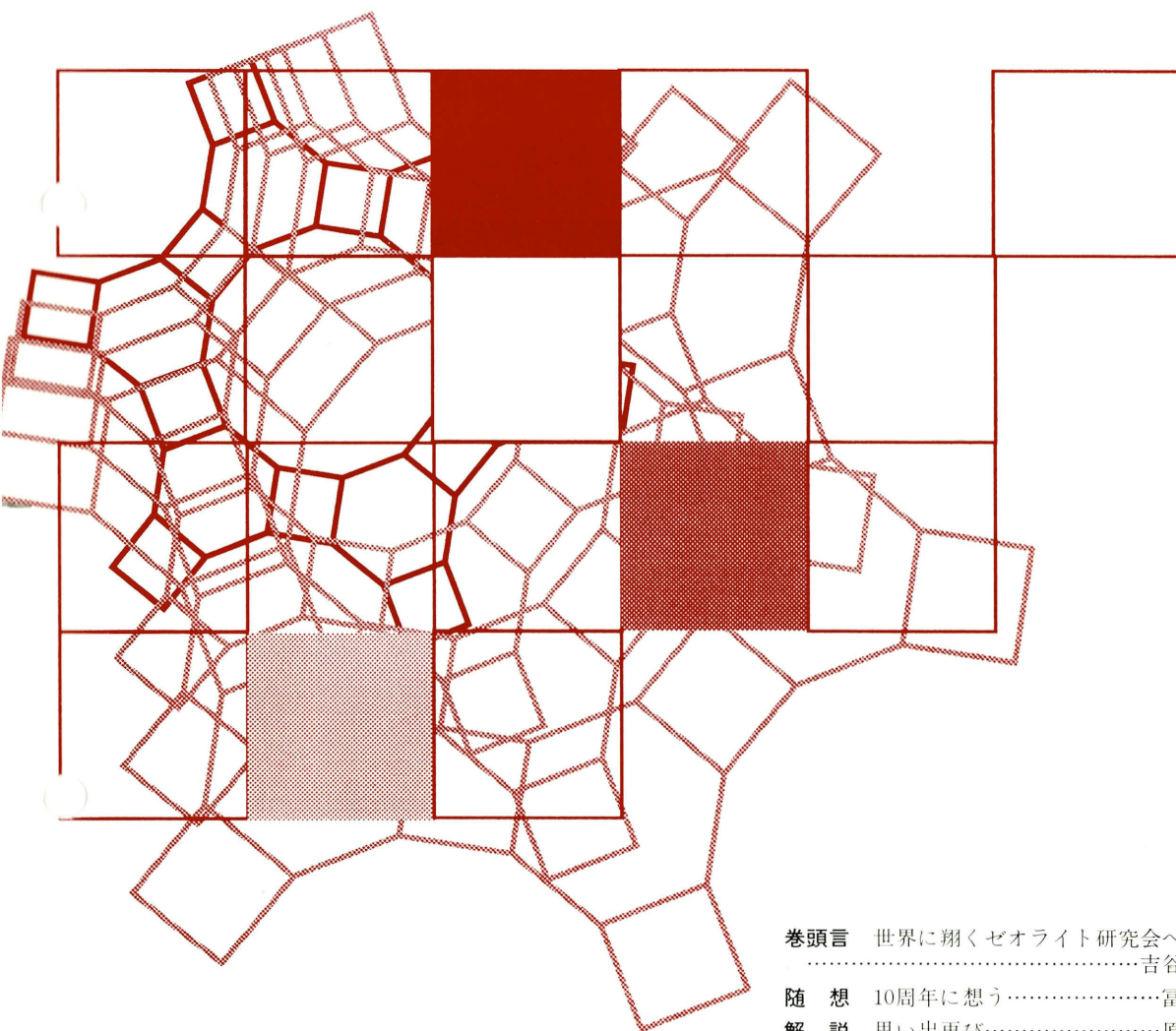


Vol.10
No.1
1993

ゼオライト

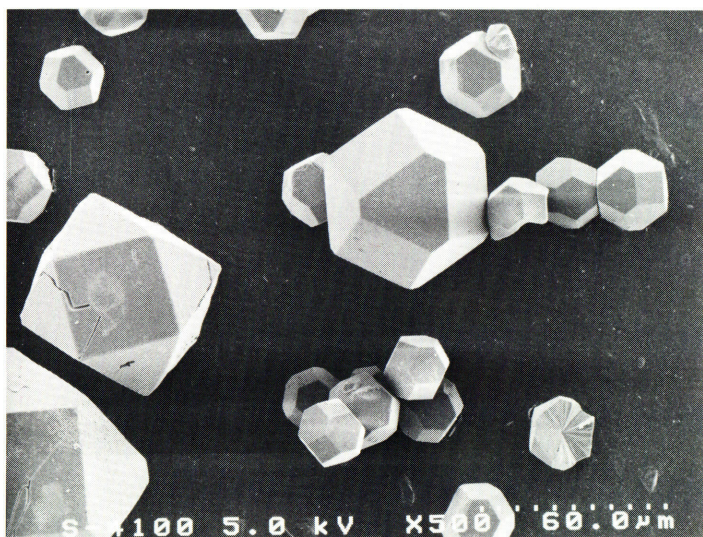
ZEOLITE NEWS LETTER



巻頭言	世界に翔くゼオライト研究会へ	吉谷川 亮	1
随想	10周年に想う	富永博夫	2
解説	思い出再び	原 伸宜	3
解説	ゼオライトとの出会い	小泉光恵	6
解説	バイメタルクラスターをゼオライト 細孔内に分子構築する——その構造と触媒 機能	市川 勝	9
解説	合成ゼオライトの用途及び市場動向	今福繁久, 小川政英	26
平成4・5年度理事会および総会			32

ゼオライト研究会
Japan Association of Zeolite

会則(35) レポート(36) 文献紹介(39, 41)
お知らせ(43) 最近の公開特許から(49)
法人会員名簿(59)



Cloverite (CLO)

試料：Dr. H. Kessler and Miss C. Schott

(提供：寺崎 治, 大砂 哲)

《巻頭言》

世界に翔くゼオライト研究会へ

東ソー株式会社 吉谷川 亮
(ゼオライト研究会副会長)



新しい年を迎え、会員の皆様方には益々の御健勝のこととお慶び申し上げます。

早いもので、ゼオライト研究会も1984年1月に発足致しまして、10年目を迎える事になりました。また今年8月には名古屋におきまして、当会と致しましては、第二回目の国際会議『ZMPC '93』を開催致します。当研究会の新しい時代への、飛躍の年にしたいものです。

新しい21世紀にむけての、最後の10年となる1990年代に入って、ソ連、東欧圏における政治的混乱、民族主義の台頭などによる軋轢、これに伴う経済活動の混迷は、大きな社会問題となっております。さらには、早魃と内戦による飢饉に苦しむアフリカ諸国の様に、多くの国々で貧困と混乱に苦しむ人々が、数多くおられます。さて国内に目を向けますと、不況の風こそ強く吹いてはおりますが、私達の日頃の生活は、内乱に苦しむ多くの人々に比較して、平和に送る事の出来る幸せを実感致します。

経済的に豊かさを持ち得た我が国が、世界平和に向けて貢献出来ることの一つに、科学による貢献があります。今こそ科学者にも、世界的視野で行動する事が求められる時代となりました。

ゼオライト研究会の活動方針の一部を御紹介しますと、『国際化』と『若い次世代研究者の育成』が上げられております。まさに時を得た方針であるかと存じます。同じ学問分野で研究を進める多くの海外の学者と、時と場所を同じくして討論を行う国際シンポジウムを我が国で開催する事は、知的刺激と進歩の為に不可欠の事と思ひますし、地理的に遠い国から、優れた研究者を招聘することも、世界の学会の活性化に、欠かす事の出来ない行事であると考えております。若い世代の育成策としましては、御存知の様に、国際会議の席におきまして、優れた研究成果を発表して頂くために、旅費の一部を援助させて頂く制度を導入しております。この制度を利用され、研究者として大きく翔たかれ、次代のゼオライト研究会の発展に寄与して頂きます様、お願い致します。

科学の世界に於いて、化学者は原子を組替え、全く新しい物質を創造し、また種々の物質に特定の機能を付与する事により、新しい価値を世間に提供してまいりました。その結果、人類の生活は飛躍的に豊かになり、多くの人々が飢えと病から解放されました。その反面、自然界に存在しない物質の、予見できない機能による負の効果や、物質濃度の局在の上昇による、例えばオゾン層の破壊の様に、予想も出来なかった影響が現れる等で、人類生活環境を含む自然環境に、取返しの付かない破壊を及ぼしております。限られた資源の地球の上で、自然と共に共存できる、豊かな人類社会を築くために、私達科学者に課せられた責務は重大であります。環境問題に悩み、その対策に苦慮している私達の苦い経験を、これから工業化を図る国々の人々に伝授し、共に、自然に逆らわない豊かで幸せな社会を建設する事が必要であるかと思ひます。

この観点から、ゼオライト関連化学を見ますと、基本的に天然に大量に存在する安全な物質の機能を、極限にまで引出す事にあります。こうした環境に優しい物質を使用して、地球環境問題に対応する事が必要です。例えば、ゴルフ場における水質対策に、天然ゼオライトが多く使用されていますし、洗剤用ビルダーとして、合成ゼオライトが、消費者に安心して採用されているのも、ゼオライトの持つ環境に優しい特性が評価されているからでしょう。その他にもゼオライトを、自動車の排ガスから、有害なNO_xを除去して、大気汚染から自然を保護する脱硝触媒として使用する研究も進められており、早期の実用化が期待されます。

ゼオライト関連化学は、ゼオライトの持つ細孔を制御する事による反応選択性の付与、イオン交換などによる修飾が容易な事等から、まだまだ有用な価値の発見が期待される興味ある学問分野であると信じて止みません。

終わりになりましたが、会員の方々の御活躍を、心から祈念して止みません。

《随 想》

10 周年 に 想 う

埼玉工業大学 富 永 博 夫

国際ゼオライト会議(IZC)に私が初めて参加したのは、1983年、米国のリノで開かれた第6回会議でした。この会議の総会で、小泉光恵先生(当時大阪大学産業科学研究所)がわが国を代表して1986年に第7回会議を東京に招致する立候補演説を行い、参加者全員による投票の結果、これが正式に決まりました。

実は、IZCの東京開催は以前からの懸案であり、日本国内では小泉先生や故高橋 浩先生(当時東京大学生産技術研究所)を中心にその招致のための準備が進められており、私も応分のお手伝いする約束をしていました。ところが、高橋先生の思いもかけない急逝により、その代役が東京在住の私に廻ってきたのでした。そこで私も急拠リノ会議に参加し、東京会議の準備のための勉強をすることになったのです。全くの新参の私でしたが、皆様の強力な応援活動の結果、このリノ会議でIZCの評議員に選出され、大きな責任を負うことになりました。

さてこの会議から帰国してからが大変でした。もとより当時のわが国には少なからぬゼオライト研究者は居りましたが、理学(地質学、鉱物学、結晶学、合成、物性など)、工学(触媒、吸着分離など)の分野の研究者の間の交流は必ずしも十分ではなく、その組織化が必要でした。さらに国際会議の開催には多額の費用を要します。その多くを参加費によって賄うにしても、会議の準備のための諸費用、そして遠隔地である日本に欧米から多数の参加を実現するための旅費援助の財源などを確保しなければなりません。

そこで浮上したのが、ゼオライト研究会をつくらう、というアイデアでした。幸いなことに関連産業界のご理解とご支援を頂けることになり、1984年1月11日、東京神田の学士会館でゼオライト研究会の発起人会、設立総会、そして記念講演会を開くことが出来ました。発足当時の法人会員は53社、個人会員は約100名でした。小泉先生を会長に戴き、飯島 東先生(東京大学理学部)と私が副会長を務め、東京工業大学工学部小野嘉夫先生の研究室に事務室を置き、ニュースレターを発行することにして船出したわけです。

手作りの小さな研究会でしたのに(むしろそのためにというべきでしょうか)、会員の皆様の献身的

な努力によって、研究会の運営は非常に円滑に行なわれ、研究発表会や講演会の開催、小冊子ながら充実した内容の「ゼオライト」の刊行などを通じて、研究会活動は予期した以上の成果を挙げました。そして研究会と表裏一体のように東京大会組織委員会の諸活動が進められ、その労苦を共にする中で培われた、会員の友情と信頼がやがて第7回国際ゼオライト会議の大成功を導いたと言って良いでしょう。

このように、IZC会議開催の支援という所期の目標を達成することが出来たわけですが、折角のゼオライト研究会を解散するのは惜しい、という会員の声が強くなり、その存続が可決され、研究会主催の定期的な国際会議の開催も含めて、研究交流活動を活発に展開して今日に至ったことは、誠に喜ばしい限りです。

私事で恐縮ですが、私自身もこのゼオライト研究会やIZCを通じて国内外に数多くの知己を得ることが出来、私の貧しい一生に豊かさが加えられたことを心から感謝しております。しかし、それもこれも高橋先生のご急逝につながるとすれば、深い思いに誘われざるを得ません。

さて、こうしてゼオライト研究会が発足して10周年を迎えたわけですが、一つ一つの出来事を振り返ってみれば、随分長かったようにも感じられる反面、この10年の月日は瞬く間に過ぎたように思えます。

物理的な時間の経過速度に早いも遅いもあろうはずはありません。しかし、時間の感覚には心理的な要素が大きく影響することは、私達がよく体験するところです。楽しく遊んだり、夢中で働いたりして過ごす時は短く、苦しかったり、また退屈だったりする時間は長く感じられます。言い換えれば、主体的に過ごす充実した時間は短く、他律的に過ごす無意味な時間は長いということでしょうか。

皆様はゼオライト研究会の十年の活動経過についてどのような感想をお持ちでしょうか。様々なご意見があらうと思いますが、ゼオライト研究会が、たとえ会員数は少なくても、会員が一人残らず主体的に活動し、そして充実した交流が可能である、そのようなCOMMUNITYとしての場をこれからも提供して頂けるよう、一層の発展を心から期待したいと思います。

《解 説》

思 い 出 再 び

原 伸 宜

東京工業大学名誉教授

1. はじめに

筆者はゼオライト研究者の老兵の一人に選ばれたのか、ゼオライトの思い出を語れとのご依頼を受けた。しかし筆者は既に8年前本誌に『ゼオライトとの出会い』(1985, 2号)と題して古い思い出を執筆しており、大学工学部研究室を離れて数十年にもなる今、書くとしてもこの原稿そのものでしかない。それで一応お断りしたが改めて原稿のご依頼があった。この古い駄文を読んで頂ければ宜しいが、そんな奇特な方はいないと思われるので、これを短縮した要旨を述べてその責を果たすことにしたい。

2. ゼオライトへの関心の動機

筆者がゼオライトに関心を持ったそもその動機は、東京工大助教授になったばかりの戦時中に、陸軍燃料本部から「*n*-パラフィンとイソパラフィンの分離」という難題の委託研究を受けたことにあった。種々の試みを行った中で多少効果があったのは熱拡散分離法であったが、これはガソリンを多数の狭沸点範囲の留分に分ける必要があり、到底実用にならぬまま終戦を迎えた。

戦時中の外国文献が戦後初めて輸入され、これらの文献を読んでいる内に、当時イギリス・アバディーン大学のBarrer教授がCaイオンを交換した天然産チャバサイトを使い、*n*/イソパラフィンの分離に成功していたことを知った。これが筆者にとって文献上のゼオライトとの最初の出会いで、多分1950年頃であったと思う。筆者が戦時中に*n*/イソパラフィンの分離研究をした経験がなければ、恐らくこの文献を見過ごしていたことであろう。

3. 石油接触分解の研究

前記の陸軍燃料本部からの委託研究は、実は別の委託研究から引き継いだもので、これは古く筆者の東京工大卒業研究(1939)に端を発している。筆者が大学最終学年で、恩師の故田中芳雄教授から与え

られた卒論テーマは『石油の接触分解に関する研究』であった。当時はまだ石油のクラッキングに触媒を使うという概念はなく、先生は有効な触媒を使えば高オクタン価分解ガソリンが得られないかと期待されたのである。筆者は各種の触媒を使って軽油を分解した結果、活性白土触媒によりオクタン価最高92の分解ガソリンが高収率で得られることを見出し、田中先生もこれは大発見であると喜ばれた。

処がその2年前にフランス人Houdryが同じ事実を発見しており(1936年特許)、彼はその後アメリカに渡りSocony Vacuum社(現Mobil Oil社)の支援を得てパイロットプラントを建設し、筆者が卒業研究に従事していた1938年にその半工業試験を行っていたことが後になって判った。この結果が同年末Refiner誌に発表され、筆者が同誌を手にしたのは皮肉にも卒論発表会の直後であった。

筆者はそのまま大学の助手に残り、先生に命ぜられるままこの触媒の改良研究を続けた。その頃陸軍燃料本部が新設され燃料廠が建設されることになったが、この石油接触分解の仕事が陸軍の委託研究となりやがて戦争に入った。筆者にとって奇縁なのは、大学卒業後従事したこれら二つの委託研究が、何れも後年合成ゼオライトによる分子ふるいや石油分解触媒と奇妙な因縁を持ったことである。

4. シリカ・アルミナ触媒の研究

筆者らはこの委託研究で、鉄・カルシウム分などの不純成分を含まない白土は更に活性が大となると考え、化学的に「合成白土」触媒を作成し、期待通りの成果を得た。これが戦後にシリカ・アルミナの新語で呼ばれる触媒で、日本でシリカ・アルミナが登場したのはこの時が最初であると思う。

この委託研究と並行して府中の陸軍燃料本部研究所に工大式石油接触分解法と呼ぶパイロットプラントが建設され、これらの触媒を使用したテストを基礎に岩国の陸軍燃料廠に本格的な固定床式接触分解

装置が建設された。しかしこの装置は終戦の前年空襲を受けて破壊され、結局本式の運転に入らぬまま敗戦を迎えた。

戦後蓋をあけてみると、アメリカでも活性白土はシリカ・アルミナに改良されていた上、固定床式から流動床式に発展しており、日米の技術力の差を感じさせられた。結果的にこれらの研究もまたアメリカの二番煎じに終わった。

5. Linde のモレキュラーシーブ

筆者は Barrer が戦時中に行った天然産ゼオライトによる n /イソパラフィンの分離研究からゼオライトに興味を持ち、同教授の過去の研究を調べ上げた。Barrer は 1938 年頃から各種天然産ゼオライトの吸着特性と結晶構造との関係を系統的に研究し、見事に分子ふるい機構を解明していた。彼はその後ロンドン大学に移り、更にゼオライトの合成研究に進んでいることを知った。

Union Carbide 社の子会社 Linde Air 社が Barrer の研究を応用して 1954 年頃から合成ゼオライトの工業生産を研究し、“Linde モレキュラーシーブ”の名で最初の 8 員環ゼオライト 4A (NaA) と 5A (CaA) を製品化したのは 1956 年である。同社はこの製品の性質と応用について同年 11 月にパリの国際工業化学会議で初めて講演発表したが、会議前にそのプレプリントが日本化学会に送られてきた。

筆者はその当時たまたま同学会の『化学と工業』誌の編集理事を担当しており、兼てから Barrer の論文を調べていた筆者が、これらの資料を合わせてこのユニークな分子ふるい吸着剤を誌上に紹介することになった。翌年 1957 年 2 月号に掲載された『モレキュラーシーブ・性質と応用』がこれである。これがパリ会議の Linde 社の発表から僅か 3 カ月後であったため、意外にもこれがモレキュラーシーブに関して学会誌に発表された世界で最初の紹介論文となったことが後になって判った。

後日元祖の Barrer 教授から同教授自身の業績を多数引用したこの解説論文別刷の送付を請求されて恥ずかしい思いをした。筆者は「私はゼオライトに関しては全くの素人である」と弁解じみた手紙を添えて別刷をお送りした処、折り返し同教授から丁重な礼状を頂いて恐縮した思い出がある。

間もなく 12 員環のモレキュラーシーブ 10X (NaX) と 13X (CaX) の 2 種も製品化された。この当時活性白土やシリカ・アルミナ触媒による石油の接触分

解は、固体酸の作用によるカルボニウムイオン反応であることが広く認められていた。しかし後年合成ゼオライトが強力固体酸として登場してくるとは、誰も予想しなかったことである。

6. モレキュラーシーブとガスクロ

筆者はモレキュラーシーブの紹介論文を書いた縁で、初めて国内輸入代理店に送られてきたモレキュラーシーブ 4A, 5A, 10X, 13X の 4 種のペレット試料の提供を受けた。これが筆者が実物にお目にかかった最初である。これが製品化された 1956 年は、また同時にガスクロマトグラフが登場した年に当たる。この年初めてアメリカから数台の装置が輸入され、その 1 台が東京工大ス波研究室に設置された。同研究室ではこれを手本に 2 号機を工作メーカーと協力して製作した時、筆者はこれに便乗し協力して同型機を製作した。この手製のガスクロマトグラフは輸入品に劣らぬ性能で翌 1957 年 5 月から順調に稼動し始めた。島津製作所が国産装置第 1 号を製品化したのはその年末で、当時国内で動いていた装置はまだ十数台程度に過ぎなかった。

筆者は片手間にガスクロマトグラフィーの研究にも着手すべく、差し当たり国内では誰も持っていない筈のモレキュラーシーブ・ペレットを砕いてカラムに詰め、先ずテストに空気を注入すると Ca 型の 5A と 13X で見事に二つのピークに別れた。明らかに酸素と窒素で、これは初日の一発で大発見と興奮した。しかし念のため文献を調べると、到着したばかりの Anal. Chem. 誌の最近号にこの分析が発表されており、これまた二番煎じのヌカ喜びであった。

7. ゼオライト触媒の登場

合成ゼオライトは当初分子ふるい用吸着剤として注目され、その応用も開発されつつあったが、初めて触媒として登場したのは 4 年後の 1960 年である。同年 Mobil Oil 社の Weisz らは、筆者が持っていたのと同じ 4 種のモレキュラーシーブ・ペレットをそのまま触媒に使い、パラフィン炭化水素などを接触分解し、生成物をガスクロ分析した結果、CaX 触媒はシリカ・アルミナ触媒を遥かに上回る分解活性を示し、イソパラフィン、イソオレフィンが主生成物となることを発見報告した。筆者の研究生活でこの論丈程大きいショックを与えられたことは無かった。

かつて長らく石油接触分解の研究をした筆者の研究室には各種の接触分解装置があり、モレキュラー

シーブ試料もガスクロ装置も揃っていたので、筆者にその気があればその3年前にWeiszらと同じ実験ができた筈であった。しかし筆者にそのようなアイデアが浮かばなかったのは、むしろシリカ・アルミナ触媒の研究の経験が仇になった。活性なシリカ・アルミナ触媒の調製にはNaイオンなどの完全除去が重要なことが常識で、合成ゼオライトはシリカ・アルミナの酸性をNaやCaイオンで完全に中和したようなもので、これが固体酸性を示すとは到底考えられなかったからである。この論文から独善的な常識は時に非常識につながることを教えられる結果となった。筆者は直ちにCaXペレットでトレースしてみた処、まさしく報告通りの結果であった。

この研究がゼオライトの触媒作用を発見した最初で、石油分解触媒の主体がシリカ・アルミナからゼオライト系に代わったのを始め、これが端緒となって多方面にゼオライト触媒が応用されることになった。その後X型に代わり耐熱、耐酸性のY型ゼオライトや合成モルデナイトも製品化される一方、多価金属イオンやプロトンを交換したゼオライトの酸性発現機構も明らかとなり、世界的にゼオライト触媒ブームを巻き起こす幕明けとなった。

8. ゼオライト触媒の研究

当時筆者の主な研究対象は各種石油化学原料の合成であった。合成ゼオライトを形の上では日本に紹介した筆者としては、このブームのバスに乗り遅れる訳にはゆかなかった。そこで触媒ベース用の各種合成ゼオライトを入手し、1967年頃から研究に着手した。最初の研究はトルエンをメタノールでアルキル化し、テレフタル酸原料として重要なp-キシレンを選択的に合成する試みであった。この反応は一般のアルキル化触媒では、平衡論的に最も安定なm-キシレンが主生成物となり、p-キシレンは少量しか生成しない。ゼオライトの形状選択性を利用すれば、異性化反応を抑え分子径が最小のp-キシ

レンが主生成物になることを期待したのである。

筆者はY型ゼオライトを希土類イオンやプロトンで交換した触媒を使ってこの反応を行った処、p-キシレンが主生成物となり、約50%濃度で生成した。不十分ながら一応初期の目的とした形状選択性の効果を達成することが出来た。この反応でH-モルデナイト触媒を用いると、Y型では生成しないベンゼンが多量に生成した。これはトルエンの不均化によるものと考えられ、メタノール無しでこの反応を行うと、トルエンからベンゼンとキシレンへの不均化反応が殆ど平衡値まで進むことを確認した。

これらの研究は1970年にJ. Catalysis誌などに最初の発表を行い、漸くゼオライト触媒屋の仲間入りをした。その後1976年に東京工大を、続いて1979年に東京農工大を停年退官するまで幾つかの研究を発表したが、現在から振り返るとこれらは最早古典に過ぎない。

その頃ある雑誌の解説に、形状選択性効果の点では8員環のA型と12員環のY型の中間の10員環ゼオライトが合成されれば、更に利用範囲の拡大が期待されると述べたことがあるが、その期待通り新たにZSM-5などが登場した。そろそろゼオライト触媒の研究も種切れになるかと思われた頃、この新種ゼオライトがカンフル剤となって一段とこの方面の研究が活発化したことは喜ばしいことである。

9. おわりに

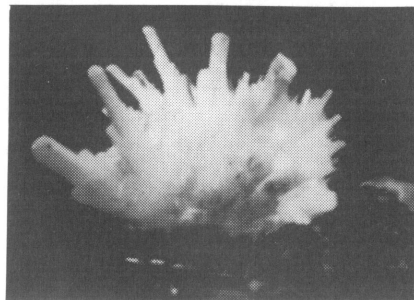
以上昔話ばかりで恐縮であるが、筆者は研究生活の第一線を退いてからは一女子短大教授として「低レベルの化学」を教える身で、最近のゼオライト科学の進展については不勉強である。筆者の跡を継ぐ八嶋建明君は、飽きもせずゼオライト触媒ばかりいじくっているが、まだ種切れにならない処を見ると、ゼオライトの細孔はなかなか目詰まりしないようである。

《解 説》

ゼオライトとの出会い

小 泉 光 恵

龍谷大学理工学部物質化学科



天然ゼオライトの美晶
— チューリッヒ ETHにて開催の第4回
IZC (1973)の折に筆者撮影 —

私事にわたって恐縮であるが、恩師である京都大学理学部鉱物学講座の故田久保実太郎教授が神岡鉱山産魚眼石の美晶をもってこられて、当時同大学大学院に入りたての筆者に、その中の結晶水の加熱による挙動を熱天秤を用いて測ってみたいかとお勧めをうけたのは終戦直後の1945年、今を去る47年前の秋のある日のことであった。その頃のある学会誌に東北大学故高根教授の書かれた“鉱物の水”に関する総説を読ませて頂く機会があって、結晶内の水にいささか関心を抱いていたので、早速この課題にとりかかり、戦後の荒廃きった実験室で今日というTGとDTAの装置を組み立てて測定を行ううちに、自然と対象となる鉱物はゼオライトへと移っていった。今にして思えばこれがゼオライトと筆者との最初の出会であった。

1950年大阪大学教養部に移ったのちも、当時の理学部化学教室の仁田・渡辺・桐山各先生方の御支援御指導を得て、この研究をつづけることができ、加熱脱水に伴う構造変化や脱水生成物の水熱反応の結果を総合して、ゼオライト中の結晶水はいわゆる“フッ石水”のみに限定されないことを見出すことができた。

加熱による脱水に伴う構造変化を検討したこの実験の成果は、光栄にものちに1953年日本鉱物学会刊行の“Mineralogical Journal”創刊号のトップに掲載され、筆者生涯の研究活動を記録した研究報文の第1号ともなった。

1956年筆者は前記渡辺得之助教授の御推薦により、当時鉱物合成のメッカであったペンシルバニア州立大学 Rustum Roy 教授の門をたたくことになった。Osborn 教授を頂点とする一大研究集団の中に深く潜りこんでつかみ得た成果は、留学本来の目的であった鉱物合成法の取得もさることながら、むし

ろ地球化学と無機材料化学との深いふれ合いを基調とした研究の進め方を身をもって感じとったことであった。天然鉱物を相図のデータを基礎に、結晶化学の知識を縦横に駆使して、自由奔放に新物質を探索してゆく彼らの爆発的なエネルギーに深い感動を覚えつつ、明日の進むべき研究の方向を模索し得たのはこの頃のことであった。

