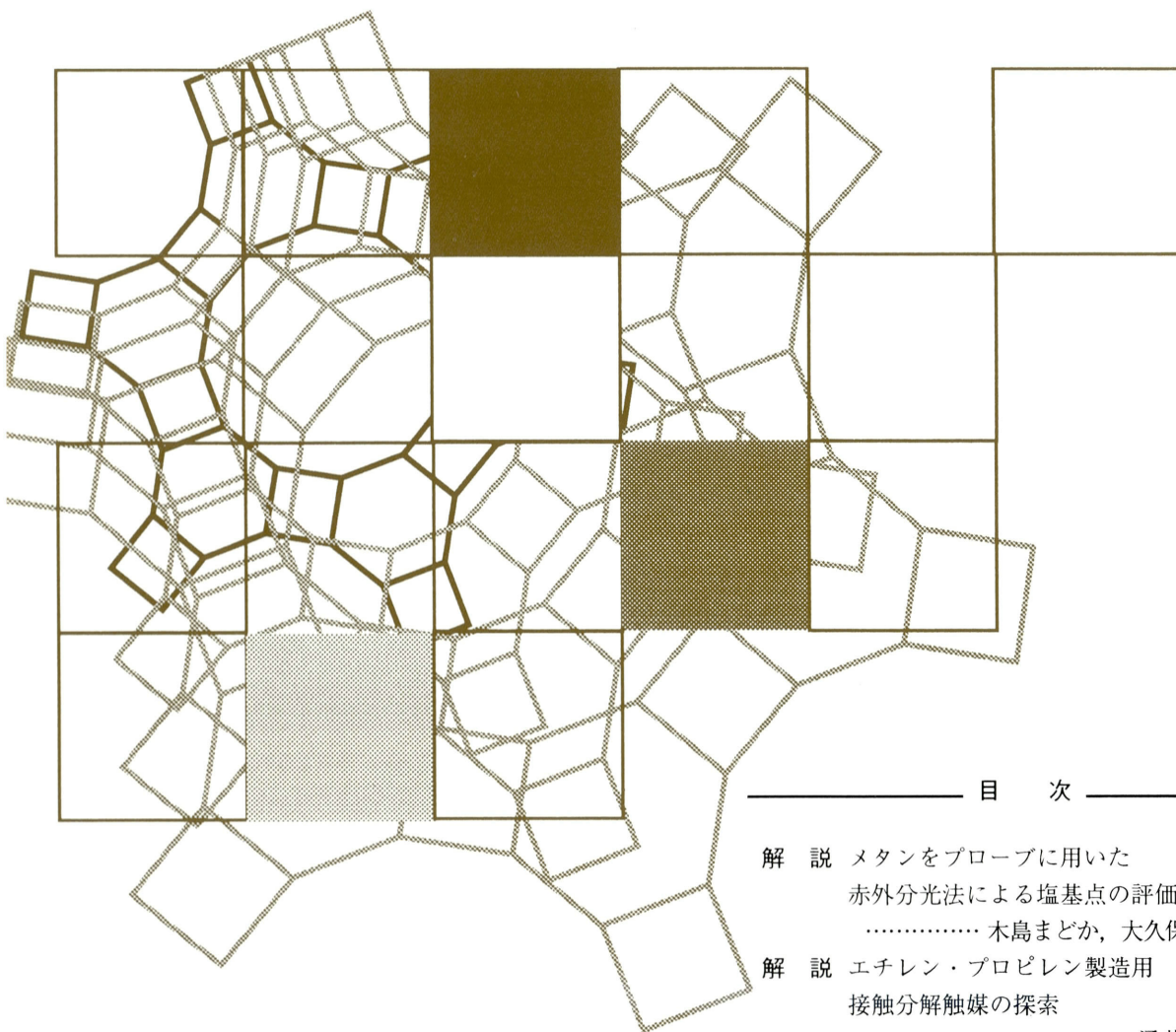


ゼオライト学会20周年
Vol.20
No.2
2003

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS



目 次

- 解 説 メタンをプローブに用いた
赤外分光法による塩基点の評価
…………… 木島まどか, 大久保達也 … 41
- 解 説 エチレン・プロピレン製造用
接触分解触媒の探索
…………… 涌井顕一 … 47
- 解 説 天然ゼオライト岩における
水質浄化能の比較
…………… 岡本真琴, 佐藤雄星, 坂本栄治 … 55
- 解 説 ゼオライトを利用した
カーボンナノチューブの合成
…………… 吉川正人, 篠原久典 … 66

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

20周年特別写真展 (73)
お知らせ (74) 法人会員名簿 (87)



10 μm

高松産モルデン沸石 (Mordenite) $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
(提供：九州国際大学 地学 岡本真琴)

(説明はp.75)

《 解 説 》

メタンをプローブに用いた赤外分光法による塩基点の評価

木島まどか, 大久保達也

東京大学大学院工学系研究科

固体表面や細孔性材料の細孔内における活性点の評価は、触媒や吸着材料としての利用を考える上で重要であるが、塩基点の評価手法はまだ確立されているとはいえない。プローブ分子を用いた赤外分光法による固体表面の評価は、このような目的に対して有効である。メタンは塩基点のプローブとして有望であるが、塩基点だけでなくゼオライトのカチオンサイトなど、強い静電場を有するサイトとも相互作用する。しかし静電場サイトに選択的に吸着するCOとの2成分吸着を行うと、メタンの静電場サイトへの吸着を同定することができる。本解説では、プローブ分子に必要とされる条件、メタンおよびCOのスペクトルの解釈について概説した後、メタンとCOの2成分吸着を用いてチタノシリケートETS-10のNaおよびCsイオン交換体について塩基点評価を行った結果を紹介する。

1. 塩基点のプローブとしてのメタン

固体表面や細孔性材料の細孔内における活性点の評価は、触媒や吸着材料としての利用を考える上で重要である。現段階では、酸点の評価方法はほぼ確立されているが、塩基点に関してはまだ十分とはいえない。プローブ分子を用いた赤外分光法による固体表面の評価は、このような目的に対して有効である。この手法は、ある静電場内に置かれた分子の特性振動数が静電場の影響で変化するvibrational Stark effect¹⁾や、化学吸着による電荷移動に伴い分子の特性振動数が変化することを利用して、材料表面や細孔内の静電場強度や化学吸着サイトの強さやその量を知る、というものである。

赤外分光法におけるプローブ分子に必要とされる条件は、Knözingerの総説^{2,3)}に詳しい。ここでは簡単に紹介する。

- ① 材料との相互作用によりプローブ分子のスペクトルが変化したとき、その相互作用の種類を特定できる。
- ② プローブ分子が酸、塩基どちらかに選択的に

吸着する。

- ③ 相互作用の強さの指標となる量(振動数変化の大きさなど)が測定できる。
- ④ 分子吸光係数が測定に十分なだけ大きい。
- ⑤ 分子吸光係数が計算できることが望ましい。
- ⑥ 相互作用の強さの指標となる量が十分に大きく、強度の異なるサイトを識別できる。
- ⑦ 分子サイズが小さく、狭い細孔などにアクセスできる。
- ⑧ 反応性が低い。

ただし、これらの条件は理想的なものであり、これら全てを満たすプローブ分子があるわけではない。現在、これらの条件のうちいくつかを満たす塩基点評価のプローブ分子として、CH酸であるクロロホルム、アセチレン、メタン、NH酸であるピロールなどが検討されており、Lavalley⁴⁾、Knözinger^{2,3)}が総説にまとめている。この中でメタンは、他のプローブ分子に比べて、分子径が小さい、反応性が低い、構造が単純でスペクトルがわかりやすい、などの利点を持っており、塩基点のプローブとして有望である。しかし材料との相互作用が小さいため、十分な吸着量を得るためには冷却が必要であり、特殊なセルを必要とする。

メタンは上の条件のほとんどを満たすが、②に関して、塩基点だけでなくゼオライトのカチオンサイ

トなど、強い静電場を有するサイト（時としてルイス酸として働く）とも相互作用するため、スペクトルの解釈に注意を要する。これはメタンに限ったことではなく、例えばクロロホルム^{5,6)}やアセチレン³⁾においてもこの問題が指摘されている。しかしメタンの場合、静電場を有するサイトに選択的に吸着するCOとの2成分吸着を行うことによって、静電場サイトへの吸着を識別することができ、実際にCeO₇, MgO^{8,9)}、やゼオライトY¹⁰⁾について、2成分吸着が用いられている。COは分散力の指標である ϵ_L が91.7 K¹¹⁾であり、メタンの148.6 K¹¹⁾に比べて小さいが、双極子をもつため十分に強い静電場を有するサイトにはメタンより強く吸着する。つまり、あらかじめメタンを吸着させておいた後にCOを導入した時、メタンとCOの交換が進むようであれば、それは強い静電場を有するサイトへの吸着に起因するピークであるということが出来る。また、COはメタンと同程度の分子サイズを持つ（ σ_L はCOで0.3690 nm¹¹⁾、メタンで0.3758 nm¹¹⁾）ため、立体的な問題も最小限にとどめられる。このように、適切な大きさの分散力を持つ極性分子COが存在することから、メタンおよびメタンとCOの2成分吸着の利用は、塩基点評価に適している。

2. スペクトルの解釈

2.1 吸着メタン

メタンは四つの特性振動を持つ。このうち、全対称伸縮振動 ν_1 と縮重変角振動 ν_2 は赤外不活性、三重縮重伸縮振動 ν_3 と三重縮重変角振動 ν_4 は赤外活性である。しかし、吸着により分極が起きると、本来赤外不活性な振動によっても双極子モーメント変化が起き、赤外活性になる。特に ν_1 は赤外活性になったときの吸収係数変化が ν_2 より大きく、吸着種のスペクトルが比較的に見やすい。

メタンの分極によって全対称伸縮振動の特性振動数 ν_1 も変化し、相互作用のない分子に対する振動数シフトの大きさ $|\Delta\nu_1|$ は相互作用の大きさに対応する。これまで種々のゼオライトについてメタンの吸着状態が赤外分光によって調べられている（例えばZSM-5¹²⁾、L¹³⁾）が、これらはカチオンのサイズが小さい方、つまり局所電場が強い方が $|\Delta\nu_1|$ が大きくなっており、カチオンサイトとの静電的な相互作用と考えられている。このような場合には、密度汎

関数法を用いた検討¹⁴⁾などにより、 $|\Delta\nu_1|$ が電場強度 E の2乗に比例することが示されている。 $|\Delta\nu_1|$ と E の量的関係を求める方法はいくつか提案されている（例えばDuranら¹⁵⁾）が、まだ十分に確立されているとは言えない。塩基点におけるメタンの吸着についての実験的検討は、上に述べたように塩基性酸化物CeO、MgOおよびゼオライトYについて報告があるのみである。計算による検討例も限られている¹⁶⁾。

2.2 吸着CO

COの伸縮振動の回転基底準位間の遷移（Q枝）は本来禁制であるが、吸着すると禁制が解け、吸収が現れる。COはゼオライトのカチオンと強く相互作用し、実験^{3,17,18)}および計算¹⁸⁻²⁰⁾による検討によって、COとカチオンの相互作用はほとんど静電場とCOの双極子との静電相互作用で説明できることが示されている。これらによると、相互作用のない分子に対する振動数シフト $|\Delta\nu|$ は電場強度 E に比例する。 $|\Delta\nu|$ と E の関係は、メタンと同様いくつかの計算方法で求められている（例えばPacchioniら²⁰⁾）。

3. 適用例：チタノシリケートETS-10の塩基点評価

結晶性のマイクロポーラス材料であるETS-10の塩基点評価を行った例を紹介する。ETS-10は近年合成された²¹⁾チタノシリケートであるが、Philippouら²²⁾によって、非常に強い塩基性を示すことがイソプロパノールの転化反応を用いて明らかにされている。著者らはETS-10のNaおよびCsイオン交換体それぞれについて、メタンとCOの吸着を行い赤外分光法により塩基点の強度を評価した。

3.1 実験

材料は、Dasら²³⁾の方法によりETS-10とETS-4の混合物を得、これを種結晶としてKrishnaら²⁴⁾の方法により(Na, K)-ETS-10を合成した。これを塩化物を用いてイオン交換し、NaおよびCsイオン交換体を得た。XRDにより(Na, K)-ETS-10が合成され、イオン交換によっても構造が壊れないことを確認した。また液体窒素温度におけるアルゴン吸着測定から、得られた材料がマイクロ孔を有することを確認した。細孔容量はNa体、Cs体それぞれ0.085 cm³/g、0.056 cm³/gであった。

赤外分光測定は、錠剤成型器を用いて試料を厚さ

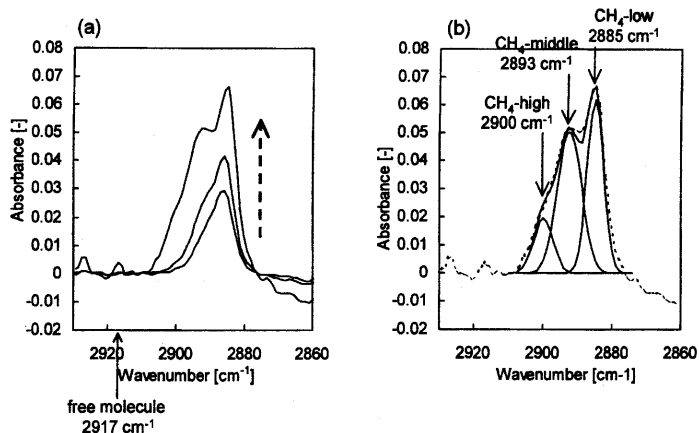


図1 (a) Infrared spectra of methane ν_1 on Na-ETS-10. The dotted arrow indicates the increase of equilibrium gas phase pressure. (b) After deconvolution of the highest spectrum of (a).

表1 The frequencies ν_1 and the shift widths $\Delta\nu_1$ of methane adsorbed on ETS-10, and the strengths of the electric fields E estimated with the $\Delta\nu_1$ values.

		ν_1 [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_1$ [cm ⁻¹]	E [V/nm]*
Na-ETS-10	CH ₄ -high	2900	-17	-
	CH ₄ -middle	2893	-24	9.0
	CH ₄ -low	2885	-32	10.1
Cs-ETS-10		2893	-24	-

* Estimated according to Ref.15.

100 μm の自立ウェハに成型し、透過法によって行った。セルはSpecac社製のものを用了。まず真空下523 Kで3時間、脱水を行った。これを真空引きしながら自然放冷したのち液体窒素でさらに冷却し、試料近傍のヒーターを用いて測定温度である113 Kに制御し測定を行った。測定はNicolet社製のMagna-IR 560を用い、分解能2 cm⁻¹、積算回数50回で行った。

3.2 Na-ETS-10の評価

図1(a)にNa-ETS-10にメタンを導入していったときの全対称伸縮振動 ν_1 のスペクトル変化を示す。各スペクトルは、ガスを一定量導入した後、平衡に達してから測定したものであり、図中の矢印は気相圧の増加を示している。図1(b)に、ガウス分布を仮定してピーク分離をした結果を示す。ピーク分離の結果から、三つの吸収帯があることがわかる。これら

の吸収帯の振動数および相互作用のない分子（特性振動数2917 cm⁻¹ 25)）に対する振動数シフト $\Delta\nu_1$ を表1にまとめた。図1(a)で、低圧において低波数側(CH₄-low)のピークが先に増加することから、このピークに対応する吸着サイトにおいて、メタンと材料との相互作用が他の吸着サイトより大きいことがわかる。これはCH₄-lowの $|\Delta\nu_1|$ が大きいことに対応している。

メタンを吸着させた状態からCOを導入したときの、メタンの ν_1 のスペクトル変化を図2(a)に、COのスペクトル変化を図2(b)に示す。また、これをピーク分離したときの、それぞれのピークの強度変化を図3(a)に示す。これらから、COの導入によりメタンの低波数側の二つのピーク(CH₄-lowとCH₄-middle)が減少したことがわかる。よって、これらのサイトは静電場を有するカチオンサイトと考えられる。(厳密には、カチオンだけでなく骨格の酸素原子とも相互作用している可能性も考える必要があるが、それについては省略する。)高波数側にあるもうひとつのピーク(CH₄-high)はCOの導入による影響がなく、静電場のほとんどないサイトである。このようなサイトとして、骨格の酸素原子が塩基点として働き、メタンが酸となって酸-塩基相互作用していることが考えられる。

図3(b)には、COの低波数側のピーク(CO-low)の強度に対する、メタンの低波数側の二つのピーク(CH₄-lowとCH₄-middle)の強度減少量を示した。これら二つのピークの強度減少量はCO-lowの強度

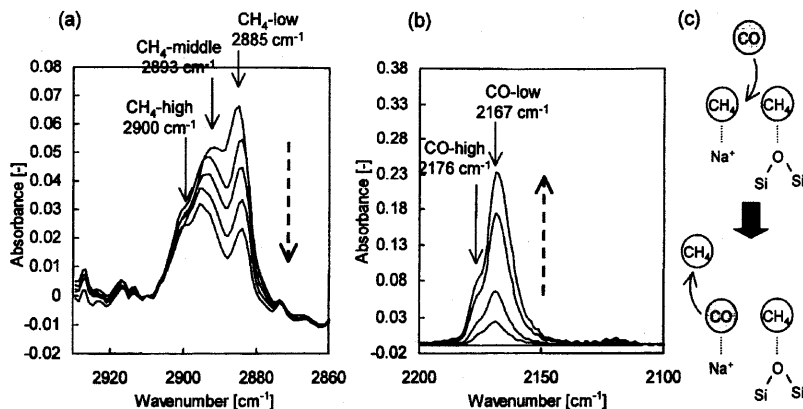


図2 Spectral changes of (a) methane ν_1 and (b) carbon monoxide along with the subsequent adsorption of carbon monoxide to methane on Na-ETS-10. The dotted arrows indicate the increase of equilibrium gas phase pressure of carbon monoxide. (c) Image of the replacement of methane by carbon monoxide on cationic sites.

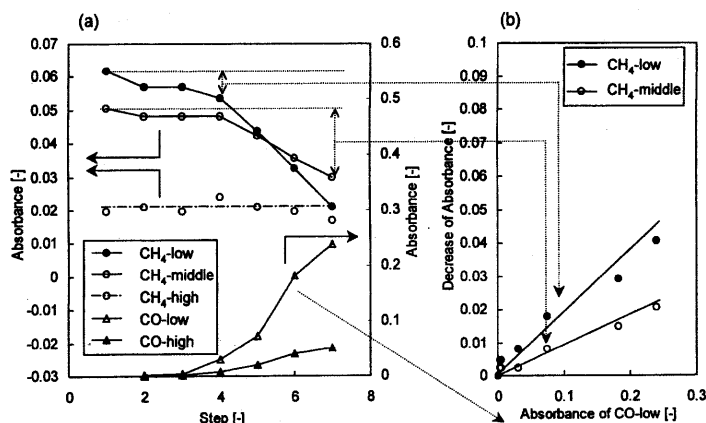


図3 (a) Variations of the absorption intensity of methane and carbon monoxide along with the increase of equilibrium gas phase pressure of carbon monoxide. A larger step corresponds to a higher equilibrium pressure. (b) Dependence of the decrease of CH₄-middle and CH₄-low by the introduction of carbon monoxide on the intensity of CO-low.

増加と比例している。また、図3(a)からわかるように、CO-lowとCO-highの吸収強度もほぼ比例関係にある。これらのことから、メタンの低波数側の二つのピークに対応するサイトに吸着したメタン分子が、COの二つのピークに対応するサイトに吸着したCO分子によって置換されたことが言える(図2(c))。ここでは、それぞれのサイトの対応関係までは明確にみられなかった。

3.3 Cs-ETS-10の評価

図4に、Cs-ETS-10におけるメタンの ν_1 のスペクトルを示す。Cs-ETS-10におけるメタンの吸着では、

Na-ETS-10と異なり、ピークはひとつしか見られなかった。一方、COのスペクトルは、気相とほぼ同じ位置にピークが見られ、Cs-ETS-10の細孔内の静電場はNa-ETS-10と異なり非常に弱いということがわかった(表2)。それに対して図4からわかるように、メタンの ν_1 はNa-ETS-10と同程度の $|\Delta\nu_1|$ を示している。このことから、Cs-ETS-10におけるメタンの分極は静電場以外の相互作用によるものと考えられる。このようなサイトとして、骨格の酸素原子が塩基点として働いていることが考えられる。

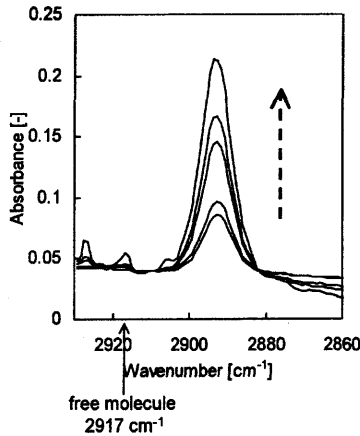


図4 Infrared spectra of methane ν_1 on Cs-ETS-10. The dotted arrow indicates the increase of equilibrium gas phase pressure.

表2 The frequencies ν and the shift widths $\Delta\nu$ of carbon monoxide adsorbed on ETS-10, and the strengths of the electric fields E estimated with the $\Delta\nu$ values.

		ν_1 [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_1$ [cm ⁻¹]	E [V/nm]*
Na-ETS-10	CO-high	2176	24	3.9
	CO-low	2167	17	2.7
Cs-ETS-10		2145	2	0.32

* Estimated according to Ref.20.

3.4 他の固体塩基との塩基強度の比較

既往の研究で報告されている、塩基点への吸着に帰属される吸収帯のピーク位置と、ここで紹介した ETS-10 におけるピーク位置の関係を図5に示した (Na-ETS-10 の点線〈2893, 2884 cm⁻¹〉は、カチオンサイトへの吸着であるが、塩基点とも相互作用している可能性が残っている)。ETS-10 の塩基点におけるメタンの分極は、MgO (2900, 2890 cm⁻¹) やゼオライト Y (Cs 体 2889 cm⁻¹, Na 体 2900 cm⁻¹) と同程度であり、ETS-10 がこれらと同程度の強度の塩基性を有することが示された。Phillippou らによって報告されているイソプロパノールの転化反応では、アセトンの選択性が高いことから、Cs-ETS-10 の方が (Na, K)-ETS-10 より塩基性が強いとしている。このことは Na 体の 2900 cm⁻¹ と Cs 体

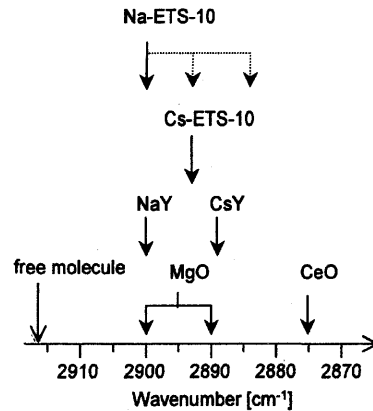


図5 Frequencies of absorption bands of methane ν_1 which are assigned to methane molecules adsorbed on basic sites, on ETS-10, CeO₇, MgO⁸ zeolite Y¹⁰. The dotted arrows of Na-ETS-10 indicate the bands which have some possibilities of the basic sites.

の 2893 cm⁻¹ の違いに依ると考えることもできるが、今回の結果で Na 体において強い静電場の存在が確認できた (表2) ことから、(Na, K)-ETS-10 で強い静電場を持つカチオンサイトがルイス酸触媒として働き、プロペンの生成量が大きくなったためにアセトン選択率が下がっている可能性も考えられる。

4. 今後の展望

メタンをプローブとした赤外分光法による塩基点評価は、低温用の測定系さえ整えば、測定時間も短く簡便な方法である。つまり、現状の問題は測定系を整えることの困難さにあるように思う。著者らが用いたセルは市販のものであるが、前処理温度を 523 K までしか上げられないなど、改善すべき点があった。

固体塩基の種類が少ないことも、このような研究があまり多くなされていない理由の一つと考えられる。近年、ETS-10 の他にも新しいタイプの比表面積の大きい固体塩基が報告²⁶⁾されている。新規材料の開発とともに塩基点の評価手法確立の必要性も高まるであろう。

文 献

- 1) D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3179 (1993).
- 2) H. Knözinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; G. Ertl, H. Knözinger, and J. Ed. Weitkamp, Wiley-

- VCH: Weinheim, Vol.2, p.707 (1997).
- 3) H. Knözinger and S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1997).
 - 4) J. C. Lavalley, *Catalysis Today*, **27**, 377 (1996).
 - 5) E. Bosch, S. Huber, J. Weitkamp, and H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 579 (1999).
 - 6) M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, and F. Rey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4529 (1999).
 - 7) C. Li and Q. Xin, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1992 (1992).
 - 8) C. Li, G. Li, and Q. Xin, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1993 (1994).
 - 9) A. M. Ferrari, S. Huber, H. Knözinger, K. M. Neyman, and N. Rösch, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4548 (1998).
 - 10) S. Huber and H. Knözinger, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 111 (1995).
 - 11) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and J. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill (1987).
 - 12) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988).
 - 13) T. Yamazaki, K. Honma, M. Katoh, and S. Ozawa, *Chem. Lett.*, 1101 (1996).
 - 14) A. M. Ferrari, K. M. Neyman, S. Huber, H. Knözinger, and N. Rosch, *Langmuir*, **14**, 5559 (1998).
 - 15) M. Duran, J. L. Andrés, A. Lledós, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.*, **90**, 328 (1989).
 - 16) L. A. M. M. Barbosa, G. M. Zhidomirov, and R. A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3909 (2000).
 - 17) A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, and C. O. Areán, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9577 (1994).
 - 18) P. Ugliengo, E. Garrone, A. M. Ferrari, A. Zecchina, and C. O. Areán, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4839 (1999).
 - 19) A. M. Ferrari, P. Unliengo, and E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4129 (1996).
 - 20) G. Pacchioni, G. Cogliandro, and P. S. Bagus, *Int. J. Quant. Chem.*, **42**, 1115 (1992).
 - 21) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lidin, *Nature*, **367**, 347 (1994).
 - 22) A. Philippou, J. Rocha, and M. W. Anderson, *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999).
 - 23) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, and S. Sivasanker, *Chem. Commun.*, 1105 (1996).
 - 24) R. M. Krishna, A. M. Prakash, V. Kurshev, and L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4119 (1999).
 - 25) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Vol.2 (1986).
 - 26) S. Kaskel and K. Schlichte, *J. Catal.*, **201**, 270 (2001).

