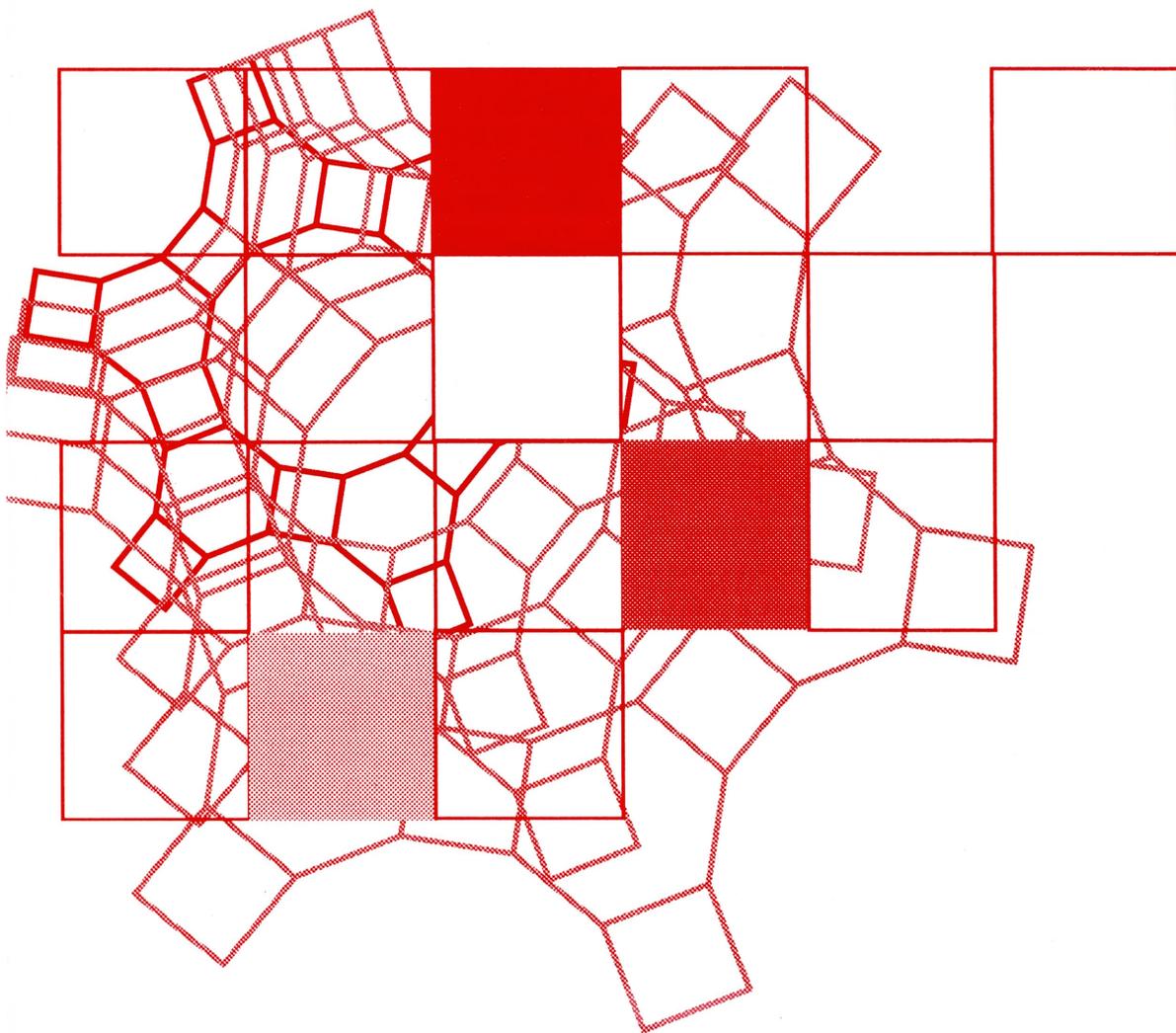


Vol.14
No.4
1997

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

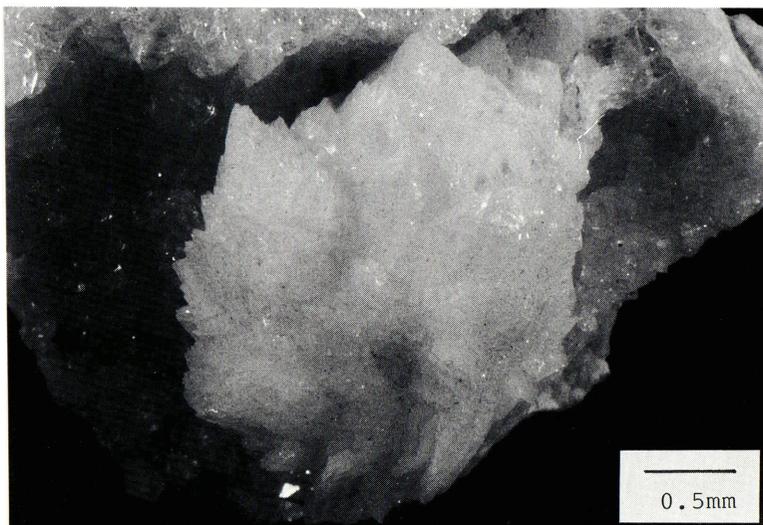


目 次

- 解 説 計算化学によるゼオライト研究の
新展開……………近江靖則, 叶木朝則
高羽洋充, 久保百司, 宮本 明…145
- 解 説 Laumontiteの鉱物化学—特に脱復水
挙動について—……………山崎淳司, 西戸裕嗣…153

レポート(159) タイトルサービス(165)
お知らせ(170) 最近の公開特許から(171)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



Goosecreekite from Nasik, India.

Dunn et al. (1980)によって記載・命名された後、ほとんど産出の報告がない稀なゼオライト。組成 $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(提供：東大・理 荻原成騎)

《解説》

計算化学によるゼオライト研究の新展開

近江靖則，叶木朝則，高羽洋充，久保百司，宮本 明

東北大学大学院工学研究科材料化学専攻

ゼオライトは特異的な固体酸性，分子ふるい作用，イオン交換能を有するため，触媒，吸着剤など広範囲な分野で活用されている。さらに最近では，ゼオライト中で起こる触媒反応機構，ゼオライトへの吸着や拡散現象の解明に，量子化学，分子動力学法，モンテカルロ法などの計算化学手法のゼオライト研究への活用が期待されている。本解説ではゼオライトの計算化学手法に関して，1) 結晶構造解明への適用，2) 吸着，分子ふるい機能への適用，3) 合成プロセス過程の再現，4) ゼオライト中での触媒反応の活性種と反応機構の解明について，我々の最近の成果を中心に現状と今後の展望について概説する。具体的には，メタロシリケートの同形置換による構造変化，NaY ゼオライトの Al および Na 位置の決定，フロン吸着等温線の再現，ゼオライト分離膜の透過過程，ZSM-5 (010) 面上での CVD 成長過程，GaZSM-5 のメタン活性化機構について紹介する。

1. はじめに

ゼオライトは特異的な固体酸性，分子ふるい作用，イオン交換能，高比表面積を有するため，触媒，吸着剤，洗剤用ビルダー，建材など広範囲な分野で活用されている。特に，ゼオライトは3次元的にSiO₂構造がつながった明確な結晶構造を持つため，実験的な研究に加えて，量子化学，分子力学法，分子動力学法，モンテカルロ法などの計算化学手法を用いた研究が1980年代頃から盛んに行われるようになってきた。代表的なものとして，ゼオライト構造の再現のためのポテンシャルの開発^{1,2)}，ゼオライト中での交換カチオンの位置^{3,4)}，分子の吸着^{5~7)}，酸性度⁸⁾に関する研究などを挙げるができる。1990年代に入るとコンピュータの計算能力の向上と理論化学の発展に伴って，触媒反応に重要な役割を果たす活性点金属を定量的に扱うことが可能となり，クラスターモデルを使用したイオン交換ゼオライト中での触媒反応に関する量子化学計算が数多く報告されるようになった^{9~14)}。また，分子動力学法やモンテカルロ法に関しては，高精度のポテンシャルパラメータの開発によって拡散係数や吸着等温線などについて実験と非常に良い一致を得ることができるようになってきた。量子化学については，Sauer^{15,16)}とvan Santen¹⁷⁾による総説がChem. Rev. 誌にまとめられているので，それらを参考にされたい。

さらに最近では三次元周期境界条件を用いる量子化学計算^{18~21)}，第一原理分子動力学法^{22,23)}，配置バイアスモンテカルロ法²⁴⁾，プレート設計シミュレーション²⁵⁾，などの新しい計算化学手法が開発され，ゼオライトの計算化学よりも信頼性の高い予測が可能になりつつある。そこで本稿では，我々の最近の計算結果を中心にゼオライトの計算化学的研究に関する現状と今後の展望について概説する。

2. ゼオライトの結晶構造解明への適用

触媒反応機構や吸着現象を理解するためには，使用したゼオライトの構造，特に Al や交換イオンの位置に関する理解が必要不可欠である。ゼオライトの骨格構造は通常 X 線構造解析より求められるが，この方法では Si と Al の区別が困難なため，Al の位置を特定することができない。また，触媒反応によく使用されるハイシリカゼオライトではイオン交換量が少ないため，交換イオンの位置や存在状態を特定することも困難である。そこで，分子力学法，モンテカルロ法，量子力学などの計算手法を用いたゼオライト微細構造の検討^{3,4,26~28)}が行われている。また分子動力学法は，ゼオライト構造の相転移現象に関する研究²⁹⁾にも用いられている。

我々も，早くからこれらの方法を ZSM-5 の交換位置の決定^{30~34)}，チタノシリケートの格子膨張の異方性に関する研究³⁵⁾，交換カチオンの配位数の予

測^{86,87)}, NaYゼオライトのAlおよび交換カチオンの位置の決定⁸⁸⁾に適用し成果を得ている。

例として、チタノシリケート格子膨張の異方性に関する研究とNaYゼオライトのAlおよび交換カチオンの位置の決定について説明する。チタノシリケートは、ZSM-5構造中のSiの一部をTiに置換したゼオライトであり、Tiが存在できる異なるサイトが12個ある。また、Tiを骨格中に内包させることにより、格子の熱膨張に異方性があることが知られている⁸⁹⁾。そこで、ZSM-5構造中のSi原子1つをTiに置換して分子動力学計算を行ったところ、ZSM-5骨格は、Tiを内包したにも関わらず安定であることがわかった(図1)。また、Tiの含有量が増えるにつれて体積膨張する実験事実も定量的に再現することが出来た(図2)。さらに格子膨張の異方性についても検討を行い、ゼオライトの同形置換による構造変化をシミュレーションにより再現できることが示された。

NaYゼオライトのAlおよび交換カチオンの分布について検討した。Alの分布をローエンシュタイン則⁴⁰⁾とデンプシー則⁴¹⁾を満たすようにモデル化し、²⁹Si NMRシミュレーションの結果と実験結果との比較により、実在系に近いAl分布を構築することに成功した(図3)。

また特定の反応に高活性・高選択性が得られたゼオライト触媒も、水蒸気や熱による構造劣化の問題により、工業化までには至らなかったことが数多く報告されている。我々は、耐熱性ゼオライトの設計を目的として、分子動力学法により熱によるゼオライト構造の破壊過程^{42, 43)}を検討し、耐熱性に対する骨格構造の影響や交換カチオンの影響についても成果を得ている。

最近では、分子動力学法などの通常の分子計算手法に加えて、X線回折、中性子線回折、NMR、IRなどの測定結果を計算化学によりシミュレーションする手法も確立されつつある。今後、これらの実験結果とシミュレーションのより詳細な比較検討により、ゼオライトの構造解析がさらに確実なものになっていくと思われる。

3. ゼオライトの吸着、分子ふるい機能への適用

ゼオライト中で起こる触媒反応や吸着現象は、ゼオライト固有の分子ふるい機能が深く関わりを持っていることが古くから認識されている。A型ゼオライトによる酸素・窒素分離やZSM-5によるキシレ

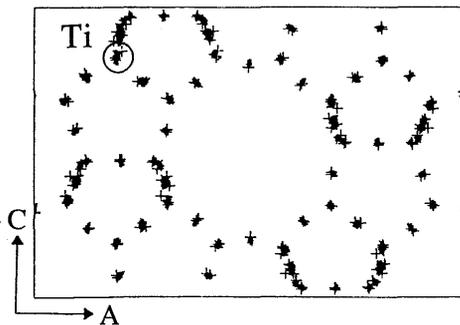


図1 チタノシリケート(Si/Ti=95)を構成する各原子の分子動力学計算中の軌跡

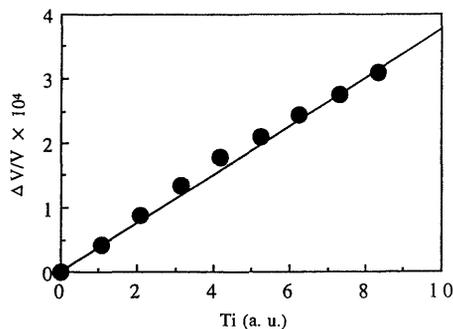


図2 Tiの量を変えたときのチタノシリケートの体積膨張(300 K)(●: 計算値)

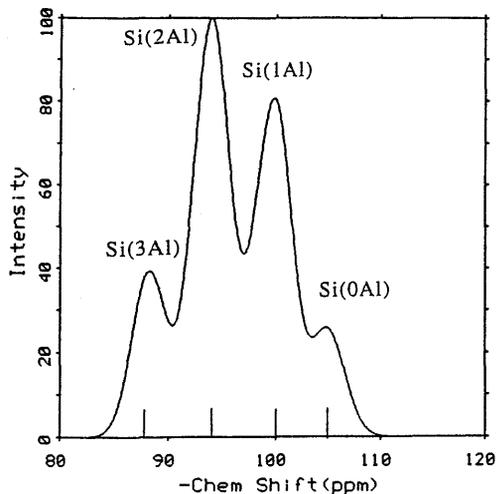


図3 シミュレーションより得られたNaY型ゼオライトの²⁹Si NMRスペクトル(x軸上に書かれている棒線は実験値)

ンの分離などが有名であるが、実験から得られる分離係数は単純にゼオライトの細孔径やクヌッセン拡散などから理解できるものではない。そこで、計算化学を用いゼオライト中における有機分子やガス分子の吸着過程、吸着量、拡散過程、分子ふるい過程などを原子・分子レベルで明らかにすることが望まれる。そのための手法として、分子動力学法やモンテカルロ法が活用されており、希ガスの吸着や拡散⁴⁴⁾、低級炭化水素の吸着^{45~47)}、芳香族化合物の吸着、拡散^{48~50)}などの研究が行われている。

我々も、A型ゼオライトによる酸素・窒素分離機構⁵¹⁾や、フロン⁵²⁾、CO₂、N₂の吸着過程⁵³⁾について研究を行っている。ここでは、CsNaY型ゼオライト中へのフロン12(CCl₂F₂)の吸着シミュレーションの結果について説明する。我々はグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションにより、実験的に得られているCsNaY型ゼオライト中のフロン12の吸着等温線⁵⁴⁾を再現することに成功した。さらに、吸着初期ではフロン12が交換カチオンに吸着し、その後ゼオライト細孔内で凝集する2段階吸着機構も明らかにした(図4)。

また、通常このような検討では表面を持たないバルクのゼオライトを用いて計算が行われるが、我々はこれらの研究をさらに発展させ、外表面を有する

モデルを採用し、ゼオライト分離膜の分子ふるい機構について研究を展開している⁵⁵⁾。一例として、ゼオライト膜によるブタン異性体の透過過程の結果を紹介する。モデルとして、ゼオライト膜上にn-ブタンを配置し、膜の下を真空にしたものを用い、膜中を透過した分子数を数えることにより、速度定数を求めることが出来た。n-ブタンは、容易にストレートチャンネルに進入し、その後一部のn-ブタンはジグザグチャンネルを拡散し、やがてゼオライト

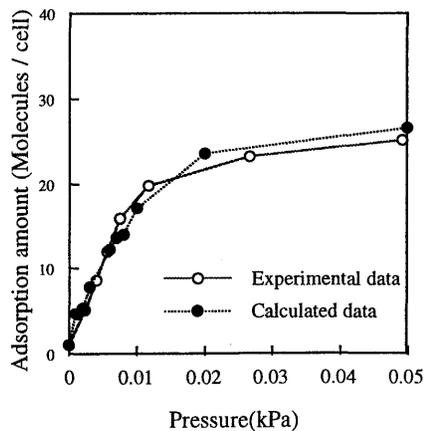


図4 CsNaY型ゼオライトに吸着したフロン12の吸着等温線

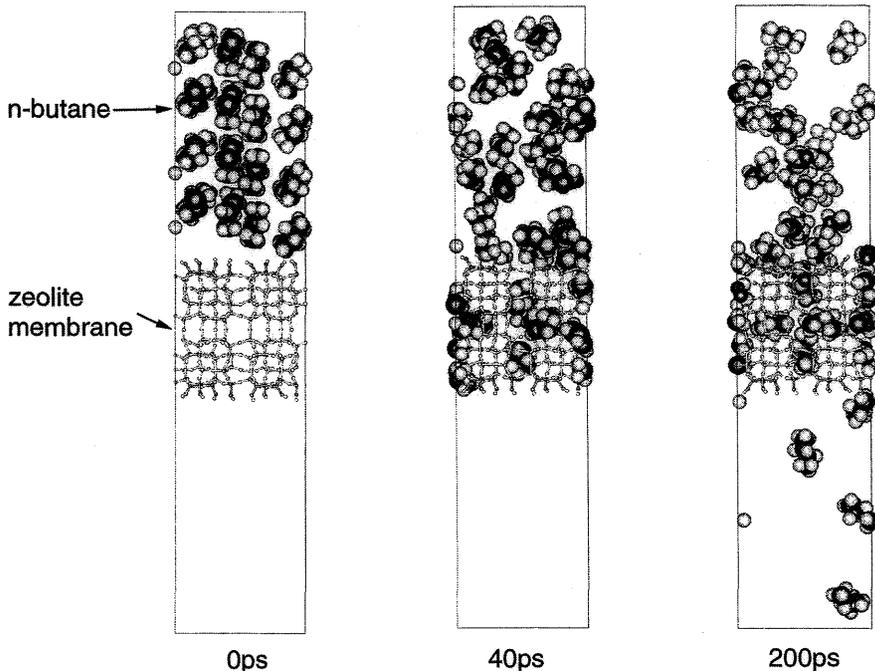


図5 ZSM-5膜におけるn-ブタンの透過過程(373K)

膜外に透過していく様子がわかった(図5)。

iso-ブタンはn-ブタンに比べ、透過速度が極端に遅いため、n-ブタンと同じシミュレーション時間では透過するまでには至らなかった。実験的にもiso-ブタンの透過速度は、n-ブタンに比べ桁違いに遅いことが示唆されている⁶⁶⁾。表1に分子動力学計算により得られたn-ブタンの透過速度を示す。シミュレーションにより求めた値と実験値がよく一致していることがわかる。今後、計算シミュレーションが、実験結果では説明が困難な吸着状態や拡散機構の理解に幅広く活用されていくものと考えられる。

4. ゼオライト合成プロセスのシミュレーション

過去、Y型ゼオライトによる接触分解プロセス⁵⁷⁾、ZSM-5によるMTGプロセス(Methanol to Gasoline)⁵⁸⁾。キシレンの異性化プロセス⁵⁹⁾など、新規な3次元骨格構造を持つゼオライトの開発が触媒開発に大きなブレイクスルーをもたらしてきたことには疑う余地がない。しかし、イオン交換や金属置換による活性、選択性の違いに関する研究に比べ、新規な骨格構造を持つゼオライトの開発研究は多くの困難を伴うため、その数は決して多くはない。そこで、我々は分子計算による新規ゼオライト骨格構造の予測をめざして、触媒材料の合成過程のシミュレーションが可能な分子計算プログラムの開発に取り組んでいる^{60, 61)}。ここでは、初期段階の研究ではあるが、ZSM-5(010)面の結晶成長過程について紹介する。

