

Vol.11
No. 4
1994

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

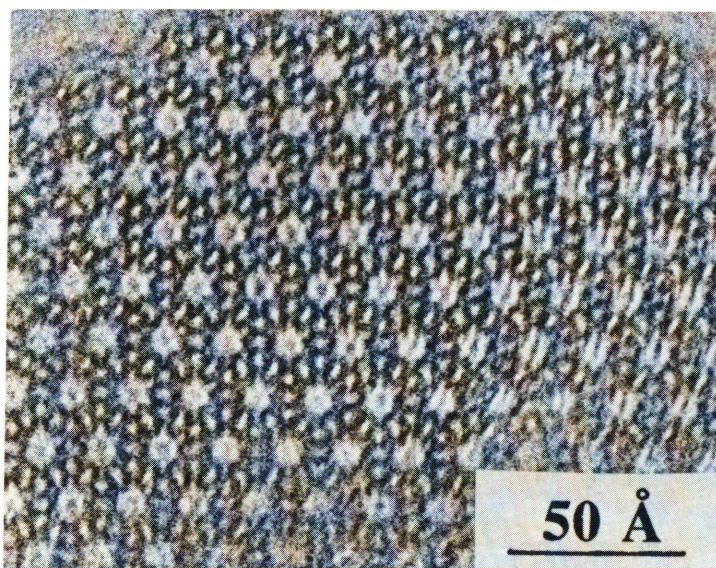


目 次

- 解 説 スメクタイトの水熱合成化学の
新しい展開.....鳥居一雄...161
- 解 説 プロファイルフィッティング法
によるX線粉末データの精密解析
.....中牟田義博...171
- 解 説 石炭系タール改質触媒としての
多孔質素材.....松永利昭, 布田 潔...180

レポート(186) 文献紹介(190) お知らせ(192)
最近の公開特許から(197)

ゼオライト研究会
Japan Association of Zeolite



ゼオライトLTLの高分解能電子顕微鏡像

[001]入射, 400 kV

12, 8, 6 員環と全てのチャンネルが区別して観測されている。

(提供: 東北大・理 寺崎 治
いわき明星大・理工 大砂 哲)

《解 説》

スメクタイトの水熱合成化学の新しい展開

鳥 居 一 雄

東北工業技術研究所

陽イオン交換能、水で膨潤し分散する性質、有機物あるいは無機物と複合体を形成する性質を有することなどから、スメクタイトは工業材料として着目されてきている。最近、我国ではヘクトライト、サポナイトおよびスチブンサイトの3-八面体型スメクタイト合成物を化学会社4社が商品として供給している。これらの合成スメクタイトは天然スメクタイトより良好なレオロジー特性を有し、加熱することによってマイクロ・メソ二元多孔体となる性質を有する。本稿はこれら工業的合成プロセスを含むスメクタイトの水熱合成法について概説する。また、高極性有機溶媒に分散する有機ヘクトライト、大きな比表面積を有するメソポア多孔体、蛇紋石/サポナイト混合層鉱物など合成スメクタイトより開発された新規の機能性材料についても紹介する。

1. はじめに

スメクタイトは膨潤するといった特異な特性を有する工業的にも重要な粘土鉱物である。天然ではスメクタイトを含有する粘土はベントナイト、それが風化したものは酸性白土と呼ばれている。ベントナイトは構成主要粘土鉱物であるスメクタイトが陽イオン交換能、膨潤性、層間化合物形成能などを有するため、カオリンなどの他の粘土の用途とは異なり、ボーリング泥水、鋳物砂粘結剤など特殊な用途に用いられている。また、酸性白土は石油精製や触媒に応用されている¹⁾。

工業製品としての天然スメクタイトの機能は産地に限定され、同一産地でも採掘場所や時期によって変動することが多い。また不純物を含有するため、白色度、触媒活性など、改質によっても高機能化が困難な場合も多い。そのため、工業材料として組成、構造および機能の設計を目指した工業的合成も行われており、いくつかの合成スメクタイト製品が販売されている。ベントナイトの成因の解明研究から天然ではヘクトライトなど3-八面体型スメクタイトが低温・低圧で生成することが知られており、工業的合成法も3-八面体型スメクタイトを対象とした例が多い。

本報では水熱合成といった観点からスメクタイトを概観し、最近のトピック的な研究を辿りつつ、合成スメクタイトの特性や合成スメクタイトから展開した新しい機能性材料などについて紹介したい。

2. スメクタイトの構造・機能および用途

スメクタイトは層状鉱物であり、ケイ酸塩層は1枚の八面体シートを2枚の四面体シートがサンドイッチ状にはさんだ構造をしている(図1)。ケイ酸塩層は構造内での価数の異なる陽イオンの同形置換によってマイナスの層電荷が発現し、層と層は陽イオンによって結合されている。

スメクタイトは2-八面体型と3-八面体型に大別され、 $O_{10}(OH)_2$ を基準とした場合、前者は八面

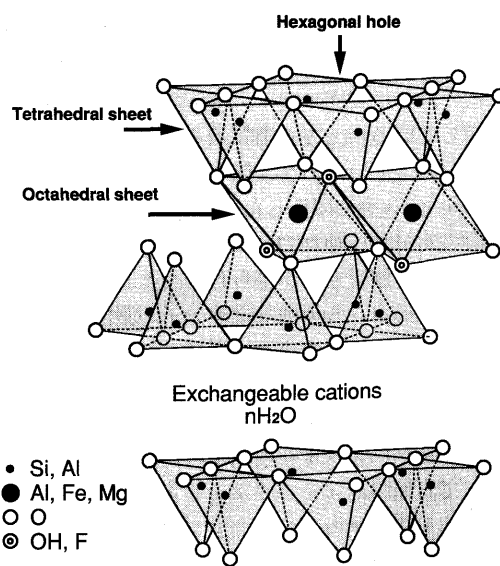


図1 スメクタイトの結晶構造

表1 スメクタイトの種類とその理想化学式

鉱物名	英語名	理想化学組成式
2-八面体型スメクタイト モンモリロナイト バイデライト	montmorillonite beidellite	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
3-八面体型スメクタイト サポナイト ヘクトライト スチブンサイト	saponite hectorite stevensite	$\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.16}\text{Mg}_{2.92}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

体シート構造中に3価のアルミニウム2個および後者は2価のマグネシウム3個が存在する場合が多い。両者とも八面体シートあるいは四面体シートで価数の異なる金属との置換によって層電荷が生じており、鉱物名もそれに対応している(表1)。

同様な構造を有する雲母と比べて層電荷量が1/3と小さいため、スメクタイトの層間結合力は弱く、陽イオンは交換性となっている(陽イオン交換能)。層間の交換性陽イオンは大気中では常に水を配位し、水和水分子の数の増加に伴い層間距離は広がる(膨潤特性)。

陽イオンが Na^+ の場合は水中では層間が無限に膨潤してケイ酸塩層は1枚1枚がバラバラに分散(コロイド性)してゾルあるいはゲルを形成する。ケイ酸塩層は厚さが約 10 \AA 、面方向の大きさがミクロンオーダーの薄片状であり、層面はマイナス、端面はプラスの電荷を有している。一方、層間陽イオンが Ca^{2+} の場合は電荷が大きいためケイ酸塩層との結合力が強く、水分子が2~3層の限定した膨潤性しか示さない。

層間の水分子は種々の有機物によって置換し、スメクタイト有機複合体が得られる。エチレングリコール、グリセロールの様な中性分子が置換され、それぞれスメクタイトの底面間隔は 17.0 \AA および 17.8 \AA となり、スメクタイトの同定に用いられている。また、陽イオン交換によってアルキル第四級アンモニウムカチオンの様な有機物をスメクタイト層間に導入して有機複合体を作成することもできる。この様な反応をインターカレーションと呼び、様々なスメクタイト層間化合物の開発が検討されている。

1992年における我国のベントナイト使用量は約

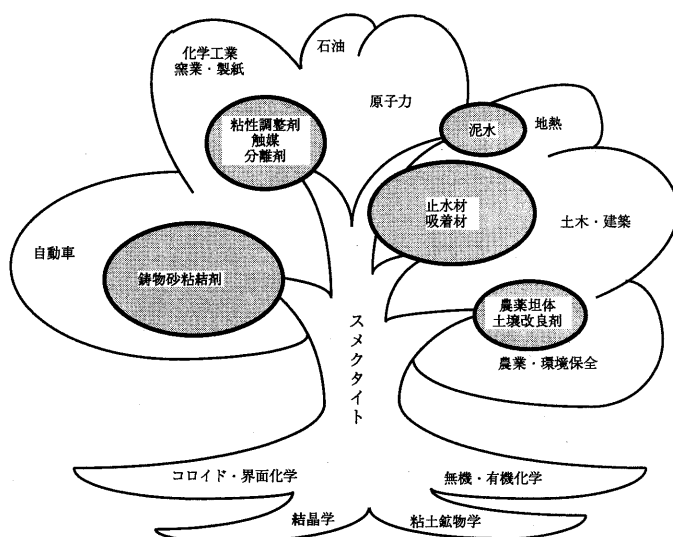


図2 スメクタイトの用途

80万トンであり、そのうち国内生産量が約59万トンである。我国のベントナイト中に含まれるスメクタイトはモンモリロナイト-バイデライト系の2-八面体型スメクタイトであり、その機能が鑄物砂、土木基礎工事、農業担体、止水バリア材などに用いられ、鑄物砂と土木基礎工施用泥水で使用量の74%を占めている。酸性白土も年間10万トンぐらいが生産され、吸着能を活用した石油生成や活性白土(年間約3万トン)の原料として用いられている。ベントナイトを改質した製品としては活性化ベントナイト、水簾ベントナイトがある。新しい機能を付与した代表的な製品としては有機ベントナイトがあり、年間2000トン程度が生産され、塗料やインキに用いられている。我が国における現在の合成スメクタイトの生産量は年間20トン前後と考えられる。スメクタイトの用途の例を図2に示す。

3. スメクタイトの合成

工業用鉱物資源として重要なベントナイトの成因を明らかにする目的で、天然でのスメクタイトの生成条件の解明に関連した多数の鉱物学的研究が行われてきている。

1930年代のEwell and Insley²⁾の合成研究に端を発し、多数の研究者により $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の相関係がほぼ確立されている。Koizumi and Roy³⁾はNa型バイデライトを264～430℃の水熱条件下で合成した。Roy and Roy⁴⁾は350～470℃でモンモリロナイトを水熱合成した。Iiyama and Roy⁵⁾はNa型サポナイトは800℃まで安定であることを示した。Siffert⁶⁾は低濃度の Mg^{2+} およびシリカ溶液からpH 9～10でサポナイトが沈殿することを報告した。Decarreau⁷⁾は低濃度の水ガラスおよび塩化マグネシウム溶液より90℃、1気圧および数週間の合成反応条件下でスチブンサイトおよびヘクトライトを合成した。大塚ら⁸⁾および坂本ら⁹⁾はケイカ石、ベクトライト、バスタマイトを出発原料としてスチブンサイトが出来ることを報告している。

Granquist and Pollack¹⁰⁾はシリカゲルと水酸化マグネシウムに Li^+ と F^- を添加して1～7日間の煮沸還流処理によってヘクトライトを合成した。得られた合成ヘクトライトの陽イオン交換容量の値は0.37～0.58 meq $\cdot\text{g}^{-1}$ であり、4%分散水溶液のレオロジー特性は天然ヘクトライトより劣っていた。

スメクタイトのもつ有用な特異機能を更に活用することを目的とした工業的合成法も検討されてきている。工業的合成法に関しては次の様な事が重要と考えられる。

- (イ) 独自の製造方法であること
- (ロ) 製品特性が良好で品質が安定していること
- (ハ) 用途に応じて製品特性が設計可能であること
- (ニ) 合成条件が経済的であること

(イ)は当然のことであり、特許、ノウハウ等で製品の製造方法が保護されている必要がある。(ロ)、(ハ)の条件を満足するためには高純度のスメクタイトの合成が必要と考えられ、一般には不純物の混入を避けるため原料に高純度試薬を用いる場合が多い。(ニ)は製品コストに直接関連し、また製品特性も左右する。その要件については操作法が簡単であり、低温で且つ短時間で合成できることが望ましい。オートクレープ中では200℃を越えると自生水蒸気圧が急激に上昇するため、装置の安全性、装置コスト、

操業コスト等を考慮に入れると200℃以下の水熱処理条件下での反応が望ましいことがわかる。

世界で初めて、英国Laporte社によって企業化されたのがNeumann¹¹⁾のヘクトライト合成法である。この合成法は大過剰の副生塩存在下で水熱反応させ、生成反応物から副生塩を除去する方法である。Laponiteの商品名で長い間唯一の商品として実績を有している。我国では最近あいついで4社がヘクトライト、サポナイトおよびスチブンサイト系の3-八面体型スメクタイトの企業化を行っている。

近藤ら¹²⁾はマグネシウム塩水溶液にアンモニア性水ガラス水溶液を加え、次いでアルミニウム塩水溶液を加えて沈殿させ、生成沈殿物を水洗・濾過した後、アルカリを加えてスラリーとし、水熱反応させる方法を考案した。280℃前後の水熱合成によって、合成サポナイトが製造されている。

一方、鳥居らはケイ酸とマグネシウム塩を溶解した酸性混合液をアルカリ溶液で沈殿させてMg-Si含水酸化物を得、濾過・水洗により副生塩を除去した後、 Li^+ 、 Na^+ 、 F^- を添加してヘクトライト^{13,14)}および3-八面体型マグネシウムスメクタイト(スチブンサイトを含む)^{15,16)}を合成している。この方法により、合成ヘクトライトを2社および合成スチブンサイトを1社が商品化している。ヘクトライトは180～230℃の水熱条件下で製造されている。また、天然スメクタイトをアルカリと酸で処理して得られた活性アルミノケイ酸を出発原料とするヘクトライト¹⁷⁾および塩基性炭酸マグネシウムを出発原料とするスチブンサイト¹⁸⁾の製造方法が考案され、企業化されている。5社の合成スメクタイト製品のいくつかの特性を表2に示す。

上記3-八面体型スメクタイトの八面体シートの Mg^{2+} を2価重金属イオンで置換した重金属を含有するヘクトライト^{19～21)}、3-八面体型重金属スメクタイト^{22,23)}およびサポナイト²⁴⁾の物質特許や製造特許が知られている。

2-八面体型スメクタイトは3-八面体型スメクタイトより高温・高圧の水熱条件でないと生成し難いので商品化はされていない。しかしながら、バイデライトの場合アルミニウム組成を高くすることにより、合成温度が200℃程度まで下がることが記載されており²⁵⁾、また、天然原料を出発物質として用いることにより、より温和な条件で2-八面体型スメクタイトが合成できることが報告されている²⁶⁾ため、将来的には2-八面体型スメクタイト商品の出

表2 合成スメクタイト製品及び天然スメクタイト製品の特性

商品名	ハンター 白色度 (%)	MB吸着量 ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	透過率 (%) (1%溶液)	レオロジー特性 (2.5%分散液)					
				見掛け粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)		塑性粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	降伏値 (hPa)	ゲル強度(hPa)	
				1022 s^{-1}	10.2 s^{-1}			10 s	600 s
Laponite XLG	89.4	1.04	90	3	25	3	0.5	0.2	0.2
Thyoxpy	88.1	1.00	90	25	1050	13	11.5	6.7	45.5
Lucentite SWN	93.5	1.01	95	25	900	9	15.3	7.7	41.2
Sumecton SA	91.5	1.12	80	21	1200	7	13.9	11.5	26.8
Sumecton ST	90.9	1.04	97	21	550	10	10.8	1.9	24.4
Ionite-T	85.7	0.84	98	3	25	2	0.7	0.5	0.5
Kunipia-F	59.1	1.12	0.8	8	25	7	1.0	0.5	0.5
DPI-AW	69.7	0.88	0.2	8	150	6	1.9	1.4	1.7

合成ヘクトライト：Laponite; Laporte社、Thyoxpy; 協和化学工業(株)、Lucentite SWN; コーベケミカル(株)、合成サポナイト：Sumecton SA; クニミネ工業(株)、合成スチブナサイト：Sumecton ST; クニミネ工業(株)、Ionite-T; 水沢化学工業(株)、水簾ベントナイト：Kunipia F; クニミネ工業(株)、天然ヘクトライト：DPI-AW、American Colloid社

現も期待される。

4. 合成スメクタイトの特性

水熱合成スメクタイトの特性について代表例として合成ヘクトライトの場合を紹介したい。Si-Mg 含水酸化物を出発原料とする製造法¹⁸⁾に従って125～300℃で2時間水熱合成して得られた8個の合成ヘクトライト、出発物質Si-Mg 含水酸化物(SMH)および天然ヘクトライトDPI-AWのいくつかの特性を表3に示す。SMHは全くメチレンブルー(MB)を吸着せず、陽イオン交換能を持たないが、水熱処理後では処理温度が高くなるに従ってMB吸着量は大きくなっている。また、180℃以上の水熱合成温度で得られた試料は天然の純度の高いスメクタイトと同様に水に容易に分散してゾルあるいはゲルを形成する¹⁴⁾。これらの試料は300℃真空排気下1時間の加熱脱水により、270～620 m^2g^{-1} のかなり大きい比表面積を示すようになる²⁷⁾。SMHの比表面積は601 m^2g^{-1} と大きく、水熱処理温度の増加と共に多孔体としての性質が失われてゆき、逆にスメクタイトとしての性質が次第に発現していくと考えられる。

合成ヘクトライトを水に分散させた場合のレオロジー特性と鉱物学的特性の関連を見ると、図3に示されるように合成ヘクトライトの試料粒子径は透過率($r=-0.88$)および高ずり速度での見掛け粘度($r=-0.71$)と負の相関を示し、一方、低ずり速度における見掛け粘度はゲル強度($r=0.95$)と相関しゲル構造に支配されることが判明した¹⁴⁾。合成スメクタイトの1%分散液で測定した見掛けの粒子径は80～

表3 合成ヘクトライト(H)、Si-Mg 含水酸化物(SMH)と天然ヘクトライト(DPI-AW)のメチレンブルー(MB)吸着量、2.5%分散溶液の見掛け粘度および比表面積におよぼす水熱合成温度の影響

試料	水熱合成 温度 ℃	MB 吸着量 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$	見掛け粘度 1022 s^{-1} $\text{mPa}\cdot\text{s}$	比表面積 m^2g^{-1}
SMH	25	0.00	非分散	601
H-01	125	0.28	非分散	618
H-02	150	0.70	非分散	532
H-05	180	0.84	9	534
H-09	200	0.92	19	488
H-12	225	1.08	17	318
H-13	250	1.12	10	309
H-14	280	1.14	9	299
H-15	300	1.14	5	269
DPI-AW	—	0.88	8	43

300 nmであり、天然スメクタイトの約1/10と微細である(図3)。これは粒子表面に対して、中性～酸性のpH領域でプラスの電荷を持ったedgeの部分の寄与が相対的に大きくなることを意味しており、マイナスの層表面とedge-to-faceの結合(カードハウス構造)を作り易く、より強固なゲル構造を作ることができると考えられる。そのため、天然物と比べて高い粘性特性を示す。図4より、分散液の増粘性はフッ素を構造中に含有させることにより飛躍的に改善できることがわかる。このように、化学組成、合成温度あるいは合成時間を変えることにより、合成ヘクトライト分散水溶液のレオロジー特性を制御できる。

表4に未処理、エチレングリコール(EG)処理お

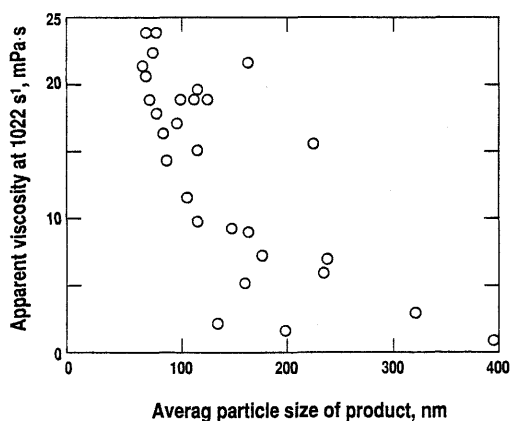


図3 29個の合成ヘクトライトの平均粒子径と2.5%分散水溶液のずり速度 1022 s^{-1} における見掛け粘度の関係

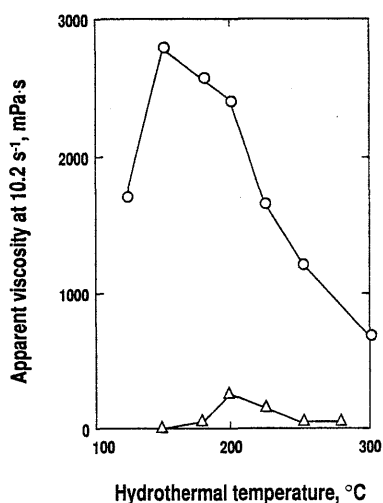


図4 合成ヘクトライト2.5%分散水溶液のずり速度 10.2 s^{-1} における見掛け粘度と水熱合成温度の関係 — フッ素イオン添加の効果 —

スラリー組成：○；Si:Ma:Li:Na:F=8:5.4:0.6:0.7:3, △；Si:Ma:Li:Na=8:5.4:0.6:0.7

および3時間真空排気した配向試料の001反射d値の変化を示す。未処理およびEG処理試料では水熱温度が低い合成ヘクトライト試料ほど大きい底面間隔を示し、225℃以上の温度で合成したものはほぼ一定のd値となっている。SMH(未処理試料)は合成ヘクトライトより更に大きい底面間隔を有する。EG処理したNa-スメクタイトは 17.0 \AA 程度の底面間隔を示すことが知られており、200℃以下の低温

表4 合成ヘクトライト(H)と天然ヘクトライト(DPI-AW)の底面反射の変化

試料	d (001) Å		
	未処理	EG処理	真空排気 3 h
SMH	21.5	不明瞭	不明瞭
H-01	18.8	23.9	不明瞭
H-02	17.4	20.0	不明瞭
H-05	17.3	18.5	不明瞭
H-09	14.3	17.4	11.8, 27.6
H-12	13.2	17.1	10.8, 28.5
H-13	13.5	17.2	10.8, 29.4
H-14	13.5	17.1	11.0, 29.4
H-15	13.6	17.1	11.3, 30.0
DPI-AW	14.7	17.1	10.0

