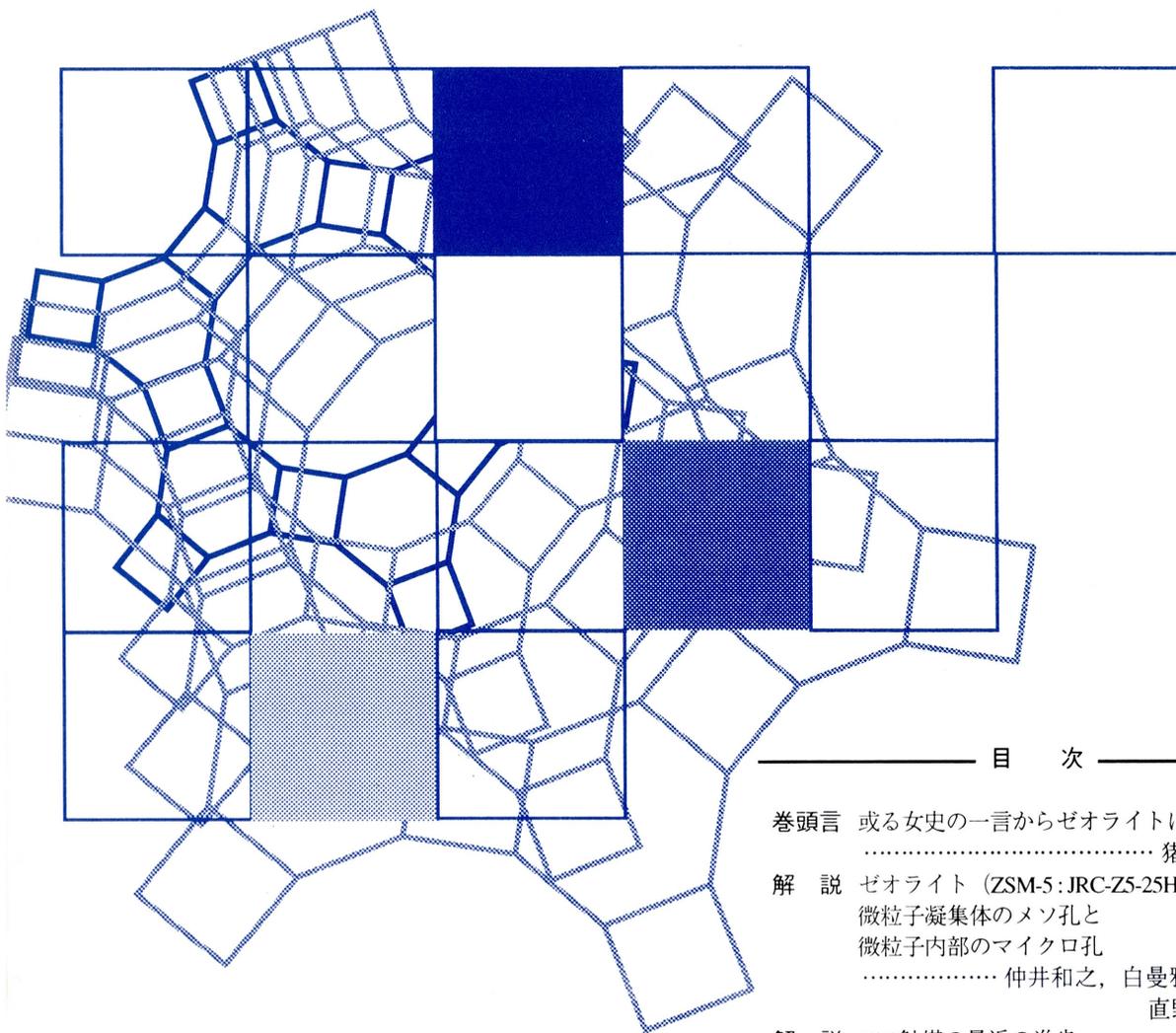


Vol.23
No.1
2006

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

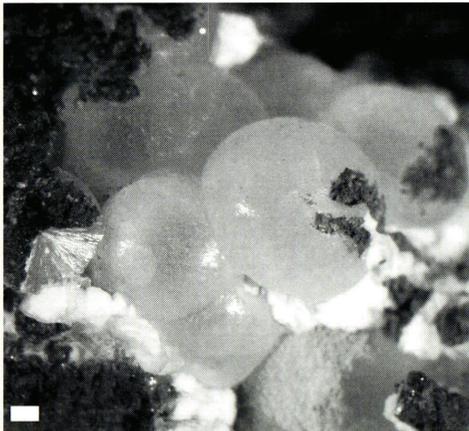
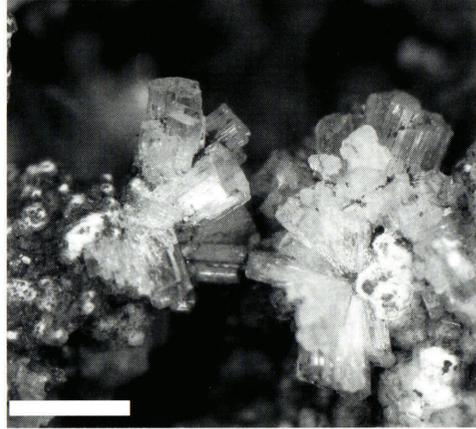
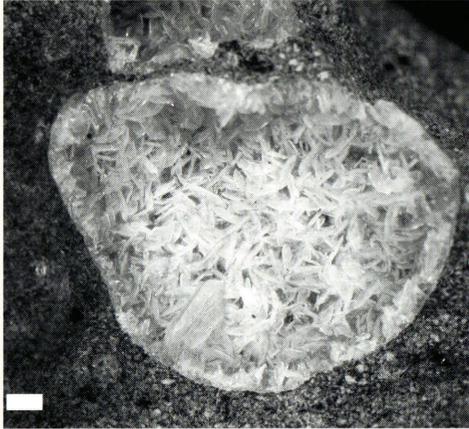


目 次

巻頭言	或る女史の一言からゼオライトに思うこと 猪俣 誠 ...	1
解 説	ゼオライト (ZSM-5:JRC-Z5-25H) 微粒子凝集体のメソ孔と 微粒子内部のマクロ孔 仲井和之, 白曼雅子, 直野博光 ...	2
解 説	FCC触媒の最近の進歩 増田立男 ...	11
解 説	酵素の分子進化とメソ多孔空間への 固定化による超安定化 高橋治雄, 今村千絵 ...	18
ゼオゼオ	ゼオライト標本の収集方法 荻原成騎 ...	27
平成17・18年度理事会および総会	30

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

会則 (33) レポート (34)
お知らせ (36) 法人会員名簿 (39)



日本産出のゼオライト

(写真提供：荻原成騎 (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻))

左上：レビ沸石 (広島県比婆郡高野町奥門田)

右上：ダキアルデイ沸石 (長野市松代町基谷岳)

左下：トムソン沸石 (新潟県柏崎市小杉)

右下：ソーダ沸石, ギスモンド沸石, 灰十字沸石 (新潟県柏崎市小杉)

(スケールは1 mm)

(説明はp.29)

《 卷頭言 》

或る女史の一言からゼオライトに思うこと

日揮株式会社

猪俣 誠 (ゼオライト学会 副会長)

これは最近あった内輪の話である。M女史に“猪俣の名前の付いたゼオライトがいくつもありますけどどうしますか”と言われ、返答に窮していると、昔の記憶をより戻すためかLot-Noの付いたZSM-5とUltra-StableYの二つを目の前に差し出してきた。M女史に問われているのは、常日頃長らく使っていない試薬や設備は廃棄するように言っている手前、昔の感傷ではなく廃棄するかどうかの決断である。

100のLot-Noは今から25年程前、来る日も来る日も水熱合成条件を変えてゼオライトの合成に明け暮れ、オートクレーブを開放しXRDを撮って、反応試験の結果が出るまでワクワクしていた時代に、残しておきたい触媒の一つであった。200を超えたLot-Noの中に、ZSM-5を凌駕するものはでなかったが、このゼオライトの研究は駆け出しの若造にも新規な合成に対する夢と解析に対する理論的な思考を与えてくれた。ZSM-5の出現は企業にゼオライト触媒プロセスの開発に拍車をかけ、大学は新型ゼオライトの合成から応用まで幅広く研究の裾野を広げた黄金時代となった。この時代にゼオライト触媒が最も革新をもたらしたプロセスの一つにベンゼンのエチル化がある。ZSM-5, Ultra-StableY, β の各特長を生かしたプロセスが次々に開発されてきたが、究極の1に近いエチレン/ベンゼン比はMCM-22の出現によって実現し、コストダウンと省エネをもたらした。Ultra-StableYはこの時代にメーカーから収集したものであったが、いずれも廃棄するようお願いした。その理由は、M女史のようにゼオライトを合成できる若手が社内で育ってきていること、当時（ZSM-5 g当り1万円）と比べると容易に安価に新型ゼオライトを入手できるまでコモディティ化してきたこと、そしてMCMのような新型ゼオライトが出現したことにある。

昨年、豊橋で開催された第21回ゼオライト研究発表会に久しぶりに参加した時の印象は、参加者が多く、

若手研究者の熱気を感じたこと、メソ多孔体や分離膜に関する研究が多く、科学的な究明が進んでいることであった。ZSM-5の出現を第1の黄金時代とするならば、メソ多孔体は次の時代のトリガーになるかもしれないが、それにしては企業



からの発表が少ないのが気になった。それから、第1の黄金時代を産業界でリードされてきた八嶋、西村の両先生が若手の発表を始終熱心に聴講されている姿にも感銘を受け、見習うべきものがあった。

今回の研究発表会のもう一つの特徴は、研究発表会の前日に理事会を設けて、研究発表会の初日に総会を開催したことである。これによって、理事会・総会と研究発表会を別々に設けていた以前に比べると、経費を節減することができた。東工大小野研究室から鳥取大丹羽研究室に引き継がれてきた学会の事務処理では研究室に負担がかかり過ぎるため、今年度からオフィス代行に業務委託し学会運営を磐石にする。このように丹羽会長の下で改革が進められてきたが、その運営財源の7割を法人会員の会費に依存している特殊性は創立以来変わっていない。その法人会員数は、このところ減少傾向に歯止めはかかったものの、一時に比べて2割減っている。経費削減しながらも、企業が魅力を感じるような企画努力が必要なことは勿論であるが、法人会員の代表者や理事の方々には研究発表会や企画には積極的に研究者、特に若手の方の参加、発表の機会を与えてもらいたい。

戦後復興のスタートとなった昭和21年から60年ぶりに訪れる丙戌に、ゼオライト学会と会員諸兄の益々の発展とご活躍を祈念致しまして巻頭のご挨拶とさせていただきます。

《 解 説 》

ゼオライト (ZSM-5:JRC-Z5-25H) 微粒子凝集体の
メソ孔と微粒子内部のマクロ孔

仲井和之, 白曼雅子, 直野博光

日本ベル株式会社

ZSM-5 粉体 (ゼオライト参照触媒 JRC-Z5-25H, NH₄ 型 ZSM-5) を室温で脱気して Sample I を調製し, 真空中と大気中で 535℃ 加熱して Sample II, III, IV を調製した (図2参照)。SEM 写真より, ZSM-5 試料は 200 nm 前後の多面体微粒子の凝集体であり, 微粒子間にはスリット型の細孔が認められる。ZSM-5 試料に対して, 窒素ガスの吸・脱着等温線 (77 K) を測定した。吸着等温線を *t* 法で解析して微粒子間のメソ孔と ZSM-5 微粒子内部のマクロ孔を評価した。凝集体の微粒子間の細孔は水で満たされているが, 室温 10 分脱気で除去され, 細孔幅 3.3 nm のスリット型メソ孔を生成する。535℃ 加熱により, マクロ孔内の凝縮ガスが脱気されマクロ孔が生成する。しかし, 微粒子間のメソ孔はほとんど影響を受けない。水蒸気下で加熱した Sample III のマクロ孔の体積 (148 mm³/g) は, 水蒸気に曝されていない Sample II, IV のマクロ孔体積 (167 mm³/g) より 12 % 少ない。Sample III のメソ孔体積は逆に増加することより, マクロ孔の一部が水蒸気の影響を受けて崩壊し, メソ孔が生成したと結論した。NH₃-TPD 曲線より, Sample III の酸量が Sample II, IV の酸量の 20 % にまで減少する。

1. はじめに

窒素吸着等温線 (77 K) が粉体の表面積や細孔構造の評価に広く利用されている^{1,2)}。今回取り上げる ZSM-5 ゼオライト粉体は 200 nm 前後の多面体微粒子の凝集体からできている (cf. 図3)。微粒子間にはスリット型のメソ孔が観察され, 微粒子内部には楕円状マクロ孔 (0.53 × 0.56 nm, 0.51 × 0.55 nm)³⁾ が 3 次元ネットワークを形成している。従って, ZSM-5 ゼオライト粉体 (参照触媒: JRC-Z5-25H) の細孔構造は, 微粒子間の細孔 (メソ孔) と微粒子内部の細孔 (マクロ孔) を個々に評価することが必要である。

このような粉体の細孔構造を調べるに先立って, 以下のモデル粉体の細孔構造について解説する。その結果を踏まえて ZSM-5 ゼオライト粉体の細孔構造

を評価する。多孔性材料の細孔構造を窒素吸着等温線に基づいて評価する場合, 基礎データとして無孔性微粒子に対する窒素の *t*-曲線または α_s -曲線が必要である。ここでは, 無孔性シリカ微粒子に対する窒素吸着データ⁴⁾を用いて(1)式⁵⁾より *t*-曲線を(2)式¹⁾より α_s -曲線を計算した。

$$t = 0.354 \frac{V}{V_m} \quad (\text{nm}) \quad (1)$$

$$\alpha_s = \frac{V}{V_{0.4}} \quad (2)$$

ここで, V_m は BET 単分子層吸着量, $V_{0.4}$ は相対圧 0.4 での吸着量である。今回用いた無孔性シリカ微粒子の場合, V_m は 1.425 cm³ (STP)g⁻¹ で, BET 表面積は 6.20 m²/g である。なお, *V* は任意の相対圧での吸着量である。(1)式, (2)式で計算した *t* 値ならびに α_s 値を表 1 に示す。

第 1 のモデル粉体として, 微粒子自体には細孔がなく, 微粒子間にはスリット型のメソ孔 (2 ~ 50 nm) が形成されている場合を取り上げる。このよう

受理日: 2005 年 9 月 26 日

〒561-0807 豊中市原田中 1 丁目 9-1

日本ベル株式会社

e-mail: kazu@nippon-bel.co.jp

表1 Standard t and α_s values for nonporous silica.

P/P^0	t / nm	α_s	P/P^0	t / nm	α_s
0.01	0.234	0.44	0.54	0.623	1.16
0.02	0.259	0.48	0.56	0.636	1.19
0.03	0.279	0.52	0.58	0.648	1.21
0.04	0.294	0.55	0.60	0.663	1.24
0.05	0.307	0.57	0.62	0.681	1.27
0.06	0.319	0.60	0.64	0.701	1.31
0.07	0.329	0.61	0.66	0.720	1.34
0.08	0.339	0.63	0.68	0.740	1.38
0.09	0.347	0.65	0.70	0.763	1.42
0.10	0.356	0.67	0.72	0.783	1.46
0.11	0.364	0.68	0.74	0.808	1.51
0.12	0.371	0.69	0.76	0.835	1.56
0.13	0.379	0.71	0.78	0.863	1.61
0.14	0.386	0.72	0.80	0.895	1.67
0.15	0.394	0.73	0.81	0.917	1.71
0.16	0.399	0.74	0.82	0.937	1.75
0.17	0.406	0.76	0.83	0.960	1.79
0.18	0.411	0.77	0.84	0.982	1.83
0.19	0.416	0.78	0.85	1.01	1.88
0.20	0.421	0.79	0.86	1.04	1.93
0.22	0.434	0.81	0.87	1.07	2.00
0.24	0.446	0.83	0.88	1.11	2.07
0.26	0.456	0.85	0.89	1.15	2.15
0.28	0.466	0.87	0.90	1.20	2.24
0.30	0.479	0.89	0.91	1.25	2.33
0.32	0.491	0.92	0.92	1.31	2.44
0.34	0.501	0.93	0.93	1.38	2.57
0.36	0.511	0.95	0.94	1.49	2.78
0.38	0.524	0.98	0.95	1.70	3.17
0.40	0.536	1.00	0.96	1.92	3.58
0.42	0.546	1.02	0.97	2.29	4.27
0.44	0.561	1.05	0.975	2.59	4.83
0.46	0.573	1.07	0.98	2.99	5.58
0.48	0.586	1.09	0.985	3.79	7.07
0.50	0.598	1.12	0.99	5.38	10.04
0.52	0.611	1.14			

な粉体の例として板状微粒子の凝集体がある。このモデル粉体に対する窒素吸着等温線は図1(a)のパターンを与える。この吸着等温線の t -プロット⁶⁾を試みると、図1(b)の結果が得られる。図1(b)の特徴は、吸着過程において毛管凝縮が起らず、 t -プロットは原点を通る直線を与えることである。直線Iの勾配より粉体微粒子凝集体の細孔表面 (A_{meso}) と外部表面 (A_{ex}) の和が求まる。相対圧の増加につれて吸

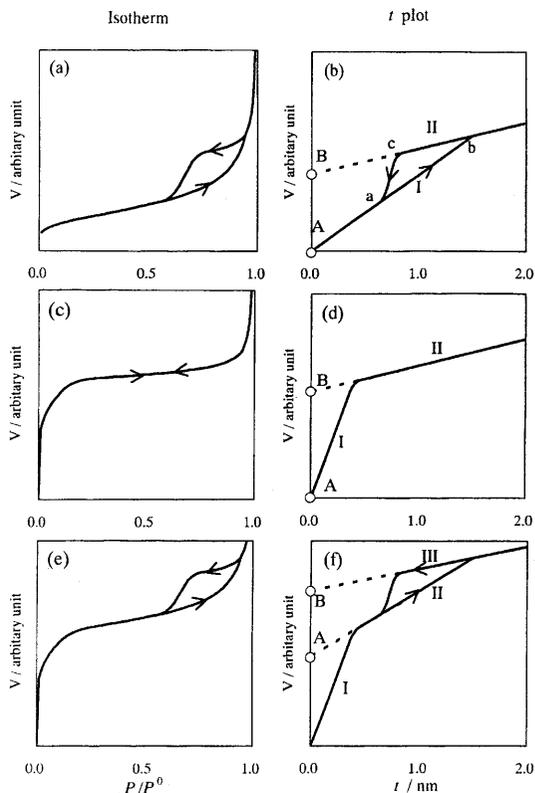


図1 Adsorption isotherms of nitrogen (77 K) and their t plots for porous model adsorbents. (a), (b): adsorbent of slit-shaped mesopore, (c), (d): adsorbent of micropore, (e), (f): adsorbent of both of slit-shaped mesopore and micropore.

