

# ゼオライト

Vol. 1 No.1  
1984

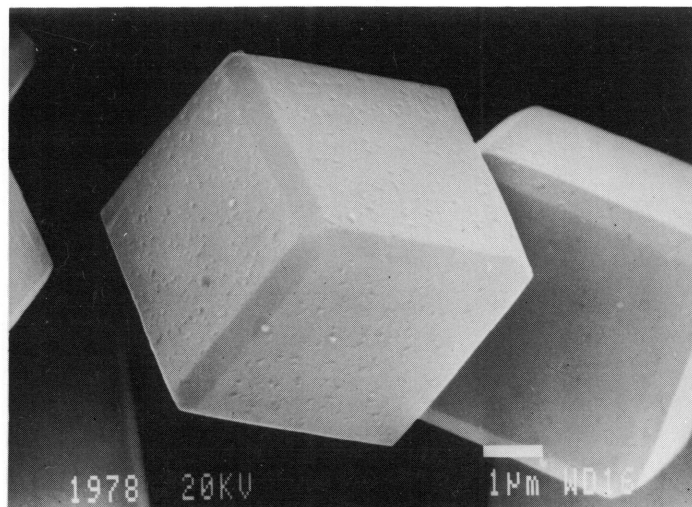
## 目 次

ゼオライト研究会発足にあたって…小泉光恵…	1
「ゼオライト研究会」発足……………	1
昭和59年度役員・予算・事業計画……………	3
ゼオライト研究会会則……………	4
ゼオライトに関する国際会議の変遷と 日本開催の意義……………小泉光恵…	5
第6回国際ゼオライト会議に 参加して……………富永博夫…	6
解説 洗剤用ゼオライトについて…小川政英…	9
トピックス ゼオライト格子の結合は 容易に切れる！……………高石哲男…	18

ニュース(17) 文献紹介(19) 書評(21)  
最近の特許から(22) お知らせ(24)

ゼオライト研究会





**A型ゼオライト**（提供：東洋曹達工業株式会社）

# ゼオライト研究会発足にあたって

会長 小 泉 光 恵

今回ゼオライト研究会が発足し、初代会長に就任することになりましたたいへん光栄に存じます。

本会の設立趣意書にも記されておりますように、近年、天然および合成ゼオライトは洗剤用ビルダー、イオン交換体、触媒、土壌改良剤などとしてのみでなく、今後もC<sub>1</sub>化学、重質油の有効利用、放射性物質の除去など、エネルギー・資源問題や環境保全の問題を解決する鍵を握る機能材料として、ますます重要性を増してきております。このような広範な利用分野を背景にして、ゼオライトの産状、合成、改質、構造、特性、触媒化学等の基礎および応用研究が盛んになされております。国際的にもゼオライトに対する関心は益々高まり、各分野を総合して討論を行う「ゼオライトに関する国際会議（IZC）」も回を重ね、第7回会議を昭和61年夏日本で開催することが決定されました。この事実、我が国のゼオライトに関する学術および技術的水準が高く評価さ

れていることを示すものでありますが、国内におけるゼオライトに関する学術ならびに技術的成果の発表、討論の場は、異なる学協会等において、個別に行われているのが現状であります。第7回国際会議の日本開催決定を機会に、各分野間の交流を密にするため本研究会を設立することになりました。なお本会はこの国際会議の準備についても応分の支援をすることになっております。

幸い、50社を超える法人会員、及び100名を超える個人会員の御加入を得まして、去る1月11日、百数十名の会員の御参加のもとに設立総会を開催し、ひき続き記念講演会を催しまして成功裡に会を発足させることができましたことは、ひとえに会員の皆様方の御理解と御支援によるものとこの誌上を借りまして厚く御礼申し上げます。本会の発展につき、今後ともよろしくお願い申し上げます。

---

## 「ゼオライト研究会」発足

— 1月11日、設立総会開催

新年早々の1月11日(水)午後、東京(神田)学士会館で、発起人会及び設立総会、更に記念講演があり、夕刻からは懇親会も賑やかに行われた。

### (1) 発起人会

ゼオライト研究会の発起人は、各大学関係者と研究機関の方々とで104名、ゼオライトのメーカーとそのユーザーの法人が31社に上り、ゼオライトが学会や産業界で、巾広く研究かつ実用化され、改めてそのニーズが大きい事を立証した。

発起人会には多数が出席し、まず冨永博夫氏(東

大・工学部教授)より開会の挨拶があり、続いて飯島 東氏(東大・理学部)を議長に、議案の審議に移った。

### (議案)

#### 1. 設立の趣旨説明

小泉光恵氏(阪大・産業科学研究所教授)より設立趣旨の説明があった。

#### 2. 会則(案)の決定

引き続き小泉教授より会則(案)の説明があり、名称はゼオライト研究会(英文名: Japan As-

sociation of Zeolite, 略称 JAZ) と命名する他、会の目的、事業、役員等の(案)が承認された。

### 3. 役員候補者の選出

役員候補者が選出された。

会 長：小泉光恵

副会長：飯島 東 (企画担当)

同 : 冨永博夫 (会計担当)

理 事：17 名

### 4. 昭和 59 年度事業計画(案)の決定

59 年度に開催される講演会、シンポジウムの予定や、ニューズレターを年 4 回発行する事、又国内外の学協会との交流予定(案)について説明があり承認された。

### 5. 昭和 59 年度予算(案)の決定

59 年度予算(案)は収入額 550 万円に対し、ニューズレター編集、発行費や国際ゼオライト会議準備委員会の旅費、会議費等の支出に充てる内容で承認された。

### (2) 設立総会

発起人会に引続き、設立総会は約 100 名の方々が出席し発起人会で決定された各案が満場一致で承認され、ゼオライト研究会は正式に誕生した。

### (3) 記念講演

研究会設立を祝う記念講演は、午後 3 時より 2 時間に亘って行われた。

まず小野嘉夫氏(東工大・工学部助教授)の紹介により、小泉教授が『ゼオライトに関する国際会議の変遷と日本開催の意義』と題して、ゼオライトの発見から、第 1 回国際会議が 1967 年 London で開かれた事、ICMS が IZC に組織変更された事、昨年 8 月、Reno (米) の第 6 回国際会議で、次回(1986 年 8 月)が東京に決った事等を中心に講演された。

続いて飯島教授の紹介で、須藤俊男先生(東京教育大・名誉教授)が『日本におけるゼオライト研究の回顧』と題して、先生がゼオライトの研究を始めた動機から、次々と研究が発展された過程等について豊富なスライドを用いながら講演された。先生はご高齢にもかかわらず、若々しい声と溢れる情熱で聴衆に深い感動を与えた。

最後に八嶋建明氏(東工大・理学部助教授)の紹介により冨永教授が『ゼオライトの利用の現状と展望』と題して、天然や合成ゼオライトが、水処理用や農薬のキャリアー、合成洗剤のビルダー、又  $C_1$  化学を中心とした触媒、吸着剤等、数多くの業界に活用されている事を紹介された。又学界の方々が、それぞれのテーマで開発・研究に取り組んでおられる内容も報告された。

### (4) 第 1 回理事会

記念講演終了後、第 1 回理事会が行われ、各理事の分掌区分について審議、決定された。

### (5) 懇親会

5 時半より同会館で行われた懇親会には、80 名もの方々が参加され、西村陽一理事(触媒化成)の司会で始った。まず原 伸宜氏(東工大・名誉教授)のご発声により、JAZ がその名の様に賑やかな会に発展する事を祈念して、高らかに乾杯した。和やかな交流と談笑の間に、藤堂尚之氏(化技研)並びに湊秀雄氏(兵庫教育大)から祝辞が述べられた。又ゼオライトの大手ユーザーとして、山根巖美氏(ライオン(株)常務)より洗剤業界にとって、今日無リン洗剤が生産でき、販売されているのは、偏にゼオライトのお陰であるとの力強い祝辞があった。

予想を上回る反響と参加者の多数から寄せられた大きな期待に関係者一同今後の活躍を誓って散会した。  
(水澤化学工業 今井俊徳)



## 昭和59年度 役員

会 長：小泉 光恵 (阪大産研)  
 副会長：飯島 東 (東大理) (企画)  
 富永 博夫 (東大工) (会計)  
 理 事：足立 和夫 (東洋曹達工業) (会計)  
 乾 智行 (京大工)  
 小野 嘉夫 (東工大工) (編集)  
 小野田 武 (三菱化成工業)  
 岡村富士夫 (無機材質研究所)  
 鹿島 實 (日本石油)  
 高石 哲男 (豊橋技科大) (会計)  
 竹内 千郷 (千代田化工建設)  
 藤堂 尚之 (化学技術研究所)  
 鳥居 一雄 (東北工業研究所) (編集)  
 中澤 忠久 (水澤化学工業) (企画)  
 西村 陽一 (触媒化成工業) (庶務)  
 原 陽一郎 (東レ) (企画)  
 古田 文夫 (ユニオン昭和) (企画)  
 村上 雄一 (名大工)  
 八嶋 建明 (東工大理) (庶務)  
 山根 巖美 (ライオン)

(アイウエオ順)

## 昭和59年度 予算

1. 収 入	
1) 法人会員会費 (53社)	5,300,000円
2) 個人会員会費 (100名)	200,000円
合計	5,500,000円
2. 支 出	
1) ニュースレター編集, 発行費	1,500,000円
2) 国際ゼオライト会議準備委員 会, 旅費, 会議費等	1,200,000円
3) 国際ゼオライト会議 1st Circular 編集, 発行費	1,000,000円
4) 総会開催費	200,000円
5) 講演会, 研究会, 他学会共催 行事等会場費, 旅費他	600,000円
6) 事務局経費	500,000円
7) 予備費	500,000円
合計	5,500,000円

## 昭和59年度 事業計画

## 1. 講演会, シンポジウム

- 1) 日本化学会春季年会特定テーマ「ゼオライト化学の展望」協力 4月1日(東京)
- 2) Gottardi 教授(イタリア Modena 大学) 講演会 主催 4月上旬予定(東京)
- 3) 触媒学会触媒調製委員会講演会 共催 6月22日(東京)
- 4) 日本粘土学会粘土科学討論会シンポジウム「ゼオライトの応用」共催  
10月16日(仙台)
- 5) 触媒学会C<sub>1</sub>化学委員会第3分科会(新型ゼオライト触媒)講演会 共催  
10月19日(東京)

## 2. ニュースレターの発行 4回

## 3. 国内外の学協会との交流

- 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
- 2) 第7回国際ゼオライト会議(IZC VII, 1986年8月, 東京)開催の準備

## ゼオライト研究会会則

## (名称)

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

## (目的)

第2条 本会は、ゼオライトに関する基礎研究および利用技術の一層の発展を計るため、ゼオライトの研究開発に携る者が一堂に集まり、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、次の事業を行う。

- (1) 講演会、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、理事若干名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。

## (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、会長の選任を行う。

## (役員の選任および職務)

第6条 会長は、総会において選出するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当る。
3. 副会長および理事は、本会の会員の中から会長が委嘱する。
4. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
5. 理事は、会長を補佐し、本会の運営(企画、庶務、会計、編集など)を分掌する。

