

ゼオライト

Vol. 7 No. 3
1990

目 次

- 解説 天然ゼオライトの高機能化—ポリマー
との複合化による新材料開発—
.....板橋 修・後藤富雄... 1
- 解説 天然ゼオライトの農業利用—ゼオライ
トの土壤改良効果—.....後藤逸男... 8
- 解説 洗剤ビルダー用ゼオライトの新しい
研究動向.....鶴田康生・米山雄二... 16

文献紹介(22, 25) 最近の特許から(27)
お知らせ(34)

ゼオライト研究会



500 μm

Herschelite
新潟県間瀬海岸産

(提供：東京大学理学部 荻原成騎・飯島 東)

《解 説》

天然ゼオライトの高機能化
——ポリマーとの複合化による新材料開発——

東北工業技術試験所 板橋 修, 後藤 富雄

1. はじめに

シリカゲル, アルミナ, ゼオライトなどの各種多孔性無機粉体は, 表面積が大きく水となじみやすく, しかも rigid で膨脹せず, 物質移動が樹脂とくらべて容易であるため, 吸着剤用担体として広く用いられている。一般に, これら粉体表面を化学修飾して種々の機能性を賦与させるためには, シリル化剤が用いられている。しかし, シリル化剤と粉体表面との間の Si-O 結合は加水分解を受けやすく, 高価であるなどの欠点を有している。

一方, 樹脂は化学修飾が容易で容量も大きく安価であるが, 溶媒によって膨脹し, 物質移動性が悪く, 機械的強度が弱いなどの欠点をもっている¹⁾。

これらの欠点をおたがいに補い合うため, 多孔性無機粉体に樹脂を担持させることが考えられる。事実, Royer らは酵素を固定化させるため, 多孔性シリカビーズにポリエチレンイミンを吸着後, グルタルアルデヒドで橋かけした担持容量の大きい担体を合成している²⁾。また, 木田らはポリエチレンイミンを粉末シリカゲルと混ぜて 1, 2-ジブロモエタンで橋かけしたのち, 二硫化炭素と水酸化ナトリウムを反応させて重金属捕集用のポリジチオカルバメート樹脂を得ている³⁾。しかし, その他の例はきわめて少ない。

著者らは, シリカゲルに対して化学修飾が容易な橋かけポリ[(クロロメチル) スチレン]を被覆させて新規な複合体を合成し, これに各種有機試薬を高分子反応させることによって良好な性能を有する吸着剤が得られることを見いだした^{4~7)}。

また, ビニルモノマーとして, 配位性原子を有する 4-ビニルピリジン, メタクリル酸 2-ジメチルアミノエチル, メタクリル酸 (以下, それぞれ 4VP, DM, MA と略す) を用いて, 多孔性無機粉体をポリマー被覆することにより, 容易に機能性の高い吸着剤が得られることを見いだした⁸⁾。

これらの吸着剤は, いずれも吸着性能を有するポ

リマーが無機粉体の細孔内部に担持されているため, 水中での膨潤が少なく機械的強度が大きい。したがって, ポリマーの橋かけ度を低くすることができ, 金属イオンとの錯体形成, あるいは他の物質の吸着が容易に行われる。

本稿では, これらの結果を踏まえ, 得られた技術を日本, 特に東北地方に豊富に賦存する天然ゼオライトに応用して, これをポリマー被覆して新規な吸着剤を製造し, その性質および工場排水の高度処理剤, 微生物捕捉剤としての利用について検討した結果について紹介する。

2. 複合吸着剤の製造

多孔性無機粉体として, 宮城県白沢産, 秋田県二ツ井産, 山形県板谷産の天然ゼオライト (以下夫々 ZS, ZF, ZI と略す) および比較として青森県尻屋産の天然クリストバライト (以下 CS と略す) をとりあげ, これにポリマー被覆処理を行った。

図 1 に, 1N 塩酸処理および 1N 水酸化ナトリウム処理および未処理のゼオライト, クリストバライトの陽イオン交換容量と比表面積の関係を示す。酸あるいはアルカリ処理により比表面積は増加しているが, 陽イオン交換容量は逆に減少している。クリストバライトはゼオライトと比べ, 両方とも小さい値を示している。以上のことから, 酸, アルカリ処理は, 効果, コスト等の点で, 得策とは言えない。そこで, ポリマー被覆には, 天然ゼオライトを粉砕, 整粒 (60-100 メッシュ) 後, 処理せずそのまま使用した。本稿では, 比表面積, 陽イオン交換容量がともに大きい ZS を用いてポリマー被覆した結果を紹介する。

図 2 に [(クロロメチル) スチレン] (以下 CMS と略す) を用いたポリマー被覆による CMS 系複合吸着剤の合成スキームを示す。以下, ポリマー被覆法で製造される吸着剤は樹脂と各種粉体とが複合化した新規な吸着剤であることから, これを複合吸着剤

と呼ぶ。各種複合吸着剤は、粉体表面に吸着させたCMS, ジビニルベンゼンを共重合させて低橋かけ度ポリ[(クロロメチル) スチレン]との複合体を合成し、次に、この複合体にトリエチレンテトラミン(以下TTAと略す)^{4,6)}, イミノ二酢酸^{5,7)}, 1,3-ジ

アミノ-2-プロパノール等を反応させることによって陰イオンあるいは金属陽イオン吸着基を導入して製造した。

図3にZSおよび橋かけ度1%ポリ[(クロロメチル) スチレン]で被覆後TTAを反応させて製造した

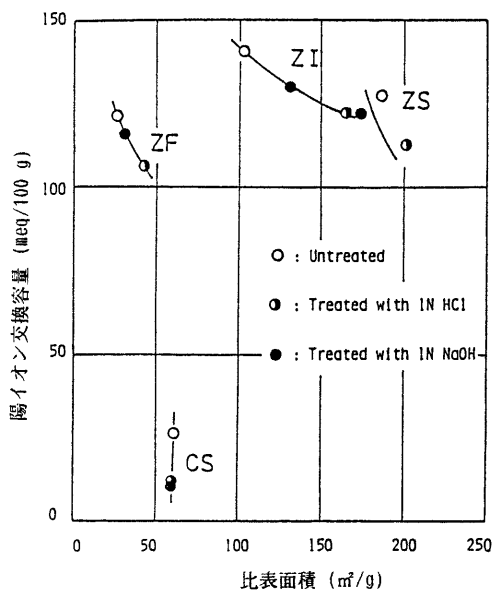


図1 未利用鉱物の陽イオン交換容量と比表面積の関係

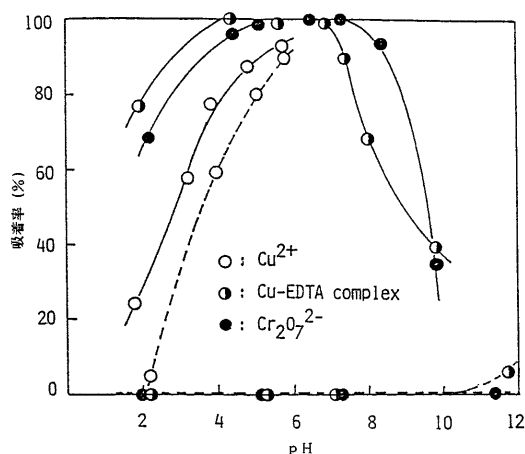


図3 天然ゼオライトを母体としたCMS系複合吸着剤による吸着

吸着剤: ---; ZS, —; ZS-CMS・TTA
100mg/50cm³
金属濃度: 10mg・dm⁻³

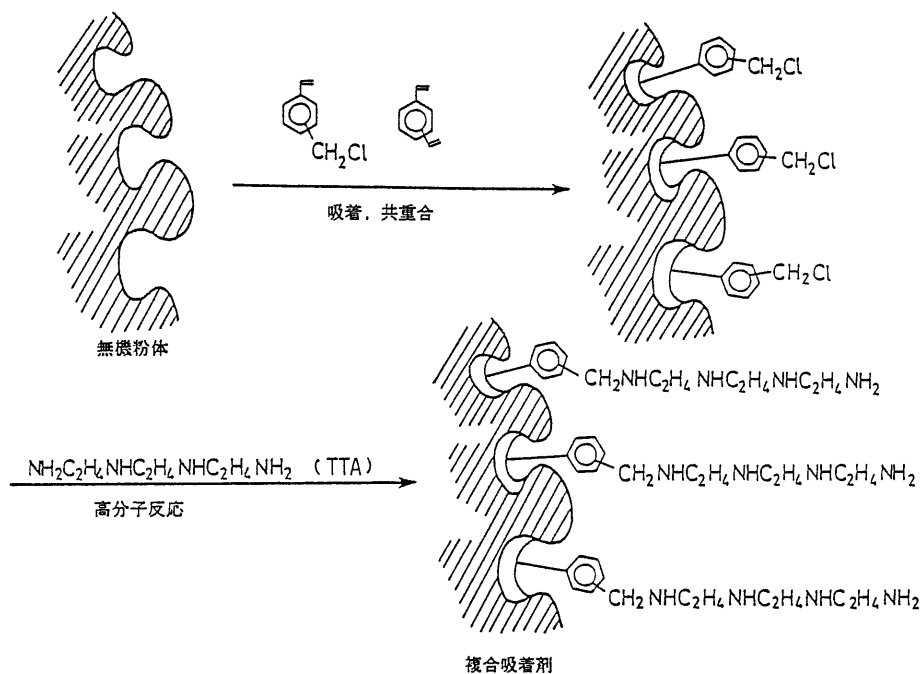


図2 CMS系複合吸着剤の合成スキーム(TTAを用いる高分子反応の例)

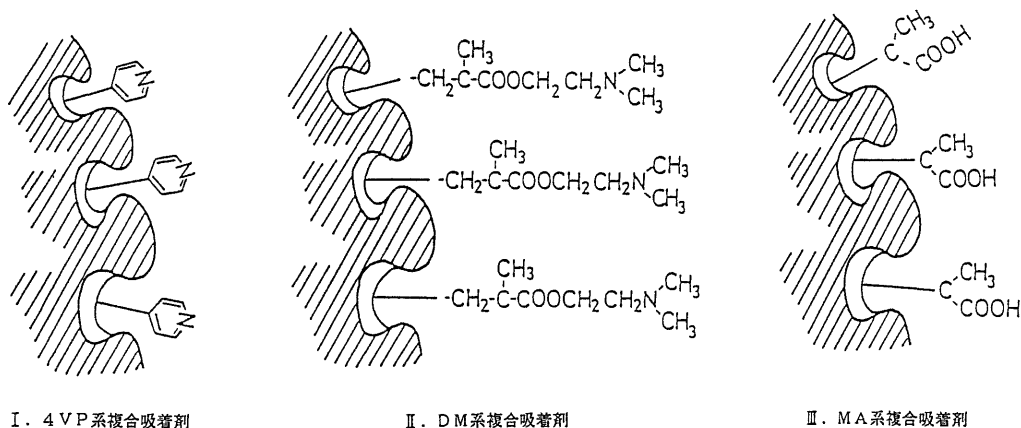


図4 複合吸着剤の構造

複合吸着剤(以下ZS-CMS・TTAと略す)の各種金属イオン種に対する吸着結果を示す。ポリマー被覆により Cu^{2+} イオンの吸着率はpH 2～6に於いて増加し、またZSが全く吸着しないCu-EDTA錯体あるいは $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンを広いpH領域においてほぼ完全に吸着した。したがってこれを用いれば、例えば、プリント基板工場においてその処理に苦慮している排水中のCu-EDTA錯体を Cu^{2+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等のイオン種と共に同時に処理することが可能であると考えられる⁹⁾。

以上、天然ゼオライトをポリマー被覆することにより、それが本来有している金属イオン(カチオン)の吸着能を高め、新たにノニオンおよびアニオンに対する吸着能を賦与させることが可能であることを示した。

しかし、この方法はポリマー被覆後、有機試薬による高分子反応の工程が必要で、夫々の工程における反応後の処理が煩雑なためコストが高くなるという欠点を有している。

そこで、配位原子を持つビニルモノマーを使用して、天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤の合成について次に検討を行った。その結果、4-ビニルピリジン、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート(以下夫々4VP、MA、DMと略す)を用いれば、ポリマー被覆処理後の高分子反応の工程が必要なく、容易に目的とする複合吸着剤が得られることがわかった。

図4に4VP系複合吸着剤(I)、DM系複合吸着剤(II)、MA系複合吸着剤(III)の構造概念を示す。斜線部は天然ゼオライトである。IとIIは陰イオン交換樹脂、IIIは陽イオン交換樹脂を天然ゼオライトに

表1 天然ゼオライトを母体とした4VP系複合吸着剤のキャラクタリゼーション

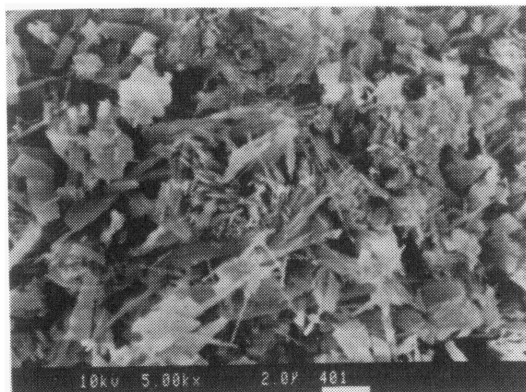
試料名	ポリマー含有率 (wt.%)	C (%)	N (%)	比表面積 (m^2/g)
ZS	0	0	0	188
ZS-P4VP	12.0	9.81	1.59	14
ZS-QP4VP	18.7	12.79	1.34	8

被覆させたもので、粉体表面上のイオン交換樹脂は、橋かけ度を低くしているため金属イオンと錯体を形成し易い。

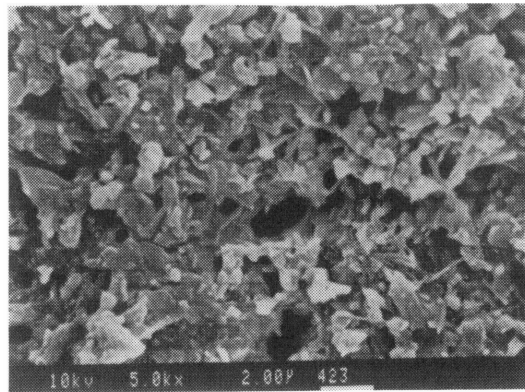
表1にIの構造を有する橋かけ度1%ポリ(4-ビニルピリジン)－天然ゼオライト複合吸着剤(以下ZS-P4VPと略す)およびこれを四級化したもの(以下ZS-QP4VPと略す)のキャラクタリゼーションを示す。これらの複合吸着剤は陽イオン交換能を有するZSに陰イオンを吸着するポリマーで被覆複合化させたもので、市販吸着剤にはない新しい性能を有する。また、天然ゼオライトを母材とするため安価に製造される等の特長を有している。

図5に走査電顕写真を示す。ZS(a)では、針状あるいは棒状の結晶等が重なり合って空げき(マクロポア)を形成している様子が観察される。一方、複合吸着剤ZS-P4VP(b)では、ポリマーがこれらZSのマクロポア内を均一に被覆し、担持されており、その表面に局部的に偏在している様子はまったく認められなかった。また、ポリマー被覆による粒子の付着・凝集もほとんど観察されなかった。

図6に $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンの吸着に及ぼすpHの影響を示す。ZSは、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンを吸着しない。一方、ZS-P4VPは、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンを速やかに吸



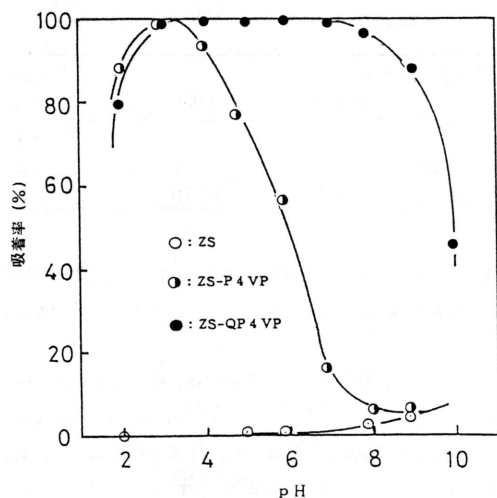
(a)



(b)

図5 走査電顕写真

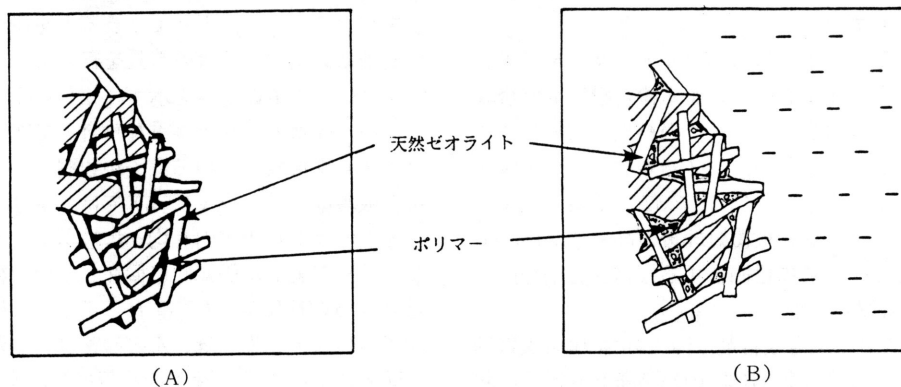
(a) ZS, (b) ZS-P4VP

図6 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンの吸着に及ぼす pH の影響

吸着剤: $100\text{mg}/50\text{cm}^3$
 Cr 濃度: $10\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

