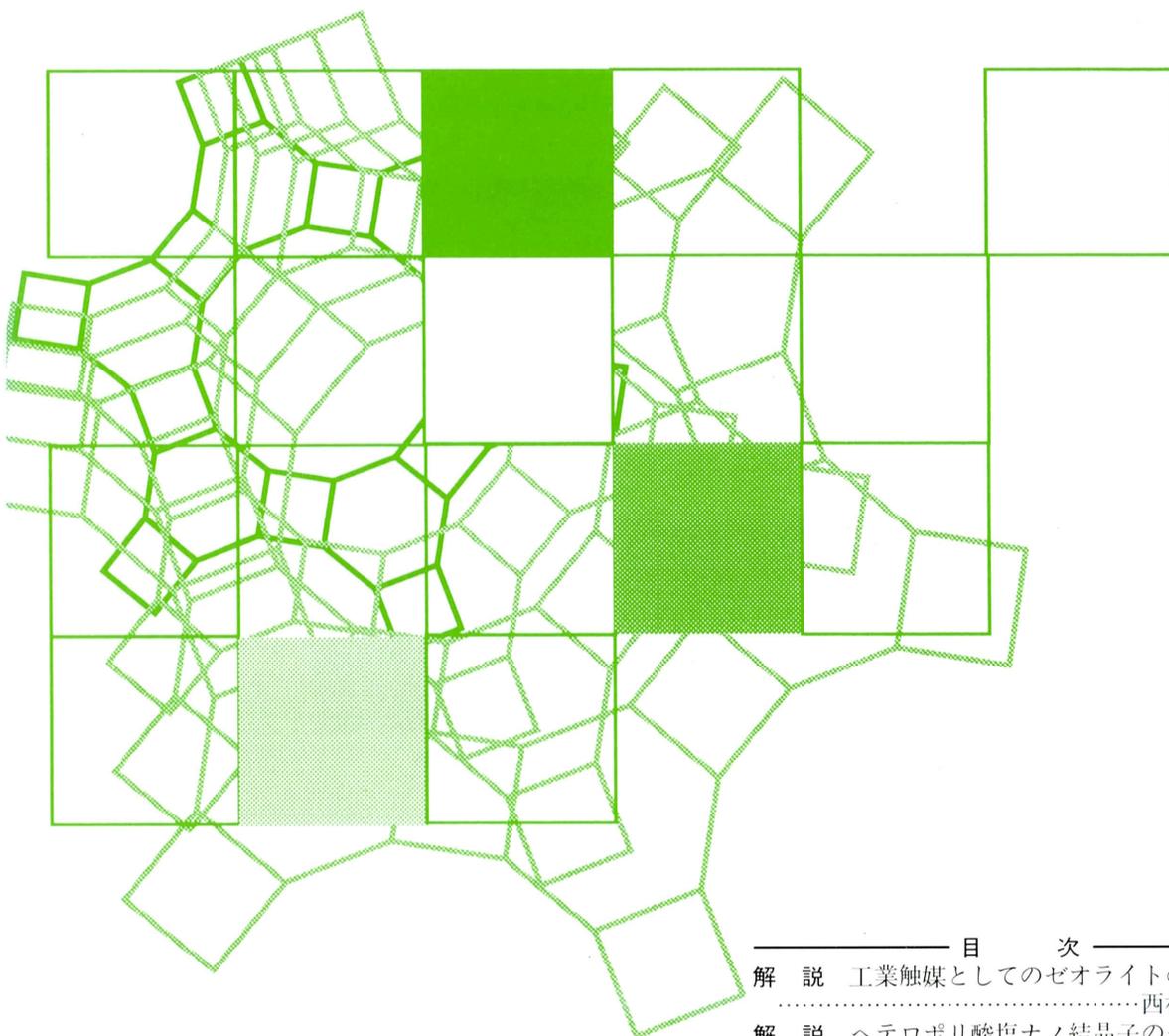


Vol.15
No. 3
1998

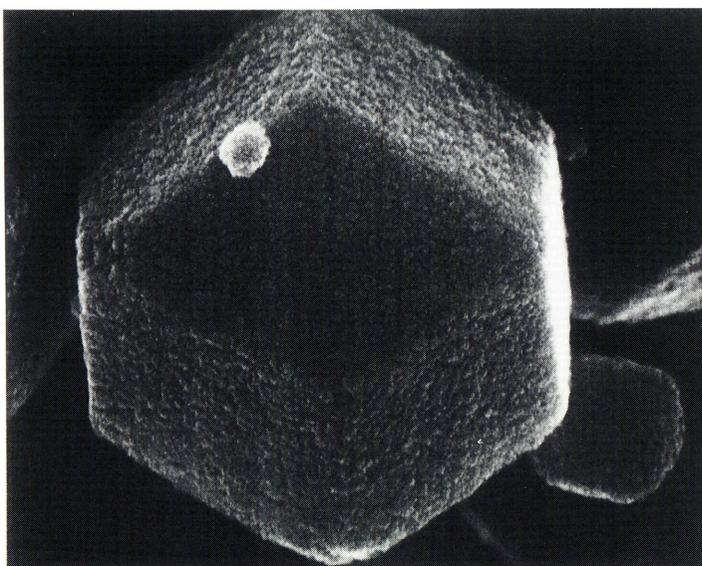
ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS



目 次

解 説	工業触媒としてのゼオライトの発展	西村陽	89
解 説	ヘテロポリ酸塩ナノ結晶子のセルフアセンブルによるミクロ多孔体	犬丸 啓, 伊藤 建	98
解 説	金属イオン交換ゼオライト中でのNO _x の分子運動と化学結合: ESR法による研究	八尋秀典, 塩谷 優, Anders Lund	104
トピックス	個別長鎖n-アルカンの安定炭素同位体分析のためのモレキュラーシーブ分離法	石渡良志, 山田桂太, 吉井広太	121
	レポート(124) お知らせ(113,133)		
	文献紹介(125) タイトルサービス(127)		
	最近の公開特許から(135)		



200 nm

(NH₄)₃PW₁₂O₄₀ ナノ結晶子集合体のSEM像

ナノ結晶子が方位を揃えて互いにエピタキシャルに連結し12面体の
マイクロ多孔質集合体を形成している。本号解説記事参照。

(提供：広島大学工学部 犬丸 啓)

《解 説》

工業触媒としてのゼオライトの発展

西 村 陽 一

元触媒化成工業(株)

1960年代に陽イオン交換X, Yゼオライトの触媒活性が発見されて以降, ゼオライトは広く工業触媒として使用され, 石油精製, 石油化学の触媒として技術革新を進めてきた。最近, MCM-41, CIT-1, MCM-22など大口径ゼオライトあるいはメソポーラスマテリアルが合成され, 新しい機能性触媒として期待されている。本総説では, これまでのゼオライト触媒の進歩について記すとともに, 最近のゼオライト触媒のトピックスについて記す。

1. 序 論

1950年代の初めに, UCC, Linde Div.のBreckらによって, 水ガラス, アルミン酸ソーダなどの化学薬品を原料としたゼオライトA, およびXが合成され^{1,2)}, ゼオライト工業が始まった。特にゼオライトAは, 天然には存在が認められない結晶構造の合成ゼオライトであり, その吸着特性, イオン交換特性は“Molecular Sieves”として脚光を浴びた。1960年, Rabo³⁾, Weisz⁴⁾らにより相次いでイオン交換あるいは貴金属担持したゼオライトXの触媒活性が報告され, 触媒としての合成ゼオライトが着目された。その後現在に至るまで, ゼオライトは触媒, 吸着材, イオン交換体として化学産業を始め, 環境, 生活関連などの最重要な材料の一つとして基礎・応用を含めて発展して来た。特に, 触媒に関しては, 広い分野で研究開発が進められ, 工業的に多くの技術革新を生んで来た。また, ゼオライト化学に関する研究は, NMR, 赤外吸収, HRTEMを始めとする微細表面構造解析手法の進歩とともに, 触媒化学の発展に大きく寄与してきた。

最近, VPI-5⁵⁾を始めとして, UTD-1⁶⁾, CIT-5⁷⁾, さらにMCM-41⁸⁾, FSM-16⁹⁾などの大口径ゼオライトあるいはメソポーラスマテリアルが合成され, またメタロシリケートを始めとする修飾ゼオライトに関する多くの研究が報告され, 新しい機能を持つ触媒として着目されている。さらに繊維状ゼオライトであるFTS-1¹⁰⁾など興味ある物質が合成され, 今後の新しい触媒として期待されている。

ゼオライト触媒に関しては基礎, 応用を含めて,

解説, 成書が多く発表されているので, 本稿では, 工業触媒として最も多くゼオライトが使用されている石油精製, 石油化学の分野におけるゼオライトについて, これまでの進歩の概略, および今後の展開について記す。

工業触媒としてのゼオライトは次に示すような形で進歩してきた。

①すでに触媒として使用されているゼオライトの改良, 修飾による進歩

例-FCC, 水素化分解触媒などに使用されているY型ゼオライト

②新しいゼオライト触媒による新プロセスの開発
例-MCM-22によるベンゼンのアルキレーション¹¹⁾
SAPO-11による異性化脱ろ¹²⁾

③古くから知られているゼオライトの新プロセスへの応用

例-βゼオライトによる水素化分解脱ろ¹³⁾

Ferrieriteによる軽質オレフィンの骨格異性化¹⁴⁾

④触媒マトリックスの改良,
工業触媒開発の観点から見ると, ④項“マトリックスの改良”は, ゼオライトの特性を十分に引き出すとともに, 原料, 生成物の拡散, 物理的強度など, 工業触媒として大変重要であるが, 本稿では割愛し, ゼオライトを中心にこれまでの進歩を概説する。

2. 工業触媒として使用されているゼオライトの現状及び展望

BreckらによるA型ゼオライトの合成以降1998年まで, International Zeolites Association (IZA)のStructure Committeeで認められたゼオ

ライトの種は108に上っている¹⁵⁾。また、Mobil社のDegnan Jr.は、1960年以降1995年までの新規ゼオライトの米国特許状況を調べている¹⁶⁾。その報告によれば、構造が異なるとの概念で特許に登録された総数は120件以上に達している。Degnan Jr.の報告による5年ごとの特許登録状況を図1に示す。1970年代にZSM-5が発表されて以降、有機テンプレートを使用した新しい構造のゼオライトが続々と合成され、特許化されている。

興味ある特性を持った多くの結晶構造の異なる新しいゼオライトが合成されており、石油精製、石油化学、有機合成など、多くの反応の触媒として利用研究が進められているが、工業触媒として大量に使用されているゼオライトの種類はそれほど多くない。表1に石油精製、石油化学に工業触媒として使用されている代表的なゼオライトとその細孔構造を示す。また、図2に石油精製、石油化学におけるゼオライトを使用した代表的なプロセスを開発年代順に示す。接触分解、ZSM-5による触媒反応など、ゼオライト触媒を利用したこれらのプロセスは、Mobil社により開発されたものが多い。ZSM-5を始めとする多くのゼオライトの合成も含めて、ゼオライト触媒の技術開発はMobil社が中心的に、かつ精力的に進めて来たことから、ゼオライト触媒開発の分野における同社の寄与は大変大きい¹⁷⁾。ゼオライト触媒のなかで最も大量に使用されているのは、接触分解(FCC)、水素化分解触媒に使用されているY型ゼオライトである。その年間生産量は20万トン前後と見られる。次に多く使用されているのは、MFI型ゼオライト(ZSM-5)であるが、その生産量は数千トンのオーダーである。一方、モルデナイトや、L型ゼオライトなどの生産量は不明であるが、使用されているプロセスの規模、基数から見て、あまり多くない。

石油精製、石油化学の分野では、最近のニーズあるいは予想される需要構造の変化に対応して、以下に示すような反応に対して、多くのゼオライト触媒が検討されている¹⁸⁾。

- (I) 芳香族炭化水素のアルキレーション(HZSM-5, MCM-22, など)
- (II) n-ブテンの骨格異性化(HZSM-5, Ferrierite, SAPOなど)
- (III) アルケンのオリゴマリゼーション

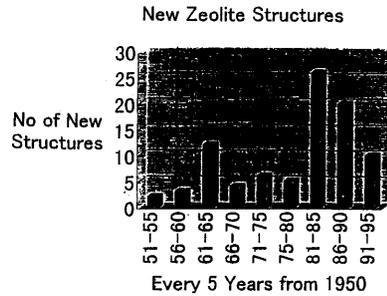


図1 結晶構造の異なる合成ゼオライトの米国特許登録状況

表1 工業触媒として利用されているゼオライト

名称	IZA Type	細孔構造		製造特許発行年
		酸素員環	細孔(Å)*1	
Mordenite	MOR	12	6.5×7.0	1961
		8	2.6×5.7	
Faujasite (X, Y)	FAU	12	7.4×7.4	1964
Zeolite L	LTL	12	7.1×7.1	1965
Zeolite β	BEA	12	6.0×7.3	1967
ZSM-5	MFI	10	5.6×5.3	1973
		10	5.1×5.5	
Ferrierite	FER	10	4.2×5.3	1976
		8	4.8×3.5	
SAPO-11	AEL	10	6.3×3.1	1984

*1 細孔径はAtlas of Zeolite Structure Typeによる。

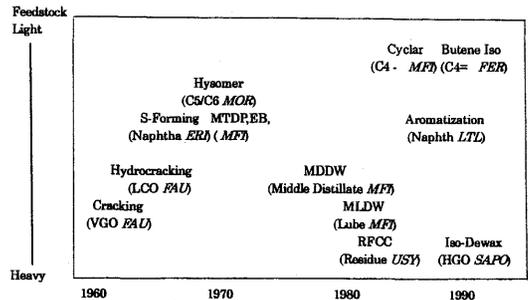


図2 ゼオライト触媒を使用した石油精製、石油化学プロセス

(IV) FCCにおけるC3, C4オレフィンの増産
 これらの中で、(I)(II)については詳細を別章にて記すが、すでに工業規模で使用されているゼオライトもあり、今後更に重要な触媒として発展する期待が持たれている。

3. ゼオライト触媒の進歩

工業触媒の開発は、プロセス・原料・活性・選択性・寿命などにより最適化が行われる。さらに触媒

価格、再生などを含めたトータルの経済性をベースとして総合的な触媒改良が進められる。ゼオライトを活性種とする触媒においては、ゼオライトの改良とともに、当然マトリックスの改良も同時に進めることが重要である。

代表的な工業触媒として利用されているゼオライトは、前述のように、流動接触分解 (FCC) 触媒および水素化分解触媒に用いられている Y 型ゼオライトと、水素化脱ろうを始めとする各種石油精製、石油化学に用いられている ZSM-5 の二種であることから、これらの工業触媒としての進歩を記す。

FCC 触媒に使用される Y 型ゼオライトの進歩

FCC 触媒へのゼオライトの使用は、プロセス、マトリックスの改良と相俟って、ガソリンの飛躍的な増産から重質油処理まで、石油精製の大きな技術革新を進めてきた。開発以来 30 数年経過した現在も、FCC 触媒は最も重要な工業触媒の一つとしてゼオライト・マトリックスの両面での改良が進められている。ゼオライトを含めた FCC 触媒の特性に関しては、多くの報告¹⁰⁾があるので、ここではゼオライトの進歩の経緯に関して簡単に記す。

これまでの Y 型ゼオライトの進歩を図 3 に示す。1960 年代の始めに、Mobil の Plank らによって開発されて最初のゼオライト含有接触分解触媒では、Ca-交換 X 型ゼオライト (UCC, Linde 社製 10 X) が使用された²⁰⁾。その後、直ちに、耐水熱性の高い REH 交換 Y に変更され、現在の Ultrastable Y (USY) に至っている。

ガソリン収率が高いゼオライト含有触媒の使用は、新たな設備投資なしで、ガソリン増産を可能にし、石油精製の業績に大きく寄与した。1980 年代に入り、USY が経済的に製造されるようになり、原料油も当初の VGO (留出油) からより劣悪な残油処理を可能にし、FCC を重油の需要減少に対応した最も重要な軽質化プロセスとした。

接触分解に利用されている Y 型ゼオライトの進歩は、

- (1) 出発物質である NaY の改良
 - (2) 超安定性 Y 型ゼオライト (USY) の利用
 - (3) 大量生産に伴う USY の安価な製造技術の開発
- に分けられる。

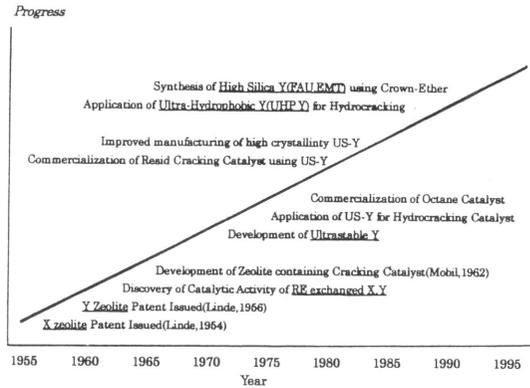
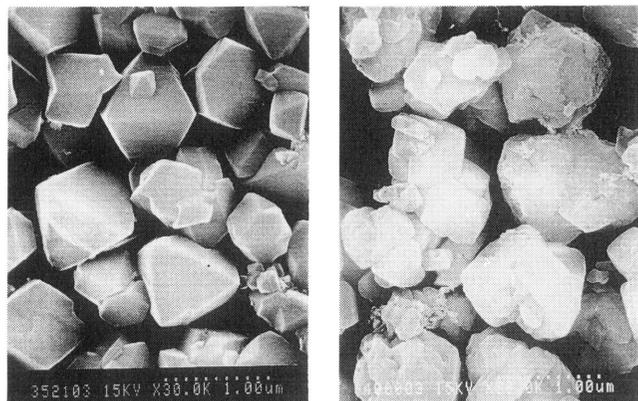


図 3 Faujasite 型ゼオライトの進歩

• NaY の進歩

FCC 触媒に使用される USY は、後述するように、NaY の後処理により調製される。そのため、USY の特性は出発物質である NaY の特性に依存する。図 4 に 1970 年代に製造された代表的な Y 型ゼオライトと、現在製造されている Y 型ゼオライト結晶の走査電子顕微鏡写真を示す。現在製造されているゼオライトは、70 年代のゼオライトに比べて、結晶性が高く、粒子径も均一であることが写真から認められる。また、骨格の SiO₂/Al₂O₃ モル比 (以下ケイバン比と称する) も、4.6~5.0 から 5.0~5.5 と高くなっている。それぞれの NaY を出発物質として調製した USY の耐水熱性を図 5 に示す²¹⁾。NaY の結晶性の改善は、FCC 触媒に用いられる USY の耐水熱性、耐メタル性を高め、重質油処理のような苛酷な反応条件下でも十分に耐える触媒が工業化され、重



Product of 1990s'
SiO₂/Al₂O₃=5.2

Product of 1970s'
SiO₂/Al₂O₃=4.8

図 4 Y 型ゼオライトの SEM 写真

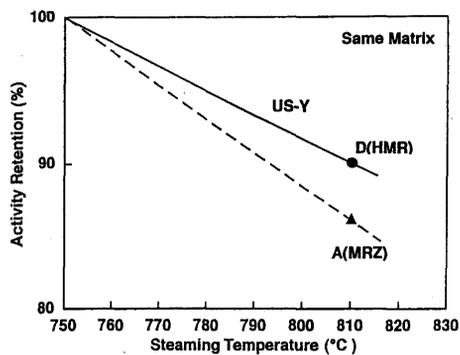


図5 FCC触媒の水熱安定性の進歩

A: 1970年代のUSY使用触媒

D: 1990年代のUSY使用触媒

Deactivation: 750, 850°C, 17 hr, 100% Steam

ASTM MAT: DSVG0, 482°C, 16 WHSV, 3 C/O

質油の軽質化に効果を上げている。

NaYの結晶性、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(ケイバン比)などの改善は、(i)原料調合組成($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ など)の精密な管理、(ii)シードの改良(透明シードの利用²²⁾、(iii)熟成条件の改良、など製造技術の改善に負うところが大きい。

・USYの進歩

USYの特徴およびその調製法に関しては良く知られているので、簡単にFCC触媒に与えるUSYの特徴を表2に要約する。耐水熱性、耐メタル性などY型ゼオライトの安定性はケイバン比に依存する(図6に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と水熱安定性の関係を示す²⁸⁾)。このため、苛酷な運転が要求される残油FCCでは、高いケイバン比のY型ゼオライトが要求される。一方、工業規模で製造されるNaYのケイバン比は5前後であり、ケイバン比の高いNaYの直接合成は結晶化時間が長く、純度を含め、製造の安定性に欠けるので、経済的ではない。このため、工業的に製造されるNaYの脱アルミニウムによりケイバン比を高め、結晶構造の安定化(Ultrastabilization)を図ることが行われている。十分にアルカリを除去したY型ゼオライトを熱処理することにより、耐熱性が向上し、その構造が安定化されることは、1968年のIZA, Chicago会議で、McDanielらによって“stabilized faujasite”として最初に報告されている²⁴⁾。

脱Alにより格子定数(UCS)が収縮したY型ゼオ

表2 FCC触媒に与えるUSYの特性

- (1) Si/Al比の増加で、酸密度が低下し、水素移行反応を抑制するので、生成ガソリンのオクタン価が高くなる。→オクタン価向上触媒
- (2) 高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ になり、結晶の安定性が高まるので、耐熱性、耐水熱性、耐メタル性が高くなる。
→重質油処理触媒
- (3) 脱アルミニウム処理により、40~200Åのメソポアが生成する。→残油分解能の向上

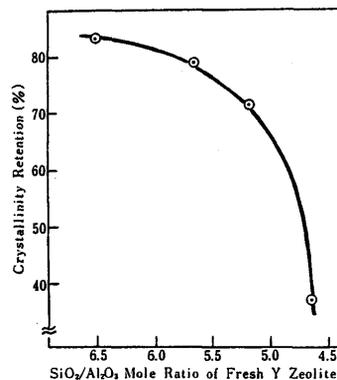


図6 H-Yの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と水熱安定性の関係

水蒸気処理条件: 750°C, 6 hr, 100% Steam

ライト(USY)は*1耐水熱性が高くなるとともに、通常のY型ゼオライトに比べて、水素移行反応活性が低いことから、接触分解反応において、コークが少なく、オクタン価の高いガソリンが得られる。UCSと生成ガソリンのオクタン価との関係が明らかにされ²⁵⁾、USYはオクタン価向上FCC触媒として1980年に初めて商業化された。

1980年代に入り、原料油の重質化、重油の需要減少などから、FCCプロセスにおける重質油処理の要求が高まってきた。V, Niなどの重金属を多く含み、高温の水蒸気雰囲気さらされる残油処理FCCプロセスでは、コーク生成が低いこと、触媒の水熱安定性や耐メタル性などが重要になる。これらの特性はY型ゼオライトの骨格のケイバン比に依存し、ケイバン比が高いほどこれらは改良される。このため、重質油処理FCC(Resid FCC)触媒の活性種としてUSYの需要が高まってきた。ゼオライト含有FCC触媒が開発されて以来、長年にわたり使用されてきたREYは、USYに置き換わり、現在

*1 Y型ゼオライトの骨格のケイバン比はX線回折により求めたUCSから得られる。骨格のケイバン比が高くなるほど、UCSは小さくなる。

は殆どのFCC触媒にUSYが使用されている。

USYは、NaYを出発物質として、調合から、イオン交換・洗浄・焼成を繰り返し、さらに水蒸気処理による脱アルミ、酸処理あるいはSi挿入など、数多い工程を経て製造される。USYが特殊なゼオライトではなく、汎用ゼオライトとして広く普及したのは、前述したように、NaYの品質改良、コストダウンとともに、USYの特性が、残油分解、オクタン価向上など近年のFCCニーズに適応し、大量のゼオライトが必要になり、その結果、多量生産によるコストダウンなど、製造技術の進歩によっている。

近年、USY製造の過程で生成するメソポア、また格子から脱離したアルミニウム(Non Framework Aluminum, NFAL)などの重質油処理FCC触媒における役割が明らかになり^{26, 27)}、それらの最適化が行われ、マトリックスの改良と相俟って、最近のニーズに適合した重質油処理触媒が開発されている。

USYを含めたY型ゼオライトの石油精製プロセスへの利用に関して、USYからさらに脱アルミを進めたUltrahydrophobic Y(UHP Y)による水素化分解触媒の開発、FCCによるC3, C4オレフィンの増産要求に対応するゼオライトの開発などが進められているが、詳細は省略し、文献のみを記しておく^{28, 29)}。

ZSM-5の進歩

1960年代末にMobilにより合成されたZSM-5は、代表的な形状選択性の触媒として、1973年に特許登録されて以降、石油精製、石油化学の分野で多くの革新的プロセスを生み出してきた。また、合成されて以降、30年近く経過した現在でも、ZSM-5型ゼオライト(MFI)は工業触媒として最重要ゼオライトであるとともに、ゼオライトケミストリーの中心的な材料として、最も広く研究されている。良く知られているように、ZSM-5を利用した石油精製、石油化学の触媒、プロセスは主としてMobil社により開発されているので、同社のZSM-5を触媒として使用したプロセスの開発経緯を図7に示す。

ZSM-5触媒の進歩は、①ZSM-5を利用した多くの新プロセスの開発、②ZSM-5の修飾などによるプロセスの改良により進められてきた。

ZSM-5を利用した多くのプロセスの中で、ゼオライト修飾による触媒の進歩の例として、パラキレン(*p*-X)の製造法の一つであるトルエンの不均化プロセス(MTDP)の進歩について記す。Mobil

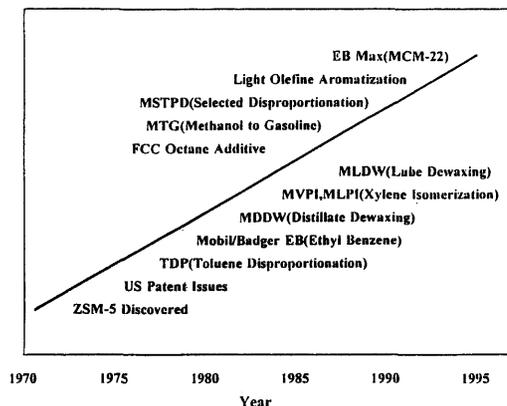


図7 ZSM-5触媒の石油精製、石油化学プロセスの開発

のトルエンの不均化プロセスは1975年に商業化された¹⁶⁾。ZSM-5は二点の改良により、*p*-Xの選択性の向上が図られた。第二世代の触媒は大型結晶の採用である。生成*p*-XはZSM-5結晶の外部表面により再異性化するので、*p*-Xの選択率は低くなる。再異性化を抑制させ、*p*-Xの選択性を向上させるため、結晶径を大きくして、外部表面の活性を低下させた。さらに、種々の修飾により細孔の制御を行うことで、*p*-Xの拡散性が高まり、*p*-Xの選択性が向上することを見出し、外部表面をコークで修飾したCoke Selectivated ZSM-5を開発した。この触媒を用いてMobil Selective Toluene Diproportionation (MSTDP)が商業化された³⁰⁾。

トルエンの不均化において、ZSM-5のコーク修飾は、①ZSM-5の平均細孔が僅か小さくなることにより、*o*-、*m*-の拡散性が著しく低下し、*p*-Xの拡散性が相対的に増加する、②生成*p*-Xの再異性化の活性点である結晶の外部表面酸点を不活性化することにより、*p*-Xの再異性化を防ぐという二つの効果がある。MSTDPは、それまでのMTDPに比べて、(I)*p*-Xの選択性が80%に向上し、その収率も28~32%に達する、(II)選択性の向上により、*p*-X回収設備は小さくなり、設備費が縮小する、などの大きな利点がある。

トルエンの不均化のみならず、MLDWを始めとするZSM-5を利用したMobilのプロセスは、触媒の最適化が行われ、時代とともに変化するプロセス要求に対応した改良が進められている。

4. 最近のゼオライト触媒のトピックス

1990年代に入って、ゼオライト触媒を利用した

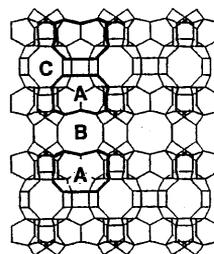
化学反応, 興味あるプロセスが開発されている。その中で, 石油精製, 石油化学に関係し, 今後期待されている3つのプロセス, MCM-22によるベンゼンのアルキレーション, SAPO-11, β ゼオライトによる水素化脱ろう, Ferrieriteによる軽質オレフィンの骨格異性化について記す。

・MCM-22によるベンゼンのアルキレーション

Mobil社のRubinらにより合成されたMCM-22は⁸¹⁾, 1983年に発表されたPSH-1(Bayer)⁸²⁾, 1988年に特許化されたSSZ-25(Chevron)⁸³⁾などと類似のX線回折パターンを示すゼオライトである。Leonowiczらにより解析された硼素置換MCM-22の構造を図8に示す⁸⁴⁾。その構造は非常に興味深く, 独立した2種類の10員環細孔(図のB, C)があり, 1つの10員環の細孔(B)により連結された12員環の細孔からなる2つのお椀(図のA)を合わせたような高さ18.2Å, 径7.1Åのポケット状の大きな内部空孔を持つゼオライトである。MCM-22の物性, 触媒特性については, 多くの研究がなされており, 10員環と12員環ゼオライトの中間の吸着特性を示すと報告されている⁸⁵⁾。

1995年にMobilはMCM-22を用いたと思われるエチルベンゼンの合成(EB Max), キュメンの合成など, ベンゼンのアルキレーションプロセスを工業化している。これらは, 触媒が変わったことにより, 全くプロセスが変わるとの点から, ゼオライト触媒による革新的技術開発と言える。以下MCM-22を用いたエチルベンゼンの合成について簡単に記す。

