

H S Z シ リ ー ズ の 性 状

福 島 利 久
宮 崎 弘 一
浅 野 精

Properties of HSZ Series

Synthetic High Silica Zeolites

Toshihisa FUKUSHIMA

Hiroshi MIYAZAKI

Seichi ASANO

1. は じ め に

ゼオライト (Zeolite) は、沸石と呼ばれるアルミノケイ酸塩鉱物の1種である。ある種のゼオライトは、天然に多量に産出するが、人工的にも合成可能で、更に天然に存在しない種類も合成できる。

合成ゼオライトは、1954年に吸着剤として初めて工業

的に生産され、又1960年には固体酸としての触媒作用が発見された。今日、特に石油精製分野に於いてゼオライト触媒は欠かせない存在となっている。

東ソーは、長年にわたり各種合成ゼオライトの製造販売を行っている。それらの製品は、吸着・分離用の『ゼオラム』、洗剤ビルダー用の『トヨビルダー』、そして触媒及び吸着分離用の『HSZ シリーズ』の3群に分かれ

Table 1 Standard Grade of HSZ Series

Grade No.	Zeolite	Cation Type	Chemical Composition	Pore Size (A)	Surface Area BET (m ² /g)	Bulk Density (g/cm ³)
HSZ-320NAA	NaY	Na	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(5.5)SiO ₂	8	700	0.40
-320HOA	HY	H	0.32Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·5.5SiO ₂	8	570	0.35
-330HUA	USY	H	0.02Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	8	600	0.35
-500KOA	L	K	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	8	300	0.65
-610NAA	Mordenite	Na	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·11SiO ₂	7	310	0.40
-620HOA	Mordenite	H	0.1Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·15SiO ₂	7	400	0.45
-630HOA	Mordenite	H	0.02Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·16SiO ₂	7	360	0.35
-640NAA	Mordenite	Na	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·20SiO ₂	7	360	0.30
-600NAE	Mordenite	Na	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·12SiO ₂	7	280	0.65
-600HOE	Mordenite	H	0.1Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·12SiO ₂	7	380	0.60
-720KOA	Ferrierite	K, Na	(K, Na) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·17SiO ₂	4	200	0.40

ている。

HSZ シリーズは、東ソーが触媒及び吸着・分離用として開発した合成ゼオライトである。

HSZ シリーズは、Y型、L型、モルデナイト (Mordenite)、及びフェリエライト (Ferrierite) の4種の合成ゼオライトから成り、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5以上と高く、シリカ分に富む (ハイシリカ) 為に耐熱性及び耐酸性に優れている。

又、イオン交換や焼成等の修飾処理を行う事により陽イオンをHにすると、強い固体酸性を示し、酸触媒としての機能を発現する。更に、特異な細孔構造を利用して吸着・分離剤としても使用される。

2. HSZ シリーズの構成

Table 1 及び Table 2 に HSZ シリーズの標準グレードを示す。

HSZ シリーズのグレード番号は、ゼオライト種、陽イオン種、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、製品形状等の各コードから成る。Table 3 にグレード番号のコード一覧を示す。

Table 1 に示した標準グレードの中で、イオン種コードが NA、及び KO 以外のものは、修飾処理により陽イオンをHに交換している。

ハイシリカゼオライトの合成法として有機塩基を鉱化剤として使用する方法が良く知られているが、HSZ シリーズはその様な鉱化剤を使用せずに製造している^{1,2}。

Table 2 Standard Grade of HSZ Series (1.5 mm ϕ Pellet Type)

Grade No.	Zeolite	Pore Volume (ml/g)	Surface Area BET (m ² /g)	Crush Strength (kg)	Bulk Density (kg/l)
HSZ-320NAD	NaY	0.35~0.5	600	1~1.5	0.4~0.5
HSZ-320HOD	HY	0.4 ~0.6	550	1~1.5	0.4~0.5
HSZ-330HUD	US-Y	0.4 ~0.6	500	1~1.5	0.4~0.5
HSZ-620HOD	H-Mordenite	0.35~0.4	300	1~1.5	0.5~0.6
HSZ-640NAD	Na-Mordenite	0.35~0.4	400	1~1.5	0.5~0.6

* Binder: Clay

Table 3 List of Grade No. Codes on HSZ Series

HSZ - □ □ □ □ □					
Code : ① ② ③ ④					
①	Zeolite	③	Cation Type	④	Form
3	Y	NA	Na	A	Powder
5	L	KO	K	D	Pellet
6	Mordenite	HO	H	E	Binderless
7	Ferrierite	HU	H (Ultrastable)		
		NH	NH ₄		

②	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Molar Ratio			
	Y	L	Mordenite	Ferrierite
00		6	12 (Binderless)	12
10	5		11	
20	5.5		15	17
30	6		16	
40			20	
50	10		≧ 21	
60	≧ 12		≧ 25	
70	≧ 25		≧ 30	
80	≧ 50		≧ 50	
90	≧ 100		≧ 100	

Table 4 Typical Chemical Composition of HSZ-300 Series

Chemical Composition	HSZ-320NAA	HSZ-320HOA	HSZ-330HUA
SiO ₂ (wt%, dry basis)	67.4	73.4	77.7
Al ₂ O ₃ (wt%, dry basis)	20.6	22.2	22.2
Na ₂ O (wt%, dry basis)	12.4	4.3	0.2
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (mol ratio)	1.0	0.32	0.02
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	5.6	5.6	5.9

