

Vol.12
No. 4
1995

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS



ゼオライト研究会
Japan Association of Zeolite

目	次
解 説	ゼオライトを用いたNO _x 選択還元反応余語克則, 菊地英一...125
解 説	天然ゼオライトの産状と成因 (2) 母岩との関係.....歌田 実...133
レポート	(138)
文献紹介	(143)
タイトルサービス	(144)
お知らせ	(150)
最近の公開特許から	(151)



メソポーラスモレキュラーシーブMCM-48
の高分解能電子顕微鏡像

空間群 $Ia\bar{3}d$ に属するキュービック構造の $[111]$
面が観察されている。

(提供：東大・工 辰 巳 敬
西東京科学大 難波征太郎)

《解 説》

ゼオライトを用いた NO_x 選択還元反応余 語 克 則^{*}, 菊 地 英 一

^{*} 早稲田大学理工学総合研究センター
早稲田大学理工学部応用化学科

種々の燃焼装置から発生する窒素酸化物(NO_x)の新しい除去法として、炭化水素による選択還元法が近年注目を浴びている。これまでにゼオライトに種々の金属をイオン交換した触媒が本反応に活性を示すことが数多く報告され、その触媒特性は金属種、ゼオライトの種類により大きく異なることが知られている。しかし、本反応でのゼオライトの役割については詳細は明らかになっていない。

本稿では酸化物系触媒との差異、問題点を交えながら、ゼオライト触媒を用いた炭化水素による NO_x 還元反応の研究動向について解説し、ゼオライトの役割を考えてみた。

1. はじめに

近年、大気汚染に関する地球環境の大きな問題として酸性雨、フロン、 CO_2 による地球の温暖化等がクローズアップされてきた。種々の燃焼器から排出される窒素酸化物(NO_x)は人体に有害であるばかりでなく酸性雨の原因等、大気汚染有害物質として、その除去が環境問題の重要課題となっている。

燃焼装置から発生した NO_x を低減する方法として現在、ガソリンエンジンの排ガスにはPt, Pd, Rhなどの貴金属を用いる三元触媒法が適用されている。また火力発電所の大型ボイラー等の排ガスには $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ などの酸化物系触媒によるアンモニア選択還元(SCR)法が実用化されている。

しかし高効率燃焼方式である希薄燃焼の排ガス、例えばガスタービンやディーゼルエンジン、あるいは希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガスは多量の酸素を含むため、非選択的還元法である三元触媒法が適用できない。また有毒なアンモニアを取り扱うSCR法の適用も技術的に限界があり、これらの排ガスの浄化は従来の触媒方式では現実的に困難である。従って、新たな触媒プロセスの開発が必要となる。

NO の除去反応としては N_2 と O_2 への直接分解が還元剤を必要とせず最も理想的な反応であり、種々の触媒が検討されてきた。岩本ら¹⁾はCu/ZSM-5が高活性を示すことを報告したが、酸素による反応阻害が大きく実用化は困難である。これまで酸素過剰雰囲気下で作用する NO の選択的還元剤としては NH_3 だけが利用されてきたが、炭化水素も選択的還

元剤となり得ることが明らかにされ、新しい NO_x 除去プロセスへの展開が注目されてきた。以下にこれらの NO_x 除去反応に関する最近のゼオライト系触媒の研究動向について解説する。 NO の直接分解に関しては他の総説^{2,3)}に詳しく述べられているのでそちらを参照していただきたい。

2. なぜゼオライトなのか？

岩本ら⁴⁾がCu/ZSM-5で炭化水素による選択還元を報告したのが1990年であり、これを契機にゼオライト系触媒を中心に種々の研究機関、企業で研究が行われ、5年が経過した。その間、1994年の春の触媒討論会では総括討論が行われ、反応機構、及び実用化への課題が討論された⁵⁾。ゼオライト系触媒はアルミナ系と比較して活性が高いことが特徴的であるが耐水熱安定性、耐久性等が問題となることが指摘された。しかし、最近マツダからリーンバーンエンジン搭載のゼオライト触媒が実用化され、過酷な環境触媒としてゼオライトが利用できることも実証された。

ゼオライトはその構造的特徴から反応が限られた空間で起こりその空間を適切に設計することにより分子、原子レベルでの反応制御が可能であることから各種の環境触媒として応用が期待されている触媒材料である。実際に環境触媒では格段に優れていることが多いが、ミクロ細孔が実際にどのような役割を果たし得るのか、細孔内での吸着および移動現象の面からの吟味も必要である⁶⁾。

それ自体単独では活性を示さない金属酸化物でもゼオライトを担体として複合化させた場合に高活性を示すことがある。また、ゼオライトの種類によっても触媒性能が大幅に変わる。拡散等の物理的要因とイオン交換サイトに導入することによる電子状態等の変化も考えられる。しかしゼオライトの役割に関しては不明な点が多く、学術的な興味だけでなく今後の触媒開発のためにも解明が望まれている。

3. 炭化水素によるNO選択還元触媒の現状

岩本ら⁴⁾のCu/ZSM-5の報告を契機に、ゼオライト系触媒を中心として種々の触媒が検討され、本反応に活性を示す触媒が数多く報告されている^{7~14)}。表1にこれまでに報告された触媒の主なものを示した。これらの触媒の活性点についてはまだ十分には

解明されていないが、特にZSM-5を用いた研究例が多い。酸性の弱いY型ゼオライトは活性が低く、モルデナイトやZSM-5は比較的高活性を示すことが報告されている。

また、一般に遷移金属を担持した触媒¹⁵⁾は一般に活性が高いが、高酸素濃度下では炭化水素と酸素との反応が優先し、NOの還元に対する選択性は十分に高くなく、選択性を向上させる方策が必要である。これに対し、Gaイオン交換ZSM-5^{10,11)}やCeイオン交換ゼオライト¹⁴⁾が比較的高い選択性を有することが報告されている。また、H型ゼオライト⁸⁾、Al₂O₃⁹⁾等も本反応に対して比較的高い選択性を有することが報告されているが、これらの触媒は活性が低く高GHSV条件下ではNO転化率が低い。

また、Cu-SAPO¹⁶⁾、Co-silicate¹⁷⁾等は金属イオン交換ゼオライトよりも耐熱性が優れていることが報告されている。

共存水蒸気の影響に関してはFeでイオン交換したY型やモルデナイトは共存水蒸気の影響が大きい、ZSM-5ではほとんど影響を受けないという報告¹⁸⁾、およびCoでイオン交換したフェリエライトがメタンによる選択還元反応で水の影響がもっとも少ないとの報告がある^{19~21)}。

最近では、細孔内拡散の影響の観点からβ型ゼオライトの報告例が興味深い。大阪ガスの田畑らは種々のCoイオン交換ゼオライトでのプロパンによる還元反応について検討し、Co-βがCo-ZSM-5やCo-Mordeniteが急激な活性低下を示す条件でも安定な活性を示すことを報告している²²⁾。ZSM-5ではSO_xの存在や炭素析出等がある条件下ではマイクロ細孔内拡散律速になるため、細孔内拡散に有利なβが有効であると報告している。

また、最近Pd系触媒を用いたCH₄によるNO選択還元が多く発表されている^{23~25)}。丹羽らはPd-MordeniteをSiO₂モノレイヤーで外表面をコーティングする事で、水蒸気存在下でも高い活性を示すこと、還元反応の選択性が向上することを

表1 ゼオライト系触媒のNO_x選択還元に関するこれまでの報告

触媒	還元剤	研究グループ
単独成分のみ担持したもの		
Cu-ZSM-5	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆	岩本ら (北大) Heldら (Volkswagen)
H-zeolites (ZSM-5, mordenite, Y)	C ₃ H ₈	浜田ら (化技研・コスモ総研)
Cu-silicate	C ₃ H ₈ , C ₇ H ₁₆	乾ら (京大)
Fe-, Ga-silicate	C ₃ H ₆	菊地ら (早大)
Fe-HY	C ₃ H ₆	持田ら (九大)
Co-, Ag-, Zn-, Pt-, Fe-, ZSM-5	C ₂ H ₄	岩本ら (北大)
Cr-, Mn-, Co-silicate	C ₁₆ H ₃₄	乾ら (京大)
Ce-Zeolites	C ₃ H ₆	御園生ら (東大)
Cu-SAPO-34	C ₃ H ₆	滝田ら (大分大)
Ga-, In-zeolites (ZSM-5, ferreirite)	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈	菊地ら (早大)
Co-mordenite	CH ₄	高橋ら (東京ガス)
Co-ZSM-5, ferrierite	CH ₄	Liら, (Air Products & Chemicals)
Co-β	C ₃ H ₈	田畑ら (大阪ガス)
Pd/H-ZSM-5	CH ₄	御園生ら (東大)
2種類以上の成分の複合型		
(Cu,Zn)-, (Cu,Co)-, (Cu,Fe)- ZSM-5	C ₂ H ₄	岩本ら (北大)
Perovskite/Ti-mordenite	C ₃ H ₆	中辻ら (Sakai Chemical)
Pt/Ir/Rh-Zeolites	実排ガス (リーンバーン)	小松ら (mazda)
Co/Pd-ZSM-5	CH ₄	小林ら (東ソー・東京ガス)
Ir/In/H-ZSM-5	CH ₄	菊地ら (早大)

報告しているが、その効果は不明であり今後の研究成果が待たれる²⁵⁾。

4. NO選択還元反応機構

炭化水素によるNOの還元反応機構に関しては種々の説が提案されており^{26~48)}、現在活発に議論がなされているが、これまでに解決されてない問題点としてゼオライトの役割以外にも反応中間体の性質や酸素、炭化水素の役割があげられる。研究者によって触媒、反応条件、あるいは還元剤の種類が異なっているが、以下の3つに大別される。

- (1) 炭化水素と酸素の反応による部分酸化中間体の生成
- (2) NOと酸素の反応によるNO₂中間体の生成
- (3) 炭化水素により還元された触媒表面上でNOが直接分解^{36~38)}

Cu-ZSM-5を用いた研究例が最も多い。岩本ら³²⁾はCu/ZSM-5上でのC₂H₄によるNO還元反応について検討し、C₂H₄酸化活性発現温度とNO還元活性発現温度が一致することから、炭化水素が酸素により活性化されて生成する部分酸化中間体がNOと反応する説を提唱している。また、Keith Hallらは酸素の主な役割は活性サイト(Cu¹⁺)を安定化させることで、ゼオライト酸点が炭化水素の吸着サイトと考えられている⁴³⁾。一方、Sachtlerらは酸素の役割は被毒物質である炭素の析出を抑制することであると報告している⁴⁴⁾。Choら^{42, 48)}、およびBurchら^{37, 38)}はNOの直接分解が主経路であると提唱しているがAnsellら⁴⁵⁾はこの可能性を否定しており、析出した炭素が反応中間体で、NO還元を促進しているとしている。

これに対し、プロトン型ZSM-5やAl₂O₃等の燃焼活性の低い触媒では、酸性が本反応に対応しており、NOと酸素の反応により生成したNO₂が炭化水素と反応することにより還元反応が進行する説⁹⁾が提案されている。

また、反応中間体に関する研究例はUkisuら⁴⁶⁾のCu/Cs/Al₂O₃上で-NCOが中間体であるとの報告を契機に種々の研究が行われ、ゼオライト系でも同様に岩本ら³²⁾は部分酸化中間体とNOから生成したイソシアネート(-NCO)からN₂が生成することをIR測定の結果をもとに提案しているが、イソシアネートはNO_xとの反応性が低く、中間体ではないとの報告もある⁴¹⁾。

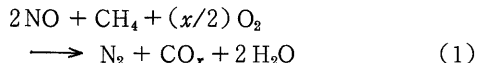
我々³³⁾は過渡応答法の結果から、Fe-silicate上

でC₂H₆とNOより生成した含窒素中間体中の窒素原子と気相のNO_xの窒素原子とから窒素分子が生成する機構を提案している。また御園生ら³⁴⁾はCe/ZSM-5上でニトロ、ニトリト化合物が吸着種として存在することをIRにより観測しており、含窒素酸化物の分解によりNO還元が進行することを示唆している。

5. メタンによるNO選択還元反応機構とゼオライトの役割

5.1 In/H-ZSM-5上での還元反応機構

これまでに本反応には種々の低級炭化水素が有効であること⁴⁹⁾、アルコール類も還元剤となり得ること⁵⁰⁾が明らかにされている。当初、炭化水素でもCH₄、C₂H₆、あるいは一般的還元剤であるCO、H₂はNOとの反応性が低く、選択的還元剤とはならないとされてきた。しかし最近になってCH₄によるNO還元反応に対しGa^{10, 11)}、Co⁵¹⁾、Mn⁵²⁾、Ni⁵²⁾、In⁵³⁾、Pd²⁸⁾等のイオンで交換したZSM-5が高い活性を示し、選択的反応が可能となることが見いだされてきた。なかでもGaおよびIn/H-ZSM-5は極めて高選択的にNO還元を促進し、NOとCH₄が2:1で量論的に反応が起こる。



CH₄による選択還元はこれまで困難と考えられ、あまり検討されていなかった。しかし都市ガス(天然ガス)を燃料としたガスエンジン・コジェネレーション・システムの排ガス中の未燃炭化水素は主にCH₄であるため、その処理プロセスへの適用が期待されている。また、CH₄はあらゆる燃焼排ガスに含まれるので、これを還元剤として利用できる触媒の開発は有意義である。

以下に、最も単純な炭化水素であるCH₄による還元反応に選択的なIn/H-ZSM-5触媒について、その作用機構について少し詳しく述べる。図1に示すように、酸素が存在しない場合NOとCH₄の反応は全く起こらないことから、本反応には酸素の存在が不可欠であることがわかる。また、400℃以下ではCH₄の燃焼はほとんど進行せず、酸素によるCH₄の活性化が初期段階とは考えにくい。これらのことから本反応にはNOと酸素から生成したNO₂が関与すると思われる。

そこでIn/H-ZSM-5上でのNOとNO₂の反応性について比較すると、図2に示すように高GHSV条件下ではNO₂系に比べてNO系の方がN₂への転化率が

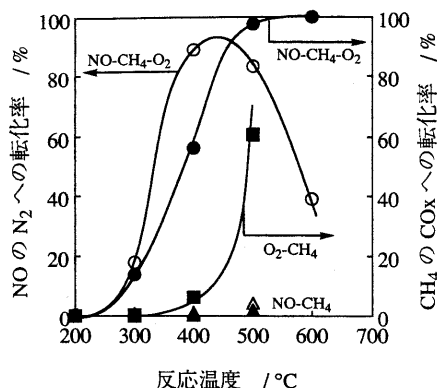


図1 4.2 wt% In/H-ZSM-5 上での NO, CH₄, 及び O₂ の反応

NO-CH₄-O₂ (○, ●), NO-CH₄ (△, ▲), CH₄-O₂ (■). NO, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%; 流速, 100 cm³・min⁻¹; 触媒重量, 0.5 g.

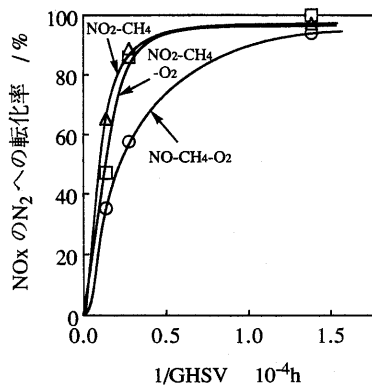
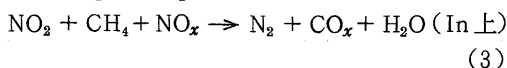
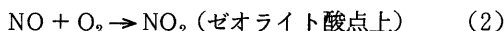


図2 NO_x 転化率の空間速度依存性

○, NO, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%;
△, NO₂, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 0%;
□, NO₂, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%;
流速, 50-100 cm³・min⁻¹; 触媒重量, 0.025-0.5g;
反応温度, 400°C; 触媒, 4.2 wt% In/H-ZSM-5.