モデルの簡略化のためにシリカ源としては $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子を用いた。シラノール基でターミネートされたZSM-5(010)表面上に12個の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子を配置し、分子動力学計算を行った。図6に計算結果を示す。30000ステップの計算後には、表面シラノール基 SiOH と $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子の間で脱水反応が起こり、気相中に水分子が蒸発していく様子が再現されている。また、その結果として、新規な Si-O-Si 結合が表面上に生成している様子が確認できる。将来的には、ゼオライトの細孔構造の鋳型となる有機テンプレート分子を含んだ状態での合成過程シミュレーションにより、合成温度、溶媒、有機テンプレート分子などの違いにより、どのような構造のゼオライト構造が形

表1 n-ブタンの透過係数の計算結果と実験結果の比較

	Permeability [mol/m ² sPa]	Temperature [K]
Bai <i>et al.</i> *	1.18×10^{-12}	298
Geus <i>et al.</i> **	4.5×10^{-12}	298
Kapteijn <i>et al.</i> ***	0.80×10^{-12}	300
Cal.	1.4×10^{-12}	373

*C. Bai, M-D. Jia, J. L. Falconer and R. D. Noble, *J. Membrane Sci.*, **79**, 105 (1995)

E. R. Geus, H. van Bekkum, W. J. W. Bakker and J. A. Moulijn, *Microporous Mater.*, **1, 131 (1993)

***F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, J. van de Graaf, G. Zheng, J. Poppe and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **25**, 213 (1995)

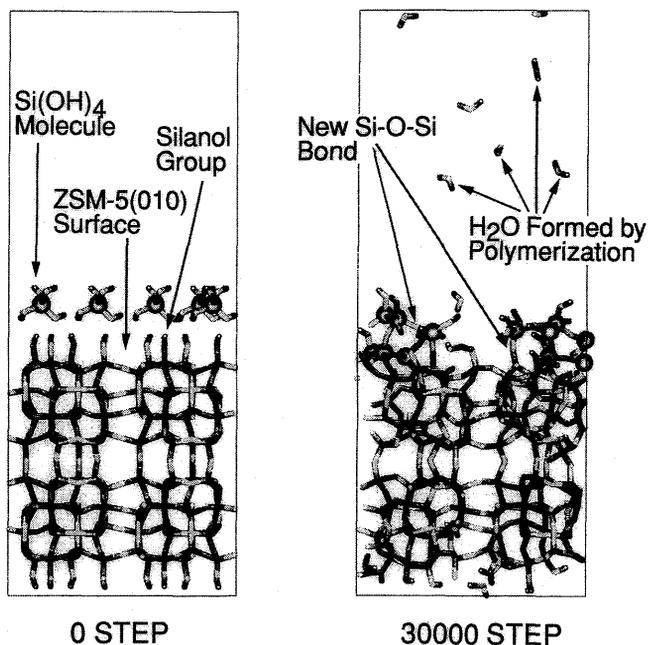


図6 ZSM-5(010)面の結晶成長過程

成されるかを予測することが期待される。

5. ゼオライト中での触媒反応の活性種と反応機構の解明

ゼオライトは、1970年代頃から石油改質用触媒⁶⁷⁾として用いられ、その後、キシレン異性化⁶⁹⁾、Beckmann反応⁶²⁾、芳香族のアルキル化⁶³⁾、 NO_x 還元反応^{64, 65)}など様々な反応に特異的な活性を示す触媒として知られている。このような反応になぜ、ゼオライトが高活性、高選択性を示すのか、という疑問に対し、計算化学が有力な武器となりつつある。

そのような研究例として、Brönsted酸によるメタノールの活性化機構⁶⁶⁾、NO_x還元反応におけるCuZSM-5の役割^{13,14)}、クラッキング反応におけるH型ゼオライト¹¹⁾、メタロシリケート⁶⁷⁾の役割の検証などを挙げることができる。

我々も分子動力学法と量子化学を用いて、NO_x還元反応^{68~72)}や低級炭化水素の活性化反応⁷³⁾について検討を行っている。ここでは、GaZSM-5^{74,75)}のメタン活性化について紹介する。分子動力学法を用いて、GaZSM-5の活性点の構造を検討した。その結果、GaZSM-5中で交換イオン[GaO]⁺はAl近傍に存在し、骨格酸素に2配位の構造をとって安定

化されることが明らかとなった(図7)。次に、このGaZSM-5の活性点付近を切り出して、量子化学計算のためのモデルクラスターを構築し、メタン分子の吸着状態について検討した。その結果、メタン分子は[GaO]⁺上で解離吸着した方が、物理吸着の場合に比べ安定であった(図8)。田畑らは実験により、CH₄分子がGaZSM-5上で解離吸着することを見だしており⁷⁶⁾、計算結果はこれと一致する。また、ガリウムサイトにおけるメタンの活性化エネルギーが、HZSM-5や気相でのそれに比べ小さく、ガリウムサイトがメタンの活性化に対して有効であることが明らかとなった。

最近では、分子計算の活用により活性化エネルギーに加えて反応速度定数を得ることも可能になり⁷⁷⁾、様々な反応サイクルの解明に適用されていくものと思われる。

6. おわりに

本稿ではゼオライトの持つ様々な機能や特徴に関する計算化学の新展開について述べてきた。これらに加え、最近では、重合触媒を固定化する担体⁷⁸⁾、無機膜としての応用⁷⁹⁾、金属の量子化効果を引き出す容器⁸⁰⁾、炭素材料合成を制御する鑄型⁸¹⁾など、全く新しい観点からのゼオライトの活用や新しい機能が多数見出されている。今後、ゼオライトへの計算

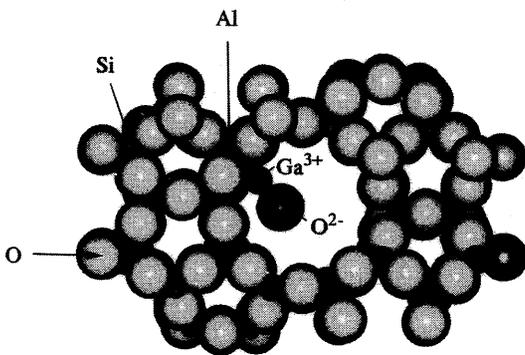


図7 分子動力学法計算により求められたGaZSM-5中の[GaO]⁺の位置(600 K)

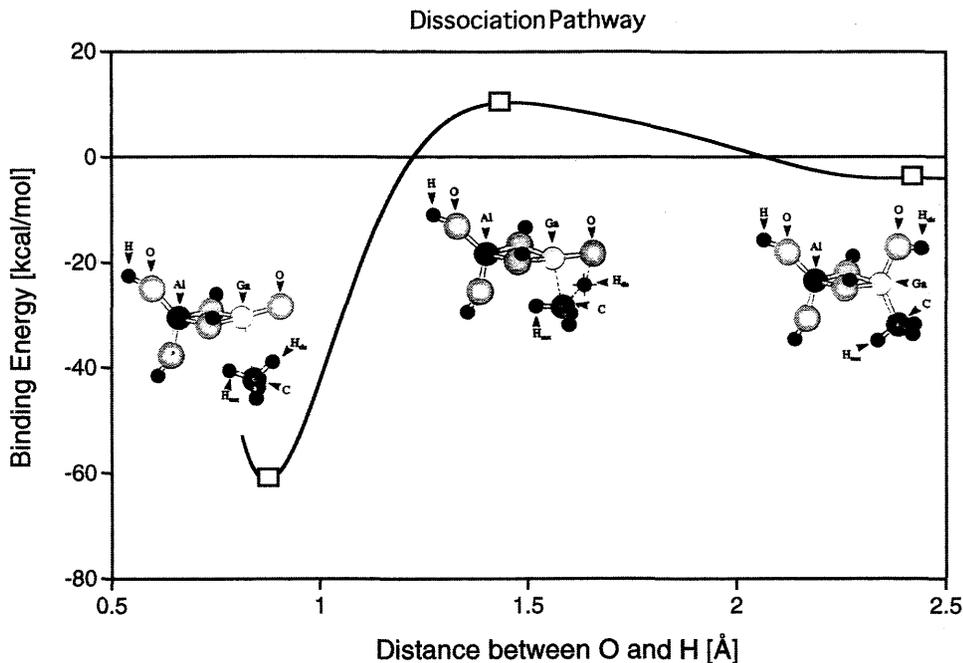


図8 GaZSM-5中におけるメタン分子の解離吸着過程のエネルギープロフィール

化学の利用は、ゼオライトの持つ未知の機能を明らかにするとともに、今まで使われていない分野への応用の可能性の予測、ゼオライトの機能を模倣した物質の設計などという役割を持つものと考えられる。計算化学が、どれだけこの分野に貢献できるか楽しみである。

文 献

- 1) C. S. Blackwell, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3251 (1979)
- 2) K. T. No, J. S. Kim, Y. Y. Huh, W. K. Kim and M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.*, **91**, 740 (1987)
- 3) G. Melegari and O. Ori, *Mol. Simul.*, **3**, 235 (1989)
- 4) G. Ooms, R. A. van Santen, C. J. J. den Ouden, R. A. Jackson and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4462 (1988)
- 5) D. Demontis, G. B. Suffriti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gamba, *Zeolites*, **7**, 552 (1987)
- 6) D. Demontis, G. B. Suffriti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gamba, *J. Phys. Chem.*, **92**, 867 (1988)
- 7) R. Vetrivel, C. R. A. Catlow and E. A. Colbourn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 497 (1989)
- 8) J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2315 (1987)
- 9) R. Vetrivel and C. R. A. Catlow, "Modeling and Reactivity in Zeolites", C. R. A. Catlow (Ed.), Academic Press, London, 217 (1992)
- 10) L. R. Sinfelt, E. Kassab and E. M. Evlenth, *J. Phys. Chem.*, **97**, 641 (1993)
- 11) S. J. Collins and P. J. O'Malley, *J. Catal.*, **153**, 94 (1995)
- 12) J. D. Gale, C. R. A. Catlow and J. R. Carruthers, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 155 (1993)
- 13) B. L. Trout, A. K. Chakraborty and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4173 (1996)
- 14) B. L. Trout, A. K. Chakraborty and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17582 (1996)
- 15) J. Sauer, *Chem. Rev.*, **89**, 199 (1989)
- 16) J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone and V. R. Saunders, *Chem. Rev.*, **94**, 2095 (1994)
- 17) R. A. van Santen and G. J. Kramer, *Chem. Rev.*, **95**, 637 (1995)
- 18) A. C. Hess and V. R. Saunders, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4367 (1992)
- 19) J. C. White and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6398 (1993)
- 20) J. C. White and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8703 (1993)
- 21) J. C. White, J. B. Nicholas and A. C. Hess, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 590 (1997)
- 22) C. P. Uresenbach, P. A. Madden, I. Stich and M. C. Payne, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6697 (1995)
- 23) A. Trave, F. Buda and A. Fasolino, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 5405 (1996)
- 24) B. Smit and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8442 (1994)
- 25) D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas and G. J. Hutchings, *Nature*, **382**, 604 (1996)
- 26) M. W. Deem and J. M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7189 (1992)
- 27) K. P. Schroder and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6579 (1993)
- 28) T. Takaishi and M. Kato, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5472 (1994)
- 29) K. Yamahara, K. Okazaki and K. Kawamura, *Catal Today*, **23**, 397 (1995)
- 30) A. Miyamoto, K. Matsuba, M. Kubo, K. Kawamura and T. Inui, *Chem. Lett.*, 2055 (1991)
- 31) M. Kubo, A. Miyamoto and T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **80**, 330 (1993)
- 32) A. Miyamoto, K. Kagawa, M. Kubo, K. Matsuba and T. Inui, "Computer Aided Innovation of New Materials II", Eds. M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka and R. Yamamoto, 1013 (1992)
- 33) A. Miyamoto and M. Kubo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **83**, 117 (1994)
- 34) A. Miyamoto, H. Himei, E. Maruya, M. Katagiri, R. Vetrivel and M. Kubo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **90**, 217 (1994)
- 35) Y. Oumi, K. Matsuba, M. Kubo, T. Inui, and A. Miyamoto, *Microporous Mater.*, **4**, 53 (1995)
- 36) A. Miyamoto, H. Himei, Y. Oka, E. Maruya, M. Katagiri, R. Vetrivel and M. Kubo, *Catal. Today*, **22**, 87 (1994)
- 37) R. Vetrivel, M. Kubo, H. Himei, E. Maruya, M. Katagiri, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **92**, 233 (1995)
- 38) H. Himei, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Microporous Mater.*, **7**, 235 (1996)
- 39) G. Perego, G. Bellusi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo and A. Esposito, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Eds. Y. Murakami, A. Iijima and J. W. Ward, Elsevier, Amsterdam, 129 (1986)
- 40) M. Loewenstein, *Am. Mineralogist*, **39**, 199 (1954)
- 41) E. Dempsey, G. H. Kuhl and D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **73**, 387 (1969)
- 42) Y. Oumi, H. Yamano, M. Kubo, R. Vetrivel and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **23**, 417 (1995)
- 43) H. Yamano, Y. Oumi, M. Kubo, R. Vetrivel and A. Miyamoto, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 1140 (1995)
- 44) S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas, B. K. Peterson, J. F. P. Swift, A. K. Cheetham, C. J. J. den Ouden, B. Smit and M. F. M. Post, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1233 (1990)
- 45) S. Yashonath, J. M. Thomas, A. K. Nowak and A. K. Cheetham, *Nature*, **331**, 601 (1988)
- 46) E. J. Maginn, A. T. Bell and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4173 (1993)
- 47) B. Smit, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5597 (1995)
- 48) R. Q. Snurr, A. T. Bell, D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11948 (1994)
- 49) H. Klein, H. Fuess and G. Schimpf, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11101 (1996)
- 50) S. M. Auerbach and H. I. Metiu, *J. Chem. Phys.*,

- 105**, 3753 (1996)
- 51) M. Kubo, A. Miyamoto and T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **80**, 333 (1993)
- 52) K. Mizukami, H. Takaba, Y. Oumi, M. Katagiri, M. Kubo, A. Stirling and A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1811 (1997)
- 53) A. Hirotsu, K. Mizukami, R. Miura, H. Takaba, T. Miya, A. Fahmi, A. Stirling, M. Kubo and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- 54) S. Kobayashi, S. Kushiyama, R. Aizawa, K. Mizuno, H. Ohuchi and M. Shindo, *Nippon Kagaku Kaishi*, 828 (1994)
- 55) H. Takaba, R. Koshita, K. Mizukami, Y. Oumi, N. Ito, M. Kubo, A. Fahmi and A. Miyamoto, *J. Membrane Sci.*, **134**, 127 (1997)
- 56) E. R. Geus, H. Bekkum, W. J. W. Bakker and J. A. Moulijn, *Microporous Mater.*, **1**, 131 (1993)
- 57) J. S. Magee et al., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, B52 (1972)
- 58) N. Y. Chen, U.S.P. 3732326 (1973)
- 59) D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton and W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981)
- 60) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling and A. Miyamoto, *AIChE J.*, in press.
- 61) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koizumi, *J. Chem. Phys.*, **107**, 4416 (1997)
- 62) J. Turkevich and Y. Ono, *Advan. Chem. Ser.*, **102**, 315 (1971)
- 63) U.S.P. No. 4359421 (1982)
- 64) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1272
- 65) 余語, 菊地, ゼオライト, **12**, 125 (1995)
- 66) S. R. Blazzkowski and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11728 (1995)
- 67) D. J. Parrillo, C. Lee, R. J. Gorte, D. White and W. E. Farneth, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8745 (1995)
- 68) H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12461 (1995)
- 69) E. Broclawik, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, A. Miyamoto and R. Vetrivel, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2102 (1995)
- 70) M. Yamadaya, A. Stirling, H. Himei, M. Kubo, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **35**, 189 (1997)
- 71) M. Yamadaya, H. Himei, T. Kanougi, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1485 (1997)
- 72) T. Kanougi, K. Furukawa, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, A. Fahmi and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- 73) 古川, 叶木, 山田谷, 近江, 久保, Fahmi, 宮本, 日本化学会第72春季年会, 4D206 (1997)
- 74) K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1025 (1992)
- 75) E. Kikuchi and K. Yogo, *Catal. Today*, **22**, 73 (1994)
- 76) T. Tabata, M. Kokitsu and O. Okada, *Appl. Catal. B*, **6**, 225 (1995)
- 77) S. R. Blazzkowski and R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5152 (1996)
- 78) S. B. Ogunwumi and T. Bein, 15th Meeting of the North American Catalysis Society, 13
- 79) S. W. Nam and G. R. Gavalas, *AIChE Symposium Series*, **85**, 68 (1989)
- 80) 野末, 固体物理, **28**, 239 (1994)
- 81) 京谷, 富田, ゼオライト, **11**, 18 (1994)

Novel Impact of Computational Chemistry to Zeolite Research

Yasunori OUMI, Tomonori KANOUGI, Hiromitsu TAKABA, Momoji KUBO, Akira MIYAMOTO
Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Zeolites are well known for their properties like solid acidity, shape selectivity and ion exchange capability. These materials are widely used as catalysts, adsorbent of pollutants, molecular sieves, etc. Moreover recently zeolites find its way in important application areas like solid support of molecular catalyst, inorganic membrane, inorganic template for making carbon materials. As zeolite structures are well-defined, computer simulation studies e.g. quantum chemistry, molecular dynamics and monte carlo methods can be applied to rationalize reaction mechanism, adsorption and diffusion mechanism and so on.

In this review, we summarize an update of the recent application of computer simulation techniques to zeolite study: 1) application in defining zeolite structure, 2) application in explaining adsorption and diffusion mechanism of zeolite, 3) application in understanding the synthesis mechanism of zeolite, 4) application in determining active site and reaction mecha-

nism in catalytic reaction. We introduced a few of our computer simulation results for example, the change of MFI structure due to the substitution of silicon by titanium, the identification of position of aluminum and sodium in NaY, reproduction of adsorption isotherm for chlorofluorocarbon molecules, permeation mechanism of zeolite membrane, intergrowth of zeolite by chemical vapor deposition and activation mechanism of methane on GaZSM-5.

Key words: Reaction mechanism, Adsorption, Diffusion, Quantum chemistry, Molecular dynamics, Monte Carlo method.