着し、pH 3 付近で吸着率は極大値を示した。また、ZS-QP4VP は、四級化により強塩基性陰イオン交換体となり、広い pH 領域において $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンを良く吸着することがわかる。これらの複合吸着剤の乾燥体積及び膨潤体積は母体の ZS の体積と大差なく、ポリマー膨潤による影響は殆ど認められなかった。また、ZS に担持されているポリマーは、塩酸及び水の繰返し洗浄によって剥離しなかった。

上記の事実から、天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤は、図 7 (A) に示す様に、ポリマーがマクロポア内に被覆担持された構造をとっていると思われる。一方、水中では、担持されたポリマーが低い橋かけ度のため、(B) の様に水分を吸収して大きく膨潤すると考えられる。しかし、膨潤はマクロポア内で起こるため、見掛け上体積変化を殆ど示さない。また、水中におけるポリマーの膨潤はマクロポア内



(A)

(B)

図7 天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤の構造

(A) 乾燥状態, (B) 湿潤状態

の投錨効果¹⁰⁾を一層強め、ポリマーが天然ゼオライトから剥離しない要因となっていると推定される。

3. 工場排水の高度処理

近年、東北地方においては電気、機械、エレクトロニクス関係の下請工場が漸増し、これらの工場から出される排水は COD 負荷物質、窒素、リン、重金属イオン等により年々複雑化してきており、今後いっそう厳しくなると考えられる水質規制に対応すべく適切な排水処理技術の開発が早急に望まれている^{11~14)}。

本研究において開発した各種複合吸着剤は、水中での膨潤が少なく、機械的強度が大きく、優れた吸着性能を有し、安価であるなどの特徴を持つことから、これらの工場排水の高度処理用吸着剤として好適であると考えられる。

表 2 に ZS-P4VP を用いて混合金属イオン水溶液の吸着処理を行った結果を示す。ZS-P4VP は Cu-EDTA 錯体、 Ni^{2+} 及び $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンをすみやかに吸着し、残留 Cu, Cr, Ni 濃度を排出基準値以下にした。即ち、このような複合吸着剤を用いて排水を高度処理すれば、一度の処理で、同時に多くの有害物質を吸着除去することが可能であると思われる。

図 8 にこれらの複合吸着剤を用いる排水処理シ

表 2 複合吸着剤による混合金属イオン水溶液の吸着処理

金属イオン種	初濃度 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	残留濃度 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	吸着率 %
Cu-EDTA	22.4 (Cu) 76.4 (COD)	0.6 (Cu) 11.5 (COD)	97 64
Ni^{2+}	5.2	0.4	80
Zn^{2+}	5.0	4.2	13
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	5.2 (Cr)	0.3 (Cr)	96

吸着条件：水溶液；pH 4, 100 cm^3
吸着剤：ZS-P4VP, 2.0 g

テムのフローシートを示す。工場から排出される水の処理を想定して、モデル排水を調整しこれを原水槽に入れて凝集沈澱処理した後、未利用鉱物あるいは複合吸着剤を充填した吸着塔 I, II, III を通し、pH 調整して放流する。

図 9 にモデル排水(原水)の高度処理結果を示す。実験は、排水処理システムによって原水を凝集沈澱した後、ZS-P4VP を用いて吸着処理した。除去率は最終処理水の濃度と原水の初濃度の差から求めた。酸性領域に於いて高い除去率を示し、pH 4 で Cu, Cr 濃度を 1.00, 0.05 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで低下させ、COD 負荷物質および全リンを除去することができた。ZS-QP4VP は、これと比べ酸性領域の除去率は低いが、中性領域において優れた吸着性能を示

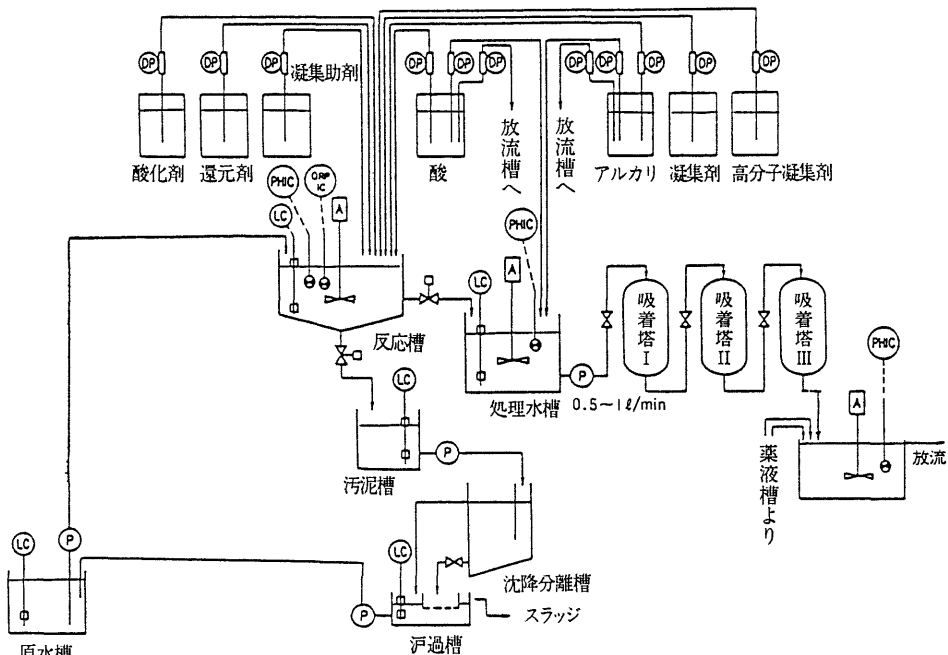


図 8 排水処理システム(フローシート)

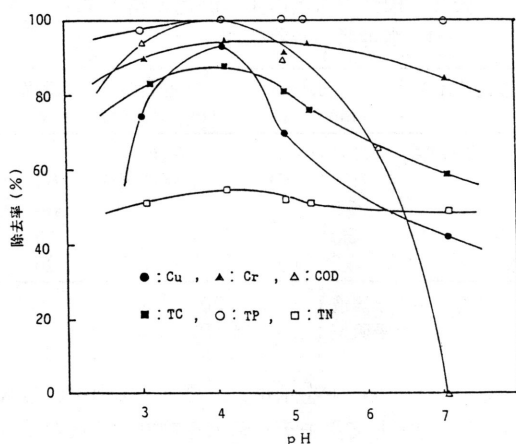


図9 排水処理システムによる高度処理

初濃度(原水): Cu; $31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cr; $1.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
 COD; $53 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, TC; $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
 TP; $19 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, TN; $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
 吸着剤: ZS-P4VP

した。

複合吸着剤に吸着された金属イオン種は塩酸、食塩水等によって、溶離することができる。但し、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンに関しては溶離率が低く、今後の検討が必要である。

4. 微生物の捕捉

近年、新しい微生物捕捉剤としてピリジニウム基を有するポリマーが有効であることが報告されている¹⁵⁾。この種のポリマーを用いて水中の微生物を捕捉するには、水中に分散するか、または、カラムに

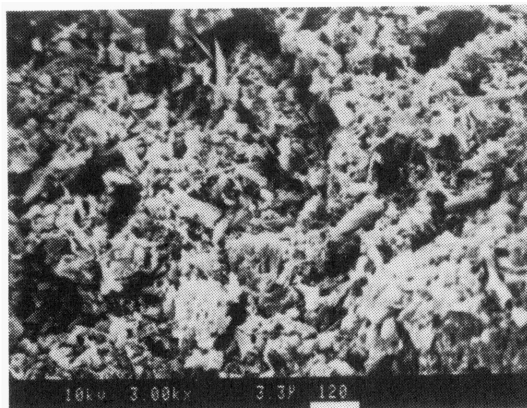
充填して溶液を送り、微生物をこれに接触させるなどの方法により行われる。

しかし、これらのポリマーは機械的強度、耐膨脹収縮性、吸着性能、価格などの点からそのまま微生物捕捉剤として工業的に利用しにくい。

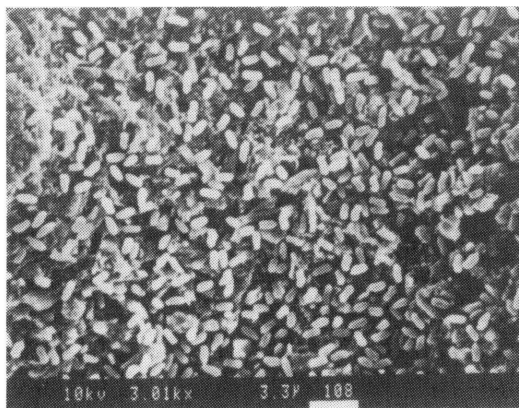
そこで、ピリジニウム型複合吸着剤 ZS-QP4VP の微生物捕捉剤としての性能について検討した。図 10 に走査電顕写真を示す。(a) は ZS, (b) は ZS-QP4VP を枯草菌の一種バチルスズブチルスの懸濁液に入れて振とう後、濾過、乾燥したものである。ZS は菌を殆ど吸着しない。一方、ZS-QP4VP は粒子表面にすきまなく米粒状の菌を吸着している状態が観察される。本吸着剤は溶液中でのゲル化膨潤による体積変化が少なく、機械的強度が大きいいため、水中での攪拌や振とうなどの操作により殆ど破壊せず、水中に分散させて微生物を効率よく吸着することができる。また、粒度の調節が容易で堅固であることからカラム処理にも適している。以上の点から新規微生物吸着剤として有望であると考えられる。

5. おわりに

以上、著者らが開発した天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤の製造とその性質、およびこれを用いた工場排水の高度処理、微生物捕捉性能について紹介した。本方法により製造される複合吸着剤はこのほかバイオリクター用担体、有機合成用触媒担体、アフィニティークロマトグラフィー担体などの分野での利用も期待される。ここでは天然ゼオライトを母材とした例を中心に紹介したが、このほか多



(a)



(b)

図 10 走査電顕写真

(a) ZS および (b) ZS-QP4VP への枯草菌 (バチルスズブチルス) の吸着

くの無機粉体と有機ポリマーとの組合せが考えられる。実用化のためには、目的に応じた粉体を選定することが今後とも重要な課題であると思われる。

参考文献

- 1) 玉垣誠三, 化学, **36**, 439 (1981)
- 2) G. P. Rover, G. M. Green, B. K. Sinna, *J. Macromol. Sci.*, **A10**, 289 (1976)
- 3) 木田茂夫, 平野俊二, 安藤房子, 野中晴臣, 日化, **1977**, 915
- 4) O. Itabashi, T. Goto, *Chem. Ind. (London)*, **1986**, 287
- 5) 板橋 修, 後藤富雄, 森谷博繁, 日化, **1987**, 1600
- 6) T. M. Suzuki, O. Itabashi, T. Goto, T. Yokoyama, T. Kimura, *Anal. Sci.*, **2**, 391 (1986)
- 7) T. M. Suzuki, O. Itabashi, T. Yokoyama, T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2839 (1987)
- 8) O. Itabashi, T. Goto, *Chem. Ind. (London)*, **1988**, 162
- 9) O. Itabashi, T. Goto, "The 7TH International Zeolite Conference, Tokyo 1986", Preprints of poster papers (1986), p. 79
- 10) 日本化学会編, "化学総説No. 44, 表面の改質" 学会出版センター (1984) p. 104
- 11) 板橋 修, 佐藤 誠, 後藤富雄, 工業用水, No.310, 46 (1984)
- 12) 板橋 修, 後藤富雄, 生島 豊, 工業用水, No.325, 20 (1985)
- 13) 板橋 修, 後藤富雄, 生島 豊, 工業用水, No.327, 23 (1985)
- 14) 板橋 修, 安延一喜, 坂本 勉, 谷本道夫, 内田駿一郎, 造水技術, **12**, 1 (1986)
- 15) 川端成彬, 高分子加工, **34**, 583 (1985)

《解 説》

天然ゼオライトの農業利用
——ゼオライトの土壤改良効果——

東京農業大学土壌学研究室 後 藤 逸 男

1. 天然ゼオライトの土壤改良資材としての歴史

クリノプチロライトあるいはモルデナイトを主成分とする天然ゼオライトが産業資源として開発されはじめたのは1950年ごろである。それと時期を同じくして、わが国で最初の天然ゼオライトの農業利用に関する研究が栃木県農業試験場の坪田ら^{1,2)}により開始された。同氏らは10アール当たり約10トンの大谷石石粉を水田に施用して、水稻の栽培試験を行なった結果、標準区に比べて穂重、玄米重が25%増加し、その効果はベントナイトや三紀頁岩風化土客入区より顕著であった。また、畑に大谷石石粉を10アール当たり0.75, 1.88, 3.75トン施用し、麦を栽培した。その結果、石粉施用区の収量は全て標準区より2~8%高かった。ただし、1.88トン区の収量がもっとも高く、3.75トン区では0.75トン区と同程度であった。

さらに、同氏らは大谷石石粉を肥料の補助材として利用する試験を行ない、石粉と肥料を混ぜた粒状肥料(団子肥料)や石粉を条施することによって肥料の利用率が向上することを明らかにしている。

以上のように坪田らは天然ゼオライトの農業利用に関する先駆的役割を果たしたが、同氏らの研究報告中に「ゼオライト」の名称は無い。

土壌・肥料学分野の研究報告で最初に「ゼオライト」を用いたのは宮城県農業試験場の沼倉ら(1961)³⁾と思われる。同氏らは宮城県内の火山性漏水田へのゼオライトの施用効果をベントナイトと比較し、その有効性を明らかにした。

上記栃木、宮城両県の試験結果を踏まえ、農林省⁴⁾は低位生産地特殊調査の一環として、1960年から4年間ゼオライトの耕土培養対策資材としての適性判定試験を全国約30ヶ所で実施した。耕土培養対策資材とは水田等低位生産性農地の改良を目的とする「耕土培養法」で指定された土壤改良資材である。本法は第二次大戦後の食料難を克服するため昭和27年に制定され、昭和59年には廃止されている。

その試験結果によれば、乾田や漏水田では10アール当たり約2トンの施用で10%程度増収し、その効果は3,4年目まで持続した。しかし、湿田ではゼオライトの施用効果が無く、効果に不偏性が認められなかったため、耕土培養対策資材として指定されるには至らなかった。

その後、川口⁵⁾は静岡県海岸砂丘地で野菜の栽培試験を行ない、ゼオライトの施用による増収、土壌の陽イオン交換容量(以後CEC)の増大、窒素の流出防止など天然ゼオライトの明瞭な土壤改良効果を示し、ゼオライトの有効な農業利用の方向性を提示した。

一方、天然ゼオライトメーカーは各鉱山で採掘が始まって以来、その大きなCECに着目して、農業分野への市場開発を積極的に推進してきた。しかし、売り上げはメーカーの思惑どおり伸びず、苦慮していた矢先の昭和59年9月、「地力増進法」の制定に伴いゼオライトが保肥力改善のための土壤改良資材として指定を受けた。これを契機として各メーカーの市場拡大機運が再び高まると共に、農業雑誌などの影響もあり農家間で各種の粘土資材が注目されるようになった。

今日、ゼオライトは農家間でどのような評価を受けているのだろうか。一部の地域ではゼオライトを上手に使いこなし、それなりの収益を上げている。しかし、ゼオライトの名を知る農家の評判は概して悪い。特に、北海道内では極めて悪い。そのような農家の間でゼオライトは「高い」「効かない」土壤改良資材の代名詞とさえなっているのである。

その原因の多くはメーカーに、一部は科学的根拠に乏しい記事を何の拘わりもなく掲載する農業雑誌にある。しかし、責任の一部はそれらを見抜けない農家自身、さらにこれまで正しい情報を農家に充分提供できなかった農業研究・普及者にもある。

筆者らは地力増進法が制定される5年前の1979年より天然ゼオライトの畑土壤改良効果に関する研

究^{6~10)}を手掛け、現在ではこれを正しく農家に普及させるための研究と活動を行なっている。

本稿では筆者らの研究内容の概要を紹介すると共に、天然ゼオライトのユーザーである農家の立場からメーカーへの要望についても述べてみたい。

2. わが国の耕地土壌の特性と実態

わが国には約500万ヘクタールの耕地が存在する。ここにゼオライトを10アール当たり1トンをいれろと仮定すれば5000万トンの天然ゼオライトが必要となる。現在の年間生産量であれば何と500年間分の量に相当する。これほど大きな天然ゼオライトの市場は他に類を見ない。各メーカーが目指すのも当然であろう。しかし、全ての耕地にゼオライトがいられる訳ではない。前記の試験例からも分かるようにゼオライトの施用効果は土壌の種類と施用法、さらには農家の営農形態により著しく相違する。

ゼオライトを使うには、先ずわが国の土壌の特性について良く理解しておくことが必要である。

日本に分布する土壌の特性は酸性を呈すること、腐植(有機物)に乏しいこと、火山噴出物(火山灰)を母材とする土壌が多いことである。これらはいずれも作物の生育には不都合で、一言で言えばわが国の土壌は痩せている。

