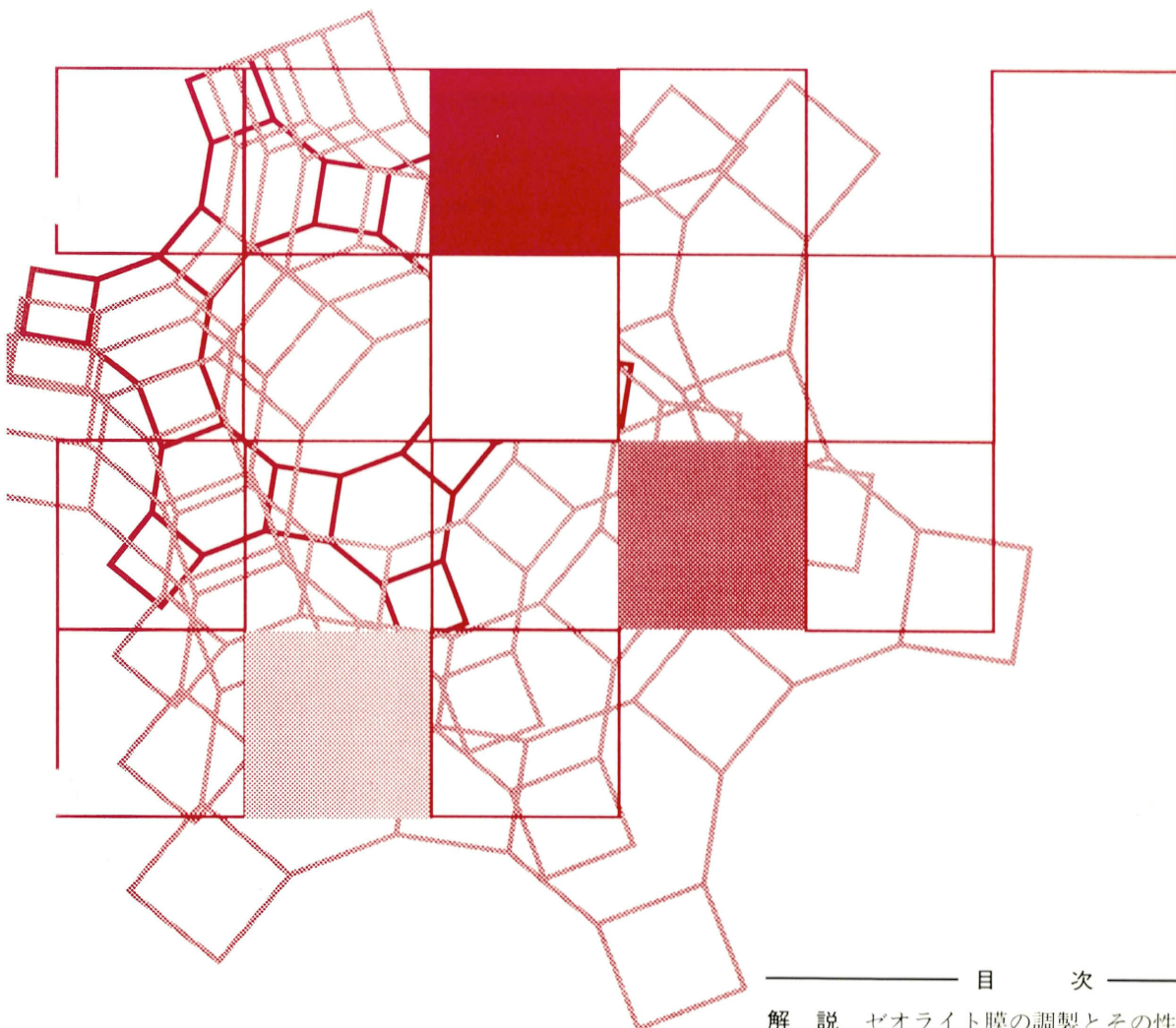


Vol.10
No. 2
1993

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTER

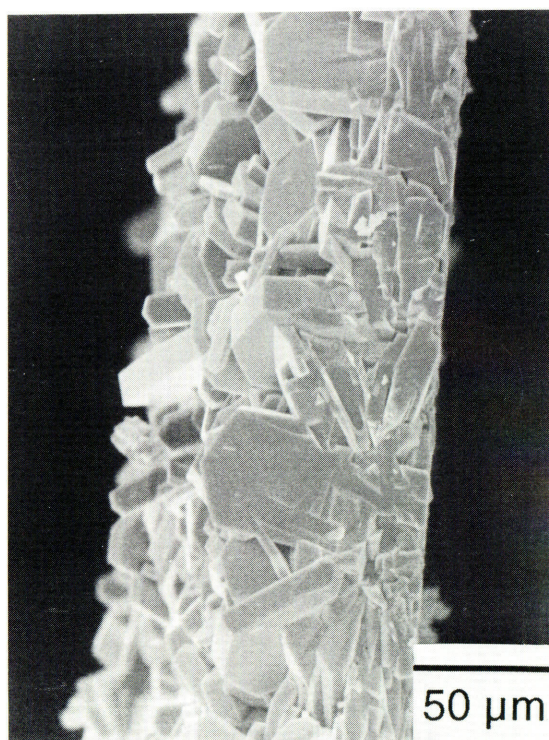


目 次

- 解 説 ゼオライト膜の調製とその性質
.....佐野庸治...61
- 解 説 STRUCTURAL PROPERTIES OF
SOME MFI/SORBATE COMPLEXES
.....B. F. MENTZEN...77

文献紹介 (91, 93) お知らせ (96)
春の学会から (103)
最近の公開特許から (108)

ゼオライト研究会
Japan Association of Zeolite



ゼオライト多結晶膜（シリカライト断面）

本文 p. 61 参照

（提供：物質工学工業技術研究所 佐野庸治）

《解 説》

ゼオライト膜の調製とその性質

佐 野 庸 治*

物質工学工業技術研究所

ゼオライトの結晶化過程に関する知見を得るという観点から、ゼオライト結晶単独からなるゼオライト多結晶膜の調製について検討した。得られたZSM-5、シリカライト及びZSM-11ゼオライト膜の両面と断面の結晶形態及びAl濃度の解析から、(1)ゼオライト膜は結晶の積み重ねによって形成されること、及び(2)結晶化の初期にはシリケート種が優先的にゼオライト骨格に組み込まれ、Siリッチな結晶が形成されることが明らかとなった。SAPO-5、-11、-17多結晶膜についても同様な結果が得られた。

また、ステンレス及びアルミナ多孔質基板上にシリカライト膜を調製し、その分離膜素材としての可能性について検討した。多結晶膜であるため結晶粒界に基づく細孔や膜の前処理操作の際に生成する欠陥やクラックが問題になるものの、シリカライト膜は本質的にはアルコール選択透過型分離膜として利用できることが明らかとなった。

1. はじめに

結晶構造中に分子レベルの大きさの細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、固体酸触媒、気体や液体の吸着剤、陽イオン交換剤等として幅広く用いられている。最近、このゼオライトを気体や液体の分離膜へ応用しようという観点から、ゼオライト膜の調製に関する研究が活発に行なわれている¹⁾。これは、ゼオライトの持つ細孔及び高い耐熱性を利用しようとするものである。しかし、通常の水熱合成条件下で得られるゼオライトは粉末状であるため、ゼオライト膜は主として(1)ポリマー中へゼオライト結晶を分散させることにより、あるいは(2)無機多孔質存在下でゼオライトの結晶化を行いその表面にゼオライトを結晶化させることにより調製されている。

ところで、ごく最近ゼオライト結晶だけからなるゼオライト膜の調製に関する研究が注目されるようになってきた^{2~8)}。得られるゼオライト膜は多結晶膜でありその機械的強度は弱い、種々の気体の透過実験が行われている。著者らもゼオライトの結晶成長過程に関する知見を得るという観点から同様なゼオライト多結晶膜について検討しており、ZSM-5、シリカライト、ZSM-11膜が得られることを既に見出した^{9~15)}。膜の厚さ方向のAl濃度及び結晶形態の変化からゼオライトの結晶成長の経時変化

に関する知見を得ることができる。

本稿では、ゼオライト多結晶膜の調製及び分離膜素材としての可能性について、著者らの結果について概説する。

2. テフロン板を用いるゼオライト膜の調製

ゼオライト膜(シリカライト、ZSM-5、ZSM-11)は、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源、結晶化調整剤(R: テトラ-*n*-プロピルアンモニウムブロマイド(TPABr)あるいはテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド(TBABr)および蒸留水から調製した水性ゲル混合物($0.1\text{ TPABr (TBABr)} \cdot 0.05\text{ Na}_2\text{O} \cdot 0 \sim 0.01\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 70 \sim 100\text{ H}_2\text{O}$)を図1のようにテフロン板存在下で所定の温度、時間水熱処

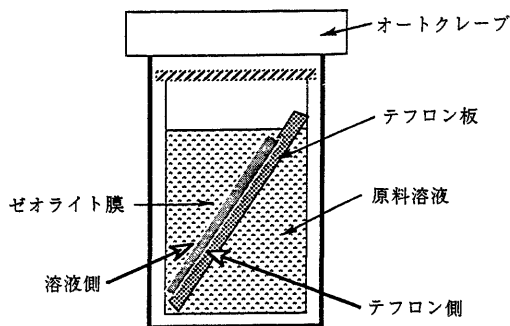


図1 ゼオライト多結晶膜の調製方法

* 現在：北陸先端科学技術大学院大学

表1 ゼオライト膜の調製条件とその結果

Run No.	ゼオライト	水 熱 合 成 条 件				生成物の形態	
		H ₂ O/SiO ₂	温 度 (℃)	時 間 (h)	攪 拌	膜	粉 末
1	ZSM-5	40	170	48	無		○
2	ZSM-5	70	170	48	無	○	○
3	ZSM-5	80	130	48	無	アモルファス	
4	ZSM-5	80	150	48	無	アモルファス	
5	ZSM-5'	80	150	16	有		○
6	ZSM-5	80	150	120	無	○	○
7	ZSM-5	80	170	48	無	○	
8	ZSM-5	80	170	48	有		○
9	ZSM-5	80	200	48	無		○
10	ZSM-5	100	170	48	無	○	
11	シリカライト	80	170	48	無	○	
12	ZSM-11	80	170	48	無	アモルファス	
13	ZSM-11	80	170	144	無	○	

合成条件：SiO₂/Al₂O₃=100, TPABr (TBABr)/SiO₂=0.1, OH⁻/SiO₂=0.1

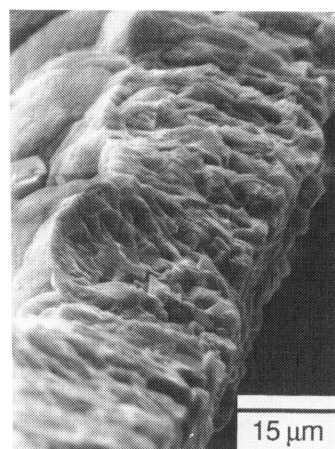
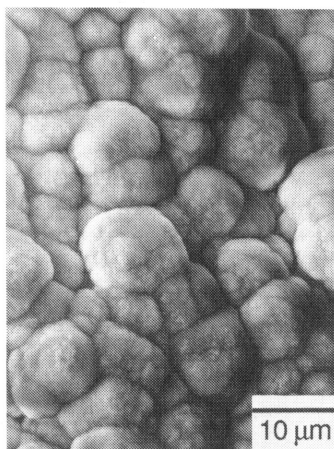
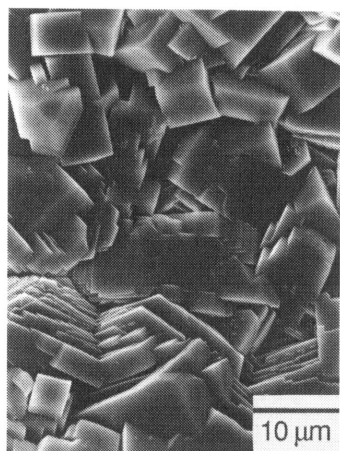
理することにより調製した。表1にはその調製条件とその結果を示す。生成するゼオライトの結晶形態は調製条件に大きく依存し、仕込水性ゲル混合物のH₂O/SiO₂比70以上、無攪拌下でZSM-5、シリカライト及びZSM-11ゼオライト多結晶膜がテフロン板上に得られた。ゼオライト膜の収量は、170℃・48時間の合成条件下では水性ゲル混合物から計算される量の80～90%であった。しかし、H₂O/SiO₂比が70以上の場合でも結晶化温度を200℃にするとZSM-5ゼオライト膜は得られなかった。

得られたゼオライト多結晶膜のSEM写真を図2に示す。ZSM-5ゼオライト膜では結晶形態は膜の両面で大きく異なり、テフロン側（結晶化の初期に相当）は5～10μmの大きさの結晶から構成されていた。一方、溶液側（結晶化の後期に相当）には明瞭な形をした結晶は観察されなかった。しかし、K⁺イオン交換後のK/Al比はほぼ1.0であったことから、Alのほとんどはゼオライト骨格構造中に存在していると考えられる。このことは、溶液側もZSM-5ゼオライトの微結晶からできていることを示している。シリカライト膜の両面はともに明瞭な形をした結晶から構成されており、溶液側の結晶はテフロン側に比較して大きかった。ZSM-11ゼオライト膜の結晶形態はZSM-5ゼオライト膜と同様に両面で著しく異なり、テフロン側には形のはっきりした結晶は観察されなかった。これらゼオライト膜の両面での結晶粒子径の違いは、結晶化の進行にともなう原料溶液中のSi、Al濃度の減少及びそれによっても生成する結晶核の数の変化等によるものと思われる。

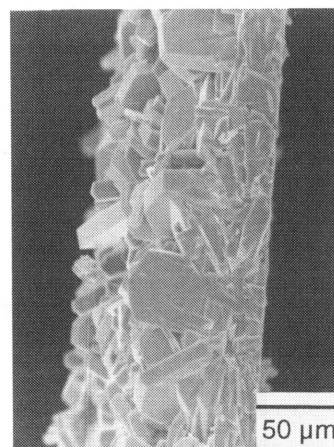
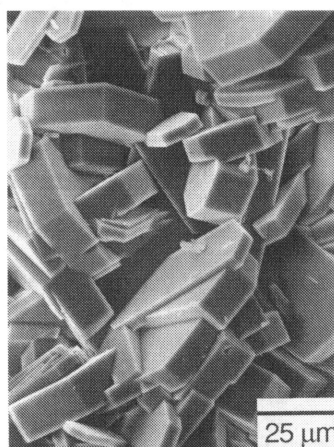
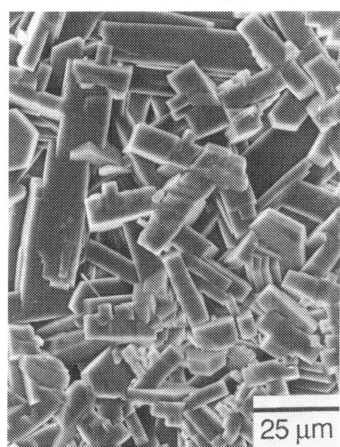
る。なお、いずれの多結晶膜の膜厚も一定でなく30～100μmであった。また、膜の機械的強度は非常に弱かった。

図3には結晶化温度170℃で結晶化時間を変えて合成したZSM-5ゼオライト膜の両面のSEM写真を示す。テフロン側は結晶化時間とともに結晶が密になり、さらに結晶の面がフラットになっていくのが観察された。一方、溶液側には結晶化時間6、14時間ではテフロン側と同様な大きさの結晶が観察されたが、結晶化時間が24、48時間と長くなるにつれてその表面は微結晶で覆われてきた。表2にはこれらの膜の膜厚とEDXにより求めた表面SiO₂/Al₂O₃比を示す。なお、共存していたアモルファスゲルの表面SiO₂/Al₂O₃比も併せて示す。表面SiO₂/Al₂O₃比は分析箇所によりバラツクものの明瞭な傾向を示した。テフロン側のSiO₂/Al₂O₃比はいずれも仕込の値100に比べてかなり大きく、またその値は結晶化時間とともに若干増加した。テフロン側は結晶時間とともに溶液との接触が困難になること、また溶液中のAl濃度が結晶化時間とともに高くなっていることを考慮すれば、テフロン側にSiO₂/Al₂O₃比の大きな結晶が新たに生成することは考えにくい。したがって、このSiO₂/Al₂O₃比の増加は、結晶化初期に生成したゼオライト結晶の一部が再溶解し、再結晶するとき高シリカな結晶が成長したものと考えられる¹⁶⁾。溶液側の値は、結晶化時間6時間では仕込の値とほぼ同じであったが、その後結晶化時間とともに著しく減少した。この溶液側表面近傍でのAlの濃縮は、結晶化初期にはシリケート種が優先的

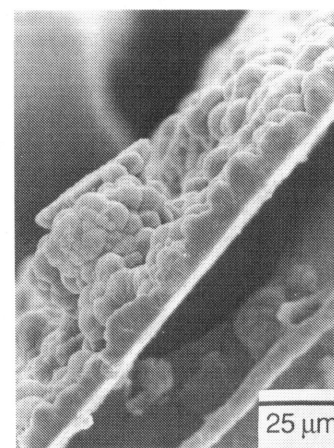
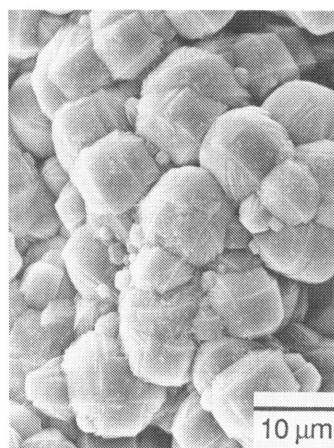
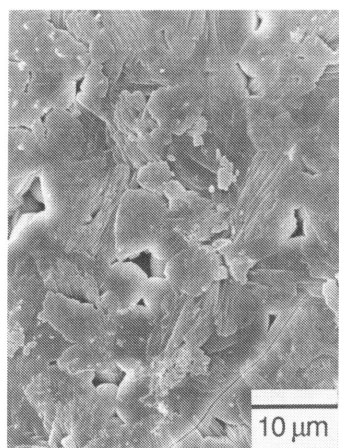
ZSM-5



シリカライト



ZSM-11



テフロン側

溶 液 側

断 面

図2 ゼオライト多結晶膜のSEM写真

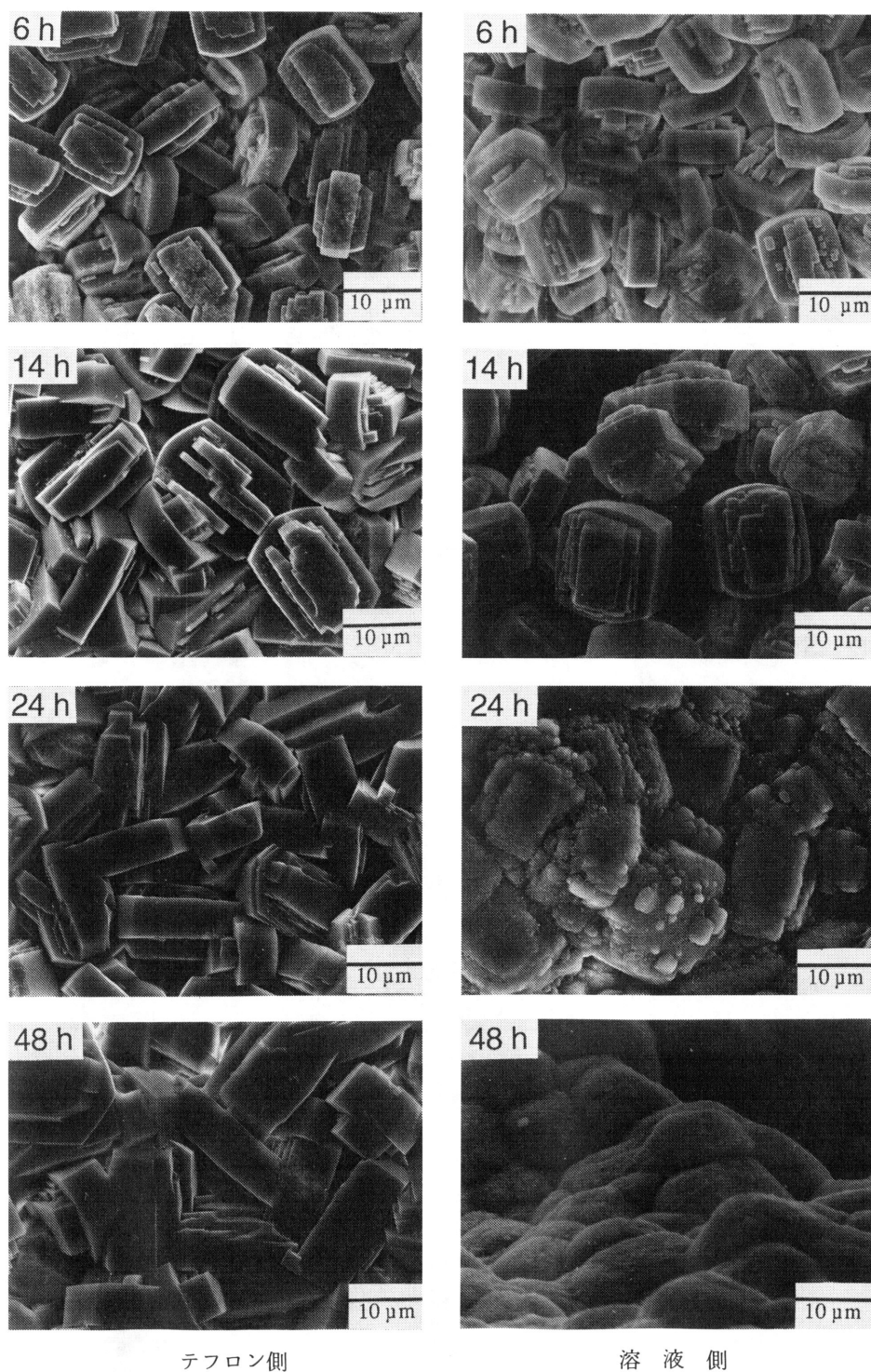


図3 結晶化時間を変えて合成した ZSM-5 ゼオライト膜の SEM 写真

表2 結晶化時間を変えて合成した ZSM-5 ゼオライト膜の膜厚と表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比

結晶化時間 (h)	膜 厚 (μm)	EDX により求めた表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比		
		膜		アモルファスゲル
		テフロン側	溶液側	
3	—	—	—	101
				98
				136
6	20~50	189	103	80
		302	158	76
		242	103	
14	20~60	331	72	73
		183	70	65
		231	83	
24	30~80	354	35	67
		234	33	81
		401	76	53
48	30~100	>600	26	
		390	41	
			21	

にゼオライト骨格に組み込まれ、その後 Al リッチなゼオライトが晶出することを示している¹⁷⁾。このことは、溶液中に共存していたアモルファスゲルの表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比も結晶化時間とともに小さくなっていくことから示唆される。

ZSM-5 ゼオライト膜の構造をさらに明らかにするため、結晶化時間 48 時間のゼオライト膜の断面の Al 分布及び結晶性を調べた。図 4 には EDX-STEM (ビーム径約 200 Å) により求めた膜断面の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の変化を示す。テフロン側近傍の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は仕込の値 100 に比べかなり大きな値 (315) を示した。しかし、溶液側になるにつれてその値は小さくなり、溶液側近傍では仕込の値の約 1/5 であった。また、膜内には前後の値に比べ SiO_2

/ Al_2O_3 比の小さなすなわち Al リッチな箇所 (図中の矢印) が存在した。図 5 及び 6 には膜断面の TEM 写真と電子線回折像をそれぞれ示す。膜の内部には、回折像が単結晶図形を与える部分 (a) 以外に微結晶の凝集している部分 (b) や粒界 (c) も存在した。これらの回折像は単結晶図形ではなく、結晶性が低いことがわかる。図 4 の Al リッチな部分は結晶性の低い微結晶の凝集したものであった。

以上の結果から、テフロン板上に生成するゼオライト多結晶膜は図 7 のようにゼオライト結晶の積み重ねによって形成されることが明らかとなった。しかし、結晶核はどこで発生しどこで成長したのか (溶液中あるいはテフロン板表面)、あるいは最初に生成したゼオライト結晶はテフロン板表面のどのような部分と相互作用して固定されたのかなどゼオライト膜の成長過程の詳細については現段階では明らかではない。

3. セルロース成形体を用いるゼオライト膜の調製

ZSM-5 ゼオライトの合成に種々のアルコールが結晶化調整剤として有効であることは既に報告されている^{18,19)}。これは、水酸基が何らかの結晶成長の場を提供していることを示唆している。このような観点から、多くの水酸基を有するセルロース繊維がからみあってできている濾紙を用いてゼオライト膜の調製を検討した。

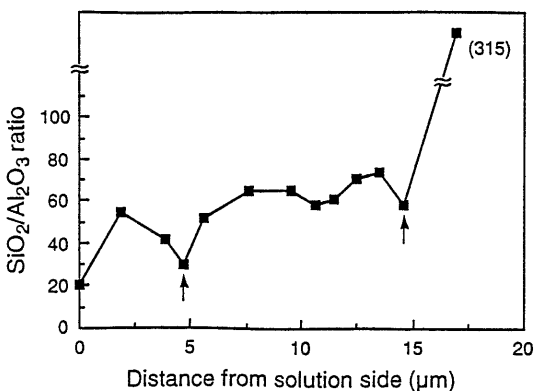


図4 ZSM-5 ゼオライト膜断面の Al の分布

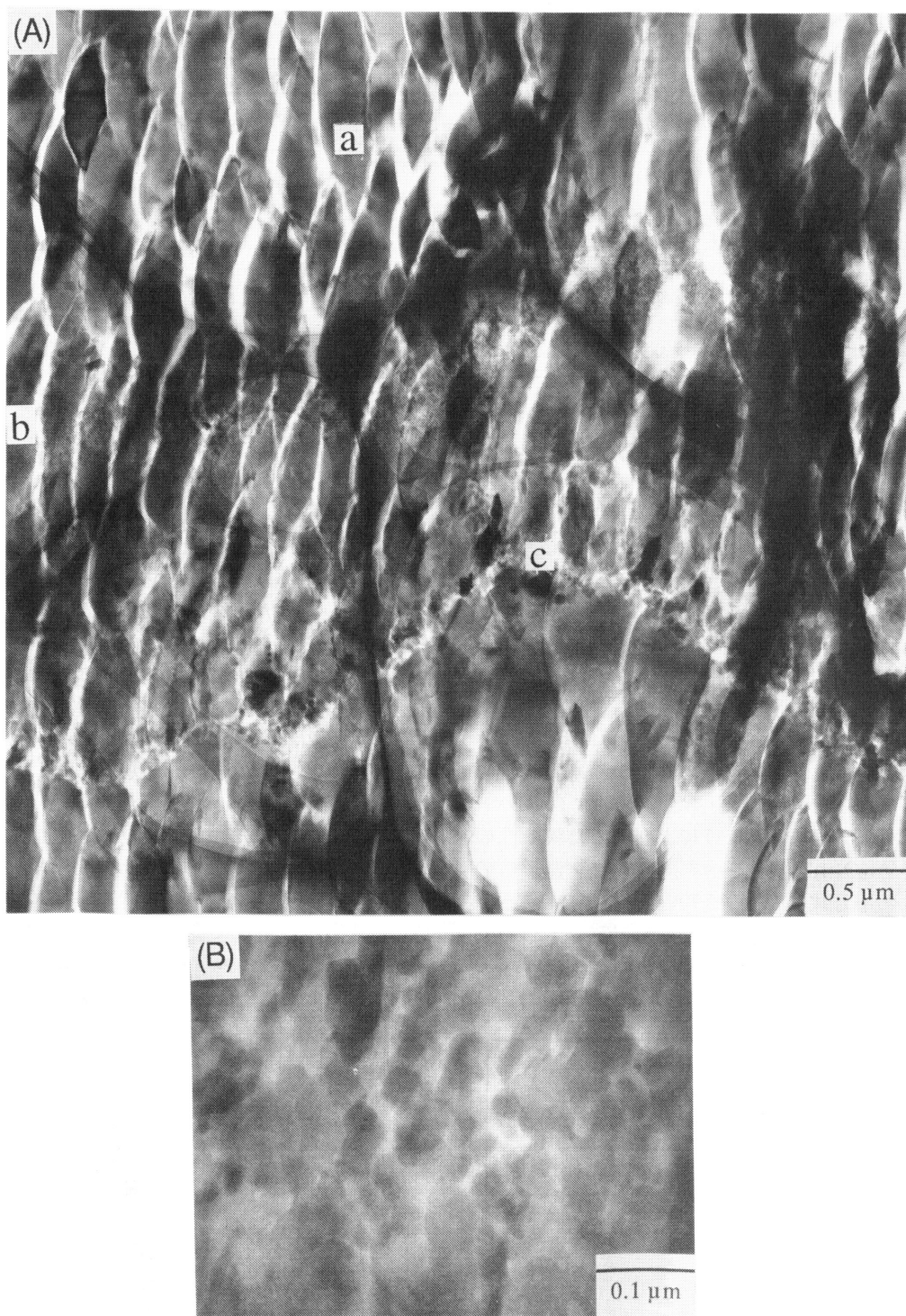


図5 ZSM-5 ゼオライト膜のTEM写真
(A) 膜の断面
(B) (A)のbの部分(高倍率)

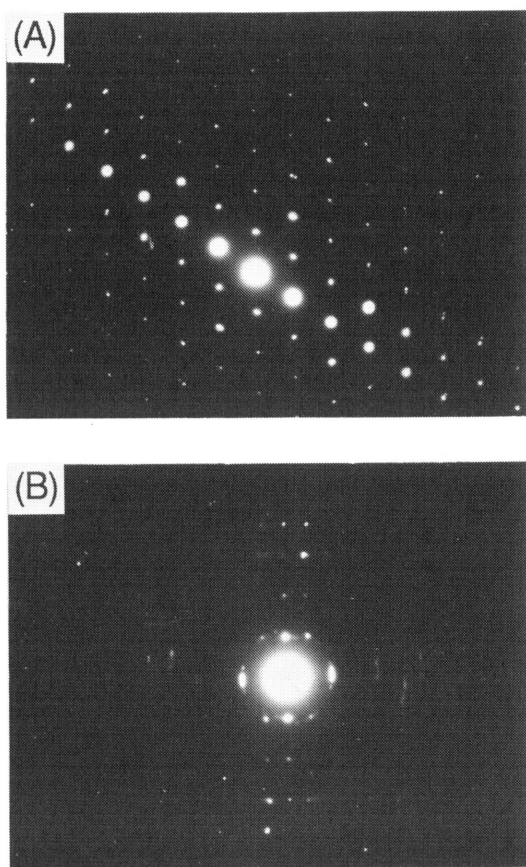


図6 ZSM-5ゼオライト膜の電子線回折像
(A) 図5のaの部分
(B) 図5のbの部分

図8には濾紙を用いて合成したセルロース-シリカ複合体の薄膜X線回折図を示す。結晶化時間とともに濾紙に基づく回折ピークが減少し、濾紙の表面がゼオライトで覆われていくことがわかる。この複合体の形状は用いる濾紙の形を変えることにより自由にコントロールすることができる。図9に