合成試料では異常膨潤していることがわかる。真空排気して脱水することにより、通常のスメクタイトと同様にDPI-AWの底面間隔は、 10.0 \AA に収縮しているが、合成ヘクトライトは特異な挙動を示す。すなわち、200℃以上の合成試料ではピークが2つに分離し、 11 \AA 前後および 29 \AA 前後の値の底面間隔を有する2つのピークが観察される²⁸⁾。この様に脱水によって底面間隔が特異挙動を示すことは、合成ヘクトライト層間に無機物質が存在しており、脱水後ピラーとして機能するため多孔体となると考えられる。窒素吸着測定結果から合成ヘクトライトの脱水によって形成された多孔体はメソポアおよびマイクロポアを有することがわかる。

合成スメクタイトは多孔性を示すための通常のピラー化操作を行うことなく、触媒として用いることができ2-プロパノールの脱水反応活性を示す。2価金属イオンとしてマグネシウムイオンのみを含有する合成3-八面体型スメクタイトを触媒として用いた場合は完全脱水反応が進行し、プロピレンが優先的に得られた²⁸⁾。一方、マグネシウムイオンをニッケルイオンに置換した合成3-八面体型Ni-スメクタイトでは重合反応が起きガソリン留分の炭化水素が得られた²⁹⁾。このように合成ヘクトライトを触媒として用いる場合、化学組成を変化させることで触媒活性を制御することができ、今後様々な反応への応用が期待される。また、ケイ酸塩層の陰電荷位置の相違により、触媒活性が異なることが見いだされている³⁰⁾。

高レベル放射性廃棄物の地層処分に際して、緩衝材としてベントナイトが有力視されている³¹⁾。ベントナイトは膨潤性から止水性が、およびイオン交換

能から核種の収着性が期待されている。Cs 収着性については3-八面体型スメクタイトより2-八面体型スメクタイトの方が大きく、更に同じ2-八面体型でも天然物より合成物の方が陽イオン交換容量が小さいにもかかわらず、高いKd値を示すことが報告されている³²⁾。

5. 合成スメクタイトから展開した機能性材料

5.1 スメクタイト有機複合体

スメクタイトのインターカレーション機能を活用してアルキル第四級アンモニウムカチオンを複合させて作成したスメクタイト有機複合体は強い親油性を示す様になり、トルエンなどの有機溶媒中で膨潤、分散してオルガノクレコロイドを生成し、濃度が高くなるとゲルを形成する。ベントナイトを原料としたものは有機ベントナイト³³⁾と称され、塗料、印刷インキ、グリース、合成樹脂ペーストなどに用いられている。

親油性スメクタイトの特性を調べるため、ケイ酸塩層内の陰電荷位置の異なる合成ヘクトライトと合成サポナイトを用いて、ジメチル・ジアルキル・アンモニウムカチオンをインターカレートして有機複合体を合成した。図5はヘクトライト有機複合体とサポナイト有機複体のトルエン中での粘性特性を示す³⁴⁾。左上に近い値ほど見掛け粘度が高く、チキソトロピー性が著しい。層電荷発現位置がケイ酸塩層の中心にあるヘクトライト分散液では極性活性剤としてメタノールを加えた場合、添加量が少量でも見掛け粘度の増加は著しい。一方、サポナイト分散液ではメタノールの添加効果は小さい。サポナイトの陰電荷発現位置はケイ酸塩層表面に近いので、有機物カチオンと強く結合して層の膨張が困難となり、安定したゲル構造を形成しにくいものと考えられる。

これまでに商品化されている有機ベントナイトはトルエンなどの非極性溶媒に有効に機能するものが多いが、アルコール等の高極性有機溶媒に完全に分散し、良好な粘性特性を示す有機

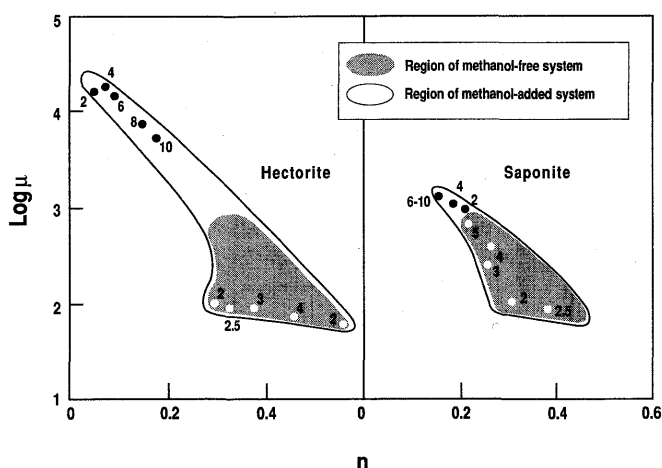


図5 合成スメクタイト-有機複合体のトルエン分散液の粘性特性

凝塑性流体に分類され、見掛け粘度 η_a (mPa・s) はずり速度 D (/s) に対して、 $\eta_a = \mu D^{n-1}$ ($1 > n > 0$) の関係にある。全体を領域として示したが、それぞれ一例のみ値を記した。○はトルエンのみに分散したときで添字は複合体濃度、●は複合体濃度5%で、トルエンにメタノールを添加した時のメタノール濃度を示している。

スメクタイト商品は知られていなかった。著者らはコープケミカル(株)社と共同で合成ヘクトライトにヒドロキシポリオキシエチレン基をインターカレートすることにより、アルコールやケトン等に分散し、増粘することのできる親油性スメクタイト製品 (Lucentite SE) を開発している³⁵⁾。表5に本有機スメクタイトのメタノール、エタノールおよびジメチルホルムアミドに対する増粘特性を示す。水を添加することなしに高極性溶媒を増粘できることがわかる。塗料や化粧品等に含まれる有機溶媒は、作業環境あるいは使用環境の問題から高極性のものに移行しつつあり、これらの方面での使用が期待される。また、今までになかった特性を有する材料なので新しい使用法の開発も期待される。

表5 Lucentite SEの高極性有機溶媒に対する増粘効果(25℃)

剪断速度5.58 s ⁻¹ での見掛け粘度 (mPa・s)					
メタノール		エタノール		N, N-ジメチルホルムアミド	
濃度 (%)	粘度	濃度 (%)	粘度	濃度 (%)	粘度
2	230	2	23	3	16
3	1400	4	520	4	33
4	2500	6	2600	5	2000
5	13000	8	15000	6	30000
6	23000	10	33000		

B型粘度計で測定

表6 合成ヘクトライトH-02 (300℃加熱処理)およびメソポア多孔体OH-02 (600℃加熱処理)の比表面積, 細孔容積および平均細孔直径

試料	比表面積 m^2g^{-1}			細孔容積 cm^3g^{-1}			平均細孔直径 \AA		
	メソポア	マイクロポア	全ポア	メソポア	マイクロポア	全ポア	メソポア	マイクロポア	全ポア
H-02	214	381	532	0.147	0.082	0.228	27.4	10.3	17.1
OH-02	848	—	848	0.987	—	0.984	46.4	—	46.4

5.2 メソポア多孔体

スメクタイトの層間を自由に利用することが可能であれば, 理論的には $800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上の高い比表面積を持つ二次元多孔体の開発が期待できる。スメクタイト層間にアルミニウムやジルコニウムの金属多核水酸化物イオンをインターカレートし焼成して金属酸化物の柱を立てた多孔体(ピラードクレ)が触媒や吸着剤として研究されている。金属酸化物を用いたピラードクレは細孔径が $7\sim 9\text{ \AA}$ 程度でファジャサイトと同じぐらいである。分子篩機能を有する多孔体としてはゼオライトが有名であり, その細孔径は 8 \AA 程度まであり, 10 \AA 以上の多孔体の開発が要望されている。

5章で述べた様に低温で水熱合成したスメクタイトは脱水することによって, ミクロ・メソポアを有する二元多孔体となる²⁷⁾。このシリケート含有ヘクトライトを有機複合化し, 焼成することによってメソポア多孔体となることを見いだしている(図6, 表6)。第四級アルキルアンモニウムカチオンを層間に導入することにより, 水熱合成反応でヘクトライト層間にインターカレートしていたシリケートが配置を完全に変化させて層間を更に拡大するような大きいピラーとして機能することが示唆されている³⁷⁾。

表7は水熱処理で作製した合成ヘクトライトに有機物を複合させて得られたメソポア多孔体とあらかじめ第四級アルキルアンモニウムカチオンをスラリーに添加して水熱合成時に複合化させて得られたメソポア多孔体の細孔特性の比較を示す。水熱合成温度が 200°C までは両者ともほぼ同様な細孔特性を有するメソポア多孔体となっている。

しかしながら水熱合成温度が $225\sim 300^\circ\text{C}$ では両者の特性は異なってくる。すなわち, 前者では水熱合成ヘクトライトの含有シリケートの量が減少して³⁷⁾, それに伴って細孔容積が減少している。一方,

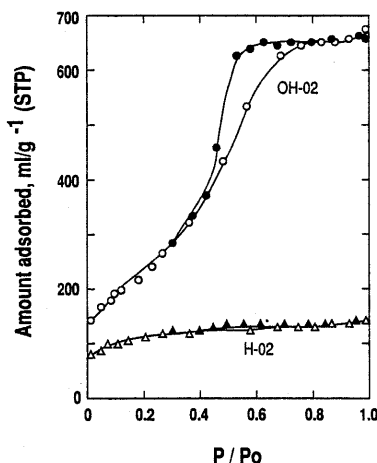


図6 合成ヘクトライトH-02 (300℃加熱処理)およびH-02より作製したメソポア多孔体OH-02 (600℃加熱処理)の -196°C における窒素ガスの吸・脱着等温線

表7 製造法の異なるメソポア多孔体の細孔特性—水熱合成温度の影響

試料	水熱合成温度 $^\circ\text{C}$	比表面積 m^2g^{-1}	細孔容積 cm^3g^{-1}	平均細孔径 \AA
OH-01	125	738	0.779	42.2
OH-02	150	848	0.984	46.4
OH-05	180	560	0.622	44.4
OH-10	200	410	0.598	58.3
OH-12	225	261	0.243	37.2
OH-15	300	229	0.255	44.5
P62	125	820	0.931	45.4
P63	150	751	0.804	42.8
P64	175	673	0.792	47.1
P65	200	576	0.767	53.3
P66	225	477	0.752	63.0
P67	250	340	0.727	85.4
P68	275	252	0.791	125
P69	300	220	0.724	132

OH-01~OH-15: 合成ヘクトライトに有機物を複合化させた後、 600°C 、1 h 加熱処理
P62~P69: 有機物を水熱合成時に複合化させた後、 600°C 、1 h 加熱処理

後者では細孔容積は減少せず, 平均細孔径が大きくなっているのがわかる。これは 225°C 以上の水熱合成時に有機物が共存する場合にはピラーとなる層間シリケートの粒子成長が起きることを示すものと考

えられる。いずれにしても後者の場合は水熱合成温度を変化させることにより、細孔径をコントロールすることが可能である。

図7に合成スメクタイトから得られたメソポア多孔体のビタミンEの分離特性を示す。この様に細孔径の小さいゼオライトでは取り扱うことが困難な大きな有機分子を対象とする分離や触媒・触媒担体として有望な多孔体が合成スメクタイトより開発可能と考えられる。

5.3 蛇紋石/サポナイト型混合層鉱物

雲母/スメクタイトなどの様々な混合層鉱物が天然には存在することが知られているが、良質なものは少量しか産出せず、工業材料としては殆ど省みられていない。しかしながら、大部分の混合層鉱物は非膨潤層と膨潤層が混在して積層した構造を有する特異な素材であり、両者の特性を合わせ持っているため、混合層構造を制御することによって新たな機能の発現が期待される。すでに水熱合成によって新規の蛇紋石/サポナイト型混合層化合物が合成されており³⁷⁾、混合層鉱物はスメクタイト系新素材の一つとして今後の進展が望ましい材料と考えられる。

蛇紋石とサポナイトの積層比をかえた

た蛇紋石/サポナイト型混合層鉱物を合成したところ、層構造中に蛇紋石が入っても水に容易に分散して増粘効果を示すことが判明した(表8)。合成スメクタイト(表2)に比べると蛇紋石/サポナイト型混合層鉱物の水分散液での増粘効果は小さいが、合成スメクタイトでは認められていない様な新しい性質が発現している。たとえば、表9にみられる様に海水、水酸化ナトリウム溶液あるいは塩酸溶液中で特異な増粘効果を示し、新たな使用方法の展開が考えられる。また、この新規混合層鉱物は合成スメクタイトと同様に多孔体としての性質も示し、触媒や吸着剤としての用途も期待される。

6. 終わりに

以上紹介してきた様に、我国では工業的に有用な種々の興味ある特性を有する合成スメクタイトを工業材料として提供しようとする段階にさしかかりつつある。1930年代初期に端を発し

トコフェロール ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)
 α : 5,7,8-trimethyl-tocol
 β : 5,8-dimethyl-tocol
 γ : 7,8-dimethyl-tocol
 δ : 8-methyl-tocol

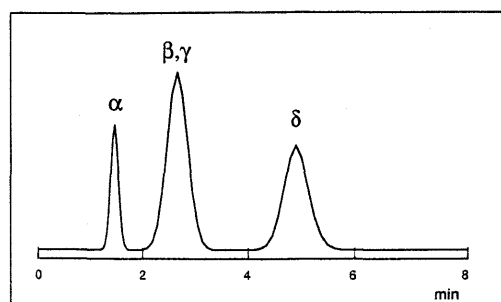
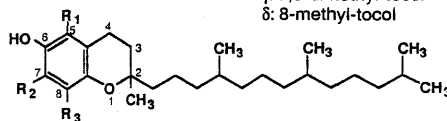


図7 メソポア多孔体を高速液体クロマトグラフィーの固定相に用いたときのビタミンEのクロマトグラム

カラム: ϕ 2.1 \times 250 nm, 移動相: n -ヘキサン/2-プロパノール=100/0.6, 流速 2ml/min, 検出: Ex 295 nm, Em 340 nm

表8 蛇紋石/サポナイト混合層鉱物のレオロジー特性 (25°C)

試料	レオロジー特性(2.5%分散液)				
	見掛け粘度(mPa·s)	塑性粘度(mPa·s)	降伏値(hPa)	ゲル強度(hPa)	
	1022 s ⁻¹	10.2 s ⁻¹		10 s	600 s
蛇紋石/サポナイト=1/1	575	12	5	6.7	11.0
蛇紋石/サポナイト=2/1	50	4	3	1.2	0.5
蛇紋石/サポナイト=1/3	400	11	5	5.3	3.8
Kunipia F	25	8	7	1.0	0.5

Fan VG メータで測定

表9 蛇紋石/サポナイト混合層鉱物の海水、水酸化ナトリウム溶液および塩酸溶液中での増粘効果 (25°C)

試料	溶液	濃度(%)	見掛け粘度(mPa·s)		
			3.96 s ⁻¹	15.8 s ⁻¹	79.2 s ⁻¹
蛇紋石/サポナイト=2/1	海水	8	2100	660	—
Kunipia F	〃	8	25	5	—
蛇紋石/サポナイト=1/1	1 N-NaOH	8	650	159	39
蛇紋石/サポナイト=2/1	〃	3	670	113	34
Kunipia F	〃	8	33	9	4
蛇紋石/サポナイト=1/1	1 N-HCl	10	129	50	14
蛇紋石/サポナイト=1/3	〃	8	490	147	37
Kunipia F	〃	10	40	12	6

B型粘度計で測定

た天然での生成条件の解明という鉱物学的研究が、工業的合成法として展開してきて花開きつつあると言える。今後は合成スメクタイトのインターカレーション機能などを応用することによる新たな機能性素材の創製などの果実が稔り、更には新たなシーズ(種)が蒔かれんことを期待したい。

近年のスメクタイト関連材料の研究開発に対する関心の高まりを背景に、平成3年5月にスメクタイト研究会が発足している。30社の企業を含む62機関の研究者・技術者で組織され、事務局は東北工業技術研究所内に設置されている。スメクタイトに関心のある方の参加をお願いしたい。

文 献

- 1) 鳥居一雄, ニューセラミックス, Vol. 6 (No. 1), 41~45 (1993).
- 2) R. H. Ewell and H. Insley, *J. Research Natl. Bur. Stand.*, **15**, 173 (1935).
- 3) M. Koizumi and R. Roy, *Am. Mineral.*, **44**, 788 (1959).
- 4) D. Roy and R. Roy, *Am. Mineral.*, **40**, 147 (1955).
- 5) J. T. Iiyama and R. Roy, *Clays Clay Miner.*, **10**, 4 (1963).
- 6) B. Siffert, *Mem. Serv. Carte Geol. Als. Lorr.*, **21**, 86 (1962).
- 7) A. Decarreau, *Bull. Miner.*, **103**, 579 (1980).
- 8) 大塚良平, 坂本尚史, 鈴木 滋, 篠田晋治, 興水 仁, 鉱物学雑誌, **14**, 170 (1979).
- 9) 坂本尚史, 興水 仁, 大塚良平, 鉱物学雑誌, **15**, 特別号, 55 (1981).
- 10) W. T. Granquist and S. S. Pollack, *Clays Clay Miner.*, **8**, 150 (1960).
- 11) バーバラ・スーザン・ニューマン, 特公昭46-813 (1971).
- 12) 近藤三二, 古賀 慎, 足立昌義, 兼子正幸, 特公昭63-6486 (1988).
- 13) 鳥居一雄, 浅賀 質, 堀田正巳, 特公昭61-012848 (1986).
- 14) K. Torii and T. Iwasaki, *Clay Science*, **7**, 1-16 (1987).
- 15) 鳥居一雄, 浅賀 質, 堀田正巳, 特公昭63-6485 (1988).
- 16) K. Torii and T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, **1986**, 2021-2024.
- 17) 中澤忠久, 薄井耕一, 小川政英, 佐藤悌治, 田中正範, 中田 斉, 特公平5-59843 (1993).
- 18) 小川政英, 佐藤悌治, 佐藤悌治, 高橋範行, 特公平6-39323 (1994).
- 19) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 特公平5-069769 (1993).
- 20) K. Torii and T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, **1988**, 2045-2048.
- 21) 薄井耕一, 佐藤悌治, 佐藤悌治, 特公平5-13889 (1993).
- 22) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 特公平5-069770 (1993).
- 23) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera and Y. Nishiyama, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **100**, 363-372 (1992).
- 24) 古賀 慎, 特開昭63-182213 (1988).
- 25) J. T. Klopogge, A. M. J. Eerden, J. B. H. Jansen, J. W. Geus and R. D. Schuiling, *Clays Clay Miner.*, **41**, 423-430 (1993).
- 26) 富田克利, 河野元治, 山根久典, スメクタイト, Vol. 4 (No. 1), 24-37 (1994).
- 27) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 小野寺嘉郎, 島田昌彦, 日化, 1989, 345-351.
- 28) E. Suzuki, S. Idemura and Y. Ono, *Applied Clay Science*, **3**, 123-134 (1988).
- 29) Y. Nishiyama, M. Arai, S. Guo, N. Sonehara, T. Naito and K. Torii, *Applied Catalysis*, **G.95**, 171-181 (1993).
- 30) 卜部和夫, 平成5年度工業技術院集中移動型研究室「メソポー多孔体材料の設計技術」講演要旨, 18-19 (1993).
- 31) 佐藤 努, 日本原子力学会誌, **36**, 405-412 (1994).
- 32) 小野寺嘉郎, 岩崎孝志, 林 拓道, 鳥居一雄, 三村均, 秋葉健一, 放射性廃棄物研究, **1**, 53-64 (1994).
- 33) 近藤三二, 粘土科学, **21**, 1-13 (1981).
- 34) T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Torii, *Clays Clay Miner.*, **37**, 248-257 (1989).
- 35) 岩崎孝志, 林 拓道, 鳥居一雄, 関本貴裕, 藤崎敏和, 池上元之, 石田雄太郎, 特開平6-24732 (1994).
- 36) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Hatakeda, *Chemistry of Microporous Crystals*, 81-77, Elsevier and Kodansha, Tokyo (1991).
- 37) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 蛭名武雄, 長瀬多加子, 小野寺嘉郎, 第38回粘土科学討論会講演要旨集 (1994).

New Development in Hydrothermally Synthesized Smectites

Kazuo TORII

Tohoku National Industrial Research Institute

Because of their cation-exchange properties, their ability to swell and disperse in water and to form organic and inorganic inter layer complexes, smectites have been of interest as the

possible materials for industrial applications. Recently in Japan, four chemical companies have been prepared synthetic trioctahedral smectites such as hectorite, saponite and stevensite as industrial raw materials. Dispersions of these synthetic materials show good rheological properties compared with natural smectites and, on heating, form porous materials with micro pores and meso pores. Several hydrothermal synthesis methods of smectites, including industrial production processes, are reviewed here. Moreover, some novel attractive materials, such as organophilic hectorites possessing ability to disperse in highpolar organic solvents, mesoporous materials having exceptionally large surface areas, and serpentine/saponite interstratified mineral, are prepared from synthesized smectites.

Key words: Synthesized smectite, Hydrothermal, Dispersions, Mesoporous, Organophilic, Hectorite.

《解 説》

プロファイルフィッティング法による
X線粉末データの精密解析

中牟田 義 博

九州大学理学部地球惑星科学科

X線粉末法はX線を用いて結晶の構造状態を見る最も簡便な方法で、多くの研究室で広く利用されている。しかし、X線粉末法では、三次元的に分布する逆格子情報を一次元に重ね合わせて取り出すため、得られたデータから結晶の構造状態を引き出すことは、回折線の重なりのために非常に難しいものとなっている。ここでは、重なり合った回折線の分解にプロファイルフィッティング法を適用し、回折線の位置、強度、形を精度よく決定することによって、輝沸石-斜プチロル沸石の精密な格子定数や、陶磁器中の非晶質相の含有量を決定した。また、50 μ m大の石英の微小結晶についても、Gandolfiカメラで得られた粉末回折パターンにプロファイルフィッティング法を適用することによって、精密な格子定数が得られることを示した。

1. はじめに

X線粉末法は、結晶のキャラクタリゼーションを行うための重要な方法の一つとして古くから用いられ、実験が容易で手軽に行えることから、それを行うためのX線回折装置は、現在でも多くの研究室で使用されている。

X線粉末法は、三次元的に分布する逆格子情報を一次元に重ね合わせて取り出すもので、X線粉回折パターンは、結晶から回折される一組ないし数組のブラッグ反射よりなっている。個々のブラッグ反射は、位置、強度、形の三つの要素で特徴づけられ、回折線の位置は単位格子の形や大きさ、強度は単位格子中の原子位置、また多相系であれば各相の量比、回折線の形は試料中の結晶子の大きさや不均質歪みの程度などを表している。粉末データに含まれるこれらの情報を余すところなく活用できれば、X線粉末法がゼオライトの研究に果たす役割は大きいといえる。しかしながら、X線粉末法は、原理的に、三次元情報を一次元的に取り出すため、回折線の重なりが大きく、また、多くの場合 $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が重なった光源を用いるため、回折線の位置を正確に決定するだけでも大変な作業となる。

プロファイルフィッティング法は個々のブラッグ反射をプロファイル関数で近似することによって、その位置、強度、形を精度よく決定するための方法で、回折線がある程度の重なりを持つ場合でも分解が可

能である。X線粉末データから直接結晶構造を精密化するRietveld法とは異なり、重なり合った回折線を局所的に分解していくため、少容量のパーソナルコンピュータで、特別の知識を要せず、容易に実行できることが利点である。

プロファイルフィッティングのためのプログラムは、新しいX線回折装置の多くで利用できるようになっており、また、従来の装置を改良することによっても比較的簡単にデータをパーソナルコンピュータに取り込み、プロファイルフィッティング法による解析が可能となる。我々の研究室では、旧式の回折装置を改良し、プロファイルフィッティングのためのプログラムは自作のものを使用している。

ここでは、プロファイルフィッティング法を用いたX線粉末データの精密解析の例をいくつか述べることによって、ゼオライト研究へのその役割を探ってみたい。

2. プロファイルフィッティング法

プロファイルフィッティング法の原理については、これまでも多くの報告がなされている^{1~4)}が、ここでは簡単にその概要にふれた後、重なり合いの大きな回折線を分解するときに注意しなければならない点について述べてみたい。

2.1 原理の概要

今、ステップスキャン等で観測された i 番目の回

折強度を $y(2\theta_i)_{\text{obs}}$ とすると、この測定強度に対する計算強度 $y(2\theta_i)_{\text{calc}}$ は

$$\sum_j A_j P(2\theta_i - T_j)_j + b(2\theta_i)$$

で与えられる。ここで $b(2\theta_i)$ はバックグラウンド強度、 A_j は j 番目の回折線の強度、 $P(2\theta_i)$ は回折線プロファイルの形を近似するプロファイル関数、 T_j はピーク位置である。プロファイルフィッティング法は

$$\Delta = \sum_j w_j \{y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{calc}}\}^2$$

で表される重みつき残差二乗和 (Δ) を最小にする各種パラメータを非線形最小二乗法を用いて最適化するものである。Table 1 に各種プロファイル関数を示す⁶⁾。Table 1 において c は定数で Gauss 関数では $4 \cdot \ln 2$ 、Lorentz 関数では 4 の値をとる。 w は半値幅 (FWHM)、 $x = 2\theta_i - T_j$ である。これらのプロファイル関数の中、ピークの裾における減衰が最も急なのが Gauss 関数で、最も緩やかなのが Lorentz 関数である。X 線回折ピークは普通両者の中間の減衰度を持ち、pseudo-Voigt 関数と Pearson VII 関数では減衰度も最適化できるので柔軟性が大きく、プロファイル関数として他よりすぐれている。

X 線回折線は低角側と高角側で半値幅やプロファイルの形がかなり異なることがあり、回折線の非対称性も考慮する必要がある。これは Table 1 に示した対称プロファイル関数に非対称関数を掛け合わせる方法⁶⁾ や、プロファイル関数において一本の回折線の低角側と高角側を独立したパラメータで最適化させるスピリット型を用いる方法^{7, 8)} などがあるが、スピリット型を用いる方がよい結果が得られる。

2.2 重なりが大きな回折線の分解

プロファイルフィッティング法は、計算を行う範囲のパターン全体について、観測強度と計算強度の差が最小になるように各種パラメータを決定するもので、基本的に、決定すべき回折線の位置、強度、形の各パラメータにたいしての制約はない。このため、重なりが大きな回折線を分解する場合、観測値と計算値が全体としてよく一致しても、相互のパラメータが干渉しあい、それを構成する各回折線の位置、強度、形については間違った結果になることも多い。

Fig.1 に輝沸石の 530, $\bar{2}61$, 061 の各反射を、スピリット型 pseudo-Voigt 関数によって分解した結果を示す。計算に用いたプログラムは我々の研究室

Table 1 Some profile shape functions.

Functions	Name	Symbol
$A \exp(-cx^2/W^2)$	Gaussian	G
$A(1+cx^2/W^2)^{-n}$		
$n=1$	Lorentzian	L
$n=1.5$	Intermediate Lorentzian	IL
$n=2$	Modified Lorentzian	ML
$A \int_{-\infty}^{+\infty} L(x') G(x-x') dx'$	Voigt	V
$A[\gamma G + (1-\gamma)L]$	Pseudo-Voigt	p-V
$A[1+x^2/(ma^2)]^{-m}$	Pearson VII*	P VII

* P VII goes from pure L with $m=1$ to pure G with $m=\infty$ and includes L, IL and ML as special cases.

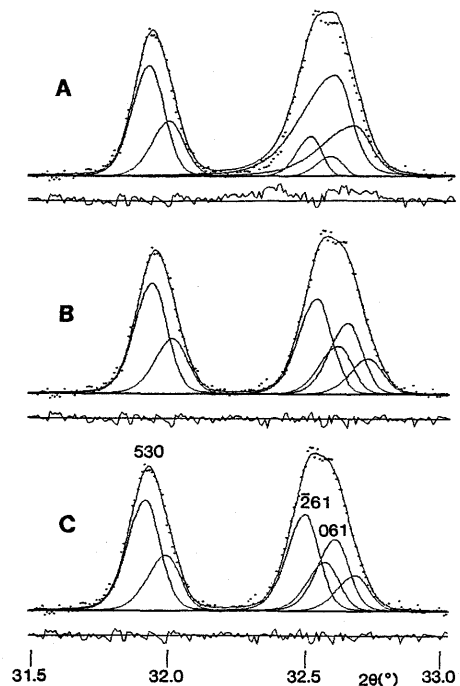


Fig. 1 Least-squares fits for overlapped reflections. A: shape parameters of each reflection are determined as independent, B, C: shape parameters of $\bar{2}61$ and 061 reflections and of all reflections, respectively, are determined as the same. Dots are the experimental data, and solid lines are the profile calculated and its $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ components. Differences between observed and calculated intensities are also shown together with them.

で作成したものである⁹⁾。Fig.1 中、A は回折線位置、強度、低角側半値幅、高角側半値幅、ガウス成分の割合の 5 つのパラメータ全てについて三本の回折線が独立であるとして計算したもの、B は重なり

の大きな $\bar{2}61$ 反射と061反射について回折線の形に関するパラメータ(半値幅, Gauss成分の割合)が共通として計算したもの, Cは530, $\bar{2}61$, 061の全ての反射について回折線の形に関するパラメータを共通にして計算したものである。Aの計算では全体のパターンは比較的良好であうものの, $\bar{2}61$ 反射と061反射が相互に干渉しあい, 061反射の形は大きく崩れたものとなっている。これは, $\bar{2}61$ 反射の高角側と061反射の低角側とが重なってしまったため, 両者が独立に決定できず, 解として不定になったためである。このように解が不定となる状況は, B, Cのように, 形に関するパラメータを共通とし, 位置, 強度のみを独立にとることによって回避できる。

Table 2にフィッティングにより求められた各パラメータを示す。Table 2のBとCを比較すると, 位置と強度は誤差の範囲内ではほぼ一致し, Cの回折線の形に関するパラメータはBの二組のパラメータを平均したものとなっている。回折線の形の 2θ 依存性は比較的緩やかで, 2θ が数度の範囲内では, 多くの場合, その形はほとんど変化しないことから, 観測強度に含まれる誤差を考えるならば, 近接した回折線については形に関するパラメータを共通にとった方がよい結果が得られる。

以上のことから, 重なるの多い回折線をプロファイルフィッティング法により分解する場合, 求めるべき解が不定にならないような工夫を凝らせば, かなりの精度で各回折線の位置, 強度, 形に関するパラメータの決定が可能である。

Table 2 Profile parameters of overlapped reflections for each least-squares fit.

	hkl	$2\theta (^{\circ})^1$	I^2	$FWHM^3$	$P.A.^4$	$R.G.^5$
A	530	31.9389(7)	14.4(6)	0.159(1)	1.26(2)	0.87(1)
	$\bar{2}61$	32.607(2)	4(2)	0.124(5)	1.48(6)	1.0(2)
	061	32.708(2)	22(2)	0.249(4)	2.14(5)	0.72(2)
B	530	31.9382(3)	14.4(3)	0.1564(7)	1.269(6)	0.838(6)
	$\bar{2}61$	32.6040(4)	12.3(3)	0.1593(9)	1.327(9)	0.902(5)
	061	32.7300(5)	9.2(2)			
C	530	31.9394(3)	14.5(2)	0.1575(5)	1.309(5)	0.848(3)
	$\bar{2}61$	32.6037(3)	12.6(2)			
	061	32.7290(4)	9.3(1)			

1: peak position for $CuK\alpha_1$ radiation in degree, 2: area of reflection in cps·degree, 3: full width at half maximum of the reflection in degree, 4: peak asymmetry defined as $FWHM_{High}/FWHM_{Low}$, 5: ratio of the Gauss component in a pseudo-Voigt function.

3. 輝沸石-斜プチロル沸石の格子定数の精密測定

天然に産する沸石では, 大きな単位格子と低い対称性を持つものも多く, このような沸石の回折パターン中では回折線の重なりが大きく, 正確な回折線位置の測定が難しいものとなっている。輝沸石-斜プチロル沸石においても同様で, 格子定数の測定にあたって正確に位置が読みとれる回折線の数通常の方法では20本程度である¹⁰⁾。ここでは, X線ディフラクトメータを用いて得られた輝沸石-斜プチロル沸石の回折パターンの解析にプロファイルフィッティング法を適用し, 正確な格子定数の決定を試みた。

Fig. 2の上に示した図は, 内部標準として石英を添加した輝沸石タイプ1の回折パターンで, その下のaとbはその一部をプロファイルフィッティング法により分解したものである。輝沸石の重なり合った回折線は, Fig. 2のaとbに示されるように, プロファイルフィッティングによりうまく分解できていることが分かる。

Table 3はこのようにして分解された輝沸石タイプ1(試料1), 輝沸石タイプ2(試料2), 斜プチロル沸石(試料3)の各回折線位置と強度を示したものである。各鉱物とも, $2\theta < 38^{\circ}$ の範囲で約50本の回折線が分離でき, これは結晶構造から出現が予測される回折線の約8割に相当している。Table 4にTable 3のデータをもとに最小二乗法により計算された格子定数を示す。なお, 格子定数の計算にあたっての回折線の指数付け, 格子定数の計算はCRYSTAL UTILITY¹¹⁾を用いて行った。得られた格子定数に含まれる標準偏差は従来報告されたもの¹⁰⁾とほぼ同程度であるが, 回折線の読みとり主観が入らないこと, 用いた回折線の数が多いことなどの点で, 得られた結果の信頼性はより高いものと考えられる。

Table 4に示した格子定数についてみると, 輝沸石タイプ1から斜プチロル沸石へと組成が変化するに伴い, a 軸と c 軸の長さは減少し, b 軸の長さ単位格子の体積は増加するという傾向が読みとれる。Fig. 3に, 酸素数を72としたときの構造中に含まれるAl量を横軸とし, $a \cdot c \cdot \sin\beta$ で表される $a-c$ 面の面積, b 軸の長さ, 単位格子の体積, をそれぞれ縦軸にとった図を示す。黒丸が今回得られた結果で, 白抜きの記号は文献値^{10, 12)}である。同図より, 構造中のAl量と $a-c$ 面の面積には正の相関, Al量と b 軸の長さおよび単位格子の体積との間に

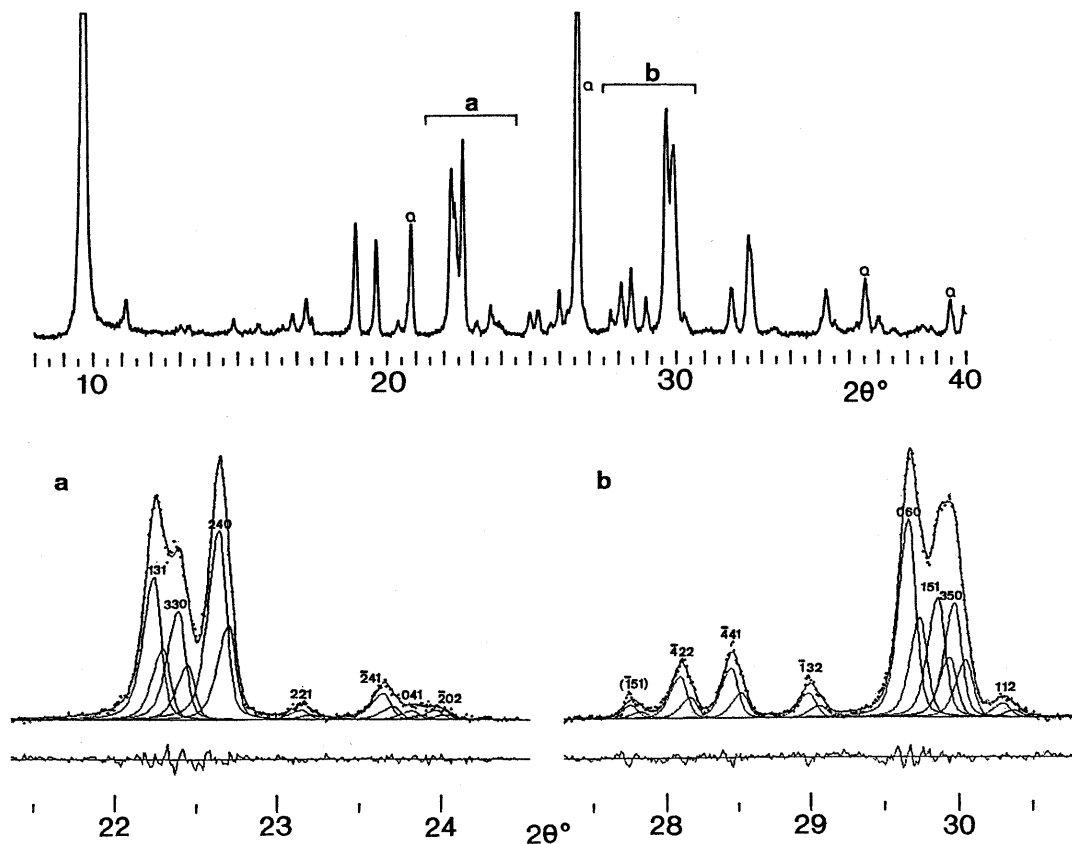


Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of heulandite type 1 and least-squares fit of a part of it. Bragg's index is shown at the upper part of each peak.

は負の相関が認められる。今回得られた格子定数は、このような相関からのばらつきが従来出されたデータに比べて小さく、格子定数の測定精度が高くなっていることを示している。Al量と a - c 面の面積についてはBoles¹⁰⁾によりすでに指摘されたところであるが、Al量と b 軸の長さの関係およびAl量と単位格子の体積との関係については今回はじめて明らかになったことである。

ディフラクトメータを用いて測定された粉末データを基に格子定数を決定する場合、プロファイルフィッティング法を適用することによって、回折線位置を客観的に求めることが出来る、格子定数の計算に用いることが出来る回折線の数が多い、などの点で、得られる格子定数の信頼性は従来の方法に比べてかなり高くなると考えられる。

4. 非晶質相の定量

沸石を合成する際、結晶質の沸石に伴い非晶質相が混在する場合も多い。非晶質相は結晶相に比べ反射の幅が非常に広く、ピークの高さが低いので、注意深く検討しないと見落とす場合が多い。X線吸収係数が同程度の相どうしの混合物の場合、試料に含まれる各相の含有量はX線反射の積分強度にほぼ比例し、反射の高さが低く見落とす程度の非晶質相でも、反射の幅が広いいためその積分強度は大きく、実際に見積もられる含有量は意外に大きなものとなっている。プロファイルフィッティング法は結晶相からのブラッグ反射に限らず非晶質相からの反射についてもフィッティングでき、非晶質相による反射の積分強度を正確に見積もることによって、その定量が可能となる。

Fig. 4は陶磁器の粉末回折パターンで、石英(Q)、ムライト(M)に伴い非晶質相が含まれ、 $2\theta = 20 \sim$

Table 3 X-ray data for heulandite group zeolites.

			1			2			3		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l</i>
0	2	0	8.94	8.91	100.0	9.00	8.98	100.0	9.03	9.01	100.0
2	0	0	7.931	7.925	6.2	7.910	7.899	3.4	7.905	7.903	2.8
2	0	1	6.805	6.794	2.8	6.789	6.779	1.6	6.779	6.773	0.7
0	0	1	6.648	6.642	1.6	6.634	6.630	1.3	6.634	6.632	0.6
2	2	0	5.934	5.923	1.7	5.942	5.936	1.3	5.947	5.946	1.0
1	3	0	5.581	5.570	1.0	5.611	5.608	1.1	5.624	5.622	0.8
2	2	1	5.415	5.417	0.2						
0	2	1	5.336	5.329	2.0	5.341	5.338	1.3	5.346	5.345	0.4
3	1	1	5.261	5.255	5.0	5.252	5.246	3.6	5.245	5.244	1.5
1	1	1	5.117	5.118	6.3	5.110	5.106	4.3	5.112	5.107	2.3
3	1	0	5.071	5.068	4.8	5.061	5.058	2.2	5.059	5.058	1.1
1	3	1	4.649	4.643	15.3	4.664	4.663	1.1	4.670	4.667	7.2
0	4	0	4.472	4.466	2.0	4.501	4.499	2.9	4.513	4.506	5.5
4	0	1	4.370	4.367	2.7	4.359	4.357	1.3	4.352	4.349	0.8
1	3	1	3.978	3.977	25.9	3.985	3.988	15.2	3.990	3.990	9.0
3	3	0	3.956	3.953	11.2	3.962	3.961	13.5	3.965	3.964	7.3
4	2	1	3.926	3.922	7.1						
2	4	0	3.895	3.893	15.6	3.912	3.915	18.7	3.919	3.919	13.5
2	2	1	3.836	3.841	3.2	3.834	3.837	1.4	3.836	3.836	0.7
2	4	1	3.737	3.740	1.8	3.752	3.753	2.4	3.757	3.758	1.9
0	4	1				3.725	3.727	2.4	3.732	3.732	0.7
2	0	2	3.713	3.717	3.8	3.705	3.707	1.2	3.702	3.701	0.6
4	2	0	3.625	3.630	0.5						
3	1	2	3.567	3.568	3.0	3.560	3.561	2.5	3.556	3.557	1.1
1	1	2	3.521	3.522	0.6	3.515	3.514	1.9	3.520	3.520	1.6
1	5	0	3.490	3.490	1.5	3.511					
5	1	1	3.475	3.474	2.1	3.467	3.466	1.1	3.463	3.463	0.3
2	2	2	3.429	3.430	7.4	3.426	3.427	4.9	3.425	3.425	2.7
4	0	2	3.402	3.403	4.6	3.394	3.396	1.5	3.389	3.390	0.4
0	0	2	3.324	3.324	1.7	3.317	3.318	1.1	3.317	3.316	0.7
4	2	2	3.180	3.179	10.3	3.176	3.176	6.2	3.173	3.173	3.3
4	4	1	3.125	3.126	6.1	3.131	3.131	8.3	3.133	3.133	4.1
1	3	2	3.076	3.076	4.2	3.077	3.077	2.5	3.078	3.077	1.6
5	1	2	3.038	3.037	1.7						
3	5	1	3.000	3.000	6.7	3.011	3.005	18.5	3.009	3.009	16.0
0	6	0	2.981	2.981	14.5	3.001					
1	5	1	2.972	2.973	20.3	2.984	2.985	18.5	2.989	2.990	9.6
3	5	0	2.963	2.963	23.4	2.974	2.974	17.0	2.979	2.978	11.4
1	1	2	2.955	2.955	13.1	2.949	2.948	3.0	2.950	2.948	1.0
4	0	1	2.886	2.887	0.8	2.879	2.878	0.7			
5	3	0	2.801	2.801	12.3	2.799	2.798	7.8	2.799	2.799	4.1
2	6	1	2.731	2.729	6.7	2.745	2.744	9.6	2.750	2.750	6.9
0	6	1	2.720	2.721	4.7	2.734	2.734	4.4	2.740	2.739	4.0
4	4	2	2.708	2.710	2.1						
1	3	2				2.676	2.674	1.1	2.678	2.678	0.4
0	4	2	2.668	2.670	1.6	2.670	2.673	1.1	2.673	2.674	0.7
2	2	2	2.559	2.557	1.0	2.555	2.555	1.3	2.556	2.556	0.8
1	5	2	2.534	2.533	2.7	2.540	2.539	5.3	2.543	2.545	3.4
5	5	1	2.517	2.518	3.9	2.522	2.523	1.4	2.524	2.524	0.9
3	5	1	2.485	2.486	2.7	2.490	2.488	1.2	2.493	2.492	0.4
4	6	1				2.472	2.472	1.2	2.475	2.475	0.8
2	6	1	2.440	2.440	2.9	2.449	2.448	2.2	2.453	2.453	0.7
4	4	1	2.425	2.425	3.7	2.425	2.426	2.8	2.427	2.427	1.5
4	6	0				2.391	2.392	2.8	2.394	2.395	0.6

1: heulandite type 1, 2: heulandite type 2, 3: clinoptilolite.

Table 4 Lattice parameters of heulandite group zeolites.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta(^{\circ})$	<i>V</i> (Å ³)
1	17.713(5)	17.884(3)	7.431(2)	116.49(1)	2107(1)
2	17.678(4)	18.005(2)	7.413(2)	116.50(1)	2112(1)
3	17.653(4)	18.053(2)	7.407(1)	116.41(1)	2114(1)

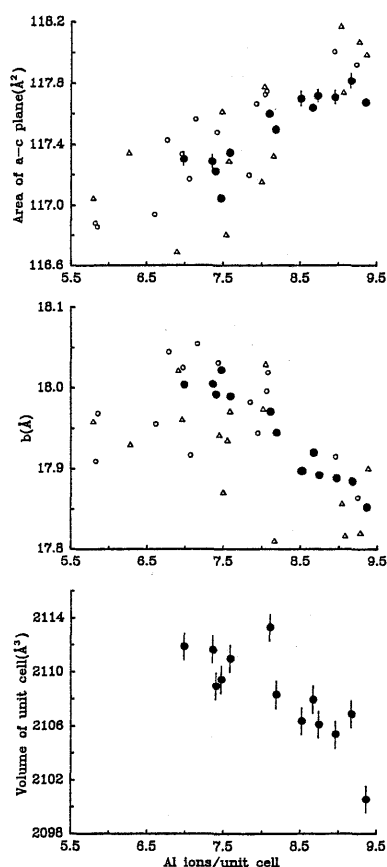


Fig. 3 Plot of area of a - c plane, b cell edge and volume of unit cell vs. Al ions/unit cell.