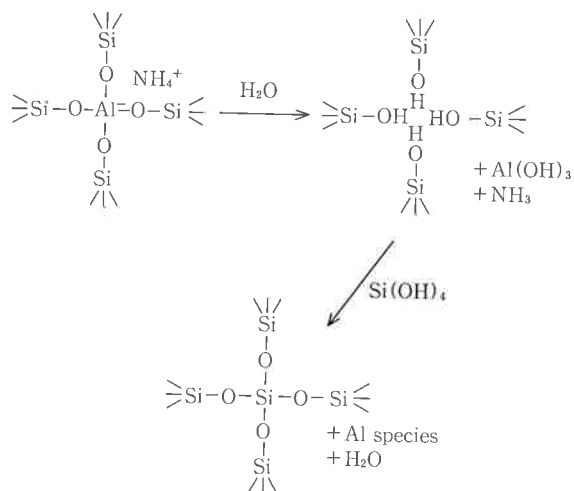


Fig. 1 Mechanism of Ultrastabilization

Table 2 に示した標準成型品は、バインダーとして粘土を用いており、1.5 mmφ の柱状成型品である。又、バインダーにアルミナ或はシリカを用いたものや、球状、細粒製品も特殊グレードとして製造している。

3. ゼオライト種と化学組成

HSZ-300 シリーズは、Y型ゼオライトであり、有効入口径約 8 Å の細孔を有する。細孔は、互いに連結して3次的に発達している³⁾。

標準グレードの代表的な化学組成を Table 4 に示す。

当社の NaY の SiO₂/Al₂O₃ モル比は通常の市販品より高く、5.5 を標準として (HSZ-320NAA) 5~6 の範囲で製造している。HSZ-320HOA は、Hイオン交換率が約70%のHYである。又、HSZ-330HUA は、イオン交換と焼成処理により脱アルミニウムを行い、ゼオライト骨格の SiO₂/Al₂O₃ 比を15~20にまで高めた超安定化Y (Ultrastable Y, US-Y) である⁴⁾。又、SiO₂/Al₂O₃ 比をより高めた US-Y も特殊グレードとして製造している。

ここで、ゼオライト骨格の SiO₂/Al₂O₃ 比は、Table 4 に示した様な化学分析値と異なる場合がある事に注意されたい。

Table 5 Typical Chemical Composition of HSZ-500 Series

Chemical Composition	HSZ-500KOA
SiO ₂ (wt%, dry basis)	64.9
Al ₂ O ₃ (wt%, dry basis)	17.8
Na ₂ O (wt%, dry basis)	0.29
K ₂ O (wt%, dry basis)	17.0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	6.2

ゼオライトを酸処理や焼成処理すると、骨格から Al 原子が脱離するが、脱離した Al の少なくとも一部は細孔内に留まる。通常の化学分析は、この非骨格 Al も一緒に分析する為に、真の骨格 SiO₂/Al₂O₃ 比よりも低い値を示す。

例えば、US-Y 化は Fig. 1 に示すメカニズムで生じるとされる。水分の存在下で焼成すると骨格から Al 原子が脱離し、同時に、Al の抜けた欠陥を他の部分から供給された Si 原子が置換する事により、骨格はハイシリカになる。

この時、骨格から脱離した Al は細孔内に全て残留するので、真の骨格 SiO₂/Al₂O₃ 比は化学分析値より大きい。

HSZ-500 シリーズは、有効入口径約 8 Å の細孔を有するL型ゼオライトである。細孔は、Y型ゼオライトと異なり、一方向に平行に伸びる1次元細孔である³⁾。

Table 5 に代表的な化学組成を示す。

HSZ-600 シリーズはモルデナイト型ゼオライトである。6.7×7.0 Å の楕円形の孔径を有する主細孔が、一方向に平行に伸びている³⁾。

Table 6 に標準グレードの代表的な化学組成を示す。

HSZ-600NAE 及び -600HOE は、原料を 1.8 mmφ の柱状に成型した後結晶化させたバインダーレスタイプであり、成型品に比べて破壊強度が大きく、酸処理後も元の形状を保つ。

従来、SiO₂/Al₂O₃ 比が12以上のモルデナイトは、脱 Al 処理によって得られていたが、当社は独自の合成法により、10~20の範囲の SiO₂/Al₂O₃ 比のモルデナイト

Table 6 Typical Chemical Composition of HSZ-600 Series

Chemical Composition	HSZ-600NAE*	HSZ-600HOE*	HSZ-610NAA
SiO ₂ (wt%, dry basis)	79.6	85.8	79.8
Al ₂ O ₃ (wt%, dry basis)	11.7	11.7	12.4
Na ₂ O (wt%, dry basis)	7.0	0.89	7.6
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	11.5	12.4	10.7

Chemical Composition	HSZ-620HOA	HSZ-630HOA	HSZ-640NAA
SiO ₂ (wt%, dry basis)	89.4	90.0	87.5
Al ₂ O ₃ (wt%, dry basis)	10.6	9.5	7.7
Na ₂ O (wt%, dry basis)	0.55	0.09	4.9
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	15.2	16.1	19.2

* HSZ-600NAE and HSZ-600HOE are Self-bonded Synthetic Mordenites (pellet).