表3にゼオライト触媒によるエチルベンゼン合成の進歩を示す。Mobil/Badgerの両社は共同で, 1980年代の始めに, ZSM-5を用いたエチルベンゼンの合成プロセスを商業化している。その後, プロセス・触媒改良が続けられ, 1995年に, 新しいプロセス—EB Max—を商業化した⁸⁶⁾。EB Maxの最大の特徴は, 触媒がZSM-5の代わりに新しいゼオライト(MCM-22)が採用された点である。ZSM-5では気相反応であったが, EB Maxでは液相反応になり, *p*-Xyleneの選択率, triethylbenzeneなどの不純物の副生が少ない, C₂=/Benzeneの比率が低いなど, 装置の軽量化による増産が可能になり, コストダウンできるなどの多くの利点が生み出されている。新しいゼオライト触媒を採用し, 新プロセスが生み出された点から, MCM-22によるEB Maxは革新的技術開発と言うことが出来る。MCM-22の特異な反応性は, 1) ポケット状大空孔の表



* M.E. Leonowicz, J.A. Lawton,
S.L. Lawton, M.K. Rubin,
Science, 264, 1910 (1994)

図8 MCM-22の結晶構造

表3 ゼオライトによるエチルベンゼン合成の進歩(Mobil/Badgerプロセス)

	2nd(1985) ZSM-5	3rd(1990) ZSM-5	EB Max(1995) MCM-22
触媒			
運転条件			
反応	気相	気相	液相
Benzene/C ₂ 比	6.6	6.6	2.0~5.0
反応温度	高温	高温	低温
リアクター	2	1	1

EB Maxの特徴

- ・触媒(MCM-22)が高活性なので, 低温で反応する。
 - ・液相反応で低温のため, xylene, dimethylbenzeneなどの副生物が少ない。
 - ・Benzene/C₂モル比が低い。
- 設備費が安く, 増産が容易。

面, 2) その欠陥, 3) 外部に露出した大空孔の外部表面, などで起こると言われている⁸⁷⁾。

EB Max以外に, MCM-22を触媒とする芳香族のアルキレーションは, キュメンの合成を始め, 長鎖アルキルベンゼンの合成⁸⁸⁾, イソブテン/ブテンのアルキレーション⁸⁹⁾などの触媒にも広く使用されるものと思う。

・ゼオライトによる低級オレフィンの骨格異性化

近年, ガソリンの組成規制に伴って, オクタン価向上剤としてのMTBEなど含酸素化合物の需要増加により, その原料としてイソブテンの重要性が高まっている。低級オレフィンの骨格異性化触媒としてAlF₃が知られているが, 生成物へのフッ素化合物の混入, 装置の腐食などのため, 好ましくない。このため, 固体酸触媒であるゼオライトが注目され, 多くのゼオライトによる検討が進められている。ブテンの骨格異性化に関するこれまでの多くの研究から, この反応の触媒はTON(Theta-1), MFI(ZSM-5), MTT(ZSM-23), FER(Ferrierite)などの10員環ゼオライトが好ましいと言われている。それらの中でも, 特にFERはイソブテンの選

択性が高く、FERを使用したShell Isomerization Processが1993年にShellグループにより開発されている⁴⁰⁾。Ferrieriteによるブテンの骨格異性化は、ゼオライト細孔構造の影響が明瞭に示されるケースとして興味を持たれる。

O' Youngらは、10員環の各種水素型ゼオライトによるブテンの骨格異性化に及ぼす細孔構造の影響を報告している⁴¹⁾。その報告によれば、反応活性はZSM-5が高いが、オリゴメリゼーションのような副反応が優先するので、イソブテンの収率はFER > MTT >> MFIの順になり、Ferrieriteが最も高い。これは、3種のゼオライトの細孔構造に起因していると述べている。使用した三種のゼオライトの細孔構造を表4に示す。クラッキング、オリゴメリゼーション、水素移行反応などと異なり、骨格異性化は単分子反応であるので、反応場のスペースが小さいほど副反応が抑制される。3次元細孔で、FERにくらべて若干細孔が大きいMFIは、反応に寄与する空間が大きいので、副反応が起こり、イソブテンの選択性は低下する。一方、2次元細孔構造のFERは1次元細孔のMTTに比べて僅かに10員環の細孔径が大きく、生成物の拡散性が高いFERがMTTよりイソブテン選択性が高いと推察している。

表4 骨格異性化反応に用いたゼオライト

Zeolite	Si/Al	Dimensionality	Pore structure (Å)
FER	88	2	8Member, 3.5×4.8 10Member, 4.2×5.4
MTT	65	1	10Member, 4.5×5.2
MFI	87	3	10Member, 5.4×5.6 (Straight) 5.3×5.6 (Zigzag)

FERと類縁のZSM-35によるイソブテンの骨格異性化に関する特許には⁴²⁾、副生物の抑制、活性・選択性低下の抑制などに対してマトリックスが重要である事が記されている。触媒とした場合、活性種であるZSM-35の含有量が多いとイソブテンの選択性が低下すると記されている。この特許は、実用触媒開発において、ゼオライトの特性を十分に引き出すマトリックスの重要性を示している点から興味深い。

最近、各種細孔のゼオライトについて、分子運動論計算によるブテンの異性化に関する研究が発表されている。それによれば、ZSM-5を含めた10員環ゼオライトのなかで、HFERが異常に高いイソブテンへの異性化選択性を示すのは、FERの細孔構造がZSM-5などとは異なり、細孔間の大きな空孔

が無いこと、そのため、ブテンの二量体の生成が抑制されるためと記されている^{43,44)}。

・ゼオライトによる脱ろう

パラフィンワックス中の直鎖パラフィンの分解による流動点降下プロセスである水素化脱ろうとして、1980年代にMobilにより開発されたZSM-5触媒を用いるMLDW, MDDWが広く石油精製で使用されている。一方、重質潤滑油を始めとして、潤滑油の品質向上が求められている。これらの要求に対して、異性化脱ろうプロセスが開発されている。その一つとして、Isodewaxing (Chevron)⁴⁵⁾, MWI (Mobil Wax Isomerization)⁴⁶⁾が開発されている。Pt担持SAPOを触媒とするIsodewaxingは、アルミノホスフェート系モレキュラーシーブが石油精製の触媒として使用された最初のプロセスとして興味深い。

SAPO-11は、10員環の楕円(径6.3×3Å)で、1次元細孔構造のメディアムポアゼオライトである。MFIを始めとする多くのメディアムポアゼオライトの中で、SAPO-11は、MFIなど他のゼオライトに比べて次のような特徴がある。①酸性が弱いので、二次水素化分解が起こらない、②MFIなどに存在する大きな空孔(多次元細孔の連結により生成)が無い細孔構造のため、モノ異性体の選択性が高く、di-, tri-異性体のような温度変化に対する流動点変化に過敏な物質の生成が少ない。このような特徴を有するIsodewaxingは、フレキシビリティの高いプロセスとして注目されている。

一方、Mobilも異性化脱ろうプロセス(MWI)を商業化している。触媒の詳細は発表されていないが、特許から推察すると、ゼオライトβが使用されていると思われる⁴⁷⁾。βゼオライトは、12員環の3次元細孔を有する高シリカゼオライトで、1960年代にKerrらによって、有機テンプレートを使用して合成された最初のゼオライトとして知られている⁴⁸⁾。しかし、その正確な結晶構造は、合成されて20年以上経過した1988年にNewsamらによって明らかにされている⁴⁹⁾。A, B二つの多形結晶のゼオライトβの細孔は、同じ12員環の細孔を持つFAU(径7.4Å)に比べ、Aは6.0×7.3Å, Bが6.8×7.3Åと楕円形でやや小さく、FAUに存在するような大空孔(径12Å)はなく、空孔容積はFAUに比べて僅かに小さい。12員環で3次元空孔であるため、ゼオライトβは触媒としての興味を持たれ、古くから多くの研究がなされている。ゼオライトβによる水素

化脱ろうプロセスの詳細は不明であるが、HGOなどの重質油の分解による流動点降下、粘度低下を目的としたと見られる。

5. まとめ

以上、石油精製、石油化学を中心にしたゼオライト触媒の進歩の概略を記した。近年、MFIに認められるようにT原子の置換や修飾による微妙な細孔の制御、結晶外部表面活性の制御などにより、既存ゼオライトより精密な新プロセスの開発が進められている。また、UTD-1のような14員環の新しいゼオライト、MCM-41のようなメソポーラスマテリアルが合成され、新しい展開が期待されている。一方、古くから知られているゼオライトであるFerrierite, ゼオライト β や、SAPOによる触媒反応が再認識されている。今後、工業触媒としてフォジャサイトのように大量に使用されるゼオライトが出現するかは不明である。また、プロセス開発に大きな費用と時間をかけられるかが問題になる。このため、今後の開発の方向としては、新しい構造の新規ゼオライトの合成とともに、スペシャリティーケミカルの合成、選択性の向上などを目的として、より精密に細孔制御されたゼオライトの開発、ゼオライト結晶の外部表面の修飾、また外部表面を有効に活用するための微結晶の合成などが重要になると思う。

文 献

- 1) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. H. Milton, T. B. Reed and T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- 2) T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
- 3) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. M. Stamires and J. A. Boile, Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2055 (1960).
- 4) P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
- 5) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*, **352**, 356 (1988).
- 6) C. C. Freyhadt, M. Tspatsis, R. F. Robo, K. J. Bulkus Jr. and M. E. Davis, *Nature*, **381**, 295 (1996).
- 7) R. F. Robo and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- 8) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 9) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 125 (1994).
- 10) Y. G. Shul, K. T. Jung and D. S. Kim, ゼオライト, **14**(2), 45 (1997).
- 11) P. Chu, M. E. Landis and Q. N. Le, US Pat. 5,334,795 (1994).
- 12) C. T. O'connor, E. van Steen and M. E. Dry, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **102**, 323 (1996).
- 13) N. Y. Chen, et al., US Pat. 4 851 109.
- 14) H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork and B. C. H. Kurzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2327 (1994).
- 15) 辰巳 敬, 触媒, **40**, 185 (1988).
- 16) T. F. Degan, Private Communication.
- 17) J. P. MacWilliams, Presentation of Mobil Technology, 1995 MCCJ Technical Symposium May 22, 1995, Tokyo.
- 18) J. Weitkamp, U. Weiss and S. Ernst, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 363 (1995).
- 19) 例えば, J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **63**, 197 (1990).
- 20) C. J. Plank, E. J. Rosinski and W. P. Hawthorne, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Dev.*, (3), 165 (1964).
- 21) 第7回触媒化成工業(株)技術発表会資料(1994).
- 22) S. Kasahara, K. Itabashi and K. Igawa, Proceedings 7th Intern. Zeolite Conf., Y. Murakami and A. Iijima eds., Kodansha/Elsevier, Tokyo Amsterdam (1986), p. 185.
- 23) M. Ogata, T. Masuda, Y. Nishimura, G. Sato and S. Egashira, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **28**(2), 105 (1985).
- 24) C. V. McDaniel and P. K. Mahr, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, (1968), p. 186.
- 25) L. A. Pine, P. J. Maher and W. A. Wachter, *J. Catal.*, **85**, 466 (1984).
- 26) 増田立男, ペトロテック, **13**, 150 (1990).
- 27) 西村陽一, 化学技術, **48**(7), 541 (1997).
- 28) J. Ward, Us Pat., 5,350,501 (1994).
- 29) E. Min, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **83**, 443 (1994).
- 30) H. G. Lesnoy, Presentation of Mobil Technology, 1995 MCCJ Technical Symposium May 22, 1995, Tokyo.
- 31) M. K. Rubin and P. Chu, US Pat., 4,954,325 (1990).
- 32) L. Ruppe and J. Weisser, US Pat., 4,439,409 (1984).
- 33) S. I. Zones, Eur. Pat. Appl., EP 231,019 (1987).
- 34) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 35) A. Corma, C. Corell, F. Llipis, A. Martinez and J. Perez-Pariente, *Appl. Catal. A.*, **115**, 121 (1994).
- 36) F. A. Smith, Presentation of Mobil Technology, MCCJ Technical Symposium May 22, 1995, Tokyo.
- 37) P. B. Venuto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 811 (1997).
- 38) J. D. Kushnerick, D. O. Mahler, J. P. McWilliams and C. M. Smith, US Pat., 4,992,606.
- 39) A. Corma, A. Martinez and C. Martinez, *Catal. Lett.*, **28**, 187 (1994).
- 40) Chem. Eng. News, Oct. 25, p30 (1993).
- 41) C.-L. O'Young, R. J. Pellet, D. G. Gasey, J. R. Ugolini and R. A. Sawicki, *J. Catal.*, **151**, 467

- (1995).
- 42) C. P. Haelsig, A. Huss, Jr., D. J. Klocke, D. N. Lissy and I. I. Rahmim, US Pat., 5,523,511 (1996).
- 43) R. Millini and S. Rossini, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1389 (1997).
- 44) B. S. Kwak, J. H. Jeong and S. H. Park, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1423 (1997).
- 45) S. J. Miller, *Microporous Mater.*, **2**, 439 (1994).
- 46) F. A. Smith, Presentation of Mobil Technology, MCCJ Technical Symposium, May 22, 1995, Tokyo.
- 47) R. B. LaPierre and R. D. Partridge, US Pat., 5,284,573 (1994).
- 48) R. L. Wadinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, US Pat., 3,308,069 (1967).
- 49) M. M. J. Yreacy and J. M. Newsam, *Nature*, **332**, 17, 249 (1988).

Review: Advance of Zeolite Catalysis for Industrial Use

Yoichi NISHIMURA

3016-1-911 Nagatsutamachi, Midori-ku, Yokohama

Since the catalytic activities of cation exchanged X and Y zeolites were discovered in 1960's, synthetic zeolites are widely used as the industrial catalysts and the advances of zeolite catalysts led many technical innovations in oil refining and petrochemical processes. Recently, there has been strong interest in catalytic application of newly synthesized large pore zeolites or meso porous materials those are such as MCM-41, CIT-1 or MCM-22. In this paper, the progresses of zeolite catalysts commercially used are reviewed and recent topics of zeolite catalysts are also discussed.

Key words: Zeolite, Industrial catalysts.

《解説》

ヘテロポリ酸塩ナノ結晶子の セルフアSEMBルによるマイクロ多孔体

犬丸 啓*, 伊藤 建**

* 広島大学工学部応用化学講座

** 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

ヘテロポリ酸塩は、その組成、合成法により化学的性質だけでなく表面積や細孔構造が広範に変化し、多孔体材料、触媒材料として興味深い。Cs塩はそのCs量を変えることにより、マイクロ細孔径を精密に制御でき、分子形状選択性が発現する。一方、NH₄塩では、ナノ結晶子が方位を揃えエピタキシャルに連結し、その間隙がマイクロ細孔となった多孔体が生成する。これは、結晶構造に細孔を持たない物質から出発して「多孔質な単結晶」が生成したことになる。ここでは、12タングストリン酸のNH₄塩やCs塩の細孔構造とその制御について、最近の著者らの研究を含めて紹介する。

1. はじめに

ゼオライトをはじめとするマイクロポーラスクリスタルは、吸着剤、イオン交換体、触媒などにはばひろく利用されている。マイクロポーラスクリスタルの特徴はその名の通り、結晶構造により規定されたマイクロ細孔をもつことである。これらの材料の機能は細孔構造に支配されるので、新しい機能の開拓のため、新しい細孔構造を持つゼオライトの合成が精力的に行われている¹⁾。

一方、通常が多結晶からなる高表面積多孔体は、凝集した微結晶子(一次粒子)の間隙が細孔となる。この場合、微結晶子の大きさを変えることにより細孔径分布の制御がある程度可能であるが、マイクロ細孔領域で鋭い細孔径分布を得ることや、細孔の連結性を制御することは困難である。

ヘテロポリ酸の一種、12タングストリン酸(H₃PW₁₂O₄₀)はCs、NH₄などのカチオンと水に不溶の塩をつくり、組成、合成条件によりその表面積、細孔構造が大幅に変化する^{2~4)}。奥原らは、Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀のCs量によりそのマイクロ細孔径が精密に制御でき、分子形状選択性を示す固体“超”強酸触媒が得られることを報告している⁵⁾。一方、(NH₄)₃PW₁₂O₄₀は、早くからマイクロ多孔体であることが指摘されていたが^{6,7)}、マイクロ細孔の由来は不明であった。

最近、筆者らは、合成温度を制御すると(NH₄)₃PW₁₂O₄₀のナノ結晶子が、結晶方位を揃えて集合し

(セルフアSEMBル)、隣接したナノ結晶子同士がエピタキシャルに接合し、マイクロ多孔集合体を形成することを見出した^{8~12)}。集合体全体が結晶学的秩序を持っており、ゼオライトなどのマイクロポーラスクリスタルとは異なった意味での「多孔質な単結晶」とみなすことができる。本稿では、これらの微細構造や生成機構について解説する。

2. ヘテロポリ酸塩の高次構造

ヘテロポリ酸塩は、分子性のヘテロポリアニオンとカチオンがイオン結晶を形成し、さらにその結晶子が集合して多孔体を作るといふ多重構造をとっている。したがって、これらを分割して議論するのが便利である^{13~15)}。その概念図を図1に示す。

一次構造とは、ヘテロポリアニオン自身の分子構造をさす。PW₁₂O₄₀⁸⁻アニオンは、Keggin型とよばれる球状の構造をしている(図1a)。中心のPO₄の周りを4組のW₃O₁₈ユニットが取り囲んでいる。

二次構造とは、ポリアニオンとカチオンが作るイオン結晶の結晶構造をさす。Cs₃PW₁₂O₄₀や(NH₄)₃PW₁₂O₄₀はKegginアニオンが体心立方に充填し、図1bのようにその間にカチオンが存在する。この図ではアニオン間にかなりの隙間があるようにみえるが、実際はアニオンから突き出した二重結合性酸素(図1aのO_d)とカチオンが噛み合うようにパッキングしており、隙間はない¹¹⁾。

三次構造とは、二次構造で述べた結晶構造を持つ

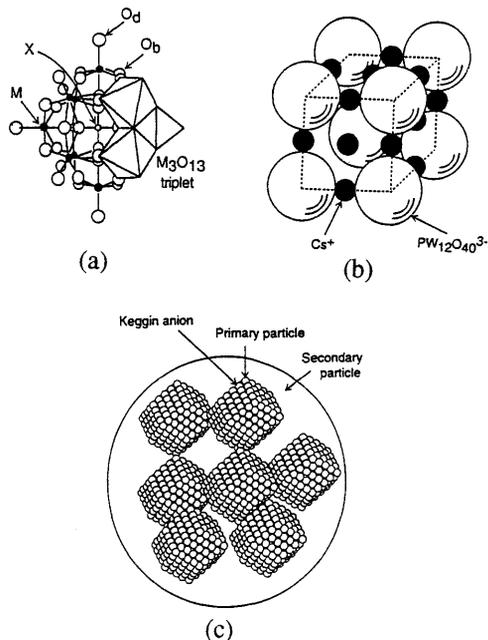


図1 12 タングストリン酸塩の構造

(a)一次構造, (b)二次構造, (c)三次構造

結晶子の大きさ, 形, 集合のしかたをさす(図1c)。表面積や細孔径分布は基本的にこの三次構造により決まる。

3. Cs 酸性塩ミクロ多孔体と分子形状選択性

$Cs_3PW_{12}O_{40}$ を室温水溶液中で合成した場合, 6~10 nm のナノ結晶子が生成し, BET 表面積は $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上もの大きな値となる²⁾。結晶子はゆるくランダムに集合しており, 結晶子間隙がメソ細孔を形成する。Cs 量を変化させると, 表面積, 細孔構造が大きく変化する^{2~4)}。図2にそのモデル図⁴⁾を示す。 $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ において, x を3から徐々に減少させると, $Cs_3PW_{12}O_{40}$ ナノ結晶子の表面に $H_3PW_{12}O_{40}$ が析出し, ナノ結晶子の間隙を埋める形で細孔径が減少する。 $x=2.2$ 付近では, ミクロ細孔のみとなる。 $x=2$ 以下ではナノ結晶子間の間隙は完全に埋められ, BET 表面積は $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下と小さい。これらの試料を 300°C 程度に加熱すると, Cs, H の移動が起こり, 細孔構造を保持したまま全体がほぼ均質な組成となる。

図3は, 奥原らが報告した, ミクロ多孔質の $Cs_{2.1}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$ ($Cs_{2.1}$ と略す。以下同様), $Cs_{2.2}$ とメソ多孔質の $Cs_{2.5}$ の種々の分子に対する触媒活性 ($Cs_{2.5}$ に対する相対活性) である⁵⁾。 $Cs_{2.2}$ では分

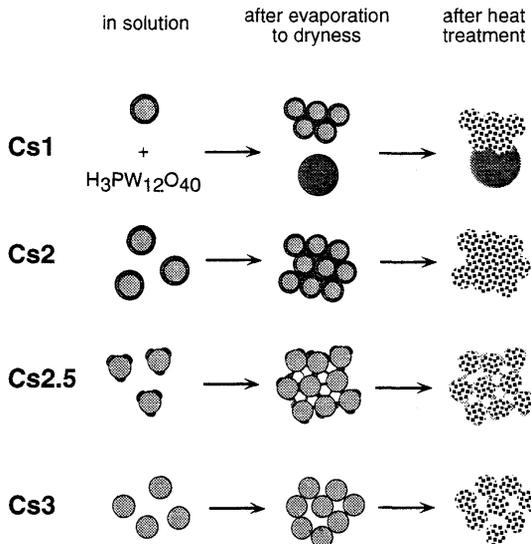


図2 $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ の三次構造モデル

Reaction	Relative Activity							
	Cs2.1		Cs2.2		Cs2.5			
	0	0.3	0	0.5	1.0	0	0.5	1.0
Dehydration: <chem>CCCCCO</chem>	(4)		(19)			(18)		
Decomposition: <chem>CC(=O)OC</chem>	(0)		(46)			(54)		
<chem>CC(=O)OC</chem>	(0)		(55)			(140)		
<chem>C1CCCCC1C(=O)OC</chem>	(0)		(1)			(74)		
Alkylation: <chem>c1ccccc1</chem> + <chem>c1ccccc1</chem>	-		(35)			(55)		
<chem>c1ccc(cc1)C</chem> + <chem>c1ccccc1</chem>	(0)		(2)			(55)		

図3 液相酸触媒反応における $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($x=2.1, 2.2, 2.5$) の分子形状選択性⁵⁾

棒グラフは Cs2.5 に対する相対活性, () 内は活性値 ($\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) を示す。

子径の大きいトリメチルベンゼン (0.75 nm) はほとんど反応しないが, 2-ヘキサノールは $Cs_{2.5}$ と同程度反応している。酢酸エステルの加水分解反応ではイソプロピル, イソブチル, シクロヘキシルと分子径が大きくなるに従い反応性が低下しており, 明らかにミクロ細孔による分子形状選択性が発現している。 $Cs_{2.1}$ では, いずれの分子も反応性が低く, さらに径の小さいミクロ孔が生成している。このことは, Cs

の量を変えることにより、マイクロ細孔径、つまりは分子形状選択性を精密制御できることを示している。最近、奥原らは、ヘテロポリ酸の分子形状選択性と貴金属を組み合わせ、オレフィン水素化やアルカン酸化において分子形状選択性を示す新たな触媒系を報告している¹⁶⁾。

4. $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ナノ結晶子のセルフアセンブル体：新たな「多孔質単結晶」への展開

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ がマイクロ多孔体となることは、Gregg らが早くから報告している^{6,7)}。彼らは、試料への加圧によるマイクロ細孔体積の変化が小さいことから、マイクロ細孔は粒子間隙ではないと推定した。Moffat らはイオン半径の大きなカチオンがヘテロポリアニオンの間を押し広げ、かつポリアニオンの結晶内での回転による新たな結晶構造の生成を提案したが^{17,18)}、XRDの強度比やカチオンの半径の効果の解釈ほかに無理があり、マイクロ細孔生成の機構は不明であった。

筆者らは、塩を沈殿させる水溶液の温度（以下、合成温度と呼ぶ）を変えて合成した試料の解析から、ナノ結晶子のセルフアSEMBルにより、いわば「多孔質単結晶」ともいえる、結晶学的秩序を持ったマイクロ多孔質ナノ結晶子集合体が生成することを明らかにした^{9,11)}。

図4に368 K水溶液中で合成した $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ （以下 $(\text{NH}_4)_3\text{-368}$ などと略す）のSEM像を示す。500 nm程度の対称性のよい12面体が見られる。N₂吸着により求めたBET表面積は65 m² g⁻¹であり、図4のSEM像から見積もられる外表面積よりはるかに大きい。つまり、図4の12面体は多孔体である。図5に同じ試料の表面のAFM像を示す。5~7 nm程度の微結晶が配列している様子が観測される¹⁰⁾。粉末XRDパターンは、回折強度比も含めて既知のヘテロポリ酸塩の構造に基づくシミュレーションとよく一致した¹¹⁾。したがって、結晶構造に変化はない。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の結晶構造自身には細孔は存在しないので、SEMで観測された12面体は、ナノ結晶子が密に集合し、その間隙がマイクロ細孔となっている。

この12面体を構成する結晶子は、その結晶方位を揃えて集合し、隣接する結晶子同士がエピタキシャルに連結している。1個の12面体全体に電子線をあて電子線回折を調べたところ、単結晶と同様のスポット状のパターンが得られた。このことは、12

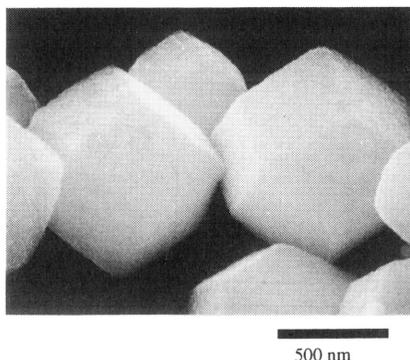


図4 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (368 K 合成) のSEM像

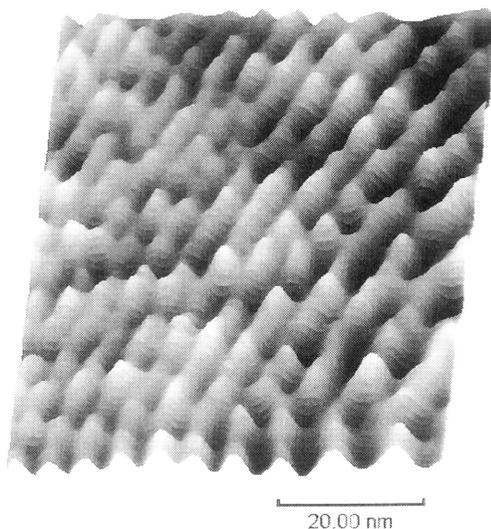


図5 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (368 K 合成) のAFM像

面体集合体を構成する結晶子の方位が揃っていることを示している。このパターンとTEM像との関係から、12面体の12個の菱形面は、(110)、(101)、(011)など、すべて結晶学的に等価な結晶面と平行になっていることがわかった。つまり集合体の12面体の外形は、集合体の内部の結晶子の方位に支配されていると推定される。

一方、BET表面積から、球形の結晶子を仮定してその粒子径を計算することができる(d_{BET} とする)。また、粉末XRDの線幅からScherrerの式を用いて、結晶の規則構造の連続している長さ(L_{XRD} とする)を見積もることができる。両者を図6に比較して示す。Cs₃-298の場合、 d_{BET} と L_{XRD} は近い値を示し、結晶子がランダムに緩く集合している構造と合致している。一方、 $(\text{NH}_4)_3\text{-368}$ では、 $L_{\text{XRD}} \gg d_{\text{BET}}$ であり、結晶子径よりはるかに長距離にわた

って結晶の規則構造が連続していることになる。これは、隣接する結晶子同士が、方位が揃うだけでなくエピタキシャルに連結していることを示す。

図7にAr吸着をHorváth-Kawazoe法により解析し求めたマイクロ細孔径分布を示す。(NH₄)₃-368, (NH₄)₃-298ともに、細孔径のリファレンスとして測定したH-ZSM-5とHYの間に比較的鋭いピークを与えた。H-Yゼオライトのピークがスーパーペースジ(約1.3nm)に対応していると考えれば、(NH₄)₃のマイクロ細孔は0.56nm以上1.3nm以下の鋭い細孔分布を有していると言える。これは、ポリアニオン1個の大きさ(約1nm)と同程度である。この値はMoffatらが報告しているMP法の結果とは大きく異なっており¹⁷⁾, ¹¹⁹Xe NMRの結果に近い¹⁹⁾。(NH₄)₃-368が、集合体全体が単結晶と同様の結晶学的秩序をもっていることから、単結晶からポリアニオン(およびカチオン)が連続的に欠落してできた「多孔質な単結晶」とみなすことができる。これは、結晶構造自身には細孔のない物質の単結晶中に細孔が生じる新しい細孔生成機構といえる。

5. セルフアSEMBル体の生成機構

一方、Cs₃PW₁₂O₄₀においても、合成温度をかえると結晶子の集合状態が著しく変化することが分かった^{8,10)}。図8は種々の温度で合成したCs₃のN₂吸着等温線である。298Kで合成したCs₃(Cs₃-298)はメソ細孔を持つ試料に特徴的な等温線となった。ただし、マイクロ細孔も存在している。Cs₃-298はTEM, SEM観察から、6~10nmの結晶子が緩く集合していることが分かっている。合成温度を328K, 368Kと上昇させると、ヒステリシスが消失し、相対圧0.2~0.8付近が平坦なI型の等温線となった。これは、合成温度を上昇させるとメソ細孔が消失し、マイクロ多孔体へ変化することを示している。SEMでは、Cs₃-368では0.1~1μm程度の球状集合体を形成していた。Cs塩の全細孔容積は、Cs₃-298, Cs₃-328, Cs₃-368の順に減少し、合成温度を上昇させるに従い、結晶子が密にパッキングした集合体が形成されることがわかる。

NH₄塩であっても、合成温度の低い(NH₄)₃-273ではCs₃-368と同じく12面体ではなく、500~1000nmの球形集合体が観測された。電子線回折からは、Cs₃-368, (NH₄)₃-273ともに結晶子の方位が揃っていることが分かった。また、Cs₃-368, (NH₄)₃-273のL_{XRD}/d_{BET}はそれぞれ2.0, 2.9程度

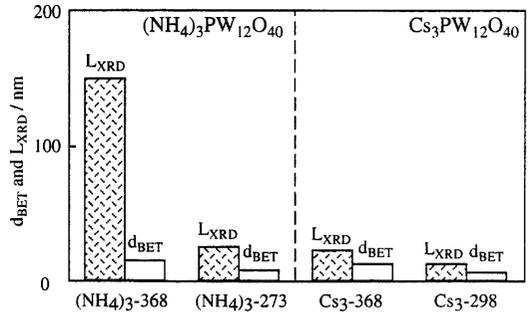


図6 (NH₄)₃PW₁₂O₄₀, Cs₃PW₁₂O₄₀のL_{XRD}とd_{BET}の比較

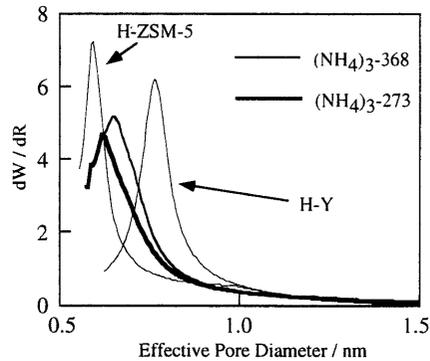


図7 Horváth-Kawazoe法(Ar吸着)によるマイクロ細孔径分布

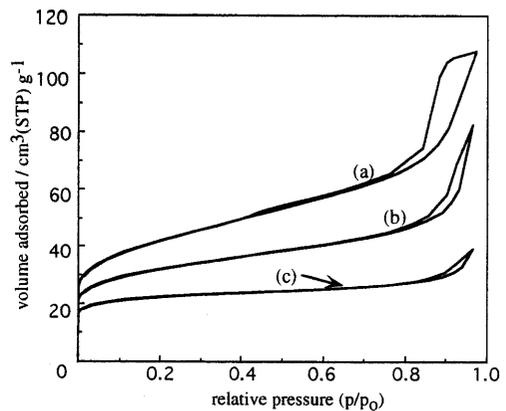


図8 Cs₃PW₁₂O₄₀のN₂吸着等温線 (a) Cs₃-298, (b) Cs₃-328, (c) Cs₃-368

であり、結晶子間のエピタキシャル接合はあまり発達していない。

以上の結果から推定されるセルフアSEMBル集合体の微細構造を図9に示す。図9aは結晶子がランダムな方向を向いて緩く集合している。Cs₃-298がこれにあたる。図9bは結晶子が方位を揃えて集

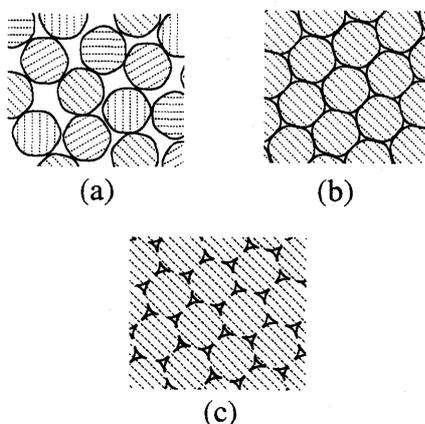


図9 ヘテロポリ酸塩ナノ結晶子集合体の構造モデル

合しているものの、結晶子間のエピタキシャルな連結はあまり発達していない。電子線回折でスポットからなるパターンを与えるが、 $L_{\text{XRD}}/d_{\text{BET}}$ が大きくない(1に近い)。 $\text{Cs}_3\text{-368}$, $(\text{NH}_4)_3\text{-273}$ がこの構造に該当する。図9cは、もっとも秩序性が高く、結晶方位が揃った上にエピタキシャルに接合している。 $(\text{NH}_4)_3\text{-368}$ がこれに相当する。合成温度の効果と同じ塩で比べると、より高い温度でより秩序性の高い集合体が生成している。また、同じ合成温度でCs塩と NH_4 塩を比較すると、 NH_4 塩の方が秩序性の高い集合体を形成する。Cs塩、 NH_4 塩はともに水にほとんど不溶であるが、その溶解度はCs塩より NH_4 塩の方がわずかに高いことや、上述の温度の効果を考えて、合成条件での溶解度が高い方が秩序だった集合体を与えることがみてとれる。今のところ、以下のような生成機構を推定している。水溶液中で生成した結晶子はおそらく一定のクリスタルハビットをもっていて、溶液中で集合する際、面と面がうまく合わさるように集合する傾向があるであろう。微少なから溶解度の大きい方が、結晶子の表面での溶解、再析出が起りやすく、その結果、整ったクリスタルハビットを持つ結晶子が生成し、より結晶子の方位がより揃った集合体が生成する。さらに溶解度が高い場合には、結晶子の界面で溶解、再析出が容易に起こるため結晶子間が十分にエピタキシャルに連結すると考えられる。

6. おわりに

ヘテロポリ酸塩は、その分子性を活かして、アニオンの配列を制御して様々な高次構造体を合成できる可能性をもっている。ここに紹介したヘテロポリ酸塩ナノ結晶子のセルフアSEMBル多孔体は、分子性結晶の単結晶に細孔をくり貫いた物質ともみなせる。こう考えると、原理的には細孔の連結性に制約はないように思える。筆者の夢は、あらゆる形、連結性をもつ3次元ナノ空間を分子性イオン結晶中に自由に作り込む技術に発展させることである。鑄型分子の利用などにより、ナノ空間の形状制御に展開できると期待している。

文 献

- 1) M. E. Davis, *Nature*, **382**, 583 (1996).
- 2) S. Tatematsu, H. Hibi, T. Okuhara, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1984**, 865.
- 3) T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, K. Na, M. Misono, *Acid-Base Catalysis II (Studies in Surface Science and Catalysis 90)*, p. 419, Kodansha-Elsevier (1994).
- 4) K. Na, T. Iizaki, T. Okuhara, M. Misono, *J. Mol. Catal. A Chemical*, **115**, 449 (1997).
- 5) T. Okuhara, T. Nishimura, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1995**, 155.
- 6) S. J. Gregg, R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1355 (1957).
- 7) S. J. Gregg, M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 348 (1978).
- 8) 御園生 誠, 犬丸 啓, 特開平9-124311.
- 9) K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1996**, 559.
- 10) T. Ito, I.-K. Song, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1997**, 727.
- 11) T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9958 (1997).
- 12) K. Inumaru, T. Ito, M. Misono, *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.
- 13) M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**, 269 (1987).
- 14) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 15) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, 199 (1998).
- 16) Y. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, T. Okuhara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2833 (1997).
- 17) J. B. McMonagle, J. B. Moffat, *J. Colloid. Interface Sci.*, **101**, 479 (1984).
- 18) D. B. Taylor, J. B. McMonagle, J. B. Moffat, *J. Colloid. Interface Sci.*, **108**, 278 (1985).
- 19) J. L. Bonardet, J. Fraissard, G. B. McGarvey, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **151**, 147 (1995).

Porous Materials Based on Heteropoly Compounds:
Microporous Aggregates of Self-Assembled Nanocrystallites

Kei INUMARU* and Takeru ITO**

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University

**Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
The University of Tokyo

Porous structures of Cs and NH₄ salts of dodecatungstophosphoric acid are reviewed. The pore size of acidic Cs salts (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) can precisely be controlled by the Cs content. The salts exhibit shape selective catalysis. Nanocrystallites of (NH₄)₃PW₁₂O₄₀ form symmetric dodecahedral aggregates with a nearly uniform micropore size of 0.6–1.3 nm. In these aggregates, nanocrystallites have the same crystal orientation in each aggregate, leaving pores between the nanocrystallites, and they are connected epitaxially with each other. When Cs₃PW₁₂O₄₀ is precipitated from an aqueous solution at elevated temperature, it also forms microporous aggregates in which nanocrystallites have the same crystal orientation.

Key words: Heteropoly compounds, Nanocrystallites, Self-assembly, Micropore, Epitaxial.

《解説》

金属イオン交換ゼオライト中でのNO_xの分子運動と化学結合：ESR法による研究

八尋秀典[†], 塩谷 優, Anders Lund^{††}

広島大学工学部応用化学講座

[†] 現在, 愛媛大学工学部応用化学科

^{††} リンシューピン大学物理計測学科

ゼオライト中に吸着した分子の静的・動的挙動を理解することはゼオライトの化学の基礎として重要である。磁気共鳴法(電子スピン共鳴, 電子-核二重共鳴, 電子スピネコー)の発達により, 特定の吸着分子の回転並進拡散および化学結合に関する詳細な情報が得られるようになった。本解説では, 金属イオン交換ゼオライト中での二酸化窒素の分子運動および一酸化窒素, 水, アンモニアと金属イオンとの化学結合を具体例として取り上げ, 著者等による最近の磁気共鳴法による研究結果を紹介する。

1. はじめに

新しいゼオライトの合成やゼオライトの機能性材料としての応用に関する研究はここ十数年で飛躍的に進んだ。特に, 窒素酸化物除去触媒としてのゼオライトの利用は最近の話題のひとつである¹⁾。一方で, “ゼオライトの細孔は分子にとってどのような反応場を提供するのか?” という問いに対する答はまだ十分ではない。それはゼオライト細孔内の分子を直接観察する手段が未だ乏しいことが原因である。ゼオライト中にキセノンを導入して, その電子雲の歪みによる¹²⁹Xe-NMRの化学シフトの変化より情報を得ようとする研究²⁾は上記の点から非常に興味深い。実際の反応分子を導入して調べることができればさらに有用である。本稿では窒素酸化物(NO₂およびNO)のゼオライト中での分子運動及び金属イオンとの化学結合に関する研究を取り上げ, 最新の磁気共鳴(電子スピン共鳴(以下, ESR), 電子-核二重共鳴(ENDOR), 電子スピネコー(ESEEM))を利用して行われた研究について著者等の結果を中心に概説する。ゼオライト中での窒素酸化物の動的挙動に関するESR法による研究は1970年代に開始され, それ以後多くの研究が行われていたが, 未解決の問題も多い。最近の実験技術およびデータ解析技術の進歩がこの分野の研究を飛躍的に発展させた。

2. ゼオライト中での二酸化窒素の分子運動

2.1 回転拡散運動

二酸化窒素(NO₂)は数少ない安定な常磁性気体分

子であり, 分子の回転拡散運動が凍結している場合には, \tilde{g} 値および超微細結合定数(\tilde{A})の異方性が明瞭に分離した非対称なESRスペクトルを与える(図1(a))。この場合, \tilde{g} , \tilde{A} の主値系座標は分子軸座標と一致する(図1(b))。NO₂の回転運動に異方性があるとき, 例えば, Y軸回りの回転が支配的な場合には, Y成分は不変であるが, XとZ成分が平均化された軸対称スペクトルとなる。

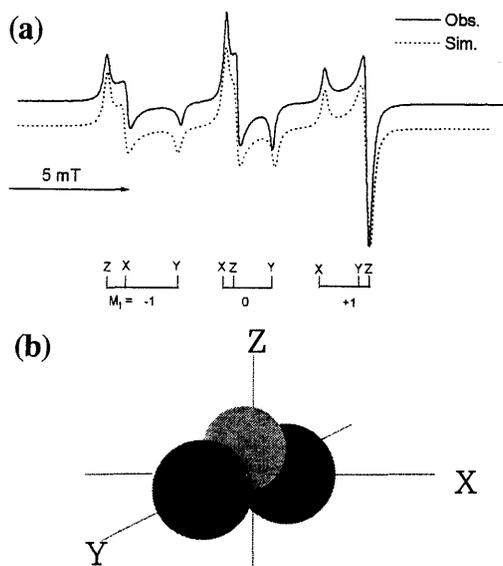


図1 (a) Na-モルデナイトに吸着したNO₂のESRスペクトル(測定温度, 77 K), (b) NO₂分子の座標軸。

Shiotani ら^{8,4)} はポーラスバイコールガラスやXおよびYゼオライト固体表面でのNO₂分子の吸着、運動状態をESRによって検討した。X型ゼオライトに吸着したNO₂分子のESRスペクトルの一例を図2に示す。100K以下では、 \tilde{g} , \tilde{A} の異方性による非対称な3本線スペクトル(図1(a)と類似)が得られ、ESR時間スケールでは止まった状態(平均回転相関時間(τ_R) > 10⁻⁷ s; 凍結状態)である。温度の上昇とともに回転拡散速度($R \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$)⁵⁾が大きくなる。スペクトルの温度変化からX, Z軸まわりよりY軸まわりの回転が支配的であることがわかる。230 K以上では、モーショナルナローイング領域($\tau_R = 10^{-10} \sim 10^{-9}$ s)のスペクトル, すなわち, \tilde{g} , \tilde{A} の異方項の消失した等方的な3本線に変化する(図2(a))。但し, 3本線の強度が違うことに注意しなければならない。この回転拡散域では、スピンスピン緩和時間(T_2)が窒素核スピンの成分M_Iに依存し、線幅(T_2 の逆数)は次式で表される⁶⁾。

$$T_2 (M_I)^{-1} = A + BM_I + CM_I^2 + \dots \quad (1)$$

各項の係数, A, B, C... は各線の強度と線幅から実験的に求めることができる(文献4参照)。得

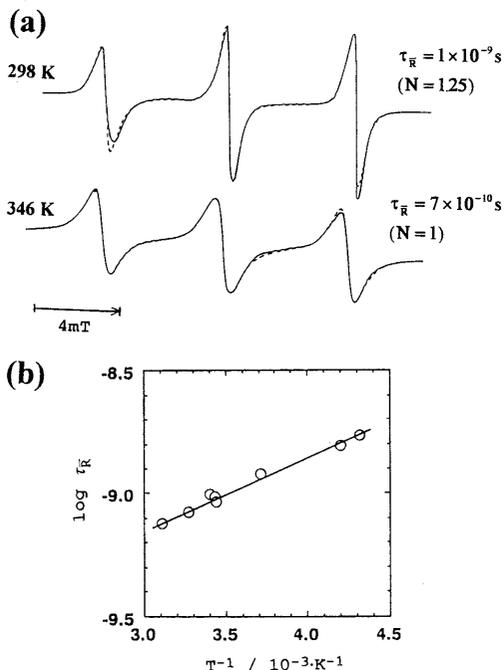


図2 (a) X型ゼオライトに吸着したNO₂のESRスペクトル(実線, 実測スペクトル; 破線, シミュレーション). (b) 平均相関時間(τ_R)のアレニウスプロット(ブラウン回転拡散運動により解析, $N=R_{\parallel}/R_{\perp}=1.25$, R_{\perp} //Y軸).

られたA, B, Cの実験値をGoldmanらの理論による計算値⁷⁾と比較することにより, 高温域(233~323 K)でのX型ゼオライト中のNO₂はほとんど等方的回転($N=R_{\parallel}/R_{\perp}=1.25$ (Y軸))⁸⁾, τ_R ⁹⁾は 1.7×10^{-9} (233 K)~ 7.5×10^{-10} s (323 K)の領域にある(図2(b))。また, この回転拡散運動の活性化エネルギーは $1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と評価された。得られたNおよび τ_R を用いてシミュレーション(図2(a)の波線)すると, 実験スペクトル(図2(a)の実線)を精度良く再現できた。このようにモーショナルナローイング領域でのNO₂の分子運動がESRによって定量的に評価できた。しかしながら, 中間の温度領域(100~230 K)では単一の拡散モデルによる解析では精度良く実験スペクトルを再現できていない。今後の課題である。

2.2 ハイゼンベルグ型スピン交換モデル

モルデナイト型ゼオライトに吸着したNO₂のESRスペクトルでも, X型ゼオライトと同様に温度増加とともに異方性スペクトルから等方性スペクトルに変化するが, 線幅の異常な増加があり, 2.1項で述べた回転拡散運動だけでは説明できない。そこで, 著者ら¹⁰⁾はこの線幅の増加がNO₂分子の衝突によって生じるスピン交換に因るものと仮定し, ハイゼンベルグ型のスピン交換モデル¹¹⁾の適応を試みた。

図3(a)にナトリウムイオン交換モルデナイト(Na-MOR)に10 TorrのNO₂を接触させた時のESRスペクトルの温度依存性を示す。77 K付近の低温領域では分子運動は凍結状態にあり, 次のESRパラメータが得られた: $A_{xx}=50.6 \text{ G}$, $A_{yy}=46.8 \text{ G}$, $A_{zz}=67.8 \text{ G}$, $g_{xx}=2.0049$, $g_{yy}=1.9913$, $g_{zz}=2.0014$ 。これらの値はX型⁴⁾およびZSM-5型¹²⁾ゼオライトのNO₂凍結状態で得られた値と概ね一致した。このことは凍結状態のNO₂分子にはゼオライト構造の影響は小さいことを意味する。

測定温度の上昇とともに, 徐々に異方性が消失し, 等方的な3本線のスペクトルに変化した。Na-MORではX型とは異なる顕著な線幅の増加が認められた。この線幅増加は, ハイゼンベルグ型スピン交換($\text{NO}_2 \uparrow + \text{NO}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{NO}_2 \downarrow + \text{NO}_2 \uparrow$)を仮定したシミュレーションにより再現できた(図3(b))。最適のシミュレーションから見積もられたスピン交換の活性化エネルギーは約 $1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった(図4)。また, 最近, 吸着したNO₂分子のスピン交換速度には分布があることが明らかとなった¹³⁾。

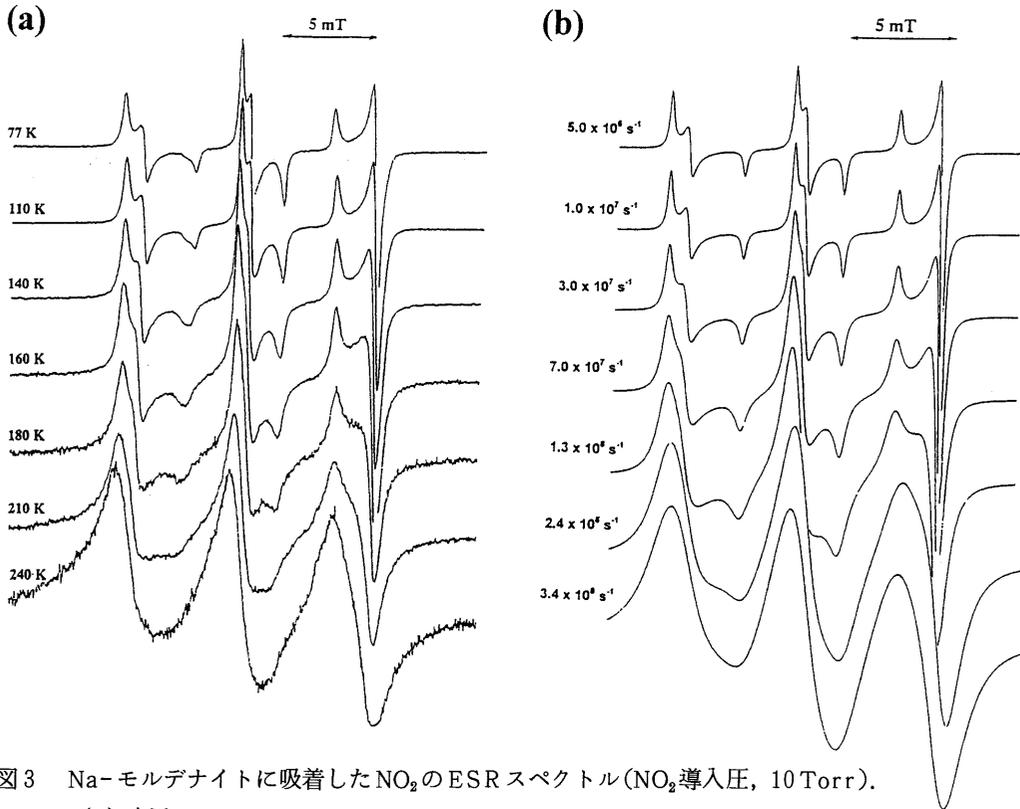


図3 Na-モルデナイトに吸着したNO₂のESRスペクトル(NO₂導入圧, 10 Torr).

(a) 実測スペクトル。

(b) シミュレーション(図中の数値はハイゼンベルグスピン交換速度を表す)。

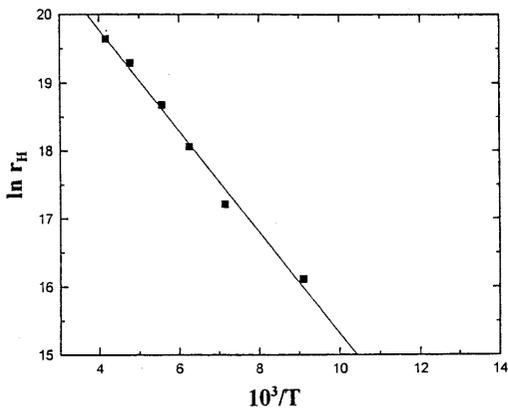


図4 ハイゼンベルグスピン交換速度(r_H)のアレニウスプロット(Na-モルデナイト; NO₂導入圧, 10 Torr)。

2.3 拡散挙動のゼオライト構造因子依存性

種々のゼオライトにNO₂を吸着させて、その温度依存 ESR スペクトルの解析結果を表1にまとめた^{8, 4, 10, 12, 14~16})。この表より、ゼオライト構造と

ESRから評価されるNO₂分子運動との間にいくつかの相関が見い出せる。NO₂分子運動の違いから、ゼオライトを3種類(空洞型, 1次元細孔型, 多次元細孔型)に大別できた(図5)。比較的大きな空洞を持つXやY型ゼオライト(空洞型)では、これまで報告されているバイコールガラスやアルカリハライドに吸着しているNO₂と同様に回転拡散運動が支配的であることがわかった。しかしながら、チャンネル構造を有するゼオライト(細孔型)ではNO₂の拡散はハイゼンベルグスピン交換が支配的になる。ハイゼンベルグスピン交換はNO₂同志の衝突頻度に比例すると仮定でき、細孔型の狭い空間ではその頻度が大きくなったと考察できる。また、ZSM-5やベータゼオライト(多次元細孔型)では4Kの低温でも分子運動は凍結しない。これに対し、モルデナイト、Lゼオライト(1次元細孔型)では凍結状態を与える温度は比較的高い。このことより、NO₂分子の拡散は多次元細孔型ゼオライトの方が1次元型ゼオライトに比べて容易であることがわかった。銅イオン交換

表1 NO₂の分子運動とゼオライト構造との関係

Matrix	Structure ¹⁴⁾	Diffusion model	Regid limit / K	Ref.
Alkali halide	Vacancy	axial rotation (about y)	< 2	15)
Vycor	Pore	Rotation	< 4.8	3)
Na-X-type	Cage <111> 12 7.4***	Rotation	< 77	4)
Na-Y-type	Cage <111> 12 7.4***	Rotation	< 4.8	4)
Na-mordenite	Channel [001] 12 6.5×7.0* ⇔ [010] 8 2.6×5.7*	Spin Exchange	77	10)
K-L-type	Channel [001] 12 7.1*	Spin Exchange	30	16)
NaK-Ferrierite	Channel [001] 10 4.2×5.4* ⇔ [010] 8 3.5×4.8*	Spin Exchange	< 20	16)
Na-ZSM-5	Channel {[010] 10 5.3×5.6 ⇔ [100] 10 5.1×5.5}***	Spin Exchange	< 3	12)
Na-Beta	Channel [001] 12 5.5×5.5* ⇔ <100> 12 7.6×6.4**	Spin Exchange	< 4.2	16)

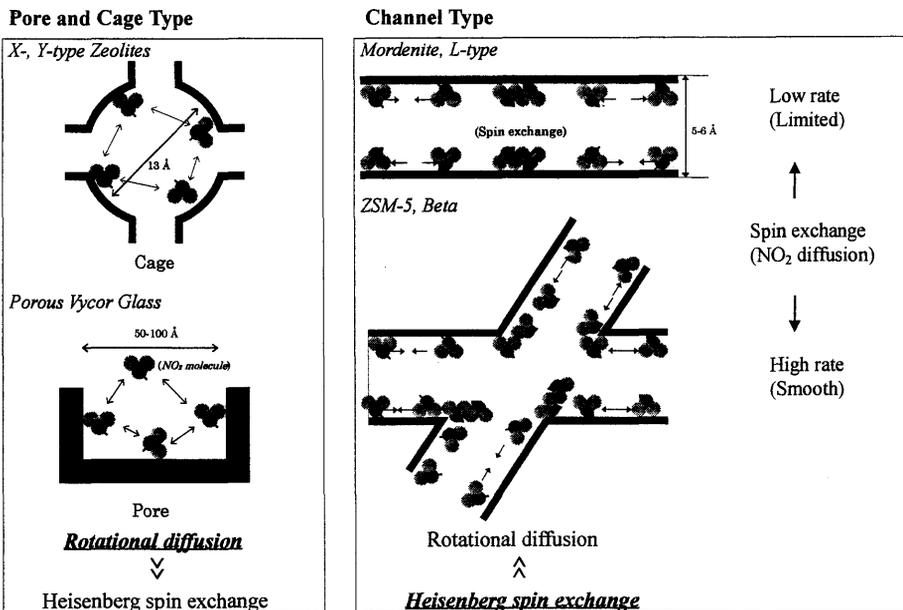


図5 ゼオライト中の空孔とNO₂の分子運動の関係を示す概念図

ゼオライトのNO分解反応(活性の序列; ZSM-5 > モルデナイト > フェリエライト > L)¹⁷⁾ や銅イオン交換ゼオライトのNO選択還元反応(ZSM-5 > モルデナイト ≈ フェリエライト > Y)¹⁸⁾ あるいはコバルトイオン交換ゼオライトのNO選択還元反応(ベータ > ZSM-5 > モルデナイト > フェリエライト > Y)¹⁹⁾でも多次元型ゼオライトが高いNO除去能を示すので、NO₂分子拡散との相関に興味を持たれる。

ハイゼンベルグスピン交換速度は交換カチオンの種類、数によっても変化する。アルカリ、アルカリ

土類金属イオンを交換したモルデナイト型ゼオライトでは、交換カチオンのイオン半径が増加すると交換速度は減少する²⁰⁾。また、ゼオライト単位格子当たりの交換カチオンの数が増加しても、交換速度は減少する¹²⁾。従って、スピン交換速度はゼオライト細孔内でNO₂分子が拡散できる範囲(広さ)に大きく依存することが示唆される。

3. ゼオライト中の交換金属イオンと分子の結合状態

3.1 一酸化窒素

ゼオライト系触媒が一酸化窒素(NO)の分解および選択還元反応に高い活性を示すこともあって、今でもゼオライト中の金属イオンとNO分子間の相互作用を解明するために、ESR法による研究が行われてきた。NOは安定ラジカルであるが、その最高被占軌道(HOMO)が縮退しているため、固体状態では通常ESR不活性である。しかし、固体表面に吸着するとHOMOの縮退が解けて、ESR測定が可能になる場合がある。例として、 Na^+ -Aと Na^+ -モルデナイト型ゼオライトに吸着したNOのESRスペクトルを図6に示す。また、これまで報告されているゼオライトに吸着したNOのESRパラメータを表2にまとめた^{21~28)}。ゼオライトに吸着したNOのESRスペクトルは、Lunsford²⁴⁾によって最初に報告された。その後、Kasai²⁵⁾は室温で数日放置すると明瞭なスペクトルが得られることを発見し、スペクトルの解析がさらに進み、図7(a)に示す構造が提案された。NOが固体表面での吸着または結合サイトと相互作用し、そのHOMOの縮退が解けると、ESRの g 値の関係は次式で表すことができる²⁷⁾。

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_e + 2(\lambda/\delta) \\ g_{yy} &= g_e \\ g_{zz} &= g_e - 2(\lambda/\delta) \end{aligned} \quad (2)$$

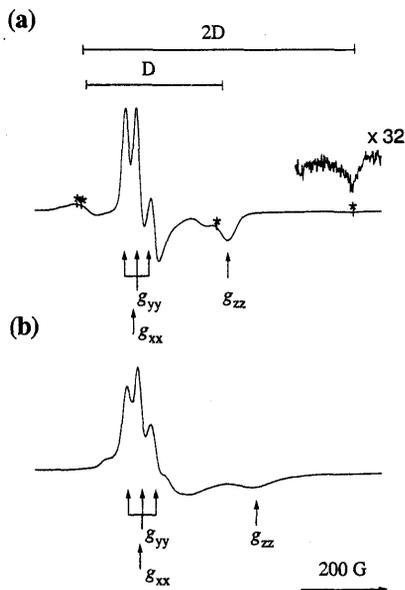


図6 (a) Na-A, (b) Na-モルデナイト型ゼオライトに吸着した孤立NOとNOラジカル対(*印)のESRスペクトル(NO導入圧, 8 Torr; 測定温度, 4.2 K)

Δ は σ と π^* 軌道間のエネルギー差であり、 δ は結合サイトとの相互作用によって分離した π^* 軌道間のエネルギー差である。また、 λ はスピン軌道結合定数であり、 g_e は自由電子の g 値である。表2に示したように g_{zz} は交換されたカチオンによって大きく影響される。 $\Delta g_{zz}(g_e - g_{zz})$ はY型ゼオライトでは $\text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Zn}^{2+} (\approx \text{H}^+)$, A型ゼオライトでは $\text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+}$ の順である。測定された金属イオン交換ゼオライトの中では最も Na^+ が大きな Δg_{zz} , すなわち、 Na^+ がNOと最も弱く相互作用していることを示している。この結果は1価のカチオンで生じたゼオライト中の静電場が多価カチオンやプロトンに比べて弱いというBarrerの結果²⁸⁾と一致する。また、ESRの結果から、 Δg_{zz} はゼオライト構造にはそれほど敏感ではないことが明らかとなった。このようにNOをプローブとしたESRスペクトルからゼオライト中の静電場を見積もることが可能である。

ESRスペクトルに超微細結合(hfc)が確認されている場合には化学結合に関するさらに詳しい情報が得られる。いくつかのゼオライトに吸着したNOのESRのスペクトルには ^{27}Al ($I=5/2$)によるhfcが確認されている。Lunsford²⁴⁾はプロトン型ゼオライトの ^{27}Al によるhfcを確認して、得られたスペクトルを格子中の酸素が欠損した4配位Al上に吸着したNOに帰属している。また、Kasaiら²⁷⁾はアンモニウムイオン交換Y型ゼオライトで類似のスペクトルが得られたことから、 ^{27}Al によるhfcは格子から抜け出

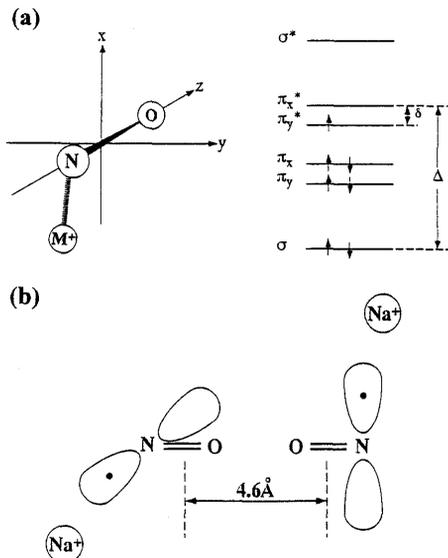


図7 ゼオライト(交換カチオン)に吸着したNOの構造。(a) 孤立NO。(b) NOラジカル対。

表2 種々のゼオライトに吸着したNOのESRパラメーター

Zeolite	Cation	Temp. / K	g tensors			hfc / G			δ / eV	Ref.
			g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}		
A-type	Na	4.2	1.996	1.995	1.890	0	33	0	0.18	21)
	Na	77	1.970	1.970	1.789				0.09	22)
	Na	77	1.980	1.987	1.905	-0	30	-0	0.21	23)
	Zn	77	1.999	1.999	1.918	-0	30	-0	0.24	23)
X-type	Na	77	1.970	1.970	1.79				0.09	22)
Y-type	H ⁺	77	1.996	1.996	1.95				0.38	24)
	Na	77	1.989	1.989	1.86				0.14	24)
	Na	77	1.986	1.978	1.83	-0	29	-0	0.12	25)
	Ba	77	1.999	1.995	1.89	-0	34	-0	0.18	25)
	Zn	77	2.000	1.998	1.93	-0	30	-0	0.28	25)
Mordenite	Na	4.2	1.981	1.979	1.837	0	32	0	0.12	21)
	Na	77	1.990	1.990	1.859				0.14	22)
ZSM-5	Na	4.2	1.996	1.995	1.862	0	32	0	0.14	21)
	Na	10	1.980	1.980	1.840	0	33	0	0.12	26)
	Na	78	1.980	1.980	1.840	0	33	0	0.12	26)
	H ⁺	78	1.997	1.997	1.950	16	16	0	0.38	26)
	H ⁺	10	1.997	1.997	1.920	0	33	0	0.24	26)

a) hf for Al ($I=5/2$) = 14 G. b) hf for Al; $A_{xx} = 16$, $A_{yy} = 16$ G, and $A_{zz} =$ unresolved. c) hf for Al; $A_{xx} = 9$, $A_{yy} = 9$ G, and $A_{zz} =$ unresolved.

