

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTER

Vol. 9 No. 3
1992

目 次

- 解説 ゼオライト骨格中のAlの規則分布
.....高石哲男... 89
- 解説 粘土鉱物の水熱合成.....水谷 義... 96
- 解説 チタン酸カリウムウィスカー
.....成田祐喜・近内秀文... 103
- トピックス ゼオライト触媒による悪臭分子
の酸化分解除去...奥原敏夫・御園生 誠... 117

文献紹介 (121, 122) お知らせ (124)
国際会議より (129) 最近の公開特許から (131)

ゼオライト研究会



K-feldspar

Lake Tacopa, Inyo County, California, U.S.A.

(提供：飯島 東)

《解 説》

ゼオライト骨格中のAlの規則分布

高 石 哲 男

豊橋技科大名誉教授

最近、ゼオライト骨格中のAlの規則分布を決定する一般的方法を完成した。この方法では、T-サイト間の結合関係をマトリックスの形で表示し、これから配置マトリックスと呼ぶものを作る。配置マトリックスからは、 $\text{Si}(n\text{Al})$ 濃度が計算できる。一方実測の $\text{Si}(n\text{Al})$ 濃度から、理想結晶における $\text{Si}(n\text{Al})$ 濃度を推定する。両者が一致すれば、配置マトリックスを生じたAl分布が正しいことになる。

この記事では、本法とそのZK19とチャバサイトへの応用を分かり易く解説する。

1. はじめに

ゼオライトの構造、吸着、イオン交換特性、触媒能等すべて、骨格中のAl濃度と分布に支配されている。ゼオライトの多彩な構造を、Alの無規則分布で説明することは不可能である。必ず規則分布しているにちがいない。分布のパターンと結晶成長の関係が分れば、合成の方針も樹てられる。Alの規則分布の決定は、ゼオライト科学の未解決の大問題であるが、今迄有力な方法がない。AlとSiのX線散乱能の差が小さいから、X線構造解析は無効である。中性子回折は大きな単結晶が必要であり、粉末Rietveld法は精度不足である。 ^{29}Si MAS NMRは局所情報を与えるだけで、規則配列について直接知見を与えない。

筆者は4年前にゼオライトQ, L中のAl分布を決めたが、この方法は直観的方法(モデルを作って、朝晩眺めているうちに、ハット気がつく)であり、一般的でない²⁾。今回、connectivity and configuration matrix法と称する一般の解法を完成した³⁾。殆んど幾何学的直観に頼らず、パソコンで機械的に解答が得られる。勿論解答を模型で再現しないと、物性を理解出来ないが、非常に楽に解答が得られる。以下この方法を解説する。

2. 分布決定手順の概要

規則分布決定の手順を図1のフローチャートに示す。各段階を順次説明しよう。

第1の作業： ^{29}Si MAS NMRから、ユニット・セル当りの $\text{Si}(n\text{Al})$ の濃度 $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{obs}}$ を求

める。定比性で乱れない完全結晶では $[\text{Si}(n\text{Al})]$ は当然整数であるが、実測値は非整数である。不定比性や格子の乱れのためである。端数をマルめて、完全理想結晶中の推定濃度値 $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ を決める。その際Al-Al回避則の条件：

$$\sum_{n=1}^4 n [\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}} = 4 [\text{Al}]_{\text{id}},$$

$$\sum_{n=0}^4 [\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}} = [\text{Si}]_{\text{id}}$$

を満足する様に決める。ここに $[\text{Al}]_{\text{id}}$, $[\text{Si}]_{\text{id}}$ は理想結晶中のAl, Si原子数であり、文献に記されている。

2通り、3通りの $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ が候補として出て来たら、皆採用しておいて最後に検討選別する。どうしても適当な $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ が見つからないが、 $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{obs}}$ を ν 倍すれば都合のよい $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ が見つかることがある。これは超格子構造があり、ユニット・セルを ν 倍せよという事である。

第2の作業： 骨格の形状はXRDにより与えられており、ユニット・セルは N_t 個のT-サイトと N_A 個のAl原子を含むとする。 N_A 個のAl原子の分布を仮定し、この分布に対する $[\text{Si}(n\text{Al})]$ を計算し $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{cal}}$ とする(計算法は後節で説明)。 $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{cal}}$ を $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ と比較し、仮定したAl分布の適否を判定する。すべての分布パターンについて、この操作を繰り返し、合格パターンを求めて候補パターンとする。片端しから並べてみても、たかだか $N_t! / N_A! (N_t - N_A)!$ 種のパターンだが、Al-Al回避則を考慮すればテストパターン数

は激減する。

第3の作業： 候補パターンは幾つか出て来るから、この中から正しいものを選別しなければならない。通常3つの選別手段がある。第1に、脱水試料では骨格外カチオンはAl付近に引き寄せられてい

る。XRDで与えられたカチオン分布とつじつまの合うAl分布を選び出す。次に、 T_i-O 距離の平均値 $\langle T_i-O \rangle$ は

$$\langle T_i-O \rangle = \alpha + \beta [Al/T_i]$$

で近似できる。ここに $[Al/T_i]$ は T_i -サイトのAl濃度を示す。しかし、 α, β とも骨格の形状に依存し、殊に α は著しく依存するので、上式の適用は注意を要するが、Al分布パターン選別に役立つ場合もある。第3に、理想結晶に実測の不定比性と、妥当と思われる乱れを導入して、無理なく $[Si(nAl)]_{obs}$ を再現出来るパターンを選び出す。

3. $[Si(nAl)]$ 計算法

$Si(nAl)$ の濃度を計算するには、まずT-サイト間の結合マトリックス(connectivity matrix)を作る。これから、Al分布のテスト・パターンに対応する配置マトリックス(configuration matrix)を作れば、 $[Si(nAl)]$ が直ぐ求まる。順を追ってこれらを説明しよう。

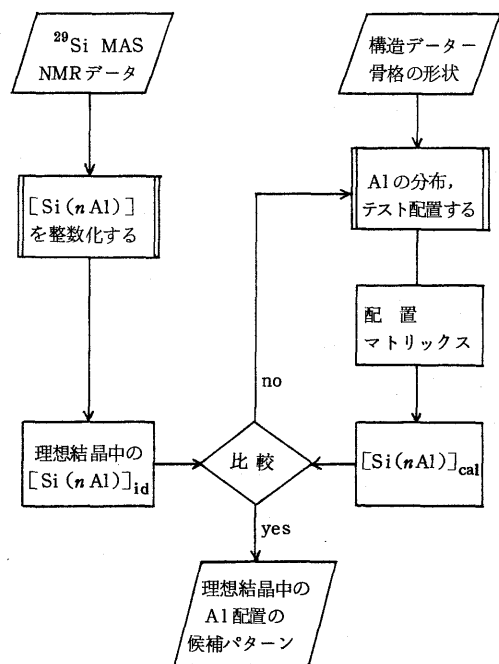
結合マトリックス 一対のT-サイトが隣り合っているとき、結合しているという。各T-サイトは4本の結合を持っている。 N_t 個のT-サイト同士の結合関係は $N_t \times N_t$ の正方結合マトリックスで表わされる。結合マトリックスは、模型を眺めて作ってもよいし、パソコンで計算して作ってもよい。40×40以上のマトリックスでは、パソコンで処理した方が間違いない。XRDで与えられた T_i, T_j サイトの座標を用い、両者間の距離 $d(T_i-T_j)$ を計算し、

$$d(T_i-T_j) < 3.5 \text{ \AA}$$

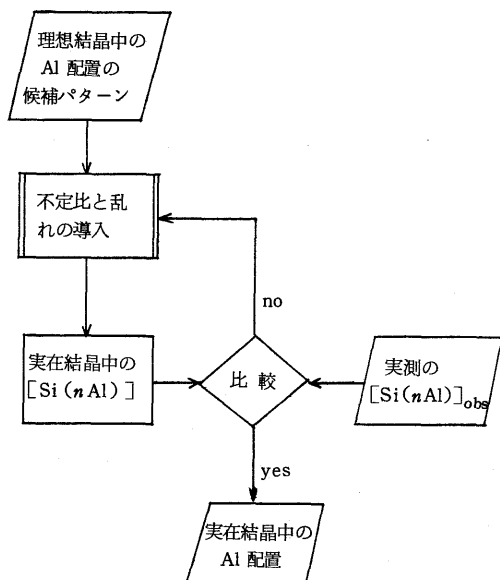
ならば、両者は隣り同士とすればよい。

結合マトリックスを作るとき、骨格の対称性は全く考えなくてよい。つまり、骨格は対称要素を持たないP1空間群に属するとして出発する。「対称軸があると、このサイトとあのサイトが同等で…」など一切考えなくてよいから、全く楽である。これは便宜的に許されるというのではなく、原理的に正しい方法である。逆に、対称要素を導入して考える方が便宜的方法であり、細心の注意を要する⁹⁾。

実例を示そう。表1はZK19, PHIの骨格の結合マトリックスである。ZK19($Na_6Al_6Si_{11}O_{32}$)はフィリップサイト構造をもつ合成ゼオライトで、そのXRD空間群は $P2_1/m$ とされている。 $P2_1/m$ の一般点は4つの等価点を持つが、SiとAlを区別しなければ矛盾なくT-サイトに分布できる。しかし、



(a) 導 出



(b) 吟 味

図1 Al規則分布の決定法のフロー・チャート

表2 ZK19における配置マトリックス

		$T_{1,i}$				$T_{2,j}$				$T_{3,k}$				$T_{4,l}$			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
$T_{1,i}$	1	0				1	1	0	0	1	1			0	0		
	2	0				1	1	0	0	1	1			0	0		
	3			0		0	0	1	1			1	1			0	0
	4		0			0	0	1	1			1	1			0	0
$T_{2,j}$	1	1	1	0	0	0		1		0	0			1			0
	2	1	1	0	0	0		1		0	0				1	0	
	3	0	0	1	1		1		0			0	0		0	1	
	4	0	0	1	1	1		0				0	0	0			1
$T_{3,k}$	1	1	1			0	0			0				1	1	0	0
	2	1	1			0	0			0				1	1	0	0
	3			1	1			0	0			0		0	0	1	1
	4			1	1			0	0			0		0	0	1	1
$T_{4,l}$	1	0	0			1		0		1	1	0	0	0		1	
	2	0	0				1	0		1	1	0	0	0		1	
	3			0	0		0	1		0	0	1	1		1		0
	4			0	0	0		1		0	0	1	1	1		0	

表1の結合マトリックスで、“1”は隣り同士で結合している，“0”は1軒おいた隣り，“ ”は2軒以上離れている、を意味する。

さて、この和の行が $[\text{Si}(n\text{Al})]$ を与える。即ち、和の行の $T_{1,3}, T_{1,4}$ の列には 3 があるが、これは $T_{1,3}, T_{1,4}$ 上の Si は $\text{Si}(3\text{Al})$ の状態にあることを示す。＼は Al が占居していることを示す。結局この分布では

(a)

	$T_{1,i}$	$T_{2,j}$	$T_{3,k}$	$T_{4,l}$
	1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4
$T_{3,1}$	1 1	0 0	0	1 1 0 0
$T_{3,2}$	1 1	0 0	0	1 1 0 0
$T_{3,3}$	1 1	0 0	0	0 0 1 1
$T_{2,3}$	0 0 1 1	1 0	0 0	0 1
$T_{2,4}$	0 0 1 1	1 0	0 0	0 1
和	2 2 3 3	1 1	0	2 2 2 2

(b)

$T_{3,1}$	1 1	0 0	\diagdown 0	1 1 0 0
$T_{3,2}$	1 1	0 0	0 \diagdown	1 1 0 0
$T_{3,3}$	1 1	0 0	\diagdown 0	0 0 1 1
$T_{2,3}$	0 0 1 1	1 \diagdown 0	0 0	0 1
$T_{2,1}$	1 1 0 0	\diagdown 0 1	0 0	1 0
和	3 3 2 2	\diagdown 1 \diagdown 1	\diagdown \diagdown \diagdown 0	3 2 2 1

上記の「Si (nAl)」値を与える Al 分布は、表 3

表3 ZK19の骨格におけるAl分布のパターン
— 占居サイト名

[Si (<i>n</i> Al)] _{id, I}					[Si (<i>n</i> Al)] _{id, II}				
$T_{8,i}$ に Al 濃縮					$T_{1,i}$ に Al 濃縮				
$(T_{8,1}, T_{8,2}, T_{8,3}, T_{2,8}, T_{2,4})$	$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,3}, T_{4,8}, T_{4,4})$				$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,3}, T_{4,1}, T_{4,2})$				
$(T_{8,1}, T_{8,2}, T_{8,4}, T_{2,8}, T_{2,4})$	$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,4}, T_{4,8}, T_{4,4})$				$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$				
$(T_{8,1}, T_{8,3}, T_{8,4}, T_{2,1}, T_{2,2})$	$(T_{1,1}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$				$(T_{1,1}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$				
$(T_{8,2}, T_{8,8}, T_{8,4}, T_{2,1}, T_{2,2})$	$(T_{1,2}, T_{1,8}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$				$(T_{1,2}, T_{1,8}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$				

に示す如く 8 種類ある。これらはトポロジカルに同等(平行移動, 回転, 鏡像等で重ね合せ可能)である。

一方 Al を ($T_{3,1}$, $T_{3,2}$, $T_{3,3}$, $T_{3,4}$, $T_{2,1}$) に分布すると表 2 (b) の配置マトリックスを得, Si (n Al) 濃度は,

$$[\text{Si}(0\text{Al})]=1, [\text{Si}(1\text{Al})]=3,$$

$$[\text{Si}(2\text{Al})]=4, [\text{Si}(3\text{Al})]=3,$$

$$[\text{Si}(4\text{Al})]=0, [\text{Al}]=5,$$

となる。これにも表 3 に示す如く, 16 種類の同等な分布がある。

4. 選 別

^{29}Si MAS NMR から求めた $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{obs}}$ を表 4 に示す。端数を丸めて整数化し $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ を推定すると, 2 通りの値 $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id,I}}$ と $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id,II}}$ が得られる。前節の Al 分布はこの 2 組に対応している。さて, 試料は 5.25 の Al 原子を含む。理想結晶に 0.25 個の Al を追加して, どちらの $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id}}$ を無理なく再現できるか? 吟味の詳細は略するが, $[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id,I}}$ がよいことになる。

表 4 ZK19 中の Si (n Al) 濃度: 実測 (obs) 値と理想値 2 種

n	[Si (n Al)]					[Al]
	0	1	2	3	4	
obs.	0.57	2.69	4.65	2.38	0.46	5.25
理想結晶 I	1.00	2.00	6.00	2.00	0.00	5.00
II	1.00	3.00	4.00	3.00	0.00	5.00

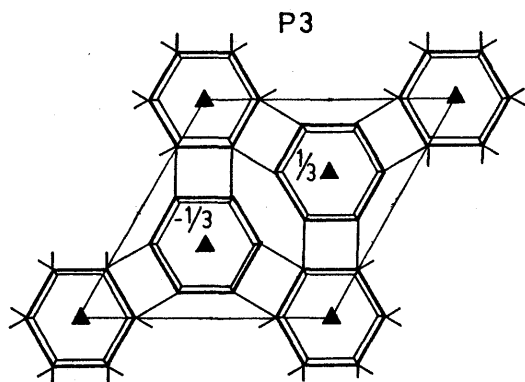
$[\text{Si}(n\text{Al})]_{\text{id,I}}$ を与える 8 種のパターンを更に選別できないであろうか? XRD では ZK19 は $P2_1/m$ つまり単斜晶系とされており, c 軸が傾いている。もし Al がランダム分布しておれば, c 軸が傾く筈がない。Al が何れかの T- サイトに片寄って存在するに違いない。実測によれば⁴⁾, $\langle T_3-O \rangle$ が他に比して大きいから, Al は T_3 - サイトに濃縮していることになる。前記 8 種のパターンの中, 4 種が此の条件に適合する。この 4 種は全く同等であるから, Al の分布は ($T_{3,1}$, $T_{3,2}$, $T_{3,3}$, $T_{3,4}$) に決まる。

以上, 「骨格がどんな形をしているのか?」それも知らずに Al の分布が決ってしまった。しかしゼオライトの性質を理解するには, 骨格の模型を作り, Al を正しく配置して実空間を再現して眺めること,

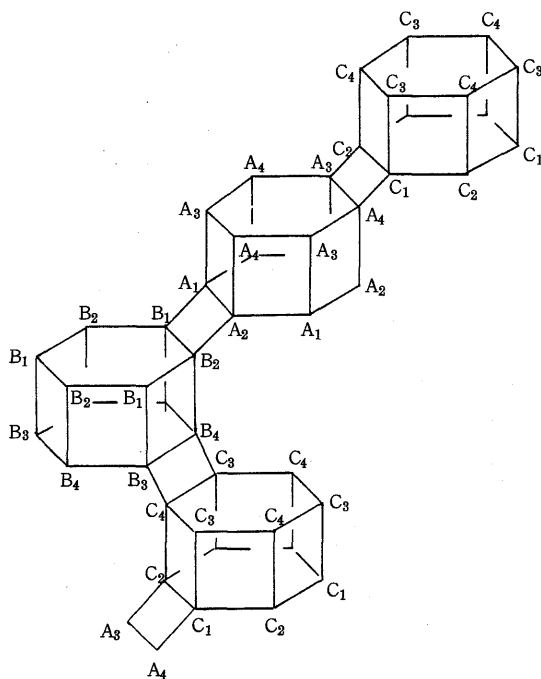
つまり幾何学的考察が不可欠である。読者自らこれを試みられたい。フィリップサイトの骨格を作るには, 文献 4), 5) を参考にするとよい。

5. チャバザイト

チャバザイトを取りあげ, 幾何学的考察の活用を例示しよう。天然チャバザイトの組成は $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ で, その構造を図 2 (a) に示す。2 重 6- リングを三角格子状に並べたシートがあり, このシートを層状に重ねるとき, 面心立方最密充填と同じ形式, すなわち ABCAB... と重ねたものである。



(a) c 面への投影



(b) 鳥かん図とサイト名

図 2 チャバザイトの骨格の構造

XRDでは $R\bar{3}m$ の空間群を割りあてている。本方法では、対称要素なしの骨格から出発し、Al分布が決った後、「調べたらこれこれの対称要素が出来ていた。従ってこの空間群に対応する」というのがオルソドックスである。しかしチャバザイトの場合、2重6-リングの中心に3回対称軸があることはまず間違いない。手間を省くため、図2(a)の如く3回対称軸を配置し、P3空間群から出発してもよいであろう。T-サイト名を図2(b)のようにつける。

図2(b)を視て結合マトリックスを作ると表5を得る。 A_1 サイトは2つの A_2 サイト、逆に A_2 サイトは2つの A_1 サイトと隣りあっている。つまり A_1 と A_2 は互に2重に隣りあっている。これを表中では“2”で表わしている(3重、4重に隣りあっている場合は“3”と“4”で表わす)。表5は 12×12 のマトリックスであるが、3回対称軸を導入しなければ 36×36 のマトリックスを取り扱わねばならない。手間を省き、見通しを良くしたわけである。

表5 チャバザイト骨格の結合マトリックス
(P3対称群)

	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3	B_4	C_1	C_2	C_3	C_4
A_1	2	1	0		1	0	0		0			
A_2	2	0	1		0	1		0	0			
A_3	1	0	2		0				0	1		0
A_4	0	1	2		0				1	0	0	
B_1	1	0	0		2	1	0					0
B_2	0	1		0	2	0	1			0		
B_3	0				1	0	2		0	0	1	
B_4		0			0	1	2		0	1	0	
C_1		0	0	1			0		2	1	0	
C_2	0		1	0			0		2	0	1	
C_3			0		0	0	1		1	0	2	
C_4		0		0	0	1	0		0	1	2	

天然チャバザイトでは $[Al] \leq 12$ である。配置マトリックスを作って、この条件に適合するAl配置を探すと、2種のパターンが見つかる。第1のパターンは(A_2, A_3, B_3, C_1)とこれとトポロジカルに同等な(A_2, A_3, B_1, C_3)、(A_1, A_4, B_4, C_2)、(A_1, A_4, B_2, C_4)。第2のパターンは(A_2, A_3, B_3, C_3)とこれとトポロジカルに同等な(A_1, A_4, B_4, C_4)の配置がある。両者の代表として(A_2, A_3, B_3, C_1)と(A_2, A_3, B_3, C_3)の配置マトリックスを表7(a), (b)に示す。図2(b)の A_2, A_3, B_3, C_3 にAlを置いて眺めると、2重6-リングAの中心点に対称中心のあることが分る。そして、骨格の対称性

表6 チャバザイト骨格のAl配置マトリックス

(a) P3

	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3	B_4	C_1	C_2	C_3	C_4
A_2	2	\	0	1	0	1		0	0			
A_3	1	0	\	2	0				0	1		0
B_3	0				1	0	\	2	0	0	1	
C_1		0	0	1			0		\	2	1	0
和	3	\	\	4	1	1	\	2	\	3	1	1

(b) $P\bar{3}$

	A_2	A_3	B_3	C_3
A_2	2	\	0	1
A_3	1	0	\	2
B_3	0		1	0
C_3			0	0
和	3	\	\	3

(c) $R\bar{3}$

	A_2	A_3	B_1	B_4	C_1	C_4
A_2	2	\	0	1	0	0
A_3	1	0	\	2	1	0
B_1	1	0	0	\	2	1
B_4		0		0	1	2
C_1		0	0	1	\	2
C_4			0		0	1
和	4	\	\	4	\	4

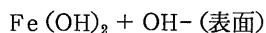
はP3から $P\bar{3}$ に向上する。 (A_2, A_3, B_3, C_1) 配置では対称性の向上はなく、P3のままである。