当時 Penn. State では含水ケイ酸塩系の相図の研究が盛んに行われており、筆者は日本におけるゼオライトの水熱反応の研究成果を基にして、すんなりとその仲間に入ることができた。その頃、同大学でゼオライトに関する研究を行っていたのは長石との関連においてゼオライトの構造に取組んでいた J.V. Smith 教授くらいであったが、筆者のルームメイトであった大学院博士課程の F.A. Mumpton 氏（現ニューヨーク州立大学教授・国際天然ゼオライト委員会委員長）がゼオライトに異常な関心を持ってくれた。彼はその故であったかどうかさだかでないが、博士号を取得したあと Linde 社（のちに U.C.C. に合併）に入社し、ゼオライトの合成研究に携わった。

当時 Linde 社では、1948 年以降に推進されたロンドン大学 Barrer 教授のゼオライトの低温合成の体系的研究を基にして 1954 年来“Linde 分子ふるい”の量産に入っており、Breck 博士や Flanigen 女史がその中枢にあった。1956～1958 の2年間の滞米中に、1～2 回前記 Smith 教授らとともに Niagara の滝に近い Linde 社を訪ね、後に 1976 年に設立された国際ゼオライト協会（IZA）の中心人物となる彼らに会う機会があったのを記憶している。

昨年第9回を迎えた国際ゼオライト会議（IZC）のルーツはロンドンにおいて Barrer 教授が主催した国際会議に遡るが、日本からの研究者が確実に参加したのは 1970 年のウースター（Worcester）における第2回以降である。Penn. State の同窓にあたる

ウースター工科大学の Sand 教授が議長であった気安さもあって参加したのが、契機となって、各国のゼオライト研究者との個人的交流が深まり、1973年—チューリッヒ、1980年—ナポリ、1983年—リノ(Reno)、そして1986年の第7回東京開催に至る間、筆者は毎回会議に参加して、IZC 参加者と日本の研究者とのパイプ役をつとめる運命となった。ロンドンからリノまでの30年の間に会議参加者数は30名から400名弱に、発表論文数は34篇から93篇に増加の道を辿った。

1989年の第7回会議の東京招致はいささか大げさな表現ではあるが、筆者にとって一生一代の大事業であった。開催業務支援のための体制づくりとしてのゼオライト研究会の設置をはじめ、もろもろの準備に富永、飯島、小野、八嶋らの諸氏と精力的にとり組んで漸くその実現にこぎつけ、しかも史上最高の参加者600名を迎えて会議を成功裡に終えることが出来たのは、全く産官学各界の強力な御支援によるものであったと今なお感謝の念を禁じ得ない。

歴史を顧みると、ここに至るIZCの道は決して旦々たるものではなかった。分子ふるいとして用いられたゼオライトの大半が合成によるもので、しかもその利用の主体が吸着材と触媒にあったために、会の主流が合成ゼオライト研究者により占められるようになったので、天然産ゼオライトの産状や利用価値を重視し、その研究の必要性を主張する研究者の不満が出始め、ついに1976年になってすでにLinde社からニューヨーク州立大学に転じていたMumpton教授を中心とする別個の会議が“ゼオライト'76”として米国アリゾナ州でもたれるに至った。この会議にはBarrer教授をはじめ合成ゼオライトの研究者も多数参加し、会議それ自身は大成功を収めたが、その席上在来会議との関係をどう調整するかが討議され、翌1977年のシカゴにおける第4回国際ゼオライト会議において次回以降両者の内容を共に活かすことを相互に確認し合い、新たに前記国際ゼオライト協会(IZA)を設置して、これが第5回ナポリ(1980)以降の会議の主催母体となることになった。ナポリ近郊はゼオライトの産地である上に、会議を組織するナポリ大学Sersale教授は天然ゼオライトをも取り扱っている応用化学者であるということが天然・合成双方の希望を満たすのに適していた。第7回会議の日本開催に支持が多かったのも、その一つの理由として、イタリー同様わが国が天然ゼオライトの産状を見学するのに適した地域であること

があげられる。

最後に、前記“ゼオライト'76”開催に至る前段階として、日本学術振興会と米国科学振興財団(NSF)とによる日米科学協力事業としての天然ゼオライトの産状、利用に関する日米科学セミナーが、



(a)



(b)



(c)

図1 茫漠としたネバダ州の一角にある大塩湖のはとりに下り立つと、塩類結晶の華が咲き、その下ではゼオライトが静かに生成していた。

米国側 Mumpton 教授と日本側筆者により、1971年に日本で、1974年には米国西部において開催され、両国の天然ゼオライト研究者間の密な交流があったことを付記しておきたい。

Barrer 教授は第二次大戦時、天然ゼオライトの分子ふるい機能を利用して航空機用ガソリンのオクタン価を向上させる技術を確認したが、その実用化に必要な天然ゼオライトの供給源は火山岩中に産する結晶に限られていて余りにも少量であったが故に、教授は量産を目指した低温合成法の開発に挑戦したのであった。ところが1959年、海底や湖底に堆積した火山灰中のガラス質が変質結晶化してゼオライトが生成し、部厚い白土の地層として堆積していることがニュージーランドで発見され、世界の地質学者の強い反響を呼ぶに至った。在来火成源ゼオライトと成因的に異なる堆積源ゼオライトの存在は環太平洋地域でつぎつぎと発見されたので、その工業材料としての利用をも含めて、「環太平洋地域における堆積源ゼオライトの産状・成因およびその利用」と題したこの二国間セミナーが第3国人を交えて実施されたのである。

日本でのセミナーは東北地方を中心に、米国でのそれは主にネバダ州を舞台として行われたが、何と申しても筆者にとってのハイライトは3,4日にわたって車でネバダ州内を一巡したフィールドトリップであった。図1の写真是その一コマに過ぎないが、われわれが訪れた巨大な塩湖(図1a)の湿地帯に下り立つと、湖辺には白い塩類鉱物の結晶が析出し

(図1b)、堆積した泥を掘ると、今静かに常温常圧下で火山ガラスから変換しつつあるゼオライトを手にすることが出来る(図1c)。彼らはこのようなゼオライトを“Living zeolites”と呼んでいる。片や大塩湖の湖底、片やビーカの中、所こそ異なれ、自然と人工の何とみごとな相関であろうか。

ゼオライトが鉱物として地球上で発見されてから240年の年月が経過した。それは文頭に示すように、みごとな結晶として産出したが故に、博物館の鉱物標本としてまことに魅力的な存在であった。後年その特異な結晶水とイオン交換特性が明らかとなって、いち早く鉱物学者のみでなく化学者の興味ある研究対象となったゼオライトは、さらに低温合成法が確立され、堆積源の成因をもつものが発見されて大量入手が可能となり、分子ふるいや触媒などの工業材料として、無機化学と有機化学との接点に位置づけられることになり、石油化学や環境科学へと常に新しい用途展開が続いてきた。筆者は常に夢と期待をもちながらこの“古くて新しい”無機結晶材料と半世紀にわたって付き合い得たことを感謝するとともに、今、龍谷大学理工学部という第二の学生生活において、後藤助教授とともに東男の大谷石と京女のアプライト(滋賀県下に多量に産出する石英と長石から成る岩石)を原料としてドッキングした建材製造の研究にたずさわり得る身にあることを無上の喜びとして、この拙文を終りたい。

Motive for My Zeolites Research

Mitsue KOIZUMI

Ryukoku University, Department of Materials Chemistry,
Faculty of Science and Technology

《解 説》

バイメタルクラスターをゼオライト細孔内に
分子構築する——その構造と触媒機能——

市 川 勝

北海道大学触媒化学研究センター(教授)

ゼオライトは分子サイズ(5~8Å径)の微細な窓でつながったマイクロ細孔からなるアルミノシリケート結晶である。細孔の形状の空間制御により触媒作用やガス吸着特性に対し高度な選択性を示す。ゼオライト細孔内には水酸基(OH)、架橋酸素結合、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Na^{+} などのカチオンからなる類似的な“固体溶媒”というべき反応場を有している。それにより選ばれた分子を取り込み、反応によって溶液中と同様な有機金属錯体の合成が進行する。こうしたゼオライト細孔内の反応場を利用して嵩高い金属やバイメタルクラスター錯体を細孔内に合成する試みが最近興味をもたれている。金属クラスターの“シップ-イン-ボトル”合成と呼ばれる。本稿では(1)バイメタルクラスターのゼオライト細孔内に分子構築する手法を紹介し(2)それらの構造的性質についてのEXAFS、FTIRおよび ^{129}Xe -NMR分光解析(3)細孔内バイメタルクラスターのガス吸着特性及びCO水素化反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応、及びアルカン水素化分解反応に対する触媒特性(4)触媒選択性の構造制御と細孔内クラスターの反応性と安定性について解説する。ゼオライト細孔内の金属クラスターは単に“構造規定された金属触媒”のみならず量子効果を有する光学/電子素子のための有望な新素材である。

1. はじめに

昨年夏であったかライデン大学の V. ボネツ教授に連れられて古都ハーレムを訪問した時、12世紀に建てられたというゴシック様式の St. Bavo 教会の雄大で端正な建築物に胸打たれた。とりわけ、教会内部の色あざやかなステンドグラスの窓に描かれたマリア像は800年の時の流れを感じさせない美しさであった。聞くところによると、こうしたステンドグラスの青、赤、黄緑の着色はガラスの内部に埋め込まれたコバルト、鉄、マンガンなどの金属微粒子によるものであるという。他方、光の照射実験に良く用いられる色ガラスフィルターはCdSe、CdS、 PbI_2 などの半導体微粒子やAg、Geクラスターをガラス材料である SiO_2 、ZnO、NaCl、 K_2O 、 CeO_2 などの結晶中に高分散状態で閉じこめる方法で作られている¹⁾。粒子のサイズや金属組成により透過限界波長を広い範囲にわたって変化させることができる。身近な例では瑠璃(ラティスラズリ)の深い青色はゼオライトの細孔に硫黄が閉じこめられたものである。160年程前既にゼオライト合成の過程で硫黄(S)を細孔内に取り込ませることによって人工瑠璃(ウルトラマリン)が実用合成された²⁾。その構造は Seff

ら³⁾によりゲスト分子である S_8 -やクラウン環状 S_8 がゼオライト 4A (LTA=Linde A, $Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]$)の細孔内に閉じこめられたものであることが ESR 分光法や X 線結晶解析の結果からわかった。さらに最近には、ゼオライト細孔や粘土質鉱物の層間などの結晶微空隙を“マイクロ容器”として利用して比較的蒸気圧の高い物質 I_2 、 Br_2 、 S_x 、Se、 $Te^{4,6)}$ や Cu_2Cl_2 、 $ZrCl_4^{5)}$ などを固定する試みが盛んに行われるようになった。ゼオライトなどの固体マトリックスに埋め込まれた金属、酸化物や金属錯体の微粒子(マイクロクラスター)は量子サイズ効果に基づく、光・磁気・電気物性に対する非線形特性などが期待されることから電気・光素子への応用に関心が持たれている⁶⁾。

ところで石油化学工業や地球環境浄化プロセスを支える触媒、例えば石油改質触媒(Pt + Re, Ru + Cu)、アンモニア合成触媒(Fe + K_2O)、メタノール合成触媒(Cu + ZnO)や脱硫触媒(MoS_3 + CoS)などいずれも複合金属からなるバイメタル触媒である。固体触媒において重要でしかも有効な複合促進効果としてバイメタル触媒の働きをあげることができる。すなわち“A”と“B”の物質(金属や酸化物)が一

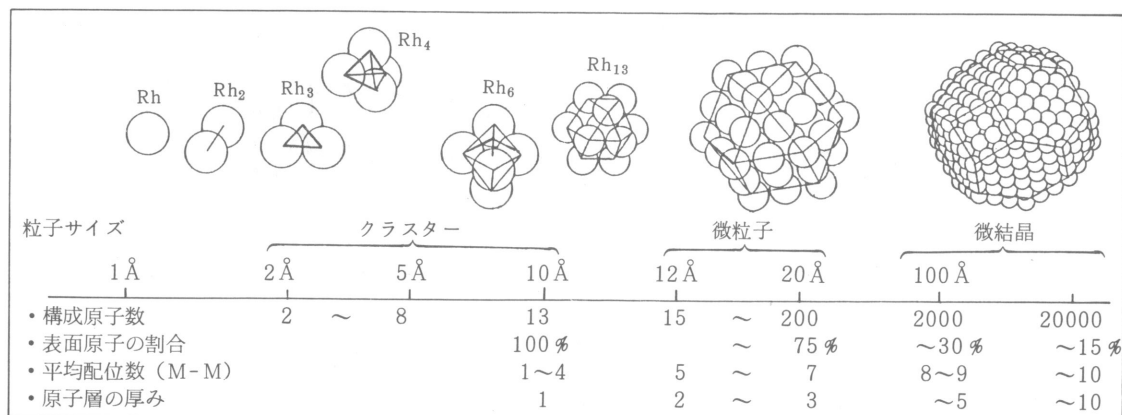


図1 金属クラスターと微粒子の構造特性

緒になると“ A ”にもない“ B ”にもない新しい触媒機能が生まれたり“ A ”と“ B ”の単なる相加算から予想されるよりはるかに高活性で高選択性の触媒が生み出される。最近の研究によるとこうした複合金属による触媒促進効果は、異種金属から構成されるバイメタルクラスター（クラスター：ブドウの房の意味、ここでは金属原子やイオンの小集団）のサイズや原子組成・骨格構造に強く依存していることがわかってきた。クラスター構造の超微粒子は図1にみるような 10^{-9} m (10 Å) サイズのものであり微粒子はすべて表面原子から構成された極めて反応性の高い原子集団である。このマイクロクラスター領域の超微粒子は原子・分子とバルク結晶の中間領域に存在するもので構造・物性や触媒特性の上から興味深い研究分野となっている。他方こうしたナノサイズの超微粒子からなる複合金属クラスター構造を金属酸化物表面やゼオライトなどの細孔内に埋め込むことができれば高性能な触媒の精密設計が可能になるわけで、最近バイメタルクラスター錯体を利用する触媒研究が展開されている^{7,8)}。本稿では図2に概念プロセスとして示すような金属クラスターの表面固定とりわけゼオライト微空間（ナノサイズ反応容器）の反応場を利用したバイメタルクラスター錯体を内部合成する手法①“シップ-イン-ボトル合成法”を紹介するとともに②ゼオライト細孔内の金属、合金クラスターの構造や電子状態の特徴、③ガス吸着特性及び触媒機能、④構造制御とクラスターの反応性、安全性などについて解説する。金属クラスター錯体を利用した表面固定と触媒への応用については幾つかの総説、解説書があるので参考に使いたい⁷⁾。

Ship-in-Bottle Synthesis of Metal Clusters Inside Zeolite Cages

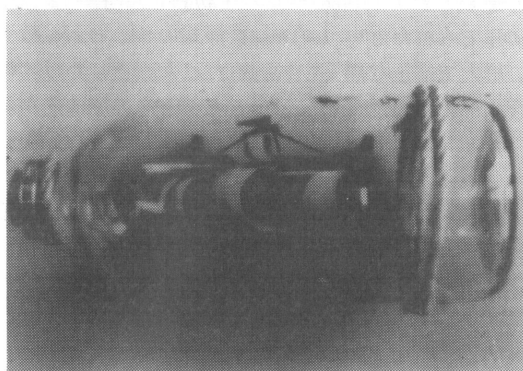
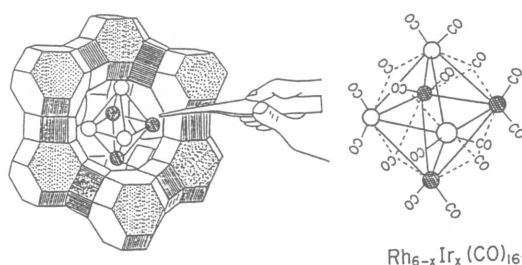


図 2

2. ゼオライト細孔内に金属錯体分子の閉じ込め 法

ゼオライトは天然に存在する沸石として古くから知られているが、通常交換可能な Na^+ , H^+ などの陽イオンと水酸基 ($\text{M}-\text{OH}$, $\text{M}=\text{Si}$, Al など) を含む多孔質結晶である。アルミ珪酸塩のフォージャサイト ($(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$) やモルデナ

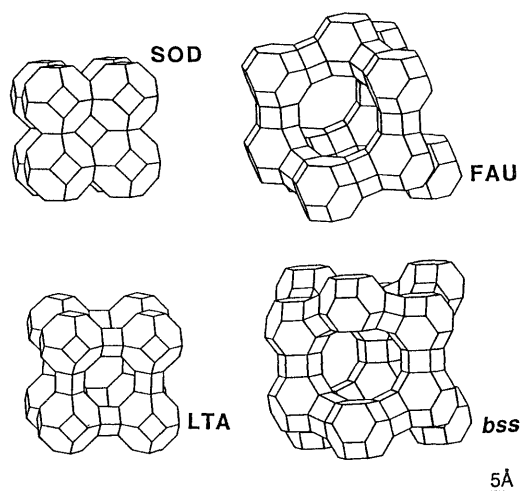


図3 各種ゼオライトの細孔及びチャンネル構造と大きさ

ト ($\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$) などや最近合成された ZSM-5 ($\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}$; $\text{Si}/\text{Al}=10\sim 800$), シリカライト ($\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$) などやアルミリン酸塩の ALPO-5 などいずれも TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{P}$) 四面体を共有して 3 次元に連結した空孔構造をしている。チャンネルのつながり方の違いで図 3 にみるような様々な細孔径や細孔窓(口径)で特徴づけられる微空間が形成される。ゼオライトはこの様な微空間が周期的に連結・配列してできた真に, “蜂の巣”(ハニカム)状の結晶である。代表的なゼオライトであるフォージャサイト (NaY) の細孔径は 13 \AA であるが細孔口径は 7.4 \AA であってナノメートル ($10^{-9}\text{ m}=10\text{ \AA}$) サイズのタコ壺型マイクロ反応容器からなる集合体結晶といえよう。なんと 1 cm^3 (1 cc) のゼオライト結晶には 10^{21} 個のこうしたマイクロ細孔が高密度でつまっている。ゼオライトは古くから水, アンモニアや有機小分子の吸着剤, 乾燥剤として利用されて来た。近年になり細孔口径の違いによる分離能を応用した“分子ふるい”の用途に用いられて, さらに 50 年程前からユニオンカーバイド社の Rabo により展開された固体酸塩基触媒⁸⁾としてまた分子形状選択性触媒の開発など様々な工業プロセスに应用されている。いずれも, 物を取り込む多孔質材としての分子識別機能に基づくものでゼオライト細孔の合成反応容器としての利用はあまり注目されて来なかった。ところで, ゼオライト細孔内を“化学”的視点から見るとゼオライト細孔内壁は水酸基 (OH), 多環状架橋酸素結合 (AlO_3 と SiO_4) や Na^+ , Mg^+ , H^+ イオンか

らなる疑似的な“Solid Solvent”というべき大変興味ある複合反応場である。水溶液中や有機溶液中の無機・有機合成反応⁹⁾のみならず Fe フタロシアニン¹⁰⁾, Co -ザイレン塩¹¹⁾などの金属錯塩の合成がゼオライト細孔内で成功している。この意味でゼオライト細孔は分子レベルでのマイクロ反応容器とみなすことができる。単なる“穴”としての分子識別機能に加えて細孔内の限られたマイクロ空間には OH^- , H^+ , Al^{3+} , Na^+ などの酸塩基中心が存在するので極度に高い局所イオン電場 ($10^4\sim 10^5\text{ V/cm}$) にある。細孔内の反応分子や金属錯体は溶液環境と比べてはるかに特異な構造規制と活性化を受けている。

これまで報告されているゼオライト細孔内へのクラスター分子や錯体分子の閉じ込め法, ゲスト分子とホストゼオライトの組み合わせについて表 1 にまとめてみた。ゼオライト細孔口径より小さなガス状分子やクラスター分子を直接導入する物理的手法(ガス吸着法, 圧入法)とイオン交換法や単分子層分散法により細孔内に取り込んだ金属イオンや金属塩を利用する金属化合物の内部合成方法(シップ-イン-ボトル合成法)などがあり, それらの構造や機能物性についての研究が進められている。

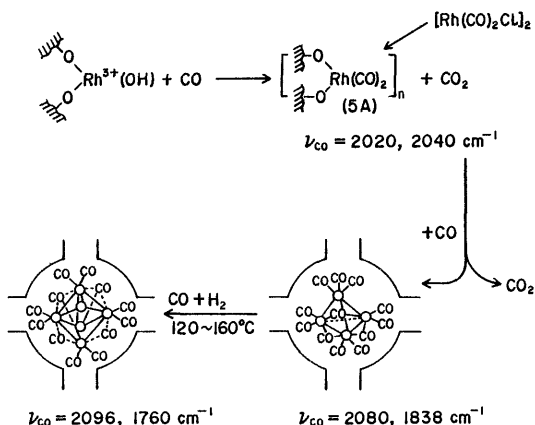
3. 金属クラスター錯体のシップ-イン-ボトル合成

八面体金属骨格を有するカルボニルクラスター分子 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ の分子サイズは 10 \AA 程であるので 7 \AA の細孔窓をもつフォージャサイト (NaY , NaX) ゼオライトの細孔に外部から直接閉じ込めることはできない。これは丁度おもちゃ店に展示されているウィスキー瓶中の船(Ship-in-bottle)に似ている。船の模型を狭いウィスキー瓶の口からは入れられないが, もし, 船をバラバラにして小さな部品をまず瓶の口から導入して, 瓶の中に入った小さな部品を用いて, 例えば先の長いピンセットで再度, 船の模型を瓶の内に組み立てることができる(図 1 参照)。この考えを大きなサイズの金属クラスター錯体分子の細孔内部合成に応用したのが“シップ-イン-ボトル”合成法である。6 個の Rh 原子と 16 個の CO からなる $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ を細孔内で合成する手順は次のようである。まず, NaY ゼオライト ($\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.6$) を用いて細孔当たり数個の Rh^{3+} ($[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$) 2~4% 重量担持率) を交換可能な Na^+ とイオン交換しソーダライトケージ内に導入する。(2) $\text{Rh}^{3+}/\text{NaY}$ を 350°C 焼成して細

表1 ゼオライトなどの細孔空隙に閉じ込められた無機化合物, 金属クラスターや金属錯体の例

ゲスト分子 (導入物質)	ホスト多孔質材料	捕捉化学種 (構造, 状態)	閉じ込め方法 (細孔内合成法)	文献
Na (K, Rb, Cs)	NaY ゼオライト	$[\text{Na}_4]^{3+}$, $[\text{Na}_8]$	金属ガス吸着	32
Ag	シリケートガラス, ゼオライト	Ag 微粒子, Ag_2^+ , Ag_3^+	高温溶解	33a
			イオン交換法 (光還元)	33b
S	ゼオライト 4A (LTA)	$[\text{S}_8]^{2-}$, $[\text{S}_8]$, $[\text{S}_8]$	ゼオライト合成 時の包接	3
Se	モルデナイト, NaY	$[\text{Se}_8]$, Se_x ポリマー	ガス吸着	6, 45
Ga, Te, Hg	ゼオライト	金属粒子	圧入法	34
CdS	ゼオライト NaY	CdS 微粒子	同時蒸発法	35
PbS	ゼオライト NaY	PbS 微粒子	同時蒸発法	36
Cu_2Cl_2	NaY, 13X, 4A (LTA)	CuCl 微粒子	同時蒸発法	5
Sb_2O_3	NaY, ZSM-5	Sb_2O_3 微粒子	同時蒸発法	5
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	NaY, NaX	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	ガス吸着法	20
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	NaY ゼオライト	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	ガス吸着法 加熱排気活性化	21
$\text{W}(\text{CO})_6$	NaY	$[\text{W}(\text{CO})_6]$, $[\text{W}(\text{CO})_5]$		
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	NaY, L-ゼオライト	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	ガス吸着法	40
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}$	NaY	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}]$	ガス吸着法	37
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	NaY	$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+]$	ガス吸着法	38
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	NaY	$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$	同時蒸発法	39
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$	NaY	$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$	同時蒸発法	41
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	NaY, NaX	$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$	同時蒸発法	20
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	モンモリロナイト (粘土鉱物)	$[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$, $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]$	同時蒸発法	42
$\text{Fe}^{2+}/\text{NaY} + \text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})_2$	NaY, NaX	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-フタロシアニン}]$	シップ-イン- ボトル合成	10a
$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$ + (t-Bu)	NaY	$[\text{t-ブチル置換Fe}^{\text{II}}\text{フタロシアニン}]$	シップ-イン- ボトル合成	10b
$\text{Co}^{2+}/\text{NaY} + \text{salen}$	NaY	$[\text{Co}^{\text{II}}\text{-salen}]$	シップ-イン- ボトル合成	11
$\text{Rh}^{3+}(\text{NH}_3)_4/\text{NaY} + \text{CO}$ + $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$	NaY	$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$	" "	12
$\text{Ir}^{4+}(\text{NH}_3)_4/\text{NaY} + \text{CO}$ + H_2	NaY	$[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$	" "	13
$[\text{Rh}^{3+} + \text{Ir}^{4+}]/\text{NaY}$ + $\text{CO} + \text{H}_2$	NaY	$[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{16}] (x=1, 2, 3, 4)$	" "	16
$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$ + $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	NaY	$[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-}$	" "	25, 28
$\text{Pt}^{2+}/\text{NaY} + \text{CO}(\text{H}_2\text{O})$	NaY	$[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$	" "	14
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4/\text{NaY}$ + $\text{CO}(\text{H}_2\text{O})$	NaY	$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$	" "	19
$\text{Pd}^{2+}/\text{NaY} + \text{CO}(\text{H}_2\text{O})$	NaY	$[\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x]$	" "	18
$\text{Cd}^{2+}/\text{NaY} + \text{H}_2\text{S}$	NaY	$[\text{Cd}_4\text{S}_4]$	" "	43
$\text{Cd}^{2+}/\text{NaY} + \text{H}_2\text{Se}$	NaY	$[\text{Cd}_4\text{Se}_4]$	" "	44
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]/\text{NaY}$	NaY	$[(\text{MoO}_3)_x] \quad x=8, 16, 18$	光励起酸化	21
$[\text{W}(\text{CO})_6]/\text{NaY} + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NaY}$		$[(\text{WO}_3)_x] \quad x=16$	光励起酸化	21

孔内に Rh 酸化物微粒子を形成する。(3)1 気圧の $\text{CO} + \text{H}_2$ (1:1 体積比) の混合ガスあるいは水分を含んだ CO ガスを通過しながら $25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C} \rightarrow 120^\circ\text{C} \rightarrow 160^\circ\text{C}$ と昇温して以下に示すような還元的カル



ボニル化反応でカルボニルクラスター錯体を内部合成する。これまでの赤外分光法による研究によると、細孔内の Rh^{3+} はまず CO と OH^- との反応で単核 $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ を生成し細孔の反応容器内にチャンネルを通じて速やかに移動する。それら細孔内の $\text{Rh}(\text{CO})_2$ は多核化反応により $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (8 Å 分子径) を経由して最終的にゼオライト細孔 (13 Å 径) に納まる大きさの $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ が選択的に生成されると考えられている¹³⁾。 $\text{Rh}^{3+}/\text{NaY}$ の代わりに $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4^{4+}$ を用いた場合はイオン交換した $\text{Ir}^{4+}/\text{NaY}$ から同様な反応条件下で $\text{CO} + \text{H}_2$ の反応で類似骨格構造の $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ が得られる。ゼオライト細孔はいわば鋳型 (template) 合成の反応場なのである。

ゼオライト細孔内にシッポーインボトル合成された $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ のカルボニル伸縮振動赤外吸収スペクトル (2098, 1760 cm^{-1}) は細孔外に溶液から分散担持した $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (2076, 1805 cm^{-1}) に比較して (図4) 架橋3中心配位 CO は低波数側に直線型配位 CO は高波数側に 55~22 cm^{-1} シフトする¹²⁾。これによりゼオライト細孔内と外のクラスター錯体分子とを区別することができる。この特異な配位 CO の赤外吸収スペクトルの波数シフトは細孔内に閉じ込められた $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$ ¹³⁾, $\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}^{2-}/\text{NaY}$ ¹⁴⁾ や $\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}^{2-}/\text{NaY}$ ¹⁵⁾, などのカルボニルクラスター錯体に共通に見いだされる。細孔壁の Na^+ や H^+ の酸点とク

ラスタ分子の架橋 CO (酸素原子上により高い電子密度を有する) との相互作用に起因すると説明されている^{13, 14)}。しかしながらクラスターのカルボニルの赤外分光吸収スペクトルは鋭く (20~40 cm^{-1} の半値力) ゼオライト細孔内では $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ や $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ は溶液中と同様に孤立自由分子として存在すると思われる。興味あることに、溶液中や結晶状態では $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ の配位 CO は直線型のみであるが NaY ゼオライト細孔内に合成された Ir_4 は直線型以外に架橋型 CO (1840 cm^{-1}) 結合を与えた。水分子を加えてやると細孔内 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ の配位 CO は全て直線型になり、排気脱水すると再び架橋型 CO に変態する。こうしたクラスターの配位 CO はゼオライト細孔内で特異な構造をとることが知られており、細孔内のイオン電場により引き起こされると考えられている。

細孔内に合成された $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ のクラスター構造を EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) 分光法で調べた結果を表2に示した。 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$ の Rh K 吸収端 Fourier 変換 (図5-b1) にみるように $\text{Rh}-\text{Rh}$ 結合について結合距離 2.74 Å, 配位数 3.1 となり, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 結晶 ($R=2.76$ Å, C.N.=4.0) と

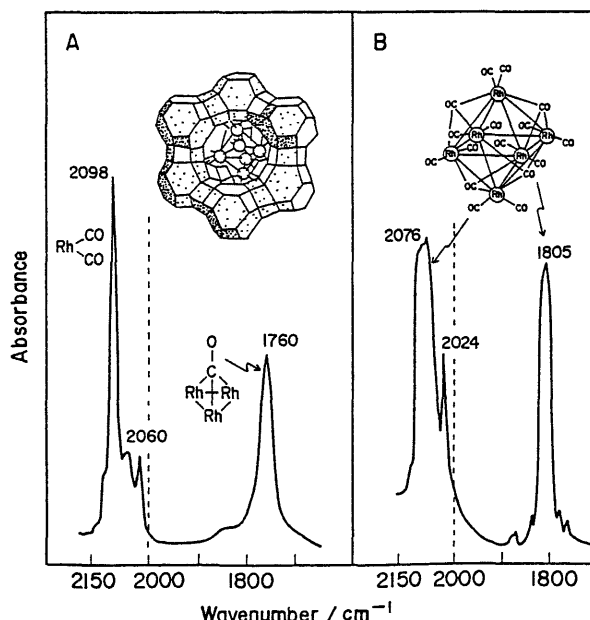


図4 A: シッポーインボトル法で合成した NaY ゼオライト細孔内 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ のカルボニル IR 吸収スペクトル
B: NaY ゼオライト表面に担持した細孔外 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

表2 NaYゼオライト細孔内に合成されたRh₆(CO)₁₆, 還元型[Rh₆]クラスター及び還元型[Rh₆]のCO吸着(293K)で生成するRhカルボニルクラスターのEXAFS解析結果

Rh clusters	Rh-Rh		Rh-CO _L		Rh-CO _B		Rh-O ₂ (support)	
	C.N.	R (Å)	C.N.	R (Å)	C.N.	R (Å)	C.N.	R (Å)
[Rh ₆ (CO) ₁₆]/NaY	3.1	2.74	1.5	1.88	1.6	2.15	1.9	2.06
(1) reduced								
[Rh ₆]/NaY (473K H ₂)	4.6	2.70	—	—	—	—	0.7	2.10
(673K H ₂)	4.6	2.70	—	—	—	—	1.7	2.09
(2) chemisorption								
[Rh ₆]/NaY (473K H ₂) + CO(293K)	3.2	2.72	1.4	1.85	1.4	2.15	0.8	2.03
reference sample								
Rh ₆ (CO) ₁₆ in crystal	4.0	2.76	2.1	1.87	2.0	2.17	—	—

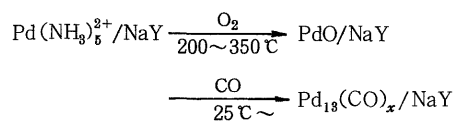
Estimated overall (Experimental + systematic) errors were 0.02Å for atomic distance and 0.2 for coordination number C.N. on the present EXAFS data evaluation.

