

製品紹介

合成ゼオライト（ゼオラム）の性状

三 浦 正 道
 辻 内 孝 文
 森 下 悟
 深 沢 豊 昭

On the Synthetic Zeolite, Zeolum

Masamichi MIURA
 Takafumi TSUJIUCHI
 Satoru MORISHITA
 Toyoaki FUKAZAWA

1. ま え が き

ゼオラムは、東洋曹達が生産している合成ゼオライトの商品名である。

合成ゼオライトがユニオン・カーバイト社の開発により「Linde・Molecular Sieves」の名で世に出てから20年近くなるが、その特異な吸着性能・イオン交換性・触媒特性などが着目され、その用途は次第に多様化し需要量も増加の一途をたどっている。特に気体・液体の乾燥分野、天然ガスからの水および硫黄化合物の除去に代表される精製分野において揺ぎない地位を占めつつある。また近年、省エネルギーが叫ばれる中で、大量成分の吸着分離は費用の低減、能率の向上の面で従来の吸着剤あるいは蒸留などの分離技術に代わるものとして大いに期待されている。例えば、石油留分中からの n-パラフィンの分離、オレフィンの分離、空気分離、芳香族炭化水素の分離 (o, m, p-キシレン) などは今や実用化されるに至っている。

ゼオラムは、このような関心の高まる中でその一役を担っているが、この機会にその性状を 2, 3 のデータのもとで紹介する。

なお、当社東京研究所では

- 1) ゼオラムの品質改良
- 2) 新たなプロセスの開発
- 3) 基礎物性の測定および個々のプラント条件に即した試験

などを行なっている。

これを速やかに営業へフィード・バックし、営業・研究が一体となってきめ細かい技術サービスを行ない、ユーザーの信頼に応えうる商品とすべく努力している。

2. ゼオライトとは^{1)~3)}

ゼオライト (Zeolite) という名称は、古く1756年にスウェーデンの鉱物学者 Cronstedt 男爵の命名による。その由来は、この結晶を加熱すると比較的低温でガラス化し、さらに多量に含まれる水分の放出によって泡出つ現象がみられることから、この鉱物の名称としてギリシャ語の *βωλ* (boil: 沸とう) と *λίθος* (stone: 石) に因んで Zeolite (日本では沸石) という学名を与えたといわれている。

ゼオライトは、化学的にはアルカリおよびアルカリ土類金属を含む結晶性の含水アルミノケイ酸塩であり、天然に産するものと合成されるものがある。組成の一般式は、1価および2価の金属イオンをそれぞれ M^I , M^{II} とすると次のように表わされる。



但し M^I ; Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Me_4N^+ (TMA), Et_4N^+ (TEA), Pr_4N^+ (TPA) など。

M^{II} ; Ca^{2+} , Ba^{2+} , St^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , など。

ゼオライトの基本構造は、珪酸塩の基本構造であるメタンの SiO_4 四面体である。この SiO_4 四面体の頂点の

酸素原子は互いに共有し、順次縮合を行なう。

ゼオライトはこの縮合の度合いの高いテクトケイ酸塩に属し、メタン型構造の SiO_4 と AlO_4 四面体が結合した三次元的網目状構造をもつ。

この構造では、ゼオライトの $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$ 原子比は2であり、全体の荷電に関しては、 Si^{4+} を Al^{3+} に置換したことにより生ずる AlO_4 四面体の電荷の不足を補うだけのアルカリまたはアルカリ土類金属イオンが結合している。

ゼオライト類の特徴として以下の事柄が挙げられる。

1) 三次元的網目状構造の網目の孔の一部に、他の鉱物種に比較して著しく大きい孔を持つこと。すなわち、Fig. 1 のモデルに示されるようにその内部に大きい空洞 (cavity) があり、かつその空洞には酸素原子の環状に配列した一定の径の孔路 (channel) が存在する。

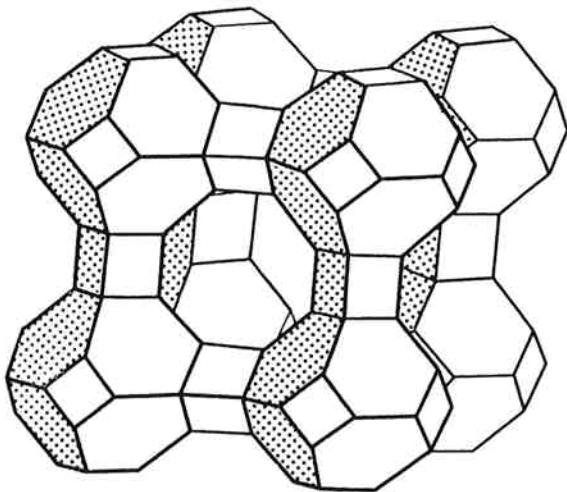


Fig. 1 A型ゼオライトの骨格構造

2) この空洞あるいは孔路内には結晶水を含み、結晶水の多くは沸石水と呼ばれ、比較的低温度での加熱又は減圧によって結晶の格子構造を破壊することなく自由に脱離する。しかも、脱水ゼオライトを再び高湿度の状態に保持すると水を吸着して元の状態に戻る。この吸着現象は水以外の分子でもみられ、沸石水を除いたゼオライトはその構造に適した大きさの分子を吸着する。

3) ゼオライト類のアルカリまたはアルカリ土類金属イオンは容易に他の金属イオンと置換される。これが強い塩基交換能をもつゆえである。

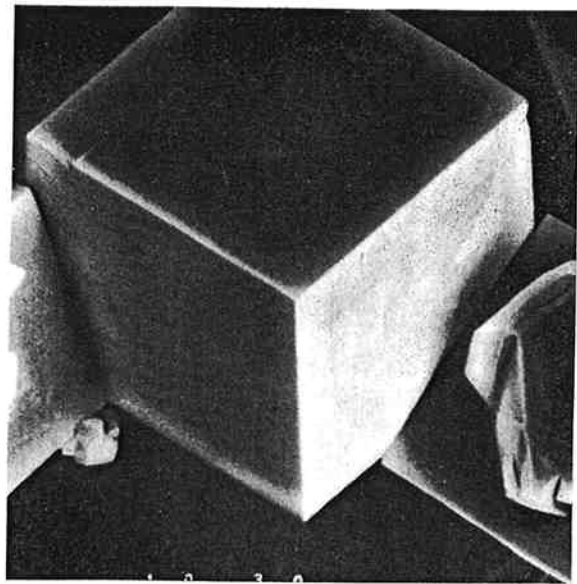


Photo. 1-1 A型ゼオライトの単結晶

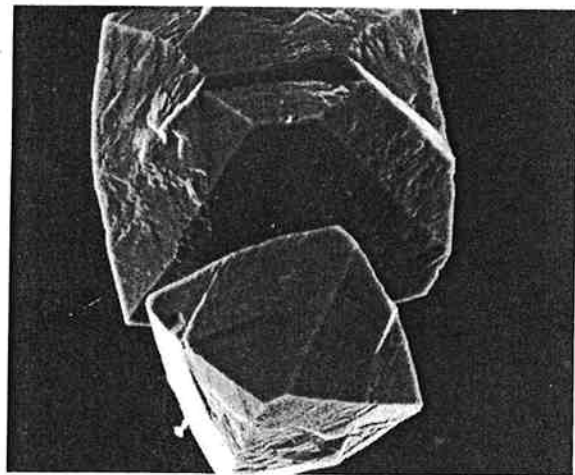


Photo. 1-2 X型ゼオライトの単結晶

Photo. 1 ゼオライトの電子顕微鏡写真

3. ゼオライトの種類

ゼオライトの種類は多く、天然産ゼオライト34種、合成ゼオライトは実に94種のもが知られている。

主な天然ゼオライトを Table 1 に示す。これらのうち大量に産出するのは堆積岩中に存在する種類が主である。特に日本で産出する物は、火山ガラス類が長い年月の経過とともに火山ガラス類自身の荷重や地下の熱水的作用で変成したものであり、主なものとしてクリノプロライト、モルデナイトがある。

しかしこれら天然ゼオライトの多くは均一な結晶構造

Table 1 おもなゼオライトの種類

名	称		化 学 式
準ふっ石類			
ホウふっ石	analcime	○	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
ワイラカイト	wairakite		$\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ソーダふっ石群			
ソーダふっ石	natrolite		$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
メソふっ石	mesolite		$\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
トムソンふっ石	thomsonite		$\text{NaCa}_2[\text{Al}_2(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_{10}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ゴナルドふっ石	gonnardite		$(\text{Ca}, \text{Na})_3[(\text{Al}, \text{Si})_5\text{O}_{10}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
スコレふっ石	scolecite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
エジングトふっ石	edingtonite		$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ダクふっ石, ギスモンデン群			
ギスモンふっ石	gismondine		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ダクふっ石	leumontite	○	$\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
モルデンふっ石	mordenite	○	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
ユガワラふっ石*	yugawaralite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
エリオナイト	erionite	○	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
アシュクロフティン	ashcroftine		$\text{KNa}(\text{Ca}, \text{Hg}, \text{Mn})[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{13}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
キふっ石, タバふっ石群			
キふっ石	heulandite	○	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
シャプチロルふっ石	clinoptilolite	○	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
タバふっ石	stilbite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
ハクふっ石	epistilbite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	brewsterite		$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]_5\text{H}_2\text{O}$
ダキアルドふっ石	d'achiardite		$(\text{K}, \text{Na})\text{Ca}[\text{H}_3\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	ferrierite	○	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{Mg}[\text{OHA}\text{Al}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{36}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
カイジュウふっ石群			
カイジュウジふっ石	phillipsite	○	$\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ジュウジふっ石	harmotome		$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
リョウふっ石群			
グメリンふっ石	gmelinite		$(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
リョウふっ石	chabazite	○	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	levynite		$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
フォージャスふっ石	faujasite		$\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

* 林 瑛(当社); 1952年発見

○印 堆積岩中に主成分として存在する

を持たず、また各種ゲル状粘土鉱物、石英、炭酸塩鉱物などを伴う。

次に主な市販の合成ゼオライトを Table 2 に示す。このうち天然にはA型と同一構造のゼオライトは産出しない。またX型あるいはY型は組成は異なるが天然産のホージャサイトと同一構造をもつ。

天然ゼオライトは合成ゼオライトと比べるとゼオライトの特性である分子ふるい効果が顕著でなく、吸着能、

イオン交換能も低く不均質である。また不均質であることから触媒作用も制御し難い。

これらの理由から、天然ゼオライトの用途は工業用としてはあまりなく、空気分離、製紙用ソフトクレーなどに一部利用されている他は稲の苗床用土壌改良剤、灌漑用水用などの農業用、あるいは家畜用などが主である。

Table 2 主な市販合成ゼオライトの種類

名 称	細 孔 径 (Å)	主な陽イオン	化 学 式
A 型 Na-A	4	Na ⁺	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·nH ₂ O
K-A	3	K ⁺	Na ⁺ を K ⁺ で交換
Ca-A	5	Ca ²⁺	Na ⁺ を Ca ²⁺ で交換
X 型 Na-X	10	Na ⁺	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂ ·nH ₂ O
Ca-X	8	Ca ²⁺	Na ⁺ を Ca ²⁺ で交換
Y 型	10	Na ⁺	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4.5SiO ₂ ·nH ₂ O
L 型	8	K ⁺	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·nH ₂ O
Mordenite	7*	Na ⁺	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·10SiO ₂ ·nH ₂ O
Chabazite	5	Na ⁺ , Ca ²⁺	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·nH ₂ O

* Large port

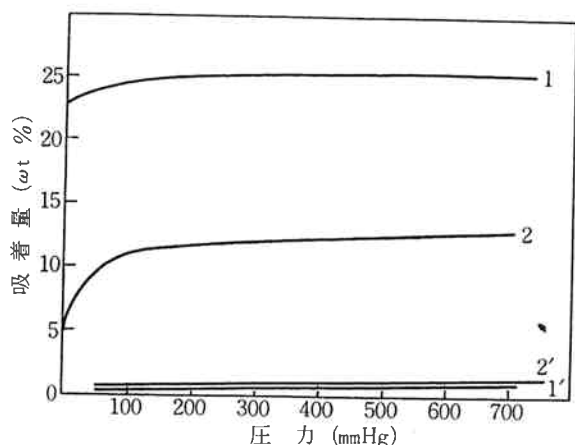
4. 合成ゼオライトの特性

[1] 吸着特性

通常の吸着剤、例えばシリカゲル、活性炭などはまず第一に被吸着物の沸点とか臨界温度にもとづいて選択的吸着性を示すが、ゼオライトの場合は被吸着分子の大きさや形の差異による選択性を示す。次にゼオライトの特性を例示する。

(1) 均一な有効細孔径より小さい分子径を持つ分子だけを吸着する。

ゼオライトの吸着特性で最も特徴的な現象は、その結晶構造中に均一な孔路を有していることから、そこを通過しうる分子が限定されるということである。すなわち孔路の直径よりも大きな分子径をもつ分子は通さないが、小さいものは通すことによって分子を大きさでふる



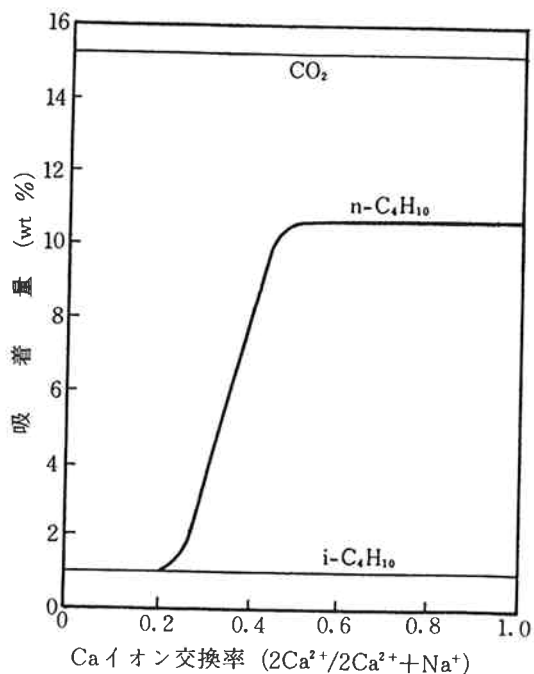
1 N₂, Ca-A, -196°C 2 Propane, Ca-A, 25°C
1' N₂, Na-A, -196°C 2' Propane, Na-A, 25°C

Fig. 2 A型ゼオライトの平衡吸着等温線

い分けることができる。

合成ゼオライトの細孔径は結晶形、イオンの種類・交換率によって異なるので、処理流体とゼオライトの種類を適当に選択することにより容易に分離・精製が可能である。

例えば、Fig. 2⁴⁾ にみられるように、プロパンや窒素は Na-A 型ゼオライト (ゼオラム A-4) にはほとんど吸着されないが、Ca-A型 (ゼオラム A-5) ではかなりの量が吸着される。また Fig. 3⁵⁾ では、Na-A 型ゼ



分子径: CO₂ 3.7Å, n-C₄H₁₀ 4.9Å, i-C₄H₁₀ 5.6Å

Fig. 3 Na-A型ゼオライト(4Å)の Ca イオン交換による吸着特性の変化

オライトの Na^+ を Ca^{2+} で交換して Ca-A 型にする場合, その Ca^{2+} 交換率が20%以上になると n-ブタンの吸着が認められる。このことは Na-A と Ca-A の細

Table 3 各種分子の分子径

	Pauling		Lennard-Jones	
	Length (Å)	Width (Å)	$r_{\min}(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})^*$
He		~ 3	3.0	2.6
H ₂	3.1	2.4	3.24	2.89
Ne		3.2	3.08	2.75
Ar		3.84	3.84	3.40
O ₂	3.9	2.8	4.02	3.46
N ₂	4.1	3.0	4.09	3.64
Kr		3.96	3.96	3.60
Xe		4.36	4.45	3.96
NO	4.05	3.0	3.58	3.17
N ₂ O	4.2	3.7		3.3
CO	4.2	3.7	4.25	3.76
CO ₂	5.1	3.7		3.3
Cl ₂	5.6	3.6		3.2
Br ₂	6.2	3.9		3.5
H ₂ O	3.9	3.15		2.65
NH ₃	4.1	3.8		2.6
SO ₂	5.28	4.0		3.6
CH ₄		4.2	4.25	3.8
C ₂ H ₂	5.7	3.7	3.7	3.3
C ₂ H ₄	5.0	4.4		3.9
C ₃ H ₈	6.5	4.9		4.3
n-C ₄ H ₁₀		4.9		4.3
HCl	4.29	3.6		3.2
HBr	4.6	3.9		3.5
H ₂ S	4.36	4.0		3.6
Cyclopropane		4.75		4.23
CS ₂		4.0		3.6
CF ₂ Cl ₂		5.0		4.4
CCl ₄			6.65	5.9
Propylene			5.0	4.5
Iso-C ₄ H ₁₀		5.6		5.0
Butene-1			5.1	4.5
CF ₄		4.9	5.28	4.7
SF ₆		5.8	6.18	5.5
Neopentane		7.0		6.2
(C ₄ H ₉) ₃ N			9.1	8.1
(C ₂ F ₅) ₂ NC ₃ F ₇		8.7		7.7
(C ₄ F ₉) ₃ N		11.5		10.2
Benzene		6.6		5.85
(C ₂ H ₅) ₃ N			8.8	7.8
Cyclohexane		6.7		6.0

* 最小横断面径より計算

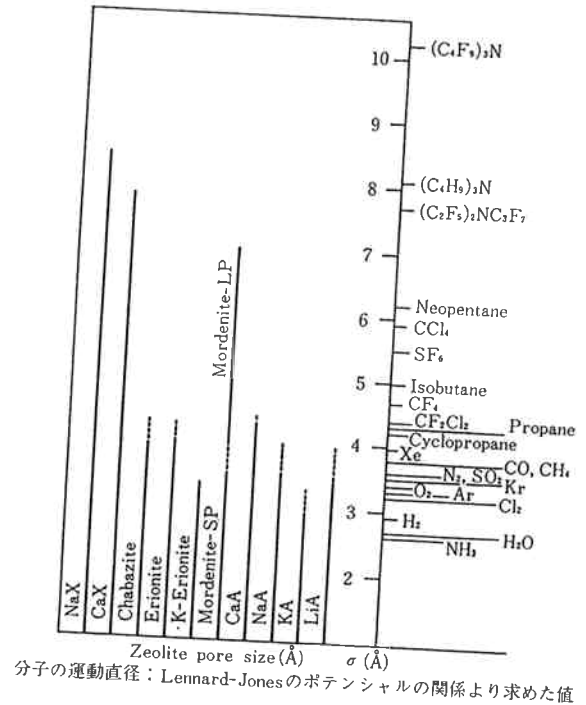


Fig. 4 各種ゼオライトの有効細孔直径と分子の運動直径

孔の差によるものと考えられており, 現在まで各種の合成ゼオライトについて多数の吸着される分子と吸着されない分子が確認されている。このことと結晶構造の解析から, 各種合成ゼオライトの有効細孔径が Table 2, Fig. 4⁶⁾ のように求められている。なお Table 3⁶⁾ に各種分子の分子径を示す。

(2) 極性分子, 分極性分子および不飽和炭化水素を選択的に吸着する。

合成ゼオライトへの吸着において, 極性・分極性分子, 不飽和炭化水素の吸着速度や吸着エネルギーは他の吸着剤よりはるかに大きい。ただし, これらの分子は細孔構造に入りうる大きさを持つことが必要である。

これは結晶構造中に含まれている陽イオンと被吸着物との間に静電的な結合が形成されるためであるといわれている。

この作用により細孔を通して吸着される分子どうしでも極性等の差によって選択性を生じ, 流体の分離, 精製を可能にする。例として極性分子である一酸化炭素とこれとほぼ等しい分子径と沸点を有する非極性分子アルゴンの平衡吸着曲線を Fig. 5¹⁾ に示す。この例からもゼオライトが非極性分子よりも極性分子に対し優れた選択的吸着性を有することが認められる。

また Fig. 6⁵⁾ は各種吸着剤におけるエタン-エチレン混合ガスの吸着を示すが, このことよりゼオライトが

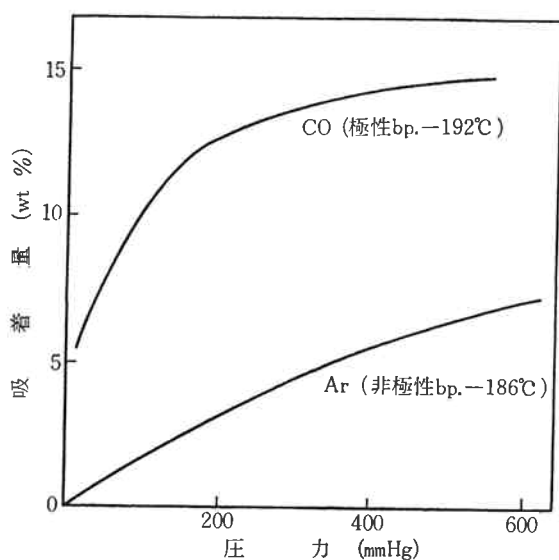


Fig. 5 Ca-A (ゼオラムA-5) に対する CO と Ar の吸着 (-75°C)

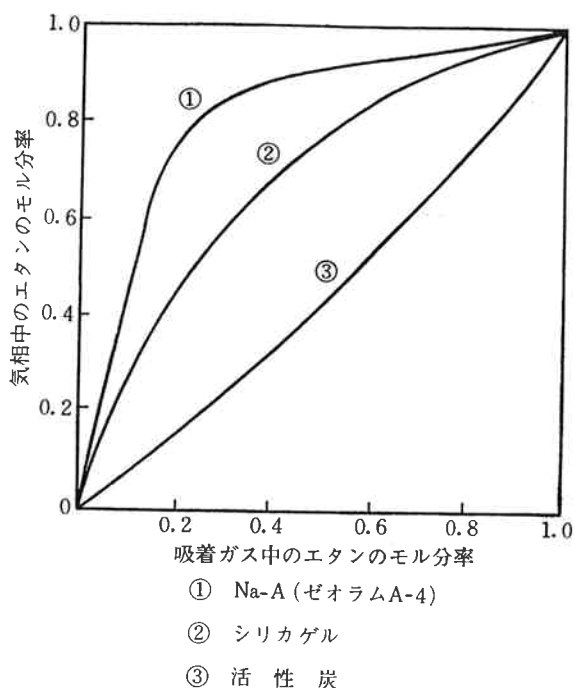
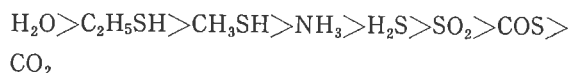


Fig. 6 エタン-エチレン混合ガスの吸着 (1atm, 25°C)
① Na-A (ゼオラムA-4)
② シリカゲル
③ 活性炭

エタンより不飽和性であるエチレンを選択的に吸着することが明らかである。

さらに、有機硫黄化合物はそれ等に相当する硫黄を含まない炭化水素よりも一般的に極性が強くまた分極性も強い。従ってほぼ同じ組成および不飽和度を有する炭化水素との混合物から有機硫黄化合物を吸着分離できる。また、一般的に種々の原料ガス中に存在する不純物と考えられているものの選択性は次のようになる。



(3) 低分圧 (低濃度) または比較的高温下における吸着能力が高い。

ゼオライトは他の吸着剤に比べ温度あるいは濃度

Table 4 各種乾燥剤の吸湿力

種類	乾燥剤	乾燥空気10中の残存水分 (mg)	再生温度 (°C)
化学的	五酸化リン	2×10^{-5}	—
	過塩素酸マグネシウム (無水物)	5×10^{-4}	250以下 (減圧)
	〃 (三水和物)	2×10^{-3}	147(m.p.)以下
	カセイカリ (熔融)	2×10^{-3}	—
	濃硫酸	3×10^{-3}	—
	無水硫酸カルシウム	4×10^{-3}	230~250
	酸化マグネシウム	8×10^{-3}	—
	カセイカリ (棒状)	1.4×10^{-2}	—
	カセイソーダ (熔融)	1.6×10^{-1}	—
	酸化カルシウム	2×10^{-1}	—
	無水塩化カルシウム	2×10^{-1}	300
	95% 硫酸	3×10^{-1}	—
	無水塩化亜鉛	8×10^{-1}	—
	無水硫酸銅	1.4	400
物理的	合成ゼオライト	1×10^{-4}	200~400
	活性アルミナ	1.8×10^{-3}	180
	シリカゲル	6×10^{-3}	150

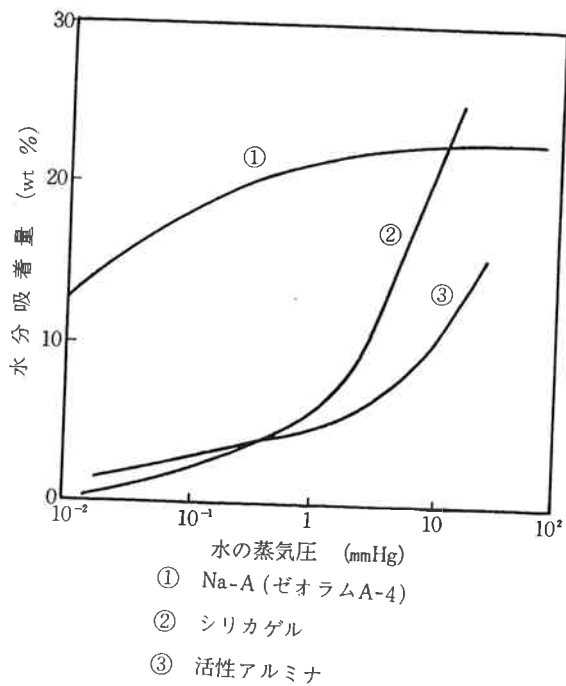
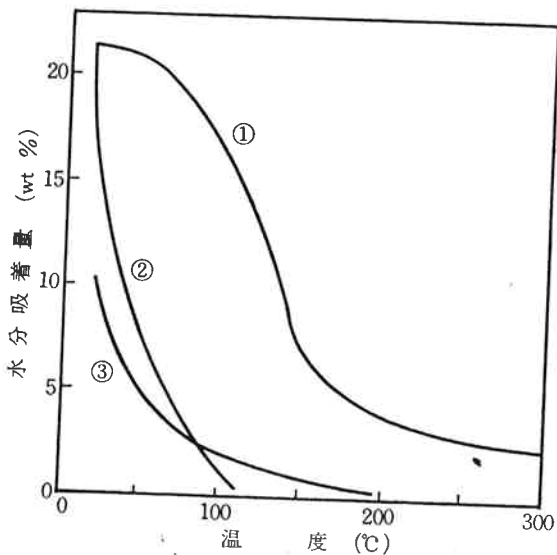


Fig. 7 水の吸着等温線(25°C)

(分圧)の影響が極めて少ない。特に極性分子、分極性分子、不飽和炭化水素などの場合は顕著でその吸着等温線は一般に典型的なラングミュア型である。

Fig. 7 に各種吸着剤の水の吸着等温線を示す。図のようにゼオライトは活性アルミナ、シリカゲルと比較して低分圧領域では数倍~10数倍の吸着容量をもっている。しかも Table 4⁷⁾ に示すように到達乾燥度も極めて



- ① Na-A (ゼオラムA-4)
- ② シリカゲル
- ③ 活性アルミナ

Fig. 8 水の吸着等圧線(10mmHg)

高い。従ってある程度精製された物質をさらに精製するときには特に有効である。

Fig. 8⁵⁾ に各種吸着剤の水の吸着等圧線を示す。図のように合成ゼオライトは比較的高い温度においても大きな吸着容量をもっている。従ってシリカゲルや活性アルミナなどに比べてより高い温度でも吸着分離・精製が有効に行なえる。

[2] イオン交換特性

ゼオライトは結晶構造内に比較的自由な金属イオンを含んでいるが、これを可逆的にイオン交換できることはゼオライトの重要な性質の1つである。しかもその交換容量は Table 5⁶⁾ に示すように大きな値である。なお表から明らかなようにその交換容量は Si/Al の比が小さいほど大きい。

Table 5 各種ゼオライトの陽イオン交換容量

ゼオライトの種	Si/Al	イオン交換容量(meq/100g)			
		無水物		水和物	
		粉末	ベレット*	粉末	ベレット*
A 型	1	700	560	550	440
X 型	1.25	640	510	470	380
Y 型	2.0	500	400	370	300
Clinoptilolite	4.5	260		220	
Erionite	3	380		310	
Mordenite	5	260		230	
Chabazite	2	500		390	

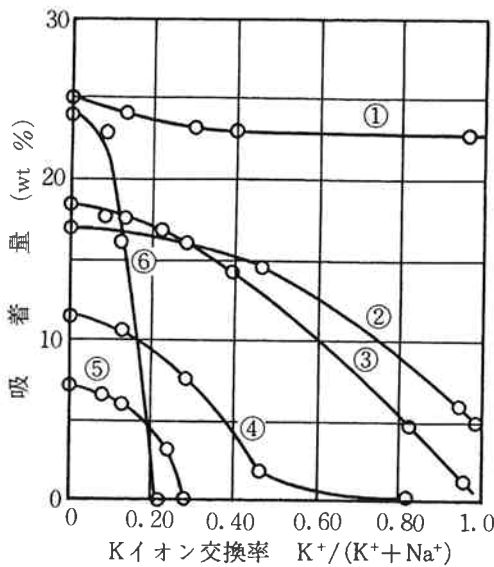
* 結合剤の量; 20%

ゼオライトのイオン交換は、その性質を利用してゼオライト結晶内の孔路徑、静電場などを変えることができるので吸着能やその選択性、触媒能、安定性、その他重要な物理的性質などがある程度自由に改質することができる点で、単なるイオン交換剤として以上に重要な意味をもつ。

例えば Fig. 9⁴⁾ (Na-A ゼオライトの Na⁺ を K⁺ に交換した場合)、あるいは Fig. 10⁵⁾ (Na-A を Ca²⁺ で交換した場合) のように交換イオンの種類や交換率によって各種分子に対する吸着特性が変化する。

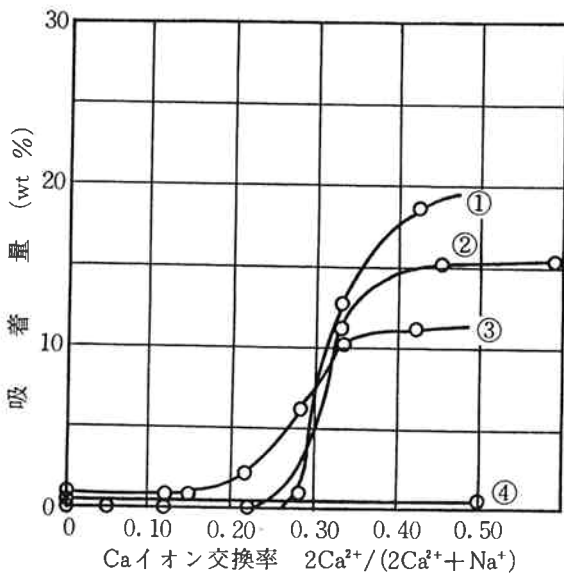
ゼオライトのイオン交換能は、(1) カチオンの種類・サイズ、(2) 交換時の温度、(3) 溶液中のカチオン濃度、(4) 同伴するアニオンの種類、(5) 溶媒 (通常は水溶液中であるが、時には有機溶媒も使用)、(6) ゼオライトの特性、などによって左右される。

従ってゼオライトのイオン交換選択性は他の無機・



- ① H₂O (4.5mmHg, 25°C)
- ② CH₃OH (4mmHg, 25°C)
- ③ CO₂ (700mmHg, 25°C)
- ④ C₂H₂ (700mmHg, 25°C)
- ⑤ C₂H₆ (700mmHg, 25°C)
- ⑥ O₂ (700mmHg, -183°C)

Fig. 9 Na-A型ゼオライト(ゼオラムA-4)のKイオン交換による吸着特性の変化



- ① N₂ (15mmHg, -196°C)
- ② n-C₇H₁₆ (45mmHg, 25°C)
- ③ C₃H₈ (250mmHg, 25°C)
- ④ iso-C₄H₁₀ (400mmHg, 25°C)