Characterization of Basic Sites by Infrared Spectroscopy using Methane as a Probe Molecule

Madoka Kishima and Tatsuya Okubo

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

Characterization of active sites and potential fields on solid surfaces or in pores of porous materials provides useful information toward the application for catalysis or adsorption. Compared with acidic sites, characterization methods for basic sites have not been well established yet. *In situ* infrared spectroscopy using probe molecules is a useful technique for this purpose. Methane is a strong candidate as a probe molecule for basic sites, although it is also sensitive to the electric fields that exist, for example, around the extra-framework cations of zeolites. A competitive adsorption with carbon monoxide partly solves this problem, because this technique makes it possible to identify the methane molecules adsorbed on the sites that have strong electric fields. In this article, some requirements for a probe molecule and the way to interpret spectra are reviewed. Then, the results of an application of this technique to titanosilicate ETS-10 (Na- and Cs-exchanged forms) are briefly introduced.

Keywords: basic site, methane, infrared spectroscopy, carbon monoxide, titanosilicate

《 解 説 》

エチレン・プロピレン製造用接触分解触媒の探索

涌井 顕一

社団法人日本化学工業協会（現所属：出光石油化学株式会社 材料研究所）

飽和炭化水素の接触分解によりオレフィン（エチレン・プロピレン）を得るための固体酸触媒のスクリーニングを行った。固体酸の中ではMFI型のゼオライトで最も高いオレフィン収率が得られた。MFI型ゼオライトを種々の金属で修飾し、オレフィン収率の向上を検討したところ、第四周期遷移金属（Fe, Co, Zn等）で修飾した場合は脱水素による芳香族化が促進され、オレフィン収率を向上させることはできなかった。アルカリ土類金属で修飾した場合は転化率がやや低下するものの、オレフィン選択率を向上させることができた。また希土類で修飾したMFIでは、転化率を低下させずにオレフィン選択率を向上させることができた。NH₃-TPD分析の結果から、アルカリ土類修飾の場合は酸量・酸強度が大きく変化していることがわかったが、希土類修飾の場合はあまり変化しておらず、オレフィン収率の向上にはゼオライト触媒上での吸着状態の変化など酸量・酸強度以外の要因も関与していることが示唆された。

1. はじめに

現在の化学工業は、原油から得られるナフサ（炭素数4～10程度の各種炭化水素の混合留分）等の熱分解で生産されるエチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを主な原料として成り立っている。エチレンは年間、国内約700万トン、全世界では1億トン弱の生産量に達し、プロピレンはその約半量が生産されている。その製造プロセスには石油化学発祥以来の無触媒熱分解法（スチームクラッキング法）が用いられ、分解温度は820℃以上と高く、エネルギー多消費型のプロセスとなっている。エチレンはナフサだけでなく、エタンのスチームクラッキング、またプロピレンはプロパンの脱水素によっても製造されているが、いずれも高いエネルギー消費を必要とする。

このエネルギー消費量は初期の熱分解装置に比べれば半減しているが、ここ10年間大きな改善はなされておらずほぼ限界値と推定されている。これらのオレフィン製造に消費されるエネルギー量は、全化学工業で消費されるエネルギーの約4割に達し、化学

工業における二酸化炭素排出量を改善するためにも、このような石油化学の基幹プロセスであるエチレン・プロピレン製造の抜本的な省エネルギー化が求められている。また、熱分解法で得られるエチレン・プロピレンの比率には制約があるため、需要に応じた生産が困難であるといった側面もある。これまでも特許や文献には多くの新規製造法が検討・提案されているが¹⁾、工業的観点から熱分解法をしのぐ技術は確立されていない。

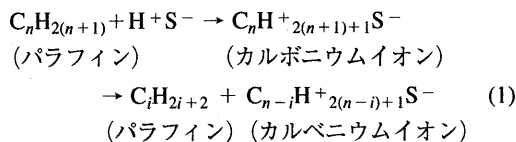
触媒を用いた炭化水素の接触分解には、固体酸、固体塩基を用いた方法、および酸化分解法等が提案されている。これらのうち最も多く検討されているのが固体酸触媒であり、中でもゼオライトは炭化水素の分解反応に高い活性を示すことが知られている。しかしながら現在実施されている接触分解（流動接触分解：FCC）は、C₅以上の分岐パラフィンを多く含む燃料油（ガソリン）生成を主な目的としたものが多い。これらの工業プロセスでのエチレン・プロ

ピレンの収率は一般に10～20%以下と少ないが、近年はオレフィン増産型FCCについても種々検討されている²⁾。

2. 固体酸によるオレフィン製造の機構と問題点

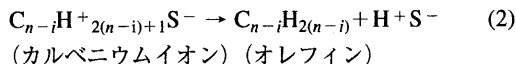
固体酸を用いた分解反応は、工業的には流動床接触分解 (FCC) に広く用いられているが、上述のような背景から、より多くのオレフィンを得ようとする技術開発が種々検討されている。ゼオライトのような固体酸を用いてナフサ等を接触分解し、エチレンやプロピレンなどの軽質オレフィンを製造する場合には、生成するオレフィンの方が原料のパラフィンよりも固体酸上で反応しやすいという大きな問題点がある。このため転化率の高い領域では生成したオレフィンの逐次反応により芳香族や重質分ができやすく、オレフィンの合計収率は一般に熱分解の値よりも低くなる。これらの固体酸触媒を用いた炭化水素の接触分解反応は古くから数多くの報告がなされており、各種の成書^{3,4)}、総説^{5,6)}にも詳しく記述されている。

触媒を用いない熱分解反応は、フリーラジカル連鎖反応機構による均等的分解 (homolytic scission) で進行し、生成物としては一般にエチレンが最も多くなる (約30 wt%)^{3,4)}。これに対し、固体酸による接触分解反応は、イオン反応機構による次式のような不均等的分解 (heterolytic scission) で進行するとされている⁵⁾。



(ここで、 $\text{H} + \text{S}^-$ は固体酸上のBrønsted酸点を示す。)

上記(1)式で生成した固体酸上のカルベニウムイオンがオレフィンとして脱離すれば、軽質オレフィンが生成し、酸点が再生される。



このとき中間体であるカルベニウムイオン上でハイドライドシフト、および異性化反応が起こり、荷電炭素原子に対して β の位置のC-C結合が切断される(β -scission)。このためエチレンよりもプロピレンが

生成しやすいという特徴がある⁷⁾。

工業的な接触分解触媒としては、開発当初は非晶質シリカ・アルミナが用いられていたが、1960年代からゼオライト触媒に置き替わってきている。現在のガソリン製造を主目的とする接触分解触媒では、主にY型ゼオライト (FAU型) が主成分として用いられているが、Y型ゼオライトの細孔径は比較的大きく (0.74 nm)、また内部に直径約1.3 nmのスーパーケージを有する。このためパラフィン-オレフィン間の二分子反応である水素移行反応、異性化、重質化が起こりやすい。

上述したようなことから、固体酸触媒を用いてオレフィンを得ようとする場合の問題点は以下の様にまとめられる。

- ① 触媒上でのカルベニウムイオンの滞在時間が長いと、水素移行反応によりパラフィンが多くなる。
- ② 触媒上のカルベニウムイオンと原料パラフィンの間での二分子反応による水素移行反応が起こりパラフィンが多くなる。
- ③ 隣接カルベニウムイオン同士の反応で重質分や芳香族ができやすい。
- ④ 分解の開始反応でのパラフィンの生成が避けられない。

この様子を C_4 (n -ブタン) をモデルとして図1に示した。すなわち、図1(b),(c)に示すように、固体酸による分解の開始反応は、活性点で生成したカルベニウムイオンの分解による低分子パラフィンと表面カルベニウムイオンの生成と考えられているため、開始反応でのパラフィンの生成は避けられない (上

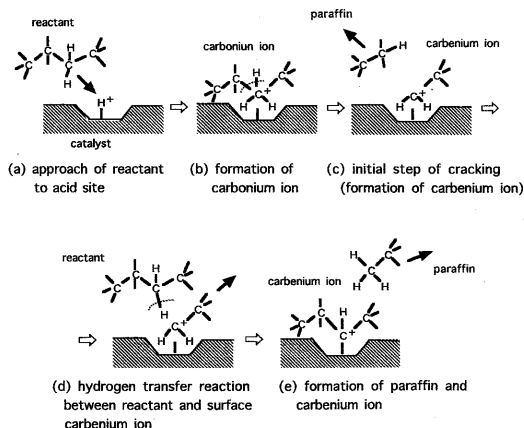


図1 固体酸上での分解反応機構モデル

記④)。また、開始反応で生成した表面カルベニウムイオン (図1(c)) が、酸点にプロトンを残してすぐにオレフィンとして脱離すればオレフィンが生成するはずであるが、酸強度が強すぎる場合には脱離にくく、触媒活性点での滞在時間が長くなる。このような場合、さらに供給されてくる原料パラフィンとの間で水素移行反応 (図1(d)) が起こりやすくなり、結果としてまた異なるカルベニウムイオンとパラフィンが生成することになる (上記①,②)。同様に表面カルベニウムイオンの滞在時間が長かったり、酸点の表面密度が高い場合には、吸着したカルベニウムイオン同士の反応により重質分や芳香族ができやすくなる (上記③)。

これらに対して、オレフィンを多く得ようとする場合には次のような対応策が挙げられる。すなわち、上記問題点①に対しては、

- 酸強度を弱めてカルベニウムイオンがオレフィンとして脱離しやすくする。

問題点②に対しては、

- 固体酸の立体障害を利用することで水素移行反応を抑制する。

問題点③に対しては、

- 酸点が隣接しないよう酸密度を下げる。

問題点④に対しては、

- パラフィンの脱水素反応との複合化などである。

上述の対応策を考慮すると、1点目として、適切な大きさを有する細孔内に構築した活性点を利用することにより、二分子反応である水素移行反応は抑制され、カルベニウムイオンはオレフィンとして脱離しやすくなることが期待される。次に、酸点と同時に脱水素活性を有する活性点を構築できれば、開始反応で生成するパラフィンをオレフィンに変換できる可能性がある。また酸点に関しては、塩基成分の添加等により、酸強度や表面密度を制御することが考えられる。

上記のような対応策を実現可能とする固体酸触媒系を確立するためには、細孔径の影響や、酸点・塩基点の性状、新たな成分の添加による脱水素機能の付与等について検討していく必要がある。

3. 各種ゼオライトによる *n*-ブタンの接触分解

ゼオライト等の固体酸触媒を用いた接触分解では、

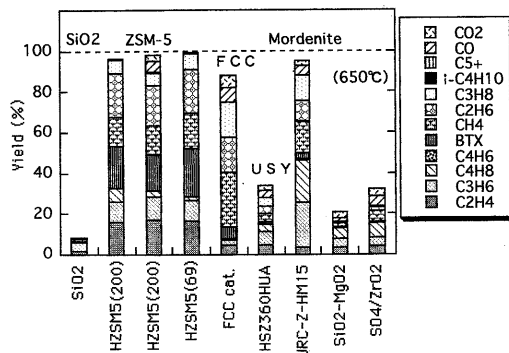


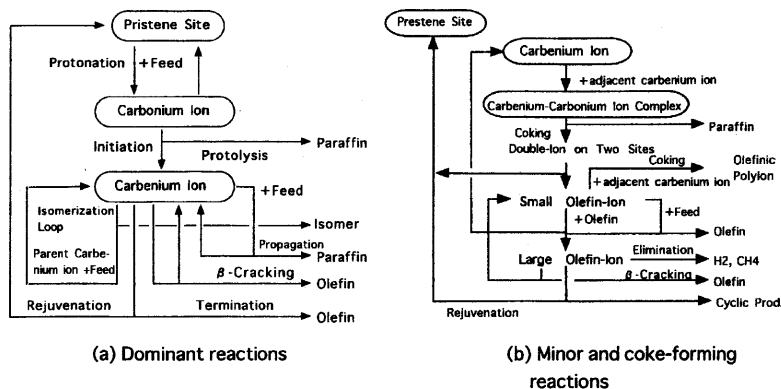
図2 種々の固体酸による *n*-ブタン分解での生成物収率。反応温度600℃, *n*-ブタン 30 kPa (N₂バランス)。Total flow 8 ~ 27 cm³ min⁻¹ (転化率最大となるように調整)

上述のように、固体酸の性状が生成物の選択性に大きな影響を及ぼす。オレフィン生成により適した固体酸の性状を明らかにするために、*n*-ブタンをモデル原料として各種固体酸触媒のスクリーニングを行った。ゼオライトの他に、硫酸根ジルコニアおよび粘土鉱物 (シリカ・マグネシア) などゼオライト以外の固体酸での分解活性についても調べた。

原料 (*n*-ブタン) の転化率が80%以上となる反応温度は、SVにもよるがゼオライト系触媒の場合は約600℃であった。検討結果を図2に示す。この結果より、エチレン、プロピレンを最も多く生成するのはMFI型のゼオライト (HZSM-5) であることがわかった。ここで「HZSM-5(200)」の括弧内の数字はSiO₂/Al₂O₃ モル比を表しており、今後表記のないものについてはSiO₂/Al₂O₃ モル比=200を表すものである。

工業用FCC触媒ではパラフィンが多く生成した。USY型では低い転化率しか得られなかったが、これは急速な活性劣化が起こったためと考えられる。またモルデナイトは反応初期のデータでは高い分解活性が得られたが、その後急速に失活した。その他、シリカ・マグネシア系の粘土鉱物 (セピオライト) および硫酸根ジルコニアでは、いずれも低い分解活性しか得られなかった。これらの結果について以下のように考察した。

Cummingらが提案しているパラフィンのクラッキング機構⁵⁾ (図3) によると、オレフィンが多く生成するためには、固体酸上で生成したカルベニウムイオンが、パラフィンとの間で水素移行反応を起こしたり隣接して吸着したカルベニウムイオンと反応し

図3 固体酸でのパラフィン分解スキーム⁵⁾

て重質化・芳香族化を起こす前に、オレフィンとして脱離する必要がある。図2で示したそれぞれの固体酸の物性についての詳細は省略するが、一般的な物性および上述の推定反応機構から次のことがいえる。

① Y型のゼオライト (FCC触媒, およびHSZ360-HUA) では、パラフィンが多く生成し、また劣化も急激であった。これは、Y型ゼオライトの細孔系が比較的大さい (0.74 nm) ため、水素移行反応やコーキングが起りやすいためと推測される。

② モルデナイトの細孔系はY型ゼオライトよりも小さい (0.70×0.65 nm) ため、Y型ゼオライトよりも水素移行反応が抑制され、オレフィン (プロピレン, ブテン) が比較的多く生成したと考えられる。しかしながら主細孔が1次元であるため、コーク析出による細孔閉塞で急激に失活したものと思われる。

③ HZSM-5では上記2種と比較してかなり細孔径が小さいため、水素移行反応が起りにくくオレフィン収率が高かったものと考えられるが、エタンや芳香族 (BTX; ベンゼン, トルエン, キシレン) も多く生成した。オレフィン収率をさらに高めるためには、これらの副生するパラフィンおよび芳香族の生成を抑制する必要がある。

④ 硫酸根ジルコニアで分解生成物の収率が低かった理由について詳細な解明は行っていないが、酸強度が強いために、コーキング等により急速な失活が起きたものと推定される。

4. 各種修飾ゼオライトによる接触分解

前節での検討の結果、ゼオライト、中でもMFI型で比較的高いオレフィン収率が得られた。これまで

に、MFI型ゼオライトを各種の遷移金属で修飾、または金属酸化物と複合化させ、接触分解を行った例がいくつか報告されている⁸⁻¹⁰⁾。これらの金属修飾の効果としては、脱水素機能によるオレフィン収率の向上が期待できる。ここでは主に第四周期の遷移金属元素、およびアルカリ土類元素で修飾したH-ZSM-5によるn-ブタンの接触分解について述べる。

4.1 第四周期遷移金属およびAgによる修飾効果

ZSM-5やモルデナイト (MOR) 等のゼオライトを遷移金属で修飾した触媒でパラフィンの分解反応を行い、かなりの収率でオレフィンを得ているものが報告されている⁸⁻¹⁰⁾。

ここでは、遷移金属としてFe, Co, Agを担持またはイオン交換により導入したゼオライト (ZSM-5またはモルデナイト) を調製し、反応を行った。反応結果を図4に示す。Ag-ZSM-5の場合は文献⁸⁾を参考に、原料をヘキサンとしスチームを入れながら反応を行った。また、遷移金属の機能の把握のためにFeを活性炭に担持した例についても示す。なお、文献⁸⁾に従って調製したAg-モルデナイトについてはコーキング劣化が激しく、データ採取することはできなかったため、図には記載していない。

図4に示すように、Fe, Co, Agいずれの修飾でも未修飾のものと比較して芳香族の増大がみられた。Feを活性炭に担持したもの (Fe/A.C.) との比較でわかるように、遷移金属のみでは脱水素生成物 (ブテンおよびブタジエン) が多く生成することから、遷移金属の機能は脱水素であるといえる。ゼオライトがある場合はこれらの脱水素機能を有する遷移金属と酸点との複合作用で芳香族化が促進されるために

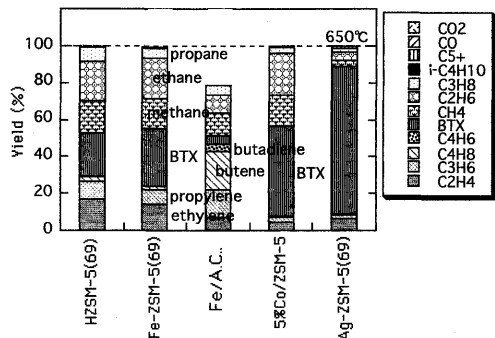


図4 遷移金属修飾MFIでの反応における生成物収率。(図2と同条件)

BTXの収率が增大すると報告されており¹¹⁾, Fe, Co, Ag修飾ZSM-5でもそのような機能が発現したものと考えられる。

このように遷移金属で修飾したZSM-5ではオレフィン収率の増大はみられなかった。文献^{10,11)}でかなり高いプロピレン収率が得られているのは、おそらく原料の希釈率が非常に高い(原料濃度~1 vol%)ことから芳香族化が起こりにくかったことが考えられる。またAg-モルデナイトを用いた文献⁸⁾でエチレン収率が高いのは、反応温度が720℃と高く熱分解領域になっていたことが推測される。

4.2 遷移金属酸化物とZSM-5の物理混合触媒

ゼオライト(HZSM-5)と工業用Zn-Cr触媒を物理混合したものを触媒として酸素存在下でパラフィンの接触分解を行い、550℃で50 wt%近くのエチレン収率を報告している文献¹²⁾がある。また近年では、H-ZSM-5とCr系脱水素触媒の物理混合物による分解反応で高いエチレン収率が得られることが報告されている¹³⁾。このような触媒系の可能性を確認するため、ゼオライトと遷移金属酸化物の物理混合触媒による酸素存在下での接触分解を検討した。結果を図5に示す。

文献¹²⁾では、触媒の性状、反応条件についての詳細な記述がないため、ここでは酸化亜鉛(ZnO)とMg-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃モル比=200)の物理混合触媒(ZnO/Mg-Zと記載)、および工業用Cu-Zn-Cr触媒(日揮化学製、N-211B)とHZSM-5(SiO₂/Al₂O₃モル比=200)の物理混合触媒(CuZnCr/Zと記載)を用いて酸素存在下での反応を行った。なお、物理混合はメノウ乳鉢を用い、所定量の触媒を10分間粉碎

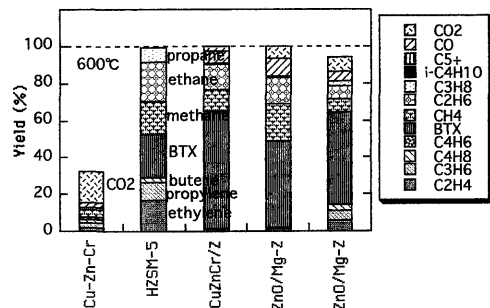


図5 遷移金属との物理混合による反応での生成物収率。反応温度600℃, *n*-ブタン 30 kPa O₂ 15 kPa (N₂バランス)。Total flow 8~27 cm³ min⁻¹ (転化率最大となるように調整)

混合することによって行った。

図5よりわかるように、これらの脱水素能を有する金属酸化物を含む酸化物とHZSM-5との複合(Cu-ZnCr/Z)では、HZSM-5のみの場合と比較して芳香族の収率が著しく増大した。またZnOとMg-ZSM-5との組み合わせ(ZnO/Mg-Z)でも芳香族が増大した。

ZnO等の遷移金属酸化物とHZSM-5の物理混合触媒を用いて酸素のない条件下でパラフィン分解を行うと、芳香族が収率よく生成することは既に報告されている¹⁴⁾。図5に示したように酸素存在下でもこれらの金属酸化物とHZSM-5の複合触媒では芳香族が多量に生成した。このような結果から、脱水素能を有する遷移金属酸化物とHZSM-5の組み合わせでオレフィンを多く得ることは非常に困難であることがわかった。

4.3 アルミノフォスフェート類による接触分解

上述のように、遷移金属修飾ZSM-5では遷移金属の脱水素能とZSM-5の固体酸の機能により芳香族が多く生成した。一方、遷移金属を結晶格子内に含むゼオライトの一種であるメタロアルミノフォスフェート類^{15,16)}は、固体酸点を持つと同時に遷移金属の特徴を合併せ持っている。この場合、遷移金属は結晶格子内の制約された場に取り込まれていることから、遷移金属そのものの機能(例えば脱水素能)は制約を受ける可能性がある。このことから、メタロアルミノフォスフェートの場合は、パラフィン分解の際の脱水素がオレフィンまでで止まり芳香族化が抑制されるのではないかと考え、メタロアルミノフォスフェートでの反応を検討した。

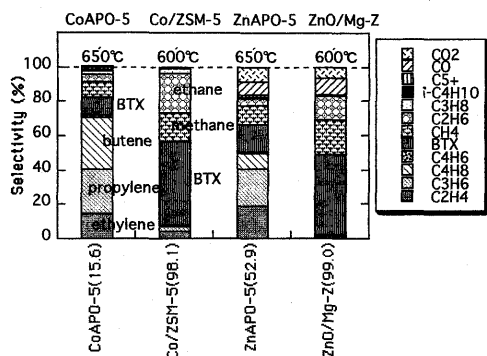


図6 メタロアルミノフォスフェート類での分解反応結果。
CoAPO-5およびCo/ZSM-5…図2と同条件
ZnAPO-5およびZnO/Mg-Z…図5と同条件

反応はCoAPO-5およびZnAPO-5で行った。CoAPO-5では無酸素条件下で反応を行ったが、ZnAPO-5では前述のZnO含有ZSM-5系との実験条件の整合性上、酸素存在下で反応を行った。結果を図6に示す。

図6より、担持または物理混合により調製したゼオライトと比較して、メタロアルミノフォスフェートの活性は非常に低かった。CoAPO-5の活性はZnAPO-5の活性よりも低かった。しかしながら、同じZn系での生成物収率を比較すると、ZnO/Mg-Zと比較してZnAPO-5では芳香族およびパラフィン（特にエタン）の生成が少なくなり、脱水素生成物であるブテンおよび分解生成物であるエチレン・プロピレン収率の増大がみられた。

これらの結果から、メタロアルミノフォスフェート骨格内の遷移金属はある程度脱水素能が抑制されており、オレフィンを生成しやすくなっていることが考えられるが、活性が低いため、HZSM-5単独と比較した場合、さらなるオレフィン収率の向上は困難であるといえる。

4.4 アルカリ土類金属による修飾効果

ゼオライトは、塩基性金属であるアルカリ土類(Mg, Ca, Sr, Ba)等でイオン交換することにより酸量や酸強度を弱める方向へ調整することができる¹⁷⁾。クラッキングにおいて、酸強度を弱めることの利点としては、カルベニウムイオンがオレフィンとして脱離しやすくなることである⁹⁾。また酸量を減少させることの利点は、酸点の密度低下によるカルベニウムイオン同士の反応の抑制（芳香族化の抑制）が考えられる。実際に特許文献等¹⁸⁻²¹⁾では、アルカリ土

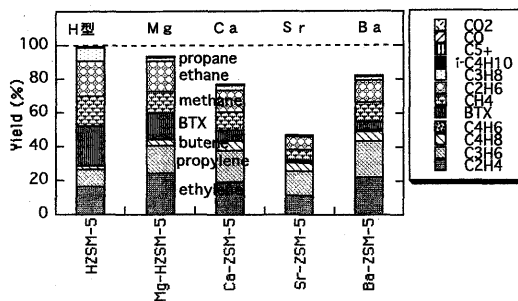


図7 アルカリ土類金属修飾MFIでの反応における生成物収率（図2と同条件）

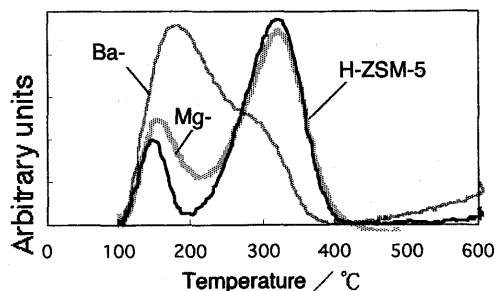


図8 アルカリ土類金属修飾MFIのNH₃-TPD分析曲線の比較。前処理：He 50 cm³ min⁻¹, 773 K, NH₃吸着：4 kPa, 373 K, 30 min, 排気処理：373 K, 1 h, 脱離測定：He 50 cm³ min⁻¹, 10°C/min

類でイオン交換したZSM-5型触媒によりナフサの接触分解を行い、エチレンおよびプロピレンをそれぞれ20～25 wt%の収率で得ているものが開示されている。これらのことから、塩基性金属（アルカリ土類）で修飾したZSM-5について調べてみた。

ここで用いたアルカリ土類修飾ZSM-5触媒は、水熱合成時にアルカリ土類の酢酸塩を入れることによって修飾したものであり、導入したアルカリ土類金属はゼオライト中のアルミニウムに対してモル比1:1である。これらの触媒を用いて*n*-ブタンの分解反応を行った結果を図7²²⁾に示す。

アルカリ土類で修飾した場合は、芳香族（BTX）および軽質パラフィン（メタン、エタン、プロパン）の生成は未修飾のものと比較して減少しているが、分解活性も低下した。Sr-ZSM-5で活性が特に低いのは、意図したよりも多くのSrがZSM-5内に取り込まれたためと思われる。

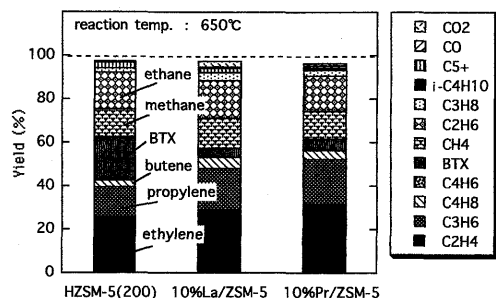


図9 希土類修飾MFIでの反応における生成物収率。反応温度650℃, *n*-ブタン 14 kPa スチーム60 kPa (N_2 バランス)。Total flow $22 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