《解 説》

Laumontiteの鉱物化学
—特に脱復水挙動について—

山崎 淳司*, 西戸 裕嗣**

* 早稲田大学理工学部資源工学科

** 岡山理科大学自然科学研究所

LaumontiteはCaに富む天然産ゼオライトの一種で、大気中に放置するとゼオライト水の一部を放出してleonhardite相へ変化する。その相変化は可逆的に起こり、温度や湿度などの雰囲気が大きく影響される。室温でのこのような相変化は、他のゼオライトには見られない特異な性質である。ここでは、相対湿度制御下での脱復水挙動、ならびに加熱構造変化を熱分析、高温X線回折法などにより解析した結果を紹介する。併せて、新たに調製されたlaumontiteのアルカリイオン交換体(“Primary leonhardite”)の熱的性質、鉱物学的特徴などについても言及した。

1. はじめに

Laumontite(ローモンタイト、濁沸石)は、天然に玄武岩、安山岩の昌洞や岩脈中、または低変成の堆積岩中などに広範囲に産出するゼオライト族の一鉱物種である¹⁾。Laumontiteの理想化学組成は $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ と表わされ、Si/Al比は1.93から2.2の範囲をとる。天然界において交換性陽イオンのCaは、Na, K, Srなどの他のイオンとはほとんど置換せず、Ca端成分に近い組成を示すことが多い²⁾。また、水浸されたLaumontiteは無色透明の柱状結晶の状態を維持するが、これを室温で大気中に放置するとゼオライト水の一部(組成式当たり2水分子)が脱離して部分脱水相(leonhardite)へ変化する。このとき結晶が劈開面で割れて、白濁していくことから「環沸石」の和名がつけられている。ただし、このleonhardite相は、laumontiteと基本的骨格構造に大きな違いがないことから鉱物学的には同一種として扱われており、水浸すると再びlaumontiteに戻ることから、この変化は可逆とされている。また、この脱復水を繰り返すことにより、ある程度まで壊裂が進行し、結晶サイズは低下していくものの非晶質化することはない。鉱物標本として形態を保存するためには、例えば水浸させておくか又はデンプン糊の水溶液に結晶試料を入れて加熱、徐冷する処理が行われている。また、laumontiteの加熱脱水による結晶構造変化については、中性子線回折や放射光回折を用い解析され、詳細な報告が

なされている^{3~6)}。

しかし、Fersman(1909)⁷⁾が記載し、Pipping(1966)⁸⁾がその鉱物学的性質を再検討して“Primary leonhardite”と命名した、(Na+K)/Ca比が1以上にアルカリイオン置換の進んだlaumontiteは、室温でこのような脱水挙動を示さない。この“primary leonhardite”試料はPippingが報告した後に失われてしまい、その後アルカリイオンに富むこの系の鉱物は、Kに富むものがスコットランドから見いだされたものの純粋な試料を得られず、詳細な研究はなされていない⁹⁾。一方、laumontiteの合成は広域変成帯のゼオライト相(zeolite facies)を決定するために多くの試みがなされてきたが、他のゼオライトに多くの試みがなされてきたが、他のゼオライトを出発試料とするか、自身を種結晶として行われており、溶液からの単一相の合成には成功していない^{9~11)}。陽イオン置換については、FedorovとBelitsky(1975)¹²⁾がほぼ端成分までのNa, K置換を行ったのが唯一の例である。しかし、Kが約20%まではleonhardite単相を生成するが、K/(K+Ca)が約0.2~0.6の組成領域では2相混合となると報告しており、Kに大きい選択性を認めている(図1)。筆者らは、新たな方法でlaumontiteのアルカリイオン置換を行い一連の組成の置換試料を得て、これらの脱復水挙動を検討してきた。本稿では、laumontiteの鉱物化学的性質を総括して示すとともに、特異な脱復水に伴う相変化について紹介する。

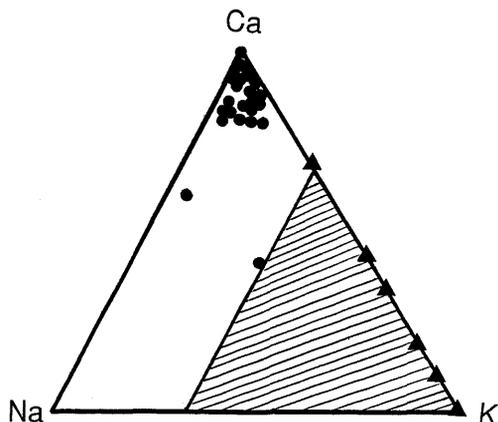


図1 天然産 laumontite とその (Na, K) 置換型の化学組成(陽イオン比)¹⁷⁾

- : 天然産 laumontite (leonhardite)
- ▲: 報告された K 置換型の組成 (Fedorov and Belitsky (1975)¹⁸⁾)
- 斜線部: (Na, K) 型と Ca 型の混合相領域

2. Laumontite の脱復水挙動

2.1 室温での相対湿度による脱復水¹⁴⁾

Laumontite を、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で、1~100% の相対湿度 (精度 $\pm 2\%$, 以下 RH と省略) に制御したデシケータ内に 12~24 時間保持することにより得られた平衡含水量の変化 (図 2) をみると、大きく 3 段階に分れることがわかる。即ち、相対湿度 100% 近くでは構造式当たり約 18 水分子を有する相が出現し、これが天然において岩脈中で水に飽和した状態を示していると考えられる。100% RH から相対湿度を下げっていくと水分子数は 17 まで徐々に減少するが、約 70 から 60% RH のところで水分子数は 17 と 14 の間でヒステリシスをもって変化する。これは laumontite 相と leonhardite 相の間の変化によるものである。さらに、10~0% RH にかけて水分子数は 14 から 12 へ連続的に変化する。すなわち、一般的に laumontite といわれているのはこのうちの 14~16 水分子相であるが、これはあくまで常温大気中での状態であり、実際に天然の岩石中では 18 水分子以上の過水和の状態が存在していることになる。

また、試料周りの雰囲気気を温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で、相対湿度を 0, 50 および 100% RH (精度 $< \pm 2\%$ RH) に制御して得られた X 線回折プロファイルに明らかな違いが見られる (図 3)。これら 3 段階の変化は、含水量によらず基本的骨格構造の結合は保たれているものの、骨格外イオンと水分子の配置が大きく結

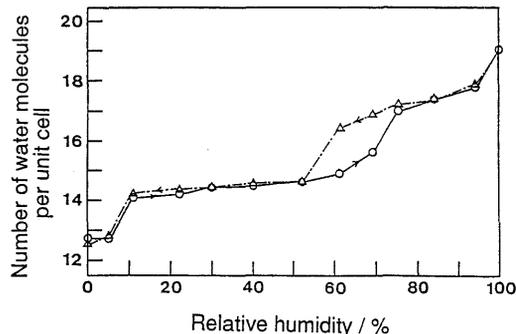


図2 Laumontite の相対湿度と単位胞当たりの水分子数の関係 (25°C)

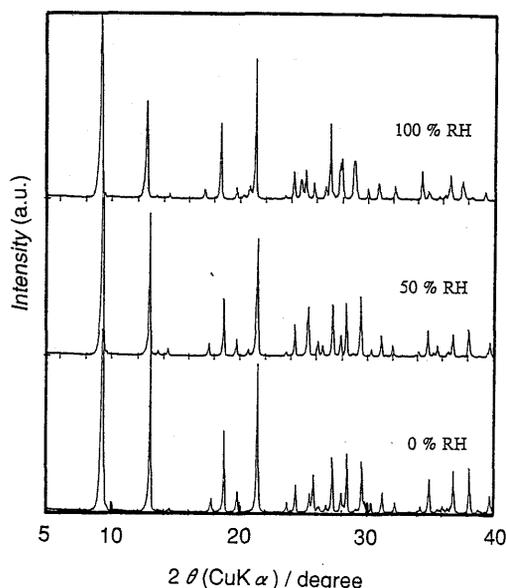


図3 Laumontite の相対湿度 0, 50 および 100% RH での X 線回折パターン (25°C)

晶学的性質に影響することを示している。これらの相については、Artioli ら (1989)⁸⁾ や Ståhl ら (1996)⁹⁾ が構造解析を行い、12 水分子相では水分子は全て Ca イオンに配位しているが、14 以上の水分子相では Ca イオンに直接配位していない水分子サイトが段階的に増加することを報告している。

2.2 昇降温による脱復水挙動

室温以上での laumontite の熱的挙動については、従来より数多くの研究がなされている^{15, 16)}。一般に laumontite (正確には leonhardite 相) は室温から 700°C までの加熱により 3 段階で脱水する (図 4)。このうち、1 段目の脱水は室温~約 150°C 、2 段目

は約 150～300℃、3 段目は約 300～500℃で起こり、2 段階までの脱水で全含水量の半分に相当する減量がある。高温 X 線回折測定で得られた各温度での回折プロファイルを見ると、この脱水が起こる約 300℃までは骨格構造にほとんど変化がなく、それ以上の温度に加熱すると 3 段階目の脱水にもない高温相へ変化することがわかる(図 5)。また、熱重量測定(TG)で、昇降温を 5℃/min 以下の速度で繰り返したときの重量変化を見ると、2 段階まで

の脱水は室温まで降温することによって容易に室温相へ戻ることが出来るのに対して、3 段階目の脱水に伴い高温相への変化が始まると降温したのみでは容易に復水せず、高温相構造が維持されることがわかる(図 6)。この高温相は大気中に放置したままでは室温相に戻らないが、170℃以上の温度で水熱処理

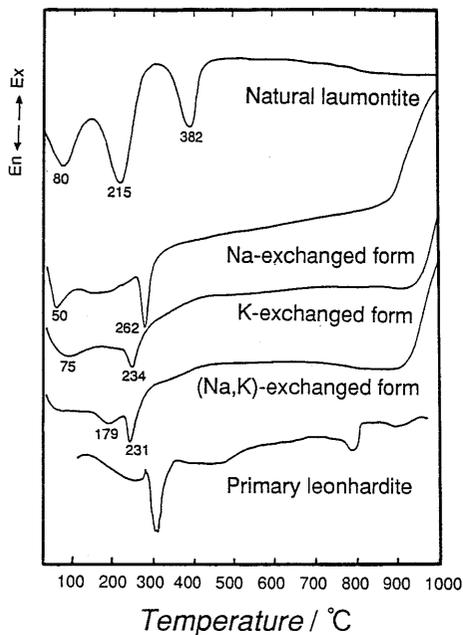


図 4 Laumontite とその Na, K および (Na, K) 置換型の DTA 曲線

“Primary leonhardite”: Pipping (1966)⁸⁾ による

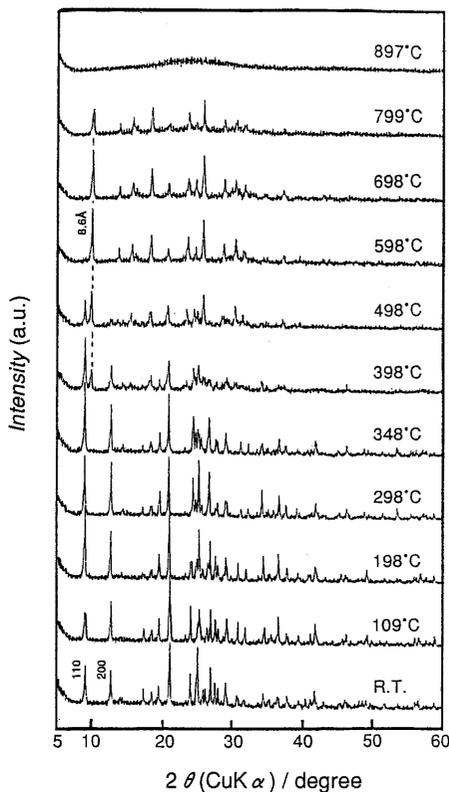


図 5 Laumontite の高温 X 線回折パターン

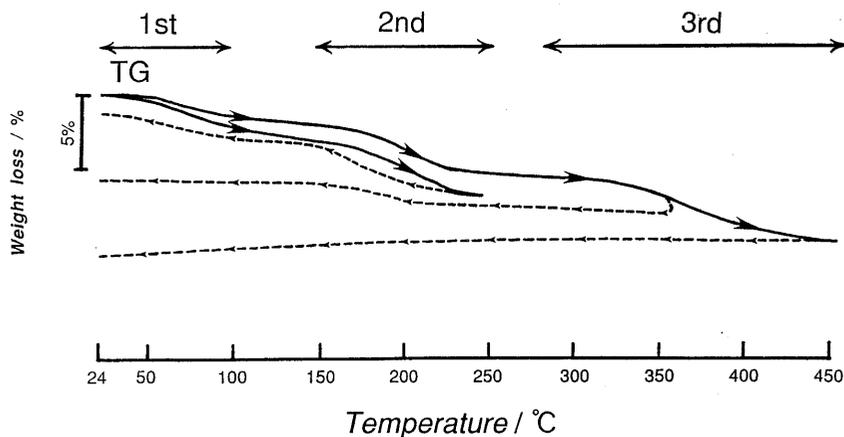


図 6 Laumontite の TG 曲線

昇降温速度: 5℃/min 実線: 昇温過程 破線: 降温過程

を施すことにより室温相へ戻ることが報告されている。一方, Pipping(1966)⁸⁾によれば, laumontite のアルカリ交換が進んだものでは, 脱水温度が高温側にずれる傾向があり, これはKイオンがCa型にある水分子サイトを占めることによると推定している。さらにPippingは, (Na + K)/Ca比が1以上の“primary leonhardite”では, laumontiteの1段目の脱水が認められず, 2段階の脱水による吸熱反応を示すTG-DTAの結果を報告している(図4)。

3. アルカリイオン置換型の脱復水挙動

3.1 アルカリイオン置換処理

Laumontiteは, 通常Ca端成分に近い組成で産出し, 天然産ゼオライトの中でもアルカリイオン置換されにくい鉱物である。実験室で, laumontiteに高濃度の含アルカリ溶液を用い, 200°Cで水熱処理を行っても, 置換率は酸化物モル比として30%程度までしか進まず, それ以上の温度での処理条件下においては, Na処理では analcime, K処理では merlinoite型相に容易に変質することが知られている。FedorovとBelitsky(1975)¹⁸⁾は, laumontiteをアルカリのNO₃またはCNS熔融塩により177~340°Cの温度で処理した後, 熱水洗浄と純水による水熱処理を行って, 復水させることにより, ほぼNa端成分の試料を調製している。

著者らは, laumontiteをまず600°Cで1時間加熱処理して高温相としたものを出発物質としてアルカリイオン置換処理することにより, 容易に置換率(Na + K)/Ca > 1の試料が得られることを見出した。これは, ²⁷Al-MASNMRスペクトルに示されるように, laumontiteは高温相に変化する際, 骨格構造を歪ませて見かけ上Alの5配位が出現するなど不安定だが基本的な結合様式を維持した状態になると推測され, この状態から水熱条件下で室温相に戻る際にイオン置換が比較的容易に起こると考えている(図7)。実際に laumontiteの高温相を(Na, K)Cl水溶液を用いて水熱処理することにより得られた置換試料では, 交換性陽イオンのモル比にしてNa 72%, K 60%, (Na, K) 68%程度の置換率に達するものが得られた(図8)。これらの試料はいずれも“primary leonhardite”の組成条件に合うものである。このことは天然においても, laumontiteが適当な条件下では primary leonharditeに変化しうることを示唆している。例えば, スカルンなど高温で生成した熱水脈中に産する laumontiteから

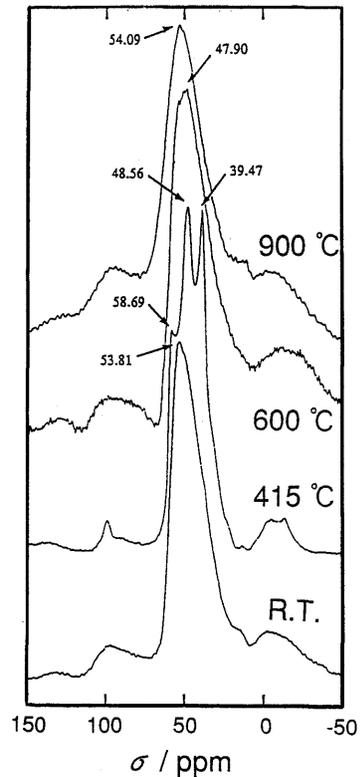


図7 Laumontiteの加熱処理による²⁷Al-MASNMRスペクトルの変化

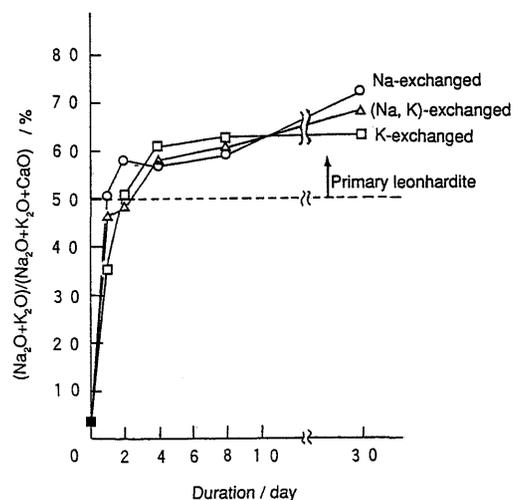


図8 Laumontiteの高温相を出発物質とする水熱処理における処理日数と交換性陽イオン組成の関係(Na, Kの塩化物水溶液, 200°C)

アルカリイオン置換体が見い出される可能性がある。

3.2 脱復水挙動

これらアルカリイオン置換試料の DTA 曲線と、Pipping(1966)⁸⁾が報告した primary leonhardite の DTA 曲線を比較すると類似したパターンを示すことがわかる(図4)。ここで、Pippingの報告にある 800℃の吸熱反応は、Pipping 自身で述べているように共生する炭酸塩の分解によるものであろう。しかし今回得られた (Na, K) 置換試料にはいずれも 100℃以下に脱水減量ともなう吸熱反応が認められており、室温付近で脱復水する水分子を有することがわかる。これは天然の“primary leonhardite”とは異なる。しかしここで、例えば K 置換試料について温度 25±1℃で、相対湿度を制御して得られた X 線回折プロファイルを見ると、共生する laumontite 相の影響などがあるものの、0~100% RH の全

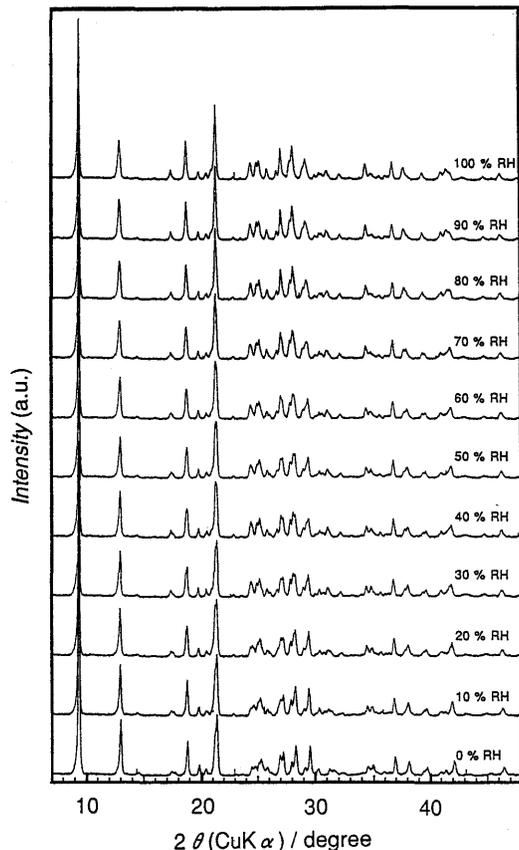


図9 K置換型 laumontite の相対湿度 0~100% RH での X 線回折パターンの変化 (25℃)

相対湿度領域で laumontite に比べて構造変化が小さいことがわかる(図9)。これは、DTA 曲線の 100℃以下で脱離する水分子は吸着水と同様の性質を持つと考えられ、laumontite の場合と異なり、室温ではその脱吸着が骨格構造にほとんど影響を与えない。すなわち、(Na, K) イオン置換は室温相の骨格構造を安定化させて、laumontite (濁沸石) の室温での leonhardite 化という特徴的な性質を失わせていると考えられる。したがって、“primary leonhardite” は、その組成ならびに脱復水に伴う構造変化から laumontite (leonhardite) と区別され得るものである。

