基づくと推定される。

以上をまとめるとナフタレンのメチル化においては,HZSM-5の形状選択性により立体的に小さい異性体である2,6-及び2,7-DMNを高い選択率で生成するが,HM, HY等の12員環ゼオライトの酸点はメチル化されたナフタレン異性体の差を認識する立体的環境にはないと考えられる。

## 5. ナフタレンのイソプロピル化反応

### 5.1 ゼオライト触媒の選択性<sup>36,37)</sup>

ナフタレンのアルキル化反応では, $\alpha$ -位が $\beta$ -位よりも反応性が高いので,まず $\alpha$ 位が置換された

生成物を与えるが,反応時間を長くしたり,反応温度を上げるとより安定な $\beta$ -体の割合が増加する。この際, $\alpha$ ,  $\beta$ 両異性体の割合はアルキル化剤の大きさを反映する。塩化アルミニウムを触媒とする平衡時の $\alpha/\beta$ 比はメチル化では3であるが,エチル化及びイソプロピル化では,この比が高くなり,それぞれ9.5, 65.7である。この様な平衡の差は,反応の選択性に反映され,アルキル化剤が立体的に大きいほど $\alpha/\beta$ 選択性が改善される。

ナフタレンのイソプロピル化反応においてゼオライト触媒の種類により生成物の位置選択性に差が認められる<sup>38~40)</sup>。例えば,ナフタレンのイソプロピル化反応におけるジイソプロピルナフタレン(DIPN)の異性体分布を表4に示した<sup>36)</sup>。HM(HM(25))を触媒とすると反応活性は低いが,2,6-及び2,7-体を優先的に生成した。この際,生成物間の異性化は殆んど起こらず,異性体分布は反応中ほぼ一定であった。一方, HY及びHLでは1,4-体の生成が著しく,特にHYでは反応初期に1,4-体を位置選択的に生成した。しかし,反応時間と共に熱力学的に安定な1,3-, 2,6-及び2,7-体に異性化する傾向が認められた。

### 5.2 モルデナイト触媒<sup>36,37)</sup>

モルデナイトを触媒とするイソプロピル化は反応性が低いが,高い形状選択性が観測された。生成量はイソプロピルナフタレン(IPN) > DIPN > トリイソプロピルナフタレン(TIPN)の順であり,ナフタレン→IPNの反応速度に比較して遅い特長がある。Si/Al<sub>2</sub>比の低いHM(11)では急速にナフタレンが消失し,反応が飽和した。しかし, Si/Al<sub>2</sub>

Table 4 Zeolite Catalyzed Isopropylation of Naphthalene<sup>36)</sup>

Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	Reaction Temp. (°C)	Period (h)	Conv. (%)	Yield DIPN (%)	Isomer Distribution of DIPN (%)						
					1,3-	1,4-	1,5-	1,6-	1,7-	2,6-	2,7-
HM (25.3)	240	2	35.6	5.7	7.3	5.1	3.3	4.8	3.8	51.7	24.0
	240	8	68.3	18.4	5.3	3.8	1.9	7.1	6.1	50.8	24.9
HY (7.3)	240	2	94.8	43.9	32.3	14.4	8.2	14.7	13.5	8.5	8.4
	240	8	96.1	47.7	23.7	0.6	0.2	6.8	4.9	32.6	31.2
	160	2	90.0	40.5	15.1	39.8	13.1	11.0	15.5	2.8	2.7
	160	8	94.8	45.4	20.0	36.0	12.7	11.6	13.0	3.3	3.4
HL (6.1)	240	2	92.2	42.5	23.1	32.1	10.0	11.2	16.2	3.8	3.4
	240	8	95.1	42.5	39.9	7.9	6.7	15.3	16.3	6.7	7.2
	160	2	66.6	23.5	14.4	38.0	12.4	10.1	18.6	2.9	2.7
	160	8	88.2	39.5	16.6	40.3	11.9	9.6	15.9	3.1	2.6
HZSM-5 (70)	240	8	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—

Conditions: Naphthalene (0.27 mol); Propene (0.52 mol); Solvent, Undecane (240 ml)  
Catalyst (7g); Reaction Temperature (240°C).

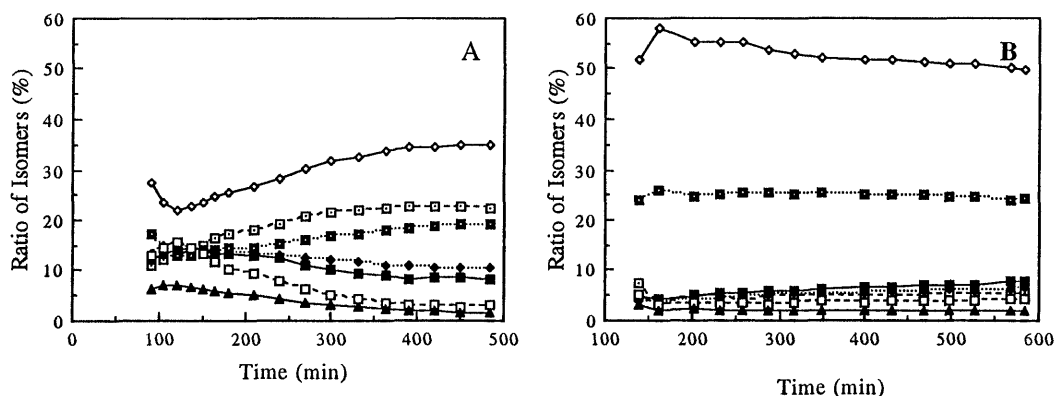


Fig. 8 Effect of Si/Al<sub>2</sub> Ratio of HM on Isomer Distribution of DIPN  
Catalyst HM 7g (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.9 (A); 25.3 (B)); Propene 0.38–0.45mol; Reaction Temperature 240°C.

---□--- 1,3-DIPN    ---◆--- 1,7-DIPN    ---■--- 2,7-DIPN    —◇— 2,6-DIPN  
—■— 1,6-DIPN    ---□--- 1,4-DIPN    —▲— 1,5-DIPN

比が高くなると、ナフタレン消失速度が低下し、また IPN → DIPN への反応速度が低下した。

図8に生成物分布に対する HM の Si/Al<sub>2</sub> 比の影響を示した。Si/Al<sub>2</sub> 比の低い HM (11) では反応初期 1-IPN の生成が多いが、反応時間と共に 2-IPN の割合が増加した。一方、Si/Al<sub>2</sub> 比が高くなると 2-IPN の割合が高くなり反応中比が一定であった。また、DIPN の生成割合でも同様の傾向が認められた。即ち、Si/Al<sub>2</sub> 比が低い場合は、2,6-DIPN の選択率が低く、特に反応初期に α-位に置換基を有する異性体の割合が多かった。しかし、比が高くなると反応中 2,6-DIPN の割合がほぼ一定であり、また 2,6-DIPN の選択率も高くなった。このことは Si/Al<sub>2</sub> の低い HM (11) では外表面酸点の寄与が大きい、酸点の少ない HM (25) では、空孔内の反応が優先することを示している。

Lee らは高度に脱アルミニウムした Zeolon 100 がナフタレンのイソプロピル化に高い活性及び 2,6-DIPN 選択性を示すことを報告している<sup>18)</sup>。

HM に DIPN 混合物を吸着させると 2,6-DIPN が選択的に吸着される。また、2-IPN を吸着させた HM は赤色を呈し、550 nm 付近の新しい吸収が生じる。これは 2-IPN と酸点が錯体を生成する可能性を示すものである<sup>18)</sup>。

以上の結果は、一段目のイソプロピル化は、HM 空孔内の立体規制により 1-IPN の生成が抑制され、2-IPN を与えること、更に二段目に反応は細孔による遷移状態の立体規制、錯体生成による電子的効

果及び両異性体の細孔内拡散速度等の相乗効果により 2,6-DIPN を選択的に生成したと説明出来る。

### 5.3 HY 及び HL 触媒<sup>37)</sup>

HM 以外のゼオライト触媒は HM と異なる反応経過が観測された。IPN の収率が極大を示したのち減少し、最終的には生成量が DIPN > IPN > TIPN となる。このことは何れの段階の反応速度も十分速いことがわかる。この際、触媒活性はゼオライト細孔内表面積及び酸量に相関関係が認められ、イソプロピル化反応は細孔内で起こることを示している。即ちナフタレンがこれらのゼオライトの細孔内に円滑に進入し、生成する IPN 及び DIPN の拡散速度が大きいので各段階の反応速度に大きな差がないものと思われる。一方、HM 及び HZSM-5 でも細孔内表面積が大きいにも拘らず反応速度が小さいのはこれらのゼオライトの酸点が細孔内に存在するが、ナフタレンの細孔内拡散速度が低いので反応率が高くないものと考えられる。

HY 及び HL によるナフタレンのイソプロピル化においては反応初期には α-置換体の生成が著しいが、反応時間と共に安定な β-置換体の生成が多くなる傾向が認められた。図9に DIPN の異性体分布の変化を示した。反応経過はゼオライト及び反応条件により異なる。HY 触媒により 250°C で反応を行うと、当初 1,4-DIPN の選択率が約 40% 近くに達するが、これが時間と共に 1,3-DIPN に異性化し、次いで 2,6-/2,7-DIPN の等量混合物が生成する様になった。一方、反応温度を 160°C に



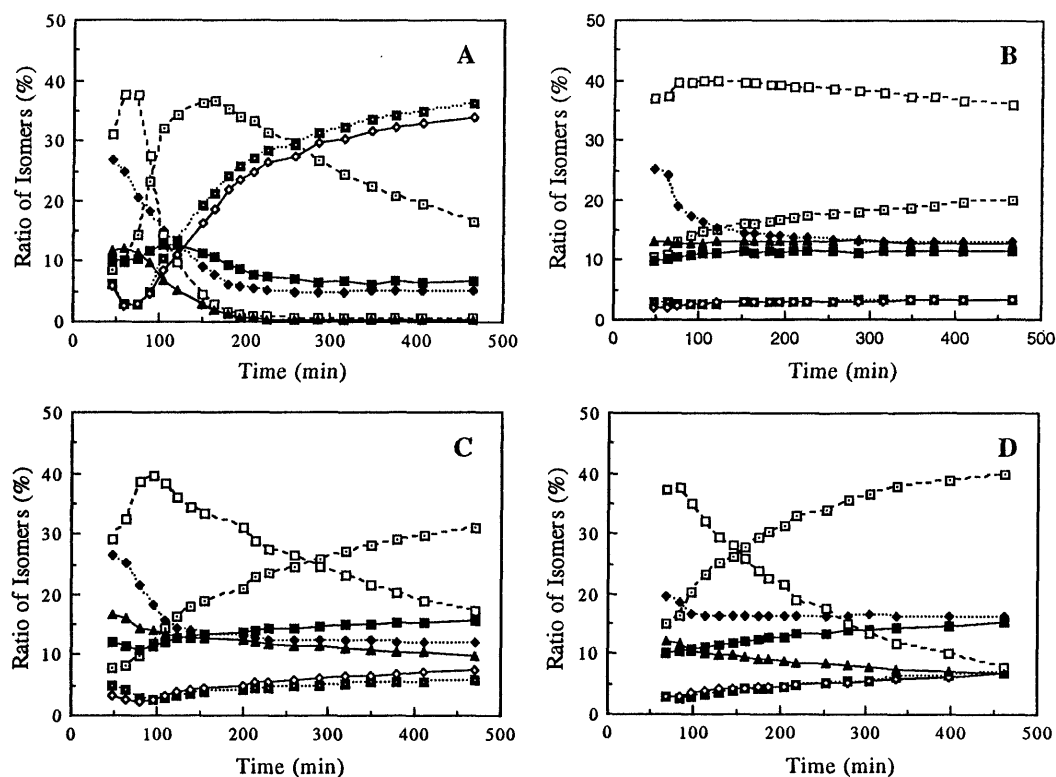


Fig. 9 Isomer Distribution of DIPN in HY and HL Catalyzed Isopropylation of Naphthalene Catalyst 7g. HY (A and B); Ultra Stable Y (C); HL (D) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  5.6 (A); 5.9 (B); 6.0 (C)); Porpene 0.38–0.45 mol; Reaction Temperature 240°C (A, C and D); 160°C (B).  
 ---□--- 1,3-DIPN    ---◆--- 1,7-DIPN    ---■--- 2,7-DIPN    ---◇--- 2,6-DIPN  
 ---■--- 1,6-DIPN    ---□--- 1,4-DIPN    ---▲--- 1,5-DIPN

すると、1,4-DIPN を優先的に生成し異性化が抑制できた。また、HY から脱アルミニウムを行った超安定 HY ゼオライトでは異性化能が低く、1,3-DIPN 以上の異性化が抑制された。HL でも同様に 1,3-DIPN が優先的に生成し、2,6-/2,7-DIPN への異性化は観測されなかった。

ジメチルナフタレンの異性化反応においては Fries 則により  $\alpha$ ,  $\beta$  間の異性化に比べ  $\beta$ ,  $\beta$  間の異性化及び環を跨ぐ異性化は起こりにくいことが知られている<sup>41)</sup>。1,4-DIPN から 1,3-DIPN への異性化はこの Fries 則を満足する異性化であるが、1,3-DIPN から 2,6-/2,7-DIPN への異性化は Fries 則を満足しない異性化である。イソプロピル基はメチル基に比べ、脱離され易いと考えられるので、1,3-DIPN の  $\alpha$ -イソプロピル基が脱離し、より安定な異性体である 2,6-/2,7-DIPN に再度アルキル化されるか、トランスアルキル化反応あるいは不均化反応により 2,6-/2,7-DIPN を生成するもの

と考えられる。

## 6. おわりに

芳香族化合物のアルキル化反応におけるゼオライトの形状選択性は反応物の分子直径とゼオライト細孔との適応により決まる。単環芳香族化合物であるトルエンのアルキル化、不均化、異性化等には 10 員環細孔を持つ HZSM-5 またはこれを修飾したものが高い形状選択性を示すが、ナフタレン、ビフェニル等の二環芳香族炭化水素は 12 員環ゼオライトである HY、HL 及び HM でないと十分な反応速度が得られない。この中でも HM のみが特に高い形状選択性を与えた。これは細孔内触媒活性点における遷移状態の立体構造が特定の異性体の生成に有利なることを反映するためと考えられた。一方、HY 及び HL ではビフェニル及びナフタレンの反応性に支配され、形状選択性は認められないことを示した。

多環芳香族炭化水素から機能性材料を合成するに

は、高度の立体規制が可能な形状選択的触媒が不可欠である。ゼオライトはこれを可能にする触媒の有力な候補ではあるが、未だ性能的に充分とはいえない。触媒細孔の精密制御、酸点の位置及び強度制御等による高機能化が望まれる。

## 文 献

- 1) 倉田直次, 科学と工業, **60**, 274 (1986); 化学と工業, **41**, 147 (1988).
- 2) 高分子学会編, 高性能性芳香族系高分子材料, 丸善 (1990).
- 3) G. A. Olah (ed.), "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. 2, Chapters XIV, XXII and XVIII, Interscience Pub., (1964).
- 4) S. M. Csicsery, *Zeolites*, **4**, 202 (1984); *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 841 (1986); ゼオライト, **7**, 1 (1990).
- 5) N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, "Shape Selective Catalysis in Industrial Application", Marcel Dekker (1989).
- 6) 杉 義弘, 表面, **28**, 580 (1990).
- 7) L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Keady, *J. Catal.*, **76**, 418 (1982).
- 8) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons (1974).
- 9) W. M. Meier, D. Holson, "Atlas of Zeolite Structure Types", 2nd ed., Butterworth (1987).
- 10) E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.*, **65**, 486 (1980).
- 11) E. G. Derouane, J. M. Andre, A. A. Lucas, *J. Catal.*, **110**, 58 (1988).
- 12) T. Matsuzaki, Y. Sugi, T. Hanaoka, K. Takeuchi, H. Arakawa, T. Tokoro, G. Takeuchi, *Chem. Express*, **4**, 413 (1989).
- 13) Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, K. Takeuchi, T. Tokoro, G. Takeuchi, *Chemistry of Microporous Crystals (Studies in Surface Science and Catalysis, 60)*, T. Inui, S. Namba and T. Tatsumi (ed.), Kodansha & Elsevier, 1991, p. 303.
- 14) 竹内玄樹, 岡崎 博, 木藤武利, 杉 義弘, 松崎武彦, 石油学会誌, **34**, 242 (1991).
- 15) 特開昭 63-122635 (三井石化), 63-227529 (呉羽化学), 平 1-160926 (新日鉄化学).
- 16) 特開昭 63-122636 (三井石化).
- 17) G. S. Lee, J. J. Maj, S. C. Rocke, J. M. Garces, *Catal. Lett.*, **1989**, 2243.
- 18) G. S. Lee, J. M. Garces, J. J. Maj, *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, (Proc. 1st Tokyo Conf. Adv. Catal. Sci. Techn.), S. Yoshida, N. Takezawa and T. Ono (ed.), Kodansha-VCH, 1991, p. 385.
- 19) 松田 剛, 浦田達生, 斎藤海仁, 菊池英一, 第 37 回石油化学討論会予稿集, p. 80 (1991).
- 20) P. Dejaifve, A. Auroux, P. C. Gravelle, J. C. Vedrine, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).
- 21) N. Neuber, S. Ernst, H. Geerts, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, G. T. Kokotailo, J. Weitkamp, *Catalyst Deactivation 1987 (Studies in Surface Science and Catalysis, 34)*, B. Delmon and G. F. Froment (ed.), Elsevier, 1988, p. 567.
- 22) M. Guisnet, P. Magnoux, *App. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- 23) H. G. Karge, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.*, **58**, 946 (1986).
- 24) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **53**, 169 (1989).
- 25) G. A. Olah, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1983 (1976).
- 26) D. Fraenkel, M. Cherniavsky, M. Levy, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, IV-545 (1984).
- 27) D. Fraenkel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, *J. Catal.*, **101**, 273 (1986).
- 28) 海老谷幸喜, 服部 英, 田部浩三, 第 17 回石油化学討論会予稿集 p. 90 (1987).
- 29) J. Weitkamp, M. Neuber, *Chemistry of Microporous Crystals (Studies in Surface Science and Catalysis, 60)*, T. Inui, S. Namba and T. Tatsumi (ed.), Kodansha & Elsevier, 1991, p. 291.
- 30) Eur. Pat. Appl., 202752 (ICI), 特開昭 60-172937 (帝人油化).
- 31) Ger. Offen., 3334084 (Hoechst).
- 32) 特開昭 62-295536 (出光), 63-201135 (Ruetgerswerke).
- 33) J. Weitkamp, M. Schwark, S. Ernst, *Chem.-Ing.-Tech.*, **61**, 887 (1989).
- 34) 松田 剛, 余語克則, 永浦利康, 菊池英一, 石油学会誌, **33**, 214 (1990).
- 35) T. Matsuda, K. Yogo, Y. Mogi, E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **1990**, 1085.
- 36) A. Katayama, M. Toba, G. Takeuchi, F. Mizukami, S. Niwa, S. Mitamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 39.
- 37) 鳥羽 誠, 片山篤彦, 竹内玄樹, 水上富士夫, 丹羽修一, 三田村修一, 投稿準備中.
- 38) 特公昭 50-4570 (呉羽化学); 特開昭 50-69055, 62-226931, 64-9942, 64-9943 (新日鉄), 平 1-110636 (日揮化学).
- 39) 特開昭 63-14738, 63-14739, 63-230645, 63-230646 (新大協和石化).
- 40) 特開昭 63-211243, 63-215647 (川崎製鉄).
- 41) G. Sud, A. P. Stuart, *J. Org. Chem.*, **29**, 2539 (1964).