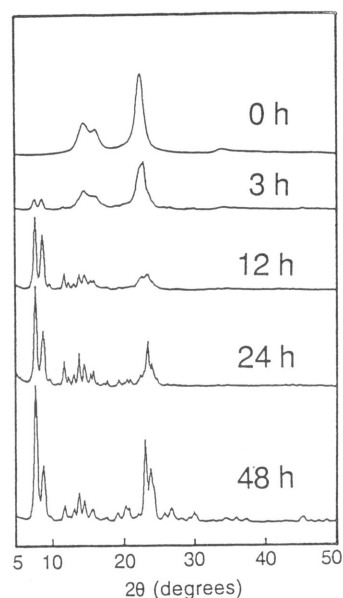


図8 複合体の薄膜X線回折図

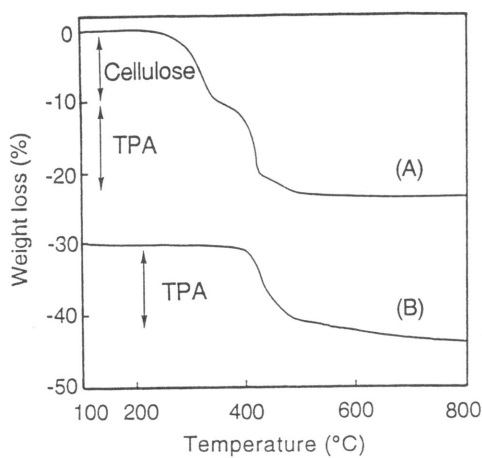


図9 複合体のTG曲線
(A) 濾紙を用いて調製した膜
(B) テフロン板を用いて調製した膜

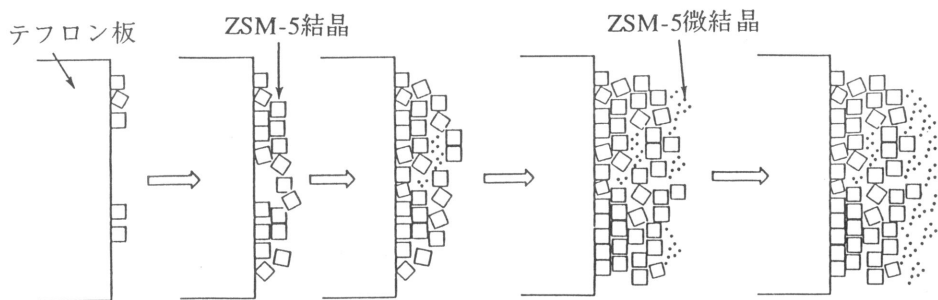


図7 ZSM-5ゼオライト膜の成長過程

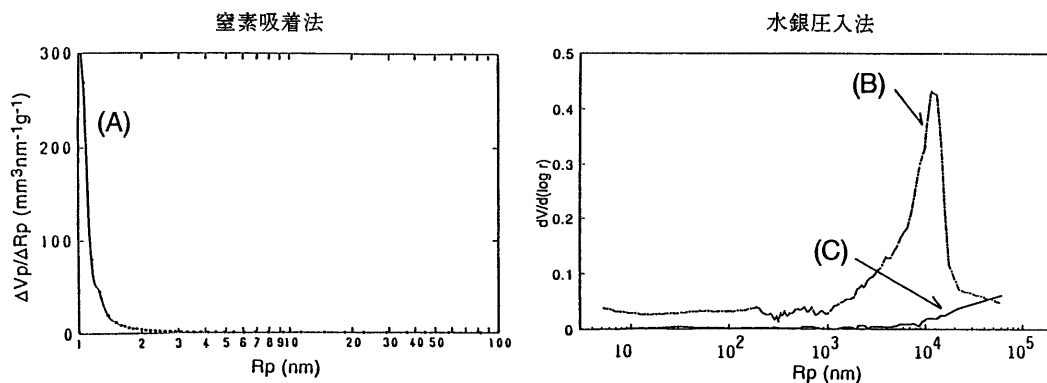


図10 シリカライト膜の細孔分布
(A)(B) 濾紙を用いて調製した膜
(C) テフロン板を用いて調製した膜

は複合体の熱分析の結果をテフロン板上に生成したシリカライト膜の結果と併せて示す。テフロン板を用いて調製したシリカライト膜のTG曲線には、380～500℃に結晶化調整剤であるTPAカチオンの分解に起因する重量減少が観察された。一方、複合体のTG曲線にはこの重量減少以外に250～350℃に重量減少が観察された。これは複合体中に含まれているセルロースの燃焼に基づくものである。なお、500℃・20時間焼成後においてもシリカライト膜は粉化せず焼成前の形状をそのまま保持した。このことは、膜を構成する個々の結晶は強く結合していることを示している。

テフロン板及び濾紙を用いて調製したゼオライト膜はいずれも多結晶膜であり結晶粒界に基づくマクロ孔の存在が当然予想される。図10には窒素吸着および水銀圧入法により求めたシリカライト膜の細孔分布を示す。テフロン板を用いて調製したシリカライト膜の細孔分布曲線にはメソ孔及びマクロ孔の範囲にピークは観察されず、結晶粒界に基づく細孔やクラックは存在しないことがわかる。一方、濾紙を用いて調製したシリカライト膜には細孔径が約 10^4 nm程度のマクロ孔が存在した。このマクロ孔は濾紙の焼失により生成したものであり、分離素

材として利用する場合には分離性能及び機械的強度の点から問題になる。そこで、膜をSi、Al及びTi等のアルコキシドで処理し、その後焼成することによりこのマクロ孔を金属酸化物で埋めることを試みた。Alアルコキシドを用いた場合、このマクロ孔を1回の処理で完全に消失することはできなかったが、その細孔容量は約1/3に減少した。

ところで、こうして得られたゼオライト多結晶膜の機械的強度はまだ弱く、そのままの形では分離膜素材として用いることはできなかった。

4. 多孔質基板を用いるゼオライト膜の合成

膜の機械的強度をさらに向上させる目的で無機多孔質基板上へのゼオライト多結晶膜の調製を検討した。膜調製の際には多孔質基板はオートクレーブの

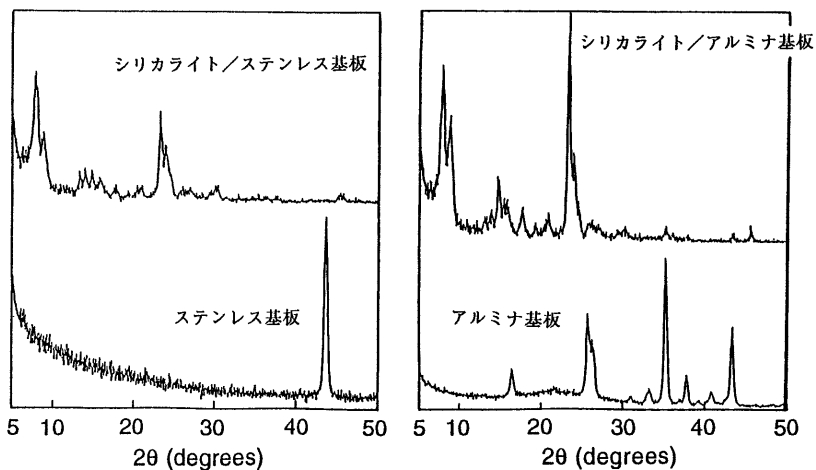
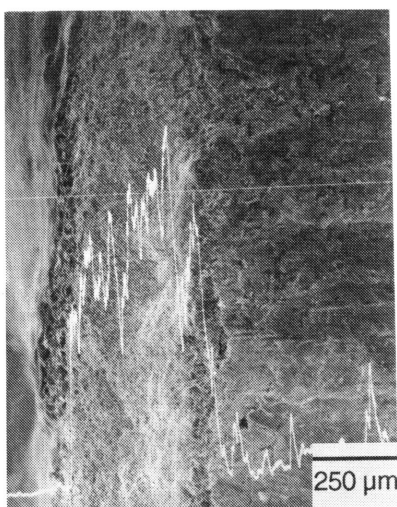
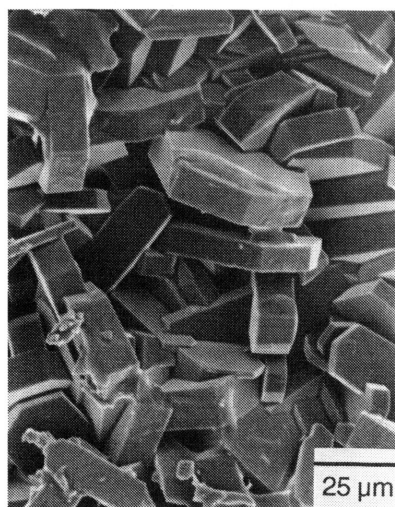


図11 多孔質基板上に形成したシリカライト膜の薄膜X線回折図

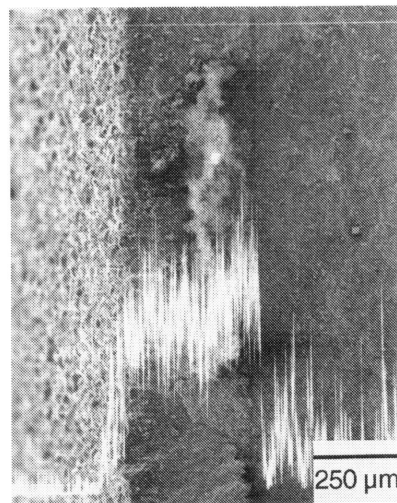
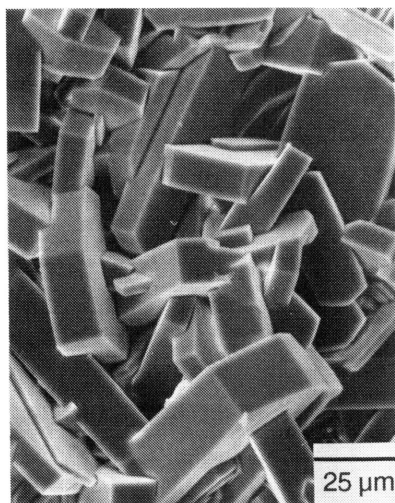
底に静置した。図 11 及び 12 には多孔質基板（ステンレス及びアルミナ多孔質基板）上に形成したシリカライト膜の薄膜 X 線回折図と SEM 写真及び Si 線分析の結果をそれぞれ示す。いずれの場合も薄膜 X 線回折図にはシリカライトの回折ピークだけが観察され、基板のピークは検出されなかった。Si 線分析により求めたシリカライト膜の厚さはステンレス及びアルミナ基板の場合それぞれ約 $460\mu\text{m}$ 及び約 $400\mu\text{m}$ であった。図 13 にはステンレス基板から剥

離したシリカライト膜の断面の SEM 写真を示す。基板に近い部分は小さな結晶からなっており、また密には詰まっておらず粒界が存在しているように見える。一方、溶液側すなわち結晶化の終わりの段階でできた部分は結晶も大きく密に詰まっていた。図 14 には水銀圧入法で測定したこの膜の細孔分布を示す。図から明らかなように細孔径約 500nm のメソ孔が存在した。もしこのような細孔が膜を貫通していれば、シリカライト膜は分離膜として作用する

ステンレス基板



アルミナ基板



表面

断面

図 12 多孔質基板上に形成したシリカライト膜の表面と断面の SEM 写真と Si 線分析

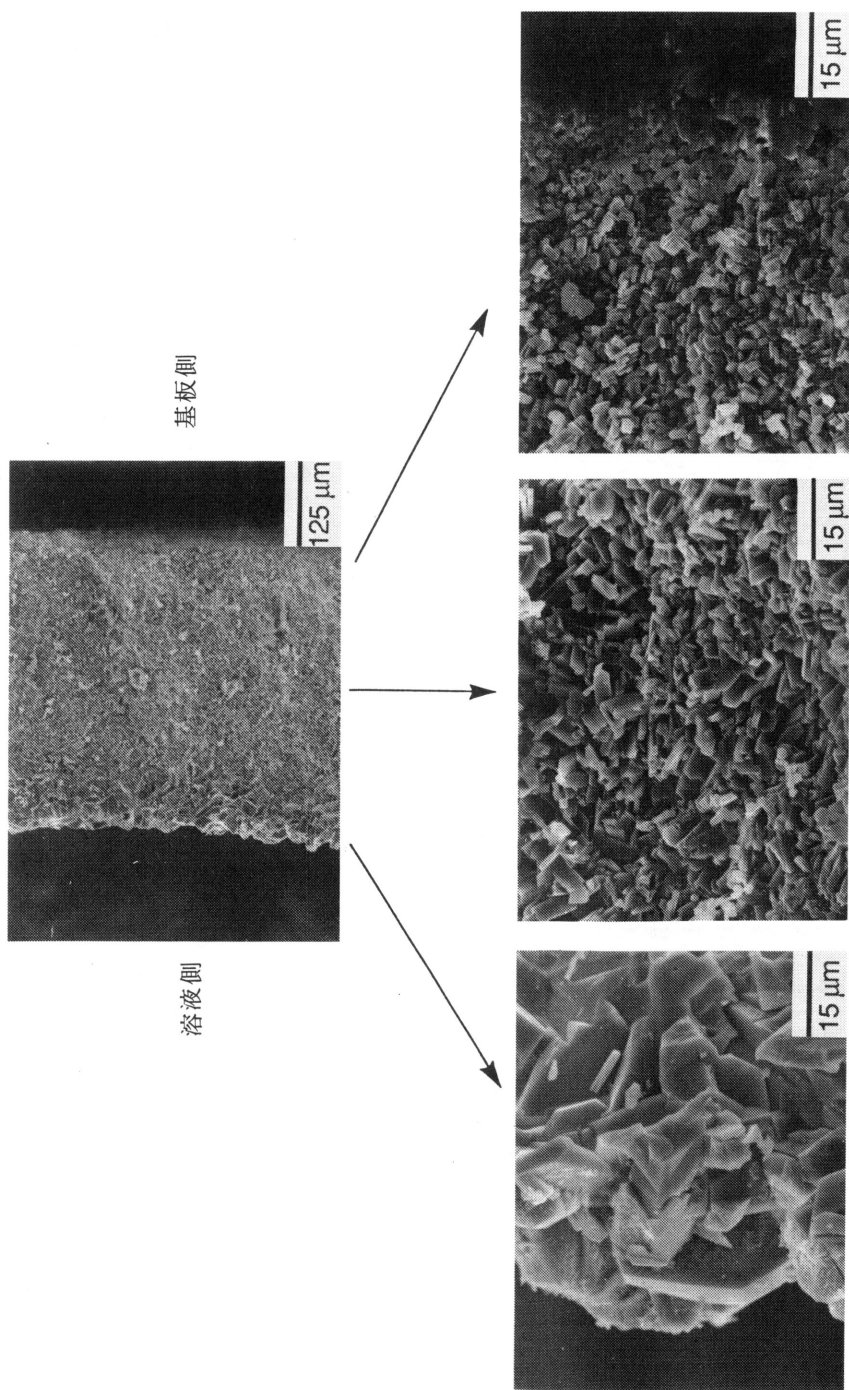


図13 ステンレス基板から剥離したシリカライト膜の断面のSEM写真

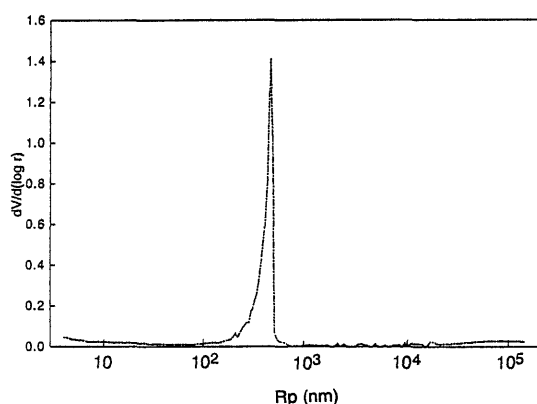


図14 ステンレス基板から剥離した
シリカライト膜の細孔分布

とは考えられない。しかし、後述のように分離性能を示したということ、及び細孔分布測定後のシリカライト膜の溶液側に近い部分は白く、水銀が染み込んだように見えなかったことから、存在するメソ孔は基板に近い部分の結晶粒界に基づく細孔と思われる。これらの結果から、シリカライト膜は多孔質基板上に比較的緻密に形成されていることがわかる。

5. SAPO膜の調製

次に、ゼオライト類似の結晶構造を有する結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)膜の調製について検討した。膜の調製は、アルミナ源、リン源、シ

リカ源、結晶化調整剤(R)および蒸留水から調製した水性ゲル混合物($1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{R} \cdot 47\text{H}_2\text{O}$)をゼオライト膜の合成の場合と同様テフロン板存在下で所定の温度、時間水熱合成することにより調製した。

表3に種々のSAPO膜の調製条件とその結果を示す。SAPO-5, -11, -17, -34および-41の場合にはテフロン板上に多結晶膜が得られた。その収量は、仕込水性ゲル混合物の量から計算される量の10~20%であった。また、膜厚は均一ではなく30~200 μm であった。図15にはこれらのSAPO膜の両面及び断面のSEM写真を示す。結晶形態は両面で著しく異なり、テフロン側は小さな多くの結晶の集まりからできていた。一方、溶液側はテフロン側よりも大きな結晶から形成されていた。

次に、膜の組成分析を行った結果を表4に示す。EDXによる表面P/Al比は、膜の両面でほとんど差がみられなかったが、Si/Al比はいずれのSAPO膜においても、テフロン側が溶液側よりも小さくなっていることが明らかとなった。ICPにより分析したバルクの組成はいずれの膜においても両面の間の値を示した。テフロン側から溶液側に向かって結晶成長が起ることを考えると、これらの結果は、結晶化の初期においてはSiがSAPO骨格構造内に取り込まれ難く、結晶性アルミノリン酸塩(AIPO)に近い結晶が優先的に生成していることを示しており、ZSM-5ゼオライト膜の場合と同様な結果であった。

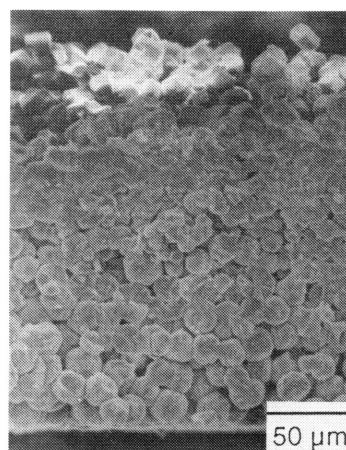
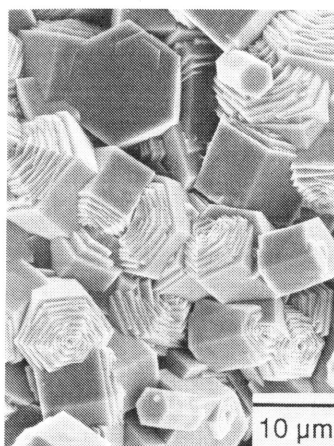
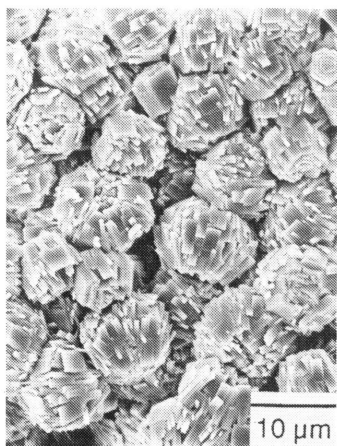
表3 SAPO膜の調製条件とその結果

Run No.	SAPO	シリカ源	アルミナ源	結晶化調整剤	水熱合成条件		膜
					温度(°C)	時間(h)	
14	SAPO-5	CS	AIP	DEA	200	24	○
15	SAPO-5	CS	AIP	DEA	200	72	○
16	SAPO-5	CS	AIP	DEA	200	120	○
17	SAPO-5	TEOS	AIP	DEA	200	24	○
18	SAPO-5	TEOS	AIP	DEA	200	72	○
19	SAPO-11	CS	AIP	Pr ₂ NH	150	133	○
20	SAPO-16	CS	AIP	キヌクリジン	200	48	×
21	SAPO-17	CS	AIP	シクロヘキシルアミン	200	50	○
22	SAPO-20	CS	ペーマイト	TMAOH	125	68	×
23	SAPO-31	VN-3	AIP	Pr ₂ NH	125	133	×
24	SAPO-34	CS	AIP	TEAOH	200	120	○
25	SAPO-37	VN-3	ペーマイト	TPAOH	200	24	×
26	SAPO-40	VN-3	ペーマイト	TPAOH + Am	200	24	×
27	SAPO-41	VN-3	ペーマイト	TBAOH	200	144	○

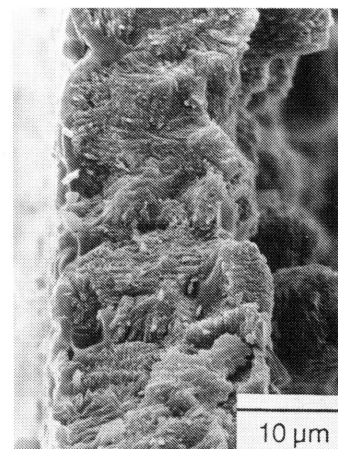
CS: コロイダルシリカ, VN-3: 高純度シリカ粉末, TEOS: オルトケイ酸エチル

DEA: ジエチルエタノールアミン, Pr₂NH: ジ-*n*-プロピルアミン, TMAOH: 水酸化テトラメチルアンモニウム, TBAOH: 水酸化テトラブチルアンモニウム, TPAOH: 水酸化テトラプロピルアンモニウム, Am: 酢酸アンモニウム

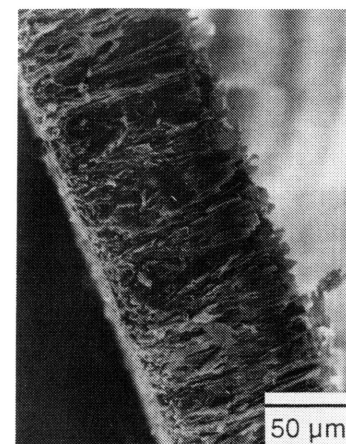
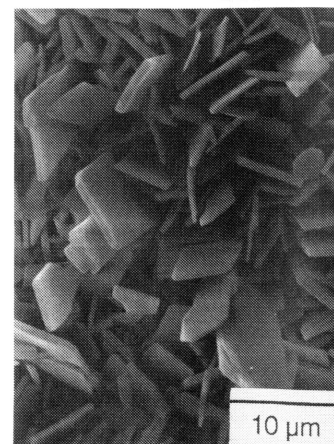
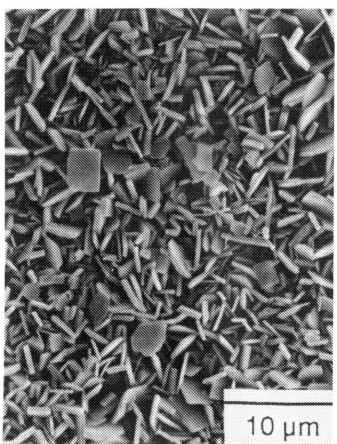
SAPO-5



SAPO-11



SAPO-17



テフロン側

溶 液 側

断 面

図15 種々の SAPO多結晶膜の SEM写真

表4 種々のSAPO膜の膜厚と表面組成

Run No.	膜 厚 (μm)	表 面 組 成				バルク組成	
		テフロン側		溶 液 側		P/Al	Si/Al
		P/Al	Si/Al	P/Al	Si/Al		
16	160~190	1.09	0.03	1.03	0.20	0.943	0.051
18	190~230	1.13	0.15	1.10	0.17	0.876	0.156
19	30~50	1.05	0.06	1.05	0.18	0.921	0.106
21	100~120	1.03	0.04	1.07	0.22	0.950	0.095
24	80~100	1.02	0.11	1.09	0.28		
27	150~180	1.10	0.04	1.03	0.26		

こうした骨格構造を構成する元素の結晶内での不均一性はDavisらによっても報告されている²⁰⁾。なお、膜の両面でSi/Al比は大きく変化しているにもかかわらずP/Al比にはほとんど差が見られなかったのは、Siの骨格構造への取り込みがP原子のみとの置換ではなく、AlとP両原子との置換によっても進行していることに起因するものと思われる²¹⁾。このことは、バルクSi/Al比の大きいSAPO-5膜の²⁹Si NMRスペクトルにおいて、Si(4Al)に帰属される-90 ppmのピーク以外にSi(4Si)に帰属される-111 ppmにピークが観測されたことから妥当と思われる(図16)。

さらに、AlPOの骨格構造へのSiの取り込みに及ぼすシリカ源の違いについて見ると、シリカ源と

してコロイダルシリカの代わりにオルトケイ酸エチルを用いた場合、膜の両面の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はほとんど同じであり(表4のRun No.18)、AlPO骨格構造中へのSiの取り込みは用いるシリカ源に大きく依存することが明らかとなった。このことは、コロイダルシリカ中のシリケート種は重合しポリマーとして存在しているのに対し、オルトケイ酸エチルより生成するシリケート種はモノメリックで反応性が高いことに起因するものと思われる。

6. 分離膜素材としての可能性

まず、ステンレス製多孔質基板上に形成したシリカライト膜を用いて、アルコール/水の分離性能を浸透気化法により調べた。浸透気化法は膜の透過側を真空にして分離を行うプロセスで、有機系溶液を分離するのに適した膜分離法である²²⁾。膜の分離性能は、5 vol% エタノール水溶液を用いて通常の液透過測定装置(図17)で調べた。膜透過流束 Q 及び分離係数 α は以下のように定義した。

膜透過係数 $Q(\text{kg}/\text{m}^2\text{h})$

$$= \frac{\text{透過量}}{\text{膜断面積} \times \text{測定時間}}$$

分離係数 $\alpha(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$

$$= \frac{\text{透過液の成分比(エタノール/水)}}{\text{供給液の成分比(エタノール/水)}}$$

表5には浸透気化特性に及ぼす膜の前処理条件を検討した結果を示す。100℃で乾燥したシリカライト膜の透過流束は著しく小さく、膜には結晶粒界に起因する細孔やクラックがほとんどないことを示している。真空加熱処理した膜では加熱温度の上昇とともに透過流束及び分離係数は大きくなった。この分離係数の増大は膜が水選択透過型からエタノール選択透過型に変化していることを示している。500℃でTPAカチオンを完全に焼失した膜の場合、その

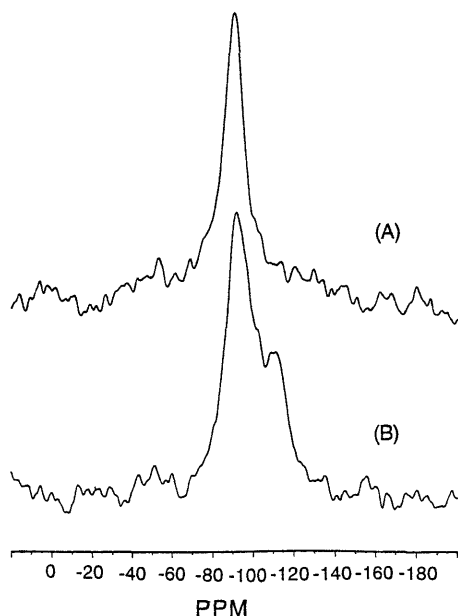


図16 SAPO-5膜の²⁹Si NMRスペクトル
(A) バルク Si/Al \approx 0.05
(B) バルク Si/Al \approx 0.16

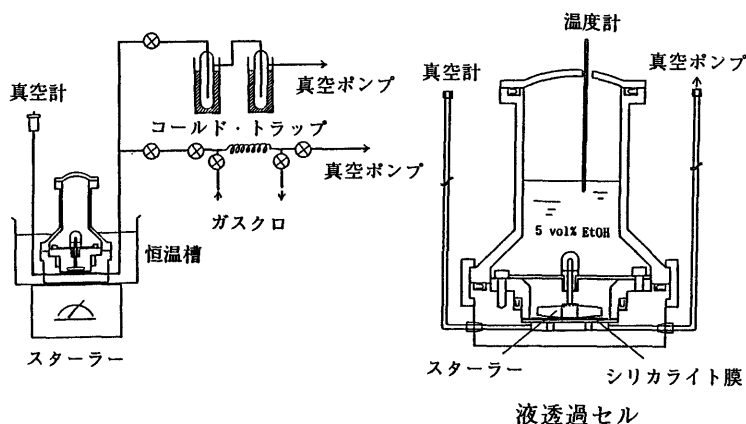


図17 液透過測定装置

表5 浸透気化特性に及ぼす膜の前処理条件の影響

処理条件	膜透過流束 Q (kg/m ² ·h)	分離係数 α (EtOH/H ₂ O)
乾燥 100℃ 12h	0.00303	0.38
真空 300℃ 6h	0.00840	0.58
真空 380℃ 6h	0.0394	7.8
焼成 500℃ 20h	0.760	58

供給液のエタノール濃度：5 vol %

供給液温度：60℃

透過流束は乾燥処理した膜の約250倍となった。また、分離係数 α は約60で、この値は今までに報告されている有機及び無機膜の中で最も高い値である。これらの結果は、TPA カチオンの焼失とともにシ

リカライトが疎水性になっていくこと、及びシリカライト結晶の細孔を通してエタノールが優先的に透過していることを示唆している。

図18には調製したシリカライト膜の分離性能をまとめた。図から明らかなように同じように調製した膜でも透過液のエタノール濃度には大きなバラツキがあった。これは、膜の前処理操作の際に生成する欠陥やクラックによるものと思われる。図19には最も分離係数の高かった膜を用いて浸透気化特性に及ぼす供給液温度の影響を調べた結果を示す。供給液温度の上昇とともに透過流束は単調に増加したが、分離係数は供給液温度とともに若干減少した。

以上のように、シリカライト結晶だけからなるシリカライト多結晶膜は、高性能なアルコール選択透過型分離膜として利用できることが明らかとなった。

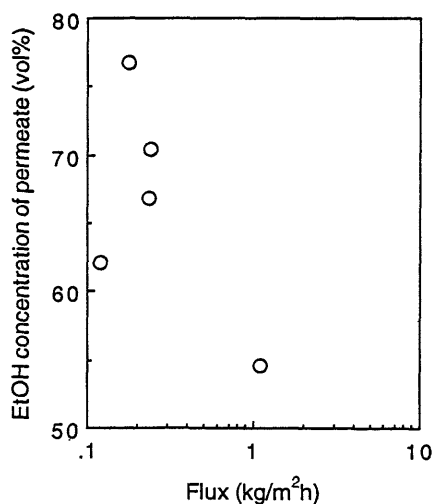


図18 シリカライト膜の浸透気化特性
供給液エタノール濃度：5 vol %
供給液温度：30℃

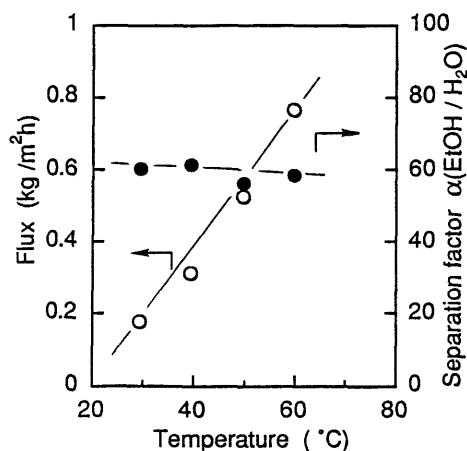


図19 浸透気化特性に及ぼす供給液温度の影響
供給液エタノール濃度：5 vol %

気体の分離膜としての可能性については、著者らも検討をはじめたが、モービル社の Haag ら及びデルフト工科大学の Bekkum らにより詳細に行われている。Haag らはテフロン板を用いる著者らの方法と全く同様な方法で調製したシリカライト多結晶膜を用いて n -ヘキサンと 2-2-ジメチルブタンの混合ガスの透過実験を行っている²⁾。これら 2 つのガスの透過係数に大きな違いがあることから、シリカライトの細孔を通してガス分子の拡散が行われていると考えている。Bekkum らは多孔質セラミックス(粘土)基板上にシリカライト膜を調製し、水素、酸素、メタン、ブタン、二酸化炭素等の透過実験を行い、その分離性能を調べている⁶⁾。現在のところ高い分離性能は得られていないようである。

7. おわりに

ゼオライトの結晶成長に関する知見を得るといった興味本意から始めたゼオライト膜の調製及びその分離膜素材としての可能性について解説した。ここで得られた膜はいずれも多結晶体であるが、膜内には分離性能に影響を与えるような結晶粒界による細孔や欠陥、クラックは本質的にはほとんど存在しないことがわかった。しかし、膜の前処理操作の際に欠陥やクラックが生成しやすく、安定した分離性能を再現性良く得ることは困難であった。そのため、今後こうした多結晶膜を分離膜素材として利用するためにはこれらの欠陥やクラックの生成をいかに抑制するかが大きな課題である。しかし、ゼオライト膜のより高度な応用を考えた場合には、基板上にいくかに結晶をある方位をもって隙間なく緻密に作っていくかがこれからのポイントであろう。

最近、ここで紹介したゼオライト膜以外に ZSM-35、グメリナイト及び A 型ゼオライト等の結晶構造の異なるゼオライト膜も調製されており、こうしたゼオライト膜が分離膜素材以外の様々な分野に応用されることを期待したい。

文 献

- 1) 例えば,
 - (a) D. L. Wernick, E. J. Osterhuber, *J. Membrane Sci.*, **22**, 137 (1985).
 - (b) M. Demertzis, N. P. Evmiridis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 3647 (1986).
 - (c) H. J. C. te Hennepe, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **35**, 39 (1987).
 - (d) A. Ishikawa, T. H. Chiang, F. Toda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 764 (1989).
- (e) T. Bein, K. Brown, C. J. Brinker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 887 (1989).
- (f) M. Goldman, D. Fraenkel, G. Levin, *J. Appl. Polym. Soc.*, **37**, 1791 (1989).
- (g) K. Suzuki, Y. Kiyozumi, T. Sekine, K. Obata, Y. Shindo, S. Shin, *Chem. Express*, **5**, 793 (1990).
- (h) M. Jia, K. Peinemann, R. Behling, *J. Membrane Sci.*, **73**, 119 (1992).
- (i) 特開昭 59-213615.
- (j) 特開昭 63-291809.
- (k) US Pat. 4800187 (1989).
- 2) J. G. Tsikoyiannis, W. O. Haag, *Zeolites*, **12**, 126 (1992), US Pat. 5019263 (1991), 5069794 (1991).
- 3) M. W. Anderson, K. S. Pachis, J. Shi, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.*, **2**, 255 (1992).
- 4) J. Dong, T. Dou, X. Zhao, L. Gao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1056 (1992).
- 5) G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1103 (1992).
- 6) E. R. Geus, M. J. den Exter, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
- 7) 橋本健治, 増田隆夫, 佐藤敦司, 河野充宏, 原 博久, 化学工学会第 57 年会, B120 (1992).
- 8) 吉田高市, 小野高弘, 第 8 回ゼオライト研究発表会, B2 (1992).
- 9) T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, K. Toyoda, *Zeolites*, **11**, 842 (1991).
- 10) T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146 (1992).
- 11) T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **2**, 141 (1992).
- 12) 清住嘉道, 向吉郁朗, 佐野庸治, 水上富士夫, 日化, 877 (1992).
- 13) T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, I. Mukoyoshi, H. Shoji, *J. Mol. Catal.*, **77**, L19 (1992).
- 14) 清住嘉道, 松田正治, 前田和之, 佐野庸治, 水上富士夫, 触媒, **34**, 368 (1992).
- 15) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, F. Mizukami, *Chem. Lett.*, 2413 (1992).
- 16) T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Zeolites*, **12**, 131 (1992).
- 17) E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Bloom, *Appl. Catal.*, **1**, 210 (1981).
- 18) P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 113 (1987).
- 19) 川村吉成, 神徳泰彦, 佐野庸治, 高谷晴生, *Chem. Express*, **5**, 45 (1990).
- 20) D. Young, M. E. Davis, *Zeolites*, **11**, 277 (1991).
- 21) M. Mertens, J. A. Martens, P. J. Grobet, P. J. Jacobs, in D. Bathomeuf, E. G. Derouane, W. Höldrich (eds.), *Guidelines for Mastering the properties of Molecular Sieves*, NATO ASI Series B: Physics, Vol. 221, Plenum, New York, 1990, p. 1.
- 22) 山田純男, 膜, **6**, 168 (1981).

Synthesis of Zeolite Film and its Properties

Tsuneji SANO

National Institute of Materials and Chemical Research

Zeolite and molecular sieves are widely used in many chemical processes such as heterogeneous catalysis and gas or liquid separation. Recently, great interest has been focused on zeolite films due to their uniform pore sizes and resistance to high temperatures. More recently, we succeeded in preparing polycrystalline zeolite films of ZSM-5, silicalite, ZSM-11 and SAPO by using a Teflon slab, a filter paper and a porous substrate. As the Al distribution and the change in the morphology along the width of film reflected the time course of the crystal growth, we could get much information regarding the crystal growth process by analyzing the film obtained. It was found that the polycrystalline zeolite films are formed through a successive accumulation of zeolite crystals. It was also found that during the initial crystallization of zeolite, the zeolite crystals with high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios are generated.

Next, we investigated the liquid separation potential of the zeolite film. Separation of ethanol/water mixture was carried out by pervaporation through the silicalite film on a porous stainless steel support. It was found that the film has the high ethanol permselectivity with a separation factor $\alpha(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$ of approximately 60 compared to various membranes reported up to now, indicating that the silicalite film is effective for alcohol concentration process.

Key words: Zeolite film, Silicalite, ZSM-5, Separation, Pervaporation.

《解 説》

STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME MFI/SORBATE COMPLEXES

B.F. MENTZEN

Laboratoire de Physicochimie Minérale IA
URA n°116 du CNRS, Bât. 731, Université Claude-Bernard, LYON I
43, Bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cédex, France

Molecular sieves and zeolites are microporous materials widely used for their shape-selective (1), adsorptive and/or catalytic properties (2), which are closely related to their framework structure (cavities, cages, 1D-, 2D- or 3D-channel-systems). Among the wide variety of synthetic crystalline microporous materials, those corresponding to the MFI topology (3) are of great industrial importance. Their framework structure is composed of two types of intersecting channels, both limited by 10-membered oxygen rings : the *straight* channels (slightly elliptical $\approx 5.7 \times 5.3 \text{ \AA}$) run parallel to the $[010]$ direction (*b*-axis), whereas the *zig-zag* channels (nearly circular $\approx 5.5 \text{ \AA}$) run parallel to the $[100]$ direction (*a*-axis).

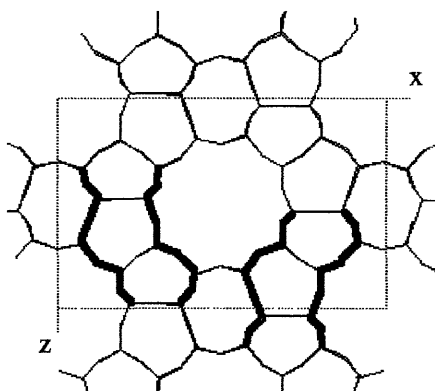


Figure 1 - Projection of the MFI framework down the *b*-axis. The origin is shifted by $1/2, 0, 0$. The 10-ring pore openings of the zig-zag channel sections centered at $y = 1/4$ are outlined by bold lines.

A projection of the structure down the *b*-axis, limited to a unit-cell (*uc*), is represented in figure 1, where the 10-rings of the zig-zag channels at $y = 1/4$ are outlined (bold lines). Presently, the 3D-framework of these zeolitic materials presents three known crystal symmetries, corresponding to the $Pnma$ (orthorhombic/O1), $P2_1/n.1.1$ (monoclinic/M) and $P2_12_12_1$ (orthorhombic/O2) space groups. Recently, single-crystal investigations led to the determination of accurate atomic parameters for these O1(1), M(2) and O2(3) polymorphs, the chemical formulation of which corresponds to a highly siliceous $H_{0.32}Al_{0.32}Si_{95.68}O_{192}$ framework composition ($Si/Al \approx 300$). When the Si/Al ratio is higher than about ≈ 500 ($0.2 Al/uc$), the solid is considered as a silica polymorph named *silicalite* (4). For lower Si/Al ratios, the MFI materials correspond to the so-called ZMS-5 phases. Some silicon atoms might be replaced *during* the synthesis (isomorphous substitution) by other elements than aluminum (e.g., B, Ga, Fe, Ti) yielding thus a wide family of *M(metallo)*-MFI-type materials : boro-/gallo-/ferri-/titanosilicates. *After* synthesis and calcination, some of these materials may be further modified (*post-synthesis* treatments). In the case of ZSM-5, boro- and ferrisilicates, the extra electronic charge due to the trivalent framework element might be compensated by protons

(acidic H-form) or metallic cations (*e.g.*, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ni, Pb). As a consequence, MFI type materials correspond to numerous microporous solids, the structurally related properties of which might be tailored at convenience during or after their synthesis. In the case of genuine ZSM-5 solids, the idealized formulation of such crystalline phases corresponds to $\text{Cat}_x\text{Al}_y\text{Si}_{96-y}\text{O}_{192}n\text{ads}$, where Cat and ads stand for cationic and adsorbed species respectively. It clearly appears now that the knowledge of the localizations of the cations and/or of the adsorbed molecular species is of paramount importance for the understanding of shape-selective, diffusive and catalytic properties. Since 1985, our group has been extensively involved in the elucidation of some sorbent/sorbate interactions and structure-related properties in MFI materials. Among several experimental direct-characterization methods yielding structural informations on *extra-framework* species (cations, water and organic sorbate molecules), we use X-ray or neutron diffraction on *powdered* polycrystalline solids. The present paper, which is *strictly* devoted to some structural aspects corresponding to MFI/sorbate complexes investigated by *conventional* X-ray powder diffraction (step-scanned XRD profiles, using filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, corrected for *fixed* divergence slit effects at lower angles), is divided into four main sections corresponding to 1 - the situation of the problem, 2 - the multi-phase problem, 3 - the localization of extra-framework species and 4 - the flexibility of the MFI framework.

1 - Situation of the problem.

It is known since the early eighties that the crystal structure of ZSM-5 materials undergoes some modifications which are in relation with the nature of the sorbed or entrapped species (5,6). At that time, the question arised whether localizing sorbed species in the zeolitic channels of such phases by powder diffraction was possible or not. Part of the answer has been given by Baerlocher in 1984, by proposing a configuration of the TPA (tetrapropylammonium) anion in the structure of a ZSM-5 \cdot 4TPA complex (7). TPA is usually considered as being the structure-directing and/or templating agent which is *entrapped* during the synthesis. This bulky molecule occupies the *entire* channel system of the zeolite and accordingly it might be considered as being in very *tight* interaction with the framework oxygen atoms. Thereafter, it has been shown that the TPA species are actually in a *twofold positional disorder* at the channel-intersections (8). In the case of smaller molecules which can diffuse through the channel-system, the situation might be completely different, since *several* sites are now *intuitively* available for them. Figure 2 compares three XRD profiles ($6-48^\circ 2\theta$ domain) corresponding to the evacuated (H \cdot form, monoclinic M), the 4p-xylene/*uc* loaded (orthorhombic O1 polymorph) and the 8p-xylene/*uc* loaded (orthorhombic O2 polymorph) phases respectively (Si/Al = 132). At low aluminum concentrations (Si/Al \approx 90), the MFI/*p*-xylene system is very interesting since, depending on the sorbate loading, the three known M, O1 and O2 framework symmetries are encountered. In order to qualitatively *visualize* the profile modifications induced by sorbed species, three main diffraction domains have to be considered. 1 - the $22-25^\circ 2\theta$ region (figure 3) corresponding to a complex massif where the intense 501, 051(05-1), 151(1,5-1), 303 and 133(1,3-3) lines appear (*hkl* triplets in parenthesis correspond to the splitting of some peaks in case of a monoclinic M polymorph). 2 - the $9-23^\circ 2\theta$ region (figure 4), where modifications of the relative intensities are best detected. 3 - the $44-46.5^\circ 2\theta$ region (figure 5) where the medium intensity 10,0,0/0,10,0 doublet might give valuable informations on the aluminum-content, the symmetry and the multi-phase problem (see below, second section). From the structural point of view, the second diffraction domain ($9-23^\circ 2\theta$) is the most important, since it corresponds to the peaks which are the most sensitive towards *short-range* sorbent/sorbate interactions. As will be detailed in the third section, the localizations of sorbed species mainly depend on the correct interpretation of this domain.

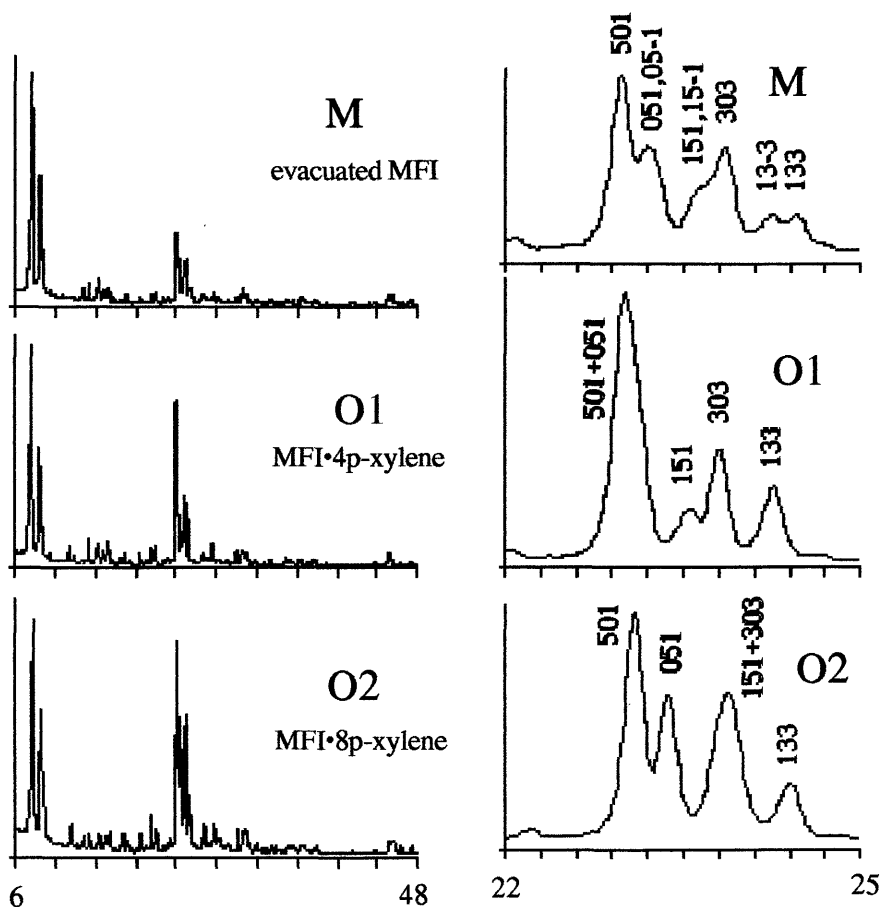


Figure 2 - the complete XRD profiles for the O1, M and O2 MFI polymorphs. All figures : Diffraction angles in $2\theta^\circ$.

Figure 3 - Detail of the intense lines in the $22-25^\circ 2\theta$ angular range

TABLE I

MFI/np-xylene system (Si/Al = 132) : a/b and a/c ratios for $n = 0,4,8$

composition	polymorph	a/b^*	a/c^*	ref. (8,13,14)
MFI (<i>bare</i>)	M	1.0113	1.5037	1.0115 - 1.5040
MFI•4XYL	O1	1.0050	1.4965	1.0052 - 1.4960
MFI•8XYL	O2	1.0146	1.4977	1.0152 - 1.4973

*see reference (12)

The a/b and a/c ratios between unit-cell parameters are characteristic of the MFI polymorph (Table I). In the case of **M**, the five strong peaks are very well resolved (fig. 3a, the last peak is split). In the case of **O1**, the 501 and 051 lines are very close, and only four components are visible (fig.3b). Detailed analysis by peak-desummation techniques (9,10) reveals that the FWHM's (full width at half maximum) of the 501,051 doublet and of the 133 peak are significantly different; accordingly, the framework structure is not *tetragonal*, as it has recently been claimed in (11), on the basis of wrongly indexed diffraction lines (the invoked 332, 511 and 422 line-intensities are actually *several orders* of magnitude smaller than those of the strong 501, 051, 151, 303 and 133 lines in the same diffraction domain). In (ref.11, fig.4) the 501 peak is about 50% *broadener* than the *isolated* 133 line : this is an evidence for *orthorhombic* symmetry. In the case of **O2** ($P2_12_12_1$ space group, fig.3c) the 151 and 303 peaks are merged. This latter diffraction profile is characteristic of 8p-xylene/*uc* loaded MFI materials. It has been observed for a wide range of MFI materials (adsorption isotherms at room temperature, $0 < P/P_0 < 0.9$) corresponding to $1000 < Si/Al < 15$ ratios (15). The fact that an **H•MFI** material is saturated by *less* than eight p-xylene molecules, is a strong indication that some extra-framework material is present in the channels (residual cations, coke, six-coordinated aluminum, structure defects, impurities, faulty planes).

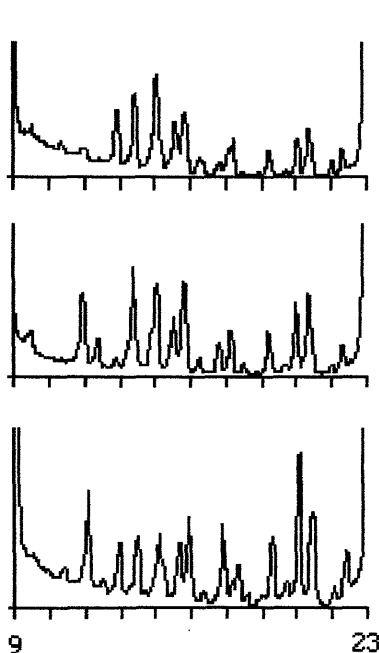


Figure 4 - Details of the XRD profiles where the structural modifications are the most visible.

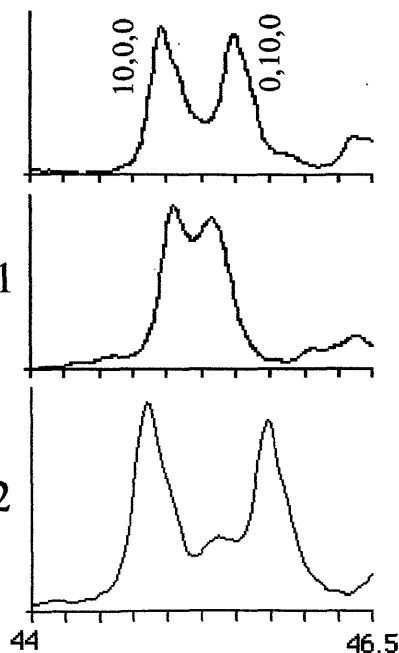


Figure 5 - The 44-46.5°2θ region showing the medium intensity 10,0,0 and 0,10,0 peaks.

Two questions arise now : knowing that *all* the MFI materials corresponding to an evacuated **H•form** are *saturated* at 8p-xylene/*uc* loadings (15). **Firstly** : what are the chemical compositions of the complexes. **Secondly** : what are the distributions of the sorbate molecules at *intermediate* loadings ? The answers to the first (qualitative and quantitative) and second (structural) questions will be given in the following second and third sections respectively.

2 - The multi-phase problem :

Prior to any structural investigation concerning a given zeolitic sorbent/sorbate complex, a precise knowledge on the corresponding *phase diagram* is prerequisite. Our group was first interested in the localization of the *p*-xylene molecule in MFI materials. In the early eighties, only some intuitive informations were available, and it was admitted without any experimental or structural support, that the molecule should be somewhere in the straight channels. In 1985, interpretation of some XRD profiles corresponding to several *p*-xylene loaded ZSM-5 phases, and obtained by high-resolution powder diffraction using a Guinier-type focussing camera, revealed that in the 4 to 8*p*-xylene/*uc* range, some multiplets at 22-25 and 44-46.5°2 θ presented *ten* and *four* lines respectively (16). It has been established that for 4<*p*-xylene/*uc*<8 (Si/Al = 132), *all* the intermediate complexes were actually mixtures of the two limiting MFI•4*p*-XYL (orthorhombic O1 form) and MFI•8*p*-XYL (orthorhombic O2 form) phases (17).

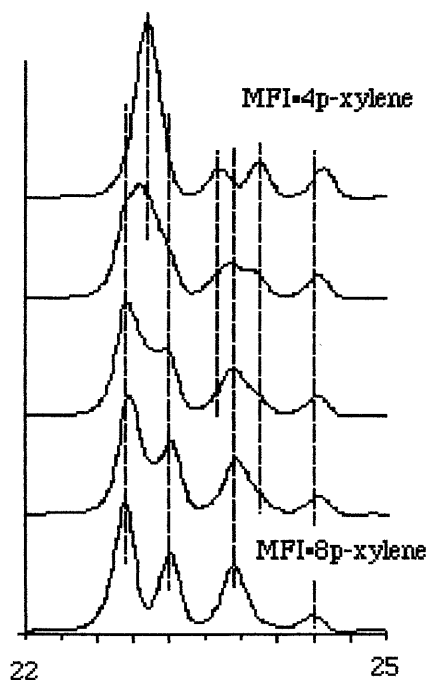


Figure 6 - Modifications of the intense lines during the spontaneous desorption of a MFI•8*p*-xylene complex.

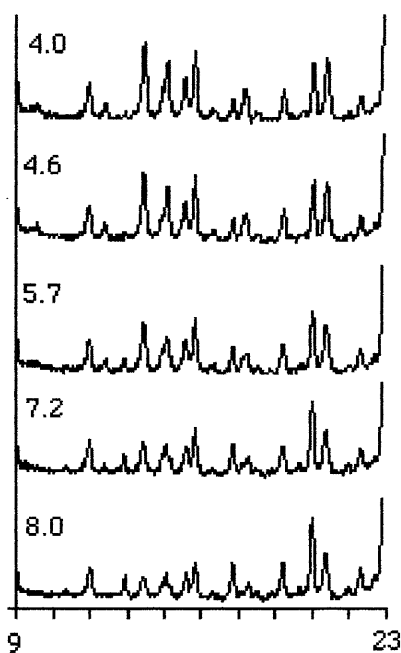


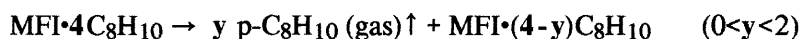
Figure 7 - Modifications of the XRD peaks in the most sensitive region. Numbers represent the *p*-xylene loadings.

Further investigations in the 0<*p*-xylene/*uc*<4 range revealed that for 0-2 molecules/*uc* the system was actually *di-phased* (mixtures of the empty monoclinic *M* and the orthorhombic *O1* forms) and that for 2-4 molecules/*uc* the complexes correspond to a *solid solution* (18). Examples of structural modifications occurring in the 4<*p*-xylene/*uc*<8 concentration range during the spontaneous desorption of an MFI/*p*-xylene system are given in figures 6 and 7. They represent *time-resolved X-ray diffraction* (TRXRD) profiles for two different angular ranges. Interpretation of these profiles by desumation techniques (not *deconvolution*), shows that all the intermediate profiles are *linear combinations* of the two limiting profiles corresponding to the eight and the four molecules/*uc* loaded complexes respectively. Detailed informations on this subject are given in (9,10). The following reactions summarize the entire *p*-xylene *desorption* process for 0<*p*-xylene/*uc*<8 (complexes corresponding to *p*-xylene loaded MFI phases might be considered as genuine *xylenates*).

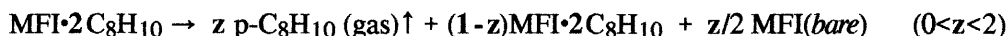
1 - the $4 < \text{p-xylene}/uc < 8$ domain :



2 - the $2 < \text{p-xylene}/uc < 4$ domain :



3 - the $0 < \text{p-xylene}/uc < 2$ domain :



Although this desorption process is represented by three reactions, it is among the *simplest* mechanisms encountered in zeolitic MFI/sorbate systems. In the case of MFI/benzene systems, the situation is much more complex : in the $4 < \text{benzene}/uc < 8$ region at least *five* distinct benzenate phases and *three* multi-phased domains could be evidenced (19), whereas the $0 < \text{benzene}/uc < 4$ domain is trivial and simply corresponds to a *solid-solution*. The multi-phase problem seems to be a general situation in MFI/sorbate systems. Some other systems are described in (9,10).

In a recent paper it has been shown that the MFI/nPCT, nPDCB and nPDBB systems (*para*-disubstituted benzene molecules : p-chlorotoluene, p-dichlorobenzene and p-dibromobenzene) present all exactly the same type of phase diagram as that described above for MFI/p-xylene (20). The same situation holds as well for *mono*-substituted halogeno-benzene (chloro-, bromo- and iodo-benzene) molecules (12).

The multi-phase problem has been confirmed by Fyfe's group, using very high-resolution solid-state *mas*NMR on highly siliceous MFI materials (21 and references therein). The authors conclude by stating that this phenomenon is generally present in almost all MFI/sorbate systems. Nevertheless, as shown in (19), in detecting multi-phase domains, X-ray diffraction is a more general technique than NMR, since for lower Si/Al ratios ($\text{Si}/\text{Al} < 5000$) all the fine details in the ^{29}Si peaks completely vanish (severe peak broadening due to the presence of Al in the framework), whereas at *all* Si/Al ratios, the XRD profiles corresponding to MFI materials remain well resolved. So far, time-resolved XRD (TRXRD) has proven to be a very efficient qualitative and quantitative investigation method for elucidating the multi-phase problem (9,10,16-19). Even correct diffusion coefficients corresponding to *spontaneous* desorption mechanisms can be derived from such TRXRD experiments (9).

3 - Localization of extra-framework species :

As already mentioned above, our first interest in MFI/sorbate systems was the localization of *p-xylene* molecules in the channel-system. Structural and geometrical considerations show that there are mainly *three* possible active sites : site I at the channel intersection ($x/y/z \approx .00/.25/.50$), site II in the zig-zag channel ($x/y/z \approx .18/.25/.85$) and site III in the straight channel ($x/y/z \approx .00/.50/.50$). Both the straight and zig-zag channel sections are limited by 10-ring openings. Using trial-and-error as well as structure refinements based on *full-profile fitting* techniques (the Rietveld method) a location for the p-xylene molecule at *lower* sorbate loadings (≈ 4 molecules/*uc*) has been proposed in a boron substituted (*boralite*) MFI material (22,23) : this molecule is located at the channel-intersection (site I), its long molecular axis being parallel to the *b*-axis. The distribution of the p-xylene molecules at *high* loadings (*saturation* corresponding to eight molecules/*uc*) has been described in (24,25) : two distinct molecules fill entirely the channel system, the first p-xylene being at the channel intersection and the second one in the zig-zag channel (site II). This latter result has been confirmed by single-crystal

investigations (13). Our "*butterfly hunting*" methodology described in (26) has been successfully applied in the case of other MFI/sorbate systems : TPA, n-hexane, benzene (27), toluene (28), pyridine (29).

Presently, we mainly use the Rietveld code (DBW) distributed by Wiles and Young (30), which has been improved by including geometrical constraints (restrained interatomic bond distances) and several file generation routines for the calculation of Fourier and difference-Fourier maps. Using this improvement, and as far as the *framework* structure is concerned, it has been verified that by starting with atomic positions rounded to the *nearest tenth*, it was possible to obtain crystallographic results very close to those published for M(14), O1(8) and O2(13). In the case of an MFI/naphthalene system, it has even been possible to describe a *novel* type of channel deformations (31). Accordingly, it must now be admitted that in the case of MFI type materials, powder diffraction competes effectively with single-crystal determinations. Nevertheless, locating and refining *sorbate* positions or other extra-framework species (water molecules, cations) is a more delicate problem, since only low-angle diffraction peaks are affected by the sorbed species (see *first* section).

In a recent paper it has been shown that the framework symmetry of MFI type zeolitic materials is intimately related to the nature and the amount of guest molecules sorbed in the channel-system (12). This paper relates some structural results corresponding to more than 30 distinct MFI/sorbate complexes, including *bulky* (aromatic C6-C8 derivatives) and *flexible* (linear α,ω -dibromo C1-C6 alkane derivatives) molecules. In our experimental conditions, it has been observed that in *all* cases the XRD profiles corresponding to the 22-48°2 θ angular domain (CuK α radiation) are almost *unaffected* by the presence of sorbed species in the structure. In other terms, for this angular region, the refined profiles are almost similar *before* (*without* the sorbate) and *after* (*with* the sorbate) the complete structure refinement. Structure-factor calculations corresponding to well-elucidated examples (8,13), show that in the low-angle region (6-22°2 θ) the contribution of the sorbed species might affect some intensities by *several orders* of magnitude, whereas for °2 θ >22, the mean contribution of the sorbate molecules decrease progressively from 10 to almost 0%. It might then be *postulated* that the framework structure can be refined by neglecting the lower-angle reflections. In the case of zeolitic MFI framework/sorbate complexes and for a given F(hkl) structure factor *amplitude* the following general relations hold :

$$F(hkl)_{6-22^\circ 2\theta} = F(hkl)_{\text{framework}} + F(hkl)_{\text{sorbate}}$$

$$F(hkl)_{^\circ 2\theta > 22} \approx F(hkl)_{\text{framework}}$$

This will now be illustrated by a detailed example corresponding to a MFI•4p-dichlorobenzene (PDCB) complex (Si/Al = 132). This phase crystallizes in the orthorhombic Pnma space group (O1) and presents the H_{0.72}Al_{0.72}Si_{95.28}O₁₉₂•4C₆H₄Cl₂ composition. The 6-22°2 θ and 22-48°2 θ angular domains correspond to 46 and 445 hkl triplets respectively. This means that the detection of the extra-framework species relies entirely on these 46 reflections. Knowing that some of the peaks recorded in step-scanned powder diffraction profiles correspond to multiplets, these 46 hkl triplets merge and correspond to about 24 *observable* intensities. Nevertheless, by using the Rietveld method (a *full-profile* refinement technique), this peak-overlap problem is to some extent avoided. But it still remains that from a mathematical point of view, the difference-Fourier synthesis will be severely hampered by serial-termination problems. Let us investigate now how this situation looks like in a *real* case.

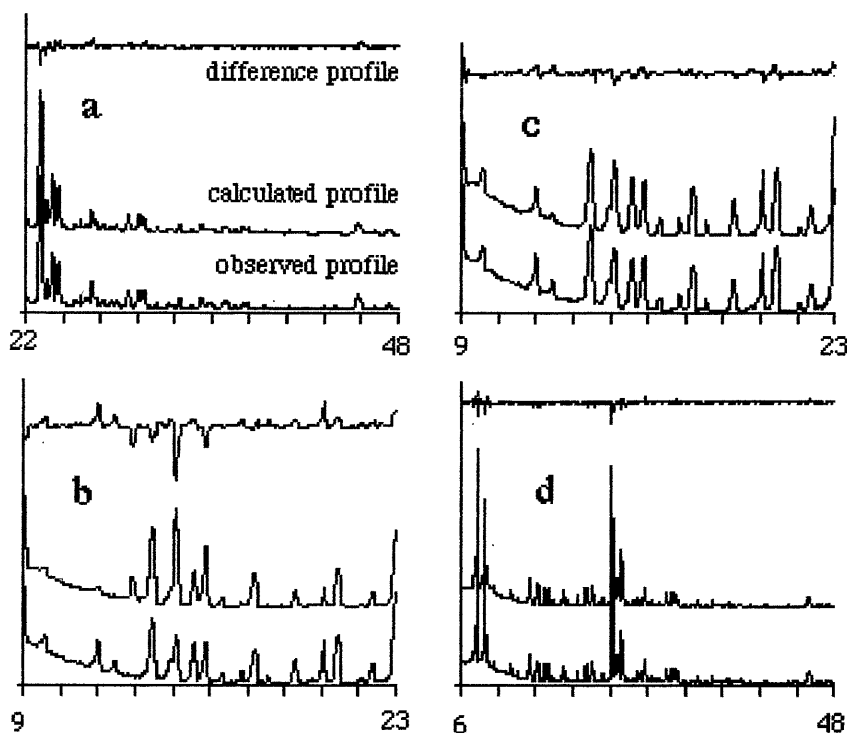


Figure 8 - Observed/calculated/difference profiles corresponding to different stages of the MFI-4-paradichlorobenzene structure refinement (*see text*).