4. まとめ

以上の様に、Pipping⁸⁾以降に幻の鉱物とされてきた“primary leonhardite”は、laumontite のアルカリイオン置換により再現され、その特異な性質が明らかになってきた。これはとりもなおさず laumontite 自体の性質の新しい側面がわかってきたことになる。laumontite の交換性陽イオン組成と脱復水挙動や熱的性質との関係は、鉱物学的、地質学的な興味からだけでなく、例えば低温(室温付近)で用いる吸脱着材としての利用と制御や、岩盤劣化・破壊の防御などにも展開できるかも知れない。

“Primary leonhardite”は、今回の実験室的な条件下、まして 200℃以下の水熱条件下であっても生成するのであるから、決して特殊な鉱物とは言えなくなった。

謝 辞

相対湿度制御 X 線回折装置を使用させていただいた上越教育大学の渡辺 隆教授に感謝の意を述べる。またこれらの成果の多くは、早稲田大学資源工学科白木崇裕、青山威夫両氏との共同研究によって得られたものである。

参考文献

- 1) D. S. Coombs, A. J. Ellis, W. S. Fyfe, A. M. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 53 (1959)
- 2) G. Gottardi, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, 409 (1985)
- 3) G. Artioli, J. V. Smith, Å. Kvik, *Zeolites*, **9**, 377 (1989)
- 4) G. Artioli, K. Ståhl, *Zeolites*, **13**, 249 (1993)
- 5) K. Ståhl, G. Artioli, *Eur. J. Mineral.*, **5**, 851 (1993)
- 6) K. Ståhl, G. Artioli, J. C. Hanson, *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 328 (1996)
- 7) A. E. Fersman, *Trav. du Musée, Géol. Pierre le*

- Grand pres l'Acad. Imp. des Sci. de St. Pétersbourg, 2, 103 (1909) (abst. in *Z. Kristallogr.*, 50, 75)
- 8) F. Pipping, *Mineral. Society, India IMA*, 1, 159 (1966)
- 9) G. Cressey, *Mineral. Mag.*, 51, 231 (1987)
- 10) M. Koizumi, R. Roy, *J. Geology*, 68, 41 (1960)
- 11) T. H. McCulloh, V. A. Frizzell, R. J. Stewart, I. Barnes, *Clays and Clay Mineral.*, 29, 353 (1981)
- 12) J. G. Liou, S. Maruyama, M. Cho, *Low Temperature Metamorphism*, ed. by M. Frey, Blackie, New York, 59 (1987)
- 13) I. I. Fedorov, I. A. Belitsky, In *Experimental Investigation of Minerals*, Inst. Geol. Geophys., Siberian Branch Acad. Sci. USSR, 89 (1975)
- 14) A. Yamazaki, T. Shiraki, H. Nishido, R. Otsuka, *Clay Sci.*, 8, 79 (1991)
- 15) L. P. van Reewijk, *The Thermal Dehydration of Natural Zeolites*, Mededelingen Landbouwhogeschool, Wageningen, 59 (1974)
- 16) A. B. Thompson, *Amer. J. Sci.*, 269, 267 (1970)
- 17) I. Kiseleva, A. Navrotsky, I. Belitsky, B. A. Fursenko, *Amer. Mineral.*, 81, 658 (1996)

Mineral Chemistry of Laumontite
– Its Dehydration and Rehydration Behavior –

Atsushi YAMAZAKI* and Hirotsugu NISHIDO**

*Department of Mineral Resources Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University

**Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science

Laumontite, a Ca-rich zeolite mineral, partially dehydrates to leonhardite under ordinarily atmospheric conditions. This dehydration is normally reversible at room temperature, and hence, leonhardite reverts to laumontite if submerged in water. Such a phenomenon, unique to laumontite, can not be observed on other natural zeolites. A laumontite-leonhardite transformation is significantly affected by the surrounding conditions such as temperature and/or humidity. This article treats the dehydration and rehydration behavior of laumontite, as well as the structural change upon heating, using thermal analysis and high temperature X-ray diffractometry under relative humidity-controlled conditions, etc. Furthermore, the thermal behavior and mineralogical properties of the alkali-rich laumontite, "primary leonhardite", newly prepared here, are described.

Key words: Laumontite, Primary leonhardite, De-hydration and re-hydration

《レポート》

ZMPC '97シンポジウム報告

東京大学工学部 辰 巳 敬

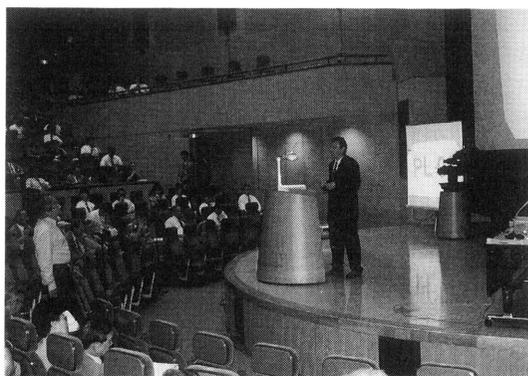
ZMPC '97 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, '97) が8月24日(日)から27日(水)まで早稲田大学国際会議場で開催された。4年前に名古屋で開かれたZMPC '93の成功がゼオライトやゼオライト類似の多孔性結晶の科学と技術の活発化に貢献したとの認識に立ち、ますます活発に展開されているこの領域の進歩に対応すべく、ゼオライト学会の主要な国際活動として前回の名を引き継いだシンポジウムを小野嘉夫先生を委員長として開催することが1995年1月のゼオライト研究会総会において正式に決定され、組織委員会が発足し、同年春から準備に入った。

会議の性格付けのために海外5名、国内1名の著名な研究者に基調講演をお願いし、さらに海外17名、国内2名の方々に招待講演を引き受けていただいた。セカンドサーキュラーの一般講演の募集に対しては220件を超える応募があったが、一般講演の時間枠はせいぜい50件であり大幅に絞り込まねばならなかった。これは主としてプログラム・出版担当の委員によって行われたが、困難な作業であったことは想像していただけたと思う。毎年のようにゼオライト関連の国際会議が開かれる上に昨年ソウルで第11回国際ゼオライト会議が行われたばかりであり、参加者の数について当初は大いに心配したが、招待、一般、学生を合わせて参加者は365名、同伴者も含めると登録者総数は370名を超え、その懸念は吹っ飛んだ。海外からの参加者は26ヶ国87人と数えられたが、近年の外国人博士研究員や留学生の増加を反映して日本に滞在している外国人の参加者が二十数人に上った。こうなると国内外の区別も難しくなってくる。日曜夜のウェルカムパーティーはリーガロイヤルホテルで行われ、華やかな幕開けとなった。

25日、小野組織委員長の開会の辞に引き続きDavis教授(米国)の基調講演があり会議は始まった。Davis教授の講演はゼオライト触媒のファインケミカル合成への応用を中心に今後の課題と展望についてまで含めた視野の広い講演で、いわばゼオライト触媒にかける夢が語られたものであった。基調講演では他にGies教授(ドイツ)からゼオライトのX線

回折、高分解能電子顕微鏡、固体NMRなどの手段による構造解析についてのレビューが、Zones博士(米国)からゼオライト合成に用いる構造調節剤の精緻なデザインについての包括的かつユーモアに富んだ講演があった。また、Jansen教授(オランダ)からはゼオライトコーティングと題する、いわゆるゼオライト膜の合成方法の戦略やその構造の詳細についての講演が、Catlow教授(英国)からはゼオライト科学における構造、吸着、拡散、反応の諸問題についての計算機科学からのアプローチをまとめた講演があり、会議全体の掉尾をかざる講演として泉教授(名古屋大学)がヘテロポリ酸や粘土化合物を用いた液相有機合成反応についての研究をまとめたお話をされた。

わずかながら旧東欧諸国などからキャンセルがあり、招待講演ならびに一般講演からなる口頭発表は67件となった。口頭発表は三会場に分かれて行われたが、いずれも参加者が多く、質疑応答においては外国人だけでなく、国内参加者の、特に若い研究者からの質問も活発で、ディスカッションの時間が足らなくなった講演も多かった。2日間行われたポスター発表にも若干のキャンセルがあったが、実数約140件の多きに達した。会場の大きさとの兼ね合いもあり嬉しい悲鳴であったが、ポスターを前にして白熱した討論が繰り広げられた。これらの発表内容には以前とはかなりの様変わりがあり、ゼオライトや関連物質の合成の研究が著しく増えたことが今回



基調講演の様子

の特徴であった。合成に続く、構造、物性の研究も盛んであるが、触媒の研究の割合は減少し、海外だけでなく日本のゼオライト研究者の研究分野が変わって来たという印象を強くした。逆にとれば、ゼオライトを用いた新しいタイプの触媒反応や実用化につながるようなゼオライト触媒プロセスの開発の難しさの裏返しともいえる。しかし、ゼオライトの合成や構造の研究の進歩が触媒への応用に発展し結果するものと期待できよう。

リーガロイヤルホテルで本会議終了後行われたバンケットではゼオライト学会（当時はゼオライト研究会）元会長の富永先生とIZAのSecretaryとしてのJansen教授からスピーチをいただいた後、初代会長の小泉先生の音頭で乾杯し参加者約200名が懇親を深めた。席の途中で余興として紙切り三味線が披露された。似顔絵を三味線の音色に合わせながらものの見事に切っていく妙技には多くの人が見入り、できあがった自分の似顔絵（恐竜としか見えなかったCorma教授のを除いて）の切り絵を色紙に貼って送られた外国からの参加者には特に喜ばれていた。予定の時間を過ぎてもなかなか和気あいあいの懇談の輪がほどけず、高揚した雰囲気のままに散会しなければならなかった。

今年は9月にイタリアで天然ゼオライトの国際会議が開催されたが、毎年ヨーロッパその他の地で行われる同種の国際会議は行われなかった。このためもあって、Davis教授の言を借りれば、「ゼオライト科学分野での今年一番中味のある重要な国際会議」という位置づけがなされ、そういう意識で参加してくれた人も多かったやに聞いている。他にもいろいろな参加者から、プログラムが充実した、内容のある会議という賞賛の言葉を頂戴した。多少外交辞令を差し引かなければならないとしても評判が良かったものと受け取っていいのではないかと感じている。また、会場の素晴らしさも一役かった。基調講演の時間帯はメイン会場の井深ホールに参加者が集中したが、この立派なホールの大きさがちょうど参加者数にぴったりであったことは幸いした。会場のコーヒーはコーヒーブレイク以外の時間も飲み放題という寛大な？措置も好評で、会場運営全般についても海外参加者からの評判はおおむね良かったように思う。何やら自画自賛めいてきたが、これもミスや悪いことに直ぐに忘れる筆者の性格によるものでなければ幸いである。

恥ずかしい話ではあるが、インターネット等のす



バンケットの様子

ばやい進歩には遅れがちなたちであり、総務委員長をお引き受けしたのを機に初めて電子メールアドレスを開設した。しかし使ってみると論文や講演についての連絡だけでなくビザの交付の瀬戸際においても電子メールの威力は見事なものであった。また、途中からではあったがホームページを掲載したところ随分と反響があった。1986年の第7回国際ゼオライト会議の準備の頃はファクシミリがまだ一般的ではなく、大学の事務部に出向いてテレックスを打ったことを思いだすと今昔の感がある。電子メールの洪水も8月24日を境に解消し、毎朝メールの処理を終わるとお昼になるという日々を今ではなつかしく思い出している。

今回のシンポジウムでは小野組織委員長を中心に帝京科大の難波先生が財務、北大の岩本先生、早稲田大の黒田先生、上智大の瀬川先生がプログラム・出版を担当され、総務担当の辰巳を含めた6人の実行委員会メンバーが主体となって会議の準備にあたったが、会の企画、実行にあたっては国内外のアドバイザーボードの諸先生方、組織委員の皆様の多大なご協力を仰いだ。会場の運営等では早稲田大学の松方、菅原両先生、東工大の馬場、小松両先生の応援を頂戴したほか、黒田、菊地、山崎の三研究室を中心とした学生諸君に献身的なお世話をいただいた。国際会議の運営に経験のある先生方が多かったおかげで、以前ほど肩肘を張ることなく程よい緊張感を持って会議の準備、実行にあたることができたように感じられる。終わりに早稲田大学ならびに触媒学会関東地区からは財政面で手厚いご援助を頂戴したことをご報告したい。このように皆様のご協力のおかげで今回の会議は中味の充実した会議とすることができ、何とか各方面の期待に答えられたものと喜んでる。この場を借りて厚く感謝を申し上げたい。

ZMPC '97「Poster Session」に参加して

出光興産(株)中央研究所 福永哲也

ポスターセッションには、8月26日、27日の後半の2日間が当てられ、今年は約140件の発表があった。1日目は午後1番のプレナリーレクチャーの直後から、2日目は昼食後からの1時間半がこの時間に当り、ちょうど良い足と口の運動になったことと思う。どこの学会発表でも同じだとは思いますが、毎年ポスターがカラフルになり、見やすく、また強調点が分かりやすくなって行くのを感じた。

事務局の方で考えられた事と思うが、1日目と2日目で発表の内容がおおきく分けられていたのが特徴であった。1日目は、ゼオライト、粘土鉱物、そしてメソポーラス物質の合成、修飾、結晶化メカニズム、吸着特性、酸性質等についての発表が多く、種々の分析手法やシミュレーション技術を用いて基礎的知見を得ようと試みた研究の発表が主であった。一方、2日目は触媒反応に焦点を当てた発表になっていたようである。当日は、英語での議論はもちろんのこと、日本語もあり、また、アジアからの出席者も多く、中国語や韓国語での議論も聞こえ、アジア地区での国際会議という感を強く持った。

筆者自身は、ゼオライト関連物質に絞った国際会議に出席したのは、第7回国際ゼオライト会議以来約10年ぶりのことであった。従って、最近の研究発表内容の傾向と今回のポスター発表内容の比較は自信を持って言える立場ではないが、人から伝え聞いたり、最近の国際ゼオライト会議等の予稿集も見てみると、次の様な印象を受けた。

1) 結晶化メカニズムを追求するような基礎に立ち返った発表が増えてきた。

2) 応用は、やはり触媒反応が主ではあるが、メンブレンや炭化水素吸着剤としての利用が増えつつある。

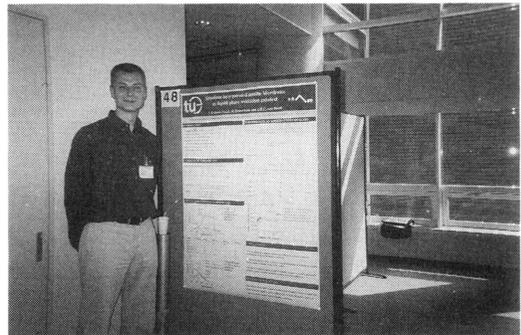
3) 数年前にMCM-41が火をつけたメソポーラス物質についても応用研究が増え、酸化反応、フェインケミストリー、環境浄化触媒としての可能性を示唆するような発表が目立った。同時に、耐水熱性や空気中での安定性を改善しようという試みも見うけられた。近い将来、実用化されることを切に望む。

4) 一方、石油精製や化成品分野の反応を対象にした発表は減りつつあり、石油会社に勤務する筆者

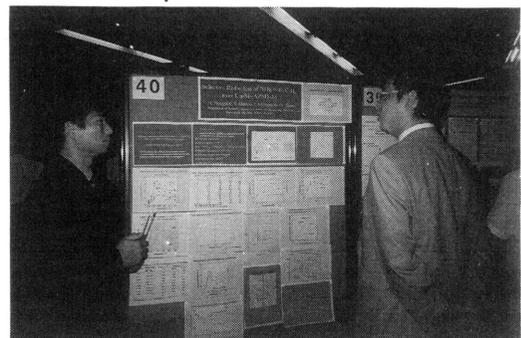
としては寂しい印象も受けた。今後、ますます厳しくなるであろう燃料油品質規制に対応する意味でも、今回数件ずつ報告された脱硫反応や骨格異性化反応への適用研究はこれからも途切れることなく続いて欲しい。環境規制対応という観点で言えば、脱硝触媒の研究は今年も10件近く報告され、MFIタイプやモルデナイトに加え、SAPOタイプも加わって来たことは頼もしい次第である。

ここで、会場について一言触れておきたい。経費削減を考えての事と思うが、ポスター会場ではコーヒーと紅茶がセルフサービスであった。休憩時間であろうと発表時間であろうと、いつでも飲み放題であり、また紙コップであるため、持ち運びにも神経を使うこともなかった。他にも何人か、良い印象を持っている人がいたようである。

最後に、次回からのZMPCでも、口頭発表だけではなくポスター発表もますます充実し、参加者も増え、できればポスター発表に当てられる時間がもう少し延びることを期待しつつ報告を終わります。



ポーズを取るオランダの学生



はずむ議論

“PRE-SYMPOSIUM, ZMPC '97” Catalysis by Micro- and Meso-porous Materials 報告

北海道大学 奥原敏夫

8月22日に札幌ゲストハウスにて標記のシンポジウムが行われた。服部北大教授が中心となり、竹澤(北大)、奥原(北大)が協力しての開催である。外国人講演者6人、日本人講演者6人の計12件の講演があり、その内招待講演はA. Corma(スペイン)、S. Ihm(韓国)、乾(日本)、S. Cheng(台湾)、J. Kornatowski(ドイツ)の5件である。

MCM-41やTi-MCM-41によるファイン合成、 H_2O_2 によるアルケン酸化、さらにヘテロポリ担持MCMによる形状選択的アルキル化(Corma)の総括的な講演からスタートし、ハイブリッド型触媒Cu/Zn/ZrO₂+SAPO-34によるCO₂水素化による炭化水素合成(Ihm)、ゼオライト触媒の分子形状選択反応の速度、選択性の支配要因を総括的に解析した報告(乾)、TiやVで置換したアルミノホスフェートによるフェノールの H_2O_2 酸化(Cheng)、そして、種々の金属イオンをドーブしたALPO-5の表面疎水性の評価(Kornatowski)が招待講演の内容であり、いずれも内容の充実した先端的な講演であった。

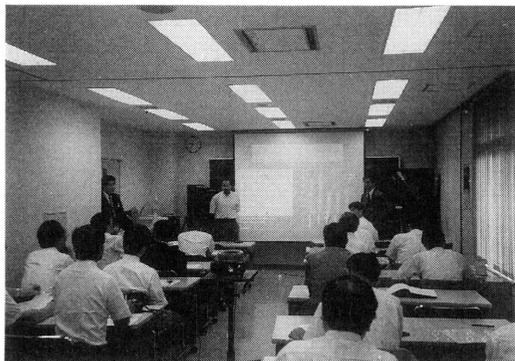
一般講演は、ヘテロポリ酸塩による水中触媒反応(中戸)、FSM-16へのSO₄²⁻ドーブによる酸性付与(松橋)、酸や塩基性ゼオライトによるクロロメタンの炭化水素への変換(Su)、金属担持ゼオライトによるアンモニアとエチレンからのニトリル合成(高橋)、Pt/FSM-16によるHDS(杉岡)、Mo-ポルフィリン/FSM-16による光酸化(市川)、ゼオライト固定

V錯体による選択酸化(Knops-Gerrits)と幅広くユニークなものが多かった。

参加者は、30数人で、ざっくばらんな、まとまりのあるシンポジウムとなった。質疑も活発でこじんまりとした会の良い面がよく出ていた。

最後に余談を一つ。Kornatowski氏の講演の冒頭で、“世界最古”(?)のゼオライトの論文が紹介された。タイトルは「Beschreibung und Untersuchung einer unbekanntenen Bergart zeolithes genannt」で、著者はAxel Fr. Kronstedtである。英語に直すと「Description and studies of an unknown type of rock called zeolites」になるだろうか。論文誌の英訳は、「Swedish Academy of Sciences Reports on the Natural Sciences Economy and Mechanics for the year 1756」。つまり、今から241年前(!)ということになり、これが最古のものならば貴重な資料であろう。講演の後、いつ、どこでコピーしたかを訊ねたところ、3年前、ドイツ、フランクフルトの図書館とのことである。見つけ出すのも大変だろうが、よく貸し出してくれたものと思う。