これらのアルカリ土類修飾ZSM-5の酸量・酸強度を NH_3 -TPDによって分析した結果を図8²²⁾に示した。アルカリ土類で修飾した場合、HZSM-5の強酸点(300℃付近にみられる NH_3 脱離ピーク)の減少および弱酸点(150~200℃付近のピーク)の増加がみられ、アルカリ土類はHZSM-5の酸強度を弱めていることがわかった。すなわちアルカリ土類修飾によりオレフィンが増大したのは、酸強度を弱めることによる水素移行反応および芳香族生成の抑制のためと考えられる。これと同時にHZSM-5の強酸点が弱められたため分解活性が低下したといえる。Mg型ではBa型と比較して強酸点の量の低下が少なく、Ba型よりも分解活性が高く保たれていたことと一致する。

4.5 希土類元素による修飾効果

上述の結果から、パラフィンの接触分解によりオレフィンを得るためには、MFI型のゼオライトをアルカリ土類等の塩基性成分で修飾したものが好ましいといえるが、その際、分解活性を低下させない工夫が必要である。アルカリ土類元素と類似した性質を示すものに希土類元素がある。MFI型ゼオライトに多量(ゼオライトに対し金属換算で1wt%以上)の希土類元素を担持した触媒(希土類修飾HZSM-5)を用いてパラフィンの接触分解を行ったところ、アルカリ土類の場合ほど分解活性は低下せず、オレフィン選択率が向上した。反応結果を図9に示す。希土類修飾HZSM-5の酸量・酸強度を NH_3 -TPDによって分析した結果を図10²³⁾に示した。アルカリ土類修飾の場合と比較して、希土類修飾では酸量・酸強度の変化が少なく、オレフィン選択率の向上が酸量・酸強度の変化によるものではないことを示している。希

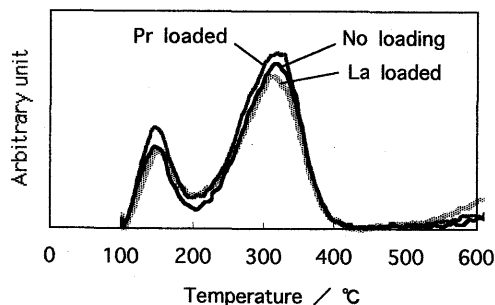


図10 希土類修飾MFIの NH_3 -TPD分析曲線の比較(図8と同条件)

土類修飾の効果はスチーム共存下での反応で顕著に現れること、および希土類修飾HZSM-5をスチームングした場合にその触媒表面でのパラフィン・オレフィンの吸着挙動が変化する²⁴⁾。このことから、希土類修飾HZSM-5では、触媒上でのオレフィンの副反応が抑制されており、高転化率でも高いオレフィン選択性が発現しているものと推測される。

5. おわりに

以上示したように、ゼオライト細孔の利用、酸量・酸強度の制御および各種修飾によって、接触分解の際の生成物選択性は大きく影響を受ける。オレフィン製造を目的とした場合、現段階で最も適したものは希土類元素で修飾した高シリカ型のHZSM-5であると思われる。しかしながら、希土類修飾の機能にはまだ不明な点も多い。一方、遷移金属とZSM-5触媒の組み合わせでは芳香族化が促進され、オレフィンを多く得ることはできなかったが、遷移金属の脱水素能はパラフィンをオレフィンに変換しうる可能性を有する。また、アルカリ土類修飾はゼオライトの強酸点の量を低下させ弱酸点にシフトすることによってオレフィンが生成しやすくなっている。今後はこれらの複数の機能を組み合わせることにより、さらに高い収率でオレフィンが得られる実用触媒の開発が期待される。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託業務「次世代化学プロセス技術開発」の一環として行った。本研究の実施に際してご指導・御助言頂いた物質工学工業技術研究所なら

びに通商産業省（当時）および関連各企業の皆様に感謝致します。

文 献

- 1) M. Picciotti, *Oil and Gas Journal*, **95**[25], 53 (1997).
- 2) 井野 隆, *Petrotech*, **25**[6], 458 (2002).
- 3) 原 伸宜, "石油化学プロセスⅠ, 分解・酸化", (社) 石油学会編, 朝倉書店 (1962).
- 4) 富永博夫, 王置正和監修, "化学反応と反応器設計", 丸善 (1996).
- 5) K. A. Cumming and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 101 (1996).
- 6) 八嶋建明, "ゼオライトを用いたパラフィンの接触分解反応機構", ゼオライト情報, Vol.8 (2000).
- 7) J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, and W. O. Haag, *J. Catal.*, **158**, 279 (1996).
- 8) Institutul de Inginerie Technologica si Proiectari Pentru Industria Chimica (IITPC), US Patent 4,172,816 (1979).
- 9) 飯野 明, 飯田 博, 本名幸作, 日特開昭59-121115 (1984).
- 10) 川北 勝, 福田秀夫, 日特開平2-184638 (1990).
- 11) 福田秀夫, 川北 勝, 日特開平2-1413 (1990).
- 12) A. N. Katushonok, N. V. Burmistrova, *Ekspl. Svoistva Topl. Masel Metody Ikh Issled.*, 50-52, Edited by G. F. Bol'shakov, O. A. Beiko, Akad. Nauk, SSSR, Sib. Otd., Tomsk. Fil., Tomsk, USSR (1984).
- 13) R. L. Van Mao, S. Melancon, and C. Gauthier-Campbell, *Catal. Lett.*, **73**, 181 (2001).
- 14) Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34**, 179 (1992).
- 15) J. Meusinger, H. Vinek, G. Dworeckow, M. Goepper, and J. A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, 373 (1991).
- 16) 八嶋建明, 触媒, **37**, 590 (1995).
- 17) 岡戸秀夫, 庄司 宏, 川村吉成, 神徳泰彦, 山崎康義, 佐野庸治, 高谷晴生, 日本化学会誌, **1987**, 25 (1987).
- 18) 高橋 卓, 金島節隆, 日特開平6-192135 (1994).
- 19) 中島 斉, 古谷方彦, 日特開平3-130236 (1991).
- 20) 古谷方彦, 中島 斉, 日特開昭60-222428 (1985).
- 21) L. Wang, M. Xie, and L. Tao, *Catal. Lett.*, **28**, 61 (1994).
- 22) K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, K. Murata, Y. Yoshimura, and F. Mizukami, *Catal. Lett.*, **84**, 259 (2002).
- 23) K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, K. Murata, Y. Yoshimura, and F. Mizukami, *Sekiyu Gakkaishi*, **42**[5], 307 (1999).
- 24) K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, K. Murata, Y. Yoshimura, and F. Mizukami, *Sekiyu Gakkaishi*, **43**[3], 218 (2000).

Studies on Cracking Catalysts for Production of Ethylene and Propylene

Kenichi Wakui

Japan Chemical Industry Association

(Present Affiliation: Materials and Chemicals Reserch Lab., Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.)

The catalytic performance of various solid acids was investigated for cracking of paraffin into light olefins (ethylene and propylene) using *n*-butane as a substrate. The MFI type zeolites showed the highest yield of olefins among the catalysts studied. The modification of the MFI zeolites with the transition metals such as Fe, Co, Zn stimulated the dehydrocyclization of paraffin into aromatics and the yield of olefins was lowered. It was found that the high selectivity of olefins was achieved using the alkaline earth-modified and the rare earth-modified MFI zeolites. The NH₃-TPD analyses proved that the acid characters of the zeolite were changed with the alkaline earth-modification, while those with the rare earth-modification were almost unaffected. It was suggested that the other factors than acid such as changes in adsorption characters on zeolite affected the olefin selectivities.

Keywords: cracking, ethylene, propylene, MFI, rare earth

《 解 説 》

天然ゼオライト岩における水質浄化能の比較

岡本真琴*, 佐藤雄星**, 坂本栄治***

*九州国際大学地学, **近畿大学大学院産業技術研究科, ***近畿大学九州工学部

本研究では、実験室規模の好気性雰囲気循環装置において、工業的に利用されているモルデナイトやクリノプチロライトを主な鉱物とした天然ゼオライト岩7種類を用いて、河川水に含まれる窒素成分の硝化および除去する方法の基礎的知見として、これら天然ゼオライト資源の諸物性と硝化および脱窒素能力について研究を行った。一般に、天然ゼオライト岩の水質浄化能力は、同一実験条件下で試験水のpH、COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、T-N等を測定し、対照試料としてイオン交換能を持たない竹炭及び全く吸着能を持たないガラスビーズの場合の結果と比較し、それらの諸物性と照らし合わせて評価した。

これらを様々な組み合わせで実験を行った結果、天然ゼオライトが高い陽イオン交換能をもつことから、イオン交換能を持たない竹炭や、吸着能及び交換能を全く持たないガラスよりも NH_4^+ の硝化によるアンモニア除去と脱窒素に有利であることが明らかになった。また、天然ゼオライト資源の水質浄化能力は、各イオン交換能が重要な役割を果たし、陽イオン交換能が高い天然ゼオライト岩ほど高い水質浄化能力を示すことが明らかになった。

1. はじめに

20世紀における急激な資源の大量消費と使用後の大量廃棄により、従来の地球生態系が破壊されつつある現在、様々な地球環境汚染物質による被害の拡大が社会問題となっている。例えば、近年の地方河川における環境問題では、公共下水道や合併処理槽など社会的基盤の遅れに起因した生活雑排水による水質汚染が挙げられる¹⁾。また、生活雑排水以外にも水田や山林、道路などから流入してくる汚濁物（非点源汚濁物）の寄与も大きいと考えられている²⁾。この非点源汚濁物は発生源の特定が不可能であり、従来の排水システムの対応では不十分といえる。流域あるいは水域の水質管理を行うには、汚濁発生源対策や小規模・個別下排水処理施設の整備が望まれる。しかし、これらの浄化対策を早急に完結することは困難であり、早急な解決手段として考えられているのが河川の直接浄化である。これら水域の自然浄化能力の強化や浄化システムを組み合わせた総合的な汚濁防止・水質改善対策

が必要となってくる。

水域の直接浄化対策には、コスト低減かつ半永久的に維持できる方法として「礫間浄化法」³⁾の利用が考えられる。この方法は、各地域での汚染物質の分散処理を効果的に行うために小型の設備により簡便な方法で効果的に浄化することを目的に既に実用化されている手法である。現在、この礫間浄化法を利用した様々な試みが各地で進められている^{4,5)}。

本研究においては、この方法を踏襲すると共に、これに添加材を加えた後、より効果の高い出来るだけ自然の力で有機的に浄化できる手法の開発に取り組む事を新規に考え、水質浄化そのものと本来河川のもつ自浄能力の強化との両方で、河川環境全体を維持・保全することを念頭に置いた。

接触剤（礫）としては、モルデナイトとクリノプチロライトを主とした7種類の天然ゼオライト岩を用いた。ここで用いる天然ゼオライト岩は、水質浄化を効果的に行うための補助材料として位置付けられるが、天然ゼオライト岩を用いた理由には以下の事が挙げられる。

いわゆる人工ゼオライトについては、河川水中におけるCODの除去⁶⁾やイオン交換能^{7,8)}を利用した廃水処理⁹⁻¹¹⁾に効果があることはよく知られている。し

〒805-8512 福岡県北九州市八幡東区平野1-6-1

九州国際大学 経済学部

e-mail: okamoto@econ.kiu.ac.jp

かし、人工ゼオライトを水処理に使用する場合には触媒的な使用と異なり、利用した後の再生が殆ど望めないため、安価で大量に使用するという観点から天然ゼオライト岩に注目した。この天然ゼオライト岩は、我が国が火山国であることから資源に恵まれているため入手し易く、モルデナイトとクリノプチロライトの2種類は、供給量、純度、特性などから資源として農林水産業に広く利用されている¹²⁾。さらに、天然ゼオライト岩を用いた水処理の報告^{13,14)}によるアンモニア態窒素の除去とその反応機構の解明への研究によって、天然ゼオライトの有効性を挙げていることなどからである。

本研究では、水質浄化機能材料を開発するための基礎データとして、これら天然ゼオライト岩の水質浄化能力を諸物性と照らし合わせて比較検討した。

2. 実験

2.1 試料

本研究に用いた試料は、モルデナイトやクリノプチロライトを主な鉱物とした天然ゼオライト岩7点であり、各試料の産地は以下の通りである。

- M1 福島県福島市桑折町飯坂鉾山産出 [(株) 日東粉化工業提供]
- M2 宮城県白石市川原子町白石鉾山産出 [(株) 日東粉化工業提供]
- M3 島根県瀬摩町仁摩町馬路地区仁摩鉾山産出 [(株) イズカ提供]
- M4 島根県大田市五十猛町石見鉾山産出 [三井金属資源開発 (株) 石見鉾業所提供]
- M5 島根県大田市長谷地区産出 [三井金属資源開発 (株) 石見鉾業所提供]
- M6 香川県高松市仏生山地区産出
- C1 福島県耶麻郡西会津町野沢西ノ原産出 [(株) 奥多摩工業提供]

2.2 物性実験

上記の試料は、粉末にしたものをX線回折装置(XRD, 理学電機製RINT1100)を用いて、その鉱物種の同定を行った。また、固体バルク成分を蛍光X線分析装置(XRF, 日本電子製エレメントアナライザJSX-3202)で求め、さらに微小粉末にしたものを炭素蒸着して埋め込み試料として分析電子顕微鏡(日本電子製JED-2001)を用いて元素組成を求めた。各試料の表面形態観察は走査型電子顕微鏡(SEM)で表

面観察した上で、その写真を撮影した。表面積は手製の装置において液体窒素温度下(-196℃)で窒素ガスの吸着測定を行い、B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller)法によって算出した。各々試料の細孔分布は、細孔分布測定装置(Thermo Quest SORPTOMATIC 1990 SERIES)を用いて分析し、B.J.H.法¹⁵⁾によって算出した。 NH_4^+ 交換容量(Cation Exchange Capacity, 以下はC.E.C.と略す)は、和光一級・塩化アンモニウムを用いて調整した各濃度の NH_4^+ 溶液に400メッシュアンダーの試料を投入し、25℃の温度下において1時間攪拌することで NH_4^+ の吸着を行い、吸着前後の溶液の濃度をキャピラリー電気泳動でそれぞれ測定し、その差を算出して求めた。

2.3 水質浄化実験

実験室規模の循環装置で水質浄化実験を始める前に、前処理を行った。これは、前述した試料を荒く粉砕した後、ふるいにかけて9.52~15.9 mmに粒径を揃えたものを各々容量にして500 ml用意し、水質浄化実験に用いるものと同じ尿処理排水の影響を強く受けている河川水(検水)で、25℃一定に保ったものに2週間浸した上で、微生物を固着させた。

前処理を行った試料は、市販の循環ポンプ付40 L水槽のフィルター部に充填した。実験には30 Lの検水を用意し、好気性雰囲気下で水温をヒーターで調節して25℃一定とした。流速は変圧器によって3 L/min一定とし、検水を循環させた(図1)。

24時間毎に検水を採水し、分析に供した。pHの分析はマルチモニタリングシステム、 NH_4^+ およびアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン(M^+ : 金属イオン)はキャピラリー電気泳動、 NO_2^- 、 NO_3^- などの陰イオンはイオンクロマトグラフィー、全窒素(T-N)は紫外線吸光光度法、化学的酸素要求量(COD)は KMnO_4 の消費量から求めた。

これら天然ゼオライト岩の水質浄化能力は、陽イオン交換能を持たない竹炭(BBC)や、イオン交換能と吸着能を共に持たないガラスビーズ(Glass)と比較することによって評価を行った。

2.4 陽イオン交換樹脂を用いた有機性窒素の吸着実験

水質浄化実験に用いた検水中の有機性窒素が正電荷をもったものかどうかを確認するために、陽イオン交換樹脂(CER: Cation Exchange Resin, Dowex 50×8 100~200メッシュH型)およびモルデナイト、陽イオン交換能をもたない竹炭の3種類の試料を用いて

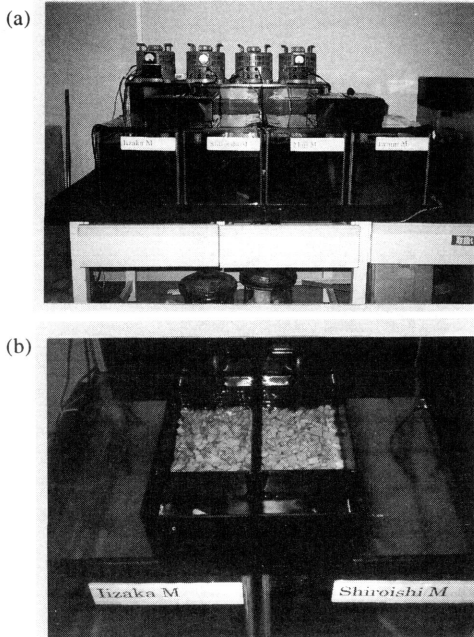


図1 Experimental apparatus. (a) Outline of all view, (b) Holer of sample cases.

吸着実験を行った。CERは塩酸でコンディショニングを行い、モルデナイトおよび竹炭の粒径はCERにあわせ200メッシュアンダーとした。これらの試料5.0 gをカラムに敷き詰め、検水200 mlをゆっくり滴下した。有機性窒素の吸着量は、吸着前後の NH_4^+ および NO_2^- , NO_3^- , T-Nの濃度を測定し、T-Nと無機三態窒素(NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-)の差から求めた。

3. 天然ゼオライト岩及び比較試料の諸物性

3.1 天然ゼオライト岩

ゼオライト岩のXRDパターンを図2に示す。M1はモルデナイト($\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ^{16,17)}を82 %含有し、その他アノーサイト($\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ (18 %)を共生していた。M2はモルデナイトを66 %含有し、その他アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (33 %)と微量のクリノプチロライト($\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot \sim 20\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁾を共生していた。M3はモルデナイトを44 %, クリノプチロライトを17 %含有し、その他アノーサイト($\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ (9 %), ヘルシナイト FeAl_2O_4 (2 %), 石英 SiO_2 (20 %)を共生していた。M4はモルデナイトを36 %, クリノプチロライトを22 %含有し、その他アノーサイト($\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si},$

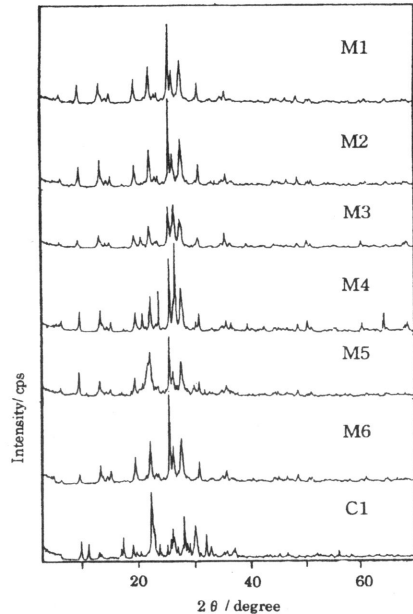


図2 X-ray powder diffraction patterns of natural zeolite.

$\text{Al})_4\text{O}_8$ (14 %), ヘルシナイト FeAl_2O_4 (2 %), 石英 SiO_2 (26 %)を共生していた。M5はモルデナイトを55 %含有し、その他アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (15 %)とアノーサイト($\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ (30 %)を共生していた。M6はモルデナイトを52 %含有し、その他アノーサイト($\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ (26 %), モンモリロナイト $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 %), 石英 SiO_2 (20 %)を共生していた。C1は、クリノプチロライトを67 %含有し、その他アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (26 %)を共生していた。

各天然ゼオライト岩を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した表面形態 (SEM) 写真を図3に示す。M1, M2, M3, M4, M5, M6には、モルデナイト特有の針状もしくは繊維状の結晶が確認でき、C1にはクリノプチロライト特有の六角板状結晶が確認できた。また、M4には六角板状結晶も含まれており、クリノプチロライトとの共生がSEM写真からも確認できた。

ゼオライト岩のバルク組成を表1に示す。M1は Ca^{2+} に富むものであり、M3とM5, C1は K^+ に富むものであることがわかる。また、M6は Ca^{2+} と Na^+ に富むものであり、M2とM4は Ca^{2+} および K^+ , Na^+ がほぼ同じ割合で存在している。

ゼオライト岩の細孔分布を図4に示す。M1およびM5, M6には、細孔直径18 Å付近に共通してピーク

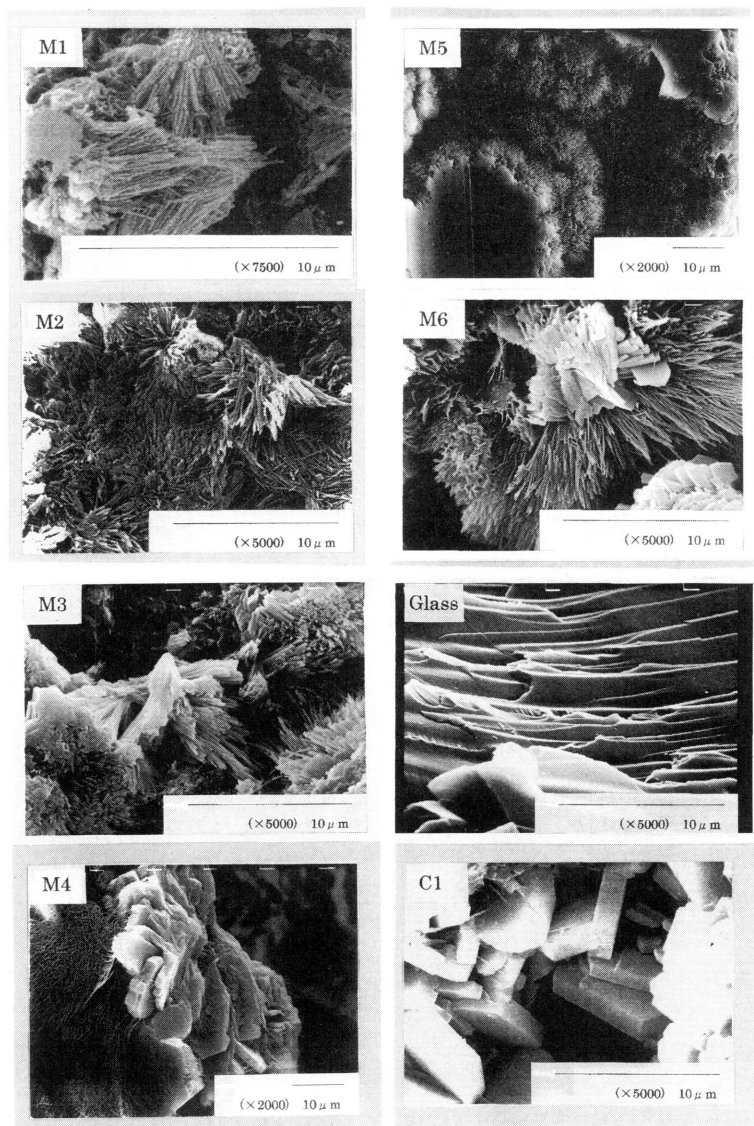


図3 SEM images of natural zeolite and glass.

が存在している。M1とM6の分布傾向は類似しているが、M6はM1よりも細孔直径18 Å付近の細孔が多く存在する。M5は、M1やM6に比べて15 Å以下、IUPACに基づくミクロ細孔¹⁵⁾が少ない。

ゼオライト岩の NH_4^+ 吸着等温線 (25℃, 1 h) を図5に示す。各ゼオライト岩の吸着はLangmuir型であり、Langmuir式¹⁸⁾ ($P/V_e = 1/s \times P + 1/sk$, P : 平衡濃

度, V_e : 飽和吸着量, s : 吸着サイト数, k : 吸着平衡定数) によく適合した。ゼオライト岩における飽和吸着量は、 $M1 > C1 > M2 > M3 > M4 > M5 > M6$ の順に多く、またM1は低濃度のアンモニア溶液においても、多くの NH_4^+ を吸着していたことが判った。これらゼオライト岩におけるアンモニウムイオンの吸着機構は、各陽イオンとのイオン交換によるものであることを確

表1 Chemical bulk composition of natural zeolite by X-ray fluorescence (wt %).

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	C1
SiO ₂	63.30	69.34	68.84	70.09	70.67	53.24	65.20
Al ₂ O ₃	11.80	10.78	12.10	11.45	10.15	10.94	11.29
CaO	5.61	2.06	1.65	1.86	1.82	7.14	2.19
K ₂ O	2.13	1.94	2.54	1.75	2.49	0.36	3.31
Na ₂ O	0.58	1.82	1.50	1.74	1.20	5.97	2.02
Fe ₂ O ₃	2.42	1.33	0.89	0.80	0.89	10.94	2.84
MgO	—	0.53	0.74	0.64	0.81	n.d.	1.27
TiO ₂	—	0.17	0.18	0.18	0.18	—	0.31
BaO	—	0.06	0.10	0.08	—	—	—
SO ₃	n.d.	0.03	0.03	—	—	—	—
ZrO ₂	—	0.02	0.02	0.02	0.02	—	0.02
MnO	—	0.01	0.01	—	0.01	—	0.11
SrO	—	0.01	0.04	0.04	0.02	—	0.02
Rb ₂ O	—	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01
ZnO	—	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	—	0.01
Y ₂ O ₃	—	n.d.	—	0.01	n.d.	—	n.d.
P ₂ O ₅	0.29	—	—	—	—	—	0.04
H ₂ O	13.80	11.90	11.35	11.35	11.72	11.41	11.36
Total	99.93	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00

認した。各ゼオライト岩のNH₄⁺吸着量と金属イオン溶出量の割合は、含有率の高いものでは、NH₄⁺と他の陽イオンがほとんど1:1に近い(均等な)割合でイオン交換していたが、含有率の低いものでは、NH₄⁺吸着量に比べ溶出量の割合が大きかった¹⁹⁾。これは、天然ゼオライト岩中に共生している他の鉱物である、不純物の含有量に起因すると考えられる。

各ゼオライト岩におけるゼオライト含有率、表面積、C.E.C.および吸着平衡定数の値を表2に示す。C.E.C.は、吸着等温線(図5)の飽和吸着量から求めて、吸着平衡定数はLangmuir式から算出した。各ゼオライト岩の表面積とC.E.C.の関係は、ゼオライト含有率の高いものほど大きい事が判った。また吸着平衡定数は、M1が他のゼオライト岩に比べて、非常に大きいことがわかる。

これから、天然ゼオライトにおけるアンモニウムイオンの吸着機構は、陽イオン交換能による選択的吸着であり、そのC.E.C.はゼオライト含有率の高いものほど大きいことが明らかとなった。

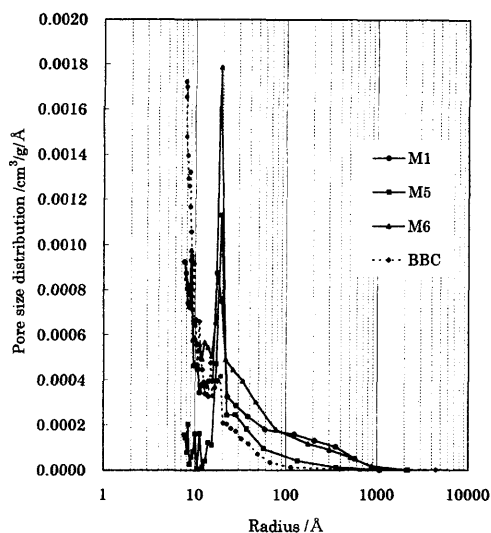
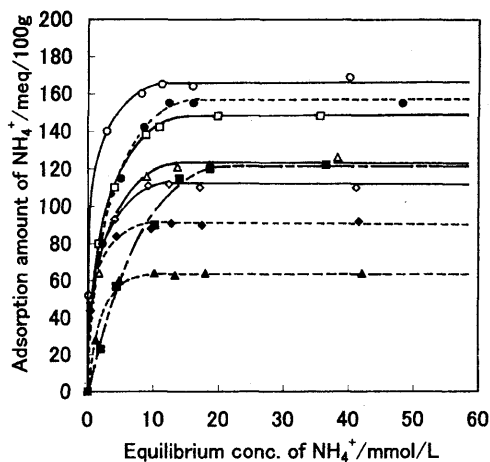


図4 Pore size distributions of natural zeolite and BBC.