Fig. 10 Na-A型ゼオライト(ゼオラムA-4)のCaイオン交換による吸着特性の変化

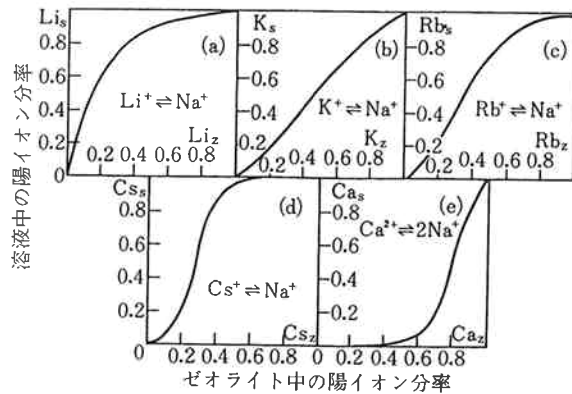


Fig. 11 A型ゼオライトのイオン交換平衡 (0.1N, 25°C)

有機イオン交換体にみられるような典型的な規則性はないが、一般的な選択順位⁶⁾を以下に示す。またA型ゼオライトの各種イオン交換曲線を Fig. 11⁸⁾に例示する。

A型(ゼオラム A-4) ;

(1価) Ag > Tl > Na > K > NH₄ > Rb > Li > Cs

(2価) Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Hg > Mg

X型(ゼオラム F-9) ;

(1価) Ag >> Tl > Cs > Rb > K > Na > Li

[3] 触媒特性

1960年代に入り合成ゼオライトが吸着性能のみでなく特異な触媒活性を有することが認められ、石油の接触分解における触媒の革命といわれるほど画期的なゼオライト触媒が出現した。

それ以来、Table 6⁹⁾に示すような多くの研究がなされているが、合成ゼオライトが他のシリカアルミナ触媒などと比較して注目されている点としては次のことが挙げられる。

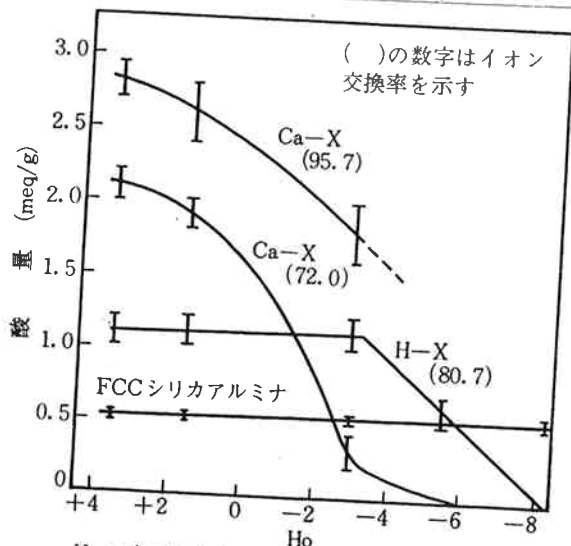
- (1) 一定の結晶構造を有し活性点が多く、しかも活性が大である。
- (2) 酸性度が大きく、しかも陽イオン交換により酸性度の調節ができる。
- (3) 孔径が一定である。
- (4) 選択性が良い。
- (5) 塩基に対する抵抗性が大である。

例えばFig. 12, Fig. 13¹⁾にみられるように、X・Y型ゼオライトの酸量は FCC シリカアルミナ触媒に比べて数倍に相当する。また、酸性度は交換イオンの種類、イオン交換率、ゼオライトの型により変化する。

さらに詳細には Ca-X, La-X, Ca-Y, La-Y の酸性度分布について次のようにいえる。1) いずれもシリカアルミナや H-X, H-Y に比して幅広い分布を示

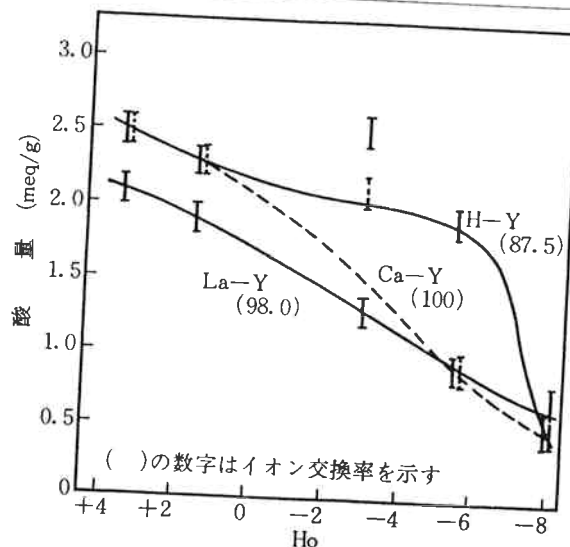
Table 6 ゼオライト触媒の利用分野とその特徴

反 応	基 体	交換する金属の種類	特 徴
接 触 分 解	X, Y	貴 金 属 貴 金 属	収率大, 軽質ガス・コークスの生成少 選択性大, 活性化不要, Sの妨害が小 活性化不要 腐食・少
異 性 化	Y		
改 質	Y		
重 合	Y	VIII 族, Cu VIII 族 VIII 族	腐食・少, 原料の前処理が少 高活性, 選択性大 Sの妨害小 選択性大, 異性化小 分離工程が省略出来る 高収率, 触媒毒に強い 選択性大 反応速度大, 収率大 分子の大きさによる選択性大
アルキル化	Y		
水素化脱アルキル	X, Y		
水 添	X, Y	Co-Ni Cu-Cr-Ni	
脂肪の水添	X, Y		
選択水添	A		
メタネーション	X, Y		
脱 水 素	X, Y		
脱 水	A		
脱ハロゲン化	A		



Ho: 酸の強度を表わす Hammett-Dearyupの関数 (測定は Benesiの方法)

Fig. 12 H-X, Ca-Xの酸強度分布



Ho: 酸の強度を表わす Hammett-Dearyupの関数 (測定は Benesiの方法)

