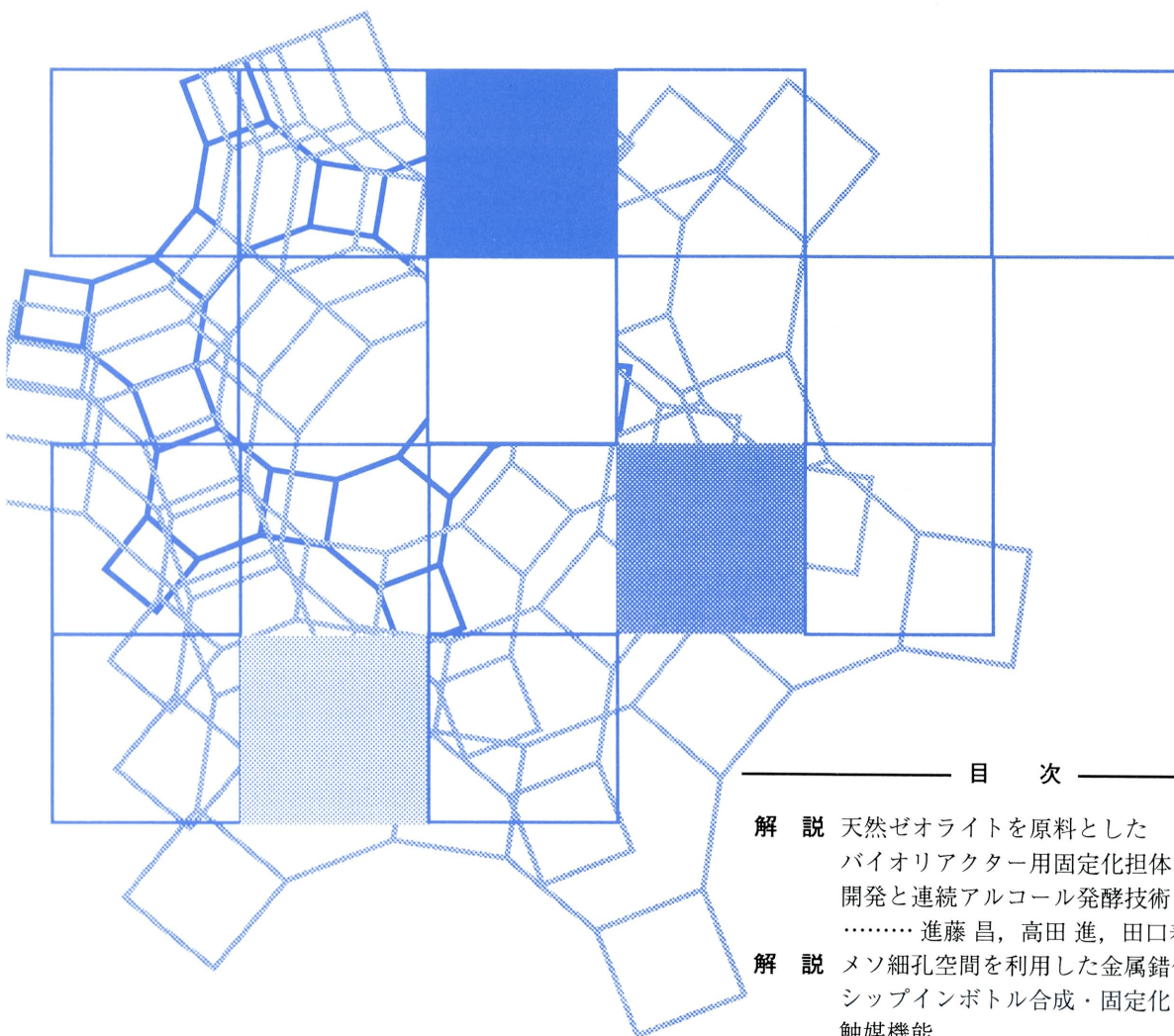


Vol.16
No.4
1999

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

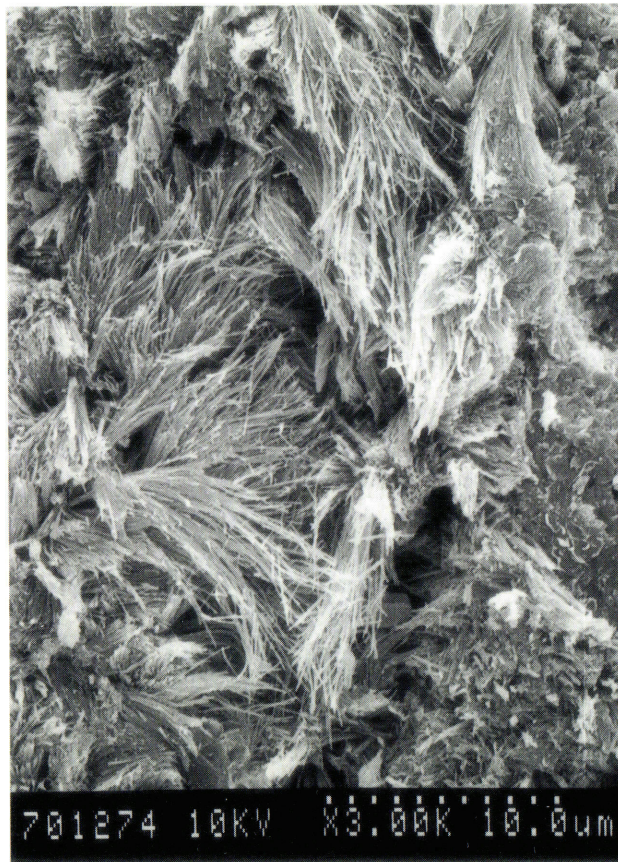


目 次

- 解 説** 天然ゼオライトを原料とした
バイオリクター用固定化担体の
開発と連続アルコール発酵技術
…………… 進藤 昌, 高田 進, 田口春男 … 153
- 解 説** メソ細孔空間を利用した金属錯体の
シッフインボトル合成・固定化と
触媒機能
…………… 座間勝昭, 福岡 淳, 市川 勝 … 159
- 解 説** 超音波を用いたヘリウム単原子膜の
摩擦研究
…………… 檜枝光憲, 鈴木 勝 … 167

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

タイトルサービス (173) お知らせ (178)
最近の公開特許から (184) 図書紹介 (198)
法人会員名簿 (199)



黒川村胎内粘土鉱物資料館（クレーストーン博士の館）所蔵

（提供：水澤化学工業（株）研究開発部分析グループ 亀山東剛 氏撮影）

《 解 説 》

天然ゼオライトを原料とした バイオリアクター用固定化担体の開発と 連続アルコール発酵技術

進藤 昌*, 高田 進**, 田口春男**

*秋田県総合食品研究所, **TDK 株式会社

天然ゼオライトの焼成によるガラス化, 発泡現象を利用して適当な粒度に破碎し, 固定化酵母用の担体を作成することに成功した。原料として1 mm程度の粒径のものを1270~1300℃で焼成し, 0.6~1 mm程度に整粒したものは従来のガラスビーズと比較して強度が約6倍, 固定化酵母量は約2倍であった。この固定化担体に酵母を固定化してアルコール発酵を行ったところ, ガラスビーズに固定化された酵母と比較して1.2倍の高い発酵能を示した。さらに流動層型バイオリアクターを用いて連続発酵を行わせたと, 500時間にわたり安定に発酵を行うことができた。この時, 担体には全く損傷は見られなかった。

1. はじめに

秋田県に豊富に賦存している天然ゼオライトは, マイクロポーラスクリスタルとして優れたガス吸着性や, イオン交換能を有する非金属鉱物資源である。これまでにその特性を応用し, 土壌改良材, イオン交換体, ガス吸着剤, 脱臭材などの開発が行われてきた。この天然ゼオライトは, アルミノケイ酸塩からなる化合物で, その構造中の水や火山性吸着ガスが加熱の過程で放出される。また, 主成分のシリカ, アルミナの他にカリウム, ナトリウム酸化物のような, 低沸点の成分を含んでいるため, 1000℃付近からガラス化し溶解し始める。これらの理由で, 天然ゼオライトは焼成により発泡し, 内部に空隙を持つ軽石状のガラス質多孔体になる。気泡の大きさ, 量は加熱温度などにより変えることができる。

一方, バイオリアクターに使用する菌体固定化用担体には抱括タイプや吸着タイプ等が開発されている。実際, 工業生産に应用されている固定化担体の多くは, ガラスビーズ¹⁾ やキトサンビーズ²⁾ の様な

吸着固定化タイプが多い。ガラスビーズは, 直径2~3 mmで内部に50~100 μm程の空隙を数多く持つており, この中に菌体を高密度に保持できるようになっている。このように多数の空隙を有するビーズであれば容易に菌体固定化用担体となりうる。

ここでは, 天然ゼオライトの特性を応用して開発された, 多くの空隙を持った菌体固定化用担体の作製方法および応用例について述べる。

2. バイオリアクターと固定化担体

1990年に食品産業バイオリアクターシステム技術研究組合から発行された「バイオリアクターの品質評価基準」によると, バイオリアクターや固定化担体は次の様に定義されている。『バイオリアクター』とは, 酵素や微生物, 動物細胞・組織等を生体触媒として用い物質変換を行う生物反応器をいう。また『固定化』とは, 生体触媒を担体である固体に結合または吸着させ, あるいは高分子物質で抱括する等の方法により安定化し, 固形物としての取り扱いを可能にすることをいい, 『担体』とは, 生体触媒を結合あるいは吸着させることによって生体触媒を安定化し, 固形物としての取り扱いを可能にする固体をいう³⁾。従って, バイオリアクター技術を用いるこ

とにより、生物による物質変化を連続的に長期間行うことが可能になる。

現在、食品生産のためのバイオリクター技術は、遺伝子組換え技術や細胞融合技術と並んでニューバイオテクノロジーの中の一つの技術として注目されている。バイオリクターを食品生産に応用する場合、次のようなメリットが考えられる。(1) 連続的に食品を生産できる。(2) 省エネルギー化、省力化が図れる。(3) 製造期間を短縮できる。(4) 品質の均質性を確保できる。(5) 製造単価を下げるができる。(6) 運転制御が容易である。(7) 製造装置を縮小できる。

このように多くのメリットがあるにもかかわらず、なかなか実用化に至らない原因の一つに菌体固定化用担体の問題が挙げられる。現在市販されているガラスビーズやセラミックビーズのような無機担体は脆く、磨耗にも弱くしかも非常に高価であるため、実用的ではない^{4,5)}。また、アルギン酸ビーズやキトサンビーズのような高分子ゲル状のものは、酵母の固定化量は非常に多いが無機担体以上に強度が弱く、実用規模での使用は困難をとま⁶⁾。

そこで天然ゼオライトの特性に着目して、固定化担体の作成を試みた。ゼオライトは強度が強いのので菌体固定化用の担体としての可能性が十分にあると考えられる。さらに天然無機物であり担体からの不純物の溶出も無いと考えられるので食品にとっては安全である。担体のスペックは、直径1～2 mmの球形で、100 μm の穴が均一に数多く開いており、強度の強いものが望まれる。また酵母を固定化する場合 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^9$ (cells/ml 担体)の固定化能のある担体が望ましい。

3. 固定化担体の作成方法とその特性

天然ゼオライトはアルミノケイ酸塩からなる化合物で、その構造中の水や火山性吸着ガスが加熱の過程で放出される。そのため焼成により発泡し、内部に空隙を持つ軽石状のガラス質多孔体になる。気泡の大きさ、量は原料粒子の大きさや加熱温度などにより変えることができる。

天然ゼオライトから固定化担体を作成するに当たり、固定化担体としての最適な焼成温度を決めるため、様々な大きさの原料を用いて予備実験を行った。使用した原料は日本ゼオライト製(粒子径0.1～0.3

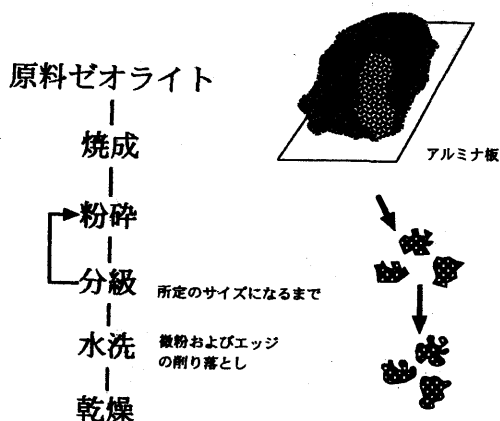


図1 天然ゼオライトからの担体の作製方法

mm, 0.5～1 mm), サンゼオライト製(粒子径0.06～0.2 mm, 0.84～2.4 mm), KSライト工業製(粒子径20～40 mm)の天然ゼオライトである。作成方法は原料をアルミナセッターに乗せ、時間あたり400℃で昇温し、1150～1310℃で10分保持した後急冷することにより、天然ゼオライトの発泡体を得た。

その後、それぞれの発泡ゼオライトを乳鉢で解砕し、0.15, 0.6, 1, 2 mmの目開きのふるいにかけ粒子の大きさ別に分級した。(図1) 各担体の区分は表1に示した。酵母担持量の比較を行うため、各作成条件につき50 ml以上作成した。

嵩密度はJIS規格(K-6721)に準じて測定した。

担体圧縮破壊強度は担体一粒を取り出し、顆粒強度試験器で破壊し、そのときの破壊強度を担体の見かけ断面積で除して算出した。

固定化酵母数の測定はYEPD液体培地(グルコース2%, 酵母エキス1%, ポリペプトン2%) 100 mlと担体10 gを500 ml三角フラスコに入れ、121℃ 15分間の滅菌を行いその後、清酒酵母協会7号を1白金耳植菌し、28℃で2日間振とう培養を行い、担体に酵母を固定化した。この担体を滅菌水中で破碎し、酵母を遊離させ、その懸濁液中の遊離酵母数をトーマの血球計を用いて計測した。遊離酵母数を担体の体積で除して算出した。

表1に天然ゼオライト担体の特性について示した。比較の担体としてガラスビーズ(ショット社)を用いた。最も固定化能の高かったのは、SZ5の3.6×

表1 天然ゼオライト担体の特性比較

サンプル名	焼成温度 (°C)	粒子径 (—)	嵩密度 (g/ml)	強度 (Kg/mm ²)	固定化酵母数 (cells/ml beads)
NZ1	1270	S	0.86	NT	2.4×10^8
NZ2	1270	M	0.85	37.1	2.9×10^8
NZ3	1270	L	0.75	9.1	3.1×10^8
SZ1	1270	S	0.85	NT	1.7×10^8
SZ2	1270	M	0.89	69.8	1.8×10^8
SZ3	1270	L	0.95	10.4	1.1×10^8
SZ4	1300	S	0.85	NT	1.7×10^8
SZ5	1300	M	0.83	37.7	3.6×10^8
SZ6	1300	L	0.95	99.8	1.2×10^8
KSL1	1310	M	0.68	33.9	0.48×10^8
KSL2	1310	L	0.69	11.5	0.73×10^8
ガラスビーズ		S	0.43	6.6	1.5×10^8

NZ ; 日本ゼオライト製、SZ ; サンゼオライト製、KSL ; KSライト工業製
 粒子径 S ; 0.15-0.6mm , M ; 0.6-1.0mm , L ; 1.0-2.0mm
 NT ; not tested

10^8 (cells/ml) であった。この担体は強度もガラスビーズの約5.7倍であった。NZ およびSZの各担体はいずれもガラスビーズと同等以上の酵母の固定化能を持っており、強度も高かった。一方、KSLの2種類の担体はいずれも固定化能がガラスビーズよりも劣っていた。なお、固定化担体のSサイズは細かすぎてバイオリクターによる連続生産の際、固液分離の取り扱いが非常に困難であった。

電子顕微鏡写真でこれらの担体を検視したところ、固定化能の高い担体はいずれも空隙の度合いが高く、球状の開放気泡を有していることが判明した。図2にSZ5担体の電子顕微鏡写真を示した。写真からも明らかなように、内部に100～300 μ mの開放気泡を有していた。

サンゼオライト製原料粒子径0.06～0.2 mmおよび日本ゼオライト製原料粒子径0.1～0.3 mmは焼成温度1270, 1300℃ではほとんど気泡のない膜状のガラスになってしまったので、1200, 1150℃まで焼成温度を下げてみたが、今度はガラス化が充分に進まず、良好な発泡状態は得られなかった。これは原料粒子が小さいとガラス化よりも先にガスが抜けてしまうため、発泡が不十分となり、目的とする気泡が少ないためと考えられる。このことより、サンゼオライト製0.06～0.2 mmおよび日本ゼオライト製0.1～0.3 mmは検討対象から除外した。

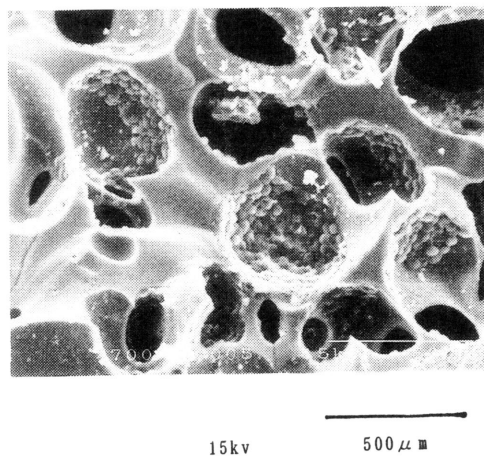


図2 天然ゼオライト担体の電子顕微鏡写真

また、KSライト工業製原料粒子径20～40 mmのようにゼオライトの大粒子を用いた場合、1300℃でもガラス化が充分でなく、1310℃まで加熱してやっと小石状のものが軽石状に発泡し、内部は5～10 mm程度の気泡があるスポンジ状となった。これを粉碎すると表1から嵩密度は他の担体より小さくなっており、高い多孔質性をうかがわせるが、酵母の固定化能は半分以下と低い。これは粉碎粒子の形状がスポンジの骨格に当たる部分からなるため、見かけ上の嵩密度は低い、酵母の固定化に必要な100

表2 担体の特性比較

担体	固定化能	固定化操作	機械的強度	耐磨耗性	流動性
アルギン酸カルシウムゲル	高	困難	弱	中	高
κ -カラギーナンゲル	高	困難	弱	中	高
ポリビニルアルコールゲル	高	困難	中	強	高
セラミックビーズ	中	容易	強	弱	低
ガラスビーズ	中	容易	強	弱	低
DEAE-セルロース	低	容易	強	弱	低
ゼオライトビーズ	中	容易	強	中	低
キトサンビーズ	高	容易	中	強	高

～300 μm の開放気泡ができないためと考えられる。

以上の結果より発泡させる原料の粒子径は0.5～3 mmが望ましい。原料粒子径が0.5 mmより小さいとガスが発生してもすぐに粒子表面から抜け、雰囲気中に放出されるため、気泡の発生が不十分となり、酵母の固定化能力が低くなる。また、原料粒子径が3 mmまでは発生した気泡は表面への拡散の過程で集約され、大きくなり目的とする大きさの気泡となり、粒内にとどまる。一方、3 mmより大きいと目的よりも気泡が大きくなりすぎ、数も減少し、酵母の固定化能力が低くなる。

ここで用いている作製方法では材料を焼成発泡後所定の大きさに粉碎、分級することが必要である。このことにより、発生した気泡表面のガラス膜が物理的に取り除かれ、開放気孔となり、この中に酵母が固定化されるようになる。はじめから粉碎しないで良いように1～2 mmのゼオライト粒子を用いて一粒一粒を分離した状態で焼成すると、粒子が球状になりガラス膜でおおわれ、気泡の出口面が表面に出ないため、酵母の固定化能力が低い。このような担体を使用する場合は使用前にガラス膜を除去する必要がある。この方法では一度に作れる量が限られ生産性に欠け、使用に際してガラス膜除去のための薬品、溶解などの前処理が必要であり、実用的ではない。

4. 固定化担体の性能比較

SZ5に酵母を固定化して回分発酵によるアルコール生産を行わせたと、発酵能はガラスビーズに固定化された酵母に比較して、1.2倍ほど高い発酵能を示した。このことより天然ゼオライトを用いて、バイオリアクターでアルコール生産を行えることが

示唆された。

そこでバイオリアクターによるアルコール発酵を目的とした際の固定化担体の性能比較を行った。担体は、菌体固定化用としてよく用いられる抱括タイプ3種類と吸着タイプの4種類、ならびに天然ゼオライト担体（SZ5）の性能をそれぞれ比較した。表2に示したように、抱括タイプの固定化担体であるアルギン酸カルシウムゲル、 κ -カラギーナンゲル、ポリビニルアルコールゲルは、固定化能は高いものの固定化操作が煩雑で実用的ではないと考えられる。一方、吸着固定化タイプの担体であるセラミックビーズ、ガラスビーズ、DEAE-セルロース、天然ゼオライト担体は固定化操作が非常に簡単で強度も高い。しかし、固定化能は抱括タイプの担体に比較してやや劣る。また流動層型リアクターに使用する場合、天然ゼオライト担体以外は容易に磨耗するという欠点がある。キトサンビーズも吸着固定化担体であるが、磨耗に強いため流動層型リアクターに適している。しかし高価であるため食品生産等に用いるには実用的でない。従って天然ゼオライト担体が流動層型リアクターにおいて長期的に安定であれば、酵母固定化用担体として有用のものであると考えられる。

5. バイオリアクターによるアルコール発酵

バイオリアクターには種々のタイプがあり、現在よく使用されているバイオリアクターは、大きく3つの型式に分類される。(1) 攪拌槽型バイオリアクター、(2) 固定層型バイオリアクター、(3) 流動層型バイオリアクターである。これらは次のような特徴を持っている。すなわち、(1) のリアクターは温度やpHの制御が容易であり、コロイド状基質や不溶性基質でも処理できるという利点があるが、回転

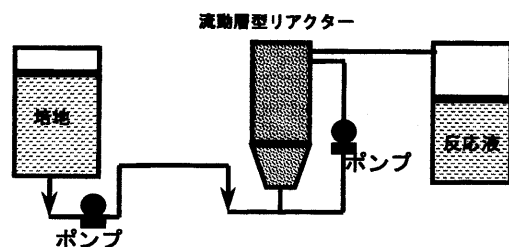


図3 流動層型パイオリアクターによる連続アルコール発酵システム

する攪拌翼のせん断力により担体が破壊されるという欠点がある。(2) のリアクターは反応器単位面積当たりの触媒負荷量が多く効率の良い反応器であるが、温度やpHの制御がむずかしく軸方向に基質や生成物の濃度に分布が生じる。さらに圧損があり基質を流入するのに加圧しなければならないという欠点がある。(3) のリアクターは熱や物質移動性が良く、微粒子の触媒を用いても圧損はさほど高くないなどの利点がある。しかし流速をある程度高くしなければならず、それによって担体の磨耗が生じやすいという欠点を有している⁷⁾。

さて、アルコール発酵をパイオリアクターで行わせるのに最も適したパイオリアクターは、発酵の際に産生される炭酸ガスの排出を容易にできる流動層型パイオリアクターである。そこで天然ゼオライト担体 (SZ5) に酵母を固定化し、500 ml 容量の流動層型パイオリアクター MBR051 (東京理科機械株式会社) を用いて連続アルコール発酵試験を行った (図3)。固定化酵母の作成は、天然ゼオライト担体をベッドボリュームで400 ml と YEPD 液体培地 (グルコース 5%, 酵母エキス 1%, ポリペプトン 2%) 270 ml をリアクターに充填し、121℃で20分間滅菌を行った。次に冷却後、種母培養を行った培地から無菌的に1 ml 植菌し、25℃で2日間培養を行い固定化酵母を得た。連続発酵試験は、固定化酵母の増殖後に培地を取り除き、再度新鮮培地270 ml を入れて、循環流量200 ml/min で15℃で24時間の回分発酵を行わせた後、空間速度0.2 h⁻¹ で新鮮培地を連続的に流入させた。その結果、図4に示したように約500時間にわたって連続的にエタノールを生産することができた。また連続運転終了後の担体には、損傷や磨耗も全く見られなかった。したがって天然

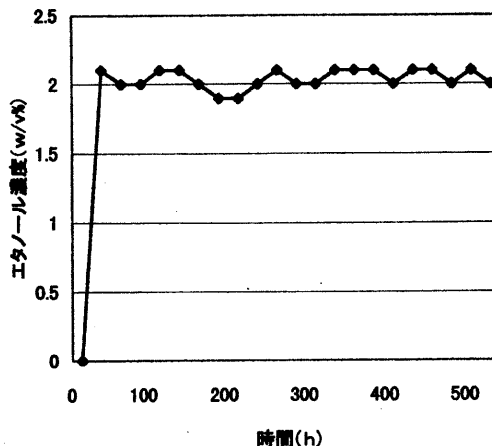


図4 流動層型パイオリアクターによる連続アルコール発酵

ゼオライト担体は流動層型リアクターに最適な担体であることが判明した。

6. おわりに

天然ゼオライトのガラス化、発泡現象を利用して、固定化酵母用の担体を作成することに成功した。本担体は従来のガラス担体と比較して強度も強く、固定化酵母量も高かった。また流動層型パイオリアクターを用いて連続アルコール発酵を行わせたところ、長時間にわたり安定に発酵を行わせることができた。この時担体には全く損傷は見られなかった⁸⁾。

天然ゼオライト担体は天然無機物であり、食品産業にも応用可能であると考えられ、今後の広い範囲の応用が期待される。また、ここでは紹介しなかったが、天然ゼオライト担体に乳酸菌を固定化したところ高濃度に固定化できることが判明した。固定化乳酸菌を用いた食品の生産も期待される所である。しかし、天然ゼオライト担体の作成は実験室スケールで検討を行っているため、今後は大量製造のための検討を行う必要がある。

文 献

- 1) N. A. Mensour, A. Margaritis, C. L. Briens, H. Pilkington, and I. Russel, *J. Inst. Brew.*, **103**, 363 (1997).
- 2) S. Shindo, H. Sahara, and, S. Koshino, *Proc. of the Inst. Brew. Conv.*, Sydney, 109 (1994).
- 3) 食品産業パイオリアクターシステム技術研究組合: 品質評価基準, 食品科学新聞社, 5 (1990).

- 4) 川瀬三雄, *FC Report*, **8**, 12 (1994).
- 5) 池上 徹, 鋤本峻司, *Gypsum & Lime*, **251**, 276 (1994).
- 6) 大森勝雄, 岩手県醸造食品試験場報告, **25**, 63 (1991).
- 7) 進藤 昌, 中村以正, 中原忠篤, 木内 幹, 発酵工学会誌, **67**, 525 (1989).
- 8) 進藤 昌, 高田 進, 特開平10-150982 (1998).

Development of Carrier for Bioreactor Using Natural Zeolite and Technology of Continuous Alcohol Production

Sho Shindo*, Susumu Takata**, and Haruo Taguchi**

*Akita Research Institute of Food and Brewing, **TDK Corporation

Novel carrier for bioreactor was developed using natural zeolites. A natural zeolite is easily vitrified and blown at 1270~1300 °C. Mechanical strength of natural zeolite carrier was 6-fold higher than glass beads. Furthermore, capacity for immobilization of natural zeolite carrier and alcohol fermentation activity was 2-fold higher and 1,2-fold higher than glass beads, respectively. The continuous alcohol fermentation was done stably for over 500 h using natural zeolite carrier and the carrier was not broken.

Keywords: Natural zeolite, Carrier, Bioreactor, Yeast

《 解 説 》

メソ細孔空間を利用した金属錯体の
シップインボトル合成・固定化と触媒機能

座間勝昭, 福岡 淳, 市川 勝

北海道大学 触媒化学研究センター

NaY ゼオライトやメソポーラスシリカのマイクロ/メソ細孔を触媒調製の場合として、金属カルボニルクラスター錯体やナノ細線・ナノ粒子をシップインボトル合成する手法が開発されている。また、メソ細孔内には金属クラスター、ポルフィリンおよびフラーレンを外部から導入してこれらを固定化することができる。我々はマイクロ/メソ多孔質物質を反応場として、金属錯体やナノ構造体を細孔内合成あるいは包接することで、錯体やナノ構造体単独では現われないような新規な物性や反応性の発現をめざして研究を行っている。本稿では、シップインボトル合成の例として、白金触媒に焦点をあてカルボニルクラスターやナノ細線の合成、構造および触媒機能について解説する。さらに、FSM-16 細孔を利用した固定化錯体の構造変化と触媒活性の発現機構について、モリブデン錯体などを用いた研究を紹介する。

1. はじめに

ゼオライトやMCM-41, FSM-16などの多孔質物質はナノメートル径の微細な窓やチャンネル（空洞）でつながったマイクロ/メソ細孔をもち、ガス吸着や触媒作用において細孔の大きさの規制によりゲスト分子に対する形状選択性を示す。このような分子ふるい効果と細孔内固体酸点を利用して、クラッキング反応などの工業プロセスが行われている。細孔内に金属塩を導入して酸化・還元などの処理により担持金属触媒を調製することは、数多く行われているが、シリカやアルミナ上の担持金属触媒と同様に、通常の金属塩の含浸・イオン交換、焼成、水素還元を行うと、さまざまな粒径をもつ金属微粒子がゼオライトの内部や外表面に生成し、触媒選択性は低くなることが多い。したがって、細孔内に望みの触媒活性点を構築するには、前駆体の選択、処理方法など、従来“触媒調製”と言われている部分にも“化学合成”のセンスが求められている。細孔をホ

ストとして活性点をゲストとすれば、一種のホスト・ゲストの化学であり、細孔（ホスト）を大きな配位子あるいは反応場として、反応系を構築する必要がある。

そこで、ゼオライトなどに金属錯体を閉じ込め、金属中心の空間的・電子的制御を行い、モデル触媒系を適切に構築できれば、高活性・高選択的な触媒性能を得ることが可能となるだろう。我々は、このような基本コンセプトの元に、細孔空間を鑄型反応場として利用して、金属クラスター錯体を細孔内にシップインボトル（ship-in-bottle）合成する研究を行っている（図1）¹⁾。これは、ちょうどウイスキー瓶中の船の模型に似ている。船の模型はウイスキー瓶の口からは入れられないが、小さな部品を瓶の中に入れば内部で船を組み立てることができる。この考えを金属クラスター錯体に応用したのがシップインボトル法である^{1,2)}。さらに、我々はクラスター錯体の反応ガスに対する動的反応性を詳細に検討し、クラスター錯体から超微粒子を“合成”して、その反応性を調べている。これまで、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{16}$, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=3,4$) などの金属カルボニルクラスターがマイクロ/メソ細孔に内部合成さ

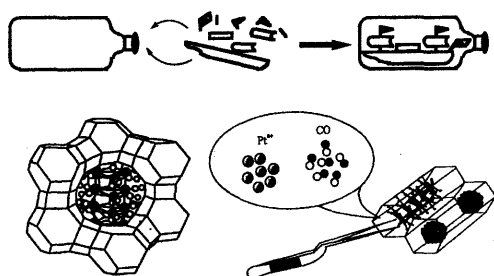


図1 金属クラスター錯体のシッフインボトル合成

れ、脱カルボニル化により粒子径や金属組成において均一性に優れた金属粒子が得られている。

さて、1990年代になって開発されたメソ細孔物質 FSM-16 や MCM-41 では、これまでのゼオライトのマイクロ細孔 (2.0 nm 以下) よりも大きな一次元チャンネル型の細孔 (2.7~4.7 nm 径) をもつため、マイクロ細孔では用いることができなかった大きな有機分子の反応や金属錯体の内部合成・包装が容易に行えるようになってきた。これにより、シッフインボトル合成や錯体固定化の研究報告が再び増加してきた。また、マイクロ細孔では細孔径が小さいために反応物や生成物の拡散速度が遅くなり、触媒反応において十分な反応活性が得られないことがあるが、メソ細孔物質ではこの影響が小さくなるとの期待から錯体固定化の研究例が多くなってきた。本稿では、シッフインボトル合成について概観した後、最近、筆者らが進めている FSM-16 のメソ細孔を利用した固定化錯体の研究を紹介する。

2. 金属クラスター錯体のシッフインボトル合成

2.1 NaY 細孔内 Pt カルボニルクラスター

ゼオライト細孔内での錯体合成としては、各種遷移金属のカルボニル、フタロシアニン、シッフ塩基型錯体などの例が報告されている^{1,2)}。ここでは白金クラスターを例として、シッフインボトル合成や微粒子合成について紹介する。よく知られているように、ナフサの接触改質、NO_x 除去、燃焼用などの工業用触媒には白金が含まれており、白金粒子の粒径や形態を制御して均一な白金微粒子を得ることは重要な課題である。

白金塩をメタノール中、NaOH などの強塩基の存在下で CO と反応させると、三角プリズム型の白金

カルボニルクラスター $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=2\sim6$) が生成することは Chini らによって報告された³⁾。この白金クラスター分子は白金微粒子の前駆体として魅力的である。ここで、 $\text{Pt}_9\text{-Pt}_{15}$ のクラスターが合成・単離しやすいのであるが、分子サイズと NaY 細孔の窓 (0.7 nm) の大きさを考慮すると、 $\text{Pt}_9\text{-Pt}_{15}$ クラスターを合成してから入れることはできない。そこで我々は、NaY 細孔内でシッフインボトル合成することを試みた。 H_2PtCl_6 や $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ の 2~4 価の白金塩を導入して、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ が進行して Pt 塩の還元が起これ、白金カルボニルクラスター $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ が細孔内に生成する (図 1)⁴⁾。4 価の H_2PtCl_6 を原料とすると $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ ができるが、2 価の $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ では還元反応がより進行し易くなり $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ が得られる。赤外分光法で反応を追跡すると、まず Pt の単核カルボニル種が生成した後で、それらがクラスター化して最終的に安定なクラスターをほぼ単一種として与えることがわかった。したがって、溶液反応に比べてもクラスターの収率は高いと言える。NaY 中の Pt_9 または Pt_{12} クラスターの触媒反応としては、水性ガスシフト反応や CO による NO 還元が行われている。

一方、Gates らは塩基性 OH 基をもつ MgO に Na_2PtCl_6 を含浸後、 $\text{CO} + \text{H}_2$ と反応させると Pt_9 と Pt_{12} のクラスターの混合物が得られることを報告している⁵⁾。これは表面を利用した合成反応であるが、溶液反応の類推で単に塩基性表面を利用するだけでは選択的なクラスター合成はできないことを示している。NaY 細孔は MgO 表面のような塩基性 OH 基は持たないが、水性ガス反応を利用して白金を徐々に還元し、さらに NaY 細孔の空間規制によって単一種のカルボニルクラスターが得られる。

2.2 FSM-16 細孔内 Pt カルボニルクラスター

Pt クラスターは FSM-16 のメソ細孔内でも同様に合成できる⁶⁾。4 価の H_2PtCl_6 を FSM-16 (細孔径 2.7 nm) に含浸担持して (Pt 5 wt%), CO 雰囲気下 363 K まで加熱すると、単核カルボニルである *cis*- $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ や $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$ が生成して Pt は 2 価になる。ここで、系内に H_2O 蒸気を導入して加熱すると、水性ガスシフト反応が進行し同時に単核カルボニルから 0 価の $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ への還元反応が起こっ

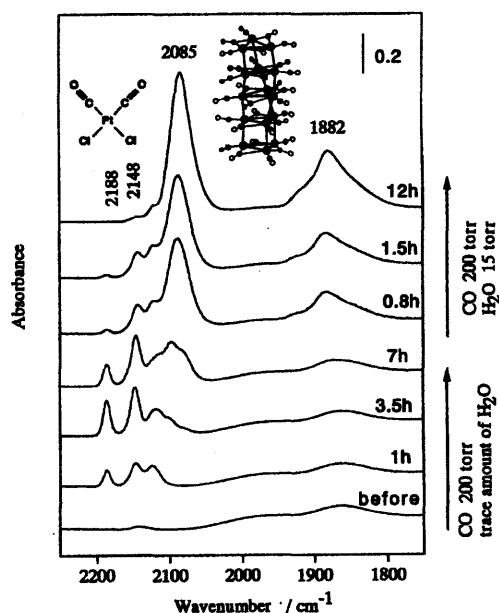


図2 FSM-16細孔内での $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ の合成

た。このときのIRの変化を図2に示す。前述のように溶液中では $n=3, 4, 5$ のChini型 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ クラスターが安定に単離されやすいが、NaYゼオライトでは $n=3, 4$ が生成し、FSM-16では $n=5$ のクラスターが選択的に生成した。この型のクラスターでは酸素や水によってクラスターの骨格が3個ずつ置換する反応が進行するが、同時にクラスターの混合物となってしまう。上記のように選択的にFSM-16細孔内で Pt_{15} クラスターができるということは、NaYでは細孔の立体的な制約から Pt_{15} は生成しないが、FSM-16ではその制約がなくなったことによると解釈できる。

この $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ /FSM-16を昇温排気すると、カルボニル配位子が段階的に解離して、473 Kで粒子径が約1.5 nmの白金超微粒子 (Pt原子数 50-60) となり、FSM-16の細孔内に均一に分散することがTEM, EXAFSより明らかとなった (図1の模式図参照)。このように、FSM-16内に H_2PtCl_6 を含浸担持後、いったんChini型カルボニルクラスター $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ を合成してから熱排気処理すると、粒径の揃ったPt微粒子をFSM-16内に高分散状態で得られる。4.7 nm細孔径のFSM-16や、 TiO_2 または ZrO_2 修飾FSM-16内でもPtカルボニルクラスターを

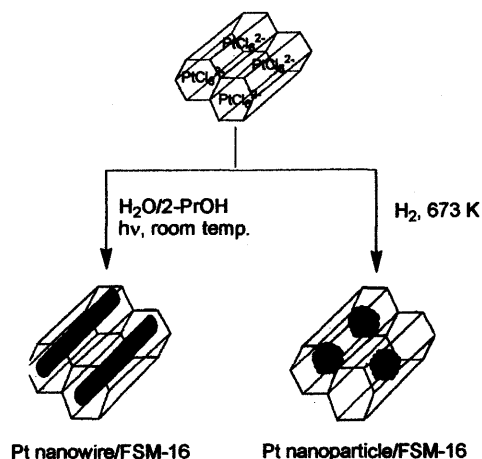


図3 FSM-16細孔内Ptナノ細線・粒子の合成

合成できる。このようにして調製したPt/FSM-16は、水性ガスシフト反応、 $\text{NO} + \text{CO}$ 反応、オレフィン水素化の触媒となる。

2.3 FSM-16メソ細孔内Ptナノ細線

金属カルボニルクラスターの細孔内合成を行っている研究のなかで、カルボニル化を経由せずに直接、白金塩を還元するとどのような微粒子が得られるのか、という課題が出てきた。そこで、FSM-16に H_2PtCl_6 を担持して水/2-プロパノール蒸気雰囲気下、室温で紫外光を照射して光還元を行うと、Ptナノ細線がFSM-16細孔内で生成することが明らかとなった。一方、673 Kで水素還元するとナノ粒子が生成することから、還元方法によってナノ粒子・細線を作り分けることができた (図3) 7)。

細線の直径は用いた細孔径サイズと同様であり、長さは50～300 nmであった。TEMや電子線回折から細線は単結晶性のPtであるが、XAFSとXPSからPt箔やPtナノ粒子よりもわずかに電子不足状態であった。また、CO吸着のIRから、PtからCOへの逆供与の減少が示唆された。このようなPtの電子欠損性は、細線とFSM-16細孔壁との相互作用によるものと考えている。ナノ細線の生成機構を検討したところ、まず細孔内にPtナノ粒子が生成した後にPtイオンが細孔内を移動してナノ粒子上で還元反応が進行し、細線が成長することが分かった。Ptナノ細線/FSM-16はきわめてユニークな触媒機能を有す

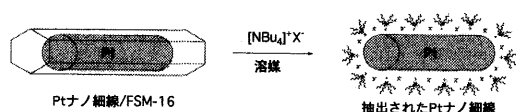


図4 FSM-16細孔からのPtナノ細線の抽出

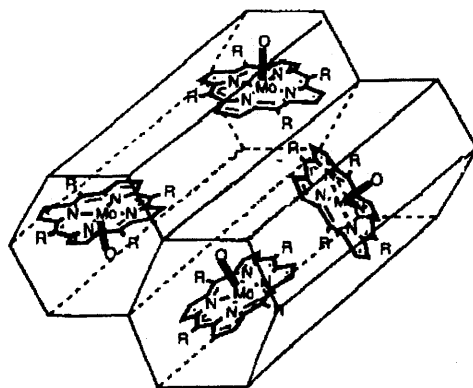
る。水性ガスシフト反応を行うと、表面Pt当りのTOFが、Ptナノ粒子/FSM-16よりも8倍高くなった。これはCO吸着のIRの結果から予想されるように、水分子の吸着COへの求核攻撃が促進されたことによる。また、ブタン水素化分解ではナノ粒子の60倍のTOFとなった。さらに、ナノ細線では中央C-C結合開裂によるエタン選択率が向上した。これは、他の担持Pt触媒ではみられない特異な触媒活性・選択性であり、ナノ細線の構造特性を反映しているものと解釈される。

さらに面白いことに、Ptナノ細線は細孔内から化学的に抽出することができる(図4)。配位子として、各種ホスフィン類、ピリジン類、四級アンモニウム塩を用い、さらに溶媒として極性あるいは非極性溶媒を用いて実験を試みたところ、 $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ をベンゼン・エタノール混合溶媒中に溶かしてPtナノ細線/FSM-16を懸濁させ攪拌すると、ナノ細線が細孔から抽出された。抽出されたナノ細線は四級アンモニウム塩で安定化されたオーガノゾルとして安定化されていると推測している。一方、FSM-16をフッ酸や苛性ソーダで溶解してナノ細線を回収することも試みたが、この方法では細線が分解してしまい大きなPt粒子が得られるのみであった。このように、FSM-16細孔を反応場としてPtナノ細線の鑄型合成と抽出により、ナノ細線の合成・単離プロセスを確立することが可能となった。

3. FSM-16固定化金属ポルフィリン錯体の

酸素吸着特性

金属ポルフィリン錯体は生体内での酸素運搬・貯蔵および分子状酸素の活性化機能を有するヘモグロビン、ミオグロビンまたはオキシゲナーゼ等の活性中心の分子モデルとして興味を持たれている。特に可逆的に分子状酸素を吸着/脱離する能力を持つことから、酸化触媒としての機能が期待される。しかし一般にポルフィリン-酸素付加錯体は不安定であ



$\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$
($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)

図5 FSM-16細孔内Moポルフィリン錯体

り、また容易に二量化して不活性化する傾向がある。例えばPh基を置換基にもつ $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ ($\text{tpp} = 5, 10, 15, 20\text{-tetraphenylporphyrinato dianion}$) では、不可逆的にオキシ二量体 $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})]_2\text{O}$ が生成してしまう⁸⁾。二量化を防ぐため、中心金属に近い位置で高い置換基をもつ金属ポルフィリン錯体が多数合成・単離されているが⁹⁾、このような錯体では反応基質が金属中心に近づくにくくなり、反応性が低いことが多い。しかし、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ のような平面的なポルフィリン錯体でも、分子の周りに立体的制御を加えることができれば、二量化せずに可逆的な酸素吸着能が発現することが期待できる。そこで、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ をFSM-16細孔に閉じ込めた複合触媒を構築し、その酸素吸着能の評価を行った(図5)¹⁰⁾。

$\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ をFSM-16細孔内に導入した系 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ 、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ 粉末および同量のFSM-16のみのサンプルについて酸素吸着量を調べたところ、FSM-16および $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ 粉末はほとんど酸素を吸着しないが、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ では酸素圧の減少が観測された。 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ のIRから、この酸素付加体ではパーオキシド型 O_2^{2-} のO-O伸縮振動が観測されることから、錯体の二量化は起こらずFSM-16細孔内で分子状酸素付加体が高分散状態に存在していることが明らかとなった。酸素を吸着させた $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ に紫外・可視光を照射すると酸素が脱離することが質量スペクト

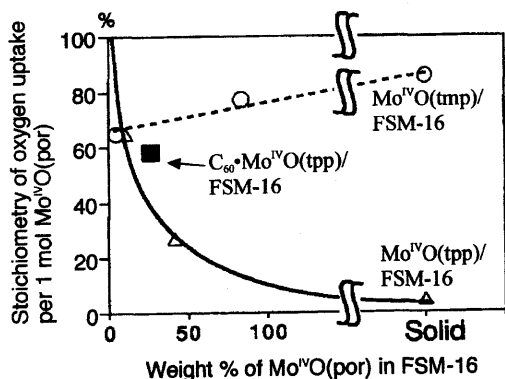


図6 Mo ポルフィリン錯体の担持量と酸素吸収量

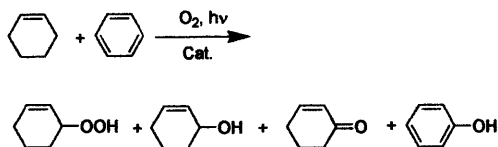


図7 シクロヘキセンとベンゼンの酸化反応

ルの測定から確認され、酸素の光脱離応答特性が明らかとなった。

さらにMo ポルフィリン錯体の担持量と、錯体1モル当たりの酸素吸収量を求めた結果を図6に示す。Mo^{IV}O(tpp)のみでは酸素を導入すると二量化するが、FSM-16に導入した系では担持量が少ないほど酸素吸収率は増大し、図の曲線を補外すると錯体の担持率が0%の時酸素吸収率が100%に近くなる。この結果は、FSM-16の細孔や大きな表面積が酸素付加体の生成にとって有利に作用するためと考えられる。すなわち狭い細孔内に十分な間隔で錯体分子を分散させることにより、二量化反応を抑制し効率良く酸素吸収能が発現するものと言える。

FSM-16細孔内にフラレーンC₆₀とFeまたはMo ポルフィリン錯体を導入した複合触媒を用いてプロピレン酸化反応を行った。このとき遮光下では反応は進行しないが光照射により反応活性がみられ、アセトンやアクロレインが生成した。さらに、検討を進めたところ、FSM-16細孔内に固定化したフラレーンは光照射下で分子状酸素によるシクロヘキセンのアリル酸化に対して、高い活性を示すことが分かった¹¹⁾。興味深いことに、この反応では溶媒として

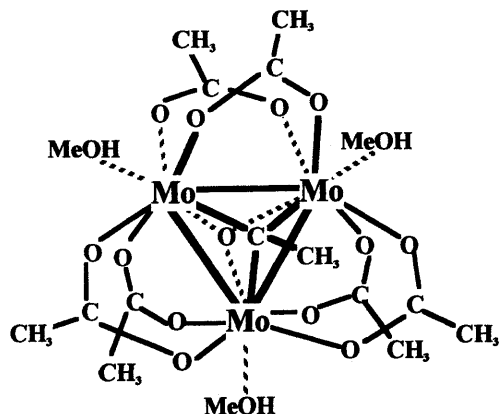


図8 Mo 3核クラスター錯体

用いたベンゼンの酸化反応も進行し、フェノールが触媒的に生成することを見出した(図7)。C₇₀/FSM-16触媒ではアリル酸化のTON(C₇₀基準、24時間後)は3070で、フェノール生成のTONは49であった。フラレーンによるアルケンのアリル酸化は、光照射での一重項酸素発生とエン反応によって説明されているが、ESR実験などからラジカル機構による酸化反応も併発していると推測している。FSM-16細孔による固定化の効果としては、そのようなラジカル種や反応中間体の副反応を抑制し、活性促進に寄与しているものと考えられる。また、ベンゼンからフェノールへの酸化反応は、アリル酸化で生じたシクロヘキセン過酸化物を酸化剤として進行していることが示唆されている。

4. FSM-16固定化多核モリブデン錯体による

オレフィンメタセシス反応

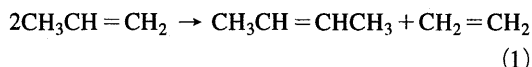
モリブデンは0~6の酸化数をとることが可能であり、様々な配位子が置換したMo化合物が知られている。これらのMo化合物を前駆体としてシリカなどの担体に固定化した表面Mo種を構築する試みが広く行われ、オレフィンメタセシス反応やアルコール脱水反応などの触媒として用いられている¹²⁾。オレフィンメタセシス反応の触媒としては、これまでにチタニアやシリカ担持Mo酸化物¹³⁾、Mo 2核アセタト錯体¹⁴⁾、キュバン型RhMo酸化物クラスター¹⁵⁾などが知られている。そこで、Mo 3核錯体(図8)¹⁶⁾などの各種Mo錯体をFSM-16やシリカに固定化して、プロピレンメタセシス反応(式1)を

表1 固定化Mo 錯体を用いたプロピレンメタセシス
反応活性

Support	Pretreatment temperature/K	TOF/h ⁻¹	cis/trans ratio of C ₃ H ₆
FSM-16	298	0	
	473	35	1.1
	573	110	1.6
	623	0	
SiO ₂	298	0	
	473	74	1.3
	573	0	
Al ₂ O ₃	298-573	0	
NaY	298-573	0	

Conditions: reaction temperature = 293 K, initial pressure of C₃H₆ = 90-100 Torr
TOF = mol C₃H₆ conv./mol Mo/h

行った。



前処理していないMo₃/FSM-16ではメタセシス反応は進行しなかったが、熱排気処理をすると活性が発現し573 Kの排気後に最大活性となるが、623 K処理では活性は失われた(表1)。Mo₃/SiO₂では473 Kでの熱排気処理により最大活性となるが573 Kでは活性はみられなかった。このように担体の構造がMo 3核錯体の活性化に反映する。一方、NaYやAl₂O₃担持では活性はみられず、担体の酸塩基性もメタセシス活性に影響することを示している。さまざまな核数のMo化合物を前駆体としてSiO₂に担持した触媒を用いると、前駆体の核数が少ないほど高活性であるという傾向がみられた。また、生成物の2-ブテンのcis/trans比は1.1~1.7となり、平衡組成比0.3と比較すると、cis体が多く生成することが分かった。これは多核Moサイト上でメタセシス反応が進行して、活性サイト周辺の立体的影響を受けることを示唆している。

FSM-16固定化Mo 3核錯体の熱排気による構造変化をEXAFS, IR, MSにより調べた。その結果、473 K排気では3核構造を保持したまま2座アセタト配位子は一部、酢酸、CO₂、CH₄として脱離し、残りは単座アセタト配位子に変化した。573 Kでは単座アセタト配位子の大部分が脱離し、Mo-O-Mo結合およびMo=Mo結合を有する表面種となり、さらに673 KではMo-Mo結合が開裂した。このMo=Mo種がメタセシス反応に活性であると推測している。

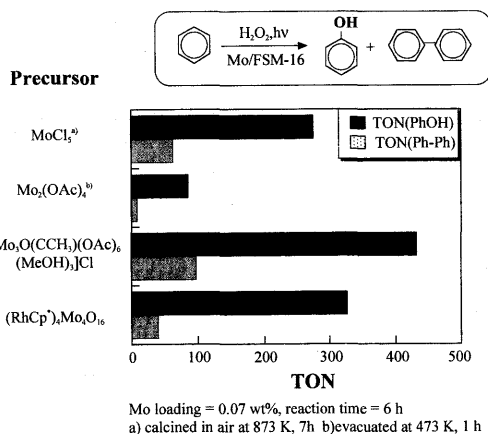
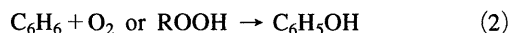


図9 FSM-16固定化Mo 錯体によるベンゼンの光酸化反応

5. FSM-16固定化Mo, Ru 錯体によるベンゼンの光酸化反応

工業的に重要な樹脂原料であるフェノールは、主にクメン法によって合成されているが、副生するアセトンの需要が低下したことにより、ベンゼンの直接酸化によるフェノール合成プロセス(式2)が待望されている。ベンゼンからフェノールへの直接酸化法としては、これまでにFenton系¹⁷⁾、ヘテロポリ酸¹⁸⁾、Pt/V₂O₅/SiO₂¹⁹⁾などの触媒系が報告されている。



我々はMoの光化学特性や酸化還元特性に着目して、固定化Mo₃/FSM-16錯体を触媒として用い、過酸化水素を酸化剤として紫外光を照射しながらベンゼンの酸化反応を行ったところフェノールが触媒的に生成することを見出した(図9)。FSM-16に固定化することにより反応活性は錯体のみの場合と比べて1桁増大した。また、MoCl₅²⁰⁾、Mo(CO)₆、キュバン型Mo 4核酸化物¹⁵⁾を前駆体とした固定化触媒でも触媒反応が進行するが、フェノール生成は活性はMo 3核錯体が最大となった。さらにMo 3核錯体の固定化において、Mo担持量を低くするとフェノール生成活性は増大し、Mo担持量0.005%でTON(Mo基準、6時間後)は716に達しフェノール選択率は86%となった(図10)。また、このときH₂O₂の分解によるO₂の発生はみられず、H₂O₂の有効利用率も向上した。担持量を低くすることで孤立した

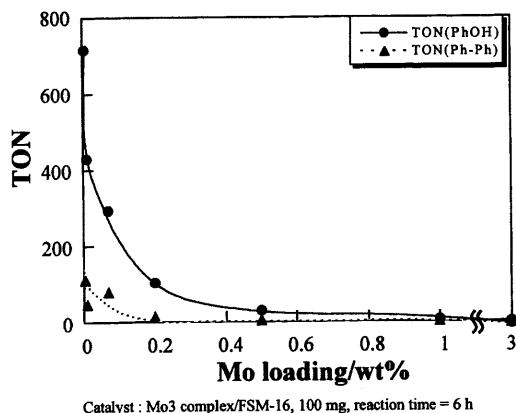


図10 ベンゼン光酸化反応におけるMo担持量の効果

Mo 活性種が細孔内に容易に生成し、反応活性が増大すると推測される。

このベンゼンの光酸化反応機構は、波長依存性やビフェニルの副生を考慮すると光励起Mo 3核錯体によるFenton系類似の機構と推定できる。すなわちMo 3核錯体が光励起されて活性Mo種となり、これと過酸化水素とが反応してOHラジカルを発生し、これがベンゼンを攻撃してヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルを経由してフェノールとビフェニルを生成する。Moのsite-isolationによりビフェニルへの二量化が抑制され、フェノール選択率が向上すると考えられる。

ベンゼンの直接酸化によるフェノール合成を固定化Ru錯体でも検討した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (bpy = 2,2'-bipyridine) は特異な光化学特性をもち、光合成モデル系に利用されている。我々は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ をFSM-16細孔内に含浸担持して固定化触媒を調製し、上記と同じ H_2O_2 を酸化剤とする紫外光を照射してベンゼンの酸化反応を行った。この場合もフェノールが触媒的に生成し、FSM-16に固定化したものではTON (Ru基準, 24時間後) は430となり、錯体単味のTON = 170よりも活性が高くなった。 RuCl_3 や $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ではTONや生成物選択性が低下することから、触媒活性に対するRu周りの配位子の影響が大きいことが分かった。今後は酸素を用いた酸化反応やエポキシ化への展開を図り、触媒系のチューニングを進めていくことが重要である。

6. おわりに

本解説では主にナノオーダーのミクロ/メソ細孔内に固定化された金属錯体やナノ構造体の構造特性と触媒機能について紹介した。これらの系では反応活性種の前駆体となる金属錯体分子を適切に固定化・活性化を行うことで新規の触媒材料を提供することができる。このような新触媒材料による機能の向上を通して、人工酵素としてのゼオライト酵素(zeo-enzyme)の創製が可能になってくるであろう。一方、錯体の側からみると、これまでの有機金属化学は溶液内での均一系触媒反応の基礎になりオレフィン重合や不斉合成反応の成功を導いたが、今後はより高速の触媒反応を達成するために、気-固、液-固、水相-有機相などさまざまな反応場において活性な触媒を提供する“界面有機金属化学”のアプローチが必要と考えている。

文 献

- 1) 福岡淳, 市川勝, ペトロテック, **21**, 222 (1998); M. Ichikawa, "Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films", R.M. Lambert and G. Pacchioni (eds.), Kluwer, 1997, p.153; 市川勝, 紫藤貴文, 原田雅史, 触媒, **38**, 272 (1996).
- 2) S. Kawi and B.C. Gates, "Clusters and Colloids", ed. G. Schmid, VCH, Weinheim, 1994, p.299; G. Schulz-Ekloff and S. Ernst, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p.374.
- 3) G. Longoni and P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7225 (1976).
- 4) G. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1337 (1991); *Catal. Lett.*, **12**, 171 (1992); R. Wang, T. Fujimoto, T. Shido, and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 962 (1992); A.-M. Liu, T. Shido, and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 507 (1995).
- 5) J. Puga, R. Patrini, K. M. Sanchez, and B. C. Gates, *Inorg. Chem.*, **30**, 2479 (1991); J.-R. Chang, D. C. Koningsberger, and B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6460 (1992).
- 6) T. Yamamoto, T. Shido, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5810 (1996); *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3866 (1998); A. Fukuoka, M. Osada, T. Shido, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Inorg. Chim. Acta*, in press.
- 7) M. Sasaki, M. Osada, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *Micro.*

- Mesoporous Mater.*, **21**, 597 (1998); M. Sasaki, M. Osada, N. Higashimoto, T. Yamamoto, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A*, **141**, 223 (1998); A. Fukuoka, N. Higashimoto, M. Sasaki, M. Harada, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, accepted.
- 8) J. W. Buchler, "The Porphyrins", D. Dolphin (ed.), Academic Press, New York, 1978, vol.1, p.389; M. Hoshino and Y. Iimura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 179 (1992).
 - 9) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, and W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1427 (1975).
 - 10) J. Tachibana, M. Chiba, M. Ichikawa, T. Imamura, and Y. Sasaki, *Supermol. Sci.*, **5**, 281 (1998).
 - 11) 福岡, 千葉, 立花, 市川, 触媒, **40**, 490 (1998); A. Fukuoka, K. Fujishima, M. Chiba, A. Yamagishi, and M. Ichikawa, submitted.
 - 12) Y. Iwasawa, *Adv. Catal.*, **35**, 187 (1987).
 - 13) K. Tanaka and K.-I. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 748 (1984); I. V. Elev, B. N. Shelimov, and V. A. Kazansky, *J. Catal.*, **113**, 229 (1988); K. A. Vikulov, I. V. Elev, B. N. Shelimov, and V. A. Kazansky, *J. Mol. Catal.*, **55**, 126(1989).
 - 14) M. Ichikawa, G. J. Li, Q. Zhuang, K. Tanaka, and A. Fukuoka, "New Frontiers in Catalysis", L. Guzzi (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, p.529.
 - 15) Y. Imada, T. Shido, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **38**, 101(1996); M. Ichikawa, W. Pan, Y. Imada, M. Yamaguchi, K. Isobe, and T. Shido, *J. Mol. Catal.*, **107**, 23 (1996).
 - 16) A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, and B. W. S. Kolthammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5779 (1981).
 - 17) C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125 (1975); A. Kunai, S. Hata, S. Ito, and S. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6012 (1986); T. Tagawa, Y. -J. Seo and S. Goto, *J. Mol. Catal.*, **78**, 201 (1993).
 - 18) 陸, 水野, 御園生, 日化誌, 23 (1998).
 - 19) T. Miyake, M. Hamada, Y. Sasaki and M. Oguri, *Appl. Catal.*, **131**, 33 (1995).
 - 20) M. Anpo, M. Kondo, S. Coluccia, C. Louis, and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8791 (1989); C. Louis, M. Che, and F.B. Verduraz, *J. Chim. Phys.*, **79**, 803 (1982).

Ship-in-bottle Synthesis, Occlusion,
and Catalysis of Metal Complexes in Mesoporous Materials

Katsuaki Zama, Atsushi Fukuoka, and Masaru Ichikawa
Catalysis Research Center, Hokkaido University

Micro/mesoporous materials such as NaY, FSM-16 and MCM-41 are used as hosts to occlude metal complexes and nano-composites. In this article, the preparation of the supported metal complexes and their catalytic activity are described. Platinum carbonyl clusters are synthesized by the ship-in-bottle technique in the pores of NaY and FSM-16, and the structural transformation of the cluster in thermolysis is studied. Pt nanowires were prepared in FSM-16 by the photoreduction of Pt ions, and their unique structure and catalytic activity were compared with those of Pt nanoparticles in FSM-16. A molybdenum porphyrin complex and fullerenes were deposited in FSM-16, and they showed high catalytic activities in O₂ adsorption and oxidation of cyclohexene and benzene. A Mo₃ cluster complex was similarly deposited in FSM-16, which gave a high catalytic activity in photooxidation of benzene to phenol. Mesoporous materials are attractive hosts to prepare supported metal complexes that are potential active catalysts at various interfaces.

Keywords: mesopore, ship-in-bottle synthesis, cluster, nanowire, oxidation of benzene

《 解 説 》

超音波を用いたヘリウム単原子膜の摩擦研究

檜枝光憲, 鈴木 勝

電気通信大学 量子・物質工学科

摩擦は最も身近な物理現象のひとつです。近年の測定技術の進歩と計算機の発達により、原子スケールでは古典的な摩擦法則はもはや成り立たないことが示されました。しかし、摩擦起源やメカニズムはあまり良く理解されていません。私たちは、メゾ多孔体ヘクトライトに超音波測定を行うことで0.1～20 Kの極低温領域でヘリウム単原子膜のすべり摩擦の研究を行ってきました。その結果、ある温度以下ですべり摩擦が急激に小さくなり、ヘリウム単原子膜が基板振動に応答しない現象を観測しました。このすべり摩擦の温度依存性は熱緩和過程によって良く説明されます。比熱測定との比較から、単原子膜中の熱励起が重要な役割を果たしており、膜と基板表面間のすべり摩擦は熱的な格子欠陥が関係していると、私たちは考えています。

1. はじめに

床の上の物体を引きずるときに生じる摩擦^{1,2)}は、私たちにとって最も身近な物理現象のひとつです。古典力学の授業のはじめに学んだ摩擦法則は、(i) 摩擦力は見かけ上の接触面積に依存しない、(ii) 摩擦力は垂直抗力に比例する、(iii) 動摩擦力は静摩擦力より小さく速度に依存しない、という3法則でした。これらの「摩擦の3法則」は、今から200年も前にアモントンと電磁気学の研究で有名なクーロンによってまとめられました。

この身近な摩擦は、工学的にも非常に重要で、摩擦をコントロールしようと多くの努力が払われています。例えば、機械の軸受けでは摩擦力を小さくするためにころがり軸受けや潤滑剤を使い、また動力を伝えるためのクラッチ板は、磨耗が少なく適度な摩擦力が生じる材料が使われています。

近年の測定技術の進歩と計算機の発達には、今までと違う側面から摩擦研究を行うことを可能にしました^{4,5)}。この新しい研究領域を“ナノトライボロジー(nanotribology)”⁶⁾と呼びます。この言葉は、極めて小さいを意味する接頭語の“nano-”と摩擦学を意味する“tribology”の造語であることからわかる

ように、ミクロな視点から摩擦の起源を明らかにすることを目的としています。これまでの研究から、ミクロな世界では私たちの知っている通常の「摩擦の3法則」は成り立たず、動摩擦力はすべり速度と接触面積に依存することが明らかにされています。

しかし、摩擦力の大きさが何により決まるのかは現在でも明らかではありません。摩擦の3法則が発見されてから長年の間、摩擦の生じる大きな要因は、その表面の粗さにあると考えられてきました。もしその説明が正しいのなら、凹凸が大きい表面の方が摩擦は大きくなり、全く平らな表面では摩擦は生じないということになります。しかし、原子スケールで平らな表面の間でも非常に大きな摩擦力が働くことが分っています。表面の粗さは摩擦の起こる主要な要因ではありません³⁾。

確かに摩擦力の大きさは準備する表面の粗さにより大きくその性質が変化します⁵⁾。そこで、摩擦の基本的なメカニズムを明らかにするためには、原子スケールで平らな表面を用意して、すべり摩擦の研究を行う必要があります。基板表面上を運動する物体の役割を、その表面に吸着した吸着膜とすることで、すべり摩擦の素過程を研究することができます。

2. 超音波による摩擦研究

これまで吸着膜のすべり摩擦の研究は、水晶振動子法^{7,8)}に限られていました。私たちは、原子スケ

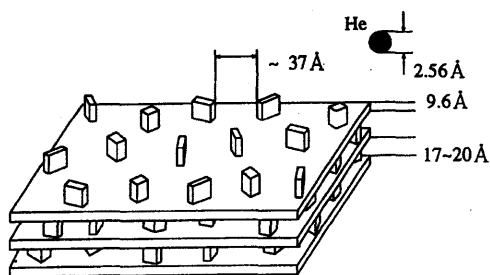


図1 ヘクトライトの構造図

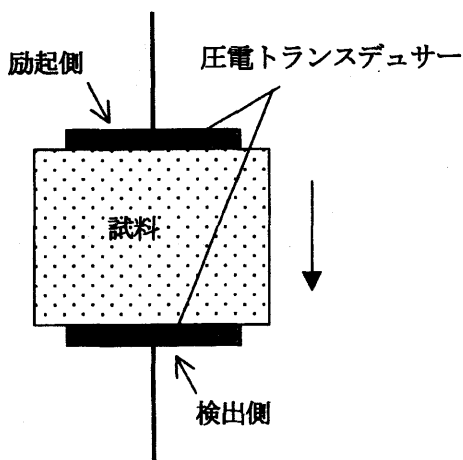


図2 超音波測定

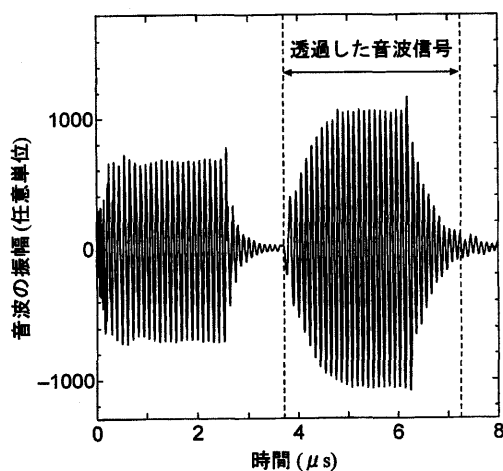


図3 試料を透過した音波信号

ールで平坦で比表面積が広い試料を用いることで、超音波測定を利用した新しい摩擦研究ができると考えました。試料中を透過する音波は、吸着膜のすべり摩擦により影響を受けるからです。へき開した雲母やグラファイトの表面は原子スケールで平坦なことが知られています。しかし、これらの物質の比表面積は小さく、超音波測定に用いるのは困難です。

そこで私たちは、吸着膜のすべり摩擦の研究を行う吸着基板として、メゾ多孔体ヘクトライト（以後これを単にヘクトライトと呼びます）⁹⁾を選びました。図1に実験に使用したヘクトライトの構造を示します。一般的に、ゼオライトの細孔が一次元および三次元のトンネル型の空洞を持つのに対して、ヘクトライトは厚さ9.6 Åスメクタイト層の間に、スメクタイトの破片からなるピラーで支えられた高さ

17~20 Åの2次元の空洞を持っています。この2次元空洞内の表面は原子スケールで平坦であると考えられます。また、このヘクトライトの比表面積は530 m²/gもあり、グラファイト粉末と比較して100倍以上もあります。しかし、ヘクトライトは微結晶ですので、このままでは超音波測定はできません。まず、ヘクトライトの粉末から超音波測定用のペレット状の試料（直径12mm×厚さ7mm）を作成しました。試料中への音波の励起と検出は、圧電トランスデューサーを利用して行います。図2に示したように、試料ペレットの両端に10 MHz縦波用の圧電トランスデューサーを貼り、音波の励起および検出を行いました。試料を透過した超音波信号を図3に示します。3.7~7 μsの範囲の振動波形が試料中を透過した10 MHzの音波信号です。

試料を透過する音波の音速は、試料の密度 ρ_{sub} と弾性率 c により、

$$v_0 = \sqrt{\frac{c}{\rho_{\text{sub}}}} \quad (1)$$

と表されます。一般的に多孔質物質に、分子を吸着させると、試料密度が増加し音速は低下します。もし吸着膜が完全に吸着基板とともに振動するならば、この音速の低下は、 $\Delta\rho$ を吸着膜による試料の密度変化として、

$$\frac{\Delta v}{v_0} = - \frac{\Delta \rho}{2\rho_{\text{sub}}} \quad (2)$$

となります。私たちの研究対象はヘリウム単原子膜であるので、ヘクトライトの持つ大きな比表面積は測定に非常に有利です。

さて、吸着膜に働くすべり摩擦が小さくなると吸着膜は振動に追従できなくなります。このとき、見かけの試料密度は減少し、音速の低下は次式のよう

になります。

$$\frac{\Delta v}{v_0} = - \frac{\Delta \rho}{2\rho_{\text{sub}}} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3)$$

ここで、 ω は超音波の角振動数、 τ はスリップ時間と呼ばれ、基板と吸着膜の間で運動量を受け渡すのに要する時間です。例えば、スリップ時間が音波の振動周期に対して十分に小さいとき、表面と吸着膜との間で運動量のやり取りが十分に速く行われます。

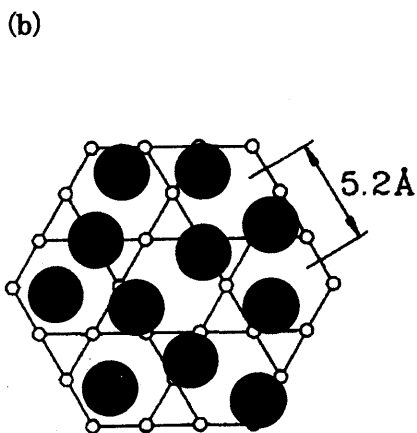
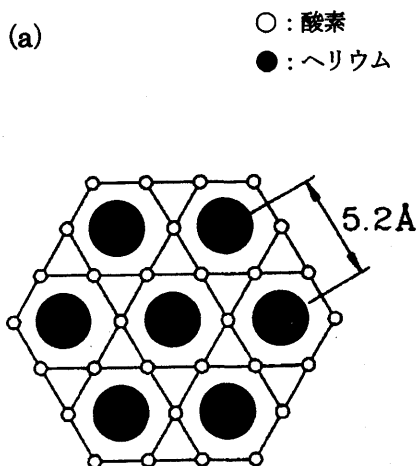


図4 ヘリウム単原子膜の吸着構造。ヘクトライト表面には酸素原子6個で構成される吸着サイトが存在する。(a), (b)はそれぞれ整合相, 不整合相である。

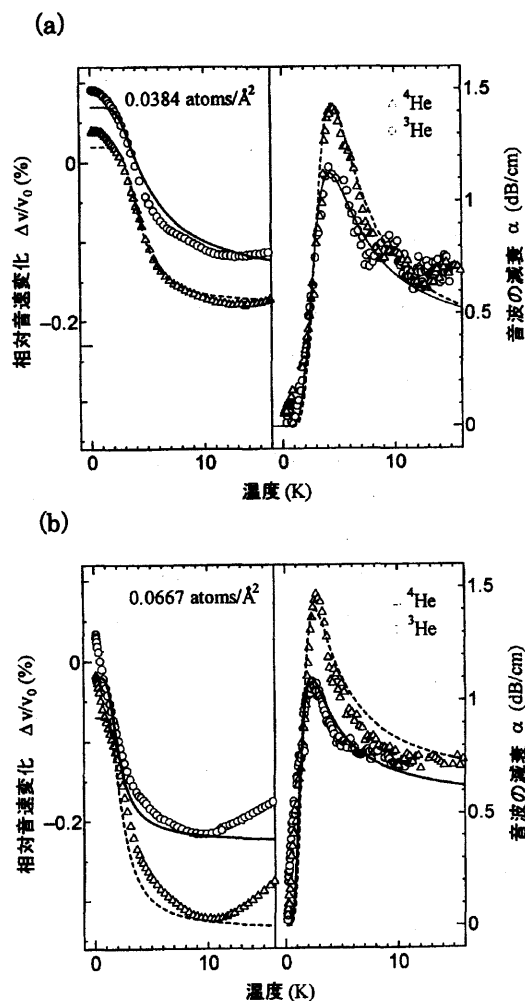


図5 超音波測定の結果。(a), (b)はそれぞれ図4の吸着構造に対応している。丸, 三角はそれぞれ ^3He , ^4He のデータである。実線, 破線は熱緩和式によるフィッティング曲線。

このとき、すべり摩擦は大きくなり吸着膜は音波の振動とともに振動します。一方で、スリップ時間が長いとき、すべり摩擦はほとんど生じません。この場合、音波は吸着膜の影響を受けず音速の低下は起こりません。また、音波の振動は吸着膜が基板に及ぼすすべり摩擦によって減衰します。音波の減衰はスリップ時間が音波の振動周期と同程度になった時に最も大きくなります。

3. ヘリウム単原子膜の摩擦

私たちは、0.1～20 Kの極低温領域において、ヘクトライト上に吸着したさまざまな面密度のヘリウム単原子膜の超音波測定を行ってきました^{10,11)}。

理論計算によれば、吸着膜のすべり摩擦の大きさは吸着膜と吸着基板間の引力の大きさに強く依存し、引力が弱いほど摩擦力は小さくなります¹²⁾。ヘリウムは他の原子と比較して分子間力が非常に弱く、また大きな零点振動を持つために、容易に表面上を滑ることが期待できます。

ヘクトライト上に吸着したヘリウム単原子膜は極低温では固体であり、面密度によって2つの吸着構造を取ります¹³⁾。図4に示すように、およそ面密度0.05 atoms/Å² (0.5単原子層)をはさんで低密度側ではヘクトライト表面の結晶構造に整合して吸着する整合相 (a) となり、高密度側では不整合相 (b) になります。

図5に2つの吸着相について典型的な測定結果を示します。(a) は面密度0.038 atoms/Å² (0.4原子層)の整合相、(b) は0.067 atoms/Å² (0.7原子層)の不整合相です。図からも分かるように、10 K程度の高温度域では、音速の低下は面密度に比例します。また、ヘリウムの2つの同位体³Heと⁴Heの比較では、音速の低下は質量比となります。このことは高温度域では式 (2) の関係が成り立ち、ヘリウム単原子膜は吸着構造によらず基板の振動とともに振動していることを示しています。

高温から温度を下げると、整合相ではおおよそ4 K、不整合相では2 Kから急激な音速増加とそれに伴う音波の減衰を観測しました。これは、これらの温度以下で、ヘリウム単原子膜の摩擦が急激に減少し、吸着したヘリウムのうち50 %以上が基板振動に追従しなくなったことを示しています。

以上の結果は、スリップ時間の温度変化として考

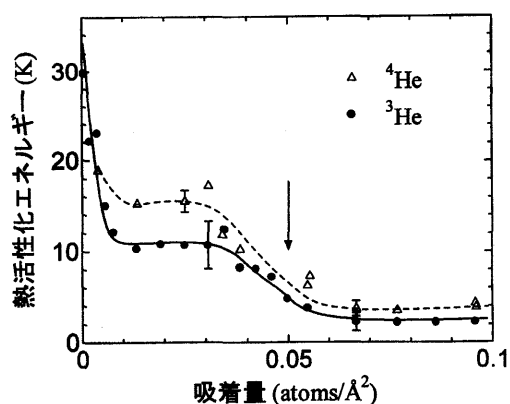


図6 熱活性化エネルギーの吸着量依存

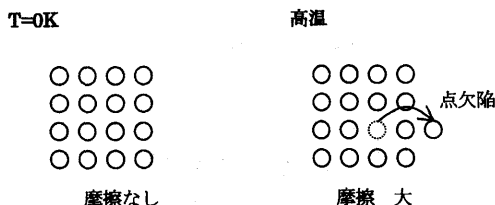


図7 熱的な格子欠陥と単原子膜。単原子膜を上から見た図である。

えることができます。スリップ時間の温度変化がアレニウスの式 $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$ に従うとの仮定のもとで、式 (3) を用いてフィッティングを試みました。ここで E は熱活性化エネルギーです。図5の実線と破線で示されるフィッティングの結果は、測定結果を良く説明しています。

図6に熱活性化エネルギーの面密度依存性を示します。熱活性化エネルギーは面密度0.05 atoms/Å²をはさんで、⁴Heの場合では、整合相でおおよそ15 K、不整合相でおおよそ3 Kの階段状の変化し、ヘリウム単原子層の吸着構造との強い関連を示しています。

この熱活性化エネルギーがヘリウム単原子膜の性質によるものであれば、膜中の熱励起として観測されるはずですが。比熱測定では、膜中に超音波測定と同程度の熱活性化エネルギーを持った熱励起の存在が観測されました¹⁴⁾。以上より、ヘリウム単原子膜と表面間に生じるすべり摩擦は、膜中の熱励起と関係していると結論できます。私たちは、その熱励起

が点欠陥などの熱的な格子欠陥 (図7) だと考えています。

私たちは、このヘリウム単原子膜中の格子欠陥が、吸着膜と表面の間にひっかかり (摩擦) を生むと考えています。絶対零度ではヘリウム単原子膜中に格子欠陥は励起しないので、すべり摩擦は生じません。ある程度温度が高くなると格子欠陥が熱的に励起され、この数は指数関数的に増加します。熱的に格子欠陥が励起されはじめると吸着膜と表面の間にひっかかり (摩擦) が生まれ、吸着膜は基板表面と一緒に振動するようになります。

過去に行われた水晶振動子の実験では、銀基板上に吸着したクリプトン単原子膜のすべり摩擦が、固体状態よりも液体状態の方が大きくなることを観測しています⁷⁾。この観測とヘクトライト上のヘリウムの結果から、単原子膜のすべり摩擦は膜の構造的な乱れに関係があると、私たちは考えています。

今後は、 ^4He 中にの微量の ^3He を混ぜた混合ガスを用いて、強制的に格子欠陥を増やした系で実験を行うことを計画しています。この実験により、摩擦における格子欠陥の役割が明確になるものと期待しています。

4. おわりに

原子スケールの摩擦研究は、まだ始まったばかりです。半導体微細加工技術を駆使して数ミクロン程度のマイクロマシンが競って作られている現状を考えると、“ナノトライボロジー” はますます重要になっていくでしょう。さらに、この摩擦の問題は、電荷密度波 (CDW)、第2種超伝導体中での磁束格子、結晶中の転移など、多くの物理の問題と共通点があります。

本研究は、和田信雄 (東大院総合)、矢野英雄 (大阪市大)、鳥居一雄 (東北工研) の各氏との共同研究により行われました。

文 献

- 1) F. パウデン, D. テイバー著, 曾田範宗訳: 固体の摩擦と潤滑 第4版, 丸善 (1975).
- 2) B. N. J. Person, *Sliding Friction*, (Springer, Berlin, 1998).
- 3) 松川 宏: 日本物理学会誌 **51**, 584 (1996); パリティ **9**, 18 (1994).
- 4) C. Mate, G. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942 (1987).
- 5) E. D. Smith *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 8252 (1996).
- 6) J. Krim, *Sci. Am.* **275**, 48 (1996); B. Bhushan, J. Israelachvili, and U. Landman, *Nature* (London) **374**, 607 (1995).
- 7) J. Krim, D. H. Solina, and R. Chiarello, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 181 (1991).
- 8) C. Daly and J. Krim, *Phys. Rev. B* **76**, 803 (1996).
- 9) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera, and K. Hatanaka, *Chemistry of Microporous Crystals*, (Kodansha, Tokyo, 1991), p.81.
- 10) M. Hieda *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 363 (1998); *Physica B* **263-264**, 370 (1999).
- 11) M. Hieda, M. Suzuki, H. Yano, N. Wada, and K. Torii, *Physica B* (to be published).
- 12) H. Matsukawa and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **49**, 17286 (1994).
- 13) N. Wada, A. Inoue, H. Yano, and K. Torii, *Phys. Rev. B* **52**, 1167 (1995).
- 14) 和田信雄: 私信

Sliding Friction Study of Helium Monolayer Films by Ultrasound Measurements

Mitsunori Hieda and Masaru Suzuki

Department of Applied Physics and Chemistry, University of Electro-Communications

Friction is a common force, but is poorly understood from a microscopic point of view. Experimental observations of atomic-scale friction were reported using newly developed techniques, and a peculiar friction nature which is different from the bulk-scale, has been observed. We studied the sliding friction of helium monolayer films at 0.1 ~ 20 K by ultrasound measurements for a 2D mesoporous hectorite. The films, which move together with the vibrating substrate above ~10 K, slipped and underwent decoupling from this substrate at low temperatures. The temperature dependence of the sliding friction of the films was well described by the thermally activated process. From comparison of the activation energy to the specific heat, it is suggested that the thermal excitations of the films play an important role in the friction of this system.

Keyword: Sliding Friction, Helium film, Hectorite, Ultrasound, Nanotribology

タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 29 No. 3

JULY 1999

A generation of framework structures for the tectosilicates using a molecular-based potential energy function and simulated annealing strategies	
M. B. Boisen Jr, G. V. Gibbs, M. O'Keeffe and K. L. Bartelmeys	219
Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study	
P. Canizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou and C. B. Molina	267
Liquid phase oxidative dehydrogenation of 2-picolyalcohol to pyridine-2-carboxaldehyde over modified ZSM-5 catalysts	
G. Kamalakar, S. J. Kulkarni and K. V. Raghavan	283
Using inorganic silicate precursor/molybdenum peroxo complexes/onium salt interfaces in aqueous acidic media to design mesoporous silica with high molybdenum content and high dispersion	
J.-Y. Piquemal, J.-M. Manoli, P. Beaunier, A. Ensuque, P. Tougne, A.-P. Legrand and J.-M. Bregeault	291
Mixed cationic-anionic templating route to Al-MCM-48	
F. Chen, F. Song and Q. Li	305
Hydrothermal synthesis of porous zircon in basic fluorinated medium	
R. Valero, B. Durand, J.-L. Guth and T. Chopin	311
Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides	
M. A. Aramendia, Y. Aviles, J. A. Benitez, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz and F. J. Urbano	319
Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ powder by microwave heating: Influence of starting gel pH and reaction time	
T. Kodaira, K. Miyazawa, T. Ikeda and Y. Kiyozumi	329
Organic-functionalized molecular sieves (OFMSs). I. Synthesis and characterization of OFMSs with polar functional groups	
K. Tsuji, C. W. Jones and M. E. Davis	339
Synthesis, characterization and catalytic properties of titanium and boron co-substituted silicalite zeolites	
Z. Fu, D. Yin, D. Yin, Q. Li, L. Zhang and Y. Zhang	351
Computational study of substitution of Al by Fe^{3+} in the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ framework	
J. G. Gonzalez, J. de la Cruz Alcaz, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, A. Dago and C. de las Pozas	361
Experimental designs applied to hydrothermal synthesis of zeolite ERI + OFF(T) in the $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Part 2, Regular study	
A. Cichocki and P. Koscielniak	369
A novel method of varying the diameter of carbon nanotubes formed on an Fe-supported Y zeolite catalyst	
A. Zhang, C. Li, S. Bao and Q. Xu	383
Selective surface adsorption versus imprinting in amorphous microporous silicas	
M. Hunnius, A. Rufinska and W. F. Maier	389
Synthesis of OFF-type zeolite in a quasi non aqueous medium: structure directing role of <i>p</i> -dioxane and alkaline cations	
A. Matijasic and J. Patarin	405

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 30 No. 1

AUGUST 1999

Preface - AIZ'98

A. Gamba and G. Bellussi (Guest Editors)	1
<i>Review</i>	
Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO _x with hydrocarbons	
Y. Traa, B. Burger and J. Weitkamp	3
Characterisation of microporous and mesoporous materials by the adsorption of molecular probes: FTIR and UV-Vis studies	
S. Coluccia, L. Marchese and G. Martra	43
Synthesis of MFI metallosilicate zeolites using metallic amino complexes as mineralizing agents: an overview	
Z. Gabelica and S. Valange	57
A calorimetric, IR, XANES and EXAFS study of the adsorption of NH ₃ on Ti-silicalite as a function of the sample pre-treatment	
V. Bolis, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, A. Carati, F. Rivetti, G. Spanò and G. Petrini	67
One-dimensional ice in bikitaite: single-crystal X-ray diffraction, infra-red spectroscopy and ab initio molecular dynamics studies	
S. Quartieri, A. Sani, G. Vezzalini, E. Galli, E. Fois, A. Gamba and G. Tabacchi	77
Structural refinement of a K-rich natrolite: evidence of a new extraframework cation site	
E. Meneghinello, A. Martucci, A. Alberti and F. Di Renzo	89
Location of Brønsted sites in D-ferrierite by neutron powder diffraction	
A. Martucci, A. Alberti, G. Cruciani, P. Radaelli, P. Ciambelli and M. Rapacciuolo	95
Structural refinement of two barrerites from Alaska	
M. Sacerdoti, A. Sani and G. Vezzalini	103
Prediction of ²⁹ Si MAS NMR chemical shifts in zeolites using density functional theory	
G. Valerio, A. Goursot, R. Vetrivel and D. R. Salahub	111
FTIR investigation of the interaction at 77 K of diatomic molecular probes on MCM-22 zeolite	
B. Onida, F. Geobaldo, F. Testa, F. Crea and E. Garrone	119
Nitrosylic complexes in Ag(I)-ZSM-5: a comparison with Cu(I)-ZSM-5	
S. Bordiga, C. Lamberti, G.T. Palomino, F. Geobaldo, D. Arduino and A. Zecchina	129
Stability of Ti in MFI and Beta structures: a comparative study	
A. Carati, C. Flego, E. P. Massara, R. Millini, L. Carluccio, W. O. Parker Jr and G. Bellussi	137
ALPO-34 and SAPO-34 synthesized by using morpholine as templating agent. FTIR and FT-Raman studies of the host-guest and guest-guest interactions within the zeolitic framework	
L. Marchese, A. Frache, E. Gianotti, G. Martra, M. Causà and S. Coluccia	145
Electron-hole reduced effective mass in monoatomic ...-O-Ti-O-Ti-O-... quantum wires embedded in the siliceous crystalline matrix of ETS-10	
C. Lamberti	155
Cu-ZSM-5 (Si/Al=66), Cu-Fe-S-1 (Si/Fe=66) and Cu-S-1 catalysts for NO decomposition: preparation, analytical characterization and catalytic activity	
C. Dossi, A. Fusi, S. Recchia, R. Psaro and G. Moretti	165
Synthesis of copper bearing MFI zeolites and their activity in wet peroxide oxidation of phenol	
S. Valange, Z. Gabelica, M. Abdellaoui, J. M. Clacens and J. Barrault	177
Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites	
F. Testa, F. Crea, G. D. Diodati, L. Pasqua, R. Aiello, G. Terwagne, P. Lentz and J. B. Nagy	187
The role of alkali cations in the synthesis of Ga-ZSM-5 in fluoride medium	
E. Nigro, F. Crea, F. Testa, R. Aiello, P. Lentz and J. B. Nagy	199

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 30 Nos. 2-3

SEPTEMBER 1999

New route for synthesizing Mn-silicalite-1

Y. Ko, S. J. Kim, M. H. Kim, J.-H. Park, J. B. Parise and Y. S. Uh 213

Crystalline galliosilicate molecular sieves with the beta structure

M. L. Occelli, H. Eckert, A. Wölker and A. Auroux 219

Crystal structures of fully dehydrated fully Sr^{2+} -exchanged zeolite X and of its ammonia sorption complex

M. J. Kim, M. S. Jeong, Y. Kim and K. Seff 233

Evaluation of the microporosity of pillared $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -MgAl-LDHs

H. Nijs, M. De Bock and E. F. Vansant 243

The location of pyridine in sodium-silver-Y zeolite by powder synchrotron X-ray diffraction

N.P. Østbø, R. Goyal, H. Jobic and A. N. Fitch 255

Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels

A. Venkateswara Rao and D. Haranath 267

ESR studies of the effect of zeolite structures on motional dynamics of NO_2

H. Li, H. Yahiro, K. Komaguchi, M. Shiotani, E. Sagstuen and A. Lund 275

Synthesis and characterization of tantalum silicalite molecular sieves with MFI structure

Y. S. Ko and W. S. Ahn 283

Characterization of cancrinite synthesized in 1,3-butanediol by Rietveld analysis of powder neutron diffraction data and solid-state ^{23}Na NMR spectroscopy

A. Burton, M. Feuerstein, R. F. Lobo and J. C. C. Chan 293

Sorption kinetics study of the diethylbenzene isomers in MFI-type zeolites

R. Schumacher and H. G. Karge 307

Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants

D. M. Antonelli 315

Preparation of zeolite A membranes by microwave heating

Y. Han, H. Ma, S. Qiu and F.-S. Xiao 321

A qualitative ^1H NMR study of CHCl_3 adsorption on conjugated acid-base pairs in cation exchanged Y-zeolites

J. T. Timonen and T. T. Pakkanen 327

Synthesis and characterization of phi-type zeolites LZ-276 and LZ-277: faulted members of the ABC-D6R family of zeolites

G. W. Skeels, M. Sears, C. A. Bateman, N. K. McGuire, E. M. Flanigen, M. Kumar and R. M. Kirchner 335

Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$, grown under low-temperature hydrothermal conditions

K. Hackbarth, T. M. Gesing, M. Fechtelkord, F. Stief and J.-C. Buhl 347

Sol-gel-derived mesoporous γ -alumina granules

G. Buelna and Y. S. Lin 359

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 31 Nos. 1-2

OCTOBER 1999

Rietveld refinement of the pure aluminophosphate AlPO_4 -40

V. Ramaswamy, L. B. McCusker and C. Baerlocher 1

Aluminum-doped mesoporous zirconia obtained from anionic surfactants

E. Zhao, S. E. Hardcastle, G. Pacheco, A. Garcia, A. L. Blumenfeld and J. J. Fripiat	9
Method for selective removal of supported platinum particles from external zeolite surfaces: characterisation of and application to a catalyst for the selective reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons	
C. Knapp, A. Obuchi, J. O. Uchisawa, S. Kushiyama and P. Avila	23
Rietveld structure refinement of Sr-exchanged phillipsites	
A. F. Gualtieri, E. Passaglia, E. Galli and A. Viani	33
A computational study of calcium cation locations and diffusion in chabazite	
T. Grey, J. Gale, D. Nicholson and B. Peterson	45
Synthesis, structure solution, and characterization of the aluminosilicate MCM-61: the first aluminosilicate clathrate with 18-membered rings	
D. F. Shantz, A. Burton and R. F. Lobo	61
Co ²⁺ ion siting in pentasil-containing zeolites. II. Co ²⁺ ion sites and their occupation in ferrierite. A VIS diffuse reflectance spectroscopy study	
D. Kaucky, J. Dědeček and B. Wichterlová	75
Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolites by acid treatment and their catalytic properties	
T. Sano, Y. Uno, Z. B. Wang, C.-H. Ahn and K. Soga	89
Intrinsic microporosity and gas transport in polyphenylene oxide polymers	
O. M. Ilinitich, V. B. Fenelonov, A. A. Lapkin, L. G. Okkel, V. V. Terskikh and K. I. Zamaraev	97
Preparation, characterization and surface acid catalytic activity of microporous clays pillared with Al _{1-x} Fe _x O _y (x=0.00 to 1.00) oxidic species	
V. N. Stathopoulos, A. K. Ladavos, K. M. Kolonia, S. P. Skaribas, D. E. Petrakis and P. J. Pomonis	111
Development of three-dimensional, four-connected framework structures with extra-large open pores	
B. Li, Q. Jin, S. Zhu, Z. Guo, D. Ding and P. Sun	123
Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine	
E. Selli and L. Forni	129
The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis	
Q. Li, D. Creaser and J. Sterte	141
Experimental investigation on separations of condensable from non-condensable vapors using mesoporous membranes	
K. P. Tzevelekos, G. E. Romanos, E. S. Kikkinides, N. K. Kanellopoulos and V. Kaselouri	151
A controlled post-synthesis route to well-defined and active titanium Beta epoxidation catalysts	
S. Krijnen, P. Sánchez, B. T. F. Jakobs and J. H. C. van Hooff	163
Transition metal complexes in aminated silicate xerogels with Ni and Co ions	
A. M. Klonkowski, T. Widernik, B. Grobelna, W. Mozgawa and A. Jankowska-Frydel	175
Synthesis optimization of chabazite-like SAPO-47 in the presence of sec-butylamine	
E. Dumitriu, D. Lutic, V. Hulea, D. Dorohoi, A. Azzouz, E. Colnay and C. Kappenstein	187
Structural studies of hydrated germanium X-type zeolite via Rietveld analysis of synchrotron powder X-ray diffraction data	
G. M. Johnson, Y. Lee, A. Tripathi and J. B. Parise	195
A thermodynamic analysis of the Cal-Ad method with respect to gas-solid calorimetry	
C. E. Webster, J. P. Osegovic, B. J. Scott and S. C. Dias	205
Response to 'A thermodynamic analysis ...' by C. E. Webster et al.	
S. Savitz, A. L. Myers, R. J. Gorte and D. White	211

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 31 No. 3

NOVEMBER 1999

Platinum-filled oxidic nanotubes

C. Hippe, M. Wark, E. Lork and G. Schulz-Ekloff	235
---	-----

Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions	
I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç and A. Sacco Jr.	241
The dehydration process in amicitite	
G. Vezzalini, A. Alberti, A. Sani and M. Triscari	253
Crystal structure of hydrated and partially NH ₄ -exchanged heulandite	
A. Sani, G. Vezzalini, P. Ciambelli and M. T. Rapacciuolo	263
Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane	
M. Höchtl, A. Jentys and H. Vinek	271
The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor	
M. C. Barnes, J. Addai-Mensah and A. R. Gerson	287
A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation	
M. C. Barnes, J. Addai-Mensah and A. R. Gerson	303
An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31	
A. K. Sinha, S. Sainkar and S. Sivasanker	321
Incorporation of cations into zeolites by a new reaction between Brönsted acid zeolites and metals. I. Zinc into faujasites and mordenites	
H. K. Beyer, G. Pál-Borbély and M. Keindl	333

JOURNAL OF POROUS MATERIALS

Vol. 6 No. 4

NOVEMBER 1999

Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane Using Coated Silica Oxide Ceramic Membranes	
P. A. Terry, M. Anderson and I. Tejedor	267
Effects of Zeolite Addition on the Manganese Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide	
K. Dyhr and J. Sterte	275
Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin	
S. Chandrasekhar and P. N. Pramada	283
Preparation of Mesoporous Zirconium Phosphate-Pyrophosphate with a Large Amount of Thermally Stable Acid Groups on the Pore Surface	
G. Alberti, M. Casciola, F. Marmottini and R. Vivani	299
Theoretical Evaluation of the Microporosity of Pillared Layered Double Hydroxides	
H. Nijs, M. De Bock, N. Maes and E. F. Vansant	307
Evaluation of the Microporosity of Aluminium Pillared Montmorillonite: Optimisation of the Exchange Process	
M. De Bock, H. Nijs, P. Cool and E. F. Vansant	323
Study of the Porous Solids Obtained by Acid Treatment of a High Surface Area Saponite	
O. Prieto, M. A. Vicente and M. A. Banares-Muñoz	335
Salt Crystal Growth as Weathering Mechanism of Porous Stone on Historic Masonry	
P. Theoulakis and A. Moropoulou	345
Mechanical Properties of Porous Materials	
G. Lu, G. Q. (Max) Lu and Z. M. Xiao	359
Fabrication, Microstructural Characterisation and Mechanical Properties of Glass Compacts Containing Controlled Porosity of Spheroidal Shape	
A. R. Boccaccini	369

お知らせ

**第27回表面科学研究会
(第6回日本表面科学会関西支部セミナー)
「マイクロトライボロジーとその周辺」**

主 催: 日本表面科学会

協 賛: ゼオライト学会 ほか

日 時: 1999年12月10日(金) 9:30~17:00

会 場: 島津製作所 関西支社 マルチホール(阪急電車、梅田駅下車、阪急ターミナルビル14階)

摩擦や摩耗、潤滑といったトライボロジーの問題は、身近な機械からマイクロマシンや宇宙技術にいたるまで極めて重要な問題です。最近では走査プローブ顕微鏡技術の発展により、こうした現象のミクロのメカニズムを原子レベルから探る可能性が開けてきました。また、こうした解明を通じて摩擦や摩耗を高度に制御する技術の開発も試みられています。一方、電子顕微鏡その場観察により、表面・界面のすべりや変形の原子挙動を探ることも可能になりつつあります。また、界面のすべりや変形は、多結晶材料の特性にも大きく関わっています。本研究会では、マイクロトライボロジーの最前線をわかりやすく紹介すると共に、電子顕微鏡によるアプローチや電子機器での応用、セラミックス粒界の問題など、関連する課題の研究状況を紹介し、今後の様々な展開を明らかにします。

プログラム:

金子礼三(和歌山大学)

「走査プローブ顕微鏡によるトライボロジーの研究」

大前伸夫(神戸大学)

「マイクロマシン表面への水分子吸着挙動とトライボロジー特性」

藤澤 悟(機械研)

「二次元摩擦顕微鏡による原子スケールのトライボロジー」

木塚徳志(名古屋大学)

「摩擦・摩耗の原子直視観察」

柳沢雅広(NEC)

「超高密度磁気ディスクとマイクロトライボロジー」

G. Pezzotti(京都工繊大)

「セラミックス多結晶体中に残留する粒界ガラス相の粘性の評価」

参加定員: 70名(定員に達し次第締め切ります。)

参加費(テキスト代、消費税を含む)

表面科学会正会員および賛助・維持会員企業の職員 2,000円、協賛学協会個人会員 3,000円、学生無料(ただし、資料代 1,000円)、その他 4,000円。参加費は会場にて受け付けます。

申込先: 片山光浩 〒565-0871 吹田市山田丘2-1
大阪大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 尾浦研究室, TEL. 06-6879-7776, FAX. 06-6879-7780
E-mail: katayama@ele.eng.osaka-u.ac.jp

申込締切: 1999年12月3日(金)

申込方法: 電子メール、官製はがき、またはFaxにて、下記7項目を記入して上記申込先にお送り下さい(なるべく電子メールをご使用下さい)。

- (1) 「第27回表面科学研究会申込」
- (2) 氏名(ふりがな)
- (3) 勤務先
- (4) 勤務先の所在地(〒付記), TEL, FAX, E-mail
- (5) 自宅住所(〒付記), TEL, FAX, E-mail
- (6) 連絡先(勤務先、自宅のいずれかを指定)
- (7) 申込資格(日本表面科学会の会員あるいは維持・賛助会員、協賛学協会会員、学生、その他の別)

問合先:

香山正憲 工業技術院 大阪工業技術研究所 材料物理部材料計測研究室, TEL. 0727-51-9641, FAX. 0727-51-9627, E-mail: kohyama@onri.go.jp

Inorganic Materials

13 - 16 September 2000

University of California, Santa Barbara, USA

Over the last decade there has been a dramatic growth of interest in inorganic materials that exhibit unusual properties which may lead to new

applications.

The **Second International Conference on Inorganic Materials** is the latest in a series of interdisciplinary conferences devoted to all aspects of inorganic materials research. Following on from the success of the First International Conference on Inorganic Materials, this meeting will provide an opportunity to highlight recent developments and to identify emerging and future areas of growth in this exciting field.

The conference, which will last 3.5 days, will comprise six sessions - two in the area of electronic materials and one in each of the following areas - structural materials/ceramics, biomaterials, intermetallics and porous/catalytic materials including simulation.

Contributions on the latest scientific and technological results will be supplemented by a number of high level invited presentations and reviews by world experts in these fields. In keeping with the style of the First International Conference on Inorganic Materials, there will be an emphasis on oral presentations by invited speakers combined with extended poster sessions. Accepted submissions will be assigned for either oral or poster presentation.

Conference Committee

[Chairmen]

A. K. Cheetham, University of California, Santa Barbara, USA

A. W. Sleight, Oregon State University, USA

[International Scientific Advisory Committee]

B. Dunn, University of California, Los Angeles, USA

J. Etourneau, ICMCB, Université de Bordeaux, France

C. N. R. Rao, Jawaharal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, India

M. Ruhle, Max-Planck Institut für Metallforschung, Germany

M. Takano, Kyoto University, Japan

Present your latest research findings at the Second International Conference on Inorganic Materials.

Poster and oral contributions are invited in the following areas. Abstracts should be prepared according to the guidelines set out in How to submit an Abstract:

A: Electronic Materials

This topic includes systems that exhibit superconductivity, colossal magnetoresistance, or that might find applications in batteries, sensors, or optical devices, etc.

B: Structural Materials and Ceramics

This area includes materials that are used for high temperature applications, composites, ferroelectrics, and materials that exhibit low dielectric or unusual temperature dependent properties.

C: Biomaterials

The biomaterials program will include studies on biominerals, biomimetic systems, inorganic-based biosensors and bioinspired materials.

D: Intermetallics

This session will include crystal chemistry and bonding of intermetallics, studies on mechanical and magnetic properties and their interpretation and control, and practical applications of intermetallics.

E: Catalytic and Porous Materials

Topics will include crystalline nanoporous materials such as zeolites and related phases, surfactant-mediated materials, and non-crystalline nanoporous inorganics.

Conference Proceedings

An abstract book containing both poster and oral papers presented at the conference will be given to all attendees at the conference. A special issue of the International Journal of Inorganic Materials will contain presentations from the invited speakers.

Accepted oral and poster authors are invited to submit manuscripts based on their conference presentations, for possible publication in a regular issue of the journal.

All manuscripts will be subject to the normal refereeing procedures of the journal, those that are accepted will be published with a footnote

stating they were originally presented at the meeting.

Abstract submission deadline: 25 February 2000

Location

Situated 90 miles north-west of Los Angeles, Santa Barbara is a small coastal town built in the Spanish style. It has a near perfect climate, with low humidity, average summer temperatures (April - September) ranging from 52 - 72F and sunshine on 84% of days all year-round.

United and American Airlines both fly into Santa Barbara from Los Angeles International Airport and a range of other major US cities. There are regular Amtrak rail and Greyhound bus services, and Santa Barbara is an easy two hour drive on Highway 1 or Interstate 101 from Los Angeles. Accommodation is available to suit all budgets and tastes, and the city boasts a wide variety of restaurants and cafes, some among the best in Southern California.

The **official language** of the conference will be English

Exhibition

A tabletop exhibition will run for the duration of the conference. Those interested in renting exhibition space should tick the box on the reply form for further information.

Call for Abstracts

- Abstracts for both oral and poster presentation should be prepared in English according to the following guidelines:
- Abstracts should be submitted via the abstract submission form, by email or on disk (if email is not possible) in one of the following formats: Microsoft Word Version 6.0 (or lower), WordPerfect, as a text attachment or in the body of the email message. A hard copy should be sent by mail.
- Use single line spacing throughout, not exceeding 300 words including title, name(s) of author(s) and affiliation(s). The title should be as concise as possible. The abstract, including tables and

figures should fit on one page of standard letter-size paper. Photographs cannot be accepted. Indicate up to six authors' names and initials; if more than 6, use et al. Give name of institution where main work was done.

- Indicate by (*) presenting author. Include four keywords describing key advances identified in the paper. Abstracts should be submitted under subject area A-E. Please indicate subject area when submitting.
- All abstracts will be refereed and a criterion of rejection will be lack of originality. A condition of submission is that if accepted, the paper will be presented at the Second International Conference on Inorganic Materials by the author or one of the co-authors.
- Authors should indicate whether they prefer to have their paper presented as an oral or poster presentation. Although endeavors will be made to accommodate requests, the allocation of papers to the oral and poster programs will be decided by the conference committee.
- Submissions should include a separate sheet giving full name, address, telephone number, fax and e-mail details of the submitting author. Please state the name of the presenting author with contact details if it is different from the submitting author.
- Abstracts should be sent to:
Sarah Wilkinson
Second International Conference on Inorganic Materials, Elsevier Science Ltd.
The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Tel: +44 (0) 1865 843691
Fax: +44 (0) 1865 843958
E-mail: sm.wilkinson@elsevier.co.uk
Abstracts may be sent by fax or e-mail but original copies must follow by mail. When sending an original please indicate if the abstract has already been submitted by fax or e-mail.

<http://www.elsevier.com/locate/im2000>

ZMPC 2000**INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS**

Second Circular / Call for Papers

Sendai International Center, Sendai, Japan

August 6-9, 2000

Organized by Japan Association of Zeolite

**International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals**

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC 2000). It will be held during August 6-9, 2000 in Sendai, Japan. The Japan Association of Zeolite will organize this meeting as a continuation of ZMPC'93 and '97.

Scope

The Symposium is aimed at promoting the fundamental and applied studies of zeolites, microporous and mesoporous materials, and layered compounds. The major topics of the symposium will be:

1. Mineralogy and Crystal Chemistry
2. Synthesis and Characterization
3. Ion Exchange and Modification
4. Adsorption, Diffusion and Permeation
5. Computational Chemistry
6. Intercalation and Crosslinking
7. Host-Guest Interactions, Quantum Size Effect
8. Catalysis
9. Other Applications

Scientific Program

The program will consist of plenary lectures, invited lectures and contributed papers.

Plenary Lectures

- M. W. Anderson (UMIST, UK), "Growth Models of Microporous and Mesoporous Materials"
- F. Fajula (France, ENSCM), "Unique Surface and Catalytic Properties of Mesoporous Alumino-silicates"
- J. M. Newsam (Molecular Simulations, USA), "High Throughput Experimentation in Zeolite

Chemistry: Prospects for Combinatorial and Computational Techniques"

- T. J. Pinnavaia (Michigan State University, USA), "Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures"
- T. Tatsumi (Yokohama National University, Japan), "Ti-containing Hydrophobic Zeolites and Mesoporous Molecular Sieves as Liquid-phase Oxidation Catalysts"
- J. Weitkamp (University of Stuttgart, Germany), "Base Catalysis on Microporous and Mesoporous Materials - Recent Progress and Perspectives"

Invited Lecturers

D. E. Akporiaye (Norway), Y. Ando (Japan), M. A. Camblor (Spain), B. Chmelka (USA), J. F. Haw (USA), S. Inagaki (Japan), R. F. Lobo (USA), L. McCusker (Switzerland), M. Nakano (Japan), S. Ono (Japan), M. Payne (UK), V. Ramamurthy (USA), P. Ratnasamy (India), J. Sauer (Germany), F. Schüth (Germany), M. Tsapatsis (USA), R. A. van Santen (The Netherlands), I. Wang (ROC), O. M. Yaghi (USA), J. Yu (China)

Instruction for Authors

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an abstract of two pages (1.5 line spacing on A4 or 8" × 11" size paper with margins of at least 2 cm in a camera-ready form), including tables, figures, and references. The first page should include the title of the paper, the name, affiliation and address of the authors underlining the name of author to whom correspondence should be addressed. On the right top of the corner of the abstract, the number of the topics in the Scope in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (Oral, Poster, or Either Oral or Poster) should be indicated.

Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the two-page abstracts. Four copies of the abstract should be sent to Prof. A. Miyamoto, Chairman of the Symposium, by October 31, 1999. Notice of the acceptance and

mode of presentation will be sent to the authors by January 31, 2000.

Proceedings

The Proceedings of the Symposium will be published after a scientific review as a special issue of Microporous and Mesoporous Materials including plenary lectures, invited lectures, and oral papers. Manuscripts will be due at the Symposium (August 6, 2000).

Symposium Site

The Symposium will take place at the Sendai International Center. Sendai Tanabata Festival will be held during the Symposium. Main streets are decorated with elaborate decorations and streamers attached to bamboo poles.

Language

All submitted papers and presentations must be in English.

Correspondence

Prof. Akira Miyamoto, Chairman, ZMPC 2000
Department of Materials Chemistry, Graduate
School of Engineering, Tohoku University, Aoba-
yama 07, Sendai 980-8579, Japan.

FAX. +81-22-217-7235,

TEL. +81-22-217-7233

E-mail zmpc2000@aki.che.tohoku.ac.jp

Pre-symposium

"Catalysis and Characterization on Advanced
Micro- and Meso-porous Materials", August 5,
2000 at Cooperative Research Center, Akita
University, Akita-city, Japan.

Correspondence: Prof. S. Nakata, Akita University
Fax & Tel. +81-18-889-2437, E-mail snakata@ipc.akita-u.ac.jp

Post-symposium

"State-of-the-Art Science of Micro- and
Mesoporous Materials Synthesis", August 10-
11, 2000 at Rihga Royal Hotel Waseda, Shinjyuku,
Tokyo, Japan.

Correspondence: Prof. M. Matsukata, Waseda
University Fax & Tel. +81-3-5286-3850, E-mail
mmatsu@mn.waseda.ac.jp

Home Page Address

<http://www.zmpc2000.aki.che.tohoku.ac.jp>

Key Dates

October 31, 1999 Deadline for extended abstract

January 31, 2000 Notice of acceptance

February 29, 2000 Final circular

May 31, 2000 Deadline for registration

August 6, 2000 Symposium begins

International Advisory Board

C. R. A. Catlow (UK), K.-J. Chao (ROC), A.
Corma (Spain), M. E. Davis (USA), W. F.
Hölderich (Germany), T. Inui (Japan), P. A. Jacobs
(Belgium), J. M. Newsam (USA), Y. Ono (Japan),
P. Ratnasamy (India), Y. S. Uh (Korea), H. van
Bekkum (The Netherlands), J. Weitkamp
(Germany), R. Xu (China), T. Yashima (Japan),
S. I. Zones (USA)

Organizing Committee

A. Miyamoto, Chairman (Tohoku University),
O. Terasaki, Chairman (Tohoku University), S.
Namba, Treasurer (Teikyo University of Sci.
and Tech.), M. Niwa, Publication (Tottori
University), K. Kuroda, Publication (Waseda
University), M. Kubo, Secretary (Tohoku
University), Y. Akai (Idemitsu Kosan), Y. Arima
(Catalysts & Chemicals Industries), S. Asano
(Tosoh Corporation), S. Asaoka (Chiyoda
Corporation), T. Hattori (Nagoya University),
M. Imanari (Mitsubishi Chemical), H. Ishida
(Asahi Chemical), M. Iwamoto (Hokkaido
University), E. Kikuchi (Waseda University), T.
Muroi (N. E. Chemcat), S. Ozawa (Akita
University), H. Sato (Sumitomo Chemical), T.
Sato (Shin Tohoku Chemical Industry), K. Segawa
(Sophia University), S. Shimizu (Koei Chemical),
T. Tatsumi (Yokohama National University), K.
Tsutsumi (Toyohashi University of Technology),
K. Torii (Tohoku National Ind. Res. Inst.), H.
Uchida (Showa Denko), K. Usui (Cosmo Research
Institute), M. Yamada (Tohoku University), S.
Yamamoto (Mitsui Chemicals), A. Yamazaki
(Waseda University)

**International Symposium
on Physical Basis of Adsorption
Post Symposium of International Conference
on Colloid and Interface Science**

**コロイド界面科学国際会議
(2000年11月5日～8日)
ポストシンポジウム**

主 催：日本化学会コロイドおよび界面化学部会

共 催：ゼオライト学会ほか

会 期：2000年11月10日(金), 11日(土)

会 場：岡山理科大学御津国際交流会館 (岡山駅よりバスで送迎)

講 演：口頭およびポスター発表。口頭発表希望者が多い場合はポスター発表に回って頂くことがあります。

講演および参加申込締切：

予備登録 2000年1月15日(土)

参加, 講演発表 2000年7月1日(土)

講演要旨締切 2000年9月1日(金)

参加費：20,000円(登録料, 懇親会費, 1泊宿泊費含む)

参加申込方法：氏名, 勤務先および所在地, TEL, FAX, e-mail アドレス, 講演発表の有無を, FAX, e-mail, あるいは往復はがきで下記に予備登録して下さい。予備登録者には2000年3月はじめに申込方法の詳細を2nd circularで通知いたします。

連絡先：

橘高茂治 〒700-0005 岡山市理大町1-1 岡山理科大学 理学部 化学科, TEL. 086-256-9433, FAX. 086-254-2891 (代表), e-mail: kittaka@chem.ous.ac.jp

森重国光 TEL. 086-256-9494, FAX. 086-254-2891, e-mail: morishi@chem.ous.ac.jp

最近の公開特許から

国内特許

- 11-155479: エチレン分解装置及びそれを用いた青果物保存庫 (ダイキン工業)
- 11-155744: 合成樹脂製断熱器物 (日本酸素)
- 11-155770: ブロー成形製便座 (キョーラク)
- 11-155939: 脱臭材料 (日本原子力研究所, 矢崎総業)
- 11-156113: 用水の浄化装置 (三菱樹脂)
- 11-156124: ハニカム状空気浄化フィルタ (東洋紡績)
- 11-156137: ガス流れから二酸化炭素を除去する方法 (ピーオーシーグループ INC)
- 11-156167: 膜分離方法及びその装置 (三井造船)
- 11-156187: 濾過助剤及び濾過剤 (荒井孝一)
- 11-156197: 炭化水素油の分解触媒 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 11-156198: 中質留出油生産のための水素化分解触媒 (中国石油化工総公司, 中国石油化工総公司撫順石油化工研究院)
- 11-156203: 光触媒性親水性組成物 (東陶機器)
- 11-156209: 排ガス浄化装置及びその製造法 (日立製作所)
- 11-156215: 金属イオン担持結晶状イオン交換体 (レンゴー)
- 11-156889: オレフィン系熱可塑性エラストマー成形品及びその製造方法 (豊田合成)
- 11-156993: 抗菌性メラミン樹脂化粧板の製造方法 (住友ベークライト)
- 11-157031: 二軸配向積層ポリエステルフィルム (東レ)
- 11-157810: 過酸化水素の直接製造方法 (韓国化学研究所)
- 11-157831: ペンタシルタイプモレキュラーシーブ含有組成物およびその調製方法 (中国石油化工集团公司, 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院)
- 11-157842: LiMnO_2 の製造方法 (豊田中央研究所)
- 11-157869: アルカリ金属を含有しないアルミノ硼珪酸ガラスとその用途 (カール ツァイス スチフツング)
- 11-157911: 無機質硬化体の製造方法 (積水化学工業)
- 11-157922: 燃焼助材およびその製造方法 (東北鋳金塗装工業)
- 11-157988: 結晶成長装置および結晶成長法 (松下電器産業)
- 11-157998: 大型合成単結晶ゼオライトの製造方法 (久保田鉄工, 新原皓一, 上田 智)
- 11-158087: ジアルキルナフタレンの製造方法 (神戸製鋼所, モービル オイル CORP)
- 11-158093: ジクロロベンゼン異性体の分離方法 (東レ)
- 11-158100: フェノール性化合物及びその製造方法 (三井石油化学工業)
- 11-158271: ポリエチレンイミンおよびその製造方法 (化学技術戦略推進機構)
- 11-158299: 食品包装用ストレッチフィルム (モンテル ジェイピーオー)
- 11-158302: 凹凸を有するフィルムあるいはシート成形体 (東レ デュポン)
- 11-158306: 通気性フィルムおよびその製造方法 (三菱化成)
- 11-158307: 使い捨ておむつのバックシート用フィルム (三菱化成)
- 11-158314: オレフィン系樹脂架橋発泡体 (積水化学工業)
- 11-158335: 樹脂組成物 (東亜合成化学工業)
- 11-158351: エポキシ樹脂組成物及び半導体装置 (住友ベークライト)
- 11-158358: カレンダー加工用ポリエステルエラストマ組成物 (丸山工業, 勝田化工, 東レ デュポン)
- 11-158359: 抗菌性ポリエステルエラストマー組成物 (東レ デュポン)
- 11-158362: ポリエステルエラストマ製管状体 (東レ デュポン)
- 11-158372: ポリアミド樹脂組成物 (東洋紡績)
- 11-158393: 熱可塑性樹脂組成物 (東亜合成化学工業)
- 11-158490: 粒状消泡剤組成物および粒状洗剤組成物 (ライオン)

- 11-158638: 炭素薄膜の製造方法 (花王)
- 11-158692: チタン酸ビスマス被膜の形成方法 (村田製作所)
- 11-158728: 抗菌性を有する吸放湿性複合繊維 (ユニチカ)
- 11-158730: 抗菌性ポリエステル繊維 (日本エステル)
- 11-158736: 結晶性炭化ケイ素繊維及びその製造方法 (宇部興産)
- 11-159062: 太陽電池付屋根瓦 (積水化学工業)
- 11-159322: 内燃機関の排気浄化装置 (三菱自動車工業)
- 11-160298: ガス中の不純物の分析方法及び装置 (日本酸素)
- 11-160708: 配向樹脂膜及びその製造方法並びにその配向樹脂膜を用いた光学素子 (工業技術院長, 市村国宏)
- 11-162279: キーパッド (東レ デュポン)
- 11-162510: 非水電解液二次電池 (東レ)
- 11-162622: 触媒等の被覆層を形成した発熱体の製造方法とこの発熱体を用いた電子式集塵器及びそれを備えた空気調和機 (船井電機)
- 11-162848: エピタキシャルウエハおよびその製造方法 (昭和電工)
- 11-162859: シリコン結晶の液相成長方法及びそれを用いた太陽電池の製造方法 (キャノン)
- 11-163224: エポキシ樹脂組成物及び半導体装置 (住友ベークライト)
- 11-163270: キャパシタおよびその製法 (ローム)
- 11-163273: 誘電体薄膜, 誘電体キャパシタの製造方法, および誘電体メモリ (東京応化工業, 沖電気工業)
- 11-163400: 半導体発光素子およびその製造方法 (国際電信電話)
- 11-163401: GaN 系半導体発光素子 (三菱電線工業)
- 11-163463: 半導体発光素子とその製造方法 (日本電気)
- 11-164875: 揮散性薬剤の揮散終了時点が目視可能な機能材 (レンゴー)
- 11-165022: 空気清浄装置 (松下電器産業)
- 11-165023: 腐食性ガス流から水分を除去する方法および装置 (アエロネックス INC)
- 11-165029: 充填塔式生物脱臭装置 (住友重機械工業)
- 11-165069: 二酸化炭素を利用した芳香族炭化水素の脱水素化触媒 (韓国化学研究所)
- 11-165072: 排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法 (ジョンソン マッセイ ジャパン)
- 11-165073: 酸化触媒およびその製造方法 (住友金属鉱山)
- 11-165074: チタノシリケート担持触媒の製造方法およびこれを使用する過酸化水素による有機化合物の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 11-165389: ストレッチ包装用フィルム (徳山曹達)
- 11-165459: インクジェット記録用紙およびその製造方法 (ユニチカケミカル)
- 11-166065: 発泡シール部材の製造方法 (東洋ゴム工業)
- 11-166181: 土壌散布剤及びその製造方法 (訓子府石灰工業)
- 11-166193: 高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法および高嵩密度粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 11-166216: 消波カゴを用いた湛水法面の緑化方法 (乙益正隆, マキノグリーン, 日特建設, イビデングリーンテック)
- 11-166234: 浄水基材吹付による湛水法面緑化方法 (乙益正隆, マキノグリーン, 日特建設, イビデングリーンテック)
- 11-168219: 半導体装置およびその作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 11-168242: 半導体積層構造及び半導体発光素子 (リコー)
- 11-169443: 消臭浄化剤 (錦織 嶋, 錦織真澄)
- 11-169451: 医療廃液処理剤 (テクノメディカ)
- 11-169621: 抗菌濾過材を含むカートリッジ型フィルター (三水プラント, 坂本史彦)
- 11-169710: 排ガス浄化用触媒及びその製造方法 (豊田中央研究所)
- 11-169717: 希薄燃焼エンジン用触媒 (東京瓦斯)
- 11-169718: 排気ガス浄化触媒およびその装置 (次世代排ガス触媒研究所)
- 11-169719: 芳香族のアルキル化用 Al- β ゼオライト触媒 (旭化成工業)
- 11-169729: 触媒の調製方法 (出光興産)

- 11-169843: 水溶液からアンモニアまたはアンモニウムイオンを選択的に除去する方法 (プロイセンエレクトラ AG)
- 11-170329: ポリエチレンテレフタレート樹脂の押出成形方法 (三菱化成)
- 11-170458: 積層体 (徳山曹達)
- 11-170461: 防水布帛およびそれからなる衣料, 靴類およびテント類 (東レ, 東レ デュポン)
- 11-170721: 平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法 (富士写真フイルム)
- 11-171501: 水の直接熱分解による水素ガスの生成方法及びその装置 (イオン管財)
- 11-171510: 空気流から水素及び/又は一酸化炭素を除去する方法 (リンデ AG)
- 11-171534: 品質の向上した M41S 触媒及びその製造方法 (モービル オイル CORP)
- 11-171543: 金属酸化物微粒子の製造方法 (昭和電工)
- 11-171617: ノロ低減剤及びそれを用いた遠心力成形品の製造方法 (電気化学工業)
- 11-171658: 結晶性炭化ケイ素系繊維強化セラミック複合材料 (宇部興産)
- 11-171668: ゼオライト被覆を有する多孔性セラミックの製造方法 (佐賀県, ペン ステート リサーチ ファウンデーション)
- 11-171809: ヒドロキシル化芳香族化合物の調製方法 (ジェネラル エレクトリック CO, ツエリン スキー INST オブ オーガニック ケミストリー)
- 11-171880: ハロゲン化アリル類のエポキシ化方法及び使用触媒の再生方法 (ダイソー)
- 11-171911: オレフィン重合におけるメタロセン触媒用のアクチベータ固体担体と, この担体の製造方法と, 対応する触媒系および重合方法 (エルフ アトケム SA)
- 11-171924: 結晶性ポリプロピレン (三菱化成)
- 11-171934: 含フッ素共重合体 (旭硝子)
- 11-171947: 多孔性無機有機複合体 (旭化成工業)
- 11-172006: ポリアミド粒状物 (旭化成工業)
- 11-172009: 液状物質含有樹脂組成物の製造方法 (旭化成工業)
- 11-172056: 難燃性重合体組成物 (三井デュポンポリケミカル)
- 11-172075: エポキシ樹脂組成物及び半導体装置 (住友ベークライト)
- 11-172081: ポリエチレンナフタレート樹脂組成物の製造方法 (三菱化成)
- 11-172083: ポリエチレンナフタレート樹脂組成物の製造方法 (三菱化成)
- 11-172084: ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法 (三菱化成)
- 11-172085: ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法 (三菱化成)
- 11-172086: ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法 (三菱化成)
- 11-172087: ポリエチレンテレフタレート樹脂の射出成形方法 (三菱化成)
- 11-172088: ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法 (三菱化成)
- 11-172107: 高温耐久性の改善されたシリコーン組成物 (ジェネラル エレクトリック CO)
- 11-172261: ゼオライト改質と組み合わせた BTX 増量連続接触改質法 (ユーオーピー)
- 11-172292: 粒状高嵩密度洗剤組成物及びその製造方法 (日本油脂, 第一製糖)
- 11-172298: タブレット型洗剤およびその製造方法 (花王)
- 11-172424: ガリウム化合物の製造方法 (ミノルタカメラ)
- 11-172581: 抗菌性再生皮革紙 (王子製紙)
- 11-172797: 建物用換気口 (アイジー技術研究所)
- 11-173766: セラミック焼成用治具及びその製造方法 (イソライト工業)
- 11-174024: 固体電解質型炭酸ガスセンサ素子 (徳山曹達)
- 11-174285: 難燃性プラスチック光ファイバケーブル (三菱レイヨン)
- 11-174811: 現像装置 (キャノン)
- 11-176236: リチウムイオン伝導性固体電解質および電池 (トヨタ自動車, コンボン研究所)
- 11-176446: リチウム二次電池 (日立製作所)
- 11-176561: PTC 組成物およびその製造方法 (トーキン)
- 11-176601: 間接冷却式抵抗器 (東海高熱工業)
- 11-176610: PTC 素子, 保護装置および回路基板 (ソニーケミカル)
- 11-176611: サーミスタ (東光)

- 11-176970: 半導体素子収納用パッケージ (京セラ)
- 11-176990: 半導体素子収納用パッケージ (京セラ)
- 11-176998: 配線基板 (京セラ)
- 11-177095: 半導体装置 (日立製作所)
- 11-177112: 光起電力装置及びその製造方法 (リコー)
- 11-178843: 抗菌性義歯安定剤 (サンギ)
- 11-178905: シート状材料及びこれを用いた空気浄化用触媒構造体並びに空気清浄機 (ダイキン工業)
- 11-179117: 抗菌濾過材とその製造方法並びにその抗菌濾過材積層濾過装置 (三水プラント, 坂本史彦)
- 11-179119: 抗菌濾過材を含むカートリッジ型フィルター (三水プラント, 坂本史彦)
- 11-179132: ガス流の分離のための圧力スウィング吸着法 (レール リクイッド SA プール レチュード エ レクスプロワタシオン デ プロセダ ジョルジュ クロード)
- 11-179133: 濃縮酸素の製造方法 (昭和エンジニアリング)
- 11-179137: ガスから水蒸気と二酸化炭素を除去する方法 (ビー オー シー グループ INC)
- 11-179156: 排気ガス浄化用触媒 (本田技研工業)
- 11-179158: 小細孔多孔体を含む自動車排ガス浄化用の吸着材及び吸着体, これを用いた排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法 (日本碍子)
- 11-179208: 炭化水素油の水素化処理触媒 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 11-179233: 集塵極触媒体とこれを用いた電子式集塵器及び空気調和機 (船井電機)
- 11-179374: 有機塩素化合物分解剤, その製法及び用途 (福岡憲治, 岩崎茂樹)
- 11-179865: ポリプロピレン系多層フィルム (徳山曹達)
- 11-179866: レトルト食品包装用フィルム (住友化学工業)
- 11-180715: 架橋型チタン-ニオブ層状複合酸化物 (工業技術院長)
- 11-180738: 情報記録媒体用ガラス基板の製造方法及び情報記録媒体 (ホーヤ)
- 11-180780: セラミックシートとその製造方法 (ノリタケカンパニーリミテド)
- 11-180787: 炭化セラミックとその製造方法 (ニホンパッケージ)
- 11-180806: 抗菌性組成物 (栗田工業)
- 11-180815: 歯科用グラスアイオノマーセメント用ガラス粉末 (ジーシー)
- 11-180841: 口腔用組成物 (ライオン)
- 11-180902: 低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長, 日本化学工業協会, 出光石油化学, 東燃化学, 日本石油化学, 丸善石油化学)
- 11-180911: ジクロロベンゼン異性体の分離方法 (東レ)
- 11-181034: 生分解性弾性体及びその製造方法 (三井石油化学工業)
- 11-181050: 酸ペンダント型臭素化エポキシアクリレート及びこれを用いたアルカリ現像型感光性樹脂組成物 (富士フイルムオーリン)
- 11-181056: エポキシ樹脂組成物及び半導体装置 (住友ベークライト)
- 11-181073: 結晶性不飽和ポリエステル樹脂の製造方法 (大日本樹脂研究所)
- 11-181080: ガス発生の少ない脂肪族ポリケトン樹脂の製造方法 (川崎製鉄)
- 11-181084: 多孔質ポリアミド粒状物の製造方法 (旭化成工業)
- 11-181109: 抗菌性フィルム (徳山曹達)
- 11-181119: イオン交換膜およびその製造方法 (旭硝子)
- 11-181182: 便器部品用ポリプロピレン系樹脂組成物 (日本ポリケム)
- 11-181183: 熱成形可能熱可塑性ポリマーアロイ組成物 (イー アイ デュボン デ ニモアス アンド CO)
- 11-181186: ペン軸用ポリプロピレン系樹脂組成物 (日本ポリケム)
- 11-181188: 難燃シラン架橋ポリオレフィンの製造方法 (住友ベークライト)
- 11-181204: 難燃性塩化ビニル樹脂成形体 (タキロン)
- 11-181237: エポキシ樹脂組成物及び半導体装置 (住友ベークライト)
- 11-181258: 熱可塑性ポリエステルエラストマー

- 組成物 (東レ デュポン)
- 11-181259: ポリエステルブロック共重合体組成物 (東レ デュポン)
- 11-181329: 有機無機複合顔料及びその製造方法 (花王)
- 11-181386: ホットメルト接着剤組成物および自動車用内装材の製造方法 (日立化成ポリマー, ダイハツ工業)
- 11-181397: 石材用1液ウレタン系接着剤組成物 (コニシ)
- 11-181416: 蓄熱材組成物 (三菱化成)
- 11-181476: 界面活性剤混合物 (花王)
- 11-181566: シリコン系薄膜の形成方法及び成膜装置 (日新電機)
- 11-181577: 打抜き性に優れた無方向性電磁鋼板およびその製造方法 (新日本製鉄)
- 11-181609: 手袋 (中国パール販売)
- 11-181697: 防菌加工紙 (共同印刷)
- 11-182795: LNGタンク内に発生したBOGの再液化処理方法及びその装置 (東京瓦斯)
- 11-182796: LPGタンク内に発生したBOGの処理方法及びその装置 (東京瓦斯)
- 11-182902: 空気調和機 (三菱重工業)
- 11-183049: 電気炉における排ガス処理方法 (日本鋼管)
- 11-184044: 写真感光材料用包装材料及びこれを用いた写真感光材料包装体 (富士写真フイルム)
- 11-185746: アルカリ蓄電池用正極材 (三井金属鉱業)
- 11-185747: アルカリ蓄電池用正極材 (三井金属鉱業)
- 11-185748: 電池材料用粉体の製造方法 (三井金属鉱業)
- 11-186164: 半導体装置の製造方法 (シャープ)
- 11-186178: 窒化ガリウム系化合物半導体及びその製造方法 (豊田合成)
- 11-186188: 半導体装置の製造方法 (日本テキサスインスツルメンツ)
- 11-186552: 薄膜トランジスタの製造方法 (松下電器産業)
- 11-186595: 半導体発光素子及びその製造方法 (シャープ)
- 11-188084: 筒状脱臭材 (日立化成工業)
- 11-188085: 空気浄化用ユニット (日東電工)
- 11-188227: 脱臭装置 (日立化成工業, 日立化成テクノプラント)
- 11-188238: 脱硝方法 (明電舎)
- 11-188239: 脱硝装置 (明電舎)
- 11-188264: 炭化水素接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 11-188825: 磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム (東レ)
- 11-189194: 合成樹脂製船体 (ヤマハ発動機)
- 11-189418: LiMnO_2 の製造方法 (豊田中央研究所)
- 11-189568: 4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸ジメチルエステルの製造方法 (帝人)
- 11-189595: 無臭性チアミンラウリル硫酸塩結晶 (田辺製薬)
- 11-189650: ポリフルオロアルキルシロキサン (ジェネラルエレクトリック CO)
- 11-189653: 熱可塑性エラストマーおよび製造方法 (三井石油化学工業)
- 11-189675: 塩素含有重合体用配合剤及び該配合剤を含む樹脂組成物 (水沢化学工業)
- 11-189699: ポリプロピレン樹脂組成物 (日本ポリケム, トヨタ自動車)
- 11-189700: ポリプロピレン組成物 (日本ポリケム, トヨタ自動車)
- 11-189717: モノマーキャストナイロン成形品 (日本ポリペンコ)
- 11-189775: 低流動点油の製造方法 (ジャパンエナジー)
- 11-189914: 長繊維不織布用ポリプロピレン樹脂組成物 (日本ポリケム)
- 11-190241: 希薄燃焼内燃機関の燃焼制御装置 (トヨタ自動車)
- 11-191533: 窒化物半導体の成長方法 (日亜化学工業)
- 11-191617: SOI基板の製造方法 (三菱マテリアルシリコン)
- 11-191628: 半導体装置の作製方法 (半導体エネルギー研究所)
- 11-191629: 半導体装置 (半導体エネルギー研究所)
- 11-191657: 窒化物半導体の成長方法及び窒化物

- 半導体素子 (日亜化学工業)
- 11-191659: 窒化物半導体の成長方法及び窒化物半導体素子 (日亜化学工業)
- 11-192033: 花粉増量剤, 人工受粉方法, および花粉の保存方法 (富士シリシア化学)
- 11-192317: 使い捨て式防じんマスク及びその製造方法 (興研)
- 11-192427: 炭化水素吸着材 (トヨタ自動車)
- 11-192431: 軽質オレフィンの生産のための接触式熱分解プロセスのための触媒およびその調製 (中国石油化工集团公司, 中国石油化工総公司石油化工科学研究院)
- 11-192437: 炭化水素留分の水素化クラッキング触媒および方法 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 11-192492: 抗菌性液剤及びその製造方法と使用方法 (東京アオキ)
- 11-193250: 複数の炭化水素の直接転換によるオレフィンの最適化生産プロセス (中国石油化工集团公司, 中国石化洛陽石油化工工程公司)
- 11-193251: 脱水素化工程を含む炭素原子数8を有する芳香族化合物の異性化方法 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 11-193252: スチレンの直接製造法 (旭化成工業)
- 11-193253: スチレンの直接製法 (旭化成工業)
- 11-193254: スチレンの直接製造方法 (旭化成工業)
- 11-193293: リン酸鉄-シュウ酸-アミン複合体 (宇部興産)
- 11-193309: プロピレン-1-ブテン共重合体及び熱可塑性樹脂組成物 (住友化学工業)
- 11-193335: 発泡ゴム押出物 (豊田合成, 永和化成工業)
- 11-193358: 耐変色性に優れた無機抗菌剤及びその製造方法 (水沢化学工業, 鐘紡, カネボウ合繊)
- 11-193386: 気-液接触帯においてアンモニアと硫化水素を除くための中間段階を伴う向流反応器 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 11-193387: 廃棄物から製造された吸着剤の利用方法及び装置 (川崎重工業)
- 11-193388: 湿潤有機性廃棄物の処理方法及び装置 (川崎重工業)
- 11-193397: 洗剤粒子組成物及びその製造方法 (ライオン)
- 11-193474: 金めっき液の長寿命化方法及びめっき液の長寿命化方法並びに無電解金めっきの長寿命化方法 (日立製作所)
- 11-193918: 未燃分吸着酸化手段を有する燃焼装置 (東京瓦斯)
- 11-194451: カラー写真記録材料 (アグファ ゲベルト AG)
- 11-195552: 薄型コンデンサとその製造方法 (北陸電気工業)
- 11-195562: 半導体基板および薄膜半導体部材ならびにそれらの製造方法 (ソニー)
- 11-195608: レーザアニール方法 (日立製作所)
- 11-195812: 窒化物半導体発光素子 (日亜化学工業)
- 11-196831: 物質の改質方法 (中村憲司, 中村興司, 松尾 茂)
- 11-197435: 酸素濃縮方法及び装置 (日本酸素)
- 11-197439: 除湿空調装置 (荏原製作所)
- 11-197445: 排ガス処理剤およびその製造方法 (吉沢石灰工業)
- 11-198128: 繊維強化無機物の製造方法 (東レ)
- 11-198313: 高光沢度と印刷速乾性を有する二軸延伸ポリプロピレン合成紙の製造方法 (南亜塑膠工業股ふん)
- 11-198317: 防炎性工用シート (萩原工業)
- 11-199206: 酸素ガスの精製方法及び精製装置 (日本パイオニクス)
- 11-199221: 長い結晶格子間距離を有する橋かけ結合された2:1 ジオクタヘドラル・フィロシリケート, 触媒および転換方法 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 11-199225: 焼却灰およびガラスの混合物を原料とした人工ゼオライト並びにその製造方法 (逸見彰男, 坂上越朗)
- 11-199226: ゼオライトLの調製方法 (エクソン CHEM パテンツ INC)
- 11-199271: 紫外線感受性材料 (コーニング INC)
- 11-199284: 急結材, 吹付材料, 及びそれを用いた吹付工法 (電気化学工業)
- 11-199304: 吹付材料, 急結性吹付コンクリート, 及びそれを用いた吹付工法 (電気化学工業)
- 11-199334: Al 合金溶解炉用耐火物およびプレキ

- ャストブロック (日本鋼管, 品川白煉瓦, 日本ア
ジヤックス マグネサーミック)
- 11-199377: 結晶性薄膜形成方法 (メガチップス)
- 11-199393: 強誘電体薄膜素子の作製方法 (富士
ゼロックス)
- 11-199398: 電磁波の偏波を利用した有機薄膜の
製造方法および有機薄膜 (三菱電機)
- 11-199420: 化粧品 (野々川商事)
- 11-199434: 化粧品 (野々川商事)
- 11-199447: 液状組成物 (ライオン)
- 11-199460: 化粧品 (野々川商事)
- 11-199497: 生体刺激剤 (ザクリトエ アクツィオ
ネルノエ オプシエストヴォ ナウチノ プロイズボ
ドストベンノエ フィルマ ノヴ)
- 11-199526: エチルベンゼンの製造方法 (旭化成
工業)
- 11-199527: エタンとベンゼンから直接スチレン
を製造する方法 (旭化成工業)
- 11-199532: シクロヘキサノールの製造方法 (三
菱化成)
- 11-199576: テトラヒドロフランの製造法 (東燃
化学)
- 11-199577: 水酸基含有環状エーテル化合物の製
造方法 (東ソー)
- 11-199580: エチレンカーボネートの精製方法
(住友精化)
- 11-199618: 新規重合用触媒及び該触媒を用いた
共重合体の製造方法 (旭化成工業)
- 11-199749: エラストマー組成物およびその組成
物を含む熱可塑性樹脂組成物 (三井石油化学工業)
- 11-199763: ポリエステル樹脂組成物およびそれ
からなる成形品 (帝人)
- 11-200041: 多元マグネトロンスパッタリング装
置およびこれに用いるカソード (日本ビクター)
- 11-200046: 巻き取り式成膜装置 (リコー)
- 11-200054: 成膜方法及び装置 (日新電機)
- 11-200069: 無機薄膜/高分子材料積層品の製造
方法 (旭化成工業, 斉藤秀俊)
- 11-200426: 雨水の貯溜装置 (三菱樹脂)
- 11-200572: 雨水浄化縦樋 (三菱樹脂)
- 11-201297: 切換弁およびスライド弁の製造方法
(エヌティエヌ, 日本ランコ)
- 11-201378: カートリッジおよびそれを装着した
真空断熱体 (三菱電機)
- 11-202093: 黒鉛固体廃棄物の処理方法, 放射性
物質回収方法並びに黒鉛固体廃棄物の処理装置
(東芝, 東芝エンジニアリング)
- 11-202436: ゼオライトを含有する感光性ハロゲ
ン化銀写真材料 (アグファ ゲベルト NV)
- 11-203656: 磁気記録媒体及びハロゲン化銀写真
感光材料 (コニカ)
- 11-204307: PTC 素子及びその製造方法 (ユニチ
カ)
- 11-204434: 半導体装置およびその作製方法 (半
導体エネルギー研究所)
- 11-204435: 半導体装置及びその作製方法 (半導
体エネルギー研究所)
- 11-204440: 結晶性薄膜の製造方法 (立命館)
- 11-204541: 貼り合わせ基板の製造方法及び半導
体装置の製造方法 (ソニー)
- 11-204606: 結晶性半導体薄膜の評価方法および
レーザアニール装置 (日立製作所)
- 11-204734: 電極, キャパシタおよびメモリなら
びにそれらの製造方法 (ソニー)
- 11-205898: 誘電体薄膜素子用電極およびその製
造方法とそれを用いた超音波振動子 (三菱電機)
- 11-207185: 排気ガス浄化用複合触媒 (本田技研
工業)
- 11-207186: オレフィンの酸化触媒 (旭化成工業,
野口研究所)
- 11-207190: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方
法 (マツダ)
- 11-209120: ゼオライト膜の製造法 (三井造船)
- 11-209318: 分子間エーテル化およびエーテル分
解のための方法 (デグussa AG)
- 11-209360: 液相反応による環状エーテルの製造
方法 (大連化学工業股ふん)
- 11-214305: 結晶性シリコン前段膜及びその形成
方法並びに結晶性シリコン膜及びその形成方法
(日新電機)
- 11-216358: 炭化水素吸着剤及び排ガス浄化触媒
(東ソー)
- 11-216359: エチレンの吸着剤, 吸着除去方法及
び排ガス浄化法 (東ソー)
- 11-216362: 有機塩素化合物除去用触媒および有
機塩素化合物の除去方法 (大阪瓦斯)

- 11-216472: エタノールアミン含有水の処理方法 (四国電力, 栗田工業)
- 11-217212: 低シリカフォージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法 (東ソー)
- 11-217213: 低シリカフォージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法 (東ソー)
- 11-217235: 高温耐性のあるランプバルブ用アルミノケイ酸塩ガラス及びその使用 (カール ツァイス スチフツング)
- 11-217236: ランプバルブ用のアルカリ土類金属含有アルミノホウケイ酸ガラス及びその使用 (カール ツァイス スチフツング)
- 11-217241: ゼオライト被覆ガラス繊維及びその製造方法 (東ソー)
- 11-217341: 重炭化水素の接触式熱分解によるエチレンおよびプロピレンの製造プロセス (中国石油化工集团公司, 中国石油化工总公司石油化学科学研究院)
- 11-217358: ジアリールアミン類の製造方法 (住友化学工業)
- 11-221460: 金属吸着剤及びその製造方法 (工業技術院長)
- 11-221466: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法 (日産自動車)
- 11-221467: 排ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 11-221468: 窒素酸化物還元用触媒及び窒素酸化物の還元方法 (大阪瓦斯)
- 11-221469: 窒素酸化物還元用触媒及び排ガス中の窒素酸化物の還元方法 (大阪瓦斯)
- 11-221470: 窒素酸化物還元用触媒及び窒素酸化物の還元方法 (大阪瓦斯)
- 11-222466: ジアリールアミン類の製造法 (住友化学工業)
- 11-222467: ジアリールアミン類の製造方法 (住友化学工業)
- 11-222595: ゼオライト IM-5 をベースとする触媒を用いるパラフィン仕込原料の流動点の改良方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 11-223123: エンジンの排ガス浄化装置 (マツダ)
- 11-226335: LSX ゼオライト上の吸着により不活性流体を精製する方法 (レール リクイッド 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)
- 11-226360: 排ガス浄化方法 (バブコック日立)
- 11-226391: 排ガス浄化用ゼオライト及びその製造方法 (トヨタ自動車)
- 11-226392: 不均質な容量および/または選択性特性を有する吸着媒を用いる PSA プロセス (レール リクイッド 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)
- 11-226400: 排気ガス浄化用触媒装置及び浄化方法 (日産自動車)
- 11-226402: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法 (日産自動車)
- 11-226414: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 11-226415: 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法 (日産自動車)
- 11-226425: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 11-226429: イオン交換方法 (東ソー)
- 11-226430: イオン交換方法 (東ソー)
- 11-226431: イオン交換方法 (東ソー)
- 11-228127: アルミノシリケート粒子 (花王)
- 11-228128: 高耐熱性 β -ゼオライト及びそれを用いた自動車排ガス浄化用吸着材 (日本碍子, 松方正彦)
- 11-228238: 結晶性細孔構造を有するバルク成形体およびその製造方法 (久保田鉄工)
- 11-228257: ハイドロソーダライト成形体及びその製造方法 (工業技術院長, 東洋電化工業, 芝崎靖雄)
- 11-228456: シクロヘキサノールとシクロヘキサンの併産方法 (三菱化成)
- 11-228459: モノアルキルナフタレンの製造法 (日清製油)
- 11-228471: 連続水和反応の開始方法 (三菱化成)
- 11-228472: 高純度シクロヘキサノールの製造方法 (三菱化成)
- 11-228506: 4-アミノジフェニルアミンの製造法 (バイエル AG)
- 11-228507: ジメチルアミンの製造法 (三菱瓦斯化学)
- 11-236212: スラリー反応法を用いる人工ゼオライトの製造方法 (ケー イー エム)
- 11-236213: 珪藻土からのハイドロソーダライトの合成 (工業技術院長, 昭和化学工業)
- 11-239726: 脱臭用触媒と脱臭触媒体 (松下電器)

産業)

- 11-239727: ジクロロトルエンの異性化触媒組成物および異性化方法 (東レ)
- 11-239728: 単斜晶系構造を有する結晶性シリケート触媒の製造 (フィナ リサーチ SA)
- 11-239729: シリカ変性シリコアルミノホスフェート触媒, その製造方法及びそれを用いるメチルアミン類等の製造方法 (三菱瓦斯化学)
- 11-239785: 排水からの窒素及び磷の同時除去剤, 並びに同時除去方法 (川崎製鉄)
- 11-240847: 芳香族化合物のヒドロキシ芳香族化合物への酸化方法 (エニーヘム SPA)
- 11-240848: *n*-パラフィン原料処理のための多段階プロセス (インテベップ SA)
- 11-244652: 炭酸ガス吸着剤, 炭酸ガス吸着体, 炭酸ガス除去方法及び炭酸ガス除去装置 (松下電器産業)
- 11-244664: 排ガス浄化方法及び装置 (日野自動車工業, 岩本正和)
- 11-244665: 酸化媒体中の窒素酸化物を減少する方法および少なくとも1つのゼオライトEU-1および/またはNU-86および/またはNU-87を含む該方法のための触媒 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 11-244704: ゼオライトEUOを含有する触媒, および分子当たり8個の炭素原子を含有する芳香族化合物の異性化方法における触媒の使用 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 11-246212: 抗菌性ゼオライト (鐘紡, カネボウ合繊)
- 11-246213: 抗菌性組成物 (鐘紡, カネボウ合繊)
- 11-246214: A型ゼオライトビーズ成形体及びその製造方法 (東ソー)
- 11-246215: 低シリカX型ゼオライトビーズ成形体及びその製造方法 (東ソー)
- 11-246216: 活性化された低シリカX型ゼオライト成形体 (東ソー)
- 11-246282: X型ゼオライトビーズ成形体及びその製造方法 (東ソー)
- 11-246322: 抗菌性ゼオライト組成物 (鐘紡, カネボウ合繊)
- 11-246445: プロピレンの製造 (フィナ リサーチ SA)

- 11-246703: 補強充填剤 (矢崎総業)
- 11-246781: 抗菌性樹脂組成物 (鐘紡, カネボウ合繊)
- 11-246869: オレフィンの製造 (フィナ リサーチ SA)
- 11-246870: オレフィン類の製造 (フィナ リサーチ SA)
- 11-246871: オレフィン類の製造 (フィナ リサーチ SA)
- 11-246872: オレフィン類の製造 (フィナ リサーチ SA)

US Patent

ZEOLITE-BASED ETHYLABENZENE PROCESS ADAPTABLE TO AN ALUMINUM CHLORIDE-BASED ETHYLBENZENE PLANT, INVENTOR(s): van der Aalst, Matheus J. M. (NL); Samson, Mohammed S. U. (NL); Meima, Garrit R. (US); de Steenwinkel, Michael Q. (NL), ASSIGNEE(s): The Dow Chemical Company, (US), PATENT NO.: 5,959,168 (19990928), FILED: (19980217)

PROCESS FOR CONVERSION OF LIGNIN TO REFORMULATED HYDROCARBON GASOLINE, INVENTOR(s): Shabtai, Joseph S.; Zmierzak, Włodzimierz W.; Chornet, Esteban (US), ASSIGNEE(s): The University of Utah Research Foundation, (US), PATENT NO.: 5,959,167 (19990928), FILED: (19980819)

PROCESS FOR THE PREPARATION OF 1,4-BUTENEDIOL FROM EPOXYBUTENE, INVENTOR(s): Remans, Thomas J. (BE); Jacobs, Pierre A. (BE); Martens, Johan (BE); van Oeffelen, Dominicus A. G. (NL); Steijns, Mathias H. G. (NL), ASSIGNEE(s): The Dow Chemical Company (US), PATENT NO.: 5,959,163 (19990928), FILED: (19970904)

PROCESS FOR THE PREPARATION OF 2-ALKENE-1,4-DIOLS AND 3-ALKENE-1,2-DIOLS FROM GAMMA-, DELTA-EPOXYALKENES, INVENTOR(s): MacKenzie, Peter B.; Kanel, Jeffrey S.; Falling, Stephen N.; Wilson, Alan Kent (US), ASSIGNEE(s): Eastman Chemical Company (US), PATENT NO.: 5,959,162 (19990928), FILED: (19970708)

PREPARATION OF POLYOXYMETHYLENE DIMETHYL ETHERS BY CATALYTIC CONVERSION OF DIMETHYL ETHER WITH FORMALDEHYDE FORMED BY OXY-DEHYDROGENATION OF DIMETHYL ETHER, INVENTOR(s): Hagen, Gary P.; Spangler, Michael J. (US), ASSIGNEE(s): BP Amoco Corporation (US), PATENT NO.: 5,959,156 (19990928), FILED: (19981112)

PROCESS FOR PREPARING METHYLAMINES, INVENTOR(s): Kiyoura, Tadimitsu; Nakahara, Shigeki (JP), ASSIGNEE(s): Mitsui Chemicals, Inc (JP), PATENT NO.: 5,959,150 (19990928), FILED: (19950421)

N-ALKYL AMMONIUM ACETONITRILE BLEACH ACTIVATORS, INVENTOR(s): Arbogast, James W.; Deline, James E.; Foland, Lafayette D.; Kaaret, Thomas W.; Klotter, Kevin A.; Petrin, Michael J.; Smith, William L.; Zielske, Alfred G. (US), ASSIGNEE(s): The Clorox Company (US), PATENT NO.: 5,959,104 (19990928), FILED: (19980413)

PRODUCTION OF POLYSACCHARIDE-BASED POLY-CARBOXYLATES, INVENTOR(s): Engelskirchen, Konrad; Fischer, Herbert (DE), ASSIGNEE(s): Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien (DE), PATENT NO.: 5,959,101 (19990928), FILED: (19970318)

DETERGENT COMPOSITION BASED ON ZEOLITE-BICARBONATE BUILDER MIXTURE, INVENTOR(s): Clare, Jonathan Richard (GB), ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,958,871 (19990928), FILED: (19980610)

SEQUESTERANT COMPOSITIONS, INVENTOR(s): Lamberti, Vincent; Hudson, Alice P.; Greenhill-Hooper, Michael J. (GB), ASSIGNEE(s): U S Borax Inc (US), PATENT NO.: 5,958,867 (19990928), FILED: (19980521)

SINGLE PASS PROCESS FOR MAKING AN INCREASED SURFACTANT LOADED DETERGENT USING AN AGGLOMERATOR, INVENTOR(s): Kline, Eric J.; Mahar, Jim; Zampirri, Anthony P. (US), ASSIGNEE(s): FMC Corporation (US), PATENT NO.: 5,958,865 (19990928), FILED: (19970620)

METHOD FOR PREPARING AN AMORPHOUS ALKALI SILICATE WITH IMPREGNATION, INVENTOR(s): Artiga Gonzalez, Rene-Andres; Freese, Hubert; Greger, Manfred; Schnepf, Kathrin; Wiche, Adolf (DE), ASSIGNEE(s): Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien (DE), PATENT NO.: 5,958,864 (19990928), FILED: (19980624)

LOW ANIONIC SURFACTANT DETERGENT COMPOSITIONS, INVENTOR(s): Bettiol, Jean-Luc Philippe (BE); Foley, Peter Robert (US); Heinzman, Stephen Wayne (GB); Ingram, Barry Thomas (GB); Main, Alison Lesley (GB), ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,958,858 (19990928), FILED: (19970625)

SOLID SOLUTION PARTICLE OF OXIDES, A PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND A CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES, INVENTOR(s): Suda, Akihiko; Sobukawa, Hideo; Suzuki, Tadashi; Kandori, Toshio; Ukyo, Yoshio; Sugiura, Masahiro; Kimura, Mareo; Hirayama, Hiroshi; Ikeda, Yasuo (JP), ASSIGNEE(s): Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho; Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha (JP), PATENT NO.: 5,958,827 (19990928), FILED: (1996120)

BURNED GAS PURIFYING CATALYST, INVENTOR(s): Kurokawa, Takahiro; Takami, Akihiko; Kyogoku, Makoto; Iwakuni, Hideharu; Okamoto, Kenji; Sumida, Hirotsuke; Yamamoto, Kenichi; Murakami, Hiroshi, ASSIGNEE(s): Mazda Motor Corporation (JP), PATENT NO.: 5,958,826 (19990928), FILED: (19970717)

HYDROCARBON CONVERSION CATALYST COMPOSITION AND PROCESSES THEREFOR AND THEREWITH, INVENTOR(s): Wu, An-hsiang; Drake, Charles A. (US), ASSIGNEE(s): Phillips Petroleum Company (US), PATENT NO.: 5,958,823 (19990928), FILED: (19990126)

OXIDATION CATALYTIC SYSTEM AND OXIDATION PROCESS USING THE SAME, INVENTOR(s): Ishii, Yasutaka; Nakano, Tatsuya (JP), ASSIGNEE(s): Daicel Chemical Industries, Ltd (JP), PATENT NO.: 5,958,821 (19990928), FILED: (19970924)

ALKALINE PHOSPHATE-ACTIVATED CLAY/ZEOLITE CATALYSTS, INVENTOR(s): Demmel, Edward J.; Vierheilg, Albert A. (US), ASSIGNEE(s): Bulldog Technologies U S A Inc (US), PATENT NO.: 5,958,818 (19990928), FILED: (19970414)

ADSORBENT PRODUCTION WITH SINGLE PASS ION EXCHANGE, INVENTOR(s): Leavitt, Frederick (US), ASSIGNEE(s): Praxair Technology, Inc (US), PATENT NO.: 5,958,817 (19990928), FILED: (19970424)

METHOD OF PRESULFIDING AND PASSIVATING A HYDROCARBON CONVERSION CATALYST, INVENTOR(s): Neuman, Daniel J.; Semper, Gunther K.; Creager, Thomas (US), ASSIGNEE(s): Tricat, Inc (US), PATENT NO.: 5,958,816 (19990928), FILED: (19970228)

TREATMENT OF ANIMAL WASTE, INVENTOR(s): Miller, Guy W.; Patterson, Gregory Scott (US), ASSIGNEE(s): Biosun Systems Corporation (US), PATENT NO.: 5,958,758 (19990928), FILED: (19970804)

POLYESTER-BASED PHOTOGRAPHIC SUPPORT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, INVENTOR(s): Takahashi, Jun (JP), ASSIGNEE(s): Mitsubishi Polyester Film Corporation (JP), PATENT NO.: 5,958,659 (19990928), FILED: (19971215)

INK JET RECORDING SHEET, INVENTOR(s): Idei, Koji; Hibino, Yoshihiko; Soga, Junichi (JP), ASSIGNEE(s): Mitsubishi Paper Mills Limited (JP), PATENT NO.: 5,958,579 (19990928), FILED: (19960529)

TRANSPARENT BULK SILICA POROUS MATERIAL WITH UNIFORM PORE SIZE AND DISTRIBUTION, INVENTOR(s): Sugimoto, Noriaki; Inagaki, Shinji; Fukushima, Yoshiaki; Hioki, Tatsumi; Ogawa, Makoto (JP), ASSIGNEE(s): Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho (JP), PATENT NO.: 5,958,577 (19990928), FILED: (19980106)

POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND ORIENTED FILM THEREFROM, INVENTOR(s): Tanimura, Hiroyuki; Ebara, Takeshi; Yamazaki, Kazuhiro; Yamada, Taiji; Hashimoto, Tuyoshi (JP), ASSIGNEE(s): Sumitomo Chemical Company, Limited (JP), PATENT NO.: 5,958,574 (19990928), FILED: (19970220)

INTERIOR BASE MATERIAL, INVENTOR(s): Fukunishi, Akira; Zenitani, Yukio (JP), ASSIGNEE(s): Sanyo Chemical Industries, Ltd (JP), PATENT NO.: 5,958,547 (19990928), FILED: (19950829)

METHOD FOR SURFACE TREATING REINFORCING MATERIAL WITH AQUEOUS CARBODIIMIDE CONTAINING COMPOSITION, INVENTOR(s): Imashiro, Yasuo; Takahashi, Ikuro; Horie, Naofumi (JP), ASSIGNEE(s): Nisshinbo Industries, Inc (JP), PATENT NO.: 5,958,516 (19990928), FILED: (19971128)

ZEOLITE SSZ-39, INVENTOR(s): Zones, Stacey I.; Nakagawa, Yumi; Evans, Susan T.; Lee, Gregory S. (US), ASSIGNEE(s): Chevron U S A Inc (US), PATENT NO.: 5,958,370 (19990928), FILED: (1997121)

NONCRYSTALLINE MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE SUBSTANCE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, INVENTOR(s): Ryoo, Ryong; Kim, Ji Man (KR), ASSIGNEE(s): YuKong Limited (KR), PATENT NO.: 5,958,368 (19990928), FILED: (19970124)

METHODS FOR PREPARING POROUS METAL OXIDES, INVENTOR(s): Ying, Jackie Y.; Antonelli, David M.; Sun, Tao (US), ASSIGNEE(s): Massachusetts Institute of Technology (US), PATENT NO.: 5,958,367 (19990928), FILED: (19961010)

SYNTHESIS OF LARGE CRYSTAL ZEOLITES, INVENTOR(s): Smith, Robert Scott (US); Verduijn, deceased, Johannes Petrus (BE); van den Berge, executrix, Jannetje Maatje (NL); Colle, Thomas H. (US); Mohr, Gary David (US); Burgfels, Gotz (DE); Schonlinner, Josef (DE), ASSIGNEE(s): Exxon Chemical Patents Inc (US), PATENT NO.: 5,958,366 (19990928), FILED: (19971017)

METHOD FOR REMOVAL OF MOISTURE FROM GASEOUS HCL, INVENTOR(s): Dong, Chun Christine; Hsiung, Thomas Hsiao-Ling; Golden, Timothy Christopher (US), ASSIGNEE(s): Air Products and Chemicals, Inc (US), PATENT NO.: 5,958,356 (19990928), FILED: (19971105)

ALUMINOSILICATE CATION EXCHANGE COMPOUNDS, INVENTOR(s): Thompson, John Gerard; Koun, Sasha; Withers, Raymond Leslie; Palethorpe, Stephen Ronald (AU), PATENT NO.: 5,958,354 (19990928), FILED: (19970723)

N-ALKYL AMMONIUM ACETONITRILE BLEACH ACTIVATORS, INVENTOR(s): Arbogast, James W.; Deline, James E.; Foland, Lafayette D.; Kaaret, Thomas W.; Klotter, Kevin A.; Petrin, Michael J.; Smith, William L.; Zielske, Alfred G. (US), ASSIGNEE(s): The Clorox Company (US), PATENT NO.: 5,958,289 (19990928), FILED: (19980420)

STANDPIPE DISTRIBUTOR FOR SHORT TIME CONTACT OF HYDROCARBON COMPOUNDS WITH PARTICLES, INVENTOR(s): Radcliffe, William H.; Cetinkaya, Ismail B. (US), ASSIGNEE(s): UOP LLC (US), PATENT NO.: 5,958,222 (19990928), FILED: (19971117)

METALS PASSIVATION BY MAGNETIC TREATMENT TO PERMIT HIGHER METALS LEVELS ON FCC CATALYST: INVENTOR(s): Goolsby, Terry L.; Mink, Charles E.; Moore, Howard F. (US), ASSIGNEE(s): The M W Kellogg Company (US), PATENT NO.: 5,958,219 (19990928), FILED: (19980212)

TWO-STAGE REFORMING PROCESS THAT ENHANCES PARAXYLENE YIELD AND MINIMIZES ETHYLBENZENE PRODUCTION: INVENTOR(s): Nacamuli, Gerald J.; Vogel, Roger F. (US), ASSIGNEE(s): Chevron Chemical Company LLC (US), PATENT NO.: 5,958,217 (19990928), FILED: (19951115)

CATALYTIC REFORMING PROCESS WITH MULTIPLE ZONES: INVENTOR(s): Glover, Bryan K. (US), ASSIGNEE(s): UOP LLC (US), PATENT NO.: 5,958,216 (19990928), FILED: (19981218)

INK JET RECORDING MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING SAME: INVENTOR(s): Liu, Bo; Takahashi, Tomomi; Mukoyoshi, Shun-ichiro; Kubota, Masami (JP), ASSIGNEE(s): OJI Paper Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,958,168 (19990928), FILED: (19971224)

CORROSION-INHIBITING COMPOSITE MATERIAL: INVENTOR(s): Bottcher, Horst; Kallies, Karl-Heinz; Reinhard, Georg; Hahn, Gerhard (DE), ASSIGNEE(s): EXCOR Korrosionsschutz-Technolgie und--Produkte GmbH; Feinchemie GmbH Sebnitz (DE), PATENT NO.: 5,958,115 (19990928), FILED: (19980224)

METHOD AND APPARATUS FOR SUPPRESSING REGENERATIVE INSTABILITY AND RELATED CHATTER IN MACHINE TOOLS: INVENTOR(s): Segalman, Daniel J.; Redmond, James M. (US), ASSIGNEE(s): Sandia Corporation (US), PATENT NO.: 5,957,016 (19990928), FILED: (19970411)

EXHAUST GAS PURIFYING METHOD AND APPARATUS FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE: INVENTOR(s): Tanaka, Hiroshi; Itou, Takaaki (JP), ASSIGNEE(s): Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha (JP), PATENT NO.: 5,956,947 (19990928), FILED: (19970529)

METHOD FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF A CATALYST IN A DIESEL ENGINE, INVENTOR(s): Sebastiano, Giovanni Maria Rossi; Canale, Silvio (IT), ASSIGNEE(s): C R F Societa Consortile per Azioni (IT), PATENT NO.: 5,956,942 (19990928), FILED: (19970122)

GAS PHASE ALKYLATION-LIQUID TRANSALKYLATION PROCESS: INVENTOR(s): Merrill, James T.; Butler, James R. (US), ASSIGNEE(s): Fina Technology, Inc (US), PATENT NO.: 5,955,642 (19990921), FILED: (19961030)

METHOD OF MAKING DIMETHYLNAPHTHALENES: INVENTOR(s): Chen, Cong-Yan; Schinski, William L.; O'Rear, Dennis J.; Harris, Thomas V. (US), ASSIGNEE(s): Chevron Chemical Company LLC (US), PATENT NO.: 5,955,641 (19990921), FILED: (19980528)

INTEGRATED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF BUTENE-1: INVENTOR(s): Paludetto, Renato; Orsi, Alfredo; Trotta, Roberto; Donati, Gianni (IT), ASSIGNEE(s): Enichem S p A (IT), PATENT NO.: 5,955,640 (19990921), FILED: (19960524)

TRIMETHYLCATECHOL DIESTER AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME: INVENTOR(s): Takahashi, Ikuro; Ito, Masaaki (JP), ASSIGNEE(s): Daicel Chemical Industries (JP), PATENT NO.: 5,955,628 (19990921), FILED: (19971217)

BRANCHED ETHYLENIC MACROMONOMER AND ITS POLYMER: INVENTOR(s): Machida, Shuji; Mitani, Masahiro; Watanabe, Masami; Yabunouchi, Nobuhiro (JP), ASSIGNEE(s): Idemitsu Kosan Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,955,557 (19990921), FILED: (19960426)

POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION: INVENTOR(s): Azuma, Yutaka; Tamura, Satoshi; Hiramatsu, Tsunenosuke; Umamoto, Keigo; Kano, Toshio; Kondo, Masamichi (JP), ASSIGNEE(s): Idemitsu Petrochemical Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,955,524 (19990921), FILED: (19960522)

ANTISTATICALLY TREATED POLYMERS: INVENTOR(s): Hilti, Bruno; Burkle, Markus; Pfeiffer, Jurgen; Minder, Ernst; Grob, Markus (CH), ASSIGNEE(s): Ciba Specialty Chemicals Corporation (US), PATENT NO.: 5,955,517 (19990921), FILED: (19980729)

HIGH EFFICIENCY DELIVERY SYSTEM COMPRISING ZEOLITES: INVENTOR(s): Barket, Jr. Dennis Joseph; Costa, Jill Bonham; Gallon, Lois Sara; Littig, Janet Sue (US), ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,955,419 (19990921), FILED: (19970404)

SECONDARY ALKYL SULFATE SURFACTANT WITH IMPROVED SOLUBILITY BY KNEADING/EXTRUDING PROCESS: INVENTOR(s): Kazuta, Takashi; Ebihara, Fukuji; Ogami, Kinji (JP), ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,955,418 (19990921), FILED: (19980908)

DETERGENT COMPOSITIONS COMPRISING LIPOLYTIC ENZYMES: INVENTOR(s): Baillely, Gerard Marcel; Ingram, Barry Thomas; Vermote, Christian Leo Marie (GB), ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,955,416 (19990921), FILED: (19970221)

DETERGENT COMPOSITIONS CONTAINING POLYETHYLENEIMINES FOR ENHANCED PEROXYGEN BLEACH STABILITY: INVENTOR(s): Gutierrez, Eddie (US); Wu, Shang-Ren (CN); Racherla, Uday (US); Vermeer, Robert (US), ASSIGNEE(s): Lever Brothers Company, Division of Conopco, Inc (US), PATENT NO.: 5,955,415 (19990921), FILED: (19970804)

LUBRICANT AND FUEL COMPOSITIONS CONTAINING AN ORGANO-SUBSTITUTED DIPHENYL SULFIDE, INVENTOR(s): Horodysky, Andrew G.; Kremer, Ross A.(US), ASSIGNEE(s): Mobil Oil Corporation (US), PATENT NO.: 5,955,404 (19990921), FILED: (19971106)

PREPARATION AND USE OF PT/ZEOLITE CATALYST MATERIALS FOR REMOVING CARBON MONOXIDE, INVENTOR(s): Andorf, Renato; Maunz, Werner; Plog, Carsten; Stengel, Thomas (DE), ASSIGNEE(s): Mercedes-Benz AG (DE), PATENT NO.: 5,955,395 (19990921), FILED: (19970221)

ENHANCED ADSORBENT AND ROOM TEMPERATURE CATALYST PARTICLE AND METHOD OF MAKING THEREFOR, INVENTOR(s): Moskovitz, Mark L.; Kepner, Bryan E. (US), ASSIGNEE(s): Project Earth Industries, Inc (US), PATENT NO.: 5,955,393 (19990921), FILED: (19961021)

RECORDING MEDIUM WITH ADHESIVE LAYER, INVENTOR(s): Onishi, Hiroyuki; Iida, Junichi; Utagawa, Tetsuyuki (JP), ASSIGNEE(s): Lintec Corporation (JP), PATENT NO.: 5,955,167 (19990921), FILED: (19970314)

UNCOMPLEXED CYCLODEXTRIN COMPOSITIONS FOR ODOR CONTROL, INVENTOR(s): Woo, Ricky Ah-Man; Trinh, Toan; Cobb, Daniel Scott; Schneiderman, Eva; Wolff, Ann Margaret; Rosenbalm, Erin L.; Ward, Thomas Edward; Chung, Alex Haejoon, ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,955,093 (19990921), FILED: (19970609)

MESOPORE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, INVENTOR(s): Ogata, Shin-ichi; Fukushima, Yoshiaki (JP), ASSIGNEE(s): Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho (JP), PATENT NO.: 5,955,049 (19990921), FILED: (19980331)

HYDROCARBON CONVERSION PROCESS USING A SULFUR TOLERANT CATALYST, INVENTOR(s): Galperin, Leonid B. (US), ASSIGNEE(s): UOP LLC (US), PATENT NO.: 5,954,948 (19990921), FILED: (19981202)

PROCESS FOR MILD HYDROCRACKING OF PETROLEUM CUTS USING A CATALYST CONTAINING AT LEAST TWO DEALUMINATED Y ZEOLITES, INVENTOR(s): Mignard, Samuel; George-Marchal, Nathalie; Benazzi, Eric; Kasztelan, Slavik (FR), ASSIGNEE(s): Institut Francais du Petrole (FR), PATENT NO.: 5,954,947 (19990921), FILED: (19971022)

HYDROCARBON CONVERSION CATALYSTS, INVENTOR(s): Klazinga, Aan Hendrik; Maesen, Theodorus Ludovicus Michael; Van Veen, Johannes Anthonius Robert; Van Vegchel, Ingrid Maria (NL), ASSIGNEE(s): Shell Oil Company (US), PATENT NO.: 5,954,946 (19990921), FILED: (19971029)

PROCESS FOR HYDROCRACKING HEAVY DISTILLATE OIL UNDER MIDDLE PRESSURE, INVENTOR(s): Zhang, Yanping; Shi, Yulin; Xiong, Zhenlin; Shi, Jianwen; Nie, Hong; Shi, Yahua; Zhu, Yigin; Hu, Zhihai (CN), ASSIGNEE(s): China Petrochemical Corp (CN), PATENT NO.: 5,954,944 (19990921), FILED: (19970630)

ATALYTIC CRACKING WITH DELAYED QUENCH, INVENTOR(s): Adornato, Peter M.; Avidan, Amos A.; Johnson, David L. (US), ASSIGNEE(s): Mobil Oil Corporation (US), PATENT NO.: 5,954,942 (19990921), FILED: (19920504)

JET ENGINE FUEL AND PROCESS FOR MAKING SAME, INVENTOR(s): Mercier, Sophie; Laborde, Michel; Cormerais, Fran.cedilla.ois-Xavier; Thebault, Michel (FR), ASSIGNEE(s): Total Raffinage Distribution S A (FR), PATENT NO.: 5,954,941 (19990921), FILED: (19970428)

METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING METHANOL, INVENTOR(s): Sherman, Jeffrey H. (US), ASSIGNEE(s): GRT, Inc (US), PATENT NO.: 5,954,925 (19990921), FILED: (19980410)

INK FOR INK JET RECORDING AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME, INVENTOR(s): Ohta, Hitoshi; Takemoto, Kiyohiko (JP), ASSIGNEE(s): Seiko Epson Corporation (JP), PATENT NO.: 5,954,866 (19990921), FILED: (19970606)

BIOREACTOR PROCESS FOR THE CONTINUOUS REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS FROM A VAPOR PHASE PROCESS STREAM, INVENTOR(s): Peretti, Steven William; Thomas, Stuart Marc; Shepherd, Jr. Robert Donald (US), ASSIGNEE(s): North Carolina State University (US), PATENT NO.: 5,954,858 (19990921), FILED: (19961121)

ANTIBACTERIAL AND FUNGICIDAL CHAIN, INVENTOR(s): Takahashi, Toshio; Tanaka, Koji; Shibayama, Katsutoshi; Ikeda, Masaaki (JP), ASSIGNEE(s): Tsubakimoto Chain Co (JP), PATENT NO.: 5,954,190 (19990921), FILED: (19960610)

PROCESSES FOR INTEGRATING A CONTINUOUS SORPTION COOLING PROCESS WITH AN EXTERNAL PROCESS, INVENTOR(s): Tagamolila, Constante P.; Dunne, Stephen R. (US), ASSIGNEE(s): UOP LLC (US), PATENT NO.: 5,953,927 (19990921), FILED: (19980611)

METHOD AND APPARATUS FOR HEATING A CATALYTIC CONVERTER TO REDUCE EMISSIONS, INVENTOR(s): Appleby, Anthony John (US), PATENT NO.: 5,953,908 (19990921), FILED: (19971008)

METHOD FOR DRYING A COATED SUBSTRATE, INVENTOR(s): Rosynsky, Victor, Ewing; Takacs, Paul J. (US), ASSIGNEE(s): Engelhard Corporation (US), PATENT NO.: 5,953,832 (19990921), FILED: (19980428)

ION MOBILITY SPECTROMETERS, INVENTOR(s): Taylor, Stephen J.; Turner, Robert B. (GB), ASSIGNEE(s): Graseby Dynamics Limited (GB), PATENT NO.: 5,952,652 (19990914), FILED: (19980220)

METHOD OF LOADING HYDROGEN HALIDE ONTO AN ADSORBENT TO ENABLE REMOVAL OF LEAD IMPURITIES FROM LIQUID HYDROCARBONS, INVENTOR(s): Ou, John Di-Yi; Rosenfeld, Daniel David (US), ASSIGNEE(s): Exxon Chemical Patents, Inc (US), PATENT NO.: 5,952,541 (19990914), FILED: (19960809)

PROCESS FOR PREPARING HYDROCARBONS, INVENTOR(s): Lee, Kyu Wan; Choi, Myoung Jae; Jun, Ki Won; Choi, Pyoung Ho; Lee, Soo Jae (KR), ASSIGNEE(s): Korea Research Institute of Chemical Technology (KR), PATENT NO.: 5,952,540 (19990914), FILED: (19980126)

USE OF SHORT CONTACT TIME IN OXYGENATE CONVERSION, INVENTOR(s): Vaughn, Stephen Neil; Lumgair, David R.; Sun, Hsiang-ning N.(US), ASSIGNEE(s): Exxon Chemical Patents Inc (US), PATENT NO.: 5,952,538 (19990914), FILED: (19970623)

AROMATICS AND TOLUENE/TRIMETHYLBENZENE GAS PHASE TRANSALKYLATION PROCESSES, INVENTOR(s): Nacamuli, Gerald J.; Vogel, Roger F.; Zones, Stacey I. (US), ASSIGNEE(s): Chevron Chemical Co LLC (US), PATENT NO.: 5,952,536 (19990914), FILED: (19980402)

SELECTIVE CATALYTIC CONVERSION OF A C9 AROMATIC FEEDSTOCK CONTAINING SUBSTANTIAL AMOUNTS OF ETHYL SUBSTITUTED AROMATIC COMPONENTS TO A PRODUCT RICH IN TOLUENE AND/OR XYLENES, INVENTOR(s): King, David L. (US), Derouane, Eric G. (GB), Masuda, Toshihiko (JP), Nishikawa, Shinji (JP), Fujii, Hiroshi (US), Adachi, Masaaki (US), ASSIGNEE(s): Catalytica Inc (US), PATENT NO.: 5,952,535 (19990914), FILED: (19960918)

MANUFACTURING OF 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE, INVENTOR(s): Vahteristo, Kari (FI), Halme, Erkki (FI), Koskimies, Salme (FI), Csicsery, Sigmund M. (US), Laatikainen, Markku (FI), Niemi, Vesa (FI), ASSIGNEE(s): Optatech Oy (FI), PATENT NO.: 5,952,534 (19990914), FILED: (19980320)

HYDROXYLATION OF AROMATICS USING MOLECULAR OXYGEN AS THE TERMINAL OXIDANT WITHOUT COREDUCTANT, INVENTOR(s): Durante, Vincent A.; Wijesekera, Tilak P.; Karmakar, Swati (US), ASSIGNEE(s): Sunoco, Inc (US), PATENT NO.: 5,952,532 (19990914), FILED: (19970731)

PROCESS FOR PRODUCING POLYHYDROXYCARBOXYLIC ACID, INVENTOR(s): Yanagisawa, Norio; Murayama, Toshikazu; Yokomori, Yorozu; Kimura, Yoshiharu; Tsuzaki, Nobuko (JP), ASSIGNEE(s): Kyowa Hakko Kogyo Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,952,455 (19990914), FILED: (19971010)

WATER-SOLUBLE POLYMER, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND DETERGENT COMPOSITION CONTAINING THE WATER-SOLUBLE POLYMER, INVENTOR(s): Yamaguchi, Shigeru; Maeda, Yoshihiro; Nishibayashi, Hideyuki (JP), ASSIGNEE(s): Nippon Shokubai Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,952,432 (19990914), FILED: (19960924)

SYNTHESIS OF PRECERAMIC POLYMER-STABILIZED METAL COLLOIDS AND THEIR CONVERSION TO MICROPOROUS CERAMICS, INVENTOR(s): Bradley, John Stewart (DE), Hill, Ernestine Williams (US), Dismukes, John P. (US), Tindall, Paul James (US), ASSIGNEE(s): Exxon Research and Engineering Co (US), PATENT NO.: 5,952,421 (19990914), FILED: (19951227)

FLAMEPROOF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS, INVENTOR(s): Lee, Kyu-cheol; Yang, Sam-joo; Jang, Bok-nam (KR), ASSIGNEE(s): Cheil Industries, Inc (KR), PATENT NO.: 5,952,408 (19990914), FILED: (19980209)

CONCENTRATED AQUEOUS SURFACTANT COMPOSITIONS, INVENTOR(s): Hawkins, John (GB), ASSIGNEE(s): Albright & Wilson Limited (GB), PATENT NO.: 5,952,285 (19990914), FILED: (19970530)

FABRIC TREATMENT COMPOSITIONS, INVENTOR(s): Finch, Timothy David; Sahota, Jagshinder Kaur (GB), ASSIGNEE(s): Lever Brothers Company, Division of Conopco, Inc (US), PATENT NO.: 5,952,284 (19990914), FILED: (19980109)

AGGLOMERATED CLAY CARRIER WITH AN ANTIBACTERIAL AGENT FOR LAUNDRY APPLICATIONS, INVENTOR(s): Taha, Riad Ahmed; Getty, Patrick J. (US), ASSIGNEE(s): Colgate-Palmolive Co (US), PATENT NO.: 5,952,280 (19990914), FILED: (19970825)

PROCESS FOR MAKING AN ACID-BASE LEACHED ZEOLITE CATALYST, INVENTOR(s): Drake, Charles A.; Wu, An-hsiang (US), ASSIGNEE(s): Phillips Petroleum Company (US), PATENT NO.: 5,952,259 (19990914), FILED: (19980625)

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PYRIDINE USING ZEOLITE CATALYSTS, INVENTOR(s): Saitoh, Morihito; Tanaka, Yasutaka (JP), ASSIGNEE(s): Daicel Chemical Industries, Ltd (JP), PATENT NO.: 5,952,258 (19990914), FILED: (19960429)

MTW ZEOLITE FOR CRACKING FEEDSTOCK INTO OLEFINS AND ISOPARAFFINS, INVENTOR(s): Tejada, Jorge; Lujano, Juan; Romero, Yilda (VE), ASSIGNEE(s): Intevep, S A (VE), PATENT NO.: 5,952,257 (19990914), FILED: (19980407)

INK JET RECORDING MATERIAL, INVENTOR(s): Sugiyama, Naonobu; Ohshima, Kazuaki; Totani, Kazuo; Okayasu, Toshiki (JP), ASSIGNEE(s): Oji Paper Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,952,104 (19990914), FILED: (19971114)

FIBROUS STRUCTURES WITH LABILE ACTIVE SUBSTANCE, INVENTOR(s): Groeger, H. Gunter; Malone, Jason R. (US), ASSIGNEE(s): AQF Technologies LLC (US), PATENT NO.: 5,952,092 (19990914), FILED: (19970130)

PHOSPHOROUS CONTAINING ZEOLITE HAVING MFI TYPE STRUCTURE, INVENTOR(s): He, Mingyuan; Yang, Xiaoming; Shu, Xingtian; Luo, Jing (CN), ASSIGNEE(s): China Petrochemical Corporation; Research Institute of Petroleum Processing (CN), PATENT NO.: 5,951,963 (19990914), FILED: (19980324)

METHOD FOR THE CONTINUOUS DESTRUCTION OF OZONE, INVENTOR(s): Simpson, Dale R. (US), ASSIGNEE(s): Competitive Technologies of PA, Inc (US), PATENT NO.: 5,951,957 (19990914), FILED: (19971210)

CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS, INVENTOR(s): Muraki, Hideaki; Saiki, Motohisa; Adachi, Mariko; Matsumoto, Shinichi; Kanazawa, Takaaki; Katoh, Kenji; Iguchi, Satoshi; Kihara, Tetsuro; Tateishi, Syuji; Kasahara, Koichi (JP), ASSIGNEE(s): Cataler Industrial Co Ltd.; Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho; Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha (JP), PATENT NO.: 5,951,956 (19990914), FILED: (19950217)

METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATING LIQUID-LIQUID MIXTURES, INVENTOR(s): Gannon, Raymond Peter (AU), ASSIGNEE(s): The University of Queensland (AU), PATENT NO.: 5,951,871 (19990914), FILED: (19970109)

PROCESS FOR FLUID CATALYTIC CRACKING OF HEAVY FRACTION OIL, INVENTOR(s): Ino, Takashi; Ikeda, Satoru (JP), ASSIGNEE(s): Nippon Oil Co Ltd (JP), PATENT NO.: 5,951,850 (19990914), FILED: (19970528)

PROCESS FOR HIGHLY SHAPE SELECTIVE DEWAXING WHICH RETARDS CATALYST AGING, INVENTOR(s): Baker, Jr. Charles L.; Dougherty, Richard C.(US), ASSIGNEE(s): Mobil Oil Corporation (US), PATENT NO.: 5,951,848 (19990914), FILED: (19971029)

CATALYTIC DEHAZING OF LUBRICATING BASE OILS, INVENTOR(s): Grandvallet, Pierre; Huve, Laurent Georges (FR), ASSIGNEE(s): Shell Oil Company (US), PATENT NO.: 5,951,847 (19990914), FILED: (19961031)

MULTICOMPONENT DEPTH ODOR CONTROL FILTER AND METHOD OF MANUFACTURE, INVENTOR(s): Rohrbach, Ronald P.; Jones, Gordon W.; Unger, Peter D.; Bause, Daniel E.; Xue, Lixin; Dondero, Russell A. (US), ASSIGNEE(s): AlliedSignal Inc (US), PATENT NO.: 5,951,744 (19990914), FILED: (19971104)

ABSORBENT ARTICLE COMPRISING TOUCH-SENSITIVE FRAGRANCE MEMBERS, INVENTOR(s): Cummings, Theodore P.; Hasse, Margaret H. (US), ASSIGNEE(s): The Procter & Gamble Company (US), PATENT NO.: 5,951,534 (19990914), FILED: (19970514)

WASHING AND CLEANING DEVICE, INVENTOR(s): Meyer, Dieter; Braun, Hans-Peter (DE), PATENT NO.: 5,950,458 (19990914), FILED: (19980402)

ICE FOR PRESERVING THE FRESHNESS OF FOODSTUFF, INVENTOR(s): Kaizuka, Takayoshi (JP), ASSIGNEE(s): Daisho Sangyo Kabushiki-Kaisha (JP), PATENT NO.: 5,950,435 (19990914), FILED: (19980403)

IN-LINE EXHAUST SYSTEM FOR A TRANSVERSE MOUNTED V-ENGINE, INVENTOR(s): Hampton, Leslie E. (US), ASSIGNEE(s): Corning Incorporated (US), PATENT NO.: 5,950,423 (19990914), FILED: (19980618)

TUNGSTEN-MODIFIED PLATINUM NOX TRAPS FOR AUTOMOTIVE EMISSION REDUCTION, INVENTOR(s): Chattha, Mohinder S.; Kudla, Robert J.; Montreuil, Clifford Norman (US), ASSIGNEE(s): Ford Global Technologies, Inc (US), PATENT NO.: 5,950,421 (19990914), FILED: (19971218)

METHOD OF AND SYSTEM FOR PURIFYING EXHAUST GAS FOR ENGINES, INVENTOR(s): Nishimura, Hirofumi; Nakazumi, Tadataka; Umehara, Ken; Morimasa, Takanobu; Misumi, Masanori (JP), ASSIGNEE(s): Mazda Motor Corporation (US), PATENT NO.: 5,950,419 (19990914), FILED: (19951226)

INK JET RECORDING SHEET, INVENTOR(s): Ogawa, Susumu; Senoh, Hideaki; Idei, Kouji (JP), ASSIGNEE(s): Mitsubishi Paper Mills Limited (JP), PATENT NO.: RE36,303 (19990914), FILED: (19970606)

GAS SENSOR, METHOD OF MEASURING GAS COMPONENT BY UTILIZING GAS SENSOR, AND METHOD OF DIAGNOSING MALFUNCTION OF EXHAUST GAS PURIFYING APPARATUS, INVENTOR(s): Takahashi, Tomonori (JP), ASSIGNEE(s): NGK Insulators, Ltd (JP), PATENT NO.: 5,948,966 (19990907), FILED: (19971208)

PROCESS FOR SEPARATING PARA-XYLENE, COMPRISING AN ADSORPTION STEP WITH INJECTION OF WATER AND A CRYSTALLIZATION STEP, INVENTOR(s): Hotier, Gerard; Methivier, Alain; Pucci, Annick (FR), ASSIGNEE(s): Institut Francais du Petrole (FR), PATENT NO.: 5,948,950 (19990907), FILED: (19971218)

PROCESS FOR PRODUCING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE, INVENTOR(s): Takagawa, Makoto; Shigematsu, Ryusuke; Ageishi, Kuniaki; Kedo, Ko (JP), ASSIGNEE(s): Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc (JP), PATENT NO.: 5,948,949 (19990907), FILED: (19961230)

PARAFFIN ISOMERISATION PROCESS USING REACTIVE DISTILLATION, INVENTOR(s): Lebas, Etienne; Jullian, Sophie; Travers, Christine; Capron, Pierre; Joly, Jean-Fran. cedilla.ois; Thery, Michel (FR), ASSIGNEE(s): Institut Francais du Petrole (FR), PATENT NO.: 5,948,948 (19990907), FILED: (19970204)

BIMETALLIC CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS SELECTIVE HYDROGENATION OF DIOLEFINS AND NITRILES AND METHOD OF MAKING SAME, INVENTOR(s): Ramirez de Agudelo, Magdalena; Djauadi, Djamal; Guerra, Julia (VE), ASSIGNEE(s): Intevp, S A (VE), PATENT NO.: 5,948,942 (19990907), FILED: (19970919)

POLYOLEFIN-BASED COMPOSITION AND PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF SHAPED OBJECTS FROM THIS COMPOSITION, INVENTOR(s): Libert, Daniel; Wyart, Alain (BE), ASSIGNEE(s): Solvay (Societe Anonyme) (BE), PATENT NO.: 5,948,846 (19990907), FILED: (19961220)

POLYACETAL RESIN COMPOSITION, INVENTOR(s): Oka, Mikio; Hata, Tadashige (JP), ASSIGNEE(s): Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (JP), PATENT NO.: 5,948,844 (19990907), FILED: (1997121)

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FLAME RETARDING ADDITIVES FOR POLYMER COMPOSITIONS, AND PRODUCTS OBTAINED FROM SAID PROCESS, INVENTOR(s): Cicchetti, Osvaldo; Bevilacqua, Alfonso; Pagliari, Alberto (IT), ASSIGNEE(s): Montell North America Inc (US), PATENT NO.: 5,948,837 (19990907), FILED: (19971210)

DETERGENT COMPOSITION, INVENTOR(s): Hagino, Genjiro; Tagata, Shuji; Kamioka, Sachiko (JP), ASSIGNEE(s): Kao Corporation (JP), PATENT NO.: 5,948,748 (19990907), FILED: (19980603)

SPRAY-DRIED DETERGENT OR A COMPONENT THEREFOR, INVENTOR(s): Schambil, Fred; Linke, Wolfram; Freese, Hubert (DE), ASSIGNEE(s): Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien (US), PATENT NO.: 5,948,747 (19990907), FILED: (19970811)

PROTEOLYTIC ENZYMES, INVENTOR(s): Sjo slashed.holm, Carsten; Nielsen, Bjarne R.o slashed.nfeldt; Dambmann (DK), ASSIGNEE(s): Novo Nordisk A/S (DK), PATENT NO.: 5,948,746 (19990907), FILED: (19980114)

DETERGENT COMPOSITION HAVING IMPROVED CLEANING POWER, INVENTOR(s): Cao, Hoai-Chau; Houben, Marie-Christine; Pagnoul, Patricia; Durbut, Patrick; Broze, Guy; Misselyn, Anne-Marie (BE), ASSIGNEE(s): Colgate-Palmolive Co (US), PATENT NO.: 5,948,745 (19990907), FILED: (19971229)

DETERGENT COMPOSITION CONTAINING COMBINATION OF NONIONIC POLYSACCHARIDE ETHER WITH SYNTHETIC OXYALKYLENE-CONTAINING SOIL RELEASE AGENT, INVENTOR(s): Bailllely, Gerard Marcel; Guedira, Nour-Eddine; Hall, Robin Gibson (GB), PATENT NO.: 5,948,744 (19990907), FILED: (19970529)

ADSORBENT AND/OR CATALYST AND BINDER SYSTEM AND METHOD OF MAKING THEREFOR, INVENTOR(s): Moskovitz, Mark L.; Kepner, Bryan E. (US), ASSIGNEE(s): Project Earth Industries, Inc (US), PATENT NO.: 5,948,726 (19990907), FILED: (19961021)

図書紹介

『人工ゼオライトが地球を救う』

逸見彰男, 坂上越朗 著

ジャパントイムス 刊

1999年6月発行, 175頁

本体 1600円, ISBN4-7890-0966-1

地球環境への懸念が高まっている折, 人目をひく書名の本が発行された。数年前のEMに関する「地球を救う大変革」(比嘉照夫著)が思い出される。逸見博士は, 愛媛大学農学部教授で土壌学研究者として著名である。かねてからアロフェン等の研究を進め, その延長で石炭焚き火力発電所から大量に出る石炭灰からゼオライトを製造し, これを人工ゼオライトと命名した。坂上博士は, 逸見教授に師事する微生物生態学者で, 人工ゼオライトの工業化を共同で推進した。世界初の石炭灰からの人工ゼオライト化実証プラントは, 1992年に新日鉄名古屋製鋼所内に完成した。

ゼオライトが他の鉱物に無い特殊な性質(性能)をもち, そのため環境改善資材の一つとして既に利

用されていることは周知の事実である。この資源ゼオライトには天然ゼオライトと合成ゼオライトの別があるが, 著者らは人工ゼオライトを両者の中間物と位置付け, 石炭灰のみならず都市ゴミ焼却灰, 製鉄スラッジ焼却灰, 上下水道汚泥焼却灰などの廃棄物灰からも製造できることを指摘し, 環境改善に応用することを強調している。性能は天然ゼオライトと合成ゼオライトの間であり, 低価格化も難しいと言う。

このように従来ゴミとして認識されていた灰を人工ゼオライトに転換(リサイクル)し, その吸着特性などを多くの役に立つ機能を活用して, 農業, 水産業, 畜産業, 土木建築, 都市環境整備, 公衆衛生などの分野で新素材や環境改善資材として有効に利用できることを解説している。いわゆるゼロエミッションを実現し, 地球を救おうというのである。

内容は,

第1部: 人工ゼオライトとは何か?

第2部: 地球環境の救世主

第3部: 人工ゼオライトをつくる

から成っている。一般向けに書かれていて, 図表・写真などが多く, 文章・内容ともに分かりやすい。特に世間では知名度の低いゼオライトの特性を平易に説明しているので, ゼオライトの啓蒙書としても貴重である。広く一読をお薦めしたい。

(秋田大学名誉教授 本多朔郎)

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成11年10月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成工業(株) | 25. 東洋シーシーアイ(株) |
| 2. 出光興産(株) | 26. (株) 豊田中央研究所 |
| 3. イハラケミカル(株) 研究所 | 27. 日揮(株) |
| 4. エヌ・イー・ケムキャット(株) | 28. 日東化学工業(株) |
| 5. 鹿島建設(株) 技術研究所 | 29. 日本化学工業(株) |
| 6. 川崎製鉄(株) 技術研究所 | 30. 日本ケッチェン(株) |
| 7. (株) クボタ | 31. 日本鋼管(株) |
| 8. (株) コスモ総合研究所 | 32. 日本酸素(株) |
| 9. 昭和シェル石油(株) | 33. 日本石油(株) |
| 10. 触媒化成工業(株) | 34. 日本ビルダー(株) |
| 11. (株) ジャパン・エナジー | 35. 日本ベル(株) |
| 12. 新東北化学工業(株) | 36. 日本モービルカタリスト(株) |
| 13. 住友化学工業(株) | 37. 富士石油(株) |
| 14. 住友金属鉱山(株) 中央研究所 | 38. 北陸電力(株) |
| 15. 大同ほくさん(株) | 39. 丸善石油化学(株) |
| 16. 武田薬品工業(株) 生活環境事業部 | 40. 水澤化学工業(株) |
| 17. 千代田化工建設(株) | 41. 三井化学(株) |
| 18. 帝人(株) | 42. 三菱化学(株) |
| 19. 東京ガス(株) | 43. 三菱重工業(株) 長崎研究所 |
| 20. 東ソー(株) 東京研究センター | 44. ヤマホ工業(株) |
| 21. 東ソー(株) ファインケミカル事業部 | 45. ユニオン昭和(株) |
| 22. 東燃(株) | 46. ユニチカ(株) |
| 23. 東燃化学(株) | 47. ライオン(株) |
| 24. 東北電力(株) 応用技術研究所 | |

編集後記

1900年代最後のゼオライトニュースレターをお届けいたします。お役に立つことを願っております。

トルコ、台湾と大地震が起き多数の犠牲者が出ております、ご冥福をお祈りします。恐怖の大王の仕業とは思いますが、なにが起こっても不思議ではないようです。企業・業種間でも然りです。このような中でゼオライト研究者や学会は、出来ることを一つずつ着実にものにしていくことが巡り巡って人間社会のためになると思います。両地では大小・新古とはあまり関係なく多くの建造物が崩壊しましたが、一部では手抜き工事のせいだと言われています。合成ゼオライト結晶も人間が作っている構築物です。耐震性（結晶性・活性維持）の限界はどこまで改善できるのでしょうか、大いなる期待をして2000年を迎えましょう。

(K. K.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

中田真一 (秋田大工学資源)

Editors-in-Chief

Shinichi Nakata (*Akita University, Akita*)

幹事

山崎淳司 (早大理工)

Managing Editor

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

相本康次郎 (ジャパンエナジー)

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

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*)

川勝 健 (触媒化成工業)

Ken Kawakatsu (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kitakyushu*)

里川重夫 (東京ガス)

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

宍戸哲也 (広島大工)

Tetsuya Shishido (*Hiroshima University, Hiroshima*)

杉本道雄 (出光興産)

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

鈴木邦夫 (工技院物質研)

Kunio Suzuki (*Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba*)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (*N. E. CHEMCAT Corp., Tokyo*)

野末泰夫 (東北大学院理)

Yasuo Nozue (*Tohoku University, Sendai*)

馬場俊秀 (東工大大学院理工)

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

日比卓男 (住友化学工業)

Takuo Hibi (*Sumitomo Chemical Co. Ltd., 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.16, No.4 平成11年12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

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439