## (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。

## (会員)

第8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。

## (会計)

第9条 本会の経費は、会員が拠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

(大学および官公庁) 年額 2,000円  
(学 生) 年額 1,000円

2. 法人会員 年額 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終る。

## (事務局)

第10条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室

電話 03-726-1111 内線 2123

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

以 上



## ゼオライトに関する国際会議 の変遷と日本開催の意義

大阪大学産業科学研究所 小 泉 光 恵

天然および合成を問わず、ゼオライトの科学・技術・利用すべてにわたる国際的情報交流の場である国際ゼオライト会議の第6回が去る7月1日から15日まで、ラスベガスと共にギャンブルで名高い米国ネバダ州リノ市で開催された。前回の第5回会議ナポリ開催以来3年振りである。

日本からは産官学の各界から約30名の方が参加し、主催国米国に次ぐ大デレゲーションとなった。それには尤な理由があった。この会議は今まで米国と西欧とで交互に開催されてきたのであるが、ナポリ会議の頃から、そろそろそれ以外の地域での開催が話題に上り、日本もその有力候補に目され、次期開催地として立候補するかどうかの態度をきめる必要に迫られていた。

この春頃から学界および産業界の関係者間でしばしば会合がもたれ、最大の課題である財政面の大きな目途もどうにか立ちそうになったので、第7回会議の日本招致に踏み切ることになり、有志による準備委員会が発足して不肖筆者がその代表をお引受けすることになった。

国際ゼオライト会議の次期開催地はその主催母体である国際ゼオライト協会(IZA)の規程により、会議期間中に予め選考された2ヶ国が総会において立候補演説を行ない、参加者全員の投票により決定されることになっている。日本の各界からの大デレゲーションが送られたのは、勿論ゼオライトの科学・技術に対するわが国各界の関心の高さによることであるが、一つにはこのような背景があったからである。

さて、現地に赴くと、かなりの数の人達にとって未だ訪れたことのない日本への興味は強く、日本開催を望む声が高いものの、一面では高価に過ぎる渡航費の獲得を危ぶむ参加者も少なくなく、とくに欧州の参加者は後者の理由により、日本の競争相手国となったベルギーを支援しているかに見え、必ずしも予断を許さぬ雰囲気を感じさせた。

招致演説に立った筆者の拙い英語が却って同情を招いたのか、結果は私共に幸いして、7月14日正午

の総会でついに第7回会議の1986年日本開催が正式に決定し、まずは課せられた当面の使命を果たすことができた。と同時に冨永東大教授(本会副会長)が、次期評議員の一員として選出され、わが国のゼオライト科学技術者と協会とのつながりが再びできることとなったのはまことに同慶の至りであった。

鉱物学者や物理化学者の興味ある対象としてゼオライトが着目されてから200年くらいになるが、ゼオライトが工業材料としての地位を獲得したのは今から四分の一世紀前の1954年のこと、分子ふるいとして化学工業における分離精製用吸着材の用途が大幅に開拓されて以来のことである。この間ゼオライトの合成、性質、構造、応用に関する研究が進み、15,000編を下らぬ論文及び10,000件を越える特許が発表された。

その大半は英・米をはじめとし、ソ連・西独・日本などから出されているが、各国の研究者および技術者の交流をはかるために、この会議の実質第1回が開催されたのは1967年のことであった。場所としてロンドンが選ばれたのは第2次世界大戦の前後における分子ふるいゼオライト研究の中心がロンドン大学Barrer教授の手にあったからにはほかならない。以後3年ごとにウースター(米)―1970、チューリッヒ(スイス)―1973、シカゴ―1977、ナポリ―1980、リノ―1983と回を重ねてきた次第である。この間参加者数は初回の30名から400名弱に伸び、発表論文数も34編から93編に増大した。

もっともここに至る道は決して旦々たるものではなかった。分子ふるいとして用いられたゼオライトの大半が合成によるもので、しかもその利用の主体が吸着材と触媒にあったために、会の主流が合成ゼオライト研究者により占められたので、天然産ゼオライトの利用価値を重視し、その研究の必要性を主張する地球科学分野の研究者の不満が出始め、ついに1976年になってニューヨーク州立大学Mumpton教授を中心とする別個の会議が“ゼオライト'76”として米国アリゾナ州でもたれるに至った。この会議には合成ゼオライトの研究者も多数参加し、会議

それ自身は大成功を収めたが、その席上在来会議との関係をどう調整するかが問題となり、翌1977年のシカゴにおける第4回国際ゼオライト会議において次回以降両者の内容を共に活かすことを相互に確認し合い、新たに前記国際ゼオライト協会を設置して、これが第5回ナポリ—1980以降の会議の主催母体となることになった。ナポリ近郊はゼオライトの産地である上に、会議を組織するナポリ大学 Sersale教授は天然ゼオライトをも取り扱っている応用化学者であるということが天然・合成双方の希望を満たすのに適していた。第7回会議の日本開催に支持が多かったのも、その一つの理由として、イタリア同様わが国が天然ゼオライトの産状を見学するのに適した地域であることがあげられる。

第1回のロンドン会議にすでに日本から1名の参加者があったという説があるがさだかではない。わが国からの参加と研究発表が増え出したのは第2回ウースター会議からである。第3回チューリッヒ会議からは、この国際会議の主催母体であった国際分子ふるいゼオライト委員会に筆者が加わることにな

り、次第にわが国とこの会議のつながりは深くなって行った。筆者の任期満了に伴ない、ナポリ会議において東大生研高橋浩教授が委員に就任され、会議の日本招致への態勢が一步進んだかにみえただけに、同教授が昨年はじめ突如他界されたことはまことに残念なことであった。故教授の御尽力にこたえるためにも、私共は来る第7回会議日本開催を是非とも成功させなくてはならない。

最後に、前記“ゼオライト'76”開催に至る前段階として、日本学術振興会と米国科学振興財団(NSF)とによる日米科学協力事業としての天然ゼオライトの産状、利用に関する日米科学セミナーが、米国ニューヨーク州立大学 Mumpton教授と筆者により、1971年に日本で、1974年には米国西部において開催され、両国の天然ゼオライト研究者間の密な交流があったことを付記しておきたい。“ゼオライト'76”とともに組織された国際ゼオライト委員会は今なおニューズレターの発行など活動が続けており、わが国からは飯島東大教授(本会副会長)と筆者とがその委員を務めている。

---

## 第6回国際ゼオライト会議に参加して

東京大学工学部 富 永 博 夫

昨年7月10～15日、米国ネバダ州リノ市のMGM グランドホテルで、第6回国際ゼオライト会議が開かれ、世界31ヶ国から約380人の参加者を集めて天然および合成ゼオライトの科学とその応用に関する研究討論が行われた。第7回の同会議を東京で開催することになる可能性もあって、筆者もこの会議に参加することになった。

サンフランシスコから飛行機で50分足らず、ネバダ山脈をこえと標高1340mの砂漠の中の町リノに降り立つ。街並みは何の変哲もないが、近くには残雪の峻峰を映すタホ湖など美しい自然の景観に恵まれ、また古き良き西部開拓時代をほうふつとさせるポンデローザ牧場やバージニア市などの観光名所もある。会議の中日には会議の参加者全員がバスに分乗してこれらをめぐるツアーが組まれていて、疲れた頭(耳も?)を休め、目を楽しませたことであ

った。

さて、会場のMGM グランドホテルは北部ネバダ最大のホテル、26階建てで約2,000の客室を持ち、その偉容はリノ空港からも一望できる。初めて訪ねる人誰もが驚かされるのは、ロビー・フロアー見渡す限りの(約3,000坪という)カジノにスロット・マシン、ルーレット、カードのゲーム台などが所狭しと並べられ、多数の滞在客が賭博に打ち興じている様である。カジノは昼夜を分たぬ24時間営業とか、案内係に会議場はと聞けば、同じフロアーながら、やや離れた独立性の高い一画にある様子にひと安心。まばゆいシャンデリアの舞踏室、赤いじゅうたんの廊下に飾られたハリウッド黄金時代の数々の男女の名優のポートレートに、いささかの感傷をさそわれながら着いたところが、打って変って質素で静かな会議場であった。



前置きはこれ位にして、会議で発表されたのは12件の招待講演、7件のD. Breckシンポジウム講演、約70件の一般講演、そして約60件のポスター講演であった。その内容は天然ゼオライトの地質学、鉱物学をはじめ天然および合成ゼオライトの構造、ゼオライトの合成と修飾、ゼオライトの吸着、イオン交換、触媒作用などの物理化学、そして応用技術に及び、それぞれの領域の最新の研究成果が発表され、討論された。このプロシーディングはButterworths社から遠からず刊行される予定であるから、ここでは小生の管見した限りでいくつか印象に残った論文を紹介させて頂く。

今回の会議で特筆すべきは、先の国際ゼオライト会議理事会議長Donald W. Breck博士(UCC社、1980年ナポリの第6回会議の直後に急逝された)を記念したD. Breckシンポジウムであろう。同氏のゼオライトの合成、構造決定、物性および応用研究、さらには天然ゼオライト資源の探査活動にも及ぶ30年間の業績が、同博士を助け労苦を共にしたE. M. Flanigen女史によって紹介された。その幼時の家族や研究ノートのスライドをまじえ、時に声涙ともに下る講演に、聴衆一同はBreck博士の優れた業績と人格について、あらためて深い敬意と哀惜の情を覚えたことであった。

これに続いてR. M. Barrer, D. M. Ruthven, J. A. Rabo, J. B. Uytterhoven, J. V. Smith, F. A. Mumptonらゼオライト研究の第一人者として自他ともに許す研究者達がそれぞれの得意とする主題をめぐって、ゼオライトの科学を回顧し、現況を紹介し、また将来を展望し、これらによって今回の会議の良いオリエンテーションが行われたといえよう。

一般講演は2会場に分れて並列に行われたが、筆者の関心は主としてゼオライトの触媒作用の分野にあり、その関連の論文の二、三を紹介したい。

周知のように、ゼオライトの $\text{Na}^+$ イオンは他の遷移金属イオンによって比較的容易にイオン交換することができる。イオン交換法で導入された遷移金属イオンは焼成、還元などの処理によって金属に還元などの処理によって金属に還元され、その調製の条件を工夫すると高度分散のゼオライト担持金属触媒が得られる。金属微粒子が細孔内に存在すれば、分子ふるい作用などによるゼオライト固有の触媒作用の発現も期待できるとして、多くの研究が進められており、今回もP. A. Jacobsら(Ni, Feの凝集機構)、C. Naccacheら(Cu-Pt, Cu-Ir, Cu-Rh,

Cu-Ruなど二元金属クラスター)、D. Exnerら(ホージャサイト担持Ni, Pd, Pt)、H. Lunsfordら(Mo-ゼオライトの調製とキャラクタリゼーション)、P. Gallezotら(貴金属担持ゼオライト)などの論文が発表された。

