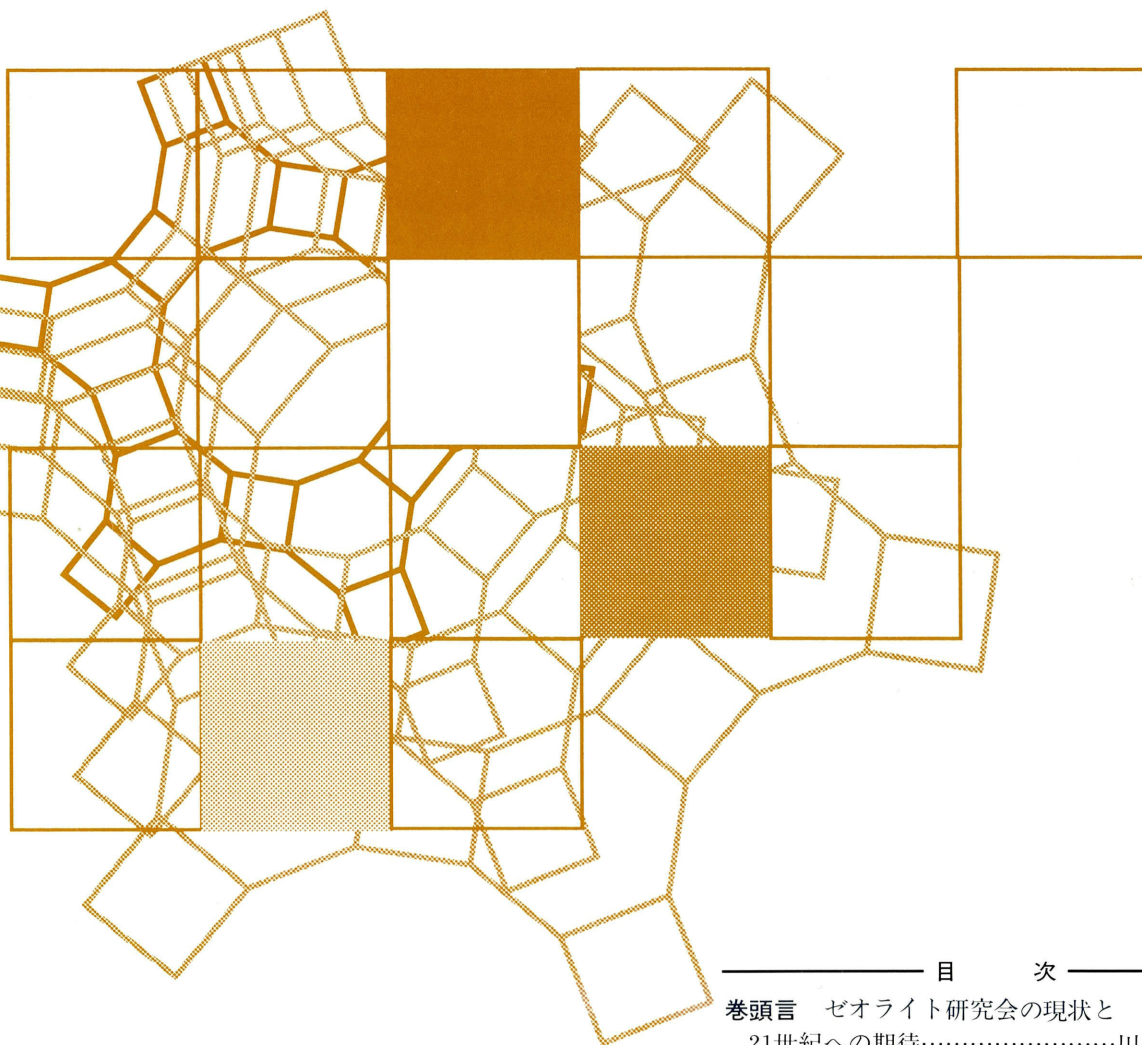


Vol.12
No. 1
1995

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

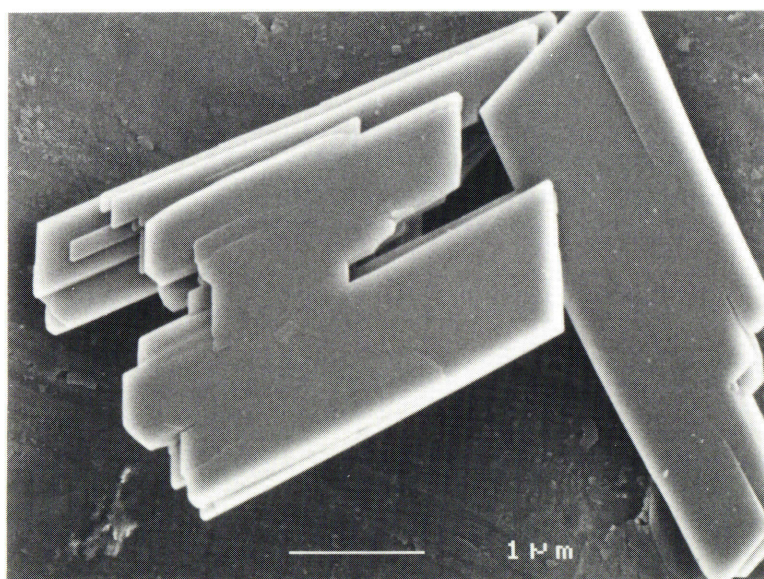


目 次

巻頭言	ゼオライト研究会の現状と 21世紀への期待……………川田 襄…	1
解 説	塩基性触媒としてのゼオライト による新しい反応……………服部 英…	2
解 説	ゼオライトの結晶径の制御 ……………阿部 潔…	8
平成6・7年度理事会および総会	……………	14

ゼオライト研究会
Japan Association of Zeolite

会則(18) レポート(19) 文献紹介(21)
お知らせ(24) 最近の公開特許から(26)
法人会員名簿(31)



合成クリノプチロライト

(提供：東ソー(株) 里川重夫，板橋慶治)

《巻頭言》

ゼオライト研究会の現状と
21世紀への期待

出光興産(株) 川田 襄

(ゼオライト研究会 1994, 5年度副会長)



日本に国際ゼオライト会議を持ってくるための受け皿として、富永先生等が中心となりゼオライト研究会が発足した。第7回の国際ゼオライト会議が開催され、成功裡に終了した。そして受け皿としての研究会の役割も終わった訳だが、折角作った研究会を解散するのはもったいないということで研究発表会、ゼオライトニュースレターの発行等の活動を継続して現在に至っている。

ゼオライト研究会も発足して、12年目を迎えた。小さな研究会であるにも関わらず、毎年秋、2日間にわたって開催される研究発表会は発表件数ならびに参加者が非常に多く、毎回活況を呈している。研究会の会員数は330名程度にすぎないが、昨年の第10回研究発表会は参加者が250名である。ちなみに5千名の会員を擁する石油学会は昨年札幌大会を開いたが、参加者は270名程度である。いかに研究会のアクティビティーが高いかお分かり頂けるのではないかと思う。研究発表の内容もマイクロポラス(ゼオライトを含む)の合成、結晶構造解析、物性研究、応用としての触媒研究と非常に幅の広いものになっている。

発足当初はまさにC₁化学の最盛期で、合成ガスやメタノールを出発原料とし、ゼオライト触媒を用いて、ガソリンやオレフィンを製造する研究が盛んに行われていた頃である。ゼオライト研究が盛んになった発端は2つの要因があると思う。一つはモビル社がZSM-5と言う新しいタイプのゼオライトを発見し、その触媒特性ならびに物性が非常に画期的であった。すなわち、高シリカゼオライト、疎水性、形状選択性と言った特性ゆえ、メタノールから選択的に高オクタン価ガリソンが製造でき、しかも、触媒寿命が非常に長いと言う特徴があった。モビル社はこの特徴を生かした応用展開を積極的に行い、矢継ぎ早に新技術を発表した。すなわち、ZSM-5を修飾し、気相法でのエチルベンゼン製造技術、軽油や潤滑油の接触脱蠟プロセス、キシレンの異性化、トルエンのトランスアルキレーションによるベンゼンとパラキシレン製造等がある。

もう一つは第2次の石油危機を契機に石油価格の

高騰、石油資源の枯渇と言うことが言われ、石油に頼らない自動車燃料および化学原料の確保が国を挙げての重要施策であった。これがC₁化学の発端である。

それまではゼオライトを触媒として利用していた唯一のものとして流動接触分解(FCC)触媒があった。1964年にReY型ゼオライトが初めて、シリカアルミナ触媒の代わりに使われだし、たちまちゼオライト触媒に置き換わった経緯がある。従来のシリカアルミナに比べ、分解率、ガソリン収率、コーク選択性が向上しただけでなく、ガソリンの性状も向上した。すなわち、水素移行能が飛躍的に向上し、ガソリン中のオレフィンが低下、イソパラフィンや芳香族分が増加する効果の為である。また、分解活性が大幅に向上したことから、反応ゾーンがライザー一部だけで完結することで、プロセスをも変えることになった。そして1970年代からはUSY(超安定Y型ゼオライト)が使われるようになった。USYはアンモニウムY型ゼオライトをスチーミングすることで脱アルミを起こし、熱安定性、耐スチーミング性等が向上し、コーク生成の低下、触媒劣化の抑制、およびガソリン収率の向上をもたらした。あたかも、モビルの高シリカゼオライト(ZSM-5)が出現するのと余り時間差がなく、従来のゼオライトの改質で高シリカゼオライトが実用化されたのも試みは同じであったと思う。すなわち、合成か改質かの違いだけである。1970年代後半からゼオライトが実用触媒として華々しく登場したのは記憶に新しい。

また、吸着分離材や洗剤用ビルダーとしては触媒より早く実用化され、環境保全や省エネルギーに大きく貢献している。

最近ではVPI-5、MCM-41等の新しいマイクロポラスマテリアルの合成が盛んに発表されている。今後はマイクロポラスマテリアルの合成や従来ゼオライトの新しい改質技術等で、その利用範囲は益々拡がり、21世紀にはそれらの実用化が期待される。そしてゼオライト研究会の存在も益々重要性を増すだろう。

《解 説》

塩基性触媒としてのゼオライト
による新しい反応

服 部 英

北海道大学エネルギー先端工学研究センター

ゼオライトの塩基性を評価する手法として、XPSによる O_{1s} 、吸着ピロールの N_{1s} のBEを測定する方法、IRによる吸着ピロールのN-H伸縮振動波数の測定、TPDによる吸着二酸化炭素の脱離温度の測定を紹介する。

塩基性ゼオライトは、アルカリイオン交換とそれ自身塩基性を示す物質をキャビティー内に包含させることにより調製できる。アルカリイオンの種類を変えることにより、またSi/Al比を変えることにより塩基強度を調節できる。イオン交換だけでは強い塩基点を発現することは出来ないが、アルカリ酸化物等を包含させることにより強塩基性ゼオライトを調製できる。

これら塩基性ゼオライトの固体塩基触媒として有機合成に応用した例を、オレフィン二重結合移行、Meerwein-Ponndorf-Verley還元、アルキレーション、アルドール縮合、Knoevenagel縮合、環の変換について述べた。

1. はじめに

ゼオライトはイオン交換することにより酸・塩基性を変えることができる点が固体酸・固体塩基触媒としての特徴と言えよう。ゼオライトの酸性点を触媒活性点として進行する反応は、石油精製のクラッキングをはじめ多々あり、膨大な研究がなされている。一方、塩基性は酸性と対をなす概念であるにもかかわらず、一般の固体塩基触媒の有機合成反応への応用も数少なく、まして塩基性ゼオライトの研究例は少ないのが現状である。しかし、ファインケミカルズへの応用を始め、各所で塩基性ゼオライトを含めた固体塩基触媒の応用が報告され始めてきた。塩基性ゼオライトは塩基性質の調節が容易であることに加え、形状選択性を有するので固体塩基触媒としての応用はこれから重要になってくると思われる。

本稿では、ゼオライトの塩基性のキャラクターゼーション、および、触媒調製について概説したのち、塩基性ゼオライトの各種有機合成反応への応用例を述べる。

2. 塩基性ゼオライトのキャラクターゼーション

キャラクターゼーションの手法により得られる情報は異なる。いくつかの手法と得られた情報について述べよう。

2.1 XPS

Okamotoら¹⁾は、Si/Al比および交換カチオンの異なるゼオライトX、Yの O_{1s} のBEをXPSで測定し、Oの塩基強度とBEのシフトについて報告している。図1に示すように、 O_{1s} のBEは交換カチオンの電気陰性度が增大するにしたがい大きくなり、Oの負電荷が大きくなる。負電荷の大小だけで塩基強度が決まるわけではないが、窒素化合物では、 N_{1s} のBEと塩基強度との間により相関が見られる。Oについても同様に考えると、交換カチオンの電気陰性度が小さくなるほどゼオライト格子のOの塩基

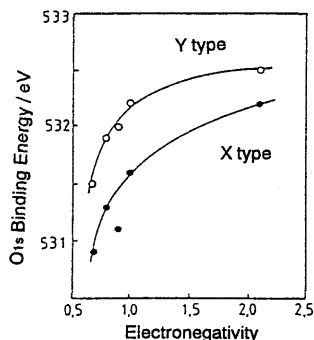


図1 O_{1s} のBEと交換カチオンの電気陰性度との関係

強度は強くなるといえる。Al/Si 比を変えることによってO_{1s}のBEに影響がある。Al/Si 比を変えることによってO_{1s}のBEに影響がある。Al/Si 比が大きくなると、格子Oの塩基強度が強くなることが報告されている。