Debye Waller factor (10^{-3}Å^2) was evaluated within 3.0–5.0 for the series catalysts

よい一致を与えた。Rh₆(CO)₁₆/NaYにおけるRh-O結合(C.N.=0.8~0.9)の寄与は残留単核Rh(CO)₂種の存在による。EXAFS解析からゼオライト細孔内の全Rhイオンのうち85~95%がRh₆(CO)₁₆に変換していると推定できる¹⁶⁾。

細孔内のRh₆(CO)₁₆は穏和な条件でO₂との反応(200℃)で酸化Rh微粒子($R_{\text{Rh-O}}=2.06 \text{Å}$, C.N.=6.8)になるが,これをH₂ガスで200~400℃で還元すると細孔内に捕捉された裸のRh微粒子[Rh₆]を均一質に得ることができる。図5-b2及び表1に示されるように観測されたEXAFSパラメーター(Rh-Rh結合の結合距離2.70Å, C.N.=4.6)から生成Rh微粒子は10Å以下の粒子径でおそらく球状のRh₆金属クラスターとして存在すると考えられる。興味あることにこの水素還元試料[Rh₆]/NaYを室温でCOガスと室温域で反応させると図6に示すカルボニル赤外吸収スペクトル($\nu_{\text{CO}}=2098, 1830 \text{cm}^{-1}$) (図6(a))で特徴づけられるカルボニルクラスターが再生した。その試料のEXAFS解析によると, Rh-RhとRh-CO結合について結合距離及び配位数(C.N.)はいずれも出発試料Rh₆(CO)₁₆/NaY($\nu_{\text{CO}}=2098, 1760 \text{cm}^{-1}$)のそれとまったく一致するものであった(表2(2))。このことから, 細孔内の[Rh₆]とCOとの反応で得られるカルボニルクラスター錯体は, CO配位構造の異なるRh₆(CO)₁₆構造異性体([Rh₆]/NaY + 6CO → Rh₆(CO)₁₆)/NaYであると推察された^{13,16)}。結局, [Rh³⁺]/NaYの還元的カルボニル化反応で内部合成された

面中心配位型Rh₆(CO)₁₆(face-bridged型, $\nu_{\text{CO}}=1670 \text{cm}^{-1}$)に対して, Rh₆クラスターとCOとの直接反応では稜架橋配位型(edge-bridged型, $\nu_{\text{CO}}=1835 \text{cm}^{-1}$) Rh₆(CO)₁₆が生成したことになる。後者は溶液中の合成反応では今だに報告されていない配位構造異性体クラスター分子である。一方Ir₆(CO)₁₆については同様なface-bridgedとedge-bridgedの構造異性のクラスター錯体が既に溶液反応で合成されており, 実際にゼオライト細孔内でも生成することがわかった¹⁷⁾。ゼオライト細孔内の新規なedge-bridged型Rh₆(CO)₁₆は図6(b)にみるようにCO, N₂雰囲気下で50~200℃加温により安定なface-bridged Rh₆(CO)₁₆に変換した。これ以外にゼオライト細孔内での特異なクラスター合成反応の例としてSachtlerら¹⁸⁾によって報告された。ゼオライト細孔内に還元Pd粒子とCOとの反応で生成したPdカルボニルクラスター錯体[Pd₁₈



(CO)_x]は図7に示す直鎖型及び何本かの架橋カルボニル赤外吸収ピークを示した。これまでのところ溶液中では安定なPdカルボニルクラスター錯体は単離されておらず例外的にしか合成されていない。著しく反応性の高い不安定なPdカルボニルクラスター錯体がゼオライト細孔内で適度に安定化され, 細孔内に閉じ込められたものと考えられる。

$[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$ は CO と室温で多量に吸着して、 $\text{CO}/\text{Rh}=2.6$ の化学量論吸着するのに対して H_2 との吸着は $\text{H}/\text{Rh}=0.6$ と小さな値を示す。従来の担持 Rh 触媒 (Rh/SiO_2 や $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 上で報告されている吸着量 ($\text{CO}/\text{Rh}=0.3\sim 0.5$, $\text{H}/\text{Rh}=0.3\sim 0.5$)

とは著しく異なる値を示す¹⁶⁾。図 8 にみられるようにゼオライト細孔内では $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 及び裸の Rh_6 クラスターの酸化、分解、還元、そしてカルボニルクラスターの再合成からなる一連の反応サイクルが進行する。200～400℃での酸化・還元処理を数回繰り返しても再現性よく $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ の再合成が可能であり表 2 に見るような Rh_6 クラスターの細孔内での再生を示す EXAFS パラメーターが得られている。ゼオライト細孔のマイクロ反応容器中では Rh_6 や Ir_6 などの金属クラスターは凝集や細孔外への流出による結晶析出することなく構造保持されていることが判った^{12, 13)}。

同様な手法でイオン交換 $\text{Pt}^{2+}/\text{NaY}$ を水分を含む CO 気流中 25～50℃での還元的カルボニル化反応により暗緑色の三角プリズム型クラスター $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}/\text{NaY}$ が細孔内に合成された¹⁹⁾。得られた Pt カルボニルクラスターの金属骨格サイズはゼオライト細孔内の酸塩性より制御される。事実、Pt アンミン錯体のイオン交換体 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{NaY}$ を用いた場合は CO との還元カルボニル化反応で $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}/\text{NaY}$ (黄褐色) が得られる¹⁴⁾。これは配位 NH_3 がゼオライト細孔内の H_2O と反応して塩基性が増大するためである。種々異なる細孔径やチャンネル構造を有するゼオライト (NaY , NaX , L) と塩基性試剤 NaOH や NaN_3 を添加することにより表 3 に示すような一連のサイズの異なる Chini クラスター錯体 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}/\text{NaY}$ ($n=2\sim 5$) の内部合成が可能である。

ゼオライト細孔内での $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}\text{C}]^{2-}$ や $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=3\sim 5$) のクラスター合成は塩基性メタノール溶液や水溶液中の均一系反応で合成されるが次に例示する Al_2O_3 や MgO などの金属酸化物の固体表面を利用する合成反応 (Surface-Mediated Synthetic Reaction) も報告されておりゼオライト細孔や粘土層間内でのシップーインーボトル合成と類似の合成反応過程である。しかしながら、シップーインーボトル合成法はゼオライト細孔内の構造や化学的特性を利用して金属やバイメタルクラスターのサイズを制御でき、しかも均一質で目的のクラスター錯体を安定捕捉するとともに細孔の形状に応じたクラスターを選択的に内部合成できるという点で有利である。しかも特殊な鑄型反応場であるゼオライト細孔内は従来の溶液反応では得られない未知の金属カルボニル錯体の生成が期待できる。

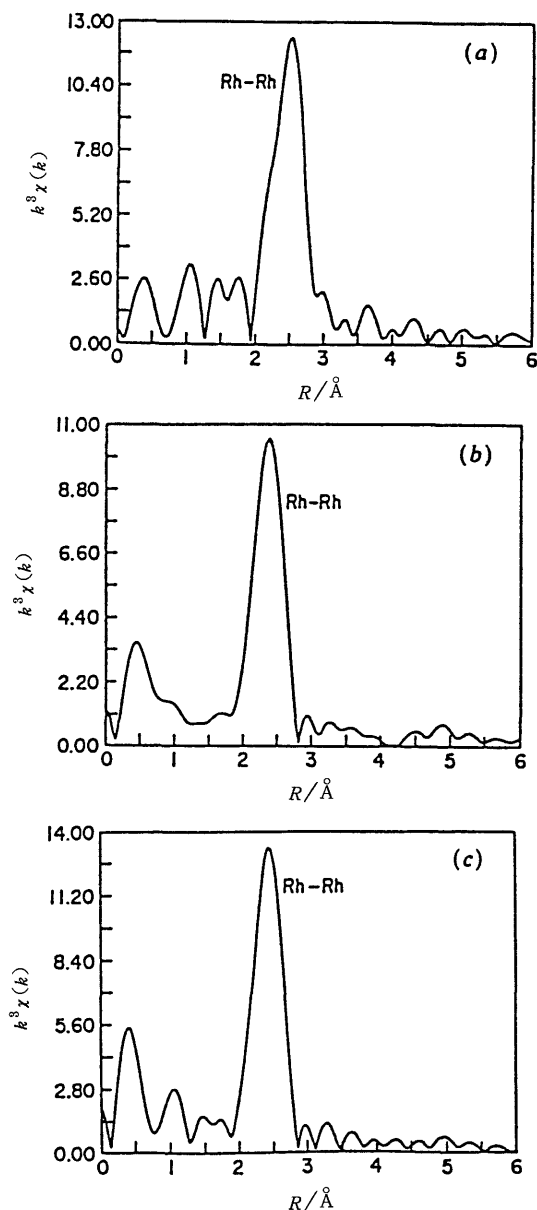


図5 ゼオライト細孔内に合成された(a) $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, (b)還元型 $[\text{Rh}_6]$ 及び(c)再合成 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ($[\text{Rh}_6]/\text{NaY} + \text{CO}$)のEXAFS振動 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換

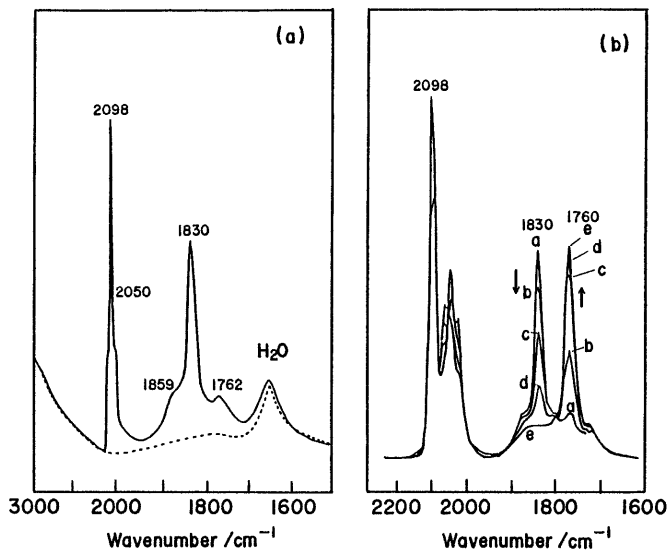


図6 (a)ゼオライト細孔内還元型 $[\text{Rh}_6]$ のCO吸着で生成したRhカルボニルクラスターのIRスペクトル及び(b) (a)試料をCOガス雰囲気下で加温処理によるIRスペクトル変化

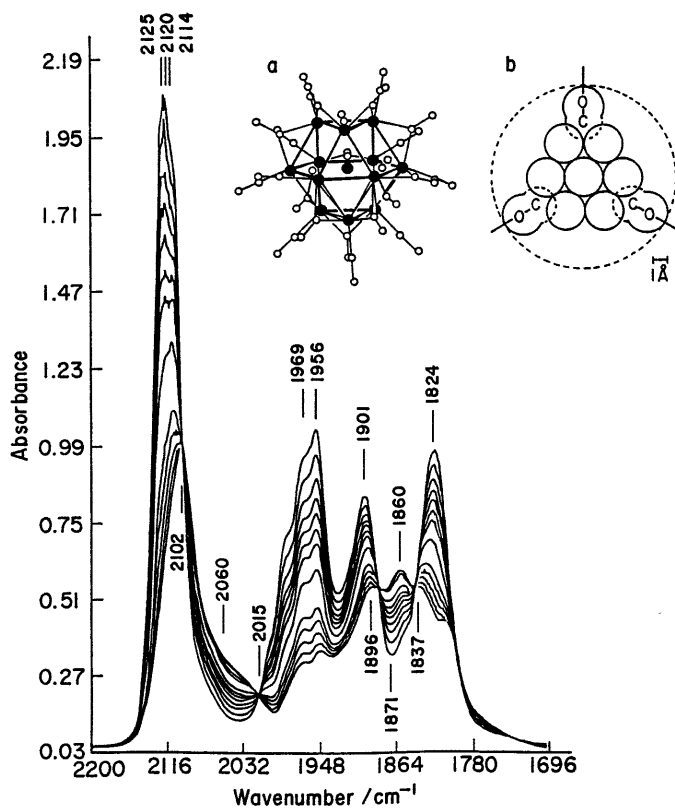


図7 NaYゼオライト細孔内に生成した $\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x$ カルボニルクラスターアルゴンガスの室温流通により脱カルボニル化が進行する。
(a) $\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}^{+}$ の分子構造, (b) NaY細孔内での想定される $\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x$ の捕捉状態(断面方向)

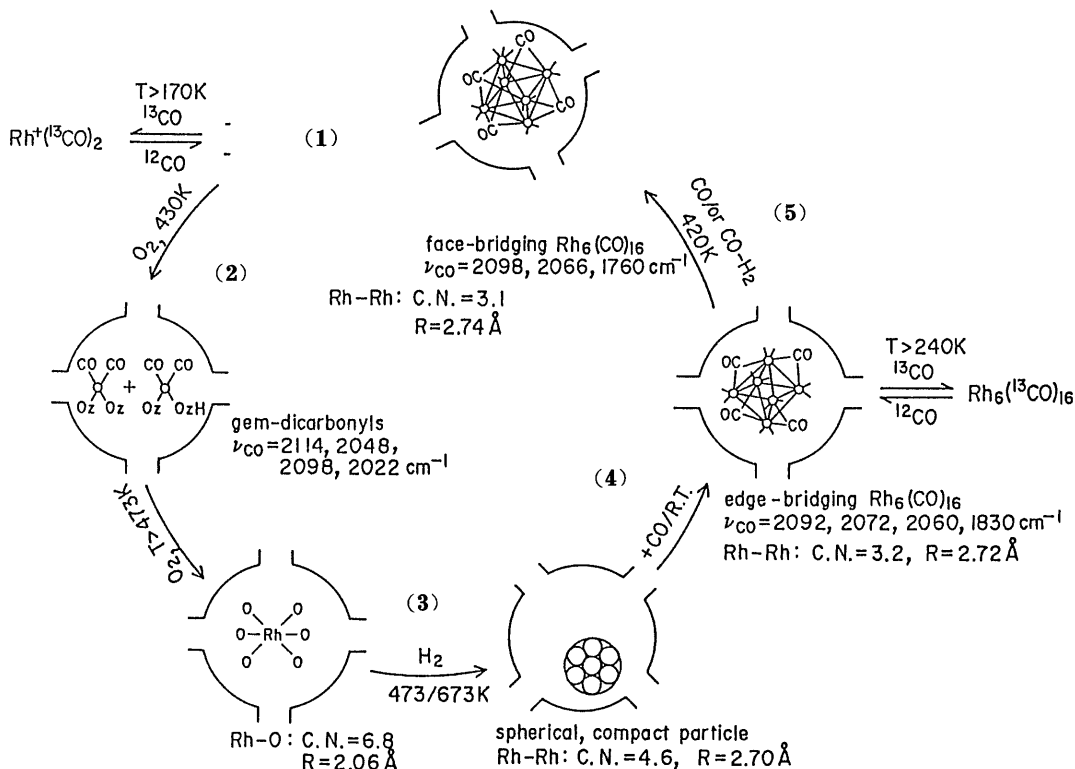
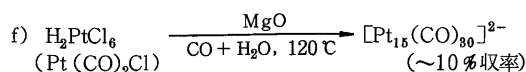
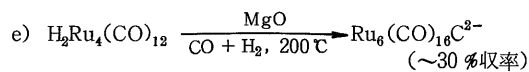
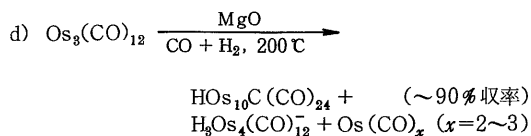
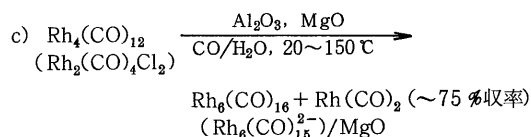
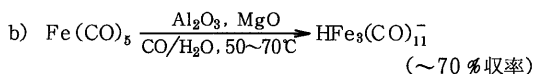
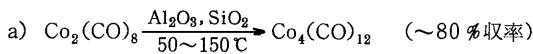


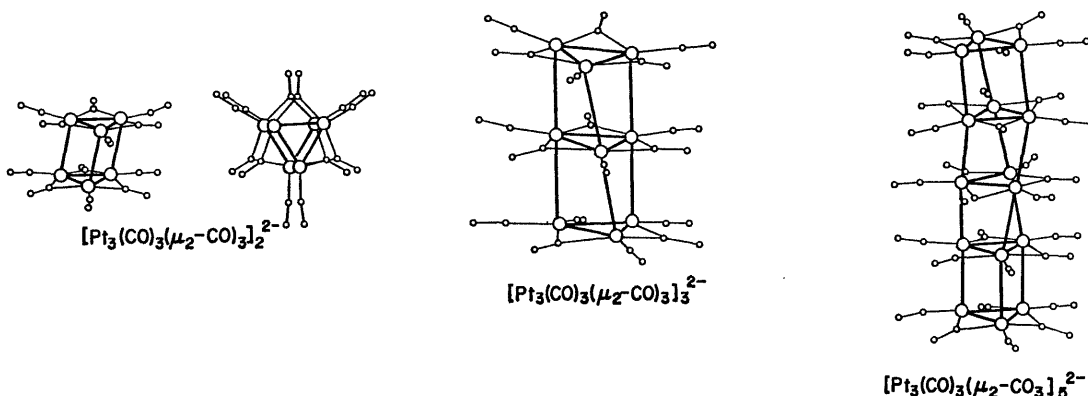
図8 ゼオライト細孔内で進行する(1) $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ の生成, (2) 酸化, (3) 還元, (4) 稜配位 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ の再生及び(5) 面配位 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ への変換からなる反応サイクル



ところでゼオライト細孔内への金属の導入にはイオン変換による方法が一般的であるが、高シリカゼオライト(ZSM-5: Si/Al=10~800)やシリカライト[$\text{Si}_{98}\text{O}_{192}$]をはじめ最近合成に成功した ALPO_4 -5, ALPO_4 -8, VPI-5など細孔内が中性でイオン交換サイト(Na^+ , K^+ など)が乏しいか存在しないゼオライトへは比較的蒸気圧の高い金属化合物, 例えば $\text{Fe}(\text{CO})_5^{20)}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6^{21)}$ や FeCl_3 , AlCl_3 , PtCl_2 , $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2^{22)}$ などを用いて直接ゼオライト細孔内に高濃度に閉じ込める方法が進められている。この方法によると金属錯体を優先的にゼオライト細孔に導入することができる。細孔内に捕捉した金属化合物を用いて前述した還元的カルボニル化反応により目的のカルボニルクラスター($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ や $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=3, 4$))をNaY以外の無極性のゼオライト(ZSM-5, シリカライトや ALPO_4 -5など)の細孔内にも極めて高い金属担持率でしかも均一質で高分散に閉じ込めた金属クラスター触媒の調製に応用可能である。

表3 種々のゼオライト細孔内にシップーインーボトル合成されたPt₆, Pt₉, Pt₁₅カルボニルクラスターの可視スペクトル及び特有カルボニル赤外吸収ピーク

preparation	錯体の色	linear CO (cm ⁻¹)	bridged CO (cm ⁻¹)	Proposed Species
[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ /NaY (4wt%) → CO, RT~100°C (~30 hrs)	Yellow-Brown (us-vis:305, 435, 720 nm)	2,056 (vs)	1,798 (s)	[Pt ₉ (CO) ₁₈] ²⁻ /NaY
oxidation 300°C → Pt ²⁺ /NaY → CO, RT~100°C	Dark-Green (uv-vis:290, 390, 445, 625nm)	2,080 (vs)	1,824 (s)	[Pt ₁₂ (CO) ₂₄] ²⁻ /NaY
[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ /NaX oxidation 300°C → Pt ²⁺ /NaX → CO, RT~100°C	Yellow-Green	2,100 (s)	1,865 (s)	[Pt ₁₅ (CO) ₃₀] ²⁻ /NaY
[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ /L (4 wt %) → CO, RT~100°C (+ NaOH)	Orange-Red	2,004 (s)	1,775 (s)	[Pt ₆ (CO) ₁₂] ²⁻ /L



4. 細孔内バイメタルクラスターの構造と触媒特性

ゼオライト細孔のマイクロ反応容器を利用して異種の金属の組み合わせからなるバイメタルクラスター錯体を、前節3で述べた“シップーインーボトル合成法”により合成することが出来る。

(1) 混合金属イオン交換ゼオライト法

既に述べてきたようにRh³⁺/NaYとIr⁴⁺/NaYを用いるとCO + H₂気流中120~200°Cの温度域でゼオライト細孔に捕捉したRh₆(CO)₁₆及びIr₆(CO)₁₆を合成することができる。Y型フォージャサイトのNa⁺をRhCl₃[Rh(NH₃)₄]³⁺とIrCl₄[Ir(NH₃)₄]⁴⁺との混合溶液から同時イオン変換を行って得た[Rh³⁺ + xIr⁴⁺]/NaY (x=0~1)を用いて同様な還元的カルボニル化反応で一連の6核バイメタルカルボニルクラスターRh_{6-x}Ir_x(CO)₁₆ (x=0~1)の細孔内合成が可能である^{13a,16)}。EXAFSやCOの赤外吸収スペクトル(表4)の測定から興味深いことに合成されたバイメタルカルボニルクラスターの金属組

成(Rh/Ir比)は出発原料の混合イオン交換体のRh³⁺/Ir⁴⁺原子比を良く反映している。均一質な組成の6核RhIrカルボニルクラスターが細孔内に生成しており単なるRh₆とIr₆の物理的混合ではないことが判った。

[Rh_{6-x}Ir_x(CO)₁₆]/NaYを穏和な条件で酸素酸化した後注意深くH₂で還元(350°C)したゼオライト細孔内還元型合金クラスター[Rh_{6-x}Ir_x]/NaY (x=2, 4)と[Rh₆]/NaY及び[Ir₆]/NaYに対する¹²⁹Xe NMR分光測定の結果を図9に示す。ゼオライトそれ自体では細孔内でのXe原子同士あるいはXe原子と細孔壁との相互作用に基づく¹²⁹Xe NMRの吸収ピークが75 ppm(300 K, P(Xe)=400 Torr)に観測される。一方[Rh_{6-x}Ir_x]/NaY (x=0~6)試料は対称性の良い鋭いNMR吸収ピークを与え、NaYと比較して高エネルギー側に見いだされた。それぞれの化学シフトの大きさは[Rh₆]/NaY > [Rh₄Ir₂]/NaY > [Rh₂Ir₄]/NaY > [Ir₆]/NaYの順に減少した。これらの¹²⁹Xe NMR測定

表4 $\text{Rh}^{3+}/\text{NaY}$, $\text{Ir}^{4+}/\text{NaY}$ 及び混合イオン交換体 $[\text{Rh}^{3+} + \text{Ir}^{4+}]/\text{NaY}$ を用いて還元的カルボニル化反応で合成された $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$ のカルボニル赤外吸収スペクトル測定結果

starting materials ¹⁾	linear CO (cm ⁻¹)	face-bridged CO (cm ⁻¹)	W.M.P.H. ²⁾ (cm ⁻¹)	proposed species
$\text{Rh}^{3+}/\text{NaY}$	2098 (s), 2062 (w)	1760 (m)	38	$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$
$[\text{Rh}^{3+} + \text{Ir}^{4+}]/\text{NaY}$	Rh/Ir=5 2098 (s), 2060 (w)	1756 (m)	42	$[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$
	Rh/Ir=2 2098 (s), 2062 (w) 2036 (w)	1752 (m)	43	
	Rh/Ir=1 2098 (s), 2048 (w) 2021 (w)	1744 (m)	45	
$[\text{Ir}^{4+}]/\text{NaY}$	2098 (s), 2069 (w) 2038 (w)	1734 (m)	41	$[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$

¹⁾ Total metal loading of ion-exchanged Rh, Ir and RhIr zeolites is 2–4 wt%, CO/H₂=1:1
1 atm, at 423–473K for 12 hours

²⁾ W.M.P.H. = Width at Medium Peak Height of the face-bridged CO

³⁾ s=strong, m=medium, w=weak, as the peak intensity of each carbonyl

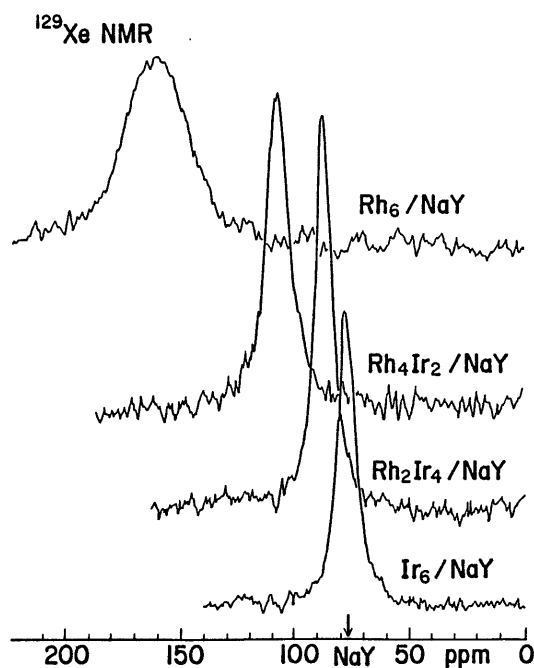


図9 ゼオライト細孔内に調製した還元型バイメタルクラスター $[\text{RhIr}]/\text{NaY}$ の ^{129}Xe NMR分光測定結果 (Xe分圧 400 Torr, 300 K)