低いことがわかる。また、NO₂系では酸素が存在しなくてもこの条件下では差異がみられなかった。したがって酸素の役割はNOの酸化によるNO₂の生成であり、本反応系での第一段階はNO₂の生成といえる。また、後述するようにNOのNO₂への酸化活性はゼオライトの固体酸性とよい相関があり、NO₂の生成に対するゼオライト酸点の関与が明らかである。また、NO₂-CH₄反応に対する活性はIn交換率に伴い増加することから、本触媒上での反応は以下に示すように2段階で進行すると考えられる。



すなわちInの役割はNO₂とCH₄との反応の促進であると考えられる。また本反応にはInをイオン交換したZSM-5が高活性を示し、Al₂O₃に担持した場合やGa₂O₃、In₂O₃単独酸化物では活性も選択性も低い。これは、Al₂O₃に担持されたIn₂O₃等比べてGa及びInカチオンの配位不飽和度が大きいためと考えられる。また、In₂O₃をH-ZSM-5と物理混合し熱処理を加えるとイオン交換により調製し

たものに匹敵する高いNO転化率を示す⁵⁴⁾。このような挙動はAl₂O₃やNa型ZSM-5との物理混合ではみられない。従って、図3に示すようなIn₂O₃とH-ZSM-5のプロトン間の熱による固相交換反応により本反応の活性点が形成されているものと考えられる。同様の挙動がCuOをZSM-5に担持した場合にも報告されている⁵⁵⁾。

このような活性種がゼオライト細孔内で安定に存在しうことは宮本らのMD計算結果でも支持されている⁵⁶⁾。イオン交換されたGaやInはCH₄を室温でも解離吸着しうが解離吸着酸素は存在しないことが報告されており^{57, 58)}、このような活性点の性質が高選択性の因子であると考えられる。

一方、LiらはZSM-5の細孔容積はGaをイオン交換担持してもほとんど変化がないことを報告しており、Gaはイオン交換されておらず、高分散に担持された酸化物とプロトンとのsynergy effectで反応が進行すると結論している⁵⁹⁾。

また、御園生らはPd-ZSM-5がCH₄によるNO還元の有効であることを報告している⁶⁰⁾。Pdをプロトン型ZSM-5に担持した場合には高い活性を示

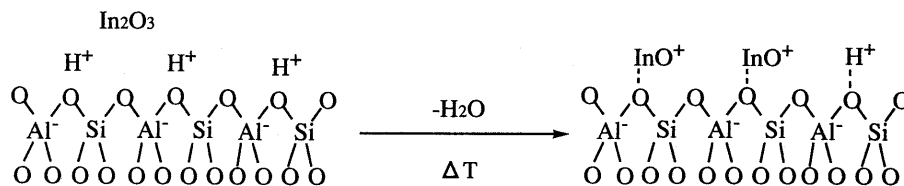


図3 In₂O₃とゼオライト酸点との固相イオン交換反応

すがNa型に担持した場合にはほとんど活性を示さないこと、及びこれらの触媒上ではNO酸化活性やCH₄の燃焼活性にほとんど差がないことから(3)式で示したNO₂とCH₄の反応にPdとゼオライトのブレンステッド酸点の共存が不可欠であると結論している。

5.2 ゼオライト上でのNO酸化反応

金属カチオンを交換したゼオライトでの酸点の役割は不明点が多いが、我々は種々のプロトン型ゼオライトでもメタンによる還元反応が選択的に進行することを報告している⁶¹⁾。低酸性のAl₂O₃やUSYではN₂はほとんど生成せずNOの酸化も起こらない。従って本反応にはゼオライトの固体酸性が関与していると考えられる。また、Na型はNOの反応にはほとんど活性を示さないが、Na-ZSM-5のプロトン交換率の増大とともにNO₂への転化率は向上する(図4)⁶²⁾。従ってNOのNO₂への酸化反応にはゼオライトの酸点が関与するものと考えられる。

ゼオライト上でのNOの酸化反応に関しては過去にBrandinら^{62~64)}がmordenite触媒を用いて検討

を行っており、以下のスキームに示すとおり、ルイス酸点上で活性化された酸素と気相のNOとの反応でNO₂を生成する機構を提唱している。

これに対し最近、Halaszら⁶⁵⁾はH-ZSM-5とLiでイオン交換したZSM-5の比較を行い、両者のルイス酸の量に変化はないがNO酸化活性が大きく異なることからNOの酸化反応にはブレンステッド酸点が関与していると報告している。

B酸かL酸いずれにせよ、ゼオライト酸点上でNO酸化反応が進行するが、これ以外の役割はまだ明確ではない。上述したように^{59, 60)}もNO₂とCH₄の反応への関与も考えられる。

6. 機能複合化による性能の向上

これまでにいろいろな触媒が報告されてきたが、一種類の金属種を用いたのでは活性・選択性ともに充分な触媒はあまり報告例がない。従って、異種の金属の複合化が必要不可欠である。

近年、マツダからPt-Rh-Ir-Zeoliteがリーバンガソリンエンジン用の排ガス浄化触媒として実用化されている⁶⁶⁾。Pt, Rh, Irを複合する事で、これらの貴金属粒子のシンタリングが抑制され、NO吸着能が向上すること、また、ゼオライトは還元剤である炭化水素の吸着能が優れていることから、両機能の複合化により還元雰囲気下において高濃度のNOが反応場に存在し得るために、高いNO浄化活性が得られるとしている。

また、我々はIn/H-ZSM-5へのIrの添加による触媒性能の向上を報告した⁶⁷⁾。In/H-ZSM-5上での第1段階のNO酸化反応は水蒸気共存下では大きく阻害される。一方、第2段階のNO₂とCH₄との反応は比較的阻害を受けにくい。図6に示すように水蒸気存在下でもNOの酸化反応を促進するため、PtあるいはIrをIn/H-ZSM-5に添加するとNOの反応においても高い活性が得られることが明らかとなった。また最近では、これらの触媒は低濃度の

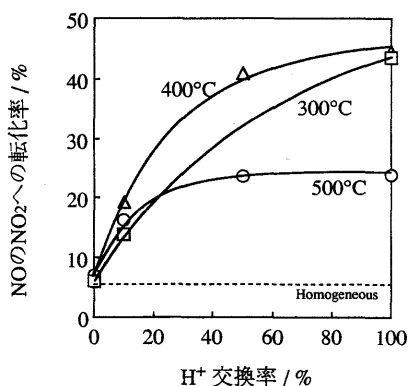


図4 H/Na-ZSM-5上でのNO酸化反応におけるプロトン交換率の影響

NO, 1000 ppm; O₂, 10%; 全流量, 100 cm³・min⁻¹; 触媒重量, 0.1 g. ○, 500 °C; △, 400 °C; □, 300 °C.

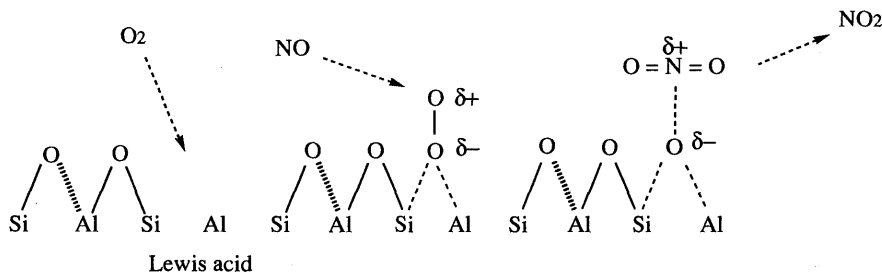


図5 H-mordenite上でのNO酸化反応機構⁶⁴⁾

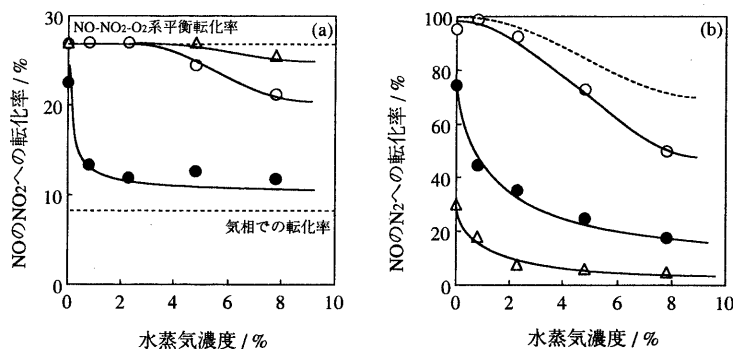


図6 In/H-ZSM-5(●), Pt (1 wt%)/H-ZSM-5(△), Pt (1 wt%)/In/H-ZSM-5(O) 上での NO 酸化反応 (a) および CH₄ による NO 還元反応に対する共存水蒸気の影響 (b)

(a) NO, 1000 ppm; O₂, 10%.

(b) NO (or NO₂), 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%.

全流量, 100 cm³・min⁻¹. 触媒重量, 0.25 g. 反応温度, 500 °C.

図(b)中の点線: In/H-ZSM-5 上での NO₂-CH₄-O₂-H₂O 反応の転化率.

NO_x の除去反応に有効であり, 特に Ir/In/H-ZSM-5 触媒が極めて高い触媒活性を示し, その効果は NO_x (特に NO₂) の強吸着特性と関連すると考えられる。

このような機能複合化による高活性化の例として, Ce/ZSM-5 への Mn₂O₃ の物理混合および²⁶⁾ Co-ZSM-5 への Pd の添加による活性の向上がある。Co/Pd-ZSM-5 も実排ガス条件における 100 ppm 程度の低濃度の NO_x の除去に有効であることが報告されており⁶⁸⁾, Ir/In/H-ZSM-5 と同様の複合効果が考えられる。

7. まとめ

炭化水素による NO_x の選択還元活性を示す触媒系が最近数多く見いだされ, ゼオライトを用いてリーンバーンエンジンでの実用化もできた。しかしディーゼルエンジンや, コージェネレーションシステムへの実用化に向けては, まだいくつかの課題が解決されねばならない。環境触媒は過酷な条件で使用されるがために高い性能が要求される。極低濃度の反応物質を選択的に反応させるには極めて巧妙に設計された触媒が要求されるであろうし, そのためには分子・原子レベルでの活性点や反応機構の解明も必要である。複数の触媒性能の複合化や, 光や電気などの物理的機能との複合化も有効となりうるであろう。ゼオライトはこのような観点から有効な触媒材料であると考えられる。

本稿作成にあたり, 協力して頂いた大学院修士課

程岡崎尚彦君に感謝致します。

参考文献

- 1) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1272.
- 2) 岩本正和, ゼオライト, **7**, 9 (1990).
- 3) M. Shelef, *Chem. Rev.*, **95**, 209 (1995).
- 4) 岩本, 八尋, 由宇, 春藤, 水野, 触媒, **32**, 430 (1990).
- 5) 難波, 丹羽, 触媒, **36**, 289 (1994).
- 6) 新山浩雄, 安田弘之, 御園生 誠, *PETROTECH*, **16**, 502 (1993).
- 7) E. Kikuchi, K. Yogo, S. Tanaka, and M. Abe, *Chem. Lett.*, **1991**, 1063.
- 8) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.*, **64**, L1 (1990).
- 9) Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, and T. Ito, *Catal. Lett.*, **6**, 239 (1990).
- 10) K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki, and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **1992**, 1025.
- 11) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **1993**, 229.
- 12) S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, **70**, L1 (1991).
- 13) H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1992**, 2235.
- 14) M. Misono, K. Kondo, *Chem. Lett.*, **1991**, 1001.
- 15) 菊地英一, 余語克則, 触媒, **35**, 530 (1993).
- 16) T. Ishihara, M. Kagawa, F. Hadama, Y. Takita, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1493 (1994).
- 17) S. Iwamoto, S. Kon, S. Yoshida, T. Inui, in "Proceedings, International Forum on Environmental Catalysis '95", Japan, P-56 (1995).
- 18) 渡辺克哉, 功力竜介, 瀬川幸一, 第8回ゼオライト研究発表会, C8 (1992).
- 19) Y. Li, J. Battavio, J. N. Armor, *Catal. Lett.*, **142**,

- 561 (1993).
- 20) Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, **150**, 376 (1994).
- 21) Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, **150**, 388 (1994).
- 22) 田畑 健, 額額三佳子, 大塚浩文, 岡田 治, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi, 第76回触媒討論会(A), 4B17(1995).
- 23) Y. Nishizaka, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1993**, 1295.
- 24) 高橋 容, 山関憲一, 内田 洋, 第67回日本化学会春期年会, 1L629(1994).
- 25) 鈴木真希, 丹羽 幹, 第76回触媒討論会(A), 4B28(1995).
- 26) 横山, 御園生, 触媒, **36**, 163 (1994).
- 27) 水野, 岡崎, 射水, 多田, 日化第63春講演予稿集1, 1F539(1992).
- 28) A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, M. Nakamura, and H. Ohuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 247.
- 29) Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, and K. Yoshida, *Catal. Lett.*, **11**, 177 (1991).
- 30) M. Iwamoto, H. Yahiro, and N. Mizuno, Proc. 9th Int. Zeolite Conf., p. 397, Montreal (1992).
- 31) M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, and T. Ito, *Catal. Lett.*, **15**, 297 (1992).
- 32) 八尋, 由宇, 武田, 水野, 岩本, 触媒, **35**, 130(1993).
- 33) K. Yogo, E. Kikuchi, T. Ono, M. Ogura, ACS Symposium Series **587**, "Reduction of Nitrogen Oxide Emissions" Chapter 10, p. 123-131, ed. U. S. Ozkan, S. K. Agarwal, G. Marcelin, ACS, (1995).
- 34) 横山, 安田, 御園生, 触媒, **35**, 122 (1993).
- 35) 余語, 井原, 梅野, 寺崎, 渡辺, 菊地, 触媒, **35**, 126 (1993).
- 36) T. Inui, S. Iwamoto, S. Kojo, and T. Yoshida, *Catal. Lett.*, **13**, 87 (1992).
- 37) R. Burch, S. Scire, *Appl. Catal. B*, **3**, 295 (1994).
- 38) R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker, *Appl. Catal. B*, **4**, 65 (1994).
- 39) A. D. Cowan, R. Dumpelmann, N. W. Cant, *J. Catal.*, **151**, 356 (1995).
- 40) R. Dumpelmann, N. W. Cant, D. L. Primm, *Appl. Catal. B*, **6**, L291 (1995).
- 41) I. C. Hwang, D. H. Kim, S. I. Woo, Proceedings of the 5th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Korea, 65 (1995).
- 42) B. K. Cho, *J. Catal.*, **155**, 184 (1995).
- 43) J. O. Petunchi, W. K. Hall, *Appl. Catal. B*, **2**, L17 (1993).
- 44) J. L. d'Itri, M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, **2**, L7 (1993).
- 45) G. P. Ansell, A. F. Diwell, S. E. Golunski, J. W. Hayes, R. R. Rajaram, T. J. Truex, A. P. Waker, *Appl. Catal. B*, **2**, 81 (1993).
- 46) Y. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **9**, 91 (1991).
- 47) Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, K. Yoshida, *Appl. Catal. B*, **2**, 147 (1993).
- 48) B. K. Cho, *J. Catal.*, **142**, 418 (1993).
- 49) M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
- 50) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and T. Yoshinari, *Appl. Catal. A*, **88**, L1 (1992).
- 51) Y. Li, and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **1**, L31 (1992).
- 52) Y. Li, and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **2**, 239 (1993).
- 53) K. Yogo, E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, "Zeolites and related microporous materials: State of the art 1994", p. 1547, Elsevier (1994).
- 54) 余語克則, 寺崎郁恵, 後藤康仁, 菊地英一, 第10回ゼオライト研究発表会, B12(1994).
- 55) 横田幸治, 木村希夫, 土井晴夫, 関沢和彦, 第61回日本化学会春期年会, 3H204(1991).
- 56) E. Broclawic, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrivel, A. Miyamoto, *Shokubai (Catalyst)*, **37**, 171 (1995).
- 57) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Catal. Lett.*, **25**, 393 (1994).
- 58) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Appl. Catal. B*, **6**, 225 (1995).
- 59) Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, **145**, 1 (1994).
- 60) Y. Nishizaka, M. Misono, **1994**, 2237.
- 61) K. Yogo, M. Umeno, H. Watanabe, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **19**, 131 (1993).
- 62) C. U. I. Odenbrand, L. A. H. Andersson, J. G. M. Brandin, S. Jaras, *Catal. Today*, **4**, 155 (1989).
- 63) L. A. H. Andersson, J. G. M. Brandin, C. U. I. Odenbrand, *Catal. Today*, **4**, 173 (1989).
- 64) J. G. M. Brandin, L. A. H. Andersson, C. U. I. Odenbrand, *Catal. Today*, **4**, 187 (1989).
- 65) I. Halasz, A. Brenner, K. Y. S. Ng, *Catal Lett.*, **34**, 151 (1995).
- 66) A. Takami, T. Takemoto, H. Iwakuni, M. Shigetsu, K. Komatsu, in "Proceedings, International Forum on Environmental Catalysis '95", Japan, O-08 (1995).
- 67) E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiromoto, K. Yogo, *Catal. Today*, in press.
- 68) 小林 涉, 河合良昭, 中野雅雄, 関沢和彦, 棚沢 聡, 芳賀研一, 瀬尾智之, 第74回触媒討論会(A), 4A04(1994).

Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons
on Zeolite Catalysts

Katsunori YOGO* and Eiichi KIKUCHI

*Advanced Research Center for Science and Engineering,
Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169

The reduction of nitrogen oxides (NO_x) to molecular nitrogen is an important task for environmental chemistry. Recently, selective catalytic reduction (SCR) of NO by hydrocarbons in oxygen-rich atmosphere has attracted considerable attention as a new type of reaction alternative for traditional NH_3 -SCR process. This reaction was reported to proceed on various cation-exchanged zeolites, metallosilicates, Al_2O_3 , and SiO_2 - Al_2O_3 , when hydrocarbons were used as reductant. These studies showed that oxygen was a necessary component for this reaction system. The recent progress of the zeolite catalysts for selective reduction of NO by hydrocarbons were reviewed.

Key words: Selective reduction, Nitrogen oxides, Zeolite, Hydrocarbons.

《解 説》

天然ゼオライトの産状と成因

(2) 母岩との関係

歌 田 実

東京大学総合研究資料館

1. はじめに

前稿¹⁾では、ゼオライトの生成が先カンブリア時代まで遡る可能性のあることを、筆者の調査結果とともに紹介した。本稿では、ゼオライトの生成と母岩との関係についてみることにする。地球上には多様な岩石が存在するが、一般には成因によって、火成岩、変成岩、堆積岩に分けられている。火山碎屑岩(凝灰岩)は火成岩と同じ起源を持ち、堆積作用を受けて生成した岩石である。それぞれの岩石は化学組成、鉱物組成、粒度組成などによって更に細分されているが、それらのうちにゼオライトの母岩となるものとならないものがあるのであろうか。また、ゼオライトと母岩とは成因的關係があるのだろうか。

2. ゼオライト岩の母岩

ゼオライトを主構成物として、ときにその含有量が90%にも及ぶ岩石を「ゼオライト岩」と呼ぶ。一般にゼオライト岩を構成するゼオライトは数 μ ~数10 μ 大で肉眼により識別することができないため、ゼオライト岩が認識されるようになったのはXRDが普及した比較的近年のことである。ゼオライト岩は二次的にゼオライト化を受けて生成したものであり、その原岩の多くは火山碎屑岩(凝灰岩)であるが、ときには堆積岩に分類されるものもある。火山碎屑岩の中でも、特にゼオライト岩となり易いのは、 SiO_2 やアルカリに富む流紋岩質~デーサイト質のものである。火山碎屑岩がゼオライトの母岩となり易い理由は、その主構成物である火山ガラスの化学組成がゼオライトと近いこととともに、ゼオライト化に関与する溶液を含む粒間の空隙量が多いことによる。火山岩の中にもガラス質のものがあるが、これに比べて固溶比はるかに小さいことがゼオライト化を促進していると考えられる。

2.1 造山帯のゼオライト岩

ゼオライト岩は天然資源として経済的に重要であ

るため、その分布、鉱物的性質、成因などは詳しく研究されてきた。特に新期造山帯はゼオライト岩の主要分布地域であり、わが国のグリーンタフ地域はその代表例である。グリーンタフ地域は新第三紀の背弧(島弧の大陸側)に形成された海盆であるが、火成活動が活発で、それを埋めた堆積物の約40%が火山碎屑岩やその二次堆積物である。この火山碎屑物を構成する火山ガラスが埋没の過程で温度・圧力の上昇によってゼオライト化したのがゼオライト岩である。この過程は埋没続成作用と呼ばれ、多くの研究結果から、グリーンタフ地域のみでなく、カルパチャ山脈やエルブール山脈などの古第三紀の造山帯でも同様な埋没続成作用によって広域的にゼオライト岩が生成している。

埋没続成作用はより深部の温度・圧力の高い領域では広域変成作用と呼ばれている。Eskola²⁾は後者の立場から「ゼオライト相」を定義し、Coombs³⁾がニュージーランド南島の三疊紀層中にその実在を示した。その後、わが国の研究者^{4~6)}によって、続成作用による、火山ガラスからゼオライトを通過し曹長石に至る変化が明らかにされた。これによって堆積物中に以下のような累帯分布が生じる。

- 第Ⅰ帯：火山ガラス帯(未変質ガラス帯)、
- 第Ⅱ帯：斜プロチロル沸石・モルデン沸石帯、
- 第Ⅲ帯：方沸石・輝沸石帯、
- 第Ⅳ帯：濁沸石帯、
- 第Ⅴ帯：曹長石帯

この分帯は主として流紋岩質からデーサイト質火山碎屑岩中の場合であり、地域により差があることも明らかにされている。 SiO_2 のより乏しい安山岩質から玄武岩質の場合はゼオライトの代わりに粘土鉱物が多く産出し、2,3のCa-ゼオライトも出現するが、分帯は大きくは異ならない。造山帯では深部のみならず浅部まで花崗岩や閃緑岩類などが貫入し、その周囲に熱的影響を及ぼす。この熱変成作用によ

って局地的に濁沸石などのゼオライトが生成するが、産状は続成作用の場合と異ならない⁷⁾。しかし、熱変成作用によって生成するゼオライト岩の場合には母岩は流紋岩質から玄武岩質まで岩質を選ばない。

熱水変質作用も造山帯に広く卓越し、種々のゼオライトを生成するが、一般的には局所的であり、主として後述の美晶ゼオライトを生成する。しかし、グリーンタフ地域には海底熱水変質作用によって生成したゼオライト岩の例がある。黒鉱鉱床は海底で生成したCu, Pb, Znの硫化物鉱石を主とする熱水性鉱床であるが、その周囲には方沸石帯やモルデン沸石帯が分布し、熱水が周囲の火山砕屑岩類と反応してゼオライトを生成したものと考えられている⁸⁾。ゼオライトの産状は埋没続成作用の場合と大差ないが、結晶のサイズはやや大きい。

わが国の主要なゼオライト鉱床である秋田県板戸、宮城県板嵐、川原子、山形県板谷、福島県飯坂などの母岩は細粒の火山砕屑岩様に見えるが、正確には殆ど火山ガラスのみでできている堆積岩(泥岩)である。また、ゼオライトの産状は埋没続成作用に似ているが、地質学的な証拠からはゼオライト化の進む埋没深度に達したとは考え難い。この謎は、これらのゼオライト岩がいずれも火山フロントの近辺にできたカルデラ湖の堆積物であることによって解かれた。すなわち、カルデラ湖に運び込まれた細粒火山ガラスはカルデラ周囲に分布していた流紋岩質～デーサイト質火山砕屑物を起源とし、運搬堆積の途中で粗粒の鉱物がふるい落とされたものである。また、カルデラの高い温度勾配は、埋没深度の小さいところでも火山ガラスのゼオライト化を進めるに十分な熱を供給したのであろう。筆者はこれをカルデラ型沸石化作用と呼んでいる⁹⁾。

2.2 大陸内部のゼオライト岩

ゼオライト岩は、造山帯のみならず、大陸内部にも広く分布が知られている。特に、北米西部はアメリカ合衆国地質調査所の研究者を中心に全域的に調査が進められ、多数のゼオライト鉱床が開発されている¹⁰⁾。ゼオライト岩はアルカリ塩湖成の泥岩層中には含まれている火山砕屑岩がゼオライト化したもので、大部分は流紋岩質～デーサイト質である。

アルカリ塩湖型続成作用の場合には、ゼオライト化は温度条件よりも溶液の塩分濃度やアルカリ度によって規制され、水平方向に次のような累帯分布がみられる。

I 未変質ガラス帯

II 沸石帯

(III 方沸石帯)

IV カリ長石帯

第II帯の沸石帯には、フィリップ沸石、菱沸石、斜ブチロル沸石、エリオン沸石、フェリル沸石、モルデン沸石などが含まれ、地域によりゼオライトの種類が異なっている。

同じ成因のものは、南米パタゴニア、トルコから中央アジア、北アフリカ、東アフリカなど大陸内部の広い地域に分布し、この中には、東アフリカの場合のようにアルカリ岩質火山砕屑岩を母岩とするものも含まれている¹¹⁾。

2.3 その他のゼオライト岩

ハワイのオアフ島の第四紀降下火山灰層が、殆ど地表条件下でゼオライト化していることが報告されている¹²⁾。また、イタリア半島南部でもいくつかの第四紀軽石流堆積物がゼオライト化し、石材などとして利用されている¹³⁾。わが国の場合には同時代の流紋岩質～デーサイト質の火山灰や軽石流堆積物は地表条件下では未変質であるか、ハロイサイトやアロフェン、イモゴライトなどの粘土鉱物が生成しており、ゼオライト化はみられない。この違いはゼオライト岩となったハワイやイタリアの火山砕屑岩類がアルカリ岩質であるためと考えられる。このように、ゼオライト岩の母岩はふつう流紋岩質からデーサイト質の火山砕屑岩またはそれに準じるものであるが、アルカリ岩質のものは特に母岩となり易いと結論される。

3. 美晶ゼオライトの母岩

ゼオライト岩を構成するゼオライトは細粒のため、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡の助けを借りずに結晶の形態を見ることはできない。これに対し、天然には肉眼やルーペで識別できる大きさ、ときには数10 cm大のゼオライト結晶が産出する。このように結晶が大きく、形の美しい「美晶ゼオライト」は、産状や成因もゼオライト岩とは異なっている。

美晶ゼオライトは鉱物学者によっても長く研究対象にされてきたが、主として好事家によって収集され珍重されてきた。そのため、文献上に現れることが少なく、産状や成因の全体像がつかみ難かった。近年、Gottardi and Galli “Natural Zeolites”, Springer-Verlag, Berlin, 1985 および Tschernich, R. W. “Zeolites of the World”, Geoscience Press, Phoenix, 1992 が出版され、この点で大変

助けとなった。特に後者はアマチュアの情報が多く、結晶の状態や大きさについても記されている。

3.1 美晶ゼオライトの種類と産出頻度

ゼオライトの種類は現在約 40 種知られているが、斜プチロル沸石（輝沸石のバラエティとする考えもある）を除くと、全ての種類のゼオライトが美晶ゼオライトとして産出する。斜プチロル沸石は殆どゼオライト岩として産出し、美晶ゼオライトは福島県・新潟県県境の車峠の一例に過ぎない¹⁴⁾。

Tschernich (1992) を基に、美晶ゼオライトの産出頻度を分類したものを表 1 に示す。

表 1 美晶ゼオライトの産出頻度

- A 特に多産する美晶ゼオライト
 analcime, chabazite, heulandite, laumontite, mordenite, natrolite, phillipsite, stilbite-stellerite, thomsonite
- B 多産する美晶ゼオライト
 epistilbite, erionite, ferrierite, garronite, gismondine, gmelinite, harmotome, levyne, mesolite, offretite, cawlesite, pollucite, scolecite
- C 稀に産する美晶ゼオライト
 brewsterite, dachardite, edingtonite, faujasite, wairakite, yugawaralite
- D 特に稀に産する美晶ゼオライト
 amicitte, bikitite, boggsite, gobbinsite, goosecreekite, mazzite, merlinite, montesommaite, poulingite, paranatrolite

3.2 美晶方沸石の母岩

美晶ゼオライトは、種類により母岩がそれぞれ異なる可能性があるが、ここでは方沸石 (Na_2) $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を例に母岩との関係を見る。その理由は、方沸石は最も普遍的に産出するゼオライトの一つで、成因もいろいろあり、ゼオライト岩としても産するため比較が可能なことによる。Tschernich (1992) は世界の 394 産地からの美晶方沸石を記載している。この中、母岩の種類が記されているのは 259 カ所で、これを整理したのが表 2 である。この結果、美晶方沸石の母岩は 87% が火成岩であり、ゼオライト岩の母岩である火山砕屑岩は 5% に過ぎない。また、火成岩のうちでも、 SiO_2 やアルカリの少ない苦鉄質岩が全体の 62% を占め、珪長質岩は流紋岩と同じ化学組成を持つ花崗岩を母岩とするものが 1 例あるに過ぎないことは、ゼオライト岩の場合とは大きく異なっている。このように美晶ゼオライトとゼオライト岩の母岩が大きく異なっていることは、両者の成因に違いがあることを示唆するものであろう。

表 2 美晶方沸石の産出頻度

(Tschernich, 1992 にもとづく)

- I. 火成岩
- a. 苦鉄質岩
 玄武岩: 148 (内アルカリ岩質 23)
 ドレライト: 9 (内アルカリ岩質 4)
 ハンレイ岩: 4
- b. 中性質岩
 安山岩: 11
 閃緑岩 (ダイアベースを含む): 11
- c. 珪長質岩
 花崗岩: 1
- d. アルカリ岩: 25
- e. 岩質不明: 15
- II. 火山砕屑岩: 13 (内アルカリ岩質 4)
- III. 変成岩: 15
- IV. 堆積岩: 6

美晶方沸石の母岩として最も産出頻度の高い苦鉄質岩の内訳を見ると、噴出岩である玄武岩溶岩が圧倒的に多い。これは玄武岩溶岩にはガスの抜けた気孔や枕状溶岩や角礫などの空隙が多く、美晶ゼオライトの生成する良い場を提供するためと考えられる。変成岩を母岩とする美晶方沸石も約 6% あり、その多くは割れ目や接触帯に生成している。堆積岩を母岩とする美晶方沸石は 2% と少ないが、石灰岩中生成したものや、貝化石を交代したものなど特異な産状のものがある。

このようにみえてくると、美晶方沸石の場合は母岩との成因的關係は殆どなさそうにみえる。しかし、火成岩と火山砕屑岩について、アルカリ岩質またはそれを示唆するもの (例えばかんらん石玄武岩など) は 58 産地あり、22% に達する。この高い産出頻度はゼオライト岩の場合と同様に一般にゼオライトがアルカリ岩中に多産することを示す。しかし、方沸石の場合には、もう一つの成因的關係も検討しなければならない。すなわち、方沸石はアルカリ岩中にしばしば自形結晶として産出し、それがマグマから直接晶出した斑晶であるとする一次生成説と、ネフェリン (霞石) やリューサイト (白榴石) として晶出した斑晶が方沸石により交代されたとする二次生成説が古来から対立してきた。前者の立場からはアルカリ岩がしばしば「方沸石玄武岩」と記載されているが、現状では両説とも決定的証拠を欠いている^{15, 16)}。

3.3 美晶ワイラケ沸石の母岩

ワイラケ沸石 (Ca) $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は方沸石と $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na}$ の置換による固溶体をつくっている。ほとんどの美晶ワイラケ沸石は日本、ニュージーラン

がみられる。

濁沸石には熱水脈状のものもあるが、上記の産状のものはいずれも堆積物が固結後、褶曲または断層運動、地表付近での応力解放に伴って生じた節理の隙間を埋めており、“epigenetic stage”の生成と考えられる。筆者のこれまでの観察では、一般に同様な産状で生成する鉱物は方解石や粘土鉱物が多く、ゼオライトの例はなかった。成因に関しては現在検討中であるが、地表水の浸透や地下深部からの熱水上昇の証拠も乏しく、筆者はこの地域の特殊な地質学的条件、すなわち、急激な沈降と上昇及び横圧によって堆積物中から絞り出された地層水が関与したものであろうと考えている。

5. 結 び

ゼオライトと母岩の関係は成因により違っているであろう。すなわち、熱水変質作用のように固溶比の小さい条件下では、両者の成因的關係は殆ど認められない。しかし、埋没続成作用～低度広域変成作用や熱変成作用のように固溶比の大きな条件下では、生成するゼオライトと母岩との間に成因的關係がありそうに見える。アルカリ岩質岩石とゼオライトの關係は常に強く、特に稀産のゼオライトには顕著なものがみられる。

参 考 文 献

- 1) 歌田 実, ゼオライト, **11**, 91–93 (1994).
- 2) Eskola, P., *Geol. Foren, Stochhorm Forh.*, **51**,

- 157–172 (1929).
- 3) Coombs, D. S., *Trans. Roy. Soc. New Zealand*, **82**, 65–109 (1954).
- 4) 吉村尚久, 地質雑, **67**, 573–583 (1961).
- 5) Utada, M., *Sci. Paper Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **15**, 173–216 (1965).
- 6) Utada, M., *Sci. Paper Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **20**, 191–262 (1970).
- 7) Utada, M., *Sci. Paper Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **23**, 167–216 (1973).
- 8) Utada, M., “Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolite”, Akad. Kaido, Budapest, 39–48 (1988).
- 9) Utada, M., Ito, T., “Sedimentary facies in the active plate margin”, Terra Sci. Pub. Co., Tokyo, 605–615 (1989).
- 10) Sheppard, R. A., *Advance Chem. Ser.*, **101**, 279–310 (1971).
- 11) Hay, R. A., *Geol. Soc. Amer., Spec. Paper*, **85**, 1–130 (1966).
- 12) Hay, R. A. and Iijima, A., *Geol. Soc. Amer. Mem.*, **116**, 331–376 (1968).
- 13) Gottardi, G. and Obradovic, J., *Fortschr. Mner.*, **56**, 316–366 (1978).
- 14) Koyama, K. and Takeuchi, Y., *Z. Krist.*, **145**, 216–239 (1976).
- 15) Luhr, J. F. and Kyser, T. K., *Amer. Miner.*, **74**, 216 (1989).
- 16) Pearce, T. H., *Amer. Miner.*, **78**, 229 (1993).
- 17) Liou, J. G., *Amer. Miner.*, **56**, 507–531 (1971).
- 18) 歌田 実・朴 介龍, 三鉱学会講演要旨集(早稲田), 67 (1977).
- 19) 島津光夫・上村康夫・関根一昭・山田 守, 地質論, **13**, 313–327 (1976).
- 20) 杉山 明, 地質雑, **77**, 497–505 (1971).
- 21) 中川晶治・長沢敬之助, 静大地球科学研報, **7**, 51–59 (1982).