次の日は洞爺湖、支笏湖めぐりのバスツアーとなり、20人程が参加した(写真B)。幸いなことに、札幌市のボランティア(金子、田並のお二方)が道中、英語の解説をして下さり、世話係の私たちは大変助かった。ここに感謝致します。



写真A A. Corma教授の招待講演の様子



写真B 洞爺湖にて(1997. 8. 23)

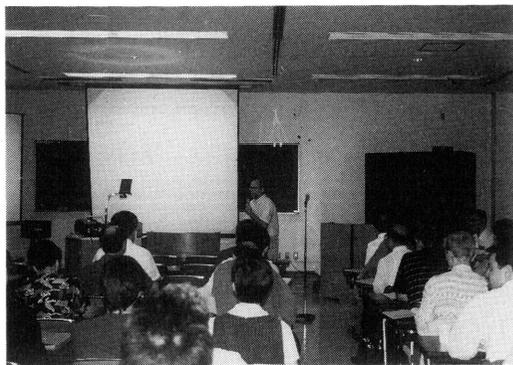
報告: SENDAI MEETING Synthesis and Characterization of Zeolite-Related Materials (Post-Symposium, ZMPC '97)

東北大学 大西直之, 寺崎 治

表記シンポジウムがZMPC '97のpost-symposiumとして8月28日から30日の3日間(3日目はexcursionのみ), 東北大学金属材料研究所(仙台市青葉区片平2-1-1)講堂において開催された。前回のZMPC終了後のシンポジウムについて第二回の「SENDAI MEETING」となった。筆者等世話人側としては残暑厳しい東京を逃れ, 涼しい東北の地で活発な熱い議論をとの思いがあったが, いざ仙台駅に戻ってみると東京とさして変わらぬ蒸し暑さで少々うんざりさせられながら会場の準備を急ぐことになった。それでも開催の定刻までに約80名の参加者のほとんど全てが揃い, 鈴木謙爾金属材料研究所長の挨拶で幕が開かれた。

28日午後から始まった講演は先ずM. E. Davisの座長のもとでS. I. Zonesが東京でのPlenary Lectureに加え更にstructure directing agentの設計とその機能について未公開データを混ぜて講演した(講演者名と演題を文末に記した)。つづいてS. Qiuが大型単結晶の合成, さらにR. Xuが新規なAlPO系物質の合成について講演を行った。大型単結晶の合成時に外部から結晶が成長出来る条件のゲル等を供給する方法はないか, また結晶の評価はどの様に行うか, MORにみられる双晶などの欠陥等について議論がおよんだ。この日の最後はD. O'Hareが放射光と特殊セルを用い結晶成長過程のその場観察について講演した。その場観察の利点がメソポーラス系やSn-S系を例に紹介され, 更に, 構造解析が可能な定量測定に取り組む計画などについても報告された。

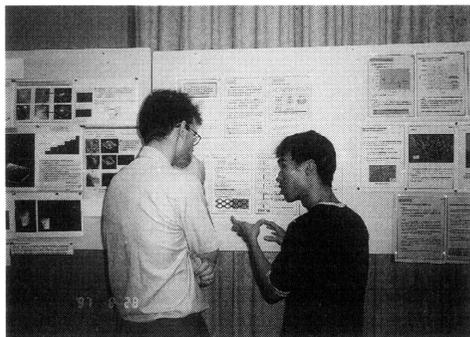
プログラムは時間の余裕を持って構成したつもりであったが, 時間配分は座長に大きく委ねられ予定の講演時間(45分)にかなりの質問時間を加えて盛んな討論が行われ, 予定していたポスターセッションの討論時間を半分に削って調整を行うこととなった。ポスターセッションは本シンポジウム用のオリジナルとしての発表申し込みが5件あり(事前のアナウンスに対し), さらにZMPCで使用したポスターでの参加を勧誘したところ, 用意した15枚のパネルはほぼ満杯となった。ポスター会場を別途講演会場



M. E. Davis 教授の講演

の隣室に設け, コーヒーサービスコーナーや28日夜に行われた懇親会の会場とも併用して2日間展示を続けた。このため, プログラム上でのポスター討論時間を削ったにもかかわらず, 実質的には十分な討論が行われ, さらに懇親会の席でもポスターを抛り所として議論が活性化されるなどの相乗効果を生むことになった。

2日目は先ずS. I. Zonesの座長でM. E. Davisが講演を行った。DavisはX線小角散乱やTEMによる種々の観察例を挙げながら, ゼオライトの結晶成長時の数nmサイズのaggregationの役割について議論した。彼はlayer by layerの結晶成長機構を支持しているのであろうが, “nanocrystal”としての成長単位なのか, 成長単位を供給するソースとしてのゲルの固まりなのかその解明の必要性を述べ, 続いてM. Matsukataが気相中での結晶化手法によ



ポスターセッション

るゼオライト膜について、きれいな大きなステップのSEM像等を示しながら成長機構、単位を論じた。さらにK. Jansenが光学顕微鏡下でのMFIの膜状成長の条件探索と基板上へのゼオライトコーティングについて述べた。昼食をはさんで前日のポスター討論の続きが行われた後、R. Catlowがcomputer simulationの現状と結晶表面の構造や結晶のモルフォロジーについて、更にH. Giesがゼオライト中のゲスト分子(特に有機分子)の構造解析について講演を行った。Giesはゲスト物質がホストと異なる対称性を有する場合の回折的手法による構造解析の困難さを指摘し、NMRなどの手法の併用による解析例を示した。最後に世話人側からY. Nozueがゼオライト中に導入したゲスト物質の示す磁性並びに光学的性質の測定からどのような構造評価に関する情報が得られるかをアルカリ金属クラスターを例に紹介した後、O. Terasakiがゼオライトの微細構造解析におけるTEM法の利点と問題点について講演を行った。

全体を通して、合成に関する新しいトピックを中心としながらもかなり広い範囲に及ぶ内容であると思われたが、講演時間、特に討論の割合を比較的長くとれたことが特に海外からの参加者にはおしなべて好評であったように感じられた。

最終日はexcursionで松島のboat cruiseと国宝瑞巖寺の見物が企画された。どちらかという外国人受けを狙った企画ではあったが、日本人を含め、総勢40名近い参加者があった。暑いながらも秋の訪れを感じさせる澄んだ空気を通しての眺望に恵まれ、船中や昼飯を共に食べながら、あるいは境内を歩きながら再びdiscussionに花が咲く一日であった。

最後に本シンポジウムに対するサポートをいただいたZMPC'97事務局を始めとする関係各位に感謝申し上げます。

講演者名並びに演題 (講演順)

- S. I. Zones (Chevron Research Co., USA) "Strategies for designing organic template molecules and their use in high-silica zeolite synthesis."
 S. Qiu (Jilin Univ., China) "Novel methods to synthesis of zeolite single crystals."
 R. Xu & W. Pan (Jilin Univ., China) "Crystallization of novel microporous and low dimensional aluminum phosphates from organic systems."
 D. O'Hare (Oxford Univ., UK) "Crystallization kinetics of inorganic materials studied by time-resolved diffraction."
 M. E. Davis (California Institute of Technology, USA) "Evidence for and against a Layer-by-layer growth mechanism in zeolite synthesis."
 M. Matsukata (Waseda Univ., Japan) "Dry gel conversion synthesis of zeolites."
 K. Jansen & J. H. Koegler (Delft Univ. of Technology, Netherlands) "Formation of zeolite coatings, principle and use."
 R. Catlow (Royal Institution of Great Britain, UK) "Nucleation, growth, morphologies and surface studies of zeolitic materials."
 H. Gies (Ruhr Univ., Germany) "Ordering of guest molecules and sorbates in nanoporous host structures."
 Y. Nozue (Tohoku Univ., Japan) "Characterization of cluster materials incorporated in zeolite crystals."
 O. Terasaki (Tohoku Univ., Japan) "Advantages and disadvantages of HREM for study of fine structure of zeolites."

タイトルサービス**ZEOLITES (目次)**

Vol. 18, Nos. 5/6 (1997)

Synthesis of zeolite beta in presence of fluorides: Influence of alkali cations R. Mostowicz, F. Testa, F. Crea, R. Aiello, A. Fonseca, and J. B. Nagy	308
Crystal structure of fully dehydrated fully Ti^+ -exchanged zeolite X Y. Kim, Y. W. Han, and K. Seff	325
Synthesis and characterization of large pore vanadium aluminosilicate beta molecular sieves H. Du, M. Fang, Y. Liu, S. Qiu, and W. Pang	334
Comparative preparation of microporous VPI-5 using conventional and microwave heating techniques J. G. Carmona, R. R. Clemente, and J. G. Morales	340
Evidence for dimeric and tetrameric water clusters in HZSM-5 D. H. Olson, S. A. Zygmunt, M. K. Erhardt, L. A. Curtiss, and L. E. Iton	347
Preparation and characterization of the silicoaluminophosphate SAPO-39 A. K. Sinha, S. G. Hegde, N. E. Jacob, and S. Sivasanker	350
Synthesis and characterization of niobium-containing MCM-41 M. Ziolk and I. Nowak	356
Titanosilicate derivative of the NU-1 framework zeolites (TS-NU-1) R. K. Ahedi, S. S. Shevade, and A. N. Kotasthane	361
TS-2 synthesis from wetness-impregnated SiO_2 - TiO_2 xerogels M. A. Uguina, D. P. Serrano, G. Ovejero, R. van Grieken, and M. Camacho	368
Low-temperature synthesis and characterization of a stable colloidal TPA-silicalite-1 suspension R. W. Corkery and B. W. Ninham	379
Thin molecular sieve films on noble metal substrates J. Sterte, S. Mintova, G. Zhang, and B. J. Schoeman	387
Characterization of metallic species on Ni- and Co-containing ZSM-5 catalysts—reduction behavior and catalytic properties A. Jentys, A. Lugstein, and H. Vinek	391
Synthesis, characterization, and catalytic properties of AlPO_4 -40, CoAPO -40, and ZnAPO -40 J. P. Lourenço, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, J. Rocha, B. Onida, E. Garrone, and Z. Gabelica	398
Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41 W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, and U. Schuchardt	408

Vol. 19, No. 1 (1997)

Studies on the crystallization kinetics of zeolite ZSM-5 with 1,6-hexanediol as a structure-directing agent C. Falamaki, M. Edrissi, and M. Sohrabi	2
Incorporation of iron(III) and chromium(III) in SAPO-37 E. V. Spinacé, D. Cardoso, and U. Schuchardt	6
Stability of oriented silicalite-1 films in view of zeolite membrane preparation M. J. den Exter, H. van Bekkum, C. J. M. van Rijn, K. Kapteijn, J. A. Moulijn, H. Schellevis, and C. I. N. Beenakker	13
The growth of sub-micron films of TPA-silicalite-1 on single crystal silicon wafers from low-temperature clear solutions B. J. Schoeman, A. Erden-Senatalar, J. Hedlund, and J. Sterte	21
Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 1. Influence of batch concentration on chemical composition of the gels I. Krznarić, T. Antonić, and B. Subotić	29
Dissolution behavior of silicalite crystal A. Iwasaki and T. Sano	41
Development and featuring of the zeolitic active principle FZ: A glucose adsorbent B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, and R. Simón-Carballo	47
A. Monte Carlo method for estimation of pore volumes of zeolites S. Bandyopadhyay and S. Yashonath	51
Computer modeling of pore space in zeolites T. F. Nagy, S. D. Mahanti, and J. L. Dye	57

Characterization of the Brønsted acid properties of H(Na)-Beta zeolite by infrared spectroscopy and thermal analysis B.-L. Su and V. Norberg	65
Occurrence and crystal structure of a Ca-pure willhendersonite G. Vezzalini, S. Quartieri, and E. Galli	75
Influence of crystallinity of HZSM-5 zeolite on its dealumination rate T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, and K. Soga	80
Pb ²⁺ exchange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6, and 7 W. Shibata and K. Seff	87

Vol. 19, Nos. 2/3 (1997)

Study of the effects of initial-bred nuclei on zeolite NaA crystallization by quasielastic light scattering spectroscopy and electron microscopy L. Gora, K. Streletzky, R. W. Thompson, and G. D. J. Phillips	98
Aluminum-pillared clays: Decomposition of the intercalating species and textural properties J. Pires, M. B. de Carvalho, and A. P. Carvalho	107
Synthesis of ZSM-5 films at elevated gravity H. H. Xu, D. B. Shah, and O. Talu	114
<i>In situ</i> ¹¹⁹ Sn-Mössbauer spectroscopic study on MFI, MEL, and MTW tin silicalites K. Lázár, A. M. Szelecsky, N. K. Mal, and A. V. Ramaswamy	123
Microwave-assisted crystallization inclusion of coumarin and azo dyes in AlPO ₄ -5 molecular sieves I. Braun, G. Schulz-Ekloff, M. Bockstette, and D. Wöhrle	128
The successive crystallization and characterization of SAPO-31 and SAPO-11 from the same synthesis gel: Influence on the selectivity for 1-butene isomerization C. M. López, F. J. Machado, J. Goldwasser, B. Méndez, K. Rodríguez, and M. M. Ramírez-Agudelo	133
The separation of bromo-substituted aromatic wastes on zeolite ZSM-5 K. Smith, P. He, and A. Taylor	142
The incorporation of aluminum into silicate ions in alkaline aqueous solutions, studied by aluminum-27 n.m.r. R. K. Harris, A. Samadi-Maybodi, and W. Smith	147
Multiple-quantum ²⁷ Al MAS n.m.r. spectroscopy of microporous AlPO-40 and SAPO-40 J. Rocha, J. P. Lourenço, M. F. Ribeiro, C. Fernandez, and J.-P. Amoureux	156
Synthesis of fibrous titanium silicalite (FTS-1) zeolite K. T. Jung, J. H. Hyun, Y. G. Shul, and D. S. Kim	161
Synthesis and characterization of [Cr, Al]-ZSM-5 zeolites G. Giannetto, L. García, J. Papa, F. Yáñez, M. R. Goldwasser, C. Linares, D. Moronta, B. Mendez, C. Urbina de Navarro, and R. Monque	169
Influence of preparation variables on the dispersion of platinum on zeolite KL C. M. M'Kombe, M. E. Dry, and C. T. O'Connor	175
Framework and extra-framework Co ²⁺ in CoAPO-5 by diffuse reflectance spectroscopy A. A. Verberckmoes, M. G. Uytterhoeven, and R. A. Schoonheydt	180
Cr ³⁺ in AlPO ₄ -5: Single crystal u.v.-vis spectroscopy of as-synthesized and modified crystals S. Thiele, K. Hoffmann, R. Vetter, F. Marlow, and S. Radaev	190
Basic sites of Y zeolite characterized by the adsorption of boric acid trimethyl ester J. Liu, P. Ying, Q. Xin, and C. Li	197
Structural and chemical studies of zeolite ABW type phases: Syntheses and characterizations of an ammonium zincophosphate and an ammonium beryllphosphate zeolite ABW structure X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, and G. D. Stucky	200
Letter to the Editor W. Lutz, W. Gessner, and D. Muller	209

Vol. 19, No. 4 (1997)

Simplified description of MCM-48 M. W. Anderson	220
Crystal structure of an acetylene sorption complex of dehydrated fully Cd ²⁺ -exchanged zeolite X S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim, and K. Seff	228
TiF ₄ : an original and very interesting precursor to the synthesis of titanium containing silicalite-1 E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, and J. Kervennal	238
Synthesis of MFI titanosilicates from methylamine-TPABr media M. Shibata and Z. Gabelica	246

Aluminum-rich zeolite beta	
F. Vaudry, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, and Ph. Schulz	253
The morphology of hydrothermally synthesized gonnardite	
H. Ghobarkar and O. Schaf	259
Growth model of oriented crystals of zeolite Si-ZSM-5	
J. H. Koegler, H. van Bekkum, and J. C. Jansen	262
Modification of the micropore characteristics of the desilicated ZSM-5 zeolite by thermal treatment	
R. Le van Mao, S. T. Le, D. Ohayon, F. Caillibot, L. Gelebart, and G. Denes	270
XPS study of Pt ammine decomposition in K faujasites: comparison with bulk behavior	
Z. Bastl, L. Kubelkova, and J. Novakova	279
On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5	
G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, and J. C. Vartuli	288
Synthesis and electron spin resonance studies of MCM-41 doped with copper pyridine complexes	
W. Bohlmann, K. Schandert, A. Poppl, and H.-C. Semmelhack	297
Tribute: A tribute to professor Lovat V. C. Rees on the occasion of his 70th Birthday (Biography)	
A. Dyer	305
Patent report (Miscellaneous)	
J. A. Barton	307
Inorganic membranes for separation and reaction, H. P. Hsieh (Book Review)	
B. J. Schoeman	312

MICROPOROUS MATERIALS

CONTENTS

Vol. 10 Nos. 4–6

JULY 1997

Synthesis and characterisation of zeolites using saturated cyclic amines as structure-directing agents	
H. Jongkind, K. P. Datema, S. Nabuurs, A. Seive and W. H. J. Stork	149
Ni-, Mg- and Co-containing hydrotalcite-like materials with a sheet-like morphology: synthesis and characterization	
C. P. Kelkar and A. A. Schutz	163
What is the solubility of zeolite A?	
J. Šefčík and A. V. McCormick	173
Synthesis of boron-beta zeolite from near-neutral fluoride-containing gels	
S. Kallus, J. Patarin, P. Caullet and A. C. Faust	181
Crown-ether mediated synthesis of FAU- and EMT-type zeolites in the presence of phosphate anions: study of the incorporation of gallium	
B. de Witte, J. Patarin and T. Cholley	189
Gel shrinkage and nutrient addition in unstirred batch zeolite A reaction systems	
M. Fulcher, J. Warzywoda, A. Sacco, Jr., R. W. Thompson and A. G. Dixon	199
Characterisation studies on the new microporous aluminium-containing ETS-10 molecular sieve used for processing larger molecules	
A. Liepold, K. Roos, W. Reschetilowski, Z. Lin, J. Rocha, A. Philippou and M. W. Anderson	211
Preparation and characterization of porous carbon loaded with iron particles: a possible magnetic carrier of medical drugs	
V. K. Imshennik, I. P. Suzdalev, O. N. Stavinskaya, N. I. Shklovskaya, V. Schünemann, A. X. Trautwein and H. Winkler	225
A comparative study of the kinetics of adsorption and desorption of benzene and <i>o</i> -xylene in H-MCM-22-, H-ZSM-5- and H-beta-zeolites	
R. Wendelbo and R. Roque-Malherbe	231
Synthesis of mazzite-type zeolites in the presence of organic solvents: study of the structure directing role of <i>p</i> -dioxane	
B. de Witte, J. Patarin, J. L. Guth and T. Cholley	247
Synthesis of titanium-containing MCM-41	
K. A. Koyano and T. Tatsumi	259
Synthesis and structure of a novel microporous titanasilicate (UND-1) with a chemical composition of $\text{Na}_{2.7}\text{K}_{5.3}\text{Ti}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{36}4\text{H}_2\text{O}$	
X. Liu, M. Shang and J. K. Thomas	273
A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica	
F. Di Renzo, H. Cambon and R. Dutartre	283