The 22-48°2θ angular domain of the recorded XRD profile corresponding to the above mentioned complex has first been interpreted by constraining the framework atoms (Si,O). The starting atomic positions are those given in (8). After several refinement cycles (this might be a very time-consuming stage in the refinement), the unit-cell parameters are $a = 20.016(1)$, $b = 19.945(1)$, $c = 13.385(1)$ Å. The a/b and a/c ratios are 1.0036 and 1.4954 respectively, and correspond to the $Pnma$ framework symmetry (see Table I and ref.8,12). The observed (lower), calculated and difference (upper) profiles are given in figure 8a. At this stage of the refinement, the *whole* diffraction range (6-48°2θ) is investigated, but *all* the profile and structure parameters are *fixed* (even the zero-shift and overall scale parameters). This corresponds to a run with *zero* variable parameters. A detail of the resulting observed, calculated and difference profiles are represented in figure 8b (9-23°2θ range). The *missing* information appears on the calculated and difference profiles. Subsequent difference-Fourier maps are represented in figures 9a,b. If we *trust* these drawings, it is clear that the *p*-dichlorobenzene sorbate molecule is located at the channel intersection and *not in the straight channel* as claimed in (32). Figure 9b even indicates the *orientation* of the molecule. This orientation is comparable to that described for para-substituted benzene derivatives in the case of 2-3 molecules/uc loadings (12). The refinement process was continued by including the sorbate molecule. The resulting profiles are represented in figures 8c (9-23°2θ) and 8d (6-48°2θ). In the final stage of the refinements the framework *and* the sorbate are alternatively constrained. Complete structural results concerning the *whole* MFI/PDCB system ($0 < \text{molecules/uc} < 8$) will soon be published in conjunction with theoretical atom-atom potential calculations, high-resolution ^{29}Si masNMR solid state spectroscopy and sorption capacity determinations. The location of the paradichlorobenzene molecule in the MFI topology is represented in figure 10.

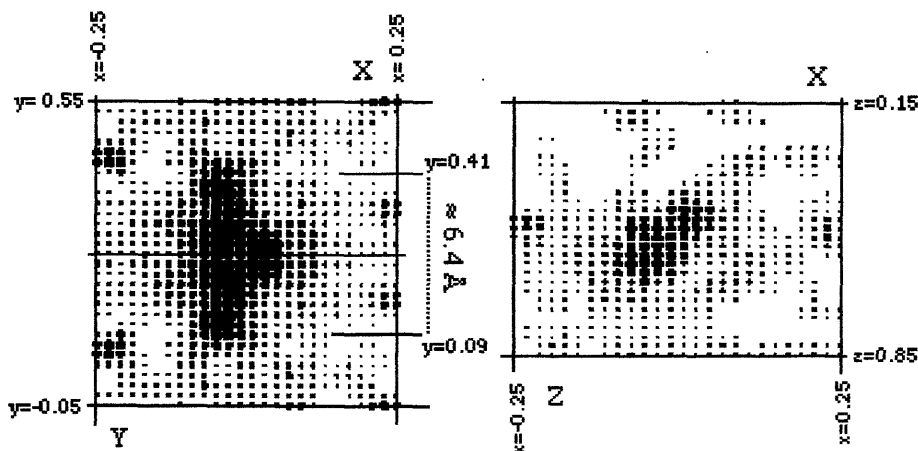


Figure 9 - Two difference-Fourier maps. Left : projection down the c -axis.
Right : projection down the b -axis.

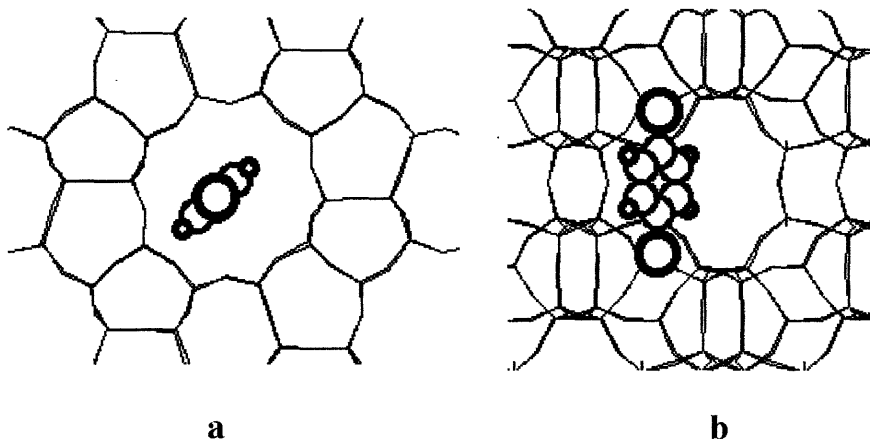


Figure 10 - The para-dichlorobenzene molecule in the MFI channel system.
Projection down the b -axis (a) and down the a -axis (b).

The above described methodology has been applied in the case of numerous MFI/sorbate systems including mono and di-substituted aromatic, benzyl (amine, alcohol, chloride, bromide), n -alkane (linear C1-C8 alcohols and α,ω -dibrominated hydrocarbons), naphthalene (normal and methyl or bromo-substituted naphthalene) and some diaryl (diphenyl-methane/ethane/ethylene/acetylene, biphenyl, benzil) derivatives. In the case of smaller molecules, as for instance MFI/dibromomethane complexes at lower loadings ($0 < \text{molecules/uc} < 4$), some other possible active sites (II', III' and IV) have been evidenced (12). Recent results have also been obtained on the locations of exchanged cationic species (Na, Cs, Ni, Pb) in some ZSM-5 materials (33). Comparison of the informations obtained during these studies, allowed us to derive some structural correlations, existing *at room temperature* in MFI materials, between the framework symmetry and the location and/or the geometry of sorbed molecules (12). This illustrates the uniqueness of the intersecting channel system in the MFI topology (3), and explains why these materials are still so extensively investigated and widely proposed as *models* for experimental and theoretical calculations (33-41 *inter alia*). To the best of our knowledge, no other zeolitic framework presents such a versatile behaviour.

4 - Flexibility of the MFI framework :

It has already been mentioned that MFI materials crystallize in three different space groups. Figures 11a,b represent the projections of the orthorhombic O1 MFI framework down the *b*- and *a*-axis respectively. A prototype for this *Pnma* symmetry are the as-synthesized MFI/TPA and MFI/4p-xylene complexes (8, this work). The 10-ring openings corresponding to the straight and zig-zag channels are given in Table II. In this Table, the minimal and maximal van der Waals type oxygen...oxygen distances (Å) are shown and in the case of the straight channels the corresponding oxygen atoms have been labelled as in (8,13,14,31). Some other phases presenting the same symmetry are : calcined and evacuated H•MFI materials for Si/Al<≈90; as-synthesized MFI/TPA phases; sorbate loaded phases for Si/Al<≈90 at lower loadings (up to four molecules/*uc*).

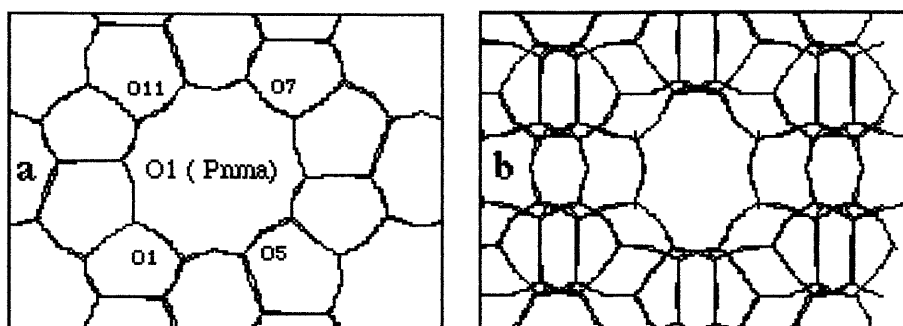


Figure 11 - projection of the orthorhombic O1 framework down the *b*-axis (a) and the *a*-axis (b).

Table II

MFI : 10-ring pore openings in the O1, M, O2 and NPH framework deformations.

	ref.	space-group	10-ring in straight channel ^a		10-ring in zig-zag channel ^b	
			O5-O11	O1-O7		
			O31-O37 ^c	O27-O33 ^c		
O1	(8)	Pnma	5.22	5.75	5.29	5.55
M	(14)	P2 ₁ /n·1·1	5.18	5.78	5.28	5.60
			5.27	5.83	5.89	5.35
O2	(13)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.07	6.06	5.01	5.78
			4.80	6.18	4.76	6.37
NPH	(31)	Pnma	6.30	4.80	4.58	6.15
					5.20	5.80
					5.30	5.70

^a parallel to the *b*-axis, down the [0,*y*,1/2] direction ;

^b parallel to the *a*-axis, down the [*x*,1/4,0.85] direction ;

^c in the monoclinic M and orthorhombic O2 polymorphs.

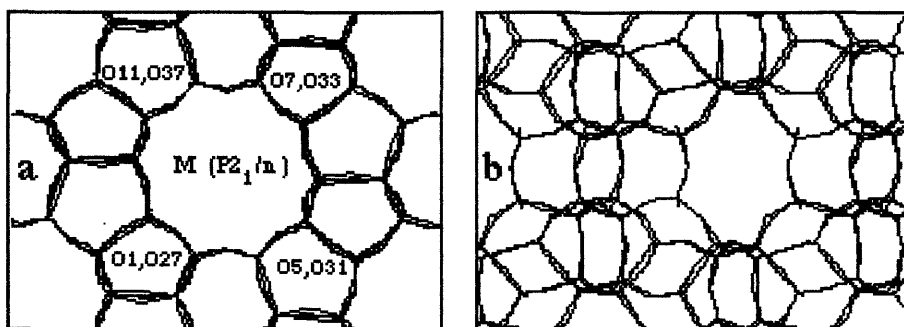


Figure 12 - projection of the orthorhombic M framework down the b-axis (a) and the a-axis (b).

Figures 12a,b illustrate the same projections in the case of the monoclinic (M) framework symmetry (14). It might be emphasized that in the M and O1 framework symmetries, the 10-ring pore openings are almost circular (Table II). This symmetry is usually observed for H•MFI materials presenting a $\text{Si/Al} > \approx 90$ ratio, as in silicalite and silicon rich phases. In this case, the symmetry of sorbent/sorbate complexes at lower loadings can usually not be predicted, and each MFI/sorbate system represents by itself an original problem, which has to be investigated for probable multi-phase domains and definite phases. Some examples are given in (12).

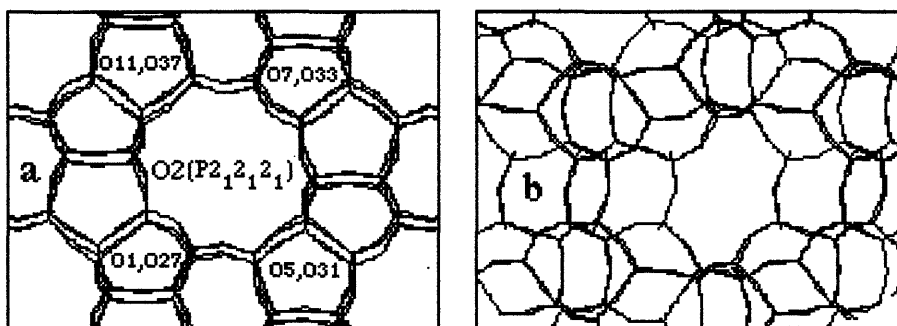


Figure 13 - projection of the orthorhombic O2 framework down the b-axis (a) and the a-axis (b).

At higher sorbate loadings ($4 < \text{molecules/uc} < 8$ to 12 and even more, depending on the sorbate), the third O2(13) framework symmetry might be observed. Some examples presenting this symmetry are given in section 2 (e.g., mono and para-disubstituted C6-C8 aromatics). Figures 13a,b represent two projections corresponding to this MFI polymorph. In order to accommodate the sorbate molecules, the 10-ring openings in both the straight and the zig-zag channels are now elliptical and almost comparable to those existing in the 1D channel system of AEL (ALPO-11, SAPO-11) type materials, which also present a reversible $\text{Ima}2/\text{Pna}2_1$ polymorphism (42).

Recently, investigations on an MFI/4naphthalene complex have shown that at saturation (four molecules/uc) the a/b and a/c unit-cell parameter ratios are 0.9988 and 1.4924 respectively (12). This had never been observed before, and it was thought that we were in the presence of a new framework symmetry. Actually, structure refinements performed as described in the precedent section, show that the complex crystallizes in the orthorhombic Pnma space group and that the 10-ring pore openings in the straight channels present a new elliptical deformation (31), which has a different orientation than that observed in O2 (13). Accordingly, we propose the NPH label for this novel deformation (Table II). Figures 14a,b represent two projections

corresponding to this complex. Work in progress shows that this unusual NPH framework deformation is also present in some MFI/diaryl complexes (*vide supra*). It must be emphasized that in NPH the zig-zag channel sections remain almost *circular*.

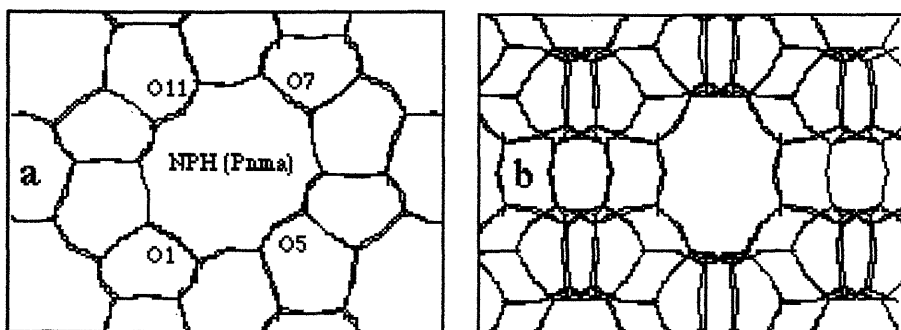


Figure 14 - projection of the orthorhombic NPH ($Pnma$) framework down the b -axis (a) and the a -axis (b).

To date, no other *original* channel deformations of the MFI framework have been observed by our group. Other deformations may exist as for instance the case where the straight channel sections are circular and the zig-zag channel sections strongly elliptical, *i.e.*, the *inverse* NPH form. Figures 10 to 14 illustrate the flexibility of the MFI framework. This gives an idea of some possible sorbate-induced structural modifications which are observed by several other experimental techniques (calorimetry and NMR), as for instance in MFI/benzene and MFI/pyridine systems (43).

Conclusion :

Some structural aspects concerning sorbent/sorbate complexes where the microporous zeolitic sorbent is an MFI material have been described in the present paper. It appears that, prior to any structure determination, one must get very precise information on the investigated MFI/sorbate *phase diagram*. Lack of information in this domain led sometimes to misinterpreted results. For instance, a structure determination on a single-crystal supposed to correspond to a *saturated* ZSM-5/dichlorobenzene complex led to unsatisfactory results : the final $R = 14.9\%$ residue is relatively high (usually 3 to 5%) and the second molecule in the zig-zag channel could not be detected (44). In our opinion this comes from the fact that the complex was *not saturated*. Consequently, the sample was no more a *monophasic* single-crystal, but actually the result of two *intergrown* structures where domains corresponding to MFI•4PDCB ($Pnma$) and MFI•8PDCB ($P2_12_12_1$) phases coexist, as already observed in the case of polycrystalline MFI•*p*-xylene complexes (16-18). Preliminary sorption capacity measurements show that in *all* the investigated H•MFI materials ($15 < Si/Al < \sim 5000$) the saturation of para-dichlorobenzene was attained for *eight* molecules/unit-cell (45).

Of course XRD (or neutron powder diffraction) is not the sole investigation method which yields structural information on sorbent/sorbate systems. In conjunction with others groups, we are currently using theoretical modelling and energy-minimization calculations, determination of sorption capacities and isotherms, thermal analysis, thermogravimetry and high-resolution *mas*NMR (normal and cross-polarization) on highly dealuminated MFI samples. Nevertheless, the only technique which ensures a complete structure determination still remains X-ray and neutron powder diffraction. Single-crystals, when available, are also good starting samples, but as the molecular diffusion rate in such materials is *very slow*, one is never sure to be in the presence of the correct sorbate loadings.

Future prospects in the present field are already planned. Specially, investigations of structural modifications occurring during *real-time* sorption/desorption or reaction processes by neutron powder diffraction (D20 diffractometer at ILL, Grenoble) at the 15-50 μ sec time-scale, and NMR cross-polarization experiments for the determination of Si...H interactions in sorbent/sorbate systems. Coupled with 2D high-resolution solid state NMR, this latter technique should give some valuable informations on the most probable anchoring sites of the sorbate molecules.

References

- (1) Csicsery, S.M., *Zeolites*, **4**, 202 (1984).
- (2) Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, 1974.
- (3) Meier, W.M., and Olson, D.H., "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworth, London, 1987.
- (4) Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M., and Smith, J.V., *Nature* (London), **271**, 512 (1978).
- (5) Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., and Meier, W.M. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981).
- (6) Fyfe, C.A., Kennedy, G.J., DeSchutter, C.T., and Kokotailo, G.T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 541 (1984).
- (7) Baerlocher, C., Proceedings of the 6th International Zeolite Conference, Reno, Nevada, 10-15 July 1983. Guildford, Butterworth, p. 823 (1984).
- (8) van Koningsveld, H., van Bekkum, H., and Jansen, J.C., *Acta Cryst.*, **B43**, 127 (1987).
- (9) Mentzen, B.F., *J. Appl. Cryst.*, **21**, 266 (1988).
- (10) Mentzen, B.F., International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, Würzburg, FRG, September 4-8, 1988. Elsevier, Amsterdam, p.477 (1989).
- (11) Alvarez, A.G., Viturro, H., and Bonetto, R.D., *Mat. Chem. Phys.*, **32**, 135 (1992).
- (12) Mentzen, B.F., *Mater. Res. Bull.*, **27**, 831 (1992).
- (13) van KONINGSVELD, H., TUINSTRA, F., van BEKKUM, H., and JANSEN, J.C., *Acta Cryst.*, **B45**, 423-431 (1989).
- (14) van KONINGSVELD, H., JANSEN, J.C., and van BEKKUM, H., *Zeolites*, **10**, 235-242 (1990).
- (15) Gélin, P., and Mentzen, B.F., *in preparation*.
- (16) Mentzen, B.F., and Védrine, J.C., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **301**(II), 1017 (1985).
- (17) Mentzen, B.F., Bosselet, F., and Bouix, J., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **306**(II), 27 (1988).
- (18) Mentzen, B.F., and Bosselet, F., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **309**(II), 539 (1989).
- (19) Sacerdote-Peronnet, M., Bosselet, F., and Mentzen, B.F., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **312**(II), 1513 (1991).
- (20) Mentzen, B.F., *Mater. Res. Bull.*, **27**, 953 (1992).
- (21) Fyfe, C.A., Feng, Y., Grondy, H., Kokotailo, G.T., and Gies, H., *Chem. Rev.*, **91**, 1525 (1991).
- (22) Mentzen, B.F., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **303**(II), 681 (1986).
- (23) Mentzen, B.F., and Vigné-Maeder, F., *Mater.Res.Bull.*, **22**, 309 (1987).
- (24) Mentzen, B.F., Bosselet, F., and Bouix, J., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **305**(II), 581 (1987).
- (25) Mentzen, B.F., and Bosselet, F., *Mater. Res. Bull.*, **23**, 227 (1988).
- (26) Mentzen, B.F., *Mater. Res. Bull.*, **22**, 489 (1987).
- (27) Mentzen, B.F., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **303**(II), 1299 (1986).
- (28) Mentzen, B.F., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **307**(II), 59 (1988).
- (29) Mentzen, B.F., *J. Appl. Cryst.*, **22**, 100 (1989).
- (30) Wiles, D.B., and Young, R.A., *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149 (1981).
- (31) Mentzen, B.F., Sacerdote-Peronnet, M., Béar, J.-F., and Lefebvre, F., *Zeolites*, *accepted for publication*.

- (32) Gies, H., Marler, B., Fyfe, C., Kokotailo, G., Feng, Y., and Cox, D.E., *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1235 (1991).
- (33) Mentzen, B.F., Sacerdote-Peronnet, M., and Bouix, J., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **315**(II), 59 (1992).
- (34) Mentzen, B.F., and Bosselet, F., *C.R.Acad.Sci., Paris*, **309**(II), 539 (1989).
- (35) Sacerdote-Peronnet, M., Bosselet, M., and Mentzen, B.F., *Mater. Res. Bull.*, **25**, 593 (1990).
- (36) Bosselet, M., Sacerdote-Peronnet, M., Bouix, J., and Mentzen, B.F., *Mater. Res. Bull.*, **25**, 443 (1990).
- (37) Titiloye, J.O., Parker, S.C., Stone, F.S., and Catlow, C.R.A., *J. Phys. Chem.*, **95**, 4038 (1991).
- (38) June, R.L., Bell, A.T., and Theodorou, D.N., *J. Phys. Chem.*, **94**, 1508 (1990) and **96**, 1051 (1992).
- (39) Goodbody, S.J., Watanabe, K., MacGowan, D., Watton, J.P.B., and Quirke, N., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1951 (1991).
- (40) Demontis, P., Suffritti, G.B., Foies, E.S., and Quartieri, S., *J. Phys. Chem.*, **96**, 1482 (1992).
- (41) Catlow, C.R.A., Freeman, C.M., Vessal, B., Tomlinson, S.M., and Leslie, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1947 (1991).
- (42) Mentzen, B.F., Védérine, J.C., Khouzami, R., and Coudurier, G., *C. R. Acad. Sci., Paris*, **305**(II), 263 (1987); Mentzen, B.F., Védérine, J.C., and Khouzami, R., *C. R. Acad. Sci., Paris*, **304**(II), 11 (1987); Khouzami, R., Coudurier, G., Lefebvre, F., Védérine, J.C., and Mentzen, B.F., *Zeolites*, **10**, 183 (1990).
- (43) Thamm, H., *J. Phys. Chem.*, **91**, 8 (1987) ; *ibid idem*, **92**, 193 (1988).
- (44) van Koningsveld, H., Jansen, J.C. and van Bekkum, H., " in extended abstracts and program of the 9th International Zeolite Conference " (Ed. HIGGINS, J.B., von BALLMOOS, R. and TREACY, M.M.J.) Butterworth., Montreal, July 5-10, 1992, abstract RP 201.
- (45) Mentzen, B.F., et al., *to be published*.

文献紹介

MEL型ゼオライトによるシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位

Vapour phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over MEL type zeolites
J. S. Reddy, R. Ravishankar, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Catal. Lett.*, **17**, 139 (1993)

種々のMEL型ゼオライト、すなわちシリカライト-2、チタニアシリケート-2 (TS-2)、ZSM-11およびアルミノチタニアシリケート (Al-TS-2) による、シクロヘキサノンオキシムの ϵ -カプロラクタムへの気相ベックマン転位反応に関する報告。比較のため溶融シリカも検討。TS-2では90%に近いラクタムの選択率で100%の転化率を示した。Ti原子を導入したMEL型ゼオライトは、それを含まないペアレント・ゼオライトに比べ活性低下が小さい。シクロヘキサノンオキシムの転化率と ϵ -カプロラクタムへの選択率は高温の条件であるほど向上した。転化率(活性)、選択性、活性低下は以下のようにまとめられる。

活 性:

TS-2 > silicalite-2 > SiO₂ > Al-TS-2 > ZSM-11

選択性:

TS-2 ~ silicalite-2 > Al-TS-2 > ZSM-11 > SiO₂

活性低下:

TS-2 < silicalite-2 < SiO₂ < Al-TS-2 < ZSM-11

(中田)

Pt/L-ゼオライト触媒の活性低下について

On the deactivation of Pt/L-zeolite catalysts
G. Larsen, G. L. Haller, *Catal. Lett.*, **17**, 127 (1993)

Pt/L-ゼオライト触媒は、n-ヘキサンのベンゼンへの芳香族化に有用であるが、この触媒の特徴は電子的あるいは幾何学的要因に帰するとされている。最近になって、L-ゼオライト担体の特徴が非酸性の環境で微粒子を安定化させる能力に由来すること、さらに活性低下(2分子によるコーク前駆体生成)に対する安定化が、白金微粒子/シリカにおいてみられるように、これらの触媒を特徴づけるものであることがいわれている。本文献では、4種類のPt/L-ゼオライト触媒と比較としてのPt/SiO₂を用い、n-ヘキサン、ネオペンタン、2-メチル-2-ペンテンの反応

における初期の活性低下速度について検討されている。すべての場合で、活性低下の相対速度が見掛けの酸性度(ベンゼン/トルエンの水素化により求めた)と相関があり、活性低下の安定化が電子的な要素を有することが示唆される。(中田)

混合Al-Fe ピラー・ラポナイト粘土による選択的合成ガス転化反応

Selective syngas conversion over mixed Al-Fe pillared laponite clay

J. Barrault, L. Gatinéau, N. Hassoun, F. Bergaya, *Energy & Fuels*, **6**, (6), 760 (1992)

混合Al-Fe酸化物(FeAl_xO_y)でピラー体とした合成ヘクトライト(ラポナイト)による、合成ガスの選択的なライトオレフィンへの転化反応に関する報告。触媒のFe/(Al+Fe)比に依存した2つの異なる挙動が結果として報告されている。アルミナ-リッチのAl-Feピラー体はライトオレフィンへの選択性において特に高活性を示した。ただし、ゼオライトと異なり、これらの触媒は細孔のサイズあるいは幾何学的因子に直接関連する選択性は示さず。一方、Fe-リッチのFe-ピラー体では初期の段階で従来のFe-担持触媒相当の活性になる。これは反応種と接している触媒側の部分で転位が起こるためとしている。

(中田)

火成岩中の方沸石斑晶：初生か二次か？ — 考察

Analcime Phenocrysts in Igneous Rocks: Primary or Secondary? — Discussion

T. H. Pearce, *Am. Miner.*, **78**, 225 (1993).

以前に本欄(Vol. 9, No. 2)で紹介した報文に対する反論。

ソーダ質火山岩中にまれに産する方沸石斑晶の起源について、主に2つの仮説がある。すなわち、初生の方沸石か、白榴石が置換された仮晶か、ということである。同位体比、化学組成、岩石組織などの実験的結果、および現地の地質調査結果は、カナダのCrowsnest累層産方沸石が、初生の方沸石であることを支持している。酸素同位体比は、白榴石の置換または方沸石の同位体的変化のいずれかを判定するある程度の根拠となるが、これは、この様な方沸石を共生する火成起源のサニディン斑晶の場合と

同じである。Crowsnest 累層中の方沸石のほとんどに変質の痕跡があり、ごく少量のみが無変質である。熱変質した組織の観察結果は、噴火直後（岩石がまだ熱いうち）の火山環境下にこの方沸石が置かれたことを示しており、初生の方沸石がCrowsnestの溶岩、凝灰岩そして集塊岩中に部分的に保持されたという一連の事象があったことの最も有力な証拠である。（山崎）

火成岩中の方沸石斑晶：初生か二次か？ — 反論
 Analcime Phenocrysts in Igneous Rocks: Primary or Secondary? — Reply
 H. R. Karlsson and R. N. Clayton, *Am. Miner.*, 78, 230 (1993).

上記の報文に対する原著者よりの反論。

Crowsnest累層中に白榴石が共生していないことは、方沸石が白榴石から生成されえないことの証拠にはならない。すなわち、白榴石から方沸石への変質が、実験室的な時間スケールほど非常に迅速に起こるという実験報告が数多くなされている。Crowsnestの岩相中では1億年かけて、白榴石から方沸石へ完全に変化している。また、Crowsnest産方沸石が二次であるという議論は、酸素同位体測定結果のみによるものではなく、種々のデータをあわせた結果に基づいている。すなわち、総合的にみて、酸素同位体データは、Crowsnestの岩相が流体と相互作用したことを示している。この岩相中に含水の火成起源鉱物が共生しないということは、Crowsnestのマグマが比較的乾質であったことを示している。従って、白榴石が置換されたという仮説は、火成起源の初生方沸石という仮説よりも信憑性があると考えられる。

（山崎）

斜プチロル沸石および輝沸石の脱水機構：Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich輝沸石の100Kにおける単結晶X線による研究

Dehydration Mechanism of Clinoptilolite and Heulandite: Single-Crystal X-ray Study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich Clinoptilolite at 100 K
 T. Armbruster, *Am. Miner.*, 78, 260 (1993).

オーストラリア Weitendorf 産斜プチロル沸石 [$a=17.622(2)$, $b=17.895(2)$, $c=7.399(1)$ Å, $\beta=116.45(2)^\circ$, 空間群 C2/m, $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{1.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{K}_{1.2}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_7\text{Si}_{29}\text{O}_{72} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$] の結晶構造を単結晶X線回折を用いて検討した。実験は、完全水和相 ($25\text{H}_2\text{O}$) と3段階の部分脱水相 ($7-5\text{H}_2\text{O}$) について100Kでの精密化を行った。結果として、脱水はチャンネル系内の陽イオンの拡散を伴う。高水和相ではチャンネル内に4つの陽イオン位置 (Na1, Ca2, K3, Mg4) が見い出された。H₂Oが失われるに従って陽イオンは、 a 軸に平行なチャンネルを構成する四面体の歪んだ8員環の中央にあるK3サイトに選択的に移動する。5H₂O相 [$a=17.61(1)$, $b=17.456(7)$, $c=7.360(7)$ Å, $\beta=116.77(4)^\circ$] では、H₂Oは非常に無秩序であるが、骨格構造は膨張したままである。脱水の進行に伴い、四面体鎖の骨格構造における無秩序さは、原子の変位に関わるパラメータの増加とT-O間距離の減少に反映される。

斜プチロル沸石-輝沸石の骨格構造の熱安定性はT2サイトのAlの席占有率に関係しており、これはO1とCa2間の結合力を決める。T2サイトのAlの席占有率が小さい場合、より加熱することによりCa2サイトからK3サイトへの陽イオンの拡散が生じる。K3サイトに大きい陽イオンが占有することにより構造が破壊されにくくなる。（山崎）

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 13, No. 1 (1993)

PAPERS

Self-diffusion of barium and caesium cations in neutron- and gamma-irradiated high-silica zeolites and boron-zeotypes

S. K. Durrani, A. Dyer and R. Blackburn p. 2
中性子線, ガンマ線を照射した高シリカゼオライト, ボロンゼオタイプ内でのバリウム, セシウムカチオンの自己拡散

The liquid-phase hydrogenation of methylacetoacetate using nickel-exchanged Y zeolite catalysts: Part I. Structure sensitivity

M. A. Keane p. 14
ニッケル交換Y型ゼオライト触媒を用いたアセト酢酸メチルの液相水素化: Part. I 構造敏感性

The liquid-phase hydrogenation of methylacetoacetate using nickel-exchanged Y zeolite catalysts: Part II. A kinetic study

M. A. Keane p. 22
ニッケル交換Y型ゼオライト触媒を用いたアセト酢酸メチルの液相水素化: Part. II 速度論的研究

Structural modifications induced by dehydration in the zeolite gismondine

G. Vezzadini, S. Quartieri and A. Alberti p. 34
ジスモンドフッ石における脱水によって引き起こされる構造の変化

Preparation and optical study of zeolite-AgI inclusion complexes

B. Zsador, Jr., J. Papp, E. Czaran and D. Kallo p. 43
ゼオライト-AgI 包含複合体の調製と光学的研究

^{129}Xe and ^{13}C PFG n.m.r. study of the intracrystalline self-diffusion of Xe, CO_2 , and CO

J. Karger, H. Pfeifer, F. Stallmach, N. N. Feoktistova and S. P. Zhdanov p. 50
Xe, CO_2 および CO の結晶内自己拡散の ^{129}Xe , ^{13}C PFG (Pulsed-Field Gradient) n.m.r. による研究

Quinoline as a probe molecule for determination of external Brønsted and Lewis acidity in zeolites

A. Corma, V. Fornes and F. Rey p. 56
ゼオライトの外表面 Brønsted および Lewis 酸性決定のためのプローブ分子としてのキノリン

A $^{19}\text{F}/^{29}\text{Si}$ CP MAS n.m.r. study of microporous solids synthesized in fluoride medium

F. Marcuccilli Hoffner, L. Delmotte and H. Kessler p. 60
フッ化物媒体中で合成されたマイクロポーラス固体の $^{19}\text{F}/^{29}\text{Si}$ CP MAS n.m.r. による研究

On the role of enhanced activity sites in the different steps of methanol transformation into olefins over HZSM-5

D. B. Lukyanov p. 64
HZSM-5 上でのメタノールのオレフィンへの転化における異なる段階での高められた活性点の役割について

LETTERS TO THE EDITOR

Confinement effects in zeolites: Comments on "Calorimetric studies of the adsorption thermodynamic properties of the very large pore molecular sieve VPI-5" by J. Janchen et al.

E. G. Derouane p. 67
ゼオライトにおける閉じ込め効果: Janchen 等による「熱量測定によるとも大きな細孔を持つ VPI-5 の吸着における熱力学的性質の研究」についての意見

Comparing adsorption of phenol from aqueous solution onto SiO_2 faujasite, activated carbons, and polymeric resins

K. H. Radeke, U. Lohse, K. Struve, E. Weiß and H. Schroder p. 69
 SiO_2 フォージャサイト, 活性炭および高分子樹脂への水溶液からのフェノールの吸着の比較

Patent Report p. 71
Calendar p. 76

Vol. 13, No. 2 (1993)

PAPERS

Synthesis of titanaluminoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta, active as oxidation catalysts

M. A. Cambor, A. Corma and J. Perez-Pariente p. 82
酸化触媒として活性な, ゼオライトベータと同形のチタノアルミノシリケートの合成

"Quantitative zeolite topology" can help to recognize erroneous structures and to plan syntheses

G. O. Brunner p. 88
「定量的ゼオライトポロジー」は誤った構造の認識または合成計画の助けとなる

The influence of clay binder material on the physical properties of the CaNaA molecular sieve used in a hydrocarbon separation process

R. Seidel and B. Staudte p. 92
炭化水素分離プロセスにおいて用いられる CaNaA モレキュラーシーブの物理的性質に及ぼす粘土バインダー物質の影響

Lead oxide hydroxide clusters in $\text{Pb}_9\text{O}(\text{OH})_4\text{-A}$, zeolite A exchanged with Pb^{2+} at pH 6.0

C. Ronay and K. Seff p. 97
pH 6.0 において Pb^{2+} でイオン交換した A 型ゼオライト, $\text{Pb}_9\text{O}(\text{OH})_4\text{-A}$ における鉛酸化物水酸化物クラスター

A correlation between the fundamental properties of templates and the kinetics of ZSM-5 crystallization
S. Mintova, V. Valtchev and I. Kanev p. 102
テンプレートの基本的性質とZSM-5結晶化の速度論の相関

An infrared study of H₂O and D₂O on HZSM-5 and DZSM-5
L. M. Parker, D. M. Bibby and G. R. Burns. p. 107
HZSM-5とDZSM-5におけるH₂OとD₂Oの赤外研究

Investigations on the relative effectiveness of some tertiary alkanolamines in the synthesis of large-crystal zeolite NaA

M. Morris, A. G. Dixon, A. Sacco, Jr. and R. W. Thompson p. 113
大きな結晶のNaAゼオライトの合成における幾つかの三級アルカノールアミンの相対的有効性についての研究

Investigations of the structure orienting role of acyclic molecules containing (–OCH₂CH₂–) groups in the synthesis of high-silica faujasite like zeolites

F. Dougnier, J. Patarin, J. L. Guth and D. Anglerot p. 122
高シリカフォージャサイト様ゼオライトの合成における(–OCH₂CH₂–)基を含む非環式分子の、構造決定における役割についての研究

Calcination and deboronation of [B]-MFI single crystals

R. de Ruiter, A. P. M. Kentgens, J. Grootendorst, J. C. Jansen and H. van Bekkum p. 128
[B]-MFI単結晶の焼成と脱ホウ素

Influence of synthesis conditions on the morphology of Dodecasil 1H

M. D. Grebner, A. Reich, F. Schuth, K. K. Unger and K. D. Franz p. 139
ドデカシル1Hの形態についての合成条件の影響

Synthesis of mordenite with different SiO₂/Al₂O₃ ratios

Z. Hurem, D. Vucelic and V. Markovic p. 145
異なったSiO₂/Al₂O₃比を持つモルデナイトの合成

Patent Report. p. 149

Book Review p. 154

Calendar p. 154

~~~~~  
今号からMICROPOROUS MATERIALSの  
コンテンツ・サービスを掲載いたします。

## MICROPOROUS MATERIALS

### Vol. 1, No. 1 (1993)

Diffusion of *p*-xylene in single and binary systems in zeolites investigated by FTIR spectroscopy  
W. Niessen and H. G. Karge . . . . . 1  
FTIRによるゼオライト中の単成分系および二成分系での*p*-キシレンの拡散の検討

Synthesis and characterization of a potassium borosilicate with ANA framework type structure  
R. Millini, L. Montanari and G. Bellussi . . . . . 9  
ANA型骨格構造を持つK-ボロシリケートの合成とキャタライゼーション

Study of the geometry and location of the bridging OH groups in aluminosilicate and silicoaluminophosphate type zeolites using <sup>1</sup>H MAS NMR sideband analysis and CP/MAS NMR

M. Hunger, M. W. Anderson, A. Ojo and H. Pfeifer. . 17  
<sup>1</sup>H MAS NMRのサイドバンドによる解析とCP/MAS NMRによるアルミノシリケートとシリコアルミノホスフェートの架橋OH基の形状と位置に関する研究

Intercalation chemistry of a Mg-Al layered double hydroxide ion-exchanged with complex MCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (M = Ni, Co) ions from organic media

E. Lopez-Salinas and Y. Ono . . . . . 33  
有機媒体由来のMCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (M = Ni, Co)錯体イオンでイオン交換したMg-Al層状水酸化物のインターカレーションの化学

A Monte-Carlo simulation of diffusion and reaction in zeolites

B. Frank, K. Dahlke, G. Emig, E. Aust, R. Broucek and M. Nywlt . . . . . 43  
ゼオライト中での拡散と反応に関するモンテカルロ・シミュレーション

Raman and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy of framework materials containing three-membered rings

M. J. Annen and M. E. Davis . . . . . 57  
三員環を含む骨格構造体のラマン分光および<sup>29</sup>Si MAS NMR

Assignment of <sup>23</sup>Na MAS NMR signals of ammonium- and lanthanum-exchanged sodium Y zeolites

H. K. Beyer, G. Pál-Borbély and H. G. Karge. . . . . 67  
アンモニウムおよびランタン置換したNaYゼオライトの<sup>23</sup>Na MAS NMRの帰属

Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of modified layered minerals

T. J. Bandosz, K. Putyera, J. Jagiello and J. A. Schwarz . . . . . 73  
逆相ガスクロマトグラフィーの修飾層状鉱物の表面性質の研究に対する応用

### Vol. 1, No. 2 (1993)

The effects of supercritical drying on the properties of a montmorillonite expanded with colloidal particles

M. L. Occelli, P. A. Peaden, G. P. Ritz, P. S. Iyer and M. Yokoyama. . . . . 99  
コロイド粒子により分散されたモンモリロナイトの性状に対する超臨界乾燥の効果

Crystallization mechanism for atmospheric synthesis of high-silica ZSM-5

K.-H. Yi and S.-K. Ihm . . . . . 115  
高シリカZSM-5の常圧合成における結晶化機構

Formation of static anthracene excimers at hydrophobic phosphate surfaces

C. V. Kumar, E. H. Asuncion and G. Rosenthal. . . 123

疎水性ホスフェート表面でのアントラセン-エキシマーの形成

High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: preparation, module construction, and permeation experiments

E. R. Geus, H. van Bekkum, W. J. W. Bakker and J. A. Moulijn . . . . . 131

MFIゼオライト膜担持の高温ステンレス鋼：調製，モジュール構造，透過に関する実験

Characterization and Rietveld relinement of the large pore molecular sieve SAPO-40

N. Dumont, Z. Gabelica, E. G. Derouane and L. B. McCusker. . . . . 149

大細孔分子ふるい (SAPO-40) のキャラクタリゼーションと Rietveld 解析

## お知らせ

### 第9回ゼオライト研究発表会

ゼオライト研究会も今年は10周年の記念すべき年を迎え、8月には名古屋においてZMPC '93が開催されるなど、活動が広範囲に展開していることは会員一同の大いなる喜びとするところです。ゼオライト研究発表会も例年盛況を続け、本会の最も重要な行事の一つとして定着してまいりました。本会の恒例として、ほぼ隔年の割合で東京以外の地方において開催することとされていますが、本年は山陰地方鳥取において開催することとなりました。これまで関連する学会などがほとんど開催されたことのない土地ですので、多くの方にとって、まったくなじみのない地方であろうと思われます。初冬の日本海沿岸地方において、ゼオライト研究に関する意義深い研究発表会が、多数の方の参加をもって開催されることを期待します。

**主 催** ゼオライト研究会

**共催等** (依頼中、順不同) 化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本化学会中国四国支部、日本鉱物学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、有機合成化学協会

**日 時** 11月25日(木)、26日(金)

**会 場** 鳥取厚生年金会館(鳥取市扇町176, TEL 0857-22-8100, FAX 0857-22-8130)

**テーマ** ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで。

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

**講演申込締切** 9月6日(月)(FAXでも可能です。)

**講演申込** 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に、○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの区別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、つぎの分野のうち一つを選んでください。鉱物学、地質学、構造、

合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、FAX番号)を任意の用紙に記入し下記宛にご郵送願います。

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

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

**予稿原稿締切** 10月29日(金)(10月初旬に執筆要領をお送りします。)

**予稿原稿提出先** 〒680 鳥取市湖山町南4-101、鳥取大学工学部物質工学科、丹羽 幹

TEL 0857-31-5256, FAX 0857-31-0881

**懇親会** 11月25日(木) 講演終了後、会場にて。  
会費 4,000円(学生 2,000円)の予定。

**問い合わせ先** 〒680 鳥取市湖山町南4-101、鳥取大学工学部物質工学科、丹羽 幹 TEL 0857-31-5256、〒409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢、西東京科学大学物質工学科、難波征太郎 TEL 0554-63-4411、内線 2543、〒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、馬場俊秀 TEL 03-3726-1111、内線 2625、〒169 東京都新宿区大久保3-4-1、早稲田大学理工学部資源工学科、山崎淳司 TEL 03-3200-1245

#### 旅費援助候補者の募集について

本研究会では例年と同様に、会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため、旅費の援助をおこないます。旅費の援助を希望されるかたは下記の要領でご応募ください。

**応募資格** 若手の本研究会個人会員または学生会員で講演を行なう方。

**援助額** 往復旅費実費、ただし、4万円が上限です。

**採用人数** 約5名を予定。

**応募要領** B5用紙1枚に氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月6日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表



会係宛ご提出下さい。

**宿泊のご案内** 隣接するホテルの案内は本誌に掲載する予定です。

## 『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)

AIPO<sub>4</sub>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

講義録を作製し、出来れば参加者に事前に郵送を計画して居ります。

**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)  
出光興産株式会社の御好意, 御協力に感謝致します。

**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

## ZMPC '93

INTERNATIONAL SYMPOSIUM  
ON

ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS

### 参 加 登 録

**主 催：**ゼオライト研究会

**共催等：**日本化学会, 触媒学会, 化学工学会, 石油学会ほか

**会 期：**平成5年8月22日(日)~25日(水)

**会 場：**名古屋国際会議場(名古屋市熱田区西町1番1号, 地下鉄名城線日比野駅前)

**歓迎パーティー：**8月22日(日)17時より, 名古屋国際会議場3階において。

**バンケット：**8月24日(火)19時より, 名古屋国際ホテルにおいて。

**登録費：**会員(ゼオライト研究会個人会員, および団体会員の法人に所属する方)45,000円, 学生12,000円(登録費はプロシーディング, 歓迎パーティー, バンケット費(除学生)を含む)。

**参加登録申込書(ファイナルサーキュラー)請求先：**  
6月20日(日)までに登録して下さい。

〒464 名古屋市千種区不老町 名古屋大学工学部  
応用化学科 泉 有亮(電話(052)781-5111  
内線4495, FAX(052)782-3240)

# TECHNICAL PROGRAM (Provisional)

## ORAL SESSION

### Monday, August 23, 1993

9:45 - 12:00 (Room A)

Opening Address, Y. Murakami

- PL01 Solid-state Reactions with Zeolites, H.G. Karge (Germany)
- PL02 Zeolite-catalyzed Aromatic Acylation and Related Reactions, H. van Bekkum, H.W. Kouwenhoven, A.J. Hoefnagel, M.A. van Koten and E.A. Gunnewegh (The Netherlands)
- PL03 The Ni Stabilization of Pt L-Zeolite Aromatization Catalysts Against Deactivation, G. Larsen and G.L. Haller (U.S.A.)

13:30 - 18:00 (Room A)

- OA01\* Selective Synthesis of Ethylenediamine from Ethanolamine and Ammonia over Zeolite Catalyst, K. Segawa, Y. Fujimoto, and H. Yamamoto (Japan)
- OA02\* Para-Selectivity of Zeolites and Metallosilicates with MFI Structure, S. Namba, J.-H. Kim, and T. Yashima (Japan)
- OA03 Transition State and Diffusion Controlled Shape Selectivity in the Formation and Reaction of Xylenes, G. Mirth, J. Cejka, E. Nusterer, and J.A. Lercher (Austria)
- OA04 Controlled Preparation of Neokanals and Novel Cyclic Dioxolanes, Depending upon the Use of Shape Selective and Non Shape Selective Catalysts, W.F. Hoelderich and M. Paszkowski (Germany)

--- Coffee Break ---

- OA05\* Reactant Shape-selectivity for Cracking of Linear Paraffin on HZSM-5 Modified by CVD of Silicon Alkoxide: A Strong Dependence upon the Reaction Temperature, M. Niwa, N. Senoh, T. Hibino, Y. Nakatsuka, and Y. Murakami (Japan)
- OA06\* New Approaches in Shape Selective Alkylation Reactions using Pore Size Regulated MFI Zeolites, A.B. Halgeri and Y.S. Bhat (India)
- OA07\* Selective Synthesis of 4,4'-Diisopropyl-biphenyl Using Mordenite Catalysts, T. Matsuda and E. Kikuchi (Japan)
- OA08 Solid State Ion Exchange in the Aromatization of Ethane on Zinc Containing ZSM-5 Zeolites, A. Hagen and F. Roessner (Germany)
- OA09 Regeneration Behaviors of Hydroisomerization Catalysts, Lu-Ting Li, Fan Liu, Li Shi, Cheng-Lie Li (China)

13:30 - 18:00 (Room B)

- OB01\* Studies of Zeolite Single Crystals, K. Jackson and R.F. Howe (Australia)
- OB02 Structural Characterization of Rhenium Impregnated Zeolite Y and ZSM-5 by <sup>187</sup>Re MAS-NMR and FTIR Spectroscopy, H. Hamdan and Z. Ramli (Malaysia)
- OB03 Statistical Mechanics of Si, Al Ordering in A-Type Zeolites, C.P. Herrero (Spain)
- OB04 New Data on Visite and Reconsideration of its Status as the First Natural SAPO-Type Molecular Sieve, Z. Gabelica and F. di Renzo (Belgium)

--- Coffee Break ---

- OB05\* Topological and Stereochemical Characteristics of Zeolite Frameworks, M. Sato (Japan)

- OB06\* Fine Structures of Zeolites: Defects, Interfaces and Surface Structures. An HREM Study, O. Terasaki, T. Ohsuna, Y. Alfreidsson, J.-O. Bovin, S.W. Carr, M.W. Anderson, and D. Watanabe (Japan)
- OB07 Local Environment of Titanium in Titanium Silicalite of MFI Structure, D.T. On, I. Denis, Ch. Lortie, and L. Bonnevot (Canada)
- OB08 Polymerization Inside the Molecular Sieves, S. Kowalak, M. Pawlowska, A.B. Wieckowski, and J. Goslar (Poland)
- OB09 Effect of Zeolites on Extracellular Xylanase and Amylase Activity of the Hybrid Zm/C 041, A.K. Vyas, A.A. Belhekar, and A.J. Chandwadkar (India)

13:30 - 18:00 (Room C)

- OC01 Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves, Yan-Fei Shen, R.N. DeGuzman, R.P. Zerger, S.L. Suib, and Chi-Lin O'Young (U.S.A.)
- OC02 Dependence of Physicochemical and Catalytic Properties of SAPO-5 on the Synthesis Factors, Tiancun Xiao, Lidun An, and Hongli Wang (China)
- OC03 Oxygenated Stabilizing Agents in the Synthesis of MFI Zeolites, G. Giordano, F.D. Renzo, and F. Fajula (France)
- OC04 The Synthesis and Growth of Discrete Colloidal Zeolite Particles, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt (Sweden)

--- Coffee Break ---

- OC05\* Further Results in the Synthesis of Microporous Aluminosilicates and Gallophosphates in the Presence of Fluoride, C. Schott-Daric, and H. Kessler (France)
- OC06 Study on the Isomorphous Substitution of Silicon by tetravalent Elements (Ge, Ti, Zr) in the Framework of MFI Type Zeolites, H. Kosslick, R. Fricke, V.A. Tuan, I. Grohmann, W. Pilz, and W. Storek (Germany)
- OC07 Synthesis and Catalytic Reaction of [Zr]-ZSM-5, Wang Gui-Yu, Wang Xue-Qin, and Wang Xiang-Sheng (China)
- OC08 The Topography of Vanadium in Silicalite-2 Crystal Lattice and its Catalytic Role in the Oxygenfunctionalization of Alkane, R. Vetrivel, P.R. Hari Prasad Rao, and A.V. Ramaswamy (India)
- OC09\* Redox Molecular Sieves as Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Oxidations, R.A. Sheldon (The Netherlands)

### Tuesday, August 24, 1993

9:00 - 12:00 (Room A)

- PL04 Adsorption of Lower Hydrocarbons in Zeolite NaY and Theta 1 : Comparison of Low and High Pressure Isotherm Data, J.A. Hampson and L.V.C. Rees (U.K.)
- PL05 Role of the Zeolite Catalysts in the New Refining Strategies, A.C. Corma (Spain)
- Coffee Break ---
- PL06 Development of Pillared Clays for Industrial Catalysis, Enze Min (China)
- PL07 Mechanism of the Activation of Butanes and Pentanes over ZSM-5 Zeolites, Y. Ono, K. Osako, M. Yamawaki, and K. Nakashiro (Japan)

15:00 - 17:30 (Room A)

- OA10\* Ni-Mo-Y Zeolites as Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction, M. Laniecki (Poland)

- OA11\* Some Characteristics of Transition-metal Containing Y-Zeolite in CO Hydrogenation, Son-Ki Ihm, Dong-Keun Lee, and Jin-Ho Lee (Korea)

- OA12 Infrared Spectroscopic Study of CO Adsorption on Pt-Co Bimetallic Particles Entrapped in NaY-Zeolite, G.Lu and L. Guzzi (Hungary)
- OA13 Characterization of Zeolite-Supported Platinum-Iridium Bimetallic Catalysts Perry by Decoration of Iridium, In Chul Hwang and Seong Iht Woo (Korea)
- OA14\* Characterization and Catalytic Performance of the Platinum KL Zeolite Treated with Chlorotrifluoromethane, M. Sugimoto, T. Fukunaga, and N. Ishikawa (Japan)

15:00 - 17:30 (Room B)

- OB10\* Layered Silicate-Organic Intercalation Compounds as Photofunctional Materials, K. Kuroda, M. Ogawa, and C. Kato (Japan)
- OB11 Synthesis of Titanium Pillared Clay using Organic Complexing Medium, Sung-Jeng Jong, Jenn-Tsuen Lin, and Soofin Cheng (Taiwan, R.O.C.)
- OB12\* Preparation and Properties of the Pyridine Intercalates of Bismuth Molybdate, Y. Murakami, F. Yamaguchi, O. Ishiyama, and H. Imai (Japan)
- OB13 Preparation, Characterization and Catalytic Evaluation of Microporous Zirconophosphates Molecularly Engineered Layered Structures (MELS), E.G. Derouane and V. Jullien-Lardot (Belgium)
- OB14\* Anion Exchange Reactions in Layer Structured Crystals, S. Yamanaka (Japan)

### Wednesday, August 25, 1993

9:00 - 12:00 (Room A)

- OA15 New Reactions in Zeolite Catalysis: Oxidative Hydroxylation of Aromatics by Dinitrogen Monoxide, A.S. Kharitonov and G.I. Panov (Russia)
- OA16 Supported TS-1 Catalysts, P. Birke, P. Kraak, R. Pester, R. Schodel, and F. Vogt (German)
- OA17\* Titanium Silicalites as Shape-selective Oxidation Catalysts, T. Tatsumi, K. Yanagisawa, K. Asano, M. Nakamura, and H. Tominaga (Japan)

--- Coffee Break ---

- OA18\* Comparison of the Catalytic Properties of Protonic Zeolites and Exchanged Clays for Diels-Alder Synthesis, F. Figueras, C. Cativiela, J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, L.C. de Menorval, and E. Pires (France)
- OA19\* Ni-exchanged Sepiolite as a Fibrous Clay Catalyst for Selective Dehydration of n-Butyl Alcohol to Dibutyl Ether, K. Urabe, S. Iida, and Y. Izumi (Japan)

- OA20\* Structure and Dynamics of Ion-exchanged Zeolites as Investigated by Molecular Dynamics and Computer Graphics, A. Miyamoto and M. Kubo (Japan)

9:00 - 12:00 (Room B)

- OB15\* Measurement of Amount Adsorbed of Hydrocarbon on Outer Surface of Zeolite Crystallite and Its Influence on Intracrystalline Diffusivity, T. Masuda and K. Hashimoto (Japan)
- OB16 Determination of Sorption Thermodynamic Functions for MultiComponent Gas Mixtures Sorbed by Molecular Sieves, M. Bulow (U.S.A.)

- OB17\* Study on a New Humidity Controlling Material using Zeolite for Building. A. Sagae, H. Wami, Y. Arai, H. Kasai, T. Sato, and H. Matsumoto (Japan)

--- Coffee Break ---

- OB18\* Adsorption Characteristics of Hydrophobic Zeolites, K. Tsutsumi and T. Kawai (Japan)
- OB19 The Effect of Cation Substitution on the Adsorption of Xenon on Zeolite NaY and on Xenon-129 Chemical Shifts, Shang-Bin Liu (Taiwan, R.O.C.)
- OB20\* Adsorption of C8 Aromatic Isomers on Faujasite Zeolite, K. Iwayama and M. Suzuki (Japan)

#### 15:00 - 16:20 (Room A)

- OA21 Influence of Zeolite Secondary Porosity on Performance of Resid Hydrocracking Catalysts, P.-S.E. Dai, D.E. Sherwood Jr., and B.R. Martin (U.S.A.)
- OA22\* Liquid-Phase Hydration of Cyclohexene with High Siliceous Zeolites, H. Ishida, Y. Fukuoka, O. Mitsui, and M. Kono (Japan)
- OA23\* Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone over Palladium Supported Zeolites, P.Y. Chen, S.J. Chu, W.C. Lin, K.C. Wu, and C.L. Yang (Taiwan, R.O.C.)

#### 15:00 - 16:20 (Room B)

- OB21\* Zeolite Solvated Electrons and Framework Potentials, G.D. Stucky (U.S.A.)
- OB22 Iron-Ruthenium Cyanide Complexes on Zeolite, M.M. Akbarnejad (Iran)
- OB23\* Synthesis, Characterization and Catalytic Performances of Nitro-Substituted Fe-Phthalocyanines in Zeolite Y, R. Parton, J. Grobet, and P.A. Jacobs (Belgium)

#### 16:20 - 18:00 (Room A)

- PL08 Porous Materials from Pillaring of Layered Compounds, A. Clearfield, P. Sylvester, K.L. Wade, R.A. Cahill, B. Shepizer, and H.M.I. Aly (U.S.A.)
- PL09 Novel Catalytic Functions of Metallosilicates Exerted by Isomorphous Substitution, T. Inui (Japan)

Closing Remarks, Y. Izumi

### POSTER SESSION

#### Tuesday, August 24, 1993, 13:00 - 15:00

- P101 Ordered Distribution of Al Atoms in the Framework of Synthetic Ferrierite, M. Kato, T. Takaishi, and K. Itabashi (Japan)
- P102 Hydrogen Environments in Layered Aluminosilicates, S. Hayashi, E. Akiba, T. Ueda, K. Hayamizu, R. Miyawaki, and S. Tomura (Japan)
- P103 NMR Study on the Structure of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Sol Pillared Clay, S. Yamanaka, K. Kunii, and M. Ohashi (Japan)
- P104 Characterization of Amorphous Precursors of Na-X, Na-A, and Coal Fly Ash Zeolites by FT-IR and XPS, N. Shigemoto, K. Miyaoura, S. Sugiyama, and H. Hayashi (Japan)
- P105 Synthesis of Zeolite A from Calcined Diatomaceous Clay for Use in Detergents, S. Bhatia (India)
- P106 Rice Husk as an Active Silica Source for the Synthesis of Zeolite Molecular Sieves and Catalysts, H. Hamdan, Z. Ramli, R. Ali, and Y.A. Keat (Malaysia)
- P107 Crystallization of Molecular Sieves on Different Metals Surfaces, V. Valtchev and S. Mintova (Bulgaria)
- P108 Synthesis and Application of Modified-zeolite Membrane, S. Yamazaki and K. Tsutsumi (Japan)
- P109 Silicalite Membrane for Separation of Ethanol/Water Mixture, T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, and J. Mizukami (Japan)
- P110 Energetics of High Silica Zeolites, I. Petrovic, A. Navrotsky, and M.E. Davis (U.S.A.)
- P111 Zeolite Filled Membranes for Pervaporation of Methanol/Toluene Mixtures, J.P. Boom, I.G.M. Punt, R. de Boer, D. Bargeman, H. Strathmann, and C.A. Smolders (The Netherlands)
- P112 The Synthesis and Characterization of Mordeite Contained Gallium, Yu Long (China)
- P113 Studies on the Synthesis of Al & Ga Isomorphs of Omega Zeolite, S.P. Mirajkar and V.P. Shiralkar (India)
- P114 Importance of Synthesis Conditions for Positioning Cobalt in the AFI Lattice, K. Vinje, K.P. Lillerud, and R. Szostak (Norway)
- P116 Small Pore Aluminophosphate Molecular Sieves, the Structures 17 (Erionite-like), 34 (Chabazite-like) and 35 (Levyne-like), Incorporation of Silicon, Acidity and Stability, U. Lohse, E. Löffler, and B. Zibrowius (Germany)
- P117 Ion-Sieve Crystal Derived from  $\text{LiZn}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$  Spinell, Qi Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi (Japan)
- P118 Modification of Y Zeolite in Liquid Phase Using Phosphoric Acid, Y. Shirahama, T. Ida, K. Takakura, Y. Arima, G. Sato, and K. Tsutsumi (Japan)
- P119 Decomposition of N-(Trimethylsilyl)-diethylamine on ZSM-5 Zeolite, K.M. Keskinen, J. Myllyoja, P. Rautio, and M. Tiitta (Finland)
- P120 On the Surface Groups onto Pentasil Samples Modified with Ga, In or Ti, L. Frunza, V. Parvulescu, G. Catana, R. Russu, and G. Gheorghe (Romania)
- P121 The Fluorination Effect on Acidic Properties of Highly Siliceous Zeolite, H. Nishino, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi (Japan)
- P121B The Modification and Characterization of Siliceous L Zeolites, Shian-Jy Wang, Ying-Tse Chuang, Wen-Chyi Lin, Jyh-Chyang Day, and Po-Yu Chen (Taiwan, R.O.C.)
- P122 Concentration Dependence of Fickian Diffusivity in A-Type Zeolites, R. Gutsche (Germany)
- P124 Diffusion of Ammonia into Zeolite CuNaY Studies with Time Resolved X-ray Absorption Spectroscopy, M. Hagelstein (France)
- P125 Adsorption Mechanism of CFC-11 in Zeolitic Pore, M. Hiraiwa, A. Yamazaki, R. Otsuka, and T. Nagoya (Japan)
- P126 Sorption of Some Nuclear Fission Species on Natural Zeolite, E. Chmielewska-Horvathova, J. Lesny, and I. Horvath (Slovakia)
- P127 Continuous Treatment of Wastewater Containing Phosphate with Zeolite, Y. Taguchi, T. Shiozaki, K. Sofuku, and M. Mashima (Japan)
- P128 Adsorption of Carbon Dioxide from Flue Gas by Zeolite with Pressure and Thermal Swing Operation, S. Hirohama, R. Kaziyama, T. Takatsuka, T. Shibagaki, and H. Naka (Japan)
- P129 Adsorption Dynamics of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{NH}_3$  in a Fixed bed of Zeolite Adsorbents, A.A. Dubkov, J.R.H. Ross, and A.G. Anshits (Russia)
- P129B Magnetic-Field-Induced Adsorption and desorption of NO and  $\text{H}_2\text{O}$ , S. Ozeki, H. Uchiyama, S. Ono, C. Wakai, J. Miyamoto, and K. Kaneko (Japan)
- P130 Relationship between Zeolite Structure and Effectiveness of CO Separation Evaluated by Molecular Dynamic Simulation, Y. Nakazaki, Y. Tanaka, K. Matsuba, N. Goto, and T. Inui (Japan)
- P131 Reactivity of Alcohols with Silanol Groups on Dealuminated Faujasites, T. Kawai, K. Tsutsumi, and S. Asano (Japan)
- P132 Inclusion of Organic Compounds into Host Lattices with Electronic Conductivity, H. Tagaya, M. Yoshida, K. Ara, J. Kadokawa, M. Karasu, and K. Chiba (Japan)
- P133 Characterization and Structure of Zirconium Pillared Montmorillonite, Xiang Sifen, Wang Lianbo, Jiang Qing, Wang Jun, Li Hong, and Lin Bingxing (China)
- P134 Molecular Motions of Methane, Ethane and Propane Adsorbed in Mordeite as Studied by  $^1\text{H}$  NMR, Qiang Xu, T. Eguchi, and H. Nakayama (Japan)
- P135 XPS of Guest-Zeolite Host Materials, E.S. Shpiro, O.P. Tkachenko, N. Jaeger, and G. Schulz-Ekloff (Russia)
- P136 Hydrophobic Interactions of Carbohydrates with Zeolites, C. Buttersack, W. Wach, K. Buchholz, and M. Kunz (Germany)
- P137 Zeolite-Surfactant Complexes as a Drug Carrier, Y. Mouri, K. Hayakawa, I. Satake, and T. Maehara (Japan)
- P138 Synthesis of Porphyrin into the Interlayer of Clay, H. Imamura, H. Takizawa, T. Endo, and M. Shimada (Japan)
- P139 Porphyrin Synthesis in Clay Nanospaces, M. Onaka, T. Shinoda, Y. Izumi, and E. Nolen (Japan)
- P140 Asymmetric Hydrogenation of Ketones by Means of Heteroite-Intercalated Rhodium Complexes, S. Shimazu, S. Nakamura, and T. Uematsu (Japan)
- P141 The Phenomenon of Basic Catalysis in Dimethylformamide Synthesis on Modified Zeolites, V.N. Romannikov (Russia)
- P142 Catalyst Deactivation of High Silica ZSM-5 Type Zeolites in Vapor Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime, T. Takahashi, Y. Tagawa, and T. Kai (Japan)
- P143 Selective Reduction of Nitric Oxide by Methane on Ga- and In-ZSM-5 Catalysts in Oxygen-rich Atmosphere, K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, and E. Kikuchi (Japan)
- P144 Cu Ion Exchanged Silicoaluminophosphate (SAPO) as a Catalyst for NO Removal under Oxidizing Atmosphere, T. Ishihara, M. Kagawa, Y. Mizuhara, and Y. Takita (Japan)
- P145 Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide with Propane over Platinum Loaded Pentasil Type Zeolite, E. Sakamoto, Y. Okugawa, T. Arakawa, and H. Arai (Japan)
- P146 Metal-containing Zeolites as NO Decomposition under Excess Oxygen Conditions with Co-existence of Low-concentration of Hydrocarbons, S. Iwamoto, M. Okabe, K. Matsuba, M. Inoue, and T. Inui (Japan)
- P147 Effect of Acid Properties of Zeolites on Selective Reduction of NO with  $\text{C}_2\text{H}_6$ , K. Yamada, A. Satsuma, M. Niwa, T. Hattori, and Y. Murakami (Japan)
- P148 Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Cu-ZSM-5, T. Komatsu, M. Nunokawa, S. Namba, and T. Yashima (Japan)
- P149 Characterization and Photoreactivity of Copper/Y-Zeolite Catalyst-Excited State of  $\text{Cu}^+$  and Photocatalytic Decomposition of  $\text{NO}^+$ , H. Yamashita, Y. Shioya, and M. Anpo (Japan)

- P150 Oxygen Exchange between Proton-exchanged Zeolites and Water, N. Mizuno, K. Mineo, H. Mori, and M. Iwamoto (Japan)
- P151 Effect of the Presence of Sulfur on the Catalytic Conversion of n-Hexane on Zn-ZSM-5 Zeolites, J.N. Beltramini (Saudi Arabia)
- P152 Shape Selective Isomerization of 1-Butene over Sulfided CdNaA Zeolite, M. Sugioaka, D. Uchida, M. Tateishi, and N. Sato (Japan)
- P153 Shape-Selective Catalysis in Modified Faujasites, E. Klemm, F. Sasse, and G. Emig (Germany)
- P154 On the Catalytic Efficiency of the Acid Sites of HZSM-5 for the Isomerization of Metaxylene, F. Hernandez, M.E. Llanos, and G. Ferrat (Mexico)
- P155 Catalytic Activity of Ca and Ba Modified ZSM-5 and SAPO-34 in p-Xylene Synthesis by Toluene Alkylation with Methanol, Gr. Pop, R. Ganea, D. Ivanescu, M. Lakatos, Gh. Braniste, and A. Boeru (Romania)
- P156 Toluene Methylation over SAPO-11, Sze-Ming Yang and Shye-Sen Jiang (Taiwan, R.O.C.)
- P157 Alkylation of Toluene with Methanol over CoAPO Molecular Sieves, T. Kobayashi and Y. Yokomori (Japan)
- P158 The Investigation of Conversion of Intermediate Compounds, Obtaining Under the Alkylation of Aniline by Methanol on HNaY, T.G. Kuznetsova, O.V. Kikhtyanin, and K.G. Ione (Russia)
- P159 Gas Phase O<sub>2</sub> Oxidation Reactions with CVD Fe/Mo/DBH, J.S. Yoo, J.A. Dobohue, P.S. Lin, S.D. Elfine, and M.S. Kleefisch (U.S.A.)
- Wednesday, August 25, 1993, 13:00 - 15:00**
- P201 Thermal Characteristics of Conducting Polymers formed in Zeolite Lattice Space, M. Sato, H. Uehara, and M. Miyake (Japan)
- P203 Solid State <sup>71</sup>Ga-NMR as Quantitative Tool to Evaluate Framework Gallium in Zeolites: Potentialities and Limitations, Z. Gabelica and M. Wiame (Belgium)
- P204 Recrystallization of Freeze-Dried Intermediates Isolated from the Gel Phase: A Novel Potential Route to the Synthesis of Molecular Sieves, Z. Gabelica, T. Florent, L. Maistriau, and E.G. Derouane (Belgium)
- P205 A New Synthetic Method of Ferrierite and ZSM-5, M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama (Japan)
- P206 Crystallization of ZSM-5 Zeolites on Seeds, S.V. Dudarev, A.V. Toktarev, and K.G. Ione (Russia)
- P207 Structure Direction Role of Organic Templates in the Synthesis of ZSM-5, A. Chatterjee and R. Vetrivel (India)
- P208 Aspects of the Effectiveness of Organocations as Determinants of Phase Selectivity in Zeolite Synthesis, S.I. Zones, Y. Nakagawa, and T.V. Harris (U.S.A.)
- P209 Synthesis of MTW Structure Zeolite from Hydrogels Containing Organic Ammonium Salts, A. Katovic and G. Giordano (Italy)
- P210 The Relationships between the Fundamental Properties of templates and Their Structure-Directing Effect in Zeolite Crystallization, S. Mintova and V. Valtchev (Bulgaria)
- P211 Crystallization Kinetics of Microporous Titanium-Silicates, V. Valtchev and S. Mintova (Bulgaria)
- P213 Characterization of ZSM-5 Zeolite Synthesized Applying Alkoxide Method, H. Nagata, K. Kawata, K. Higashida, M. Kishida, and K. Wakabayashi (Japan)
- P214 Preparation and Characterization of Organic-Modified Zeolites, A. Matsumoto and K. Tsutsumi (Japan)
- P214B Synthesis of Large Single Crystals of CoAPO-5 Molecular Sieves, Y. Kawachi and Y. Yokomori (Japan)
- P215 Ion Exchange and Modification of Mordeinite, Li Shi, Cheng-Lie Li, Jian-Guo Cao, and Xi-Zhong Wu (China)
- P216 Study of Phosphorus Modified Al-Pillared Montmorillonite, Yan-Fei Shen, An-Nan Ko, and P. Grange (Belgium)
- P217 Effect of Substitutional Elements on the Properties and Catalytic Performance of Aluminophosphate-Based Molecular Sieves, Tiancun Xiao, Lidun An, and Hongli Wang (China)
- P218 Properties of High Silica Faujasite SAIZ, T. Ida, K. Nakahara, K. Takakura, Y. Arima, G. Sato, S. Shibuchi, and K. Tsutsumi (Japan)
- P219 Adsorption Properties of Dealuminated Zeolites Y in Adsorption-Desorption of Hydrogen Chloride, T.A. Vereshchagina and A.G. Anshits (Russia)
- P220 Silver-Centered Radicals in A-Zeolites, J. Michalik, T. Wasowicz, J. Sadlo, A. van der Pol (Poland)
- P221 Direct Measurement of Excited Vibrational Lifetimes of OH Groups of Zeolites by Ultra-short IR Pulses, M. Furuki, J. Kubota, Y. Goto, J. Kondo, A. Wada, K. Domen, and C. Hirose (Japan)
- P222 FT-IR Study of Interaction between Non-polar Gases and Zeolitic Hydroxyl Groups, F. Wakabayashi, J. Kondo, K. Domen, and C. Hirose (Japan)
- P223 Pore-size Control and Adsorption Properties of New Mesoporous Materials Prepared from a Layered Silicate, S. Inagaki and Y. Fukushima (Japan)
- P224 Adsorption of Surfactant on Zeolite with Different Hydrophobicity, K. Hayakawa, Y. Fukuzawa, Y. Maeda, and I. Satake (Japan)
- P225 Adsorption Properties of Alumina and Zirconia Pillared Clays, S. Yamanaka and Y. Suzuki (Japan)
- P226 Water on Nanotubes and Nanoballoon, S. Ozeki, Y. Masuda, Y. Nishimoto, and T. Henmi (Japan)
- P227 Structure and Phase Transition of Chloride-Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion-Exchange with Phosphates, A. Ookubo, K. Ooi, and H. Hayashi (Japan)
- P228 Intercalation of Photoreactive Compound into Layer Solids, S. Sato, T. Kuwahara, H. Tagaya, and K. Chiba (Japan)
- P229 Preparation and Properties of some Clay-inorganic Complexes Intercalated with Lead Compounds, M. Uehara, A. Yamazaki, R. Otsuka, and S. Tsutsumi (Japan)
- P230 The Study of Three Dimensional Statistical Structure of Metal-Cations Pillared Montmorillonites, Li Hong, Xiang Sifen, Wang Lianbo, Jiang Qing, Zhang Jun, Zhang Wanjiang and Lin Bingxing (China)
- P231 Synthesis of Ti-Pile with TiCl<sub>4</sub>/HCl Solution Influence of Concentration on Pore Size, Chen Xiaoyin, Tao Longxiang, and Zheng Lubin (China)
- P232 Studies on Preparation and Properties of Titania Pillared Montmorillonite, M. Sychev, N. Kostoglod, V. Dzygoon, V. Goncharuk, and M. Rozwadowsky (Ukraine)
- P233 Asymmetric Recognition of Layered Compounds Modified with Chiral Alkylammonium, M. Iwai, M. Aoki, S. Shimazu, and T. Uematsu (Japan)
- P234 Electrochemical Host-Guest Reaction in the Aqueous Phase. Selective Electroinsertion of Lithium Ions into a Pt/I-MnO<sub>2</sub> Electrode, H. Kanoh, Qi Feng, Y. Miyai, and K. Ooi (Japan)
- P235 Molybdenum Oxide Clusters Fabricated in Zeolite: Structure and Catalysis, Y. Okamoto, Y. Kobayashi, T. Imanaka, and O. Terasaki (Japan)
- P236 Kinetics of Benzene Alkylation with Diluted Ethylene over ZSM-5 Catalysts, Zhuang Yiping, Wu Deyong, Wang Qingxia, and Yuan Quan (China)
- P237 Benzene Alkylation with Ethanol over Shape Selective Zeolite Catalysts, G. Radhakrishna and S. Bhatia (India)
- P238 Alkylation of Toluene with Isopropanol over Zeolite Catalysts, K.S.N. Reddy and V.P. Shiralkar (India)
- P239 Methylation of Xylenes over Modified Zeolites, R.A. Shaik, A.J. Chandwadkar, and B.S. Rao (India)
- P240 Shape Selective Synthesis of 1,2,4,5-Tetra-Methyl-Benzene, Shiao-Jung Chu, Po-Yu Chen, and Yu-Wen Chen (Taiwan, R.O.C.)
- P241 Shape-selective Isopropylation of Biphenyl with Highly Dealuminated Mordenites, Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J.-H. Kim, X. Tu, M. Matsumoto, and T. Maeda (Japan)
- P242 Synthesis of Demethylnaphthalene over MFI Type Zeolite, A. Nakanishi, Y. Asahi, and T. Masuyama (Japan)
- P243 Application of Strongly Acidic Clays to Organic Synthesis, M. Onaka, Y. Hosokawa, K. Higuchi, and Y. Izumi (Japan)
- P244 Double Bond Isomerization of 1-Butene over Silicon-modified Aluminophosphate Molecular Sieve Catalysts. Influence of Pore Apertures on Stereo-selectivity, M. Richter, H.-L. Zubowa, U. Lohse, B. Parltitz, E. Schreier, and R. Fricke (Germany)
- P245 Synthesis and Characterization of NiAPO-5 and NiAPSO-5 Molecular Sieves, M.A. Zanjanchi and P. Massiani (Iran)
- P246 On the Nature of the Catalytic Activity of Ni-Modified SAPO-5, Ch. Minchev, Ya. Neinska, N. Micheva, and V. Kanazirev (Bulgaria)
- P247 Chlorobenzene Amination Catalyzed by Copper-Exchanged Zeolites, M.H.W. Burgers and H. van Bekkum (The Netherlands)
- P248 Chlorobenzene Hydrolysis over Nickel- or Copper-promoted Zeolites, H. Nakajima, M. Koya, H. Ishida, H. Minoura, and Y. Takamatsu (Japan)
- P249 In-Situ FTIR Studies on the Acidity and Catalytic Properties of Pt/Zeolites, Shu-Hua Chien, Shaw-Yo Yang, and Yung-Kuan Tseng, (Taiwan, R.O.C.)
- P250 The Effect of MgO on Platinum Containing Al-Pillared Montmorillonite (Py/PM) for m-C<sub>8</sub> Aromatization, Da Zhijian and Min Enze (China)
- P251 On the State, Activation, and Migration of Gallium in (Ga,H) ZSM-5 Propane Aromatization Catalysts, S.B.A. Hamid, G. Demortier, J. Riga, and E.G. Derouane (Belgium)
- P252 Bicyclic Aromatics Formation from Light Naphtha - Influence of External Acid Sites of HZSM-5 Crystallites -, T. Hirano and Y. Wakushima (Japan)

P253 Selective Synthesis of Isoparaffins in Gasoline Range from Light Olefins on Bifunctional Micro-porous Crystalline Catalysts, J.B. Kim, T. Takeguchi, and T. Inui (Japan)

P254 Aromatization of Lower Alkanes in CO<sub>2</sub> Atmosphere, S. Yamauchi, M. Endo, A. Satsuma, T. Hattori, and Y. Murakami (Japan)

P255 Effect of Zn and Ga Species on the Methanol Conversion to Aromatics (MTA) over Modified HZSM-5 Zeolite, Lu Xue-dong, Yang Cai-hang, Dou Xin-yun, Li Wen-bin, and Wang Ding-zhu (China)

P256 Conversion of Ethanol to Gasoline Range Hydrocarbons using H-ZSM-5, C.W. Ingram and R.J. Lancashire (Jamaica W.I.)

P257 Zeolite Type Catalyst for Reforming, R. Russu (Romania)

P258 Catalytic Reforming of Heavy Oil from Waste Plastics on Zeolite Catalysts, A.R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, and K. Hashimoto (Japan)

P259 Catalytic Degradation of Polystyrene on Kaolin and Meta-Kaolin, Y. Matsumoto and K. Hiyoshi (Japan)

## 日本イオン交換学会・日本吸着学会 連合研究発表会

(第9回日本イオン交換研究発表会・  
第7回日本吸着学会研究発表会)

主 催 日本イオン交換学会・日本吸着学会

協 賛 ゼオライト研究会他

日 時 11月5日(金)～11月6日(土)

会 場 千葉大学西千葉キャンパス 大学院自然科学研究科大会議室及び法経学部大教室(千葉市稲毛区弥生町1-33)

主 題 固体表面構造と新機能性

(今回は、第9回日本イオン交換研究発表会と第7回吸着研究発表会との連合研究発表会です)

講演内容 イオン交換, 吸着に関係したもの。斬新であれば未完成, 既発表でも歓迎します。講演に加えて, ポスター発表のプログラムも企画します。

講演申込締切 7月5日(月)

それぞれ希望する学会の下記実行委員会までお申込み下さい。

講演要旨締切 8月31日(火)

講演申込者には, 執筆要領を送付致します。

参加申込締切 8月31日(火)

B5版用紙に, 懇親会の出欠, 氏名, 勤務先, 連絡先住所(郵便番号, 電話, FAX No.), 会員番号(イオン交換学会会員の場合)または所属協賛学会名(協賛学会会員)を明記し, 参加費(及び懇親会費)を銀行振込(千葉銀行 西千葉支店(普通) 3004077 名義: JAIE-JSA93)にて払込みのうえ, お申込下さい。(法人会員の方は, 参加者の個人名を明記のこと)。

参加費(イオン交換/吸着学会合本要旨集1部を含む)

本会会員, 関連学会会員 5,000円, 非会員 6,000円(予約外は1,000円増)。

要旨集のみ: 会員 5,000円, 非会員 6,000円。

懇親会 11月5日(金) 於千葉大学カフェテリア, 会費 5,000円。

申込先

日本イオン交換学会

〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33 千葉大学工学部応用化学科 JAIE-JSA 93係 上松敬禧  
(電話 043-251-1111 内線 2861, FAX 043-251-7337)

日本吸着学会

〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33 千葉大学理学部化学科 JAIE-JSA 93係 金子克美(電話 043-251-1111 内線 2617, FAX 043-256-5793)。

## 第24回触媒サマーセミナー

世話人 秋鹿研一(東工大総理工)

上松敬禧(千葉大工)

薄井一司(コスモ総研)

主 催 触媒学会関東地区

期 日 8月3日(火)午後3時～8月5日(木)午後3時

会 場 箱根高原研修センター(芦ノ湖畔, 湖尻高原, 全館貸切)

例年, 箱根の豊かな自然の環境の中で, 開催されてきた触媒サマーセミナーも第24回目を迎えることになりました。最近, 触媒化学に関する研究が再評価されています。それは激しくゆれ動く経済の中にあっても触媒化学とそれを取り囲む技術は化学, 石油, 鉄鋼等の基幹技術として着々と進歩していることが認められているためでしょう。本セミナーは通常の講演会では聞けないような大学での基本的な研究から企業での新しいプロセスまた環境関連の触媒の話までをじっくり聞くことができます。

今年のサマーセミナーでも, 世話人一同, これまで伝統である参加者の自由な討論と気楽な意見交換を通して, それぞれの場での研究や企画に役立つこ

とを望み企画したものです。

お誘い合わせの上、多数のご参加をお願い申し上げます。

プログラム（仮題を含みます）

8月3日(火)

1. 錯体触媒と固体触媒の得手不得手（東工大 斉藤泰和）
2. メタン酸化カップリングを経由するガソリン合成（石油公団 鈴木信市）

8月4日(水)

3. 錯体触媒としてジルコニウムとニオブはどう異なる（分子研 中村 晃）
4. イソブタンからのメタクロレイン，メタクリル酸合成（旭化成 山松節男）
5. 自動車用触媒開発の課題（トヨタ自動車 松本伸一）

8月5日(木)

6. 固体塩基触媒のキャラクタリゼーションと触媒作用（北大理 服部 英）
7. ゼオライトと石油精製触媒（触媒化成 高倉和昭）
8. 表面化学の最近の進歩（物工研 野副尚一）

参加定員 70名

問い合わせ先 〒227 横浜市緑区長津田町4259 番地

東京工業大学大学院総合理工学研究科

化学環境工学専攻 秋鹿研一

TEL 045-922-1111 内線 2454

FAX 045-923-0381

参加費（受講料，宿泊費を含む）

|          | 受講料     | 宿泊費     | 計       |
|----------|---------|---------|---------|
| 大学・官公庁関係 |         |         |         |
| 会 員      | 10,000円 | 20,000円 | 30,000円 |
| 非会員      | 20,000円 | 20,000円 | 40,000円 |
| 会社関係     |         |         |         |
| 会 員      | 25,000円 | 20,000円 | 45,000円 |
| 非会員      | 30,000円 | 20,000円 | 50,000円 |

湖上祭参加費〔当日会場で受付〕3,000円

家族の参加を歓迎します。

1名 20,000円（2泊3日・6食付）

（小学生までは別途料金）

## 新刊雑誌“MICROPOROUS MATERIALS”の紹介

本誌前号でも紹介がありましたが、標題の新しい学術雑誌が今年2月にElsevierから発刊になりました。隔月の発行で、使用言語は英語となっています。

対象となる物質としては、ゼオライトおよびその類縁体、粘土などを含む層状化合物、ピラー体、ホスト-ゲスト化合物、カーボン・モレキュラシーブ、キレート化合物、多孔質金属酸化物など、かなり広い範囲にわたります。

また内容としては、合成ないし調製、キャラクタリゼーション、化学的ないし物理的修飾、分離・精製、拡散、吸着、触媒反応などの基礎的な研究内容から、環境保全のための汚染物質の除去、触媒反応や吸着分離のプロセス、さらには電子材料や光デバイス、メンブレン、水素貯蔵、ヒートポンプといった技術的応用に関する内容まで幅広く扱います。

雑誌の構成は、オリジナル論文、速報、総説、ケーススタディ、最新の技術報告の投稿から成る部分が主で、巻末には開催予定の学会などのアナウンスや終了した学会のレポートがNEWS SECTIONに、最新特許の紹介がPATENT SECTIONにそれぞれ掲載されます。

Editor には Prof. J. Weitkamp が、Consulting Editor には Prof. P. A. Jacobs がそれぞれ就いています。また Regional Editor には瀬川幸一教授（上智大）と Prof. S. L. Suib がなっており、国内からの投稿は直接、瀬川教授に郵送可能となっています。この雑誌の特長は、投稿・受理から審査、掲載までが他誌と比べ比較的短い期間であるところにあります。ゼオライト研究会々員の積極的な投稿を歓迎するとの Editor の方々からのメッセージです。なお、詳細は下記までおたずね下さい。

〒102 千代田区紀尾井町7-1

上智大学理工学部化学科 瀬川幸一

TEL 03-3238-3452

FAX 03-3238-3361

## 《春の学会から》

## 日本化学会第 65 春季年会

(1993 年 3 月 28 日(日)~3 月 31 日(水))  
 (日本大学文理学部(東京))

[無機化学]

- 1A125 招待講演 粘土に吸着したルテニウム錯体の光化学的挙動(北大理) 山岸皓彦
- 1A128 ゼオライト格子空間を利用した一次元導電性ポリマーの合成(2)(群馬大工) ○上原啓史・三宅通博・佐藤満雄
- 1A130 粘土層間でのポルフィリンの合成(東北大工) ○今村秀明・滝沢博胤・遠藤 忠・島田昌彦
- 1A134 ハイドロタルサイト型化合物による光応答性化合物のインターカレーション(TDK・山形大工) 桑原恒男・○多賀谷英幸・佐藤重光・千葉耕司
- 1A136  $\alpha$ -リン酸ジルコニウム層間へのキノリンのインターカレーション(東農工大工) ○長谷川禎告・秋本 猛
- 1A137 ヌクレオチドの層状複水酸化物(LDH)へのインターカレーション(八戸高専) ○會澤敏雄・若松義信・成田栄一
- 1A138 銅モンモリロナイト-レゾルシノールテトラマー複合体の合成(宮崎大工) ○加藤芳郎・木島 剛・町田正人
- 1A139 Na-モンモリロナイトによる白金錯体の包接(宮崎大工) 坂口研二・○大栄 薫・木島 剛
- 1A140 金属クラスター架橋粘土の合成と特徴(名大工) ○長安弘貴・ト部和夫・泉 有亮
- 1A142 陽イオン交換能を有するアルミナ架橋モンモリロナイトの合成(名工試) ○鈴木憲司・堀尾正和・森 聡明
- 1A143 粘土鉱物へのDPPHの吸着挙動(東水大) ○中村勇児・渡部徳子
- 1A144 ハイドロタルサイト型化合物による芳香族カルボン酸の選択的吸着(山形大工) 多賀谷英幸・○守岡宏之・佐藤重光・鳥 マサ・門川淳一・千葉耕司
- 1A145 Mg-Fe 系ハイドロタルサイト様化合物の陰イオン交換特性(山梨大工・東工大) ○高野克彦・岡田文夫・初鹿敏明・鈴木 喬・阿部光雄
- 2A116 バリウム系ゼオライトの合成とキャラク

タリゼーション(群馬大工) 新藤 隆・三宅通博・佐藤満男

- 2A117  $\text{AlPO}_4-11$ の脱水, 復水に伴う構造変化とX線Rietveld解析, 第二報(群馬大工) ○柏木美香・三宅通博・佐藤満雄
- 3A101 非水溶媒系からのゼオライトの合成(群馬大工) ○小島英嗣・官野直也・三宅通博・佐藤満雄
- 3A118  $\gamma$ -リン酸ジルコニウム-鉄(II)ジイミン錯体インターカレーション化合物のメスバウアー分光学的研究(昭和薬大) 遠藤和豊・斎藤育子・春田博司・神崎 愷・蛭沼利江子・本田智香子 [環境・安全化学]
- 1B134 Co-シリケート触媒のNO分解活性と炭化水素燃焼特性との相関(京大工) ○平林武史・清水 聡・岩本伸司・乾 智行
- 2B146 モンモリロナイトによる吸着反応-EDTAの吸着および荷電特性(道工大) ○岸 政美・古川 睦・渡辺紀元 [資源利用化学]
- 1B210 ゼオライト系触媒によるナフテン環の開環反応(触媒化成・化技研) ○亀岡 隆・梁瀬寛司・佐藤利夫・葭村雄二・島田広道・西嶋昭生
- 1B211 ゼオライト系触媒の水素化分解性能の向上(化技研) ○西嶋昭生・佐藤利夫・葭村雄二・島田広道・松林信行・今村元泰・飯塚和良・阿部正彦・荻野圭三・亀岡 隆
- 1B217 低級オレフィン類のイソパラフィン系ガソリンへの高速転化(京大工) ○金 眞培・竹口竜弥・乾 智行
- 1B218 低級パラフィンの芳香族化におけるPt修飾Ga-シリケート触媒の安定性(京大工) ○松岡昭彦・岡部優志・山田輝之・乾 智行
- 1B237 ゼオライト触媒を用いたメタンからの炭化水素合成(早大理工) 松田 剛・酒井 優・○高橋宏明・菊地英一
- 3B227 ガロシリケート触媒による石炭液化油常圧軽油溜分の改質(京大工) ○黒川貴弘・井上正志・乾 智行
- 4B207 修飾メタノール合成触媒による $\text{CO}_2$ からのアルコール合成に関する検討(京大工) ○井上雅仁・西山英宏・竹口竜弥・乾 智行
- 4B208 炭素酸化物の高速メタノール化を目的と



- した流路構造担体担持触媒の調製（京大工）○西山英宏・井上雅仁・竹口竜弥・乾 智行
- 4B213 直列二段反応器を用いる二酸化炭素の高流速領域での低級オレフィンの選択的合成（京大工）○竹口竜弥・西山英宏・井上雅仁・乾 智行
- 4B216 ガスハイドレートの有効利用（富山大工・北電技研）加藤 勉・○樋口陽子・米山嘉治・松郷誠一・柴垣鉄夫
- 4B217 蛇紋岩から作製したシリカ多孔体とCO<sub>2</sub>吸着（資環研・東邦オリビエン工業・早大理工）○小菅勝典・綱島 群・嶋田浩治・大塚良平  
〔材料〕
- 2C328 粘土層間への2および3価アルコールとその関連化合物の包接現象（静岡大工）○生駒修治・柴田 彰・左合宏充・花木 昭
- 2C329 粘土層間にエチレングリコールM<sup>n+</sup> (M<sup>n+</sup> = Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) 複合体を包接した化合物の合成と特性（静岡大工）○生駒修治・花木 昭  
〔物理化学－構造〕
- 1C425 モルデナイトに吸着されたメタンの<sup>1</sup>H NMR と分子運動（阪大教養）○徐 強・江口太郎・中山尋量
- 3C414 赤外分光法によるゼオライトへの<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N吸着（国立科博・東工大資源研）○若林文高・近藤淳子・堂免一成・広瀬千秋  
〔物理化学－反応〕
- 2D248 ゼオライト細孔内を反応場とするアルキルケトン光分解反応に及ぼす交換カチオンの影響（阪府大工）○湯川啓次・岡本誠史・西口宏泰・山下弘巳・安保正一
- 2D249 ゼオライトに吸着した芳香族のケトン光励起過程に及ぼす交換カチオンの影響（阪府大工）○西口宏泰・山下弘巳・安保正一
- 1D128 特別企画8 光化学反応とマイクロ環境場－孤立分子から固体まで 4.ゼオライト細孔内を反応場とする光化学反応－光励起過程と光触媒反応－（阪府大工）安保正一  
〔コロイド・界面化学〕
- 1D501 招待講演 層状粘土鉱物による薬物の包接と可溶化作用（資生堂基礎研）山口道広
- 3D528 疎水性ゼオライトの調製と水中からのクロロホルムの吸着（豊橋技科大工）○柳原 隆・河合孝恵・松本明彦・堤 和男
- 3D529 種々の塩基の高温吸着熱測定によるゼオライト表面の解析（豊橋技科大）○西野英哉・松本明彦・堤 和男
- 3D530 HY型ゼオライトの酸強度分布と吸着質のラジカル濃度に関する原子配列に基づく考察（富山医薬大薬）柏木 寛
- 2D301 特別企画5 結晶環境下での分子挙動と反応設計 2.粘土層間での光化学反応制御（名大工）高木克彦
- 2D401 特別企画10 ナノ界面科学の世界 1. ナノサイズ界面局所構造制御と触媒機能（北大）市川 勝, 5.ナノ細孔中の分子の異常性（豊橋技科大）堤 和男  
〔触媒〕
- 1F107 貴金属担持ゼオライト触媒による微量メタンの酸化(2)（東京ガス・基礎技研）○高島文雄・内田 洋
- 1F109 Pdイオン交換モレキュラーシーブ触媒によるメタンの低温完全酸化（大分大工）○隅秀明・石原達己・水原由加子・滝田祐作
- 2F131 金属イオン交換りん酸ジルコニウム, りん酸チタンによるイソ酪酸の酸化脱水素（富山大理）○宮脇孝久・松浦郁也
- 2F132 Fe-シリケート上でのNO選択還元反応機構の過渡応答法による検討（早大理工）余語克則・○小野 隆・小倉 賢・菊地英一
- 2F133 Cu-ZSM-5上でのNO選択還元反応機構(1) IRによる検討（北大触媒セ）○由宇喜裕・武田博嗣・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2F134 Cu-ZSM-5上でのNO選択還元機構(2)速度論的検討（北大触媒セ）○武田博嗣・由宇喜裕・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2F135 NO<sub>x</sub>触媒 Cu-ZSM-5の劣化要因（豊田中央研・東ソー）○田辺稔貴・飯島朋子・小岩井明彦・横田幸治・水野二郎・戸井田良晴・徳永裕司・後藤民企男・関沢和彦
- 2F136 高温水蒸気処理によるCu-ZSM-5中の銅イオンの状態変化（長崎大工）○古川博志・宮崎勝市・寺岡靖剛・鹿川修一
- 2F137 炭化水素共存条件下におけるNO分解反応と炭化水素燃焼反応との相関（京大工）○清水聡・岩本伸司・平林武史・乾 智行
- 2F138 金属含有β型ゼオライト触媒の酸素過剰条件下のNO分解性能（京大工）○岩本伸司・岡部優志・乾 智行
- 2F139 金属イオン交換シリコアルミノホスフェ

- ート(SAPO)による炭化水素を用いた $\text{NO}_x$ の選択分解(5)炭化水素の影響(大分大工)○香川勝・石原達己・水原由加子・滝田祐作
- 2F140 金属イオン交換シリコアルミノホスフェート(SAPO)による炭化水素を用いた $\text{NO}_x$ の選択分解(6)酸性度の影響(大分大工)○石原達己・香川勝・水原由加子・滝田祐作
- 2F141 GaおよびInイオン交換ゼオライトを用いたメタンによるNOの選択還元反応(早大理工)余語克則・井原道人・○寺崎郁恵・菊地英一
- 2F142 希土類交換ゼオライトを触媒とする $\text{NO}-\text{CH}_4-\text{O}_2$ 反応-貴金属添加効果(東大工)○西坂至子・御園生 誠
- 2F143 ゼオライト触媒上における炭化水素による $\text{NO}_x$ 選択還元反応(大阪ガス基盤研)○額額三佳子・田畑 健・青柳祐介・岡田 治
- 2F144 Pt-ゼオライト上でのNOの接触除去(1)NOの直接分解(北大触媒セ)○佐口勝彦・平林 浩・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2F145 Pt-ゼオライト上でのNOの接触除去(2)水蒸気共存下でのNOの選択還元(北大触媒セ)○Hyun Khil Shin・平林 浩・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2F146 Pt-ゼオライト上でのNOの接触除去(3)Ptの担持状態および反応ガスの吸着状態(北大触媒セ)○平林 浩・Hyun Khil Shin・八尋秀典・水野哲孝・岩本正和
- 2F147 担持金触媒上での炭化水素によるNO還元反応(阪工試)○上田 厚・小林哲彦・坪田年・春田正毅
- 3F149 CuZSM-5中のCuイオンのクラスターのダイナミックス:分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討(東北大工)○岡 義二・久保百司・宮本 明
- 3F150 銅イオン交換ゼオライト上の可逆および不可逆吸着NO種のIRおよびTPDによる検討(北大触媒セ・三菱重工長崎研)○張 文祥・余穎・八尋秀典・水野哲孝・泉 順・岩本正和
- 4F101 特別企画4 触媒におけるニューマテリアル 4.ゼオライト膜の合成とその応用(物質工学工業技研)佐野庸治, 5.マイクロポーラスクリスタル触媒の特性とその計算化学的描写(京大工)乾 智行
- 4F125 招待講演  $\text{AlPO}_4$ 型モレキュラーシーブの性質と触媒作用(東工大工)小野嘉夫
- 4F128 フェリシリケート骨格中の $\text{Fe}^{3+}$ の触媒作用:CO酸化反応の同位体を用いた検討(東工大理・西東科大)○ウッディン, M. アズハ・小松隆之・難波征太郎・八嶋建明
- 4F129 ゼオライトと $\text{H}_2^{18}\text{O}$ との酸素同位体交換反応機構の検討(北大触媒セ)○峯尾和江・水野哲孝・岩本正和
- 4F130  $\text{Cu}^+$ /ゼオライト触媒のホトルミネッセンス特性とそれに及ぼす担体の影響(阪府大工)塩谷 靖・山下弘巳・○安保正一
- 4F131  $\text{Cu}^+$ /ゼオライト触媒上のCO吸着種とその反応性(阪府大工)○塩谷 靖・山下弘巳・安保正一
- 4F132 銅含有ZSM-5による $\text{N}_2\text{O}$ の光触媒分解(東工大工)○諸隅宗宏・海老谷幸喜・金 鍾鎬・森川 陽
- 4F133  $\text{Ag}^+$ /ゼオライトの光化学特性と反応性(阪府大工)○酒谷能彰・山下弘巳・安保正一
- 4F134 A型ゼオライトのマイクロ細孔中での拡散, 分離過程のダイナミックス:分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討(東北大工)○久保百司・宮本 明
- 4F135 狭孔型ゼオライトによる単純無機分子のふるい過程の分子動力学シミュレーション(京大工)○田中祐一・中崎義晃・後藤成志・乾 智行
- 4F136 ゼオライト構造の破壊過程のダイナミックス:分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討(東北大工)○近江靖則・久保百司・宮本 明
- 4F137 フォージャサイト型ゼオライトにおける交換カチオンとAlの微細分布:分子動力学法とコンピュータグラフィックスによる検討(東北大工)○姫井浩明・久保百司・宮本 明
- 4F138 中, 広孔型ゼオライト細孔内における各種炭化水素種の拡散係数の計算化学的評価(京大工)○中崎義晃・後藤成志・乾 智行
- 4F139 ゼオライト触媒の構造物性と酸特性の計算化学的検討(京大工)○服部敬宙・後藤成志・中崎義晃・井上正志・乾 智行
- 4F140 ゼオライト触媒構造の耐熱性に関する計算化学的評価(京大工)○松葉勝彦・田中祐一・後藤成志・中崎義晃・乾 智行
- 4F141 重力下でのZSM-5型ゼオライトの合成(化技研)○清住嘉道・佐野庸治・水上富士夫
- 4F142 ゼオライト上における吸着水素の挙動

- (北大理) ○辻 純平・石川真理・服部 英・喜多英明
- 4 F 143 アルカリ金属含有Y型ゼオライトの直接合成とDMN異性体分離の特性(京大工) ○蒲書斌・田中祐一・中崎義晃・乾 智行
- 4 F 144 脱アルミニウムモルデナイト触媒によるビフェニルのイソプロピル化および異性化の相関関係(化技研・大阪ガス開発研) 屠 新林・○松本 勝・杉 義弘・松崎武彦・花岡隆昌・窪田好浩・金 鍾鎬
- 4 F 145 脱アルミニウムモルデナイト触媒によるナフタレンのイソプロピル化反応(化技研・大阪ガス開発研) ○金 鍾鎬・杉 義弘・松崎武彦・竹内和彦・花岡隆昌・窪田好浩・松本 勝・屠新林
- 4 F 146 固体酸触媒によるエチレンジアミン合成(上智大理工) 山本博道・立花宏泰・○藤本洋子・瀬川幸一
- 4 F 147 ゼオライトを用いるメチルアミン合成(上智大理工) ○山本博道・瀬川幸一
- 4 F 148 HZSM-5担持白金触媒へのアルカリ土類金属の添加効果(神戸大工) ○野口明彦・黒松秀寿・西山 覚・鶴谷 滋・正井満夫
- 4 F 149 ヘキサノ芳香族化反応用KCl添加 Pt/KL 触媒のキャラクタリゼーション(東大工) ○戴 連励・坂下 春・辰巳 敬
- 4 F 150 プロパン転化反応に対するH-Ga-シリケート触媒の Pt 修飾効果-析出コークの解析(京大工) ○山田輝之・松岡昭彦・乾 智行
- 4 F 151 Pt 修飾Ga- $\beta$  触媒のエチルベンゼン転化反応特性(京大工) ○岡部優志・松岡昭彦・井上正志・乾 智行
- 2 F 206 ヘクトライト担持パラジウム錯体触媒によるアルキンの部分水素化反応(千葉大工) ○中村英記・高原 功・島津省吾・上松敬禧
- 2 F 207 不斉修飾層状化合物による不斉認識と触媒反応への応用(千葉大工) ○岩井 亮・島津省吾・上松敬禧
- 2 F 215 ハイドロタルサイトを用いた固定化金属カルボニル触媒の調製(阪大基礎工・阪市工研) ○上野晋司・金田清臣・今中利信・橋本圭司
- 2 F 216 ゼオライト細孔内高担持率Rh, Pt, Coカルボニルクラスターのシッピンボトルクラスターの合成とメタン活性化反応(北大触セ) ○沈国成・柴藤貴文・市川 勝
- 2 F 229 骨格にTiO<sub>2</sub>を含むゼオライトによるCO<sub>2</sub>の光触媒還元(北大工) ○西條正明・山形 定・村尾直人・太田幸雄・溝口 勲
- 3 F 244 カードハウス粘土への塩基性の付与とその触媒特性(名大工) ○鈴木尚登・見目勇生・ト部和夫・泉 有亮
- 3 F 245 粘土触媒を用いたFriedel-Craft反応における基質選択性(2)(名大工) ○松岡宏典・ト部和夫・泉 有亮
- 3 F 246 モンモリロナイト触媒を用いるフェノール, アニソールおよびメトキシナフタレン類の核アルキル化(京大工・阪市工研・日生化学) ○立岩淳一・堀内宏樹・植村 榮・橋本圭司・山内孝介
- 3 F 247 層状粘土化合物を反応場とする固体酸触媒の開発(千葉大工) ○小田島貴之・庄司 宏・渡辺 志・島津省吾・上松敬禧
- 4 F 240 層状ホスホン酸ジルコニウムの分子設計とキャラクタリゼーション(上智大理工) ○喜原伸宏・山本博道・宮田賢二・瀬川幸一(ポスターセッション)
- [化学教育・化学史]
- 1 P 10 天然ゼオライトを用いたプラスチック廃棄物の熱分解と資源の再利用の化学実験教材(北海道立理科教育セ・札幌厚別高・北見北斗高) ○中村隆信・玉利和弘・亀谷千代仁
- [触 媒]
- 1 P 18 CoAPO-5の触媒反応(防衛大化) ○川内康孝・横森慶信
- 1 P 19 CoAPO'sの触媒反応(防衛大化) ○小林智明・横森慶信
- 1 P 20 セピオライトへの種々の気体の吸着(新潟大工) ○野村 真・片山雅行・北山淑江
- 1 P 25 鉄ゼオライト触媒によるNOの選択的還元(上智大理工) 瀬川幸一・渡辺克哉・○功力竜介
- 1 P 28 白金担持ゼネライト触媒における一酸化窒素のプロパンによる還元反応(近畿大九州工・九大総理工) 坂本栄治・○奥川祥典・大西孝和・荒川 剛・荒井弘通
- 1 P 36 メタロシリケート触媒による過酸化水素酸化における反応性の解釈(東大工) 柳沢和宏・○浅野圭子・坂下 春・辰巳 敬
- [新分野・新技術:触媒と化学反応の新展開  
ー動き始めた新プロセスとその基礎]
- 3 特 202 NO<sub>x</sub>除去触媒の新展開(早大理工) 菊地

英一

3特 203 2,6-ナフタレンジカルボン酸の新製造法 (三菱ガス化学) 酒井幸雄

# 第 71 回触媒討論会

(1993 年 4 月 1 日 (木), 2 日 (金))  
(東京工業大学 (大岡山))

1A6 HZSM-5 上でのプロパンの芳香族化による  $\text{CO}_2$  の触媒還元-添加 Zn の効果 (名大工・東ソー) 山内正一・薩摩 篤・駒井慎一・浅川哲夫・○服部 忠・村上雄一

1B6 希土類交換ゼオライトを用いた酸素共存下の炭化水素による NO 還元除去反応 (東大工) ○横山周史・安田弘之・御園生 誠

1B7 ゼオライト触媒上でのメタンによる NO 選択還元反応 (早大理工) ○余語克則・井原道人・梅野道明・寺崎郁恵・渡辺弘毅・菊地英一

1B8 銅イオン交換ゼオライト触媒上での NO 選択還元反応機構 (北大触媒セ) ○八尋秀典・由宇喜裕・武田博嗣・水野哲孝・岩本正和

2A10 テンプレート蒸気雰囲気下におけるゼオライト合成 (2) 結晶化過程に及ぼす下地の影響 (阪大基礎工) 松方正彦・○西山憲和・上山惟一

# 石油学会第 40 回研究発表会

(1993 年 5 月 21 日 (金))  
(工学院大学 (新宿))

A01 モルデナイト触媒上でのメタノール転化反応における酸量・酸強度の修飾による劣化抑制効果 (名大) 石倉利康, ○薩摩 篤, 服部 忠, 村上雄一, (鳥取大) 丹羽 幹

A11 白金担持ゼオライト触媒によるガスオイルの分解反応 (鹿児島大) ○高橋武重, 甲斐敬美

A17 ゼオライト担持 Rh 触媒によるチオフェン

の水素化脱硫反応 (室蘭工大) ○前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏

B12 ZSM-5 系触媒を用いた  $\text{CO}_2$  雰囲気下における低級アルカンの芳香族化 (名大) ○遠藤正人, 山内正一, 薩摩 篤, 服部 忠, 村上雄一

B15 酸素 12 員環型メタロシリケート触媒の構造特性とアルキルベンゼンの転化反応特性 (京大) 岡部優志, ○松岡昭彦, 松葉勝彦, 中崎義晃, 井上正志, 乾 智行

B17 モルデナイト触媒によるナフタレンのイソプロピル化反応 (物質研) ○金 鍾鎬, 杉 義弘, 松崎武彦, 竹内和彦, 花岡隆昌, 窪田好浩, (大阪ガス) 松本 勝, 屠 新林

B18 脱アルミニウムモルデナイト触媒によるビフェニルのイソプロピル化 (大阪ガス) ○屠 新林, 松本 勝, 前田豊広, (物質研) 杉 義弘, 松崎武彦, 花岡隆昌, 窪田好浩, 金 鍾鎬

B24 高耐熱性ハイシリカゼオライトの合成とその NO 転化特性 (京大) ○岩本伸司, 岡部優志, 乾 智行

# 日本岩石鉱物鉱床学会

(1 月 25~26 日)

アルゼンチン・サンホアン州マリマン地域の斜輝沸石の産状と鉱物学的性質

○湊 秀雄 (東大)・A.M. Iñiguez (ラ・プラタ大)

# 日本地質学会

(4 月 3~5 日)

和泉山脈中・西部の和泉層群産沸石類

..... 西村年晴・南川恭範  
基礎試錐「豊頃」より得られた斜輝沸石の化学組成 ..... 荻原成騎

## 最近の公開特許から

## 国内特許

- 4-259654: エンジンの燃料供給装置 (マツダ)  
4-259655: エンジンの燃料供給装置 (マツダ)  
4-260440: 球形ゼオライト触媒の製造方法及びその製造装置 (軽質留分新用途開発技術研究組合)  
4-260441: 排気ガス浄化触媒および排気ガス浄化方法 (東ソー)  
4-260491: 浄水用カートリッジ (宇部興産)  
4-260643: 無機質硬化物用骨材及びその製造方法 (富士川建材工業)  
4-260646: モルタル組成物 (富士川建材工業)  
4-260647: モルタル組成物 (富士川建材工業)  
4-260675: 無機質硬化物中の腐食性金属材料を防錆する工法 (富士川建材工業)  
4-260676: 無機質硬化物中の腐食性金属材料を防錆する工法 (富士川建材工業)  
4-261165: モルフオロンの製造法 (花王)  
4-261494: 下降流流動床での接触クラッキング方法および装置 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)  
4-262016: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動車)  
4-263855: 創傷被覆材 (テルモ)  
4-264046: 合成ガスからのジメチルエーテルの生産方法 (エア プロダクツ アンド CHEM)  
4-265118: 脱硝装置およびアジ化化合物担持ゼオライトの製造方法 (明電舎)  
4-265119: 脱硝装置およびアジ化化合物担持ゼオライトの製造方法 (明電舎)  
4-265120: 脱硝装置 (明電舎)  
4-265123: 有臭成分を接触酸化分解する方法 (堺化学工業)  
4-265153: 脱臭剤 (松下電器産業)  
4-265212: プラズマ反応を用いた窒素-水素化合物合成装置 (日本電気)  
4-266764: 人工皮膚およびその製造法 (テルモ)  
4-266831: ジエチルナフタレンの製造方法 (三井石油化学工業)  
4-266833: エチル化ナフタレンの製造方法 (三井石油化学工業)  
4-266834: ジアルキルナフタリンの製造方法 (神

戸製鋼所)

- 4-266897: 糖脂質およびその製造法 (東ソー)  
4-267928: ディーゼルパティキュレート低減用触媒装置 (トヨタ自動車)  
4-267929: 脱硝装置およびゼオライト・アジ化化合物混合成形物の製造方法 (明電舎)  
4-267930: 脱硝装置およびアジ化化合物混合成形物の製造方法 (明電舎)  
4-267949: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)  
4-267950: 排ガス浄化用触媒 (キャタラー工業, トヨタ自動車, 東ソー)  
4-267951: 排ガス浄化用触媒 (キャタラー工業, トヨタ自動車, 東ソー)  
4-267984: 液中の汚濁物質除去方法 (佐藤鉄三郎, 丸山俊朗)  
4-268354: 臭素系難燃剤含有スチレン系樹脂組成物の安定化法 (共同薬品)  
4-270112: シアナミドの製造法 (エス カー ベー トローストベルク)  
4-270202: 水性懸濁剤組成物 (東ソー)  
4-270838: 換気扇 (松下精工)  
4-271842: 四塩化炭素分解触媒および四塩化炭素を含む排ガスの処理方法 (東ソー)  
4-271843: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車)  
4-273829: ホルムアルデヒドの炭化水素への変換方法 (ブリティッシュ ピトロリアム)  
4-273830: 分枝オレフィンの製造方法 (ブリティッシュ ピトロリアム)  
4-273831: 分枝オレフィンの製造方法 (ブリティッシュ ピトロリアム)  
4-273833: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離方法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)  
4-275142: 高透明抗菌性多層シート状物及びその製造方法 (チッソ)  
4-275241: 3, 3', 4, 4'-テトラメチルジフェニルメタンの製造方法 (三菱瓦斯化学)  
4-275246: パラヒドロキシベンジルアルコールの製造方法 (旭化成工業)  
4-275390: スラッグ形成を軽減する連続コークス化-ガス化改良方法 (エクソン リサーチ)  
4-275909: 三弗化窒素ガスの精製方法 (三井東圧

化学)

- 4-275914: シランの精製処理剤及び精製方法 (岩谷産業)
- 4-275916: ゼオライト組成のペレットの製造方法及び水処理方法 (新日本製鉄)
- 4-275953: 車両窓用複層ガラスおよびその製法 (セントラル硝子)
- 4-275954: 車両ドア窓用の複層ガラス (セントラル硝子)
- 4-275955: 車両ドア窓用の複層ガラス (セントラル硝子)
- 4-276113: ハニカム触媒および排ガス浄化装置 (日野自動車工業)
- 4-277599: 洗剤組成物 (ユニリーバー)
- 4-278025: 芝生の育成目土およびその製造法 (篠崎昌敬)
- 4-279173: 酸素濃縮装置 (帝人)
- 4-279545: アシルベンゼンの製造方法 (バイエル)
- 4-279557: アゾメチン類の製造方法 (バイエル)
- 4-279691: フォトクロミック性微粉末およびその製造方法 (石原産業)
- 4-279716: 内燃機関の排ガス処理触媒システム (日産自動車)
- 4-281132: 乾式除加湿装置 (松下電器産業)
- 4-281133: 乾式除加湿装置 (松下電器産業)
- 4-281177: 冷蔵庫 (松下電器産業)
- 4-281703: 緑化用培地およびその製造法 (総合緑化, セントラル硝子)
- 4-281804: 吸着剤充填層仕切板 (千代田化工建設, 日本鋼管)
- 4-281844: 窒素酸化物浄化触媒 (住友金属鉱山)
- 4-281846: 窒素酸化物除去用金触媒及び窒素酸化物除去方法 (工業技術院長)
- 4-281849: 球形ゼオライト触媒の製造方法及びその製造装置 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 4-282284: 感圧記録シート (富士写真フイルム)
- 4-283250: 無架橋直鎖低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子の製造方法 (ジェイエスピー)
- 4-283522: 4, 4'-ジエチルビフェニルの製造方法 (新日鉄化学)
- 4-283523: ジアルキルナフタレンの製造方法 (神戸製鋼所)
- 4-284812: 空気中の酸素の富化方法および装置 (住友精化)
- 4-284817: 乾式除加湿装置 (松下電器産業)
- 4-284819: 発熱機能付き容器から発生する刺激性ガス除去方法 (新日本製鉄)
- 4-284825: 排気ガス浄化方法 (乾 智行, マツダ)
- 4-284826: 排気ガス浄化方法及びその装置 (乾 智行, マツダ)
- 4-284827: 排ガス浄化装置 (トヨタ自動車)
- 4-284844: 反応器 (日立製作所, 中部電力)
- 4-284849: 1, 2-ジクロロエタン分解触媒および1, 2-ジクロロエタンを含む排ガスの処理方法 (東ソー)
- 4-285004: 結晶質アルミノホスフェートおよび関連化合物 (シエル)
- 4-285209: 緑化用シート (セントラル硝子)
- 4-285621: 弗素塩素化炭化水素を含有せず, ウレタン基を含有する, 気泡核芯部と緻密周辺部を有する発泡成形体を製造する方法 (BASF)
- 4-287627: ペット等の人工敷料及びその製法 (近沢 修)
- 4-285697: 非イオン性粉末洗浄剤組成物 (花王)
- 4-288006: 抗菌性リン酸カルシウム系セラミックス (サンギ)
- 4-288025: 分子あたりの炭素原子数 5 ~ 7 の炭化水素の芳香族化におけるガロ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)
- 4-288029: パラフィン系化合物の酸化法 (エニリチエルチエ, スナム プロゲッチ)
- 4-292410: 耐久性に優れた抗菌抗カビ性ケイ酸塩 (東洋ドライループ, 飯野光彦, 武田好晴, 大谷朝男)
- 4-292412: 改質された合成ゼオライト及びその製造法 (鐘紡)
- 4-293456: 飼料補強材 (アキヤマ)
- 4-293513: 圧力変動吸着法による富酸素ガスの製造方法 (昭和エンジニアリング)
- 4-293514: 不活性ガス中の微量水素の除去方法および除去装置 (太陽酸素)
- 4-293519: 排気ガス浄化用装置 (日産自動車)
- 4-293548: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 4-293553: 復水処理用混床式イオン交換装置の再生方法 (栗田工業)
- 4-293825: 潤滑剤を用いて縫製して相互結合した柔軟性繊維層間に挟まれた水膨潤性粘土からなる防水材 (アメリカン コロイド)
- 4-293989: 発熱組成物の製造方法 (新日本製鉄)

- 4-294782: 液体貯留設備 (サントリー, タクマ, シナネンニューセラミック)
- 4-295008: 粘土架橋多孔体の細孔径制御方法 (三菱金属)
- 4-296381: EL パネル封止用粘着剤及び該粘着剤を使用した有機分散型 EL パネル (日立化成工業)
- 4-296394: 電気粘性流体 (豊田中央研究所)
- 4-297267: 無菌液体供給装置 (トーマー産業)
- 4-297780: 高純度窒素ガス装置 (大同酸素)
- 4-298202: 消泡成分 (ユニリーバー)
- 4-298216: 水蒸気含有供給ガスから油蒸気を除去するための吸着方法 (ビーオーシー グループ)
- 4-298233: ハニカム吸着剤成型体 (クラレケミカル)
- 4-298237: 脱臭発熱体およびその製造方法 (松下電器産業)
- 4-298507: 活性エネルギー線硬化樹脂組成物 (日本化薬)
- 4-299921: 植物の栽培装置もしくは栽培地および栽培方法 (東レ)
- 4-300302: 抗菌・防臭性ストッキング (東レ)
- 4-300407: ER装置 (インペリアル CHEM IND)
- 4-300618: ガスの分離方法 (三井東圧化学)
- 4-300631: エンジンの排気ガス浄化装置 (マツダ)
- 4-300650:  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エーテル合成用触媒及びそれを用いた製造方法 (東ソー)
- 4-300651: 銅イオン交換ゼオライトの製造方法及びその装置 (マツダ)
- 4-300841: 4位にエチルされた p-ターフェニル類の製造方法 (新日鉄化学)
- 4-300975: 抗菌性塗料 (日本化学工業)
- 4-303111: エンジンの排気ガス浄化装置 (マツダ)
- 4-305006: 石炭灰からのゼオライトを水洗・中和するための装置 (新日本製鉄)
- 4-305007: 石炭灰のゼオライト化における苛性ソーダ液の連続濃度調整法及び苛性ソーダ液の連続濃度調整装置 (新日本製鉄)
- 4-305008: 石炭灰からのゼオライト製造用反応槽 (新日本製鉄)
- 4-305009: 石炭灰から得たゼオライト含有原液の処理装置 (新日本製鉄)
- 4-305010: 高耐熱水性ゼオライトの製造法 (東ソー)
- 4-305098: ホージャサイトの合成 (モービル オイル)
- 4-305213: 吸着性フィルター (クラレケミカル)
- 4-305247: 接触分解触媒 (東燃)
- 4-305248: 新規な接触分解用触媒組成物ならびにそれを用いる接触分解法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)
- 4-306299: 錠剤型洗剤組成物 (花王)
- 4-306456: 電気温風暖房機 (シャープ)
- 4-306457: 電気温風暖房機 (シャープ)
- 4-308270: 脱臭性および抗菌性を有する繊維構造物 (前田信秀)
- 4-308536: シリカ変性ゼオライトを用いたプロピレンのオリゴマー化方法 (モービル オイル)
- 4-308537: 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの精製方法 (旭硝子)
- 4-308540: クロロジ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)
- 4-308543: 含水エタノールの精製方法 (神戸製鋼所)
- 4-309760: サーモサイフォンを利用した回転モジュール型吸着式ヒートポンプ (韓国科学技術研究所)
- 4-310236: 水素ガス吸着用ゼオライト (エヌオーケー)
- 4-310239: 外皮を被覆された FCC 触媒 (エンゲルハード)
- 4-310240: 窒素酸化物接触還元用触媒 (堺化学工業)
- 4-310509: 窒素中の不純酸素の除去方法 (神戸製鋼所)
- 4-311768: 抗菌性樹脂組成物 (品川燃料, シナネンゼオミック)
- 4-312424: 電気掃除機 (松下電器産業)
- 4-312465: 脱臭装置 (日立製作所)
- 4-312516: 口腔用組成物 (ライオン)
- 4-313320: 脱臭装置 (ダイキン工業)
- 4-313328: 二酸化炭素除去剤及び除去方法, 並びに二酸化炭素除去剤の製造方法 (明電舎)
- 4-313346: ジェット燃料に対する選択性を有する改良されたゼオライト触媒 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー)
- 4-313755: 感光性平板印刷版合紙 (コニカ, 三菱化成)
- 4-315998: ウラン溶液中の放射性セシウム除去方法 (三菱重工業)
- 4-316524: アルキルビフェニル類の製造方法 (日



本石油)

- 4-316532: 脂肪族不飽和カルボン酸の製造方法  
(日本触媒化学工業)
- 4-316815: 多層射出成形品 (凸版印刷)
- 4-316929: 酸素富化装置 (三洋電機)
- 4-317671: 窒素酸化物除去用触媒およびその製造方法 (バブコック日立)
- 4-318033: 抗菌性フィルム (品川燃料, レンゴー)
- 4-318047: 電線被覆用塩化ビニル系樹脂組成物 (旭電化工業)
- 4-321510: 炭素複合粒子及びその製造方法 (日本製鋼所)
- 4-321628: 銀のコロイド粒子から成る抗菌剤 (鐘紡)
- 4-322714: 圧力スイング吸着により供給気体混合物から少なくとも1つの成分を分離するための装置 (ビーオーシー グループ)
- 4-322746: 高い多孔性及び高い圧壊強度を有するシリカ組成物及びその調製法 (フィリップス ペトロリウム)
- 4-323007: 吸着性材料 (ジャパングアテックス)
- 4-323228: ポリプロピレン延伸フィルム (三菱油化)
- 4-325070: 鮮度保持フィルムの製造法 (記録素材総合研究所)
- 4-325597: ランドリー用非イオン洗剤組成物 (花王)
- 4-327502: 安定な水性懸濁剤組成物 (東ソー)
- 4-327543: 芳香族炭化水素の脱硫精製方法 (新日鉄化学)
- 4-327545: ジイソプロピルベンゼンの製造法 (台湾笨乙希工業股ふん)
- 4-327553:  $\alpha$ -(アルキルシクロヘキシルオキシ)- $\beta$ -アルカノールの製造法 (花王)
- 4-328292: 電界発光灯及びその製造方法 (関西日本電気)
- 4-330025: ジクロロベンゼン異性体の分離方法 (東レ)
- 4-330029: 改良されたホルムアルデヒドの反応方法 (旭化成工業)
- 4-330225: 育苗用成型培地 (日本重化学工業)
- 4-330314: ディーゼル機関の触媒式排気浄化装置 (いすゞ自動車)
- 4-330315: ディーゼル機関の触媒式排気浄化装置 (いすゞ自動車)
- 4-330317: ディーゼル機関の触媒式排気浄化装置 (いすゞ自動車)
- 4-330908: 紙質自体の臭気, 溶解微粒子を除く濾紙 (篠崎昌敬)
- 4-330912: 圧力スイング式ガス分離装置 (三菱重工業)
- 4-330916: ガス中の有機物を除去する方法 (松井製作所)
- 4-331281: 容器発熱体 (神戸製鋼所)
- 4-332733: ポリオルガノシロキサン触媒再分布法 (ダウ コーニング)
- 4-332743: スチレン系樹脂組成物の安定化法 (三共有機合成)
- 4-333405: 抗菌性食品搬送用ベルト (横浜ゴム)
- 4-333407: 抗菌性食品搬送用ベルト (横浜ゴム)
- 4-333639: 抗菌性のウール混布帛 (東レ)
- 4-333683: 記録紙の抄紙用パルプ懸濁液の調製方法 (神崎製紙)
- 4-334328: シラン化ゼオライト触媒による炭化水素類の選択的分解法 (三菱油化)
- 4-334332: ヒドロキシ芳香族化合物の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 4-334333: フェノール類の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 4-334512: 排ガス処理装置 (タクマ)
- 4-334525: 排ガス処理装置 (明電舎)
- 4-334526: 排ガス中の窒素酸化物除去方法及び触媒 (住友金属鉱山)
- 4-334527: 窒素酸化物の除去方法 (三菱重工業)
- 4-335098: 冷凍機油中の水分除去法 (三菱重工業)
- 4-335099: 噴霧乾燥洗剤粒子の製造方法 (花王)
- 4-338238: ゼオライト $\beta$ 触媒の改良 (台湾笨乙希工業股ふん)
- 4-338349: エーテルの製法 (モービル オイル)
- 4-338970: 電子写真乾式現像剤 (リコー)
- 4-339898: 非イオン性粉末洗浄剤組成物 (花王)
- 4-340497: ウラン水溶液中のセシウムの分離方法 (三菱重工業)
- 4-341152: 熟成麺の製造方法 (星野物産)
- 4-341178: VA菌根菌の保存方法 (セントラル硝子)
- 4-341346: 排気ガスの浄化方法 (三菱重工業)
- 4-342414: ゼオライト結晶の主成方法 (エヌオーケー)
- 4-342415: 大孔径合成ゼオライトの脱アルミニウム

- ム方法、該方法によって得られる脱アルミニウムゼオライトを含有してなる触媒及び親有機性選択的吸着剤、並びにシリカ主体のゼオライト $\beta$ （ナショナル エルフ アキテヌ プロデュクシオン）
- 4-342416： A型ゼオライトの製造法（神戸製鋼所）
- 4-342417： 結晶性シリコアルミノホスフェート、その製造方法および上記結晶性シリコアルミノホスフェートを用いた吸着剤（テイカ）
- 4-342418： 球形ゼオライト触媒の製造方法（軽質留分新用途開発技術研究組合）
- 4-342501： 原色原形を保つドライフラワーまたは乾燥物の製造方法及び該方法に用いる製造装置（フロンティアインターナショナル）
- 4-342520： 乳濁状浴用剤（日本ユニカー）
- 4-342539： ジクロロトルエンの異性化方法（保土谷化学工業）
- 4-342578： 環状アルケレンイミンの N-アルキル化物の製造法（三菱化成）
- 4-342798： 洗剤組成物（ユニリーバー）
- 4-343802： 抗菌性ブラシ（ヤマトエスロン）
- 4-345700： 高比重衣料用粉末洗剤（旭電化工業、コープクリン）
- 4-346838： キシレン異性化触媒及びキシレン類の異性化反応方法（三菱石油）
- 4-346839： 結晶質アルミノシリケートの押出方法（シェル）
- 4-346840： 触媒の再活性化方法（フィリップス ペトロリウム）
- 4-346841： 触媒の再活性化方法（フィリップス ペトロリウム）
- 4-346892： 純水製造装置（サントリー、タクマ、品川燃料）
- 4-346939： アルキル芳香族化合物の製造方法（旭化成工業）
- 4-346940： ジフェニルエタン類の分解回収方法（旭化成工業）
- 4-347198： 温水洗濯機（シャープ）
- 4-348196： 高嵩密度洗剤組成物の製造方法（ライオン）
- 4-348198： 高嵩密度洗剤組成物の製造方法（ライオン）
- 4-348199： 非イオン性粉末洗浄剤組成物（花王）
- 4-349115： 結晶性シリケートの製造方法（三菱重工業）
- 4-349836： 防汚性水産資材（鐘紡、カネボウ化成）
- 4-349936： 一酸化炭素除去触媒およびその製造方法（松下電工）
- 4-349938： 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（石油産業活性化センター、出光興産）
- 4-349939： 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）
- 4-351643： 低活性高分子物質表面の活性化処理方法（日本石油化学）
- 4-352731： 炭化水素のオレフィン含有混合物を製造する方法（シェル）
- 4-352735： 2,6-ジクロロ-3,5-ジイソプロピルトルエンとその製造方法およびそれらの利用方法（呉羽化学工業）
- 4-352771： プロピレンオキシドの製法（東ソー）
- 4-354533： 防臭性多孔質顆粒材料（明治製菓、大橋典夫）
- 4-354540： 排気ガス浄化用触媒（エヌ イーケム キャット）
- 4-354541： 触媒組成物（ダブリュ アールグレース）
- 4-355126： 耐火性に優れた厚手制振金属板（新日本製鉄）
- 4-355132： 靱性に優れた制振性構造物の製造方法（新日本製鉄）
- 4-356430： アルキルナフタレン異性体の吸着分離法（日揮）
- 4-356436： カルボニル化合物の製造方法（花王）
- 4-356590： 粗オイルシェール油の精製法（新燃料油開発技術研究組合）
- 4-356599： アルキルグリコシド含有粒子及びその製造方法（花王）
- 4-357109： 合成ゼオライトの精製方法（エヌオーケー）
- 4-357178： 不燃性発泡成形材料および不燃性発泡成形体（日光化成）
- 4-358541： 可燃性微粒子と窒素酸化物を除去する触媒及びフィルター（トヨタ自動車、豊田中央研究所）
- 4-358715： NO<sub>x</sub>低減装置（いすゞ自動車）
- 4-358716： NO<sub>x</sub>低減装置（いすゞ自動車）
- 4-358717： NO<sub>x</sub>低減装置（いすゞ自動車）
- 4-359087： 保水材等の製造方法（大成建設、日本磁力選鉱）

- 4-359092: 燃料油組成物 (ネオス)  
4-359934: 合成樹脂発泡体用発泡剤の処理方法 (旭硝子)  
4-359947: ジエン系重合体含有塩化ビニル系樹脂組成物 (旭電化工業)  
4-359948: ジエン系重合体含有塩化ビニル系樹脂組成物 (旭電化工業)  
4-359949: 粉体成型用塩化ビニル系樹脂組成物 (旭電化工業)  
4-359992: 流体接触クラッキング生成物の分溜装置 (モービル オイル)  
4-360000: 非イオン性粉末洗剤製品 (花王)  
4-360841: モノまたは/およびジアルキルナフタレンの製造法 (乾 智行, 関西熱化学)  
4-360842: モノまたは/およびジアルキルナフタレンの製造方法 (乾 智行, 関西熱化学)  
4-361659: 複合繊維から 1 成分を除去する方法 (東レ)  
4-361799: パンツプレス (松下電器産業)  
4-362002: 塩素の工業的分離回収方法 (三井東圧化学)  
4-362004: 塩素の工業的製造方法 (三井東圧化学)  
4-362005: 塩素の工業的製造方法 (三井東圧化学)  
4-362011: 非晶質アルミノ珪酸塩およびその製造方法 (花王)  
4-363109: 塩素ガスの濃縮方法 (三井東圧化学)  
4-363114:  $\text{NO}_x$  の除去方法及び装置 (三菱重工業)  
4-363118: 排ガス中の窒素酸化物の除去方法 (三菱重工業)  
4-363143: 亜酸化窒素分解用触媒および亜酸化窒素含有排ガスの浄化方法 (日本触媒化学工業)  
4-363144: 排ガス浄化触媒および排ガス浄化方法 (東ソー)  
4-363145: 亜酸化窒素の直接接触分解触媒 (三菱重工業)  
4-363146: 排気ガス浄化触媒および排気ガス浄化方法 (東ソー)  
4-363312: 熱可塑性ノルボルネン系重合体水素添加物, その製造方法, それを成形した光学素子基板, 光学素子, 及びレンズ (日本ゼオン)  
4-363346: 抗菌性ポリオレフィン組成物 (東燃化学)  
4-363400: 非イオン性粉末洗浄剤組成物 (花王)  
4-364136: クロロホルムの製造方法 (徳山曹達)  
4-365920: 排気浄化方法 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)  
4-366199: 低級オレフィンを原料とする液状炭化水素混合物の製造方法 (石油資源開発, 藤元 薫)  
4-366334: 超音波加湿器 (松下電器産業, 松下精工)  
4-367448: 生鮮食品用容器 (ネクスタ)  
4-367473: 抗菌性の合成樹脂製容器 (ヤマトエスロン)  
4-367503: 塩素ガスの濃縮方法 (三井東圧化学)  
4-367504: 塩素ガスの濃縮方法 (三井東圧化学)  
4-367508: 膜状層間化合物及びその製造法 (工業技術院長)  
4-367711: 二硫化炭素の除去方法 (東ソー)  
4-367712: チオホスゲンの除去方法 (東ソー)  
4-367713: 窒素酸化物の除去方法 (日本触媒化学工業)  
4-367738: 窒素酸化物除去用触媒 (日本触媒化学工業)  
4-367739: 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)  
4-367740: 窒素酸化物還元除去用触媒及び還元除去方法 (東ソー)  
4-367784: アンモニア含有水の処理方法 (栗田工業)  
4-367785: 低濃度アンモニア含有水の処理方法 (栗田工業)  
4-368339: 有機化合物の接触転化方法 (出光興産)  
4-368340: 芳香族ハロゲン化物の製造方法 (徳山曹達)  
4-368341: 液状炭化水素混合物とメタンの同時製造方法 (石油資源開発, 藤元 薫)  
4-371216: 窒素酸化物の除去方法 (日本石油, 石油産業活性化センター)  
4-371220: 精密濾過膜とその製造方法 (湯浅電池)  
4-371231: 排気ガス浄化用触媒 (エヌ イーケム キャット)  
4-371232: 排気ガス浄化触媒用担体の製造方法 (豊田中央研究所, トヨタ自動車, 東ソー)  
4-372658: 熱可塑性樹脂組成物 (東燃化学)  
4-372659: 熱可塑性樹脂組成物 (東燃化学)  
4-372896: 放射性廃棄物のプラスチックもしくはアスファルト固化体とその作成方法 (日立製作所)  
5-149: 使い捨ておむつ (三菱油化)  
5-234: 液体中に粉体を混合する装置 (触媒化成工業)

- 5-235: 光触媒作用による、炭酸ガス、炭酸イオンまたは炭酸水素イオンの高附加価値物質への変換方法 (太田清久)
- 5-245: 光触媒作用による、炭酸ガス、炭酸イオンの高附加価値物質への変換方法 (太田清久)
- 5-514: インク吐出用ノズルの目詰まり防止機能をもつ保存装置 (リコー)
- 5-812: 石炭灰からのゼオライトの乾燥方法 (新日本製鉄, 産業振興)
- 5-813: 亜鉛導入結晶性アルミノシリケートの製造法およびそれを用いた炭化水素類の水素化分解方法 (日本鉱業)
- 5-838: 乾式曲げ加工可能な建築物曲面用無機質板 (朝日防火板工業所)
- 5-902: 粒剤 (武田薬品工業)
- 5-916: 植物病害防除方法 (花王)
- 5-976: 芳香族ハロゲン化物の製造方法 (徳山曹達)
- 5-1290: 酸化安定で、低温安定な基油及び中間留分の製造 (BASF)
- 5-4002: 変質した抽出有機の再生方法 (住友金属 鉱山)
- 5-4020: 脱臭装置 (川崎製鉄, ダイキ)
- 5-4025: 亜酸化窒素の捕集方法及びその処理方法 (荏原製作所)
- 5-4028: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (キャタラー工業, トヨタ自動車, 東ソー)
- 5-4048: 排気ガス処理触媒及びその製造方法 (三菱重工業)
- 5-4049: 特に噴流層反応器中の飽和カルボン酸の酸化脱水素のための耐摩砕触媒系及びその使用 (エルフ アトケム)
- 5-4813: 石炭灰のゼオライト化反応槽 (新日本製鉄, 産業振興)
- 5-5100: 非イオン性粉末洗浄剤組成物 (花王)
- 5-5204: 吸湿性粒子含有合成繊維の溶融紡糸方法 (鐘紡)
- 5-7426: 栽培植物の生長促進用組成物とその使用方法及び使用器具 (アクアメード)
- 5-7535: 脱臭便座 (松下電器産業)
- 5-7720: 空気再生機 (中部電力, 三菱重工業)
- 5-7724: 気液接触装置 (日立造船)
- 5-7778: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車)
- 5-7797: 空気清浄器 (松下電器産業)
- 5-7798: 空気清浄器 (松下電器産業)
- 5-7858: 結晶性ケイ酸塩廃棄物の固化処理方法 (動力炉核燃料開発事業団)
- 5-8238: ポリイミド樹脂成形品の製造方法 (東レ)
- 5-9018: 石炭灰のゼオライト化スラリーの脱液方法と装置 (新日本製鉄, 産業振興)
- 5-9031: ガラス製品の製造方法 (ビーオーシーグループ)
- 5-9141: ヒドロキシ芳香族化合物の製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 5-9142: フェノール類の製造法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 5-9143: ヒドロキノン及びそのモノエーテルの C-アルキル化法 (ローヌ プーラン)
- 5-9180:  $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法 (住友化学工業)
- 5-9349: ポリプロピレン組成物 (徳山曹達)
- 5-9827: 抗菌性セルロース繊維 (品川燃料, シナネンゼオミック)
- 5-9937: 法面緑化工法及びそれに使用する架橋構造粒子体 (品川燃料, 日特建設)
- 5-15305: 青ウメの鮮度保持方法及び鮮度保持用ガセット袋 (大日本印刷)
- 5-15452: 湯沸し器 (タイガー魔法瓶)
- 5-15739: 脱硝還元剤の供給装置および脱硝還元剤分解触媒 (石油産業活性化センター, 出光興産, バブcock 日立)
- 5-15782: 窒素酸化物接触還元用触媒 (石油産業活性化センター, コスモ石油, 堺化学工業, 工業技術院長)
- 5-15783: 排気ガス浄化用触媒 (三菱重工業)
- 5-15784: 触媒の再生方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 5-15879: 循環使用水処理装置 (サントリー, タクマ, シナネンニューセラミック)
- 5-16124: 押し出し成形用坯土の調製方法 (三菱重工業)
- 5-16952: 多機能中栓 (丸谷化工機)
- 5-16972: 弁当容器 (エス エフ プラン)
- 5-17106: 過酸化水素の製造方法 (三井東圧化学)
- 5-17124: ケイ酸塩/高分子複合体, ケイ酸塩成形体及びそれらの製造方法 (工業技術院長)
- 5-17125: 遷移金属イオン交換担持ゼオライトの処理方法 (エヌオーケー)
- 5-17274: 豆腐かす等の熱処理物 (梅原岑生)
- 5-17383: 1-プロペニルフェニルエーテル類の製

## 造方法 (三菱油化)

5-17414: エチレンアミンの製造法 (東ソー)

5-17460: トリエチレンジアミン類及びピペラジ  
ン類の製造法 (東ソー)5-17461: トリエチレンジアミン類及びピペラジ  
ン類の製造方法 (東ソー)5-17462: トリエチレンジアミン類及びピペラジ  
ン類の製法 (東ソー)5-17615: 重合体発泡粒子の製造方法 (ジェイエス  
ピー)5-17622: 白色導電性粉末およびその製造方法 (日  
本化学工業)5-17648: 粉体成形用塩化ビニル系樹脂組成物 (日  
本ゼオン, ゼオン化成)5-18236: 自動車の排ガス浄化装置 (三菱自動車工  
業)

5-21137: 発熱体 (松下電器産業)

5-21143: 発熱体 (松下電器産業)

5-21274: 分極性電極およびその製造方法 (松下電  
器産業)

## US Patent

US 5160033: OCTANE GASOLINE CATALYST AND PROCESS USING SAME IN A HYDROCRACKING PROCESS (UOP)

US 5160424: HYDROCRACKING, DEHYDROGENATION AND ETHERIFICATION PROCESS (Mobil)

US 5160496: HYDROXYLATION OF PHENOLS/PHENOL ETHERS (Rhone-Poulenc)

US 5160497: PHENOL PRODUCTION PROCESS (Institut Francais du Petrole)

US 5160499: PURIFICATION OF 1,1,1,2-TETRAFLUOROETHANE (Imperial Chemical Industries)

US 5160500: ZEOLITE SYNTHESIS USING AN ALCOHOL OR LIKE MOLECULES (Mobil)

US 5160601: HYDROCARBON CONVERSION WITH OCTANE-ENHANCING CATALYSTS (Chevron Research and Technology)

US 5160603: CATALYTIC CRACKING WITH SULFUR COMPOUND TO THE FEED (Mobil)

US 5160654: LAUNDRY TREATMENT PRODUCT (Conopco Inc)

US 5160657: DETERGENT COMPOSITIONS AND PROCESS FOR PREPARING THEM (Conopco Inc)

US 5161385: REFRIGERANT RECOVERY AND RECYCLE SYSTEM WITH FLEXIBLE STORAGE BAG (-)

US 5161686: ODOR-ABSORBING WEB MATERIAL AND MEDICAL MATERIAL PACKAGES CONTAINING THE WEB MATERIAL;  
SEALED MEDICAL PRODUCT (Kimberly-Clark)

US 5162048: ADDITIVE FOR HYDROCARBON FUELS (Kirsten Inc)

US 5162166: DEVICES PROVIDING ELECTRICAL ENERGY FROM FUEL/OXYGEN MIXTURES (Kerr-McGee)

US 5162276: PREPARATION OF MODIFYING AND USING ALUMINOSILICATES (-)

US 5162285: PREPARING CATALYST FOR THE CATALYTIC OXIDATION OF OLEFINS TO CARBONYL COMPOUNDS  
(Princeton University)

US 5162395: RUBBER COMPOSITION (Bridgestone)

US 5162467: ZEOLITE-CATALYZED GROUP TRANSFER POLYMERIZATION (Du Pont de Nemours, E I &amp; Co)

US 5162591: CATALYTIC OLEFIN HYDRATION FOR ETHER PRODUCTION (Mobil)

US 5162592: ONE-STEP SYNTHESIS OF METHYL T-BUTYL ETHER FROM T-BUTANOL USING MULTIMETAL-MODIFIED  
ZEOLITE CATALYSTS (Texaco Chemical)

US 5162598: CONVERSION OF PROPANE AND BUTANE (Zeofuels Research)

US 5163978: DUAL PRODUCT PRESSURE SWING ADSORPTION PROCESS AND SYSTEM (Praxair Technology)

US 5164071: FLUIDIZED CATALYST PROCESS FOR UPGRADING OLEFINS (Mobil)

US 5164073: CATALYTIC CRACKING CATALYST CONTAINING DIATOMACEOUS EARTH (Akzo N V)

US 5164076: PROCESS FOR THE ADSORPTION OF HYDROGEN SULFIDE WITH CLINOPTILOLITE MOLECULAR SIEVES (UOP)

US 5164108: PROCESS FOR PREPARING HIGH BULK DENSITY DETERGENT COMPOSITIONS (Conopco Inc)

US 5164169: ZEOLITE BETA (Mobil)

US 5164170: SYNTHESIS OF ZEOLITE BETA (Mobil)

- US 5164258 : MULTI-LAYERED STRUCTURE (-)
- US 5164350 : CATALYST COMPOSITION FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS, CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS, AND PROCESS FOR PRODUCING SAID CATALYST (NGK Insulators)
- US 5164351 : CARRIER-SUPPORTED CATALYST FOR THE REMOVAL OF NITROGEN-OXIDES, CARBON MONOXIDE AND ORGANIC COMPOUNDS FROM EXHAUST GASES (-)
- US 5164427 : COLUMN-PACKING MATERIAL FOR GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD FOR PREPARATION, AND APPLICATIONS (Machery, Nagel & Co)
- US 5164459 : METHOD FOR TREATING THE SURFACE OF AN ABSORBENT RESIN (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo)
- US 5164517 : PROCESS FOR PREPARING FLUOROPOLYETHERS AND PERFLUOROPOLYETHERS HAVING NEUTRAL OR FUNCTIONAL END GROUPS AND A CONTROLLED MOLECULAR WEIGHT (Ausimont SPA)
- US 5164527 : PREPARATION OF AROMATIC COMPOUNDS (Imperial Chemical Industries)
- US 5165224 : METHOD AND SYSTEM FOR LEAN PREMIXED/PREVAPORIZED COMBUSTION (United Technologies)
- US 5165247 : REFRIGERANT RECYCLING SYSTEM (Rocky Research)
- US 5165906 : ZEOLITE FROM THE CLASS OF MAZZITE, PROCESS FOR ITS SYNTHESIS, AND ITS USE AS A CATALYST (Nationale Elf Aquitaine)
- US 5166107 : PROCESS FOR PREPARATION OF ANORTHITE SINTERED BODY (Tokuyama Soda)
- US 5166110 : PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF ZIEGLER-TYPE CATALYTIC SOLIDS OR SOLID CONSTITUENTS OF THE SAME (Elf Atochem)
- US 5166111 : LOW-ALUMINUM BORON BETA ZEOLITE (Chevron Research and Technology)
- US 5166112 : ISOMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR ITS USE (Chevron Research and Technology)
- US 5166370 : PREPARATION OF TETRAHYDROFURAN USING A SUPPORTED TRANSITION METAL (Arco Chemical Technology)
- US 5166419 : METHOD FOR PREPARING ALPHA-(4-ISOBUTYLPHENYL) PROPIONIC ACID OR ITS PRECURSOR (Nippon Petrochemicals)
- US 5166432 : PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CYANAMIDE (SKW Trostberg)
- US 5166454 : ETHERIFICATION PROCESS WITH HYDROGEN REJUVENATION (Mobil)
- US 5166455 : PROCESS FOR THE PRODUCTION OF TERTIARY ALKYL ETHERS FROM FCC LIGHT NAPHTHA (Mobil)
- US 5167701 : ZINC-RICH COATING COMPOSITION WITH INORGANIC BINDER (-)
- US 5167797 : REMOVAL OF SULFUR CONTAMINANTS FROM HYDROCARBONS USING N-HALOGENO COMPOUNDS (Exxon Chemical Patents)
- US 5167822 : BUTADIENE ACRYLONITRILE POLYMERIC COATING FOR CHROMATOGRAPHIC PACKING MATERIAL (Biotage)
- US 5167937 : PRODUCTION OF GASOLINE AND ETHER FROM METHANOL WITH FEEDSTOCK EXTRACTION (Mobil)
- US 5167942 : METHODS FOR THE PREPARATION OF MOLECULAR SIEVES, INCLUDING ZEOLITES, USING METAL CHELATE COMPLEXES (Texas University)
- US 5168068 : ADSORBENT-TYPE GAS MONITOR (Harvard College)
- US 5168085 : MULTI-STAGE TWC SYSTEM (Corning)
- US 5168086 : CATALYTIC CRACKING CATALYSIS (Grace)
- US 5168820 : PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CLINKERS (Magindag Steirische Magnesit)
- US 5169413 : LOW TEMPERATURE PRESSURE SWING ADSORPTION WITH REFRIGERATION (Praxair Technology)
- US 5169566 : ENGINEERED CEMENTITIOUS CONTAMINANT BARRIERS AND THEIR METHOD OF MANUFACTURE (Khashoggi)
- US 5169670 : LOW SATURATE FRYING OIL WITH FRIED FLAVOR (Procter & Gamble)
- US 5169812 : CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC COMPOUNDS FROM C2-C6 ALIPHATIC HYDROCARBONS (UOP)

- US 5169813 : DEHYDROCYCLIZATION OR CATALYTIC REFORMING SULFUR TOLERANT ZEOLITE CATALYST (Chevron Research and Technology)
- US 5169814 : CATALYSTS FOR DENITRIZATION (Sakai Chemical)
- US 5169822 : CATALYSTS FOR REMOVAL OF IMPURITIES BY THE HYDROPROCESSING OF HYDROCARBONS (Texaco)
- US 5171331 : PROCESS FOR PRODUCING GASOLINE (Fina Research)
- US 5171333 : METHANE PURIFICATION BY PRESSURE SWING ADSORPTION (UOP)
- US 5171365 : SYNTHETIC ALKALI METAL ALUMINO-SILICATES COMPOSITIONS AND THEIR METHODS OF PREPARATION (Huber)
- US 5171422 : PROCESS FOR PRODUCING A HIGH QUALITY LUBE BASE STOCK IN INCREASED YIELD (Mobil)
- US 5171424 : MAGNETIC SEPARATION OF OLD FROM NEW CRACKING, CATALYST BY MEANS OF HEAVY RARE EARTH "MAGNETIC HOOKS" (Ashland Oil)
- US 5171553 : CATALYTIC DECOMPOSITION OF N<sub>2</sub>O (Air Products and Chemicals)
- US 5171556 : BETA TYPE ZEOLITE AND ITS PREPARATION PROCESS (Institut Francais du Petrole)
- US 5171691 : METHOD FOR CONTROLLING MULTISTAGE REFORMING PROCESS TO GIVE HIGH OCTANE BARREL PER CALENDAR DAY THROUGHPUT (Chevron Research and Technology)
- US 5171890 : PROCESS FOR PREPARING METHYL- AND ETHYL-SUBSTITUTED PRIMARY ANILINES (Du Pont)
- US 5171906 : PROCESS FOR TREATING BY-PRODUCT OIL (Nippon Petrochemicals)
- US 5171912 : PRODUCTION OF C<sub>5</sub>+ GASOLINE FROM BUTANE AND PROPANE (Mobil)
- US 5171915 : ALKYLAROMATIC LUBRICANTS FROM ALPHA-OLEFIN DIMER (Mobil)
- US 5171916 : LIGHT CYCLE OIL CONVERSION (Mobil)
- US 5171922 : PROCESS FOR SEPARATING PARA-XYLENE FROM A C<sub>8</sub> AND C<sub>9</sub> AROMATIC MIXTURE (UOP)
- US 5171923 : RECYCLE FOR PROCESS FOR PURIFICATION OF LINEAR PARAFFINS (Bxxon Chemical)
- US 5172544 : METHOD FOR POWER GENERATION WITH GAS TURBINE USING GASIFIED FUEL OF INFERIOR QUALITY (Mitsubishi Jukogyo)
- US 5172550 : CONTROL APPARATUS FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE (Toyota Jidosha)
- US 5173174 : METAL-TOLERANT FCC CATALYST AND PROCESS (UOP)
- US 5173278 : DENITRIFICATION OF FLUE GAS FROM CATALYTIC CRACKING (Mobil)
- US 5173281 : SYNTHESIS OF A SYNTHETIC POROUS CRYSTALLINE MATERIAL (Mobil)
- US 5173282 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE MORDEHITE-TYPE MATERIAL (Mobil)
- US 5173462 : INDUSTRIAL ADSORBENTS BASED ON LOW-SILICA X ZEOLITES, FOR NON-CRYOGENIC SEPARATION OF AIR GASES, AND THEIR MANUFACTURE PROCESS (Ceca)
- US 5173463 : KAOLIN CONTAINING FLUID CRACKING CATALYST (Petroleo Brasileiro)
- US 5174111 : EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE (Toyota Jidosha)
- US 5174231 : WATER-BARRIER OF WATER-SWELLABLE CLAY SANDWICHED BETWEEN INTERCONNECTED LAYERS OF FLEXIBLE FABRIC NEEDLED TOGETHER USING A LUBRICANT (American Colloid)
- US 5174890 : CATALYTIC CRACKING USING A METALS SCAVENGING COMPOSITION (Union Oil)
- US 5174918 : STABLE AQUEOUS SUSPENSIONS OF DETERGENT ZEOLITES AND FOUR OXO-ALCOHOL ETHOXYLATES (Degussa)
- US 5174977 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE ZSM-5-TYPE MATERIAL (Mobil)
- US 5174979 : MIXED ION-EXCHANGED ZEOLITES AND PROCESSES FOR THE USE THEREOF IN GAS SEPARATIONS (UOP)
- US 5174981 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE ZSM-5-TYPE MATERIAL (Mobil)
- US 5175135 : ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS TO ALKYLATES ENRICHED IN THE LINEAR SUBSTITUTED ISOMERS (Dow Chemical)
- US 5175310 : PROCESS FOR PRODUCING ALKYLTHIO- AND ARYLTHIO-SUBSTITUTED CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR

## THIOESTERS (Elf Atochem)

- US 5175329 : PRODUCTION OF ORGANOSILANES FROM POLYSILANES (Dow Corning)
- US 5175375 : SELECTIVE ORTHO PROPYLATION OF PHENOL OVER LARGE PORE ZEOLITE (Mobil)
- US 5176100 : AQUARIUM WITH CLOSED WATER RECIRCULATORY SYSTEM FOR CULTURING FISH AND SHELLFISH (Okabe)
- US 5176108 : BORON-BASED ODOR CONTROL ANIMAL LITTER (Clorox)
- US 5176719 : UPGRADING C4 MIXED HYDROCARBONS BY TRANSHYDROGENATION AND ISOBUTENE ETHERIFICATION (Mobil)
- US 5176814 : METHOD OF COOLING WITH AN ENDOTHERMIC FUEL (United Technologies)
- US 5176817 : HYDROCARBON CONVERSION PROCESS EMPLOYING A SUBSTITUTED ALUMINOSILICATE COMPOSITIONS (UOP)
- US 5176883 : ALKYLATION OF ORGANIC AROMATIC COMPOUNDS (Chemical Research & Licensing)
- US 5177041 : CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS FROM DIESEL ENGINES (Nippon Shokubai)
- US 5177117 : CONTROLLED RELEASE CATALYSTS AND CURING AGENTS FOR MAKING POLYURETHANE AND/OR POLYISOCYANURATE PRODUCT (Air Products and Chemicals)
- US 5177279 : INTEGRATED PROCESS FOR CONVERTING METHANOL TO GASOLINE AND DISTILLATES (Mobil)
- US 5177280 : PROCESS FOR PRODUCING ALKYL BENZENES USING A CATALYST BASED ON A DEALUMINIZED Y ZEOLITE AND A CATALYST BASED ON A DEALUMINIZED MORDBENITE (Institut Francais du Petrole)
- US 5177281 : DOUBLE BOND ISOMERIZATION OF 1-OLEFIN CONTAINING FEEDS USING ZSM-22, ZSM-23 OR ZSM-35 (Mobil)
- US 5177284 : CATALYSTS/PROCESS TO SYNTHESIZE ALKYLATED NAPHTHALENE SYNTHETIC FLUIDS WITH INCREASED ALPHA/BETA ISOMERS FOR IMPROVING PRODUCT QUALITIES (Mobil)
- US 5177285 : PROCESS FOR WET AROMATIC ALKYLATION AND DRY AROMATIC TRANSALKYLATION (UOP)
- US 5177287 : CATALYST COMPOSITION, PROCESS FOR CRACKING NON-AROMATIC HYDROCARBONS AND PROCESS FOR ISOMERIZING C8 AROMATIC HYDROCARBONS (Teijin Petrochemical)
- US 5177295 : PROCESS FOR SEPARATING PARA-XYLENE FROM A C8 AND C9 AROMATIC MIXTURE (UOP)
- US 5177298 : LIQUID PHASE ADSORPTION PROCESS (UOP)
- US 5177299 : RECOVERY OF HIGH OCTANE COMPONENTS FROM ISOMERATES (UOP)
- US 5177300 : PROCESS FOR SEPARATING NAPHTHALENE FROM SUBSTITUTED BENZENE HYDROCARBONS (UOP)
- US 5178748 : CATALYTIC REACTIONS USING ZEOLITES (Imperial Chemical)
- US 5178768 : MIXED FILTER BED COMPOSITION AND METHOD OF USE (Pall)
- US 5178832 : SELECTIVE IMMOBILIZATION AND DETECTION OF MYCOTOXINS IN SOLUTION (Texas A & M Univ.)
- US 5179051 : HIGH DENSITY LITHIUM-BASED CERAMICS FROM ZEOLITES (UOP)
- US 5179052 : ONE STEP SYNTHESIS OF METHYL T-BUTYL ETHER FROM 5-BUTANOL USING FLUOROSULFONIC ACID-MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS (Texaco Chemical)
- US 5179053 : TREATING EXHAUST FROM A COMPRESSED NATURAL GAS-FUELED ENGINE (Ford Motor)
- US 5179054 : LAYBRED CRACKING CATALYST AND METHOD OF MANUFACTURE AND USE THEREOF (Mobil)
- US 5180402 : DYED SYNTHETIC FIBER COMPRISING SILVER-SUBSTITUTED ZEOLITE AND COPPER COMPOUND, AND PROCESS FOR PREPARING SAME (Toray)
- US 5180491 : APPARATUS FOR REMOVAL OF IRON FROM DRINKING WATER (Ametek)
- US 5180585 : ANTIMICROBIAL COMPOSITIONS, PROCESS FOR PREPARING THE SAME AND USE (Du Pont)
- US 5180701 : PROCESS FOR EXTRUDING CRYSTALLINE ALUMINOSILICATES (Shell Oil)
- US 5180855 : PROCESS FOR THE PREPARATION OF CITRAL (Rhône-Poulenc)
- US 5180862 : PROCESS FOR ISOMERIZING TRICHLOROBENZENE (Toray)
- US 5181942 : CONTINUOUS METHOD FOR REMOVING OIL VAPOR FROM FEED GASES CONTAINING WATER VAPOR (BOC Group)



- US 5182012 : CRYSTALLINE SILICATE CATALYST AND PROCESSES USING THE CATALYST (Chevron Research and Technology)
- US 5182044 : ZEBOLITE CONTAINING LIQUID DETERGENT COMPOSITION (Lion)
- US 5182086 : OIL VAPOR EXTRACTION SYSTEM (-)
- US 5182242 : CATALYSTS BOUND WITH LOW ACIDITY REFRACTORY OXIDE (Mobil)
- US 5182243 : PROCESS FOR PREPARING FLUIDIZED CRACKING CATALYSTS FROM EQUILIBRIUM FLUIDIZED CRACKING CATALYSTS (Engelhard)
- US 5182304 : N-LOWER ALKYL NEODECANAMIDE INSECT REPELLENTS (Colgate-Palmolive)
- US 5182318 : COATING COMPOSITION CONTAINING METAL-COATED MICROSPHERES EXHIBITING IMPROVED RESISTANCE TO ENVIRONMENTAL ATTACK OF METALLIC SUBSTRATES (-)

— 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

## — 編集後記 —

桜前線が去ったと思う間もなく、南から続いて緑の波が北上してきた。樺や山紅葉の芽吹きも繊細であるが、5月の声を聞くとやがて山野はぶなや柏の大振りな緑に包まれる。厳しい冬の間、どこにこれだけのエネルギーを蓄えていたのか、日を追って成長する姿に遠慮のない生命の躍動を感じる。

かつて、生体の化学反応速度は遅いと聞いたが、明らかに訂正を要する。「バラの木にバラの花咲く なにごとの 不思議なけれど」との歌がある。詩の世界での逆説的表現の絶妙さであろうか。科学に目覚めた者としては、この時節に1週間の誤差もなく、遺伝子情報に従って組織を合成し、さりげなく開くバラをみて、その精緻な反応制御に驚く外はない。

ゼオライト研究会も10周年を迎えた。これまでに多くの研究者がゼオライトの魅力に取り付かれ、ゼオライトとともに育って来た。Vol.10 No.1には富永、原、小泉の諸先生に興味深い往時の思い出を綴って戴いた。また、この機会にニュースレターのカバーデザインを一新し、新たな出発を期した。

なお、今年から編集委員として勝田、辰巳、高橋の三氏に参加して戴くことになった。退任された丹羽氏には、発刊当初よりお世話になり、心より感謝申し上げます。8月に名古屋で予定されているZMPC '93では世界の研究者との再会が楽しみである。

5月6日 T. U. 記

## 「ゼオライト」編集委員

|                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| 上 松 敬 禧 (委員長 理事 千葉大工) | 鈴 木 利 英 (川崎製鉄)    |
| 勝 田 匡 俊 (理事 丸善石油化学)   | 高 橋 武 重 (鹿児島大工)   |
| 大 串 勉 (触媒化成工業)        | 辰 巳 敬 (東大工)       |
| 荻 原 成 騎 (東大理)         | 中 田 真 一 (千代田化工建設) |
| 後 藤 義 昭 (龍谷大理工)       | 仁 田 健 次 (出光興産)    |
| 佐 藤 洋 (住友化学工業)        | 森 下 悟 (東ソー・ゼオール)  |
| 多 田 国 之 (東レ)          | 八 嶋 建 明 (東工大理)    |
| 寺 崎 治 (東北大理)          | 山 崎 淳 司 (早大理工)    |

ゼオライト Vol.10, No.2 平成5年6月1日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1  
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内  
電 話 (03) 3726-1111 内線 2123  
FAX (03) 3729-8499

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 FAX (03) 3918-7385