したハイドロキシアルミニウムイオンとNOの相互作用によるものであると考えている。Gutzzeら²⁶⁾は²⁷Alのhfcをプロトン型ZSM-5上に吸着したNOのスペクトルで確認し、“真”のルイス酸点に吸着したNOに帰属している。

A型ゼオライトに吸着したNOのスペクトルには孤立したNOラジカルの他にNOラジカル対(図7(b))に帰属可能なシグナルが現れる²³⁾。図6(a)に4Kで測定したNO(8Torr)/A型ゼオライトのESRスペクトルを示す²⁹⁾。この試料では $g=2$ 付近のシグナル(図中の*印に対応)の他に半磁場($g=4$ 付近)に三重項由来のシグナルが観察されることからラジカル対の生成が支持される。 $g=2$ 付近のシグナルから得られた微細構造定数(D 値)と g 値を点双極子近似の式($D=(3g\mu_B)/(2\cdot r^3)$)³⁰⁾に代入すると、不對電子間距離(r)が0.46nmであることがわかった。NOラジカル対のシグナルはNO導入圧力の増加とともに増加するが、 r の値は温度や圧力にはほとんど依存しない。また、このシグナルは交換カチオンに非常に敏感で、Na⁺系では観測されるが、Ca²⁺やK⁺系では観測されない。したがって、ある特定の2つのサイトに存在するNa⁺に吸着したNO同志が相互作用していることが予想される。NOラジカル対の構造の詳細、生成サイト、分子運動性など、現在、著者等のグループによって検討されているところである。

銅イオン交換ゼオライトに吸着したNO種に関する研究も古くから行われている。COで還元された

銅イオン交換Y型ゼオライトにNOを導入すると軸対称のCu⁺-NO錯体が生成することがNaccacheら³¹⁾およびChaoら³²⁾によって報告された。彼らはこの錯体が“直線構造”を有していることを提案したが、その後、“曲がり構造”であると訂正された²⁷⁾。このCu⁺-NO錯体の生成は銅イオン交換ZSM-5ゼオライトでも確認された³³⁾。最近、この錯体のESRスペクトルがかなり詳細に解析され、Cu⁺-NO錯体はend-on型の η^1 型曲がり構造を有し、不對電子密度がCu:N:O=0.2:0.55:0.25(Cuの各軌道中の分布は $3d_{z^2}:3d_{xz}:4s=0.079:0.021:0.1$)の比で分布することが示された³⁴⁾。NO分解反応とこのCu⁺-NO錯体の関連について議論され、(1)気相中のNOは不對電子密度が高いCu⁺-NO錯体のN原子側を求電子的に攻撃し、Cu²⁺N₂O₂⁻中間体を經由して、NO分解反応が進行するという提案³⁴⁾や(2)Cu⁺-NO錯体のESR強度の銅イオン交換率依存性とNO分解活性の銅イオン交換率依存性が非常に酷似しているという報告³⁵⁾がある。これらの知見は今後、NO分解あるいはNO選択還元反応の反応機構を議論する際の有益な情報となると期待される。

3.2 吸着水およびアンモニア

前述のNO分子とは異なりH₂OやNH₃自身はラジカルではないので、そのままではESRシグナルは観察されない。しかし、この両者は核スピンを持つ原子(¹H($I=1/2$)および¹⁵N($I=3/2$))を含んでいるので、常磁性イオンあるいは原子との結合を調べ

るには好都合な分子である。

ゼオライト中の常磁性金属イオンと吸着分子間の配位数や配位子と中心金属イオン(金属)の距離を調べるにはENDORあるいはESEEM法が適している。なお、ENDORやESEEMの装置の原理や解析方法の詳細については紙面の都合上割愛するので、成書³⁶⁾を参考して頂きたい。Kevanら³⁷⁾はゼオライト中に生成した Cu^{2+} の水和錯体の構造をESEEMによって調べ、中心の Cu^{2+} から0.28 nmの距離で水分子(実験では D_2O を用いている)が6配位した構造を提案している。最近、ENDOR法により Cu^{2+} の

水和錯体の構造が詳しく調べられた³⁸⁾。図8(a)に Cu^{2+} の軸対称な超微細構造(hfs)の平行または垂直成分方向に磁場を固定して測定した H_2O を吸着した銅イオン交換ZSM-5ゼオライトのENDORスペクトルを示す。ENDORスペクトルの解析から相異なる2種類のプロトンの存在が確認された。ESEEMで配位数が6配位であることが決定されているので、この異なった組は軸上に沿った H_2O 分子とエクアトリアル位の H_2O 分子に帰属された(図9)。Cu-H間の距離は長い方で0.285 nm, 短い方が0.258 nmと評価された。このようにENDORでは配位子の正確な

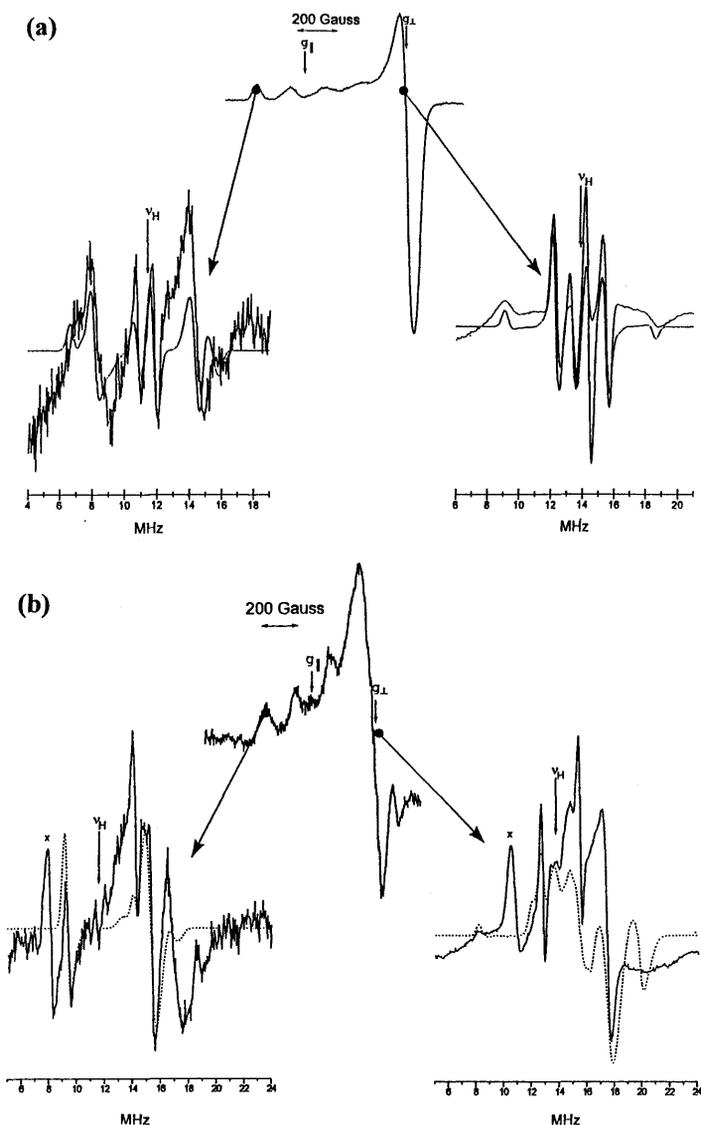


図8 ZSM-5ゼオライト中に存在する (a) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 及び (b) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体のENDORスペクトル。

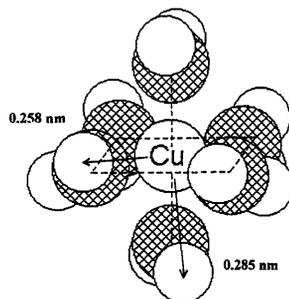


図9 ENDORスペクトルより推定される $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体(O_h)の構造。

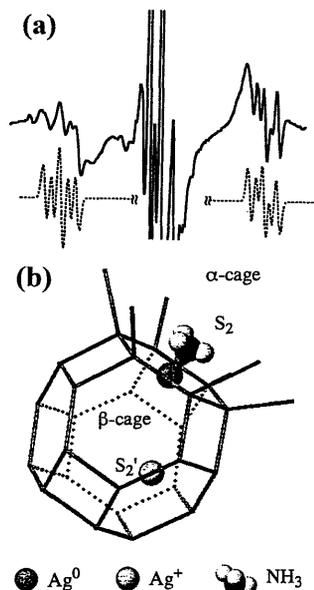


図10 被照射A型ゼオライト中に生成した $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_0]^{0}$ 錯体の(a) ESRスペクトル(実線;測定温度, 110K)およびシミュレーション(破線)と(b)推定構造。

位置(距離)を決めることができる点でESEEMより優れている。一方、ESEEMでは当価な核の数を決定することができるのに対し、ENDORでは通常その数を決定できない。従って、両者を相補的に使うことでゼオライト内の金属-配位子間の構造を解析することが可能になる。

2価の銅イオンを交換したゼオライトに NH_3 を吸着させると典型的な Cu^{2+} のESRのhfsがさらにN核により小さく分裂して観測できる。Danieleら³⁹⁾はこの試料のENDORを測定して、構造の詳細を明らかにした。図8(b)に銅イオン交換ZSM-5ゼオライトに NH_3 を吸着したときのESRおよびENDORスペクトルを示す。得られたENDORスペクトルは ^{14}N と ^1H 核によるシグナルが重なっているため線形が複雑になっている。しかし、同一条件で ND_3 を吸着させた銅イオン交換ゼオライトのENDORスペクトルと比較することで、 ^{14}N に対するENDORパラメーターを決定することができた。シミュレーションスペクトルと実測スペクトルは銅にアンモニアが平面4配位した錯体を仮定したときに良く一致している。また、Cu-H間距離は0.249 nmと評価された。

Ag^+ 交換ゼオライトはESR不活性である。ところが、このゼオライトにイオン化放射線を照射すると Ag^0 のESRシグナルが観測される。被照射ゼオライト中に電子とホールが生成し、 Ag^+ が電子を捕捉して、 Ag^0 が生成したことがわかる。図10(a)に Ag^+ 交換A型ゼオライトに NH_3 を吸着させ、77 Kでガンマ線を照射したときのESRスペクトルを示す⁴⁰⁾。 NH_3 を吸着させていない場合に観測される $^{107}\text{Ag}^0$ と $^{109}\text{Ag}^0$ による2組の2本線が、 NH_3 を吸着させた試料では観測されず、代わりに Ag^0 がN核によって分裂したスペクトルが認められる。観測スペクトルの解析から1配位アンモニアの銀錯体($[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^0$)が生成していることがわかった(図10(b))。一般に、銀-アンモニア錯体ではアンモニア二配位した場合が安定構造をとることが知られているが、ゼオライト中の特別な環境下ではアンモニア一配位錯体も存在可能なことが証明された。

4. おわりに

本稿では金属イオン交換ゼオライト中の NO_x の分子運動と化学結合について、最新の磁気共鳴を利用した研究について紹介した。冒頭でも述べたとおり、この課題に関する研究は20数年前から行われてい

たが、測定技術の発展、解析方法の進歩により、その理解がさらに深まってきた。現在、窒素酸化物除去触媒に関する研究においては、その多くが新しい触媒開発に重点が置かれ、反応あるいは触媒の実体を理解することは、どちらかと言えば手薄である。実際、90年に提案された炭化水素を還元剤とする酸素共存下での NO_x 除去法の反応機構についてはまだ、統一的な見解は得られていないのが現状である。これらの不透明な部分を理解するために、これからは触媒を多角的に調べる必要がある。本稿では金属イオン交換ゼオライト中での分子運動と化学結合を中心に解説を試みたが、実際の触媒反応との関連についての考察は今後の課題である。本稿が新しい触媒開発や反応機構の解明など、この分野の研究の発展に少しでもお役に立てば幸いである。

謝 辞

本稿で紹介した著者等の研究はCREST(JST)、STINT(スウェーデン)、および文部省科研費の援助を得て行われた。

引用文献および脚注

- 1) M. Iwamoto and H. Yahiro, *Catal. Today*, **22**, 5 (1994).
- 2) 伊藤太郎, ゼオライト, **6**, 5(1989).
- 3) M. Shiotani and J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3873 (1981).
- 4) H. Yahiro, M. Shiotani, J. H. Freed, M. Lindgren, and A. Lund, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 673 (1995).
- 5) 種々の回転拡散モデル(ブラウン, ジャンプ, 自由回転拡散など)の中でブラウン回転拡散モデルがゼオライト中の NO_2 分子運動を説明するのに最も適している。
- 6) D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094 (1960).
- 7) S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **56**, 716 (1972).
- 8) R_{\parallel} はY軸方向の回転拡散定数, R_{\perp} はX軸およびZ軸方向の平均の回転拡散定数。
- 9) ブラウン型回転拡散の平均回転相間時間($\tau_{\bar{R}}$)は $\tau_{\bar{R}} = [2(6R_{\parallel} \cdot R_{\perp})^{0.5}]^{-1}$ で表わされる。
- 10) M. Nagata, H. Yahiro, M. Shiotani, M. Lindgren, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 27 (1996).
- 11) D. J. Schneider and J. H. Freed, in "Biological Magnetic Resonance, Vol. 8. Spin Labeling Theory and Application", eds. by L. Berliner and J. Reuben, Plenum Press, New York, 1989.
- 12) H. Li, A. Lund, E. Sagstuen, and H. Yahiro, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 84 (1997).
- 13) H. Li, H. Yahiro, M. Shiotani, and A. Lund, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5649 (1998).
- 14) W. M. Meier, D. H. Olson, and Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", 4th edition, Elsevier, Amsterdam, 1996.

- 15) J. R. Brailsford and J. R. Morton, *J. Magn. Reson.*, **1**, 575 (1969); I. Bojko and R. H. Silesen, *J. Magn. Reson.*, **5**, 339 (1971).
- 16) H. Li, H. Yahiro, K. Komaguchi, M. Shiotani, E. Sagstuen, and A. Lund, to be published.
- 17) M. Iwamoto, H. Yahiro, and K. Tanda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 219 (1988).
- 18) M. Iwamoto, H. Yahiro, and N. Mizuno, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, eds. by R. von Ballmoos et al., Butterworth-Heinemann (1993), p. 397.
- 19) T. Tabata, M. Torikai, H. Ohtsuka, O. Okada, L. Sabatino, and G. Bellussi, *Catal. Today*, **27**, 91 (1996).
- 20) H. Yahiro, M. Nagata, M. Shiotani, M. Lindgren, H. Li, and A. Lund, *Nukleonika*, **42**, 557 (1997).
- 21) D. Biglino, R. Erickson, A. Lund, H. Li, H. Yahiro, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, in press.
- 22) C. L. Gardner and M. A. Weinberger, *Can. J. Chem.*, **48**, 1317 (1970).
- 23) P. H. Kasai and R. M. Gauro, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4257 (1982).
- 24) J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4163 (1968).
- 25) P. H. Kasai and R. J. Bidhop, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5560 (1972).
- 26) A. Gutsze, M. Plato, H. Karge, and F. Witzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2495 (1996).
- 27) P. H. Kasai and R. J. Bishop, Jr., in "Zeolite Chemistry and Catalysis", ed. J. A. Rabo, ACS Monograph 171, Washington DC, p. 350 (1976).
- 28) R. M. Barrer, *J. Colloid Int. Sci.*, **21**, 415 (1996).
- 29) M. Engstoem, H. Yahiro, A. Lund, M. Shiotani, and N. P. Benetis, manuscript in preparation.
- 30) 大矢博昭, 山内 淳, "電子スピン共鳴, 素材のマイクロチャクタリゼーション", 講談社サイエンティフィック (1989), p.117.
- 31) C. Naccache, M. Che, Y. Ben Taarit, *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 109 (1972).
- 32) C. C. Chao and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1546 (1972).
- 33) E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, and M. Anpo, *J. Catal.*, **136**, 510 (1992).
- 34) Z. Sojka, M. Che, and E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, **101**, 4831 (1997).
- 35) H. Yahiro, S. Sadohara, and M. Shiotani, manuscript in preparation.
- 36) L. Kevan and L. D. Kispert, "Electron Spin Double Resonance", Wiley-Interscience, New York (1976); 市川恒樹, 触媒, **23**, 415 (1981).
- 37) M. Anderson and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4174 (1987).
- 38) H. Li, D. Biglino, R. Erickson, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 417 (1997).
- 39) D. Biglino, H. Yahiro, E. Erickson, and A. Lund, manuscript in preparation.
- 40) H. Yahiro, K. Manabe, Y. Itagaki, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 805 (1998).

Molecular Motion and Chemical Bonding of NO_x in Metal Ion-exchanged Zeolites: ESR Studies

Hidenori YAHIRO[†], Masaru SHIOTANI, and Anders LUND^{††}

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8527 Japan

[†] Present address: Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering, Ehime University, Matsuyama, 790-8577 Japan

^{††} Department of Physics and Measurement Technology, Linköping
University, S-51183 Linköping, Sweden

It is basically important for zeolite chemistry to understand static and dynamic nature of adsorbed molecules. Magnetic resonances such as electron spin resonance, electron nuclear double resonance, and electron spin echo can provide useful experimental information about rotational and translational diffusion of specific molecules adsorbed and chemical bonding between the adsorbed molecule and cation in zeolite. In this review, we wish to present our recent magnetic resonance studies on molecular motion of nitrogen dioxide in zeolites and the chemical bonding of some small molecules such as nitrogen monoxide, water and ammonia to metal ion exchanged into zeolites.

Key words: ESR, ENDOR, ESEEM, Nitrogen oxides, Molecular motion, Diffusion, Chemical bonding.

お知らせ

第14回ゼオライト研究発表会

第14回ゼオライト研究発表会を、下記要領で、東京の上智大学図書館会議室で開催いたします。ゼオライトおよびその類縁物質の、基礎と応用の新たな展開を志向します。充実した研究発表と活発な討論の場に、多数の研究者・技術者が参加されることを期待します。この機会に奮ってご参集下さい。

主催 ゼオライト学会

共催等 (順不同) 化学工学会, 触媒学会, 石油学会, 日本イオン交換学会, 日本エネルギー学会, 日本化学会, 日本セラミックス協会, 日本地質学会, 日本粘土学会, 有機合成化学協会 (予定)

日時 11月12日(木), 13日(金)

会場 上智大学 図書館9階会議室 (受付, 総合・一般研究発表)

図書館8階会議室 (総合・一般研究発表)

TEL 03-3238-4152

(東京都千代田区紀尾井町7-1, JR中央線および地下鉄丸の内線四谷駅前)

テーマ ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで。

登録費 会員 (主催並びに共催等の学協会の個人会員, およびゼオライト学会団体会員の法人に属するものを含む) 5,000円, 学生 2,000円, 非会員 8,000円 (予稿集代を含む。当日申し受けます。)

予稿原稿締切 9月30日(水)

懇親会 11月12日(木) 17時半より上智会館にて。会費 4,000円 (学生 2,000円)。

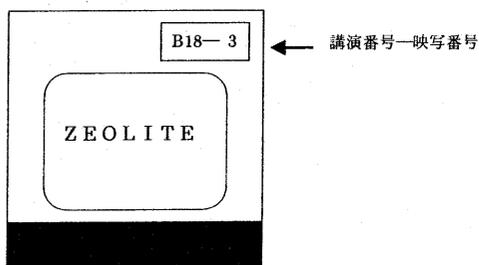
講演の種類 1) 特別講演(2件), 2) 総合研究発表 (成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい。討論を含めて30分程度), 3) 一般研究発表 (未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)。

お願い

発表使用機器: OHPおよびスライド。

スライドは下図のように準備して、講演30分前までに提出して下さい。

見本



なお、やむを得ない事情で発表を取り消される場合は、できるだけ早く下記事務局までご連絡下さい。

事務局 〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学理学部化学科八嶋研究室気付ゼオライト研究発表会係 (小松隆之)

TEL 03-5734-2602, FAX 03-5734-2758, e-mail komatsu@chem.titech.ac.jp

問い合わせ先

瀬川幸一 (上智大学理工学部化学科, TEL 03-3238-3452, FAX 03-3238-4350)

○小松隆之 (東京工業大学理学部化学科, 上記参照)

馬場俊秀 (東京工業大学工学部化学工学科, TEL 03-5734-2625, FAX 03-5734-2878)

山崎淳司 (早稲田大学理工学部環境資源工学科, TEL 03-5286-3321, FAX 03-3200-1245)

プログラム
第一日目 11月12日(木)

午前の部

A 会場	B 会場	C 会場
<p>(9:30~)</p> <p>A1 総 AIPO₄-5 のマイクロ波加熱合成におけるゲルの pH, 加熱時間依存性 (融合研・筑波大・物質研) 宮沢浩司・池田卓史・小平哲也・清住嘉道</p>	<p>(9:30~)</p> <p>B1 ゼオライト細孔内での金属錯体の合成とガスセンサーへの応用 (東大院工) 小原みどり・大久保達也・定方正毅</p>	<p>(9:30~)</p> <p>C1 イオン交換 ZSM-5 の脱硝触媒機能に関する計算化学的検討 (東北大院工) 谷島健二・植田裕介・鶴谷浩隆・近江靖則・久保百司・寺石和夫・Salai C. Ammal・宮本 明</p>
<p>A2 Comparison of the synthesis of zeolites from kanemite and from TEOS through solid state transformation (物質研) Martine Salou・清住嘉道・水上富士夫</p>	<p>B2 パターン認識を援用したゼオライト薄膜型排ガスセンサー (東大院工) 大久保達也・佐々木 功・定方正毅</p>	<p>C2 総 ゼオライト中での NO_x の分子運動と化学結合 (愛媛大工・広島大工・Linköping 大) 〇八尋秀典・塩谷 優・A.Lund</p>
<p>A3 C₂H₄Si₂O₈ 組成のハイブリッドメソポーラス物質の合成 (豊田中研) 〇関 士友・稲垣伸二・福嶋喜章</p>	<p>B3 ゼオライトの機能性ガラス作製への応用 (科技団・阪大レーザー核融合研) 〇藤本 靖・中塚正大</p>	<p>C3 銅イオン交換 ZSM-5 による NO 分解反応における活性サイトの解析 (岡山大理) 〇矢木一範・黒田泰重・堀口直子・吉川雄三・熊代良太郎・長尾眞彦</p>
<p>(10:40~)</p> <p>A4 カナマイトから誘導される新規メソポーラスシリカの合成 (早大理工・東北大理) 〇高野友理・木村辰雄・金田瑞枝・阪本康弘・寺崎 治・菅原義之・黒田一幸</p>	<p>(10:30~)</p> <p>B4 MFI 型ゼオライト膜を用いたパーバンスパレーションによる濃酢酸溶液からの水の選択透過 (京大院工・三菱化学) 〇増田隆夫・北村昌弘・橋本健治・小林芳照</p>	<p>(10:40~)</p> <p>C4 赤外分光法を用いたフェリエライト細孔内へのオレフィン吸着に関する研究 (東工大資源研・国立科博) 〇依田英介・野村淳子・堂免一成・若林文高</p>
<p>A5 層状ポリケイ酸塩 Octosilicate のシリル化誘導体の合成および構造 (早大理工・早大教育・科技団さきがけ 2I) 〇石垣壮啓・奥友 忍・小川 誠・菅原義之・黒田一幸</p>	<p>B5 過酸化金属担持ゼオライト触媒を用いた排水処理 (栗田工業) 〇中原敏次・上甲 勲</p>	<p>C5 総 一次元吸着ガスで分かったこと (豊橋技科大) 〇高石哲男</p>
<p>A6 メソポーラシリカへのタキソールの吸着挙動に及ぼす溶媒の影響</p>	<p>B6 タタニア架橋粘土を用いた環境ホルモンの光触媒分解</p>	<p>C6 種々のゼオライト構造における気体の吸着挙動</p>

A 会場	B 会場	C 会場
<p>(早大理工)○秦 英夫・木村辰雄・菅原義之・黒田一幸</p> <p>A7 有機基含有メソポーラスマテリアルの合成と安定性、疎水性の評価 (東大院工)○五十嵐直子・辰巳 敬</p>	<p>(名大院工・名大工・名市工研・名大難処理研)○川瀬智己・宮下祥則・吉田寿雄・大岡千洋・服部 忠</p> <p>B7 総メタンの脱水素芳香族化反応(15)ーMo 複合金属ゼオライト触媒の構造と触媒特性(北大触セ・北大歯)○大西隆一郎・野田坂佳伸・王 林勝・劉 社田・市川 勝</p>	<p>(東北大院工)○水上浩一・小林泰則・近江靖則・寺石和夫・久保百司・宮本 明</p>
午 後 の 部		
A 会場	B 会場	C 会場
<p>(13:00～)</p> <p>特別講演 アルミノシリケートゼオライトの結晶化、構造と物性 (東ソー) 板橋慶治</p> <p>(14:10～)</p> <p>A8 酸性条件下におけるメソポーラスリカ(MCM-41, SBA-1, SBA-21)の合成および遷移金属の導入 (東大院工)○濱川哲康・辰巳 敬</p> <p>A9 メソポーラスケイ酸リン酸ジルコニウムの合成 (上智大理工・第一稀元素化工) 瀬川幸一・小澤貴子・伊藤克彦</p> <p>A10 CIT-5の合成における合成容器の影響 (岐阜大工)○窪田好浩・中川和周・杉 義弘</p> <p>A11 ZSM-12の微細構造と有機テンプレートの相関 (岐阜大工・科技団・東北大金研・東北大理)○窪田好浩・芦生章典・杉 義弘・Stefan Ritsch・平賀賢二・寺崎 治</p>	<p>(14:10～)</p> <p>B8 金属硫酸塩添加によるメソポーラスリカの触媒活性向上 (室蘭工大)○ジョン ダバー・小林隆夫・上道芳夫・杉岡正敏</p> <p>B9 テンプレート分子とのイオン交換によるAlのMCM-41への導入と酸性質の発現 (鳥取大工)○西垣享一・奥村 和・丹羽 幹</p> <p>B10 Cr担持AlMCM-41を用いたエチレンの重合 (東工大院理工)○伊藤正明・小松隆之・八嶋 建明</p> <p>B11 CO分子をプローブ分子として用いたMCM-41の表面水酸基種の決定 (岡山大理)○森 俊謙・黒田泰重・吉川雄三・橋高茂治</p>	<p>(14:10～)</p> <p>C7 ゼオライト表面および細孔内の分子の拡散に関する計算化学的検討 (東北大院工)○近江靖則・水上浩一・久保百司・寺石和夫・宮本 明</p> <p>C8 アルゴン吸着法による多孔性材料の細孔解析 (北大院地球環境)○鈴木哲生・山田 岳・奥原敏夫</p> <p>C9 架橋モンロロナイト層間に形成される細孔構造ー吸着法と鑄型炭素化法による解析ー (東北大院工・秋田大工学資源)○山崎達也・中村祐一郎・小沢泉太郎</p> <p>C10 アナルサイムー白榴石系鉱物の結晶化学ー (早大理工・静岡理工科大・豊橋技科大)○山崎淳司・生駒俊之・山崎誠志・高石哲男</p>

