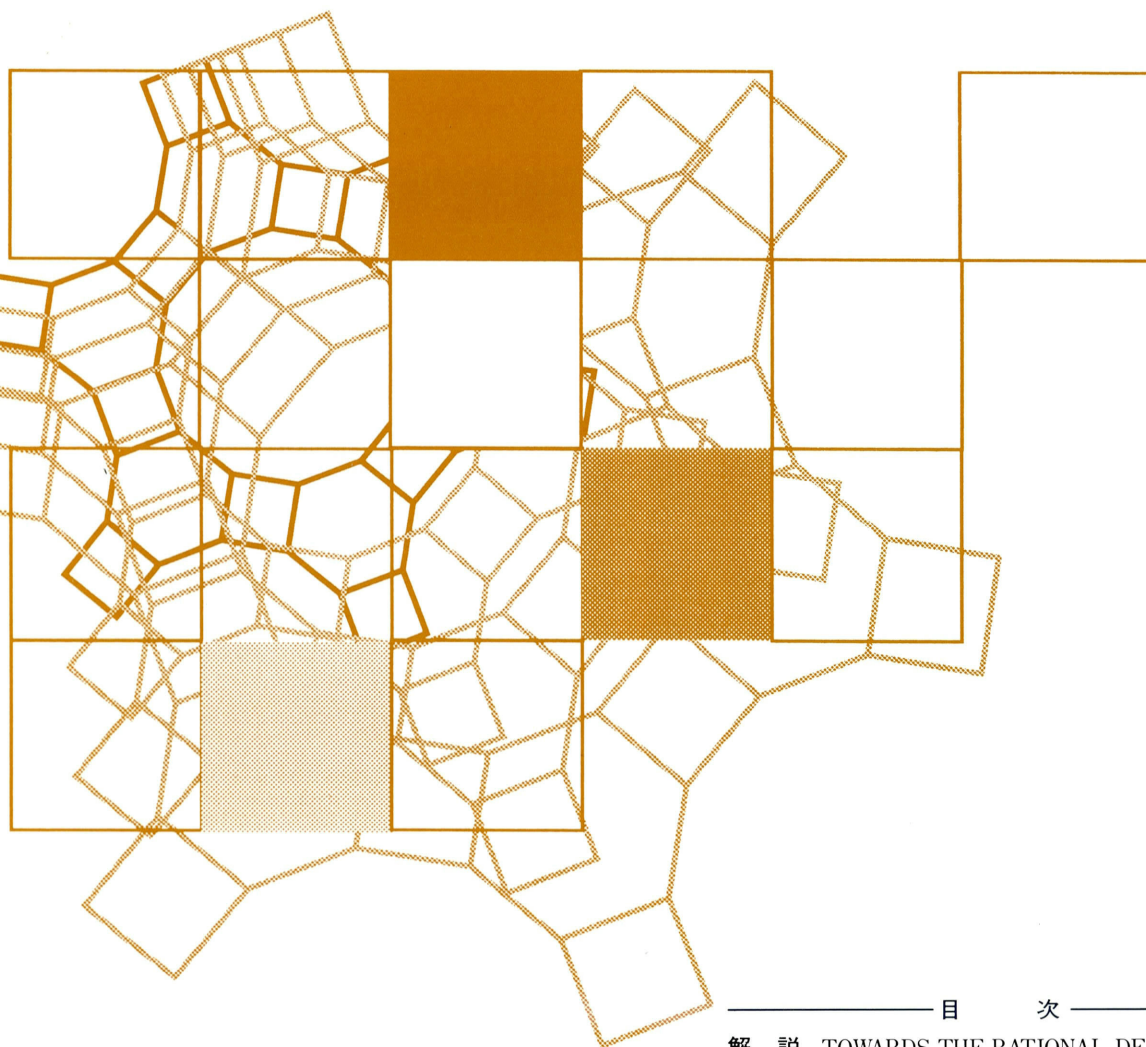


Vol.12  
No. 2  
1995

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS



### 目 次

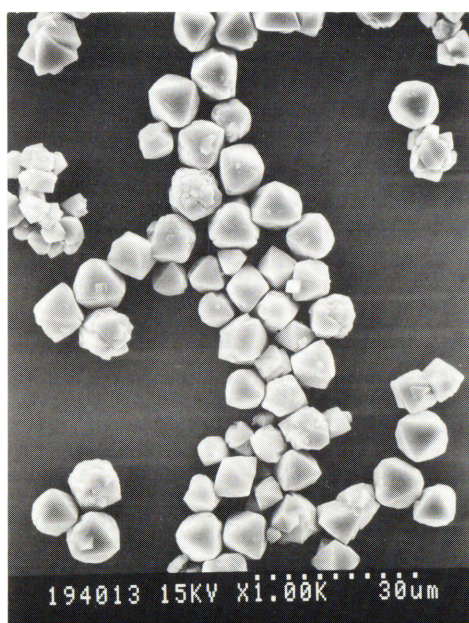
解 説 TOWARDS THE RATIONAL DESIGN  
AND SYNTHESIS OF MICROPOROUS AND  
MESOPOROUS SILICA-CONTAINING  
MATERIALS

.....Mark E. Davis and Sandra L. Burkett...33

解 説 均一メソ孔を有するメソポーラス  
物質の合成化学.....黒田一幸...48

レポート(56) 文献紹介(57, 59) お知らせ(62)  
最近の公開特許から(65)

ゼオライト研究会  
Japan Association of Zeolite



フォージャサイト型ゼオライト

(提供：触媒化成工業(株) 黒田隆三，大熊加代子)

## 《解 説》

**TOWARDS THE RATIONAL DESIGN AND SYNTHESIS  
OF MICROPOROUS AND MESOPOROUS  
SILICA-CONTAINING MATERIALS**

Mark E. Davis and Sandra L. Burkett  
Chemical Engineering  
California Institute of Technology,  
Pasadena, CA 91125

**ABSTRACT**

The primary impetus for developing a mechanistic understanding of zeolite synthesis is the ultimate goal of the rational design and synthesis of novel zeolite pore architectures. To that end, the mechanisms by which the geometries of organic structure-directing agents are translated into the product pore architectures in the syntheses of high-silica and intermediate-silica containing zeolites are discussed. Two different mechanisms of structure direction and self-assembly via the formation of extended inorganic/organic composite structures or of purely-inorganic structures are proposed for the two different classes of materials, respectively. By considering issues such as hydrophobic hydration behavior of the structure-directing agent and the optimization of inorganic-organic van der Waals interactions, the successful design of structure-directing agents for the synthesis of new zeolite structures may be possible. Extension of the zeolite assembly process to the use of organic molecules that can form micelles can yield ordered mesoporous materials like MCM-41 and MCM-48. A unifying picture of the assembly processes occurring in the syntheses of micro- and mesoporous materials is presented.

**INTRODUCTION**

Zeolites and other crystalline, microporous solids have found great utility as catalysts and sorption materials. One of the reasons why this is so is because these crystalline oxides contain large internal surface areas accessible through uniformly sized pores of molecular dimensions. To date, the largest proven pore size is approximately 12-13 Å in the material called VPI-5.<sup>1</sup> The quest for larger pore, crystalline materials is ongoing.

Recently, workers at Mobil prepared ordered mesoporous materials.<sup>2,3</sup> These (alumino)silicate solids contain pores of uniform size in the range of ~15-100 Å. Thus, solids possessing mesopores with size uniformity comparable to that observed in crystalline, microporous materials can be prepared. Two types of mesoporous materials that can be synthesized are: (i) (alumino)silicates containing hexagonally arranged one-dimensional pores of tunable diameter from ~15 to 100 Å (denoted MCM-41) and (ii) (alumino)silicates possessing a three-dimensional pore system of size ~30 Å and revealing an X-ray diffraction pattern that can be indexed with cubic symmetry, space group: Ia3d (denoted MCM-

48).<sup>2,3</sup> These novel materials are prepared using organic surfactant molecules and a liquid crystal templating mechanism is proposed.<sup>2,3</sup> Additionally, Yanagisawa *et al.*<sup>4</sup> have synthesized mesoporous silicas from kanemite and organic surfactant molecules that also reveal a high degree of uniformity in the pore size distribution. The pore diameter can be tuned in this type of preparation as well.<sup>4</sup>

There is a long history of "templating" or structure-direction in the synthesis of crystalline, microporous materials. However, the organic-inorganic interactions are thought to occur between inorganic species and single organic molecules. With the mesoporous materials, the organic molecules may have the opportunity to first self-assemble into an aggregate of some type to function as a structure-directing agent. Thus, the question of whether isolated molecules or organic aggregates serve as structure-directing agents in the synthesis of mesoporous materials must be addressed, and it must be done so with caution.

At the request of Dr. Tatsumi, we write this article to: (i) discuss structure-direction in the synthesis of crystalline, microporous, silica-containing materials, (ii) describe structure-direction in the preparation of

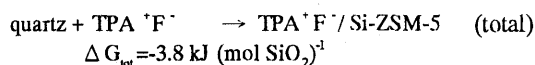
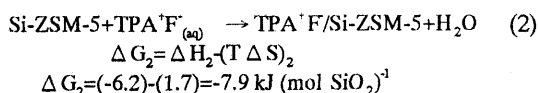
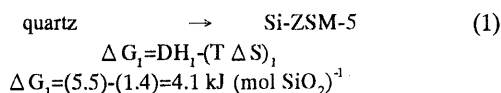
mesoporous materials and (iii) show the relationships between (i) and (ii). We will refer to the paper by Zones *et al.*<sup>5</sup> when discussing structure direction in microporous materials and it is recommended reading prior to proceeding further here.

## MICROPOROUS MATERIALS

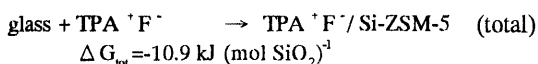
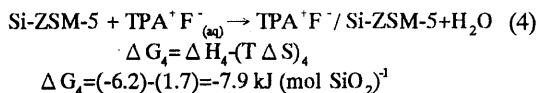
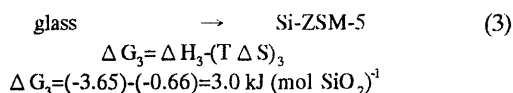
**Introduction.** The routes by which crystalline zeolites are produced from an amorphous aluminosilicate or silicate gel are complex self-assembly processes that involve numerous simultaneous and interdependent equilibria and condensation steps. Consequently, zeolite crystallization is not well understood, except in that there does not appear to be a universal mechanism to describe all zeolite syntheses.<sup>1</sup> The addition of cationic or neutral organic molecules, e.g., alkylammonium ions, amines, or crown ethers, to zeolite synthesis gels can affect the rate at which a particular material is formed, or can make new structures or framework chemical compositions accessible. However, the exact role of the organic species and the mechanisms by which they affect the formation of the product structures remain to be elucidated.<sup>1,6</sup> In particular, the nature and extent of interactions between the organic and inorganic components of a zeolite synthesis gel are not well defined. Inorganic-organic interactions may provide the means through which the geometry of the organic molecule is translated into the zeolite pore architecture in instances of structure direction; it is possible that in the absence of such interactions, no crystalline product is formed or that the organic species serves simply as a space-filling agent with no geometric correspondence between the organic guest and the inorganic host. Knowledge of the mechanisms by which structure direction occurs is of critical importance to the goal of using of tailor-made organic moieties to synthesize new materials which incorporate particular structural features. In examining these issues here, two classes of materials, pure- or high-silica molecular sieves ( $\text{Si}/\text{Al} > 10$ ) and intermediate-silica containing zeolites ( $\sim 4 < \text{Si}/\text{Al} < 10$ ) are considered. Because of the lack of organic molecule structure-direction in their syntheses, aluminum-rich zeolites are not discussed. The absence of structure-direction in this case is most likely because the highly charged and highly hydrophilic aluminosilicate gel is not compatible with the more hydrophobic organic species and/or that the volume-to-charge ratios of the organic molecules are too large to allow effective charge compensation of the aluminosilicate network.

## Thermodynamics of Zeolite Synthesis. An

understanding of the thermodynamic driving forces that are responsible for zeolite formation may provide some mechanistic insight into the assembly process. Recently, Helmkamp and Davis have provided an estimate of the thermodynamic parameters for the tetrapropylammonium (TPA) fluoride-mediated synthesis of pure-silica ZSM-5 (Si-ZSM-5) from quartz and from amorphous silica (glass).<sup>7</sup> The synthesis of  $\text{TPA}^+\text{F}^-/\text{Si-ZSM-5}$  from quartz can be considered as follows ( $T=298\text{ K}$ ):



Similarly, the thermodynamics of the synthesis of  $\text{TPA}^+\text{F}^-/\text{Si-ZSM-5}$  from amorphous silica (glass) can be described as follows ( $T=298\text{ K}$ ):



It is evident from the results for the synthesis of Si-ZSM-5 from quartz that although the transformation of the inorganic phase alone is not thermodynamically favorable, the presence of the organic structure-directing agent in the system renders the synthesis possible. The thermodynamic analysis underscores the importance of organic structure-directing agents in the synthesis of zeolites that would otherwise be inaccessible in the absence of these organic additives.

In reactions (2) and (4), the favorable enthalpic term ( $\Delta H < 0$ ) is related to the van der Waals interactions between the occluded TPA molecules (or, more precisely, the  $\text{TPA}^+\text{F}^-$  ion pairs) and the framework of the Si-ZSM-5 host. This factor provides the primary thermodynamic driving force not only for the occlusion of the organic molecules into the void space of the inorganic material but also for the

overall synthesis of  $\text{TPA}^+\text{F}^-/\text{Si-ZSM-5}$  from quartz or amorphous silica. There is a small, favorable contribution to the reaction energetics from the entropic term ( $T\Delta S > 0$ ) in this process that likely reflects the entropically-favorable release of ordered water molecules from the hydrophobic hydration spheres of the TPA molecules as the organic species are occluded into the hydrophobic silicate material.

TPA/Si-ZSM-5 likely represents a nearly optimum case for inorganic-organic van der Waals interactions in zeolite synthesis. When the intermolecular interactions are less favorable and the enthalpic contribution to the driving force is thus less strong, it is possible that the entropic term determines whether the formation of inorganic-organic composite species and a crystalline product are thermodynamically possible. This analysis of the thermodynamic parameters involved in the synthesis of pure-silica zeolites provides a useful construct in which to assess the role of inorganic-organic intermolecular interactions and hydrophobic hydration of the organic species in structure direction and zeolite synthesis.

One must exercise caution when attempting to extend the thermodynamic analysis of zeolite syntheses involving  $\text{F}^-$  to those using  $\text{OH}^-$  as the mineralizing agent and/or the addition of heteroatoms such as aluminum. Pure-silica syntheses of ZSM-5 with  $\text{TPA}^+\text{F}^-$  as the structure-directing agent result in the  $\text{TPA}^+\text{F}^-$  ion pair being occluded in the ZSM-5 voids without the formations of silanol groups. When  $\text{TPA}^+\text{OH}^-$  is used, only the  $\text{TPA}^+$  ion is occluded and is charge balanced by a  $\text{Si-O}^-$  defect. The addition of aluminum decreases the  $\text{Si-O}^-$  defect number density but also creates framework charge. Thus, in order to extend the aforementioned thermodynamic analysis to zeolite synthesis in general, coulombic interactions must be accounted for as well. At this time, it is not known how to accurately do this.

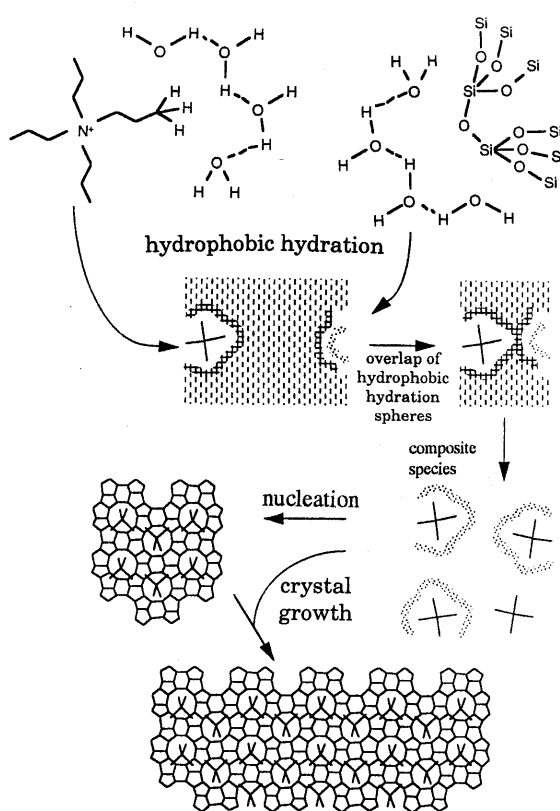
#### **Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica and High-Silica Zeolites.**

Pure-silica molecular sieves and zeolites that contain a high silica content are the simplest systems in which to assess organic structure-directing effects for two reasons. First, in these systems there is a limited number of synthetic variables: silica, water, organic species, and low concentrations of alkali metal hydroxides (small amounts of alkali metal ions may enhance the crystallization kinetics of some syntheses,<sup>8</sup> but high concentrations exhibit a strong structure-directing influence<sup>7</sup>). Second, the pure-silica product is hydrophobic and uncharged (except for non-surface  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{O}^-)$  defect sites that balance the charge of a

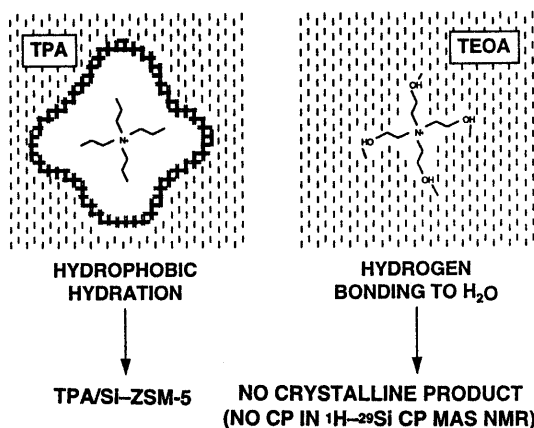
cationic structure-directing agent),<sup>9</sup> and thus the predominant interactions between the organic molecules and the silicate species should be van der Waals forces.<sup>10</sup> Therefore, the influence of the geometry of the organic moiety on the shape and size of void spaces within the product structure should be apparent in a pure-silica or high-silica system. The relationships between size and shape of organic molecules and the zeolite void spaces that they form, i.e., the structure formed, is clearly demonstrated by Zones *et al.*<sup>5</sup> and Gies and Marler.<sup>10</sup>

ZSM-5 (MFI topology) is one of the most widely studied and commercially important zeolites. When pure-silica ZSM-5 (Si-ZSM-5) is synthesized using the tetrapropylammonium (TPA) cation as the organic structure-directing agent, the TPA molecules are located at the channel intersections with the propyl chains extending into both the linear and sinusoidal channels. The molecules are held tightly at these sites and can be removed only by calcination; they cannot diffuse into or out of the structure. Tight enclathration of the TPA molecules suggests that they must be incorporated into the silicate structure during the process of crystal growth. Direct evidence of van der Waals interactions between the organic structure-directing agent and inorganic species in the synthesis of pure-silica zeolites comes from the work of Burkett and Davis on the synthesis of pure-silica ZSM-5 (MFI) using the tetrapropylammonium cation (TPA).<sup>11</sup> A  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  cross polarization, magic angle spinning (CP MAS) NMR technique was employed by Burkett and Davis since Mentzen and coworkers have suggested that the  $\text{H}\cdots\text{Si}$  interatomic distance necessary for efficient  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP is approximately that of a van der Waals contact ( $\sim 3.3 \text{ \AA}$ ).<sup>12</sup> Results from  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR spectra of freeze-dried samples obtained at intervals during the synthesis of ZSM-5 suggest that close contact between the TPA ions and the silicate species is established prior to the development of long-range, crystalline order ( $\sim 4$ -5 unit cells, or  $\sim 100 \text{ \AA}$ ). Evidence of structures on the length scale of 10-200  $\text{\AA}$  in this synthesis have also been observed by small-angle neutron scattering and small-angle X-ray scattering.<sup>13,14</sup> Specifically, the structures detected by NMR have weak, non-covalent, intermolecular interactions, i.e., van der Waals interactions, between the alkyl groups of TPA and the silicate species. This work suggests that structure-direction involves preorganization of silicate species by TPA prior to the formation of the long-range order of the crystalline zeolite structure. No analogous intermolecular  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP occurs when a non-structure-directing organic species, e.g., tetramethylammonium (TMA), is used in lieu of





**Figure 1.** Proposed mechanism of structure direction in the TPA-mediated synthesis of Si-ZSM-5. Adapted from reference 15.



**Figure 2.** Schematic representation of TPA<sup>+</sup> and TEOA<sup>+</sup> in water.

TPA, suggesting that intermolecular interactions observed by the CP technique are relevant to structure direction. For the TPA-mediated synthesis of Si-ZSM-5 (see Figure 1), it was thus proposed that silicate is closely associated with the TPA molecules to form inorganic-organic composite species that are the key species in the nucleation and crystal growth processes for the self-assembly of Si-ZSM-5 (we now believe that we have trapped these species from a synthesis gel<sup>15</sup>).

The significance of hydrophobic hydration effects in the synthesis of pure-silica zeolites is suggested by the observation that tetraethanolammonium (TEOA), which is similar in size to TPA but does not form a hydrophobic hydration sphere in aqueous solution because it can participate in the hydrogen bonding network of water via the alcohol moieties (see Figure 2), does not serve as a structure-directing agent for the synthesis of Si-ZSM-5 or any other zeolite. No crystalline products were formed from synthesis gels containing TEOA, even at higher synthesis temperatures. Using mixtures of TEOA and TPA, Si-ZSM-5 was formed in 4 days at 175°C only when a sufficient amount of TPA was present in the gel to completely fill the void space of the zeolite product (TPA/Si=1/24; gel composition 0.21 TPA<sub>2</sub>O:0.29 TEOA<sub>2</sub>O:10 SiO<sub>2</sub>:380 H<sub>2</sub>O). However, no TEOA was detected by <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C CP MAS NMR in the product formed under these conditions. When a lower TPA content was used (TPA/Si=1/96; gel composition 0.05 TPA<sub>2</sub>O:0.45 TEOA<sub>2</sub>O:10 SiO<sub>2</sub>:380 H<sub>2</sub>O), no crystalline material was obtained under the same conditions of heating time and temperature. Similarly, no intermolecular <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CP was observed in the TEOA-containing synthesis mixture after heating for 10 days at 110°C. The observation of intermolecular CP in the X-ray amorphous, heated synthesis mixture appears to correlate with the observation of a structure-direction effect; only when Si-ZSM-5 is eventually formed is efficient CP observed in the heated, X-ray amorphous precursor. Thus, when the organic molecule shows favorable interactions with the solvent, the solvent molecules can not be replaced by silicate species. Using the Zones *et al.* analogy,<sup>5</sup> the shell of the peanut can not be removed so the candy coating of the peanut can not be accomplished (see Fig. 5 of Ref. 5). Zones *et al.* show that organic molecules that are neither highly hydrophilic or hydrophobic are good structure-directing agents (Fig. 6 of Ref. 5). If the organic molecules are too highly solvated by water, then no interaction with silica occurs (TMA<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si NMR experiments mentioned above). However, if the organic molecules are too hydrophobic, then they

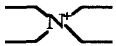
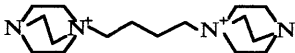
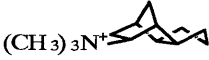
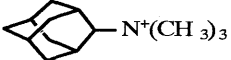
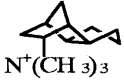
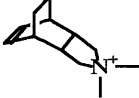
most likely aggregate in a random fashion and are therefore unable to direct the formation of well-ordered structures. Thus, the hydrophobic/hydrophilic properties of the organic molecule must be properly designed if one is to create new structure-directing agents.

The proposed mechanism for the synthesis of Si-ZSM-5 can likely be generalized to other examples of structure direction in the synthesis of high-silica and pure-silica zeolites. The primary impetus for developing a mechanistic understanding of zeolite synthesis is the ultimate goal of the rational design and synthesis of novel zeolite pore architectures. The true test of the validity of the proposed role of inorganic-organic interactions in zeolite synthesis (particularly for the synthesis of high-silica materials) lies in its applicability to the synthesis of new zeolites and molecular sieves. Although it may not be possible to control the precise atomic arrangements required to construct a particular structure, parameters such as the type of void space (one-dimensional channels, intersecting channels, isolated cages, or interconnected cage networks), the size and shape of the void spaces and the intervening apertures, and the arrangement of the void spaces relative to each other within the crystal unit cell should be amenable to the influence of organic structure-directing agents. Many different topologies should be accessible to a pure-

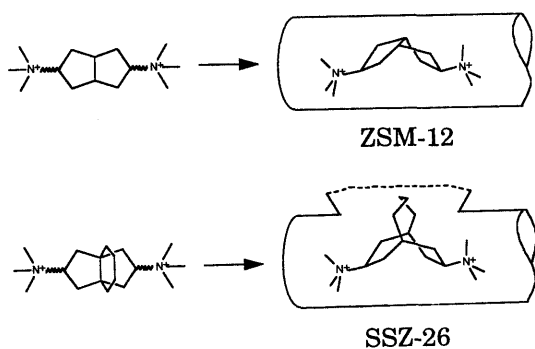
silica tetrahedral network because of the flexibility of the Si-O-Si bond<sup>16</sup> and because there is little energetic difference between the various porous silica phases and between these structures and dense phases, i.e., quartz (~10-12 kJ/mol).<sup>17</sup> The presence of aluminum in the tetrahedral network appears to favor certain structural features, such as intersecting channels and pores,<sup>5</sup> and small amounts of aluminum and/or other heteroatoms can apparently be tolerated in a synthesis gel that is influenced by organic structure-directing agents. However, even small amounts of a particular heteroatom can greatly affect the structure that is formed (see Table 1). One reason for this effect could be that Si-O-M (M=Al, B, Zn) angles have a more limited range of variation than Si-O-Si angles and that the optimum angles are smaller for the heteroatom angles than for the Si-O-Si angle. Additionally, low concentrations of alkali metal ions, particularly sodium, may facilitate zeolite synthesis, whereas high concentrations may mask or eliminate the relatively weak influence of the organic species.

Zones and co-workers have recently demonstrated the first example of zeolite synthesis by *a priori* design in the synthesis of SSZ-26.<sup>5,18,19</sup> With the goal of making a novel zeolite containing a multi-dimensional channel system with large-pore intersections, a diquaternary ammonium propellane species

**Table 1.** Effect of aluminum, boron and zinc on the structure of molecular sieves obtained using organic structure-directing agents. (From reference 9.)

	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <50	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <30	SiO <sub>2</sub> /ZnO <100
	ZSM-12	Zeolite Beta	Zeolite Beta	VPI-8
	ZSM-12	Zeolite Beta	Zeolite Beta	VPI-8
	ZSM-12	Mordenite	Zeolite Beta	Layered Material
	SSZ-24	SSZ-25	SSZ-33	VPI-8
	SSZ-31	Mordenite	SSZ-33	VPI-8
	SSZ-31	SSZ-37	SSZ-33	—

was chosen based on geometric considerations. Conceptually, this compound is derived from a bicyclic, diquaternary ammonium species that has a linear axis and has been used in the syntheses of ZSM-12. Introduction of the fused cyclohexane ring generates a molecule that is too large to be contained within a one-dimensional channel. Thus, the diquaternary, bicyclic portion of the organic molecule may direct the formation of a channel structure while the third ring may disrupt the one-dimensional channel such that an intersection might be created (see Figure 3). The resulting high-silica zeolite, SSZ-26, is composed of intersecting ten-ring and twelve-ring channels (or, more correctly, an intergrowth of two related polymorphs, each composed of these intersecting channels), with one molecule of the organic structure-directing agent immobilized at each channel intersection, as anticipated.<sup>20</sup>



**Figure 3.** Representation of how a diquaternary ammonium propellane species might disrupt the formation of a linear channel structure in SSZ-26. Adapted from reference 18.

### Structure Direction in the Synthesis of Intermediate-Silica Containing Zeolites.

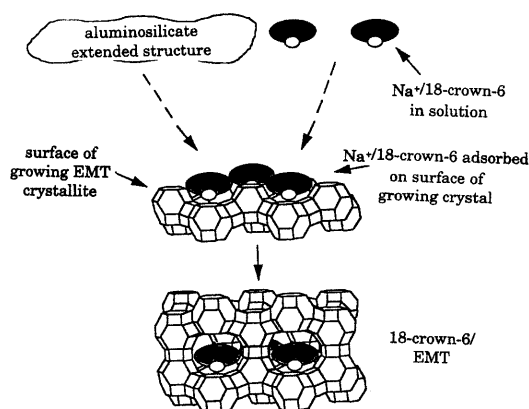
The syntheses of intermediate-silica containing zeolites are less amenable to structure direction by organic species than high-silica syntheses. Alkali metal ions are necessary to balance the negative charges introduced by framework aluminum, because even if organic cations are present, the zeolite typically cannot accommodate a sufficient number of organic cations in the void space to balance the framework charges. The high concentrations of alkali metal hydroxides that are thus usually used in these syntheses can strongly influence the inorganic gel chemistry and subsequent structure formation.<sup>1,9</sup> Organic structure-directing effects are weak relative

to these influences, perhaps in part because the interactions between organic molecules and the inorganic species are primarily electrostatic in nature. As a result, organic structure-directing effects appear in a much narrower range of synthesis conditions as the aluminum content is increased. Although aluminosilicate syntheses are a more complicated system in which to discern structure-directing effects, there are examples of structure direction in aluminosilicate zeolite syntheses.

The cubic polymorph of faujasite (FAU) is a naturally-occurring mineral that can also be synthesized at a variety of Si/Al ratios by numerous methods, both without and with organic additives (including 15-crown-5). The structure consists of one type of large supercage which is accessed through twelve-ring apertures. The FAU topology can be considered as stacked aluminosilicate sheet structures (faujasite sheets), each of which is composed of rings of six sodalite cages connected via hexagonal prisms, with an inversion center between adjoining sheets. If there is instead a mirror plane between adjoining faujasite sheets, the hexagonal polymorph of faujasite (EMT) is produced. The subtle difference in structure necessitates very specific synthesis conditions. Domains of EMT have been identified in intergrowths with FAU in several materials, but EMT has only been synthesized in its pure form from gels that contain 18-crown-6 as the structure-directing agent.<sup>21-24</sup> EMT contains equal numbers of two different elliptical supercages, and there is one complex of 18-crown-6 and a sodium ion (sodium is a component of the synthesis gel) in each of the larger and smaller supercages, as suggested by Raman spectroscopy,<sup>24</sup> static <sup>13</sup>C CP NMR,<sup>24</sup> and X-ray diffraction results.<sup>25</sup>

The cationic sodium/18-crown-6 complex is the structure-directing agent during crystallization, and both the sodium-binding ability and the shape of 18-crown-6 are apparently essential to this role.<sup>24</sup> However, the structure-directing effect is weak, and it can be masked by an increased concentration of sodium in the gel, which results in the crystallization of FAU. EMT is synthesized when the amount of 18-crown-6 present in the synthesis mixture is sufficient for single occupation of the product supercages, but reduction of the available 18-crown-6 concentration to one molecule per two supercages results in no formation of EMT.<sup>24</sup> This suggests that the presence of 18-crown-6 in both supercages is important for the synthesis of EMT. In the presence of mixtures of 15-crown-5 and 18-crown-6, intergrowths of varying amounts of FAU and EMT are synthesized,<sup>22,26</sup> with the relative amount of each polymorph present roughly proportional to the





**Figure 4.** Proposed mechanism of structure direction in the 18-crown-6-mediated synthesis of EMT. Growth occurs layer-by-layer.

amount of each crown ether used, suggesting that the synthesis is controlled by the organic species.

The close correspondence in size and shape between the sodium/18-crown-6 complex and the smaller supercage in EMT suggests a means through which 18-crown-6 may exhibit its structure-directing effect. The cationic sodium/18-crown-6 complexes are associated with the surface of the growing anionic, aluminosilicate crystallite via an electrostatic interaction. The essential interaction site is apparently the six-ring that becomes part of the smaller supercage after the next faujasite sheet is attached. This ring of six oxygen atoms in the framework of EMT and the ring of six oxygen atoms in 18-crown-6 are closely matched in size, and a sandwich-like complex of sodium may be formed at this site.<sup>24,25</sup> A mechanism of synthesis (Figure 4) has been proposed that involves the assembly of sodium-templated, extended aluminosilicate structures, which may not necessarily resemble faujasite sheets. The specificity of this arrangement for a mirror plane between faujasite sheets (in EMT) rather than an inversion center (in FAU) is directed by the shape and size of the sodium/18-crown-6 complexes;<sup>24</sup> if the slightly smaller sodium/15-crown-5 complex is used, FAU is formed instead. The siting of the structure-directing agent molecules imposes geometric constraints on the placement of subsequent aluminosilicate units, and the geometry of the cationic organic species is the key to structure direction.

A second example of structure direction is the DABCO polymer-mediated synthesis of gmelinite

(GME). The organic species that are used as structure-directing agents in zeolite synthesis are usually small molecules that are accommodated within a single zeolite cage, channel intersection, or section of a one-dimensional channel that is smaller than one unit cell of the zeolite.<sup>1</sup> The use of organic polymers that contain regularly-spaced cationic tetraalkylammonium groups presents the opportunity to influence not only the shape and size of the individual void spaces but also the relative arrangement of void spaces within the unit cell. To this end, Rollman and coworkers used alternating copolymers derived from 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) and dibromoalkanes ( $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ,  $n = 3, 4, 5, 6, 10$ ) in the synthesis of the twelve-ring channel zeolite gmelinite (GME) from an aluminum-containing synthesis mixture that produces zeolite Y (FAU) and zeolite P (GIS) in the absence of polymer.<sup>27,28</sup> The polymer is occluded intact into the product, as confirmed by  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR.<sup>29</sup> Using the monomeric  $\text{N,N'$ -dimethylated derivative of DABCO, or using a polymer with a longer (decyl) or shorter (propyl) linkage between DABCO units, zeolite Y (cage structure) or zeolite P (channel structure) resulted.<sup>27,28</sup>

The DABCO polymers influence several aspects of structure formation. First, a twelve-ring zeolite was synthesized because the diameter of the DABCO unit in the polymer is approximately  $6.1 \text{ \AA}$ ,<sup>27,28</sup> which is too large to be accommodated by a ten-ring unit. Second, a channel structure was produced despite the preference for cage structures in aluminum-rich syntheses. Third, the length of the repeat unit of the butyl polymer is approximately  $8.7 \text{ \AA}$ ,<sup>27,28</sup> which is nearly commensurate with the unit cell dimensions of the channel axis or a multiple thereof ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ).<sup>27-29</sup> However, the feature that is unique to the use of a polymer as the structure-directing agent is that the gmelinite samples synthesized in the presence of the butyl polymer were not faulted.<sup>27-29</sup> In contrast, gmelinite that is synthesized by organic-free methods (or the mineral gmelinite) contains many stacking faults, and thus exhibits the adsorption properties of small-pore rather than large-pore (twelvering) zeolites.<sup>27,30</sup> Thus, the organic species not only controls the size and shape of the individual void spaces, but due to its polymeric nature it also influences the long-range arrangement of void spaces, producing a fault-free system. It is apparent that the polymer exhibits a distinct influence on structure formation.

**Summary.** In the investigations of the mechanisms of structure direction and self-assembly in the syntheses of Si-ZSM-5 and EMT and FAU, the common theme is the organization of extended

silicate or aluminosilicate structures, *i.e.*, on the length scale of 10-200 Å, by organic structure-directing agents as the essential process in zeolite nucleation and crystal growth. However, the nature of the extended structures and the means by which the organic species participates in their formation and the assembly into the final product are different for the two systems investigated. In the synthesis of Si-ZSM-5 in the presence of the tetrapropylammonium (TPA), the formation of composite silicate-organic structures is determined initially by favorable overlap of the hydrophobic hydration spheres of the organic and silicate species. Subsequent optimization of intermolecular, inorganic-organic van der Waals interactions provides the essential structure-directing influence. By contrast, in the syntheses of EMT and FAU, the inorganic gel composition alone may determine the types of extended, aluminosilicate structures that are formed (in particular, each alkali metal ion favors the formation of certain structural types), while the organic species influence the orientation in which these structures assemble to create the long-range order within the crystalline zeolite. The formation of a sandwich-like complex via ion-dipole interactions between the sodium/18-crown-6 complex and the ring of six oxygen atoms in the smaller supercage of EMT is proposed as the key step in structure direction. (Very recently, Zones appears to have provided yet another example of this type of structure-direction in showing that the addition of dioxane to a zeolite P synthesis gel gives pure zeolite omega.<sup>31</sup>) In both cases, weak, non-covalent interactions between the organic and inorganic components that are easily masked by the influence of stronger structure-directing species, *e.g.*, high concentrations of alkali metal cations, provide the essential intermolecular forces through which structure direction occurs.

The significance of extended structures in zeolite synthesis underscores the conceptual connection between the processes involved in zeolite self-assembly and the hierarchy of organization in self-assembled structures in biological systems.<sup>32</sup> Molecules spontaneously assemble into composite structures of increasing larger length scales. In both zeolite synthesis and biological systems, weak, non-covalent interactions, *e.g.*, van der Waals interactions and ion-dipole forces, play a significant role in the multipoint molecular recognition processes that occur at the different levels of organization. For example, hydrophobic hydration and hydrophobic interactions provide important contributions to protein folding<sup>33</sup> and to the formation of lipid bilayer membranes; these organized structures provide the subunits for

larger architectures.

Judging from the example of the synthesis of SSZ-26, the prospects for the *a priori* design and synthesis of molecular sieves are optimistic.<sup>34</sup> One must start with an inorganic synthesis gel that is amenable to the influence of organic structure-directing agents, *e.g.*, a high-silica system in which the predominant non-covalent intermolecular interactions between the organic species and the inorganic framework are van der Waals interactions. However, one must also consider the limitations on which features one can control. Although it may not be realistic to attempt to control the absolute atomic arrangement within a new zeolite material, one may nevertheless be able to significantly influence the shape, size, and connectivity of the void spaces that are formed through the use of organic structure-directing agents with specifically-designed geometries. Thus, by considering issues such as hydrophobic hydration behavior and the optimization of inorganic-organic van der Waals interactions, the successful design of organic structure-directing agents and templates for the synthesis of new zeolite structures may be possible.

## MESOPOROUS MATERIALS

**Introduction.** As discussed above, isolated molecules can function as structure directing agents in the synthesis of crystalline, microporous materials and there does appear to be conceptual connections between the zeolite self-assembly process and the organizational steps observed in biological systems. In biological structures, organic material larger than single molecules can function as templates. Thus, one might expect that organic molecular aggregates could serve as structure-directing agents in the preparation of porous inorganic materials.

Consider what happens when molecules of type  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$  are placed in water. If  $x$  is small, *e.g.*,  $x=0,1,2$ , the molecules remain isolated in solution. However, if  $x$  becomes large, *e.g.*,  $x=15$  (hexadecyltrimethylammonium:  $\text{C}_{16}\text{TMA}$ ), the molecules can spontaneously self-assemble into molecular aggregates, *i.e.*, micelles in which the hydrophobic hydrocarbon chains aggregate in the center and the polar groups are located at the surface in contact with the aqueous-phase. The critical micelle concentration is 0.03 wt% for  $\text{C}_{16}\text{TMABr}$  in water at room temperature.<sup>35</sup> In order to test whether molecular aggregation can effect the synthesis process, we heated a reaction mixture of composition  $0.15 \text{ C}_{16}\text{TMA}_2\text{O} \cdot 1.0 \text{ SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$  at several temperatures above and below  $150^\circ\text{C}$ .<sup>36</sup> Above  $150^\circ\text{C}$ , micelles are not formed. Interestingly, at temperatures in

excess of 150 °C, the zeolite ZSM-48 (pore size ~ 5-Å) is crystallized while temperatures below 150 °C yield MCM-41 (pore size ~ 30 Å). From  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectroscopy, the  $\text{C}_{16}\text{TMA}$  remains intact in ZSM-48 and MCM-41. These data are consistent with the premise that isolated molecules structure-direct the formation of zeolites while the organic aggregation process leads to the preparation of MCM-41. More recently, workers at Mobil conducted more exhaustive experiments of this type.<sup>37</sup> By varying both  $x$ ,  $6 \leq x \leq 18$ , and  $T$ ,  $100^\circ\text{C} \leq T \leq 200^\circ\text{C}$ , their results clearly support the premise that molecular aggregation (low  $T$ , high  $x$ ) favors the formation of MCM-41 while conditions that most likely do not allow the formation of molecular aggregates (high  $T$ , low  $x$ ) yield zeolites. At this point, we must make it absolutely clear that zeolites are crystalline inorganic materials while the inorganic portions of the mesoporous materials are not and more resemble amorphous solids in their local bonding.<sup>38</sup> Thus, it is not surprising that inorganic compositions known to yield amorphous solids also give organic/inorganic biphasic arrays.<sup>39,40</sup> What would be of significance is the preparation of a biphasic array with a crystalline inorganic portion.

**High Temperature Assembly Processes.** As with zeolite syntheses, there appears to be numerous mechanisms for the assembly of organic/inorganic composites that can lead to ordered mesoporous materials. Attempts to define an all encompassing mechanism are therefore most likely futile. Thus, we will discuss several of the assembly processes that appear to exist.

The Mobil group originally proposed that MCM-41 could form by one of two mechanisms.<sup>2,3</sup> First, the  $\text{C}_{16}\text{TMA}$  ions could self-assemble into what is referred to as the  $\text{H}_1$  phase (hexagonal arrangement of rod-like micelles in a binary aqueous-phase) after which silicate species penetrate into the aqueous inter-rod region and condense to form the final organic-inorganic composite material. Second, the silicate species influence the formation of the micelles and work in concert to form MCM-41. We investigated the synthesis of MCM-41 recording X-ray powder diffraction, thermogravimetric analyses and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopic data on solid samples collected over the course of a MCM-41 preparation. Additionally, and most importantly, we followed the synthesis of MCM-41 by *in situ*  $^{14}\text{N}$  NMR spectroscopy. The  $^{14}\text{N}$  NMR spectroscopy can discern the presence of the  $\text{H}_1$  phase.<sup>41</sup> At no time was the  $\text{H}_1$  phase detected by *in situ*  $^{14}\text{N}$  NMR spectroscopy.<sup>41</sup> Therefore, the pathway proposed by workers at Mobil that includes the formation of the  $\text{H}_1$  phase must not

be correct and the organization leading to long-range order is due to synergistic effects between the organic and inorganic species.<sup>41</sup> Subsequent investigations using other techniques such as *in situ* SANS,<sup>42</sup>  $^2\text{H}$  NMR spectroscopy<sup>43</sup>, SANS and XRD<sup>43</sup> have confirmed our conclusions. This finding does appear to be a general feature that is applicable to all types of biphasic array syntheses. However, other steps in the assembly process are method, *i.e.*, composition, temperature, *etc.*, dependent. Below, we first discuss assembly processes using high temperature and pH that more closely resemble conditions employed for zeolite synthesis.<sup>1</sup>

For high temperature syntheses of mesoporous materials via the original Mobil-type preparations, we proposed that MCM-41 can form by a mechanism schematically illustrated in Figure 5. Randomly-ordered rod-like organic micelles form initially (observed by *in situ*  $^{14}\text{N}$  NMR at 95 °C) and interact with silicate species via coulombic attractions between positively-charged surfactant molecules and negatively-charged silicate anions to form silicate coated micelles. These randomly-ordered composite species spontaneously pack into a hexagonal arrangement; one of the driving forces for the packing is condensation of the silicate species. While in the hexagonal array, further silicate condensation occurs (XRD patterns do not change but  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy reveals an increase in the ratio of  $\text{Q}^4/(\text{Q}^2+\text{Q}^3)$  silicon species). A single layer of silica around a rod-like micelle would consist of approximately four Si atoms per N (area of the surfactant head group is approximately  $50 \text{ Å}^2$ ).<sup>44</sup> This mechanism would suggest that MCM-41 possesses  $\text{Si}/\text{N} \cong 4$  and shows a wall thickness of approximately 8 Å. MCM-41 has been prepared with  $\text{Si}/\text{N}=3.5\text{--}4.5$ <sup>3,38</sup> and a wall thickness of 8-10 Å.<sup>3,38</sup> Additionally, Beck *et al.*<sup>3</sup> have shown that the pore size of MCM-41 can be expanded above the value obtained from using only  $\text{C}_{16}\text{TMA}$  ions by introducing hydrophobic organic species, *e.g.*, 1,3,5-trimethylbenzene, into the synthesis gel. Beck *et al.* claim that the addition of the hydrophobic organic molecules must be done early in the synthesis process and this result has been verified by Huo *et al.*<sup>40</sup> The mechanism for pore size enlargement is easy to rationalize with our synthesis mechanism. The rod-like micelles absorb the small organic species and increase their diameter and this ultimately increases the pore size of MCM-41. Swelling of  $\text{C}_{16}\text{TMA}$  micelles is well-documented.<sup>45</sup> The absorption and swelling of the micelles can occur any time prior to the silica encapsulation.

Upon homogenizing the MCM-41 synthesis

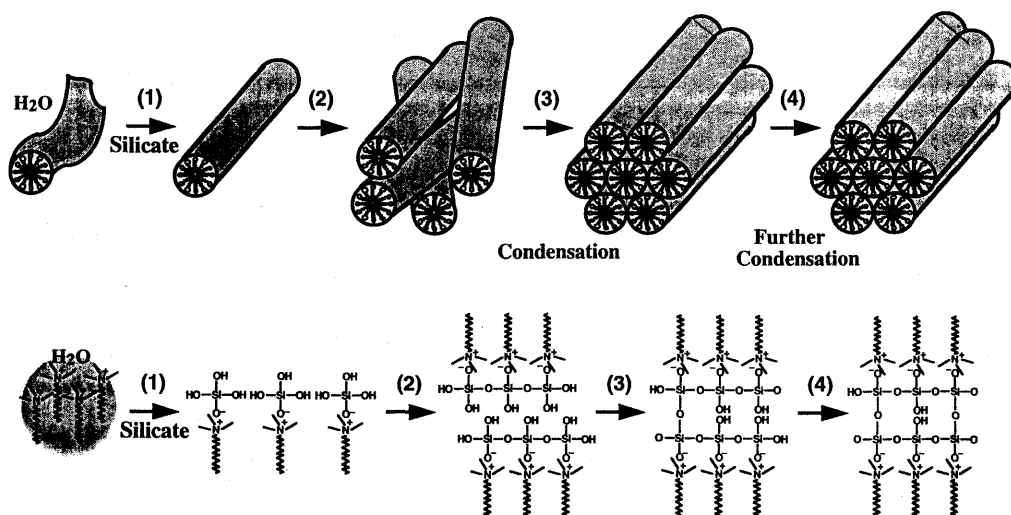


Figure 5. Proposed high temperature synthesis of MCM-41. Adapted from reference 36.

mixture, a gel is formed. If this gel is exposed to ambient air for extended periods of time, XRD patterns reveal the presence of a lamellar phase (as water evaporates from the gel, the phase becomes more pronounced).<sup>41</sup> We do not believe that a lamellar phase actually exists as a precursor to MCM-41 as was suggested by Monnier *et al.*<sup>46</sup> but rather forms upon dehydration of the gel. Thus, we believe that only *in situ* techniques should be employed to probe the nature of the synthesis gel. Thus far, only two true *in situ* experiments have been performed; <sup>14</sup>N NMR<sup>41</sup> and SANS.<sup>42</sup> The *in situ* SANS experiments also do not reveal the presence of a lamellar phase prior to the formation of MCM-41.<sup>42</sup> All of the solids collected during the heating of the MCM-41 synthesis mixture reveal the presence of organic species irrespective of whether the XRD pattern shows the solid to be amorphous or MCM-41. Interestingly, all the samples have an organic content of 50 wt%, a water content of 10 wt% and nearly identical thermogravimetric analyses. The similarity in the TGA profiles suggests that the local arrangement of both organic and inorganic species within these solids is similar, although the long-range order varies with time.<sup>41</sup>

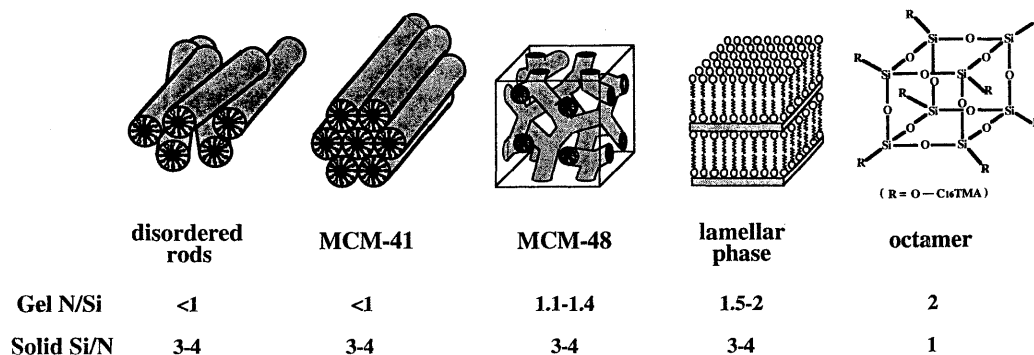
We have noticed that many syntheses give solids that show only one large peak in the XRD pattern. This is also true for some of the examples in the Mobil patents on the synthesis of MCM-41. The materials that reveal the (100), (110), (200) peaks show the hexagonal ordering of pores by transmission electron microscopy (TEM), while those that contain only a single XRD peak do not. The TEM images of materials having only a single XRD peak appear to contain randomly ordered cylinders. Surprisingly, these materials show high surface areas and fairly

uniformly sized pore distributions when compared to the solids containing hexagonally ordered pores. Thus, we speculate that these materials also form by silica encapsulation of rod-like micelles that now are not able to pack in an orderly fashion. The disorder could be related to the inhomogeneity of the synthesis medium.

It is interesting to note that the H<sub>1</sub> phase does not form with C<sub>16</sub>TMA at concentrations of less than 26 wt% organic in a binary aqueous system. For the synthesis of MCM-41, a typical C<sub>16</sub>TMA concentration is approximately 17 wt%. However, MCM-41 has been prepared from gels containing C<sub>16</sub>TMA concentrations ranging from approximately 1 wt% to 29 wt%. With TEOS and a 29 wt% aqueous solution of C<sub>16</sub>TMA at C<sub>16</sub>TMA/Si ratios less than one, MCM-41 is formed. If the C<sub>16</sub>TMA/Si ratio is raised to 1.1–1.4, a cubic phase is produced.<sup>3,47</sup> Further increases in this ratio yield a lamellar phase (ratio below 2) and the silicate octamer (C<sub>16</sub>TMA)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub> (ratio of 2). Thus, if the essence of our description of the synthesis mechanism for MCM-41 is correct, then we should be able to extend the analysis to describe how all of the aforementioned phases are formed.

We investigated the state of the C<sub>16</sub>TMA species in synthesis gels prepared with TEOS and 29 wt% aqueous solution of C<sub>16</sub>TMA by *in situ* <sup>14</sup>N NMR. C<sub>16</sub>TMA/SiO<sub>2</sub> ratios between 1 and 2 yield the same <sup>14</sup>N NMR spectrum for gels at room temperature and at 95 °C; namely a single isotropic line that indicates the presence of micelles. Thus, in all cases we believe that the starting point for a mechanistic proposal must have the C<sub>16</sub>TMA species assembled into micelles.

Figure 6 illustrates the phases that have been



**Figure 6.** Phases formed from C<sub>16</sub>TMA/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Adapted from reference 36.

synthesized using C<sub>16</sub>TMA/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.<sup>2,3,35,47</sup> The preparation of the cubic octamer with C<sub>16</sub>TMA/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O shows that at sufficiently high C<sub>16</sub>TMA/SiO<sub>2</sub> ratios, the surfactant plays no role in the formation of the final product. It is known that quaternary ammonium hydroxides, *e.g.*, tetramethylammonium hydroxide, form the cubic octamer at organic/SiO<sub>2</sub>  $\geq 1$ .<sup>48</sup> Thus, the C<sub>16</sub>TMA species act no differently than other quaternary ammonium ions at C<sub>16</sub>TMA/SiO<sub>2</sub> > 2. We envision the formation of MCM-41, MCM-48 and the lamellar phase to all begin by having randomly-ordered micelles interact with silicate species via coulombic attractions to form organic-inorganic composite species that arrange into hexagonal, cubic or lamellar arrays for MCM-41, MCM-48 (Monnier *et al.*<sup>46</sup> propose that MCM-48 is composed of short rod-like organic aggregates that form two interpenetrating networks separated by a single silicate sheet) and the lamellar phase (organic-inorganic species could stack and then rearrange to form lamellar sheets of alternating organic and silicate domains), respectively. Since the N/Si ratio in MCM-41, MCM-48 and the lamellar product is essentially the same,<sup>47</sup> the role of the head-group area in determining the particular mesophase that is formed in a binary organic-aqueous phase system<sup>49</sup> may not be a critical factor in the formation of the organic-silica mesophases. Alternatively, a primary driving force for organic-inorganic mesophase formation could be the optimization of the surfactant-silicate interactions in a manner that allows the highest degree of silicate condensation. In all cases, the conversion of the silicate species into the final organic-inorganic composite occurs at yields approaching 90%.<sup>41,47</sup> However, the yields of C<sub>16</sub>TMA depend on the starting gel composition and are the highest at approximately 40% for MCM-41<sup>41,47</sup> and decline for MCM-48 and the lamellar phase.<sup>47</sup> These results underscore the fact that the formation of the final composite materials

are formed via kinetically-controlled processes.

The aforementioned interpretation of the possible synthesis mechanisms for mesoporous materials formation has been questioned.<sup>40</sup> Since C<sub>12</sub>TMACl does not form rodlike micelles at any concentration and C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup> does not form rodlike micelles at low concentrations, *e.g.*, 1 wt%, and both cases can yield MCM-41, the presence of rodlike micelles prior to adding the silicate phase does not appear to be a necessary condition for mesoporous materials preparation.<sup>40</sup> The key here is that silica and other species are clearly present in the synthesis mixture. It has been shown previously that the addition of silica, NaOH and NaBr each dramatically change the phase diagram of aqueous C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>.<sup>41</sup> Thus, what is important is the state of the organic species at synthesis conditions, *i.e.*, *in situ*! Thus, organic surfactants not capable of forming rodlike structures at conditions other than those of the biphasic silicate assembly process may in fact do so when all components of the synthesis mixture are added and the system is heated.

Iton and co-workers performed *in situ* SANS measurements on the synthesis of MCM-41.<sup>42</sup> Solutions of C<sub>16</sub>TMABr showed no indication of the H<sub>1</sub> phase at 25°C. The addition of sodium silicate caused the cylindrical micelles to form a close-packed array at 25°C. However, when the gel was heated to 95°C, the close-packed array disappeared. This result led Iton and co-workers to suggest that at elevated temperatures the gradual development (via silicate condensation reactions) of a silicate network around the micelles is not initiated from a close-packed state. Iton and co-workers clearly show that the addition of the silicate species can cause ordering at room temperature, *i.e.*, a salt formation, and that this type of biphasic array in which the silicate is not highly condensed can re-dissolve upon heating. The ordering of C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup> micelles into biphasic silicate

arrays by the addition of silica at room temperature has also been verified by Chmelka *et al.*<sup>43</sup> For this case, the micelles were spheres. Very recently, Edler and White have shown that if the hexagonal biphasic array is formed at room temperature, over the course of several days at this temperature, the silicate species can condense to form MCM-41.<sup>50</sup>

Workers at Santa Barbara<sup>40</sup> propose that a mechanism of biphasic silicate array formation involves isolated surfactant molecules that can ion pair with silicate species to then form the final composite structure. Thus, one interpretation involves isolated molecules while previous work would suggest micelles<sup>37,41,42</sup> (it is possible that spherical micelles can perform all the same functions as rodlike micelles with the additional feature that when the micelle-silicate species pack into an array, the organic species connect in a manner analogous to the rodlike micelles). At this point in time, there is no experimental data that can lead one to disregard either pathway.

It is easy to rationalize the formation of "salt-like" organic-inorganic array formations at near ambient temperatures as has been observed using silica and

other metal oxides.<sup>39,40,43,50</sup> In Figure 7 we illustrate the proposed phase transitions that may occur in the preparation of mesoporous materials. Note that at low temperature when silica is not highly condensed, phase transitions can be reversible.<sup>43</sup> Additionally, one must be careful to distinguish between high and low temperature conditions since their behaviors do not have to be mutually compatible.

As mentioned previously, Yanagisawa *et al.*<sup>4</sup> have synthesized mesoporous silicas from kanemite and organic surfactant molecules. Here we distinguish the work of Yanagisawa *et al.* from that of Inagaki *et al.*<sup>51,52</sup> since we believe the latter investigations just formed MCM-41 using kanemite as the source of silica.<sup>3</sup> We have repeated the work of Yanagisawa *et al.* and proposed the following mechanism for the formation of mesoporous materials derived from kanemite at temperatures around 60-80°C (refer to Figure 8).<sup>53</sup>

The interlayer Na<sup>+</sup> cations in kanemite are exchanged by C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup> cations that pillar the kanemite layers. Since kanemite has all Q<sup>3</sup>silicon, the C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>-kanemite can be viewed almost like the organic-inorganic "salt" arrays observed when silica is added

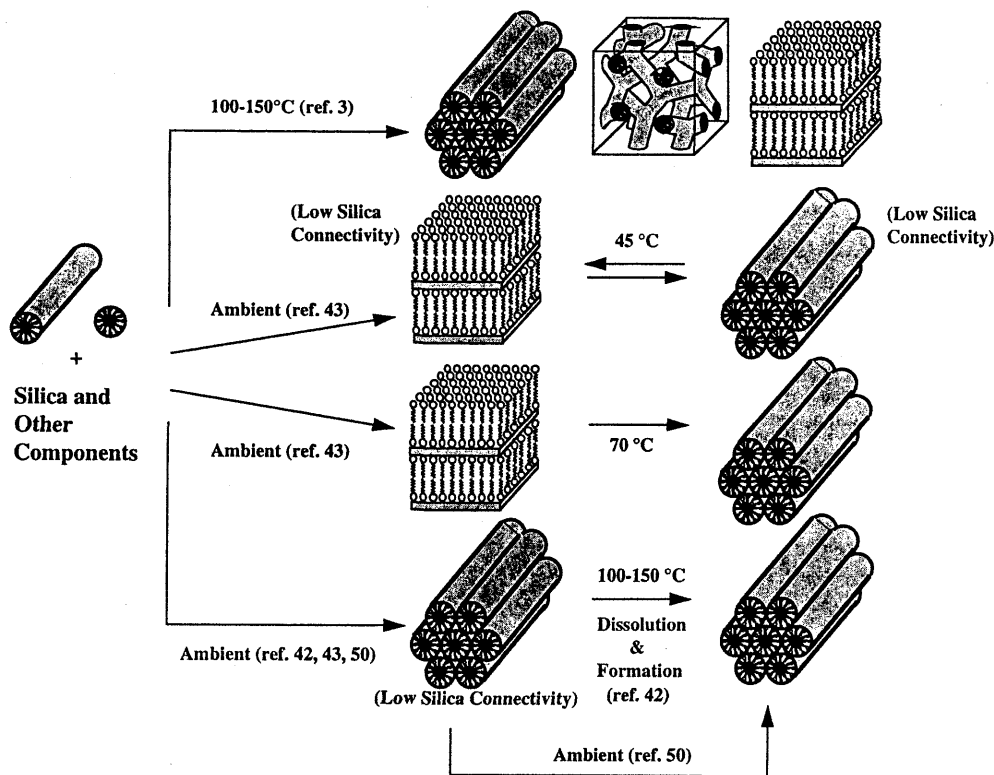
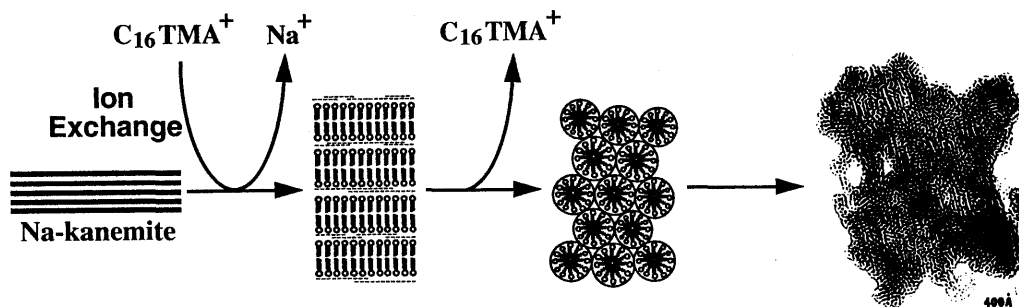


Figure 7. Summary of proposed phase transitions in the preparation of mesoporous materials.





**Figure 8.** Proposed mechanism for the formation of mesoporous materials from kanemite. Adapted from reference 53.

to solutions of surfactants.<sup>40,42,43,50</sup> Next, the silicate species in the kanemite layers are reorganizing under the influence of the polar head group of exchanged surfactant cations. That is, the silicate single layers of kanemite are broken up and the silicate species are locally rearranged. Although the inorganic layers are initially ordered by the intercalated bilayers of the exchanged surfactant cations, the loss in structural integrity of the kanemite layers in combination with the ability of the surfactant molecules to change from a bilayered structure to a cylindrical micelle-like aggregate drives the reorganization of the organic-inorganic composite material. The silicate further rearranges to surround the forming cylindrical micelle-like aggregates, and condensation of silanol groups results in the formation of a three-dimensional inorganic network. During this process some of the  $C_{16}TMA^+$  cations are displaced from the inorganic-organic composite phase. If the proposed mechanism is qualitatively correct, then it is apparent that the use of molecules that form micelle-like aggregates are required and single-layered silicates are most likely necessary because they would be the easiest of all layered silicates to allow for local destruction of their structure. Thus far, these types of reagents are the only ones that have allowed the formation of mesoporous materials with preparation methods of this type (molecules that do not form micelles and layered silicates that are not all  $Q^3$  silicon do not form mesoporous materials).<sup>53</sup>

## SYNTHESIS OF MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

A comparison of the routes by which zeolites and ordered mesoporous materials (high T and pH preparations) are produced shows that many of the mechanistic steps appear to be similar. Here we

provide an overall mechanism for the organic mediated syntheses of ordered porous (upon removal of organic species) materials.

Addition of organic species into aqueous media can cause water to be organized in the vicinity of the organic. We believe that organic species that do not organize water will not function as structure-directing agents.<sup>1,7,9</sup> At high pH, hydroxyl ions catalyze the depolymerization of silica when the silicon source is non-monomeric, *e.g.*, amorphous silica, fumed silica, *etc.* Soluble silicate species interact with the hydrated organic components via coulombic and van der Waals interactions and the quaternary ammonium ions assist in the condensation of the silicate species. Thus, the geometry of the organic species is translated into the inorganic component through multipositional molecular-level interactions (both coulombic and van der Waals; van der Waals interactions occur after silicate species condense to form hydrophobic regions). These organic-inorganic composite species then combine to form materials containing longer-range order. The driving forces for the assembly process include the favorable organic-inorganic inter-actions and the entropic gain by the release of ordered water around the organics when it is substituted by silicon species. With microporous materials, the inorganic portion can form crystalline structures. It is important to point out that the properties of the inorganic species are critical to the final structures that can be formed. For example, with tetraethylammonium hydroxide, zeolites ZSM-12, beta and VPI-8 are formed when the inorganic gel compositions are pure  $SiO_2$ ,  $SiO_2/Al_2O_3 \leq 50$  and  $SiO_2/ZnO < 100$ , respectively.<sup>6</sup> The addition of heteroatoms to silicates stiffens the T-O-T angle from Si-O-Si and shifts the optimum angle to a value lower than expected in pure silicates.<sup>9</sup> Thus, the heteroatom-containing frameworks will

most likely contain smaller T-O-T angles. When forming mesoporous materials this feature is not that critical since the inorganic portion is no longer crystalline. For the mesoporous materials, the number of cations requiring anionic silicate species for charge balancing is quite high. For example, with MCM-41 the product ratio of Si/N is approximately 3.5-4.5. This very low Si/N ratio is at least one reason why the MCM-41 (MCM-48) materials do not form crystalline inorganic walls; the fraction of silicon that charge compensates the organic species is too high to allow a crystalline oxide to form. With zeolites, typical Si/N ratios are 7 (worst case; zeolite beta) - 23 (ZSM-5).

The synthesis of zeolites and ordered mesoporous materials can be rationalized by a unified strategy of self-assembly involving structure-direction via numerous non-covalent interactions between organic and inorganic species that work in concert to create order on increasing length-scales throughout the synthetic process. Additionally, and unlike the mesoscopic phases formed in binary organic-water systems, the organic-inorganic composite materials formed at elevated temperatures are most likely produced by kinetically controlled processes. These are some of the same concepts that arise in biological assemblies, in both purely organic or organic-inorganic composites (biomineralization).

## REFERENCES

1. M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **4**, 756 (1992).
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
3. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. O. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).
4. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988 (1990).
5. S. I. Zones, Y. Nakagawa and J. W. Rosenthal, *ゼオライト*, **11**, 81 (1994).
6. B. M. Lok, T. R. Cannan and C. A. Messina, *Zeolites* **3**, 282 (1983).
7. M. M. Helmkamp and M. E. Davis, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **25**, 161 (1995).
8. M. Goepper, H. -X. Li and M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1665 (1992).
9. R. F. Lobo, S. I. Zones and M. E. Davis, in *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design*, edited by N. Herron and D. Corbin, in press.
10. H. Gies and B. Marler, *Zeolites* **12**, 42 (1992).
11. S. L. Burkett and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98**, 4647 (1994).
12. F. Lefebvre, M. Sacerdote-Peronnet and B. F. Mentzen, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. 2* **316**, 1549 (1993).
13. L. E. Iton, F. Trouw, T. O. Brun, J. E. Epperson, J. W. White and S. J. Henderson, *Langmuir* **8**, 1045 (1992).
14. W. H. Dokter, H. F. van Garderen, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen and W. Bras, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 73 (1995).
15. S. L. Burkett and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, in press.
16. K. L. Giesinger, G. V. Gibbs and A. Navrotsky, *Phys. Chem. Minerals*, **11**, 266 (1985).
17. I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis and S. I. Zones, *Chem. Mater.* **5**, 1805 (1993).
18. S. I. Zones and D. S. Santilli, in *Proceedings of the Ninth International Zeolite Conference*, edited by R. Von Ballmoos, J. B. Higgins and M. M. J. Treacy (Butterworth-Heinemann, Montreal, 1992), p. 171.
19. S. I. Zones, M. M. Olmstead and D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4195 (1992).
20. R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. -X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier and M. E. Davis, *Science* **262**, 1543 (1993).
21. F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth and L. Huve, *Zeolites* **10**, 546 (1990).
22. F. Delprato, J. L. Guth, D. Anglerot and C. Zivkov (Societe Nationale Elf Aquitaine), European Patent No. 364,352 A1 (1989).
23. M. J. Annen, D. Young, J. P. Arhancet, M. E. Davis and S. Schramm, *Zeolites* **11**, 98 (1991).
24. S. L. Burkett and M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1**, 265 (1993).
25. C. Baerlocher, L. B. McCusker and R. Chiappetta, *Microporous Mater.* **2**, 269 (1994).
26. J. P. Arhancet and M. E. Davis, *Chem. Mater.* **3**, 567 (1991).
27. R. H. Daniels, G. T. Kerr and L. D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3097 (1978).
28. L. D. Rollmann, in *Inorganic Compounds with Unusual Properties - II*, edited by R. B. King (American Chemical Society, Washington, DC, 1979) p. 387.
29. M. E. Davis and C. Saldarriaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **920** (1988).
30. K. Fischer, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1** (1966).
31. S. I. Zones, ACS Abstracts, Spring Meeting (1995).

32. S. Mann, D. A. Archibald, J. M. Didymus, T. Douglas, B. R. Heywood, F. C. Meldrum and N. J. Reeves, *Science* **261**, 1286 (1993).
33. R. A. Holwerda, S. Wherland and H. B. Gray, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **5**, 363 (1976).
34. M. E. Davis, *CHEMTECH*, Sept. 22 (1994).
35. G. Lindblom, B. Lindman and L. Mandell, *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 400 (1993).
36. M. E. Davis, C. Y. Chen, S. L. Burkett and R. F. Lobo, *Mat. Res. Soc. Symp. Ser.* **346**, 831 (1994).
37. J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge and W. J. Roth, *Chem. Mater.* **6**, 1816 (1994).
38. C.Y. Chen, H.X. Li and M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 17 (1993).
39. Q. Huo, D. I. Margolese, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, G. D. Stucky, R. Leon, P. Petroff, U. Ciesla and F. Schuth, *Nature* **368**, 317 (1994).
40. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **6**, 1176 (1994).
41. C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li and M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 27 (1993).
42. L. Iton, personal communication (1993).
43. A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science* **267**, 1138 (1995).
44. K. Fontell, *Colloid Polymer Sci.* **268**, 264 (1990).
45. F. F. A. Spegt, A. E. Skoulios and V. Luzzati, *Acta. Cryst.* **14**, 886 (1961).
46. A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, *Science* **261**, 1299 (1993).
47. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck and J. L. Schlenker, *Chem. Mater.* **6**, 2317 (1994).
48. E. J. J. Groenen, C. A. Emeis, J. P. van den Berg and P. C. de Jong-Versloot, *Zeolites* **7**, 474 (1987).
49. J. Charvolin and J. F. Sadoc, *J. Phys.* **48**, 1559 (1987).
50. K. J. Edler and J. W. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 155 (1995).
51. S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, K. Kuroda and C. Koto, *Proceedings of the 8th Inter. Conf. on Zeolites*, (Butterworth-Keinemann, Boston, MA, 1991) p.305.
52. S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
53. C. Y. Chen, S. Q. Xiao and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, in press.

## 《解 説》

# 均一メソ孔を有するメソポーラス物質の合成化学

黒 田 一 幸

早稲田大学理工学部

ゼオライトが有する細孔径を大きく越える均一メソ孔を有する新しい物質群の合成が報告され、15～100 Åにも及ぶ孔径と、メソ孔の規則的な配列等から応用面を含め高い関心を呼んでいる。新規メソポーラス物質合成には界面活性剤の分子集合が重要な役割を果たしている。本解説では、層状ケイ酸塩からの多孔体の合成や Mobil 社の開発した MCM-41 をはじめとする種々のメソポーラス物質の合成、反応機構、異種元素導入の試み、に関する最近の研究動向について主に合成化学の観点から紹介する。

## 1. はじめに

多孔体はその孔径から、マイクロポア(～20 Å)、メソポア(20～500 Å)、マクロポア(500 Å～)に大別される。孔径は、細孔径分布、細孔の配列、孔内表面構造等とともに多孔体の性質を決定する重要な因子である。図1に多孔体の細孔径分布例を示す<sup>1)</sup>。ゼオライトの細孔径はマイクロポア域に含まれるので、比較的大きな分子・イオンに対してゼオライトが触媒や分子ふるいとして機能するには限界がある。一方、“porous gel”、“porous glass”のようなアモルファス材料は、大きい孔径も有するが、孔径分布は幅広い。ピラー化粘土等各種層状物質由来の

ピラー化物は、マイクロポア域とメソポア域に分布をとりやすい。前者は層間とピラー間に由来する細孔であるのに対し、後者は層状微結晶同士がカードハウス構造をとることに由来する不規則なメソポアである。狭い細孔径分布をメソポア域に持つとともに、メソ孔が規則的に配列した多孔体の生成がここ数年で明らかになったことは、今後の材料開発の点からも興味深い。本稿では注目を集めているメソポア域に狭い細孔径分布をもつ多孔体(均一メソ孔を有するメソポーラス物質)の研究動向を、1994年迄の文献をもとに、主に合成の観点から概説する。尚本号には、Davis教授がゼオライト合成とメソポーラス物質合成をまとめて論じた総説が掲載されているので、是非参照願いたい。

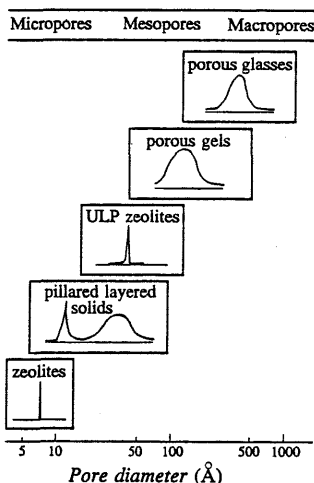


図1 典型的な多孔質材料の細孔径分布の単純化した模式図<sup>1)</sup>

## 2. 層状ケイ酸塩(カネマイト)からのメソポーラス物質の合成

界面活性剤がシリカ系メソポーラス物質の合成に利用できるのを示したのは1988年の筆者らの報告が最初であろう<sup>2)</sup>。筆者らはLagalyら<sup>3)</sup>の報告をもとに層状ケイ酸塩の1種カネマイト( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )と塩化アルキルトリメチルアンモニウム(ATMA,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$ ,  $n=12, 14, 16, 18$ )との反応生成物とその熱処理物を報告した。 $n=12$ の場合、粉末XRD測定から37 Å, 31 Åに相当する回折線が出現し、31 ÅのピークはLagalyらの報告に一致し、アセトン洗浄で消失することから、層間の縮合を含まないインターカレーションによるものであるとした。反応時間が増すと37 Åのピーク

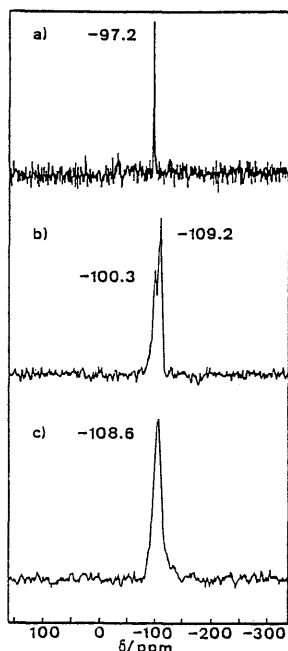


図2  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトル<sup>2)</sup>

a) カネマイト, b) ドデシルトリメチルアンモニウム-カネマイト複合体, c) b) の 700℃ 焼成物

強度が増大し、 $31\text{Å}$  のピークは反応 2 週間で消失した。図 2 に示す  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR の結果から、カネマイトに存在しない  $\text{Q}^4$  環境の Si の存在を示すシグナルが複合体には出現することから、カネマイトはケイ酸塩層が単一層からなるために変形しやすく、隣り合う層同士でシラノール基 ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) の脱水縮合反応が生じたと考察した。

熱処理物の XRD パターンが複合体と類似しており、 $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR では  $\text{Q}^3$  シグナルと  $\text{Q}^4$  シグナルがオーバーラップし、三次元化したシリカ骨格は熱処理によっても残存した。熱処理物の比表面積は約  $900\text{m}^2/\text{g}$  を示し、CI 法で求めた細孔径分布は狭く、細孔径は反応に用いる ATMA の鎖長に応じて図 3 に示す様に変化した。

さらに複合体をクロロトリメチルシランでトリメチルシリル (TMS) 化し、TMS 化物の焼成を行った<sup>4)</sup>。XRD パターンはほとんど変化せず、比表面積は減少し、細孔径も減少した。

その後<sup>5, 6)</sup>、上記反応条件を再検討し、1 l の 0.1 M ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (以下 C 16 TMA) 水溶液にカネマイト 50 g を分散、70℃・3 時間攪拌後に分散液を冷却、HCl で分散液の pH を 8.5 に調整するという操作を行って複合体を合成し、熱

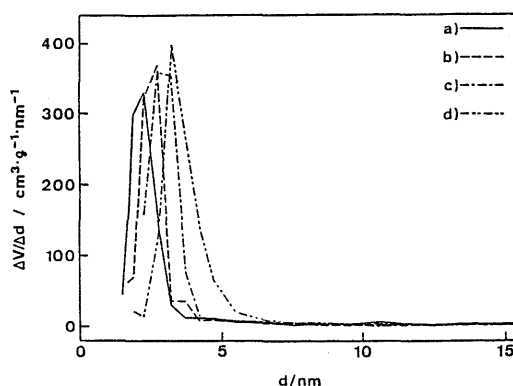


図3 a) ドデシル- b) テトラデシル- c) ヘキサデシル- d) オクタデシル-トリメチルアンモニウム-カネマイト複合体から得られた焼成物の細孔径分布<sup>2)</sup>

処理による有機分の除去を行い多孔体が得られた。XRD から複合体・多孔体ともに、低角度域において六方格子に指数付けできる 4 本のピークが出現した。TEM 観察ではメソ孔が規則正しく配列していることが判明した。700℃、1000℃での熱処理による多孔体の比表面積は  $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1070\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔径は  $28\text{Å}$ 、 $22\text{Å}$  であり、均一メソポアを有し、熱的安定性をもつ多孔体であることが示された。

また pH 調整の際に生じるシリカ生成の影響を除去するため、70℃・3 時間の攪拌後にろ過を行い、得られた固体を純水中に再分散してこの分散液の pH を 8.5 に調整するという操作も行われている<sup>6)</sup>。これにより XRD の低角度域に現れるピークが鋭くなり、 $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR で観察される複合体の  $\text{Q}^4$  シグナルの強度が弱まった。これら一連の合成と解析から、カネマイトを経由した複合体と多孔体の合成メカニズムについて Folded Sheets Mechanism (図 4) が提唱されている<sup>5, 6)</sup>。

Davis ら<sup>7)</sup> はカネマイトからの多孔体生成に別のメカニズムを示している。彼らは反応温度を 80℃、反応時間を 4 時間から 18 日まで変化させている。上記と異なるのは、反応終了後に pH 調整を行わないことと、反応の際の固液比 (カネマイトと分散液の重量比) が異なっている (Lagaly ら<sup>8)</sup> Yanagisawa ら (1990)<sup>2)</sup> -1:100、稲垣 ら<sup>5)</sup> -1:20、Davis ら -1:150) ことである。熱処理は空気雰囲気下 540℃、10 時間行っている。

XRD では図 5 に示すように、反応時間が 6 日以内の複合体には約  $30\text{Å}$ 、 $16\text{Å}$  の面間隔を示す 2 本

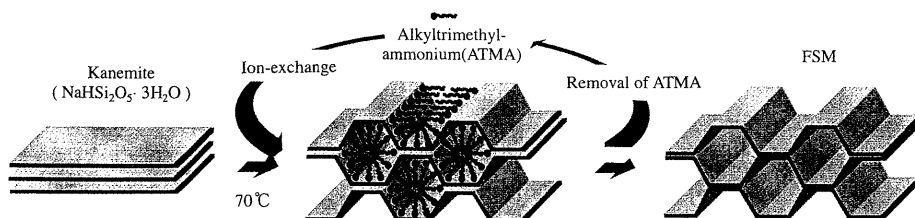
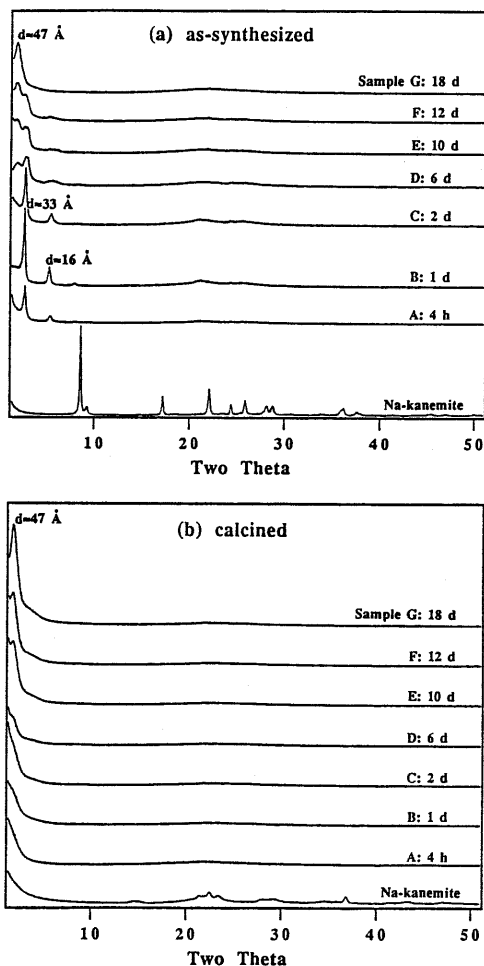


図4 Folded Sheets Mechanismの模式図

図5 カネマイト-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム複合体及びその焼成物の粉末X線回折図<sup>7)</sup>

のピークが出現し、Lagaly ら、筆者らの既報ともほぼ一致するため、C16TMA カチオンがカネマイト層にインターカレートしたことによる層状構造を示しているとしている。またそれ以上の時間(10日)を経た複合体ではこれら2本のピーク強度が次第に

弱くなり、最終的には消失している。これに対して約47Åの面間隔を示すピークが新たに出て現し、こちらは次第に明瞭になっている。33Å、16Åのピークは熱処理後に消失するのに対し、この約47Åのピークは残存した。TEMやN<sub>2</sub>ガス吸着・脱着、XRD分析の結果から、カネマイトから合成された多孔体はMCM-41に比べて熱安定性及び水熱安定性にすぐれていることも示している。

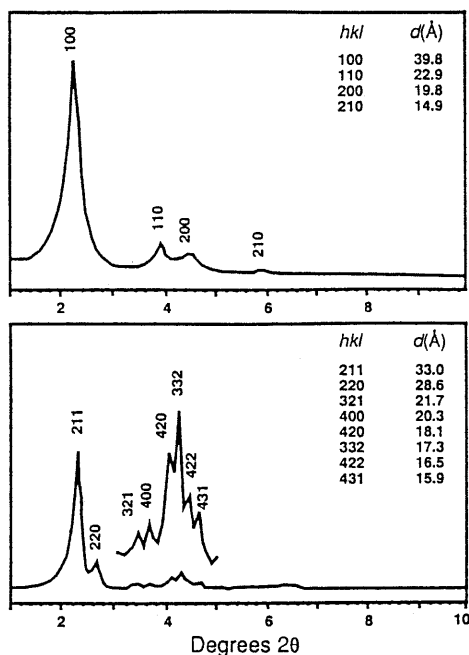
複合体のXRD結果を見ると1本のブロードなピークしか現れていない。稲垣らの報告との違いについて、彼らは反応の際の固液比が違うことが影響するとしている。但しpHを上昇させるとカネマイトが溶解し、MCMと同様な反応になると主張している。これらの結果を踏まえて、彼らは次の様な生成メカニズムを提出している。即ちカネマイトの層間Na<sup>+</sup>がC16TMAカチオンと交換してC16TMAカチオンがカネマイト層のピラーとなり、次にケイ酸塩層が分断された形になり、最終的にこの分断された層状シリケートポリアニオンがC16TMAのロッド状ミセルをとり巻き、そこでシラノール基の縮合が起きて三次元的な無機骨格構造が形成されるというものである(本号Davis教授総説FIGURE8参照)。

以上述べてきたように、層状ポリケイ酸塩の一種であるカネマイトを経由したメソポー多孔体は、高い比表面積値と熱安定性を示し、TEMで規則的なメソ孔の存在が確認されている。合成段階のメカニズムについては、今後の更なる解明が必要である。

### 3. MCM-41を中心とするM41Sメソポーラス物質の開発

1992年Mobil社は、シリカ系あるいはシリカアルミナ系メソポーラス物質であるMCM-41を中心とするM41S系物質群の開発を報告した<sup>8,9)</sup>。典型的な合成例は、26wt% C16TMACl/OH水溶液とシリカ、アルミナ、テトラメチルアンモニウムイオ



図6 典型的な粉末X線回折図<sup>8)</sup>

(上)MCM-41 (下)MCM-48

ンなどを混合し、水熱処理の後に口過、水で洗浄、風乾を行って複合体を得た後、540℃で窒素雰囲気下・1時間、続いて空気雰囲気下・6時間の熱処理で有機分除去を行いMCM-41等を得ている。

MCM-41のXRDは図6に示すように低角度域に4本の回折線を示し、これはHexagonalの(100), (110), (200), (210)に指数付け可能であった。TEM写真はXRDの結果を反映しており、メソ孔がハニカム状に配列しているのがよくわかる。また粒子外観は六角柱状の結晶形態を示している。MCM-41の比表面積は1040 m<sup>2</sup>/gと非常に大きな値を示した。またベンゼンの吸着等温線をzeolite Y, アモルファスシリカと比較したところ、等温線の形態は非常に異なったものとなり、メソポアを有する多孔体に特有な毛管凝縮を示した。Ar吸着はHorváth-Kawazoeプロットから求めた細孔径はほぼ40 Åで均一であった。アルキル鎖長の異なるATMA(アルキル鎖長n=8, 9, 10, 12, 14)を用いたり、混合溶液中にメシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)を加えることによってMCM-41の孔径制御を行っており、MCM-41の孔径はその均一性および配列の規則性を保ったまま100 Åへと拡張が可能であることが示された。

MCM-41の吸着特性について、Frankeら<sup>10)</sup>はN<sub>2</sub>, シクロペンタンの吸着を行い、特にシクロペンタンの吸着・脱着の等温線は毛管凝縮の領域でヒステリシスが生じないことを報告している。Brantonら<sup>11,12)</sup>はN<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>の吸着について報告し、3種類の気体いずれも吸着等温線はIV型を示すことが明らかにされている。N<sub>2</sub>の等温線は毛管凝縮の領域でヒステリシスを示さなかった。さらにRathouskyら<sup>13)</sup>はAlを導入したMCM-41とTiを導入したMCM-41のN<sub>2</sub>吸着について報告し、ヒステリシスを伴わない特異な吸脱着挙動は孔径に依存しているとしている。

#### 4. MCM-41 への他元素の導入

##### 4.1 Alの導入

MCM-41へのAlの導入はMobil社の報告以外にもAl源によって取り込まれるAlの量が変化することが報告されている<sup>14,15)</sup>。コロイダルアルミナをAl源に用いた場合、Alのほとんどが6配位でシリカ骨格の外にあるのに対して、アルミン酸ナトリウム等の場合、有機複合体で4配位と6配位がほぼ1:1であり、焼成した多孔体ではほぼすべてのAlが4配位となっており、シリカ骨格内に取り込まれたとしている。Schmidtら<sup>16)</sup>もSi:Al=8.5:1という高いAl濃度まで、4配位Alの導入が可能であると報告している。

##### 4.2 Ti, Vの導入

Cormaら<sup>17,18)</sup>は(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Tiを用いてMCM-41の骨格内へTiを導入している。UV-Visスペクトルから、TiがMCM-41骨格構造中に導入されたとしている。Frankeら<sup>19)</sup>も(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>Tiを用いて同様にMCM-41へのTiの導入を行っている。Tanevら<sup>20)</sup>は(iso-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>Tiと(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si(1:100)をエタノール、イソプロピルアルコール、ドデシルアミン、塩酸、水と混合し、18時間室温でエージングすることで複合体を得、熱処理を空气中、950℃・4時間で行った(Ti-HMS)。生成物のXRDは明確にHexagonalに指数付けできるものではなかったが38 Åの面間隔を示した。

Reddyら<sup>21)</sup>はMCM-41合成の反応溶液に硫酸バナジウムを添加することでMCM-41にVを導入している。得られたV-MCM-41のXRDの面間隔や細孔径に、もとのMCM-41との違いはあまり見られないものの、<sup>51</sup>V-MAS-NMRからVの骨格構造中への取り込みを示している。

## 5. MCM-41 の生成メカニズム

### 5.1 Liquid Crystal Template メカニズム

Mobil のグループは MCM-41 合成の報告<sup>8, 9)</sup>の中で、図 7 の反応スキームを提案している。これは、複合体と C16 TMA 水溶液の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの比較、ミセル内に可溶化される有機分子（メチレン）の添加による細孔径の拡張、合成時の界面活性剤（C16 TMA）/シリケート比（Sur/Si）により相が異なること等が根拠となっている。Sur/Si が 1 以下の場合には MCM-41 が得られるが、Sur/Si が 1~1.5 の範囲においては立方晶（Cubic；Ia3d）での指数付けが可能な相（MCM-48），Sur/Si が 1.2~2 において層状（Lamellar）相，Sur/Si が 2 ではケイ酸塩 8 量体（ $[\text{C16 TMA}]_8\text{SiO}_{2.5}]_8$ ）が生じることが示されている。8 量体を除けば、これらは基本的に界面活性剤濃度を変化させたときのミセル相の変化と対応しており、ミセルの形態がテンプレートとして働くという考えの裏付けとなっている。

図 7 の pathway 1 は界面活性剤がロッド状ミセルを形成し、それらが Hexagonal に集合後ケイ酸アニオンがミセルを取り囲むというものである。pathway 2 についてはケイ酸アニオンの添加により界面活性剤イオンが Hexagonal 状に集合するという考えである。

Davis ら<sup>14, 22)</sup>は、pathway 2 を支持している。彼らは MCM-41 合成の過程を *in situ*  $^{14}\text{N}$ -NMR で観察し、Hexagonal 状のミセルにおいて現れる doublet シグナルは MCM-41 合成過程において現れず、ロッド状、あるいは球状ミセルにおいて現れるシグナルのみしか現れないことを明らかにした。詳しくは Davis 教授の総説を参照されたい。

### 5.2 協奏的なテンプレートメカニズム

Stucky ら<sup>23)</sup>は、MCM-41 合成の反応を遅くすることで生成物の変化を調べている。XRD の結果、

面間隔 30 Å の Lamellar 相が出現した後、面間隔 40 Å の Hexagonal 相による回折が生じ、この強度が増大し、これと対応するように  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR スペクトルに現れる  $\text{Q}^3 \cdot \text{Q}^4$  シグナルの強度比が時間の経過に伴って変化し、シラノール基の縮合が進むことを示した。これらの結果から、MCM-41 合成反応は非常に速い速度で界面活性剤-シリケート相が形成された後、シリケートの縮合が進行すると説明されている。Lamellar 構造をもった界面活性剤-シリケート相において、界面活性剤の分子集合とシリケート間の縮合が反応の経過とともに協奏的に起こるために Hexagonal 相の複合体が形成されるというメカニズムを提唱している。また TEM で得られた像<sup>24)</sup>が Lamellar 相から Hexagonal 相への構造の変化を示していると主張し、このメカニズムを支持する結果であるとしている。

彼ら<sup>23, 25, 26)</sup>はこの複合体生成のメカニズムを、無機-有機の界面形成、界面活性剤の自己集合、無機種間の相互作用（縮合、水素結合など）、合成中の溶液の化学ポテンシャルを考慮してさらに検討している。ケイ酸塩と界面活性剤との反応において、温度、界面活性剤濃度、対イオンなど様々な条件が関係しているので、Davis らと Stucky らのメカニズムを同一の基準で議論することはできない。しかし複合体の形成において、界面活性剤が形成する集合体がテンプレートとなっていることは間違いないことから、界面活性剤の自己集合の要因や共存する無機種の構造に対する知見は今後さらに重要となろう。

### 5.3 協奏的テンプレートメカニズムの拡張

前項で述べた協奏的なテンプレートメカニズムは、Si 以外の酸化物、さらにアルキルトリメチルアンモニウム以外の界面活性剤の系へ拡張する試みがなされている。

無機種として、Si をはじめ Al, W, Mo, Pb など

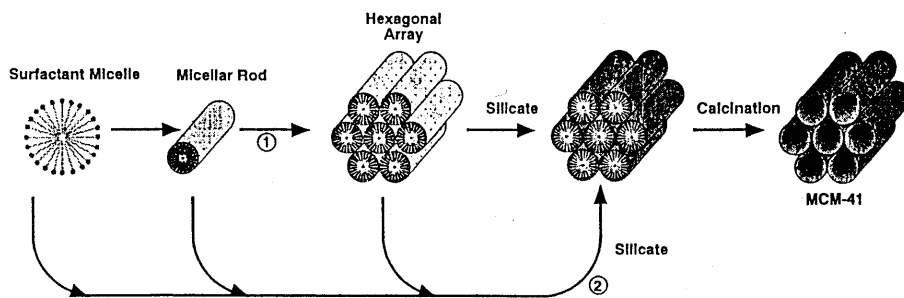
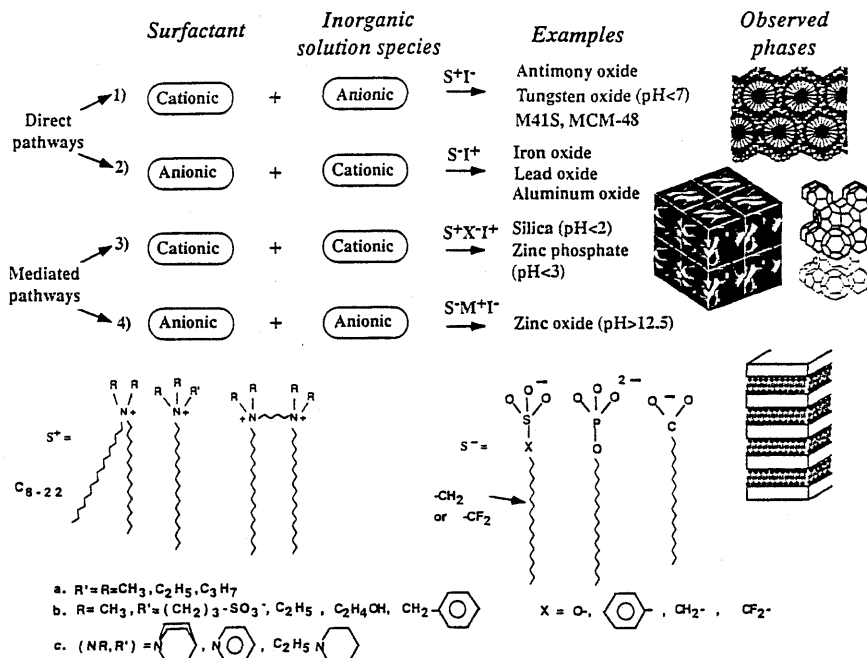


図 7 MCM-41 の生成スキーム<sup>9)</sup>

図8 様々な無機有機メソ構造体の生成スキーム<sup>27)</sup>

の酸化物イオンを用い、界面活性剤としてもアンモニウム塩だけでなく、アニオン性の硫酸塩など様々なものを用いて種々の無機-有機複合体が得られている<sup>27, 28)</sup>(図8)。反応は前項に述べたように、界面活性剤と無機種の相互作用で始まると考えられるため、その組み合わせから得られた複合体の生成方法を4つに分けて考えている。図8の1)および2)は界面活性剤(S)と無機種(I)の電荷が異なるもので、互いの静電引力により反応が開始されるので“Direct pathway”と命名している。MCM-41はこの pathway 1の代表例ということになる。3)および4)は界面活性剤と無機種の電荷が同じ場合で、界面活性剤と無機種の間に対イオン(ハロゲン化物イオン;  $X^-$ , アルカリ金属イオン;  $M^+$ )が介在することで相互作用が起こるものである。これは“Mediated pathway”と命名されている。

図8の pathway 1に従って、例えば無機種のイオンとして  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ , 界面活性剤にはATMAを用い、Hexagonal相が得られている。しかし複合体のテンプレートの除去については成功していない。また  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  とATMAからのLamellar相も報告されている。

pathway 2 ( $S^-I^+$ )では、 $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , 界面活性剤にアルキルスルホン酸塩を用い、Pbの場合Hexa-

gonal相とLamellar相が混在した複合体、Feの場合はHexagonal相、が得られている。どちらについてもテンプレートの除去は成功していない。

pathway 3の方法すなわち酸性条件下(1~3 M HCl or HBr)でカチオン性のケイ酸源を無機種としても複合体を得ている。Lamellar, Hexagonal, Cubic (Pm3n)相の複合体が得られている。同じく pathway 3により、リン酸亜鉛のLamellar相複合体が合成されている。pathway 4によりLamellar状酸化亜鉛あるいはAl酸化物複合体が合成されている。

このようにMCM-41のシリカ複合体・多孔体という枠を越えて、様々な無機-有機メソ複合体の合成が試みられており、幅広い分野への展開が期待される。

## 6. おわりに

本メソポーラス物質は、既存のマイクロポーラス結晶の応用とは異なる展開も考えるべきであろう。Beinら<sup>29~31)</sup>はMCM-41の孔中でのアニリン、アクリロニトリルの重合を報告している。ゼオライト中での包接結果とどのように異なるのか、また孔表面に存在するシラノール基をどのように活用すべきか興味深い課題は多い。最近 Mobil 社よりメ

ソポーラス物質のより詳細な結果を含む報告が連続して報告された<sup>82-84)</sup>が、今年に入っても報告が相次いでいる。組成、構造、合成法、メカニズム、異種元素の導入、他のメソ構造体の合成と制御、メソ孔の評価、機能発現、工業的応用にわたる広範囲での今後の研究の更なる進展が望まれる。

本稿作成にあたり、協力して頂いた大学院修士課程久保山剛史君に感謝します。(1995. 2. 24)

## 文 献

- 1) P. Behrens, *Adv. Mater.*, **5**, 127 (1992).
- 2) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda & C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 3) K. Beneke & G. Lagaly, *Am. Miner.*, **62**, 763 (1977).
- 4) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda & C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535 (1990).
- 5) S. Inagaki, Y. Fukushima & K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- 6) S. Inagaki, Y. Fukushima & K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 125 (1994).
- 7) C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao & M. E. Davis, *Microporous Mater.*, preprint.
- 8) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, & J. B. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 9) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, J. B. Higgins, & L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 10) O. Franke, G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, J. Starek & A. Zukal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 724.
- 11) P. J. Branton, P. G. Hall, & K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1257.
- 12) P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schuh & K. Unger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2965 (1994).
- 13) J. Rathousky, A. Zukal, O. Franke & G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2821 (1994).
- 14) C.-Y. Chen, H.-X. Li & M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 17 (1993).
- 15) M. Janicke, D. Kumar, G. D. Stucky & B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 243 (1994).
- 16) R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker & O. H. Ellestad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1493.
- 17) A. Corma, M. T. Navarro, & J. P. Parient, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 147.
- 18) A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente & F. Sanchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 69 (1994).
- 19) O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, J. Starek & A. Zukal, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 77 (1994).
- 20) P. T. Tanev, M. Chibwe & T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
- 21) K. M. Reddy, I. Moudrakovski & A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1059.
- 22) C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li & M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 27 (1993).
- 23) A. Moonier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke & B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- 24) V. Alfredsson, M. Keung, A. Moonier, G. D. Stucky, K. K. Unger & F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 921.
- 25) G. D. Stucky, A. Moonier, F. Schuth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke & B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **240**, 187 (1994).
- 26) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth & G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 27) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, & G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 28) U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, K. Unger & F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1387.
- 29) C.-G. Wu & T. Bein, *Chem. Mater.*, **6**, 1109 (1994).
- 30) C.-G. Wu & T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2269 (1994).
- 31) C.-G. Wu & T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994).
- 32) J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth & S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **6**, 1816 (1994).
- 33) J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson & E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2070 (1994).
- 34) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson & E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).

## Synthetic Chemistry of Mesoporous Materials with Uniform Mesopores

Kazuyuki KURODA

Department of Applied Chemistry, Waseda University

This review summarizes the recent developments of newly developed highly ordered mesoporous materials. The mesoporous materials derived from a layered polysilicate kanemite and so-called M41S family of mesoporous materials are presented from the viewpoint of synthetic chemistry. Reaction mechanisms, incorporation of various elements into frameworks, and other attempts related to these new materials are reviewed.

Key words: Mesoporous materials, Kanemite, MCM-41, Pore size, Inorganic-organic mesostructures, Surfactant.

## 《レポート》

Edith M. Flanigen 女史講演会  
— IZA AWARD 1994 受賞記念 —

日揮(株) 猪 俣 誠

UOP(元 UCC)の Edith M. Flanigen 女史は、“The Discovery Group”と呼ばれる Edith 合成チームをリードして、 $\text{AlPO}_4$ , SAPOs, MeAPOs, マイクロポーラスサルフェイドなど数々の新しいゼオライトをまさに“発見”してきた著名な研究者として知られている。これらのゼオライト科学分野での卓越した業績が認められて、これまでに第6回国際ゼオライト会議での第1回 Don Break Award を始めとして数々の Award を受賞してきた。1994年、ドイツの Garmisch-Partenkirchen で開催された第10回国際ゼオライト会議において制定された第1回 IZA Award が、Flanigen 女史の長年のゼオライト科学と学会への貢献に対して贈られた。しかし、この IZA Award には次のソウルで開催される第11回国際ゼオライト会議までの間に、“The recipient is committed to serve as an ambassador for the IZA to the world zeolite community to educate other scientists molecular sieves”という ambassadorial tour が課せられ、その1回目の訪問先が、日本、マレーシア、オーストラリア、ニュージーランドとなった。

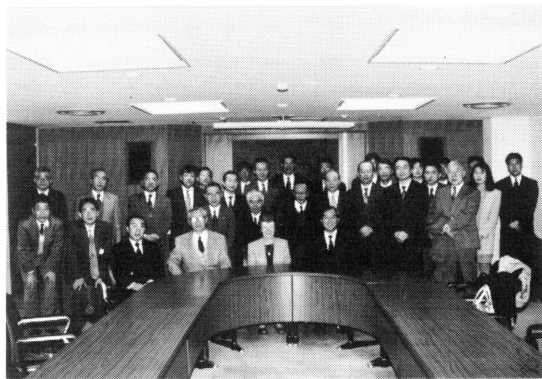
ところが連絡を受けた訪問日の2月22日～25日は、準備期間が短いうえに大学では年度末の忙しい最中であったために、急拠ゼオライト研究会の主催のもとで、日揮グループ(日揮、日揮ユニバーサル、触媒化成工業)とユニオン昭和(株)が後援することになった。ともかく、御多忙中の乾教授(京大)と何回か連絡を取り合って、講演日が2月23日(木)と決まったのが10日前であった。この短い準備期間と当社の狭い会議室のために、ゼオライト研究会の会員の皆様全員に案内を差し出すことができなかった。

このような状況の中で参加人数が心配されたが、多忙の中、乾教授、小野教授(東工大)、鈴木教授(東大・生産研)をはじめ、企業を中心に40名の方々に参加して頂き、狭い会議室は益々狭くなった。当日の朝、Flanigen 女史から時差ぼけで3時間の睡眠時間しかとっていないと聞いて2時間の講演が心配されたが、実際に始まるとすすめた椅子にも座らず

約90分間、ゼオライトの歴史、 $\text{AlPO}_4$ , SAPO4, マイクロポーラスサルフェイドから最近の1.5～40 nm の細孔径を有するメソポーラスモレキュラーシーブやチタノシリケートの紹介、最後に ambassador としての IZA の活動報告まで実に熱意ある講演であった。

Si/Al 比の高い ZSM-5 と Al や Si に代わって P, Ge, S のような元素を骨格に組み込んだ  $\text{AlPO}_4$ , Sulfide シリーズの出現は、ゼオライトの合成研究や用途開発に大きなインパクトを与え、多くの触媒研究者が新ゼオライトの出現を夢みて水熱合成に取り組んだ。私もその一人であるがその功労者である Flanigen 女史の講演を間近に聴講できたことは幸いであった。最後に乾教授は、お礼の言葉の中で「これから後進の指導・教育に尽力されることを期待します」と述べていられたが、今後とも是非このような ambassador 活動を通してゼオライト研究者に新たな discover の夢を与えてもらいたいものである。

最後に乾教授、小野教授ならびにゼオライト研究会の理事の方々に御協力頂き心から御礼を申し上げます。また、ユニオン昭和(株)、日揮ユニバーサル(株)、触媒化成工業(株)には講演や滞在のために一方ならず御援助を頂きました。





## 文献紹介

Tschernichite (ゼオライト- $\beta$ 構造のAlを多く含む天然ゼオライト) の性状

Properties of tschernichite, the aluminium-rich mineral analog of zeolite beta

R. Szostak, K. P. Lillerud and M. Stöcker, *J. Catal.*, **148**, 91 (1994).

天然ゼオライトで、触媒としても重要なゼオライト- $\beta$ のAl-リッチな構造体であるTschernichiteの物理性状と水熱性状についての検討。TschernichiteのNH<sub>4</sub>型は、900°Cという高温でも熱的に安定であるが、これはY型ゼオライトなどとはおおきな違いである。合成ゼオライトの $\beta$ のように、このゼオライトは水蒸気処理で容易に脱アルミニウムが起る(1h, 100%水蒸気, 550°C)。水蒸気処理後で結晶性は30%低下するものの、Tschernichiteは大孔径での吸着性能は保った状態である。脱アルミニウムによりその骨格は、脱アルミニウムされたY型より高シリカとなり、合成の $\beta$ と同等の性状を示す。脱アルミニウムされたTschernichiteの<sup>29</sup>Si-NMR, 骨格のIR, およびイソプロピルアミンは合成の $\beta$ と類似していることが確認された。

(中田)

MCM-41 結晶性アルミノシリケートの酸性質と安定性

Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates

A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro and P. Pariente, *J. Catal.*, **148**, 569 (1994).

異なるSi/Al比のMCM-41を合成しそれらの安定性と酸性質の特性把握を行った。合成直後のMCM-41のAlはすべて4配位で骨格の形成に与かっているが、空気中または窒素雰囲気での熱処理で容易に脱アルミニウムされる。焼成後のMCM-41は、USYゼオライトと比較して中程度の酸強度を示した。窒素雰囲気下での焼成によれば構造的なあるいは酸特性が向上した。また、水熱合成時のアルミナ源としてCatapal(アルミン酸ソーダ)を用いれば熱的安定性とそれが関係してより強い酸性を付与することができることを示唆。

(中田)

金属を含まないH-ZSM-5ゼオライトによる高水素圧下でのn-ヘプタンのクラッキング

Cracking of *n*-heptane on metal-free H-ZSM-5 zeolite at high hydrogen pressure

J. Meusinger, J. Liers, A. Mösch and W. Reschetilowski, *J. Catal.*, **148**, 30 (1994).

金属元素を含まないH-ZSM-5による水素存在下でのn-ヘプタンのクラッキングに関する検討。ある一定の条件下ではクラッキングと水素化を同時に進行させることができる。また水素の存在の有無によっては、その生成物分布(生成物の炭素数)はヘプチルカルベニウムイオンの単なるC-C結合の切断では説明できなく、2分子クラッキング・メカニズムに起因する。しかし、飽和反応生成物の相対量は水素分圧に依存した。これは、水素移行反応と直接水素化で説明される。アルケンの水素化はコーク生成を抑制するかまたは(および)酸性をもたないサイトの数を制御する。クラッキングの反応速度は水素分圧の上昇に伴い増大し、それは見かけ1次反応で整理される。ヘプタンのクラッキングの見かけの活性化エネルギー(70+2kJ/mol)は水素分圧に依存しないことがわかった。

(中田)

合成ガス反応におけるロジウムイオン交換Na-Xゼオライトのin situ FTIR

In situ FTIR spectroscopy on rhodium-exchanged NaX zeolite with different metal dispersion during syngas reaction

A. Martin, D. Gutschick, N. I. Jaeger, G. Schult-Ekloff, H. Miessner and B. Lücke, *Catal. Lett.*, **27**, 119 (1994).

COの水素化反応におけるNaXゼオライト上のRhの異なる粒子サイズに対し選択性が異なる理由を検討するために、in situ FTIRを応用。COの存在下、プロトン共存のRh(0)の酸化により形成されたRh(I)中心をもつジカルボニル種のみならず、金属Rh上にリニア型あるいはブリッジ型で吸着したいくつかの分子状COが観察された。さらに未反応フォーマイト、アセテート、およびカーボネート種が反応の副生成物として生成した。オキシジェネート、特にメタノールへの高選択性の理由が、微量のRh結晶の存在下での多重結合型COの存在で説明され

た。低温で形成された多重結晶型 CO は高温では高反応性のホルミル種へと転化し、メタノールへと水素化された。(中田)

#### ゼオライト細孔内に取り込んだマンガン錯体によるアルケンの選択的酸化

Zeolite-encapsulated Mn(II) complexes as catalysts for selective alkene oxidation

Peter-Paul Knops-Gerrits, Dirk De Vos, Frederic Thibault-Starzyk and Pierre A. Jacobs, *Nature*, **369**, 543 (1994)

マンガンのビピリジン錯体は、アルカン及びアルケンの酸化に活性を示すが、溶液中で過酸化水素の分解が起こるなどの問題点も多い。そこで、ゼオライト X, Y のスーパーケージ内に  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$  錯体を取り込んだところ、自動酸化、過酸化水素の分解などの競争反応を起こすことなく、アルケンの選択的酸化のみを進めることができた。また、シクロアルケンの酸化を行うと、エポキシ化に続き、酸触媒反応である開環、炭素-炭素結合の開裂が起こり、アルケンジオールおよび酸が生成した。これらの反応は、反応条件とゼオライトの酸性を変えることにより制御できる。(辰巳)

#### シリカのみからなるベータ型ゼオライトの合成

Synthesis of All-silica Zeolite Beta

Jan C. van del Waal, Marcello S. Rigutto and Herman van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **10**, 1241 (1994)

12員環の3次元細孔を持つ $\beta$ 型ゼオライトは、これまでアルミを含んだものしか合成されていなかった。本研究では、ジベンジルジメチルアンモニウムヒドロキサイドを型剤として使用することにより、アルミの代わりにホウ素を同型置換した、アルミを

含まない $\beta$ 型ゼオライトの合成に成功した。さらに、非常に疎水性の強いシリカのみからなる $\beta$ 型ゼオライトも得ることができた。このシリカライト- $\beta$ は、アルカリ金属の存在により結晶化が妨げられ、ZSM-5, ZSM-12の相が共に生成してしまう。

ボロシリケート- $\beta$ においては、細孔内に残存した型剤を除去するために乾燥空气中で焼成すると、ホウ素が骨格から抜け、結晶化度が低下するが、アセトン洗浄をし、1%のオゾンを含む酸素雰囲気下、110°Cで焼成することにより結晶化度の低下が抑えられる。XRD,  $^{11}\text{B}$  MAS NMRの結果より、ホウ素が骨格中に導入されていることが確認された。

(辰巳)

#### VS-12: ZSM-12の構造を持つバナジウムシリケート

VS-12: A Novel Large-pore Vanadium Silicate with ZSM-12 Structure

Kondam Madhusudan Reddy, Igor Moudra-kovski and Abdelhamid Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **12**, 1491 (1994)

型剤として4, 4'-トリメチレンビス(ジメチルピペリジウム)ヨウ化物、ケイ素源にフュームドシリカ、バナジウム源に硫酸バナジルを使用して、12員環の1次元細孔を持つZSM-12の構造にバナジウムを導入したバナジウムシリケート(VS-12)を合成した。ESR, NMRから、バナジウムは骨格中で非常に高分散に、かつ安定に $\text{V}^{4+}$ として存在し、焼成により $\text{V}^{5+}$ に変化することがわかった。さらに、このVS-12は、過酸化水素を酸化剤とした、フェノールのカテコール、ヒドロキノンへの酸化(約2:1)の他、分子サイズの大きなナフトールの水酸化にも活性を示した。(辰巳)



## ZEOLITES (目次)

## Vol. 15, No. 1 (1995)

## PAPERS

Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite A. Corma, C. Corell, and J. Pérez-Pariente	2
<i>In situ</i> e.s.r. monitoring of the coordination and oxidation states of copper in Cu-ZSM-5 up to 500°C in flowing gas mixtures: 1. Interaction with He, O <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , and H <sub>2</sub> O A. V. Kucherov, J. L. Gerlock, H.-W. Jen, and M. Shelef	9
<i>In situ</i> e.s.r. monitoring of the coordination and oxidation states of copper in Cu-ZSM-5 up to 500°C in flowing gas mixtures: 2. Interaction with CH <sub>4</sub> and CO A. V. Kucherov, J. L. Gerlock, H.-W. Jen, and M. Shelef	15
Determination of the ordered distribution of aluminum atoms in a zeolitic framework. Part II T. Takaishi, M. Kato, and K. Itabashi	21
Large AlPO <sub>4</sub> -5 crystals by microwave heating I. Girnus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau, and J. Caro	33
Monte Carlo simulation of xenon adsorption with dealumination of an idealized mordenite structure S. S. Nivarthi, P. R. Van Tassel, H. T. Davis, and A. V. McCormick	40
Measurement of diffusion in small 5A zeolite crystals using a wall-coated capillary column M. P. F. Delmas, C. Cornu, and D. M. Ruthven	45
Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling C. Kosanović, A. Čížmek, B. Subotić, I. Smit, M. Stubičar, and A. Tonejc	51
Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays D. Zhao, Y. Yang, and X. Guo	58
Modelization of experimental isotherms of <i>n</i> -alkanes in NaX zeolite M. Tarek, R. Kahn, and E. C. de Lara	67
Synthesis and characterization of ZSM-48 in the pure solid system R. Li, W. Fan, J. Ma, B. Fan, and J. Cao	73
The interaction of vanadium and nickel in USY zeolite S.-J. Yang, Y.-W. Chen, and Chiuping-Li	77

## Vol. 15, No. 2 (1995)

## PAPERS

Synthesis and characterization of high-silica EMT and FAU zeolites prepared in the presence of crown-ethers with either ethylene glycol or 1,3,5-trioxane T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J. L. Guth, and P. Schulz	90
Hydroisomerization and hydrocracking on <i>n</i> -hexane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts J. M. Campelo, F. Lafont, and J. M. Marinas	97
Synthesis and structure of a new cobalt-containing aluminophosphate N. Zabukovec, L. Golič, P. Fajdiga, and V. Kaučič	104
The platinum agglomeration in the {111}-twin planes of the zeolite FAU V. Alfredsson, O. Terasaki, Z. Blum, J.-O. Bovin, and G. Karlsson	111
Study of SAPO-5 obtained from surfactant-containing gels: Part 1. Crystallization parameters and mechanism of Si substitution M. J. Franco, A. Mifsud, and J. Perez-Pariente	117
Adsorption of gaseous <i>p</i> -xylene and <i>m</i> -xylene on NaY, KY, and BaY zeolites: Part 1. Adsorption equilibria of pure xylenes J.-P. Bellat, M.-H. Simonot-Grange, and S. Jullian	124
<sup>13</sup> C and <sup>29</sup> Si n.m.r. characterization of silicalite-1, silicalite-2, and highly siliceous ZSM-48 zeolites containing tetraalkylammonium bromide, hexamethonium bromide, and diaminododecane, in the presence of fluoride ions A. Fonseca, J. B. Nagy, N. El Hage-Al Asswad, G. Demortier, R. Mostowicz, and F. Crea	131
Synthesis of LEV-type zeolite from aqueous nonalkaline fluoride from nonalkaline fluoride aluminosilicate gels P. Caullet, L. Delmotte, A. C. Faust, and J. L. Guth	139
Adsorption of <i>p</i> -ethyltoluene in H-ZSM-5 zeolite behavior in long-term observations A. Zikánová and M. Derewinski	148

A SEM/EDX study of the cobalt distribution in CoAPO-type materials C. U. de Navarro, F. Machado, M. López, D. Maspero and J. Perez-Pariente	157
A new template for the synthesis of titanium silicalites with the ZSM-48 structure A. Tuel and Y. B. Taârit	164
The effect of the metal substrate composition on the crystallization of zeolite coatings V. Valtchev and S. Mintova	171
The study of nickel-deposited USY zeolites by f.m.r. L.-X. Tao, F.-M. Zhang, D.-F. Li, and L.-B. Zheng	176

## MICROPOROUS MATERIALS

### CONTENTS

Vol. 3 Nos. 4-5

JANUARY 1995

Temperature-programmed desorption-diffusion of ammonia in molecular sieves. V. ZSM-5 zeolite L. Forni, F.P. Vatti and E. Ortoleva	367
Para-selectivity of SAPO-5 and mordenite catalysts in the alkylation of cumene with 2-propanol K.-H. Chung, T. Komatsu, S. Namba and T. Yashima	377
Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites. II. Copper ion-exchange equilibria M.A. Keane	385
Verification and quantitative determination of a new type of Brønsted acid sites in H-ZSM-5 by $^1\text{H}$ magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy E. Brunner, K. Beck, M. Koch, L. Heeribout and H.G. Karge	395
Unexpectedly low translational mobility of methane and tetrafluoromethane in the large-pore molecular sieve VPI-5 J. Kärger, W. Keller, H. Pfeifer, S. Ernst and J. Weitkamp	401
High-resolution electron microscopy characterization of SSZ-25 zeolite I.Y. Chan, P.A. Labun, M. Pan and S.I. Zones	409
Physical properties of sol-gel aluminosilicates S.D. Jones, T.N. Pritchard and D.F. Lander	419
X-Ray absorption spectroscopic study on the structure and crystallization of Ga-containing MFI-type zeolites P. Behrens, H. Kosslick, Vu.A. Tuan, M. Fröba and F. Neissendorfer	433
MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials R. Schmidt, M. Stöcker, E. Hansen, D. Akporiaye and O.H. Ellestad	443
Molecular design of carbon nanotubes for the separation of molecules H. Takaba, M. Katagiri, M. Kubo, R. Vetrivel and A. Miyamoto	449
Characterization and removal of extra lattice species in faujasites M. Stockenhuber and J.A. Lercher	457
Catalyst deactivation of high-silica HZSM-5 in the Beckmann rearrangement reaction of cyclohexanone oxime T. Takahashi, M. Nishi, Y. Tagawa and T. Kai	467
Synthesis of large optically clear silicoaluminophosphate crystals with AFI structure D. Demuth, G.D. Stucky, K.K. Unger and F. Schüth	473
Synthesis of aluminum phosphate molecular sieves using cobalticinium hydroxide K.J. Balkus, Jr., A.G. Gabrielov and S. Shepelev	489
Solid-state $^{23}\text{Na}$ , $^{139}\text{La}$ , $^{27}\text{Al}$ and $^{29}\text{Si}$ nuclear magnetic resonance spectroscopic investigations of cation location and migration in zeolites LaNaY M. Hunger, G. Engelhardt and J. Weitkamp	497
Zeolite synthesis from tetraalkylammonium silicate gels C.S. Gittleman, S.S. Lee, A.T. Bell and C.J. Radke	511
Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model A. Saito and H.C. Foley	531
High-resolution nitrogen and argon adsorption on ZSM-5 zeolites: effects of cation exchange and Si/Al ratio A. Saito and H.C. Foley	543
Comparative electron spectroscopy for chemical analysis and nuclear magnetic resonance analysis of high-surface area materials: zeolites T.L. Barr	557
Preparation of an A-type zeolite film on the surface of an alumina ceramic filter T. Masuda, H. Hara, M. Kouno, H. Kinoshita and K. Hashimoto	565
Absorption of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Y and ZSM-20 zeolites: textural properties of thermally decomposed products J. Pires, M. Brotas de Carvalho, F. Ramôa Ribeiro and E.G. Derouane	573
Measurement of intracrystalline diffusion in NaX zeolite by capillary column gas chromatography M.P.F. Delmas and D.M. Ruthven	581

*Short communication*

Shape-selective ethylation of biphenyl over a highly dealuminated H-mordenite

X. Tu, M. Matsumoto, T. Maeda, Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota and J.-H. Kim..... 593

**Vol. 3 No. 6****MARCH 1995**

Synthesis and characterization of a controlled-micropore-size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell

Z. Hu and E.F. Vansant..... 603

Ethene adsorption and reaction on some zeolites and pillared clays

S. Bodoardo, R. Chiappetta, F. Fajula and E. Garrone..... 613

Zeolite synthesis in unstirred batch reactors. I. Nuclear magnetic resonance imaging of non-uniform pre-mixing

E.N. Coker, P.S. Hees, C.H. Sotak, A.G. Dixon, R.W. Thompson and A. Sacco, Jr. .... 623

Zeolite synthesis in unstirred batch reactors. II. Effect of non-uniform pre-mixing on the crystallization of zeolites A and X

E.N. Coker, A.G. Dixon, R.W. Thompson and A. Sacco, Jr. .... 637

Temperature-dependent lineshape of <sup>1</sup>H magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of acidic hydroxyl groups in zeolites

T. Baba, Y. Inoue, H. Shoji, T. Uematsu and Y. Ono..... 647

Characterization of transition metal-impregnated La-Al complex oxides for catalytic combustion

J.K. Suh, B.-H. Ha, S.-Y. Jeong, J. Koh and J.M. Lee ..... 657

Intrazeolite organometallics. Pentamethylcyclopentadienyl rhodium complexes

K.J. Balkus, Jr. and K. Nowinska..... 665

X-Ray photoelectron spectroscopic studies of the Fermi edge and oxygen stability of 1-2-3 superconducting systems

L.M. Chen, T.L. Barr, A.R. Krauss, Y.L. Liu, D. Gruen and A. Yen..... 687

*Short communication*

Synthesis and characterisation of hexagonal Y (EMT) and cubic Y (FAU). Effect of template and fluoride ions on the zeolite product

K. Karim, J. Zhao, D. Rawlence and J. Dwyer..... 695

## お知らせ

## 第11回ゼオライト研究発表会

「第11回ゼオライト研究発表会」を下記要領で、愛媛県松山市の松山市総合コミュニティーセンターで開催いたします。訪れる機会が少ない、四国の奥座敷といわれる松山で、天然体および合成体のゼオライト類縁物質の基礎と応用の新たな展開を志向します。充実した研究発表と活発な討論の場に多数の研究者・技術者が参加されることを期待します。この機会に奮ってご参集下さい。

**主 催** ゼオライト研究会

**共催等**(含依頼中、順不同) 化学工学協会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、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9日(木)、10日(金)

**会 場** 松山市総合コミュニティーセンター(愛媛県松山市湊町7丁目5番地、JR・松山駅から徒歩6分、伊予鉄・市駅から徒歩10分、市内電車・大手町停留所から徒歩4分)

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

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

**講演申込締切** 7月31日(月)(今回は締め切りが早めですご注意ください。FAXでも可能です。)

**講演申込** 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの区別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、つぎの分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、FAX番号)を任意の用紙に記入し下記宛にご郵送願います(FAX可)。

**申込先** 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科小野研究室 ゼオライト研究発表会係、TEL 03-5734-2123、FAX 03-5734-2878

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

**予稿原稿締切** 10月13日(金)(8月下旬に執筆要領をお送りします。)

**懇親会** 11月9日(木) 講演終了後、松山全日空ホテル(予定)にて。会費5,000円(学生2,000円)の予定。

**問い合わせ先** 〒790-77 松山市文京町3 愛媛大学工学部応用化学科 ◎山口 力(TEL 0899-24-7111、内線3711、FAX 0899-23-0672)、〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科 馬場俊秀(TEL 03-5734-2625)、〒169 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科 余語克則(TEL 03-3203-4141、内線73-3316)、早稲田大学理工学部資源工学科 山崎淳司(TEL 03-3203-4141、内線73-3215)

## 旅費援助候補者の応募について

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

## 一記一

**応募資格** 若手の本研究会個人会員または学生会員で講演をおこなう方。援助額 往復旅費実費、ただし、4万円が上限です。採用人数 約5名を予定。

**応募要領** B5用紙1枚に氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(7月31日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表会係宛ご提出下さい。



## ゼオライトフォーラム(講演会)

### ー工業的利用の新しい展開ー

主催 ゼオライト研究会

期日 平成7年9月22日(金)

場所 千代田化工建設(株) 横浜本店 2号館  
 レクチャーホール 横浜市鶴見区鶴見中央2-12-1 TEL 045-521-1231(代)  
 (JR京浜東北線鶴見駅または京浜急行京浜鶴見駅よりいずれも徒歩8分)

ゼオライトや粘土鉱物の工業的な利用技術にはそれぞれに歴史的変遷があります。そして基礎研究の進歩によりゼオライトや粘土鉱物の姿・形がより一層明らかになるのに伴い、技術面での新しい展開が着実にみられます。今回のフォーラムでは、触媒反応・分離・脱臭など工業的にあるいは民生面で重要な技術に関して、マテリアルのサイエンスとテクノロジーの両面から、各企業の第一線の方々にご講演いただきます。

プログラム(仮題を含む)

10:00~10:10 開 会

10:10~11:20 新規脱臭剤ーミズカナイト

水澤化学工業・研究部長 佐藤悌治氏

11:20~12:30 工業触媒としてのゼオライトの将来への展望

触媒化成工業・取締役企画本部長 西村陽一氏

13:40~14:50 ゼオライトによる新しい触媒反応

ダイヤリサーチ・刊行情報室部長 大竹正之氏

15:10~16:20 合成スメクタイトの新しい展開

東北工業技術研究所・

無機素材研究室長 鳥居一雄氏

16:20~17:30 エンジニアリング企業のゼオライトに寄せる期待

千代田化工建設・取締役研究所長 中村宗和氏

17:30~17:40 閉 会

17:50~ 懇親会(講演会場近く、ビーヘルシープラザ内Chikoにて)

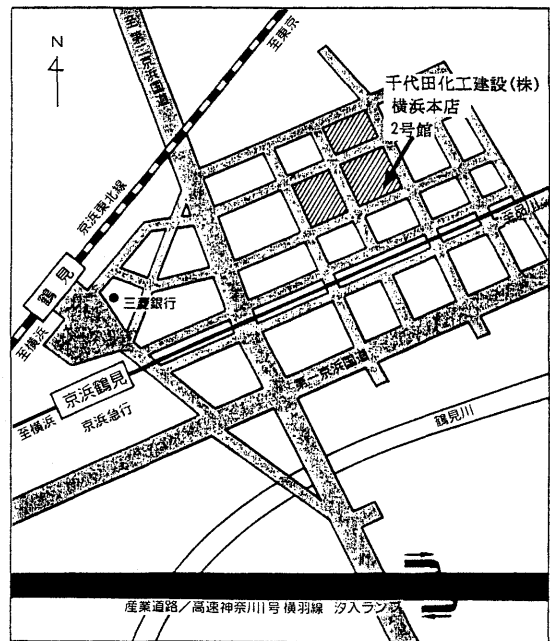
講演会参加費(講演資料代含む。当日申し受けます。)

一般: 5,000円 学生: 1,000円

懇親会費 一般: 3,000円 学生: 無料

参加申し込み方法

葉書またはFAXにて ①氏名, ②所属, ③連絡先(住所, 電話およびFAX), ④講演会/懇親会参加の有無を明記の上, 9月1日(金)まで下記にお申し込み下さい。



申し込み先/連絡先

〒221 横浜市神奈川区守屋町3-13

千代田化工建設(株) 総合研究開発センター  
 中田真一

TEL 045-441-1265 FAX 045-441-1339

## 第15回表面科学セミナー

### 環境触媒と表面科学

主催 日本表面科学会

協賛 ゼオライト研究会ほか

近年、窒素酸化物、フロン、二酸化炭素など環境汚染物質が大きな社会問題となっており、その対策として高性能の固体触媒の開発の重要性がますます高まっている。しかしながら各種の触媒に求められる性能は極めて厳しいものでありその実用化は容易ではない。新たな触媒の設計・調製過程での複雑な諸条件の制御のために表面科学的なアプローチが非常に重要な役割を果たすことが期待される。本セミナーではこのような各種環境触媒開発の現状と問題点を明らかにし、今後表面科学の果たすべき役割についてわかりやすく議論する。

日時 平成7年6月29日(木)~30日(金)

会場 総評会館2F 東京都千代田区神田駿河台3-2 TEL 03-3253-1771

(JR「御茶ノ水」駅下車, または地下鉄千代

田線「新御茶ノ水」駅下車，B3 出口前)

参加定員 100名

申込締切 6月15日(木)

申込及び問い合わせ先 〒113 東京都文京区本郷2

-40-13 本郷コーポレーション402 日本表面

科学会 第15回表面科学セミナー係

TEL 03-3812-0266 FAX 03-3812-2897

## 第4回イオン交換講習会

(初心者のための「イオン交換」6講)

主催：日本イオン交換学会

協賛：ゼオライト研究会ほか

日時：平成7年6月29日(木) 9:30~17:15

場所：東京工業大学百年記念館フェライト会議室

(東京都目黒区大岡山2-12-1)

講演題目：

### I. イオン交換樹脂

9:30~10:40 (1) イオン交換樹脂の基礎

齊藤恭一 (千葉大学)

10:40~12:00 (2) イオン交換樹脂の性能評価法

と使い方

板垣孝治 (三菱化学)

### II. イオン交換膜

13:00~14:00 (1) イオン交換膜の性能評価法

谷岡明彦 (東京工業大学)

14:00~15:00 (2) イオン交換膜のプロセス実験法

川原拓夫

(旭硝子エンジニアリング)

### III. 無機イオン交換体

15:15~16:15 (1) 無機イオン交換体のイオン交

換除去特性

三宅道博 (群馬大学)

16:15~17:15 (2) 層状ケイ酸塩の取り扱いと利用

森川 豊 (東京工業大学)

参加費：会員(協賛学会を含む) 10,000円，

学生 1,000円，非会員 15,000円

(テキスト代を含む)

予約申込締切：6月22日(木)(定員100名)

参加申込方法：B5用紙に①氏名②会員番号(主催  
学会会員)または所属学協会名(協賛学協会会員)

③勤務先，職名，④連絡先所在地，所属部課，⑤  
連絡先電話番号，FAX番号をお書きの上，郵便ま  
たはFAXにて下記までお送り下さい。

申込先：〒194 東京都町田市東玉川学園3-3165，

昭和薬科大学分析化学研究室内 イオン交換講習  
会係 (TEL/FAX 0427-21-4510(自動切替))

参加費支払方法：郵便振替 加入者番号：00100-6  
-705954，加入者名：イオン交換講習会係(企業  
の方は参加者の個人名を明記して下さい)

## 最近の公開特許から

### 国内特許

- 6-319382: 構造物表面の緑化方法 (有吉隆幸)  
6-319948: 排気ガス処理装置 (東レ)  
6-319949: 排気ガス処理装置 (東レ)  
6-319950: 固体還元剤を用いる排煙脱硝方法および装置 (バブコック日立)  
6-319953: 窒素酸化物浄化法 (日立製作所)  
6-319954: 脱硝方法 (明電舎)  
6-319987: 示温剤のカプセル化の方法 (六崎剛直)  
6-320005: パラフィンのアルキル化触媒 (アンスト, フランセ デュ ペトロール)  
6-320006: 窒素酸化物接触還元用触媒 (石油産業活性化センター, コスモ石油, 堺化学工業)  
6-320007: 排ガス浄化触媒および窒素酸化物の浄化方法 (東レ)  
6-320008: 窒素酸化物接触還元用触媒 (石油産業活性化センター, コスモ石油, 堺化学工業)  
6-320135: プラスチック等資材の減容装置 (出雲造機)  
6-321524: 石炭灰の改質方法 (新日本製鉄)  
6-321525: 改質石炭灰の製造方法 (新日本製鉄)  
6-321526: 石炭灰の改質方法およびその装置 (新日本製鉄)  
6-321527: 合成ゼオライト薄膜の形成方法 (エヌオーケー)  
6-321528: 改質石炭灰の造粒方法 (新日本製鉄)  
6-321529: 改質石炭灰のイオン交換造粒法 (新日本製鉄)  
6-321530: 膜状合成ゼオライトおよびその製造法 (エヌオーケー)  
6-321609: 調湿用建材の製法 (鹿島建設)  
6-321704: 水面施用農薬製剤 (北興化学工業)  
6-321819: トリクロロエチレン中の安定剤の除去方法 (昭和電工)  
6-321822: パラジクロロベンゼンの製造方法及び核塩素化反応用触媒 (日本軽金属)  
6-321925: ラクトン類の製造方法 (東ソー, 相模中央化学研究所)  
6-321993: 血管内皮細胞増殖抑制因子及びその製造方法 (佐藤 威)  
6-322204: 塩素含有樹脂組成物 (東洋化学)  
6-322612: 徐放性芯鞘型複合繊維 (クラレ)  
6-324049: 過マンガン酸塩を吸着した固体粒子支持体 (スペルコ INC)  
6-327356: 病原菌防除効果を有する芝草用の微生物資材 (日清製粉)  
6-327922: ゼオライトを利用したエアフィルタ (東神エンジニアリング)  
6-327939: オゾン脱臭用触媒およびその製造方法 (松下電器産業)  
6-327943: 脱硝処理方法 (三菱重工業)  
6-327967: ハニカム状吸着体 (松下電器産業)  
6-327968: HFC-32, HFC-152 a 用乾燥剤 (ユニオン昭和)  
6-327977: オゾン分解用触媒 (松下電器産業)  
6-327978: 排気ガス浄化用触媒 (本田技研工業)  
6-327980: 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, 堺化学工業)  
6-329187: 切花用包装袋 (伏見樹脂)  
6-329564: ジメチルナフタレン類の製造方法 (大阪瓦斯)  
6-329577: 低級脂肪族ケトンから低級脂肪酸を製造する方法 (千代田化工建設)  
6-329596: エステル化合物の製造法 (宇部興産)  
6-329597: クロロギ酸エステルの分解方法 (宇部興産)  
6-329602: 水酸化第四級アンモニウム水溶液の製造方法 (三菱瓦斯化学)  
6-329610: 高純度アセトニトリル及び粗アセトニトリルの精製方法 (旭化成工業)  
6-330055: 軽質炭化水素の転化法 (旭化成工業)  
6-330285: 銀系無機抗菌性薄膜の作製方法及び銀系無機抗菌材 (徳島県, 東亜合成化学工業)  
6-330481: セルロース性繊維若しくは繊維材料の捺染物又は浸染物の洗浄方法 (チバ ガイギー AG)  
6-331233: ヒートポンプ装置 (ダイキン工業)  
6-331792: 放射性廃液の処理方法 (東芝)  
6-334254: レーザ発振装置 (日本電気)  
6-335618: アンモニア分解方法 (三菱重工業)  
6-336479: ハロゲン化無水フタル酸の製造法 (三菱化成)

- 6-336595: 電気粘性流体 (日産自動車)
- 6-339612: 精製方法及びその装置 (ビー オー シー グループ PLC)
- 6-340036: 食品容器用包装材料及びその製造方法 (五洋紙工)
- 6-340413: 無機質多孔体及びその製造方法 (日鉄 鉱業)
- 6-340416: シリカ及び場合によっては四価元素の配化物を基材とするゼオライトの製造法 (ローヌ プーラン シミ)
- 6-340417: ゼオライト組成物の製造方法 (三菱重工業)
- 6-340516: 有害生物忌避精油及び改質有害生物忌避精油 (奥山順子)
- 6-340517: 細菌感染防止材の製造方法 (金子重雄, 本多幸三郎)
- 6-340561: アリルジェミナルジハロゲン化合物の転位方法 (ダウ エランコ)
- 6-340704: 重合用触媒及び重合体の製造方法 (出光興産)
- 6-340894: 織物への無機沈着物の沈着の減少方法 およびこの方法に用いる洗剤組成物 (アウシモン ト SPA, セレスター ホールディング BV)
- 6-341694: 乾燥剤空間空調制御システム及びその方法 (アイ シー シー テクノロジーズ INC)
- 6-342669: 燃料電池発電装置 (松下電器産業)
- 6-343680: 空間用消臭剤及び空間の消臭方法 (西村不動産研究所)
- 6-343821: 集塵機用気体清浄材及び脱臭集塵方法 (新日本製鉄)
- 6-343829: 排気ガス浄化方法及びそれに用いられる触媒 (花王)
- 6-343830: 排気ガス浄化方法及びそれに用いられる触媒 (花王)
- 6-343831: 排気ガス浄化方法及びそれに用いられる触媒 (花王)
- 6-343867: 芳香族炭化水素の製造方法およびその触媒 (ジャパンエナジー)
- 6-343868: 脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 6-343869: 排気ガス浄化用触媒 (本田技研工業)
- 6-345613: 有害動物忌避剤 (北興産業, 保土谷化学工業)
- 6-345677: シクロヘキシル基を含有するグリコールエーテル (旭化成工業)
- 6-345889: 熱可塑性樹脂発泡体の製造方法 (積水化学工業)
- 6-346062: 軽質炭化水素の接触変換方法 (旭化成工業)
- 6-346063: 軽質炭化水素の接触変換法 (旭化成工業)
- 6-349323: 導電ペースト (日立化成工業)
- 7-38: ゴルフ場の芝地管理方法 (サニックス)
- 7-175: 線虫類の培養装置 (久保田鉄工)
- 7-299: まな板 (長谷川化学工業)
- 7-743: 吸着剤およびその吸着剤を用いる窒素酸化物の除去方法 (田熊総合研究所)
- 7-745: ガス分離 (ビー オー シー グループ PLC)
- 7-754: 超低露点空気発生装置 (高砂熱学工業)
- 7-814: 収着剤 (ジュー ト ヒエミー AG)
- 7-825: 複合触媒及び炭素原子数 2~12 の炭化水素の芳香族化にその触媒を使用する方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 7-826: ハロゲン, 貴金属及び少なくとも一つの追加金属を包む複合触媒, 及び炭素原子数 2~12 の炭化水素の芳香族化にその触媒を使用する方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 7-827: 窒素酸化物の除去触媒 (日本石油, 武田薬品工業)
- 7-828: 炭化水素類の改質用触媒 (日板研究所)
- 7-950: 浄水器の浄水システム (東京窯業, 明智セラミックス)
- 7-971: 廃液の処理方法及び装置 (吉川塩ビ工業所) 浅田 顕)
- 7-995: 水の濾過活性方法およびその装置 (アサヒ 浄水工業)
- 7-1944: 自動車客室の暖房方法とその装置 (ベール GMBH ウント CO, メルセデス ベンツ AG)
- 7-2543: ガラス板の保管または運搬方法 (旭硝子)
- 7-2614: 土壌病害防除資材 (有機質肥料生物活性利用技術研究組合)
- 7-2707: 特別な触媒の存在下における, 分子あたり 5~9 個の炭素原子を有する炭化水素の芳香族化方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 7-2715: p-フクソンの製造方法及びパラジヒドロキシル化芳香族化合物の製造におけるその使用 (ローヌ プーラン シミ)
- 7-2740: メチルアミン類の製造方法 (三井東圧化学)

- 7-2830: 含酸素環状化合物の製造方法 (工業技術院長, 地球環境産業技術研究機構, 凸版印刷, ダイセル化学工業)
- 7-3254: 掘削流体用組成物 (テルナイト)
- 7-3272: 結晶性シリケートを用いた炭化水素の転化方法 (出光興産)
- 7-3378: 被削性に優れた焼結材料 (トヨタ自動車, 日本粉末合金)
- 7-4327: 内燃機関における窒素酸化物を除去する方法とその装置 (佐藤行正)
- 7-4787: アクкумуляター (日立製作所)
- 7-4789: HFC 系冷媒使用冷凍サイクル内の不純物除去フィルター (三洋電機)
- 7-8387: 高温調理機器用皮膜およびその製造方法 (シャープ, オキツモ)
- 7-8752: 清浄気体の調製方法および調製装置 (荏原総合研究所, 荏原製作所)
- 7-8753: 排ガス浄化方法 (東ソー)
- 7-8754: 排ガス浄化方法 (東ソー)
- 7-8755: 排ガス浄化装置 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
- 7-8756: 組み合わせ電気加熱可能なコンバータ本体 (ダブリュ アル グレイス アンド CO コネティカット)
- 7-8945: 水中のリンとアンモニアの同時除去材及び除去方法 (荏原総合研究所, 荏原製作所)
- 7-10526: 無定形アルミノシリケートの製造方法 (東ソー)
- 7-10528: 無定形アルミノシリケートおよびその用途 (東ソー)
- 7-10529: 無定形アルミノシリケート及びその用途 (東ソー)
- 7-10530: 無定形アルミノシリケートとその用途 (東ソー)
- 7-10785: 高純度ジュレンの分離方法 (ユーオービー)
- 7-10786: ナフタレン類のアルキル化方法 (川崎製鉄)
- 7-10868: トリオキサンの製造法 (ポリプラスチックス)
- 7-11084: ポリ塩化ビニルの安定化 (チバ ガイギー AG)
- 7-11289: 洗浄剤組成物 (ライオン)
- 7-11293: 合成無機ビルダー及び洗浄剤組成物 (花王)
- 7-16469: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 7-16470: 窒素酸化物還元触媒およびその製造方法, ならびに窒素酸化物除去方法 (大阪市, 田熊総合研究所)
- 7-16473: エチレン分解触媒 (日揮ユニバーサル)
- 7-17709: オフレタイト構造を有するシリカ富化結晶性アルミノケイ酸塩の合成方法, 該方法によって得られるアルミノケイ酸塩, 並びにその炭化水素転化触媒としての用途 (ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュクション)
- 7-17969: トリオキサンの製造法 (ポリプラスチックス)
- 7-24257: 脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-24324: 排気ガス処理用触媒 (三菱重工業)
- 7-24325: 金属含有シリケートの製造方法 (マツダ)
- 7-24326: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 7-24327: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 7-25609: 金属含有シリケートの製造方法 (マツダ)
- 7-31876: 調湿性成形物およびその製造方法 (宮城県, 高橋秀明, 小野田エーエルシー, 新東北化学工業)
- 7-31884: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガスの浄化方法 (エヌ イーケムキャット)
- 7-33421: 高純度一酸化炭素の製造方法 (住友精化)
- 7-39723: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 7-39752: 二酸化炭素の吸着剤およびその製造方法 (旭硝子)
- 7-41457: 炭酸エステルの製造法 (宇部興産)
- 7-47232: 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-47274: 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-47275: 軽炭化水素を芳香族化するための触媒 (ネステ OY)
- 7-47276: 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-47277: 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-47278: 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-47279: 改善されたガソリンオクタンのための二元ゼオライト流動分解触媒組成物 (ダブリュ アル グレイス アンド CO コネティカット)
- 7-47280: 1,5-ジメチルテトラリン製造用固体酸触媒の再生法 (三菱瓦斯化学)
- 7-48122: ゼオライト (インペリアル CHEM IND PLC)
- 7-48287: 分岐オレフィンの製造法 (出光興産)
- 7-48303:  $\beta$ -ゼオライト触媒を使用するエチルtert-ブチルエーテルの合成方法 (テキサコ)

CHEM CO)

7-48319: ジアルキルカーボネートの製造方法 (千代田化工建設)

7-48326: 化合物 (シェブロン リサーチ CO)

7-48573: 合成結晶アルミノケイ酸塩および石油化学プロセスで炭化水素を触媒反応させる方法 (フアウアーヴェー アルミニウム AG, ロイナーベルケ AG)

7-48579: ゼオライトとガリウムをベースとする触媒の存在下における, 天然ガスからの液体炭化水素の製造方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)

7-51541: 排気ガス浄化方法 (東ソー)

7-51542: 排気ガス浄化方法 (東ソー)

7-51574: 接触分解用触媒の製造方法 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)

7-51575: 酢酸または酢酸メチル合成用触媒および酢酸または酢酸メチルの製造方法 (ダイセル化学工業)

7-51576: 改質触媒の調製法 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)

7-51577: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)

7-51578: 1, 5-ジメチルテトラリン製造用固体酸触媒の再生法 (三菱瓦斯化学)

7-53208: 成形用ゼオライト組成物, ゼオライト成形物, ゼオライト焼成物, それらの製造法および用途 (武田薬品工業)

7-53209: リン変性結晶性アルミノシリケートゼオ

ライトの製造方法 (触媒化成工業)

7-53413: 八面体モレキュラーシープ上でメタンを酸化的にカップリングする方法 (テキサコ DEV CORP)

7-53415: クメンの製法 (エニリチエルチエ SPA, エニーヘム シンテージ SPA)

7-53968: 重質炭化水素油の水素化処理方法 (出光興産)

7-60059: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)

7-60063: 窒素酸化物除去方法 (東ソー)

7-60064: 窒素酸化物除去方法 (東ソー)

7-60065: 窒素酸化物除去方法 (東ソー)

7-60068: 排ガス浄化方法 (東ソー)

7-60069: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)

7-60124: 炭化水素接触分解用触媒組成物およびその製造方法 (触媒化成工業)

7-60125: 脱硝剤の製造方法 (明電舎)

7-60126: 排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒 (バブコック日立)

7-60127: MgAPSO分子ふるいおよびその使用方法 (ユーオーピー)

7-60128: ワックスのヒドロ異性化用二元機能触媒 (エニリチエルチエ SPA, アジブ ペトロリ SPA)

7-61925: アミノ酸輸液製剤 (大塚製薬工場)

7-62354: アルカリ水溶液の規則的添加を行わず, 塩基性固体触媒を用いる, 石油留分の新規スイートニング方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)

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

## PROCESS FOR PRODUCTION OF DIMETHYLTETRALIN

Inventors: Dnamasa Kenji (JP); Ozawa Shinji (JP); Takagawa Makoto (JP)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5396008 950307 US 89125 930709

## PROCESS FOR PREPARING CYCLIC ORGANOHYDROGENSILOXANES

Inventors: Haines Gregory R (US); Puckett David E (US); Wood Larry H (US)

Assignee: Dow Corning Corp Assignee Code: 24720

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5395956 950307 US 270566 940705

## MODIFIED MICROSPHERE FCC CATALYSTS

Inventors: Koermer Gerald S (US); Macaoay John M (US); Madon Rostam J (US)

Assignee: Engelhard Corp Assignee Code: 07910

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5395809 950307 US 146639 931101

## ALKYLATED THIOPHENE LUBRICANTS

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

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5395538 950307 US 190712 940128

## FLUID BED CATALYTIC UPGRADING OF REFORMATE

Inventors: Chin Arthur A (US); Harandi Mohsen N (US); Millane Karen M (US);

Ware Robert A (US); Warwick James S (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5395513 950307 US 106690 930816

## HYDROCARBON CRACKING PROCESS EMPLOYING ZEOLITE CATALYSTS WITH HYBRID

(A1,B)-ZEOLITE ADDITIVES

Inventors: Hsing Hsu-Hui (US); O'Young Chi-Lin (US); Pratt Roy E (US);

Tsang Chih-Hao M (US)

Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5395512 950307 US 60634 930514

## PROCESS FOR CONVERTING HEAVY HYDROCARBON OIL INTO LIGHT HYDROCARBON FUEL

Inventors: Kato Osamu (JP); Kubo Junichi (JP); Yamashita Tadakazu (JP)

Assignee: Nippon Oil Co Ltd JP Assignee Code: 59907

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5395511 950307 US 81981 930623

## ACTIVATED ZEOLITE BETA AND ITS USE FOR HYDROCARBON CONVERSION

Inventors: Flanigen Edith M (US); Skeels Gary W (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393718 950228 US 96808 930726

REGENERATION OF NOBLE METAL CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS VIA PARTIAL  
REMOVAL OF CARBONACEOUS DEPOSITS

Inventors: Apelian Minas R (US); Fung Anthony S (US); Hatzikos George H

(US); Kennedy Clinton R (US); Kiliany Thomas R (US); Lee Chung-Hur (TW)

; Ng Poh K (SG); Pappal David A (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393717 950228 US 63203 930518

## SYNTHESIS OF ZEOLITES OF FAUJASITE STRUCTURE

Inventors: Anglerot Didier (FR); Delprato Francois (FR); Guth Jean-Louis

(FR); Zivkov Catherine (FR)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393511 950228 US 919855 920727

## ZEOLITE-BASED PHOSPHATE-FREE DETERGENT BUILDER COMPOSITION

Inventors: Poethkow Joerg (DE); Smulders Eduard (DE); Upadek Horst (DE)

Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393455 950228 US 39328 930426

## HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES AND CATALYSTS USED THEREIN

Inventors: Dahlberg Arthur J (US); Habib Mohammad M (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393410 950228 US 139487 931020

## HYDROCRACKING PROCESS USING A CONTROLLED POROSITY CATALYST

Inventors: Jan Deng-Yang (US); Wood Brian (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393409 950228 US 28062 930308

## HYDROCARBON CONVERSION UTILIZING A LOW-ALUMINUM BORON BETA ZEOLITE

Inventors: Holtermann Dennis L (US); Jossens Lawrence W (US); Rainis Andrew

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

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393407 950228 US 905720 920626

## METHOD FOR PREPARING AQUEOUS QUATERNARY AMMONIUM HYDROXIDE SOLUTION

Inventors: Aoyama Tetsuo (JP); Kondo Toshio (JP); Miyake Masahiro (JP);

Sugawara Yasushi (JP)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393386 950228 US 168049 931215

## FUEL-SORBING DEVICE USING LAYERED POROUS SILICA

Inventors: Fukushima Yoshiaki (JP); Inagaki Shinji (JP); Ohta Takashi (JP);

Okada Akane (JP)

Assignee: Toyota Chuo Kenkyusho K K JP Assignee Code: 85330

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5393329 950228 US 937032 920831

## PRODUCTION OF DIMETHYL CARBONATE USING COPPER ZEOLITE CATALYSTS

Inventors: Jones Mark E (US); King Stanley S T (US); Olken Michael M (US)

Assignee: Dow Chemical Co The Assignee Code: 24712

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391803 950221 US 176744 940103

## PRODUCTION METHOD OF FOAMED PARTICLES OF UNCROSSLINKED ETHYLENE-BASED RESIN

Inventors: Kuwabara Hideki (JP); Oikawa Masaharu (JP); Sasaki Hidehiro (JP)

; Shioya Satoru (JP); Tsurugai Kazuo (JP)

Assignee: JSP Corp JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391581 950221 US 168214 931217

## CATALYST WITH AN OMEGA ZEOLITE BASE, CONTAINING AT LEAST ONE GROUP IIA, IVB, IIB OR IVA METAL, AND USE THEREOF IN THE ISOMERIZATION OF AN AROMATIC C8 CUT

Inventors: Basset Jean-Marie (FR); Benazzi Eric (FR); Choplin Agnes (FR);

Joly Jean-Francois (FR); Travers Christine (FR)

Assignee: Institut Francais du Petrole FR Assignee Code: 31969

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391528 950221 US 57379 930506

## HIGH-STRENGTH COMPOSITE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Inventors: Kajikawa Akira (JP); Kiyomoto Masayuki (JP); Mano Motokazu (JP);

Miyasaka Takaaki (JP); Sakurai Hiroshi (JP)

Assignee: Nippon Kayaku K K JP Assignee Code: 59888

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391437 950221 US 110644 930820



## GRANULAR LAUNDRY DETERGENT

Inventors: Borland James E (US); Crutcher Terry (US); Sauer Joe D (US);  
Smith Kim R (US)

Assignee: Albemarle Corp Assignee Code: 33638

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391326 950221 US 96399 930726

## HYDROGENATION CATALYST AND PROCESS

Inventors: Hastings Thomas W (US); Milam Stanley N (US); Murray Brendan D  
(US); Ryan Robert C (US); Winkquist Bruce H C (US)

Assignee: Shell Oil Co Assignee Code: 76232

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391291 950221 US 164219 931213

## GASOLINE UPGRADING PROCESS

Inventors: Collins Nick A (US); Durand Paul P (US); Fletcher David L (US);  
Harandi Mohsen N (US); Kondis Edward F (US); Owen Hartley (US); Sarli  
Michael S (US); Shih Stuart S (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391288 950221 US 74572 930610

## HYDROCARBON CONVERSION PROCESS USING ZEOLITE SSZ-35

Inventors: Nakagawa Yumi (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391287 950221 US 161841 931201

## PROCESS FOR CATALYTIC DEWAXING OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS

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

Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5391286 950221 US 145274 931103

## ZEOLITE GZS-11 AND ITS DYNAMIC PREPARATION PROCESS

Inventors: Gatte Robert R (US); Roberie Terry G (US); Wu Jianxin (US)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5389358 950214 US 93249 930716

MODIFIED CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE ZEOLITES AND PROCESS FOR THEIR  
PREPARATION

Inventors: Arima Yusaku (JP); Ida Takanori (JP); Sato Goro (JP)

Assignee: Catalysts & Chemicals Industries Co Ltd JP Assignee Code: 02767

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5389357 950214 US 252375 940601

## CATALYTIC REACTION ZONE FOR SULFUR CONTAMINANT SENSITIVE CATALYST

Inventors: Jasonowicz Thomas A (US); Russ Michael B (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5389235 950214 US 984652 921202

## METALS PASSIVATION OF CRACKING CATALYSTS

Inventors: Senn Dwayne R (US)

Assignee: Phillips Petroleum Co Assignee Code: 65688

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5389233 950214 US 137247 931014

## RISER CRACKING FOR MAXIMUM C3 AND C4 OLEFIN YIELDS

Inventors: Adewuyi Yusuf G (US); Adornato Peter M (US); Johnson David L  
(US); Teitman Gerald L (US)

Assignee: Mobil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5389232 950214 US 877919 920504

## APPARATUS FOR AND METHOD OF COOLING AND/OR HEATING A COMPARTMENT

Inventors: Khelifa Noureddine (DE)

Assignee: Behr GmbH & Co DE Assignee Code: 28098

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5388423 950214 US 851655 920316

## NOX DECREASING APPARATUS FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Inventors: Hirota Shinya (JP); Seto Satomi (JP); Takeshima Shinichi (JP)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5388406 950214 US 118700 930910

## HEATING ELEMENT FOR DEODORIZATION

Inventors: Kimura Kunio (JP); Ono Yukiyo (JP); Wakita Hidenobu (JP); Yamada Yasue (JP)

Assignee: Matsushita Electric Industrial Co Ltd JP Assignee Code: 53120

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5388177 950207 US 235213 940429

## REAGENT FOR TREATING A CONTAMINATED WASTE MATERIAL AND METHOD FOR SAME

Inventors: Beckham Doyle H (US); Robson Harry E (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387738 950207 US 970630 921103

## ONE-STEP SYNTHESIS OF METHYL T-BUTYL ETHER FROM T-BUTANOL USING

BETA-ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED WITH LITHIUM PLUS RARE EARTHS

Inventors: Dai Pei-Shing E (US); Knifton John F (US)

Assignee: Texaco Chemical Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387723 950207 US 181143 940112

## ONE-STEP SYNTHESIS OF METHYL T-BUTYL ETHER FROM T-BUTANOL USING PENTASIL ZEOLITE CATALYSTS

Inventors: Dai Pei-Shing E (US); Knifton John F (US)

Assignee: Texaco Chemical Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387722 950207 US 125271 930923

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACRYLEIN

Inventors: Arntz Dietrich (DE); Girke Walter (DE); Haas Thomas (DE); Klenk Herbert (DE); Neher Armin (DE)

Assignee: Degussa DE Assignee Code: 23568

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387720 950207 US 151390 931112

## BINDING AND SHAPING OF CRACKING CATALYST FINES

Inventors: Harris Jesse R (US); Kubicek Donald H (US); Porter Randall A (US)

Assignee: Phillips Petroleum Co Assignee Code: 65688

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387566 950207 US 217473 940324

## MOLDING AND CALCINING OF ZEOLITE POWDER

Inventors: Miyamura Shoichi (JP); Mouri Motoya (JP); Okabayashi Saji (JP); Takeuchi Tatsuro (JP)

Assignee: Takeda Chemical Industries Ltd JP; Mizusawa Ind Chemicals Ltd JP Assignee Code: 82624

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387564 950207 US 917115 920930

## METHOD FOR IMPROVING BOTTOM AND WATER QUALITY IN WATER AREAS AND A SET OF AGENTS USED IN THE METHOD

Inventors: Iwai Shigehisa (JP); Kobayashi Michiharu (JP); Kuroda Koji (JP); Toda Shigeru (JP); Uchida Chihiro (JP)

Assignee: Biochem Ind Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5387343 950207 US 114232 930726

## PREPARATION OF MONOLITHIC CATALYST SUPPORTS HAVING AN INTEGRATED HIGH SURFACE AREA PHASE

Inventors: DeAngelis Thomas P (US); Lachman Irwin M (US)

Assignee: Corning Inc Assignee Code: 21045

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US RE34853 950207 US 594076 901009

## COMPOSITE INORGANIC SUPPORTS CONTAINING CARBON FOR BIOREMEDIATION

Inventors: Chmurny Alan B (US); Durham Donald R (US); Miller James G (US);  
Wax Michael J (US)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5403809 950404 US 993745 921221

## PROCESS FOR PRODUCING EPSILON-CAPROLACTAM AND ACTIVATING SOLID CATALYSTS THEREFOR

Inventors: Ichihashi Hiroshi (JP); Kitamura Masaru (JP); Tojima Hideto (JP)  
Assignee: Sumitomo Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 81537

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5403801 950404 US 10791 930129

## MULTIPLE IMPREGNATION TECHNIQUE FOR THE PREPARATION OF EX SITU SELECTIVATED ZEOLITE CATALYSTS

Inventors: Beck Jeffrey S (US); McCullen Sharon B (US); Olson David H (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5403800 950404 US 69255 930528

## PROCESS UPSET-RESISTANT INORGANIC SUPPORTS FOR BIOREMEDIATION

Inventors: Aller Leo B (US); Chmurny Alan B (US); Durham Donald R (US);  
Miller James G (US); Wax Michael J (US); Wormsbecher Richard F (US)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5403799 950404 US 997261 921221

## ER:YVO4 LASER OSCILLATOR, SOLID-STATE LASER MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Inventors: Kuwano Yasuhiko (JP); Manako Shoko (JP); Saito Seiichi (JP)

Assignee: NEC Corp JP Assignee Code: 59832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5402434 950328 US 132304 931006

## PROCESS FOR PREPARING LONG CHAIN ALKYL AROMATIC COMPOUNDS

Inventors: Kuehl Guenter H (US); Lissy Daria N (US); Timken Hye Kyung C (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401896 950328 US 980935 921123

## COMBINATION DEHYDROCYCLODIMERIZATION AND DEHYDROGENATION PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC AND OLEFIN PRODUCTS

Inventors: Gosling Christopher D (US); Gregor Joseph H (US); Luebke Charles P (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401893 950328 US 167299 931216

## PREPARATION OF A DIMETHYLTETRALIN BY CYCLIZING AN ORTHOTOLYLPENTENE PHENYLHEXENE USING AN ULTRA-STABLE CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE MOLECULAR SIEVE Y-ZEOLITE

Inventors: Lamb Joyce D (US); Sikkenga David L (US); Williams Gregory S (US); Zaenger Ian C (US)

Assignee: Amoco Corp Assignee Code: 79752

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401892 950328 US 24152 930226

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ETHYL TERT.-ALKYL ETHERS

Inventors: Frey Stanley J (US); Rastelli Henry (US); Yon Carmen M (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401887 950328 US 201590 940225

## FOAMED POLYURETHANE-FORMING COMPOSITION, FOAMED POLYURETHANE AND PROCESS MAKING THE SAME

Inventors: Ban Sukeo (JP); Kumagai Yasushi (JP); Sasatani Yuichi (JP)

Assignee: Sanyo Chemical Industries Ltd JP Assignee Code: 74123

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401785 950328 US 173875 931227

## HYDROCRACKING CATALYST AND PROCESS USING SMALL CRYSTAL SIZE ZEOLITE Y

Inventors: Absil Robert P L (US); Katzer James R (US); Lissy Daria N (US);  
Ware Robert A (US); Wong Stephen S (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401704 950328 US 172020 931222

## PAPER MATERIAL FOR PHOTSENSITIVE MATERIALS AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

Inventors: Akao Mutsuo (JP)

Assignee: Fuji Photo Film Co Ltd JP Assignee Code: 32567

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401562 950328 US 37406 930326

## SUBSTITUTION OF SN IN PLACE OF AL IN THE FRAMEWORK OF MOLECULAR SIEVE VIA TREATMENT WITH FLUORIDE SALTS

Inventors: Chapman Diane M (US); Flanigen Edith M (US); Skeels Gary W (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401488 950328 US 904800 920626

## PROCESS TO OBTAIN ZEOLITE 4A STARTING FROM BAUXITE

Inventors: Benito Juan F (ES); Puerto Ramon A (ES)

Assignee: Foret S A ES Assignee Code: 00860

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401487 950328 US 131015 931001

## PREPARATION OF ESSENTIALLY ALKALI-FREE TITANIUM ZEOLITES

Inventors: Hoelderich Wolfgang (DE); Mueller Ulrich (DE)

Assignee: BASF AG DE Assignee Code: 07016

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401486 950328 US 164425 931208

## STABLE PUMPABLE ZEOLITE/SILICONATE SUSPENSIONS

Inventors: Jourbert Daniel (FR); Malassis Marc (FR)

Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR Assignee Code: 11022

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401432 950328 US 573 930104

## DESULFURIZATION OF HYDROCARBON STREAMS

Inventors: Collins Nick A (US); Harandi Mohsen N (US); McGraw Raymond D (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401391 950328 US 28055 930308

## GASOLINE-CYCLE OIL UPGRADING PROCESS

Inventors: Mazzone Dominick N (US); Tabak Samual A (US); Timken Hye Kyung C (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401389 950328 US 133942 931012

## SELECTIVE UPGRADING OF NAPHTHA

Inventors: Bogdan Paula L (US); Gilsdorf Norman L (GB); Lawson R Joe (US);  
Russ Michael B (US); Schmidt Robert J (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401388 950328 US 117466 930907

## CATALYTIC CRACKING IN TWO STAGES

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

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401387 950328 US 101810 930803

## REFORMING PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY BENZENE

Inventors: Brown Warren E (US); Morrison Scott G (US)

Assignee: Chevron Research and Technology Co Assignee Code: 16840

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401386 950328 US 95844 930723

ANTIMONY AND TIN CONTAINING COMPOUND, USE OF SUCH A COMPOUND AS A PASSIVATING AGENT, AND PROCESS FOR PREPARING SUCH A COMPOUND  
Inventors: Alvarez Nieves (VE); Lubinkowski Jacek (VE); Lujano Juan (VE); Martinez Nelson (VE); McEwen William (US)  
Assignee: Inteven S A VE; Universidad Simon Bolivar VE  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401384 950328 US 170004 931217

HIGH PURITY BENZENE PRODUCTION USING EXTRACTIVE DISTILLATION  
Inventors: Balaban Brenda M (US); Chen George T (US); Emmrich Gerd (DE); Firnhaber Bernhard (DE)  
Assignee: Chevron Res and Tech  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5401365 950328 US 141605 931027

PREPARATION OF METHYLAMINES USING SHAPE SELECTIVE CHABAZITES  
Inventors: Aufdembrink Brent A (US); Gaffney Thomas R (US); Parris Gene E (US); Wilhelm Frederick C (US)  
Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399769 950321 US 253872 940603

PROCESS FOR THE PREPARATION OF HIGHLY PURE AROMATIC DIURETHANES AND/OR POLYURETHANES  
Inventors: Friederichs Wolfgang (DE); Penninger Stefan (DE); Wershofen Stefan (DE)  
Assignee: Bayer AG DE Assignee Code: 29448  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399736 950321 US 988659 921210

STANNOZEOSILITE/ZIRCONOZEOSILITE ZEOLITES AND CATALYTIC HYDROXYLATION OF PHENOLICS THEREWITH  
Inventors: Costantini Michel (FR); Guth Jean-Louis (FR); Lopez Annie (FR); Popa Jean-Michel (FR)  
Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR Assignee Code: 11022  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399336 950321 US 724215 910701

SOLID DETERGENTS  
Inventors: Anzinger Hermann (DE); Linde Karl-Heinz (DE); Panthal Guenther (DE)  
Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399297 950321 US 66169 930603

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ZEOLITE GRANULES  
Inventors: Jacobs Jochen (DE); Pichler Werner (AT)  
Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399287 950321 US 70442 930604

HYDROCARBON UPGRADING PROCESS  
Inventors: Diez Douglas S (US); Fletcher David L (US); Harandi Mohsen N (US); Hilbert Timothy L (US); McGovern Stephen J (US); Sarli Michael S (US); Shih Stuart S (US)  
Assignee: Mobil Oil Corp  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399258 950321 US 988492 921210

METHOD OF INJECTING LIQUID CRYSTAL FOR PRODUCING A LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL  
Inventors: Park Seong B (KR)  
Assignee: Gold Star Co Ltd KR Assignee Code: 17157  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5399114 950321 US 173248 931222

PROCESS FOR THE PRESULPHURIZATION OF HYDROCARBON TREATMENT CATALYSTS  
Inventors: Berrebi Georges (FR); Dufresne Pierre (FR); Legall Bernard (FR)  
Assignee: Europeenne de Retraitement de Catalyseurs EURECAT FR  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5397756 950314 US 41380 930401

## 編集後記

震災復興の槌音が高まらんとしていた矢先に、東京では地下鉄サリン事件、警察庁長官の狙撃事件と続いた。自然の猛威には一瞬たじろいだが、そこには科学技術に対する要請が見て取れた。しかし人間の狂気に対しては、科学を人間の破滅に導く道具に使っており、言語道断といわざるを得ない。

さて、自然界と人類の接点で発生している問題に地球環境問題がある。嘗てネバダ州リノで開催された第6回国際ゼオライト会議の前後、小泉先生を団長とした天然ゼオライト利用に関する調査団に同行させて頂いた事がある。此处にあるタホ湖は雄大で美しい景観と共に透明度が世界一で知られている。工場から湖に注ぐ排水処理にゼオライトが既に実用化されていた。

ゼオライトは、地球環境問題など予想だに出来なかった1756年、スウェーデンの鉱物学者クロンステッドによって発見され、その後ゼオライト研究に携わる多くの人々の英知と努力によって科学技術の進歩に大きく貢献しており、またゼオライト自身も変貌しようとしている。

地球環境の保護が叫ばれている現在、多くの優れた特性を有するゼオライトには環境触媒を始めとして広範囲の利用が考えられている。そもそもゼオライトは天然ゼオライトとして地中から発見されたものであり地球を構成する物質でもある。将に地球を救う宿命があるかのように思われる。(T. I.)

## 「ゼオライト」編集委員

辰 巳 敬(委員長 東大工)

牛 尾 賢(日本石油)

後 藤 義 昭(龍谷大理工)

井 田 孝 徳(触媒化成工業)

佐 藤 洋(住友化学工業)

多 田 国 之(東レ)

野 末 安 夫(東北大理)

高 橋 武 重(鹿児島大工)

中 田 真 一(千代田化工建設)

仁 田 健 次(出光興産)

室 井 高 城(エヌ・イー ケムキャット)

森 下 悟(東ソー)

八 嶋 建 明(東工大理)

山 崎 淳 司(早大理工)

渡 辺 芳 夫(地質調査所)

ゼオライト Vol. 12, No. 2 平成7年6月1日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内

電 話 (03) 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