逆に、世界で最も肥えた土壌はソビエトのウクライナ地方に分布するチェルノーゼムと呼ばれる黒い土で、その特徴はモンモリロナイトを主要な粘土鉱物とすることである。

わが国の北海道、東北、関東、山陰、九州にも一見チェルノーゼムを思わせるような黒い土が広く分布しているが、肥沃度は天と地ほど相違する。これが黒ボク土と呼ばれ、火山噴出物(火山灰)を母材とする土壌である。アロフェンを主要粘土鉱物とし、土壌中には多量の水酸化アルミニウムゲルを含有する。そのため、肥料として施用されたリン酸イオンはアルミニウムに吸収され(リン酸の固定)、作物には利用されにくくなる。また、本土壌は特異的に多量の腐植を含み黒色を呈するが、その大部分がアルミニウムと強く結合しているため、作物には有効でない。耕地面積500万ヘクタール中に畑地が約180万ヘクタール存在するが、その約50%がこの黒ボク土で占められている。

黒ボク土以外(非火山灰土壌)は沖積・洪積堆積物、三紀・古生層などを母材とする土壌で、メタハロイサイトを主要粘土鉱物とし、一般に酸性を呈する。

これらの土壌のCECは15~20 meq/100 gで、チェルノーゼムの半分程度に過ぎない。しかも陰荷電は大部分がpHにより変化するpH依存性荷電である。土壌学ではモンモリロナイトを優良粘土と呼ぶが、その理由は単にCECが大きいからだけではない。その陰荷電特性が永久荷電であり、さらにアンモニウムイオン、カリウムイオンに対する特異的吸着性を有しているからである。この両イオンに対する特異性が肥料の利用率(肥効率)と密接に関連する。

黒ボク土のCECはチェルノーゼムに匹敵するほど大きい。腐植に起因する陰荷電がpH依存性であり、アンモニウム・カリウムイオンよりアルミニウムやカルシウム、マグネシウムのような多価カチオンが吸着されやすい。

このように土壌の保肥力を高め、さらにアンモニウムイオン、カリウムイオンを特異的に吸着して肥効率を高める役割を果たす土壌改良資材が天然ゼオライトである。

土壌のCECが小さくて、肥料の肥効率が低くても肥料を多く施用すれば作物の生育、収量にはそれほど支障はない。特に、戦後の食料増産期から高度経済成長期に掛けてわが国の耕地とりわけ畑地には多量の化学肥料が投入された。僅かな量のゼオライトを施用しても効かないのは当然であろう。これまで天然ゼオライトが売れなかったもう一つの理由である。

しかし、最近では情勢が変化しつつある。その変化とは、先ず食料輸入問題に係わる農産物の生産経費削減対策としての肥料代の見直しと、化学肥料の多量施用に伴って、土壌中の肥料成分バランスが崩れ、生産物の品質低下や病虫害の多発が頻発しはじめてのことである。また、最近の有機栽培ブームにもあおられて、できる限り化学肥料を減らして高収量・高品質の農産物を生産しようとする機運が高まっている。まさに天然ゼオライトの出番が到来したと言えよう。

3. 天然ゼオライトの土壌改良効果

(1) 陽イオン交換容量の増大

地力増進法では指定された土壌改良資材の販売に際し表1のような表示を義務付けている。

最近、筆者らは市販されている天然ゼオライトのCECを測定し、表示中の値と比較してみた。その結果、表2のように実測値は概して表示値より低く、表示値に対して実測値が1/2程度の粗悪品も認めら

表1 地力増進法に基づくゼオライトの表示法

地力増進法に基づく表示	
土壤改良資材の名称	〇〇ライト
土壤改良資材の種類	ゼオライト
表示者の氏名又は名称及び住所	〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇
製造事業所の名称及び所在地	〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇
正 味 重 量	20 kg
原 料	クリノプチロライトを主とする天然ゼオライト
陽イオン交換容量	150 meq/100 g
用途 (主たる効果)	土壤の保肥力の改善
施 用 方 法	下記の通り, 別に表示

表2 市販天然ゼオライトの陽イオン交換容量の表示値と実測値の相違

(meq/100 g)			
製品	表示値 (A)	実測値 (B)	B/A
A	150	92	0.61
B	150	147	0.98
C	150	164	1.09
D	113~149	103	0.79
E	150	172	1.15
F	160	182	1.14
G	151	134	0.89
H	138	85	0.62
I	161	127	0.79
J	120~150	115	0.85
K	150	150	1.00
L	150	98	0.65

れた。

地力増進法では CEC の基準値を 50 meq / 100 g と定めているが, わが国の天然ゼオライトの質と埋蔵量を考慮すれば余りにも低すぎる。筆者は少なくとも 100 meq / 100 g 以上であることが望ましいと考えている。

ゼオライトが土壤の保肥力を改善する資材として優れている理由は CEC がただ大きいからだけではない。ゼオライトの陰荷電の大部分が pH に影響されない永久荷電であること, ゼオライトが土壤中で非常に安定で, CEC が経時的に低下しないことが重要である。

モンモリロナイトも CEC が大きく, かつ永久陰荷電からなる点はゼオライトと同様であるが, 土壤

表3 天然ゼオライトあるいはベントナイトを混和した火山灰土壤粘土の陽イオン交換容量の経時変化

資 材	熟 成 期 間		
	0 日	1 週間	1 箇月
ゼオライト	68.3 (100)	69.7 (102)	69.3 (101)
ベントナイト	56.3 (100)	48.2 (86)	47.0 (84)

() : 0 日を 100 とする指数

中での安定性には著しい相違が認められる。筆者らの実験を紹介しよう。

栃木県鹿沼市で採取した多腐植質黒ボク土から脱腐植処理後, 分離した粒径 2μ 以下の粘土画分に同重量の天然ゼオライトあるいはベントナイトを混合してペースト状態とし, 30°C で保温静置した。1 週間後, 1 ヶ月後にその一部を採取して CEC を測定した。その結果, 表 3 のようにベントナイト区の CEC が経時的に低下したのに対して, 天然ゼオライト区では全く変化しなかった。

この原因はすでに沼尾¹¹⁾が明らかにしている。すなわち, モンモリロナイトの層間中に土壤中のアルミニウムが侵入することによるモンモリロナイトの変質である。三次元網目状構造を有するゼオライトはアルミニウムに富む酸性土壤や黒ボク土中であっても何ら変化しない。

(2) 窒素とカリウムの肥効率の向上

ゼオライト構造中の細孔の大きさがアンモニウムイオンおよびカリウムイオンとはほぼ一致する。したがって, 土壤に施用された両イオンがゼオライトに吸着され, 細孔内にはまり込むと放出されにくくなるため雨水による流亡が抑制される。その結果, 窒素とカリウムの肥効率が向上する。

(3) リン酸の肥効率の向上

ゼオライト自体には陰イオンであるリン酸イオンや硝酸イオンを吸着する能力すなわち陰イオン交換容量は全くない。ただし, 天然ゼオライト中には多量の交換性カルシウムが存在するので, 肥料として施用されたリン酸イオンはそれと反応して難溶性のリン酸カルシウムを形成する。その結果, リン酸の肥効率が向上する。

4. 天然ゼオライトの利用法

(1) 天然ゼオライトの単独利用

天然ゼオライトを土壤改良資材として活用するのはそれほど容易ではない。肥料のように入れれば効くものではなく、施用する土壤の種類、施用方法、施用量などを充分考慮しなければ全く効果の出ない資材である。

CECが150 meq/100 gのゼオライトを10アール当たり1トン、表層15 cmに施用する毎に土壤のCECは約1 meq/100 g ずつ大きくなる。例えば、このゼオライト5トンをCEC 5 meq/100 gの土壤に施用すればCECは一挙に倍増する。しかし、同じ5トンでもCEC 30 meq/100 gの土壤ではCEC増加割合は15%程度に過ぎない。すなわち、CECの小さい土壤に思い切って多量施用すれば大きなCEC増大効果が期待できる反面、CECの大きい土壤に100や200 kg入れたぐらいでは何の効果も期待できない。

ただし、黒ボク土(火山灰土壤)ならCECが大きくてもある程度の施用効果が期待できる。なぜなら、黒ボク土のCECは値が大きいだけで吸着力とりわけカリウム、アンモニウムイオンの吸着力が弱いからである。

土壤に対するゼオライトの適性施用量はゼオライトの価格や農家の営農形態により異なるが、土壤の性質を改善する観点からすれば、10アール当たり数トン以上の施用が必要である。

ここで、ゼオライトを利用して収益の上がった農家の実例を2つ紹介しよう。

第1例は千葉県佐原市のナス農家、第2例は東京都西多摩郡のトマト農家で、いずれもハウス内での長期取り栽培である。

佐原市の土壤は海成砂土でCECが11 meq/100 gと小さい。一方、日の出町の土壤は水田に客入された洪積土壌でCECは30 meq/100 gである。

どちらもハウスを中央より2分して、ゼオライト施用区と対照区を設けた。

トマト農家ではゼオライト(福島県耶麻郡西会津町産:クリノブチロライト主体)を昭和61年に10アール当たり1.0トン、62年に0.5トン、63年に1.0

表4 トマト、ナスに対する天然ゼオライトの施用効果

〔トマト(施設栽培)〕

栽培期間	対照区*	ゼオライト区*	ゼオライト施用に伴う増収割合	
			収量*	金額**
61年-62年	11.4 t	12.0 t	5.3 %	198 千円
62年-63年	16.1 t	17.9 t	11.2 %	510 千円
63年-元年	12.5 t	14.7 t	17.6 %	714 千円

土壌:洪積土壌 天然ゼオライト施用量:2.5トン/10アール

〔ナス(施設栽培)〕

栽培期間	対照区*	ゼオライト区*	ゼオライト施用に伴う増収割合	
			収量*	金額**
62年-63年	9.8 t	11.0 t	12.0 %	428 千円
63年-元年	8.5 t	9.8 t	15.2 %	600 千円

土壌:海成砂土 天然ゼオライト施用量:1.2トン/10アール

* 10アール当りに換算した収量

** 10アール当たりの増収額、ただし、ゼオライト代と施用経費(日当)を差し引いてある

トン3年間で合計2.5トン施用した。一方、ナス農家では昭和62年に1.2トン施用した。

トマトは3年間、ナスは2年間にわたって収量を区毎に集計した。

その結果、表4のようにゼオライトの施用によりトマトでは5~20%、ナスでは15%程度増加した。両農家共、ゼオライトの施用による増収効果は経年的に高まる傾向にあった。また、土壤の異なる2農家を比較すると、CECが小さいナス農家での効果が高かった。

これらの実例から明らかなように、ゼオライトを10アール当たりトン単位で施用すれば作物にそれなりの増収効果が期待できることは事実である。ただし、これらの実例はいずれも施設(温室)という、いわば管理された気象条件下での効果であり、露地の畑作物や野菜あるいは牧草地では必ずしも顕著な施用効果が期待できるとは限らない。

筆者らが行った2つの試験例を示す。

第1例は露地畑に対するゼオライトの施用効果に関する試験である。東京都世田谷区の黒ボク土からなる畑地にゼオライト(福島県白石市川原子産:モルデナイト主体)10アール当たり5トン施用区、緑肥区、ゼオライト5トン+緑肥区、対照区を設け、昭和56年より60年までの5年間に17作の畑作物を栽培した。

緑肥とは畑で栽培した麦類や牧草を成熟させない状態(緑色の状態)で土の中に鋤込んで土壤中で分解

表5 畑作物・野菜に対する天然ゼオライトの施用効果(対照区の収量を100とする指数)

試験区	昭和56年			昭和57年			昭和58年		
	エダマメ	ソルゴー	コカブ	エダマメ	ソルゴー	ハウレンソウ	エダマメ	ソルゴー	コマツナ
対 照 区	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ゼオライト区	97	98	118	100	89	121	102	94	98
緑 肥 区	138	106	108	115	126	139	102	114	140
ゼオライト+緑肥区	141	124	106	122	112	154	108	119	150

試験区	昭和59年				昭和60年				5年間の平均
	エダマメ	ソルゴー	ハウレンソウ	エンバク	エダマメ	ソルゴー	ハウレンソウ	ライムギ	
対 照 区	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ゼオライト区	95	98	92	103	94	98	104	93	100
緑 肥 区	112	103	131	101	125	114	134	102	116
ゼオライト+有機物区	111	109	136	95	126	113	192	102	126

ゼオライト：10アール当たり5トンを試験開始前にのみ施用

緑 肥：10アール当たり5～10トンのソルゴーやムギを毎年施用

表6 牧草(オーチャードグラス)に対する天然ゼオライトの施用効果

試験区	昭和56年		昭和57年		昭和58年		3年間の合計	
	収量*	指数	収量*	指数	収量*	指数	収量*	指数
対 照 区	3.75	100	4.45	100	4.40	100	12.6	100
ゼオライト区	4.51	120	4.58	103	4.60	105	13.7	109
有 機 物 区	5.05	135	4.84	109	5.30	120	15.2	121
ゼオライト+有機物区	5.28	141	5.87	132	5.59	127	16.7	133

*：生草収量 t/10a

ゼオライト：10アール当たり5トンを試験開始前にのみ施用

有 機 物：10アール当たり5トンの牛糞などを毎年施用

させ肥料とするもので、有機質肥料の一種である。本試験では換金作物の間作にライムギ、ソルゴーなどを栽培し、それらを10アール当たり年間合計5～10トン鋤込んだ。

試験結果は表5のようにゼオライト区の収量が対照区より高かったのは17作中5作に過ぎず、5年間の平均収量では対照区と全く変らなかった。しかし、ゼオライトと緑肥を併用すると明らかな増収効果が認められ、その効果は緑肥単独区より大きかった。

第2例は牧草地に対するゼオライトの施用効果に関する試験である。

静岡県富士宮市の多腐植質黒ボク土からなる原野にゼオライト施用(10アール当たり5トン)の有無と有機物施用(牛糞等)の有無を組み合わせた4試験区を設けた。多年生の牧草であるオーチャードグラスを播種し、昭和56年から3年間収量調査を行なった。

その結果、表6のように、ゼオライト単独施用区でも対照区より10%弱増収したが、露地畑と同様に

有機物を併用すると増収率は約30%に達した。

筆者らはこれらの圃場試験の他、主に露地の畑作物を対象としてゼオライトの施用効果に関する多くの栽培試験を行ってきた。それらの結果を総合的に判断するとゼオライト単独を10アール当たり数トン程度施用しても期待できる増収効果はせいぜい5～10%に過ぎない。

しかし、これで悲観するには及ばない。

たとえ10%程度の増収効果であってもその価値は農家の経営形態により著しく相違する。先に紹介した2軒の施設園芸農家はその良い例である。10アール当たり数トンのゼオライト、すなわち数～10万円程度の投資で20～70万円(ゼオライト代と施用経費を差し引いた実益)の増収となってしまう。しかもその効果は1年限りではなく、持続するのである。しかし、多くの水田農家や露地野菜農家ではたとえ10%程度増収してもそれによる収益はゼオライト代にもならないことが多い。

すなわち、ゼオライト単身の利用を推奨できるのはCECが極端に小さい砂地、あるいは僅かの効果

でも高い収益につながる施設園芸農家に限られる。

その場合でもできる限り緑肥あるいは堆肥のような有機物を併用することが望ましい。ゼオライトと有機物の併用により増収率が向上する理由は次のとおりである。

土壤中に施用された有機物は微生物の働きにより徐々に分解され、窒素・リン酸・カリウムなどの肥料成分を放出する。ゼオライトはこれらの成分中アンモニウムイオンとカリウムイオンを吸着し、さらに交換性カルシウムとの反応によりリン酸イオンを吸収する。ゼオライトの微細な細孔中にはまり込んだアンモニウムイオンは、硝化化成菌と隔離されるため、硝化化成作用が抑制されて土壤溶液中への硝酸イオンの放出が緩慢となり、その結果窒素肥効率が一層向上する。

有機物を併用しないで多量のゼオライトを単独で施用するとゼオライトが土壤中のアンモニウムイオンを吸着してしまい、一時的に窒素不足に起因する生育阻害を引き起こすことがあるので、この点でも注意を要する。

一作に施用するゼオライト量は10アール当たり1～2トンを上限とする。

(2) 天然ゼオライトの多元的農業利用

天然ゼオライトの単独利用法は従来多くのゼオライトメーカーが試みて成功しなかった方法と言って過言ではない。農家に取っても必ずしも有効な利用方法ではない。このようなゼオライト利用上の問題点を解決し、さらに貴重な国産天然資源の有効利用を計る方法が筆者らの提唱するゼオライトの多元的農業利用である。ゼオライト単身を単独で直接圃場に施用するのではなく、一度あるいは二度他の目的で使用したゼオライトを最終的に圃場に入れるのである。

その具体的方法は次のとおりである。

① ゼオライト堆肥(ゼオライトコンポスト)

ゼオライトを堆肥製造時の水分調節材の一部(重量比で20～30%添加)として利用する。堆肥製造過程で発生するアンモニアガスをゼオライトが吸収するので悪臭を防止できるだけでなく、即効性のアンモニウムイオンに富む堆肥ができる。