## The Selectivity of Zeolites in the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene

Yoshihiro SUGI

National Chemical Laboratory for Industry

In liquid phase isopropylation of biphenyl, para-selectivities are up to 70% for isopropylbiphenyl (IPBP), and 80% for diisopropylbiphenyl (DIBP) over HM, while catalyses of HY and HL zeolites are nonselective. The alkylation with HM to give the least bulky isomer is controlled shape-selectively by steric restriction of the transition state and by the entrance of IPBP isomers to HM channels. Catalyses with HY and HL are controlled by the electron density of reactant molecule and by the stability of product molecules because of relatively large pores of these zeolites.

For the methylation of naphthalene, HZSM-5 shows high selectivity to form 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene, while the catalyses of HM and HY are nonselective. The selectivity of HZSM-5 is explained by shape selective catalysis in ZSM channels.

In the isopropylation of naphthalene, 2,6-Diisopropyl-naphthalene (2,6-DIPN) is selectively produced over HM, while the selectivity of 2,6-DIPN is low over HY and HL catalysts. In HY catalysis at 240°C,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Isomers (1,4-, 1,5-) and  $\alpha$ ,  $\beta$ -isomers (1,3-, 1,6-, 1,7-) are produced preferentially in initial stage, whereas  $\beta$ ,  $\beta$ -isomers (2,6-, 2,7-) increase as the conversion increases. The results with HM show that  $\alpha$ -positions cannot be attacked because of steric restrictions with HM channels, and that 2,6-DIPN is more suited to diffuse in pores compared with 2,7-DIPN. For the catalyses with HY and HL,  $\alpha$ -positions are more active because of their high electron densities, whereas isopropyl groups move to thermodynamically more stable  $\beta$ -positions by isomerization, transalkylation and/or disproportionation because channels of HY and HL are enough for rearrangement of isopropyl groups.



## 《解 説》

Cubic-hexagonal-faujasiteの  
intergrowth を観る

大 砂 哲

いわき明星大学理工学部

2種類のクラウンエーテル 15-crown-5, 18-crown-6 およびそれらの混合物をテンプレートに用いて合成した cubic-faujasite (Cub-FAU), hexagonal-faujasite (Hex-FAU) および cubic-hexagonal-faujasite (Cub-Hex-FAU) を走査型および透過型電子顕微鏡 (SEM および TEM) で観察した。Cub-FAU および Hex-FAU の結晶粒子の外形は正八面体と六角盤で、それぞれの結晶対称性に合致している。高分解能 TEM 像 (HREM 像) からは細孔の並び方が決められ、それによってその結晶の構造が cubic であるか hexagonal であるかを区別できる。また、Cub-Hex-FAU の結晶中に生じる intergrowth は HREM 像によってのみ、その存在を確かめる事ができる。

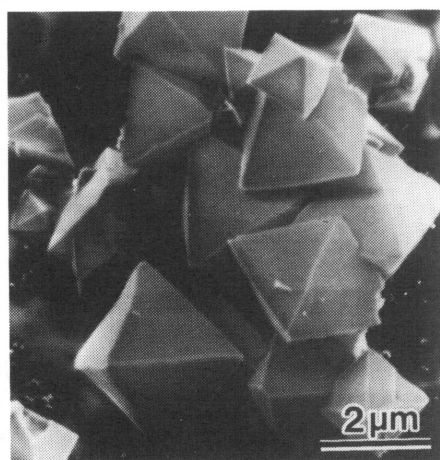
## 1. はじめに

クラウンエーテル 15-crown-5 および 18-crown-6 をテンプレートに用いて合成する cubic-faujasite (Cub-FAU) と hexagonal-faujasite (Hex-FAU) は Delprato 等<sup>1)</sup> によって初めて作られて以来、その高い Si/Al 比と新しい形状の細孔に対する興味から、また Zeolite の結晶化におけるテンプレートの役割についての情報を与えるものとして注目されてきた。Annen 等は 18-crown-6 エーテルをテンプレートにしたとき得られる Hex-FAU を  $\text{SiCl}_4$  を用いて脱アルミ処理を施し、いくつかの異なる Si/Al 比を持つ試料を得てその吸着特性と格子定数を調べた<sup>2,3)</sup>。その後 Anderson 等はさらに新しい形状の細孔をより制御して作る事を目的に、15-crown-5 エーテルと 18-crown-6 エーテルを種々の比で混合したものをテンプレートにして FAU を合成した<sup>4)</sup>。ここではこの様にして合成した FAU を cubic-hexagonal-faujasite (Cub-Hex-FAU) と呼ぶ。混合比のある領域では予想した通り、FAU は 1 つの結晶粒の中で Cub-FAU の  $[111]$  方向あるいは Hex-FAU の  $[00\cdot1]$  方向 (以降  $[111]_c, [00\cdot1]_h$  と記す) に対して垂直に界面を作りながら Cub-FAU の中で Hex-FAU が (あるいはその逆) intergrowth を起こす。この Cub-FAU と Hex-FAU の intergrowth は Newsam 等<sup>5)</sup> によって ZSM-20 に存在する事が報告されていたが、意識的に創り出したのは Anderson 等の Cub-Hex-FAU が最初であろう。

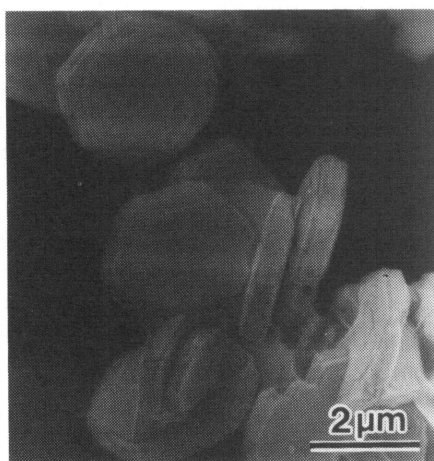
この報告では Anderson 等によって作られたいくつかの Cub-Hex-FAU の結晶粒子の外形 (晶癖) と intergrowth の構造を、走査型および透過型電子顕微鏡によって観察した結果を述べる。これらの結晶合成の原料組成は  $10\text{SiO}_2 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.4\text{Na}_2\text{O} : 140\text{H}_2\text{O} : 1.0\text{crown ether}$  で、crown ether は 15-crown-5 エーテルと 18-crown-6 エーテルをそれぞれ 100 : 0, 67 : 33, 33 : 67, 0 : 100 の分子比で混合したものである。これらの原料から作り出された結晶をここでは 15-100/18-0 等で表して区別する事にする。なお、ここで用いた試料の Si/Al 比は約 3.5 である。

## 2. Cub-FAU と Hex-FAU

Delprato 等<sup>1)</sup> は、それまで効率良く合成できる FAU ではせいぜい 3 程度であった Si/Al 比を高めることを目的に、様々な有機物をテンプレートにして FAU の合成をおこない、15-crown-5 から cubic の、18-crown-6 から hexagonal の、いずれも Si/Al 比が 4.2 以上の結晶を得て、粉末 X 線回折によりそれらの晶系を確認した。これらの FAU の単結晶の粒子はその点群を反映した晶癖を持つと期待される。例えば、Cub-FAU の結晶粒子の外形は立方体または八面体あるいはそれらの角落としになり、Hex-FAU のそれは六角柱または六角盤になると予想される。図 1 は 15-100/18-0 (=Cub-FAU) および 15-0/18-100 (=Hex-FAU) の結晶粒子の外



(a)



(b)

図1 (a) 15-100/18-0, (b) 15-0/  
18-100 の SEM 像

加速電圧 2 kV

形を示す走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) である。予想通り Cub-FAU は従来の FAU と同様に正八面体であり、Hex-FAU は六角盤である事が分かる。

Cub-FAU は従来の FAU と同じ骨格構造を持ち、ソーダライト・ケージは互いに 2 種 6 員環でつながりながらダイヤモンドと同じ対称性をもつ配列をとる (図 2 (a))。この構造は  $\langle 110 \rangle_c$  方向からながめると、ソーダライト・ケージからなる六角形の網 (図 2 (b)、六角網と呼ぼう) が  $\langle 111 \rangle_c$  方向に積み重なって見える。ここで、隣あった 2 枚の網は 2 重 6 員環の中心に関して互いに中心対称の関係にある。Cub-FAU の空孔についてはスーパーケージが正四

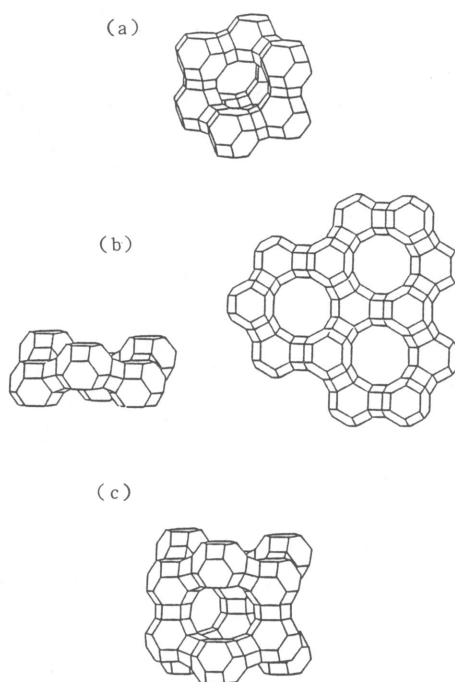
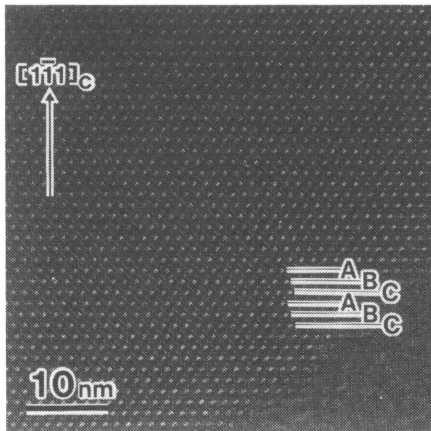


図2 骨組み構造の模式図

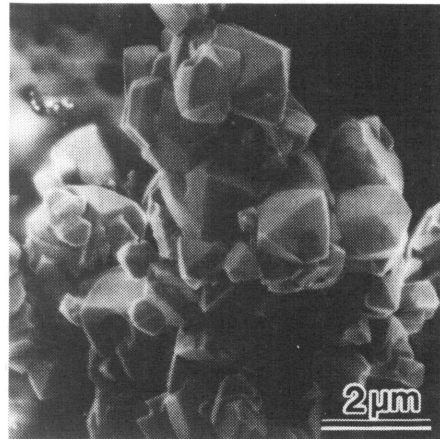
(a) Cub-FAU, (b) 六角網, (c) Hex-FAU

面体の中心と頂点の関係で配列していて、スーパーケージ同士は  $\langle 111 \rangle_c$  方向に垂直な面内にある 12 員環でつながっている。この 12 員環は  $\langle 111 \rangle_c$  方向からは見透すことはできず、 $\langle 110 \rangle_c$  方向から覗くと (12 員環を斜めに見ることになる) 結晶の端から端まで空孔を見透することができる。一方、Hex-FAU においてもソーダライト・ケージが 2 種 6 員環でつながって六角網をつくるが、網同士は互いに鏡面对称の関係をもちながら積み重なっていき (図 2 (c))、この積層方向が六方晶の  $c$  軸となる。また、Hex-FAU では 2 種類の空孔が存在する。ひとつは 12 員環の口径 (約 0.74 nm) を持つ  $\langle 00 \cdot 1 \rangle_h$  方向に平行な channel であり、もうひとつは  $\langle 11 \cdot 0 \rangle_h$  方向に平行に通る channel で、口径は 12 員環ではあるが  $0.69 \times 0.74$  nm である。これらの channel はそれぞれの方向に沿って見透することができる。

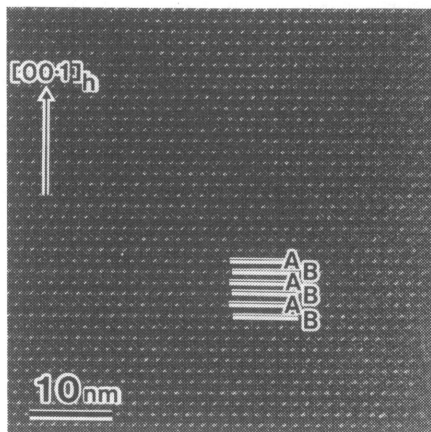
図 3 (a), (b) はそれぞれ Cub-FAU および Hex-FAU の高分解能透過電子顕微鏡像 (HREM 像) である。Cub-FAU および Hex-FAU の単結晶に、 $\langle 110 \rangle_c$  あるいは  $\langle 11 \cdot 0 \rangle_h$  方向に電子線を入射して HREM 像を撮影すると、2 つの結晶の  $\langle 111 \rangle_c$  および  $\langle 00 \cdot 1 \rangle_h$  方向への六角網の積み重なり方の違いが channel の



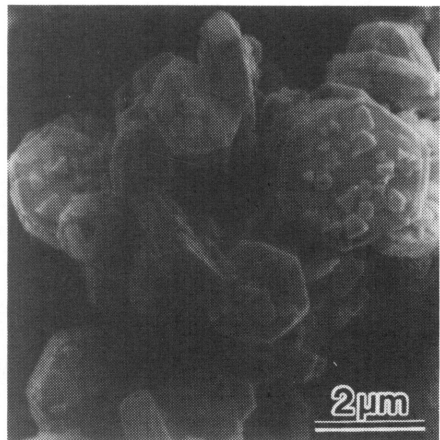
(a)



(a)



(b)



(b)

図3 (a) 15-100/18-0, (b) 15-0/18-100 のHREM像

加速電圧400 kV。電子線の入射方向はそれぞれ  $[110]_c$  および  $[11\cdot0]_h$  に平行。白い点がchannelの位置に対応する。

図4 (a) 15-67/18-33, (b) 15-33/18-67 のSEM像

加速電圧2 kV

列の並び方の違いとして観察できる(図3)。

すなわち, Cub-FAUではchannelの列が $\langle 111 \rangle_c$ 方向にABCABC…と並び, Hex-FAUでは $\langle 00\cdot1 \rangle_h$ 方向にABAB…と並ぶ。逆に言えば,  $\langle 110 \rangle$ 方向からchannelを眺めてその並び方を見ればその結晶が(あるいはその一部が)cubicであるかhexagonalであるかが分かる。

### 3. Cub-Hex-FAU

図4は15-67/18-33および15-33/18-67の結晶のSEM像である。図1と較べて見ると, 15-

crown-5 エーテルが多いときは八面体またはそれに近い結晶外形をとり, 18-crown-6 エーテルが多いと六角盤の外形をとることが分かる。また, 15-67/18-33の結晶のうち, 完全に近い八面体のものの粒径は15-100/18-0に比べて小さく, 15-100/18-0の結晶と同程度の大きさの結晶粒は複雑な形状の不完全な八面体になっているが, これは以下のように考えることができる。すなわちCub-FAUの結晶において $[111]_c$ 方向への六角網の積層の中に, 18-crown-6 エーテルが存在するために鏡面対称の積層が生じ, 複数のtwinが生成した結果,

不完全な八面体になると思われる。

Anderson等の粉末X線回折の解析によると、18-crown-6 エーテルが60%以下では hexagonal の結晶化の兆候がほとんど現れず、また我々のX線回折の測定によると67%あたりから cubic と hexagonal の両方の結晶が存在するようになる。ところが15-33/18-67 の SEM 像の中には八面体の結晶は見あたらない。このことは15-33/18-67 の結晶の中で cubic と hexagonal の intergrowth が生じている可能性を示唆するが、しかし SEM 像から直接その証拠を見出すことは困難である。この intergrowth は HREM 像によってのみその存在を確認することができる。