着層の厚みが増加し、スリット型細孔（メソ孔）が液体窒素で充満すると t -プロットの勾配が小さくなる（b点）。図1(b)の場合、スリット型メソ孔の幅を3.0 nmに設定している。屈曲点以降では、微粒子凝集体の外部表面へのみ窒素分子が吸着する。脱着過程では、粉体（微粒子凝集体）の外部表面から窒素分子が脱着していく。従って、図1(b)の直線IIの勾配は、微粒子凝集体の外部表面積 (A_{ex}) を与える。脱着過程のある領域（c-a間）でメソ孔から毛管蒸発（毛管凝縮の逆過程）が起こり、スリット型メソ孔の隙間が現れる。図1(b)の直線IIを $t=0$ に外挿した吸着量（B点）より微粒子間のメソ孔の容積 (V_{meso}) が求まる。また、(3)式より、スリット型メソ孔の平均幅 (\bar{W}) が評価できる。

$$\bar{W} = \frac{2V_{\text{meso}}}{A_{\text{meso}}} \quad (3)$$

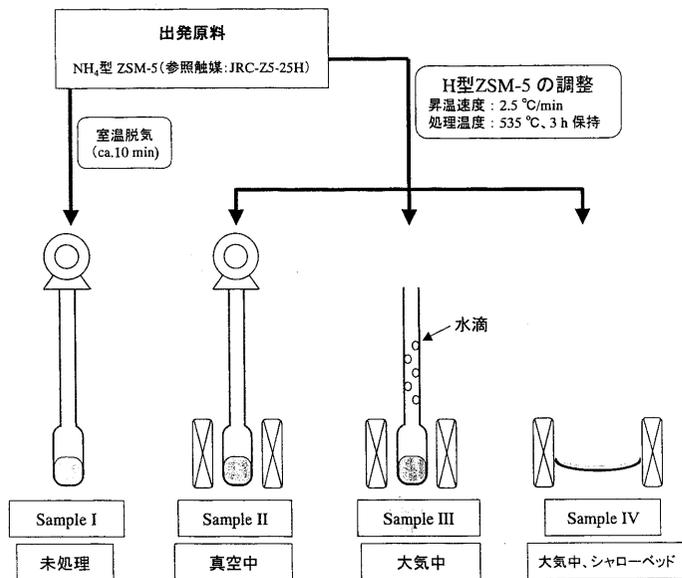


図2 Preparation of NH_4 -ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

第2のモデル粉体として、微粒子の内部にはマイクロ孔が形成されているが、微粒子間の空隙がメソ孔 (2~50 nm) より大きいマクロ孔の場合である。このような粉体の例としては、結晶子の大きいゼオライトや活性炭などがある。このモデル粉体に対する窒素吸着等温線は図1(c)のパターン (I型の等温線で吸着過程と脱着過程でヒステリシスが生じない) を与える。この吸着等温線の t -プロットを試みると、図1(d)の結果が得られる。図1(d)の特徴として、最初の直線Iの勾配が大きく、ある t 値以降から勾配の小さい直線IIとなる。直線Iの勾配から全面積 ($A_{\text{micro}} + A_{\text{cx}}$)、直線IIの勾配から外部面積 (A_{cx}) が評価できる。また、直線IIを $t = 0$ に外挿した吸着量 (B点) より微粒子中のマイクロ孔の容積 (V_{micro}) が求まる。

第3のモデル粉体として、微粒子自体にマイクロ孔が存在し、かつ微粒子間にもスリット型のメソ孔 (2~50 nm) が形成されている場合である。即ち、第1と第2の粉体の細孔構造を合わせもつ多孔性材料であり、今回用いたZSM-5ゼオライト粉体の細孔構造に対応している。第3の粉体に対する窒素吸着等温線は図1(e)のパターンを与える。この吸着等温線の t -プロットを試みると、図1(f)の結果が得られる。図1(f)の特徴は、最初の直線Iの領域は全ての表面に窒素分子が吸着する過程である。従って、直線

Iの勾配より ($A_{\text{micro}} + A_{\text{meso}} + A_{\text{cx}}$) が求まる。マイクロ孔への窒素分子の充填が終わると、直線IIが得られる。直線IIの勾配より ($A_{\text{meso}} + A_{\text{cx}}$) が求まり、脱着過程の直線IIIの勾配より (A_{cx}) が評価できる。更に、直線IIと直線IIIを $t = 0$ に外挿した吸着量 (B-A点) からメソ孔の容積 (V_{meso}) が求まり、吸着量 (A点) からマイクロ孔の容積 (V_{micro}) が求まる。メソ孔の平均幅は(3)式で計算される。

2. 試料調製と窒素吸着等温線測定

触媒学会参照触媒委員会より提供された NH_4 型ZSM-5 (参照触媒: JRC-Z5-25H) を出発原料とした。図2はH-型ZSMの調製方法を示している。Sample Iは室温で脱気した試料で、 NH_4 型ZSM-5の状態のため、未処理と記述した。Sample IIは、出発原料を真空中で昇温し、535℃で3時間保持したH-型ZSM-5であり、ZSM-5粉体から放出される蒸気 (水蒸気とアンモニア蒸気) は試料管から直ちに除去される。Sample IIIは、出発原料を大気中で昇温し、535℃で3時間保持したH-型ZSM-5である。図2に示すように、Sample IIIの調製時には、加熱によって出発原料から放出された蒸気が試料管の内壁に液体 (アンモニアを含む水滴) となって凝縮する。従って、Sample IIIは水蒸気に曝された状態で加熱されていることになる。後に述べるように、

Sample IIIの細孔構造は水蒸気の影響で変化することが判明する。Sample IVは、磁器製の皿に出発原料を薄く（5ミリ以下）置いて、大気中で昇温し535℃で3時間保持したH-型ZSM-5である。この場合は、試料から放出された蒸気が大気中に放出され、

蒸気の凝縮が起こらない。

Samples I, II, IIIのSEM写真を図3に示す。図3より、今回用いたZSM-5粉体は、200 nm前後の多面体微粒子の凝集体であり、微粒子間にはスリット型の細孔が認められる。また、図3より、加熱処理による微粒子の凝集状態にはほとんど変化が認められない。

窒素吸着等温線（77 K）はBELSORP-mini IIで測定した⁷⁾。この装置の特徴は、液体窒素の液面変化および装置全体の温度変化による死容積を連続的に測定できる定容量型吸着装置である。

3. 窒素吸着等温線

図4はSamples I～IVの窒素吸着等温線（77 K）を示す。吸着量等温線の縦軸は、左右のスケールで表示してある。左側のスケールでは、吸着等温線の全体像を示し、右側のスケールでは、吸着量を拡大し、ヒステリシス領域を見やすくしている。

Sample Iの場合、NH₄-型ZSM-5粉体を室温で約10分間真空脱気している。窒素吸着等温線の測定に先だって、粉体試料を真空脱気する必要がある。その際、出発原料と比較して9～10 wt%の重量減が起

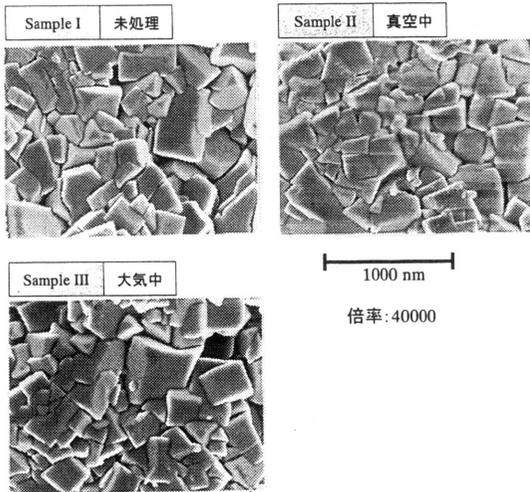


図3 SEM photographs of NH₄-ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III).

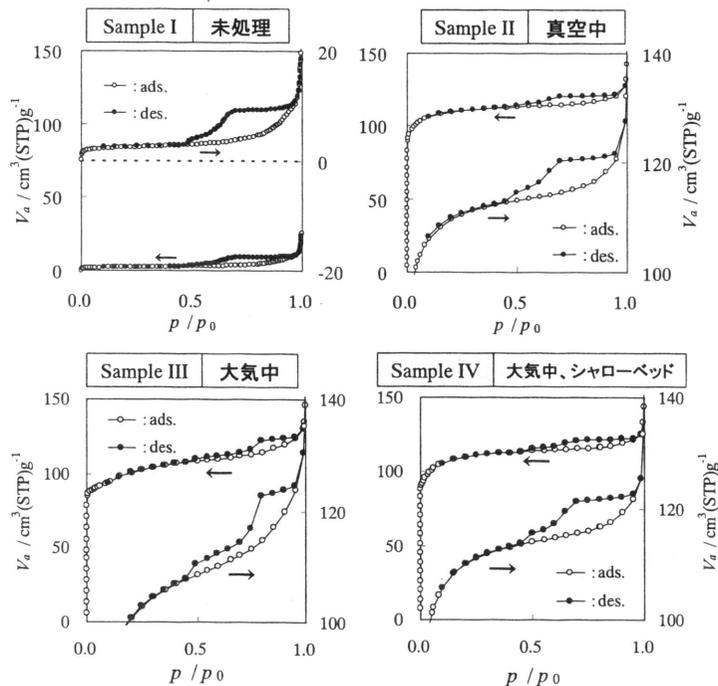


図4 Adsorption-desorption isotherms of NH₄-ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

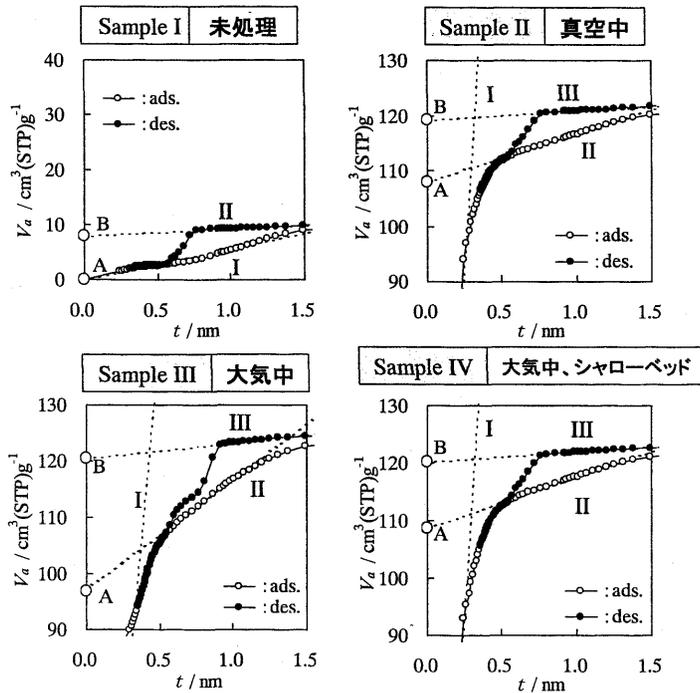


図5 t plots of $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

こる。この重量減は出発原料の微粒子間のメソ孔に凝縮していた水分が室温脱気で除去されたためと解釈している。Sample Iの吸着等温線 (cf. 図4) は IUPAC IV型を与え、相対圧0.43で閉じるヒステリシスとなり、メソ孔の存在を示している。

Samples II, III, IVの場合、窒素吸着等温線 (cf. 図4) はIUPAC I型とIV型が重なったパターンを示している。これらのH-型ZSM-5試料では、初期の吸着量が縦軸に沿って立ち上がり、その後小さいヒステリシスが現れる。ヒステリシス領域の吸・脱着等温線を拡大した等温線で比較すると、Samples IIとIVは同様なパターンを示すが、Sample IIIのパターンは異なっている。Samples II, III, IVでは出発原料と比較して、19~20 wt%の重量減が起こる。この重量減は、微粒子間の水分除去に加えて、微粒子内のマイクロ孔からのアンモニア分子と水分子の脱離が535℃処理で起こったと解釈している。

4. 窒素吸着等温線の解析, t 法

図5はSamples I~IVの窒素吸着等温線の t プロットを示す。 t プロットは次のようにして作製する。ある相対圧での吸着層の厚さ (t) を表1より読み

とり、その値を横軸に取る。同じ相対圧の吸着量 (V_a) を図4より読みとり、縦軸に取る。各相対圧について、 t 対 V_a をプロットすると図5の結果が得られる。

4-1 Sample I (未処理試料) の細孔構造

Sample Iの t プロット (cf. 図5) は、第1のモデル粉体の t プロット (cf. 図1(b)) に対応している。吸着過程の t プロットは原点を通る直線を与え、メソ孔への毛管凝縮がほとんど認められない (cf. 図5, Sample I)。この実験事実よりZSM-5微粒子間にはスリット型のメソ孔が形成されていると結論できる (「5. スリット型メソ孔の細孔分布」を参照)。この結論とSample IのSEM写真 (cf. 図3) より、ZSM-5微粒子間にはスリット型の隙間があり、出発原料ではその細孔が凝縮水で塞がっているであろう。この水分は、室温で真空脱気すると簡単に取り除かれるため、9~10 wt%の重量減が起こると推定している。

Sample Iの直線Iの勾配より $A_{\text{meso}} + A_{\text{ex}} = 9.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直線IIの勾配より $A_{\text{ex}} = 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ が求まる。 A_{ex} は微粒子凝集体の外部表面、 $(A_{\text{meso}} + A_{\text{ex}})$ は微粒子自体の表面積に対応している。また、Sample Iのスリ

ット型細孔の体積は直線IIを $t = 0$ に外挿した吸着量 (B 点) から $V_{meso} = 13 \text{ mm}^3/\text{g}$ と求まり, スリット型細孔の平均幅が(3)式より $d_{w(av)} = 3.3 \text{ nm}$ と評価できる。 t プロットから Sample I の粉体特性に関して重要な知見が得られることが判る。ここで, 信頼できる t プロットを求めるには, 高相対圧領域までの詳細な窒素吸着等温線が必要であることを指摘しておく。図4に示すように, 相対圧0.99までの窒素吸着等温線を精度良く測定している⁷⁾。

4-2 Samples II, III, IV (処理試料) の細孔構造

Samples II~IV の t プロット (cf. 図5) は類似したパターンを示している。図5の t プロットの直線Iは全て原点を通っている。直線Iは微粒子内部のマクロ孔 (535℃処理で生成した細孔), 微粒子間のメソ孔, 微粒子凝集体の外部表面への窒素分子の吸着過程を示している。先に指摘したように, その勾配から ($A_{micro} + A_{meso} + A_{ex}$) が求まる。マクロ孔への窒素分子の充填が直線I, IIの交点近傍で終了し, 続いてメソ孔と外部表面への吸着が開始される。直線IIの勾配より ($A_{meso} + A_{ex}$) が求まり, 脱着過程の直線IIIの勾配より (A_{ex}) が評価できる。更に, 直線IIと直線IIIを $t = 0$ に外挿した吸着量 (B - A 点) からメソ孔の体積 (V_{meso}) が求まり, 吸着量 (A 点) からマクロ孔の体積 (V_{micro}) が求まる。メソ孔の平均幅は(3)式で計算される。以上のようにして求めた数値を表2に示している。

まず, 微粒子凝集体の外部面積 (A_{ex}) に着目すると, 未処理試料 (Sample I) と処理試料 (Samples II~IV) の表面積の変化は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり, SEM 写真でも凝集体の形態に変化が認められない (cf. 図3)。従って, 微粒子凝集体の形態は535℃処理によって影響を受けないことが判る。

次に, Samples II~IV の A_{meso} , A_{micro} , V_{meso} , V_{micro} の比較を試みる。表2から明らかなように, 真空中処理 (Sample II) と大気中シャローベッド処理 (Sample IV) では, これらの数値に差が認められない。しかしながら, 大気中処理 (Sample III) の数値は他の処理の数値よりも顕著な違いが認められる。即ち, マクロ孔の面積が $513 \text{ m}^2/\text{g}$ (Samples II, IVの平均値) より $371 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sample IIIの値) へ28%減少し, マクロ孔の体積は $168 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Samples II, IVの平均値) より $148 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Sample IIIの値) へ12%減少する。逆にメソ孔の面積は 10.5

表2 Porous character of $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

	A_{ex}	A_{meso}	A_{micro}	V_{meso}	V_{micro}	\bar{W}	W_{peak}
	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$			$\text{mm}^3 \text{ g}^{-1}$		nm	
Sample I	1.6	8.0	0	13	0	3.3	3.5
Sample II	2.3	11	515	17	167	3.1	3.4
Sample III	3.1	29	371	39	148	2.7	5.2
Sample IV	2.5	10	510	17	169	3.4	3.3

m^2/g (Samples II, IVの平均値) より $29 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sample IIIの値) へ2.8倍増加し, メソ孔の体積は $17 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Samples II, IVの平均値) より $39 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Sample IIIの値) へ2.3倍増加する。

これらの数値と試料調製条件との関係を検討する。試料調製で指摘したように, Sample IIIは水蒸気に曝された状態で加熱されていることになる。この加熱条件の下ではH-型ZSM-5のマクロ孔の一部が崩壊 (A_{micro} , V_{micro} の減少) してメソ孔へと変化 (A_{meso} , V_{meso} の増加) すると結論できる。それに対して, 出発原料を数ミリの厚さで加熱した場合 (Sample IV) は, 真空中で加熱した場合 (Sample II) と同じ細孔構造を与えている。後に述べるように, Sample IIIのマクロ孔の崩壊はH-型ZSM-5の酸サイトの著しい減少をもたらす。

5. スリット型メソ孔の細孔分布

スリット型メソ細孔への吸着分子の吸着過程と脱着過程を図6に示す。吸着過程では毛管凝縮が起これず, 吸着の進行 (相対圧の増加) に伴って吸着層の厚さが増加する。 t プロットで原点を通る直線が得られる場合に相当する。吸着層の厚さがスリット細孔幅の半分に達すると, 細孔が吸着分子で満たされる。脱着過程では, ある相対圧まで減少すると, 毛管蒸発が起これ細孔に空隙ができる。さらに相対圧が減少すると吸着層の厚さが減少する。

Innes法⁸⁾に従って, Samples I~IVのメソ孔の細孔分布を脱着等温線を用いて計算した。細孔分布曲線を図7に, 分布曲線のピーク値 (W_{peak}) を表2に示す。Samples I, II, IVのピーク値は細孔幅3.3~3.5 nmを与えるが, Sample IIIのピーク値は5.2 nmを与え, メソ孔の幅が増大している。このようなメソ孔の増大は, 微粒子表面近くのマクロ孔が水蒸気の影響で崩壊したためと推定している。

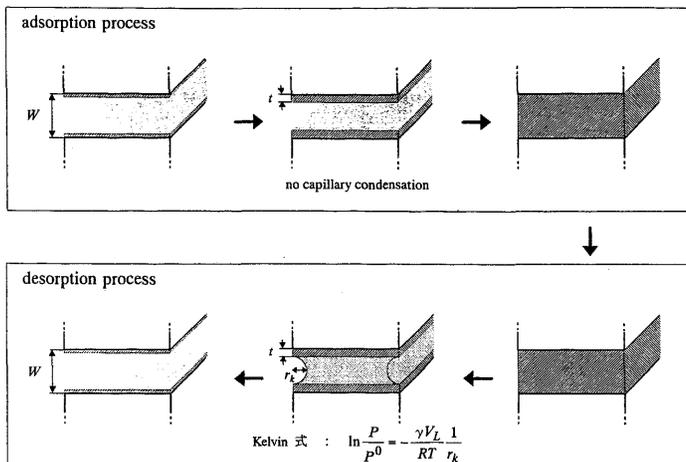


図6 Adsorption and desorption processes for slit-shaped mesopore.