の結果からゼオライト細孔内に裸のバイメタルクラスター $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x]$ がサイズと金属組成の極めて均一質で(10~20個細孔空隙に1個のクラスターの割合で)閉じ込められていることが判った^{13a, 16)} (図10)。こうしたシップ-イン-ボトル合成を利用したバイ

メタルカルボニルクラスターを前駆体に用いた場合極めて均一質に合金クラスターを細孔内に分散することができる。このような粒子径と金属組成の均一性分布は従来法による金属担持ゼオライト触媒では得られない。この要因としてゼオライト細孔内では反応性の $\text{Rh}(\text{CO})_2$ や $\text{Ir}(\text{CO})_3$ などの中間体がゼオライトチャンネル・細孔経由して極めて速やかに移動し、結晶全体に一樣な6核カルボニルクラスター錯体の生成が進行することによると考えている。なお図9に示されるように ^{129}Xe NMRのケミカルシフト値の大きさから NaY 細孔内では $\text{Rh}_6 > \text{Rh}_4\text{Ir}_2 > \text{Rh}_2\text{Ir}_4 > \text{Ir}_6$ の順に合金クラスターの電子受容性(電子欠損度)が減少することが判った。

これら還元型のゼオライト細孔内 $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x]$ クラスターの n -ブタンやエタンに対する水素化分解反応を行った触媒活性の結果を図11に示した。 n -ブタンの水素化分解反応は150~250℃で進行するが金属クラスター当たりの比活性は $[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$ が著しく高く $[\text{Ir}_6]/\text{NaY}$ に比べて $10^4 \sim 10^5$ 倍高活性である。 $[\text{Rh}_6]$ と $[\text{Ir}_6]$ のアルカン水素化分解活性の違いは細孔内の金属クラスターの電子受容性の差異と良い相関性が見いだされる。 RhIr バイメタルクラスターについては不活性な Ir 原子の割合が多くなる程指数函数的 $R = AX^6$ ($X = \text{Ir}/\text{Rh} + \text{Ir}$ 比) に低下し, Rh 原子のアンサンブルサイズの微小化による合金効果が示された。すなわちアルカンの C-C 結合切断反応は少なくとも4~6原子からなる金属クラスターを必要とする触媒反応と考えら

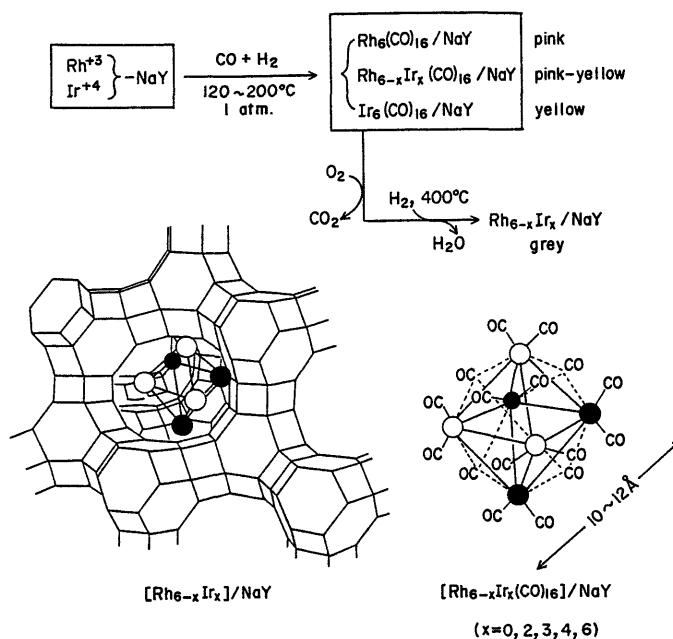


図10 混合金属イオン交換ゼオライトを用いたゼオライト細孔内合金クラスターの“シップーインーボトル”合成法と細孔内の予想構造

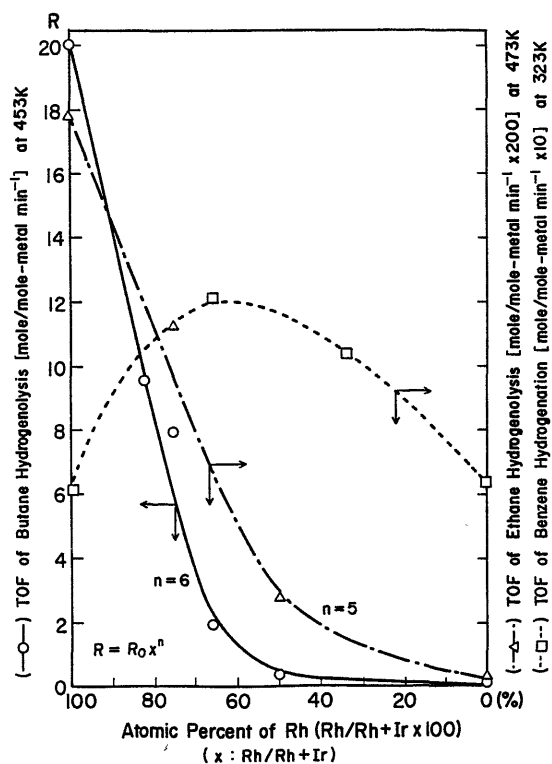


図11 ゼオライト細孔内 $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x] / \text{NaY}$ 触媒によるブタン(—○—)及びエタン(---△---)水素化分解活性及びベンゼン水素化反応(---□---)活性に対するRh/Ir金属組成との関係

れる。さらに興味深いことに $[\text{Rh}_4\text{Ir}]/\text{NaY}$ や $[\text{Rh}_2\text{Ir}_4]/\text{NaY}$ のバイメタルクラスター触媒は $[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$ や $[\text{Ir}_6]/\text{NaY}$ に比べてブタンの中央 C-C 結合を優先的に切断してエタンを生成するといった金属クラスターの構造選択性が見いだされた^{16, 23)}。こうした C-C 結合の切断を伴うアルカンの水素化分解反応はクラスターサイズに敏感であるが、同じゼオライト細孔内 $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x]/\text{NaY}$ 触媒を用いて行ったベンゼンの水素化反応活性は図 11 にみるように Rh/Ir 原子比にあまり依存せず、むしろ RhIr バイメタルクラスター上で幾分活性の増大を示した。合金組成に対するベンゼン水素化反応の極大活性の傾向はバイメタルクラスターとベンゼンあるいは H_2 との競争吸着力の差異に関連すると

表5 NaYゼオライト細孔内の Rh_6 , Ir_6 及び合金 RhIr クラスターの H_2 及び CO 吸着特性; $300 \pm 2 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = 100 \text{ Torr}$

catalyst	H/M	CO/M	CO/H
$[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$	0.80	2.6	3.25
$[\text{Rh}_4\text{Ir}_2]/\text{NaY}$	0.81	1.6	2.0
$[\text{Rh}_2\text{Ir}_4]/\text{NaY}$	0.87	0.84	0.96
$[\text{Ir}_6]/\text{NaY}$	1.32	0.80	0.59

H/M and CO/M were evaluated from the total amounts of irreversibly chemisorbed H and CO on freshly reduced catalysts M: total concentration of metal atoms (Rh + Ir) of the catalyst (analyzed by ICP).

理解されている。事実表 5 に示すように CO と H_2 との吸着活性は $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x]$ クラスターの原子組成比に強く依存している¹⁶⁾。 $[\text{Rh}_6]$ は CO を強く吸着し H_2 に対して弱い ($\text{CO}/\text{Rh} = 2.6$, $\text{H}/\text{Rh} = 0.6 \sim 1$) が他方 $[\text{Ir}_6]$ は $\text{CO}/\text{Ir} = 0.80$ に対し $\text{H}/\text{Ir} = 1.3$ である。ゼオライト細孔内の金属クラスターは、バルクの金属結晶表面や粒子とは著しく異なる反応性 (ガス吸着特性) がみられる。

(2) 複合金属カルボニルを用いる逐次合成法

テトラヒドロフラン (THF) 溶液中は $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ あるいは $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ と $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-} 2\text{Na}^+$ との反応で $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-} 2\text{Na}^+$ が合成される²⁴⁾。同様にあらかじめ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ と NaY ゼオライトとの反応で得られた $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$ と $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ あるいは $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ とを固相反応で CO 共存下加圧することにより図 12 に示すような 2078, 2020, 1958, 1744, 1711 cm^{-1} に特有なカルボニル赤外吸収ピークを示す RhFe バイメタルカルボニルクラスター錯体をシップ-イン-ボトル合成できる²⁵⁾。

得られた細孔内バイメタルカルボニル錯体は溶液中で合成した $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-} [\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2^+$ を溶液から NaY ゼオライトに分散担持したカルボニルの赤外吸収スペクトル ($\nu_{\text{CO}} = 2000, 1858, 1728, 1709 \text{ cm}^{-1}$) と著しく類似した赤外吸収を与えることが判った。^{57}\text{Fe}} メスbauer 分光測定や EXAFS 分光解析などの結果からもゼオライト細孔内に $\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}^{2-}$ が生成したと思われる^{25, 26)}。

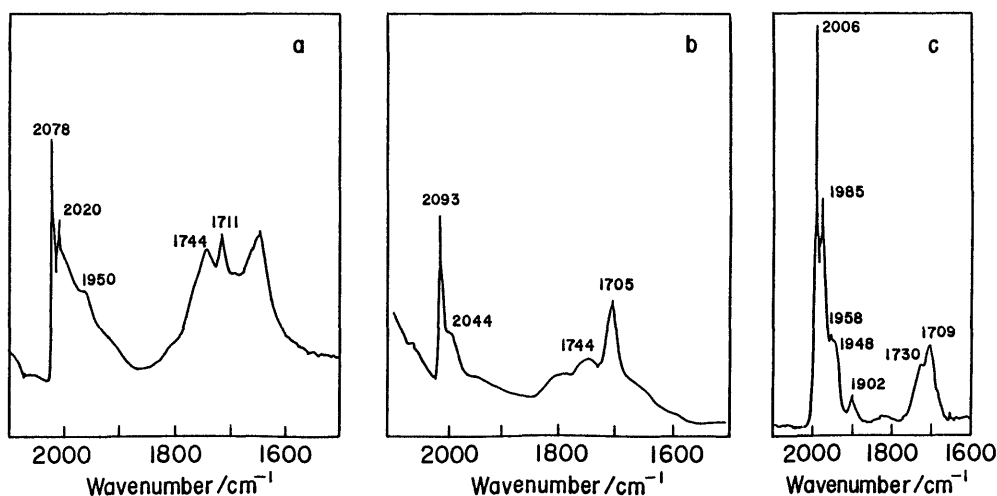
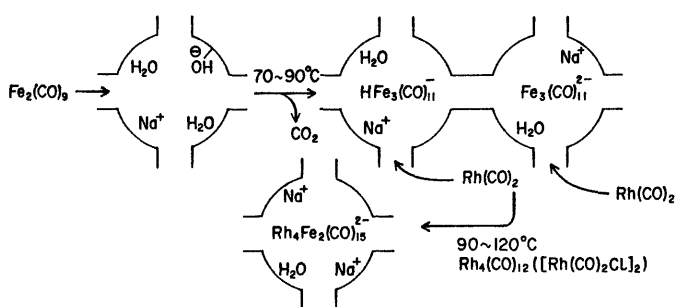


図 12 (a) NaY ゼオライト細孔内に合成した RhFe カルボニル錯体, (b) $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}][\text{TMBA}]_2$ をゼオライト表面に吸着担持及び (c) $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-}$ の THF 溶液のカルボニル IR 吸収スペクトル



一方 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$ 試料と $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ とを減圧下あるいは CO 雰囲気下で $70\sim 90^\circ\text{C}$ で加圧すると $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ は $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ で占有されていない NaY ゼオライト細孔内に $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$ を生成して $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ と $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$ が別個の細孔内に取り込まれた $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + \text{HFe}(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$ の混合金属カルボニルクラスター触媒が調製できる。実際に生成物の赤外吸収スペクトルは $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$ と $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$ の配位 CO の赤外吸収ピークの単純な重ね合わせたものである。

NaY 細孔内に合成された $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$, $[\text{HFe}(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$, $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]/\text{NaY}$ と混合系 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + \text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$ から調製した触媒を用いて常圧 $\text{CO} + \text{H}_2$ 反応を行った結果を表 6 に示す。興味あることに細孔内の RhFe バイメタルクラスター触媒ではメタノールやエタノールなどのアルコールが高い選択率で

得られてメタンなどの炭化水素の生成は抑制された²⁶⁾。 $[\text{Rh}_6 + \text{Fe}_3]/\text{NaY}$ 混合クラスター触媒では $[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$ と同様な触媒活性でエタノールの生成はなく炭化水素が多く得られる。このことから RhFe のバイメタル複合活性中心の働きによりメタノールやエタノールなどの含酸素化合物の生成が促進されることが判った。このようなアルコール合成触媒選択性は $\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}^{2-}$,

$\text{Pd}_6\text{Fe}_6(\text{CO})_{24}\text{H}^{3-}$, $\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}^{2-}$ や $\text{Ir}_4\text{Fe}(\text{CO})_{15}^{2-}$ などの Fe を含むバイメタルクラスター錯体をシリカ表面に固定した触媒でも見いだされている²⁷⁾。一方 $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2]/\text{NaY}$ を用いたエチレン及びプロピレンのヒドロホルミル化反応活性を表 7 に示した。ゼオライト細孔内の RhFe バイメタルクラスターにより直鎖状のアルコールが高選択率で得られた²⁸⁾。 $\text{Rh}-\text{Fe}^{3+}$ 活性中心により CO 挿入反応が著しく促進されヒドロホルミル化反応によるアルコールが生成するとともにゼオライト細孔空間の構造制御を受けるためと理解された。 $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2]/\text{NaY}$ でのエチレンのヒドロホルミル化反応の in situ 赤外分光測定

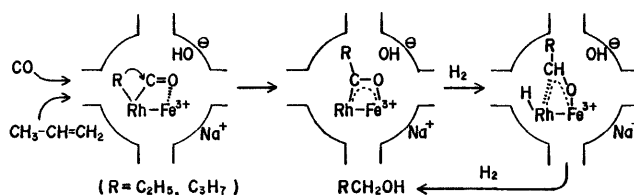


表 6 ゼオライト細孔内 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 及び RhFe バイメタルクラスター触媒を用いた常圧 CO 水素化反応の転化活性と生成物選択性^{a)}

Precursor ^{b)}	CO conv. (%)	Hydrocarbons							Oxygenates			
		Specific rate of formation ^{c)}					C ₂ - C ₄ sel. (%)	C ₃ H ₆ / C ₃ H ₈ ratio ^{d)}	Specific rate of formation ^{c)}			
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅			MeOH	MeCHO	EtOH	PrOH
Rh ₆ (CO) ₁₆ /NaY	2.0	40	12	21	12	tr.	53	4.0	0	2.1	0	0
[HFe ₃ (CO) ₁₁]/NaY	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
RhFe/NaY	0.8	19	4	5	1	tr.	34	3.8	0.5	1.4	3.0	tr.
Rh ₆ (CO) ₁₆ + [HFe ₃ (CO) ₁₁]/NaY	1.4	25	6	19	5	tr.	54	6.3	0	2.7	0.2	0
Rh/SiO ₂ ^{e)}	0.4	9	1	1	tr.	0	18	0.82	0	tr.	tr.	0

a) Reaction conditions: after H_2 reduction at 200°C for 2h, reaction temp 225°C , $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ (molar ratio), 1 atm, flow rate $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

b) 0.6 g, 2 wt % Rh .

c) Evaluated on carbon basis, $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1} (\text{Rh}\cdot\text{mmol})^{-1}$.

d) Molar ratio of propylene to propane in the hydrocarbon products.

e) RhCl_3 on SiO_2 , H_2 reduction at 400°C for 2h.

表7 NaYゼオライト細孔内 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$, $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$, $[\text{RhFe}$ バイメタルクラスター]及び $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}] + [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ 触媒によるオレフィンヒドロホルミル化反応特性

(A) エチレンヒドロホルミル化反応 (1 気圧, 150℃)

Precursor / Zeolite ^{b)}	Specific rate of formation ^{c)} , min^{-1}		Selectivity, mol %	
	C_2H_6	$\text{EtCHO} + n\text{-PrOH}$	Oxygenates ^{d)}	Alcohol ^{e)}
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$	0.074	0.022	23	4
$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$	0	0	—	—
RhFe/NaY	0.076	0.080	52	36
RhFe/NaX	0.12	0.068	37	33
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$	0.081	0.029	26	3

a) Reaction conditions: after H_2 reduction at 200℃ for 2h, reaction temp 150℃, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CO}:\text{H}_2=1:1:1$ (molar ratio), flow rate $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

b) 0.6 g, 2 wt % Rh.

c) $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1} (\text{Rh}\cdot\text{mmol})^{-1}$.

d) $(\text{EtCHO} + n\text{-PrOH}) / (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{EtCHO} + n\text{-PrOH}) \times 100$.

e) $n\text{-PrOH} / (\text{EtCHO} + n\text{-PrOH}) \times 100$.

(B) プロピレンヒドロホルミル化反応 (1 気圧, 175℃)

Precursor / Zeolite ^{b)}	Specific rate of formation ^{c)} , min^{-1}		Selectivity, mol %		
	C_3H_8	$n, i\text{-PrCHO} + n, i\text{-BuOH}$	Oxygenates ^{d)}	Alcohol ^{e)}	Normal compounds ^{f)}
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$	0.034	0.0038	10	8	57
$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$	0	0	—	—	—
RhFe/NaY	0.030	0.016	35	81	67
RhFe/NaX	0.042	0.011	21	73	78
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$	0.038	0.0057	13	11	57

a) Reaction conditions: after H_2 reduction at 200℃ for 2h, reaction temp 175℃, $\text{C}_3\text{H}_6:\text{CO}:\text{H}_2=1:1:1$ (molar ratio), flow rate $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

b) 0.6 g, 2 wt % Rh.

c) $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1} (\text{Rh}\cdot\text{mmol})^{-1}$.

d) $(n, i\text{-PrCHO} + n, i\text{-BuOH}) / (\text{C}_3\text{H}_8 + n, i\text{-PrCHO} + n, i\text{-BuOH}) \times 100$.

e) $n, i\text{-BuOH} / (n, i\text{-PrCHO} + n, i\text{-BuOH}) \times 100$.

f) $(\text{butanal} + 1\text{-butanol}) / (n, i\text{-PrCHO} + n, i\text{-BuOH}) \times 100$.

では新しく 1584 cm^{-1} と弱く 1420 cm^{-1} に η^2 -アシル中間体の ν_{CO} と考えられる吸収が見られた²⁹⁾。

この他に細孔内でのバイメタルクラスターの合成を前提とした研究ではないが、イオン交換法で調製された従来法ゼオライト担持 Pt/NaY に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を添加した複合触媒のアルカンの水素化分解反応が Tri らにより調べられている³⁰⁾。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の添加により n -ブタンの水素化分解反応活性は $\text{Pt}/\text{Pt} + \text{Mo}$ 比 0.45 で極大分解活性が得られた。細孔内の PtMo の構造は明らかではないが、ゼオライト細孔内の Pt 微粒子表面は Mo 原子層で覆われていると

考えられる。アルカン分子は Mo 上で活性化され分解反応が進行する。白金表面上での H_2 の活性化が表面被覆した Mo 層により構造制御されるためであると説明している。

Gates らはゼオライト細孔の分子形状選択性を利用してゼオライト担持 $\text{Co}-\text{Cd}$ バイメタル触媒による高選択的なオレフィン合成を調べた³¹⁾。ゼオライト 5A の細孔内にイオン交換した Co^{2+} イオンを Cd 蒸気で還元した触媒は 6 気圧の CO と H_2 から 150~180℃ で 1% 程度の低い CO 転化率ではあるが 80~100% の選択率でプロピレンを与えた。反応中の IR

分光測定では 2069, 1977, 1968, 1935 cm^{-1} のカルボニル吸収が観察された。これがゼオライト細孔内に生成した何らかの Co カルボニルクラスター錯体によるものとする細孔内での CoCd のバイメタル微粒子と $\text{CO} + \text{H}_2$ 反応におけるプロピレンの選択的生成活性との間に興味深い関連が示唆される。転化活性を上げるため反応温度を 200°C 以上にするとメタンや種々の炭化水素が副生し、最終的には従来の Co 担持触媒上でみられる広巾の炭化水素分布となり特異的なプロピレン選択性では失われた。これはゼオライト細孔内の Co クラスターが外表面に移動し大きな金属結晶に成長したためであると考えられている。

5. おわりに

選択性が高く高活性な固体触媒を精密設計するためには、よりよく構造規制された金属活性中心を分子構築するとともに、金属中心の周りの反応場を含めた構造制御が重要である。本稿では主としてゼオライト微空間を利用した金属クラスター錯体の細孔内合成“シブピーインーボトル合成法”を紹介し細孔内に閉じ込められたバイメタルクラスターの構造特性と触媒活性について概説した。ゼオライト細孔を“ナノサイズ”反応容器とみなして、サイズや金属組成の明確な金属クラスターやバイメタルクラスター錯体を合成する技術は、高活性で高選択性なクラスター触媒の開発研究にとどまらず金属や金属酸化物のマイクロクラスターをゼオライト細孔内に高濃度で均一質に埋め込む手法として、電気・磁気素子やセンサーヘッド等への応用に欠かせない微細加工技術の基礎を与えるものである。最近ゼオライト細孔や粘土質鉱物の層間の微空間に CdS, CdSe などの半導体クラスターを内部合成する研究^{43, 44)}も展開されており“有機金属化学”の手法に近い将来ナノスペース加工技術に応用され進展することを望む次第である。

文 献

- 1) 林 真至, 真空, 34 巻, 799 (1991)
固体物理, 非線型光学材料, 特集号, 24 巻 (1989)
- 2) J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Taling, P. Barnes, *Nature*, **330**, 56 (1987)
- 3) K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2601 (1972); S. D. McLaughlan, D. J. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1359 (1970)
- 4) W. M. Meier, D. P. Shoemaker, *Z. Kristall*, **123**, 357 (1966)
- 5) Y. C. Xie, Y. Q. Tang, *Adv. Catal.*, **37**, 1 (1990)
- 6) 寺崎 浩, 日本金属学会誌, **30**, 251 (1991); N. Herron, J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol Ed., *Inclusion Compound*, Oxford Univ. Press, pp. 90 (1991); 日本物理学会誌, 「マイクロクラスター」特集号, 44 巻, 225 (1989); 応用物理, 「超微粒子」特集号, 11 巻
- 7) a) M. Ichikawa, *Adv. Catal.*, **38**, 328 (1992)
b) 福岡 淳, 市川 勝, 表面, **26**, 435 (1988); 表面科学, 7 巻, 157 (1986)
c) M. Ichikawa, *Polyhedron*, **7**, 2351 (1988)
- 8) 市川 勝, 福岡 淳, 化学, 45 巻, 540 (1990); *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. J. A. Rabo: *ACS Ser.*, **171**, ACS, Washington (1976)
- 9) 小川浩雄, 表面科学, **11**, 124 (1989); X. Lei, C. E. Doubleday, Jr., M. B. Zimmt, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2444 (1986); N. J. Turro, J. R. Fehner, D. P. Hessler, K. M. Welsh, W. Ruderman, D. Firnberg, A. M. Braun, *J. Org. Chem.*, **53**, 3731 (1988)
- 10) a) N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1521 (1986); N. Herron, *CHEMTECH*, 542 (1989)
b) M. Ichikawa, T. Kimura, A. Fukuoka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 335 (1991)
- 11) N. Herron, *Inorg. Chem.*, **25**, 4714 (1986)
- 12) L.-F. Rao, A. Fukuoka, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5317 (1990)
- 13) a) M. Ichikawa, L.-F. Rao, T. Kimura, A. Fukuoka, *J. Mol. Catal.*, **62**, 15 (1990)
b) G. Bergeret, P. Gallezot, F. Lefebvre, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 357 (1987)
- 14) G.-J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **12**, 171 (1992)
- 15) P.-L. Zhou, B. C. Gates, *J. C. S. Chem. Commun.*, 347 (1989)
- 16) M. Ichikawa, L.-F. Rao, T. Ito, A. Fukuoka, *J. C. S., Diss. Faraday*, **87**, 321 (1988)
- 17) L. Malatesta, G. Caglio, M. Angoletta, *Chem. Commun.*, 532 (1970); L. Garlashedi, S. Martinengo, P. L. Bellon, F. Demartin, M. Manasseno, M. Y. Chaing, C.-Y. Wei, R. Ban, *J. Am. Chem. Sci.*, **106**, 6664 (1984)
- 18) L. L. Sheu, Knözinger, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, **2**, 129 (1989)
- 19) G.-J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. C. S., Chem. Commun.*, 1337 (1991); A. De Mallmann, D. Barthomeuf, *Catal. Lett.*, **5**, 293 (1990)
- 20) P. Gorllezat, “Metal Clusters”, Ed. M. Moskoritz, John-Wiley & Sons, 219 (1986); M. Iwamoto, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5244 (1986)
- 21) K. Moller, T. Bein, S. Özkar, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5276 (1991); S. Özkar, G. A. Ozin, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9575 (1990)
- 22) S.-L. Qiu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. C. S., Chem. Commun.*, 1425 (1992)
- 23) M. Ichikawa, L.-F. Rao, A. Fukuoka, *Catal. Sci.*,

- Tech.*, **Vol. 1**, 111 (1991)
- 24) A. Ceriotti, G. Longoni, R. D. Pergola, B. T. Heaton, D. O. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983), 1433
 - 25) A. Fukuoka, L. F. Rao, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa, *Appl. Catal.*, **50**, 295 (1989)
 - 26) L.-F. Rao, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 459 (1988)
 - 27) A. Fukuoka, T. Kimura, N. Kosugi, H. Kuroda, Y. Minai, Y. Sakai, T. Tominaga, M. Ichikawa, *J. Catal.*, **126**, 434 (1990)
 - 28) 福岡 淳, 饒 凌芬, 市川 勝, 日本化学会誌, No.3, 561 (1989)
 - 29) L.-F. Rao, A. Fukuoka, M. Ichikawa, (1988)
 - 30) T. M. Tri, J. Massaidier, P. Gallezot, B. Imerik, *J. Catal.*, **85**, 244 (1984)
 - 31) D. F. Frankel, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478 (1980)
 - 32) M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. Klinowski, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Solid State Chem.*, **54**, 330 (1984)
 - 33) a) S. D. Stucky, G. H. Beall, J. E. Pierson, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5114 (1978); R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, B. A'beles, *Phys. Rev.*, **138**, 3689 (1973)
b) G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.*, **89**, 1749 (1989)
 - 34) V. N. Bogomolov, *Sov. Phys. Sol. State.*, **13**, 671 (1971); V. N. Bogomolov, S. V. Kholodkevich, S. G. Ramanov, L. S. Agroskin, *Solid State Commun.*, **47**, 181 (1985)
 - 35) Y. Wong, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988 (1988); **91**, 257 (1987)
 - 36) Y. Nozoe, Z. K. Tang, T. Got, *Solid State Commun.*, **73**, 531 (1990)
 - 37) T. Huang, J. Sahwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5244 (1982)
 - 38) G. A. Ozin, J. P. Godber, *J. Phys. Chem.*, **93**, 878 (1989)
 - 39) M. C. Connaway, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1445 (1986)
 - 40) Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3700 (1991); Y. Okamoto, Y. Imui, H. Onimatsu, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4596 (1991)
 - 41) P. Galin, Y. B. Taarit, C. Naccache, *J. Catal.*, **59**, 357 (1979)
 - 42) E. P. Gianalis, E. G. Rightor, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3880 (1988); *J. C. S., Diss. Faraday*, **87**, (1988)
 - 43) N. Herron, Y. Wang, G. D. Stucky, M. M. Eddy, D. E. Cox, T. Bein, K. Mollar, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989); Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91**, 257 (1987)
 - 44) K. Mollar, M. M. Eddy, G. D. Stucky, N. Herron, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2564 (1989)
 - 45) O. Terasaki, J. M. Thomas, G. R. Millward, D. Watanabe, *Chem. Mater.*, **1**, 158 (1989)

Molecular Architecture of Bimetal Clusters inside Zeolite Micropores, — Their Structures and Catalytic Function —

Masaru ICHIKAWA

Catalysis Research Center, Hokkaido University

Zeolites are aluminosilicate crystallines consisting of micropores of molecular dimensions, interconnected by small windows (5–8 Å diameters). Strict regularity of the pore structure enables higher selectivities to be achieved in both catalysis and sorption processes. The intrazeolite circumstances alike a “solid-solvent” having functional groups of OH and bridging O with counter cations e.g., Al³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, and Na⁺ accomodate and interact with the selected molecules, resulted in the syntheses of organometallic complexes, similarly in solution.

