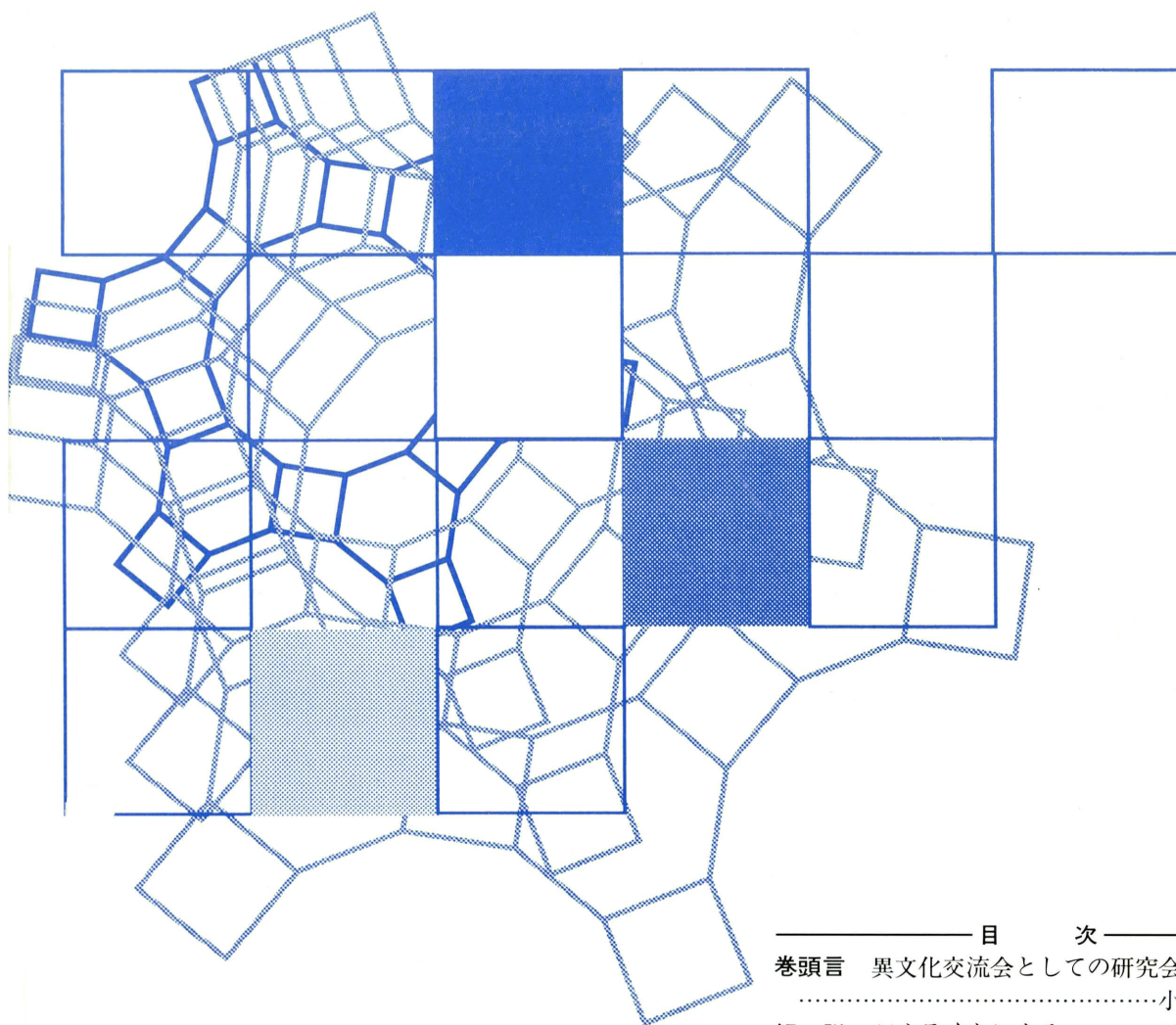


Vol.13  
No. 1  
1996

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS

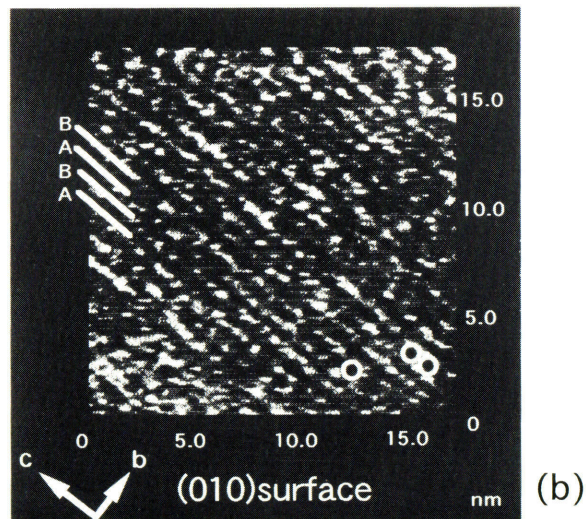
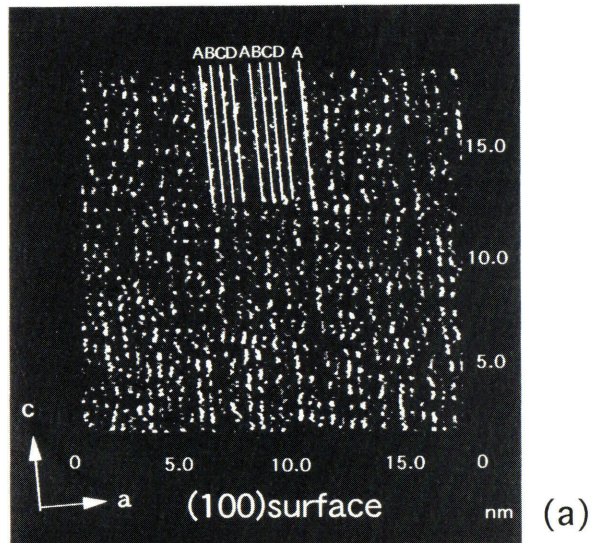


### 目 次

巻頭言 異文化交流会としての研究会	
.....小野嘉夫	1
解 説 ゼオライトによるフロンの吸着	
.....小林 悟, 水野光一, 櫛山 暁	2
解 説 天然または合成粘土鉱物の脱臭への	
応用.....佐藤悌治, 田中正範, 高橋範行	11
平成7・8年度理事会および総会	19

会則(22) レポート(23) 文献紹介(28)  
タイトルサービス(31) 新刊紹介(32)  
お知らせ(33) 最近の公開特許から(36)  
ゼオライト研究会法人会員名簿(47)

ゼオライト研究会  
Japan Association of Zeolite



天然モルデナイトの原子間力顕微鏡 (AFM) 像

提供：三井東圧化学(株) (NEDO委託事業)  
 杉山昇子・松岡 修・山本貞明・本多忠敏  
 地質調査所 坂野靖行  
 物質研 野副尚一

(説明は p. 30)

## 《巻頭言》

## 異文化交流会としての研究会

東京工業大学工学部 小野 嘉 夫  
(ゼオライト研究会会長)



ゼオライト研究会が発足してから、早くも13年目を迎えることになった。研究会は、第7回国際ゼオライト会議の準備のために発足した。ゼオライトに関するいろいろな分野の研究者の交流を計ることが、この学際的な国際学会を成功させるのに是非とも必要であったからである。仕事はまず、趣意書をつくり、入会勧誘者のリストをつくることから始まった。こうして、スタートした研究会も、いまや、個人会員400名を数え、研究発表会における発表件数、参加者数も次第に増加している。ニュースレターの充実ぶりもまたしかりである。しかし、変貌をとげているのは、「数」ばかりではない。研究発表会における発表論文の内容も大きく変わっている。研究会の初めの頃は、発表の過半数は触媒とそれに主眼をおいたゼオライトの修飾に関する発表が多かったように思う。しかし、ここ数年、合成、構造、膜などの分野の重みが増し、均整のとれた「ゼオライト」研究会になったように思われる。こうした「研究発表会」の発表内容の充実さを目の当たりにすると、「研究会」も次第に学会としての体をなしてきたことを実感する。

「ゼオライト研究会」を「ゼオライト学会」に呼称の変更を使用とする案が一昨年度来浮上している。その理由は、「研究会」の性格が「学術的」であることをはっきりさせようということにある。一方、大きな学会でなく、小さな勉強会ですよ、という意味で「研究会」というのもまた、味わいのある呼称であるようにも思われる。

理事会としては、企画委員会に改称に関する議論をしていただき、その結論にしたがい、早急に必要な対応をとることになる。

本年度も、ゼオライト研究会では、研究発表会のほか、フォーラム(倉敷)、講習会(東京)、若手夏の学降などの開催が予定されている。また、ソウルでは、第11回ゼオライト国際会議が開催される。また、preconference school、および post conference (慶州)が予定されている。preconferenceに若い研究者を送り、英語による「夏の学校」を経験しても

らうのも有意義なことであろう。

さて、ゼオライト研究会でも、ZMPC '97 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals) の開催の準備を進めつつある。開催日は1997年8月24~27日、開催は東京の予定である。アブストラクトの締切は本年11月30日となっているのでお忘れなく。次のサーキュラーの発行は6月に予定している。この時には、招待講演者のリストについても決定しているはずである。この会議は、CMPC (東京、1990年)、第1回ZMPC (名古屋、1993年) に引き続いて、ゼオライト研究会が主催するものである。

日本で国際的なシンポジウムを開催することは、国際会議に出席することの少ない若手研究者や大学院の学生にとって、発表や討論を行うよい機会を提供することになる。国際的なシンポジウムの開催はゼオライト研究会の会員サービスの大きな柱でもある。ZMPC '97の開催に対して大きなご協力をお願いする次第である。

ゼオライト研究会は、大きくなったとはいえ、発足時に比べてのことである。まだまだ、たかが400人の小さな集団である。このことを逆に大きなメリットとして大いに享受する必要がある。しかし、この小さなグループを通じて、他の大きな学会では出会えない人たちが出会い、情報を交換し、有形、無形の研究協力に発展する。密度の濃い「異文化交流会」、これこそが小さくても活発な「学会」の最大のメリットである。研究会のいろいろな催しを通して、多様な交流が発展し、新しい研究、新しいプロセスの芽が生まれれば、小さな学会の存在価値は非常に大きなものとなる。交流の発端は懇親会後の二次会でも、カラオケでもなんでもよい。とにかく、参加することに意義のある、(盗作のようだが)「小さくともキラリと光る」研究会(学会?)であり続けることが重要だと考えております。

本年度も、会員諸氏の研究と交流の更なる発展がありますよう。

## 《解 説》

## ゼオライトによるフロンへの吸着

小林 悟，水野 光一，櫛山 暁

資源環境技術総合研究所

成層圏オゾン層を破壊するフロンを回収する吸着プロセスに対してゼオライトは有効である。本稿では、金属イオンで置換したフォージサイト型ゼオライトへのフロンへの吸着等温線を Langmuir 吸着式で概括的に解析した。さらに、等温線の詳細な挙動から様々な吸着式についてパラメータを比較した結果、S字曲線を持つ Hill 吸着式または Kiselev 吸着式で整理した。

また、疎水性のフロンを水蒸気の共存した混合ガス中でも選択的に吸着させることを目的として、シリカ/アルミナ比の高い疎水性ゼオライトでの吸着挙動を調べた。さらに、マイクロ波を照射したゼオライト上にフロンだけが選択的に吸着するプロセスについて述べた。

## 1. はじめに

1995年度のノーベル賞を受賞した Rowland と Molina が 1974 年の Nature 誌でフロンによる成層圏オゾン層の破壊を予言してから 20 年以上の歳月が流れた。1980 年代になると実際に忠鉢と Farman により南極オゾンホールが発見され、その後成層圏オゾン層が全球にわたって破壊されていることが判明した。このため、1988 年にはフロンやハロンなど塩素や臭素を含む有機ハロゲン化合物に対する対策を行うことが国際協調のもとに進められ、モントリオール議定書が締結された。1995 年 12 月時点で、議定書の締約国会合においてフロンやハロンの全廃（事実上の製造禁止）が取り決められるとともに、代替フロンの一部（ヒドロクロロフルオロカーボン：HCFCs）や臭化メチルを来世紀に全廃することによって広がっている（表 1）<sup>1)</sup>。

この対策として開発すべき技術は以下の 2 種類に分類できる。すなわち、①フロンに代わる代替物質やフロンなどを使用しないで済む代替プロセスに関する技術、並びに②現在も使われて廃棄されるフロン並びに今後使われるであろう代替フロンを回収し再利用を図る、もしくは、安全に処理する技術、である<sup>2)</sup>。1992 年に開催された議定書第 4 回締約国会合（コペンハーゲン）ではオゾン層破壊物

質の回収が推奨されている。

## 2. フロン回収の必要性

フロン（以下では“CFC”と略記する）の吸着による回収技術は様々な分野で要求されている。例えば、洗浄剤や溶剤として使われる CFC は作業中に気化して大気放出するためこの放散を抑制する必要が生じている。濃度の高い排ガスではそのまま冷却して凝縮させることもできるが、低濃度の排ガスになると室温でも捕集できる吸着が有利となってくる。冷却による液化の効率は CFC の種類にも依るが、CFC-11 を 10% 含有した 1 気圧の排ガスでは CFC-11 を液化するためには  $-29^{\circ}\text{C}$ 、CFC-113 が 10% の排ガスでは  $-5^{\circ}\text{C}$  を必要とする。しかし、1% まで下がるとそれぞれ  $-63^{\circ}\text{C}$ 、 $-44^{\circ}\text{C}$  まで温度を下

表 1 代表的なオゾン層破壊物質の全廃スケジュール

コード名または名称	化学式	主な用途	全廃等のスケジュール
CFC-11	$\text{CCl}_3\text{F}$	発泡剤	1995 年末までに全廃
CFC-12	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	冷媒	同上
CFC-113	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	洗浄剤	同上
CFC-114	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	ブレンド用	同上
CFC-115	$\text{C}_2\text{ClF}_5$	ブレンド用	同上
四塩化炭素	$\text{CCl}_4$	溶剤	同上
1,1,1-トリクロロエタン	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	洗浄剤	同上
ハロン-1211	$\text{CBrClF}_2$	消火剤	1993 年末までに全廃
ハロン-1301	$\text{CBrF}_3$	消火剤	同上
ハロン-2402	$\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$	消火剤	同上
HCFC-22 等	$\text{CHClF}_2$	冷媒	2020 年末までに全廃
臭化メチル	$\text{CH}_3\text{Br}$	くん蒸剤	2010 年までに全廃



げなければならない。

冷蔵庫や建築物の壁には発泡されたウレタンフォームが充填されている。フォームの中身は細かい気泡(“セル”と呼ばれる)に断熱性の高いCFC-11が詰まっており、セル内のCFCは数十年かかってフォームの外に拡散するとされている。冷蔵庫を廃棄したり建築物を壊す際には断熱材も処理しなければならないが、断熱材を破碎する時にCFC-11が大気に放出する。このため、ドイツではウレタンフォームの破碎を密閉した部屋の中で行い、破碎で排出されるCFC-11を吸着剤で回収する装置が市販され稼働している。わが国でも同様の廃家電処理装置が試作されているが、冷却による凝縮でCFCを回収している。

オゾン層破壊を引き起こす他の有機ハロゲン化合物にも回収が必要な用途がある。例えば、臭化メチルはわが国で約9000トン/年使用されており、畑のくん蒸、輸入果物や穀物のくん蒸などに使われており、かつて吸着による回収技術が試験されたことがある。また、このような吸着回収はトリクロロエチレン、塩化メチルなど、オゾン層破壊には直接関わらないが、有害大気汚染物質として最近関心を集めている発がん性物質の回収にも役立つ。

環境汚染物質を吸着回収するための吸着剤には活性炭が多用されている。これは通常のゼオライトでは排ガス中に水分が存在すると水分の方が先に吸着してしまい有機ハロゲン化合物などの親油性物質の吸着が起こりにくいためである。しかし、最近シリカ/アルミナ比の高い疎水性ゼオライトが開発されこれを吸着剤に実用する動きが出てきた。例えば、スウェーデン製回転ローター型濃縮装置ではゼオライトが使われており、活性炭を使用する場合に比べ

て、引火の危険が回避できるという利点がある。

### 3. ゼオライトによるフロンの吸着

CFC-12を例として様々な吸着剤への吸着性能を調べたが、吸着剤の中でもゼオライトは活性炭に匹敵する吸着能力がある。この他にアルミナ、シリカ、ポラスポリマーも吸着性能を測定したが、ゼオライトや活性炭よりもはるかに悪かった。

#### 3.1 Langmuir 吸着式による検討

気体の固体表面への吸着については過去から様々な吸着式が提案されている。フロンの吸着をLangmuir式で整理すると、

$$\theta = \frac{Q}{Q_0} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (1)$$

または

$$P = \frac{\theta}{K_L (1 - \theta)} \quad (2)$$

ここに、 $Q$  は気相分圧  $P$  における吸着量、 $Q_0$  は飽和吸着量であり、 $K_L$  は吸着平衡定数と呼ばれ吸着の強さを表す。後述するように、CFCのゼオライトへの吸着はLangmuir式では必ずしも正確には表現できず、特に低圧(低濃度)における等温線は複雑な様相を示している。しかし、一次近似としてLangmuir式で解析してみる<sup>3)</sup>。

表2にはLangmuir式のパラメータ、すなわち飽和吸着量  $Q_0$  と吸着平衡定数  $K_L$  をまとめた。表から明らかなように、BET比表面積と吸着容量を示す  $Q_0$  とはよい相関関係がある。ゼオライト表面とCFC分子との相互作用を表す  $K_L$  については、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンのそれぞれの系列について原子量が大きくなるほど  $K_L$  値が大きくなり、ゼオライト表面とCFC分子間で相

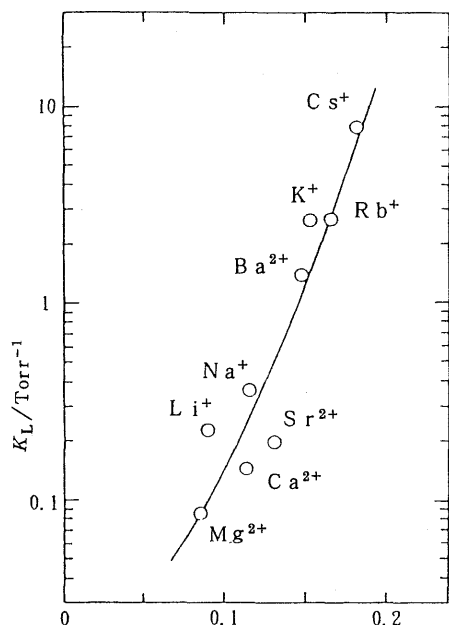
表2 Y型ゼオライトの組成とCFC-12の吸着パラメータ

ゼオライト	組 成	Langmuirパラメータ <sup>a)</sup>		BET表面積 /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
		$Q_0$ /mmol g <sup>-1</sup>	$K_L$ /Torr <sup>-1</sup>	
HY	(H <sub>37</sub> Na <sub>17</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	1.83	0.072	451
LiY	(Li <sub>27</sub> Na <sub>29</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.56	0.228	561
NaY	(Na <sub>56</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.65	0.361	583
KY	(K <sub>49</sub> Na <sub>5</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.66	2.65	577
RbY	(Rb <sub>31</sub> Na <sub>18</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.33	2.62	484
CsY	(Cs <sub>28</sub> Na <sub>21</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	1.65	7.6	366
MgY	(Mg <sub>19</sub> Na <sub>18</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	3.23	0.093	508
CaY	(Ca <sub>21</sub> Na <sub>13</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.26	0.154	532
SrY	(Sr <sub>24</sub> Na <sub>8</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.29	0.211	458
BaY	(Ba <sub>20</sub> Na <sub>16</sub> )(Al <sub>56</sub> Si <sub>136</sub> O <sub>884</sub> )	2.09	1.38	495

a) 0℃におけるCFC-12の吸着

相互作用が強くなることがわかる。

図1は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のイオン半径に対する平衡定数  $K_L$  の関係をプロットしたものである。全ての金属イオンについて金属のイオン半径が大きくなると平衡定数が大きくなることわかる。ここで使われたゼオライトの金属イオン交換率は必ずしも100%ではなく、特にイオン半径の大きなものは交換率が低い。しかし、低い交換率での金属イオンはスーパーケージのSⅢサイトに位



イオン半径(Shannon)/nm

図1 アルカリおよびアルカリ土類金属交換 Y型ゼオライト上での CFC-12 吸着に対する Langmuir 吸着平衡定数  $K_L$  と金属イオン半径の相関

置すると言われている。一方、直径が0.5 nm程の CFC 分子はゼオライトの細孔の中でもソーダライトケージには侵入することが難しく、直径1.3 nmのスーパーケージに留まっていると想定される。したがって、CFC 分子の吸着では、スーパーケージ内における交換金属イオンと CFC 分子との相互作用を議論すればよいであろう。

吸着や触媒反応で論点となるゼオライトの特徴は細孔と静電場である。図の相関は、イオン半径の大きな金属イオンほどスーパーケージが狭められるため分子と細孔壁との相互作用が高められたとする細孔説で理解できる。静電場的な作用についても検討し、荷電子数をイオン半径で除した値に対する  $K_L$  値をプロットしたところ、アルカリ金属とアルカリ土類金属では別々の相関が現れるため、現段階では静電場で整理することはできなかった。

分子中の塩素原子をフッ素原子に置き換えた一連の CFC 分子群、 $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  について Langmuir 式のパラメータを求めた。飽和吸着量  $Q_0$  は CFC 分子の大きさを反映して、フッ素原子数の多い CFC ほど大きくなる。また、平衡定数  $K_L$  については、フッ素原子を塩素原子に置換して行くと単調に増大する。静電場説に立てば、 $\text{CCl}_4$  や  $\text{CF}_4$  分子は双極子モーメントを持たないので他の CFC 分子よりも平衡定数が小さくなることが予想される。しかし、 $\text{CCl}_4$  の平衡定数が最も大きな実測値を得た事実から、細孔説の方を支持できる。