その1例として、豚糞にゼオライトを0～30%添加して製造したゼオライト堆肥の化学性を表7に、製造過程におけるアンモニアガス発生量の相違を図1に示す。

従来の堆肥の代りにゼオライト堆肥を施用すれば

表7 ゼオライト堆肥の化学組成

項 目		ゼオライト添加率(%)			
		0	10	20	30
pH (H ₂ O)		6.81	7.14	7.58	6.89
EC (mS/cm)		3.21	1.66	1.20	1.38
全-C (%)		44.3	32.6	26.8	20.7
全-N (%)		2.17	1.74	1.54	1.31
C/N		20.4	18.7	17.4	15.4
無 機 態 窒 素 (mg/100g)	NH ₄ -N	27.5	286	303	364
	NO ₃ -N	20.8	18.6	42.9	9.60
	合 計	48.3	305	346	374
無機態窒素/全-N (%)		2.23	17.5	22.5	28.5
CaO (%)		2.78	2.19	2.13	1.91
MgO (%)		0.78	0.57	0.55	0.57
K ₂ O (%)		1.51	1.63	1.95	2.23
Na ₂ O (%)		0.32	0.44	0.53	0.74
P ₂ O ₅ (%)		2.86	1.56	1.11	0.85

豚糞(含オガクズ)にゼオライトを0～30%添加して30日間発酵させた。

使用したゼオライトは福島県耶麻郡西会津町産でクリノプチロライトを主体とする。

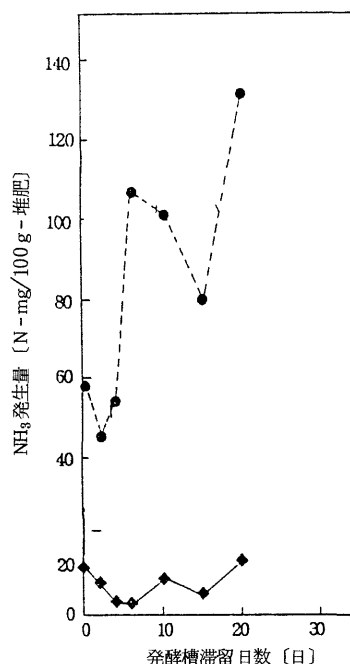


図1 ゼオライト堆肥のアンモニアガス発生抑制効果

●---●: ゼオライト無添加堆肥
■—■: ゼオライト堆肥 (ゼオライト30%添加)
堆肥: 表5に同じ

わざわざゼオライトを散布する手間が省けるだけでなく、前記のようなゼオライトと有機物の併用効果が期待できる。

② 天然ゼオライトを主原料とする育苗培土

近年、トマトやキュウリ、ナスなど果菜類を栽培する園芸農家を中心として市販の育苗培土がブームとなっている。

古くから「苗半作」と言われるように苗の良悪が生産物の収量、品質に大きく影響する。従来、各農家では田土や山土と堆肥を原料とし、1年以上を費やして育苗用の用土(育苗培土)を自家生産していた。しかし、最近では人手不足のため良質培土の生産が困難となった結果、市販の育苗培土に目が向けられるようになった。

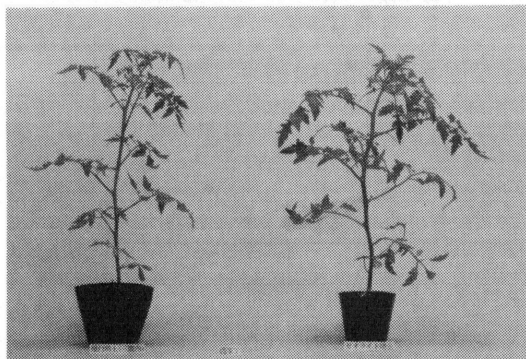
わが国の農業技術の大元締めである全農(全国農業組合連合会)がその開発に力を注いでおり、農家の自家製培土を遥かに凌ぐ優秀な商品が流通している。

ただし、それらはいずれも「土」を主原料として

表8 ゼオライト培土と慣行培土の比較
(トマト育苗試験)

項 目	慣行培土	ゼオライト培土
草 丈 (cm)	57.3	58.8
葉 長 (cm)	24.6	31.4
葉 幅 (cm)	16.3	25.0
地上部重 (g)	49.7	86.1
根 重 (g)	13.9	23.3
全 体 重 (g)	63.6	109

慣行培土：農家が従来から使っている自家製培土
品種：オオミヤ163
生育状況は写真1参照



慣行培土

ゼオライト培土

写真1 ゼオライト培土と慣行培土の比較
(トマト育苗試験)

いるので、苗を作って圃場に植えても「土」しか入らない。

ゼオライトで培土を作れば苗を圃場に植える(定植)と同時にゼオライトが圃場に入ってしまう。このような発想で筆者らが開発した育苗培土を「ゼオライト培土」と称している。育苗試験の1例を表8に示す。

ゼオライトを主原料として育苗培土を作ると、従来の土を主体とした培土では得られなかった育苗効果が発揮され、現在の市販培土と同等あるいはそれ以上の苗が生産できる。これを本圃に定植すると、果菜類なら1作で10アール当たり300~500kgのゼオライトが施用されることになる。

(3) その他の利用方法

上記のようなゼオライトの土壤改良資材としての利用方法他にも肥料の添加材あるいは補助材として使う方法もある。

肥料添加材としての利用は、肥効率を高める目的で製造工場あるいは庭先で肥料中に混ぜるものである。肥料取締法では成型複合肥料中に25%以上35%以下の範囲で混合することが認められている。

最近注目されている「ぼかし」中に混入するゼオライトもこれに属する。「ぼかし」とは油粕、糠、鶏糞などの有機物を堆積、発酵させた緩効性有機質肥料である。有機物類が発酵するとアンモニアガスなどが発生して悪臭が甚だしいので、山土や粘土を混合してそれらにアンモニアガスを吸収させる。混合資材としてゼオライトが最適であることは記すまでもない。

肥料補助材としての利用は、10アール当たり20~60kgのゼオライトを肥料と共に作条施用し、肥効率を高めようとする方法である。このような方法により肥効率が向上し、増収をもたらすことは十分期待できるが、ゼオライト本来の役割である土壤改良効果を期待するには余りにも施用量が少な過ぎる。しかし、いずれも天然ゼオライトの多元的農業利用であり、有効な利用手段であることに違いはない。

5. メーカーとユーザーのために

商品の売り、買いの基本的原則は両行為により互いに利益がもたらされなければならないことである。

農業分野における天然ゼオライトの売買にはこの原則が必ずしも守られていないようである。

前記のとおり、その原因の多くはメーカーの販売

方法にある。具体的な原因とその対策を以下に示す。

まず、第1の問題点はメーカー自身が土壌改良資材としての天然ゼオライトの特性や施用効果、それに農業の実態を十分に理解していないことである。天然ゼオライトの農業利用と言えばゴルフ場を思い浮べる人が多いのではなからうか。

これでは、農業分野に進出する資格はない。ゴルフ場での利用、これも有効な天然ゼオライトの利用方法であるが、筆者は農業利用と考えていない。

農家にゼオライトを販売するには、農家の心を掴むことが大切であり、また、ゼオライトの利用方法に関する情報など正しい技術サービスを提供することが不可欠である。したがって、現場の営業マンには農業に深い理解と知識のある人材を雇用することが望まれる。なお駄足ながら、農家を回る場合には背広にネクタイ、革靴はやめたほうが良い。

第2に、適正な価格で販売する。筆者らの最近の調査によれば天然ゼオライトの末端小売価格は20 kg当たり何と400～3200円に及んでいる。これでは農家の心は掴めない。できる限り低コスト化を計る努力をしてほしい。

第3に、名称の問題である。企業の立場から〇〇〇ライトのような商品名はやむを得ないにせよ、その上部には大きな活字で「天然ゼオライト」と明記すべきである。明らかに天然ゼオライトでありながら農家の心を惑わすような商品名を付けた製品が販売され、全国に流通している。そのようなものほど低品位で高い。良識あるメーカーはこれらに惑わされてはならない。農家はいつまでもだまされてはいない。

第4に、メーカー各社のパンフレットや製品の袋の効能書きを全面的に書き改めるべきである。

土壌改良資材としての天然ゼオライトの施用効果は上記のとおりであり、それ以外は科学的根拠に乏しい。

天然ゼオライトと光合成菌などの微生物とを組み合わせた資材も市販されているが、それらの相乗効果に関する知見は得られていない。

第5に、製品の陽イオン交換容量に関する品質管理を徹底する。

次に、天然ゼオライトを買う立場からのアドバイスをしよう。

最も大切なことはメーカーの宣伝や農業雑誌の記事の中から真贋を見抜くことである。基本的な土壌・肥料の基礎知識を身に付ければ決して難しいこと

ではない。これからの農業を生き抜くにはこれも大切な「農機具」の一つになる。

第2に、高い天然ゼオライトを買わされないことである。天然ゼオライトの価格の大半は中間マージン、倉庫料、輸送費で占められている。したがって、農家としては集団でまとめて購入し、自分たちで保管する、できる限り近い産地を選ぶ、粒状品ではなく粉物とする、小袋ではなく、フレコンバックとするなどの努力をすれば従来よりはるかに安く購入できる。

第3に、天然ゼオライトを直接圃場に入れるような利用方法はできる限り避け、ゼオライト堆肥を製造するなど多元的利用を計る。

6. 結 語

地下資源に乏しいわが国にあって、石灰と天然ゼオライトは数少ない天然資源であると共に重要な土壌の改良資材でもある。特に、前者は戦後の食料増産に極めて大きな役割を果たしてきた。

次は天然ゼオライトの出番である。食料輸入攻勢に対応できる土壌環境を作り作物の高収量、高品質化に寄与しようではないか。

わが国での天然ゼオライトの農業利用技術はやがてアジアを始め、世界のゼオライト産出国に応用できると信じてやまない。

参 考 文 献

- 1) 坪田五郎, 宮脇謙三, 三宅 信, 小川昭夫, “大谷石粉の農業利用に関する研究(第1報)” 栃木県農試報告, 4, 35-56, 1960
- 2) 坪田五郎, 笹見晏伺, 小川昭夫, “同上(第2報)” 同上, 7, 79-88, 1963
- 3) 沼倉正二, 浅野岩夫, 若生松兵衛, “水田に対するゼオライトの施用効果に関する研究(第1報), 宮城県農試報告, 37, 45-58, 1966
- 4) 農林省農政局農産課, “ゼオライト施用試験成績” 1964
- 5) 川口菊雄, “ゼオライトによる土壌改良” 用水と営農, 54, 4-8, 1977
- 6) 後藤逸男, 蜷木 翠, “天然ゼオライトの農業利用に関する基礎的研究(第1報)” 東京農大農学集報, 24, 164-183, 1970
- 7) 後藤逸男, 蜷木 翠, “同上(第2報)” 同上, 24, 305-315, 1980
- 8) 後藤逸男, 蜷木 翠, “同上(第3報)” 同上, 25, 164-168, 1980
- 9) 後藤逸男, 蜷木 翠, “同上(第4報)” 同上, 25, 169-179, 1980
- 10) 後藤逸男, 竹間 肇, 玉木和之, 蜷木 翠, “同上(第5報)” 同上, 28, 383-392, 1984
- 11) 沼尾林一郎, “ベントナイトの土壌改良への利用及びその効果に関する研究” 群馬県農試報告, 3, 1961

《解 説》

洗剤ビルダー用ゼオライトの新しい研究動向

ライオン株式会社 鶴田 康生, 米山 雄二

1. 序 論

日本における合成ゼオライトの最大の用途は、衣類用洗剤のビルダーである。ビルダー用としてのA型ゼオライトの使用は1970年代の後半、欧米とはほぼ同じ頃に始まって、現在では年間、約10万トンが使用されている。

ビルダー用のA型ゼオライトの製造法やそれを洗剤に配合する技術については、ほぼ完成していると見ることができる。しかし、この10年余の間に洗剤は濃縮・小型化され、洗濯機の自動制御化も一段と進むなど、洗剤を巡る環境には大きな変化が起こり、ビルダー用ゼオライトに関しても、こうした新たな需要に対応するための研究が進められているので、そのような新しい研究の動向を解説する。

2. 衣類用洗剤のビルダーの機能

家庭で衣類を洗濯するために使用される洗剤のうち、木綿やテトロンなどの丈夫な繊維でできた普段着を洗濯機で洗うための顆粒状の洗剤を、粒状ヘビー洗剤という。年間約60万トン弱が消費されている。本記事で衣類用洗剤と記した場合は、特に断らないかぎり、この粒状ヘビー洗剤を意味する。

衣類用洗剤の機能上の主成分は、陰イオン界面活性剤である。界面活性剤の機能を補って洗浄力を高める目的で配合される成分をビルダーと言い、主として無機塩類が使用されている。ゼオライトやトリポリリン酸ナトリウムは、洗濯に用いる水の中のカルシウムイオンを取り除くカルシウムイオン捕捉ビルダーである。

3. ビルダー用ゼオライトの現状と課題

3.1 ビルダー用ゼオライトの性能

現在、カルシウムイオン捕捉ビルダーとしてゼオライトを採用しているのは、日本、韓国、米国、西欧諸国と東南アジアの一部の国であるが、いずれもLinde 4A型合成ゼオライト（以下、A型ゼオライトと略記する）である。主として、アルミン酸ナト

リウムと珪酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとから、大気圧開放の水熱合成によって製造されている。

ビルダー用ゼオライトのカルシウムイオン交換容量（以下、Calcium Ion Exchanging Capacity : CECと略記する）は270~290 [mg-CaCO₃/g-ゼオライト] である。

粒子径（50%直径。以下、 D_{50} と略記する）については欧米では3 μ m~5 μ mの範囲のものが使用されている。日本では洗濯後の衣類に残ったときの消費者の評価が厳しいために、さらに微細な0.7 μ m~1.2 μ mのものが使われている。

A型ゼオライトの屈折率は、Breck等によれば1.463である¹⁾。ビルダー用に製造されているゼオライトでは、合成時の各成分の量比の微妙な変動によって、上記の値よりやや大きい1.463~1.465となっている。

3.2 ビルダー用ゼオライトの課題

上記のような性能のゼオライトを10%~20%配合した現在の無磷洗剤の洗浄力は、縮合リン酸塩をビルダーとする従来の洗剤とはほぼ同等である。生態系への負荷については、ゼオライト配合の無磷洗剤の方が優れているのは当然である。このように、A型ゼオライトは、現代の洗剤のビルダーとして十分な性能を示している。

しかし、この数年間に衣類用洗剤を巡る環境には大きな変化が生じ、洗剤にも新しい性能が求められるようになった。

例えば、洗剤の成分の中で水溶性の高かった硫酸ナトリウムを削減して、見掛け密度を高くした濃縮洗剤が開発され、住空間の狭い大都市の家庭に普及した。必然的に洗剤の溶解性が低下して、市販された初期の濃縮洗剤では、分散しきれなかったゼオライトによる洗濯液の濁りが一段と目に付くようになった。その後、溶解性の優れた製品が開発されて、人間の視覚の範囲ではかなり改良されたが、未だに充分とは言えない。そのうえ、洗濯液の濁度を検知してすすぎの終点を制御する全自動洗濯機が普及し

てきたため、洗濯液の透明度を高めることが洗剤の新しい課題となっている。

洗剤メーカーの立場から言うと、機能と価格とのバランスを考えれば、縮合磷酸塩の方がゼオライトより有利である。磷酸塩は単にカルシウムイオンを捕捉するだけでなく、洗濯液の pH バッファー、洗剤の固化防止等の多くの機能を併せ持ったビルダーである。それに対して、ゼオライトはカルシウムイオン捕捉という単機能型のビルダーである。磷酸塩が持っていた他の機能は、ゼオライト以外の物質を添加して補わなければならないから、ゼオライトのビルダー機能の向上、および、ゼオライト製造プロセスの合理化は、今なお、大きな課題である。

また、水道水中の硬度成分の大半がカルシウムである日本と異なり、マグネシウムイオンの作用を無視できないヨーロッパでは、ゼオライトのマグネシウムイオン捕捉性能の向上が課題となっている。

そのほか、ゼオライトそのものについての研究ではないが、液状のヘビー洗剤にゼオライトを配合してその洗浄力をいっそう向上させるために、高濃度のゼオライト安定懸濁系をつくる技術に関しても新しい展開が見られる。

4. ビルダー用ゼオライトに関する新しい研究動向

4.1 洗濯液の透明化

ゼオライトを配合した洗剤を水に溶かしたときの洗濯液の濁りを少なくするために、ゼオライトを微細化して可視光線の波長に近づけることや、ゼオライトの屈折率を低くして水の屈折率との差を小さくすることが研究されている。

A型ゼオライトの粒子径(D_{50})と、そのゼオライトを界面活性剤水溶液に分散させたときの懸濁液の濁度との関係を図1²⁾に示す。ゼオライトを含まない界面活性剤水溶液の濁度は0.1であり、ゼオライトの D_{50} が $0.2\mu\text{m}$ 以下であれば、ゼオライトによる洗濯液の濁りは生じない。

A型ゼオライトの化学量論組成は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$ である。ゼオライト合成反応の母液の組成($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)と合成されたゼオライトの D_{50} との関係を調べた結果では²⁾、 Na_2O の増加と共に生成するゼオライト結晶は微細となり、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 3.5$ で $D_{50} < 0.2\mu\text{m}$ となる。ビルダー用A型ゼオライトの製造では $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 1$ であるから、 $D_{50} \leq 0.2\mu\text{m}$ のゼオライトを製造することは、原料の使用量から