A 会場	B 会場	C 会場
<p>(15:30～)</p> <p>A12 1-ブタノール存在下でのゼオライト合成におけるアルカリ金属種の影響 (北陸先端大・宇部興産) ○鈴木 敦・王正宝・佐野庸治・曾我和雄・神徳泰彦</p> <p>A13 NH_4Fを用いた高シリカゼオライトの合成(物質研) ○鈴木邦夫・浜川 聡・早川 孝・村田和久</p> <p>A14 ZSM-5の合成-キレート試薬添加効果-(防衛大化) ○西 宏二・幸津真悟・吉村敏廣・伊高 賢・横森慶信</p> <p>A15 アロフェンからのゼオライト合成における超音波の影響 (栃木県南工指・法政大工) 磯 文夫・○佐伯和彦・守吉佑介</p> <p>(17:30～) 懇親会(上智会館)</p>	<p>(15:30～)</p> <p>B12 総 メソポア径を制御した合成スメクタイト担持金属触媒によるサイズ選択的反応 (東北大反応研・東北工技研) ○白井誠之・鈴木直人・西山諠行・荒井正彦・鳥居一雄</p> <p>B13 Organic-functionalized molecular sieves: A new class of shape-selective catalysts (カルフォルニア工科大・昭和電工) ○辻 勝行・Christopher W. Jones・Mark E. Davis</p> <p>B14 H-Mordeniteを用いたピフェニルのイソプロピル化における3-IPBの挙動 (岐阜大工) 多和田尚吾・○杉村知則・窪田好浩・杉 義弘</p> <p>B15 ピフェニルのイソプロピル化におけるH-Mordeniteの粒子径の効果 (岐阜大工) ○多和田尚吾・窪田好浩・杉義弘</p>	<p>(15:30～)</p> <p>C11 茨城県大子町湯ノ沢ルートの新第三系ゼオライト変質 (地質調査所) ○谷口政碩</p> <p>C12 東北地方産輝沸石およびそのK置換型の結晶構造 (地質調査所) ○谷口政碩</p> <p>C13 総 最近の新種天然ゼオライトならびにIMAによる天然ゼオライト命名規約について (岡山理大自然研) ○西戸裕嗣</p>
<p>第二日目 11月13日(金)</p> <p>午 前 の 部</p>		
A 会場	B 会場	
<p>(9:00～)</p> <p>A16 モルデナイト中カチオンの緩和運動 (豊橋技科大) 久保一英・○大串達夫</p> <p>A17 燃焼反応熱を利用したゼオライト傾斜機能材料の創製 (龍谷大理工・栃木県南工指) 後藤義昭・</p>	<p>(9:00～)</p> <p>B16 MFI型ゼオライトバイタンダーレス成型体触媒の酸性質と触媒能 (東燃) ○木村孝美・橋本孝雄</p> <p>B17 ドライゲルコンバージョン法により調製した酸性βゼオライトの固体酸性質 (鳥取大工) 宮元泰伸・○丹羽 幹</p>	

<p>○早川理広・松本泰治 A18 LTA中のKクラスタの磁性-K吸蔵量依存性 (東北大理・CREST(JST))○中野岳仁・池本夕佳・野末泰夫 (10:00~)</p>	<p>B18 H型ゼオライトによるアセチル化反応(北陸先端大)○王 正宝・佐野庸治・曾我 和雄 (10:00~)</p>
<p>A19 MFI型ゼオライトの光学ホストとしての利用の可能性 (融合研・筑波大・物質研)○蓼沼理恵・池田卓史・小平哲也・清住嘉道</p>	<p>B19 ゼオライト触媒を用いたへプタン分解反応における選択性の制御 (東工大院理工)○石原久也・小松隆之・八嶋 建明 (10:00~)</p>
<p>A20 ゼオライト-金属, 金属酸化物複合体の光電気化学的特性 (九工研・ハーゲン大・ETH)○吉田 章・Reinhart Job・Yvonne Schumacher</p>	<p>B20 クラウンエーテルをテンプレートに用いて調製したY型ゼオライトの特徴-脱Alとメソポアの生成挙動- (物質研)○佐藤剛一・西村陽一・島田広道</p>
<p>A21 Pure silica NU-1 and Na, Al free Ti-NU-1 synthesized by dry gel conversion method (東大院工)○Asim Bhaumik・辰巳 敬 (11:00~)</p>	<p>B21 コーク付着によるY型ゼオライト触媒の活性劣化 (京大院工)○増田隆夫・藤方恒博・Poduraru Tomita・橋本健治 (11:00~)</p>
<p>A22 水熱合成したMFIゼオライトのナノ構造の観察 (早大理工)○松方正彦・稲垣恰史・宮崎智和・菊地英一</p>	<p>B22 VPI-5の$AlPO_4-8$への転移機構(群馬大工)○佐藤満雄・太田淳一 (11:00~)</p>
<p>A23 Al freeのSi-BEAの合成と骨格内へのTiの導入の検討 (早大理工・阪大基礎工)○松方正彦・P. R. H. Prasad Rao・小倉 賢・上山惟一・菊地 英一</p>	<p>B23 $NaAlSi_3O_8 \cdot xH_2O$組成ゼオライトの加熱相変化 (栃木県南工指・龍谷大理工)○松本泰治・後藤義昭</p>
<p>A24 Dry Gel Conversion法によるBEAの結晶化過程 (早大理工)松方正彦・大崎貴之・菊地英一</p>	<p>B24 80°Cで合成したクロム含有ゼオライトの熱分析 (東邦大理)○甲木和子・長谷川匡俊・山本 育宏・吉野諭吉</p>

午後部	
A 会場	B 会場
<p>(13:00～) 特別講演 ゼオライトの固体酸性と触媒作用 —未解決のことごと— (東工大院理工) 小野嘉夫 (14:10～) A25 Synthesis of borosilicate zeolites by dry-gel conversion technique and their characterization (岐阜大工) ○ Rajib Bandyopadhyay ・ 窪田 好浩 ・ 杉 義弘 A26 表面修飾ガラス板上へのMCM-41 薄膜の 合成 (静岡理工科大・豊橋技科大) ○ 山崎誠志・ 密岡孝行・堤 和男</p> <p>A27 ナノサイズゼオライトの合成と評価 (東大院工) ○ 中澤 徹 ・ 大久保達也</p> <p>(15:10～) A28 Dry Gel Conversion 法によるVPI-8, VPI-9の合成 (早大理工) ○ 野村幹弘 ・ 菊地英一 ・ 松方正彦</p> <p>A29 低温合成によるシリカライト-1の大きさ と形状観察 (同志社大工) ○ 水野豪仁 ・ 森 康雄</p>	<p>(14:10～) B25 合成フェリエライトの構造解析 (豊橋技科大・東ソー) ○ 加藤正直 ・ 板橋慶治</p> <p>B26 アルカリ金属クラスターを内包したA型ゼ オライトの高分解能粉末中性子回折による精密 構造解析 (筑波大物理工・融合研) ○ 池田卓史 ・ 小平 哲也</p> <p>B27 pNA をドーブした$AlPO_4-5$ の電子密度分 布および構造解析 (筑波大物理工・融合研) ○ 池田卓史 ・ 小平哲 也 ・ 宮沢浩司</p> <p>(15:10～) B28 水熱合成法によってAl_2O_3 多孔体基板に形 成されたゼオライトの構造解析 (ファインセラミックスセンター・ノリタケ) ○ 佐々木優吉 ・ 清水わたる ・ 田口久高 ・ 安藤 泰典</p> <p>B29 ZSM-5 構造中のAl の位置について (防衛大化) ○ 横森慶信 ・ 伊高 賢</p>

A30 ミリメーターレベルでのソーダライト単結
晶の水熱育成
(東大院工・東工大応セラ研) ○白木 剛・
大久保達也・定方正毅・吉村昌弘

企画委員会
ニューズレター編集委員会

MEMO

《トピックス》

個別長鎖 n-アルカンの安定炭素同位体分析
のためのモレキュラーシーブ分離法

石渡良志, 山田桂太, 吉井広太

東京都立大学大学院理学研究科

1. はじめに

筆者らは堆積物や岩石など環境試料中の有機分子の天然炭素同位体比を測定している。これはガスクロマトグラフと天然同位体比質量分析計を接続したもので、GC/IRMS法と呼ばれている。堆積物中の微量な有機分子の前駆体、環境中での動きの推定、石油の熟成度、堆積物への石油汚染の評価などに応用されている。

GC/IRMS法ではガスクロマトグラム上で化合物を相互分離しつつ炭素同位体比を測定するので、ガスクロマトグラフで単離できないほど複雑な混合物では同位体比の測定が困難である。例えば、Soferによると石油試料中の n-C₁₃-C₃₁ アルカンの測定では、多くの炭化水素が共存しているために最大で 2% の真値からずれが生じたと報告している。このようなことから筆者らは長鎖 n-アルカンと分枝・環式炭化水素との分離をモレキュラーシーブを用いて行っている。モレキュラーシーブを使用する方法は特に珍しいものではないが、GC/IRMS測定に適した方法を作成したので紹介する¹⁾。本稿では、粒状モレキュラーシーブを使用する方法を、ついで粉末モレキュラーシーブを使用するカラム法を紹介する。

2. 粒状モレキュラーシーブ使用する分離操作

(1) 10 ml ガラスアンプル (以下ガラスアンプル A と呼ぶ) に試料 (ヘキサン溶液*, n-アルカンの総量で 1400 μg まで) を入れ、真空デシケーターを用いてヘキサンを除去乾固直前まで濃縮する。(*注: 環境試料の場合、あらかじめ試料から有機溶剤で脂質成分を抽出し、ついでシリカゲルクロマトグラフィーを行い炭化水素成分をヘキサン画分として得ておく)

(2) そのガラスアンプル A にモレキュラーシーブ* 200 mg とイソオクタン 1 ml を加えて、室温 (21-

25℃) で 5 時間以上放置する。(*注: 粒状モレキュラーシーブ 5A (粒径 1/16) 和光純薬工業製。モレキュラーシーブはあらかじめガラス容器に入れ 400℃ 4 時間加熱し有機物を除去したものを、使用直前に使用分のみ取り 150℃ で加熱し活性化したものを使用する)

(3) 放置後、ガラスアンプル A 中のイソオクタンを別のガラスアンプル (ガラスアンプル B と呼ぶ) に移す。ついでガラスアンプル A 中に 2 ml のイソオクタンを加えて振り混ぜた後 (30 秒ほどしっかりと振る)、イソオクタンをガラスアンプル B に移す。この操作を合計 5 回繰り返す。結果としてガラスアンプル B 中に分岐および環式炭化水素を得る。

(4) ガラスアンプル A 中のモレキュラーシーブをふた付きテフロン製 50 ml 遠沈管 (以下遠沈管 A と呼ぶ) に移し、これに 47% フッ化水素酸を約 3 ml 加え 10 分程度超音波をかけつつ、モレキュラーシーブを完全に溶解させる。

(5) モレキュラーシーブが完全に溶解した後、遠沈管 A に n-ヘキサン 10 ml を加え、ふたをした後 1 分間激しく振り混ぜ n-アルカンを抽出する。振り混ぜた後、遠沈管 A からヘキサン溶液のみを 50 ml ガラス遠沈管 (遠沈管 B と呼ぶ) に移す。遠沈管 A に新たに 10 ml のヘキサンを加え 1 分間激しく振り混ぜ n-アルカン成分を抽出し、このヘキサン溶液を遠沈管 B にあわせる。この抽出操作は 3 回繰り返す。

(6) 遠沈管 B 中のヘキサン溶液 (30 ml になっている) に蒸留水 15 ml を加え 1 分間激しく振り混ぜ水洗いをする (酸を完全に除去するため)。

(7) 水洗い後、ヘキサン層を 100 ml 丸底フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて 1 ml まで濃縮した後 1 ml アンプルに移す。このヘキサン溶液には n-アルカンのみが含まれている。

3. 実験内容

- (1) 個別に安定炭素同位体比を測定した高純度 n -アルカン (C_{15} - C_{34}) をヘキサンに溶かして混合溶液を調製して検討用 n -アルカン試料とした。
- (2) モレキュラーシーブの吸着容量を知るために

200 mg を使い, n -アルカン総量を 50-2800 μg まで変化させ吸着実験を行った結果, 吸着容量は約 7 μg n -アルカン/mg であることが分かった。

- (3) 最終段階での n -アルカンの回収率は最大 87 $\pm 3\%$ であった。また n -アルカンの回収率がその

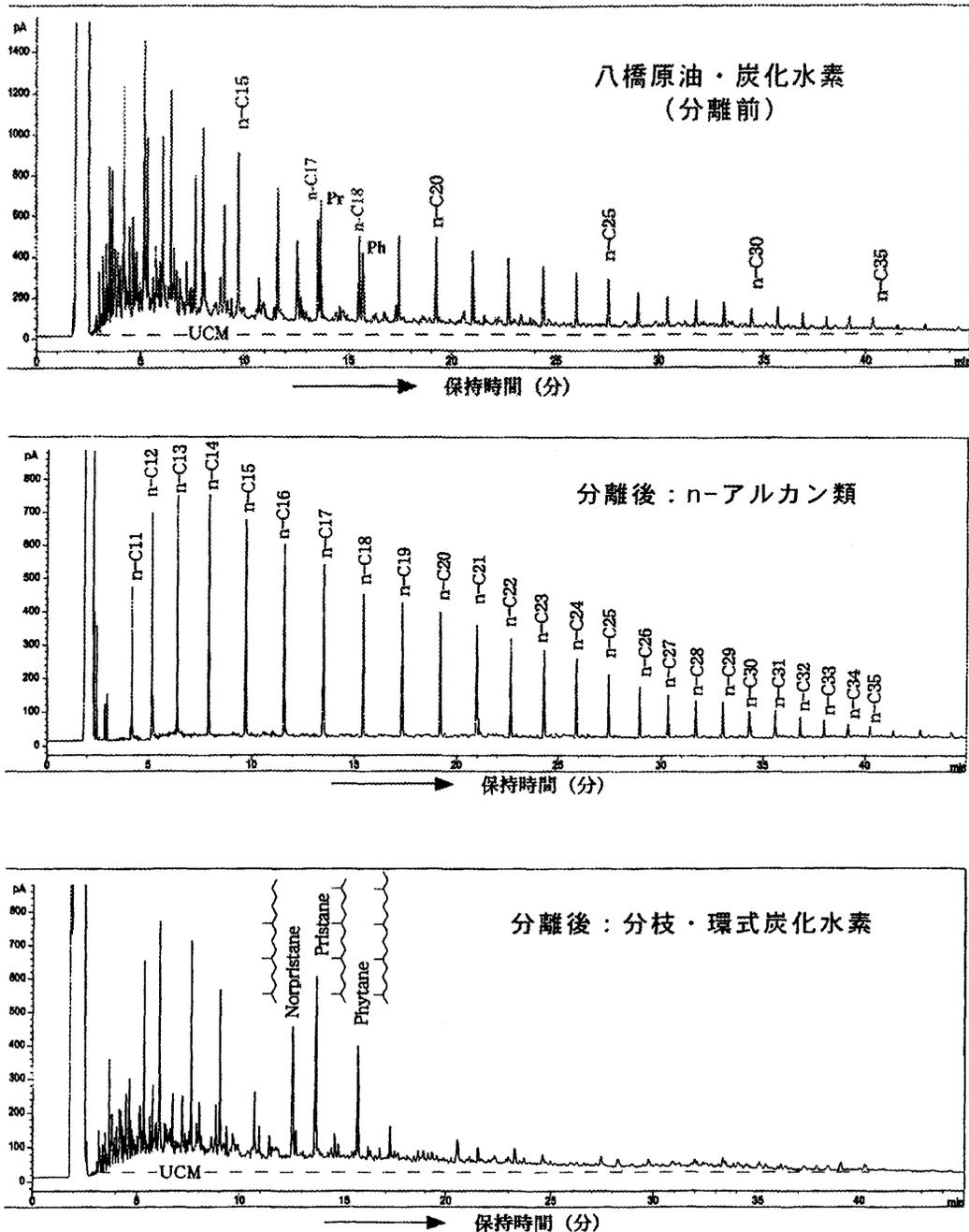


図1 モレキュラーシーブによる石油炭化水素の n -アルカンと分枝・環式炭化水素への相互分離の例

安定炭素同位体比の測定値に与える影響を、回収率が63%および87%の場合について調べた。その結果、測定誤差内でn-アルカンの炭素同位体比は回収率に関係しないことが分かった。

(4) 本方法を原油試料(八橋原油)に用いて分離の効果を調べた。分離前の原油脂肪族炭化水素画分、分離後のn-アルカン画分、分離後の分枝・環式炭化水素画分のガスクロマトグラムを図1に示す。実際には後述の粉末モレキュラーシーブを使用した場合と事実上同じなので、図1には粉末モレキュラーシーブを使用した結果を示してある。相互分離はほぼ完全である。n-C₁₃-C₂₉ アルカンの安定炭素同位体比は、-27.0--28.2%であった。

4. 粉末状モレキュラーシーブ使用した分離操作 (カラム法)

粒状モレキュラーシーブを使う方法は操作に時間がかかるので粉末状のモレキュラーシーブを使ったカラム法を作成した(未発表)。分離操作にはワークステーション分画装置を使用し操作の一部を自動化した。

(1) 粉末モレキュラーシーブ5A(またはHSZ-720 KOA(東ソー(株))500mgを詰めたカラム(10mmφ×30mm)に試料(50μl イソオクタン溶液)をカラム上部にのせ、イソオクタン2.6mlを120分間かけて流出させた。溶離画分として分枝・環式炭化水素が得られ、一方吸着画分にはn-アルカンが残る。

(2) 吸着画分(n-アルカン)の処理: n-アルカン

を吸着したモレキュラーシーブをテフロン製50ml遠沈管に移し、これに47%フッ化水素酸を約5ml加えて1分間程度軽く振り混ぜ、モレキュラーシーブを溶解させる。これにヘキサン5mlを加えて、1分間激しく振り混ぜ、n-アルカン成分を抽出し、ヘキサン溶液を別のテフロン製50ml遠沈管に移す。

(3) この後、ヘキサン抽出液中に蒸留水を約10ml加えて1分間激しく振り混ぜ水洗いをした後、ヘキサン抽出液としてn-アルカンが分離される。

5. 最適吸着時間

検討用n-アルカン試料を用いて、最適吸着時間(モレキュラーシーブと試料の接触時間)を調べた。その結果モレキュラーシーブ500mgに対して接触時間120分あれば分離可能であることが分かった。また、分離回収されたn-アルカンの炭素同位体比は分離前のそれと一致することが確認された。

6. あとがき

本稿では一部しか紹介できなかったが、実際には各種のゼオライトモレキュラーシーブについて検討した。東京大学工学部 辰巳 敬先生にはゼオライト試料(東ソー(株))入手の際に大変お世話になりました。ここに感謝致します。

引用文献

- 1) 山田桂太, 鶴崎 実, 今 亮人, 奈良岡 浩, 石渡良志, 原油中の個別長鎖n-アルカンの安定炭素同位体分析のためのモレキュラーシーブ分離法の検討, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 237-246 (1994).

《レポート》

International Workshop on Zeolitic Membranes and Films 参加報告

早稲田大学理工学部 野村 幹 弘

International Workshop on Zeolitic Membranes and Films (Post Conference of ICIMs 98)が、平成10年6月28日から6月30日まで、岐阜県の長良川コンベンションセンターで開催された。このWorkshopは、平成10年6月22日から26日まで名古屋で開催された ICIMs 98 (Fifth International Conference on Inorganic Membranes)のポストカンファレンスであり、ゼオライト膜の合成および透過性能、透過機構などについて討論が行われた。参加者は12ヶ国より合計77名(内外国人34名)であり、招待講演15件とポスター発表23件が、長良川と岐阜城が一望できる会議室にて行われた。

招待講演は、大別するとゼオライトの薄膜合成に関するテーマと、ゼオライト膜の透過現象に関するテーマであった。ゼオライト合成に関しては、合成初期段階での製膜メカニズムや配向性に関する講演などが行われた。配向性は陽極酸化膜や水銀を利用して制御していた。また、2段階合成などで、ゼオライト結晶成長を制御し、緻密な膜を得る研究グループもあった。マイクロウェーブを用いた合成法で、10分程度の非常に短い結晶化時間でゼオライト膜を合成した報告もあった。

一方、透過性能に注目しているグループはすべて、炭化水素の多成分分離などの系で非常に高い分離性能を報告していた。その分離性能は、ゼオライトと透過物の吸着特性が原因であると説明されていた。分離性能に関しては、膜の緻密な部分の評価など膜のキャラクタリゼーションと、ゼオライト膜への多成分吸着の評価を行うと更なる飛躍が期待できると感じられた。さらに、ゼオライト膜が注目されている分野の一つであるメンブレンリアクターの招待講演もあり、非常に興味を引かれた。

ポスターの方では、招待講演と同じく、膜の合成と透過現象の2本柱が中心であった。中でもMCM-48などのメソポーラスなゼオライト膜の報告があった。ゼオライト膜の分野にも、メソポーラスの流れが生まれつつあることを感じた。また、MDシミュレーションやTEMを用いたゼオライト膜の構造解析など興味深い報告もされていた。

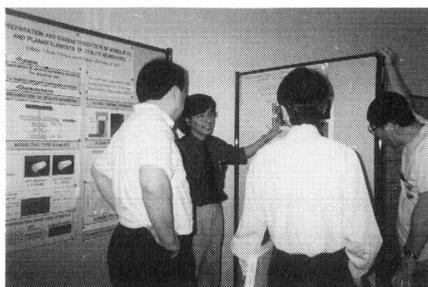
2日目の夕方には、長良川の遊覧船にて鵜飼を鑑賞した。今回のChairmanである東京大学の中尾先生、General Secretaryである早稲田大学の松方先生、および参加者全員の祈りが通じたせいか、梅雨にもかかわらず、快晴、心地よい風の中パーティーがとり行われた。途中、あゆ雑炊、花火などで盛り上がり、最後に黒装束を身にまとった鵜飼使があゆを捕る姿を見ることができた。国際会議と言うこともあり、日本語と英語での鵜飼の説明は印象的であった。鵜飼はほとんどの日本人にとっても初めて見る物であり、皆、非常に感心していた。

今回のWorkshopは通常の学会とは違い、口頭発表を招待講演に絞り、十分な討論の時間が用意されていた。Workshop初日は名古屋から移動後、夜の9時過ぎまで招待講演があり、かなりスケジュールはハードであったが、最終日まで、忌憚のない充実した討論が行われた。

本会議の成功により、ヨーロッパで第2回を行うことも計画されるなど、盛況の中、International Workshop on Zeolitic Membranes and Filmsは終了した。



招待講演風景



ポスター発表の様子

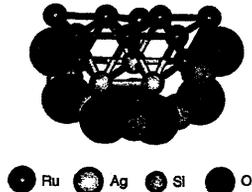
文献紹介

メソポーラスシリカ内で錯型で形成されたバイメタリック・ナノ粒子触媒

Bimetallic Nanoparticle Catalysts Anchored Inside Mesoporous Silica.

D. S. Shephard, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, G. Sankar, D. Ozkaya, W. Zhou, R. D. Oldoyd, R. G. Bell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, (20), 2242 (1997).

MCM-41に $[\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{28}\text{Cl}]^{2-}$ カルボニルクラスターを空孔内部で熱処理によってアンカー型に導入した。クラスターはMCM-41内で熱処理する前と後でキャラクタリゼーションを行い、主にEXAFSを用いて局所構造の解析を行い図のようなモデルを提唱。またHRTEMでMCM-41メソ孔内のAg/Ru粒子の分布を求めた。このバイメタリック・ナノ粒子物質をモデル反応としてのhex-1-eneのhexaneへの水素化触媒として用いたところ、初期において高い反応選択性を与えた。(中田)

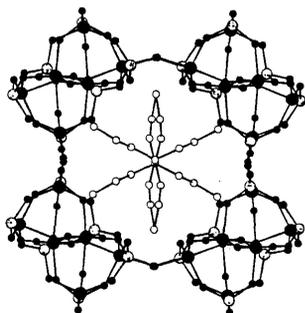


ミクロポーラス物質の合成における異なる空孔構造の共存形成: TREN-GaPOの合成と結晶構造

Cooperative Structure Direction in the Synthesis of Microporous Materials: Preparation and Crystal Structure of TREN-GaPO.

S. J. Weigel, S. C. Weston, A. K. Cheetham, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **9**, (9), 1293 (1997).

2種類のアミン、すなわち tris(2-アミノエチル)アミン(TREN)とピリジンを用いての、



大孔径のGa-オキシフルオロホスフェートの合成と結晶構造に関する研究。TREN-GaPOは12および8員環の2種類の並列したチャンネル系を有し、有機アミンはこれら2種類のチャンネル系で配列していた。図はTREN-GaPOの[100]面方向からの構造の12員環部位。空孔内にアミンが配位している。8員環空孔内にもアミンが異なる形で存在する。空孔サイズ(12員環)は、酸素原子中心を基準として、 $11.2\text{Å} \times 9.7\text{Å}$ 、ファンデルワールス径を考慮して $8.2\text{Å} \times 9.7\text{Å}$ とフォージャサイトよりやや大きい。(中田)

コバルト置換リン酸塩からなるゼオライト類似体の水熱合成と構造解析

Hydrothermal Syntheses and Structural Characterization of Zeolite Analogue Compounds Based on Cobalt Phosphate.

P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature*, **388**, (Aug. 21), 735 (1997).

Coを含むゼオライト類似の結晶構造体が、charge-matching法を用いて合成された。従来も遷移金属による置換は主にアルミノリン酸塩をベースに活発に行われてきたが、置換率は38%以下と必ずしも高くない。ここでは比較的小細孔径型の35種類のゼオリティックな構造体を合成、構造解析しているが、中にはCoが90%近く置換するケースも報告されている。この報告に関して、Bedard(UOP Research Center)は、「他の遷移金属にも本合成法が適用できるかどうかは不明である。」(C&EN, 1997, Sept. 1, p.11)とコメントしている。(中田)

Mg-Alハイドロタルサイトによるアルドール縮合 Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions.

K. K. Rao, M. Gravelle, J. S. Valente, F. Figueras, *J. Catal.*, **173**, 115 (1998).

種々の前処理を行ったハイドロタルサイト触媒を、ベンズアルデヒドとアセトンのアルドール縮合反応に適用した研究。炭酸イオンを含んだ未処理の触媒、723Kで脱炭酸イオン処理を行った触媒は活性を示さず、723K処理後、さらに室温で再水和することによって高いアルドール収率(85%以上)を得た。

CO₂ 吸着熱測定では、再水和を行った触媒は、723 K 処理後の触媒と比較して塩基強度は弱く、塩基量も少ないことが分かった。再水和後の触媒が高い活性を示すことから、本反応の活性点は、塩基強度の弱い水酸化物イオンであると結論している。

(宍戸)

合成ガス転換反応における Pd/Cu-KL 触媒の担体効果

Role of Support in Syngas Conversion over Pd/Cu-KL Zeolite Catalysts.

J. A. Anderson, M. L. Granados, M. F. Garcia, *J. Catal.*, **176**, 235 (1998).

Pd および Cu を KL ゼオライトに担持した触媒を用いて合成ガスからのメタノール合成を検討した研究。メタノール生成に対する Pd と Cu の協奏効果は Cu の添加量が小さいとき、すなわち Pd リッチな触媒で認められた。吸着水素原子と吸着 CO は、メタノールを生成するか、ゼオライト表面にスピルオーバーした後、カリウムサイトで吸着 formate 種を生成する。吸着 formate 種は、さらにメタノールと反応してギ酸メチルを生成する。ギ酸メチルの生成は、酸触媒上での脱水によるジメチルエーテルの生成と対照的であり、塩基性のゼオライト上でメトキシ基が生成しにくいことと一致する。Pd と Cu の合金化は、それぞれを単独で添加した場合と比較して水素化能が向上していることが示された。(宍戸)

Ti-beta ゼオライトによる気相 MPV 還元反応

Zeolite Titanium Beta. A Selective Catalyst for the Gas-Phase Meerwein-Ponndorf-Verley, and Oppenauer Reactions.