Occurrence and Genesis of Natural Zeolites (2) Relationship between Zeolite and Host Rock

Minoru UTADA
University Museum, University of Tokyo

The relationship between zeolites and host rocks seems to be different, according to genesis of zeolites. The host rock of “zeolitic rocks” which are mainly formed by diagenesis and contact metamorphism is restricted to rhyolitic to dacitic volcanoclastic rocks and related ones. While, the host rock of large-crystalline zeolites which are mostly formed hydrothermally is various—igneous, volcanoclastic, metamorphic and sedimentary rocks. The most common one is basalt flows which contain a large amount of amygdals and cavities within pillows, breccias and matrix. Alkaline rocks seem to be the favourable host rock for some zeolites such as analcime.

Recently, zeolites occurring in clastic sediments were found in Neogene formations of the Fossa Magna Region, central Japan. Zeolites mainly occur as filling in faults, fractures and joints, and sometimes as veinlets.

《レポート》

報告：ゼオライトとメソポーラス物質
の合成：講義と実習・実演

鳥取大学工学部 丹 羽 幹

表記の講習会が6月2日大阪大学基礎工学部シグマホールで開催され、35人(うち学生9人)の参加があり、成功裡に終了したことを報告したい。

初め、主催者のほうで考えたことはゼオライトの合成をお料理番組のようにやって、みんなによく理解してもらおうということであった。合成は日頃やっている人にとっては何でもないが、いざやってみようとするとかから手を付けたらいいのかよく分からないという世界である。そこで、初心者を対象にして、この合成方法を一から教えてもらえれば大変に勉強になる。これをショーのようにして公開し、身をもって経験すれば、やったことのない人でもよく分かり、自分でも作ってみようと思うかもしれないと考えた。この考えはわたし自身が初心者であることからきているが、実際おおぜいの人の考えと同じであったらしく、会告を発表するやぞくぞくと参加申し込みがFAXで伝えられてきた。

実はもう一つ盛会であった理由はメソポーラス物質にあったと思われる。いまやこの世界で最も注目を集めているのはメソポーラス物質である。これが自分で合成できるなら行ってみようかと、思われた方が多かったようである。かくして、今時の学会にしては珍しく、早々と予定の30人をオーバーし、ついには5人の超過を認め、それでもまだ申し込みがあるため、これを次々とお断りすることになった。お断りした方には、まことに申し訳なく、この場を借りてお詫びしたい。今回のような内容の講習会の場合、あまりに多人数というわけにはいかない事情をご賢察いただきたい。最後には、また来年やるように研究会に申し伝えます、と言ってお引きとりを願ったような次第である。だから、来年も是非やってもらふ必要がある。

今回の講習会ではメソポーラス物質の合成をFSM 16の開発者である豊田中央研究所の稲垣伸二氏に、ゼオライトの合成を大阪大学基礎工学部の松方正彦氏に講演していただいた。お二人とも、熱意を持ってこの会に参加していただき、成功の大きな原因となった。

はじめに、午前10時から12時まで、稲垣氏によるFSMの合成の講演、実演があった。この合成には、いくつかのステップが必要であり、VTRと実演を組み合わせて説明がなされた。はじめのカネマイトの合成はVTRで説明され、調製したカネマイトのテンプレートとの交換は実演、さらにつぎの最も重要なpH調節は稲垣氏による実演で進められた。最後の焼成もまたVTRで行われた。説明は分刻みで正確にすすみ、約2時間を要した。FSMの場合、すべての操作がビーカーのようなガラス容器で行われるのでよく見ることができる。今回はつごうで開放形のガラス装置で行ったため、さらにはっきりと何が行われているのかを眼で見ることができた。このような理由も加わって、ますます興味がわき、じつにさまざまな質問がなされた。ここで一つ一つ質疑を説明できないのが残念である。

午後は松方氏によるゼオライト合成の講演と実習を行った。ゼオライト合成の歴史的経過、さまざまな合成方法とゼオライト種の関連、気相法の紹介などの講義があった後、実習を行った。この場合には、各組6人ずつに適当に分かれてもらい、ゼオライト調製の際行われるゾルの調製を実習してもらった。このあたりの様子は大学の学生実験によく似ている。コロイダルシリカ溶液とアルミニウム水溶液を混合した後、ここにテンプレート分子を加え、スターラでかきまぜると、ゲルが調製できるという段階である。実はここだけが実習であり、すこし予想外と思われたかたも多かったのではないかと懸念しているが、一日のコースではこれで精いっぱいであった。

この後、休憩したあと、日東高圧によるオートクレーブの紹介をしてもらった。これはオートクレーブの実体を知るためともう一つは商業タイムで資金援助を依頼するための二つの理由から行ったものである。

最後に、約1時間程度質疑応答に入り、さまざまな質問がでたが、この分野への関心の高さを反映している。これだけのポテンシャルがあればこの学会はしばらくは大丈夫であると感じた。

実は、会の運営に夢中になり、写真をとることをすっかり忘れてしまったため、報告に一枚も絵がないことになった。そこで、最後に講師のお二方に登場をいただき、少し感想を語ってもらい、報告とさせていただきます。なお、今回の講習会は大阪大学基礎工学部上山研究室のみなさんのご協力をえました。また、機材の一部は鳥取大の学生実験のものを借用しました。これらの諸団体に感謝いたします。もうひとつつけ加えますと、今回の企画・運営はE-MAILによって行われました。私と講師の三人の間を電子メールが何度も行き来し、次第に形を整えてきました。このようなやりかたも学会運営の新しいやり方として、おおいに参考になりましたことも報告させていただきます。

それでは最後に、稲垣、松方両先生どうぞ一言ずつおねがいします。

(稲垣)「みなさんが大変熱心なことに驚きました。フラスコ中でメソポーラス物質が合成できる手軽さもあったかもしれません。これを機会に、ゼオライトやメソポーラス物質の合成研究が日本でも活発になることを期待しています。」

(松方)「今回のように活気溢れる企画に参加させて頂き、有難うございました。講師の昼食がなかなか出来てこなくて、ちょっと遅刻するなどのハプニング(?)もありましたが、講師としても充分に楽しませて頂きました。質問が沢山出る会は、やはり楽しいものだとは再認識しました。我が国ではゼオライトの合成研究に係わる方々はまだまだ少ないのが現状ですが、この講習会を機にゼオライト合成を手掛けられる方々が益々増え、この分野の裾野が広がるきっかけが生まれたら幸せです。」

第3回ゼオライト夏の学校報告

京都大学大学院工学研究科 岩 本 伸 司

7月13～15日の3日間、三重県湯の山温泉東ソー保養所にて、第3回ゼオライト夏の学校が開催された。豊橋技科大の松本明彦先生と二人で準備にあたり、参加者は35名で、その内訳は企業15名、大学18名、国研2名であった。第1回の蔵王、第2回の蓼科に引き続き、地理的にも全国規模の会にしようと開催地を選んだわけだが、豊橋以西からの参加者が18名にのぼり、この目的は達したように思われる。

講演是一件あたり2時間とかなり余裕のあるプログラムで、また講演途中でも質問を受け付ける形式としていたので、緊張感を保ちつつ、しかも和やかなうちに進行していった。名古屋大学の泉 有亮先生には粘土やヘテロポリ酸などの固体触媒を用いた有機合成について講義いただいた。また、シリカマトリックス中にヘテロポリ酸を固定化した新触媒についてお話しされた。

千代田化工の中田真一氏にはゼオライトの固体NMRについて原理から応用まで講義いただいた。今年はNMRという現象が発見されてから50周年にあたるそうで、その歴史的経緯について話され、また中田氏がNMRに携わるきっかけとなった図面も披露された。また、MASとDORのサンプルホルダ



一部分を持ってこれられ、実際に手にとって見る事ができた。

鳥取大の丹羽 幹先生にはアンモニアTPDによる酸性質測定について、参照触媒委員会に始まる歴史的な経緯、実験条件についての詳しい説明、理論的解析など非常にわかりやすい講義をしていただいた。

住友化学の佐藤 洋氏には“いまなぜ、ゼオライトなのか”と題し、シメン類のバラ選択的アルキル化反応やシクロヘキサノンのベックマン転位によるε-カプロラクタム合成などを例にゼオライト触媒を用いた環境調和型プロセスの研究開発について貴重

な経験を語っていただいた。

東北大の寺崎 治先生には電子顕微鏡によるゼオライト観察について原理から実際の観測まで講義いただいた。大学の物理の講義を思わせる格調高い講義で、少々消化不良気味であったが、結晶外形や回折像などからも合成や構造についての様々な情報が得られることを話された。

最後に北陸先端大の佐野庸治先生にゼオライト膜合成についてお話しいただいた。合成方法、結晶化過程、得られる膜の構造、気体あるいは液体成分の分離特性について既存の材料と比較しながら示され、また将来の展望についても語られた。参加者の専門分野が非常に幅広く、誰を対象に話したらよいか講師の先生方はやや難を感じておられたようだが、その分、基礎から応用までを丁寧に講義をしていたいただき、“夏の学校”の名前通り大変ためになる内容ばかりであった。

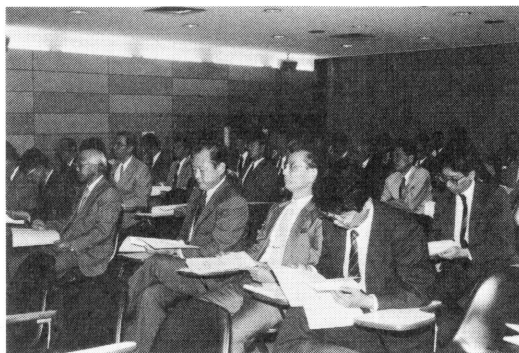
2日目の夕方のポスターセッションは8件とやや件数は少な目であったが、討論は非常に活発に行われていた。物理系と化学系など分野の異なる発表が共存していたため、本題に入るまでの説明がいつい長くなり、お互い大いに情報交換となったようである。予定の8時半をすぎても一向に終わる気配がなく、結局、9時半過ぎにディスカッションの続きは部屋の方でビールでも飲みながらということによってようやく終了したような次第であった。

ゼオライト夏の学校も今回で3回目を数え、ゼオライトの分野の若手研究者あるいは新規参入しようとする研究者のための恰好の企画として定着しつつあるように思われる。来年もさらに発展した会となるよう各方面からご理解、ご協力をお願いしたいと思います。最後に会場提供および多大なご支援、ご協力をいただきました東ソー株式会社、および講師の方々に改めて感謝申し上げます。

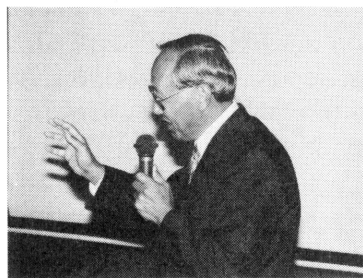
ゼオライトフォーラム『ゼオライト・層状粘土などの工業的利用の新しい展開』

千代田化工建設(株) 中 田 真 一

われわれが何気なく使っている言葉に「科学技術」がある。すっかり普通の日本語として定着しているもので、「科学」と「技術」が一体化あるいは連続しているように思いがちである。しかし、よく考えてみると、十分に解明されたあるいは解明されつつある「科学」は、いくつもの応用体系すなわち「技術」への展開の可能性を秘めている。その意味で、一つの「科学」からいくつもの「技術」が、また逆に一つの「技術」はいくつもの「科学」が支えているといえる。ゼオライトや粘土鉱物がまさにそれに相当するものであろう。今回のフォーラムを通じて



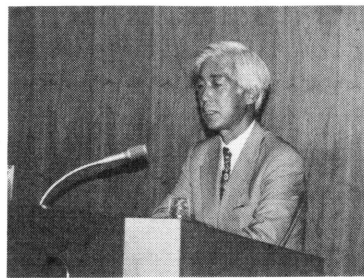
講演会のような様子



西村陽一氏による講演



鳥居一雄氏による講演



瀬川企画委員長のあいさつ

そのことをあらためて感じた次第である。

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の歴史の変遷がある。そして基礎研究の蓄積・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に伴い、技術面での新しい展開が着実に見られ、まさに「古くて新しい分野」といえる。

今年のフォーラムは、標題のようなテーマで、去る9月22日(金)、千代田化工建設(株)横浜本店・レクチャーホールにて行われた。触媒反応・分離・脱臭など工業的あるいは民生面で重要な技術に関して、マテリアルの「科学」と「技術」の両面から、各分野の第一線の方々から講演があった。全部で約

80名の参加があり、講演内容(以下に示す)は勿論、ディスカッションもたいへん活発できわめて盛況であった。

1. 新規脱臭剤 — ミズカナイト
(水澤化学工業・佐藤悌治氏)
2. 工業触媒としてのゼオライトの将来への展望
(元触媒化成工業・西村陽一氏)
3. ゼオライトによる新しい触媒反応
(ダイヤリサーチ・大竹正之氏)
4. 合成スメクタイトの新しい展開
(東北工業技術研究所・鳥居一雄氏)
5. 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・中村宗和氏)



懇親会



懇親会でのひとこま

国立科学博物館特別企画展：櫻井コレクション

早稲田大学理工学部 山崎 淳 司

本年(平成7年)6月13日(火)～7月16日(日)にわたって、東京上野の国立科学博物館にて「特別企画展 櫻井コレクション— 鉱物・貝類—」が催され、数多くの鉱物愛好家が訪れた。

今回展示された鉱物コレクションは、故櫻井欽一氏(1912～1993)が個人的に70年余にわたって蒐集された5万点以上の鉱物標本から選出されたもので、本体のコレクションは日本産鉱物種約1000種のうち90%以上を網羅し、世界全体で記載された鉱物種約4000種のうち60%以上がおさめられている。しかも産状の異なるものが蒐集されており、昭和35年に開館した私設の博物館「櫻井標本館」は、氏が日本産の鉱物について、全ての種、全ての産状、す