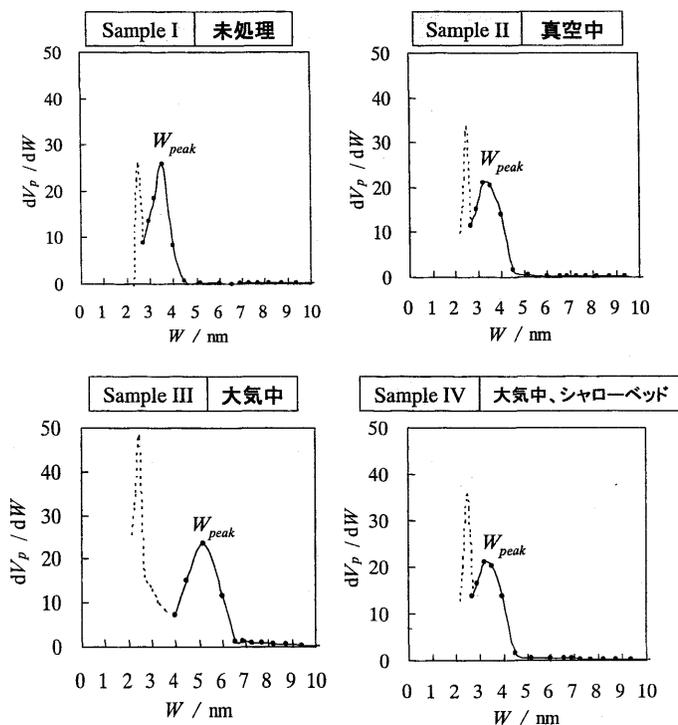


図7 Pore size distributions of slit-shaped mesopores of $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

(3)式で計算したメソ孔平均幅 (\bar{W}) は Sample III で 2.7 nm を与え、ピーク値とは逆の傾向を示している (cf. 表2)。この原因は1次粒子の表面のフラクタルが上昇し、メソ孔の表面積が増加したため、もはやスリット型と仮定した(3)式がモデル的に成立しないためと推定している。

なお、図7の点線で示したピークについて触れておきたい。図4に示したように、全ての試料でヒステリシスは相対圧0.43前後で閉じている。相対圧0.5から0.43領域の脱着量が、図7の点線のピークに対応し、細孔幅のピーク値が全て2.5 nmを与える。点線で示した細孔分布に関しては、真の細孔分布で

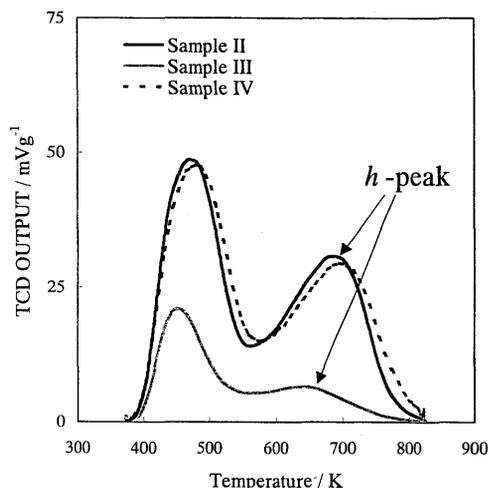


図8 NH₃-TPD curves of H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

ないことが指摘されている)。窒素吸着等温線 (77 K) では、どのような多孔性材料においてもヒステリシスが相対圧0.43で閉じることが指摘されており^{1,2)}、その原因について今日盛んに議論されている。

6. マイクロ孔の崩壊と酸サイトの減少

先に、水蒸気に曝された試料 (Sample III) では、マイクロ孔の一部が崩壊していることを示した。ここでは、H型ZSM-5の酸サイトが処理条件によりどのような影響を受けるかについて検討する。図8は、Samples II~IVに対するNH₃-TPD曲線である。NH₃-TPD曲線はBEL-CAT (TCD検出器) を用いて測定した。測定条件は参照触媒委員会の提案する、前処理をHeキャリアガス中で500℃、1時間行った後、100℃まで降温しアンモニアを吸着および物理吸着分を脱着させた後、10℃/min.の昇温速度にて測定を行った。

図8から明らかのように、Sample IIIのNH₃-TPD曲線はSamples II, IVのそれと著しく異なっている。高温ピーク (*h*-peak) の面積より酸量を求めると¹⁰⁾、Sample IIで1.07 mmol/g (乾燥前重量), 1.34 mmol/g (乾燥後重量), Sample IIIで0.22 mmol/g (乾燥前重量), 0.27 mmol/g (乾燥後重量), Sample IVで1.01 mmol/g (乾燥前重量), 1.26 mmol/g (乾燥後重量)であった。この結果からSample IIIの酸量が、Samples II, IVの酸量の約20%に過ぎないことが得られた。Sample IIIの場合、試料調製時に水

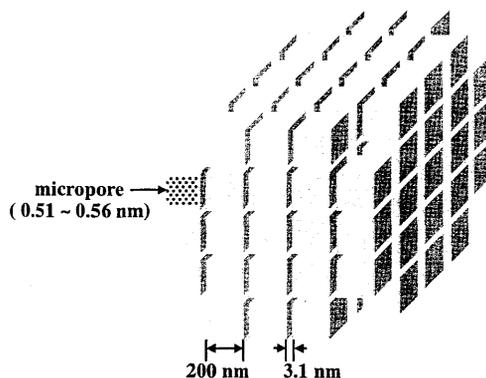


図9 Porosity model of H-ZSM-5.

蒸気が影響して、マイクロ孔の一部が崩壊し、酸サイトが劇的に減少することが判明した。これは水蒸気処理による脱アルミ現象が起きているためであると考えられる。

7. まとめ

窒素吸着等温線 (77 K) を解析すると、ZSM-5粉体のメソ孔やマイクロ孔に関して重要な知見が得られる。Sample II (535℃中真空処理) の細孔モデル図を図9に示している。微粒子の平均直径 ($d = \text{ca. } 200 \text{ nm}$) が式 $d = (6/p \times A)$ より求まる。微粒子径を求めるに際して、粒子の形状を立方体と仮定し、微粒子の面積 ($A = A_{\text{ex}} + A_{\text{meso}} = 13.3 \text{ m}^2/\text{g}$) とHe置換法で測定した微粒子の密度 ($2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$) を用いた。また、微粒子間の隙間 (スリット型細孔) として $\bar{W} = 3.1 \text{ nm}$ が求まる。マイクロ孔は微粒子中に存在し、その面積は $515 \text{ m}^2/\text{g}$ 、体積は $167 \text{ mm}^3/\text{g}$ と評価できる。

謝 辞

この報告をまとめるに際して、鳥取大学工学部の丹羽 幹教授ならびに片田直伸助教授から貴重なご意見をいただきました。厚く感謝いたします。

文 献

- 1) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press, London (1982).
- 2) F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by Powder & Porous Solid", Academic Press, San Diego (1999).

- 3) A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Chichester (1988).
- 4) M. Hakuman and H. Naono, *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 127 (2001).
- 5) B. C. Lippens, B. G. Linsen, and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964).
- 6) B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
- 7) K. Nakai, J. Sonoda, H. Iegami, and H. Naono, *Adsorption*, **11**, 227 (2005).
- 8) B. Innes, *Anal. Chem.*, **29**, 1069 (1957).
- 9) J. C. Groen and J. Pérez-Ramírez, *Applied Catalysis*, **268**, 121 (2004).
- 10) 丹羽 幹, 片田直伸, 表面, **37**, 371 (1999).

Mesoporous and Microporous Texture of Zeolite Powder (ZSM-5: JRC-Z5-25H)

Kazuyuki Nakai, Masako Hakuman, and Hiromitsu Naono
BEL JAPAN, INC.

The ZSM-5 powder (zeolite reference material: JRC-Z5-25H, NH₄-type) was degassed at ca. 25 °C to obtain Sample I, whereas Samples II, III, IV were prepared by heating the ZSM-5 powder at 535 °C under different atmospheric conditions. The SEM photographs show that the ZSM-5 powder consists of an aggregate of fine particles of ca. 200 nm and the crevices between primary particles are slit-shaped pores. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77 K were measured for Samples I ~ IV. The isotherms were analyzed using the *t* method in order to evaluate the mesoporous and microporous texture of the zeolite powder. The *t* plot of Sample I indicates that the slit-shaped mesopore of 3.3 nm was formed by degassing the ZSM-5 powder at ca. 25 °C for 10 min. The *t* plots of Samples II ~ IV indicate that the closed micropores, which are filled mainly with water, are changed into the open micropores under the treatment of 535 °C. Micropore volume depends on the atmospheric conditions; Sample III, which was heated under exposure of water vapor, has the micropore volume of 148 mm³/g, while Sample II, IV, which was heated without exposure of water vapor, has the micropore volume of 167 mm³/g. It was found that mesopore volume of Sample III is larger than that of Sample II, IV. These results lead to conclusion that the water vapor plays an important role for degradation of micropore. The degradation of micropore was influenced on acidity of ZSM-5; it was found from the NH₃-TPD curves that the acidity of Sample III is only 20 % of Sample II, IV.

Keywords: ZSM-5 zeolite, nitrogen adsorption isotherm, *t* plot, mesoporous texture, microporous texture, NH₃-TPD

《 解 説 》

FCC 触媒およびアディティブの最近の進歩

増田立男

触媒化成工業株式会社 技術サービスグループ

FCC プロセスは従来の高オクタン価ガソリン製造を目的とした運転から、最近では石化原料となるプロピレン量産を目的とした運転が増えており、さらに国内でも石化型FCCの新設が検討されている。加えて最近の環境規制強化とも関連して、FCCではガソリンの低硫黄化やオレフィン低減などが求められており、これらに対応した触媒面での改良も急速に進められている。ここではこれらの課題に対する最近のFCC触媒開発状況について述べる。

1. はじめに

流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking : 以下FCC) プロセスは減圧軽油 (VGO) などの高沸点炭化水素を固体酸触媒で分解し、高オクタン価ガソリンを製造するプロセスとして発展してきた。そこで使われるFCC触媒は初期の無定形シリカアルミナから、1964年には希土類金属でイオン交換されたY型ゼオライト (REY) が初めて工業触媒として採用されている。1980年代は残油処理FCCプロセスの導入が加速された時期であり、触媒に対しても活性、選択性だけでなく、耐メタル性など多くの機能が要求されるようになった。Y型ゼオライトについても重質油分解性、水熱安定性の改良などを目的に改質検討が進められ、今日ではNH₄Yの水熱処理で得られる超安定Y型ゼオライト (Ultra Stable Y : USY) がFCC触媒用ゼオライトの主流となっている。Y型ゼオライトは工業的にも比較的安価に、かつ大量に製造出来ることから、現状ではY型ゼオライトに置き換わる新規物質は見出せていない¹⁾。表1に全世界および国内のFCC処理能力と基数およびFCC触媒とゼオライトの推定使用量を示した。現在全世界のFCC触媒需要は年間約57万トンと推測され、そこで用いられているY型ゼオライトは13万トンを越

表1 FCC装置能力とY型ゼオライト推定使用量

	2005年	
	全世界	日本
FCC基数	455	26
FCCキャパシティー(バレル/日)	14,000,000	999,500
FCC触媒推定使用量(トン/年)	570,000 ^{*1)}	26,000
Y型ゼオライト推定使用量(トン/年)	143,000 ^{*2)}	7,000

*1)通油量あたりの触媒使用量を0.25lb/BBLと仮定。

*2)FCC触媒のゼオライト添加量を25%と仮定。

すと思われる。

Y型ゼオライトと並びFCCプロセスで使われているゼオライトはZSM-5である。ZSM-5はFCCガソリンのオクタン価改良だけでなく、近年ではFCCによる軽質オレフィン、特にプロピレン増産用としても広く使われるようになった。表2にFCCプロセスと触媒の変遷をまとめて示した。最近のFCC触媒に対する要求は本来のガソリン製造から、軽質オレフィン、特にプロピレン重視型、あるいは環境問題に対応したガソリンサルファー低減、ガソリンオレフィン低減など多様化している。本稿ではFCCによるプロピレン増産対応やFCCガソリンの硫黄低減アディティブ (添加剤) などを含めた最近のFCC触媒の開発動向を中心に述べる。

2. FCC触媒の構成成分と要求される機能

2.1 FCC触媒の構成

FCC触媒は、USYあるいはREUSYなどのゼオライト成分とその支持母体であるマトリックスとからなる。通常シリカやアルミナがバインダーとして用

受理日: 2006年1月6日

〒808-0027 北九州市若松区北湊町13-2

触媒化成工業株式会社 技術サービスグループ

e-mail: masuda-t@ccicj.com

表2 FCC 触媒, プロセスの変遷

年代	プロセス	FCC触媒用ゼオライト など	アディティブなど	環境対応触媒および アディティブ
1950s	TCC	アモルファス触媒		
1960s	Riser Cracking RFCC (HOC) Partial Combustion	REX, REY (Si-Alケルバインダー)	CO酸化促進剤(再生塔)	
1970s	RFCC (RCC) All Riser Cracking	REY主流 HY, USY (シカゾルバインダー)	Ni-不活性化剤(Sb)	DeSO _x 触媒 NO _x 低減触媒
1980s	RFCC (LRCC, R2Rなど) Complete Combustion	USY, REUSY ZSM-5 (アルミナバインダー)	ZSM-5アディティブ バナジウムトラップ剤 ボトム分解アディティブ	
1990s	MSCC DCC	REUSY主流 ZSM-5		FGオレフィン低減触媒
2000s	HS-FCC PetroFCC など	REUSY主流 ZSM-5		FG硫黄低減触媒 FG硫黄低減アディティブ

FG:FCCガソリン

いられるが、マトリックスにはさらにボトム分解性を高めるための活性アルミナ、重金属への耐性付与を目的としたメタルトラップ剤など様々な活性成分が添加されている²⁾。一方ではZSM-5を用いたオクタンプスターに代表されるように、その他の機能を補う目的で種々のアディティブが必要に応じFCC触媒と混合使用される。

2.2 FCC 触媒に要求される機能

1980年代以降のFCCによる残渣油処理ではコーク選択性やボトム分解性、耐メタル性の改良に重点が置かれたが、最近ではガソリンの品質規制強化とも関連し、ガソリン中の硫黄やオレフィン低減などFCC触媒への要求も多様化している。図1に国内製油所を対象とした最近のFCC触媒に対する要求性能を3年前と比較して示した。コーク選択性の要求が相対的に減少し、一方ガソリンのオクタン価アップが著しく高まっている。ガソリンのオクタン価アップ要求は、後述のサルファーフリー化に伴うオクタンロスに起因している。また、国内の製油所とは幾分異なり海外の製油所、特に東南アジアのFCCではプロピレン志向の運転が大半を占め、さらに中国、オーストラリアでは環境規制強化に伴うガソリンのオレフィン低減が急務となっている。

3. FCC 触媒の最近の進歩

3.1 FCC 触媒の劣化抑制

FCC触媒は連続再生使用され、反応で生成したコークは650～800℃の再生雰囲気中で連続的に燃焼、除去される。再生塔にはストリップング用スチームや

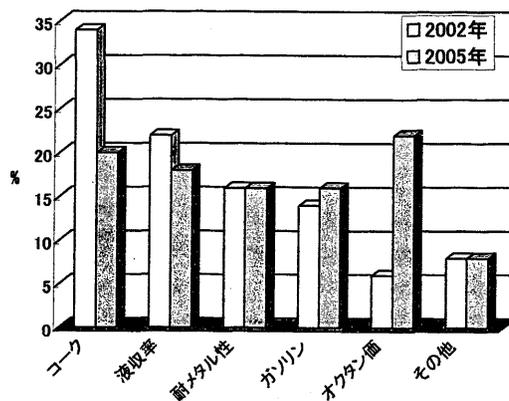


図1 FCC 触媒に対する要求性能の変化 (国内製油所)
—各製油所の性能要求優先度2位までの割合で示した—

持込み炭化水素の燃焼によって生成する水蒸気が存在するため、コーク生成量が多く、水熱安定性に劣るFCC触媒では分解活性や液収率の低下が大きくなる。加えて残渣油FCCでは、原料油中のバナジウムが触媒に堆積しゼオライトの構造破壊をもたらす。これらは結果的には日々投入される触媒の使用量増加となるため、FCC触媒の水熱安定性、耐メタル性が製油所の運転コストに係わって来る重要な要素となる。ゼオライトのSi/Al比が高いほど水熱安定性は増すが、過度の脱アルミニウムは活性点の減少に繋がるため、USY調製時のSi/Al比は目的に応じてコントロールされている。また脱アルミニウムによって生じた格子外アルミニウム(NFA)は酸処理で容

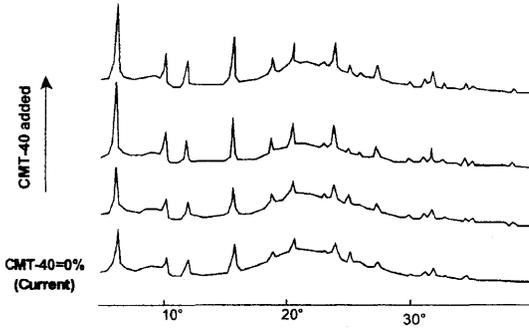


図2 水熱処理したFCC触媒のY型ゼオライト回折X線強度
 メタル担持量：V = 4000 ppm, Ni = 2000 ppm
 水熱処理：810℃, 13 hr, 100 % スチーム

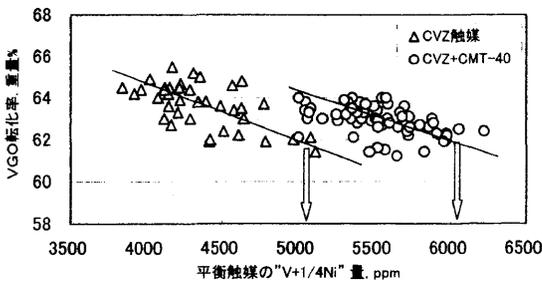


図3 残油FCC平衡触媒のメタル堆積量と触媒活性
 活性評価：原料油（脱硫減圧軽油）
 反応温度：482℃, 触媒/油比：3, WHSV：16

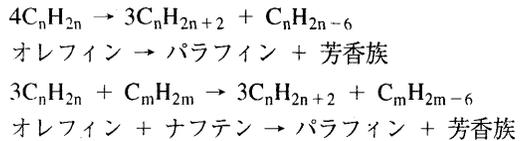
易に除去されるが、最近ではその一部が触媒活性成分として利用されるケースが多い。FowlerらはNFA/FA比とFCCでのコーク生成の関係を調べ、NFA量を最適化した触媒の実証化運転を報告している³⁾。一方、ゼオライトの表面を多孔性物質で被覆することで安定性、耐メタル性を改良する検討も改質手法の一つとして古くから行われてきた。工業触媒として適用された例として、ゼオライトの外表面をNi, Vなどの重金属と親和性の高い繊維状物質で覆った改質ゼオライトで、バナジウムによる結晶破壊の抑制やメソポア生成による残油分解性の改良が報告されている⁴⁾。

残油FCC触媒ではさらにバナジウムによる活性劣化を抑制するためメタルトラップ剤が添加され、あるいはアディティブとしてFCC触媒と混合使用されている。図2はその一例であり、FCC触媒にバナジウムを担持し、実験室的に水熱処理した後のゼオラ

イトの回折X線強度は、トラップ成分(CMT-40)の添加量を増すほど高くなっている⁵⁾。図3に実装置から抜き出したFCC平衡触媒(CVZ触媒)のメタル堆積量と活性の変化を示した。新規メタルトラップ剤を添加した触媒ではメタル許容量が約1,000 ppm向上し、これは触媒使用量の削減に繋がっている。

3.2 FCC ガソリンのオクタン価アップ

FCC ガソリンのオクタン価はオレフィン、芳香族含有量が多いほど高く、運転面からは反応温度の上昇や触媒と油の接触時間の短縮、触媒面では高Si/Al比USYをベースに、希土類金属イオン交換率を低下させた触媒の適用などでオクタン価アップが図られている。これらは全てFCCの2次反応である下記2分子間の水素移行反応抑制に繋がり、オレフィン含有量の高い高オクタン価ガソリンが得られる⁶⁾。



FCC ガソリンのオクタン価アップにはまたZSM-5添加も有効な方法であり、1980年代から幅広く用いられてきた。ZSM-5はFCCの一次分解で生成したガソリン中のn-オレフィンや一部n-パラフィンを選択的に分解あるいは異性化し、高オクタン価ガソリンやブテン、プロピレンが選択的に生成する。FCCプロセスにおけるZSM-5の利用は主にガソリンのオクタン価アップを目的としたが、最近では次項で述べるプロピレン増産を目的とした適用へと変化してきた。

3.3 FCCによるプロピレン増産

世界のプロピレン需要は2005年には6500万トンを超え、今後も年5%の伸びが予測されている⁷⁾。現在プロピレン需要の30%近くがFCCから得られており、最近では東南アジアを中心に、FCCの主目的を重質原油から樹脂原料のプロピレンを量産するプロセスとした運転が数多く見られる。国内でもFCCによるプロピレン増産のニーズは高まっており、プロピレン量産を目的とした改良型FCCプロセスの検討も進められている⁸⁾。

FCCプロセスで広範に用いられている市販ZSM-5アディティブは、シリカあるいはアルミナバインダ

表3 FCC反応におけるZSM-5アディティブの添加効果

FCC 触媒	残油FCC平衡触媒		
ZSM-5アディティブ ¹⁾	—	OCTUP-11	OCTUP-11S
ZSM-5触媒添加量(%)	0	4	4
パイロット評価装置	Midget-II		
運転条件	脱硫減圧軽油		
原料油			
反応温度(°C)	500		
触媒再生温度(°C)	680		
触媒/油比	7	7	7
分解率(重量%)	72.8	72.2	72.3
収率(重量%)			
H2	0.39	0.37	0.35
C1	0.5	0.5	0.5
C2	1.0	1.2	1.2
C3	0.9	1.5	1.7
C3=	4.4	8.6	10.3
i-C4	3.3	4.8	5.6
n-C4	0.7	0.8	0.8
C4=	4.5	6.8	7.6
LPG (C3+C4)	15.7	22.5	26.0
ガソリン(C5-204°C)	51.8	42.5	39.3
LCO (204-343°C)	19.6	19.8	19.5
HCO (343°C+)	7.6	8.0	8.2
Coke	5.3	5.0	5.0
ガソリン RON	91.4	93.5	94.1
C3=/TotalC3	0.830	0.851	0.858
delta C3=/delta C4=	Base	1.826	1.903

分解率(重量%)=100-(LCO+HCO)

1)アディティブは評価前に750°C13時間スチーム雰囲気にて擬平衡化した。

表4 プロピレン増産プロセスの運転条件と収率比較

プロセス	FCC (ベース)	FCC /ZSM-5	DCC (Deep Catalytic Cracking)	PetroFCC	HS-FCC (High Severity-FCC)
ライセンサー	多数	-	SINOPEC/SWEC	UOP	新日本石油
触媒	Active Matrix/ USY, REUSY	FCC触媒/ ZSM-5	Active Matrix/ RE 交換Y/Modified ZSM-5	RxCAT技術/ ZSM-5	ZSM-5タイプ
反応塔型式	ライザー	ライザー	ライザー+ベッド	ライザー	ダウンナー
反応温度	500-550	500-550	530-575	-	600前後
触媒/油比	5-10	5-10	5-13	-	5-13
接触時間、秒	1-3	1-3	1-10	-	0.5-1
スチーム/原料油重量%	1-6	1-6	6-30	-	-
プロピレン収率,重量%	3-5	5-10	約20	約22	約21
ブチレン収率,重量%	4-7	7-9	約15	約14	約15
ガソリン収率,重量%	50前後	42-48	約26	約28	約36
商業運転実績	多数	多数	10基	2基	30BPDデモプラント
文献No.	—	—	13	14	15

ーにカオリン、活性アルミナなどを添加したマトリックスに、通常15-40重量%のZSM-5を添加して調製され、アディティブの添加量は製油所での処理能力、プロピレンやガソリンの市況に合わせて決定されている。ZSM-5アディティブもFCC触媒同様、活性維持のため連続投入されるが、ZSM-5の耐水熱性、耐メタル性はUSYに比べ数倍優れることから、FCC装置内での活性劣化は主にZSM-5骨格からの脱

アルミニウムに起因すると考えられる⁹⁾。700-800°Cの水熱雰囲気での活性低下を防ぐため希土類金属イオンの添加¹⁰⁾やリン酸処理¹¹⁾が行われ、最近では市販ZSM-5アディティブのほとんどに数%のリンが添加されている。ZSM-5の効果を最大限に引き出すため、アディティブの細孔特性の最適化も重要な要素となる。FCC平衡触媒にZSM-5アディティブを4%添加した時の収率変化を表3に示した¹²⁾。

表5 脱硫アディティブ触媒のガソリン硫黄低減効果

FCC 触媒	FCC平衡触媒-A		FCC平衡触媒-B	
脱硫アディティブ ^{*1)}	無し	io-1020	無し	io-1010
アディティブ添加量(%)	—	10%	—	10%
パイロット評価装置	Midget-IIパイロット装置			
運転条件	減圧軽油		脱硫減圧軽油	
原料油	減圧軽油		脱硫減圧軽油	
硫黄濃度 (wt%)	1.3		0.25	
反応温度 (°C)	500		500	
触媒再生温度 (°C)	680		680	
触媒/油 比	7		7	
Conversion, wt%	73.1	73.1	67.6	67.7
Dry Gas	1.9	1.8	1.5	1.5
LPG	17.1	16.4	16.3	16.2
Gasoline	49.0	50.3	46.5	46.6
LCO	19.0	19.1	26.5	26.4
Slurry	7.9	7.8	5.9	5.9
Coke	5.1	4.6	3.3	3.4
Gasoline RON	92.8	92.7	93.0	93.1
Sulfur, ppm ^{*2)}	490	347	18.6	11.5

*1) 擬平衡化処理;810°C、12時間スチーム処理

*2) 電量滴定法

メソポア，マクロポアの割合を増した新規ZSM-5アディティブ (OCTUP-11S) では，従来のZSM-5アディティブに比べプロピレン収率，ガソリンのオクタン価が大きく改良されている。現状のFCC運転条件で得られるプロピレンはZSM-5を添加したケースでも最大10 wt %程度であり，近年さらに高いプロピレン収率をターゲットとしたプロセスも開発されている。プロピレン増産を目的とした主なプロセスを現状のFCCプロセスと比較して表4に示した。DCCプロセスは既にタイ，中国で商業運転が行われており，20 wt %を超えるプロピレン収率が報告されている¹³⁾。DCC用触媒の活性成分は，希土類金属でイオン交換されたフォージサイトおよびZSM-5タイプゼオライトと思われる¹⁶⁾。そのほかのプロセスで使用される触媒について詳細報告は少ないが，いずれもZSM-5などのMFI型細孔構造を持つゼオライトが機能成分として使われている。

3.4 ガソリンの硫黄低減触媒

国内では2004年から2005年にかけてガソリンのサルファーフリー化 (≤10 ppm) 対応が急速に進められた。市販ガソリンに含まれる硫黄の約9割がFCCガソリンからもたらされるため，製油所ではFCCガソリンの水素化脱硫装置新設やFCC原料油の低硫黄化など行われ，触媒に対しても硫黄低減用触媒の開発が求められて来た。FCC触媒あるいはアデ

ィティブを用いたFCCガソリンの硫黄低減については主に触媒メーカーが開発が進められており，実装置での低減効果は原料油の硫黄濃度にも依るが10～30 %程度と思われる。FCC触媒によるガソリン脱硫では硫黄化合物の吸着能，水素移行反応が重要な働きをする¹⁷⁾。触媒化成社では最近FCC用脱硫アディティブ (ioシリーズ) を開発した。表5にその性能試験結果を示す。FCC触媒に対し10 %のアディティブ添加によって，未脱VGOあるいは脱硫VGOいずれのケースでも実験室レベルでガソリンの硫黄濃度が30～40 %程度減少している。上記Additive触媒の併用によって硫黄化合物は硫化水素として分解，低減できるとしている¹⁸⁾。

3.5 ガソリンのオレフィン低減触媒

ガソリン中のオレフィン分は揮発性が高いためオゾン層破壊をもたらす原因の一つとされている。市販ガソリンに含まれるオレフィンの90 %以上がFCCガソリンからもたらされるため，特にガソリン基材の80 %近くをFCCガソリンが占めている中国や，オレフィン規制が強化されたオーストラリアでは，FCCガソリンのオレフィン低減が急務となっている。ガソリン中のオレフィンを低下させるには高転化率での運転，REYなど水素移行活性の高い触媒が有効となる。ここではREUSYを使用したオレフィン低減触媒の性能を固定流動床反応器 (ACE

表6 ガソリンのオレフィン低減用触媒の性能
—一定分解率での評価—

FCC 触媒*1)	ベース触媒	オレフィン低減用触媒
評価装置	ACE MAT	
運転条件	常圧蒸留残渣油	
原料油	520	
反応温度 (°C)		
触媒/油 比	4.8	3.9
Conversion, wt%	76.5	76.5
Dry Gas	2.2	2.3
C3	1.3	1.4
C3=	4.9	4.5
i-C4	3.7	4.0
n-C4	1.5	1.5
C4=	6.2	5.5
Gasoline	50.1	50.6
LCO	13.9	14.0
Slurry	9.6	9.5
Coke	6.6	6.7
Gasoline RON	90.4	90.2
Olefins, vol%	22	18
Saturates, vol%	43	46
Aromatics, vol%	35	36

*1) 擬平衡化処理; 780°C、13時間スチーム処理

MAT) で評価した一例を表6に示す¹⁹⁾。一定転化率のもと、オレフィン低減触媒では4%のオレフィン低減が達成されたと同時に0.2ポイントのオクタン価の低下が見られる。このようなガソリン中のオレフィン減少によるオクタン価低下を補償するためZSM-5 アディティブが併用されるケースが多い。TianらはRONの低下無しにガソリンのオレフィンを低下させる触媒の商業運転実績を報告している²⁰⁾。触媒は形状選択性を持つゼオライト (ZRP) と金属酸化物で修飾された改質 Y 型ゼオライトが用いられ、Y 型ゼオライトが選択的な水素移行反応を促進し、イソパラフィン、アロマ分に富むガソリンが生成することでオクタン価の低下が抑制されるとしている。

3.6 新規ゼオライトの適用

FCC 触媒の基本活性成分である Y 型ゼオライトや、軽質オレフィン製造用アディティブに適用される ZSM-5 に代わる新規材料の開発については、過去多くの研究が行なわれている。Y 型ゼオライトと同じ大細孔径ゼオライトでは、例えば SAPO-5²¹⁾、AIPO-5²²⁾、MCM-41²³⁾ など検討され、また高オクタン価ガソリン、軽質オレフィン製造用では、Zeolite Beta²⁴⁾、MCM-22²⁵⁾、ZSM-57²⁶⁾、NU-86²⁷⁾、ITQ-7²⁸⁾、MCM-49²⁹⁾ など検討されたが、現段階では耐水熱性やコストの面などから実用化に至

っていない²⁾。

4. 終わりに

FCC 触媒はゼオライト、活性アルミナ、バインダーおよび増量剤としてのカオリンという構成から、現在ではメタル捕捉剤、DeSO_x 成分、ガソリン脱硫成分、ZSM-5 など実に様々な機能成分が使用状況に応じて添加されている。本稿で述べたように FCC によるプロピレン増産、環境対応型 FCC 触媒の要求は年々高まっており、ゼオライトの改質、新規機能成分の探索が日々続けられ、実装置でのテストトライアルが行われている。新規ゼオライトについても、軽質オレフィン増産を目的に ZSM-5 に代わる物質の検討など精力的に進められており、将来的にはプロセス改良と一体となった実用化が期待されている。

文 献

- 1) 増田立男, 触媒, **45**[1], 29 (2003).
- 2) 最近の FCC 触媒構成成分については、辰巳 敬, 西村陽一編, "ゼオライト触媒開発の新展開", CMC 出版, 30 (2004).
- 3) R. W. Fowler and R. Hu, *ACS Preprints, Div. Petrol. Chem.*, **48**[3], 349 (2003).
- 4) 佃美千代, 触媒化成技報, **17**, 52 (2000).
- 5) 触媒化成技術発表会予稿, 東京 (2002).
- 6) J. Schrtzer, *ACS Div. Zeolite Chem. Prep.*, 520 (1982).
- 7) M. Eramo, *Oil & Gas J.*, **Dec.5**, 52 (2005).
- 8) 日経産業新聞, **Dec.13** (2005) など.
- 9) R. Hamada, *Material Stage*, **5**[7], 94 (2005).
- 10) 特許公報 3072348 号 (2000).
- 11) 特許公報 3057398 号 (2000).
- 12) 触媒化成技術資料 (2005).
- 13) NPRA, AM-94-43 (1994).
- 14) ペトロテック, **25**[8], 69 (2003).
- 15) Y. Fujiyama, H. Radhwi, A. Aitani, and M. Saeed, *Oil & Gas J.*, **Dec.5**, 54 (2005).
- 16) USP 0127358 (2003).
- 17) A. Corma, P. Gullbrand, and C. Martinez, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **134**, 153 (2001).
- 18) 野中誠二郎, 触媒化成技報, **20**, 57 (2003).
- 19) 触媒化成技術資料 (2005).
- 20) H.-P. Tian, M.-P. He, and J. Long, *Hydrocarbon Processing*, **Feb.** (2005).
- 21) 特開平 11-10004 (1999).
- 22) USP 5972205 (1999).
- 23) USP 0187098 (2002).

- 24) USP 5582713 (1997).
25) A. Corma and J. Martinez, *J. Catalysis*, **165**, 102 (1997).
26) S.-H. Lee, D.-K Lee, C.-H. Shin, W. Paik, W. Lee, and S. Hong, *J. Catalysis*, **196**, 158 (2000).
27) USP 6077420 (2000).
28) A. Corma, J. Martinez, and C. Martinez, *J. Catalysis*, **197**, 151 (2001).
29) 特公平 3650119 (2005).
-

Recent Progress in FCC Catalysts and Additives

Tatsuo Masuda

Technical Service Group, Petroleum Refining Catalysts Group,
Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd.

FCC unit is still a major source of gasoline production. However, the growth of recent petrochemical demand for propylene has caused a significant increase in the value of FCC-produced propylene. Also, from the viewpoint of environmental regulation, many refiners face to reduce FCC gasoline sulfur and olefins contents. To achieve these requirements, the refiner has several options including the application of new FCC catalyst and additive technologies. In this review, progress of recent FCC catalyst and additive are briefly described.

Keywords: FCC Catalyst, Additive, ZSM-5, Propylene, Sulfur, Olefins

《 解 説 》

酵素の分子進化とメソ多孔空間への
固定化による超安定化

高橋治雄, 今村千絵

株式会社豊田中央研究所 材料分野 バイオ研究室

近年、2~30 nm程度の均一の細孔を有するシリカを基本骨格としたナノサイズに制御されたメソポラスシリカ（メソ多孔体）が合成可能となった。その細孔直径が酵素（タンパク質）等のバイオ分子の直径とよく一致し、かつ酵素の等電点より少し低いpH領域で固定化したときに、酵素分子は高い安定性を示した。固定化の過程でメソ多孔体のシラノール基と酵素表面のアミノ酸の側鎖の間で水素結合等が生じて分子の形を保持しているものと考えられる。

また安定性が低いため実用上有効な利用技術の確立には至っていないマンガンペルオキシダーゼ（MnP）をSIMPLEX法（1分子PCRを基にした無細胞タンパク質合成系による分子進化技術）を用いて、過酸化水素結合ポケットの入り口付近の三つのアミノ酸残基を分子進化させ、過酸化水素に対する安定性を10倍以上にすることができた。さらに分子進化させたMnPを大きさが合致したメソ多孔体に固定化することで、天然酵素に対して50倍近くの相乗的安定化効果が発揮されることを見出した。

1. はじめに

近年、2~30 nm程度の均一の細孔を有するシリカを基本骨格としたナノサイズに制御されたメソポラスシリカ（メソ多孔体）が合成可能となったが¹⁻⁵⁾、その細孔直径は酵素（タンパク質）等のバイオ分子の直径とよく一致する（図1）。また最近ではエチレン基やフェニル基などの有機基を細孔壁に有する無機・有機ハイブリッドタイプのメソ多孔体の合成も豊田中研が世界に先駆けて合成に成功しており^{6,7)}、新しいタイプの触媒として期待されている。また、その常温常圧での反応性から環境に優しい技術として酵素を用いた化学反応が着目されているが天然の酵素ではその特異性や安定性の問題から実際に使用できない場合が多い。このような背景から酵素分子に必要な特性を持たせるために人為的に進化を加速させる進化分子工学の手法が用いられるようになった。

本解説ではメソ多孔体によるバイオ分子の固定化技術について、メソ多孔体の表面の性質及び平均細孔径などの因子がバイオ分子の吸着固定化や安定性に及ぼす影響に関して述べるとともに固定化されたバイオ分子の熱や光等に対する安定化効果に関して考察する⁸⁻¹²⁾。また安定性が低いため実用上有効な利用技術の確立には至っていないマンガンペルオキシダーゼ（MnP）について、SIMPLEX法による分子進化により活性中心付近を安定化した技術を紹介する。分子進化により活性中心付近を安定化したMnPをメソ多孔体に固定化することで相乗的安定化効果が発揮されることを見出した。さらにメソ多孔体へのクロロフィル固定化による安定化の例を交えて本技術の可能性について筆者らの研究結果を中心に解説する。

2. メソ多孔体とたんぱく質分子の大きさ

図1にナノサイズ周辺の生体物質や材料の大きさを示した。水素分子の直径は約0.1 nmであるのに対してDNAの短直径は2 nmであり、酵素等のタンパク質分子の大きさは2~50 nm程度である。またウイルスは100 nm、大腸菌では2 μm程度の大きさである。材料ではフラレーンの直径が0.7 nm程度で典型的な

受理日：2005年12月12日

〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道41-1

(株) 豊田中央研究所材料分野バイオ研究室

e-mail: e1092@mosk.tytlabs.co.jp

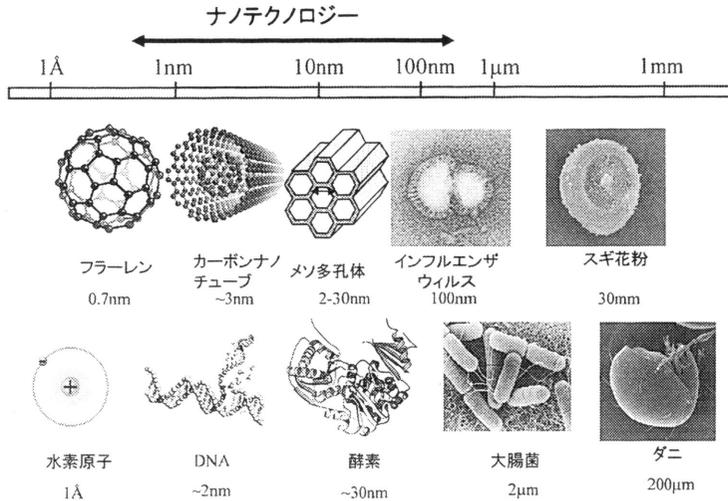
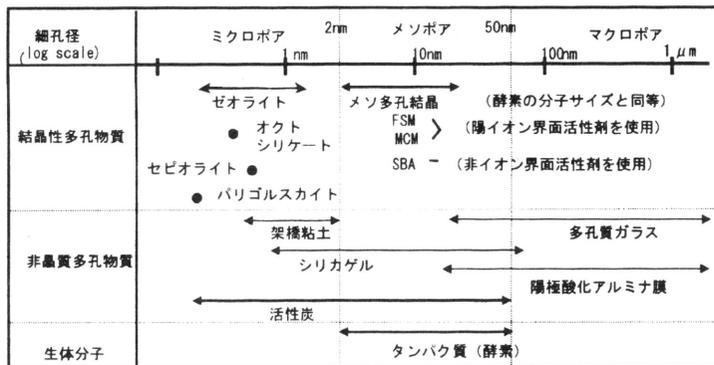
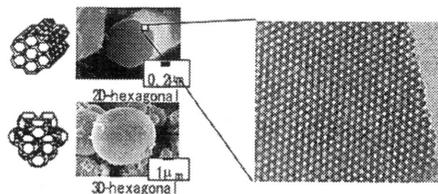


図1 ナノサイズ周辺の大きさを有する物質

(A)



(B)



(C)

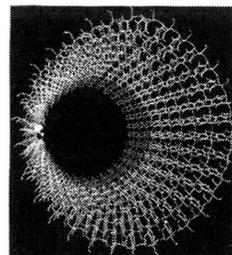


図2 多孔体の分類 (A) と有機・無機ハイブリッドメソ多孔体の結晶構造 (B, C)

カーボンナノチューブは2 nm程度であるといわれている。一方メソ多孔体の細孔の直径は2~30 nm程度のもので一般的であり、タンパク質分子の直径と良く一致する。

3. メソ多孔体の種類と合成

典型的な無機多孔体の分類と大きさを図2(A)に示す。メソ多孔体の合成は通常、シリルアルコキシドを用いて界面活性剤のミセルを鋳型として混合し、

鑄型の周りに集積したシリカを縮合させる。鑄型として陽イオン性界面活性剤を用いるのがFSMシリーズやMCMシリーズ等であり、非イオン性界面活性剤を用いるのがSBAシリーズ等である。細孔のサイズは界面活性剤のアルキル側鎖長を変化させると共に膨張材としてトリイソプロピルベンゼン (TIPB) 等を用いて制御することが可能である。合成したメソ多孔体の表面のシラノール基に有機基を導入することもできる。また豊田中研の稲垣らはフェニル基等の有機基を有するシリカ化合物を用いることにより細孔内部も結晶構造を有するメソ多孔体の合成に成功した。フェニル基を有するメソ多孔体の結晶構造を図2(B)(C)に示したがシラノール基とフェニル基が交互に並ぶきれいな結晶構造を取っており新規な触媒として期待されると共にバイオ分子の配向制御や選択的吸着に展開できる可能性が考えられる^{6,7)}。

4. メソ多孔体へのバイオ分子の固定化

酵素等のタンパク質を中心としたバイオ分子をメソ多孔体に固定化する一般的な手法を図3に示した。まず安定化したいタンパク質の分子サイズと等電点を明らかにし、タンパク質の分子直径より少し大きいサイズのメソ多孔体を合成する。次に等電点より少し低いpH領域域でできるだけイオン強度を低く (10 mM 以下が望ましい) してゆるやかに攪拌しながら固定化する。この際にメソ多孔体のシラノール基との相互作用により新たに水素結合やイオン性相互作用が生じてより高い安定性が得られると考えられる。

メソ多孔体へのタンパク質の固定化法を他の担体結合法等と比較した場合、固定化の際にカップリング反応等の化学反応を伴わず非常に温和な条件で固定化可能であるため、タンパク質そのもののダメージはほとんどないと考えられる。タンパク質の固定化担体への結合率も重量比で最大20%に達し、従来の固定化担体と遜色ない。

サイズが合致した細孔内へ固定化されたタンパク質は、その後の通常の使用条件ではほとんど担体から遊離されないが、イオン強度を高くした場合には遊離が観察される場合が多い。また、タンパク質分子同士が細孔によって区切られていることで、熱等が加わっても分子内の疎水性部分同士のアグリゲーションを予防できる働きがあるものと考えられる。しかしながら、問題点としては分子サイズに合致し

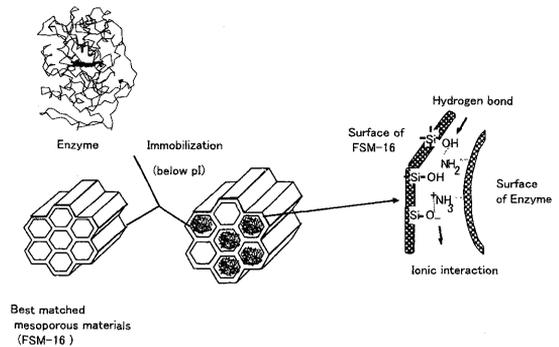


図3 メソ多孔体への酵素の固定化手順

た形で固定化されているために低分子の基質では大きな問題はないが、タンパク質等の高分子を基質とする酵素反応では立体障害を起こして反応が十分進まない可能性がある。さらに、材料がシリカをベースとしているため、アルカリ性的水熱反応では構造が容易に破壊されてしまう点があげられる。

5. 酵素のメソ多孔体への吸着メカニズムの解析

5.1 サイズの影響

各種細孔径を有するメソ多孔体 (FSM-16) に固定化したタンパク質の例として西洋わさびペルオキシダーゼ (HRP, 分子直径4~6 nm) を pH 4 の緩衝液中で 70℃ 処理したときの残存活性を図4(B)に示す。HRPの場合、未処理の酵素は60分で活性が完全に失われるのに対して、メソ多孔体で固定化したものはいずれも熱に対する安定化効果が認められた。安定化効果は酵素直径と同等の6 nmの平均細孔径を有するFSM-16に固定化したときがもっとも高く、120分処理後も80%以上の活性を有していた。以下安定化効果は9 nm, 3 nmの順であり、従来酵素の固定化によく用いられているシリカゲルは3 nmのものと同程度の安定化効果を示すのみであった。他のサチライシン等のタンパク質分解酵素を用いた試験においても、分子サイズに合致したメソ多孔体に固定した場合が最も安定化効果は優れていた。HRPの吸着量とHRPの吸着前後における細孔への窒素吸着のパターンをもとにしてコンピュータで各種サイズのFSM-16へのHRPの吸着の様子をモデルで示したのが図4(A)である。細孔径3 nm (a)では、酵素分子は細孔内に入ることができず粒子の外側のみにわずかに吸着する。また6 nm (b)では、HRPのサイズに丁

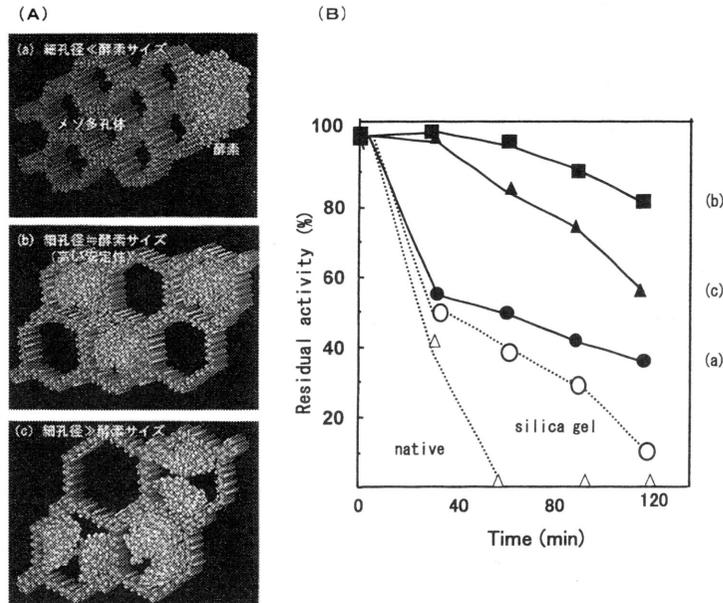


図4 各種サイズの細孔を有するメソ多孔体に固定化した酵素のイメージ図 (A) と熱安定性 (B)

度合致した形で細孔内部に取り込まれ固定化される。9 nm (c)においては、HRPのサイズより大きいために細孔内への吸着量は大きい、安定化効果は従来の固定化法と比して特に大きな改善はなかった。

5.2 細孔内のイオンの性質の影響

イオン性色素の各種メソ多孔体への吸着実験を行った結果、陽イオン性色素であるMB (Methylene blue) を用いた場合、陽イオン性の界面活性剤を鋳型としたFSM-16やMCM-41への吸着量は非イオン性の界面活性剤シリカゲルに比して1.5~2倍程度であった。一方、陰イオン性の色素であるASS (Anthraquinone-2-sulfonic acid sodium) の吸着量は、各種のメソ多孔体間でほとんど差は認められなかった。陽イオン性界面活性剤を鋳型として合成したメソ多孔体であるFSM-16やMCM-41は、陽イオン性の物質を選択的に吸着できる能力を有していることがわかった。そこで、HRPを用いてFSM-16とSBA-15に対する吸着量のpHプロファイルを作成した。FSM-16では、酵素分子の電荷が陽イオン性となる等電点以下のpH領域での吸着量がpHの低下に伴って大幅に増大するのに対し、SBA-15ではそのような特性は認められなかった。従って、吸着のメカニズムの一つとして、イオン性相互作用によって細孔内へ酵素分子が取り込まれ、さらにメソ多孔体の

シラノール基と酵素表面のアミノ酸残基の間で水素結合等が形成されて安定化されるものと考えられた。

6. 進化分子工学による構造が複雑な酵素の高機能化

6.1 SIMPLEX法によるライブラリー構築

図5にSIMPLEX (single-molecule-PCR-linked *in vitro* expression^{13,14}) 法の手順を示したが、これは1分子PCRと無細胞タンパク質合成系を組み合わせた新しい変異タンパク質ライブラリー構築法である。変異DNA集団を限界希釈し、マイクロプレート1ウェルあたりDNAが1分子となるように分注し、1分子からのPCRを行うことにより、プレート上に変異DNAライブラリーを構築する。1分子PCRでは、プライマーダイマーの蓄積を抑えるために、ターゲット配列の両末端を同じ配列にしたホモプライマーを用いた。1分子PCR産物の一部を鋳型DNAとして、レプリカプレート上で大腸菌由来無細胞タンパク質合成を行い、変異タンパク質ライブラリーを構築するものである。

スクリーニングで得た陽性ウェルに対応する位置の1分子PCRプレートのウェル中に陽性タンパク質をコードする遺伝子が含まれることとなり、このシステムでは、遺伝子型は1分子PCRプレート、表現型は無細胞タンパク質合成プレートであり、両者の

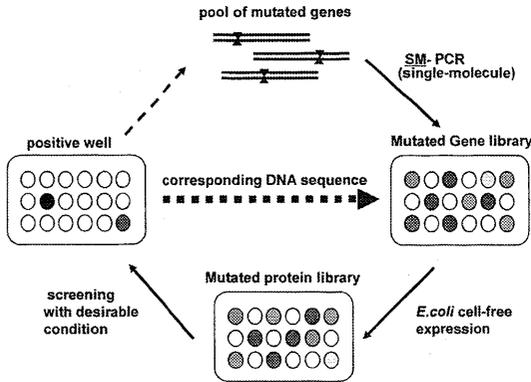


図5 無細胞でのタンパク質の進化手順

対応づけが可能である。このことにより、分子の結合活性を指標として選抜するのではなく、各ウェル中の酵素活性を指標としたスクリーニングが可能となった画期的な手法であるといえる。大腸菌等を用いたコロニーをベースとした *in vivo* スクリーニングと比較して、SIMPLEX 法では無細胞系を用いることによる様々な利点が挙げられる。その一つとして、ライブラリーサイズを自由に設定できる点が挙げられる。*in vivo* スクリーニングでは、遺伝子変異ライブラリーを大腸菌へ形質転換する際の効率がライブラリーサイズに影響する。無細胞系では、PCR 産物を直接鋳型として用いることから細胞への導入は必要なく、ライブラリーサイズを限定されることは原理的にはない。変異ライブラリー作製は、目的遺伝子の変異を導入したい部位に PCR 法により変異導入し、その他の領域をさらにオーバーラップ PCR により連結し全長遺伝子を作製する。その上流にプロモーター領域をオーバーラップ PCR により付加し、無細胞系の鋳型を構築する。この方法により、好きなサイズの変異 DNA ライブラリーを、1 日の作業で作製できるのである。

二つ目としては、スクリーニングの所要時間が極めて迅速かつ効率的である点が挙げられる。生細胞を使わないため、ライブラリー構築が迅速であることのみならず、タンパク質生産時も無細胞系を用いることにより、形質転換・培養等の操作が必要ない。また、合成されるタンパク質は反応溶液中に活性型で存在することから、その一部をそのまま酵素活性測定等に用いることができる。これらのことから、スクリーニングに要する時間は極めて短く、1 分子 PCR

(4 時間) から無細胞タンパク質合成 (1~3 時間)、タンパク質の評価 (1 時間) までで約 8 時間である。各ステップに要する量は数 μl と少量で済み、384 もしくは 1536 ウェルプレートへの分注器による操作が可能である。更に、遺伝子型となる 1 分子 PCR プレートは、凍結することで長期保存が可能である。その他にも、非天然アミノ酸を含むタンパク質や、細胞毒性を持つタンパク質等のライブラリー構築とスクリーニングが可能であり大きな可能性をもっている。

6.2 無細胞系での構造が複雑な酵素の活性発現

今回用いたマンガンペルオキシダーゼ (MnP) は分子内に五つの S-S 結合を有し、ヘムを活性中心に有することから従来の方法では活性のある形での発現は困難であった。転写翻訳共役反応を最適化するために、反応温度、反応時間、酸化還元条件、各種シャペロン・PDI の添加条件について検討を行い、最終的には $1 \mu\text{l}$ の転写翻訳産物があれば活性が検出できるように、合成量とフォールディング効率を向上させた。まず、転写翻訳共役反応時の温度を通常より低くすることにより、可溶性の MnP 合成量を促進できることがわかった。37℃ で合成した場合には、合成産物はほとんどが不溶性 (約 73%) であるのに対し、反応温度を低くするにつれて可溶性画分の割合が増加し、25℃ の場合では約 78% が可溶性であった。また、転写翻訳反応時に、folding を助ける因子であるシャペロン DnaK, DnaJ, GroEL, GroES, GrpE を添加しても、活性型酵素の増加は認められなかった。一方、正しい S-S 結合形成を助ける因子であるカビ由来 PDI¹⁴⁾ を添加した場合には、シャペロン等未添加の場合に比べると、可溶性タンパク質量は変化していなかった (Data not shown) が、活性は顕著に増大した (図 6)。従って正しく S-S 結合がかけ直されることにより、活性型 MnP が増加したと考えられた¹⁴⁾。また、牛由来 PDI を用いた場合には、シャペロン等未添加の場合よりもやや活性が高かったが、カビ由来 PDI を用いた時のような顕著な効果は認められなかった。カビ PDI は、熱・変性剤 (0.2 M グアニジン塩酸) に対する安定性が高く、また広範囲の pH で安定である等の理由から、酸化還元電位が異なっている可能性が推測され、大腸菌抽出液による転写翻訳反応系ではカビ PDI の方が適していると考えられた。

また MnP 以外のタンパク質でも無細胞系で十分な活性が認められないことが多い。そこで、大腸菌に

DnaK, DnaI, GroEL, GroES 等のシャペロン遺伝子を導入し、あらかじめ高発現させたものから無細胞合成用の抽出液を調製し、活性型タンパク質（酵素等）の合成量を増やすことにも成功している。

6.3 活性中心付近の進化分子工学による MnP の高機能化

ヘムタンパクであるマンガンペルオキシダーゼ

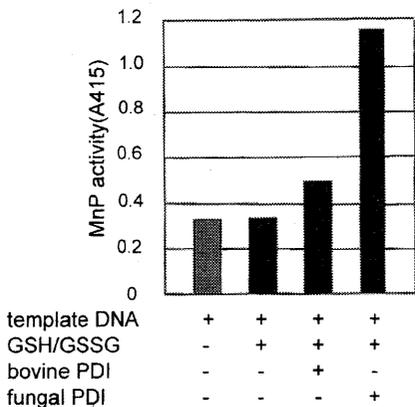


図6 無細胞でのMnP活性に対するシャペロンの添加効果

(MnP) は、過酸化水素により Mn^{2+} から Mn^{3+} へと酸化され、有機酸と錯体を形成する。 Mn^{3+} キレート錯体は、基質特異性のない高活性の酸化物であり、木質を漂白できるユニークな特性を有している。しかし、MnPの過酸化水素に対する安定性は非常に低く、産業応用への問題点が残されている。MnPはヘムやS-S結合を有する立体構造が複雑な酵素であるため、大腸菌等による活性型酵素の生産が難しく、改変を目的とした進化分子工学的大量スクリーニングには向かないとされてきた。前述したように、無細胞系で活性型MnPが生産できたことから、過酸化水素耐性を向上させたMnPを得ることを目的に、立体構造シミュレーションを行い改変部位の候補を絞り込み、SIMPLEX法での変異ライブラリーの作製とスクリーニングを行った¹⁴⁾。MnPの過酸化水素結合部位(図7(A))は、2個のアミノ酸(Arg42・His46)から成ることが知られている。MnPの活性発現には過酸化水素が必要であるが、大過剰量の過酸化水素によりヘムブリーチングを起し不可逆的に失活することが報告されている¹⁶⁾。一方、低濃度の過酸化水素存在下でも、アミノ酸の酸化・変性は立体構造に変化を生じさせ、MnPの失活につながる可能性があると考え

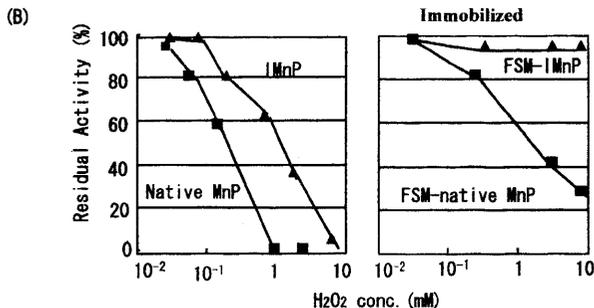
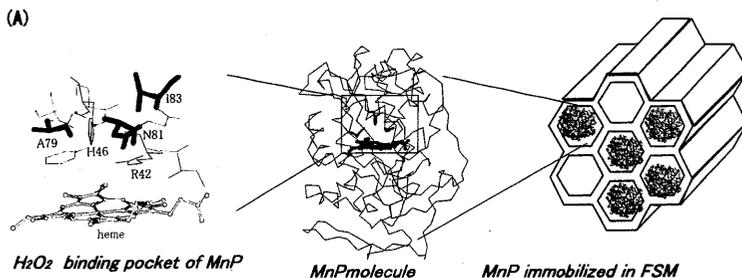


図7 MnP全体と活性中心付近の構造およびFSMへの固定化のイメージ図(A)とメソ多孔体で固定化した改変MnP(IMnP)の過酸化水素耐性(B)

表1 過酸化水素耐性酵素のスクリーニング結果

Clone	Amino acid No. ^a			H ₂ O ₂ stability ^b		
	79	81	83	0.1 mM	0.5 mM	1.0 mM
wild type	A	N	I	1.0	1.0	1.0
clone 1	E	S	L	9.0	6.6	3.9
clone 4	S	L	L	7.2	6.5	4.4
clone 6	S	S	L	5.3	4.6	3.2
clone 8	E	L	L	7.0	3.5	1.8

a: The amino acid substitutions in each clone are shown. b: Clone/wild type ratio of the half life of % remaining activity after treatment at 30 °C in the presence of various concentrations of H₂O₂.

えられる。そこで、過酸化水素結合ポケット入り口上部にある3ヶ所のアミノ酸 (Ala79・Asp81・Ile83) に着目し、それぞれ、20通りのアミノ酸にランダムに置換されるようにNNS変異を導入した変異ライブラリーを作製した (ライブラリーサイズ: 20×20×20通り)。

約10⁴ウェルについて、高過酸化水素存在下で活性を示すMnP変異体をスクリーニングした結果、過酸化水素に対する安定性が大幅に向上した4種類のタイプのクローンが得られた (表1)。いずれのクローンもIle83がLeuへ、Ala79はGluまたはSerへ、Asp81はSerまたはLeuへ変換されていることがわかった。変換されていた個々のアミノ酸が過酸化水素安定性へどのような寄与をしているのかは明らかではないが、それぞれ20種類のアミノ酸へランダムに置換した8000通りのライブラリーから、数種類のアミノ酸へ収束していたことは、大量スクリーニングが正しく機能していることへの証明になると考えられた。また、各過酸化水素濃度安定性の半減期と、野生体に対する各クローンの半減期の比を比較すると、30 °C、0.1 mM 過酸化水素に対する安定性は、clone 1で最も高く、野生体の約9倍であった。30 °C、0.5 mM 及び1 mM 過酸化水素に対する安定性についても、いずれのクローンも野生体と比較して、数倍安定化されていることがわかった。

7. 相乗効果

メソ多孔体による安定化を実現するためには酵素の分子サイズに合致したメソ多孔体を選択することが重要である。MnPの分子直径は約6.5 nmである

ことから細孔径が3, 5, 7, 9 nmのものを合成し、それぞれの安定化効果を評価した。熱安定について評価した結果、酵素サイズに最も合致した7 nmのメソ多孔体へ固定した場合が最も安定化効果が高く、以下5, 9, 3 nmの順であった。

次に天然のMnPと安定性の向上に成功したMnP (IMnP)¹⁷⁾でメソ多孔体への固定化による安定化効果の違いに関して検討した。図7(B)は天然酵素 (MnP) と改変酵素の過酸化水素耐性を対数スケールで示したものであり最も安定化効果の高かった細孔径7 nmのメソ多孔体に固定化することにより改変した酵素では野生型の固定化していない酵素に比して50倍以上の安定性を保持していることが分かった。一方、天然酵素をそのまま固定化したものでは10倍以下の安定化効果であった。このように酵素の改変とメソ多孔体での安定化技術の融合により実用化可能な安定性を有する酵素の創製が可能となった。両技術の融合が有効であった理由として一部推測の域を抜けないが、次の点が考えられる。

1) 酵素表面はメソ多孔体により、水素結合等で保護されると共に、酵素分子が1分子毎にカプセル化されることで物理的な力による立体構造が崩れたり、酵素分子同士がアグリゲーションを起こすのを阻害することで安定性が確保されている。

2) 活性中心のポケットはメソ多孔体による直接保護がないため、MnP等のペルオキシダーゼではヘムブリーチングまでは至らない低濃度であっても立体構造の変化が起き、過酸化水素の直接的な影響を受けやすい。従って、ポケット部位は構成アミノ酸を改変してあらかじめ耐性の優れたものを設計することが有効である。

この考え方は酵素のような活性中心を有するタンパク質に広く適応でき幅広い応用展開が考えられる。

8. クロロフィルの安定化

豊田中研の伊藤・福島らはメソ多孔体へのクロロフィルの吸着と安定化効果を検討した¹⁸⁾。細孔のサイズが2 nm以下の場合には吸着はほとんど認められなかったが2.4 nm以上では重量比で20%以上の吸着が認められた。クロロフィルが25%吸着したときのFSM中での占有面積を計算すると、クロロフィルは細孔表面をほぼ覆う様に吸着している事になる。一方、層状の粘土鉱物であるスメクタイト又はシリカゲル

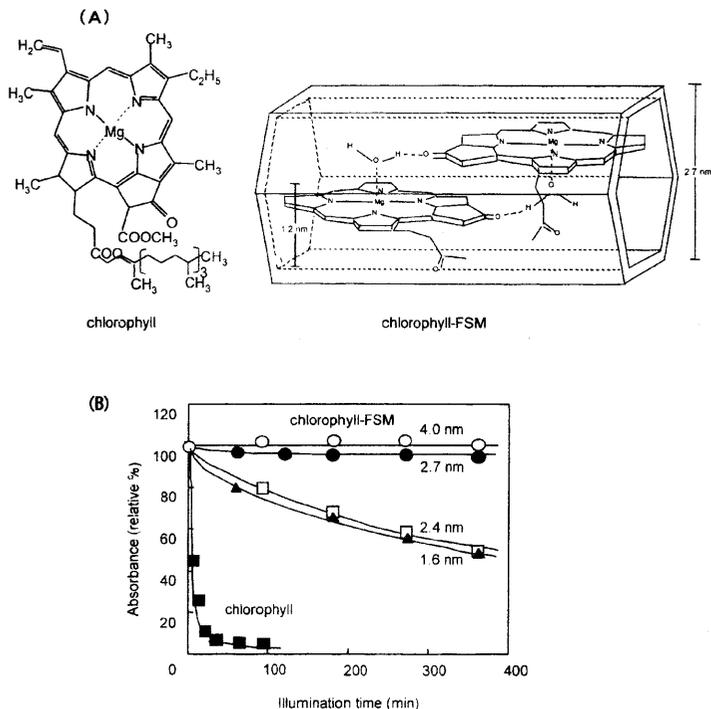


図8 クロロフィルの構造とFSMに固定化されたクロロフィルのイメージ図 (A) と光安定性 (B)

ではほとんど吸着しなかった。

次にメソ多孔体に吸着固定化したクロロフィルの光安定性を検討した結果を図8(B)に示す。横軸は光の照射時間 (min) を、縦軸は溶液の吸収極大波長の吸光度変化を光照射前の吸光度を100%としたときの相対%で示した。2.4 nm以下の細孔径のものでは安定化効果が低いのにに対して2.7 nm以上では急激に安定性が向上していることがわかった。これは吸着されたクロロフィルがモノマーからダイマーになったためであると考えられる (図8(A))。

さらにメソ多孔体に対しクロロフィルの吸着量の異なる複合体についての光安定性を調べた。

ベンゼン中のクロロフィルは665 nmに吸収極大を持ち、光照射に対し著しい退色がみられる。クロロフィルのメソ多孔体への吸着量の増加に伴って吸収極大波長が長波長側に移行し、それに伴って光安定性が増大するという興味深い結果を得た。さらに吸着量が25%に達した場合は、吸収極大波長は675 nmを示し、退色がほとんど起こらない事がわかった。緑葉中のクロロフィルの吸収極大波長が678 nmであることからクロロフィル分子がメソ多孔体に吸着する

ことにより、生体内のクロロフィルの状態に近づき、光照射に対し安定になると考えられる。

9. おわりに

本稿では、ナノサイズの均一の細孔を有する種々のメソ多孔体に酵素やクロロフィルの様なバイオ分子を吸着安定化する手法及びそのメカニズムについて解説した。即ち、メソ多孔体を酵素等のバイオ分子の安定化担体として用いる場合には、そのサイズに合致したメソ多孔体を選択し、メソ多孔体の表面特性を利用して固定化することにより優れた安定性の付与が可能であることが判明した。また無細胞系にカピのPDIを添加することで、立体構造が複雑なマンガンペルオキシダーゼ (MnP) の活性型を発現させることに初めて成功した。さらに、あらかじめシャペロンを発現させた大腸菌から得た抽出液を用いて無細胞系を構築することで、より活性型の酵素の割合を増やすことが出来ることも示した。改良した無細胞系でのスクリーニング技術を用いることで、酵素の活性中心付近の安定化が可能となり、これをメソ多孔体へ固定化することで相乗的な安定化効果を確認することが出来た。

今後、本技術の発展が期待される。

謝 辞

本研究の一部は科研費（基盤研究B，課題番号：16360418）により行われたものである。また本稿をまとめるにあたり，（株）豊田中央研究所の福嶋喜章博士，稲垣伸二博士には数多くの有益なご指導，ご協力を頂いており，この場をお借りして深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **36**, 680 (1993).
- 2) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 3) D.-Y. Zhao, J.-T. Feng, Q.-S. Huo, N. Melosh, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 4) J. M. Tomas, *Nature*, **368**, 289 (1994).
- 5) K. P. Scott, *Science*, **221**, 259 (1993).
- 6) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- 7) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 8) T. Sasaki, T. Kajino, B. Li, H. Sugiyama, and H. Takahashi, *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, 2208 (2001).
- 9) H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino, and S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **12**, 3301 (2000).
- 10) H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino, and S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 755 (2001).
- 11) K. Kato, R. Irimescu, T. Saito, Y. Yokogawa, and H. Takahashi, *Biochem. Biosci. Biotechnol.*, **67**, 203 (2003).
- 12) B. Li and H. Takahashi, *Biotechnol. Lett.*, **22**, 1953 (2000).
- 13) S. Rungpragayphan, Y. Kawarazaki, T. Imaeda, K. Kohda, H. Nakano, and T. Yamane, *J. Mol. Biol.*, **318**, 395 (2002).
- 14) C. Miyazaki-Imamura, K. Oohira, R. Kitagawa, H. Nakano, T. Yamane, and H. Takahashi, *Protein Eng.*, **16**, 423 (2003).
- 15) T. Kajino, C. Miyazaki, O. Asami, M. Hirai, Y. Yamada, and S. Udaka, *Methods Enzymol.*, **290**, 50 (1998).
- 16) H. Wariishi and M. H. Gold, *J. Biol. Chem.*, **265**, 2070 (1990).
- 17) C. Miyazaki and H. Takahashi, *FEBS Letters*, **530**, 249 (2001).
- 18) T. Itoh and Y. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13437 (2002).

Synergistic Effect for Enzyme Stabilization Involving Molecular Evolution and Immobilization in Mesoporous Materials

Haruo Takahashi and Chie Miyazaki-Imamura
Biotechnology Lab., Toyota Central R&D Labs. Inc.,

Enzymes (proteins) were successfully stabilized in mesoporous materials. When the pore diameter of mesoporous materials were controlled to nearly the same as the diameter of the enzyme, the immobilized enzyme has high stability. Because the surface amino acid residues would form hydrogen bond with silanol residues of mesoporous materials. We found that enzymes would be successfully immobilized and stabilized at the low pH region below pI of the enzyme.

A mutant MnP library containing three randomized amino acid residues located in the entry site of H₂O₂-binding pocket of MnP was evolved on a multi-well plate using SIMPLEX (single-molecule PCR-linked *in vitro* expression). The screening of more than 10⁴ samples independently expressed for improved H₂O₂ stability led to four positive mutants, the H₂O₂ stability of which was nine times higher than that of the wild-type. Immobilized MnP mutant in mesoporous material showed the high H₂O₂ stability, more than 50 folds than wild type MnP. But the stability of immobilized wild type MnP was not improved so much as that for immobilized mutant MnP.

Keywords: mesoporous materials, molecular evolution, enzyme stabilization, synergistic effect

【ゼオゼオ】

ゼオライト標本の収集方法

鉱物マニア、鉱物おたくと呼ばれる人がいる。英語では“おたく”を“geek”というらしい。この言葉の元来の意味は“お祭りで生きた鶏や蛇の頭を食いちぎるなどの見せ物をする人”であり、実際には“変人”として差別的に悪い意味で用いられてきた。現代社会では“computer geek”（ずば抜けてコンピューターに精通した人）のように、cool（かっこ良い）という意味で用いられるようだ。それなら、鉱物おたくもcoolな存在になったのだろうか。それはさて置き、そもそも鉱物おたくといっても興味は千差万別である。石心が付いて、それなりの標本と知識を身に付けた鉱物おたく達はある特定の鉱物種に興味が行き着くことが珍しくない。たとえばマンガン鉱物収集に情熱を燃やす鉱物おたく。端から見るとどれも同じ黒い固まりにしか見えないし、とても美しい結晶なんて物じゃない、本人も肉眼では何だかよく分からずX線をかけて初めて同定できる黒い固まり。「なんでそんな鉱物を集めるのだろう」と不思議に思うのがこれが楽しいらしい。これに対して、我らのゼオライトは美しい、種類も多いし鑑定が難しく奥が深い、新鉱物発見のチャンスだってある。鉱物おたくのりっぱな到達点と言える。このゼオライトおたくは、かなりの数が各地に隠れている。鉱物名でネット検索をかけると、多くの“おたく”達の標本自慢のホームページがヒットする。

さて、鉱物ゼオライトの収集法は、(1) 自分で採取する、(2) 購入するということになるのであろうか。その(1)自分で採集する場合は、まず何処に行ったら採れるのか、どんな石から採取できるのか、安全に採集を行えるのかなどの知識を得るために表1に示すような鉱物同好会に入会し、詳しいメンバーと同行することをお勧めする。しかし同好会は敷居が高い、気軽に自分達だけでなんとかしたいという方のために、案内人なしで採集行を成功させる手段をご紹介しますこととしよう。まず、採集行には正しい情報が不可欠である。単行本としては「鉱物採集の旅」(草下英明著、草思社)が挙げられる。歴史的産地が丁寧に記載されているシリーズ本で、初心者向けの良書である。また、産地は限定されるが、「東海鉱物採集ガイドブック」(名古屋鉱物同好会編、七賢出版)も利用できる。次に種々の学術論文。これは案外役に立たない。現地で採集する事を前提として書かれていないからである。これに対して、役に立つのは学会巡検の案内書である。有名な産地であればその近傍で地質鉱物系の学会が行われた時に、巡検が行われていることが多い。たとえば、新潟間瀬海岸に採集計画を立てる場合には、新潟大学で行われた地質学会や三鉱学会の巡検案内書が役に立つ。房総半島のゼオライト案内はやはり千葉大学での地質学会開催時の巡検案内書が有効だ。これらの巡検

表1 鉱物同好会の連絡先

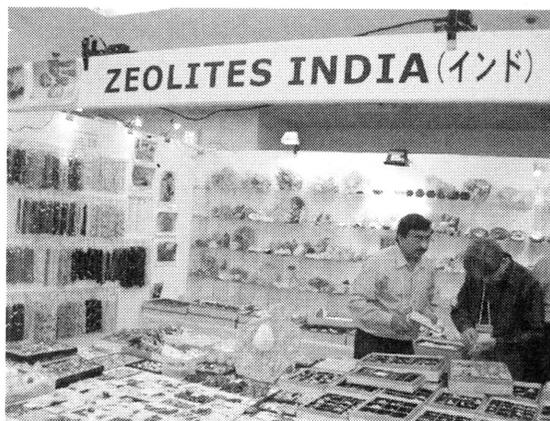
鉱物同志会	〒176-0013	東京都練馬区豊玉中4-13-18	03-3994-7226
関東鉱物同好会	〒112-0001	東京都文京区白山4-24-22 小室宝飾方	03-3945-8231
無名会	〒113-0033	東京都文京区本郷3-9-5 丸幸ビル2F ノーベル社気付	03-3811-7381
鉱物情報	〒113-0052	東京都江戸川区東小岩4-31-18 林 政彦方	03-3659-1981
名古屋鉱物同好会	〒461-0049	愛知県名古屋市東区大幸南2-2-4-106 下坂康哉方	052-721-5847
益富地学研究同好会	〒602-8012	京都府京都市上京区出水通鳥丸西入中出水町394	075-441-3280
ベグマタイト	〒610-1132	京都府京都市西京区大原野灰方町452 高田雅介方	075-331-2064
岡山鉱物化石研究会	〒700-0944	岡山県岡山市泉田260 島田和昌方	0862-32-8856
福岡石の会	〒814-0022	福岡県福岡市早良区原4-3-1-204 濱崎和博方	090-1190-5057

案内書は、地質鉱物関係の大学学部図書室から入手可能である。また、近年では、インターネットに公開されている個人の採集記が役に立つ。実は今やこれが最も役に立つ情報源なのである。具体例として長崎県生月島のゼオライト採集行を計画してみよう。インターネットで“生月島”“沸石”と検索をかけると、複数の情報がヒットする。その中で、地学研究39巻に藤本らがコウルス沸石を記載している情報(<http://www.ne.jp/asahi/nature/ammo/book/book.htm>)が含まれていたため、早速入手してみると、正確な産地は、番岳西麓海岸であり、200 mにわたって玄武岩の晶洞中に菱沸石、灰十字沸石、コウルス沸石、レビ沸石、エリオン沸石が産出する事が分かった。“地学研究”は、財団法人益富地学会館から年に4号出版している一般向け地学情報誌で、バックナンバーも購入できるし、国会図書館でも閲覧できる。その他、“万年初心者”さんのHP (<http://www008.upp.so-net.ne.jp/cinta/index.htm>)では、“生月島の沸石”と題した採集記が公開されている。詳細な道案内、駐車スペース情報などまで書かれていて、“玄界灘から吹いてくる北風は冷たい”との記述から防寒装備も必要だと分かる。“広島発の鉱物採取”と題したHP (<http://www.geocities.jp/fxxhr969/index.html>)では、道路沿で菱沸石が採取できること(ウニが美味しいことも)が分かった。このようにネットで見つけた採集記から、興味を持ったルートを探すことも楽しい。くれぐれも無理は厳禁。装備などには充分気をつけて頂きたいと思う。

次に(2)購入する方法についてご紹介する。都内の鉱物常設店を表2に示した。鉱物ショップ巡りはそれだけでも楽しいし、お目当ての鉱物が手に入った時には言い表せない幸せだ。次にミネラルフェアについて。ミネラルフェアは国内外の鉱物商が集う鉱物おたくにとって見逃す事のできないイベントだ。

東京、大阪、名古屋で年に数回開催されている。博物館にあるような標本なら、Zeolite Indiaのようなゼオライト専門店がお勧めで、美しいゼオライトを店頭で並べている。ここ数年、Matrix Indiaのような個人が所有する鉱山から自分達で掘ったゼオライトを安価で直売する専門店が増えている。500円、1000円均一から掘り出し物のゼオライトを探すのはとても楽しい。ミネラルフェアでの鉄則は、何個かまとめ買いをすることで徹底的に値切ることである。筆者の経験では4割は行ける。ミネラルフェア開催の情報もインターネットから容易に入手できる。なお、本年の東京国際ミネラルフェア開催は6月2日から6日の期間に予定されている(<http://www5.ocn.ne.jp/~space7/tima.htm>)。

インターネットショップもゼオライト収集には欠かせない購入先だ。パワーストーンの流行で鉱物ショップが乱立しており、信頼できる店かどうかを見極めるのが難しい。筆者が頻繁に利用しているのは、“Mineral Street (<http://mineralstreet.jp/>)”というシ



ミネラルフェアにて。Zeolite INDIAの店頭。博物館クラスの標本で目の保養を。

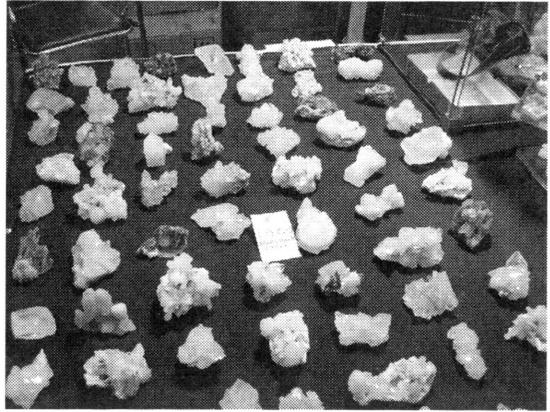
表2 東京都内の主な鉱物ショップ

(株) 鉱物科学研究所	〒176-0013	東京都練馬区豊玉中4-13-18	03-3993-1418
(株) 小室宝飾 標本部	〒112-0001	東京都文京区白山2-30-6 シャンポール白山102号	03-5802-2993
(株) プラニー商会	〒170-0004	東京都豊島区北大塚2-19-10 シャローム永田201	03-5907-3360
東京駅大丸9階	インテリアストーン売場		
紀伊國屋書店新宿本店	鉱物化石売場		

ショップで、毎日新着標本が掲載されるのが楽しい。“石のお店紹介 (<http://www.land-hills.com/mineral/webshop.htm>)”では複数のネットショップを紹介している。もう一つ、ネット上で重要な入手先はオークションである。本当はこの方法は紹介したくない情報である。オークションホームから“沸石”で検索すると30から50件がヒットする。種々の理由からご自身の標本を処分される方が多いのに驚く。今は幻の産地となった標本が信じられない安値で取引されている。ただし、ゼオライトの肉眼鑑定はプロでも難しい部分がある、出品者の鑑定が正しいとは限らないことを予め承知しておく必要がある。

以上、ゼオライトの収集法を述べたが、標本は集まってくるとその整理が大変である。産地情報などを添付して保存することは重要である。

(東京大学大学院理学系研究科・荻原成騎)



ミネラルフェアにて。1000円均一のゼオライトを伴うアポフィライト (我々にとってはアポフィライトを伴うゼオライト)。掘り出し物多数。

表紙裏写真の説明

日本産出のゼオライト

(写真提供：荻原成騎 (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻))

表紙裏写真のゼオライトは、全て筆者がネットオークションで購入した標本である。左上：レビ沸石自体稀沸石であるが、この産地 (広島県比婆郡高野町奥門田) はあまり耳にしない稀産地である。右上：ダキアルデイ沸石、稀沸石で日本では小笠原父島からの産出が有名である。この標本は基谷岳の変質した玄武岩から産出した。左下：トムソン沸石、および右下：ソーダ沸石、ギスモンド沸石、灰十字沸石、柏崎市小杉 (有名な産地) に分布する玄武岩の晶洞中に成長した美しい沸石。(スケールは1 mm)

平成17・18年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成17・18年度新旧合同理事会が平成17年11月20日（日）に、総会が平成17年11月21日（月）に豊橋市の豊橋商工会議所にて開催された。

平成17・18年度新旧合同理事会

平成17年度理事および平成18年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成17年度事業報告

松方企画委員長より別掲の事業について報告があり、承認された。

2. 平成17年度会計報告

丹羽会長より別掲の本会および国際交流基金の決算についての報告があり、承認された。板橋監事より決算内容の確認の報告がされた。

- 平成17年度の会計を9月末で終えたため、編集発行費、事務局経費が予算に比べて少ない。編集発行費は、ニュースレターNo.1のみの費用でNo.2とNo.3の費用が入っていない。実際にはあと100万円程度必要。

- 年度内の会計を明瞭にするため、企画開催後は速やかに会計報告を行うよう要請があった。

3. 平成17年度編集委員会報告

里川理事よりゼオライトニュースレターの出版状況等の報告があり、承認された。

- 会計はNo.1のみで、No.2と3については9月末の段階で未納であった。

- 編集委員会に参加するための交通費はこれまで最高3千円であったが、遠方から来られる委員のために年1回全額支給した。

4. 平成18年度役員改選

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成18年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に諮ることとした。

- 担当の変更：財務委員長に増田理事、財務に岡本理事。財務理事はオフィス・ソフィエルへの

支払いを管理する。

5. ゼオライト学会会則改正

丹羽会長から会則訂正についての説明があり、総会に諮ることとした。

- 年度の変更：10月1日に始まり、9月30日に終わる。

- 総会を研究発表会中に行う。

- 事務局を有限会社オフィス・ソフィエルに移す。

- 改訂を平成17年11月21日（総会開催日）に行う。

6. 平成18年度事業計画

松方企画委員長から事業計画案および企画の方向性についての説明があり、承認された。

- 夏の学校：対象を学生および企業の経験の浅い方とし、講演はスクーリングを中心に、それ以外に最先端の話を2件程度入れる。

- フォーラム：ZMPC2006があるため、平成18年度は行わない。今後もこれらの国際会議が開催される年度には開催しない。

- 講習会：今後行わない。

7. 平成18年度予算

丹羽会長から予算案についての説明があり、承認された。

- ニュースレター編集発行、委員会経費を1項目にまとめた。編集委員の公平性を考慮すると遠方の委員にも全額交通費を支給したいこと、およびニュースレター発行費は最近では260万円程度で収まっていることから、2つをまとめることによって290万円くらいになるため。

- 総会開催費を大幅に削減した。

- 事務局移転費経費（300,000円）は今年度のみ予算。

- 国際交流基金から1,000,000円をZMPC事務局に支出する。

8. その他

現在鳥取大丹羽研究室に保管されている予稿集、ニュースレターなどのpdf化について、岡田・山崎理事が来年度までに検討する。

平成18年度総会

平成17年度ゼオライト学会決算

平成17年度事業報告

1. 総会講演会 平成17年1月19日(水), 学術総合センター(千代田区), 加藤隆史(東大)「無機/有機複合材料の構築: バイオミネラリゼーションに倣いそれを超越する」, 宮田浩克(キャノン)「メソポーラスシリカ薄膜の細孔配向制御」
2. 講習会「FE-SEMによる多孔体の観察」平成17年6月21日(火), (株)日立サイエンスシステムズ(ひたちなか市), 参加人数12名(一般8名, 学生4名, うち1名非会員), 世話人: 福岡淳(北大)
3. 第13回ゼオライト夏の学校 平成17年7月20日(水)~7月22日(金), 佐島マリーナ(横須賀市), 参加人数57名(学生41名, 企業8名, 講師6名, 世話人2名), 世話人: 野村淳子(東工大), 丹羽勇介(日産自動車)
4. ゼオライトフォーラム「ナノ構造規則性材料の新しい合成戦略」平成17年9月5日(月), 東京農工大(小金井市), 参加人数50名(一般18名, 学生28名, 講師4名), 世話人: 前田和之(農工大), 窪田好浩(横国大)
5. 第21回ゼオライト研究発表会 平成17年11月21日(月)~11月22日(火), 豊橋商工会議所(豊橋市), 参加人数220名(内学生会員79名), 第21回実行委員会(実行委員長 堤和男(豊橋技科大))

収入(単位 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	3,799,370	4,000,000	△200,630
個人会員会費	1,392,860	1,500,000	△107,140
学生会員会費	17,000	40,000	△23,000
預金利息	30	100	△70
雑収入	167,084	150,000	17,084
前年度繰越金	631,829	631,829	0
合計	6,008,173	6,321,929	△313,756

支出(単位 円)

ニュースレター

編集発行費	500,012	2,800,000	△2,299,988
総会開催費	299,680	250,000	49,680
講習会経費	75,000	200,000	△125,000
研究発表会経費	200,000	400,000	△200,000
ゼオライトフォーラム経費	200,000	200,000	0
サマースクール経費	422,556	250,000	172,556
事務局経費	387,086	600,000	△212,914
交通通信費	258,600	500,000	△241,400
理事会経費	194,930	350,000	△155,070
編集委員会経費	100,000	100,000	0
企画委員会経費	0	100,000	△100,000
国際交流基金	0	0	0
予備費	0	571,929	△571,929
合計	2,637,864	6,321,929	△3,684,065

次年度繰越金 3,370,309

差引は実績から予算を引いたもの。

平成17年度国際交流基金決算

収入(単位 円)

前年度繰越金	15,778,043
預金利息等	669
合計	15,778,712

支出(単位 円)

0

次年度繰越金 15,778,712

平成18年度役員

(敬称略)

会 長	丹羽 幹 (鳥取大)
副会長	辰巳 敬 (東工大)
	猪俣 誠 (日揮)
理 事	馬場 俊秀 (東工大)「編集委員長」*
	松方 正彦 (早稲田大)「企画委員長」
	増田 立男 (触媒化成工業)
	「財務委員長」*
	大久保達也 (東大)「庶務」
	西 宏二 (防衛大)「編集」*
	武脇 隆彦 (三菱化学)「庶務」
	高橋 収 (出光興産)「財務」
	福岡 淳 (北大)「企画」
	松本 明彦 (豊橋技科大)「企画」
	伊藤 宏行 (エヌ・イー ケムキャット)
	「企画」
	窪田 好浩 (横浜国大)「企画」
	藤川 貴志 (コスモ石油)「企画」
	岡本 昌樹 (東工大)「財務」
	山崎 誠志 (静岡理工大)「企画」
	北村 勝 (住友化学)「庶務」
	岡田 佳巳 (千代田化工)「企画」
監 事	板橋 慶治 (東ソー)
	瀬川 幸一 (上智大)

*印 新任

平成18年度予算

収 入 (単位 円)	
法人会員会費	4,000,000
個人会員会費	1,500,000
学生会員会費	40,000
預金利息	100
雑収入	150,000
前年度繰越金	3,370,309
合 計	9,060,409
支 出 (単位 円)	
ニュースレター編集発行費, 委員会経費	
	2,900,000
総会開催費	50,000
研究発表会経費	400,000
ゼオライトフォーラム経費	0
サマースクール経費	250,000
事務局経費	1,400,000
事務局移転経費	300,000
交通通信費	300,000
理事会経費	100,000
企画委員会経費	100,000
国際交流基金	0
予備費	3,260,409
合 計	9,060,409

平成18年度国際交流基金予算

- 平成18年度事業計画
- 第14回ゼオライト夏の学校
会 期：平成18年8月下旬から9月上旬を予定
 - 第22回ゼオライト研究発表会
会 期：平成18年12月5日(火), 6日(水)
場 所：タワーホール船堀(江戸川区)
世話人：窪田好浩(横浜国大)他

収 入 (単位 円)	
前年度繰越金	15,778,712
預金利息等	1,000
合 計	15,779,712
支 出 (単位 円)	
雑費	3,000
ZMPC2006 事務局へ	1,000,000
次年度繰越金	14,776,712
合 計	15,779,712

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 2005年11月21日改訂)

(名称)

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

(目的)

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

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

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

(役員)

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

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

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

(役員を選任および職務)

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

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

(理事会)

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

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

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織及び運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織及び運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

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

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が提出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 5,000円

(学生) 年額 2,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年10月1日に始まり、9月30日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒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

E-mail: sec@zeo-japan.com

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

改訂 平成9年1月24日

改訂 平成10年4月1日

改訂 平成17年1月19日

改訂 平成17年11月21日

《 レポート 》

第21回ゼオライト研究発表会報告

岐阜大学工学部機能材料工学科 小村賢一

今回、21回目を迎えたゼオライト研究発表会は、平成17年11月21日(月)、22日(火)の両日、豊橋商工会議所にて行われました。会場は豊橋駅から近く、交通の便も非常に良い事を反映してか、初日最初の発表からたくさんの方々が集まっていた様に見えました。研究発表件数が、一般・総合講演を含め114件と、昨年より20件ほど多く、プログラムも充実した内容であったと思います。また、懇親会で丹羽会長より、今回、学生の参加者が多く、今後のゼオライト学会の盛り上りに大いに期待される。とのお話がありました。確かに今回の発表会は、多くの若い先生方、学生さんが多数参加され熱気と活気が感じられた会であったと思います。今回も参加人数は220名(うち学生参加者は79名)と昨年と同様、大勢の方々の参加がありました。

例年通り、3会場で発表は行われましたが、どの会場でも殆ど満員で、発表内容によっては、立ち見が出るほどの盛況ぶりでした。今回、発表は昨年から本格的に導入された、PCによる発表形式でありました。前回とは違い、全ての発表者は会場に備え付けのPCに、あらかじめ各自用意したデータを移す方法でありましたが、大きなトラブルも無く行えたと思っております。今後このPCによる発表形式で行われていくものと考えております。

今回の特別講演は、NCLのPaul Ratnasamy先生と名古屋大学の高井先生の講演でありました。Ratnasamy先生は“Active sites in titanosilicate molecular sieves”と題されて、盛んに研究されているtitanosilicateによる酸化反応、特に活性チタン種に焦点を置いて紹介頂きました。質疑応答では、先生のスマートな体格に相反して非常に情熱的な受け答えが印象的でありました。また高井先生は、“ナノ細孔材料の作製と応用”と題されて、基板上へメソポーラスシリカ薄膜を形成するための新しい技術「フォトカルシネーション」についての紹介がありました。さらに、シリカ系の超撥水(はっすい)薄

膜のお話では、斜面を駆け上がる水滴の様子が紹介されると、会場は大きなどよめきに包まれました。その他、マイクロパターン化技術では、バイオ技術への応用例が紹介され、先生の多岐に渡る応用研究の紹介に、シリカやポーラス物質が持つ材料としてのポテンシャルの高さに改めて感動し、大変興味深く聞かせて頂きました。

前回もそうでしたが、メソポーラス物質に関する発表が多く、非常に高い関心を集めている様に思います。が、よくよく内容を聞いてみると、有機化学・有機物質がキーである発表が多い事が伺えます。(私が有機合成出身だからでしょうか)例えば、有機-無機ハイブリッド、新しいテンプレートによるポーラス材料の合成、有機修飾、ファインケミカル合成触媒としての利用など、ポーラス物質科学と有機化学の境界領域が旬なサイエンスであり、今後ますます深く融合して新しい発見がなされる感じがします。しかしながら、本来のゼオライト科学についての発表も多数あり、ゼオライト合成・物性など基礎的かつチャレンジングで多彩な研究報告が行われました。今回も各会場にて、活発な議論が行われ、2



講演会場の様子

日目のC会場では、予定時間を大幅にオーバーしての活発な議論が行われておりました。

懇親会には、例年以上の102名の方々が参加されました。松本先生の司会のもと、最初に堤和男先生より豊橋にまつわるユニークなお話を頂きました。丹羽会長からは、先に記しました参加者についてのお話と、同日に行われた総会で決議された事務局の移転についてお話がありました。続いて、西村陽一

先生の乾杯の音頭で懇親会は始まり、盛大に行われました。

来年は、東京での開催が予定されておりますが、本年以上の研究発表と活発な議論が行われる事を期待します。最後になりましたが、本研究発表会の運営委員として、御尽力頂きました方々に、この紙面をお借りてお礼を申し上げたいと思います。



懇親会会場にて

お知らせ

Post-Symposium of ZMPC2006
International Symposium on Design of
Advanced Materials Using Nano Space
(ISDAM-2006)

主催：ゼオライト学会
 日時：2006年8月4日(金)
 会場：大阪大学銀杏会館(〒565-0871 大阪府吹
 田市山田丘2-1)
 ホームページ：[http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/
 mspl/isdam2006.htm](http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mspl/isdam2006.htm)

Plenary Lecture :

Jiri Cejka (Czech) "Transformations of aromatic hydrocarbons over zeolites"

Keynote Lectures :

Sang-Eon Park (Korea); Freek Kapteijn (The Netherlands); Jiri Dedecek (Czech); Russell Howe (UK); Gopinathan Sankar (UK); Yu-Wen Chen (Taiwan); Gianmario Martra (Italy); 日本人研究者数名

ポスター発表講演：若手研究者を中心に募集中
 アブスト(A4, 1枚, 英文, 講演題目, 発表者氏名, 所属, 住所, e-mail, 本文)のWordまたはPDFファイルを下記のe-mailアドレスに添付送付ください(締め切り：6月25日(日))。詳細はHP参照。

申込先・問合せ先：山下弘巳(大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻)
 e-mail: isdam2006@yahoo.co.jp

吉田本町)
 シンポジウム：
 主企画『日本のナノテク事業クラスター』
 特別企画『計算機ナノマテリアルデザイン』
 『ナノ医療・ナノバイオの新たな潮流』
 『液体研究はナノテクのbreak through
 となりうるか』

特別講演・招待講演予定者(敬称略)：

堀場雅夫(堀場製作所創業者, 特別顧問) / 茅幸二(理化学研究所所長) / 近藤保(豊田工業大学客員教授, 東京大学名誉教授) / 川添良幸(東北大学金属材料研究所教授) / 赤井久純(大阪大学大学院理学研究科教授) / 吉田博(大阪大学産業科学研究所教授) / 寺嶋亨(豊田工業大学客員助教授) 他 約15名

一般研究発表：ポスターおよび口頭による研究成果発表(約300題予定)

分野：ナノ構造・物性, ナノ機能・応用, ナノバイオ・メディスン等に関わる研究

発表申込み：3月15日までに申込用紙に必要事項を記載の上, 予稿集原稿と併せてご提出ください。詳細は<http://www.scphys.kyoto-u.ac.jp/~nano2006/>をご覧ください。

問い合わせ先：ナノ学会第4回大会事務局(担当・永谷, 金藤), 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科 物理学第一教室 八尾研究室内, Tel. 075-753-3774, Fax. 075-753-3780
 e-mail: nano2006@scphys.kyoto-u.ac.jp

第17回カタリシススクール

ナノ学会第4回大会
ナノテク最前線 — ナノ物質からナノ医療まで —

主催：ナノ学会(第4回大会実行委員会)
 協賛：ゼオライト学会 ほか
 日時：2006年5月19日(金)~21日(日)
 会場：京都大学百周年記念ホール(京都市左京区

主催：触媒学会
 協賛：ゼオライト学会 ほか
 日時：2006年6月12日(月)~16日(金)
 会場：スクーリングは東京工業大学(大岡山キャンパス)
 参加費：主催・協賛学会員 80,000円, 一般 100,000円
 定員：50名
 申込締切：2006年5月10日(水)

時間割：6月12日（月）触媒反応とは何か（東工大・岩本先生）／吸着と反応速度（筑波大・冨重先生）／触媒反応工学（埼玉大・三浦先生）／キャラクターゼーション：担持金属触媒（産総研・白井先生：6月13日（火）触媒調製①（千葉大・佐藤先生）／触媒調製②（早稲田大・松方先生）／キャラクターゼーション：酸塩基触媒（東工大・馬場先生）／計算化学（北陸先端大・近江先生）アクセルリス社による計算機実習も行う：6月14日（水）キャラクターゼーション実習（各分析機器メーカーにおける実習）：6月15日（木）触媒研究室1日体験（大学の研究室における実習）：6月16日（金）工業触媒（三井化学・西村先生）／触媒劣化（エヌ・イーケムキャット・室井先生）／燃料電池（出光興産・松本先生）／環境触媒（名大・薩摩先生）

問合せ・申込先：

〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1-E1-10, 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 小松隆之, Tel. 03-5734-3532, Fax. 03-5734-2758
e-mail : komatsu@chem.titech.ac.jp

TOCAT5

Fifth Tokyo Conference on

Advanced Catalytic Science and Technology

主催：第5回東京国際触媒会議

協賛：ゼオライト学会 ほか

日時：2006年7月23日（日）～28日（金）

会場：タワーホール船堀（江戸川区船堀4-1-1, Tel. 03-5676-2211, 地下鉄「船堀」駅より徒歩3分）

Plenary Lecture :

E. Iglesia (*Univ. of California at Berkeley, USA*) "Site Requirements and Reaction Pathways in the Catalytic Activation of Alkanes" / K. Kaneda (*Osaka Univ., Japan*) "Opening New Avenues for Green Organic Syntheses Using Heterogeneous Metal Catalysts" / S. Kobayashi (*The Univ. of Tokyo, Japan*) "Novel catalysts toward truly efficient and powerful organic synthesis" / S.

Matsumoto (*Toyota Motor Corp., Japan*) "Advances in automobile exhaust catalyst" / F. Nees (*BASF Aktiengesellschaft, Germany*) "From innovative concepts to industrial catalysts" / J. Okuda (*RWTH Aachen, Germany*) "Polymerization Catalysis by Post-Metallocenes: Bridging the Gap between Ziegler and Single-Site Catalysts" / J. Pierce (*du Pont de Nemours and Co., USA*) "Biotechnology and Our Material Future" / J. Sauer (*Humboldt-Univ., Germany*) "Structure and reactivity of solid catalysts - quantum chemical approach"

5th International Mesostructured Material Symposium

August 5-7, 2006, Shanghai, China

Sponsors :

International Mesostructured Material Association (IMMA) / National Natural Science Foundation of China (NSFC) / Shanghai Science & Technology Committee / Shanghai Nanotechnology Promotion Center / Fudan University

Management :

Shanghai Technology Convention and Exhibition Co., Ltd. (STCEC)

Key dates :

Notification of acceptance **April 1, 2006**

Submission of Recent Research Report

Jun 1, 2006

Deadline for early bird registration **June 15, 2006**

Contact the secretariat :

Chair: Dongyuan Zhao (Fudan Univ.)

Co-Chair: Shilun Qiu (Jilin Univ.)

Secretary: Yi Tang (Fudan Univ.)

e-mail: imms2006@fudan.edu.cn

http://www.imms2006.com

15th International Zeolite Conference

August 12-17, 2007, Beijing, China

Organized by

International Zeolite Association,

Chinese Zeolite Association

Conference Programs : The scientific programs will include a series of Plenary and Keynote Lectures as well as Oral and Poster Presentations. A symposium dedicated to the memory of Richard Maling Barrer (1910-1996) and the following topical sessions will be arranged: R. M. Barrer Symposium; Synthesis; Modification; Structures; Characterization; Host-guest chemistry and advanced materials; Adsorption, separation and diffusion; Catalysis; Theory and modelling; Metal-organic framework (MOF) materials; Mesosstructured materials; Industrial applications; and other aspects of zeolite science and technology.

Call for Papers : Participants who wish to present a paper are invited to submit an extended abstract of two pages (on A4 size paper with a free margin of 2.5 cm all around) including tables and figures. The two-page abstract should start with the Title of the paper in bold capital letter followed by the name(s) and affiliation(s) of the authors, and full address with phone number, facsimile number and email address of the corresponding author. It should then continue with a concise (about 100 words) Summary, a brief Introduction followed by a short Experimental Section, the main section Results and Discussion and, optionally, a brief Conclusion. A short list of relevant References may be given at the end. The Summary and Reference sections should be typed single-spaced while the rest of the text should be typed 1.5 spaced. Section headings should be left-justified, not numbered and typed in bold, capitalized letters. Times, Helvetica or a similar font is recommended. In a covering letter accompanying the two-page abstract, the corresponding author should give the preferred topical session and presentation (oral or poster). All abstracts for Oral and Poster Presentations are to be subject to peer review. The abstracts for Oral and Poster Presentations and Recent Research Reports should be submitted electronically.

Plenary and Keynote Lectures : Plenary and Keynote

Lectures on topics of wide interest will be presented by distinguished experts upon invitation by the Organizing Committee.

Oral Presentations : Oral Presentations will be arranged in four parallel sessions in adjacent meeting rooms. Multimedia facilities and overhead projectors will be available for the presentations.

Poster Presentations : Poster Presentations will be organized and displayed during the Conference. Sufficient time and space will be available for discussion of the content of the posters. It is required that at least one author of each poster presentation will be present at the poster site for discussion during the poster session.

Recent Research Reports : Recent Research Reports (RRR) will include the latest results submitted by the participants and selected on the basis of two-page extended abstracts. Upon acceptance, the extended abstracts of the RRR will be published in the Book of Recent Research Reports which will be available to the participants at the Conference site. During the Conference, the RRR will be presented as posters. The deadline for submission of RRR abstracts is April 15, 2007.

Key Dates :

Deadline for extended abstracts	Jul. 1, 2006
Notification of acceptance	Oct. 1, 2006
Submission of Recent Research Reports	April 15, 2007
Deadline for early bird registration	May 1, 2007
Pre-conference school	Aug. 9-11, 2007
Welcome reception	Aug. 12, 2007
Post-conference field trip	Aug. 18, 2007

Contact the secretariat :

Professor Shilun Qiu
 The Organizing Secretary, 15th IZC
 State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative
 Chemistry College of Chemistry, Jilin University
 2699 Qianjin Street, Changchun 130012, China
 Tel. +86-431-5168590
 Fax. +86-431-5168624
 e-mail: izec@jlu.edu.cn or slqiu@jlu.edu.cn
<http://www.15izc.org.cn/>

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成18年2月現在, 五十音順)

1. 旭化成ケミカルズ(株)
2. 出光興産(株)
3. 宇部興産(株)
4. エア・ウォーター(株)
5. エヌ・イー ケムキャット(株)
6. 花王(株) 素材開発研究所
7. 鹿島建設(株)
8. コスモ石油(株) 中央研究所
9. JFE 技研(株)
10. (株) ジャパンエナジー 精製技術センター
11. 昭和電工(株) 研究開発センター
12. 触媒化成工業(株)
13. 新東北化学工業(株)
14. 新日本石油(株)
15. ズードケミー触媒(株)
16. 住友化学(株)
17. 大陽日酸(株)
18. 千代田化工建設(株)
19. 帝人ファイバー(株)
20. 東京ガス(株)
21. 東ソー(株)
22. 東燃化学(株)
23. 東レ(株)
24. (株) 豊田中央研究所
25. 日揮(株)
26. 日揮ユニバーサル(株) 研究所
27. 日本ガイシ(株)
28. 日本化学工業(株)
29. 日本ケッチェン(株)
30. 日本ビルダー(株)
31. 日本ベル(株)
32. 日本モービルカタリスト(株)
33. BNRI(株)
34. 丸善石油化学(株)
35. 水澤化学工業(株)
36. 三井化学(株)
37. 三菱化学(株)
38. 三菱レイヨン(株)
39. ユアサアイオニクス(株)
40. ユニオン昭和(株)
41. ライオン(株)

編集後記

1984年1月にゼオライト研究会の発起人会および設立総会が神田学士会館で開かれ、委員の一人として出席したのを今でも鮮明に思い出す。第7回国際ゼオライト会議開催決定を機会にその準備支援のために、また関連分野間の交流を密にしてゼオライトに関する科学技術の進歩を促進するために、ゼオライト研究会が設置されゼオライト誌が発刊されることになったと記憶している。その後、22年間、本誌はゼオライトの合成、構造決定から工業的利用まで幅広くその時々話題を読者に提供し続け、今やゼオライト関係者にとって欠かすことのできない存在になっている。今般、20数年振りに編集委員会に参加し、各分野の直近の話題に触れ、20数年前の夢が現実になりつつある姿に驚き、この間の科学技術の進歩を実感している次第である。

(M. U.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

馬場俊秀 (東工大)

Editor-in-Chief

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

幹事

西 宏二 (防衛大)

Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Ichikawa*)

牛尾 賢 (触媒化成工業)

Masaru Ushio (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*)

近江靖則 (北陸先端大)

Yasunori Oumi (*JAIST, Ishikawa*)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

荻原成騎 (東大大学院理)

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

小倉 賢 (東大生産研)

Masaru Ogura (*The University of Tokyo, Tokyo*)

加藤 元 (東レ)

Hajime Kato (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

清住嘉道 (産総研)

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

里川重夫 (日本ガス協会)

Shigeo Satokawa (*The Japan Gas Association, Tokyo*)

宍戸哲也 (東学大教)

Tetsuya Shishido (*Tokyo Gakugei University, Koganei*)

杉田啓介 (住友化学)

Keisuke Sugita (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama*)

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., Shunan*)

松本明彦 (豊橋技科大)

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi*)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Ichihara*)

ゼオライト Vol.23, No.1 平成18年3月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(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