LunsfordのHY型ゼオライトにMoを担持した触媒( $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}_2(\text{en})_4^{4+}$ などを用いて調製)はプロピレンのエポキシデーション反応に、転化率35%で選択率90%を示すが、残念ながら寿命が短い。この例からも知られるように、この種の触媒の調製中あるいは反応に使用中の金属の凝集の機構を理解し、分散状態の観測の手段を開発し、また金属の分散状態と触媒反応の活性、選択性の関係を明らかにするなど、なお研究の展開が必要であろう。

次に、ZSM-5などのペンタシル型ゼオライトはその細孔構造に起因する分子ふるい作用、強いが低密度の酸点分布、そして高いSi/Al比による安定性などのために注目を浴びている。このタイプのゼオライトを扱った論文はおおよそ15編ほどあり、関心の高さがうかがわれた。

G. BoxhoornらはZSM-5, ZSM-11の調製にあたって使用される有機アミンの作用を調べるため、 $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ などの固体NMRスペクトル観測を手段として用いた。合成反応に使われた有機カチオン( $\text{TPA}^+$ )が酸素10員環からなる細孔の交差点にとりこまれ、4方向の細孔にアルキル基を伸ばして存在するとみられることから、有機塩基はいわゆるテンプレートとして結晶構造の形成に役立っていることを示した。この有機アミンは300°C以上の加熱により除去されるが、その除去が不充分であると触媒作用に悪影響を与える。

さてゼオライトのAlを除去してSi含有量を高める方法として、水蒸気加熱、塩酸処理、キレート化剤による抽出などが提案されているが、G. W. Skeelらは $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ の水溶液をゼオライト-水スラリーに加え、75~95°Cで1~3時間熟成させるという方法でAlをSiで置換することに成功した。反応条件を工夫すれば任意のSi/Al比の実現が可能であるという。

最後にUCC社のS. T. Wilson, E. M. Flanigenらによる新しいモレキュラーシーブ・リン酸アルミニウム( $\text{AlPO}_4$ )の合成について紹介しよう。この新型モレキュラーシーブは、例えばリン酸水溶液にベーマイト及びプロピルアミンを加え、 $\text{Pr}_3\text{N}:\text{Al}_2\text{O}_3:$

$P_2O_5:H_2O=1:1:1:4$  の比としたゲルを 150～200℃ で数十時間反応を行わせて合成することができる。合成反応条件と有機アミンの種類によって、 $AlPO_4-5$ ,  $-11$ ,  $-17$ ,  $-20$  などの結晶構造の異なるモレキュラーシーブが得られるが、その吸着性能、触媒作用などについて研究が進められている。

この論文に対して第 1 回の D. W. Breck 賞が授与され、その贈呈式が会議の最後の晩さん会の席上で行われた。この賞は D. W. Breck 博士を記念して創設されたもので、ゼオライトモレキュラーシーブの科学と技術に最も貢献の大きい研究を発表した個人またはチームに対し贈られるものである。その選考

は、今回は例外として、次回のゼオライト国際会議からは前回の国際会議で発表された論文が対象となる。

以上、リノ市で開かれた第 6 回ゼオライト国際会議のほんの一端を紹介させて頂いたが、筆者の関心に基づく偏りについては御寛容を頂きたい。

末尾ではあるが、第 7 回の国際ゼオライト会議を 1986 年 8 月東京で開催することについての総会決議が行われたことを報告し、関係の皆様方の御理解と御支援、御協力によりこの第 7 回東京大会が成功することを祈って筆をおく次第である。

## ゼオライト関連国際会議 案内

期 日	会 議 名	連 絡 先	場 所
1984 年 7 月 9～13 日	Structure and reactivity of modified zeolites	P. Jiru, J. Heyrovsky, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Czechoslovak. Acad. Sci., Machova 7, 12138 Prague 2, Czechoslovakia	Prague, Czechoslovakia
7 月 15～20 日	International Conference on Ion Exchange IEX '84	Conference Committee, IEX '84 Society of Chemical Industry, 14/15 Belgrave Square, London SW1X8PS, UK	Cambridge, UK
9 月 3～8 日	International Symposium on Zeolites*	Dr. B. Drzaj, Boris Kidric Inst. of Chemistry, Haydrihova 14, Ljubljana, Yugoslavia	Portoroz-Portorose Yugoslavia
1985 年 5 月	International Symposium on Zeolite Catalysis	Dr. D. Kallo, Central Res. Inst. for Chemistry, The Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary	Hungary

\* 印の会議の 1st Circular は事務局にあります。



## 《解 説》

## 洗剤用ゼオライトについて

水沢化学工業(株)

技術部長 小川 政 英

## 1. 合成洗剤の無リン化指向について

1960年代に米国五大湖地方や欧州ライン河の富栄養化による水質汚濁の問題が提起された。

わが国においても、赤潮発生による養殖はまちの大量死滅や、水の着臭などによる閉鎖水域での水質汚濁が社会問題となった。

富栄養化による水質汚濁の原因の一つとして、衣料用合成洗剤に含まれるリンが指摘され、洗剤の低リンまたは無リン化が社会的ニーズとなった。

洗剤用ビルダーとしては、トリポリリン酸ナトリウム ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , STP) が洗浄力やサラサラ性の保持など多くの優れた機能を有している。従って、洗剤を低リンまたは無リン化するためには、性能は勿論、安全性や価格の面でもSTPに匹敵する代替品が必要であり、世界各国でその探求が行われた。その結果、ニトリロトリ酸ナトリウム ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_3$ , NTA), クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , CA), イミドビス硫酸ナトリウム ( $\text{Na} \cdot \text{N} \cdot (\text{SO}_3\text{Na})_2$ ) などが候補として浮上はしたが、各々、催奇性の問題、コストの問題、洗浄性能の問題などを有しており、代替ビルダーとして使われるまでには至らなかった。

1973年に、Henkel 社<sup>1)</sup> (西独) および Procter & Gamble 社<sup>2)</sup> (米) は、リン酸塩の一部をゼオライトに置き替えた洗剤に関する特許出願を行い、1975年初めには、数多くのリン代替物質の中でゼオライトが最も有効である旨の発表<sup>3)</sup>をした。また、1976年後半に、両社は欧州各国および米国諸州のリン規制に対応して、ゼオライトを用いた洗剤の発売を開始した。

一方、わが国でも日本石鹼洗剤工業会が昭和50年以後、洗剤中に含まれるリンの自主規制を実施し、 $\text{P}_2\text{O}_5$ として15%, 12%, 10%と逐次削減した。リン代替ビルダーとしてNaA型合成ゼオライトが有効であること<sup>4)</sup>が次第に明らかとなり、低リンまたは無リン洗剤用のビルダーとして本格的に使われる方向になった。

当社は昭和23~29年にかけて、油脂不足に対処

するために、酸性白土 (Montmollironite) を原料として、石鹼に配合して用いる組成  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \sim 2 \text{SiO}_2$  なるゼオライトを合成<sup>5)</sup>し販売した経験がある。当社は、これを大巾改良しビルダーに適したゼオライトを開発し<sup>6), 7), 8)</sup>、昭和51年より製造を再開している。昭和54年にはHenkel社のゼオライトスラリーに関する技術を導入し、無リン化に伴う洗剤への大量配合を可能にした。

昭和58年末には衣料用合成洗剤の約9割が無リン化されたが、これに使われた洗剤用ゼオライトは約7.5万トンに達した。

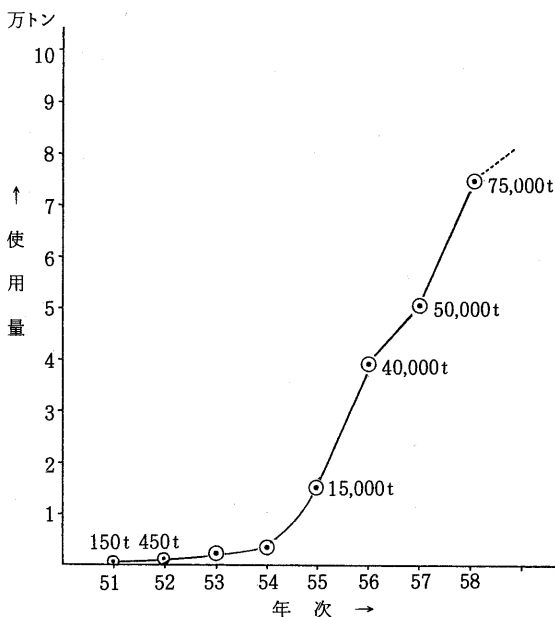


図1 洗剤用ゼオライトの使用推移

## 2. ゼオライトについて

ゼオライトはテクトケイ酸塩に属する鉱物の一種で、天然にも広く豊富に存在する。

一般に、 $\text{M}_{\text{X}/n} \cdot [(\text{AlO}_2)_\text{X} \cdot (\text{SiO}_2)_\text{Y} \cdot \text{ZH}_2\text{O}]$  (M; 原子価  $n$  の金属陽イオン,  $\text{X} + \text{Y}$ ; 単位格子当

りの四面体数,  $X/Y$ ;  $0 < X/Y \leq 1.1$ ,  $Z$ ; 水分子のモル数) なる組成で, 三次元的に発達した規則正しい骨格構造を有しており, 加熱で容易に脱離する結晶水をもつ。一定の大きさの細孔径を有しており, 特異な吸着性能を示すため, 脱水および乾燥剤, 分子篩, 触媒として用いられる。

$M_{X/n}$  なる金属陽イオンは, 水中で容易に他の陽イオンと交換するため, 硬水の軟化などイオン交換剤としても用いられる。

### 3. 洗剤用としてのゼオライトの問題点

ゼオライトはアルミノケイ酸塩の一種であり, 粘土鉱物と同様に生物に対する安全性は何ら問題ないと予想される。Henkel 社は西独政府と共同して膨大な試験を行い, その安全性を証明した<sup>9)</sup>。

ゼオライトは水に不溶性なので, 洗剤として用いた場合に, 洗濯布に付着しないか, 洗濯機をいためるのではないか, 排水管をつまらせるのではないか, 河川や海に入って白いヘドロになるのではないか, などと心配された。

筆者らは, ゼオライトの結晶化度, 結晶の形状, 粒度などを改善した。一方, 洗剤メーカーはゼオライトの使用方法や洗剤組成を研究し, 双方の努力が実って, 上記の問題点を克服した。その結果, 性能, 価格において無リン洗剤が従来の有リン洗剤に遜色ないと多くの主婦に認知され, 琵琶湖条例制定を機にゼオライトによる合成洗剤の無リン化が急速に進行した。

## 4. ゼオライトのビルダーとしての効果について

### 4.1 ビルダーについて

洗剤は汚れ成分の洗浄, 乳化, 浸透, 分散を促進する界面活性剤と, 界面活性剤の洗浄力を向上させるためのビルダーとから成る<sup>10)</sup>。ビルダーには硬水を軟化する効果, アルカリを付与する効果, 布から離脱した汚れ成分が布に再付着するのを防ぐ効果のほか, 洗剤自体を, ケーキングしないサラサラした流動性の良い状態に保持する効果などの性能を要求される。

