

## 《解 説》

## 鉄を含有したゼオライトの触媒作用

出光興産(株)中央研究所

日高節夫, 仁田健次

## 1. 始めに

ゼオライトはその特異な性質(例えば, 酸性質, 細孔構造)により, 数多くの反応に対し触媒として用いられてきた。さらに, ゼオライトを金属種にて修飾することにより, その触媒作用の改良も多くなされてきた。金属種によるゼオライトの修飾はゼオライトのイオン交換能を利用したもの, 含浸, 浸漬あるいは金属カルボニルの気相担持のようにゼオライトに金属種を担持したもの, およびゼオライト構造中に金属種を含有したものに分けられる。担持あるいは含有される金属種は, パラジウム, 白金等の貴金属や, ニッケル, コバルト, 銅等の遷移金属など多岐にわたっている。これらの金属種の中で鉄も数多く使われている金属種の一つである。ここでは, 鉄を担持あるいは含有したゼオライトの触媒作用について幾つかの例を紹介したい。

## 2. 重質油の改質

1973年のオイルショック以来, 世界各国にて重質油の軽質化が進められ, 特に日本では中東諸国の原油に依存するところが大きく, 非常に大きな課題となった。重質油の改質に関連してゼオライトの有する優れた酸性質に着目した研究が数多く行われている。

## 2.1 重質残渣油の水素化分解

$\text{NH}_4\text{Y}$  ゼオライトを表1に示す条件下で処理後, ろ別, 乾燥すれば, 表2のような種々の金属担持ゼオライトが得られる。これらを用いて硫化水素/水素混合ガス気流中のトルエン不均化活性を調べた結果, 表3に示すように Fe 担持系で優れた成績が得られる<sup>1~3)</sup>。なかでも,  $\text{FeHY}$  および  $\text{FeHY-1}$  は高活性を示し, 反応後の炭素質析出量も非常に少ないことがわかる。両触媒はゼオライトを硝酸第二鉄水溶液にて処理して得たもので, 調製の際,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の増加(表2)から示されるように, ゼ

Table 1 Preparation conditions of metal supported zeolites

| catalyst            | materials             |  | treatment conditions |        |
|---------------------|-----------------------|--|----------------------|--------|
|                     | zeolite               | solution   | temp./K              | time/h |
| NiHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$                   | 373                  | 2      |
| CrHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$                   | 373                  | 2      |
| CuHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                   | 373                  | 2      |
| CoHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$                   | 373                  | 2      |
| ZnHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$                   | 373                  | 2      |
| MnHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$                   | 373                  | 2      |
| FeHY                | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                   | 373                  | 2      |
| FeHY-1              | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 0.25M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                   | 323                  | 1      |
| FeHY-2              | $\text{NH}_4\text{Y}$ | 1.00M $\text{FeSO}_4$                              | 363                  | 2      |
| FeHY-3              | $\text{NH}_4\text{Y}$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$  | R. T.                | 1      |
| Fe/SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub>      | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$  | R. T.                | 1      |
| Fe/DAH <sub>Y</sub> | DAH <sub>Y</sub> *    | $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ | R. T.                | —      |
| Cu/DAH <sub>Y</sub> | DAH <sub>Y</sub>      | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                         | R. T.                | —      |

\* HY dealuminated by HCl solution.

Table 2 Physicochemical properties of metal supported zeolites

| catalyst            | MeO <sub>x</sub><br>/wt%               | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>/molar ratio | specific surface area<br>/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | U.D. <sup>a)</sup><br>/Å |
|---------------------|--|--|---|--------------------------|
| NH <sub>4</sub> Y   | tr.                                    | 5.4  | 543   | 24.57                    |
| HY                  | tr.                                    | 5.4  | 427   | 24.51                    |
| DAHY                | tr.                                    | 10.4   | 443   | 24.40                    |
| NiHY                | 2.9 (NiO)                              | 5.8  | 462   | 24.51                    |
| CrHY                | 5.3 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )  | 7.5  | 493   | n <sup>b)</sup>          |
| CuHY                | 4.5 (CuO)                              | 5.8  | 484   | n                        |
| CoHY                | 3.6 (CoO)                              | 5.7  | 469   | n                        |
| ZnHY                | 4.0 (ZnO)                              | 5.8  | 510   | n                        |
| MnHY                | 2.9 (MnO <sub>2</sub> )                | 5.6  | 493   | n                        |
| FeHY                | 16.2 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 10.6   | 477   | n                        |
| FeHY-1              | 9.0 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )  | 10.6   | 456   | 24.40                    |
| FeHY-2              | 11.8 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 6.3  | 437   | 24.51                    |
| FeHY-3              | 10.0 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 5.9  | 451   | 24.51                    |
| Cu/DAHY             | 10.0 (CuO)                             | 10.4   | n   | 24.40                    |
| Fe/DAHY             | 10.0 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 10.4   | 430   | 24.40                    |
| Fe/SiO <sub>2</sub> | 9.2 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )  | —  | 96  | —                        |