Vol. 11 Nos. 1–2

AUGUST 1997

- Micropore size distribution of octahedral molecular sieves (OMS)
C.-L. O'Young, R. A. Sawicki and S. L. Suib ······ 1
- Mechanisms of molecular motion of Mo(CO)₆ in zeolites NaY and HY from ¹³C-NMR lineshapes
H. Koller, A. R. Overweg, L. J. M. van de Ven, J. W. de Haan and R. A. van Santen ······ 9
- Synthesis of new aluminophosphate materials with the FAU and AFR structure-types
L. Sierra, J. Patarin and J. L. Guth ······ 19
- Water-assisted ionic conductance of zeolites with ZSM-5 structure
S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine and E. Ghali ······ 37
- Recrystallization of magadiite varieties isomorphically substituted with aluminum to MFI and MEL zeolites
G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi and F. Mizukami ······ 45
- Further investigations on the synthesis of pure-silica molecular sieves via the use of organic structure-directing agents
K. Tsuji and M. E. Davis ······ 53
- Titanium silicates, M₃HTi₄O₄(SiO₄)₃·4H₂O (M=Na⁺, K⁺), with three-dimensional tunnel structure for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions
E. A. Behrens and A. Clearfield ······ 65
- N-Alkylation of aniline over silica and montmorillonite K10: the influence of oxide impregnation
S. Narayanan and K. Deshpande ······ 77
- Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study
V. L. Zholobenko, S. M. Holmes, C. S. Cundy and J. Dwyer ······ 83
- CIT-4: The first synthetic analogue of brewsterite
S. Khodabandeh, G. Lee and M. E. Davis ······ 87

Vol. 11 Nos. 3–4

SEPTEMBER 1997

- A computational investigation of the sorption of methane into zeolitic structures
A. R. George, C. R. A. Catlow and J. M. Thomas ······ 87
- Synthesis of a zeolitic thin layer by a vapor-phase transport method: appearance of a preferential orientation of MFI zeolite
E. Kikuchi, K. Yamashita, S. Hiromoto, K. Ueyama and M. Matsukata ······ 107
- Conversion of 4-methylpentan-2-ol over alkali-metal ion-exchanged X and Y zeolites: a microcalorimetric and catalytic investigation
A. Auroux, P. Artizzu, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi and V. Solinas ······ 117
- Synthesis of VPI-8. I. The effects of reaction components
M. Yoshikawa, S. I. Zones and M. E. Davis ······ 127
- Synthesis of VPI-8. II. Mechanism of crystallization
M. Yoshikawa, S. I. Zones and M. E. Davis ······ 137
- Growth of silicalite-1 films on gold substrates
S. Mintova, V. Valtchev, V. Engström, B. J. Schoeman and J. Sterte ······ 149
- Synthesis of AlPO₄-16 from fluoride-containing media in the presence of various organic templates
L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. Patarin and J. L. Paillaud ······ 161
- Zr-exchanged and pillared beidellite: preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS
J. Miehé-Brendlé, L. Khouchaf, J. Baron, R. Le Dred and M.-H. Tuilier ······ 171
- Zeolite acidity ranking by the framework-sorbate interaction energy simulation
K. Teraishi and K. Akanuma ······ 185
- Sorption of n-pentane, 2-methylbutane and cyclopentane in microporous AlPO₄-5
B. L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath and S. G. I. Bhat ······ 195
- Magnetic susceptibility effect on the ¹⁹F chemical shift of p-fluoroacetophenone molecules adsorbed in FAU and MFI zeolites
A. Simon, L. Delmotte and J. M. Chézeau ······ 207
- The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents
C. I. Round, S. J. Hill, K. Latham and C. D. Williams ······ 213
- Characteristics and combustion/decomposition activities of CuO/mordenite
C.-Y. Lee, K.-H. Han and B.-H. Ha ······ 227

Journal of Porous Materials

CONTENTS

Volume 4, No. 3, 1997

A Thermoporometry Study of Fumed Silica/Aerogel Composites M. J. van Bommel, C. W. den Engelsen and J. C. van Miltenburg	143
Water Absorption and Mechanical Properties of Silica Porous Glasses Ya. O. Roizin, S. A. Gevelyuk, L. P. Prokopovich, D. P. Savin, E. Rysiakiewicz-Pasek and K. Marczuk	151
Coarsening of Mesoporous α -Al ₂ O ₃ ceramics I. Nettleship and R. Sampathkumar	157
BET Sample Pretreatment of Synthetic Ferrihydrite and its Influence on the Determination of Surface Area and Porosity P. G. Weidler	165
Studies in the Crystallization of Ferrierite (FER) Type Zeolites in Presence of Promoting Medium R. K. Ahedi and A. N. Kotasthane	171
Structural Characterization of Heat-Treated Activated Carbon Fibers C. Ishii, T. Suzuki, N. Shindo and K. Kaneko	181
Fabrication of New Porous Metal-Bonded Grinding Wheels by HIP Method and Machining Electronic Ceramics H. Onishi, M. Kobayashi, A. Takata, K. Ishizaki, T. Shioura, Y. Kondo and A. Tukuda	187
An Experimental Approach for the Characterization of Rigid Porous Media and Unsaturated Conductivity Relations J. Jarsjö, R. Prost and B. Yaron	199
Mechanical Strength Evolution from Aerogels to Silica Glass S. Calas, F. Despetis, T. Woignier and J. Phalippou	211

お知らせ

International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves

Baltimore,
July 10–12, 1998

SECOND CIRCULAR

ISMMS will begin in the evening of Friday July 10, 1998 which is the last day of the 12th International Zeolite Conference. Both IZC and ISMMS will take place in Baltimore at the Hyatt-Regency hotel. The registration fees will be kept minimal as the social programme will be restricted to a mixer on Friday evening.

The technical programme will feature the following invited speakers:

Dr. J. S. BECK

Mobil Research & Development Corp.
M41S Materials: An Applications Perspective

Prof. Th. BEIN

Purdur University
Inclusion Chemistry in Mesoporous Hosts

Prof. H. van BEKKUM

Delft University of Technology
New Organic Chemical Conversions over Modified MCM-41 Materials

Prof. A. CORMA

Universidad Politecnica, Valencia
Possibilities of Mesoporous Materials in Catalysis

Dr. F. DI RENZO

École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Textural Control of Micelles Templated Mesoporous Silicates

Dr. S. INAGAKI

Toyota Central R&D Labs. Inc.
Mesoporous Materials Derived from Layered Silicates and their Adsorption Properties

Prof. J. ISRAELACHVILI

University of California, Santa Barbara
Properties of Liquids in Confined Geometries

Dr. C. T. KRESGE

Mobil Research & Development Corp.
Post-Synthetic Modifications to M41S Materials

Dr. D. LANGEVIN

CNRS, Bordeaux
Structure and Dynamic Properties of Surfactant Systems

Prof. T. J. PINNAVAIA

Michigan State University
Catalytic Properties of Mesoporous Molecular Sieves Prepared by Neutral Surfactant Assembly

Prof. G. STUCKY

University of California, Santa Barbara
Using the Organic/Inorganic Interface to Uniquely Define Pore and Macroscale Structure

Dr. A. TUEL

Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne
Transition-Metal Containing Mesoporous Silicas as Catalysts for Oxidation Reactions

Prof. J. Y. YING

Massachusetts Institute of Technology
Synthesis of Transition Metal Oxide Molecular Sieves

There will also be oral and poster presentations. The proceedings will be published in ELSEVIER's series "Studies in Surface Science and Catalysis" in time to be distributed to the participants in Baltimore.

Contact: Hélène Michel

Department of Chemical Engineering
Université Laval
Pavillon Adrien-Pouliot
Ste-Foy (Québec), CANADA, G1K 7P4

email: ISMMS98@chm.ulaval.ca

fax: (418) 656-5993

研究奨励金交付対象研究計画 の募集について

社団法人 新化学発展協会

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

なお、研究課題の説明および応募要項等の詳細は協会事務局までお問い合わせ下さい。インターネットご使用の場合は、協会ホームページに研究課題の説明および応募要項の詳細を掲載していますので、そちらをご利用ください。

記

- 研究課題：〈触媒化学分野〉①環境に調和した次世代型高選択性反応またはそれを実現するための触媒に関する研究 〈コンピュータケミストリー分野〉②材料(物質)の光・電気・磁気的特性と構造のシミュレーションに関する研究 〈新素材

技術分野)③太陽光を利用するエネルギー変換・補給機能を有するインテリジェント材料の創製に関する研究 (電子素材技術分野)④光情報処理機能を発現する材料に関する基礎的研究 (ライフサイエンス分野)⑤金属配位タンパク質の神経細胞における機能、役割に関する研究 ⑥生体における形態形成機構の解明に関する研究

2. 応募資格：大学またはこれに準ずる研究機関において研究活動に従事する者であって、39歳以下(昭和33年4月1日以降出生)の者

ここでいう「大学」とは、国公私立大学、国公私立大学院/大学院研究所、国公私立大学附置研究所/附属研究所をいい、「これに準ずる研究機関」とは、大学共同利用機関、高等専門学校であって、国立試験研究機関、公立試験研究機関、特殊法人試験研究機関、公益法人(財団法人、社団法人)試験研究機関は含まない。なお、「研究に従事する者であって、39歳以下の者」には学部生、大学院生は含まない。

3. 件数および金額：原則として各課題1件とし、1件につき150万円を交付する。
 4. 条件：1～2年以内に協会の研究会等で研究成果を報告することなど、詳細は応募要項をご覧ください。
 5. 応募締切：締切 平成10年2月2日(月)
 6. 交付時期：交付 平成10年6月(予定)
 7. 応募および問い合わせ先：

〒101 東京都千代田区神田駿河台1-5
 (化学会館4階)

社団法人 新化学発展協会 研究奨励金係
 TEL 03-3294-8031 FAX 03-3294-8034
 URL <http://www.infoweb.or.jp/aspronc/aspronc.htm>

第5回国際無機膜会議 '98
ポストカンファレンス
「ゼオライト分離膜とフィルムに関する
国際ワークショップ」

International Workshop on
Zeolitic Membranes & Films

主催：日本膜学会、ゼオライト学会(予定)

日時：平成10年6月28日(日)～30日(火)

会場：長良川国際会議場

〒502 岐阜市長良福光1695-2

TEL 058-296-1200 FAX 058-296-1210

平成10年6月22日(月)～26日(金)に、名古屋で開催されます第5回無機膜国際会議のポストカンファレンスとして、最近進歩の著しいゼオライト膜およびフィルムに関するワークショップを企画いたしました。第一線の研究者によるゼオライト薄膜の合成、機能、用途に関する最新の成果の講演と、今後の展開についてのディスカッションを行う予定です。内容の詳細については下記までお問い合わせ下さい。お問い合わせおよび参加申込先：

〒169 新宿区大久保3-4-1

早稲田大学理工学部応用化学科 松方正彦

TEL & FAX 03-5286-3850

E-mail mmatsu@mn.waseda.ac.jp

最近の公開特許から

国内特許

- 9-140291: 水槽組込み温調装置 (松下電工)
- 9-140305: 魚釣り餌のぬめり取り材 (東北ムネカタ)
- 9-140370: たばこエレメントおよびその製造方法 (ダイセル化学工業)
- 9-140395: 光学活性ベンゾインの製造法 (環境科学センター)
- 9-141040: 加圧密閉空間における炭酸ガス除去方法及び装置 (川崎重工業)
- 9-141053: 揮発性有機物の回収方法 (三菱重工業)
- 9-141106: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 9-141109: リチウム回収のための熱推進イオン交換プロセス (プラクスエア テクノロジー INC)
- 9-142819: 異物質を内包したカーボンチューブ及びその製造法 (三菱化成)
- 9-142831: 層状アルカリ金属ケイ酸塩の製造方法 (ライオン)
- 9-142835: リチウムアルミニウム複合水酸化物炭酸塩, その製法及び用途 (水沢化学工業)
- 9-142869: マグネシア・ファイバ引張り炉 (エイティ アンド ティ CORP)
- 9-142901: セメント補強材 (積水化学工業)
- 9-142982: 単結晶育成装置及び単結晶の育成方法 (ジャパンエナジー)
- 9-142984: 化合物半導体単結晶の成長方法 (住友電気工業)
- 9-143013: 植物活力剤 (焼津水産化学工業)
- 9-143035: 毛髪化粧料 (ライオン)
- 9-143105: プテニル-m-キシレンの製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 9-143121: シュウ酸ジフェニルとフェノールの結晶性付加物及びその製法 (宇部興産)
- 9-143122: シュウ酸ジフェニルの製造法 (宇部興産)
- 9-143162: メチルピリジン類の分離方法 (新日鉄化学)
- 9-143164: メチルキノリン類の分離方法 (新日鉄化学)
- 9-143179: プロボリス由来のベンゾピラン誘導体 (栄研化学)
- 9-143218: オレフィン類重合用固体触媒成分および触媒 (東邦チタニウム)
- 9-143299: 発泡体 (積水化学工業)
- 9-143319: ブロー成形性に優れた難燃性樹脂組成物および難燃性ブロー成形品 (東レ)
- 9-143345: エポキシ樹脂組成物 (住友ベークライト)
- 9-143359: ポリカーボネート系樹脂組成物 (鐘淵化学工業)
- 9-143386: ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶及びそれを用いた電子写真感光体 (富士ゼロックス)
- 9-143459: 温水蓄熱材 (東北ムネカタ)
- 9-143500: 高高密度粒状洗剤の製造方法 (ライオン)
- 9-144816: 搬送用歯付ベルト (三ツ星ベルト)
- 9-145241: 真空断熱材 (三菱化成)
- 9-145641: 単結晶の結晶性評価方法及び装置 (住友電気工業)
- 9-147077: カード (大日本印刷)
- 9-147078: カード (大日本印刷)
- 9-147342: 磁気記録装置, 磁気記録媒体及びその製造方法 (富士通)
- 9-147812: 多層構造を有する密閉型二次電池用電槽 (旭化成工業)
- 9-147900: 鉛蓄電池 (松下電器産業)
- 9-147920: 非水電解質二次電池 (松下電器産業)
- 9-148245: 半導体装置およびその製造方法 (シャープ)
- 9-148250: 半導体の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-148251: 半導体および半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-148267: レーザーアニール方法およびレーザーアニール装置 (半導体エネルギー研究所)
- 9-148279: 半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム及びその使用方法 (三井東圧化学)
- 9-148335: シリコン半導体基板及びその製造方法 (住友金属工業)
- 9-148490: 回路基板及びこの回路基板を含む半導体装置 (富士通)
- 9-148603: 太陽電池およびその製造方法 (シャープ)

プ)

- 9-148626: 3-5 族化合物半導体の製造方法 (住友化学工業)
- 9-148652: 磁電変換素子及びその製造方法 (旭化成工業)
- 9-150035: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 9-150056: ハニカム状セラミック体及びその製造方法 (カワタ, 大阪府)
- 9-150060: 炭化水素油の接触分解用触媒 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 9-150061: アンモニア分解触媒 (触媒化成工業)
- 9-150165: 水処理方法およびその装置 (東レ)
- 9-150192: 有機性汚水の処理方法 (荏原製作所)
- 9-150493: メラミン樹脂化粧板 (住友ベークライト)
- 9-151139: ベンゾチオフェンとナフタレンの分離, 回収方法 (新日鉄化学)
- 9-151147: キシレノール異性体の分離方法 (東レ)
- 9-151151: 4-メトキシフェノールの製造方法 (出光石油化学)
- 9-151152: アセトン脱水縮合物の製造方法 (三井東圧化学)
- 9-151153: アセトン脱水縮合物の製造方法 (三井東圧化学)
- 9-151154: アシル基置換芳香族化合物の製造方法および製造用触媒 (東レ)
- 9-151155: アシル基置換芳香族化合物の製造方法 (東レ)
- 9-151156: ハロゲン化芳香族ケトンの製造方法 (東レ)
- 9-151173: インドールの分離回収方法 (新日鉄化学)
- 9-151176: キノリンの分離回収方法 (新日鉄化学)
- 9-151192: コバルトシッフ塩基錯体及び酸素分離用錯体溶液並びに酸素分離方法 (日本酸素, 工業技術院長, 大陽東洋酸素)
- 9-151193: 酸素分離用錯体溶液並びに酸素分離方法 (日本酸素, 工業技術院長, 大陽東洋酸素)
- 9-151194: コバルトシッフ塩基錯体及び酸素分離用錯体溶液並びに酸素分離法 (日本酸素, 工業技術院長, 大陽東洋酸素)
- 9-151195: 酸素分離用錯体溶液並びに酸素分離法 (日本酸素, 工業技術院長, 大陽東洋酸素)
- 9-151209: オレフィン重合用触媒およびこれを用いるオレフィン重合体の製造法 (三菱化成)
- 9-151213: ポリプロピレンフィルム及びその素材樹脂を製造する方法 (チッソ)
- 9-151214: ポリプロピレン成形品及びその素材樹脂の製造方法 (チッソ)
- 9-151271: 抗菌性樹脂組成物 (三洋電機, アールピイ東プラ)
- 9-151294: タルク含有プロピレン系樹脂組成物 (三菱化成)
- 9-151320: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物 (東燃化学)
- 9-151321: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物 (東燃化学)
- 9-151370: 混合冷媒およびこれを用いる冷却装置 (旭硝子)
- 9-151372: アルミン酸塩蛍光体の製造方法 (松下電器産業)
- 9-151390: 高度不飽和脂肪酸及びその誘導体の精製方法 (備前化成)
- 9-151544: 建材 (西川仙道)
- 9-152222: ケミカルヒートポンプ (エクオス リサーチ, アイシン エイ ダブリュ)
- 9-152504: 表面レリーフ型光学素子とその成型法 (林テレンプ)
- 9-152576: 表示装置及びその製造方法 (旭硝子)
- 9-152683: 写真要素の保存改良方法およびこれに用いる材料 (イーストマン コダック CO)
- 9-153457: 半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-153471: 半導体ウエハダイシング用粘着フィルム及びその使用方法 (三井東圧化学)
- 9-153642: 窒化物半導体発光素子 (日亜化学工業)
- 9-153648: 超電導電界効果型素子およびその作製方法 (住友電気工業)
- 9-153650: 磁気抵抗素子 (富士通)
- 9-154466: 赤潮駆除剤の散布方法 (中西幹雄)
- 9-154570: 連作障害防止性を有する微生物およびこれを用いた微生物資材 (有機質肥料生物活性利用技術研究組合)
- 9-154721: 貯蔵米並びにその製造方法及びその装置 (浅野幸紀)
- 9-154772: 暖房便座 (松下電器産業)
- 9-154925: 機能性メッシュシート, 脱臭エレメントおよび脱臭装置 (ケージーパック)
- 9-154927: 脱臭体 (松下電器産業)
- 9-154928: 脱臭剤の製造方法 (豊田中央研究所)