It becomes of a recent interest to proceed the intrazeolite synthesis of bulky metal/bimetallic cluster compounds. This is coined as “Ship-in-Bottle” synthesis of metal clusters. This review is dealt with (1) introduction of “ship-in-bottle” technique for molecular architecture of bimetallic clusters in zeolite micropores, (2) their characterization and structural analysis by means of EXAFS, ETIR, TPD and ¹²⁹Xe NMR spectroscopies, (3) adsorption properties of bimetal (alloy) clusters in zeolites and their catalytic performances in CO hydrogenation, olefin hydroformylation and alkane hydrogenolysis and (4) structural control for catalytic selectivities of the intrazeolite bimetal clusters, their reactivities and stabilities. The metal clusters entrapped inside zeolite pores are potential materials not only for tailored metal catalysts but also quantum dots for photo/electronic devices.

《解 説》

合成ゼオライトの用途及び市場動向

今 福 繁 久^{*}，小 川 政 英^{*} 水澤化学工業株式会社

日本国内に於ける洗剤用ゼオライトビルダーの使用量は昭和56年の23,000トンから平成3年の130,000トンへと10年間で5.6倍に膨らんだ。これに伴い無リン化率は32%から97%となり、ほぼ飽和状態に達している。ビルダー用以外の用途での合成ゼオライトの使用量は平成3年で約10,000トン程度である。

一方、世界的に見た場合、ヨーロッパでは1983年には約13万トン、1990年には約50万トンになっている模様。米国でも増加の傾向にあり、現在年間約30万トンの需要になっていると言われ、1996年には約45万トンのマーケットになると予測されている。

又、韓国での需要は年間約4万トンだが、生産能力は年間約8万トンあると言われる。

合成ゼオライトの期待される用途としては実に広い範囲に渡っており、ゼオライトはイオン交換能、吸着能、分子篩能、触媒能等を持つ優れた機能性材料であり、石油化学、有機合成化学、エネルギーそして地球規模的環境対策分野での応用が活発化するものと期待されている。

1. はじめに

ゼオライトは、多くの種類の結晶構造を有しており、それぞれ固有の細孔特性を有し、表面積、イオン交換能、吸着分離能、固体酸性等の特性を持っている。これらの物性は、それぞれ結晶及び細孔構造と密接な関係を持っており、それぞれの有する特徴を多方面にわたって利用しようとする研究がなされている。

近年、合成ゼオライトは合成洗剤用のリン酸塩代替ビルダーとして大量に使用されるようになった。ここでは、日本国内における合成ゼオライトの生産量を中心にその動向について述べると同時に、量産により価格が大幅に低下してきたことに伴い、新規分野への用途の展開が活発になったことから、これらの分野での合成ゼオライトの用途の概要を述べることにする。

2. 合成ゼオライトの生産量

合成ゼオライトの最大の用途は洗剤用ビルダーであり、日本国内では全需要の90%以上を占めている。ゼオライトの種類としては、洗浄力、イオン交換能等の性能面で、もっとも優れているNaAタイプが使用されている。世界的にも、洗剤の無リン化・低リン化用としてのゼオライトが定着し、需要が伸びてきている。これに伴い各国でのゼオライト製造設備

の増強が盛んに図られつつある。

我が国においては、昭和55年滋賀県の「琵琶湖富栄養化防止条例」の発効を契機として合成洗剤の無リン化が急速に進み、洗剤ビルダー用ゼオライトの使用量は昭和56年の23,000トン¹⁾から平成3年の130,000トン³⁾へと10年間で5.6倍に膨らんだ。

これに伴い、無リン化率は32%から97%となり、ほぼ飽和状態に到達した。国内における無リン化率の推移は表1に示す如くである。

表1 日本国内における無リン化率の推移

歴年	無リン化率(%)	歴年	無リン化率(%)
1980	3.8	1986	94.9
1981	32.2	1987	96.3
1982	66.0	1988	96.7
1983	89.0	1989	96.9
1984	92.5	1990	97.0
1985	94.0	1991	97.0

昭和62年に始まった洗剤パッケージの小型化は容積占有率の小さい高密度品が優れた品質であるのとあいまって、瞬く間に定着した。平成3年には市場の無リン粉末洗剤の89%を占めるまでに成長した³⁾(1991年の内訳、普通品66,573トン、高密度品544,725トン)。

洗剤の高密度化によりゼオライトは濃縮され、ゼ

オライトの全体の消費量は高密度化の前後では変わっていない。しかしながら、その伸びは洗剤自体の自然増に依存するしかなく、今後の伸びは期待できそうにない。

現在、国内における生産能力は約 17 万トン程度と見られるが、表 2、表 3^{2,3)}より稼働率は 70 % 程度と推測される。洗剤用ゼオライトの消費量については、普通品のゼオライト含有量を平均 15 %、高密度品のそれを平均 22～23 % として試算した。

一方、世界的に見た場合、特にヨーロッパではリン規制強化により需要は急速に伸びつつある。地球規模での環境汚染は益々大きな問題となってきた

表 2 洗剤生産量と洗剤中のゼオライト消費量及びビルダー用以外のゼオライト生産量

歴年	洗剤生産量 (t)	洗剤用ゼオライト 消費量(推定, t)	ビルダー用以外 のゼオライト生 産量(推定, t)
1987	620,935	99,350	7,000
1988	534,371	101,531	8,000
1989	555,210	119,925	8,500
1990	603,110	129,502	9,500
1991	611,289	129,826	9,500

表 3 日本国内における合成ゼオライトの生産量

年度	生産量 (t)	対前年度比 (%)	出荷及び自社消費量 (t)
1987	112,152	117.9	—
1988	123,243	109.9	—
1989	130,287	105.7	158,927
1990	123,506	94.8	145,771
1991	125,828	101.9	158,082

(注) 通産省大臣官房調査統計部鉄鋼化学統計調査室資料による

り、このような観点から洗剤については河川や湖沼における環境問題と絡み益々無リン化、低リン化が進んでおり、世界各地でゼオライトの消費に対応するための増設・新設の動きが出ている。

ヨーロッパでは 1983 年には約 13 万トン¹⁾であったものが 1988 年には約 40 万トンとなり 1990 年には約 50 万トン程度になっている模様である。

また韓国では、洗剤の無リン化が浸透しており、需要は年間約 4 万トンと推定される。ゼオライトの生産能力は現在年間約 8 万トンと言われており、さらに近々増設されて年間約 12 万トンの生産能力になるとも言われている。

米国においては、1988 年以降増加の傾向にあり、現在年間約 30 万トンの需要になっていると言われ、5 年後(1996 年)には年間約 45 万トンのマーケットになると予測されている。

更に東南アジア地区では洗剤の普及そのものが余り進んではいないが、やはり環境問題から一部の国で見られる様に低リン洗剤の生産と同時にゼオライトの自製を行うケースが出て来ている。

こういった動きは地球規模での環境改善の観点から益々活発化してゆくことであろう。

ここで表 4 に世界の主な生産者リストを示す。現在の生産能力は必ずしも明確ではないが 1989 年頃で年間 110 万トン¹⁾程度であったが、1992 年末では 150 万トン⁴⁾を越えると推測されている。

現在、世界的に用いられているゼオライトの種類は洗剤用ビルダーを含む A 型が圧倒的に多く全体の 85～90 % 程度を占めている。その他としては、FCC 触媒に用いられる Y 型がほとんどで、X 型そして MFI 型がわずかに占める程度と思われる。

以上の様に需要のトップは合成洗剤用ビルダーで

表 4 世界のゼオライトメーカー

The PQ corp.	(米)	Birac	(ユーゴスラビア)
Mobil corp.	(米)	Degussa AG	(独)
UOP	(米)	Henkel KGaA	(独)
W. R. Grace & Co.	(米)	Grace GmbH	(独)
Ethyl corp.	(米)	AKZO NV	(蘭)
Engelhard Corp.	(米)	Katalistiks BV	(蘭)
Laporte Industries Ltd.	(英)	Rhone-Poulenc SA	(仏)
Crosfield Chemicals	(英)	水澤化学工業	(日)
Ansidet SpA	(伊)	東ソー	(日)
Mira Lanza SpA	(伊)	日本ビルダー	(日)
Union Carbide Italia SpA	(伊)	日本化学工業	(日)
愛敬	(韓国)	ユニオン昭和	(日)
コスモ	(韓国)		

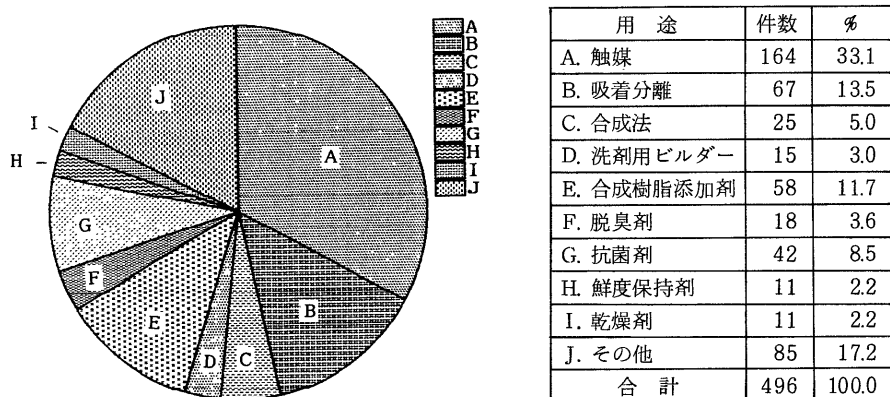


図1 ゼオライトの用途別件数

あるが、それ以外の用途としては吸着剤用及び触媒用がそれに続いている。図1に示す様に特許出願されている分野からの用途を調べてみると、吸着剤、触媒、脱臭剤、青果物の鮮度保持剤、抗菌剤、紙用フィラー、合成樹脂添加剤等にと実に広い用途分野に渡っていることが分かる。

しかしながら、目立った新規用途が開発されていない為、ビルダー用以外の用途としてはさほどの量ではない。日本国内での使用量は、推定によると年間、吸着剤で約3,500トン、触媒で約3,500トン、その他で約2,500トン程度と見られ、合計で1991年では約10,000トン程度であろう⁸⁾。

3. ゼオライトの用途

図1に示したものは、平成3年8月から平成4年7月までの1年間の特許公開公報の合成ゼオライトに関する用途別出願件数である。その内容は、触媒に関する出願件数が圧倒的に多く、次いで吸着分離剤、合成樹脂添加剤、抗菌剤等となっている。前述した様に、期待される用途としては実に広い範囲に渡っていることが分かる。

ゼオライトはイオン交換能、吸着能、分子篩能、触媒能等を持つ優れた機能性材料であり、その機能は石油化学、有機合成化学、エネルギーそして地球規模での環境対策分野での応用が活発化するものと期待されている。

ゼオライトの用途の詳細については成書に譲ることにし、ここでは一部実用化されている分野を含め概要を述べることにする。

3.1 吸着性能を利用した用途

ゼオライトは多孔性の結晶性物質であり、均一の

表5 ゼオライトの吸着剤としての工業的利用例

結晶系	用 途
A 型	空気乾燥 天然ガスからのCO ₂ 分離 n-, i-パラフィンの分離 アセトン乾燥 酸素・窒素分離 ナフサ分離ガスの乾燥
X 型	溶剤精製 プロパン・ブタン脱臭 水素の精製
Y 型	芳香族異性体分離 水素精製
シリカライト	水中の有機化合物除去
MFI 型	キシレンの異性体分離

細孔構造を持つことによる吸着能や分子篩能の優れた特性により種々、工業的に吸脱着分離プロセスに用いられている。

ゼオライトの吸着剤としての利用は表5に示した通りであるが、吸着機能を工業的に用いているのは、最も早く用途開発された乾燥剤分野である。具体的にはエチレンプラントにおけるナフサ分解ガスの脱水、冷凍機、空調機等の冷媒の脱水乾燥、複層ガラス曇り防止の為に封入用等である。

ついで多いのはPSA法による酸素製造装置である。PSA法はゼオライトの特性を利用した空気分離方法で空気中のN₂ガスを選択的に強く吸着し、O₂ガスと分離する方法である。この方法は工業的にも確立されており、排水処理プロセスの酸素活性汚泥、製鉄電気炉用、ロータリーキルンの助燃剤用、酸素漂白用及び病院で用いる酸素吸入用等広範な分野で使用されている。PSA法はその他一酸化炭素

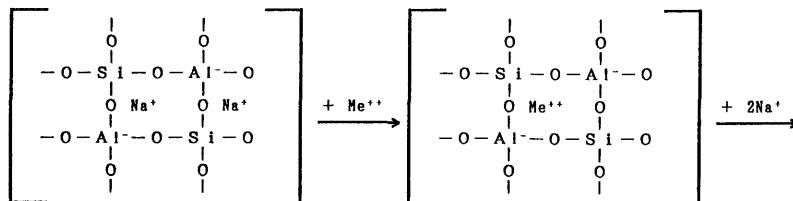


図2 ゼオライトのイオン交換反応

の回収や水素精製分野でも利用され始めている。その他脱臭剤や鮮度保持剤としても一部利用されているが、担体として用いられている例が多い様である。

この吸着剤分野の用途は多岐に渡っているが、一般に再生使用される場合が多いので消費量は比較的小さい。しかしながら用途が広範囲に渡るため、剤の改良、開発によって需要が拡大する分野も出現する要素が十分あると思われる。

3.2 イオン交換能を利用した用途

ゼオライトはアルカリ金属イオンが他の金属イオンと簡単に交換する。図2にゼオライトのイオン交換に関する模式図を示す。

構造はケイ素の周囲に4個の酸素を配位した Si-O_4 の基本構造である四面体の一部を Al-O_4 の四面体で置き換えた形になっている。これは+4価のケイ素イオンを+3価のアルミニウムイオンで置き換えることになり、+1価の電荷が不足するからこれを補うために Na^+ などの交換性陽イオンがその構造中に動き易い形で入ってくる。

従って、アルミニウムイオンが1個換わることによって、1個のナトリウムイオンが入ってくることになる。一般的に、ゼオライトの陽イオン交換容量はAlリッチでSiに対するAlの原子比が大きい程大になる⁵⁾。

このゼオライトのイオン交換機能を最大限に用いたのが洗剤用ビルダーである。前述の様に日本国内においては、無リン化率は97%以上となり、ほぼ飽和状態でビルダーの増加は合成洗剤の自然増に任せる以外にはないが、欧米においては地球規模の問題から急激に伸びることが予想される。又、アジア地区においても同様のことが言える。

ビルダー以外のイオン交換能を利用した用途に抗菌性ゼオライトがある。A型等のゼオライトに Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などの陽イオン交換を行い、ナイロン系やポリエステル系やアクリル繊維等に添加して、抗菌性を付与した衣類に用いられている例がある。

又、イオン交換して得た抗菌性ゼオライトを成型し、無菌室の空調用や、一般用のエアコンに、又、クーラーの水の脱藻剤に用いている例も見られる。

これらはまだ消費量は少ないがアメニティー分野への展開として期待されるものでもある。

3.3 合成樹脂向け充填剤としての用途⁶⁾

樹脂のフィラー、塩ビの安定剤等にも使用されるようになってきた。ゼオライトは微細結晶であり、その形が一定していて均一であり、白色であること、結晶形を任意に揃えることができること、結晶径および粒度を容易にコントロール出来ること等、従来にない優れた性状のものを得ることが可能になったことから各種の樹脂フィルムの添加剤として用いられている。

ゼオライト添加フィルムの特長は、長時間保存時にシリカ等を添加したフィルムが水分を吸着してやがて不透明化するという欠点を有するのに対して、長時間にわたり透明性を保つ点にあるといわれる。又、フィルム表面や紙面にコーティングすることによりスリップ防止、トレーシングペーパーの筆記性改善の目的での使用も検討されている。

次にPVC用安定剤への利用について述べる。安定剤としてはPVCを加熱加工する際に発生する塩化水素を捕捉し、中和すると同時にポリエン化合物の生成を防止する性能を有するものが用いられる。従来、Ca、Mg、Ba、Zn、Sb、Cd及びPb等の多価金属有機酸塩及び無機酸塩が正塩あるいは塩基性塩の形で使用されてきている。ゼオライトは、①酸性成分を中和する能力が優れているため熱安定性が向上すること、②外部滑性が著しく改善され、混練成型作業が改善されること、③PVCのゲル化特性を改善すること、④初期着色の抑制効果を有すること、⑤耐ブルーミング特性が優れていること等、PVCの安定剤としての優れた性能を有する。

しかしながら、ゼオライトは加熱により脱離する結晶水を有する為、PVC樹脂に多く配合した場合に加熱加工中に蒸発する水分により発泡現象を呈す

ることがある。従って、ゼオライトをあらかじめ脱水处理して配合すると発泡現象を抑制できることが確認されている。ゼオライトはケイ酸アルミニウム系の塩であり、毒性がないので従来用いられてきた安定剤と併用することにより、その効果として熱安定性を向上させながら毒性を低減することができる。

近年、環境問題及び製品安全性等の問題から鉛系安定剤の減配が検討されているが、こういった面ではゼオライト系安定剤が効果を発揮してくるものと期待されている。

3.4 触媒性能の利用

前述した様に、この分野に於ける日本国内での需要量はゼオライトとして3,500トン/年程度と推定される。FCC触媒としては約10,000トン/年の需要で、Y型ゼオライトの含有量は約30%である。従って触媒用ゼオライトとしてはY型が92~93%を占めている様だ。

この用途は、耐水熱性を要求されるところから $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いY型ゼオライトが用いられる。一般には、通常のY型ゼオライトを原料として種々の方法で脱アルミをすることによってUSY (Ultra-Stable Y) と呼ばれる耐熱性の高いY型ゼオライトが用いられるのが普通である。又、ガソリンのオクタン価を向上させることを目的としてMFI型ゼオライトが一部使用されている。そして、品質面の向上からゼオライトの含有量が年々増加しており、FCC触媒の増加とともに7~8年後にはゼオライトとして年間7,000トン程度にはなるだろうとの推測もある。

又、地球規模的環境問題から酸性雨の元凶とされる NO_x の削減が叫ばれている。特に自動車交通量の増大により、排ガス規制が厳しくなるとC-H、CO除去の為、過剰空気中の燃焼方式が必要となり、いわゆるリーンバーンゾーンと呼ばれる領域での燃焼が対象になると考えられる。この方式だとC-H、COは少なくなるが、 NO_x 量が多くなる為、 NO_x を削減する為の触媒が必要となってくる。これらには、

MFI型ゼオライトをベースにした触媒が有望とされ開発段階にある。

更に、固定用の大・中型ディーゼルエンジンでは既にいくつかの燃焼技術やアンモニア利用の触媒還元方式が見られるが、小型のコジェネレーション用ディーゼル機関では構造が簡単で小容量・小型の触媒方式が検討されており、近い将来MFI型ゼオライトを中心にした触媒が開発されるものと期待されている。

4. おわりに

従来、専らアルミノシリケートとして知られてきたゼオライトもアルミニウムの代わりにガリウム、亜鉛、チタン等が同形置換して入ったメタロシリケート、更にはアルミニウムフォスフェート(ALPO)やシリコアルミノフォスフェート(SAPO)が合成される様になり、酸塩基触媒やその他の触媒機能が多様化しつつある。

合成面だけでなく、表面分析の進歩により、触媒構造についての正確な情報が得られる様になり、これらと相まってこの分野での研究は一段と加速されることは間違いない。

又、環境対策分野では、有機排ガス、悪臭処理や脱硝、フロン分解等、既に実用化されている分野も含め、地球の未来を守る為に解決する手段として、これらゼオライトのはたす役割は大きくなってゆくものと注目されている²⁾。

参考文献

- 1) 小山田晃雄, ゼオライト, **6**, (3), 1(1989)
- 2) 今福繁久, セラミックス, **26**, (9), 910(1991)
- 3) 今福繁久, セラミックス, **27**, (9), 876(1992)
- 4) 油脂, **45**, (12), 106(1992)
- 5) 中澤忠久, 小川政英, 「ゼオライトの科学と応用」, 講談社サイエンティフィック(1987), p. 175
- 6) 小川政英, 阿部 潔, 「ゼオライトの最新応用技術」, シーエムシー(1986), p. 177

Recent Topics on Synthetic Zeolite

Shigehisa IMAFUKU and Masahide OGAWA
Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

In the recent decade, 1981 through 1991, the consumption of the synthetic zeolite for detergent builder expanded by 5.6 times, namely 23,000t to 130,000t in Japan. Accordingly

the ratio of non-phosphate detergent to total detergent increased from 32% to 97% in 1991 and the replacement by non-phosphate detergent has almost reached to the saturation.

The consumption of the synthetic zeolite for the uses other than detergent builder is about 10,000t in 1991.

While, in Europe, the consumption was assumed about 130,000t in 1983 and about 500,000 t in 1990. Also, in USA, the consumption is still growing and the amount is about 300,000t annually and supposed as about 450,000t in 1996.

Furthermore, in Korea, the demand seems about 40,000t annually, however, its capacity seems already about 80,000t annually.

The expected uses of the synthetic zeolite are extending in quite wide fields, due to the multi functions which are in possession of the material, zeolite, such as ion-exchanging, molecular sieving, adsorbing and catalyzing capacities.

The synthetic zeolites will be spotlighted in the various fields of petro-chemicals, organic syntheses and energy industries, and also processes regarding matters on global environment.

Key words: Synthetic zeolite, Detergent builder, Ion-exchange, Molecular sieving, Catalyzing, Application.

平成4・5年度理事会および総会

(1) 平成4・5年度理事会

下記の通り理事会が開催された。

日 時：平成5年1月25日(月)
12時00分～13時30分
場 所：東京工業大学（大岡山キャンパス）
本館第2会議室（3階，玄関の上）
議 題：平成4年度事業報告および決算
平成5年度事業計画および予算
平成5年度役員候補者について
ZMPC準備状況報告
（141件申込内ポスター120件）
その他

(2) 平成5年度総会

日 時：平成5年1月25日(月)
場 所：東京工業大学（大岡山キャンパス）
総 会（13:30～14:10）
1. 平成4年度事業報告
2. 平成4年度会計報告
3. 平成5年度役員改選
4. 平成5年度事業計画ならびに予算
5. ZMPC準備経過報告
6. その他
講演会（14:15～17:00）
1. 「Z-Forming プロセスの開発」
（14:15～15:30）
中村宗和氏【千代田化工建設(株)】
2. 「ゼオライトおよび粘土を用いた有機合成」
（15:45～17:00）
泉 有亮氏【名古屋大学工学部】
懇親会（17:30～）

平成4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23日（東京）参加者：70名
乾 智行（京大工）
「世界のゼオライト研究の趨勢と展望」
中川幸治（旭化成）
「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」

2) ゼオライトフォーラム

5月29日（山口，新南陽）参加者：51名
土屋 晋（山口大工）
「固体酸，塩基触媒としてのゼオライト」
高橋武重（鹿児島大工）
「ゼオライト触媒によるベックマン転移反応」
浅野精一（東ソー）
「ゼオライトの合成および修飾」
3) 講習会 7月22～23日（勝田）参加者：30名
「顕微鏡によるゼオライトの微細構造の観察」

イントロダクション：

- 寺崎 治（東北大理）
大砂 哲（いわき明星大理工）
実習（TEM，SEM，AFM）
4) 第8回ゼオライト研究発表会
12月1～2日（東京）参加者：199名
発表件数：特別講演2件，一般講演81件
5) 第1回イオン交換講習会（協賛）
6月9日（東京）
6) 第12回表面科学セミナー（協賛）
6月24～26日（東京）
「シリコンデバイスの表面と界面」
7) 第7回イオン交換セミナー（協賛）
7月30～31日（仙台）
8) 第36回粘土科学討論会（協賛）
9月3～5日（山梨）
9) 第8回日本イオン交換研究発表会（協賛）
10月15～17日（大阪）
2. ニュースレターの発行 4回
3. 会員名簿発行
4. 国際交流
1) 国際シンポジウム ZMPC '93
2nd サーキュラーの作成と発行
2) 9th IZC (1992. 7. 5～10. モントリオール)
3) 第2回日露ゼオライトセミナー
（1992. 11. 23～30. ベテルブルグ）
参加者：37名（内日本人7名），発表件数20件

平成4年度決算

1. 収入 (単位: 円)

	実 績	予 算	差 引
1) 法人会員会費	5,799,588	6,000,000	△200,412
2) 個人会員会費	879,000	888,000	△9,000
3) 学生会員会費	18,000	10,000	8,000
4) 預金利息	170,535	100,000	70,535
5) 雑収入	400,738	150,000	250,738
6) 前年度繰越金	2,117,686	2,117,686	0
合 計	9,385,547	9,265,686	119,861

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	2,756,150	2,600,000	156,150
2) 総会開催費	405,758	500,000	△94,242
3) 講演会研究会			
等経費	450,000	1,200,000	△750,000
4) 事務局経費	425,939	700,000	△274,061
5) 名簿作成経費	333,040	0	333,040
6) 交通通信費	537,170	600,000	△62,830
7) 理事会経費	324,626	300,000	24,626
8) 編集委員会			
経費	40,000	200,000	△160,000
9) 企画委員会			
経費	52,610	200,000	△147,390
10) 国際交流基金	2,500,000	2,500,000	0
11) 予備費	0	465,686	△465,686
合 計	7,825,293	9,265,686	△1,440,393
繰越金	1,560,254	円	

平成5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)
	川田 襄 (出光興産) (企画)
理 事	泉 有亮 (名大工)*
	猪俣 誠 (日揮)
	上松 敬禧 (千葉大工)* (編集)
	小野 嘉夫 (東工大工) (庶務)
	勝田 匡俊 (丸善石油化学) (編集)
	菊地 英一 (早大理工)* (企画)
	黒田 一幸 (早大理工)
	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)
 土本 皓二 (三菱石油) (企画)
 鳥居 一雄 (東北工試)*
 中牟田義博 (九大理)
 難波征太郎 (西東京科大)* (企画)
 丹羽 幹 (鳥取大工) (企画)
 古田 文夫 (ユニオン昭和)*
 三田 宗雄 (日本化学工業)
 八嶋 建明 (東工大理) (財務)
 柳川 琢磨 (ライオン)* (庶務)
 山本 達雄 (品川燃料)*
 吉田 章 (九工試)*
 監 事 今福 繁久 (水澤化学工業)
 吉谷川 亮 (東ソー)

☆ただし * 印(1993年度), 無印(1993, 1994年度)

平成5年度事業計画

- 講演会, 研究会, シンポジウム等
 - 総会講演会
 - 中村宗和 (千代田化工)
「Z-Forming プロセスの開発」
 - 泉 有亮 (名大工)
「ゼオライト及び粘土を用いた有機合成」
1月25日 (東京)
 - 講習会 “ コンピューターを用いたゼオライト研究 ”
9月予定 (東京)
 - 第9回ゼオライト研究発表会
11月25~26日 (鳥取厚生年金会館)
 - ゼオライト若手セミナー
7月予定 (蔵王遠刈田温泉出光興産蔵王寮)
- ゼオライトおよび多孔質結晶に関する国際シンポジウム (ZMPC '93) の開催
8月22~25日 (名古屋国際会議場)
- ニュースレターの発行 (Vol.10) 4回
- 国内外の学協会との交流
 - 国内関連学協会との交流
 - 国際ゼオライト協会 (IZA) との交流

平成 5 年度予算

1. 収入 (単位: 円)	
1) 法人会員会費 (58 社)	5,800,000
2) 個人会員会費 (300 名)	900,000
3) 学生会員会費 (20 名)	20,000
4) 預金利息	150,000
5) 雑収入	150,000
6) 前年度繰越金	1,560,254
	<hr/>
	8,580,254
2. 支出 (単位: 円)	
1) ニュースレター編集発行費	2,800,000
2) 総会開催費	400,000
3) 講演会研究会等経費	1,000,000
4) 事務局経費	600,000
5) 交通通信費	600,000
6) 理事会経費	300,000
7) 編集委員会経費	100,000
8) 企画委員会経費	100,000
9) 国際交流基金積立	2,500,000
10) 予備費	180,254
	<hr/>
	8,580,254

国際交流基金決算

1. 収入 (単位: 円)	
前年度繰越金	12,163,818
預金利息等	445,912
ゼオライト研究会より	2,500,000
	<hr/>
	15,109,730
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
国際会議旅費援助	200,000
次年度繰越金	13,408,494
	<hr/>
	15,109,730

国際交流基金予算

1. 収入 (単位: 円)	
前年度繰越金	13,408,494
ゼオライト研究会より	2,500,000
預金利息等	450,000
	<hr/>
	16,358,494
2. 支出 (単位: 円)	
国際交流費 (大学院生旅費援助等)	1,500,000
ZMPC シンポジウム準備金	1,000,000
次年度繰越金	13,858,494
	<hr/>
	16,358,494

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 03-3726-1111 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》

第8回ゼオライト研究発表会報告

東京工業大学工学部 馬場 俊 秀

第8回ゼオライト研究発表会は平成4年12月1日、2日の2日間、早稲田大学総合学術情報センター国際会議場で行われた。講演発表件数は82件とこれまでの最高となった。内訳は特別講演が2件、総合講演13件、一般講演67件であった。発表件数が多数のため、従来二会場で行っていた講演を第1日目だけ三会場として行った。

特別講演は次の二人の先生にお願いした。

- 1) 二次元結晶層を構造単位とするマイクロポーラスクリスタルの合成と吸着特性

広島大学工学部 山中昭司先生

- 2) Acidic and Catalytic Properties of Phosphorus Impregnated HZSM-5 Zeolite

Chonnam National University
Professor SEO Gon

一般講演の分野を分類してみると、重複する分野もあるが、次の様になった。鉱物学及び地質学に関するもの4件、構造12件、合成12件、イオン交換及び修飾に関するもの6件、吸着13件、触媒25件、応用に関するもの5件、その他3件である。

参加登録者は224名であった。この数は第1回ゼオライト研究発表会の参加登録者数とほぼ同数である。

初日の講演は9時30分から開始された。屋外は肌寒さを感じさせるほどであったが、場内は活発な討論のため、熱気に溢れていた。そのため、討論は午

後6時過ぎまで続く程であった。これは参加者が多く、また多くの分野の方々が参加された為であると思われる。更に会場が新しく、設備が完備しており一層討論の雰囲気を盛り上げることができた。

第1日目の講演発表会終了後、午後6時過ぎから参加者78名を得ての懇親会が早稲田大学大隈ガーデンハウスで行われた。席上、ゼオライト研究会会長村上雄一先生（名古屋大学工学部）のご挨拶、そして豊橋科学技術大学名誉教授高石哲男先生の乾杯で懇親会は始まった。東京大学工学部辰巳 敬先生の司会のもと、懇親会は和気あいあいのうちに進行し、時の経つのも忘れる程であった。最後に次回のゼオライト研究発表会のお世話をいただく丹羽 幹先生（鳥取大学工学部）のユーモア溢れる鳥取県並びに大学等の紹介をお聞きし、次回鳥取での再会を誓い合った。

今回のゼオライト研究会を開催するにあたり、早稲田大学理工学部菊地英一先生並びに松田 剛先生には会場の設定、プログラム編成等あらゆる面でお世話戴きました。心から御礼を申し上げる次第です。また、講演の進行にあたり座長を快く引き受けて戴きました方々に御礼申し上げます。更に、今回の研究発表会は鎌田久美子さん、並びに早稲田大学、東京大学、東京工業大学の学生アルバイトの協力を得て運営できましたことを深く感謝する次第です。

第2回日ロゼオライトフォーラム

佐藤 満雄（群馬大）、寺崎 治（東北大）

御承知の様に1991年はソビエトロシアにとって大激動の年であった。この激動の始まる直前の7月、たまたまゼオライト研究会の依頼を受け、ゼオライトフォーラムとして、日ソゼオライト合同セミナーを企画した（詳細はゼオライト8巻4号(1991)を参照）。その折に、将来もなんらかの形でこのようなフォーラムが継続されたならとの希望は申し上げた

が、実際のところあまりその実現が期待できる情勢ではなかった。ましてや、その直後の8月の大変革と、その後に起こったソビエト内外の政治的、経済的変革を眼のあたりにして、実現は当分無理で、むしろ、7月にフォーラムを日本で開催できたこと自体が全くの幸運によるものと考えていた。ところが、1年後の昨年突然、第2回目のフォーラムをロシア

のセントペテルスブルグで開きたいとの申し入れがあった時は正直言って大変に驚いた。受け入れ体制も十分整っており、問題はなさそうであったが、7月開催の要請には時間的制約があり、11月に延期してもらうことにした。日本から多くの方々に参加してもらうためご案内をさしあげたが、東北大、大阪大、群馬大のグループ総数7名と同伴者5名に留まり、残念ながら会社、企業関係からの参加者はなかった。ロシア側は、ロシア科学アカデミーのJoffe研究所を中心として、市内の珪酸塩化学研究所、セントペテルスブルグ大学、遠くはモスコウ大学、更にノボシビルスクの触媒研究所、熱物理学研究所などから約25人程が参加して会を盛りあげてくれた。会議は市内のホテルで24~25日の2日にわたり行われ、発表総タイトル数16編(日本側5編)はすべてオラルであった。第一回5編にくらべて格段の進歩である。社会状態の混乱しているロシアの主催者側としては大変な苦労があったものと推察した。今回の講演では特にBogomolov教授と並んでバイオニア的役割を果たされた大阪大学の長谷田名誉教授に基調講演をお願いしたところ、約1時間にわたり、ゼオライト格子空間と量子統計物理学に寄せた御自身の情熱の一端を披露して頂き、参会者一同に強烈な衝撃を与えた(ゼオライト研究会でも是非実現されることを望む)。

日本側は発表順に寺崎がHERM像によるゼオライ

ト微細構造観察、佐藤がゼオライト中での導電性ポリマーの合成と評価、野末がゼオライト中のKクラスターの強磁性、大西がLTAとFAU中のNi, Co, Mn硫化物クラスターについて報告を、また、2日目のdiscussionの部で坂之上がFAU中のCdTeクラスターについて、大西が $AlPO_4-5$ の構造変態について追加発表をおこなった。

ロシア側からは主催者のBogomolov教授(Joffe研究所、物性)をはじめとして、Smolin教授(珪酸塩化学研究所：構造、合成)、Romanov教授(モスコウ大学：触媒)など多岐にわたっており、いずれも、きわめてレベルの高い内容であった。特に、Bogomolov教授の発表はゼオライト空孔内での吸着や触媒効果に関連した境界効果を励起状態の部分占有軌道によるexcimer interactionにより取り扱った非常に難解な理論であり、研究に対する意欲と情熱は長谷田先生と双璧をなしていた。

会議終了後の26日は、市の北西にあるJoffe研究所に招待され、研究所を見学する機会を与えられたが、日本の大学と同様狭いスペース、こわれかけた機器などがうず高く積んであり、研究財政の逼迫をうかがわせるのに十分であった。しかし、困難な中でも手作りの装置でユニークな実験を行っている様子や、会議で紹介されたロシア側の学問的意欲には感心させられた。



プログラムの詳細を以下に示す。

Scientific program of the 2nd Russian-Japanese meeting
"Material design using zeolite space"

24 Nov. 1992, Tuesday

Chairman Prof. V. N. Bogomolov

Zeolite compounds wanted

T. Haseda (Osaka U)

The electronic effects of M-M interactions in isolated clusters and cluster-in-zeolites

D. V. Korolkov (St. Petersburg State U)

Influence of zeolite matrix on silver clusters stabilization

N. E. Bogdanchicova, M. N. Dulin, A. V. Toktarev, G. B. Shevnina, V. N. Kolomiichuk, V. I. Zaikovskii (Inst. Catalysis, Inst. Thermal Physics, Inst. Physics, Novosibirsk)

Optical, electrical and photoelectrical properties of zeolite single crystals (pure and doped with CdS clusters)

Yu. A. Barnakov, M. S. Ivanova, V. V. Poborchii, V. G. Soloviev (A. F. Ioffe Physico-Technical Inst., St. Petersburg)

Present stage of electron microscopy on the study of the fine structure of zeolites and materials confined in the spaces of zeolites

O. Terasaki (Tohoku U)

Electronic structure of mordenite incorporated wires of metals

S. Romanov (A. F. Ioffe Physical Technical Inst., St. Petersburg)

Intrazeolite synthesis of conducting polymers and their characterization

M. Sato (Gunma U)

Synthesis and characterization of metal chelate complexes in zeolites

B. V. Romanovskii (Moscow State U)

Monovalent mercury halogenides isolated by zeolite matrix: vibrational spectra and size effects

M. F. Limonov, Yu. F. Markov, V. P. Petranovskii, B. S. Zadokhin (A. F. Ioffe Physical Technical Inst., St. Petersburg)

Mineralogy, Physical and chemical properties of zeolites in Transbaikalia

I. V. Gordienko, V. N. Semushin, L. G. Zhamoitsina, E. L. Zonkhoeva

25 Nov. 1992, Wednesday

Chairman Prof. M. Sato

Excimer interaction at the condensation, adsorption and catalysis

V. N. Bogomolov (A. F. Ioffe Physical Technical Inst., St. Petersburg)

Ferromagnetism of potassium cluster crystal incorporated into LTA

Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, O. Terasaki (Tohoku U)

Atomic scale mechanism of ion exchange for alkali and alkaline-earth cations in NaX zeolite

Yu. F. Shepelov, Yu. I. Smolin (Inst. Silicate Chemistry, St. Petersburg)

Structure and magnetic properties of transition metal sulfides incorporated into LTA and FAU zeolites

O. Sugawara, N. Ohnishi, H. Yamauchi, O. Terasaki, T. Kazitani, K. Hiraga (Tohoku U)

Solution design for zeolite synthesis

M. K. Khrepoun

Crystallohydrates of silicates as models for silica solutions and their links with zeolites structures

Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev (Inst. Silicate Chemistry, St. Petersburg)

Final discussion

Chairman Dr. O. Terasaki

文献紹介

ゼオライト触媒によるナフタレンのイソプロピル化反応

Selective Isopropylation of Naphthalene over Zeolites.

P. Moreau, A. Finiels, P. Geneste and J. Solofo, *J. Catal.*, **136**, 487 (1992)

H-モルデナイトとY型ゼオライトを触媒とするナフタレンの臭化イソプロピルによるイソプロピル化に関する研究。両方の触媒系においてモノアルキル化(2-イソプロピルナフタレンの生成), ジアルキル化(2,6-および2,7-ジイソプロピルナフタレンの生成)で高い β -選択性を示した。モルデナイトによる反応では β -選択性は、遷移状態規制による形状選択性で説明, 一方Y型による反応では1-イソプロピルナフタレンから2-イソプロピルナフタレンの生成に有利な熱力学平衡で説明している。シリル化(CVD)により化学修飾されたゼオライトを用いることにより, トリアルキル誘導体の生成が抑制され, β -選択性が向上した。(中田)

ゼオライト β とZSM-20の酸点のキャラクタリゼーション

Characterization of Acid Sites in Beta and ZSM-20 Zeolites

R. B. Borade, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6729 (1992)

12員環の細孔構造を持ち, シリカアルミナ比が高いことで最近注目を集めているゼオライト β とZSM-20の酸性質をXPS, IR, TPD, 分解反応などによってキャラクタリゼーションした研究である。XPSでは骨格にあるAlと吸着ピリジンのNの結合エネルギーから酸性質を明らかにすることが特徴である。IRでは水酸基の吸収波数と吸着ピリジン, TPDはピリジンの脱離から酸強度を推定した。この結果, 酸強度は $\beta > \text{US} > \text{Y}$ (水蒸気処理した安定化Y) $> \text{ZSM-20} > \text{HY}$ である。(丹羽)

濁沸石の復水及び脱水: 100 Kでの単結晶X線研究
Re- and dehydration of laumontite: a single-crystal X-ray study at 100 K

T. Armbruster and T. Kohler, *N. Jb. Miner., Mh.*, **1992**, 9, 385 (1992)

濁沸石, $\text{Ca}_{0.87}\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.01}\text{Al}_{1.90}\text{Si}_{4.12}\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を復水挙動の研究の出発物質として用いた。始めに, この結晶を水中に保持して復水させた後, 100 Kの温度下でクエンチした。この100 Kでの結晶構造は, X線の単結晶データ($R=2.8\%$, $R_w=4.0\%$)より, 空間群C2/m, $Z=4$, $a=14.82(1)$, $b=13.10(1)$, $c=7.511(5)$, $\beta=110.4(1)^\circ$, 組成式当たり4.3 H_2O であると精密化された。完全に水和した濁沸石は4.5 H_2O であり, 従来言われていたように4.0 H_2O ではないことが分かった。また, 復水させた試料のうち低い H_2O 含有量は構造のチャンネル中にあるKに関係するとしている。

次に, 3種類の H_2O 含有量をもつ濁沸石の結晶構造を100 K下で精密化した。1番目の試料は295 K, 相対湿度60%で平衡状態にしたもの(3.6 H_2O), 2番目の試料は333 Kで乾燥窒素にさらしたもの(2.9 H_2O), 3番目は393 Kで同様にしたもの(2.7 H_2O)である。この全実験過程で四面体鎖の幾何学的配置は維持されるものの, T-O-T角度(2面角)はわずかに減少した。さらに H_2O 分子の損失に伴い, 単位胞堆積は4%減少し, β 角は 1.6° 増加した。脱水は四面体鎖の骨格構造および残っている H_2O 分子(Caには残り7分子が配位)に対して, 水素結合のみにより結合している H_2O 分子の脱離から始まる。さらに393 K処理の試料では, Caに結合している H_2O のうちの少量が脱離する。3.6 H_2O をもつ295 K処理試料は, 4.3 H_2O 相と2.9 H_2O 相の単純な混合物ではなく, H_2O 分子の長周期的な秩序配列に関係する様な, 部分的・付加的に H_2O が占有するサイトの存在を示唆している。(山崎)

ソーダ沸石鉱物群における晶質固溶体系及び秩序-無秩序

Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group

M. Ross, M. J. K. Flohr and D. R. Ross, *Amer. Miner.*, **77**, 685 (1992)

ソーダ沸石群の沸石鉱物(natrolite, tetranatrolite, paranatrolite, mesolite, scolecite, thomsonite, gonnardite, edingtoniteおよびtetraedingtonite)は, 一般式 $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})_{8-16}(\text{Al}, \text{Si})_{40}\text{O}_{80} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表せる。Arkansas州, Magnet Coveアル

カリ火成岩体産, および U.S. National Museum 所有の natrolite, tetranatrolite, gonnardite および thomsonite について EPMA, X 線分析をおこなった。この情報と文献データから, natrolite, mesolite, scolecite, edingtonite および tetraedingtonite は理想的な化学量論的組成からわずかながら, 組成のずれを示さないことを示している。対照的に, gonnardite, tetranatrolite および thomsonite は理想的な端成分組成から大きな変動を示し, 3つの結晶固溶体系を構成していることを示している。それらは, (1) gonnardite 系, 組成式: $\square_x \text{Na}_{16-3x} \text{Ca}_{2x} \text{Al}_{16+x} \text{Si}_{24-x} \text{O}_{80} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 。ここで, x は約 0.3 から 3.2 の値をとり, \square は骨格構造内のチャンネル中にある陽イオンの空隙を表す, (2) tetranatrolite 系, 組成式: $\square_0 \text{Na}_{16-x} \text{Ca}_x \text{Al}_{16+x} \text{Si}_{24-x} \text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ 。ここで, x は約 0.4 から 4 の値をとる, (3) thomsonite 系, 組成式: $\square_4 \text{Na}_{4+x} \text{Ca}_{8-x} \text{Al}_{20-x} \text{Si}_{20+x} \text{O}_{80} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ 。ここで, x は約 0 から 2 の値をとる, の 3 系列である。ソーダ沸石群鉱物の結晶構造は, AlO_4 および SiO_4 の連鎖で構成され, natrolite, thomsonite または edingtonite

型骨格構造の 3 種類のうちの 1 つの結合様式をとる。その骨格構造内のチャンネルは, $\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{Na}, \text{Ca})\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CaO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{CaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{Na}, \text{Ca})\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ または $\text{BaO}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ の多面体で占有されている。Na を含有する多面体は稜を共有して連鎖を形成している。しかし, Ca および Ba の多面体は互いにチャンネル内に空隙を伴って配置されている。即ち, ソーダ沸石群鉱物の結晶構造はチャンネルを占有する多面体の様々な組み合わせを伴う, それぞれ 3 タイプの骨格構造の組み合わせによって決められる。様々な多形の系列が, 2 つの基本構造の断片 (slices) を組み合わせて新しい複合構造を作ることにより構築することができる。Gonnardite 系列の広い組成領域と結晶学的な複雑さは, もしこの系列が natrolite と thomsonite の混合ドメインから構成される多形であるとすれば説明できる。Paranatrolite 系列 ($\square_0 \text{Na}_{16-x} \text{Ca}_x \text{Al}_{16+x} \text{Si}_{24-x} \text{O}_{80} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) は, 特別であり, paranatrolite の構造は, natrolite 型骨格構造とチャンネルを充填する $\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{Na}, \text{Ca})\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 多面体の組み合わせである。(山崎)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 12, No. 7 (1992)

PAPERS

Structural characterization of a dehydrated magnesium /sodium beryllphosphate faujasite phase

T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. M. Nicol and G. D. Stucky. p. 770

脱水したマグネシウム/ナトリウム型ペリロホスフェートのフォージャサイト相構造のキャラクタリゼーション

Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal

R. M. Dessau, E. W. Valyocsik and N. H. Goebel p. 776

選択的シリカ除去により出現したZSM-5内のアルミニウムの集積

Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations

M. W. Ackley, R. F. Giese and R. T. Yang p. 780

クリノプチロライト: 動的気体分離の未開発の可能性

The stability and vibrational spectra of three-ring containing zeolitic silica polymorphs

A. J. M. de Man, S. Ueda, M. J. Annen, M. E. Davis and R. A. Santen. p. 789

三員環を含むゼオライト様シリカ多形相の安定性と振動スペクトル

Crystallization of ZSM-5 zeolite under microgravity

T. Sano, F. Mizukami, M. Kawamura, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe and K. Toyoda p. 801

微小重力下でのZSM-5ゼオライトの結晶化

Analytical method for the determination of intra- and extraframework gallium species in zeolite catalyst

R. Monque, A. Parisi, S. Gonzalez and G. Giannetto p. 806

ゼオライト触媒内の骨格内、骨格外ガリウム種決定のための分析方法

E.p.r. evidence of the unusual coordinational environment for Mo^{5+} in SAPO-5 molecular sieves

M. Huang, J. Yao, S. Xu and Ch. Meng p. 810

SAPO-5 モレキュラーシーブ内の特殊な配位環境にある Mo^{5+} の e.p.r. による証明

The microwave heating of zeolites

B. I. Whittington and N. B. Milestone p. 815

ゼオライトのマイクロウェーブによる加熱

The reactions of cesium with dehydrated calcium zeolite A: Crystal structures of $\text{Cs}_6\text{Ca}_3\text{-A}$, $\text{Cs}_{11}\text{Ca}_{0.5}\text{-A}$, 0.5 Cs , and $\text{Cs}_{12}\text{-A}$, 0.5 Cs .

N. H. Heo and K. Seff p. 819

脱水カルシウムゼオライトAを用いたセシウムの反応: $\text{Cs}_6\text{-Ca}_3\text{-A}$, $\text{Cs}_{11}\text{Ca}_{0.5}\text{-A}$, 0.5 Cs そして $\text{Cs}_{12}\text{-A}$.

0.5 Cs の結晶構造

Modeling of structure and vibrational spectra of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and its silica analog SSZ-24

A. J. M. de Man, W. P. J. H. Jacobs, J. P. Gilson and R. A. van Santen. p. 826

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ とそのシリカ類似体SSZ-24の構造と振動スペクトルのモデル化

Comments on the autocatalytic nucleation of (Na, TPA)-ZSM-5

R. W. Thompson. p. 837

(Na, TPA)-ZSM-5 の自触媒的核形成についての意見

A ^{129}Xe n.m.r. study of dealuminated mordenites

M. A. Springuel-Huet and J. P. Fraissard p. 841

脱アルミモルデナイトの ^{129}Xe n.m.r. による研究

X.p.s. study on the effect of hydrogen treatment on the state of gallium in $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ mechanically mixed catalysts

V. Kanazirev, G. L. Price and G. Tyuliev p. 846

Ga_2O_3 と HZSM-5 を機械的に混合した触媒中のガリウムの状態に対する水素処理の影響の x.p.s. を用いた研究

Acetaldehyde adsorption on HZSM-5 studied by infrared spectroscopy

C. D. Chavez Diaz, S. Locatelli and E. E. Gonzo p. 851

赤外スペクトルを用いた HZSM-5 上へのアセトアルデヒドの吸着の研究

Comparison of iron and aluminum silicates with the TON topology

A. P. Singh. p. 858

TON形態を持つ鉄シリケートとアルミニウムシリケートの比較

Encapsulation of methylene blue into aluminophosphate family molecular sieves

S. Wohlrab, R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff and D. Wöhrle p. 862

アルミノホスフェート系モレキュラーシーブ内へのメチレンブルーの包接

Localization of polyvalent cations in pentasil catalysts modified by metal oxides

A. Yu. Stakheev, A. Yu. Khodakov, L. M. Kustov, V. B. Kazansky and Kh. M. Minachev p. 866

金属酸化物により修飾されたペンタシル触媒中の多価カチオンの局在化

Löwenstein's rule in zeolite A: A computational study

R. G. Bell, R. A. Jackson and C. R. A. Catlow p. 870

ゼオライトAでのLowenstein則: 計算による研究

LETTER TO THE EDITOR

On the interdependence of the principal values of the diffusion tensor in zeolites with channel networks

J. Kärger and H. Pfeifer p. 872

細孔網目構造を持つゼオライトの拡散テンソルの主値の相

互依存について

Patent Report.	p. 874
Calendar	p. 879

Vol. 12, No. 8 (1992)

PAPERS

Direct conversion of methane to C_1 oxygenates over MoO_3 -USY zeolites M. A. Bañares, B. Pawelec and J. L. G. Fierro . .	p. 882
MoO_3 -USYゼオライト上でのメタンの C_1 含酸素化合物への直接転化	
Solid-state and catalytic characterization of intergrown zeolite structures based on six-membered rings S. Carlidge, H.-U. Nissen, M. P. Shatlock and R. Wessicken	p. 889
六員環にもとづく相互成長したゼオライト構造の固体状態と触媒作用のキャラクタリゼーション	
Preparation, structural, and thermal properties of $MAISiO_4$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$) of ABW-type P. Norby and H. Fjellvåg.	p. 898
ABWタイプの $MAISiO_4$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$)の合成, 構造, および熱安定性	
Adsorption and ^{129}Xe n.m.r. of xenon in silver-exchanged Y zeolites: Application to the location of silver cations R. Grosse, A. Gedeon, J. Watermann, J. Fraissard and B. Boddenberg	p. 909
銀交換Y型ゼオライトへのキセノンの吸着と ^{129}Xe n.m.r.: 銀カチオンの位置測定への適用	

Break-in and deactivation of ZSM-5 during ethylation of toluene

J. Engelhardt, M. Szabó and D. Kalló	p. 916
トルエンのエチル化反応中のZSM-5触媒のbreak-inと活性低下	

On the formation of CoAPSO-44

J. Batista, V. Kaučič, N. Rajić and D. Stojaković	p. 925
CoAPSO-44の形成について	

Synthesis of Al, Si-MFI-type zeolites in the presence of F^- anions: Structural and physicochemical characteristics

J. L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, N. Brunard, J. F. Joly and D. Espinat	p. 929
F^- アニオン存在下でのAl, Si-MFIタイプゼオライトの合成: 構造および物理化学的特徴	

The galliation of zeolite beta

X. Liu, J. Lin, X. Liu and J. M. Thomas.	p. 936
ゼオライトベータのガリウム化	

Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1

A. Thangaraj, M. J. Eapen, S. Sivasanker and P. Ratnasamy	p. 943
チタニウムシリケートTS-1の合成についての研究	

FT i.r. spectroscopic study of gallium beta

S. G. Hegde, R. A. Abdullah, R. N. Bhat and P. Ratnasamy	p. 951
ガリウムベータのFT i. r. スペクトルの研究	

Patent Report.

Index	p. 962
Calendar	p. 966

お知らせ

第9回ゼオライト研究発表会
鳥取で11月開催に決定

第9回ゼオライト研究発表会を以下の予定で、鳥取にて開催することが決定いたしました。詳細は次号にてお知らせいたします。

日 時 11月25日(木)、26日(金)

場 所 鳥取厚生年金会館 (予定)

『ゼオライト(若手)夏の学校』
参加の御案内

主 催：ゼオライト研究会

ゼオライトに関わる研究は最近多方面にわたり急速な発展を遂げて居り、世界的に注目される研究も日本に生まれつつあるように感じられます。そこで、この分野の基礎を学ぶと同時に(若手)研究者間の交流を図ることを目的に以下の勉強会を計画致しました。多数のご参加を期待して居ります。

日時：7月29日午後より31日昼まで(2泊3日)、
29日夜に懇親会(予定)

場所：宮城県蔵王遠刈田温泉、出光興産蔵王寮
場所および交通手段は参加申し込み者に通知致します。

講師および講義題目(仮)：

高石哲男(豊橋技大名誉教授)

ゼオライト研究の歴史

八嶋建明(東工大理)

ゼオライトの触媒機構

堤 和男(豊橋技大)

ゼオライトの吸着機構

原田仁平(名大工)

X線回折の基礎

佐藤満雄(群馬大工)

X線回折によるゼオライトの構造解析

三上益弘(富士通)

AIPO₄系とゼオライト系のMD計算

野末泰夫(東北大理)

ゼオライト空隙への物質詰め込みとその物性

高石哲男

ゼオライト骨格のSiとAlの規則配列

形態：当該分野の代表的研究者に基礎を中心に講義

をして戴く。講師と受講者が同じ宿舎に泊って交流しながら一層の理解を深める。

同時に、いくつかの若手の研究発表(ポスターセッション、30日夜)を計画。

参加費：2万円(宿泊費+懇親会費+登録費を含む)

定員：先着30名(予定)

申し込み：夏の学校参加申し込み(+若手研究発表)

と明記の上、6月30日迄。下記へ

世話人：寺崎 治

〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

東北大学理学部物理

TEL 022-222-1800 Ext.3298

FAX 022-225-1891

第13回表面科学セミナー

テーマ：走査プローブ顕微鏡による
ナノテクノロジーの展開

主 催：日本表面科学会

協 賛：ゼオライト研究会他

日 時：平成5年6月23日(水)~25日(金)

会 場：金属材料技術研究所

〒153 目黒区中目黒2-3-12

TEL 03-3719-2271

FAX 03-3792-3337

参加定員：100名(定員に達し次第~~ノ~~切)

受講料：

	大学・ 国公立研究所	民間企業
表面科学会会員	25,000円	30,000円
表面科学会賛助会員		30,000円
協賛学協会会員	35,000円	40,000円
そ の 他	40,000円	45,000円

学生(会員)9,000円、(非会員)14,000円(テキスト代、消費税を含む)

申込先：〒113 東京都文京区本郷2-40-13 本郷コーポレイション402 日本表面科学会 第13回表面科学セミナー係 TEL 03-3812-0266

FAX 03-3812-2897

申込方法：受講者一名につき一枚の官製ハガキを使用して次の項目を記入し、上記の申込先へお申込みください。

- (1) 「第13回表面科学セミナー申し込み」
- (2) 氏名(ふりがなをつけて下さい。)
- (3) 勤務先 所属
- (4) 同所在地(〒付記) TEL/FAX
- (5) 自宅住所(〒付記) TEL/FAX
- (6) 連絡先(自宅または勤務先いずれかを指定)
- (7) 申込資格(本学会会員, 本学会賛助会員, 協賛学協会会員, 非会員の別)

申込締切 1993年6月11日(金)

GORDON RESEARCH CONFERENCE ON ZEOLITIC AND LAYERED MATERIALS

The second Gordon Research Conference on
Zeolitic and Layered Materials
will occur from June 21 to June 25, 1993
at Plymouth State College, New Hampshire.

The Gordon Conference format provides an excellent forum for detailed, informal discussions of the very latest advances in this important field. For further information please contact the Conference chairs:—

Chair:

Dr. John M. Newsam
Biosym Technologies Inc.
9685 Scranton Road
San Diego, CA 92121-2777
Phone: (619)-546-5391
FAX: (619)-458-0136
email: jmnewsam@biosym.com

Vice-chair:

Prof. M. E. Davis
Dept. Chemical Engineering
California Inst. of Technology
Pasadena, CA 91125
Phone: (818)-356-4251
FAX: (818)-568-8743
email: mdavis@macpost.caltech.edu

GORDON RESEARCH CONFERENCE ZEOLITIC AND LAYERED STRUCTURES

JUNE 21—JUNE 25, 1993
PLYMOUTH STATE COLLEGE

John M. Newsam Chair
Mark E. Davis Vice Chair

Monday Morning June 21, 9:00 am to 12:15 pm

Synthesis Fundamentals and Products

- | | |
|-------------|---|
| S. I. Zones | Aspects of the Effectiveness of Organocations as Determinants of Phase Selectivity in Zeolite Synthesis |
| F. Fajula | Solutions and Solid Precursors In Initial Stages of Zeolite Crystallization |
| H. Kessler | Recent Results in the Synthesis of |

Microporous Materials in the Presence
of Unusual Templates and Mineralizer

Monday Evening June 21, 7:30 pm to 10:00 pm

Clathrate chemistry and structure

- | | |
|--------------|--|
| J. L. Atwood | New zeolite and clay analogies in clathrate chemistry |
| M. Wiebcke | Structural links between Zeolite-type and Clathrate-type Materials |

Tuesday Morning June 22, 9:00 am to 12:15 pm

Zeolite catalysis—new processes and novel insights

- | | |
|--------------|--|
| A. Corma | New catalytic conversions over zeolites |
| P. Ratnasamy | Contrasts in the catalytic behavior of titanium and vanadium containing zeolites |
| F. Gortsema | Preparation of a pharmaceutical intermediate using zeolite catalysis |

Tuesday Evening June 22, 7:30 pm to 10:00 pm

Zeolite catalysis—new processes and novel insights

- | | |
|------------|--|
| J. Lercher | Insights into zeolite catalysis using optical spectroscopy |
| L. E. Iton | Encapsulated cubane cluster catalysts |

Wednesday Morning June 23, 9:00 am to 12:15 pm

Structure and Bonding

- | | |
|-------------|--|
| G. V. Gibbs | Structure and Bonding in Silicates |
| I. G. Wood | Approaches to zeolite and clay structural characterization |
| O. Terasaki | HREM study of zeolite fine structure: defects, interfaces and surface structures |

Wednesday Evening June 23, 7:30 pm to 10:00 pm

Guest—host chemistry and physics in zeolites and layered solids

- | | |
|-------------|---------------------------------|
| K. Balkus | Zeolites as NMR contrast agents |
| L. F. Nazar | Oxide—polymer sandwiches |

Thursday Morning June 24, 9:00 am to 12:15 pm

Progress in characterization

- | | |
|----------------|---|
| S. W. Carr | Perspectives on zeolite structure provided by synthesis and spectroscopic experiments |
| J. Haw | NMR probes of reactivity and reactions in zeolites |
| M. T. Melchior | New insights into aluminum distributions in faujasite zeolites |

Thursday Evening June 24, 8:00 pm to 9:00 pm

Materials insights from the natural world

- | | |
|-----------------------------------|--|
| Discussion Leader: A. K. Cheetham | |
| P. B. Moore | Unconventional Giant Pore Oxysalt Structures |

Friday Morning June 25, 9:00 am to 12:15 pm

Exciting New Materials

- | | |
|------------|---|
| A. Monnier | Characterization of new large pore silicate materials |
| C. Y. Chen | Synthesis Fields for MCM-41 |
| S. L. Suib | Microporous manganese oxides |

6th International Symposium

Catalyst deactivation

Ostend (Belgium), 3 - 5 October 1994

Call for papers

■ Deadlines

Those interested in presenting a paper are invited to submit an abstract (2 pages) before 1.10.93.

Authors will be informed on 1.12.93 of the acceptance of their paper based on this abstract.

The complete text of the paper is due on 1.3.94.

Final acceptance will be notified on 1.4.94.

■ Symposium venue

The symposium will be held from

October 3 till October 5, 1994 at the :

**Thermae Palace Hotel
Koningin Astridlaan 7
8400 Oostende (Belgium)**

■ Organising Committee

Prof.Dr.ir. G.F. Froment, chairman
(University of Ghent)

Prof.Dr.ir. B. Delmon, chairman
(Universite Catholique, Louvain-la-Neuve)

Ms R. Peys, coordinator,
(Royal Flemish Society of Engineers).

■ Mailing address

6th International Symposium "Catalyst Deactivation"
c/o Ingenieurshuis
Desguinlei 214
B - 2018 Antwerpen
tel. : +32 3 216 09 96
fax. : +32 3 216 06 89

10th International Zeolite Conference

**Garmisch-Partenkirchen
Germany, July 17 - 22, 1994**

SECOND CIRCULAR

Invitation

The Organizing Committee and the International Zeolite Association (IZA) extend a cordial invitation to participate in the 10th International Zeolite Conference (10th IZC). The Conference will be held from Sunday, July 17, to Friday, July 22, 1994, in the City of Garmisch-Partenkirchen, in the State of Bavaria, Germany. The 10th IZC will be preceded by a Summer School on Zeolites and followed by a Field Trip to natural zeolite deposits in Italy.

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 on 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, as sensors, for hydrogen storage, to enumerate only a few), novel experimental techniques in zeolite science, molecular graphics and molecular dynamics, host/guest chemistry in zeolites, molecules entrapped in zeolite cages (ship-in-the-bottle). Papers on industrial applications of zeolites are also highly welcome.

Language

The two-page abstracts due September 15, 1993, and the camera-ready manuscripts due January 31, 1994, must be submitted in English. Throughout the 10th International Zeolite Conference and the Pre-Conference Summer School on Zeolites, English will be the official language.

Pre-Conference Summer School on Zeolites

A Summer School on Zeolites will be held from Thursday, July 14, to Saturday, July 16, 1994, at an appropriate venue in Bavaria. This three-day meeting is meant as a refresher course offered to those who have already been active in zeolite science and/or technology and want to prepare for the Conference. It is, at the same time, intended as a forum for open, intense and high-level discussions of the latest results and trends in zeolite research and application. Topical lectures will be presented and discussions will be guided by renowned experts. The Pre-Conference Summer School is jointly organized by J.C. Jansen, Delft, The Netherlands, and M. Stöcker, Oslo, Norway, the co-chairmen of the Sub-Committee for the Pre-Conference Summer School.

Post-Conference Field Trip

A guided tour to natural zeolite deposits in Italy is offered to the participants. The three-day Field Trip, which will visit the volcanic area North of Rome in the Latium and Umbria Regions is organized by the Field Trip Sub-Committee. The chairman of the Field Trip Sub-Committee is *C. Colella*, University of Naples, Italy. The participants of this optional Field Trip will leave Garmisch-Partenkirchen on Saturday, July 23, 1994, in the early morning, by coach. The first overnight stay will be in the city of Viterbo where the Field Trip will start on Sunday, July 24, 1994.

Places to be visited on the first day include the West side of the Vulsini Mountains, Tuscania (Etruscan necropolis), Ischia di Castro, Pitigliano and Bolsena (overnight stay). The itinerary for Monday, July 25, 1994, is as follows: Zeolite deposits on the East side of the Vulsini Mountains, Orvieto ("rocca", cathedral), Bagnoregio, ("Civita"), Grotte S. Stefano, Viterbo (overnight stay). Places to be visited on Tuesday, July 26, 1994, are the zeolite deposits on the North-East side of the Cimini Volcanoes (Vignanello), Civita Castellana and Riano. The Field Trip will end on Tuesday afternoon at Rome Fiumicino International Airport or Rome Termini Railway Station, at the participant's choice. Another option which is currently considered by the Field Trip Sub-Committee is an overnight stay in the Rome area followed by a journey back to Germany on Wednesday, July 27, 1994, by coach.

Those who are interested in taking part in the Field Trip to Italy are advised to register as early as possible since the number of participants will be limited to ca. 45.

Organizing Committee

Chairman:

J. Weitkamp University of Stuttgart

Vice-Chairman and Treasurer:

H.G. Karge Fritz Haber Institute,
Max Planck Society, Berlin

Sub-Committee for Paper Selection

Co-Chairmen:

E.I. Leupold Hoechst AG, Frankfurt/M.,
Germany

L. Puppe Bayer AG, Leverkusen,
Germany

Sub-Committee for the Pre-Conference Summer School

Co-Chairmen:

J.C. Jansen Delft University of
Technology, The Netherlands
M. Stöcker Center for Industrial Research,
Oslo, Norway

Sub-Committee for Local Arrangements

Chairman:

J.A. Lercher Vienna University of
Technology, Austria

Sub-Committee for the Post-Conference Field Trip

Chairman:

C. Colella University of Naples,
Italy

Liaison to the IZA Council

J. van Hooff

Eindhoven University of
Technology, The Netherlands

Visas

A valid passport is sufficient to enter Germany for citizens of Western European countries, the United States of America, Canada and Japan.

Call for Papers

Oral and Poster Presentations: The Organizing Committee is soliciting papers from all areas of molecular sieve science and technology. Topics which will be discussed at the 10th IZC include natural occurrence, synthesis, structures, modification, characterization, adsorption, diffusion, theory and modelling, molecular dynamics, host/guest interactions, catalysis, solid state chemistry, industrial and environmental applications. Accepted papers can be presented orally or as posters, and the authors' preference should be indicated in a letter accompanying the two-page abstract. The deadline for submission of two-page abstracts is

September 15, 1993.

This deadline must be strictly met, abstracts received after September 15, 1993, will not be considered.

Paper selection will be done jointly by the Sub-Committee for Paper Selection and the Organizing Committee. These Committees will also decide on oral or poster presentation. There is no significant difference between both kinds of presentations since they are all printed in full length in the Conference Proceedings. Authors will be notified of acceptance or not by October 31, 1993. Full manuscripts of accepted papers must be received in a camera-ready form by January 31, 1994. Submitted manuscripts will then be peer-reviewed independently by two referees.

Recent Research Reports: Authors will be given the opportunity to present and discuss their latest results as recent research reports. They will *not* be published in the Conference Proceedings. Acceptance occurs on the basis of two-page abstracts which must be received not later than April 15, 1994. The abstracts of accepted reports will be included in the Book of Abstracts which will be available at the Conference site. Recent research reports will be presented during the 10th IZC as posters.

All two-page abstracts along with the accompanying letter should be sent to:

Prof. Jens Weitkamp
Institute of Chemical Technology I
University of Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-W-7000 Stuttgart 80
Germany

Telefax No.: +49/711/685 - 4065

Important Dates

June 30, September 15,	1993 1993	Third Circular Deadline for submission of two-page abstracts for oral and poster presentations
October 31,	1993	Notice of acceptance of oral and poster presentations to be mailed to authors
January 31,	1994	Deadline for submission of camera-ready manuscripts of oral and poster presentations
February 28,	1994	Final Circular with conference program and registration forms
April 15,	1994	Deadline for submission of two-page abstracts for recent research reports
April 30,	1994	Deadline for receipt of early registration and Conference fee
July 14 to 16,	1994	Pre-Conference Summer School
July 17 to 22,	1994	10th International Zeolite Conference
July 24 to 26,	1994	Post-Conference Field Trip to the Latium and Umbria Regions in Italy

Further Information

Please fill in and return the enclosed reply card if you want to receive future circulars. **There is no need to return the card if you have done so previously.** If you need further information, please contact

the Chairman of the Organizing Committee:

Prof. Jens Weitkamp
Institute of Chemical Technology I
University of Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-W-7000 Stuttgart 80
Germany

Telephone: +49/711/685 - 4060
or - 4063
or - 4308
Telefax: +49/711/685 - 4065

or the Vice-Chairman of the Organizing Committee:

Dr. Hellmut G. Karge
Fritz Haber Institute
Max Planck Society
Faradayweg 4-6
D-W-1000 Berlin 33
Germany

Telephone: +49/30/8305 - 474
or - 473
Telefax: +49/30/8305 - 472

関連分野に新しい学術雑誌が発刊!!

1993年よりゼオライトを含めてマイクロポーラス材料に関連した学術雑誌がElsevierから発刊されますので、ご紹介します。

対象分野として、マイクロポラス材料の合成、物性、修飾、ホスト・ゲスト形成などの基礎的分野から、吸着分離、触媒、電子材料などの応用まで幅広い分野をカバーしており、ゼオライト研究会会員の投稿を歓迎することです。

MICROPOROUS MATERIALS

Editor:

J. Weitkamp
Institut für Technische Chemie I,
Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-W-7000 Stuttgart 80, Germany
Tel: (+49-711) 685 4060
Fax: (+49-711) 685 4065

Consulting Editor:

P.A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en
Katalyse, Katholieke Universiteit Leuven,
Kardinaal Mercierlaan 92,
B-3001 Leuven (Heverlee), Belgium
Tel: (+32-16) 220931
Fax: (+32-16) 295126

Regional Editors:

K. Segawa
Department of Chemistry,
Faculty of Science and Technology,
Sophia University, 7-1 Kioi-cho,
Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan
Tel: (+81-3) 3238-3452
Fax: (+81-3) 3238-3361

S.L. Suib

Department of Chemistry,
College of Liberal Arts and Sciences,
University of Connecticut, Box U-60,
Room 151, 215 Glenbrook Road,
Storrs, CT 06269-3060, USA
Tel: (+1-203) 486 2797/0502
Fax: (+1-203) 486 2981

Aims and Scope

Microporous Materials is an international journal devoted to all aspects of zeolites and other microporous solids, including the practical applications of such materials. The scope covers the following:

- ❖ preparation and characterization;
- ❖ chemical and physical modification;
- ❖ separation and purification by diffusion, sorption and molecular sieving;
- ❖ applications in environmental protection such as waste disposal or removal of pollutants;
- ❖ process modelling and scale-up studies;
- ❖ host/guest interactions;
- ❖ applications in electronics, electrochemistry, optical devices, sensors, membranes, hydrogen storage and heat pumps.

Call for Papers

The journal welcomes original research papers, reviews, case studies, state-of-the-art reports and short communications describing work on crystalline and amorphous solids such as zeolites and related materials, carbon molecular sieves, pillared clays, clathrates, urea and other host substances, and microporous metal oxides.

Patent Section

Each issue includes a **Patent Section** containing critical reviews of the relevant patent literature edited by the Consulting Editor, **P.A. Jacobs**.

News Section

The **News Section** will provide relevant news on meetings, meeting reports, book reviews and a calendar of forthcoming

events, as well as highlights of new developments in the field, news about people, mergers, etc. Readers are invited to submit any items for this section to the Consulting Editor, **P.A. Jacobs**.

Submission of Papers

Manuscripts should be submitted in triplicate to the Editor, **J. Weitkamp**, or to one of the Regional Editors, **K. Segawa** or **S.L. Suib**.

Submission of a paper implies that it has not been published elsewhere, either in the same or another language, whether in full or abridged form, and is not under consideration elsewhere. Contributions are accepted on the understanding that the authors have obtained the necessary authority for publication. Upon acceptance of a paper by the journal, author(s) will be asked to transfer the copyright to the publisher.

The language of the journal is English.

Reprints

Fifty reprints will be supplied free of charge. Additional reprints may be ordered. The order form containing price quotations will be sent to the senior author together with the proof of the article. **Microporous Materials** has no page charges. A **Guide for Authors** is available on request from the publisher.

Subscription Information

1993: Volume 1 (in 6 issues)

Subscription price: US\$ 217.50 / Dfl. 398.00 (including postage)

ISSN 0927-6513

A personal subscription rate for those whose library subscribes at the institutional rate is available on request.

最近の公開特許から

国内特許

- 4-180884: 水質および底質改善用複合改良剤および水質および底質の改善方法 (矢橋工業)
- 4-184071: 低温庫 (三洋電機)
- 4-187081: VA菌根菌の保存方法 (セントラル硝子)
- 4-187208: 圧カスイング式 H_2S 除去方法 (三菱重工業)
- 4-187215: 脱臭方法 (堺化学工業)
- 4-187243: オレフィン水和触媒の製造方法 (旭化成工業)
- 4-187244: 排ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 東ソー)
- 4-187284: 汚水浄化方法 (田中産業)
- 4-187300: 泥状廃棄物の処理剤及び処理方法 (トヨー バイオ コーポレーション)
- 4-187510: 三弗化窒素ガスの精製方法 (三井東圧化学)
- 4-187513: ケイソウ土を素材とするマクロ細孔包合Ga-シリケートの製造方法 (中央シリカ, 乾智行)
- 4-187514: 改質Y型ゼオライト・その製法およびそれを使用した炭化水素接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 4-187515: ケイソウ土を素材とするマクロ細孔包合ZSM-5ゼオライトの製造方法 (中央シリカ, 乾智行)
- 4-187603: 散布用組成物 (サングリーン商事)
- 4-187647: 芳香族転化方法およびその触媒 (フィナテクノロジー)
- 4-187648: 2,6-ジエチルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 4-187649: ジクロルトルエンの異性化法 (東レ)
- 4-190738: 果実・野菜類の鮮度保持剤 (橋本栄治)
- 4-190772: 包装食品のアルコール吸収剤 (橋本栄治)
- 4-192291: 有機分散型ELパネル (日立化成工業)
- 4-193342: ゼオライト吸着分離剤の製造方法 (東ソー)
- 4-193346: 排気ガス浄化触媒 (トヨタ自動車)
- 4-193347: 排気ガス浄化触媒 (トヨタ自動車)
- 4-193348: 排気ガス浄化触媒 (トヨタ自動車)
- 4-193387: 汚水の浄化方法 (三井物産, 前山)
- 4-193709: 層間架橋粘土の耐熱性向上法 (工業技術院長)
- 4-193710: 銅含有ゼオライトの製造方法 (東ソー)
- 4-193837: ジフェニルブタンの製造方法 (東燃)
- 4-193839: ジフェニルブタンの製造方法 (東燃)
- 4-194074: 抗菌防臭性を有する布地の加工法 (パールスティック)
- 4-197110: ゼオライトと浄水場発生土等の混合物 (土壤保全研究所)
- 4-197422: 可燃性微粒子及び窒素酸化物除去用フィルター (トヨタ自動車, 豊田中央研究所, 東ソー)
- 4-197446: 排気浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所, 東ソー)
- 4-197447: 窒素酸化物除去剤 (工業技術院長, リケン)
- 4-198008: 炭酸ガスの還元方法 (工業技術院長)
- 4-198011: バインダーレスX型ゼオライト成形体の製造方法 (東ソー)
- 4-198012: 3A型ゼオライト成形体の製造方法 (東ソー)
- 4-198108: 水田用除草剤組成物 (三菱油化)
- 4-198139: アルキルベンゼンの製造方法 (新日鉄化学)
- 4-198292: ウレタン系接着剤組成物 (日本合成ゴム, トヨタ自動車)
- 4-200641: 炭化水素転化触媒の製造方法 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 4-200714: 吸着部材 (松下電器産業)
- 4-200729: 無機質透過膜孔径の制御方法 (戸田不二緒)
- 4-200742: 炭酸ガス吸着剤 (クラレケミカル)
- 4-200744: 炭化水素接触分解用触媒組成物の製法 (触媒化成工業)
- 4-202005: 窒素富化方法及び装置 (日本電装, 日本自動車部品総合研究所)
- 4-202010: ゼオライトをイオン交換処理する方法 (鐘紡)
- 4-202142: アラルキル化アセナフテン類およびトラクションドライブ用流体の製造方法 (川崎製鉄)
- 4-202144: ジメチルナフタリンの製造方法 (神戸製鋼所)

- 4-202241: 架橋発泡体用エチレン系樹脂組成物 (古河電気工業)
- 4-202289: 高カロリーガスの製造方法 (日本鋼管, 福山瓦斯)
- 4-202295: 電気粘性流体 (ブリヂストン)
- 4-202500: 電気絶縁油の精製方法 (日興エスシー)
- 4-202563: シーリング材 (セメダイン)
- 4-203004: ゴルフ場農薬の流出防止方法 (鹿島建設)
- 4-203886: 乾燥装置 (松下電器産業)
- 4-206160: 固体高分子電解質膜燃料電池 (三菱重工業)
- 4-206161: 燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法 (三菱重工業)
- 4-208242: ジペンタエリスリトールの製造方法 (日本合成化学工業)
- 4-208386: ガス精製方法 (京セラ)
- 4-209787: 土壌病害防除資材及びこれを用いた土壌病害防除方法 (コープケミカル)
- 4-209956: 内燃機関の制御装置 (トヨタ自動車)
- 4-209957: 内燃機関の制御装置 (トヨタ自動車)
- 4-210234: 窒素酸化物吸着剤 (東ソー)
- 4-210235: 吸着剤およびケトン系有機溶剤含有ガス浄化方法 (東ソー)
- 4-210242: 排ガス中の亜酸化窒素除去触媒およびその製造方法 (バブコック日立)
- 4-210243: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-210244: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-210652: エチルベンゼンの製造方法 (新日鉄化学)
- 4-210665: アミノ酸の製造方法 (花王)
- 4-211023: 特定のオメガゼオライトをベースとする少なくとも1つの触媒の存在下における正パラフィンの異性化方法 (アンスチ・フランセ・デュベトロール)
- 4-211645: 二硫化ジメチルの製造方法 (ナショナル・エルフ・アキテーヌ)
- 4-211692: フェニルクロロシランの有機塩化物含有量を低下させる方法 (ダウ・コーニング)
- 4-213344: マクロラジカル分解によって改質された結晶性ポリオレフィン用の成核剤 (エニモント・アウグスタ)
- 4-213399: 高嵩密度粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 4-214025: 第4アンモニウム塩含浸抗菌性ゼオライト (新日本製鉄)
- 4-214735: 吸水性樹脂の表面処理方法 (日本触媒化学工業)
- 4-214760: 不飽和ポリエステル樹脂成形材料 (住友ベークライト)
- 4-215715: 給湯装置 (松下電器産業)
- 4-215717: 給湯装置 (松下電器産業)
- 4-215755: 浴室ユニット内に設けた気泡発生浴槽構造 (東陶機器)
- 4-215821: 排気ガスに含まれる窒素酸化物の還元方法 (バイエル, フォルクスワーゲン)
- 4-215846: 排気ガス浄化用触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車, 東ソー)
- 4-215847: 窒素酸化物接触分解触媒及び接触分解方法 (東ソー)
- 4-215848: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 4-215900: 底質の覆砂法 (奥多摩工業, 吉野善弥)
- 4-215983: ラミネートチューブ容器 (武内プレス工業, シナネンニューセラミック)
- 4-217617: 口腔用組成物 (花王)
- 4-217634: ジメチルナフタリンの製造方法 (モービル・オイル)
- 4-217928: 低級オレフィンの製造方法 (ジュー・ト・ヒエミー AG, メタル G AG)
- 4-217929: アルキル化ゼオライトおよび脱アルキル化ゼオライトをもってアルキル化芳香族生成物を製造する方法 (ミシュラン・ルシエルシュ・エ・テクニク)
- 4-217951: アルキルチオール及びアリアルチオール置換されたカルボン酸並びにそれらのチオエステル製造方法 (アトケム・ノース・アメリカ)
- 4-218583: 温感性徐放材 (祥光化学研究所)
- 4-218591: オクタン価を向上させ且つ接触改質装置からの軽質改質油の量を増大させる方法 (ケミカル・リサーチ・アンド・ライセンシング)
- 4-219125: 亜酸化窒素を含む燃焼排ガスの処理方法 (三菱重工業)
- 4-219135: 分子篩性吸着材 (神戸製鋼所)
- 4-219141: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219142: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219143: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219144: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219145: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219146: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219147: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 4-219148: 排ガス浄化触媒 (東ソー)

- 4-219149: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
4-219150: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
4-219185: 吸油性骨材及びその製造方法 (新日本製鉄)
4-219306: 硫化水素の酸化方法 (ユニオン オイル CO オブ カルフォルニア)
4-219311: 無機層状多孔体の細孔制御方法 (三菱金属)
4-219363: 特定ゼオライトから形成した高密度コージライト・セラミック製品 (ユーオービー)
4-220447: 結晶化核剤及び樹脂組成物 (水沢化学工業)
4-220491: 流出物中に存在するオレフィンのオリゴマー化またはトリマー化を伴う接触クラッキング方法 (アンスチ・フランセ デュ ペトロール)
4-220560: ガスクロマトグラフカラムの充填剤 (島津製作所)
4-221300: 酸素再生システム (三菱重工業)
4-221336: 芳香族化合物の製造方法 (イムペリアル CHEM IND PLC)
4-221348: 2, 2-ニ置換されたペンタン-1, 5-ジアミンを製造する方法 (BASF)
4-221351: 2-(3-アミノプロピル)-シクロアルキルアミンの製法 (BASF)
4-221555: 遠赤外線カイロ (大日本除虫菊)
4-221800: トリチウムを除去する方法および装置 (ユナイテッド キングダム アトミック エナージェ オーソリティ)
4-222612: 空気分離器 (ビーオーシー グループ)
4-222613: 酸素富化生成流の製造方法 (ビーオーシー グループ)
4-222614: 吸着により流体を精製するための方法と装置 (ビーオーシー グループ)
4-222631: オゾン分解用触媒 (堺化学工業)
4-222632: 熱安定性貴金属含有ゼオライト触媒組成物及びその製法 (モービル オイル)
4-222633: 高温排ガス中の窒素酸化物除去方法および除去用触媒 (バブコック日立)
4-222634: アルキル芳香族化合物の接触水素化脱アルキル法 (モービル オイル)
4-222635: 排ガスの浄化触媒 (東ソー)
4-222637: 触媒の製造方法 (シェル)
4-222694: 簡易浄水装置 (石川島播磨重工業)
4-222810: ポリウレタン樹脂の製造方法 (イノアックコーポレーション)
4-224102: オゾンの保存方法 (石川島播磨重工業)
4-224108: コバルト含有ゼオライトの製造方法 (東ソー)
4-224109: ゼオライト成分のウォッシュコート方法 (東ソー)
4-224139: ガラス表面の油膜除去剤 (日東化学)
4-224223: 排気ガスの浄化方法 (三菱重工業)
4-224505: ゼオライト系抗菌剤及び樹脂組成物 (日本化学工業, 耕正)
4-224526: C 2 炭化水素を大部分含む軽質留分の芳香族化におけるガリウム含有アルミノケイ酸塩型触媒の使用法 (アンスチ・フランセ デュ ペトロール)
4-224533: クロルシクロプロパンの製造方法 (徳山曹達)
4-224879: プライマー組成物 (横浜ゴム)
4-224893: オレフィンをオリゴマー化して合成潤滑油原料を製造する方法 (テキサコ CHEM)
4-225098: 洗浄剤組成物用グラニュールの製造方法 (イーシーシー INTERN)
4-225762: 吸着式ヒートポンプ (大阪瓦斯)
4-225813: 水蒸気と二酸化炭素からなる不純物を空気から除去するための圧カスウィング吸着プロセス (ビーオーシー グループ)
4-225837: 金属の不動態化 (フィリップス ペトロリウム)
4-225890: 浄水器と、それにおける成形繊維活性炭の内装方法 (サントリー, タクマ, シナネンニューセラミック)
4-225930: オレフィン系原料の水和によるアルコールまたはエーテルの製造方法 (モービル オイル)
4-226186: 炭化水素の製造方法 (シェル)
4-226187: アルミナーオン-シリカ成分を含む触媒を用いる流動接触分解 (エクソン リサーチ アンド ENG)
4-226188: 接触改質の再循環ガスから硫黄分を除去する方法 (エクソン リサーチ アンド ENG)
4-226189: ガソリン成分の製造方法 (シェル)
4-226190: ガソリン成分の製造方法 (シェル)
4-226593: 高粘度指数潤滑油の製造方法 (モービル オイル)
4-226594: 高粘度指数潤滑油の製法 (モービル オイル)
4-226924: ゼオライト, 白金族の貴金属および追

- 加の金属を含む触媒の、一分子あたり2～4個の炭素原子を有する炭化水素の芳香族化における使用方法（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）
- 4-226926: 脱アルミニウムゼオライトYをベースとする触媒を用いる、アルキルベンゼンの製造方法（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）
- 4-226931: ジイソプロピルエーテルの製造方法（モービル オイル）
- 4-227018: 高純度不活性ガスの製造方法（ビーオーシー グループ）
- 4-227019: 改善された膜/デオキソ調節方法及び系（ユニオン カーバイド IND ガセズ テクノロジー）
- 4-227026: 煙道ガスより窒素酸化物類を除去する方法（ハルドール トプサー AS）
- 4-227060: 炭化水素合成用の触媒および触媒先駆体（シェル）
- 4-227066: ガロアルミノケイ酸塩型の触媒、および炭素原子数2～7の炭化水素の芳香族化におけるその使用方法（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）
- 4-227067: 炭化水素変換に適した改良ゼオライト触媒（ブリティッシュ ピトロリアム）
- 4-227460: 底部リボイラー及び窒素エクспанダーを備えた低温窒素発生器（リキッド エア ENG）
- 4-227692: 洗剤組成物（ユニリーバー）
- 4-227693: 粒状漂白洗剤組成物（ユニリーバー）
- 4-227700 高嵩密度顆粒状洗剤組成物及びその製造方法（ユニリーバー）
- 4-227790: 中間孔開口型ゼオライト ZSM を含む触媒の存在下における接触分解方法（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）
- 4-227800: 粒子状漂白活性剤組成物の製法及び粒子状漂白活性剤組成物（BASF）
- 4-227812: 空気からの高窒素ガス回収方法（エアプロダクツ アンド CHEM）
- 4-227813: 圧力変動吸着操作の改良された制御（ユニオン カーバイド IND ガセズ テクノロジー CORP）
- 4-227814: 改良された空気分離圧力変動式吸着法（ユニオン カーバイド IND ガセズ テクノロジー）
- 4-227819: 廃ガスから窒素酸化物を除去する方法（デグッサ）
- 4-227826: 分子ふるい特性及び/又は接触活性を有する微孔質膜およびその製造方法（モービル オイル）
- 4-227849: ベータゼオライト、ゼオライトYおよびマトリックスを含む、炭化水素仕込原料のクラッキング用触媒（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）
- 4-227850: メタンのオキシヒドロクロリネーション用触媒（ガーズ ド フランス）
- 4-227851: 触媒組成物（シェル）
- 4-227852: ゼオライト、白金族の貴金属、アルカリまたはアルカリ土類金属、および追加の金属を含む触媒、および1分子あたり2～4個の炭素原子を有する炭化水素の芳香族化におけるその使用方法（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）
- 4-227898: 下水処理腐敗槽用生物アクチベーター（エパルコ SA）
- 4-227989: 軽質オレフィン系クラッキングガスの改質方法（モービル オイル）
- 4-227991: 水素化分解原料油からの変圧器油組成物の製造法（エクソン リサーチ アンド ENG）
- 4-228408: 三弗化窒素ガスの精製方法（三井東圧化学）
- 4-228417: 変性結晶性アルミノシリケートゼオライトとその製法（触媒化成工業）
- 4-228418: 金属含有ゼオライトおよびその製造方法、ならびに接触反応工程における該ゼオライトの使用（シェル）
- 4-228608: 染色された抗菌性合成繊維およびその製造方法（東レ）
- 4-228609: 抗菌性合成繊維およびその製造方法（東レ）
- 4-229166: 喫煙物品（ロスマン INTERN タバコ）
- 4-230226: 接触的アルケニルベンゼン環化（アモコ）
- 4-230332: アルキルベンゼンの製造方法（新日鉄化学）
- 4-230333: モノアルキルベンゼンの製造方法（新日鉄化学）
- 4-230334: アルキルベンゼンの製造方法（新日鉄化学）
- 4-230335: 変性モルデナイトをベースとする触媒を用いる、2-および3-フェニルアルカン類の製造方法（アンスチ・フランセ デュ ペトロール）