a) unit cell dimension

b) not measured

Table 3 Toluene disproportionation over metal supported zeolites

| catalyst | Toluene disproportionation <sup>a)</sup> |                              |                                      |
|----------|--|------------------------------|--------------------------------------|
|          | Conv. <sup>b)</sup><br>/mole%            | Sel. <sup>c)</sup><br>/mole% | Coke formation <sup>d)</sup><br>/wt% |
| HY       | 5.5                                      | 100.0                        | 14.6                                 |
| DAHY     | 3.8                                      | 100.0                        | n <sup>e)</sup>                      |
| NiHY     | 21.7                                     | 62.7                         | 10.7                                 |
| CrHY     | 6.8                                      | 89.7                         | 13.5                                 |
| CuHY     | 8.9                                      | 79.8                         | n                                    |
| CoHY     | 10.3                                     | 47.6                         | n                                    |
| ZnHY     | 6.8                                      | 95.6                         | n                                    |
| MnHY     | 4.9                                      | 100.0                        | n                                    |
| FeHY     | 32.4                                     | 70.1                         | 1.2                                  |
| FeHY-1   | 45.3                                     | 92.0                         | 0.5                                  |
| FeHY-2   | 18.2                                     | 72.5                         | 8.0                                  |
| FeHY-3   | 16.9                                     | 70.4                         | 9.6                                  |
| Cu/DAHY  | 17.2                                     | 83.1                         | 6.1                                  |
| Fe/DAHY  | 24.2                                     | 93.4                         | 2.0                                  |

a) presulfiding: H<sub>2</sub>S (0.2 v%) / H<sub>2</sub>, 523K, 3MPa, 16 hreaction: H<sub>2</sub>S (0.2 v%) / H<sub>2</sub>, 623K, 6MPa, LHSV 4.0 h<sup>-1</sup>

b) after 2.5 h on stream

c) selectivity to benzene and xylene

d) on spent catalysts

e) not measured

オライト骨格からの脱アルミニウムが進行している。しかし、同程度の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を有する Fe/DAHY および Cu/DAHY の活性は低く、脱アルミニウムが活性向上に関与しているのではない。また、FeHY-1 と異なった調製法にて同量の鉄を担持した FeHY-2 および FeHY-3 の活性は低く、鉄の担持量が活性を決めているわけでもない。詳細な検討の結果<sup>2~6)</sup>、上記の鉄担持触媒では、極めて高分散した酸化鉄が担持されていることが判明しており、観測された高いトルエン不均化活性は、鉄種の特異な担持状態に起因するものと推定される。

硫化水素存在下で高いトルエン不均化活性および極めて少ない炭素質析出を示した FeHY-1 をアルミナゲルと混練成形した後、その上に酸化ニッケルおよび酸化タングステンを担持したものを触媒として常圧残渣油の水素化分解を行ったときの反応成績を図 1 に示す<sup>7)</sup>。図には比較のため他のゼオライト、シリカアルミナあるいはポリアルミナを担体とした場合の結果も示している。図から明らかなようにゼオライトを含有する触媒が高い分解活性を示し、なかでも FeHY-1 を用いた触媒が最も高い活性を示す。この結果より、FeHY-1 の硫化水素存在下での優れた酸性質が常圧残渣油の水素化分解でも発揮されることがわかる。図 2 に FeHY-1 および HY

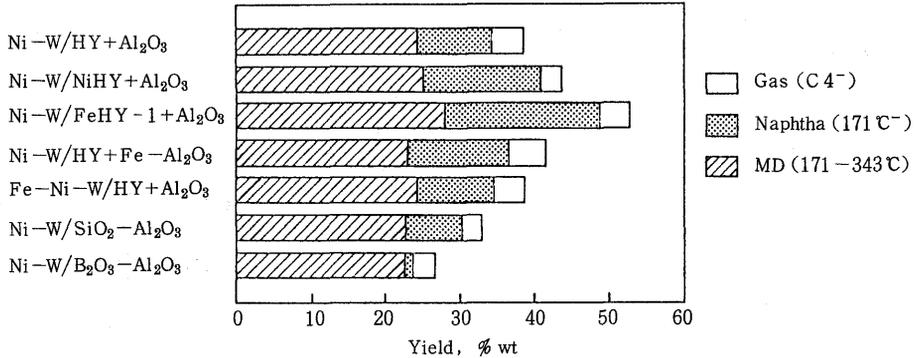


Fig. 1 Hydrocracking of Kuwait atmospheric residue over several catalysts. conditions; pressure: 100 bar, temperature: 420°C, LHSV: 0.5 h<sup>-1</sup>

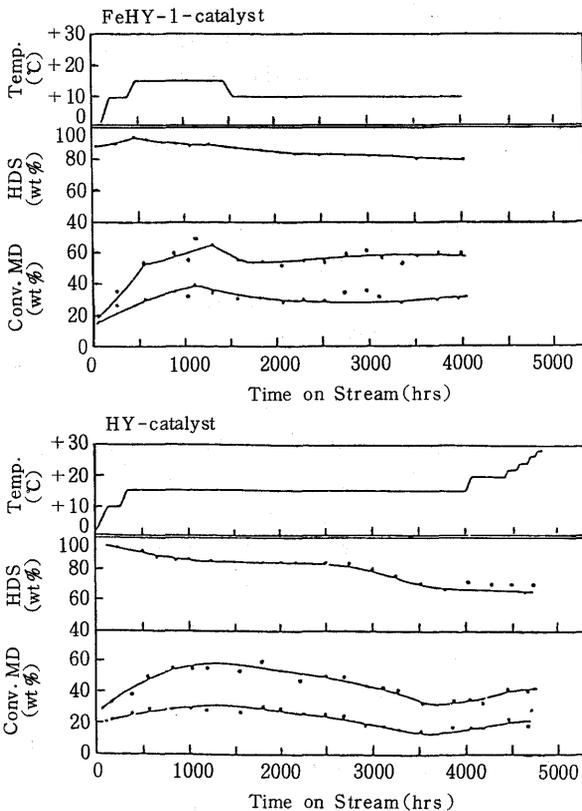


Fig. 2 Hydrocracking of Kuwait atmospheric residue over FeHY-1- and HY-catalysts.

を用いた触媒の長期反応試験結果を示す。FeHY-1系の触媒は高い中間留分収率と脱硫率を長時間にわたり維持しており、また得られた生成物の性状は製品として充分満足のゆくものである。

## 2.2 オイルシェールの脱ろう処理

オイルシェール等の油はパラフィン分を多く含む

ため流動点が高く、輸送する際に加熱を要し多大なエネルギーを必要とする。そのため、流動点を低下させるため脱ろう処理が望まれるが、鉄を含有したゼオライトが脱ろうに有効である<sup>9)</sup>。鉄はゼオライトを合成する際に添加されており、結晶格子のSiの一部を鉄で置換した形の結晶性鉄シリケートとして存在する。これをアルミナゲルと混練し成型後、酸化ニッケルおよび酸化モリブデンを担持した触媒は、アルミナを担体とする触媒に比べ脱ろう活性が高く生成油の流動点が低下する(表4)。鉄シリケートの酸点が高分子のパラフィン分から低分子のパラフィンへの水素化分解に有効に働くためと考えられる。

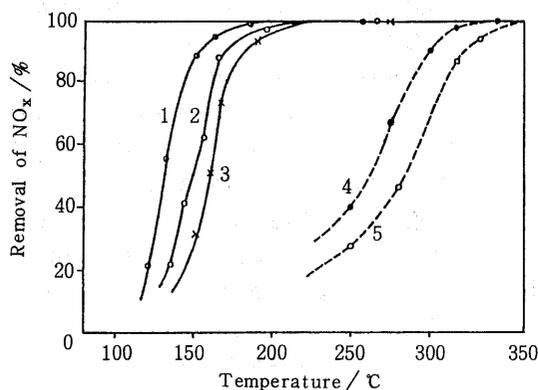
## 3. NO<sub>x</sub>のアンモニアによる還元除去

各種化学工場や自動車等から排出されるNO<sub>x</sub>は光化学スモッグの発生原因となるため、その効果的な除去が必要である。種々の除去法のうち、アンモニアを還元剤とするNO<sub>x</sub>の乾式接触還元法は湿式法のような排水の後処理を要せず、しかも排煙中に酸素が1wt%以上存在していてもアンモニアは選択的にNO<sub>x</sub>と反応するため、還元剤のユーティリティの点でも有効な方法とされている。このようなNO<sub>x</sub>除去触媒として、合成ゼオライト(例えば13X)あるいは天然ゼオライト(例えばモルデナイト)に浸漬法、イオン交換法により鉄を担持したものも有効である。

合成ゼオライト13Xを臭化第二鉄水溶液に室温にて浸漬処理した触媒は、アルミナを塩化第二鉄水溶液等にて浸漬処理したものに比べ、図3のように

Table 4 Dewaxing activity of Fe supported zeolite

|               | feed stock | product oil         |                       |
|---------------|------------|---------------------|-----------------------|
|               |            | Fe-zeolite catalyst | conventional catalyst |
| C/wt %        | 82.9       | 85.5                | 85.3                  |
| H/wt %        | 11.6       | 14.4                | 14.3                  |
| N/wt %        | 2.01       | 0.01                | 0.05                  |
| S/wt %        | 0.74       | 0.01                | 0.02                  |
| O/wt %        | 2.80       | 0.00                | 0.00                  |
| As/ppm        | 17.4       | <0.25               | <0.25                 |
| Fe/ppm        | 491        | <2                  | <2                    |
| pour point/°C | 30.0       | -10                 | 25.0                  |

Fig. 3 Removal of NO<sub>x</sub> over Fe supported zeolites.

conditions; SV: 10000 h<sup>-1</sup>,  
 feed gas; NO: 0.05%, NH<sub>3</sub>: 0.05%,  
 CO<sub>2</sub>: 13%, H<sub>2</sub>O: 10%,  
 O<sub>2</sub>: 3.6%

- 1: FeBr<sub>3</sub>/zeolite    4: FeSO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 2: FeCl<sub>3</sub>/zeolite    5: CuCO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 3: FeCl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

低温高活性である<sup>10)</sup>。また、ゼオライト 5A に塩化第二鉄水溶液より Fe<sup>3+</sup> イオンをイオン交換担持したものは、高活性を長時間維持し<sup>11)</sup>、また同様の方法にて天然ゼオライトに製鉄所の廃液（塩化第二鉄を 10% 含有）からイオン交換担持したのも高活性を示すこと<sup>12)</sup>が報告されている。

#### 4. 合成ガスからのガソリン製造

オイルショック以来、重質油の軽質化が進むと同時に、石油代替エネルギーの開発研究が多方面で盛んに行われてきた。石炭、天然ガス等の炭素資源か

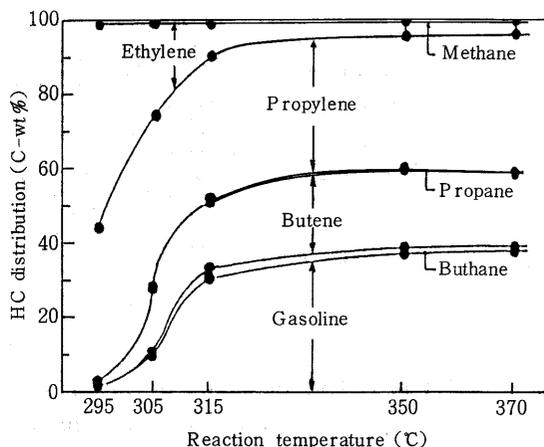


Fig. 4 Effect of temperature on the distribution of hydrocarbons formed from methanol on the improved Fe-silicate catalyst.

feed gas: 20%MeOH-80%N<sub>2</sub>,  
 SV: 2000 h<sup>-1</sup>

ら得られる合成ガスを原料とするガソリン合成もその一つである。それには合成ガスからメタノールを経由し、ガソリンに転化する MTG 法と直接ガソリンを製造する STG 法等がある。

ガソリンの製造法としての F-T 法は、メタンからワックスまでの幅広い炭化水素類が生成するためガソリン得率が充分でない、直鎖炭化水素が多いためオクタン価が低い等の解決すべき問題を残している。この F-T 法による炭化水素合成の改良も含め、ゼオライト触媒の酸性質、形状選択性を利用した合成ガスからの高オクタン価ガソリンの製造研究が近年数多くなされておられ、鉄を含有したゼオライトも有効な触媒として注目されている。

乾ら<sup>13)</sup>は、各種の合成メタロシリケートのうち Fe-シリケートがメタノールから低級オレフィンへの転化反応および低級オレフィンから高オクタン価ガソリン製造に対し、非常に有効な触媒であることを見出した。出発原料鉄塩として硝酸第二鉄を用いて調製した Fe-シリケートがメタノールからオレフィンへの選択率が高い<sup>14)</sup>。図 4 に示すように、高温域例えば 350°C での反応では C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> オレフィン (61%) とオレフィンの富むガソリン分 (37%) とで 98% を占め、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> パラフィン は 2% にすぎない。また、芳香族炭化水素は全く生成せず、少なくとも 25 時間の使用中、炭素質の生成や劣化の徴候は全く認められていない<sup>15)</sup>。X 線マイクロアナライザーによ

る分析<sup>16)</sup>によれば、この触媒の外表面は酸性の殆どないシリカ層に覆われている。酸性を発現する鉄イオンが触媒内表面に存在し、外表面での非選択的触媒反応が少ないことが、高い分子形状選択性をもたしていると考えられる。Fe-シリケートは、また低級オレフィンから高オクタン価ガソリンへの転化にも有効である<sup>17)</sup>。図5に示すように、プロピレンの転化反応ではブテンとC<sub>5~11</sub>とが計96.4%を占め、ZSM-5や他のメタロシリケートに比べ芳香族炭化水素が特に少ない。以上のように乾らによれば、Fe-シリケートはメタノールからの低級オレフィン生成およびその高オクタン価ガソリンへの転化の双方に有効のようである。

一方、佐野らは<sup>18~20)</sup>鉄とゼオライトを組み合わせた触媒を用いて、合成ガスからのエチレン、プロピレン等の低級オレフィン合成を検討している。鉄源として硫酸第一鉄および硝酸第二鉄を用いて合成した鉄含有ゼオライト(ZSM-5タイプ)触媒では、図6から明らかなように、Fe<sup>2+</sup>化合物により調製したものがFe<sup>3+</sup>化合物より調製したものに比べ、CO転化活性が高い。精密X線回折の結果、Fe<sup>3+</sup>はゼオライト骨格に組み込まれていること、Fe<sup>2+</sup>はゼオライト中に浮遊した形で存在することが示唆されており、ゼオライト中に浮遊した形で存在する鉄が活性を示すものと考えられる。Fe<sup>2+</sup>化合物を用いたゼオライトに、チタン、マンガン、バナジウムを添加したFe-Ti-MnゼオライトおよびFe-Ti-Vゼオライト触媒では、図7に示すようにエチレン、プロピレンの選択率が向上し、添加された遷移金属がゼオライト細孔内の鉄粒子と何らかの作用をしていると考察されている<sup>18, 19, 21)</sup>。

鉄カルボニル-ゼオライト系触媒による合成ガスからの低級オレフィン合成も検討されている。Mitsudoら<sup>22)</sup>はFe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-CsOH-HYおよびFe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-CsZSM-5触媒がF-T反応に対し高活性であり、その主生成物はプロピレン等の低級オレフィンであると報告し、これはゼオライトケージ内に担持された鉄カルボニルの焼成により生成するγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、ケージ効果により粒子成長を抑制さ

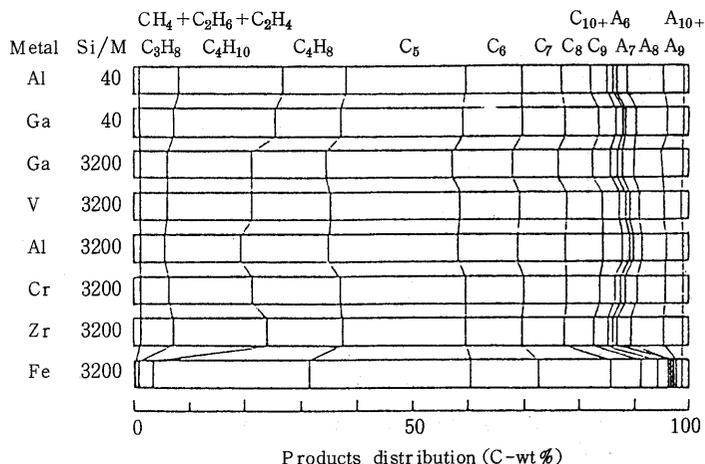


Fig. 5 Product distribution of propylene conversion on various metallosilicates.

feed gas: 17% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-83% N<sub>2</sub>, GHSV: 900 h<sup>-1</sup>, 295 °C

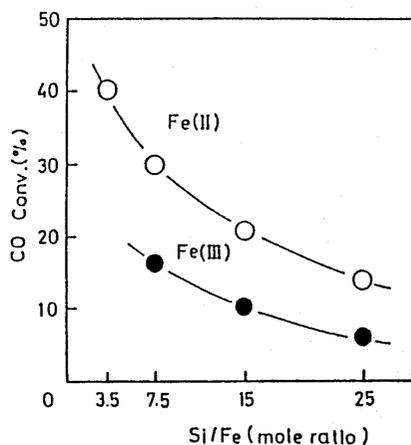


Fig. 6 Conversion of synthesis gas over zeolite-based iron catalysts prepared from Fe(II) and Fe(III) compounds as a source of iron.

conditions; pressure: 10 kg/cm<sup>2</sup>,  
temperature: 420 °C,  
SV: 1000 h<sup>-1</sup>,  
CO/H<sub>2</sub>: 1

れ、F-T反応に有効な粒子径を維持できるためと考察している。

一方、BeinらによればFe(CO)<sub>5</sub>-Y型ゼオライト系では、生成した酸化鉄相が不安定で、F-T反応中にゼオライトの外表面に移動し安定した高活性は得られないのに対して<sup>23)</sup>、Fe(CO)<sub>5</sub>-CsY系とすればセシウムの存在によりFe(CO)<sub>5</sub>は220 °C程

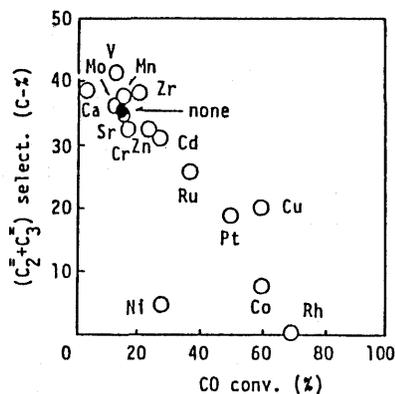


Fig. 7 Conversion of synthesis gas over various Fe-Ti-M-zeolite catalysts.

conditions; pressure: 10 kg/cm<sup>2</sup>,  
temperature: 425°C,  
SV: 1000 h<sup>-1</sup>,  
CO/H<sub>2</sub>: 1  
Si/Fe=15, Si/Ti=15, Si/M=60

度で容易に酸化され微小な酸化鉄を生成する<sup>24)</sup>。さらに、セシウムはFeとCOの強い結合を導き出すことにも有効であるという<sup>24)</sup>。よって、Mitsudoらの結果もこのようなセシウム担持ゼオライトの特異性によるものかもしれない。

他に、Melsonら<sup>25)</sup>はFe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>をZSM-5, モルデナイト, 13Xに担持しF-T反応を行い、図8に示すようにそれぞれ異なった生成物が得られ、ZSM-5では芳香族が、モルデナイトでは低級オレフィンが、13Xでは低級パラフィンが主生成物であることを報告している。

以上のように、鉄カルボニルをゼオライトに担持した触媒のF-T反応成績はかなりまちまちであり、これは触媒調製の難しさ、つまり鉄カルボニルの不安定さによるものと考えられる。

## 5. 最後に

上記の他に鉄含有ゼオライトを用いる触媒反応は数多くある。例えば、ベンゼンの水素化縮合によるシクロヘキシルベンゼンの製造<sup>26)</sup> (安定化Y型ゼオライトを約15%含んだ市販のFCC触媒に鉄およびニッケルを担持したものを使用)、トルエンのメチル化によるパラキシレンの製造<sup>27)</sup> (鉄担持ZSM-5を使用)等である。また、結晶鉄アルミノリン酸塩(FAPO)の合成<sup>28)</sup>等、新規な鉄含有ゼオライトの研究も盛んなようである。

鉄含有ゼオライトのキャラクタリゼーションにつ

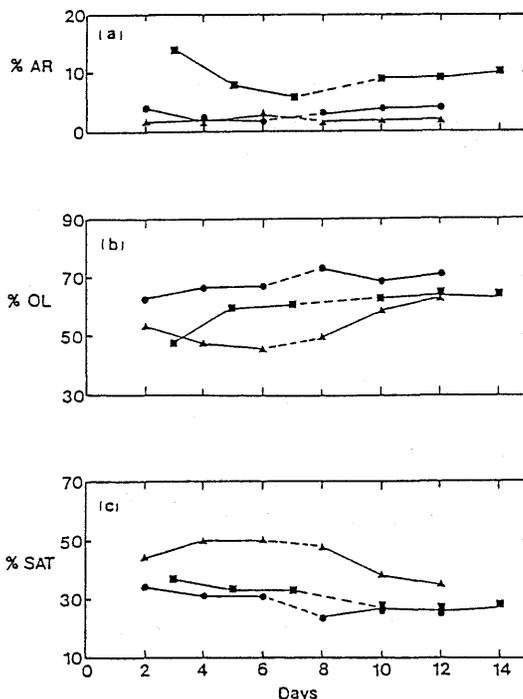


Fig. 8 Conversion of synthesis gas over Fe supported zeolites.

conditions; pressure: 20.7 bar,  
temperature: 300°C,  
GHSV: 1000 h<sup>-1</sup>,  
CO/H<sub>2</sub>: 1

■ ; 15.0% Fe/ZSM-5

● ; 16.4% Fe/Mordenite

▲ ; 15.0% Fe/13X

(a); weight % of aromatics,

(b); weight % of olefins,

(c); weight % of saturates in the oil  
(C<sub>5</sub><sup>+</sup> hydrocarbon) product.

いても、多数の研究がなされている。特に、メスbauerとESRが鉄の状態を知るうえで有効な手段と思われる。表5に幾つかの文献を上げたので参考にさせていただきたい。

以上、鉄含有ゼオライトについて多少の紹介を行った。不十分な点は勘弁していただきたい。著者自身、鉄含有ゼオライトの研究に携わってきたが、未だに鉄の移りぎな性質にとまどい四苦八苦している。今回は鉄含有ゼオライトについてのみ紹介したが、鉄以外の金属種によるゼオライトの修飾の例も数多く報告されている。今後も種々の金属種によるゼオライトの修飾の研究は、その触媒作用の改良あるいは新規機能の探索を目的として、益々盛んになるこ

Table 5 Characterization methods of Fe supported zeolites

| method           | references   |
|------------------|--|
| Mossbauer        | 23) 24) 29) 30) 31) 32) 33)<br>34) 35) 36) 37) 38) 39) 40) |
| ESR              | 41) 42) 43) 44) 45)  |
| IR               | 32) 41) 42) 46) 47) 48)                                    |
| XPS              | 41) 49) 50)  |
| magnetization    | 38) 39) 51)  |
| thermal analysis | 48) 52)  |
| TPR              | 41) 42)  |

とが予想される。

### 引用文献

- 1) 飯野, 日高, 飯田, 本名, 仁田, 日化第 49 春季年会講演予稿集
- 2) 日高, 飯野, 仁田, 前田, 森永, 山添, 触媒, **27**, 6, P133, 1985
- 3) S. Hidaka, A. Iino, K. Nita, Y. Maeda, K. Morinaga and N. Yamazoe, Proceedings of 7th International Zeolite Conference, 329-336, 1986
- 4) 日高, 赤井, 仁田, 日化第 49 春季年会講演予稿集
- 5) 赤井, 石川, 日高, 仁田, 田久, 日化第 49 春季年会講演予稿集
- 6) S. Hidaka, A. Iino, T. Mibuchi, K. Nita and N. Yamazoe, Chem. Lett., 1213-1216, 1986
- 7) S. Hidaka, H. Shimakawa, A. Iino, T. Mibuchi, S. Nakay and K. Nita, Ketjen Catalyst Symposium '86, H-9, 1986
- 8) 仁田, 仲井, 島川, 日高, 実淵, 亀山, 石油学会第 28 回研究発表会予稿集, 29-32, 1986
- 9) 日特開昭 60-255145
- 10) 自特告昭 59-13893
- 11) 日特告昭 54-8351
- 12) 日特開昭 52-47567
- 13) 乾 智行, 有機合成化学誌, **44**, No.1, 60-70, 1986
- 14) T. Inui, O. Yamase, K. Fukuda, A. Itoh, J. Marumoto, N. Morinaga, T. Hagiwara and Y. Takegami, 8th Intern. Congr. Catal., Berlin, 1984, Preprints, p. 569
- 15) T. Inui, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**, 279, 1985
- 16) 長田, 松田, 黒田, 吉川, 山瀬, 乾, 日化第 50 春季年会講演予稿集 I, p. 715
- 17) 乾, 樽本, 岡住, 松田, 第 14 回石油化学討論会予稿集, p. 229, 1984
- 18) 佐野, 高谷, 石油学会誌, **29**, 4, 267-279, 1986
- 19) 佐野, 萩原, 岡部, 細谷, 下村, 高谷, 河村, 松崎, 柳沢, 日本産業技術振興協会技術資料, No. 153, 1-11, 1985
- 20) 日特開昭 59-69421
- 21) 日特開昭 60-65714
- 22) T. Mitsudo, H. Boku, S. Murachi, A. Ishihara and Y. Watanabe, Chem. Lett., 1463-1466, 1985
- 23) Th. Bein, M. Tielen and P. A. Jacobs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 359-398, 1986
- 24) Th. Bein, F. Schmidt, W. Gunsser and G. Schmiester, *Surface Science*, **156**, 57-63, 1985
- 25) G. A. Melson, J. E. Crawford, J. W. Crites, K. J. Mbadcam, J. M. Stencil and V. U. S. Rao, ACS Symp. Ser., No. 218, 397-408, 1983
- 26) 日特開昭 61-186332
- 27) 日特開昭 57-11927
- 28) 日特開昭 61-36110
- 29) W. N. Delgass, R. L. Garteu and M. Boudart, *J. Chem. Phys.*, **50**, No. 11, 4603-4606, 1969
- 30) M. Detrera, A. Gennaro, P. Gherardi, G. Gubitosa and N. Pernicone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**, 709-720
- 31) A. X. Trantwein, E. Bill, R. Bläs, G. Doppler, F. Seel, B. Wolf, R. Klein and U. Gonser, *Surface Science*, **156**, 1985, 140-148
- 32) K. Segawa, Y. Chen, J. E. Kubsh, W. N. Delgass, J. A. Dumesic and W. K. Hall, *J. Catal.*, **76**, 112-132, 1982
- 33) R. L. Garten, W. N. Delgass and M. Bondart, *J. Catal.*, **18**, 90-107, 1970
- 34) Zi. Gao and L. V. C. Rees, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, July, 205-214
- 35) Zi. Gao and L. V. C. Rees, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, July, 215-220
- 36) Zi. Gao and L. V. C. Rees, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, July, 221-225
- 37) T.-A. Lin, L. H. Schwartz and J. B. Butt, *J. Catal.*, **97**, 177-187, 1986
- 38) W. Gunsser, J. A. Adolph and F. Schmidt, *J. Magnet. Magnet. Materials*, 15-18, 1980
- 39) F. Schmidt, W. Gunsser and J. Adolph, A.C.S. Symp. Ser., **Vol. 40**, 291-301, 1977
- 40) D. G. Rancourt, J. M. Daniels, L. A. Nazar and G. A. Ozin, *Hyperfine Interaction*, **15/16**, 1983, 653-656
- 41) J. Novakova, L. Kubelkova, B. Wichterova, T. Juska and Z. Dolejssek, *Zeolites*, 1982, **Vol. 2**, January, 17-22
- 42) B. Wichterova, J. Novakova, L. Kubelkova and P. Mikusik, *Zeolites*, 1985, **Vol. 5**, January, 21-25
- 43) B. Wichterova, *Zeolites*, 1981, **Vol. 1**, October, 181-185
- 44) E. G. Derouane, M. Mestdagh and L. Vielvoye, *J. Catal.*, **33**, 169-175, 1974
- 45) B. D. Mcnicol and G. T. Pott, *J. Catal.*, **25**, 223-229, 1972
- 46) D. B. Tkatchenko and G. Coudurier, *Inorg. Chem.*, **Vol. 18**, No. 3, 1979
- 47) Th. Bein and P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Faraday*

- Trans. I, 1983, **79**, 1819–1831
- 48) Th. Bein and P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**, 1391–1407
- 49) P. Mikusik, T. Juska, J. Novakova, L. Kubelkova and B. Wichterova, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, **77**, 1179–1182
- 50) S. J. Kulkarni, S. Budrinarayan and S. B. Kulkarni, *J. Catal.*, **75**, 423–424, 1982
- 51) Th. Bein, F. Schmidt and P. A. Jacobs, *Zeolites*, 1985, **Vol. 5**, July, 240–244
- 52) S. J. Kulkarni and S. B. Kulkarni, *Thermochimica Acta*, **56**, 1982, 93–107



お知らせ

## International Symposium in “Innovation in Zeolite Materials Science”

期 間：1987年9月14日－17日

場 所：Nieuwpoort, Belgium

### Scope of the symposium

This symposium is intended to be the continuation of the series of meetings held in Bremen (1982) and Prague (1984). The success of these conferences and the recent developments in zeolite science triggered the organisation of a new zeolite conference, this time in Belgium.

In recent years the family of zeolitic materials has been growing fast. Not only new aluminosilicate structures are synthesized, but also the chemical composition of the zeolitic framework is broadened behind the classical elements silicon and aluminium. As a consequence of this diversification the use of concepts in zeolite science is nowadays a necessity. One purpose of this symposium will be to raise a critical discussion on the major concepts which are used (and misused) in zeolite science (e.g. acidity, electronegativity, pore size-engineering, metal (ion) support interaction). One session will also be devoted to new concepts, which are used in other fields and are of potential interest to researchers in the zeolite area. The synthesis, characterisation and catalytic testing of the new zeolitic materials will be other important topics of this symposium.

### Local organizing committee

P. Grobet, Catholic University Leuven  
 P. Jacobs, Catholic University Leuven  
 J. Martens, Catholic University Leuven  
 W. Mortier, Catholic University Leuven  
 R. Schoonheydt, Catholic University Leuven  
 E. Vansant, University of Antwerp

### Correspondance

All correspondence concerning the conference should be addressed to:

Prof. R. SCHOONHEYDT  
 Catholic University Leuven  
 Laboratorium voor Oppervlaktechemie  
 Kardinaal Mercierlaan 92  
 B-3030 Heverlee (Leuven)  
 Belgium  
 Telephone: 32/16220931/1592

### Location

Ysermonde is a congress and touristic centre located in Nieuwpoort at the Belgium North Sea coast. Nieuwpoort is at the end of the E40 motorway (Brussels-Veurne), a bifurcation of the motorway Brussels-Ostend.