図5 Adsorption isotherms of NH₄⁺ at 25°C. ○ M1, □ M2, △ M3, ◇ M4, ◆ M5, ▲ M6, ● C1, ■ BBC.

3.2 竹炭 (BBC)

BBCのXRDパターンを図6に示す。BBCは、主に炭素から構成されていることを確認した。

また、BBCのSEM写真を図7に示す。竹炭の表面を観察すると、竹炭は10 μm以上の大きな細孔を持っていることが判った。

図4に示した細孔分布図より、BBCは細孔直径8 Å付近にピークが存在しており、SEMでは観察されなかった微細な空孔があり、IUPACに基づくスーパーミクロ細孔¹⁵⁾が多く存在することがわかる。BBCの

表2 The value of zeolite content, surface area, C.E.C. and equilibrium constant.

Sample / Value	M1	M2	M3	M4	M5	M6	C1	BBC
Content / %	82	66	61	58	55	47	69	—
Surface area / m ² / g	375	338	307	287	295	275	335	345
C.E.C. / meq / 100 g	167	148	125	112	90	64	160	122
Equilibrium constant / $\times 10^{14}$	3.0	2.3	1.7	1.8	2.2	1.7	1.3	0.2

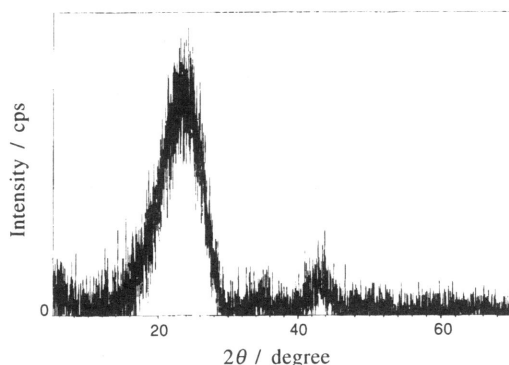


図6 X-ray powder diffraction pattern of BBC.

細孔分布は、ゼオライト岩に比べて細孔直径8 Å付近の孔が多く、18 Å以上の孔が少ない。

図5に示したNH₄⁺吸着等温線より、BBCにおける吸着はLangmuir型であることがわかる。またBBCの表面において、低濃度のアンモニア溶液中ではNH₄⁺の吸着量が少ないことが明らかになった。

BBCの表面積、C.E.C.、および吸着平衡定数の値は、表2に示す。これから、BBCの表面積はゼオライト岩と同様に大きい、C.E.C.では中間程度以下と言え、陽イオン交換能はほとんどない。

BBCのNH₄⁺吸着に伴う金属イオンの溶出は、純水中においても各濃度のアンモニア溶液中においても一定であり、BBCのアンモニウムイオン吸着機構が物理吸着によるものであることを推定できる。

以上より、BBCは天然ゼオライト岩と同じ程度の表面積を持っていると言えるが、アンモニウムイオン吸着機構は微細な空孔に基づく物理吸着によるものであり、ゼオライト岩とは全く異なったものであると考えられる。また、BBCの吸着平衡定数はゼオライト岩よりもかなり小さく、BBCでは低濃度のNH₄⁺溶液中において、ゼオライト岩よりもNH₄⁺の吸着が非常に弱いことが明らかである。

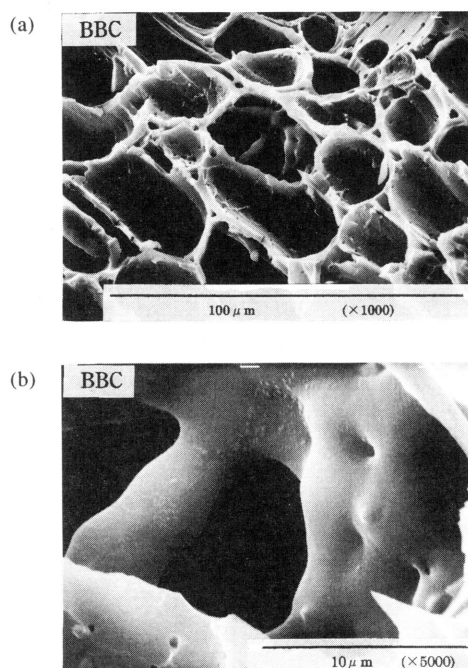


図7 SEM images of BBC.

4. 天然ゼオライト岩による水の浄化

4.1 天然ゼオライト岩

ゼオライト岩の中で、最もC.E.C.の高いM1とGlassにおける各成分の濃度変化を図8に示す。金属イオン濃度は、Glassでは変化が認められなかったが、ゼオライト岩では実験初期に増加し、実験終期には再び減少した。初期の各金属イオンの増加は、溶液中のNH₄⁺が陽イオン交換によってゼオライト岩から溶出した結果であり、終期の各イオンの減少はゼオライト岩表面に吸着したNH₄⁺の分解消滅に起因した、ゼオライト岩への再吸着によるものだと考えられる。

NH₄⁺の減少は、M1がGlassよりも速いことがわかる。このM1におけるNH₄⁺の減少は、金属イオンとの陽イオン交換によるものである。NO₂⁻濃度についてみると、M1ではGlassほどの著しい増加が見られ

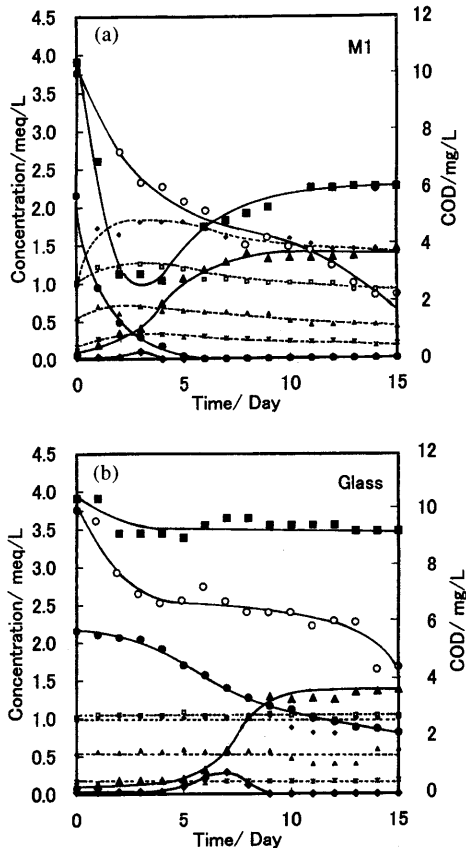


図8 Changes of Species. (a) M1, (b) Glass. \diamond Na^+ , \times K^+ , \square Ca^{2+} , \triangle Mg^{2+} , \bullet NH_4^+ , \blacklozenge NO_2^- , \blacktriangle NO_3^- , \blacksquare T-N, \circ COD.

なかった。これは、ゼオライト岩表面での吸着による「濃度効果²⁰⁻²²⁾」を示唆しており、ゼオライト岩はGlassよりも「硝化に有利である」といえる。 NO_3^- 濃度の増加は、M1の方が速く、全硝化の過程ではM1がGlassよりも迅速に進行していることをはっきりと示している。

T-Nについてみると、Glassでは実験の初期値と終期値でほとんどT-N濃度が変わらず、脱窒素量もわずかしき確認できないが、M1では初期値に比べて終期値で大きく濃度が低下しており、脱窒素が起きていることが明らかになった。

次に、有機物の相対量を表すCODの減少は、M1の方が減少のペースが速いことがわかる。

有機性窒素の濃度変化を図9に示した。図に示した溶液中の有機性窒素濃度、M1における有機性窒素の吸着量、脱窒素量は下記のように求めた。

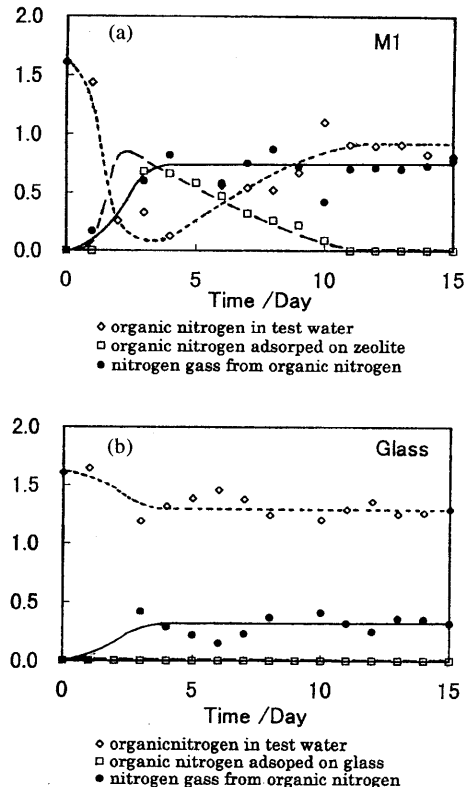


図9 Behavior of nitrogen from organic cation on the zeolite. (a) M1, (b) Glass.

溶液中の有機性窒素濃度＝

$$\text{T-N} - (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$$

M1における有機性窒素の吸着量＝

$$\text{陽イオン総溶出量} - \text{NH}_4^+ \text{吸着量}$$

脱窒素量＝

$$\begin{aligned} &\text{実験開始時の有機性窒素量} - \\ &(\text{溶液中の有機性窒素濃度} + \\ &\text{M1における有機性窒素の吸着量}) \end{aligned}$$

図より、溶液中の有機性窒素はM1に吸着されていることがわかる。また、吸着された有機性窒素の一部は再び溶液中に溶出するが、一部は初期に脱窒素が起きていることが判った。また、Glassにおいても、実験初期にわずかではあるが脱窒素が見られた。

この有機性窒素については、陽イオン交換樹脂(CER)とM1、BBCを用いた比較吸着実験を試みた。

表3 Adsorption of organic nitrogen.

	Test Water	CER	M1	BBC
T-N / mmol / L	5.90	2.08	2.34	4.91
NH ₄ ⁺ / mmol / L	2.52	0.00	0.00	1.60
NO ₂ ⁻ / mmol / L	0.10	0.09	0.09	0.10
NO ₃ ⁻ / mmol / L	0.24	0.24	0.24	0.25
Adsorbed of organic nitrogen / mmol / L	3.04	1.24	0.98	0.08

CER : Cation Exchange Resin

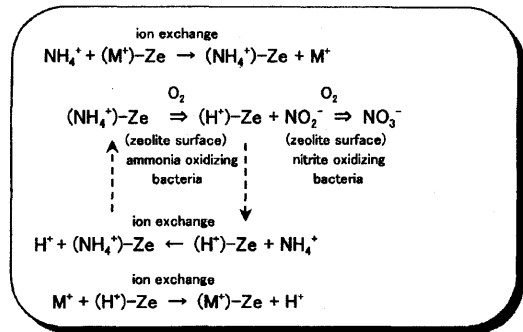
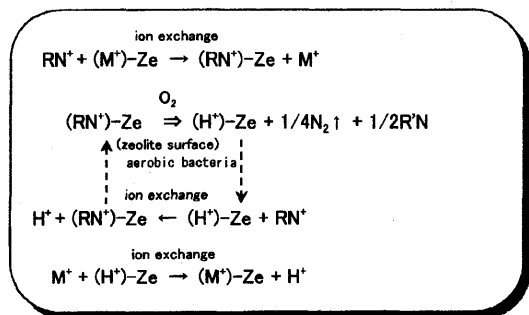
表4 Adsorption of organic nitrogen performed using the remaining test water.

	Test Water	CER
T-N / mmol / L	6.16	6.08
NH ₄ ⁺ / mmol / L	0.00	0.00
NO ₂ ⁻ / mmol / L	0.00	0.00
NO ₃ ⁻ / mmol / L	2.65	2.66
Adsorbed of organic nitrogen / mmol / L	3.51	0.08

CER : Cation Exchange Resin

M1の実験初期における検水を用いて、有機性窒素の比較吸着実験を行った結果を表3に示す。表において、検水の有機性窒素吸着量の欄には、検水の有機性窒素濃度を示した。BBCでは有機性窒素はほとんど吸着されなかったが、CERとM1では吸着が確認できた。このことから、実験初期における有機性窒素は正電荷をもっており、陰電荷骨格をもつCERとM1に吸着したことがわかる。

次に、M1の実験終了後における検水を用いて有機性窒素の比較吸着実験を行った結果を表4に示す。この検水をCERに通しても有機性窒素の吸着は確認できなかった。したがって、実験終期におけるM1の検水中の有機性窒素は正電荷を持っていない事が判った。以上より、天然ゼオライト岩は高い陽イオン交換能を持つことによって正電荷をもった有機性窒素を吸着し、その一部は電荷を失うことによって溶液中に溶出するが、一部は脱窒素が起きるため、全く吸着能をもたないGlassよりも窒素成分の除去に有利であることが明らかになった。また、ゼオライト岩は陽イオン交換能によって正電荷を持った有機性窒素を吸着サイトに吸

図10 Rock and Water co-reaction in this study through the medium of ion exchange between NH₄⁺ and M⁺.図11 Rock and Water co-reaction in this study through the medium of ion exchange between organic nitrogen and M⁺.

着することで、CODの除去も促進している。

これらのことから、金属イオンと陽イオン交換によってNH₄⁺を吸着サイトに吸着し、ゼオライト表面の酸化細菌によってNO₃⁻まで酸化される。このように、天然ゼオライト岩表面のNH₄⁺は、酸化除去されることによって、溶液中のCa²⁺などの各陽イオンはゼオライト岩に再吸着されて、図10に示すようなサイクルによって、NH₄⁺の除去が長期間に渡って、持続的に可能であると考えられる。

また、ゼオライト岩は正電荷をもった有機性窒素も陽イオン交換能によって吸着し、一部は電荷を失うことによって溶液中に溶出するが、一部はゼオライト岩表面の好気性細菌によって脱窒素が起き得るため、図11に示すようなサイクルによって、窒素成分の除去が長期に渡り可能であると考えられる。また、正電荷を持った有機性窒素がゼオライト岩の吸着サイトに吸着されることで、CODの除去も促進される。

次に、天然ゼオライト岩における水質浄化能につ

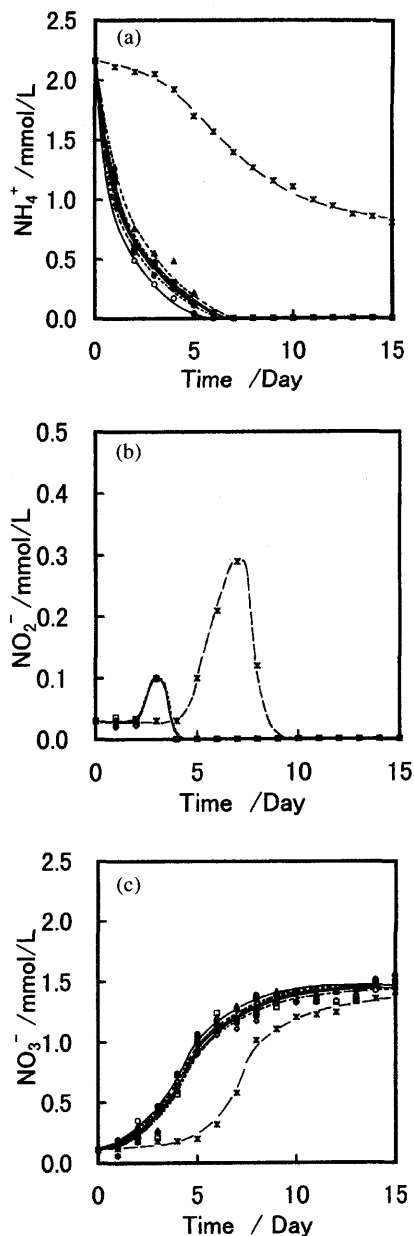


図12 (a) Changes of NH_4^+ , (b) Changes of NO_2^- , (c) Changes of NO_3^- . ○ M1, □ M2, △ M3, ◇ M4, ◆ M5, ▲ M6, ● C1, * Glass.

いて、各ゼオライト岩の種類による比較をした。

pHは時間と共に低下してpH 5.5付近で一定になったが、各ゼオライト岩の間でもその変化に差はなかった。 NH_4^+ の濃度変化を図12(a)に示す。全てのゼオライト岩で、Glassよりも濃度の減少が速いことは

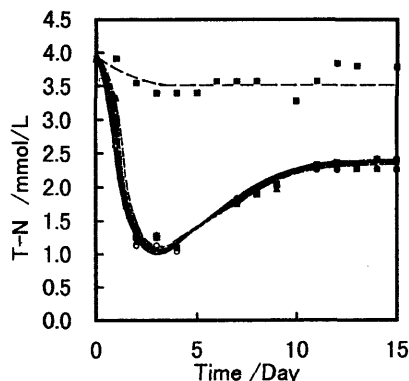


図13 Changes of T-N. ○ M1, □ M2, △ M3, ◇ M4, ◆ M5, ▲ M6, ● C1, ■ BBC.

明らかであり、ゼオライト岩におけるその減少はM1およびC1、M2が速く、C.E.C.の高いもののほど速い傾向にある。 NO_2^- の濃度変化を図12(b)に示す。各ゼオライト岩はGlassに比べて濃度の増加が少ないことがわかる。これは、ゼオライト岩表面での吸着による濃度効果²⁰⁻²²⁾を示唆しており、ゼオライト岩はGlassよりも硝化に有利であるといえる。各ゼオライト岩における NO_2^- 濃度の変化に差異はほとんど見られない。 NO_3^- の濃度変化を図12(c)に示す。各ゼオライト岩における NO_3^- 濃度の増加は、Glassよりも速く、C.E.C.の高いもののほど速いことが判った。以上から、全硝化の過程は、 NH_4^+ イオン濃度の変化、及びそれが持つイオン交換能によって左右されると推定できる。

T-Nの濃度変化を図13に示す。全ての天然ゼオライト岩において、脱窒素反応を確認できたが、各ゼオライト岩において脱窒素量に差異はほとんどなかった。これらのことから、各ゼオライト岩では、 NH_4^+ の硝化速度に相違があって、それらのC.E.C.が高いもののほど速いことが明らかになった。

以上より、高い陽イオン交換能をもつ天然ゼオライト岩は、全く吸着能をもたないGlassよりも NH_4^+ の硝化促進および正電荷を持つ窒素成分の除去、有機物の除去に有効であると言える。また、これら天然ゼオライト岩における硝化能力は、C.E.C.の高いもののほど優れることが明らかである。

4.2 天然ゼオライトと竹炭の比較

ここでは、天然ゼオライト岩のうちで、最もC.E.C.の高いM1を竹炭との比較検討に用いた。

pHの変化は、M1とBBCの間に差はなかった。BBCにおける金属イオンは、 NH_4^+ が減少しても変化がなかった。これは、BBCが物理吸着のみで NH_4^+ を吸着保持していると考えられる。M1においては、「4.1 天然ゼオライト」で前述した通り、陽イオン交換能によるものであり、BBCとは異なった NH_4^+ の吸着機構であることは明白である。

NH_4^+ の濃度減少は、BBCよりもM1の方が速かった。 NO_2^- の濃度変化はM1とBBCに差異がなく、共に著しい増加は見られなかった。 NO_3^- の濃度増加はM1の方が速く、全硝化過程はBBCよりもM1が迅速に進行していたことが判った。BBCにおけるT-Nの変化(図13)はGlassと同じ挙動を示し、脱窒素はほとんど確認できなかったが、M1では脱窒素が確認できた。このM1におけるT-Nの減少は、陽イオン交換能により検水中の正電荷をもった有機性窒素を吸着することで、その一部が窒素ガスとして除去されるためであり²³⁾、ゼオライト岩は竹炭よりも窒素成分の除去に有利である。

CODの減少は、BBCよりもM1の方が速かった。これは、ゼオライト岩の陽イオン交換能によって吸着サイトに正電荷をもつ有機性窒素が吸着されることで、CODの除去も促進されるためである。

以上より、ゼオライト岩は竹炭よりも高い NH_4^+ 吸着能(C.E.C.)と大きな吸着平衡定数をもつことで、 NH_4^+ の硝化促進に非常に有利である。また、天然ゼオライト岩は陽イオン交換能をもつことによって、物理吸着能のみをもつ竹炭よりもCOD除去と窒素成分の除去に優れることが明らかである。

5. おわりに

本研究における諸物性実験と水質浄化実験の結果、以下の知見が得られた。

- ① 天然ゼオライト岩は、正の電荷をもった有機性窒素を吸着し、その脱窒素を促進した。このように、陽イオン交換能をもつ天然ゼオライト岩は、物理吸着のみをもつ竹炭や、イオン交換能および吸着能を持たないGlassよりも、窒素成分の除去にはるかに優れている。
- ② COD除去能力は、天然ゼオライト岩が陽イオン交換能を持つことによって、正電荷をもつ有機物を吸着することで除去が促進されて、物理吸着のみを持つ竹炭よりも優れている。

- ③ ゼオライト岩は、竹炭よりも大きなC.E.C.と高い吸着平衡定数をもつことで、 NH_4^+ の硝化促進に非常に有利である。
- ④ ゼオライト岩における NH_4^+ の硝化能力は、C.E.C.の大きなものほど優れており、そのC.E.C.はゼオライト含有率の高い天然ゼオライト岩ほど大きい。
- ⑤ 天然ゼオライト岩は、高い陽イオン交換能をもつことで、陽イオン交換能を持たない竹炭よりも NH_4^+ の硝化およびCODの除去、正電荷を持った窒素成分の除去に有利である。

これら天然ゼオライト岩が持つ水質浄化能力は、それらの陽イオン交換能が重要な役割を果たしており、高い陽イオン交換能を持つゼオライト岩ほど窒素系の水質浄化能力が高いといえる。

文 献

- 1) 建設省九州地方建設局遠賀川工事事務所、遠賀川水質保全事業 パンフレット (1998).
- 2) 世良力、環境科学要論—現状そして未来を考える、66-93、東京化学同人 (1999).
- 3) 須藤隆一、用水と廃水、24、397 (1982).
- 4) 高知県自然循環方式水処理技術研究会、「四万十川方式」報告書 (1996).
- 5) 村澤浩一郎、納村和美、森崎久雄、佐野明美、寺田剛史、田井中善雄、高脂肪酸を水素供与体として用いた水路の直接浄化、日本水環境学会誌、25[12]、737-742 (2002).
- 6) 逸見彰男、坂上越朗、人工ゼオライトが地球を救う、ジャパントイムズ、132-137 (1999).
- 7) 小野嘉夫、八嶋建明、ゼオライトの科学と工学、講談社サンエンティフィック、111-114 (2000).
- 8) H. Eichhorn, *Proggendorf Ann. Phys. Chem.*, **105**, 126 (1856).
- 9) 富永博夫編、ゼオライトの科学と応用、講談社、216-217 (1987).
- 10) H. Minato, T. Morimoto, Remediation Techniques for Polluted water and Soils by Minerals "Sealing Soil Methods", International Symposium on Application of Natural Materials for Enviromental Geotechnology (Abstract Book), 12-13 (2001).
- 11) 原 伸宜、高橋 浩、ゼオライト—基礎と応用、講談社、123-125 (1975).
- 12) "ゼオライトとその利用"編集委員会、ゼオライトとその利用、技報堂、56-96 (1967).
- 13) M. Okamoto, E. Sakamoto, Application of natural zeolite to purify polluted water, Proc. 6th International

- Conference of Applied Mineralogy, Vol.1, 197-200 (2000).
- 14) M. Okamoto, E. Sakamoto, Application of natural zeolite to purify polluted Onga river water, International Symposium on Application of Natural Materials for Environmental Geotechnology (Abstract Book), 56-57 (2001).
 - 15) 宮澤浩司, Matthias Thommes, 森本昌文, ガス吸着法による細孔構造解析の進展, ゼオライト, **19**, 151-157 (2002).
 - 16) 松原 聡, 沸石の種類, 岩石鉱物科学, **31**, 261-267 (2002).
 - 17) E. Passaglia, *The crystal chemistry of mordenite*, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **50**, 65-77 (1975).
 - 18) 慶伊富長, 吸着, 共立出版, 26-29 (1965).
 - 19) 佐藤雄星, 岡本真琴, 坂本栄治, 天然モルデナイトの吸着特性とイオン交換能, 第17回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 75 (2001).
 - 20) M. Okamoto, Y. Sato, E. Sakamoto, Application of natural mordenite to purify polluted river water, 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Book of Abstracts), 261-262 (2002a).
 - 21) M. Okamoto, Y. Sato, E. Sakamoto, Properties of natural zeolite for application to purify the polluted water, 18th General Meeting of The International Mineralogical Association (Abstracts), 197-198 (2002b).
 - 22) 佐藤雄星, 岡本真琴, 津村佳延, 坂本栄治, 天然岩石資源における水質浄化能の比較, 第12回環境地質学シンポジウム, 地質環境国際シンポジウム論文集, 127-132 (2002).
 - 23) 佐藤雄星, 岡本真琴, 坂本栄治, 天然モルデナイトと竹炭の水質浄化能における相違, 第18回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 94 (2002).