べての形態を示すことを目標としたもので、世界中の鉱物学者から非常に高い評価を得ていた。また、そこはアマチュア鉱物愛好家の会「無名会」の60年にわたる本拠地で、ここから本職の鉱物学関連研究者になった者も多い。櫻井氏自身は生粋の江戸っ子で、神田に家業の料亭「ぼたん」を経営するかたわら、ほとんど独学で鉱物学を修めながら標本と情報蒐集に努め、19歳で日本礦物誌第三版の編集委員に選出されるなど若年よりその才能を世に知られていた。昭和17年より国立科学博物館の前身の東京科学博物館に嘱託として勤めるなど広く活動してきたが、昭和25年に新鉱物「亜砒藍鉄鉱(parasympsite)」、昭和27年に新鉱物「湯河原沸石(yugawaralite)」を

記載するなど、300 篇以上の鉱物・貝類に関する論文・著作を残している。特にこの後者のyugawaraliteは、日本人が記載し、日本地名がついた唯一のゼオライトであり、この論文は今なお多くの天然産ゼオライトを扱う論文に引用されている。

櫻井氏はこれらを初めとする功績により、昭和30年に東京大学より理学博士号授与、昭和39年国より紫綬褒章（51歳時、学術関係受章者の最年少記録）を授与されている。櫻井氏の訃報を伝える新聞は、氏を「鉱物界の牧野富太郎」（高見 順氏）とたとえ、また、昭和天皇の侍従長を勤められた入江相政氏が随筆の中で「櫻井さんこそ真のディレタントであ

る」と触れたことなどを掲載した。

今回の特別展は、国立科学博物館地学部の加藤昭氏が中心となって企画されたとうかがっている。規模はさほど大きくないが、櫻井氏の巨人ぶりをのぞき見ることが出来た思いがした。ゼオライトについて言えば、愛媛県久万町産束沸石(stilbite)の巨晶など、もはや現地で採集できないものが多い。「櫻井標本館」の標本は、国立科学博物館と神奈川県立博物館が中心に分割管理・保存するとのこと、もはや一堂に拝見する機会が失われたのは、寂しい限りである。

— 写真募集 —

本誌では、ご存じのように毎号表紙裏にゼオライト等の写真を掲載してまいりました。今後さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするため、会員の皆様から広く作品を募集いたしております。ふるってご応募下さいますようお願い申し上げます。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札サイズの大きさの写真を、簡単な説明記事と共に下記宛にお送り下さい。

〒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

ゼオライト研究会事務局

「ゼオライトニュースレター」係

文献紹介

Pdを担持したSAPOモレキュラシーブ上での *n*-ヘプテンの異性化

Isomerization of *n*-Heptane over Pd-Loaded Silico-Alumino-Phosphate Molecular Sieves
B. Parltitz, E. Schreier, H.-L. Zubowa, R. Eckelt, E. Lischke, G. Lischke, R. Fricke, *J. Catal.*, **155**, 1 (1995).

異なった細孔径、構造を持つSAPOにPdを担持した触媒を用いて*n*-ヘプタンへの反応に対する活性、選択性を検討した研究。SAPO-11および-31では異性化の活性、選択性が高く、SAPO-5および-17では活性が低かった。また、SAPO-5ではクラッキングの選択性が高くなった。活性、選択性は、酸点の強度、量だけではなく、細孔径の大きさ、酸性水酸基の細孔内における位置が影響していると結論している。すなわち酸性水酸基の反応分子へのアクセスの難易が影響しているとしている。著者らは、大きさ、塩基強度の異なるプローブ分子(アンモニアおよび*n*-ヘプタン)を触媒に吸着させIRを測定し酸性水酸基のそれぞれのプローブ分子に対するピーク強度の変化から議論している。例えば、SAPO-5では、*n*-ヘプタンが吸着できる酸性水酸基が少ない。さらに、反応は二元機能的に進行するとしている。

(穴戸哲也)

ゼオライト上でのMTBE合成に対する反応物の 吸着挙動

Reactant Adsorption and Its Impact upon MTBE Synthesis on Zeolites
A. Kogelbauer, A. A. Nikolopoulos, J. G. Goodwin, Jr., G. Marcelin, *J. Catal.*, **152**, 122 (1995).

ゼオライト(HZSM-5, HY)は、メタノール、*i*-ブテンからのMTBE合成に対して、高い選択性を示した。ゼオライト触媒上での高い選択性を説明するためにメタノール、*i*-ブテンの吸着挙動を検討している。また、メタノール、*i*-ブテンを前吸着させ

て反応を行いその影響を検討している。ゼオライト上にメタノールは、酸点あたり2.5分子吸着したのに対し、*i*-ブテンは1分子吸着した。過剰に吸着したメタノールは水素結合を介して弱く吸着していると推論している。これに対しAmberlyst-15では、メタノールと*i*-ブテンは等量吸着した。ゼオライトが示すメタノールに対する高い吸着能はMTBEへの高選択性に対応している。これは、メタノールが吸着することによって酸点に強く吸着する*i*-ブテンを減少させ、副生成物である*i*-ブテンのダイマーやオリゴマーの生成を抑制するためであるとしている。

(穴戸哲也)

Pt/NaY, Pt/SiO₂, HY, Pt/SiO₂とHY物理 混合触媒上でのヘキサンの骨格異性化反応

Skeletal Reactions of *n*-Hexane over Pt-NaY, Pt/SiO₂, HY, and Mixed Pt/SiO₂+HY Catalysts
Z. Paal, Z. Zhan, I. Manninger, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **155**, 43 (1995).

n-ヘキサンの反応の活性、選択性について、焼成温度の異なる3種類のPt-NaY触媒と、Pt/SiO₂, HY, Pt/SiO₂とHY物理混合触媒との比較検討を行った研究。あわせて触媒活性に対する水素圧、炭化水素圧の影響の検討を行っている。Pt/NaY触媒の活性は、Pt/SiO₂と比較して高く失活もゆるやかであった。選択性は、monofunctionalなPt触媒に近く、酸点のみであるHYや、二元機能的な物理混合触媒とは異なっていた。Pt-NaY触媒上の白金の粒子径およびゼオライト骨格中での白金粒子の位置は、焼成温度によって異なり、これが活性、選択性に影響を及ぼしていると推察された。すなわち、623 K焼成では、白金が高分散されており、 $[Pt_n-H_x]_x^+$ という活性点が形成され芳香族化の選択性が高くなるのに対し、823 K焼成では、一部ゼオライト骨格の崩壊が起こり、また白金の粒子が大きくなり、骨格異性化の選択性が高くなる。

(穴戸哲也)

タイトルサービス

ZEOLITES (目次)

Vol. 15, No. 7 (1995)

PAPERS

- Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22
A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejewski, and J. Pérez-Pariente ····· 576
- Novel, crystalline, large-pore magnesium aluminophosphate molecular sieve of type 50: Preparation, characterization, and structural stability
D. B. Akolekar ····· 583
- Infrared studies on nitrogen oxides adsorbed on alkali metal ion-exchanged ZSM-5 zeolites
M. Katoh, T. Yamazaki, H. Kamijo, and S. Ozawa ····· 591
- HZSM-5-catalyzed shape-selective formation of diacetates
M. V. Joshi, C. S. Narasimhan, and D. Mukesh ····· 597
- Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas
S. Gontier and A. Tuel ····· 601
- Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA) ZSM-5 crystals
A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt ····· 611
- Influence of external surface area of rare-earth containing Y zeolites on the cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene
E. F. S. Aguiar, M. L. Murta Valle, M. P. Silva, and D. F. Silva ····· 620
- Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method
S. Brandani, J. Hufton, and D. Ruthven ····· 624
- Mechanochemistry of zeolites. Part 4: influence of cations on the rate of amorphization of zeolite A by ball milling
C. Kosanović, A. Čizmek, B. Subotić, I. Šmit, M. Stubičar, and A. Tonejc ····· 632
- Synthesis of large single crystals of CoAPO-5 molecular sieves
Y. Yokomori and Y. Kawachi ····· 637
- Room temperature aging of a ZSM-5 preparation detected by small angle X-ray and neutron scattering and n.m.r. spectroscopy
J. Dougherty, L. E. Iton, and J. W. White ····· 640
- A molecular dynamics study of hydrocarbons adsorbed in silicalite
D. Dumont and D. Bougeard ····· 650
- Site percolation in zeolitic frameworks
M. C. Gordillo and C. P. Herrero ····· 656
- Deaminocyclization of diethylenetriamine to *N*-heterocycles over zeolites
B. Srinivas, S. J. Kulkarni, M. Subrahmanyam, and A. V. Rama Rao ····· 660

Vol. 15, No. 8 (1995)

PAPERS

- A novel open framework zincophosphate: Synthesis and characterization
N. Rajić, N. Z. Logar, and V. Kaučič ····· 672
- Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation
V. Valtchev, S. Mintova, and L. Konstantinov ····· 679
- Lead clustering in a zeolite X
G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando ····· 684
- Determination of the ordered distribution of aluminum atoms in zeolitic frameworks. Part I
T. Takaishi and M. Kato ····· 689
- Salt effects on the synthesis of some aluminous zeolites
P. A. Cocks and C. G. Pope ····· 701
- A zinc-rich CHA-type aluminophosphate
N. N. Tušar, V. Kaučič, S. Geremia, and G. Vlaic ····· 708
- Adsorption of nickel tetracarbonyl on zeolites studied by infrared spectroscopy
N. K. Indu, H. Hobert, I. Weber, and J. Datka ····· 714

Effect of aluminum and gallium concentration on the crystallization rate of TPA/MFI zeolites synthesized with MeNH ₂ in the absence of inorganic cations	
G. Giannetto, F. Dos Santos, R. Monque, R. Galiasso, and Z. Gabelica	719
Characterization of [Ga]MFI via thermal analysis	
G. L. Price, V. I. Kanazirev, and K. M. Dooley	725
Methanol-to-aromatics conversion over H-gallosilicate (MFI): Influence of Si/Ca ratio, degree of H ⁺ exchange, pretreatment conditions, and poisoning of strong acid sites	
V. R. Choudhary and A. K. Kinage	732
Analysis of the liquid phase during the course of crystallization of zeolite Y using an isothermal centrifugal separation technique	
A. Yoshida	739
Synthesis of mordenite single crystals using two silica sources	
Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang, and Y. Yue	745

MICROPOROUS MATERIALS

CONTENTS

Vol. 4 No. 4

JULY 1995

Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponite	
M. A. Vicente Rodriguez, J. de D. López González and M. A. Bañares Muñoz	251
Low-temperature (4.2K) ²³ Na and ²⁷ Al swept-field nuclear magnetic resonance spectroscopy of zeolites: observation of framework and non-framework aluminum sites	
X. Wu and L. G. Butler	265
Synthesis of TS-1 by wetness impregnation of amorphous SiO ₂ -TiO ₂ solids prepared by the sol-gel method	
D. P. Serrano, M. A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken and M. Camacho	273
<i>p</i> -Xylene adsorption on silicalite measured by a quasi-equilibrium gravimetric technique	
P. Gélín, J. F. Dutel and B. F. Mentzen	283
Characterization of iron impurities in pillared rectorite catalysts	
M. L. Occelli, F. E. Huggins, J. M. Dominguez, J. M. Stencel and S. A. C. Gould	291
Synthesis, characterization and catalytic properties of MFI-type zeolites prepared in the system Na ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ -NH ₄ F	
W. Fan, R. Li, J. Ma, B. Fan and J. Cao	301
Raman spectra of tetramethylammonium ion-containing molecular sieves	
S. B. Hong	309
Short communication	
Ultrathin wires incorporated within chrysotile asbestos nanotubes: optical and electrical properties	
M. S. Ivanova, Y. A. Kumzerov, V. V. Poborchii, Y. V. Ulashkevich and V. V. Zhuravlev	319

Vol. 4 No. 5

AUGUST 1995

Microporous characteristics of H-Y, H-ZSM-5 and H-mordenite dealuminated by calcination	
Y. Hong and J. J. Fripiat	323
Oxidative polymerization of aniline in zirconium phosphate sulfophenylphosphonate	
T. C. Chang, W. Y. Shen and S. Y. Ho	335
Oxidative dehydrogenation of ethane on V- and Cr-based phosphate catalysts	
M. Loukah, G. Coudurier, J. C. Vedrine and M. Ziyad	345
Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites. III. Equilibrium properties of the Ni/Cu/Na-Y and Ni/Cu/K-Y zeolite systems	
M. A. Keane	359
Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays	
A. Gil, A. Massinon and P. Grange	369
Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over silver-exchanged ZSM-5 zeolites	
Y. Inoue, K. Nakashiro and Y. Ono	379
Preparation of hollow-fibre composite carbon-zeolite membranes	
S. P. J. Smith, V. M. Linkov, R. D. Sanderson, L. F. Petrik, C. T. O'Connor and K. Keiser	385

Short communication

Generation of the precursor species in the synthesis of AlPO molecular sieves

S. Prasad and S.-B. Liu 391

News section 395

Calendar of forthcoming events 398

Patent section 399

Vol. 4 No. 6

SEPTEMBER 1995

Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications

H. C. Foley 407

Pt hybrid catalysts containing HY zeolite and sulfate-promoted zirconia or acidic/mesoporous silica-alumina for the conversion of *n*-octane

S. Xiao and R. Le Van Mao 435

Thermal and hydrothermal stability of the silicoaluminophosphate SAPO-40

J. P. Lourenço, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, J. Rocha, Z. Gabelica and E. G. Derouane 445

Infrared studies of NO adsorption and co-adsorption of NO and O₂ onto cerium-exchanged mordenite (CeNaMOR)

E. Ito, Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys, H. van Bekkum and C. M. van den Bleek 455

Laser ablation Fourier transform mass spectrometric study of zeolites

S. Jeong, K. J. Fisher, R. F. Howe and G. D. Willett 467

Thermal decomposition of *n*-alkylamine α -zirconium phosphate intercalates

K. Peeters, R. Carleer, J. Mullens and E. F. Vansant 475

Author Index 489

Subject Index 491

Volume Contents 495

Vol. 5 Nos. 1-2

OCTOBER 1995

High-resolution electron microscopy and X-ray diffraction studies of MCM-48

R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. H. Tørstad and A. Olsen 1

Computer simulation study on isomorphously substituted silicates

K. S. Smirnov and M. V. Kudryashova 9

Crystallinity dependence of acid site distribution in HA, HX and HY zeolites

M. Huang, A. Auroux and S. Kaliaguine 17

Structural investigations of SAPO-37 molecular sieve by coherence-transfer and dipolar-dephasing solid-state nuclear magnetic resonance experiments

C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, Y. Huang and H. Grondey 29

Adsorption and diffusion of hydrocarbons in silicate at very low concentration: effect of defect sites

J. R. Hufton, D. M. Ruthven and R. P. Danner 39

Preadsorption of organic compounds on iron oxide-pillared clays

I. Heylen, C. Vanhoof and E. F. Vansant 53

Synthesis and properties of pillared montmorillonite formed by intercalation of transition metal macrocyclic complexes

G.-H. Liu, A.-N. Ko and Y.-C. Chang 61

Low-temperature and echo ¹H magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies of dealuminated and weakly rehydrated zeolites H-Y

I. Wolf and D. Freude 69

Effect of acidic, basic and fluoride-catalyzed sol-gel transitions on the preparation of sub-nanostructured silica

I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage and W. F. Maier 77

Synthesis of microporous gallium phosphates from quasi non-aqueous synthesis mixtures

M. M. Mertens, C. Schott-Daric, P. Reinert and J. L. Guth 91

Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level

V. Kaloidas, C. A. Koufopoulos, N. H. Gangas and N. G. Papayannakos 97

International Zeolite Symposium

Quebec, October 15–20, 1995

“Zeolites: a refined tool for designing catalytic sites”

Plenary Lecture

- Two-Dimensional Solid State NMR Investigations of Zeolite Framework Structures (C. A. Fyfe)
Modelling Structure and Reactivity in Zeolites (C. R. A. Catlow)
Zeolite-Encaged Complexes as True Catalysts (P. A. Jacobs)
Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids (D. M. Ruthven)
Alumino Phosphate Molecular Sieves: 15 years later (Stephen Wilson)

Keynote Presentation

- Strategies for Zeolite Synthesis by Design (M. E. Davis)
Geometry of the Active Sites in Zeolites under Working Conditions (F. Fajula)
Host-Guest Interactions in Zeolite Cavities (A. Zecchina)
Zeolites as the Key Matrix for Superior deNO_x Catalysts (T. Inui)
Zeolites as Selective Oxidation Catalysts in the Manufacture of Fine Chemicals (Paul Ratnasamy)

Oral Presentation

- The Use of Small, Weakly Basic Probe Molecules for the Investigation of Brønsted and Lewis Acid Sites in Zeolites by NMR Spectroscopy (E. Brunner)
Characterisation and Catalytic Properties of Dealuminated Zeolite-Y: A Comparison of Ammonium Hexafluorosilicate and Steam Treatments (A. P. Matharu, L. F. Gladden and S. W. Carr)
Determination of the Environment of Titanium Atoms in TS-1 Silicalite by Ti K-edge X-ray Absorption Spectroscopy, ^{29}Si and ^1H Nuclear Magnetic Resonance (L. Bonneviot, L. LeNoc, C. Cartier dit Moulin, D. Trong-On and C. Lortie)
An in situ ^{13}C MAS NMR Study of Toluene Alkylation with Methanol over H-ZSM-11 (I. I. Ivanova and A. Corma)
Use of Modified Zeolites as Reagents in the Synergistic, Template-Mediated Synthesis of Novel Zeolites (S. I. Zones and Y. Nakagawa)
Templating Studies Using 3,7-Diazabicyclononane Derivatives: Discovery of New Large-Pore Zeolite SSZ-35 (Y. Nakagawa)
Synthesis of ZSM-48 Type Zeolite in Presence of Li, Na, K, Rb and Cs Cations (G. Giordano, A. Katovic, A. Fonseca and J. B. Nagy)
Out-of-Plane Bending Vibrations of Bridging OH Groups in Zeolites: A New Characteristic of the Geometry and Acidity of a Brønsted Site (E. Loeffler, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko and V. B. Kazansky)

In situ FTIR Microscopic Investigations on Acid Sites of Cloverite (G. Müller, G. Eder-Mirth and J. A. Lercher)

Brønsted Sites of Enhanced Acidity in Zeolites: Experimental Modelling (M. A. Makarova, S. P. Bates and J. Dwyer)

Keynote Lecture

- A Theoretical Study of H_2O Adsorption in Cluster Models of Zeolite H-ZSM-5 (S. A. Zygmunt, I. A. Curtiss and L. E. Iton)
Modelling of Adsorption Properties of Zeolites (A. Goursot, I. Papai, F. Fajula and J. Weber)
Loading and Location of Water Molecules in the Zeolite Clinoptilolite (Y. M. Channon, C. R. A. Catlow, R. A. Jackson and S. L. Owens)
Withdrawal of Electron Density by Cations from Framework Aluminum in Y Zeolite Determined by Al XAFS Spectroscopy (D. C. Koningsberger and J. T. Miller)
Characterization of Hexagonal and Lamellar Mesoporous Silicas, Alumino- and Gallosilicates by Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Multinuclear Solid State NMR (Z. Gabelica, J.-M. Clacens, R. Sobry and G. Van den Bossche)
Characterization of a Cubic Mesoporous M41S Material (MCM-48) Compared to a Hexagonal MCM-41 (R. Schmidt, M. Stöcker and O. H. Ellestad)
Synthesis and Characterization of Transition Metal-Substituted Hexagonal Mesoporous Silicas (S. Gontier and A. Tuel)
Mesoporous Molecular Sieve-Based Hydrotreating Catalysts (C. J. Guo)
MCM-41 Type Silicas as Supports for Immobilized Catalysts (D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula and F. Di Renzo)
Synthesis of Mesoporous Manganosilicate Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L (D. Zhao and D. Goldfarb)
Alkane Oxidation Catalyzed by Zeolite Encapsulated Ruthenium Perfluorophthalocyanines (K. J. Balkus Jr., M. Eissa and R. Lavado)
MOCVD in Zeolites Using $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and $\text{W}(\text{CO})_6$ as Precursors (S. Djajanti and R. F. Howe)
Tailored Synthesis, Characterization and Properties of ZnO , CdO and SnO_2 Nano Particles in Zeolitic Hosts (M. Wark, H.-J. Schwenn, M. Warnken, N. I. Jaeger and B. Boddenberg)
Frequency Response Study of Mixture Diffusion of Benzene and Xylene Isomers in Silicate-1 (D. Shen and L. V. Rees)
2D EXSY ^{129}Xe NMR: New Possibilities for the Study of Structure and Diffusion in Microporous Solids (I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe and J. Ripmeester)
Diffusion of $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ N-Paraffins and Perfluorotriethylamine in Clay Catalysts (B. Liao, M. Elé, D. M. Ruthven and M. L. Occelli)
Sorption Properties of Dealuminated Large Crystals of ZSM-5: A New Approach to the Description of Isotherms (J. Kornatowski, M. Rozwadowski, W. Lutz and W. H. Baur)

- Convective Methods to Investigate Multi-component Sorption Kinetics on Microporous Solids (A. Mücke and M. Bülow)
- Catalytic Properties of Palladium Exchanged Zeolites in the Selective Reduction of Nitrogen Oxide by Methane in the Presence of Oxygen: Influence of Hydrothermal Ageing (C. Descoeme, P. Gélín, M. Primet, C. Lécuyer and J. Saintjust)
- The Effect of Preparation and Steaming on the Catalytic Properties of Cu- and Co-ZSM-5 in Lean NO_x Reduction (P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, G. Minelli, G. Moretti and P. Porta)
- Adsorption Sites for Benzene in the 12R Window Zeolites: A Molecular Recognition Effect (B. L. Su)
- Lewis Basic and Lewis Acidic Sites in Zeolites (M. Huang, S. Kaliaguine and A. Auroux)
- Effect of the Framework Composition on the Nature and the Basicity of Intrazeolitic Cesium Oxides (M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez and P. Geneste)
- Hydrothermally and Alkaline Stable High-Silica Y-Zeolite Generated by Combination of Substitution and Steaming (W. Lutz, E. Löffler and B. Zibrowius)
- Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Studies of Ni(I) in Silicoaluminophosphate Type 11 and Silicoaluminophosphate Type 5: The Reducibility and Location of Nickel Species for Various Degrees of Dehydration (N. Azuma and L. Kevan)
- Selective Acidic, Oxidative and Reductive Reactions over ALPO-11 and Si or Metal Substituted ALPO-11 (P. S. Singh, R. Bandyopadhyay, R. A. Shaikh and B. S. Rao)
- Characterization and Catalytic Performance of PdSAPO-5 Molecular Sieves (T.-C. Xiao, L.-D. An and H.-L. Wang)
- FTIR Study of the Acidic Properties of Substituted Aluminophosphates (V. Zholobenko, A. Garforth and J. Dwyer)
- Novel Model Catalysts Containing Supported MFI-type Zeolites (N. van der Puil, E. C. Rodenburg, J. C. Jansen and H. van Bekkum)
- Oligomerization of Butenes Using Alkaline-Earth Exchanged NiY Zeolites (B. Nkosi, F. T. T. Ng and G. L. Rempel)
- Isomerization of C_8 Aromatic Cut. Improvement of the Selectivity of MOR- and MFI- Catalysts by Treatments with Aqueous Solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (E. Benazzi, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro and M. Guisnet)
- Contribution of Framework and Extra-framework Al and Fe Cations in ZSM-5 to Disproportionation and C_3 Alkylation of Toluene (J. Čejka, N. Žilková, Z. Tvarůžková and B. Wichterlová)
- Poster Presentation**
- Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Anionic and Cationic Pillared Layer Materials (I. Kiricsi, A. Béres, Á. Molnár and I. Pálíčko)
- NO_x Adsorption Complexes on Zeolites Containing Metal Cations and Strong Lewis Acid Sites and their Reactivity in CO and CH_4 Oxidation: a Spectroscopic Study (L. M. Kustov, E. V. Smekalina and V. B. Kazansky)
- A New Technique to Measure TPD Spectra under Complete Adsorption Equilibrium Conditions and the Calculation of Adsorption Enthalpy Distribution of Ammonia (T. Masuda, E. Miyamoto and K. Hashimoto)
- Deactivation of External Acid Site of H-Mordenite by Ceria in the Isopropylation of Polynuclear Aromatics (Y. Sugi, J.-H. Kim, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, X. Tu and M. Matsumoto)
- Synthesis and Characterization of Zeolite Offretite (S. Yang and N. P. Evmiridis)
- Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene over Deeply Dealuminated Y Zeolites (E. F. Sousa-Aguiar, M. L. Murta Valle, A. D. Quelhas, G. R. Marcolino, E. V. Sobrinho and D. Cardoso)
- Hydrogenation of Styrene and Hydrogenolysis of 2-Phenylethanol (T. Sooknoi and J. Dwyer)
- Synthesis of MFI Zeolite (R. Russu, S. Popescu, M. Pencea and A. Russu)
- Synthesis and Characterization of UiO-4: a Novel Aluminophosphate Phase (E. Halvorsen, A. Karlsson, D. Akporiaye and K. P. Lillerud)
- Production of Hydrazine by Oxidation of NH_3 by H_2O_2 over Ti-, V-, Ti-V-, and Ti-B- Silicalites (M. P. Kapoor, J. E. Gallot and S. Kaliaguine)
- Catalyst Deactivation of High Silica Metallosilicates in Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime (T. Takahashi, T. Kai and M. N. A. Nasution)
- Properties of Composite HZSM-5/Vermiculite Catalyst (C. Miao)
- Catalytic Chlorination of Monochlorobenzene over Metal-Loaded Zeolite L (S. H. Lee, J. W. Yoo, J.-S. Chang and S.-E. Park)
- IR Studies on the Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over MFI-Ferrisilicate (T. Komatsu, Md. A. Uddin and T. Yashima)
- The Role of the Na and of the Ti on the Synthesis of ETS-4 Molecular Sieve (P. De Luca, S. Kuznicki and A. Nastro)
- On the Potential of Zeolites to Catalyse the Aromatic Acylation with Carboxylic Acids (E. A. Gunnewegh, R. Downing and H. van Bekkum)
- Elimination of Methanol from Dimethylacetal over Aluminophosphate Molecular Sieves and Zeolites (S.-M. Yang and K.-J. Wang)
- Deuteration of Zeolitic Hydroxyl Groups in the Presence of Platinum – Evidence for a Spillover Reaction Pathway (U. Roland, S. Suemmchen and R. Salzer)
- IR Investigation of CO Adsorption at Low Temperature: A Key Tool to Characterize the Porosity of Matrix Embedded Zeolite Catalysts (Z. M. Noronha, J. L. F. Monteiro and P. Gélín)
- Identification of Active Ti Centers in TS-1 as Revealed by ESR Spectra of UV-Irradiated Samples (A. Ghorbel, A. Tuel, E. Jorda, Y. Ben Taarit and C. Naccache)

- Microwave Crystallization of Titanium-Containing Cloverite (R. Fricke, H.-L. Zubowa, J. Richter-Mendau, E. Schreier and U. Steinike)
- Propane Aromatization over GA/HMFI Catalysts. Optimization of the Catalyst (M. Barre, P. Magnoux, N. S. Gnep, V. R. Choudhary and M. Guisnet)
- Zeolite Supported WO_3 Catalysts Prepared by Metal Oxide Vapour Synthesis (MOVS) (R. N. Bhat and E. C. Alyea)
- Storing and Retrieving Catalytic Data with the Help of Artificial Intelligence Methods (H. Prevoo, E. Körting and D. P. Vercauteren)
- Aqueous Silicate Chemistry in Zeolite Synthesis (C. T. G. Knight and S. D. Kinrade)
- Effect of Hydrolysis Conditions of the Silicate Precursor on the Synthesis of Siliceous MCM-41 and MCM-48 (J. Lujano, Y. Romero and J. Carrazza)
- Sorption Study of Light Alkanes on H-ZSM5 and H-Mordenite (M. Stockenhuber, F. Eder and J. A. Lercher)
- Acidity and Reactivity of Steamed HY Zeolites Obtained by Progressive Extraction of Extraframework Al Species (L. Maríey, S. Ghabtou, M. Marzin, J. C. Lavalley, A. Chambellan and T. Chevreau)
- Adsorption of Nitrogen, Methane, Carbon Monoxide and their Binary Mixtures on Clinoptilolite (F. H. Tezel, L. Predescu and P. Stelmack)
- Dehydrogenation vs. Hydrogenolysis: Effects of Calcination Conditions on Pt/HZSM-5 Catalysts (L. R. Araujo and M. Schmal)
- Dealumination and Acidity Measurement of HEMT Zeolites Modified by Steaming and Leaching (O. Cairon, S. Sellem, C. Potvin, J. M. Manoli and T. Chevreau)
- Zeolite Catalyzed Acylation of Heterocyclic Compounds. Acylation of Benzofuran and 2-methylbenzofuran: Comparison of a Batch and a Fixed Bed Reactor (F. Richard, H. Carreyre and G. Pérot)
- Naphthalene Isopepylation over Synthetic Zeolites (I. Ferino, R. Monaci, L. Pedditzi, E. Rombi and V. Solinas)
- The Synthesis of UTD-1 Using Cp_2^*CoOH as a Structure Directing Agent (K. J. Balkus, Jr., A. G. Gabrielov and S. I. Zones)
- Comparative Study of Beta and ZSM-20 Zeolites (F. Avendaño, Y. González, J. Tejada, G. Gianetto and J. Lujano)
- Zeolite Crystallization on Mullite Fibers (V. Valtchev, S. Mintova and B. Schoeman)
- Selective Catalytic Reduction of NO by Olefins over CuMFI Zeolites with Different Si/Al Ratio (M. Cidalla Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques and F. R. Ribeiro)
- Diisopropylbenzene Disproportionation and Transalkylation with Benzene on Pillared Clay Catalysis (O. Cira, V. Albu, R. Russu, A. Russu and M. Ivanov)
- Hydroconversion of Heavy Alkylate over Mordenite Catalysts for the Production of Light Aromatics (R. M. Habib, F. I. Kenawi, A. K. El-Morsi and R. A. El-Adly)
- Synthesis and Characterization of V-Beta Zeolite (S.-H. Chien and J.-C. Ho)
- Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Titanumborates with MFI Structure (D. Trong On, M. P. Kapoor, S. Kaliaguine and L. Bonneviot)
- Acidity and Structural State of Boron in Mesoporous Boron Silicate MCM-41 (D. Trong On, P. N. Joshi, G. Lemay and S. Kaliaguine)
- Radical-Ionogenic Activity of and Catalysis by Zeolites (M. V. Vishnetskaya and B. V. Romanovsky)
- The Role of Na and K on the Synthesis of Levyne-Type Zeolites (C. V. Tuoto, J. B. Nagy and A. Nastro)
- Extraction of Silicon from Sodic Zeolites (M. A. M. Guzman and M. A. B. Justiz)
- Drying of Synthetic Zeolite Type A (R. N. Castiel, M. A. B. Justiz and V. H. Pérez)
- Sedimentation of Synthetic Zeolite Type A (L. M. G. Mora and M. A. B. Justiz)
- Theory of Catalysis by Polyhedra a Base Forecasting of Zeolite Catalysts Maximal Activity (I. M. Kolesnikov and S. I. Kolesnikov)
- Mechanism of Excitation of Olefins by Zeolites (I. M. Kolesnikov, V. A. Vinokurov and A. V. Nemukhin)
- The Design of Vanadium Trapping System for FCC Catalysts (P. Huifang, T. Aijumn, S. Zhibong, W. Xiaofong and Z. Gaoshan)
- Platinum/Zeolite Formulations for Isomerization of C7-C9 Paraffins (T. Pope, M. Stanculescu and J. F. Kriz)

お知らせ**研究奨励金交付対象研究計画
の募集について**

社団法人 新化学発展協会

(社)新化学発展協会では、基礎研究の推進と研究者の育成を通じ新化学の発展を図ることを目的に、新化学の発展に資する若手研究者の研究に対して、下記に従って研究奨励金を交付いたします。研究奨励金の交付を希望される方は、下記の研究課題の中から1つを選び研究計画を作成し、略歴、既発表論文一覧表と共に協会事務局まで提出して下さい。なお、研究課題の説明および応募要項等の詳細は、協会事務局までお問い合わせ下さい。