Table 7 Typical Chemical Composition of HSZ-700 Series

Chemical Composition	HSZ-720KOA
SiO ₂ (wt%, dry basis)	84.9
Al ₂ O ₃ (wt%, dry basis)	8.6
Na ₂ O (wt%, dry basis)	1.5
K ₂ O (wt%, dry basis)	5.6
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	16.8

を直接合成している⁵⁾。又、Y型ゼオライトと同様、修飾処理を施す事により、SiO₂/Al₂O₃比が200までの特殊グレードも製造している。

HSZ-700 シリーズは、フェリエライト型ゼオライトである。フェリエライトは比較的小さな2種類の細孔を有しており、細孔の入口径は4.3×5.5 Å、及び3.4×4.8 Åである。異なる2種の細孔が垂直に連結し

て層状網目構造を成している。

Table 7 に代表的な化学組成を示す。HSZ-700 シリーズの SiO₂/Al₂O₃ 比は、17を標準として12~19の範囲で可変である。

4. HSZ シリーズの特徴

(1) 固体酸特性

ゼオライトが固体酸性を示すのは、主として陽イオンがHの時であるが、多価金属イオンの場合にも固体酸性を示す。ゼオライトには Brönsted, 及び Lewis 酸の2種類の酸点が存在する。Fig. 2 にゼオライトの固体酸性発現機構を示す。

モルデナイトやフェリエライトは、耐酸性が高いので酸溶液を用いて直接Hタイプに交換する事もできるが、Y型及びL型ゼオライトは耐酸性に劣る為に、陽イオン

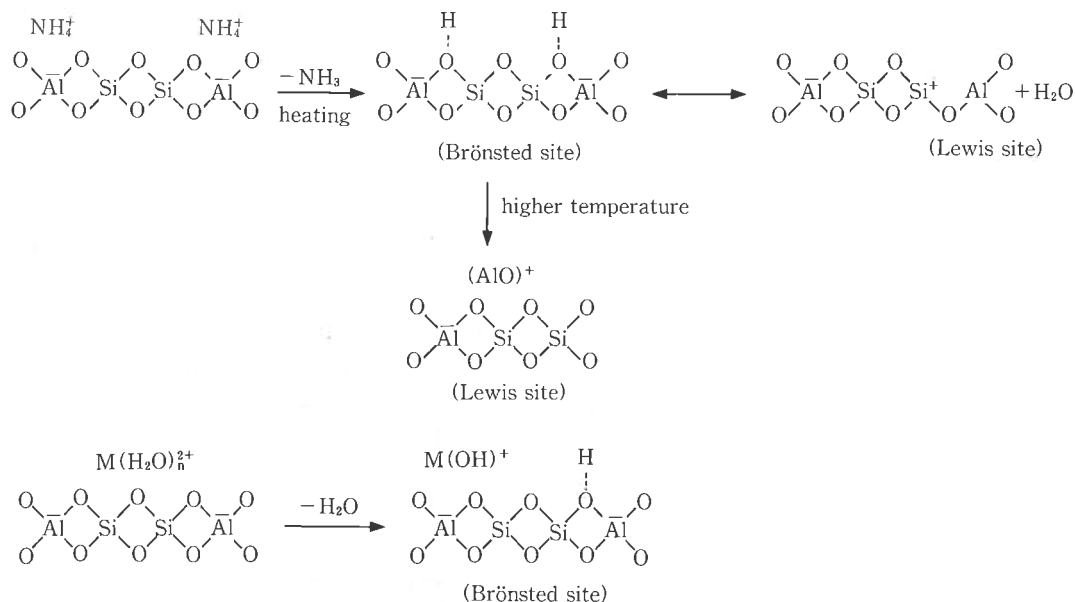


Fig. 2 Acidic Sites in Zeolite

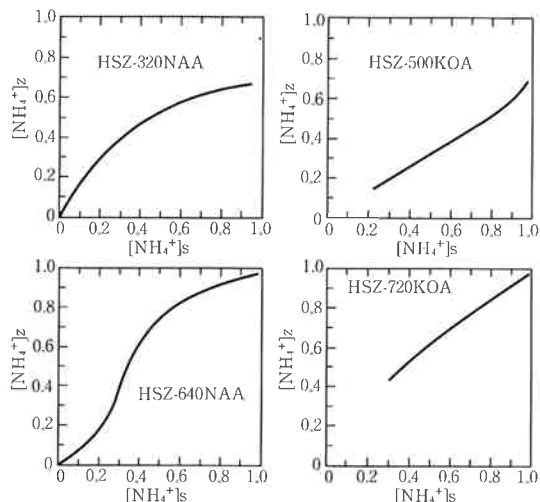


Fig. 3 Ion-exchange Isotherms of HSZ Series at 60°C
 $[NH_4^+]_z$: $(NH_4^+$ ion equivalent)/(all cation equivalent) in zeolite
 $[NH_4^+]_s$: $(NH_4^+$ ion equivalent)/(all cation equivalent) in solution

Table 8 Acid Amount of HSZ Series

HSZ No.	NH ₃ -TPD (mmol/g)
320HOA	0.8
330HUA	1.3
360HUA	0.2
600HOE	1.4
620HOA	1.9
630HOA	1.9

を一旦 NH₄⁺ にした後、焼成して Hタイプにする。

Fig. 3 に HSZ シリーズの NH₄⁺ イオン交換特性を示す。Y型及びL型ゼオライトは、一部の陽イオンが交換し難いが、モルデナイト及びフェリエライトは全陽イオンを容易に変換できる。

酸量、B酸・L酸の比率及び酸強度は、ゼオライトの種類、SiO₂/Al₂O₃ 比、イオン交換率、焼成条件等の多くの因子が関与し⁶⁾、処理条件の設定により酸特性の制御も可能である。Y型ゼオライトの場合、US-Y 化により酸点を無くする事もできる⁴⁾。

Table 8 に、アンモニア昇温脱離法 (NH₃-TPD) により測定したHタイプ製品の固体酸量を示す。又、Fig. 4 に NH₃-TPD スペクトルを示す。

HSZ-360HUA は、骨格 SiO₂/Al₂O₃ 比が約100のUS-Y である。US-Y 化 (脱 Al) の度が高い程、酸量及び酸強度は減少する。又、モルデナイトの方がY型よりも強い酸点を有している。

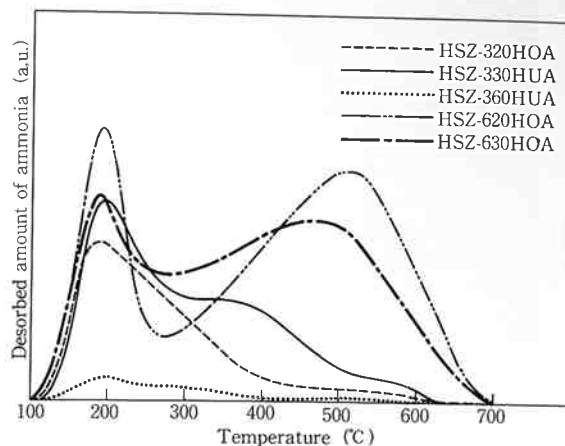


Fig. 4 NH₃-TPD Spectra of HSZ Series

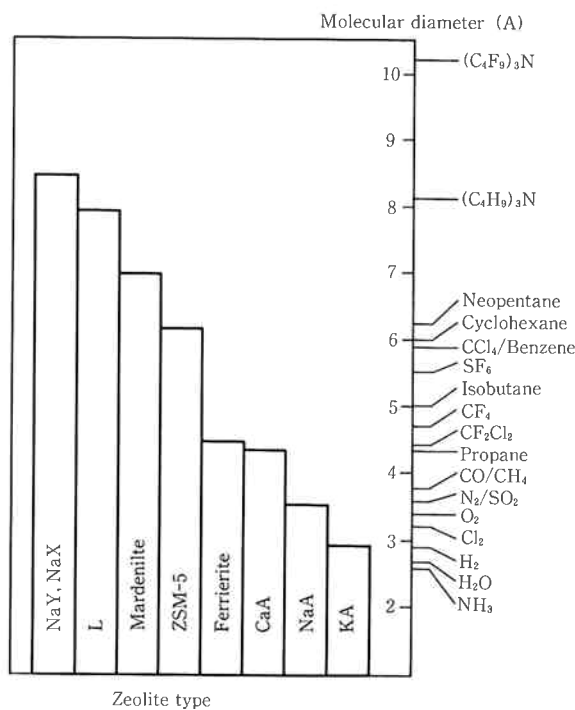


Fig. 5 Adsorption in Zeolites (Molecular Sieving)

(2) 吸着特性

ゼオライトの大きな特徴の一つは、規則的に配列した分子サイズの入口径の細孔を有する事であり、この為にいわゆる“分子ふるい作用”を示す。細孔入口径より小さな分子は吸着するが、細孔径より大きな分子は吸着しない。Fig. 5 に、各種ゼオライトの分子ふるい作用を示す。

又、US-Y 化すると、本来 NaY には無い直径数10~200オングストロームの新しい細孔 (mesopore, メソポーア) が生成する^{4,7,8)}。Photo 1a に HSZ-330HUA の TEM 像を示す。コントラストの薄い部分が US-Y 化で生成したメソポーアであり、NaY (Photo 1b) には無い。