- 9-155147: 生物脱臭装置および充填材(栗田工業)
- 9-155155: 脱硝方法(明電舎)
- 9-155162: 脱硝方法(明電舎)
- 9-155164: 脱硝方法および脱硝装置(明電舎)
- 9-155193: 排ガス浄化触媒および排ガス浄化方法
(アイシーティール, インターナショナル キャタリ
スト テクノロジー INC)
- 9-155194: 炭化水素酸化触媒及びそれを用いた窒
素酸化物分析法(リケン)
- 9-155198: 芳香族炭化水素化合物の転化用触媒お
よび転化方法(日本石油)
- 9-155199: 排ガス浄化用触媒(トヨタ自動車)
- 9-155200: NO_x触媒(フォード モーター CO)
- 9-155397: 有機性汚泥の嫌気性消化制御方法およ
びその装置(日本鋼管)
- 9-155877: 結晶性熱可塑性樹脂から成る成形品の
成型方法(三菱エンジニアリングプラスチックス)
- 9-156009: 熱可塑性エラストマー積層体および自
動車内外装部品(三井石油化学工業)
- 9-156035: 金属部品のラミネート成形方法(大日
本インキ化学工業)
- 9-156052: 積層フィルム(徳山曹達)
- 9-156053: 熱可塑性エラストマー積層体および自
動車内外装部品(三井石油化学工業)
- 9-156057: ポリエステル系多層シートと容器及び
その製法(電気化学工業)
- 9-156919: チタニアとシリカの複合粒子及びその
製造方法(王子製紙)
- 9-157076: 発酵槽および生ごみ処理装置(東洋ダ
イナム)
- 9-157098: チタンと酸化マグネシウムから成る超
格子多層膜の製造方法(工業技術院長)
- 9-157100: ZnSe ウエハの作成方法(住友電気工
業)
- 9-157119: 抗菌剤(ミヨシ油脂)
- 9-157163: アミノ酸組成剤およびその摂食方法
(佐々木化学工業)
- 9-157207: イソホロンの製造方法(三井東圧化学)
- 9-157208: イソホロンの製造方法(三井東圧化学)
- 9-157209: 芳香族ケトン化合物の異性化方法およ
び異性化触媒(東レ)
- 9-157265: プロピレンオキサイドの製造方法(住
友化学工業)
- 9-157434: 衝撃吸収体(富士ポリマテック)
- 9-157437: 結晶性熱可塑性樹脂用マスターバッチ
組成物(三井石油化学工業, 荒川化学工業)
- 9-157438: 熱可塑性樹脂組成物(三井石油化学工
業, 荒川化学工業)
- 9-157449: 抗菌性を有するゴム成形物(ラサ工業)
- 9-157468: 熱可塑性エラストマー組成物(昭和電
工)
- 9-157500: ポリエステルエラストマ組成物(東レ
デュポン)
- 9-157502: 精密成形品用樹脂組成物(住友ベーク
ライト)
- 9-157583: 非発泡性被覆形成用ウレタン系樹脂組
成物及びその用途(鴻池組, 藤田 明)
- 9-157593: 耐熱性塗料(昭和電線電纜)
- 9-157614: ポリ塩化ビニル用抗菌性粘着剤組成物
(矢崎総業)
- 9-157659: 廃プラスチック熱分解生成物中の高沸
点オイルの低分子化装置(日立造船)
- 9-157891: アナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方
法(ニコン)
- 9-157978: 消臭・抗菌性アクリル系合成繊維から
なる繊維製品(鐘紡)
- 9-159325: 乾燥器付き冷凍サイクル装置(日立製
作所)
- 9-159624: カット面検査方法及びカット面検査装
置(マック サイエンス)
- 9-159625: インゴット方位測定装置(マック サ
イエンス)
- 9-161243: 多層磁気抵抗効果膜および磁気ヘッド
(日立製作所)
- 9-161733: 光源および照明器具(東芝電材, 日本
曹達, 神奈川科学技術アカデミー, 藤島 昭, 橋
本和仁)
- 9-162123: 微結晶シリコン膜及び微結晶シリコン
膜の作製方法及び光電変換装置及び光電変換装置
の作製方法(半導体エネルギー研究所)
- 9-162124: 半導体処理方法(半導体エネルギー研
究所)
- 9-162405: 半導体装置およびその作製方法(半導
体エネルギー研究所)
- 9-162416: 半導体装置およびその作製方法(半導
体エネルギー研究所)
- 9-162459: 差動型半導体薄膜磁気抵抗素子(松下
電器産業)
- 9-163980: セルラーゼの製造方法(協和醗酵工業)
- 9-164321: 脱硝方法(明電舎)

- 9-164332: 窒素酸化物除去用無定形ペロブスカイト型担持触媒及びその製造方法 (コリア リサーチ INST オブ CHEM テクノロジー)
- 9-164334: 軽油の水素化脱硫触媒の調製法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 9-164335: 排ガス浄化触媒 (次世代排ガス触媒研究所)
- 9-164338: 炭化水素接触分解用触媒組成物の製造方法 (触媒化成工業)
- 9-164526: 非晶性ポリエステル原料の乾燥方法 (ダイアホイルヘキスト)
- 9-164640: 包装用ポリプロピレン複合フィルム (東燃化学)
- 9-164761: インクジェット用記録媒体 (コニカ)
- 9-165205: 高純度酸素の製造方法 (共同酸素)
- 9-165256: セラミック焼成品の製法 (無添加食品販売協同組合, クニミネ工業)
- 9-165294: 化合物半導体単結晶の成長方法 (住友電気工業)
- 9-165311: 抗菌水性ワックス組成物, 及びその製造方法 (新東工業)
- 9-165359: メチルアミンの製造方法 (日東化学工業)
- 9-165382: N-置換メラミン誘導体の分離方法 (日産化学工業)
- 9-165415: オレフィン類重合用固体触媒成分および触媒 (東邦チタニウム)
- 9-165421: 結晶性ポリプロピレン (東燃)
- 9-165448: ブロック共重合体およびその製造方法 (日本合成ゴム)
- 9-165477: 自動車部品用ポリプロピレン樹脂組成物 (宇部興産)
- 9-165478: 自動車部品用ポリプロピレン樹脂組成物 (宇部興産)
- 9-165498: 電子部品封止用樹脂組成物 (住友ベークライト)
- 9-165515: 定着ロール用付加型加熱硬化性シリコーンエラストマー組成物及びその製造方法 (信越化学工業)
- 9-166014: ディーゼルエンジンの排気浄化装置 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 9-167776: 半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-167850: 多結晶性シリコンを含む太陽電池およびP-型多結晶性シリコンの表面の組織化方法 (フォトワット INTERN SA)
- 9-168583: 消臭機能を有する粘着シート (五洋紙工)
- 9-168715: 空気分離用の前処理装置 (日立製作所)
- 9-168720: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 9-168724: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 9-168742: 単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒, その製造方法及び塩素の製造方法 (ペーアー エス エフ AG)
- 9-169050: 二軸延伸ポリプロピレンフィルム (徳山曹達)
- 9-169055: 結晶性熱可塑性樹脂シートの熱ラミネート方法 (大日本印刷)
- 9-169073: 低発泡エチレン重合体樹脂積層抗菌・防黴性シート (ポーレン化学産業)
- 9-169084: 二軸配向熱可塑性樹脂フィルム (東レ)
- 9-169506: ガス混合物から窒素を吸着分離する方法 (ビー オー シー グループ INC)
- 9-169519: ケイ素に富むゼオライト, その製法及び気体から水銀を除去する方法 (デグッサ AG)
- 9-169599: 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法 (三菱電線工業)
- 9-169681: 環状アルコール中の環状オレフィンを低減させる方法 (旭化成工業)
- 9-169753: 2-オキセタノン類化合物の製造方法 (徳山曹達)
- 9-169759: 安定な結晶性テトラヒドロ葉酸塩 (エプロバ AG)
- 9-169771: 結晶性クラバリン酸カリウム及びその医薬組成物 (ピーチャム グループ PLC)
- 9-169826: プロピレン系ブロック共重合体の製造方法 (三井石油化学工業)
- 9-169863: ウレタンフォーム製造用発泡剤, ウレタン組成物, 及びウレタンフォームの製造方法 (電気化学工業, シー アール ケイ)
- 9-169877: 低減された白化破損性を有するポリプロピレン (ペー ツェー デー ポリメレ CMBH)
- 9-169884: プロピレン系共重合体組成物 (三井石油化学工業)
- 9-169896: 生分解性を有するポリマー組成物および収縮フィルム (信越化学工業)
- 9-169947: ポリオレフィン素材用一液型塗料組成物 (藤倉化成)
- 9-169999: 高濃度界面活性剤粒子およびそれを含有する高濃度粒状洗剤の製造方法 (ライオン)

- 9-170110: 抗菌性, 脱臭性および防虫性を有すると共に, 遠赤外線放射特性を有するレーヨンの製造方法 (前田信秀, ジェガラン) (ン)
- 9-170170: アルカリ系炭素繊維およびその製造方法 (東レ, 東レリサーチセンター)
- 9-170172: 畳糸用ポリエステル縫着糸及びその製造方法 (帝人)
- 9-171113: シャドウマスクと導波路型半導体光素子及びその製造方法 (日立製作所)
- 9-171815: 二次電池用炭素負極 (シャープ)
- 9-171887: 筒状保温ヒータ (クラブ)
- 9-171964: 半導体装置およびその作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-171965: 半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-172097: 強誘電体記憶素子 (旭化成工業, 垂井康夫)
- 9-172179: 半導体装置の製造方法 (シャープ)
- 9-172182: 半導体装置およびその製造方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-172193: 薄膜太陽電池 (松下電器産業)
- 9-172200: 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子 (豊田合成, 赤崎 勇, 天野 浩)
- 9-172222: 半導体発光装置とその製造方法 (ソニー)
- 9-172952: 鮮度保持シート (ユニチカリサーチラボ)
- 9-173375: 使い捨て懐炉を遠赤外線放射体に変える方法 (大里荘太郎)
- 9-173478: 活性イオン発生管 (ビーム工業)
- 9-173720: 真空濾過装置 (月島機械)
- 9-173757: 精製装置 (大同ほくさん)
- 9-173758: 高沸点溶剤回収装置 (東邦化工建設, ニチアス)
- 9-173778: 排気ガス浄化用触媒装置 (日産自動車)
- 9-173799: 担持ゼオライト膜の生成方法および得られた膜 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 9-173800: ガラス質細孔による担持ゼオライト膜の生成方法及び得られたゼオライト膜 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 9-173827: 吸着特性が向上した炭化水素吸着体の製造方法 (コーニング INC)
- 9-173853: アンモニウムイオン交換ゼオライト Y の焼成方法および焼成ゼオライト Y を含む炭化水素油接触分解触媒 (触媒化成工業, コスモ石油, コスモ総合研究所)
- 9-173854: 触媒担体の製造方法およびそれを用いた水素化分解触媒の製造方法 (触媒化成工業)
- 9-173863: ジメチルエーテル製造用触媒およびその製造方法並びにジメチルエーテルの製造方法 (日本鋼管, 藤元 薫)
- 9-174064: ミネラル水製造用カートリッジ並びにこのカートリッジを用いたミネラル水製造装置 (原田良男)
- 9-174419: アルミニウムまたはアルミニウム合金の化学機械研磨法 (インターナショナル ビジネス マシーンズ CORP)
- 9-174562: メタリック色調の樹脂成形品の成形方法 (三菱エンジニアリングプラスチック)
- 9-174645: 地中埋設ケーブル防護管 (積水化学工業)
- 9-174646: 伸縮性素材及びその製造方法並びにそれを用いた製品 (花王)
- 9-174727: 積層体およびそれを用いた自動車内外装部品 (三井石油化学工業)
- 9-174736: 板状材の製造方法及び板状材 (ニッケイ パック)
- 9-174743: タックラベル用剥離フィルム (ヤマダゴウセイ, 徳山曹達)
- 9-174762: インク受容層形成用シート (きもと)
- 9-174774: ポリオレフィン系樹脂多層ストレッチ包装用フィルム (旭化成工業)
- 9-175801: 活性酸素発生剤およびそれを用いた活性酸素発生方法 (森田健一)
- 9-175812: 結晶性珪酸化合物の製造方法 (花王)
- 9-175815: 鉄含有ジケイ酸ナトリウム, その製造方法, 及びその原料組成物 (富士化学)
- 9-175818: ゼオライト β の合成方法 (東ソー)
- 9-175833: 封着用ガラスセラミックス組成物 (旭硝子)
- 9-175834: 部品組立方法及び磁気ヘッド (東芝)
- 9-175944: 毛髪化粧料 (ライオン)
- 9-175956: 液状組成物 (ライオン)
- 9-176001: 医療用貼付材 (帝人)
- 9-176054: 結晶性物質の精製方法 (神戸製鋼所)
- 9-176055: 結晶性物質の精製方法 (神戸製鋼所)
- 9-176073: プロペニルエーテル化合物の製造方法 (三洋化成工業)
- 9-176080: アシル基置換芳香族化合物の製造方法

- および製造用触媒 (東レ)
- 9-176224: オレフィン重合用固体触媒 (三井石油化学工業)
- 9-176278: 半導体封止用エポキシ樹脂成形材料及びその製造方法 (住友ベークライト)
- 9-176335: シュリンクフィルム (徳山曹達)
- 9-176388: 医薬品包装用ポリオレフィン系シート及びその製造方法 (住友ベークライト)
- 9-176389: 熱可塑性エラストマー組成物 (三井石油化学工業)
- 9-176425: 含フッ素樹脂組成物 (日星電気)
- 9-176447: フェノール樹脂成形材料 (住友ベークライト)
- 9-176462: 難燃性ポリエステル樹脂組成物 (三菱レイヨン)
- 9-176569: 常温硬化型ポリウレタン塗膜材組成物 (保土谷化学工業)
- 9-176611: 複合シート (パナック)
- 9-176612: 溶液型接着剤 (東亜合成化学工業)
- 9-176634: 浚渫土砂の改良方法 (フジタ)
- 9-176681: 脂肪酸の異性化 (ユニヘマ ヘミー BV)
- 9-176687: 結晶性無機ビルダーの製造方法 (花王)
- 9-176827: 膜形成方法 (日新電機)
- 9-176917: 消臭・抗菌性アクリル系合成繊維及びその製造方法 (鐘紡)
- 9-176921: 酸化スズファイバー (徳山曹達)
- 9-176949: 分割型複合繊維から得られた抗菌性不織布及びその製造方法 (ユニチカ)
- 9-177295: 畳下敷き材 (東北ムネタカ)
- 9-180706: 電解膜およびカソード膜上のその光橋かけ結合法 (エニリチュルチェ SPA, オリベッティ パーソナル コンピュータ SPA)
- 9-180723: リチウム 2 次電池用リチウム-マンガン酸化物の製造方法 (韓国電子通信研究所)
- 9-180749: 一酸化炭素除去用触媒体およびこれを用いた改質ガス中の一酸化炭素除去方法 (松下電器産業)
- 9-180863: ヒートローラ用セラミックヒータ部材とその製造方法 (東海高熱工業)
- 9-180997: レーザを用いた表面処理方法 (セイコー電子工業)
- 9-181002: 半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-181095: 半導体装置の製造方法 (富士通)
- 9-182718: 歯科用ミラー (臼井国際産業, 押田良機)
- 9-182782: 消臭シート (五洋紙工)
- 9-182924: UOE 製管法におけるメカニカル拡管方法 (住友金属工業)
- 9-183193: 農業用多層フィルム (チッソ)
- 9-183289: 紙束綴じ具 (べんてる)
- 9-183611: 結晶性珪酸化合物の製造方法 (花王)
- 9-183628: 結晶性ガラス及びこれを用いた結晶化ガラス物品の製造方法 (日本電気硝子)
- 9-183630: 結晶性ガラス及びこれを用いて製造してなる結晶化ガラス物品 (日本電気硝子)
- 9-183645: 生物易付着性コンクリート (ヤマウ)
- 9-183724: ナフタレンカルボン酸誘導体 (栄研化学)
- 9-183728: 固体薬剤調製物 (バイエル AG)
- 9-183739: 芳香族化合物のアルキル化方法 (エニーヘム SPA)
- 9-183757: アミンの製造方法 (ベーアー エス エフ AG)
- 9-183767: (±)-6-(4-アミノフェニル)-5-メチルピリダジン-3(2H)オンの光学的な分離方法およびその方法における中間体 (オリオン イヒテイメ OY)
- 9-183810: シンジオタクティックポリスチレンの製造法 (旭化成工業)
- 9-183811: シンジオタクチック構造が支配的な結晶性ビニル芳香族重合体の製造方法 (エニーヘム SPA)
- 9-183877: プロピレンポリマーをベースとする組成物及びその利用 (ソルベイ エ CO)
- 9-183910: 結晶性熱可塑性樹脂組成物 (三菱化成)
- 9-185167: 光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物 (太陽インキ製造)
- 9-186085: レーザーアニール方法およびレーザーアニール装置 (半導体エネルギー研究所)
- 9-186342: 半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 9-186404: GaN 堆積ウエーハ及び光半導体装置 (富士通)
- 9-186449: 低残さソルダーペースト組成物及びリフローはんだ付方法 (タムラ化研)
- 9-187183: ベット用トイレ砂 (ユニチカ)
- 9-187493: ゲル状脱臭剤 (エステル化学)
- 9-187654: メタノール合成用触媒及び該触媒を用

- いるメタノールの合成方法 (宇部興産)
- 9-187657: 小型分子の選択的除去触媒とそれを使用する方法 (三井東圧化学)
- 9-187658: 芳香族炭化水素化合物の転化用触媒および転化方法 (日本石油)
- 9-187659: 炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 9-187769: プラントの運転方法 (日立製作所)
- 9-187863: 熱収縮性ポリ乳酸系フィルムおよびその製造方法 (三菱樹脂)
- 9-187901: 多層延伸ポリアミドフィルム (ユニチカ)
- 9-188579: 大型寸法の耐火レンガ, 特に錫浴底用レンガ (ファウゲーター INC GMBH)
- 9-188598: 窒化ガリウム単結晶薄膜の製造方法 (日本電気)
- 9-188638: ジハロゲン化ベンゼン異性体の分離方法 (東レ)
- 9-188701: 物理強度に優れたセルロースアセテート, 及びその製造法 (ダイセル化学工業)
- 9-188712: 担持触媒系, その調製法およびオレフィン重合用としてのその使用 (ヘキスト AG)
- 9-188713: 低結晶性エチレン系共重合体の製法 (三井石油化学工業)
- 9-188786: エチレン共重合体組成物及びそれを用いた易開封性シール材料 (三井デュポンポリケミカル)
- 9-188798: コンクリート型枠支持材用プロピレン系樹脂組成物 (三菱化成)
- 9-188799: コンクリート型枠用プロピレン系樹脂組成物 (三菱化成)
- 9-188812: 結晶化促進剤 (三井東圧化学)
- 9-188813: 樹脂組成物 (三井東圧化学)
- 9-188883: ディーゼルオイルの水素化転換方法 (中国石油化工総公司, 中国石油化工総公司撫順石油化工研究院)
- 9-188886: 貯蔵所における天然ガスの全体処理方法 (アンスタ, フランセ デュ ペトロール)
- 9-189478: 冷凍冷蔵庫 (日立製作所)
- 9-190979: 選択シリコンエピタキシャル成長方法及び成長装置 (日本電気)
- 9-191087: 薄膜キャパシタ及びその製造方法 (日本電気)
- 9-192158: 保温及び保冷用パック (近江鉱業)
- 9-192205: 脱臭体 (松下冷機)
- 9-192425: 浄水用処理剤の製造方法 (ビーム工業, 富士レース産業)
- 9-192486: エンジンの排気ガス浄化触媒(マツダ)
- 9-192495: カルボン酸エステル製造用触媒 (旭化成工業)
- 9-193300: 積層体およびそれを用いた自動車用内装部品 (三井石油化学工業)
- 9-193721: 異音防止型ウェザーストリップ用ゴム成形品並びにその製造方法及び製造装置 (イノアックコーポレーション, 林テレンプ)
- 9-194210: 合成マイカの製造方法 (トピー工業)
- 9-194229: 磁気ディスク用ガラス基板 (日本板硝子)
- 9-194245: 撥水性窯業系建材の製造方法 (久保田鉄工)
- 9-194267: 生態系の積ブロックとその製造方法 (開発コンクリート, 逸見彰男, 益田茂明)
- 9-194299: 窒化ガリウムの結晶成長方法 (日本電気)
- 9-194313: 流水性除菌剤 (遠藤弘明)
- 9-194412: フェノールの製造方法 (宇部興産)
- 9-194416: フルオロメチル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルエーテルの精製方法 (セントラル硝子)
- 9-194438: アミンの製造法 (ペーアー エス エフ AG)
- 9-194491: 有機珪素ジスルフィド化合物の製造方法 (グッドイヤー タイヤ アンド ラバー CO)
- 9-194583: 部分結晶性ポリカーボネート粉末の分離法 (バイエル AG)
- 9-194620: 熱可塑性樹脂発泡体の製造方法 (東ソー)
- 9-194650: 結晶性プロピレン重合体組成物 (チッソ)
- 9-194652: 結晶性プロピレン重合体組成物 (チッソ)
- 9-194693: 熱可塑性ポリエステル樹脂延伸フィルム (王子油化成成紙, 三菱化成)
- 9-194776: インクと塗布方法及びシート状部材 (松下電器産業)
- 9-194814: 湿分架橋性溶融接着剤及びその製造方法 (ヒュールス AG)
- 9-194860: 炭素質微粉体の水スラリー用添加剤 (ライオン)
- 9-194878: 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩顆粒の製