図5は15-33/18-67 の TEM による  $[110]$  入射の HREM 像と制限視野回折(SAD)図形である。先に述べた通り、channel の並び方を調べることで cubic の領域と hexagonal の領域とを区別する事ができる(図中では cubic の領域を“C”, hexagonal の領域を“H”で示してある)。この試料において

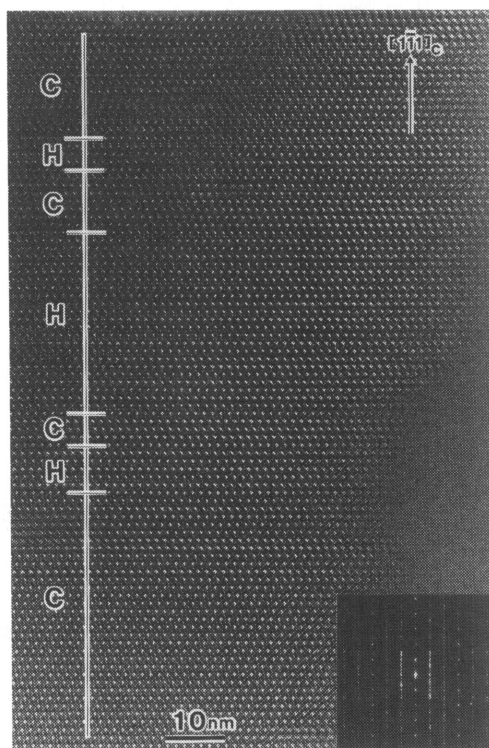


図5 15-33/18-67 の HREM 像

加速電圧 400 kV。C および H はそれぞれその領域が cubic および hexagonal の構造を持つ事を示す。

intergrowth が起きていることは明かであり、その方向は  $[1\bar{1}1]_c (= [00\cdot 1]_h)$  となっていることが分かる。また、SAD 図形は  $[110]_c$  入射と  $[11\cdot 0]_h$  入射の回折図形を  $[1\bar{1}1]_c (= [00\cdot 1]_h)$  として重ね合わせたものと見る事ができ、その方向にストリークを引いていることが HREM 像の解釈を裏付けている。この HREM 像では、cubic および hexagonal のいずれの領域もある程度の大きさ(～数十 nm)を持つ傾向にあり、またいくつかの観察した SAD 図形のなかには、よく見るとストリークがその中に弱い回折スポットをいくつか含んでいるものもあることから、鏡面对称の積層と中心対称の積層とが全くランダムに現れている訳ではない様である。つまり、長距離秩序が存在しているらしいのだが、一体この秩序は何に由来するのであろうか。例えば 15-crown-5 エーテルと cubic (= 中心対称の積層)、18-crown-6 エーテルと hexagonal (鏡面对称の積層) が必ず対応するのであれば、結晶合成のための溶液中で 15-crown-5 エーテル分子と 18-crown-6 エーテル分子とが一様に混じり合ってはならず、数十 nm の周期で濃度変調しているためにこのような長距離秩序が生じたと考えることもできるかもしれない。もちろんこれは単なる想像でしかないが、このように intergrowth の写真は我々に様々な想像を起こさせてくれる。

#### 4. おわりに

Hex-FAU の晶癖から、結晶化初期にまずソーダライト・ケージが生じ、その後ソーダライト・ケージが四配位の原子のごとく互いに結合しながら結晶化を進めていくのであろうと考える事ができる。このように、筆者がこの試料に対して持つ興味の一つに合成ゼオライトの結晶化の過程についての情報が得られる事がある。なぜ 15-crown-5 では cubic になり 18-crown-6 だと hexagonal になるのか、それらの幾何学的なサイズの違いのためか、あるいは  $\text{Na}^+$  イオンを取り込む強さの違いによるのか。さらにはなぜこれらのテンプレートを用いると結晶化が促進されるのか、テンプレートはいかなる役割を果たしているのか。これらの疑問に対して電子顕微鏡だけでは十分な情報は得られないが、他の装置、手法を併せて用いる事で Cub-Hex-FAU から重要な情報が得られると期待している。

なお SEM, TEM による観察条件は次の通りである。使用した装置は S-800 (FE-SEM) および

JEM-4000EX(TEM), 電顕用の試料調製は, SEM 用にはカーボン両面テープ上に粉末の試料をのせ無蒸着のまま, TEM 用にはメノウ鉢にて試料を粉碎してアセトンで懸濁の後, マイクログリッド上に載せて行った。SEM 観察においては他のゼオライトと同様に charge-up に悩まされたが, 試料表面の形状についても注目したいが為に今回は無蒸着とした。

最後に, 貴重な議論を頂いた渡辺伝次郎先生(いわき明星大, 理工), 寺崎治先生(東北大, 理), 試料を提供して頂いた Anderson 先生(UMIST)に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth and L. Huve, *ZEOLITES*, 1990, 10, 546–552.
- 2) M. J. Annen, D. Young, J. P. Arhancet and M. E. Davis, *ZEOLITES*, 1991, 11, 98–102.
- 3) Hong-Xin Li, M. J. Annen, Cong-Yan Chen, J. P. Arhancet and M. E. Davis, *J. Mat. Chem.*, in press.
- 4) M. W. Anderson, K. S. Pachis, F. Prébin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, 1991, 1660–1664.
- 5) J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier and W. J. Mortier, *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, 1989, 493–495.

## Observation of the Intergrowth in cubic-hexagonal-faujasite

Tetsu OHSUNA

Faculty of Science and Technology, Iwaki Meisei University

Cubic-faujasite (Cub-FAU), hexagonal-faujasite (Hex-FAU) and cubic-hexagonal-faujasite (Cub-Hex-FAU) crystals, which were synthesised using 15-crown-5, 18-crown-6 and their mixtures as templates, were studied by scanning and transmission electron microscopes (SEM and TEM). Cub-FAU and Hex-FAU crystals show external shapes of cuboctahedron and hexagonal plate, respectively, and they are compatible with their crystal symmetries. From the arrangement of channels determined by high resolution TEM images (HREM images), the crystal structures are distinguished between cubic and hexagonal. The details of the intergrowth in Cub-Hex-FAU crystal can only be obtained by the HREM images.

## 《トピックス》

## Z-FORMING PROCESS™ の開発

近藤忠美<sup>\*</sup>，井上慎一<sup>\*</sup>，平林一男<sup>\*\*</sup>，柴田俊二<sup>\*\*</sup><sup>\*</sup> 千代田化工建設株式会社<sup>\*\*</sup> 三菱石油株式会社

三菱石油(株)と千代田化工建設(株)は共同で、LPGおよび軽質ナフサからBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)と高純度水素の製造用のプロセスを開発した。この新しいプロセスを“Z-フォーミングプロセス™(Z-Forming Process™)”と名付けている。本プロセスの開発は1983年から1991年度まで、軽質留分新用途開発技術研究組合に参加し、国庫補助を受けて行われた。

Z-フォーミングの主反応の経路は、低分子パラフィン類からの脱水素、または分解により生成したオレフィンから二量化(ないし多量化)・環化・脱水素を経ての芳香族炭化水素の生成である。触媒は、独自に開発したメタロシリケート系のゼオライトである。

1990年11月から日産200バレルの実証プラントでの運転が開始され1991年12月に終了し、触媒とプロセスの高性能と安定性をそれぞれ確認している。

## 1. はじめに

三菱石油(株)と千代田化工建設(株)は、共同で1983年より軽質留分新用途開発技術研究組合に参加し、国庫補助をうけて、軽質炭化水素を高オクタン価ガソリン基材であり、また石油化学製品でもあるベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素に変換する触媒とプロセスの開発を目指して研究を進めている。その一環として、三菱石油・川崎製油所内にて日産200バレル規模の大型パイロットプラントを用いた実証試験を1990年11月から実施している。

両社は、これまでの研究成果を踏まえて、原料としてLPGおよび軽質ナフサを用いBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)と高純度水素を製造するプロセスの開発に取り組んでいる。このプロセスをZ-フォーミングプロセス™(Z-FORMING PROCESS™)、本プロセスに基づく装置をZ-フォーマー™(Z-FORMER™)と名付けている。

BTXの原料として現在使われているものは重質ナフサの改質油、エチレンプラントで副生する熱分解ナフサとコークス炉ガスから回収される粗軽油である。熱分解ナフサと粗軽油は副生物であることから有利なBTX原料といえるが量的制約がある。そのため重質ナフサの改質油がBTX原料として重要になっている。

Z-フォーミングプロセス™は、炭素数3～7のパラフィンおよび炭素数2～7のオレフィンを含む原料からBTXを主成分とする芳香族炭化水素を製造するものである。また、原料に含まれるナフテン類も良好な割合で芳香族炭化水素に転化される。したがって重質ナフサの需給がタイトになりつつあるなか、従来の接触改質装置では変換が困難な軽質ナフサやLPGをもBTX原料とすることができる本プロセスの利用価値は高い。

## 2. 触媒の開発

MFI構造のゼオライト、特にZSM-5による低級パラフィンあるいはオレフィンの芳香族化などの反応に関しては、すでに多くの報告がある。MFI構造アルミノシリケートは他のゼオライトと比較して芳香族炭化水素収率が高く、コーク生成量が少ない特長があるものの耐久性の点で難点があり目標の性能を持つ触媒にいたらなかった。

本プロセスのために開発された触媒は、メタロシリケート系触媒である。Z-フォーミング触媒は、MFI構造アルミノシリケートなどのゼオライト触媒に較べて、芳香族炭化水素収率が高く、コーク生成量が少なく、かつ耐久性も問題ないという優れた特徴を有しており、実験室規模での試作触媒の段階から、工業生産規模までスケールアップされた工業



触媒である。

各種炭化水素の反応性を図1に示す。パラフィンのうちエタンの反応性が著しく小さいが、プロパンではかなりの反応性を示し、炭素数が増えるにつれて反応性は高くなる。一方オレフィン、炭素数によらずほぼ一定の高い芳香族炭化水素への転化の反応性を示す。

一例としてn-ブタンの反応経路を図2に示す。主反応の経路としては、脱水素または分解により生成したオレフィンから二量化(ないし多量化)・環化・脱水素を経ての芳香族炭化水素の生成である。しかし実際にはナフタレン類も生成し、アルキル化、脱アルキルおよび不均化なども同時に進む反応である。

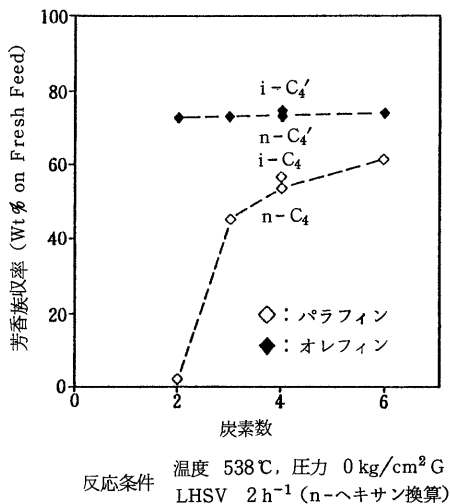


図1 各種炭化水素の反応性

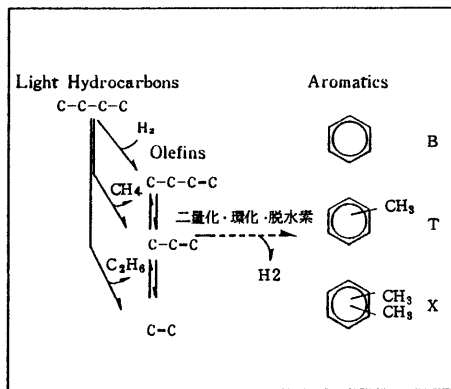


図2 低級パラフィンの芳香族化反応

### 3. プロセスの概要

#### 3.1 プロセスフロー

LPG および軽質ナフサを原料とする本プロセスの代表的なフローを図3に示す。処理能力は、日産数千〜2万バレル程度の規模を想定している。プロセスは前処理(水素化脱硫)工程、Z-フォーミング工程およびBTX回収工程で構成されている。

前処理工程では軽質ナフサ中の硫黄分が水素化脱硫により除去される。多量の硫黄分が持ち込まれると製品中の硫黄分の許容値を越える恐れがあるだけでなく装置構成機器の腐食の恐れもあることから、前処理としての硫黄分の除去は重要となる。ただし原料がLPGの場合にはこの工程は省略できる。

Z-フォーミング工程(脱水素環化工程)は、大型パイロットプラントにより実証されている部門であり、Z-フォーミング触媒を用いて反応がおこなわれる。反応塔は固定床方式が採用されている。常時反応に供される反応塔は4基であり直列に並べられている。反応により触媒にコークが堆積し、活性低下を起こすので、触媒再生により回復させる。したがって連続運転を可能にするため2基または4基の予備反応塔が設置され、2系列となっている。1系列が反応に供されている間もう一つの系列では再生操作が行われる。反応塔の数、切替え頻度などは原料、運転目的などによって異なる。

反応温度、反応圧力、LHSV、リサイクルガス量および切替え頻度などの条件は設備費、運転費など総合的に勘案して経済的に最適設計される。一例としてブタン原料の場合の反応条件を表1に示す。

気液混合流体である反応生成物は気液分離され、気体生成物は水素分離装置へ、液体生成物はストリッパーへそれぞれ送られる。

水素分離系ではメタン、エタンを主成分とした軽質ガスと高純度水素ガスに分離される。軽質ガスの一部は、吸熱反応による反応温度低下を抑制するためヒートキャリアとして、また水素分圧を低下させ脱水素反応を促進するために反応塔へリサイクルされる。水素の分離・回収には、膜分離とPSA法との組み合わせなどが用いられる。

ストリッパーに送られた液体生成物はC<sub>6</sub><sup>+</sup>留分を除去してZ-フォーマートとして後段のBTX回収工程へ送られる。

BTX回収工程へと送られたZ-フォーミング工程での生成油であるZ-フォーマートは、C<sub>6</sub><sup>+</sup>が除去され次に白土処理された後、順次BTX蒸留塔に

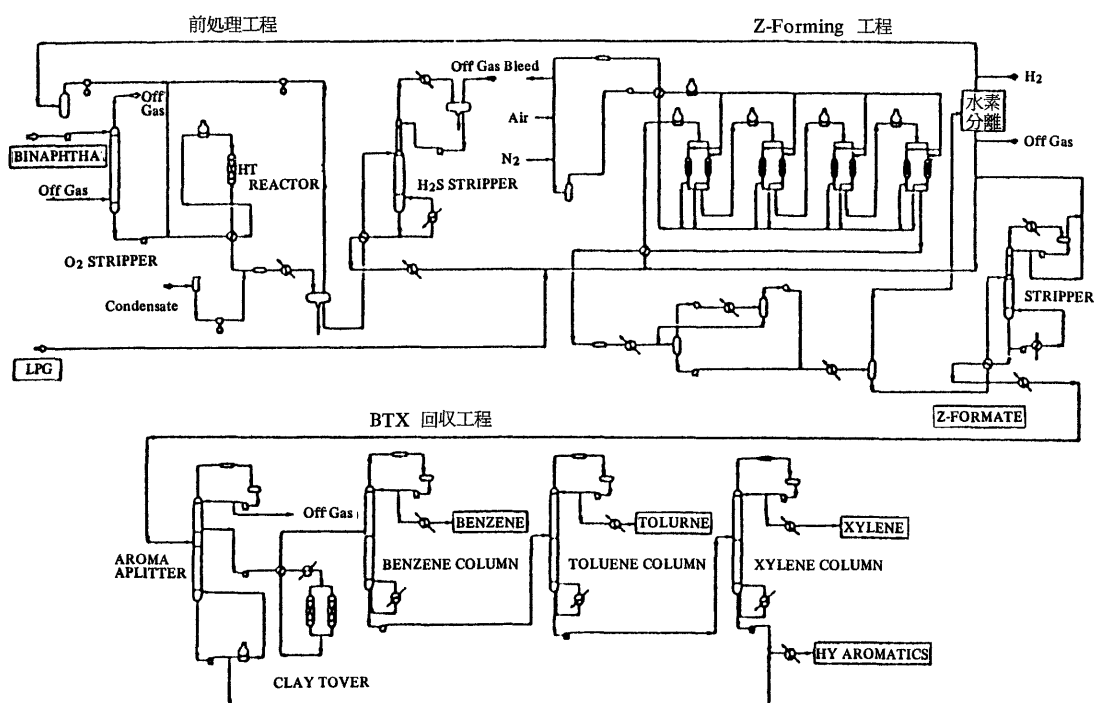
図3 Z-フォーミングプロセス<sup>TM</sup>の概略フロー

表1 反応条件

項目	反応条件
反応温度	540～580℃
反応圧力	3～7 kg/cm <sup>2</sup> ・G
LHSV	0.5～2.0/h
切替え頻度	数日間に1回再生

入り、ここでBTX各々の製品が得られる。

### 3.2 反応収率

標準反応条件でのブタンフィードおよび軽質ナフサフィードの場合の推定反応収率を表2に示す。

表2 反応収率(Wt%)

組成\原料	ブタン	ライトナフサ
水素ガス	4	4
燃料ガス	38	33
ベンゼン	16	15
トルエン	24	24
キシレン	10	12
(BTX計)	(50)	(51)
C <sub>9</sub> <sup>+</sup> アロマ	8	12
(アロマ計)	(58)	(63)
合計	100	100

### 3.3 運転操作性

固定床の切替え方式は、一つの反応サイクルの中で、また1年間の運転期間中にも製品収率に変動が生じる。しかし、本プロセスでは、1サイクルの中で、およそ1年間の運転期間中に反応温度を連続的または段階的に上昇させることにより、収率の平準化を図っている。また、反応/再生切替え時の瞬間的な収率変動は、切替え手順および設計的配慮などにより最小化されており、運転操作上での問題は無い。

反応から再生あるいは再生から反応への切替え時のバルブ操作は、すべて自動的にシーケンシャル制御されている。

## 4. 実証プラント(大型パイロットプラント)

実証プラントの装置外観を写真1に示す。

Z-フォーミングプロセス<sup>TM</sup>の心臓部である前述のZ-フォーミング工程開発のもととなった技術の実証は、軽質留分新用途開発技術研究組合の補助事業研究として脱水素環化大型パイロットプラントの運転によった。この運転により、Z-フォーミング触媒の性能を確認すると共に、運転操作性についても全く問題のないことを確認した。

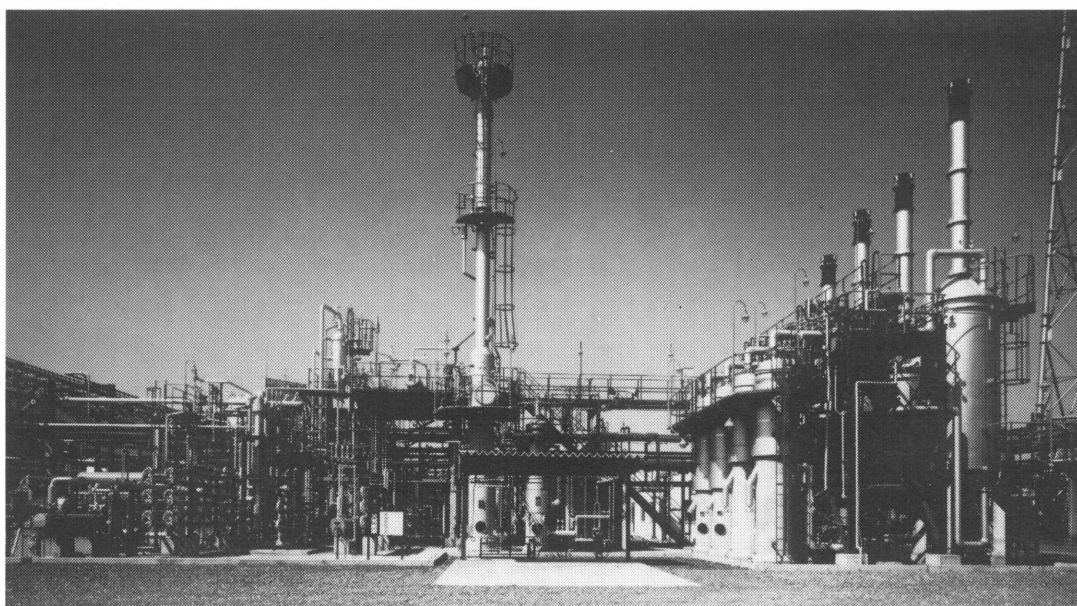


写真1 Z-FORMING PROCESS™の大型パイロットプラントの全景

#### 5. おわりに

以上 LPG や軽質ナフサなどの軽質炭化水素から BTX を製造する技術に関して簡単に紹介した。現

在、本プロセスの最適化作業を実施中であり、この結果を踏まえて最終的に Z-フォーミングプロセス™が確立されることとなろう。

#### The Development of Z-Forming Process™

Tadami KONDOH\*, Shin-ichi INOUE\*, Kazuo HIRABAYASHI\*\* and Shunji SHIBATA\*\*

\*Chiyoda Corporation

\*\*Mitsubishi Oil Co., Ltd.

Mitsubishi Oil and Chiyoda Corporation have jointly developed a new process for manufacturing BTX (benzene, toluene and xylenes) and hydrogen from LPG and light naphtha that has been named the “Z-Forming Process™”. Both companies extensively applied the results of research carried out from 1983 to 1991 as members of the Research Association for Utilization of Light Oil sponsored by the Japanese Government to complete the Z-Forming Process™.

The basic reaction of Z-Forming is the dehydrogenation of light paraffins followed by oligomerization and dehydrocyclization. Through these reactions a large volume of aromatics, the principal components being BTX, are formed in one-step simultaneously with a large volume of hydrogen as a by-product. The catalyst used is a proprietary zeolite (metallo-silicate).

Operation of the demonstration plant (200 BPSD) began in November, 1990 and was successfully completed in December, 1991. The operation confirmed the good performance of the catalyst and the process.

## 《トピックス》

天然ゼオライトを触媒に用いたオレフィンの生成  
—固体酸触媒の化学教材としての利用—

野村 正 幸

大館桂高等学校

高校の化学教育における触媒についての役割と現状について述べる。例として、秋田県二ツ井産の天然ゼオライト(クライノタイロライト)を固体酸触媒として、アルコールからのオレフィンの合成反応を試みた結果について述べる。このような地域性を活かした化学教材を用いることによって、高校までの化学教育の活性化のみならずその地域の活性化の推進にもつながるものと考えられる。

## 1. はじめに

ゼオライト、ヘテロポリ酸、遷移金属およびその酸化物など多くの触媒が、工業触媒として石油精製、石油化学などの化学工業プロセスに幅広く利用されている。また化学センサーや排ガス処理用触媒、さらに最近では脱臭剤などのいわゆるアメニティ商品にいたるまで、民生用触媒として広い範囲にわたり利用されてきている。

一方、化学教育の場において、触媒はどのように取り扱われているのであろうか。“触媒”という用語は、高校において初めて化学と生物の教科書に登場する。そこでは「反応の前後で変化しない少量の物質で反応速度を増加させる」ものと説明されている。ひところのような「それ自身全く変化せず…」というような説明と比較すると適切な表現になってきている(何故ならば、最近の分析技術の進歩により、分子・原子レベルで触媒自身の反応前後の姿形(特に触媒表面など)をみるとそこには変化がみられるからである)。

しかし、高校までの段階では触媒に対する関心は一般に薄いのではないだろうか。それにはいくつかの要因があろうが、一つには、かつて触媒といえば組成式はわかってもらえどもそれ以上は捉えどころのない物質というイメージがあったように思う。加えて化学工業などの生産的活動に対する興味、関心が高校という教育現場においては希薄であったのも要因の一つと考えられる。もしそうだとすれば、前述したように、触媒のわれわれの日常生活への貢献度が大きなることを考えれば、きわめて不幸なことである。また化学(教育)が具体的な物質やその生産活動に対す

る関心から離れて成り立つとは一般には考え難い。

本稿では、日頃高校までの化学教育に関心を払う時間的余裕をなかなか持てない(?)本誌読者の方々に、身近なエチルアルコールを例にとりて、“高校における化学教育と触媒との関わり”の中でそれがどのように取り扱われているかを紹介してみたい。

## 2. 教科書にみるエチルアルコールの触媒反応

次のような内容は、一般に高校の化学の教科書に書かれているものであり、広く学習および実験がなされている。

エチルアルコールに濃硫酸を加えて加熱するとエチレンが得られる。またエチルアルコールを酸化するとアセトアルデヒドが得られる。さらにアセトアルデヒドを酸化すると酢酸が得られる(メチルアルコールと一酸化炭素からの酢酸合成(モンサント法)については触れていない。したがって酢酸の合成はかつてはアセチレンから[水銀塩触媒による公害の例などについて通常触れるであろう]、現在ではエチレンからアセトアルデヒドを経由して得られると記述されている)。さらにエチルアルコールと酢酸に濃硫酸を加えて加温すると酢酸エチルエステルが得られる(図1)。

この例のように高校で使用される酸触媒はほとんどの場合、濃硫酸である。エチルアルコールから濃硫酸を使ってエチレンを合成する場合、副生する有害な二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )などの問題の外に、加熱された濃硫酸の使用には問題が多い。一般に狭い実験室で多数の生徒が実験している現状ではさまざまな注意を払うことは当然ではあるが、それでも著者らの

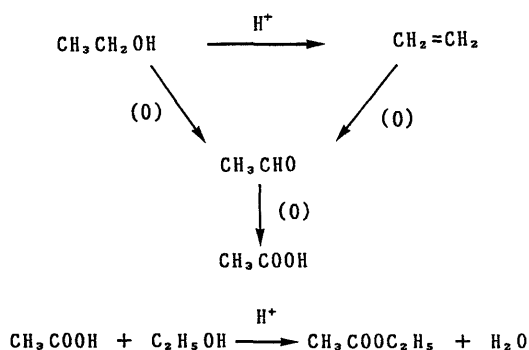


図1 エチルアルコールから誘導される  
いくつかの化合物

ところではいくつかの濃硫酸による軽度な事故を経験している。これらの実状から考えて、現場では酸を固体に担持させるか、あるいは濃硫酸以外の安全な触媒で触媒作用が実感できる(化学を面白くする)物質が期待されている\*。

著者らは以上の背景と、“地域性のある教材おこし”(村おこし運動をまねた訳ではないが…)の必要性から天然ゼオライトを固体酸として利用してアルコールの脱水反応を行ったところ良好な結果が得られたので簡単に紹介したい。

### 3. 秋田県ニツ井産クライノタイロライト

最近、本誌においても紹介、解説されているように、豊富に埋蔵している秋田県山本郡ニツ井町に産する天然ゼオライトの高度利用という観点から、高純度天然ゼオライト粉の製造<sup>1)</sup>、遠赤外放射材料への応用<sup>2)</sup>などの試みがなされている。このニツ井産の天然ゼオライト(以下FZと略記する)は、成分的にはほとんどがクライノタイロライト(Clinoptilolite)から成り、その意味において世界的に最も高品質なものである。

著者らもクライノタイロライトの固体酸性のキャラクターゼーションを行い、その触媒機能について検討してきている<sup>3)</sup>。一例として、塩酸処理した試料(0.1N-HCl FZ)と未処理の試料(Natural FZ)のアンモニア吸着の高温カロリメトリーによる酸量測定の結果を図2に示す。天然または塩酸処理されたゼオライトはアルコールの脱水反応、酢酸エチル

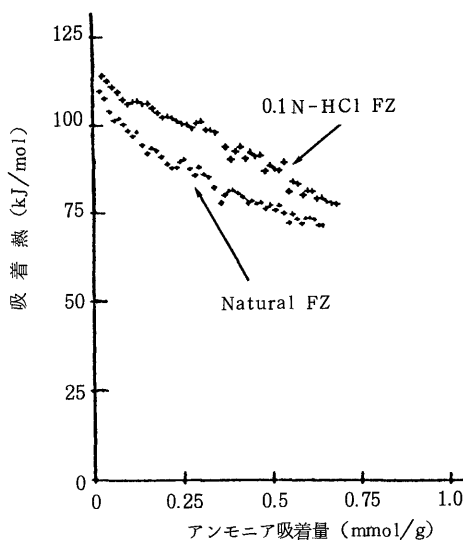


図2 アンモニアの微分吸着熱  
(200℃にて測定)

エステル合成などにとって適度な酸量および酸強度を有している。

### 4. 地域性を活かした化学教材

秋田県では非鉄金属鉱業が盛んである。例えば、黒鉱(銅、鉛、亜鉛、金、銀、重晶石、石膏などを含む鉱石)や天然ゼオライト、珪藻土などのシリカ資源の産出量は全国有数である。加えて、豊富な温泉資源も存在し、きわめて自然に恵まれた地域である。したがって、その実態を啓蒙(教育)し、これら資源の有効な利用法を検討できれば地域活性化の一助にもなるものと思われる。このような考えにより、これまで著者らは上記のいくつかの資源についてその一部を化学の授業の中に組み入れてきた。例えば、黒鉱中の銅、鉛、亜鉛、鉄イオンの分離確認<sup>4)</sup>、玉川温泉水(泉源のpH=1.2)の中和滴定<sup>5)</sup>、ろ過助剤としての珪藻土<sup>6)</sup>などである。

### 5. 天然ゼオライトによるアルコールからオレフィンの合成実験

シリカアルミナや合成ゼオライトなどの固体酸は触媒として広く利用されているが、ここではニツ井産の天然ゼオライト(クライノタイロライト)を18~35メッシュに揃えたものを電気炉で2時間、400℃で加熱したものを触媒として使用した。



\*1988年7月にNHK教育テレビで放映された、八嶋建明教授(東工大)出演による“固体酸触媒の化学教育への適用”という内容での教育番組は、その意味において大変有益である。

### 5.1 アルコール類の気相脱水反応

表1に示すようにアルコールは、脱水反応によりそれぞれ相当するオレフィンを与える。

オレフィンの発生装置としては、簡便には図3のように試験管(φ13×150 mm)をガスバーナで曲げた反応管に2~3 mlのアルコールと沸騰石を入れる。次に、反応管の上部に両端をガラスウールで押さえて触媒としての天然ゼオライト粒を約2 gセットする。スタンドに反応管を固定して、導管と逆流防止のトラップを付ける。触媒部と試料部をそれぞれボンヒータまたはガスバーナの小火で穏やかに加熱して、アルコール蒸気が触媒部で液化しないように通過させる。発生する気体のオレフィンを上置換法で捕集する(高校での授業の中では実験は簡便さと安全性が優先するから、本実験においても導管に直点火したり、ガスに引火しないように注意を払わなければならない)。

表1 アルコールの脱水による  
得られるオレフィン

アルコール	オレフィン
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
	

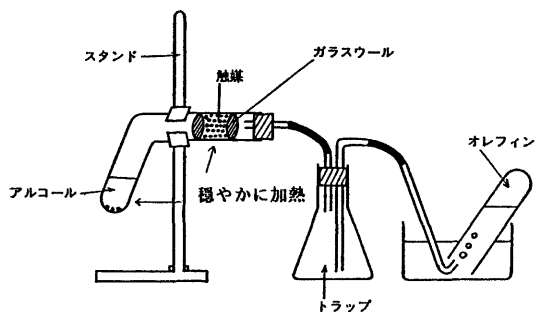


図3 簡便なオレフィン発生装置

### 5.2 シクロヘキサノールの反応

シクロヘキサノールの脱水で得られるシクロヘキセンは液体(沸点83℃)である。したがって、水上置換法では捕集できない。

試験管に2 mlのシクロヘキサノールをとり、これに約0.5 gの触媒(天然ゼオライト)を加えて温水中で加温するとシクロヘキセンの特有な臭いがしてく

る。シクロヘキセンの生成はオレフィンの定性反応である臭素水または硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液の脱色で確認できる。

なお、シクロヘキサノールの脱水反応をクライノタイロライト触媒を使用して高温(例えば420℃)で行うと、生成するシクロヘキセンの骨格転移反応が起こり、5員環オレフィンの(有機合成化学的に重要な)中間体であるメチルシクロペンテン類を高選択率で与える<sup>7)</sup>(図4)。

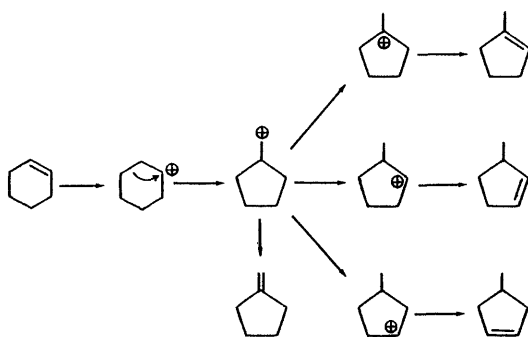


図4 シクロヘキセンの骨格転移反応

### 5.3 ゼオライトの固体酸性の視覚的確認

高校までの酸・塩基の取り扱いほとんど水溶液についてのみであるから、ゼオライトなどが固体酸であることを説明するのはなかなか難しい。そこで、酸・塩基指示薬の変化で理解してもらうのが効果的である。すなわち、ゼオライトにバターイエローのベンゼン溶液(黄色)を加えるとゼオライト表面に吸着されたイエローが鮮やかな赤紫色に変化することで視覚的に確認される。

### 6. おわりに

本誌のような専門的分野の雑誌に化学教育の話題が掲載されることは稀なことと思われる。化学教育の重要性が最近特に認識されてきており、日本化学会<sup>8)</sup>はじめ各所で啓蒙的な活動がなされている。これらの活動は主として大学の先生方の努力に負うところが大きいが、われわれ高校で化学教育に携わる立場の者も微力ながら熱意を注いでいきたい。さらにこのような教育活動に対して、広く産業界の方々からご理解を戴ければ幸甚である。

最後に本稿を執筆する機会を与えて戴いた本誌編集委員会に感謝致します。

(本稿で紹介した内容の一部は、昨秋の東北地区化学教育研究協議会で発表したものである<sup>9)</sup>。)



## 文 献

- 1) 進藤鋼司, 吉田 徹, ゼオライト, **8**, (2), 18 (1991).
- 2) 吉村 昇, ゼオライト, **8**, (4), 17 (1991).
- 3) 野村正幸, 中田真一, 化学系協会連合東北地方大会, 予稿集, P131 (p.56), 1991年9月27, 28日(弘前); 同, 投稿中.
- 4) 奈良律子, 佐々木正志, 野村正幸, 東北地区化学教育協議会, 予稿集, E11 (p.27), 1991年9月28日(弘前).
- 5) 佐藤和博, 野村正幸, 同, E03 (p.7).
- 6) 佐藤和博, “珪藻土—この魅力的なケイソウ化石たち” (1991).
- 7) 斎藤義一, 佐藤寛次, 安倍信夫, 有機合成化学, **36**, 1064 (1978); 斎藤義一, 堀米秀明, 野村正幸, 第7回ゼオライト研究発表会, 予稿集, A8 (p.25), 1991年11月28, 29日(鹿児島); 野村正幸他, 投稿中.
- 8) 化学と工業, **44**, (12), 特集“化学のおもしろさ” (1991).
- 9) 野村正幸, 佐藤和博, 東北地区化学教育研究協議会, 予稿集, E04 (p.9), 1991年9月28日(弘前).

Syntheses of Olefins by the Use of Natural Zeolites  
— Utilization of Solid Acid Catalysts as Chemical Teaching Materials —

Masayuki NOMURA  
Odate Katsura High School

The role and status quo of catalysts in the chemical education at high school are described in some detail. As an example, the natural zeolite, clinoptilote, produced from Futatsui, Akita-prefecture, has been effectively used as the solid acid catalyst for syntheses of olefins from corresponding alcohols.

The chemical teaching materials with making a good use of local color, as described in this paper, might be required for the activation of chemical education at high school as well as of the locality.

## 平成3・4年度理事会および総会

ゼオライト研究会平成3・4年度理事会、総会、講演会および懇親会が、1月23日(木)東京御茶ノ水の東京ガーデンパレスで開催された。

### (1) 平成3・4年度理事会

平成3年度理事19名、平成4年度新任理事候補者11名(内4名は再任)の合計26名出席のもとに、村上副会長を議長として開催され、以下の議題が審議された。

#### 1. 平成3年度事業報告について

小野庶務担当理事より、別掲のような事業につき詳細な報告があり承認された。

#### 2. 平成3年度決算について

八嶋財務担当理事より、別掲のような本会および国際交流基金決算につき説明があり、これに関して西村監事から1月8日に監査が行われたことが報告され、承認された。

#### 3. 平成4年度役員候補者について

小野庶務担当理事より、役員推薦委員会の推薦結果について別掲のように報告があり、承認された。ついで担当を別掲のように決めた。なお企画、編集両委員会の委員長は、それぞれ菊地、上松両理事にお願いすることとした。

#### 4. 平成4年度事業計画について

小野庶務担当理事より、別掲のような事業計画について説明があり、承認された。

#### 5. 平成4年度予算について

八嶋財務担当理事より、別掲のような本会および国際交流基金予算について説明があり、承認された。

#### 6. ZMPC'93開催準備経過報告について

村上組織委員長より、平成5年8月22-25日、名古屋市国際会議場で国際シンポジウムZMPC'93を開催すべく準備を進めており、1stサーキュラーを発行し、現在招待講演者の承諾を得る作業を進めていること、2ndサーキュラーの発行準備中である旨の報告があった。

#### 7. その他

八嶋財務担当理事より、本年度中に会員名簿の発行をしたい旨の発言があり、名簿の形式については企画委員会で検討することとした。

会員の入退会状況についての報告があった。個人会員は順調に増加しているが、学生会員が少な

いこと、法人会員数が増えていないことから、会員増強を一層推進することとした。

### (2) 総会

約70名出席のもとに平成4年度総会が開催された。村上副会長を議長に選出し、平成3年度事業報告および決算が小野、八嶋両理事の説明、西村監事の報告後、満場一致で承認された。平成4年度の役員改選が行われ、村上新会長、乾新副会長以下理事会で承認された役員が満場一致で決定された。次いで平成4年度事業計画および予算が小野、八嶋両理事の説明後、満場一致で決定された。ZMPC'93の開催準備について村上組織委員長から報告された。最後に村上新会長より会長就任の御挨拶があった。

### (3) 講演会

総会に引き続き2件の講演発表が行われた。演題および講師は次の通りである。

#### 1. 世界のゼオライト研究の趨勢と展望

乾 智行氏(京都大学工学部)

#### 2. シクロヘキセンを経由するシクロヘキサノールの製造法

中川幸治氏(旭化成工業(株))

### (4) 懇親会

午後6時より約40名の参加のもとに懇親会が開かれた。小野理事の司会で、菊地理事の挨拶があった。高石名誉会員の音頭で乾杯した後、参加者間でなごやかな交歓が持たれ、盛会の裡に散会した。

## 平成3年度事業報告

### 1. 講演会、研究会、シンポジウム等

1) 総会講演会 1月17日(東京)

2) 講演会(W.M.Meier 教授)

3月11日(東京)

3) 日ソゼオライト合同フォーラム

7月11日(桐生)

4) 講習会“熱測定” 7月19日(横浜)

5) 第7回ゼオライト研究発表会

11月28-29日(鹿児島)

6) 第11回表面科学セミナー

協賛 6月26-28日(東京)

7) 第6回イオン交換セミナー

協賛 7月22-24日(東京)

## 8) 国際イオン交換会議 '91

協賛 10月2～4日(東京)

## 9) 第35回粘土科学討論会

共催 10月16～18日(つくば)

## 10) 日本吸着学会第5回研究発表会

協賛 11月25～26日(浜松)

## 11) 新材料の試験評価国際シンポジウム

協賛 12月16～18日(東京)

## 2. ニュースレターの発行 4回

## 3. 国際交流

国際シンポジウム ZMPC '93 (組織委員長: 村上雄一(名大・工), 総務委員長: 泉有亮(名大・工))を平成5年8月22日(日)～25日(水)に名古屋国際会議場で開催することとし, 1st サーキュラーを発行した。

## 平成3年度決算

## 1. 収入(単位: 円)

	実績	予算	差引
1) 法人会会員費	5,900,000	5,900,000	0
2) 個人会会員費	817,000	828,000	△11,000
3) 学生会会員費	10,000	17,000	△7,000
4) 預金利息	160,912	80,000	80,912
5) 雑収入	463,626	150,000	313,626
6) 前年度繰越金	2,745,784	2,745,784	0
合計	10,097,322	9,720,784	376,538

## 2. 支出(単位: 円)

	実績	予算	差引
1) ニュースレター			
編集発行費	2,600,495	2,600,000	495
2) 総会開催費	506,338	500,000	6,338
3) 講演会研究会			
等経費	1,351,070	1,200,000	151,070
4) 事務局経費	255,958	700,000	△444,042
5) 交通通信費	400,510	700,000	△299,490
6) 理事会経費	215,780	300,000	△84,220
7) 編集委員会			
経費	80,050	300,000	△219,950
8) 企画委員会			
経費	69,435	300,000	△230,565
9) 国際交流基金	2,500,000	2,500,000	0
10) 予備費	0	620,784	△620,784
合計	7,979,636	9,720,784	△1,741,148
繰越金	2,117,686	円	

## 平成4年度役員

(敬称略)

会長	村上 雄一(名大工)
副会長	乾 智行(京大工)(企画)
	吉谷川 亮(東ソー)* (企画)
理事	泉 有亮(名大工)
	今福 繁久(水澤化学工業)*
	上松 敬禧(千葉大工)(編集)
	小野 嘉夫(東工大工)* (庶務)
	菊地 英一(早大理工)(企画)
	後藤 義昭(龍谷大理工)* (企画)
	佐藤 徹雄(新東北化学工業)(企画)
	佐藤 洋(住友化学工業)
	杉本 道雄(出光興産)(財務)
	鈴木 隆史(コスモ総研)*
	鳥居 一雄(東北工試)
	中嶋 齊(旭化成工業)* (企画)
	中田 真一(千代田化工)* (編集)
	難波征太郎(西東京科大)(企画)
	古田 文夫(ユニオン昭和)
	八嶋 建明(東工大理)* (財務)
	柳川 琢磨(ライオン)(庶務)
	山中 昭司(広島大工)*
	山本 達雄(品川燃料)
	吉田 章(九工試)
監事	富永 博夫(東大工)*
	西村 陽一(触媒化成工業)*

☆ただし\*印(1992年度), 無印(1992, 1993年度)

## 平成4年度事業計画

- 講演会, 研究会, シンポジウム等
  - 総会講演会 1月23日(東京)
  - ゼオライトフォーラムおよび見学会 5月29日(南陽)
  - 講習会“顕微鏡(TEM, SEM, AFS, STM)” 8月予定(日立)
  - 第8回研究発表会 12月1～2日(東京)  
会場の都合で日程が変更になりました
- ニュースレターの発行 4回
- 国内外の学協会との交流
  - 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
  - 国内関連学協会との交流
- 国際シンポジウム ZMPC '93 (平成5年8月22～25日, 名古屋開催予定)の準備

## 平成4年度予算

1. 収入(単位: 円)	
1) 法人会員会費(60社)	6,000,000
2) 個人会員会費(296名)	888,000
3) 学生会員会費(10名)	10,000
4) 預金利息	100,000
5) 雑収入	150,000
6) 前年度繰越金	2,117,686
	<hr/>
	9,265,686
2. 支出(単位: 円)	
1) ニュースレター編集発行費	2,600,000
2) 総会開催費	500,000
3) 講演会研究会等経費	1,200,000
4) 事務局経費	700,000
5) 交通通信費	600,000
6) 理事会経費	300,000
7) 編集委員会経費	200,000
8) 企画委員会経費	200,000
9) 国際交流基金積立	2,500,000
10) 予備費	465,686
	<hr/>
	9,265,686

## 国際交流基金決算

1. 収入(単位: 円)	
前年度繰越金	9,581,896
CMPCシンポジウム残金	1,252,005
利息等	331,153
ゼオライト研究会より	2,500,000
	<hr/>
	13,665,054
2. 支出(単位: 円)	
ZMPCシンポジウム前渡金	1,500,000
振込手数料	1,236
次年度繰越金	12,163,818
	<hr/>
	13,665,054

## 国際交流基金予算

1. 収入(単位: 円)	
前年度繰越金	12,163,818
ゼオライト研究会より	2,500,000
預金利息等	200,000
	<hr/>
	14,863,818
2. 支出(単位: 円)	
国際交流費(大学生旅費援助)	1,500,000
国際シンポジウム準備金	1,000,000
次年度繰越金	12,363,818
	<hr/>
	14,863,818

## ゼオライト研究会会則

(1984年1月11日制定, 1990年1月18日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト研究会(英文名: Japan Association of Zeolite, 略称JAZ)という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト(ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む)に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を計るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

(1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催

(2) ニュースレターの発行

(3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長2名、理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行なう。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。

3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。

4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営(企画、庶務、財務、編集など)を分掌する。

5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。

3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認された者とする。

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000 円

(学生) 年額 1,000 円

2. 法人会員 年額 1口 100,000 円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒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

電話 03-726-1111 内線 2123

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

## 《レポート》

## 「最先端熱測定セミナー」報告

(東工大) 小野 嘉 夫

ゼオライト研究会主催による「最先端熱測定セミナー・講義と実習」が平成3年7月19日、横浜市の真空理工(株)において開催された。本会としては、昨年度の「表面分析講習会」(京都)に続く、4回目の講習会である。参加者は企業から16名、大学、官庁から11名(うち学生5名)の合計27名であった。

当日のプログラムは、下記のとおりであった。

- (1) 精度の良いTG測定のための注意点  
(真空理工) 前園 明一氏
- (2) 熱分析で何が分かるか  
(東工大) 水谷 惟恭氏
- (3) イメージ加熱高温観察装置とその応用  
(真空理工) 前園 明一氏
- (4) 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熱量天秤の役割  
(北海工試) 斉藤喜代志氏
- (5) 実 習  
赤外線高速示差熱天秤  
示差走査熱量計  
イメージ加熱高温観察装置

講演(1)は、真空理工(株)前園社長のお話で、熱重量分析における温度および質量の検知システムの原理と感度に関するものであった。市販の装置に頼り、チャート上に表れる「温度」をそのまま信用しがちになるユーザーも、時々、測定原理にたちかえて、データをながめることの重要性を改めて認識させられた。

水谷氏は、熱分析の基本的な考え方と、機器使用上の留意点について、ていねいに解説された。特に、測定者自身の創意工夫の大切さを強調された。

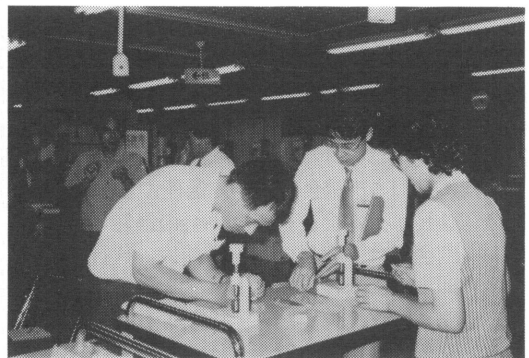
続いて、真空理工の新製品であるイメージ加熱高温観察装置についての解説と、今後の応用面への展望に関する前園氏のお話があった。

北開試の斉藤氏は、ゼオライトを触媒とする廃プラスチックの軽質油化の研究において、熱天秤を積極的に利用した成果についての解説があった。このお話は、熱天秤の利用法という面だけでなく、「ゼオライトの触媒作用」、「回収プラスチックの軽質油化」の面からも興味深いものであった。

その後、参加者は、「赤外高速示差熱天秤」「示差走査熱量計」「イメージ加熱高温観察装置」の3グループに分かれて、それぞれの装置についての実習を行った。

最後に、参加者と前園氏との間に活発な質疑応答が繰り返された。

今回のセミナーは、前園社長、営業本部の小泉氏をはじめとする真空理工(株)の全面的なご協力の下に開催されたものであり、ここに紙面をかりて、同社に対し、厚くお礼申し上げます。





## 《レポート》

## 第7回ゼオライト研究発表会顛末記

鹿児島大学工学部 高橋 武重

標記研究発表会は、平成3年11月28日、29日の2日間、鹿児島市で行われた。その発端から記すことにする。第5回ゼオライト研究発表会の懇親会のときに、難波先生からゼオライト研究発表会が鹿児島で出来るかどうかとの打診があった。そのときは、半分冗談だろうと思い、やれるでしょうとお答えしたら、それが本当になった。

鹿児島で行うに当たって考えたことは、快適な学会、楽しい学会にすることであった。そこで、会場も大学でなくホテルの会議場を使うことにして、交通の便利が良くて、180名程度を収容出来る会議室を2つ持っていて、会場費が安いホテルを探して、今回の会場となったステーションホテルニューカゴシマとなった。

ゼオライト研究発表会が東海道新幹線の沿線から離れた初めての学会であったので、ゼオライト研究会の多くの先生の絶大なご支援を受けたために、講演発表件数は予想をはるかに上回る63件になった。

特別講演は、出来るだけ若い人と鹿児島県の地域性を持った研究を行っている人にやって戴こうと考え、次の二人にお願いした。

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) 寺岡靖剛氏

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) 早川勝光氏

学会の初日は、午前9時から講演発表を開始したが、時ならぬ大雨が降り前途多難を思わせた。そのためか会場に多くの聴衆が集まり、活発な討論が行われた。幸いなことに雨も午後にはあがり、名物の桜島からの降灰もなく過ごすことができた。

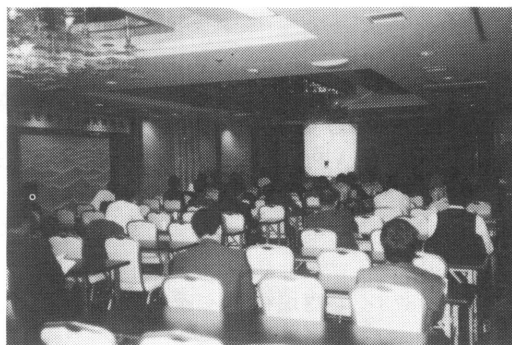
1日目の講演発表が終了し、午後6時より参加者101名を得て懇親会を同じホテルで行った。名古屋

大学工学部 村上雄一先生のごあいさつ、鹿児島大学工学部長 宮内徳之先生の歓迎の言葉、そして京都大学工学部 乾智行先生の乾杯で始まった懇親会は、和気あいあいのうちに進行し、10銘柄の焼酎を味わい、午後8時過ぎに終了した。懇親会の2次会を企画したところ、約40名の方が参加され、2会場に分散して、天文館の夜を楽しまれた。

2日目は、前日と打って変わって上天気でしたが、会場には常に50名程度の聴衆が参加していた。聞くところによると、午前、午後と分散して鹿児島市内の名所・旧跡を観光したため、聴衆が極端に減ることがなかったようだ。午後4時30分にすべての発表が無事に終了した。後日集計したところ、総参加者は164名であり、過去の大会と同程度の参加者があった。

11月30日には、第7回ゼオライト研究発表会記念ゴルフ大会が開催され、8名の参加者が霧島の山々を背景に白球と楽しまれた。隠しハンディキャップの幸運に恵まれて大阪大学基礎工学部 今中利信先生が優勝された。

鹿児島で開催したにもかかわらず、多くの参加者を得られたのもゼオライト研究会の各先生のご協力の賜物と深く感謝をする次第であります。



## 文献紹介

ESR, ESEM, IRを用いたCu(II)を同型置換した合成フルオロヘクトライトおよび吸着質との相互作用のキャラクタリゼーション

Characterization of Copper (II)-Substituted Synthetic Fluorohectorite Clay and Interaction with Adsorbates by Electron Spin Resonance, Electron Spin Echo Modulation and Infrared Spectroscopies.

V. Luca, X. Chen, and L. Kevan, *Chem. Mater.*, 3 (1991), 1073

8面体層のMg(II)をCu(II)で同型置換したフルオロヘクトライトを合成した。Cuをイオン交換したフルオロヘクトライトではEDTAで処理することによりCuが全て除去されたが、合成の際にCuを添加したフルオロヘクトライトの場合にはEDTAで処理してもCuの含有量に変化は見られなかった。全てのMgをCuで同型置換した試料を調製し、XRD測定を行ったところ、フルオロヘクトライト特有の回折パターンが得られた。このことより、Cu(II)はフルオロヘクトライトの8面体層に取り込まれていると結論している。このフルオロヘクトライトでは隣接するサイトにLiが存在しているCuとLiが存在していないCuおよび結晶のエッジに存在しているCuの3つの状態でCuが存在していることがESR, ESEM測定より示された。また、エッジに存在しているCuは配位不飽和度が高く、中程度の強度を有するルイス酸点として作用することが示されている。(松田)

### AlPO-5とSAPO-5の四塩化ケイ素処理

Treatments of AlPO-5 and SAPO-5 Molecular Sieves with Silicon Tetrachloride Vapor.

H. X. Li and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992), 331

773K~873Kで四塩化ケイ素蒸気で処理したAlPO-5とSAPO-5のキャラクタリゼーションを行った。AlPO-5を四塩化ケイ素で処理しても格子定数や<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルに変化は見られなかった。この結果はAlPO-5では四塩化ケイ素で処理しても脱アルミニウムやケイ素の骨格中への導入は起こらないことを示している。しかし、四塩化ケイ素処理によりアモルファス状のシリカが析出し、

細孔容積は減少した。本研究で合成したSAPO-5はシリコアルミノフォスフェートとアルミノシリケートの2つの相を有していた。このSAPO-5を四塩化ケイ素処理するとアルミノシリケート相のみ脱アルミニウムされ、シリコアルミノフォスフェート相には変化は見られなかった。アルミノシリケートとアルミノフォスフェートとの相違を明らかにするために、熱力学的検討を行い、アルミノフォスフェートと四塩化ケイ素との反応は熱力学的に不利であると推測している。(松田)

### <sup>71</sup>Ga MAS NMRを用いたガロシリケートのGa状態の決定

Determination of Gallium in H(Ga)ZSM-5 Zeolites by <sup>71</sup>Ga MAS NMR Spectroscopy.

C. R. Bayense, A. P. M. Kentgens, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, and J. H. C. van Hooff, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992), 775

<sup>71</sup>Ga, <sup>29</sup>Si MAS NMRと<sup>1</sup>H NMRを用いてガロシリケートのキャラクタリゼーションを行った。本研究で用いたガロシリケートでは全てのGaが骨格中に取り込まれていることがわかった。ガロシリケートは600℃まで安定であるが、水蒸気が存在する場合には550℃からGaが骨格中から取れはじめる。Gaの安定性は含有量に依存し、Ga含有量が少ないほど安定である。MAS NMR測定を行い、ピーク面積からGaの定量を検討している。<sup>29</sup>Si MAS NMRで骨格中のGaの定量を行うと全体のGa量よりも多くなる。<sup>1</sup>H NMR測定でガロシリケートでは格子欠陥が多く存在していることが示されたことから、<sup>29</sup>Si MAS NMRでは格子欠陥の影響が大きく、Gaの定量には適していないとしている。<sup>71</sup>Ga MAS NMRを用いてGaの定量を行ったところ、プロトン型では約70%のGaが検出できた。プロトン型ではGa上に大きな電場勾配が存在するために約70%のGaしか検出できないとしている。Gaの定量性は交換カチオンの影響を受け、RbやCsなどのアルカリ金属カチオンでイオン交換したガロシリケートでは全てのGaが<sup>71</sup>Ga MAS NMRで検出できるとしている。このことから電場の影響が大きいと、これを説明するモデルを提案している。(松田)

# 文献紹介

## ZEOLITES (目次)

Vol. 11, No. 7 (1991)

### PAPERS

Editorial . . . . . 646

Diffusion of C<sub>8</sub> aromatic hydrocarbons in silicalite  
D. M. Ruthven, M. Eic and E. Richard . . . . . 647  
シリカライトにおけるC<sub>8</sub>芳香族炭化水素の拡散

The structure determination and Rietveld refinement  
of the aluminophosphate AlPO<sub>4</sub>-18  
A. Simmen, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher and W. M.  
Meier . . . . . 654  
アルミノフォスフェイトAlPO<sub>4</sub>-18の構造決定および  
Rietveld法

EXAFS study of germanium-rich MFI-type zeolites  
M. H. Tuilier, A. Lopez, J. L. Guth and H. Kessler  
. . . . . 662

EXAFSを用いたゲルマニウムリッチなMFI型ゼオライト  
の研究

Diffusivities of benzene in HZSM-5, silicalite-1, and  
NaX determined by frequency-response techniques  
D. Shen and L. V. C. Rees . . . . . 666  
周波数応答法を用いたHZSM-5, シリカライト-1 および  
NaXにおけるベンゼンの拡散係数の決定

Raman spectroscopic studies of the synthesis of faujasitic  
zeolites: Comparison of two silica sources  
J. Twu, P. K. Dutta and C. T. Kresge . . . . . 672  
ラマン分光分析を用いたフォージャサイトゼオライトの合  
成の研究: 2つのシリカ源の比較

Thermal decomposition of natural philipsite  
D. Rykl and F. Pechar . . . . . 680  
天然フィリップサイトの熱分解

Adsorption and diffusion of *n*-butane and 2-butyne in  
silicalite-1  
D. Shen and L. V. C. Rees . . . . . 684  
シリカライト-1における*n*-ブタンおよび2-ブチンの吸  
着および拡散

Synthesis, characterization, and catalytic properties of  
[Zr]-ZSM-5  
M. K. Dongare, P. Singh, P. P. Moghe and P. Ratnasamy  
. . . . . 690  
[Zr]-ZSM-5の合成, キャラクタリゼーションおよび触  
媒活性

FT ir (DRIFT-) investigation of glass-covered samples:  
Raman background and the acid strength of H-erionites  
R. Salzer, K.-H. Steinberg, P. Klæboe and B. Schrader  
. . . . . 694  
FTir (DRIFT-)を用いたガラスで密封したサンプルの研  
究: H-エリオナイトのラマンバックグラウンドおよび酸強度

Comparison of the sorption of benzene in ZSM-5,  
silicalite-1, and silicalite-2  
S. G. Hill and D. Seddon . . . . . 699  
ZSM-5, シリカライト-1 およびシリカライト-2におけ  
るベンゼンの収着の比較

Thermal analysis of tetramethylammonium and tetra-  
ethylammonium aluminosilicate gels and their zeolitic  
products  
F. Testa, F. Crea, A. Nastro, R. Aiello and J. B. Nagy  
. . . . . 705  
テトラメチルアンモニウムおよびテトラエチルアンモニウ  
ムアルミノシリケートゲルおよびそのゼオライト生成物の  
熱分析

Acid sites in Al-ZSM-22 and Fe-ZSM-22  
R. B. Borade, A. Adnot and S. Kaliaguine . . . . . 710  
Al-ZSM-22 および Fe-ZSM-22 における酸点

Investigations on the crystallization of X-type zeolites  
H. Lechert and H. Kacirek . . . . . 720  
X型ゼオライトの結晶化の研究

Low temperature orthorhombic-monoclinic transition  
in as-synthesized MFI siliceous zeolites  
J. M. Chezeau, L. Delmotte, T. Hasebe and N. B.  
Chanh . . . . . 729  
合成したままのハイシリカMFI型ゼオライトにおける低温  
での斜方晶-単斜晶変化

The synthesis of silicalite-2 and silica-ZSM-48 from  
hydrogels containing tetrabutylammonium bromide,  
hexamethonium bromide, and diaminododecane in the  
presence of fluoride ions  
R. Mostowicz, A. Nastro, F. Crea and J. B. Nagy  
. . . . . 732

フッ化物イオン存在下でのテトラブチルアンモニウムブロ  
マイド, ヘキサメトリウムブロマイドおよびジアミノドデ  
カンを含むヒドロゲルからのシリカライト-2 およびシリ  
カ-ZSM-48の合成

The interaction of ethene molecules with OH groups in  
NaHA and NaHZSM-5 zeolites studied by i.r. spectro-  
scopy  
J. Datka . . . . . 739  
i.r. 分光法を用いたNaHAおよびNaZSM-5ゼオライト  
のOH基とエテン分子との相互作用の研究

Heats of sorption of carbon dioxide and ammonia on  
ion-exchange forms of synthetic chabazite  
S. S. Khvoshchev and A. V. Zverev . . . . . 742  
イオン交換チャバサイトにおける二酸化炭素およびアンモ  
ニアの収着熱

Direct synthesis and characterization of high-SiO<sub>2</sub>-  
content mordenites  
G. J. Kim and W. S. Ahn . . . . . 745  
ハイシリカモルデナイトの直接合成およびキャラクタリゼ  
ーション

Patent Report.....	751
Calendar .....	756

## Vol. 11, No. 8 (1991)

### PAPERS

Hydrothermal synthesis of zeolites in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system. Part 1. The effect of the silicon module and of the alkali glass corrosion

A. Cichocki ..... 758  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  システムにおけるゼオライトの水熱合成. Part 1. ケイ素単位 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) およびアルカリによるガラス腐食の効果

Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part 1. Chemical and thermal properties

R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotić and F. Testa ..... 767  
 アルミノシリケートゲル前駆体の物理化学的および構造的性質におけるカチオンの影響. Part 1. 化学的および熱的性質

Kinetic study on the nucleation of (Na, TPA)-ZSM-5 zeolite

G. Golemme, A. Nastro, J. B. Nagy, B. Subotić, F. Crea and R. Aiello ..... 776  
 (Na, TPA)-ZSM-5 ゼオライトの結晶核生成における速度論的研究

Identification of the volatile products resulting from the thermal decomposition of tetra-, tri-, di-, and mono-*n*-propylammonium cations occluded in MFI-type zeolites

S. Bilger, M. Soulard, H. Kessler and J. L. Guth. . . 784  
 MFI 型ゼオライトに吸蔵されているテトラ-, トリー-, ジー-, モノ-*n*-プロピルアンモニウムカチオンの熱分解によって生ずる揮発性生成物の同定

Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Bata

M. A. Cambor, A. Mifsud and J. Pérez-Pariente . . 792  
 ゼオライトベータの結晶化における合成条件の影響

$^{129}\text{Xe}$  and  $^{27}\text{Al}$  n.m.r. study of high-silica zeolites synthesized in nonalkaline fluoride media: Ca, Al-MFI and Al-Bata

Q. J. Chen, J. L. Guth, A. Seive, P. Caullet and J. Fraissard ..... 798  
 $^{129}\text{Xe}$  および  $^{27}\text{Al}$  n.m.r. を用いた非アルカリフッ化物媒体中のハイシリカゼオライト合成の研究: Ga, Al-MFI および Al-ベータ

Asbestos-derived zeolites as water-retaining materials in soils

R. Le Van Mao, B. Sjiariel and J. Dunnigan ..... 804  
 土壤中の水保持物質としてのアスベスト誘導ゼオライト

Kinetics of zeolite dissolution. Part 2. Dissolution of zeolite X in hot sodium hydroxide solutions

A. Čizmek, L. Komunjer, B. Subotić, M. Široki and S. Rončević ..... 810

ゼオライト溶解の速度論. Part 2. 熱水酸化ナトリウム溶液中でのゼオライト X の溶解

PFG n.m.r. study of diffusion anisotropy in oriented ZSM-5 type zeolite crystallites

U. Hong, J. Kärger, R. Kramer, H. Pfeifer, G. Seiffert, U. Müller, K. K. Unger, H.-B. Lück and T. Ito. . . 816  
 PFG n.m.r. を用いた配向性 ZSM-5 型ゼオライト結晶における拡散異方性

Temperature-programmed desorption and conversion of acetone and diethyl ketone preadsorbed on HZSM-5 L. Kubelková and J. Nováková. . . . . 822  
 HZSM-5 にあらかじめ吸着させたアセトンおよびジエチルケトンの昇温脱離および転化

An investigation of Brönsted acidity in gallosilicate-MFI (Ga-ZSM-5)

R. Challoner, R. K. Harris, S. A. I. Barri and M. J. Taylor. . . . . 827  
 ガロシリケート-MFI (Ga-ZSM-5) におけるブレンステッド酸性の研究

Aniline in Yb, Na-Y: A neutron powder diffraction study

M. Czjzek, T. Vogt and H. Fuess. . . . . 832  
 Yb, Na-Y 中のアニリン: 中性子粉末回折を用いた研究

$^1\text{H}$  MAS n.m.r. and n.i.r. studies of aluminum-exchanged ZSM-5 zeolites

B. Staudte, M. Hunger and M. Nimz ..... 837  
 $^1\text{H}$  MAS n.m.r. および n.i.r. を用いた Al 交換 ZSM-5 ゼオライトの研究

Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe and K. Toyoda . . . . . 842

ZSM-5 ゼオライトフィルムの調製およびキャラクタリゼーション

Adsorption of gases by microporous adsorbents under pressures up to hundreds megapascals

A. A. Pribylov, V. V. Serpinsky and S. M. Kalashnikov ..... 846  
 数百メガパスカル近くの圧力存在下での微細孔吸着質による気体の吸着

The assessment of Brönsted acidity concentration in HY zeolites by propan-2-ol dehydration and other methods

R. Rudham, A. I. Spiers and A. W. Winstanley . . . 850  
 プロパン-2-オール脱水および他の方法による HY ゼオライトにおけるブレンステッド酸濃度の評価

An X-ray diffraction line-broadening study of copper metal supported on a range of Y zeolites

B. Coughlan and M. A. Keane ..... 854  
 X線回折における線巾の広がりを用いた一連の Y ゼオライト上に担持した金属銅の研究

Patent Report. . . . . 858

Index . . . . . 863

Calendar . . . . . 868

## お知らせ

## ゼオライトフォーラム

主催 ゼオライト研究会  
 日時 5月29日(金) 9:50~  
 会場 山口県新南陽市東ソー(株)東ソークラブ  
 新南陽市開成町清水 1-10-28  
 TEL (0834) 62-2346  
 新幹線徳山駅より車で10分, 又は山陽本線  
 新南陽駅(徳山駅の次)徒歩1分

## 講演

1. 10:00~ 固体酸, 塩基触媒としてのゼオライト (山口大工) 土屋 晋
2. 11:00~ ゼオライト触媒によるベッグマン転移反応 (鹿児島大工) 高橋武重
3. 13:00~ ゼオライトの合成及び修飾 (東ソー(株)) 浅野精一

見学会 14:10~16:40 東ソー南陽事業所  
 (同業者は見学をご遠慮頂くことがあるかも  
 わかりませんので, お含みおき下さい)

懇親会 17:00~ 東ソー永源寮

講演会参加費 3,000 円 (講演資料集代及び昼食代  
 を含む)

懇親会参加費 5,000 円

参加申込み方法 葉書に①氏名, ②所属, ③連絡先,  
 ④講演会, 見学会, 懇親会の参加の有無を明記の  
 上, 下記の宛先にお申込み下さい。

宛先: 〒746 山口県新南陽市開成町 4560

東ソー(株)化学研究所 総務室 新谷孝司

TEL (0834) 63-9911

FAX (0834) 62-1748

## OBJECTIVES OF THE CONFERENCE

In response to numerous requests for a 4th International Conference on Natural Zeolites, Zeolite '93 has been organized for June 20-27, 1993, in Boise, Idaho. Like its predecessor conferences in Tucson (1976), Budapest (1985), and Havana (1991), Zeolite '93 will treat all aspects of natural zeolites—their geologic occurrence, their mineralogical and structural characterization, their ion-exchange, adsorption, dehydration, biochemical, and catalytic properties, and their growing use in agricultural, industrial, and pollution-abatement technology.

The meeting will be sponsored by the International Committee on Natural Zeolites and will consist of three or four days of technical sessions, a mid-week field excursion to a commercial clinoptilolite deposit south of Boise and to areas of historic and ecologic interest along the Snake River, and an optional, three-day post-conference field trip to zeolite deposits and production centers in eastern Oregon.

A full program of excursions for accompanying guests is planned, as is an outdoor, western-style banquet to top off the week of renewed acquaintances, newly formed friendships, and all-around updating of zeolite knowledge.

## CALL FOR PAPERS/POSTERS

Titles and/or subject matter of anticipated papers/posters should be listed on the pre-registration form included in this circular. Two- to three-page extended abstracts (with tables and/or illustrations as needed) must be submitted no later than September 1, 1992. Informative abstracts, revised to address referee comments, will be accepted for presentation and included in the Program and Abstracts booklet to be distributed to all technical participants. The recommended poster format and further instructions for the preparation of posters will be mailed to authors at a later date.

Full manuscripts based on both the oral and poster presentations will be considered for the refereed conference volume to be published in 1994.

Extended abstracts of symposia and poster presentations and full papers prepared for inclusion in the conference volume will be critically reviewed by members of an International Scientific Committee, to be named at a later date.

## Zeolite '93

4th International Conference on the  
 Occurrence, Properties, and Utilization  
 of Natural Zeolites

Boise, Idaho  
 June 20-27, 1993

# 10th International Zeolite Conference

Garmisch-Partenkirchen

Germany, July 17 - 22, 1994

## Scope of the Conference

By tradition, the International Zeolite Conferences are devoted to all aspects of zeolite science and technology. The term *zeolite* is to be understood in its broadest sense, comprising all kinds of crystalline microporous materials, irrespective of their chemical composition (e. g., aluminosilicates, silica, aluminophosphates, gallophosphates, etc.), occurring in nature or synthesized by man.

Research areas which have been typically covered at International Zeolite Conferences include: Geology and mineralogy; hydrothermal synthesis; structures; post-synthesis modification, e. g. by ion exchange or solid state reactions; characterization by spectroscopic (NMR, IR and others) and related techniques; diffusion; adsorption; catalysis; industrial use. Papers reporting new results in these traditional areas are explicitly solicited. Furthermore, authors are particularly encouraged to submit papers on more recent developments in zeolite science and technology, such as super-large pore zeolitic materials, novel applications of zeolites (e. g. in membranes, sensors, for hydrogen storage, to enumerate only a few), novel experimental techniques in zeolite science, molecular graphics, host/guest photochemistry in zeolites or molecular ships-in-the-bottle entrapped in zeolite cages. Finally, papers describing the progress in industrial applications of zeolites are called for.

## Scientific Program

The scientific program will consist of ca. 6 plenary lectures, ca. 100 oral presentations, poster presentations and recent research reports.

**Plenary Lectures** on topics of wide interest, such as synthesis, structures, diffusion, catalysis and novel applications will be presented by experts upon invitation by the Organizing Committee.

**Oral Presentations** during the whole week of the Conference will be devoted to all branches of molecular sieve science and technology. Lectures will be held in two or three parallel sessions in adjacent meeting rooms.

**Poster Presentations** will be on display in the foyer between the meeting rooms during the poster sessions. Enough time will be available for discussion of the content of poster presentations. The Organizing Committee considers the poster presentations as important as the oral presentations, and no difference whatsoever will be made in the publication of both types of papers in the Conference Proceedings.

**Recent Research Reports** are meant to be a forum where the participants can present and discuss their latest results. Recent research reports will be accepted on the basis of extended abstracts with a submission deadline close to the Conference. Extended abstracts of accepted reports will be published in the *Book of Abstracts*. During the Conference, the reports will be presented as posters, but they will *not* be published in the Conference Proceedings.

Oral and poster presentations will be selected by the Paper Selection Committee, composed of reputed European experts, at the end of September, 1993. This selection will be made on the basis of extended abstracts. Their layout will be described in detail in the Call for Papers which is to be published in the Second Circular. The deadline for submission of the extended abstracts is *September 15, 1993*.

## Important Dates

2nd half of September 15,	1992	Second Circular
	1993	Deadline for submission of extended abstracts for oral and poster presentations
October 15,	1993	Notice of acceptance of oral and poster presentations to be mailed to authors
January 31,	1994	Deadline for submission of camera-ready manuscripts
February 28,	1994	Third Circular with Conference program
April 15,	1994	Deadline for submission of extended abstracts for recent research reports
April 30,	1994	Deadline for receipt of early registration and Conference fee
July 14-29,	1994	Pre-Conference Summer School, 10th IZC and Post-Conference Field Trip
December	1994	Publication of Conference Proceedings



## 最近の公開特許から

### 国内特許

- 3-153638: テトラリン脱着剤を使用するパラキシレンの吸着分離法ユーオーピー (ハーマン エイ ジネン)
- 3-153743: 樹脂添加剤及びその製造法並びに樹脂組成物
- 3-153745: 抗菌性ポリオレフィン組成物 (東燃化学, カネボウ化成, 鐘紡, 萩原技研)
- 3-153747: 難燃化樹脂組成物の安定化法 (三共有機合成)
- 3-153766: ケイ酸アルミン酸マグネシウム被覆粉末 (資生堂)
- 3-154622: 抗菌及び防カビ能を有する多孔質中空糸 (三浦研究所)
- 3-155732: 甲殻類の包装方法 (凸版印刷)
- 3-156142: 内燃機関の空燃比制御装置 (トヨタ自動車)
- 3-157126: 窒素酸化物の接触分解方法 (出光興産)
- 3-157339: ジアリールメタンの製造方法 (呉羽化学工業)
- 3-157459: 灰黒色封入顔料の製造方法 (デグッサ AG)
- 3-158806: 微生物による被害を防止する光ファイバー (日本電子材料)
- 3-160096: 酢酸ビニル樹脂を保留剤とする着香料 (甲陽化成)
- 3-160937: イカを生きたまま保つ方法及び装置 (函館製網船具)
- 3-161275: 抗菌性摩砕砥石 (増田恒男)
- 3-161401: 薬効成分を放散する弾性材料およびこれをコーティングした糸 (シガレデン)
- 3-161409: 抗菌性及び抗菌性樹脂組成物 (品川燃料)
- 3-162478: 壁面結露防止材 (三菱金属)
- 3-163811: 乾式金属蒸着フィルムコンデンサ (指月電機製作所)
- 3-164410: 高濃度アルゴンの製造方法 (住友精化)
- 3-164412: 結晶性アルミノ燐酸塩, およびその製造方法 (東ソー)
- 3-164420: 炭酸ガスの処理装置 (三菱重工業)
- 3-164423: 安定化された合成ゼオライト及びその製造法 (鐘紡)
- 3-164721: 非線形光学材料およびその製造方法 (松下電器産業)
- 3-165813: オゾン分解剤 (日本化薬)
- 3-165816: 窒素酸化物含有ガスの浄化方法 (三菱重工業)
- 3-166446: 建築物床下の湿気除去法 (新東北化学工業)
- 3-167136: エチレンを製造する方法 (アルコ CHEM テクノロジー)
- 3-167137: プロピレンを製造する方法 (アルコ CHEM テクノロジー)
- 3-167146: ジイソプロピルエーテルおよびガソリンの製造のための一体化方法 (モービル オイル)
- 3-167155: 不飽和カルボン酸エステルの製造法 (三菱瓦斯化学)
- 3-167156: 不飽和カルボン酸エステルの製造法 (三菱瓦斯化学)
- 3-167157: 不飽和カルボン酸エステルの製造法 (三菱瓦斯化学)
- 3-167297: 洗浄剤組成物およびその製造法 (イムペリアル CHEM IND PLC)
- 3-167390: 活性炭素繊維シート及びフィルター (三菱製紙)
- 3-169828: テトラシクロドデセン類エンド体のエキソ体への異性化方法およびテトラシクロドデセン類異性体混合物ならびにその製造方法 (三井石油化学工業)
- 3-170442: ベンジルビフェニルの製造方法 (新日鉄化学)
- 3-170598: 軽質環式油からガソリンおよび留出油燃料を製造する方法 (モービル オイル)
- 3-170743: 空気調和装置 (松下電器産業)
- 3-173564: 生物系廃棄物に対する脱臭剤及びその製造方法 (右田博章, 宇田静雄)
- 3-173840: クロロトリフルオロエチレンの製造方法 (ダイキン工業)
- 3-174090: 活性炭素繊維シート及びフィルター (味の素)
- 3-174316: 架橋された粘土の製法および製品 (ローヌ プラン)
- 3-176333: 鮮度保持方法 (日本触媒化学工業)
- 3-176383: チューブ容器 (武内プレス工業)

- 3-176390: 二重エアゾール容器のバリアパック  
(武内プレス工業)
- 3-176423: 表面処理抗菌性ゼオライト(品川燃料)
- 3-176429: 2, 6-ジアルキルアントラセン類の製造法(工業技術院長, 新日鉄化学, 新日本製鉄)
- 3-177309: 新規な結晶質アルミノホスフェート及び関連化合物(シェル)
- 3-177458: 自消性ポリマー組成物(エニモン ト  
アウグスタ IND SARL)
- 3-177496: 硫黄含有原料油の品質向上方法(シェル)
- 3-178695: クリーニング装置(エナジーサポート)
- 3-178934: 芳香族炭化水素の製造方法および触媒  
(日本鉱業)
- 3-178949: アクリル酸類の製造方法(出光石油化学)
- 3-179096: 洗濯用重質洗剤(エチル CORP)
- 3-180585: 水解性・吸収性シート状体(ライオン)
- 3-181321: 燃焼排ガス中の窒素酸化物除去法(産業創造研究所)
- 3-181411: 化粧品用複合粉体および化粧料(三好化成)
- 3-181424:  $\beta$ ゼオライトを使用した液相アルキル化及びトランスアルキル化法(シェブロン リサーチ)
- 3-181425: アルキルアロマトックスの異性化法  
(ユーオーピー)
- 3-181538: 抗菌性ポリオレフィン組成物(東燃化学)
- 3-181595: 炭化水素油の変換方法 (シェル  
INTERN リサーチ マーチャッピー BV)
- 3-181599: 芳香性液体洗浄剤組成物(ライオン)
- 3-182591: 粒子の流動床によって加熱された反応器における脂肪族炭化水素仕込原料からの芳香族炭化水素の製造方法および装置(アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 3-182592: 芳香族炭化水素の連続接触的選択的製造方法(ユーオーピー)
- 3-183606: 新規な結晶質アルミノフォスフェート及び関連化合物(シェル)
- 3-183613: ジシランの製造法(昭和電工)
- 3-183617: 炭化水素の脱水素環化および/または異性化において触媒を使用する方法(エクソンリサーチアンドENG)
- 3-184552: 掃除機内の殺菌, 防虫, 脱臭方法(サンシール)
- 3-184933: ヘミアセタール化合物の製造方法(セントラル硝子)
- 3-186309: エアーフィルター(品川燃料)
- 3-186319: オゾン分解方法(堺化学工業)
- 3-188110: 環状オレフィン系ランダム共重合体の製法(三井石油化学工業)
- 3-188168: 飲料缶およびその製造方法(三菱金属)
- 3-188196: シリコネートを含有するゼオライト懸濁液(ローヌ プーラン シミ)
- 3-188197: スクシノグリカン含有するゼオライトの安定な懸濁液(ローヌ プーラン シミ)
- 3-188923: 脱臭フィルターの製造方法(三菱重工業)
- 3-189140: 多層容器(凸版印刷)
- 3-190830: インダン誘導体の製造方法(三井東圧化学)
- 3-190914: 芳香族アミン樹脂の製造方法(三井東圧化学)
- 3-193118: オゾン分解方法(堺化学工業)
- 3-193124: ゼオライトを含有したガス分離膜及び該膜を使用した装置(日立製作所)
- 3-193139: 排気ガス浄化触媒及び使用方法(東ソー)
- 3-193622: ZSM-5 微粒子体の製造法(旭化成工業)
- 3-193663: アルカリ土類金属アルミノシリケート焼結体の製造方法(徳山曹達)
- 3-195522: 抗菌性まな板の製造法(新神戸電機)
- 3-195755: 塩化ビニル系樹脂組成物(信越化学工業)
- 3-195756: 塩化ビニル系樹脂組成物(信越化学工業)
- 3-195794: 蓄熱ペレットの製法(松下電工)
- 3-195798: 分解ガソリンの改質方法(モービルオイル)
- 3-195799: 中間留出油の製法(モービル オイル)
- 3-196834: 多糖類-セラミックス複合ゲル及びその製造方法(旭光学工業)
- 3-196842: 排ガス浄化触媒及びその使用方法(東ソー)
- 3-197301: ジボランの精製法(住友精化)
- 3-197313: 安定化された合成ゼオライト及びその製造法(鐘紡)
- 3-197378: 肥料(土居照雄, 土居修一)

- 3-197994: ELパネル(東ソー)  
3-198822: 無菌性調理板(中国パール販売)  
3-199294: 石油系燃料を分解脱硫し改質原料とする方法(石油産業活性化センター)  
3-199403: 無菌性手袋(中国パール販売)  
3-200702: 抗菌性樹脂組成物およびその製造方法(東レ)  
3-200777: オキシタン類の製造法(旭化成工業)  
3-202119: 酸素製造方法(日立製作所)  
3-202150: 酸素吸収剤の製造方法(東亜合成化学工業)  
3-202156: 高温排ガス用脱硝触媒(三菱重工業)  
3-202157: 排気ガス浄化用触媒(豊田中央研究所)  
3-202343: 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金属(アイン)  
3-203193: 薄膜ELパネル(シャープ)  
3-204824: 有機原料の転化方法(東燃)  
3-204825: 異性化法(モービル オイル)  
3-204826: 2, 6-ジエチルナフタレンの分離方法(新日鉄化学)  
3-205305: 酸素の回収方法(三井東圧化学)  
3-205311: 陽イオン交換型結晶性アルミノ珪酸塩およびその製造法(東燃)  
3-205312: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造法(東燃)  
3-205313: 新規なフォージャサイト型アルミノシリケート及びその製造方法並びに重質油水素化分解触媒(重質油対策技術研究組合)  
3-205436: 抗菌性樹脂組成物およびそれからなる合成繊維(東レ)  
3-205500: 液体洗浄組成物(アルブライト エンド ウィルソン)  
3-206010: オゾン吸着微生物抑制材料および微生物抑制方法(食品環境開発)  
3-206059: ハイドロキノンのアルキル化方法(旭化成工業)  
3-206060: フェノール類の製法(軽質留分新用途開発技術研究組合)  
3-206062: 4, 4'-ジクロロベンゾフェノンの製造方法(軽質留分新用途開発技術研究組合)  
3-206066: メタクリル酸メチルの製造方法(クラレ)  
3-206087: オキシタン類の製造方法(旭化成工業)  
3-206139: 空気仮燃法による抗菌ポリエステル/羊毛、抗菌ポリエステル/羊毛/ポリエステル混紡糸及びその製造方法(鐘紡)  
3-206147: 抗菌性繊維構造物素材(鐘紡)  
3-206819: 人工団粒土(金井宏之)  
3-207483: 有害産業廃棄物のコンクリート固化処理処分法(西村清弥)  
3-207488: 循環水用滅菌剤(クリーンテック工業、エクスラン テクニカル センター)  
3-207794: 流動床触媒反応器で計質オレフィン燃料ガスの品質を改良する方法および触媒の再生方法(モービル オイル)  
3-207797: シリコーン樹脂を含有するゼオライト懸濁液(ローヌ プーラン)  
3-208806: NF<sub>3</sub>ガスの精製方法(セントラル硝子)  
3-210269: 脱臭防菌組成物(三菱重工業)  
3-210392: 軽質オレフィンの改質方法(モービル オイル)  
3-210396: 洗濯剤用組成物、その製造方法およびそれを含有する洗濯剤(ロケット フレール SA)  
3-210555: 熱現像感光材料の処理方法(富士写真フィルム)  
3-210708: 発泡絶縁電線の製造方法(藤倉電線)  
3-212492: ガソリンおよびエーテルの製造方法(モービル オイル)  
3-212493: 低流動点潤滑油の製造方法(モービル オイル)  
3-212494: 中間留分の水添分解製造方法及びそれに用いられる触媒組成物(ユーオーピー)  
3-213147: 窒素酸化物分解触媒(三井石油化学工業)  
3-213148: 窒素酸化物分解触媒(三井石油化学工業)  
3-213149: 窒素酸化物の分解触媒の製造方法(石油産業活性化センター)  
3-213150: 脱臭触媒体(松下電器産業)  
3-213612: ディーゼル機関の排気ガス浄化触媒(豊田自動織機製作所)  
3-215266: 脱臭および抗菌性を有する複合セラミックスとその製造方法(前田信秀, 大阪セメント)  
3-215314: ゼオライト組成物の製造方法(徳山曹達)  
3-215438: ポリアルキルベンゼンの製造方法(コスモ総合研究所, コスモ石油)  
3-215527: 無機抗菌剤粒子の樹脂用マスターバッチおよび抗菌性樹脂組成物並びにそれらの製造方

法（新東工業）

- 3-215565: 熱可塑性樹脂組成物（カネボウ化成）
- 3-215599: 漂白洗浄剤組成物（花王）
- 3-215600: 漂白洗浄剤組成物（花王）
- 3-217218: 窒素酸化物の除去方法（岩本正和）
- 3-218385: 架橋性に表面改質された雲母状粒子およびそれを含むコーティング組成物（ビー エイ エス エフ）
- 3-218765: 抗菌性セラミックス材料（サンギ）
- 3-218916: 抗菌性ゼオライトの製造法（鐘紡）
- 3-219591: 分散型エレクトロルミネッセンス発光素子（バンドー化学）
- 3-219819: 水中生物用水槽（マイスターテクノロジー）
- 3-220142: パラフィンの酸化方法（東ソー）
- 3-220381: フロアー材（積水化学工業）
- 3-220397: 抄紙方法（山陽国策パルプ）
- 3-221114: 鮮度保持剤の包装方法（チッソ）
- 3-223219: テトラフルオロエチレンの精製方法（徳山曹達）
- 3-223226: 2-アルコキシオキシランおよび/または $\alpha$ -ヒドロキシケトンの製造方法（三井石油化学工業）
- 3-223388: 土壌改良資材とその製造方法（木材炭化成分多用途利用技術研究組合）
- 3-224631: 粒子を放出せずまた周期的に浄化中断することなく、ディーゼル機関の排気ガスを酸化浄化する連続作動触媒（デグッサ AG）
- 3-224632: オレフィン水和触媒の再生法（旭化成工業）
- 3-224633: オレフィン水和触媒の再生方法（旭化成工業）
- 3-224635: アルカリ金属イオン捕集剤（鉄道総合技術研究所）
- 3-225013: 内燃機関の排気浄化装置（トヨタ自動車）
- 3-227315: 二液型エポキシ樹脂組成物、塗料用組成物および塗装方法（三井石油化学工業）
- 3-227951: カルボニル基含有化合物の製造方法（三井石油化学工業）
- 3-227952: カルボニル基含有化合物の製造（三井石油化学工業）
- 3-227966: ジシアノジフェニルエーテル類の製法（旭化成工業）
- 3-228639: 園芸作物成長促進物質の除去剤及び園

芸作物の鮮度保持方法（日本ゼオン）

- 3-228640: 鮮度保持フィルム（徳山曹達）
- 3-228650: 飼料（神協産業）
- 3-228810: ヘリウムガスの精製方法（日本原子力研究所）
- 3-229605: フィルター（三和生物化学研究所）
- 3-229611: 稀薄  $\text{CO}_2$  源ガスからPSA法により  $\text{CO}_2$  を回収する方法（大阪瓦斯）
- 3-229620: 窒素酸化物含有排ガスの浄化方法（三菱重工業）
- 3-229637: スラリー触媒の製造法（旭化成工業）
- 3-229638: 窒素酸化物の分解触媒（三菱重工業）
- 3-229690: 天然ゼオライトを用いた浄水器用浄化剤（西日本産業）
- 3-229915: 内燃機関の排気浄化装置（トヨタ自動車）
- 3-232501: 有機溶剤用濾過浄化装置（日本殺菌消毒ドライシステム）
- 3-232517: 混合床を使用した除湿方法（川井利長）
- 3-232533: 排気ガス浄化用触媒（トヨタ自動車，豊田中央研究所，キャタラー工業，東ソー）
- 3-232716: フライアツシュより高品質ゼオライトを製造する方法（新日本製鉄）
- 3-232788: 浮上防止された被覆粒状肥料（日産化学工業）
- 3-232849: 新規な $\beta$ -ケトアミドと $\beta$ -ケトアミド合成用触媒並びに $\beta$ -ケトアミドの製造方法（ダイセル化学工業）
- 3-237013: マツツアイトの類からの新規なゼオライト，その合成方法，及びその触媒としての用途（ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュクシオン）
- 3-237193: 重質油の接触水素化分解方法（大阪瓦斯）
- 3-237216: 内燃機関の排気浄化装置（トヨタ自動車）
- 3-238019: 高温還元性ガスの精製方法（電力中央研究所）
- 3-239747: 光・熱線透過制御機能フィルム（畑中政蔵）
- 3-240671: 発泡合成樹脂製気密容器における被収容物の鮮度維持方法（鐘淵化学工業）
- 3-240749: オレフィン系ジカルボン酸からのヒドロキシパラフィン系ジカルボン酸の分離方法（ユーオーピー）

- 3-242217: 気孔を含有する収着剤パッド (ポール CORP)
- 3-242317: 合成ゼオライトをイオン交換すると共に安定化する方法 (鐘紡)
- 3-242391: 土壤改良剤 (神協産業)
- 3-242415: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動車)
- 3-244644: 発泡断熱剤 (松下冷機)
- 3-244663: 透明抗菌シート状物 (チッソ)
- 3-244997: 熱交換器 (松下電器産業)
- 3-503064: 低級オレフィンの改質 (モービル オイル)
- 3-503175: オレフィンのアルコール及び/又はエーテルへの転化方法 (モービル オイル)
- 3-503276: 合成結晶性分子ふるい及びその合成法 (モービル オイル)
- 3-503401: 合成結晶性アルミノホスフェート組成物及びその合成法 (モービル オイル)
- 3-503412: ナフタレンの液相オキシウ素化方法 (イーストマン コダック)
- 3-503523: オキシウ素化生成物の部分精製のための新規方法 (イーストマン コダック)
- 3-503631: 結晶性分子ふるいの合成 (モービル オイル)
- 3-503638: 粗メタノールの抽出およびラフィネートの転化 (モービル オイル)
- 3-503656: アルカンおよびアルケンのハイオクタンガソリンへの転化 (モービル オイル)
- 3-503881: 結晶性分子ふるいの合成 (モービル オイル)
- 3-504136: オレフィンの中間転化およびエーテル化方法 (モービル オイル)
- 3-504352: ゼオライト触媒をより有効に再生するための流動接触分解方法および装置 (モービル オイル)
- 3-504372: 結晶性ヒレキュラーシーブ (モービル オイル)
- 3-504394: 乱流流動触媒床反応器中でのプロペン・エテン混合物の改質方法 (モービル オイル)
- 3-504732: アルキル芳香族炭化水素の製造方法 (モービル オイル)
- 3-504737:  $C_2 \sim C_{12}$  パラフィン系炭化水素を石油化学原料に転化する方法 (モービル オイル)
- 3-503741: 飽和炭化水素鎖の酸化 (エクソン CHEM パテント)
- 3-504827: 放射性金属同位体及び毒性重金属を吸着するケイ素含有環境保護物質並びにこれを含有する薬剤組成物 (アグロメン アグラメネデエリ コルラートルト ヘレレーシュシェーギーータラシヤグ, オルサーゴシュ フレーデーリツイオリオトークリエ シュガールビオローギアイエーシュ シュガーレゲーシュゼーグイユヂイイクタター インターゼト, マギヤル キュルケレシュケデルミ バンク レスヴェーニタールシヤシヤグ)

#### US Patent

- US 5043307: Modified crystalline aluminosilicate zeolite catalyst and its use in the production of lubes of high viscosity index (Mobil)
- US 5043493: Process for the preparation of 2-chloro- or 2-bromo-naphthalene (Hoechst)
- US 5043499: Fluid bed oligomerization of olefins (Mobil)
- US 5043503: Production of lubricant stocks from polycyclic paraffins (Mobil)
- US 5043513: Catalytic hydrodealkylation of aromatics (Mobil)
- US 5043517: Upgrading light olefin fuel gas in a fluidized bed catalyst reactor and regeneration of the catalyst (Mobil)
- US 5043520: Concurrent isomerization and disproportionation of olefins (Shell Oil)
- US 5043522: Production of olefins from a mixture of  $C_4+$  olefins and paraffins (Arco Chem.)
- US 5043524: Selective double-bond isomerization process (Shell Oil)

- US 5045287: Multireactor system for conversion of methanol to gasoline and distillate (Mobil)
- US 5045295: Silicate treatment of molecular sieve agglomerates (UOP)
- US 5045464: Alkaline cellulase and process for producing the same (Kao Soap)
- US 5045515: Proces for preparing zeolitic adsorbents (UOP)
- US 5047070: Integrated process for production of gasoline and ether from alcohol with feedstock extraction (Mobil)
- US 5047139: Catalyst for mid-barrel hydrocracking and process using same (UOP)
- US 5047141: Larger pore molecular sieves of controlled activity (Mobil)
- US 5047378: Exhaust gas-purifying catalyst and process for purifying exhaust gases (Babcock-Hitachi)
- US 5047571: Process for the preparation of 2-cyano-3, 3-diarylacrylates (BASF)
- US 5049360: Multi-stage conversion of alkanes to gasoline (Mobil)
- US 5051117: Process for removing gaseous contaminating compounds from carrier gases containing halosilane compounds (Wacker-Chemitronic)
- US 5051164: Crystalline porous silicate composite and its use in catalytic cracking (Mobil)
- US 5051244: Use of a molecular sieve bed to minimize emissions during cold start of internal combustion engines (UOP)
- US 5051384: Method for pretreating a reforming catalyst (Exxon Research)
- US 5051385: Monodispersed mesoporous catalyst matrices and FCC catalysts thereof (Exxon Research)
- US 5051387: Zeolite L preparation (Exxon Research)
- US 5052188: Desiccant materials for use in gas fired cooling and dehumidification equipment (Gas Research)
- US 5053117: Catalytic dewaxing (Mobil)
- US 5053204: Multiple feed point catalytic cracking apparatus using elutriable catalyst mixture (Mobil)
- US 5053213: Process for synthesizing a molecular sieve having the faujasite structure and containing aluminum and gallium (Union Oil)
- US 5053372: Basic alkaline earth metal-zeolite compositions (Shell Oil)
- US 5053373: Zeolite SSZ-32 (Chevron Research)
- US 5053374: Method for preparing a zeolite catalyst bound with a refractory oxide of low acidity (Mobil)
- US 5053558: Process for the isomerization of cresols (UOP)
- US 5053565: Process for the preparation of p-chlorotoluene (Bayer)
- US 5053566: Process for the preparation of oligophenyls dihalogenated in the 4,4'-position (Bayer)
- US 5053570: Fluid bed paraffin aromatization (Mobil)
- US 5053571: Reductive alkylation process (Exxon Chemical)

- US 5053573: Reduction of benzene content of reformate by reaction with cycle oils (Mobil)
- US 5053579: Process for upgrading unstable naphthas (Mobil)
- US 5054544: Sorption container for solid sorption medium (Zeo Tech)
- US 5055176: Multi component catalyst and a process for catalytic cracking of heavy hydrocarbon feed to lighter products (Mobil)
- US 5055437: Multi-component catalyst mixture and process for catalytic cracking of heavy hydrocarbon feed to lighter products (Mobil)
- US 5055505: Heat stabilized ABS-polycarbonate polymer blend compositions (Industrial Technology Research)
- US 5055536: Process to prepare vinyl ether polymers (Shell Oil)
- US 5055623: Preparation of phenols by direct  $N_2O$  hydroxylation of aromatic substrates (Phone-Poulenc)
- US 5055629: Process for isomerizing hydrocarbons (Shell Oil)
- US 5057152: Surface cleaner/polish compositions and a process for the preparation thereof (UOP)
- US 5057471: Process for the obtainment of a light paraffin isomerization catalyst (Compania Espanola de Petroleos)
- US 5057472: Process for the dealumination and ion exchange of zeolites (Shell Oil)
- US 5057473: Regenerative Cu La zeolite supported desulfurizing sorbents (US of America NASA)
- US 5057474: Preparation and use of metal-containing zeolitic catalysts (Shell Oil)
- US 5057640: Propylene oligomerization over silica modified zeolites (Mobil)
- US 5057643: Zeolitic para- xylene separation with tetralin derivatives as heavy desorbent (UOP)
- US 5059305: Multistage FCC catalyst stripping (Mobil)
- US 5059567: Process for the preparation of a modified zeolite (PQ Zeolite)
- US 5059568: Intercalated clay having large interlayer spacing (UOP)
- US 5059569: Process and catalyst for selective reduction of nitrogen oxides (Institut Francais du Petrole)
- US 5059724: Preparation of methyl isobutyl ketone (Industrial Technology Research)
- US 5059735: Process for the production of light olefins from  $C_5+$  hydrocarbons (Mobil)
- US 5059738: Method for reactivating MTG process catalyst (Mobil)
- US 5059744: Reactor and recovery system for upgrading lower olefins (Mobil)
- US 5061464: Oxidation process and catalyst for use therefor (Johnson Matthey)
- US 5061466: Synthesis of large pore zeolites containing gallium (Mobil)
- US 5062943: Modification of bifunctional catalyst activity in hydroprocessing (Mobil)
- US 5062946: Catalytic dewaxing process (Institut Francais du Petrole)
- US 5062948: Mercury removal from liquid hydrocarbon compound (Mitsui Petrochemical)

- US 5063037: Crystalline borosilicate (Mobil)
- US 5063038: Zeolite synthesis using an alcohol or like molecule (Mobil)
- US 5064524: Passivation of FCC catalysts (Betz Labo.)
- US 5064562: Stable pumpable zeolite/silicone suspensions (Rhône-Poulenc)
- US 5064599: Process for producing an antibacterial fiber article (Kanebo)
- US 5064630: Zeolite L preparation (Exxon Chemical Patents)
- US 5064790: High density cordierite ceramics from zeolite (UOP)
- US 5064792: Catalyst for the reduction of nitrogen oxides, a method for its preparation and the use thereof (Eka Nobel)
- US 5064794: Catalyst supports, catalyst systems, and olefin dimerization (Phillips Petroleum)
- US 5064865: Crystalline aluminosilicate compositions, the preparation thereof and their use in the conversion of synthesis gas to low molecular weight hydrocarbons (Quantum Chem.)
- US 5066628: Catalyst and process for high selectivity reforming with Pt/Re on Ba-K-L zeolite (Amoco)
- US 5068048: Lubricants and lube additives from epoxidation of lower olefin oligomers (Mobil)
- US 5068096: Synthesis of crystalline silicate MCM-47 (Mobil)
- US 5068294: Process to produce polymers of styrene derivatives (Shell Oil)
- US 5068383: Catalyzed redistribution of polyorganosiloxanes (Dow Corning)
- US 5068434: Process for the preparation of N-alkylated anilines (Bayer)
- US 5068442: Method for maintaining the activity of zeolite catalysts (Nitto Chem.)
- US 5068481: Method for producing diarylmethanes (Kureha Kagaku)
- US 5068482: Method for producing 1,1-diarylethanes (Kureha Kagaku)
- US 5068483: Catalysts based on zeolites modified by alkali metal elements in the metallic form, their preparation, and their application to alkylation of alkylaromatic derivatives (CNRS)
- US 5069776: Process for the conversion of a hydrocarbonaceous feedstock (Shell Oil)
- US 5069825: Detergent laundry bar with improved formulation and process (Colgate-Palmolive)
- US 5069887: Method for refining nitrogen trifluoride gas (Central Glass)
- US 5069890: Zeolite treating process (Texaco)
- US 5070052: Basic zinc-containing zeolite compositions (Shell Oil)
- US 5070053: FCC catalyst composition and method of making same (Exxon Research)
- US 5071539: FCC catalysts of increased effective heat capacity (Engelhard)
- US 5071587: Composition and method for purifying water (Aqua Technica)
- US 5071594: Free flowing granular laundry detergent comprising tert-amine oxide dihydrate (Ethyl Corp)



- US 5071627: Reactor system for conducting a chemical conversion (Mobil)
- US 5071801: High density leucite based ceramics from zeolite (UOP)
- US 5071802: Regeneration of catalysts by burning in the presence of alcohols (Sumitomo Chemical)
- US 5071804: Ion-exchange agent and use thereof in extracting heavy metals from aqueous solutions (Engelhard)
- US 5071805: Catalyst system for hydrotreating hydrocarbons (Chevron Research)
- US 5071806: Vanadium tolerant cracking catalyst (Chevron Research)
- US 5072017: Process for the preparation of p-substituted o-benzylphenols (Bayer)
- US 5072054: Process for preparing short chain alkyl phenols (Mobil)
- US 5072063: Process for rearranging allylic geminal dihalogen compounds (DowElanco)
- US 5072069: Cycloolefinic complexes of platinum, processes for preparing the same and their use as a catalyst (Consortium Fur Elektrochemische)
- US 5073351: Production of middle distillate range hydrocarbons by light olefin upgrading (Mobil)
- US 5073529: Method of regenerating a nonacidic zeolite catalyst (Amoco)
- US 5073530: Hydrocracking catalyst and process (Chevron Research)
- US 5073610: Polymers of alkoxy styrenes and a process to produce polymers of alkoxy styrenes (Shell Oil)
- US 5073652: Process for preparing aromatic hydrocarbons (Research Association for Utilization of Light Oil)
- US 5073653: Aromatic alkylation processes (Fina Technology)
- US 5073654: Synthesis of the 5- and 6-methyltetralins by continuous methylation of tetralin (UOP)
- US 5073665: Process for alkylating olefins and isoparaffins in a fixed bed reactor (Mobil)
- US 5073668: Process for the dealumination and ion exchange of zeolites (Shell Oil)
- US 5073670: Preparation of a dimethyltetralin (Amoco)
- US 5073672: Catalyst of the gallosilicate type and its utilization for the aromatization of light  $C_2-C_4$  gases (Institut Francais du Petrole)
- US 5074990: Fluid catalytic cracking using catalysts containing an alumina-on-silica component (Exxon Research)
- US 5075023: Electroviscous fluid (Bridgestone)
- US 5075084: Process for the removal of iodine and iodine compounds from hydrogen-containing gases and vapors (Bayer)
- US 5075269: Production of high viscosity index lubricating oil stock (Mobil)

## ゼオライト研究会法人会員名簿

(平成4年1月現在)

旭化成工業(株)	東北電力(株)総合研究所
旭硝子(株)	東洋エンジニアリング(株)
安達新産業(株) [休]	東レ(株)
出光興産(株)	日揮(株)
イハラケミカル(株)研究所	日東化学工業(株)
エヌ・イーケムキャット(株)	日本化学工業(株)
大阪ガス(株)	日本ケッチェン(株)
奥多摩工業(株)	日本鋼管(株)中央研究所
花王(株)	日本鋁業(株)総合研究所
鹿島建設(株)技術研究所	日本酸素(株)
川崎製鉄(株)技術研究本部化学研究センター	日本石油(株)中央技術研究所
栗田工業(株)	日本石油化学(株)
興亜石油(株)	日本モービルカタリスト(株)
(株)コスモ総合研究所	バイエルジャパン(株)
品川燃料(株)	富士石油(株)
昭和シェル石油(株)	富士デヴィソン化学(株)
触媒化成工業(株)	保土谷化学工業(株)
神鋼リサーチ(株)	丸善石油化学(株)
新東北化学工業(株)	水沢化学工業(株)
新日本製鐵(株)機械・プラント事業部	三井鋁山(株)
住友化学工業(株)	三井石油化学工業(株)
住友金属鋁山(株)中央研究所	三井造船(株)
住友商事(株)	三井東圧化学(株)
ゼネラル石油化学工業(株)	三菱化成(株)総合研究所
武田薬品工業(株)応用技術研究所	三菱重工業(株)技術本部長崎研究所
千代田化工建設(株)総合研究所	三菱石油(株)
帝人(株)	三菱油化(株)
デグサジャパン(株)	ヤマホ工業(株)
東ソー(株)研究本部	ユニオン昭和(株)
東ソー(株)機能材料・商品事業部	ライオン(株)

「ゼオライト」編集委員

上 松 敬 禧 (委員長 理事 千葉大工)	寺 崎 治 (東北大理)
中 田 真 一 (理事 千代田化工建設)	鈴 木 利 英 (川崎製鉄)
大 串 勉 (触媒化成工業)	仁 田 健 次 (出光興産)
荻 原 成 騎 (東大理)	丹 羽 幹 (鳥取大工)
後 藤 義 昭 (龍谷大理工)	森 下 悟 (東ソー)
佐 藤 洋 (住友化学工業)	八 嶋 建 明 (東工大理)
多 田 国 之 (東レ)	山 崎 淳 司 (早大理工)

ゼオライト Vol.9, No.1 平成4年3月5日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1  
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室  
(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