Comparison of the Ability on Water Quality Purification in Natural Zeolite Rocks

Makoto Okamoto*, Yusei Sato**, and Eiji Sakamoto***

*Division of Earth Science, Kyushu International University

**Graduate School of Industrial Technical Research, Kinki University

***Faculty of Engineering at Kyushu, Kinki University

We inquired per removal capability with many physical properties of natural zeolite as fundamental knowledge of the method of removing the nitrogen ingredient contained in river water. In this research, it inquired per removal capability with many physical properties of these natural zeolite resources in the aerobic atmosphere circulation equipment of a laboratory scale using seven kinds of natural zeolite rocks which used Mordenite and Clinoptilolite as the main mineral as fundamental knowledge of the method of removing the nitrogen ingredient contained in river water. We measured pH, COD, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- and T-N, etc. of examination water under the same experiment conditions. We have also compared purification ability of the water quality in natural zeolite with BBC without ion exchange ability, and Glass which does not have adsorption ability at all. Moreover, the water quality purification capability of natural zeolite was evaluated also including many of those properties.

We showed clearly that natural zeolite was more advantageous to the removal of ammonium ion by oxidization of NH_4^+ and the removal of nitrogen than BBC without ion exchange ability, and Glass which does not have adsorption ability and exchange ability at all, when natural zeolite had high positive ion exchange ability as the result of various experiments. We showed clearly that the water quality purification capability of natural zeolite resources is excellent as it with high ion exchange ability.

Keywords: water quality purification, natural zeolite, ion exchange, ammonium ion, organic nitrogen

《 解 説 》

ゼオライトを利用したカーボンナノチューブの合成

吉川正人*, 篠原久典**,***

* 東レ株式会社 化成品研究所,

** 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻, ***JST, CREST

カーボンナノチューブ (CNT) は今までに世の中で見られたことのないような細い材料で、優れた電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を有することから、明日のナノテクを支える材料として注目を集めている。CNTが実用化されるためには、品質のよいCNTをリーズナブルな価格で量産する手法が必要である。また高度なナノテクノロジー実現のためには、直径、カイラリティを制御する技術が期待されている。ゼオライトを支持体として金属を担持し、その金属を触媒として炭素含有化合物を分解し、金属上にCNTを成長させる方法 (CCVD法) を用いると、高純度、高品質のCNTを合成できるだけでなく、ゼオライトの種類を変えることにより単層CNT、2層CNT、多層CNTを作り分けることができる。

1. 序 論

カーボンナノチューブ (CNT) は、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をもつ、直径がナノメートルサイズの炭素のみからできた材料である。グラフェンシートが1層だけのものを単層CNT (SWNT: Single-Walled Carbon Nanotube)、約0.35 nmの間隔で2層以上に重なったバームクーヘンのような構造のものを多層CNT (MWNT: Multi-Walled Carbon Nanotube) という (図1)。

CNTは、1991年飯島によって発見されて以来、様々な基礎研究、応用研究が行われている。CNTは、金属よりも電気を良く通し、ダイヤモンドより良熱伝導性で、炭素繊維よりも高強度である。これらの性質に加えて、細いという特徴を備えており、樹脂との混合によるナノコンポジット材料やフィールドエミッションディスプレイ (FED) と呼ばれる薄型画面表示デバイス用の電子放出材料として期待されている²⁾。2層CNT (DWNT: Double-Walled Carbon Nanotube) は、MWNTの中で最も層数が少なく、細さと耐久性を備えているため、FED用の電子放出

材料として最近注目を集めている。それは細いが故に低電圧で電子を放出でき、2層であるため耐久性が高いからである³⁾。

SWNTは、グラフェンシートの巻き方によって構造が微妙に違うナノチューブができその巻き方によって電子的特性が半導体から金属まで変化する (図2) ⁴⁾。構造を制御でき、電子的特性を制御できるようになれば、LSI (大規模集積回路) 等多くのエレクトロニクス部品に使われている半導体や金属のように使われるようになる。

また、CNTは、最も細いもので直径1 nm前後であり、SWNTであれば壁厚もグラフェンシート1層分であり、壁の外側も内側も表面になると仮定すると、その表面積はメソポーラスシリカ材料より大きくなる。従って、触媒、吸着剤としても優れた材料となりうる。

以上述べてきたように、CNTはエレクトロニクス、複合材料をはじめ幅広い応用の可能性を有することから21世紀のナノテクノロジーを支える重要な材料として期待されている。前述したように、SWNT、DWNTといった細いCNTは特に有用であり、今まで世の中に存在しなかった材料を作り出す可能性を秘めている。

しかし実用化のためには、大きな課題がある。それは細いCNTをいかにして作るかである。現在の

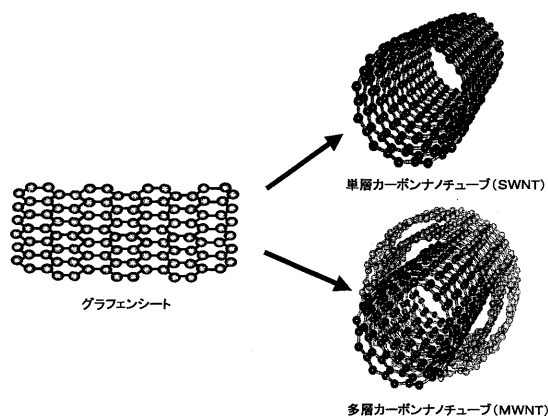


図1 カーボンナノチューブの構造

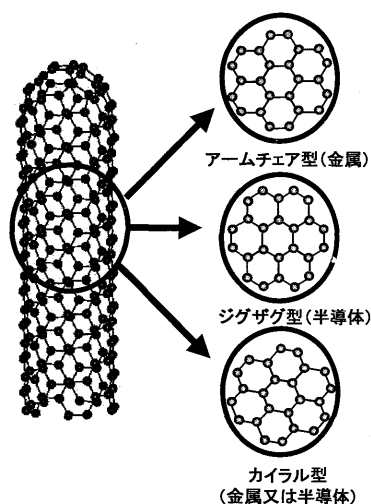


図2 グラフェンシートの巻き方と電子的特性

所、リーズナブルな価格で、純度、品質を保証した SWNT, DWNT を安全かつ量産可能な方法で製造している例はない。図3 に示したように数々の用途が考えられているが、用途開発が進むためには、高純度、高品質の CNT が提供される必要がある。また、価格も重要な要素である。現在、市販されている CNT は g 当たり数千円から 20 万円の価格であり、工業的な使用は難しい。量産化されるためには、安全かつ環境に優しい製法も視野に入れる必要がある。また高度なナノテクノロジーの実現のためには、直径や構造を制御して作れるようになることが必要である。

本解説では、CNT 合成の世の中の動きを概観する

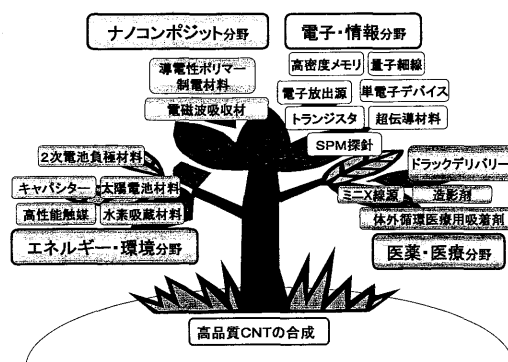


図3 カーボンナノチューブの用途例

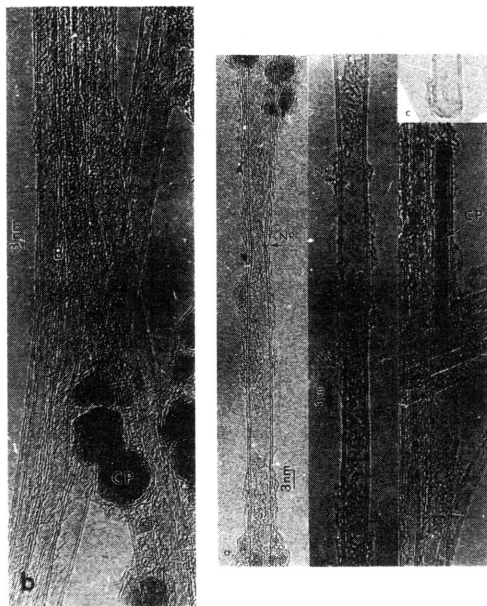
とともに、ゼオライトを用いた CNT 合成について解説する。

2. CNT の合成法

CNT の合成法として、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、CVD 法の 1 種である CCVD 法がある。以下に、これらの合成法について簡単に解説する。

2.1 アーク放電法

アーク放電法は、フラーレンの大量合成法として知られている。フラーレンは、炭素すす中に生成するが、飯島はフラーレン合成時に副生した陰極堆積物を透過型電子顕微鏡で観察し、CNT を初めて発見したり。すなわち、500 Torr 程度のアルゴンガスや水素ガスの雰囲気中で 2 本のグラファイト棒の間に電圧をかけてアーク放電を起こし、炭素を蒸発させる。無触媒の場合、陰極に MWNT が堆積する。一方、SWNT は、グラファイト電極中に、触媒として Ni/Co, Pd/Rh 等の金属を混ぜて埋め込んでアーク放電を行うことによって、炭素すす中に生成する⁵⁻⁷⁾。DWNT は、Ni/Co/Fe 触媒にプラスしてイオウをグラファイトに混ぜ込むことによって得られることが報告されている⁸⁾。アーク放電法で得られる MWNT は、陰極堆積物中に存在し即ち高温下でアニールされているため、グラファイト化度 (黒鉛化度) は非常に高い。しかし、アーク放電法は、生成する CNT 中に炭素粒子等の不純物が多く、生産性も低いと言われている。また、最近注目を集めている DWNT については、図 4⁸⁾ に示したように、アーク放電法

図4 アーク放電法で生成したDWNT⁸⁾

で得られるDWNTは、金属が多く付着しており、またグラファイトの壁がまっすぐでないことから結晶性は良くないと考えられる。

2.2 レーザー蒸発法

触媒を含んだグラファイトを1200℃程度の高温に加熱した電気炉に入れ、アルゴンガスを流通させながらレーザーをあて炭素を蒸発させる。気化した炭素が炉内で触媒作用を受け、CNTが生成する。これがレーザー蒸発法である。レーザー蒸発法では、レーザー光強度、希ガス圧力、電気炉温度の実験パラメーターの制御が容易であり、アーク放電法と比較して高純度、高品質CNTを得ることができる。しかし、高価で高出力のレーザーが必要になることと収量が少ないことが欠点で量産化には向いていないとされている。

2.3 CVD（化学気相成長）法、CCVD法（触媒化学気相成長法）

金属触媒と炭素含有ガスを高温下（600～1200℃程度）で接触させ、触媒作用により、金属周りにCNTを析出成長させる方法である。金属触媒を気相で送り込む方法をCVD法（図5）、担体に金属を担持して利用する方法をCCVD法（図6）という。

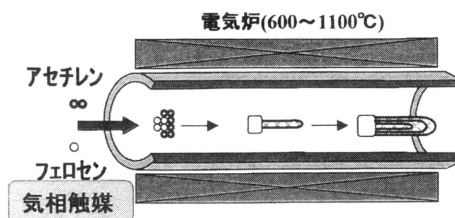


図5 CVD法によるCNT合成法模式図

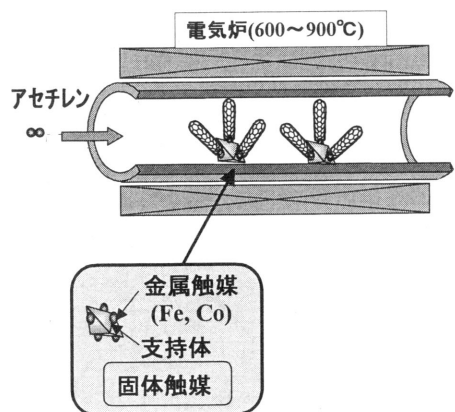


図6 CCVD法によるCNT合成法模式図

CVD法によるCNT製造法のルーツは、気相成長炭素繊維（VGCF）の合成である⁹⁾。VGCFは、1970年代にセラミックス基板に微細な金属粒子を担持した触媒と炭化水素ガスを接触させる方法（基板法）で検討が始まった。この方法は、基板とVGCFを切り離す必要があるため、その後、遠藤らによって提案された流動法（CVD法）が日本では主流になった。この方法をCNT製造に発展させ、昭和電工（株）、日機装（株）、（株）CNRIが、20 nm程度の直径を有するMWNTのトンオーダーの生産を開始した。一方、米国では、ハイペリオン社が、セラミックス粒子上に金属を担持して炭化水素と接触させる方法（CCVD法）で、10 nm程度の直径のMWNTを工業化している¹⁰⁾。

これからわかるように、CVD法、CCVD法共に大量生産可能な方法である。しかし、この方法で得られたCNTは、欠陥が多くなりやすい。図7、図8に市販されているCVD法で合成されたMWNTのTEM写真を示すが、確かにグラファイト層の直線性が良くない。CVD法、CCVD法で得られたCNTは

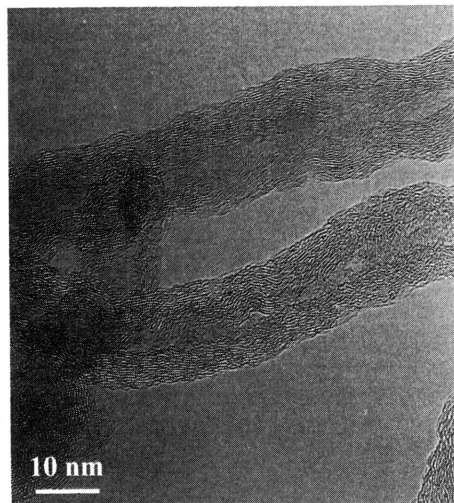


図7 市販CVD法MWNT



図8 市販CCVD法MWNT

一般に欠陥が多くなるので、通常は高温でアニールする事によって炭素原子を再配列させて欠陥を少なくしている。

さて、SWNTやDWNT等の細いCNTは、CVD法、CCVD法のできるものであろうか？ Smalleyらは、触媒に鉄カルボニル、炭素原料に高压の一酸化炭素を使って、高純度のSWNTを合成する方法を開発した¹¹⁾。これは、触媒を気相で導入するのでCVD法

の1種であり、HiPCO法と呼ばれる。しかし、触媒、炭素原料とも毒性が強いという課題がある。また、非常に薄い濃度で、触媒を導入するためワンパスの収量が多いとは言えず、生産性が課題であろう。

従来のCVD法、CCVD法は、大量生産可能な方法であり、CNTの製造方法として期待できるが、生成するCNTに欠陥が多いという欠点がある。また細いCNTを安全にかつ高収率で製造する方法は未だ確立されていない。

3. ゼオライトを利用したCNT合成

3.1 ゼオライトを鋳型にしたCNTの合成

1次元のチャネル構造をもつゼオライトの細孔は、酸素6員環のジグザグ構造か又はアームチェア構造になっており、カーボンナノチューブの構造と非常に類似している。Wangらは、トリプロピルアミンを構造指向剤 (Structure Directing Agent; SDA) にして合成した $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を焼成することによって細孔内にわずか0.4 nmという細いSWNTを合成した^{12,13)}。これは、SDAであるトリプロピルアミンが熱分解して生成したものである。このような細いSWNTは、大きい曲率を持っており、超伝導等新規な物性を示すことが期待されている。この方法では、ゼオライトの細孔内にしかSWNTができないので、究極の直径制御方法であるが、収率は低く実用的に課題がある。

3.2 ゼオライトを利用したCCVD法によるCNTの合成

本誌の読者は良く知っているように、ゼオライトは、SDAによって細孔径を制御して合成することができる。著者らは、CNT合成にこの概念を利用しようとしている。すなわち、触媒金属粒子をSDAと見立て、金属粒子径をコントロールすることにより、CNTの直径を制御するというコンセプトである。このコンセプトが成り立つためには、「金属粒子の大きさが、CNTの直径を制御する」という仮説が正しくなければならない。CVD法やCCVD法で得られるMWNTの先端に直径と同じ大きさの金属がついている写真がよく観察されることから仮説の正当性は想像できる。最近Cheungらは、平均径3, 9, 13 nmの鉄粒子を使って、平均径3, 7, 12 nmのMWNTができることを証明した¹⁴⁾。

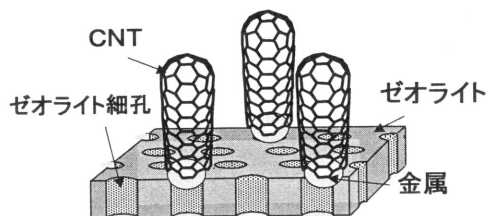


図9 ゼオライト利用CCVD法イメージ

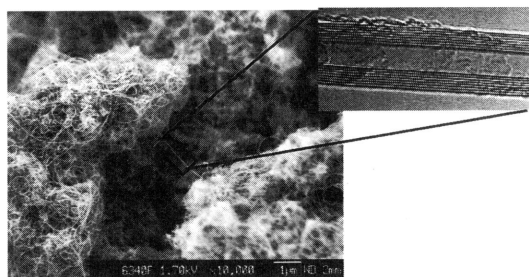
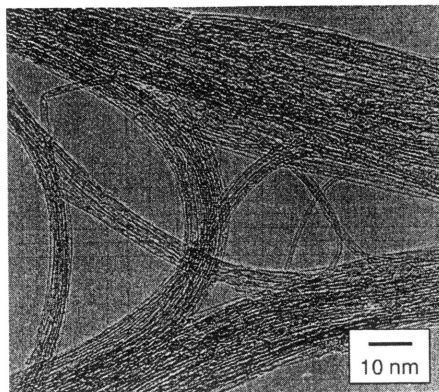
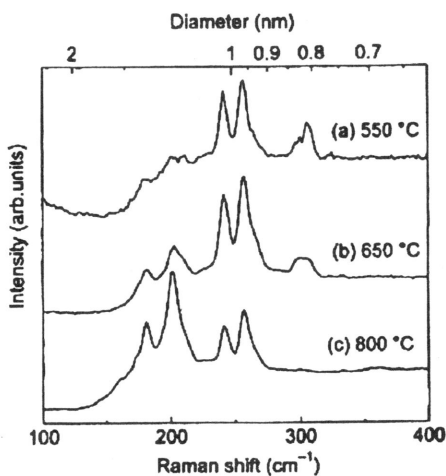


図10 ゼオライト利用CCVD法で得られたMWNT

本仮説が正しいとすると、あとは如何に金属粒子の粒径をコントロールするかである。その一つの試みがゼオライトを金属粒子の担体とする方法である。この方法は、ゼオライトの表面の細孔を鋳型に使用して金属粒子径をコントロールするのがコンセプト(図9)であり、有望な金属粒子径制御方法の一つである。以下、ゼオライトを利用したCCVD法によるCNTの製造法について概説する。

3.2.1 MWNTの合成

ゼオライト支持体を使うCNTの触媒的合成の報告は、K. Hernadiらが初めてである¹⁵⁾。彼らは、ゼオライトとしてNaY, HY, ZSM-5を使用している。イオン交換法で金属触媒を導入したものは不活性であり、含浸法で金属を導入したものはCNT生成に対し高活性である。このことからCNTは、細孔内の金属ではなく、ゼオライトの外表面に担持された金属で生成していることがわかる。Co触媒ではゼオライト種の差は見られないが、Fe触媒では、ZSM-5はY型ゼオライトに比べ活性、生成したCNTの品質(黒鉛化度)共に低くしている。MukhopadhyayらもY型ゼオライトにCo-V, Co-Feを担持した触媒により高収率で高黒鉛化度、高純度MWNTを合成している^{16,17)}。ゼオライトの細孔径

図11 ゼオライトCCVD法によるSWNT電子顕微鏡写真¹⁹⁾図12 ゼオライトCCVD法によるSWNTラマンスペクトルのラジアルブリージングモード¹⁹⁾(合成温度の影響)

より太いMWNTが得られるが、シリカやアルミナのような通常よく使われる担体に比べ、純度、収率が高く、黒鉛化度の高いMWNTが得られる。著者らの最近の検討では、図10に示すような高黒鉛化度のMWNTが得られるようになっている。

3.2.2 SWNTの合成

岡本らはゼオライトを支持体を使う触媒を用いて、SWNTを合成できることを見出した。高温(900℃)でアセチレンとCoFe/ハイシリカY型ゼオライトを接触させることによりSWNTが生成すると報告している¹⁸⁾。最近丸山らがアルコールを原料に用いて、同様の触媒を用いて高収率で高純度のSWNTを合成

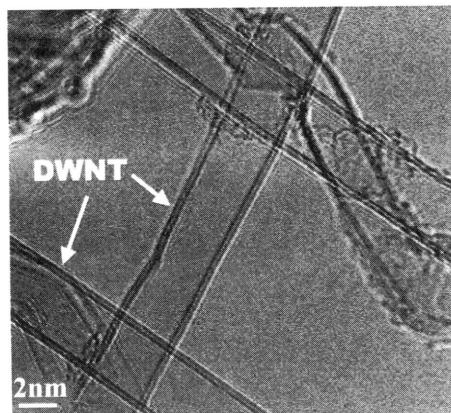


図13 ゼオライトCCVD法で得られたDWNT

したことを報告している¹⁹⁾。図11にそのTEM写真を、図12にはラマンスペクトルを示した。TEM写真、ラマンスペクトルのG/D比（グラファイトカーボンに起因するGバンド／グラファイトの欠陥に起因するDバンドの比）から非常に高品質、高純度のCNTができていていることを示す。ラマンスペクトルのラジアルブリージングモード（RBM: $150 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ のピーク）からSWNTの直径を求めることができるが、アセチレンで合成したもの、エタノールで合成したものもほぼ同じ位置にピークがあり、約1.3 nmの所にピークがある。1.3 nmは、Y型ゼオライトのスーパーケージの大きさである。これだけでは証拠不足であるが、ゼオライトの構造が金属粒径に影響を与えSWNTの直径制御に生かされている可能性を示唆する結果である。

3.2.3 DWNTの合成

上記のようにSWNT, MWNTは、ゼオライトを用いるCCVD法により高純度、高品質に大量合成できる可能性が見えてきた。DWNTについては、ゼオライト以外の担体では、少量のDWNTが得られることが報告されている例はあるが、ゼオライトでの合成は報告例がなかった。著者らは、ゼオライトの種類を変更した検討の中で、あるゼオライトを使うことでDWNTを選択的に合成できることを見出した。図13、図14、図15は、この方法で得られたDWNTの高分解能透過型電子顕微鏡写真である。バンドル（束状）で得られるほどDWNTの収率は高いこと（図14）、比較的熱分解炭素が少ないこと、

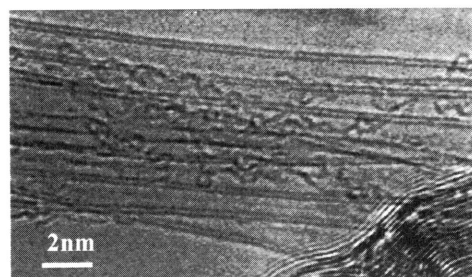


図14 ゼオライトCCVD法で得られたバンドル状DWNT

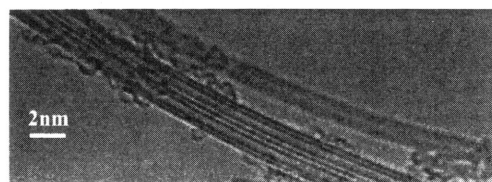


図15 ゼオライトCCVD法で得られた非常に細いDWNT

被覆が少ないことがわかる（図13）。反応条件を変えたり、ゼオライト種を更に変更することによりDWNTの選択率向上、細いDWNTの合成を達成している（図15）。しかし、DWNTが得られる機構については未だ説明されていない。

4. おわりに

ゼオライトを金属の担体とした触媒によるCCVD法によるCNT合成について解説した。CNTの直径制御などの目的で検討してきたが、それ以外にも、以下のようなメリットがある。① 黒鉛化度が高い（欠陥が少ない）、② CNT中に触媒が付着していない。③ 収率が高い。

CNTはナノテクの注目材料である。ゼオライトは、0.1 nm以下の分子の大きさの差を認識し、分子ふるいを可能とする材料で、何十年も前から実用化されてきており、ナノテクの大先輩といえる。著者らは、ナノテク材料の大先輩であるゼオライトが、後輩であるCNTの成長を手助けできるものと信じている。

5. 謝 辞

図4、図11、図12は、エルゼビア社の許可を得て参考文献^{8,19)}から転載させていただいた。

文 献

- 1) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L346 (1998).
- 3) H. Kurachi, S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasako, H. Yamada, T. Ezaki, T. Maesoba, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky, T. Nakazawa, S. Katagiri, and Y. Saito, *IDW '01.*, 1237 (2001).
- 4) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Science of Fullerene and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- 5) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, and Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solid*, **54**, 1849 (1993).
- 6) Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L526 (1994).
- 7) Y. Saito, N. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **80**, 3062 (1996).
- 8) J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obratsova, J. Sloan, S. V. Terekhov, and D. N. Zakharov, *Carbon*, **39**, 761 (2001).
- 9) 遠藤守信, 藤原秀行, 福永栄治, 第2回C60シンポジウム予稿, p.101 (1992).
- 10) 西村邦夫, スピアントロ, 現代化学, 12月号, 14 (2002).
- 11) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 12) Z. K. Tang, H. D. Sun, J. N. Wang, J. Chen, and G. D. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2287 (1998).
- 13) Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, and P. Sheng, *Science*, **292**, 2462 (2001).
- 14) C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2429 (2002).
- 15) K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, and A. A. Lucas, *Zeolites*, **17**, 416 (1996).
- 16) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, and H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1257 (1998).
- 17) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117 (1999).
- 18) 特開2002-255519.
- 19) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).