J. C. van der Waal, P. J. Kunkeler, K. Tan, H. van Bekkum, *J. Catal.*, **173**, 74 (1998).

Al フリーの Ti-β ゼオライトによる 4-methylcyclohexanone と種々の 2 級, 1 級アルコールとの

MPV 還元反応を気相固定床流通系で行った研究。熱力学的に不利な *cis*-4-methylcyclohexanol への選択性が高く、これは β ゼオライトの直線的な細孔構造による遷移状態の選択性と一致している。気相条件下での *cis* 体の選択性は、液相反応下での選択性よりかなり低い。還元剤であるアルコールのゼオライト中での濃度は、選択性に大きな影響がある。例えば、より疎水性のアルコールを用いると *cis* 体の選択性が向上した。吸着実験の結果から疎水的な Ti-β ゼオライト細孔中では、還元剤であるアルコール濃度が高いことが示された。アルコールは、還元剤としてだけでなく、生成した *cis* 体のアルコールを活性点から除去するためにも必要であるとしている。(宍戸)

置換 MCM-48 の酸性と触媒挙動

Acidity and Catalytic Behavior of Substituted MCM-48.

H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *J. Catal.*, **176**, 102 (1998).

Al, Ga, Fe で置換した MCM-48 の合成と XRD, TGA, NMR, ESR, NH₃-TPD などによるキャラクタリゼーション。触媒活性の評価をアセトン転換反応で行っている。導入した金属は、一部が骨格中に取り込まれ、ブレンステッド酸点として機能し、骨格外の金属種はルイス酸点として機能するとしている。ブレンステッド酸性は、大部分は弱~中程度の酸強度であるが、一部は熱的に安定で、弱いルイス酸性と強いルイス酸性を持つが、Fe 置換の MCM-48 は強いルイス酸性を示さないとしている。Al, Ga 置換した MCM-48 は、アセトン転換反応に対して失活が激しいのに対し、Fe 置換 MCM-48 は安定な活性を示した。(宍戸)

タイトルサービス**MICROPOROUS AND
MESOPOROUS MATERIALS****CONTENTS**

Vol. 20 Nos. 1-3	FEBRUARY 1998
Editorial	1
Facile synthesis of synthetic todorokite (OMS-1), co-precipitation reactions in the presence of a microwave field E. Vilenó, Y. Ma, H. Zhou and S. L. Suib	3
Materials derived from synthetic organo-clay complexes as novel hydrodesulfurization catalyst supports K. A. Carrado, C. L. Marshall, J. R. Brenner and K. Song	17
Structural investigation of zinc oxide clustering in zeolite A and sodalite L. Khouchaf, M.-H. Tuilier, M. Wark, M. Soulard and H. Kessler	27
Rapid synthesis of AlPO ₄ -11 and cloverite by microwave-hydrothermal processing M. Park and S. Komarneni	39
Oxyfluorinated open framework compounds. XVIII Dehydration of single crystals of the iron phosphate ULM-12 or [Fe ₄ (PO ₄) ₄ F ₃ (H ₂ O) ₃ , N ₂ C ₆ H ₁₄] with an open structure, structural determination and magnetic study of the dehydrated phase (ULM-19) M. Cavellèc, J. M. Grenèche and G. Ffèrey	45
Surfactant-templated silica aerogels M. T. Anderson, P. S. Sawyer and T. Rieker	53
Photoluminescent properties of MCM-41 molecular sieves M. E. Gimón-Kinsel, K. Groothuis and K. J. Balkus, Jr.	67
Synthesis and characterization of a porous zirconium arsenate, [Zr ₃ (AsO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O D. M. Poojary, A. I. Bortun, L. N. Bortun, C. Trobajo, J. R. Carcía and A. Clearfield	77
Hydrothermal synthesis and characterization of indium containing beta zeolite M. Chatterjee, D. Bhattacharya, H. Hayashi, T. Ebina, Y. Onodera, T. Nagase, S. Sivasanker and T. Iwasaki	87
Electron spin resonance and optical spectroscopy of tubular aluminophosphate materials containing framework vanadium Z. Luan, D. Zhao and L. Kevan	93
A functionalized porous clay heterostructure for heavy metal ion (Hg ²⁺) trapping L. Mercier and T. J. Pinnavaia	101
Influence of high-energy ball milling on the physico-chemical and catalytic properties of titanium silica TS-1 D. Trong On, M. P. Kapoor, E. Thibault, J. E. Gallot, G. Lemay and S. Kaliaguine	107
Cation exchange reactions of a sedimentary chabazite E. Torracca, P. Galli, M. Pansini and C. Colella	119
Sorption of water in aluminophosphate molecular sieve AlPO ₄ -5 B. L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath and S. G. T. Bhat	129
Isomorphous substitution of Fe ³⁺ in the framework of aluminosilicate mordenite by hydrothermal synthesis P. Wu, T. Komatsu and T. Yashima	139
Crystal growth of zincophosphates from conventional media and reverse micelles: mechanistic implications M. J. Castagnola and P. K. Dutta	149
Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 2 Influence of the batch molar ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃ on chemical composition of the gels I. Krznarić, T. Antonić and B. Subotić	161
Effect of Si to Al substitution at next-nearest-neighbor sites on the acid strength 2. Low Si/Al ratio or high ammonia loading K. Teraishi	177
Ammonia interaction and reaction with Al-pillared montmorillonite: an IR study S. Bodoardo, R. Chiappetta, B. Onida, F. Figueras and E. Garrone	187

- Oxyfluorinated compounds with an open framework XX. Synthesis and structural characterization of aza-crown ether templated $\text{Ga}_5\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_6$ (MIL-1)
 F. Serpaggi, T. Loiseau, F. Taulelle and G. Férey 197
- The incorporation of iron ions in AlPO_4 -5 molecular sieves after microwave synthesis studied by EPR and Mössbauer spectroscopy
 A. Brückner, U. Lohse and H. Mehner 207
- The effect of hydrogen on the modification of catalytic sites in CoAPO -5 and CoAPSO -5 molecular sieves
 T. Tsoncheva, R. Dimitrova and Ya. Neinska 217

Vol. 20 Nos. 4–6

MARCH 1998

- Influence of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the synthesis and physicochemical characteristics of levyne-type zeolite
 C. V. Tuoto, A. Regina, J. B. Nagy and A. Nastro 247
- A refined model for the active site within the NO decomposition catalyst, Cu-ZSM-5
 D. C. Sayle, C. Richard, A. Catlow, M.-A. Perrin and P. Nortier 259
- Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite
 G. Rodriguez-Fuentes, A. R. Ruiz-Salvador, M. Mir, O. Picazo, G. Quintana and M. Delgado 269
- Acid properties of mazzite zeolites studies by IR spectroscopy
 M. Guisnet, P. Ayrault and J. Datka 283
- Characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method
 T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas and J. Ramírez 293
- Acidity of dealuminated β -zeolites via coupled NH_3 -stepwise temperature programmed desorption (STPD) and FT-IR spectroscopy
 G. M. Robb, W. Zhang and P. G. Smirniotis 307
- Hydroxy-Al pillaring of concentrated suspensions of smectite clays
 L. Storaro, M. Lenarda, M. Perissinotto, V. Lucchini and R. Ganzerla 317
- Strengthened porous alumina membrane tube prepared by means of internal anodic oxidation
 N. Itoh, N. Tomura, T. Tsuji and M. Hongo 333
- Synthesis of metatungstate pillared layered double hydroxides with variable layer composition. Effect of the Mg:Al ratio on the microporous structure
 M. R. Weir and R. A. Kydd 339
- Crystallization of microporous aluminophosphates and Me^{2+} -substituted aluminophosphates investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction
 A. N. Christensen, P. Norby and J. C. Hanson 349
- In situ ESR study of RhHZSM-5 interaction with different compounds
 A. V. Kucherov, S. G. Lakeev and M. Shelef 355
- Modification of ZSM-5 zeolite with trimethyl phosphite. Part 1. structure and acidity
 P. Tynjälä and T. T. Pakkanen 363
- Template control of framework topology and charge in new phosphate- and arsenate-based sodalite analogs
 X. Bu, T. E. Gier, P. Feng and G. D. Stucky 371

Vol. 21 Nos. 1–3

APRIL 1998

- AFM imaging of the surface of natural heulandite
 S. Yamamoto, S. Sugiyama, O. Matsuoka, T. Honda, Y. Banno and H. Nozoye 1
- External modification of zeolite by metal surfactant for methanol amination
 Z. Hu, W. Lihui, S. Chen, J. Dong and S. Peng 7
- Synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-31 in the presence of fluoride ions and its characterization
 B. Abbad, M. Attou and H. Kessler 13
- Effect of the cation mobility on the X-ray diffraction pattern and the Si MAS NMR spectra of Na, CoY zeolites
 M. Solache, I. García, P. Bosch, S. Bulbulian, A. Blumenfeld and J. Fripiat 19
- Diffusion in heteroionic zeolites: part 1. Diffusion of water in heteroionic natrolites
 A. Dyer and H. Faghihian 27
- Diffusion in heteroionic zeolites: part 2. Diffusion of water in heteroionic stilbites
 A. Dyer and H. Faghihian 39
- Investigation of the microporous structure of clays and pillared clays by ^{129}Xe NMR
 C.-J. Tsiao, K. A. Carrado and R. E. Botto 45
- Alkylation of 1-naphthol with methanol over modified zeolites
 S. J. Kulkarni, K. V. V. S. B. S. R. Murthy, K. Nagaiah, M. Subrahmanyam and K. V. Raghavan 53
- Sorption properties of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ on thin Y-zeolite layers
 B. R. Müller and G. Calzaferri 59

Synthesis and characterisation of titanium-containing MCM-41 using $(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]$ as the titanium source T. E. W. Nießen, J. P. M. Niederer, T. Gjervan and W. F. Hölderich	67
Heterogeneity of OH groups in mordenites. IR studies of benzene and carbon monoxide sorption and NMR studies J. Datka, B. Gil and J. Węglarski	75
Study of cloverite molecular sieves modified by grafting organometallic complexes inside the pores. I. Synthesis and characterization of cloverite modified by grafting— SnR_3 fragments ($\text{R}=\text{Me}$, Et, <i>n</i> -Bu, Cy) M. Adachi, J. Corker, H. Kessler, F. Lefebvre and J. M. Basset	81
Characterization of coke on H-gallosilicate (MFI) propane aromatization catalyst. Influence of coking conditions on nature and removal of coke V. R. Choudhary, C. Sivadinarayana, P. Devadas, S. D. Sansare, P. Magnoux and M. Guisnet	91
Stabilization of natural Faujasite Zeolite: possible role of alkaline earth metal ions R. Singh and P. K. Dutta	103
The effect of NH_3 on the ionic conductivity of dehydrated zeolites Na beta and H beta U. Simon, U. Flesch, W. Maunz, R. Müller and C. Plog	111
Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process A. Sánchez and M. Montes	117
Investigations on P zeolites: synthesis and structure of the gismondine analogue, highly crystalline low-silica CaP B. R. Albert, A. K. Cheetham and C. J. Adams	127
Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP B. R. Albert, A. K. Cheetham, J. A. Stuart and C. J. Adams	133
Rietveld refinement of the zorite structure of ETS-4 molecular sieves G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro and P. Pattison	143

Vol. 21 Nos. 4–6

MAY 1998

SPECIAL ISSUE: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS

ZMPC '97 Tokyo, 1997

Preface	xi
Plenary Lectures	
Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis M. E. Davis	173
New structures—new insights: Progress in structure analysis of nanoporous materials H. Gies, B. Marler, S. Vortmann, U. Oberhagemann, P. Bayat, K. Krink, J. Rius, I. Wolf and C. Fyfe	183
Searching for new high silica zeolites through a synergy of organic templates and novel inorganic conditions S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen and L. T. Yuen	199
Zeolitic coatings and their potential use in catalysis J. C. Jansen, J. H. Koegler, H. van Bekkum, H. P. A. Calis, C. M. van den Bleek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, E. R. Geus and N. van der Puil	213
Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid and clay Y. Izumi, K. Urabe and M. Onaka	227
Oral Presentations	
Mesocrystal engineering using non-bonded interaction to obtain optically transparent mesoporous silica films and plates with uniform orientation C. H. Ko, J. M. Kim and R. Ryoo	235
Strategies for the synthesis of large zeolites single crystals S. Qiu, J. Yu, G. Zhu, O. Terasaki, Y. Nozue, W. Pang and R. Xu	245
Time-resolved, in situ X-ray diffraction studies of the hydrothermal syntheses of microporous materials D. O'Hare, J. S. O. Evans, R. J. Francis, P. S. Halasyamani, P. Norby and J. Hanson	253
Nanometer scale precursors in the crystallization of Si-TPA-MFI P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek and R. A. van Santen	263
Heteroatom-substituted microporous gallium phosphates A. M. Chippindale and A. R. Cowley	271
A new method for the synthesis of TS-1 monolithic zeolite K. T. Jung and Y. G. Shul	281
Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori and K. J. D. MacKenzie	289

Preparation of a covalently pillared α -zirconium phosphite-diphosphonate with high degree of interlayer porosity G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani and P. Zappelli	297
Synthesis of BEA by dry gel conversion and its characterization P. R. H. P. Rao, C. A. Leon y Leon, K. Ueyama and M. Matsukata	305
Studies of oxidative dehydrogenation of ethanol over manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts H. Zhou, J. Y. Wang, X. Chen, C.-L. O'Young and S. L. Suib	315
Early stages of MFI film formation T. Nakazawa, M. Sadakata and T. Okubo	325
Nucleation and growth theory in zeolite synthesis C. G. Pope	333
Modeling of zeolite crystallization: the role of gel microstructure V. Nikolakis, D. G. Vlacho and M. Tsapatsis	337
Theoretical studies of Se clusters in zeolite LTA A. A. Demkov and O. F. Sankey	347
Model-free density reconstruction of host/guest compounds from high-resolution powder diffraction data K. Knorr, F. Madler and R. J. Papoular	353
The crystal structure of analcime Y. Yokomori and S. Idaka	365
Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites D. Zhao, K. Cleare, C. Oliver, C. Ingram, D. Cook, R. Szostak and L. Kevan	371
Hollow nanospheres, allophanes: 'All-organic' synthesis and characterization G.-G. Lindner, H. Nakazawa and S. Hayashi	381
Non-silica-based mesostructured material. 2. Synthesis of hexagonal superstructure consisting of 11-tungstophosphate anions and dodecyltrimethylammonium cations A. Taguchi, T. Abe and M. Iwamoto	387
Preparation and photochromism of sulfonated spiropyran-silica nanocomposites H. Tagaya, T. Nagaoka, T. Kuwahara, M. Karasu, J.-i. Kadokawa and K. Chiba	395
Combination of single crystal zeolites and microfabrication: two applications towards zeolite nanodevices L. Scandella, G. Binder, T. Mezzacasa, J. Gobrecht, R. Berger, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, J. H. Koegler and J. C. Jansen	403
Mesoporous basic zirconium sulfate: structure, acidic properties and catalytic behaviour V. N. Romannikov, V. B. Fenelonov, E. A. Paukshtis, A. Y. Derevyankin and V. I. Zaikovskii	411
Density functional study for estimating Brønsted acid site strength in isomorphously substituted ZSM-5 A. Chatterjee, T. Iwasaki, T. Ebina and A. Miyamoto	421
Double bond migration of 1-butene without protonated intermediate on D-ZSM-5 J. N. Kondo, K. Domen and F. Wakabayashi	429
Converting light hydrocarbons containing olefins to aromatics (Alpha Process) Y. Nagamori and M. Kawase	439
Synthesis of pyridine bases on zeolite catalyst S. Shimizu, N. Abe, A. Iguchi, M. Dohba, H. Sato and K.-i. Hirose	447
Catalytic activity of a zeolite disc synthesized through solid-state reactions I. Kricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S.-i. Niwa and F. Mizukami	453
Efficient preparation of binaphthol-derived active μ_3 -oxo titanium catalyst by using hydrated Na-zeolites (molecular sieves) K. Mikami, M. Terada, Y. Matsumoto, M. Tanaka and Y. Nakamura	461
The gallophosphate molecular sieve cloverite as a host for liquid crystals H.-L. Zubowa, H. Kosslick, H.-E. Carius, S. Frunza, L. Frunza, H. Landmesser, M. Richter, E. Schreier, U. Steinike and R. Fricke	467
Alkane oxidation by dinuclear iron complexes in hexagonal mesoporous solids P.-P. Knops-Gerrits, A. Verberckmoes, R. Schoonheydt, M. Ichikawa and P. A. Jacobs	475
Sorption, diffusion and catalytic properties of zeolites containing 10- and 12-member ring pores in the same structure A. Corma	487
Triphase, solvent-free catalysis over the TS-1/H ₂ O ₂ system in selective oxidation reactions R. Kumar and A. Bhaumik	497
Pinacol rearrangement over metal-substituted aluminophosphate molecular sieves B.-Y. Hsu and S. Cheng	505
Selective catalytic reduction of NO _x by propane on Co-loaded zeolites. Incorporation, development and rearrangement during preparation and catalysis T. Tabata, H. Ohtsuka, L. M. F. Sabatino and G. Bellussi	517

State and coordination of metal ions in high silica zeolites. Incorporation, development and rearrangement during preparation and catalysis Z. Sobalík, J. Dědeček, I. Ikonnikov and B. Wichterlová	525
The effect of zeolite structures on the creation of InO^+ active sites for NO_x reduction with methane M. Ogura, T. Ohsaki and E. Kikuchi	533
CVD of silica on a palladium-loaded zeolite: a method of cancelling activity retardation by water vapor in the reduction of NO M. Suzuki, J. Amano and M. Miwa	541
Selective catalytic reduction of N_2O by C_3H_6 over Fe-ZSM-5 K. Yamada, C. Pophal and K. Segawa	549
Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica M. A. Uddin, Y. Sakata, A. Muto, Y. Shiraga, K. Koizumi, Y. Kanada and K. Murata	557
Brønsted acid strength of zeolites studied by ^1H NMR: scaling influence of defects L. Heeribout, V. Semmer, P. Batamack, C. Dorémieux-Morin and J. Fraissard	565
Synthesis and characterization of vanadium (IV) complexes in NaY zeolite supercages A. Kozlov, K. Asakura and Y. Iwasawa	571
Quantitative HRTEM study of zeolite N. Ohnishi, T. Ohsuna, Y. Sakamoto, O. Terasaki and K. Hiraga	581
Structure analysis of mesoporous material 'FSM-16'. Studies by electron microscopy and X-ray diffraction Y. Sakamoto, S. Inagaki, T. Ohsuna, N. Ohnishi, Y. Fukushima, Y. Nozue and O. Terasaki	589
Novel templating fabrication of nano-structured Pt clusters and wires in the ordered cylindrical mesopores of FSM-16 and their unique properties in catalysis and magnetism M. Sasaki, M. Osada, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Fukuoka and M. Ichikawa	597
Effects of in-situ chemical vapour deposition using tetraethoxysilane on the catalytic and sorption properties of ZSM-5 H. P. Röger, M. Krämer, K. P. Möller and C. T. O'Connor	607
Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides A. Kudo and E. Kaneko	615
Photoluminescence property and photocatalytic reactivity of V-HMS mesoporous zeolites. Effect of pore size of zeolites on photocatalytic reactivity S. G. Zhang, M. Ariyuki, H. Mishima, S. Higashimoto, H. Yamashita and M. Anpo	621
Porous aggregates of unidirectionally oriented microcrystallites of heteropoly compounds K. Inumaru, T. Ito and M. Misono	629
Pore structure and shape selective catalysis of bifunctional microporous heteropoly compounds T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K.-i. Johkan and T. Nakato	637
NMR diffusion measurements in heterogeneous media using pulsed radio-frequency field gradients J. M. Dereppe, C. Moreaux and F. Humbert	645
Characterization of the benzene molecule adsorbed in USY zeolite using double quantum filtered NMR spectral analysis Y.-H. Chen, W.-T. Chang, P.-C. Jiang and L.-P. Hwang	651
Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides P. C. Pavan, G. de A. Gomes and J. B. Valim	659
Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16 S. Inagaki and Y. Fukushima	667
Vibrational dynamics of adsorbed D_2O on Brønsted hydroxyl group in a zeolite K. Domen, T. Fujino, A. Wada, C. Hirose and S. S. Kano	673
Measurement of the diffusivities within MFI- and Y-type zeolite catalysts in adsorption and desorption processes Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda and K. Hashimoto	679

Journal of Porous Materials

CONTENTS

Volume 5, No. 2, May 1998

Dependence of SiO ₂ Gel Structure on Gelation Conditions and Sol Reaction Temperature as Followed by FTIR and Nitrogen Adsorption Measurements R. L. Dumas, I. Tejedor-Tejedor and M. A. Anderson	95
Designing Double Pore Structure in Alkoxy-Derived Silica Incorporated with Nonionic Surfactant K. Nakanishi, T. Nagakane and N. Soga	103
Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Pillared Clays with Silica Sol Y.-S. Han and S. Yamanaka	111
Synthesis of Titania Pillared Saponite in Aqueous Solution of Acetic Acid Y. Kitayama, T. Kodama, M. Abe, Shimotsuma and Y. Matsuda	121
Esterification of the Silanol Groups in the Mesoporous Silica Derived from Kanemite T. Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara and K. Kuroda	127
Aluminium-Based Surfactant Mesophases Structurally and Morphologically Controlled by Anions M. Yada, H. Hiyoshi, M. Machida and T. Kijima	133
Synthesis of Sn-Incorporated Folded Sheets Mesoporous Materials (Sn-FSM-16) Y. Kitayama, H. Asano, T. Kodama and J. Abe	139
Novel Mixed-Valence Tetranuclear Iron-Oxygen Clusters in the Organically Templated Iron Phosphate [H ₃ N(CH ₂) ₂ NH ₃] ₂ Fe ₄ O(PO ₄) ₄ ·H ₂ O C.-Y. Huang, S.-L. Wang and K.-H. Lii	147
Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures Q. Feng, K. Yanagisawa and N. Yamasaki	153
In-Situ Coating of Zeolite Na-A on Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Glass Fibers K. Okada, H. Shinkawa, T. Takei, S. Hayashi and A. Yasumori	163

お知らせ

日本表面科学会主催(1998年) 第19回表面科学セミナー 走査型プローブ顕微鏡の最近の進歩

協賛 ゼオライト学会ほか

走査型プローブ顕微鏡の最近の普及には目を見張るものがあります。応用分野も金属、セラミックス、高分子、生体材料など極めて広い領域になってきております。また従来の透過電顕や走査電顕では得られない知見なども明らかになってきており、その有用性が認められてきております。一方、新しい原理に基づいた走査型プローブ顕微鏡も提案されてきており、近接場顕微鏡、キャパシタンスの測定による撮像などの新しい手法も注目されております。今回、これらの分野でご活躍中の研究者の方々に新しい測定法、アプリケーション面での新しい知見や装置上の進歩について紹介していただくよう本セミナーを企画しました。

日時 平成10年10月29日(木)～30日(金)
会場 総評会館 2F
東京都千代田区神田駿河台3-2
Tel 03-3253-1771

参加定員 100名(定員に達し次第切りめます)
受講料

申込資格	大学・ 国公立研究所	民間企業
表面科学会正会員	25,000円	30,000円
表面科学会維持会員		25,000円
表面科学会賛助会員		30,000円
表面科学会学生会員	5,000円	
協賛学協会会員	35,000円	40,000円
学生(非会員)	10,000円	
その他	40,000円	45,000円

(テキスト代、消費税を含む)

申込締切 平成10年10月22日(木)

申込先 〒113-0033 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19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ください。

- (1) 「第19回表面科学セミナー申し込み」
- (2) 氏名(ふりがなを付けてください)
- (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、所属学会を記入)

第42回粘土科学討論会

日時:平成10年10月6日(火)～8日(木),
ただし8日は見学会

場所:桐生市市民文化会館
(群馬県桐生市織姫町1)

内容:シンポジウム 環境と粘土(4件),
特別講演2件, その他口頭発表とポスター
発表

詳細は以下までお問い合わせ下さい。

〒376-8515 桐生市天神町1-5

群馬大学工学部材料工学科 大谷朝男

TEL:0277-30-1350, FAX:0277-30-1353,

E-mail: oya@chem.gunma-u.ac.jp

5th International Symposium on the Advances in Fluid Catalytic Cracking

August 22-26th 1999, New Orleans
Sponsored by the American Chemical Society,
Petroleum Chemistry Division

CALL FOR PAPERS

For quite a number of years the ACS has organized Symposiums on FCC processing and the developments in this area are continuing at a steady pace. The focus of this Symposium will be:

FCC Process Technology	Reactor & Regenerator Technology Emissions, Particulates, SO _x , NO _x Catalyst Technology, Additives Computer Applications Chemistry & Mechanisms
FCC Products	Propylene Manufacturing in FCC Gasoline Properties (S, Olefins, etc) LCO Maximization
Resid Processing	RFCC Process and Catalyst Design Max LCO Operation

Above items are not limiting. In the papers we want to recognize useful educational, explanatory and informative elements for the readers rather than commercial sales stories.

Keydates (Contact & Materials to Organizers)

Letter of Intent	December 1 st 1999
Title and Summary	January 1 st 1999
ACS Pre-print Paper	April 15 th 1999

Organizers

Paul O'Connor	<i>Akzo Nobel Catalysts, The Netherlands</i>
Herman Lovink	<i>The Netherlands</i>
Toru Takatsuka	<i>Chiyoda Corporation, Japan</i>
Mario Occelli	<i>Consultant, U.S.A.</i>

Contact :

Toru Takatsuka
Chiyoda Corporation, Chemical Technology Center
3-13 Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221-0022 Japan
Tel: 81-45-441-1283, Fax: 81-45-441-1281
ttakatsuka@ykh.chiyoda.co.jp

Scope of the Symposium

The scope of the 1st International FEZA Conference focuses on the preparation, characterization and utilization of zeolites, porous tectosilicates and aluminophosphates, pillered clays and related materials for environmental friendly processes.

Topics include the application of these microporous materials (i) for air pollution control, water cleaning, treatment of hazardous wastes and (ii) as catalysts for reactions opening new environmental friendly routes by replacing harmful catalysts or by minimizing the formation of by-products.

Scientific Programme

The scientific programme consists of plenary lectures, oral and poster presentations, and recent research reports.

Language

The official conference language will be English.

Publication

The Book of Abstracts will contain extended 2-page summaries of oral, poster and recent research presentations. It is intended to publish the full text of oral and poster presentations in an issue of *Studies in Surface Science and Catalysis*.

Both Book of Abstracts and the Conference Proceedings will be handed over to the participants during registration at the Conference site.

Call for papers

The Organizing Committee is soliciting for papers from all areas of microporous material science and technology fitting the scope of the symposium.

The Paper Selection Committee will decide on the acceptance of contributions to be presented as oral presentations or posters. Authors will be notified of it and provided with instructions for the preparation of the manuscripts by November 30, 1998.

Selection will be made on the basis of 2-page abstracts to be submitted not later than November 1, 1998.

Layout of 2-page Abstracts: Abstracts should be submitted in camera-ready form on white paper (A4 format) with 2.5 cm margin all around. They should start with the title in capital letters followed by the names of the authors and the affiliations. It should then go on with a brief Introduction followed by a short Experimental section and the main section Results and Discussion. A short list of reference may be given at the end. The text should be typed 1.5 spaced (12 fonts, roman type face).

More information will be given in the Second Circular sent out before September 1, 1998.

1st International FEZA Conference EGER, Hungary

September 1-4, 1999

Organized by the
HUNGARIAN ZEOLITE ASSOCIATION
under the auspices of the
Federation of European Zeolite
Associations (FEZA)

FIRST CIRCULAR

Invitation

The Hungarian Zeolite Association cordially invites colleagues from Europe and Oversea working in the field of science and technology of microporous materials to participate in the 1st International FEZA Conference held under the auspices of the Federation of European Zeolite Association (FEZA) from September 1 to September 4, 1999 in the city of Eger, Hungary.