30°付近にわずかではあるが幅広い反射が認められる。Fig. 4 に示した 3 つの回折パターン強度のフルスケールは同じにとりてあり、各相の回折強度から、試料 A, B, C の順に石英が減少し、非晶質相が増加していることが推定できる。

プロファイルフィッティング法により結晶相と非晶質相を同時に分解したものが Fig. 5 で、結晶相と同時に非晶質相もうまくフィッティングにより分解できていることが分かる。Table 5 はフィッティングにより得られた非晶質相の反射のピーク位置 (2θ , $\text{CuK}\alpha_1$), 積分強度 (I , cps \cdot degree), 反射の高さ (P.H., cps), 半値幅 (FWHM, degree), 形の非対称性 (P.A. = $\text{FWHM}_{\text{High}}/\text{FWHM}_{\text{Low}}$), および積分強度より検量線法で求められた含有量 (wt%) を示したものである。非晶質相の反射は結晶相に対してかなり低いにもかかわらず、反射の幅が広いため積分強度は大きく、注意しないと見落とす程度の

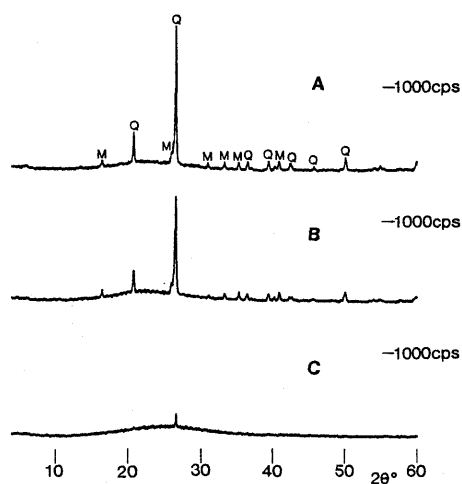


Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of pottery. Q: reflections from quartz, M: reflections from mullite.

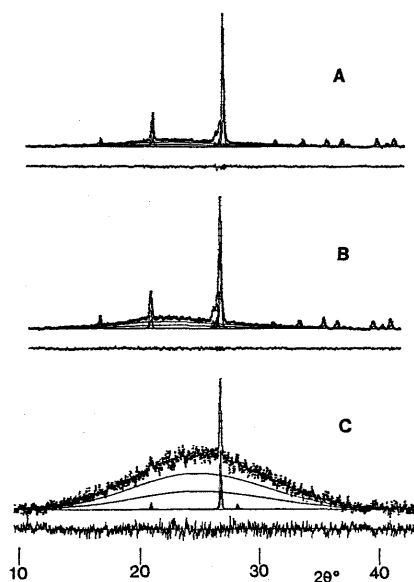


Fig. 5 Least-squares fits of diffraction patterns of pottery.

Table 5 Profile parameters and contents of glass phase in pottery.

	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I	P.H.	FWHM	P.A.	wt(%)
A	22.2	4.00	628	55	10.5	1.41	54
B	21.9	4.06	762	65	10.5	1.45	66
C	24.7	3.60	930	68	12.9	1.07	80

反射しか示さない試料 A (Fig. 4) でも約 50% 程度の非晶質相を含むという結果となっている。

一般に、非晶質相の X 線によるキャラクタリゼーションは、その反射がはっきりしないことから大変難しいものとなっている。しかし、プロファイルフィッティング法により得られた Table 5 に示すデータでは、試料 A、B と試料 C とで回折線位置や FWHM、形の非対称性 (P.A.) について大きな違いが認められ、その物理的な意味については今後の課題であるが、非晶質相のキャラクタリゼーションも可能となることがうかがわれる。

プロファイルフィッティング法は、測定強度と計算強度を単に数学的に合わせるための手法であることから、フィッティング関数として pseudo-Voigt 関数や Pearson VII 関数のように柔軟なものを用いるならば、非晶質相の定量ならびにキャラクタリゼーション等、その適用範囲は非常に広いといえる。

5. 微小鉱物のキャラクタリゼーション

粉末回折データを得る手段としては、実験が容易なことから、現在、ディフラクトメータによる方法が最も広く行われている。しかしながら、ディフラクトメータによる方法では実験に数百 mg と多量の試料を要するため、少量しか試料が得られない場合については粉末回折データを得ることが困難となっている。天然に産する沸石は多種の微小結晶が集合して産することが多く、このような場合、ディフラクトメータを用いた精密な解析が難しいものとなる。

Gandolfi 法¹⁹⁾ は 30 μm 大の結晶を用いて X 線粉末データを得るための方法で、回折パターンは通常 57.3 mm ないし 114.6 mm 径のカメラを用いてフィルムに記録される。Gandolfi 法は従来微小鉱物の同定に多く用いられてきた方法であるが、これにプロ

ファイルフィッティング法を適用することによって、回折線の正確な位置、強度、形が決定でき、微小鉱物の精密なキャラクタリゼーションが可能となる¹⁴⁾。現在、我々の研究室では、微小な結晶を用いて精密な格子定数を決定するための基礎実験を行っているところで、沸石への応用はまだであるが、ここでは石英の精密な格子定数の測定例を述べることによってその可能性を示したい。

実験に用いた石英は熱水合成により得られた径約 50 μm の微小な結晶である。この微小石英結晶の表面に回折線位置を補正するためのシリコン粉末を 20 μm 厚に均質に塗布した後、Gandolfi カメラにより粉末回折パターンをフィルムに記録した。粉末回折パターンの撮影に用いたカメラの直径は 57.3 mm である。フィルムに記録されたデータをマイクロデンストメータで読み取り、プロッターに出力したものが Fig. 6 である。Fig. 6 に示すように、50 μm 程度の結晶についても、Gandolfi カメラで撮影し、そのフィルムをマイクロデンストメータで読み取ることによって、ディフラクトメータで得られると同様の回折パターンを得ることが出来る。

Fig. 6 に示した回折パターンにプロファイルフィッティング法を適用し、各回折線の位置 (2θ CuK α_1) と強度を求めたものが Table 6 である。なお、石英の回折線位置は、標準試料として塗布したシリコンの回折線で補正してある。プロファイルフィッティングにより分離された回折線の本数は約 50 本で、このうち強度が弱く回折線位置に大きな誤差を含むと思われる回折線を除き、格子定数の決定に用いた回折線は 41 本である。Gandolfi 法により得られた格子定数をディフラクトメータを用いて得られた値とともに Table 7 に示す。微小結晶を用いて得られた格子定数は有効数字 5 桁にわたり、誤差の範囲内で

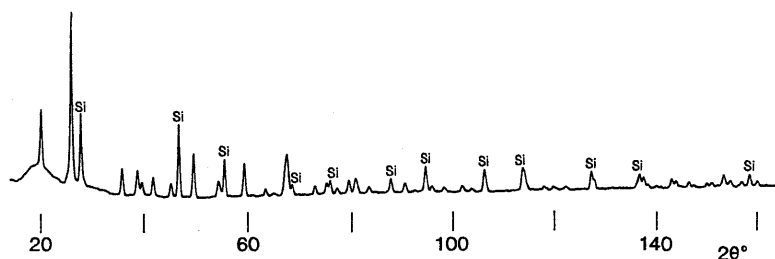


Fig. 6 X-ray powder diffraction pattern of quartz obtained by using a Gandolfi camera. Si: reflections from silicon added as the internal standard.

Table 6 X-ray data of quartz obtained by using a very small crystal.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ	dobs	dcalc	<i>I</i>
1	0	0	20.888	4.249	4.255	138.2
0	1	1	26.634	3.344	3.343	387.4
1	1	0	36.550	2.4564	2.4566	66.5
1	0	2	39.468	2.2812	2.2813	62.4
1	1	1	40.284	2.2368	2.2364	30.8
2	0	0	42.450	2.1276	2.1274	46.9
2	0	1	45.799	1.9795	1.9796	32.7
1	1	2	50.142	1.8177	1.8178	112.8
0	2	2	54.916	1.6705	1.6716	39.3
0	1	3	55.539	1.6532	1.6591	11.7
1	2	1	59.966	1.5413	1.5414	86.7
1	1	3	64.057	1.4524	1.4528	16.8
3	0	0	65.747	1.4191	1.4183	6.5
1	2	2	67.628	1.3841	1.3820	26.5
2	0	3	67.922	1.3788	1.3749	56.6
0	3	1	68.240	1.3732	1.3719	78.9
1	0	4	73.462	1.2879	1.2879	22.7
3	0	2	75.661	1.2559	1.2559	29.6
2	2	0	77.672	1.2283	1.2283	15.4
2	1	3	79.915	1.1994	1.1998	35.5
2	2	1	79.907	1.1995	1.1977	37.4
1	1	4	81.147	1.1842	1.1840	23.9
3	1	0	81.470	1.1804	1.1801	28.2
1	3	1	83.822	1.1531	1.1529	18.8
2	0	4	85.001	1.1401	1.1406	3.6
1	3	2	90.813	1.08166	1.08149	28.7
4	0	0	92.814	1.06351	1.06372	5.9
0	1	5	94.618	1.04793	1.04773	17.6
4	0	1	94.702	1.04723	1.04370	31.3
2	1	4	96.223	1.03467	1.03455	17.7
2	2	3	98.781	1.01461	1.01488	13.6
0	4	2	102.194	0.98978	0.98981	12.3
1	1	5	102.131	0.99022	0.98945	9.7
1	3	3	102.374	0.98853	0.98719	15.2
0	3	4	104.088	0.97688	0.97833	10.1
2	3	1	106.661	0.96030	0.96060	77.0
4	0	3	114.600	0.91533	0.91599	24.4
4	1	1	114.600	0.91533	0.91509	24.4
2	2	4	115.874	0.90890	0.90890	5.3
0	0	6	117.523	0.90087	0.90085	3.3
1	2	5	118.309	0.89716	0.89717	14.9
3	1	4	120.136	0.88880	0.88885	11.9
1	4	2	122.575	0.87824	0.87812	10.2
0	2	6	136.399	0.82958	0.82954	19.9
1	4	3	137.893	0.82535	0.82534	25.5
3	3	0	140.299	0.81891	0.81886	9.6
5	0	2	143.262	0.81161	0.81169	36.5
2	2	5	143.262	0.81161	0.81149	36.5
2	4	0	146.647	0.80407	0.80410	20.0
1	3	5	150.204	0.79705	0.79712	15.2
2	3	4	153.535	0.79126	0.79127	44.2
1	2	6	157.079	0.78592	0.78594	15.0

ディフラクトメータで得られたものと一致する。その精度は、ディフラクトメータで得られた回折データからプロファイルフィッティング法を適用しないで決定される精度に匹敵している。Fig. 7 は各回折線の測定位置と計算位置との差を 2θ に対してプロットしたものである。各回折線の測定位置と格子定数から計算される位置との差は Fig. 7 に示されるように 0.05° 以下に収まり、得られた格子定数が妥当なものであることを示している。

従来、結晶が微量な場合、ディフラクトメータではその粉末回折データを得ることが難しく、また、微小領域 X 線回折計などにより粉末回折データが得

Table 7 Lattice parameters of quartz.

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
Gandolfi	4.9131(2)	5.4051(3)	112.99(2)
Diffractionmeter	4.91302(2)	5.40474(4)	112.980(2)

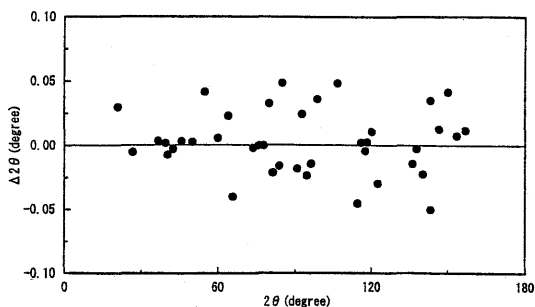


Fig. 7 Differences between observed and calculated peak positions of quartz.

られた場合でも分解能などの点でその精密な解析には限界があった。このことから、X 線粉末法は微量の鉱物の精密なキャラクタリゼーションの手法として位置づけられることが少なかったように思われる。しかしながら、Gandolfi 法で得られた粉末回折データにプロファイルフィッティング法を適用することによって、格子定数の測定に限らず、X 線粉末法による微量鉱物の精密解析が可能となる。

6. おわりに

X 線粉末法は X 線を用いて結晶の構造状態を見る最も簡便な方法で、この簡便さのためにディフラクトメータは現在でも多くの研究室で広く利用されている。しかしながら、この簡便さとは裏腹に、三次元的に分布する逆格子情報を一次元に重ね合わせて取り出すという X 線粉末法の原理的な制約のために、得られたデータから結晶の構造状態を引き出すという作業が非常に難しいものとなっている。

近年、粉末法で得られたデータを基に結晶構造を精密化する Rietveld 法が比較的手近に行えるようになり、沸石についても Rietveld 法を用いた研究が多く認められるようになってきている。しかし、Rietveld 法により結晶構造を精密化するためには、初期構造データが必要であること、結晶の配向性についても十分吟味しなければならないこと等、結晶学的知識、および正しい構造を導くための技術的な習熟が必要とされる。

ここでは、X線粉末データを解析するための一つの簡単な方法としてプロファイルフィッティング法を取りあげ、その応用例をいくつか述べてきた。プロファイルフィッティングの技術はRietveld法の基礎ともなるもので、結晶構造の決定には至らないまでも、精密な格子定数の決定、多相系での各相の量比の推定、結晶子径や不均質歪みの決定など、実行の簡単さの割にはその応用範囲は広い。

プロファイルフィッティング法は重なり合ったX線反射を特別の制約を設けずに分解していくため、非常に重なりが大きな回折線については分解が不可能な場合も生じる。このような場合には、Pawley法¹⁸⁾やRietveld法による全パターンフィッティングが必要となる。これらは取り扱い試料の状態や目的に合わせて選択されなければならない問題であろう。

文 献

- 1) A. M. Hindleleh, D. J. Johnson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 259 (1971).
- 2) M. M. Hall, V. G. Veeraraghavan, H. Rubin, P. G. Winchell, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 66 (1977).
- 3) M. Hecq, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 60 (1981).
- 4) S. Enzo, S. Polizzi, A. Benedetti, *Z. Krist.*, **170**, 275 (1985).
- 5) R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430 (1982).
- 6) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- 7) C. G. Windsor, R. N. Sinclair, *Acta Cryst.*, **A32**, 395 (1976).
- 8) A. Brown, J. W. Edmonds, *Adv. X-ray Anal.*, **23**, 361 (1980).
- 9) 中牟田義博, 島田允堯, 青木義和, X線分析の進歩, **22**, 243 (1991).
- 10) J. R. Boles, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463 (1972).
- 11) 中牟田義博, 鉱物学雑誌, **20**, 71 (1991).
- 12) A. Alietti, *Amer. Mineral.*, **57**, 1448 (1972).
- 13) G. Gandolfi, *Miner. Petrogr. Acta*, **13**, 67 (1967).
- 14) 中牟田義博, 鉱物学雑誌, **22**, 113 (1993).
- 15) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440 (1986).

Precise Analyses of X-ray Powder Data by Using a Profile Fitting Technique

Yoshihiro NAKAMUTA

Department of Earth and Planetary Sciences,
Faculty of Science, Kyushu University

X-ray powder diffraction methods are the simplest ones by which we can obtain a useful piece of information on the structure of a crystal, and are used in many laboratories. Diffractions which arise from reciprocal lattice points distributed in a three-dimensional space are recorded linearly in an X-ray powder diffraction diagram. Then, it is usually very difficult to obtain some information on the structure from powder data, because of the overlaps of reflections.

A profile fitting technique is applied to resolve the overlapped reflections in a powder diagram, and the position, the intensity, and the shape of each reflection are precisely determined. Lattice constants of heulandite-clinoptilolite group zeolites and the amounts of the amorphous phase in pottery can be determined precisely by using the positions and the intensities resolved in this way. Precise lattice parameters of a very small quartz crystal, 50 μm in diameter, can be also determined by applying a profile fitting technique to a powder diagram obtained by using a Gandolfi camera.

Key words: X-ray powder diffraction, Profile fitting, Lattice parameters, Amorphous, Small crystal.

《解 説》

石炭系タール改質触媒としての多孔質素材

松 永 利 昭 , 布 田 潔

秋田大学鉱山学部物質工学科

石炭の高度利用の一環として、石炭熱分解、特に水素雰囲気中でタール分をその場接触改質を行い、メタン化及び BTX への転換を試み、そのための触媒として、層状化合物を中心に種々の多孔質体を用い、ゼオライト系の触媒と比較検討した。

タール分のメタン化にはニッケル金属の分散系触媒が効果があり、特にモンモリロナイトの層間にニッケルを置換挿入したものが活性で、揮発分の炭素ベースで 95% 以上の高率でメタンに転換することができた。また、BTX への転化については細孔分布の比較的幅の広いチタニア架橋モンモリロナイトが HY-ゼオライトにやや劣るか同程度の効率を与え、かつ、コーク生成の少ないという特徴を示すことがわかった。

さらに、NaY-ゼオライトを亜鉛、ニッケル等で置換したものについても検討するとともに、これらの結果とタールの芳香族性との関連等についても検討した。

1. はじめに

石油危機以後、石炭、原子力、新エネルギー等へのシフトにより石油への依存度を低減させる努力が、原油の価格との兼ね合いの上で、なされている。

石炭はよく知られているように、固体としての使いにくさはあるものの、量的にも、また、賦存地域の面からも当面大きなエネルギー源であることは確かである。

しかし、炭酸ガスによる地球温暖化、硫黄或いは窒素酸化物による環境汚染の面から考えても、より効率的な利用方法が多面的に検討されなければならない。その一環として、我々は、石炭の熱分解によるタール分のメタンへの転化、或いは特に低温タールの接触改質によるベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) 等の液状物生成を考え、そのための触媒として、ゼオライトを含め、粘土あるいはその類似化合物を出発物質とする多孔質触媒を用いて実験を行ってきたので、その結果を中心に述べさせて頂く。

2. Ni 挿入粘土化合物による水添メタン化¹⁾

石炭のトータル的なガス化の研究は多くの立場からなされているが、石炭を比較的マイルドな条件で熱分解し、そこで生成する揮発分を水添メタン化する事を試みた。

Fig. 1 に反応装置の概略を示す。流通式熱天秤型

反応装置で、5°C/min の昇温速度で常圧水素気流中で石炭を加熱し、生成する揮発分を直ちに、触媒層に導き反応させ、生成物を GC で分析する。石炭としては、揮発分の多い歴青炭である新夕張炭 (揮発分 VM 34%) を用いた結果を中心に述べる。現在では既に採掘されていない石炭であるが、当時代表的な原料炭としてよく実験にも用いられてきたものである。

触媒としては、モンモリロナイトの層間にニッケルを置換挿入したものとゼオライトその他の多孔質体を担体としてニッケル 10% を担持したものを用いて比較した。すなわち、モンモリロナイトに、ニッケル硝酸塩を水酸化ナトリウムにより加水分解して

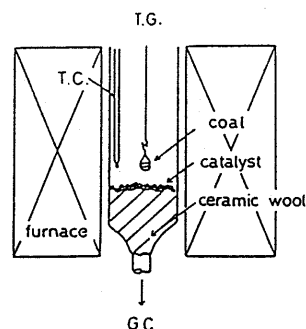


Fig. 1 Schematic illustration of the methanation reactor.

生成したニッケル水酸化物を層間挿入したものである。

ニッケルをモンモリロナイト、ゼオライト、またはチタニアに担持したものは、いずれも、低温 300℃付近からメタン生成がみられ 470℃で最大値を示す。メタンへの転化率は、Table 1 に示すように、揮発分ベースで 85%以上、Ni/モンモリロナイトでは、95%を超す値を得た。揮発タール分の炭素のほとんど全てがメタンに転化させ得ることを確認した。

ニッケルが水素化触媒として十分に機能していることがわかるが、どのような状態になっているのかは必ずしも明確ではない。ニッケルの状態について、X線回折(XRD)等により検討した結果を Table 2 に示す。吸着法により求めた担体比表面積とXRDにより求めたニッケル微結晶のサイズである。

モンモリロナイト挿入体の XRD ではニッケルは検出されない。しかし、モンモリロナイト(001)面の面間隔は通常の基体の値より拡張しており、ニッケルが層間挿入されていることは確かである。ニッケルが 20Å 程度以下に分散しているものと考えられる。

ただし触媒効果としては、担体周囲表面に付着したニッケルの役割についてさらに吟味する必要がある。

3. 層間挿入型粘土化合物による BTX 生成— HY ゼオライトとの比較²⁾

石炭の熱分解により生成する各成分をそれぞれ有用なものにしていくことは無理のない有効利用のひとつと考えられる。ここではその一環として、熱分解により生成する揮発分からベンゼン、トルエンなどの液状成分 BTX を得ることを試みたものである。

装置を Fig.2 に示す。Fig.1 に示したものと基本的には同じであるが、揮発部と反応部が独立に温度制御され、また、反応部下流に設置したドライアイス/メタノールトラップにより捕捉された液状分を GC により分析して BTX を定量するものである。

ここでは触媒として、モンモリロナイトを基体としてアルミナまたはチタニアを層間挿入したピラードクレイ (Al-または Ti-PILC) を調製した。

Fig.3 にアルミナまたはチタニアを挿入したモンモリロナイト架橋体の多孔体としての吸着特性を示

Table 1 The conversion to methane.

catalyst	conversion to methane (wt%)	
	coal carbon basis	volatile carbon basis
1 Ni-montmorillonite	30.0	95.0
2 Ni/HY-zeolite	26.7	87.4
3 Ni/TiO ₂	26.3	85.9
4 Ni/ α -Al ₂ O ₃	24.7	81.3
5 Ni/MgO	15.1	50.3
6 Ni/ γ -Al ₂ O ₃	6.2	20.3
7 Ni/SiO ₂	6.1	19.8
8 none catalyst	4.7	14.0

Table 2 The properties of catalysts employed.

catalyst	specific surface area of supports (m ² /g)	Ni (wt%)	diameter of Ni crystallites (Å)
1 Ni-montmorillonite	32	9	—
2 Ni/HY-zeolite	407	10	212
3 Ni/TiO ₂	10	10	339
4 Ni/ α -Al ₂ O ₃	5.0	10	339
5 Ni/MgO	7.5	10	198
6 Ni/ γ -Al ₂ O ₃	452	10	65
7 Ni/SiO ₂	0.9	10	628

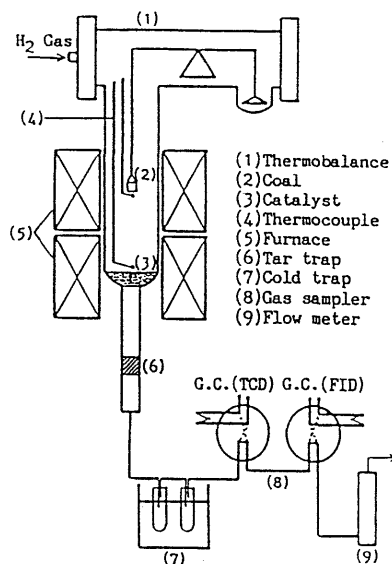


Fig. 2 Schematic illustration of reactor for catalytic reforming of tar.

す。また、Fig.4 に Ti-PILC の吸着量から求めた細孔分布曲線を示す。

明らかに、アルミナ架橋体はラングミュアタイプで細孔サイズも小さく、かつ比較的揃った細孔をもつものに対して、チタニア架橋体は BET タイプの

吸着特性を示し、細孔サイズも 5 nm あたりまで広がっている。

さて、中国大同炭からの BTX 生成についての結果を Table 3 に示す。総量では、Ti-PILCの方が、はるかに高活性を示す、比較として用いた HY-ゼオライトにはやや劣る。ただし、選択性の点では、ベンゼンリッチになる特長が見られることと、特に、コークの生成がかなり抑えられることが認められた。これは固体酸性度の違いのためと考えられる。

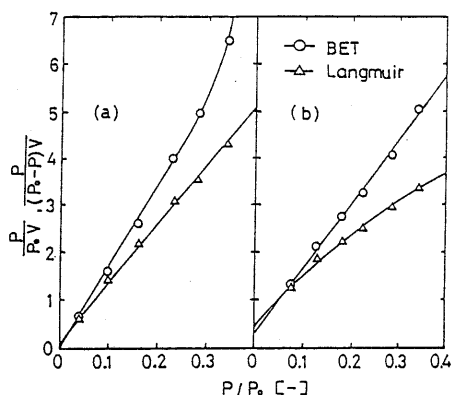


Fig. 3 Application of Langmuir and BET adsorption isotherms to the nitrogen adsorption data on (a) Al-PILC and (b) Ti-PILC.

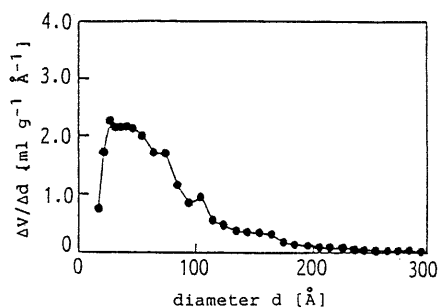


Fig. 4 Pore size distribution of Ti-PILC.

4. Y-ゼオライトによる BTX 生成とタール構造との関連^{3, 4)}

石油系重質残渣油の水素化分解用には 2 元機能触媒が用いられるが、本研究では石炭系低温タールから主として単環ないし 2 環の芳香族炭化水素 BTX の生成を主目的に、接触的ないし水素化雰囲気を期待して実験を行った。その意味で、比較対照触媒として、Y-ゼオライトを用いた。

さらに、固体酸性を制御し改質特性を調べるために、金属イオンの置換を行ったものを調製した。金属イオンとして、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} を用い、これら置換 Y-ゼオライトの特性と反応条件、タールの種類との関連などに着目した。

置換体の調製は、Y-ゼオライト SK-40 をベースに、各金属イオン塩化物水溶液から置換した。

XRD パターンを Fig. 5 に示す。NaY-ゼオライ

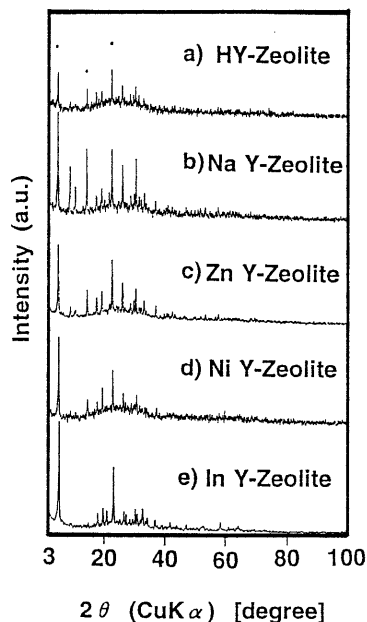


Fig. 5 Powder X-ray diffraction patterns of the ion-exchanged Y-zeolites.

Table 3 Catalytic reforming of volatile matter of Datong coal.
(wt%, daf coal basis)

catalyst	gas	liquid				coke
		benzene	toluene	xylene	total	
none catalyst	9.22	0.05	0.04	—	0.09	—
Al-PILC	10.38	0.05	0.04	—	0.09	2.02
Ti-PILC	10.86	0.16	0.22	0.04	0.42	2.14
HY-zeolite	10.40	0.09	0.42	0.14	0.64	3.28

catalyst/coal ratio: 1.25, temp.: 773 K

トのダイヤモンド立方結晶構造特有のピークに比べて、骨格構造は保たれているもののピーク数は減少し、結晶の乱れがみられる。Table 4に d_{111} 値を示し、開孔部の大きさを比較する。イオン価数の増大とともに(111)面間隔が減少することが認められる。なお、Naイオンとの置換率は原子吸光法により調べた結果約80%であった。

イオン交換ゼオライトを用いた熱分解特性については、石炭として特性の異なる太平洋炭とPSOC830炭とを用いて比較した。

Fig. 6に示すように、BTX収率でみるとZn置換体がいずれの石炭についても高く2%前後になるが、In置換体では高々1%前後である。この点、Ni置

換体では石炭により収率が著しく異なり、芳香族性の大きいPSOC830では1.6%に達するのに対して、太平洋炭ではほとんど活性を示さなかった。

Zn、In置換体では石炭による差が非常に小さいことが特徴である。Ni置換体の水素化能が大きいため太平洋炭のように水素化されやすいタールを

Table 4 Comparison of d_{111} .

catalyst	d_{111} (Å)
HY-zeolite	14.524
NaY-zeolite	14.430
ZnY-zeolite	14.244
NiY-zeolite	14.198
InY-zeolite	13.886

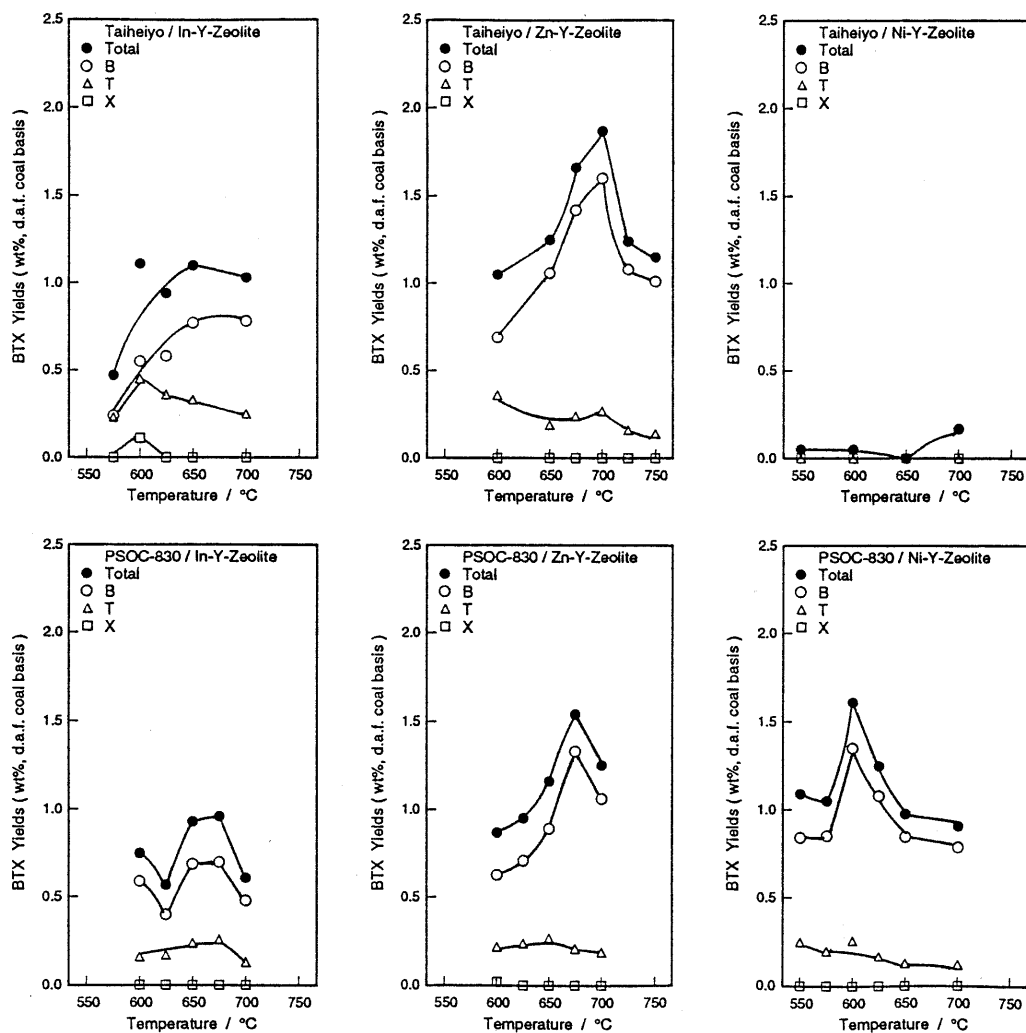


Fig. 6 Influence of the catalysts on BTX yields as a function of catalytic reforming temperature.

生成する石炭については、芳香環をも水素化してメタン等にまで分解したためと思われる。

選択性については圧倒的にベンゼンが多く、キシレンはほとんど分解してしまうのは固体酸性が強いためと思われる。TiO₂-PILC と HY-ゼオライトの比較で述べたことが、イオン交換体についても成立するようである。

また、収率が最高を示す温度は、Zn, In置換体が650~700℃であるのに対して、Ni置換体ではやや低くPSOC 830炭について600℃でBTX収率最高を示した。また、これに関連して、

メタンの生成量をFig.7に示す。太平洋炭ではNi置換体のメタン生成量が80%にも達するほど多い。

タールの差は熱分解の方法にも注意しなければならないが、石炭構造の差を反映し、両石炭タールの芳香族性、および環の側鎖のつき方の差に基づくと考えられる。両者のIRスペクトルをFig.8に、これから求めた芳香族性についてTable 5に示す。よく知られているように太平洋炭が比較的脂肪族に富むのに対して、PSOC830炭は芳香環に富むと同時に環からの側鎖構造が多いと考えられるのである。

以上、主として石炭の熱分解により生成するタールの接触改質についていくつかの多孔質触媒を用いて検討した結果につき述べた。個々の触媒の構造、機能特性等検討しなければならないことが多いが、ゼオライト研究会の方々からのご批判、ご教示が得られれば幸いである。

参考文献

- 1) 布田 潔, 木村光彦, 宮本紀光, 松永利昭, 燃協誌, 66, 472 (1987).
- 2) T. Matsunaga, T. Sugawara, K. Fuda and K. Sugawara, "Energy Conversion and Utilization with High Efficiency; Subarea: Conversion of Various Resources to Energy". (Researches Pursued under the Grant-in-Aid on Priority-Area Research Sup-

ported by the Ministry of Education, Science and Culture, Japan), 83 (1990).

- 3) K. Fuda, M. Yasui, K. Sasaki and T. Matsunaga, Proc. 4th Japan-China Symp. on Coal and C1 Chemistry, 129 (1993).

- 4) 一部未発表.

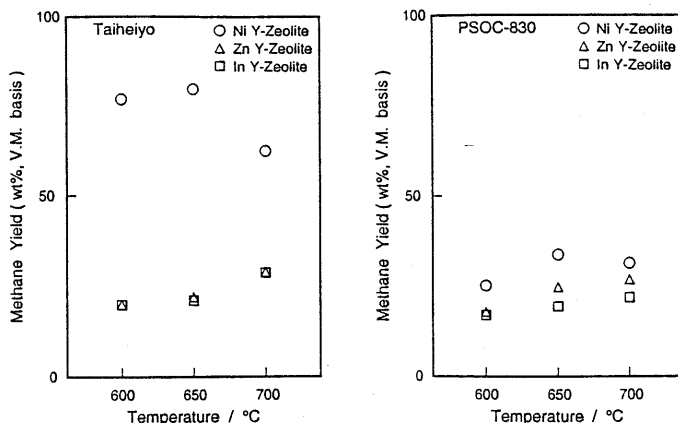


Fig. 7 Influence of the catalysts on methane yields.

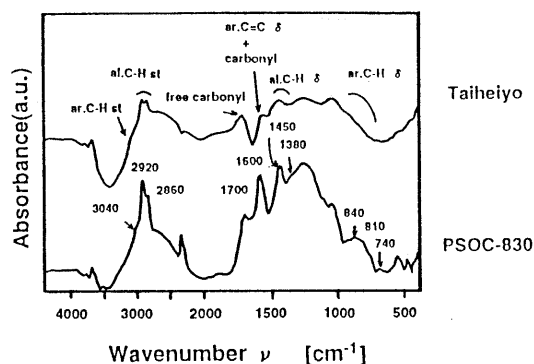


Fig. 8 FT-IR spectra of the parent coal.

Table 5 Comparison of H/C atomic ratio and aromaticity.

coal	H/C	$A_{(3040\text{cm}^{-1})}/A_{(2920\text{cm}^{-1})}^a$
Taiheiyō	0.984	0.278
PSOC-830	0.977	0.472

a) Absorbance ratio calculated from FT-IR data

Microporous Materials as Catalysts for Catalytic
Reforming of Tarry Matter from Coal

Toshiaki MATSUNAGA and Kiyoshi FUDA
Department of Materials Engineering and Applied Chemistry,
Mining College, Akita University

The effective utilization of coal should be important for the energy supply in future. From this view point we have investigated conversion of volatile matter from coal into methane or BTX by *in situ* catalytic reforming. As the catalysts, several kinds of microporous materials were examined and compared with each other and with Y-zeolites. For conversion to methane, Ni/montmorillonite for which Ni has been inserted by ion-exchange into interlayers of montmorillonite worked very well as catalyst so that more than 95% of carbon in tarry matter converted into methane. For production of BTX by catalytic reforming of tarry matter, pillared montmorillonite with TiO_2 (Ti-PILC) showed almost similar or a little less catalytic activity compared with HY-zeolite, while coke formation decreased in case of Ti-PILC. Ion exchanged NaY-zeolites with Ni, Zn, and In, were also investigated for BTX production and the relation to the structure of tarry matter was discussed.

Key words: Catalytic reforming, Tarry matter, Pillared clay, Intercalation, Zeolite, Coal.

《レポート》

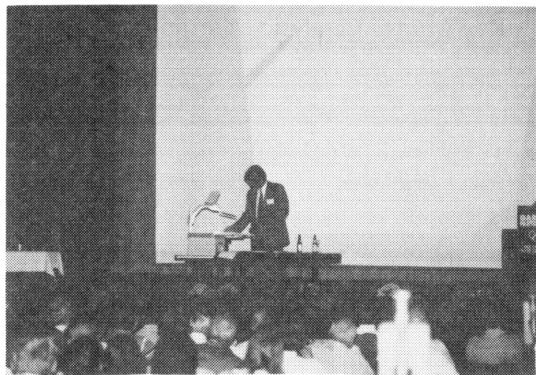
10th International Zeolite Conference 参加報告

早稲田大学大学院理工学研究科 平 岩 万 奈

The International Zeolite Association (IZA)の主催による「10th International Zeolite Conference (IZC)」が平成6年7月17日から22日までの6日間にわたってドイツの Garmisch-Partenkirchen で行われた。ドイツアルプスの登山口であるこの町は、標高700mに位置する高原で、冬はスキー、夏は避暑の客で賑わいをみせる。会場となった the Conventioncenter (Kongresshaus)は普段はコンサート等が開かれるホールだが、期間中は世界各国から集まった研究者達で埋めつくされた。真夏の日本を離れ、ヨーロッパの避暑地での学会は非常に快適であったが、主催者側の対応の悪さには終始頭を悩まされた。

Registrationでは、主催者側の入力ミスが相次いだために登録に長い列ができ、日本人の名前は認識が難しいために事前の申し込みの確認がうまくできない状態で、先行き心配な始まりであった。だがしかし、さすがはIZC、講演は広いホールがどれも皆盛況で、少し遅れていったばかりに床に座って見るようになってしまった講演がいくつかあった。会期中に参加者名簿が配布されなかったのが、正確な人数は不明だが、日本からの参加者は20名を軽く越えていた様に思われた。

私自身、経験も浅く未熟なため、専門外の講演や難しい内容のものは理解できなかったのですが、ここで紹介できるものには限りがあるが、特筆すべきは、Theory 部門において分子動力学、リートベルト解析などの手法がかなり一般化してきていること、NMRでSi及びAlの分配がある程度決定できる様になったこと、様々な核種(Naなど)のNMR測定ができるようになって交換性陽イオンの挙動をつかむのが可能になったことなどが挙げられる。Industrial ApplicationのPlenary Lectureではゼオライト研



岩本教授(北大)による Plenary Lecture, "Zeolites in Environmental Catalysis"

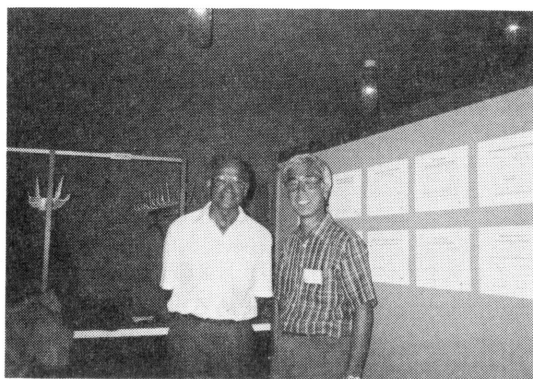


会 議 場 全 景

究の工業利用における歴史と現状が紹介され、中でも近年のゼオライト関連特許件数の増加には目をみはるものがあり、工業利用の手法等についても非常に分かり易く総括的にまとめてあった。また、Natural Zeoliteに関する講演が、the International Natural Zeolite Association の方に移ったため、今回のIZCでの発表件数が非常に少なくなっていることも目をひいた。

学会参加者の楽しみの目玉!??とも言うべきエキスカッションであるが、さすがロマンティック街道の終点と思わせる古城の数々。期待のノイシュバンシュタイン城が定員いっぱいになっても他に見る場所にはこと欠かないため、当初ノイシュバンシュタイン城に行くはずだったバスは付近の古城に向けて次々と散っていった。そしてバスは最終的に一箇所に集められ、人々は巨大なビアホールに収容された。身動きのとれない熱気の中では、郷土料理のフルコースとビールの飲み放題が待っていた。私のポケットが世界各国の名刺で膨らんだのはこのテーブルでの出来事だった。

総会では、次回の開催地の紹介に引き続いて役員の選挙が行われ、日本からは乾教授(京大)が選出された。次回、「11th International Zeolite Conference」は平成8年8月12日から17日の日程で韓国はソウルで開催される予定である。



Poster Sessionにて、Prof. J. C. Vèdrine
と瀬川教授(上智大)



Poster Sessionにて、八嶋教授(東工大)

「ゼオライトフォーラムin仙台」報告

—人間環境とゼオライト—

新東北化学工業(株) 佐藤 徹 雄

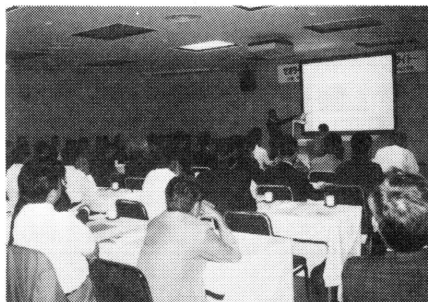
ゼオライトフォーラムが9月21日～22日仙台で行われた。景気がターニングポイントにある中で参加人数が心配されたが、岡山から北海道まで約80名と予想以上の産学の方々が集まって頂き準備したイスは完全に埋まった。

仙台でのフォーラム企画を受けた時私は、迷わずキーワードを環境とゼオライトに決めた。水の問題、 NO_x 、フロン、 CO_2 等大気問題、住宅環境、生活環境の改善浄化問題、プラスチック等廃棄物問題等々社会問題になっている難題にゼオライトが積極果敢に挑戦し、技術開発プロセス開発のブレークスルーのきっかけになればと常々信念として考えていたからだ。そして今回のフォーラムのもう1つの特徴は、比較的技術開発、プロセス開発が実現もしくはそれに近いテーマを目線としてプログラミングしたことです。その結果、鹿島技術研究所の寒河江氏には呼吸性ゼオライト建材、松下電器産業(株)の木村氏には脱臭触媒、東北電力(株)遠藤氏には火力発電所から CO_2 吸着回収、工業技術院資源研究所の水野氏にはフロン及び臭化メチルの分解触媒の講演をお願いした。時節柄、社会的反響が高く、新聞報道等もあったためか参加者が多く、企画者としてまずは安堵した。また当日はフロアから質問が続き関心の高さが窺われた。企画委員長の瀬川先生からは、フォーラムの意図意義を挨拶に頂き、アカデミックさを加えてもらった。懇親会では鳥居さんの司会のもと、副会長の小野先生に挨拶頂き、あちらこちらで名刺交換、懇談等でいくつもの輪ができていた。翌日のゼオライトラボの見学会は、小さなかわいい建物ながら全体がゼオライトでできているため皆興味深く見学していた。見学後、宮城・山形地方の名物いも煮会で昼食をとり散会した。

今回のフォーラムでは、東北工研の鳥居一雄氏、龍谷大学の後藤義昭先生には、他学会との交渉、人選等大変な御協力を得ました。又、地元東北大学の寺崎 治先生、遠藤 忠先生、宮本 明先生には座長、司会等の御協力を得たことに感謝申し上げます。

尚、当日の様子は新聞、テレビ等で報道、ニュース等でとりあげられました。

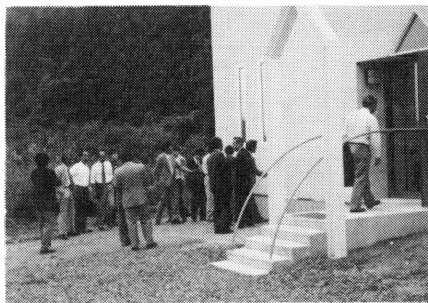
追：講演集ご希望の方は有償(3,000円)でお送りします。



フォーラム



懇親会



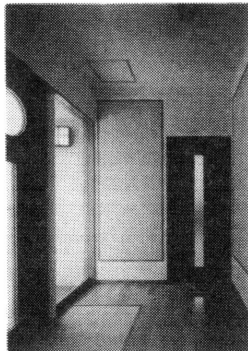
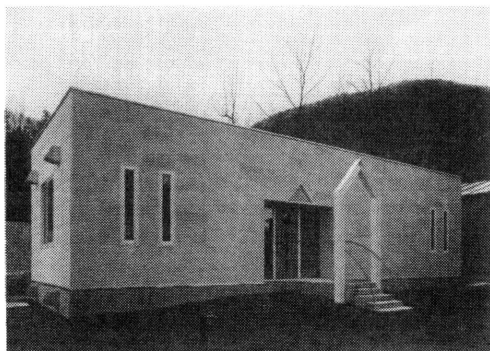
見学会



いも煮会

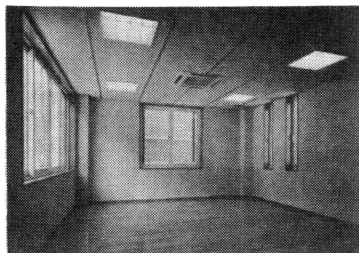
ゼオライト・ラボ概要

鹿島では新東北化学工業(株)と共同で木材の3倍の吸湿能力を持つゼオライト系調湿パネル(ZEOT:ゼオットパネル)の開発研究を実施している。その結果により東京・目黒雅叙園収蔵庫と千葉・成田山書道美術館新築工事では世界で初めてこれらのパネルを採用したが、結果は良好であり、今年9月に恵比寿ガーデンプレイスに完成した東京都写真美術館にも採用された。内壁にとどまらずさらに外壁や床など建物全体に発展させるための開発を継続している。このゼオライト・ラボ仙台は良質な天然ゼオライトを産する新東北化学工業(株)が実際に使用する実験管理棟で、場所はゼオライト鉱山のお膝元にある。ここではゼオライト系パネルであるZEOTパネルとプラマイウォールではほぼ全ての建築空間を構成しており、世界で初めてのゼオライト全面利用建物である。



■建物概要

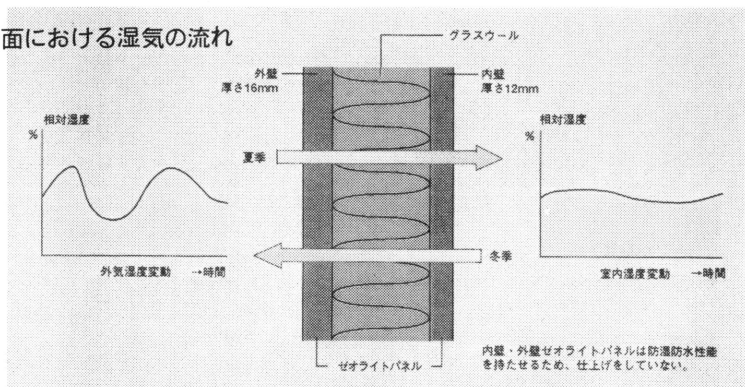
建物名称：新東北化学工業(株)
実験管理棟
所在地：仙台市青葉区上愛子
構造：鉄骨造平屋建
床面積：76m²
外壁：ZEOTパネル二重貼、グラスウール断熱材とのサンドイッチ化
内壁：ZEOTパネル、プラマイウォール
天井：ZEOTパネル
屋根：断熱防露吸音折版：MRAD構法



■推進体制

- ①実験担当 鹿島 技術研究所, 鹿島 建設総事業本部 建築技術本部
鹿島 A/E 総事業本部, 新東北化学工業 開発室
- ②基本設計 二郷精建築設計室 仙台
- ③施工 鹿島 建設総事業本部 東北支店
- ④MRAD協力 三晃金属工業, 旭ファイバークラス工業

■機能図 建物断面における湿気の流れ



■研究目的

①ゼオライト・ラボ仙台での試みは、使用範囲を外装用に拡張、ゼオライトパネル自体とそれによる空間形成の効果を確認し、利用拡大を図るところにある。

外気の温度湿度変動に伴いパネルは呼吸しつつ室内の人間、もしくは美術品などにとって快適な範囲での柔らかな変化をもたらす。多くの人々がこの空間を体験することによって、調湿効果の重要性を有用さを認識することとなる。

②外気条件の変動に伴い外装用ゼオライトパネルには雨水の侵入や凍結や変形が生ずることが考えられるが、物理的な変化を許容範囲に抑える様な検討が行なわれている。このため、一部の外壁はコンクリート系の既製品を変えて取付け、比較実験を行っている。

■研究項目

外壁では耐寒、耐凍害、防水、防露、防カビ性能の確保、室内壁では断熱、耐久性、防水、防湿、調湿などを確認する。このため、竣工後の計測及びデータ解析を行なっている。

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 14, No. 5 (1994)

PAPERS

Precursors of the zeolite ZSM-5 imaged by Cryo-TEM and analyzed by SAXS

O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat and Y. Talmon 314

Cryo-TEM でイメージし, SAXS (small-angle X-ray scattering) で分析したゼオライト ZSM-5 の前駆体

P.f.g. n.m.r. study of the influence of the exchangeable cations on the self-diffusion of hydrocarbons in zeolites

W. Heink, J. Käyger, S. Ernst and J. Weitkamp 320

ゼオライト中での炭化水素の自己拡散に及ぼす交換可能カチオンの影響の P.f.g. n.m.r. (pulsed field gradient) による研究

Studies on the crystallization of a novel, large-pore, high-silica molecular sieve, NCL-1

K. R. Reddy, V. Ramaswamy, R. Kumar and A. V. Ramaswamy 326

新規のラージポアーで高シリカナ分子ふるい, NCL-1, の結晶化の研究

Shear faults in Lovelock ferrierite: An X-ray and electron diffraction analysis

S. B. Rice, M. M. J. Treacy and J. M. Newsam 335

Lovelock フェリエライトにおけるせん断欠陥: X線及び電子線回折による分析

An EXAFS and XANES study of europium- and europium-nickel-exchanged Y zeolite and the effects of reduction

F. J. Berry, J. F. Marco and A. T. Steel 344

ユーロピウム及びユーロピウム-ニッケル交換 Y 型ゼオライトの EXAFS と XANES による研究, そして還元の影響

Synthesis and characterization of a chromium silicalite-1

T. Chapus, A. Tuel, Y. Ben Taarit and C. Naccache 349

クロミウムシリカライト-1 の合成とキャラクターゼーション

Properties of Na ions in NaZSM-5 zeolite

T. Ohgushi and Y. Kawanabe 356

NaZSM-5 ゼオライトにおける Na イオンの性質

Synthesis and chemistry of chromium in CrAPO-5 molecular sieves

B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt 360

CrAPO-5 分子ふるいの合成と, 導入されたクロムの化学的性質

^{29}Si MAS n.m.r. studies of the distribution of Si and Al in the framework of zeolite LaHY

Q. Li, L. Dai, J. Xiong, L. Zhu and Z. Xue 367

LaHY-ゼオライトの骨格中の Si と Al の分布に関する ^{29}Si MAS n. m. r. による研究

Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A

F. E. Imbert, C. Moreno, A. Montero, B. Fontal and J. Lujano 374

A 型ゼオライトの合成原料としてのベネズエラ産天然アルミノシリケート

Patent Report 379

Calendar 384

IZA News 385

Vol. 14, No. 6 (1994)

PAPERS

Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites

D. Barthomeuf 394

SAPO と SiAl ゼオライトの酸特性比較のためのトポロジ-的モデル

Room-temperature synthesis of crystalline solids in the system $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-R-H}_2\text{O}$, with R being an alkylamine or an alkylammonium ion

M. Wallau, J. Patarin, I. Widmer, P. Caullet, J. L. Guth and L. Huve 402

$\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-R-H}_2\text{O}$ 系 (R はアルキルアミン, もしくはアルキルアンモニウムイオン) における結晶性固体の室温下での合成

The informal discreditation of "doranite" as the magnesium analog of analcime

D. K. Teertstra and A. Dyer 411

"doranite" はマグネシウムがアナルサイム骨格中に導入されたものであるという見解に対する非公式な疑問

Double-bond isomerization of *n*-butenes over silicon-modified aluminophosphate molecular sieve catalysts: Reaction characteristics and influence of pore size on stereoselectivity

M. Richter, H.-L. Zubowa, E. Schreier, B. Parltitz and J. Richter-Mendau 414

ケイ素で修飾したアルミノホスフェート上での *n*-ブテンの二重結合異性化: 反応の特性と細孔径の大きさが立体選択性に及ぼす影響

^{129}Xe n.m.r. study of Y^{3+} , La^{3+} , and Ce^{3+} -exchanged X zeolites

J.-G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito and J. Fraissard 427

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} 交換 X 型ゼオライトの ^{129}Xe n. m. r. による研究

Characterization of the dealumination effect into H faujasites by adsorption: Part 2. The hexane molecule as a pore volume probe

G. Weber and M.-H. Simonot-Grange ····· 433

H フォーजाサイトにおよぼす脱アルミニウムの影響の吸着によるキャラクタリゼーション: Part. 2 細孔容積のプロブ分子としてのヘキサン分子

Selective formation of ethyltoluene by alkylation of toluene with ethanol over modified HZSM-5 zeolites

V. Bhandarkar and S. Bhatia ····· 439

修飾した HZSM-5 ゼオライト上での、エタノールによるトルエンのアルキル化による、エチルトルエンの選択的合成

A quantitative diffuse reflectance spectroscopy study of chromium-containing zeolites

B. M. Weckhuysen, H. J. Spooen and R. A.

Schoonheydt ····· 450

クロム含有ゼオライトの拡張反射スペクトルの定量的研究

Synthesis of ZSM-35 using trimethylcetyl ammonium hydroxide as a template

R. B. Borade and A. Clearfield ····· 458

トリメチルセチルアンモニウム水酸化物をテンプレートとして用いた ZSM-35 の合成

U.v.-vis-n.i.r. studies of Fe(II)-A zeolite

J.-P. Lange and K. Klier ····· 462

Fe(II)-A ゼオライトの紫外-可視-近赤外領域のスペクトルによる研究

The contribution of X-ray photoelectron and X-ray excited Auger spectroscopies in the characterization of zeolites and of metal clusters entrapped in zeolites

G. Moretti ····· 469

ゼオライトやゼオライト中に捕捉されている金属クラスターのキャラクタリゼーションにおける X 線光電子スペクトルと X 線励起 Auger スペクトルの寄与

Interaction of V_2O_5 -NaY zeolites with H_2S and SO_2

K. C. Khulbe and R. S. Mann ····· 476

V_2O_5 -NaY ゼオライトと H_2S および SO_2 との相互作用

Characterization of clinoptilolite by interaction of H_2S , CO and SO_2 by the e.s.r. technique

K. C. Khulbe, R. S. Mann, F. H. Tezel, R. W. Triebe, A.

Erdem-Senatalar and A. Sirkecioglu ····· 481

e. s. r. によるクリノプロチロライトと H_2S , CO 及び SO_2 との相互作用のキャラクタリゼーション

LETTER TO THE EDITOR

Stereoselective alkylation on aluminophosphate molecular sieves

R. Mahrwald, U. Lohse, I. Girnus and J. Caro ··· 486

アルミノホスフェート分子ふるい上での立体選択的アルキル化

Patent Report ····· 489

Calendar ····· 494

MICROPOROUS MATERIALS

Vol. 2, No. 6 (1994)

$(C_3H_6O_2)_2(Si_6O_{12})_2$, a new silica sodalite synthesized using 1,3-dioxolane as template

G. van de Goor, P. Behrens and J. Felsche ····· 493

$(C_3H_6O_2)_2(Si_6O_{12})_2$, テンプレートとして 1,3-ジオキソランを用いて合成された新しいシリカ・ソーダライト

Configuration of tetraalkyl ammonium and tetraalkyl phosphonium ions in the framework of silicalite-1 and -2

A. Tuel and Y. Ben Taarit ····· 501

シリカライト-1 およびシリカライト-2 の骨格中におけるテトラアルキルアンモニウムとテトラアルキルホスホニウムイオンの配置

Acidity of partially and non-dealuminated HY zeolites measured by 4-K broad-line and 300-K high-resolution magic-angle spinning 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy: synergy between Brønsted and Lewis acid sites

P. Batamack, C. Dorémieux-Morin, R. Vincent and

J. Fraissard ····· 515

4-K 広幅 NMR および 300-K 高分解能 1H -MASNMR による部分脱アルミニウムあるいは非脱アルミニウムされた HY ゼオライトの酸性: プレンステッド酸点とルイス酸点間の相互作用

Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites

L. K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R.

Dutartre and F. Figueras ····· 525

Ti-ピラード・モンモリロナイトの合成とキャラクタリゼーション

Large CoAPO-5 single crystals: microwave synthesis and anisotropic optical absorption

I. Girnus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro and G.

Döring ····· 537

大孔径 CoAPO-5 単結晶: マイクロ波中での合成および異方性吸収スペクトル

Boron-beta zeolite hydrothermal conversions: the influence of template structure and of boron concentration and source

S. I. Zones and Y. Nakagawa ····· 543

B-ベータ・ゼオライトの水熱的転換: テンプレート構造とホウ素濃度および来歴の影響

Short Communication

Is the formation of a zeolite from a dry powder via a gas phase transport process possible?

R. Althoff, K. Unger and F. Schüth ····· 557

気相での移動過程を経る乾燥粉末からのゼオライト生成は可能か?

お知らせ

第10回ゼオライト研究発表会

主催 ゼオライト研究会

共催等 (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5分, 地下鉄東西線早稲田駅徒歩10分, 新宿駅西口バス(早77)西早稲田下車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。

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)。

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 〒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

プログラム

第1日目 11月14日(月)

午前の部

A会場 (9:30~)

A1 X型ゼオライトの単結晶の合成条件
(九工研) ○吉田 章

A2 水溶性高分子存在下におけるゼオライトYの生成
(群馬大工・龍谷大理工) ○吉田正人・新井幸三・島谷和彦・後藤義昭

A3 高分子存在下におけるZSM-5の合成
(龍谷大理工・群馬大工) 後藤義昭・○島谷和彦・新井幸三・小泉光恵
(10:30~)

A4 気相輸送法によるZSM-5, フェリエライトの合成
(阪大基礎工) ○松方正彦・西山憲和・上山惟一

A5 石炭灰からのゼオライトの合成

((株)神戸製鋼所) ○古谷敦志・川井隆夫・山中量一・遠山俊一・青木 守

A6総 二重四員環シロキサン構造を単位とした高次構造の構築

(岐阜大工) ○長谷川 功・石田政典・元島栖二
(11:50~12:40)

特別講演 層状ケイ酸塩からの多孔体の合成
(早大理工) 黒田幸一

午後の部

A会場 (13:40~)

A7 NH_4^+ -リンデFゼオライトからのムライトの生成
(栃木県南工指・龍谷大理工) ○松本泰治・後藤義昭

A8 ミクロポーラスなメチルホスホン酸アルミニウム塩の合成に及ぼす添加物の影響
(物質工学工業技術研究所) ○前田和之・清住嘉道・水上富士夫

A9 CoAPO-5結晶化過程におけるアルカリ金属イオンの役割について
(防衛大化) ○小林早苗・横森慶信・浦田能清
(14:40~)

A10 層間架橋法による酸化マンガン系メソポーラスクリスタルの合成
(長崎大工) ○寺岡靖剛・中里克己・森口 勇・鹿川修一

A11 プレートヒーターを用いたゼオライト膜の合成
(豊橋技科大) ○山崎誠志・堤 和男
(15:40~)

A12 新潟県津川町産のモルデン沸石
(地質調査所) 谷口政碩

A13総 Gonnardite-Tetranatrolite系ゼオライトの結晶化学
(岡山大理・早大理工・千代田化工) ○西戸裕嗣・山崎淳司・中田真一

A14 天然ゼオライト(クリノプチロライト)の化学的改質と空気分離能
(島根大理) ○松原光一・樋野良治・守屋喜郎

(16:40~17:30)

特別講演 ゼオライトフレームワーク上でのSi, Al
分布問題
(群馬大工) 佐藤満雄

午前の部

B会場 (9:30~)

B1 白金触媒によるヘキサンの芳香族化反応にお
けるゼオライトの構造の効果

(東大工) ○戴 連欣・橋本幸紀・辰巳 敬

B2 プロパン芳香族化反応に対するGa-シリケ
ートの酸性質の役割

(名大工) ○西 宏二・薩摩 篤・服部 忠・村
上雄一

B3 ガロシリケート触媒の芳香族化反応にとも
なう劣化に対する酸点制御の効果

(京大工) ○山田輝之・蒲 書斌・乾 智行

(10:30~)

B4総 三種のニッケル担持ゼオライトを触媒とす
る多環芳香族化合物の水素分解反応

(阪大工) ○野村正勝・赤木健二・和田雄磨・村
田 聡・松井久次

B5 ゼオライト細孔内硫化Co-Mo触媒の構造と
その触媒特性

(阪大) ○勝山裕太・岡本康昭

B6 CoAPO-5モレキュラーシーブ中におけるCo
の存在状態

(防衛大化) 小林智明・谷川龍仁・○横森慶信・
浦田能清

午後の部

B会場 (13:40~)

B7総 USY-ゼオライトを用いた石炭水素化熱分
解生成物の改質

(東北大・反応研) メッタ・チャレオンパニッチ
・張 戦国・○富田 彰

B8 金属イオン交換シリコアルミノホスフェート
(SAPO)による炭化水素を用いたNO_xの選択分
解(12)分圧依存性の検討

(大分大工) ○石原達己・葉玉史明・香川 勝・
滝田祐作

(14:30~)

B9 メソポーラスシリケート触媒によるNO除去
反応特性

(京大工) ○岩本伸司・金 眞培・乾 智行

B10 CuZSM-5を用いたNH₃によるNOの選択
的還元

(東工大理) ○小川武伺・小松隆之・八嶋建明

B11 Feゼオライト触媒を用いたNOの選択的還元
(上智大理工) ○功力竜介・与語智之・瀬川幸一

(15:30~)

B12 GaおよびInのH-ZSM-5への固相イオン
交換とNO還元反応に対する触媒特性

(早大理工) ○余語克則・寺崎郁恵・後藤康仁・
菊地英一

B13 NO_x還元反応用イオン交換ZSM-5の電子
状態と炭化水素の活性化機構

(東北大工) ○姫井浩明・山田谷導幸・久保百司
・Rajappan Vetrivel・Ewa Broclawik・宮本 明

B14 Cu-ZSM-5上に吸着した種々の炭化水素種
とNO_xの反応

(北大触媒化学研究センター) ○武田博嗣・岩本
正和

第2日目 11月15日(火)

午前の部

A会場 (9:00~)

A15総 チタノシリケートEST-10の骨格構造と
結晶欠陥; 電子顕微鏡による解析

(いわき明星大理工・東北大理・UMIST・Univ.
Averio) ○大砂 哲・寺崎 治・渡辺伝次郎

A16 フェリエライト中のSiとAlの位置について
(防衛大化・豊橋技科大) ○横森慶信・高石哲男

(9:50~)

A17総 フォージャサイト族の骨格中のAlの分布
— revolution results —

(豊橋技科大) 高石哲男

A18 クリノプチロライト骨格におけるAl原子分布
(豊橋技科大・東ソー) ○加藤正直・荒木英範・
板橋慶治

(10:40~)

A19 クリノプチロライトの水熱合成
(東ソー) ○里川重夫・板橋慶治

A20 Na・Ca-LTAの結晶構造解析
(東北大理) ○佐久間 博

A21 ゼオライトLTA中のPBI₂

(東北大理) ○富樫 望・佐久間 博・門司太郎
・野末泰夫・寺崎 治

(11:40~)

A22 Al, Zr-モンモリロナイトのキャラクタリゼ

ーション

(出光中研) ○岩松栄治・涌嶋恭司・川田 襄

A23 総 シアノカドミウム酸塩系ゼオライト類似構造包接体の単結晶構造と機能

(東邦大理・東大教養) 北澤孝史・金 鐘赫・錦 織紳一・岩本振武

A24 シリカライト結晶成長とその場観察—溶液組成の影響

(北陸先端大・電総研) ○菅原生豊・佐野庸治・川上雄資・岩崎 晃

午後の部

A会場 (13:40～)**A25** 貴金属担持 MFI 型メタロシリケート上での水素スピルオーバー現象の計算化学的検討

(京大工・阪府高専) ○中崎義晃・後藤成志・乾 智行

A26 ゼオライトの破壊過程の分子シミュレーション

(東北大工) ○近江靖則・山野英雄・久保百司・Ewa Broclawik・宮本 明

A27 ゼオライトフレームワークの熱的挙動; MFI 型ゼオライトの分子動力学シミュレーション

(三菱化成・東工大理) ○山原圭二・岡崎慶二・河村雄行

(14:40～)

A28 水溶液中におけるセピオライトの Mg^{2+} と 2価金属イオンとの交換反応

(新潟大工) ○村岡雅弘・北山淑江

A29 ソーダライト系ゼオライトにおける格子定数の不連続性

(群馬大工) ○小島英嗣・三宅通博・佐藤満雄

A30 総 マイクロポーラス・クリスタルの固体 NMR (千代田化工) 中田真一

(15:50～)

A31 熱処理温度の異なる USY ゼオライトに吸着した ^{129}Xe の NMR スペクトル

(コスモ総研・玉井産業) ○萩原和彦・加藤芳範・海老原 猛・大野陽一・丹野正樹・稲葉清彦・伊藤太郎

A32 熱処理・水熱処理を施した USY ゼオライトの X 線粉末 Rietveld 解析

(コスモ総研・名古屋工大) ○加藤芳範・萩原和彦・海老原 猛・大野陽一・丹野正樹・稲葉清彦・虎谷秀穂

午前の部

B会場 (9:10～)**B15** 総 ゴルーゲルプロセス機構の解析とゲル化触媒の開発

(信州大繊維) ○村上 泰・松本太輝・矢彦沢清允・高須芳雄

B16 イオン交換法金属担持ヒドロキシアパタイトの調製と触媒作用

(千葉大工) ○袖沢利昭・石川裕英・佐藤智司・野崎文男

B17 層状ランタン・ニオブ酸化物の層間修飾とアルコール脱水反応

(埼玉大工) ○久野 功・宇田川正子・松田常雄 (10:20～)

B18 総 粘土への固体塩基性の付与と触媒反応への応用

(名大工) ○鈴木尚登・ト部和夫・泉 有亮

B19 ボルフィリン合成における固体酸の細孔構造の役割

(名大工) ○篠田智隆・尾中 篤・泉 有亮

B20 メタロシリケート触媒のメチルナフタレンのメチル化反応特性

(京大工) ○蒲 書斌・山田輝之・乾 智行 (11:30～)

B21 VS-2 における V の状態キャラクタリゼーション (東大工・阪府大工) ○平澤佳朗・辰巳 敬・張 樹国・安保正一**B22** アンモニア昇温脱離 (TPD) の理論的解析によるゼオライトの酸強度およびその分布の決定

(鳥取大工) ○片田直伸・猪木博文・金 鐘鎬・丹羽 幹

B23 水溶液反応系でのゼオライト触媒の劣化 (旭化成) ○石田 浩・赤岸賢治

午後の部

B会場 (13:40～)**B24** メタロシリケートの電子状態: 密度汎関数法による検討

(東北大工) ○久保百司・近江靖則・姫井浩明・Rajappan Vetrivel・Ewa Broclawik・宮本 明

B25 Atom-planting 法によるモルデナイト骨格へのチタンの導入

(東工大理) ○呉 鵬・小松隆之・八嶋建明

B26 気固系ベックマン転移反応におけるメタロシリケートの触媒活性劣化

(鹿児島大工) ○高橋武重・田川祐一・甲斐敬美
(14:40～)

B27 ゼオライト細孔内固定化酸化チタンのキャ
タリゼーションとその光触媒活性

(阪府大工) ○市橋祐一・山下弘巳・安保正一

B28 MCM-41 を用いた半導体エネルギー準位の
任意制御

(北大触媒化学研究センター) ○阿部孝之・橘
幸男・上松 武・岩本正和

B29 メタロメソポーラスシリケート触媒の合成と
低級オレフィン低重合特性

(京大工) ○金 眞培・妹尾 誠・乾 智行

(15:40～)

B30 ゼオライトを用いたエチレンジアミンの選択
的合成

(上智大理工) ○水野佐江子・金城史子・瀬川幸一

B31 エチレンとアンモニアからのプロピオニトリ
ル生成に対する Rh/Y-ゼオライトの触媒挙動

(北見工大) 上島拓生・西 展明・○高橋信夫

B32 Ni, Cu-ゼオライト触媒上に析出した炭素
のキャタリゼーションと酸素による再生

(ペンシルベニア州立大・阪府大・東北大・反応
研) T. Tao・M. A. Vannice・L. Radovic・山
下弘巳・京谷 隆・○富田 彰

C会場

午前の部 (9:00～)

C1総 ゼオライトを鋳型とした新しい炭素材料の
合成

(東北大・反応研) 京谷 隆・永井隆之・○富田
彰

C2 Y型ゼオライト触媒の拡散係数の活性化エネ
ルギーと吸着エンタルピーの関係

(京大工) ○増田隆夫・後藤友彰・橋本健治

C3 コーク付着したY型ゼオライト触媒の拡散係数
(京大工) ○増田隆夫・後藤友彰・橋本健治

(10:10～)

C4総 シェイカライト膜の分離膜としての可能性
(北陸先端大) ○長谷川 勝・佐野庸治・川上雄
資・柳下 宏

C5 計算化学的手法によるメタロシリケートへの
水吸着特性の検証

(京大工) ○田中祐一・後藤成志・乾 智行

C6 気相輸送法で合成したゼオライト膜のガス透
過特性

(阪大基礎工) ○西山憲和・松方正彦・上山惟一

(11:20～)

C7総 ゼオライトLTA, FAU中のアルカリ金属
クラスターの光物性と磁性

(東北大理・融合研) ○野末泰夫・小平哲也・大
鷲 智・富樫 望・寺崎 治

C8 アプライト多孔質セラミックスの特性と生成
条件の関連性

(龍谷大理工・栃木県南工指) 後藤義昭・○小山
唯・磯 文夫・小泉光恵

C9総 天然ゼオライトの化学教材としての利用

(大館鳳鳴高・秋田大教育・千代田化工) ○野村
正幸・斉藤義一・安倍信夫・中田真一

午後の部 (13:40～)

C10総 銅型イオン交換ゼオライトの窒素吸着特性
(分子研・岡山大理) ○黒田泰重・吉川雄三・能
代良太郎・長尾眞彦

C11 ゼオライト格子空間を利用した一次元導電性
ポリマーの合成(4); ハイシリカ系フォージサ
イトとの比較

(群馬大工) ○上原啓史・三宅通博・佐藤満雄

C12 ゼオライト格子空間を利用した一次元導電性
ポリマーの合成(5); EMTへの包蔵

(群馬大工) ○羽深 敦・上原啓史・三宅通博・
佐藤満雄

(14:50～)

C13 水の吸着によるZSM-5ゼオライトの脱アル
ミニウムの評価

(北陸先端大) ○山下 昇・荒崎修一・佐野庸治
・川上雄資

C14 FT-IRを用いたH-ZSM-5におけるジメ
チルエーテルの吸着に関する研究

(東工大資源研・国立科学博物館) ○藤野竜也・
若林文高・檜谷政博・野村淳子・堂免一成・広瀬
千秋

C15 $\text{Rb}_x\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ の層間架橋と吸着特性

(広島大工) ○国井勝之・山中昭司

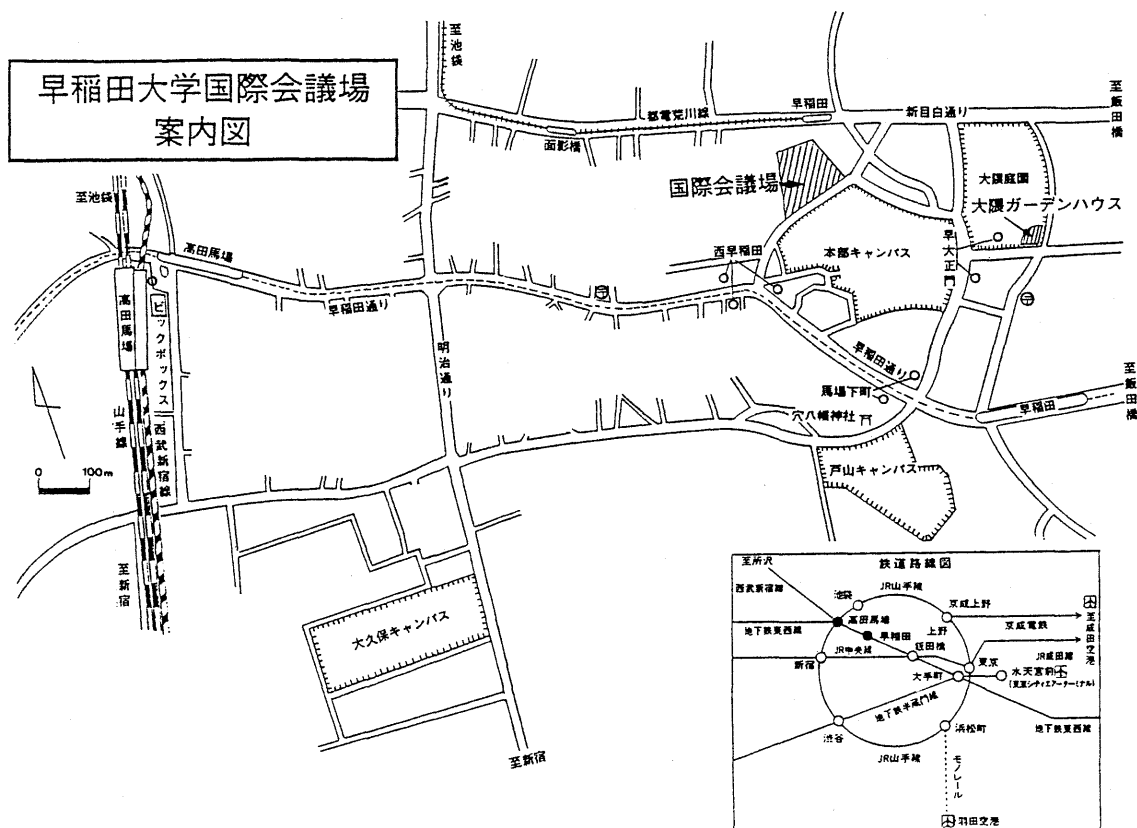
(15:50～)

C16 LTA中のLaクラスターにおけるフォトクロ
ミズムー光吸収スペクトルとESRに基づく考察一

(融合研・東北大理・物質研) ○小平哲也・野末
泰夫・貝瀬正紘・竹尾陽敏・寺崎 治

C17 ゼオライトに吸着した NO_2 のESRによる動
的挙動の解析

(広島大工) 永田征人・○八尋秀典・M. Lindgren
・塩谷 優



日本吸着学会第8回研究発表会

主催 日本吸着学会
 共催 ゼオライト研究会ほか
 日時 研究発表会：11月10日(木)，11日(金)
 懇親会：11月10日(木) 18:30より
 会場 都久志会館(福岡市中央区天神4丁目
 TEL 092-741-3335)
 懇親会場(福岡ガーデンパレス：同上
 TEL 092-713-1112)

プログラム

依頼講演1 活性アルミナへの同位体水分子多層
 吸脱着(九州大学工学部)古藤健司
 依頼講演2 拡散型サンプラーにおける有機溶剤
 蒸気の吸着(産業医科大学)保利一

依頼講演3 疎水性ゼオライトの開発とその応用
 (東ソー(株)開発生産部)原田雅志

依頼講演4 ゼオライト吸着剤の圧力スイング法
 への適用(三菱重工業(株)長崎研究所)泉 順

特別講演 周期操作における気体の分離
 (熊本大学工学部)広瀬 勉

特別講演 極微小制約空間における分子組織体
 (千葉大学理学部)金子克美

ほか 一般講演 21件

ポスター講演 29件

申し込み・問い合わせ先

〒812 福岡市東区箱崎6-10-1
 九州大学工学部化学機械工学科 荒井康彦
 TEL 092-641-1101(5561)
 FAX 092-651-8616

最近の公開特許から

国内特許

- 6-134026: 脱臭剤 (マツダ)
- 6-134242: ロータ式溶剤吸着回収装置 (三菱重工業)
- 6-134258: 脱硝方法及びその触媒体 (日立製作所, バブコック日立)
- 6-134295: 1, 2-ジクロルエタンの製造法 (鐘淵化学工業)
- 6-134313: 水素化脱硫触媒 (東ソー)
- 6-134314: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 6-135713: ゼオライト/界面活性剤複合体を構成成分とする薬物担体 (サンケイ化学)
- 6-135773: セラミック成形体の脱脂法 (本田技研工業)
- 6-135808: 抗菌活性炭 (中村憲司)
- 6-135859: ビフェニルの製造方法 (東レ)
- 6-135860: アルキル置換芳香族化合物の製造方法 (モービル オイル)
- 6-135899: 5-ハロメチル-1-ナフトエ酸エステルの製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 6-136315: 色鉛芯 (パイロットプレジジョン)
- 6-136356: 路面凍結防止剤 (九州石油)
- 6-136369: 接触クラッキング触媒および添加剤 (ダブリュ アール グレイス アンド CO コネテイカット)
- 6-136391: 漂白剤組成物 (花王)
- 6-136603: 抗菌防臭機能を有する手袋の製造方法 (山中啓太郎)
- 6-137537: 排ガスの燃焼除害方法及び装置 (日本酸素)
- 6-138298: 放射性同位元素であるセシウム及び/又はストロンチウムを含む焼結固化体を製造する方法, 及びこの焼結固化体を加工処理することにより大型 RI 電池として使用する方法 (日本原子力研究所)
- 6-142268: 抗菌性ゴルフ手袋 (クラレ)
- 6-142456: 排ガス中の窒素酸化物の除去方法 (石油産業活性化センター, 堺化学工業, コスモ石油, 工業技術院長)
- 6-142457: 低炭化水素排出量エンジン排気装置 (コーニング)
- 6-142513: 水素化用触媒とその製造方法及び水素化方法 (日立製作所, 東北電力)
- 6-142518: 金属含有シリケートの製造方法 (マツダ)
- 6-142519: 炭化水素吸着触媒 (日産自動車)
- 6-142520: 炭化水素吸着触媒 (日産自動車)
- 6-142521: 排ガス浄化触媒の製造方法 (日野自動車工業)
- 6-142522: 窒素酸化物除去触媒及び窒素酸化物除去方法 (工業技術院長, リケン)
- 6-144828: 水ガラスの製造方法 (富士化学)
- 6-144829: 土壌改良用 Ca 型ゼオライトの製造方法 (新日本製鉄)
- 6-145076: 4, 4-ジイソプロピルビフェニルの製造方法 (大阪瓦斯)
- 6-145077: 2, 6-ジエチルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 6-145115: 3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミンの製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 6-145159: ラクトン類の製造法 (東ソー, 相模中央化学研究所)
- 6-145350: ポリスクシンイミドの製造方法 (ローム アンド ハース)
- 6-145672: 高芳香族炭化水素含有留分の製造方法 (ジャパンエナジー)
- 6-153712: アールスメロン用笠掛け栽培用紙 (特殊製紙, 新東セロ商事)
- 6-153723: 養殖海苔の処理剤及び海苔養殖法 (シロク, マコモ)
- 6-154302: 空気清浄機 (シャープ)
- 6-154601: オゾン分解用触媒 (堺化学工業)
- 6-154611: 亜酸化窒素分解用触媒 (堺化学工業)
- 6-154615: 脱硫剤及び脱硫方法 (日立製作所)
- 6-154616: 触媒体の製造方法 (松下電器産業)
- 6-154617: 排気ガス浄化用触媒 (エヌ イー ケムキャット)
- 6-154765: 滅菌方法およびその装置 (武田薬品工業)
- 6-154777: 浴槽水の微生物処理装置 (ライザー工業)

- 6-156392: 航空機の冷却系 (ドイツチェ アエロスペース エアーバス GMBH)
- 6-157013: 安定化赤リン組成物および難燃性高分子材料 (日本化学工業)
- 6-157025: 膜状合成ゼオライトおよびその製造法 (エヌオーケー)
- 6-157359: 低級炭化水素の低重合方法 (コスモ総合研究所, 石油公団, 石油資源開発)
- 6-157360: 低級炭化水素の低重合方法 (コスモ総合研究所, 石油公団, 石油資源開発)
- 6-157362: フェニルブテンの製造方法 (東燃)
- 6-157363: フェニルブテンの製造方法 (東燃)
- 6-157377: 異性体のデシルアルコールの混合物, これから得られるフタル酸エステル及び可塑剤としての該エステルの用途 (ヘキスト)
- 6-157378: 1, 3-プロパンジオールの製造方法 (デグッサ)
- 6-157379: マンニトールの製造方法 (ロケットフレール)
- 6-157386: リン酸またはフルオロリン酸で改質された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)
- 6-157409: 炭酸オキシエチルメチルエステルの製造方法 (千代田化工建設)
- 6-157413: メタクリル酸メチルの製造法 (三菱瓦斯化学)
- 6-157429: 脱アルミニウムされたY型ゼオライト上でのアルキルアミンの製造方法 (テキサコ CHEM)
- 6-157490: テトラヒドロフランの製造法 (東ソー, 相模中央研究所)
- 6-157491: テトラヒドロフランの製法 (東ソー, 相模中央研究所)
- 6-157502: テトラヒドロピラン-4-カルボン酸及びそのエステルの製法 (BASF)
- 6-157852: 耐熱難燃樹脂組成物 (旭化成工業)
- 6-158006: 感圧接着剤樹脂組成物 (三井東圧化学)
- 6-159854: 冷却システム, 該システム用蒸発器及び収着剤容器, 及び該システムの操作方法 (ツエオーテヒ ツエオリート テヒノロギー GMBH)
- 6-165617: 人工土壌及び植栽工法 (鳥取セラミックス)
- 6-165915: ハロゲン含有有機物の分解方法及び触媒 (日本化薬)
- 6-165919: 亜酸化窒素の除去方法 (石川島播磨重工業)
- 6-165934: ガス吸着素子およびその製造法並にその使用方法 (西部技研, 隈 利実)
- 6-166514: 銀含有トバモライト (レンゴー)
- 6-166542: 多孔体およびその製造方法 (日本板硝子)
- 6-166623: 抗菌性組成物 (富士化学工業)
- 6-166651: エポキシ基含有化合物または α -ヒドロキシカルボニル化合物およびその誘導体の製造方法 (三菱石油化学工業)
- 6-166877: パラフィンのアルキル化方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 6-166878: パラフィン供給原料の水素異性化方法 (エクソン リサーチ アンド ENG)
- 6-166896: 高嵩密度洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 6-166898: 高嵩密度洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 6-170145: 多数の吸着剤を用いて気体混合物から炭化水素を除去するシステムおよび方法 (コーニング)
- 6-170166: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-170167: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-170168: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-170169: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-170170: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-170172: 炭化水素吸着触媒 (日産自動車)
- 6-170173: ディーゼル排気ガス中の粒子の量および/またはサイズを小さくする触媒の使用 (バイエル)
- 6-170233: 炭化水素流動接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 6-170234: 排ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-170235: 排ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-170398: 活性汚泥処理における高炉水砕スラグ含有汚泥の処理方法 (新日本製鉄)
- 6-171915: 細孔径を調整したリン酸塩-アルミナ材料 (コーニング)
- 6-171926: (コバルト) (珪素)-アルミノホスフェートおよびその製造方法 (シェル)
- 6-172334: N-アルキルピペラジンの製造法 (関東電化工業)
- 6-172558: バイポーラ膜 (旭硝子)
- 6-172585: 抗菌性 1, 2-ポリブタジエン組成物 (日本合成ゴム)

- 6-172794: 洗剤組成物 (花王)
- 6-173106: かつら及びかつらの製造方法 (鐘紡, アートネイチャー)
- 6-174328: 容器に収容された液体の冷却, 冷凍又は加熱装置並びにその装置の再生装置 (日本真空技術, クロード アントワース プレーザ, マルセル-ギュイ ボルセダ)
- 6-174365: 複数の異なる純度のガス状窒素の製造方法及び設備 (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)
- 6-176867: 電界発光素子 (電気化学工業)
- 6-178743: 便座機 (松下電器産業)
- 6-178932: 窒素吸着剤及び酸素と窒素の分離方法 (東京電力, 三菱重工業)
- 6-178933: 酸素吸着剤及び酸素と窒素の分離方法 (東京電力, 三菱重工業)
- 6-178934: 酸素吸着剤及び酸素と窒素の分離方法 (東京電力, 三菱重工業)
- 6-178939: 球形ゼオライト触媒及びその製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 6-178940: 脱硝剤 (明電舎)
- 6-179640: メチルアミン類の製造方法 (三井東圧化学)
- 6-179667: テトラヒドロフランの製造方法 (東ソー, 相模中央化学研究所)
- 6-179866: 変色防止剤含有シーリング剤 (テイカ, アサヒコーポレイション)
- 6-180127: 脱臭装置を備えた空気調和機 (松下電器産業)
- 6-181976: 発熱剤 (刈田 毅)
- 6-182136: アルゴンガスの精製方法 (住友精化)
- 6-182155: 燃焼排ガス中の窒素酸化物の除去方法 (東京瓦斯)
- 6-182157: ディーゼル排ガス中の粒子の量および/またはサイズを小さくする触媒の使用 (バイエル)
- 6-182197: ゼオライト吸着分離剤の製造方法 (東ソー)
- 6-182203: 亜酸化窒素分解用触媒 (堺化学工業)
- 6-182209: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 6-182210: 耐熱性改質ゼオライトおよび排気ガス浄化用触媒 (本田技研工業)
- 6-182211: 接触分解用触媒の製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 6-182212: 石炭灰より固体酸触媒の製造法 (逸見 彰男)
- 6-182213: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-182214: 触媒基材及び燃焼触媒 (三菱重工業, 菱日エンジニアリング)
- 6-182215: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-182216: 排気ガス浄化用触媒 (東ソー)
- 6-183725: バインダーレスX型ゼオライト成形体およびその製造方法 (東ソー)
- 6-183726: CaA型ゼオライト成形体およびその製造法 (東ソー)
- 6-183727: CaX型ゼオライト成形体およびその製造方法 (東ソー)
- 6-183728: ゼオライト系抗菌剤とその製造法および抗菌性ポリマー組成物 (日本化学工業, 耕正)
- 6-184013: フェニルブテンの製造方法 (東燃)
- 6-184226: オレフィン重合用固体触媒成分の調製方法 (三井石油化学工業)
- 6-184567: ポリオレフィン系樹脂の熱分解油から高品位燃料油を製造する方法 (三和化工, 橋本健治)
- 6-184599: 難燃性炭化水素洗浄剤組成物 (日本石油化学)
- 6-185343: 排気ガス浄化方法及び装置 (日本硝子)
- 6-186198: 二酸化炭素センサ (徳山曹達)
- 6-186396: ハロゲン化合物塩の放射性廃棄物を固定するための高濃度結晶化方ソーダ石ペレットの合成方法 (アメリカ合衆国)
- 6-186672: 帯電防止されたフィルム及びハロゲン化銀写真感光材料 (コニカ)
- 6-189637: 急勾配法面の緑化方法 (鹿島建設, ケミカルグラウト)
- 6-189725: 食品の保存剤 (高田慎也)
- 6-189745: 微生物資材 (セントラル硝子)
- 6-190241: 酸化二窒素の生物学的処理方法及び装置 (荏原インフィルコ, 荏原総合研究所)
- 6-190245: 排気ガス浄化用触媒構造 (マツダ)
- 6-190246: 自動車排気浄化装置 (出光興産, 日産自動車)
- 6-190282: 排気ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 6-190283: 炭化水素燃焼用触媒 (東京瓦斯)
- 6-190284: 硫黄耐性の二金属性ゼオライトトリフォーミング触媒 (サン CO INC アール エム,

エール UNIV)

- 6-190285: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 6-191804: 過酸化水素の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 6-191830: 無定形アルミノシリケートの製造方法 (東ソー)
- 6-191834: 変性アルミナ調製法及び変性アルミナを使用した流動接触クラッキング触媒 (ペトロレオ ブラジレイロ SA ペトロプラス)
- 6-192021: 砂場用砂の浄化方法 (石塚硝子)
- 6-192134: 軽質炭化水素の変換法 (旭化成工業)
- 6-192135: 軽質炭化水素の変換方法 (旭化成工業)
- 6-192136: 軽質炭化水素の接触分解法 (旭化成工業)
- 6-192165: 脂肪族カルボン酸の製造方法および脂肪族アルコールのカルボニル化用触媒 (ビーピー - CHEM INTERN LTD)
- 6-192185: エンド/エキソ-8-N,N-ジアルキルアミノ-エキソトリシクロ [5.2.1.02.6] デカンの製造方法 (ヘキスト)
- 6-192274: アルミノキサン の製造方法 (三井東圧化学)
- 6-192319: 吸水性樹脂の製造方法 (日本触媒化学工業)
- 6-192520: 熱安定化された塩素含有樹脂組成物 (昭島化学工業)
- 6-192690: 洗浄媒体中で加水分解できるポリイミドバイオポリマーを配合した洗剤組成物 (ローヌ プーレン シミ)
- 6-192961: 機能性不織布の製造方法 (旭光学工業)
- 6-193119: 温水洗浄装置 (松下電器産業)
- 6-198115: 気体混合物からの窒素選択吸着法 (エア プロダクツ アンド CHEM)
- 6-198117: 希釈された吸着相による吸着分離法 (エア プロダクツ アンド CHEM)
- 6-198118: 二価カチオン交換リチウム X-ゼオライトでの窒素吸着方法及び結晶 X-ゼオライト (エア プロダクツ アンド CHEM)
- 6-198133: 窒素酸化物の浄化方法 (東レ)
- 6-198134: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-198135: 自動車排気浄化装置 (日産自動車)
- 6-198164: 炭化水素吸着材 (日産自動車)
- 6-198188: 排気ガス浄化触媒 (東ソー)
- 6-198189: 排ガス浄化用触媒および窒素酸化物の浄化方法 (東レ)
- 6-198190: 排ガス浄化用触媒 (東ソー)
- 6-198191: 排気ガス浄化触媒 (東ソー)
- 6-198192: 排ガス浄化触媒 (東ソー)
- 6-199503: 過酸化水素水溶液の炭素含分を低める方法 (デグッサ)
- 6-199518: 五角環状高シリカ沸石及びその合成方法 (ツオングオシユフアゴンツオンゴンシ, シュフアゴンケシユヤンジウユアン)
- 6-199707: 軽質炭化水素の接触分解方法 (旭化成工業)
- 6-199721: ゼオライト触媒を使用す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)
- 6-200291: 無機ビルダー (花王)
- 6-200744: 排気ガス転化システムおよび方法 (コーニング)
- 6-205942: 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)
- 6-205980: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-205981: 排気ガス浄化用触媒の製造法 (エヌイー ケムキャット)
- 6-207182: 炭化水素豊富なゲルから炭化水素を収得する方法 (カセラ AG)
- 6-210163: 炭化水素の吸着剤及び吸着浄化方法 (三菱重工業)
- 6-210164: 炭化水素の吸着剤及び吸着浄化方法 (三菱重工業)
- 6-210165: 排気ガス中の炭化水素吸着剤 (日本触媒化学工業)
- 6-210177: 炭化水素転換用触媒組成物 (カタリス テイクス)
- 6-210178: 炭化水素変換触媒 (シェル)
- 6-210179: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 6-211517: 結晶状アルミノシリケートの押出方法 (シェル)
- 6-211821: オレフィン化合物のエポキシ化方法 (丸善石油化学)
- 6-218281: 冷凍サイクル用乾燥剤 (三菱重工業)
- 6-219728: ホーゼサイト構造族に属するゼオライトの合成方法 (ナシオナル エルフ アキテーヌ プロデユクシオン)
- 6-219729: 改良ゼオライト・オメガ, その調製法及びその使用方法 (ユーオーピー)
- 6-220466: 軽質オレフィンを製造する為の流動接触クラッキング方法 (エクソン リサーチ アン

F ENG)

6-226050: 酸化窒素の処理方法及び処理装置 (大阪瓦斯)

6-226051: 酸化窒素の処理方法及び処理装置 (大阪瓦斯)

6-226052: 窒素酸化物の浄化方法 (三菱重工業)

6-226104: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)

6-226105: 排気ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)

6-226106: 排気ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)

6-226107: 排気ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)

6-228059: メチルアミン類の製造方法 (三井東圧化学)

6-233939: 排気処理触媒 (三菱重工業)

6-234682: 2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び3-クロロ-1-プロパノールの製造方法 (三井東圧化学)

US Patent

HYDROCRACKING PROCESS USING A REACTIVATED CATALYST

Inventors: Clark Danford E (US)

Assignee: Union Oil Co of California

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5340957 940823 US 994535 921221

PREPARATION OF ZEOLITES USING LOW SILICA/ALUMINA ZEOLITES AS A SOURCE OF ALUMINUM

Inventors: Nakagawa Yumi (US); Zones Stacey I (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5340563 940823 US 908680 920630

METHOD TO SYNTHESIZE DENSE CRYSTALLIZED SODALITE PELLET FOR IMMOBILIZING HALIDE SALT RADIOACTIVE WASTE

Inventors: Koyama Tadafumi (JP)

Assignee: U S of America Energy Department of

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5340506 940823 US 943624 920911

STABILIZED SODIUM PERCARBONATE COMPOSITION

Inventors: Kondo Tomomasa (JP); Sato Kanji (JP)

Assignee: Tokai Denka Kogyo K K JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5340496 940823 US 29987 930312

INK COMPOSITIONS TREATED WITH ZEOLITES

Inventors: Breton Marcel P (CA); McGibbon Barbel (CA)

Assignee: Xerox Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5340388 940823 US 107107 930816

FREON FREE REFRIGERATOR

Inventors: Garrett Michael E (GB)

Assignee: BOC Group PLC The GB

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5339639 940823 US 908661 920702

REMOVAL OF ALKALI METAL METHOXIDE CATALYST RESIDUE FROM HYDROXY-TERMINATED CONJUGATED DIENE POLYMERS

Inventors: Diaz Zaida (US); Tsiang Raymond C (TW)

Assignee: Shell Oil Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338824 940816 US 87646 930706

NON-OXIDE METAL CERAMIC CATALYSTS COMPRISING METAL OXIDE SUPPORT AND
INTERMEDIATE CERAMIC PASSIVATING LAYER

Inventors: Burk Johst H (US); Sherif Fawzy G (US); Triplett Kelly B (US);
Vreugdenhil Willem (US)

Assignee: Akzo Nobel nv NL

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338716 940816 US 984129 921201

DIVALENT TRANSITION-METAL-ALUMINOSILICATE HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS
HAVING MAZZITE-LIKE STRUCTURES, ECR-23-D

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

Assignee: Exxon Research and Engineering Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338526 940816 US 11914 930201

MFI-TYPE ZEOLITE AND ITS PREPARATION PROCESS

Inventors: Brunard Nathalie (FR); Caullet Philippe (FR); Faust

Anne-Catherine (FR); Guth Jean-Louis (FR); Joly Jean-Francois (FR);

Kolenda Frederic (FR)

Assignee: Institut Francais du Petrole FR

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338525 940816 US 923880 921016

WASTEWATER TREATMENT BY CATALYTIC OXIDATION

Inventors: Yan Tsoung Y (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338463 940816 US 61127 900512

METHOD FOR HYDROCRACKING A HEAVY HYDROCARBON OIL UTILIZING A FAUJASITE
ALUMINOSILICATE

Inventors: Iino Akira (JP); Iwamoto Ryuichiro (JP); Nakamura Ikusei (JP)

Assignee: Research Association for Residual Oil Processing JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338437 940816 US 871407 920421

DEWAXING PROCESS

Inventors: Harandi Mohsen N (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5338436 940816 US 73267 930608

FLUID LASER HAVING A ROUGHENED, CATALYTIC INNER SURFACE

Inventors: Foster Jack (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5337329 940809 US 911679 920707

REMOVAL OF ACETALDEHYDE FROM HYDROCARBONS

Inventors: Diehl Klaus (DE); Mueller Ulrich (DE); Sandrock Gerhard (DE);

Sauvage Lothar (DE); Weiss Ralf (DE)

Assignee: BASF AG DE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336836 940809 US 98730 930729

INTEGRATED TWO STEP PROCESS FOR CONVERSION OF METHANE TO LIQUID
HYDROCARBONS OF GASOLINE RANGE

Inventors: Chaudhari Sopan T (IN); Choudhary Vasant R (IN); Sansare Subhash
D (IN)

Assignee: Council of Scientific & Industrial Res, IN

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336825 940809 US 912969 920710

MORDENITE CATALYSTS IN TOLUENE SYNTHESIS

Inventors: Ghosh Ashim K (US); Shamshoum Edward S (US)

Assignee: Fina Technology Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336824 940809 US 11029 930129

ALKYLATION PROCESS WITH REACTOR EFFLUENT HEAT RECOVERY

Inventors: DeGraff Richard R (US); Schulz Russell C (US); Van Opdorp Peter J (US)

Assignee: UOP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336821 940809 US 57397 930506

PROCESS FOR PRODUCING AN ORGANIC CARBONATE

Inventors: Kezuka Hiroaki (JP); Okuda Fumio (JP)

Assignee: Idemitsu Kosan Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336803 940809 US 848117 920309

DUAL PHASE ADSORPTION AND TREATMENT OF GLYCERIDE OILS

Inventors: Bogdanor James M (US); Pryor James N (US); Welsh William A (US)

Assignee: Grace, W R & Co-Conn

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336794 940809 US 561850 900801

CATALYSTS AND METHODS FOR DENITRIZATION

Inventors: Nakatsuji Tadao (JP); Shimizu Hiromitsu (JP); Yoshimoto Masafumi (JP)

Assignee: Sakai Chemical Industry Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336651 940809 US 84332 930630

ZEOLITE CATALYSTS SUITABLE FOR HYDROCARBON CONVERSION

Inventors: Hall Anthony H P (GB); Winstanley Alistair W (GB)

Assignee: British Petroleum Co Ltd The GB

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336648 940809 US 56217 930430

HIGHLY SILICEOUS POROUS CRYSTALLINE MATERIAL

Inventors: Dwyer Francis G (US); Valyocsik Ernest W (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336478 940809 US 101791 930802

PROCESS AND COMPOSITION FOR TREATING FABRICS

Inventors: Clements Anthony H (GB)

Assignee: Conopco Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336447 940809 US 77888 930615

PROCESS FOR CATALYTICALLY CONVERTING ORGANIC COMPOUNDS

Inventors: Masunaga Hiroharu (JP); Sawa Masahiko (JP); Takatsu Kozo (JP); Wakushima Yasushi (JP)

Assignee: Idemitsu Kosan Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5336393 940809 US 890580 920528

APPARATUS FOR HEATING AND/OR COOLING A COMPARTMENT

Inventors: Burk Roland (DE); Khelifa Noureddine (DE)

Assignee: Behr GmbH & Co DE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5335719 940809 US 958098 921007

PRODUCTION OF ETHYLBENZENE

Inventors: Chu Pochen (US); Landis Michael E (US); Le Quang N (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334795 940802 US 967954 921027

COMBINED PARAFFIN ISOMERIZATION/RING OPENING PROCESS FOR C5+NAPHTHA

Inventors: Del Rossi Kenneth J (US); Dovedytis David J (US); Esteves David J (US); Harandi Mohsen N (US); Huss Albin Jr (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334792 940802 US 958826 921009

OXYCHLORINATION CATALYST PROCESS FOR PREPARING THE CATALYST AND METHOD OF OXYCHLORINATION WITH USE OF THE CATALYST

Inventors: Ishino Masaru (JP); Komatsu Masashi (JP); Suzukamo Gohfu (JP); Yamamoto Michio (JP)

Assignee: Sumitomo Chemical Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334789 940802 US 83502 930630

PROCESS FOR THE PREPARATION OF NITROBENZENE

Inventors: Berteau Leopoldo (CH); Kouwenhoven Herman W (CH); Prins Roel (CH)

Assignee: CU Chemie Uetikon AG CH

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334781 940802 US 5104 930115

PREPARATION OF 3-AMINOPROPIONITRILES

Inventors: Brudermueller Martin (DE); Merger Franz (DE); Witzel Tom (DE)

Assignee: BASF AG DE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334745 940802 US 69129 930528

PHOSPHORYLATION WITH MONOMERIC METAPHOSPHATES

Inventors: Jankowski Stefan (PL); Quin Louis D (US)

Assignee: Research Corp Technologies Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334741 940802 US 916661 920720

ZEOLITE ZSM-45

Inventors: Rosinski Edward J (US); Rubin Mae K (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5334367 940802 US 964477 921021

PRODUCTION AND INSTALLATION FOR THE PRODUCTION OF GASEOUS NITROGEN AT SEVERAL DIFFERENT PURITIES

Inventors: Garnier Catherine (FR); Venet Francois (US)

Assignee: Air Liquide Etude Exploit Procedes FR

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5333463 940802 US 81813 930622

PREPARATION OF N-HYDROXYAZOLES

Inventors: von Locquenghien Klaus H (DE); Baus Ulf (DE); Hahn Erwin (DE); Hoelderich Wolfgang (DE); Reuther Wolfgang (DE)

Assignee: BASF AG DE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5332830 940726 US 37910 930326

METHOD FOR MAKING A SPACER ELEMENT FOR A MULTI-PANE SEALED WINDOW

Inventors: Levinson Lionel M (US); Lewis Larry N (US); Schultz William N (US); Stein Judith (US); Sumpter Chris A (US); Zumbrum Michael A (US)

Assignee: General Electric Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5332538 940726 US 970429 921102

STABLE SLURRY-COATED SODIUM PERCARBONATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
AND BLEACH DETERGENT COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Inventors: Kikuchi Hideo (JP); Kuroda Mutsumi (JP); Saito Masahiro (JP);
Suzuki Akira (JP); Yamaguchi Nobuyoshi (JP)

Assignee: Kao Corp JP; Nippon Peroxide Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5332518 940726 US 43907 930407

PARTICULATE FABRIC SOFTENING AND DETERGENT COMPOSITIONS

Inventors: Doms Jan R P (BE); Gillis Marcel J E G (BE); Grandmaire
Jean-Paul M H F (BE); Heckles Paul A (BE); Lambert Pierre M (BE); M
Anita Hermosilla (BE); Puentes-Bravo Eduardo E (CL); Tack Viviane E A
(BE)

Assignee: Colgate-Palmolive Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5332513 940726 US 884499 920515

CATALYTIC PROCESS FOR DEWAXING HYDROCARBON FEEDSTOCKS

Inventors: Dai Pei-Shing E (US); Durkin Joseph A (US); Petty Randall H (US)
; Taylor Robert J Jr (US)

Assignee: Texaco Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5332490 940726 US 952037 920928

HYDROCARBON FRACTIONATION BY ADSORBENT MEMBRANES

Inventors: Abrardo Joseph M (US); Baade William F (US); Rao Madhukar B (US)
; Sircar Shivaji (US)

Assignee: Air Products and Chemicals Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5332424 940726 US 98654 930728

EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Inventors: Hirota Sinya (JP); Katoh Kenji (JP); Takeshima Sinichi (JP)

Assignee: Toyota Jidosha Kogyo K K JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5331809 940726 US 625893 901204

CATALYST FOR TREATMENT OF DIESEL EXHAUST PARTICULATE

Inventors: Beckmeyer Richard F (US); Tsang Chih-Hao (US)

Assignee: General Motors Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5330945 940719 US 970707 921103

SULFUR-RESISTANT HYDROGENATION CATALYST AND PROCESS FOR HYDROGENATION USING
SAME

Inventors: Sherif Fawzy G (US); Vreugdenhil Willem (US)

Assignee: Akzo Nobel NV NL

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5330944 940719 US 9209 930122

PROCESS FOR IMPROVING THE PHYSICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF A FLUID
CRACKING CATALYST

Inventors: Albergh Edwin W (US); Shi Joseph C S (US); Wilson Geoffrey R (US)

Assignee: Thiele Kaolin Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5330943 940719 US 904336 920625

ADHESIVE COMPOSITION AND METAL-BONDED COMPOSITE

Inventors: Iwata Kinpei (JP); Taguchi Koichi (JP)

Assignee: Denki Kagaku Kogyo K K JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5330844 940719 US 813694 911227

ZEOLITE L SYNTHESIS AND RESULTING PRODUCT

Inventors: Chapman David M (US); Gatte Robert R (US); Wu Jianxin (US)

Assignee: Grace, W R & Co-Conn

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5330736 940719 US 986406 921207

METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GASES

Inventors: Ishibashi Kazunobu (JP); Kondoh Shiroh (JP); Matsumoto Shinichi (JP); Utsumi Yasuhide (JP)

Assignee: Cataler Industrial Co Ltd JP; Tosoh Corp JP; Toyota Chuo

Kenkyusho K K JP; Toyota Jidosha Kogyo K K JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5330732 940719 US 870218 920417

CLUMPABLE ANIMAL LITTER

Inventors: Glynn Jerry D (US); Jones Martin A (US); Pattengill Maurice G (US)

Assignee: Western Aggregates Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5329880 940719 US 108950 930818

PROCESS FOR THE CYCLODIMERIZATION OF 1,3-BUTADIENES TO 4-VINYLCYCLOHEXENES

Inventors: Burdett Kenneth A (US); Diesen Ronald W (US); Dixit Ravi S (US); King Stanley S F (US)

Assignee: Dow Chemical Co The

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5329057 940712 US 954710 920930

TRANSITION-METAL-ALUMINOSILICATE HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS HAVING AN L TYPE STRUCTURE, ECR-22-D

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

Assignee: Exxon Research and Engineering Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5328675 940712 US 11913 930201

METHOD FOR PURIFICATION OF LEAN-BURN ENGINE EXHAUST GAS

Inventors: Chattha Mohinder S (US); Gandhi Haren S (US); Montreuil Clifford (US)

Assignee: Ford Motor Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5328672 940712 US 874315 920427

HEAT AND MASS TRANSFER

Inventors: Rockenfeller Uwe (US)

Assignee: Rocky Research

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5328671 940712 US 931036 920814

REFORMING NAPHTHA WITH LARGE-PORE ZEOLITES

Inventors: Rainis Andrew (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5328595 940712 US 970975 921102

MAGNETIC SEPARATION OF OLD FROM NEW CRACKING CATALYST BY MEANS OF HEAVY RARE EARTH "MAGNETIC HOOKS"

Inventors: Hettinger William P (US)

Assignee: Ashland Oil Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5328594 940712 US 986234 921207

HYDROCRACKING PROCESS USING A CATALYST CONTAINING ZEOLITE BETA AND A LAYERED MAGNESIUM SILICATE

Inventors: Occelli Mario L (US)

Assignee: Union Oil Co of California

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5328590 940712 US 843984 920227

SEPARATION OF ALIPHATIC PARAFFINS BY ADSORPTION

Inventors: Basset Jean-Marie (FR); Benazzi Eric (FR); Choplin Agnes (FR);
Hotier Gerard (FR); Nedeze Christophe (FR); Theolier Albert (FR)

Assignee: Institut Francais du Petrole FR

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5326928 940705 US 26791 930305

METHOD FOR REGENERATING CERTAIN ACIDIC HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS BY
SOLVENT EXTRACTION

Inventors: Cooper Michael D (US); King David L (US); Lopez Ronald R (US);
Rao Pradip (US)

Assignee: Catalytica Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5326923 940705 US 796940 911122

COATED SUBSTRATES

Inventors: Clough Thomas J (US); Grosvenor Victor L (US); Pinsky Naum (US)

Assignee: Ensco Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5326633 940705 US 972857 921109

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF LPG RICH IN OLEFINS AND HIGH QUALITY GASOLINE

Inventors: Yamin Wang (CN); Yongqing Huo (CN); Yukang Lu (CN); Zeyu Wang
(CN)

Assignee: China Petro Chemical Corp CN; Research Inst of Petroleum
Processing CN

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5326465 940705 US 30578 930312

GASOLINE UPGRADING PROCESS

Inventors: Fletcher David L (US); Hilbert Timothy L (US); Sarli Michael S
(US); Shih Stuart S (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5326463 940705 US 967322 921028

GASOLINE UPGRADING PROCESS

Inventors: Keville Kathleen M (US); Lissy Daria N (US); Shih Stuart S-S
(US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5326462 940705 US 929543 920813

METHOD OF COATING ALUMINUM SUBSTRATES WITH SOLID ADSORBENT

Inventors: Behan Albert S (US); Dunne Stephen R (US)

Assignee: UOP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5325916 940705 US 124830 930921

POROUS ANIMAL LITTER

Inventors: Glynn Jerry D (US); Jones Martin A (US); Pattenqill Maurice G
(US)

Assignee: Western Aggregates Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5325816 940705 US 108472 930818

?DS

編集後記

最近の化学雑誌で、既存の石油、石油化学プロセスの触媒をゼオライトに置き換えるための開発競争が一層激しく行なわれている記事を読んだ。例えば塩化アルミやフッ化水素など腐食性の触媒の代りに、再生が容易で廃棄の問題が少ない固体酸触媒を用いてクリーンなプロセスに変換しようというものである。既にいくつかのプロセスで置き換えが進んだ現在、難易度の高いものが残されているため、その変換は容易ではないようであるが、ゼオライト発展の歴史を振り返って見ると、ZSM-5 の出現は非常に大きなインパクトを与えた事は確かである。これを契機として裾野の広い研究が盛んとなり、その成果が他のゼオライトの改良にも随所に生かされていると思われる。上記の記事でもベンゼンとプロピレンからのキュメンの製造には、ペンタシル型に対抗してモルデナイトやY型も候補に上がっている。今後の研究でZSM-5のような影響力の大きいゼオライトが再度登場してくることを期待しているが、現状の把握には本誌のような情報誌が大いに活用出来るものと考えている。(手前ミソ?) (M.K.)

「ゼオライト」編集委員

辰 巳 敬 (委員長 理事 東大工)	寺 崎 治 (東北大理)
勝 田 匡 俊 (理事 丸善石油化学)	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)	室 井 高 城 (エヌ・イー ケムキャット)
斎 藤 純 夫 (触媒化成工業)	森 下 悟 (東ソー)
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)
高 橋 武 重 (鹿児島大工)	渡 辺 芳 夫 (地質調査所)

ゼオライト Vol.11, No.4 平成6年10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