Synthesis of Carbon Nanotubes using Zeolites

Masahito Yoshikawa*, Hisanori Shinohara**,***

*Chemicals Research Laboratories, Toray Industries Inc.,

**Department of Chemistry, Nagoya University,

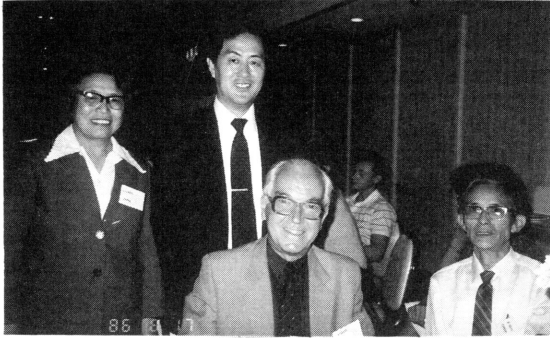
***JST, CREST

Carbon nanotubes (CNTs) are very promising materials supporting nano technology in 21st century, because they are very thin fibers that have never been seen so far and they have excellent electric, thermal, and mechanical properties. In order to industrialize CNTs, the method to produce high quality CNTs at reasonable cost is required. And the production method to control the diameter and the chirality of CNTs is expected. We have researched the method to synthesize CNTs by catalytic decomposition of carbon containing compounds on metal catalysts supported on zeolites (CCVD method). We have succeeded in the selective synthesis of single-walled CNTs, double-walled CNTs, and multi-walled CNTs as well as the synthesis of high-purity and high-quality CNTs by this method.

Keywords: carbon nanotubes, zeolites, CCVD, nano technology

《 20 周年特別写真展 》

ゼオライト学会が主催した国際会議から



7th IZC 歓迎レセプションにて

(1986年8月, 東京)

左から, J. Liang 先生 (中国), 乾先生,
J. Haber 先生 (ポーランド), X. Guo 先生 (中国)

CMPC バンケットにて

(1990年6月, 東京)

左から, K. Ione 先生 (ソ連),
小野先生, 菊地先生



ZMPC '93 会場にて

(1993年8月, 名古屋)

左から, 小野先生, 八嶋先生

ZMPC '97 バンケットにて

(1997年8月, 東京)

左から, 辰巳先生, 八嶋先生,
富永先生, 小泉先生



(写真提供: 乾 智行, 八嶋建明)

お知らせ

第19回ゼオライト研究発表会

平成15年度の「第19回ゼオライト研究発表会」は、金沢の金沢市観光会館および金沢市公民会館で開催いたします。ゼオライトおよびその類縁化合物の基礎と応用の、新たな展開を指向した研究の発表を期待します。充実した研究発表と活発な討論の場に、多数の研究者・技術者が参加されることを期待します。奮ってご参加下さい。

主催：ゼオライト学会

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

日時：2003年11月20日（木）、21日（金）

会場：金沢市観光会館および金沢市公民会館

（〒920-0993 金沢市下本多町6-27, TEL: 076-220-2501, 076-220-2462）

会場までの地図は、<http://www.kankou-k.gr.jp/access.html> をご覧下さい。

テーマ：ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

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

講演申込締切：7月22日（火）厳守

講演申込：Web上で講演申込を受けつけます。（7月1日（火）より）

ゼオライト学会ホームページ（<http://www.soc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>）上の講演申込フォームを使用してください。1) 講演題目、2) 発表者氏名（講演者に○印）、3) 所属機関、4) 講演の種類（総合研究発表か一般研究発表かの区別）、5) 研究分野（プログラム編成の参考に、つぎの分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用（農業、

洗剤など）、その他）、6) 連絡先（郵便番号、住所、氏名、電話番号、fax番号、e-mailアドレス）の項目を記入の上、申込をお願いします。なお、Web上で申し込みされた方には申込完了通知をメールでお送りします。完了通知到着をもって受付完了と致します。通知未着の場合は、問い合わせ先までご連絡ください。

※Web上の「講演申込フォーム」が使用できない場合は、7月11日（金）までに問い合わせ先までご連絡ください。従来の申込フォームを郵送いたします。

登録費：会員（主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円、学生 2,000円、非会員 8,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

予稿原稿締切：10月20日（月）（9月中旬に執筆要領を送ります。）

予稿送付先：〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台1-1 北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 佐野庸治 宛

懇親会：11月20日（木）講演終了後、会場近くにて。会費 5,000円（学生 3,000円）の予定

問い合わせ先：佐野庸治（北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, TEL: 0761-51-1610, FAX: 0761-51-1625, e-mail: t-sano@jaist.ac.jp）

平成15年度講習会のご案内

「分子動力学計算をはじめとする
コンピュータの利用について」

恒例となりました当学会の講習会ですが、Accelrys株式会社のご協力により、コンピュータシミュレーションをテーマに企画しました。近年、実験結果の解析ツールとしてのコンピュータシミュレーションが頻繁に使われるようになりました。しかし、どのような手法およびモデルでシミュレーションを行うのがよいかなどコンピュータシミュレーションを行う初期の段階でつまづくことが多く、コンピュータシミュレーションを利用する際の大きな障

壁となっています。この講習会では、受講者が希望する内容を題材として、ゼオライト関連研究におけるコンピュータの利用の可能性を体験して頂きます。

主 催：ゼオライト学会

共 催：日本化学会、触媒学会、石油学会、化学工学会（順不同）

日 時：2003年7月18日（金）午前11時～午後5時

会 場：東京大学山上会館（〒113-8654 東京都文京区本郷 7-3-1, TEL: 03-3818-3008, FAX: 03-5841-2315）

会場までの地図は、<http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/event/sinpotop.html> をご覧下さい。

内 容：Accelrys社のMaterials Studioを題材に、分子動力学計算をはじめとするコンピュータの研究への応用について学ぶことを目的にしています。午前は講義およびMaterials Studioの使用法、午後は、受講者が希望する内容を各自行う予定にしております。

参加費：会員（主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円、学生 3,000円、非会

員 6,000円（当日申し受けます。）

参加定員：15名（予定）。なお、定員に達した際には期限前であっても締め切らせて頂きます。

申込期限：7月1日（火）

申込先：氏名、所属、連絡先（郵便番号、住所、電話番号、Fax番号、E-mailアドレス）、シミュレーションの熟知度、実習で希望する内容（具体的に）を明記の上、下記までE-mailまたはFaxでお申し込み下さい。

〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台1-1 北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 近江靖則宛、FAX: 0761-51-1625 (TEL: 0761-51-1613), e-mail: oumi@jaist.ac.jp

世話人：

近江靖則（北陸先端大）TEL: 0761-51-1613, FAX: 0761-51-1625, e-mail: oumi@jaist.ac.jp

高羽洋充（東大院）TEL&FAX: 03-5841-7300, e-mail: takaba@nakao1.t.u-tokyo.ac.jp

薩摩 篤（名大院）TEL: 052-789-4608 FAX: 052-789-3193, e-mail: satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp

表紙裏写真の説明

高松産モルデン沸石（Mordenite） $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$

（提供：九州国際大学 地学 岡本真琴）

高松市南部に分布する、ブーゲー異常を示した「高松クレーター（河野他，1994）」内から発見された天然ゼオライト岩中に産するモルデン沸石（以下、高松モルデナイトと呼ぶ）は、日本における特徴的なモルデン沸石と異なり、微小多結晶集合体である。高松モルデナイトは、組成的にもK（カリウム）成分に富んでいるため、いわゆる初生の火成作用によるものではなく、主としてカリ長石等の鉱物が二次的な熱水変質作用によって変化・形成されたものと考えられる。SEM写真は、（株）日東粉化工業・中央研究所の増田秀樹主任研究員により、撮影されたものである。倍率は3500倍で、モルデン沸石に顕著な繊維状もしくは放射状結晶が見られる。単結晶の長軸方向の長さは10 μm以下であり、各単結晶の構造解析はかなり困難である。主な共生鉱物として、Ca斜長石（アノーサイト）、石英、モンモリロナイト（粘土）等が含まれている。高松モルデナイトは、イタリアのボンザ島で発見された堆積性モルデナイト（Passaglia, 1975）に産状及び形態が類似している。

ZMPC 2003
INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS

Final Circular
 Sapporo Convention Center
 Sapporo, Japan
 August 3-6, 2003

Organized by Japan Association of Zeolite

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC 2003). It will be held during August 3-6, 2003 in Sapporo, Japan. The Japan Association of Zeolite (JAZ) will organize this symposium as a continuation of ZMPC'93, '97 and 2000.

CORRESPONDENCE

Prof. Kohichi Segawa, Chairman, ZMPC 2003
 Dept. of Chemistry, Sophia University,
 7-1 Kiou-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554 Japan,
 Tel: +81-3-3238-3452, Fax: +81-3-3238-4350,
 E-mail: k-segawa@sophia.ac.jp
Prof. Toshio Okuhara, Secretary, ZMPC 2003
 Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido
 University, Sapporo 060-0810 Japan,
 Tel/Fax: +81-11-706-4513, E-mail: oku@ees.hokudai.ac.jp
 Web Site <http://ac3.as.akita-u.ac.jp/ZMPC2003/>

SCIENTIFIC PROGRAM

PROGRAM OVERVIEW

PL: Plenary Lectures (45 min. for presentation and 5 min. for discussion) in Room A.
LA, LB and LC: Invited Lectures (20 min. for presentation and 5 min. for discussion) in Rooms A, B and C.
A, B and C: Oral Presentations (20 min. for presentation and 5 min. for discussion) in Rooms A, B and C.
P: Poster Presentations.

Aug. 3 (Sun)

16:30-19:00 Registration
 17:30-19:00 Welcome Party

Aug. 4 (Mon)

8:00- Registration
 9:00-9:20 Opening Ceremony (Room A)
 9:20-10:10 1-PL-01 (Room A)
 10:10-10:20 Break
 10:20-10:45 1-LA-01 1-LB-01 1-LC-01
 10:45-11:10 1-A-02 1-B-02 1-C-02
 11:10-11:35 1-A-03 1-B-03 1-C-03
 11:35-12:00 1-A-04 1-B-04 1-C-04
 12:00-13:30 Lunch
 13:30-14:20 1-PL-02 (Room A)
 14:20-14:30 Break
 14:30-14:55 1-A-05 1-B-05 1-C-05
 14:55-15:20 1-A-06 1-B-06 1-C-06

15:20-15:45 1-A-07 1-B-07 1-C-07
 15:45-16:00 Break
 16:00-16:25 1-A-08 1-B-08 1-C-08
 16:25-16:50 1-A-09 1-B-09 1-C-09
 16:50-17:15 1-A-10 1-LB-10 1-C-10
 17:15-18:45 Poster Session
 19:00- Beer Mixer

Aug. 5 (Tue)

8:00- Registration
 8:40-9:30 2-PL-01 (Room A)
 9:30-9:40 Break
 9:40-10:05 2-LA-01 2-B-01 2-LC-01
 10:05-10:30 2-LA-02 2-B-02 2-C-02
 10:30-10:45 Break
 10:45-11:10 2-A-03 2-B-03 2-C-03
 11:10-11:35 2-A-04 2-B-04 2-C-04
 11:35-12:00 2-A-05 2-B-05 2-LC-05
 12:00-13:30 Lunch
 13:30-14:20 2-PL-02 (Room A)
 14:20-14:30 Break
 14:30-14:55 2-A-06 2-B-06 2-LC-06
 14:55-15:20 2-A-07 2-B-07 2-C-07
 15:20-15:45 2-A-08 2-B-08 2-C-08
 15:45-16:00 Break
 16:00-16:25 2-A-09 2-B-09 2-C-09
 16:25-16:50 2-LA-10 2-B-10 2-C-10
 16:50-18:20 Poster Session
 18:30-20:30 Symposium Dinner

Aug. 6 (Wed)

8:00- Registration
 8:40-9:30 3-PL-01 (Room A)
 9:30-9:40 Break
 9:40-10:05 3-LA-01 3-LB-01 2-LC-01
 10:05-10:30 3-A-02 3-B-02 3-C-02
 10:30-10:45 Break
 10:45-11:10 3-A-03 3-B-03 3-C-03
 11:10-11:35 3-A-04 3-B-04 3-C-04
 11:35-12:00 3-A-05 3-B-05 3-C-05
 12:00-13:30 Lunch
 13:30-13:55 3-A-06 3-B-06 3-C-06
 13:55-14:20 3-A-07 3-B-07 3-C-07
 14:20-14:45 3-A-08 3-B-08 3-C-08
 14:45-15:00 Break
 15:00-15:50 3-PL-02 (Room A)
 15:50-16:00 Closing Remarks (Room A)

ORAL SESSION

Monday, August 4, 2003

Room A

(9:00-9:20) Opening Ceremony
 (9:20-10:10)

1-PL-01 Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular Metal-Organic Frameworks and Their Application in Methane and Hydrogen Storage, O. M. Yaghi

(10:10-10:20) Break

(10:20-12:00)

- 1-LA-01 Structure Direction in the Synthesis of Zeolites Using Quaternary Ammonium Derivatives of a Rigid Bicycle Amine, **L. A. Villaescusa and M. A. Cambor**
- 1-A-02 Guest Molecule Behavior During Zeolite Synthesis as an Indicator of Eventual Catalysis Selectivity for a Series of One-Dimensional Pore Structures, **S. I. Zones, C. Y. Chen and A. W. Burton**
- 1-A-03 Large Pore Zeolite Synthesis with New Sparteine Based SDAs, **I. Ogino and M. E. Davis**
- 1-A-04 Room Temperature Syntheses: An Efficient Way for Studying Zeolite Formation, **V. Valtchev, M. Smaïhi, K. N. Bozhilov and J. Lezervant**

(12:00-13:30) Lunch

(13:30-14:20)

- 1-PL-02 Use of Zeolite Films in Reaction and Sensing Applications, **J. Santamaria**

(14:20-14:30) Break

(14:30-15:45)

- 1-A-05 Direct Hydrothermal Synthesis and Characterization of High-Silica Mordenite Using Tetraethylammonium Hydroxide as Structure-Directing Agent, **H. Sasaki, Y. Oumi, T. Teranishi, K. Itabashi and T. Sano**
- 1-A-06 Chirality Transfer from Guest Molecules to Inorganic Framework: Role of Hydrogen Bonding, **J. Yu, Y. Wang and R. Xu**
- 1-A-07 Efficient Structure-Directing Agents for the Production of Metal Ions Substituted AFI and ATS Structured Catalysts, **M. Sanchez-Sanchez and G. Sankar**

(15:45-16:00) Break

(16:00-17:15)

- 1-A-08 Crystal Growth Behaviors of Zeolites Elucidated by In Situ and Ex-Situ AFM Observations, **T. Wakihara, A. Sugiyama and T. Okubo**
- 1-A-09 Characterization of Microporous Crystals and Mesoporous Materials by UV Raman Spectroscopy, **Y. Yu, C. Li and F.-S. Xiao**
- 1-A-10 Hybrid Biphenylene-Siloxane Mesoporous Materials: Synthesis and Characterization, **M. P. Kapoor and S. Inagaki**

Room B

(10:20-12:00)

- 1-LB-01 Pillared-Layer Coordination Polymers Having Dynamic Frameworks: Hysteretic Sorption with Guest Selectivity, **S. Kitagawa, R. Kitaura and R. Matsuda**
- 1-B-02 Application of Interference and IR Microscopy for Studies of Molecular Transport in the One-Dimensional Channels of AFI Type Zeolites, **C. Chmelik, S. Vasenkov, E. Lehmann, B. Staudte, T. Ito and J. Kärger**
- 1-B-03 Capillary Condensation of Nitrogen on Templated Nanoporous Materials, **K. Morishige, M. Ito, N. Tateishi and S. Fukuma**
- 1-B-04 Dynamics of Acetonitrile and *n*-Hexane in AlPO₄-5 Studied by ²H NMR, **S. Hayashi**

(12:00-13:30) Lunch

(14:30-15:45)

- 1-B-05 Tunable Molecular Recognition in Organic-Inorganic Nanostructured Materials for Selective Removal of Organic Molecules in Water, **K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Kasahara, M. Murashima and S. Yamanaka**
- 1-B-06 Adsorption-Desorption Properties of Hydrocarbon and Hydrothermal Stabilities of Cs-Exchanged Zeolites, **H. Ogawa, K. Ariga and M. Nakano**
- 1-B-07 Reversible Color Change of Neutral Chromophores in Zeolites, **Y. Komori and S. Hayashi**

(15:45-16:00) Break

(16:00-17:15)

- 1-B-08 Simultaneous Characterization of Acidic and Basic Properties of Solid Catalysts by a New TPD Method and Their Application to Analysis of Reaction Rate, **T. Masuda, Y. Okubo, Y. Tanaka, T. Funabiki, T. Tsuji and T. Tago**
- 1-B-09 Adsorptivity Control of Porous Silica by Regulations of Pore Size and Surface Chemical Structure, **A. Matsumoto, T. Kogawa, H. Misran and K. Tsutsumi**
- 1-LB-10 Synthesis of Two-Dimensional Supracrystal Arrays of Silicalite-1 Nanocrystals Aligned with A-Axis of Each Crystal Normal to Substrate on Glass, **J. S. Lee, Y.-J. Lee, E. J. Lee, Y. S. Park and K. B. Yoon**

Room C

(10:20-12:00)

- 1-LC-01 Novel Applications of Zeolites and Microporous Materials: an Industrial Perspective, **U. Müller**
- 1-C-02 Proton-Induced Rhenium Encapsulation in H-ZSM-5 and NH₃-Promoted Selective Oxidation of Propene on Re/H-ZSM-5, **N. Viswanadham and Y. Iwasawa**
- 1-C-03 Partial Oxidation of Propane to Acetone on Alkaline Earth Exchanged Y Zeolite at Room Temperature; an In Situ FTIR Study, **J. Xu, B. L. Mojet, J. G. van Ommen and L. Lefferts**
- 1-C-04 Postsynthesis of Extremely Active Titanosilicate Catalysts for the Epoxidation of Alkenes with Different Molecular Sizes, **P. Wu, D. Nantasri, W. Fan and T. Tatsumi**

(12:00-13:30) Lunch

(14:30-15:45)

- 1-C-05 Role of Zeolite and Iron Sites on the Deactivation Mechanism of Benzene Selective Oxidation with N₂O on Fe/MFI Catalysts, **G. Giordano, A. Katovic, S. Perathoner, F. Pino, G. Centi and J. B. Nagy**
- 1-C-06 Modified MFI Materials as Catalysts for the Direct Hydroxylation of Benzene with Nitrous Oxide: Influence of Acid-Base and Textural Properties, **F. Kollmer, H. Hausmann and W. F. Hölderich**
- 1-C-07 Metal Cation-Acidic Proton Bifunctional Catalyst for Methane Activation : Conversion of CH₄ in the Presence of Ethylene over In Cation Loaded H-ZSM-5, **T. Baba, Y. Kawanami, K. Nomoto and Y.**

Abe

(15:45-16:00) Break

(16:00-17:15)

- 1-C-08 Improved Catalytic Activity for Alkane Cracking due to Strong Brönsted Acidity over Ethylenediaminetetraacetic Acid-Treated Ultra Stable Y Zeolite, **Y. Kageyama, N. Katada, K. Takahara, T. Kanai and M. Niwa**
- 1-C-09 The Role of Oxygen During the Methanol Side Chain Alkylation of Toluene, **M. Rep, J. G. van Ommen, L. Lefferts and J. A. Lercher**
- 1-C-10 Efficient Adsorption and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Diluted in Water Using Fluoride-Modified Hydrophobic Mesoporous Silica, **H. Yamashita, H. Nakao and M. Anpo**

Tuesday, August 5, 2003**Room A**

(8:40-9:30)

- 2-PL-01 The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis, **J. F. Haw**

(9:30-9:40) Break

(9:40-10:30)

- 2-LA-01 Recent Progress in the Synthesis of Mesoporous Organosilica with Crystal-Like Periodic Pore-Wall Structure, **S. Inagaki**

- 2-LA-02 Morphology Controls of Mesoporous Silica, **C.-Y. Mou**

(10:30-10:45) Break

(10:45-12:00)

- 2-A-03 Synthesis of Well-Crystalline High Order Three Dimensional Silicate Monoliths HOM-n with Large Morphological Mesopore Control, **S. A. El-Safty and T. Hanaoka**

- 2-A-04 Direct Synthesis of Mesostructured Silica-Based Hybrids by Using Novel Alkylsiloxane Oligomers as Single Precursors, **A. Shimojima and K. Kuroda**

- 2-A-05 Pore Size Analysis of Micro- and Mesoporous Molecular Sieves and Thin Mesoporous Films by Gas Adsorption, **M. Thommes, R. Köhn and M. Fröba**

(12:00-13:30) Lunch

(13:30-14:20)

- 2-PL-02 Zeolites and Mesoporous Materials as Nanomaterials: Energetic Considerations, **A. Navrotsky**

(14:20-14:30) Break

(14:30-15:45)

- 2-A-06 Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles inside the Highly Ordered Mesoporous Silica, **A. Bhaumik, S. Samanta, N. K. Mal and S. Giri**

- 2-A-07 High Resolution Adsorption of Nitrogen on Organized Mesoporous Alumina, **J. Cejka, N. Zilková, M. Zúkalová, J. Rathouský and A. Zúkal**

- 2-A-08 Synthesis and Characterizations of a New Mesoporous Tantalum Phosphate, **P. Sharma, Y. Sekine, E. Kikuchi and M. Matsukata**

(15:45-16:00) Break

(16:00-16:50)

- 2-A-09 Alumino-Phosphates Studied by Raman Spectroscopy, **P.-P. H. J. M. Knops-Gerrits, M. Cuypers, S. Kenane and P. Grange**

- 2-LA-10 Mesoporous Materials for Controlled Macromolecular and Supramolecular Architectures, **T. Aida, M. Ikegami and K. Tajima**

Room B

(9:40-10:30)

- 2-B-01 Solid State NMR Study on Organic-Inorganic Hybrid Zeolite, **K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara and T. Tatsumi**

- 2-B-02 Solving the Mystery of Trigonal Boron in Zeolites: Reversible Conversion of Framework, Extra-Framework, and Intermediate Species, **H. Koller and C. Fild**

(10:30-10:45) Break

(10:45-12:00)

- 2-B-03 Quantification of Brönsted and Lewis Acid Sites on Zeolites by Adsorption of Probe Molecules of IR Method, **J. N. Kondo, R. Nishitani, F. Wakabayashi and K. Domen**

- 2-B-04 High Thermal Stable and Surface Area Microporous Transition Metal Phosphates VSB-1 and VSB-5 with 24-Member Rings, **Q. Gao, A. K. Cheetham and G. Ferey**

- 2-B-05 Formation Process of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ on Zeolite NaY: Characterization by Infrared and EXAFS Spectroscopies, **F. Li and B. C. Gates**

(12:00-13:30) Lunch

(14:30-15:45)

- 2-B-06 Active Site Model of a High Silica MFI Zeolite for the Vapor Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime to ϵ -Caprolactam, **T. Suzuki, M. Inui, K. Sugita, H. Ichihashi, A. Shiga, M. Ishida, T. Ikeda and A. Nisawa**

- 2-B-07 The Use of Microcrystal X-ray Diffraction at Synchrotron Sources to Structurally Characterise Zeolite Properties, **R. E. Morris, I. Bull and L. A. Villaescusa**

- 2-B-08 Reaction Site Analysis of Toluene Disproportionation on ZSM-5 by Single Crystal X-ray Method, **K. Nishi, S. Srisongrach, T. Nasuno and Y. Yokomori**

(15:45-16:00) Break

(16:00-16:50)

- 2-B-09 Measurement of Heat of Argon Adsorption on Proton-Type Zeolites for Evaluation of Acid Strength and Acid Amount on Surface, **H. Matsushashi and K. Arata**

- 2-B-10 Breathing Ionic Crystals Based on Polyoxometalates: Synthesis, Structure, and Guest Inclusion Properties of a Complex of Silicotungstate with Cr(III) Trinuclear Cation, **S. Uchida and N. Mizuno**

Room C

(9:40-10:30)

- 2-LC-01 Development of Integrated Computational Chemistry

- System for the Design of Zeolite Materials, **A. Miyamoto, M. Elanany, K. Sasata, T. Yokosuka, Y. Kobayashi, A. Endou, M. Kubo and P. Selvam**
- 2-C-02 Investigation of Crystal Growth in Zeolites Beta C and LTL, **B. Slater, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, O. Terasaki and T. Ohsuna**

(10:30-10:45) Break

(10:45-12:00)

- 2-C-03 Characterisation and Evaluation of Hypothetical Zeolite Frameworks, **R. G. Bell, M. D. Foster, A. Simperler and J. Klinowski**
- 2-C-04 Dynamic Monte Carlo Study on Catalytic Zeolite Membranes, **H. Takaba, S. Kasahara and S. Nakao**
- 2-LC-05 Mixed Matrix Membranes by Use of Layered Silicates and Aluminophosphates, **M. Tsapatsis**

(12:00-13:30) Lunch

(14:30-15:45)

- 2-LC-06 Improved Structural Control of Mesoporous Films, **H. Miyata**
- 2-C-07 Room Temperature Synthesis of Thin Zeolite A Films on Gold Substrates and their Study by Grazing Incidence Synchrotron X-ray Diffraction, **V. Valtchev, S. Mintova, B. Jean and T. H. Metzger**
- 2-C-08 Molecular Dynamics Studies of Two Particles in a Rectangular Box: Hard-Sphere and Square-Well Interactions, **S.-H. Suh, S.-H. Park, J.-W. Lee, H. Moon and J. M. D. MacElroy**

(15:45-16:00) Break

(16:00-16:50)

- 2-C-09 Dispersible Template-Removed Zeolite Nanocrystals for Polymer-Zeolite Nanocomposite Membranes, **H. Wang, B. Holmberg and Y. Yan**
- 2-C-10 Formation Process of Pore Channels Oriented Perpendicular to the Surfaces of Mesoporous Film, **Y. Sasaki, Y. Ichihara and T. Nishikawa**

Wednesday, August 6, 2003

Room A

(8:40-9:30)

- 3-PL-01 Designing Zeolite Catalysts for Chemo- and Regioselective Reactions, **J. Lercher**

(9:30-9:40) Break

(9:40-10:30)

- 3-LA-01 Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates with High Stability, Strong Acidity and Low Si/Al Ratio by Using Zeolite Structure-Directing Agents as Precursors, **S. Qiu, F. Xiao and G. Zhu**

- 3-A-02 Confocal Microscopy Studies of Large Dye Loaded AlPO_4 -5-Crystals: Information on the Growth of the Crystals, **Ö. Weiss, F. Schüth, C. Seebacher, C. Hellriegel, C. Bräuchle**

(10:30-10:45) Break

(10:45-12:00)

- 3-A-03 A Comprehensive Study of NH_4F Effect in Post-Synthesis Treatment of Al-MCM-41 Mesoporous Materials, **J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas and A. A. Romero**

- 3-A-04 Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions on Mesoporous Silica Catalyst, **H. Ishitani, H. Naito and M. Iwamoto**

- 3-A-05 Enhanced Effect of Ordered Porous Silicate on Base-Catalyzed Aldol Reaction, **Y. Kubota, K. Goto, S. Miyata, Y. Sugi, Y. Goto and Y. Fukushima**

(12:00-13:30) Lunch

(13:30-14:45)

- 3-A-06 Isomerization and Hydrocracking of *n*-Decane over Bimetallic Clusters Supported on AIMCM-41, **M. Hartmann, L. Iniesta and S. P. Elangovan**
- 3-A-07 Effect of Supercritical Treatment and Mesoporous Support on the Heterogeneous Catalyst Preparation: Structural Characterization and Hydrogenolysis over Rh and RhPt Nanoparticles, **P. L. Dhepe, A. Fukuoka and M. Ichikawa**
- 3-A-08 New Heterogeneous Catalyst for Olefin Metathesis: Mesoporous Alumina-Supported Rhenium Oxide, **M. Onaka and T. Oikawa**

(14:45-15:00) Break

(15:00-15:50)

- 3-PL-02 Nanostructured Materials from Porous Crystal: Structural Study, **O. Terasaki, T. Ohsuna and Z. Liu**

(15:50-16:00) Closing Remarks

Room B

(9:40-10:30)

- 3-LB-01 Structure of Transition Metal Ion Centres in Microporous Redox Molecular Sieve Catalysts and Their Relation to Catalytic Properties, **G. Sankar**
- 3-B-02 Bis(μ -oxo)dycopper as Intermediate in the Catalytic Decomposition of NO over Cu-ZSM-5, **M. H. Groothaert, K. Lievens, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, K. Pierloot and R. A. Schoonheydt**

(10:30-10:45) Break

(10:45-12:00)

- 3-B-03 Self-Poisoning by NCO Species and Promotion Effect of Water Vapor on C_3H_8 -SCR over Co-H-MFI Zeolite, **A. Shichi, A. Satsuma and T. Hattori**

- 3-B-04 Temperature and Oxygen Concentration Dependence of NO_x Reduction with Isooctane over Zeolite Mixtures, **T. Holma, M. Petersson, A. Palmqvist and E. Jobson**

- 3-B-05 Structure Control of Molybdenum Sulfide Clusters Encaged in Zeolite, **T. Kubota, T. Kawabata and Y. Okamoto**

(12:00-13:30) Lunch

(13:30-14:45)

- 3-B-06 Catalyst Performance and Acidic Properties of BEA for Catalytic Cracking of Hydrocarbons, **R. Nakao, Y. Kubota, N. Katada, N. Nishiyama, K. Kunitomi and K. Tomishige**

- 3-B-07 Fe-, Ti- Incorporated Wormhole-Like 3D Mesoporous Silica: Efficient Supports for Au Nanoparticle Catalysts for Selective Epoxidation Reaction, **S. Seelan, A. K. Sinha, Y. Yamada, S. Tsubota and**

- M. Haruta**
 3-B-08 Metal Containing MCM-41-Based Hydro-desulfurization Catalysts, **R. A. Khan, M. A. Al-Saleh and S. Ahmed**

Room C
 (9:40-10:30)

- 3-LC-01 Zeolite Thin Films: From Computer Chips to Space Station, **Y. Yan**
 3-C-02 Replicating Porous Materials by "Nanocasting", **A. Lu, A. Taguchi, M. Schwickardi, W. Schmidt, F. Schüth**

(10:30-10:45) Break

(10:45-12:00)

- 3-C-03 Non-Aqueous Synthesis, Characterization and Ion-Exchange Property of a Novel Layer Zirconium Phosphate: $[\text{NH}_4]_2[\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{PO}_4)]$, **D. Wang, R. Yu, T. Takei, N. Kumada, N. Kinomura, M. Takano, Y. Matsumura and T. Yashima**
 3-C-04 Synthesis of Pure Germanium Oxide with BEC Structure Using Tetraethylammonium Fluoride as a Template, **J. Song and H. Gies**
 3-C-05 Formation of Titania Nanotubes with Single Crystal Anatase Structure, **Y. Murata, S. Yoshikawa and M. Adachi**

(12:00-13:30) Lunch

(13:30-14:45)

- 3-C-06 Novel Liquid Crystalline Systems Consisting of Niobium Oxide Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Niobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, **T. Nakato and N. Miyamoto**
 3-C-07 Designing Nanoporous Systems for Optical Materials, **F. Marlow and W. Dong**
 3-C-08 Control of Electronic Interaction Between K Clusters in LTA, **T. Kodaira, T. Oh, T. Ikeda and Y. Murakami**

POSTER SESSION

Organizers will supply one upright panel (90 cm wide by 180 cm high) with your poster number and pins. In addition to the poster materials, the title of the poster as well as the names and affiliations of all authors should be prepared and displayed by the presenter. On the day of your presentation, you can display your poster from the morning and we request you to remove it just after the Poster Session.

Monday, August 4, 2003 (17:15-18:45)

- 1-P-001 The Crystal Structure of Paranatrolite, **Y. V. Seryotkin, V. V. Bakakin and I. A. Belitsky**
 1-P-002 Synthesis of ITQ-7 with a New Template and Structure Analysis of the As Made Form, **J. Song and H. Gies**
 1-P-003 Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Five Framework Cobalt Phosphates, **R.-K. Chiang, W.-G. Chang and S.-L. Wang**
 1-P-004 Restructured Ti-MCM-41 with Non-Leaching Titanium and Improved Hydrothermal Stability Prepared by Secondary Synthesis, **N. K. Mal and P. Kumar**
 1-P-005 Novel Synthesis of Ordered MCM-41 Titanosilicates with Ultra High Titanium Content via Ultrasound Radiation, **X. Tang, W. Huang, S. Liu, Y. Wang, O. Palchik, Y. Koltypin and A. Gedanken**
 1-P-006 Synthesis and Characterization of MCM-22 and MCM-49 Zeolites, **D. Vuono, L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, A. Fonseca, T. I. Korányi and J. B. Nagy**
 1-P-007 Mesoporous MCM-41 Solids as Nanoreactors: The Syntheses and ESR Studies of Free Radical Reactions, **T.-S. Lin, C.-H. Lee and C.-Y. Mou**
 1-P-008 Titania Modified SBA-15 as the Support for Molybdenum Nitrides, **M. Wójtowski and M. Laniecki**
 1-P-009 Selective Formation of Rodlike and Fibrous SBA-15 Mesoporous Silica Using Sodium Silicate, **K. Kosuge and T. Sato**
 1-P-010 Synthesis and Characterization of SBA-15 Using a Different Silica Source, **K.-K. Kang and H.-K. Rhee**
 1-P-011 Acidic Effect on the Formation of Nanosized TPA-Silicalite-1, **S. J. Jung, H. D. Kim, M. H. Kim, Y. H. Kim, S. R. Kim and K. J. Kim**
 1-P-012 A Novel Design for Synthesis of Mesoporous Silica by Using Anionic Surfactant, **T. Yokoi, H. Yoshitake and T. Tatsumi**
 1-P-013 Morphological and Structural Control of Highly Ordered Mesoporous Silica Templated by Gemini Surfactant, **Z. Zhang, S. Shen, B. Tian, C. Wang, X. Cai, T. Shang, Q. Fang, J. Li, Y. Xie, B. Chu, G. Zhu, S. Qiu and D. Zhao**
 1-P-014 Synthesis of an Ordered Mesoporous Material from Diatomite, **V. Sanhueza, U. Kelm and R. Cid**
 1-P-015 Strongly Acidic and Hydrothermally Stable Mesoporous Materials with Three-dimensional System of Highly Ordered Large Pore Channels, **Z. Zhang, G. Zhu, C. Wang, X. Cai, T. Shang, R. Wang, Q. Fang, J. Li, B. Chu, Y. Xie, D. Zhao and S. Qiu**
 1-P-016 Solvent Effects of Bimodal Mesopore Silica (BMS) Prepared by a Base-catalyzed Sol-Gel Process, **X. Wang, H. Xiang, Y. Wei, L. Lu, T. Dou, B. Zhong and D. Zhao**
 1-P-017 Pore Size Control of Mesoporous Molecular Sieves Using Different Organic Auxiliary Chemicals, **S. K. Jana, R. Nishida, K. Shindo, T. Kugita and S. Namba**
 1-P-018 Formation Processes of Integrated Ordered Microstructure of Silica by SAXS Measurement Using Synchrotron Radiation, **M. Adachi and Y. Murata**
 1-P-019 Synthesis of New Layered Silicates in the System of SiO_2 , KOH, TMAOH, and 1,4-Dioxane, **A. Kawai, Y. Akiyama, T. Ikeda, Y. Kiyozumi and F. Mizukami**
 1-P-020 Synthesis of MFI-Type Zeolite Nanocrystals from Silica Nanoparticles, **T. Tago, M. Nishi, T. Tsuji, M. Kishida and T. Masuda**
 1-P-021 Vapor-Phase Transport Synthesis of Zeolite with Alkali-Free Aluminosilicate Gel, **S. Inagaki, E. Kikuchi and M. Matsukata**
 1-P-022 Synthesis of ZSM-5 on Ceramic Fiber Paper, **S. M. Yang, C. C. Yu and S. Y. Liu**
 1-P-023 An In Situ Calorimetric Study of the Initial Stages of TPA-MFI Zeolite Formation in a Clear Solution, **S. Yang**

- and A. Navrotsky
- 1-P-024 Ti Incorporation into Pentasil-Type Silicate Molecular Sieve, TSPQ, E. Senderov, R. Hinchey, I. Halasz, M. Agarwal
- 1-P-025 Preparation and Morphological Characterization of ZSM-5 Honeycomb Monoliths, C. D. Madhusoodana, S. Vikram, R. N. Das, Y. Kameshima and K. Okada
- 1-P-026 Synthesis of Mesoporous Niobium Phosphate with Crystalline Pore Wall, M. Fujiwara, K. Kuraoka, N. K. Mal and S. Ichikawa
- 1-P-027 Mesoporous Sulfated Zirconia with Tetragonal Crystalline Wall, Y. Sun, L. Yuan and F.-S. Xiao
- 1-P-028 The Role of Methyltriphenylphosphonium Bromide, Cetyltrimethylammonium Bromide and Ethanol as Directing Agents in Hydrothermal Synthesis of Aluminosilicate Molecular Sieve (ZSM-5) and Its Morphologies, F. Farzaneh, J. A. Gharamaleki and M. Ghandi
- 1-P-029 Progress on the Study of Nickel Phosphates and Phosphonates with Open-Frameworks, Q. Gao, A. K. Cheetham and G. Ferey
- 1-P-030 Open-Framework Germanates Constructed from Robust Clusters, J. Plévert, H. Li, O. M. Yaghi and M. O'Keeffe
- 1-P-031 Synthesis of New Mesoporous Carbon Nanotubes on Metal-Supported Zeolite and Their Hydrogen Uptake Behavior, A. M. Zhang, D. C. Han, Y. C. Cui, Y. H. Wu, J. L. Dong and Q. H. Xu
- 1-P-032 Preparation of Porous Tin Oxide Using Drying after Solvent Replacement by Alcohol, A. Satsuma, K. Suzuki, H. Yoshida, S. Komai and T. Hattori
- 1-P-033 Mesoporous Benzene-Silicas Possessing Large Pores and Cage-Like Pores, Y. Goto, M. P. Kapoor and S. Inagaki
- 1-P-034 Synthesis and Characterization of the Mesoporous Silica SBA-15 and Carbon CMK-5, S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, R. Ryoo and O. Terasaki
- 1-P-035 The Changing Nano-Structure and Crystal Structure of Heat-Treated Nano-Hollow Titanium Dioxide, T. Koyanagi, A. Tanaka, H. Takeyasu and M. Komatsu
- 1-P-036 Tin Substituted Titanosilicate ETS-10, A. Eldewik
- 1-P-037 Synthesis and Characterization of 3-Aminopropylsilyl-Grafted MSU-H, T. Nishiyama, K. Maeda, T. Yamazaki and T. Suzuki
- 1-P-038 Synthesis of Cancrinite Type Zeolites: Influence of the Simultaneous Presence of Carbonates and Nitrates Anions, C. F. Linares, G. Infante and M. R. de Goldwaseer
- 1-P-039 Synthesis and Characterization of the Novel Aluminophosphates NCL-3 and NCL-4, N. Venkatathri and S. Sivasanker
- 1-P-040 Synthesis and Characterization of Small Pore AIPO-18, AIPO-34 and AIPO-39 Catalysts and Their Performance for the Conversion of Methanol to Hydrocarbons, I. L. Franklin, A. M. Beale, M. Sanchez-Sanchez and G. Sankar
- 1-P-041 IR, X-ray and Thermal Studies on Alkaline Earth Metal Ions Exchange and Adsorbed Derivatives of Zeolite-13X, D. Mishra
- 1-P-042 Hydrothermal Synthesis of Cs-Aluminosilicate Zeolites and Those Phase Transformation by Thermal Treatment, M. Kato, T. Ikeda, K. Itabashi and K. Tsutsumi
- 1-P-043 Hydrothermal Synthesis and Characterization of Fe(III) and Fe(II)-Bearing Smectite, T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki and Y. Onodera
- 1-P-044 Synthesis of Zeolite of Mordenite-Type with the Use of Various Silicon- and Aluminium- Containing Reagents, R. A. Makhmatkhanov, M. L. Pavlov, B. I. Kutepov, G. I. Apkarimova and U. M. Dzhemilev
- 1-P-045 Low-Waste Methods for Preparation of Granulated Zeolite of A Type-Component of the Modern Synthetic Detergents, M. L. Pavlov, R. A. Makhmatkhanov, B. I. Kutepov, G. I. Apkarimova and U. M. Dzhemilev
- 1-P-046 Role of Aluminosilicate Gel Formed During Aging Process on the Crystallization of FAU Zeolite, M. Ogura, Y. Kawazu, H. Takahashi and T. Okubo
- 1-P-047 Structure Change of Pore Wall of MCM-41 with Heat Treatment, M. Ookawa, T. Yamaguchi and K. Kawamura
- 1-P-048 Local Structure of Hetero Metal Cations Directly Introduced into ETS-10 Titanosilicates, Y. Goa, P. Wu and T. Tatsumi
- 1-P-049 Characterization of Local Structure in Steamed H- and Cs-ZSM-5 Zeolites by Solid-State NMR Spectroscopy, H. Oka, S. Kasahara, H. Ogawa and M. Nakano
- 1-P-050 Mobility, Regeneration and Reactivity of the Active Oxygen Species in Microporous Crystal 12CaO-7Al₂O₃, S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen and H. Hosono
- 1-P-051 An FT-Raman Spectroscopic Study of Conformational Behavior of Guest Molecules Adsorbed inside Zeolites, Y. Huang, J. Leech and H. Wang
- 1-P-052 Characterization of Pore Structure of Kaolin Modified by Reaction with Sulfuric Acid at High Temperature, F. G. Colina, I. Caballero and J. Costa
- 1-P-053 Characterization of Zeolite Like Micropores in Mesoporous Aluminosilicate MAS-Y by N₂ Isotherm Adsorption Data, X. Cai, C. Liu, G. Zhu, C. Wang, L. Zhao, Z. Guo, T. Shang, J. Chen, J. Li and S. Qiu
- 1-P-054 Local Structure of V Incorporated Aluminophosphate (VAPO-5), H. Nishiguchi, T. Ikegawa, T. Ishihara and Y. Takita
- 1-P-055 Radiation Induced Effects in Zeolites, H. N. Yeritsyan, N. E. Grigoryan, E. A. Hakhverdyan, H. H. Sargsyan, R. G. Gevorgyan and Y. Keheyanyan
- 1-P-056 Structure of Benzene-ZSM-5 by Single Crystal X-ray Method, T. Nasuno, K. Nishi and Y. Yokomori
- 1-P-057 Cationic Metal Clusters in Sodalites, J. Michalik, J. Perlinska, T. Kodaira and H. Yamada
- 1-P-058 High Temperature Decomposed Zeolites for Photoluminescence Materials, C.-K. Choo, T. Nakamura, Y. Komatsu and K. Tanaka
- 1-P-059 Electrochemical Evidence for the Presence of Framework Cuq⁺-Cu⁺ Pairs in Cu-MFI Crystallized from Cu²⁺-Methylamine Bearing Hydrogels, Z. Gabelica, S. Valange and A. Louati
- 1-P-060 Coke Characterization of Modified Zeolite Beta Catalyst

- for Cumene Synthesis in Pilot, **J. Liu, J. Bian, X. Zhou and X. Wang**
- 1-P-061 Framework Durability of Titanium Silicate TS-1 in the Environments of Selective Oxidations, **N. Liu, H. Guo, X. Wang and L. Chen**
- 1-P-062 Fabrication of Low Thermal Expansion Porous Bodies of Cubic Cs-Aluminosilicates, Pollucite, **I. Yanase, S. Matsuura, S. Tamai, H. Kobayashi**
- 1-P-063 Temperature Programmed Desorption of Ammonia as Observed by IR Spectroscopy for the Characterization of Zeolite Acidity, **S. Nishikawa, N. Katada, and M. Niwa**
- 1-P-064 The Synthesis of X-Type Zeolite from Kaolin with Si/Al Ratio Modified by Reaction with Sulfuric Acid at High-temperature. Synthesis in the Na/K System, **I. Caballero, F. G. Colina and J. Costa**
- 1-P-065 Mesopores Made by Platinum Particles in Zeolite Crystal, **H. Kato, Y. Sasaki, T. Minami and T. Kanazawa**
- 1-P-066 Mineralogical and Chemical Properties of Indonesian Natural Zeolites and Their Utilization in Agriculture, **Suwardi**
- 1-P-067 Structure of Adsorption Complexes of Water in Zeolites of Different Types Studied by Infrared Spectroscopy and Inelastic Neutron Scattering, **I. A. Beta, H. Böhlig and B. Hunger**
- 1-P-068 Studies on the Ion-Exchange Properties of Commercial Synthetic Zeolites for Application to the Treatment of Radioactive Liquid Wastes, **P. K. Sinha, A. G. Shanmugamani and K. B. Lal**
- 1-P-069 Formation of Non-Crystalline Pseudomorphs after Na-LTA at Acidic Solution, **J. Minato, Y. Watanabe and H. Yamada**
- 1-P-070 Co-Incorporation of Al and Ga into BEA Zeolite by the pH Control Method, **Y. Oumi, I. Jintsugawa, S. Nawata, T. Fukushima, T. Teranishi and T. Sano**
- 1-P-071 Magnetic Properties of Mn^{2+} Ion-Exchanged Low Silica X Zeolite, **S. Yamazaki, H. Amemiya, Y. Nakai, T. Takaishi and A. Yamazaki**
- 1-P-072 Selectivity of Ion Exchange between Clinoptilolite Tuff and Aqueous Solutions of Na^+/Zn^{2+} , **N. Vukojevic-Medvidovic, J. Peric and M. Trgo**
- 1-P-073 Conversion of Sodium and Potassium Forms of Glassy Mixed Hafnium-Titanium Phosphates into Crystalline Forms VIA Molten Oxalic Acid, **S. K. Shakshooki and S. Khalil**
- 1-P-074 Exploration of the Sorbate Extractions of Non-Ferrous Metals from Technogen Solutions of the Mining-Metallurgical Plants, **T. G. Marshenkova and I. V. Kunilova**
- 1-P-075 Control of Acid Site Distribution of MFI-Type Zeolite by Selective Formation of SiO_2 Unit Utilizing Silane Compounds with Different Molecular Sizes, **T. Masuda, K. Tanaka, K. Morita, T. Tsuji and T. Tago**
- 1-P-076 Theory of Selective Energy Transfer to Reactants from Vibrating Zeolites: Application to Cracking Reactions, **L. Dixit**
- 1-P-077 Origin of High Dehumidification Efficiency of Metal (Ti, Al) Silicate Adsorbents, **C. H. Cho, Y. J. Yoo, J. S. Kim, H. S. Kim, Y. S. Ahn and M. H. Han**
- 1-P-078 ESR Study on NO Adsorbed on Alkaline Ion-Exchanged LTA Zeolites, **K. Kurohagi, H. Yahiro, G. Okada, M. Shiotani and A. Lund**
- 1-P-079 Structures and Orientations of Benzoquinone and Hydroquinone Molecules Adsorbed in $AlPO_4$ -5, **T. Hoshi, S. Ishimaru, H. Kitagawa and R. Ikeda**
- 1-P-080 Structure of Ferrocene Adsorbed into MCM-41, **Y. Toda, S. Ishimaru, R. Ikeda, T. Mitani and S. Kitao**
- 1-P-081 Chromatographic Adsorption Measurement of Chlorinated Organics on High Silica Zeolite, **K. Chihara, T. Ninomiya and H. Mizuochi**
- 1-P-082 Azeotropic Adsorption of Organic Solvent Vapor Mixture on High Silica Zeolite, Experimental and Simulation, **K. Chihara, T. Sasaki and K. Hijikata**
- 1-P-083 Molecular Simulation for Adsorption of Halocarbons in Zeolites, **K. Chihara, T. Sasaki, M. Watanabe, C. F. Mellot-Draznieks and A. K. Cheetham**
- 1-P-084 High Pressure ^{129}Xe NMR Study on the Porosity of Zeolites, **N. Kato, H. Omi, K. Miyakubo, T. Ueda and T. Eguchi**
- 1-P-085 Preparation and Selective Molecular Adsorption Properties of Hydrocarbon Chains Incorporated Silica-Based Mesoporous Materials, **H. Misran, A. Matsumoto and K. Tsutsumi**
- 1-P-086 Sorption and the Sorption Kinetics of NH_4^+ Cations on Na-Klinoptilolite of Noyemberyan Deposit, **F. Grigoryan, L. Grigoryan, A. Hambartsumyan and M. Matsoyan**
- 1-P-087 SO_2 Adsorption on Natural and Modified Mordenite of Shirak, **F. Grigoryan**
- 1-P-088 Water Sorption on Modified Porous Materials as a Waste Heat Transfer Mediator, **C. Y. Liu, K. Tamura, Y. Inoue, K. Morofuji and K. Aika**
- 1-P-089 Adsorption Properties of Organic Sulfur Compounds on Ag-Exchanged Zeolites in the Presence of Water, **S. Satokawa**
- 1-P-090 Adsorption/Desorption Properties of Carbon Dioxide on Amine-Modified SBA-15 in the Presence of Water Vapor, **N. Hiyoshi, K. Yogo and T. Yashima**
- 1-P-091 Theoretical Studies of the Kinetic Separation of N_2/O_2 Mixtures Using Molecular Sieving Silica, **J. M. D. MacElroy, P. Geaney and S.-H. Suh**
- 1-P-092 Enhancement of Structural Stability of Mesoporous Silica Thin Films by Vapor Infiltration Method, **S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, Y. Oku and K. Ueyama**
- 1-P-093 Vapor Phase Synthesis of Periodic Mesoporous Silica Films, **N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku and K. Ueyama**
- 1-P-094 Zeolite/Poly(tetrafluoroethylene) Binary Composite Membrane as a Proton Conductor, **Y. Konda, H. Yahiro and G. Okada**
- 1-P-095 Evaluation of Effect of Grain Boundaries on Diffusion in the Zeolite Membranes, **H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, E. Akiba and S. Nakao**
- 1-P-096 The Influence of Calcination Rate on Silicalite-1 Membranes, **F. Jareman, C. Andersson, J. Hedlund and**

J. Sterte

- 1-P-097 Perfect Oriented Silicalite-1 Membrane, **Y. Chen, G. Zhu, F. Gao, R. Xu, L. Wang, J. Sun, H. Li and S. Qiu**
- 1-P-098 Inorganic Ion Exchange Membranes of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals XX. Formation of Pellicles Zirconium Phosphate and Hafnium Phosphate via Exfoliation with Fluorobenzene on Their Parent Layered θ -Type Materials, **S. K. Shakshooki, R. M. EL-Mehdawi and A. M. Ashour**
- 1-P-099 Synthesis of MFI Membrane by Vapor Phase Transport Method, **A. Mitra, S. Ichikawa, E. Kikuchi and M. Matsukata**
- 1-P-100 From Molecular Models to Prediction of Zeolite Membrane Performance, **D. G. Vlachos and M. A. Snyder**
- 1-P-101 Preparation of Mesoporous SiO_2 Films for Antireflection, **H.-T. Hsu, C.-Y. Ting, C.-Y. Mou and B.-Z. Wan**
- 1-P-102 Extra-Large 10 nm Mesoporous Silica with MCM-48-Like Cubic Ia3d Structure and Its Carbon Replication, **S. H. Choi, M. Choi, F. Kleitz and R. Ryoo**
- 1-P-103 A New Pd-Fe-NaZSM-5 Supported Catalyst for CO Oxidation, **Y. Bi and G. Lu**

Tuesday, August 5, 2003 (16:50-18:20)

- 2-P-001 Non Acidic Pt-Tin Silicalite-1 for Reforming of *n*-Hexane, **S. Sivasanker, N. K. Mal and A. V. Ramaswamy**
- 2-P-002 Catalytic Rearrangement of 5-Vinyl-2-norbornene into Tetrahydroindene on Dealuminated USY Zeolite, **T. Komatsu, Y. Nomura and T. Yashima**
- 2-P-003 As-Synthesized and EDTA-Dealuminated H-ZSM-5 Zeolites Loaded with Various Platinum Contents as Catalysts for *n*-Hexane Hydroisomerization, **A. K. Aboul-Gheit, S. M. Abdel-Hamid and N. A. K. Aboul-Gheit**
- 2-P-004 Pt/H-MOR and Pt/H-BEA Catalysts with Various Pt Contents and Bimetallic PtPd/H-MOR, PtPd/H-BEA, PtIr/H-MOR and PtIr/H-BEA Catalysts with Various Secondary Metal Contents for Hydroconversion of *n*-Hexane, **A. K. Aboul-Gheit, S. M. Abdel-Hamid and A. E. Awadallah**
- 2-P-005 Highly Selective Catalytic System for Liquid Phase Production of ϵ -Caprolactam over HUSY Catalyst, **C. Ngamcharussrivichai, P. Wu and T. Tatsumi**
- 2-P-006 Solid Acidity for the Catalytic Cracking of Paraffin on Zeolite HZSM-5: Influence by Ion Exchange of Na Cation, **T. Hashiba, D. Hayashi, N. Katada and M. Niwa**
- 2-P-007 The Mechanism of Selective Synthesis of Polymethylbenzenes on the ZSM-Type Zeolites, **G. H. Torosyan, H. H. Sargsyan, R. A. Mnatsakanyan, D. N. Hovhannisyan, G. M. Avagyan and K. S. Sahakyan**
- 2-P-008 Catalytic Effect of Boron Substitution in ZSM-5 Zeolite on the Isomerization of 1-Hexene and 1-Octene, **N. Lingappan, V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi and A. G. Bhavani**
- 2-P-009 Catalytic Effect of Boron Substitution in MCM-41 Type Molecular Sieves on the Isomerization of 1-Hexene and 1-Octene, **N. Lingappan, V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi and A. G. Bhavani**
- 2-P-010 Air Regeneration in FCC Process, a New Three Dimensional Electron Spin Density Equation for Methyl Group Rotations and Hyperconjugation Mechanism, **S.-C. Cheng, M.-Y. Chiu and S. Shih**
- 2-P-011 The Peculiarities of CO_2 Influence on Zeolite Catalysts Activating the Acidic Type Reactions, **S. I. Abasov, S. B. Agayeva and D. B. Tagiyev**
- 2-P-012 Cyclisation of (phenylthio) Acetaldehyde Diethylacetal to Benzo [b] Thiophene in the Presence of Modified Beta Zeolites: Influence of Acidity on Activity, **K. K. Cheralathan, M. Palanichamy and V. Murugesan**
- 2-P-013 Stable Methane Conversion into Aromatics over Mo/HZSM-5 Catalyst in Periodic $\text{CH}_4\text{-H}_2$ Switching Operation Mode, **K. Honda and Z.-G. Zhang**
- 2-P-014 CH_4 Dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 in a Fluidized Bed Reactor, **Z.-G. Zhang, K. Honda, H. Hosoda and T. Hiramata**
- 2-P-015 The Selectivity of Zeolite Catalysts in the Methylation of 4-Methylbiphenyl, **X. Guo, X. Wang, J.-P. Shen, L. Sun and C. Song**
- 2-P-016 Diphenyl Oxalate Synthesis from Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol over Sn-Modified TS-1 Catalyst, **X. Ma, S. Wang, H. Guo and G. Xu**
- 2-P-017 Characterization, Activity, and Optimization of W-ZSM-5 and W Loaded Cu/ZSM-5 for Methane Conversion to Gasoline, **D. D. Anggoro**
- 2-P-018 Simultaneous Dehydrogenation and Isomerization of *n*-Butane to Isobutane over Mn-Containing ALPO-11 and SAPO-11, **Y. Wei, G. Wang, Z. Liu, P. Xie and L. Xu**
- 2-P-019 The Acidic Nature of Mordenites Prepared by Hydrothermal Synthesis and Its Catalytic Activities for Methylamine Synthesis, **T. Ohtsu, M. Naito and K. Segawa**
- 2-P-020 Shape-Selective Hydrogenation of Aromatic Compounds over Pt-Promoted Microporous Polyoxometalates, **M. Yoshimune, Y. Yoshinaga and T. Okuhara**
- 2-P-021 Cobalt-2,2'-bipyridine Complex Supported on Y Zeolite Catalyst for α -Methylstyrene Selective Hydrogenation, **R. Zavoianu, A. Cruceanu, O. D. Pavel and E. Angelescu**
- 2-P-022 Cyclohexane Dehydrogenation Using an Economical Iron Catalyst, **T. Zaki**
- 2-P-023 Application of Pd/Zeolites Catalysts to the Heck Reaction, **K. Okumura, K. Noto and M. Niwa**
- 2-P-024 Bifunctional Catalysts: Lewis and Brönsted Acid Centers in Heterogeneous Catalysis, **J. Penzien, T. E. Müller and J. A. Lercher**
- 2-P-025 Selectivities of Reaction Routes in the Aluminosilicate-Catalysed Transformations of 2,2-Dimethyloxirane- the Effects of Catalyst Structure and Reaction Variables, **A. Fási, I. Pálinkó, Á. Gömöry, G. Szöllösi and I. Kiricsi**
- 2-P-026 IR Observation of the First Step of Reaction Route for the Synthesis of Pyridine Bases on HZSM-5 and Pb/HZSM-5, **E. Yoda, J. N. Kondo and K. Domen**
- 2-P-027 Immobilized Copper(II) Cyclam Complex between Silicate Layers as Catalyst for Epoxidation of Cyclohexene and Styrene, **F. Farzaneh, M. Alizadeh, M. Ghandi and J.**

A. Gharamaleki

- 2-P-028 Heterogeneous Catalysis in the Liquid Phase Oxidation of Alcohols by Cu(II) Complexes Immobilized between Silicate Layers of Bentonite, **M. Ghandi, F. Farzaneh and M. Alizadeh**
- 2-P-029 Shape Selective Modified TS-1 for Phenol Hydroxylation, **N. K. Mai**
- 2-P-030 The Use of Niobium Containing Mesoporous Molecular Sieves in the Liquid Phase Oxidation, **M. Ziolek, I. Nowak, A. Lewandowska, B. Kilos and M. Renn**
- 2-P-031 Hydroxylation of Phenol Catalyzed by Transition Metal Ion-Exchanged Zeolites with Hydrogen Peroxide, **J.-N. Park, J. Wang, H.-C. Jeong, K.-S. Choi, X.-Y. Wei and C. W. Lee**
- 2-P-032 The Influence of Carrier on Activity of Supported Catalysts of the Oxidation of Methane, **G. A. Savelieva, S. A. Tungatarova, A. S. Sass, K. Dosumov and G. M. Bekbatyrova**
- 2-P-033 Partial Oxidation of Toluene over Supported Catalyst on the Base of Heteropoly Acid, **A. K. Umbetkaliyev, K. Dosumov, G. M. Asilova, G. E. Ergasiyeva and E. K. Kenesbaeva**
- 2-P-034 Bimodal Zeolite Particles Utilized for Liquid-Liquid Two Phase Reactions, **S. Ikeda, K. Ikeue, H. Nur and B. Ohtani**
- 2-P-035 Low-Temperature Complete Combustion of Methane over ZrO_2 -Modified Pd/HZSM-5 Catalyst with Enhanced Activity and Stability, **C.-K. Shi, L.-F. Yang and J.-X. Cai**
- 2-P-036 Synthesis and Characterization of Fe/TiO_2 Film with Nanometer Size, and its Photocatalytic Performance, **M. Kang and S.-J. Choung**
- 2-P-037 Physicochemical Characterization and Catalytic Study of Steam Combined with Phosphorus Modified HZSM-5, **R. Lv, Q. Wang, B. Tang, Z. Wang and S. Xiang**
- 2-P-038 Catalytic Nitration of Toluene Using Solid Acid Catalyst in TNT Synthesis: Elimination of Red Water Pollution, **R. Damavarapu and R. Surapaneni**
- 2-P-039 Catalytic Performance of Noble Metals Supported on Al_2O_3 -Modified MCM-41 for Thiophene Hydrodesulfurization, **M. Sugioka, Y. Kanda, L. Andalaluna, T. Kobayashi, Y. Uemichi and S. Namba**
- 2-P-040 Catalytic Reduction of N_2O by Hydrocarbons over Fe-ZSM-5: Effect of the Presence of O_2 on the Catalytic Activity, **T. Chaki, M. Arai and M. Shimokawabe**
- 2-P-041 N_2O Decomposition over Fe-Exchanged ZSM5 Catalyst, **J.-H. Choung, J.-H. Park and I.-S. Nam, S.-W. Ham and A. T. Bell**
- 2-P-042 Reaction Mechanism and Surface Properties in Selective Catalytic Reduction of NO over Pt/MCM-48 and Pt/ZSM-5, **J.-H. Jang, S.-C. Lee, J.-S. Yang and S.-J. Choung**
- 2-P-043 Mesoporous Molecular Sieves as Support for Metathesis Catalysts, **J. Cejka and H. Balcar**
- 2-P-044 Shape Selectivity of Molecular Sieves in Producing Diesel Fuel via Fischer-Tropsch Synthesis, **Q. Tang, Y. Wang, and H. Wan**
- 2-P-045 Comparative Studies on Catalytic Conversion of CO_2 into Olefins on Fe-K/ZSM5 and Fe-K/ γ - Al_2O_3 , **S.-C. Lee, J.-H. Jang, J.-H. Cho, J.-Y. Sung and S.-J. Choung**
- 2-P-046 Monomer-Monomer Catalytic Surface Reactions over Rough Surface, **A. Chaudhari, C.-C. S. Yan and S.-L. Lee**
- 2-P-047 Catalytic Activity and Structural Investigation of Cu(II) Modified Zeolite 13X, a Natural Clinoptilolite and Its Relevant Synthetic Zeolite-P and A, **M. H. Mallah, H. Kazemian and H. Ghasemi**
- 2-P-048 Catalytic Properties of Novel Transition Metal Incorporated Hexagonal Mesoporous Aluminophosphates Molecular Sieves, **P. Selvam**
- 2-P-049 Oxidative Cleavage of Cyclohexanone over Fe/FAU by Molecular Oxygen, **T. Takewaki, M. Fujii and T. Setoyama**
- 2-P-050 Comparison of Structural Catalytic Properties of Silica-Alumina Materials Synthesized via Different Route, **Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun and S. Peng**
- 2-P-051 Modelling the Structure and Properties of Inorganic-Organic Hybrid Solids, **P. Grewal, P. A. Wright, M. Edgar and P. A. Cox**
- 2-P-052 Comparison between Lewis Acids and Zeolites as Catalysts for the Electrophilic Aromatic Substitution through DFT Calculations, **A. M. Vos, R. A. Schoonheydt, F. De Proft and P. Geerlings**
- 2-P-053 Adsorption of Small Molecules in Periodic Zeolites: A Tight Binding Chemical Molecular Dynamics Study, **M. Elanany, K. Sasata, T. Yokosuka, A. Endou, M. Kubo, P. Selvam and A. Miyamoto**
- 2-P-054 Conversion of Halomethanes to Hydrocarbons over Acidic Zeolites. a DFT Mechanistic Study, **S. Svelle, U. Olsbye, S. Kolboe and O. Swang**
- 2-P-055 Non-Equilibrium Molecular Dynamics Study of the Role of Grain Boundary on Water/Ethanol Separation by MFI Zeolite Membranes, **Y. Kobayashi, A. Endou, M. Kubo, P. Selvam and A. Miyamoto**
- 2-P-056 Theoretical ab Initio and Density Functional Theory Study on Interactions of Molecules with Transition Metal Modified Silicalites and Vanadia Supported on Titania Catalysts, **N. U. Zhanpeisov and M. Anpo**
- 2-P-057 Study of the Effect of Grain Boundary Structure on Gas Permeation in MFI Zeolite Membranes by Non-Equilibrium Molecular Dynamics, **Y. Kobayashi, A. Endou, M. Kubo, P. Selvam and A. Miyamoto**
- 2-P-058 A Theoretical Investigation of the Paring Mechanism in the Methanol to Hydrocarbon Conversion, **B. Arstad, S. Kolboe and O. Swang**
- 2-P-059 PM3 Study on the Catalytical Isomerization of 2-Hexene and 3-Hexene over the Surface of Zeolite, **M. Pu, Z.-H. Li, S.-R. Zhai, D. Wu and Y.-H. Sun**
- 2-P-060 Insights into Surface Structures and Crystal Growth Processes of Natural Zeolites, **M. Mistry, B. Slater and C. R. A. Catlow**
- 2-P-061 Low Density Water Cluster in Silicalite-1: Molecular Dynamics Simulations, **C. Bussai, S. Fritzsche, R.**

Haberlandt and S. Hannongbua

- 2-P-062 Synthesis of Surfactant-Assisted Microporous Layered Zirconium Phenylphosphonate, **M. Fujiwara, N. K. Mal, Y. Yamada and M. Matsukata**
- 2-P-063 Curious Intercalation Phenomena of Mercaptocarboxylic Acids into Layered Double Hydroxide, **H. Nakayama, S. Hirami and M. Tsuchiko**
- 2-P-064 Intercalation of Polyaniline in Modified Montmorillonite, **K. H. Chen and S. M. Yang**
- 2-P-065 Solid State Intercalation of 8-Hydroxyquinoline into the Interlayer Spaces of Al-Smectites, **N. Khaorapapong, K. Kuroda and M. Ogawa**
- 2-P-066 Microporous and Mesoporous Zeolites as Templates for Luminescence Conjugated Polymer Wires and Particles, **I.-H. Pan and C.-G. Wu**
- 2-P-067 μ SR Study of Magnetic Properties in Potassium Clusters Stabilized in Zeolite A, **D. Kiniwa, T. Nakano, F. L. Pratt, I. Watanabe, Y. Ikemoto and Y. Nozue**
- 2-P-068 Ferromagnetism and Orbital Degeneracy of Potassium Clusters Incorporated in Zeolite A, **T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue**
- 2-P-069 Intercalation of Aromatic Amines into Pellicular and Crystalline γ -Zirconium Phosphate and γ -Zirconium Phosphate-Phosphite, **H. B. El-Hanash, F. B. El-Hanash and Y. Suliman**
- 2-P-070 Comparative Study of Fluorination of Zeolites by Molecular Fluorine, **N. A. S?nchez, J. M. Saniger and J. J. Fripiat**
- 2-P-071 Toward the Design and Synthesis of Organic Networks, **N. J. Melcer, D. T. Vodak and O. M. Yaghi**
- 2-P-072 Synthesis and Characterization of Novel 3-D Metal-Organic Framework Microporous Materials, **G. Wu, Q. Fang, X. Shi, G. Tian, G. Zhu and S. Qiu**
- 2-P-073 Cubic Mesoporous Aluminosilicate MAX-16, **C. Wang, G. Zhu, Z. Guo, L. Zhao, C. Liu, T. Shang, X. Cai, J. Chen, J. Li and S. Qiu**
- 2-P-074 Ordered Hexagonal Mesoporous Aluminosilicate Synthesized from Zeolite, **T. Shang, L. Zhao, G. Zhu, Z. Guo, C. Wang, C. Liu, X. Cai, J. Chen, J. Li and S. Qiu**
- 2-P-075 Discrete and Extended Metal-Organic Frameworks of Iron, **A. C. Sudik, J. Kim and O. M. Yaghi**
- 2-P-076 Preparation of Mesoporous Silica SBA-15 Grafted with a Chlorophyll-Derivative and the Dispersibility of the Pigment, **S. Nasu, H. Furukawa and K. Kuroda**
- 2-P-077 Mesoporous Clays Intercalated Smectite Silicates, **M. Shirai, M. Arai and K. Torii**
- 2-P-078 Synthesis of Hybrid Mesoporous Aluminophosphate-Based Materials by Using Diphosphonic Acids Bridged by Organic Groups, **T. Kimura**
- 2-P-079 New Metal-Organic Open-Framework Polymers with Flexible Structures, **J. Y. Lu, A. M. Babb, V. Schauss, L. Chen and E. E. Kohler**
- 2-P-080 Novel Synthesis, Characterisation of Mesoporous CoAPO and Its Catalytic Performance, **M. Karthik, A. K. Tripathi, N. M. Gupta, M. Palanichamy and V. Murugesan**
- 2-P-081 Dye-Sensitized Solar Cells Using Single Crystalline Anatase Titania Nanotubes, **S. Ngamsinlapasathian, Y. Murata, S. Yoshikawa and M. Adachi**
- 2-P-082 Template Synthesis and Applications of Metal Nanowires and Particles in Mesoporous Silicas, **Y. Sakamoto, A. Fukuoka, H. Araki, S. Inagaki, N. Sugimoto and M. Ichikawa**
- 2-P-083 Organically Templated Hybrid Open-Framework Manganese Phosphate-Oxalate, **R. Yu, D. Wang, T. Takei, N. Kumada, N. Kinomura and M. Takano**
- 2-P-084 Encapsulation of Mn Complexes into Nano-Faujasite Zeolites, **H. Yang, R. Li, J. Wang and K. Xie**
- 2-P-085 Synthesis of Continuous Silicalite-1 Films on Woven Glass and Stainless Steel Supports, **O. Larijs and V. Valtchev**
- 2-P-086 High Hydrotherm Stability Ordered Hexagonal Mesoporous Aluminosilicate MAS-L, **Z. Guo, X. Cai, G. Zhu, L. Zhao, C. Liu, C. Wang, T. Shang, J. Chen, J. Li and S. Qiu**
- 2-P-087 Wide Temperature Window and Oscillatory Behavior in Selective Catalytic Reduction of NO_x in Lean-Burn Engine Exhaust over a Pt/V/MCM-41 Catalyst, **S. I. Woo, H. Y. Kim and J. Y. Jeon**
- 2-P-088 Molecular Design of Layered Zirconium Phosphonates and Applications as Solid State Proton Conductors, **J. Ando, C. Yamaguchi, M. Rikukawa, Y. Takeoka, F. Tabuchi, N. Yazawa and K. Segawa**
- 2-P-089 Synthesis and Characterization of Novel Microporous Titanosilicate Materials of High Ti Contents, **H.-W. Wang, J.-F. Lee and S. Cheng**
- 2-P-090 Novel Preparation Method for the Nano-Size CeO₂-ZrO₂ Catalytic Materials Using Waste Biomass, **A. Muto, T. Bhaskar, Y. Kaneshiro, M. A. Uddin, Y. Sakata and K. Murakami**
- 2-P-091 Cation Location in Bicationic X Zeolites under Working Conditions by Anomalous Diffraction-Design of a New *In Situ* X-ray Cell, **C. Pichon, H. Palancher, B. Rebours, S. Prevot, G. Conan, J. Brandely, J.-L. Hodeau and J. Lynch**
- 2-P-092 Template Observation in Zeolites by Raman Microscopy, **P.-P. H. J. M. Knops-Gerrits and C. Vasam**
- 2-P-093 Removal of Anionic Contaminants Using Surfactant-Modified Palygorskite and Sepiolite, **Z. Li, C. Willms and K. Kniola**
- 2-P-094 Corrosion Resistant Zeolite Coatings: A General Coating for Aluminum Alloys, **D. E. Beving and Y. Yan**
- 2-P-095 Spin-On Silica Zeolite Low-k Dielectric Films: High Yield Synthesis of Nanoparticles and Incorporation of Porogen for Tunable k Value, **S. Li, Z. Li and Y. Yan**
- 2-P-096 Modified Natural Zeolites for Liquidation of the Ecological Accidents and Illiterate Technogenic Activity Consequences, **W. Sobolev, V. Ilyin, F. Bobonich and N. Korbut**
- 2-P-097 Removal of Cationic and Anionic Species from Nuclear Waste Waters by Zeolites, **A. Malekpour, H. Faghihian, M. G. Maragheh and M. Fazlali**
- 2-P-098 UO₂²⁺ Sorption on Zeolites A and P Synthesized from Iranian Natural Clinoptilolite, **H. Kazemian, H. Ghasemi,**

M. H. Mallah and A. Malekinejad

- 2-P-099 Wormhole-Like Mesoporous Titanosilicate Supports of Tunable Porosity for Enhanced Vapor-Phase Propylene Epoxidation Activity of Supported Au Catalysts, **A. K. Sinha, S. Seelan, A. Ueda, S. Tsubota and M. Haruta**
- 2-P-100 Products of Biocrystallization in Human Urine for Diagnostic Purposes, **N. Izmirova, B. Aleksiev, E. Djourova, M. Baeva, P. Blagoeva, Tz. Mircheva, I. Tomova, R. Bozhikova and M. Bozhikov**
- 2-P-101 Evaluation of Some Iranian Natural Zeolites and Their Relevant Synthetic Zeolites as Sorbents for Removal of Arsenic from Drinking Water, **S. J. Shahtaheri, H. Kazemian and R. Menhaje-Nia**
- 2-P-102 Removal of Cadmium (II), Copper (II) and Nickel (II) from Aqueous Solutions with a Natural Zeolite, **S. Kocaoba and Y. Orhan**
- 2-P-103 Hydrothermal Synthesis of Todorokite-Type Ni-Mn-O Catalysts, **A. Onda, S. Hara, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa**

SOCIAL EVENTS

Welcome Party

At Sapporo Convention Center

17:30 - 19:00 on Sunday, August 3, 2003

Beer Mixer

At Sapporo Beer Garden

Kita 7-Jo Higashi 9-chome Higashi-ku, Sapporo

19:00-21:00 on Monday, August 4, 2003

Transportation service will be available from the Symposium site.

Symposium Dinner

At Sapporo Convention Center

18:30 - 20:30 on Tuesday, August 5, 2003

GENERAL INFORMATION

Registration

Registration Fees: Due on /after June 1, 2003

Active Participants JPY 70,000

Students JPY 30,000

Accompanying Persons JPY 10,000

* Student registration is limited to those currently enrolled in a recognized university degree program.

* The registration fee includes:

Admission to Scientific Sessions / Book of Abstracts / Proceedings / Welcome Party (August 3) / Beer Mixer (August 4) / Symposium Banquet (August 5) / Lunch on August 4, 5 and 6

* The registration fee for students and accompanying persons does not include the Proceedings.

PRE-SYMPOSIUM

On behalf of the Organizing Committee of ZMPC2003, we cordially invite you to participate in the Pre-symposium focused on non-traditional applications of zeolites as "Advanced

Functional Materials". This one-day Pre-symposium will be held in the center of Tokyo just before ZMPC2003. Please stop over in Tokyo on route to Sapporo.

Date: August 1, 2003

Location: Arcadia Ichigaya, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Program:

10:00 Registration

10:30 Yushan Yan (University of California, Riverside, U.S.A.) "Microporous and mesoporous silica low-k dielectric thin films for computer chips"

11:30 Ryong Ryoo (Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea) "Recent progress on extra-large mesoporous silica family and their carbon replicas"

12:30-14:00 Lunch

14:00 Yuji Wada (Osaka University, Japan) "Nanozeolite composite systems achieving strong emission of rare earth cations"

15:00 Frank Malow (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany) "Optical applications of nanostructured materials"

16:00 Toshihiko Nakane (Shiseido, Japan) "Microporous materials for cosmetic applications"

17:00-19:30 Reception

Registration:

Regular Participants (including book of abstracts and reception)
JPY 10,000

Students (including book of abstracts but not reception)
JPY 3,000

Correspondence:

Prof. T. Okubo, The University of Tokyo

Tel: +81-3-5841-7348, Fax: +81-3-5800-3806, E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

POST-SYMPOSIUM FIELD TRIP

On August 7, a one-day trip to zeolite deposits, a Japanese famous historical museum and a malt whisky distillery around Yoichi, the eastern part of Hokkaido is being organized. Participants of the tour will be satisfied with interesting zeolite localities and beautiful sightseeing.

All participants will depart from the front of Sapporo Convention Center at am 8 by bus, and be seen off to Shin-Chitose Airport at pm 5 or downtown of Sapporo in the evening.

Further information is provided at the web site of ZMPC2003.

Registration:

The trip cost is estimated to be JPY 6,000 per one person. The fee will include the transfers, entrance tickets and one lunch.

Deadline for Registration: July 17, 2003

Correspondence:

Prof. A. Yamazaki, Waseda University

Fax: +81-3-3200-1245, E-mail: ya81349@waseda.jp

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成15年5月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|--------------------------------------|
| 1. 旭化成工業(株) | 22. 東レ (株) |
| 2. 出光興産(株) | 23. 栃木県産業技術センター |
| 3. エア・ウォーター(株) | 24. (株) 豊田中央研究所 |
| 4. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮(株) |
| 5. 鹿島建設(株) | 26. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 6. (株) クボタ | 27. 日本化学工業(株) |
| 7. コスモ石油 (株) 中央研究所 | 28. 日本ケッチェン(株) |
| 8. JFE 技研 (株) | 29. 日本酸素(株) |
| 9. (株) ジャパンエナジー中央研究所 | 30. 日本ベル(株) |
| 10. 昭和電工(株) 研究開発センター | 31. 日本モービルカタリスト(株) |
| 11. 触媒化成工業(株) | 32. (株) バイオ・ナノテック・リサーチ・
インスティテュート |
| 12. 新東北化学工業(株) | 33. 丸善石油化学(株) |
| 13. 新日本石油(株) | 34. 水澤化学工業(株) |
| 14. ズードケミー触媒 (株) 技術研究所 | 35. 三井化学(株) |
| 15. 住友化学工業(株) | 36. 三井金属資源開発 (株) 石見鉱業所 |
| 16. 千代田化工建設(株) | 37. 三菱化学(株) |
| 17. 帝人(株) | 38. 三菱重工業(株) 技術本部 |
| 18. 東京ガス(株) | 39. 三菱レイヨン(株) |
| 19. 東ソー(株) | 40. ユニオン昭和(株) |
| 20. 東燃化学(株) | 41. ライオン(株) |
| 21. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所 | |

編集後記

ゼオライト学会の中心行事の一つでありますZMPC2003 (8月3日~8月6日, 札幌) の開催まで残すところあと約2ヶ月となりました。本号にもZMPC2003のプログラムが掲載されており, 非常に楽しみな講演タイトルが並んでおります。一方で, 私がお手伝いをさせて頂いたZMPC2000から早くも3年の歳月が流れたことを考えると, 私はこの間に本当に満足のできる研究を進められたのかと恥ずかしくなります。もっと頑張らなければいけないと意を新たにす次第です。ただ, ZMPC2000のOpeningで話題にしました「将来はウルトラマンになりたい」と言っていた私の長男は, 最近では「パパみたいな研究者になりたい」と言い出すようになりました。私が少し早く家に帰ると「なぜ学校に行かないの? もっと研究しないとだめでしょう」と生意気なことを言うようになりました。こちらの方は3年間で大きな進歩があったようです。

私も, この3年間にどれだけ世界のゼオライト研究が急速に発展したかをZMPC2003で実感できることを非常に楽しみにしております。ゼオライト学会会員の皆様には是非ZMPC2003にご参加頂きますようお願い申し上げます。

(M. K.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

小松隆之 (東工大大学院理工)

Editor-in-Chief

Takayuki Komatsu (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

幹事

里川重夫 (東京ガス)

Managing Editor

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

市橋 宏 (住友化学工業)

Hiroshi Ichihashi (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Ehime)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Tokyo)

萩原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (The University of Tokyo, Tokyo)

久保百司 (東北大学院工)

Momoji Kubo (Tohoku University, Sendai)

呉 鵬 (横浜国大工)

Peng Wu (Yokohama National University, Yokohama)

斎藤純夫 (触媒化成工業)

Sumio Saito (Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki)

宍戸哲也 (広島大学工)

Tetsuya Shishido (Hiroshima University, Hiroshima)

杉本道雄 (出光興産)

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

鈴木邦夫 (産総研)

Kunio Suzuki (AIST, Tsukuba)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (N. E. CHEMCAT Corp., Shizuoka)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (Showa Denko K.K., Kawasaki)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (TOSOH Corp., Yamaguchi)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (National Defense Academy, Yokosuka)

野村淳子 (東工大資源化学研)

Junko Nomura (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

吉川正人 (東レ)

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

ゼオライト Vol.20, No.2 平成15年6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。)

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

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