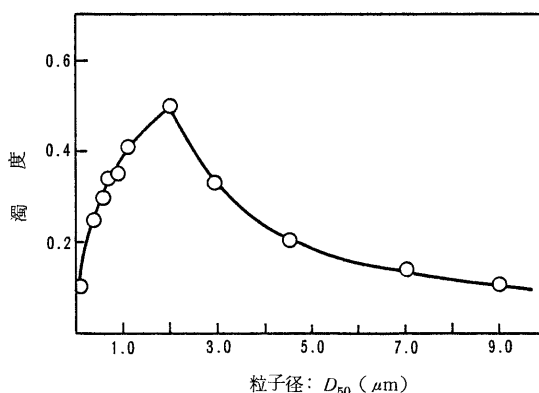


図1 A型ゼオライトの粒子径とその懸濁液の濁度

界面活性剤(α -オレフィンスルホン酸ナトリウム)濃度 : 320 ppm
ゼオライト濃度 : 220 ppm
測定波長 : 530 nm

見て極めて効率が悪い。また、そのような微細な反応生成物を濾過・濃縮することは困難である。

以上のことから、ゼオライトを微細化して洗濯液を透明にすることは、実用上は不可能である。

次に、可視光の屈折率は、物質の電子分極によって生じるから、ゼオライトの構成陽イオンのうち、電子分極率の異なる Al^{3+} と Si^{4+} との比を変えることによって、ゼオライトの屈折率を制御することができる。

A型ゼオライトの合成条件で、反応の出発母液の Al/Si 比と、生成したゼオライトの屈折率との関係を図2³⁾に、また、ゼオライトの屈折率とそのゼオライトの水性懸濁液の濁度との関係を図3³⁾に示す。 Si に比べて電子分極率の大きい Al^{3+} を相対的に減らすことによって、ゼオライトの屈折率は直線的に低下し、 $\text{Al}/\text{Si} = 0.7$ でゼオライトによる洗濯液の濁りはなくなる。

このゼオライトのX線回折像は市販のA型ゼオライトと同一で、回折強度は低下している³⁾が、CECはビルダー用A型のその範囲内にある³⁾。

その他、A型ゼオライトの合成反応の初期に出現する、微細で低屈折率、低密度のゲルをビルダーとして使用することについても研究されている。

ゲルとそれを結晶化させたA型ゼオライトについて、粒子径とそれを配合した洗剤の洗濯液の濁度との関係を図4⁴⁾に示す。ほぼ同じ程度の粒子径で比べれば、ゲルの方がA型ゼオライトよりも洗濯液の

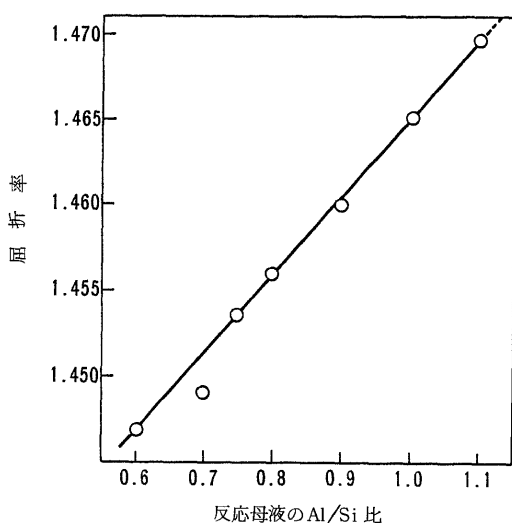


図2 合成反応母液の Al/Si 比と生成した A 型ゼオライトの屈折率

合成条件: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.523$ 結晶化温度 60℃
2.5 時間

屈折率: キシレン-イソプロパノール溶液を用いた液浸法

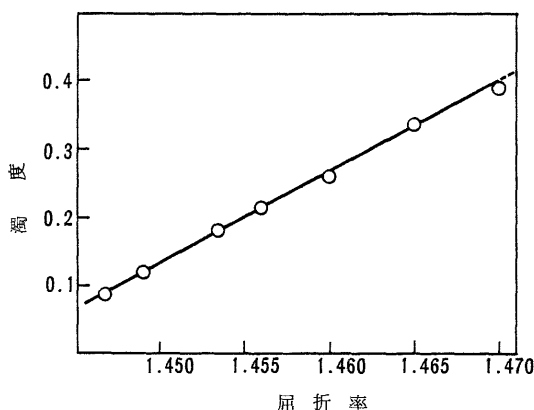


図3 A 型ゼオライトの屈折率と
その懸濁液の濁度

屈折率: キシレン-イソプロパノール溶液を用いた液浸法

濁度: ゼオライト 22 mg / 水-エタノール (10%) 溶液 100 ml

測定波長: 530 nm

濁度が低い。

ただし、このゲルは熱安定性が悪く、加熱によって簡単に構造が破壊される。したがって、加熱・乾燥工程のある衣類用粒状洗剤のビルダーに使用することは難しいとされている⁵⁾。

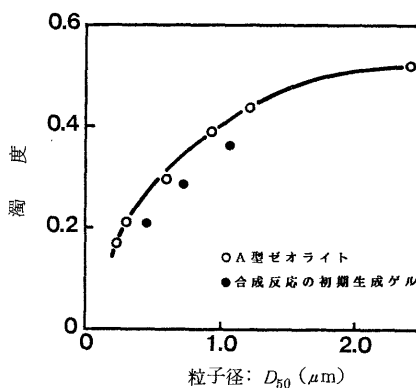


図4 A 型ゼオライト合成反応の初期生成ゲルの粒子径とその懸濁液の濁度

界面活性剤 (α -オレフィンスルホン酸ナトリウム) 濃度: 0.133%

ゼオライトまたは初期生成ゲルの濃度: 0.013%

測定波長: 530 nm

4.2 ビルダー用ゼオライトの in situ 合成

ビルダー用のゼオライトは、通常、ゼオライトメーカーで合成されて、固形分 50% 程度まで濃縮された高濃度スラリーとして、洗剤メーカーに供給されている。ゼオライトの製造プロセスを合理化して費用/効果比を改善するために、in situ 合成ともいえるゼオライトの製造法が研究されている。

衣類用の粒状洗剤は、粉末状や高濃度水溶液または懸濁液の原料を調合した後に、噴霧乾燥して製造する。そこで、原料調合槽の近くにゼオライトの合成装置を設置し、ゼオライトの原料としてアルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウムの飽和溶液を用いると、固形分 30% のゼオライトスラリーが得られるので、これを濃縮したりせずに、そのまま洗剤原料の調合槽に供給する⁶⁾。ゼオライトの合成時に加えた理論量よりも過剰の水酸化ナトリウムは、スルホン酸の形で供給される陰イオン界面活性剤の中和に利用できる。これによって、濾過・濃縮操作や過剰の水酸化ナトリウムの回収操作が不要になる。

さらに、ゼオライト合成装置を効率的に運用するために、合成反応の初期生成ゲルを結晶化させる時間を節約する。すなわち、ゲルを完全に結晶化させることを求めず、噴霧乾燥の温度に耐えられる程度までの結晶化にとどめて、直ちに洗剤原料の調合槽に送ることによって合成に要する時間が短縮され、装置の小型化・効率化が可能になる。

このような考え方によって製造されたビルダー用ゼオライトの CEC は、市販のビルダー用 A 型ゼオ

ライトのそれよりも少し劣っている。両者の走査型電子顕微鏡写真を図5、図6に示す。前者は後者に比べて明らかに粗大で、粒子形状もA型とは異なって不揃いであり、洗濯物に残留し易い。一時期、日本で実用化されていたが、現在では行われていないようである。

ビルダー用ゼオライトの *in situ* 合成という考え方の第一歩が、ゼオライト合成装置を洗剤製造プロセスの中に組み込む上記のアイデアであるとするな

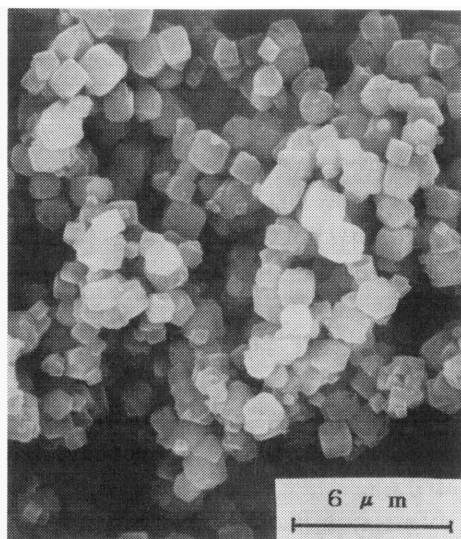


図5 ビルダー用A型ゼオライトのSEM写真

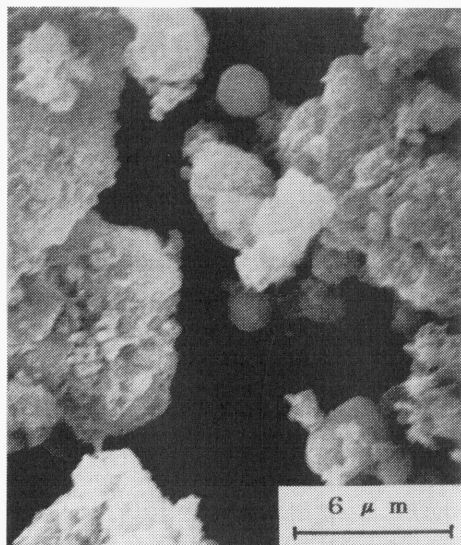


図6 高濃度原料を用いて *in situ* 合成したA型ゼオライトのSEM写真

ら、第二歩は、ゼオライトの合成を洗剤原料の調合槽中で行うことによって、ゼオライトの合成装置そのものを省略してしまうことである。そしてゴールは、ゼオライトの原料を洗剤に配合して、洗濯機の中で洗濯の開始と同時にゼオライトを生成させ、カルシウムイオンを捕捉させる考え方である。

第二歩の例としては、陰イオン界面活性剤の高濃度溶液の中へ、アルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの飽和溶液を加えてゼオライトを生成させる技術がある⁷⁾。反応が終了したら、非晶質の無水珪酸を添加して過剰に使用した水酸化ナトリウムを珪酸ナトリウムに転化させ、アルカリビルダーとして活用する⁸⁾。高アルカリ領域でも安定なアルファーオレフィンスルホン酸ナトリウムのような界面活性剤を用いれば、市販のビルダー用A型ゼオライトと同等の性能のものが得られるとされている。

究極の *in situ* 合成、すなわち、ゼオライトの合成原料を洗剤に配合し、洗濯液の中でゼオライトを生成させるようにすると、ゼオライトを製造する費用が不要になるのは当然である。そのうえ、洗剤中には水不溶性物質が存在せず、また、洗濯液の中で生成するゼオライトは極めて微細であるから、洗濯液の濁りもないという利点がある。

このアイデアに関する研究の一例を示す。

アルミン酸ナトリウムも珪酸ナトリウムも、カルシウムイオンと不溶性の塩を作る。ところが、カルシウムイオンの存在下でアルミン酸ナトリウムと珪酸ナトリウムとを混合すると、それぞれを単独で加えたときの和よりも多量のカルシウムイオンを捕捉する。これをA型ゼオライトと比較した結果を図7⁹⁾に示す。反応後の溶液は肉眼では透明であったが、溶液中には $D_{90}=0.1\mu\text{m}$ の微粒子が生成していた。分離した微粒子を高濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬したが、カルシウムイオンは溶出しなかった。

微粒子の化学組成および赤外線スペクトルを、カルシウムイオンで置換したA型ゼオライトのそれと比較した結果を、表1⁹⁾および図8⁹⁾に示す。

微粒子にはSi-O-Ca結合が認められるのに対し、A型ゼオライトでは、交換性のナトリウムイオンがカルシウムイオンに置き換わっても、Caを含む結合は認められない。また、Si-O-Al結合の吸収パターンも両者で異なる。カルシウムイオンが溶出しないことを考慮すると、この生成物はカルシウムイオンを結晶骨格の中に取り込んだ、或る種の

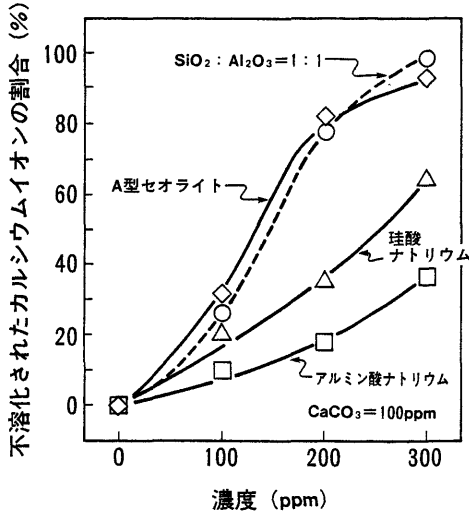


図7 A型ゼオライト，珪酸ナトリウム，アルミン酸ナトリウムおよび $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ 混合物のカルシウムイオン捕捉量

表1 沈殿生成物(アルミノ珪酸カルシウム)およびカルシウム置換A型ゼオライトの化学組成

試料	化学組成(モル比)		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ で沈殿させた微粒子	1.10	1.00	2.08
カルシウムイオンで置換したA型ゼオライト	0.81	1.00	2.00

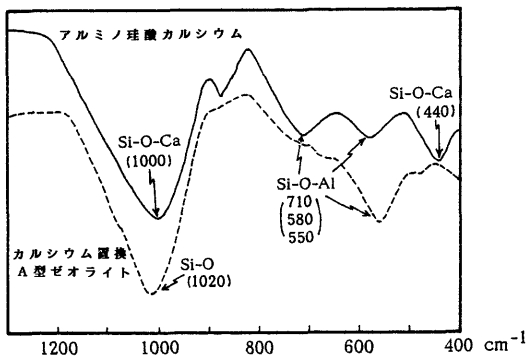


図8 沈殿生成物(アルミノ珪酸カルシウム)およびカルシウム置換A型ゼオライトの赤外線スペクトル

アルミノ珪酸カルシウムではないかと考えられる。

構造を示唆する物性データは乏しいが、もし、ゼオライト様の結晶構造をとっているなら、この反応はカルシウムイオン共存下でのゼオライトの合成とも考えることができる。これまではあまり研究されていなかった分野であるため、ビルダー用ゼオライトの改良研究という立場を越えて、広く興味もたれている。

4.3 マグネシウムイオン捕捉力の向上

日本は、沖縄を除けば本質的に火山性の地質であり、水質は酸性で硬度は低い。硬度成分はほとんどはカルシウムイオンで、マグネシウムイオンは少ない。それに対して、ヨーロッパ大陸の水は硬度が高く、マグネシウムイオンも相対的に多い。そのためヨーロッパでは、A型ゼオライトのマグネシウムイオン捕捉力の弱さが早くから指摘され、マグネシウムイオン捕捉特性の優れたX型やY型ゼオライト、或は、ゼオライト類似物質について、いくつかの報告がある。

その一つとして、西ドイツで開発され、現在、ヨーロッパで実用化に近い段階にあるのが、二次元方向に発達した層状の結晶構造をもつ珪酸ナトリウムである。日本でも「層状シリケート」の名称で市場開拓中である。

この物質は、層状の粘土鉱物であるモンモリロナイトと同じように、層間に交換性のナトリウムイオンを持ち、カルシウムイオンだけでなく、マグネシウムイオンに対しても優れた捕捉力を示すとされている¹⁰⁾。また、珪酸ナトリウムであるから水に溶けて洗濯液が透明になり、さらに、アルカリ性ビルダーとしても洗浄力に寄与すると言われている¹⁰⁾。しかし、層状の結晶構造によってカルシウムイオンを捕捉するのであり、水溶性であることとは相反するのではないかと考えられる。

日本ではマグネシウムイオンに対する関心が低いため、ビルダーとしての評価はこれからである。

4.4 液体洗剤へのゼオライトの配合

ヘビー洗剤には、顆粒状のほかに液状のものがある。日本では液状が5%、粒状が95%程度であるが、米国では液状が40%に近い。

液状ヘビーには、溶解度の関係でビルダーの配合量が粒状ヘビー洗剤の場合よりも少ない。そこでその洗浄力をさらに高める目的で、ゼオライトを配合することが研究されている。技術課題は、ゼオライトが沈殿しない、安定な懸濁系をつくることである。

界面活性剤溶液の液晶構造の中に分散させる技術¹¹⁾が発表されている。

ゼオライトそのものについての研究ではないが、ゼオライトの可能性をさらに広げていく技術として注目に値する。

5. まとめ

洗剤は代表的な日用雑貨品であるから、なによりも高い安全性が求められる。最先端の新素材に簡単に飛び付くことはできない。20世紀の100年に近い洗剤の歴史の中で、洗剤の原料に関する大きなイノベーションは、石鹼から合成洗剤への界面活性剤の転換、そして、無磷化というビルダーの転換、この2回しか起こっていない。

一方で、洗剤は大量、且つ、安価に製造される化学製品である。原料費や製造費については、費用/効果比が限界まで追及されなければならない。

1970年代の後半に起こったゼオライトへの転換は、水不溶性物質を洗剤に大量に持ち込まなければならないという点と、費用/効果比の悪化という点とで、洗剤メーカーにとっては大きな試練となった。しかし、短期間でゼオライトに替わり得るビルダー

用の新素材が見当たらない現状では、環境への負荷が小さいというゼオライトの長所は残して、その弱点を改良することが、洗剤メーカーやゼオライトメーカーの重要な研究課題となっている。

今回は、ゼオライトによる洗濯液の濁りの解消と費用/効果比の改善とについて、新しい研究の動向を述べた。また、ゼオライトにヒントを得た珪酸塩系の新しいビルダーについても簡単に記した。

引用文献

- 1) D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956)
- 2) 奥村, 粘土科学, **27**, 21 (1987)
- 3) 奥村, 粘土科学, **27**, 14 (1987)
- 4) Y. Tsuruta, "Proceeding of the 7th International Zeolite Conference", 1986, p. 1001
- 5) 吉田, ゼオライト, **5**, [4], 24 (1988)
- 6) 特公昭 62-46492
- 7) 特開昭 62-256720
- 8) 特開昭 62-256895
- 9) 米山, 第5回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (1989), p. 63
- 10) R. Coffey, *Chemistry & Industry*, **19**, [19], 169, (1990)
- 11) 特開昭 61-69895

文献紹介

形状選択的反応のためのゼオライトの修飾：表面の化学修飾によるジメチルアミン選択性の向上

Designing Zeolite Catalysts for Shape Selective Reactions: Chemical Modification of Surfaces for Improved Selectivity to Dimethylamine in Synthesis from Methanol and Ammonia.