### 3.2 拡張 Langmuir 吸着式への展開

図2には、CFC-12を0℃でNaYに吸着した実験データをいくつかの吸着等温式によりMarquardt法でカーブフィッティングした結果である。表3には試みた吸着等温式を示す。図3はCFC-12の吸

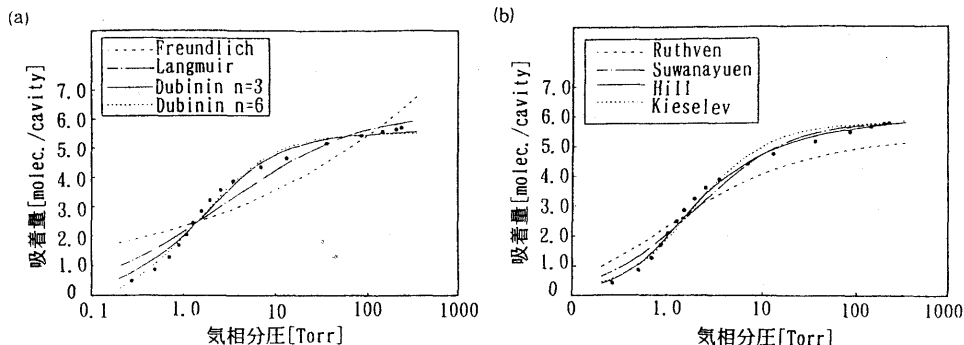


図2 CFC-12を0℃でNaYに吸着した実験データ(●印)に対する吸着式によるカーブフィッティング

表3 吸着等温式と等量微分吸着熱

名称	吸着等温式	等量微分吸着熱 $q_{iso}$	吸着量増加による 吸着熱の増減
Fleundlich	$Q = K_F P^{1/n}$	$nRT^2 \left[ \frac{\partial \ln K_F}{\partial T} \right]$	変化せず
Langmuir	$P = \frac{\theta}{K_L (1-\theta)}$	$-RT^2 \left[ \frac{\partial \ln K_L}{\partial T} \right]$	変化せず
Dubinin-Astakhov	$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{RT}{E} \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right]$	$RT^2 \left[ \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} \right] + E \left[ \ln \left( \frac{1}{\theta} \right) \right]^{1/n}$	減少
Ruthven <sup>5)</sup>	$Q = \frac{K_R P + \sum_{m=2}^{\infty} \{ (K_R P (1-m/b))^m / (m-1)! \}}{1 + K_R P + \sum_{m=2}^{\infty} \{ (K_R P (1-m/b))^m / m! \}}$	—	—
Suwanayuen <sup>6)</sup>	$P = \frac{\theta}{K_S (1-\theta)} \exp \left[ - \frac{2W}{RT} \theta \right]$	$-RT^2 \left[ \frac{\partial \ln K_S}{\partial T} \right] + 2W\theta$	増加
Hill <sup>7)</sup>	$P = \frac{\theta}{K_{1H} (1-\theta)} \exp \left[ \frac{\theta}{1-\theta} - K_{2H} \theta \right]$	$-RT^2 \left[ \frac{\partial \ln K_{1H}}{\partial T} \right] - RT^2 \theta \left[ \frac{\partial K_{2H}}{\partial T} \right]$	増加
Kiselev <sup>8)</sup>	$P = \frac{\theta}{K_{1K} (1-\theta) (1 + K_{2K} \theta)}$	$-RT^2 \left[ \frac{\partial \ln K_{1K}}{\partial T} \right] - RT^2 \frac{\theta}{1 + K_{2K} \theta} \left[ \frac{\partial K_{2K}}{\partial T} \right]$	増加

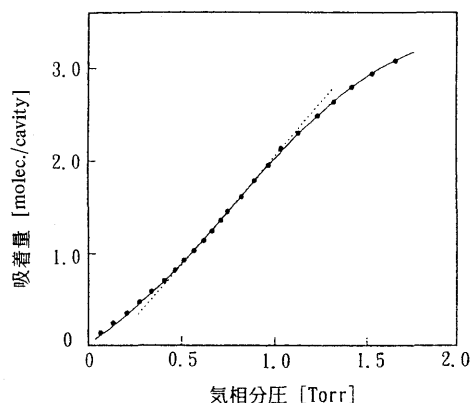


図3 図2の実験における低压部分(●印)とHill式によるシミュレーション(実線)

着を低压部分に焦点を当てて見たものであり, Langmuir 式では表せないS字の等温線となることが判る<sup>4)</sup>。この変曲点は沸点の高い分子ほど顕著となり, 概ね1-2分子/キャビティ付近に現れる。各吸着式のカーブフィッティングを図3の低压部分で行い, 全ての吸着領域について実測値と計算値との偏差二乗和(SS)並びに吸着パラメータを求めた結果を表4に示した。SSから判断すると, Hill 式<sup>7)</sup>とKiselev 式<sup>8)</sup>が実験値をよく表しており,

$$P = \frac{\theta}{K_{1H} (1-\theta)} \exp \left[ \frac{\theta}{1-\theta} - K_{2H} \theta \right] \quad (3)$$

$$P = \frac{\theta}{K_{1K} (1-\theta) (1 + K_{2K} \theta)} \quad (4)$$

Dubinin-Astakhov ( $n=3$ )式, Freundlich 式などが続く。しかし, Dubinin ( $n=3$ ) 式では飽和吸着量  $Q_0$  が 25 molec./cell という実験値をはるかに越す値となる。また, S字曲線を与える式はHill 式とKiselev 式であり, フォーゼサイト型ゼオライトへのCFCの吸着はこの両式で表すのが妥当であろう。

表3にはClausius-Clapeyron式から求められる等量微分吸着熱  $q_{iso}$  の挙動も掲げた。上記の2つの吸着等温式は, 吸着熱の挙動について他の式にはない特徴を持っている。すなわち, Langmuir 式やFreundlich 式では吸着量が変化しても  $q_{iso}$  は一定値となり, Dubinin-Astakhov 式では吸着量の増加で  $q_{iso}$  が減少する。これに対して, Hill 式とKiselev 式では吸着量の増加とともに  $q_{iso}$  が増加することがわかる。

実験的には, 所定の吸着量における異なる温度での吸着等温線からClausius-Clapeyron 式により,

$$q_{iso} = -R \left[ \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{1/T_1 - 1/T_2} \right] \quad (5)$$

微分吸着熱  $q_{iso}$  を算出することができる。図4は数種類のCFCについて  $q_{iso}$  を吸着量に対してプロットしたものである。吸着量の増加とともに  $q_{iso}$  が増加することが判る。直感的には, 初期の吸着に比べ

て吸着分子を増やしてゆくと表面との親和性が増して行くことを示している。微分吸着熱  $q_{iso}$  の挙動について実測と吸着式の特徴を比較した結果からも、CFCの吸着はHill式またはKieselev式が妥当であると言える。

表5はアルカリ金属を変えたゼオライトへのCFC-12の吸着について、Hill式とKieselev式で再計算を行った結果である。 $K_{1H}$ 及び $K_{1K}$ は両式ともに表面とCFC分子との相互作用を表すため、 $Na^+$ から $Cs^+$ に変えると $K_{1H}$ 及び $K_{1K}$ の値が大きくなる。他方、 $K_{2H}$ 及び $K_{2K}$ は吸着するCFC分子間の相互作用を表し、固体表面とは関わりのない項であるため金属イオンの種類が異なってもこの値が変化しないとされ、実際に得られたパラメータにも大きな違いが認められない。この表のSSの値からHill式はKieselev式よりも適合性が優れていると思われる。また、Kieselev式から得られる $Q_0$ は実測値よりも小さい。

表6はNaYゼオライトについてCFC分子を変えた場合のHill式の吸着パラメータを求めたものである。Langmuir式による解析と同様に、Hill式では大きなCFC分子となるにつれて飽和吸着量 $Q_0$ が小さくなり、全ての計算値が実測値とほぼ一致する。また、Langmuir式の平衡定数に相当する $K_{1H}$ は吸着分子の沸点を反映し、温度依存性をもつ。吸着分子同士の相互作用である $K_{2H}$ は次式に示すように、van der Waals定数に相当する $a'$ と $b'$ を含む定数である。式から分かるように、 $1/T$ に比例し、高温ほど小さな値となり、表6の結果と一致する。

$$K_{2H} = \frac{2a'}{b' kT} \quad (6)$$

このような吸着実験データに基づいて、最近モンテカルロ法によるシミュレーション計算を試み、ゼオライト結晶とCFC分子との吸着過程についてさらに詳細に解析が進められた。これによると、ゼオライトへの吸着は初期の強い吸着と後続する吸着と

表4 NaY上へのCFC-12の吸着(低圧部：図3)に対する各種吸着式の偏差二乗和

吸着式	偏差二乗和 (SS)	パラメータ
Freundlich	$9.70 \times 10^{-2}$	$K_F = 1.9, n = 0.97$
Langmuir	$2.08 \times 10^{-1}$	$Q_0 = 21, K_L = 0.10$
Dubinin- (n=3)	$5.09 \times 10^{-2}$	$Q_0 = 25, E = 3.1$
Astakhov (n=6)	$1.39 \times 10^{-1}$	$Q_0 = 6.9, E = 4.1$
Ruthven	$3.46 \times 10^{-0}$	$K_R = 5.4$
Suwanayuen	$6.37 \times 10^{-1}$	$Q_0 = 17, K_S = 0.14, W = 0.15$
Hill	$2.15 \times 10^{-3}$	$Q_0 = 6.9, K_{1H} = 0.26, K_{2H} = 2.8$
Kieselev	$7.72 \times 10^{-3}$	$Q_0 = 6.0, K_{1K} = 0.14, K_{2K} = 3.4$

単位：SS; [(molec./cavity)<sup>2</sup>],  $Q_0$ ; [molec./cavity],  $K_F, K_L, K_R, K_S, K_{1H}, K_{1K}$ ; [1/Torr],  $K_{2H}, K_{2K}$ ; [-],  $E$ ; [cal/mol]

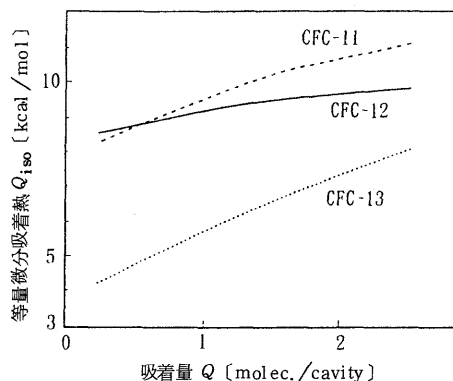


図4 NaY上へのCFC吸着に対する等量微分吸着熱の実測値

表5 NaY, KYおよびCsYへの0℃におけるCFC-12の吸着に対するHill式とKieselev式のシミュレーション

	Hill				Kieselev			
	$Q_0$	$K_{1H}$	$K_{2H}$	SS	$Q_0$	$K_{1K}$	$K_{2K}$	SS
NaY 6.5 <sup>a)</sup>	6.3	0.22	3.8	$8.52 \times 10^{-4}$	5.5	0.24	3.6	$7.03 \times 10^{-3}$
KY 5.5 <sup>a)</sup>	6.3	1.5	3.7	$7.80 \times 10^{-3}$	5.0	1.6	3.7	$3.88 \times 10^{-1}$
CsY 4.8 <sup>a)</sup>	4.5	5.9	3.7	$8.33 \times 10^{-3}$	3.6	6.1	4.0	$5.28 \times 10^{-2}$

単位： $Q_0$ ; [molec./cavity],  $K_1$ ; [1/Torr],  $K_2$ ; [-], SS; [(molec./cavity)<sup>2</sup>]

a) 飽和吸着量の実験値

の2段が重なったステップ状の吸着であることが判明してきた。詳細は原報を参照されたい<sup>9)</sup>。

### 3.3 吸着速度と脱離速度

CFCの吸着速度や脱離速度に関する研究例はあまり多くない。ゼオライトを充填した吸着相にCFC



表6 NaY上に吸着した各種CFCの  
Hill 式によるシミュレーション

		$Q_0$	$K_{1H}$	$K_{2H}$
	[°C]	[molec./cavity]	[1/Torr]	[-]
CFC-113	0	4.1 (4.1)	11.3	5.6
	25	3.8 (4.0)	6.2	4.8
CFC-11	0	5.3 (5.5)	2.4	5.4
	25	5.3 (5.0)	0.72	4.2
CFC-12	0	6.5 (6.5)	0.22	3.8
	25	6.4 (6.5)	0.063	3.2
CFC-13	0	8.0 (-)	0.011	2.9

カッコ内は実験値

を含有した気体を流通すると、はじめはCFCが吸着するために流出気体にCFCは含まれないが、吸着が進むとCFCも流出してくる。通気時間に対する流出気体中のCFC濃度を表す破過曲線(図5)を測定して吸着速度を見積もることができる。この曲線においてCFCの流出が開始した時点、すなわち破過時間 $t_B$ は次式の関係を持ち、総括物質移動係数 $K_F a_P$ を求めることができる。

$$t_B = \frac{\rho_B Q_0}{u c_0} \left( Z - \frac{u}{2K_F a_P} \int_{c_B}^{c_E} \frac{dc}{c - c^*} \right) \quad (7)$$

図5では流速の違いによるNaY型ゼオライト上へのCFC-12の吸着を示したが、流速が大きくなるほど総括物質移動係数 $K_F a_P$ が大きくなる。Y型ゼオライトの金属イオンを変えた場合には $K_F a_P$ 値が $Na^+ > K^+ > Cs^+$ の序列となり細孔の影響が反映する。また、粒径の小さなゼオライトほど $K_F a_P$ 値が大きくなる。総括物質移動係数は境膜拡散と細孔内拡散を含むものであるが、ゼオライトの細孔が吸着速度をコントロールしていることが分かる<sup>10)</sup>。

一方、吸着したCFCの脱離については昇温脱離法(TPD)による解析が容易である。これはいったんCFCで飽和吸着させたゼオライトを一定速度で昇温し、不活性気流下で流出するCFCの挙動を解析するものである。図6は、NaY, KY, CsYゼオライトについて1°C/minの昇温速度でCFC-11を脱離させた時のTPDである<sup>11)</sup>。ピークが2つ存在するが、低温での第1ピークは室温付近にありどのゼオライトでも同じ位置に現れることから、細孔の外にあったCFCであろう。第2のピークは $Na < K < Cs$ の順番で高温側にシフトし、ゼオライトの吸着力を示しており、先の吸着等温線の解析結果と符合する。脱離前のCFC吸着濃度を下げてゆくと、

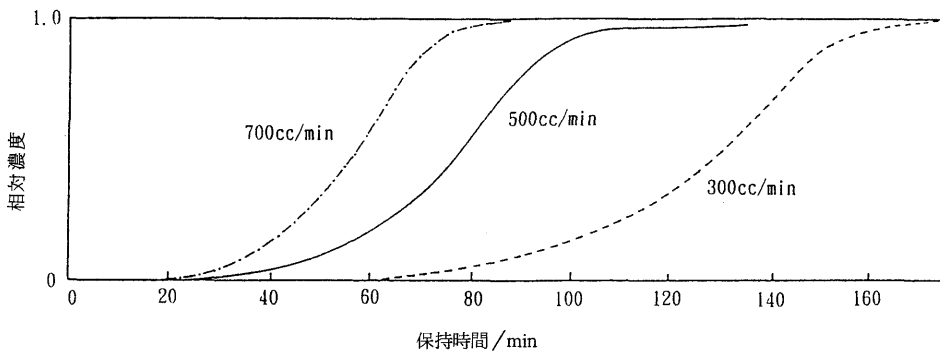


図5 0°CにおけるNaY上へのCFC-12の破過曲線

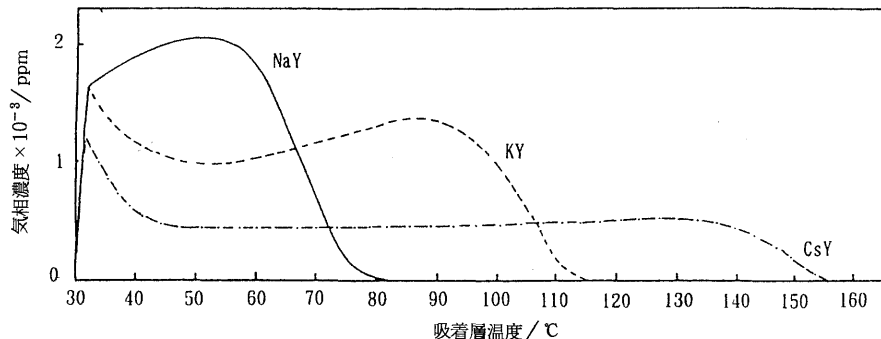


図6 CFC-11のNaY, KYおよびCsYからの昇温脱離

第1ピークが消失して第2ピークだけが生き残る。CFCの種類を変えたTPD実験でも第2ピークの位置は、CFC-12 < CFC-11 < CFC-113の序列で高温側にシフトすることが観察されており、吸着力の違いを反映している。

#### 4. 共存物質の影響 — 水蒸気を例として —

図7は、NaY型ゼオライトと活性炭(二村化学(株)製: CG-10)にCFC-113を1060 ppmと水蒸気0.86%を含んだ窒素気流下でCFCと水蒸気の破過曲線を比較したものである<sup>13)</sup>。図のaとbでは上段がCFC-113の、下段が水蒸気の破過曲線を表す。CG-10ではCFC-113の破過時間が遅く吸着が進んでいるのに対して、NaYでは破過時間が早くCFCが吸着しない。対照的に、水蒸気の破過時間は両試料で逆の傾向となる。水蒸気を存在させないでCFCのみを流通させるとNaYもCG-10と同程度の吸着が起るが、水蒸気のための吸着を比較するとNaYの方がCG-10よりもはるかに高い能力がある。このように、共存する水蒸気がCFCの吸着を阻害することが、ゼオライトを活性炭よりも使いにくくする所以の一つである。

親水性物質が共存する排ガス雰囲気では親油性のCFCなどをゼオライトで吸着するプロセスには以下の3種類が考えられる。

- (1) プレカットフィルターを用いて共存物質を予め除去する方法
- (2) ゼオライト自体を疎水性に改質してCFCへの吸着選択性を高める方法
- (3) マイクロ波等の励起プロセスにより共存物質の吸着を抑制する方法

ここでは、水蒸気の共存するCFC含有ガスを例として上記のうち(2)と(3)の研究例を述べる。

#### 4.1 ゼオライトの疎水化

ゼオライトはシリカ/アルミナ比を高くしてゆくと疎水性が現れることが知られている。水蒸気共存下で四塩化炭素の吸着を行った結果を図8(a)に示す。縦軸は四塩化炭素の入り口濃度(2000 ppm)に対する出口濃度の比を、また横軸は流通開始からの経過時間をそれぞれ表す。湿度0%の場合は前述と同様の破過曲線を描るが、湿度を40%と80%にすると破過に達した後さらに流出ガス濃度が相対比で1を越え、しばらくすると入り口濃度に等しい相対濃度1に復帰する<sup>13)</sup>。これは四塩化炭素が吸着したあと、より吸着力の強い水蒸気によって置換され四塩化炭素が追い出されてゆくものと解釈される。ゼオライトに残存した四塩化炭素の吸着量は図の相対濃度が1以下の面積と1以上の面積の差として求めることができる。吸着終了後の試料を昇温脱離して四塩化炭素の残留量を求めると、図8(b)のように湿度0%、40%、80%の順に減少することがわかる。

シリカ/アルミナ比の異なるY型ゼオライト上に吸着した四塩化炭素または水蒸気の最終脱離温度を取ると、図9のグラフが得られる<sup>13)</sup>。これは組成の異なるゼオライトについて四塩化炭素または水蒸気の親和力を指標化したことに相当する。この図によると、シリカ/アルミナ比が大きくなると四塩化炭素及び水蒸気の親和力がともに低下するが、特に水蒸気に対する親和力の下がり方が大きく、シリカ/アルミナ比が80付近を境に四塩化炭素の親和力の方が水蒸気のそれを越える。すなわち、シリカ/アルミナ比が80を越えると水蒸気よりも四塩化炭素

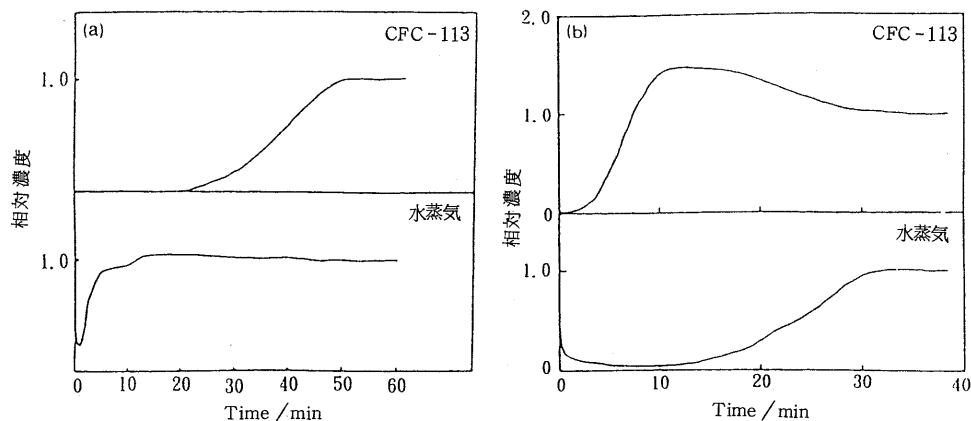


図7 活性炭(a)およびNaY(b)におけるCFC-113と水蒸気混合ガスの吸着破過曲線

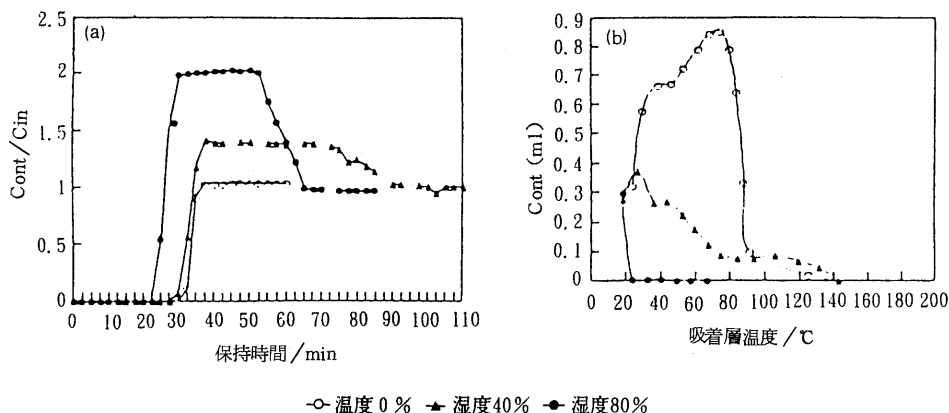


図8 疎水性Y型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ ) による四塩化炭素/水蒸気混合ガスの20℃における四塩化炭素吸着の破過曲線(a)と吸着した四塩化炭素の昇温脱離曲線(b)