- 造方法及び衣料用の高嵩密度粒状洗剤組成物 (花王)
- 9-194879: 粒状ノニオン洗剤組成物 (ライオン)
- 9-194896: 計量器を内蔵する容器入り粒状洗剤 (花王)
- 9-195278: 緑化基材及びその調整方法, 並びに該基材を用いた法面緑化工法 (東興建設)
- 9-195291: 緑化ブロック (有吉隆幸)
- 9-196518: 冷凍サイクル (松下電器産業, 松下冷機)
- 9-197439: アクティブマトリクス型液晶表示装置 (半導体エネルギー研究所)
- 9-197440: アクティブマトリクス型液晶表示装置 (半導体エネルギー研究所)
- 9-197882: 画像形成方法, 及び静電荷像現像用トナー (富士ゼロックス)
- 9-199114: 非水電解液二次電池 (日立マクセル)
- 9-199302: チップ型 PTC サーミスタおよびその製造方法 (松下電器産業)
- 9-199380: エピタキシャルウエハ用シリコン基板及びその製造方法 (東芝セラミックス)
- 9-199381: エピタキシャルウエハ用シリコン基板及びその製造法 (東芝セラミックス)
- 9-199416: 半導体基板とその製造方法 (住友シチックス)
- 9-199759: 3 族窒化物半導体の製造方法及び半導体素子 (豊田合成, 赤崎 勇, 天野 浩)
- 9-199787: 窒化物半導体レーザ素子 (日亜化学工業)
- 9-199790: 半導体レーザ装置およびその製造方法 (シャープ)
- 9-201530: 炉雰囲気排ガスからの溶接用シールドアルゴン回収法 (共同酸素)
- 9-201538: 環状オレフィン水和触媒の再生方法 (三菱化成)
- 9-201821: ゼオライト/樹脂複合材料 (東北ムネカタ)
- 9-202613: 非晶質アルミノシリケートおよびその製造方法 (旭硝子)
- 9-202614: ゼオライトコーティング溶液およびその溶液によるゼオライトコート鋼板の製造方法 (日新製鋼)
- 9-202615: ゼオライト膜及びその製造方法 (ノリタケカンパニーリミテド)
- 9-202644: 酸化銅(II)含有アルミノリン酸塩ガラス (カール ツァイス スチフツング)
- 9-206524: セラミックフィルターの製造方法 (ブリヂストン, 成田製陶所)
- 9-206561: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 9-206600: 脱硝用触媒及びこの触媒を用いた脱硝方法 (明電舎)
- 9-206601: ゼオライト触媒の再生方法 (三菱化成)
- 9-206680: 抗菌・防カビ性を有するゼオライトコーティング方法 (日新製鋼)
- 9-206745: アンモニウムイオン含有水の処理方法 (栗田工業)
- 9-208218: 表面処理された結晶性アルカリ金属珪酸塩粒子及びその粒子を得るための表面処理方法 (花王)
- 9-208219: モルデナイト構造を有するゼオライトおよびその製造方法 (東レ)
- 9-208253: アルカリを含有しないアルミノホウケイ酸塩ガラスとその使用 (カール ツァイス スチフツング)
- 9-208389: 結晶性シリコン膜, 結晶性シリコン膜の形成方法及び結晶性シリコン膜の形成装置 (日新電機)
- 9-208502: p-キシレンの選択的製造方法 (三菱重工業)
- 9-208532: アミンの製法 (ベーアーエスエフ AG)
- 9-208559: 環式N-ビニル化合物の製造法 (日本触媒化学工業)
- 9-215735: 脱臭剤及び脱臭部材 (神戸製鋼所)
- 9-215736: 脱臭剤及び脱臭部材 (神戸製鋼所)
- 9-215737: 脱臭剤及び脱臭部材 (神戸製鋼所)
- 9-215738: 脱臭剤及び脱臭部材 (神戸製鋼所)
- 9-215926: フォーサイト型ゼオライトとTON型ゼオライトとを含む触媒, および石油炭化水素仕込原料の水素化転換方法 (アンスチ, フランセデュ ペトロール)
- 9-215928: 車輛空調用脱臭触媒およびその再生方法 (日本電装, 日揮ユニバーサル)
- 9-217619: ディーゼルエンジンの排気浄化装置 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 9-220440: 排ガス浄化方法 (豊田中央研究所)
- 9-220470: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 9-220471: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 9-220473: 水素化脱硫及び水素化分解のための触媒並びに水素化脱硫及び水素化分解の方法 (野村

正勝)

- 9-220474: 芳香族ハロゲン化物異性化用触媒および芳香族ハロゲン化物の異性化方法 (東レ)
 9-220475: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
 9-221511: 主としてシンジオタクチック構造の結晶性ビニル芳香族重合体の製造方法 (エニーヘム SPA)
 9-221518: 主にシンジオタクチック構造を有する結晶性芳香族ビニルポリマーの製造法 (エニーヘム SPA)
 9-221685: 潤滑基油の製造方法 (シェル INTERN リサーチ マーチャッピー BV)
 9-225247: ゼオライトを用いる圧力交替吸着法によりガス混合物から窒素を吸着させる方法 (バイエル AG)
 9-225264: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
 9-225265: 排気ガス浄化装置 (日産自動車)
 9-225301: 燻蒸排ガス浄化用触媒および燻蒸排ガスの浄化方法 (日本触媒化学工業)
 9-225305: 卵殻状金属触媒の製造方法 (チュンクオ スーユウ クフン ユウシェンコンス)
 9-225312: 重質芳香族を軽質芳香族へ転化する触媒及びその転化方法 (中国石油化工総公司, 中国石油化工総公司石油化工科学研究院)
 9-225313: 変性マゼイト構造型ゼオライトをベースとする触媒, およびアルキル芳香族炭化水素の

不均化および/またはトランスアルキル化におけるこの触媒の使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)

- 9-225314: 第ⅡA, ⅣB, ⅡBまたはⅣA族の金属を含むゼオライトオメガベースの触媒のアルキル芳香族炭化水素の不均化またはトランスアルキル化での使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
 9-225315: 複合触媒のアルキル芳香族炭化水素の不均化および/またはトランスアルキル化での使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
 9-225316: 2つのゼオライト触媒の存在下でのアルキル芳香族炭化水素の不均化および/またはトランスアルキル化方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
 9-227428: シクロアルカノールの製造方法 (三菱化成)
 9-227430: 環状アルコールの製造方法 (三菱化成)
 9-228828: 排気浄化装置 (日産自動車)
 9-235245: 環状オレフィン水和反応の停止方法 (三菱化成)
 9-235565: パラフィン留分の精製方法 (セカ SA)
 9-235567: ニッケル-シリカライト触媒を用いた脱ろう (フィナ テクノロジー INC)

US Patent

CONVERSION-PREVENTING ADDITIVE FOR HIGH ALUMINA CEMENT PRODUCTS

Inventors: Beaudoin James J (CA); Ding Jian (CA); Fu Yan (CA)

Assignee: National Research Council of Canada CA Assignee Code: 58608

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5624489 970429 US 377109 950123

PRESSURE SWING ADSORPTION PLANTS

Inventors: Armond John W (GB) Assignee: BOC Group PLC The GB Assignee Code: 03385

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5624477 970429 US 210117 940316

PROCESS FOR CONTROLLING NITROGEN DIOXIDE AND/OR AMMONIA EMISSIONS FROM GEOTHERMAL POWER PLANTS

Inventors: Gallup Darrell L (US) Assignee: Union Oil Co of California Assignee Code: 87232

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5622632 970422 US 306020 940914

APPARATUS FOR AND METHOD OF TREATMENT OF MEDIA CONTAINING UNWANTED SUBSTANCES

Inventors: Romano Dominic A (US) Assignee: Berman Jules; Green Alvin B

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5622630 970422 US 646961 960508

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ETHYL TERT.-ALKYL ETHERS

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

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5621150 970415 US 429402 950426

EPOXIDATION PROCESS

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

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5621122 970415 US 419775 950411

PROCESS FOR FORMING A REGENERABLE SUPPORTED AMINE-POLYOL SORBENT

Inventors: Birbara Philip J (US); Nalette Timothy A (US)

Assignee: United Technologies Corp Assignee Code: 87638

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620940 970415 US 573840 951218

PRETREATMENT METHOD FOR INCREASING CONVERSION OF REFORMING CATALYST

Inventors: Cannella William J (US); Hise Robert L (US); Innes Robert A (US); Mulasky Bernard F (US); Trumbull Steven E (US)

Assignee: Chevron Chemical Co Assignee Code: 29942

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620937 970415 US 357308 941214

METHOD FOR THE REGENERATION OF A CATALYST Inventors: Thiele Georg (DE)

Assignee: Degussa DE Assignee Code: 23568

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620935 970415 US 664010 960614

NUCLEOPHILIC BODIES BONDED TO SILOXANE AND USE THEREOF FOR SEPARATIONS FROM SAMPLE MATRICES Inventors: Betz William R (US); Desorcie James L (US)

Assignee: Supelco Inc Assignee Code: 23404

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620603 970415 US 476031 950607

HYDROCRACKING PROCESS USING SMALL CRYSTAL SIZE ZEOLITE Y

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

Wong Stephen S (US) Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620590 970415 US 236872 940429

PRESSURE SWING ADSORPTION APPARATUS VALVE ACTIVATION

Inventors: Coates John R (GB) Assignee: BOC Group PLC The GB Assignee Code: 03385

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620504 970415 US 598415 960208

RECOVERY AND PURIFICATION OF REFRIGERANTS

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

Assignee: UOP Assignee Code: 20295

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620502 970415 US 474818 950607

AIR DRYING INSTALLATION FOR MOTOR VEHICLES Inventors: Khelifa Noureddine (DE)

Assignee: Behr GmbH & Co DE Assignee Code: 28098

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5620367 970415 US 403961 950315

STABLE PUMPABLE ZEOLITE/SILICONATE SUSPENSIONS

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

Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR Assignee Code: 11022

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618874 970408 US 357374 941215

AQUEOUS RESIN DISPERSION

Inventors: Maeyama Yoshihiro (JP); Nakagawa Shinobu (JP); Serizawa Hiroshi (JP)

Assignee: Nippon Carbide Kogyo K K JP Assignee Code: 59816

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618859 970408 US 525811 950825

LIGHT-WEIGHT ANTIBACTERIAL CERAMIC AND ANTIBACTERIAL CERAMIC FILTER

Inventors: Atsumi Kiminori (JP); Nihonmatsu Hiroaki (JP); Shirakawa Hiroshi (JP); Yamakawa Osamu (JP) Assignee: NGK Adrec Co Ltd JP; NGK Insulators Ltd JP; Sangi Co Ltd JP

Assignee Code: 14174 28289

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618762 970408 US 439374 950511

NIOBIUM-CONTAINING ZEOLITES

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

Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618512 970408 US 565711 951130

SYNTHESIS OF INORGANIC MEMBRANES INCLUDING METALS

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

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618435 970408 US 474836 950607

PROCESS FOR PERFORMING REACTIONS

Inventors: Fuchs Uwe (DE) Assignee: Linde AG DE Assignee Code: 49880

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618430 970408 US 290898 950223

CATALYTIC CRACKING PROCESS UTILIZING A CATALYST COMPRISING ALUMINUM BORATE AND ZIRCONIUM BORATE

Inventors: Johnson Marvin M (US); Kallenbach Lyle R (US);

Senn Dwayne R (US) Assignee: Phillips Petroleum Co Assignee Code: 65688

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5618407 970408 US 504030 950718

METHOD OF PREPARING CYCLIC FORMALS Inventors: Thigpen Hubert H (US)

Assignee: Hoechst Celanese Corp Assignee Code: 17102

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5616736 970401 US 191689 940204

DETERGENT COMPOSITIONS CONTAINING WASH LIQUID-HYDROLYZABLE POLYIMIDE BIOPOLYMERS

Inventors: Ponce Arnaud (FR); Tournilhac Florence (FR)

Assignee: Rhone-Poulenc Chimie FR Assignee Code: 11022

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5616547 970401 US 208040 940309

REFORMER AND FUEL CELL SYSTEM USING THE SAME

Inventors: Aoyama Satoshi (JP) Assignee: Toyota Jidosha Kogyo K K JP Assignee Code: 85331

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5616430 970401 US 518402 950815

ALUMINOSILICATES

Inventors: Edwards Richard B (GB); Graham Peter (GB) Assignee: Crosfield Ltd GB

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5616310 970401 US 637768 960709

ADSORPTIVE SEPARATION OF NITROGEN FROM OTHER GASES

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

Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5616170 970401 US 515184 950811

LIQUID PHASE PREPARATION OF (METH)-ACRYLATE FROM ALPHA-OLEFIN.

Inventors: Harris Thomas J (CA); Jackson Barrie W (CA) Assignee: Queen's

University at Kingston CA Assignee Code: 69064 Patent (No,Date); Applic

(No,Date): US 5670702 970923 US 544494 951018

PRODUCTION OF LOW MOLECULAR WEIGHT LINEAR HYDROGEN SILOXANES.

Inventors: Anderson Patricia P (US); Perry Robert J (US); Razzano John S (US)

Assignee: General Electric Co. Assignee Code: 33808 Patent (No,Date); Applic

(No,Date): US 5670596 970923 US 623340 960327

PHOTOREACTIVE NOXIOUS SUBSTANCE PURGING AGENT AND PHOTO-REACTIVE NOXIOUS. SUBSTANCE PURGING MATERIAL USING THE AGENT.

Inventors: Ebihara Isao (JP); Hyodo Kenji (JP); Ohgami Katsushi (JP); Oku Yasuyuki (JP); Takaoka Kazuchiyo (JP) Assignee: Mitsubishi Paper Mills Ltd., JP Assignee Code: 56296 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5670247 970923 US 535917 950928

ZEOLITE L PREPARATION. Inventors: Verduijn Johannes P (NL) Assignee: Exxon Chemical Patents Inc. Assignee Code: 14518 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5670130 970923 US 374405 950117

PROCESS FOR THE PURIFICATION OF NITRIC OXIDE. Inventors: Galica Theodore R (US); Ramachandran Ramakrishnan (US); Sheu Lien-Lung (US) Assignee: BOC Group Inc. Assignee Code: 10093 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5670125 970923 US 533121 950925

PROCESS FOR PRODUCING LIGHT OLEFINS BY CATALYTIC CONVERSION OF HYDROCARBONS.

Inventors: Chaogang Xie (CN); Fukang Jiang (CN); Rennan Pan (CN); Shichu Li (CN); Shunhua Liu (CN); Wenyuan Shi (CN); Zaiting Li (CN) Assignee: Research Institute of Petroleum Processing Sinopec CN; China Petro Chemical Corp CN Assignee Code: 18629 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5670037 970923 US 232605 940425

RAPID THERMAL SWING DRYER FOR COMPRESSED GASES. Inventors: Dunne Stephen R (US) Assignee: UOP Assignee Code: 20295 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5669962 970923 US 616867 960315

PARTICULATE FOAM CONTROL AGENTS AND THEIR USE. Inventors: Kolaitis Leonidas (BE); Lenoble Bertrand Louis Julien (BE) Assignee: Dow Corning S A BE Assignee Code: 14202 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5668101 970916 US 282841 940718

PORTABLE PERSONAL CORONA DISCHARGE DEVICE FOR DESTRUCTION OF AIRBORNE MICROBES AND CHEMICAL TOXINS.

Inventors: Weinberg Stanley (US) Assignee: Wein Products Inc. Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5667564 970916 US 696624 960814

PROCESS AND APPARATUS FOR DEHUMIDIFICATION AND VOC ODOR REMEDIATION.

Inventors: Dunne Stephen R (US) Assignee: UOP Assignee Code: 20295 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5667560 970916 US 633260 960418

AGRICULTURAL PRODUCT PRESERVING DEVICE.

Inventors: Kao Chih-Chuan (TW) Assignee: Unassigned or Assigned to Individual Assignee Code: 68000 Patent (No,Date); Applic (No,Date): US 5666763 970916 US 550646 951031

編集後記

キラキラと輝く天然結晶に魅せられた人、細孔の不思議に魅せられた人、触媒作用の多様性に魅せられた人……、ゼオライトの世界に踏み込んだ動機は様々でしょうが、特定の物質がこれ程多分野の研究者を引き付けている事実は珍しい事です。ゼオライトが今日の隆盛をみたのは、一重にモービル・オイル社のZSM-5の発明によるものです。“新物質”の発明・発見は革新を呼び起こす可能性を秘めています。一旦新ゼオライトの合成が可能と判ると堰を切ったように新物質の合成研究が世界的ブームとなり、シリカライト、メタロシリケート、ALPO、MCM-41、FSM-16、VPL-5、CIT-5等々多数の新物質が合成されて来ました。ただ残念なことには、これらの中でFSM-16のみが唯一、日本オリジナルである事です。欧米研究者の“新物質”に対する執念に比べ、日本の貢献の少なさが残念です。確かにあの手この手でキャラクタライズする方が、データが増え論文数も増えるでしょう。企業に於いても、既存のゼオライトを上手に修飾し自社の反応プロセスに首尾よく組み込めたら成功でしょう。しかし、千編の論文は一つの“新物質”をも生み出さないでしょうし、応用技術は世界を席卷する革新プロセスとはなり得ないでしょう。日本にノーベル賞が少ないとの嘆きはよく耳にしますが、ゼオライトの世界にもその一端が表れている様に思えます。今や若い力に期待したいと思います。地味ではあっても“新物質”を夢見て合成に邁進する若き研究者の活躍を切に望むものです。

最後になりましたが、このニュースレターの編集メンバーも熟年に達した様です。新たな進展を期すためにも、若返りが必要な時期に達したのかもしれない。

歴史は継承されることで生き永らえるのです。

(H. S.)

「ゼオライト」編集委員

黒田 一 幸 (委員長 早大理工)	多田 国 之 (東レ)
飯野 明 (出光興産)	中田 真 一 (千代田化工建設)
井田 孝 徳 (触媒化成工業)	野末 泰 夫 (東北大理)
牛尾 賢 (日本石油)	馬場 俊 秀 (東工大)
歌田 實 (東大総合研究博物館)	水上 富士夫 (工技院物質研)
大久保 達 也 (東大大学院工)	室井 高 城 (エヌ・イー ケムキャット)
荻原 成 騎 (東大大学院理)	森下 悟 (東ソー)
佐藤 洋 (住友化学工業)	山崎 淳 司 (早大理工)
杉岡 正 敏 (室蘭工大)	
高橋 武 重 (鹿児島大工)	

ゼオライト Vol.14, No.4 平成9年12月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒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