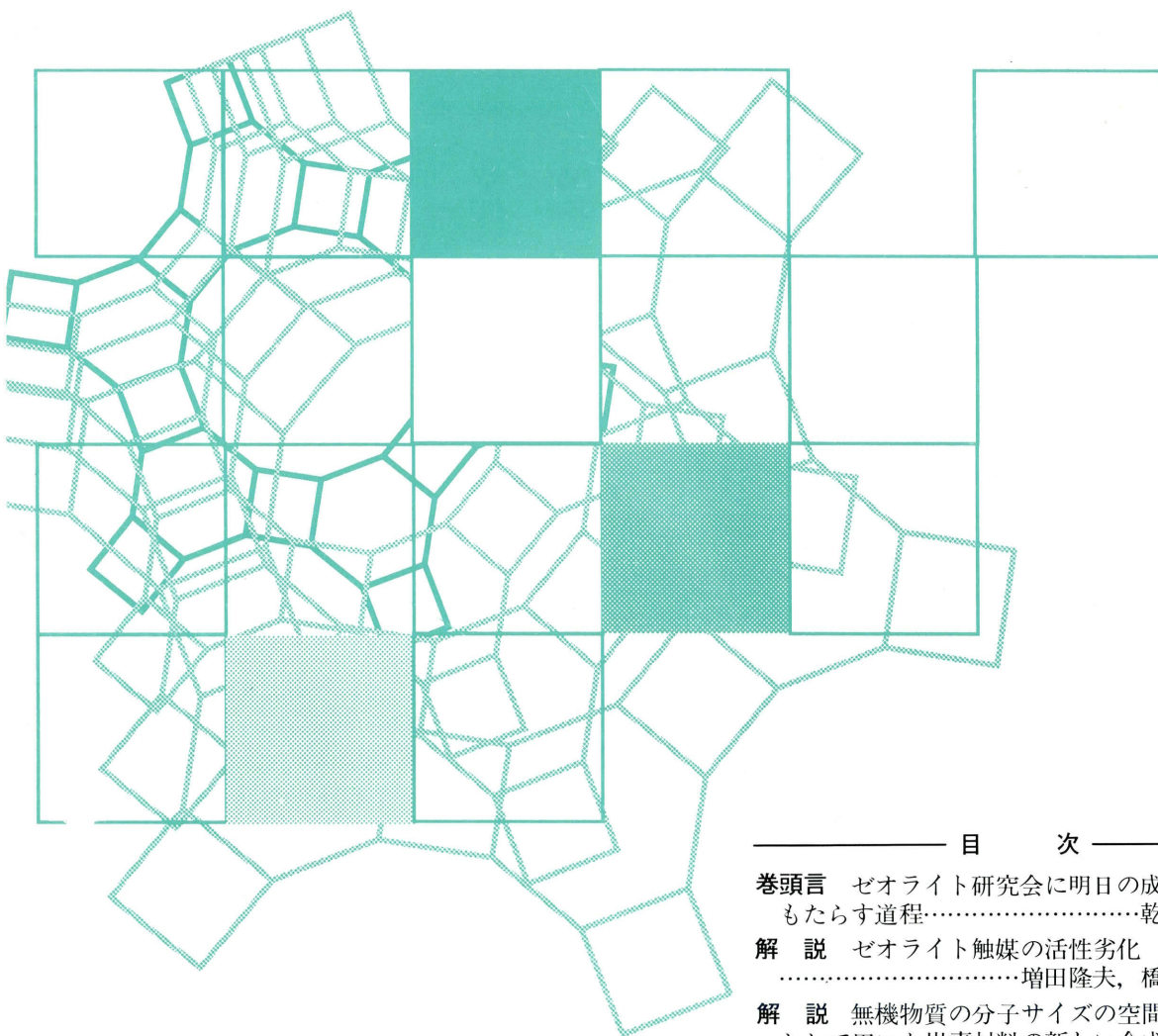


Vol.11  
No. 1  
1994

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS

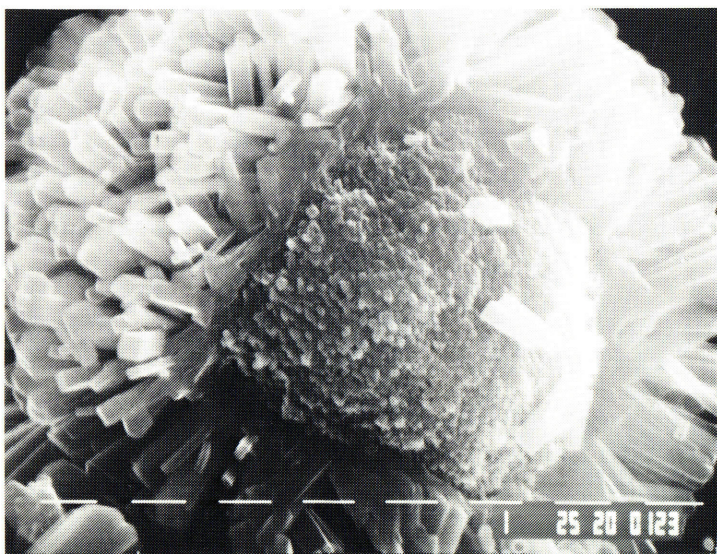


### 目 次

- 巻頭言 ゼオライト研究会に明日の成功も  
もたらす道程……………乾 智行… 1
- 解 説 ゼオライト触媒の活性劣化  
……………増田隆夫, 橋本健治… 2
- 解 説 無機物質の分子サイズの空間を鋳型  
として用いた炭素材料の新しい合成法  
……………京谷 隆, 富田 彰…18
- 解 説 天然ゼオライト研究の最近の動向  
—国際会議 Zeolite'93より— ……飯島 東…28
- 平成5・6年度理事会および総会……………35
- 会則(38) レポート(39) 文献紹介(43,44)  
お知らせ(47) 最近の公開特許から(53)  
法人会員名簿(71)

ゼオライト研究会  
Japan Association of Zeolite

分野別総目次 Vol.1～Vol.10 ……………66



1  $\mu$ m

### MFI 型ゼオライト

(提供：三 菱 石 油 (株) 清水和友  
千代田化工建設 (株) 近藤忠美)

## 《巻頭言》

ゼオライト研究会に明日の成功も  
もたらす道程京都大学工学部教授 乾 智 行  
(ゼオライト研究会会長)

ゼオライトニーズレターも、今年第11巻の発刊となる。見掛けは小冊子であるが、内容は常に最先端の課題が取り上げられ、また、頻繁に世界各地で開催されるゼオライトが関与する国際会議のレポートにも事欠かない。関連特許や学会でのゼオライト関係の講演タイトルの紹介も旺盛である。その結果、稀にみる有用性と効果性が高く刺戟の大きい会誌となっていることは大変頼もしいことである。無論、歴代の編集委員の方々の献身的なご尽力の賜物であるが、ゼオライトが秘める多面的な可能性とその魅力がバックボーンを成していることも否めない。

毎号の冒頭、裏表紙を飾るのは、しばしば、合成された各種のゼオライトの見事な走査電子顕微鏡写真である。選び抜かれた秀逸な作品が提供されていることもあって、その結晶構造自体の特殊性や新規性に注目するだけでなく、誰しもまず、その巧まざる芸術的な影像に惹かれずにはおれないであろう。これからこの企画は成功し続けるに違いない。世界中にその提供先を拡げれば果てしない。事実、当初しばらくは、ベルギー、ナミュールのノートルダム大学のゼリミール・ガベリカ博士の提供されたものが続いた。本来、彼の専攻は鉱物学で、30万種類に及ぶ鉱石類の収集家としても知られている。クリスタル全般に全霊を打ち込むほどの愛着を持っていて、その深い造詣とセンスでゼオライトの合成とその機構解明に当たっている。モービル社自身以外でZSM-5を最初に合成したのも彼らのグループだという自負もっている。かつて3ヶ月間私の研究室に滞在していたが、ゼオライトが持つ触媒機能などについては、あまり関心が深まらないように見えた。

天然に産出するゼオライトは、その生成条件が限られていることもあってあまり多くはない。これらの主なものの人工合成が比較的初期にユニオンカーバイド社のリンデディビジョンなどで達成されたのは、天然という模範があったことにもよろう。これに比べ、理論上考えられるゼオライト構造は、狭義のアルミノ・シリケートだけ考えても数千種類にのぼり、ゼオライト類似体や、同形置換体を考え合わせると、それこそ無限に近い可能性が残されている。欧米の研究者には、ガベリカ氏のように合成とその構造の同定分野に興味の対象を置いた研究者が、

日本に比べれば随分多い。このような特徴は、その文化に根ざすところも大きく、わが国で急にという訳にも行かない。

こうしたヨーロッパなどの特徴に比べ、日本では、ゼオライト関係の研究件数が最も多いのは、ゼオライトの触媒機能を追究する分野であろう。この分野は確かに重要ではあるが、高い選択性と活性と寿命を兼ね備え、しかも産業界の要請する課題にも応え得るような優秀な機能を備えたゼオライト触媒の開発に辿り着くには、大変な道のりである。このピラミッドの頂上を極めるような全過程を、特定の研究グループ単独で成し遂げるにはあまりにも多大な労力と時間を要するよう見える。いきおい、合成や物性測定段階は、比較的疎略になったり、あるいは、借り物のゼオライト材料を修飾する程度で通過することになるので、学術上は、見る者によっては隙だらけの研究経過となりがちになる。にもかかわらず、触媒開発に携わる者には、この全過程を見透し、実現することに努力を傾けることを避けて通れない。

この課題に対するように、限られた時間と人員と経費で、しかも指導原理を打ち立てると言った次元の要請は、大学において最も求められているが、そのためには、不断に事象の選択と絞り込みが必要であって、研究者の該博な知識と透徹したフィロソフィーが求められる。1986年に第7回国際ゼオライト会議、1990年にCMPC、1993年にZMPC '93を開催してそれぞれ成果を収めたゼオライト研究会が、引続き次の開催を惰性でなく、世界から要請される自発的なものとするには、今、わが国のゼオライト研究にも熱気のある新しい息吹が期待されよう。昨日の成功は明日の成功を保障しない。今年は、ZMPC '93の直後で、新しいロジスティック曲線を描き始めるには、余裕のもてる格好の時期に当たる。ともすれば発表件数の増え続けるゼオライト研究発表会では、今年は精選した件数として、一件当りの時間も掛けて、一会場で真剣に耳を傾ける機会とすることも一考に値するのではなからうか。ゼオライト研究会の明日の成功ももたらす道筋を考える年としたい。

## 《解 説》

## ゼオライト触媒の活性劣化

増田 隆 夫 , 橋 本 健 治

京都大学工学部化学工学教室

ゼオライト固体触媒は、その結晶内に低級炭化水素の分子サイズとほぼ同じサイズの径の細孔を持つため、高い形状選択性を示す。しかし、その細孔構造に起因する劣化は従来の金属酸化物触媒に見られない特異なものである。本解説では、コーク付着とシンタリングにともなう劣化を解説する。コーク付着では、コークの生成機構、温度依存性、酸特性の影響、付着場所、劣化機構、拡散係数の変化、劣化のモデル、燃焼再生反応を取り扱い、ゼオライトの細孔構造と酸特性と関係づけて述べる。コーク付着した触媒の燃焼再生反応では触媒は高温・水蒸気雰囲気下にさらされる。この条件下ではシンタリングが進行し、脱アルミ等がおきて触媒活性は不可逆的に劣化する。シンタリングについては、その機構と対応策についてふれる。

## 1. はじめに

ゼオライト触媒は、固体酸触媒の一つであり、その結晶内に0.3~0.8 nmの径のマイクロ孔を持つため、従来の触媒には見られない高い形状選択性を示す。そのため、ゼオライト触媒は石油化学に代表される化学工業分野に限らず、多くの化学反応に使用されている。

触媒の本来の定義は『触媒は反応の前後において不変であり、化学平衡に影響を与えず、化学反応の速度のみを著しく増加あるいは減少させるもの』<sup>1)</sup>であり、触媒には劣化とか寿命という概念はなかった。しかし、実際の反応操作においては反応の経過時間(触媒の使用時間)と共に活性が変化する。これを触媒の活性劣化という<sup>2~5)</sup>。

劣化の原因として次の3つに大きく分けられる。

- (1) 反応と同時に起こる有害物質の吸着(被毒)、
- (2) 炭素質(コーク)の付着による活性点の減少、
- (3) 高温下のシンタリング(焼結)による触媒の活性劣化。

(1)の被毒とは触媒毒が触媒活性点に吸着して触媒活性を低下させるものである。例えば、ゼオライトへのピリジンやキノリンなどの塩基性有機物や、Na金属による被毒がそれに相当する。

(2)のコーク付着では反応物、中間体そして生成物がそれぞれ副反応を起こし、炭素質物質を析出させる。その結果、酸点が被覆されたり、細孔が閉塞されて反応物質が酸点に到達できなくなり、見かけ

の触媒活性が低下する<sup>6,7)</sup>。また、Ni金属が付着するとNiが脱水素反応に活性であるため、コーク生成が促進される。

(3)シンタリングの定義は、“ある雰囲気下の加熱により触媒が熱的安定状態に移行する。その過程で、触媒の比表面積が減少したり活性中心となりやすい結晶の格子不整組織が減少もしくは消失する現象”である。ゼオライト触媒は熱力学的に不安定な状態、もしくは準安定状態の物質であるためにシンタリングの現象は避けられない。シンタリングを受けると、ゼオライト骨格からの脱アルミや、骨格構造の破壊が進行する<sup>8)</sup>。一般に、シンタリングは被毒やコーク付着した触媒を燃焼再生する時に進行する。また、V金属は付着すると高温・水蒸気雰囲気下で、ゼオライトの骨格構造の破壊が促進される。

見かけの活性劣化と、上記の各劣化の間の関係を図1に示す。新触媒の反応速度を $(-r_{Am})_0$ として任意の反応時間での反応速度を $(-r_{Am})$ としている。反応の進行とともに(1)と(2)に起因する劣化により $(-r_{Am})/(-r_{Am})_0$ の値が低下する。プロセスの上で必要な目的物の生成速度が得られなくなる前に、触媒は再生される。再生反応では被毒物質とコークは燃焼除去される。その際に、触媒は高温下、酸化および水蒸気雰囲気(被毒物質やコークに含まれる水素の燃焼による水蒸気発生)にさらされる。そのため、シンタリングが進行し、活性は完全に元に戻らない。工業的には反応と再生が繰り返され、最



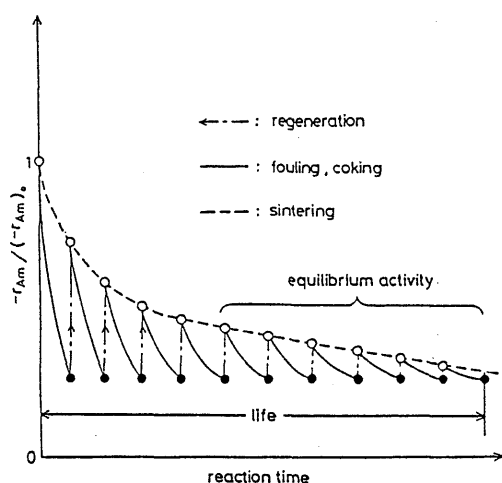


図1 被毒、コーク付着とシンタリングによる活性低下

終的に再生しても活性がある許容値に戻らないときに、触媒は交換される。そのときまでの使用時間が触媒の寿命となる。

このように、(1)の被毒(Na金属による被毒の場合は再生不可)と(2)のコーク付着は、再生可能な劣化である<sup>9)</sup>。しかし、(3)のシンタリングは不可逆的变化であり、工業触媒の平衡活性と寿命が決定される。

(1)の被毒については反応原料の精製の問題になる。しかし、(2)のコーク付着は反応原料を高度に精製しても大なり小なり進行する。また、劣化した触媒を燃焼再生する以上、(3)のシンタリングも必ず進行する。そこで、ここでは、ゼオライト固体触媒で重要な(2)のコーク付着、そして(3)のシンタリングによる活性劣化について考える。

## 2. コーク付着による活性劣化

ゼオライト触媒を用いた気・固触媒反応では、まず①反応物質がガス流体から触媒粒子外表面に移動し、②粒子内のマクロ孔を拡散して、ゼオライト結晶外表面に到達する。そして③結晶内のミクロ孔内を拡散する。さらには④酸点上で反応し、⑤反応生成物がミクロ孔、そしてマクロ孔を拡散して、触媒粒子外表面へ移動し、⑥最終的にガス流体に入る。

コークは主に、④の過程で副反応として生成する。そこで、コーク付着によるゼオライト触媒の活性低下は、以下の2つに分類することができる。〔I〕生成したコークは酸点を覆い、反応物質と酸点が接触

できなくなり、触媒活性が低下する。

〔II〕生成したコークが細孔径を小さくして、③および、⑤の速度を低下する。またはコークが完全に細孔を閉塞して、内部にある酸点と反応物質が接触できず、見かけ上、酸点が消失する。

〔I〕は一般の複合酸化物触媒の活性低下の主な原因である。一方、〔II〕による活性低下は低級炭化水素の最小分子径とほぼ同じサイズの径の細孔を有するゼオライトに多く見られる。そこで、まず、〔I〕のコーク付着による酸点被覆について考え、ついで、〔II〕の細孔閉塞について概観する。

### 2.1 コークの生成機構<sup>10~22)</sup>

一般に反応物質がオレフィンである場合には酸点からプロトンが付加されて、生成するカルボニウムイオンがコーク生成の開始剤となる。また、反応物質がパラフィンの場合には分解生成物のオレフィンが、コーク生成の開始剤となる<sup>14)</sup>。

GuisnetとMagnouxはUSYゼオライト、モルデナイト、HZSM-5、エリオナイトを用いて*n*-ヘプタンの反応を行い、コーク生成の機構について研究を行った<sup>15)</sup>。まず、*n*-ヘプタンが分解して生成した低分子のオレフィンが酸点上で反応し、環化・脱水素反応を経由してナフタレンを形成する反応機構を報告している。これを繰り返すことで、不揮発な多環芳香族が生成し、コーク前駆体となる。

反応物質が芳香族の場合には、プロトン付加(ブレンステッド酸点)で生成するカルボニウムイオン、または電子対を反応物質から引き抜く(ルイス酸点)ことで生成するカルベニウムイオンが開始剤となる。Magnouxら<sup>16)</sup>はUSYゼオライトを用いたトルエンの不均化反応を行い、図2に示すようなトルエンからフェナントレンやアントラセンができる機構を提案している。環化・脱水素反応が進行し、多環芳香族が形成される様子がわかる。

ピペリジンのように、反応物質の分子内に窒素原子などを含む場合も同様の反応機構を考えることができる<sup>17)</sup>。

パラフィンからコーク前駆体である多環芳香族が生成する反応機構を、USYを用いた*n*-ヘキサンの反応を例に模式的に図3に示す<sup>20)</sup>。また、図中には示されていないが、生成したオレフィンや単環芳香族は酸点上で付加反応を受け、さらに環化・脱水素反応によってコーク前駆体である多環芳香族となる。この反応機構は付着したコークを分析することで調べることができる。

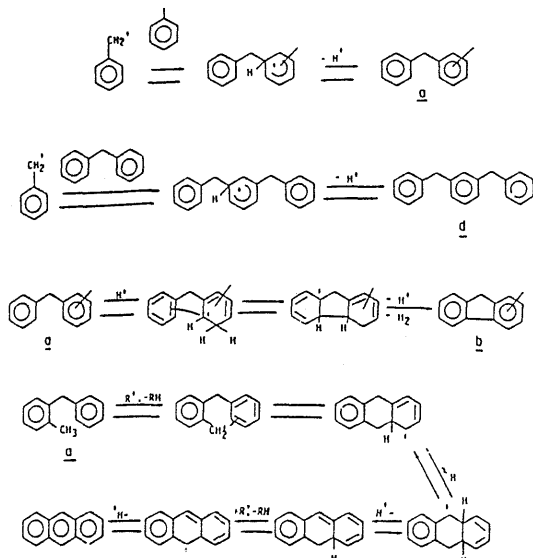


図2 酸点上でのトルエンの高分子化の機構

コークの分析ではまず、ゼオライトを弗化水素溶液で溶かし、ジクロロメタンで溶媒抽出する。ついで、ジクロロメタンの溶液に溶解した物質はガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、H-NMR, GC-MS で分析する。溶けない部分は元素分析により水素原子と炭素原子の比 H/C を測定するとともに、電子顕微鏡や EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) により物理的特性を調べる<sup>15, 18)</sup>。

図4 はエリオナイトを用いた *n*-ヘプタンの反応で生成したコークをガスクロマトグラフィーで分析した結果を示す<sup>19)</sup>。コーク付着量が 0.5 wt % では2環程度の芳香族がコークの主成分であるが、5 wt % になると、3~4環の芳香族が中心となる。また、

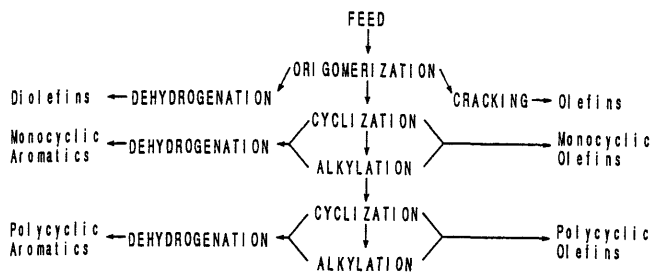


図3 Reaction pathways in the formation of minor products. The spectrum of minor products observed suggests this generalized pathway for their formation from *n*-hexene. A definite progression of dehydrogenated species toward aromatic product was noted.

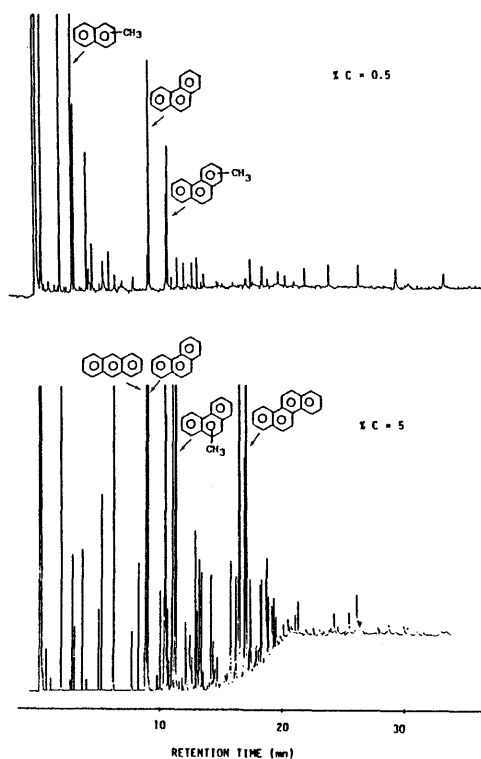


図4 Gas-phase chromatograms of solvent extracts obtained after dissolution of the zeolite by hydrofluoric acid. The formulas of the main components are indicated.

酸点上で水素移行反応が進行して H/C が1よりも小さいコーク(ベンゼンよりも水素の比率が小さい)は溶媒で抽出できなくなる。図5はコーク中の H/C 値と溶媒抽出量をコーク付着量に対して点綴した結果を表わす<sup>19)</sup>。コーク付着量が増加するに従い、H/C 値は下がって行く。同様に溶媒抽出量(R)も下がって行く。ただし、Rは0.5~1 wt %で増加している。これは、この範囲では見かけ上コークと思われる物質の多くは吸着している低級炭化水素(イソブテン等)であり、弗化水素処理の間に揮発するためである。

図6はコーク中の全水素原子の内、芳香族型水素の割合( $H_{AR}$ )をコーク付着量に対して点綴した結果を示す<sup>15)</sup>。芳香族型の水素原子がコーク付着量の増加にともない増えている様子がわかる。ZSM-5 については

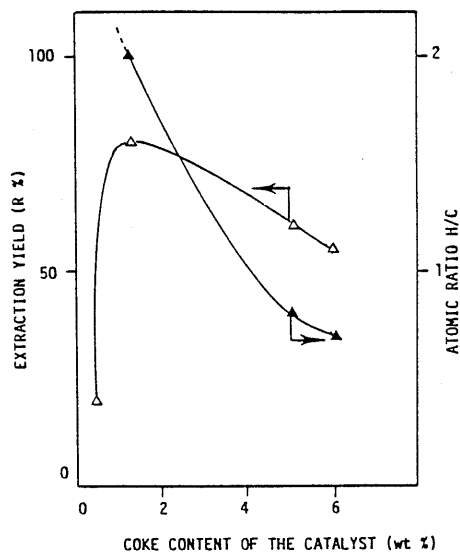


图5 Yield coke recovered in methylene chloride ( $R$ ) and atomic H/C ratio as functions of the coke content (wt %).

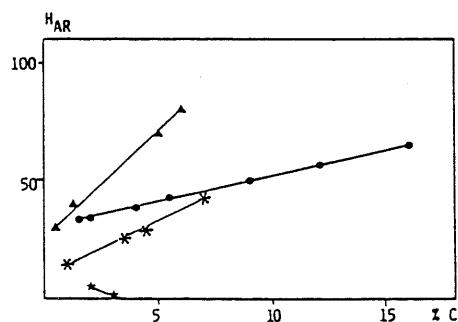


图6 Analysis of the soluble coke H NMR: Change in the percentages of aromatic protons ( $H_{AR}$ ) versus the coke percentage (%C). USHY (●), HMOR (★), HZSM5 (\*) and HERI (▲).

表1 Formulae of the main components of the coke soluble in methylene chloride.

Coke (wt%)	Main families	Main components		
		Formula	bp <sub>760</sub>	Size Å
0.5	$C_nH_{2n-12}$ 	$C_{11}H_{10}$	240	6 × 7
	$C_nH_{2n-18}$ 	$C_{15}H_{12}$	340	6.5 × 8.5 6 × 9.5
1.2 and 5	$C_nH_{2n-18}$ 	$C_{14}H_{10}$	340	6.5 × 8.5 6 × 9.5
	$C_nH_{2n-24}$ 	$C_{18}H_{12}$	450	6.5 × 12
	$C_nH_{2n-30}$ 	$C_{22}H_{14}$	450	8.5 × 13.5
	$C_nH_{2n-36}$ 	$C_{26}H_{16}$	450	8.5 × 15
	$C_nH_{2n-16}$ 	$C_{14}H_{12}$	300	6 × 9.5
	$C_nH_{2n-22}$ 	$C_{18}H_{14}$	375	8.5 × 12
	$C_nH_{2n-28}$ 	$C_{22}H_{16}$	450	8.5 × 15
	$C_nH_{2n-34}$ 	$C_{26}H_{18}$		10 × 15
	$C_nH_{2n-40}$ 	$C_{30}H_{20}$		13 × 15
6	$C_nH_{2n-18}$ 	$C_{14}H_{10}$	340	6.5 × 8.5 6 × 9.5
	$C_nH_{2n-24}$ 	$C_{18}H_{12}$	450	6.5 × 12

後述するように細孔の影響でパラフィン型のコークが多く、芳香族型の水素は増えていない。これらの沸点は高く(表 1<sup>19)</sup>)、また高分子化することで拡散が遅くなり、事実上酸点上で形成された後は、酸点を覆ってしまい、さらなる脱水素を受けるため、コークとみなすことができる。

## 2.2 コーク生成の温度依存性<sup>18, 28~29)</sup>

コークの性状および生成速度は反応温度に強く影響を受ける<sup>28)</sup>。ZSM-5を用いたトルエンのメチル化反応では、主反応の活性化エネルギーは約80 kJ/mol、劣化速度の活性化エネルギーは50 kJ/molである<sup>24)</sup>。このように、主反応ほどではないが、コーク付着にともなう劣化速度の温度依存性は強い。

Moriら<sup>28)</sup>は種々のゼオライトを用いた $n$ -ヘキサンの分解反応をパルス法で行い、各パルスにおけるコークの収率を反応温度を変えて行った(図7)。図中、HMはモルデナイト、HYはY型ゼオライト、HZはZSM-5ゼオライトを表し、図説明中の数字は反応温度である。ZSM-5を除いて、コーク収率は高温ほど大きくなるのがわかる。

図8はUSYを用いたトルエンの不均化反応を行ったときに生成するコークの性状と反応温度の関係を示す<sup>18)</sup>。温度上昇に従い多環芳香族が高分子化し、最終的にジクロロメタンに溶けない物質(non soluble coke)になる。これは、反応温度の上昇にともない、付加反応、環化・脱水素反応が促進されるためである。

## 2.3 コーク生成と酸点の関係<sup>18, 19, 25~28)</sup>

ゼオライト触媒の活性点である酸点の強度とコーク付着速度は密接に関係する<sup>18, 26~29)</sup>。例えばオレフィンの反応を考える場合、まずオレフィンが酸点上に吸着し、カルボニウムイオンを形成し、別のオレフィン分子と結合して2量化する。それを繰り返す、順次、酸点から脱離することで主反応が進行する。しかし、酸点の強度が強すぎると、脱離速度が遅くなり酸点上での生成物の滞留時間が長くなる。その結果、生成物が脱離する前に、環化・脱水素、そして水素移行反応をうけて、多環芳香族となり、最終的にコークになる。

ゼオライトの酸点はアルミニウム原子、または、それに隣接するシラノール基であるため<sup>34~38)</sup>、アルミニウム原子の量は酸点量のかわりによく用いられる。

Coqら<sup>30)</sup>はシリカとアルミナ比(Si/Al)を変えた種々のゼオライトを用いて $o$ -ジクロロベンゼン

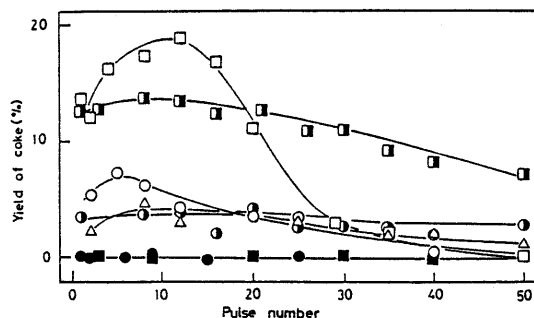


図7 The relationship between coke yield vs. pulse number:  $\Delta$ =HM, 573 K;  $\circ$ =HM, 673 K;  $\square$ =HM, 773 K;  $\bullet$ =HY, 673 K;  $\blacksquare$ =HY, 773 K;  $\bullet$ =HZ, 673 K; and  $\blacksquare$ =HZ, 773 K.

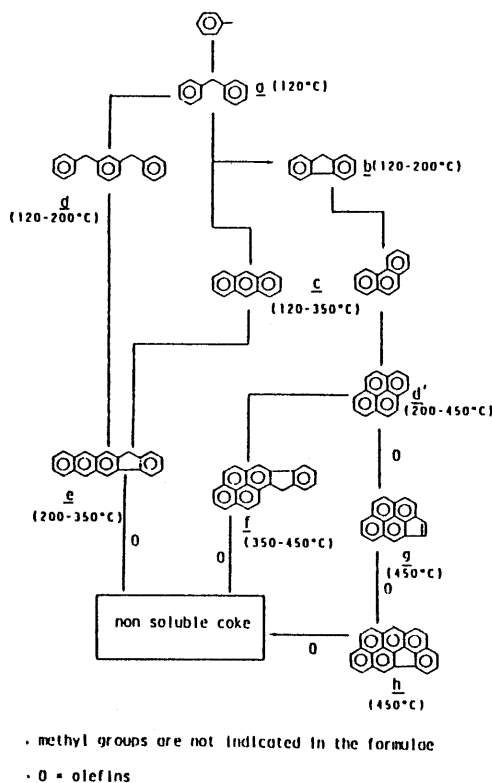


図8 Formation of the coke components: Reaction scheme.

の異性化を行い、反応速度とアルミナ含有量の関係を求めた(図9)。図中、HMORはモルデナイトを、HBETAはベータ型を、HOFFはオフレタイトを表す。アルミニウム含有量の増加とともに活性は増大するが、最大値を示したのち、急激に減少する。これは、酸点密度の増大により、酸点に吸着した炭化水素同士の反応によるコーク生成反応が促進され、



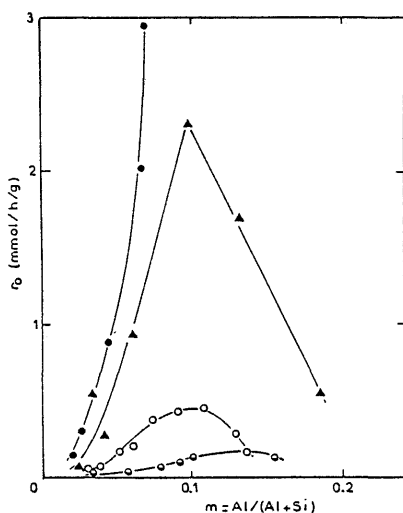


図9 Reaction rate for odCB conversion at 643 K on different zeolites as a function of aluminium content: (●) HZSM5; (▲) HMOR; (○) HBETA; (◐) HOFF.

その結果、劣化速度が増加したためである。

同様の研究は数多く見られる。Hammon ら<sup>81)</sup>は  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  または  $\text{SiCl}_4$  処理を行って脱アルミを行い、Si/Alの異なるY型ゼオライトを用いて *n*-ヘキサンの分解反応を行っている。Si/Al値が大きい(酸点密度の小さい)Yゼオライトほど活性劣化の程度が小さい(図10)。また、Okada ら<sup>82)</sup>はSi/Al = 80~3700のZSM-5をMg, Ca, Sr, Baでイオン交換して調製した触媒を用いて、メタノールの反応(MTG)を行い、Al/Si比とコーク付着量の関係を求めた(図11)。Al含有量の増加(酸点密度の増加)とともにコーク付着量が増加し、触媒寿命が短くなる。また、CoughlanとKeane<sup>18)</sup>はY型ゼオライトをNiでイオン交換して調製した試料について、ベンゼンの水素化反応を行い、アンモニア吸着量で求めた酸量とコーク付着量との間に相関があることを報告している。Mori ら<sup>83)</sup>は種々のゼオライトで *n*-ヘキサンの分解反応を行い、アンモニア昇温脱離スペクトル(TPD)の573 K以上のアンモニア脱離量(強酸点量)とコークの収率の関係を求めた(図12)。図中、HZ, HMはそれぞれZSM-5とモルデナイトを表す。コーク付着反応は環化・脱水素反応を経由する。この反応では芳香族が生成するため、図に示されるように、コーク付着量と芳香族生成量はよく対応している。また、KargeとBoldingh<sup>88)</sup>はモルデナイトを脱アルミニウムをして酸量の異なる

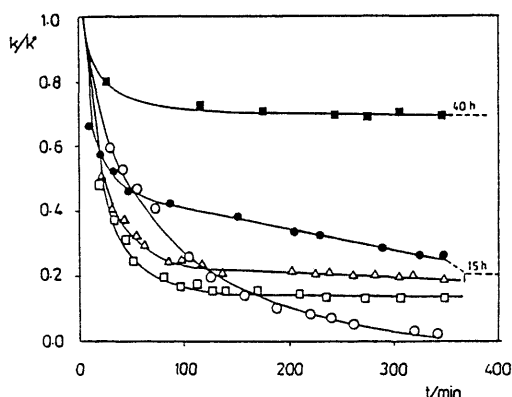


図10 Activity  $k$  relative to initial activity  $k^0$  as function of time on stream  $t$  for different zeolites. Cracking of *n*-hexane at 773 K; (■) HZSM-5; (○) HY(2); (□) HY(8); (△) HY(42); (●) HY(130).