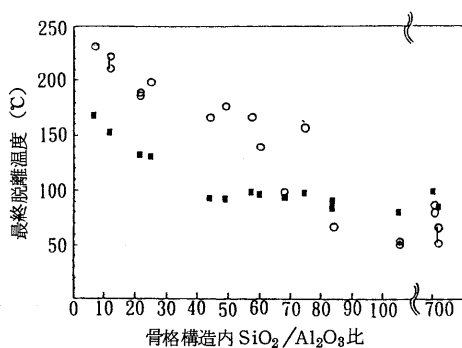


図9 各種Y型ゼオライトの最終脱離温度  
(○:  $\text{H}_2\text{O}$  ■:  $\text{CCl}_4$ )

の方が優先的に吸着されることになる。

#### 4.2 マイクロ波による吸着制御

もう一つの方法として、水蒸気共存下でマイクロ波を照射する方法を述べる。図10は、NaYゼオライトに1094 ppmのCFC-113と0.855%の水蒸気を供給しながら2.45GHzのマイクロ波を入力1kW以下で照射した時の破過曲線である<sup>14)</sup>。図の上半分は流出するCFC-113の相対濃度で、下半分は水蒸気の相対濃度を表す。CFC-113と水蒸気を流通して定常状態(この時、水蒸気がほぼ100%吸着している)になったsの時点でマイクロ波を照射すると、CFC-113の濃度が低下し吸着することがわかる。同時に水蒸気濃度が上昇しマイクロ波によって吸着水が励起して脱離する。CFCの濃度が回復したeの時点でマイクロ波照射を中止すると、再びCFCが吸着するが、fの時点を超えて脱離が始まる。e時点からは水蒸気も吸着しており、吸着したCFCが

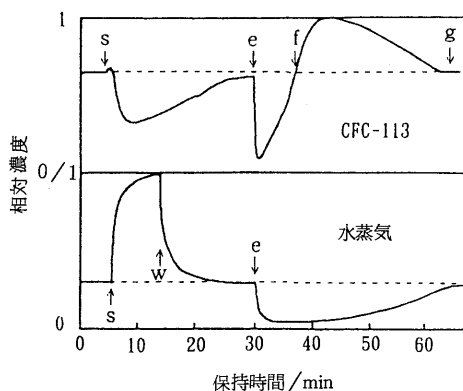


図10 NaYへのCFC-113と水蒸気混合ガス吸着におけるマイクロ波(2.45GHz)照射効果

s 時点: マイクロ波照射開始

e 時点: マイクロ波照射停止

水蒸気によって置換される。e 時点から f 時点までに現れた CFC の吸着促進については、マイクロ波による励起が CFC (CFC 分子の励起による吸着阻害) またはゼオライト (温度の上昇による吸着阻害) に及んでいる 2 つの可能性があるので、詳細は今後検討したい。

このプロセスでは、マイクロ波を照射することにより CFC を選択的に吸着し、照射を止めることで共存する水蒸気の強い吸着力を利用して吸着した CFC を脱離・濃縮できる可能性がある。

#### 5. おわりに

本稿では、ゼオライトについてフロン吸着に関する基礎的知見を述べた。ゼオライトはフロンを分

解する触媒としても働くが、紙数の関係で省略した。

成層圏オゾン層/フロン問題は各国の協調下で対策が進んでおり、多くの地球環境問題の中でも「優等生」ではある。しかし、1995年秋の南極オゾンホールがまたも最大記録を更新したように、問題は依然として深刻であるため、研究開発面でも一層の進展が必要であろう。

## 文 献

- 1) 第4回モントリオール議定書締約国会合, 1992年11月/UNEP/OzL.Pro.4/15など。なお、本文の内容は1995年12月の第7回会合の決定を含むが、議事録が未到着のため確認していない。
- 2) 例えば、地球環境工学ハンドブック編集委員会編、「地球環境工学ハンドブック」、オーム社(1991), p. 589。
- 3) 田島政弘ら, 未発表。
- 4) S. Kobayashi et al., *Ind. Eng. Chem., Res.*, **30**, 2340 (1991); 小林 悟ら, 日本化学会誌, **1994**, 828。
- 5) D. M. Ruthven, *AIChE J.*, **22**, 753 (1976)。
- 6) S. Suwanayuen and R. P. Dammer, *ibid.*, **26**, 68 (1980)。
- 7) L. T. Hill, *J. Chem. Phys.*, **14**, 441 (1946)。
- 8) A. V. Kiselev, *Kolloidn. Zh.*, **20**, 338 (1958)。
- 9) 小林 悟, 水上浩一, 宮本 明ら, 日本吸着学会第9回研究発表会講演要旨集, 講演番号32及び33, (1995)。
- 10) 小林 悟, 櫛山 暁ら, 未発表。
- 11) 大塚 徹, 小林 悟ら, 日本化学会第63春季年会, 講演番号1F542, (1992)。
- 12) 小林 悟ら, 公害, **26**, 317 (1991)。
- 13) 櫛山 暁ら, 環境化学, **5**, 486 (1995)。
- 14) 小林 悟, 北川 浩, 水野光一, 化学工学会第60年会講演予稿集 (1995)。

## Adsorption of Chlorofluorocarbons on Zeolites

Satoru KOBAYASHI, Koichi MIZUNO and Satoshi KUSHIYAMA  
National Institute for Resources and Environment

Zeolites effectively adsorb chlorofluorocarbons (CFCs) that deplete the stratospheric ozone layer. In the present paper, the adsorption of CFCs on metal-ion exchanged faujasite zeolites is roughly characterized by Langmuir equation. Based on the comparison of several adsorption equations, the experimental adsorption curves are evaluated by Hill equation and Kiselev equation, both having s-shape curves.

Hydrophobic zeolites with high Si/Al ratios selectively adsorb CFCs in the presence of water vapor. In addition, in a microwave irradiation CFCs in a CFCs-water mixture are selectively adsorbed on NaY zeolite.



## 《解 説》

## 天然または合成粘土鉱物の脱臭への応用

佐藤 悌 治 , 田 中 正 範 , 高 橋 範 行

水澤化学工業株式会社研究所

本稿では、粘土鉱物の脱臭への応用について、筆者が所属する企業での開発例を中心に、いくつかの例で解説する。最近、フライポンタイトと呼ばれる1:1型粘土鉱物が容易に合成され、工業的規模でも製造可能になったことから、特徴ある新規な吸着剤として供給されるようになった。これとシリカ粒子との複合でさらに多孔化された薄片状フライポンタイト/シリカ複合体(LFS)と呼ばれるものは大きな固体酸性と固体塩基性の両性質を有するため、広範な脱臭スペクトルを示す極めて優れた脱臭剤となることを紹介する。

## 1. はじめに

悪臭物質の多くは、アンモニア、アミン、硫化水素、メルカプタンのようにNやS原子を含み、分子の極性も高い。また、N原子を含む物質は塩基性を示し、S原子を含む物質は酸性を示すことが多く、それぞれ固体酸または固体塩基と呼ばれる物質に強く吸着される。ところで、粘土鉱物の結晶は水に親和性が高く色素等の極性物質をよく吸着することが知られている。粘土鉱物の結晶自体が部分的に極性の大きな構造を有するからである。また、粘土鉱物は概して大きな固体酸性を示すが、種類と化学構造によっては塩基性を併せ持つもの(部分)もある。したがって、粘土の粉体(または成形体)はそのままでもアンモニア、アミン等の塩基性悪臭物質をよく吸着・除去し、硫化水素、メルカプタン、低級脂肪酸等の酸性悪臭物質を吸着するものもある。

粘土を原料にして脱臭剤を開発するには、粘土の持つ上記特性をそのまま利用するか、多孔化によりその特性をさらに増強するか、脱臭作用の強い他の化学物質(酸、塩基、酸化剤等)を添着すること等が考えられる。

筆者らは、1:1型粘土鉱物の1種であるフライポンタイト(Fraipontite)を合成し、それをさらに多孔化する方法を見出した。そのことにより、それ自体は固体酸・塩基の両性を有し、悪臭に対しては塩基性から酸性まで広範な脱臭スペクトルを示す吸着剤を創製し商品化した。後段ではそれを中心に述べる。

2. 粘土の構造<sup>1)</sup>と吸着性

天然に産出する粘土鉱物は、シリカ( $\text{SiO}_2$ )を主成分とし、他の金属原子としてAl, Fe, Mg, Zn, Ca, Li, Na, K等を含有しており、主に層構造を有する結晶粒子の堆積物である。

その構造は、図1に示すように、AlやMg原子を核としてそれぞれ6個の共有配位座(8面体の頂点位置)をフィロシリケートイオン( $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ )またはヒドロキシオン( $\text{HO}^-$ )のO原子が占め、2次元に広がった形をしている。したがって、粘土鉱物はAl, Mg, Fe等の6配位型金属原子を核とするフィロシリケート・ヒドロクソ多核錯体とみることができる。

層構造粘土鉱物の結晶は、このような三層または二層構造としてあらわされる単位層(図1)が数層ないし数10層積み重なったものである。単位層の大きさ(ab面の広がり)や積層の度合(c軸方向の厚み)などにより結晶の形状と結晶子の大きさが異なり、その集合体である粘土粒子のもつ細孔構造もちがってくる。これらの層構造粘土鉱物はSi-Oの層格子からできているが、ある種の粘土鉱物には、Si-Oの複鎖格子からなり、複鎖の単位格子ごとに交互上下方向に突き出た $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 基がMg原子に上下から配位した、いわゆる複鎖構造のものもある。

粘土の吸着性を考えるとき、2つの吸着態をからませて行ふべきである。1つは、比表面積や細孔容積等の細孔物性に関係する物理吸着態であり、もう1つは、表面における酸・塩基中和や陽・陰電荷中和またはイオン交換や配位子交換等に関係する化学

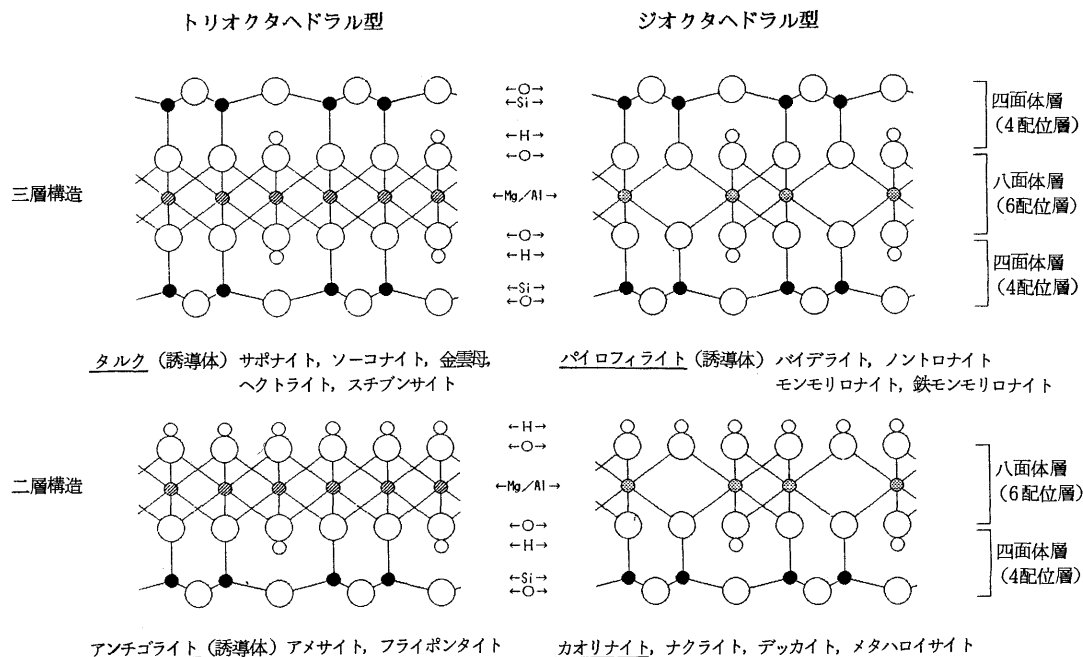


図1 おもな層状粘土鉱物の模式構造による分類

吸着態である。

粘土鉱物の表面性質は、図1に示した構造モデルからも概ね推察できる。タルク等のように三層構造の両面に極性の小さいSi-O-Si結合が網状に広がり、しかも結晶本体の電荷もゼロであるものは、親油・疎水性が高く、極性分子に対する親和性も化学的活性も小さい。また、カオリナイト等のように二層構造の片面がSi-O-Si結合で、もう一つの面は水酸基でおおわれており、しかも電的に中性を保っているものは、極性分子に対する親和性はやや高いが、化学的活性は小さい。ただし、結晶縁辺部のSi-OH(シラノール)基やMg-OH<sub>2</sub>基またはAl-OH<sub>2</sub>基はブレンステッド酸や水の離脱でルイス酸となるので、それほど大きくはないが固体酸となる。

タルクやカオリナイトは層格子内の金属原子(Si, Mg, Al)への同形置換がなく、結晶内のストレスが小さいため結晶子サイズが大きい。このため、粉体のメソポア域は容積も大きい、ミクロポア域の内部表面積や容積は小さく、物理吸着量も小さいと予想される。

モンモリロナイトやヘクトライト等のスメクタイト群粘土鉱物は、パイロフィライトやタルクの三層構造において、Al原子やMg原子占有位置の一部に低原子価のMgやLiが置換したり、またはSi原子

の一部がAlに置き換わったりしている。結晶格子はマイナスの電荷をもち、対イオンとして主にアルカリイオンを層間に伴っている。結晶本体は大きな固体酸であり、その酸量は層間に対座するアルカリイオンとプロトンの含量である。

したがって、酸洗浄等により層間のアルカリイオンをプロトンに換え、H-型のスメクタイトにすると、大きなブレンステッド酸(プロトン酸)が生成する。さらに強い酸処理を行うと、構造中のAl, Mgなども溶出し、きわめてポーラスな固体酸吸着剤(=活性白土)となる。

スメクタイトでは、上述のように層格子内の金属原子への同形置換があり、結晶内に歪みが多く、結晶成長がおこりにくいためか微結晶であり、タルクやカオリナイトにくらべて比表面積が大きい。

また、粘土鉱物の結晶は、その格子内または層の片面にAlやMgに配位したOH基を有するが、これらの水酸基は構造の安定性(配位の強さ)のためか活性が小さい。しかし、結晶縁辺部の破断面に生じるAl(Mg)-OH基はやや活性で、弱い塩基性を呈すると思われる。

したがって、結晶子の大きなタルクやカオリナイトではほとんど塩基性を示さないが、スメクタイト群粘土鉱物のように微細な結晶の集合体であるものは、

表1 各種粘土鉱物系粉体の細孔物性とガス吸着能

測定項目  粉体試料	細孔物性			極性ガス吸着能			
	気体N <sub>2</sub> 吸着法 (BET)		液体Hg 圧入法	吸着除去率(%)*			
	比表面積 m <sup>2</sup> /g	細孔容積 (cc/g)		塩基性ガス(NH <sub>3</sub> )		酸性ガス(H <sub>2</sub> S)	
		r=0.75 ~15 nm	r=7.5~ 7,500 nm	30分後	2時間後	30分後	2時間後
タルク (市販品)	28	0.07	0.92	27	38	1	1
カオリナイト (市販品)	21	0.06	1.11	69	98	1	1
ベントナイト (市販品)	23	0.03	0.49	71	99	1	24
活性ベントナイト(ベנקレイMK-101)	87	0.23	1.03	75	99	21	44
モンモリロナイト(酸性白土, ミズカエース)	92	0.19	0.29	78	99	3	16
酸処理モンモリロナイト(活性白土, ガレオンアース)	300	0.37	0.58	81	100	3	6
リン酸添着-活性白土 (ANOX 800)	48	0.13	0.64	88	100	8	13
合成フライボントイト (共沈法)	210	0.38	0.97	74	100	82	100
合成フライボントイト/シリカ (LFS)	310	0.46	1.42	92	100	95	100

註\* 吸着除去率(%): 粉体試料1gを1.8lガラスビンに入れて密栓し, 標準ガス(NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S)を100ppmになるように注入し, 室温下, 所定時間後のガス残存濃度を測定(検知管)して, ブランクとの対比から雰囲気中のガスの除去率を求める。

酸性は顕著ではないが塩基性も併せ持っている。

### 3. 天然の粘土を原料とする脱臭剤

粘土による脱臭は, 粘土鉱物の化学構造に基づく表面性質, すなわち多くの酸性点と場合によっては併存する塩基性点を吸着サイトとする化学吸着性によって, 悪臭物質といわれるアンモニア, アミン, 硫化水素, メルカプタン, 低級脂肪酸等の極性ガスを吸着・除去することによる。

表1は筆者らが測定した1例で, 各種粘土系粉体の細孔物性とアンモニアおよび硫化水素に対する吸着能を示したものである。天然の粘土鉱物では, タルクをのぞいてほとんどがアンモニアに対して高い吸着能を示す。一方, 硫化水素に対してはベントナイトや酸性白土がやや吸着能を示すものの, タルク, カオリナイトではほとんど示さない。

これらは, 粘土が概して大きな固体酸性を有することと, わずかに有する塩基性は微結晶集合体であるスメクタイト群粘土においてのみ発現されたことによる。また, これらの吸着能と比表面積や細孔容積とはあまり相関がなさそうである。これら極性ガスの吸着では物理吸着よりも化学吸着の方が支配的であるためと考えられる。

#### 3.1 ベントナイト系脱臭剤

アンモニアやアミンに対する吸着能も高く, 硫化水素, メルカプタンおよびサルファイド類に対する吸着能もあり, 尿や糞から出る臭気の脱臭に効果が

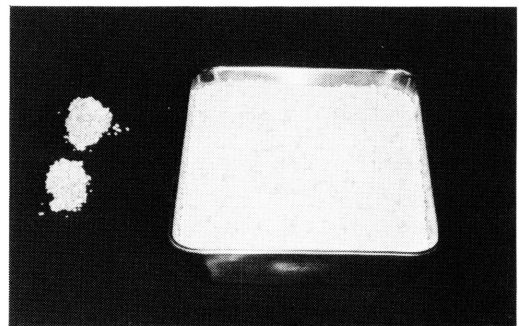


写真1 トレイに敷かれた猫砂と尿を吸収した固化物 (着色粒は後述の合成粘土系脱臭剤ミズカナイト®)

ある。粒状品は尿を吸収して一握り大に固まることと脱臭性能に優れていることから, ペットリター(猫砂)<sup>2)</sup>として市販され, 需要も急増している(写真1)。

#### 3.2 酸性白土<sup>3)</sup>系脱臭剤

ベントナイトに似た脱臭性を示すが, アンモニアなどの塩基性ガスに対して, より強い吸着能を示すため, 特に尿から出てくる臭気の脱臭に適している。ベントナイトと同様に天然物であり, 成分的にも極めて安全性が高く, しかも安価なため, 動物や人間の生活空間で安心して用いることができる。ペット・ケージや畜舎での使用がすすめられている。

#### 3.3 活性白土系脱臭剤

原料として, 日本では主に新潟県および山形県で

産出する酸性白土（主要成分：モンモリロナイト）を使用している。酸性白土は、原成分のモンモリロナイトが他の粘土鉱物に比べて微細な結晶で、かつ天然に弱い酸処理をうけている状態であり、そのままでもかなり比表面積が高く、活性がある。

前述したように、モンモリロナイトは硫酸などの鉱酸で処理すると、Al成分やMg成分が溶出し、その跡に大量のプロトンやシラノールを生成しながら、ポーラスな粒子へと変化（多孔化）していく。このとき生成するのが活性白土である。

酸性白土と活性白土の固体酸性の量と質の差は、表2に示すように、活性白土において $H_0 \leq -3.0$ の強酸（L酸+B酸）と $+3.3 < H_0 \leq +4.8$ の弱酸（B酸）の両方が増大している点である。粘土がもつ強い酸（ルイス酸）は、水分の存在下でブレンステッド酸に変化し弱い酸とはなるが、アンモニアやアミンを十分に化学吸着するので、高湿度下でも優れた脱臭性能を発揮する。

昔から、活性白土<sup>4)</sup>は食用油脂（植物性、動物性）の脱色・脱臭精製剤として用いられている<sup>5)</sup>。天然色素であるカロチンやクロロフィル類の吸着（脱色）とともにクロロフィル臭、アミン臭、不飽和臭など臭気成分の吸着（脱臭）もおこる。

前段に述べたように、活性白土はきわめて優れた固体酸吸着剤であるため、アンモニアやアミンなど塩基性悪臭に対して優れた脱臭剤となる。この活性白土の固体酸性をさらに増強するため、リン酸を添着したタイプの脱臭剤<sup>6)</sup>もある。