### 4.2 洗浄力について

洗剤の洗浄力は, 配合するビルダーの種類によって異なるといわれる。一般に, ビルダーのもつ陽イオン交換容量の大きいものほど優れており, 特に  $Ca^{2+}$  交換容量にほぼ比例すること<sup>11)</sup> が知られている。

ゼオライトでは, 数多い種類のうち最大のイオン交換容量を有するものは NaA 型 (天然には存在しない) である。これは, ゼオライトの構造がその基本構造である Si-O の四面体の一部を, Al-O の四面体で置き替えた形になっていることに由来している。すなわち,  $Si^{4+}$  を  $Al^{3+}$  で置き替えることにより,  $+1$  価の電荷が不足するから, これを補うために Na などの交換性陽イオンが, その構造中に動き易い形で入ってくる。従って,  $Al^{3+} 1$  個に対し  $Na^{+} 1$  個入ることになり, ゼオライトの陽イオン交換容量は Si に対する Al の原子比の大きいものほど大であることになる (表 1 参照)。

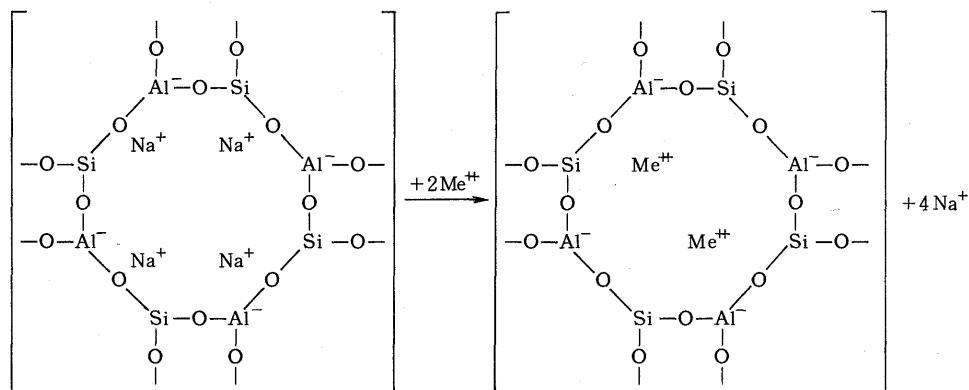


図2 ゼオライトのイオン交換反応

表 1 各種ゼオライトの性状<sup>12)</sup>

ゼオライトの種類	組成式 単位格子組成式	結晶系	密度 単位胞容積	細孔径 Å	Si/Al モル比	イオン交換能 (CaO mg/g)	
						無水	有水
菱沸石 Chabazite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Rhombohedral 菱面体斜方六方体 $a=9.42\text{Å}$ $2.05 \sim 2.1\text{g/cc}$ $=94^\circ 28'$ $822\text{Å}^3$		$3.7 \times 4.2$	2	5	3.9
エリオナイト Erionite	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]27\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal 六方 (斜方) $a=13.26\text{Å}$ $2.02\text{g/cc}$ $c=15.12\text{Å}$ $2300\text{Å}^3$		$3.6 \times 5.2$	3	3.8 (106)	3.1 (86.8)
モルデン沸石 Mordenite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic 斜方 $a=18.13\text{Å}$ $2.13\text{g/cc}$ $b=20.49\text{Å}$ $2494\text{Å}^3$ $c=7.52\text{Å}$		$6.7 \times 7.0$ $2.9 \times 5.7$	5	2.6 (72.5)	2.3 (64.4)
斜ブクロール沸石 Clinoptilolite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic 単斜 $a=7.41\text{Å}$ $2.16\text{g/cc}$ $b=17.89\text{Å}$ $2100\text{Å}^3$ $c=15.85\text{Å}$ $=91^\circ 29'$		?	4.5	2.6 (72.8)	2.2 (61.6)
合成ゼオライト A 型	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Cubic 等軸 (立方) $a=12.32\text{Å}$ $1.99\text{g/cc}$ $1870\text{Å}^3$		4.2	1	7.0 (196)	5.5 (154)
合成ゼオライト X 型	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	Cubic 等軸 (立方) $a=25.02\text{Å}$ $1.93\text{g/cc}$ $15362$ $\sim 24.85\text{Å}$ $\sim 15670\text{Å}^3$		7.2	1.25 (1~1.5)	6.4 (179.2)	4.7 (131.6)
合成ゼオライト Y 型	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{SiO}_2 \cdot 8.9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	Cubic 等軸 (立方) $a=24.85\text{Å}$ $1.92\text{g/cc}$ $14901$ $\sim 24.61\text{Å}$ $\sim 15347\text{Å}^3$		7.4	2.0 (1.5~3.0)	5.0 (140)	3.7 (103.6)
合成ゼオライト T 型	$0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.9\text{SiO}_2 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{1.2}\text{K}_{2.8}[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 14.4\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal 六方 $a=13.21\text{Å}$ $2.12\text{g/cc}$ $c=7.58\text{Å}$ $1145\text{Å}^3$		$3.6 \times 4.8$	3.5	3.4 (95.2)	2.8 (78.4)

Donald W. Breck; Zeolite Molecular Sieves より引用

また、実際に洗濯するときは、限られた時間の中で行うので、ビルダーが速やかに硬度成分を捕捉すること、すなわちイオン交換速度が速いことが必要となる。交換容量が大きく、かつ交換速度の速いゼオライトは、結晶が微細で分散性の良いNaA型ということになる。

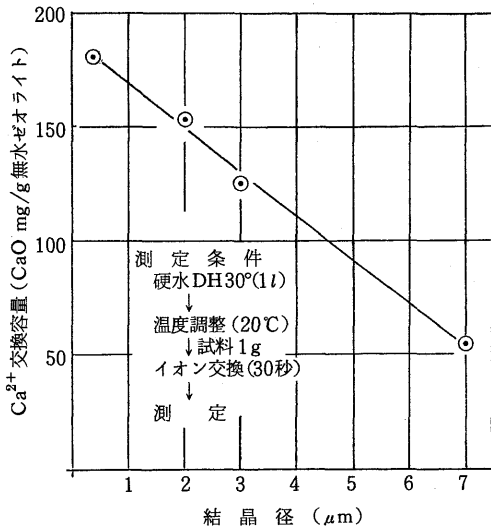


図3 ゼオライト結晶径と硬水接触 30 秒後の  $\text{Ca}^{2+}$  交換容量の関係

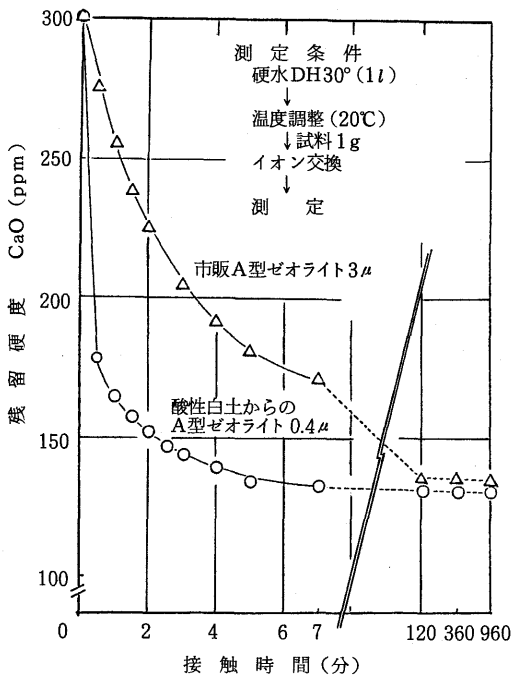


図4 硬水に対する接触時間と残留硬度の関係

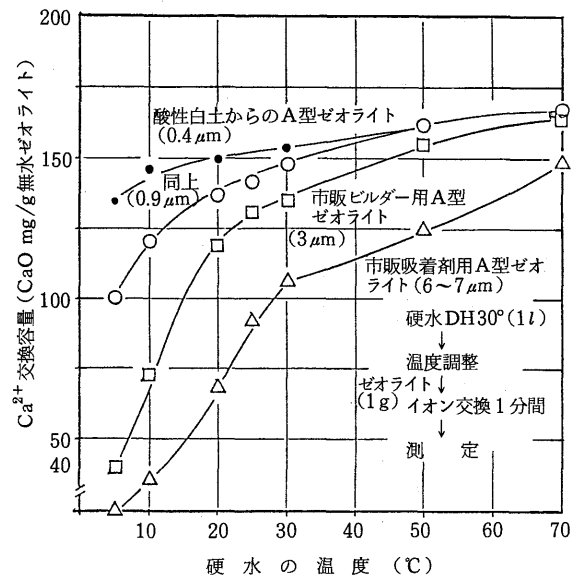


図5 硬水の温度と  $\text{Ca}^{2+}$  交換容量の関係

図3から、所定の条件下で硬水に接触させた場合に、結晶径が小さいゼオライトが  $\text{Ca}^{2+}$  交換容量が大きいことがわかる。

図4から、平衡時のイオン交換容量が同じでも、短時間の接触では、結晶径の小さいゼオライトが  $\text{Ca}^{2+}$  をずっと多く吸着することがわかる。

図5から、水温が低いときにも結晶径の小さいゼオライトが大きな  $\text{Ca}^{2+}$  交換容量を示すことがわかる。

わが国では、欧米諸国のように洗濯に熱水や温水を用いる習慣がなく、常温の水で洗濯する場合が多いので、とくにゼオライトの結晶径が小さいことが必要となる。

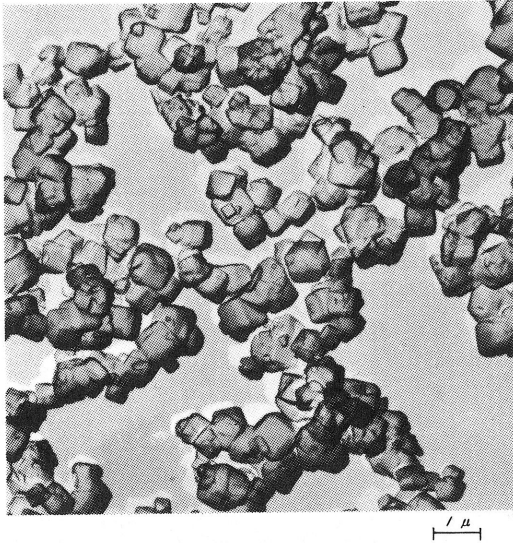
尚、天然のゼオライトを洗剤用として使用できないのは、純白でないことにもよるが、微粒子のものが得にくいこと、イオン交換容量が小さく、合成品に比べ洗浄力が著しく劣るからである。

#### 4.3 粉落ちについて

ゼオライトは水に不溶性なので、洗濯の際に布の織り目やポケットの部分に付着し、干したあとに白い粉がついたり、叩くとはこりがたったりする心配がある。この現象を粉落ちと称する。

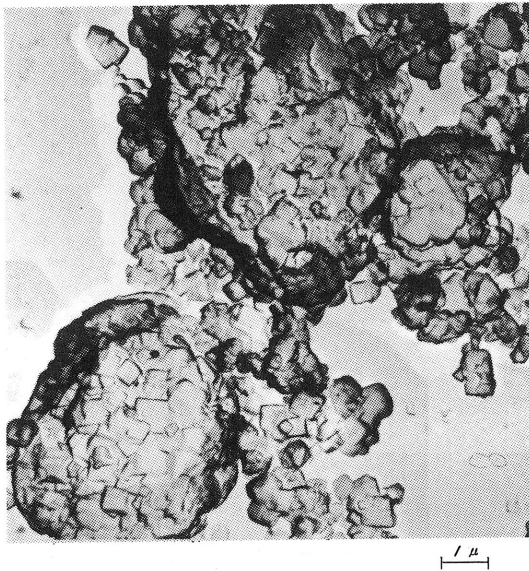
数多くの実験から、粉落ち防止にはゼオライト結晶径が小さいこと、凝集していないこと、分散が良いことなどが必要であることがわかった。結晶径としては、 $0.5\sim 2\mu\text{m}$  が良く、 $1\mu\text{m}$  より小さいものが

が最適である。また、結晶が大きすぎると洗浄力が劣るだけでなく、粉落ち現象を伴いやすい。ことに、数 $10\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が存在すると、粉落ちが際だって目立つようになる。



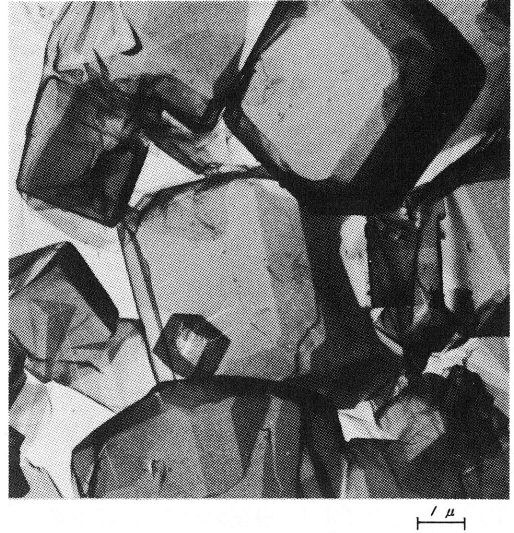
結晶径が小さく且よく分散しているゼオライト  
(洗浄力もよく、粉落ちしない)

写真 1



結晶径は小さいが2次凝集しているゼオライト  
(粉落ちする)

写真 2



従来から市販されている触媒用ゼオライト  
(結晶径が大きいため、洗浄力、粉落ち摩耗性、  
沈殿の状態のいずれの点からも洗浄用としては  
不適である)

写真 3

ゼオライトの二次的な凝集は、その製造条件によって生じる。また、分散の良いゼオライトを用いて、洗剤をつくる場合でも、洗剤の配合組成あるいは製造条件によって、ゼオライトが凝集することがあり注意が肝要である。

#### 4.4 アルカリを付与する効果について

布に付着している汚れ成分中には、どろ、ほこり等に含まれる硬水成分のほかに、汗など分泌物や、それらが発酵分解して生じる酸性物質など、種々の成分が含まれている。洗濯に際し、これらの成分は洗濯液の硬度を上昇させるだけでなく、pHを低下させ界面活性剤の性能を阻害する。従って、洗濯液の硬度を下げるると同時に、pHの低下を抑えるためのアルカリ分を補給し中和することが必要となる。然しながら、pHが高すぎると洗濯物を痛める恐れがあるので、適度のpHを保ちながら必要とするアルカリを放出するものが多く、いわゆる緩衝作用効果が必要である。

図6にゼオライトの1%懸濁液(温度 $20^{\circ}\text{C}$ )に0.4規定塩酸溶液を5~10分間で添加した場合に対応するpH変化の状態を示した。この図から、結晶の微細なゼオライトは結晶の大きなゼオライトに比較し、消費する酸量が多く、緩衝作用についても優れた効果を有することがわかる。



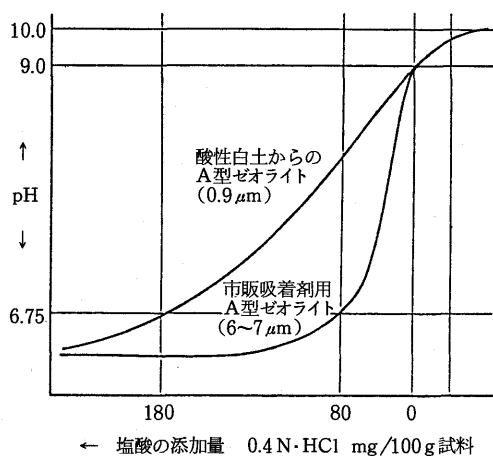


図6 ゼオライト1%懸濁液に0.4N HClを添加した時のpH変化

#### 4.5 サラサラ性について

洗剤は油状の界面活性剤を主体としてつくられており、べとつきやすい性質を有している。一般に、洗剤は噴霧乾燥により顆粒状に仕上げてあるが、元来のべとつきと湿気による影響を受けて、洗剤製造時にホッパー内でケーキングをおこしたり、カルトンボックス内でダマを生じたりする。

STPは洗剤組成中で遊離の水分を結晶水( $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )にかえて保持するため、洗剤自体を乾燥状態に保ち、サラサラ性を良好にするという効果がある。

ゼオライトの場合は、結晶粉末を洗剤顆粒表面にまぶすことによって、元来洗剤のもつべとつきと、洗剤顆粒相互の固結を防止する効果をもっており、サラサラ性の優れた洗剤を製造できる<sup>13)</sup>。

#### 4.6 摩耗性について

洗濯液中に懸濁しているゼオライトが、洗濯機のプラスチック部分や回転翼部分などを摩耗し損傷を与えては困る訳である。筆者らは、直径60mmのパーセーター様の試験片を各種材料で作り、家庭用ミキサーの回転羽根部分に取り付け、ゼオライト、粘土、ケイ砂などの懸濁液中で各々高速回転させ、試験片の重量減少から摩耗性の測定をした。

表2にその結果を示す。この結果から、粘土や砂に比較して、ゼオライトは摩耗性が小さいこと、同じゼオライトでも結晶の小さいものが摩耗性もより小さいことがわかった。

#### 4.7 ゼオライトの水中之での状態変化について

ゼオライト結晶は、その形状や粒度にもよるが、一般に水中で沈降したときに、強く締った状態の沈殿となる。もし、ゼオライトがこの状態でパイプや溝に堆積すれば詰ってしまうのは至極当然である。

筆者らは、モデル流路をつくり、ゼオライトの流水中での現象を知るために、種々の実験を行って観察した<sup>14)</sup>。

その結果、界面活性剤により乾燥処理を経て表面コーティングされたゼオライトは水中でフワフワした沈殿になりゆるい流速でも流出する(単に活性剤に浸しただけではこの現象はおきない)。

また、NaA型ゼオライトが、結晶の状態を保ち、イオン交換性を保持しているのはアルカリ性の領域だけである。pHが低下して酸性領域に達すると結晶が崩壊しゼオライトとしての機能を失う<sup>15)</sup>。このことは、天然にNaA型ゼオライトが存在しないことから想像できることではある。洗濯に使用後のゼオライトが大量の流水に洗われ、大気中の炭酸ガス等の酸性成分の影響により、pHが中性ないし酸性

表2 ゼオライト、粘土、ケイ砂の摩耗性

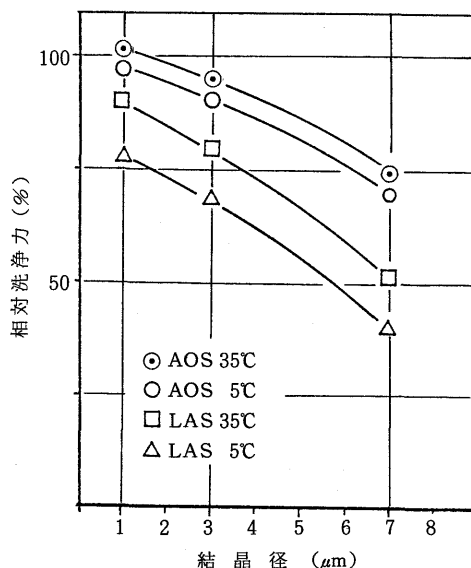
摩耗対象材質		ステンレススチール		軟鉄	メチルメタクリレート		
試験条件	スラリー濃度 (%)	30	30	30	30	30	1
	回転数 (rpm)	2500	10000	2500	2500	10000	10000
	時間 (分)	30	30	30	30	30	30
摩 耗 量 (mg)							
ゼオライト結晶径 0.6μ		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ゼオライト結晶径 2.0μ		0.1	0.4	0.4	0.5	1.0	0.2
市販吸着剤用ゼオライト結晶径 7.0μ		0.5	1.5	0.7	20.6	36.8	1.4
酸性白土		15.6	20.2	23.0	1.5	1.0	2.7
ケイ砂微粉碎品		32.3	47.2	0.1	22.5	33.7	1.1

になってくると、ゼオライト中のアルカリ成分の大半が溶出し、結晶は非晶質に変化し、アルミナシリカだけが残る。とくに、酸性領域ではこの変化が短時間で進行する。洗濯に用いたのち排水管に出たゼオライトは、間もなく性質も組成も通常のドロとかわらないものになってしまうことが分った。

この点で、中性付近でマスキング能を有し、沈殿している有害な重金属成分を再溶解させるおそれがあるといわれている NTA とは根本的に異なる<sup>16)</sup>。

4. 1～7 に説明した如く、洗剤ビルダー用ゼオライトは NaA 型で、結晶径が数  $\mu\text{m}$  以下、好適には 1  $\mu\text{m}$  以下で、分散が良好であることが必要である。吸着剤や触媒として以前から使われているゼオライトは結晶径が大きく、洗剤用としては不適であることがわかる。

参考までに、ゼオライトを配合した洗剤についての洗濯試験結果を図 7 に示した。この試験は、結晶径の異なるゼオライトを配合した洗剤組成物をつくり、洗濯温度を 5℃ および 35℃ に設定し、人工汚垢布を用いて行った。なお洗浄力は、トリポリリン酸ナトリウムを配合した洗剤組成を 100 にしたときの



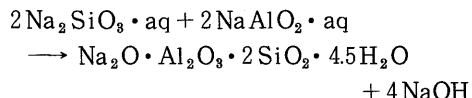
洗剤の調製 界面活性剤 (AOS or LAS) 30 部  
ビルダー (STP or ゼオライト) 17 部  
ケイ酸ナトリウム 10 部  
炭酸ナトリウム 3 部  
CMC 1 部  
硫酸ナトリウム 50 部  
固型分換算 40g を 30l の水に溶かして洗濯試験に供した。

図 7 ゼオライト結晶径と洗浄力との関係

相対洗浄力で示した。

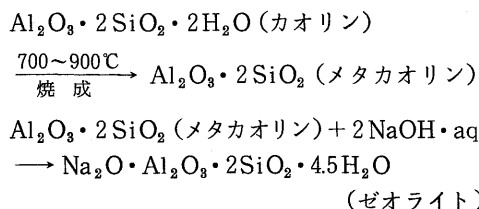
## 5. 洗剤用ゼオライトの製法とコスト

洗浄用 NaA 型ゼオライトの一般的な製法としては、ケイ酸ナトリウム溶液とアルミン酸ナトリウム溶液を混合し、アルミノケイ酸アルカリゲルをつくり、加熱熟成して結晶を生成させる方法が知られている。



Henkel 社 (西独), Degussa 社 (西独), Philadelphia Quartz 社 (米) 等はこの方法で製造している。この製法は、NaOH を大量に副生するため、大規模な回収設備を必要とする。図 8 に Huber 社 (米) の発表したプロセスを示す。

粘土鉱物を直接原料とする方法もあり、カオリンを焼成して、易反応性のメタカオリンにしたのち、NaOH を加えて反応させる方法が知られている。

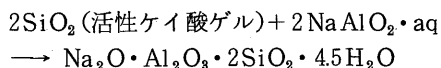


この方法は、不純物の少ない原料カオリンを確保できればコスト的に有利となる。

但し、カオリンに鉄分や重金属の不純物を含有する場合には、その除去にコストがかかる。Ethyl 社 (米) はこの方法で製造しているといわれる。

水沢化学 (株) は、酸性白土を出発原料とする洗剤用ゼオライトの工業的製法を確立した。

酸性白土は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  からなる層状含水ケイ酸で、第 3 紀中新世 (約 1500 万年前) の火山活動による溶岩や火山灰等が、海水や温泉等の作用により変性して粘土化したものといわれ、日本海沿岸地域に豊富に存在する。この粘土を鉱酸で処理すると、純度が高く、易反応性の活性ケイ酸ゲルを得ることができ、これにアルミン酸ナトリウム溶液を反応させてゼオライトを合成する。



この方法の特徴は、酸性白土の酸処理工程を必要とするが、NaOH の回収が不要であるところにある。図 9 に水沢化学 (株) が実施している酸性白土からのゼオライトの製造プロセスを示す。

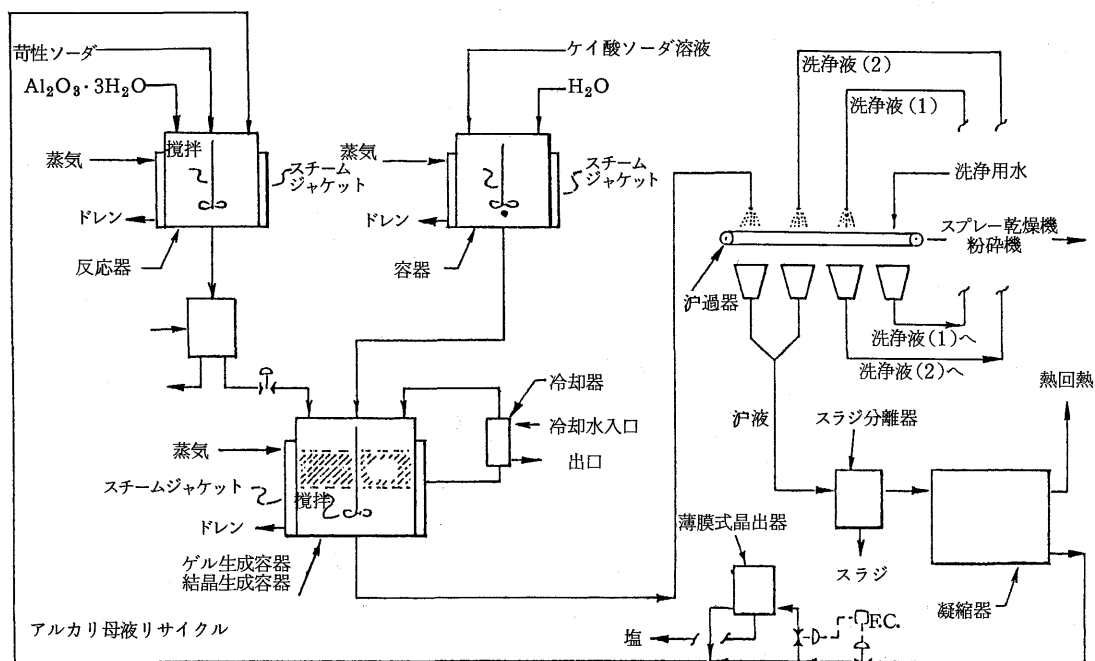


図8 J.M. Huber社のゼオライト製造プロセス  
〔Process development by L. E. Williams, et al.,  
U.S. Patent, 4,041,135〕

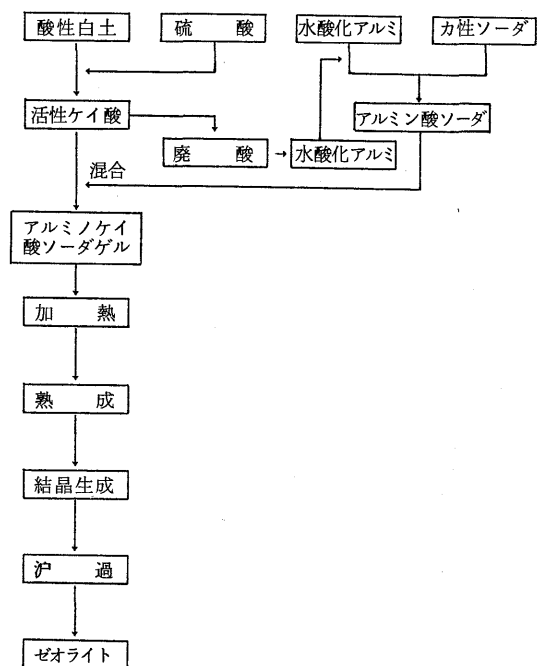


図9 酸性白土からのゼオライト製造プロセス

我が国の洗剤用ゼオライトの需要量は、無リン洗剤に含まれるゼオライト含量を15%とすると、年間8~9万tであるが、国内のゼオライトメーカー各社は供給を満すに十分な製造能力を保有している。

## 6. おわりに

洗剤ビルダーとしてのゼオライトは生体や環境への安全性が優れていること、経済性が優れていること、アルファオレフィンスルホネート(AOS)やリニアアルキルベンゼンスルホネート(LAS)など界面活性剤との相性が良く洗浄力が優れていること等の面から、社会的ニーズに応える形でSTPに代わり一躍ビルダーの主座になった。

純白で微細なゼオライトが大量に安価に生産されるようになったのであるから、今後は洗剤以外の分野への応用を積極的に進めてゆきたい。

なお、この総説は主として昭和57年7月に、日本家政学会被服整理学研究会の主催で行われた被服整理学夏季セミナー(洗剤ビルダー用ゼオライトについて; 筆者講演)、および同年11月、日本油化学協会創立30周年の中沢忠久の記念講演(洗剤用ゼオライ

トの開発について)<sup>17)</sup>を参考にまとめたものである。

### 参 考 文 献

- 1) Henkel KGaA, Austria Pat., A3277, A8003, A9449 (1973)
- 2) Procter & Gamble Comp., U.S. Pat., 359293 (1973)
- 3) P. Berth et al., *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **2**, 94 (1975)
- 4) 通産省, 衣料用合成洗剤洗浄力委員会報告書 (1980)
- 5) 桑田, 菅原, 特公昭 26-1119
- 6) 水沢化学(株), 特公昭 55-18277
- 7) 水沢化学(株), 特公昭 57-14798
- 8) 水沢化学(株), 特公昭 55-18749
- 9) P. Krings, 油化学, **29**, 699 (1980)
- 10) 中沢, 小川, 化学と工業, **31**, 109 (1978)
- 11) 村田, 荒井, 油化学, **24**, 281 (1975)
- 12) D. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, (1974)
- 13) ライオン油脂, 特開昭 53-16713
- 14) 小川, 中沢, 洗浄設計, **14**, 49~59 (1982)
- 15) International Joint Commission Health Implications on Non-NTA Detergents Builders Aluminosilicates (1980)
- 16) 化学と工業, **34**, 727 (1981)
- 17) 中沢忠久, 油化学, **32**, 202 (1983)

---

## 《ニュース》

### デグッサが洗剤用ゼオライトの生産規模を拡大

Degussa (西独)は洗剤用ゼオライト HAB A 40 (Na-A型)の生産能力を 50,000 T/Y から 75,000 T/Yへ増設中である。1984年末に稼動予定である。

現在, Degussa は HAB A 40 を ① 49% スラリー, ② 結晶粉, ③ 硫酸ソーダとの混合, ④ NTA との混合, ⑤ 顆粒 などの形で供給している。

1984年1月1日より, 西独では洗剤中のトリポリリン酸ソーダ含量は20%以下に規制され, またイタリアでも3月1日より同様の規制が始まる。オーストリア, ノルウェーでもリン酸含量を制限する計画が進んでおり, Degussa の増設はこれに伴うゼオライトへの代替を睨んだもの。(Eur. Chem. News, Dec. 19/26, 1983)

### ゼオライト脱臭剤

群馬県貿易センターはゼオライト粉末を原料とする脱臭剤「ナチュラルスメル」を発売した。脱臭能力は活性炭の16倍で家庭用のほか塗装工場, 畜産農家などの業務用および東南アジアの水道用水処理用として販販を計画している。

原料のゼオライト粉末は福島県産のクリノプロクロライトで群馬県森林組合が採掘権を保有している。(日経産業新聞, 昭和 58 年 12 月 2 日)

### ゼオライトを使った空調システム

工業技術院の名古屋工業技術試験所はゼオライトを利用した新しい空調システムを開発, 試作装置による運転実験を進めている。水, 空気, ゼオライトからなる簡単なシステムで一台で蓄熱, 冷暖房, 除湿ができる。

システムの中心はゼオライト吸着塔でここに室内空気を送り込み, 発生する吸着熱を暖房用に, また得られる乾燥空気を除湿用或いは冷房用に利用するもの。

吸着熱による温度上昇は 50~60℃に達するのでこの昇温空気を加湿冷却し暖房空気とする。一方乾燥空気は一たん冷却したのち, 水を噴霧すると蒸発潜熱による冷却がおこり, 15℃前後の冷気を得られる。

乾燥剤はゼオライト F-9 が用いられ, 2 塔で, 250 kg 充填されている。一定時間毎に切替えて再生するが, 熱源には工場廃熱, 太陽熱が考えられ, 小電力で運転できる。(日経産業新聞, 昭和 58 年 11 月 17 日)

## 《トピックス》

## ゼオライト格子の結合は容易に切れる！

豊橋技術科学大学 高石哲男

ゼオライトのアルミノ・シリケート骨格の酸素ブリッジは、想像以上にたやすく切れたり修復したりする。これはゼオライトの物性や触媒活性を理解する上で、大変重要な問題である。以下、最近の研究状況を概説する。

長崎大の岩本ら<sup>1)</sup>は、温度制御脱離法でCu-Yゼオライトと $^{18}\text{O}_2$ 間の $^{18}\text{O}$ の変換を調べ、不思議な結果を得た。結果を素直に解釈すると、図1のようなモデルが成立する。つまりトコロテンのように、吸着 $^{18}\text{O}_2$ が遠いところの $\text{O}_{\text{lattice}}$ を押し出し $^{16}\text{O}_2$ ガスにしてしまう。Cu-Yでは格子はフニャフニャなのだろうか？

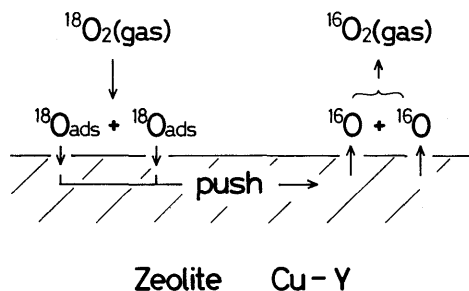
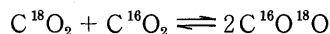


図 1

Fripiatら<sup>2)</sup>は、 $\text{C}^{18}\text{O}_2$ とX-, Y-ゼオライト間の $^{18}\text{O}$ 交換反応を調べた。交換は非常に容易で、格子の一部は $25^\circ\text{C}$ で交換してしまう。これは多分結晶外表面の酸素(シラノール型になっている)に帰せられよう。高温では全格子酸素が交換してしまう。AlリッチのX型の方がY型より交換しやすい。つまりAl-O-Siブリッジの方がSi-O-Siブリッジより切れやすい。

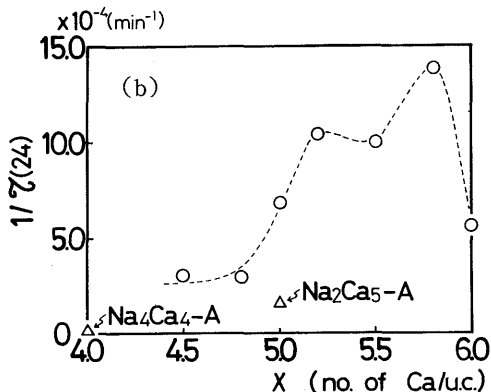
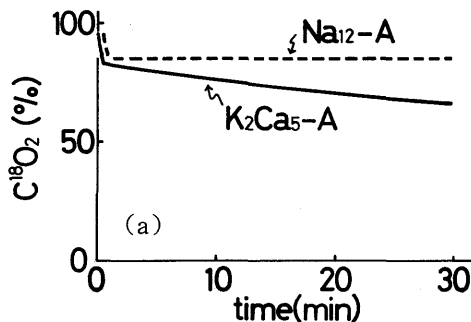
では、Al/Si比が最大許容値1のA型ゼオライトではもっと交換が容易に起こるであろうか？ 否である。我が研究室のデーターを図2に示す<sup>3)</sup>。反応スタート時に瞬間的に交換する部分があるが、これは外表面部に帰せられよう。Na<sub>12</sub>-Aでは、この部分だけであとは反応しない。CO<sub>2</sub>同士間のスクラン

ブル反応



は瞬間的に起こるが、これは上記活性表面部を通じて起こる。 $\text{C}^{18}\text{O}_2$ と $\text{C}^{16}\text{O}$ 間の $^{18}\text{O}$ 交換は起こらないから、CO<sub>2</sub>の解離吸着機構は否定できる。

格子酸素の半分を交換するに要する時間を $\tau$ とし、 $(\text{K}_{12-2x}\text{Ca}_x)\text{-A}$ の $x$ と $\tau$ の関係は図2(b)のようになる。格子の切れ易さが、かくも微妙に変化するのは！ $^{18}\text{O}$ 交換のように最も単純な反応でさえこうだから、実際の合成反応はどうなっているのだろう。解明できるのだろうか。



$(\text{K}_{12-2x}\text{Ca}_x)\text{-A}$  ( $T=350^\circ\text{C}$ ,  $P=135\text{Torr}$ )

図 2



Ballmoosら<sup>4), 5)</sup>は、水とNH<sub>4</sub>-型ZSM-5間の<sup>18</sup>O交換を測った。95°C, 2日間で完全交換する特別活性な格子酸素がある。これは、外表面の酸素と、Alに結合している1個の酸素数に一致する。高温スチームでは、全格子酸素が交換される。水や蒸気存在下ではSi-O-Siブリッジは想像以上に、たやすく切れたり再結合したりする。

ゲルやX線的にアモーフスなシリカの<sup>18</sup>O交換反応性は極めて高い。ZSM-5がこれら不純物を含んでいると、95°Cで上記より遥かに多量の酸素が交換する。従って水との<sup>18</sup>O交換反応は、ZSM-5の鋭敏な純度検定法として有効である。

Raboは第6回IZCのレビューで、次のように大胆な提案をしている。「ゼオライト触媒で時として、窓径より大きい分子種が合成される。これは大きな分子が出入りする時、窓枠のT-O-Tブリッジが容

易に切れたり再結合しているに違いない。」つまり窓枠のT-O-Tブリッジは開閉橋のように動作しているというのである。本当だろうか？

- 1) M. Iwamoto, S. Morita, and S. Kagawa, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, 842.
- 2) C. Gensse, T. F. Anderson, and J. J. Pripiat, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 3562.
- 3) T. Takaishi, A. Endo, 日化年会(1984), 3Q10.
- 4) R. von Ballmoos, *The <sup>18</sup>O Exchange Method in Zeolite Chemistry*, (Otto Salle Verlag u. Verlag Sauerländer) 1981.
- 5) R. von Ballmoos and W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2698.

## 《文献紹介》

### [NH<sub>4</sub>, TPA]-ZSM-5の合成と結晶成長

Synthesis and crystal growth of zeolite [NH<sub>4</sub>, TPA]-ZSM-5.

M. Ghamami and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 155-162 (1983)

アルカリ金属イオンの代わりにアンモニウムイオンを用いて、TPA-ZSM-5ゼオライトの結晶化と結晶成長を調べた。この系ではZSM-5ゼオライトだけが生成し、その核形成と結晶化の活性化エネルギーは、それぞれ9.6, 19.5 kcal/molであった。原料にコロイダルシリカゾルとTPABrを使うと35 μmに達する自形晶が得られたが、微粉末の沈降シリカとTPAOHを使うと微結晶の結晶集合体になった。(上田)

### モレキュラーシーブ合成における有機分子の役割

The role of organic molecules in molecular sieve synthesis.

B. M. Lok, T. R. Cannan and C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282-291 (1983)

ゼオライトおよびその類似化合物の合成において多種類の有機塩基が使われているが、その役割に関して過去15年間の報文を基にレビューした。有機塩基は生成結晶の構造規制に働き、鋳型(template)の役割をする。この鋳型理論によって、同一有機塩

基を添加しても異なる構造のものが多数生成し、異なる有機塩基を添加しても同一構造のものが生成し、あるいは有機塩基の有無にかかわらず同一構造のものが生成する、という問題が解ける。(上田)

### メタノールからの炭化水素合成

“Hydrocarbons from Methanol”

C. D. Chang, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **25**, 1 (1983)

Mobil社で開発されたZSM-5ゼオライトは、メタノールからガソリン留分に富んだ炭化水素を合成する触媒として、大いに注目され、ゼオライトの触媒利用面の研究を大きく刺激した。本総説は、ZSM-5ゼオライトの特性から、ガソリン製造プロセスまでを詳しく記述している。

まず、メタノールが炭化水素へ転化する時の反応熱は、大きな発熱であることが示されている。触媒に関しては、過去の研究例として塩化亜鉛が紹介されている。ZSM-5ゼオライト触媒については、その細孔構造の説明から始まり、反応条件による収率、選択率および生成物分布の変化までが記述されている。他のゼオライト触媒については、ZSM-5より細孔入口径の小さいものおよび大きいものについて、それぞれ生成物分布の特徴が示されている。非ゼオライト触媒の例も紹介されている。速度論では、こ

の反応に特徴的な自己触媒作用が述べられている。炭化水素生成の反応機構については、現在有力と思われるいくつかの説が詳述されている。Mobil MTG法については、固定床および流動床両プロセスのパイロットテストから豊富なデータが示されている。最後に、メタノール合成触媒とZSM-5とを複合した触媒を用いる、合成ガスからの炭化水素合成法について述べられている。以上のように、メタノールからの炭化水素合成法に関するよくまとまった総説といえる。(八嶋)

#### ホスゲンによるゼオライトの脱アルミニウム

##### Dealumination of Zeolites with phosgene

P. Fejes, I. Hannus and I. Kiricsi, *Zeolites*, **4**, 73 (1984)

$\text{COCl}_2$  または  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  を用いた合成モルデナイト、Y および天然モルデナイト、クリノプチロライトの脱アルミニウム(脱Al)を  $350-850^\circ\text{C}$  で行った。赤外、X線回折、 $\text{N}_2$  吸着、元素分析の結果から以下のことが明らかになった。高温ほど脱Alされる。Na型よりH型ゼオライトの方が反応性が高い。YはウルトラステーブルYと異なり、脱Alにより構造が破壊される。天然ゼオライトの場合、脱Alと同時に無定形物質が除去される。(難波)

#### 合成ガス転化用の新しいゼオライト担持金属触媒の評価

Evaluation of some new zeolite-supported metal catalysts for synthesis gas conversion

G. A. Melson, J. E. Crawford, J. W. Crites, J. M. Stencel and V. U. S. Rao, "Intrazeolite Chemistry", ed by G. D. Stucky and F. G. Dwyer, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 397 (1983)

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  と HZSM-5、NaX または H-モルデナイトから調製した触媒を各種分光学的手法で解析したところ、大半の鉄はゼオライト外表面に  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の微粒子(数十Å)として存在することが分った。これらの触媒を用いて合成ガス転化を行うと、生成液状炭化水素の分布はゼオライトの種類に依存する。すなわち、芳香族、オレフィン、パラフィンへの選択性は、それぞれ HZSM-5、H-モルデナイト、NaX の場合に最も高い。選択性とゼオライトの酸性と細孔構造の関連を考察した。(難波)

#### ほうれん草の育成におけるゼオライトの利用

##### Utilization of zeolites in spinach growing

N. Burriesci, S. Valente, R. Ottana, G. Cimino, C. Zippelli, *Zeolites*, **4**, 5 (1984)

種々のゼオライトを土質改良剤として用い、その効果をほうれん草の育成について試験した。発芽率および収獲量をゼオライトを加えない場合と比較した。ゼオライトの添加は発芽率を増加させた。これは、ゼオライトの存在による土中湿度の増大によるものと思われる。一方、収獲量はゼオライトと通常の肥料との混合物を加えた場合に最大となり、ゼオライトだけでは効果がない。ゼオライトは肥料成分の固定化剤として作用しているものと思われる。(小野)

## 《書 評》

Zeolites: Science and Technology (NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences No. 80)

F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues,  
L. D. Rollmann, C. Naccache 編  
Martinus Nijhoff Publishers, オランダ 1984 年