最近の公開特許から

国内特許

- 9-308810: 改良された多孔率を有する吸着剤を用いる酸素と窒素との混合物の分離のための方法 (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)
- 9-308814: 有機溶剤回収システム及び有機溶剤回収方法 (東邦化工建設)
- 9-308829: ディーゼルエンジン排ガス浄化触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法 (アイシーティ-、インターナショナル キャタリスト テクノロジー INC)
- 9-309719: 複合アルカリ金属塩、その製造方法及び洗剤用ビルダー (日本化学工業)
- 9-309720: 有機変性層状珪酸塩及び永久帯電防止性樹脂組成物 (花王)
- 9-309721: 有機粘土 (コープケミカル)
- 9-309852: ジメチルエーテルの製造方法 (日本鋼管)
- 9-310062: ゲル体 (日本触媒化学工業)
- 9-310069: 掘削安定液用調整剤 (テルナイト)
- 9-310235: 抗菌性、脱臭性、防カビ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複合レーヨンと絹繊維とを混紡または交撚して紡糸する加工糸の製造方法 (前田信秀, ジェガラニン)
- 9-310373: 底泥の処理方法 (フジタ)
- 9-313333: 礼拝具 (二口 進)
- 9-313828: フィルタ (松下電工)
- 9-313903: ゼオライト分離膜の製造方法 (三菱重工業)
- 9-313930: 吸着材とその製造方法 (仲間理研)
- 9-313931: 脱臭体 (松下電器産業)
- 9-313935: 低級アルデヒド化合物の除去触媒および除去方法 (松下電器産業)
- 9-313944: 油化触媒およびこれを用いた低沸点炭化水素油の製造方法 (豊田中央研究所)
- 9-313945: エチルベンゼン異性化用触媒及びその製造方法 (ジャパンエナジー)
- 9-313946: NO_x 含有排ガスの浄化用触媒及びその浄化方法 (東京瓦斯)
- 9-313947: 高品質ガソリンおよびC3およびC4
- オレフィン製造用の炭化水素転化触媒 (チャイナ ペトロケミカル CORP, リサーチ INST オブ ペトロリウム プロセッシング シノペック)
- 9-314132: 湯循環浄化方法及びこれに用いるカートリッジフィルター (荏原シンワ)
- 9-314183: 汚水の窒素高度除去方法および装置 (荏原製作所)
- 9-314184: 有機性汚水の窒素除去方法 (荏原製作所)
- 9-314186: 有機性汚水の窒素除去方法 (荏原製作所)
- 9-314538: 粘土含有ペーストの製造方法 (クニミネ工業)
- 9-315814: 大きな粒子径を有するゼオライトの製造方法 (触媒化成工業)
- 9-315917: ドレックスレラ属菌分生子の耐久化資材 (三井石油化学工業)
- 9-316011: p-キシレンの選択的製造方法 (三菱重工業)
- 9-316013: 2,4-ジクロロトルエンまたは2,6-ジクロロトルエンの分離方法 (東レ)
- 9-316014: 2,4-ジクロロトルエンまたは2,6-ジクロロトルエンの分離方法 (東レ)
- 9-316015: 2,4-ジクロロトルエンまたは2,6-ジクロロトルエンの分離方法 (東レ)
- 9-316420: 水溶性ホットメルト接着剤と、これを用いたたばこフィルター及びその製造方法 (ダイセル化学工業)
- 9-316433: 融雪剤及びその製造方法 (渡辺清一)
- 9-317195: ハイブリッド外壁改修工法 (建設省建築研究所長, 富士川建材工業, 建築構工法研究所)
- 9-320520: 蛍光ランプ (松下電子工業)
- 9-320624: 一酸化炭素除去用触媒体, 同触媒体を備えた燃料電池装置および燃料電池へ供給する改質ガス中の一酸化炭素除去方法 (松下電器産業)
- 9-322644: エチレン除去によるユリ球根の低温貯蔵方法 (大成建設)
- 9-322905: 矯正用ブラケット (品川燃料, シナネンゼオミック)
- 9-322906: ティッシュコンディショナー (品川燃料, シナネンゼオミック)

- 9-323912: 歯冠修復材 (品川燃料, シナネンゼオミック)
- 9-323936: 歯周疾患予防剤 (品川燃料, シナネンゼオミック)
- 9-324093: 坑ブロック性に優れた粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物 (旭化成工業)
- 9-324101: 機能性ABS樹脂及びその製造方法 (鐘紡, カネボウ化成)
- 9-324112: 機能性ポリエステル樹脂及びその製造方法 (鐘紡, カネボウ化成)
- 9-324182: 高オレフィン濃度 LPG および高品質ガソリンの製造方法 (チャイナ ペトロケミカル CORP, リサーチ INST オブ ペトロリウム プロセッシング シノペック)
- 9-325143: 検知剤 (古河機械金属)
- 9-327230: 植生基盤材 (相建開発)
- 9-327622: 抗菌性の表面コート剤および合成樹脂成形体 (住友化学工業)
- 9-328310: 層状無機化合物およびその分散体 (東洋紡績)
- 9-328311: イオン交換性層状珪酸塩の球状造粒物およびその製造法 (三菱化成)
- 9-328312: メソポア分子ふるいの合成方法 (旭化成工業, 野口研究所)
- 9-328338: 複層ガラスおよびそれに用いるスペーサ (呉羽化学工業, 旭硝子)
- 9-328347: 硬化可能なモルタル材料 (アルツール フィッシャー GMBH)
- 9-328439: アレン化合物の異性化によるアセチレン化合物の製造方法 (ダイセル化学工業)
- 9-328441: アレン化合物の異性化によりアセチレン化合物を製造する方法 (ダイセル化学工業)
- 9-328442: 低級パラフィン系炭化水素の芳香族炭化水素への変換方法 (乾 智行, 昭和シェル石油)
- 9-328470: ピリジン塩基類の合成方法 (ダイセル化学工業)
- 9-328699: 漂白活性化剤造粒物 (ライオン)
- 10-321: ガス吸着剤が収納されたチューブ状容器 (ジャパンゴアテックス)
- 10-352: 耐熱性吸着素子及びその製造方法 (東洋紡績)
- 10-353: インキ状ないしクリーム状の脱酸素剤及びこれを用いた脱酸素シート並びにこの脱酸素シートの製造方法 (元知研究所)
- 10-356: 排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法 (トヨタ自動車)
- 10-362: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (日産ガードラー触媒, 日産自動車)
- 10-363: 光化学活性を有する塗膜の形成方法 (大日本塗料)
- 10-448: 有機廃棄物の処理方法 (ピーエフシー)
- 10-1309: 球状のシリカ/ゼオライト複合材およびその製造方法 (エニーヘム SPA)
- 10-1359: 酸化物セラミックス (小野田セメント)
- 10-1568: ポリオレフィン系組成物及び食品包装容器 (ゼオン化成)
- 10-1608: ガスバリアー性ポリアミド成形体およびその製造方法 (三菱化成)
- 10-1662: 融雪剤 (徳山曹達)
- 10-2119: プール用滑り止板及びその設置工法 (笹川商事)
- 10-2641: 空調機 (松下電器産業)
- 10-4852: 藻類発生防止用シートおよびそれを用いた藻類発生防止法 (スリオンテック)
- 10-4888: ゲル状家畜用補助飼料とその製造方法 (農林水産省国際農林水産業研究センター所長)
- 10-5290: 床ずれ防止装置 (藤田佐内)
- 10-5319: 消臭シート (日東電工)
- 10-5338: 麻酔装置 (シーメンスーエレマ AB)
- 10-5595: 排ガス浄化用触媒とその製造方法 (日産自動車, 出光興産)
- 10-5596: 含酸素有機化合物酸化用触媒及び該触媒を使用する含酸素有機化合物の酸化除去方法 (工業技術院長)
- 10-7410: 純粋でないアルゴンの回収精製方法 (エアプロダクツ アンド CHEM INC)
- 10-7413: 高純度一酸化炭素の製造方法 (住友精化)
- 10-7418: 粘土複合材料及びその製造方法 (豊田中央研究所, 日本電装)
- 10-7609: アルキル基置換 2 価フェノール類の不均化方法 (東レ)
- 10-7626: N-アルキル芳香族アミンの環アルキル化方法 (東レ)
- 10-7875: プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体組成物およびその成形体 (昭和電工)
- 10-8029: 重金属の安定化剤, 重金属の安定化処理方法, 重金属含有物質の使用法および重金属の安定化処理装置 (トーマスインターナショナル)
- 10-8301: 炎症と尿路系統や子宮系統の疾病を予防できる下着類 (佐藤保郎)

- 10-14489: 生鮮魚介類の保存用のセラミックの製造法及びそのセラミックを用いる保存方法 (東北 釜金塗装工業)
- 10-14607: 靴の中敷き及びその製造方法 (旭化成 工業)
- 10-15043: 脱臭ヒータ (松下冷機)
- 10-15044: 脱臭体 (松下冷機)
- 10-15067: 分子ふるいオンボード酸素生成装置のための制御手段 (リットン システム INC)
- 10-15338: 脱臭装置 (神戸製鋼所)
- 10-15352: 有機材料の分解回収方法および同装置 (マツダ)
- 10-15355: 脱硝方法及び装置 (川崎重工業)
- 10-15391: 外層担持型白金担持ゼオライト触媒の製造方法 (田中貴金属工業)
- 10-15401: 無機イオン交換体, その製造方法および金属イオンの除去方法 (東ソー)
- 10-15586: 水質浄化方法 (あすか汽船)
- 10-15594: 汚泥または浚渫ヘドロの脱臭固化材 (三菱金属)
- 10-17319: メソポーラスシリケートの調製方法 (三菱重工業)
- 10-17504: パラジクロロベンゼンの分離方法 (千代田化工建設)
- 10-17507: 光学活性なジオール誘導体の吸着分離方法 (東レ)
- 10-17514: (ポリ)エチレングリコールジエーテルの製造方法 (三井石油化学工業)
- 10-17651: シクロペンタジエンと充填材とのディールスーアルダー—付加物を含む硬化性組成物 (チバ スペシャルティ CHEM ホールディング INC)
- 10-17673: 樹脂成形体用材料の製造方法および樹脂成形体用材料 (久保田鉄工)
- 10-17847: 被着処理剤 (信州セラミックス)
- 10-18069: 炭化水素系溶剤を用いた精密洗浄装置 (三社電機製作所)
- 10-18446: 調湿建材 (イナックス)
- 10-22775: 合成ゼオライト担持水晶振動子 (エヌオーケー)
- 10-24208: 圧カスウィング吸着によるガス混合物の処理方法 (レール リキード SA プール レチュード 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)
- 10-24219: 排ガス脱硝方法 (三菱重工業, 大阪瓦斯)
- 10-24237: 排ガス浄化用触媒の製造方法 (出光興産, 日産自動車)
- 10-24238: 窒素酸化物接触還元除去触媒及び窒素酸化物接触還元除去方法 (工業技術院長, 石油産業活性化センター)
- 10-24426: 成形機用洗浄剤 (日本合成化学工業)
- 10-25102: 圧カスウィング吸着法における塩素の除去装置及び酸素の分離方法 (三井石油化学工業)
- 10-25182: 棒状肥料 (ゴールド興産)
- 10-25202: 稲病害虫の防除方法 (北興化学工業)
- 10-25215: 抗菌性組成物 (萩原技研, ペイントハウス)
- 10-25216: 抗菌性ワックス組成物 (萩原技研, ペイントハウス)
- 10-25260: クレゾールの製造方法 (宇部興産)
- 10-25285: オレフィン化合物のエポキシ化法 (三菱瓦斯化学)
- 10-25419: 抗菌性ポリマー組成物 (萩原技研, ペイントハウス)
- 10-25435: 抗菌性塗料組成物 (萩原技研, ペイントハウス)
- 10-27187: 吸着または吸収過程の解析方法および解析装置 (東レ)
- 10-27572: 水銀放電ランプ用点灯フラッグと同点灯フラッグを使用したランプ (オスラム シルバニア INC)
- 10-28413: 成育材料と一体化した種子およびその製造方法 (ゴールド興産)
- 10-28567: 醸造酢を主成分とする飲料食品 (伊藤和正)
- 10-28810: 水質浄化方法および装置 (東亜建設工業)
- 10-28838: 脱臭抗菌装置 (松下冷機)
- 10-28841: 窒素酸化物の還元除去方法 (石油産業活性化センター)
- 10-28878: 触媒の活性維持/再生方法 (東陶機器, 藤島 昭, 橋本和仁)
- 10-28988: 水浄化装置および水浄化方法 (日本微生物)
- 10-29246: 繊維強化プラスチックの成形体および浴槽および洗い場および繊維強化プラスチックの成形体の製造方法 (松下電器産業)
- 10-29802: 燃料電池用水素の精製方法 (旭化成工業, 野口研究所)

- 10-29816: リチウム塩溶液の精製方法, ゼオライトの製造方法, 及び酸素及び窒素の混合物の分離方法 (レール リキード SA プール レテュード エ レクспロワタシオン デ プロセデ ジョルジュ クロード)
- 10-30091: 土壌改良法 (松本微生物研究所)
- 10-31004: 酸素濃度測定方法及び酸素濃度センサ (矢崎総業)
- 10-33646: トイレ用脱臭触媒 (日本触媒化学工業)
- 10-33947: 排気ガス中の窒素酸化物の除去方法 (明電舎)
- 10-33980: 有機溶媒脱水, 精製用モレキュラーシーブ・ゼオライトの製造方法 (ユニオン昭和, 巴工業)
- 10-33986: ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する触媒 (デグッサ AG)
- 10-33987: 芳香族炭化水素製造用触媒 (山陽石油化学)
- 10-34103: 廃棄物最終処理場用の多機能遮水材, その調製方法及び遮水工法 (ジオサイエンス, 湊秀雄, 和田信彦)
- 10-34173: オゾン水生成装置 (三社電機製作所)
- 10-34791: 食品用包装材 (中栄物産)
- 10-35131: 親水-疎水変換性能を有する部材及びそれを利用した装置 (東陶機器)
- 10-36112: 層状ケイ酸塩及びその製造法 (コープケミカル)
- 10-36113: ゼオライト膜, ゼオライト膜の製造方法及びゼオライト膜によるガス混合体の分離方法 (ファインセラミックスセンター)
- 10-36114: ゼオライト膜, ゼオライト膜の製造方法及びゼオライト膜によるガス混合体の分離方法 (ファインセラミックスセンター)
- 10-36115: 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)
- 10-36295: メチルシクロペンテン含有炭化水素の製造方法 (ジャパンエナジー)
- 10-36302: フェノール縮合物の製造方法 (住友化学工業)
- 10-36322: 炭酸ジメチルの製造方法 (千代田化工建設)
- 10-36323: ジアリアルカーボネートの連続製造法 (バイエル AG)
- 10-36377: 高純度アルコキシシランの製造方法 (東亜合成化学工業)
- 10-36446: ポリ (ビニルアセタール) およびポリ (ビニルケタール) の製造方法 (クラリアント GMBH)
- 10-36532: 繊維強化複合材料用樹脂組成物, プリブレグおよび繊維強化複合材料 (東レ)
- 10-36573: 水膨潤性ゴム用吸水速度向上剤および水膨潤性ゴム (日本触媒化学工業)
- 10-36702: 疎水性の樹脂配合剤及びその製法 (水沢化学工業)
- 10-36713: Ag-ゼオライトコーティング用溶液及びコーティング方法 (日新製鋼)
- 10-36860: 芳香族炭化水素の製造 (山陽石油化学)
- 10-36861: ろう含有炭化水素原料を高品位の中溜製品に変換する方法 (フィナ リサーチ SA)
- 10-40952: 高温ナトリウム二次電池モジュールおよびそれを用いた電池システム (日立製作所)
- 10-43527: フィルタ (松下電工)
- 10-43535: 気体流の製造方法 (ビー オー シーグループ INC)
- 10-43583: エチレン吸着剤 (キャタラー工業)
- 10-43588: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 10-43591: 脱硝触媒 (大阪瓦斯)
- 10-43599: 修飾メソポアモレキュラーシーブの製造法 (宇部興産)
- 10-43600: アルキル芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応用触媒組成物及びトランスアルキル化法 (東レ)
- 10-43608: 分配空気システムを使用する制御した FCC 触媒再生 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 10-45410: 抗菌性銀ゼオライトとその製造方法およびそれを混入した抗菌性樹脂組成物 (ハリマセラミック)
- 10-45562: 抗菌性低刺激化粧料 (ノエビア)
- 10-45563: 抗菌性低刺激化粧料 (ノエビア)
- 10-45608: ゼオライトを含有する創傷治療剤 (外谷製紙, エーザイ)
- 10-45640: アルキル芳香族炭化水素のトランスアルキル化方法 (東レ)
- 10-45644: アルキレングリコールの製造方法 (丸善石油化学)
- 10-45974: ポリプロピレン樹脂組成物およびそれを用いたポリプロピレンフィルム (三井石油化学工業)

- 10-46049: 顔料およびこれを用いた顔料インク (ソニー)
 10-46157: 廃プラスチックの熱分解方法 (三井石油化学工業)
 10-46160: 重質油の流動接触分解法 (日本石油, 石油産業活性化センター)
 10-46512: 舗装用NO_x浄化ブロック (三菱金属, 三菱マテリアル建材)
 10-47841: 冷蔵庫扉の把手 (昭和アルミニウム)
 10-52164: 蘭栽培用土 (沖縄洋蘭)
 10-52624: 焼結機における排ガス浄化方法 (住友重機械工業)
 10-52637: 耐水性脱臭紙 (安積濾紙, 大阪市)
 10-52646: 高シリカゼオライト系触媒 (山陽石油化学)
 10-53408: フッ素雲母の製造方法 (工業技術院長)
 10-53409: 低シリカX型ゼオライトの製造方法 (東ソー)
 10-53410: 低シリカX型ゼオライトの製造方法 (東ソー)
 10-53541: アルキル化した, 酸素を含まない芳香族炭化水素の製造法 (シェブロン CHEM CO)
 10-53791: 香料粒子組成物 (花王)
 10-56823: バヒアガラス種子を用いた造粒種子の製造法 (長崎県)
 10-56934: 釣り用品, グリップ及び釣り竿 (島野工業)
 10-57712: 粉体状凝集剤組成物及び水処理方法 (トーマンコンストラクション)
 10-57747: 除湿乾燥装置 (松井製作所)
 10-57763: 排気ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
 10-57772: ガス流れからNO_xを除去する方法 (ピーオーシーグループ INC)
 10-57784: ゼオライト分離膜及びその製造方法 (ノリタケカンパニーリミテド, 中尾真一)
 10-57822: 触媒の製造方法及び触媒製造装置 (富士石油)
 10-57951: 浄水器 (エム ティー アイ, トルメック)
 10-57991: 浚渫泥土の処理材及び処理方法 (小野田セメント)
 10-57993: 汚泥の脱臭硬化材 (日本技術開発センター)
 10-59709: 有機酸誘導第四アンモニウム化合物で製造した新規な有機粘土組成物, その製造方法, および該組成物を含有する非水流体システム (レオックス INTERN INC)
 10-59920: エチレンシアンヒドリンの安定化方法 (三菱瓦斯化学)
 10-59939: カルバゾール製造法 (バイエル AG)
 10-60453: 重質油の流動接触分解法 (日本石油, 石油産業活性化センター)
 10-60456: 重質油の水素化処理方法および水素化処理装置 (触媒化成工業)
 10-60457: 硫黄, 窒素およびオレフィンが低減された改良ガソリンの生成方法 (インテベップ SA)
 10-60482: 香料担体 (ジボーダン ルール INTERN SA)
 10-60483: 洗浄剤組成物 (花王)
 10-60485: 洗浄剤 (ローム アンド ハース CO)
 10-60495: 高密度粒状洗浄剤組成物 (花王)
 10-60924: 緑化コンクリート用種子搭載シートおよびその製造方法 (スリオンテック, セルテック)
 10-61430: ディーゼルエンジンの排気浄化装置 (トヨタ自動車)
 10-66819: 圧力変化と4基の吸着器とを用いるガス相での吸着によるイソアルカン/n-アルカンの分離方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
 10-66867: 排気ガス浄化用触媒および該触媒による排気ガス浄化方法 (東洋シーシーアイ, 日産自動車)
 10-66882: 排ガス浄化用触媒の製造方法 (トヨタ自動車)
 10-66949: 有機金属錯体分解方法 (大阪瓦斯)
 10-67513: メソ多孔性分子篩の製造方法及び多孔性結晶物質 (シェル INTERN リサーチ マーチャッピー BV)
 10-67514: フォージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法 (触媒化成工業)
 10-67691: ジメチルナフタレンの異性化方法 (帝人)
 10-67698: 3-オキシアルキルプロパン-1-オールの製造方法 (ヘキスト AG)
 10-67719: 4-オキサ-アミン類の製造方法 (ヘキスト AG)
 10-67882: 樹脂用配合剤, その製法及びそれを用いたオレフィン系樹脂組成物 (水沢化学工業)
 10-68100: 抗菌性を有するニッケルクロムめっき被膜及びめっき方法 (イナックス)

- 10-71320: 水資源造出装置 (中村晃一, イー シー ティ)
- 10-71324: エンジンの排ガス浄化装置 (三菱自動車工業)
- 10-71334: アルキル芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応用触媒組成物及びキシレンの製造方法 (東レ)
- 10-72211: メソ孔の酸化物の付形された粒子の製造方法及びメソ孔の酸化物の付形された粒子 (ベーアー エス エフ AG)
- 10-72212: メソポア分子ふるい, およびその製造方法 (旭化成工業, 野口研究所)
- 10-72213: 下水汚泥焼却灰からの粒状ゼオライト及び窒素含有土壌改良材の製造方法 (三菱重工業)
- 10-72214: 微細孔質結晶性材料, その製造方法, および洗剤組成物におけるその使用 (コンデア アウグスタ SPA)
- 10-72380: トルエンの不均化方法 (フィナ テク ノロジー INC)
- 10-72424: 置換ヒドラジンの精製供給方法 (日本パイオニクス)
- 10-72454: N-置換された環式アミンの製法 (ベーアー エス エフ AG)
- 10-72455: オレフィン類のエポキシ化物の製造方法 (住友化学工業)
- 10-72978: 複層ガラス窓 (旭硝子)
- 10-75780: 磁性を有する固定化酵素及びそれを用いた酵素反応方法と, 難測定物質の測定方法 (工業技術院長)
- 10-75864: 多孔質セラミックス枕 (近江鋳業)
- 10-76129: ガス分離装置 (三菱重工業)
- 10-76142: 低温排ガスの脱硝方法 (中部電力, 三菱重工業)
- 10-76163: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法 (日産自動車)
- 10-76164: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法 (日産自動車)
- 10-76294: アンモニアを含む廃水の吸着装置及び処理方法 (東洋エンジニアリング)
- 10-76298: 汚泥または浚渫ヘドロの脱臭固化方法 (三菱金属)
- 10-77399: ポリカーボネート樹脂組成物 (東北ムネカタ)
- 10-77437: ボールペン用熱消去性インク組成物 (三菱鉛筆)
- 10-77831: エンジンの排ガス浄化装置 (三菱自動車工業)
- 10-80697: 有機性汚水の高度処理方法 (荏原製作所)
- 10-80980: ホルムアルデヒドキャッチャー剤含有防湿シートおよび化粧板 (大日本印刷)
- 10-81510: 珪酸塩トリアジン複合体及びそれを含有する難燃性樹脂複合体 (昭和電工)
- 10-81511: カルシウムX型ゼオライト成形体およびその製造方法 (東ソー)
- 10-81556: 珪酸カルシウム系成形体 (小野田セメント)
- 10-81577: 鈹石組成物 (外谷真治)
- 10-81637: エチルベンゼンの製造方法 (旭化成工業)
- 10-81658: ニトロベンゼンの還元性カップリング法及びレドックス触媒 (ベーアー エス エフ AG)
- 10-81801: 電線被覆用塩化ビニル系樹脂組成物 (昭島化学工業)

US Patent

PERFORMANCE ENHANCEMENT OF ZEOLITE CATALYSTS WITH WATER COFFED Inventors: Beck Jeffrey S (US); Stern David L (US)
Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773679 980630 US 578346 951226

USE OF AN OMEGA ZEOLITE BASED CATALYST COMPRISING AT LEAST ONE METAL FROM GROUPS IA, IVB, IIB OR IVA FOR THE DISMUTATION AND/OR TRANSALKYLATION OF ALKYAROMATIC HYDROCARBONS
Inventors: Alario Fabio (FR); Benazzi Eric (FR)
Assignee: Institut Francais du Pétrole FR Assignee Code: 31969
Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773678 980630 US 796188 970207

PROCESS FOR THE HYDROGENOLYSIS OF C-O AND C-C BONDS IN ORGANIC SUBSTANCES Inventors: Freund Andreas (DE); Kuuz Guenther (DE); Lamsink Rotgerink Hans (DE); Scholz Mario (DE) Assignee: Degussa DE Assignee Code: 23568 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773677 980630 US 715775 960919

PROCESS FOR PRODUCING OLEFINS AND AROMATICS FROM NON-AROMATICS Inventors: Drake Charles A (US); Kimble James B (US); Sughrue Edward L II (US) Assignee: Phillips Petroleum Co Assignee Code: 65688 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773676 980630 US 692218 960806

PROCESS FOR PRODUCING DIMETHYLAMINE Inventors: Fukatsu Michio (JP); Nakamura Toshio (JP); Narita Takeshi (JP); Nishijima Katsumasa (JP); Niwa Kiyonobu (JP) Assignee: Nitto Chemical Industry Co Ltd JP Assignee Code: 60088 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773659 980630 US 682588 960724

DETERGENT COMPOSITION CONTAINING POLYCARBOXYLATE AGENT HAVING SPECIFICALLY DEFINED PARAMETERS Inventors: Kitko David Johnathan (US); Murata Susumu (JP); Shigemitsu Toshiko (JP) Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773401 980630 US 750445 970228

NIL-PHOSPHATE GRANULAR DETERGENT COMPOSITIONS WHICH CONTAIN PEARCARBONATE AND SULFATE PARTICLES Inventors: Bailley Gerard Marcel (GB); Harshorn Richard Timothy (GB) Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773400 980630 US 648112 960621

STABILIZATION OF OKSIDATION-SENSITIVE INGREDIENTS IN PEARCARBONATE DETERGENT COMPOSITIONS Inventors: Bailley Gerard Marcel (GB); Harshorn Richard Timothy (GB) Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773399 980630 US 648111 960621

ZEOLITE L PREPARATION Inventors: Gellings Pieter Ernst (NL); Verduijn Johannes Petrus (NL) Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773381 980630 US 458629 950602

COMPOSITIONS USING HIGH-POTASSIUM ZEOLITE A Inventors: Pryor James Neil (US) Assignee: Grace, W R & Co-Coan Assignee Code: 20513 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773380 980630 US 451629 950626

METHOD OF LIGHT STABILIZING A COLORANT Inventors: MacDonald John Gavin (US); Nohr Ronald Sinclair (US) Assignee: Kimberly-Clark Worldwide Inc Assignee Code: 42059 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5773182 980630 US 465393 950605

FIBROUS ZEOLITE ZSM-5 AND PREPARATION METHOD THEREOF Inventors: Gil Young-chul (KR); Hyun Jin-ho (KR); Jung Kyeong-taek (KR); Kim Du-sung (KR); Sul Young-gun (KR) Assignee: Daehin Engineering Co Ltd KR Assignee Code: 40439 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5772980 980630 US 733149 961016

ALUMINOSILICATES Inventors: Araya Abraham (GB) Assignee: Crossfield Ltd GB Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5772979 980630 US 693104 961219

CATALYST/HYDROCARBON TRAP HYBRID SYSTEM Inventors: Gandhi Harendra Sakaril (US); Hepburn Jeffrey Scott (US); Jen Hung-Wen (US); Otto Klaus (US) Assignee: Ford Global Technologies Inc Assignee Code: 42819 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5772972 980630 US 715254 960916

REFRIGERATOR FRESHENER Inventors: Bermas Edward M (US) Assignee: Harrison-Clifton Inc Assignee Code: 37441 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5772959 980630 US 728939 961011

LUMINESCENT ZEOLITE Inventors: Kynast Ulrich H (DE); Weiler Volker U (DE) Assignee: U S Philips Corp Assignee Code: 60616 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5772917 980630 US 795121 970207

ALKANE ISOMERIZATION USING REVERSIBLE FLOW REACTIVE CHROMATOGRAPHY Inventors: McConegal Charles P (US); Zinnen Herman A (US) Assignee: UOP LLC Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770783 980623 US 794250 970203

PROCESS AND SYSTEM FOR ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS Inventors: Anantaram Prakash Rao (US); Knifton John F (US); Stockton Melvin (US) Assignee: Huntsman Petrochemical Corp Assignee Code: 41364 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770782 980623 US 598635 960208

POLYMERIZATION OF, AND DEPOLYMERIZATION TO, CYCLIC ETHERS USING SELECTED METAL COMPOUND CATALYSTS Inventors: Bockrath Richard Edmund (US); Citron Joel David (US); Drysdale Neville Everton (US); Herron Norman (US) Assignee: Du Pont de Nemours, E I & Co Assignee Code: 25048 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770678 980623 US 762813 961209

LAUNDRY DETERGENT COMPOSITION CONTAINING POLY(OXYALKYLENE)-SUBSTITUTED REACTIVE DYE COLORANT Inventors: Bruhnke John D (US) Assignee: Milliken Research Corp Assignee Code: 55664 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770552 980623 US 815968 970313

PACKAGING OF HIGH POWER SEMICONDUCTOR LASERS Inventors: Bartholomew Roger F (US); Hall Douglas W (US); Jakobson Paul A (US); Sharp Julia Alyson (US) Assignee: Corning Inc Assignee Code: 21045 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770473 980623 US 833548 970407

METHOD OF PREPARING ZEOLITE SSZ-42 Inventors: Zones Stacey I (US) Assignee: Chevron USA Inc Assignee Code: 14764 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770175 980623 US 841968 970408

INTEGRATED STAGED CATALYTIC CRACKING AND HYDROPROCESSING PROCESS (JRT-9614) Inventors: Bienstock Martin G (US); Ellis Edward S (US); Gupta Ramesh (US) Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770044 980623 US 702347 960823

INTEGRATED STAGED CATALYTIC CRACKING AND HYDROPROCESSING PROCESS Inventors: Bienstock Martin G (US); Ellis Edward S (US); Gupta Ramesh (US) Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770043 980623 US 697381 960823

UPGRADING OF CYCLIC NAPHTHAS Inventors: Bricker Jeffery C (US); Galperin Leonid B (US); Holmgren Jennifer S (US) Assignee: UOP Assignee Code: 20295 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770042 980623 US 550694 951031

MTW ZEOLITE FOR CRACKING FEEDSTOCK INTO OLEFINS AND ISOPARAFFINS Inventors: Lujano Juan (VE); Romero Yilda (VE); Tejada Jorge (VE) Assignee: Intevop S A VE Assignee Code: 11044 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5770040 980623 US 583586 960105

WASTE-TREATING AGENT Inventors: Funahashi Takashi (JP); Ikitsu Noboru (JP); Uekita Masakazu (JP); Ueshima Kenji (JP) Assignee: Kanegafuchi Kagaku Kogyo K K JP Assignee Code: 44912 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5769938 980623 US 626437 960402

ANESTHETIC SYSTEM WITH MULTIPLE VALVE-CONTROLLED BELLOWS Inventors: Cunn Kalman (SE); Olsson Sven-Gunnar (SE); Rydgren Goran (SE) Assignee: Siemens-Elema AB SE Assignee Code: 37769 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5769072 980623 US 819834 970318

ADSORPTION TYPE AIR CONDITIONING USING ADSORBENT AND LIQUID REFRIGERANT Inventors: Shirota Yuichi (JP); Sugi Hikaru (JP); Tanaka Hisashi (JP) Assignee: Nippondenso Co Ltd JP Assignee Code: 59821 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5768908 980623 US 723297 960930