#### 4. 合成粘土鉱物系・新規脱臭剤

##### 一薄片状フライポンタイト/シリカ複合体一

近年、筆者らによりアメサイトやフライポンタイトと呼ばれる1:1型粘土鉱物が合成され、フライポンタイトはシリカとの複合・多孔化技術により、新規な吸着剤や脱臭剤（ミズカナイト<sup>®</sup>）<sup>7)</sup>として商品化されている（写真2）。

新規脱臭剤「薄片状フライポンタイト/シリカ複合体」の主成分であるフライポンタイト（層状アルミノケイ酸亜鉛）は、共沈法（液-液反応）または水熱法（固-固反応）によって容易に合成される。合成フライポンタイトの結晶は、数層（共沈法）～数10層（水熱法）かさなったものが普通である。

表2 酸性白土と活性白土の固体酸強度分布  
（ $n$ -ブチルアミン滴定法）

試料名	前処理	酸 量 (meq/g)		
		$H_0 \leq -3.0$	$-3.0 < H_0 \leq +3.3$	$+3.3 < H_0 \leq +4.8$
酸性白土	Dry	0.20	0.20	0.30
活性白土	Dry	0.45	0.05	0.60
	Wet	0.15	0.25	0.70

註) 前処理: Dry: 150℃×2 hr. Wet: RH75%×Room temp.×48 hr.  
 $H_0$ : 酸強度関数

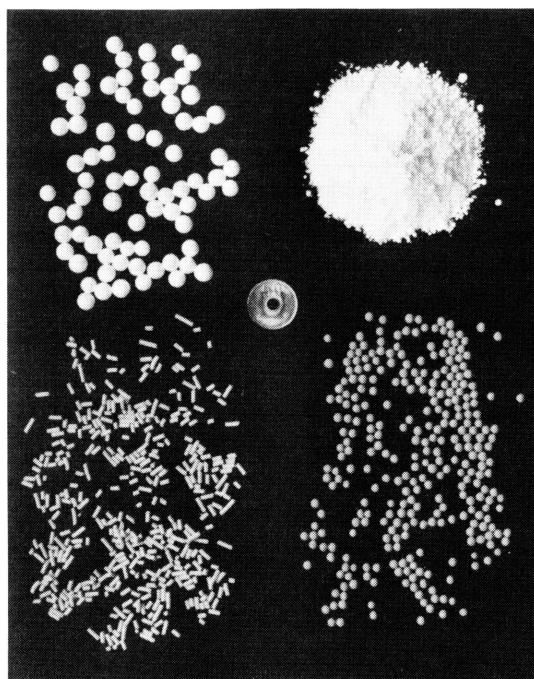


写真2 工業製品となった合成粘土系脱臭剤  
ミズカナイト<sup>®</sup>（中央にあるのは50円硬貨）

##### 4.1 フランポンタイトの合成<sup>8)</sup>とその構造<sup>9)</sup>

一般式  $(Zn_{6-n}Al_n)(Si_{4-n}Al_n)O_{10}(OH)_8$  で示されるフライポンタイトは、水熱法と共沈法のいずれでもほぼ化学量論的に合成される。

###### 4.1.1 水熱法による合成

例えば、鉱化剤として $NH_4Cl$ を水に溶かし、それぞれ所定量の亜鉛華（Zn源）、ペーマイト（Al源）およびケイソウ土（Si源）を加えて、攪拌下に160℃で3時間水熱反応（オートクレーブ中）を行う。反応終了後、内容物を取り出し、ろ過水洗し乾燥する。

###### 4.1.2 共沈法による合成

例えば、それぞれ所定量の塩化亜鉛（Zn源）と塩



化アルミニウム (Al 源) を水に溶かして A 液とし、ケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを水に溶かして同容量の B 液とし、さらにアルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを水に溶かして同容量の C 液とする。適当な容量のステンレス製容器に、適当量の水を入れて攪拌しながら A、B および C の液を定量ポンプを用いて同時に同速度で注下する。注下終了後、90℃で2時間攪拌してから、生成した白色沈殿物をろ過水洗し乾燥する。

#### 4.1.3 フライポンタイトの構造

図1にあるように、アメサイトとフライポンタイトはトリオクタヘドラル型二層構造の基本であるアンチゴライトの誘導体または類縁体であり、八面体層の Mg (前者) と Zn (後者) の一部を Al が置換し、同時に四面体層の Si の一部をもほぼ同量の Al が置換しているものである (図2)。これらの同形置換は八面体層に陽電荷を四面体層に陰電荷をもたらし、それぞれに塩基性点と酸性点を与えている (図3)。

しかし、通常の水熱法または共沈法によって合成されたフライポンタイトでは、二層構造からなる単

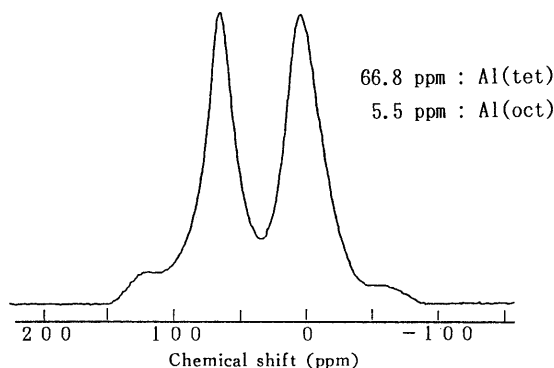


図2 合成フライポンタイト(水熱法)の $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR スペクトル (52.0 MHz)

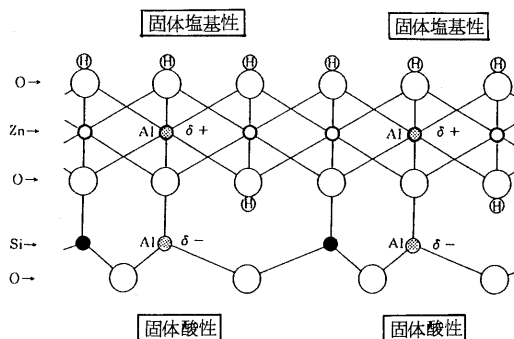


図3 合成フライポンタイトの二層構造モデル

位層が互いに積層し、例えば第1単位層の四面体層とすぐ下の第2単位層の八面体層が向い合うように順次積み重なっているため、両層の陰・陽電荷や酸・塩基性は、結晶内部では相殺され、結晶の表面部位のみに残していると考えられる。

#### 4.2 薄片状フライポンタイト/シリカ複合体の合成と吸着特性<sup>10~12)</sup>

薄片状フライポンタイト/シリカ複合体 (Lamellar Fraipontite/Silica: LFS と略称) はシリカ微粒子の存在下にフライポンタイトを共沈させる方法で得られる。二層構造をもったフライポンタイトの単位層が互いに積層しないで1枚ずつバラバラの状態シリカ粒子マトリックス中に分散されている。そのため、フライポンタイトの単位層の表裏両面にそれぞれ生じている酸性と塩基性は、互いに中和しあうことなく1つの固体粒子表面に独立して存在する。また、シリカ粒子マトリックスのマイクロ乃至マクロポアが吸着物質の内部への拡散のために有効にはたらく、シリカの表面がもっている固体酸性も加わって、きわめて大きな酸・塩基両性質を有する吸着剤となり得る。

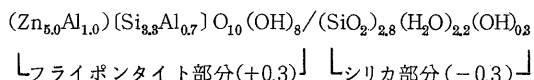
##### 4.2.1 LFSの合成

例えば、シリカヒドロゲルの所定濃度懸濁液に、攪拌下、それぞれ所定量の塩化亜鉛と塩化アルミニウムの混合水溶液とケイ酸ナトリウムの水溶液を同時に注下し、0.5~1時間熟成後、生成物をろ過水洗し乾燥する。

##### 4.2.2 LFSの構造と吸着特性

得られた粉末のXRDパターンとTEM像 (写真3) により、LFSの粒子構造はシリカ粒子の間や周囲に微結晶フライポンタイトの薄片状粒子が分散している状態と考えられる。LFSの窒素吸着等温線はヒステリシスを伴ったBET型でH3 (type B) に相当することから、細孔は板状粒子で形成されたスリット形であると考えられ、この構造が示唆される。

一方、化学分析値と $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR (図4) から推定される化学組成は、 $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  を基準に次式で表される。



さらに、各種試料の $\text{NH}_3$ と $\text{CO}_2$ の昇温脱離 (TPD) スペクトルの比較から、LFSは標準試料の $\text{MgO}$ とほぼ同量の固体塩基性と $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に近い量の固体酸性を有し、フライポンタイトとシリカゲルを独立

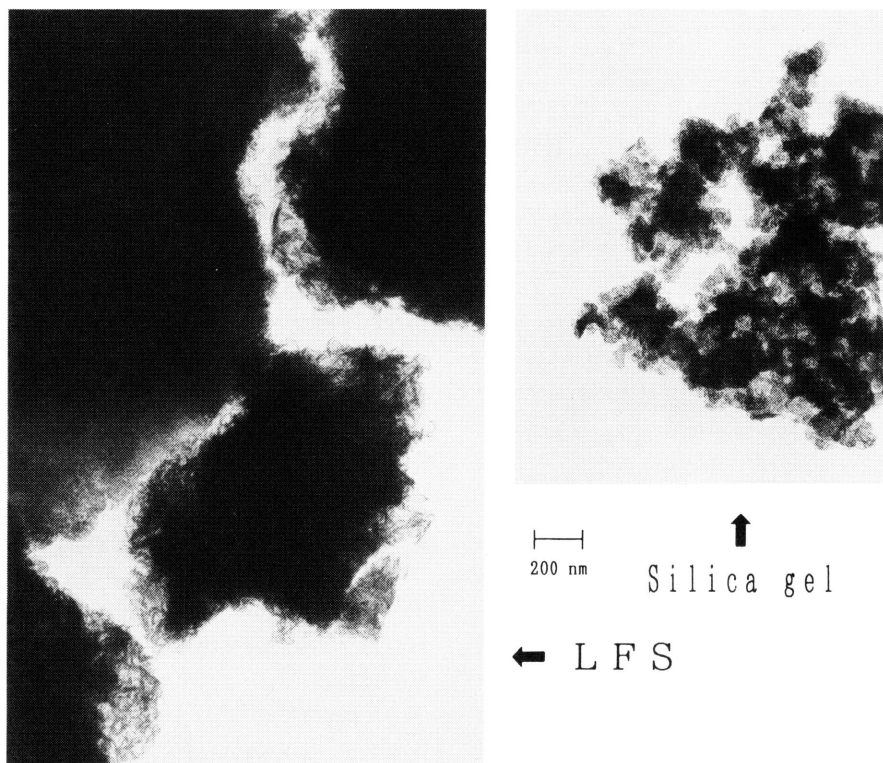


写真3 透過型電子顕微鏡(TEM)観察像  
(左: LFS粒子の表面部位, 右: シリカゲルの一部)

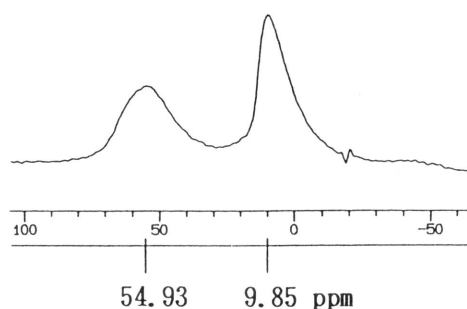


図4 LFSの $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMRスペクトル

別途に調製したサンプルより、いずれも大きい性質を示す(表3)。また、染料の水溶液中においても、カチオン染料であるメチレンブルーもアニオン染料であるナフトール・イエローもともによく吸着することから、水の存在下でも十分に強い固体酸塩基両性を示すことがわかる。

#### 4.3 LFSの脱臭性能

上述したように、LFSは固体酸塩基の両性質を有することから、表4に示すように、アンモニア・

表3 各種試料のTPDにおける低温側ピークの脱離量とピーク温度

Sample	$\text{NH}_3$		$\text{CO}_2$	
	mmol/g	℃	mmol/g	℃
LFS	0.67	173	0.16	287
Fraipontite	0.38	162	0.09	252
Silica gel	0.10	174	0.05	168
$\text{MgO}^{1)}$	— <sup>2)</sup>	— <sup>2)</sup>	0.17	167
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3^{1)}$	0.86	182	— <sup>2)</sup>	— <sup>2)</sup>

1) Supplied by the Catalysis Society of Japan.

2) No data.

アミン等の塩基性悪臭物質や、硫化水素・メルカプタン・低級脂肪酸等の酸性悪臭物質のいずれをもよく吸着し脱臭することがわかる。

#### 5. おわりに

フライポンタイトという珍しい粘土鉱物が容易に合成されることがわかり、シリカゲルとの複合ハイブリッド化により、脱臭剤というポピュラーで有用な姿に生まれ変わった。

表4 合成粘土鉱物系脱臭剤(LFS)と他の市販脱臭剤との性能比較(商品カタログより)

## A 各種悪臭物質に対する吸着容量

試験項目	試料 悪臭ガス	合成粘土系脱臭剤 (ミズカナイト)	活性炭系脱臭剤 (市販品)
静的吸着容量*1 (mg/g)	アンモニア	約 40	約 3
	トリメチルアミン	約 20	約 10
	硫化水素	約 120	約 40
動的吸着容量*2 (mg/g)	アンモニア	約 35	約 2
	トリメチルアミン	約 18	約 8
	硫化水素	約 110	約 30

\*1 静的吸着容量 (mg/g): 試料 1g を各種悪臭ガスとともに 100 ml のガラスビンに入れて密栓し 24 時間放置して、悪臭ガスが検出されない間ガスの追加操作を繰り返したときの累積容量。

\*2 動的吸着容量 (mg/g): 内径 15 mm のガラス製カラムに約 50 mm の長さに試料を詰め、そこに各種悪臭ガスを通過(濃度=約 1%, 速度=200 ml/分)させたときの破過容量。

## B 代表的悪臭に対する脱臭効果(官能評価)

試料	悪臭ガス	アンモニア (250 ppm)	トリメチル アミン (1 ppm)	硫化水素 (10 ppm)	エチルメル カプタン (1 ppm)	酢酸 (1 ppm)	イソ吉草酸 (1 ppm)
粘土系脱臭剤(ミズカナイト)		0	0	0	0	0	0
ゼオライト系脱臭剤(市販品)		2	2	3	3	2	3
活性炭系脱臭剤(市販品)		1.5	1	0	0	0	0

[評価方法] 試料 1 を 1.8 l のガラスビンに入れて密栓し、臭気強度が 3 になるように所定量の悪臭ガスを注入し、6 時間放置後ビン中の気体 100 ml を押し出し、官能評価する。

[評価基準] 3: 案に感知できる臭 2: 何の臭かわかる臭(認知閾値) 1: やっと感知できる臭(検知閾値)  
0: 無臭

ここでは述べなかったが、合成フライポンタイトがある種の反応に対して高い触媒活性を示すことも知られ、ここで述べた新規脱臭剤・吸着剤とともに酸塩基両性質を有する固体触媒としての用途にも期待している。

前節まで紹介したもの以外にも、粘土鉱物を主剤または助剤に用いる脱臭剤または脱臭方法に関連した多くの特許出願がなされている<sup>18)</sup>。

これまで、粘土鉱物が生来持ち合わせている脱臭能を引き出すため、あるいはさらに増強するため、微粉化、粒状化、多孔化、薬品の添着・担持、シリカや活性炭とのハイブリッド化などが行われてきた。

今後、安価で安全性の高い粘土鉱物をベースにして、さらに新しい合成や加工の技術が見いだされ、優れた脱臭剤ならびに脱臭技術が開発されていくことを期待している。

本稿作成にあたり、筆者による下記の自作著書<sup>14)</sup>および<sup>15)</sup>から広範囲にわたって引用したことをお

ことわりします。

## 参考文献

- 1) 佐藤徳治, 機能材料, **11** (9), 42 (1991).
- 2) 特開平 1-269440.
- 3) 小林久平, “酸性白土”, 丸善, 東京 (1949), p. 1.
- 4) 特公昭 11-293, 特公昭 20-171738.
- 5) H. B. W. Patterson, “Bleaching and Purifying Fat and Oils”, American Oil Chemists' Society, Illinois (1992), p. 85.
- 6) 特公昭 58-5698.
- 7) 特公平 5-79602, 特開昭 63-220874.
- 8) 高橋範行, 田中正範, 佐藤徳治, 日本化学会誌, 1990 (4), 370 (1990).
- 9) 高橋範行, 田中正範, 佐藤徳治, 日本化学会誌, 1991 (7), 962 (1991).
- 10) 上野 彰, 宮野正一, 中重 勇, 田中正範, 高橋範行, 佐藤徳治, ゼオライト研究会・第 6 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B1, 68 (1990).
- 11) 高橋範行, 田中正範, 佐藤徳治, 日本化学会・第 64 秋季年会講演予稿集 II, 3A110, 493 (1992).
- 12) 高橋範行, 田中正範, 佐藤徳治, 遠藤 忠, 日本化学会誌, 投稿予定.

- 13) 特公平 6-57836, 特公平 7-112728, 特開昭 61-200853, 特開昭 62-112696, 特開昭 63-108083, 特開昭 63-285110, 特開昭 63-256132, 特開昭 64-47444, 特開昭 64-47445, 特開平 2-36116, 特開平 2-131137, 特開平 2-144121, 特開平 2-145864, 特開平 2-221170, 特開平 3-75256, 特開平 3-210269, 特開平 4-122439, 特開平 6-108509, 特開平 6-277451, 特開平 7-96027, 特開平 7-108001, 特開平 7-144127.
- 14) 佐藤悌治, “吸着技術ハンドブック (第IV編-第4章-第7節-2)”, NTS, 東京 (1993), p.818-825.
- 15) 佐藤悌治, ゼオライト研究会・ゼオライトフォーラム講演資料集, 1-9 (1995. 9. 22).

### Applications of Natural or Synthetic Clay Minerals to Deodorization

Teiji SATOH, Masanori TANAKA and Noriyuki TAKAHASHI  
Research Laboratories, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

The present review is mainly concerned with some expected applications of clay minerals to deodorization. Recently, it has become feasible to synthesize a 1:1 type layer clay mineral named “fraipontite” without difficulty. Furthermore, the fraipontite can be made porous in complex with silica particles and manufactured in plant scale as a novel adsorbent having features quite its own. This lamellar fraipontite/silica complex (LFS) has both solid-acids and solid-bases properties so that it becomes an extremely prominent deodorant showing deodorization spectra extensively.

Key words: Clay minerals, Deodorization, Fraipontite, Solid-acids and solid-bases, Deodorant.



## 平成7・8年度理事会および総会

ゼオライト研究会平成7・8年度理事会、総会、講演会および懇親会が、平成8年1月24日(水)東京新橋の蔵前工業会館に於て開催された。

### (1) 平成7・8年度理事会

平成7年度理事、平成8年度新任理事候補者(再任者を含む)あわせて28名の出席のもとに、乾会長を議長として開催され、以下の議題が審議された。

#### 1. 平成7年度事業報告

難波企画担当理事より、別掲の事業について報告があり、承認された。

#### 2. 平成7年度決算

八嶋庶務担当理事より、別掲の国会および国際交流基金の決算についての報告と、これについての川田幹事からの監査報告があり、承認された。単年度で約70万円の黒字であり、財政引締め効果が現われてきたことが指摘された。

#### 3. 平成8年度事業計画

難波企画担当理事より、別掲の事業計画について報告があり、承認された。今年度は名簿発行(前回は平成4年)を予定していることが説明された。

#### 4. 平成8年度予算

八嶋庶務担当理事より、別掲の国会および国際交流基金の予算について説明があり、承認された。

#### 5. 平成8年度役員候補者

役員推薦委員会の推薦に基づき、別掲のように、小野会長候補者を始めとする平成8年度役員候補者および担当予定を承認し、総会にはかることにした。

#### 6. その他

乾会長より、昨年来検討されているゼオライト研究会の「ゼオライト学会」組織化について、次年度実施を目標に難波企画委員長候補(現企画担当理事)を中心とするワーキンググループで検討作業を進めることになった。

### (2) 総会

56名の出席のもとに、平成8年度総会が開催された。高橋理事の進行役のもとに、乾会長を議長に選出し、平成7年度事業報告および決算が、瀬川・八嶋両理事の説明、川田監事の監査報告後、承認された。平成8年度の役員改選が行われ、小野新会長、八嶋新副会長以下理事会で承認された役員が決定された。続いて、小野新会長が議長を引き継ぎ、会長就任挨拶の後、平成8年度事業計画および予算が、難波理

事と八嶋副会長より説明され、承認された。

### (3) 講演会

総会に引き続き2件の講演が行われ、活発な討論が行われた。演題および講師は次の通りである。

#### 1. 「FCC触媒におけるゼオライトの役割」

大井 満 (コスモ総合研究所)

#### 2. 「ゼオライト触媒の可能性にかける」

八嶋建明 (東京工業大学理学部)

### (4) 懇親会

午後7時から約45名の出席のもとに懇親会が開かれた。小野新会長から始めに挨拶があり、参加者のあいだで和気藹々とした交歓がもたれ、盛会裡に散会した。

## 平成7年度事業報告

### 1. 講演会、研究会、シンポジウム等

#### (1) 総会講演会 1月26日(木)

於：東京ガーデンパレス

◎小菅章光 (三菱石油)

「石油精製プロセスにおけるゼオライトの利用」

◎菊地英一 (早稲田大学理工学部)

「環境触媒とゼオライト」

#### (2) 講習会「ゼオライトとメソポーラス物質の合成」(丹羽委員)

6月2日(金)

於：大阪大学基礎工学部シグマホール

参加者：30名

#### (3) ゼオライト若手夏の学校(岩本、松本委員)

7月13日(水)～15日(土)

於：三重県湯の山東ソー保養所

参加者：35名

#### (4) 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」(中田委員)

9月22日(金)

於：千代田化工建設(株)横浜本店

参加者：80名

#### (5) 第11回ゼオライト研究発表会(山口、馬場、山崎、余語委員)

11月9日(木)～10日(金)

於：松山総合コミュニティーセンター

参加者：約250名

特別講演 2件

◎戸田美三夫(愛媛大学工学部)

「結晶中の有機化学」

◎瀬川幸一(上智大学理工学部)

「超微空間利用化学—ゼオライト触媒によるアミン合成—」

研究発表：96件

2. ニュースレターの発行 (Vol.12) 年4回発行  
辰巳編集委員長

3. 国内外学協会との交流

(1) Flanigen 博士(UOP)講演会主催(乾会長,  
小野副会長)

(2) ZMPC(1997年開催予定)組織委員会設立,  
小野組織委員長

### 平成7年度決算

1. 収入(単位:円)

	実績	予算	差引
1)法人会員会費	5,299,691	5,300,000	△ 309
2)個人会員会費	987,000	984,000	3,000
3)学生会員会費	35,000	37,000	△ 2,000
4)預金利息	16,809	20,000	△ 3,191
5)雑収入	204,416	150,000	54,416
6)前年度繰越金	346,388	346,388	0
合 計	6,889,304	6,837,388	51,916

2. 支出(単位:円)

1)ニュースレター

編集発行費	2,539,043	3,000,000	△460,957
2)総会開催費	413,344	400,000	13,344
3)講演会研究会等 経費	982,000	1,000,000	△ 18,000
4)事務局経費	245,660	500,000	△254,340
5)交通通信費	625,816	600,000	25,816
6)理事会経費	362,228	300,000	62,228
7)編集委員会経費	88,394	100,000	△ 11,606
8)企画委員会経費	0	100,000	100,000
9)国際交流基金	600,000	600,000	0
10)予備費	0	237,388	△237,388
合 計	5,856,485	6,837,388	△980,903
繰 越 金	1,032,819 円		

### 平成8年度役員

(敬称略)

会 長	小野 嘉夫(東工大)
副会長	佐藤 徹雄(新東北化学工業)* (企画)
	八嶋 建明(東大理大)(企画)
理 事	飯田 逸夫(エヌ・イー ケムキャット)(財務)
	石田 浩(旭化成)* (企画)
	伊藤 浩文(日揮)(庶務)
	今福 繁久(水澤化学工業)* (庶務)
	岩本 正和(北大触媒センター)
	牛尾 賢(日本石油)* (編集)
	歌田 實(東大総合研究資料館)(編集)
	黒田 一幸(早大理工)(編集委員長)
	近藤 忠美(千代田化工)* (企画)
	佐藤 啓一(三菱化学)(企画)
	佐野 庸治(北陸先端大学院大)
	滝田 祐作(大分大)
	鳥居 一雄(東北工研)
	難波征太郎(西東京科学大理工)

(企画委員長)

深瀬 聡(ジャパンエナジー)
水上富士夫(物質研)(編集)
宮本 明(東北大工)* (企画)
山崎 淳司(早大理工)* (編集)
山口 力(愛媛大工)* (企画)
吉谷川 亮(東ソー)* (財務)
監 事 川田 襄(出光興産)*
土本 皓二(三菱石油)*

☆ただし\*印(平成8年度), 無印(平成8,9年度)

### 平成8年度事業計画

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等

(1) 総会講演会 1月24日(水)

於: 蔵前工業会館

◎大井 満(コスモ総合研究所)

「FCC触媒におけるゼオライトの役割」

◎八嶋建明(東京工業大学理学部)

「ゼオライト触媒の可能性に賭ける」

(2) 講習会「ゼオライトとメソポーラス物質の合成」

7月23日(火) 予定

於: 東京工業大学(大岡山)

補助金: 15万円予定

## (3) ゼオライト若手夏の学校

7月予定

補助金：15万円予定

## (4) ゼオライトフォーラム

10月予定

補助金：15万円予定

## (5) 第12回ゼオライト研究発表会

11月28日(木)～29日(金) 予定

於：上智大学図書館会議室

補助金：30万円予定

## 2. ニュースレターの発行 (vol.13) 年4回発行予定

## 3. 国内外学協会との交流

ZMPC (1997年開催予定) 開催準備

小野組織委員長

## 国際交流基金決算

## 1. 収入 (単位：円)

前年度繰越金	16,949,295
預金利息	548,879
ゼオライト研究会より	600,000
	<hr/>
	18,098,174

## 2. 支出 (単位：円)

ZMPC シンポジウム準備金	1,000,000
環太平洋化学会議準備金	100,000
講演謝礼 (Flanigen氏)	50,000
振込手数料	1,648
次年度繰越金	16,946,526
	<hr/>
	18,098,174

## 平成8年度予算

## 1. 収入 (単位：円)

1) 法人会員会費 (53 社)	5,300,000
2) 個人会員会費 (370 社)	1,110,000
3) 学生会員会費 (33 名)	33,000
4) 預金利息	15,000
5) 雑収入	150,000
6) 前年度繰越金	1,032,819
	<hr/>
	7,640,819

## 2. 支出 (単位：円)

1) ニュースレター編集発行費	2,600,000
2) 総会開催費	400,000
3) 講演会研究会等経費	750,000
4) 事務局経費	500,000
5) 交通通信費	600,000
6) 理事会経費	300,000
7) 編集委員会経費	100,000
8) 企画委員会経費	100,000
9) 国際交流基金積立	1,000,000
10) 名簿作成費	800,000
11) 予備費	490,819
	<hr/>
	7,640,819

## 国際交流基金予算

## 1. 収入 (単位：円)

前年度繰越金	16,946,526
ゼオライト研究会より	1,000,000
預金利息等	500,000
	<hr/>
	18,446,526

## 2. 支出 (単位：円)

国際交流費 (大学院生旅費援助等)	1,500,000
ZMPC シンポジウム準備金	1,500,000
次年度繰越金	15,446,526
	<hr/>
	18,446,526

## ゼオライト研究会会則

(1984年1月11日制定, 1990年1月18日改訂)

### (名称)

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

### (目的)

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

### (事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため, 次の事業を行なう。

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

### (役員)

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

2. 役員の任期は2年とする。ただし, 再任を妨げない。

### (総会)

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

### (役員の選任および職務)

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

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

### (理事会)

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

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

### (委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は, 本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし, 再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は, ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし, 再任を妨げない。

### (会員)

第10条 会員は, 本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は, 氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は, 代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

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

### (会計)

第11条 本会の経費は, 会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般	年額	3,000円
(学生)	年額	1,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は, 毎年1月1日に始まり, 12月31日に終わる。

### (事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室

電話 03-3726-1111 内線 2123

この会則は, 昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

## 《レポート》

## 第11回ゼオライト研究発表会報告

愛媛大学工学部 山 口 力

第11回ゼオライト研究発表会は平成7年11月9日(木)、10日(金)の両日松山市総合コミュニティーセンターで開催された。第9回は鳥取大学で丹羽先生のお世話で開催されたが、今回はそれに続く中国・四国地方での開催となった。発表件数合計は101件、北は北海道、南は鹿児島に至る全国から参加者200名余を得て盛況であった。3会場を用い特別講演2件、総合講演7件、一般講演92件を収容し、両日とも9時から講演が開始された。特別講演2件は地域性も考慮し2人の先生にお願いした。

戸田美三夫先生(愛媛大学工学部・教授)

「結晶中の有機化学」

瀬川幸一先生(上智大学理工学部・教授)

「超微空間利用化学—ゼオライト触媒によるアミン合成—」

ゼオライトを反応の場とする化学反応が運動を極限的に限定された空間における反応であると考えるとき、「自然界で起こっている化学的な現象は溶液反応よりはむしろ固体反応に近い」と考える有機化学がご専門の戸田先生の「結晶中の有機化学」は本ゼオライト研究発表会の特別講演としてインパクトある題材であったのではないかと自負するところである。ユーモアあふれる八嶋先生の司会から始まった瀬川先生のご講演では、形状選択性を利用したメチルアミン類の合成等最新の研究成果を紹介いただいた。道後温泉・松山城をひかえる観光地であるにも関わらず、講演中はどの会場も盛況で活発な討論が交わされ、また不足な部分はロビーないしは休憩室を使って討論が継続されていた。

懇親会は第1日目終了後、松山全日空ホテルを会場とし、120名余の参加を得て開かれた。瀬戸内海・海の幸めぐりとはいかなかったが、愛媛名物「じゃこてん」に「五色そば」の屋台の前は列を作りながらの歓談の場となり、発表会場およびロビーではつきなかつた情報交換にはめ言葉 and/or 批判が飛び交っていたようであった。一次会で不十分であった方々は夜の二番町、三番町へ繰り出されていったことと拝察するが、筆者の関知するところではない。討論と酒とカラオケで疲れた心身を道後温泉で癒す

ことも含め充実した週末を過ごされたものとする。

筆者が平成5年末に札幌から松山に移動後あまり日をおかずにこのような研究発表会をお世話することができたのは望外の喜びである。これもひとえに会長、副会長ならびに企画委員会のご指導の賜と感謝する次第である。実行委員は山口力(愛媛大・工、委員長)、馬場俊秀(東工大・工)、余語克則(早大・理工)、山崎淳司(早大・理工)、大川政志(愛媛大・工)が当たったが、遠隔地・松山開催のために「東京マフィア」の諸兄には多大の努力をいただいた。この場を借りて深く感謝する。また、会の円滑な運営に協力いただいた学生アルバイトの諸君にも感謝する。なお、松山市からは補助金を頂戴した。この場を借りて感謝する次第である。



懇親会における乾会長のごあいさつ



懇親会における休息風景

## 1995 International Symposium on Zeolite in Chinaに参加して

室蘭工業大学応用化学科 杉岡正敏

標記のシンポジウムが1995年10月12～17日の期間南京市のJinshan Hotel (金山賓館)で開催され、小生も参加する機会を得たので、このシンポジウムについて簡単に紹介してみたい。会場となったJinshan Hotelは南京市の郊外の玄武湖公園のそばにあった。ホテルの近くには有名な中山陵、明孝陵がある。海外からの参加者、南京市以外の中国からの参加者の大部分は小生も含めてこのホテルに泊っていた。このシンポジウムの参加者は200名ぐらいであり、その大部分は中国からの参加者であった。中国以外からは招待講演者も含め20～25名ぐらいが参加していた。日本からは八嶋先生(東工大)、難波先生(西東京科学大)と小生の3名であった。海外からの招待講演者としては、Stucky(米)、Occelli(米)、Rees(英)、Fraissard(仏)、Karge(独)、Rabo(米)、Flanigen(米)、Meier(スイス)、Ione(ロシア)などであり、これら著名なゼオライト研究者の参加があった。招待講演者の大部分はこれまでの彼等の研究を総括的に紹介したものが多かったが、Meier教授の講演ではタバコの紙、フィルターにゼオライトを入れると肺ガンの予防に効果があるという学術的よりはむしろ啓蒙的な話をした。一般発表(Oral 40件、Poster 80件)では、新しいゼオライト(MCM-41など)の合成、ゼオライトのキャラクターゼーション、表面修飾などが主であり、触媒作用に関連するものは少なかった。とくにロシアのIoneのグループの触媒関連の発表が経済的な理由のためか全てキャンセルになり、ゼオライトの触媒化学を研究している小生にとっては淋しい思いがした。

また、講演のプログラムがあらかじめ配られたものからたびたび変更されるので、当日朝に会場に張り出されるもので講演者、講演時間を確認しなければならなかった。このようなことは、他の国際学会ではあまり見られないものであり、中国人の大陸的な性格の表れなのかもしれない。最終日にポスター発表があったが、これもホテルの屋上が会場で、南京の暑い日差しのもとで行われたが、もし雨が降ったらどうなるかななどをあまり考えないのも中国的で面白い。



日本からの参加3名と会場前  
(八嶋先生、難波先生、小生)

このシンポジウムには中国各地の若い研究者が多く参加しており、若い人の発表も多く、質問も多くなされていた。ゼオライトの研究にける中国の若い人の息吹が感じられ、中国のゼオライト研究者の層の厚さを見る思いがした。今後この若い中国の人達が多くオリジナリティーに富んだ研究を行えば、中国のゼオライト研究は一段と進むものと思われる。

初日のウェルカムパーティー(市内のレストラン)では真っ先に日本の歌のカラオケの指名を受け、真っ青になった。八嶋、難波両先生の協力で“北国の春”の歌詞(1番のみ)を必死に思いだし、なんとか責任を果たすことができた。ちなみに、“北国の春”は中国で最も人気のある歌の一つとのことである。なお、中国に行かれる方には日本の歌集を持参することを勧めます。当然ながら中国のレーザーカラオケの歌詞は全て中国語です(中国語が解る人には不要)。

シンポジウムの期間中、昼食も会場のレストランで参加者が一同に会して行われ、相互の理解を深めることができた。また、毎晩のように、会場のホテル内でゲーム(風船バレー、ムカデ競争など)、ダンスパーティー、音楽大学の学生による中国の伝統音楽の鑑賞会などが行われ、このシンポジウムに参加した人達の自由時間を退屈させないような配慮もなされていた。シンポジウムの3日目にはエクスカージョンが持たれ、参加者全員がバスで南京の名所、旧

跡に案内された。とくに孫文が眠る中山陵は圧巻で、中山陵の正面から山に延びる花崗岩の階段の白さは印象的であった。シンポジウム終了後、揚子江にかかる南京長江大橋(全長6.7 km)の対岸まで暑さを我慢して歩いてみたが、揚子江は人間の営み、感情とは無関係にゆったりと流れており、中国の大陸的な気分に入ることができた。これもこのシンポジウムに参加して得られた収穫の一つである。

南京では、八嶋研に留学している南京大学出身の呉氏、北大服部研に滞在していた南京大学の朱助教授、東大藤元研の張さん、世話役の王氏(金陵石化公司)をはじめ多くの中国の人達に大変お世話になった。今でもこのような方々に深く感謝している。



エクスカージョン参加者(一部)  
(中山陵にて)

## International Zeolite Symposium, Quebec, Canada 参加報告

東京工業大学理学部化学科 小 松 隆 之

昨年10月、表記国際シンポジウムがカナダのケベックにおいて開催された。世界各地から23か国、計150名以上の参加者が集まった。地元カナダおよび隣のアメリカからそれぞれ30名以上、言葉の利から？フランスから13名、ヨーロッパ全体で57名、日本からは8名が参加した。このうち企業からの参加者は60名程であったが、驚くべきことにカナダの石油、石油化学系の企業からは一人も参加者がいなかった。

ウェルカムパーティはケベック市の美術館を貸し切りにして行われた。10月とはいえ紅葉がほぼ終わった街並みの寒さとは対照的に、ホールの中は満員電車の中のような熱気に溢れていた。ただし、ホテルまで寒風の中を歩いて帰ると、酔いはすっかり醒めてしまった。会場となったコンコルドホテルは、旧市街の中心から徒歩15分ほどの高台に位置する一流ホテルで、特異な外観のおかげで迷うことなく帰り着けた。

本会議と平行して第45回 Canadian Chemical Engineering Conference も同じホテルで開催されていた。IZCの口頭発表会場は一部屋のみで比較的狭かったため初日はかなり混雑したが、日を追うにつれ適度に人数が自動調整され、討論会場としてちょうど良い雰囲気となった。組織委員の読みの鋭さに脱帽である。発表はプレナリー4件、キーノート

5件(京都大学、乾先生を含む)、一般42件、ポスター約40件で、5日間にわたって行われた。ポスターを含む発表件数では、フランスがアメリカ、カナダを抑えて12件と最多であった(日本は4件)。カナダの発表の半数ほどもケベック近郊からであり、しばしばフランス訛の英語に幻惑された。発表内容はキャラクターゼーションに関するものが最も多く、合成、メソポーラスシリカ、触媒等に関するものが数件ずつであった。発表件数、質疑応答の様子などからNMRを中心としたキャラクターゼーションに対する関心の高さがうかがわれ、カナダの石油会社の参加がなかったのも、この辺に理由があるのではないと思われる。

ポスターセッションは1日目と2日目、2日間同じポスターに対して行われた。さすがに2日目は人もまばらで、旧市街を散策するための組織委員の粋な計らいと思われた。私は空港に荷物が届かず、初日の午前中はジーンズ姿で会場をうろついていた。幸いそろそろポスターを張らなくてはという時にちょうど荷物が届いた。鹿児島大学の高橋先生には、ひげそりをお借りするなどご心配をかけてしまった。3日目の午後にエクスカージョンとしてバスによる市内観光が行われた。折しもケベック州独立問題に対する投票を数日後に控え、街のいたるところに「Oui (独立賛成)」「Non (反対)」のポスターが張

られ、せっかくのヨーロッパ風の旧市街の景観がやや損なわれたのが残念であった。ナイアガラより少し高い？(ただし横幅は10分の1以下)と言われるモンモランシーの滝を見物した後、郊外のレストランでパーティが催された。地元 Laval 大学 Kaliaguine 教授と同席となったので、ケベック州独立に賛成ですかと尋ねたところ、「人前ではその答えは言えない」という返事が返ってきた。私には想像もできないほど重大な問題であることが分かり、街中のポス

ターも許容しなければと思った。

4 日目のバンケットでは、マジックショーやチェーンソーによる氷の彫刻などで会場は盛り上がった。Closing Remark を聞き逃したので、この IZS が次回どこで開かれるのかあるいは単発で終わるのかは不明であるが、トロントからのプロペラ機の揺れを除けばいたって楽しい有意義な会議であった。なお、本会議のプロシーディングは、Stud. Surf. Sci. Catal. シリーズの 97 巻として出版されている。

## Symposium on advanced material design and characterization using microporous space in 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

北大触媒研センター 市川 勝  
群馬大工 佐藤 満雄  
広島大工 山中 昭司

標記の第3回会議は12月17日より22日までの会期にわたりハワイ州、ホノルルで開かれた。参加者総数は7700名(日本よりの参加者3400名)、講演件数6370件(日本より2940件)という非常に大きな会議となった。ハワイ州ではこの1週間をChemistry Week in Hawaii、ホノルル当局はInternational Chemical Congress of Pacific Basin Societies Weekとして歓迎してくれた。この会議は化学の全分野を網羅しており、シンポジウムを主体とするところにその特色があるが、今回のシンポジウム件数は148件と前回より1.5倍増となった。我々が関与したInorganic Chemistryはその中でもシンポジウム件数は29件と最大であり、ついでPhysical Chemistry 22件、Environmental Science 17件の順であった。会場はSheraton, Hilton, Ilikaiのホテルに分散したが、いずれも眺望に恵まれた第一級のホテルであった。我々の組織提案したシンポジウムAdvanced Material Design and Characterization in Microporous Spaceは幸いにして18, 19の2日間のフルセッションの他にポスターセッションも希望通りあたえられた。当初危ぶんだ応募講演数も最終的には世話人が驚くほどきっちと予定の枠内に納まった。

会場はHiltonホテルのTapa Conference Hall内に設定された一室で7~80名程度の人数を収容できるシンポジウムとしては手ごろの室であった。今回のテーマは既に北米ではMaterial Research SocietyのmeetingやGordon Conferenceなどで広くとりあげられ、日本でもJapan-Russian meetingや通産省が主体となって進めたNAIR WORKSHOP '93においてもとりあげられているが、日米間、広い意味では環太平洋諸国と提携した会議はこれが最初である。シンポジウムで発表された30の講演中、日本側は15件、また、ポスター29件は全て日本側ということで断然他国側を圧倒(?)した感があった。討論開始当初から殆ど満席であり、最後のセッションに至るまでそれほど空席もなく熱心に討議が進められ、更に19日夜8.00から10.00までのポスターセッション会場にその熱気が持ち越された。この問題に寄せる関心が非常に高いことを示している。シンポジウムの全プログラムを以下に示す。最後に今回のシンポジウムに対して財政援助を頂いたゼオライト研究会に深甚な謝意を表したい。

(文責 佐藤満雄)



Inorganic Chemistry Division(No.07-11)

Symposium on Advanced Material Design and Characterization using microporous Space

Program

Opening Remark: M.Sato(Gunma U, CSJ)

[I] Mesoporous materials; Novel synthesis, mechanism and role of templates

Formation of ordered mesophase materials derived from layered polysilicate kanemite with alkyltrimethyl ammonium ions (CSJ) K.Kuroda(Waseda U)

Silica-surfactant mesophases (ACS) A.Firouzi, C.C.Landry, L.M.Bull, G.D.Stucky and B.F.Chmelka (UC,Santa Barbara)

Synthesis of Titanium-containing mesoporous materials with hexagonal and cubic structure (CSJ) K.A.Koyano and T.Tatsumi(U of Tokyo)

Kinetics and interface directed synthesis of mesostructures (ACS) Q.Huo, A.Monnier, P.Sieger, C.Landy, A.Firouzi, B.F.Chmelka, and G.D.Stucky (UC,Santa Barbara)

Adsorption and catalytic properties of mesoporous materials.FSM-16 (CSJ) Y.Fukushima and S.Inagaki(Toyota Cent.Res. and Develop. Lab.)

Neutral surfactant templating of mesostructured metal oxides (ACS) T.J.Pinnavaia, T.P.Tanev and S.A.Bagshaw,E.Prouzet(Michigan State U)

Preparation of Uniform mesopore, g-alumina by selective leaching method.(CSJ) K.Okada, Y.Saito,H.Kawashima and A.Yasumori (Tokyo Inst. Tech.)

[II] Thin films of microporous crystals, layered clays, interlayer materials, characterization and functions

Design and synthetic methodology of nano-composites containing organic polymers and structurally extended inorganic frameworks (ACS) M.G.Kanatidis (Michigan State U)

Clay-organic nanocomposites in Langmuir-Brodgett multilayer films (CSJ) T.Endo, Y.Uchida and M.Shimada(Tohoku U)

Electronic device application of self-assembled lamellar nanostructures (ACS) D.Feldheim,K.Grabar,M.J.Natan and T.E.Mallouk(Penn State U)

Preparation of ultra fine carbon tube in submicron channels of anodic alumina film (CSJ) T.Kyoutani,L.Tsai and A.Tomita(Tohoku U)

Preparation and adsorption properties of layered titanated pillared with silica (CSJ)S.Yamanaka and K.Kunii(Hiroshima U)

Thermodynamics and kinetics of polymer interaction in layered solids (ACS) E.P.Giannelis(Cornell U)

Molecular design of layered zirconium phosphonates(CSJ) K.Segawa and Y.Ban(Sophia U)

Controlled growth of films of microporous materials, H.van Bekkum and J.C.Jansen(Delft U Tech.,Netherlands)

[III] Material design in micro/mesoporous space, metal clusters, quantum dot/wire of semiconductor,carbon polymers, tailored catalysis, optics and magnetism

Synthesis of nanoporous metal chalcogenides (CSC) G.A.Ozin and D.Young(U of Toronto)

Characterization of correlated s-electrons in zeolite space (CSJ) Y.Noze, T.Kodaira, S.Owashi and O.Terasaki(Tohoku U)

The optical and electronic properties of electrons solvated in zeolitic structures (ACS) N.P.Blake, V.I.Srdanov,G.D.Stucky and H.Metiu(U.C.Santa Barbara)

Design of organometallic catalysis in microporous spaces; challenges and solutions

(ACS) T.Bein, D.De Vos,C.Huber, J.L.Meinershagen, K.Moller, S.B.Ogunmumi, C.-G.Wu and L.Xu(Purdue U)

Ship-in-bottle synthesis of nanostructures metal/bimetal carbonyl clusters in micro/mesoporous space for tailor made metal catalysis (CSJ) M.Ichikawa(Hokkaido U)

Modification of pore size in zeolite through framework flexibility and surface treatment (ACS) D.R.Corbin(Cent.Res. and Dev.Du Pont)

Mossbauer and ESR characterization of metal complexes of phthalocyanine and hexafluorophthalocyanine encapsulated in zeolite supercage (CSJ) M.Tanaka, T.Watanabe,Y.Minai and T.Tominaga(Tokyo U of Marine Sci., U of Tokyo)

[IV] Adsorption, characterization and computer assisted chemistry

Measurement and analysis of adsorption for characterization of microporosity (ACS) W.C.Conner(U of Mass)

Incorporation of pyrene into the periodic silica surfactant nanocomposite films (CSJ) M.Ogawa and H.Sasabe(Inst.Phys.Chem.Res)

Laser ablation FTICR mass spectrometry of microporous materials (RACI) R.F.Howe, S.Jeong and C.D.Willett(U of New South Wales)

Microporous heteropoly compounds as a shape selective catalysts: Cs<sub>2</sub>2H<sub>0</sub>8PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CSJ) T.Okuhara,T.Nishimura and M.Misono(U of Tokyo)

Unusual hysteresis effects observed in N<sub>2</sub>-sorption and mercury porosimetry measurements (ACS) H.Gieshe(NY State College, Alfred U)

Monte Carlo simulation of adsorption of chlorofluorocarbons on zeolites (CSJ)K.Mizukami,H.Takaba,Y.Oumi,M.Kubo,E.Brocklawik,A.Miyamoto,S.Kobayashi and K.Mizuno(Tohoku U)

Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves and layered materials (ACS)S.L.Suib(U of Connecticut)

Thermal and spectroscopic characteristics of conducting polymers formed in zeolite channel space (CSJ) M.Sato,H.Uehara and M.Miyake(Gunma U)

Closing Remark: G.D.Stucky(UC Santa Barbara,ACS)

## 文献紹介

モルデナイト触媒上での*n*-ブタンの骨格異性化  
*n*-Butane Isomerization over Acidic Mordenite  
R. A. Asuquo, G. Eder-Mirth, J. A. Lercher,  
*J. Catal.*, **155**, 376 (1995).

モルデナイト触媒上での*n*-ブタンの反応を反応温度(523~623 K), シリカーアルミナ比(10~20), 炭化水素圧(0.04~0.08 barr)などの諸条件を変化させて行った研究。骨格異性化反応条件の最適化および反応経路の検討を行っている。すべての条件で、主生成物は、*i*-ブタン, プロパン, ペンタンでオレフィン, メタン, エタン, C6パラフィン, 芳香族への選択性は4 mol%以下であった。523 Kにおいて異性化, 不均化はdymericあるいは, oligomericな中間体をへて進行していることが示唆された。転化率は, 温度, 分圧, 酸点濃度に依存して変化した。異性化への最も高い選択性は酸点濃度, 反応温度がともに低い条件で得られた。また必要な酸点は, 比較的強いものであることが示唆された。高温では, 異性化の速度が減少し, 不均化, クラッキングが有利に進行した。これは, 生成した*i*-ブタンが再び触媒表面に吸着し二次的な反応に関与するためであると考えている。(宍戸哲也)

MEL 構造を持つCr 含有シリケート (CrS-2):  
TBHP を酸化剤としたアルケンの選択的エポキシ化触媒

Chromium Silicalite-2 (CrS-2): an Efficient Catalyst for the Chemoselective Epoxidation of Alkenes with TBHP

Reni Joseph, M. Sasidharan, R. Kumar, A. Sudalai and T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1341 (1995)

テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを型剤とし, オルトケイ酸エチルをケイ素源, 硝酸クロムをクロム源として, 水熱条件下で MEL 構造を持つクロムシリケート (CrS-2) を合成した。XRD, ヘキサン及びシクロヘキサン吸着, SEM, IR, ESR によりキャラクターゼーションを行った。このCrS-2を触媒とし, 酸化剤としてTBHPを使用して, メタノール溶媒中でシクロヘキサンの酸化を行った結果, TS-2, VS-2 よりも高活性, 高選択率を示した。また, この反応における溶媒にはメタノールが適し

ていることも確認された。さらに, 様々なアルケンの酸化を行ったところ, アリル位に水酸基を持つ炭素-炭素二重結合が孤立した炭素-炭素二重結合や水酸基よりも選択的に酸化されること, シアノ基やカルボニル基を持つ親電子的アルケンであってもエポキシ化が進行することなど注目すべき結果が得られた。(辰巳)

ホウ素を含むMCM-41

Boron-Modified MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves

A. Sayari, C. Danumah and I. L. Moudrakovski, *Chem. Mater.*, **7**, 813 (1995)

セチルトリメチルアンモニウムブロマイドを型剤とし, ケイ素源としてCab-O-Sil, テトラメチルアンモニウムシリケート, 水ガラスを使用し, ホウ素源としてオルトホウ酸を添加することによりホウ素を含むMCM-41 (B-MCM-41) を合成することができた。焼成前のB-MCM-41のNMRスペクトルから, ホウ素は, Si/B比が6.25以下のとき骨格中に四配位で入っていることがわかった。しかし, 焼成後のサンプルでは複数のピークが見られ, ホウ素の存在状態が複数あることが示唆された。このB-MCM-41は安定性が低く, 室温で水蒸気と接触するだけで, ホウ素は加水分解して骨格外へ流出してしまう。(辰巳)

バナジウムとアルミニウムまたはホウ素を含有したベータ型ゼオライトの合成

Novel Large-pore Vanadium Alumino- and Boro-silicates with BEA Structure

Tapa Sen, Maya Chatterjee and S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 207 (1995)

型剤にテトラエチルアンモニウムヒドロキシド, ケイ素源にオルトケイ酸エチル, バナジウム源に硫酸バナジルを使用し, 硫酸アルミニウム, またはほう酸を加えることにより, 12員環の三次元細孔を持つ $\beta$ 型ゼオライトの骨格中にバナジウムを導入することができた。この結晶は0.2~0.3  $\mu\text{m}$ の球形であり, 25°Cの酢酸アンモニウム水溶液で12時間処理しても, 骨格外へのバナジウムの流出は見られなかった。また, ESR, UVからバナジウムは四配位,

$V^{5+}$ として存在していることがわかった。これらの V-Al-beta, V-B-beta は、過酸化水素を酸化剤とした、*m*-キシレンのような分子サイズの大きな分子の酸化にも活性を示した。(辰巳)

#### ケイ素源の重合度の平衡移動により制御された MCM-41 構造の秩序

Structural Order in MCM-41 Controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium  
Ryong Ryoo and Ji Man Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 711 (1995)

水ガラスをケイ素源としたシリカのみからなる MCM-41 の合成は pH の影響を大きく受ける。水熱処理中に MCM-41 の生成に伴って生じる NaOH を中和するため、酢酸を添加して pH を 11 に調整する操作を数回繰り返すことにより、結晶性が大幅に向上した。酢酸は、水熱処理中に数回に分けて添加することが重要であり、水熱処理前に加えたり、一度に全量を加えたりすると逆に結晶性の低下が見られる。

酢酸添加法により合成された MCM-41 には、焼成による格子定数の収縮やシラノール基の濃度の変化は認められず、熱安定性、さらに水熱安定性にも優れた性質を示す。また、酢酸添加法で合成した Al 含有 MCM-41 も同様に、熱安定性、水熱安定性に優れていることが確認された。(辰巳)

#### 二価の界面活性剤を使用したメソ構造のデザイン：スーパーケージを持つ三次元六方晶構造の生成

Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array  
Qisheng Huo, Rosa Leon, Pierre M. Petroff, Galen D. Stucky, *Science*, 268, 1324 (1995)

二価の界面活性剤である  $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_sN^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}$  のつくる液晶を型剤とすることにより、室温で、六方晶のメソポーラス物質 (SBA-2) を合成することができた。この SBA-2 は、これまでに知られている均一な細孔を持つ MCM-41, MCM-48 とは異なり、三次元につながったスーパーケージを有している。この SBA-2 に対応する構造はリオトロピック液晶として未確認のものであるという点が非常に興味深い。MCM-41 と同様に、界面活性剤のアルキル鎖長を長くしたり、TMB などの無極性の添加剤を加えることにより、格子定

数を大きくすることができるが、さらに、生成物の構造も制御でき、六方晶、立方晶、層状構造が生成することもわかった。(辰巳)

#### アルミノホスフェート・モレキュラシーブ触媒による木材と植物の誘導油からの炭化水素合成

Performance of Aluminophosphate Molecular Sieve Catalysts for the Production of Hydrocarbons from Wood-Derived and Vegetable Oils  
S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi, *Energy & Fuels*, 9 (6), 1065 (1995).

SAPO-5, SAPO-11, MgAPO-36 を触媒としての、木材からと植物から (canola-oil) の誘導油の炭化水素への転化反応に関する研究。調製した触媒は BET 表面積、細孔のサイズ、XRD,  $NH_3$ -TPD, NMR によりキャラクタリゼーションした。反応試験は、固定床マイクロリアクターを用い、WHSV 3.6; 330~550°C (木材油: WDO), 375~550°C (canola-oil) で行った。WDO については、SAPO-5, SAPO-11, MgAPO-36 を触媒としたときそれぞれ 61.5, 56.8, 57.0 wt% の液体炭化水素を含む有機生成物 (12~23 wt%) が得られた。一方、canola-oil については、65.8, 51.1, 45.3 wt%; (12~48 wt%) であった。SAPO-5, SAPO-11 は、芳香族炭化水素生成に選択性あり。MgAPO-36 上では 450°C で脂肪炭化水素が多く生成。HZSM-5 に比べて、いずれも転化率は低い。例えば WDO からはベンゼン、canola-oil からはトルエン、キシレン、エチレン、プロピレン、*n*-ブタンなどと同時に製造可能なことが示された。(中田)

#### $\beta$ ゼオライトによるベンゼンとエチレン、プロピレンの液相アルキル化

Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefines Catalyzed by  $\beta$  zeolites  
G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, and G. Terzoni, *J. Catal.*, 157, 227 (1995)

ベンゼンとエチレン、プロピレンの液相アルキル化に対する活性、選択性を種々のゼオライトおよび商業的に利用されているリン酸触媒について検討した研究。 $\beta$ ゼオライトは、USY に比べてエチレン、プロピレンの両者について高い活性、選択性を示した。また、プロピレンについてはリン酸触媒よりも高い活性、選択性を示した。 $\beta$ ゼオライトの活性は骨格 Al の減少によって、すなわち酸点密度の減少に

よって低下した。また、触媒粒子径の増大によって活性は低下し、これは粒子内拡散の影響であるとしている。di-, tri-アルキル化生成物が他のゼオライトに比べて低いのは $\beta$ ゼオライトの細孔径およびアルキル基転移によるとしている。(穴戸哲也)

#### Ga-MFI 触媒によるエタンの脱水素芳香族化：Ga カチオン量の制御とその影響

Control of Intrazeolitic Gallium Cation Content and Its Effects on C2 Dehydrogenation in Ga-MFI Catalysts

K. M. Dooley, T. F. Guidry, and G. L. Price, *J. Catal.*, **157**, 66 (1995)

含浸法および物理混合によってGaを添加したMFI

型ゼオライトによるエタンの脱水素芳香族化に関する研究。反応ガスに $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ などを添加しプロトン量, Gaカチオン量を変化させた時の活性, 選択性の変化と熱分析, TPO, IRなどの検討から活性点, 反応機構の推測を行っている。少量の $H_2O$ ,  $O_2$ の存在によりプロトン量の増加, Gaカチオンから酸化物への転換が観測されたが, 活性はこれにより減少した。すなわちプロトン量が少なくGaカチオンが多い条件で活性は高かった。これによりGaカチオンが活性点の一つであることが示唆された。また, メタンの添加により短時間の活性の増加がみとめられた。これは, 触媒表面に形成された $(CH)_x$ のような吸着質の働きであるとしている。

(穴戸哲也)

### 表紙裏写真

#### 天然モルデナイトの原子間力顕微鏡(AFM)像

##### 測定条件

- 試料 : 地質調査所登録標本: GSJ M16609  
(岩手県二戸郡金田一村荒沢産)
- AFM装置 : Nanoscope IIIa (Digital Instruments)
- 探針 :  $Si_3N_4$  マイクロカンチレバー  
(Nanoprobe, NP-S, バネ定数 0.58 N/m, サイズ  $100\mu m \times 0.6\mu m$ )
- 試料-探針間力: 5-20 nN
- 掃引速度 : 3-49 Hz
- 雰囲気 : 0.1 M-NaOH 溶液 (30分浸した後測定)

##### 説明

(a) (100)面では, 最表面水酸基の, 規則的な列(A, B, C, D)と原子配列(白いスポット)が観察され, (b) (010)面では, 規則的な(A, B)と酸素8員環(O)が観察できた。チャンネル露出による表面の凹凸がゼオライト表面のAFM像の分解能に影響を及ぼしているのではないかと考えている。

## タイトルサービス

### ZEOLITES (目次)

Vol. 16, No. 1 (1996)

#### PAPERS

- Microtopographic and molecular scale observations of zeolite surface structures: Atomic force microscopy on natural heulandite  
G. Binder, L. Scandella, A. Schumacher, N. Kruse, and R. Prins ..... 2
- Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure  
A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, J. M. Guil, R. Guil-López, S. Nicolopoulos, J. Gonzalez Calbet, and M. Vallet-Regi ..... 7
- Optimization of a VPI-5 synthesis  
J. R. Anderson, W. R. Jackson, D. Hay, Z. Yang, and E. M. Campi ..... 15
- Vibrational spectra of ETS-4 and ETS-10  
B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova, and L. Konstantinov ..... 22
- Displacement of adsorbed benzene from cationic sites to 12R apertures in NaEMT upon coadsorption of NH<sub>3</sub>  
B. L. Su ..... 25
- Deposition of zeolite A on vegetal fibers  
S. Mintova and V. Valtchev ..... 31
- Behavior of the (010) face of silicalite crystal  
A. Iwasaki, M. Hirata, I. Kudo, and T. Sano ..... 35
- Reactions of alcohols with hydrogen sulfide on zeolites. Part 6: FTi.r. spectroscopy investigation of the reaction between methanol and hydrogen sulfide on NaX and NaY  
M. Ziolek, J. Czyzniewska, J. Lamotte, and J. C. Lavalley ..... 42
- <sup>27</sup>Al/<sup>31</sup>P solid-state n.m.r. structural investigations of AlPO<sub>4</sub>-5 molecular sieve  
C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, and Y. Huang ..... 50
- Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite-type materials  
P. Concepción, J. M. López Nieto, A. Mifsud, and J. Pérez-Pariente ..... 56
- One-dimensional phase transition of dipolar molecules inside zeolite pores  
I. Leike and F. Marlow ..... 65
- Application of zeolite-filled pervaporation membrane  
Z. Gao, Y. Yue, and W. Li ..... 70
- Location of benzene in KL upon coadsorption of NH<sub>3</sub>: A molecular recognition effect  
B. L. Su ..... 75

## MICROPOROUS MATERIALS

### CONTENTS

Vol. 5 No. 3

NOVEMBER 1995

- Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of H-mordenite on the isopropylation of naphthalene with propylene  
J.-H. Kim, Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, X. Tu and M. Matsumoto ..... 113
- Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites  
P. A. Zielinski, A. Van Neste, D. B. Akolekar and S. Kaliaguine ..... 123
- A new microporous material: aluminated sepiolite  
A. Sun, J.-B. d'Espinose de la Caillerie and J. J. Fripiat ..... 135
- Self-diffusion coefficient of water confined in mesoporous MCM-41 materials determined by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spin-echo measurements  
E. W. Hansen, R. Schmidt, M. Stöcker and D. Akporiaye ..... 143
- Crystal structure of a novel porous MeAPO phase: ZAPO-M1, {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>8</sub>[Zn<sub>8</sub>Al<sub>24</sub>P<sub>32</sub>O<sub>128</sub>]  
B. Marler, J. Patarin and L. Sierra ..... 151
- Characterization of vanadium-containing mesoporous silicas  
S. Gontier and A. Tuel ..... 161

## Short communications

Synthesis of MTW-type microporous material and its vanadium-silicate analogue using a new diquatery ammonium cation as a template

A. Bhaumik, M. K. Dongare and R. Kumar ..... 173

Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent

T. Sano, M. Hasegawa, S. Ejiri, Y. Kawakami and H. Yanagishita ..... 179

## 【新刊紹介】

辰巳 敬 監修

## 『高機能ゼオライトの合成と応用』

本研究会主催の「ゼオライト研究発表会」は年々発表件数が増え、益々盛んになってきている。また翻って本ニュースレターにおいても、解説記事のテーマの幅広さ、あるいはレポートなどに見られる各種シンポジウムの盛況ぶりがうかがえる。それは、50年前のBarrerらによる合成ゼオライトで規定されていた、アルミノシリケートという組成、また細孔径が数Åというサイズの枠を超える、サイエンティフィックなブレイクスルーに基づくといえる。一方テクノロジーにおいても、触媒・吸着分離など着実に実用的展開がみられる。このような背景が、ゼオライトをしてサイエンス、テクノロジー両面で、「古くて新しい物質」の代表と言わしめている所以であろう。

本書は、最新のゼオライト技術に関する参考書である。ゼオライトがこのような著しい進歩 中にあるこの時期に、このような書が出たことはゼオライトを学ぶ者、使う者にとって嬉しいことである。本書の構成は、

I 合成・構造編では、ゼオライト合成の新しい動向(板橋), メソポーラスモレキュラシーブ(稲垣他), ゼオライト膜(松方), 合成スメクタイト(鳥居), 固体NMR(中田), コンピュータグラフィックス(久

保他), について述べられている。

II 触媒編では, FCC触媒(増田), LPG留分利用—低級パラフィンからの芳香族合成(近藤他), 軽質オレフィンからの芳香族合成(木下他), 二環芳香族の置換反応(松崎), ペンタシル型による気相ベックマン転位反応(佐藤), アミン類合成(深津), 水和反応(石田), メタロシリケート(辰巳), 環境触媒(関沢)。

さらに, III 応用編では, 用途・開発動向(小川他), 修飾による疎水化(松本他), ゼオライト中の導電体の構築(佐藤), CO<sub>2</sub>吸着剤(川井), フロンの吸着(水野他), 建材への応用(寒河江), 天然ゼオライトの利用(吉田), 抗菌性ゼオライト(内田他), 電気粘性流体(祢宜田), 空調システム(室井), と各分野で第一線の研究者・技術者が執筆している。

材料としてのゼオライトの基礎から最近の応用技術まで網羅されており, 特に実用的レベルでのゼオライト材料を学べる点では他書に例を見ないと思う。ただしゼオライトそのものの基礎は, 従前の参考書を相補的に利用されるとよいだろう。ゼオライトをキーマテリアルとする研究者・技術者には是非一読をお薦めしたい。(S.N.)

1995年12月12日発行, B5判283ページ  
66,950円, ISBN: 4-88231-134-8,  
シーエムシー(Tel. 03-3293-2065)

**お知らせ****第12回ゼオライト研究発表会  
11月東京で開催**

第12回ゼオライト研究発表会は、11月28日(木)と29日(金)の両日上智大学で開催されることになりました。詳細は次号でお知らせいたします。

**ゼオライトとメソポーラス物質  
の合成—解説と実演—**

昨年6月に大阪大学で開催された「ゼオライトとメソポーラス物質の合成」の講習会では、参加希望者が定員を大幅に超えたため、多くの方の参加をお断りせざるをえませんでした。そこで、今回は講師陣を一新して、下記の要領で東京で同様な講習会を開催することにいたしました。ゼオライト(ZSM-5、 $\beta$ とMCM-22)およびメソポーラス物質(FSM-16とMCM-41)の合成について、初心者を対象に合成法を詳しく解説するとともに、実演を行い、その後個別の相談に応じる予定です。なお、定員は30人に限定させていただきます。

主 催：ゼオライト研究会

共 催：日本化学会関東支部、触媒学会、石油学会、化学工学会(予定)

日 時：7月23日(火) 午前10時から午後5時まで

場 所：東京工業大学大岡山キャンパス西5号館  
W 531教室 〒151 東京都目黒区大岡山2-12-1  
会場の問合せは、東京工業大学理学部化学科  
八嶋研究室 TEL 03-5734-2602

交 通：目蒲線、大井町線大岡山駅下車すぐ

定 員：先着30名

登録締切：7月12日(金)

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

申込先：〒409-01 山梨県北都留郡上野原町八ツ沢  
帝京科学大学物質工学科 難波征太郎

TEL 0554-63-4411 内線 5243

FAX 0554-63-4431

e-mail: namba@ntu.ac.jp

登録費：会員(主催、共催等の学協会個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属するもの) 10,000 円、学生 3,000 円、非会員 15,000 円。  
当日会場にて申し受けます。

講 師：東京大学工学部 辰巳 敬氏  
早稲田大学理工学部 黒田 一幸氏  
帝京科学大学理工学部 難波征太郎氏  
世話人：連絡先と同じ。

**第4回ゼオライト夏の学校**

前回のゼオライト夏の学校はお陰様で大変好評でした。参加者の御意見を参考としながら、第4回の夏の学校を下記の様に企画致しました。

研究の第一人者と共にすごし、基礎から最近の話題・展開まで広く学ぶ絶好の機会です。また、自分の研究をポスターで発表し、多くのコメントを頂く絶好の機会です。多数のご参加を期待しております。

主 催：ゼオライト研究会

日 時：7月12日(金)～7月14日(日) 2泊3日

場 所：妙高高原 池の平山の家

(三菱化学(株)保養所)

形 式：講義およびポスター発表

講師と題目：

浅野精一(東ソー)

「疎水性ハイシリカゼオライトの特性とその応用」

大竹正之(ダイヤリサーチ)

「メソポーラスゼオライトの機能を活かした展開」

大野陽一(コスモ総研)

「粉末構造解析と $^{129}\text{Xe}$ -NMR」

菊地英一(早稲田大学)

「環境問題とゼオライト」

辰巳 敬(東京大学)

「メタロシリケートの合成とその触媒作用」

松方正彦(大阪大学)

「ゼオライト膜の合成と分離特性」

ポスター発表：10～20件

定 員：先着30名

参加費用：懇親会費を含め 30,000 円、当日会場にて  
(但し学生、院生は 22,000 円)

世話人：海老谷幸喜(東工大 化工)

西山貴人(三菱化学筑波研 合成研)

申込み締め切り：5月27日

受け付けた方には7月上旬にテキストを発送致します。

申込先：ポスター発表の有無を明記の上、下記まで

海老谷幸喜 東京工業大学工学部化学工学科

電話 03-5734-2626 (ダイヤルイン)

Fax 03-5734-2879

西山貴人 三菱化学研究開発本部筑波研究所  
合成研究室

電話 0298-87-1012

Fax 0298-87-2349

e-mail 3804847@cc.m-kagaku.co.jp.

日本表面科学会主催 (1996年)

## 第16回表面科学セミナー

走査型プローブ顕微鏡の新たな展開

協賛：ゼオライト研究会ほか

1982年のBinnig等による走査型トンネル顕微鏡 (STM) の発明以来、種々の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) が開発され、現在では広く一般に用いられるようになってきた。SPMの物質科学に与えたインパクトには目覚ましいものがあり、SPMを強力な武器として、物質表面の原子・分子レベルからミクロンオーダーにわたっての形態観察はもとより、原子・分子レベルで材料の構造を制御したナノ材料、ナノプロセス、ナノデバイスといった新しいテクノロジーを総称するナノテクノロジーが展開されつつある。今回、この分野で活躍中の第一線の研究者に、最新の研究成果を紹介して頂くとともに、SPMの将来展望について議論して頂くセミナーを企画した。

更に、SPMを実際の無機材料、有機・生体材料の表面観察に適用する際に遭遇する多くの問題点及び解決策の実際についても紹介して頂く予定である。

日時：平成8年6月27日(木)、28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

参加費：

申込資格	大学・ 国公立研究所	民間企業
表面科学会正会員	20,000円	25,000円
表面科学会維持会員		20,000円
表面科学会賛助会員		25,000円
表面科学会学生会員	5,000円	
協賛学協会会員	30,000円	35,000円
学生 (非会員)	10,000円	
その他	35,000円	40,000円

(テキスト代、消費税を含む)

申込締切：平成8年6月13日(木)

申込先：〒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16回表面科学セミナー係

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

申込方法：受講者一名につき一枚の官製ハガキまたはFAXを使用して次の項目を記入し、上記の申込先へお申し込み下さい。届き次第、参加費振込用紙をお送りします。

(1) 「第16回表面科学セミナー申し込み」

(2) 氏名 (ふりがなをつけて下さい)

(3) 勤務先 所属

(4) 勤務先所在地 (〒付記) TEL/FAX

(5) 自宅住所 (〒付記) TEL/FAX

(6) 連絡先 (自宅または勤務先いずれかを指定)

(7) 申込資格 (上記の参加費表の区分、所属学会等を記入)



## International Symposium on Acid-Base Catalysis III

**ROLDUC**

**April 20–24, 1997**

**under the auspices of  
EFCATS**

**CALL FOR PAPERS**

### International Symposium on Acid-Base Catalysis III

The Organizing Committee is pleased to inform that the III Symposium on Acid-Base Catalysis will be held on April 20 - 24, 1997 in Rolduc, at the border of Germany and The Netherlands. You are cordially invited to participate in the Symposium and to submit papers. We hope to provide you with an opportunity to discuss both the newest progress and the newest problems in the field of acid-base catalysis.

### Scope of the Symposium

The scientific programme will consist of 6 plenary lectures, one of which will be presented by Prof. Dr. George Olah, the Nobel prize laureate in 1994, as well as of oral and poster presentations. The contributions to the Symposium can address to all aspects of homogeneous and heterogeneous acid-base catalysis. In the intentions of the organizers, the Symposium should be a discussion forum for the participants. Therefore, to provide an efficient and thorough discussions, the number of participants will be restricted to 150 following the rule first come first served.

### Language

English will be the official language.

### Call for Papers

All authors are requested to submit three copies of an extended abstract of two pages to

*Prof. Dr. H. Knötzinger  
Institut für Physikalische Chemie  
Ludwig-Maximilians-Universität  
Sophienstr. 11  
D - 80333 MÜNCHEN  
GERMANY  
Tel.: 49 - 89 - 5902319  
Fax: 49 - 89 - 5902602*

The abstracts should be submitted in a camera-ready form on white paper of the dimensions 21.0 x 29.7 cm (A4) with a free margin of 2.5 cm all around. The title (bold capitals, 14 points), authors, affiliations and sections headings (bold) should all be left-justified and not numbered. The text should be typed 1.5 spaced (summary and references single-spaced) with use of Times Roman, Helvetica, Arial or a similar type face of 12 point size.

The abstracts will be the basis for the Papers Selection Committee to decide an acceptance of the submitted contributions. The abstracts of the accepted contributions will be printed in original form and distributed at the Symposium. The deadline for the submitting the extended abstracts is Aug. 31, 1996. Notes of acceptance will be sent to the authors by Nov. 30, 1996. Selected aspects of acid-base catalysis from the Symposium contributions are intended to be published in a special issue of *Catalysis Today*.

### Further Information:

*Prof. Dr. W. F. Hölderich,  
Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis,  
University of Technology, RWTH, Aachen  
Worringerweg 1  
D-52074 Aachen, Germany  
Tel.: 49 - 241 - 806560  
Fax: 49 - 241 - 8888291*

*Prof. Dr. J. A. Lercher  
Faculty of Chemical Technology  
University of Twente  
P.O. Box 217  
NL-7500 AE Enschede, The Netherlands  
Tel.: 31 - 53 - 4892858  
Fax: 31 - 53 - 4894683*

*Prof. Dr. J. C. Vedrine  
Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS  
2, Avenue Albert Einstein  
F - 69626 VILLEURBANNE CEDEX  
FRANCE  
Tel.: 33 - 72445313  
Fax: 33 - 72445436*

### Key dates:

Preliminary Registration Form	May 31, 1996
Second Circular	July, 1996
Deadline for extended abstracts	Aug. 31, 1996
Note of acceptance to the authors	Nov. 30, 1996
Final registration and Symposium fee	Jan. 31, 1997

## 最近の公開特許から

### 国内特許

- 7-225066: 吸収冷凍機 (三洋電機)
- 7-227144: 育苗培土及びその製造法 (住友林業)
- 7-227219: 家畜の飼養方法及び飼料 (秋田食肉卸センター, 伊藤忠飼料, 森永乳業)
- 7-227420: 脱臭素子及びその脱臭素子を用いた脱臭装置 (シャープ)
- 7-227546: 芳香族炭酸エステル製造用触媒およびそれを用いた芳香族炭酸エステルの製造法 (日本触媒化学工業)
- 7-227940: 食品容器用シート状基材 (五洋紙工)
- 7-228545: アルコール中の水分除去方法 (山崎化学工業)
- 7-228684: ポリオキシアルキレングリコールの製造方法及び新規なメタロアルミノシリケート (三菱化成)
- 7-228831: ポットライフが改良されたポリ尿素塗料組成物 (マイルス INC)
- 7-228832: 改善された貯蔵安定性を有する, ポリイソシアネート及びアルジミンを含有する塗装組成物 (マイルス INC)
- 7-228876: 潤滑用ベース油の製造方法 (シエル INTERN リサーチ マーチャッピー BV)
- 7-229057: 抗菌性ガラス繊維製品及びその製造方法 (鐘紡)
- 7-229652: 冷凍機 (日本電装)
- 7-229836: アンモニアの連続分析方法 (三菱重工業)
- 7-232035: 窒素酸化物の浄化方法および浄化装置 (東レ)
- 7-232084: 排ガス浄化用吸着・触媒体, 吸着体, 排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法 (日本碍子)
- 7-232306: 木繊維・竹材・セラミック・脱臭剤を複合固結したパネルの製造方法 (藤木朝雄, 北関東フェニクス)
- 7-232913: A型ゼオライトの製造方法 (神戸製鋼所)
- 7-232914: フォージャサイト型ゼオライトの製造方法 (触媒化成工業)
- 7-232953: セメント硬化体のエフロレッセンス防止工法 (中村 勉, 山口和夫)
- 7-232986: 顆粒状有機質肥料の製造方法 (日清製粉)
- 7-233101: ジアルキルナフタレン化合物の製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 7-233125: メチルアミンの製造方法 (三井東圧化学)
- 7-233334: 抗菌性無機顔料及びその製造方法 (イナックス)
- 7-235309: 非水電解液の製造方法 (日本化学工業)
- 7-235310: 非水電解液の製造方法 (日本化学工業)
- 7-236504: 抗菌脱臭剤及び発熱剤 (小林光政)
- 7-236802: 汚水処理助剤 (吉川塩ビ工業所)
- 7-236814: フィルタ装置及びレジスト処理システム (東京エレクトロン)
- 7-236882: 難濾過性廃液の処理方法およびその処理装置 (東芝)
- 7-237948: セメント組成物 (松下電工)
- 7-238001: 抗菌性樹脂添加剤および抗菌性樹脂の成型方法 (松下電器産業)
- 7-238062: 炭酸エステルの製造法 (宇部興産)
- 7-238282: アルキル化芳香族アミンおよびフェノチアジンの混合物 (チバ ガイギー AG)
- 7-238292: 電気粘性流体 (鬼怒川ゴム工業)
- 7-241139: 粒状ピートモスの製造方法 (日本合同肥料)
- 7-241442: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 7-241470: メタン燃焼触媒 (堺化学工業)
- 7-241471: 排ガス浄化用吸着触媒の製造方法 (日産自動車)
- 7-241472: 原料の水素化分解及びその触媒 (インテベップ SA)
- 7-241479: リチウムの回収を伴う吸着剤の製造法 (プラクスエア テクノロジー INC)
- 7-242401: 水素ガスの精製方法 (日本パイオニクス)
- 7-242524: 生分解性芳香材 (西川ゴム工業)
- 7-242649: オレフィンのエポキシ化方法およびそのための分子ふるい触媒 (アルコ CHEM テクノロジー LP)
- 7-242690: アセタール類の製造方法 (住友製薬)
- 7-243704: 温風脱臭装置 (松下電器産業)

- 7-243721: 冷凍システム (松下冷機)
- 7-246232: 動物性臭気の除去方法および脱臭装置 (ピーエフシー)
- 7-246318: 窒素酸化物の還元方法 (豊田中央研究所)
- 7-246398: 下水脱水汚泥の固化処理方法 (日本碍子)
- 7-246609: 陶磁器鑄込み成形用石膏型 (東陶機器)
- 7-247112: 結晶性有機リン酸アルミニウム塩 (工業技術院長)
- 7-247113: 変色作用の少ない抗菌性ゼオライトの製造法 (鐘紡, カネボウエヌエスシー)
- 7-247114: ゼオライト・ベータの製造方法 (エヌオーケー)
- 7-247115: 膜状合成ゼオライトおよびその製造法 (エヌオーケー)
- 7-247155: 焼結組成物及びそれでは処理した無機塩の結晶構造偏向性能を有する調製水 (テクノバイオ)
- 7-247205: 抗菌剤 (松下電器産業)
- 7-247232: シクロアルカノール又はシクロアルカノンの製造方法 (三菱化成)
- 7-247245: エチレンジアミンの製造方法 (東ソー)
- 7-247289: クロメンオキシド類の製造方法 (三井石油化学工業)
- 7-250675: プロピオニバクテリウム属微生物の培養方法 (日本石油, 明治製菓)
- 7-251023: ガスを分離する方法およびその装置 (住友精化)
- 7-251076: 重質炭化水素油の流動接触分解触媒およびそれを用いた流動接触分解方法 (触媒化成工業)
- 7-251077:  $\text{NO}_x$  含有排ガス浄化用触媒の製造法 (東京瓦斯)
- 7-251141: 下水汚泥焼却灰からのリン回収法 (日本碍子)
- 7-252110: 船舶及び水中構造物用の防汚組成物 (ビーポップジャパン)
- 7-252170: エチルベンゼン又はp-キシレンの製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 7-252173: アセトンからイソプロピルアルコールおよびエーテルを製造する方法 (テキサコ DEV CORP)
- 7-252264: 光学活性スカンジウム錯体および光学活性環状化合物の製造方法 (クラレ)
- 7-252497: 無水ガラス質珪酸塩を含む洗剤組成物 (ローヌ プーラン シミ)
- 7-254438: ナトリウム-硫黄電池モジュール (湯浅電池)
- 7-256094: X型ゼオライトおよびこのゼオライトを用いてガス混合物から窒素を吸着により分離する方法 (ビー オー シー グループ INC)
- 7-256111: 排ガス浄化用触媒及びその製造方法 (日野自動車工業)
- 7-256112: 改質ガス酸化触媒及び該触媒を用いた改質ガス中一酸化炭素の酸化方法 (渡辺政広)
- 7-256113: 排ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 7-256114: 排ガス浄化用炭化水素吸着触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 7-256285: 風呂水用濾過装置 (ロキテクノ)
- 7-256297: 畜産尿尿の浄化処理方法 (新原産業)
- 7-257953: コテを使用しない床仕上げ材 (小西昭, 高柳靖雄, 渡辺乙見)
- 7-257965: 石油類の燃焼効率改良及び排出ガス減少用セラミックの製造法 (佐藤一男, 青山光佑)
- 7-257984: 断熱用セラミックスの製造方法 (吉浦洋之)
- 7-258133: 粗アセトンからのイソプロピル-tert-ブチルエーテルの製造方法 (テキサコ DEV CORP)
- 7-258481: 防曇フィルム (大日本印刷)
- 7-258636: 土壌改良剤及びその製法 (田坂武人)
- 7-258658: 芳香族化合物の製造方法 (出光興産)
- 7-258972: キトサンとタンパク質材料との複合素材 (ラド企画, 信州セラミックス)
- 7-260285: 吸着式冷凍装置 (日本電装)
- 7-261305: ハロゲン化銀写真要素及びその処理方法 (コニカ)
- 7-262999: リチウム電池 (凸版印刷)
- 7-265397: 微生物防御性を備えたシート状物品 (日本吸収体技術研究所)
- 7-265658: 湿式脱臭装置 (土屋製作所)
- 7-265672: ガス分離膜およびその製造法 (エヌオーケー)
- 7-265690: 反応活性化学物質除害剤および除害方法 (東レ)
- 7-265695: 酸素富化吸着剤 (東ソー)
- 7-265696: 油吸収材とその製造方法 (日本電信電話, アイレック技建)
- 7-265706: 排気ガス浄化用触媒の製造方法および

## その装置（東京濾器，マツダ）

- 7-265707: 石油類の燃焼効率改善と排出ガスを減少させるセラミックの製造法（佐藤一男）  
7-266522: 人工大理石の製造方法（日本板硝子）  
7-267601: 水素発生法とその実施のための装置（ダイムラー ベンツ エアロスペース AG）  
7-267612: 圧力変動吸着式酸素製造方法及び装置（日本酸素）  
7-267615: ホスフィンの精製方法及びその装置（日本酸素）  
7-267629: 無機多孔体、及びその製造方法（松下電工）  
7-267630: チタン含有ゼオライトを得る方法（エルフ アキテース）  
7-267752: 透水性多孔質セラミックス、その製造方法及びそれをういた床材（ティーディーケー）  
7-267966: テトラフェニルボラートを単離する方法（ヘキスト AG）  
7-267976: オリゴ糖の製造方法（住友製薬）  
7-268158: 塩素含有樹脂組成物（堺化学工業）  
7-268160: 塩化ビニル系樹脂組成物およびそれをういた積層体（ゼオン化成）  
7-268354: 廃プラスチックの熱分解方法及び装置（フジリサイクル）  
7-268363: 炭化水素原料の水素化分解のための方法（シエル INTERN リサーチ マーチャッピー BV）  
7-268395: 粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法（ライオン）  
7-268396: 粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法（ライオン）  
7-268397: 粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法（ライオン）  
7-268398: 粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法（ライオン）  
7-268399: 粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法（ライオン）  
7-268400: 粒状ノニオン洗剤組成物およびその製造方法（ライオン）  
7-268752: 機能性不織布及びその製造方法（ハビックス）  
7-268767: 機能性不織布の製造方法（旭光学工業）  
7-268780: 抗菌性繊維製品類（松井色素化学工業所）  
7-269996: 冷凍装置および冷媒圧縮装置（日立製

## 作所）

- 7-272910: 磁性セラミック複合材料（畑山 積）  
7-272911: 磁性セラミック複合材料（畑山 積）  
7-274714: 植物栽培培地用圧縮成型体及びその製造方法（品川燃料）  
7-274715: 育苗用培土（井関農機）  
7-275262: 医療用チューブおよびそれを備える診療装置（モリタ製作所）  
7-275635: 特定ガス連続回収装置（新日本製鉄）  
7-275657: アンモニア分解方法（三菱重工業）  
7-275658: アンモニア吸着分解方法（三菱重工業）  
7-275661: 脱硝方法（明電舎）  
7-275662: 脱硝方法（明電舎）  
7-275710: 排気ガス浄化用触媒（マツダ）  
7-275711: 炭化水素改質用ニッケル担持触媒およびその製造方法（韓国化学研究所）  
7-275712: ゼオライト脱硝触媒の製造方法（三菱重工業）  
7-275863: 水の浄化処理用積層フィルター（外川 繁明）  
7-275889: 消臭材（三菱金属）  
7-277726: 金属及び任意にケイ素により置換されたアルミノホスフェートから構成され、FAU 構造型に属する結晶微孔質固体、その合成及び適用（エルフ アキテース）  
7-277795: セメントの混和材及びセメント組成物（電気化学工業）  
7-277812: 石油類の燃焼効率改善と排出ガスを減少させるセラミックの製造法（佐藤一男）  
7-278064: 有機アミンの脱水精製法（三菱化成）  
7-278131: 有機材料の分解回収方法および同装置（マツダ）  
7-278164: 有機ホスフィットおよびホスホナイトの貯蔵安定性の改良（チバ ガイギー AG）  
7-278359: 洗浄用樹脂組成物（チッソ）  
7-278567: 炭化水素の接触転化方法（出光興産）  
7-278569: ベンゼン含有炭化水素油の水素化異性化方法（三菱石油）  
7-279783: 燃料温度調節装置（臼井国際産業）  
7-280721: 汚染が防止された真空紫外域の光学装置（ニコン）  
7-284524: 脱臭剤及びその製造方法（日本化薬）  
7-284624: 流動層を用いた分子ふるい吸着剤による特定ガスの連続回収装置（新日本製鉄）  
7-284669: 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)

- 7-284670: 酸化分解性脱臭触媒 (日本化学工業)  
7-284762: 水中のアンモニア性窒素及びリン酸イオンの除去・回収方法 (荏原総合研究所, 荏原製作所)  
7-285140: 抗菌性を有する熱硬化性樹脂化粧板の製造方法 (アイカ工業)  
7-285807: 抗菌性塗膜を被覆した水栓金具 (イナックス)  
7-286065: 抗菌性フィルム (鐘紡, 大日本印刷, 萩原技研)  
7-286195: 粒状非イオン洗剤組成物の製造方法 (ライオン)  
7-286199: タブレット洗剤組成物の製造方法 (ライオン)  
7-289025: 播種用帯体 (池田修三)  
7-289077: 農・園芸用土 (土壤保全研究所, 旭化成工業)  
7-289114: 酸素発生材 (三菱レイヨン)  
7-289843: 排ガス浄化方法および装置 (バブコック日立)  
7-289887: 生活塵芥等焼成可能な廃棄物を利用した吸着材及び水質改良材等の製造装置及びその製造方法 (産業技術研究所)  
7-289892: 脱臭用吸着体およびそれを用いた脱臭器 (松下電器産業)  
7-289909: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)  
7-289910: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)  
7-289911: 排ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)  
7-290043: 水処理方法及び装置 (日立製作所)  
7-291620: 高耐熱水性高シリカゼオライト及びその製造方法 (水沢化学工業)  
7-291699: 白アリ防除コンクリート (クラレケミカル)  
7-291807: 農園芸用粉剤 (武田薬品工業)  
7-291877: エチル化ビフェニル類の製造方法 (ジャパンエナジー)  
7-292196: 安定化されたポリ塩化ビニル (チバガイギー AG)  
7-292197: 安定化された軟質PVC (チバガイギー AG)  
7-292288: 抗菌性塗床材及び床塗装面 (エービー