本書は1983年5月ポルトガルで開催された、NATO Advanced Study Institute of Zeolitesでの報告を集めたものである。ゼオライトが工業的に利用されるようになってから約30年が経過し、その応用範囲もますます拡大しつつある。この集会は、このような状況を背景に、ゼオライトの科学と技術の現状を、特に最近の進歩に重点をおいて集大成することを目的としたものである。本書からみれば、この目的は完全に達成されており、27編の優れた総説が集められている。基礎から応用まで、過去から現在(未来)までを見通すのに、まことに格好のもので、ゼオライトの入門書兼専門書といった趣きがある。各総説に引用されている豊富な文献から、必要に応じてさらに詳細な情報を引き出すことも可能である。

本書は4つのPartから成っている。

Part I 歴史、構造および合成

Part II 物理的性質および吸着

Part III 触媒作用

Part IV 工業的利用

Part I Flanigenがゼオライトの商品化以来、25年間の経過について述べている。合成および天然ゼオライトの利用の現状と、それぞれの応用に対してゼオライトに要求される性状が述べられている。ゼオライトの技術開発の発展の要因を分析し、将来の発展方向を予測している。最後に「ゼオライトの未来は明るい」と結んでいる(文献数84)。ゼオライトの構造(Barrer, 文献数52)、結晶学(Kokotailo, 文献数117)、合成(Rollmann, 文献数55)はそれぞれによくまとめられている。また、Roozeboomらは、ラマン分光法を用いた結晶化過程の研究について報告している(文献数38)。

Part II Lechertがゼオライトのキャラクターゼーションへの機器分析の利用についてまとめている(文献数67)。すなわち、電子顕微鏡、X線回折、赤外分光、NMR、熱分析などのゼオライトの構造(表面の問題も含めて)決定への応用と問題点について述べている。最近、NMRの発展にはめざましい

ものがあるが、各種ゼオライトの $^{29}\text{Si}$  NMRによる研究(Gabeliaら, 文献数44)、NMRによるモルデナイトの結晶過程の研究(Bodartら, 文献数26)も報告されている。Barrerは、ゼオライトによる収着現象の諸因子と熱力学的取り扱い(文献数36)および吸着(拡散)の速度論(文献数32)について述べている。

Part III Raboはゼオライトの触媒としての特徴について論じている(文献数49)。ゼオライトの特徴は、1. 形状選択性、2. プロトン酸性、3. イオン形成反応の促進とカルベニウムイオンの安定化、4. 細孔内では分子間反応が分子内反応に比して有利になること、であるとし、それぞれについて例を挙げて解説している。

Barthomeufはゼオライトの酸性発現機構について論じている(文献数121)。酸( $\text{H}^+$ )の性質には、short-rangeの相互作用とlong-rangeの相互作用が共に影響すると指摘している。「形状選択性」(Derouane, 文献数75)、「遷移金属イオンの触媒作用」(Naccacheら, 文献数86)、「二元機能触媒作用」(Guisnetら, 文献数53)についてもまとめられており、それぞれ、触媒作用の背景にある化学を知るための入門的総説として手頃なものである。

Part IV Rodriguesが「触媒反応装置および吸着装置の設計」について解説している(文献数84)。ゼオライト粒子内の物質移動、熱移動、各種モデルにもとづく反応装置内の移動現象の取り扱いについて述べている。deLasaは「接触分解の工学的側面」と題し、接触分解装置の発達史、現状と将来について述べている。接触分解反応の速度論、触媒再生反応の速度論、実装置シミュレーションのためのモデルについても述べている(文献数119)。ZSM-5を用いるメタノールからのガソリン合成法の反応機構(Derouane, 文献数54)および工業のプロセス(Gabelica, 文献数43)についてもまとめられている。RibelioはPt-Hモルデナイトによる $n$ -ヘキサンの異性化について述べている。特に、触媒の調製法(イオン交換条件、担持量、焼成・還元条件)と触媒特性との関係が詳しく述べられており、ゼオライト担持金属触媒調製のための参考資料となろう(文献数63)。このほか、キシレン異性化触媒としてのゼオライト(Guinetら, 文献数26)、イオン交換体としての工業的利用(Sherman, 文献数200)、選択的吸着プロセス、N-SELF(Jacobs, 文献数52)についても解説されている。(東工大工 小野嘉夫)

## 《最近の公開特許から》

58-170544: パラー選択的芳香族変換のための有機リン化合物処理ゼオライト触媒 (モービルオイル コーポレーション)

58-181720: ゼオライト **LZ-132** (ユニオンオイル コーポレーション)

メチルキヌクリジンの存在下で合成される接触分解用高活性触媒で極性物質の吸着分離にも有用。

58-181721: ゼオライト **LZ-133** (ユニオンオイル コーポレーション)

58-203920: **2価銅含有ZSM-5型触媒**を使用するある種の炭化水素の転化 (ユニオンオイル コーポレーション)

58-204818: チタン含有ゼオライト, それらの製造法ならびにそれらの用途 (ヘキスト AG)

チタンのほかにナトリウム, カリウムおよびコリンを含有し, Si, Al, Tiが $(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2): (0.02 \sim 0.30) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比を示すゼオライトTないしはZSM-34 類似構造の新規なゼオライト。

58-204819: 結晶質アルミノケイ酸塩ゼオライト, それらの製造方法ならびにそれらの用途 (ヘキスト AG)

58-208128: ジルコニウムおよび/またはハフニウム含有ゼオライト, それらの製造方法ならびにそれらの用途 (ヘキスト AG)

58-208131: 高シリカ質ゼオライトベータおよびその製法 (モービルオイル コーポレーション)

58-213828: 結晶性アルミノシリケート組成物 (三菱瓦斯化学)

58-223614: 改良されたゼオライト **L** (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)

59-318: 改良ガス分離方法 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

59-331: ヒドラジンを吸着したゼオライトの再生方法 (日立プラント)

59-336: 触媒組成物及びキシレン類の異性化法 (帝人油化)

59-3019: 微細粒子の**A型ゼオライト**の製法 (関東化学)

59-6282: アルコール類を石油製品に変換する方法 (モービルオイル コーポレーション)

59-10344: 強度に脱アルミされたモルデン沸石をベースとする新規触媒 (アンス・ティチュ・フランセ・デュペトロール)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 110$  に脱Alされたモルデナイトと無定形マトリックスからなる酸性担体上に周期律表第VI族および第VII族の金属酸化物を担持して得られるところの水素化脱硫用触媒。

59-13621: ゼオライトの形態を規制した高シリカゼオライト類の製造方法 (モービルオイル コーポレーション)

59-21518: 結晶性シリケートおよびその製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)

メタノール溶媒中にてテトラアルキルアンモニウム塩を用い,



なる組成を有するISI-3型結晶を得る。耐熱性, 耐酸性に優れ, 触媒能, 吸着能が高い。

59-22625: 一酸化炭素ガス又は一酸化炭素及び二酸化炭素ガスの混合物に含まれた窒素ガスを吸着法により除去する方法 (大阪ガス・川崎製鉄)

モルデナイト型ゼオライトを用い,  $1 \text{kg}/\text{cm}^2 \text{G} \sim 60 \text{ torr}$  の間のPSAによって $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ を吸着除去し, 精製窒素を得る。

59-22631: モレキュラーシーブへの吸着及び脱着により $\text{NO}_x$ ガス成分を分離及び再循環する方法 (ケルンフォルシュングスアンラゲ・マーリッヒ GmbH)

H型ラージポートゼオライトを用い, 常温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 間のTSAにより $\text{NO}_x$ 除去を行う。

59-26914: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (旭化成)

ペンタデカフルオロ $n$ -オクタン酸の如き有機フッ素化合物を用い, 水溶液中から, 粒度が均一で高純なZSM-5を得る。触媒のほか芳香族化合物の異性体分離に用いる。

59-26915: 結晶性アルミノシリケートの製法 (旭化成)

59-26916: 均一なゼオライトスラリーの製造法 (旭化成)

59-26917: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (花王石鹼)

結晶合成の組成範囲を,  $1.5 \sim 2.0 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0 \sim 2.5 \text{SiO}_2 \cdot 15 \sim 30 \text{H}_2\text{O}$  とし, イオン交換能が高く, 繊維付着性のない結晶を得る。

59-26918: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (花王石鹼)

分子量 300~10,000 のアクリル酸系オリゴマーを共存させてゲル化し、衣類付着性を抑制するとともにヒドロキシソーダライト含有量を低減した。

59-26919: 結晶性アルミノ珪酸塩の製造方法 (花王石鹼)

59-26920: 改良されたゼオライトの製造方法ならびに得られたゼオライト及びその使用方法 (ICI)

59-26921: 第四アンモニウムイオン及びアミンの混合物を使用する ZSM-5 及び ZSM-11 の合成 (モービルオイル コーポレーション)

第 4 級アンモニウム化合物/シリカ=0.001~0.04

アミン/シリカ=0.02~0.18

(第 4 級アンモニウム化合物+アミン)/シリカ

=0.02~0.22

なる組成範囲を規定し、従来より経済的に ZSM

-5, ZSM-11 を合成する。

59-26922: ゼオライトの製造方法 (関東化学・萩原善次)

アルギン酸ナトリウムの添加により高性能成型体を得る。

59-26923: ゼオライト成型体の製造方法 (関東化学・萩原善次)

セルロース化合物を添加し、ゼオライト成型体を得る。

59-26924: 結晶性シリケート及びその製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)

エチレングリコール, MEA 過剰で ISI-4 なる新規構造を有する結晶を合成する。

59-26925: 改質ゼオライト (触媒化成)

### ~~~~~ 「第 7 回国際ゼオライト会議」準備状況 ~~~~~

昨年 4 月以来、官学界および産業界の支援を得ながら、小泉光恵会長を中心に、富永博夫、飯島 東両副会長、足立和夫、小野嘉夫、高石哲男、鳥居一雄、中沢忠久 (今井俊徳)、西村陽一、原 陽一郎 (漆崎秀男)、古田文夫、八嶋建明各理事により準備が進められている。昭和 58 年 7 月の第 6 回会議 (Reno 市) で日本開催が決定されて以来、数回の準備委員会が開催されており、組織委員および運営委員の依頼が進められている。第 1 回組織委員会は 4 月 17 日に開催の予定である。準備の進行状況は逐次本欄で報告致しますので、御支援をお願いします。



## 《お知らせ》

## 第6回 触媒研究懇談会

— 水熱合成の化学とその触媒調製への応用 —

主 催 触媒学会・ゼオライト研究会

ほかに研究発表4件程度

日 時 6月22日(金) 午後

連絡先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

場 所 東京工業大学

東京工業大学工学部化学工学科 新山浩雄

講 演

(電話 03-726-1111, 内線 2121)

1. 水熱合成の化学 (阪大産研) 小泉光恵氏
2. ゼオライト探し (宇部興産) 神徳泰彦氏
3. 水熱合成のイロハ (東工大工) 後藤誠史氏

## 「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)	歌 田 実 (東大理)
竹 村 忠 夫 (東洋曹達)	鳥 居 一 雄 (東北工試)
吉 田 新 一 (触媒化成)	八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol.1 No.1 昭和59年4月3日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1  
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内  
(電話 03)726-1111 内線 2123)

印 刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内  
(電話 03)918-7348)