Huangら²⁾は、アルカリイオン交換したX, Yゼオライトにピロールを吸着させN_{1s}のBEを測定し、塩基強度との関連を報告している。すなわち、塩基強度は交換カチオンをLi⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺と変えるにしたがい増大し、N_{1s}のBEも減小する。

2.2 IR

吸着したピロールのN-H伸縮振動の波数が塩基強度の指標となる。塩基強度が大きいほど、N-HのHとの酸塩基相互作用が強く、N-H伸縮振動の波数が低波数へシフトする。Barthomeuf⁸⁾は種々のアルカリイオン交換ゼオライトに吸着したピロールのN-H伸縮振動波数を測定した。カチオンの電気陰性度とともに表1に示す。

表1 ゼオライトに吸着したピロールのN-H伸縮振動波数のシフト(Δr_{NH})と酸素の平均電荷(q_O)

Zeolite	Δr_{NH}	q_O
CsX	240	-0.461
NaX	180	-0.413
KY	70	-0.383
NaY	30-40	-0.352
KL	30	-0.356
Na-MOR	30	-0.278
Na-Beta	30	-0.240
Cs ZSM-5	0	-0.236
Na ZSM-5	0	-0.225

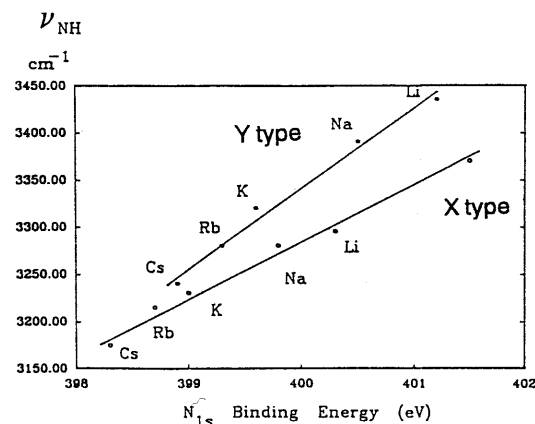


図2 吸着ピロールのN_{1s}のBEとN-H伸縮振動波数との関係

Huangら²⁾は、吸着ピロールのIRとXPSを測定した。図2に示すように、N-H伸縮振動の吸収波数とN_{1s}のBEとの間により相関関係が見られることを報告している。イオン交換するアルカリをLi, Na, K, Rb, Csとするにしたがい塩基強度が増大することを示している。

2.3 TPD

CO₂のTPDは最も一般的な塩基性測定手法であるが、この方法で、アルカリイオン添加型のゼオライトがイオン交換ゼオライトよりも強い塩基点を発現することが報告されている⁴⁾。図3に示すように、アルカリをイオン交換容量以上にゼオライトに含有させると、CO₂の脱離ピークは大きく、高温に現れる。アルカリ酸化物がゼオライトキャビティー内に生成し、塩基量・強度が増大したことを示している。

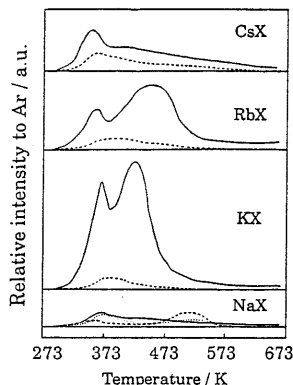


図3 吸着CO₂のTPDプロット
-----イオン交換, ——イオン添加

3. 塩基性ゼオライトの調製

塩基性ゼオライトの調製として、アルカリイオン交換することと、それ自身塩基性を示す物質をキャビティー内につくることが行われている。また、ゼオライトのAl/Si比を変えることによって塩基性の調節が可能である。

3.1 イオン交換ゼオライト

アルカリ土類や希土類などの多価イオンで交換すると酸性質が発現する。イオン交換で塩基性を発現させるにはアルカリイオンを用いる以外に方法はないといえる。アルカリイオンで交換すると塩基性ゼオライトとなることは、トルエンのメタノールによるアルキル化が側鎖に起こることによって示唆された⁵⁾。活性はイオン半径の大きいRb⁺やCs⁺を用いた方が、また、Al/Si比の大きいXゼオライトの方

が高かった。反応の結果より推定された塩基性の強さは、後に測定された前項で述べた塩基性評価の結果と一致した¹⁾。イオン交換やAl/Si比を変えるだけでは強い塩基性ゼオライトを調製することは出来ず、強い塩基性を得るためには他の方法によらざるを得ない。

3.2 塩基性物質添加ゼオライト

ゼオライトキャビティー内に塩基性物質を導入すると、ゼオライトの特徴である形状選択性を保持した塩基性触媒を調製することが出来る。例えば、X型ゼオライトに酢酸セシウム水溶液を含浸させると、交換容量以上のCs⁺が添加されたゼオライトをつくる事が出来る。

HathawayとDavis⁶⁾は、この様に調製されたCs添加XやYゼオライトが、イソプロパノールの脱水素やトルエンのアルキル化に対して、イオン交換ゼオライトより格段に高い活性を示すことを報告している。ブテンの二重結合異性化に対しては、イオン交換型のKX, RbX, CsXよりも、イオン添加型のKX, RbX, CsXの方が2桁以上活性が高いことも報告されている⁴⁾。XゼオライトへのCs添加では、単位セル当り8個の酸化物(C₂O)すなわち、スーパーケージに1個の酸化物までは均等にキャビティー内に分布されるとの報告もある⁷⁾。また、アルカリイオン添加型のゼオライトは、処理によっては骨格構造を容易に崩壊する。特に、水蒸気存在する条件で高温に加熱すると構造の崩壊が起こり易くなる⁸⁾。

低原子価の希土類をゼオライトに担持すると塩基触媒となる^{9,10)}。Yb, Euをアンモニアに溶解しゼオライトに含浸させる。加熱排気するとアンモニア、水素、窒素が脱離し、塩基触媒作用を示す。活性種はYbNH, EuNHなどのイミドと考えられている。この場合塩基点はNである。酸化物系の塩基点はOであるので、塩基点がNである特異性が期待されるが、今のところ見られていない。

4. ゼオライトの塩基触媒作用

ゼオライトを触媒とする有機合成反応は、ゼオライトの酸性、担持された金属の触媒能に起因するのは多いが、塩基性に起因する反応は少ない。イオン交換のみでは強い塩基点を発現せず、また強い塩基性ゼオライトの調製は、比較的近年行われたものであり、反応への試行例が少なかったことによると思われる。しかし、形状選択性ととも塩基性質を

い範囲にわたって連続的に調節し得るという特徴を持つゼオライトは重要であり、これからは使用される機会は多くなると思われる。ここではゼオライトが塩基触媒反応に用いられた例を述べる。

4.1 オレフィン二重結合移行

1-ブテンの異性化は触媒の性能を調べるテスト反応としてよく行われる強い塩基点を必要とする反応である。反応温度0℃では、イオン交換しただけでは活性を示さないが、アルカリ添加型のX, Yゼオライトは活性を示すようになる⁴⁾。CsXが最も高い活性を示す。反応は、生成する2-ブテンのcis/trans比は高く、1-ブテンのアリル位の水素がH⁺として塩基点によって引き抜かれアリルアニオンを中間体として進行する。

Yb, Euをアンモニアに溶解しNaY, KYゼオライトに含浸し加熱排気した触媒は、加熱温度200℃付近でYbNH, EuNH種がキャビティー内に生成し、ブテンの異性化活性が高くなる^{9,10)}。生成2-ブテンのcis/trans比は9-10であり、塩基触媒反応であることが示唆されている。

代表的な固体塩基触媒であるMgOではアリルベンゼンの異性化は進行するが、ゼオライトキャビティー内にMgO微粒子を生成させた触媒では進行しない¹¹⁾。反応物規制の形状選択性が見られた例である。

4.2 Meerwein-Ponndorf-Verley還元

M-P-V還元はアルコールの水素を用いた還元で、1つの水素移行反応である。アルデヒドとケトンはアルコールと反応し、対応するアルコールとなる。この反応にCs⁺やRb⁺でイオン交換したXゼオライトが触媒となる¹²⁾。2-プロパノールを用いたときの提案されている機構を図4に示すが、塩基点が

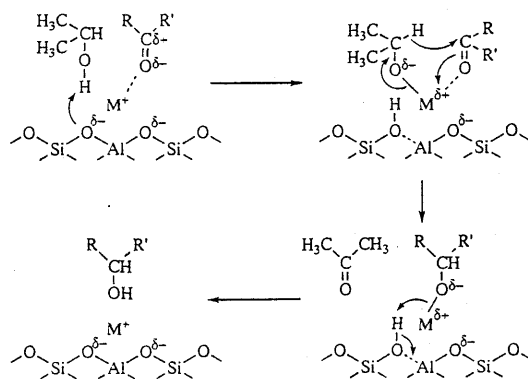
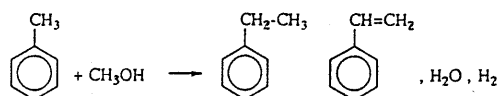


図4 Meerwein-Ponndorf-Verley還元
のスキーム

2-プロパノールから H^+ を引き抜くことにより反応が開始される。塩基点の他にアルデヒド、ケトンで活性化するためにアルカリカチオンが酸点として作用している。

4.3 アルキル化

芳香族の核アルキル化は酸触媒で、側鎖アルキル化は塩基触媒で起こるのが一般的である。トルエンのメタノールによるアルキル化には Cs^+ イオン交換Xゼオライトが活性を示す⁵⁾。メタノールの脱水素によりホルムアルデヒドが生成し、それがトルエンとアルドールタイプの反応によりスチレンを生成する。エチルベンゼンはスチレンの水素化により生成する。ゼオライトの塩基点はメタノールの脱水素、アルドールタイプの反応の両方に関与している。



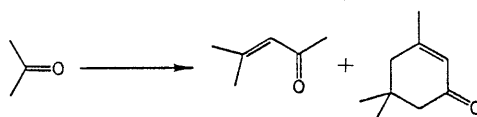
アルカリイオンをイオン交換容量以上含有するイオン添加 X, Y ゼオライトは、イオン交換ゼオライトよりも高い活性を示す¹⁸⁾。過剰に存在するアルカリが酸化物としてキャビティー内に存在し、強い塩基点を発現し活性を向上させている。

コンピューターグラフィックスによると、キャビティー内で反応分子が塩基点の他に酸点の作用を受けており、これが高い活性をもたらしていると推測されている¹⁴⁾。

最近、炭酸ジメチルをアルキル化剤として用いる反応が固体塩基触媒で進行することが報告されている^{15~17)}。フェニルアセトニトリルの α メチル化は、アルカリ交換 X, Y ゼオライトを触媒として、メチル化剤としてメタノール、炭酸ジメチルを用いると進行するが、炭酸ジメチルの方が格段に反応性が高い。NaY ゼオライトが活性低下が少なく、高選択的に α メチルフェニルアセトニトリルを生成する。

4.4 アルドール縮合

アセトンアルカリメタルクラスターを含有する A, X, Y, L ゼオライトを触媒を用い 350°C で反応させるとメシチルオキサイドとイソホロンが生成するが、生成割合はゼオライトのタイプによって異なる¹⁸⁾。細孔径の小さい A, L ゼオライトではアセトン2分子から生成するメシチルオキサイドが、X, Y ゼオライトではアセトン3分子より生成するイソホロンが多く生成する。



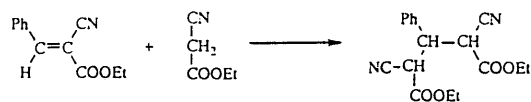
ホルムアルデヒドとプロピオン酸メチルのアルドール縮合でメチルメタクリレートを生成する反応も K^+ イオン交換後 KOH 添加 Y ゼオライトを用いると収率よく進行する¹⁹⁾。この反応にも酸点と塩基点の共存が必要とされている。アルドール縮合にはアルドール付加に引き続き脱水が起こるので、脱水反応に酸点が必要ではないかと推測される。

4.5 Knoevenagel 縮合

アルデヒドとニトリルの Knoevenagel 縮合は、アルカリイオン交換したゼオライトが触媒となる。次の反応は Knoevenagel 縮合に引続き Michael 付加が起こり得て、両反応とも塩基の存在で進行するが、ゼオライトを用いると生成物規制の形状選択性により、Knoevenagel 縮合だけ起こることが出来る⁷⁾。この反応にも、Cs をイオン交換容量以上に添加した X 型ゼオライトは、イオン交換ゼオライトより高い活性を示す。



Knoevenagel condensation



Michael addition

4.6 環の変換

5員環、6員環の環内にO原子を有する化合物を NH_3 や H_2O と反応させ、OをNやSと交換させる反応にゼオライトが触媒として働く^{20~24)}。反応例を下に示す。

Hoelderich²⁵⁾は、ゼオライトの酸塩基性と活性と選択性との関係を表2のようにまとめた。ゼオラ



X = S, NH

表2 環の変換(O/N, O/S)に対する
ゼオライトの酸塩基性の効果

Reaction		basic	acidic
saturated	5 ring + NH ₃	—	+
saturated	5 ring + H ₂ S	+	> +
saturated	6 ring + NH ₃	—	++
unsaturated	5 ring + NH ₃	+	—
unsaturated	5 ring + H ₂ S	+	—
saturated	5 ring lactone + NH ₃	+	+
saturated	5 ring lactone + H ₂ S	+	—
saturated	6 ring lactone + NH ₃	—	+

イトの塩基性が増加するとOをSに変換する反応が促進される傾向が見られる。酸点・塩基点がどの分子にどの様に作用するのかについては明かではないが、それらが重要な役割をしていることは明かである。

5. おわりに

他の固体塩基触媒と比較した場合、ゼオライトの固体塩基触媒としての特質が幾つか挙げられる。まず、塩基強度を広い範囲にわたって変化させることが出来る。塩基性物質をキャビティー内に存在させることにより、強い塩基点を発現させることが可能となり、カバー出来る塩基強度の範囲が一段と広まった。また、ゼオライト骨格 Si-O-Al に由来する酸点の共存が、塩基性ゼオライト触媒の特徴となり、酸・塩基点の共同作用で促進される反応もある。塩基性ゼオライトに最も期待されているのが、形状選択的塩基触媒作用であろう。現在のところ、明確な形状選択性を示す例はほとんど報告されていないが、近い将来にいくつかの例がでてくると予測される。

References

- 1) Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
- 2) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **137**, 322 (1992).
- 3) D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **65**, 157 (1991).
- 4) H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, *Chem. Lett.*, **1991**, 1881.
- 5) T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).
- 6) P. H. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **116**, 263 (1989).
- 7) a) I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Lesperas, P. Geneste, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 623 (1993). b) M. Lasperas, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Microporous Mater.*, **1**, 343 (1993).
- 8) F. Yagi, H. Tsuji, H. Hattori, H. Kita, *Acid-Base Catalysis II*, (1994), p. 349.
- 9) T. Baba, G. J. Kim, Y. Ono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 891 (1992).
- 10) T. Baba, S. Hikita, R. Koide, Y. Ono, T. Hanada, T. Tanaka, S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3177 (1993).
- 11) H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *Proc. 10th Intern. Congr. Catal., Budapest* (1982), p. 1171.
- 12) J. Shabtai, R. Lazer, E. Biron, *J. Mol. Catal.*, **27**, 35 (1984).
- 13) P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **119**, 497 (1989).
- 14) A. Miyamoto, S. Iwamoto, K. Agusa, T. Inui, *Acid-Base Catalysis*, Kodansha (1989), p. 497.
- 15) Z. H. Fu, Y. Ono, *J. Catal.*, **1994**, 145, 166.
- 16) Z. H. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **1993**, 18, 59.
- 17) Z. H. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **1993**, 21, 43.
- 18) T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *J. Catal.*, **33**, 486 (1974).
- 19) P. T. Wierzchowski, L. W. Zatorski, *Catal. Lett.*, **9**, 411 (1991).
- 20) Y. Ono, *Heterocycle*, **16**, 1755 (1981).
- 21) Y. Ono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 19 (1980).
- 22) Y. Ono, K. Hatada, K. Fujita, A. Halgeri, T. Keii, *J. Catal.*, **41**, 322 (1976).
- 23) Y. Ono, T. Mori, K. Hatada, *Acta Phys. Chem.*, **24**, 233 (1978).
- 24) P. B. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 259 (1968).
- 25) W. F. Hoelderich, *Acid-Base Catalysis* (Ed. K. Tanabe et al.), Kodansha (1989), p. 1.

New Reactions Catalyzed by Basic Zeolites

Hideshi HATTORI

Center for Advanced Research of Energy Technology,
Hokkaido University, Sapporo 060

Zeolites possessing basic properties have been developed for the catalysts for base-catalyzed reactions. The present review describes the methods for characterization of basic properties,

the preparative methods for basic zeolites, and applications of the basic zeolites to organic reactions.

For characterization, the binding energies of O_{1s} of the frame oxygen and of N_{1s} of the adsorbed pyrrol measured by XPS reflect the basic properties of the zeolites. The wave numbers of N-H stretching of the adsorbed pyrrol measured by IR correlate with the basic strength of the zeolites. The basic strength is also evaluated by TPD of the adsorbed CO_2 .

The basic properties of the zeolites are able to be adjusted by selecting the alkali ions as exchanged cation and the Si/Al ratio of the zeolite framework. Strongly basic zeolites can be prepared by encapsulation of basic materials such as alkali oxides and imides of rare earth elements.

The applications of basic zeolites to organic reactions are described for the following reactions: double bond migration of olefine, Meerwein-Ponndorf-Verley reduction, alkylation, aldol condensation, Knoevenagel condensation, and ring transformation.

Key words: Base-catalyzed reaction, Basic zeolite, Catalysis, Alkali ion.

《解 説》

ゼオライトの結晶径の制御

阿 部 潔

水澤化学工業株式会社研究所

ゼオライトを工業的に利用する場合には機能発現や操作性などのために結晶の大きさが問題になることが多い。ゼオライト結晶の晶出、成長機構についてはいくつかの考え方がありそれぞれに沿った数多くの実験報告がある^{1~7)}。また、原料による特徴や結晶径の支配因子についての報告も多い^{8~14)}。筆者らも工業上の必要性から各種ゼオライトの結晶径の制御について、長年検討を重ねてきた^{15,16)}。ここでは結晶径を制御するためにどのような要因があり、実際にどの程度まで変化させ得るのかについて、工業的な見地から述べる。

1. はじめに

天然に産出するゼオライトはミリメートルオーダーの比較的大きな単結晶が存在する。それに対して、合成ゼオライトの結晶は一般的に小さく、100 ミクロン以下で得られるのが普通である。このように粒子は小さく、また狭い範囲で得られるが、その狭い範囲の中でも粒径の制御が必要なことがある。ゼオライトの応用例として最も大量に使用されている洗剤用ビルダーではイオン交換速度を速くすることと衣類への付着防止のために結晶径が小さく(2 μm 以下)、凝集体のない結晶であることが重要である。触媒として用いるときも結晶内部への拡散を速くするために小さい結晶が望まれる場合もあるし、逆に不必要な反応や劣化を防止するために大きな結晶が望まれることもある。吸着剤として用いる場合、成型して用いられることが多いが、成型のしやすさは結晶径および2次粒子径分布に大きく影響される。粉体として取り扱う場合でも粒子径が問題になる。そして、これら従来の利用とは別に新たに、ゼオライトが定形粒子であることを応用した工業的利用法が進んでいる^{17,18)}。その代表例がプラスチックフィルム用アンチブロッキング剤である。この場合ゼオライトのままではプラスチックに練り混むときに結晶水の脱離に起因する発泡の問題や遊離アルカリによるプラスチックへの影響があり、そのために結晶の外観を保ったまま交換性カチオンや骨格アルミニウムを除去して非晶質にしてから用いられている。このときにもフィルムの種類や用途に応じて粒子径の精密な制御が要求される。このように工業的にゼ

オライトを用いるとき、本来の性質をより有効に利用するために用途に応じて結晶の大きさを制御しなければならないことが多い。ここではA型ゼオライトをモデルにして実際どのようにしたら結晶径を変化させられるのか述べる。

2. 合成プロセス

図1にA型ゼオライトの合成フローを示す。シリカ、アルミナ、ナトリウムの各原料を混合後、熟成、加熱して結晶化させる。加熱、結晶化する時の温度は通常100℃以下で十分である。一般的にはアルミナ原料としてアルミン酸ナトリウム、ナトリウム原料には水酸化ナトリウムが用いられる。この合成のプロセスの中で、シリカ原料、混合方法、熟成温度、熟成時間、仕込み組成、種結晶添加による生成物の

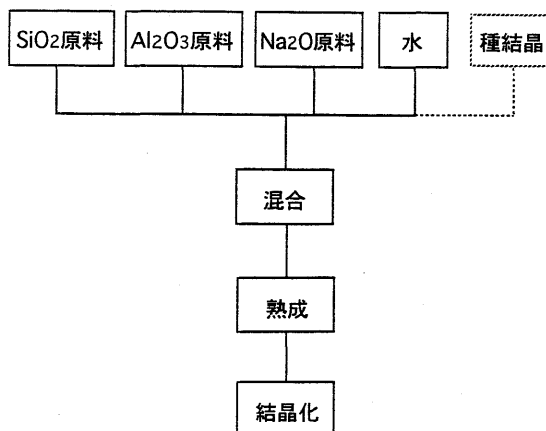
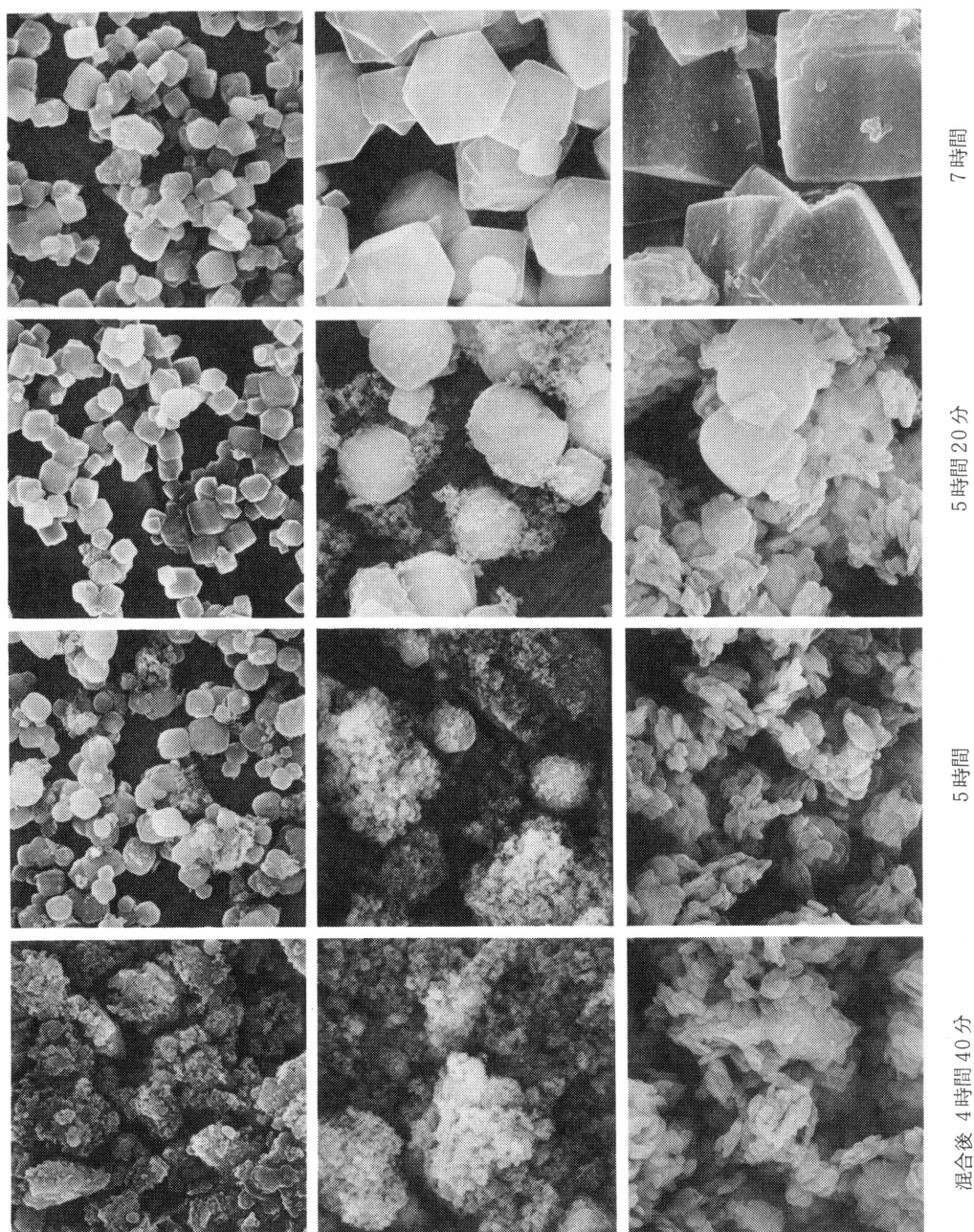


図1 A型ゼオライトの合成フロー



非晶質シリカ
モンモリロナイトの酸処
理によって得たシリカ

ケイ酸ナトリウム
市販3号ケイ酸ナトリウム

メタカオリン
ブラジル産カオリンナイト
を700℃で2時間焼成

7時間

5時間 20分

5時間

混合後 4時間 40分

図2 A型ゼオライトの結晶化までの電子顕微鏡写真による変化

合成モル組成: $2.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 96\text{H}_2\text{O}$

結晶径の変化に注目した。

3. シリカ原料による生成物結晶径の違い

シリカ原料の違いによって生成するゼオライトの形状や種類が異なる場合があることは知られている。結晶径にはどのような影響を与えるのだろうか。

図2にA型ゼオライトの合成においてシリカ源として非晶質シリカとケイ酸ナトリウム溶液、メタカオリンを用いた場合の反応時間ごとの電子顕微鏡写真による生成物の変化の様子を示す。図3にそのときの結晶化度の推移を示す。図4に原料混合後から結晶化までの反応液中の固相（反応液をろ過、水洗したもの）のSi/Al比の変化を示す。あきらかに非晶質シリカを原料としたものは結晶化が早く終了し、生成物の結晶径が小さい。ケイ酸ナトリウム、メタカオリンの順で結晶径も大きくなり、結晶化時間も長くなっている。

通常ゼオライトができる前には非晶質ゲルが生成

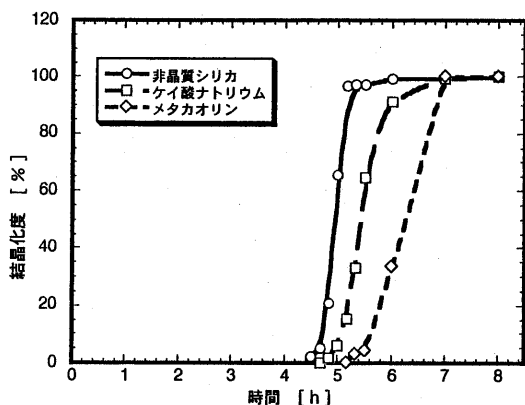


図3 シリカ原料による結晶化時間の違い

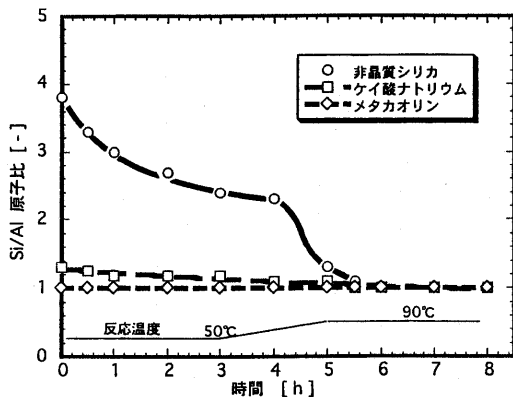


図4 A型ゼオライト合成過程の固相のSi/Al比の変化

する。これが液相中の OH^- で解重合され、水和カチオンを中心として再配列が行われ核が発生すると考えられている⁷⁾。この過程をシリカ原料としてケイ酸ナトリウムを用いた場合にあってはめると、アルミニウム溶液と混合されると非晶質アルミノケイ酸ナトリウムゲルが生成し、その後、核発生へ進む。これに対し非晶質シリカを用いた場合は、シリカがすぐには溶解できず固体として存在し、液相中に多くの OH^- が存在している。そのためケイ酸ナトリウムを用いた場合のゲルと比較してシリカの溶解速度が速く、しかも溶けたシリケートイオンが液相中にすでに存在しているアルミネートイオンとすぐに結びつき、多数の核が発生しやすい。そのため生成物の結晶径が小さくなると考えられるのではないだろうか。メタカオリンでは液相中の OH^- 濃度は最も高い。しかし、結晶化が遅く、結晶径も大きくなっている。仮説としてはメタカオリンのSi-O-Alの結合は非晶質Si-O-Siよりもアルカリ溶液中で切断されにくく、かつ、液相中の OH^- 濃度が高いためシリケートイオン、アルミネートイオンの溶解度も高く核発生が少ない。その結果、結晶化が遅れ結晶径も大きくなると考えている。

原料の反応性、溶解性、混合したときの固相と液相の組成の違いが生成する結晶径に影響を与えている。

4. 熟成 — そのときの核発生と核成長

図5に熟成時間を変化させて結晶化させたときの生成物の結晶径に関する井上らの実験結果を示す⁹⁾。熟成時間が10時間程度までは結晶径はいちじるしく小さくなっていくがそれより長時間になるとほぼ一定となっている。熟成時間が短い場合、熟成温度

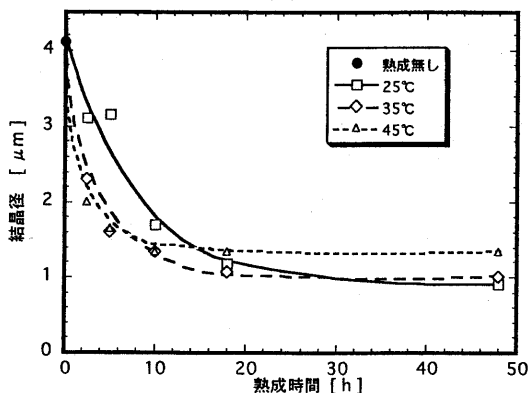


図5 熟成時間の生成物結晶径への影響⁹⁾

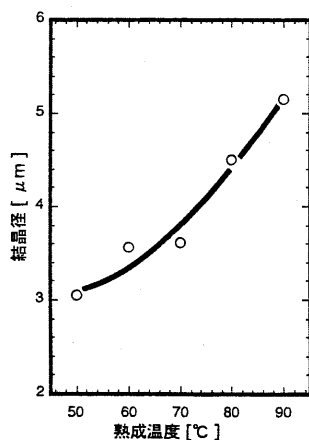


図6 熟成温度の影響

の高い方が結晶径は小さい。ところが熟成時間が長くなると低い温度の方が小さくなっている。

図6に熟成時間が短時間(2時間)で50℃以上の場合の影響を示す。ここでは明らかに熟成温度が高くなると結晶径が大きくなっている。図5に示した結果と矛盾するようであるが、核発生速度に較べて核成長速度の方がより大きな温度依存性をしめすと考えれば説明できる。

ゲルの存在しない透明なアルミノケイ酸塩溶液からゼオライトを合成する際、結晶化の前の段階の液相中に極微少な種晶、またはアルミノケイ酸塩化学種の存在がNMRスペクトル等により指摘されている^{8,10)}。ゲルの存在する系においては、結晶化が開始するまで、反応系の中の固体はXRDによる観察では非晶質であり、結晶としての発生・成長は確かめられていない。しかし、熟成条件によって結晶径が変化することからゲルの存在しない系と同様に核発生および核成長が起きており、それが生成物の結晶径に影響を与えていると推論できる。

5. 仕込み組成の影響

H_2O/Na_2O モル比の結晶径に与える影響を図7.1に示す。 H_2O/Na_2O モル比が小さいほど結晶径は小さくなっている。液相中の OH^- 濃度が高い場合アルミノシリケートゲルの溶解度が高くなり核発生速度の増加割合が核成長のそれよりも大きくなって生成物の結晶径が小さくなったと考えられる^{9,16)}。

SiO_2/Al_2O_3 モル比の影響を図7.2に示す。 SiO_2/Al_2O_3 モル比の増加に応じて粒径も大きくなる。この組成範囲ではAl過剰またはSi過剰の条件でも、

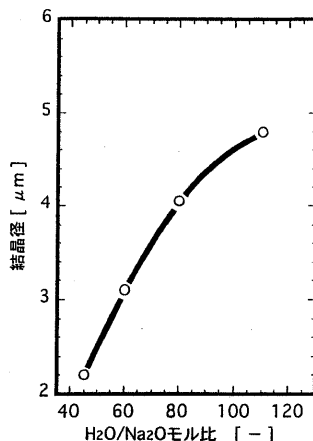
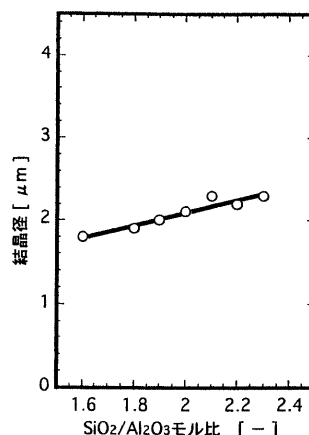
図7.1 H_2O/Na_2O モル比の影響図7.2 SiO_2/Al_2O_3 モル比の影響

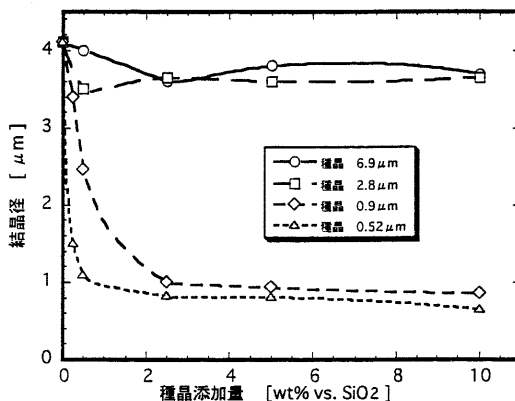
図7 仕込み組成の結晶径に与える影響

生成したのはA型ゼオライトであり、その組成は $SiO_2/Al_2O_3 \approx 2$ であった。

Si過剰の条件ではゲルが溶解した際に液相にはシリケートイオンが存在するために一部Si-O-Siの結合が生成する。Lowenstein則に基づけば、 $Si/Al \approx 1$ であるA型ゼオライトにはSi-O-Siの結合はないと考えられる。つまりSi-O-SiはA型ゼオライトの核とはならない。そのため、液相中にアルミネートイオンが存在していてゲルからの核発生が容易であるAl過剰条件での反応と較べて、核発生が少なく生成物の結晶径が大きくなると推定できる。これはシリカ原料の項目で述べたことと符合している。

6. 種結晶の添加による影響

図8に種結晶添加が結晶径に及ぼす影響に関する井上らの実験結果を示す⁹⁾。粒子径1μm以下の種

図8 種晶添加による影響⁹⁾

結晶を用いた場合は結晶径を小さくする効果があったが、 $2.8\mu\text{m}$ 以上ではほとんど効果は認められない。微細な種結晶の添加効果が大きいのは、同じ重量%の添加でも結晶の個数が多いためと井上らは推定している。

工業的な連続生産では反応容器壁面に種結晶が常に付着していると考えなければならない。これが時として生成物の粒子径に大きな影響を与えることがある。

7. 混合, 攪拌

混合での原料の注加方法や注加順序, それらの温度差によっても混合ゲルの状態(粘度, 凝集物の有無など)が大きく変化し生成物粒子径にも影響を及ぼすことがある。しかしながら, これらの効果は仕込み組成によっても異なった方向で発現することがあり普遍的なものとはいえない。

また, 混合時や熟成時の非晶質ゲルに対する機械的攪拌, 粉碎の有無, 強弱も生成物粒子径に影響を与えることがある。特に数 m^3 ~数十 m^3 規模での工業的な合成になると用いる装置の特性と反応条件の組み合わせで粒子径を制御することになり, 装置の選定が重要になることも多い。

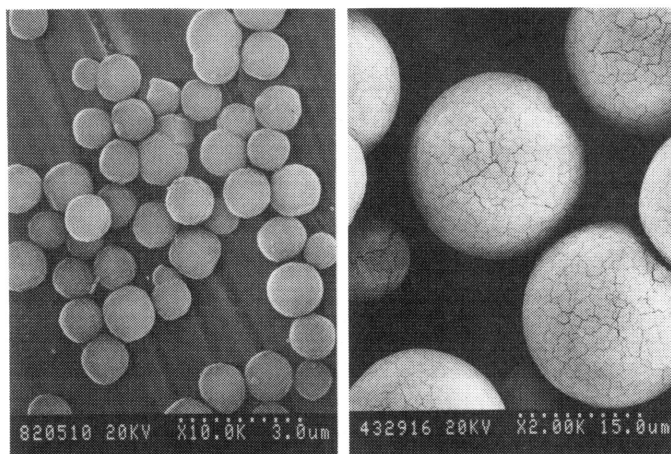
8. まとめ

ゼオライトの結晶径は結晶ができる以前の核の発生, 成長によって決定されると推論している。結晶径に影響を与える要因とそれを変化させたときの結晶径の変化を表1にまとめた。図9にA型以外の結晶径を変化させた電子顕微鏡写真の一例を載せる。

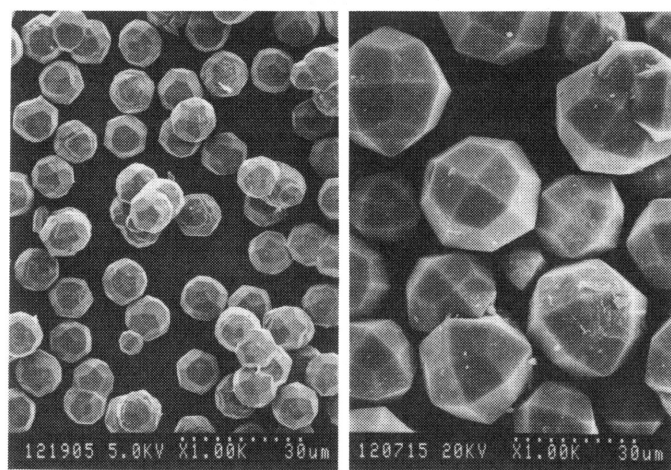
今後さらに粒径の細かい物, 例えばサブミクロンで分散性の良好なもの,あるいは大きな単結晶が工業的に要求されるなど, 結晶径の精密制御がますます重要になると予想される。今回は述べなかったが種々の修飾技術とあいまって, ゼオライトの応用範囲がさらに拡大していくことを期待している。

表1 結晶径に与える要因とその効果

要 因	粒子径に与える効果
シリカ原料	非晶質シリカ<ケイ酸ナトリウム<メタカオリンの順で大きくなる
仕込み $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	Na_2O 濃度を高くすると小さくなる
仕込み $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3 濃度を高くすると小さくなる
熟成時間	長くすると小さくなる
種結晶	微小な結晶の添加により結晶径が小さくなる



Pc型ゼオライト



アナルサイム

図9 Pc型およびアナルサイムの電子顕微鏡写真

文 献

- 1) Robert W. Thompson, *Zeolites*, **5**, 302-308 (1985).
- 2) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Magie and E. Lippmaa, *Zeolites*, **3**, 292-294 (1983).

- 3) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Magie and E. Lippmaa, *Zeolites*, **5**, 49–52 (1985).
- 4) Fred Roozeboom, H. E. Robson and S. S. Chan, *Zeolites*, **3**, 321–328 (1983).
- 5) C. L. Angell and W. H. Flank, “Molecular Sieves-II”, ed. by J. R. Katzer, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1977), pp. 194–206.
- 6) L. S. Dent Glasser and G. Hervey, *Proceeding of the 6th IZC*, **1983**, 925–933.
- 7) D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley & Sons, New York (1974), pp. 333–344.
- 8) 板橋慶治, 笠原泉司, 高石哲男, 日本化学会誌, **1989**, 318–323.
- 9) 井上耕三, 吉田 章, 日本化学会誌, **1989**, 368–370.
- 10) 清住嘉道, 鈴木邦夫, 新 重光, 日本化学会誌, **1983**, 374–376.
- 11) P. C. Borthkur, A. A. Naovi, G. C. Battacharya, S. N. Dutta and M. S. Iyenger, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **38**, 100–107 (1979).
- 12) N. Burriesci, M. L. Crisafulli, N. Giordano and J. C. J. Bart, G. Polizzotti, *Zeolites*, **4**, 384–388 (1985).
- 13) L. S. D. Glasser and E. E. Lachowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 393–398.
- 14) W. Meise and F. E. Schwochow, “MOLECULAR SIEVES”, ed. by W. M. Meier and J. B. Uytterhoeven, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1973), pp. 169–177.
- 15) K. Usui, K. Abe, T. Tokita, S. Imafuku and M. Ogawa, “Chemistry of Microporous Crystals”, ed. by T. Inui, S. Namba and T. Tatsumi, Kodansha, Elsevier (1991), pp. 21–28.
- 16) 小川政英, 阿部 潔, 薄井耕一, 中澤忠久, 日本化学会誌, **1989**, 358–363.
- 17) 中澤忠久, ゼオライト, **5**, 21–26 (1988).
- 18) 特公昭 61–36866.
- 19) S. Ueda, N. Kageyama and M. Koizumi, *Proceedings of the 6th IZC*, **1983**, 905–913.

Controlling Crystal Size of Zeolite

Kiyoshi ABE

Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

Crystal size of zeolite often becomes an issue owing to its functional appearance and processibility in case of utilizing it industrially. There are some theoretical approaches to the crystallization and the crystal growth of zeolite crystal, and much work has been reported on those themes.^{1–7)} Furthermore, there have been many investigations into the dominant factor of crystal size.^{8–14)} With industrial necessity, we have thoroughly examined the controlling the crystal size of various zeolites through many years. In this paper, we report what kind of factors are there for controlling the crystal size of zeolite and to what extent can the crystal size be changed, from the industrial point of view.

Key words: Zeolite, Synthesis, Crystal size, Silica source, Nucleation, Nuclei growth.

平成6・7年度理事会および総会

ゼオライト研究会平成6・7年度理事会、総会、講演会および懇親会が、1月26日(木)東京お茶の水の東京ガーデンパレスで開催された。

(1) 平成6・7年度理事会

平成6年度理事18名、平成7年度新任理事候補者6名(うち2名は再任)の合計22名の出席のもと、乾会長を議長として開催され、以下の議題が審議された。

1. 平成6年度事業報告について

瀬川企画担当理事より、別掲のような事業について報告があり承認された。

2. 平成6年度決算について

八嶋庶務担当理事より、別掲のような決算報告と、これについての今福監事からの監査報告があり承認された。単年度ではほぼ20万円の赤字であり、財政悪化の傾向が見えることが指摘された。

3. 平成7年度事業計画について

瀬川企画担当理事より、別掲のような事業計画について説明があり承認された。

4. 平成7年度予算について

八嶋庶務理事より、別掲のような本会および国際交流基金予算について説明があり、承認された。

5. 平成7年度役員候補者について

役員推薦委員会の推薦に基づき別掲のように承認された。ついで担当を別掲のように決めた。

6. その他

乾会長より、ゼオライト研究会は発足後10年以上を経過し、研究発表会ははじめとするアクティビティーも高く十分「学会」と称するに足る組織に成長してきたと思われるので、大方の賛成が得られるならば来年度から「ゼオライト学会」とする方向で検討したい旨、提案があった。また、11th IZC(1996年、ソウル)の組織委員会より、Abstractsの審査にゼオライト研究会として協力して欲しいとの要請があったので受け入れることとなった。

UOPのFlanigen博士がIZAから授賞され、2月末日本等を巡回し講演をするための旅費の補助を要請されたので、実現した場合には国際交流基金から20万円を限度として援助することとなった。また、佐藤理事より1995年12月の環太平洋国際化学会議シンポジウム“Advanced Material Design and Characterization in Microporous Space”

の招待講演者に対する旅費援助の要請があった。以上の援助については会長、副会長、庶務理事で検討後決定し、事後承諾とすることを承認した。

(2) 総会

約60名出席のもとに平成7年度総会が開催された。乾会長を議長に選出し、平成6年度事業報告および決算が、瀬川・八嶋両理事の説明、今福監事の報告後、承認された。平成7年度の役員改選が行われ、乾会長、小野副会長以下理事会で承認された役員が決定された。ついで平成7年度事業計画および予算が八嶋理事の説明後、承認された。

(3) 講演会

総会に引き続き2件の講演が行われた。演題および講師は次の通りである。

1. 石油精製プロセスにおけるゼオライトの利用

小菅章光(三菱石油(株))

2. 環境技術とゼオライト

菊地英一(早稲田大理工)

小菅先生は石油精製プロセスにおいて触媒、分離材料として用いられているゼオライトの利用例について全般的に解説された。接触分解用触媒としてのゼオライトの優れた性能やプロセスについては、具体的なやや詳しい説明をしていただいた。また、ナフサ異性化では低温活性やC₇の異性化能の必要性を指摘された。その他、パラキシレン分離やトルエンのパラキシレンへの選択不均化、潤滑油の接触脱蠟についても触れられた。

菊地先生はアンモニアによるNO_xの選択還元、フロン分解、パラフィン異性化、アルキル化など環境問題関連のゼオライト触媒技術について概説された後、NO_xのメタンによる還元活性に優れたGa-ZSM-5、In-ZSM-5触媒の発見の経緯や機構について詳しく紹介された。この触媒ではNOとメタンが2:1の量論で極めて選択的に反応し、メタンの酸素による燃焼が見事に抑制できる。ルイス酸点でNOが酸化され、NO₂とメタンの反応がガリウム上で起こること、そのため水が共存すると活性が低下するが、イリジウムを加えることにより水があってもNO₂の生成が進みNOが除去できるというお話で、触媒の開発にまつわるお話をいきいきとされた。

(4) 懇談会

午後6時より約30名の出席のもとに懇談会が開か

れた。瀬川理事の司会で、乾会長、村上前会長の挨拶があり、高石名誉会員の音頭で乾杯した後、参加者間でなごやかな交歓が持たれ、盛会の裡に散会した。

平成 6 年度事業報告

1. 講演会、研究会、シンポジウム等

1) 総会講演会 1月31日(月)

於：東京ガーデンパレス 参加者：70名

寺崎 治(東北大理)

「あばたもえくぼ：ゼオライトの微細構造を電子顕微鏡で観る」

竹内辰郎(武田薬品工業)

「バイオポリマーを用いたゼオライトの成形およびその応用」

2) 講習会「ゼオライトのX線構造解析」

5月19日(木)～20日 於：マックスサイエンス

参加者：15名

3) ゼオライト若手夏の学校

6月24日(金)～26日(日)

於：東京ガス蓼科山荘 参加者：60名

4) ゼオライトフォーラム in 仙台「人間環境とゼオライト」

9月21日(水)～22日(木)

於：仙台サンプラザ 参加者：70名

5) M.Davis教授講演会“New Vistas of Zeolite and Molecular Sieve Science”

10月12日(水)

於：上智大学7号館特別会議室

参加者：80名

6) 第10回ゼオライト研究発表会

11月14日(月)～15日(火)

於：早稲田大学国際会議場

参加者：250名

7) 第14回表面科学セミナー(協賛)

「SR光を用いた表面分析」

6月23～24日(東京)

8) 第3回イオン交換講習会(協賛)

6月23日(東京)

9) 第9回イオン交換セミナー(協賛)

7月22日(つくば)

10) 第10回日本イオン交換研究発表会(協賛)

10月5～6日(甲府)

11) 日本吸着学会第8回研究発表会(共催)

11月10～11日(福岡)

2. 国内外学協会との交流

乾会長が International Zeolite Association の評議員に選出された。

3. ニュースレターの発行(年4回)

平成 6 年度決算

1. 収入(単位：円)

	実績	予算	差引
1) 法人会員会費	5,499,691	5,700,000	△200,309
2) 個人会員会費	897,000	960,000	△ 63,000
3) 学生会員会費	37,000	30,000	7,000
4) 預金利息	23,230	20,000	3,230
5) 雑収入	123,659	150,000	△ 26,341
6) 前年度繰越金	554,888	554,888	0
合 計	7,135,468	7,414,888	△279,420

2. 支出(単位：円)

1) ニュースレター

編集発行費 3,051,234 3,000,000 51,234

2) 総会開催費 394,136 400,000 △ 5,864

3) 講演会研究会等

経費 652,406 1,000,000 △347,594

4) 事務局経費 510,801 500,000 10,801

5) 交通通信費 563,323 700,000 △136,677

6) 理事会経費 453,636 300,000 153,636

7) 編集委員会経費 62,544 100,000 △ 37,456

8) 企画委員会経費 101,000 150,000 △ 49,000

9) 国際交流基金 1,000,000 1,000,000 0

10) 予備費 0 264,888 △264,888

合 計 6,789,080 7,414,888 △625,808

繰 越 金 346,388

平成7年度役員 (敬称略)

会 長	乾 智行 (京大工)*
副会長	佐藤 徹雄 (新東北化学工業)(企画)
	小野 嘉夫 (東工大工)* (企画)
理 事	石田 浩 (旭化成)* (企画)
	井田 孝徳 (触媒化成)* (庶務)
	井上 好昌 (日本ケッチェン)*
	今福 繁久 (水澤化学工業)(庶務)
	牛尾 賢 (日本石油)(編集)
	近藤 忠美 (千代田化工)(企画)
	佐藤 満雄 (群馬大工)*
	杉 義弘 (物質工学研)* (財務)
	瀬川 幸一 (上智大理工)* (企画)
	高橋 武重 (鹿児島大工)* (編集)
	竹内 辰郎 (武田薬品工業)*
	辰巳 敬 (東大工)* (編集)
	寺崎 治 (東北大理)* (企画)
	野田 修司 (島根工技センター)*
	宮本 明 (東北大工)(企画)
	八嶋 建明 (東工大大理)* (庶務)
	山崎 淳司 (早稲田大理工)(編集)
	山崎初太郎 (コスモ総研)* (企画)
	山口 力 (愛媛大工)(企画)
	吉谷川 亮 (東ソー)
監 事	川田 襄 (出光興産)
	土本 皓二 (三菱石油)

☆ただし * 印(平成7年度), 無印(平成7,8年度)

平成7年度事業計画

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等

- 1) 総会講演会 1月26日(木)
 於: 東京ガーデンパレス
 小菅章光 (三菱石油)
 「石油精製プロセスにおけるゼオライトの
 利用」
 菊地英一 (早稲田大学理工学部)
 「環境技術とゼオライト」
- 2) 講習会「ゼオライトとメソポーラス物質の合
 成」

6月2日(金)

於: 大阪大学基礎工学部シグマホール

補助金: 15万円予定

3) ゼオライト若手夏の学校

7月下旬予定

補助金: 15万円予定

4) ゼオライトフォーラム

9~10月予定

補助金: 15万円予定

5) 第11回ゼオライト研究発表会

11月9日(木)~10日(金)

於: 松山市総合コミュニティーセンター

補助金: 50万円予定

2. ニュースレターの発行 (Vol.12) 4回

3. 国内外の学協会との交流

- 1) 国際シンポジウム (1997年東京にて開催予定,
委員長: 小野嘉夫副会長) の準備
- 2) 国内関連学協会との交流
- 3) 国際ゼオライト協会 (IZA) との交流

平成7年度予算

1. 収入 (単位: 円)

1) 法人会員会費 (53社)	5,300,000
2) 個人会員会費 (328名)	984,000
3) 学生会員会費 (37名)	37,000
4) 預金利息	20,000
5) 雑収入	150,000
6) 前年度繰越金	346,388
合 計	6,837,388

2. 支出 (単位: 円)

1) ニュースレター編集発行費	3,000,000
2) 総会開催費	400,000
3) 講演会研究会等経費	1,000,000
4) 事務局経費	500,000
5) 交通通信費	600,000
6) 理事会経費	300,000
7) 編集委員会経費	100,000
8) 企画委員会経費	100,000
9) 国際交流基金積立	600,000
10) 予備費	237,388
合 計	6,837,388

国際交流基金決算

1. 収入 (単位: 円)	
前年度繰越金	14,749,029
ZMPC決算残金	1,329,324
預金利息	272,178
ゼオライト研究会より	1,000,000
合 計	17,350,531
2. 支出 (単位: 円)	
ゼオライト国際学会旅費補助	400,000
振込手数料	1,236
次年度繰越金	16,949,295
合 計	17,350,531

国際交流基金予算

1. 収入 (単位: 円)	
前年度繰越金	16,949,295
ゼオライト研究会より	600,000
預金利息等	250,000
合 計	17,799,295
2. 支出 (単位: 円)	
国際シンポジウム準備金	1,000,000
国際交流費 (大学院生旅費援助等)	600,000
次年度繰越金	16,199,295
合 計	17,799,295

ゼオライト研究会会則

(1984年1月11日制定, 1990年1月18日改訂)

(名称)

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

(目的)

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

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

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

(役員)

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

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

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

(役員の選任および職務)

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

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

(理事会)

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

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

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

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

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000 円

(学生) 年額 1,000 円

2. 法人会員 年額 1口 100,000 円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室

電話 03-3726-1111 内線 2123

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

《レポート》

第10回ゼオライト研究発表会報告

早稲田大学理工学部 山 崎 淳 司

ゼオライト研究会主催による「第10回ゼオライト研究発表会」は平成6年11月14日(月)、15日(火)の2日間、早稲田大学総合学術情報センター国際会議場で行われた。講演発表件数は83件で一昨年の第8回(東京)とはほぼ同数であるが、参加登録者数は約250名とこれまでで最多数の参加者を数えることになった。講演発表の内訳は、特別講演が2件、総合講演が15件、一般講演が66件であった。

今回、特別講演は次の二人の先生にお願いした。

- ・黒田幸一先生(早稲田大学理工学部)
「層状ケイ酸塩からの多孔体の合成」
- ・佐藤満雄先生(群馬大学理学部)
「ゼオライトフレームワーク上でのSi, Al分布問題」

発表件数が多数になったため、第1日目は二会場だが第2日目は三会場を使うことになった。初日の講演が9時30分、第2日目が9時から開始されたが、終始どの会場も熱気がこもり、講演の合間を含めて活発な討論が会場外のロビーにまであふれていた。これはひとえに参加者が多く、また多くの分野にわたる方々が参加して、一同に会する機会を実に有意義に活用された為であると思われる。また本来が学術会議用に設計された新しい会場で行われたことも、

一層討論の雰囲気盛り上げられたことの一因であろう。今後ますます盛会になるとすれば、発表会日数、会場数、発表形式について考慮する必要がある出てくるかもしれない。第1日目の講演終了後、午後6時過ぎから100名近くの参加者を得ての懇親会が早稲田大学大隈ガーデンハウスで行われた。終始和気藹々の雰囲気の中で午後8時過ぎまで続いた。また、会場が東京新宿の真ん中にあることも手伝って、その後も懇親の場が夜遅くまで各所でとり行われたとの話を聞いた。

以上の様に今回の発表会は成功裡に終了したわけだが、本年度第11回の研究発表会は山口 力先生(愛媛大学工学部)のお世話で11月に松山で催されることが決まっており、益々の盛会を期待させるものがあつた。

今回のゼオライト研究発表会を開催するにあたり、早稲田大学理工学部菊地英一先生、余語克則先生には会場の確保と設営、プログラム編成等あらゆる面でご尽力いただきました。心から御礼を申し上げます。また、数多くの参加者の方々、講演進行にあたりご努力いただいた座長の皆様、共催いただいた各関係学協会、そして運営に協力いただいた学生アルバイトの皆様に、深く感謝する次第です。

Mark E. Davis教授講演会報告

東京大学工学部 辰 巳 敬

ゼオライトの合成、構造や触媒作用の分野において著名な研究者であり、VPI-5の発見者でもあるカリフォルニア工科大学のMark E. Davis教授が来日されたのを機会に、10月12日(水)、上智大学において、“New Vistas of Zeolite and Molecular Sieve Science”という演題で講演していただいた。既に鹿児島触媒討論会ではメゾポーラスゼオライトについて、乾先生がお世話された京都大学でのセミナーではゼオライト触媒に絞って話をされたこともあって、この日はそれ以外のトピックスが中心と

なった。

講演ではゼオライト科学の新しい方向についての目新しい、興味深い話題が次々と提供された。第一はキラルゼオライトである。 β のうち多形Aがc軸方向にらせん状のチャンネルをもつキラルであるが、通常の合成では多形Aと多形Bがintergrowthする上に、多形Aもラセミ体となる。そこでキラルなテンプレートとして、メチルストリキニーネを用いて合成した β に、ヒドロベンゾインのラセミ体を吸着させると、R,R体が5%eeとわずかながら優先的に

吸着したことが報告された。

テトラブチルアンモニウムのブチル基末端をSi-(OCH₃)₃基で置換したテンプレートを用いて ZSM-5, ZSM-11 を合成する試みも新しいゼオライト合成デザインのひとつである。テンプレートがチャンネルの交差部に存在し、ケイ素はテンプレートとの結合を保ちつつゼオライト骨格の中に入っていることが確認されたという。同様な手法でケイ素以外のヘテロ原子を含んだテンプレートを用いれば、それらのヘテロ原子をゼオライトの特定のサイトに規則正しく埋め込むことも夢ではなくなる。

ゼオライト膜や単結晶については近年関心が高いが、 α -アルミナディスク上に生成させた ZSM-5 ゼオライト膜を用いてブタン異性体などの分離を行った新しいデータが紹介された。膜といっても多結晶の集合体であるが、クラックがないことは1,3,5-トリイソプロピルベンゼンが透過しないことから確認されている。また、大久保達也講師(東大工)がポスドクとして Davis 研で行った仕事として、高温下フラックス法で合成した5mmもある Sr₈(Al₁₂O₂₄)(CrO₄)₂ 結晶の SEM 写真が示された。この物質は通常のゼオライトではないが、ソーダライト構造でピエゾ素子や薄膜基板として期待される材料ということであった。

シリコンウエファー表面に立方体シロキサンをならべて STM で観察したという IBM の研究者らとの共同研究のホットなニュースも披露された。最後にはボロン- β , B-SSZ-24(AlPO₄-5 構造), CIT-1(SSZ-33 構造でディスオーダーのないボロシリケ

ート)などが簡単に紹介され, New Microporous Materials として発展しつつあるものとしめくくられた。

この講演会だけの単独開催であったが、70 人もの参加者があり、講演後も 30 分を越える熱気に満ちたディスカッションが展開された。日本人はシャイであまり質問してくれないと思っていたが、今日はたくさんの有益なコメントを受けることができてまれにみる実り多いディスカッションだった、と講演後 Davis 教授は打ち明けてくれた。聴きにきていただいた方にとってもゼオライト科学の新しい息吹きを味わうことができ、充実した2時間ではなかったかと、準備に携わったものとして喜んだ次第である。終わりに会場のお世話をいただいた上智大学瀬川教授ならびに瀬川研の学生諸君に感謝申し上げる。



講演終了後上智大学理工学部長室で



ZEOLITES (目次)

Vol. 14, No. 7 (1994)

PAPERS

Rietveld refinement of the crystal structure of the synthetic porous zincosilicate VPI-7 C. Röhrig, H. Gies, and B. Marler	498
The role of diquaternary cations as directing agents in zeolite synthesis A. Moini, K. D. Schmitt, E. W. Valyocsik, and R. F. Polomski	504
Solid-state ion exchange in zeolites: Part 6. System LaCl_3/NaY zeolite H. G. Karge, G. Pál-Borbély, and H. K. Beyer	512
Basic sites on acidic SAPO-5, MAPO-5, and MAPO-36 molecular sieves D. B. Akolekar, M. Huang, and S. Kaliaguine	519
The structure of calcined $\text{AlPO}_4\text{-41}$: A new framework topology containing one-dimensional 10-ring pores R. M. Kirchner and J. M. Bennett	523
Synthesis of zeolite omega in an alcohol-water system M. P. W. Edmunds, S. J. Hill, K. Latham, and C. D. Williams	529
The effect of cyclic dealumination of mordenite on its physicochemical and catalytic properties L. D. Fernandes, P. E. Bartl, J. L. F. Monteiro, J. G. da Silva, S. C. de Menezes, and M. J. B. Cardoso	533
Time-lag measurements for diffusion of aromatics through a silicalite membrane D. B. Shah and H. Y. Liou	541
Synthesis and characterization of gallosilicate MFI-type zeolites: Effect of the gel composition on the crystallization rate G. Giannetto, J. Papa, J. Perez, L. Garcia, R. Monque, and Z. Gabelica	549
Selective extraction of extraframework aluminum from USY zeolite A. Smieskova, J. Bocan, P. Hudec, and Z. Zidek	553
The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1 A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt	557
Analysis of the crystal growth mechanism of TPA-silicalite-1 B. J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt	568
Frequency response method in the study of methane diffusion in three cation-exchanged zeolites A J. Cartigny, J. Giermanska-Kahn, and E. Cohen De Lara	576
The influence of fluoride on the crystallization kinetics of zeolite NaY T. Lindner and H. Lechert	582
Theoretical and FTi.r. spectroscopic studies of platinum carbonyl clusters encapsulated in the zeolite cage L. Dixit, G. Lu, and L. Guzzi	588
Synthesis of titanium silicalite-1 using hexapropyl-1,6-hexanediammonium ions as templating agent A. Tuel and Y. B. Taarit	594
Mössbauer effect studies of coordination and oxidation-reduction properties of Eu ions in zeolites X. Liu and J. Sun	600
Book Review	603
Patent Report	604

Vol. 14, No. 8 (1994)

PAPERS

Crystallization of "inorganic" ZSM-5 in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ B. M. Lowe, J. R. D. Nee, and J. L. Casci	610
Preparation and characterization of the magnesium aluminophosphate MAPO-39 D. B. Akolekar and S. K. Kaliaguine	620
Syntheses of ferrierite, ZSM-48, and ZSM-5 in glycerol solvent N. Kanno, M. Miyake, and M. Sato	625
ZSM-5 zeolite modified with vanadyl ions J. Komorek, T. Romotowski, E. M. Serwicka, and V. M. Mastikhin	629
Toward the rational design of zeolite synthesis: the synthesis of zeolite ZSM-18 K. D. Schmitt and G. J. Kennedy	635
Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okada, and K. Fujimoto	643

The computer modeling of lanthanum in the framework of faujasite: Part 1. Anhydrous lanthanum zeolite	
D. Brennan, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, and R. A. Jackson	650
The computer modeling of lanthanum in the framework of faujasite: Part 2. Hydrated lanthanum zeolite Y	
D. Brennan, C. R. A. Catlow, and R. A. Jackson	660
Synthesis and characterization of zeolite Nu-1 prepared from near-neutral fluoride aluminosilicate gels	
J. Patarin, P. Caullet, B. Marler, A. C. Faust, and J. L. Guth	675
Synthesis and structures of $M_8[AlSiO_4]_6 \cdot (XO_4)_2$, $M=Na, Li, K$; $X=Cl, Mn$ Sodalites	
M. E. Brenchley and M. T. Weller	682
Ion exchange in zeolite EU-1: Part 1. The effect of Si/Al ratio	
T. C. Watling and L. V. C. Rees	687
Ion exchange in zeolite EU-1: Part 2. The effect of the chemical nature of the exchange site	
T. C. Watling and L. V. C. Rees	693
Synthesis of titanium silicate ETS-10: The effect of tetramethylammonium on the crystallization kinetics	
V. Valtchev and S. Mintova	697
Patent Report	701
Index	706
Calendar	710

MICROPOROUS MATERIALS

CONTENTS

Vol. 3 Nos. 1-2

SEPTEMBER 1994

Liquid crystal surfactant films for electrochemical catalysis (Review)	
J.F. Rusling	1
Examination of the growth dynamics of zeolites ZSM-5 and mordenite from inorganic reactant compositions	
P.K. Dutta, K.M. Rao, C.T. Kresge and G.J. Kennedy	17
Synthesis of new microporous $AlPO_4$ and substituted derivatives with the LTA structure	
L. Sierra, C. Deroche, H. Gies and J.L. Guth	29
Characterization of Fe-silicates and their catalytic properties for the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons	
K. Yogo, S. Tanaka, T. Ono, T. Mikami and E. Kikuchi	39
Rates of intercage hopping in NaA studied by ^{129}Xe inversion-recovery nuclear magnetic resonance experiments	
S.S. Nivarthi and A.V. McCormick	47
Temperature-dependent photoacoustic measurements of the structural transformation of VPI-5 to $AlPO_4-8$	
S.-S. Jeong and H. Chon	55
Synthesis and characterization of pure-silica and boron-substituted SSZ-24 using $N(16)$ methylsparteinium bromide as structure-directing agent	
R.F. Lobo and M.E. Davis	61
Comparative investigation of different synthesis procedures leading to SAPO-40	
N. Dumont, Z. Gabelica, E.G. Derouane and F. Di Renzo	71
^{129}Xe nuclear magnetic resonance of Al_2O_3 fibres	
M. Mansfeld and W.S. Veeman	85
Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites. I. Alkali metal and nickel ion-exchange equilibria	
M.A. Keane	93
Stability and porosity of alumina-pillared clay in acid and basic solutions	
A. Molinard, A. Clearfield, H.Y. Zhu and E.F. Vansant	109
Synthesis of zeolites using organosilicon compounds as structure-directing agents	
H.-X. Li, M.A. Cambor and M.E. Davis	117
Synthesis, characterization and Rietveld refinement of the tetragonal variant of $AlPO_4-16$ prepared in fluoride medium	
C. Schott-Darje, J. Patarin, P.Y. Le Goff, H. Kessler and E. Benazzi	123
Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites	
S. Khabtou, T. Chevreau and J.C. Lavalley	133
Physicochemical properties of ammonia-adsorbed alumina-pillared montmorillonite and structural aspects of the deammoniation process	
A. Molinard, P. Cool and E.F. Vansant	149
Quinuclidine and 3-azabicyclo[3.2.2]nonane, two versatile templates in the synthesis of porous silicates in the $SiO_2-B_2O_3-H_2O$ -template system	
A. Grunewald-Luke and H. Gies	159
Preparation of alumina-pillared montmorillonites with high thermal stability, regular microporosity and Lewis/Brønsted acidity	
Z. Ge, D. Li and T.J. Pinnavaia	165

Pore structures of carbon-smectite nanocomposites

T.J. Bandoz, S. Gomez-Salazar, K. Putyera and J.A. Schwarz.....	177
Sorption kinetics of benzene on a gallosilicate with MFI structure	
A. Micke and M. Bülow	185
Characterization of the pore geometry of the high-silica zeolite NCL-1 through various catalytic test reactions	
R. Kumar and K.R. Reddy	195

Short communication

New one-dimensional membrane: aligned AlPO_4 -5 molecular sieve crystals in a nickel foil	
M. Noack, P. Kölsch, D. Venzke, P. Toussaint and J. Caro.....	201

Vol. 3 No. 3**NOVEMBER 1994**

Electronic and structural properties of aluminum in the ZSM-5 framework

A. Chatterjee and R. Vetrivel	211
Selective water adsorption from aqueous ethanol-containing vapours by phillipsite-rich volcanic tuffs	
C. Colella, M. Pansini, F. Alfani, M. Cantarella and A. Gallifuoco	219
Temperature- and occupancy-dependent diffusion of <i>n</i> -butane through a silicalite-1 membrane	
F. Kapteijn, W.J.W. Bakker, G. Zheng and J.A. Moulijn	227
Determination of the micropore size distribution in pillared clays by gas adsorption	
H.Y. Zhu, N. Maes, A. Molinard and E.F. Vansant	235
Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors	
II. Multinuclear magnetic resonance characterization	
I.I. Ivanova, R. Aiello, J.B. Nagy, F. Crea, E.G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic and F. Testa.....	245
X-Ray photoelectron spectroscopy of Ti-Beta zeolite	
T. Blasco, M.A. Cambor, J.L.G. Fierro and J. Pérez-Pariente.....	259
Diffuse reflectance spectroscopy of cobalt in wet and dry gels for probing the synthesis of CoAPO-5 and CoAPO-34	
M.G. Uytterhoeven and R.A. Schoonheydt	265
Synthesis and structure of the formate sodalites $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot (\text{HCOO})_2$, $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot (\text{DCOO})_2$ and $\text{Li}_6\text{Na}_2[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot (\text{HCOO})_2$	
P.J. Mead and M.T. Weller	281
Localization of naphthalenes in zeolite HZSM-5 by X-ray powder diffraction and molecular mechanics calculation	
H. Klein, H. Fuess, S. Ernst and J. Weitkamp.....	291
Effects of phase impurities on vanadium-sepiolite interactions	
M.L. Occelli, R.S. Maxwell and H. Eckert	305
Evolution of the microporous accessibility with the hydrolysis degree and the intercalation solution ageing time conditions in aluminium-pillared clays	
A. Gil and M. Montes.....	319

Short communications

Application of a photoacoustic spectroscopic technique to a CoAPO-44 molecular sieve	
H.-S. Han and H. Chon	331
Metastability of VPI-5: another look at hydrothermal treatment and argon adsorption on the resultant structure	
A. Saito and H.C. Foley.....	337
Effect of pore size on adsorbate condensation and hysteresis within a potential model adsorbent: M41S	
P.L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert and K.K. Unger	345

お知らせ

第11回ゼオライト研究発表会
松山で11月開催に決定

第11回ゼオライト研究発表会は以下の予定で、松山にて開催することが決定いたしました。詳細は次号にてお知らせいたします。

日時：11月9日(木)、10日(金)

場所：松山総合コミュニティセンター(予定)

ゼオライトとメソポーラス物質
の合成：講義と実習・実演

主 催：ゼオライト研究会

共 催：日本化学会関西支部、触媒学会、石油学会、化学工学会

日 時：6月2日(金) 午前10時から午後5時まで

場 所：大阪大学基礎工学部シグマホール

大阪府豊中市待兼山町1-3 tel 06-850-6255, 6259 (基礎工学部化学工学科上山研究室)

交通：JR新大阪駅より、地下鉄御堂筋線千里中央下車、①モノレールにて柴原下車、②阪急バス大阪国際空港行きにて阪大豊中学舎前下車、あるいは阪急宝塚線石橋下車徒歩20分：伊丹空港より、阪急バス千里中央あるいは阪大本部前行き、阪大豊中学舎前下車、またはタクシーにて1000円程度。

定 員：先着30名

登録締切：5月12日(金)

1.参加者名、2.所属、3.会員非会員の別(会員の場合は所属学協会名)、4.連絡先(電話、Fax番号を含む)を明記の上葉書またはFaxで下記にお申し込みください。

申込先：〒680 鳥取市湖山町南4-101、丹羽 幹

fax 0857-31-0881, tel 0857-31-5256,

e-mail mikiniwa@tottori-u.ac.jp

登録費：会員(主催、共催等の学協会個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属するものを含む)4,000円、学生1,000円、非会員8,000円。料金は当日会場にて申し受けます。

内 容：ゼオライトとメソポーラス物質(FSM)の合成

講 師：大阪大学基礎工学部 松方正彦氏
豊田中央研究所 稲垣伸二氏

ゼオライトとメソポーラス物質の合成について初心者を対象に、合成法を詳しく解説していただきます。演習実験、実習を行った後、個別の相談にも応じます。定員30人と少人数に限定させていただきます。

世話人：連絡先と同じ。

第3回ゼオライト夏の学校のご案内

今年で3回目となりますゼオライト若手研究者のための勉強会を以下のように計画致しました。今回もゼオライトの各方面で新しいアプローチを展開しておられる先生方に基礎から最先端まで幅広い内容でご講演いただく予定です。好評のポスターセッションも企画しており、この分野についての理解を深め、また研究者間の交流を図る絶好の機会になると思います。多数のご参加をお待ちしております。

主 催：ゼオライト研究会

日 時：7月13日(木)～15日(土)

場 所：東ソー(株) 湯の山保養所

三重県三重郡菰野町千草西江野 7054

Tel: 0593-92-2651 Fax: 0593-92-2863

形 式：講義およびポスター発表

講師と講演題目(予定)：

寺崎 治(東北大理)

ゼオライトを電子顕微鏡で観てみると...

泉 有亮(名大工)

固体反応場を活用する有機合成

丹羽 幹(鳥取大工)

アンモニア昇温脱離法によるゼオライト固体酸性質の測定

佐野庸治(北陸先端大)

ゼオライト膜の合成と分離特性

中田 真一(千代田化工)

ゼオライトの固体NMRー基礎と応用ー

佐藤 洋(住友化学)

ペンタシル型ゼオライトの酸性質制御と触媒作用

ポスター発表(10～20件)

参加定員：50名

参加費用：30,000円(学生、院生25,000円)

申込方法：氏名、年齢、性別、所属、連絡先、ポス

ター発表の有無を記入の上、下記までお申し込み下さい。6月15日締め切り。

申込先：岩本伸司

〒606-01 京都市左京区吉田本町
京都大学工学部物質エネルギー化学
Tel: 075-753-5718 Fax: 075-771-7285

松本明彦

〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1
豊橋技術科学大学工学部物質工学
Tel: 0532-47-0111 (内線 456)
Fax: 0532-48-5833

'95 環太平洋国際化学会議シンポジウム
"Advanced Material Design and
Characterization in Microporous Space"

一般講演及びポスター発表募集

'95 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem '95) は、1995年12月17-22日 米国ハワイにおいて開催されますが、無機化学分野 (Arer 07) において“マイクロ空間内先端物質設計とキャラクタリゼーション”をテーマにするシンポジウムを計画しております。①新規な多孔質結晶の合成、鋳型分子の働き、②マイクロ空間内有機高分子、金属錯体や金属・金属酸化物・硫化物クラスターの内部合成、設計・メカニズム、③量子サイズの金属・半導体微粒子等の分子加工、触媒、磁性・電子デバイス、光学素子などへの応用展開、④構造や化学反応性に関する新しい分光解析手法を応用するキャラクタリゼーション等に関する研究発表を下記の要領で募集いたします。奮って応募をお願い申し上げます。

〔1〕シンポジウム主題

① Design and Synthesis of New Micro and Mesoporous Structures

② Functional Material Design in Microporous Space

③ Chemical Reactivity and Modification in Microporous Space

④ Advanced Characterization and Computer Modeling in Microporous Space

〔2〕講演発表(2日間, 4セッション)

イ) 招待講演 8件を予定

ロ) 一般口頭発表 20分(講演15分, 討論5分)

ハ) ポスター発表

(希望発表形式を明記して下さい)

〔3〕講演申込

所定の講演発表申込書(「化学と工業」11月号添付)に講演題目、発表者氏名、所属、1000字以内の英文要旨を記入の上、下記宛申込み下さい。

申込締切:

平成7年3月31日(アメリカ化学会事務局)

平成7年3月20日(日本化学会PACHEM事務局)

申込先: 〒101 東京都千代田区神田駿河台1-5

日本化学会PACHEM事務局 宛

シンポジウムオーガナイザー

市川 勝(CSJ)

北海道大学触媒化学研究センター

〒060 札幌市北区北11条西10丁目

TEL: 011-706-2912, FAX: 011-706-4957

佐藤満雄(CSJ)

群馬大学工学部

〒376 群馬県桐生市天神町1-5-1

TEL: 0277-30-1260, FAX: 0277-30-1300

山中昭司(CSJ)(広大工), Prof. M. E. Davis (ACS),
Prof. G. D. Stucky (ACS), Prof. G. A. Ozin
(CIS), Prof. R. F. Howe (RACI), Prof. Bibby
(RACI)

最近の公開特許から

国内特許

- 6-237660: ペットの糞尿処理用敷き砂およびその製造方法 (前田製管)
- 6-238130: 空気の浄化用装置 (プロデューツ ベルジャー SA)
- 6-238131: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 6-238167: 結晶性アルミノケイ酸塩および排気ガス浄化用触媒 (本田技研工業)
- 6-238168: 窒素酸化物の接触還元触媒用担体, 接触還元触媒及び接触還元方法 (東ソー)
- 6-238169: 窒素酸化物接触還元用触媒構造体 (石油産業活性化センター, 工業技術院長, コスモ石油)
- 6-238170: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 6-238263: 浄水用フィルター構造物 (鐘紡, カネボウ化成, レンゴー)
- 6-239612: 下水汚泥焼却灰からのゼオライト系鉱物の製法 (三菱重工業)
- 6-239713: 抗菌性ゼオライト及びその製造法 (鐘紡)
- 6-239771: ベンゼンもしくは置換ベンゼンのアルキル化またはアルキル化ベンゼンのトランスアルキル化の方法および触媒組成物 (ダウ CHEM)
- 6-239772: 2, 6-ジイソプロピルナフタリンの製造方法 (大阪瓦斯)
- 6-239808: 2-メチル-3-ニトロベンゾトリフルオライドの分離方法 (東レ)
- 6-239813: ハロゲンアミノフェノールの精製方法 (徳山曹達)
- 6-240003: 指サック等のピンキング防止方法 (船堀ゴム)
- 6-240082: ポリ塩化ビニル樹脂組成物 (チッソ)
- 6-241630: 冷蔵庫 (三洋電機)
- 6-245954: 水崩壊性衛生材料 (東洋インキ製造, 重光正弘)
- 6-246113: 浴槽湯の清浄化装置 (蛇の目ミシン工業)
- 6-246162: 排気ガス浄化用触媒および窒素酸化物の浄化方法 (東レ)
- 6-246163: 排気ガス浄化用触媒構造 (マツダ)
- 6-247763: 火山灰利用の耐火, 耐熱建材 (高倉昭蔵)
- 6-247816: 変色作用の少ない抗菌性ゼオライトの製造法 (鐘紡)
- 6-247907: p-トルイジンの分離方法 (東レ)
- 6-248299: 洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 6-253701: 水槽 (渡部秀男)
- 6-253769: 大蒜の臭の除去方法 (朴 鳳来)
- 6-254139: 光半導体を用いた殺菌吸着機能体 (信州セラミックス)
- 6-254140: 脱臭剤 (バブコック日立)
- 6-254337: 混合ガスからの特定成分回収装置 (新日本製鉄)
- 6-254341: 高沸点物質除去方法および装置 (ダイキン工業)
- 6-254352: 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)
- 6-254395: CO₂回収のための圧力スイング吸着における吸着剤の再生法 (新日本製鉄)
- 6-254400: 芳香族エーテル類の製造用触媒と芳香族エーテル類の製造方法 (日生化学工業所)
- 6-254401: 脱硝用触媒 (三菱重工業)
- 6-254545: ゴルフ場, 養魚場の溜池水の浄化 (田中友爾)
- 6-254546: 混合フィルター床組成物 (ポール CORP)
- 6-254569: 水の循環式浄化殺菌装置 (阪神実業)
- 6-254845: 塩素含有重合体用粒状安定剤の製法 (水沢化学工業)
- 6-254980: ポリプロピレン系樹脂発泡体の製造方法 (積水化学工業)
- 6-256012: 下水汚泥焼却灰からのゼオライト系鉱物の製法 (三菱重工業)
- 6-256079: 肥料及び土壌改良方法 (井上ミドリ)
- 6-256232: 芳香族化合物の製造方法 (東ソー)
- 6-256250: モノカルボン酸の製造方法 (東亜合成化学工業)
- 6-256304: ε-カプロラクタムの製法 (住友化学工業)
- 6-256306: N-アルケニルピロリドンの製造方法 (BASF)
- 6-256689: 防カビ性塗膜防水材 (鹿島建設, 鐘紡,

- セメダイン, ニチメン)
- 6-256755: 防カビ性シーラント (鹿島建設, 鐘紡, セメダイン, ニチメン)
- 6-256761: 土壌改良活性剤およびその製造方法 (前田製管)
- 6-256772: 炭化水素中のヒ素を予備硫化された捕獲物質上への通過によって除去する方法 (アンスタ, フランセ デュ ペトロール)
- 6-257776: ドレンホース (松下電器産業)
- 6-258504: 光拡散フィルム (ソマール)
- 6-261914: 金属製機器 (松下電器産業)
- 6-262033: シラン系ガスの処理方法およびそれに用いる装置 (大同ほくさん)
- 6-262039: 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, 東ソー)
- 6-262084: 炭化水素油の水素化分解触媒 (工業技術院長, 触媒化成工業)
- 6-262088: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-262089: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-262158: 廃棄物処分場における汚染水の漏出防止構造 (大林組)
- 6-263430: カオリナイト粒子の可塑性向上方法 (工業技術院長)
- 6-263432: シリカ質の廃吸着剤からの水ガラスの製造法および石英の分離精製法並びに該水ガラスからのメタケイ酸ナトリウム・九水塩またはゼオライトAの製造法 (大島昭雄)
- 6-263670: ニ価フェノール類の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 6-263729: アクリル残基含有マレイミド誘導体 (ミニステロ デル ユニベルシタ エ デラ リチエルカ シエンティファイカ エ テクノロジカ)
- 6-264056: 土壌改良剤および微生物担体 (環境緑化資源開発センター, 日立造船)
- 6-264360: 白度に優れた抗菌性ポリエステル繊維の製造方法 (鐘紡)
- 6-267593: 電池 (湯浅電池)
- 6-269493: 気体清浄装置 (横山純弘)
- 6-269626: 耐熱脱臭用ペーパー (日本無機)
- 6-269637: 脱臭ヒータ (松下冷機)
- 6-269661: 炭化水素吸着材 (日産自動車)
- 6-269672: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 6-269673: 脱硝剤の製造方法及び脱硝方法 (明電舎)
- 6-269674: 脱硝剤の製造方法及び脱硝方法 (明電舎)
- 6-269675: 排ガス浄化用触媒および窒素酸化物の除去方法 (東レ)
- 6-269684: 金属微粒子の担持方法 (ダイソー)
- 6-269776: 水中のアンモニア性窒素除去装置 (五洋建設)
- 6-271312: NO_x 還元剤の合成方法 (日立造船)
- 6-271379: 造粒成型物 (土壤保全研究所)
- 6-271485: ふっ価シリカーアルミナおよび線状の6~20炭素原子を有するモノオレフィンを用いてベンゼンをアルキル化する方法 (ユーオーピー)
- 6-271486: ジアルキルナフタレンの異性化方法 (三菱化成)
- 6-271510: 炭酸エステル製造方法 (千代田化工建設)
- 6-271621: ポリオレフィンの製造法 (旭化学工業)
- 6-271622: ポリオレフィンの製造方法 (旭化学工業)
- 6-271775: 改良された高吸水性樹脂組成物 (菊池哲也)
- 6-271868: 廃プラスチック又はゴム材から炭化水素油を得る方法及びその実施に使用される装置 (マツダ)
- 6-271871: 高オクタン価ガソリンの製造方法 (フイナ リサーチ SA)
- 6-272173: 抗菌性繊維の製造方法 (帝人)
- 6-272325: 板状建材 (アイジー技術研究所)
- 6-273003: 冷凍システム (松下冷機)
- 6-273336: 化学発光式ガス分析計 (島津製作所)
- 6-277440: 燃焼ガス冷却除湿装置に用いる乾燥剤材料 (ガス リサーチ INST)
- 6-277518: 有機ハロゲン化物の酸化分解用触媒及び酸化分解方法 (日本化薬)
- 6-277519: FCCガソリン中の硫黄低減法 (ダブリュー アール グレイス アンド CO コネ テイカット)
- 6-277520: 炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)
- 6-277521: 窒素酸化物の除去触媒およびそれを用いる窒素酸化物の除去方法 (日本石油)
- 6-277522: 窒素酸化物の除去触媒およびそれを用いる窒素酸化物の除去方法 (日本石油)
- 6-279019: マツアイト構造を有するシリカを富化された結晶性アルミノ珪酸塩の合成方法, 得ら

- れたアルミノ珪酸塩、及びその炭化水素の転化用の触媒としての用途 (ナショナル エルフ アキテーヌ プロダクション)
- 6-279219: 金属イオンとゼオライト化合物による殺菌資材 (山陰建設工業, 井上唯師)
- 6-285368: アンモニア除去用ゼオライトの再生方法 (トーケミ)
- 6-285369: 吸着剤の再生方法 (三菱重工業)
- 6-285374: 新規触媒組成物 (出光興産)
- 6-287015: ゼオライト β の製造方法 (東ソー)
- 6-292831: 脱硝触媒 (三菱重工業)
- 6-269819: アンモニア分離用の圧力スイング分離装置およびアンモニア分離方法 (東洋エンジニアリング)
- 6-296858: 酸性ガス吸収剤 (クラレケミカル)
- 6-296870: 排気ガス浄化用触媒 (三菱重工業)
- 6-298525: 耐熱性改質ZSM-5ゼオライトの製造方法 (本田技研工業)
- 6-298526: ゼオライト及びその関連材料の選択的脱金属 (エクソン リサーチ アンド ENG)
- 6-304431: 異なった粒径の吸着剤を含む連続吸着帯を用いた気相吸着方法 (ユーオーピー)
- 6-305724: 合成多孔質材料及びその製造方法 (工業技術院長)
- 6-306371: 軽質炭化水素の接触転化方法 (旭化成工業)
- 6-306377: ガス付臭成分の除去方法 (新日本製鉄, 新日鉄化学)
- 6-312132: 炭化水素の吸着剤及び吸着除去方法 (東レ)
- 6-312139: 排ガス浄化触媒および窒素酸化物の除去方法 (東レ)
- 6-312140: 排ガス浄化触媒および窒素酸化物の除去方法 (東レ)
- 6-313175: 石油系炭化水素の接触分解方法 (出光興産)
- 6-315634: 窒素酸化物接触還元用触媒構造体 (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)
- 6-315635: 窒素酸化物接触還元用触媒構造体 (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)
- 6-316410: 混合ゼオライトおよびそれを成長せしめる方法 (コーニング INC)

US Patent

CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND METHOD FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

Inventors: Abe Fumio (JP); Ehara Hideharu (JP); Kondo Tomoharu (JP); Noda Naomi (JP); Shibata Katsuhiko (JP); Suzuki Junichi (JP); Takahata Toshio (JP); Yamanashi Fuminori (JP)

Assignee: Nissan Motor Co Ltd JP; NGK Insulators Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376610 941227 US 45083 930412

SULFUR REDUCTION IN FCC GASOLINE

Inventors: Kim Gwan (US); Wormsbecher Richard F (US)

Assignee: Grace, W R & Co-Corrn

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376608 941227 US 10035 930127

PROCESS AND APPARATUS FOR NON-MECHANICAL FLOW CONTROL OF CATALYST AROUND A CATALYST REGENERATOR

Inventors: Avidan Amos A (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376261 941227 US 515932 900427

PROCESS FOR PRODUCING HEAVY LUBRICATING OIL HAVING A LOW POUR POINT

Inventors: Santilli Donald S (US); Zones Stacey I (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376260 941227 US 43105 930405

STAGED CATALYST PROCESSING TO PRODUCE OPTIMUM AROMATIC BARREL PER CALENDAR DAY AROMATIC PRODUCTION

Inventors: Kline Jules M (US); Miller Stephen J (US); Mulaskey Bernard F (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376259 941227 US 733342 910722

PROCESS FOR HYDROGENATING TREATMENT OF HEAVY HYDROCARBON OIL

Inventors: Sakoda Yukihiro (JP)

Assignee: Idemitsu Kosan Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376258 941227 US 119069 930916

PRESSURE SWING ADSORPTION PROCESS FOR CHLORINE PLANT OFFGAS

Inventors: Chao Chien C (US); Maurer Richard T (US); Zarchy Andrew S (US)

Assignee: UOP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5376164 941227 US 103368 930809

EPOXIDATION PROCESS AND CATALYST THEREFORE

Inventors: Crocco Guy L (US); Saxton Robert J (US); Zajacek John G (US)

Assignee: Arco Chemical Technology Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374747 941220 US 172405 931223

CRYSTALLINE ALUMINUMPHOSPHATE COMPOSITIONS

Inventors: Davis Mark E (US); Garces Juan M (US); Montes de Correa Maria Del C (US)

Assignee: Dow Chemical Co The

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374411 941220 US 207850 880615

NOX ABATEMENT PROCESS

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

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374410 941220 US 148943 931108

PURIFYING GASES WITH AN ALKALI METAL AND TRANSITION METAL CONTAINING ZEOLITE

Inventors: Kasahara Senshi (JP); Okazaki Shuji (JP); Sekizawa Kazuhiko (JP)

Assignee: Tosoh Corp JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374409 941220 US 717659 910619

ROTATING FLUIDIZED BED REACTOR WITH ELECTROMAGNETIC RADIATION SOURCE

Inventors: Fehlner James R (US); Firnberg Dow (US)

Assignee: Inrad

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374405 941220 US 728880 910712

TYPE B ALUMINOSILICATES WITH LOW SI:AL RATIO FOR DETERGENT USE

Inventors: Brown Graham T (GB); Osinga Theo J (NL); Parkington Michael J (GB); Steel Andrew T (GB)

Assignee: Unilever Patent Holdings B V NL

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374370 941220 US 12807 930202

HYDROCRACKING PROCESS EMPLOYING CATALYST CONTAINING ZEOLITE BETA AND A
PILLARED CLAY

Inventors: Occeilli Mario L (US)

Assignee: Union Oil Co of California

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374349 941220 US 757837 910911

SIZED PAPER, PROCESS FOR PRODUCING SAME AND USE THEREOF

Inventors: Carlson Ulf (SE); Lindgren Erik (SE); Nilsson Lennart (SE)

Assignee: Eka Nobel AB SE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5374335 941220 US 144247 931101

ALKYLATED BENZOTHIOPHENE-DERIVED LUBRICANTS

Inventors: Law Derek A (US); Rowe Carleton N (US); Rudnick Leslie R (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5372734 941213 US 6088 930119

CRACKING WITH SPENT CATALYST

Inventors: Harandi Mohsen N (US); Owen Hartley (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5372704 941213 US 859756 920330

SHAPE SELECTIVE HYDROCARBON CONVERSIONS OVER MODIFIED CATALYST

Inventors: Lago Rudolph M (US); Marler David O (US); McCullen Sharon B (US)
; Olson David H (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5371312 941206 US 42430 930405

MODIFIED ZEOLITE OMEGA AND PROCESSES FOR PREPARING AND USING SAME

Inventors: Best Donald F (US); Gajda Gregory J (US); Nair Vinayan (US)

Assignee: UOP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5371311 941206 US 97739 930727

PROCESS FOR PREPARING SHORT CHAIN ALKYL AROMATIC COMPOUNDS

Inventors: Bennett J Michael (US); Chang Clarence D (US); Cheng Jane C (US)

; Lawton Stephen L (US); Leonowicz Michael E (US); Lissy Daria N (US);

Rubin Mae K (US); Smith C Morris (US); Walsh Dennis E (US)

Assignee: Mobil Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5371310 941206 US 78369 930616

SILICA/GERMANIUM OXIDE ZEOLITES

Inventors: Gabelica Zelimir (BE); Guth Jean-Louis (FR)

Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5371307 941206 US 990550 921214

PREPARATION OF ALDEHYDES

Inventors: Fischer Rolf (DE)

Assignee: BASF AG DE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5371297 941206 US 121440 930916

ゼオライト研究会法人会員名簿

(平成7年1月現在)

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

編集後記

兵庫県沖地震による被害の余りの大きさに驚き、心を痛めて居ります。実際に被害に遭われた方々にお見舞いを申し上げると共に一刻も早い復興を願っております。

さて、早いもので編集委員の一員として名前を連ねてから辰巳先生で三代の委員長の下で仕事をし、この度新委員に交替することになりました。会誌“ゼオライト”は、毎年開かれる研究発表会と共にゼオライトを共通のキーワードとした分野横断型の非常に貴重な交流の機会と思われます。唯一の物理出身の編集委員として、“ゼオライト”を通じ会員の方々に多少とも“他分野”と感じられる情報と視野の提供に微力ながら努力して参りましたが、如何でしたでしょうか。

今後は、異分野の情報の一層の取り込みと若い人達に発表の場をもっと提供することが重要になるでしょう。これからは編集委員とは別の立場で協力していければと思っております。有り難うございました。(O.T.)

「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 (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)
井 田 孝 徳 (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. 12, No. 1 平成 7 年 3 月 1 日発行

発 行 ゼオライト研究会

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