Fig. 13 H-Y, Ca-Y, La-Yの酸強度分布

Table 7 イオン交換したX型ゼオライトの軽油分解性能 (反応温度482°C)

組	成 ¹⁾	0.7CaO·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂	0.67MnO·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂	0.28Re ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂
LHSV				
転化率 (%)		10	16	16
C ₅ +ガソリン (vol%)		54.7	53.1	65.4
ガス (wt%)		48.0	48.0	52.3
炭素質 (wt%)		4.0	4.2	6.5
シリカアルミナとの比較		2.6	1.5	3.2
C ₅ +ガソリン (vol%)		+ 8.1	+ 9.3	+ 7.1
ガス (wt%)		- 3.1	- 2.6	- 2.1
炭素質 (wt%)		- 1.0	- 1.9	- 2.1

(1) イオン交換はそれぞれの金属塩化物とともに塩化アンモニウムを使用する。したがって Ca Mn, Re (希土類元素) の他にHも存在している。

す。2) Y型よりもX型の方が分布は幅広いが強酸点が多い。3) Ca-X ではイオン交換率の増大に伴ってだいに強酸点が形成される。

一方Table 7¹⁾ は軽油分解反応の結果であるが、合成ゼオライトは無定形シリカアルミナ触媒に比べてガソリン収率が高く、副生成物であるガス、重質油及びコークスの収率はいずれも低いという特徴ある結果からその選択性がうかがわれる。

5. 合成ゼオライトの用途

合成ゼオライトの優れた吸着特性、イオン交換特性、触媒特性などを応用し、乾燥、精製、分離、触媒、イオン交換、さらにはケミカル・ローデット・モレキュラ・シーブス (CLMS) と称する保持担体など数多くの用途が開発され工業的に利用されている。

これらのなかで、すでに工業化されている例を分野別に分けて Table 8⁶⁾ に示す。

Table 8 合成ゼオライトの分野別用途例

1. 石油精製

ハイドロクラッキング	循環水素の乾燥と精製
アルキレーション	原料の乾燥
アイソメリゼーション	原料の乾燥と脱硫
接触リフォーミング	循環水素の乾燥と脱硫 原料、循環ガスの乾燥 n, iso-パラフィンの分離
ガス回収	吸収油、精油所ガスの乾燥
重質留分	トランスホーマ油の乾燥
軽質留分	LPG, ブタン, ペンタン, ヘキサン, ヘプタン, 燃料油, ジェット燃料, ベンゼン, キシレン, 溶剤などの乾燥 LPG, ブタンのスィートニング ペンタンの脱硫 n-ヘキサンからベンゼンの除去

2. 化学および石油化学工業

アンモニア	原料の脱硫 合成ガスの乾燥と精製
水素	原料の脱硫 水素の乾燥と精製 炭化水素の除去 副生水素のグレード・アップ
硫酸	廃煙脱硫
不飽和炭化水素	クラクドガス, エチレン, プロピレン, ブデン, ブタジエン, イソプレン, などの乾燥 n-ブテン, iso-ブチレンの分離 エチレン中の炭酸ガス除去 プロピレン中のアンモニア除去
n-パラフィンの分離	灯油からn-パラフィンの回収 灯油の乾燥
芳香族炭化水素	ベンゼン, トルエン, キシレン, シクロヘキサン, 溶剤, スチレンの乾燥 ベンゼンからn-ヘキサンの除去

その他	<p>ブタノール, アセトン, 炭酸ガス, 四塩化炭素, ジクロルエチレン, ジクロルプロピレン, フッ化物冷媒, フェノール, アクリロニトリル, ピリジン, エタノール, 2-エチルヘキサノール, 2-エチルヘキシルクロライド, 塩化ブチル, 酢酸アミル, ジメチルホルムアミド, エチルエーテル, イソプロピルエーテル, イソプロパノール, テトラヒドロフラン, 塩化メチレン, 塩化メチル, プロピレンオキシド, その他溶剤などの乾燥</p> <p>塩化ビニールの乾燥と精製</p> <p>トリクロルエチレンの精製</p> <p>硝酸オフ・ガスから窒素酸化物の除去</p>
3. 雰囲気ガス	
酸素, 窒素, アルゴン	<p>原料空気, 窒素, アルゴンなどの乾燥</p> <p>原料空気から炭酸ガスの除去</p> <p>アルゴンから微量酸素の除去</p> <p>空気, 窒素から窒素酸化物の除去</p> <p>原料空気から炭化水素の除去</p> <p>酸素, 窒素の分離</p>
不活性ガス	<p>原料ガスから炭酸ガス, 水分の除去</p> <p>二酸化イオウの除去</p>
4. 天然ガス工業	
原料	<p>天然ガスの乾燥</p> <p>天然ガス・スィートニング</p>
プロセス	<p>天然ガス, 凝縮油, 吸収油, LPG, ブタン, ペンタン以上の乾燥</p> <p>LPG, プロパン, ブタン, 天然ガスのスィートニング</p> <p>エタン-プロパン混合物の精製</p> <p>天然ガスから炭酸ガスの除去</p> <p>n, iso-パラフィンの分離</p>
輸送と貯蔵	<p>天然ガス, LPG プラント原料, ヘリウムプラント原料の乾燥</p> <p>天然ガスのスィートニング</p> <p>LPG プラント原料の精製</p>
5. その他	
電気工業	SF ₆ ガスの精製
塗料工業	ウレタン系塗料, シーラント等の微量水分の除去
複層ガラス	水分や溶剤の除去
イオン交換剤	合成洗剤のビルダー
分析	ガスクロマトグラフィーカラム充填剤