- 4-230641: α -ヒドロキシケトンの合成(ビーピー - CHEM INTERN)
- 4-231059: 脱臭方法(堺化学工業)
- 4-231321: シリカ及び四価の元素の酸化物を基材とするゼオライト, それらの製造方法及びそれらの使用方法(ローヌ プーラン)
- 4-231616: 炭化水素放出を低減させるための二重コンバーターエンジン排気機構(コーニング)
- 4-231645: 筒内直接噴射式内燃機関の燃料噴射制御装置(トヨタ自動車)
- 4-232355: 内燃機関の排気浄化装置(トヨタ自動車)
- 4-233994: 第3級アルキルエーテルおよびガソリンの製造における $C_8 \sim C_{14}$ パラフィンの複合転化方法(モービル オイル)
- 4-234915: 植物育成土(佐藤亮一)
- 4-235743: 排気ガス浄化用触媒の製造方法(トヨタ自動車)
- 4-235783: 歯科用廃液処理材及び廃液処理方法(三洋化成工業, オージー, 東京技研)
- 4-235941: ゼオライト型触媒によるナフチルエーテル類のアシル化方法(ヘキスト)
- 4-235959: N-置換ピロリドンの製法(BASF)
- 4-236903: インソール(小林製薬)
- 4-238362: 電子写真感光体用支持体(リコー)
- 4-238810: 層状シリカ-金属酸化物多孔体及びその製造方法(豊田中央研究所)
- 4-239044: 難燃化樹脂組成物の安定化法(三井有機合成)
- 4-239079: フレキシブルシート状耐火断熱粘着材及びその複合材並びに耐火・防火構造物(コーミックス)
- 4-239087: 水性液状物のゲル化材及びゲル化方法(三洋化成工業)
- 4-239092: 回転部品の軸受の保存方法(三菱瓦斯化学)
- 4-239447: 衣類用収納容器及び衣類の収納方法(品川燃料, シナネンニューセラミック)
- 4-240113: 金属含有ゼオライト及びその製造法(乾 智行, 関西熱化学)
- 4-240327: 温風暖房装置(松下電器産業)
- 4-240345: 温風暖房装置(松下電器産業)
- 4-242573: 飲料容器(サントリ, タクマ, シナネンニューセラミック)
- 4-243523: ジクロロトリフルオロエタン中のクロロトリフルオロエタンを除去する方法(旭硝子)
- 4-243525: 内燃機関の排気浄化装置(トヨタ自動車)
- 4-243541: 酸素分離材(三菱化成)
- 4-243545: 排気ガス浄化用触媒(トヨタ自動車)
- 4-243597: オゾン水生成装置(松下電器産業)
- 4-243843: 特別なモルデナイトをベースとする触媒を用いる, 2-および3-フェニルアルカン類の製造方法(アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 4-244029: 抗菌外用剤(タカミツ, シナネンニューセラミック)
- 4-244218: 排気ガス浄化方法(東ソー, 東京瓦斯)
- 4-244230: 吸着剤およびケトン系有機溶剤含有ガス浄化方法(東ソー)
- 4-244235: 排ガス浄化用触媒及びこれを使用した排ガスの浄化方法(出光興産)
- 4-244236: 分子あたり2~4個の炭素原子を有する炭化水素の芳香族化方法(アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 4-244237: 排気ガス浄化用触媒の製造方法(トヨタ自動車)
- 4-246275: 内燃機関の排気浄化装置(トヨタ自動車)
- 4-246373: 呼吸保護装置内の呼吸気を冷却する冷却装置(ドレーゲルベルク AG)
- 4-247041: ベンゼンおよびシクロヘキサンとの混合物からシクロヘキセンを分離する方法(BASF)
- 4-247045: ジアルキルナフタレンの製造方法(神戸製鋼所)
- 4-247213: 脱湿脱臭剤(田村香料工業)
- 4-247233: 成形吸着体(大阪瓦斯)
- 4-248453: 半導体型炭化水素センサ(トヨタ自動車)
- 4-248943: 防汚性漁網およびロープ(鐘紡, 田中貴金属, カネボウ化成)
- 4-249142: 消臭制電性透湿防水布帛(ユニチカ)
- 4-249589: 接着剤組成物(電気化学工業)
- 4-250825: ハロゲン含有有機化合物を含む気体の処理方法(工業技術院長, 東ソー)
- 4-250846: ゼオライト含有吸着組成物およびこの吸着組成物を含む吸着分解組成物(日揮ユニバーサル)
- 4-250893: 汚泥状, 固形状有機廃棄処理用生物反応装置(デコンタインテグレ)

- 4-252205: 単量体又は単量体混合物の塊状付加重合方法 (イムペリアル CHEM IND PLC)
- 4-252289: 土壌安定化剤 (東レ)
- 4-253740: 吸水性ポリスチレン発泡体及びその製造方法 (大日精化工業)
- 4-253865: 抗菌性対象物の製法及び製造具 (喜務良工業)
- 4-253925: 芳香族化合物のアルキル化法 (旭化成工業)
- 4-253929: パラジクロロベンゼンの製造方法 (呉羽化学工業)
- 4-253986: シリルケテンアセタール類の製造方法 (信越化学工業)
- 4-254404: 三弗化窒素ガスの精製方法 (三井東圧化学)
- 4-254408: 粘土架橋多孔体及びその製造方法 (三菱金属)
- 4-254409: ヒドロキシソーダライトの製法 (神戸製鋼所)
- 4-254410: 任意の層間隔を有する層間架橋粘土の製造法 (工業技術院長)
- 4-254411: ゼオライト類似の結晶性ガロ珪酸塩の製造法, 触媒の製造法および低級炭化水素を芳香族化するための触媒 (フェライ・アルミニウムベルケ AG)
- 4-254412: 合成ゼオライトに金属イオンを担持させる方法 (鐘紡)
- 4-254449: 含水造粒骨材及びその製造方法 (富士川建材工業)
- 4-255520: 内燃機関における炭化水素系ガス成分吸着システム (日産自動車)
- 4-255521: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動車)
- 4-255767: コーティング用組成物および繊維材料 (日板研究所)
- 4-256412: 酸素濃縮装置 (日本酸素)
- 4-256420: 窒素酸化物還元除去方法 (岩本正和)
- 4-256444: 窒素酸化物除去用触媒 (岩本正和)
- 4-256445: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 東ソー, キャタラー工業)
- 4-257369: 抗菌性ポリエステル繊維 (ユニチカ)
- 4-503326: 有機物質吸収用の気泡体の製造方法 (ムンターズ ゼオル AB)
- 4-503355: とうひ樹皮甲虫を抑止する方法 (バイヤース ジョン, ロフクロイスト ヤン)
- 4-503772: 不完全燃焼の有機生成物の排出を減少させる方法 (ハーゲンマイアー ハンスパウル, バブコック ドイツチェ バブコック アンラージェン AG)
- 4-503982: 水性樹脂製剤および岩盤の安定化並びに空隙の充填方法 (ヘンケル KG アウフアクチエン, エー エップレ ウント CO GMBH)
- 4-504423: 芳香族化合物のアルキル化 (モービル オイル CORP)
- 4-504439: 珪素含有大気孔ゼオライトによるナフサ改質 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー CO)
- 4-504561: 新規ゼオライト SSZ-31 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー CO)
- 4-504577: C₉+芳香族原料の接触転化方法 (モービル オイル CORP)
- 4-504857: イソパラフィン-オレフィンアルキル化プロセス (モービル オイル CORP)
- 4-505025: シリコアルミノホスフェート触媒上での異性化によるオレフィンからの潤滑油の製造方法 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー CO)
- 4-505124: 水素化分解触媒及び方法 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー CO)

US Patent

- US 5135639: PRODUCTION OF REFORMULATED GASOLINE (UOP)
- US 5135643: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC COMPOUNDS (Union Oil Co of California)
- US 5135649: COLUMN PACKING MATERIAL WITH BOTH HYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC GROUP AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF (Shiseido Co)
- US 5135756: PROCESS FOR IMPROVING THE PHYSICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF A FLUID CRACKING CATALYST (Thiele Kaolin Co)
- US 5135898: CATALYSTS FOR THE AROMATIZATION OF LIGHT PARAFFINS AND OLEFINS (Quebecoise d'Initiatives Petrolières Ste CA)

- US 5136053: METHOD FOR PRODUCING A CYCLIC ALKYLENEIMINE (Mitsubishi chemical Industries)
- US 5136117: MONOMERIC RECOVERY FROM POLYMERIC MATERIALS (Battelle Memorial Institute)
- US 5137620: REFORMING PROCESS USING A PRETREATED CATALYST (Exxon Research and Engineering Co)
- US 5137659: SOLID-STATE RADIATION-EMITTING COMPOSITIONS AND DEVICES (U S of America Energy Department of)
- US 5137705: SYNTHESIS OF CRYSTALLINE SILICATE ZSM-12 (Mobil)
- US 5137854: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF MODIFIED H-MORDENITE, CATALYST COMPRISING SAID H-MORDENITE AND PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF METHYLAMINE WITH THE USE OF THE SAME (Nitto Chemical Industry)
- US 5137929: ADDITIVES WHICH STABILIZE HYDROHALOCARBON BLOWING AGENT IN POLYURETHANE AND POLYISOCYANURATE FORMULATION DURING POLYMERIZATION (Allied-Signal Inc)
- US 5138102: REACTOR QUENCHING FOR CATALYTIC OLEFIN HYDRATION IN ETHER PRODUCTION (Mobil Corp)
- US 5138108: PROCESS FOR REGENERATING A ZEOLITE CATALYST (Eastman Kodak Co)
- US 5138112: PROCESS FOR CONVERTING A C2-C6 ALIPHATIC HYDROCARBON TO HIGH OCTANE TRANSPORTABLE FUEL (UOP)
- US 5138113: PROCESS FOR PRODUCING ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS FROM NATURAL GAS (Institut Francais du Pétrole FR)
- US 5139644: PROCESS FOR REFRACTORY COMPOUND CONVERSION IN A HYDROCRACKER RECYCLE LIQUID (UOP)
- US 5139646: PROCESS FOR REFRACTORY COMPOUND REMOVAL IN A HYDROCRACKER RECYCLE LIQUID (UOP)
- US 5139648: HYDROCARBON CONVERSION PROCESS USING PILLARED CLAY AND A SILICA-SUBSTITUTED ALUMINA (UOP)
- US 5139668: HOLLOW FIBER BUNDLE ELEMENT (Alberta Research Council CA)
- US 5139682: ZEOLITE ENHANCED ORGANIC BIOTRANSFORMATION (Stanford, Leland Jr University Trustees)
- US 5139692: ELECTORRHEOLOGICAL COMPOSITIONS INCLUDING AN AMINE-TERMINATED POLYESTER STERIC STABILIZER (General Motors)
- US 5139693: GRANULAR ADSORBENT HAVING IMPROVED FLUSHING PROPERTIES (Henkel KGaA DE)
- US 5139757: PROCESS FOR THE REMOVAL OF NITROGEN OXIDES FROM FLUE GASES (Haldor Topsoe, DK)
- US 5139759: SYNTHESIS OF ZEOLITE BETA (UOP)
- US 5139760: AMORPHOUS SILICA-ALUMINA SPHERICAL PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARATION THEREOF (Mizusawa Industrial Chem)
- US 5139761: MODIFIED ZEOLITE OMEGA AND PROCESSES FOR PREPARING AND USING SAME (UOP)
- US 5139782: FACIAL CLEANSING MINERAL COMPOSITIONS (UOP)
- US 5139984: FAUJASITE-TYPE ALUMINOSILICATES, A METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND HYDROCRACKING CATALYSTS FOR HEAVY HYDROCARBON OILS (Research Association for Residual Oil Processing)
- US 5140811: EXHAUST GAS PURIFICATION DEVICE IN VARIABLE COMBINATION OF ADSORBENT AND CATALYST ACCORDING TO GAS TEMPERATURE (Toyota Jidosha Kogyo)
- US 5140949: ZEOLITE-CLAY COMPOSITION AND USES THEREOF (Mobil Corp)
- US 5141624: CATALYTIC CRACKING PROCESS (Phillips Petroleum Co)
- US 5141725: PROCESS USING CYANOCOBALTATE COMPLEXES FOR REMOVING OXYGEN FROM A STREAM (Air Products and Chemicals Inc)
- US 5141737: IRON-CONTAINING ALUMINOSILICATE (Research Association for Residual Oil Processing)
- US 5141904: REACTIVATION OF SPENT CRACKING CATALYSTS (Phillips Petroleum Co)
- US 5141906: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS (Toyota Jidosha Kogyo)
- US 5141908: CATALYST COMPOSITE MATERIAL FOR HYDROCARBON REACTIONS (Council of Scientific & Industrial Res, IN)

- US 5141909: ZEOLITIC CATALYST HAVING SELECTIVITY FOR JET FUEL (Chevron Research and Technology Co)
- US 5141980: COMPOSITION USABLE FOR THE THERMAL AND ULTRAVIOLET STABILIZATION OF THERMOPLASTIC RESINS AND THERMOPLASTIC RESINS CONTAINING SUCH A STABILIZING COMPOSITION (Bif Atochem North America Inc)
- US 5142071: SELECTIVE ESTERIFICATION OF LONG CHAIN FATTY ACID MONOGLYCERIDES WITH MEDIUM CHAIN FATTY ACIDS (Procter & Gamble Co)
- US 5142864: PROCESS FOR TREATING AN ENGINE EXHAUST STREAM EMPLOYING A CATALYST, AN ADSORBENT BED AND A TURBOCHARGE (UOP)
- US 5143023: ANIMAL LITTER WITH CHEMICALLY BOUND CHEMICAL INDICATORS (KleanHeart Inc)
- US 5143595: PREPARATION OF OXIDATION-STABLE AND LOW-TEMPERATURE-STABLE BASE OILS AND MIDDLE DISTILLATES (BASF AG DE)
- US 5143654: METHOD AND APPARATUS FOR SOLIDIFYING RADIOACTIVE WASTE (Hitachi)
- US 5143671: FLUIDIZED BED PROCESS FOR TREATING PIGMENTS (Eastman Kodak Co)
- US 5143685: PROCESS FOR PURIFICATION OF ORTHO-CHLOROTOLUENE (UOP)
- US 5143696: SELECTIVE GAS SENSOR (Dornier GmbH DE)
- US 5143708: TETRACOSAHEDRAL SILICEOUS PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARATION THEREOF (Mizusawa Industrial Chemicals)
- US 5143763: OXYGEN SCAVENGER (Toray Industries Inc)
- US 5143876: PREPARATION OF HYDROXYL-RICH ZEOLITES (Mobil Corp)
- US 5143877: PROCESS FOR PREPARATION OF A CATALYST (Shell Oil Co)
- US 5143878: ZEOLITE TREATING PROCESS (Texaco Inc)
- US 5143984: PROCESS TO PREPARE HIGH MOLECULE WEIGHT POLYESTER (Eastman Kodak Co)
- US 5144061: PREPARATION OF ALKENECARBOXYLIC ESTERS (BASF AG DE)
- US 5144071: METHOD FOR PRODUCING AN OPTICALLY ACTIVE AZOXYL- α , β -UNSATURATED ALCOHOL (Sumitomo Chemical Co)
- US 5144084: PROCESS FOR THE CONVERSION OF OLEFINS TO ALCOHOLS AND/OR ETHERS (Mobil Corp)
- US 5144086: ETHER PRODUCTION (Mobil Corp)
- US 5145581: COMPOSTING SYSTEM UTILIZING AIR RECIRCULATION (Los Angeles County Sanitation Districts)
- US 5145599: USE OF CATIONIC NON-SILICATE LAYER COMPOUNDS IN DETERGENTS (Henkel KGaA DE)
- US 5145659: PREFORMED MATRICES CONTAINING ZEOLITES (Mobil Corp)
- US 5145815: REGENERATION OF ZEOLITIC MOLECULAR SIEVES WITH SULFUR OXIDE ABSORPTION ON SODA-LIME BED (UOP)
- US 5145817: ALKYLATION PROCESS USING DUAL METAL ULTRASTABLE Y ZEOLITE (Dow Chemical Co The)
- US 5146024: HYDROALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS (Phillips Petroleum Co)
- US 5146026: ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN FIXED BED CATALYTIC PROCESS (Petroquímica Española S A Petresca ES)
- US 5146029: OLEFIN INTERCONVERSION BY SHAPE SELECTIVE CATALYSIS (Mobil Corp)
- US 5146032: INTEGRATED PROCESS FOR CONVERTING METHANOL TO GASOLINE AND DISTILLATES (Mobil Corp)
- US 5146034: CONVERSION OF PARAFFINS TO OLEFINS (Arco Chemical Technology Inc)
- US 5146035: BUTENE ISOMERIZATION PROCESS (UOP)
- US 5146039: PROCESS FOR LOW LEVEL DESULFURIZATION OF HYDROCARBONS (Huels AG DE)
- US 5146040: PROCESS FOR SEPARATING DIMETHYLNAPHTHALENE ISOMERS WITH ZEOLITE L AGGLOMERATES (Exxon Chemical Patents Inc)

- US 5147419: APPARATUS AND METHOD FOR AIR DRYING WITH REDUCED OXYGEN ENRICHMENT (-)
- US 5147460: INTERNAL COATING MATERIALS FOR A CATHODE RAY TUBE (Acheson Ind Inc)
- US 5147526: DISTILLATE HYDROGENATION (Amoco Corp)
- US 5147527: MAGNETIC SEPARATION OF HIGH METALS CONTAINING CATALYSTS INTO LOW, INTERMEDIATE AND HIGH METALS AND ACTIVITY CATALYST (Ashland Oil Inc)
- US 5147795: ALKALINE PULLULANASE FROM BACILLUS SP. FERM P-10887 (Kao Soap Co)
- US 5147836: CATALYTIC CRACKING CATALYSTS (Grace, W R & Co-Conn)
- US 5147837: TITANIA CONTAINING DEHYDROGENATION CATALYSTS (Mobil Corp)
- US 5148374: DESICCANT SPACE CONDITIONING CONTROL SYSTEM AND METHOD; CONTROLLING A WHEEL-BASED FLUID MEDIUM MASS TRANSFER SYSTEM (ICC Tech Inc)
- US 5149412: ELECTROLYSIS CELL AND REFRACTORY MATERIAL, THEREFOR (Alcan International Ltd CA)
- US 5149421: CATALYTIC DEWAXING PROCESS FOR LUBE OILS USING A COMBINATION OF A SILICOALUMINOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE CATALYST AND AN ALUMINOSILICATE ZEOLITE CATALYST (Chevron Research and Technology Co)
- US 5149435: MOLECULAR SIEVE ARRANGEMENT AND FILTERING METHOD FOR REMOVAL OF A SELECTED CONSTITUENT (H J L Projects & Development Ltd CH)
- US 5149455: PROCESS FOR INCREASING THE DENSITY OF SPRAY DRIED, PHOSPHATE-REDUCED DETERGENTS (Henkel KGaA DE)
- US 5149511: METHOD OF SELECTIVELY REDUCING NOX (Ford Motor Co)
- US 5149512: CATALYTIC REDUCTION OF NOX USING METHANE IN THE PRESENCE OF OXYGEN (Air Products and Chemicals Inc)
- US 5149679: GALLIUM-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS (Louisiana Stat Univ & Agr & Mech Board of Supv)
- US 5149735: SELP-EXTINGUISHING POLYMERIC COMPOSITIONS (Enimont Augusta Industriale Srl IT)
- US 5149852: PROCESS FOR CONCENTRATION AND SEPARATION OF HIGHLY UNSATURATED FATTY ACID ESTER (Kanegafuchi Kagaku Kogyo)
- US 5149887: SEPARATION OF ALKYL-SUBSTITUTED PHENOLIC ISOMERS WITH BARIUM-POTASSIUM EXCHANGED ZEOLITIC ADSORBENT (UOP)
- US 5149892: CHLORINATED BENZENES (PPG Industries Inc)
- US 5149894: ALKYLATION USING ZEOLITE SSZ-25 (Chevron Research and Technology Co)
- US 5151110: MOLECULAR SIEVE SENSORS FOR SELECTIVE DETECTION AT THE NANOGRAM LEVEL (New Mexico, University of)
- US 5151122: PROCESS FOR PRODUCING AN ANTIBACTERIAL CERAMIC MATERIAL (Sangi)
- US 5151171: METHOD OF COOLING WITH AN ENDOTHERMIC FUEL (United Technologies Corp)
- US 5151172: DISTILLATE HYDROGENATION (Amoco Corp)
- US 5151391: REACTIVATION OF SPENT, METAL-CONTAINING CRACKING CATALYSTS (Phillips Petroleum Co)
- US 5151393: STAGED PROCESS FOR REACTIVATION OF SPENT ZEOLITE CATALYST PARTICLES (Mobil Corp)
- US 5151394: CRACKING CATALYSTS (Mobil Corp)
- US 5152813: NITROGEN ADSORPTION WITH A CA AND/OR SR EXCHANGED LITHIUM X-ZEOLITE (Air Products and Chemicals Inc)
- US 5152884: ZEOLITES FOR REFORMING CATALYSTS (Exxon Chemical Patents Inc)
- US 5152921: LIQUID DETERGENTS COMPOSITIONS CONTAINING 2-2-DICHLORO-5,5-DISULFODISTYRYLBIPHENYL AS THE FLUORESCENT WHITENER (Ciba-Geigy Corp)
- US 5152972: PROCESS FOR PRODUCING MOLECULAR SIEVES AND NOVEL MOLECULAR SIEVE COMPOSITIONS (Du Pont De Nemours, E I & Co)
- US 5153657: CLEANING BLADE WEAR LIFE EXTENSION BY INORGANIC FILLERS REINFORCEMENT (Xerox Corp)

- US 5154067: PORTABLE COOLER USING CHEMICAL REACTION (Matsusita Electric Industrial Co)
- US 5154792: BONDING METHOD EMPLOYING URETHANE ADHESIVES HAVING GOOD HEAT TRANSFER PROPERTIES (BASF Corp)
- US 5154801: ADVANCES IN PRODUCT SEPARATION IN DIPE PROCESS (Mobil Corp)
- US 5154818: MULTIPLE ZONE CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBONS (Mobil Corp)
- US 5154904: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A SEED MIXTURE FOR THE SYNTHESIS OF FAUJASITE (Degussa DE)
- US 5155073: DEMETALLIZATION OF HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS (Coastal Catalyst Technology Inc)
- US 5155074: PROCESS FOR REGENERATING A MONOFUNCTIONAL LARGE-PORE ZEOLITES CATALYST HAVING HIGH SELECTIVITY FOR PARAFFIN DEHYDROCYCLIZATION (Chevron Research and Technology)
- US 5155075: LOW TEMPERATURE REGENERATION OF COKE DEACTIVATED REFORMING CATALYSTS (Chevron Research and Technology)
- US 5155077: CATALYST FOR PURIFICATION OF LEAN-BURN ENGINE EXHAUST GAS (Toyota Jidosha Kogyo)
- US 5155994: EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE (Ford Motor Co)
- US 5156657: PROCESS FOR PRE-PURIFICATION OF AIR FOR SEPARATION (BOC Group Inc The)
- US 5156672: MECHANICAL PLATING PASTE (Mcgean-Rohco Inc)
- US 5157005: SUPPORTED HIGH SILICA ZEOLITES (Atomic Energy of Canada Ltd CA)
- US 5157006: ADDITIVE AND PROCESS FOR VANADIUM CAPTURE IN CATALYTIC CRACKING (Phillips Petroleum Co)
- US 5157007: CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GASES OF DIESEL ENGINES AND METHOD OF USE (Degussa)
- US 5157158: ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS (Petroquimica Espanola S A Petresca ES)
- US 5157178: PROCESS FOR PRODUCING OXYGENATED GASOLINE (UOP)
- US 5157180: ALKYLATION AND TRANSALKYLATION PROCESSES (Union Oil Co of California)
- US 5157181: MOVING BED HYDROCARBON CONVERSION PROCESS (UOP)
- US 5157183: AROMATIZATION PROCESS USING AN IMPROVED CATALYST (-)
- US 5157187: HYDROISOMERIZATION PROCESS FOR POUR POINT REDUCTION OF LONG CHAIN ALKYL AROMATIC COMPOUNDS (Mobil Corp)
- US 5157191: MODIFIED CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE ZEOLITE CATALYST AND ITS USE IN THE PRODUCTION OF LUBES OF HIGH VISCOSITY (Mobil Corp)
- US 5157192: CONVERSION OF TERTIARY ALCOHOLS TO C8+ OLEFINS (Mobil Corp)
- US 5157193: PREPARING LOWER ALKENES FROM METHANOL (Energia Andina Ltd)
- US 5157198: PROCESS FOR ISOMERIZING NORMAL PARAFFINS IN THE PRESENCE OF AT LEAST ONE CATALYST BASED ON A PARTICULAR OMEGA ZEOLITE (ELF France FR)
- US 5158582: METHOD OF REMOVING NOX BY ADSORPTION, NOX ADSORBENT AND APPARATUS FOR PURIFYING NOXCONTAINING GAS (Hitachi Shipbuilding & Eng)
- US 5158668: PREPARATION OF RECARBURIZER COKE (Conoco Inc)
- US 5158670: HYDROCARBON CATALYTIC CRACKING UTILIZING A PRECOCKED CATALYST (Exxon Research and Engineering Co)
- US 5158757: SYNTHESIS OF GALLOSILICATE ZEOLITES HAVING FAUJASITE STRUCTURE (Nationale Elf Aquitaine FR)
- US 5159127: PROCESS FOR CONVERTING PARAFFINS OR ALPHA OLEFINS (Shell Oil Co)
- US 5159128: PROCESS FOR CRACKING PARAFFINS TO OLEFINS (Shell Oil Co)
- US 5159131: ZEOLITIC PARA-XYLENE SEPARATION WITH INDAN AND INDAN DERIVATIVES AS HEAVY DESORBENT (UOP)
- US 5159269: PROCESS FOR THE PREPARATION OF A RADICAL CATION SALT AND ITS USE IN AN ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) MAGNETOMETER (Commissariat A l'Energie Atomique FR)

ゼオライト研究会法人会員名簿

(平成5年1月現在)

旭化成工業(株)	特殊機化工業(株)
出光興産(株)	日揮(株)
イハラケミカル(株)研究所	(株)日鉱共石
エヌ・イーケムキャット(株)	日東化学工業(株)
大阪ガス(株)	日本化学工業(株)
奥多摩工業(株)	日本キッチン(株)
花王(株)	日本鋼管(株)中央研究所
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	日本石油(株)
興亜石油(株)	日本ビルダー(株)
(株)神戸製鋼所	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(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)	北陸電力(株)
新東北化学工業(株)	保土谷化学工業(株)
新日本製鐵(株)機械・プラント事業部	丸善石油化学(株)
住友化学工業(株)	水澤化学工業(株)
住友金属鉱山(株)中央研究所	三井鉱山(株)
住友商事(株)	三井石油化学工業(株)
武田薬品工業(株)応用技術研究所	三井造船(株)
千代田化工建設(株)	三井東圧化学(株)
帝人(株)	三菱化成(株)総合研究所
デグサジャパン(株)	三菱重工業(株)長崎研究所
東ソー(株)東京研究センター	三菱石油(株)
東ソー(株)ファインケミカル事業部	三菱油化(株)
東北電力(株)応用技術研究所	ヤマホ工業(株)
東洋エンジニアリング(株)	ユニオン昭和(株)
東レ(株)	ライオン(株)

— 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

「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.10, No.1 平成5年3月1日発行

発 行 ゼオライト研究会

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