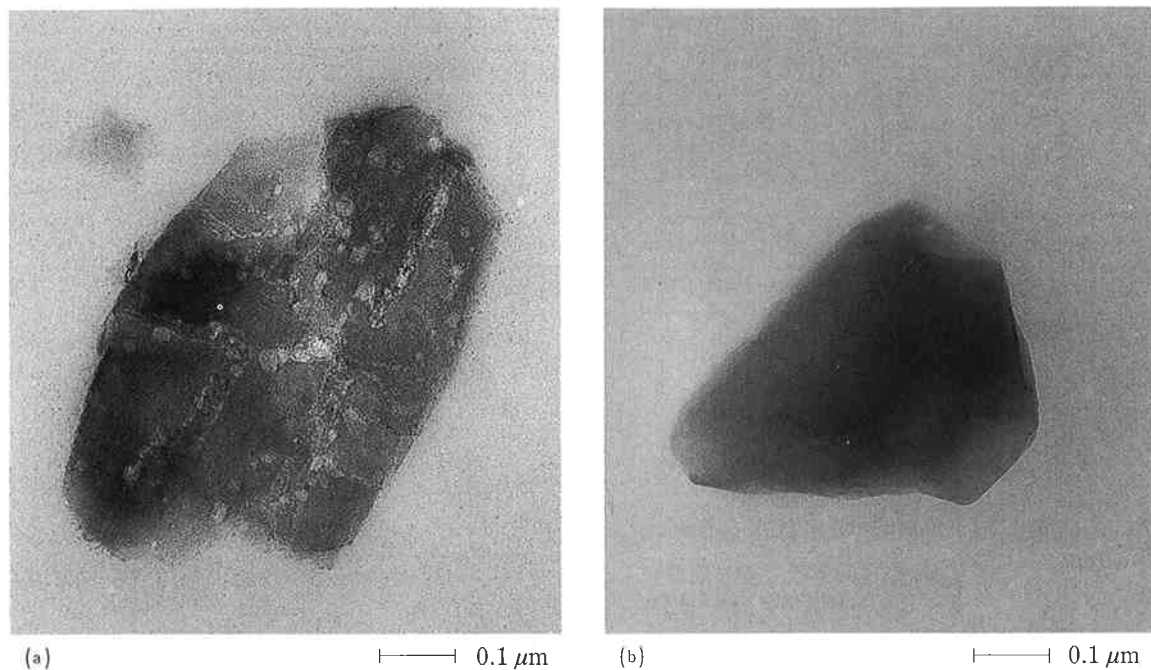


Photo 1 TEM Image of Ultrathin Sections of HSZ-300 Series

a : HSZ-330HUA

b : HSZ-320NAA

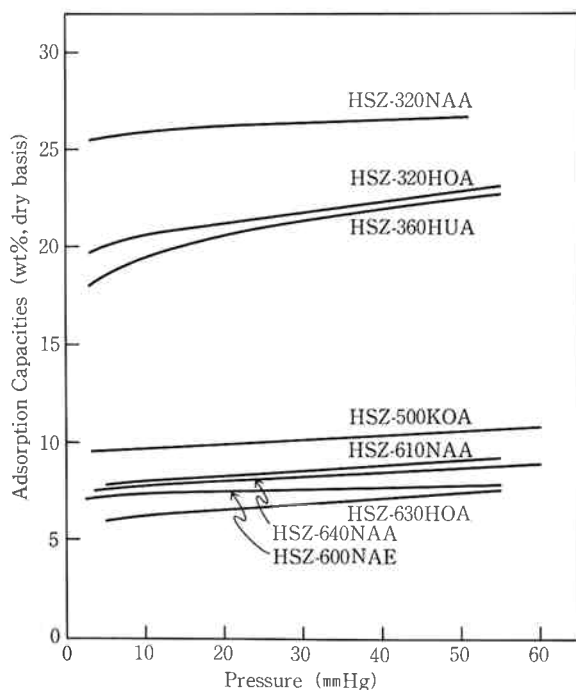


Fig. 6 Adsorption Isotherms of Benzene on HSZ Series at 25°C

このような大きな細孔の生成によって 10 Å 以上の分子をいくらか吸着する事が可能となり、例えば、流動接触分解触媒として使用した場合に、重質油中の巨大分子のクラッキング能を増す事が期待される。

HSZ シリーズの水及びベンゼンに対する吸着特性を、

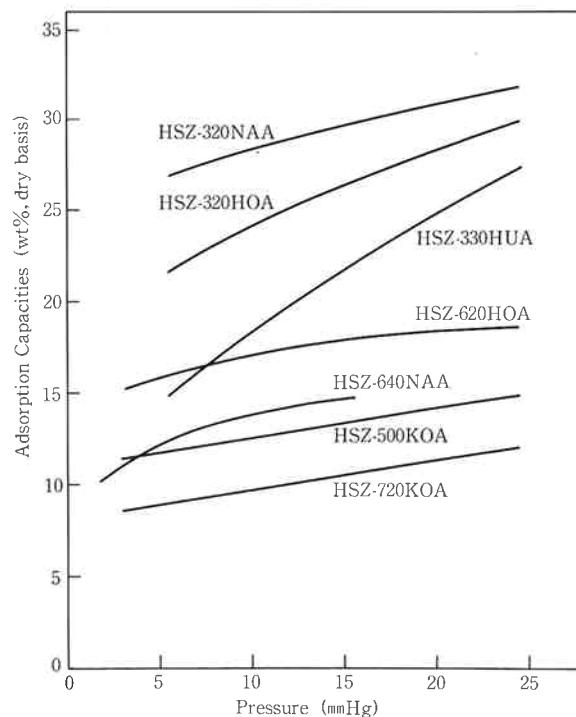
Fig. 7 Adsorption Isotherms of H₂O on HSZ Series at 25°C

Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。又、その他若干の有機分子に対する吸着特性を、Table 9 に示す。

フェリエライトは、n-ヘキサンを吸着する事はできるが、細孔径の制限により、より大きな c-ヘキサンやベンゼンを吸着する事はできない。

Table 9 Particle Distribution and Crystal Size of HSZ Series

Grade No.	Mean Particle Size* (μm)	Crystal Size** (μm)
HSZ-320NAA	8	0.2~0.5
-320HOA	8	0.2~0.5
-330HUA	7	0.2~0.5
-500KOA	6	0.1~0.4
-610NAA	6	0.05~0.1
-620HOA	17	1~3
-630HOA	6	0.05~0.1
-640NAA	9	0.1×0.5 (rod)
-720KOA	26	0.5×0.03 (disk)

* by COULTER COUNTER Model TA-II

** by SEM and TEM images

ゼオライトの吸着機能は、陽イオンを中心とする静電場と分子の持つ極性との相互作用に起因する事から、ゼオライトは水分子を最も強く吸着する。

しかし、合成或は脱アルミニウム処理によって $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を高めたゼオライトは、疎水性を示し水よりも有機分子を選択的に吸着するようになる。

Fig. 8 に、US-Y 化によって骨格 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を増大させたY型ゼオライトの、水及びベンゼンに対する吸着特性を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が70以上になると両者に対する親和力(吸着容量)の逆転が生じる。モルデナイトに於いても同様の現象が見られる。

Fig. 9 に、空気中の四塩化炭素の吸着に対する水分の影響を示す。乾燥空気中と湿空気中で、NaY の四塩化炭素吸着量は大きく異なる。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が600の HSZ-390HUD は、湿空気中でも吸着量の変化を示さない。

(3) 結晶形状及び耐熱、耐酸性

Table 10 に、粉体製品の平均粒子径及び結晶サイズを示す。又、Photo 2~Photo 8 に SEM 像を示す。

当社モルデナイトの結晶形状は大きく分けて3種類あり、0.05~0.1 μm の微粒子タイプ (HSZ-610NAA, 及び -630HOA), 0.1×0.5 μm の棒状タイプ, 及び 1~3

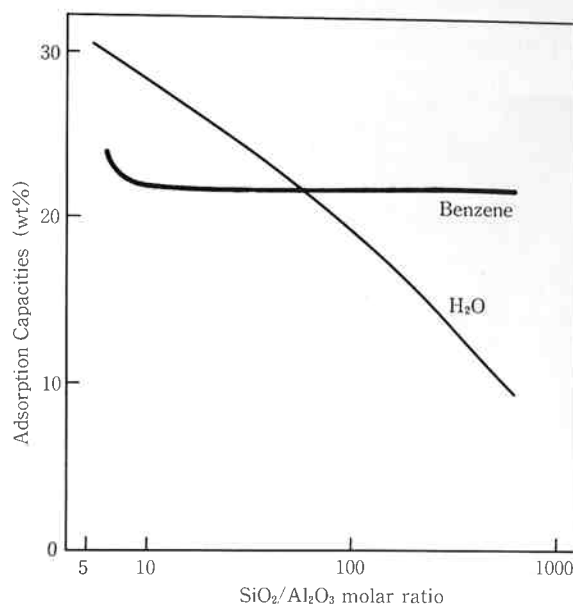


Fig. 8 Hydrophobicity of Zeolite Y (25°C, 20 mmHg)

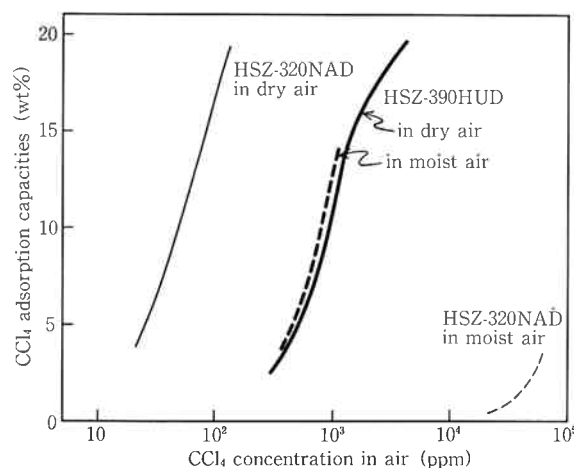


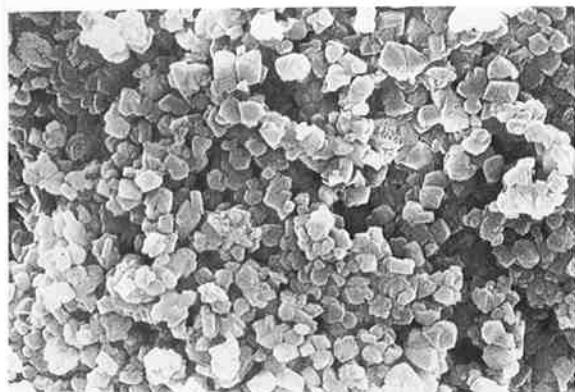
Fig. 9 Hydrophobicity of High Silica US-Y (HSZ-390HUD) on CCl_4 Adsorption at 25°C

μm の大結晶タイプである。微粒子タイプは触媒反応特性に優れると期待され、又大結晶タイプは耐酸性が高い。

Fig. 10 に、HSZ シリーズを空气中、2時間加熱し

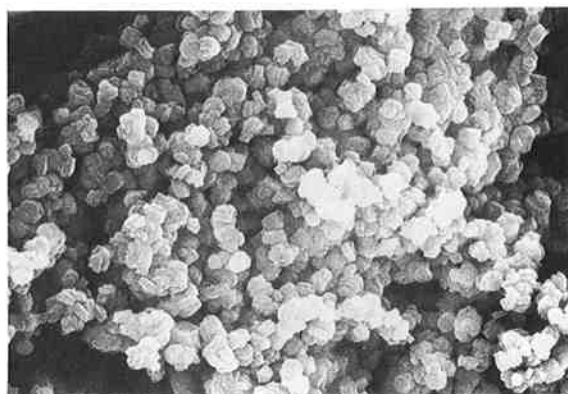
Table 10 Adsorption Capacities on HSZ Series at 25°C

Grade	Adsorbate Pressure	n-Hexane	c-Hexane	o-Xylene	m-Xylene	p-Xylene
	100 mmHg	47 mmHg	4 mmHg	4 mmHg	4 mmHg	
HSZ-320NAA	19.1	19.8	25.1	25.0	25.2	
-330HUA	15.3	15.5	20.7	19.3	19.3	
-500KOA	9.2	8.8	11.5	12.0	12.2	
-640NAA	6.2	8.1	9.3	8.2	8.3	
-720KOA	6.0	1.0	1.7	1.6	1.6	



1 μm

Photo 2 SEM Image of HSZ-320NAA



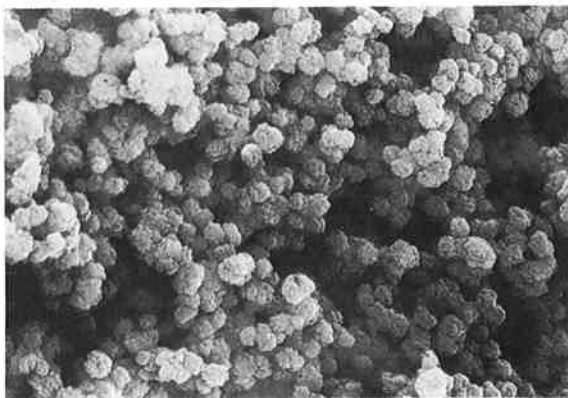
1 μm

Photo 3 SEM Image of HSZ-500KOA



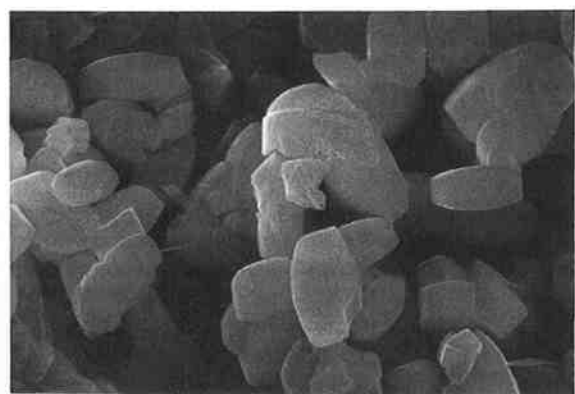
1 μm

Photo 4 SEM Image of HSZ-600NAE



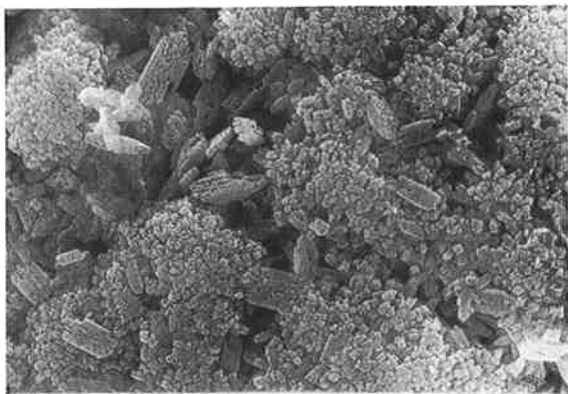
1 μm

Photo 5 SEM Image of HSZ-610NAA



5 μm

Photo 6 SEM Image of HSZ-620HOA



1 μm

Photo 7 SEM Image of HSZ-640NAA



1 μm

Photo 8 SEM Image of HSZ-720KOA

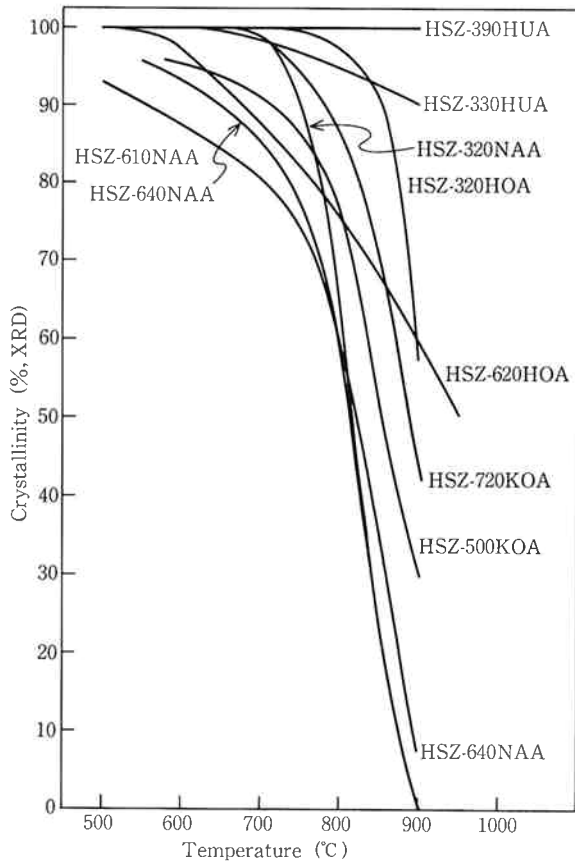


Fig. 10 Thermal Stability of HSZ Series

た場合の結晶度の変化を示す。US-Y 化の度が増す程耐熱性は高く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が600の HSZ-390HUA は少なくとも 900°C まで何ら変化を示さない。

HSZ シリーズの耐酸性を Table 11 に示す。表中に示した酸濃度は、25°C で16時間処理した際に結晶度が元の95%になるときの塩酸濃度である。

フェリエライトは、最も耐酸性が高く、12 N の塩酸

Table 11 Stability to Acid on HSZ Series

Grade No.	Concentration of HCl (Normality)
HSZ-320NAA	0.5
-330HUA	6
-500KOA	0.5
-620HOA	12
-640NAA	12
-720KOA	No loss of crystallinity

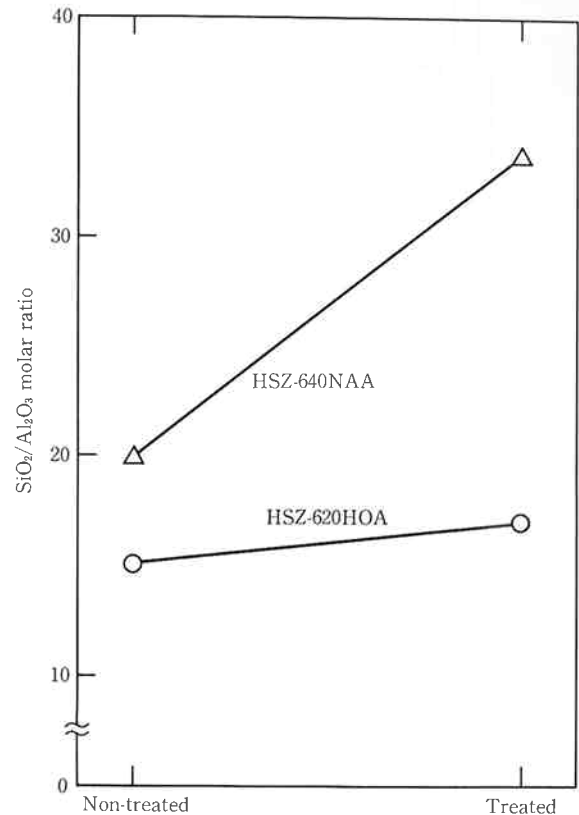


Fig. 11 Dealumination by The HCl Treatment

に対しても結晶度の変化を示さない。

HSZ-620HOA は、耐熱性を高めたモルデナイトである。60°C の 2 N 塩酸で4時間処理した場合の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の変化を Fig. 11 に示す。HSZ-620HOA は、処理前後でその $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がほとんど変化せず、脱アルミニウムを生じ難い事が判る。

5. HSZ シリーズの用途

ゼオライトが触媒として最も多量に使用されるのは、石油精製分野である。特に流動触媒分野 (FCC) プロセスに於いて、Y型ゼオライトが大量に使用されている。

Fig. 12 に石油精製・石油化学工業の各プロセスを示す。図中の斜線のプロセスでゼオライト触媒が使用される。

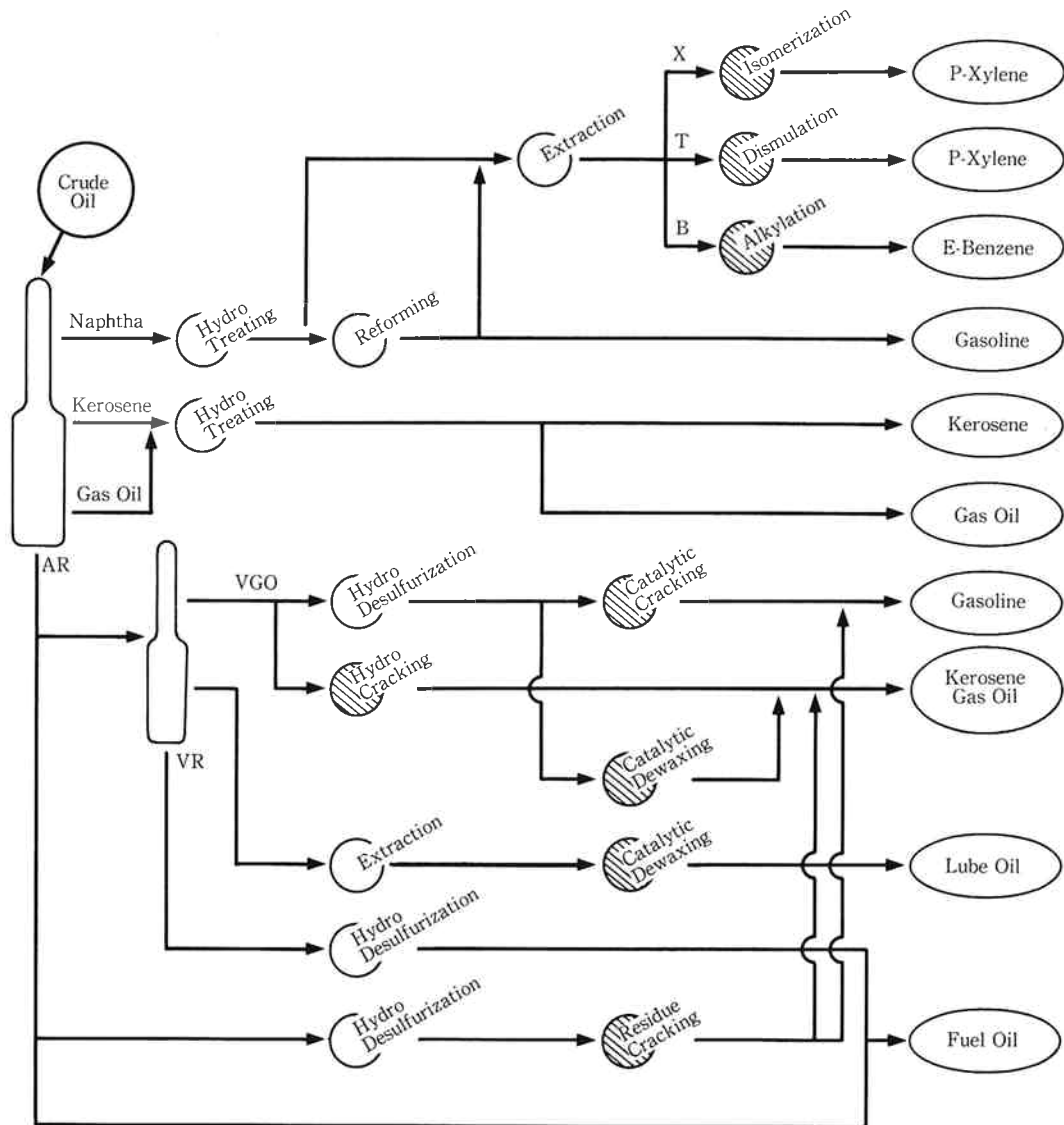


Fig. 12 Application of Zeolite Catalysts in Refinery and Petrochemical Industry

吸着・分離用途では、主に約 5 Å 以上の比較的大きな分子を吸着分離する目的で使用される。又、ハイシリカゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低い A 型や X 型では使用できない酸性の環境下で有用である。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を高めて疎水性を付与したものは、空気中の溶媒等の有機分子の吸着除去・回収に使用され、更に水中の有機物を選択的に吸着する事もできる。

ハイシリカゼオライトは、悪臭成分の吸着除去に対しても有用である。Fig. 13 に、代表的な悪臭成分の吸着容量を示す。活性炭と同等或はより優れた吸着能を有するゼオライト系吸着剤を調製する事もできる。

Table 12 に、HSZ シリーズの工業的用途を示す。

6. おわりに

今日の工業界に於いて、触媒の役割は益々重要になっ

て来ており、ゼオライト触媒に関する研究開発も盛んに行われている。当社 HSZ シリーズは、商業生産或は研究開発の為に触媒又は吸着剤として好評を得ている。又、今後の新規なプロセスに於いても優れた効力を発揮する事が期待される。

文 献

- 1) 板橋慶治, 井川一成, 有家潤二; “東曹研究報告”, 29(1), 33 (1985)
- 2) 板橋慶治, 井川一成; “東曹研究報告”, 29(2), 153 (1985)
- 3) D. W. Breck; “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley & Sons, New York (1974)
- 4) 福島利久, 上山克己, 井川一成; “東曹研究報告”, 31(1), 3 (1987)