さてXRDによれば、6コのCaのうち、2コは2重6-リングの中心に、2コは2重6-リングの表面に、残り2コは6-リングを連結している4-リング近傍にある⁶⁾。これは次のように考えれば、Al分布とつじつまがあう。Aの2重6-リングは6コのAlを含むから、その裏表の面上に夫々Caを捕捉し、3Alを含むB、Cリングはその中心に夫々Caを捕え、残り2コのCaは適当に電荷補償する位置に配されている。これを図3に示す。

さて(a)と(b)と、何れの配置が正しいか? Ca分布については、両者区別できない。しかし(b)はP3対称で図の如く双極子が全て同一方向を向き、圧電能を持つが、(a)は対称の中心を持つ $P\bar{3}$ だから圧電能はない(双極子は半分ずつ逆向き)。しかし秋月¹¹⁾は旋光性を見つけ、チャバザイトは対称中心を持たないと言う。従って(b)の配置が正しい。

チャバザイトは構造が簡単だから、²⁹Si MAS NMRのデーターを使わないで、Alの分布が決ってしまった。遅まきながら²⁹Si MAS NMRを測り、上述の結果との整合性を調べると満足である。測

に $N(CH_3)_4OH$ やその類似化合物が存在するとは考えにくい。どうやって Ca-チャバザイトが晶出するのか？ これは長年の謎である。何か触媒があるにちがいない。想像だが、それは $Fe(OH)_2$ であろう。チャバザイトは還元雰囲気の水床中で生成されるという。チャバザイト種結晶表面では



の反応が起っているであろう。そして、2価の Fe^{2+} は3価の Al を置換して骨格に入ることはない。以上の想像を実証する実験を準備中である。成功すれば色々の事が分るが、今は沈黙しておく。

6. むすび

以上簡単な事例について説明したが、Si/Al 比が大きくなると、候補構造の数が急増する。モルデナイト (Si/Al=5) では、トポロジカルに独立な Al 配置が数十でて来る。此の場合、ベンゼン吸着、 $[Si(nAl)]$ 、 $\langle T_1-O \rangle$ 及び Cu-モルデナイトの ESR 等の Si/Al 比依存性を調べて、選別に利用し、最適配置を決定できる⁹⁾。しかし最終的には、 ^{27}Al DOR (2重回転) NMR で確認しなければならない。我が国には DOR がないので、海外の研究者と共同研究で此の問題を片付けるべく交渉中である。近い将来実現すれば、これは ^{27}Al DOR NMR 活用の良い事例になるから、続報として解説したい。

最後に Al 分布が判明しているゼオライトを表 7 に列挙する。良質な試料さえあれば直ぐ決定でき、且つ重要なものとして、六方晶系フォージャサイト、エリオナイト、オフレタイト、レビンを挙げておこう。

表 7 Al の配置が分っているゼオライト

ゼオライト名	Si/Al	文 献
A型; X型等	1	自明
ナトロライト; スコルサイト; エディントナイト.	1.5	Engelhardt and Michael の単行本 10)
ローモンタト; アナルサイム; ルイサイト	2.0	
チャバザイト	2.0	ゼオライト研究会 (1991)
グメリナイト	2.0	未発表
フィリップサイト	2.2	ゼオライト研究会 (1991)
オメガ	2.6	高石 1)
L	3.0	高石 2)
モルデナイト	5.0	9)

文 献

- 1) 高石, *J. C. S. Faraday Trans.*, **1**, **83**, 2681 (1987).
- 2) 高石, *ibid.*, **84**, 2967 (1988).
- 3) 高石, ゼオライト研究会第 7 回研究発表会講演予稿集 No. **B21**, p. 120 (1991).
- 4) R. Rinald, J. J. Pluth and J. V. Smith, *Acta Cryst.*, **B30**, 2426 (1974).
- 5) W. M. Meier and D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, London, (1987).
- 6) J. V. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 835 (1962).
- 7) K. A. Thrush and S. M. Kuznicki, *J. C. S. Faraday Trans.*, **87**, 1031 (1991).
- 8) R. M. Barrer and P. J. Dent, *J. Chem. Soc. (London)*, 983 (1961).
- 9) 板橋, 岡田, 高石, *9th IZC, Montreal* (1992), *Poster Sess.*
- 10) G. Engelhardt and D. Micheal, "High Resolution Solid State NMR of Silicate and Zeolites", (1987).
- 11) 秋月, *Lithos*, **14**, 17 (1981).

Determination of the Ordered Distribution of Al Atoms in Zeolitic Frameworks

Tetsuo TAKAISHI

A new method was developed to determine the ordered distribution of Al atoms in a zeolitic framework. In this method, connectivity relations between T-sites are expressed in a form of square matrix, from which a non-square matrix, named the configuration matrix, is constructed for a given Al-configuration. Populations of $Si(nAl)$'s are directly calculated from the configuration matrix. On the other hand, populations of $Si(nAl)$'s in an ideal crystal are guessed from observed ones with a sample crystal. Two population spectra are compared to check the eligibility of the assumed Al-configuration. The eligible configuration thus obtained is modified by introducing a non-stoichiometry and disorders to obtain the real crystal having the observed populations of $Si(nAl)$'s.

This report explains the connectivity and configuration matrices method and its applications to ZK19 and chabazite.

《解 説》

粘土鉱物の水熱合成

水 谷 義

京都大学工学部合成化学科

1:1型, 2:1型層状構造およびセピオライトなどの鎖状構造の粘土鉱物を合成する方法として, 水溶性のモノマー化合物(例えば, $\text{Si}(\text{OH})_4$, MgCl_2 など)を原料に用いて重合反応を制御することによって選択的に粘土鉱物を合成する方法(ゲル化-結晶化法)を中心に述べる。この方法は, (1)モノマー原料の重合に伴うゲル化過程, (2)それに引き続く結晶化過程, の2つの過程からなっている。ゲル化過程においては, 金属イオンのルイス酸性が珪酸よりも強いかわりに弱いかによって, 異なった重合がおこり, 重合条件を制御することによって, ゲルの組成, および, 部分構造がコントロールできる。適当な条件の下でつくったゲルを, 結晶化させることで1:1型, 2:1型の層状珪酸塩を選択的につくることができる。この方法の, セピオライトの合成への応用についても述べる。

1. はじめに

粘土鉱物は, 主として層状の珪酸塩であって, 比較的低い温度で生成すること, 表面積の大きい結晶が含まれること, 4価の珪素が3価のアルミニウムなどのイオンによって置換して, イオン交換性を示すなど, ゼオライトとの共通点が多い。しかし, ゼオライトでは, 珪素が酸素と四配位で結合し, 三次元構造を取るのに対して, 粘土鉱物は, 六配位の金属イオンが酸素と結合した八面体が二次元平面にならんだ繰り返し単位をとる。この金属イオンの水酸化物の平面に, 片側のみから珪酸の四面体が付加したものを, 1:1型層状珪酸塩, 金属イオンの水酸化物の平面に, 両側からサンドイッチする形で珪酸の四面体が付加したものを, 2:1型層状珪酸塩と呼ん

でいる¹⁾(図1)。層状珪酸塩の層が細長く切れ, リボン状の2:1型層構造が反転 SiO 結合によってつながった, セピオライトのような粘土鉱物も知られている(図1)。セピオライトの場合は, マグネシウムが8つ並んだところでリボンが途切れ, リボンとリボンの間にトンネル状の細孔が存在する。

層状珪酸塩の八面体層の一層の構造は, 六配位の金属イオンの水酸化物であるブルサイト ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)の一層と同じ結晶構造であって, 粘土鉱物が層状になるのはこの八面体層のためと考えてよいであろう。珪素原子はあくまで, 側鎖的な役割を果たしていると考えられる。この側鎖の役割としては, 粘土鉱物特有の膨潤挙動(水などの極性溶媒中で2:1型の珪酸塩層間に溶媒分子が入ってコロイドになる)を挙

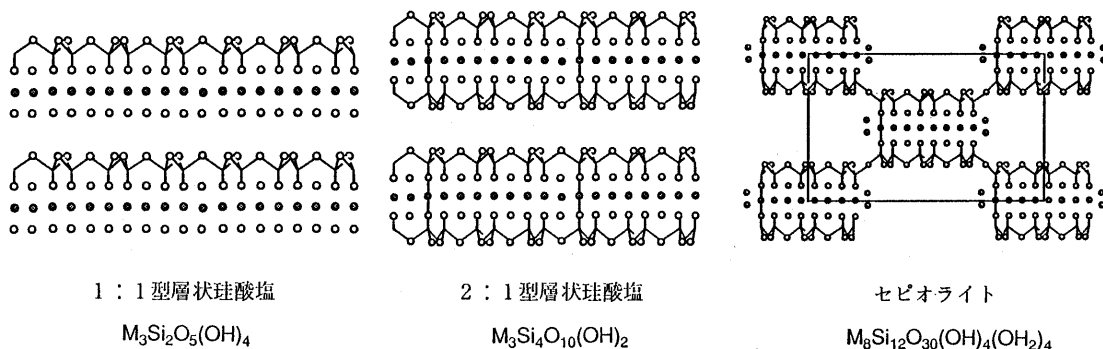


図1 1:1型, 2:1型層状珪酸塩, およびセピオライトの結晶構造(層に平行な方向から見た図)

○は, 酸素または水酸基, ・は, 珪素, ●は, 八面体金属イオンを示す。

げることができる。すなわち、六配位の金属イオンのみからなる酸化物、水酸化物は通常、二次元の繰り返し単位平面間の相互作用が強くて、水などの溶媒中で分散しないのに対して、粘土鉱物では、珪素原子が繰り返し単位平面の間にはさまっているので、層間の相互作用が弱められ、粘土鉱物特有の層間が広がる現象を示すようになる。

次に、合成と関係深い粘土鉱物の熱的な安定性について簡単に触れる。ほとんどの粘土鉱物は、560℃以上の温度で水酸基の脱水がおこり結晶が変化するので、安定性はこの温度以下である。多くの粘土鉱物では、条件によってはもっと低い温度で、他の結晶に変化することが知られている。図2には、セピオライトが150～200℃で2:1型のスメクタイトに変化するときの添加物の効果を示している²⁾。蒸留水中でも、200℃で、数パーセントのセピオライトが分解し、塩化ナトリウムの存在下では60%ものセピオライトが分解している。このような、熱的に不安定なものの合成は極めて困難で、精密な反応条件の制御が必要である。

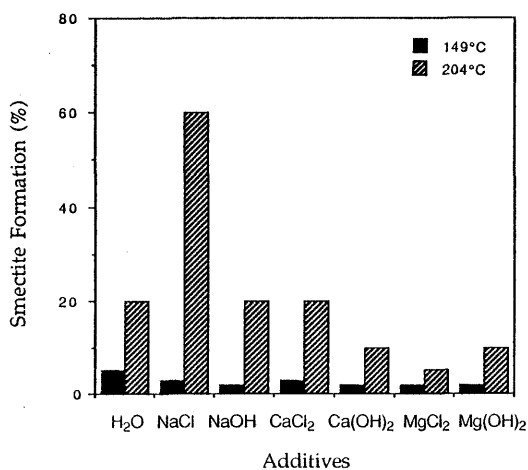


図2 セピオライトの水熱処理によるスメクタイトへの分解

2. 粘土鉱物の合成方法

粘土鉱物の合成法には大きく分けて次の3つの方法がある。(1)十分な熱エネルギーと時間を与えて、主に、溶解析出型(あるいは、固相反応で)熱力学的に平衡な相として合成しようとする方法。(2)室温あるいは、室温に近い条件でモノマーである出発原料を選び、通常、希薄な溶液から直接結晶化させようとする方法。(3)両者の中間的な方法で、一旦、

モノマー原料を重合させて、非晶質にちかい重合物をつくり、これを、適当な条件下で結晶化させる方法の3つである。(1)の方法は、例えば、Royら³⁾によって、いくつかの粘土鉱物の合成が報告されている。この方法は、出発原料の選択には比較的よいと思われるが、当然のことながら、合成時の温度で不安定な結晶は合成できない。(2)の方法は、どのような出発原料を選ぶかによって、成否が大きく左右され、合成反応が、熱力学支配ではなくて速度論支配であるので、熱力学的に不安定なものでもつくり得る。しかし、この方法の欠点は、珪酸の水に対する溶解度が、たとえば室温で100 ppmであり、これよりも、濃度を高くすると容易に非晶質のゲルが析出するために、通常、結晶化の溶液の濃度が、数 ppm 程度の希薄溶液とせざるを得ず、合成法としては余り実際的ではないことである。たとえば、Harder⁴⁾らの報告している条件では、1 l の溶液から40 mg の結晶がとれるにすぎない。ここでは、主として、(3)の方法、すなわち、まず、モノマーの原料から、非晶質に近いゲルをつくり、これを、できるだけ低い温度で、粘土鉱物に結晶化させる合成法(ここでは、ゲル化-結晶化法と呼ぶことにする)を中心に述べる。この方法の特徴は、ゲル化の条件、結晶化の条件を適切に選ぶことによって、高温では熱力学的に不安定な結晶でも比較的大量スケールで合成し得ることである。図3に示すように、Aは、BやCよりも熱力学的に不安定であるとする、十分な熱エネルギーや時間をかけて合成すると、BやCが生成し、Aを合成することはできない。しかし、ゲル化-結晶化法では、実線で示すようなAが生成する活性化エネルギーを最も低くするような

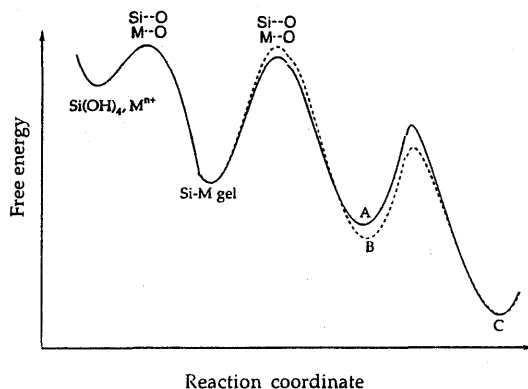


図3 ゲル化-結晶化法における反応に伴うエネルギー変化

適切な条件を選ぶことによってAを合成し得るものと考えられる。

2.1 ゲル化-結晶化法

粘土鉱物をゲル化-結晶化法で合成する簡単な実験を説明すると(図4), 用意するものは、ビーカーとオルソ珪酸ナトリウム, 塩化マグネシウムなどの八面体に入る水溶性金属塩である。このうち, オルソ珪酸ナトリウムは, 主としてモノマーからなる珪酸水溶液を調製するのに用いる。まず, 図4に示すように, ビーカーに珪酸ナトリウムを量り取り, 蒸留水に溶解させる。ここへ, 塩化マグネシウムを溶解させる。この時点では, 溶液は均一で透明な溶液である。ここへ, 0.1~1Mの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下すると, 沈澱が生ずる。これを, 適当な条件(温度, pH, 他のイオン濃度)のもとに結晶化させる。このとき, 反応の温度によっては, オートクレーブなどが必要となる。この実験では, パラメーターとして考慮すべきは, (1)アルカリを添加時の温度, 珪酸の濃度, 金属塩の種類, 濃度, アルカリの種類, 濃度, さらに, (2)結晶化時の温度, pH, 他のイオン濃度などが考えられる。これらの, どのパラメーターを制御することが重要であるのかを以下に述べていきたいと思う。

2.2 モノマー原料の重合反応(ゲル化過程)

モノマーからまずゲルをつくる反応について, 簡単なモデル実験を行ってみた⁵⁾。オルソ珪酸ナトリウムから調製した珪酸水溶液に, 八面体に入り得る金属イオンの塩を溶解し, 0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液を室温で滴下し, 水酸化ナトリウムの滴下量と, pH, ゲルの元素組成を調べた。図5に代表的な滴定曲線を示す。ここで, 滴定曲線が水平になっている部分で, 重合反応が進行し, 溶液がゲル化する。これは, 光散乱などの実験からも確認されている。このゲル化するpHが金属イオンの種類によって異なる。ゲル化するpHを水和金属イオンの酸解離定数 p^*K_1 に対してプロットしたものを図6に示す。横軸の p^*K_1 は, 次式で定義される酸解離定数である。

$$^*K_1 = \frac{[M(OH)^{(n-1)+}][H^+]}{[M^{n+}][H_2O]}$$

$$p^*K_1 = -\log ^*K_1$$

この図から明らかなように, 金属水和イオンの酸解

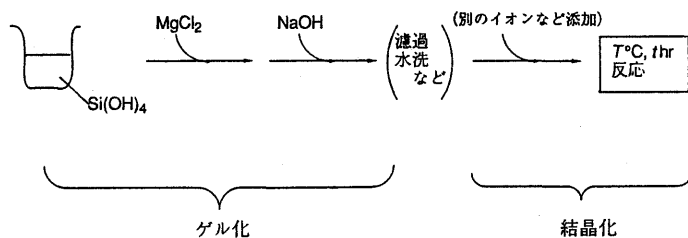


図4 ゲル化-結晶化法による粘土鉱物の合成

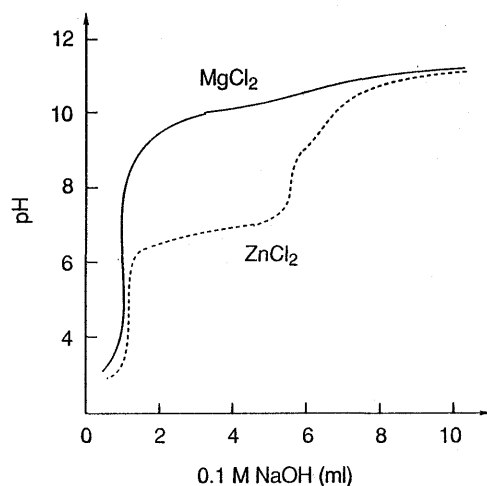


図5 $\text{MgCl}_2\text{-Si(OH)}_4$, $\text{ZnCl}_2\text{-Si(OH)}_4$ の滴定曲線

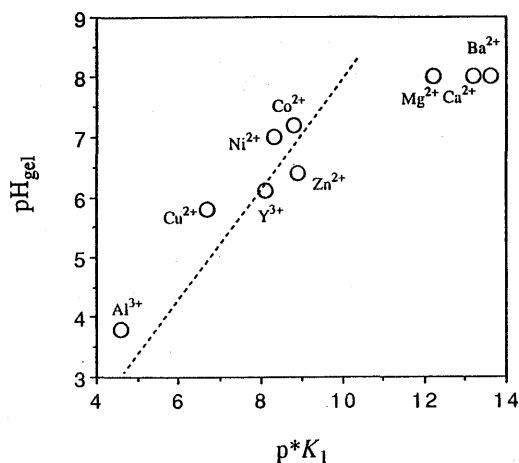
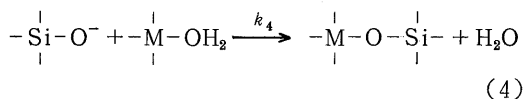
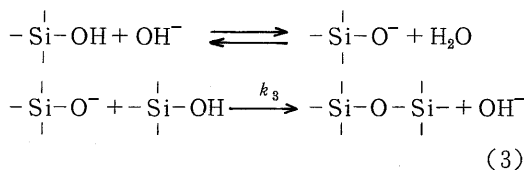
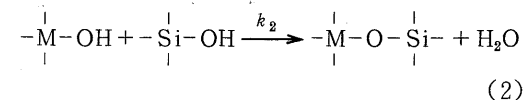
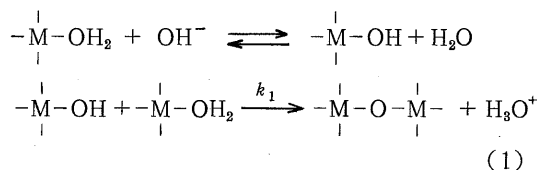


図6 重合開始pHと金属イオンのルイス酸性との関係

離定数が、珪酸の酸解離定数 ($pK_a=9.8$) よりも、小さい金属イオン (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} など、これを、ここでは、ルイス酸性の大きい金属イオンとよぶ) では、ゲル化の pH は、金属水和イオンの酸性度と直線関係にあるのに対して、金属水和イオンの酸解離定数が、珪酸の酸解離定数 ($pK_a=9.8$) よりも、大きい金属イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} など、これを、ここでは、ルイス酸性の小さい金属イオンとよぶ) では、ゲル化の pH は、金属水和イオンの酸性度と無関係である。これは、ゲル化反応のメカニズムに関して、ルイス酸性の大きい金属イオンでは、式(1)、(2)の反応が主として進行し、ルイス酸性の小さい金属イオンでは、式(3)、(4)の反応が主として進行することを示している。これらの速度定数 k_1 , k_2 , k_3 , k_4 が適切に制御されることが、ゲル化-結晶化法、および、直接結晶化法で



は極めて重要である。例えば、 $k_3 \gg k_1, k_2, k_4$ であれば、シリカゲルしか生成しないし、 $k_1 \gg k_2, k_3, k_4$ であれば、金属イオンの水酸化物しか生成しないことになる。この速度定数の比は、生成するゲルの組成を調べることで評価できる。図7に、塩化マグネシウム、塩化亜鉛に水酸化ナトリウムを加えて、ゲルをつくったときのゲルの組成と、加えた、水酸化ナトリウムの量の関係を示す。この図からも明らかのように、速度定数、 k_1 と k_2 , k_3 と k_4 は、それぞれ、大きく異なるということはない。たとえば、 $k_1 \gg k_2$ ならば、生成するゲルはほとんど、金属イオンのみを含むことになるが、実際にはそうではな