EMISSION CONTROL SYSTEM Inventors: Bunimovich Grigori A (US); Matros Yuri Sh (US); Strots Vadim O (US) Assignee: Matros Tech Inc Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5768888 980623 US 745686 961108

PROCESS AND DEVICE FOR REMOVAL OF COMBUSTION POLLUTANTS UNDER HIGH OXYGEN CONDITIONS Inventors: Cha Chang Yul (US) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5767470 980616 US 779311 970106

PARTICULATE FOAM CONTROL AGENTS AND THEIR USE Inventors: Germain Pierre Andre Georges Gustave (BE); Gold Bernhard Ernst (DE); Hoogland Jan Sybren (BE); Lenoble Bertrand Louis Julien (BE); Prince Mark (BE) Assignee: Dow Corning S A BE Assignee Code: 14202 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5767053 980616 US 576424 961220

CONTAINER FOR STORING KIMCHI Inventors: Jeong Seong-Ki (KR); Lee Dong-Sun (KR) Assignee: Samsung Electronics Co Ltd KR Assignee Code: 18179 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766660 980616 US 542334 951012

SINGLE STAGE SECONDARY HIGH PURITY OXYGEN CONCENTRATOR Inventors: Cramer Robert Louis (US) Assignee: Litton Systems Inc Assignee Code: 50226 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766310 980616 US 684950 960719

FERTILIZER COATING PROCESS Inventors: Blair Graeme John (AU); Lefroy Roderick David Bruce (AU) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766302 980616 US 549739 960520

LEAN BURN ENGINE FOR AUTOMOBILE Inventors: Fujimoto Misoa (JP); Harada Masaki (JP); Hori Yasuyoshi (JP); Hosenki Tetsuichi (JP); Minamitani Kunitomo (JP); Mitobe Noriaki (JP); Nishioka Futoshi (JP); Oka Kenji (JP); Shimizu Ise (JP); Terai Hideaki (JP) Assignee: Mazda Motor Corp JP Assignee Code: 11642 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5765372 980616 US 623675 950905

GAS ALARM Inventors: Fleury Byron (US); Stanton Andrew (US) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5764150 980609 US 631642 960410

PROCESS FOR SELECTIVELY OPENING NAPHTHENIC RINGS Inventors: Baumgartner Joseph E (US); Cook Bruce R (US); Daage Michel (US); Ellis Edward S (US); Feeley Owen C (US); Hantzer Sylvain (US); Hudson Carl W (US); Klein Darryl P (US); McVicker Gary B (US); Touville Michele S (US); Vaughan David E W (US) Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763731 980609 US 631472 960412

PROCESS FOR ALKANE ISOMERIZATION USING REACTIVE CHROMATOGRAPHY Inventors: Dandekar Hemant W (US); Funk Gregory A (US); Gillespie Ralph D (US); Hobbs Simon H (US); Kojima Masami (US); McConegal Charles P (US); Zinnen Herman A (US) Assignee: UOP Assignee Code: 20295 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763730 980609 US 666717 960618

FLUIDIZED BED PARAFFIN DISPROPORTIONATION Inventors: Collins Nick A (US); Harandi Mohsen N (US) Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763727 980609 US 11573 930201

TRANSALKYLATION PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC PRODUCT USING A TREATED ZEOLITE CATALYST Inventors: Buchanan John S (US); Chester Arthur W (US); Furr Anthony S (US); Kim Timothy F (US); Mizrahi Sadi (US) Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763720 980609 US 937280 970915

PROCESS AND APPARATUS FOR THE PRODUCTION AND RECOVERY OF P-XYLENE Inventors: Hearn Dennis (US); Hickey Thomas P (US); Putman Hugh M (US) Assignee: Catalytic Distillation Technologies Assignee Code: 36292 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763714 980609 US 780254 971018

CATALYST FOR THE REARRANGEMENT OF ALLYLIC GENETRAL DIHALOGEN COMPOUNDS Inventors: Ito Larry N (US) Assignee: Dow Chemical Co The Assignee Code: 24712 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763711 980609 US 691199 960807

METHOD FOR PRODUCING A HYDROFLUOROCARBON

Inventors: Kumai Seisaku (JP); Oharu Kazuya (JP); Seki Ryuji (JP)
 Assignee: Asahi Glass Co Ltd JP Assignee Code: 05606
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763709 980609 US 774075 961223

**METHOD OF PURIFYING FLUOROMETHYL-1,1,1,3,3,3-HEXAFLUOROISO-
 PROPYL ETHER** Inventors: Kawai Toshikazu (JP); Kobayashi Manami (JP);
 Watanabe Mineo (JP) Assignee: Central Glass Co Ltd JP Assignee Code: 16130
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763684 980609 US 913507 970916

**PROCESS FOR AMINATING A MIXTURE OBTAINED IN CRACKING A MINERAL
 OIL FRACTION WITH AMMONIA OR A PRIMARY OR SECONDARY AMINE
 OVER SPECIFIC HETEROGENEOUS CATALYSTS** Inventors: Dingerdisen Uwe
 (DE); Eller Karsten (DE); Herrmann Jürgen (DE) Assignee: BASF AG DE Assignee
 Code: 07016 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763668 980609 US 975731
 960703

METHOD OF REGENERATING DEACTIVATED CATALYST Inventors: Fung
 Shun C (US); Koo Jay Y (US); Tauster Samuel J (US)
 Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763348 980609 US 474922 960607

IN-SITU CRYSTALLIZED ZEOLITE CONTAINING COMPOSITION (LAI-ISC)
 Inventors: Lai Wenyih Frank (US)
 Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763347 980609 US 499719 950707

**H2O-RESISTANT SUNSCREEN/COSMETIC COMPOSITIONS COMPRISING
 HYDROPHILIC ACID SPECIES** Inventors: Eveve Marine (FR)
 Assignee: L'Oréal S A FR Assignee Code: 47368
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5762912 980609 US 425049 950419

**CATALYST COMPRISING A FAUJASITE TYPE ZEOLITE AND A TON TYPE
 ZEOLITE AND A PROCESS FOR THE HYDROCONVERSION OF HYDROCARBON
 PETROLEUM FEEDS** Inventors: Benazzi Eric (FR); George-Marchal Nathalie
 (FR); Kasztelan Slavik (FR); Mignard Samuel (FR)
 Assignee: Institut Français du Pétrole FR Assignee Code: 31969
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5762202 980609 US 786646 970121

PROCESS FOR DESULFURIZING A H2S-CONTAINING GAS Inventors:
 Stetzer Klaus (DE); Willing Wolfgang (DE) Assignee: Metallgesellschaft AG DE
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5762899 980609 US 886712 970701

CONVERSION OF CELLULOSIC WASTE TO A SOIL IMPROVEMENT COMPLEX
 Inventors: Hiles Maurice (US) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual
 Assignee Code: 68000 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5762678 980609
 US 692182 960806

**METHOD OF LAUNDERING WITH A LOW SUDSING GRANULAR DETERGENT
 COMPOSITION CONTAINING OPTIMALLY SELECTED LEVELS OF A FOAM
 CONTROL AGENT BLEACH ACTIVATOR/PEROXYGEN BLEACHING AGENT
 SYSTEM AND ENZYME** Inventors: Brown Donald R (US); Kellett Patti J (US);
 Norman Wendell I (US); Owen Richard T (US); Swift Ronald A (US) Assignee:
 Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5762647 980609 US 703438 960916

**CATALYST SUPPORTED WITH NOBLE METAL(S) FOR THE ISOMERIZATION
 OF ALKYLAROMATICS** Inventors: Cheng Baoyu (CN); Gu Haobui (CN); Gui
 Shouxi (CN); Hao Yuzhi (CN); Jing Zhenhua (CN); Li Yanqing (CN); Qiao Yingbin
 (CN); Wang Jinsui (CN); Zhou Lizhi (CN) Assignee: China Petrochemical Corp CN;
 Research Institute of Petroleum Processing Sinopec CN Assignee Code: 18629 21359
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763950 980602 US 597161 960206

**ABSORBENT ARTICLES CONTAINING ANTIBACTERIAL AGENTS IN THE
 TOPSHEET FOR ODOR CONTROL** Inventors: Johnson Theresa Louise (US)
 Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5762441 980602 US 212441 940310

DESIGN FOR AROMATICS ALKYLATION Inventors: Ou John Di-Yi (US)
 Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766873 980626 US 926093 920805

PROCESS FOR THE TREATMENT OF FCCU OFF GAS
 Inventors: Adams John R (US); Smith Lawrence A Jr (US)
 Assignee: Catalytic Distillation Technologies Assignee Code: 36292
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5765872 980526 US 789650 970127

METHOD FOR PRODUCTION FOR PHENOL AND ITS DERIVATIVES
 Inventors: Kharitonov Alexandr Sergeevich (RU); Panov Genadiy Ivanovich (RU);
 Shevelova Galina Antolevna (RU) Assignee: Monsanto Co Assignee Code: 56920
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766861 980526 US 727396 970107

AMMOXIDATION PROCESS FOR PRODUCING ACETONITRILE
 Inventors: Armor John Nelson (US); Hohl Peter Charles (US); Li Yuejin (US)
 Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766802 980526 US 756290 961126

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF TRIETHYLENEDIAMINE
 Inventors: Armor John Nelson (US); Li Hong-Xin (US); Santisteban Jose Guadalupe
 (US) Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766741 980526 US 751142 961115

DISPENSING AGENT Inventors: Hall Robin Gibson (GB)
 Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766447 980526 US 770130 961219

METHOD OF REGENERATING DEACTIVATED CATALYST Inventors: Clem
 Kenneth Ray (US); Fung Shun Chong (US); Huang Yao-Yih Robert (US); Kao Jar-lin
 (US); McVicker Gary Brice (US); Walsh John Francis (US)
 Assignee: Exxon Research and Engineering Co Assignee Code: 28200
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766414 980526 US 940579 920904

SILICEOUS OFFRETITE Inventors: Verduijn Johannes Petrus (BE)
 Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5766064 980526 US 459893 950602

STABLE, HIGH-YIELD REFORMING CATALYST Inventors: Bogdan Paula L (US);
 Bolding Edwin Paul (US); Galperin Leonid B (US) Assignee: UOP Assignee Code:
 20295 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5755956 980526 US 766264
 961213

METHOD OF ACTIVATING A MATERIAL TO BE ACTIVATED FOR ADSORBENT
 Inventors: Hirai Yoji (JP) Assignee: Heiyo Shoji K K JP Assignee Code: 30214
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5765952 980526 US 573024 951216

PURIFICATION APPARATUS Inventors: Acharya Divyanshu Rasiklal (US);
 Cummins Stephen John (US) Assignee: BOC Group PLC The GB Assignee Code:
 03386 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5765857 980526 US 662773 951127

REGENERATION OF A TITANIUM-CONTAINING MOLECULAR SIEVE Inventors:
 Crocco Gary L (US); Zajacek John G (US) Assignee: Arco Chemical Technology Inc
 Assignee Code: 20082 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763576 980519
 US 443948 950518

ADSORBER FOR HUMIDITY AND ODOROUS GAS EXCHANGE
 Inventors: izumi Hiroaki (JP); Kuma Toshimi (JP); Shirahama Noriaki (JP)
 Assignee: Seibu Giken K K JP Assignee Code: 21679
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763345 980519 US 637377 960425

**PROCESS FOR THE CO2 REFORMING OF METHANE IN THE PRESENCE OF
 RHODIUM ZEOLITES** Inventors: Bhat Ramanath (US); Sachler Wolfgang Max
 Hugo (US) Assignee: Northwestern University Assignee Code: 60920
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763143 980519 US 618051 960925

**INORGANIC COMPOSITE MEMBRANE COMPRISING MOLECULAR SIEVE
 CRYSTALS** Inventors: van Bekkum Herman (NL); Geus Eduard Rudolf (NL);
 Jansen Jacobus Cornelis (NL); Jaspers Blandicus Catharikus (NL); Schoonman
 Johannes (NL) Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763121 980519 US 402108 950310

OPERATION OF STAGED ADSORBENT MEMBRANES Inventors: Farrillo David
 Joseph (US); Sircar Shivaji (US) Assignee: Air Products and Chemicals Inc
 Assignee Code: 01184 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5763011 980519 US
 786497 970117

PROCESS FOR THE ALKYLATION OF AROMATICS
 Inventors: Bellor Pierre-Frederic J (BE); Grootjans Jacques F (BE); Romers Eric JGM
 (BE) Assignee: Fina Research S A BE Assignee Code: 23812
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5760814 980512 US 472018 950606

DEHYDROHALOGENATION PROCESSES Inventors: Casse Wendell Richard
 (US); Corbin David Richard (US); Rao VN Mallikarjuna (US)
 Assignee: Du Pont de Nemours, E I & Co Assignee Code: 25048
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5760808 980512 US 677063 960709

**LAUNDRY DETERGENT CONTAINING A POLYHYDROXY FATTY AMIDE AND
 INSOLUBLE ETHOXYLATED ALCOHOL** Inventors: Bailley Gerard Marcel (GB);
 Powell Suzanne (GB) Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5760485 980512 US 468236 950606

ALKYLATED ANISOLE LUBRICANT BASESTOCK Inventors: Chu Alice S (US);
 Wu Margaret M (US); Xiong Yusheng (US); Young L Brewster (US) Assignee: Mobil
 Oil Corp Assignee Code: 66432 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5760480
 980512 US 619667 960318

HARDENABLE MORTAR COMPOSITION Inventors: Arnold Norbert (DE); Haug
 Willi (DE); Lind Stefan (DE) Assignee: Fischerwerke Artur Fischer GmbH & Co KG
 DE Assignee Code: 24823 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5749963 980512
 US 799272 970213

LAUNDRY DETERGENTS COMPRISING HEAVY METAL ION CHELATORS
 Inventors: Gosselink Eugene Paul (US); Kellett Patti Jean (US); Perkins Christopher
 Mark (US) Assignee: Procter & Gamble Co The Assignee Code: 68128
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5747440 980505 US 594073 960130

COMPOSITION FOR COAGULATING OIL Inventors: Alper Hal (US)
 Assignee: Mansfield & Alper Inc Assignee Code: 36679
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5746925 980505 US 572986 951215

TREATING MATERIAL FOR POLYCHLOROBIPHENYL-CONTAINING OILS
 Inventors: Taguchi Yoshio (JP) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual
 Assignee Code: 68000 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744689 980428 US
 738477 961028

**PROCESS FOR RECOVERING ALKENES FROM CRACKED HYDROCARBON
 STREAMS** Inventors: Dao Loc H (US); Ramachandran Ramakrishnan (US)
 Assignee: BOC Group Inc The Assignee Code: 10093
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744687 980428 US 231559 940422

**PROCESS FOR THE REMOVAL OF NITROGEN COMPOUNDS FROM AN
 AROMATIC HYDROCARBON STREAM** Inventors: Gajda Gregory J (US)
 Assignee: UOP Assignee Code: 20295 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US
 5744686 980428 US 530979 950920

**PROCESS FOR ALKANE ISOMERIZATION USING REACTIVE
 CHROMATOGRAPHY AND REACTIVE DESORBENT** Inventors: Dandekar Homant
 W (US); Funk Gregory A (US); Gillespie Ralph D (US); McGonegal Charles P (US);
 Zinnen Herman A (US) Assignee: UOP Assignee Code: 20295
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744684 980428 US 666699 960618

**PROCESS FOR CONTINUOUS REACTION AND DEPARATION USING REACTIVE
 CHROMATOGRAPHY** Inventors: Dandekar Homant W (US); Funk Gregory A
 (US); Gillespie Ralph D (US); Hobbs Simon H (US); Kojima Masami (US); McGonegal
 Charles P (US); Zinnen Herman A (US) Assignee: UOP Assignee Code: 20295
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744683 980428 US 666713 960618

**CATALYST AND PROCESS FOR THE CONVERSION OF HEAVY AROMATICS TO
 LIGHT AROMATICS** Inventors: Cheng Baoyu (CN); Gu Haobui (CN); Gui Shouxi
 (CN); Hao Yuzhi (CN); Jing Zhenhua (CN); Li Yanqing (CN); Liang Zhaonian (CN)
 (CN); Wang Jinsui (CN); Zhou Lizhi (CN) Assignee: China Petrochemical Corp CN;
 Research Institute of Petroleum Processing Sinopec CN Assignee Code: 18629 21359
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744674 980428 US 597157 960206

ACTIVATED ZEOLITE BETA AND ITS USE FOR HYDROCARBON CONVERSION
 Inventors: Flanigen Edith M (US); Skeels Gary W (US) Assignee: UOP Assignee
 Code: 20295 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744673 980428 US 770954
 961220

PROCESS FOR PREPARING DIALKYLNAFTHALENE Inventors: Bundens
 Robert Glenn (US); McWilliams John Paul (US); Motoyuki Masahiro (JP); Yamamoto
 Koji (JP) Assignee: Kobe Steel Ltd JP; Mobil Oil Corp Assignee Code: 46424 56432
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744672 980428 US 661114 960610

**PROCESS OF PRODUCING GASOLINE, DIESEL AND CARBON BLACK WITH
 WASTE RUBBERS AND/OR WASTE PLASTICS** Inventors: King Li (CN); Zhou
 Dini (CN) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000
 Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5744668 980428 US 648276 960515

PREPARATION OF TRIMETHYL PENTANES BY HYDROGEN TRANSFER
Inventors: Pellet Regis J (US) Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744667 980428 US 775322 961231

RECOVERY OF PARA-ETHYLPHENOL Inventors: Waters John A (US)
Assignee: Merichem Co Assignee Code: 64195
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744654 980428 US 663649 960614

MONOLITHIC CARBONACEOUS ARTICLE Inventors: Mieville Rodney L (US);
Robinson Ken K (US) Assignee: Mega-Carbon Co Assignee Code: 45310
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744421 980428 US 600882 960213

CRYSTALLINE ODOR ADSORBING ZEOLITE DELIVERY SYSTEM Inventors:
Summers Patricia E (US); Titterton Michelle A (US) Assignee: UOP Assignee
Code: 20235 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744404 980428 US 752980
961202

METHOD FOR SEPARATING MOLECULES Inventors: Furuta Hiroyuki (JP);
Iverson Brent L (US); Kral Vladimir (US); Seesler Jonathan L (US); Shreder Kevin
(US); Thomas Richard E (US) Assignee: Texas University System Assignee Code:
83960 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744302 980428 US 438948 950511

**HYDROCARBON ADSORBENT FOR EXHAUST GAS CLEANING, EXHAUST GAS
CLEANING CATALYST AND EXHAUST GAS CLEANING DEVICE**
Inventors: Sakatani Naoko (JP); Takami Akihiko (JP); Ueoka Toshitsugu (JP); Yamada
Hiroshi (JP) Assignee: Mazda Motor Corp JP Assignee Code: 11642
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744103 980428 US 314251 940929

**MODULE CONTAINING ZEOLITE-BASED MEMBRANE AND PREPARATION
THEREOF** Inventors: van Bekkum Herman (NL); Bakker Wridzer Jan Willem
(NL); Geus Eduard Rudolf (NL); Jansen Jacobus Cornelis (NL); Mouljin Jacob Adriaan
(NL) Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744035 980428 US 362516 950131

PROCESS FOR TREATMENT OF RADIOACTIVE WASTE Inventors: Akiyama
Takao (JP); Inoue Shunji (JP); Karita Yoichi (JP); Kurashima Yoshiko (JP);
Miyamoto Yoichi (JP) Assignee: Doryokuro Kakunenryo Kaihatsu Jigyodan JP;
NGK Insulators Ltd JP Assignee Code: 14174 24625
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5744020 980428 US 739955 961030

**METHOD FOR ENCAPSULATING AND ISOLATING HAZARDOUS CATIONS,
MEDIUM FOR ENCAPSULATING AND ISOLATING HAZARDOUS CATIONS**
Inventors: Anderson Kenneth B (US); Marshall Christopher L (US); Song Kang (US);
Wasserman Stephen R (US); Yuchs Steven E (US) Assignee: U S of America Energy
Department of Assignee Code: 01715 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US
5743842 980428 US 635437 960411

**TREATING MATERIAL FOR ANIMAL EXCRETIONS AND METHOD OF
PRODUCING THE SAME** Inventors: Fujiura Yoji (JP) Assignee: Sanyo
Chemical Industries Ltd JP Assignee Code: 74123
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5743213 980428 US 279816 940725

PROCESS FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION OF VINYL CARBONYLS
Inventors: Beavers William A (US) Assignee: Eastman Chemical Co Assignee
Code: 28790 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741940 980421 US 617887
960628

**PRODUCTION OF TRIETHYLENEDIAMINE USING SURFACE ACIDITY
DEACTIVATED ZEOLITE CATALYSTS** Inventors: Armor John Nelson (US); Li
Hong-Xin (US); Santisteban Jose Guadalupe (US)
Assignee: Air Products and Chemicals Inc Assignee Code: 01184
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741906 980421 US 751143 961115

**METHOD OF PRODUCING EPSILON-CAPROLACTAM, MFI ZEOLITE
CATALYSTS OF WHOSE SURFACE SYMMETRICALLY ARRANGED OH GROUPS
ARE PRESENT AND TO A METHOD OF PRODUCING THEM** Inventors: Arntz
Dietrich (DE); Hoelderich Wolfgang (DE); Roessler Joerg (DE) Assignee: Degussa
DE Assignee Code: 23568
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741904 980421 US 647438 960506

AGENTS AND METHODS FOR GENERATION OF ACTIVE OXYGEN
Inventors: Morita Ken-ichi (JP); Otsuka Shigeru (JP); Saito Kiyoshi (JP)
Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741887 980421 US 700592 960814

REGENERATION OF A TITANIUM-CONTAINING MOLECULAR SIEVE
Inventors: Crocco Guy L (FR); Zajacek John G (US)
Assignee: Arco Chemical Technology Inc Assignee Code: 20082
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741749 980421 US 600661 960213

**ELECTROLYTIC MEMBRANE AND PROCESS FOR ITS PHOTO-CROSSLINKING
ON A CATHODIC MEMBRANE** Inventors: Andrei Maria (IT); Capuano Federico
(IT); Soprani Massimo (IT) Assignee: Entricerche SPA IT; Olivetti Personal
Computers SPA IT Assignee Code: 15910 45268
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741610 980421 US 740562 961030

EXHAUST GAS CLEANER AND METHOD FOR CLEANING EXHAUST GAS
Inventors: Abe Akira (JP); He Hong (JP); Irite Naoko (JP); Nishiya Akira (JP); Saito
Mika (JP); Yoshida Kiyohide (JP) Assignee: Riken Corp JP Assignee Code: 04769
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741468 980421 US 466436 950606

**METHOD OF MANUFACTURING GAS OIL CONTAINING LOW AMOUNTS OF
SULFUR AND AROMATIC COMPOUNDS** Inventors: Akiyama Masanari (JP);
Waku Toshio (JP) Assignee: Nippon Oil Co Ltd JP Assignee Code: 59907
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5741414 980421 US 522973 960801

**PREPARATION OF AMINES FROM OLEFINS OVER ZEOLITES OF THE TYPE
SSZ-37** Inventors: Eller Karsten (DE); Kummer Rudolf (DE); Stops Peter (DE)
Assignee: BASF AG DE Assignee Code: 07016
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739405 980414 US 760296 961204

PROCESS FOR PRODUCING METHYL METHACRYLATE Inventors: Abe Mariko
(JP); Ebata Shuji (JP); Shima Yoshikazu (JP) Assignee: Mitsubishi Gas Chemical
Co Inc JP Assignee Code: 56263
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739379 980414 US 575640 951220

**COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF RADIALLY HARDENING
AMINOSILANE CROSS-LINKING SILICONE MASSES** Inventors: Hoheneier
Rudolf (DE) Assignee: Heidelberger Baustofftechnik GmbH DE Assignee Code: 45191
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739248 980414 US 732438 961106

**THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITIONS WITH IMPROVED PROCESS-
ABILITY AND METHOD OF PROCESSING** Inventors: Desai Nirav (US)
Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739188 980414 US 524262 950906

CRYSTALLINE SODIUM POTASSIUM SILICATES Inventors: von Rehren
Borgstedt Eric (US); Denkwicz Raymond P Jr (US) Assignee: Pq Corp Assignee
Code: 02218 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739098 980414 US 270489
940705

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SURFACTANT GRANULES
Inventors: Bauer Volker (DE); Breucker Christoph (DE); Gutsche Bernhard (DE);
Jacobs dochen (DE); Lueder Thomas (DE); Panthel Guenter (DE)
Assignee: Henkel KGaA DE Assignee Code: 01324
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739087 980414 US 763923 961212

**CATALYSTS AND THEIR USE IN OXIDATION OF SATURATED HYDRO-
CARBONS** Inventors: Buskens Philip Luc (BE); Huybrechts Diane Renata Cornelia
(BE); Martens Luc Roger Marc (BE); Mathys Georges Marie Karel (BE)
Assignee: Exxon Chemical Patents Inc Assignee Code: 14518
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5739076 980414 US 374588 950419

ANALYTICAL REAGENT PARTICLE WITH COVALENTLY-BOUND ENZYME
Inventors: Nilsson Kurt G I (SE) Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual
Assignee Code: 68000 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5738986 980414
US 730966 961016

METHOD FOR REMOVING BENZENES FROM WATER Inventors: Janks John
Seager (US); Pfann Deanna Ren (US) Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83632
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5738793 980414 US 554941 951113

METHOD AND APPARATUS FOR THERMAL CRACKING OF WASTE PLASTICS
Inventors: Tachibana Takashi (JP) Assignee: Fuji Recycle Industry K K JP
Assignee Code: 45226 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5738025 980414
US 412742 950329

**FLOWABLE NON-BORAX CONTAINING POWDER CARPET CLEANING
COMPOSITIONS CONTAINING ANIONIC AND NONIONIC SURFACTANTS**
Inventors: Colurciello Andrew F (US); Weller Jeanne M (US)
Assignee: Reckitt & Colman Inc Assignee Code: 35204
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5736494 980407 US 781033 970107

**CATALYSTS FOR REDUCING NITROGEN OXIDES TO MOLECULAR NITROGEN
IN A SUPERSTOICHIOMETRIC MEDIUM OF OXIDIZING COMPOUNDS,
PROCESS FOR PREPARATION, AND USES** Inventors: Durand Daniel (FR);
Mabilion Gil (FR); Mouchot Paul (FR) Assignee: Institut Francais du Petrole FR
Assignee Code: 31369 Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5736482 980407 US
598828 960205

CATALYST TO DEHYDROGENATE PARAFFIN HYDROCARBONS
Inventors: Cortright Randy D (US); Dumesci James A (US)
Assignee: Wisconsin Alumni Research Foundation Assignee Code: 92856
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5736478 980407 US 724944 961002

METHOD OF PRODUCING SPHERICAL PARTICLES
Inventors: Bretz Karl-Heinz (DE); Dorleth Helmut (DE)
Assignee: Solvay Deutschland GmbH DE Assignee Code: 29334
Patent(No,Date):Applic(No,Date): US 5736118 980407 US 513885 950905

編集後記

アルキレーションや異性化、水和、脱水などの反応が塩化アルミニウムからよりクリーンな反応としてゼオライトに替わりつつあるのは嬉しい限りである。

約45億年前地球が太陽から分離した時、地球上に存在するものは無機化合物だけであった。有機化合物の源であるカーボンが炭酸ガスや炭酸カルシウムとして存在していただけであった。その後宇宙線によって長い間に炭酸ガスや水は炭素や酸素、水素に分解され一酸化炭素やアンモニアなどが生成されるようになった。そして次第に何年もかかって生命の源である蛋白質や複雑な有機化合物が生成されてくるわけであるが、微生物が発生する前は脱水素や環化という反応は、天然のゼオライトが触媒としての役割を果たしたのだと思えてならない。つまり、ゼオライトは太古の時代に無機化合物と有機化合物合成の橋渡しをしたのではないかと想像されるのである。無機と有機をつなぐものはゼオライトなのかも知れないのである。そうすると地球に生物が現れるためにはゼオライトが必要だったに違いないのである。ひょっとすると、ゼオライトが地球になれば人類の発生も無かったのかもしれないと考えるのは考え過ぎでしょうか。

(T.M.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

中田 真一 (千代田化工建設)

Editors-in-Chief

Shinichi Nakata (*Chiyoda Corp., Yokohama*)

幹事

山崎 淳司 (早大理工)

Managing Editor

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

Associate Editors

相本康次郎 (ジャパンエナジー)

Kohjiro Aimoto (*Japan Energy Corp., Toda*)

井田孝徳 (触媒化成工業)

Takanori Ida (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (*The University of Tokyo, Tokyo*)

荻原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (*The University of Tokyo, Tokyo*)

佐藤洋 (住友化学工業)

Hiroshi Sato (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokyo*)

里川重夫 (東京ガス)

Shigeo Satokawa (*Tokyo Gas Co., Ltd., Tokyo*)

穴戸哲也 (広島大工)

Tetsuya Shishido (*Hiroshima University, Hiroshima*)

杉本道雄 (出光興産)

Michio Sugimoto (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

野末泰夫 (東北大学院理)

Yasuo Nozue (*Tohoku University, Sendai*)

馬場俊秀 (東工大工)

Toshihide Baba (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

前田和之 (工技院物質研)

Kazuyuki Maeda (*Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba*)

室井高城 (エヌ・イー・ケムキャット)

Takashiro Muroi (*N.E. CHEMCAT Corp., Tokyo*)

森下悟 (東ソー)

Satoru Morishita (*TOSOH Corp., Tokyo*)

吉川正人 (東レ)

Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

ゼオライト Vol. 15, No. 3 平成10年 9月 10日発行

発行 **ゼオライト学会**

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101
鳥取大学工学部物質工学科 丹羽研究室内
Fax & 電話: 0857-31-5256
E-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

印刷 **技研プリント株式会社**

〒170-0004 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

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず