

製品紹介

ハイシリカゼオライト (TSZシリーズ) の諸性質

板 橋 慶 治
井 川 一 成
有 家 潤 二

Characteristic Properties of Siliceous Zeolites (TSZ series)

Keiji ITABASHI
Kazushige IGAWA
Junji ARIKA

1. はじめに

東洋曹達は既に吸着分離剤用合成ゼオライト (A, X型 商品名「ゼオラム」)¹⁾ 及びリン酸系ビルダーに代る洗剤ビルダーとして高品質ゼオライトビルダー (A型 商品名「トヨビルダー」)²⁾ を開発し製造販売している。

ところで1960年にゼオライトの特異的な触媒作用が発見されて以来、触媒化学の発展とも相まってその基礎研究と開発研究が精力的に行われ、現在では FCC 触媒を始めとして大量のゼオライト触媒が使用されるようになった。また石油の重質化対策や脱石油をめざした C₁ 化学の分野で、または多様化する石油化学品の効率的合成触媒として、現在も世界的規模でゼオライトの合成及びその触媒化研究が進められており、将来の化学工業はゼオライト触媒抜きには考えられないような時代が到来しようとしている。

このような背景と当社のゼオライト合成技術の蓄積をもとに、主に触媒用途を対象とした SiO₂/Al₂O₃ 比の高いハイシリカゼオライトの合成研究を進めてきた結果、5種類のハイシリカゼオライト (TSZ シリーズ) の工業的製造法を確立すると共に、各ゼオライトの特徴が明らかになったので紹介する。

2. TSZシリーズゼオライトの種類と特徴

TSZ シリーズゼオライトは厳選された化学原料を用いて当社独自の方法によって合成された高純度合成品であり、結晶構造³⁾の違いにより次の5種類に分類される。

(1) TSZ-300シリーズ：結晶型 フォージャサイト(Y)

市販のものにはない SiO₂/Al₂O₃ 比6.2までの高純度品が製造可能であり、優れた耐熱性と強い固体酸性が期待できる。

(2) TSZ-400シリーズ：結晶型 オフレタイト/エリオナイト

オフレタイト型の結晶構造中にエリオナイト相が相互成長したゼオライトである。類似の構造を持つと言われるゼオライト T, ZSM-34 等とはX線回析データ、吸着特性の点で明らかに異なる新規ゼオライトである。

(3) TSZ-500シリーズ：結晶型 L

直径7.1Åの12員酸素環から成る大きな細孔を有するが、フォージャサイト型と異なり一次元細孔である点で特異的な触媒性能が期待される。

(4) TSZ-600シリーズ：結晶型 モルデナイト

従来のモデルナイトの SiO₂/Al₂O₃ 比は10~12の範囲に限定されていたが、600シリーズでは用途に応じて10~20の範囲で任意の SiO₂/Al₂O₃ 比のものを選択できる。

(5) TSZ-700シリーズ：結晶型 フェリエライト

フェリエライトは small-pore type であつ SiO₂/Al₂O₃ 比が10以上である数少ないゼオライトの1つである。700シリーズでは天然産のものにはない12~20の広い範囲で任意の SiO₂/Al₂O₃ 比のものを選択できる。

Table 1に各ゼオライトの化学組成、有効細孔径等をまとめて示した。

Table 1 Chemical composition and effective pore diameter of TSZ series zeolites

Grade	Structure Type	Typical Oxide Formula ^(a)	Effective Pore Diameter (Å)
TSZ-300	Faujasite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \sim 6 \text{SiO}_2$	8
-400	Offretite/Erionite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2$	4
-500	L	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$	8
-600	Mordenite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \sim 20 \text{SiO}_2$	7
-700	Ferrierite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \sim 20 \text{SiO}_2$	4

(a) Typical oxide formula is based on anhydrous base

Table 2 Adsorption capacities of some adsorbates on TSZ series zeolites (at 25°C, wt %)

Zeolite	adsorbate		n-Hexane	c-Hexane	Benzene	m-Xylene	H ₂ O
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	P	100 mmHg	47 mmHg	60 mmHg	4 mmHg	15 mmHg
TSZ-310	5.2		19.1	19.8	25.2	25.0	32.2
-410	7.4		8.2	1.2	1.5	1.2	16.8
-500	6.1		9.2	8.8	10.2	12.0	13.2
-600	10.2		5.9	6.8	7.9	6.8	16.2
-620	14.7		6.2	7.8	9.3	8.1	15.4
-640	19.1		6.2	8.1	9.9	8.2	14.9
-700	11.9		5.2	0.7	0.9	0.9	11.0
-720	19.3		6.0	1.0	1.5	1.6	10.6

3. 吸着特性

ゼオライトは極性吸着剤の一種であり水や極性分子、分極性分子等を選択的に吸着することに加えて、その結晶構造によって規定される細孔径が均一である為分子篩作用を示すことが大きな特徴である。Table 2 にいくつ

かの炭化水素類と水分の吸着等温線から求めた吸着容量を示した。TSZ シリーズゼオライトの中で400及び700グレードは顕著な分子篩作用を示す。また600及び700グレードでは SiO₂/Al₂O₃ 比の低いもの程水分吸着容量は大きい、逆に炭化水素類の吸着容量は SiO₂/Al₂O₃ 比の高いもの程大きい。この事実は SiO₂/Al₂O₃ 比が高く

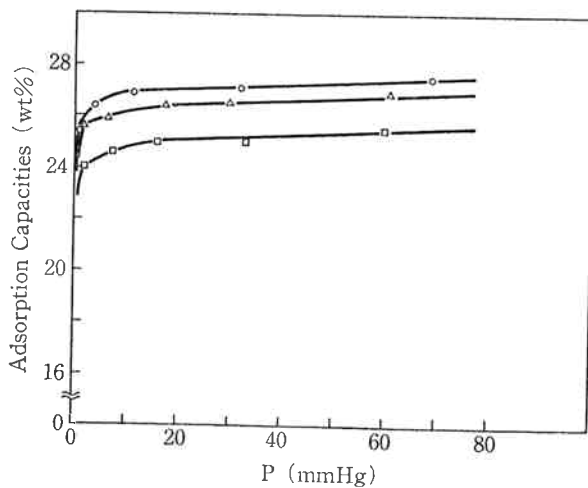


Fig. 1 Adsorption isotherms of benzene on TSZ-300 series zeolites with various SiO₂/Al₂O₃ ratio at 25°C
SiO₂/Al₂O₃ ratio: □ 5.2, △ 5.6, ○ 6.0

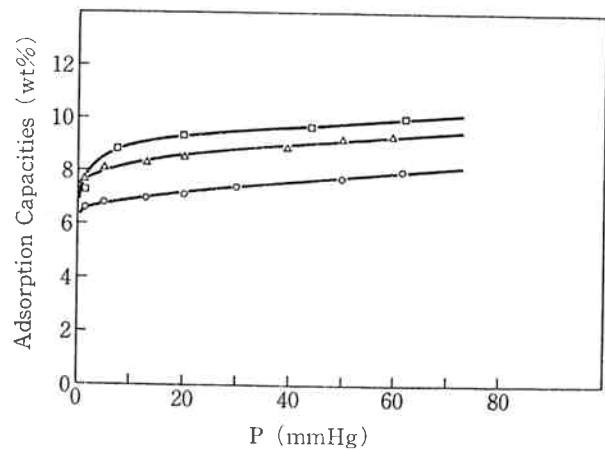


Fig. 2 Adsorption isotherms of benzene on TSZ-600 series zeolites with various SiO₂/Al₂O₃ ratio at 25°C
SiO₂/Al₂O₃ ratio: ○ 10.2, △ 14.7, □ 19.1

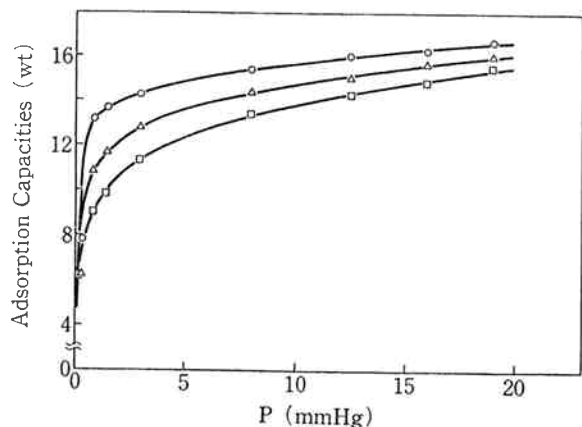


Fig. 3 Adsorption isotherms of H₂O on TSZ-600 series zeolites with various SiO₂/Al₂O₃ ratio at 25°C
SiO₂/Al₂O₃ ratio: ○ 10.2, △ 14.7, □ 19.1

なる程ゼオライト骨格構造中の Al が Si と置換することによって親水性が減少する事を示している。と同時に、これらのゼオライトは非常に結晶度が高く高純度であると言える。300 及び 600 グレードの例について、Fig. 1 ~ 3 に吸着等温線を示す。

4. 固体酸特性

ゼオライト中の陽イオンを H⁺ または多価金属陽イオンと交換したものは固体酸としての特性を示し、固体酸触媒としての機能を有する。TSZ シリーズゼオライトの固体酸特性を昇温脱離法により測定した結果は本号の p. 3~11 に詳細に報告されているのでその結果を参照されたい。

5. 熱安定性

ゼオライトはその結晶構造が変化することなく加熱によって容易に吸着質を脱離し可逆的吸脱着が可能である点で、また高温における触媒反応条件下でも十分な寿命を有する点で工業材料としての価値がある。しかしながら、より高温下においてはゼオライト結晶は崩壊し、その特性も著るしく減少してしまう。限定された条件下ではあるが、TSZ シリーズゼオライトの熱安定性を試験した結果を Table 3 に示す。同一ゼオライト種間での

Table 3 Thermal stability of TSZ series zeolites in dry air^(a)

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	T _{0.9} (°C) ^(b)	T _{0.5} (°C) ^(c)
TSZ-310	5.2	830	870
-410	7.4	940	1000
-500	6.1	920	1000
-600	10.2	740	870
-620	14.7	820	930
-640	19.1	820	1000
-700	11.9	650	930
-720	19.3	910	1000

- (a) Sample dried at 150°C is heated for 1 Hr at the decided temperature after elevating temperature with 400°C/Hr in dry air.
- (b) Temperature at which 10% of structural degradation is observed from the XRD pattern.
- (c) Temperature at which the structure is 50% decomposed.

Table 4 Acid resistance^(a) of TSZ series zeolites

Zeolite	Crystallinity ^(b) and SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio ^(c)	No treated	1N 25°C	6N 25°C	12N 25°C	12N 70°C
TSZ-600	CRT	100	100	86	85	21
	SAR	10.2	12.0	—	12.8	41.5
-640	CRY	100	100	100	90	82
	SAR	19.1	27.8	33.3	33.5	99.7
-700	CRY	100	100	100	100	92
	SAR	11.9	—	—	12.7	14.6
-720	CRY	100	100	100	100	100
	SAR	19.3	—	—	20.5	21.0

- (a) Sample is dispersed in the HCl solution at constant temperature for 16 Hrs.
- (b) Crystallinity abbreviated as CRY is measured by XRD pattern.
- (c) SiO₂/Al₂O₃ ratio abbreviated as SAR is determined after acid treatment.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の違いによる差, またゼオライト種間の差はそれぞれ $\text{AlO}_4^- \text{M}^+$ 結合の不安定性及び骨格構造そのものの安定性の差に起因すると考えられる。

6. 耐薬品性

(1) 耐酸性

TSZ シリーズの中で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低い300, 400及び500グレードのゼオライトは1N塩酸中で容易に結晶が破壊されるが, 600, 700グレードのゼオライトは優れた耐酸性を示す。その試験方法と結晶度及び $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の変化をTable 4に示す。この優れた耐酸性を利用すれば TSZ-700 はその結晶度及び組成をほとんど変化させることなく, 酸処理のみによって H^+ 型とすることが可能であり, また TSZ-600 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いものは結晶度を大幅に減少させることなく容易にその $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を増大させることが出来る。またこれらのゼオライトを用いた酸性ガス中の不純物の除去や酸性ガスの除去, 酸性ミストを含むガスの処理も可能と言える。

7. 利用分野

TSZ シリーズゼオライトは上記のような特性を持つことから次のような目的に利用可能である。

- 1) 石油精製, 石油化学用触媒
- 2) 炭化水素の吸着分離剤
- 3) 気体の分離, 精製, 濃縮用吸着剤
- 4) 酸性またはアルカリ性気体, 液体の脱水剤
- 5) イオン交換剤

文 献

- 1) 三浦, 辻内, 森下, 深沢; “東洋曹達研究報告” 21, (2), 89(1977)
- 2) 宮崎, 浅野, 相木, 有家; “東洋曹達研究報告” 25, (2), 133(1981)
- 3) D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves” John Wiley & Sons, New York (1974)