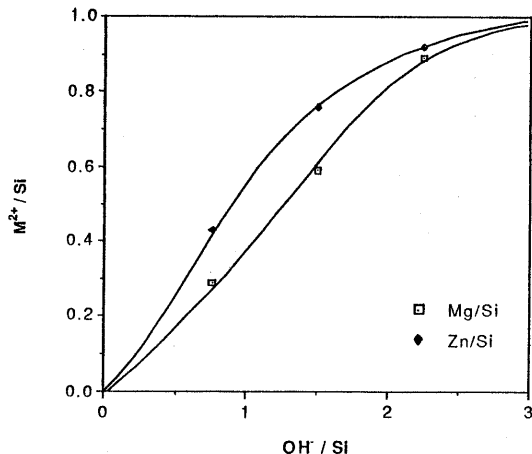


図7 ゲルの組成とアルカリの添加量との関係

い。ルイス酸性の強い金属イオンでは、 k_1, k_2 が大きいので、八面体層ができてから、それに、珪酸の四面体が付加する機構と、八面体と四面体とが結合しながら層状になる機構とが考えられる。実際の実験では、Ni を金属イオンに用いた場合、室温でも、1:1型、2:1型の層状珪酸塩の構造ができることから、最初に、八面体層ができてから、それに、珪酸の四面体が付加する機構で層状珪酸塩の構造ができていると考えている。一方、ルイス酸性の弱い金属では、 k_3, k_4 が大きく、珪酸の重合が優先しておくるので、層状珪酸塩のような八面体の層状金属イオン酸化物を基本骨格とする構造を比較的とりにくいことを意味している。実際、マグネシウムを用いた合成実験で、室温での層状珪酸塩の結晶性は低い。このメカニズムは、マグネシウムとニッケルの層状珪酸塩をゲル化-結晶化法で合成したときに、ニッケルの方がマグネシウムよりも、結晶速度が速いことから支持される⁶⁾。

3. 結晶化過程 (1:1 型, 2:1 型層状粘土鉱物の選択的合成)

粘土鉱物を合成の観点から、八面体金属イオンの種類、四面体金属イオンの種類、層状以外の粘土鉱物の3つの項目について順に述べていきたい。

3.1 八面体金属イオンの種類

どのような金属イオンなら粘土鉱物の結晶構造のなかに組み入れることが可能だろうか? 図6に示すように、ゲル化の過程では、多くの金属イオンを用いてゲルをつくることができた。しかし、層状の珪酸塩に結晶化させることのできる金属イオンはか

表1 粘土鉱物の合成(八面体位置にはいる元素)

元素	低温合成 (Harder ^a)		水熱合成 (Roy ^b)	
	1:1	2:1	1:1	2:1
Mg ²⁺	○	○	○	
Al ³⁺	×	×		
V ³⁺	×	×		
Cr ³⁺	×	×	×	
Mn ²⁺	×	×	×	
Fe ²⁺	○	○	○	
Co ²⁺	○	○	×	
Ni ²⁺	○	○	○	
Cu ²⁺	×	×		
Zn ²⁺	○	○	×	○ ^c
Ga ³⁺			×	○

^a 20℃, pH8, SiO₂ 5~60ppm, metal 1~20 ppm.⁴⁾

^b 150~900℃, 500~30,000 psi.³⁾

^c an end-member of saucornite

なり限定されている。これに関しては、Harder の報告⁴⁾を Roy³⁾らの報告と共に表1にまとめた。Harder は、室温で非常に希薄な水溶液から長時間かけて珪酸塩を結晶化させ、どのような粘土鉱物が生成するかを調べている(ここでいう、直接結晶化法)。一方、Roy らは、充分な熱エネルギーをあたえて、熱平衡としてどのような組み合わせの層状珪酸塩が合成できるかを調べたものである。いずれの方法でも、Mg²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺に関しては、層状珪酸塩が合成されている。これらの結果より、八面体に入る金属イオンのイオン半径は、0.66~0.74 Å の範囲であることがわかる。しかし、たとえば、イオン半径が0.72 Å の Cu²⁺ では、層状珪酸塩の合成は困難であることから、イオン半径以外の因子も重要であると思われる。

とくに、ゲル化-結晶化法において、層状珪酸塩を合成する場合には、八面体に入る金属イオンが、水溶液から結晶化するときどのような結晶形をとり易いかが、重要な点であると思われる。粘土鉱物の八面体層は水酸化マグネシウム(ブルサイト)と同じ結晶構造であるので、金属イオンを次の3つに分類するのが適当と考えられる。(1)ブルサイト型の水酸化物を水溶液から容易に析出させられる金属イオン(Mg²⁺、Ni²⁺など)、(2)ペーサイト型の水酸化物-酸化物が容易に生成する金属イオン(Al³⁺、Fe³⁺など)、(3)ブルサイト、ペーサイトいずれの

水酸化物も容易に結晶化しない金属イオン(Mn²⁺、Cu²⁺など)。

(1)の場合は、単に水溶性の金属イオンを、珪酸の存在下水酸化ナトリウムなどで沈澱させることにより層状の珪酸塩とすることができる。層状珪酸塩の1:1型と2:1型の選択性に関しては、モノマーの重合反応における金属イオンと珪酸とのモル比を制御することで生成物を選択的に得ることが可能である。たとえば、ニッケル珪酸塩のとき、Ni/Si比が1.5では1:1型、0.75では、2:1型の結晶が生成した。この比は、理想的な1:1型、2:1型の組成式(1:1型: Ni₃Si₂O₅(OH)₄、および、2:1型: Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂)におけるNi/Si比に一致している。1:1型と、2:1型の層状珪酸塩のつくり分けは、モノマーの重合時の水酸化物イオンの量を制御することでも可能であると思われるが、現実には、水酸化物イオンの量を減らすと、結晶化速度が遅くなるために困難である。

Mg²⁺、Ni²⁺の場合、1:1型、2:1型層状珪酸塩への結晶化は、室温でもゆっくり進行するが、結晶化の温度を100℃~200℃に上げると、1~2日間で充分に結晶化が進行する^{6,7)}。Fe²⁺の場合、室温では結晶化はほとんど進行しない。Mg²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺のいずれにおいても、ゲルからの結晶化は直接おこり、他の中間体を経るのではない。

なお、1:1型と、2:1型では、われわれの実験した、Mg²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺に関してはいずれも、1:1型の方が結晶性がよいものが合成できた。2:1型の層状珪酸塩の結晶は、透過型電子顕微鏡で観察すると、短い繊維が凝集したような形をしていて、天然のモンモリロナイトのような、例えば、2000 Å × 2000 Å のような大きな板状の結晶とは明らかに異なっている。これは、ゲル化の過程でSi-O-Ni-OHとHO-Ni-OHとでは、Niに結合したOHの珪酸に対する反応性が後者の方が高いことによるのかも知れない。また、八面体と四面体の金属イオンのイオン半径がうまく整合せず、1:1型の層状珪酸塩では、例えば、ニッケルの場合のように、管状になることによって、歪みエネルギーを解消できるのに対して、2:1型では大きな結晶になってしまうと、歪みエネルギーが解消できないために、小さな結晶のみで残るのかも知れない。

3.2 四面体金属イオンの種類

四面体に入る金属イオンは、イオン半径が0.4~0.6 Å のもので、珪素、アルミニウム、鉄(+3)、ゲ

ルマンウムなどがある。アルミニウムと鉄は、四面体、八面体の両方に入り得る。このうち、鉄に関しては、かなり統計的に、四面体位置と、八面体位置にはいることがわかっている⁷⁾。

4. 層状でない粘土鉱物の合成

層状でない粘土鉱物の例として、セピオライトの合成⁸⁾について考える。

前述のように、層状フィロ珪酸塩の1:1型と、2:1型の合成を制御する方法として、仕込みのMg/Si比を1.5と0.75に設定することによってそれぞれ、1:1型、2:1型が合成し得ることが分かった。図1の組成から考えると、1:1型M/Si=3/2=1.5、2:1型M/Si=3/4=0.75、セピオライトM/Si=8/12=0.67であり、セピオライトは、1:1型、2:1型いずれよりも、さらにSiに対するMgの割合がすくなくなっている。従って、セピオライトを合成するには、出発原料の仕込み比として、Mg/Si比を更に低く設定する必要がある。また、別の方法として、出発原料を重合させるときに、pHをもっと低く抑えるということも有効かも知れない。しかしながら、pHをあまり低くすると、珪酸の重合のみがおこり、これは、また、珪酸、マグネシウムの全濃度とも関連している。このあたりの、パラメーターの最適な値については、まだ、分かっておらず、更に検討の余地が残っている。

水溶液中での、珪酸や、マグネシウムの水和イオンの重合反応のメカニズムとの関係でいうと、ニッケルなどのルイス酸性の強い金属イオンでは、珪酸の重合よりも、金属イオンの重合が優先するので、層状の八面体がまず生成して、その後、珪酸の四面体がそれに付加するというルートが考えられる。この、ルートでは、八面体のサイズをコントロールすることが極めて困難で、セピオライト型の結晶構造にはなりにくい。一方、マグネシウムなどのルイス

酸性の弱い金属では、珪酸の重合が優先しておこるので、八面体の平面構造が発達し過ぎてスメクタイト的な構造になるのを防ぐ可能性が残されていると考えられる。しかし、重合反応を制御して、セピオライトのみを直接つくるにはもうひと工夫必要かも知れない。

また、結晶化をさせる段階では、Güvenらの報告²⁾にもあるように、水溶性のマグネシウム塩を加えることが有効であるので、むしろ、マグネシウムの濃度を高くした方がよいのかも知れない。これは、種結晶を用いたセピオライトの水熱合成でも、マグネシウム塩が加速効果を示すことから、結晶化時のマグネシウム塩濃度は、高い方がいいようである^{8g)}。

文 献

- 1) S. W. Bailey, *Structures of Layer Silicates*. in: *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G. W. Brindley and G. Brown ed.). Mineralogical Society, London (1980).
- 2) N. Güven and L. L. Carney, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 253 (1979).
- 3) D. M. Roy and R. Roy, *Am. Mineralogist*, **39**, 957 (1954).
- 4) H. Harder, *Clay Minerals*, **12**, 281 (1977).
- 5) T. Mizutani, Y. Fukushima, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(2), 618–619 (1990).
- 6) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(7), 2094–2098 (1990).
- 7) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, T. Kobayashi, *Clays and Clay Minerals*, **39**(4), 381–386 (1991).
- 8) (a) N. Glass, *Q. J. Pharm. Pharmacol.*, **9**, 445 (1936). (b) N. Hast, *Arkiv. Kemi.*, **9**, 343 (1956). (c) J. Weigman and C. H. Horte, *Silicattechn.*, **11**, 380 (1960). (d) B. Siffert and R. Wey, *Compt. Rend.*, **254**, 1460 (1962). (e) R. Wollast, F. T. Mackenzie, and O. P. Bricker, *Am. Miner.*, **53**, 1645 (1968). (f) A. Abtahi, *Clay Minerals*, **20**, 521 (1985). (g) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Clay Minerals*, **26**(3), 441–445 (1991).

Hydrothermal Synthesis of Clay Minerals

Tadashi MIZUTANI

Department of Synthetic Chemistry,
Faculty of Engineering, Kyoto University

Gel-crystallization method for the selective synthesis of clay minerals (1:1 and 2:1 phyllosilicates and other silicates like sepiolite), in which monomeric species such as silicic acid and

magnesium chloride are polymerized in water to give phyllosilicates, was summarized. This procedure consists of two processes: (1) gelation caused by polycondensation of silicic acid and aqua-metal ions, and (2) crystallization of gels. Gelation reaction proceeds in one of two pathways depending on the Lewis acidity of metal ions: for more acidic metal ions than silicic acid, metal aqua ion – metal aqua ion condensation occurs predominantly, while for less acidic metal ions than silicic acid, silicic acid – silicic acid condensation occurs predominantly. Gel composition and its local structure can be controlled by varying concentrations of metal ions, silicic acid, and proton. Following crystallization process yields 1:1 and 2:1 phyllosilicates selectively. Application of this method to sepiolite synthesis is also described.

《解 説》

チタン酸カリウムウィスカー

成田 祐喜, 近内 秀文

川鉄鉱業株式会社技術研究所

チタン酸カリウム ($K_2O \cdot nTiO_2$) ウィスカーは n が 2~4 の組成範囲で層状構造を, n がこれより大きくなるとトンネル構造をもつ。

n が 6 のトンネル構造の六チタン酸カリウムウィスカーは高強度, 高じん性, 高アスペクト比を有し, かつ, 酸・アルカリに対して耐性である。したがってエンジニアリングプラスチックなどの強化材, 摩擦材, 化学工業材料などの応用ですぐれた特性を発揮している。

また, 層状構造の二, 四チタン酸カリウムウィスカーからホスト・ゲスト反応によって誘導される材料は, 新たな機能性 (触媒, イオン交換など) が予測され期待がもたれている。

本報では, これらの材料に関する結晶構造, 合成プロセス, 基本物性と用途展開について総説したものである。

1. はじめに

ウィスカーは, 理論値に近いといわれる機械的強度と耐熱性, 耐摩耗性, 耐薬品性などの特性を生かして, WRP (Whisker Reinforced Plastics), WRM (Whisker Reinforced Metals), WRC (Whisker Reinforced Ceramics) などの複合材料用に期待されている。商品化されているウィスカーは, 研究段階のものも含めると 20 種類近くにもなる。

中でもチタン酸アルカリ金属化合物 ($M_2O \cdot nTiO_2$; M はアルカリ金属) 系列中のチタン酸カリウムウィスカー ($K_2O \cdot nTiO_2$) は 1958 年, Du Pont 社の特許公開によって人工鉱物繊維として世に知られるようになってから活発に研究されるようになった。この材料は n が 2~4 の組成範囲で層状構造を, n がこれより大きくなるとトンネル構造に移行し, 前述の補強効果以外にもイオン交換などの特性をもつため広く利用され, 現在年間数千 t の規模にまでなっている。

又, 最近では M_2O と TiO_2 からなる 2 元素において, 組成と結晶構造を軸にした一連の誘導体のホストゲスト反応は, 材料創製の新しい概念として注目されている。

本報では, チタン酸カリウムの構造, 合成法及びその用途に関して総説する。

2. チタン酸カリウムの種類と結晶構造

チタン酸カリウムには何種類かの物質が知られているが, それらの代表的な物質に関して表 1 に結晶学的性質, 図 1 に結晶構造, 図 2 に K_2O - TiO_2 系状態図¹⁾を示した。

2.1 二, 四チタン酸カリウムと水和チタン酸カリウム

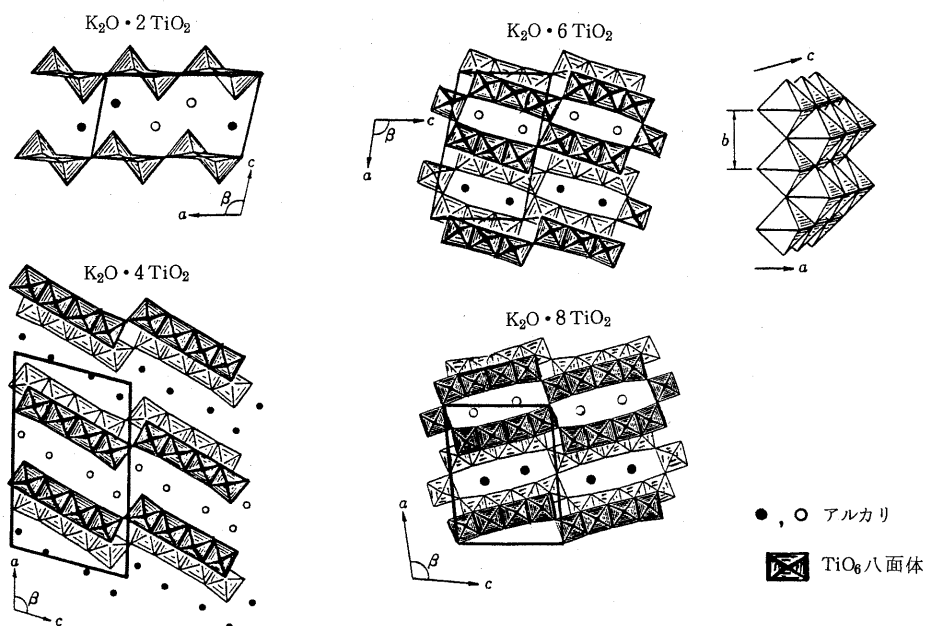
二チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 2TiO_2$)¹⁾ は TiO_6 六面体が連鎖してつくる層状構造で, 層間のカリウムは溶出しやすく水和反応をおこす。融点は 965℃である。

四チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 4TiO_2$)²⁾ は TiO_6 八面体 4 個による連なりが, 短冊状の骨格構造をもち, 層間にカリウムが存在している。ウィスカー状をとりやすく, その成長方向は紙面に垂直な方向である。層間のカリウムは移動しやすく, 水や酸に浸けると容易に溶出し, 水和物を作る。四チタン酸カリウムの比重は 3.45 で, 融点は 1114℃とされている。

水和チタン酸カリウムには, 現在 7 相考えられており, $X_I (2K_2O \cdot 11TiO_2 \cdot 3H_2O) \sim X_{VII} (2TiO_2 \cdot H_2O)$ 相³⁾と呼んでいる。それらの X 線回折パターンを図 3 に示す。相の番号が大きくなるほど水和が進み, カリウムが減り, 水和量が増大する。 X_I 相および X_{VII} 相に代表される水和チタン酸カリウムは, 四チタン酸カリウムや六チタン酸カリウムに比べ反応性が高く, 触媒担体, イオン交換体, イオン吸着

表1 チタン酸カリウムの結晶学的性質

性 質	物 質			
	$K_2O \cdot 2TiO_2$ ¹⁾	$K_2O \cdot 4TiO_2$ ²⁾	$K_2O \cdot 6TiO_2$ ⁵⁾	$K_2O \cdot 8TiO_2$ ⁶⁾
結 晶 系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系
空 間 群	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
格子定数	a (Å)	11.37	18.25	15.582
	b (Å)	3.80	3.791	3.82
	c (Å)	6.62	12.01	9.112
	β (°)	100.1	106.4	99.764
単位格子中の分子数 Z	2	4	2	2
密 度 (計算値) g/cm ³ (実測値) g/cm ³	2.998	3.45 ⁹⁾	3.581	3.45
	—	3.39	3.579 ¹⁰⁾	—
融 点 ℃	965	1114	1370	760 (分解)

図1 チタン酸カリウムの結晶構造^{1,2,5,6)}

体などのホストゲスト反応に応用される。さらに、この高い反応性を利用して、チタニアウィスカーやチタン酸バリウムウィスカー、チタン酸ストロンチウムウィスカーなどを合成する出発原料としても有用である。

現在工業生産されている六チタン酸カリウムウィスカーのほとんどがこの四チタン酸カリウムの中間相を経て作られている。

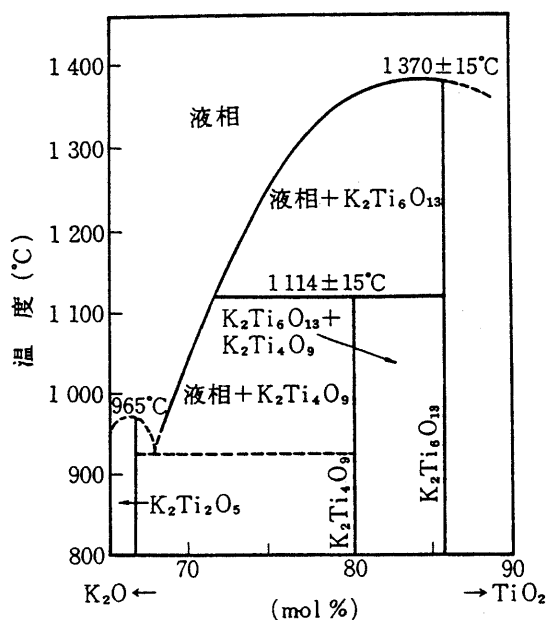
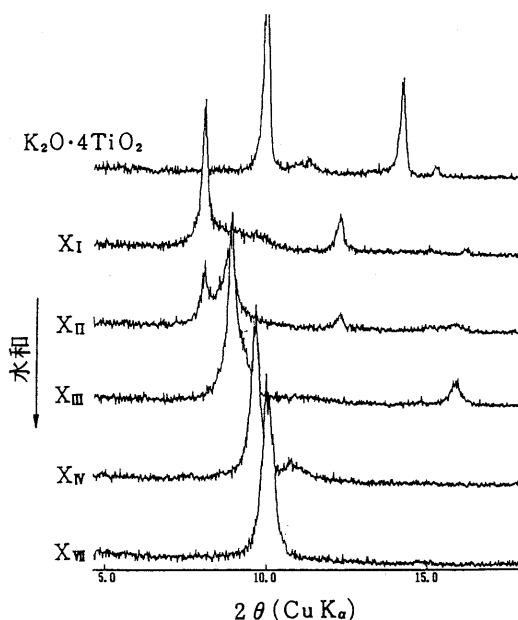
2.2 六チタン酸カリウム

六チタン酸カリウム($K_2O \cdot 6TiO_2$)⁵⁾では、 TiO_6 八面体が3個ずつ連なってできたb軸方向のトンネル骨格構造にカリウムが存在している。四チタン酸

カリウム同様ウィスカー状をとりやすく、その成長方向は紙面に垂直な方向でトンネル軸と平行である。このトンネル内のカリウムは安定で溶出しにくく、 K_2O-TiO_2 系で最も化学的に安定な化合物である。比重は3.58で、融点は1370℃である。

2.3 八チタン酸カリウム

八チタン酸カリウム($K_2O \cdot 8TiO_2$)は最近確認された物質⁶⁾で、 TiO_6 八面体が4個連なったトンネル構造と考えられている。不安定で760℃程度で六チタン酸カリウムとアナターゼに熱分解する。カリウムの移動性も比較的高く、六チタン酸カリウムより安定性に欠ける。その特性に関しては不明な点が多

図2 K_2O - TiO_2 系状態図⁴⁾図3 四チタン酸カリウム誘導水和物のX線回折パターン(30℃乾燥物)³⁾

く、研究の余地が残されている物質である。

3. チタン酸カリウムウィスカーの合成法

3.1 水熱合成法

チタン酸カリウムウィスカーの合成法としては古

典的かつ基本的合成方法で、オートクレーブを使用するため生産コストは高いが、合成される六チタン酸カリウムウィスカーの性状は合成法中最も優れているといわれている。

二酸化チタン(あるいは水酸化チタン)と水酸化カリウム(あるいは炭酸カリウム)を原料に、オートクレーブ内で300~700℃、数百~数千気圧下での水熱合成⁷⁾が基本になる。カリウム原料の濃度は高い程生成速度が速いので、二酸化チタンの3倍~10倍モルの濃度が使用される。

一方、反応性を高める目的で、反応によって生じる水を脱水するために、4価より原子価の低いチタン化合物または金属チタンを出発原料中に添加するか、あるいは亜鉛を反応容器内に反応系とは離して置く改良法⁸⁾がある。

さらに、液体のカリウム原料を用いる代わりに、 K_2O - TiO_2 系のガラス(K_2O/TiO_2 モル比が約1.5)を作り予備反応を行い、反応液として水またはカリウム溶液で行う改良法⁹⁾もある。

これらの水熱合成法は、高圧、高濃度アルカリ中での反応であるため、生産性とコストの問題が多く、実用化はされていない。チタン酸カリウムウィスカーが注目され、工業材料としての地位を確保するためには、図4に示す日本を中心とした安価な合成プロセスの開発が大きな役割をはたした。

3.2 フラックス法(融剤法)

フラックス(KCl , $KCl-KF$, $K_2O-B_2O_3$, K_2O-MoO_3 など)を溶融させ、その中で二酸化チタンと炭酸カリウムを反応させる方法。フラックスを変えれば他のチタン酸アルカリも合成できる。

基本的には、二酸化チタンと炭酸カリウムを K_2O/TiO_2 モル比で1/2~1/8になるように調整した混合物を、溶融したフラックス中に飽和するまで溶解させた後、フラックスを蒸発させるか、あるいは冷却させることにより過飽和状態とし、チタン酸カリウムウィスカーを析出させる。残留するフラックスは水などによって溶出除去され回収、再利用される。

KCl , $KCl-KF$ 系フラックスを用いる場合¹⁰⁾には、出発原料に対してフラックスを90倍モル以上を必要とし、1100℃~1200℃で溶融し、795~1100℃でウィスカーを析出させ、その後徐冷する。フラックスは温水で除去する。ウィスカー析出温度が高い場合は六チタン酸カリウムが、 KF を用いた場合にはフッ素を含んだ四チタン酸カリウム($K_2Ti_4O_9-xF_{2x}$)が得られる。フラックスが安価で、分離

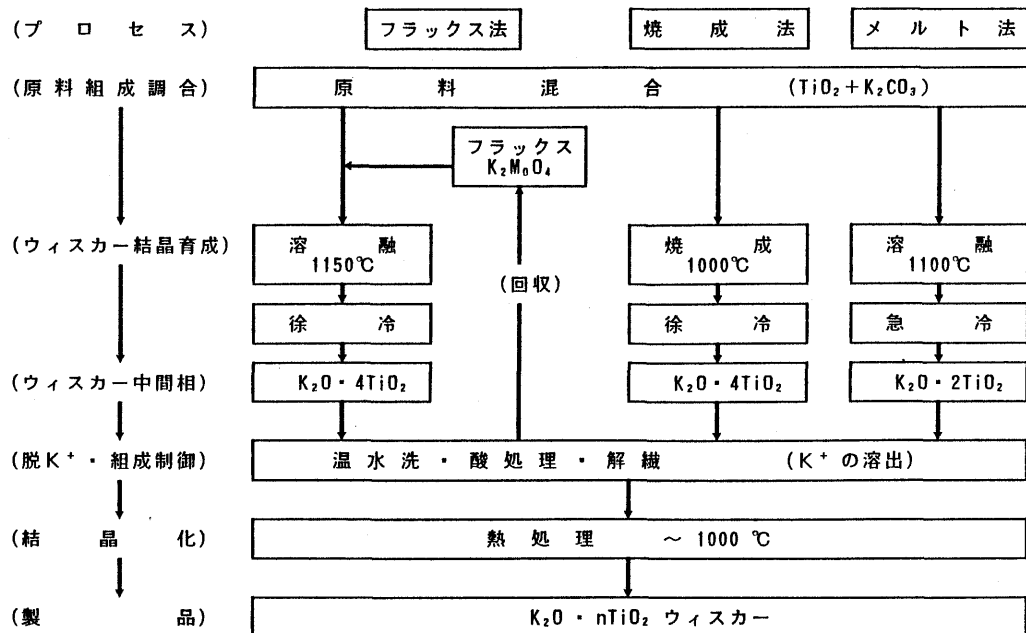


図4 チタン酸カリウムウイスキーの工業プロセス

も容易であるが、フラックス量が多くまた揮発性であるため実用的には問題が多い。Du Pont 社の“TIPERSUL”の製法と推定されている。

K₂O-B₂O₃系フラックス法¹¹⁾は、フラックス(K₂O/B₂O₃ モル比 1~1/3)が出発原料の0.5モル以上と比較的少ないが、水に溶けにくいフラックスであるためウイスキーを分離回収するのが困難であり実用化されていない。

前述した問題の多いフラックス法に対して、昭和52年、科学技術庁無機材質研究所の藤木等が、フラックスとしてK₂MoO₄またはK₂WO₄を用い、生産性の良い合成法を開発した^{12,13)}。合成法を図4に示す。フラックスは出発原料の2~3倍モルで、原料のK₂O/TiO₂のモル比が約1/6以上になると四チタン酸カリウムの生成量が多くなる。フラックスと原料を約1150℃で溶融し、その後約950℃で数時間放置後、室温まで徐冷することによりウイスキーが析出する。得られるウイスキーは四チタン酸カリウムで、酸洗、水洗によりカリウムを溶出させ、六チタン酸カリウムに組成を合せた後約1000℃で熱処理し最終製品とする。フラックスの揮発がなく、フラックスの分離回収がしやすく、長いウイスキーが得られやすいことを特徴とするが、フラックスの価格が高いのが欠点である。

3.3 焼成法(固体反応法)

基本的には、炭酸カリウム(あるいは水酸化カリウム)と二酸化チタン(あるいは水酸化チタン)をK₂O/TiO₂モル比で1/4~1/6で混合したものを、600~1100℃で焼成し、得られた焼成体を粉碎、洗浄しチタン酸カリウムウイスキーを得る方法である。ウイスキーの収率を上げるためKClなどの第三成分を添加する場合¹⁴⁾もある。この方法は連続操業が可能で、大量生産に適しているが、ウイスキーの長さが比較的短い(数μm~十数μm)欠点がある。

Du Pont 社の“Fybex”はこれに近い方法で製造されたものと推定されている。

一方、より長いウイスキーを安定して生産するため四チタン酸カリウムの中間相を経て合成する新合成法の研究が国内において活発に行われた。千葉工業大学の清水等¹⁵⁾は焼成前の原料調整に工夫をし、ウイスキーが長く成長しやすく、しかも単繊維にほぐしやすい四チタン酸カリウムを、中間相として得て、脱カリウム後熱処理にて六チタン酸カリウムウイスキーを合成する方法を開発した。原料混合K₂O/TiO₂モル比(1/2.5~1/6)-Kneading(25wt% H₂O)-Drying(80℃ 3日間)-Calcination(1000℃, 100時間)の一連の特徴的原料調整法よりKDC法といわれている。さらに、この複雑な原料調整工程を省略する方法として、原料混合粉体をプレス成型し

て焼成するディスク法¹⁶⁾も考案された。

さらに、藤本等¹⁷⁾は図2の K_2O-TiO_2 系状態図にも示されるように、 $K_2O \cdot 4TiO_2$ が $1114^\circ C$ で分解し、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 固相と液相になることに着目した合成法(徐冷焼成法)を開発した。出発原料を $1150^\circ C$ で分解溶解し、その後で $950^\circ C$ まで徐冷することにより $K_2O \cdot 4TiO_2$ と液相の急冷相である $K_2O \cdot 2TiO_2$ の混合相ウィスカーを得て、酸洗・水洗などにより脱カリウムし、六チタン酸カリウムの平均組成のウィスカーを合成する。長いウィスカーは得られにくいとされているが、生産性は高い。

3.4 メルト法(溶融法)

清水等の開発した方法で、 K_2O/TiO_2 モル比を $1/2$ にした原料($K_2O \cdot 2TiO_2$ の融点は $985^\circ C$)を $1100^\circ C$ で溶融し、急冷後二チタン酸カリウムウィスカーの集合体(固化物)を得て、脱カリウムをした後、六チタン酸カリウムのウィスカーを合成する。この方法は、二チタン酸カリウムウィスカーが水処理によって容易にはぐれる点を利用している。ウィスカーの生成を助長するため KCl 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 などの第三成分を添加すると効果的であることが知られているが、ウィスカー形状としてはアスペクト比が小さくまだ十分とはいえない。

4. チタン酸カリウムウィスカーの特徴

4.1 物理的性質

チタン酸カリウムウィスカーの代表的物質は六チタン酸カリウムで、表2にその物理的性質^{18,19)}を示す。

最大の特徴は引張強度が 700 kgf/mm^2 と理論強度に近い値になっている点である。

写真1は工業的に生産されているウィスカー(川鉄鉱業製:製品名TIBREX)で、写真2はWRPでの補強効果を損なうことなく、ノーバインダーでウィスカーを特殊造粒したもののSEM像である。この造粒品は、表3に示すように、ハンドリング性と流動性を向上させながらも、プラスチックマトリックス中への分散性を維持することができるため、生産性の向上と作業環境の改善が、素材の機能を失わ

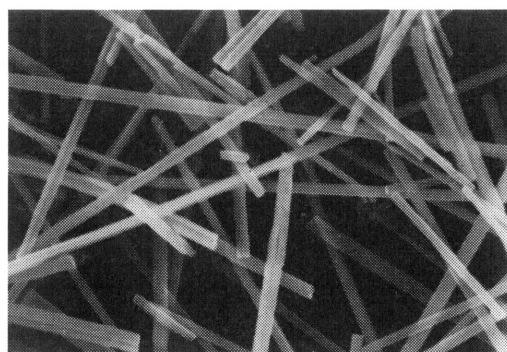
表2 チタン酸カリウムウィスカー(川鉄鉱業製TIBREX)の物理的性質

項 目		物 性 値
一 般 物 性	化 学 組 成	$K_2O \cdot 6TiO_2$ ($K_2Ti_6O_{13}$)
	色 相 ・ 形 状	白色針状結晶
	平 均 繊 維 長	$10 \sim 20 \mu m$
	平 均 繊 維 径	$0.3 \sim 0.5 \mu m$
	真 比 重	3.5
	か さ 比 重	$0.05 \sim 0.15$
	含 水 率	0.3%以下
	pH(水中分散)	7~9
	比 表 面 積	$4 \sim 6 \text{ m}^2/\text{g}$

(文献値)

力 学 物 性	モ ー ス 硬 度 ¹⁸⁾	4
	引 張 強 度 ¹⁹⁾	700 kgf/mm^2
	引 張 弾 性 率 ¹⁹⁾	$28,000 \text{ kgf/mm}^2$
熱 物 性	融 点 ¹⁸⁾	$1370 \pm 15^\circ C$
	熱 膨 張 係 数 ⁴¹⁾	$6.8 \times 10^{-6}/^\circ C$
	熱 伝 導 率 ⁴¹⁾	$1.5 \text{ kcal/m.h.}^\circ C$ ($760^\circ C$)
	比 熱 ¹⁸⁾	$0.22 \text{ cal/g.}^\circ C$
	最高使用温度 ¹⁹⁾	空気 : $1204^\circ C$ 不活性ガス : $1204^\circ C$ 水素 : $538^\circ C$ 水素(75%)窒素(25%) : $954^\circ C$ 減圧(10^{-5} Torr) : $982^\circ C$
電 気 物 性	電 気 抵 抗 ¹⁹⁾	$3.3 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$ ($25^\circ C$) $3.4 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ ($300^\circ C$)
	誘 電 特 性 ¹⁹⁾	ϵ : $3.5 \sim 3.7$
	(100 KHz)	$\tan \delta$: $0.06 \sim 0.09$

* 粉体 70% 充てん率



1 μm

写真1 工業的に生産されているチタン酸カリウムウィスカー(川鉄鉱業製TIBREX)

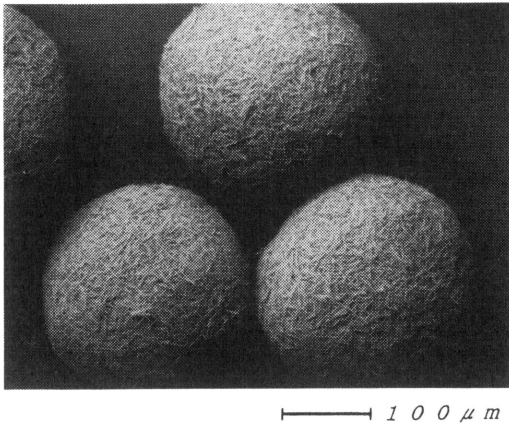


写真2 チタン酸カリウムウィスカーの造粒品
(川鉄鉱業製 TIBREX-G)

表3 チタン酸カリウムウィスカー
(川鉄鉱業製 TIBREX) 造粒
品の物性

形 態	物 性		
	かさ比重	安息角(度)	流動時間(sec)*
粉状品	0.05~0.15	55~65	閉そく
造粒品	0.3 ~0.5	38~42	1~2

* 84mmφ×35mmφ×78mmHのコーン型シュートからの排出時間(sec)

ずに行えるのが特色となっている。

現在商品化され、また研究開発の対象になっているウィスカー群の中でのチタン酸カリウムウィスカーの位置付を示したのが表4²⁰⁾である。

チタン酸カリウムウィスカーは価格が安いので、ウィスカーの中では生産量が最も多く、ウィスカー市場の7割程度を占めているとみられる。チタン酸カリウムウィスカーのメーカーとしては現在7社あり、その製品の性状は表5²⁰⁾のようになっている。

4.2 化学的性質

六チタン酸カリウムウィスカーは表6²¹⁾に示すように化学的に安定で、耐酸性、耐アルカリ性を示す。一方、四チタン酸カリウムウィスカーは層状構造に起因する陽イオン交換性に優れた性質を示し、それらより誘導される物質は次に述べるようにその応用面に期待がもたれている。

5. チタン酸カリウムウィスカーの用途とその可能性

チタン酸カリウムウィスカーは、ミクロな充填補強性を生かしたエンジニアリングプラスチックスの強化以外にも、耐摩耗性を生かした摩擦材、耐熱性や低熱伝導率を利用した断熱材料などの複合材料に多く利用されている。また、電気絶縁材料やウィスカー表面に導電性を付与した導電材料などの電気電子材料とイオン交換性を生かしたホストゲスト反応材料にも利用されまた多くの研究が現在も活発に行われている。その用途展開を図5に示す。

5.1 複合材料

(1) 強化複合材料

エンジニアリングプラスチックを利用した工業材料の軽量・高機能化において、ウィスカーをマトリックスに複合化(WRP)させる技術は一般的なものとなりつつある。

ウィスカーを複合化させた材料の力学的特性(強度と弾性率)は次式の複合則によって予測²²⁾できる。

$$\delta_c = \delta_f \cdot V_f + \delta_m (1 - V_f) \quad (1)$$

δ_c : 複合材料の強度, δ_f : ウィスカーの破断応力, δ_m : マトリックスの破断応力, V_f : ウィスカーの体積率である。

ウィスカーの長さ l が十分長いとき、すなわち臨界長 $l_c (= \delta_f \cdot r / \tau)$ より十分長いとき δ_c は次式のように示される²³⁾。

$$\begin{aligned} \delta_c &= \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) \delta_f \cdot V_f + \delta_m (1 - V_f) \\ &= \left(1 - \frac{\delta_f \cdot r}{2\tau l}\right) \delta_f \cdot V_f + \delta_m (1 - V_f) \end{aligned} \quad (2)$$

r : ウィスカーの半径, τ : ウィスカーのマトリックスからの引抜抵抗力

この(2)式に示されるように、 δ_f が700 kgf/mm²と高いチタン酸カリウムウィスカーでは、アスペクト比($l/2r$)の高い材料(ウィスカー形状)であれば、小さい充填率(V_f)でも高機能化が図れることがわかる。弾性率についても同様に示される。図6にPA-6(6-ナイロン)、図7にPBT(ポリブチレンテレフタレート)におけるチタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)の補強効果の結果を示す。

チタン酸カリウムウィスカーは、以上のミクロ補強性以外にも低摩擦性、寸法精度の安定性、図8に示す表面平滑性、図9の耐熱性などにおいて優れた特性を備えているため、表7²⁴⁾のように小型車庫な

表4 ウィスカーの種類と一般物性²⁰⁾

物質名と化学組成	比重	直径 μm	長さ μm	引張強度 kgf/mm^2	弾性率 kgf/mm^2	モース 硬度	融点 $^{\circ}\text{C}$	耐熱性 $^{\circ}\text{C}$	市販品の価格 円/kg
チタン酸カリウム	3.3	0.1 ~ 1.5	10 ~ 100	700	28,000	4	1,370	1,200	1,000 ~ 2,000
炭化珪素	3.18	0.05 ~ 7	5 ~ 200	2,100	49,000	9	2,690	1,600	3万 ~ 10万
窒化珪素	3.18	0.1 ~ 0.6	5 ~ 200	1,400	39,000	9	1,900		10万
硼酸アルミニウム	2.93	0.5 ~ 1.0	10 ~ 30	800	40,000	7	1,440	1,200	2,200 ~ 3,500
マグネシウムパイロボレート	2.9	0.5 ~ 2	20 ~ 400	> 400	27,000	5.5	1,340	1,000	
マグネシア	3.58	0.5 ~ 5	200 ~ 2000	100 ~ 800			2,800	1,600	
塩基性硫酸マグネシウム	2.3	< 1.0	10 ~ 100					250	600
酸化亜鉛	5.78	5	2 ~ 300	1,000	35,000	4			1,500 ~ 2,000
サファイヤ	3.96	1.0		2,100	43,000	9	2,040	1,600	
ムライト		0.5 ~ 1							
硫酸カルシウム (石膏)	2.96	0.1 ~ 2	20 ~ 150	210	18,000	3	1,450	1,000	
酸化チタン	4.2	0.05 ~ 0.15	3 ~ 12						
二硼化チタン	4.48	< 1	~ 50 ~						
カーボン (グラファイト)	2.25	~ 2.0	~ 200	700 ~ 2,100					5万 ~ 10万
ポリオキシメチレン	1.49	1 ~ 3	~ 150		10,000				
ポリ (P-オキシベンゾイル)		1 ~ 2	50 ~ 70		5,000 以上				

表5 チタン酸カリウムウィスカーのメーカーと性質²⁰⁾

メーカーと商品名		色相・形状	化学組成	平均径 μm	平均長 μm	比重	pH (水中分散)
川鉄鉱業	タイブレックス	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.3~0.5	10~20	3.5	7~9
大塚化学	ティスモD	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{TiO}_2$	0.2~0.5	10~20	~3.3	7~9
	ティスモL	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{TiO}_2$ $1/2\text{H}_2\text{O}$	0.2~0.5	10~20	~3.3 3.	8~11
	ティスモN	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.2~0.5	10~20	~3.3	7~8
日本ウィスカー	トフィカY	淡黄色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.3~1.0	10~20	~3.3	8~10
	" N	淡黄色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.3~1.0	10~20	~3.3	7~8
	" 1B	黒色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.3~1.0	10~20	~3.3	8~10
九州耐火煉瓦 クボタ チタン工業 イソライト工業	キシバック	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.8~1.2	30~50	3.28	6~8
	ティーザクス	乳白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.5~2.0	10~30	3.53	
	HT-300	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.4~0.6	20~40	3.3	6~8
	HT-30	白色針状	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	0.3~0.5	10~20	3.3	6~8
	KTファイバー	白色針状 淡黄色針状					

表6 チタン酸カリウムの化学的性質²¹⁾

	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2$
カリウム溶出性	<ul style="list-style-type: none"> ・沸騰水18時間でも不可 ・B_2O_3と500℃で熔融すると4時間で88%抽出 	<ul style="list-style-type: none"> ・室温蒸留水中63時間で70.9%抽出 ・希薄酸溶液で簡単に100%抽出
分解性	<ul style="list-style-type: none"> ・HF, 熱H_2SO_4, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液および6N HClで数日間の煮沸で分解 ・30%アルカリ溶液に沸点で安定 	<ul style="list-style-type: none"> ・濃H_2SO_4, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$の熱混液で分解
吸湿性	<ul style="list-style-type: none"> ・湿度47%で0.34%, 90%で1.7% 	<ul style="list-style-type: none"> ・室温大気中で20時間で3.5%, 700時間で9.0%
イオン交換性	—	<ul style="list-style-type: none"> ・陽イオン交換性に富む4μmのウィスカーでCa^{2+}に対して0.25 meq/gの対実容量

どの精密部品に多く使用されている。

金属の強化複合材料(WRM)では, Al, Ni, Ti, Cu²⁶⁾, Al 合金(AC8A, AC4C, 6061^{26, 27)}) についての研究があり, 図10のような強度向上が得られている。

無機材料の強化(WRC)では, クラックの伝播距離が延び, かつウィスカーの引き抜き抵抗による強じん化(破壊靱性値(K_{IC})の向上)が最大の狙いであるが融点が低いので研究例は少ないが, グラスライニングの強化に使用されつつある。

また, アスベストの代替として他の強化材と混ぜて建材用に使用することが可能であり, 応用が進められている²⁸⁾。

(2) プラスチック・メッキ用基材

従来, プラスチックへのメッキはABS樹脂にし

かできなかったが, 高密度ポリエチレン(HDPE)にチタン酸カリウムウィスカーを複合化させたWRPでもメッキが施せるようになった²⁹⁾。方法は, サンドブラストでWRPの表面に傷をつけてウィスカーを露出させ, 塩化スズでセンシタイジングし, さらに銀を固着させ, 無電解銅メッキさらに電気ニッケルメッキを施すものである。これにより, ほとんどのプラスチックにメッキできるようになる。

(3) 摩擦材料

米国航空宇宙局(NASA)での研究³⁰⁾によると, アスベスト系摩擦材料が190℃で効果がなくなる(フェード現象)のに対して, チタン酸カリウムウィスカーは350℃まで性能を維持し, かつ摩擦力が約50%向上し, 摩擦量が約32%減少するとの結果が報告されている。現在この特性を生かし, 自動車用

応 用 分 野	機 能	具 体 的 な 用 途
複 合 材 料	強化材 (WRP, WRM, WRC)	精密部品 (カメラ, 時計), ギア, ゴム
	プラスチック・メッキ用基材	プラスチックのメッキ
	摩擦材	自動車用ブレーキ, クラッチ
	断熱・耐熱材	耐火建材, 耐熱パッキング材
	コーティング材	耐熱, 耐防汚染, 耐食コート材
	塗 料	耐熱, 耐食塗料
化 学 プ ロ セ ス 材 料	固体潤滑材	圧延・切削用潤滑油
	フィルター	清酒, 食品, 医薬品用フィルター
	隔 膜	電解, 電池用隔膜
電 気 ・ 電 子 材 料	触媒担体	メタン生成, NO _x 処理, 自動車廃ガス
	絶縁材料	電線被覆材, 絶縁紙
	誘電材料	ER流体, アクチュエーター, プリント基板
	導電材料	電磁波シールド材, 静電防止材, 導電性塗料
ホ ス ト ・ ゲ ス ト 反 応 材 料	センサー	湿度センサー
	イオン交換体	放射性廃液の処理, 回収
	新機能材料	チタン酸バリウム, チタン酸ストロンチウム

図5 チタン酸カリウムウィスカーの応用分野

のブレーキライニング, ディスクパッド, クラッチフェーシング等にはアスベストの代替として使用されている。

(4) 断熱・耐熱材料

もともとチタン酸カリウムウィスカーは高耐熱, 低熱伝導率, 高赤外線反射率 (0.9~2.4 μ m 赤外線の透過率は3.4%, チタン酸カリウムウィスカー不織布1.73mm厚) を特徴とした航空宇宙用の耐熱材料として開発され, シリカゾルと複合し, ロケットノズルの断熱材として NASA が使用した。ブロック状の断熱材, 耐火材での研究³¹⁾でも, 1300℃以下では熱ショックに強い結果が得られている。

(5) コーティング材, その他

断熱・耐熱特性, 耐薬品性, 耐摩耗性を利用し, シリコン樹脂やシリコン塗料と組み合わせたコーティング材や塗料が開発され, 防食, 耐熱, 耐候などの分野で使用されている。無機バインダーと組み合わせたコーティング材は建材, 産業機器の耐食性向上用としても利用されている。

例えば図11のコーティング材の表面平滑性に示されるように, タイルに匹敵する表面粗度が得られており美観, 耐熱性と耐汚染性でも優れるため, 多

く利用されている。

さらに, 圧延, 切削加工, プレス加工などに利用される潤滑油の高温 (100~450℃) 域での焼付 (ヒートスクラッチ) 防止用に, 固体潤滑材としても開発³²⁾されている。

吸音材としての利用では, アルカリ樹脂5%との7mm厚複合成形体 (密度0.4 g/cm³) で, 2000Hzの吸音率 (垂直入射法) が約22%に達しており, さらに改良が進められている。

5.2 化学プロセス材料

(1) フィルター

チタン酸カリウムウィスカーは真比重が3.5と高いにもかかわらず, 繊維上であるため, かさ比重が0.1~0.2と非常に小さい繊維集合体になる。これをフィルターに使用すると, 接液面積が大きいにもかかわらずろ過抵抗が小さい優れた助材になる。現在, 清酒製造工程でもろみ分離後のデキストリン, 酵母, 細菌を除去する清澄化工程のろ過助材に使用されている。有機溶媒のフィルターに使用する場合は, ウィスカーを表面処理することで, 親油性にに対応できる。

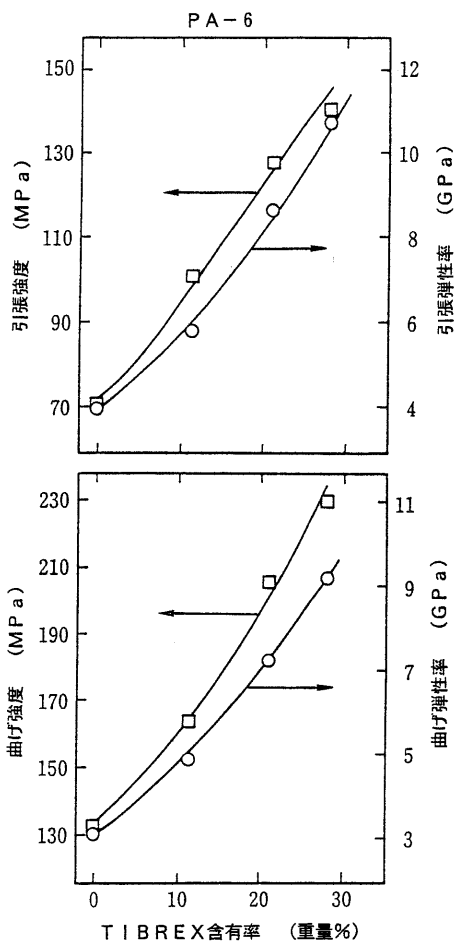


図6 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)添加によるPA-6の補強効果

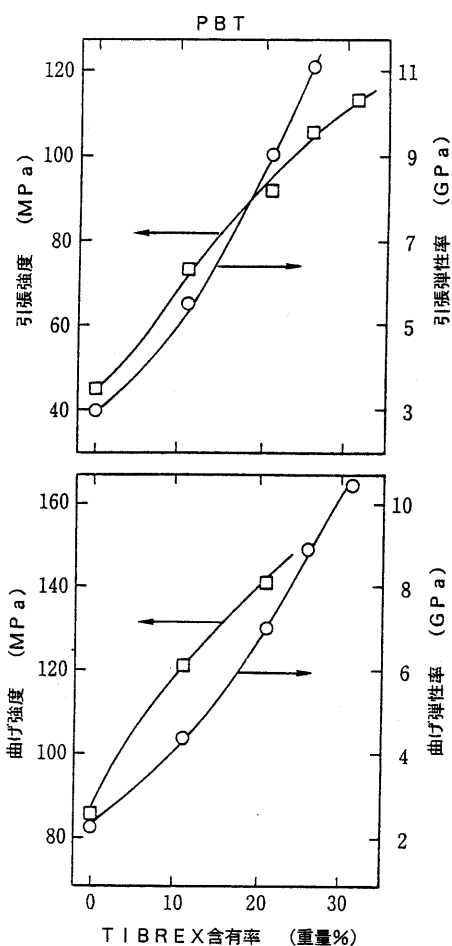


図7 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)添加によるPBTの補強効果

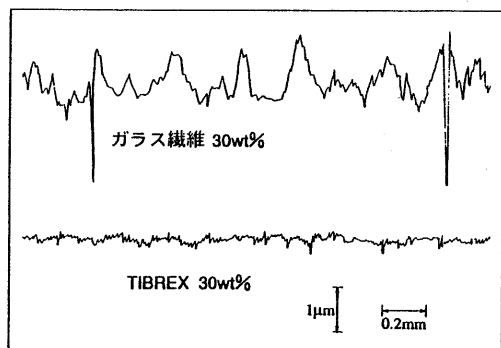


図8 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)強化プラスチック(PBT)の表面平滑性

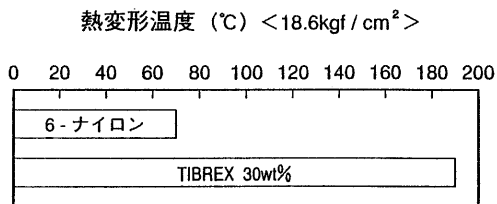


図9 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)強化プラスチック(PBT)の耐熱性

表7 チタン酸カリウムウィスカー繊維補強による熱可塑性樹脂の用途例²⁴⁾

補強樹脂	代 表 的 実 用 部 品
POM	腕時計ギア, カメラギア, マイクロモーターギア, テープレコーダー部品
PBT	キースイッチ, コネクター, モーター部品, リレー, カム, プラグ
6,6-ナイロン	軸受け, カム, ギア, コイルボビン, プーリー, ベアリング, リテーナー
6-ナイロン	軸受け, ギア, 工業用ファスナー, ドアーチェック, ボビン, ボタン
ABS	複写機内部機構部品, めっき部品, ランプハウジング, 時計
PVC	パールシート

POM: ポリアセタール, PBT: ポリブチレンフタレート, ABS: アクリルニトリルブタジエンスチレン, PVC: ポリビニールクロライド

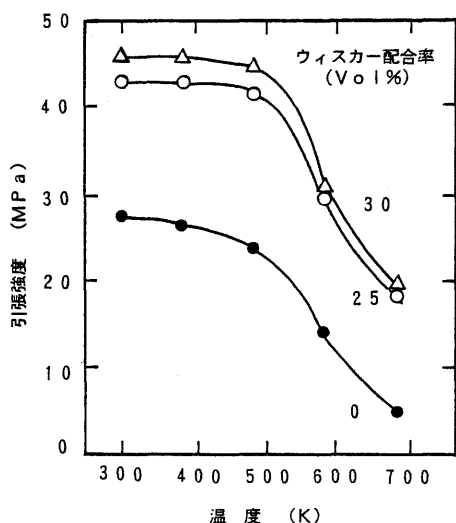
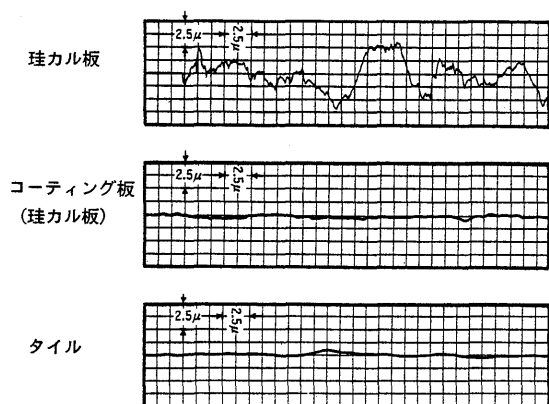
図10 チタン酸カリウムウィスカー強化アルミ合金(AC8C)の強度²⁶⁾

図11 コーティング材にチタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)を複合化した場合の表面平滑性

(2) 隔 膜

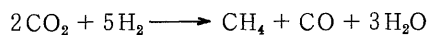
耐薬品性の強いチタン酸カリウムウィスカーを、多孔質含フッ素重合体(四弗化エチレン樹脂 PTFE 他)の空隙部に充填し電解用などの隔膜として応用されている^{33,34)}。

例えば、ソーダ電解装置、クロム酸液電解再生装置、水素燃料発生装置、食塩電解装置などである。

ニッケル-亜鉛系のバッテリーのセパレーターにチタン酸カリウムウィスカーを使用すると、有害な亜鉛デンドライトの発生を抑制することが NASA により報告されている。

(3) 触媒担体

2.1 で述べたカリウムをほとんど含まない水和チタン酸カリウムの X_{VI} 相を加熱脱水して得られるアナターゼ型のチタニアウィスカーは Pt や Rh を担持させると



の反応において、 CH_4 生成の選択率が、表 8³⁵⁾ に示すように他の担体よりも優れていることがわかっていいる。他にも NO_x 還元用に V_2O_5 を担持させた触媒も研究されている。このウィスカーは破壊強度が通

表8 メタン生成反応におけるアナターゼウィスカーの触媒効果³⁵⁾

触 媒	Pt-Wt %	転化率(%)	選択率
Pt-SiO ₂	1.5	17.8	0
Pt-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.0	83.9	19.4
Pt- γ -Al ₂ O ₃	1.54	90.2	82.9
Pt-TiO ₂ 繊維 (Anatase)	1.54	94.7	79.5
Pt-TiO ₂ 繊維 (Rutile)	1.54	23.9	2.1

723 K 1.5 Hr

常の担体よりも大きく、しかも比表面積が小さい(十数 m^2/g)にもかかわらず活性が強い特徴をもっているため、今後の展開が期待されている。

5.3 電気・電子材料

絶縁性と耐熱性を利用し、電気絶縁紙、電線被覆などに使用されているが、最近ウィスカー状の誘電体という特徴を生かしたウィスカー型電界応答性流体(ER流体)の研究報告³⁶⁾があり、応答速度が数msecと速くアクチュエーターなどの制御機器に応用されるものと期待されている。電界強度と粘性の関係(Winslow効果)を図12に示す。

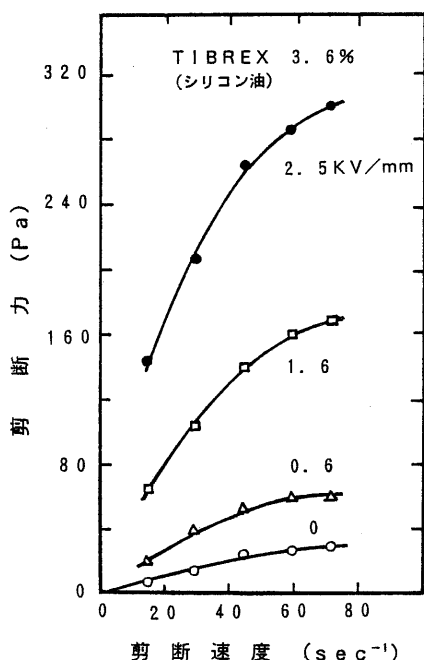


図12 ウィスカー型電界応答性流体のウィズロー効果³⁶⁾

チタン酸カリウムが湿度に敏感であるため、リン酸系ガラス粉末との複合焼結体で、抵抗式湿度センサーができることがわかっている³⁷⁾。ガラス中の添加物(TeO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 , MoO_3)を変えることにより特性を制御できる。

チタン酸カリウムウィスカーの表面を Sb/SnO_2 や金属(Ag , Cu , Ni)で被覆したり、還元焼成して酸素原子を一部抜いて導電性を付与したものも開発されており、導電性コンパウンドや導電性塗料に利用されている。

二、四チタン酸カリウムのイオン交換性を利用し、

誘導される(ホストゲスト反応)、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛の各ウィスカーは配向性をもつ電気物性が期待され研究がはじまっている。又、スピネル構造を有する LiTiO_4 は超伝導体($T_c=13.7\text{K}$)としても知られている。

5.4 ホスト・ゲスト反応材料

ホスト・ゲスト反応とは、図13³⁸⁾に示すイオン交換、インターカレーション、デインターカレーションなどの反応の総称である。図1の結晶構造にも示したように、二チタン酸カリウムや四チタン酸カリウムの層状構造はホストとして、層間を占有している K^+ はゲストとしてイオン交換や新機能材料の開発に有効に活用できることが知られている。

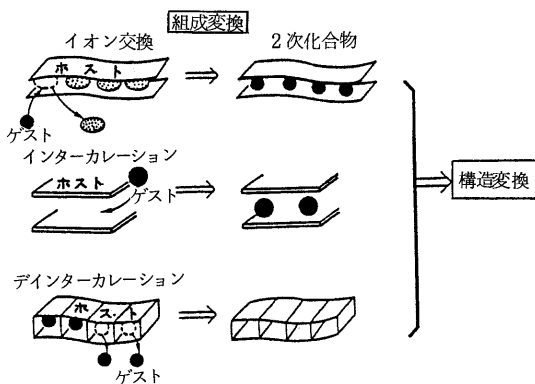


図13 ホスト・ゲスト反応の活用と組成変換³⁸⁾

(1) イオン交換体

四チタン酸カリウムから作った水和チタン酸カリウム($\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)ウィスカーのアルカリ金属、アルカリ土類金属及び2価の遷移金属イオンの交換特性を示したのが図14、図15³⁹⁾である。いずれも pH と $\log K_d$ (分配係数)との関係は直線的で、理想的な交換反応が行われている。イオン吸着の選択性が何に起因しているのかは、これからの研究課題である。応用としては、セシウムやストロンチウムを含む高レベル放射性廃液の処理が考えられている。セシウムに対しては、イオン吸着後(交換容量 5.0meq/g)アルミナとルチルを添加し 1000°C で焼成することによりホーランド型鉱物のプリデライト $\text{Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($1.5 < x < 2$)の結晶に固定化する。一方、ストロンチウムについては、吸着体(交換容量 4.5meq/g)をそのまま焼成することにより、ペロブスカイト型鉱物のチタン酸ストロンチウム($\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$)とルチルの混合相に固定化できる。

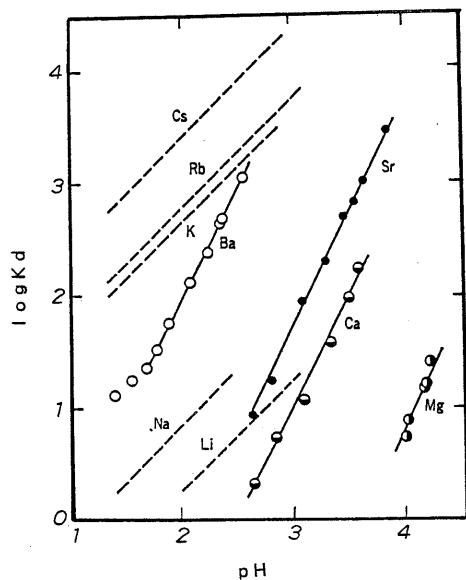


図 14 層状構造のチタン酸繊維 ($M_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$) のアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンに対する吸着挙動 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の各イオン濃度の塩酸水溶液中の 25℃ 条件)³⁹⁾

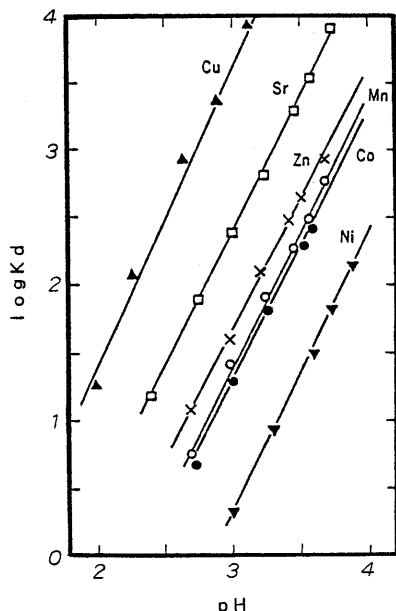


図 15 層状構造のチタン酸 ($H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$) 繊維の 2 価遷移金属イオンに対する吸着挙動 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の各イオン濃度の硝酸水溶液中の 25℃ 条件)³⁹⁾

いずれの固定化体も、さらに加圧 (50 MPa)、焼成 (1000℃) して安定化するが、このときの各イオンの浸出率は大気圧化で $5 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$ とガラス固化体の 1/100~1/1000 と小さい。しかし、セシウムに対しては 1000 気圧、800℃ の水熱条件下で浸出率が 1000 倍に増えるので検討が必要とされている。

(2) 新機能材料

二、四チタン酸カリウムのイオン交換性を積極的に活用 (図 13) し、ゲストイオンとしてストロンチウムやバリウムを用いて異方性をもつ強誘電体ウィスカーを作ることができる。チタン酸バリウムウィスカーは、水熱条件下での水酸化バリウムとの反応⁴⁰⁾で得られ、針状方向が c 軸方向に揃っており、その焼結体は、セラミックスでありながら単結晶の特徴である異方性をもつ。また前述したように K^+ をデインターカレーションすることにより強い触媒活性を持つチタニアウィスカーを誘導することもできる。

このような、チタン酸カリウムウィスカーを新機能材料の出発原料とする研究は現在進行中 (平成 2 年度~新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究: 科学技術振興調整費) で、今後の展開においてもっとも期待される応用分野の一つである。

6. おわりに

チタン酸カリウムウィスカーは Du Pont 社の発明より約 35 年を経過した。特に、過去 10 年間の日本での合成プロセスの開発と生産は、ウィスカーの中でも数少ない工業材料として使用できるまでのコストを達成し多岐にわたる応用分野を拓いてきた。

しかしながら、その物性と変化に富む結晶構造あるいはホストゲスト反応による誘導体の合成や、優れた触媒活性など未知の領域も多く、研究が進行中の魅力あるものとなっている。この材料が今後日本のみならず世界的な規模で、基礎から応用までさらに研究され発展することを期待したい。

参考文献

- 1) S. Andersson and A. D. Woddsley: Acta chem. scand, **15**, 663 (1961)
- 2) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux: J. Inorg. nucl. chem., **40**, 917 (1977)
- 3) フェインセラミックス事典, 技報堂出版 (株), p.331 (1987)

- 4) A. Verbare et al.: Dopovidi Akad. Nauk, Ukr. R. SR, 374 (1956)
- 5) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger: Z. Krist., **117**, 411 (1962)
- 6) T. Sasaki, et al.: J. of Solid State chem., **92**, 537 (1991)
- 7) USP 2833602 (1958)
- 8) 公開特許公報, 特開昭 50-64526 (1975)
- 9) 清水他: 窯協, **83**, 305 (1975)
- 10) USP 2841470 (1958)
- 11) A. J. Eastal et al.: J. Mat. Sci., **8**, 1171 (1973)
- 12) 藤木他: 窯協, **85**, 475 (1977)
- 13) 太田他: 窯協, **88**, 9 (1980)
- 14) USP 3328117 (1967)
- 15) 清水他: 窯協, **85**, 567 (1977)
- 16) 清水他: 窯協, **87**, 493 (1979)
- 17) 藤木: 窯協, **91**, 189 (1983)
- 18) H. C. Gullledge: Ind. Eng. Chem., **52**, 117 (1960)
- 19) Du Pont 社 Fybex カタログ
- 20) 化学工業時報 (1992. 2. 15)
- 21) 藤木: 日本複合材料学会誌, **7**, 4 (1981)
- 22) A. Kelly: Fiber Strength Materials, John Wiley & Sons Co. (1979)
- 23) A. P. Levitt: Whiskers Technology, John Wiley & Sons Co. (1979)
- 24) 竹中: 機能性材料, **6**, 31 (1983)
- 25) 福永他: 日本複合材料学会誌, **8**, 2 (1982)
- 26) 土取他: 鉄と鋼, **75**, 9 (1989)
- 27) 菅沼他: 鉄と鋼, **75**, 9 (1989)
- 28) 渡辺他: Boundary, 1 (1987)
- 29) 清水他: 日本セラミック協会年会, 3B14 (1991)
- 30) J. A. Mansfield et al.: NASA-TN-D8363 (1976)
- 31) H. C. Gullledge: I&EC, **52** (2)
- 32) 特許公開平 2-28296
- 33) 特許公開昭 52-127479
- 34) 特許公開昭 53-23871
- 35) 正井: 日化第 40 秋季年会, 4 Q 23 (1979)
- 36) 藤田: Stable Electrorheological Fluid Accumulating Whisker, ISEM '92
- 37) 大阪工業技術試験所季報, **37**, (1) (1986)
- 38) 藤木: '91 セラミックデータブック
- 39) 藤木: セラミックス, 19 (1984) No. 2
- 40) 清水他: 窯協, **87**, 500 (1979)
- 41) 藤木: セラミックス, 19 (1984) No. 3

Potassium Titanate Whisker

Yuuki NARITA and Hidefumi KONNAI
Kawatetsu Mining Co., LTD.

Crystals of potassium titanate ($K_2O \cdot nTiO_2$) whisker have layered structure at $n=2 \sim 4$ and tunnel structure at $n=6 \sim 8$.

Potassium hexatitanate ($K_2O \cdot 6TiO_2$) whisker has high strength, high stiffness, high aspect ratio and acid and alkali resistance. And therefore, that has excellent advantages on Whisker Reinforcing Materials (plastics, metals and ceramics), frictional materials and chemical processing materials.

New materials made from potassium dititanate ($K_2O \cdot 2TiO_2$) and tetratitanate ($K_2O \cdot 4TiO_2$) whisker according to host-guest reaction are expected new properties such as ion exchanging, catalytic and electrical characteristics.

In this paper the outline of the crystal structure, the synthetic process, the physical and chemical properties on various kinds of potassium titanates whisker are described.

《トピックス》

ゼオライト触媒による悪臭分子の酸化分解除去

奥原 敏夫，御園生 誠

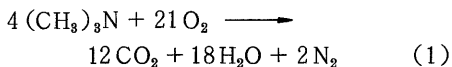
東京大学工学部

代表的な悪臭分子であるトリメチルアミンの N_2 ， H_2O および CO_2 への触媒的酸化分解を検討した。CuおよびCeイオン交換ゼオライトがこの反応に有効であることを見出した。8000 ppmのトリメチルアミンと20%の O_2 を300℃，Cu-Yゼオライト上で反応させると， N_2 が92%の選択性で生成し，しかも NO_x ($NO + NO_2$)は5 ppmに抑えられた。

1. はじめに

環境汚染物質である NO_x ，フロンガスやアミンなどの悪臭分子の除去技術開発が望まれる。 NO_x やフロンガスの触媒的除去にはすでにいくつかの報告がある^{1,2)}。悪臭分子の除去では吸着・吸収法が知られている。しかし，この方法では吸着剤の二次的処理が必要である。固体触媒を用いたアミンの燃焼除去の報告³⁾もあるが， NO_x の生成が問題である。

そこで筆者らは，代表的な悪臭分子であるトリメチルアミン（腐敗した魚肉の放つにおい，TMAと略す）を式(1)のように，無害な N_2 ， H_2O ，および CO_2 に酸化分解することを試みた。この反応では



TMA中の炭素は CO_2 に完全酸化されるが，窒素は NO_x にならずに N_2 に変換される。この反応にはCuやCeイオン交換ゼオライト触媒がすぐれた特性を示すことを明らかにした⁴⁾。

本稿では，酸化物および担持金属触媒の結果をはじめに示し，つづいてイオン交換ゼオライト触媒の特徴を述べる。

2. 酸化物および担持金属触媒の活性・選択性⁵⁾

主な酸化物系触媒の活性と窒素酸化物選択性を表1に示す。活性はTMAの CO_2 への転化率で評価し，選択性は CO_2 への転化率がほぼ100%の条件で比較した。酸化物の活性序列はすでに報告のあるプロピレン酸化の活性序列と一致し⁶⁾， Co_3O_4 や Cr_2O_3 が高活性であった。しかし，これらでは， NO_x や N_2O の生成が多い。

表2に Al_2O_3 担持金属触媒の結果を示した。 N_2 選

表1 酸化物系触媒におけるトリメチルアミン酸化反応

触 媒	活性 ^{a)}	選択性 ^{b)} / %		
		N_2	N_2O	NO_x
Cr_2O_3	24.6	67.1	32.6	0.3 (250℃)
Co_3O_4	113.0	34.1	57.5	8.4 (250℃)
Mn_2O_3	19.3	25.8	70.8	3.3 (250℃)
Fe_2O_3	0.7	43.2	43.2	13.6 (400℃)
NiO	0.1	20.8	63.2	16.0 (400℃)
CuO	1.4	56.3	17.4	26.3 (400℃)
LaCoO ₃	19.8	23.9	54.0	22.1 (300℃)
LaMnO ₃	9.1	14.6	85.2	0.2 (300℃)

^{a)} $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (250℃)，^{b)} N原子基準

表2 担持金属触媒のトリメチルアミン酸化活性と選択性

触 媒	活性 ^{a)}	選択性 ^{b)} / %		
		N_2	N_2O	NO_x
1.0 % Pt / Al_2O_3	4.9	11.5	86.8	1.7
2.7 % Pd / Al_2O_3	> 20	54.2	43.5	2.3
2.5 % Ru / Al_2O_3	4.1	72.3	25.6	2.1
2.5 % Rh / Al_2O_3	6.1	88.6	9.9	1.5
5.0 % Cu / Al_2O_3	12.1	85.2	14.6	0.2

^{a)} $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (250℃)

^{b)} N原子基準 (300℃)

択性は金属種間で大きく異なり， $Pt < Pd < Ru < Rh \approx Cu$ の順で高くなった。Cu/ Al_2O_3 で N_2 選択性は85%に達し， NO_x の生成も少ない。しかし，400℃では NO_x が大きく増加する問題がある。

3. イオン交換ゼオライトの特徴^{4,7)}

CuやCe交換ゼオライトはNOの酸素共存下での

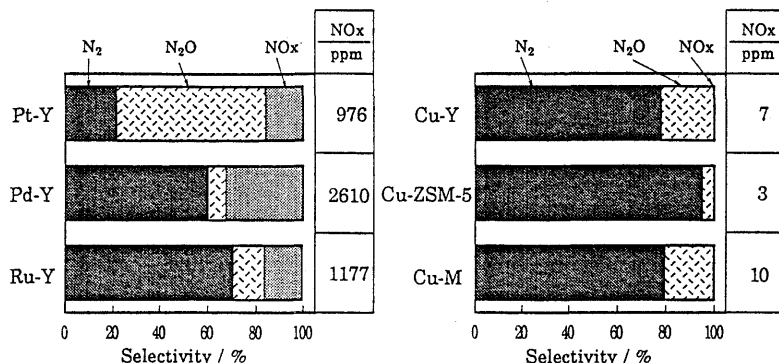


図1 金属イオン交換ゼオライトによるトリメチルアミン酸化の選択性

(CH₃)₃N : 8000 ppm, O₂ : 20%. NO_xの濃度は右の枠内に示した。

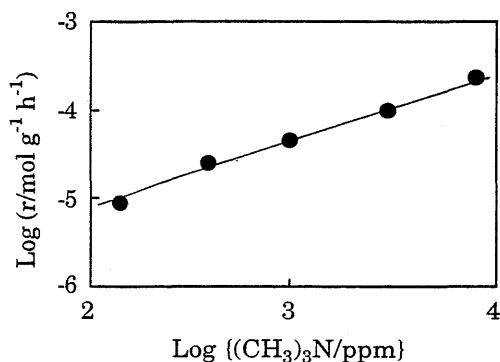


図2 Cu-Y (70.7%)による(CH₃)₃N酸化反応活性の(CH₃)₃N分圧依存性(200℃)

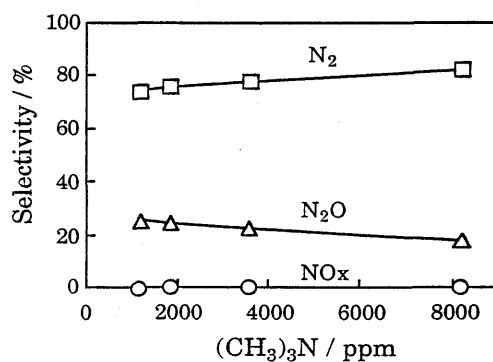


図3 Cu-Y (70.7%)による(CH₃)₃N酸化反応における窒素化合物選択性の(CH₃)₃N分圧依存性(400℃)

炭化水素による還元反応に有効である^{1,8)}。本反応も炭素、窒素、酸素原子を含む類似した反応である。

図1に各種金属イオン交換Yゼオライトの活性(250℃)および選択性(300℃)をまとめた。窒素選択性をみると、Pt<Pd<Ru<Cuであり、表2に示した担持金属の序列と一致した。すなわち、窒素選択性は金属種が第一の支配要因であり、Cuが優れた特性を持つことが明らかである。

各種のCu交換ゼオライトの結果を図1にまとめている。Y, ZSM-5, M(モルデナイト)いずれもN₂選択性が高く、またNO_x生成も抑制されている。Cu-ZSM-5ではN₂選択性は96%、NO_x生成量は3ppmとなった。NO_xの還元除去に有効なCe-Y(Ce: 11.4 wt%)⁸⁾もCu-ZSM-5と類似の選択性を示した。

Cu-Yゼオライトを用いて、さらに詳しい検討を行った。図2に反応速度のTMA分圧依存性を示した。反応速度はTMA分圧に0.7次であり、選択性の低いPd/Al₂O₃の0.6次とほぼ同じであった。図3

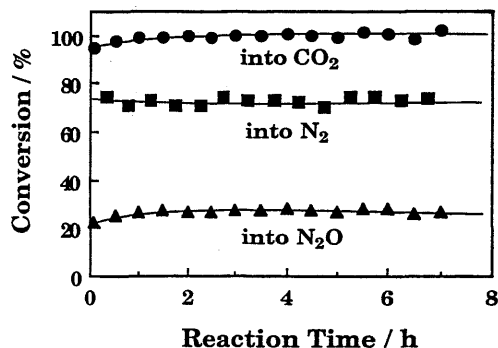


図4 Cu-Y (70.7%)による(CH₃)₃N酸化反応の経時変化(400℃)

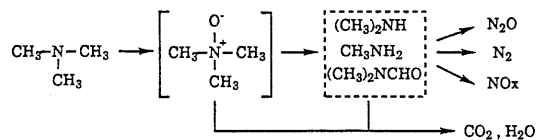
に示すように、例えば400℃での選択性はTMAの分圧にほとんど依存せず、高いN₂選択性および低NO_x特性が広い分圧領域で保持された。酸素分圧依存性については図には示さないが、Cu-YとPd/Al₂O₃で異なった。O₂分圧が2-20%の範囲で、Pd/Al₂O₃

では反応速度は0次であったが、Cu-Yでは低分圧で0.6次(高分圧ではほぼ0次)と酸素吸着がやや弱いことを示唆する。

Cu-Y上でのTMA酸化の経時変化を図4に示す。400℃で7時間程度は転化率、選択性に変化がなく、この条件下では安定に作用することがわかる。

4. 反応経路^{5,9)}

本反応の経路や機構についてこれまでの推論を述べる。転化率が低い時は、気相のマスバランスが低く気相以外の生成物が考えられる。反応管出口を冷却し析出物を分析したところ、トリメチルアミノオキシド((CH₃)₃NO)が検出された。また、触媒なしでも400℃程度でTMAは酸化される。さらに、反応中ジメチルやモノメチルアミンの生成が見られる場合があったので、ジメチル、モノメチルアミンをCu-Y上で反応させると活性、選択性ともにTMAの場合と同様であった。これらから、次のスキーム1を推定した。重要なのは破線枠中からの中間体であり、以下の検討を行った。

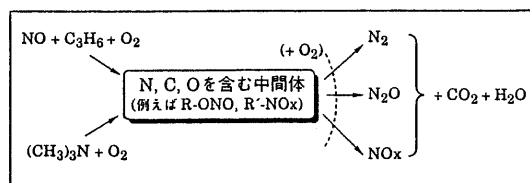


スキーム 1

酸素共存下のNO還元除去反応では、例えばプロピレンなどの炭化水素が部分的に酸化された含酸素化合物にNO(またはNO₂)が攻撃し、N, C, Oを含む中間体を経て進行することが考えられる¹⁾。アルコールとNO₂(またはNO+O₂)から容易に硝酸エステル(または亜硝酸エステル)が生成することを考慮すると先の推論は妥当である。前述のようにTMAの酸化では、(CH₃)_xN=Oやさらにメチル基が酸化されたN, C, Oを含む中間体を経ると推定しており^{5,7)}、両反応は極めて類似している。そこでNO還

元除去反応(NO+C₃H₈+O₂)をイオン交換ゼオライト触媒上で検討した。この反応では含窒素化合物としてN₂のほかN₂Oが生成するが、N₂生成の割合はPt<Pd<Ru<Cu<Ceの序列で増加し、Cu, CeでのN₂選択性はほぼ100%であった⁹⁾。この序列は図1に示したTMAの酸化分解の序列と一致している。

つまり二種の反応経路はスキーム2に示すように極めて類似していることを示唆している。両反応においてN₂が生成するか、N₂OやNO_xになるかは中間体の分解(または酸化分解)過程で決ることになる。



スキーム 2

文 献

- 1) M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
- 2) W. Ueda, S. Tomioka, Y. Morikawa, M. Sudo, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, **1990**, 872; Y. Takita, H. Yamada, M. Hashida, T. Ishihara, *ibid.*, **1990**, 715; R. Onishi, I. Suzuki, M. Ichikawa, *ibid.*, **1991**, 841.
- 3) 末高 透, 宗森 信, 日化, **1984**, 650.
- 4) H. Kuwabara, T. Okuhara, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1991**, 947.
- 5) 桑原弘樹, 奥原敏夫, 御園生 誠, 第61回触媒討論会, 3G 223 (1991).
- 6) Y. Moro-oka, A. Ozaki, *J. Catal.*, **5**, 116 (1966).
- 7) 桑原弘樹, 奥原敏夫, 御園生 誠, 触媒, **34**, 137 (1992).
- 8) M. Misono, K. Kondo, *Chem. Lett.*, **1991**, 1001.
- 9) 奥原敏夫, 横山周史, 桑原弘樹, 御園生 誠, 触媒の機能と設計に関する表面研究会(触媒学会)第二回研究会要旨集 p. 56 (1992), 京都.

Catalytic Removal of Trimethylamine, an Offensive-Odor Component,
by Selective Oxidative Decomposition over Copper-Exchanged Zeolites

Toshio OKUHARA and Makoto MISONO
The University of Tokyo

Selective oxidative decomposition of trimethylamine ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) to N_2 , CO_2 , and H_2O was studied over a variety of solid catalysts. Copper-exchanged zeolites catalyzed efficiently the reaction. The selectivity to N_2 was 92% and the formation of NO_x was less than 5 ppm, when 8000 ppm of $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ with O_2 (20%) was flowed over copper-exchanged Y zeolites at 300°C . The reaction path was deduced in relation to the catalytic removal of NO with propene in the presence of O_2 .

文献紹介

モレキュラーシーブのモデリングとMASNMRによる研究

Modeling and MASNMR Spectroscopic Studies on Molecular Sieves.

(1) 合成 AlPO_4 -11 の格子中の有機テンプレート剤の性質

The Nature of Organic Template Molecules in As-Synthesized AlPO_4 -11 Host Lattice.

S. Prasad and R. Vetrivel, *J. Phys. Chem.*, **96**, (7), 3092 (1992).

標題の第1報では、分子モデリングと準実験的な量子化学計算に基づき、 AlPO_4 -11 モレキュラーシーブの細孔中の2級アミンの存在位置とコンフォメーションについて予測している。また合成された AlPO_4 -11 と焼成後のその ^{13}C -MASNMR による検討により、格子中に存在する化学種の特性把握を行っている。これらの結果を踏まえて、 AlPO_4 -11 の合成における(幾何学的および電子的)構造支配因子を論じている。

(2) 水和 AlPO_4 -11 の格子中の水分子の性質

The Nature of Water Molecules in Hydrated AlPO_4 -11 Host Lattice.

S. Prasad, I. Balakrishnan and R. Vetrivel, *J. Phys. Chem.*, **96**, (7), 3096 (1992).

第2報では、クラスター計算とMASNMRから、 AlPO_4 -11 の細孔中の水分子の挙動を検討している。すなわち、吸着水の性質、吸着水と AlPO_4 -11 骨格との関係および吸着サイトを理解するために、MNDOを用いている。その結果、T3サイト(T=AlまたはP)が親水的中心であることを示唆した。また ^{27}Al および ^{31}P -MASNMRの結果もこれと矛盾なく、T3サイトに対応するピーク(一部ショルダー)の存在を示している。(中田)

Clinoptilolite によるアンモニウムイオンの除去 The Use of Zeolite for Ammonium Uptake.

A. Haralambous, E. Maliou and M. Malamis, *Wat. Sci. Tech.*, **25**, (1), 139 (1992).

今日、排水中のアンモニウムイオンの除去は、各国において重要な課題となっている。ここでは、天然ゼオライト(Clinoptilolite)を利用してのアンモニウムイオンの除去を検討している。動力学的検討、イオン交換における等温線および分離因子の検討から、Clinoptilolite がアンモニウムイオンの除去に選択性において優位であることを示している。またアンモニウムイオンの除去におけるイオン交換容量に関して、Clinoptilolite の前処理の効果についても検討している。結果として、前処理を繰り返すことにより、アンモニウムイオン交換能は向上した。またアンモニウムイオン交換処理および繰り返し再生処理中、Clinoptilolite の構造およびゼオライトとしての特性を保持されている。(中田)

モルデン沸石、モルデン沸石の脱水相およびギブス石の熱力学的研究

Thermodynamic Study of Mordeinite, Dehydrated Mordeinite, and Gibbsite.

G. K. Johnson, I. R. Tasker, H. E. Flotow, P. A. G. O'Hare, *Am. Miner.*, **77**, 85 (1992).

熱量測定を、米国Oregon州Goble産モルデン沸石、 $\text{Ca}_{0.289}\text{Na}_{0.361}\text{Al}_{0.940}\text{Si}_{5.060}\text{O}_{12} \cdot 3.468\text{H}_2\text{O}$ 、およびその脱水相について行った。低温断熱熱量測定法、高温投下式熱量測定法、および浸漬熱熱量測定法を、モルデン沸石の0-500 K、モルデン沸石の脱水相の0-900 Kの熱力学的性質を導き出すために用いた。その結果、モルデン沸石中のzeolitic H_2O の平均脱離エネルギーおよびエントロピーはそれぞれ、 $29.7 \pm 1.8 \text{ kJ}$ 、 $54.05 \pm 0.33 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ であった。ギブス石、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成エンタルピーは $-1294.9 \pm 1.2 \text{ kJ}$ と決定された。これはアルミノ珪酸塩の生成エンタルピーを導出するのに用いられる重要な補助の数値であるとしている。修正された生成エンタルピーおよび生成のギブス・エネルギーの値として、方沸石、方沸石の脱水相、ソーダ沸石、スコレス沸石、中沸石および輝沸石についての表が示されている。(山崎)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 12, No. 3 (1992)

PAPERS

Synthesis and characterization of cloverite: a novel gallophosphate molecular sieve with three-dimensional 20-membered ring channels

A. Merrouche, J. Patarin, H. Kessler, M. Soulard, L. Delmotte, J. L. Guth and J. F. Joly. p. 226

クローバライトの合成およびキャラクタリゼーション: 三次元二十員環チャンネルを持つ新規ガロフォスフェイトモレキュラーシーブ

Formation of a jojoba oil analog by esterification of oleic acid using zeolites as catalyst

J. Aracil, M. Martinez, N. Sánchez and A. Corma p. 233

触媒としてゼオライトを用いたオレイン酸のエステル化によるホホバ油類似体の生成

The location of mesitylene adsorbed in rare-earth-exchanged Y zeolite

M. Czjzek, T. Vogt and H. Fuess. p. 237

希土類交換したYゼオライトにおける吸着メシチレンの位置

Synthesis of zeolite Beta from nonalkaline fluoride aqueous aluminosilicate gels

P. Caullet, J. Hazm, J. L. Guth, J. F. Joly, J. Lynch and F. Raatz. p. 240

非アルカリフッ化物アルミノシリケート水性ゲルからのゼオライトベータの合成

Diffusive motion of hydrogen in mordenite studied by quasi-elastic neutron scattering

R. Stockmeyer p. 251

準弾性中性子散乱を用いたモルデナイトにおける水素の拡散運動の研究

Diffusivity of hydrogen and methane molecules in A zeolites: Neutron scattering measurements and comparison

E. Cohen De Lara and R. Kahn p. 256

Aゼオライトにおける水素およびメタン分子の拡散性: 中性子散乱測定および比較

Effect of the nonuniform dealumination on the acidity and catalytic activity of faujasite: Part 2. Accessibility of acid sites

A. Corma, F. V. Melo and D. Rawlence p. 261

フォージャサイトの酸性度と触媒活性における不均一脱アルミニウムの効果: Part 2. 酸点への近づきやすさ

Synthesis of a new porous borosilicate with the levyne structure

R. Millini, A. Carati and G. Bellussi. p. 265

レヴィン構造を持つ新しい多孔性ボロシリケートの合成

The relation between zeolite framework structure and vibrational spectra

A. J. M. de Man and R. A. van Santen p. 269

ゼオライト骨格構造と振動スペクトルとの関係

Synthesis and characterization of gallosilicates and galloaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta

M. A. Cambor, J. Pérez-Pariente and V. Fornès p. 280

ゼオライトベータと同形のガロシリケートおよびガロアルミノシリケートの合成およびキャラクタリゼーション

Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the activity of HZSM-5 zeolites in the different steps of methanol conversion to hydrocarbons

D. B. Luk'yanov p. 287

メタノールの炭化水素への転化反応での異なるステップにおけるHZSM-5ゼオライトの活性におよぼす $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の影響

X-ray powder diffraction and t.p.d. study of SO_2 adsorption on type Y zeolite

S. D. Kirik, A. A. Dubkov, S. A. Dubkova, O. M. Sharonova and A. G. Anshits. p. 292

粉末X線回折およびt.p.d.を用いたY型ゼオライトにおける SO_2 吸着の研究

Crystallization process of zeolite ZSM-5 and zeolite ZSM-35 in a special autoclave

W. Xu, J. X. Dong, J. Li, J. Li and T. Dou p. 299

特殊オートクレーブ中でのゼオライトZSM-5およびゼオライトZSM-35の結晶化プロセス

Acidic sites of steamed HY zeolites, active for benzene self-alkylation and hydrogenation

A. Chambellan, T. Chevreau, S. Khabtou, M. Marzin and J. C. Lavalley p. 306

ベンゼンの自己アルキル化および水素化に活性なスチーミングHYゼオライトの酸点

Fourier transform infrared and inelastic neutron scattering study of HY zeolites

W. P. J. H. Jacobs, H. Jobic, J. H. M. C. van Wolput and R. A. van Santen. p. 315

フーリエ変換赤外スペクトルおよび非弾性中性子散乱を用いたHYゼオライトの研究

A simple, systematic method for the generation periodic, 2-dimensional, 3-connected nets for the description of zeolite frameworks

I. G. Wood and G. D. Price p. 320

ゼオライト骨格の記述のための発生した周期的, 2次元, 3方向に連結した網目の簡単で系統的方法

Letter to the Editor

A usual explanation of the "unusual mechanism of Lewis acidity manifestation in HZSM-5 zeolites"

D. S. Bystrov p. 328

「HZSM-5ゼオライトにおけるルイス酸性の発現の普通でないメカニズム」の普通の説明

Patent Report.	p. 329
Calendar	p. 334

Vol. 12, No. 4 (1992)

PAPERS

The structure of calcined $\text{AlPO}_4\text{-31}$: A new framework topology containing one-dimensional 12-ring pores

J. M. Bennett and R. M. Kirchner. p. 338

焼成 $\text{AlPO}_4\text{-31}$ の構造: 一次元 12 員環細孔を持つ新しい結晶骨格トポロジー

Zeolite synthesis in the system pentaerythritol- $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CH}_3\text{OH}$

J. Li, G. Liu, W. Xu and Q. Ma. p. 343

ペンタエリトリール- $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ システムにおけるゼオライトの合成

Toluene alkylation over ZSM-5 zeolite catalysts with skeletal and nonskeletal boron

L. Z. Chen and Y. Q. Feng. p. 347

骨格および骨格外ホウ素を持つ ZSM-5 ゼオライト触媒を用いたトルエンのアルキル化

Solid-state n.m.r. and XRD study of the thermal stability of VPI-5: Assignment of ^{31}P and ^{27}Al MAS n.m.r. spectra

D. Akporiaye and M. Stöcker. p. 351

固体 n. m. r. および XRD を用いた VPI-5 の熱安定性の研究: ^{31}P および ^{27}Al MAS n. m. r. スペクトルの帰属

Flexibility of the RHO framework: A comparison of the Rb-exchanged zeolite and the novel composition $\text{Rb}_{24}\text{Be}_{24}\text{As}_{24}\text{O}_{96}\cdot 3.2\text{D}_2\text{O}$

J. B. Parise, D. R. Corbin, T. E. Gier, R. L. Harlow, L. Abrams and R. B. Von Dreele. p. 360

RHO 骨格の柔軟性: Rb-交換ゼオライトと新規な $\text{Rb}_{24}\text{Be}_{24}\text{As}_{24}\text{O}_{96}\cdot 3.2\text{D}_2\text{O}$ 組成の比較

Further investigations of nucleation by initial breeding in the Al-free $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ system

E. A. Tsokanis and R. W. Thompson. p. 369

Al を含まない $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 系における初期増殖による結晶核生成のさらなる研究

MAS n.m.r. and i.r. studies of pillared clays

L. Zheng, Y. Hao, L. Tao, Y. Zhang and Z. Xue. p. 374

MAS n. m. r. および i. r. を用いた柱を立てた粘土の研究

E.p.r. study on the incorporation of Fe(III) ions in ZSM-5 zeolites in dependence on the preparation conditions

A. Brückner, R. Lück, W. Wieker, B. Fahlke and H. Mehner. p. 380

e. p. r. を用いた ZSM-5 ゼオライト中への Fe(III) イオン取り込みに関する調製条件の影響

Crystallization kinetics of SAPO-37

M. J. Franco, J. Pérez-Pariente, A. Mifsud, T. Blasco and J. Sanz. p. 386

SAPO-37 の結晶化速度論

Modification of offretite and omega zeolites: Part I. Structural characterization

E. Ponthieu, P. Grange, J.-F. Joly and F. Raatz. p. 395

オフレタイトおよびオメガゼオライトの修飾: Part I. 構造のキャラクタリゼーション

Modification of Offretite and omega zeolites: Part II. An X.p.s. characterization

E. Ponthieu and P. Grange. p. 402

オフレタイトおよびオメガゼオライトの修飾: Part II.

X. p. s. を用いたキャラクタリゼーション

Synthesis of ZSM-20 using crown ethers

J. Dwyer and K. Karim. p. 412

クラウンエーテルを用いた ZSM-20 の合成

X.p.s. study copper-containing Y zeolites for the hydration of acrylonitrile to acrylamide

V. K. Kaushik and M. Ravindranathan. p. 415

X. p. s. を用いたアクリロニトリルのアクリルアミドへの水素化のための銅を含む Y ゼオライト触媒の研究

On the e.s.r. line widths of hydrated Cu^{2+} in zeolites

F. Uzun, F. Köksal and R. Tapramaz. p. 420

ゼオライト中の水和 Cu^{2+} の e. s. r. 線幅

Preferred sites for the isomorphous substitution of boron in ZSM-5 zeolite structure

R. Vetrivel. p. 424

ZSM-5 ゼオライト構造中のホウ素の同形置換のための好ましいサイト

A proposal for a mechanism of nucleation in zeolite synthesis

G. O. Brunner. p. 428

ゼオライト合成における結晶核生成メカニズムの提案

Letters to the Editor

ZSM-11 and its ferrisilicate analogs: comments on the paper of Reddy et al.

J. Dewing and J. Dwyer. p. 431

ZSM-11 およびフェリシリケート類似体: Reddy らの論文に対するコメント

On the anisotropy of the optical properties of zeolites loaded with organic molecules

F. Marlow and J. Caro. p. 433

有機分子のつまったゼオライトの光学的性質の異方性

Patent Report. p. 435

Obituary and Calendar. p. 444

お知らせ

第8回ゼオライト研究発表会

ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究は近年めざましい発展を遂げています。新しいタイプのゼオライトが次々合成されている一方、層状化合物の層間を架橋しマイクロポアをつくるなどの手法が発展し、マイクロポーラスクリスタルの科学ともいうべき分野を形成しつつあります。ゼオライト研究発表会は、ゼオライトなどのマイクロポーラスクリスタルに関連した全ての分野からの多数の研究発表と活発な討論の場を提供し、学際的な交流を深めて参りました。今秋も「第8回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で開催いたします。基礎から応用にわたる広範な分野から、ゼオライトおよびその類縁化合物に関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることを期待しています。奮ってご参加下さい。

主 催 ゼオライト研究会

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

日 時 12月1日(火)、2日(水)

会 場 早稲田大学国際会議場

(JR山の手線、西武新宿線高田馬場駅徒歩20分、バス(学02)早大正門下車1分、地下鉄東西線早稲田駅徒歩5分、新宿駅西口バス(早77)早稲田下車3分)

テーマ ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類 1) 特別講演(2件予定)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。従って、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい。30分程度)、3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表、討論を含めて20分程度)

講演申込締切 9月7日(月)

講演申込: 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合

研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、FAX番号)を任意の用紙に記入し、下記あてにご郵送願います。

申込先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室内 ゼオライト研究会 研究発表会係 電話 03-3726-1111 内線 2123, FAX 03-3729-8499

登録費 会員(主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属する者を含む) 4,000 円、学生 1,000 円、非会員 6,000 円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

講演予稿原稿締切 11月6日(金) 10月上旬に所定の原稿用紙を送ります。

懇親会 12月1日(火) 講演終了後。早稲田大学25号館にて。会費 4,000 円(学生 2,000 円)の予定。

問い合わせ先 〒169 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科 菊地英一(電話 03-3203-4141 内線 73-3316)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学理学部地質学教室 荻原成騎(電話 03-3812-2111 内線 4523)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬(電話 03-3812-2111 内線 7259)、〒409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 西東京科学大学理工学部物質工学科 難波征太郎(電話 0554-63-4411 内線 2543)、または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 馬場俊秀(電話 03-3726-1111 内線 2625)

旅費援助候補者の募集について

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

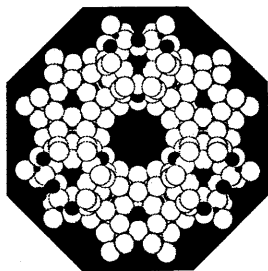
— 記 —

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

援助額 往復旅費実費。但し、打ち切り額を4万円とする。

採用人数 約5名を予定。

応募要領 B5用紙1枚に、氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月7日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。



ZMPC '93

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS

Second Circular/Call for Papers

Nagoya Congress Center
Nagoya, Japan
August 22-25, 1993

Organized by
Japan Association of Zeolites

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC'93). It will be held during August 22-25, 1993 at Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan. The Japan Association of Zeolites will organize this meeting as a continuation of the International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals (CMPC) which was held in 1990.

Scope

The Symposium will be devoted to the chemistry and application of natural or synthetic crystalline materials having porous structures, such as zeolites, aluminophosphate-based molecular sieves, layered silicates, zirconium phosphates, and so on. Non-crystalline materials having molecular sieving properties will also be included.

The major topics of the Symposium will be:

1. Crystal Chemistry
2. Synthesis
3. Ion Exchange and Modification
4. Adsorption and Diffusion
5. Intercalation and Cross-linking
6. Host-Guest Interactions
7. Catalysis
8. Applications

Scientific Program

The scientific program will consist of plenary lectures, invited lectures, and general papers of oral or poster presentations. The following guest speakers are expected.

- Herman van Békum (Delft University of Technology, the Netherlands)
- Abraham Clearfield (Texas A & M University, U.S.A.)
- Avelino Corma (Universidad Politécnica de Valencia, Spain)
- Gary L. Haller (Yale University, U.S.A.)
- Tomoyuki Inui (Kyoto University, Japan)
- Hellmut G. Karge (Fritz Haber Institute of Max Planck Society Berlin, Germany)
- Min En-Ze (Research Institute of Petroleum Processing, P.R. China)
- Yoshio Ono (Tokyo Institute of Technology, Japan)
- Lovat V.C. Rees (Imperial College of Science, Technology and Medicine, U.K.)

Scientific Contributions

Instructions for Authors

All authors are requested to submit an abstract of **two pages** (1.5 line spacing on A4 or 8"X11" size paper with margins of at least 2cm in a camera-ready form), including tables, figures and references. The first page should include the title of the paper, the name, affiliation and address of the authors, underlining the name of the author to whom correspondence should be addressed. On the right top corner of the abstract the number of the topics in the Scope of the Symposium in which the paper is to be accommodated, and the mode of presentation (Oral, Poster, or Either Oral or Poster) by the authors' choice should be addressed.

Selection of papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the two-page abstracts. Four copies of the abstract should be sent to Professor Y. Izumi, Secretary of the Symposium, by November 30, 1992.

Notice of acceptance of papers and mode of presentations will be sent by the Program Committee to the authors by February 15, 1993.

Proceedings

The organizers expect to publish the Proceedings of the Symposium from Kodansha/Elsevier, including invited presentations and oral papers after a scientific review.

Language

English is the official language of the Symposium.

Location

Nagoya is located between Tokyo and Osaka, and is easily accessible from either city within two hours by the Shin-kansen (bullet train). Nagoya can also be reached by a direct flight from Asia, Europe, North America, and Oceania.

Correspondence

Professor Yusuke Izumi

Secretary, ZMPC'93

Department of Applied Chemistry

School of Engineering, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01 JAPAN

Facsimile +81-52-782-8649

Phone +81-52-781-5111, ext. 4495

Key Dates

November 30, 1992 Deadline for extended abstract

February 15, 1993 Notice of acceptance

March 31, 1993 Final circular

June 20, 1993 Deadline for registration

August 22, 1993 Symposium begins

January, 1994 Publish of the proceedings

Organizing Committee

Y. Murakami, Nagoya University (Chairman)

Y. Izumi, Nagoya University (General Secretary)

T. Hattori, Nagoya University

T. Inui, Kyoto University

E. Kikuchi, Waseda University

A. Kinoshita, Catalysts & Chemicals Industries

H. Nakajima, Asahi Chemical Industry

S. Namba, The Nishi Tokyo University

M. Niwa, Tottori University

Y. Ono, Tokyo Institute of Technology

H. Sagara, JGC Corporation

K. Segawa, Sophia University

K. Tada, Toray Industries

T. Tatsumi, The University of Tokyo

K. Tsutsumi, Toyohashi University of Technology

K. Usui, Mizusawa Industrial Chemicals

M. Utada, The University of Tokyo

K. Wada, Mitsubishi Kasei Industries

T. Yamamoto, Idemitsu Kosan

S. Yamanaka, Hiroshima University

T. Yanagawa, Lion Corporation

T. Yashima, Tokyo Institute of Technology

M. Yoshiyagawa, Tosoh Corporation

Local Committee

T. Mori, GIRI, Nagoya

M. Onaka, Nagoya University

A. Satsuma, Nagoya University

K. Urabe, Nagoya University

International Advisory Board

W.O. Haag, Mobil, U.S.A

A. Iijima, Univ. Tokyo (Prof. Emer.), Japan

P.A. Jacobs, K.U.Leuven, Belgium

M. Koizumi, Ryukoku Univ., Japan

C. Naccache, CNRS, France

B. Notari, ENI, Italy

P. Ratnasamy, National Chemical Lab., India

T. Takaishi, Toyohashi Univ. Tech. (Prof. Emer.), Japan

H. Tominaga, Saitama Inst. Tech., Japan

J. Weitkamp, Univ. Stuttgart, Germany

R. Xu, Jilian Univ., China

Note

3rd International Symposium on Spillover is scheduled at Kyoto during Aug. 17-20, 1993. For further details contact Prof. T. Inui, Department of Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606 Japan.

日本化学会 新潟年会へのお願い

日本化学会新潟年会は10月2日(金)~5日(月)まで、新潟大学五十嵐キャンパスにおいて開催されます。

ゼオライト関連分野として、次のシンポジウムを開きますので、多数ご参加下さい。

シンポジウム「マイクロ空間」

ゼオライト、層状シリケート、シリカゲル、活性炭など、細孔構造を有する物質は、吸着分子と相互作用して、特異な光化学物性、化学反応性を示すことが多い。

本シンポジウムは、マイクロ空間をもつ物質の合成と物性、マイクロ空間内で特異的に発現する物性や化学反応性を対象として、新しい発展と今後の方向を探るものである。

招待講演

○マイクロポーラス結晶化学の進歩

(化技研) 新 重光

○コンピューターグラフィックスによるマイクロ空間の視覚化と設計

(東北大工) 宮本 明

依頼講演

○ゼオライト空隙の利用とその直接観察

(東北大理) 寺崎 治

○マイクロ空間における形状選択的触媒作用

(東大工) 辰巳 敬

○二次元層間を利用した新しい化合物の合成

(山梨大工) 木野村鴨一

○粘土層間を配向場とした光化学反応

(名大工) 高木克彦

○イオン交換能を有する層状化合物の光触媒機能
 (東工大資源研) 堂免一成
 ○層状ホスホン酸ジルコニウムの合成とその触媒機能
 (上智大理工) 瀬川幸一
 新潟年会では、上記シンポジウムのほか、「無機固体の機能設計」などのシンポジウムも開催されます。詳細は「化学と工業」4月号をご参照下さい。

第36回粘土科学討論会のお知らせ

日本粘土学会は第36回粘土科学討論会を下記のように開催致します。

主 催 日本粘土学会

共 催 ゼオライト研究会他

期 日 平成4年9月3日(木)～5日(土)

会 場 西東京科学大学 (山梨県北都留郡上野原町ハツ沢)

日 程 9月3日(木): 一般講演, シンポジウム1
 9月4日(金): シンポジウム2, 特別講演
 9月5日(土): 一般講演, ポスター展示とポスター討論

◇特別講演者 (予定)

J. M. Serratosa (AIPEA国際粘土研究連合 会長)

M. Kužvart (チェコスロバキア Karlovy大学)

児玉秀臣 (カナダ Land Resource Research Center)

◇シンポジウムテーマ

機器, 解析技術の進歩と粘土科学

○参加登録および懇親会

登録: 9月3日午前10時より

参加登録費: 会員 2,000 円, 学生会員 1,000 円,
 非会員 3,000 円

懇親会: 9月4日 会費: 5,000 円 (学生会員は 3,000 円)

○問合せ先

〒409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢
 西東京科学大学理工学部物質工学科
 浅賀喜与志 または 林 剛
 TEL: 0554-63-4411
 FAX: 0554-63-4431

Zeolite '93

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

Boise, Idaho - June 20-27, 1993

In addition to poster presentations, the conference will include symposia with invited speakers on:

- Mineralogy & New Occurrences;
- Geosynthesis & Stability, Isotopic Studies;
- Presence in Petroleum Reservoirs;
- Adsorption, Catalytic, & Ion-Exchange Properties;
- Water & Wastewater Treatment;
- Radioactive Fallout Treatment & Nuclear Waste Containment;
- Heavy Metal Removal;
- Animal Nutrition;
- Agronomic & Horticultural Applications;
- Production & Marketing;
- Building & Construction Uses.

An all-participant mid-week field trip is included and an optional 3-day post-conference field trip is offered.

Conference Information:

F. A. Mumpton
 Department of the Earth Sciences
 SUNY-College at Brockport
 Brockport, NY 14420
 716-395-2334 Fax: 716-395-2416

Technical Program:

J. R. Boles
 Department of Geological Sciences
 University of California
 Santa Barbara, CA 93106
 805-893-3719 Fax: 805-893-2314

第3回スピロオーバー国際会議

— 触媒の基礎過程から応用まで —

**Third International Conference on Spillover
(ICSP 3)**

— From Fundamental Processes to Applications —

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

2nd Circular を御希望の方は，下記連絡先までお
申し込み下さい。なお，講演応募スケジュールは以
下のとおりです。またプロシーディングスはエルゼ
ビア社出版の「Studies in Surface Science and
Catalysis」シリーズに収録され，会議で使用されま
す。

Extended Abstracts 原稿締切 1992年5月末
Proceedings 原稿締切 1992年12月末
Final Announcement 送付 1993年3月末
連絡先：〒606 京都市左京区吉田本町

京都大学工学部石油化学教室内
第3回スピロオーバー国際会議事務局
組織委員長 乾 智行
TEL：075-753-5682(直)
FAX：075-771-7285(直)

質 問 募 集

本紙ではVol. 7, No.1よりQ & Aのコーナーを設けました。
ゼオライトに関する質問がございましたら下記宛にお送りください。

〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33
千葉大学工学部応用化学科
上 松 敬 禧

《国際会議より》

**“Seventh International Symposium on Relations
between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis”**

5月17日より21日まで、東京で標題の国際会議(第7回均一系・不均一系触媒国際会議)が行われた。ここでは、ゼオライトおよび層状化合物に関する内容での講演ないし発表のタイトルを紹介する。

(PL: Plenary Lecture, IN: Invited Lecture, G: General Lecture, P: Poster Presentation)

- G1 Carbonyl Complexes in Pillared Clays
M. B. Logan, R. P. Cooney, R. F. Howe (Univ. New South Wales, Australia, Univ. Auckland, New Zealand)
- PL2 Molecular Aspects of Pillared Anionic Clay Synthesis and Catalysis
T. J. Pinnavaia (Michigan State Univ., USA)
- IN3 Designer Zeolites: Intrazeolite Tungsten and Molybdenum Oxide Supralattices
G. A. Ozin, S. Özkar, R. A. Prokopowicz (Univ. Toronto, Canada)
- G4 Zeolite Inclusion Compounds: Synthesis, Characterization and Catalysis
B. V. Romanovsky, A. G. Gabrielov (Moscow State Univ., Russia)
- G5 Cr(II) and Cr(III) Ions Grafted at Internal Nests of a Pentasilic Zeolite (Silicalite): Characterization and Formation of Polycarbonylic, Polynitrosylic and Mixed Species by Interaction with CO and NO
G. Spoto, S. Bordiga, E. Garrone, G. Ghiotti, G. Petrini, G. Leofanti, A. Zecchina (Univ. Torino, ENICHEM ANIC, Italy)

Hydroformylation

- P15 Ethylene Hydroformylation on Rh-Y Zeolite
A.-M. Liu, L. Huang, Y.-D. Xu, X.-X. Guo (Dalian Inst. Chem. Phys., Dalian, China)
- P19 Hydroformylation of 1-Hexene by Soluble and Zeolite-Supported Iridium Species
J.-Z. Zhong, Z. Li, C.-Y. Wang (Taiyuan Univ. Tech., Taiyuan, China)

CO Hydrogenation

- P24 The Influence of the Catalyst Preparation on the Catalytic Properties of Co/X-Zeolite
Y.-W. Chen, W.-J. Wang (Natl. Central Univ., Taiwan, China)
- P26 EXAFS and FTIR Characterization of NaY Zeolite Encapsulated Platinum Carbonyl Clusters $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=3, 4$) and Their Effective Catalysis in CO+NO Reaction
G.-J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa (Hokkaido Univ., Japan)

Dehydrogenation

- P44 Catalysis of Zeolite Molecular Sieves Containing Iron for Ethylbenzene Dehydrogenation
Q. Kan, Z. Wu, R. Xu, X. Liu, S. Peng (Jilin Univ., Changchun, Shanxi Inst. Coal Chem., Taiyuan, China)

Hydrogenation

- P59 Syntheses and Catalytic Behavior of Hectorite-Intercalated Rhodium Complexes
S. Shimazu, S. Nakamura, I. Takehara, T. Uematsu (Chiba Univ., Japan)
- P66 Hydrogenation and Isomerization of Dienes over Group 6 Metal Carbonyl Encapsulated in Zeolite
Y. Okamoto, H. Kane, H. Onimatsu, T. Imanaka (Osaka Univ., Japan)

Oxidation, Part I

- P148 Catalytic Synthesis of Heterocyclic Compounds—Development of New 2-Cyanopyrazine (CPZ) Synthesis and Study of Pyridine Bases Synthesis by Modified ZSM-5 Zeolite
N. Abe, T. Syoji, T. Niwa, S. Shimizu (Koei Chem. Co., Japan)

Acid Catalysis

- P178 Catalyst Design of Two-Dimensional Zirconium Phosphonates
K. Segawa, N. Kihara, H. Yamamoto (Sophia Univ., Japan)
- P179 Direct Amination of 2-Methylpropene with Ammonia into t-Butylamine
N. Mizuno, M. Tabata, M. Iwamoto (Hokkaido Univ., Japan)
- P180 The Role of Multi-Point Bonding Centers in the Ethylene Oligomerization on Zeolites and Phosphoric Acid
A. G. Anshits, N. N. Shishkina, S. N. Vereshchagin (Inst. Chem. Natural Org. Mater., Russia)

- P181 Catalytic Properties of Lanthanide Metals Introduced into Y-Zeolites
T. Baba, R. Koide, S. Hikita, G. J. Kim, Y. Ono (Tokyo Inst. Tech., Japan)
- P182 Surface Organometallic Chemistry on Zeolites: Reaction of Tetrabutyltin with External Surface of Morde-
nite. Application to Isomerization of C₈ Aromatics
Ch. Nedež, A. Theolier, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, M. Liddell, F. Raatz, Ch. Travers, J. F. Joly
(CNRS, IFP, France)
- P182' Alkylation of Biphenyl with Propene on HNa-Mordenite
E. Kikuchi, T. Urata, T. Matsuda (Waseda Univ., Japan)

(中田記)

— 写 真 募 集 —

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

〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部応用化学科

上 松 敬 禧

最近の公開特許から

国内特許

- 3-249940: アンモニウムイオン選択性吸着剤およびその製造法 (富田製薬)
- 3-285957: アスファルトの熱軟化および熱変形の防止剤 (新日本製鉄)
- 4-500060: 水性アルミノシリケート懸濁液から湿潤錬磨により粗粒を除去する方法 (ヘンケル KG アウフ アクチュエン)
- 3-505225: アルファーオレフィン 2 量体による芳香族アルキル化 (モービル オイル)
- 3-505338: パラフィンの脱水素を伴うオレフィンのエーテル化および液体燃料への転化 (モービル オイル)
- 3-505343: 高粘度指数を有する合成ポリオレフィン潤滑剤配合物 (モービル オイル)
- 3-505467: 高オクタン価ガソリンの製造方法 (モービル オイル)
- 3-505588: アルコールのエーテル富含ガソリンへの転化 (モービル オイル)
- 3-505592: 結合ゼオライト触媒を使用する改質法 (シェブロン リサーチ)
- 3-505601: 重油接触分解法および装置 (モービル オイル)
- 3-505603: 原料の抽出を伴うアルコールからのガソリンおよびエーテルの複合製造法 (モービル オイル)
- 3-505608: ガソリン中の高オクタン価エーテルの生産及びオレフィン転化を高める複合方法 (モービル オイル)
- 3-505720: 結晶性アルミニウムホスフェート組成物 (ダウ CHEM)
- 3-505839: ゼオライトベータ炭化水素転化触媒の製造法 (モービル オイル)
- 3-505844: 貴金属含有触媒およびその製造方法 (モービル オイル)
- 3-505890: 炭化水素の接触分解 (モービル)
- 3-506046: エーテルに富んだ液体燃料の一体化製造法 (モービル オイル)
- 4-11948: 抗菌性吸水性成形体 (萩原技研, 日本電子材料)
- 4-30789: 蚕の無菌飼育方法及びこれに使用する飼育器 (苅坂喜淳)
- 4-31495: 重質ナフサの改質方法 (出光興産)
- 4-31570: プール水の循環浄化装置 (杉本昭寿)
- 4-33843: 抗菌性被膜およびその形成方法 (武内プレス工業, シナネンニューセラミック)
- 4-34100: 消臭壁紙 (日本化成)
- 4-35724: 排ガスの浄化方法 (三菱重工業)
- 4-35747: 窒素酸化物の分解触媒 (三菱重工業)
- 4-36207: 農園芸用殺菌剤 (住友化学工業)
- 4-36208: 農園芸用殺菌剤 (住友化学工業)
- 4-36398: 高嵩密度粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 4-36400: ゼオライト含有液体洗浄剤組成物 (ライオン)
- 4-36577: 冷蔵庫の扉体 (松下冷機)
- 4-37604: ゼオライトをイオン交換する方法 (鐘紡)
- 4-39358: 汚物処理剤 (後藤哲男)
- 4-40238: 排ガス処理触媒の製造法 (三菱重工業)
- 4-40239: 排ガス浄化触媒及びその使用方法 (東ソー, トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 4-40862: 畜産用飼料の変敗防止剤とその利用方法 (島根県)
- 4-41448: 高純度シクロヘキサノールの製造方法 (旭化成工業)
- 4-45197: 油脂の濃縮分離方法 (鐘淵化学工業)
- 4-45819: 空気浄化用フィルタ (松下電器産業)
- 4-45820: 空気浄化用フィルタ (松下電器産業)
- 4-45829: 浸透気化分離膜, 浸透気化分離装置および浸透気化分離方法 (信越ポリマー)
- 4-45834: 金属付着無機質微粉末の製造法 (増幸産業)
- 4-46131: キシレンの異性化法 (モービル オイル)
- 4-46133: シクロヘキサノール-1, 2-ジオールの製造方法 (ダイセル化学工業)
- 4-46139: カルボン酸類を製造する方法 (相模中央化学研究所)
- 4-46945: 農業用塩化ビニル系樹脂組成物 (共同薬品)
- 4-47003: ゴルフ場の公害防止方法 (ビオーラジャパン)
- 4-48999: 腐敗性物質の浄化処理剤 (山田耕二)
- 4-49203: 切花の鮮度保持剤 (新東工業)
- 4-49227: 浴用剤組成物 (桜下昌市, 渋谷見不二彦)

- 4-49252: 2, 6-ジメチルナフタリンの製造方法 (帝人)
- 4-49253: 2, 6-ジメチルナフタリンの製造法 (三菱化成)
- 4-49261: 2-アルコキシシクロヘキサノールの製造方法 (ダイセル化学工業)
- 4-50115: 高耐熱水性遷移金属含有ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 4-50250: 含塩素樹脂粉末安定剤 (旭電化工業)
- 4-50292: 合成樹脂用の油化装置 (ユーエスエス)
- 4-50293: 合成樹脂用の油化装置 (ユーエスエス)
- 4-50367: 白度に優れた抗菌性ポリエステル繊維の製造方法 (鐘紡)
- 4-50368: 白度に優れた抗菌性ポリエステル繊維の製造方法 (鐘紡)
- 4-50800: 放射性洗濯廃液の処理方法 (荏原製作所)
- 4-51844: 干物類の保存剤及び保存方法 (日本化薬)
- 4-54105: 植物の生育促進剤 (中埜酢店)
- 4-55207: コンベアベルト (新神戸電機)
- 4-55301: メタノールの改質方法 (三菱重工業)
- 4-55310: 高耐熱水性遷移金属含有ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 4-55540: 床下調湿ならびに防虫工法 (加登屋)
- 4-57989: 水解性シートおよび水解性包装体 (ライオン)
- 4-59013: 酸素濃縮装置 (協和化工)
- 4-59053: 遷移金属置換ウルトラマリン触媒 (第一化成工業)
- 4-59054: 排ガス浄化用触媒および排ガスの浄化方法 (バブコック日立)
- 4-59096: 複合担体によるアンモニア酸化細菌の固定化法 (水道機工)
- 4-59616: 水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩およびその製造方法ならびにそれを用いる炭化水素油の接触分解法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)
- 4-59769: エポキシサイドの製造方法 (三井東圧化学)
- 4-59771: トランス-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の製造方法 (新日本理化)
- 4-62499: 可燃性ガス捕集装置 (川崎重工業)
- 4-63140: ゼオライト触媒 (新技術事業団)
- 4-63142: 懸濁液のイオン交換処理装置 (ファインクレイ, 共進工業)
- 4-63176: 全熱交換器用金属シートの製造法 (日鉄鉱業)
- 4-63907: エンジン排ガスの浄化方法 (三菱重工業)
- 4-65315: β スボジューメンの製造方法 (ソブエクレ-商事)
- 4-65316: ゼオライト造粒体 (旭硝子)
- 4-65494: 自動食器洗浄機用洗浄剤組成物 (花王)
- 4-66029: マッシュルームの栽培用
- 4-66048: 青果物鮮度保持方法 (大日本印刷)
- 4-66124: 脱臭剤 (松下電器産業)
- 4-66512: 表面がポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤およびその製造方法並びに抗菌性樹脂組成物 (新東工業, 涛和化学)
- 4-68068: 抗菌, 防カビ性のワックス組成物及びその製造法 (リンレイ, 鐘紡, 萩原技研)
- 4-69348: 2, 6-DET または 3, 5-DET をそれ等と他の DET 異性体との混合物から回収するためのクロマトグラフ分離法 (ユーオーピー)
- 4-69366: 4-イソプロピルアニリンの製造方法 (三井石油化学工業)
- 4-71562: 台車コロ (前田華郎, 鐘紡)
- 4-72397: 自動食器洗浄機用洗浄剤組成物 (花王)
- 4-72413: 逆洗型パライクレ-ト・フィルタ (日野自動車工業)
- 4-73294: 抗菌紙と, その製造方法 (鐘紡, 中川製紙, 大阪合同)
- 4-73312: 土木建築用間隙充填方法及びその充填材用組成物 (奥多摩工業)
- 4-74101: 気化性薬剤が混入された樹脂 (バイオ技研)
- 4-74139: 第三級オレフィンの製造方法 (住友化学工業)
- 4-74142: 2, 6-ジメチルナフタリンの製造方法 (帝人)
- 4-74153: テレフタル酸の製造方法 (三井石油化学工業)
- 4-74528: 脱酸素剤 (パウダーテック)
- 4-76020: エポキシ樹脂組成物 (新日本理化)
- 4-77305: 三弗化窒素ガスの製造方法 (三井東圧化学)
- 4-77306: 三弗化窒素ガスの製造方法 (三井東圧化学)
- 4-77311: 抗菌性ケイ酸アルミニウム組成物及びその製造方法 (朝日化学工業)
- 4-78442: 窒素酸化物分解用触媒 (工業技術院長, 石油産業活性化センター)
- 4-78443: 排ガス浄化用触媒及びその使用方法 (東ソ

- ー)
- 4-78444: 排ガス浄化用触媒及びその使用法 (東ソ
ー)
- 4-78445: 排ガス浄化用触媒及びその使用法 (東ソ
ー)
- 4-79845: 飼料の粒状添加材 (常陸化工)
- 4-79959: 空気清浄化物 (新日本製鉄)
- 4-79962: 芳香発生装置 (花王)
- 4-79963: 脱臭装置 (日立製作所)
- 4-80290: 地盤注入剤 (日本化学工業)
- 4-500071: 直鎖アルカン炭化水素の末端塩素化
(インラッド ING)
- 4-500199: クリンカーの製造方法 (マギンダッグ
スタイリッシュ マグネジット IND)
- 4-500211: 1, 1, 1, 2- テトラフルオロエタンの精
製方法 (アライド シグナル)
- 4-500381: 潤滑油を製造するための接触脱ロウ方
法 (モービル オイル)
- 4-500501: 不透明カオリンピグメント及びそれを
製造する方法 (スイール カオリン)
- 4-500661: ゼオライト ZSM- 35 の合成 (モービ
ル オイル)
- 4-500667: 芳香族流から不純物を除去する方法
(イーストマン コダック)
- 4-500806: ピリジン塩基合成方法及びそのための
触媒 (レイリー IND)
- 4-500808: 形状選択的酸性結晶質分子ふるい触媒
を用いるナフチル化合物の選択的ジイソプロピル
化の方法 (カタリテイカ)
- 4-500814: ゼオライト上におけるナフタレンの選
択的シクロアルキル化 (ミシュラン ルシェルシ
ュ エ テクニク)
- 4-501101: 重力場での結晶化 (バツテル メモリ
アル INST)
- 4-501129: 界面活性剤含有顆粒の製法 (ヘンケル
KG アウフ アクチェン)

US Patent

- US 5096710: Poison bait for control of noxious insects (Sumitomo Chemical)
- US 5097061: Method for preparing alpha-(4-isobutylphenyl)propionic acid or its precursor (Nippon
Petrochemicals)
- US 5098448: Process for the production of molecular sieve granulates (Bayer)
- US 5098555: Use of SZM-57 in catalytic cracking for gasoline octane improvement and co-production
of light olefins (Mobil)
- US 5098577: Method for contacting active material with liquids and separating same (Pq Corp)
- US 5098685: Zeolite BU-2 (ICI)
- US 5098686: Synthesis of zeolites of faujasite structure (Nationale Elf Aquitaine)
- US 5098687: Substituted aluminosilicate compositions and process for preparing same (UOP)
- US 5098877: Reforming/dehydrocyclization catalysts (UOP)
- US 5098894: Binderless zeolite catalysts, production thereof and catalytic reaction therewith (Toa
Nenryo Kogyo)
- US 5100447: Argon recovery from partial oxidation based ammonia plant purge gases (BOC)
- US 5100533: Process for production of iso-olefin and ether (Mobil)

- US 5100534: Hydrocarbon cracking and reforming process (Mobil)
- US 5100535: Method for controlling hydrocracking operations (Mobil)
- US 5100587: Solid-state radioluminescent zeolite-containing composition and light sources (U S of America Energy Department)
- US 5100596: Synthesis of membrane composed of a pure molecular sieve (Mobil)
- US 5100635: Carbon dioxide production from combustion exhaust gases with nitrogen and argon by-product recovery (BOC)
- US 5100636: Method for the preparation of crystalline and zeolitic aluminosilicates (Vereinigte Aluminium-Werke)
- US 5100644: Process for inserting silicon into zeolite frameworks (UOP)
- US 5100671: Coating material for medical care (-)
- US 5100852: Compounds of catalysts for dealkoxylation of gem-dialkoxy (Degussa)
- US 5100853: Molded aluminosilicate catalyst and method for its preparation (Vereinigte Aluminium-Werke)
- US 5100930: Food container (Sumitomo Chemical)
- US 5102428: Integrated process for the production of diisopropyl ether and gasoline (Mobil)
- US 5102530: Cracking catalysts with octane enhancement (Grace, W R & Co-Conn)
- US 5102641: Zeolite NU-87 (ICI)
- US 5102644: Method for producing zeolites (Mobil)
- US 5102839: Zeolites of increased hydrogen adsorption capacity (Mobil)
- US 5103066: Dehydrogenation of alcohols over non-acidic metal-zeolite catalysts (Mobil)
- US 5104425: Gas separation by adsorbent membranes (Air Products and Chemicals)
- US 5104566: Stable zeolite/succinoglycan suspensions (Rhone-Poulenc Chimie)
- US 5104568: Granular detergent compositions built with 2,2'-oxodisuccinate and zeolite A, process to make same, and agglomerated detergency builder (Procter & Gamble)
- US 5104584: Composition and method for fabric encrustation prevention comprising a lignin derivative (Clorox)
- US 5104594: Drying the surface of a fresh concrete body (Hochtief AG Vorm Gebr Helfmann)
- US 5104902: Conversion of synthesis gas into hydrocarbons (Broken Hill Proprietary)
- US 5104965: Process for the preparation of crystalline poly(ethylene terephthalate) (Eastman Kodak)

- US 5105022: Preparation of 1,2-dialkoxyethenes (BASF)
- US 5105023: Process for the hydration of olefins cross reference to related applications (Mobil)
- US 5105038: Synthetic polyolefin lubricant blends (Mobil)
- US 5105039: Process for producing lubricant fluids of improved stability (Mobil)
- US 5106217: Thermocolor ribbon and method of making same (Pelikan AG)
- US 5106389: Process for conversion of light paraffins to alkylate in the production of tertiary alkyl ether rich gasoline (Mobil)
- US 5106405: Horticultural medium consisting essentially of natural zeolite particles (Soil Conservation Institute)
- US 5106484: Purifying feed for reforming over zeolite catalysts (Bxxon Chemical Patents)
- US 5106485: Catalytic cracking of hydrocarbons with a mixture of zeolite L and zeolite Y (Engelhard)
- US 5106549: Titania extrudates (Shell Oil)
- US 5106797: Refractory material produced from red mud (Alcan International)
- US 5106798: Method for regenerating a group VIII noble metal deactivated catalyst (Bxxon Research and Engineering)
- US 5106801: Zeolite SSZ-31 (Chevron Research and Technology)
- US 5106802: Catalyst for purification of exhaust gas from diesel engine (Nippon Shokubai)
- US 5106803: Reforming using a bound zeolite catalyst (Chevron Research and Technology)
- US 5106941: Process for the preparation of crystalline poly(cyclohexanedimethylene terephthalate) (-)
- US 5107042: Preparation of olefins using selectively protonated zeolite (Arco Chemical Technology)
- US 5107047: Zeolite MCM-22 catalysts for olefin isomerization (Mobil)
- US 5107052: Extraction of dimethyl paraffins from isomerates (UOP)
- US 5107054: Zeolite MCM-22 based catalyst for paraffin isomerization (Mobil)
- US 5107060: Thermal cracking of mercury-containing hydrocarbon (Mobil)
- US 5107061: Removal of organochlorides from hydrocarbon feed streams (Bxxon Chemical Patents)
- US 5107062: Zeolitic para-xylene separation with tetralin derivatives as heavy desorbent (UOP)
- US 5107118: Measurement of water levels in liquid hydrocarbon media (UOP)

- US 5107395: Method of producing insulating oil comprising dibenzylbenzene (Nippon Petrochemicals)
- US 5108579: Zeolites (ICI)
- US 5108582: Cleanup of hydrocarbon-conversion system (UOP)
- US 5108617: Method of using zeolites for adsorbing detergents (-)
- US 5108969: Low acidity catalyst for conversion of paraffins to olefins and/or aromatics (Mobil)
- US 5108970: Catalysts and process for oligomerization of olefins with nickel-containing zeolite catalysts (Exxon Chemical Patents)
- US 5108978: Multifunctional catalysts containing cerium, uranium and at least one other metal, for converting pollutants emitted by internal combustion engines, and their preparation (Institut Francais du Petrole)
- US 5109032: Foamed heat insulation material (Matsushita Refrigeration)
- US 5109139: Process control of process for purification of linear paraffins (Exxon Chemical Patents)

「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・ゼオール)
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.3 平成4年8月25日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
(電話(03)3726-1111 内線2123)

印 刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内
(電話(03)3918-7348)