記**1. 研究課題****〈触媒化学分野〉**

- ①化学品の環境調和型製造プロセス構築のための新しい固体触媒、錯体触媒に関する研究

〈コンピュータケミストリー分野〉

- ②固体触媒表面における化学反応過程のシミュレーションに関する研究

〈新素材技術分野〉

- ③ゾル・ゲル法を有機・無機複合化プロセスに適用した新素材創製に関する研究

〈電子素材技術分野〉

- ④有機薄膜を用いた新規情報変換デバイスに関する基礎研究
⑤強誘電体超薄膜の作成および物性に関する研究

〈ライフサイエンス分野〉

- ⑥老人性痴呆のための病態モデル系の作成に関する研究
⑦生体機能を模倣したハイブリッドマテリアルの開発と応用に関する研究

〈地球環境関連分野〉

- ⑧酵素、微生物、生体ハイブリッドを用いた化学品製造のための新しい反応プロセスに関する研究

2. 応募資格

大学またはこれに準ずる研究機関において研究活動に従事し、39歳以下(昭和31年4月1日以降に出生)の者

3. 件数および金額

原則として各課題1件とし、それぞれに150万円を交付

4. 条 件

1～2年以内に協会の研究会などで研究成果を報告する

5. 応募の締切 締切 平成8年3月8日(金)**6. 交付の時期** 交付 平成8年6月(予定)**7. 応募および問い合わせ先**

〒101 東京都千代田区神田駿河台1-5

(化学会館4階)

社団法人 新化学発展協会 研究奨励金係

TEL 03-3294-8031

FAX 03-3294-8034

最近の公開特許から

国内特許

- 7-109899: トンネル換気設備における窒素酸化物の除去装置 (清水建設, 神戸製鋼所)
- 7-112121: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 7-112133: ハニカム体の製造方法 (明電舎)
- 7-112771: 抗菌多層容器 (平和化学工業所)
- 7-113075: 土質改良材とその製造方法 (日本電信電話, アイレック技建)
- 7-113272: 吸湿・放湿機能を備えた建材 (日新製鋼)
- 7-113514: 焼却灰溶融システム (東京瓦斯)
- 7-115854: マルチ移植方法 (三菱農機)
- 7-115916: 飼料組成物 (日本油脂, スカイ総合研究所, 油脂製品, アグロメデック)
- 7-116451: 流体浄化方法及び流体浄化装置 (久保田鉄工)
- 7-116470: 排気ガス浄化方法 (三菱重工業)
- 7-116471: 脱硝方法 (明電舎)
- 7-116474: 排気ガス浄化方法 (東ソー)
- 7-116507: エッチング排ガスの処理剤 (関東電化工業)
- 7-116520: 脱硝剤の製造方法 (明電舎)
- 7-116521: ハニカム体の製造方法 (明電舎)
- 7-116683: 珪酸添加活性汚泥法 (エステム)
- 7-118003: 安定な過炭酸ソーダ及びその製造方法並びに安定な過炭酸ソーダを含有してなる漂白洗浄剤組成物 (花王, 日本パーオキサイド)
- 7-118010: 合成ゼオライト結晶およびその製造法 (エヌオーケー)
- 7-118210: 炭酸エステルの製造法 (宇部興産)
- 7-118252: テトラヒドロフランの製造方法 (東燃化学)
- 7-118623: 接着剤組成物 (電気化学工業)
- 7-118667: 廃プラスチック処理システム (日立製作所)
- 7-118668: 硫黄含有ガス中の硫黄化合物の除去方法 (東京瓦斯)
- 7-118885: 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)
- 7-118925: 牽切紡用抗菌性ポリアミドトウ及びその製造方法 (東レ)
- 7-119192: 脱臭器 (松下電器産業)
- 7-120021: 空気調和機 (日立冷熱)
- 7-120100: 固体吸収体を使用した冷却及び加熱装置 (エルフ アキテーヌ)
- 7-120347: 密封包装体のピンホール検査方法 (大塚製薬工場)
- 7-120737: 高分子分散型液晶表示装置 (カシオ計算機)
- 7-123963: 抗菌性吸水シート (積水化成成品工業)
- 7-124434: 酸素富化空気生成装置 (日本電装)
- 7-124465: 残留塩素除去剤 (イデチ化成)
- 7-124467: 炭化水素吸着材および触媒の製造方法 (日産自動車)
- 7-124468: 炭化水素吸着材および吸着触媒の製造方法 (日産自動車)
- 7-124477: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 7-124478: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 7-124479: 排気ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 7-126194: ジアルキルナフタレンの製造方法 (石油産業活性化センター, コスモ石油)
- 7-126494: エポキシ樹脂組成物, 該組成物を接着剤として塗布した気密封止用接合部材, 及び該組成物から成形された半導体装置用パッケージ, ならびにこれらを用いた半導体装置 (三井石油化学工業)
- 7-126612: 熱媒体及びその製造方法 (新日鉄化学)
- 7-126661: 重質炭化水素油の接触分解方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 7-126690: 界面活性剤 (三洋化成工業)
- 7-127439: エンジンの排気構造 (マツダ)
- 7-132211: 気体状フッ化物の分解方法 (関東電化工業)
- 7-132230: 排気ガス浄化用触媒およびその製造方法 (日産自動車)
- 7-132231: 排気ガス浄化用複合触媒 (本田技研工業)
- 7-133107: アルミノフォスフェートゼオライトの製造方法 (ジャパンエナジー)
- 7-133397: ハロゲン化エポキシ系難燃剤を含有す

- る耐光性スチレン系樹脂組成物（旭化成工業）
- 7-133443： かび防止性に優れたプレコート鋼板（新日本製鉄）
- 7-133497： 高嵩密度粒状洗剤の製造方法（ライオン）
- 7-133498： 高嵩密度粒状洗剤の製造方法（ライオン）
- 7-133586： ポリエステル系人工毛髪のつや消し処理方法（アートネイチャー）
- 7-135845： 不定形焼成ゼオライト粒からなる緑化補助材，およびその製造方法（ジークライト）
- 7-136460： 脱臭装置（松下冷機）
- 7-136463： 排気ガス処理方法（三菱重工業）
- 7-136517： 軽油脱硫用触媒と脱硫方法（石油産業活性化センター，昭和シェル石油）
- 7-136522： ゼオライト系脱硝触媒（三菱重工業）
- 7-136645： 廃水浄化剤の製造方法（センサ研究所，臼井 徹）
- 7-136677： 樹皮を用いた水処理方法（東洋電化工業）
- 7-138007： アルゴンガスの精製方法及び装置（日本酸素）
- 7-138116： 抗菌性被膜（松下電器産業）
- 7-138124： 変色の防止された抗菌性ゼオライト含有組成物（中野田紳一）
- 7-138466： 臭気の改善されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物（三井東圧化学）
- 7-138550： エポキシ樹脂系粘着剤組成物（スリーボンド）
- 7-138858： 抗菌性複合不織布およびその製造方法（日本吸収体技術研究所）
- 7-139689： 断熱材（日本無機）
- 7-139778： 空気調和機の運転制御装置（松下電器産業）
- 7-139779： 空気調和機の運転制御装置（松下電器産業）
- 7-139780： 空気調和機の運転制御装置（松下電器産業）
- 7-139781： 空気調和機の運転制御装置（松下電器産業）
- 7-139782： 空気調和機の運転制御装置（松下電器産業）
- 7-139783： 空気調和機の運転制御装置（松下電器産業）
- 7-142136： 接地抵抗低減剤および接地電極（大阪瓦斯）
- 7-144128： 排気ガス浄化用の HC 吸着剤，排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化装置（マツダ）
- 7-144129： 炭化物包含焼成ゼオライト粒からなる吸着材，およびその製造方法（ジークライト）
- 7-144133： 排気ガス浄化用触媒，該排気ガス浄化用触媒の製造方法及び，排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法（マツダ）
- 7-144188： 水浄化用組成物（熊本大同ガス，富士工業，倉地常夫）
- 7-144913： 高強度，高耐水性を有するゼオライト粒状物の製造方法（宇部興産）
- 7-145015： 砂場の浄化方法（豊田祥司）
- 7-145132： フェノキシ置換ベンゾニトリルの製造方法（住友化学工業，広栄化学工業）
- 7-145133： フェノキシ置換ベンゾニトリルを製造する方法（住友化学工業，広栄化学工業）
- 7-145723： 不均質な触媒による有害物質含有排気ガスの浄化装置（マンネスマン AG）
- 7-145963： 空調装置（臼井国際産業）
- 7-147457： パッケージされた半導体レーザおよびその作成方法（コーニング INC）
- 7-148073： ゼオライトを用いた調理用器材（柴野義秀，青木一彦，横山博志，村上由香，高下畑秀光，前田明夫，山田照登，松本 淳）
- 7-148078： 合成樹脂製真空断熱容器及びその製造方法（日本酸素）
- 7-148412： 吸着によるガス分離方法（レール リクイッド SA プール レチュード エレクトロワタシオン デ プロセダ ジオルジュクロード）
- 7-148413： 空質制御装置（日本電装）
- 7-148487： 天然ゼオライトを原料とした水質改良剤の製造方法（西日本産業）
- 7-149682： ペンタシル型ゼオライト触媒を用いるアルキル第三級アルキルエーテルの合成法（テキサコ CHEM INC）
- 7-149699： L-ロイシン及びL-イソロイシンを含有する水溶液からこれらのアミノ酸を分離しかつ相互に分別する方法（デグツサ AG）
- 7-149715： 過酸化ジアルキルの製造（アルコ CHEM テクノロジー LP）
- 7-149962： 高速インフレーションフィルム用ポリエチレン樹脂組成物（日本石油化学）
- 7-150128： 路面凍結防止剤とその製造方法（九州

石油, 大日精化工業, 福田道路)

7-150149: 流動接触分解供給原料注入法 (テキサ
コ DEV CORP)

7-150489: 捺染布帛 (小松精練)

7-151017: エンジンの排気ガス還流装置 (マツダ)

7-151423: 冷凍サイクル用乾燥剤 (三菱重工業)

7-155365: 脱臭体 (松下電器産業)

7-155525: 空気分離方法 (大同ほくさん)

7-155526: 圧力変動吸着法によるガス濃縮装置
(山陽電子工業)

7-155546: 排気ガス浄化方法 (東ソー)

7-155547: 脱硝方法 (明電舎)

7-155548: 脱硝方法 (明電舎)

7-155549: 脱硝方法 (明電舎)

7-155550: 脱硝方法 (明電舎)

7-155551: 脱硝方法 (明電舎)

7-155552: 脱硝方法 (明電舎)

7-155553: 脱硝方法 (明電舎)

7-155610: 炭化水素油の水素化触媒およびそれ
を用いた水素化方法 (日本石油)

7-155612: 炭化水素油の水素化触媒およびそれ
を用いた水素化方法 (日本石油)

7-155613: 排気浄化用触媒 (日産自動車)

7-156936: 両面ラミネート紙カップ (五洋紙工)

7-156972: 吸水性シート (大日本印刷)

7-157644: 高電圧部品用ポリエステル樹脂組成物
(住友ベークライト)

7-157650: 抗菌性樹脂組成物 (三菱瓦斯化学)

7-157666: 耐汚染性に優れた樹脂組成物 (松下電
器産業)

7-158586: 樹脂製の送風ファン (松下電器産業)

7-158878: 脱臭ヒーター (松下電器産業)

7-159004: 冷凍サイクル及び空気調和機 (日立製
作所)

7-159595: 放射性廃液のガラス固化法 (日立製作
所)

7-163509: 靴用乾燥消臭袋 (中央カオリン, 王子
製袋)

7-163640: 抗菌・脱臭フィルター (ユニチカ, 鹿
島建設)

7-163782: 全自動洗濯機 (松下電器産業)

7-163871: 窒素酸化物用吸着材および排気ガス浄
化用触媒 (本田技研工業)

7-163877: ダイオキシン類を含有する排ガスの処
理用触媒とその製造方法及び排ガス処理方法 (エ

ヌ イーケムキャット, 日本鋼管)

7-163884: 分解軽油留分の水素化処理触媒 (石油
産業活性化センター, 昭和シェル石油)

7-164409: 抗菌性能を有する建築資材 (段谷産業)

7-164587: 通気性粉末材担持部材およびその製造
方法 (マツダ)

7-164730: インクジェット被記録材 (コピー)

7-165418: ゼオライトの製造方法 (石川美奈子)

7-165447: 速硬型混合セメント (小野田セメント)

7-165507: 農薬粒剤 (武田薬品工業, 日本バイエ
ルアグロケム, エス ディー エスパイオテック)

7-165521: 抗菌砂及びその製法 (東海工業, 品川
商事, 浅野化学産業)

7-165637: 1-プロモ-3,5-ジフルオロベンゼン
の製造方法 (ヘキスト AG)

7-165994: 塩基性で, アミノ基をもつ, 芳香族劣
化防止剤及び非黒色面を備えたゴム製品 (コンテ
ィネンタル AG)

7-166017: 粉体成型用塩化ビニル系樹脂組成物
(旭電化工業)

7-166097: 水性エマルジョン系塗料 (アサヒコー
ポレイション)

7-166170: 混合プラスチックの油化方法 (日立造
船)

7-166173: ポリオレフィン系樹脂の熱分解油を用
いた水蒸気雰囲気下での燃料油の製造方法 (三和
化工, 橋本健治)

7-166174: 軽油の水素化脱硫方法 (石油産業活性
化センター, 昭和シェル石油)

7-166175: 軽油の製造方法 (日本石油)

7-166187: 電気粘性流体 (日本石油)

7-166852: バイパスエンジン排気浄化システム
(コーニング INC)

7-166853: 排気浄化装置およびそれを用いた装置
並びに方法 (コーニング INC)

7-169985: 半導体装置 (半導体エネルギー研究所)

7-171293: 洗濯機 (松下電器産業)

7-171345: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)

7-171400: 触媒体及びそれを使用した反応方法
(出光興産)

7-171402: ゼオライト再生触媒 (三菱化成)

7-171403: 耐被毒脱臭光触媒 (日揮ユニバーサル)

7-172814: シリカを実質的主成分とする多孔質球
状粒子を製造する方法 (昭和電工)

7-172820: A型ゼオライト成形体およびその製造

方法（東ソー）

- 7-173086: ジアルキルビフェニル類の製造方法
（コスモ総合研究所，コスモ石油）
- 7-173095: 気相におけるアシル基置換芳香族化合物の製造方法（東レ）
- 7-173096: アシル基置換芳香族エーテル化合物の製造方法（東レ）
- 7-173103: エステル化方法（エンゲルハード デ
メールン BV，フィナ リサーチ SA）
- 7-173467: 土壌代替物およびその製造方法（積水
化成品工業）
- 7-174017: 排ガス浄化装置（日産自動車）
- 7-175073: 液晶表示素子（日立製作所，日立デバ
イスエンジニアリング）
- 7-177902: 吸湿衛生長靴（弘進ゴム）
- 7-178008: ロールタオル（西尾良一）
- 7-178026: 清掃用具（西尾良一）
- 7-179372: アルキル化芳香族化合物の製造方法
（旭化成工業）
- 7-179376: 炭化水素の部分酸化生成物の製造方法
（ビー オー シー グループ INC：ザ）
- 7-179377: エタノールおよびイソプロパノールの
製造方法（ビー オー シー グループ INC：ザ）
- 7-179381: 環状アルコールの製造方法（三菱化成）
- 7-179382: 環状アルコールの製造方法（三菱化成）
- 7-179694: 送風ファン用樹脂組成物（日本ジー
ープラスチック）
- 7-179864: 重質石油留分から，高い粘度指数およ
び粘度を有するオイルの生成と連携した中間蒸留
物の改良された生成のための方法（アンスチ，フ
ランセ デュ ペトロール）
- 7-185250: 二酸化炭素の濃縮精製方法と濃縮精製
装置（日本酸素）
- 7-185265: 排気ガス浄化方法（日立製作所）
- 7-185275: 液体混合物分離膜（三井造船）
- 7-185325: 炭化水素吸着剤（出光興産，日産自動
車）
- 7-185326: 排ガス中の炭化水素類浄化用吸着材
（出光興産，日産自動車）
- 7-185353: 触媒その使用方法およびその製造方法
（シエル INTERN リサーチ マーチャッピー
BV）
- 7-187659: ゼオライトの成形方法（石川島播磨重
工業）
- 7-187846: 網状セラミック製品（ローム アンド
ハース CO）
- 7-188067: パラフィン脱水素する方法（アルコ
CHEM テクノロジー LP）
- 7-188083: アルキル第三級アルキルエーテルの
製造（テキサコ DEV CORP）
- 7-188344: アルケンポリマーの製造方法（ビー
オー シー グループ INC：ザ）
- 7-188487: 塩化ビニル系樹脂組成物，シート状物
及び壁装材（共和レザー）
- 7-188496: ポリ塩化ビニル系樹脂組成物（三菱樹
脂）
- 7-188679: 高オクタン価ガソリンの製造方法（コ
スモ総合研究所，コスモ石油）
- 7-192775: 非水電解液二次電池（ソニー）
- 7-194920: 増進されたガス分離及びそれら用のゼ
オライト組成物（プラクスエア テクノロジー
INC）
- 7-196315: ゼオライトの合成方法（神戸製鋼所）
- 7-206425: 六角板状ゼオライト粒子物質およびそ
の製造法（富士化学工業）
- 7-223987: 改質 β -ゼオライト触媒を用いるアル
キル第三級アルキルエーテルの合成方法（テキサ
コ DEV CORP）

US Patent

ABATEMENT PROCESS FOR CONTAMINANTS

Inventors: Grawe John (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5421897 950606 US 914386 920717

CATALYTIC HYDRODECHLORINATION OF A CHLOROMETHANE

Inventors: Sherif Fawzy G (US)

Assignee: Akzo Nobel N V NL Assignee Code: 33913

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5426252 950620 US 138291 931015

PROCESS FOR THE SIMULTANEOUS PRODUCTION OF 1,2- AND 1,3-PROPANEDIOL

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 5426249 950620 US 151389 931112

DEALUMINATION AND SELECTIVE REMOVAL OF ORGANIC MATERIAL FROM ZEOLITES

Inventors: Komarneni Sridhar (US); Malla Prakash B (US)

Assignee: Gas Research Institute Assignee Code: 04476

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5425934 950620 US 172769 931227

METHOD FOR PREPARING CRYSTALLINE MATERIALS USING HETEROBRIDGED

AZA-POLYCYCLIC TEMPLATING AGENTS

Inventors: Nakagawa Yumi (US)

Assignee: Chevron Res and Tech Co A Div of Chevron U S

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5425933 950620 US 193375 940208

PROCESS FOR RECOVERY AND PURIFICATION OF REFRIGERANTS WITH SOLID SORBENTS

Inventors: Cohen Alan P (US); Dunne Stephen R (US); Staniulis Mark T (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5425242 950620 US 227431 940414

PURIFICATION OF OXYGEN BY CRYOGENIC ADSORPTION

Inventors: Jain Ravi (US); LaCava Alberto (US)

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5425240 950620 US 955521 921001

METHOD TO OPTIMIZE PROCESS TO REMOVE NORMAL PARAFFINS FROM KEROSENE

Inventors: Chimenti Robert J L (US); Halpern Gerald M (US)

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5424542 950613 US 125061 930921

STABLE, HIGH-YIELD REFORMING CATALYST

Inventors: Bogdan Paula L (US); Boldingh Edwin P (US); Galperin Leonid B (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464800 951107 US 378117 950124

ZEOLITE NU-85 CATALYST

Inventors: Casci John L (GB); Lake Ivan J S (GB); Shannon Mervyn D (GB)

Assignee: Imperial Chemical Industries Ltd GB Assignee Code: 41248

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464799 951107 US 338142 941109

CERAMIC-ZEOLITE COMPOSITE MEMBRANES AND USE FOR SEPARATION OF VAPOR/GAS MIXTURES

Inventors: Falconer John L (US); Jia Meng-Dong (CN); Noble Richard D (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464798 951107 US 201472 940224

METHOD FOR REMOVING A CONTAMINANT FROM A FLUID USING A CHEMICALLY
IMPREGNATED AND COATED ZEOLITE

Inventors: Klatte Fred (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464598 951107 US 150438 931110

PROCESS FOR PRODUCING SPHERICAL ZEOLITE CATALYST AND APPARATUS FOR
PRODUCING THE SAME

Inventors: Inoue Shinichi (JP); Kumata Fumio (JP); Makabe Toshiji (JP);
Nozaki Hitoshi (JP); Takahashi Kazuo (JP)

Assignee: Chiyoda K K JP; Mitsubishi Oil Co Ltd JP Assignee Code: 13837

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464593 951107 US 273874 940712

HYDROCRACKING PROCESS FOR PRODUCING MIDDLE DISTILLATES

Inventors: Ward John W (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464527 951107 US 253622 940603

ADSORPTIVE SEPARATION OF NITROGEN FROM OTHER GASES

Inventors: Bulow Martin (US); Fitch Frank R (US); Ojo Adeola F (US)

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5464467 951107 US 287324 940808

HEAT CASCADING REGENERATIVE SORPTION HEAT PUMP

Inventors: Jones Jack A (US)

Assignee: California Institute of Technology Assignee Code: 13190

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463879 951107 US 177291 940104

SKELETAL ISOMERIZATION OF N-PENTENES TO ISOPENTENE ON PRETREATED ZEOLITES

Inventors: Kuhlmann Erven J (US); Pascoe James R (US); Thom Christopher J
(US)

Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463160 951031 US 112999 930830

PROCESS FOR PREPARING 3-METHYL-2-PENTENE

Inventors: Hendriksen Dan E (US); Keenan Michael J (US); McGlamery Gerald G
(US); Pete Derrick D (US)

Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463157 951031 US 146374 931029

UPGRADING OF CYCLIC NAPHTHAS

Inventors: Bricker Jeffery C (US); Galperin Leonid B (US); Holmgren
Jennifer S (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463155 951031 US 151692 931115

ARSINE AND PHOSPHINES AS ACETYLENE CONVERTER MODERATORS

Inventors: Mayo Stephen M (US); Mohundro Edgar L (US); Slim David R (US)

Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463154 951031 US 263986 940622

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OXO PRODUCTS

Inventors: Dao Loc H (US); Ramachandran Ramakrishnan (US)

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463137 951031 US 231546 940422

INTEGRATED PROCESS FOR EPOXIDE PRODUCTION

Inventors: Rodriguez Carmen L (US); Zajacek John G (US)

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5463090 951031 US 330057 941027

NEUTRALIZATION OF CRUDE MTBE EFFLUENT STREAMS USING SOLID BASES

Inventors: Knifton John F (US); Mueller Mark A (US); Peters Michael W (US)

Assignee: Texaco Chemical Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5457243 951010 US 172345 931223

MANUFACTURE OF IMPROVED ZEOLITE BETA CATALYST

Inventors: Absil Robert P L (US); Degnan Thomas F (US); Hatzikos George H (US); Kowalski Jocelyn A (US); Mebrahtu Thomas (US); Yokomizo Grant H (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5457078 951010 US 158325 931129

DISPENSIBLE POWDER DETERGENT

Inventors: Flower David M (US)

Assignee: Amway Corp Assignee Code: 04103

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5456854 951010 US 175695 931230

FLUID TO PASTY WASHING AGENT CONTAINING BLEACH

Inventors: Amberg Guenther (DE); Paillau Jean-Marie (FR); Schulz Paul (DE); Trabitzsch Uwe (DE)

Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5456850 951010 US 690897 910814

CATALYST OF THE GALLOALUMINOSILICATE TYPE CONTAINING GALLIUM, A NOBEL METAL OF THE PLATINUM FAMILY AND AT LEAST ON ADDITIONAL METAL, AND ITS USE IN THE AROMATIZATION OF HYDROCARBONS

Inventors: Alario Fabio (FR); Joly Jean-Francois (FR); Le Peltier Fabienne (FR); Marcilly Christian (FR)

Assignee: Institut Francais du Petrole FR Assignee Code: 31969

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5456822 951010 US 141000 931026

CATALYTIC CONVERSION WITH IMPROVED CATALYST

Inventors: Absil Robert P L (US); Kowalski Jocelyn A (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5456821 951010 US 291803 940817

CATALYTIC DEWAXING PROCESS FOR PRODUCING LUBRICATING OILS

Inventors: Bortz Robert W (US); Forbus Thomas R Jr (US); Kyan Chwan P (US); LaPierre Rene B (US); Shihabi David S (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5456820 951010 US 812312 911223

HYDROGENATED PRODUCTS OF THERMOPLASTIC NORBORNENE POLYMERS, THEIR PRODUCTION, SUBSTRATES FOR OPTICAL ELEMENTS OBTAINED BY MOLDING THEM, OPTICAL ELEMENTS AND LENSES

Inventors: Hosaka Tohru (JP); Kohara Teiji (JP); Koushima Yuji (JP); Mizuno Hideharu (JP); Natsuume Tadao (JP)

Assignee: Nippon Zeon Co Ltd JP Assignee Code: 59991

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5462995 951031 US 146101 931116

POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION HAVING AN IMPROVED COMPATIBILITY WITH PAINT-COATINGS AND A PAINT-COATED ARTICLE THEREOF

~~Inventors: Shinonaga Hideo (JP); Segabe Satoru (JP)~~

Assignee: Sumitomo Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 81537

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5462987 951031 US 161274 931203

PROCESS FOR TREATING POLYETHER POLYOLS

Inventors: Gaffney Anne M (US); Jones C Andrew (US)

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5462971 951031 US 197039 940216

PROCESS OF MAKING DEHYDROGENATION CATALYSTS BY OXIDIZING AND SULFIDING CATALYTIC METAL ON A NONACIDIC SUPPORT

Inventors: Durante Vincent A (US); Huang Chen-Shi (US); Marcus Bonita K (US); Resasco Daniel E (US)

Assignee: Sun Co Inc R&M

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5462904 951031 US 316658 940930

HYDROGEN TRANSFER AND ISOPARAFFIN-OLEFIN ALKYLATION PROCESS

Inventors: Hellring Stuart D (US); Huss Albin Jr (US); Thomson Robert T (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5461182 951024 US 228769 940418

HETEROGENEOUS CATALYTIC OLIGOMERIZATION OF NORBORNENE

Inventors: Audeh Costandi A (US); Boulton James R (US); Kremer Ross A (US); Xiong Yusheng (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5461181 951024 US 239190 940505

CATALYTIC NORBORNYLATION OF AROMATICS

Inventors: Audeh Costandi A (US); Boulton James R (US); Kremer Ross A (US); Xiong Yusheng (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5461180 951024 US 239189 940505

HIGH-STABILITY CATALYST CONTAINING A PLATINUM GROUP METAL AND NICKEL ON ZEOLITE L AND A BINDER

Inventors: Bradley Steven A (US); Galperin Leonid B (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5461016 951024 US 291641 940817

PROCESS FOR PRODUCING SUBSTANTIALLY BINDER-FREE ZEOLITE

Inventors: Verduijn Johannes P (BE)

Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5460796 951024 US 335222 941107

REMOVAL AND DESTRUCTION OF HALOGENATED ORGANIC AND HYDROCARBON COMPOUNDS WITH POROUS CARBONACEOUS MATERIALS

Inventors: Rosenbaum Bruce M (US)

Assignee: Rohm and Haas Co Assignee Code: 72392

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5460792 951024 US 995429 921223

AGENTS USED FOR IMPROVING THE BOTTOM AND WATER QUALITY IN WATER AREAS WHERE SLUDGE IS DEPOSITED

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

Assignee: Biochem Industrial Ltd JP Assignee Code: 35411

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5460744 951024 US 319390 941006

CATALYTIC PROCESS FOR PRODUCTION OF GASOLINE FROM SYNTHESIS GAS

Inventors: Fullerton Kathy L (US); Gogate Makarand R (US); Kulik Conrad J (US); Lee Sunggyu (US)

Assignee: Electric Power Research Institute Assignee Code: 26530

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5459166 951017 US 316683 940930

PROCESS FOR PRODUCING GRANULAR BLEACH ACTIVATOR COMPOSITION AND GRANULAR BLEACH ACTIVATOR COMPOSITION

Inventors: Aoyagi Muneo (JP); Ishikawa Takeshi (JP); Noro Hiroshi (JP);

Oyashiki Tomonori (JP); Suzuki Koichiro (JP); Yamashita Hiroyuki (JP)

Assignee: Kao Corp JP Assignee Code: 09051

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5458801 951017 US 950994 920925

PROCESS FOR THE TREATMENT OF VENTILATION AIR CONTAINING STYRENE

Inventors: Dezael Claude (FR); Morlec Jean (FR); Travers Christine (FR)

Assignee: Institut Francais du Petrole FR Assignee Code: 31969

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5458675 951017 US 209498 940304

CLUMPABLE ANIMAL LITTER MIXTURE

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

Assignee: Western Aggregates Inc Assignee Code: 33965

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5458091 951017 US 323037 941014

METHOD FOR CAPTURING ECOLOGICALLY HARMFUL SUBSTANCES FROM MATERIAL POLLUTED WITH SUCH SUBSTANCES

Inventors: Hooykaas Carel W J (NL)

Assignee: Pelt & Hooykaas B V NL Assignee Code: 04634

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5457272 951010 US 250788 940527

SELECTIVE OXIDATION CATALYSTS FOR HALOGENATED ORGANICS

Inventors: Chatterjee Sougato (US); Greene,Howard L (US); Ramachandran Balachandran (US)

Assignee: Akron, University of Assignee Code: 01417

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5457268 951010 US 144125 931027

CATALYSTS FOR HYDROGENOLYTIC DEALKYLATION AND USE THEREOF

Inventors: Kumata Fumio (JP); Masuda Toshihiko (JP); Ueda Iwao (JP)

Assignee: Mitsubishi Oil Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5457255 951010 US 248530 940524

NAPHTHALENE ALKYLATION PROCESS USING MIXED H/NH₃ FORM CATALYST

Inventors: Ardito Susan C (US); Ashjian Henry (US); Degnan Thomas F (US); Helton Terry E (US); Le Quang N (US); Quinones Augusto R (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5457254 951010 US 173006 931227

ADSORBENT COMPOSITES FOR SORPTION COOLING PROCESS AND APPARATUS

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

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5456093 951010 US 124740 930921

PROCESS FOR PRODUCING ALCOHOL

Inventors: Kotasthane Arvind N (IN); Lachke Anil H (IN); Palnitkar Sanjay S (IN)

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5455163 951003 US 219821 940330

GALLIUM SILICATE HAVING 12-RING PORES (ECR-34) AND A METHOD FOR ITS PREPARATION

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

Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5455020 951003 US 265289 940624

AIR SEPARATION PROCESS

Inventors: Chao Chien-Chung (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5454857 951003 US 210391 940318

編集後記

今年の秋は暖かい秋でした。不思議なことにキンモクセイが2度咲き、これも異常気象のためなのかと思っておりましたが、80年と91年にも同じようなことがあったことをのちに新聞で知りました。年に2回も素敵な香りを楽しめるのはうれしい限りですが……。

ゼオライトの結晶の上ならX線解析で触媒反応過程の詳細が調べられるのではないかと思います、この世界に入ってきたのですが、今年度から編集のお手伝いをさせていただくことになりました。いままでユーザーとして会誌“ゼオライト”を便利に使わせていただいておりますが、舞台裏では忙しい委員の皆様がたいへん努力されていることを知りました。電気粘性流体、デシカントクーラー等聞いたこともないような話題も多く、編集委員の方々の興味の広さに驚かされております。そのうち何かのお役にたてばよいのですが……。

最近、原稿が先細りとなってきております。裏表紙の写真類とともに皆様のユニークな投稿を期待しております。よろしくお願いいたします。(Y.Y.)

「ゼオライト」編集委員

辰 巳 敬 (委員長 東大工)	中 田 真 一 (千代田化工建設)
井 田 孝 徳 (触媒化成工業)	野 末 泰 夫 (東北大理)
牛 尾 賢 (日本石油)	室 井 高 城 (エヌ・イー ケムキャット)
荻 原 成 騎 (東大理)	森 下 悟 (東ソー)
飯 野 明 (出光興産)	八 嶋 建 明 (東工大理)
後 藤 義 昭 (龍谷大理工)	山 崎 淳 司 (早大理工)
佐 藤 洋 (住友化学工業)	横 森 慶 信 (防衛大化学)
高 橋 武 重 (鹿児島大工)	
多 田 国 之 (東レ)	

ゼオライト Vol. 12, No. 4 平成7年12月20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