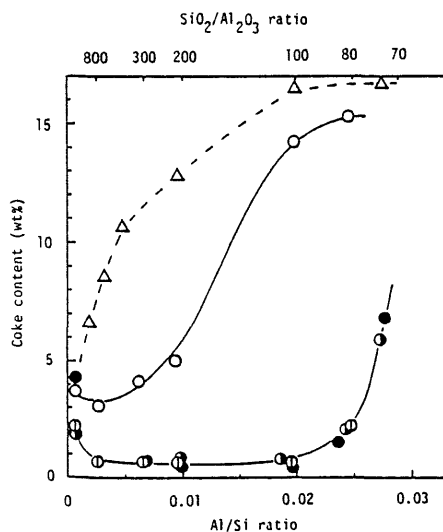


図11 Relationship between Al/Si ratio and coke content over various AE-ZSM-5 and ZSM-5 zeolites. (○) Mg-ZSM-5; (◐) Ca-ZSM-5; (◑) Sr-ZSM-5; (●) Ba-ZSM-5; (△) ZSM-5.

る試料を調製し、それを用いてエチルベンゼンの脱アルキル、不均化反応を行っている。やはり酸量の多い試料ほど劣化が早いことを見いだしている。

#### 2.4 コーク付着場所<sup>10, 12, 15, 28, 39~45)</sup>

シリカ・アルミナ等の非晶質の複合酸化物触媒は数nm~数10nmの径のマイクロ孔を有する。この場合は、粒子径が5~10nmのコーク粒子が触媒ペレット全体に分布する<sup>39, 40)</sup>。一方、ゼオライトは、

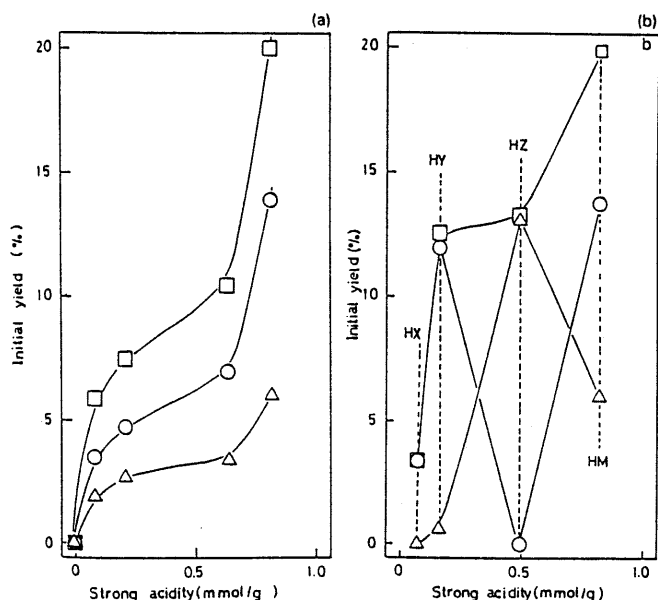
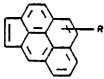
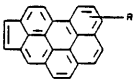

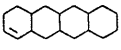



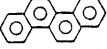


図12 The relationship between initial yield vs. strong acidity. (a) H(X)-NaM catalysts;  $\Delta$ =initial aromatic yield;  $\circ$ =initial coke yield;  $\square$ =initial total (aromatic + coke) yield. (b) H-type zeolite catalysts (HX, HY, HZ, HM);  $\Delta$ =initial aromatic yield;  $\circ$ =initial coke yield;  $\square$ =initial total (aromatic + coke) yield).

表2 Main components of the soluble coke for low and high coke contents; size and boiling point.

Zeolites	Coke content	
	2 wt.-%	9 wt.-%
USHY	 (8.5 × 9.5 Å) (673-723 K)	 (8.5 × 12 Å) (793 K)
HMOR	 (6.5 × 8.5 Å) (613 K)	 (6 × 12 Å) (573 K-623 K)
HZSM5	 (10 Å) (473 K-523 K)	 (8.5 × 8.5 Å) (673 K)
HERI	 (6.5 Å) (384 K)	 (6.5 × 12.5 Å) (723 K)

0.数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $\mu\text{m}$  の大きさの結晶を持ち、その結晶内に低級炭化水素の分子サイズにほぼ等しい径のマイクロ孔を持つため、ゼオライトの種類と反応系によってコークの付着場所がことなる。コークがゼオライト結晶の外表面に生成する場合には通常の複合酸化物触媒とほぼ同じ性状を持つが、結晶内の細孔に形成される場合は細孔構造の影響を強く受ける。

結晶内にコークが付着する場合について考えてみる。スーパーケージを有するゼオライト(エリオナイト, X, Y 型ゼオライト, モルデナイト)では、コーク前駆体がスーパーケージ内で高分子化し、その大きさはそのスーパーケージのサイズに強く影響を受ける。表2は種々のゼオライトを用いて *n*-ヘプタンの反応を行い、異なるコーク付着量について生成したコークの主成分を示す<sup>15)</sup>。ここで、USHYはY型を、HMORはモルデナイトを、HERIはエリオナイトを表す。全てのゼオライトについて、コーク付着量の増加にともない、生成するコークが高分子化していることが分かる。さらに、最終的な大きさは各ゼオライトのスーパーケージ、または細孔構造の影響を受けている。Y型、モルデナイト、エリオナイトはスーパーケージのサイズにほぼ等しい分子サイズのコークが出来ている。ZSM-5では、細孔の交差部分の空間(約0.8 nm<sup>44)</sup>)よりも大きなコークが得られており、結晶外表面に付着していると思われる。ZSM-5については結晶内に付着するコークは細孔径の大きさから芳香族ではなく、パラフィンに近い構造を持つものと考えられる<sup>12, 45)</sup>。

## 2.5 コークの付着様式<sup>15, 19, 30, 45~49)</sup>

スーパーケージを有するゼオライトでは、コークはスーパーケージ内に付着し、成長すると考えることで、

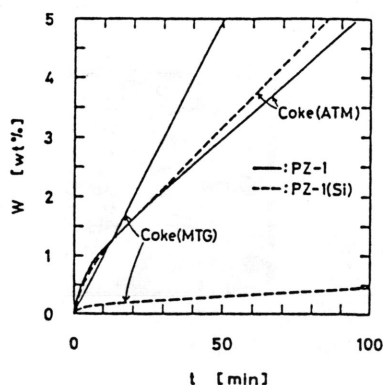


図13 Different patterns of coke deposition.

コーク付着の様子がある程度説明できる。しかし、スーパーケージを持たないZSM-5はコーク付着量や反応系によってコーク付着場所が異なって来る。

Hashimotoら<sup>45)</sup>は $\text{SiCl}_4$ でZSM-5の結晶外表面のアルミニウム原子を取り除いて、結晶内だけに酸点を持つ触媒[PZ-1(Si)]と結晶内と外表面に酸点を持つ新触媒(PZ-1)を調製した。それを用いてメタノールの転換反応(MTG)とトルエンのメチル化反応(ATM)を行い、コーク付着量の経時変化を測定した。その結果を図13に示す。コークは酸点上で主に形成されるためPZ-1(Si)は結晶内だけにコークが形成される。MTG反応の場合には新触媒ではコークはよく形成されるが、結晶内だけに酸点を持つ触媒ではほとんどコークが形成されない。一方、ATM反応では両触媒の間でコーク付着量の経時変化の差がみられない。以上からMTG反応ではコークは主に結晶外表面の酸点上で形成され、ATM反応では結晶内でコークが形成されることが分かる。

Behrsingら<sup>48)</sup>はZSM-5を用いたメタノールの転換反応を行い、得られたコーク付着触媒のコークを透過型電子顕微鏡で調べた。図14はZSM-5の外表面近くの写真を示す。数10 nmの厚さのコークが外表面に形成されていることが分かる。これ以外にも6 wt%の場合でも外表面にコークが形成されていることが分かった。これらの現象を表現するものとして、図15のような概念図が提出されている<sup>45)</sup>。コークは主に細孔の交差部分と結晶外表面であり、反応によって付着の割合がことなる。しかし、付着場所と付着量によって触媒劣化の様子が大きく異なる。

スーパーケージを有するゼオライトについては多

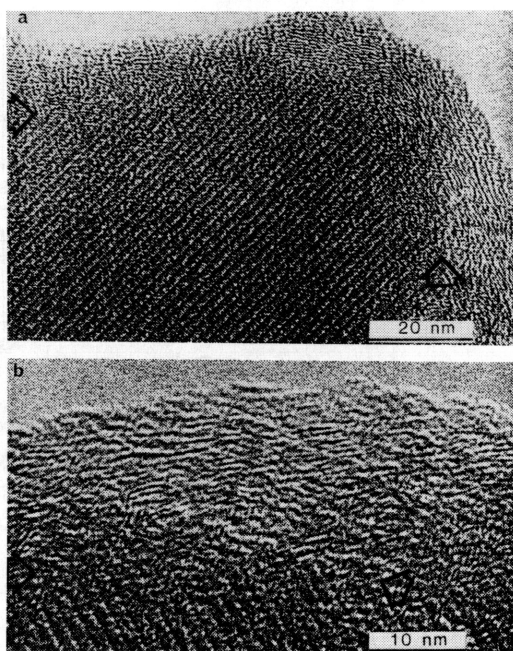


図14 TEM micrographs of coked H-ZSM-5 crystals from the front of the catalyst bed, 19% (w/w) of coke, sample A, methanol feed. The arrows indicate the boundary between zeolite and coke.

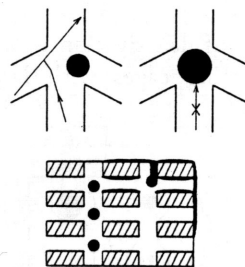


図15 Modes of deactivation of a zeolite with interconnecting channels and without cavities (e.g. HZSM5).

くの研究がなされている。Mignardら<sup>49)</sup>はオフレタイトを用いた $n$ -ヘプタンの分解を行い、コーク付着量が異なる試料を得た。それに窒素、 $n$ -ヘキサン、3-メチルペンタンを吸着させ、コーク付着量に対してそれら分子の吸着容積の変化を測定した。その吸着容積の変化からコーク付着の様式を図16の様に考えた。オフレタイトは2種類の細孔とスーパーケージを持ち、3-メチルペンタンについては1次元の細孔を持つ。まず、スーパーケージ内にコークが形成され、それが成長して小さい細孔を埋

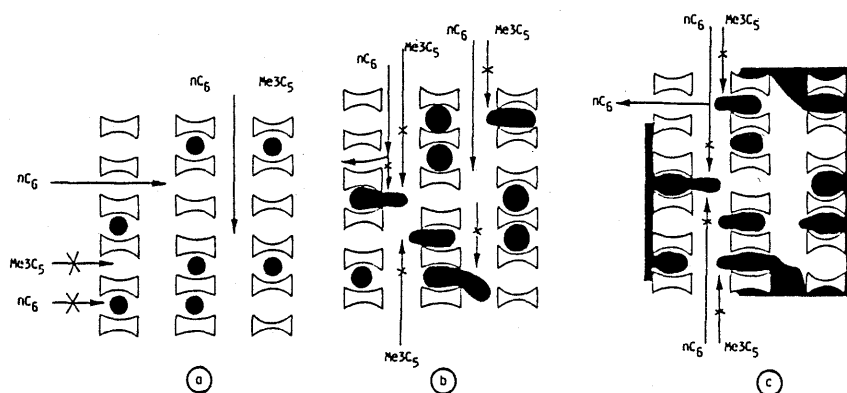


図16 Schematic representation of coke location in the H-OFF zeolite for (a) low coke content (0.2 wt %), (b) coke content between 0.2 and 4.5%, and (c) high coke content.

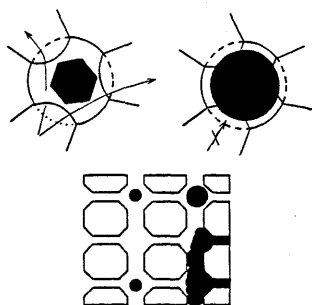


図17 Modes of deactivation of a zeolite with interconnecting cages with large apertures (e.g., USHY).

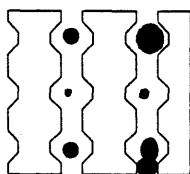


図18 Mode of deactivation of a zeolite with non-interconnecting channels (e.g., HMOR).

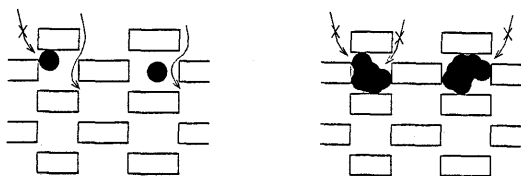


図19 Modes of deactivation of a zeolite with cages with small apertures (e.g., HETI).

める。そして、最終的に小さい細孔と大きい細孔の両方を閉塞する。また、同様な研究によって<sup>10)</sup>、Y型ゼオライトは図17、モルデナイトは図18、エリオナイトは図19の様に表現できる。ただし、図15～図19では、左から右にゆくに従い、コーク付着量が大きい場合を表している。

## 2.6 付着場所と劣化<sup>15, 25, 29, 30, 46, 50～53)</sup>

前節で記述したコークの付着の様式はそのまま触媒活性の劣化の様子に影響を与える。これに関する研究は多く報告されている。

Coqら<sup>30)</sup>は種々のゼオライトを用いた $\alpha$ -ジクロロベンゼンの異性化反応を行った。その反応率の経時変化を図20に示す。ベータ型ゼオライト(HBETA)は細孔が大きいコーク付着量も多く、活性が急激に落ちている。これはY型ゼオライトによく見られる結果である。オフレイイト(HOFF)は炭化水素に対して直径が約0.67 nmの一次元の細孔を持つ。これは径が約0.7 nmの一次元細孔を持つモルデナイト(HMOR)と似た劣化の様子を示す。オフレイイトがモルデナイトより活性が低いのは細孔径が小さいためである。両者とも、急激に活性が低下している。細孔入口近傍にコークが生成することで、その奥の酸点が見かけ上、消失するためである。ZSM-5の活性低下は小さい。スーパーケージを持たないため、コークが生成しにくく(コーク生成反応の過程である環化反応は大きな空間が必要)、3次元構造を持つため、細孔の交差部分にコークが生成しても、反応物質は拡散距離が長くなるだけで、コーク付着場所より奥の酸点に到達することができるためである。



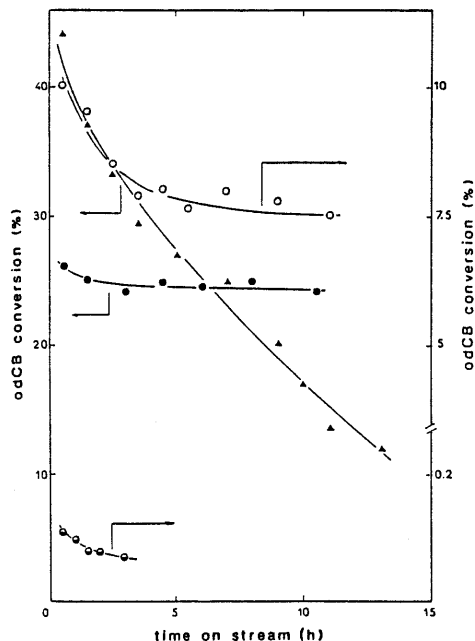


図20 Conversion of odCB as a function of time on stream at 643 K on different zeolites: (○) HBETA (8); (●) HZSM5 (13.8); (▲) HMOR (9.2); (●) HOFF (5.4).

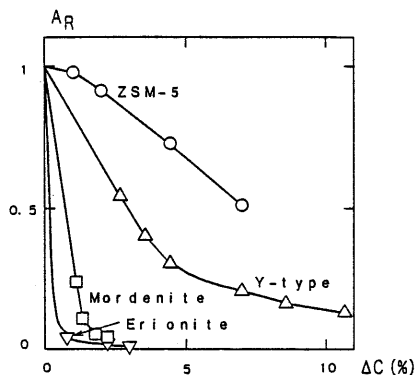


図21 *n*-Heptane cracking change in the residual activity  $A_R$  versus  $\Delta C$ , the difference between the coke percentage and the coke percentage after 2 minutes' reaction.

Guisnet と Magnoux<sup>15)</sup> はゼオライトによる *n*-ヘプタンの分解反応を行い、コーク付着量と活性の対応関係を求めた(図21)。*n*-ヘプタンに対してはば一次元の細孔構造を持つモルデナイト(HMOR)とエリオナイト(HERI)は少量のコーク付着で急激に活性が低下する。一方、Y型ゼオライト(USHY)はスーパーケージ内にコークが生成するが、3次元

の細孔構造を持つためモルデナイトほどは活性が低下しない。ZSM-5は3次元構造をもつとともに、細孔径が小さいため細孔内にはパラフィンに近いコークが生成する。しかし、コークが生成するには細孔径が小さいので、ほとんどが結晶外表面に形成する。そのため、見かけ上コークが生成しても、それほど活性は低下しない。

## 2.7 コーク付着と拡散係数<sup>16, 83, 84~88)</sup>

今までは、①コークによる酸点の被覆、②コーク付着による細孔閉塞を取り上げた。②は見かけ上の酸点の消失によって、活性劣化を説明している。

しかし、ゼオライトの細孔の径は小さく、炭化水素の拡散は形状拡散の領域に入り、通常の分子拡散や Knudsen 拡散と比較すると非常に遅い。例えば、数  $\mu\text{m}$  の結晶サイズの ZSM-5 の Thiele Modulus<sup>84)</sup> はトルエンのメチル化反応では約 0.5 ~ 数 10 となる<sup>85, 86)</sup>。この範囲では反応は反応律速とはならず、拡散の影響が強く、結晶内部よりは、むしろ結晶外表面近傍の反応が重要になる。つまり、コークにより細孔が部分的に閉塞されると反応物質が迂回してさらに奥にある酸点に到達するため、拡散距離が増加する。その結果、見かけ上拡散速度が低下し、総括の反応速度が小さくなる。このように考えても活性低下を理解することができる。また、拡散速度の低下は反応の選択性にも影響を与える。

Karge と Boldingh<sup>83)</sup> はモルデナイトを用いたエチルベンゼンの脱アルキルと不均化を行い、コーク付着量と *p*-ジェチルベンゼンの収率の関係を求めた(図22)。コークが付着することで有効細孔径が小さくなり、ジェチルベンゼン(DEB)の異性体のうち、最小分子径が最も小さい *p*-体の選択性が向上している。

同様な現象は USY を用いたトルエンの不均化でも見られている<sup>16)</sup>。

拡散距離が長くなることに着目してコーク付着による拡散係数の低下をモデル化する試みがなされている。Wei<sup>87, 88)</sup> は ZSM-5 ゼオライトの細孔の交差部分を正方形で表わし、それを2次元的につなぎあわせ、コーク付着量に応じて各正方形の間に壁を作って、コーク付着した細孔構造をモデル化した。分子1個を端におき、random walk を計算し、反対側に移動するまでの時間を求めることで、見かけの拡散速度を計算した。細孔内にコーク付着した場合はコーク付着量に対して拡散係数は下に凸の変化を示す。また、結晶外表面にコーク付着した場合は

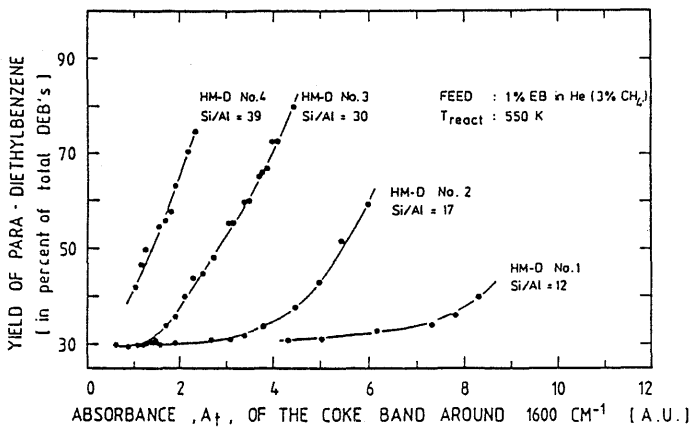


図22 Effect of coke deposition on the isomer distribution of diethylbenzenes upon disproportionation of ethylbenzene.

上に凸の形を持つことがわかった。しかし、このモデルではコークの付着場所は細孔の交差部分ではなく、交差部分を結び付ける細孔内になる。

Hashimoto と Masuda<sup>69, 60)</sup> は結晶内にコークを付着させた高シリカ ZSM-5 の結晶内拡散係数を種々のパラフィンと芳香族について、通常の反応温度 (373~773 K) で測定した。コークが付着するに

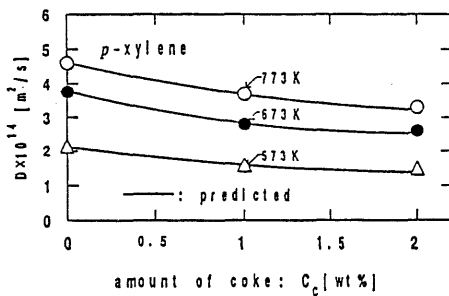


図23 Transient change in diffusivity with coke deposition (adsorbate is *p*-xylene).

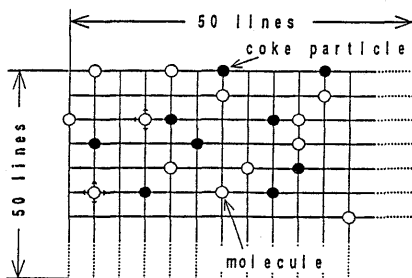


図24 Lattice model of pore structure of ZSM-5 zeolite.

たがい拡散係数が下に凸の形で低下することを見いだしている (図23)。さらに、細孔構造を図24に示すような格子で近似した。各格子点が拡散物質の安定点 (細孔の交差部分)、線が細孔を表わす。コーク付着量に応じた数のコーク粒子を格子点におき、残りの格子点に炭化水素分子の吸着量に応じた数の分子を配置した。これら分子の random walk を計算して、脱着過程を表現し、その値からコーク付着に伴う拡散係数の低下を求めている。それを用いて予測した線を図23の実線で表わしてある。

これら以外にも細孔内の局所的な細孔閉塞の様子をボロノイ分割 (図

25) によって表現する試みがなされている<sup>61)</sup>。この方法ではゼオライトの整然とした細孔構造をコークが付着している部分とそうでない部分とを、それぞれまとめた領域として表現している。そして、コークが付着していない領域を細孔とみなして、拡散速度を計算する方法である。それ以外にも新触媒についてではあるがモンテカルロ法を用いた方法<sup>62)</sup>がある。また、ゼオライトを含む一般の固体触媒について、劣化に与える拡散の影響についての総説があるので参照されたい<sup>63)</sup>。

## 2.8 コークによる劣化のモデル化<sup>64~78)</sup>

酸点の消失を含めて多くのモデルが提出されている。Bejne と Froment<sup>68, 69)</sup> は Percolation 理論により ZSM-5 の酸点の消失と細孔閉塞を取り扱っている。ここでは、コーク付着にともなう拡散係数の

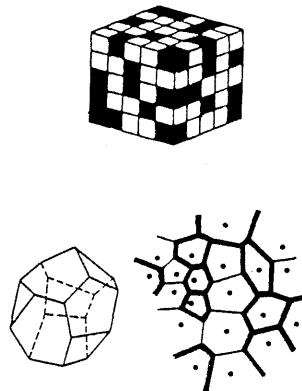


図25 Schematic representations of cubic and Voronoi tessellations.

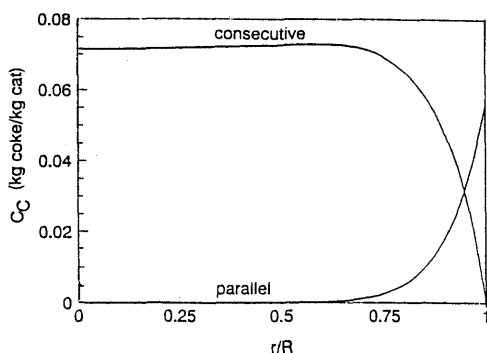


図26 Coke profiles inside the catalyst particle for parallel and consecutive coking,  $C_A^s = 1.05 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ ,  $C_B^s = 0 \text{ kmol/m}^3$ .

低下は  $D_{eA} = D_{eA}^0 (1 - q/q_c)^2$  で表現できると仮定し、さらに細孔閉塞にともなう炭化水素分子が到達できる領域の減少を考慮して劣化を解析している。ここで、 $q_c$  はパラメーターであり、 $q$  は閉塞された細孔の交差点の割合を表わす。図26はコークが反応物質から生成する場合(図中 parallel)と生成物から生成する場合(consecutive)についてゼオライト結晶内のコークの分布を表わしている。実験的な検証はなされていないが、拡散係数の変化を理論的にモデル化することで精度の高いモデルになるものと考えられる。

工業触媒では、シリカ・アルミナなどのマトリックスにゼオライト触媒を分散させている。そこで、コーク付着によるゼオライト触媒の劣化を考慮してシリカ・アルミナのマトリックス中にどのように分散させれば長期に活性を維持できるかを検討した研究がある<sup>70~72)</sup>。White と Dadyburjor<sup>73)</sup> は平板のシリカ・アルミナのマトリックスを考え、その中にゼオライトを分散させた触媒を考えた。そして、シリカ・アルミナ層、ゼオライト層の活性、拡散速度を考慮してガスオイルの分解反応について見かけの活性の経時変化をモデル化した。劣化の程度が小さい範囲では、最適なゼオライト層の位置はマトリックスの中心に近い場所であり、劣化がかなり進んでいるときはマトリックスの外表面近傍に最適な位置が存在する。また、活性点の劣化および拡散速度の低下が触媒粒子の活性や選択性に与える影響に関する数学モデルについて、いくつか報告されているので参照されたい<sup>73~77)</sup>。

## 2.9 燃焼再生反応<sup>45, 78~84)</sup>

コーク付着したゼオライト触媒は燃焼反応によっ

てコークを除去して再生する。非晶質の複合酸化物触媒については多くの研究が報告されているが<sup>78~81)</sup>、ゼオライト触媒については十分な研究は行われていない。ゼオライト触媒は種類によってコーク付着場所がことなるため、ゼオライトの種類ごとに見かけの燃焼速度式がことなる。

Hashimoto ら<sup>45)</sup> は結晶内にとのみ酸点を持つ ZSM-5 [PZ-1 (Si)] と結晶内・外表面に酸点を持つ ZSM-5 (PZ-1) を用いてトルエンのメチル化(ATM)反応と、メタノールの反応(MTG)を行い、生成したコークの燃焼速度を測定した。図27と28はそれぞれATM反応で生成したコークとMTG

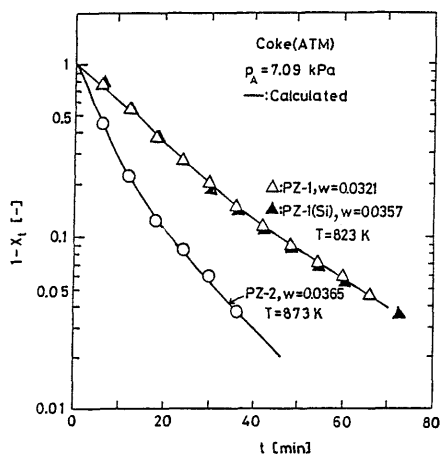


図27 Plot of fraction of unreacted coke versus reaction time. coking reaction is alkylation of toluene by methanol.

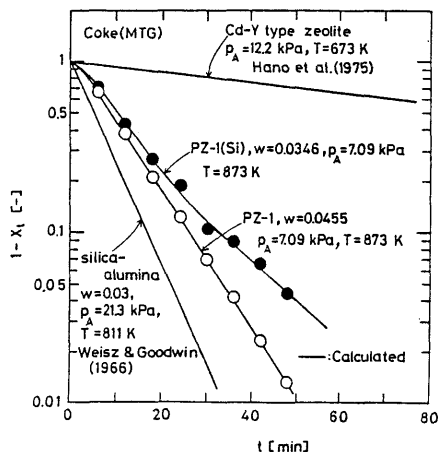


図28 Plot of fraction of unreacted coke versus reaction time in case of uniform burning of coke.

反応で生成したコークの燃焼にともなうコークの未反応率の経時変化を示す。ATM 反応ではコークは主に結晶内に生成する。結晶内の Straight と zig-zag 孔に付着したコークが異なる速度で燃焼するために、未反応率の経時変化は2つの直線で表せる。一方、MTG 反応ではコークは結晶外表面に生成するために、シリカ・アルミナに付着したコーク<sup>78)</sup>と同様、一本の直線で表せる。

ZSM-5と異なる細孔構造を持つゼオライトの種類では、コークの未反応率の経時変化は別の様子を見せられると思われる。しかし、いまだ十分な研究は行われていない。

### 3. シンタリング<sup>88, 40, 45, 46, 79, 85~92)</sup>

図1に示したように、被毒、コーク付着によって触媒活性が低下した触媒は酸化雰囲気中で燃焼再生される<sup>45, 79)</sup>。その際に高温下、水蒸気雰囲気中にさらされるため、固体触媒に不可逆的な変化が生じて触媒活性が低下する<sup>46, 85)</sup>。酸点中心はゼオライト骨格中のアルミニウム原子や、それに隣接するシラノール基と考えられ、その間の距離が短いほど強酸点となる<sup>88)</sup>。シンタリングによってAl-O-Si結合が加水分解されてSi(OH)<sub>4</sub>のような揮発性物質が生じ<sup>86, 87)</sup>、その結果、アルミニウム原子が水酸化物の様な形でゼオライトの骨格からはずれる。これは完全な酸点の消失につながる。また、アルミニウム原子と隣接するシリコンの結合角が大きくなり、シラノール基の酸素原子とアルミニウム原子の間の距離が長くなることで酸強度が低下する。これらの現象による触媒劣化は再生不可能であり、触媒寿命に強い影響を与える。

図29はZSM-5を用いた*n*-ブタンの反応におい

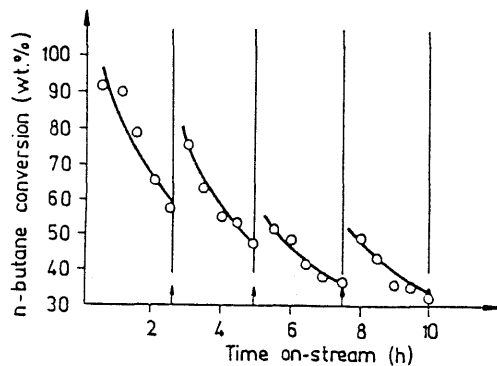


図29 Conversion on *n*-butane during CMHC (4 reaction cycles).

て、反応・燃焼再生を繰り返したときの反応率の経時変化を表わす<sup>88)</sup>。図中の↑印で燃焼再生を行っている。脱アルミが起こって活性が燃焼再生によって完全に戻らない様子がわかる。それとともにLewis酸点とBrønsted酸点の量がスチーム処理により変化し、エチレンやプロピレンの収率が大きく変化することが報告されている。

しかし、希土類金属でイオン交換したY型ゼオライトはアルミニウム原子が希土類金属によって強く保持されるため、安定である<sup>89)</sup>。図30はUSYを水蒸気処理した時の酸強度分布の変化を、図31は希土類金属交換Y型ゼオライト(REY)の水蒸気処理

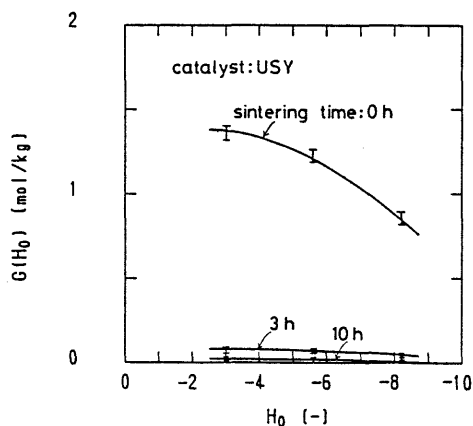


図30 Rapid decrease in acid strength distribution of USY zeolite caused by steam sintering under conditions of partial pressure of 1 atm and temperature of 1,073 K.

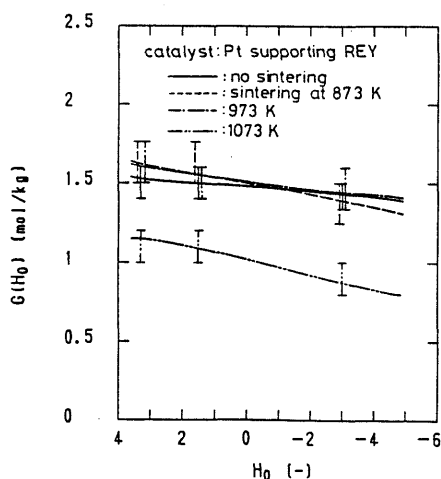


図31 Changes in acidic properties of Pt catalyst supported on REY caused by steam sintering for 3 h.



による酸強度分布の変化を示す<sup>90)</sup>。USYは水蒸気処理で大きく酸性度が低下するが、REYの変化は小さい。そのため、1073 Kもの高温で水蒸気処理しても $n$ -ヘキサンの異性化反応への触媒活性の低下はほとんど見られないことが報告されている。

シントリングの活性劣化において、ゼオライトの場合は、触媒活性の変化は脱アルミによる酸点消失が主な原因であるが、一般の複合酸化物では、細孔構造の変化もそれに組合わさる<sup>91, 92)</sup>。シリカ・アルミナのシントリングによる活性劣化に関する研究は報告されているが、ゼオライト触媒についてはほとんど見あたらない。

以上、非常に不十分ながらゼオライト固体触媒の活性劣化について概観した。

活性劣化の研究は、最終的には劣化を防ぐための方法を開発するための基礎研究であると考えられる。また、劣化の中には触媒粒子だけで考えると重要であっても、反応器全体からみるとそれほど重要でないもの、または反応器の操作条件で回避できるものもあれば、反応器の操作で回避できないものもある。これらを整理すれば劣化の研究の方向もはっきりすると考えられる。

### 参考文献

- Ostwald, W., *Z. Phy. Chem.*, **15**, 705 (1894).
- Nelson, W. L., "Petroleum Refinery Engineering" 4th ed. McGraw Hill, New York (1958).
- Venuto, P. B. and Habib, E. T., Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Marcel Dekker, New York (1979).
- Maxted, E. B., *Adv. Catal.* (1951).
- 特集「触媒劣化と寿命の予測」, 触媒, **35**, 218 (1993).
- Bibby, D. M., Howe, R. F. and McLellan, G. D., *Appl. Catal.*, **A**, **93**, 1 (1992).
- Kubelkova, L. and Novakova, J., *J. Mol. Catal.*, **75**, 53 (1992).
- Chambellan, A., Chevreau, T., Khabtou, S., Marzin, M. and Lavalley, J. C., *Zeolites*, **12**, 306 (1992).
- Hughes, R., "Deactivation of Catalysts", Academic Press (1984).
- Guisnet, M., Neves I., Ribeiro, F. R., Canaff, C., Magnoux, P. and Perot, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 735 (1991).
- Anderson, J. R., Chang, Y. F. and Western, R. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 745 (1991).
- Liu, Z., Chen, G., Liang, J., Wang, Q. and Cai, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 815 (1991).
- Coughlan, B. and Keane, M. A., *J. Mol. Catal.*, **71**, 93 (1992).
- Groten, W. A., Wojciechowski, B. W. and Hunter, B. K., *J. Catal.*, **138**, 343 (1992).
- Guisnet, M. and Magnoux, P., *Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- Magnoux, P., Canaff, C., Machado, F. and Guisnet, M., *J. Catal.*, **134**, 286 (1992).
- Hadjiloizou, G. C., Butt, J. B. and Dranoff, J. S., *J. Catal.*, **135**, 27 (1992).
- Magnoux, P., Roger, P., Canaff, C., Fouche, V., Gnep, N. S. and Guisnet, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **34**, 317 (1987).
- Magnoux, P. and Guisnet, M., *Zeolites*, **9**, 329 (1989).
- Groten, W. A. and Wojciechowski, B. W., *J. Catal.*, **122**, 362 (1990).
- Groten, W. A., Wojciechowski, B. W. and Hunter, B. K., *J. Catal.*, **125**, 311 (1990).
- Liu, Z. and Dadyburjor, D. B., *J. Catal.*, **134**, 583 (1992).
- Schiz, H., Barth, D. and Siwei, Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, (1991).
- Mantha, R., Bhatia, S. and Rao, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 281 (1991).
- Mori, N., Nishiyama, S., Tsuruya, S. and Masai, M., *Appl. Catal.*, **74**, 37 (1991).
- Xun, S. Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 327 (1991).
- Forissier, M. and Bernard, J. R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 359 (1991).
- Meriaudeau, P. and Naccache, C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 767 (1991).
- Olazar, M., Aguayo, A. T., Arandes, J. M. and Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1752 (1989).
- Coq, B., Pardillos, J. and Figueras, F., *Appl. Catal.*, **62**, 281 (1990).
- Hammon, U., Kokotailo, G. T., Riekert, L. and Zhon, J. Q., *Zeolites*, **8**, 338 (1988).
- Okada, H., Shoji, H., Sano, T., Ikao, S., Hagiwara, H. and Takaya, H., *Appl. Catal.*, **41**, 121 (1988).
- Karge, H. G. and Bolgingh, E. P., *Catal. Today*, **3**, 53 (1988).
- Hansford, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 849 (1947).
- Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949).
- Tanabe, K., Sumiyama, T., Shibata, K., Kiyoura, T. and Kitagawa, J., *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1064 (1974).
- 田部, 清山, 笛木, "金属酸化物と複合酸化物", 講談社 (1978).
- 吉田, 川上, 表面, **21**, 737 (1983).
- Haldeman, R. G. and Botty, M. C., *J. Phys. Chem.*, **63**, 489 (1959).
- Hashimoto, K., Takatani, K. and Masuda, T., *Chem. Eng. J.*, **29**, 85 (1984).
- Meier, W. M. and Olson, D. H., "Atlas of Zeolite Structure Types", 2nd. Butterworths, London (1987).
- Guisnet, M., Nevel, I., Ribeiro, F. R., Canaff, C., Magnoux, P. and Perot, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 735 (1991).
- Yori, J. C., Luy, J. C. and Parera, J. M., *Appl. Catal.*, **46**, 103 (1989).

- 44) Haag, W. O., Lago, R. M. and Weisz, P. B., *Farad. Dis. Chem. Soc.*, **72**, 317 (1981).
- 45) Hashimoto, K., Masuda, T. and Mori, T., *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2275 (1988).
- 46) Garces, J. M., Stone, F. C., Bates, S. I., Curnutt, J. L. and Scheidt, F. H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 505 (1988).
- 47) Sexton, B. A., Hughes, A. E. and Bibby, D. M., *J. Catal.*, **109**, 126 (1988).
- 48) Behrsing, T., Jaeger, H. and Sanders, J. V., *Appl. Catal.*, **54**, 289 (1989).
- 49) Mignard, S., Cartraud, Magnoux, P. and Guisnet, M., *J. Catal.*, **117**, 503 (1989).
- 50) Froment, G. F., Meyer, J. D. and Derouane, E. G., *J. Catal.*, **124**, 391 (1990).
- 51) Karge, H. G. and Boldingh, E., *Catal. Today*, **3**, 379 (1988).
- 52) Barrage, M. C., Bauer, F., Frnst, H., Fraissard, J., Freude, D. and Pfeifer, H., *Catal. Today*, **6**, 201 (1990).
- 53) Nedomova, K., Wichterlova, B., Beran, S. and Bednarova, S., *Catal. Today*, **3**, 373 (1988).
- 54) 橋本, “反応工学”, 培風館, 2nd. (1988).
- 55) 橋本, 増田, 播口, 日化誌, No. 3, 575 (1989).
- 56) Karge, J., Petzold, M., Pfeifer, H., Ernst, S. and Weitkamp, J., *J. Catal.*, **136**, 283 (1992).
- 57) Wei, J., *J. Catal.*, **76**, 433 (1982).
- 58) Mo, W. T., Wei, J., *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 703 (1986).
- 59) Hashimoto, K., Masuda, T. and Murakami, N., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, 477 (1991).
- 60) Masuda, T., Murakami, N. and Hashimoto, K., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2775 (1992).
- 61) Reyes, S. C. and Scriven, L. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 71 (1991).
- 62) van den Broeke, L. J. P., Nijhuis, S. A. and Krishna, R., *J. Catal.*, **136**, 463 (1992).
- 63) Krishna, A. S., *Catal. Rev., Sci. Eng.*, **32**, 279 (1990–1991).
- 64) Acharya, D. R., Hughes, R. and Li, K., *Appl. Catal.*, **52**, 115 (1989).
- 65) Corella, J. and Frances, E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 375 (1991).
- 66) Loureiro, J. M. and Rodorigues, A. E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 383 (1991).
- 67) Chen, N. Y., Degnan, T. F., Lutner, J. D. and Pelrine, B. P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 773 (1991).
- 68) Beyne, A. O. E. and Froment, G. F., *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2089 (1990).
- 69) Beyne, A. O. E. and Froment, G. F., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 503 (1993).
- 70) Dadayburjor, D. B. and White, C. W., *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2619 (1990).
- 71) Dean, J. W. and Dadyburjor, D. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 271 (1989).
- 72) White, C. W. and Dadyburjor, D. B., *Chem. Eng. Comm.*, **86**, 113 (1989).
- 73) Bhatia, S., Beltramini, J. and Do, D. D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 431 (1989–90).
- 74) Gayubo, A. G., Arandes, J. M., Aguayo, A. T., Olazor, M. and Bilbao, J., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1077 (1993).
- 75) Das, A. K. and Wojciechowski, B. W., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1041 (1993).
- 76) Kumbilieva, K., Sergeeva, T. Y., Lok, L. K., Petrov, L. and Kiperman, S. L., *Appl. Catal.*, **A**, **82**, 159 (1992).
- 77) Grzesi, K. M., Skrzybe, K. J. and Wojciechowski, B. W., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2805 (1992).
- 78) Weisz, P. B. and Goodwin, R. B., *J. Catal.*, **6**, 227 (1966).
- 79) Hashimoto, K., Takatani, K., Iwasa, H. and Masuda, T., *Chem. Eng. J.*, **27**, 177 (1983).
- 80) Hashimoto, K., Takatani, K. and Masuda, T., *Chem. Eng. J.*, **29**, 85 (1984).
- 81) Hughes, R., “Deactivation of Catalysts”, Academic Press Inc., London, pp. 214 (1984).
- 82) Hano, T., Nakashio, F. and Kusunoki, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 127 (1975).
- 83) Dejaifve, P., Auroux, A., Cravell, P. C. and Vedrine, J., *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).
- 84) Bibby, D. M., Milestore, N. B., Patterson, J. E. and Aldridge, L. P., *J. Catal.*, **97**, 493 (1986).
- 85) Hashimoto, K., Masuda, T. and Kitano, K., *Appl. Catal.*, **22**, 147 (1986).
- 86) Unger, K. K., “Porous Silica”, Elsevier Scientific Publ. Co., New York (1979).
- 87) Wendlandt, H. G. and Glemser, O., *Angew. Chem. Internat. Wdit.*, **3**, 47 (1964).
- 88) Martin, A., Peter, S. and Wolf, U., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 237 (1991).
- 89) Carma, A., Melo, F. V. and Rawlence, D., *Zeolites*, **12**, 126 (1992).
- 90) 橋本, 増田, 荒井, 石油学会誌, **33**, 166 (1990).
- 91) Hashimoto, K. and Masuda, T., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **18**, 71 (1985).
- 92) Schlaffer, W. G., Morgan, C. Z. and Wilson, J. N., *J. Phys. Chem.*, **61**, 714 (1957).

### Deactivation of Zeolite Catalysts

Takao MASUDA and Kenji HASHIMOTO

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University

Zeolite Catalysts has micro pores within their crystallites, the diameters of which are almost equal to molecular sizes of lighter hydrocarbons. Therefore, the catalysts show high shape

selectivity. The deactivation mechanisms of the catalysts are largely different from those of usual metal-oxide catalysts. In this paper, the deactivations of the zeolite catalysts caused by coke deposition and sintering are reviewed concerning with the pore structures of the zeolite catalysts. In the deactivation due to the coke formation, the deactivation is described in view of the coking reaction, the effects of temperature and acidic properties, the location of coke deposition, the mechanisms, models for the deactivation and the during reaction of coked catalysts. Coked catalysts are usually regenerated by burning off the coke. During this regeneration, the catalysts are exposed to high temperature and steam atmosphere. Under these conditions, the sintering proceeds and the dealumination is accelerated, leading to irreversible deactivation. This paper refers to the sintering mechanisms and methods for reducing the sintering rates.

Key words: Zeolite, Deactivation, Coke, Diffusivity, Sintering.

## 《解 説》

無機物質の分子サイズの空間を鋳型として  
用いた炭素材料の新しい合成法

京 谷 隆 , 富 田 彰

東北大学反応化学研究所

分子レベルで炭素材料を設計、合成する方法として、制御された分子オーダの空間を高分子の炭素化の場として用いる鋳型炭素化法がある。具体的には、層状粘土鉱物の超ミクロ2次元空間やゼオライトの制御された3次元空間に有機モノマーを挿入し、一旦それを重合によって安定化したのち、熱分解することによって炭素を得る方法である。この方法により今までにない特異な構造をもつ2次元状炭素や多孔質炭素を合成することができた。ここでは、このような分子サイズの鋳型を利用した炭素化法を紹介し、生成した炭素の性質とその応用について述べる。

## 1. はじめに

炭素は、単一の元素からできているとは思えないほどの多様な性質をもつ魅力的な物質である。たとえば、ダイヤモンドと黒鉛はまったく異なる性格をもつ物質であるが同じ炭素の仲間である。さらに最近では、フラーレンやカーボンナノチューブといった新物質が登場し、話題は尽きない。また、炭素は工業材料としてのその重要性は非常に高く、コークス、カーボンブラック、活性炭、電極、炭素繊維などの汎用材料をはじめ、種々の特殊材料としても実に幅広い分野で活躍している。このような炭素の性質は、 $sp^2$ 結合と $sp^3$ 結合の組み合わせによる多様性、 $sp^2$ 結合の異方性に由来する多様性、高次構造の多様性、組織レベルでの組み合わせの多様性、さらには種々の複合化による多様性等に由来するものである。さて、従来までの炭素材料の調製法は、石油や石炭、それらから調製したピッチ、あるいは汎用高分子類など既存の材料をたくみに炭素化して目的の構造や特性に近づけるというものであった。しかし、付加価値が高く、新しい機能をもった炭素材料を調製するためには、分子レベルで炭素材料を設計、合成することが不可欠となってきている。このような観点から、われわれは層状粘土鉱物の層間に有機モノマーを挿入し、一旦それを重合によって安定化したのち、熱分解することによって、今までにない2次元状炭素を合成することを試みた<sup>1~6)</sup>。この方法では粘土の超ミクロ2次元空間を鋳型として高分子を炭素化しているので鋳型炭素化(Template car-

bonization)といえよう。さらにこの方法を他の無機ミクロポーラス物質に应用することで今までにない特異な構造をもつ炭素の合成を試みている<sup>7)</sup>。ここでは、このような分子サイズの鋳型を利用した高分子の新しい炭素化法を紹介し、生成した炭素の性質とその応用について述べる。

## 2. 層状粘土鉱物を用いた鋳型炭素化

## 2.1 炭素前駆体の調製法

図1に、層状構造をもつ粘土鉱物を鋳型とした場合の実験スキームを示す。層間にモノマーを挿入し、これを重合させることで粘土-高分子複合体を調製する。次に、層間の高分子を炭素化するためにこの複合体を700℃まで加熱し、その後、酸処理により粘土を溶解除去して層間の炭素前駆体を取り出す。なお、鋳型の中に挿入されている炭素を本稿ではIPC(Inserted Polymer Carbon)と呼ぶことにする。また、対照試料とするため鋳型を使わない通常の方法で重合した高分子からも炭素を調製した。これをIPCに対してFPC(Free Polymer Carbon)と呼ぶことにする。この段階でのIPCは炭素になりきっておらず、炭素前駆体と考えた方がよい。粘土から取り出したこの前駆体をさらに熱処理して高温での黒鉛化性を調べることも行った。

層状粘土鉱物の鋳型として、典型的な粘土鉱物であるモンモリロナイト(Montmorillonite; MONT)と、それより結晶性のよいテニオライト(Taeniolite; TAEN)を選んだ。これらの粘土の構造図を



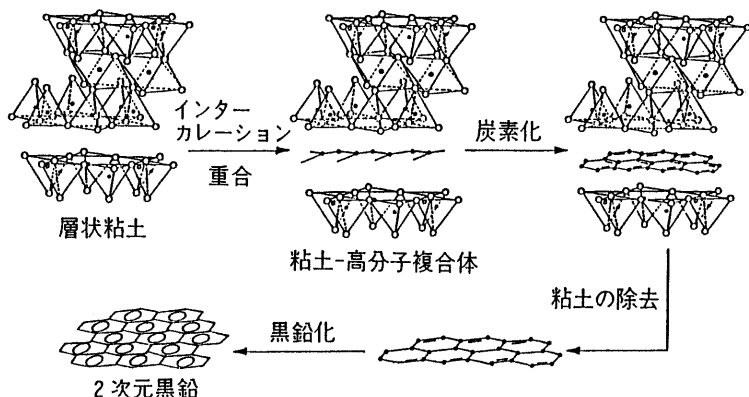


図1 鋳型炭素化の実験スキーム

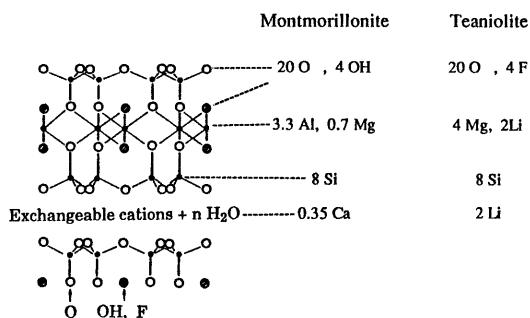


図2 層状粘土の構造

図2に示す。この2つの粘土は2枚の4面体層の間に8面体層がサンドイッチされた2:1型の層状構造を成しており、層間に交換性陽イオンをもっている。

炭素の原料となるモノマーとしてアクリロニトリル、フルフリルアルコール、酢酸ビニルを用いた。これらの化合物は極性分子であり、粘土層間の交換性陽イオンと相互作用するので容易に層間に挿入され保持される。その後、 $\gamma$ 線照射あるいは加熱により層間内のモノマーを重合させることでポリアクリロニトリル(PAN)、ポリフルフリルアルコール(PFA)、ポリ酢酸ビニル(PVAC)の粘土-高分子複合体を合成した。

## 2.2 粘土層間での高分子の炭素化

アクリロニトリルを挿入したモンモリロナイト(MONT)のX線回折を行うと、その層間隔は1.32 nmであった。アクリロニトリル重合後も層間隔は大きく変化せず1.38 nmであった。乾燥時のMONTの面間隔が0.96 nmであることを考慮すると、アクリロニトリル、PAN約1分子層が挿入されていることになる。3種のモノマーをMONTに挿入したときの層間隔を表1にあげる。どの場合も

1~2層のモノマーあるいは高分子がMONT層間に存在していることが分かる。

粘土-高分子複合体を700°Cで熱処理し、粘土層間の高分子を炭素化させた。層間での高分子の炭素化の様子を知るために、MONTとその高分子複合体について昇温X線回折を行った。図3に層間隔の熱処理による変化を示す。MONTは加熱により層間の吸着水を急激に放出し、200°Cで層間隔は0.98

nmまで減少した。一方、高分子との複合体ではどの場合でも加熱とともにいくぶん減少していくが、MONTのみの時のような急激な減少はみられず、1.1~1.2 nmの面間隔を保っている。つまり、熱処理によっても粘土層間の高分子は消失せず、何らかの形で残存していることが分かる。図4に2種類の粘土から調製したPFA複合体とその熱処理物のX線回折パターンを示す。MONT-PFA複合体では層間隔は1.44 nmであり、700°C処理により1.20 nmまで減少し、その回折線もいくぶんブロードとなる。一方、TAEN-PFA複合体では3本の回折線が現

表1 モノマー挿入時および重合時のモンモリロナイト層間隔の変化

モノマー	モノマー挿入時の層間距離 (nm)	重合時の層間距離 (nm)
アクリロニトリル	1.32	1.38
フルフリルアルコール	1.51	1.44
酢酸ビニル	1.36	1.36

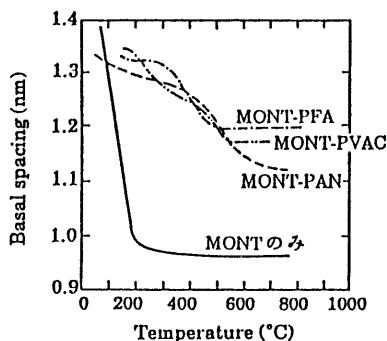


図3 モンモリロナイト-高分子複合体の層間隔の熱処理にともなう変化

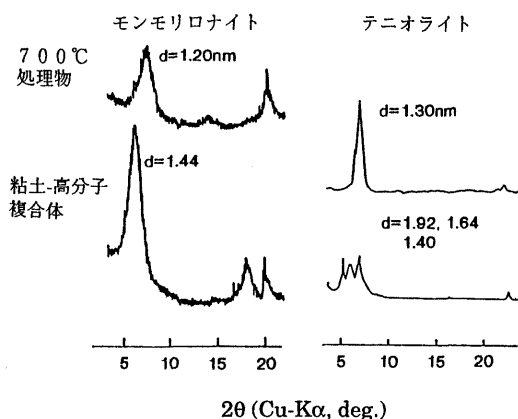


図4 粘土-高分子複合体とその熱処理物のX線回折パターン

れ、これを熱処理すると1本となる。この複合体の001回折線は熱処理後も非常に鋭く、結晶性、熱安定性が優れていることを示している。

以上のように、粘土層間に挿入されたモノマーは2次的に拘束された場に単分子層に近い状態で存在し、重合後も高分子は2次元状の構造となっている。さらにこの高分子を層間で炭素化しても粘土層面による立体規制のため2次元状構造を保ったまま進行すると考えられる。

### 2.3 粘土層間より取り出した炭素前駆体の性状

粘土-高分子複合体を700℃で熱処理後、フッ酸と塩酸の2段階の処理により粘土を完全に溶解させ、粘土層間にあった炭素を取り出した。この炭素(IPC)は粉末状で、その炭素含有量はPANからのもので66%、他の高分子からのものでは82~88%であり、かなりの酸素、水素、窒素が残存していた。MONT層間で調製した各種高分子からの炭素(MONT-IPC)と粘土を使わず通常の方法で調製した炭素(FPC)を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、前者は高分子の種類にかかわらず薄いシート状であり、後者は塊状になっていた。また、TAEN層間で調製したPFAからの炭素も同様に薄いシート状であった。

さて、一般に炭素の構造は芳香族網目平面分子が層状に積み重なった構造をしており、700℃程度の低温で熱処理したものもある程度積層構造をもつ。したがって、X線回折ではその積層構造を反映して002面の反射が観察される。図5に各粘土の層間で調製したPFAからのIPCとそのFPCの002回折線を示す。回折線の鋭さは、TAEN-IPC、MONT-

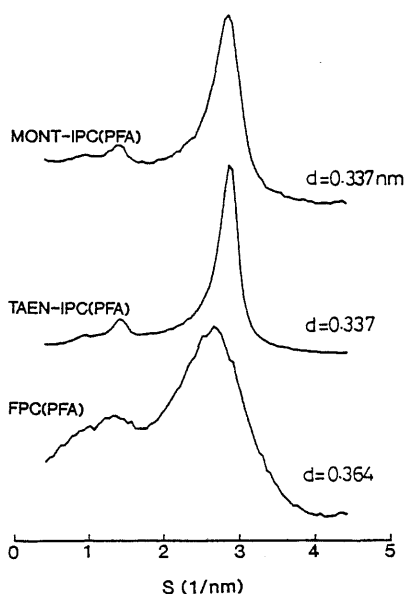


図5 各種粘土層間で調製したポリフルフリルアルコール炭のX線回折パターン

IPC、FPCの順であり、粘土からの炭素の場合、002回折線の位置から計算した層間隔 $d_{002}$ が純粋な黒鉛のそれ(0.3354 nm)に近い。もちろん、黒鉛と比べれば回折線は非常にブロードであり、理想的な黒鉛構造からはほど遠いが、700℃程度の低温処理でその $d_{002}$ がここまで小さくなった例はほとんど見あたらない。

### 2.4 炭素前駆体の高温処理

上で述べたように、炭素は程度の差こそあれ芳香族網目平面分子が積層した構造をしており、熱処理にともないその積み重なりの間隔は縮まり、規則的に積層している部分の大きさ、つまり結晶子径が大きくなり、最終的には黒鉛構造に近づいていく。そこで、粘土層間から調製したIPCおよびFPCを2800℃までの各温度で熱処理し、炭素化、黒鉛化を行った。その際のIPC(PFA)とFPC(PFA)の層間隔 $d_{002}$ と結晶子径 $L_c$ の変化を図6に示す。粘土層間で調製したIPCの $d_{002}$ は1000℃の時からすでに小さく、2800℃で熱処理するとそれぞれ0.337、0.336 nmに達し、純粋の黒鉛結晶の値に近づいた。FPCの $d_{002}$ は2800℃でも0.344 nmにとどまった。結晶子径についてもIPCとFPCの違いは明らかであった。つまり、前者では熱処理温度とともに $L_c$ は急激に増加し、2400~2600℃でほぼ一定の値を示すのに対し、FPCではほとんど増加が見

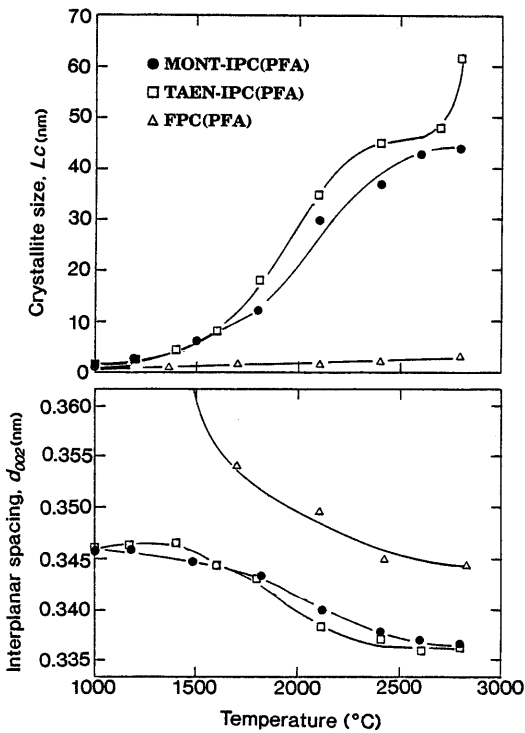


図6 高温処理にともなうX線パラメータの変化

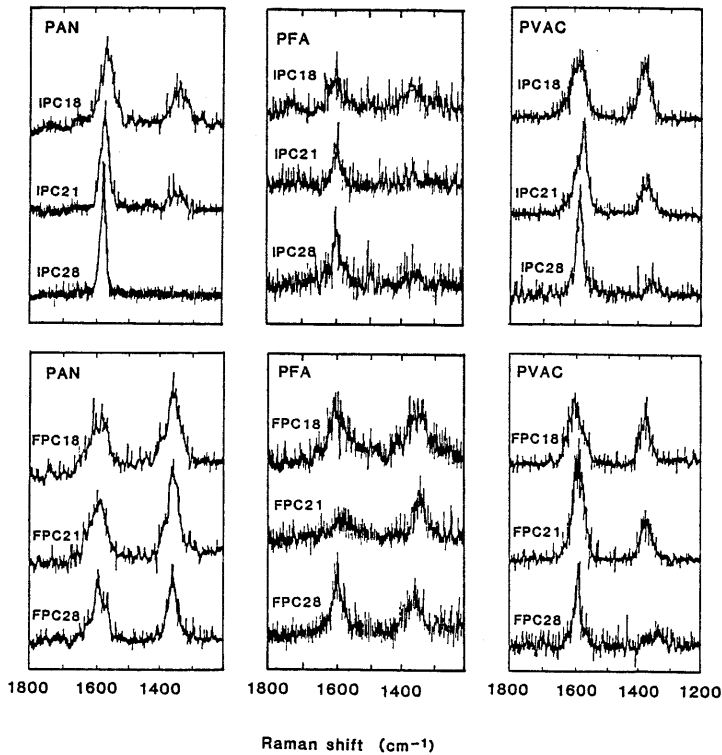


図7 モンモリロナイトから調製したIPCとFPCのラマンスペクトル

られなかった。このように粘土層間から調製したIPCは高温処理により容易に黒鉛になる、つまり易黒鉛化性であるが、FPC(PFA)はなかなか黒鉛にならない、つまり難黒鉛化性であることが分かる。

炭素の黒鉛化性はラマン散乱からも評価できる。黒鉛は  $1580\text{ cm}^{-1}$  に一本のラマンバンドを示すが、未組織炭素からなる活性炭やガラス状炭素では  $1360\text{ cm}^{-1}$  にもう一つのピークが現れる。図7に各種高分子から調製したMONT-IPCとFPCのラマンスペクトルを示す。PAN および PFA から調製したFPCでは熱処理温度が  $2800^\circ\text{C}$  でも未組織炭素に起因する  $1360\text{ cm}^{-1}$  のピークと黒鉛結晶に起因する  $1580\text{ cm}^{-1}$  のピークが同程度存在しているのに対し、IPC(PAN)では熱処理温度が高くなるにしたがい  $1360\text{ cm}^{-1}$  の散乱ピークは弱まり、 $2800^\circ\text{C}$  ではほとんど消失している。このことより、IPC(PAN)の黒鉛化性がきわめて高いことが分かる。一方、PFA、PVACからのIPCでは  $2800^\circ\text{C}$  でも若干の未組織炭素が残留している。

炭素の積層構造を調べるため透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。図8にPANからのMONT-IPCとFPCを各温度で熱処理したもののTEM写

真を示す。この写真中の1つ1つの筋が芳香族網面1枚に対応する。このようにIPCでは芳香族網面が積層しており、それが温度とともに配向していく。MONT、TAENを用いた場合、全ての高分子からこのような高配向性の積層構造が観察された。IPCの場合と対照的にFPCではそのような配向構造はみられず、わずかに積層した芳香族網面がばらばらな方向に向いている。上の写真よりもっと低倍率でMONT-IPC(PAN)のTEM写真を撮ったのが図9である。(a)ではSEMの場合と同様に薄いシート状のものが観察される。このシートの断面の部分撮ったものが先ほどのTEM写真である。(b)は(a)の視野で折れ曲がりの少ない部分の高倍率の像であり、モアレ模様を観察することができる。(c)は

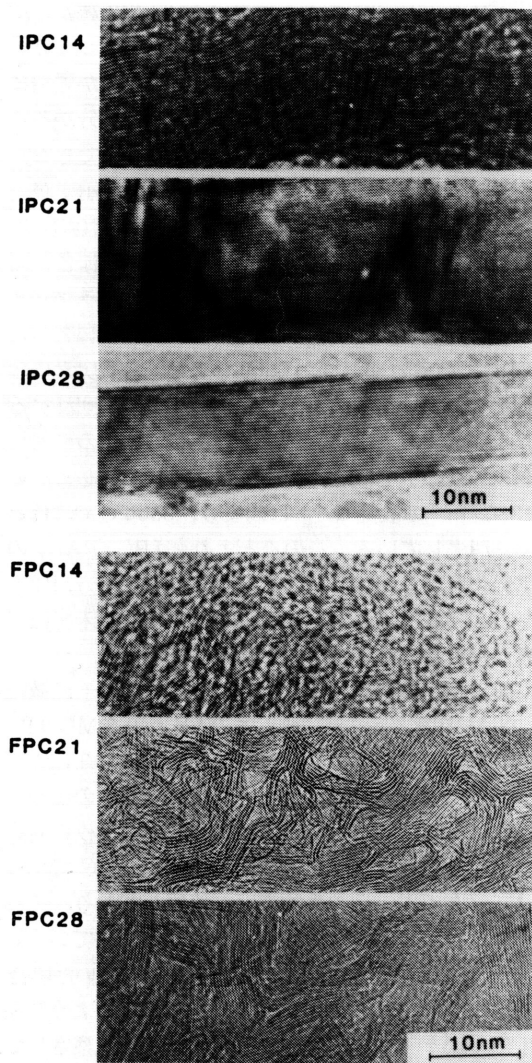


図8 ポリアクリロニトリルからのMONT-IPCとFPCの格子像 (IPC, FPCのあとの数字は熱処理温度の1/100を表す)

(b)の部分の電子線回折パターンであるが、00 $\ell$ 面からの回折はなく、 $hk0$ 面からの回折だけが観測される。つまり、(b)の部分ではシートの表面に平行に芳香族網面が配向していることを示している。また、(b)で見られたモアレの大きさから、その結晶子の広がり方が1~2 $\mu\text{m}$ 以上にも及ぶことが分かった。このようにTEM観察の結果から、この炭素はわずか数十nm程度の薄さで、広がりが数 $\mu\text{m}$ にもおよぶ2次元結晶よりなっていることが明らかとなった。

このような2次元状炭素と呼べるような超薄膜が生成した理由を図10のように説明できる。まず粘

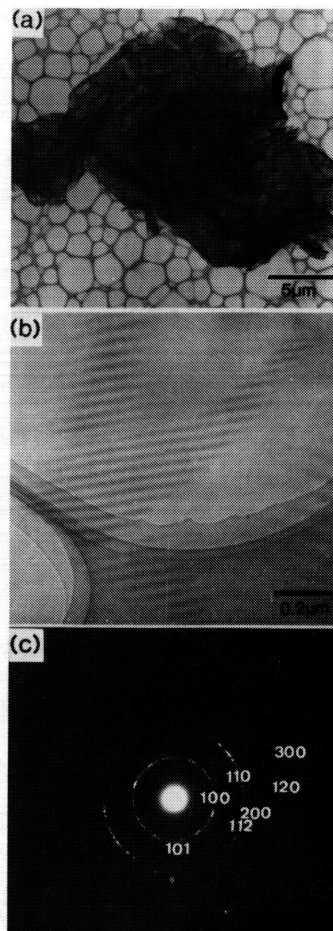
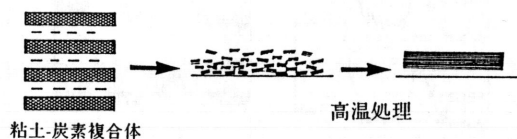


図9 ポリアクリロニトリルからのMONT-IPC 2800 $^{\circ}\text{C}$ 処理物の透過型電子顕微鏡写真；(a)低倍率の明視野像、(b)高倍率の明視野像、(c)(b)の電子線回折像

#### 鋳型炭素化



#### 通常の炭素化

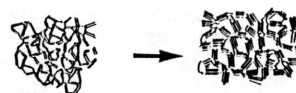


図10 2次元状炭素の生成過程

土層間での予備炭素化の段階で平面性をもつ縮合多環芳香族化合物ができ、粘土から取り出したときこれらの多数が会合してシート状薄膜の原型が生成する。これがその後の高温処理にともなって、主として横方向に広がり、2次元状の黒鉛に成長していく。一方、PANやPFAからのFPCの場合では粘土層間という立体的規制がないので、3次的に絡まりあったまま炭素化し、その後の高温処理でも黒鉛化しないものと思われる。

## 2.5 鋳型炭素化法による黒鉛フィルムの合成<sup>8)</sup>

上で述べてきたように、鋳型としてMONT, TAENのような層状粘土を使えば、どの高分子からでも配向性のよい2次元状黒鉛結晶が生成する。しかし、得られた炭素は微視的には2次元状であっても、肉眼上では微粉末である。これでは材料として利用する際、その用途も限られてくる。そこで、本鋳型炭素化法を利用して形のある炭素を作成することを試みた。MONT, TAENなどの粘土は水中で微分散し、簡単にキャストフィルムを作ることができる。そこでこのフィルムを鋳型として黒鉛フィルムの合成を試みた。炭素の合成方法は以下の通りである。まず、粘土フィルムにAN蒸気を吸着させ、 $\gamma$ 線重合のあと700℃で熱処理を行った。そのうちこの粘土-炭素複合体フィルムをフッ酸処理した。ここまでは粉末粘土からの合成方法と全く同じであるが、フッ酸処理後に塩酸処理を行わず、そのまま3000℃の高温処理を行いフッ化物を蒸発させることで炭素フィルムを得た。この方法の方が塩酸処理によってフッ化物を取り除く方法より良好な結果を与えるからである。フィルムの厚さは20~30 $\mu$ mと薄く、また黒鉛化度も非常に高い。とくにTAENより調製した炭素フィルムの層間隔は0.3356 nmと純粹の黒鉛結晶にほぼ匹敵する。図11にTAEN

フィルムより調製した炭素フィルムをピンセットで挟んだ写真を示す。このフィルムを写真のようにかなりの曲率で折り曲げても割れることはなく、力を除くとすぐ元の形に戻る。さらにフィルムを完全に折り曲げても割れない。ポリイミドフィルムを一定の条件で高温処理すると高配向性の黒鉛フィルムが生成するが、かたくてもろく今回得られた炭素フィルムのような可とう性はない。以上のように、粘土フィルムを鋳型とすることで、高配向性・高結晶性でありながら、可とう性にも富む黒鉛フィルムを合成することができた。

## 3. ゼオライトを用いた鋳型炭素化

### 3.1 ゼオライト細孔中での高分子の炭素化

上記の粘土の場合とほぼ同じ方法で炭素を調製した。まず、ゼオライトとして3種類のY型ゼオライト(NaY(5.5), Na form ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$ ); NaY(5.6), Na form ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.6$ ); HY(5.5), H form ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8$ ))を、モノマーとしてアクリロニトリルとフルフリルアルコールを用いた。Y型ゼオライトは0.72 nmの開口径をもち、図12に示すように十分フルフリルアルコールでも空洞内に吸着できる。モノマーのゼオライト中への導入、重合、炭素化はつぎのような方法で行った。まず、アクリロニトリルの場合は上の粘土鉱物の場合とほぼ同じで、気相からアクリロニトリルを乾燥ゼオライト上に吸着させる。つぎに $\gamma$ 線で重合させ、生成したゼオライト-PAN複合体を700℃で熱処理することで細孔内のPANを炭化した。フルフリルアルコールの場合には、乾燥したゼオライトに減圧下で液相からフルフリルアルコールを含浸させ、その後常圧に戻して攪拌した。つぎに遠心分離でゼオライトを分離し、それをメシチレンで洗浄して表面に付

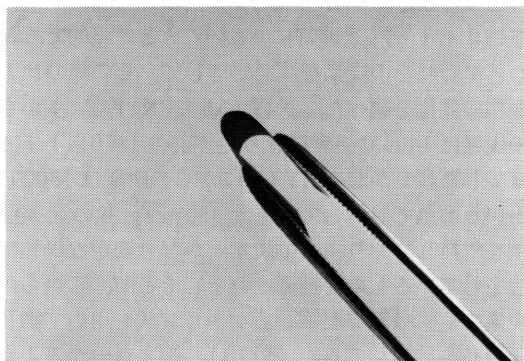


図11 テニオライトより調製した黒鉛フィルム

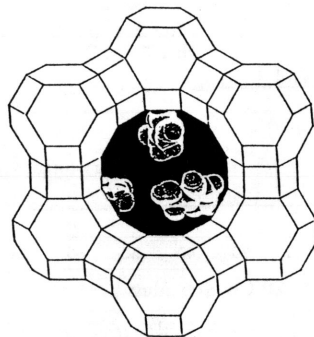


図12 Y型ゼオライトの細孔中に導入されたフルフリルアルコール

着しているフルフリルアルコールをできるだけ除去した。このようにして得られたゼオライト-フルフリルアルコール複合体を窒素気流下で  $150^{\circ}\text{C}$  で熱処理し細孔中のフルフリルアルコールを重合させ、その後  $700^{\circ}\text{C}$  でさらに熱処理し、炭化させた。つぎにこれらのゼオライト-炭化物複合体にフッ酸と塩酸の2段階処理を施してゼオライトを完全に溶解させ、細孔中の炭化物を取り出した。この一連の過程における試料 (NaY (5.6)) のX線回折パターンをフルフリルアルコールの場合を例にとって図13に示す。 $700^{\circ}\text{C}$  で熱処理したゼオライト-PFA複合体とゼオライトそのもののパターンは相対強度に若干の差があるもののほぼ同じであり、熱処理により結晶構造が壊れていないことが分かる。つぎにフッ酸処理を行うとゼオライトの構造は完全に破壊され、フッ化物が生成した。この段階でブロードな炭素のピークがフッ化物のピークとともに現れている。つぎの塩酸処理によりフッ化物のピークは完全に消失し、炭素のブロードなピークのみが残り、炭素から無機物を除去できたことが分かる。

### 3.2 生成した炭素のキャラクタリゼーション

図14に3種類のゼオライト、炭素との複合体とそれより取り出した炭素の走査型電子顕微鏡 (SEM)

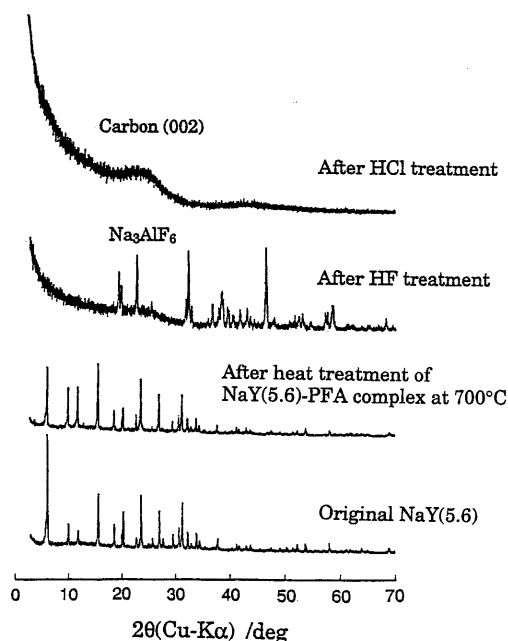


図13 ゼオライトを用いた鋳型炭素化および酸処理過程におけるX線回折パターンの変化

写真を示す。NaY (5.5) はほぼ  $0.5\mu\text{m}$  の粒子からなっており、その表面にゼオライトの結晶面が観察できる。これらの粒子のいくつかはほぼ単結晶であると思われ、NaY (5.5) の結晶性が非常に高いことが分かる。NaY (5.6) では約  $1\mu\text{m}$  の粒子の中にいくつかの結晶が集まっているのが観察される。一方、HY (5.8) は複雑な構造をしており、明確な結晶面を観察することができない。これらのゼオライト中でポリマーを炭化させても (図14中央)、粒子の形状は全く変わらず、高倍で観察してもゼオライト表面を炭素が覆っている様子もない。このことから炭素はゼオライト細孔中に存在していると思われる。つぎにゼオライトから取り出した炭素を観察すると (図14右)、それぞれ鋳型となったゼオライトの粒径よりやや小さいが、炭素の形状はどの場合も対応するゼオライトと酷似していることが分かる。これはまさに鋳型炭素化が行われたことを示している。図15に最も結晶性の高いNaY (5.5) とそれより調製した炭素の透過電子顕微鏡写真 (明視野像) を示す。SEM写真同様、NaY (5.5) (写真左) には結晶面が観察され、この粒をさらに拡大するとききれいな格子像を見ることができる。このゼオライトから調製した炭素の明視野像 (写真右) はそれほど濃淡もなくほぼ一様であることから、この粒子には大きな空洞などもなく炭素が粒子内部まで一様に存在していることが分かる。このことは、ゼオライト-炭素複合体の段階で炭素がゼオライト内部の細孔まで均一に存在していたことを示唆している。つぎにこれらの炭素の窒素吸着量を測定し、BET式により比表面積を計算した。NaY (5.5) を鋳型として作られたPAN炭素、NaY (5.6)、HY (5.8) からの2つのPFA炭素はそれぞれ  $650$ 、 $620$ 、 $1240\text{ m}^2/\text{g}$  と活性炭なみの大きさであった。このことは、鋳型を用いず通常の方法で作成したPAN炭とPFA炭の比表面積がそれぞれ  $0$  と  $3\text{ m}^2/\text{g}$  と非常に小さいことと対照的である。つぎにこれらの炭素を高温処理して、その際の比表面積の変化を調べた。NaY (5.5)、NaY (5.6) からの炭素は  $1400^{\circ}\text{C}$  処理により処理前の  $1/10$  以下まで減少した。しかし、HY (5.8) からの炭素は  $1800^{\circ}\text{C}$  という高温で処理してもまだ  $330\text{ m}^2/\text{g}$  もの比表面積を維持しており、この炭素がかなり安定な細孔構造をしているものと推測される。そこで、これらの炭素の窒素吸着等温線からケルビン式を用いて細孔径分布を計算してみた (図16)。図より分かるようにHY (5.8) からの炭素では約  $4\text{ nm}$  あたりにピーク



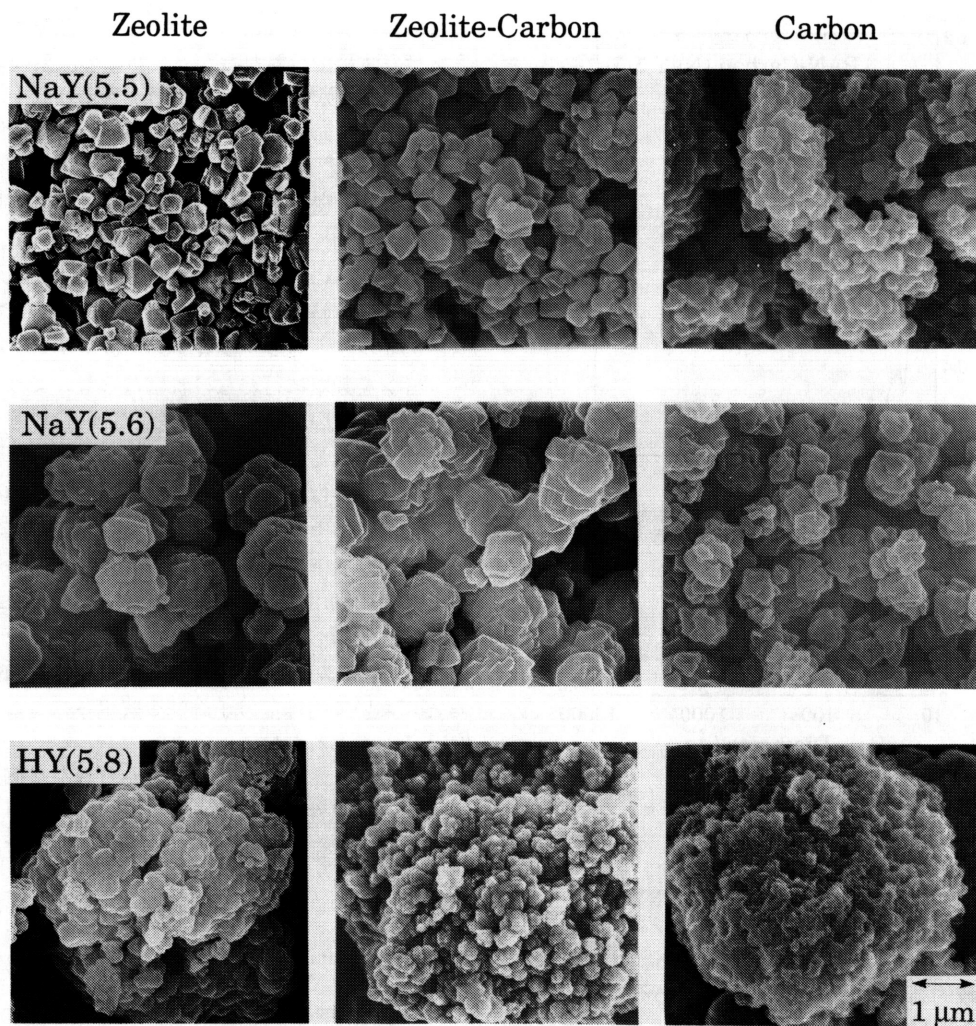


図 14 ゼオライト，ゼオライト-炭素複合体とそれより取り出した炭素のSEM写真

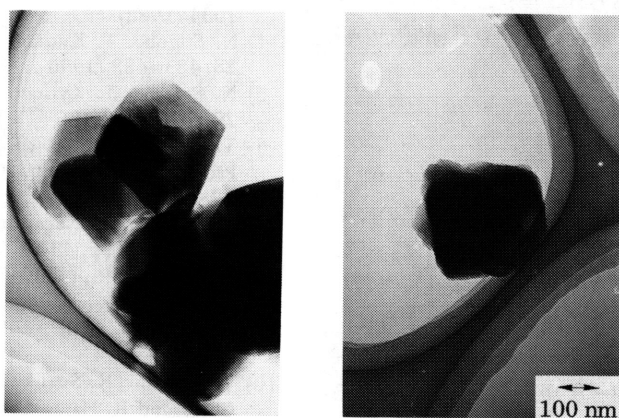


図 15 NaY(5.5)ゼオライトとそれより調製した炭素のTEM写真

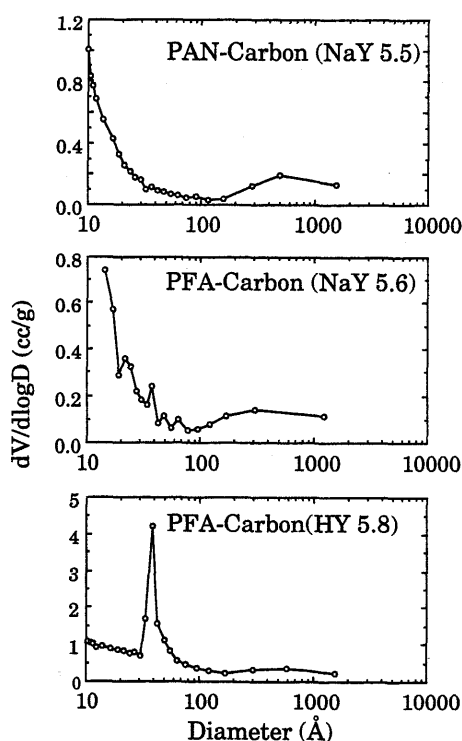


図16 ゼオライトより調製した炭素の細孔径分布

がみられる。このことからこの炭素は単分散に近いかたちで比較的小さなメソ孔が存在していると言える。そのため、高温処理を施しても細孔が閉塞せず、比較的高い表面積を保ったのであろう。一方、NaY (5.5), NaY (5.6)からの炭素はメソ孔よりむしろマイクロ孔が多く、そのため高温処理で比表面積が急激に減少したのであろう。現在、分子プローブ法などにより、これらの炭素のマイクロ孔領域での吸着特性などを調べている。

#### 4. おわりに

本研究では、粘土の層間あるいはゼオライト細孔という超マイクロ空間を利用することで高分子の炭素化過程を分子レベルで制御する試みを行った。その結果、特異構造をもつ2次元状炭素、多孔質炭素などを合成することができた。最初に述べたように、新規な構造をもつ炭素をつくるためにはこのような分子レベルからのアプローチが是非とも必要であろう。

本研究で合成された高い配向性をもつ2次元状炭

素は新規構造の物質として興味ある特性を示す。たとえば、本稿では触れなかったがこの炭素の磁気抵抗は黒鉛化度が同程度の通常の炭素より低く、その原因の1つとして炭素が非常に薄いため寸法効果が考えられる<sup>9)</sup>。このこと自体はすぐ応用には結び付かないが、磁気抵抗以外にも寸法効果により思いもよらない物性を示すかもしれない。さらに、この炭素は層間への原子や分子などの挿入、脱離が容易であるという特徴をもっている<sup>10)</sup>。したがって、ゲストのインターカレーションおよびデインターカレーションを頻繁に行わなければならないような応用用途(たとえばリチウム2次電池電極材)に適していると考えられる。また、粘土フィルムから調製した黒鉛フィルムは電磁シールド材、電池の電極剤、燃料電池などのセパレータなど様々な用途が考えられる。ゼオライトからの3次元多孔質炭素は特殊吸着材としての利用が考えられる。今後、この炭素の吸着性などを調べる予定であるが、4 nmという比較的大きな細孔があるHY 5.8からの炭素は、医療分野などにおいて特殊な分子篩性を要求されるところで使えるかもしれない。

終わりに、本研究を行うにあたり有益な御討論を頂き、高結晶性Y型ゼオライトを提供して下さいた東北大学理学部寺崎治博士に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) T. Kyotani, N. Sonobe and A. Tomita, *Nature*, **331**, 331–333 (1988).
- 2) N. Sonobe, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon*, **26**, 573–578 (1988).
- 3) N. Sonobe, T. Kyotani, Y. Hishiyama, M. Shirashi and A. Tomita, *J. Phys. Chem.*, **92**, 7029–7034 (1988).
- 4) N. Sonobe, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon*, **28**, 483–488 (1990).
- 5) N. Sonobe, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon*, **29**, 61–67 (1991).
- 6) T. Kyotani, H. Yamada, N. Sonobe and A. Tomita, *Proc. Intern. Symp. Carbon Tsukuba*, (1990) 1–78.
- 7) T. Kyotani, T. Nagai and A. Tomita, *Carbon '92 Essen* (1992), p. 437.
- 8) 森, 京谷, 富田, 第19回炭素材料学会年会要旨集 (1992), 1A10.
- 9) 園部, 京谷, 富田, 菱山, *炭素*, **141**, 38–44 (1990).
- 10) T. Kyotani, K. Suzuki, N. Sonobe, A. Tomita, Y. Chida and R. Hara, *Carbon*, **31**, 149–153 (1993).



A Novel Carbonization Method by Using Inorganic Template  
with Molecular-Size Opening

Takashi KYOTANI and Akira TOMITA  
Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University

Control of carbonization process and design of carbon material at molecular level are essential for the preparation of newly advanced carbon material. From this point of view, a template carbonization method was recently proposed. Organic monomers were inserted into two dimensional space between lamellae of layered clay or into pores of zeolite, followed by the polymerization and the subsequent carbonization in the space with molecular size. Finally, carbon was taken out of these templates by acid washing. Using this method, several types of new carbons were prepared, e.g., a two-dimensional carbon and a porous carbon with unique structure. This review introduces the template carbonization and describes the properties and future application of the new carbons prepared by this method.

Key words: Template Carbonization, Molecular-Size Opening, Layered Clay, Zeolite.

## 《解 説》

# 天然ゼオライト研究の最近の動向 — 国際会議Zeolite'93より —

飯 島 東

石油資源開発株式会社技術研究所

## 1. はじめに

天然ゼオライトの産状・性質・利用に関する第4回国際会議(Zeolite '93)が、1993年6月20-28日、米国アイダホ州々都Boiseのボイジー河畔に建つレッドライオンホテルに於いて、天然ゼオライト国際委員会(ICNZ)の主催により開催された。ICNZは、上記の第1回国際会議がアリゾナ州Tucsonで開かれた際に、F. A. Mumpton教授の提唱により設立されたもので、日本からは小泉・飯島が委員に成っている。

Boise会議には、世界中の29ヶ国から220名の天然ゼオライト研究者や技術者が集まった。此のうち、アジアからは日本・中国・韓国・フィリピン・シンガポールの各国から多数の参加があり、日本からは6名(小泉・湊・後藤・杉岡・中牟田・飯島)であった。

今回の会議では、予期以上に多くの研究者が集まり、多方面にわたる最新の研究発表に接することが出来た。そこで、同会議の模様を簡単に紹介し、さらに会議で発表された研究<sup>1)</sup>を中心に天然ゼオライト研究の最近の動向を概観してみたい。

## 2. 会議の構成

会議は、午前にシンポジウム、午後にそれと関連するポスターという構成であった。シンポジウムは招待講演のみの故もあって大体予定通り行われたが、ポスターは欠席が目立った。

次の14シンポジウムが実施された。

1. 天然ゼオライトの鉱物学における進歩
2. 天然ゼオライトの吸着・イオン交換・触媒特性
3. 天然ゼオライトによる核降下物質の処理
4. 天然ゼオライトの建材利用
5. 天然ゼオライトと核廃棄物の封じ込め
6. 天然ゼオライトの生産と市場

7. 天然ゼオライト相似物の合成と安定性

## 8. 天然ゼオライトの農業と園芸への応用

9. 天然ゼオライトの新しい産状

## 10. 天然ゼオライトの動物の健康と栄養への利用

## 11. 天然ゼオライトの水と下水処理分野への利用

12. 天然ゼオライトの同位体研究

## 13. 天然ゼオライトを使った重金属の除去

14. 石油貯留岩中のゼオライト生成

シンポジウムは2会場に於いて同時進行されたので、聞けない講演があったのは残念であった。私は個人的興味から下線を付したシンポジウムに出席した。

会議期間の中日には、全員参加の日帰り旅行が実施され、Boise南方72 kmの丘陵地にあるBen-Jelベントナイト鉱山とCastle Creek ゼオライト鉱床を見学した。後者は、10年前6th IZC(Reno)の会議前見学旅行で訪れた時と、全く変わっていなかった。今年は西部開拓史上名高いOregon Trail開通150周年に当たるが、旅行で通った道筋はまさにTrail そのものであり、史跡の碑が目についた。午後はSnake河畔の景勝地に先住民の遺跡を訪ね、夕方小さな葡萄酒醸造所によってアイダホワインのきき酒でリフレッシュしてホテルに帰った。

会議後に実施された、オレゴン北東部のゼオライト鉱床を訪ねる任意参加の見学旅行には、残念ながら参加しなかった。

## 3. 天然ゼオライトの鉱物学的研究

会議初日の冒頭に、最近の5年間に発見された、次の8種類の天然ゼオライト新鉱物の結晶構造と化学がAlberti<sup>2)</sup>により紹介された。5種類の珪酸塩, tschernichite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , bellbergite  $(\text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , montesommaite  $\text{K}_9(\text{Al}_9\text{Si}_{28}\text{O}_{84}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , maricopaite  $\text{Pb}_7\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Si})_{48}\text{O}_{100} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , boggsite  $\text{Ca}_8\text{Na}_3(\text{Al}_{19}\text{Si}_{77}\text{O}_{92}) \cdot 70\text{H}_2\text{O}$  の他に、Be 珪酸塩

Tvedalite  $(\text{Ca}, \text{Mn})_4 [\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , および 2 種類の Be 磷酸塩 Pahasapalite  $\text{Ca}_6\text{Li}_{11}\text{K}(\text{Be}_{24}\text{P}_{24}\text{O}_{96}) \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ , Tiptopite  $\text{K}_2(\text{Li}, \text{Ca}, \text{Na})[\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  が目につく。Garronite 等数種類のゼオライトの結晶構造が改良され, また gismondine, thomsonite, natrolite 等の脱水により引き起こされる構造変形が明らかにされた。

続成作用により堆積岩中に生じた細粒の heulandite-clinoptilolite の結晶化学に関する研究<sup>3)</sup>は, 地質学的にも評価される。また, Ward and McKague<sup>4)</sup>によると, heulandite と clinoptilolite は wideline proton NMR 法による脱水/復水の観察により簡単に識別される。

構造解析で特に注目されるのは, シンクロトロン X 線回折技術のゼオライトへの応用である。Artoli<sup>5)</sup>によると, シンクロトロン源 X 線の特性を活かして, 微小( $\sim 1 \mu\text{m}^3$ )単結晶解析並びに粉末回折資料から, 精密な構造解析が容易に出来る。また, 小刻みに断続的に加熱しながら, real-time で構造変化が追跡できる。まだ合成ゼオライトを使った研究例が多いが, 天然ゼオライトへも応用され始めた。

#### 4. 天然ゼオライトの地質学的研究

##### 4.1 天然ゼオライトの新産地

カリブ海に浮かぶハイチ島(白亜紀/第三紀境界を含む, いん石の衝突によって形成された堆積物中), 南極大陸(塩性砂漠土中), 蒙古, タンザニア南西部, フランス中部, ギリシャのサモス・サントリニ両島が, 1987 年以降に発見された天然ゼオライト新産地として Hay<sup>6)</sup>により紹介された。

今回の会議において, 北朝鮮北東部の Kilchu-Mjong Chong 地溝に分布する新第三紀凝灰岩中から, clinoptilolite-heulandite, mordenite の産出が報告された<sup>7)</sup>。また, エチオピア裂溝の鮮新世イグニブレイト中から mordenite と clinoptilolite が発見された<sup>8)</sup>。

##### 4.2 陸成層中のゼオライトの広域分布

北米大陸に広範囲に分布する, 比較的薄い陸成層中のゼオライト産状の 2 例は, 日本の面積(約 37 万  $\text{km}^2$ )に比べて, そのスケールの大きさに度肝を抜かれる。第 1 の例<sup>9)</sup>は, ロッキー山脈北部から大平原にかけて広がる, 古第三系 White River 層群である。800 万年間に 100~200 m という遅い堆積速度(1.3~2.5  $\text{cm/kyr}$ )の為に, 同層群中の珪質ガラス質火山灰は埋没以前にかなり smectite に風化された。

従って, ゼオライトの含有量は一般に 10% 以下と低く, clinoptilolite のみが 20 地点から発見されたに過ぎない。しかし, その分布面積は少なくとも 50 万  $\text{km}^2$  に及ぶ。White River 層群中のゼオライトの分布は, 同層群堆積盆地内の当時の地下水流路と一致する。それ故, 此の産状は開放地下水系における続成変質と解釈された。

第 2 の例<sup>10)</sup>は, Four Corners の 4 州にまたがるコロラド高原および San Juan 盆地に広がる上部ジュラ系 Morrison 層の Brushy Basin 部層である。同部層は主として赤色~緑灰色泥岩から成り, 多数の凝灰岩薄層が挟在する。凝灰岩中の珪質ガラス片は, 粘土鉱物, ゼオライト, アルカリ長石に変質している。同部層は, 南北 500 km, 東西 300 km の大きさを持つ一大アルカリ塩水湖堆積物であった事が, 特有の同心円状続成鉱物帯から推定される。即ち, 外から内に向かって, smectite 帯, clinoptilolite 帯, analcime + K-feldspar 帯, albite 帯の順に配列している。他方, smectite/illite 混合層鉱物は, 外では smectite に, 内側では illite に富む。ゼオライトおよびアルカリ長石は, すべて早期続成作用により湖成層堆積時の温度条件下で生成したものと考えられている。しかしながら, albite によりセメントされた砂岩のマイナス孔隙率(セメントを取り除いた孔隙率)は 35% であり, albite は岩石組織的にみて共存する illite よりも後から生成したものである。また, その illite の K/Ar 年代は 5400~5600 万年前で堆積時の新期ジュラ紀(約 1 億 4 千万年前)より遥かに若い。これらの事実は, Turner and Fishman<sup>10)</sup>の結論と違って, albite は, Morrison 層が若い堆積物によって約 1.8 km の地下まで埋没し, 約 75°C より低い温度まで上昇した時に, 埋没続成作用により生成したことを示している。その生成条件は, ワイオミング州の Green River 層中に産する自生 albite<sup>11)</sup>のそれと酷似する。これらアルカリ塩水湖堆積物中の自生 albite が, 海成層の埋没続成作用により生成した albite (約 120°C 以上)に比べて, 遥かに低温で晶出するのは, Turner and Fishman<sup>10)</sup>も指摘したように,  $\text{Na}^+$ に富むアルカリ孔隙水の為である。

##### 4.3 SEMによるゼオライト反応機構の研究

天然において, 火山ガラスからゼオライトに変化する化学反応, および或るゼオライトから他のゼオライトまたはアルカリ長石に変化する化学反応は, その環境に存在する水が関与して起こり, 多くの場

合溶解-沈殿反応と考えられている。実際に, SEMを使用した岩石組織的研究の例が Hay<sup>6)</sup> により紹介された。

ネヴァダ州 Yucca Mountain の陸成層に挟まる火砕岩の一種であるイグニブライト中において, clinoptilolite が溶解する一方で mordenite が沈殿晶出している<sup>12)</sup>。

海成層中の埋没続成作用により, Na, K-clinoptilolite が不安定となって溶解される一方で, Ca-clinoptilolite + Si-rich heulandite が沈殿晶出する現象が, clinoptilolite 帯と heulandite 帯の境界部において観察された<sup>13)</sup>。

韓国においては, 中新統凝灰岩の閉鎖地下水系変質により, デーサイト質ガラスが溶解する一方で先ず smectite が, 次いで clinoptilolite および K に富むゲル状ガラスが沈殿した。さらに後期の反応により, それら clinoptilolite とゲル状ガラスおよび mordenite が溶解する一方で, カリ長石が沈殿晶出した<sup>14)</sup>。

#### 4.4 土壌中のゼオライト

土壌学者の Boettinger and Graham<sup>15)</sup> は, ゼオライトを土壌系に利用する場合, その環境条件下でのゼオライトの安定性を理解する必要があるとの観点から, 土壌中のゼオライトの産状と安定性について概観した。天然ゼオライトが土壌中に存続できる時間に関しての系統的研究は, 残念ながら無い。知られる限り, 土壌環境中で生成する確かなゼオライトは analcime のみである。Clinoptilolite は, 土壌中から最も普通に報告されているゼオライトであるが, すべて外来起源である。その他, heulandite, stilbite, laumontite 等が土壌中から発見されているが, いずれも外来起源である。

#### 4.5 石油貯留岩中のゼオライト

環太平洋地域の油・ガス田を構成する第三紀層および白亜紀層の砂岩と火山岩中には, ゼオライトが広く分布する。

石油・天然ガスを貯留する砂岩中には, heulandite および特に laumontite がセメント鉱物として所々に産する。多数の坑井試料の分析結果によると<sup>16)</sup>, 最上部約 100m を除いた laumontite 帯内とその下盤側の砂岩は, 一般に laumontite セメントにより著しく孔隙率が減少し, 貯留岩に適さない。しかし, laumontite は, 長石と同様に, ケロジェンの分解により発生する有機酸を含む酸性溶液で溶脱され, その為に局部的に砂岩の二次孔隙率が増加す

る事もある。Los Angeles 盆地や San Juan 盆地では, 地下 2.5 km 以上の深部にそのような部分溶脱が認められる<sup>17)</sup>。

Los Angeles 盆地の 35 油田のうち, laumontite が見出されるのは, Coffman<sup>18)</sup> によると 7 油田であり, いずれも境界断層に沿う堆積盆地の周辺部にのみ分布する。これら 7 油田のなかで, laumontite が砂岩の孔隙を埋め, 長石などを交代するセメントとして認められるのは 2 油田のみであり, 他では稀に砂岩中の細脈として産出するに過ぎない。Laumontite は砂岩の 15~23 vol.% を占めるが, そのうち碎屑斜長石粒のアルバイト化による放出された Ca 起源の laumontite は数パーセントである。大部分の laumontite は, 深部に潜在する火山岩から熱水により境界断層に沿って運ばれた Ca 起源と解釈されている。此のことは Sr の同位体分析結果とも矛盾しない。また, 現在地下 4 km の深度において 170°C の高温に晒されている岩石中の apatite のフィッシュオントラックがまだ燃戻されていない事実は, Santa Fe Springs 油田で観測されている高いヒートフローが極く最近における地温勾配の変化の結果である事を示している。従って, 地下 3.0~3.6 km の深さで観察される laumontite の沈殿溶解現象は, 最近の続成変化であり, 多分現在も起こっているであろう。また, 炭化水素の包有物が laumontite セメント中に発見されており, laumontite が石油の移動後に沈殿したことを物語っている<sup>18)</sup>。

我が国の新第三紀油・ガス田に存在する火山岩・火砕岩は, 程度の差はあるが, 埋没続成作用や熱水変質を受けて, ゼオライト, アルカリ長石, 粘土鉱物等の二次鉱物が生成している。一般にこれらの二次鉱物は, 岩石中の孔隙を埋めてしまうので, 孔隙率および浸透率を減小させ, 貯留岩性状を悪化させる負の働きをする。しかし, 埋没続成帯のうち, clinoptilolite-mordenite 帯(Ⅱ帯)の火砕岩は十分貯留岩に成り得るし, analcime-heulandite 帯(Ⅲ帯)でもなお成り得る場合がある<sup>19)</sup>。油田構造への石油天然ガスの移動集積は, 埋没続成作用によるゼオライトの生成後に起こることが一般的である。何故なら背斜などの油田構造は, 地層の埋没過程より, むしろ埋没後の変形時に形成されるからである。これに対して熱水変質は, 石油天然ガスの移動集積の前でも, 後でも, また稀に最中でも起こり得る。移動集積前に起こる熱水変質は, 火山岩貯留岩の性状を良くすることがある。他方, 移動集積後に起こる

熱水変質は貯留岩の性状を悪化させ、また集積していた石油天然ガスを散逸させてしまうであろう。例えば、秋田県南部の由利原油・ガス田では<sup>20)</sup>、堆積盆地形成時に海底に噴出した約 1500 万年前の玄武岩が、深海底熱水変質を受けて生じた prehnite 帯中に、良好な貯留岩が形成されている。また、玄武岩直上に横たわる珪質ガラス質凝灰岩は、海底熱水変質により自形の analcime 集合体になり、良好な貯留岩を形成している。由利原油・ガス田の背斜構造は第三紀末の造構運動により形成された。

福島県常磐沖にはメタンを主成分とする岩城沖ガス田が発達する。その周辺海域を探索する目的で、基礎試錐「相馬沖」<sup>21)</sup>および「常磐沖」<sup>22)</sup>が掘削された。これらの坑井が貫いた第三紀層および白亜紀層には、珪質ガラス質凝灰岩が多数挟在する。凝灰岩中の珪質火山ガラス片(I 帯)は、深度が増すと共に、clinoptilolite-mordenite-low cristobalite(II 帯)、さらに analcime-heulandite-quartz(III a 帯)に変化している<sup>19)</sup>。この垂直的なゼオライト続成帯の配列は、通常の埋没続成作用により生じたものと同じである。しかし、続成帯の各境界における温度は、I-II 帯の境で 21~34℃、II-III 帯の境で 37~51℃である。これらの値は、通常の埋没続成帯(前者で 41~50℃、後方で 80~91℃)と比較して、それぞれ約 20℃および約 40℃も低い<sup>19)</sup>。

常磐沖海域の第三紀・白亜紀堆積物の続成変化に認められる他の特異現象は、III a 帯(analcime-heulandite 帯)の砂岩および凝灰岩中の長石粒および炭酸塩セメントの烈しい溶脱による、二次孔隙の形成である<sup>19)</sup>。この溶脱現象は、ケロジェンの熱分解により生じた有機酸が長石および炭酸塩セメントと反応した<sup>23)</sup>と考えられる。Surdam *et al.*<sup>23)</sup>によると、この反応は 75~120℃で起こるとされているが、常磐沖海域においては 38~81℃の低温で起こっている<sup>19)</sup>。また二次孔隙の一部を埋めて、自生の K-feldspar, laumontite, quartz, kaolinite が沈殿晶出している。その結果、多量の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  が孔隙水中に遊離し、孔隙水の性質はかなりアルカリ性になった筈である。この  $\text{Na}^+$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{HCO}_3^-$  型アルカリ性孔隙水は、埋没に伴う地層の圧密により上方へ移動し、珪質ガラス質凝灰岩のゼオライト化の温度を低下させた事が、準地表条件下で起こるアルカリ塩水湖堆積物のゼオライト化現象から推察される<sup>19)</sup>。

## 5. ゼオライトの同位体組成の研究

### 5.1 ゼオライトの酸素・水素同位体組成

珪酸塩の酸素・水素同位体組成は、鉱物の生成温度、流体の起源、或は生成後の履歴等に関する情報を与えてくれる。ゼオライトの場合は、その開放構造および非常に動きやすいチャンネル水のために、生成条件を有意義に指示するような同位体組成は保持されないのではないかという疑いもあって、80 年代以前は殆ど研究されなかった<sup>24)</sup>。しかし、ゼオライトの同位体組成に関する研究は、米国を中心に最近数年間に急速に進歩した。

ゼオライトの酸素・水素同位体組成は、骨格構造を造る酸素の同位体組成( $\delta^{18}\text{O}_f$ )とチャンネル水の酸素・水素同位体組成( $\delta^{18}\text{O}_{\text{cw}}$ ・ $\delta\text{D}$ )とを分けて考察しなければならない。そこで、先ずチャンネル水を完全に分離するという技術的問題が生じる。骨格構造を造る酸素( $\text{O}_f$ )とチャンネル水の酸素( $\text{O}_{\text{cw}}$ )との間に有意義な同位体交換を起こさせないで、チャンネル水を完全に分離する唯一の実行可能な方法は、脱水である<sup>25)</sup>。Karlsson and Clayton<sup>25)</sup>は、6 種類のゼオライト(analcime, chabazite, clinoptilolite, natrolite, mordenite, laumontite)を分析し、 $10^{-5}$  Torr の高真空下において、長時間の室温排水および 450℃加熱の二段構えの脱水により、最良の結果を得た。とくに analcime は高真空下、150℃加熱しても十分には脱水せず、450℃加熱脱水の場合と比べて、2~5.6‰も  $\delta^{18}\text{O}$  値が低い<sup>25)</sup>。分析方法の詳細は文献<sup>25)</sup>を参照されたい。従って、脱水方法が記述されて居ない、また脱水が不十分と思われる測定値は、誤差の大きい怖れがある。

ゼオライトの  $\delta^{18}\text{O}_f$  を制約する因子として、1) 鉱物化学、2) 共存する流体の同位体組成、3) 温度の 3 つが挙げられる。珪酸塩では  $\text{SiO}_2$  に富む鉱物は乏しい鉱物よりも  $^{18}\text{O}$  が濃集しやすい<sup>26)</sup>。例えば、アルカリ長石の  $\delta^{18}\text{O}$  は  $\text{Si}/\text{Al}$  比に制約され、 $\text{Na}/\text{K}$  比の影響は無視し得る。しかし、ゼオライトの  $\delta^{18}\text{O}_f$  は、長石に見られた単純な  $\text{Si}/\text{Al}$  比との関係は認められず、主として流体の酸素同位体組成ならびに温度に制約される<sup>25)</sup>。また、低温で生成した堆積性 analcime の場合は、火山ガラス等の母材の寄与も考慮しなければならない<sup>25)</sup>。

天然ゼオライトのチャンネル中に保持される水の酸素・水素同位体組成は、ゼオライトの種類(チャンネル口径の大きさ)によって異なる。Chabazite, clinoptilolite, mordenite 等の大口徑チャンネル中

に保持される水の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cw}}$  および  $\delta\text{D}$  は、分析室の大気中水蒸気のそれらと一致する<sup>26)</sup>。大口径のチャンネル水は、それ程容易に周りの水と交換するので、その同位体組成は地質学的意義を何も持たない<sup>26)</sup>。他方、*analcime* のような小口径のチャンネル水の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cw}}$  および  $\delta\text{D}$  は、採取地点における天水のそれらと一致する<sup>26, 26)</sup>。Surtsey 島に於いて活動中の熱水系から採取された *analcime* のチャンネル水は熱水温度に対応した同位体組成を指示したが、過去の冷却した熱水系からのゼオライトのチャンネル水は、一般に高温系に於ける同位体分別平衡を保持して居ない<sup>26)</sup>。現在埋没続成作用が進行中の坑井から採取された *analcime* のチャンネル水については、分析資料が無いのでわからない。

*Analcime* の酸素・水素同位体組成は、種々の地質学的産状を示す多数の試料について分析されており、最も良く分かっている。*Analcime* の  $\delta^{18}\text{O}_f$  は、単一鉱物として異常に広い範囲 43~266‰ を示し、推定される生成温度と概略的に対応するので、地質温度計として利用できる<sup>25)</sup>。*Analcime* -  $\text{H}_2\text{O}$  間の酸素同位体分別は、実験誤差内で *calcite* -  $\text{H}_2\text{O}$  間の分別曲線と一致する<sup>27)</sup>。

アルカリ火山岩中の斑晶 *analcime* の成因については、一次火成源説と二次成因説の間で久しく論争されてきた<sup>26)</sup>。マグマ温度 (1300 K) における *analcime* の  $\delta^{18}\text{O}_f$  値は、*analcime* -  $\text{H}_2\text{O}$  間の酸素同位体分別曲線から、7.5‰ と推定されるが、これに比べて、メキシコの Colima minette 岩のガラス石基中にある *analcime* の  $\delta^{18}\text{O}_f$  値は 8.7‰ と有意に大きい<sup>26)</sup>。この事実から、Colima minette 岩の *analcime* は、火成源 *leucite* がマグマ冷却過程の熱水変質により仮晶的に変化したものであると解釈された<sup>26)</sup>。ただし、此の *analcime* のチャンネル水は、Colima における天水に等しい同位体組成を示した<sup>26)</sup>。

ニュージーランド南島の Hokonui 丘陵は、Coombs によって研究された埋没変成ゼオライト相の古典的産地である。Stallard and Boles<sup>28)</sup> によると、*laumontite* は堆積盆地の隆起に関係した断層やフラクチャーに随伴して産出し、その酸素同位体組成は天水が *laumontite* 生成に関与したことを示す。それ故、*laumontite* は、埋没変成作用によってではなく、堆積盆地の隆起時に生成したと解釈される<sup>28, 29)</sup>。

## 5.2 ゼオライトの K/Ar 年代

K に富むゼオライトは一般に K/Ar 年代測定に不適当と考えられている。その理由は、ゼオライトの

高い陽イオン交換能および開放構造が、 $\text{K}^+$  と水分子の結晶構造からの出入りを容易にしており、K/Ar は必ずしもゼオライトの生成年代を表示しないからである<sup>30)</sup>。

ネヴァダ州南西部に置かれた Yucca Mountain は米国エネルギー省により合衆国初の高レベル放射性廃棄物の地層処分候補地として評価され、Los Alamos 国立研究所等により詳細な調査研究が進められている。同地域は、中期中新世のカルデラ形成に伴って噴出した、厚さ 1.5 km 以上の珪質火砕流凝灰岩に覆われている。凝灰岩中には 7 種類のゼオライトが同定されているが、凝灰岩のマトリックスとして大量に産するのはいち *clinoptilolite* と *mordenite* であり、いずれも珪質火山ガラスの開放地下水系統成変質により生じたと解釈されている<sup>31)</sup>。*Clinoptilolite* を主成分とする凝灰岩が、放射性廃棄物の封じ込めに最適の地層とされている。その理由の一つは、*clinoptilolite* が  $^{138}\text{Cs}^+$  等の放射性元素を選択的に吸着するからであり、放射性単イオンや錯イオンとゼオライトとのイオン交換について組織的な研究が為されている<sup>32)</sup>。

K に富む *clinoptilolite* は、ゼオライトの続成変質の年代を決定できる唯一の二次鉱物である<sup>30)</sup>。凝灰岩の噴出年代は、火成源アルカリ長石の  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法により、1290~1500 万年前と認定された。之に対して *clinoptilolite* の年代は、200~1200 万年前と広範囲を示し、しかも地下深くなる程古い傾向にある。また、同一凝灰岩試料から分離した *clinoptilolite* は、粒径によって年代が異なり、粗粒 (3~20  $\mu\text{m}$ ) の方が細粒 (1~3  $\mu\text{m}$ ) より若い。地下深部の、古い *clinoptilolite* の年代は、*illite/smectite* の年代 (900~1200 万年前) と一致する。*Clinoptilolite* から拡散により逸散する Ar 量は、真空中の加熱実験でも極めて少ない。また、*clinoptilolite* の一部が溶解して *mordenite* に変化しているのが試錐芯で認められた<sup>12)</sup>。従って、地下浅部にある、地下水末飽和帯の、若い *clinoptilolite* からの Ar の逸散は、拡散によるのではなく、*clinoptilolite* の部分溶解によるものと推定される<sup>30)</sup>。

## 6. 天然ゼオライトの利用

最初に紹介したシンポジウムの題目を一覧しても理解出来るように、天然ゼオライトの利用は極めて多岐にわたり、更に新しい利用法が追究されている。私は利用関係のシンポジウムに殆ど出席して居ない

ので、利用を概観することは出来ないが、印象に残った事を簡単に記して参考に供したい。

1986年、旧ソ連のチェルノブイリ原発の爆発事故により広範囲に飛び散った“死の灰”の恐怖が、世界中とくに東欧圏を震撼させた大事件はなお記憶に新しい。会議2日目に開催された“死の灰”処理と天然ゼオライトに関するシンポジウムは、人々の関心の高さを反映して超満員の盛況であった。ブルガリヤに於いては<sup>88)</sup>、clinoptilolite含有量の高い凝灰岩粉末を10%飼料に加えて乳牛に与え、牛乳に含まれる<sup>134</sup>Csおよび<sup>137</sup>Cs量を30%減らすことに成功した。しかも、これらの放射性物質は排せつ物として急速に乳牛の体内から除去された。また、実験鼠に<sup>137</sup>Csで汚染されたミルクを一定量飲ませた後に、clinoptiloliteを3.5wt%混ぜた飼料を与え続けたところ、排せつ物中の<sup>137</sup>Cs量が増加し、14週後には殆ど全量の放射性物質が体内から取り除かれた。この実験結果に基づいて、99.7%純度のclinoptiloliteの粉末(-40 $\mu$ m)と他の吸着物質とを混ぜ合わせた薬品が製造された。子供向けには、チョコレート、ビスケット、ペストリー等に2~30wt% clinoptilolite粉末を混入して食べさせ、効果を上げた。会場で10% clinoptilolite入りビスケットが希望者に配られたが、試食したアメリカの友人に感想を求めたところ、やはりclinoptilolite粉末が口に残るような気がして旨くはないとのこと、それでも食べなければならない程深刻な事態であったのかと思う。

我が国は天然ゼオライトの利用に関して先進国であり、世界に先駆けて実施した事も多い。豚の飼料にclinoptiloliteを混ぜて与えると効果がある事を発見したのも、その一例であると聞いたことがある。米国のさる大鉱山会社がそれにヒントを得て効率の良い鶏用飼料を開発したが、10年程前に訪ねてきたその会社の技術支配人から、何故あるゼオライトが効いて他は毒になるのか、生理学的な基礎研究を徹底的に追及して製品化したと聞かされた。今回の会議においても、そのような利用に関する基礎的研究が発表された<sup>84)</sup>。また、農業園芸への天然ゼオライトの利用に関する基礎的研究も多数発表された。NASA-Johnsonスペースセンターでは、将来の月面基地に於ける生活に備えて、野菜栽培用人工土壌にゼオライトを利用する研究<sup>85)</sup>、そのゼオライトは月面に豊富にある玄武岩質ガラスと人の排せつ物とを低温で反応させて合成する研究<sup>86)</sup>が進められてい

る。

ゼオライト岩は建築用石材として多くの国で昔から利用されている。ナポリ地域では、phillipsiteとchabaziteから成るNeapolitan Yellow Tuffがローマ時代から大量に使われてきた<sup>87)</sup>。本邦ではclinoptiloliteとmordeniteを含む大谷石が有名である。この大谷石を素材として、比較的簡単な熱処理により軽量発泡煉瓦を製造する研究<sup>88)</sup>は、発想が面白く注目された。

## 7. おわりに

前回のBudapest会議以来、5年振りに天然ゼオライト会議に参加して、多くの友人知己と情報交換する事が出来た。旧知の同年配に逢うことは懐かしいが、初体験のポスター発表で若い人と接したのは楽しかった。我が国に於ける天然ゼオライトの、とくに地質鉱物学的研究の現状を見ると、若手研究者の少ないことが寂しい。日本は天然ゼオライトの宝庫である。視点を変え、新しい技術を使って研究すれば、宝の山に入って解決できる興味深い事が沢山あると思う。

## 文 献

- 1) Zeolite '93. 4th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Program and Abstracts. Red Lion Hotel-Riverside, Boise, Idaho, June 20-28, 1993.
- 2) Alberti, A. (1993) Crystal Structure and chemistry of newly discovered zeolites: A review. 文献1), 28-30.
- 3) Nakamuta, Y. (1993) Crystal chemistry of diagenetic heulandite-group zeolites from Tertiary sedimentary rocks. 文献1), 146-148.
- 4) Ward, R. L. and McKague, H. L. (1993) Multi-nuclear nuclear magnetic resonance investigation of the dehydration/rehydration of two zeolite isomorphs: clinoptilolite and heulandite. 文献1), 213-214.
- 5) Artioli, G. Synchrotron X-ray diffraction techniques: Application to zeolite materials. 文献1), 38-40.
- 6) Hay, R. L. (1993) New developments in the geology of natural zeolites. 文献1), 120-123.
- 7) Filizova, L. D., Petrov, O. E. and Han, B. Z. (1993) Heulandite-clinoptilolite-group minerals from the northeastern part of the Korean Peninsula. 文献1), 91-93.
- 8) Roland, G., Balussone, G., Franco, E., Ciambelli, O. and Sannino, D. (1993) Mordenite and clinoptilolite from ignimbrite deposits of the Ethiopian Rift. 文献1), 174-175.
- 9) Lander, R. H. and Hay, R. L. (1993) Hydro-

- geologic control on zeolitic diagenesis of the White River sequence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **105**, 361–376.
- 10) Turner, C. E. and Fishman, N. S. (1991) Jurassic Lake T'oo'dichi: A large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **103**, 538–558.
- 11) Iijima, A. (1975) Effect of pore water to clinoptilolite-analcime-albite reaction series. *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sec. II*, **19**, 133–147.
- 12) Sheppard, R. A., Gude, A. J., 3rd. and Fitzpatrick, J. J. (1988) *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1777**, 1–20.
- 13) Ogiwara, S. and Iijima, A. (1989) Clinoptilolite to heulandite transformation in burial diagenesis. In: *Zeolites: facts, figures, future*. Jacobs, P. A. and van Santen, R. A. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 491–500.
- 14) Noh, J. H. and Boles, J. R. (1989) Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clays & Clay Minerals*, **37**, 47–58.
- 15) Boettinger, J. L. and Graham, R. C. (1993) Zeolite occurrence and stability in soils: An updated review. 文献1), 49–51.
- 16) McCulloh, T. H., Cashman, S. M. and Stewart, R. J. (1978) Diagenetic baselines for interpretive reconstructions of maximum burial depths and paleotemperatures in clastic sedimentary rocks. In: *Symposium in Geochemistry; low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals*. Ottz, D. F. (ed.), Pacific Section, S. E., P. M., Los Angeles, 18–46.
- 17) Crossey L. J., Frost, B. R. and Surdam, R. C. (1984) Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: *Clastic diagenesis*. McDonald, D. A. and Surdam, R. C. (eds.), *A.A.P.G. Mem.*, **37**, 225–237.
- 18) Coffman, R. L. (1993) Late-stage laumontite cementation and dissolution in the Los Angeles Basin, California. 文献1), 69–70.
- 19) Iijima, A. (1993) Zeolites in petroleum and natural gas reservoirs of Japan. 文献1), 124–125.
- 20) Yagi, M. and Browne, P. L. (1992) Characteristics of alteration and its effects on oil reservoirs related to Miocene volcanism ("Green Tuff") in the Yurihara field, northern Honshu, Japan. *Abstract 29th Intern. Geol. Congr., Kyoto, Japan*, **2**, 103.
- 21) 基礎試錐「相馬沖」調査報告書, 平成2年度国内石油・天然ガス基礎調査, 石油公団, 1–115.
- 22) 基礎試錐「常磐沖」調査報告書, 平成3年度国内石油・天然ガス基礎調査, 石油公団, 1–125.
- 23) Surdam, R. C., Crossey, L. J., Hagen, E. S. and Heasler, H. P. (1989) Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. *A.A.P.G. Bull.*, **73**, 1–23.
- 24) Savin, S. M. and Feng, X. (1993) Oxygen isotope studies of naturally occurring zeolites: A review. 文献1), 178–180.
- 25) Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1990) Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of zeolites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1369–1386.
- 26) Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1991) Analcime phenocrysts in igneous rocks: Primary or secondary? *Amer. Mineral.*, **76**, 189–199.
- 27) Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1990) Oxygen isotope fractionation between analcime and water: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1359–1368.
- 28) Stallard, M. L. and Boles, J. R. (1989) Oxygen isotope measurements of albite-quartz-zeolite mineral assemblages, Hokonui Hills, Southland, New Zealand. *Clays & Clay Minerals*, **37**, 409–418.
- 29) Boles, J. R. (1993) Zeolite cements in hydrocarbon reservoirs. 文献1), 51–53.
- 30) Woldegabriel, G. (1993) K/Ar dating of clinoptilolites: Methods and preliminary results. 文献1), 216–218.
- 31) Carlos, B. A., Chipera, S. J. and Bish, D. L. (1993) Distribution of fracture-lining zeolites at Yucca Mountain, Nevada. 文献1), 60–61.
- 32) Vaniman, D. T. and Bish, D. L. (1993) The importance of zeolites in the potential high-level radioactive waste repository at Yucca mountain, Nevada. 文献1), 209–211.
- 33) Filizova, L. (1993) The use of zeolites to counteract Chernobyl fallout. 文献1), 88–90.
- 34) Pond, W. G. (1993) Zeolites in animal health and nutrition: Application of their cation exchange and adsorption properties. 文献1), 167–170.
- 35) Allen, E. R. and Ming, D. W. (1993) Zeolites in agronomic and horticultural applications: A review. 文献1), 31–33.
- 36) Golden, D. C. and Ming, D. W. (1993) Zeolite and phyllosilicate formation from glass dissolution. 文献1), 99–101.
- 37) Aiello, R. (1993) Zeolitic tuffs as building materials in Italy: A review. 文献1), 27–28.
- 38) Koizumi, M. and Goto, Y. (1993) Preparation of porous building materials from a mixture of Ohyaishi zeolite and apatite. 文献1), 137–138.



## 平成5・6年度理事会および総会

ゼオライト研究会平成5・6年度理事会、総会、講演会および総会が、1月31日(月)東京お茶の水の東京ガーデンパレスで開催された。

### (1) 平成5・6年度理事会

平成5年度理事19名、平成6年度新任理事候補者15名(うち3名は再任)の合計31名の出席のもとに、村上会長を議長として開催され、以下の議題が審議された。

#### 1. 平成5年度事業報告について

菊地企画担当理事より、別掲のような事業について報告があり承認された。

#### 2. 平成5年度決算について

小野庶務担当理事より、別掲のような決算報告と、これについての吉谷川監事からの監査報告があり承認された。国際交流基金への支出が予算より100万円の減額になった事情が説明され、財政の悪化の傾向が指摘された。

#### 3. 平成6年度事業計画について

菊地企画担当理事より、別掲のような事業計画について説明があり承認された。

#### 4. 平成6年度予算について

小野庶務理事より、別掲のような本会および国際交流基金予算について説明があり、承認された。

#### 5. 平成6年度役員候補者について

役員推薦委員会の推薦に基づき別掲のように承認された。ついで担当を別掲のように決めた。なお、企画、編集両委員会の委員長は、それぞれ、瀬川、辰巳両理事にお願いすることになった。

#### 6. その他

佐藤理事より、日本化学会第67回春季年会特別企画「ミクロ空間を利用する物質設計とキャラクターゼーション」(3月30日)、ならびに1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societiesのシンポジウム“Advanced Materials Design and Characterization in Microporous Space”についての案内があった。

### (2) 総会

約70名出席のもとに平成6年度総会が開催された。村上会長を議長に選出し、平成5年度事業報告および決算が、菊地、小野両理事の説明、吉谷川監事の報告後、で承認された。また、泉理事よりZMPC'93の開催報告がなされた。平成6年度の役員改選が行

われ、乾新会長、小野新副会長以下理事会で承認された役員が決定された。ついで平成6年度事業計画および予算が瀬川、小野両理事の説明後、承認された。

### (3) 講演会

総会に引き続き2件の講演が行われた。演題および講師は次の通りである。

#### 1. あばたもえくぼ：ゼオライトの微細構造を電子顕微鏡で観る

寺崎 治(東北大理)

#### 2. バイオポリマーによるセラミックスの成形 竹内辰郎(武田薬品工業(株))

寺崎先生は高分解能電子顕微鏡を駆使したゼオライト構造の研究について多数の例を引いて解説された。なかでも圧巻はこれまでX線回折では決められなかったETS-10の構造決定というホットニュースであった。このチタンを含む新しいゼオライトの構造決定に至る見事な過程が示された。そのほか、ゼオライト結晶成長過程、ゼオライト細孔中のクラスター構造、ゼオライトの脱アルミ過程などの解明の手段としての電子顕微鏡による観察結果が次々と明解な写真によって示され、まさに百聞は一見にしかずの感を深くした。

竹内先生は粘土の可塑性の研究を行ううち、粘土中の有機物に注目した出発点から、土壤中の微生物が排出する多糖類の役割をつきとめ、工業的に生産した多糖類を可塑性賦与剤として開発されるに至るまでの物語をいきいきと語られた。多糖類と無機バインダーの併用によりこれまで成形が困難とされてきたゼオライトやその他のセラミックスの成形が可能となることが紹介された。会場ではMFI構造のゼオライトのハニカムやゼオライトAを用いて成形したコーヒークップなどの見本が回覧された。

### (4) 懇親会

午後5時より約30名の出席のもとに懇親会が開かれた。乾会長の司会で、村上前会長の挨拶があり、高石名誉会員の音頭で乾杯した後、参加者間でなごやかな交歓が持たれ、盛会の裡に散会した。

## 平成 5 年度事業報告

## 1. 講演会, 研究会, シンポジウム等

## 1) 総会講演会

1月25日(東京:東工大百年記念館)

参加者: 58名

中村宗和(千代田化工建設)

「Z-Forming プロセスの開発」

泉 有亮(名大工)

「ゼオライトおよび粘土を用いた有機合成」

## 2) 講習会

「コンピュータを用いたゼオライト研究」

9月9日(東京:菱化システム本社)

参加者: 40名

John M. Newsam (BIOSYM社)

“研究方法の概要と基礎理論”

BIOSYM 社の Catalysis &amp; Sorption

Projectで開発したソフトウェアを用いた実習

## 3) 第9回ゼオライト研究発表会

11月25~26日(鳥取:鳥取厚生年金会館)

参加者: 150名

## 4) 国際シンポジウム ZMPC '93

8月22~25日(愛知:名古屋国際会議場)

参加者: 295名

## 5) Sendai Meeting on New Trends of

Zeolite Science (ZMPC'93 のポストコン  
グレス)

8月27日(宮城:仙台) 参加者: 約40名

## 6) ゼオライト若手夏の学校

7月29~31日(宮城:出光興産蔵王寮)

参加者: 30名

講師: 高石哲男(豊橋技大), 八嶋建明(東工

大理), 堤 和男(豊橋技大), 原田仁

平(名大工), 佐藤満雄(群馬大工), 三

上益弘(富士通), 野末泰夫(東北大理)

## 7) 第13回表面科学セミナー(協賛)

「走査プローブ顕微鏡によるナノテクノロジー  
の展開」 6月23~25日(東京)8) 日本イオン交換学会・日本吸着学会連合研究  
発表会(協賛) 11月5~6日(千葉)

## 9) 第8回イオン交換セミナー(協賛)

7月28~30日(諏訪)

## 10) 第37回粘土科学討論会(共催)

9月28日~10月1日(上越)

## 11) 第8回日本イオン交換講習会(協賛)

6月25日(東京)

## 2. ニュースレターの発行 4回

## 平成 5 年度決算

## 1. 収入(単位:円)

	実 績	予 算	差 引
1)法人会員会費	5,899,691	5,800,000	99,691
2)個人会員会費	899,000	900,000	△1,000
3)学生会員会費	23,000	20,000	3,000
4)預金利息	46,150	150,000	△103,850
5)雑収入	179,960	150,000	29,960
6)前年度繰越金	1,560,254	1,560,254	0
合 計	8,608,055	8,580,254	27,801

## 2. 支出(単位:円)

	実 績	予 算	差 引
1)ニュースレター			
編集発行費	3,599,740	2,800,000	799,740
2)総会開催費	256,158	400,000	△143,842
3)講演会研究会 等経費	1,295,581	1,000,000	295,581
4)事務局経費	406,840	600,000	△193,160
5)交通通信費	604,256	600,000	4,256
6)理事会経費	237,567	300,000	△62,433
7)編集委員会 経費	42,496	100,000	△57,504
8)企画委員会 経費	110,529	100,000	10,529
9)国際交流基金	1,500,000	2,500,000	△1,000,000
10)予備費	0	180,254	△180,254
合 計	8,053,167	8,580,254	△527,087
繰越金	554,888 円		

## 平成 6 年度役員

(敬称略)

会 長	乾 智行(京大工)
副会長	川田 襄(出光興産)* (企画)
	小野 嘉夫(東工大工) (企画)
理 事	石田 浩(旭化成) (企画)
	井田 孝徳(触媒化成) (庶務)
	井上 好昌(日本ケッチェン)
	猪俣 誠(日揮)*
	勝田 匡俊(丸善石油化学)* (編集)
	黒田 一幸(早大理工)*
	佐藤 徹雄(新東北化学工業) (企画)

佐藤 満雄(群馬大工)  
 杉 義弘(物質工学研)(財務)  
 瀬川 幸一(上智大理工)(企画委員長)  
 高橋 武重(鹿児島大工)(編集)  
 竹内 辰郎(武田薬品工業)  
 辰巳 敬(東大工)(編集委員長)  
 土本 皓二(三菱石油)\* (企画)  
 寺崎 治(東北大理)(企画)  
 中牟田義博(九大理)\*  
 丹羽 幹(鳥取大工)\* (企画)  
 野田 修司(島根工技センター)  
 三田 宗雄(日本化学工業)\* (財務)  
 八嶋 建明(東工大理)(庶務)  
 山崎初太郎(コスモ総研)  
 監 事 今福 繁久(水澤化学工業)\*  
 吉谷川 亮(東ソー)\*  
 ☆ただし\*印(1994年度), 無印(1994, 1995年度)

### 平成 6 年度事業計画

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等
  - 1) 総会講演会
    - 寺崎 治(東北大理)
    - 「あばたもえくぼ:ゼオライトの微細構造を電子顕微鏡で観る」
    - 竹内辰郎(武田薬品工業)
    - 「バイオポリマーを用いたゼオライトの成形およびその応用」
    - 1月31日(東京)
  - 2) 講習会「X線回折と電子線回折」
    - 未 定
  - 3) 第10回ゼオライト研究発表会
    - 11月14~15日(早稲田大学国際会議場)
  - 4) ゼオライト若手夏の学校
    - 6月予定(関東)
  - 5) ゼオライトフォーラム「ゼオライトと環境」
    - 9月21~22日(仙台)
2. ニュースレターの発行(Vol.11) 4回
3. 国内外の学協会との交流
  - 1) 国際セミナー「ゼオライト格子空間を利用した新物質設計」開催準備
  - 2) 国内関連学協会との交流
  - 3) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流

### 平成 6 年度予算

1. 収入(単位:円)	
1) 法人会費(57社)	5,700,000
2) 個人会費(320名)	960,000
3) 学生会費(30名)	30,000
4) 預金利息	20,000
5) 雑収入	150,000
6) 前年度繰越金	554,888
	<hr/>
	7,414,888
2. 支出(単位:円)	
1) ニュースレター編集発行費	3,000,000
2) 総会開催費	400,000
3) 講演会研究会等経費	1,000,000
4) 事務局経費	500,000
5) 交通通信費	700,000
6) 理事会経費	300,000
7) 編集委員会経費	100,000
8) 企画委員会経費	150,000
9) 国際交流基金積立	1,000,000
10) 予備費	264,888
	<hr/>
	7,414,888

### 国際交流基金決算

1. 収入(単位:円)	
前年度繰越金	13,408,494
預金利息等	341,256
ゼオライト研究会	1,500,000
	<hr/>
	15,249,750
2. 支出(単位:円)	
ZMPC シンポジウム前渡金	500,000
振込手数料	721
次年度繰越金	14,749,029
	<hr/>
	15,249,750

### 国際交流基金予算

1. 収入(単位:円)	
前年度繰越金	14,749,029
ゼオライト研究会より	1,000,000
預金利息等	300,000
	<hr/>
	16,049,029
2. 支出(単位:円)	
国際交流費(大学院生旅費援助等)	1,500,000
次年度繰越金	14,549,029
	<hr/>
	16,049,029

## ゼオライト研究会会則

(1984年1月11日制定, 1990年1月18日改訂)

(名称)

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

(目的)

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

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) ニュースレターの発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

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

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

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

(役員の選任および職務)

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

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営(企画、庶務、財務、編集など)を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

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

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

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

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000 円

(学生) 年額 1,000 円

2. 法人会員 年額 100,000 円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室

電話 03-3726-1111 内線 2123

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

## 《レポート》

## Zeolite '93, post-conference field trip 報告

九州大学理学部 中牟田 義博

Zeolite '93 の研究発表会に引き続き6月26日～28日の2泊3日の日程で post-conference field trip が R. A. Sheppard 博士(地質調査所)と F. A. Mumpton 教授(ニューヨーク州立大)の案内で行われた。参加者は総勢約50名で、日本からは3名が参加した。見学地はオレゴン州南東部に分布する火山砕屑岩中のゼオライト(斜ブチロル沸石, 十字沸石, エリオン沸石など)とベントナイトの産地で、その幾つかはゼオライト及びベントナイト鉱床として現在も稼行されている。

見学地の概要と鉱床および産出鉱物の詳細な記載は“Zeo-trip '93” (ed. F. A. Mumpton, International Committee on Natural Zeolites) として印刷物にまとめられているので、ここでは巡検の様子を日程を追って、順次簡単に紹介したい。

6月26日：早朝7時30分にアイダホ州 Boise のホテルを貸し切りバスとワゴン車で出発し、西へ向かいオレゴン州に入る。その途中には時間変更線が走り、その間に1時間の時差が設けられているため、巡検日程表の時刻がどちらによるのか戸惑うと同時にアメリカの広さを実感させられた。

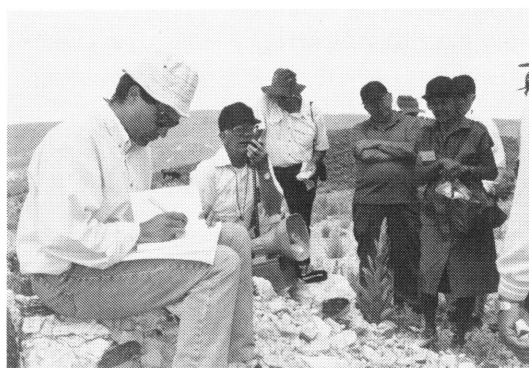
初日の訪問地は斜ブチロル沸石鉱床とベントナイト採掘場、菱沸石鉱床、そしてオパール鉱山跡のエリオン沸石の模式地である。オパール鉱山跡では現在でも稀に立派なオパールや繊維状のエリオン沸石を採集することができ、宝探しに皆夢中となった。また、訪問地はインディアンが出てくるような西部開拓時代そのままの地形の中にあり、ニューヨークやロサンゼルスで代表されるようなアメリカとは異なる一面を楽しむことができた。

6月27日：朝7時30分 Ontario のモーターを出発し Malheur 国立鳥獣保護地区周囲に分布する斜ブチロル沸石, エリオン沸石, K-長石の産地を訪れる。いずれも凝灰岩と呼ばれる火山灰層が変質作用によりゼオライトに変化したもので、凝灰岩の地層全体がゼオライトに変化しており、一部では不純物を含まない純粋のゼオライトが得られる。巡検参加者にはゼオライトの化学的な応用を専門とする人が多く、

皆、Sheppard 博士の折り紙付きの実験試料をできるだけ多く手にいれようと、帰国の際の手間も忘れ、熱心に試料採集に励んだ。

6月28日：早朝7時30分に Malheur Lake の北の町 Burns のホテルを出発。Boise へと東へ帰路をとりながらその途中に分布する upper marker tuff と呼ばれる凝灰岩層中に生じたモルデン沸石, 斜ブチロル沸石, 十字沸石, エリオン沸石の産地を見る。初日, 2日目と好天に恵まれ30℃を越える気温と強い日差しに肌を焼かれていたが、2日目の夜半に雨が降り3日目は曇りがちとなり、前日とは打って変わり肌寒い一日となった。気候の変化の大きさもやはりアメリカならではのものかも知れない。夕方6時すぎに無事 Boise に帰り着いた。

今回の巡検地の多くは凝灰岩層の変質により生じた沸石産地であったため、沸石の美晶に巡り会うことはできなかったが、非常に高品位の沸石岩を多く観察し、また採集することができた。巡検終了後、各自の荷物を持ち帰る際、その重さに、皆、少しの後悔と大きな満足感を持って別れることとなった。今回の巡検で採集された試料を用いた多くの研究が、世界各地で生まれることを期待したい。



ゼオライトの露頭で説明を行う Sheppard 博士とその横で腕を組んで聞く Mumpton 教授

## 第9回ゼオライト研究発表会報告

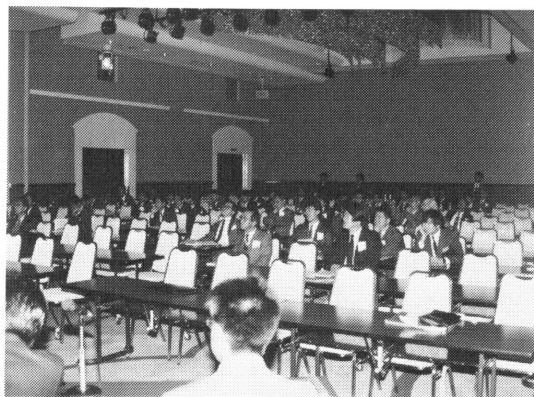
早稲田大学理工学部 山崎 淳 司

ゼオライト研究会主催による「第9回ゼオライト研究発表会」は、平成5年11月25日、26日の2日間に鳥取厚生年金会館で行われた。昨年1月に鳥取での開催が決定して以来、丹羽 幹(鳥取大)、難波征太郎(西東京科学大)、馬場俊秀(東工大)の各先生および筆者が実行委員会を組織して準備を進めた。しかしこのうち、現地の丹羽先生が会場、予稿集の印刷等のほとんどの点を担当されることになった。今回は、講演発表数は70件、参加登録者数150名と遠方?の地でありながら大いに盛況であった。特別講演は、1日目に野田修司氏(島根県立工業技術センター)による「高純度化天然ゼオライトによるアンモニウムイオン除去」、2日目に Vitalii Petranovskii 氏(A. F. Ioffe Physical Technical Institute, St. Petersburg, Russia)による「Large zeolite single crystals – their growth and usage (The role of initial solution state in zeolite crystallization process)」の2件が行われた。一般講演や講演の合間を含めて、2日目が終わるまで活発な討論が数多く行われ、聴衆が極端に減るセッションはなかった。これは参加者の方々が、午前、午後と分散して鳥取砂丘などの名所・旧跡を観光したためだそうである。主催者側で、初日に昼食用の弁当を用意したがほとんど買う方がいないので、2日目には販売を中止したのも、参加者の方々が当地での時間を有効?に使われていた所以と思われる。研究発表会初日の講演終了後、同会場にて懇親会が行われた。100名近い参加者があり、現地ならではの海の幸を味わいながら終始和

気藹々の雰囲気の中で午後8時過ぎまで続いた。

以上の様に今回の発表会は成功裡に終了したわけであるが、本年度の「第10回ゼオライト研究発表会」に向けて益々の活況を期待させるものがあった。

最後に、数多くの参加者の方々、講演進行にご努力いただいた座長の皆様、共催いただいた各関係学・協会、会場の設営と運営に協力いただいた鳥取大学の皆様、そして特に会場の確保、設営、運営に御尽力いただいた鳥取大学の丹羽 幹先生に深く感謝する次第です。



講演発表



受付風景



Petranovskii 氏特別講演



村上雄一会長懇親会でのあいさつ



懇親会風景

## 第1回ゼオライト夏の学校に参加して

豊橋技術科学大学工学部 松本明彦

去る7月29日から31日、ゼオライト研究会主催の第1回夏の学校が宮城県遠刈田温泉の出光興産蔵王寮で開催された。会場の蔵王寮は東北新幹線の白石蔵王で下車、バスで40分程の静かな別荘地の中にあった。ここに企業、大学の若手を中心に30名ほどが集い、講師の先生方と共に3日間を過ごした。参加者の専門分野は触媒、構造解析、吸着、物性など様々であったが、皆ゼオライトに興味をもっているもの同士、熱心に聴講し活発に討論した。大変充実した3日間であった。

講義内容は多岐にわたっており、それぞれの分野でゼオライトを研究している講師の先生方が、各分野におけるゼオライト研究の基礎から現況まで分かりやすく解説して下さった。研究発表会などの講演では周知のこととして説明されぬ事柄がしばしばある。こうした事柄は専門外の者にとっては分からなくてもなかなか質問し難いものである。今回はそういった事柄も詳しく解説して戴くことができて大変勉強になった。

講義内容は以下のとおりであった。豊橋技術科学大学名誉教授の高石哲男先生はゼオライト骨格中のAlの規則分布を配置マトリックスを用いて決定する方法を解説され、代表的なゼオライトへの応用例に

ついて説明された。ゼオライト研究の大きな柱の1つである構造解析については、名古屋大学の原田仁平先生がX線の回折現象の基礎から構造解析の実際を詳説して下さった。これを踏まえて群馬大学の佐藤満雄先生が粉末X線法によるゼオライトの構造解析と問題点を解説された。豊橋技術科学大学の堤和男先生はゼオライトへの吸着について解説され、様々な実験結果を示しながらナノ空間であるゼオライト細孔内での吸着質分子の特殊な振る舞いについて示された。化学工業において欠かすことが出来ないゼオライトの触媒作用と反応機構について東京工業大学の八嶋建明先生が解説された。富士通(株)の三上益弘先生は、近年特に盛んに研究されてきている分子動力学シミュレーションがどういう手順で行なわれるかを解説したうえで実際の計算例を示された。物性物理学の立場から東北大学の野末泰夫先生がゼオライト細孔へのアルカリ金属、金属ハライドの詰め込みとバルクと異なる磁気物性の出現について説明された。

講義資料が学校開催に先立って送られ、受講の心構えが出来たことと、講師の各先生方が特に解かりやすいOHP資料を用意して下さったため、いずれの講義も初学者にとってさほど難解でなく、大変

難しいと思っていた事柄も理解できた。講義全体を通じて、ゼオライトがそれぞれの研究分野で大変興味ある魅力的な物質であるように感じられた。

今回の夏の学校は講師の先生方と参加者、あるいは参加者同士が構えることなく打ち解けて質問、討論するのに丁度良い人数と会場規模であった。また、若手のポスター発表があり、出席者が討論する機会が設けられことで、各人新しい着想を得たり刺激を

受けたことと思う。ゼオライトを仲立ちに同年代の様々な分野の人と知り合いになれたことも大きな収穫であった。講師の先生方、今回の準備をされた寺崎先生を始めとする東北大グループ、そして大変有意義な学校を企画されたゼオライト研究会に感謝いたします。来年以降も夏の学校が企画・開催されますことを切に希望する次第です。

## 「コンピューターを用いたゼオライト研究」講習会報告

早稲田大学理工学部 余 語 克 則

ゼオライト研究会主催による「コンピューターを用いたゼオライト研究」講習会が平成5年9月9日東京の(株)菱化システム本社において開催されました。参加者は企業から19名、大学関係から20名(うち学生13名)の合計39名となりました。

当日のプログラムは、午前の部では BIOSYM 社の Catalysis & Sorption Project Director の Dr. John M. Newsam による講演が行なわれ、“ZEOLITE STRUCTURAL MODELING AND PROPERTY PREDICTION”と題してゼオライトの Crystallography, Framework Chemistry, Host-Guest Interactions, Chemistry and Catalysis 等におけるコンピューター利用の有効性を示されました。午後の部では、同社の Dr. Steven M. Levine により、実際にスクリーン上で BIOSYM 社の Insight II プログラムを操作しながらの講演が行なわれ、その後、参加者と Dr. Levine の間で個別に質疑応答が行なわれました。

また今回のセミナーに対するアンケートの結果、講義の内容に関しては、現在既にコンピューターを研究に利用している方々にとってはちょうどよいという回答が多く、活発に質疑応答が行なわれていました。しかし、普段研究に利用していない初心者や

学生にとっては講義が英語ということもあって、かなり難解であったようです。今後コンピューターの利用の経験の程度に見合ったセミナーを開催する必要があるかと考えられます。

その他、今後開催して欲しい講習会として、構造解析に関するもの、および触媒反応への応用という声が多く聞かれました。いずれにせよ種々の専門分野でコンピューターをゼオライト研究に利用したいと考えている研究者はかなりいるようで、コンピューター利用は今後研究に必要不可欠なものになっていくのではないかと思います。特に今回のセミナーでは学生を含め若い研究者の参加が目立ったことから、今後のこの分野の展開がおおいに期待できるものと思います。

最後に、今回のセミナーは世話人をしていただきました東北大学の宮本教授と(株)菱化システムの全面的な協力の下に開催されたものであり、ここに紙面をかりて、厚く御礼申し上げます。また、当日講義をしてくださいました BIOSYM 社の Dr. Newsam と Dr. Levine、会場設営、当日の運営にご尽力をいただいた菱化システムの和田貴男科学技術計算部長、宗像弘明博士、スタッフの方々に感謝致します。



## 文献紹介

### 非水溶液中での 'Kneading' 法による ZSM-35 の合成

Zeolite ZSM-35 Synthesized by the 'Kneading' Method in a Nonaqueous System

L. Jiaquan, D. Jinxiang, L. Guanghuan, G. Shunquan and W. Feng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7, 659 (1993)

非水溶液中でのゼオライト合成には、新規なゼオライトが合成できるなど、多くの利点がある。本論文では、非水溶液系で、固体/液体の比が2.9という溶液の量が非常に少ない 'kneading' 法での ZSM-35 の合成を検討している。アルミノシリケートゲル、水酸化ナトリウム、エチレンジアミン、トリメチルアミンを混合し、オートクレーブで、453-473 K, 60-95 h 攪拌することによって ZSM-35 が合成できた。このようにしてできた ZSM-35 は溶液の量の多い合成法で得られたものに比べて *o*-キシレンの異性化において高い触媒活性、選択率を示した。

(辰巳)

### 層状ポリシリケートからのメソポーラスなゼオライトの合成

Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate

S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 8, 680 (1993)

非常に大きな細孔を持つことで最近注目を集めている MCM-41 に類似した構造を持つモレキュラーシーブを、層状化合物のイオン交換によって合成し、そのキャラクタリゼーションを行った研究である。MCM-41 は、濃度が高くミセル状になったアルキルトリメチルアンモニウムイオンを型剤として既に合成されているが、MCM-41 類似体が層状カネマイトのイオン交換という非常に簡便かつ経済的な方法で得ることができた。交換イオンの鎖長により制御される 3 nm 程度の細孔径、 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上の BET 表面積という特異な性質を持つ上に、熱的にもかなり安定であり、さらに  $\text{Al}^{3+}$  イオンを骨格に入れ、酸性質を持たせることもできる。

(辰巳)

### Zn(2+) および Ga(3+) で修飾された H-ZSM-11 ゼオライトの活性サイトの性質

Nature of the active sites in H-ZSM-11 zeolite modified with Zn(2+) and Ga(3+)

O. A. Anunzia and L. B. Pierella, *Catal. Lett.*, 19, 143 (1993).

XRD, IR およびアンモニア TPD を用いてイオン交換による亜鉛 (Zn) とガリウム (Ga) で修飾された H-ZSM-11 の検討。Zn による修飾の結果、新たな強ルイス酸点が形成され、強ブレンステッド酸点の低減がみられた。Zn-ゼオライトと異なり、Ga はわずかなブレンステッド中心をブロックしてミクロ結晶の外表面に選択的に局在していた。

(中田)

### H-ZSM-5 ゼオライトでのイソブチルアルコールの脱水反応におけるイソブチルカルベニウムイオンの存在に対する $^{13}\text{C}$ 固体 NMR による検証

$^{13}\text{C}$  solid state NMR evidence for the existence of isobutyl carbenium ion in the reaction of isobutyl alcohol dehydration in H-ZSM-5 zeolite

A. G. Stepanov and K. I. Zamaraev, *Catal. Lett.*, 19, 153 (1993).

二次元 J 分解 NMR および CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR を用いて、イソブチルアルコールの  $\text{CH}_2$  基からブテン・オリゴマーの炭化水素骨格への  $^{13}\text{C}$  同位体の移行の経路が H-ZSM-5 ゼオライトの中でイソブチルアルコールの脱水の過程を経ることを明らかにしている。最初に、同位体は反応中間体としてのイソブチルシリルエーテル (IBSE) の  $\text{CH}_2$  基へ選択的に移行する。そして IBSE および/あるいはブテン・オリゴマーのイソブチルの部位、 $\text{CH}$  と  $\text{CH}_2$  基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) に移行する。最後にオリゴマーの炭素骨格へと変化する。得られたデータは、イソブチルシリルエーテルのブテン・オリゴマーへの移行過程で、イソブチルカルベニウムイオンが反応中間体あるいは遷移状態として生成することを示唆。

(中田)

## 文献紹介

### ZEOLITES (目次)

Vol. 13, No. 6 (1993)

#### PAPERS

Double rotation and variable field  $^{27}\text{Al}$  n.m.r. study of dealuminated Y zeolites

G. J. Ray and A. Samoson. . . . . 410

DORとバリアブルフィールド $^{27}\text{Al}$  n.m.r.を用いた脱アルミニウムY型ゼオライトに関する研究

Further comments on the role of autocatalytic nucleation in hydrothermal zeolite syntheses

S. Gonthier, L. Gora, I. Güray and R. W. Thompson . . . . . 414

ゼオライトの水熱合成における自己触媒的核生成の役割に関するコメント

Acidity of zeolites Beta dealuminated by acid leaching: An FTi.r. study using different probe molecules (pyridine, carbon monoxide)

M. Maache, A. Janin, J. C. Lavalley, J. F. Joly and E. Benazzi . . . . . 419

酸処理により脱アルミニウムしたゼオライトベータの酸性: 異なるプローブ分子(ピリジン, 一酸化炭素)を用いた FT i. r. による研究

Isosteric heats of adsorption of xenon in silver-exchanged Y zeolites

J. Watermann and B. Boddenberg. . . . . 427

銀交換Y型ゼオライトにおけるキセノンの等容吸着熱

Crystallization of gallium analog of zeolite Nu-23/ferrierite

N. E. Jacob, P. N. Joshi, A. A. Shaikh and V. P. Shiralkar . . . . . 430

Nu-23/フェリエライト型のガロシリケートの結晶化

Natrolite group zeolites: Correlations of optical properties and crystal chemistry

M. E. Gunter and P. H. Ribbe . . . . . 435

ナトロライトグループのゼオライト: 光学特性と結晶化学の相関性

Interaction of acetylacetone with HZSM-5: Visualization of "n.m.r. invisible" aluminum

S. M. Alexander, D. M. Bibby, R. F. Howe and R. H. Meinhold . . . . . 441

HZSM-5とアセチルアセトンの相互作用: "n.m.r. で見えない" アルミニウムの視覚化

$^{27}\text{Al}$  MAS n.m.r. evidence for the reversible transformation of the coordination of aluminum in dealuminated mazzite

W. A. Buckermann, C. B. Huong, F. Fajula and C. Gueguen . . . . . 448

脱アルミニウムしたマザイトのアルミニウムの配位数の可逆変化に関する $^{27}\text{Al}$  MAS n.m.r. による証明

Characterization of TS-1 synthesized using mixtures of tetrabutyl and tetraethyl ammonium hydroxides

A. Tuel, Y. Ben Taârit and C. Naccache . . . . . 454

テトラブチルとテトラエチルアンモニウムヒドロキシドの混合物を用いて合成したTS-1のキャラクタリゼーション

Dealumination of zeolites: Part 4. Dealumination of offretite through hydrothermal treatment

A. P. Carvalho, M. Brotas de Carvalho, F. Ramôa Ribeiro, C. Fernandez, J. B-Nagy, E. G. Derouane and M. Guisnet . . . . . 462

ゼオライトの脱アルミニウム化: Part 4. 水熱処理したオフレタイトの脱アルミニウム

Synthesis and characterization of a gallosilicate analog of zeolite mordenite

A. J. Chandwadkar, R. A. Abdulla, S. G. Hegde and J. B-Nagy . . . . . 470

モルデナイト型ガロシリケートの合成とキャラクタリゼーション

Synthesis and characterization of ZSM-5 containing tripropylammonium and tetraethylammonium cations

D. Zhao, S. Qiu and W. Pang . . . . . 478

トリプロピルアンモニウムおよびテトラエチルアンモニウムカチオンを含むZSM-5の合成とキャラクタリゼーション

A comparative study of MeAPO molecular sieves with AFI structure type

R. Roque-Malherbe, R. Lopez-Cordero, J. A. Gonzales-Morales, J. Oñate-Martinez and M. Carreras-Gracial . . . . . 481

AFI型構造のMeAPO分子ふるいの比較研究

Structural study of an MFI/naphthalene system by X-ray powder diffraction,  $^{29}\text{Si}$  MAS n.m.r., and energy-minimization calculations

B. F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, J.-F. Béarar and F. Lefebvre . . . . . 485

X線粉末回折,  $^{29}\text{Si}$  MAS n.m.r., エネルギー最小化計算によるMFI/ナフタレン系の構造研究

$^{99}\text{Mo}$ -labeled zeolites: Framework modifications

M. T. Olguín, P. Bosch, J. M. Domínguez and S. Bulbulian . . . . . 493

$^{99}\text{Mo}$ でラベルしたゼオライト: 構造修飾

Patent Report . . . . . 498

Book Review . . . . . 503

Calendar . . . . . 504

Vol. 13, No. 7 (1993)

#### PAPERS

The crystal structure of a new sodium zinc arsenate phase solved by "simulated annealing"

T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, J. M. Nicol and J. M. Newsam . . . . . 506  
 “シミュレーテッドアニーリング”により解明された新しい酸亜鉛ナトリウム相の結晶構造

Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-pore mordenite

A. A. Shaikh, P. N. Joshi, N. E. Jacob and V. P. Shiralkar . . . . . 511  
 大孔径ハイシリカモルデナイトの直接水熱結晶化

Inactivation of external surface of mordenite and ZSM-5 by chemical vapor deposition of silicon alkoxide  
 T. Hibino, M. Niwa and Murakami . . . . . 518

ケイ素アルコキシドの化学蒸着によるモルデナイトとZSM-5の外表面の不活性化

Formation of zeolite from the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  in alkaline medium ( $\text{pH} > 10$ )  
 L. V. C. Rees and S. Chandrasekhar . . . . . 524

弱アルカリ溶液 ( $\text{pH} > 10$ ) 中での  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系からのゼオライトの生成

Hydrothermal reaction of kaolinite in presence of fluoride ions at  $\text{pH} < 10$   
 L. V. C. Rees and S. Chandrasekhar . . . . . 534

$\text{pH} < 10$  およびフッ化物イオン存在中でのカオリナイトの水熱反応

Structure refinement of large-pore aluminophosphate molecular sieve, H1, by Rietveld methods

D. M. Poojary and A. Clearfield . . . . . 542  
 リートベェルト法による大きな細孔を持つアルミノフォスフェート分子ふるい, H1, の構造解析の改善

Isomorphous substitution of silicon in the erionite-like structure  $\text{AlPO}_4-17$  and acidity of  $\text{SAPO}-17$

U. Lohse, E. Löffler, K. Kosche, J. Jänchen and B. Parltitz . . . . . 549  
 エリオナイト類似構造の  $\text{AlPO}_4-17$  中のケイ素の同型置換と  $\text{SAPO}-17$  の酸性

Comparison of crystallization rates of [Al]- and [Ga]-MFI-type zeolites

G. Giannettò, R. Monque, J. Perez, J. Papa and L. Garcia . . . . . 557  
 [Al]-MFI 型ゼオライトと [Ga]-MFI 型ゼオライトの結晶化速度の比較

Characterizations of MAPO-36 molecular sieve by solid-state n.m.r.

K. Nakashiro, Y. Ono, S. Nakata and Y. Morimura . . . . . 561  
 固体 n.m.r. による MAPO-36 分子ふるいのキャラクターゼーション

Synthesis of SAPO-11 and  $\text{AlPO}_4-11$  molecular sieves in the presence of Cu(II)

C. W. Lee, G. Brouet, X. Chen and L. Kevan . . . . . 565  
 Cu(II) 存在下における SAPO-11 と  $\text{AlPO}_4-11$  分子ふるいの合成

Characterization of  $\text{MoO}_3$ -zeolite prepared from ammonium molybdate

K. C. Khulbe, R. S. Mann and C. D. Ajaka . . . . . 572

モリブデン酸アンモニウムを用いて調製した  $\text{MoO}_3$ -ゼオライトのキャラクターゼーション

The investigations on the synthesis of zeolite ZSM-5 with the use of ethylene-diamine as a templating agent

J. Wilkosz, E. Stobiecka and B. Dudek . . . . . 581  
 テンプレート試薬としてエチレンジアミンを用いた ZSM-5 ゼオライトの合成に関する研究

Kinetic study of the thermal collapse of mazzite samples of different morphologies

A. Maubert, R. Dutartre, L.-C. de Menorval and F. Figueras . . . . . 587  
 異なる構造を持つマザイトの熱破壊に関する速度論的研究

## LETTERS TO THE EDITOR

Which frameworks will form  $\text{SiO}_2$  analogs? The significance of loop configurations

G. O. Brunner . . . . . 592  
 どの構造が  $\text{SiO}_2$  類似体を生成するか? ループ配列の重要性

Diffusion of Xe and  $\text{CO}_2$  in 5A zeolite crystals

D. M. Ruthven . . . . . 594  
 5A ゼオライト結晶中の Xe と  $\text{CO}_2$  の拡散

Patent Report . . . . . 595

Meeting Report and Calendar . . . . . 600

## MICROPOROUS MATERIALS

### Vol. 1, No. 6 (1993)

Theory of zero length column chromatography with the condition of a well-stirred sorbing zone

A. Micke, M. Kočířik and M. Bülow . . . . . 363  
 均一に拡散された吸着域での ZLC クロマトグラフィーの理論

Diffusive transport of fluids through porous solids observed by neutron transmission

R. Stockmeyer . . . . . 373  
 中性子伝導法による多孔体における液体の拡散移動

Synthesis of nonasil molecular sieves in the presence of cobalticinium hydroxide

K. J. Balkus, Jr. and S. Shepelev . . . . . 383  
 $\text{Cp}_2\text{CoOH}$  の存在下での nonasil (NON) モレキュラーシブの合成

Evaluation of chemical shift-structure correlations from a combination of X-ray diffraction and 2D MAS NMR data for highly siliceous zeolite frameworks

C. A. Fyfe, Y. Feng and H. Grondey . . . . . 393  
 高シリカゼオライト骨格に関する XRD と二次元 MAS NMR データの組み合わせによる化学シフトと構造の関係の評価

Molecular recognition on acoustic wave devices: zeolite thin films coated with organosilane gate layers

Y. Yan and T. Bein . . . . . 401

音響波デバイス上での分子認識：オルガノシラン・ゲート層でコーティングされたゼオライト薄膜

Effect of seeding during precursor preparation on the pore structure of alumina catalyst supports

N. G. Papayannakos, A. M. Thanos and V. E. Kaloidas . . . . . 413

アルミナ触媒担体の細孔構造に対する前駆体の調製時の種の効果

*In situ* variable-temperature solid-state NMR study of VPI-5 and  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  at different degrees of transformation

D. Akporiaye and M. Stöcker. . . . . 423

異なる転移状態における VPI-5 と  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  の *in-situ* 温度可変法の固体 NMR による研究

#### SHORT COMMUNICATION

$^1\text{H}$  MAS NMR investigations on the proton distribution in H-Y zeolites

E. Brunner. . . . . 431

H-Y ゼオライトにおける水素の分布に関する  $^1\text{H}$  MAS NMR による検討

News Section . . . . . 437

Patent Section . . . . . 442

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

Assignment of novel bands observed in the near infrared spectra of shallow-bed treated H-Y and H-ZSM-5 zeolites

K. Beck, H. Pfeifer and B. Staudte . . . . . 1

シャローベッド処理 HY と HZSM-5 ゼオライトの近赤外スペクトルの帰属

Characterisation of Al coordination at the outer surface of dealuminated mordenites by X-ray photoelectron spectroscopy

M. J. Remy, M. J. Genet, P. P. Notté, P. F. Lardinois and G. Poncelet. . . . . 7

ZPS による脱アルミニウム・モルデナイトの外表面の Al 配位状態のキャラクタリゼーション

Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41

C.-Y. Chen, H.-X. Li and M. E. Davis. . . . . 17

メソポーラス・マテリアルの研究 I. MCM-41 の合成とキャラクタリゼーション

Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41

C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li and M. E. Davis . . . . . 27

メソポーラス・マテリアルの研究 II. MCM-41 の合成メカニズム

Does the IR spectroscopic result of  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  adsorption on H-form zeolites mean the side-on type adsorption of the  $\text{N}_2$  species?

F. Wakabayashi, J. Kondo, K. Domen and C. Hirose . . . . . 35

H 型ゼオライト上での  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  吸着による IR スペクトルの結果は  $\text{N}_2$  種のサイド・オン型吸着か？

Structure of layered  $\alpha$ -zirconium phosphite and zirconium phosphate-phosphites from X-ray powder diffraction data

R. Millini, G. Perego, U. Costantino and F. Marmottini . . . . . 41

粉末 X 線回折法による層状  $\alpha$ -ジルコニウムホスファイトとジルコニウムホスフェート・ホスファイトの構造の検討

Structural links between zeolite-type and clathrate hydrate-type materials: redetermination of the crystal structure of  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$  by single-crystal X-ray diffraction and variable-temperature MAS NMR spectroscopy

M. Wiebcke, M. Grube, H. Koller, G. Engelhardt and J. Felsche. . . . . 55

ゼオライト型とクラスレート水和型の構造の関係：単結晶 XRD と温度可変 MAS NMR 分光法による  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$  結晶構造の再検討

Immobilization of alkaline phosphatase on protamine-intercalated bentonite

X. Tang, Y.-F. Shen, S. L. Suib, R. W. Coughlin and R. Vinopal. . . . . 65

プロタミンでインターカレートしたベントナイトへのアルカリホスファターゼの固定化

#### SHORT COMMUNICATION

Hexagonal-orthorhombic phase transformation of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  aluminophosphate molecular sieve

N. Ohnishi, S. Qiu, O. Terasaki, T. Kajitani and K. Hiraga. . . . . 73

$\text{AlPO}_4\text{-5}$  アルミノホスフェート・モレキュラーシーブの六方斜方相転移

## お知らせ

### ゼオライトのX線構造解析

#### —講義と実習—

主 催：ゼオライト研究会

共 催：日本化学会関東支部，触媒学会，石油学会，  
化学工学会

日 時：5月19日(木) 13:30～5月20日(金) 17:00

場 所：マック サイエンス (セマ ソディック)

横浜市緑区仲町台 3-12-1

TEL 045-942-2223 FAX 045-941-1477

JR新横浜駅より横浜市営地下鉄 アザミノ

方面 仲町台(3番目)下車，徒歩5分

セマ ソディック ビル

定 員：先着 30 名

登 録：4月28日(木)

1. 参加者名，2. 所属，3. 会員非会員の別(会員の場合は所属学協会名)，4. 連絡先(電話，FAX 番号を含む)を明記の上葉書または FAX で下記にお申し込み下さい。受け付けた方には会場への案内図等を送付致します。

申し込み先：東京都千代田区紀尾井町 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)

登録費：会員(主催，共催等の学協会個人会員，およびゼオライト研究会団体会員の法人に属する者を含む) 6,000 円，学生 3,000 円，非会員 12,000 円。  
5月20日の昼弁当代 1,000 円および参加費は当日会場受け付けにて申し受けます。

講義内容：ゼオライトに関連した結晶学の基礎，X線回折の基礎，X線回折装置の現状

実習内容：封入管および回転対陰極 X 線発生装置(MXP 3 A および MXP 18 A)使用，ゼオライト粉末の相同定の実際(2相分離，Data-file の使い方，強度計算)，時間が許せば構造解析(Rietveld 法を含む)

世話人：寺崎 治

仙台市青葉区荒巻字青葉

東北大学理学部物理

TEL 022-225-1800 内線 3298

FAX 022-225-1891

### 第二回ゼオライト夏の学校

昨年の第一回ゼオライト夏の学校はお蔭様で大変好評でした。前回の参加者の御意見も参考にしながら，第二回を下記のとおりで計画致しました。

斯界の第一人者と一緒に泊り基礎から最近の話題までを学ぶ絶好の機会でありまして，自分の進行中の研究をポスター発表し，多くの人のコメントを貰う良い機会でもあります。多数の御参加を期待しております。

主 催：ゼオライト研究会

日 時：6月24日(金)～6月26日(日) 2泊3日

場 所：東京ガス 蓼科山荘 茅野市北山 5513-1

TEL 0266-67-3711

形 式：講義および(若手)ポスター発表

講師と題目(予定)：

阿部 潔 (水澤化学)

ゼオライト結晶の成長，サイズコントロール  
およびモディフィケーション

高石哲男 (豊橋技大名誉教授)

ゼオライトのガス吸着

安田祐介 (富山大理)

ゼオライト中のガス拡散

岡本康昭 (阪大基礎工)

ゼオライト細孔内での触媒活性種の分子設計

瀬川幸一 (上智大理工)

ゼオライトを触媒に生かすアミン合成を例に一

石田 浩 (旭化成)

ゼオライト触媒の工業的利用

ポスター発表：(10～20件)

定 員：先着 30 名

参加費用：懇親会費を含め 25,000 円 当日会場にて  
(但し学生，院生 15,000 円)

世話人：辰巳 敬(東大工 合成化学)

寺崎 治(東北大理 物理)

申し込み締め切り：5月14日(土)

受け付けた方には6月15日頃迄に講義録を送致致します。

申し込み先(ポスター発表の有無を明記の上下記に)

辰巳 敬 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工

学部合成化学 TEL 03-3812-2111 Ext. 7259

FAX 03-3812-9254

寺崎 治 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学  
理学部物理 TEL 022-222-1800 Ext. 3298  
FAX 022-225-1891

## 第2回東京国際触媒コンファレンス “Second Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology” [TOCAT 2]

日 時 1994年8月21日(日)～26日(金)

場 所 アルカディア市ケ谷 (私学会館)

特別講演者

Prof. A. T. Bell (University of California, Berkeley, U.S.A.) “Understanding Heterogeneous Catalysis at Molecular Level: Challenges and Perspectives”

Dr. J. A. Cusumano (Catalytica, U.S.A.) “Catalysis in the 21st Century: The Next Frontier”

Dr. J. N. Armor (Air Products and Chemicals, Inc., U.S.A.) “Opportunities in Environmental Catalysis”

Dr. G. Bellussi (ENI-Research and Developments, Italy) “Catalysis with TS-1: New perspective for the Industrial Use of Hydrogen Peroxide”

Prof. M. Che (Universite P. et M. Curie, France) “The Concept of Chemical Glue and Its Importance in Catalysis”

Dr. C. T. Kresge (Mobil Research and Development Corp., U.S.A.) “MCM-41: A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates”

Dr. Y. Tozuka (Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Japan) “MT-Chlor Process and Its Application to the Global Environment”

登録料 個人(大学, 公的機関 40,000円 5月31日まで, 45,000円 5月31日以降), 学生(5,000円 プロシーディングなし), 法人(最初の1名につき 100,000円, 以降1名ごとに 60,000円)

問い合わせ(サーキュラー請求)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 小野嘉夫 (TEL 03-3726-1111 内線2123 FAX 03-3726-8499)

## 第14回表面科学セミナー 「SR光を用いた表面分析」

主 催: 日本表面科学会

協 賛: ゼオライト研究会他

日 時: 平成6年6月23日(木)～24日(金)

会 場: 中央大学駿河台記念館

東京都千代田区神田駿河台 3-11-5

TEL 03-3292-3111 FAX 03-3219-6190

参加定員: 100名(定員に達し次第切めます)

参加費:

	大学・ 国公立研究所	民間企業
表面科学会会員	20,000円	25,000円
表面科学会維持会員		20,000円
表面科学会賛助会員		25,000円
協賛学協会会員	30,000円	35,000円
そ の 他	35,000円	40,000円

学生(会員) 5,000円, (非会員) 10,000円 (テキスト代, 消費税を含む)

申込先: 〒113 東京都文京区本郷 2-40-13 本郷コーポレイション 402 日本表面科学会 第14回表面科学セミナー係 TEL 03-3812-0266 FAX 03-3812-2897

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

(1) 「第14回表面科学セミナー申し込み」

(2) 氏名 (ふりがなをつけて下さい)

(3) 勤務先 所属

(4) 同所在地(〒付記) TEL/FAX

(5) 自宅住所(〒付記) TEL/FAX

(6) 連絡先 (自宅または勤務先いずれかを指定)

(7) 申込資格 (日本表面科学会会員, 同学会維持会員, 同学会賛助会員, 協賛学協会会員, 非会員の別)

申込締切 1994年6月11日(木)

## 研究奨励金の交付と研究計画の募集

社団法人新化学発展協会

社団法人新化学発展協会においては, 基礎研究の推進と研究者の育成を通じて新化学の発展を図るため, 新化学の発展に資する若手研究者の研究に対し, 概要下記の通り, 研究奨励金を交付致します。研究奨励金の交付を希望される方は, 下記の課題の中から1つを選んで研究計画を作成し, 略歴, 既発表論文の一覧表とともに協会事務局まで提出して下さい。(課題の説明及び応募要領等詳細は, 新化学発展協会までお問合わせ下さい)

### 1. 研究課題

(ライフサイエンス分野)

① 加齢に伴う血管の障害, 修復, 異常新生に関する基礎研究

- ② 遺伝子発現転写調節系に関する研究  
(電子情報技術関連分野)
- ③ ハイブリッド系電子材料の機能発現に及ぼす  
界面現象の基礎的・理論的研究
- ④ 湿式プロセスによる機能性薄膜の創製及び電  
子デバイスへの応用に関する研究  
(新素材技術関連分野)
- ⑤ インテリジェント/ワイズ・マテリアルに関  
する先導的研究  
(触媒関連分野)
- ⑥ 制御された細孔をもつ固体を利用した形状選  
択性反応の研究  
(コンピュータケミストリー関連分野)
- ⑦ コンピュータによる高分子の実用面の特性と  
高次構造との関係予測に関する研究  
(地球環境問題関連分野)
- ⑧ 水圏における化学物質の環境負荷評価法  
又は除去法に関する研究
2. 応募資格：大学等における研究者であって、39  
歳以下の者(昭和29年4月1日以降に出生した者)
3. 件数及び金額：原則として各課題毎に1件、1  
件につき150万円
4. 条件：1～2年以内に協会の研究会等で研究成  
果を報告する。
5. 応募の締切り及び交付の期間：  
    応募の締切り 平成6年3月4日(金)  
    奨励金の交付 平成6年6月の予定
6. 応募及び問い合わせ先：〒101 東京都千代田区神  
田駿河台1-5 化学会館4階 社団法人新化学発  
展協会 研究奨励金係 電話 03-3294-8031

## 雑誌“MICROPOROUS MATERIALS”の紹介

標題の学術雑誌が昨年2月からElsevierより発刊されています。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、キャラクターゼーション、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の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

## 10th International Zeolite Conference

Garmisch-Partenkirchen

Germany, July 17-22, 1994

THIRD CIRCULAR

### Invitation

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

### Organization

International Zeolite Conferences are the official meetings of the world-wide community of scientists working in the

field of crystalline microporous materials. The Conferences are held under the auspices of the International Zeolite Association and organized by local experts. IZA has appointed *Jan van Hooff*, who is currently Vice-President of the International Zeolite Association, official IZA observer to the 10th International Zeolite Conference. The 10th IZC is being organized in cooperation with the Max Planck Society. The Organizing Committee for the 10th IZC is assisted by several Sub-Committees headed by experts from a number of European countries.

### Scope of the Conference

By tradition, the International Zeolite Conferences are devoted to all aspects of zeolite science and technology. The term *zeolite* is to be understood in its broadest sense, comprising all kinds of crystalline microporous materials, regardless of their chemical composition (e.g., aluminosilicates and other metasilicates, silica, aluminophosphates, gallophosphates, etc.), occurring in nature or synthesized by man. Crystalline *mesoporous* aluminosilicates and silica, as they were recently discovered, are also included.

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

### Scientific Program

The scientific program will consist of 7 plenary lectures, ca. 100 oral presentations, poster presentations and recent research reports.

### Language

The two-page abstracts of oral and poster presentations due September 15, 1993, the camera-ready manuscripts due January 31, 1994, and the two-page abstracts of recent research reports due April 15, 1994 must be submitted in English. Throughout the 10th International Zeolite Conference and the Pre-Conference Summer School, English will be the official language.

### Important Dates

February 28,	1994	Final Circular with Conference program and registration forms
April 15,	1994	Deadline for submission of

### two-page abstracts for recent research reports

April 30,	1994	Deadline for receipt of early registration and Conference fee
July 14 to 16,	1994	Pre-Conference Summer School
July 17 to 22,	1994	10th International Zeolite Conference
July 24 to 26,	1994	Post-Conference Field Trip to the Latium and Umbria Regions in Italy

### Further Information

If you need further information, please contact the Chairman of the Organizing Committee:

*Prof. Jens Weitkamp*  
Institute of Chemical Technology I  
University of Stuttgart  
D-70550 Stuttgart  
Germany  
Telephone: +49/711/685 - 4060  
or - 4063  
or - 4308  
Telefax: +49/711/685 - 4065

or the Vice-Chairman of the Organizing Committee:

*Dr. Hellmut G. Karge*  
Fritz Haber Institute  
Max Planck Society  
Faradayweg 4-6  
D-14195 Berlin  
Germany  
Telephone: +49/30/8305 - 474  
or - 473  
Telefax: +49/30/8305 - 472

## 1995 International Symposium on Zeolites in China

Nanjing, China  
Oct. 12~17, 1995

### First Circular

### Invitation

The Organizing Committee of 1995 International Symposium on Zeolites in China cordially invites you to participate in the Symposium, which will be held during October 12-17, 1995 in Nanjing, Jiangsu Province, China. The initiators of this Symposium are The Petroleum Refining Committee of The Chinese Petroleum Society, The Jiangsu Petroleum Society and The Jinling Petrochemical Company, which will be responsible for its arrangements.



**Scope**

The Symposium will be devoted to all aspects of science and technology of different kinds of crystalline microporous materials including zeolites, aluminophosphate based molecular sieves, materials of layered structure, and so on. Papers concerning industrial applications in the fields such petroleum refining, petrochemical production, fine chemical synthesis, etc. are highly welcome. Authors are particularly encouraged to submit papers on more recent developments in zeolite science and technology. An exhibition will also be organized during the Symposium.

**Papers**

All papers will be selected on the basis of extended abstracts, which should be in camera ready form and are limited to two pages DIN A4 or 8½" by 11" with a margin of 25 mm all around. The extended abstracts should include the title of the presentation (in capital letters), the name, address and Tel/TLX or FAX number of the author (s), a brief introduction, an experimental section, the results and discussion, and a conclusion.

Four copies of the Abstract should be sent by Sept. 30, 1994 to:

Professor Qinhu Xu                      南京 210008  
Department of Chemistry              南京大学化学系  
Nanjing University                      须沁华教授  
Nanjing 210008  
China  
FAX: 86-25-3317761

Selection of papers and mode of presentation will be made by the Program Committee, and the notification of acceptance of papers will be sent to the authors by Dec. 31, 1994.

**Publications**

All papers accepted will be requested to submit two copies of the full papers, which are limited to six pages, to the Program Committee by May 1, 1995, and will be published after the Symposium.

**Language**

English will be the official language.

**Key dates**

Sept. 30, 1994

Deadline for reception of extended abstracts

Dec. 31, 1994

Distribution of second circular; Notification of acceptance of paper

March 1, 1995

Deadline for submission of exhibit

May 1, 1995

Deadline for submission full papers

May 15, 1995

Distribution of final circular

Aug. 10, 1995

Deadline for preregister

Oct. 12 to 17, 1995

Date of Symposium

問い合わせ先

Fugen Dong 董福根  
Jinling Petrochemical Co.  
Jiangsu Petroleum Society  
金陵石化公司江苏省石油学会  
Nanjing 南京 210042  
China 中国  
Fax: 86-25-5502851

### A third International Symposium on the synthesis of zeolites, expanded layered compounds, and other crystalline microporous or mesoporous solids,

to be held during the spring meeting of the American Chemical Society (ACS) in Anaheim, California, April 2-7, 1995.

**Key dates**

April 1, 1994

Letter of intent to participate and (tentative) title of paper

June 1, 1994

Abstract on ACS form

September 1, 1994

Notice of acceptance to the authors

November 1, 1994

Three-page summary for preprints; copy of summary on computer disk

February 1, 1995

Full length manuscript for peer review

April 2-7, 1995

Symposium

June 1, 1995

Camera-ready manuscript (s)

December 1, 1995

Book out

問い合わせ先

Mario L. Occelli  
Symposium Chairman  
Georgia Tech Research Institute  
Georgia Institute of Technology  
Baker Building, Room 272A  
925 Dalney Street  
Atlanta, GA 30332-0800 USA  
Telephone: (404) 894-3487  
Fax: (404) 894-5073

Henri Kessler

Symposium Co-Chairman  
ENS de Chimie de Mulhouse 3,  
rue Alfred Werner 68093,  
Mulhouse Cedex  
France  
Telephone: 33-89427020  
Fax: 33-89599859

**INTERNATIONAL ZEOLITE SYMPOSIUM  
QUEBEC, CANADA  
OCTOBER 14-19, 1995**

**"Zeolites: a refined tool for designing catalytic sites"**

**Plenary Lectures:**

- Prof. C. R. A. CATLOW (The Royal Institute, London)  
"Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites"
- Prof. C. A. FYFE (The University of British Columbia, Vancouver)  
"Two-Dimensional Solid State NMR Investigations of Zeolite Framework Structures"
- Prof. P. A. JACOBS (Katholieke Universiteit, Leuven)  
"Zeolite-Encaged Complexes as True Catalysts"
- Prof. D. M. RUTHVEN (The University of New Brunswick, Fredericton)  
"Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids"
- Dr. S. WILSON (UOP Research and Development, Desplaines)  
"Alumino Phosphate Molecular Sieves: 15 years later"

**Keynote Lectures:**

- Prof. M. DAVIS (California Institute of Technology, Pasadena)  
"Strategies for Zeolite Synthesis by Design"
- Prof. F. FAJULA (Université de Montpellier)  
"Geometry of the Active Sites in Zeolites under Working Conditions"
- Prof. T. INUI (University of Kyoto)  
"Zeolites as the key matrix for superior deNO<sub>x</sub> Catalysts"
- Prof. P. RATNASAMY (National Chemical Laboratory, Pune)  
"Zeolites as Selective Oxidation Catalysts in the Manufacture of Fine Chemicals"
- Prof. A. ZECCHINA (University of Torino)  
"Host-Guest Interactions in Zeolite Cavities"

In addition the scientific program will include 45 oral communications as well as poster presentations. Publication of the Symposium will include a book of abstracts to be handed out to delegates at the conference site. The proceedings of the symposium will be published after the meeting.

The meeting will take place at the Loews-Le Concorde Hotel

**Key Dates:**

- November 1, 1994  
mailing of the second circular
- December 15, 1994  
deadline for submission of extended abstracts for oral and poster presentations
- February 15, 1995  
notice of acceptance

May 31, 1995

deadline for submission of camera-ready manuscripts mailing of the third circular

September 1, 1995

receipt early registration fees

January 1996

publication of proceedings

**Correspondence:**

Prof. Serge Kaliaguine  
Département de génie chimique  
Université Laval  
Ste-Foy, (Québec)  
CANADA, G1K7P4

**CALL FOR PAPERS**

**"INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE  
DEACTIVATION AND TESTING OF  
HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS"**

**Objective:**

To provide a broad review of the state-of-art of catalyst deactivation phenomena and testing in hydrocarbon conversion processes (FCC, RCC, HC, MHC, H-oil, etc.) and a report on recent advances in this field. The proceedings will be published as an ACS Symposium Series Book, which can function as a reference work in this field. The field of testing is one in which most companies are willing to share their procedures and know-how and where the need for education, exchange and standardization is clearly present.

**Date and Place:**

August 1995 in Chicago, U.S.A.  
Sponsored by the American Chemical Society, Petroleum Division.

**(Co) Organizers:**

Europe: P. O'Connor (Akzo)  
Japan: T. Takatsuka (Chiyoda Corp.)  
U.S.A.: G. Woolery (Mobil R&D)

**Key Dates:**

June, 1994 Deadline for submission of titles of papers  
Nov., 1994 Deadline for submission of abstracts on ACS form

**Further Information:**

For further information or letter of intent and title of papers, please, contact, Dr. T. Takatsuka, Chiyoda Corporation, 13, Moriya-Cho, 3-Chome, Kanagawa-Ku, Yokohama 221, Japan, Phone: 045-441-1269, Fax.: 045-441-1299.

## 最近の公開特許から

### 国内特許

- 5-168350: 園芸用マット (鐘紡, 日本フェルト工業)
- 5-168444: 高圧処理食品の保存方法 (凸版印刷)
- 5-168688: 脱臭具および脱臭容器 (積水化学工業)
- 5-168857: 燃焼排ガスの窒素酸化物低減法 (三菱重工業)
- 5-168860: 排気ガス浄化方法 (トヨタ自動車)
- 5-168862: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-168863: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 5-168915: 空気清浄物及びその製造方法 (新日本製鉄)
- 5-168928: 脱水素反応用触媒及び該触媒の製造法, 並びに該触媒を使用するカルボニル化合物の製造法 (花王)
- 5-168929: カルボニル化合物の還元用触媒及び該触媒の製造法, 並びに該触媒を使用するアルコールの製造法 (花王)
- 5-168930: 第3級アミン製造用触媒及び該触媒の製造法, 並びに該触媒を使用する第3級アミンの製造法 (花王)
- 5-168931: 水素化触媒及びその製造方法 (花王)
- 5-168937: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-168938: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法 (マツダ)
- 5-168939: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-168940: 排気ガス浄化用触媒 (東ソー)
- 5-168941: 排ガス処理用触媒 (三菱重工業)
- 5-168942: 窒素酸化物浄化触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車, 東ソー)
- 5-168943: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 5-169054: 写真現像液廃液の処理に用いる充填剤 (エノテック)
- 5-169086: メタン発酵処理方法 (荏原インフィルコ)
- 5-169099: 浴槽水の循環浄化装置 (ノーリツ)
- 5-170429: 粘土架橋多孔体及びその製造方法 (三菱金属)
- 5-170434: 低ソーダ赤泥の製造方法 (昭和電工)
- 5-170613: 防臭トイレ床部材 (松下電器産業)
- 5-170714: 生分解性の改良された洗剤用ビルダーおよび洗浄剤組成物 (日本触媒化学工業)
- 5-170732:  $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法及び $\epsilon$ -カプロラクタム製造用固体触媒の活性化方法 (住友化学工業)
- 5-171161: 液状炭化水素中のひ素化合物の除去方法 (日揮)
- 5-171921: 排気ガス浄化装置 (マツダ)
- 5-172422: 湯冷却器および湯冷却方法 (松下電器産業)
- 5-176642: 植物栽培法 (増田茂, 関祐二)
- 5-176643: 植物栽培法 (増田茂, 関祐二)
- 5-176847: まな板 (長谷川化学工業)
- 5-176848: まな板 (長谷川化学工業)
- 5-176976: 抗菌性粒子 (喜務良工業)
- 5-177130: 酸素吸収剤 (東亜合成化学工業)
- 5-177131: 空気清浄物及びその製造方法 (新日本製鉄)
- 5-178608: 均一粒子径, 高結晶度, 高純度合成力オリナイト及びその製造方法 (工業技術院長, 人工粘土合成技術研究組合)
- 5-178609: 結晶性アルミノ珪酸塩, その製造方法及びそれを用いる炭化水素油接触分解用触媒 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 5-178610: 結晶性アルミノケイ酸塩の製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 5-178611: 金属含有ゼオライトの製造方法 (出光興産)
- 5-178636: 剥離を可能とする粉体 (ニッカ)
- 5-178822:  $\delta$ -バレロラクタムの製造方法 (東ソー)
- 5-179260: ガス油中に存在する環状構造物の量を低減する方法 (シェル)
- 5-180555: 冷蔵庫野菜室の有害ガス除去装置 (三星電子)
- 5-184647: 抗菌加工方法 (大阪フィルター工業, 中村物産, 豊通オイルセンター)
- 5-184850: 窒素濃縮方法 (神戸製鋼所)
- 5-184851: 酸素富化生成物流の製造方法 (ビーオーシーグループ)
- 5-184922: 窒素酸化物除去用触媒およびそれを用いてなる窒素酸化物除去方法 (日本触媒化学工業)
- 5-184930: 窒素酸化物接触還元用触媒 (石油産業活性化センター, 工業技術院長, コスモ石油, 堺

## 化学工業)

- 5-184934: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)  
5-184935: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)  
5-185060: 厨芥処理機 (松下電器産業)  
5-185069: 浄水装置 (平洋商事)  
5-185076: 浸潤マット式土壌トレンチ (小野田エーエルシー, 太陽工業)  
5-185082: 水の浄化方法及び浄化装置 (清水建設)  
5-186214: 結晶ゼオライトの製造方法 (ラビオサローヌ プーラン)  
5-186288: 有機性廃棄物の堆肥化処理装置 (太陽工業)  
5-186623: 多孔質シート (大日本印刷)  
5-186626: 発泡性熱可塑性樹脂組成物 (積水化学工業)  
5-186716: 耐熱塗料およびその塗料が塗布された排気通路 (日野自動車工業)  
5-187228: 排気ガス浄化装置 (トヨタ自動車)  
5-187229: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)  
5-187230: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)  
5-187737: 収着法および収着装置 (ツエオーテヒ ツエオリート テヒノロギー GMBH)  
5-190389: 抗菌性エレクトレット材料 (東レ)  
5-192528: 混合気体から酸素と窒素の分離方法 (三菱重工業)  
5-192539: 窒素酸化物の浄化方法 (住友金属鉱山)  
5-192581: 改変されたY型ゼオライトを含む触媒組成物 (シェル)  
5-192582: 燃焼生成物中の窒素酸化物の破壊法 (エア プロダクツ アンド CHEM)  
5-192693: 河川用簡易水質浄化装置 (タチバナペーパーウエア)  
5-192738: 有機自硬性鑄型を用いた鑄造法 (岡本)  
5-193676: 抗菌性, 脱臭性を有するシート状物体及びその製造方法及びその使用方法 (伊藤維厚, 一藤水産, バイロ工業)  
5-193904: 吸着による酸素製造方法 (レール リクイッド SA プール レチュード エ レクスプロワタシオン デ プロセダ ジオルジュクロード)  
5-194071: 肥料製造システム (鈴木嗣生)  
5-194282: アルキルナフタレン類の製造法 (旭化成工業)  
5-194283: アルキルナフタレン類の製造方法 (旭化成工業)  
5-194291: 1,3-プロパンジオールの製法 (ヘキスト セラニーズ)  
5-194941: 発光材料 (フィリップス フルーイランペンファブリケン)  
5-194961: 軽質パラフィンからオレフィンを製造する方法 (ストーン アンド ウェブスター)  
5-194964: 高オクタン価ガソリン基材の製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)  
5-195438: 抗菌防臭繊維 (広瀬公蔵)  
5-195756: エンジンの排ガス浄化装置 (日野自動車工業)  
5-195757: 天然ガスのコージェネレーションシステム (大阪瓦斯)  
5-196317: 冷却装置の改良 (ビーオーシーグループ)  
5-196318: 熱の貯蔵及び利用法ないしは冷気の調製法, 並びに収着装置 (ツエオーテヒ ツエオリート テヒノロギー)  
5-200224: 磁性及び難燃性を有するシート状吸着剤 (クラレケミカル)  
5-200250: 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)  
5-200251: 天然ガスの燃焼方法及び天然ガス用燃焼器 (大阪瓦斯)  
5-200252: 天然ガスの燃焼方法及び天然ガス用燃焼器 (大阪瓦斯)  
5-200253: 排気ガス浄化方法及びその装置 (マツダ)  
5-200297: ホージャサイト構造族に属するアルミノ珪酸塩骨組を有するゼオライトの合成方法, 得られた生成物, 及びそれらの吸着及び触媒における用途 (ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュークシオン)  
5-200298: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)  
5-200311: ナフサのクラッキング (モービル オイル)  
5-200386: 浄水器 (日本碍子)  
5-200923: 真空断熱板 (三洋電機)  
5-201720: アモルファスアルミノシリケートの製造方法 (花王)  
5-201721: ゼオライト型物質 (ブリティッシュ ピโตรーリアム)

- 5-201722: ゼオライトベータの合成方法
- 5-201818: 害虫駆除材 (四国総合研究所)
- 5-201886: 模擬移動床吸着および結晶化を用いる、C 8 芳香族炭化水素中のパラキシレンの分離方法および装置 (アンスチ、フランセ デュ ペトロール)
- 5-201887: 2, 6-ジエチルナフタレンの製造方法 (三井石油化学工業)
- 5-201890: 2-メチルナフタレンの製造方法 (川崎製鉄)
- 5-201893: 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの精製法 (イムペリアル CHEM IND)
- 5-201922: 2-メチレンプロパン-1,3-ジオールジカルボキシレートの製造方法 (BASF)
- 5-201940: セリン又はその誘導体の製造方法 (花王)
- 5-201965:  $\epsilon$ -カプロラクタムの製法 (住友化学工業)
- 5-201966:  $\epsilon$ -カプロラクタムの製造法 (住友化学工業)
- 5-202026: 脂肪族アルデヒド三量体の製造方法 (呉羽化学工業)
- 5-202366: 石油系炭化水素の接触分解法 (出光興産)
- 5-202384: 洗剤組成物 (ユニリーバー)
- 5-202398: 洗剤粉末及びその製造方法 (ユニリーバー)
- 5-202399: 非イオン性粉末洗剤組成物 (花王)
- 5-202548: 便座装置 (松下電器産業)
- 5-208104: 懸濁性固形物の除去装置 (日本鋼管)
- 5-208138: コバルト及びパラジウム含有ゼオライトの製造方法並びに排ガス浄化方法 (東ソー)
- 5-208189: 浄水装置 (エレクトロルツクス AB)
- 5-208200: 有機性排水の処理方法 (日本鋼管)
- 5-208884: 肥料成分を吸着させたゼオライト鉱石 (砂場伸次郎)
- 5-208924: ゼオライト、白金族の貴金属、および追加金属を含む触媒の、1 分子あたり 5~12 個の炭素原子を有する炭化水素の芳香族化における使用 (アンスチ、フランセ デュ ペトロール)
- 5-208931: ゼオライト触媒を用いるアルキル第三級アルキルエーテルの合成方法 (テキサコ CHEM)
- 5-209188: 香料粒子 (ユニリーバー)
- 5-212246: 排ガス中の窒素酸化物の浄化方法 (大阪瓦斯)
- 5-212248: 天然ガス燃焼排ガス中の窒素酸化物の浄化方法 (大阪瓦斯)
- 5-212285: 炭化水素転化触媒 (シェル)
- 5-212286: 脱硝触媒 (産業創造研究所)
- 5-212287: 脱硝触媒 (産業創造研究所)
- 5-212288: 排ガス浄化触媒 (日野自動車工業)
- 5-212289: MFI 構造を有する触媒、および炭素原子数 2~12 の炭化水素の芳香族化におけるこれの使用 (アンスチ、フランセ デュ ペトロール)
- 5-212298: 接触分解における二重再生用固体粒子の熱交換方法および装置 (アンスチ、フランセ デュ ペトロール)
- 5-212373: 農薬等の除去シート (倉庫精練、浅沼組)
- 5-213708: 植物活性剤及びその製造法 (ニッカ)
- 5-213783: 4,4'-ジイソプロピルビフェニルの製造方法 (大阪瓦斯)
- 5-213785: 2, 6-ジエチルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 5-213786: ジメチルナフタレンの製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 5-213787: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離方法 (日鉱共石)
- 5-213788: 高沸点芳香族溶剤の製造方法 (日鉱共石)
- 5-213789: ジアルキルナフタレンの製造方法 (帝人)
- 5-214022: ポリオレフィンの処理方法 (日立電線)
- 5-214347: 改良されたゼオライトオクタン添加物 (ダブリュ アール グレース)
- 5-214348: 流動化したクラッキング触媒を炭化水素蒸気から分離する方法及び装置 (ストーン アンド ウェブスター ENG)
- 5-214367: 洗剤 (ロケット フレール)
- 5-214398: 水溶性フィルムを用いた分包包装洗剤 (花王)
- 5-218171: ガス中の有機物除去方法及びその有機物評価方法 (富士通)
- 5-219833: 土壌代替物 (積水化成工業)
- 5-220303: 有機溶剤中の水分および酸分の吸着分離装置 (セントラル硝子)
- 5-220320: 冷却による低温圧カスイング吸収 (プラクセア テクノロジー)
- 5-220351: 脱硝方法、脱硝剤及び脱硝剤の製造方

## 法(明電舎)

- 5-220390: ゼオライトの再生方法(日本碍子)  
5-220402: 排気ガス浄化触媒の製造法(三菱重工業)  
5-220403: 排気ガス浄化用触媒(トヨタ自動車)  
5-221628: ゼオライトの製造方法(日本碍子)  
5-221629: ホージャサイト構造族に属するアルミノ珪酸塩骨組を有するゼオライトの合成方法, 得られた生成物, 及びそれらの吸着及び触媒における用途(ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュクション)  
5-221630: Ca含有合成ゼオライトAの製造方法(エヌオーケー)  
5-221817: 抗菌多孔質無機カプセル及びその製造方法(鈴木油脂工業, 中村物産)  
5-221881: 硫酸塩活性化触媒を使用するオレフィンのオリゴマー化方法(テキサコ CHEM)  
5-221884: トルエン不均化における改良された選択性のための開始工程(ファイナ テクノロジー)  
5-221885: アルキルベンゼン中に共存するアルキルテトラリンの除去方法(日本鋼管, ビスタCHEM)  
5-221886: 2, 6-ジイソプロピルナフタレンの製造方法(出光石油化学)  
5-221887: 2, 6-ジアルキルナフタレンの製造方法(新日鉄化学)  
5-221888: 2, 6-ジアルキルナフタレンの製造方法(日本石油)  
5-221889: モノイソプロピルナフタリンの製法(ヘキスト)  
5-221895: 炭化水素の接触酸化方法(シェル)  
5-221899: シクロアルカノールの製造方法(BASF)  
5-222239: 制振材料用粘弾性樹脂組成物およびこれを用いた制振鋼板(新日本製鉄, 協同油脂)  
5-222377: 廃タイヤからの灯軽油留分の製造法(フジリサイクル, ブリヂストン)  
5-222923: エンジン排ガスの触媒によるNO<sub>x</sub>低減装置(日野自動車工業)  
5-222927: 内燃機関の排気浄化装置(トヨタ自動車)  
5-228342: 排気ガス浄化装置(マツダ)  
5-228365: 空気清浄力を有する組成物及びその製造方法(新日本製鉄)  
5-228370: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化

## 装置(マツダ)

- 5-228371: 排気ガス浄化用触媒(マツダ)  
5-229804: 酸素発生材(三菱レイヨン)  
5-229814: A型ゼオライトの製造方法(神戸製鋼所)  
5-229967: 二酸化炭素の還元方法(東ソー)  
5-229968: アルキルビフェニル類の製造法(三菱油化)  
5-229978: シクロヘキシル基を有するグリコールエーテル(旭化成工業)  
5-230473: 重質炭化水素油の処理方法(出光興産)  
5-230474: 重質炭化水素油の処理方法(出光興産)  
5-230759: 消臭性繊維構造物の製造方法(ユニチカ)  
5-230793: サイジング紙, その製造方法, ならびにその使用(エカ ノーベル)  
5-230794: 包装材料, その製造方法, ならびにその使用(エカ ノーベル)  
5-232296: 放射性有機溶媒中のリン酸塩除去方法(住友金属鉱山)  
5-236837: ペット・トイレ用精油系汚物処理消臭剤(三菱金属)  
5-236940: VA菌根菌の増殖法(出光興産)  
5-237013: くし(鐘紡, 紀伊産業)  
5-237329: ガス分離方法とその装置(千代田化工建設, 北陸電力)  
5-237340: 廃ガスからハロゲン化有機化合物を除去する方法(デグッサ)  
5-237375: 消臭剤及びそれに用いる銅化合物(水沢化合物, 武田薬品工業)  
5-237329: ガス分離方法とその装置(千代田化工建設, 北陸電力)  
5-237340: 廃ガスからハロゲン化有機物を除去する方法(デグッサ)  
5-237375: 消臭剤及びそれに用いる銅化合物(水沢化学工業, 武田薬品工業)  
5-237391: 水素化触媒および水素化法(シェル)  
5-238706: 低濃度硫化水素から硫酸製造方法(三菱重工業)  
5-238712: 結晶質アルミノホスフェートおよび関連化合物(シェル)  
5-238713: 有色の結晶質アルミノ燐酸塩及び/又はシリコアルミノ燐酸塩, その製造方法並びにそれよりなる着色剤, 光学素子, 吸収剤及び触媒(BASF)

- 5-238724: P型ゼオライトの製造方法 (神戸製鋼所)
- 5-238966: アルキルピフェニル類の製造方法 (三菱油化)
- 5-238967: 2, 6-ジエチルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 5-238968: 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと1-クロロ-2, 2-ジフルオロエチレンとの混合物の1-クロロ-2, 2-ジフルオロエチレン含有成分を低下させる方法 (イムペリアル CHEM)
- 5-239324: 熱成形用シート製造用ポリエステル樹脂組成物 (クラレ)
- 5-244824: 植物の栽培方法 (出光興産)
- 5-244879: 鶏用飼料 (柳井一男, 柳井猛, 柳井功雄)
- 5-245325: 空気浄化用フィルタ (松下電器産業)
- 5-245349: 抗菌性を有する液体分離膜及びその製造方法 (日東電工)
- 5-245372: 窒素酸化物接触還元用触媒 (石油産業活性化センター, 工業技術院長, コスモ石油, 堺化学工業)
- 5-245384: 気体混合物から亜酸化窒素を除去する方法 (エア プロダクツ アンド CHEM)
- 5-245385: モンモリロナイト触媒を再活性化する方法 (BASF)
- 5-245386: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-245387: 窒素酸化物を浄化する方法 (岩本正和)
- 5-245393: VIII族貴金属失活触媒の再生法 (エクソン リサーチ アンド ENG)
- 5-246772: 無機多孔体の製造方法 (松下電工)
- 5-246813: 防黴用塗料添加剤 (久保田鉄工)
- 5-246901: オレフィンをイソオレフィンに異性化する方法 (リヨンデル ペトロケミカル)
- 5-246902: 脂肪族炭化水素のオレフィン系炭化水素への脱水素方法および装置 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 5-246906: 可変熱流放射加熱手段によって加熱された閉鎖容器における, 芳香族炭化水素の製造方法 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 5-246919: ゼオライト触媒を用いるアルキル第三級アルキルエーテルの合成方法 (テキサコ CHEM)
- 5-246930: シクロペンテノンの製造方法 (BASF)
- 5-246955: ニトロベンゼンの製造方法 (シーユー ヒエミー ウエティコン AG)
- 5-247276: 酸素バリアー性樹脂組成物 (凸版印刷)
- 5-247474: 炭化水素の改質方法 (モービル オイル)
- 5-247497: ゼオライトベースの噴霧乾燥洗剤組成物とその製造方法 (コリゲート パーモリブ)
- 5-247943: 法面等の緑化工法 (日特建設)
- 5-248643: ダクトレス無煙ロースター (シンボ)
- 5-253016: ヘアブラシ (鐘紡, 紀伊産業)
- 5-253073: 無煙ロースター (シンボ)
- 5-253427: フィルタ (神戸製鋼所)
- 5-253437: 二元生成物圧力スイング吸着方法及び系 (プラクセア テクノロジー)
- 5-253438: 二元生成物圧力スイング吸着及び膜作業 (プラクセア テクノロジー)
- 5-253476: *m*-エチルフェノール選択性に優れた吸着剤 (神戸製鋼所)
- 5-253477: ガスクロマトグラフ用カラム充填剤の製造法 (エヌオーケー)
- 5-253487: 触媒組成物 (松下電器産業)
- 5-253488: 窒素酸化物除去触媒及びそれを用いた除去方法 (日立製作所, バブコック日立)
- 5-254527: 多層中空容器およびその製造方法 (釜屋化学工業)
- 5-254824: 層状粘土鉱物薄膜の製造方法 (新技術事業団, 諫山宗敏, 坂田勤治)
- 5-254825: 反応混合物内でのジエタノールアミンの使用によるゼオライト・ベータの合成 (ユーオーピー)
- 5-254826: MTT型のゼオライトの合成方法, 得られた生成物, 及びそれらの吸着及び触媒反応における用途 (ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュクション)
- 5-254827: 合成メソポーラス結晶性物質の改変方法 (モービル オイル)
- 5-254910: CO<sub>2</sub>吸着ゼオライト含有しっくい材料及びその製造方法並びにその二次製品の製造方法 (大成建設)
- 5-254975: 海洋ヘドロの改質方法 (日本生物産業)
- 5-255139: ジメチルナフタレン類の異性化方法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)
- 5-255161: シクロアルカノールの製法 (BASF)
- 5-255163: 酸で改質された無機粘土触媒を使用するアルキルフェノールの製造方法 (テキサコ CHEM)
- 5-255188: 不飽和カルボン酸エステルの製造方法 (出光興産)

- 5-255203: ニトロベンゼンの製造法 (シーユー  
ヒエミー ウエティコン AG)
- 5-255232: 高純度の芳香族ジウレタンおよび/ま  
たはポリウレタンの製法 (バイエル)
- 5-255547: ポリオレフィン樹脂組成物 (鐘紡, カ  
ネボウ化成)
- 5-255572: 複合材料 (清水建設, 大和耐火煉瓦製  
造所, 住友デユレズ)
- 5-255980: 防虫用多層体 (四国総合研究所)
- 5-255981: 防虫用マット (四国総合研究所)
- 5-257238: 写真感光材料用包装体 (富士写真フィ  
ルム)
- 5-260873: 動物の排泄物処理材 (大貫)
- 5-261248: 排ガス浄化触媒 (日野自動車工業)
- 5-261282: 吸着剤の再生方法 (東亜合成化学工業)
- 5-261289: 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)
- 5-261294: オゾン分解用触媒及びその製造方法  
(キャタラー工業)
- 5-261362: ゴルフ場用排水処理装置 (間組)
- 5-262299: 機械的および熱的保護装置 (ファブリ  
カシオン ダンストリュマン ドメジュール ス  
ファム)
- 5-262506: アルゴン製造方法及び装置 (レール  
リクイッド SA プール レチュード エレク  
スプロワタシオン デ プロセデ ジオルジュク  
ロード)
- 5-262515: 結晶性のゼオライト類似のケイ酸ガリ  
ウム, その製造方法および該ケイ酸ガリウムを含  
有する触媒および吸着剤 (ファウアーベー  
アルミニウム, ベーバエール)
- 5-262553: セラミックス成形体の製造方法 (日本  
碍子)
- 5-262700: 1, 4-アルキレンジアミンの製法  
(BASF)
- 5-263083: 炭化水素質供給原料の品質向上 (シェ  
ル)
- 5-263084: 重質残渣油の水素化処理方法 (出光興  
産)
- 5-263627: ディーゼルエンジンの排気浄化装置  
(三菱自動車工業)
- 5-263632: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動  
車)
- 5-269164: 排泄物処理剤 (協和醗酵工業)
- 5-269214: 遠赤外線を利用する美容部材 (粘土科  
学研究所, 日軽ニュービジネス)
- 5-269304: 液体の精製装置および該装置で使用さ  
れるフィルター物質の浄化の為の装置, ならびに  
液体の精製および液体の精製に使用されるフィル  
ター物質の浄化の為の方法 (エコケム OY AB)
- 5-269329: 圧カスイングサイクルシステム (日立  
製作所)
- 5-269330: 改良された圧カスイング吸着操作用吸  
着媒床 (プラクスエア テクノロジー)
- 5-269350: 排気ガス浄化装置 (トヨタ自動車)
- 5-269383: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 5-269384: ガソリン改質用触媒 (石油産業活性化  
センター, コスモ石油)
- 5-269385: アセトンの芳香族化用触媒及びそれを  
用いるアセトンの芳香族化方法 (千代田化工建設)
- 5-269386: 窒素酸化物還元除去用触媒及び還元除  
去方法 (東ソー)
- 5-270143: 熱転写記録媒体 (花王)
- 5-270817: 容易にポンプ輸送できるゼオライトの  
安定な水性懸濁液 (エニケム アウグスタ)
- 5-271106: 多環式芳香族化合物の選択的アルキル  
化のための触媒方法 (モンサント ヨーロッパ)
- 5-271107: 内部オレフィンからアルミニウムアル  
キル類および線状1-オレフィン類を製造するた  
めの連続方法 (エチル)
- 5-271108: *n*-オレフィンの異性化方法 (モービ  
ル オイル)
- 5-271110: シクロヘキシルエステルからシクロヘ  
キセンを連続的に製造する方法 (BASF)
- 5-271116: 有機化合物の接触転化方法 (出光興産)
- 5-271117: 芳香族炭化水素の脱硫精製方法 (新日  
鉄化学)
- 5-271136: フッ化水素で改質されたモンモリロナ  
イト粘土を用いるアルキル第三級アルキルエーテ  
ルの合成方法 (テキサコ CHEM)
- 5-271700: 高密度粒状洗浄剤組成物 (花王)
- 5-272334: エンジンの排気装置 (マツダ)
- 5-273368: 核燃料要素中に発生する核分裂生成物  
の放射能の捕捉剤 (ユラニウム プシネ)
- 5-276862: 保鮮方法 (三菱重工業)
- 5-276879: 水産用飼料 (神協産業)
- 5-277322: 圧力変動吸着装置の減量運転方法 (日  
本酸素)
- 5-277327: 空気再生装置 (三菱重工業)



- 5-277362: 一酸化炭素除去用吸着剤及び不活性ガス中の一酸化炭素の除去方法 (日本酸素)
- 5-279014: ゼオライト薄膜の形成方法 (日本たばこ産業)
- 5-279015: ゼオライト薄膜の形成方法 (日本たばこ産業)
- 5-279100: 耐熱性セメント組成物 (住友金属工業)
- 5-279201: 殺菌剤組成物 (住友化学工業)
- 5-279222: ゴルフ場の芝草及び牧草のカビ病害の無農薬防除法 (倉沢喜久夫)
- 5-279234: 歯磨組成物 (ライオン)
- 5-279271: シメン異性体の分離方法 (住友化学工業)
- 5-279272: ジアルキルナフタレンの異性化方法 (三菱化成)
- 5-279510: 光拡散剤及び光拡散剤を含有する樹脂組成物 (ライオン)
- 5-279678: 無臭ごみ燃料 (麻生セメント, 北新建設)
- 5-281175: 感湿素子 (日本たばこ産業)
- 5-281176: NO<sub>x</sub>センサ (いすゞ自動車)
- 5-283148: 遠赤外線ヒータ (いすゞ自動車)
- 5-504332: ナフタレンの2, 6-ジエチルナフタレンへの選択的ジエチル化 (カタリティカ INC)
- 5-504539: 結晶質シリコアルミノ磷酸塩の合成 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー CO)
- 5-504932: MTW 型ゼオライトおよびその製造方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 5-505562: 失活したゼオライト改質触媒を再生する装置及び方法 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 5-505790: MFI 型ゼオライトおよびその調製法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 5-505834: エポキシ化合物含有ポリウレタンシーラント (ヘンケル KG アウフ アクチエン)

# US Patent

CATALYTIC COMPOSITE FOR DEODORIZING ODOROUS GASES AND A METHOD FOR PREPARING THE SAME

Assignee: Matsushita Electric Industrial Co Ltd JP Assignee Code: 53120  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5266543 931130 US 915153 920716

SYNTHETIC FILM OF ZEOLITE CRYSTAL BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE ZEOLITE FILM

Assignee: NGK Insulators Ltd JP Assignee Code: 14174  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5266542 931130 US 858156 920327

PROCESS FOR ENAMELLING ALUMINUM-COATED STEEL PLATE AND ENAMELLED STEEL PLATE

Assignee: Email Brugge N V BE Assignee Code: 32321  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5266357 931130 US 905326 920629

O2 VSA PROCESS WITH LOW O2 CAPACITY ADSORBENTS

Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5266102 931130 US 950093 920923

PROCESS FOR THE OBTAINMENT OF A LIGHT PARAFFIN ISOMERIZATION CATALYST

Assignee: Espanola de Petroleos S A Compania ES Assignee Code: 08547  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264648 931123 US 742602 910808

PROCESS FOR CONVERTING OLEFINS TO HIGHER HYDROCARBONS

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264643 931123 US 987850 921209

AROMATICS SATURATION WITH CATALYSTS COMPRISING CRYSTALLINE ULTRA-LARGE PORE OXIDE MATERIALS

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264641 931123 US 989860 921214

## SELECTIVE CRACKING AND ETHERIFICATION OF OLEFINS

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264635 931123 US 770215 911003

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF NITRILES FROM ALKENES

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264608 931123 US 840484 920224

## RADIATION-POLYMERIZABLE MIXTURE AND PROCESS FOR PRODUCING A SOLDER RESIST MASK

Assignee: Hoechst AG DE Assignee Code: 29472

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264324 931123 US 585642 900920

## SILICON-CONTAINING ENVIRONMENT-PROTECTIVE AGENT ADSORBING RADIOACTIVE METAL ISOTOPES AND TOXIC HEAVY METALS AND A PHARMACEUTICAL COMPOSITION CONTAINING SAME

Assignee: Argomen Agrarmedzseri Kft HU; Magyar Kulkereskedelmi Bank Rt HU ; Orszagos "Frederic Joliot-Curie" Sugarbiologiai es Sugar-Egeszse HU

Assignee Code: 32253 32283 32291

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264225 931123 US 635635 901220

## REMOVAL OF SELENIUM FROM AQUEOUS MEDIA

Assignee: Shell Oil Co Assignee Code: 76232

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5264133 931123 US 957832 921008

## PROCESS FOR PREPARATION OF BETA-CYANOALKYLSILANES

Assignee: Dow Corning Corp Assignee Code: 24720

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5262554 931116 US 998323 921230

## EPOXIDATION PROCESS USING TITANIUM-RICH SILICALITE CATALYSTS

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5262550 931116 US 876772 920430

## PROCESS FOR PREPARING ALKYL PHENOL-SULFUR CONDENSATE LUBRICATING OIL ADDITIVES

Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5262508 931116 US 930134 920813

## ALKYLENE OXIDE ISOMERIZATION PROCESS AND CATALYST

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5262371 931116 US 879673 920506

## INSERTION OF SILICON INTO THE CRYSTAL FRAMEWORK OF A ZEOLITE

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5262141 931116 US 992317 921221

## CATALYTIC REFORMING PROCESS UTILIZING AN IRON-AND-LANTHANUM-CONTAINING METALLOSILICATE ZEOLITE

Assignee: Council of Scientific &amp; Industrial Res, IN Assignee Code: 20960

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5262045 931116 US 788222 911105

## PREPARATION OF SODIUM FLUOROALCOHOLATES

Assignee: Atochem S A FR Assignee Code: 11031

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260494 931109 US 22846 930225

## EFFLUENT TREATMENT FOR ETHER PRODUCTION

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260493 931109 US 907909 920702

## HYDROPHOBICITY THROUGH METAL ION ACTIVATION

Assignee: Kerr-McGee Chemical Corp Assignee Code: 45702

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260353 931109 US 962343 921016

## METHOD OF COATING ALUMINUM SUBSTRATES WITH SOLID ADSORBENT

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260243 931109 US 895975 920609

## METHOD OF COATING ALUMINUM SUBSTRATES WITH SOLID ADSORBENT

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260242 931109 US 984644 921202

## PROCESS FOR THE DEMETALLIZATION OF FCC CATALYST

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260240 931109 US 803925 911209

## PROCESS FOR REGENERATING A DEACTIVATED CATALYST

Assignee: Idemitsu Kosan Co Ltd JP Assignee Code: 41009

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260238 931109 US 951454 920925

## CATALYTIC REDUCTION OF NOX AND CARBON MONOXIDE USING METHANE IN THE PRESENCE OF OXYGEN

Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260043 931109 US 929619 920813

## APPARATUS AND METHOD FOR MODIFYING GASEOUS MIXTURES

Assignee: Corning Inc Assignee Code: 21045

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5260035 931109 US 925020 920805

## DETERGENT COMPOSITIONS

Assignee: Conopco Inc Assignee Code: 23809

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5259982 931109 US 6012 930115

## DETERGENT COMPOSITIONS

Assignee: Lever Brothers Co Assignee Code: 49528

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5259981 931109 US 6011 930115

## PROCESS FOR VANADIUM CAPTURE IN CATALYTIC CRACKING UTILIZING AN ALCOHOL-TREATED STRONTIUM HYDROXIDE ADDITIVE

Assignee: Phillips Petroleum Co Assignee Code: 65688

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5259949 931109 US 910482 920708

## ACTIVATED ZEOLITE BETA AND ITS USE FOR HYDROCARBON CONVERSION

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258570 931102 US 767457 910930

## ISOPARAFFIN-OLEFIN ALKYLATION PROCESS WITH ZEOLITE MCM-36

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258569 931102 US 929550 920813

PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC COMPOUNDS FROM C2-C6 ALIPHATIC HYDROCARBONS  
USING A HYDROGEN TOLERANT CATALYST

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258564 931102 US 933129 920821

SYNTHESIS OF CYCLOALKANOLS

Assignee: BASF AG DE Assignee Code: 07016

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258555 931102 US 956961 921006

YTTRIUM CONTAINING ZEOLITE Y CRACKING CATALYST

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258341 931102 US 918772 920727

MIXED TRANSITION METAL OXIDE CATALYSTS FOR CONVERSION OF CARBON MONOXIDE  
AND METHOD FOR PRODUCING THE CATALYSTS

Assignee: Philip Morris Inc Assignee Code: 57256

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258340 931102 US 656306 910215

FORMATION OF ZEOLITE MEMBRANES FROM SOLS

Assignee: Worcester Polytechnic Institute Assignee Code: 07870

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258339 931102 US 850045 920312

ULTRA LARGE PORE CRACKING CATALYST AND PROCESS FOR CATALYTIC CRACKING

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258114 931102 US 735227 910724

ADSORPTIVE SEPARATION USING DILUTED ADSORPTIVE PHASE

Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258060 931102 US 950120 920923

NITROGEN ADSORPTION WITH A DIVALENT CATION EXCHANGED LITHIUM X-ZEOLITE

Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258058 931102 US 956707 921005

PSA SYSTEM WITH PRODUCT TURNDOWN AND PURITY CONTROL

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5258056 931102 US 766995 910927

HETEROGENEOUS CATALYST FOR ALKOXYLATION OF ALCOHOLS

Assignee: Texaco Chemical Co Assignee Code: 18681

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256828 931026 US 22843 930225

METHOD FOR TREATING A CATALYST

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256612 931026 US 845578 920304

FAN BLADE COMPRISING ADSORBENT PARTICLES, FINE PLASTIC PARTICLES AND  
REINFORCING FIBERS

Assignee: Kuraray Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 11085

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256476 931026 US 974835 921116

MODIFIED ZEOLITE BETA METHOD OF PREPARATION

Assignee: Fina Technology Inc Assignee Code: 19630

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256392 931026 US 371501 890623

## BIOCIDAL ZEOLITE PARTICLES

Assignee: Ethyl Corp Assignee Code: 28624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256390 931026 US 548484 900703

## ADSORBENT AND CLEANING METHOD OF WASTE GAS CONTAINING KETONIC ORGANIC SOLVENTS

Assignee: Tosoh Corp JP Assignee Code: 18183

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256385 931026 US 987538 921207

## PROCESS FOR REMOVING LIGHT ALCOHOLS FROM GAS STREAMS

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5256173 931026 US 35144 930319

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS FROM LIGHT PARAFFINS

Assignee: Stone &amp; Webster Engineering Corp Assignee Code: 80856

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254788 931019 US 757177 910910

## DEHYDROGENATION AND DEHYDROCYCLIZATION USING A NON-ACIDIC NU-87 CATALYST

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254787 931019 US 941811 920908  
?T6/TI,PA,PN/51-100

## PRODUCTION OF OLEFINS

Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254785 931019 US 895958 920609

## ISOMERIZATION OF AROMATIC COMPOUNDS OVER ZSM-22 ZEOLITE

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254770 931019 US 652164 840919

## PROCESS FOR PRODUCING 3,3',4,4'-TETRAMETHYLDIPHENYLMETHANE

Assignee: Mitsubishi Gas Chemical Co Inc JP Assignee Code: 56263

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254768 931019 US 832712 920207

## HIGHLY SILICEOUS POROUS CRYSTALLINE MATERIAL AND ITS USE IN CONVERSION OF OXYGENATES

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254767 931019 US 623585 840622

## HYDROXYLATION OF PHENOLS/PHENOL ETHERS

Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR Assignee Code: 11022

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254746 931019 US 930457 920819

## PRODUCTION OF CHLOROFLUOROCARBON-FREE, URETHANE-CONTAINING MOLDINGS HAVING A CELLULAR CORE AND A COMPACTED PERIPHERAL ZONE

Assignee: BASF AG DE Assignee Code: 07016

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254597 931019 US 981025 921124

## ZEOLITE SSZ-37

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254514 931019 US 906919 920630

## METHOD FOR REDUCING AUTOMOTIVE NOX EMISSIONS IN LEAN BURN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST USING A TRANSITION METAL-CONTAINING ZEOLITE CATALYST WHICH IS IN-SITU CRYSTALLIZED

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254322 931019 US 927108 920810

## CRYOSURGICAL INSTRUMENT WITH VENT HOLES AND METHOD USING SAME

Assignee: Cryomedical Sciences Inc Assignee Code: 23107

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5254116 931019 US 756287 910906

## VEGETABLE STORAGE DRAWER OF A REFRIGERATOR

Assignee: Samsung Electronics Co Ltd KR Assignee Code: 18179

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5253488 931019 US 898328 920615

## TOOTH RESTORATION COMPOSITION, STRUCTURES AND METHODS

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252697 931012 US 399591 890828

HOT GAS, REGENERATIVE, SUPPORTED H<sub>2</sub>S SORBENTS

Assignee: California Institute of Technology Assignee Code: 13190

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252528 931012 US 489315 900326

## ZEOLITE SSZ-32

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252527 931012 US 723236 910628

## ZEOLITE COMPOSITIONS

Assignee: Ethyl Corp Assignee Code: 28624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252345 931012 US 649417 910201

## METHOD OF RECOVERING AND STORING RADIOACTIVE IODINE BY FREEZE VACUUM DRYING PROCESS

Assignee: Doryokuro Kakunenryo Kaihatsu Jigyodan JP Assignee Code: 24625

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252258 931012 US 746818 910815

## AQUEOUS ZEOLITE-CONTAINING LIQUID DETERGENT STABILIZED WITH AN ELECTROLYTE MIXTURE

Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252244 931012 US 838443 920306

## PROCESS FOR UPGRADING GASOLINES AND OTHER HYDROCARBON MIXTURES

Assignee: ABB Lummus Crest Inc Assignee Code: 25715

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252197 931012 US 952352 920928

## NEUTRAL BLUE ZIRCONIUM-VANADIUM PIGMENTS

Assignee: Degussa DE Assignee Code: 23568

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5252126 931012 US 59581 930512

## PROCESS AND APPARATUS FOR REDUCING THE AIR COOLING AND WATER REMOVAL REQUIREMENTS OF DEEP-LEVEL MINES; EXTENDING THE WORKING DEPTH

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5251458 931012 US 746893 910819

## PROCESS FOR PREPARING UNSATURATED CARBOXYLIC ACID OR ESTER THEREOF

Assignee: Mitsubishi Gas Chemical Co Inc JP Assignee Code: 56263

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5250729 931005 US 445543 891204

## PROCESS FOR PRODUCING TRIAZINE COMPOUNDS

Assignee: Idemitsu Kosan Co Ltd JP Assignee Code: 41009

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5250686 931005 US 868727 920414

## METHOD FOR TREATMENT OF CATALYSTS USING DENITRIFYING BACTERIA

Assignee: Geo-Microbial Technologies Inc Assignee Code: 24431

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5250483 931005 US 887011 920522

## PROCESS FOR MAGNETIC BENEFICIATING PETROLEUM CRACKING CATALYST

Assignee: Chicago, University of Assignee Code: 00395

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5250482 931005 US 933497 920820

## EXTENDED CYCLE-LIFE METAL HYDRIDE BATTERY FOR ELECTRIC VEHICLES

Assignee: Ergenics Inc Assignee Code: 12162

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5250368 931005 US 978815 921119

REDUCING AQUEOUS BORON CONCENTRATIONS WITH REVERSE OSMOSIS MEMBRANES  
OPERATING AT A HIGH PH

Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5250185 931005 US 877689 920501

## HYDROCARBON CONVERSION WITH ZSM-22 ZEOLITE

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5248841 930928 US 373453 820430

## MIXED ZEOLITES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

Assignee: Corning Inc Assignee Code: 21045

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5248643 930928 US 980487 921123

## CATALYTIC CRACKING CATALYSTS AND ADDITIVES

Assignee: Grace, W R &amp; Co-Conn Assignee Code: 20513

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5248642 930928 US 928391 920812

## ZEOLITE LZ-276 AND PROCESS FOR PREPARING SAME

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5248491 930928 US 812510 911220

## NATURAL GAS TREATING SYSTEM

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5248488 930928 US 808793 911212

## GAS STORAGE PROCESS

Assignee: Cleveland State University Assignee Code: 28877

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5247971 930928 US 856357 920323

## PREPARATION OF AMINOPROPIONITRILES

Assignee: BASF AG DE Assignee Code: 07016

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5247120 930921 US 921660 920730

PHOSPHINOALIPHATICSILANE CATALYSTS FOR PREPARATION OF  
BETA-CYANOALKYLSILANES

Assignee: Dow Corning Corp Assignee Code: 24720

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5247110 930921 US 998708 921230

## PLASTIC MULTILAYER VESSEL

Assignee: Toyo Seikan Kaisha Ltd JP Assignee Code: 85308

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5246753 930921 US 550581 900710

# 『ゼオライト』分野別総目次

## Vol.1(1984) ~ Vol.10(1993)

(注, R: 解説, T: トピックス)

### Geology (地質学)

- R ゼオライト(沸石岩)の産状とその利用, 湊 秀雄(兵庫教育大) 2, (3), 1(1985)  
 R 天然ゼオライトと石油地質学, 飯島 東(東大) 4, (2), 4(1987)  
 R ニュージーランドのゼオライト, 鮫島輝彦(オークランド大) 6, (2), 19(1989)  
 R 新第三紀海成層中の沸石化作用と泥質岩の圧密, 佐々木詔雄(三井石油開発) 9, (2), 1(1992)

### Mineralogy (鉱物学)

- R 天然ゼオライトについて - 鉱物組成, 特性および利用 -, 鳥居一雄(東北工試) 1, (4), 1(1984)  
 R 天然シリカゼオライト - dachiardite group および heulandite group の鉱物学的性質 -, 西戸裕嗣(岡山理大蒜山研) 2, (2), 1(1985)  
 R ゼオライトの成長と結晶構造, 秋月瑞彦(東北大理) 3, (1), 11(1986)  
 R 天然ゼオライトの化学組成変化, 須藤俊男 3, (3), 17(1986)  
 R 島根県隠岐郡西ノ島町国産沸石類の化学組成, 加藤 昭(国立科学博物館) 4, (1), 2(1987)  
 R Fibrous Zeolites の鉱物化学, 山崎淳司, 大塚良平(早大理工) 5, (3), 10(1988)

### Synthesis (合成)

- T 高シリカ型モルデナイトとその応用, 前島次男(東燃) 1, (2), 7(1984)  
 T 新規ゼオライト合成の一つの試み, 西島裕明, 浅岡佐知夫, 近藤忠美, 鈴木功(千代田化工) 1, (4), 13(1984)  
 T 新組成ゼオライト: リン酸アルミニウムモレキュラーシーブ, 畠田 公(埼玉大教育) 2, (1), 13(1985)  
 R ハイシリカゼオライトの合成と分離剤としての応用, 井川一成(東ソー) 2, (4), 9(1985)  
 R 中国におけるゼオライトの合成および構造の研究, Pang WenQin, Xu RuRen, Lin BinXiong\* (吉林大, 北京大\*) 3, (3), 1(1986)  
 R 火山灰シラスを原料とするゼオライトの合成, 吉田 章(九工試) 4, (3), 1(1987)  
 T VPI-5, 18員環を有する分子篩, 八嶋建明(東工大理) 5, (2), 26(1988)  
 R ゼオライトの迅速結晶化法, 乾 智行(京大工) 5, (4), 12(1988)  
 R ゼオライトの合成とキャラクタリゼーション, 井川一成(東ソー) 6, (1), 2(1989)  
 R 粘土層間架橋多孔体, 合成と吸着特性, 山中昭司, 服部 信(広島大工) 6, (2), 10(1989)  
 R NaK-Ca 置換系における Heulandite の合成, 中島和一(神戸大教育) 7, (4), 1(1990)  
 R 天然ゼオライトから合成ゼオライトへの変換, 後藤義昭(龍谷大理工) 7, (4), 7(1990)  
 R 粘土鉱物への有機化合物のインターカレーション, 小川 誠, 菅原義之, 黒田一幸, 加藤忠蔵 (早大理工) 8, (1), 9(1991)  
 R モンモリロナイト/ナイロン複合化合物, 福岡喜章(豊田中研) 8, (3), 1(1991)  
 R 粘土鉱物の水熱合成, 水谷 義(京大工) 9, (3), 8(1992)  
 R ゼオライト膜の調製とその性質, 佐野庸治(北陸先端科技大) 10, (2), 1(1993)



## ■ Ion Exchange and Modification

### (イオン交換および修飾)

- T CVD 法による新機能ゼオライトの合成, 丹羽 幹, 村上雄一(名大工) 2, (4), 17(1985)
- R バイメタルクラスターをゼオライト細孔内に分子構築する - その構造と触媒機能 -, 市川 勝(北大触媒セ) 10, (1), 9(1993)

## ■ Structure, Theory (構造, 理論)

- T ゼオライト格子の結合は容易に切れる! 高石哲男(豊橋技科大) 1, (1), 18(1984)
- R モルデナイト - AgI 包接化合物の感光性 -, 廣野卓志(NTT基礎研) 4, (4), 18(1987)
- R Heulandite 型骨格構造を持つゼオライトの陽イオンと水分子の分布およびその熱安定性について, 杉山和正, 竹内慶夫\*(東北大選製研, 日大文理\*) 5, (1), 2(1988)
- R モルデナイトの細孔中の一次元カルコゲン鎖, 遠藤裕久, 八尾 誠(京大理) 5, (2), 1(1988)
- R Molecularly Engineered Layered Structures: An Emerging Technology, D.L. King and P.H. Kilner (Catalytica Inc.) 6, (1), 19(1989)
- R ゼオライト類縁化合物, 新 重光(物質工研) 6, (3), 14(1989)
- R ハイドロタルサイト類の性質と応用, 宮田茂男(海水化学研) 8, (4), 7(1991)
- R ゼオライト骨格中の Al の規則分布, 高石哲男(豊橋技科大名) 9, (3), 1(1992)
- R Structural Properties of Some MFI/Sorbate Complexes, B.F. Mentzen (Laboratoire de Physicochimie Minérale IA) 10, (2), 17(1993)

## ■ Characterization (キャラクタリゼーション)

- R 固体高分解能 NMR によるゼオライトのキャラクタリゼーション, 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光 (千代田化工) 2, (1), 1(1985)
- R 電子顕微鏡を用いたゼオライトの微細構造観察, 寺崎 治, 渡辺伝次郎(東北大理) 2, (4), 1(1985)
- R  $^{129}\text{Xe}$  NMR 法によるゼオライトの特性把握, 伊藤太郎(北大) 6, (3), 5(1989)
- R Cubic-hexagonal-faujasite の intergrowth を観る, 大砂 哲(いわき明星大理工) 9, (1), 15(1992)
- R 層状粘土鉱物および層間化合物の固体NMR, 林 繁信(物質工研) 10, (3), 20(1993)

### 《特集》『ゼオライトのキャラクタリゼーション技術における最近の進歩』

- R XRD によるゼオライト結晶構造の解析, 加藤正直(豊橋技科大) 10, (4), 3(1993)
- R ゼオライトの固体酸性の測定法 - アンモニアの昇温脱離とピリジン吸着 -, 丹羽 幹(鳥取大工) 10, (4), 7(1993)
- R 吸着カロリメトリーによるゼオライトの研究, 堤 和男(豊橋技科大) 10, (4), 11(1993)
- R 固体 NMR のゼオライトへの応用 - 最近の話題 -, 中田真一(千代田化工) 10, (4), 16(1993)
- R ゼオライトの電子顕微鏡観察, 寺崎 治(東北大理) 10, (4), 21(1993)
- R XPS によるゼオライトのキャラクタリゼーション, 岡本康昭(阪大基礎工) 10, (4), 27(1993)
- R 原子間力(AMF)によるゼオライトの表面形態観察と構造解析, 小宮山政晴(山梨大教育) 10, (4), 33(1993)
- R 天然ゼオライトの化学分析値の評価 - 特に堆積岩中の斜沸石-輝沸石系ゼオライトについて, 萩原成騎(東大理) 10, (4), 39(1993)

## ■ Adsorption and Separation, Diffusion (吸着および分離, 拡散)

- R ゼオライトによる芳香族化合物の吸着分離 - 日本の公開特許の傾向 -, 金敷利隆(保土谷化学)  
4, (4), 12(1987)
- R ゼオライトによる半導体ガスの精製, 伊藤正義, 安部智弘(三井東圧)  
5, (4), 1(1988)
- R セシウムイオン導入ゼオライト-Aの水素吸蔵及び脱蔵, 木藤 晃, 石井英一(阪工試)  
5, (4), 7(1988)
- R ゼオライトを用いたヒートポンプ, 田尻耕治, 朝比奈正, 小坂岑雄(名工試)  
6, (2), 1(1989)
- R ZSM-5 ゼオライト系における物理吸着サイト, 山崎達也, 荻野義定(東北大工)  
6, (4), 1(1989)
- R 吸着測定によるゼオライトの固体酸特性の解析, 西宮康二, 堤 和男(豊橋技科大)  
6, (4), 14(1989)
- R ガスのゼオライト細孔内の拡散測定の実状, 安田祐介(富山大理)  
6, (4), 24(1989)
- R ゼオライト固体触媒の特異な拡散現象と形状選択性, 橋本健治, 増田隆夫(京大工)  
8, (2), 1(1991)
- R 極低温物理におけるゼオライトの利用, 和田信雄(東大教養)  
8, (4), 1(1991)
- R Capillarity Phenomena and Metal-Dielectric Interaction in Zeolite Channels, V.N. Bogomolov  
(Ioffe Phys. Tech. Inst., Russia)  
10, (3), 28(1993)

## ■ Catalysis (触媒反応)

- T シー・ワン大型プロジェクトにおけるゼオライト触媒の研究, 菊地英一(早大理工)  
1, (2), 8(1984)
- R ゼオライト触媒について -特に工業触媒としてのゼオライト-, 西村陽一(触媒化成)  
1, (3), 1(1984)
- R ゼオライト触媒と低級オレフィン合成, 高谷晴生(化技研)  
3, (2), 1(1986)
- R クリノプチロライトの表面修飾と触媒作用, 新田昌弘(北大工)  
3, (2), 13(1986)
- R 液相有機合成とゼオライト, 尾中 篤, 泉 有亮(名大工)  
3, (3), 24(1986)
- R 鉄を含有したゼオライトの触媒作用, 日高節夫, 仁田健次(出光興産)  
4, (1), 7(1987)
- R FCC 触媒としてのゼオライトについて, 増田立男(触媒化成)  
4, (2), 12(1987)
- R ゼオライト触媒の形状選択性を利用したジメチルアミンの製造, 深津道夫(日東化学)  
5, (1), 15(1988)
- R 特許からみたゼオライト触媒技術の始まり, 井上武久(東レ)  
5, (2), 6(1988)
- R 高オクタン価 FCC ガソリン製造におけるゼオライトの役割, 高野 泉, 井田孝徳(触媒化成)  
5, (2), 15(1988)
- R テルペノイド合成におけるゼオライトの利用, 藤原義人, 野村正人(近大工)  
5, (3), 1(1988)
- R 粘土層間化合物の触媒作用, 松田 剛, 菊地英一(早大理工)  
5, (3), 18(1988)
- T ニュージーランドでの GTG (Gas-to-Gasoline) プラントの実状, 酒井敏幸(日本モービルカタリスト)  
5, (4), 19(1988)
- R The Science and Technology of Shape Selective Catalysis in Zeolites, S.M. Csicsery  
7, (1), 1(1990)
- R 一酸化窒素の接触分解とゼオライト, 岩本正和(北大触媒化セ)  
7, (1), 9(1990)
- R 触媒素材としての合成粘土 -その特徴を探る-, ト部和夫, 泉 有亮(名大工)  
7, (1), 19(1990)
- R ルテニウム錯体担持ゼオライトによる一酸化炭素の水素化反応, 辰巳 敬(東大工)  
7, (2), 1(1990)
- R ゼオライト触媒を用いるシクロヘキサンの水和によるシクロヘキサノールの製造法, 河野正志, 石田 浩\*  
(日本エラストマー, 旭化成\*)  
8, (2), 12(1991)
- R 銅イオン交換ゼオライトの還元・酸化挙動と活性化, 松本泰重(長崎大教養)  
8, (3), 7(1991)
- R ビフェニル及びナフタレンのアルキル化反応におけるゼオライト触媒の選択性, 杉 義弘(化技研)  
9, (1), 3(1992)
- T Z-Forming Process の開発, 近藤忠美, 井上慎一, 平林一男\*, 柴田俊二\* (千代田化工, 三菱石油\*)  
9, (1), 20(1992)

- T 天然ゼオライトを触媒に用いたオレフィンの生成 - 固体酸触媒の化学教材としての利用 -, 野村正幸  
(大館鳳鳴高) 9, (1), 24(1992)
- T ゼオライト触媒による悪臭分子の酸化分解除去, 奥原敏夫, 御園生誠(東大工) 9, (3), 29(1992)
- R 高活性ゼオライト系脱硫触媒の開発, 杉岡正敏(室蘭工大工) 10, (3), 1(1993)
- R セピオライトの触媒作用, 北山淑江(新潟大工) 10, (3), 13(1993)

## Application (応用)

- R 洗剤用ゼオライトについて, 小川政英(水澤化学) 1, (1), 9(1984)
- R ゼオライトの工業的利用とその展開, 有家潤二, 井川一成(東ソー) 1, (2), 1(1984)
- T ゼオライトの放射性廃液の処理への応用, 菅野卓次(東北大名) 1, (3), 7(1984)
- T 合成樹脂添加剤としてのゼオライトの利用, 柏瀬 弘之, 三田宗雄, 森下敏彦(日本化学工業) 1, (4), 10(1984)
- T COPISA システムについて, 松井滋夫, 林 茂樹, 桜谷敏和\*, 藤井徹也\*(大阪酸素, 川鉄\*) 1, (4), 15(1984)
- R モレキュラーシーブを用いた新しい DRING PROCESS: Adsorptive Heat recovery Process (AHR Process) に就いて, 老後 英(ユニオン昭和) 2, (2), 9(1985)
- R 天然ゼオライトに依る水処理, 河 紀成(韓国釜山開放大), 鈴木基之(東大生研) 2, (3), 12(1985)
- R ゼオライトと土壤肥料, 渡辺邊裕(農水省農業研セ) 3, (1), 3(1986)
- R ゼオライトによる PSA 酸素製造装置, 広岡永治(昭和電工) 3, (3), 7(1986)
- R 食品の真空凍結乾燥における天然ゼオライト利用, 高坂彬夫(山形大工) 3, (3), 12(1986)
- R 神鋼式高純度 N<sub>2</sub>-PSA 装置の性能, 船田一郎, 三田敏雄(神戸製鋼) 4, (2), 1(1987)
- R 我が国における天然ゼオライト生産, 利用, 開発の現状, 佐藤徹雄(新東北化学工業) 4, (3), 10(1987)
- R 抗菌性ゼオライト - バクテリアの概説 -, 萩原善次, 安藤 聡\*(萩原技研, 鐘紡\*) 4, (4), 1(1987)
- R 修飾ゼオライトによる CO 分離回収技術, 長田 容, 田島一夫(日本鋼管中研) 5, (1), 10(1988)
- R 合成ゼオライトの新分野における応用, 中澤忠久(水澤化学) 5, (2), 21(1988)
- T ZSM-5 触媒による廃プラスチックからの燃料回収, 酒井敏幸(日本モービルカタリスト) 5, (3), 27(1988)
- R エチレン制御による農産物の鮮度保持, 漆崎末夫(農水省) 6, (1), 10(1989)
- R 市場から見たゼオライト, 小山田晃雄(東ソー) 6, (3), 1(1989)
- R ゴム配合剤としてのゼオライトの利用, 柏瀬弘之, 佐藤源一, 三田宗雄(日本化学工業) 7, (2), 10(1990)
- R 天然ゼオライトの高機能化 - ポリマーとの複合化による新材料開発 -, 板橋 修, 後藤富雄(東北工試) 7, (3), 1(1990)
- R 天然ゼオライトの農業利用 - ゼオライトの土壤改良効果 -, 後藤逸男(東農大) 7, (3), 8(1990)
- R 洗剤ビルダー用ゼオライトの新しい研究動向, 鶴田康生, 米山雄二(ライオン) 7, (3), 16(1990)
- R 繊維状ゼオライトの発癌性について, 神山宣彦, 森永謙二\*(労働省産業医総研, 大阪成人病セ\*) 8, (1), 2(1991)
- R 天然ゼオライトの建材化利用 - 呼吸性建材の開発 -, 松本 浩, 浦山良一(新東北化学工業) 8, (1), 16(1991)
- T 秋田県産天然ゼオライトなどの高度利用, 進藤綱司, 吉田 徹\*(秋田県商工労働部, 秋田県工技セ) 8, (2), 18(1991)
- T 島根県における天然ゼオライト高度利用プロジェクト, 野田修司(島根県工技セ) 8, (2), 20(1991)
- R 天然ゼオライトの遠赤外放射材料への応用, 吉村 昇(秋田大鉱山) 8, (4), 17(1991)
- R ゼオライト系吸着剤の圧力スイング法(PAS)への利用, 泉 順(三菱重工) 9, (2), 12(1992)
- R チタン酸カリウムウィスカー, 成田祐喜, 近内秀文(川鉄工業技研) 9, (3), 15(1992)
- R 秋田県産非金属鉱物の新しい高度利用技術, 吉田 徹, 鎌田 悟, 菅原 靖, 工藤 素(秋田県工技セ) 9, (4), 1(1992)

- R 循環流動層式 PTSA 炭酸ガス分離プロセス, 高塚 透, 梶山隆一郎, 下山義和, 柴垣鉄夫\*(千代田化工, 北陸電力\*) 9, (4), 12(1992)
- R 合成ゼオライトの用途及び市場動向, 今福繁久, 小川政英(水澤化学) 10, (1), 26(1993)

# Address, Essay, Vista, etc.

## (巻頭言, 随想, 展望, 他)

- ・ゼオライト研究会発足にあたって, 小泉光恵(初代会長/阪大産業科学研) 1, (1), 1(1984)
- ・ゼオライトに関する国際会議の変遷と日本開催の意義, 小泉光恵 1, (1), 5(1984)
- ・ゼオライトとの出会い, 原 伸宜(東工大名) 2, (2), 14(1985)
- ・年の始めにあたって, 小泉光恵 3, (1), 1(1986)
- ・7th IZC をふりかえって, 小泉光恵 3, (4), 1(1986)
- ・新春を迎えて, 小泉光恵 4, (1), 1(1987)
- ・会長就任にあたっての御挨拶, 富永博夫(第2代会長/東大工) 5, (1), 1(1988)
- ・伸びゆく JAZ へ, 中澤忠久(副会長/水澤化学) 6, (1), 1(1989)
- ・会長就任に際しての御挨拶, 飯島 東(第3代会長/東大理) 7, (1), 1(1990)
- ・90年代のゼオライト研究について, 西村陽一(副会長/触媒化成) 8, (1), 1(1991)
- ・21世紀のゼオライト研究会, 村上雄一(第4代会長/名大工) 9, (1), 1(1992)
- ・世界に翔くゼオライト研究会へ, 吉谷川亮(副会長/東ソー) 10, (1), 1(1993)
- ・10周年に想う, 富永博夫(埼玉工業大) 10, (1), 2(1993)
- ・思い出再び, 原 伸宜(東工大名) 10, (1), 3(1993)
- ・ゼオライトとの出会い, 小泉光恵(龍谷大理工) 10, (1), 6(1993)

## ゼオライト研究会法人会員名簿

(平成6年1月現在)

旭化成工業(株)	東洋シーシーアイ(株)
出光興産(株)	東レ(株)
イハラケミカル(株)研究所	特殊機化工業(株)
エヌ・イーケムキャット(株)	日揮(株)
奥多摩工業(株)	日東化学工業(株)
花王(株)	日本化学工業(株)
鹿島建設(株)技術研究所	日本ケッチェン(株)
川崎製鉄(株)技術研究本部	日本鋼管(株)中央研究所
興亜石油(株)	日本酸素(株)
(株)神戸製鋼所	日本石油(株)
(株)コスモ総合研究所	日本ビルダー(株)
品川燃料(株)	日本モービルカタリスト(株)
昭和シェル石油(株)	バイエル(株)
触媒化成工業(株)	富士シリシア化学(株)
新東北化学工業(株)	富士石油(株)
新日本製鐵(株)機械・プラント事業部	北陸電力(株)
(株)ジャパン・エナジー	保土谷化学工業(株)
住友化学工業(株)	丸善石油化学(株)
住友金属鉱山(株)中央研究所	水澤化学工業(株)
住友商事(株)	三井鉱山(株)
ゼネラル石油化学工業(株)	三井東圧化学(株)
武田薬品工業(株)応用技術研究所	三菱化成(株)総合研究所
千代田化工建設(株)	三菱重工業(株)長崎研究所
帝人(株)	三菱石油(株)
デグサジャパン(株)	三菱油化(株)
東京ガス(株)	ヤマホ工業(株)
東ソー(株)東京研究センター	ユニオン昭和(株)
東ソー(株)ファインケミカル事業部	ライオン(株)
東北電力(株)応用技術研究所	

## — 編集後記 —

ゼオライトニュースレターの創刊以来、満10年が経過しました。7th IZCの支持母体としてのゼオライト研究会の発足、その事業のひとつとしてのニュースレターの発刊に至るまでの過程が、ついきのうのこのように思い出されます。この間、先輩編集委員の諸先生方のご尽力と解説記事を執筆していただいた多くの著者のご好意のおかげで、ニュースレターは徐々に厚みを増しつつ、充実した紙面を提供してきました。本号には10年間の総目次を掲載しました。私自身も「それについてはニュースレターのどこかで見たぞ。」という時、これは助かると思った次第です。

次の10年が経過した時にも皆様に喜んで読んでいただけるニュースレターでありつづけるべく、編集委員一同努めたいと考えております。そのためには、解説だけでなく文献や特許紹介、他学会関係などを含めすべての記事について、率直なご意見、ご感想（役立つとか無駄だからやめたらとか、難解だとかよく分かったとか、あの新しいゼオライトについての解説が欲しいとか、こんな欄を新設したらとか、どんなことでも）編集委員あるいはその周囲の人までお聞かせ願えれば幸いです。限られたスペースをより有効に活かすために、少しづつではありますが紙面を刷新して行きたいと考えております。本号は英文名をごくわずか変更した(sをつけた)にとどまりましたが。(T.T.)

## 「ゼオライト」編集委員

辰 巳 敬 (委員長 理事 東大工)	
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)	中 田 真 一 (千代田化工建設)
荻 原 成 騎 (東大理)	仁 田 健 次 (出光興産)
後 藤 義 昭 (龍谷大理工)	森 下 悟 (東ソー・ゼオール)
佐 藤 洋 (住友化学工業)	八 嶋 建 明 (東工大理)
多 田 国 之 (東レ)	山 崎 淳 司 (早大理工)
寺 崎 治 (東北大理)	

ゼオライト Vol.11, No.1 平成6年2月25日発行

発 行 ゼオライト研究会

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