## シー商会)

- 7-292289: 抗菌性塗床材及び床塗装面 (エービーシー商会)  
7-292389: 衣料用洗浄剤組成物 (ライオン)  
7-292394: 洗浄剤組成物および洗浄方法 (白洋舎, 日本触媒化学工業)  
7-293367: 内燃機関の吸気装置 (豊田自動織機製作所)  
7-294066: 冷凍システム (松下冷機)  
7-294138: 防湿型床面パネル (鹿島建設)  
7-299329: ハロゲン含有有機化合物の分解方法および触媒 (日本化薬)  
7-299364: 水素化脱硫脱窒素用触媒およびその製造方法 (住友金属鉱山)  
7-299365: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)  
7-299367: 水素化脱硫脱窒素用触媒およびその製造方法 (住友金属鉱山)  
7-299440: 廃棄アスファルト混合物の再利用方法およびその製品 (近畿大学, 東亜道路工業, 恒和化学工業)  
7-299452: 循環濾過機 (かもめ工業)  
7-300301: 水素ガス製造装置 (日立製作所)  
7-300312: メソポアチタノシリケートおよびその合成方法 (日本触媒化学工業)  
7-300431: 有機化合物の脱水素のための方法と触媒 (サン CO INC アール アンド エム)  
7-300439: イソプロピルアルコールおよびジイソプロピルエーテルの製造方法 (テキサコ DEV CORP)  
7-300591: 軽質ガスオイル基材の製造方法 (興亜石油)  
7-301469: 吸着式冷凍機 (神戸製鋼所)  
7-302678: 発熱体およびその製造方法 (松下電器産業)  
7-303820: 窒素酸化物の接触還元方法 (石油産業活性化センター, コスモ石油, 堺化学工業)  
7-303834: 連続的な高強度基体から作られた成形体およびその製造方法 (コーニング INC)  
7-303837: トリメチルアミンの不均化方法 (三井東圧化学)  
7-303838: NO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒, その浄化方法及びその製造方法 (東京瓦斯)  
7-304701: 高炭素数脂肪族トリオール, その製造方法及び高炭素数脂肪族トリオールの不飽和脂肪族カルボン酸エステル (ライオン)

- 7-304713: 芳香族炭酸エステル製造方法 (日本触媒化学工業)
- 7-304757: 2, 6-ジメチルモルホリンの製法及びN-(2-オキソプロピル)-2, 6-ジメチルモルホリン (ベーアーエスエフAG)
- 7-305077: 原油の水素化処理方法 (出光興産)
- 7-308581: 新規ゼオライト触媒及びその製造方法 (出光興産)
- 7-308582: パラフィン類を芳香族化合物に転化するための多金属マルチグラジエント改質触媒及び該触媒を用いた炭化水素改質法 (ユーオーピー)
- 7-309792: m-クロロ芳香族類の製造方法 (バイエルAG)
- 7-309801: 分岐脂肪酸及び分岐脂肪酸エステルの製造法 (花王)
- 7-316120: 2-フェニルブチロニトリルの製造方法 (東燃)
- 7-323214: ハロゲン含有有機化合物の分解方法および触媒 (日本化薬)
- 7-323215: 排気ガス浄化装置 (マツダ)
- 7-323229: 炭化水素流動接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 7-323230: 硫黄に感受性のある成分を含む耐硫黄改質触媒系および同触媒系を用いた炭化水素の改質プロセス (ユーオーピー)
- 7-328382: 希薄な窒素酸化物を含む排ガスの脱硝方法 (三菱重工業)
- 7-328388: 脱臭触媒装置 (バブコック日立)
- 7-328437: アンモニア分解触媒 (三菱重工業)
- 7-328438: アンモニア分解用触媒 (三菱重工業)
- 7-328448: 排気ガス浄化触媒および排気ガス浄化装置 (日立製作所)
- 7-328454: 筒状ハニカム体へのスラリー塗布方法及びその装置 (マツダ, 東京濾器)
- 7-330313: 高純度液体窒素の製造方法及び装置 (レールリキードSAプールレテュードエレクスプロワタシオンデプロセデジョルジュクロード)
- 7-330326: ゼオライト膜及びその合成方法 (住友電気工業)
- 7-330641: ハロゲン化芳香族化合物の製造法 (三菱化成)
- 7-330665: ハロゲン化芳香族化合物の製造法 (三菱化成)
- 7-333178: 触媒評価方法 (日立製作所)
- 8-1006: 排ガス浄化用触媒とその製造方法 (三菱重工業)
- 8-1007: 排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法およびモノリス触媒, ならびに排ガス中の窒素酸化物の除去方法 (産業創造研究所)
- 8-1008: ワックス異性化用触媒およびワックスの異性化方法並びに潤滑基油の製造方法 (ジャパンエナジー)
- 8-2902: 燃料電池用水素含有ガスの製造方法 (出光興産)
- 8-3077: セシウム交換Xゼオライトを用いた他の8個の炭素原子を有する炭化水素からエチルベンゼンを吸着分離するプロセス (ユーオーピー)
- 8-3098: 脂肪族二酸のそれらとアジピン酸との混合物からの分離方法 (ローヌプーランシミ)
- 8-3110: 不飽和グリコールジエステルの製造法及びこの方法に用いる触媒 (三菱化成)
- 8-3568: シリカ-アルミナ触媒を用いる重質炭化水素供給原料の穏和な水素化分解法 (テキサコDEV CORP)

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

**SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES USING A FERROCENE IMPREGNATED ZEOLITE CATALYST**

Inventors: Audeh Costandi A (US); Sharma Sanjay B (US); Shihabi David S (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5482692 960109 US 271694 940707

**DETERGENT COMPOSITIONS HAVING IMPROVED PERCARBONATE BLEACH STABILITY**

Inventors: Agar Joseph T H (GB); Holt David E (GB)

Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5482642 960109 US 255290 940607

**DESULFURIZATION OF HYDROCARBON STREAMS**

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

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5482617 960109 US 286894 940808

**WASTE FLUID TREATMENT PROCESS**

Inventors: Kato Kohei (JP); Yoshioka Tohru (JP)

Assignee: Sanko Motor Chemical Co Ltd JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5481064 960102 US 206100 940303

**ALKYLATION WITH ACTIVATED EQUILIBRIUM FCC CATALYST**

Inventors: Bell Weldon K (US); Huang Tracy J (US); Lago Rudolph M (US); Tsao Ying-Yen P (US); Whitehurst D Duayne (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5481057 960102 US 217819 940325

**MATERIALS FOR USE AS FIRE RETARDANT ADDITIVES**

Inventors: Greene Howard L (US); Musselman Lawrence L (US)

Assignee: Aluminum Co of America Assignee Code: 02456

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5480587 960102 US 287070 881221

**ELECTRORHEOLOGICAL FLUID COMPOSITIONS CONTAINING ALKYL METHYLSILOXANES**

Inventors: Durfee Loren D (US); Schmidt Randall G (US)

Assignee: Dow Corning Corp Assignee Code: 24720

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5480573 960102 US 243655 940429

**METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING UNDESIRABLE CHEMICAL SUBSTANCES FROM GASES, EXHAUST GASES, VAPORS, AND BRINES**

Inventors: Oeste Franz D (DE)

Assignee: Aalbers Robert NL; Dietrich neeLeye Olga DE

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5480524 960102 US 237960 940503

**DETERGENT COMPOSITIONS WITH OLEOYL SARCOSINATE AND POLYMERIC DISPERSING AGENT**

Inventors: Vander Meer James M (US); Willman Kenneth W (US)

Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US H1514 960102 US 252126 940601

**PROCESS FOR PREPARTING ARYL CARBONATES**

Inventors: Buysch Hans-Josef (DE); Ooms Pieter (DE); Schon Norbert (DE)

Assignee: Bayer AG DE Assignee Code: 29448

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5478961 951226 US 272797 940711

**PROCESS FOR PRODUCING PYRROLIDONE AND N-ALKYL PYRROLIDONES**

Inventors: Bergfeld Manfred (DE); Wiesgickl Gunter (DE)

Assignee: Akzo Nobel N V NL Assignee Code: 33913

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5478950 951226 US 284545 940808

HYDROGENATION REACTION CATALYST PRECURSOR, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF  
AND PROCESS FOR PRODUCTION OF ALCOHOL

Inventors: Hattori Yasuyuki (JP); Tsukada Kiyoshi (JP)

Assignee: Kao Corp JP Assignee Code: 09051

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5478789 951226 US 317368 941004

## ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL POLYACETAL RESIN COMPOSITION

Inventors: Erami Takahisa (JP)

Assignee: Polyplastics Co Ltd JP Assignee Code: 67089

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5478563 951226 US 345795 941122

## APPARATUS FOR MONITORING MOISTURE IN A GAS STREAM

Inventors: Snow James T (US)

Assignee: Millipore Corp Assignee Code: 55652

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5477716 951226 US 281286 940727

## MUFFLER DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

Inventors: Behan Albert S (US); Cohen Alan P (US); Dunne Stephen R (US);  
McKeon Michael J (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5477014 951219 US 79575 930622

## ISOPROPYL ALCOHOL AND ETHER PRODUCTION FROM CRUDE BY-PRODUCT ACETONE

Inventors: Dai Pei-Shing E (US); Knifton John F (US); Martin Bobby R (US);  
Taylor Robert J Jr (US)

Assignee: Texaco Chemical Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5476972 951219 US 188007 940128

METHOD OF PREPARATION OF EX SITU SELECTIVATED ZEOLITE CATALYSTS FOR  
ENHANCED SHAPE SELECTIVE APPLICATIONS AND METHOD TO INCREASE THE ACTIVITY  
THEREOF

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 5476823 951219 US 69251 930528

## SLOW-RELEASING MEDICATED RESIN MOLDINGS, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Inventors: Chinuki Takashi (JP); Nagamatsu Tatsuhiko (JP); Satoh Tomomi  
(JP)

Assignee: Sumitomo Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 81537

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5476652 951219 US 83511 930630

## PROCESS FOR STABILIZING AQUEOUS ZEOLITE SUSPENSIONS

Inventors: Kischkel Ditmar (DE); Schmid Karl-Heinz (DE); Syldath Andreas  
(DE)

Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5476610 951219 US 369831 950106

PROCESS FOR SELECTIVELY CONVERTING ETHENE TO ISOBUTYLENE OVER SELECTIVATED  
ZSM-35

Inventors: DiGuseppi Frank T (US); Han Scott (US); Heck Roland H (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5475181 951212 US 228778 940418

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ALKYLATE GASOLINE FROM FCC LIGHT ALIPHATICS

Inventors: Husain Altaf (US); Huss Albin Jr (US); Rahmim Iraj I (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5475175 951212 US 228780 940418



ADSORBENT FOR THE SEPARATION OF ETHANOL FROM ETHYL TERT.-ALKYL ETHER  
Inventors: Frey Stanley J (US); Rastelli Henry (US); Yon Carmen M (US)  
Assignee: UOP Assignee Code: 20295  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5475150 951212 US 337805 941114

PREPARATION OF AN ALUMINOSILICOTITANATE ISOMORPHOUS WITH ZEOLITE BETA  
Inventors: Saxton Robert J (US); Zajacek John G (US)  
Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5474754 951212 US 290859 940815

PREPARATION OF CRYSTALLINE 4A ZEOLITES  
Inventors: Bretaudeau Dominique (IT); Delprato Francois (FR); Malassis Marc (FR)  
Assignee: Laviosa Rhone Poulenc IT  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5474753 951212 US 243076 940516

STABLE AQUEOUS SUSPENSIONS OF ZEOLITES, METHODS OF PRODUCING SAME, AND USE OF THE SUSPENSIONS  
Inventors: Egraz Jean-Bernard (FR); Grondin Henri (FR); Suau Jean-Marc (FR)  
Assignee: Coatex S A FR  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5474702 951212 US 354811 941208

SYNTHESIS OF INORGANIC MEMBRANES  
Inventors: Fehlner James R (US); Ruderman Warren (US); Zhang Zhenyu (US)  
Assignee: Inrad  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5474681 951212 US 864814 920331

METHOD AND APPARATUS FOR THE DESORPTION OF A MATERIAL WHICH ADSORBS MOISTURE  
Inventors: Khelifa Nouredine (DE); Lochmahr Karl (DE)  
Assignee: Behr GmbH & Co DE Assignee Code: 28098  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5474594 951212 US 268311 940630

DIAPER AND/OR SANITARY NAPKIN  
Inventors: Chikazawa Osamu (JP)  
Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5474545 951212 US 987358 921207

CHLORINATION PROCESS WITH HIGH PARA SELECTIVITY  
Inventors: Chen Po-Yu (TW); Chuang Ying-Tse (TW); Lin Wen-Chyi (TW); Wang Shian-Jy (TW)  
Assignee: Industrial Technology Research Institute TW Assignee Code: 03801  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5473084 951205 US 71445 930602

MANUFACTURE OF IMPROVED CATALYST  
Inventors: Degnan Thomas F (US); Helton Terry E (US); Yokomizo Grant H (US)  
Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5472922 951205 US 140936 931025

FE-CONTAINING ZEOLITE KL  
Inventors: Verduijn Johannes P (BE)  
Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5472681 951205 US 98365 931025

FCC PROCESS FOR PRODUCING ENHANCED YIELDS OF C4/C5 OLEFINS  
Inventors: Dai Pei-Shing E (US); Neff Laurence D (US); Tsang Chih-Hao M (US)  
Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832  
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5472594 951205 US 276730 940718

## BTX FROM NAPHTHA WITHOUT EXTRACTION

Inventors: Gosling Christopher D (US); Haizmann Robert S (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5472593 951205 US 194964 940214

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ALKENE POLYMERS

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

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5470925 951128 US 232543 940422

## CATALYST AND METHOD OF MANUFACTURE

Inventors: Degnan Thomas F (US); Fung Anthony S (US); Hatzikos George H (US); Kennedy Gordon J (US); Kowalski Jocelyn A (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5470810 951128 US 190438 940202

## ZEOLITES

Inventors: Garney Bryan W (GB)

Assignee: United Kingdom Defence Secretary for GB Assignee Code: 87542

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5470557 951128 US 934484 920915

## SYSTEM FOR SEPARATION OF OXYGEN FROM ARGON/OXYGEN MIXTURE

Inventors: Anderson Richard A (US); Kandybin Alexander I (US); Reichley Daniel L (US)

Assignee: Arbor Res Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5470378 951128 US 173708 931227

## SEPARATION OF SOLUTES IN GASEOUS SOLVENTS

Inventors: Whitlock David R (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5470377 951128 US 27890 930308

## FLUID FRACTIONATOR

Inventors: Hill Charles C (US)

Assignee: SeQual Tech Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US RE35099 951128 US 131761 931001

## REGIOSELECTIVE SULFONYLATION REACTION OF SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS

Inventors: Daley Stephen T A K (GB); Gott Brian G (GB); Randles Kenneth R (GB)

Assignee: Zeneca Ltd GB Assignee Code: 32757

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468903 951121 US 22709 930301

## FUNGICIDE AND ITS USE

Inventors: Bai Zhi-ping (JP); Okabayashi Minahiro (JP)

Assignee: Tokuyama Corp JP Assignee Code: 34285

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468738 951121 US 121319 930915

## HYDROCARBON CONVERSION CATALYST FOR USE IN SELECTIVELY MAKING MIDDLE DISTILLATES

Inventors: Ward John W (US)

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468700 951121 US 144419 931102

## MOLECULAR SIEVE-PHOTOACTIVE SEMICONDUCTOR MEMBRANES AND REACTIONS EMPLOYING THE MEMBRANES

Inventors: Fehlner James R (US); Zhang Zhenyu (US)

Assignee: Inrad

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468699 951121 US 921786 920730

## REFRIGERATOR FRESHENER

Inventors: Bermas Edward M (US)

Assignee: Harrison Clifton Inc

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468447 951121 US 354935 941213

## DIALKYL BENZENE MONOSULFONATE COLLECTORS USEFUL IN ORE FLOTATION

Inventors: Frazier Kevin A (US); Garces Juan M (US); Lee Guo-shuh J (US)

Assignee: Dow Chemical Co The Assignee Code: 24712

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468407 951121 US 333659 941103

## FCC PROCESS WITH UPFLOW AND DOWNFLOW REACTOR

Inventors: Muldowney Gregory P (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468369 951121 US 176978 931227

## SOLID SCINTILLATORS FOR DETECTING RADIOACTIVE IONS IN SOLUTION

Inventors: Schlenoff Joseph B (US)

Assignee: Florida State Univ

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466930 951114 US 200213 940223

## PROCESS FOR PREPARING M-CHLOROAROMATICS

Inventors: Fiege Helmut (DE); Kasbauer Josef (DE); Pies Michael (DE); Puppe Lothar (DE)

Assignee: Bayer AG DE Assignee Code: 29448

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466881 951114 US 232550 940422

## PROCESS FOR PERPARING 4-HYDROXYACETOPHENONE OXIME

Inventors: Davenport Kenneth G (US); Le Bars Joel (NL); Mueller Werner H (US); Sheldon Roger A (NL)

Assignee: Hoechst Celanese Corp Assignee Code: 17102

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466869 951114 US 332240 941031

## PREPARATION OF P-FUCHSONES AND SYNTHESIS OF P-DIHYDROXYLATED AROMATIC COMPOUNDS THEREFROM

Inventors: Costantini Michel (FR); Manaut Daniel (FR); Michelet Daniel (FR)

Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR Assignee Code: 11022

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466839 951114 US 179234 940110

## PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBON PARTIAL OXIDATION PRODUCTS

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

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466837 951114 US 232544 940422

## PREPARATION OF 3-(2-ACYLOXYETHYL)-DIHYDRO-2(3H)FURANONES

Inventors: Fischer Rolf (DE); Goetz Norbert (DE); Kuekenhoechner Thomas (DE); Schnurr Werner (DE)

Assignee: BASF AG DE Assignee Code: 07016

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466831 951114 US 99232 930729

## PROCESS FOR POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN USING ACIDIC ZEOLITE CATALYSTS

Inventors: Knifton John F (US); Lambert Timothy L (US)

Assignee: Huntsman Corp Assignee Code: 34713

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466778 951114 US 138026 931019

## ANTIBACTERIAL, ANTIFUNGAL SILICONE RUBBER COMPOSITION

Inventors: Inoue Yoshio (JP); Kurihara Yasuo (JP); Susumu Sekiguchi (JP)

Assignee: Shinetsu Chemical Co JP Assignee Code: 06692

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466726 951114 US 297522 940826

## PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOLID STATE MATERIALS AND SAID MATERIALS

Inventors: Moser William R (US)

Assignee: Worcester Polytechnic Institute Assignee Code: 07870

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5468646 951114 US 931766 920818

## CRYSTALLINE ZEOLITE-LIKE GALLOSILICATE, AND METHOD FOR ITS SYNTHESIS

Inventors: Spichtinger Rudolf (DE); Thome Roland (DE); Tissler Arno (DE);  
Unger Klaus K (DE); Wallau Martin (DE)

Assignee: Veba Oel AG DE; VAW Aluminium AG DE Assignee Code: 06151

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5466432 951114 US 287232 940808

## 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

## ゼオライト研究会法人会員名簿

(平成8年1月現在)

旭化成工業(株)  
出光興産(株)  
イハラケミカル(株)研究所  
エヌ・イー ケムキャット(株)  
奥多摩工業(株)  
鹿島建設(株)技術研究所  
川崎製鉄(株)技術研究本部  
(株)クボタ  
興亜石油(株)  
(株)神戸製鋼所  
(株)コスモ総合研究所  
品川燃料(株)  
昭和シェル石油(株)  
触媒化成工業(株)  
新東北化学工業(株)  
(株)ジャパン・エナジー  
住友化学工業(株)  
住友金属鉱山(株)中央研究所  
住友商事(株)  
セイコー産業(株)  
ゼネラル石油化学工業(株)  
武田薬品工業(株)生活環境事業部  
千代田化工建設(株)  
帝人(株)  
東京ガス(株)  
東ソー(株)東京研究センター  
東ソー(株)ファインケミカル事業部  
東燃(株)

東北電力(株)応用技術研究所  
東洋シーシーアイ(株)  
東レ(株)  
特殊機化工業(株)  
日揮(株)  
日東化学工業(株)  
日本化学工業(株)  
日本ケッチェン(株)  
日本鋼管(株)  
日本酸素(株)  
日本石油(株)  
日本ビルダー(株)  
日本モービルカタリスト(株)  
バイエル(株)  
富士石油(株)  
北陸電力(株)  
丸善石油化学(株)  
水澤化学工業(株)  
三井東圧化学(株)  
三菱化学(株)  
三菱重工業(株)長崎研究所  
三菱石油(株)  
ヤマホ工業(株)  
ユニオン昭和(株)  
ライオン(株)

## 編集後記

今年の冬は例年になく雪が多くまた寒いが続いています。1月24日に平成8年度総会が終了し、小野会長を代表とする新しい体制が発足しました。本年度は、8月にアジアで2回目のIZCが韓国のソウル市で開催されます。また、来年はZMPC'97が東京で開催されることになり準備が進められています。さらに、現在の研究会から学会への名称変更も本年度中に審議されることになりました。単に名称変更だけでなく、本研究会の将来展望について議論する時期になっていると思います。平成8年度総会に出席してこのユニークな研究会を安定的に発展させるためにタイムスケジュールを含めた新たな方策を会員全員が考える事が必要だと感じた次第です。

個人的には、この研究会が好きですので、今後とも微力ながら会の発展に協力致したいと考えています。  
(T. T.)

## 「ゼオライト」編集委員

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

ゼオライト Vol.13, No.1 平成8年3月10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