D. R. Corbin, M. Keane, Jr., L. Abrams, R. D. Farlee, P. E. Bierstedt, and T. Bein, *J. Catal.*, **124**, 268 (1990)

メタノールとアンモニアからのメチルアミンの選択的合成におけるH-RHOゼオライトの外表面酸点と細孔内酸点の寄与の割合について検討した。H-RHOゼオライトは他のゼオライトに比べ高いジメチルアミン(DMA)選択性を示したが、外表面酸点上での反応のためトリメチルアミン(TMA)も生成し、DMA選択率は54%程度であった。TMAは外表面でのみ生成すると仮定し、生成物中の約48%が外表面で生成しているとしている。H-RHOをリン酸トリメチル(TMP)で処理するとDMA選択率は86%と著しく向上し、TMAの生成はほとんど無視できる程度になった。H-RHOの細孔内にはピリジンが拡散できないことを利用して外表面酸点の変化をIR測定により調べ、TMP処理により外表面酸点が効果的に除去されることを明らかにしている。IR, NMR測定よりTMPは外表面酸点と不可逆的に反応し、ジメチルリン酸メチルとなっていることを明らかにした。(松田)

1-ヘキセンの反応でSAPO-34上に析出する生成物：アダマンタンの生成

Retained Product from Reaction of 1-Hexene on SAPO-34: Formation of Adamantanes.

J. R. Anderson, Y. F. Chang, and R. J. Western, *J. Catal.*, **124**, 259 (1990)

SAPO-34を触媒として1-ヘキセンの反応を行い、触媒上に保持される生成物について検討した。513Kで反応を行ったところアダマンタン、メチルアダマンタン、ジメチルアダマンタン等が保持されている生成物の主成分であった。生成物中に占めるアダマンタン類の割合は反応時間と共に増加し、28時間後が最大で約42%であった。このことはアダマンタンが初期生成物ではないことを示している。

しかし、164時間反応を行った場合にはナフタレン等の多環芳香族炭化水素が主生成物となった。反応温度を上昇させた場合も同様であった。この生成物の変化は、多環芳香族炭化水素生成の活性化エネルギーがアダマンタン生成のそれよりも大であるためとしている。Y型ゼオライトやZSM-5ではアダマンタンの生成はみられない。このことから、SAPO-34のケージの大きさと形状がアダマンタン生成に適していると考えし、これは反応特異性の例であるとしている。(松田)

^{31}P , ^{27}Al , ^{129}Xe NMRを用いたリン含浸ZSM-5ゼオライトの研究

^{31}P , ^{27}Al , ^{129}Xe NMR Study of Phosphorous Impregnated HZSM-5 Zeolite Catalysts.

G. Seo and R. Ryoo, *J. Catal.*, **124**, 224 (1990)

ZSM-5をリンで修飾するとトルエンのアルキル化でのパラ選択性やMTG反応でのオレフィン選択性が向上することが知られている。そこで、 ^{31}P , ^{27}Al MAS NMRおよび ^{129}Xe NMRを用いてリン含浸ZSM-5のキャラクタリゼーションを行った。 ^{31}P および ^{27}Al MAS NMR測定より、 $\text{P}/\text{Al}=0.9$ までは含浸したリンの約半分が骨格中のAlと反応することが分かった。またこの反応により四配位のAlが六配位のAlに変化することが示された。 ^{129}Xe NMRを測定したところ、 P/Al 比と共に化学シフトが減少し、 $\text{P}/\text{Al}=0.9$ のときには5.6 ppm減少した(Xe 400 Torr, 296 Kの条件)。このことはリンの含浸によりXeを分極する能力が減少したことを示している。しかし、 P/Al を0.9以上にしても化学シフトの変化はみられなかった。MTG反応でのオレフィン選択性は $\text{P}/\text{Al}=0.9$ までは増加し、それ以上では変化がない。このことより、ZSM-5のオレフィン選択性は ^{129}Xe NMRでの化学シフトと関係があるとしている。(松田)

モルデナイト触媒によるエタノールアミンの形状選択的アミノ化

Shape-Selective Mordenite Catalyzed Amination of Ethanolamine to Ethylenediamine.

M. Deeba, M. E. Ford, T. A. Johnson, and J. E. Premecz, *J. Mol. Catal.*, **60**, 11 (1990)

プロトン型モルデナイトを触媒として、反応温度 280–325°C, LHSV 0.15–0.30 h⁻¹, アンモニア/エタノールアミン 8–16 (モル比) の条件でエタノールアミン(EA)のアミノ化によるエチレンジアミン(EDA)の合成を行った。シリカ・アルミナやY型ゼオライトではEAの縮合によるアミノエチルエタノールアミン(AEEA)の生成およびAEEAの環化によるピペラジンの生成等が容易に起こるため目的生成物であるEDAの選択性は10%と極めて低かった。これに対して、モルデナイト触媒では30%の選択率でEDAが生成した。これはモルデナイトの細孔内ではピペラジン等の環状化合物の生成が抑制されるためとしている。HCl処理によりモルデナイトを脱アルミニウムしたところ(Si/Al比6–10)、活性はSi/Al比と共に増加したが、EDA選択性はSi/Al=6.9のときに最大となり、約62%であった。このEDA選択率の増加はHCl処理により骨格外のアルミニウムが除去され中間体の細孔内での滞留時間が短くなったためとしている。しかし、さらに脱アルミニウムを行うとモルデナイトの細孔が大となり選択性は減少する。(松田)

(NH₄)₂SiF₆ 処理によるUSYゼオライトの骨格外アルミニウムの除去

Extraction of Extra-Framework Aluminium in Ultrastable Y Zeolite by (NH₄)₂SiF₆ Treatments.

A. Corma, V. Fornes, and F. Rey, *Appl. Catal.*, **59**, 267 (1990)

水蒸気処理により脱アルミニウムした二種類のUSYを用い、(NH₄)₂SiF₆処理による骨格外アルミニウムの除去について検討した。格子定数 2.447 nmのUSYを(NH₄)₂SiF₆処理すると骨格外のアルミニウムは完全に除去された。骨格外のアルミニウムの除去により 3630 cm⁻¹ および 3555 cm⁻¹ に現れる酸性 OH 基のピーク強度が増大した。これは骨格外アルミニウムがカチオン性な状態で USY の負電荷を中和していたためとしている。しかし、この骨格外のアルミニウムの除去により 3600 cm⁻¹ および 3525 cm⁻¹ に発現する超強酸性の OH 基ピークは消失した。このことより、USYに存在する超強酸点は骨格外アルミニウムの存在により発現するとしている。これに対して、脱アルミニウムのより進行したUSY(格子定数: 2.431 nm)では(NH₄)₂SiF₆で処理しても骨格外アルミニウムは除去されなかつ

た。これは脱アルミニウムが進行するに従い骨格外アルミニウムがより重合した状態になるためと推測している。(松田)

塩基性触媒としてのゼオライト：アルデヒドとマロン酸エステル誘導体の縮合反応

Zeolites as Base Catalysts: Condensation of Aldehydes with Derivatives of Malonic Esters. A. Corma, V. Fornes, R. M. Martin-Aranda, H. Garcia, and J. Primo, *Appl. Catal.*, **59**, 237 (1990)

Li, Na, K, Cs交換X及びY型ゼオライトを用いてベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチル(pKa>9)、マロン酸エチル(pKa=13.3)、アセト酢酸エチル(pKa=10.7)の縮合反応を液相で行った。Si/Al比の減少および交換カチオン半径の増加と共に触媒活性は向上した。また、Y型よりもX型のほうが高活性であった。pKaの異なる化合物を用いて反応を行った結果、アルカリ金属交換X及びY型ゼオライトはpKaが10.3以下の塩基点を有しているが、Cs交換X型ゼオライトだけはpKa 13以下の塩基点を有していることが分かった。また、この反応の律速段階が塩基点で生成したカルボアニオンとカルボニル基の反応であることが示されている。(松田)

NaY中のCo, Pdカチオンの位置、配位状態および還元性

Location, Ligancy and Reducibility of Metal Ions in Zeolite Cages: Co and Pd in NaY.

Z. Zhang and W. M. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2313 (1990)

紫外-可視拡散反射、昇温還元、昇温酸化を用いて、Co/NaY, (Co+Pd)/NaY中の金属カチオンの移動および還元性について検討した。Co/NaYをCo(H₂O)₆²⁺から調製した場合には200°Cで焼成すると配位子の水がすべて脱離し、Coカチオンはソーダライトケージや六角プリズム中に移動した。しかし、Co(NH₃)₄³⁺から調製すると、焼成後もCo(NH₃)₃²⁺としてスーパーケージ中に存在することが分かった。しかし、500°Cで焼成するとこの配位アンモニアが脱離しCoカチオンはソーダライトケージや六角プリズム中に移動した。Coに最も強く配位しているアンモニアの脱離はPdが存在するとより低温で進行した。Coの還元はPdに存在により促進されたが、焼成温度の影響を強く受けた。250°Cで

焼成した場合には約 50% の Co^{2+} が Co に還元されたが、400°C 焼成では 26% の Co^{2+} が還元された。この Co^{2+} の還元性の相違は Co の存在する位置の違いによるとしている。
(松田)

高シリカ Y 型ゼオライトに担持した Rh と一酸化窒素、一酸化炭素の相互作用

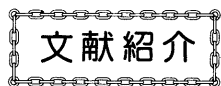
Coadsorption and Interaction of Nitric Oxide and Carbon Monoxide on Rh Supported on Highly Dealuminated Y Zeolite.

H. Miessner, I. Burkhardt and D. Gutschick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2329 (1990)

高シリカ Y 型ゼオライトに担持した Rh と一酸化窒素、一酸化炭素の相互作用を FTIR を用いて調べた。

酸化状態あるいは還元状態の Rh の NO を吸着させると 1855 と 1780 cm^{-1} に吸収ピークを与えるジニトロシル化合物 $\text{Rh}(\text{NO})_2$ が生成した。この Rh ジニトロシルは全ての場合に生成したが、そのほかのジニトロシル化合物の生成は粒子径の影響を受けた。NO と CO を共吸着させるとモノカルボニルジニトロシル $\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})_2$ が生成したが、酸素存在下ではジカルボニルモノニトロシル $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NO})$ に変化した。しかし、モノカルボニルモノニトロシル化合物 $\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})$ の生成はみられなかった。473 K 以上で CO と NO を吸着させる N_2O と CO_2 が生成した。また、イソシアネートの生成もみられた。このイソシアネートの生成は CO 過剰な条件で顕著であった。
(松田)

6月26日～29日に上智大学で開催した“International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals (CMPC)”は盛会の内に終了致しました。会員の皆様のご協力に心から御礼申し上げます。なお、CMPCの詳細につきましては次号に掲載致します。



ZEOLITES (目次)

Vol. 10, No. 3 (1990)

PAPERS

^{27}Al and ^{29}Si n.m.r. studies of HZSM-5: Part 2. The effect of coke formation

R. H. Meinhold and D. M. Biddy p. 146

^{27}Al および ^{29}Si n.m.r. による HZSM-5 の研究: Part 2. コーク生成の影響

Characterization of the local environment of Si atoms incorporated into AlPO_4 -11 by means of ^{27}Al , ^{31}P and ^{29}Si MAS n.m.r. spectroscopy

E. Jahn, D. Müller and K. Becker p. 151

^{27}Al , ^{31}P および ^{29}Si MAS n.m.r. スペクトル法による AlPO_4 -11 に導入した Si 原子の局所的な環境のキャラクタリゼーション

The acidic properties of SAPO-37 compared to faujasites and SAPO-5

S. Dzwigaj, M. Briand, A. Shikholeslami, M. J. Peltre and D. Barthomeuf p. 157

ホージャサイトおよび SAPO-5 と比較した SAPO-37 の酸性質

Structure refinement and water location in the very large-pore molecular sieve VPI-5 by X-ray Rietveld techniques

P. R. Rudolf and C. E. Crowder p. 163

X線 Rietveld 法を用いた非常に大きな細孔を持つモレキュラーシーブ VPI-5 における構造の詳細と水分子の位置

Synthesis and characterization of the CoSAPO-14 and CoSAPO-34

N. Rajić, V. Kaučič and D. Stojaković p. 169

CoSAPO-14 および CoSAPO-34 の合成とキャラクタリゼーション

Factors affecting the steam dealumination of zeolite omega

B. Chauvin, P. Massiani, R. Dutartre, F. Figueras, F. Fajula and T. Des Courieres p. 174

ゼオライトオメガのスチーミングによる脱アルミニウムに影響する因子

X-ray diffraction and solid-state n.m.r. studies of AEL molecular sieves: Effect of hydration

R. Khouzami, G. Coudurier, F. Lefebvre, J. C. Vedrine and B. F. Mentzen p. 183

X線回折および固体 n.m.r. による AEL モレキュラーシーブの研究: 水和の影響

A comment on the oxidation of coke deposited on zeolites

J. Nováková and Z. Dolejšek p. 189

ゼオライト上に沈積したコークの酸化についてのコメント

Thermal transformation of zeolite Li-A(BW). The crystal structure of γ -eucryptite, a polymorph of LiAlSiO_4

P. Norby p. 193

ゼオライト Li-A(BW) の熱変換. γ -ユークリプタイト, LiAlSiO_4 の多形相の結晶構造

Effect of zeolite crystallization parameters on C_2 - C_4 olefin production over iron-impregnated silicalite-2

X. Wenyang, L. Ruifeng, D. Tao and M. Jinghong p. 200

鉄含浸シリカライト-2 上での C_2 - C_4 オレフィン生成に対するゼオライト結晶化パラメータの効果

Base- and acid-catalysed cyclization of diketones over ZSM-5

R. M. Dessau p. 205

ZSM-5 上でのジケトン類の塩基および酸触媒環化反応

Quantum-chemical calculations of ^{29}Si chemical shifts in zeolites

V. G. Malkin and G. M. Zhidomirov p. 207

ゼオライトにおける ^{29}Si 化学シフト量子化学計算

Multilevel adsorption and hysteresis in well-defined zeolite sorbents

D. Pan and A. Mersmann p. 210

明確な構造を有するゼオライトを吸着剤としたときの多層吸着とヒステリシス

Determination of adsorption isotherms for 1-heptene adsorbed on synthetic NaX- and NaY-zeolites from n -heptane solutions

D. Hružík, J. Krupčík and P. A. Leclercq p. 213

合成 NaX および NaY ゼオライト上への n -ヘプタン溶液からの 1-ヘプテンの吸着等温線の測定

Patent Reports p. 216

特許報告

LETTER TO THE EDITOR

Delocalization of the acid function in molecular sieves

E. G. Derouane, J. G. Fripiat and J.-M. Andre p. 221

モレキュラーシーブ内の酸度関数(ここでは陰電荷)の非局在化

Calendar p. 223

カレンダー

Vol. 10, No. 4 (1990)

PAPERS

Amorphization levels, nature and localization of the extraframework phases of dealuminated Y zeolites

T. Chevreau, A. Chambellan, J. C. Lavalley, E. Catherine, M. Marzin, A. Janin, J. F. Hémidy and S. Khabtou p. 226

Amorphization levels, nature and localization of the extraframework phases of dealuminated Y zeolites

脱アルミニウム Y 型ゼオライトに生成した結晶外相の非晶質性レベル、性質および局在性

The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5

H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum p. 235

H-ZSM-5 の単斜晶系骨格構造。同様に合成した ZSM-5 の斜方晶系骨格との比較

Single- and two-liquid-phase synthetic routes to SAPO-37

L. Maistriau, N. Dumont, J. B. Nagy, Z. Gabelica and E. G. Derouane p. 243

単一液相および二液相での SAPO-37 の合成ルート

The crystallization of silicoaluminophosphates with the structure-type SAPO-5

H. Weyda and H. Lechert p. 251

SAPO-5 型構造を持つシリコアルミノホスフェートの結晶化

Ortho-xylene isomerization on hydrogen mordenite synthesized in nonaqueous solvents

X. Wenyang, L. Jianquan and W. Haixia p. 259

無水溶媒で合成した H 型モルデナイトによるオルト-キシレンの異性化

Study of different states of nonframework aluminum in hydrothermally dealuminated HZSM-5 zeolites using diffuse reflectance i.r. spectroscopy

E. Loeffler, U. Lohse, Ch. Peuker, G. Oehlmann, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko and V. B. Kazansky p. 266

水熱処理により脱アルミニウムした HZSM-5 ゼオライトにおける骨格外アルミニウムの異なる状態の拡散反射 i. r. スペクトル法を用いた研究

E.p.r. Study of Cr-exchanged mordenite

M. Huang, Z. Deng and Q. Wang p. 272

EPR による Cr 交換モルデナイトの研究

Two-dimensional ^{29}Si MAS n.m.r. investigation of the three-dimensional structure of zeolite DD3R

C. A. Fyfe, H. Gies, Y. Feng and H. Grondy . . . p. 278

二次元 ^{29}Si MAS n.m.r. を用いたゼオライト DD3R の三次元構造の研究

Modification of HZSM-5 with trimethylphosphine

G. Rumpelmayr and J. A. Lercher p. 283

トリメチルホスフィンによる ZSM-5 の修飾

^{129}Xe n.m.r. self-diffusion measurements — a novel method to probe diffusional barriers on the external surface of zeolite crystallites

J. Kärger, H. Pfeifer, F. Stallmach and H. Spindler p. 288

^{129}Xe n.m.r. 自己拡散測定 — ゼオライト結晶子の外表面の拡散障壁を調べる新しい方法

The framework topology of ZSM-57: A new synthetic zeolite

J. L. Schlenker, J. B. Higgins and E. W. Valyocsik p. 293

ZSM-57 の骨格トポロジー：新しい合成ゼオライト

Decaline conversion on mordenite

M. Nimz p. 297

モルデナイトによるデカリンの転化反応

Dealumination of Y zeolites with ammonium hexafluorosilicate: Effect of washing on the hydrothermal stability

Q. L. Wang, G. Giannetto and M. Guisnet p. 301

アンモニウムヘキサフルオロシリケートによる Y 型ゼオライトの脱アルミニウム：水熱安定性に対する洗浄の効果

On the possible nature of sites responsible for the enhancement of cracking activity of HZSM-5 zeolites dealuminated under mild steaming conditions

V. L. Zholobenko, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, E. Loeffler, U. Lohser, Ch. Peuker and G. Oehlmann p. 304

温和な条件のスチーミングで脱アルミニウムすることにより HZSM-5 ゼオライトの分解活性を増進させることのできる活性サイトの性質について

Derivation of new theoretical equation for temperature-programmed desorption of ammonia with freely occurring readsorption

M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami p. 307

再吸着が自由に起こる時のアンモニア昇温脱離の新しい理論式の誘導

LETTER TO THE EDITOR

^{129}Xe n.m.r. characterization of the silicoaluminophosphate MCM-9

L. Maistriau and E. G. Derouane p. 310

^{129}Xe n.m.r. によるシリコアルミノホスフェート MCM-9 のキャラクタリゼーション

Calendar p. 312

カレンダー

質問募集

本誌では Vol. 7, No. 1 より Q & A のコーナーを設けました。ゼオライトに関する質問がございましたら編集委員会宛にお送り下さい。

最近の特許から

国内特許

- 1-298078: セラミック多孔体 (松下電器産業)
1-299206: 捺染糊組成物 (大日本インキ, シナネンニューセラミック)
1-299211: 歯磨剤 (花王)
1-299558: 脱臭フィルタ及びその製造方法 (三菱重工)
1-300846: 青果物の鮮度保持方法 (旭化成)
1-300847: 食品保存器 (松下電工)
1-301366: 感熱記録材料 (富士写真フィルム)
1-303119: 抗菌性及び吸水性を有するふきん等の製造方法 (ホウコク, 品川燃料, シナネンニューセラミック)
1-306497: 炭化水素の接触分解法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
1-306991: カップ式飲料自動販売機 (松下冷機)
1-306993: カップ式飲料自動販売機 (松下冷機)
1-307418: カップ式飲料自動販売機のフィルタ (松下冷機)
1-307420: カップ式飲料自動販売機のフィルタ (松下冷機)
1-307421: カップ式飲料自動販売機のフィルタ (松下冷機)
1-307427: 圧カスイング吸着装置 (神戸製鋼)
1-311008: 加工用組成物 (大日本インキ, シナネンニューセラミック)
1-312310: 燃焼器の燈芯用人造石及びその製造方法 (個人)
1-312945: ペット用トイレ及びその製造方法 (常陸化工)
1-313484: 有機リチウム反応のための合成用試薬及びその使用方法 (メタル G AG)
1-313533: 抗菌性樹脂シート (大日本印刷)
1-313571: 水素脆性防止塗料用顔料及びこれを用いた塗料 (関西ペイント)
1-313599: 液体洗浄剤 (ユニリーバー)
1-316303: 水系殺菌剤 (品川燃料, シナネンニューセラミック)
1-317163: 遠赤外線輻射体及びその製法 (水沢化学)
1-317446: 粒状消臭剤 (酒伊繊維)
1-317595: 固体液体混合物 (個人)
1-318098: 粉末洗剤及びその製造方法 (ユニリーバー)
1-319561: 低光沢ポリアセタール樹脂組成物 (ヘキスト)
2-121: オレフィン製造方法 (ユーオーピー)
2-147: N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンの合成方法 (モンテディベ)
2-734: アルキルアミンの製造方法 (ユーオーピー)
2-1413: プロピレンを主成分とする低級オレフィンの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
2-1430: N-アルキルアニリンの製造方法 (バイエル)
2-1431: N-アルキルアニリンの製造方法 (バイエル)
2-2882: カルボニル化合物のアンモオキシメーション用の触媒を製造する方法 (モンテディベ)
2-3484: 無電解めっき用接着剤及び基材 (日本鋳業)
2-3669: ジチオールの製造方法 (ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュクション)
2-3711: 電界反応性流体 (ユニバーシティ オブ ミシガン)
2-4416: 複合膜による気相混合物の各成分の分離方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
2-4444: セラミックス吸着料 (杉本 茂)
2-4445: SiO_2 結合ゼオライトX-粒状物及びその酸素濃縮化への利用 (バイエル)
2-4452: ゼオライト性触媒の製造方法 (エンゲルハード)
2-4453: 窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法 (バブcock日立)
2-4455: チタノシリケートのイオン交換能向上方法 (モービル オイル)
2-4741: シリカーアルミナ触媒を使用するモノールト-第3ブチル-アニリンの製法 (エアプロダクツ&ケミカルズ)
2-6320: ゼオライトL及びその製造方法 (エクソン ケミカル)
2-6321: ECR-30 製造のための組成物及び方法 (エクソン)
2-6322: 弗化物塩による処理で骨格中のAlをCr

- 及び(又は) Snで置換したモレキュラーシーブ
(ユーオーピー)
- 2-6323: 貴金属含有チタノシリケートおよび芳香族炭化水素(モービル オイル)
- 2-6357: 山皮繊維凝集体(武田薬品)
- 2-6442: テトラプロピルアンモニウムブロミドの製造法(デグッサ)
- 2-6659: 向上された脱臭性を有する繊維質吸収体(ユーオーピー)
- 2-6324: ゼオライトLの製造(エクソン ケミカル)
- 2-6814: ガス分離法(リキッド ソシエテ アノニム プールーリーチュド エ ラクスプロワタシオン)
- 2-6845: モレキュラーシーブの改質方法(ヨーロペセ エコノミツシュ ゲメンシャップ)
- 2-6846: ゼオライト系組成物からなる酸素と窒素との分離剤の成型体の製造方法(萩原技研)
- 2-6855: 1, 3-ジメチルアダマンタンの製造方法, その製造用触媒および該触媒の製造方法(川崎製鉄)
- 2-8992: カップ式飲料自動販売機(松下冷機)
- 2-8993: カップ式自動販売機(松下冷機)
- 2-9324: 新聞, 雑誌等故紙を原料とする野菜ならびに花類の育苗ポットとその製造法(高崎化成)
- 2-9406: 不純物除去フィルター(三菱電機)
- 2-9709: ソーダライト型の結晶性の珪素リッチ含金属珪酸塩および該含金属珪酸塩の製造方法(シエル インター)
- 2-9710: ゼオライトの製造法(デッケンドルフェン ヴェルフト ウント アイゼンバウ)
- 2-9712: ゼオライトの変性方法(フエアアイニヒテ アルミニウム ヴェルケ)
- 2-9829: 還元的アルキル化方法(エクソン ケミカル パテンツ)
- 2-9833: 合成ガスからのジメチルエーテルとメタノール副産物の直接合成法および電気発生法(エアー プロダクツ&ケミカルス)
- 2-9844: 第3アルキル-フェニレンジアミン類(エアー プロダクツ)
- 2-10076: カップ式自動販売機(松下冷機)
- 2-10494: カップ式自動販売機の本トステージ(松下冷機)
- 2-10495: カップ式飲料自動販売機(松下冷機)
- 2-11501: 抗菌性組成物(チッソ)
- 2-11501: 歯磨組成物(ライオン)
- 2-11527: クメンの製法(エニーケム シンテシース エセ ピ ア, エニリチエルヘ エセ ピ ア)
- 2-11531: フェノールの製造方法(ローヌ プーラン)
- 2-12792: 薄膜ELパネル(東ソー)
- 2-14299: 吸湿性ビルダー含有するパウチ入り粒状洗剤組成物(プロクター アンド ギャンブル)
- 2-14712: 気体分離装置(東芝, 東芝オーディオビデオエンジニアリング)
- 2-14713: ガス中の有機硫黄化合物の分解除去方法(川崎製鉄)
- 2-14714: ガス中の有機硫黄化合物の乾式除去方法(川崎製鉄)
- 2-14811: 粘土質原料によるゼオライトの製造方法(川崎重工, 四国総合研究所)
- 2-15053: ケチミンの改良製造法(ファイザー)
- 2-17130: ジシクロペンタジエンの異性化方法(丸善石油化学)
- 2-18318: MFI 構造の新規ガロケイ酸塩の合成(アンスティチュ フランセ デュ ペトロール)
- 2-16197: 液体洗浄製品(ユニリーバー)
- 2-16936: ペレット状ビタミン混合飼料の製造方法(白石カルシウム)
- 2-17107: 歯科用抗菌性セメント(個人)
- 2-18319: TON 構造型の親規ゼオライト, それらの製造方法およびそれらの用途(アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 2-18491: 抗菌性防曇剤(中国パール販売)
- 2-19105: シャワーカーテン(コーテック)
- 2-19284: 食品容器の包装方法(中国パール販売)
- 2-19358: 4, 4'-メチレンジアニリンの製造方法(三井石油化学)
- 2-20270: 炭酸ガス放出剤(伊藤忠飼料)
- 2-21826: 抗菌性まな板(個人)
- 2-21916: フィルタ(サンレックス工業, カネボウ化成, 鐘紡, 萩原技研)
- 2-21941: リン吸着剤及びその製造方法(工業技術院長)
- 2-22238: m-ベンジルトルエンの製造方法(日本石油化学)
- 2-22551: ゼオライトガスセンサー(ファインセラミックスセンター)
- 2-24221: キャビンの空気環境改善装置(個人)

- 2-25403: 除草性粒状組成物 (アメリカン サイア
ナミッド, クニミネ工業)
- 2-25432: エチルベンゼンの製造法 (ゼネラル石油
化学)
- 2-25450: 異性化による 4 - ペンテン酸エステルの
製造 (デュポン)
- 2-25643: 酸素富化機能付空調システム (三菱重工)
- 2-26609: 圧カスイング吸着式高純度酸素製造方法
とその装置 (神戸製鋼)
- 2-26633: 電気粘性流体 (豊田合成)
- 2-26640: 吸収剤及び希薄ガスの濃縮方法 (旭硝子)
- 2-26642: 触媒粒子の製造方法及びかくして製造さ
れた触媒粒子 (シエル インター)
- 2-26815: 新規な結晶質アルミノホスフェート及び
関連化合物 (シエル)
- 2-28145: ジアルキルジスルフィド及びポリスルフ
イドの製造法 (ペンウォルト)
- 2-29466: 変性防止機能を有する樹脂 (個人)
- 2-29492: ポリスチレン廃棄物の処理方法 (工業技
術院長, モービル オイル, フジテック)
- 2-34511: 結晶性多孔質シリケート複合体及び接触
分解でのその利用 (モービル)
- 2-34512: 新規 MTT 構造型ゼオライトおよびその
合成方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロ
ール)
- 2-36139: フェノール及びフェノールエーテルのヒ
ドロキシル化法 (ロース プーラン)
- 2-38491: 炭化水素油の改質方法 (出光興産)
- 2-40236: 炭酸ガス吸収剤 (日本化薬)
- 2-40237: 脱水素反応触媒及び該触媒によるホルム
アルデヒドの製造法 (大阪市)
- 2-40238: ゼオライト系触媒の製法 (シエル)
- 2-43954: 使用済の分解触媒組成物の再活性化方法
ならびに炭化水素供給物の分解方法 (フィリップ
ス ペトロリアム)
- 2-45431: ベンゼンまたはモノ置換ベンゼンの塩素
化方法 (呉羽化学)
- 2-45432: ベンゼンまたはモノ置換ベンゼンの塩素
化方法 (呉羽化学)
- 2-45433: ジクロロベンゼンの製造方法 (東亜合成)
- 2-45593: 炭化水素供給原料の変換方法 (シエル)
- 2-48041: 多孔性結晶シリケートと柱形成層状金属
酸化物からなる触媒および芳香族炭化水素の製法
(モービル)
- 2-48412: ゼオライト NaA の製法 (デグッサ)
- 2-48557: トルエンジアミンおよび p - フェニレン
ジアミンのアルキル化 (エア プロダクツ)
- 2-49099: 濃縮高比重衣料用粉末洗剤 (旭電化, コ
ープクリーン)
- 2-49100: 洗剤組成物の調製方法 (ユニリーバー
ナームローゼ)
- 2-53741: 副生油の処理方法 (日本石油化学)
- 2-55203: 高純度酸素製造方法 (三菱重工)
- 2-55213: 耐熱性無機多孔質組成物, 及びそれから
なる触媒担体 (東亜燃料)
- 2-56214: ガス吸収シート材 (睦化学)
- 2-55215: 非晶質シリカアルミナ粒子及びその製造
法 (水沢化学)
- 2-55216: 粘土層間化合物のピラー量制御法 (工業
技術院長)
- 2-56242: 気体状有機ハロゲン化合物の吸着剤 (工
業技術院長)
- 2-56247: 排気浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 2-56248: 縮合触媒と有機カルボン酸無水物の接触
的縮合方法 (個人)
- 2-62869: 環状アルキレンイミンの N - アルキル化
物の製造法 (三菱化成)
- 2-63554: ゼオライト触媒の活性維持法 (日東化学)
- 2-67396: 石油系炭化水素溶剤の製造方法 (出光興
産)
- 2-68120: 窒素酸化物の除去方法 (バブコック日立)
- 2-69430: メチルイソブチルケトンの製造 (工業技
術研究院)
- 2-69594: 重質炭化水素の軟質化方法 (工業技術院
長)
- 2-71842: ガロケイ酸塩型の触媒および軽質 C₂ ~
C₄ ガスの芳香族化におけるその使用 (アンスチ,
フランセ デュ ペトロール)
- 2-71843: ガリウムを含むアルミノケイ酸塩型の触
媒, および軽質 C₂ ~ C₄ ガスの芳香族化における
その使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロ
ール)
- 2-71850: 触媒の再生方法 (モービルオイルコーポ
レーション)
- 2-73025: フルオロベンゼンの製造方法 (ヘキスト)
- 2-73056: 環状アルキレンイミンの N - アルキル化
物の製造法 (三菱化成)
- 2-73886: ゼオライト L 及びゼオライト Y の混合物
を用いる炭化水素の接触分解 (エンゲルハード)
- 2-74517: 超疎水性ゼオライトの製造法 (ユニオン)

カーバイド)

- 2-75327: 自動車排気ガス浄化装置(トヨタ自動車)
 2-75350: 芳香族炭化水素製造用触媒およびこれを用いた芳香族炭化水素の製造方法(軽質留分新用途開発技術研究組合)
 2-75696: 炭化水素分解方法及び同方法において用いる触媒(カタリスティクス)
 2-75697: 炭化水素分解方法及び同方法において用いる触媒(カタリスティクス)
 2-78439: 化学的方法と触媒(ブリティッシュ ピトロリアム)
 2-78440: 化学プロセスおよび触媒(ブリティッシュ ピトロリアム)
 2-78637: イソプロピル-p-ターフェニル類の製造法(新日鉄化学)
 2-78640: チモールの製造方法(バイエル)
 2-78641: 多価フェノール類の製造方法(三井石油化学)
 2-83038: 改善された選択率を有するコバルトフィッシャー-トロプシュ触媒(ユニオン カーバイド)
 2-83039: 窒素酸化物除去触媒(日本触媒化学)
 2-83040: 排ガス中の窒素酸化物除去用触媒(堺化学)

学)

- 2-83344: p-クレゾールの製造方法(千代田化工)
 2-84488: 限定されたC₉⁺含量を有する炭化水素留分(エクソン)
 2-84957: 吸水性材料(品川燃料, シナネンニューセラミック)
 2-85223: ハロゲンフェノールの製法(ローヌ プーラン)
 2-86846: 炭化水素油の接触分解用触媒組成物ならびにこれを用いる接触分解法(コスモ石油)
 2-88418: 新規な結晶性(メタロ)シリケートおよびゲルマート(ブリティッシュ ピトロリアム)
 2-88531: イソプロピル化ナフタレン類の製造方法(千代田化工)
 2-88532: ジイソプロピルナフタレンの製造方法(千代田化工)
 2-88694: 炭化水素質供給原料の水添クラッキング法(シエル)
 2-91030: 化学転化方法(ユニオン カーバイド)
 2-91031: キシレンの異性化法(帝人油化)
 2-500273 (特表): ヨウ素化芳香族化合物の合成方法(イーストマンコダック)
 2-500434 (特表): ゼオライトの改良(リサーチ Co)

US Patent

- US 4906351: Dewaxing catalysts and processes employing non-zeolitic molecular sieves (UOP)
 US 4906464: Method for preparing dispersions containing antibiotic power (Shinagawa Fuel)
 US 4906599: Surface silylated zeolite catalysts, and processes for the preparation, and use of said catalysts in the production of high octane gasoline (Exxon Research and Engineering)
 US 4906671: Fischer-tropsch process (Mobil)
 US 4906758: Preparation of pyrroles from dialkoxytetrahydrofurans (BASF)
 US 4906787: Process for the production of ethers (Mobil)
 US 4906796: Process for purifying 1,1,1,2-tetrafluoroethane (Allied-Signal)
 US 4908120: Catalytic dewaxing process using binder-free zeolite (Mobil)
 US 4908218: Zeolites in poultry nutrition (Ethyl)
 US 4908341: Method for reactivating spent catalyst by contact with one or more aromatic compounds (Mobil)
 US 4908342: ZSM-5 zeolites having uniformly large crystals (Mobil)
 US 4909924: Decationized, dealuminated and stabilized L zeolite and use thereof (Institut Francais Du Petrole)

- US 4910004: Process for selective reduction of nitrogen oxides contained in oxygenated gaseous effluents (Azote et Societe Chimique de la Grande Paroisse Produits Chimiq)
- US 4910006: Zeolite SSZ-26 (Chevron Research)
- US 4910176: Catalytic process for ethylene dichloride (Dow)
- US 4910336: Process for separating phenylalanine from salts (UOP)
- US 4940357: Alkylate upgrading (Mobil)
- US 4911822: Combined hydrotreating-hydroisomerization process (Institut Francais Du Petrole)
- US 4911823: Catalytic cracking of paraffinic feedstocks with zeolite beta (Mobil)
- US 4911898: Zeolite particles retaining silver ions having antibacterial properties (Kanebo)
- US 4911899: Zeolite particles having bacteriocidal properties (Kanebo)
- US 4912070: Continuously porous absorbent material possessing far infrared electromagnetic field (TAC Tech.)
- US 4912072: Method for selective internal platinization of porous aluminosilicates (Gas Research Institute)
- US 4912073: Larger pore molecular sieves of controlled activity (Mobil)
- US 4912273: Production of aromatic hydrocarbons from alkanes (Mobil)
- US 4912275: Ammonium activation of zeolites in the presence of gaseous ammonia (Mobil)
- US 4912280: Olefin dimerization method (Enichem Augusta)
- US 4912281: Conversion of methanol and methyl ether to light olefins with ZSM-45 in presence of hydrogen (Mobil)
- US 4913797: Catalyst hydrotreating and dewaxing process (Mobil)
- US 4913798: Hydrocracking catalysts and processes employing silicoaluminophosphate molecular sieves (UOP)
- US 4913799: Hydrocracking catalysts and processes employing non-zeolitic molecular sieves (UOP)
- US 4913801: Passivation of FCC catalysts (Betz Laboratories)
- US 4913850: Process for the removal of iodine and organic iodine compounds from gases and vapors using silver-containing zeolite of the faujasite type (Bayer)
- US 4914067: Catalytic cracking catalysts and cracking process using mixed catalyst system (UOP)
- US 4914068: Process for the dispersion of Group VIII metals in large pore zeolite catalysts (Exxon)
- US 4914241: Preparation of diamines (BASF)
- US 4914242: Process for preparing 3-ethylbenzophenone (Nippon Petrochemicals)
- US 4914247: Process for preparing para-substituted halogenobenzene derivatives (Toyo Soda)
- US 4916096: Hydrocarbon conversion catalysts (Shell)
- US 4916097: Method for activating zeolites containing organic cations (Mobil)

- US 4916630: Bed tester for molecular sieve oxygen concentrator (Miller George)
- US 4917710: Process for recovering oxygen enriched gas (Sumitomo Seika Chem.)
- US 4918128: Pressure-sensitive adhesive (Toppan Moore)
- US 4918232: Process for separating aniline derivatives (Bayer)
- US 4918233: Production of thylenediamine from monoethanolamine and ammonia (Air Products and Chem.)
- US 4918234: Shape selective catalysts for C2 to C4 alkanol amination (Air Products and Chem.)
- US 4918255: Heterogeneous isoparaffin/olefin alkylation with isomerization (Mobil)
- US 4918256: Co-production of aromatics and olefins from paraffinic feedstocks (Mobil)
- US 4919788: Lubricant production process (Mobil)
- US 4919789: Production of high octane gasoline (Mobil)
- US 4919790: Method for hydrocarbon dewaxing utilizing a reactivated spent MTG zeolite catalyst (Mobil)
- US 4919845: Phosphate-free detergent having a reduced tendency towards incrustation (Henkel KGaA)
- US 4919896: Multistage catalytic reactor system for production of heavy hydrocarbons (Mobil)
- US 4919907: Crystalline galliosilicate with the zeolite L type structure (Union Oil)
- US 4950087: Vanadium scavenging compositions (Grace, W R & Co)
- US 4921595: Process for refractory compounds conversion in a hydrocracker recycle liquid (UOP)
- US 4921946: Hydrocarbon conversion process (UOP)
- US 4922025: Preparation of organophosphorus compounds (BASF)
- US 4922039: Process for separating dichlorocumene isomer (Toray)
- US 4922040: Process for extracting 2,5-dichlorotoluene from isomer mixtures with sodium-L zeolite adsorbents (UOP)
- US 4922044: Purification of chloroform (Allied-Signal)
- US 4922047: Process for production of traction fluids from bicyclic and monocyclic terpenes with zeolite catalyst (Mobil)
- US 4922048: Medium-pore zeolite olefinic naphtha by-product upgrading (Mobil)
- US 4922050: Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons over indium-containing crystalline microporous materials (Mobil)
- US 4922051: Process for the conversion of C2-C12 paraffinic hydrocarbons to petrochemical feedstocks (Mobil)
- US 4922055: Toluene disproportionation catalyzed by a zeolite containing framework gallium (Mobil)
- US 4923450: Medical tubes for placement into the body of a patient (Karo Maeda)
- US 4923592: Nickel-containing hydrocracking catalyst and process (Union Oil)

- US 4923593: Cracking catalyst and catalytic cracking process (Institut Francais du Petrole)
- US 4923594: Fluid catalytic cracking process (UOP)
- US 4923690: Method for producing highly siliceous zeolites (Mobil)
- US 4923835: Catalyst of aluminosilicate type containing at least one noble metal and its use for isomerizing a C8 aromatic cut (Institut Francais du Petrole)
- US 4924676: Adsorption cooler (- - -)
- US 4925460: Chabazite for gas separation (Air Products)
- US 4925546: Hydrocracking process (Amoco)
- US 4925549: Sulfur removal system for protection of reforming catalyst (Chevron)
- US 4925562: Pervaporation process and membrane (Gft Gesellschaft fur Trenntechnik)
- US 4925613: Process for preparation of synthetic faujasite molded body (Toyo Soda)
- US 4925669: Therapeutic compositions for veterinary use (- - -)
- US 4925819: Method of regenerating a deactivated catalyst (Exxon Research and Engineering)
- US 4925820: Hydrocarbon conversion process and catalysts (Shell)
- US 4925991: Preparation of dien-1-ols, 9-hydroxydodec-10-enyl 1-tert-butyl ether and use thereof as an intermediate for synthesizing 8,10-dodecadienol (BASF)
- US 4925995: Process for preparing liquid hydrocarbons (Shell)
- US 4926003: Process for combining the regeneratorless operation of tandem super-dense riser and fluid-bed oligomerization reactors containing a zeolite oligomerization catalyst (Mobil)
- US 4926006: Aluminoborosilicate containing alkaline earth metal, a method for the preparation thereof and a method for the catalytic preparation of a lower olefin therewith (Agency of Ind Science & Tech.)
- US 4927455: Plant growth medium (Kyodo Shiryō)
- US 4927521: Method of pretreating a naphtha (Mobil)
- US 4927522: Multiple feed point catalytic cracking process using elutriable catalyst mixture (Mobil)
- US 4927523: Addition of shape selective zeolites to catalytic cracking units (Mobil)
- US 4927525: Catalytic reforming with improved zeolite catalysts (Mobil)
- US 4927526: Octane improvement of gasoline in catalytic cracking without decreasing total liquid yield (Mobil)
- US 4927796: Compositions for purifying liquids (Epicor)
- US 4927924: Synthesis of caprolactam (Mobil)

お知らせ

第6回ゼオライト研究発表会

ゼオライトおよびその類縁化合物についての研究は近年めざましい発展を遂げています。ゼオライトの領域は拡大し、マイクロポーラスクリスタルの科学ともいうべき分野を形成しつつあります。ゼオライト研究発表会は、ゼオライトに関連した全ての分野からの多数の研究発表と活発な討論の場を提供し、学際的な交流を深めて参りました。今秋も「第6回ゼオライト研究発表会」を下記の要領で開催いたします。基礎から応用にわたる広範な分野から、ゼオライトおよびその類縁化合物に関心をもつ多数の研究者、技術者が参集し、新たな展開の方途を示す研究発表と討論がなされることが期待されます。奮ってご参加下さい。

主催 ゼオライト研究会

共催等(依頼中、順不同) 化学工学協会、触媒学会、石油学会、石油技術協会、日本イオン交換学会、日本化学会関東支部、日本岩石鉱物鉱床学会、日本鉱物学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本油化学協会

日時 11月29日(木)、30日(金)

場所 上智大学図書館9階(東京都千代田区紀尾井町7-1、JR中央線および地下鉄丸の内線四谷駅前)

テーマ ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

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

講演申込締切 9月10日(月)

講演申込: 1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○印)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤

など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号)を任意の用紙に記入し、下記あてにご郵送願います。

申込先 〒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 ゼオライト研究会 研究発表会係

登録費 会員(主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト研究会団体会員の法人に属する者を含む) 3,000円、学生 1,000円、非会員 5,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

講演予稿原稿締切 11月5日(月) 10月上旬に所定の原稿用紙を送ります。

懇親会 11月29日(木) 講演終了後上智大学内で。会費 3,000円の予定。

問い合わせ先 〒102 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部化学科 瀬川幸一(電話03-238-3452)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学理学部地質学教室 荻原成騎(電話03-812-2111 内線4523)、〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬(電話03-812-2111 内線7259)、または〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学理学部化学科 難波征太郎(電話03-726-1111 内線2236)

旅費援助候補者の募集について

本研究会では例年と同様に、地方の会員諸氏の優れた研究発表を勧奨するため、旅費の援助を行ないます。旅費の援助を希望される方は下記の要領でご応募下さい。

—記—

応募資格 若手の本研究会個人会員で講演を行なう者。但し、東京近郊の者を除く。

援助額 往復旅費実費。但し、打ち切り額を4万円とする。

採用人数 約5名を予定。

応募要領 B5用紙1枚に、氏名、年齢、所属、身分、旅費の概算額、連絡先を記入し、講演申込時(9月10日締切)に上記のゼオライト研究会研究発表会係宛て提出下さい。

外人講演者の募集について

今秋来日が予定されている外人研究者で、本研究会で講演をしていただける可能性のある方について心当たりがおありでしたら、上記の問い合わせ先のいずれかまでご一報いただければ大変幸いに存じます。

日本吸着学会第4回研究発表会

第4回の研究発表会を下記のように開催します。第1回、第2回、第3回の研究発表会は、豊橋技術科学大学、明治大学、京都大学の皆様の御尽力により多数の皆様が出席され盛会でした。本学会は学際的な学会であることから、化学、化学工学、物理学の研究者のほか、企業のあらゆる分野からのご参加をお待ちしております。どうぞ今回も奮って御参加下さい。

日時 平成2年11月27日(火)～28日(水)

会場 東京理科大学セミナーハウス (〒278 千葉県野田市山崎 2641 電話 0471-24-1501)

内容 一般講演の他、Prof. W. A. Steele (The Pennsylvania State Univ.) の特別講演「Molecular Behaviors on Solid Surfaces」、またシンポジウムのテーマを「環境と吸着」と題して、荻野圭三(東理大理工)「炭素系吸着剤の表面改質と吸着特性」、鈴木基之(東大生研)「環境科学と吸着」、松村芳美(産医研)「労働環境と吸着」、村野健太郎(環境研)「酸性雨と大気環境」、鈴木喬(山梨大工)「環境と吸着」、峯元雅樹(三菱重工高砂研)「フロン回収の試み」の講演を予定。

講演申込ならびにポスター発表申込方法

ハガキもしくはハガキ大の用紙(1人につき1枚)に①題目、②氏名(講演者には○印)、③所属、④連絡先、⑤講演の概要(100字程度)を記入して、下記に郵送して下さい。申込者には原稿用紙をお送り致します。なお、今回は、発表件数の都合によりポスター発表も計画しております。ポスター発表を希望する場合には、ポスター発表希望と赤ペンで付記して下さい。また事務局よりポスター発表をお願いすることもありますのであらかじめご了承ください。

講演申込締切 7月31日(火)

講演要旨締切 9月29日(土)

申込・問い合わせ先 〒278 千葉県野田市山崎 2641
東京理科大学理工学部工業化学科 荻野圭三(ま

たは、阿部正彦) 電話 0471-24-1501 内線3612
参加申込方法

ハガキもしくはハガキ大の用紙(1人につき1枚)に①氏名、②所属、③連絡先、④懇親会参加の有無、⑤セミナーハウス宿泊及び食事希望の有無(宿泊代1日1,800円、朝食300円、昼食500円、夕食300円)を記して、上記に郵送して下さい。なお、参加費、懇親会費、宿泊関係費は郵便局備え付けの郵便振込用紙にて下記の口座に払い込み下さい。ホテルに宿泊を希望する方は各自で申し込んで下さい。参考: ホテルサンガーデン柏(柏駅1分、シングル: 7,704円税込み) 電話 0471-66-3111

名義: 日本吸着学会 番号: 東京9-538358
参加登録料 一般4,000円、学生2,000円
(11月1日以降各1,000円増)

参加申込締切 10月31日(水)

懇親会参加費 6,000円

懇親会日時・場所 11月7日(火) 夕刻、東京理科大学セミナーハウス

国際会議に出席する大学院学生への 旅費援助のお知らせ

本研究会では、若手研究者養成の一助にと考え、国際会議に出席する大学院在学中の学生会員に対し、旅費の一部を援助する制度を昨年度より発足せました。本年度より対象とする国際会議の幅を拡大いたしました。下記の条件を満たす希望者は、必要書類を添えてお申し込み下さい。

記

条件: 会員であること。外国で開催される国際会議でゼオライトに関する発表を行なうこと。本人が講演者(ポスターを含む)であること。

旅費援助額: 10～20万円

申し込み期日: 会議開催日の3ヶ月前まで

申し込み先: 〒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
ゼオライト研究会

審査に必要な書類: 指導教官の推薦書、講演題名およびアブストラクト、本人がスピーカーであることを示す書類(採択決定通知、プログラムなどのコピー)。

— 写 真 募 集 —

本誌では、ご存じのように毎号表紙裏にゼオライト等の写真を掲載してまいりましたが、さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするため、この度会員の皆様から広く作品を募集することいたしました。ふるってご応募下さいますようお願い致します。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札版サイズの大きさの写真を、簡単な説明記事と共に編集委員会宛にお送りください。

「ゼオライト」編集委員

瀬 川 幸 一 (委員長 理事 上智大理工)	
成 瀬 義 弘 (理事 川崎製鉄)	大 串 勉 (触媒化成)
井 上 武 久 (東レ)	菊 地 英 一 (早大理工)
荻 原 成 騎 (東大理)	西 戸 裕 嗣 (岡山大理)
佐 藤 洋 (住友化学)	深 津 道 夫 (日東化学)
丹 羽 幹 (名大工)	八 嶋 建 明 (東工大理)
森 下 悟 (東ソー)	松 田 剛 (早大理工)

ゼオライト Vol. 7, No. 3 平成 2 年 9 月 1 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)

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず