

Vol.11  
No. 3  
1994

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS



---

### 目 次

---

- 解 説 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  
.....竹内辰郎, 毛利元哉...121
- 解 説 ペンタシル型ゼオライトの  
酸性質制御と触媒作用に関する研究(抜粋)  
.....佐藤 洋...131

ゼオライト研究会  
Japan Association of Zeolite

---

レポート(137) 文献紹介(139) お知らせ(142)  
最近の公開特許から(147)

---



“Stilbite (スチルバイト) の結晶”

採取地：カナダ，ノバスコシア (Nova Scotia)

採取年月日：1992年7月13日

採取者：八嶋建明（東工大・理）

撮影者：原 伸宜（東工大・名誉）

（提供：東京工業大学理学部 八嶋建明）

## 《解 説》

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

竹内 辰郎，毛利 元哉

武田薬品工業株式会社生活環境事業部研究開発部

ゼオライトは、その特異な細孔構造により、触媒およびその担体として利用されている。そして、その使用形態としてはハニカム形状に成形して使われることが多い。しかし、ゼオライト粉末をハニカム形状に成形する際には二つの問題点を解決する必要がある。

その一つは、ゼオライト粉末が非可塑性粉末であり成形が非常に難しい事、二つ目は、ゼオライトの結晶構造が変化しない程度の温度範囲で焼成する必要があり、実用上十分な強度を持つハニカム成形物を得るのが難しい事が挙げられる。

筆者らは、上記の問題点を解決し実用に耐えるゼオライトハニカムの成形条件を検討した。その結果、土壤微生物の生産するバイオポリマーを可塑性付与剤として利用すること、および無機バインダーとして1:1層型と2:1層型の粘土鉱物の組み合わせを検討する事により、上記二つの問題点を解決した。

ここでは、以上の検討結果を報告すると共に、成形したゼオライトハニカムの応用例として、銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒による窒素酸化物(NO)の選択還元反応による分解試験結果を報告する。

## 1. はじめに

ゼオライトは、主成分がアルミノシリケートのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、天然鉱物として広く地球上に分布している。1954年頃からUCC社で、1969年頃からは我が国でも、細孔径の制御された合成ゼオライトが製造されるようになり、ガス吸着分離剤、乾燥剤、洗剤用ビルダー、石油の接触分解触媒などに利用されている。さらに、最近では消臭剤や抗菌剤などの高機能材料としての利用や、NO<sub>x</sub>の分解触媒としての用途も注目されている。

しかし、この夢多き有用な素材も、非可塑性粉体であるが故に、成形性に劣り、特にハニカムなどの複雑な形状品への成形は非常に難しい。故に成形性を改善し、用途に対応した成形品の製造が可能となれば、その用途は一段と広がると思われる。

他方、筆者らは、成形性に優れた天然の可塑性粘土に着目し、粘土中に存在する有機物の研究を行った。その結果、土壤中の微生物が産生するある種のバイオポリマー(多糖類)が可塑性付与剤として優れた機能を有している事を知見した。そして、工業的に生産されている土壤微生物由来の多糖類( $\beta$ -1,3

グルカン)を利用して、セラミックスの成形に適用可能な可塑性付与剤「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」を開発した<sup>1)</sup>。そして、これを用いたゼオライト粉末の成形を検討した。

ここでは、このバイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」の開発経緯とこれを用いたゼオライトハニカムの成形例を紹介する。そして、MFI型ゼオライトハニカムを例として、その応用例(NO<sub>x</sub>分解触媒)にまで言及し、今後の参考に供したい。

2. バイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」の開発経緯

## 2.1 粘土に含まれている有機物の解明

人類が初めて手掛けたセラミックスの成形は、粘土と水を用いた土器の成形である。この成形は、粘土に水を加えて練ると、可塑性が発現することに着目した方法である。この粘土に特有の可塑性を利用した成形は、その後、轆轤技術の発展により、陶磁器成形の基本として現在にまで受け継がれている。しかし、粘土の可塑性発現のメカニズムは、幾多の研究者の努力により、その神秘のベールが徐々に開かれつつはあるが、未だその詳細は解明されていないのが現状である。

そこで筆者らは、粘土の可塑性発現の原因物質と言われている可塑性粘土中の有機物に着目し研究を行った。粘土中の有機物と粘土の可塑性との関係についての研究は古くから行われている<sup>2)</sup>。前田らの研究では、粘土の可塑性発現の最大要因である粘土粒子表面の束縛水量を支配する各因子の度合は、腐植(有機物)と塩基>腐植(有機物)>>>塩基

の関係にある事を明らかにしている<sup>3)</sup>。

しかし、腐植(有機物)の内容は殆ど解明されていない。そこで、筆者らは粘土から有機物を抽出し、その正体を明らかにする事を試みた。

図1に、炭酸ガスを用いた超臨界抽出法により、信楽木節粘土から抽出した有機物のUV吸収値のクロマトグラムを示した。この図から、代表的な5種類のUV吸収ピーク(P<sub>1</sub>~P<sub>5</sub>)が出現している事が判明した。

表1には、4種の粘土についてP<sub>1</sub>~P<sub>5</sub>の出現状況を示した。ピークの強弱には差があるものの、各粘土に共通して、同じピークが出現しており同種の有機物の存在を示唆している。

表2には、各粘土からの有機物の抽出率を示したが、2~3 wt%の有機物が含有されていた。

表3には、広沢蛙目粘土についての、抽出処理前後の可塑性特性値の測定結果を示す(可塑性特性値の測定法は文献<sup>4)</sup>による)。抽出処理によって、可塑性特性値が低下しており、抽出された有機物が、可塑性発現の要因の1つと考えられる。

次に、この抽出物の構造解析を試みた。その詳細については省略するが、結論として特定の化合物を同定することは出来なかったが、ある種の多糖類の存在の可能性が推察された。この事が、可塑性付与剤としてのバイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」の開発の有意義なヒントになった。

## 2.2 土壌微生物の生産するバイオポリマー(多糖類)とその役割

古くから、粘土の成形性を向上させる手段として“ねかし”が行われている。“ねかし”効果の物理、化学的現象の解明は明らかでは無いが、経験的知見として、“ねかし”中の微生物の作用効果が言われており、また、粘土表面の保水力が時間の経過と共に増加するとも言われている<sup>5)</sup>。

試料量 : 1.0 G/BATCH  
抽出ガス : 炭酸ガス  
抽出時間 : 15 分  
抽出圧力 : 200 kg/cm<sup>2</sup>

抽出温度 : 40℃  
ガス流量 : 5 ml/min  
検出器 : UV DETECTOR 195 nm  
測定装置 : 日本分光(株) SUPER-100 型

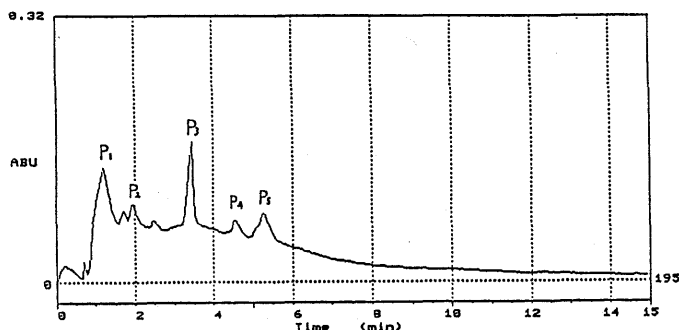


図1 信楽木節粘土(SI)の超臨界炭酸ガス抽出物のUV吸収の抽出時間変化

表1 各種天然粘土の吸光度ピークの出現状況

ピーク	R. T. (min)	HG	IS	SE	SI
P-1	1 10	△	△	◎	◎
P-2	1 50	△	△	○	○
P-3	3 30	◎	◎	◎	◎
P-4	4 30	○	○		○
P-5	5 10	○	○	○	○

R. T.: Retention Time (min)

◎ 強いピークが現れた

○ ピークが現れた

△ 形の崩れたピークが現れた

(粘土記号) HG: 広沢蛙目粘土

IS: 伊賀木節粘土

SE: 瀬戸木節粘土

SI: 信楽木節粘土

表2 各種天然粘土からの有機物の抽出率(重量%)

広沢蛙目	伊賀木節	瀬戸木節	信楽木節
3.26	3.38	2.31	3.16
	3.21	2.16	3.03
		2.25	

表3 超臨界抽出処理前後の粘土の可塑性特性値の変化

試料	抽出処理	可塑含水率(%)	保水率(%)	可塑性特性値(%)
広沢蛙目粘土	前	32.6	1.182	3.626
	後	33.4	1.052	3.149

これらの知見について、土壤微生物の一般的挙動から考察すると、粘土中の微生物は、土中の栄養源(有機物)を摂取、消化し、保水性の強い多糖類を細胞外へ代謝していると考えられている。

土壤中の多糖類の存在は、E.C.Lathropらによって立証されているが<sup>6)</sup>、この多糖類の役割は、微生物が自己の周囲を保水性の強い多糖類で覆う事により、急激な乾燥に耐えたり、他の微生物からの攻撃を防ぐのに役立っていると言われている<sup>7)</sup>。

更に、土壤中の多糖類の重要な役割として、土壤粒子の団粒化形成機能がある。これは、土壤中の植物根や微生物が生命保持活動を継続するのに必要な、空気や水を安定的に供給する為に、微細な土壤粒子を適度な大きさに団粒化し、土壤中に適当な空隙を作る機能である。土壤中の多糖類が、この団粒化作用に有効であるという報告は多い<sup>8~10)</sup>。

この土壤の団粒形成は表4に示した多糖類の機能に基づくものと考えられる。即ち、これらの機能は、セラミックス成形の基本にも通ずるものであり、微生物の生存本能に起因する代謝産物としての多糖類(バイオポリマー)の作用を理解する上で興味深いものである。

### 2.3 多糖類(バイオポリマー)の可塑性付与効果

前項までの検討結果から、筆者らは、保水性の強い天然多糖類にターゲットを絞り、セラミックス粉体への可塑性付与効果を検討した。可塑性の評価については、前出の文献<sup>4)</sup>に順じ可塑性値の測定を行った。測定結果の一例を表5、表6に示した。これらの結果より、土壤から採取された微生物が生産するバイオポリマーである多糖類(カードラン; $\beta$ -1,3-グルカン)を主成分とする「バイオポリ<sup>TM</sup>P」が可塑性付与剤として有効に作用することが判明した。

## 3. 可塑性付与剤としてのバイオポリマー「バイオポリ<sup>TM</sup>P」について

### 3.1 由来

「バイオポリ<sup>TM</sup>P」は、土壤微生物(*Alcaligenes faecalis*, var. *myogenes* 10C3K)によって、工業用として生産される多糖類(カードラン)を主成分とする組成物であり、特に無機粉体向けの成形助剤として開発されたものである<sup>11)</sup>。主成分のカードラン( $\beta$ -1,3-グルカン)の化学構造式を図2に示し<sup>12)</sup>、その一般的な性質の詳細を次項に示す。

表4 多糖類の団粒化機能

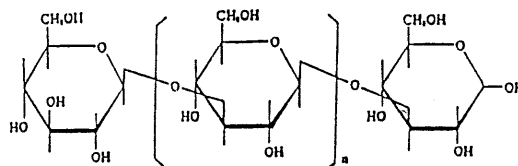
- |  |
|--|
| (1) 多糖類の長い直線性の分子が土壤粒子間に架橋作用を果たすこと。                                 |
| (2) 多糖類の分子が弾力性に富み、van der Waals力が効果的に発現するように土壤粒子との間に多数の接近点を持ちうること。 |
| (3) 水素結合をし易い水酸基を多数持つこと。  |
| (4) カルボキシル基を主とする酸基に富み、これが多価カチオンを介して粘土鉱物への吸着性を持つこと。                 |

表5 可塑性値測定例(1)

粉 体	添加多糖類	添加量 (wt%)	可塑性値 (wt%)
アルミナ (住友 AES-11)	キトサン	5.0	1.24
	コンニャクマンナン	5.0	0.91
	キシラン	5.0	1.06
	ローカストビーンガム	5.0	0.63
	グアーガム	5.0	0.65
	デキストラン	5.0	1.24
	プルラン	5.0	1.17
	バイオポリ <sup>®</sup> P	5.0	1.78
	無添加	0	0.33
伊賀木節粘土			2.56

表6 可塑性値測定例(2)

粉 体	添加多糖類	添加量 (wt%)	可塑性値 (wt%)
NZカオリン	バイオポリ <sup>®</sup> P	5.0	225
	無添加	0	0.8



$\beta$ -1,3-グルカン ( $n=400\sim500$ )

図2 カードランの化学構造式

### 3.2 一般的性質<sup>13, 14)</sup>

(1) 溶解性; 水及びほとんどの有機溶剤に不溶。アルカリ溶液、蟻酸、ジメチルスルフォキシドに溶ける。

(2) 熱凝固性; 水分散液を80℃以上に加熱すると、熱不可逆性のゲルを形成する。この性質を利用して、グリーン体の機械的強度を上げることが出来る。図3に加熱温度とゲル強度の関係を示す。

(3) フィルム形成能; 濃厚分散液はフィルム形成能があり、加熱ゲル化により、水不溶性のフィルム

を作成する事が出来る。

(4) 熱分解性；構成元素は、C, H, Oのみで、空気及び窒素雰囲気下で、500℃までの加熱でほぼ完全に分解する。図4に熱分析の結果を示す。

(5) 安全性；天然多糖類が主成分であり、きわめて安全である。

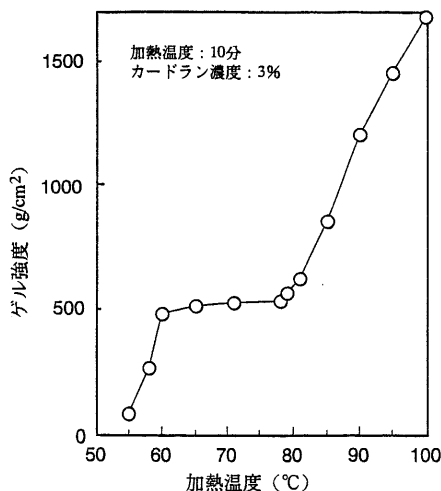


図3 カードランのゲル強度に対する加熱温度の影響

### 3.3 応用範囲

バイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」の可塑性付与剤としての応用範囲はきわめて広く、スラリー成形、可塑成形などに幅広く利用出来る。その概要を図5に示す。

尚、スラリー成形については、可塑性付与剤としてのカードラン以外に、解膠、分散剤としてペクチン系多糖類の開発検討も進めており<sup>15)</sup>、これらも併せて、成形方法に応じて、最適の組成物を適用する事が可能となってきている。

## 4. バイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」を用いたゼオライトのハニカム成形例

### 4.1 ゼオライトの成形の現状、およびその問題点

#### 4.1.1 成形の現状

ゼオライトはアルカリ又はアルカリ土類金属の含水アルミノケイ酸塩で古くから、吸着剤や乾燥剤として利用されている。特に、合成ゼオライトは、その細孔径制御が可能な事から、機能性材料として多方面で利用されており、本報告においても、断らぬ限りゼオライトとは合成ゼオライトを意味するものである。

さて、ゼオライトは多孔性で、その形状は一般的

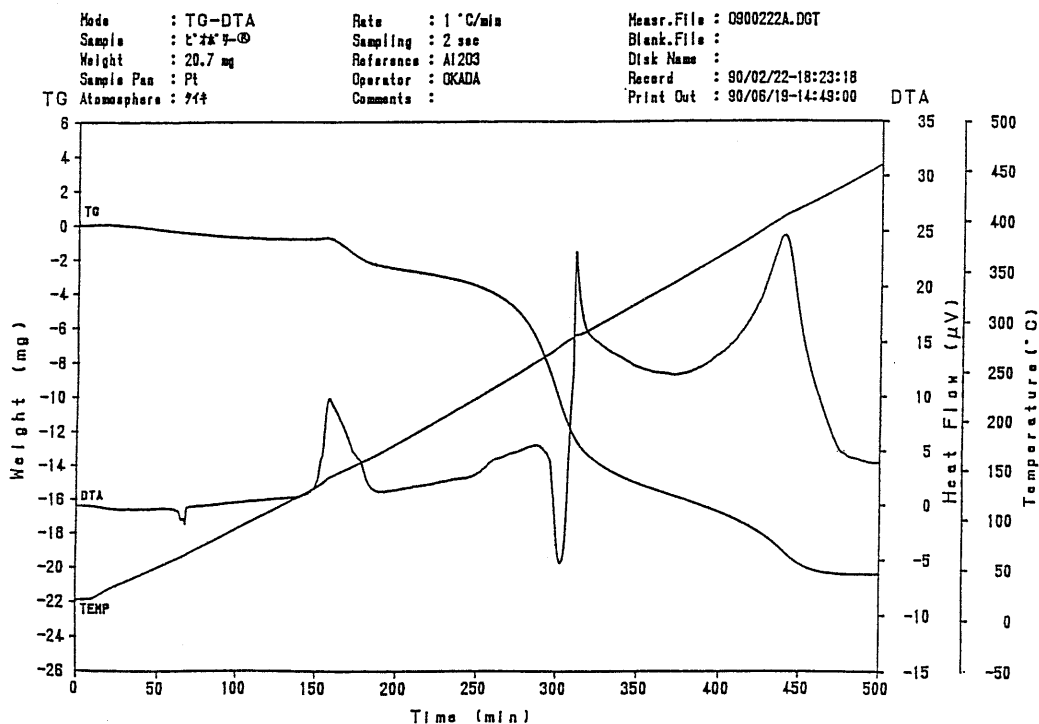


図4 熱分析の結果

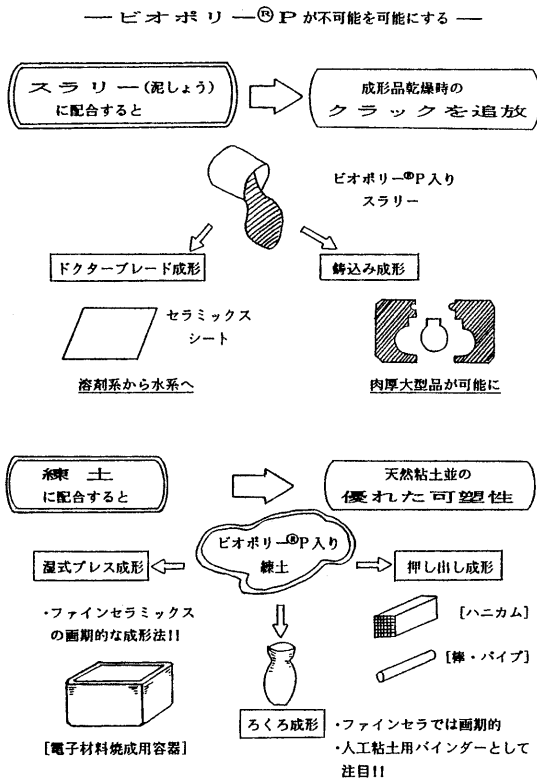


図5 バイオで作るセラミックス成形体

に立方体あるいは正八面体等の等方的形状で、粘着性の無い非可塑性粉体である。そのため、成形の難しい粉体である。

現在使用されているゼオライト成形品の形状と成形法の概要は大体以下の様である。

- (1) 約 50~100  $\mu\text{m}\phi$  の球状品(スプレードライ法)
- (2) 約 1~3 mm $\phi$  の球状品(転動造粒法, および押し出し成形後球状化する方法)
- (3) 柱状品(押し出し成形を基本としたペレタイザー造粒法)
- (4) 板状品(プレス成形法)
- (5) ハニカム成形品(押し出し成形法)

これらの成形においては、可塑性の無いゼオライト粉末単独での成形は困難であり、無機系、有機系の成形助剤の組み合わせに工夫を凝らして成形しているのが現状である。

#### 4.1.2 成形の問題点

ゼオライトの成形を行うにあたり問題点となるのは以下の点である。

- (1) ゼオライト粉末に可塑性が無い。
- (2) 乾燥時にクラックが発生し易い。

(3) ゼオライト粉末には自己焼結性が無い。

(4) ゼオライトの結晶構造が変化しない温度範囲で焼成する必要がある。

筆者らは、バイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」を利用する事により、上記の問題点を解決し、ゼオライトのハニカム成形体の製造を可能とした。以下に、その概要を説明する。

### 4.2 バイオポリマーを用いたゼオライトのハニカム成形

#### 4.2.1 ゼオライトのハニカム成形の現状

ゼオライトを固定床の触媒として利用する場合は、接触効率や圧力損失の面からハニカム形状として使用する事が好ましい。

ゼオライトをハニカム形状として使用方法の一つにアルミナやコージェライト等のセラミックスハニカム基材を支持体とし、その上にゼオライトスラリーをコート(ウオッシュコート)した後、乾燥、焼成して使用方法がある。しかし、この方法では単位体積当たりのゼオライト担持量が少なく、また、振動等によってゼオライトが支持体から剥離するという欠点が指摘されている。

そこで、ゼオライト自体をハニカム構造に成形する試みもあるが、前項に示した問題点が原因で成形が難しく、成形出来たとしても、成形体は脆弱で、しかもピッチが大きく(セル数が小さく)、壁厚の大きいものに限定されている。

#### 4.2.2 「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」を用いたゼオライトハニカムの成形

4.1.2 項で示した様なゼオライト成形の問題点を解決する為、筆者らはバイオポリマー「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」を利用すること<sup>16)</sup>、また、無機バインダーとして1:1層型と2:1層型の粘土鉱物の組み合わせを検討することを考えた。そしてこれらの問題点をひとつずつ解決して行った。

以下に、成形の問題点に対応した解決法について説明する。

##### (1) 可塑性の付与について

ゼオライトの成形で最も重要なポイントは非可塑性粉体であるゼオライト粉末に如何にして可塑性を付与し、成形性を向上させるかにある。

筆者らは、セラミックスの成形で実績のある「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」の可塑性付与機能を適用し、ゼオライト粉末の成形性を向上させた。

##### (2) 乾燥時のクラック防止について

「バイオポリマー<sup>TM</sup>P」の主成分であるカードランの



表7 ハニカム成形実験結果

ゼオライト	無機バインダー	水	ビオポリ ー®P	ハニカム 成 形	ハニカム 性 状
シルトンB* 70 wt%	ベントナイト 30 wt%	66 部	5 部	×	—
シルトンB 70 wt%	ハロイサイト 30 wt%	55 部	5 部	○	×
シルトンB 70 wt%	木節粘土 30 wt%	43 部	5 部	○	×
シルトンB 70 wt%	ベントナイト 5 wt% 木節粘土 25 wt%	53 部	5 部	○	○
シルトンB 70 wt%	ベントナイト 5 wt% ハロイサイト 25 wt%	55 部	5 部	○	○
MFI 70 wt%	ベントナイト 5 wt% 木節粘土 25 wt%	40 部	5 部	○	○

\* ハニカム成形 ○：押出し成形で良好なハニカム成形体を得られた。  
×：押出し成形においてハニカム成形体を得られなかった。

\* ハニカム性状 ○：焼成後もハニカムにひびや割れがなく十分な強度を保持していた。

×：焼成後、ハニカムが割れてしまった。

\* 註) シルトンB；水澤化学工業(株)製4A型ゼオライト

熱凝固性を利用して乾燥時のクラック防止法を開発した。即ち、押出し成形後の水分を含んでいる成形体を80℃以上に加熱し、成形体内部に存在するカードランをゲル化させ、十分な強度保持を行った後、乾燥し水分を除去する事でクラックの発生を防いだ。

尚、水分の存在下での加熱にはマイクロ波加熱(電子レンジ)が応用出来る。

(3)の自己焼結性の付与についても、また、

(4)のゼオライトの結晶構造が変化しない温度範囲(700℃以下の比較的低温)で焼成し強度の大きいハニカム成形体を得るための手段としても、無機バインダー(焼結助剤)として粘土鉱物を添加する事で解決した。

しかも、この粘土鉱物については、1:1層型粘土鉱物と2:1層型粘土鉱物の組み合わせ、およびその配合比率の最適化を検討することにより、

目的を達成する事が可能となった。

表7にハニカム成形における原料配合比率の例を、また、図6にはその成形フローシートを1例を示した。又、成形したハニカムを写真で示す。

## 5. MFI型ゼオライトハニカムのNO<sub>x</sub>分解触媒への応用

窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)は、人間の呼吸器や神経に障害を与える有害物質であると共に酸性雨の原因物質として植物への影響も大きく、その除去技術の開発が

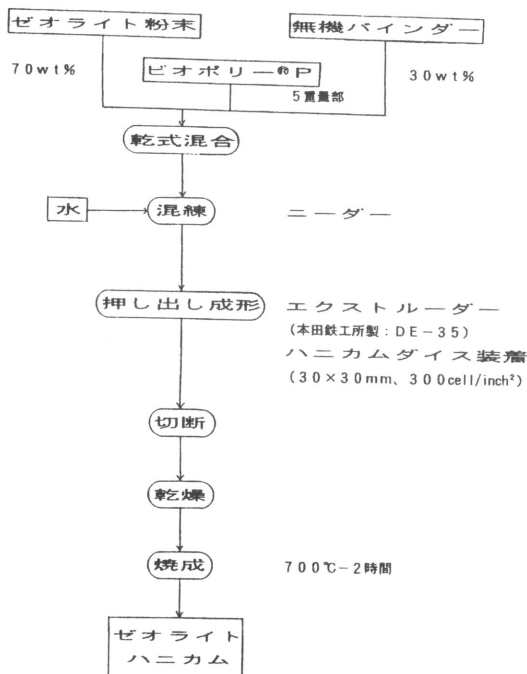


図6 ハニカムの製造フロー例

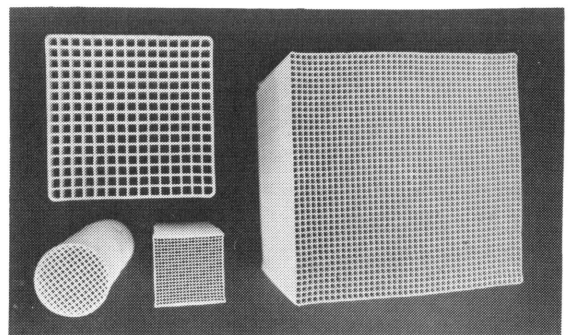


写真 ゼオライトハニカム



望まれている。

これらの問題に対し、岩本らは、MFI型ゼオライトのナトリウムイオンを銅イオンにイオン交換した銅-MFI型ゼオライト触媒が、炭化水素を還元剤としたNOの選択還元触媒として作用する事を報告した<sup>17)</sup>。その後この分野の研究は大いに進展し、各種の金属イオン交換ゼオライト触媒が提案された。しかし、これらの触媒を実用化するに当たっては、ゼオライトをハニカム形状に成形することが必要である。

筆者らは、前項までに述べたようにMFI型ゼオライト粉末をハニカム形状へ成形する技術を開発したので、このハニカムを用いて、窒素酸化物(NO)の選択還元触媒への適用の可能性について検討した。以下にその概要を報告する。

### 5.1 MFI型ゼオライトハニカムの性状

図6のフローシートに順じて成形、焼成したMFI型ゼオライトハニカムの性状についてその概要を示す。尚、使用したMFI型ゼオライトは、水澤化学工業(株)製で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 31$ のものである。

#### 5.1.1 焼成温度とBET表面積の関係

図7にハニカム成形体およびその原料粉末の焼成

- ・サンプル
  - ・MFI型ゼオライトハニカム
  - ・MFI型ゼオライト粉末
- ・ $\text{N}_2$  吸着式表面積測定装置  
(島津製作所 ASAP-2400)

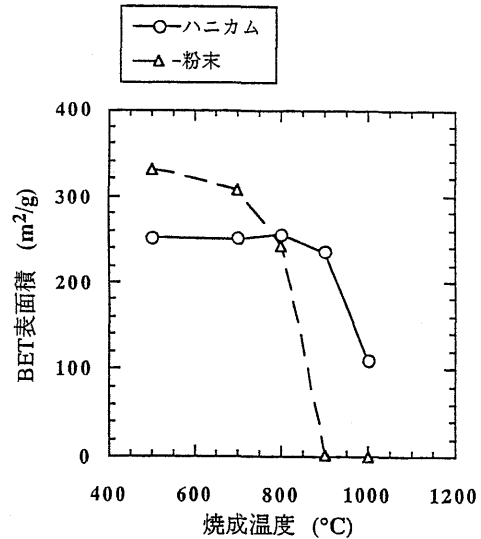


図7 焼成温度と BET 表面積

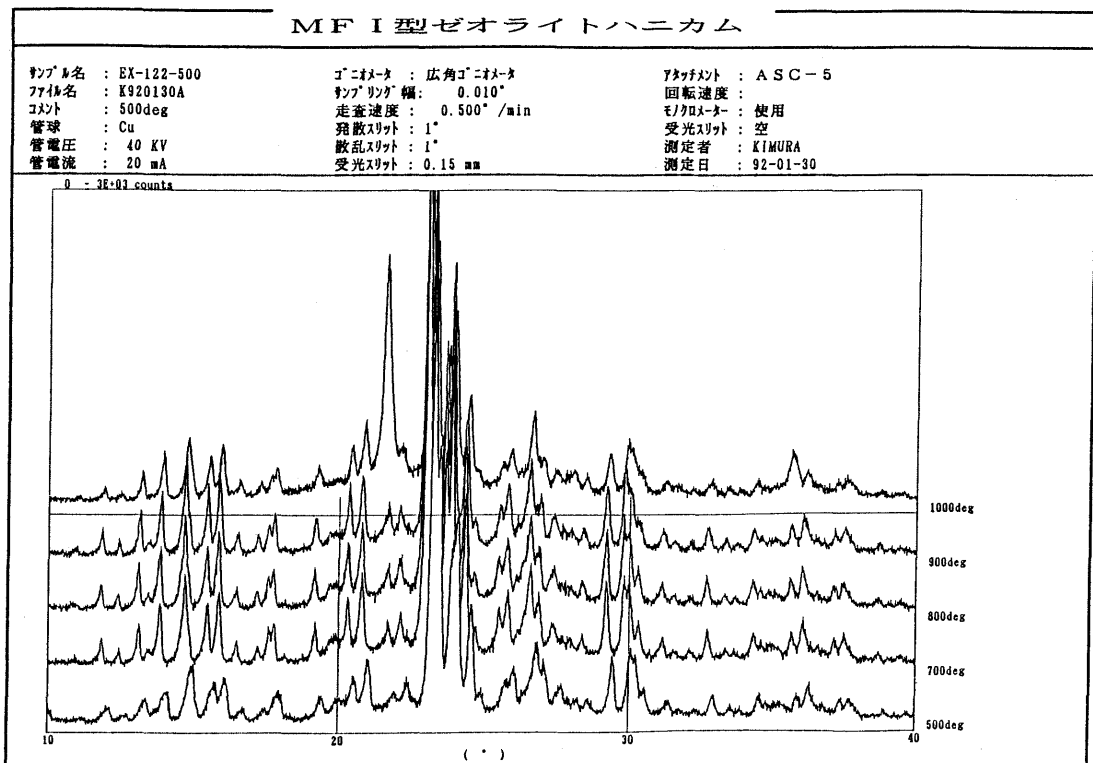


図8 ゼオライトハニカムのX線回折図

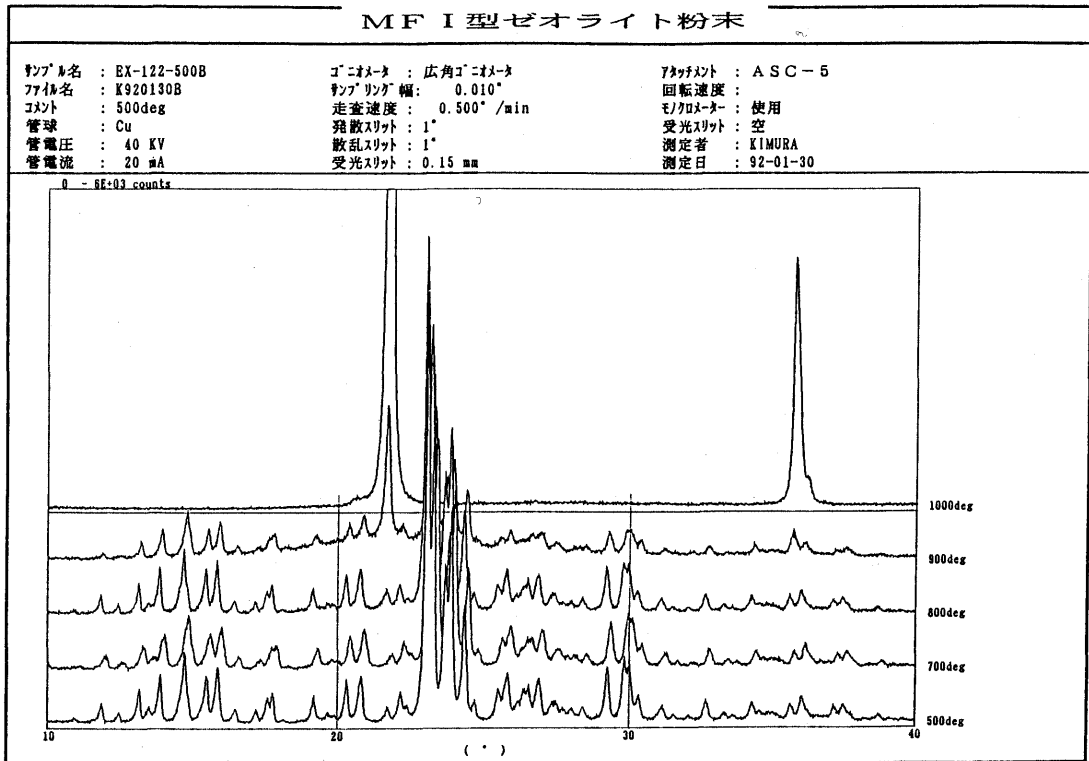


図9 ゼオライト粉末のX線回折図

温度とBET 表面積の関係を示した。  
MFI 型ゼオライト粉末を成形する事により、耐熱性が向上した。

### 5.1.2 X線回折図

図8にハニカム成形体を焼成する時の、焼成温度を変えた場合のX線回折図の変化について示す。900℃で焼成した場合でも、MFI 型ゼオライトの結晶構造が保持されている事が判る。

図9にはMFI 型ゼオライト粉末についての同様な変化について示す。ゼオライト粉末では、900℃で焼成した場合は結晶構造の一部は変化していた。

以上の結果からも、本ハニカム体は耐熱性が向上している事が判明した。

### 5.1.3 細孔分布

図10にハニカム成形体の細孔分布(ポロシメーターによる測定)を示した。

## 5.2 銅-MFI 型ゼオライトハニカム触媒の調製

筆者らの調製したMFI 型ゼオライト

### ・サンプル

MFI ゼオライトハニカム 100 cell/inch<sup>2</sup>  
160 "  
600 "

### ・ポロシメーター (島津製作所: オートポア 9220 型)

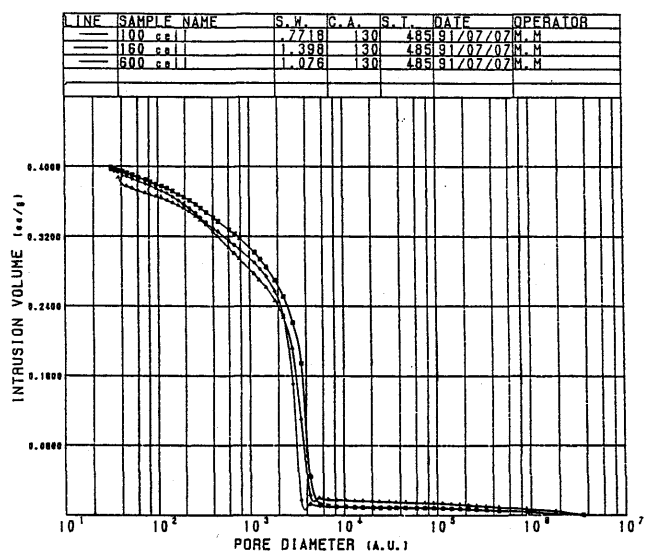


図10 ハニカムの細孔分布

ハニカムはNa型である。このNaをCuとイオン交換して得られるCu-MFI型ゼオライトハニカムがNOの選択還元触媒として有効である。図11にはCu-MFI型ゼオライトハニカム触媒の調製法を示した。

硝酸銅水溶液中でのイオン交換法については、浸漬法やカラム流通法が適用される。

カラム流通法によるイオン交換反応の結果の一例では、交換率75%の銅MFI型ゼオライトハニカムを得ている。

### 5.3 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒による窒素酸化物(NO)の選択還元反応

前項で調製した銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒によりNOの選択還元反応を行った。以下にその概要を示す。

#### 5.3.1 実験方法

反応には常圧固定床流通式反応装置（ベスト測器製）を用いた。

ハニカム(300 cell/inch<sup>2</sup>, 20 mmφ×30 mmL, 9.4 ml)を反応容器に充填し、反応ガスを流速 6.67 l/min (空間速度; 42000 h<sup>-1</sup>), 反応温度150~500℃で流通させ、触媒層前後のガス濃度を化学発光式NO<sub>x</sub>計(BCL-551AS; ベスト測器製)およびガスクロマトグラフ(島津GC-14A, 検出器: TCD)を用いて測定した。尚、還元剤にはプロピレンを用いた。反応ガス組成は以下の如し。

NO: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 10%

H<sub>2</sub>O: 10%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1000 ppm

(N<sub>2</sub> balance)

また、反応は150℃から500℃まで50℃間隔で行い、各温度で反応ガス中のNO濃度が一定になった点を測定点とした。

#### 5.3.2 実験結果

Cu担持量: 1.66 wt%のCu-MFI型ゼオライトハニカム触媒による、前項記載の実験条件下でのNO還元反応を行った。図12にNO転化率の、また図13にはプロピレンの炭酸ガス等への転化率の反応温度依存性を示した。

図から明らかな如く、本ハニカム触媒は300℃~400℃の温度範囲で高いNO分解活性を示した。

### 6. おわりに

以上、土壌に由来する微生物の生産するバイオポリマー「バイオポリ<sup>TM</sup>P」の、ゼオライト成形への適用について、その開発の経緯から応用例としての

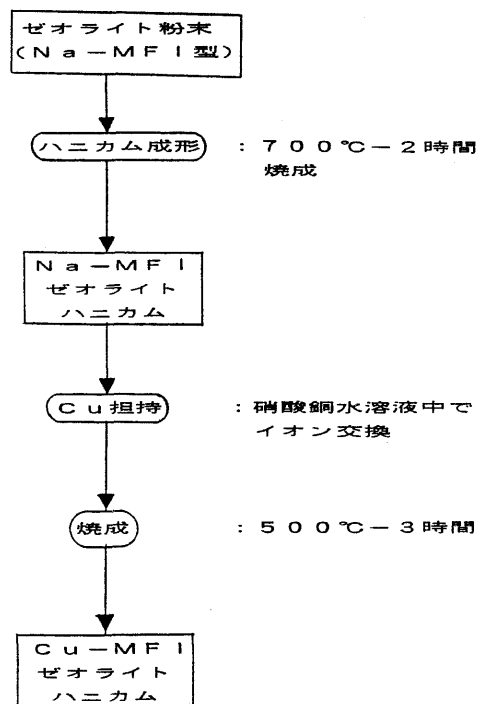


図11 Cu-MFIゼオライトハニカムの調製法

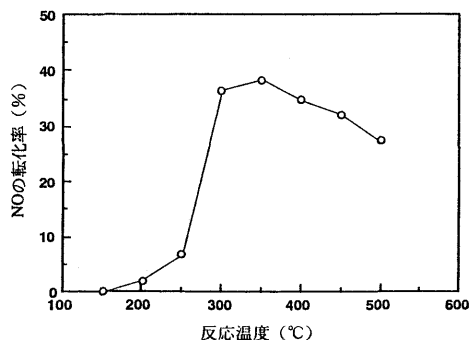


図12 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒によるNO分解実験結果(NO転化率)

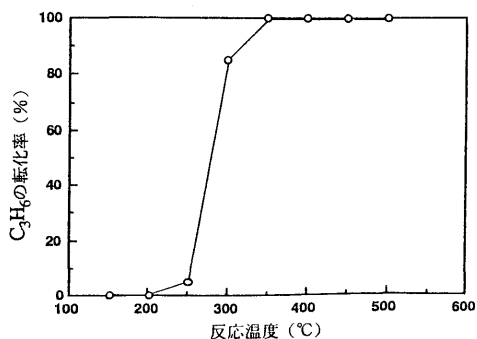


図13 銅-MFI型ゼオライトハニカム触媒によるNO分解実験結果(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率)

MFI 型ゼオライトハニカムによる窒素酸化物の選択還元触媒への利用例を紹介した。

このバイオ技術の産物であるバイオポリマー「ビオポリマー<sup>TM</sup>P」が夢多き機能材料であるゼオライトの今後の発展に多少なりとも貢献出来れば幸いである。

### 参考文献

- 1) 竹内；人工粘土研究会第7回講演要旨集(1990)
- 2) 芝崎，堀尾他；名古屋工業技術試験所報告，**32**，61～68(1983)
- 3) 前田他；粘土科学，**26**，151～156(1986)
- 4) 芝崎，前田，渡村；窯業協会誌，**92**，31～36(1984)
- 5) セラミックス製造プロセス，p.148(窯業協会編)
- 6) E. C. Lathrop他；*J. Am. Chem. Soc.*，**32**，1680(1910)
- 7) バイオ新素材；p.352(CMC編集)
- 8) J. P. Martin 他；*Soil Sci.*，**50**，29(1940)
- 9) J. P. Martin 他；*Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*，**33**，421(1969)
- 10) C. E. Clapp 他；*ibid.*，**26**，466(1962)
- 11) 新素材マニュアル'91，8集，p.106
- 12) 原田，佐藤；発酵と工業，36[2]86～97(1978)
- 13) 楠井；月刊フードケミカル，67～73(1989-3)
- 14) 中尾；*New Food Industry*，32[4]1～7(1990)
- 15) 佐原，毛利，竹内；セラミックス協会1992年会講演予稿集，2G01，2G02(1992)
- 16) 毛利，大町，木村，竹内，岡林；第9回ゼオライト研究発表会講演予稿集，61(1993)
- 17) 岩本，八尋，由宇，春藤，水野；触媒，**32**，430(1990)

### Forming of Zeolites with Biopolymer and the use of formed ones

Tatsuro TAKEUCHI and Motoya MOURI

Takeda Chemical Industries, LTD., Life-Environment Division

Zeolites are used as catalysts and catalyst supports because of their unique crystal structure, and it is necessary to form to honeycomb structure in most cases. However there are mainly two problems when zeolite powder is formed to honeycomb structure. One of the problem of forming, zeolite powder has no plasticity, so it is very difficult to mold. Another problem is that the molded articles of zeolites must be calcined at low temperature to maintain the crystal structure of zeolites, so it is hard to obtain the calcined article of zeolite honeycomb having sufficient strength for an effective use. We have made investigations in the methods of plastic molding of zeolite powder. And we have solved such problems as above described by the use of Biopolymer(BIOPOLY<sup>TM</sup>P), produced by soil microorganisms, as plasticizers and mixture of 1:1 layer-type clay minerals and 2:1 layer-type ones as inorganic sintering agents. In this report, the result of this investigation is described, and then the results of study on the selective catalytic reduction of nitrogen monoxide(NO) on Cu-MFI zeolite honeycomb catalysts as an applied example of zeolite honeycomb is described.

Key words: Zeolite, Molding, Honeycomb, Biopolymer, Clay, Cu-MFI zeolite, Selective catalytic reduction, Nitrogen monoxide.

## 《解 説》

ペンタシル型ゼオライトの酸性質制御と  
触媒作用に関する研究 (抜粋)

佐 藤 洋

住友化学工業株式会社有機合成研究所

ペンタシル型ゼオライトを用いる有用化合物の気相合成を検討し、活性点の解明を行った。

1) *m/p*-混合シメンの *p*-選択的脱アルキル化では、MgO担持Li-ZSM-5が *p*-シメン転化率=90%、*m*-シメン保持率=100%という良好な形状選択性を与えた。Liイオン交換により、適度な酸性が発現した為である事を明らかにした。

2) シクロヘキサノンオキシムの $\epsilon$ -カプロラクタムへの気相ベックマン転位に於ては、活性点が通説の強酸点ではなく、ゼオライト細孔外表面の中性シラノール基である事を初めて明らかにした。吸着オキシムの温度変化をFT-IRで追跡した結果、転位は100℃で既に生じており、350℃の反応温度は、生成ラクタムの脱離に必要と判明した。Si/Al=30000と云う酸点を含まないペンタシル型ゼオライトをトリメチルクロロシラン(TMCS)で気相CVD処理する事により、オキシム転化率=100%、ラクタム選択率=95%の良好な結果を得た。

3) アルデヒド類とアンモニアからのピリジン塩基類気相合成に於ては、ZSM-5をPb(II), Tl(I)などでイオン交換する事により、収率が向上する(Yd=81%)事を見出した。イオン交換の効果解明は今後の課題である。

## 1. はじめに

Mobil Oil社及びUCC社によって開発されたZSM-5<sup>1)</sup>やし리카ライト<sup>2)</sup>で代表されるペンタシル型ゼオライトは、5員環(ペンタシル骨格)を基本単位として構築されたアルミノシリケートで、以下の様な特徴を有する新規な触媒素材である。

1) Si/Al原子比を6~ $\infty$ と広範に変えることが出来、固体酸性及び、親水性/疎水性バランスを自在に制御出来る。

2) 細孔径は5.4~5.6Åで、ベンゼン環の有効分子径(5.23Å)に近く、*o/m/p*-異性体を識別し得る。形状選択性触媒と云われる由縁である。

3) イオン交換によって酸、塩基性のバランスが制御出来ると共に、交換金属イオンの触媒特性を利用出来る。

本論文では工業的に有意義な3つの化合物(①クレゾール前駆体としてのシメン類、②6-ナイロン原料としての $\epsilon$ -カプロラクタム、③医薬、農薬基幹原料としてのピリジン類)を選び、ペンタシル型ゼオライト触媒を用いる気相合成反応を検討した。

その結果、触媒性能向上に関する幾つかの発見を伴って工業プロセスとしての完成度を高めると共に、その触媒作用の本質をもかなりの程度まで、明らかにする事が出来た。以下、各検討結果の概要を説明する。

2. ペンタシル型ゼオライトのキャラクタリゼーション<sup>3)</sup>

まず触媒作用を論ずる基本となる固体酸分析手法の確立を目指し、H-ZSM-5の酸性質を①アミン滴定法、②アンモニア-TPD法、及び③ピリジンのGCパルス吸着法で比較測定した結果、(a)酸量はAl含量の約60%に相当すること、(b)その酸強度は $H \leq -3.0$ 以下の強酸性である事が判ったが、④吸着ピリジンのFT-IR分析法では酸量がAl含量の約30%程度となり、分子吸光係数の見直しが必要と判った。一方、アンモニア-TPD測定の結果、Na-ZSM-5には $Na^+$ のルイス酸性に由来すると思われる極めて弱い酸点が検出されたが、Si/Al $\geq 6700$ の高シリカH-ZSM-5には殆ど酸量が検出されな

かった。

また、FT-IR によるシラノール基分析の結果、酸性シラノールは Al 含量に比例し、中性シラノールはある程度までは細孔外表面積に比例的である事が判った。

細孔外酸点は基質の拡散抵抗を受けないため、場合によっては触媒反応を大きく左右する。その意味で、細孔外表面積(ESA)の評価は重要である。ESA 測定法として、水熱合成後のテンプレートを含むまま BET 表面積を測定すると云う簡易測定法を開発、提案した<sup>4)</sup>。

### 3. シメン類のパラ位選択的脱アルキル化反応：触媒開発とそのキャラクタリゼーション<sup>5)</sup>

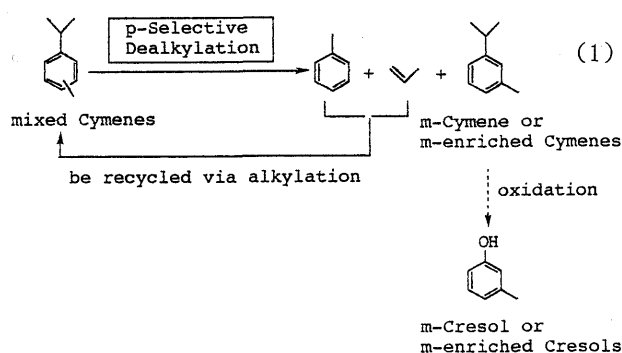
クレゾールの *m/p*-比制御は誘導体バランス上必須の課題なるも、有効な手段が開発されていなかった。シメンの *p*-選択的脱アルキル化(式(1))は、*m*-リッチクレゾール製造に有効な手段となる。

*p*-選択性の発現には ZSM-5 にアルカリ土類金属酸化物 (MgO など) の担持が有効である事を見出した。細孔外表面の活性点を被毒する事により細孔内の活性点のみが働き、*p*-シメン転化率=90%、*m*-シメン保持率=100%と云う高い形状選択性が得られた<sup>6)</sup>。

難渋した課題は、脱アルキル化活性を維持しながら、脱離するプロピレンのオリゴメレーション等の副反応を抑制し、回収プロピレン純度を上げ、且つ触媒寿命を延ばす事であった。これに対する答えは以下に示す様に、デリケートな酸性質の制御である事を見出した：

1) Li イオン交換<sup>6)</sup>：Li-ZSM-5 は穏やかなるも十分な酸性を有し(図1)、1000 時間反応後も高い活性と選択性を示し、再生可能であった(表1)。

2) H-ZSM-5 の Na による部分イオン交換<sup>7)</sup>：Na<sup>+</sup> で部分的に遮蔽された H<sup>+</sup> が適度な酸性を有し、低活性ながら高い選択率を示した。



3) Si/Al=5000 (Al=90 ppm) の高シリカ H-ZSM-5：酸量が少ないため脱アルキル化活性は低い、回収プロピレンの純度は高い。

上記結果より、本反応に対しては酸強度と酸量の積が、高い選択率を得る為の鍵であると結論した。

### 4. シクロヘキサノンオキシムの $\epsilon$ -カプロラクタムへの気相ベックマン転位反応：触媒の開発とそのキャラクタリゼーション

本反応は、硫酸を副生しない無公害型プロセス(式(2))として多くの研究が為されて来たが<sup>8~10)</sup>、未だ満足すべき触媒は見い出されていない。液相ベックマン転位反応は発煙硫酸を当量以上用いて行われるため、固体触媒を用いる気相転位反応に於いても強酸性触媒の研究が中心であった。

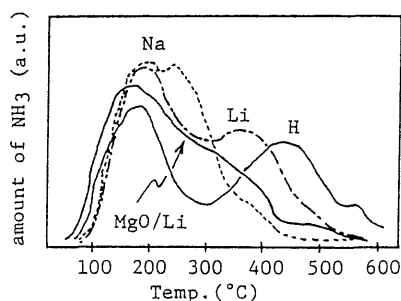


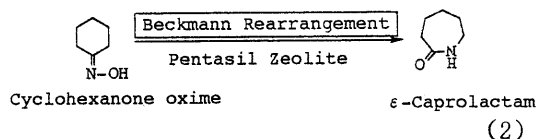
Fig. 1. NH<sub>3</sub>-TPD Spectra of M-ZSM-5s (M: H, Li, Na).

Table 1. Time-on-stream of 20%MgO/Li-ZSM-5 catalyst.\*

Time-on-stream (hr)	<i>p</i> -Cym. conv. (%)	<i>m</i> -Cym. recov. (%)	<i>C</i> <sub>3</sub> ' purity (%)	Analysis of catalysts		
				BET (m <sup>2</sup> /g)	Py. (μmol/g)	Coke (wt%)
0	89.0	100	97.0	254	172	0
1,000	72.0	95	99.0	190	136	6
Regenerated**	88.0	100	97.0	256	168	0

\* Si/Al=42.0, Li/Al=1.34, Temp.=450°C, SV=200hr<sup>-1</sup> (WHSV=2.45hr<sup>-1</sup>)

\*\* Calcined after 1,000hrs' run in 10%O<sub>2</sub> at 530°C.



我々は、ペンタシル型ゼオライト上での気相ベックマン転位に於けるオキシム転化率、並びにラクタム選択率が以下の傾向を示す事を初めて見出した<sup>11, 5, 12)</sup>：①転化率及び選択率ともにゼオライトのSi/Al比と共に増加し、Si/Al≒27000の超高シリカゼオライトが高い転化率と選択率を示す(図2)，②転化率及び選択率ともにゼオライトの細孔外酸量の減少と共に増加し、酸量が殆どゼロのゼオライトが高い活性と選択率を示す(図3)，③転化率及び選択率ともにゼオライトの細孔外表面積と共に増加する(図4)，④転化率及び選択率ともにゼオライトの結晶化度と共に増加する(図5)。また、同様条件を満たすSi/M≧1000以上の高シリカ型メタロシリケート(M=Ga, Zr など)が高いオキシム転化率と高いラクタム選択率を示す事も見出した<sup>13)</sup>。更に

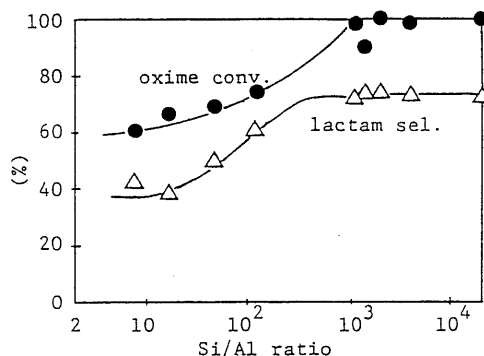


Fig. 2. Influences of Si/Al ratios of ZSM-5 on the rearrangement.

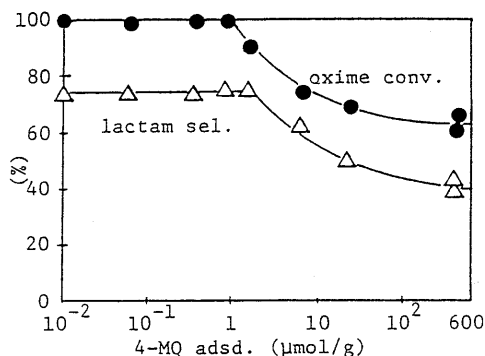


Fig. 3. Influences of acid amounts (4-methylquinoline adsorbed) on the external surface of ZSM-5 on the rearrangement.

本転位反応は、トリプロピルアミン等の塩基を大量に希釈剤として用いても活性の低下は見られない<sup>14)</sup>。以上の事実を総合して、本転位反応の活性点は、従来からの通説である強酸点ではなく、ペンタシル型ゼオライトの細孔外表面にある中性シラノール基である事を初めて明らかにした。更に、このシラノール基は結晶性部分に存在することが重要で、非晶質部分のシラノール基や酸性のシラノール基は選択率を下げ、コーキングによる失活が大きい。

最適なペンタシル型ゼオライトは、テトラエチルオルソシリケートを珪素源とし、Al源は使わず、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドをテンプレートとして“液相法”と名付けた水熱合成法で得られる(図6)<sup>12)</sup>。このものは酸点を全く含まず、高い結晶化度と、広い細孔外表面積を有するため、ラクタム選択率が高く(≒85%)、コーキングによる失活

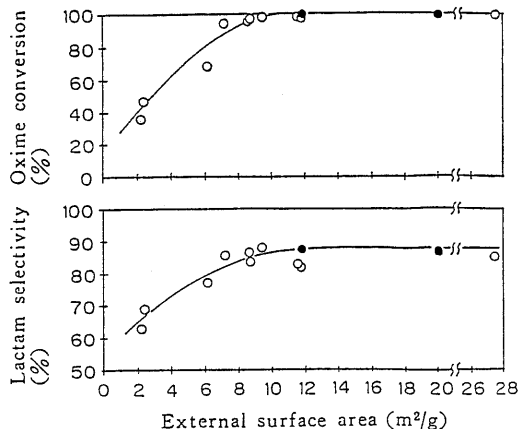


Fig. 4. Influences of the ESA of ZSM-5 on the rearrangement.

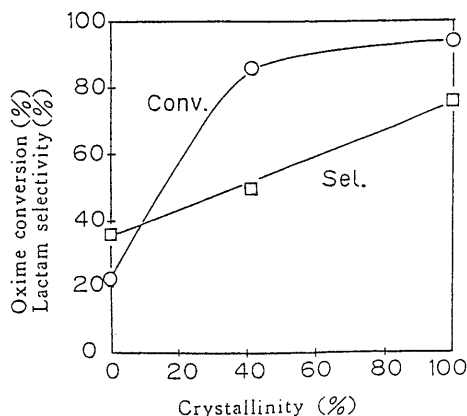


Fig. 5. Influences of the crystallinity of ZSM-5 on the rearrangement.



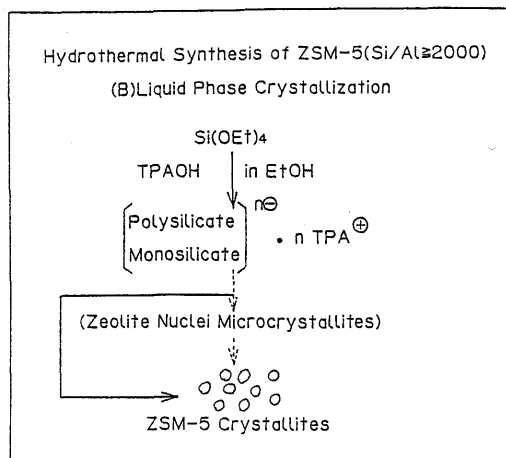


Fig. 6. Estimated model for liquid-phase crystallization.

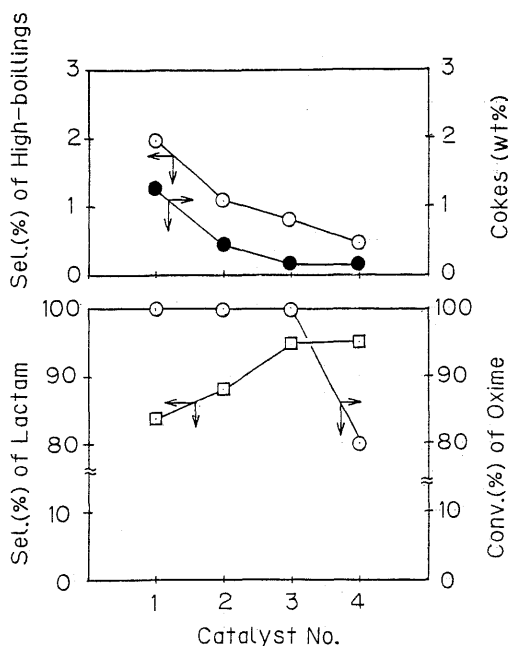


Fig. 7. Influences of TMCS treatment of ZSM-5 on the rearrangement.

Catalyst:

No. 1; Non-treated,

No. 2; TMCS = 0.6ml/g. (100°C),

No. 3; TMCS = 0.6ml/g. (350°C),

No. 4; TMCS = 1.2ml/g. (350°C).

も少ない。

超高シリカ (Si/Al  $\geq$  30,000) ペンタシル型ゼオライトのラクタム選択率は、トリメチルクロロシラン (TMCS) による気相表面修飾 (CVD 処理) で更に向上し、オキシム転化率 = 100% に於いてラクタム選択率 = 95% と云う極めて高い成績を与える (図 7)<sup>15,16)</sup>。この TMCS 処理はシラノール基密度を減少させて疎水性を増す事により、反応中間体のスムーズな転位を促すと共に、生成ラクタムの速やかな脱離を促進すると推定される。

転位過程を in-situ FT-IR で追跡した結果、①転位反応は 100°C で既に生じており、350°C と云う反応温度は生成ラクタムの脱離に必要な事 (図 8)、及び②中性 (末端) シラノール基とオキシム水酸基の間に強い相互作用が観察され、転位中間体として、オキシムシリルエーテルの形成が示唆される事 (式 (3)) を見出した<sup>17)</sup>。

但し転位中間体については、350°C と云う高温では、中性シラノール基が相対的に弱塩基性であるオキシム水酸基に対して酸性的に挙動し、その結果、

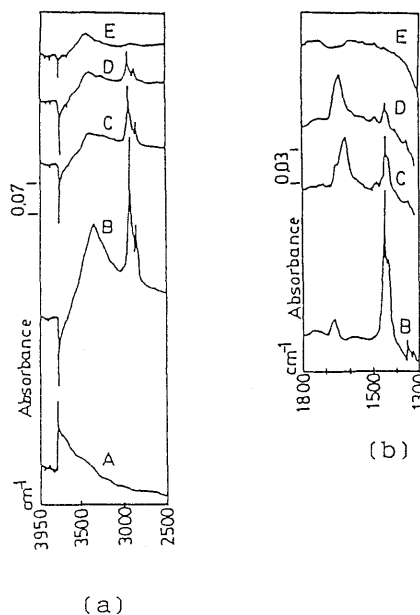
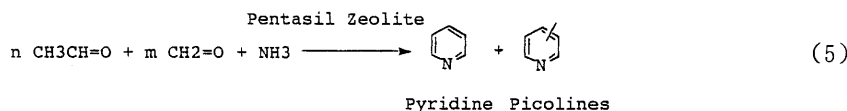
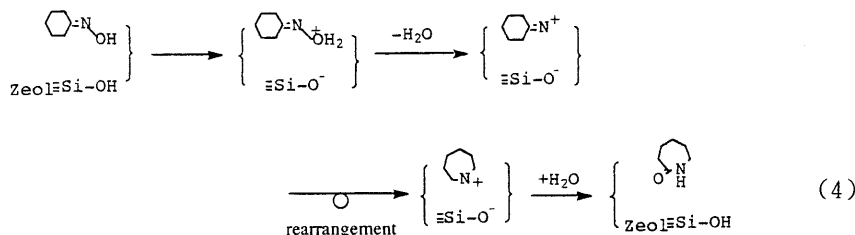
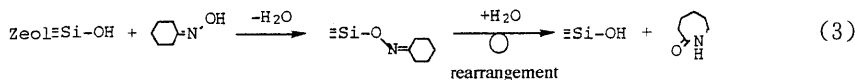


Fig. 8. Temperature dependence of FT-IR spectra of adsorbed oxime on ZSM-5 (Si/Al = 1640).

A: Evacuated at 500°C,

B ~ E: Oxime adsorbed, then evacuated at 35°C (B), 100°C (C), 250°C (D), and 400°C (E). (Lactam carbonyl peak at 1637 cm<sup>-1</sup> can be recognized even at 100°C in C).



通常のイミニウムカチオン機構で転位が進行している事も考えられる(式(4))。より工夫された検証実験が必要である。

## 5. ピリジン塩基類の気相合成触媒の開発

ピリジン塩基類は医薬、農薬の基幹原料であるが、シリカアルミナ系触媒を用いる気相合成法<sup>18)</sup>については更なる効率向上が望まれていた。Nepera社はH-ZSM-5を触媒とする流動層プロセスを開発している<sup>19)</sup>。我々はアセトアルデヒド/ホルムアルデヒド/アンモニアからのピリジン塩基類気相合成(式(5))に対し、Si/Al=30~120の中程度の酸量を持つペンタシル型ゼオライトをPb(II), Tl(I)などでイオン交換した触媒を用いる事により、ピリジン塩基類の収率が大幅に向上する事を見出した(Yd=81%; 表2)<sup>20)</sup>。このイオン交換の効果であるが、ある程度酸量を制御する事は判ったが、活性の傾向を説明するには不十分で、イオン自身の特性(脱水素能など)も考慮する必要がある。

## 6. 結 言

本研究を通じて、ペンタシル型ゼオライトの優れた形状選択性及び固体酸性(ある場合には非酸性特性)を明らかにすることができた。これらの特性は、ペンタシル結晶構造、細孔構造、広範に変化可能なSi/Al組成比、及びイオン交換特性に由来する。

他にも多くの化学プロセスがこのペンタシル型ゼオライトを用いて開発され、且つ幾多の触媒基礎研究をも触発していることを考慮すると、新規な物質の発明こそが新しい触媒化学を開く鍵であると思

Table 2. Influence of ion-exchange in ZSM zeolites in the synthesis of pyridine bases.

Catalyst	Yield/% based on aldehydes				
	pyridine	picolines			Total
		$\alpha$ -	$\gamma$ -	$\beta$ -	
H-ZSM-5	42	3	5	11	61
Tl-ZSM-5	63	6	3	9	81
Pb-ZSM-5	60	7	4	8	79
Co-ZSM-5	57	6	8	7	78
Zn-ZSM-5	58	6	6	9	79
Tl-ZSM-11	60	5	5	8	78
Pb-ZSM-11	57	5	5	9	76
Ag-ZSM-5	42	3	6	11	62
Cu-ZSM-5	42	3	5	10	60
Ni-ZSM-5	42	3	4	11	60

いを更に強くした。

## 引用文献

- 1) R. J. Argauer and G. R. Landolt, U.S. Patent No. 3072886 (1972) (to Mobil Oil).
- 2) R. W. Grose and E. M. Flanigen, U.S. Patent No. 4061724 (1977) (to UCC).
- 3) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 北村 勝, 日化誌, 1989, No. 9, p. 1550.
- 4) H. Sato, A. Sakamoto, K. Hirose and K. Chikaishi, Chem. Letters, 1989, p. 1695.
- 5) H. Sato, N. Ishii, K. Hirose and S. Nakamura, Proceed. of the 7th Intern. Zeolite Conf., 1986, p. 755.
- 6) 佐藤 洋, 石井典生, 中村収三, 特開昭 61-47425 (1986) (住友化学).
- 7) 佐藤 洋, 石井典生, 広瀬賢一, 中村収三, 特開昭

- 59-216835 (1984) (住友化学).
- 8) 村上雄一, 佐伯幸雄, 伊藤鋪市, 日化誌, 1978 (1), p. 21.
- 9) Germany Patent No. 1227026 (1967) (to BASF).
- 10) S. Sato, K. Urabe and Y. Izumi, *J. Catal.*, **102**, 99 (1986).
- 11) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 石井典生, 馬田洋一, 特開昭 62-123167 (1987) (住友化学).
- 12) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 北村 勝, 日化誌, 1989 (3), p. 548.
- 13) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 石井典生, 馬田洋一, 戸島秀人, 北村 勝, 特開昭 63-54358 (1988) (住友化学).
- 14) H. Sato and K. Hirose, *Chem. Letters*, 1993, p. 1765.
- 15) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 石井典生, 戸島秀人, 北村 勝, 特開昭 62-281856 (1987) (住友化学).
- 16) H. Sato, K. Hirose, M. Kitamura and Y. Nakamura, *Proceed. of the 8th Intern. Zeolite Conf.*, 1989, p. 1213.
- 17) H. Sato, K. Hirose and Y. Nakamura, *Chem. Letters*, 1993, p. 1987.
- 18) A. E. Tschitschibabin, *J. Prakt. Chem.*, **107**, 122 (1924).
- 19) D. Feitler, W. Schimmng and H. Wetstein, *Europ. Patent No. 131887* (1985) (to Nepera Chem.).
- 20) 清水信吉, 阿部伸幸, 道場正則, 井口 晃, 佐藤 洋, 広瀬賢一, 馬田洋一, 特開昭 62-181256 (1987) (広栄化学, 住友化学).

### Studies on the Acidity Control and the Catalysis of the Pentasil Zeolites

Hiroshi SATO

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Organic Synthesis Research Laboratory

The following three vapor phase reactions were examined over pentasil zeolites, and the high catalytic performances were obtained. The elucidation of the active sites for each reaction was partly successful.

In the para-selective dealkylation of cymenes, Li-ZSM-5 impregnated with MgO was found to exhibit a high selectivity due to the proper weak acidity of Li<sup>+</sup> cation.

In the Beckmann rearrangement, the high lactam selectivity as 95% (at a 100% conversion of oxime) was obtained over the extremely high silicious pentasil zeolite (with no acidity) which was treated with trimethylchlorosilane (TMCS). The active site for this rearrangement was elucidated to be a neutral silanol group on the external surface of zeolite.

In a vapor phase synthesis of pyridines over ZSM-5, the yield was improved (Yd. = 81%) by the ion exchange with metal cations such as Tl(I) or Pb(II) etc.

## 《レポート》

## “ゼオライトのX線構造解析講習会” 報告

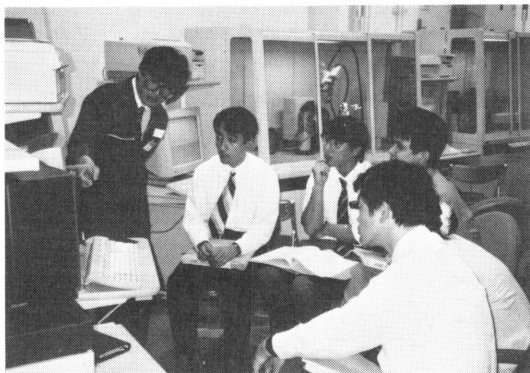
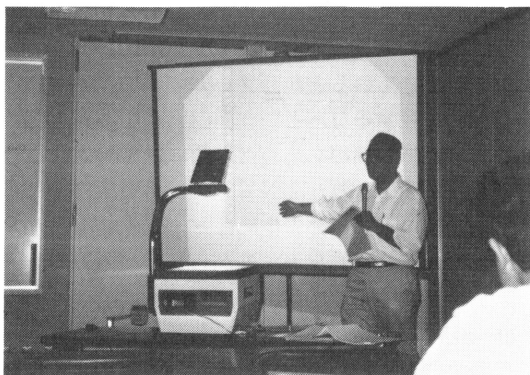
東京大学理学部 萩原 成 騎

ゼオライトのX線構造解析に関する講習会が、5月19日から20日まで、横浜市、株式会社マック・サイエンスにて行われた。参加者は一般8名、学生5名、計13名と予想外の少数ではあったが、実習を行うには好都合であった。

初日は寺崎 治（東北大学・理学部）先生のゼオライトに関連した結晶学およびX線回折の基礎についての講義に引き続き、3班に分かれてX線回折装置の説明、試料のホルダーへの充填法および装置の基本操作などの実習が行われた。未知試料の分析結果をもとに行ったコンピューター検索の迅速さには、参加者一同が驚かされた。ここで使用させて頂いた装置は、マック・サイエンス社製M03 XHFおよびM18 XHF（2台）の計3台の最新鋭機種であった。

2日目は、大砂 哲（いわき明星大学）先生による回折法によるZSM-5、ZSM-11の見分け方についての解説が行われた。この後の実習では、ZSM-5とZSM-11の識別を実際に行うと同時に、それぞれの混合物について定量分析を行った。さらに、ZSM-5などについて、コンピューターを用いた格子定数の精密計算を行った。参加者の中には、日常X線回折装置に関わっている人もかなりいたようで、実習中には具体的な質問が活発に出された。

講師の先生およびマック・サイエンスの方々にご苦勞頂いた結果、非常に有意義な講習会であった。



## “ゼオライト夏の学校” 報告

東京大学工学部 辰 巳 敬

6月24日～26日の3日間、第2回ゼオライト夏の学校を開いた。東北大の寺崎 治先生と二人で準備にあたり、当初昨年通り定員30名を募集したが、幸いにも多くの方々から反響をいただき参加者は51名に達した。講義室の大きさもあって最終的には参加を見合わせていただいた方もあったくらいである。分野別にも化学、物理、鉱物などと幅広い領域から参加していただき、また所属別内訳では企業19名、

大学、国研9名、学生23名であった。地域別では名古屋以西13人、関東以北38人となり、昨年に比べて西からの参加者が大幅に増加し、全国的な催しに近づいてきたのは喜ばしい。

講義は6人の講師の先生方に質疑応答を合わせて2時間と時間をたっぷりとお願ひした。水沢化学の阿部 潔氏にはゼオライトの結晶径のコントロールについてA型、フォージャサイトなどを例にと

って講義していただいた。固体シリカを用いるとケイ酸ソーダを用いるよりも生成物の粒子径が小さくなることが明解に示された。アモルファスゼオライトの話も興味深かった。

高石哲男先生はゼオライトへのガス吸着の話をした。NaA, KAをCaで置換していく際の吸着特性の変化をパーコレーションモデルを用いてわかりやすく説明された。その他、モルデナイト中で $O_2$ の線形分子ができていとか、フェリエライト中で $O_2$ の4量体が存在するなどという面白い説を披露された。高石先生独特の情熱を込めたお話には(相対的に)若い我々も圧倒された。

富山大学の安田祐介先生にはゼオライト中のガス拡散について基礎的なところから講義していただいた。拡散係数の測定法について重量増加法, Piezometric法, NMR法などについて概説されたあと、ご自身の開発された周波数応答法について詳しくレビューされた。

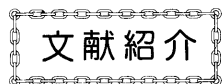
大阪大学の岡本康昭先生はゼオライト細孔内でのRh, Pd, Moのカルボニルクラスター, サブカルボニルの構造と触媒活性について話された。また、モリブデン酸化物ダイマー種の生成などゼオライト細孔内で独得の構造制御ができる可能性を示された。

上智大学の瀬川幸一先生はジメチルアミン合成を例にとってゼオライトの形状選択性の利用について話された。モルデナイトとチャバサイト上でのメタノールやアンモニアの吸着特性から両者で反応機構が異なっているという興味深い説を提唱された。

最後に企業の立場から旭化成の石田 浩氏にゼオライト触媒の工業的応用について、ご自分の開発されたシクロヘキセンの水とプロセスを中心に、着想から始まり、開発過程から劣化触媒の再生に至るまで豊富な体験に基づいて貴重なお話を披露していただいた。

会場は東京ガスの好意で蓼科山荘をお借りすることができた。中央本線茅野駅からタクシーで30分あまりの山中で抜群の環境に恵まれ、本館は貸し切りとして使わせていただいた。本館から林間の小道を2, 3分歩いたところに講義棟があり、講師の先生方の講義と、一日目の夜のポスターセッションはここで行われた。今年も主に若手の方々から14件の発表があり予定の2時間を過ぎてもなおディスカッションが続いている風景も見られた。もちろん勉強だけでなく二日目の夜の懇親会はもちろん、一日目からインフォーマルミキサーと称してビールを触媒に懇親を深めた。標高 1700メートルで昼なお涼しく、周囲はれんげつつじがまだ盛りで散歩を楽しんだ人も見られたが、講義スケジュールが盛りだくさんで(私も含めて)信州のつゆの晴れ間を十分に楽しむことができなかったのではと一抹の後悔が残った。

最後に会場提供だけでなく、東京ガスからの多大なご支援、ご協力があったことを記し、同社、ならびに講師の先生方にあらためて感謝申し上げる次第です。



## ZEOLITES (目次)

### Vol. 14, No. 2 (1994)

#### PAPERS

Calcination of large MFI-type single crystals: Part 1. Evidence for the occurrence of consecutive growth forms and possible diffusion barriers arising thereof E. R. Geus, J. C. Jansen and H. van Bekkum ····· 82  
MFI タイプゼオライトの巨大単結晶の焼成: Part 1. 連続的成長形態の発生とそれを可能にする拡散障害の証拠

Spectral editing: A quantitative application of spin-echo nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of  $^{27}\text{Al}$  in zeolite catalysts

K. D. Schmitt, J. Haase and E. Oldfield ····· 89  
スペクトルの編集: ゼオライト触媒の  $^{27}\text{Al}$  スピンエコー核磁気共鳴スペクトルの定量的応用

Characterization of zeolites and amorphous silica-aluminas by means of aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy: A multifield, multiparameter investigation

E. Oldfield, J. Haase, K. D. Schmitt and S. E. Schramm ····· 101

$^{27}\text{Al}$  NMR を用いたゼオライト及び無定形シリカ-アルミナのキャラクタリゼーション: マルチフィールド, マルチパラメータによる研究

Colloidal zeolite suspensions

B. J. Schoeman, J. Sterte and J.-E. Otterstedt ····· 110  
コロイド状ゼオライト懸濁液

A vibrational study of the OH and OD bending modes of the Brønsted acid sites in zeolites

W.P.J.H. Jacobs, J.H.M.C. van Wolput, R.A. van Santen and H. Jobic ····· 117  
ゼオライト中の Brønsted 酸点の OH, OD 屈曲モードの振動研究

Effect of the addition of methylene blue to the reaction mixture for the hydrothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieves on their morphology

R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, J. Rathouský, J. Stárek and A. Zukal ····· 126

アルミノホスフェート分子ふるいの水熱合成における反応液中へのメチレンブルー添加の結晶形態に及ぼす影響

Cyclic voltammetric characterization of titanium silicalite TS-1

S. de Castro-Martins, A. Tuel and Y. Ben Taârit ··· 130  
チタニウムシリケート TS-1 のサイクリックボルタンメトリによるキャラクタリゼーション

Rietveld refinement of several structural models for mordenite that account for differences in the X-ray powder pattern

P. R. Rudolf and J. M. Garcés ····· 137

モルデナイトにおける粉末 X 線パターンの相違の要因となるいくつかの構造モデルのリートフェルト法

The effect of Al, Fe, and In substitution in the MFI silicate structure on the aromatic hydrocarbon transformation: Si-OH-M site strength

J. Čejka, A. Vondrová, B. Wichterlová, G. Vorbeck and R. Fricke ····· 147

芳香族炭化水素転化における MFI シリケート構造中の Al, Fe 及び In 置換の影響: Si-OH-M サイトの強度

Patent Report ····· 154

Professor Harry Pfeifer: 65th Birthday ····· 159

### Vol. 14, No. 3 (1994)

#### PAPERS

In situ observation of silicalite nucleation and growth: A light-scattering study

T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers and R. W. Thompson ····· 162

シリカライトの核形成と結晶成長の in situ での観察: 光散乱による研究

$^{13}\text{C}$  Solid-state n.m.r. investigation of TS-1/TS-2 intergrowth structures

A. Tuel and Y. Ben Taârit ····· 169

TS-1/TS-2 が混成して成長した結晶の  $^{13}\text{C}$  固体 n. m. r. による研究

Influence of the presence of NaF on the crystallization of zeolite A (LTA): First evidence for the existence of fluorosodalite, the missing end-member of the halosodalite series

B. Féron, J. L. Guth and N. Mimouni-Erddalane ··· 177

A 型ゼオライト (LTA) の結晶化における NaF の存在の影響: ハロソーダライトのなかで発見されていなかった端成分, フルオロソーダライトの存在についての最初の証拠

Kinetics of zeolite dissolution: Part 4. Influence of the concentration of silicon in the liquid phase on the kinetics of ZSM-5 dissolution

A. Čizmek, L. Komunjer, B. Subotić, R. Aiello, F. Crea and A. Nastro ····· 182

ゼオライト溶解の速度論: Part 4. ZSM-5 の溶解の速度論における液相中のケイ素濃度の影響

The influence of surfactants and water-soluble polymers on the crystallization of zeolite NaA

G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, F. Hollway and S. W. Carr ····· 190

ゼオライトNaAの結晶化における界面活性剤と水溶性ポリマーの影響

An empirical model for the nucleation and growth of zeolites

P. M. Budd, G. J. Myatt, C. Price and S. W. Carr ··· 198

ゼオライトの核形成と結晶成長の経験的モデル

A molecular dynamics computer study of window fluctuations in zeolite A

K. S. Smirnov and D. Bougeard ········· 203

A型ゼオライトにおける細孔窓口のゆらぎのコンピュータによる分子動力学的研究

The synthesis of colloidal zeolite hydroxysodalite sols by homogeneous nucleation

B. J. Schoeman, J. Sterte and J.-E. Otterstedt ··· 208

均一な核形成によるコロイド状ゼオライト、ハイドロソングラライトゾルの合成

Dealumination of zeolites: Part V. Influence of the hydrothermal treatment of offretite on its pore structure and acid properties

M. Brotas de Carvalho, A. P. Carvalho, F. Ramôa Ribeiro, A. Florentino, N. S. Gnep and M. Guisnet ········· 217

ゼオライトの脱アルミニウム: Part V. オフレタイトの水熱処理がその細孔構造と酸性質に与える影響

Rationalizing the dependence of electronic properties on site geometry in ZSM-5

A. Chatterjee and R. Vetrivel ········· 225

ZSM-5のsite geometryへの電子特性依存性の理論的説明

Evaluation of diffusion coefficients for intracrystalline transport superimposed by first-order phenomena in molecular sieve crystals

A. Mücke and M. Bülow ········· 229

分子ふるい結晶中での一次現象から導かれた結晶内移動のための拡散係数の決定

#### LETTER TO THE EDITOR

On the extremely high ability of enhanced activity sites in HZSM-5 to generate carbenium ions

D. B. Lukyanov ········· 233

カルベニウムイオンを形成するためのZSM-5中の励起された活性点の非常に高い可能性について

Patent Report ········· 235

Calendar ········· 240

Mechanism of zeolite formation: Seed-gel interaction  
P. K. Dutta and J. Bronic ········· 250

ゼオライト形成のメカニズム: 種結晶とゲルの相互作用

The influence of microgravity on zeolite crystallization  
F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, M-A. Nicolle and R. Dutartre ········· 256

ゼオライトの結晶化における微少重力の影響

The crystal structure of a carbon disulfide sorption complex of dehydrated partially cobalt(II)-exchanged zeolite A

S. B. Jang, Y. Kim and K. Seff ········· 262

部分的に脱水されたコバルト(II)交換A型ゼオライトの二硫化炭素吸着複合物の結晶構造

The comparative reactivity of various organic adsorbates with Cu(II) in CuH-SAPO-5 and CuH-SAPO-11 molecular sieves studied by electron spin resonance

C. W. Lee and L. Kevan ········· 267

電子スピン共鳴法を用いたCuH-SAPO-5とCuH-SAPO-11中のCu(II)に吸着した様々な有機分子の相対的反応性

Synthesis and characterization of titanium silicalite TS-1 prepared using phosphonium ions

A. Tuel and Y. Ben Taarit ········· 272

ホスホニウムイオンを用いて調製したチタニウムシリカライトTS-1の合成とキャラクタリゼーション

Characterization of offretite modified by silanation with tetramethoxysilane and octamethylcyclotetrasiloxane

M. Chamoumi, D. Brunel, F. Fajula, P. Geneste, P. Moreau and J. Sollofo ········· 282

テトラメトキシシランとオクタメチルシクロテトラシロキサンを用いたシラネーションにより修飾したオフレタイトのキャラクタリゼーション

Synthesis, characterization, and catalytic activity of gallosilicate analogs of zeolite ZSM-22

A. P. Singh and K. R. Reddy ········· 290

ZSM-22の構造を持つガロシリケートの合成, キャラクタリゼーション, 及び触媒活性

Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide

M. J. Eapen, K. S. N. Reddy and V. P. Shiralkar ··· 295

テトラエチルアンモニウムブロマイドを用いたゼオライトベータの水熱合成

Patent Report ········· 303

Calendar ········· 308

IZA News ········· 309

#### Vol. 14, No. 4 (1994)

#### PAPERS

Diffusion of methanol in NaX crystals: Comparison of i.r., ZLC, and PFG-n.m.r. measurements

Ph. Grenier, F. Meunier, P. G. Gray, J. Kärger, Z. Xu and D. M. Ruthven ········· 242

NaX結晶中のメタノールの拡散: i. r., ZLC, 及びPFG-n. m. r. による測定と比較



## MICROPOROUS MATERIALS

## Vol. 2, No. 4 (1994)

Defining effective microporosity in carbon molecular sieves

J. D. Moyer, T. R. Gaffney, J. N. Armor and C. G. Coe  
..... 229

炭素モレキュラーシブのミクロポアの解析

Synthesis of phenol by the hydrolysis of chlorobenzene over Ni- or Cu-promoted zeolites

H. Nakajima, M. Koya, H. Ishida, H. Minoura and Y. Takamatsu  
..... 237

Ni- ないし Cu- ゼオライト上でのクロロベンゼンの加水分解によるフェノールの合成

Synthesis and *ab initio* structure determination of  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_4$  from powder diffraction data

D. M. Poojary, K. J. Balkus, S. J. Riley, B. E. Gnade and A. Clearfield  
..... 245

$\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_4$  の合成と粉末 X 線回折データからの *ab initio* 構造決定

Chemical grafting of tin alkyl complexes on the external surface of mordenite: a method for controlling the size of the pore entrances of zeolites

C. Nédéz, A. Theolier, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, J. F. Joly and E. Benazzi  
..... 251

モルデナイトの外表面での Ti アルキル錯体の合成: ゼオライトの細孔入口径の制御の方法

Dynamics of xylene molecules in zeolite NaY

C. Kirschhock and H. Fuess  
..... 261

NaY 中でのキシレン分子のダイナミックス

Location of the 18-crown-6 template in EMC-2 (EMT). Rietveld refinement of the calcined and as-synthesized forms

C. Baerlocher, L. B. McCusker and R. Chiappetta  
..... 269

EMC-2 (EMT) 中における 18-クラウン-6 テンプレートの位置: 焼成前後での Rietveld 解析

Inorganic factors in the synthesis of large-pore borosilicates from tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] decane organo-cations

S. I. Zones  
..... 281

トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デカン有機カチオンからの大細孔ボロシリケート合成における無機物の因子

## Vol. 2, No. 5 (1994)

Special Issue: New Catalytic Chemistry with Molecular Sieves

特集号『モレキュラーシブの新しい触媒化学』

1968 年に Landis と Venuto により, ゼオライトによる有機反応に関する著名な総説が書かれた [Adv. Catal.,

18 (1968)]. 本特集号は, それから 25 年たったのを記念して 1993 年にシカゴにて開催された, ACS ミーティングのセッション, *New Catalytic Chemistry with Molecular Sieves* の講演内容が収録されたものである。

(Edited by C. D. Chang, M. E. Davis)

Preface

C. D. Chang and M. E. Davis  
..... 295

巻頭言

Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores (Review)

P. B. Venuto  
..... 297

ゼオライト触媒による有機反応: ミクロポアを利用した反応経路に関する展望 (総説)

Base catalysis by intrazeolitic cesium oxides

J. C. Kim, H.-X. Li, C.-Y. Chen and M. E. Davis  
..... 413

ゼオライト内セシウム酸化物による塩基触媒反応

Synthesis and physicochemical properties of zeolites containing framework titanium

C. B. Dartt, C. B. Khouw, H.-X. Li and M. E. Davis  
..... 425

骨格チタニウムを含むゼオライトの合成と物理化学的性質

New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization

S. J. Miller  
..... 439

パラフィン異性化による潤滑油の脱ろうの新しいモレキュラーシブ・プロセス

Selective oxidation reactions over metasilicate molecular sieves: a comparison of titanium and vanadium silicates with MEL structure

A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker and P. Ratnasamy  
..... 451

メタロシリケート・モレキュラーシブによる選択的酸化反応: MEL 構造を有するチタニウムシリケートとバナジウムシリケートの比較

Zeolite-catalyzed ring-shift isomerization of *sym*-octahydrophenanthrene and conformational isomerization of *cis*-decahydronaphthalene

C. Song and K. Moffatt  
..... 459

*sym*-オクタヒドロフェナンスレンのゼオライト触媒によるリング・シフト異性化反応と *cis*-デカヒドロナフタレンの配座異性化反応

Shape-selective alkylation of naphthalene with isopropanol over mordenite catalysts

C. Song and S. Kirby  
..... 467

モルデナイト触媒上でのイソプロパノールによるナフタレンの形状選択的アルキル化反応

Isomerization reactions of *n*-butenes over isomorphously substituted B/Al-ZSM-11 zeolites

M. W. Simon, W.-Q. Xu, S. L. Suib and C.-L. O'Young  
..... 477

同形置換された B/Al-ZSM-11 ゼオライト上での *n*-ブタンの異性化反応

**お知らせ****第10回ゼオライト研究発表会**

ゼオライト研究発表会も今年で第10回を迎えることとなりました。ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究領域は、新規な化合物が次々と合成されたこともあり、近年めざましい発展を遂げています。本研究発表会での発表件数も年々増加し、毎年活発な討論の場を提供して参りました。今秋も「第10回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で東京の早稲田大学国際会議場において開催いたします。基礎から応用にいたる広範な分野から、ゼオライトに関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることが期待されます。奮ってご参加下さい。

**主催** ゼオライト研究会

**共催等**(依頼中、順不同) 化学工学協会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会関東支部、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、有機合成化学協会

**日時** 11月14日(月)、15日(火)

**会場** 早稲田大学総合学術情報センター内国際会議場(東京都新宿区西早稲田1-20-14, JR山手線・西武新宿線高田馬場駅徒歩20分, バス(学02)早大正門下車1分, 地下鉄東西線早稲田駅徒歩5分, 新宿駅西口バス(早77)早稲田下車3分)

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

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

**講演申込締切** 9月2日(金)(FAXでも可能です。)

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

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

**申込先** 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科小野研究室 ゼオライト研究発表会係, TEL 03-5734-2123, FAX 03-3729-8499 (8/31まで), 03-5734-2878 (9/1以降)

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

**予稿原稿締切** 10月21日(金)(9月下旬に執筆要領をお送りします。)

**懇親会** 11月14日(月) 講演終了後, 早稲田大学内大隈ガーデンハウスにて。会費4,000円(学生2,000円)の予定。

**問い合わせ先** 〒169 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科 ◎菊地英一・余語克則(TEL 03-3203-4141 内線73-3316), 〒102 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), 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科 馬場俊秀(TEL 03-5734-2625), 〒409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 西東京科学大学理工学部物質工学科 難波征太郎(TEL 0554-63-4411 内線2543), 〒169 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部資源工学科 山崎淳司(TEL 03-3200-1245)

**旅費援助候補者の応募について**

本研究会では例年と同様に、会員諸氏の優れた研究発表を奨励するため、旅費の援助をおこないます。旅費の援助を希望される方は下記の要領でご応募下さい。

— 記 —

**応募資格** 若手の本研究会個人会員または学生会員で講演をおこなう方。東京近郊の者を除く。

**援助額** 往復旅費実費, ただし, 4万円が上限です。  
**採用人数** 約5名を予定。

**応募要領** B5用紙1枚に氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月2日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表係宛て提出下さい。

### Mark E. Davis 教授講演会

**主催** ゼオライト研究会  
**日時** 10月12日(水) 15時～17時  
**会場** 上智大学7号館特別会議室  
**演題** New Vistas in Zeolite and Molecular Sieve Science

Davis 教授(カリフォルニア工科大学)はVPI-5の発見者であり、ゼオライトの合成、構造決定、触媒作用の分野において国際的に著名な研究者です。ゼオライト合成の新しい方法論ならびに新規な構造をもつゼオライトについてのトピックスを紹介していただきます。

**参加方法** 直接会場にて受け付け

**問い合わせ先** 東京都文京区弥生2-11-16

東京大学工学部総合試験所 辰巳 敬  
 電話(03)-3812-2111 内線7705, FAX(03)-5800-6825

### 第10回日本イオン交換研究発表会

**主催** 日本イオン交換学会  
**協賛** ゼオライト研究会他  
**日時** 平成6年10月5日(水)～6日(木)  
**会場** 山梨大学工学部A-2館TO-3, 場所: 〒400 山梨県甲府市武田4-3-11, 電話: 0552-52-1111 (代表)

**討論主題** 「温故知新」, イオン交換における10年の歩みと展開

**参加申込締切** 9月22日(木) B5版用紙に①氏名、勤務先、②連絡先住所(所属、所在地(郵便番号)、電話、FAX)、③会員番号(本会会員)または所属協賛学会名(協賛学会会員)を明記し、参加費(懇親会費)を郵便振替(東京3-119845, 名義: 日本イオン交換研究発表会係)にて払込みの上、郵便またはFAXにて下記宛お申し込み下さい(法人会員の方は、参加者の個人名を明記のこと)。

**参加費**(要旨集1部を含む) 本会会員、協賛学協会会員: 5,000円、会員外: 6,000円、学生: 1,000円(予約外各1,000円増)、要旨集のみ: 会員 5,000

円、非会員 6,000円

**懇親会** 10月5日(水)、会費 5,000円

**申込先** 〒400 山梨県甲府市武田4-3-11, 山梨大学工学部化学生物工学科第3講座内, 第10回日本イオン交換研究発表会係(鈴木 喬, 初鹿敏明), 電話: 0552-20-8558 または 0552-20-8557(ダイヤルイン), FAX: 0552-20-8772

### 日本吸着学会第8回研究発表会 (計画概要)

**主催** 日本吸着学会  
**共催** ゼオライト研究会他  
**日時** 平成6年11月10日(木)～11日(金)  
**会場** 都久志会館 福岡市中央区天神4-8-10  
 電話 092-741-3335  
**内容** 特別講演 1件(交渉中)  
 依頼講演 4～5件(交渉中)  
 一般研究発表 30件程度(発表12分, 質疑応答8分)  
 ポスター発表 30件程度  
**日程** 発表申込締切 8月1日  
 発表要旨提出締切 8月31日  
 参加申込締切 10月8日  
**参加登録費** 会員 5,000円, 非会員 6,000円

### ICIE '95

December 4-6, 1995 Takamatsu, JAPAN  
**INTERNATIONAL CONFERENCE  
 ON  
 ION EXCHANGE '95**

First Circular / Call for Papers (抜粋)

Organized by  
 JAPAN ASSOCIATION OF ION EXCHANGE (JAIE)

### INVITATION

The Organizing committee cordially invite you to attend International Conference on Ion Exchange which will be held from 4 December to 6 December, 1995 in Takamatsu, Japan.

### SCOPE

The scope of the conference is to provide a forum for discussions on recent research in ion exchange. The following fields of ion exchange will be involved.  
 Fundamentals  
 Synthesis of New Materials

Inorganic Ion Exchange  
Organic Ion Exchange  
Modification and application of Ion Exchanger  
Separation Science and Technology  
Water Purifications  
Membrane  
Environmental  
Reaction

### SCIENTIFIC PROGRAM

The conference consists of invited session lectures, oral and poster presentations in the relevant field of ion exchange. Tentative list of invited speakers includes  
Prof. G. Alberti (Univ. Perugia, Italy)  
Prof. A. Clearfield (Texas A&M Univ. USA)  
Prof. A. Dyer (Univ. Salford, UK)  
Dr. M. J. Hudson (Univ. Reading, UK)  
Prof. J. A. Marinsky (State Univ. N.Y., USA)  
Dr. R. Paterson (Univ. Glasgow, UK)  
Prof. C. Sherrington (Univ. Strathclyde, UK)  
Prof. V. S. Soldatov (Inst. Phys. Chem., BSSR)  
Prof. M. Streat (Loughborough Univ. Tech., UK)

### LANGUAGE

English will be the official language of the conference.

### PROCEEDINGS

Proceedings including all papers will be published in camera-ready form by the time of the conference. Manuscripts for this are requested to submit by April 30, 1995.

### REGISTRATION

All persons who wish to receive the Second Circular are requested to complete the attached preliminary registration form and to return it at their earliest convenience, but not later than March 31, 1994. Pre-registration will impose no obligation for attendance, but will ensure the receipt of further information.

### REGISTRATION FEE

50,000 YEN for each domestic participant.  
40,000 YEN for each overseas Participant.

### CORRESPONDENCE

All correspondence should be addressed to one of followings.

Prof. Haruhiko OHYA (General Conference Chairman) Department of Chemical Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan., Fax : +81-45-331-1704  
Prof. Isao TOMITA, Department of Chemistry, Ochanomizu University, 2-1-1 Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan., Fax +81-3-3942-2815

Mr. Takaharu ITAGAKI, Mitsubishi Kasei Corporation, 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, 100  
Japan., Fax +81-3-3283-6658

### KEY DATES

August 31, 1994  
Deadline for pre-registration  
September 30, 1994  
Distribution of second circular  
December 30, 1994  
Deadline for abstract of paper  
April 30, 1995  
Deadline for full paper  
June 30, 1995  
Deadline for registration

## 11th International Zeolite Conference Seoul, Korea

August 12-17, 1996

FIRST CIRCULAR (抜粋)

### Invitation

The Organizing Committee and the International Zeolite Association(IZA) extend a cordial invitation to participate in the 11th International Zeolite Conference (11th IZC). The Conference will be held in the city of Seoul, Korea from Sunday, August 12, to Friday, August 17, 1996. The meeting will be proceeded by a Preconference Summer School on zeolites, followed by a Postconference Catalysis Symposium in combination with a Field Trip to natural zeolite deposits.

### Scope of the Conference

The International Zeolite Conferences are the official meetings of the world-wide community of scientists working in the field of crystalline microporous solids. The presentations will cover all aspects of zeolite science and technology for both synthetic and natural materials.

### Scientific Program

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

**Plenary Lectures** will be presented by experts upon invitation by the Organizing Committee, on topics of wide interest.

**Oral Papers** will be selected on the basis of broad audience interest. Lectures will be held in two or three parallel sessions in adjacent meeting rooms.

**Posters** will be displayed during the poster sessions. Enough time will be available for discussion of the content of poster presentations. The Organizing Committee considers the poster presentations as important as the oral presentations, and no difference whatsoever will be made in the publication of both types of papers in the Conference Proceedings.

**Recent Research Reports** will give participants the opportunity to present latest results. The Reports will be accepted on the basis of extended abstracts. Extended abstracts of accepted reports will be published in the *Book of Abstracts*. During the Conference, reports will be presented as posters, but will not be published in the Conference Proceedings.

Oral and poster presentations will be selected by the Paper Selection Committee on the basis of extended abstracts. Their layout will be described in detail in the Call for Papers to be published in the Second Circular. The deadline for submission of extended abstracts is August 31, 1995.

## **Publications**

The *Book of Abstracts* will be handed over to participants during registration at the Conference site. It will contain the extended abstracts of plenary lectures, accepted oral and poster presentations, and recent research reports.

The *Conference Proceedings* will appear a few months after the 11th IZC. It will contain all plenary lectures, accepted oral presentations and poster presentations. There will be no discrimination in the publication of oral and poster presentations.

## **Language**

English will be the official language throughout the Conference, the Preconference Summer School, the Postconference Catalysis Symposium, and in the Proceedings.

## **Preconference Summer School on Zeolites**

As a routine practice for IZC, a Preconference Summer School on Zeolites will be held from Thursday, August 9, to Saturday, August 11, 1996, at an appropriate venue in Daeduck Science Complex. This three-day tutorial meeting is a refresher course offered to those who have already had some contact with zeolite science and technology. The school package will be arranged on the basis of guidelines from previous Summer Schools.

## **Postconference Catalysis Symposium**

The Postconference Catalysis Symposium will take place during the week following the Conference, i.e. from ca. Sunday, August 19, to Friday August 24, 1996, in combination with a Field Trip to natural zeolite deposits. More information will be provided in subsequent Circulars.

## **Important Dates**

2nd half of	1994	Second Circular
August 31	1995	Deadline for submission of extended abstracts for oral and poster presentations
October 31	1995	Notice of acceptance of oral and poster presentations
January 31	1996	Deadline for submission of camera-ready manuscripts
March 15	1996	Third Circular with tentative Conference Program
April 1	1996	Deadline for submission of extended abstracts for Recent Research Reports
May 10	1996	Preregistration Deadline
May 30	1996	Final Circular and Program
August 9-24	1996	School, Conference, and Symposium

December 15 1996 Publication of Conference  
Proceedings

### Organizing Committee

Chairman :

*Prof. Hakze Chon*

Korea Advanced Institute of Science and Technology  
373 - 1, Kusung-Dong, Yusung-Ku  
Taejon, 305-701 KOREA

Secretary :

*Prof. Son-Ki Ihm*

Korea Advanced Institute of Science and Technology  
Taejon, 305 - 701 KOREA

*Dr. Yong Sun Uh*

Korea Institute of Science and Technology  
Seoul, 136 - 791 KOREA

### Further Information

Please return the attached reply form if you want to receive future circulars. The Organizing Committee moreover kindly asks you to draw the attention of colleagues to the 11th International Zeolite Conference. If you need additional information, please contact the address on the return slip, or call  
Tel : (+82 - 42) 869 - 8161  
Fax : (+82 - 42) 869 - 8170

## 最近の公開特許から

### 国内特許

- 6-7081: ニンニクの長期貯蔵法 (三洋電機)
- 6-7617: 浄水器 (松下電工)
- 6-7643: 燃焼装置排ガスの浄化方法 (ハンス トーマス ハグ, アクセル ハルテンシュタイン, ミカエル ハグ)
- 6-7677: ディーゼルエンジンの排ガスを酸化物浄化するための触媒 (デグッサ AG)
- 6-7680: MFI 型ゼオライト系触媒及びその調製・利用方法 (インテベツプ SA)
- 6-7767: 厨芥処理機 (松下電器産業)
- 6-9212: 珪酸ガリウムの製造方法並びにそれより成る触媒及び吸着剤 (フアウアー ヴェー アルミニウム AG)
- 6-9214: ゼオライト成形用組成物, ゼオライト成形物及び焼成物, 並びにその製造方法 (武田薬品工業, 水沢化学工業)
- 6-9321: 土壌改良剤 (小島 成)
- 6-9322: 防虫シート (四国総合研究所)
- 6-9438: メタキシレンの分離方法 (千代田化工建設)
- 6-9441: ジアルキルナフタレンの異性化方法 (三菱化成)
- 6-9512: セリノール又はその誘導体の製造方法 (花王)
- 6-9586: N-(2-ヒドロキシプロピル)-2, 6-ジメチルモルホリンの製法 (ベーアー エスエフ AG)
- 6-9592: チタン高含有量のシリカライト触媒を用いるエポキシ化方法 (アルコ CHEM テクノロジー LP)
- 6-9815: 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン分解物の抑制法 (セントラル硝子)
- 6-14669: 愛がん動物用排泄物処理砂 (アイリスオーヤマ)
- 6-14701: イチゴの鮮度保持方法 (大日本印刷)
- 6-14979: 抗菌性被覆組成物 (東亜合成化学工業) ✓
- 6-15134: 化学プラントにおける空気清浄装置 (シンポ)
- 6-15179: 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)
- 6-15180: 溶剤ガス燃焼用触媒 (三菱重工業)
- 6-15182: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 6-15285: 農薬排水の処理方法 (間組)
- 6-16458: 耐水・耐塩水グラウト材用組成物, グラウト材及びグラウト施工方法 (コーミックス, 戸田建設)
- 6-18021: 燃焼装置 (渡辺清一)
- 6-18120: 冷却装置 (サンデン)
- 6-18495: 流動媒体の監視装置 (ジーイーシー マーコニ LTD)
- 6-22782: グルコースの製造方法および装置 (オルガノ)
- 6-23264: シリカの含有量が低いゼオライトXをベースとした空気中のガスの非低温分離用吸着剤と, その製造方法 (セカ SA)
- 6-23272: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車, 東ソー, 豊田中央研究所)
- 6-23711: 木材 (四国総合研究所)
- 6-24733: 積層状カオリナイトとその製造法及びそれを用いたセラミック多孔体 (工業技術院長)
- 6-24734: アモルファスアルミノシリケートの連続製造方法 (花王)
- 6-24736: シリカバイヤライト/イータアルミナ (ダブリュ アール グレイス アンド CO コネティカット)
- 6-24818: 環境調整材料およびその製造法 (鹿島建設, 新東北化学工業)
- 6-24871: 中性化した部分を有するコンクリートのアルカリ度の回復方法 (電気化学工業)
- 6-24920: 抗菌性組成物およびその製造方法 (中村物産) ✓
- 6-25025: 2, 6-ジアルキルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 6-25031: 酸素化されたアセチル化合物の合成方法 (エア プロダクツ アンド CHEM INC)
- 6-25675: 高耐磨耗性, メソ多孔性接触クラッキング触媒を用いる炭化水素クラッキング用触媒及び方法 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 6-30745: 液状食品の殺菌方法 (凸版印刷)
- 6-30758: 熟成されたアルコール飲料 (旭化成工業)
- 6-30764: VA菌根菌の増殖法 (出光興産)



- 6-31128: 脱臭方法 (バブコック日立)
- 6-31137: 酸素を含有する排気ガス中の酸化窒素を減少させるための方法 (フォルクスワーゲン AG)
- 6-31174: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-31265: アンモニア態窒素含有排水の処理方法 (東芝プラント建設)
- 6-32601: 臭化水素の精製法 (旭電化工業)
- 6-32610: A型またはフォージャサイト型ゼオライト膜の製造方法 (神戸製鋼所)
- 6-32644: セメント系製品の製造方法 (久保田鉄工)
- 6-32706: 害虫駆除方法 (四国総合研究所)
- 6-32707: 害虫駆除方法 (四国総合研究所)
- 6-32708: 微生物資材及びその製造方法 (アセス)
- 6-32749: 4,4'-ジハロゲノジフェニルメタンの製造法 (旭化成工業)
- 6-33056: グリーン及び植栽床土工法 (鳥取セラミックス)
- 6-33071: 液状炭化水素中の水銀の除去方法 (日揮)
- 6-34171: 吸水シート (日本ビラー工業)
- 6-39027: 湿気硬化型固定用包帯 (中村憲司)
- 6-39231: 吸着剤容器 (ビーオーシー グループ INC)
- 6-39235: 乾燥用資材及びその製造方法 (住友化学工業)
- 6-39281: 金属汚染油用触媒および該触媒を用いた流動接触分解方法 (大村耐火, 日本石油)
- 6-39289: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-39290: 排ガス浄化触媒 (日野自動車工業)
- 6-39291: L型ゼオライト及び芳香族炭化水素製造用触媒 (出光興産)
- 6-40709: 安定な過炭酸ソーダ及びその製造法並びに安定な過炭酸ソーダを含有する漂白洗浄剤組成物 (花王, 日本パーオキサイド)
- 6-40716: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造法 (東燃)
- 6-40958: 2,6-ジアルキルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 6-40972: アルコールの合成方法 (日本たばこ産業)
- 6-40977: 二価フェノール類の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 6-40978: 二価フェノール類の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 6-40982: p-ブテニルフェノール類の製造方法 (住友化学工業)
- 6-41028: 水溶液からアミノ酸を分離する方法 (デグッサ AG)
- 6-41136: トリエチレンジアミン類の製造方法 (出光興産)
- 6-41513: 閉塞材料, その製造方法および該材料をコンテナ貯蔵サイトに設置する方法 (コミツサリア タ レネルギー アトミック)
- 6-41550: ノルマルパラフィンおよびメチルペンタンの再循環を伴う, C5/C6 ノルマルパラフィンの異性化方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 6-41585: アルミノケイ酸塩及びケイ酸ナトリウムからなる共粒質物, その製法及び用途 (ヘキスト AG)
- 6-41596: 粒状洗剤組成物または成分 (ユニリーバー NV)
- 6-41597: 洗剤組成物 (ユニリーバー NV)
- 6-41904: 天然芝生面の構造体 (旭化成工業, 笠原工業)
- 6-42337: 排ガス浄化方法ならびに排ガス浄化装置 (白川司郎)
- 6-46704: ペットの尿尿処理剤およびその製造方法 (日東粉化工業)
- 6-47233: ハロゲン系排ガスの処理方法 (荏原インフィルコ, 荏原総合研究所, 荏原製作所)
- 6-47235: コントロールされた雰囲気のもとでの品物の貯蔵および輸送 (ビーオーシー グループ PLC)
- 6-47246: 吸着式空気清浄機とそれに用いる吸着剤 (田熊総合研究所)
- 6-47253: NF<sub>3</sub> 分解ガスの処理方法 (荏原インフィルコ, 荏原総合研究所, 荏原製作所)
- 6-47254: 排ガス浄化触媒 (日野自動車工業)
- 6-47255: 窒素酸化物の除去方法 (工業技術院長, 石油産業活性化センター, 堺化学工業, コスモ石油)
- 6-47383: 水処理装置 (西日本産業)
- 6-48721: 新規の置換スズ珪酸塩及びその製法 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 6-48722: 合成多孔体 (工業技術院長, コープケミカル)
- 6-48723: アルカリアルミノシリケート薄板状粒子及びその製造方法 (電気化学工業)
- 6-48724: ジルコニア柱状粘土及びマイカ (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 6-48725: ベータ型ゼオライトの製造方法 (三菱化成)

- 6-48728: 3 A 型ゼオライト成形体およびその製造方法 (東ソー)
- 6-48858: 無機層状多孔体の製造方法 (松下電工)
- 6-49000: アルキレンオキシドのアミノ化によるモノアルカノールアミンの製造法 (日本触媒化学工業)
- 6-49253: 抗菌性多孔質フィルムおよびその製造方法 (三井東圧化学)
- 6-49273: 安定化塩素含有ポリマー組成物 (チバガイギー AG)
- 6-49447: 土壌改良材 (岐阜県, 矢橋工業)
- 6-49457: ELAPO分子篩の微粒子を用いてメタノールを軽質オレフィンに転化する方法 (ユーオービー)
- 6-49458: 炭化水素中の水銀化合物の分解方法及び除去方法 (日揮)
- 6-49460: エタンから液状炭化水素混合物の製造方法 (石油資源開発, 藤元 薫)
- 6-49462: パラフィン供給原料の品質向上法 (シェル INTERN リサーチ マーチャッピー BV)
- 6-49485: カルシウム沈殿物用スカベンジャーとしての無定形アルミノシリケート (ローヌ プーラン シミ)
- 6-50221: 内燃機関 (渡辺清一)
- 6-54646: マグロ赤身製品の鮮度保持方法 (大日本印刷)
- 6-55028: ハニカム状吸着材の再生装置 (松下電器産業)
- 6-55031: ガス状炭化水素の除去方法 (高砂熱学工業)
- 6-55071: 再生機能および賦活機能を内蔵したシート状収着体および収着用積層体 (西部技研, 隈利実)
- 6-55076: 排気ガス浄化触媒および方法 (東ソー)
- 6-55077: 炭化水素異性化用触媒及びそれを用いた炭化水素の異性化法 (藤元 薫, 出光興産)
- 6-56404: 酸素発生器用吸着剤の製造方法 (金星社)
- 6-56419: ゼオライトの表面選択的脱アルミニウム化方法および表面を脱アルミニウム化したゼオライトの使用 (モービル オイル CORP)
- 6-56494: 核種吸着セメント組成物 (大阪セメント, 石川島播磨重工業)
- 6-56709: ジメチルテトラリンの製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 6-56712: 塩素化メタンの製造方法 (徳山曹達)
- 6-56713: クロロフルオロ炭化水素の精製方法 (ヘキスト AG)
- 6-56716: m-及びp-ジクロルベンゼン混合物の分離法 (バイエル AG)
- 6-56725: tert-アルキルエーテルに富むFCCガソリンの製法 (モービル オイル CORP)
- 6-56804: (2-フルオロシクロプロピル)-ジフェニルオキサゾリジノンの製法 (第一製薬, 相模中央化学研究所)
- 6-56923: ポリマー類の変換方法 (ビー ピー CHEM INTERN LTD)
- 6-57032: 抗菌性ナイロン樹脂組成物 (東亜合成化学工業)
- 6-57117: 液晶ポリエステル樹脂組成物 (住友化学工業)
- 6-57137: ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物 (東レ)
- 6-57172: 塗料 (松下電器産業)
- 6-57263: C8芳香族中のエチルベンゼンの分解方法 (帝人)
- 6-58642: 吸着式空気調和装置 (ダイキン工業)
- 6-58643: 吸着式冷凍装置 (ダイキン工業)
- 6-63344: 乾式除湿機 (高砂熱学工業)
- 6-63357: 有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理装置 (東ソー)
- 6-63391: リン酸亜鉛分子ふるい並びにその吸着および触媒反応における利用 (ユーオービー)
- 6-63394: 排ガス中の炭化水素類浄化用吸着剤 (出光興産)
- 6-63400: 排ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所, キャタラー工業)
- 6-63409: 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)
- 6-63410: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 6-63411: ディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒 (トヨタ自動車)
- 6-63592: 超純水製造装置 (栗田工業)
- 6-64916: 微細な球状ゼオライト成形体およびその製造方法 (東ソー)
- 6-65028: 粉体化粧料 (花王)
- 6-65036: 口腔用組成物 (サンスター)
- 6-65067: 臭気吸収性物品 (コルゲート パーモリブ CO)
- 6-65081: ガラクトオリゴ糖の固定化製剤 (住友製

- 薬)
- 6-65113: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離方法 (神戸製鋼所)
- 6-65114: 2, 6-ジメチルナフタレンの分離方法 (石油産業活性化センター)
- 6-65156: ジアルキルカーボネートの製造法 (バイエル AG)
- 6-65339: 積層板用変性フェノール樹脂の製造方法 (日立化成工業)
- 6-65507: 熱可塑性樹脂組成物 (鐘紡, カネボウ化成)
- 6-65583: 高粘度指数潤滑剤の製法 (モービル オイル CORP)
- 6-65584: 高粘度指数潤滑剤の製造 (モービル オイル CORP)
- 6-71141: 脱硝方法, 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 6-71142: 脱硝方法, 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 6-71143: 脱硝方法, 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 6-71144: 脱硝方法, 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 6-71145: 排気ガス中の窒素酸化物の除去方法 (明電舎)
- 6-71179: 自動車エンジンの貧排気ガス中の窒素酸化物量を減少させる触媒及び方法 (デグッサ AG)
- 6-71180: ゼオライトオメガをベースとする触媒, および芳香族 C8 留分の異性化方法 (アンステフランセ デュ ペトロール)
- 6-71187: 排ガス浄化用触媒の製造方法および排ガス浄化方法 (バブコック日立)
- 6-72706: ゼオライト成形体の強度向上方法 (住友化学工業)
- 6-72707: 表面酸性度を減少させたゼオライトの製法 (モービル オイル CORP)
- 6-73043: メチルノルボルネンジカルボン酸無水物の製造方法 (東燃)
- 6-73217: 無機質充填発泡シート用組成物 (丸善ポリマー)
- 6-73366: 油ゲル化剤 (ライオン)
- 6-78628: ワサビ栽培用圃場およびワサビの栽培方法 (テクノ大手)
- 6-78631: バラの切り花の貯蔵方法 (三洋電機)
- 6-78978: 脱臭剤 (刈田 毅)
- 6-78979: 自動車用脱臭装置 (松下冷機)
- 6-79122: 多孔質構造体及びその製造方法 (東陶機器)
- 6-79123: ガス状アルケンと 1 種以上のアルカン類を含んだガス混合物からガス状アルケンを分離する方法 (ビーオーシー グループ INC)
- 6-79125: 気体混合物から炭化水素を除去する方法および装置 (コーニング INC)
- 6-79130: 集塵機を用いた気体中の臭気物質, 刺激物質又は粘性物質の除去方法 (了生)
- 6-79138: NF<sub>3</sub> ガスの前処理方法 (セントラル硝子)
- 6-79140: 燃焼排ガスの浄化方法および該方法に用いられる触媒 (東京瓦斯)
- 6-79170: CaA 型ゼオライト成形体およびその製造法 (東ソー)
- 6-79171: 炭素修飾ゼオライト (小島製作所)
- 6-79178: 炭酸ガス還元用硫化モリブデン触媒 (工業技術院長)
- 6-79179: 炭酸ガス還元用硫化タングステン触媒 (工業技術院長)
- 6-79180: 排ガス浄化触媒, その製造方法及び排ガス浄化方法 (三菱重工業)
- 6-79285: 抗菌化成型活性炭の製造方法 (タクマ, サントリー)
- 6-79834: 抗菌積層フィルム (三菱樹脂)
- 6-80120: 長期保存可能な惣菜の包装装置およびその惣菜容器 (淡竹商事)
- 6-80404: プラズマ反応を用いたオゾン合成方法と装置 (日本電気)
- 6-80531: 土壌病害防除資材 (コープケミカル)
- 6-80591:  $\beta$ ,  $\beta'$ -ジアルキルナフタリン類の製造方法 (三菱油化)
- 6-80597: p-ヒドロキシベンジルアルコール類の製造方法 (三菱油化)
- 6-80604: カルボニル化合物へのオレフィンの接触酸化法 (プリンストン UNIV)
- 6-80988: 洗剤組成物 (ユニリーバ NV)
- 6-80989: 洗剤組成物 (ユニリーバ NV)
- 6-84537: 燃料電池発電装置 (大阪瓦斯)
- 6-86915: 燃焼生成物中の窒素酸化物及び一酸化炭素を中和する方法 (エア プロダクツ アンド CHEM INC)
- 6-86934: 脱硝用触媒 (三菱重工業)

- 6-86935: 変性ゼオライトモルデナイトをベースとする触媒, および芳香族 C8 留分の異性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)
- 6-86975: 改水器 (日板研究所)
- 6-87709: 抗菌抗黴組成物および抗菌抗黴性樹脂および抗菌抗黴性コーキング材 (松下電器産業)
- 6-87714: 抗菌性セラミックス (サンギ)
- 6-87827: アリールイミダルカン過酸の製造法 (アウシモント SPA)
- 6-87729: 消臭化粧料 (大和化学工業)
- 6-87768: 4-メチルピフェニルまたは 4,4'-ジメチルピフェニルの製造方法 (ジャパンエナジー)
- 6-87871: 環状シロキサンの精製方法 (徳山曹達)
- 6-87984: ポリオレフィン樹脂組成物およびフィルム (日本石油化学)
- 6-88385: 床下防湿・防虫用袋体 (カトーコーポレーション)
- 6-88815: 酸素ガス中の不純物の高感度分析方法および装置 (太陽酸素)
- 6-91165: 気体中の臭気物質, 刺激物質又は粘性物質の除去剤 (了生)
- 6-91174: 活性化ベータゼオライト触媒及びその異性化プロセス (ユーオーピー)
- 6-92624: 下水汚泥からのゼオライトの製造法 (日本碍子)
- 6-92625: モルデナイトの脱アルミニウム化方法 (モービル オイル CORP)
- 6-92628: 新規結晶珪素強化アルミナ及びその製法並びに該組成物を用いた炭化水素転化方法 (ユーオーピー)
- 6-99023: 顆粒状脱臭組成物 (富士化学工業, 白水化学工業)
- 6-99044: ゼオライト膜及びその製造方法 (工業技術院長)
- 6-99072: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 6-100314: A型ゼオライトの製造方法 (神戸製鋼所)
- 6-100315: 飽和クレー懸濁物 (ポール ヘンリー ナードウー)
- 6-100483: クレゾール異性体類の吸着分離方法 (ユーオーピー)
- 6-107411: ホージャサイト型ゼオライトの製造方法 (触媒化成工業)
- 6-114260: 集塵機用粒状気体清浄材 (新日本製鉄)
- 6-114275: イオン交換機能材の製造法 (日本耐火工業)
- 6-115926: P型ゼオライトを製造する方法 (ジョセフ クロスフィールド アンド サンズ LTD)
- 6-116588: 洗浄剤組成物 (花王)
- 6-116589: 洗浄剤組成物 (花王)
- 6-116590: 洗浄剤組成物 (花王)
- 6-116591: 洗浄剤組成物 (花王)
- 6-116592: 洗浄剤組成物 (花王)
- 6-116600: 非イオン性粉末洗浄剤組成物 (花王)
- 6-121912: ガスを超乾燥するための方法 (ユーロピアン アトミック エナジーコミュニティ ユーラトム)
- 6-122517: 脱硝剤, 脱硝剤の製造方法及び脱硝方法 (明電舎)
- 6-124694: 非水電池 (富士写真フイルム)
- 6-126165: 排ガス中の炭化水素類浄化用吸着材 (出光興産)
- 6-127933: 金属含有シリケートの製造方法 (マツダ)
- 6-127934: 陽イオン交換能を有する層間架橋粘土の製造法 (工業技術院長)
- 6-127935: 異なる種類のピラーを含有する層間架橋粘土の製造法 (工業技術院長)
- 6-127936: ピラー分布密度が異なる層間架橋粘土の製造法 (工業技術院長)
- 6-127937: ゼオライト膜及びその製造方法 (工業技術院長, 日本航空宇宙工業会, 東ソー, 石川島播磨重工業)
- 6-128263: メソ-テトラアルキルポルフィリンの製造方法 (泉 有亮, 住友化学工業)
- 6-135713: ゼオライト/界面活性剤複合体を構成々分とする薬物担体 (サンケイ化学)
- 6-500473: 糖密, ベントナイト, ゼオライトを含有する動物飼料 (ケンプ フリップス ウィリアム, ケンプ ヒース スーザン, ノーガー トーマス ホール, ノーガー マージョリ ジューン)
- 6-500544: アルキル芳香族異性化方法 (モービル オイル CORP)
- 6-500592: ポリマーからのモノマー回収 (バツテル メモリアル INST)
- 6-500593: ゼオライト触媒上での改質に用いられる原料の精製 (エクソン CHEM パテント INC)
- 6-500736: 繰り返し乾燥方法における帯電八面体

- 部位含有結晶性モレキュラーシーブの使用 (エンゲルハート CORP)
- 6-500986: 亜鉛を含むゼオライトL (エクソン CHEM パテント INC)
- 6-501006: イソプロピルナフタリンの製造方法 (ヘキスト AG)
- 6-501014: ナフタレン及び2-モノヨードナフタレン富化製品流の製造方法 (イーストマン コダック CO)
- 6-501041: ゼオライト/積層ケイ酸塩ビルト洗剤におけるポリヒドロキシ脂肪酸アミド (プロクター エンド ギャンブル CO)
- 6-501198: ガス流からNO<sub>x</sub>を除去するための方法およびその装置 (カミンズ パワー ジェネレーション INC)
- 6-501231: 合成多孔質結晶物質MCM-35, その合成および使用 (モービル オイル CORP)
- 6-501415: 過熱水蒸気を使用する有用物質およびその混合物の噴霧乾燥法 (ヘンケル KG アウフ アクチエン)
- 6-501444: 増強された溶液粘度を示すベントナイト粘土を製造する方法 (サザン クレイ プロダクツ INC)
- 6-501908: 合成クレイ (ラポート IND LTD)
- 6-502199: 洗剤用ビルダー (ヘンケル KG アウフ アクチエン)
- 6-502436: ポリヒドロキシ脂肪酸アミドとアルキルベンゼンスルホネートとを含んでなる洗剤組成物 (プロクター エンド ギャンブル CO)
- 6-502801: クリノプチロライトを用いる鉛含有の環境に危険な産業廃棄物の固定方法 (ジーエヌビー INC)
- 6-502837: 金属キレート錯体を用いた, ゼオライトを含む分子ふるいの調整方法 (ユニバーシティ オブ テキサス システム)
- 6-503109: ゼオライト顆粒の製造方法 (ヘンケル KG アウフ アクチエン)
- 6-503263: ゼオライト触媒の再生方法 (イーストマン コダック CO)

US Patent
-----------

## GAS GENERATOR FOR AN AIRBAG

Inventors: Feuerstake Eugen (DE); Klobner Martin (DE)

Assignee: Diehl GmbH &amp; Co KG DE; Honda Motor Co Ltd JP Assignee Code: 00623 23939

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5275433 940104 US 915110 920717

## CATALYTIC CARBOXYLATION PROCESS FOR PREPARING ARYL-SUBSTITUTED ALIPHATIC CARBOXYLIC ESTERS

Inventors: Wu Tse-Chong (US)

Assignee: Ethyl Corp Assignee Code: 28624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5322959 940621 US 62907 930511

## METHOD FOR PRODUCING POLYMERS

Inventors: Malik Virginia (US); Ramachandran Ramakrishnan (US)

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5322927 940621 US 939276 920902

## MAGNETIC MATERIALS AND PRODUCTS MADE THEREFROM

Inventors: Dyer Alan (GB); Edwards Peter P (GB); Evans Kenneth A (GB); Kirkland Angus I (GB); Shiel Leslie E (GB)

Assignee: Alcan International Ltd CA Assignee Code: 09614

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5322641 940621 US 781128 920106

## METHOD FOR SIMULTANEOUSLY DRYING AND REMOVING METALLIC AND ORGANIC MERCURY FROM FLUIDS

Inventors: Yan Tsoung Y (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5322628 940621 US 942008 920908

## METHOD FOR REMOVING SULFUR TO ULTRA LOW LEVELS FOR PROTECTION OF REFORMING CATALYSTS

Inventors: Brown Warren E (US); Holtermann Dennis L (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5322615 940621 US 804600 911210

## PROCESS FOR ROCK CONSOLIDATION AND/OR CAVITY FILLING E.G. IN TUNNEL CONSTRUCTION AND MINING

Inventors: von Tapavicza Stephan (DE); Edel Helmut (DE); Herold Claus-Peter (DE); Mueller Heinz (DE)

Assignee: Henkel KGaA DE; E Epple and Co GmbH DE Assignee Code: 01324

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5322392 940621 US 853755 920729

## N-OLEFIN SKELETAL ISOMERIZATION PROCESS USING DICARBOXYLIC ACID TREATED ZEOLITES

Inventors: Apelian Minas R (US); Fung Anthony S (US); Huss Albin Jr (US); Rahmim Iraj (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5321194 940614 US 881278 920511

## PRETREATMENT METHOD FOR C8 AROMATIC ISOMERIZATION PROCESS

Inventors: Gray Gail L (GB); Kuchar Paul J (US); Lawson Randy J (US); Low Chi-Chu D (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5321184 940614 US 997831 921229

## PROCESS FOR PREPARING 2-ALKYL-6-ETHYLNAPHTHALENE

Inventors: Kariu Kazuyoshi (JP); Shimoura Yasuhiro (JP); Shiroshita Mituru (JP); Takeuchi Genki (JP)

Assignee: Nippon Steel Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 08186

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5321182 940614 US 858686 920327

## METHOD FOR IMPROVING ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF OPHTHALMIC SOLUTIONS

Inventors: Raheja Manohar K (US); Wrobel Stanley J (US)

Assignee: Polymer Technology Corp Assignee Code: 03597

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5320843 940614 US 988649 921210

## PROCESS OF GROWING CRYSTALLINE MICROPOROUS SOLIDS IN A FLUORIDE-CONTAINING, SUBSTANTIALLY NON-AQUEOUS GROWTH MEDIUM

Inventors: Kuperman Alex (CA); Nadimi Susan (CA); Ozin Geoffrey A (CA)

Assignee: Dow Chemical Co The Assignee Code: 24712

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5320822 940614 US 11059 930129

## PROCESS FOR SORPTION OF HAZARDOUS WASTE PRODUCTS FROM EXHAUST GAS STREAMS

Inventors: Hardwick Steven (US); McManus James V (US)

Assignee: Novapure Corp Assignee Code: 26645

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5320817 940614 US 937243 920828

## COMPOSITION AND METHOD FOR PURIFYING WATER

Inventors: Perman Craig A (US); Schegel Ulrich R (US)

Assignee: AquaTechnica Inc Assignee Code: 26983

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5320773 940614 US 767642 910930

## GASOLINE UPGRADING PROCESS

Inventors: Fletcher David L (US); Hilbert Timothy L (US); Pappal David A (US); Rumsey David W (US); Teitman Gerald J (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5320742 940614 US 963229 921019

## QUENCHED MULTISTAGE FCC CATALYST STRIPPING

Inventors: Jorgensen Diane V (US); Sapre Ajit V (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5320740 940614 US 1881 930108

## PROCESS FOR PREPARING LTL NANO-CRYSTALLINE ZEOLITE COMPOSITIONS

Inventors: Strohmeier Karl G (US); Vaughan David E W (US)

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318766 940607 US 950528 920925

## EXHAUST TREATING SYSTEM FOR LEAN-BURN CNG ENGINE

Inventors: Chattha Mohinder S (US); Kudla Robert J (US); Subramanian Somasundaram (US)

Assignee: Ford Motor Co Assignee Code: 31496

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318760 940607 US 928395 920812

## DERIVATIVE OF AMINOSUCCINIC ACID AS A COMPLEXING AGENT

Inventors: Blum Helmut (DE); Riebe Hans-Juergen (DE); Rossmailer Henry (DE); Steber Josef (DE)

Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318726 940607 US 978693 930202

## FLUID CRACKING PROCESS FOR PRODUCING LOW EMISSIONS FUELS

Inventors: Chen Tan-Jen (US); Eberly Paul E (US); Schuette William L (US); Wachter William A (US); Winter William E (US)

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318695 940607 US 982933 921130

## FCC FOR PRODUCING LOW EMISSION FUELS FROM HIGH HYDROGEN AND LOW NITROGEN AND AROMATIC FEEDS

Inventors: Maher Patrick J (US); Schuette William L (US); Winter William E (US)

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318694 940607 US 982932 921130

## FCC FOR PRODUCING LOW EMISSION FUELS FROM HIGH HYDROGEN AND LOW NITROGEN AND AROMATIC FEEDS

Inventors: Eberly Paul E Jr (US); Winter William E (US)

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318692 940607 US 982916 921130



## GASOLINE UPGRADING PROCESS

Inventors: Fletcher David L (US); Hilbert Timothy L (US); McGovern Stephen J (US); Sauer John E (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5318690 940607 US 1681 930107

## MOLDED BODIES CONTAINING DEALUMINATED ZEOLITE Y AND THE PROCESS FOR THEIR PRODUCTION

Inventors: Kiss Akos (DE); Kleinschmit Peter (DE); Roland Eckehart (DE); Sextl Elfriede (DE)

Assignee: Degussa DE Assignee Code: 23568

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5316993 940531 US 883877 920515

## CATALYTIC REFORMING PROCESS WITH SULFUR ARREST

Inventors: Russ Michael B (US); Sechrist Paul A (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5316992 940531 US 976158 921113

## EXHAUST TREATING SYSTEM FOR LEAN-BURN CNG ENGINE

Inventors: Chattha Mohinder S (US); Kudla Robert J (US); Subramanian Somasundaram (US)

Assignee: Ford Motor Co Assignee Code: 31496

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5316991 940531 US 789707 911108

## ZEOLITE SSZ-35

Inventors: Nakagawa Yumi (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5316753 940531 US 959205 921009

## PROCESSES FOR CONVERTING FEEDSTOCK ORGANIC COMPOUNDS

Inventors: Dessau Ralph M (US); Grasselli Robert K (US); Lago Rudolph M (US); Tsikoyiannis John G (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5316661 940531 US 47137 930416

## HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES WITH MOLECULAR SIEVE AGGLOMERATES HAVING IMPROVED TRANSPORT PROPERTIES

Inventors: Gortsema Frank P (US); Pellet Regis J (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5316656 940531 US 702487 910520

## COLD HC ADSORPTION AND REMOVAL APPARATUS FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Inventors: Takeshima Shinichi (JP)

Assignee: Toyota Jidosha Kogyo K K JP Assignee Code: 85331

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5315824 940531 US 936966 920828

## OLEFINIC PROCESS FOR PREPARING ARYL-SUBSTITUTED ALIPHATIC CARBOXYLIC ESTERS

Inventors: Wu Tse-Chong (US)

Assignee: Ethyl Corp Assignee Code: 28624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5315028 940524 US 62527 930512

PROCESS FOR PREPARING ARYL-SUBSTITUTED ALIPHATIC CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR ESTERS USING CYCLIC PHOSPHINE CATALYSTS

Inventors: Wu Tse-Chong (US)

Assignee: Ethyl Corp Assignee Code: 28624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5315026 940524 US 128405 930929

STABLE, HIGH-YIELD REFORMING CATALYST

Inventors: Galperin Leonid B (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314854 940524 US 974544 921112

HIGH TEMPERATURE SORBENTS FOR OXYGEN

Inventors: Sharma Pramod K (US)

Assignee: U S of America NASA Administrator of Assignee Code: 86504

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314853 940524 US 991003 921216

CHEMICALLY IMPREGNATED ZEOLITE AND METHOD FOR CHEMICALLY IMPREGNATING AND COATING ZEOLITE

Inventors: Klatte Fred (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314852 940524 US 750 930105

POULTRY FEED COMPONENT

Inventors: Barnes Dewey G (US); Laurent Sebastian M (US)

Assignee: Ethyl Corp Assignee Code: 28624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314700 940524 US 647285 910128

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF A ZEOLITE OF MTT TYPE, PRODUCTS OBTAINED AND THEIR APPLICATION IN ADSORPTION AND CATALYSTS

Inventors: Di R Francesco Di Renzo (FR); ~~Didier Anglerot (FR); Francois Fajula (FR); Thierry Des Courieres (FR)~~

Assignee: Nationale Elf Aquitaine (Production) FR Assignee Code: 00627

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314674 940524 US 973767 921109

LIQUID CLEANING PRODUCTS

Inventors: Houghton Mark P (NL); Rek Johannes H (NL); Verheul Rudolf C (NL)

Assignee: Lever Ind Co Div of Indopco Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314636 940524 US 977310 921116

FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS FOR PRODUCING LOW EMISSIONS FUELS

Inventors: Eberly Paul E (US); Winter William E (US)

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5314612 940524 US 982935 921130

EXHAUST GAS PURIFICATION APPARATUS FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Inventors: Iguchi Satoshi (JP); Katoh Kenji (JP); Kihara Tetsuro (JP)

Assignee: Toyota Jidosha Kogyo K K JP Assignee Code: 85331

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5313792 940524 US 947663 920918

COGENERATION OF ISOBUTYLENE PLUS MTBE FROM CRUDE T-BUTANOL/METHANOL  
FEEDSTOCKS

Inventors: Knifton John F (US)

Assignee: Texaco Chemical Co Assignee Code: 18681

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5313006 940517 US 994015 921221

## PRODUCTION OF ALKYL TERTIARY ALKYL, ETHERS FROM ISOALKANES

Inventors: Harandi Mohsen N (US); Oswald Paul J (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5313004 940517 US 7317 930121

## PROCESS FOR ISOMERIZING EPOXIDES TO ALDEHYDES

Inventors: Faraj Mahmoud K (US)

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312995 940517 US 53026 930423

## PROCESS FOR REMOVING SULFUR FROM ORGANIC SULFIDES

Inventors: Carroll Glenn T (US); Clark Roger T (US); Lindstrom Michael J (US); Yen Jeffrey H-G (US)

Assignee: Elf Atochem North America Inc Assignee Code: 28010

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312992 940517 US 780608 911023

## PROCESS FOR THE SEPARATION OF AMINO ACIDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Inventors: Kinz Heike (DE); Kiss Akos (DE); Schafer-Treffenfeldt Wiltrud (DE); Sextl Elfriede (DE); Yonsel Sems (DE)

Assignee: Degussa DE Assignee Code: 23568

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312980 940517 US 55313 930503

## PROCESS FOR PRODUCING EPSILON-CAPROLACTAM

Inventors: Komatsu Takayuki (JP); Yashima Tatsuaki (JP)

Assignee: Sumitomo Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 81537

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312915 940517 US 118721 930910

## STABLE AQUEOUS SUSPENSIONS OF ZEOLITE WHICH CAN BE EASILY PUMPED

Inventors: Colombo Paolo (IT); Mattioli Pier D (IT); Radici Pierino (IT); Valtorta Luigi (IT)

Assignee: Enichem Augusta Industriale S r l IT

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312793 940517 US 905731 920629

## CATALYTIC COMPOSITIONS

Inventors: Roberie Terry G (US)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312792 940517 US 916460 920720

## CONDUITS HAVING A SHOCK ABSORBING SHELL AND METHOD FOR THEIR FORMATION

Inventors: Griffith Frederick L (US)

Assignee: Progressive Polymeric Inc Assignee Code: 31041

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312658 940517 US 26947 930305

## EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND AN EXHAUST GAS PURIFYING METHOD USING THE CATALYST

Inventors: Hayasaka Toshiaki (JP); Kimura Takuma (JP)

Assignee: Idemitsu Kosan Co Ltd JP Assignee Code: 41009

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312608 940517 US 58425 930507

## ADSORPTION/REGENERATION PROCESS

Inventors: Minor James G (US)

Assignee: M and W Ind

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5312477 940517 US 47550 930223

## SYNTHESIS OF ZEOLITE FILMS BONDED TO SUBSTRATES, STRUCTURES AND USES THEREOF

Inventors: Grasselli Robert K (US); Lago Rudolph M (US); Socha Richard F (US); Tsikoyiannis John G (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5310714 940510 US 910861 920708

## DEODORANTS, DEODORANT SHEETS, FILTER SHEETS AND FUNCTIONAL PAPERS AS WELL AS FILTERING MEDIUMS FOR EXHAUST GAS

Inventors: Ogawa Tetsuro (JP); Sakurai Takeshi (JP); Tsuru Sumiaki (JP); Yokoo Akihiko (JP)

Assignee: Asahi Kogaku Kogyo K K JP Assignee Code: 02657

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5310548 940510 US 840586 920226

## PROCESS FOR DEALUMINIZATION OF THE SYNTHETIC ZEOLITES OF LARGE PORES, CATALYSTS AND SELECTIVE ORGANOPHILIC ADSORBENTS CONTAINING THE DEALUMINIZED ZEOLITES OBTAINED ACCORDING TO THE PROCESS AND ESSENTIALLY SILICIC BETA ZEOLITE

Inventors: Anglerot Didier (FR); Bourgeat-Lami Elodie (FR); Des Courieres Thierry (FR); Fajula Francois (FR); Zivkov Catherine (FR)

Assignee: Nationale Elf Aquitaine (Production) FR Assignee Code: 00627

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5310534 940510 US 798543 911126

## COMPOSITE PANEL

Inventors: Symons Michael W (ZA)

Assignee: Plascon Tech Proprietary Ltd ZA

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5309690 940510 US 50778 930422

## DISTILLATE HYDROGENATION CATALYST

Inventors: Clark Frederick T (US); Hopkins P Donald (US); Kukes Simon G (US)

Assignee: Amoco Corp Assignee Code: 79752

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5308814 940503 US 880492 920508

## CATALYST FOR POLYMERIZING AN OLEFIN AND METHOD FOR PRODUCING AN OLEFIN POLYMER

Inventors: Isobe Eiji (JP); Maruyama Yasuo (JP); Shimizu Fumihiko (JP); Suga Yoshinori (JP); Suzuki Toru (JP)

Assignee: Mitsubishi Chemical Industries Ltd JP Assignee Code: 56256

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5308811 940503 US 877112 920501

## PROCESS OF MAKING ALCOHOL-FREE BEER AND BEER AROMA CONCENTRATES

Inventors: Anglerot Didier (FR)

Assignee: Ceca S A FR Assignee Code: 03962

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5308631 940503 US 777087 911016

## USE OF ZSM-12 IN CATALYTIC CRACKING FOR GASOLINE OCTANE IMPROVEMENT AND CO-PRODUCTION OF LIGHT OLEFINS

Inventors: Degnan Thomas F (US); Helton Terry E (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5308475 940503 US 979963 921123

## MILD HYDROCRACKING PROCESS USING CATALYSTS CONTAINING DEALUMINATED Y-ZEOLITES

Inventors: Campbell Charles N II (US); Dai Pei-Shing E (US); Martin Bobby R (US); Sherwood David E Jr (US)

Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5308472 940503 US 897167 920611

## HYDROCARBON UPGRADING PROCESS

Inventors: Apelian Minas R (US); Fletcher David L (US); Sarli Michael S (US); Shih Stuart S (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5308471 940503 US 915571 920720

## — 編集後記 —

今回の編集委員会は、中田さん（千代田化工建設）の御尽力によって、千代田化工建設伊豆高原保養所にて行いました。これは、来たる大企画“天然ゼオライト採集会 in 伊豆半島”の下見巡検を兼ねたものでした。東大総合研究資料館・歌田 実先生には、野外の案内を快くお引き受け頂き、編集委員以外の参加者も含め、それぞれにゼオライト採集を堪能したようです。

さて、いくつかのポイントで「これは、アマチュアの採集跡である」と説明がありました。いったい“アマチュア”とは何者？そう思われた方も多かったようです。“アマチュア”とは、鉱物採集・収集を趣味にしている人々のことで、一見“地質関係の仕事に携わっている”かのように見えますが全く関係はありません。いわゆる鉱物マニアには数種の極地があり、ゼオライトは水晶・マンガン鉱物などと並びその一つと言われています。アマチュアの皆さん、貴重な研究対象のゼオライトを根こそぎにしないで下さい。

(S. O.)

## 「ゼオライト」編集委員

辰 巳 敬（委員長 理事 東大工）	寺 崎 治（理事 東北大理）
荻 原 成 騎（東大理）	中 田 真 一（千代田化工建設）
勝 田 匡 俊（理事 丸善石油化学）	仁 田 健 次（出光興産）
後 藤 義 昭（龍谷大理工）	森 下 悟（東ソー）
佐 藤 洋（住友化学工業）	八 嶋 建 明（理事 東工大理）
多 田 国 之（東レ）	山 崎 淳 司（早大理工）
高 橋 武 重（理事 鹿児島大工）	

ゼオライト Vol.11, No. 3 平成6年8月25日発行

発行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1  
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内  
電 話 (03) 5734-2123 (ダイヤルイン)  
FAX (03) 5734-2878

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