

## 分子ふるいゼオライトの合成

Synthesis of Molecular Sieve Zeolite

高 橋 浩

Hiroshi TAKAHASHI

いろいろの気体や液体の分子をふるい分ける特性をもつゼオライト（沸石）は特異な吸着剤として多くの関心を集めるとともに各種の工業に広く利用されているが、近年さらにその触媒特性にも強い興味もたれている。ここでは分子ふるいゼオライトの合成法を中心にして解説する。

## 1. ま え が き

ゼオライト（沸石）類はよく知られているように  $\text{SiO}_4$  および  $\text{AlO}_4$  の四面体がそれぞれの頂点を共有して結合し、3次元的な結晶構造を構成し、生ずる電荷の不足をアルカリ金属、アルカリ土類金属などの陽イオンで補っている含水アルミノケイ酸塩の一族である。ゼオライト類は他の鉱物に比べるとかなり多量の結晶水を持ち、この結晶水は加熱によってもとの骨格構造をこわすことなく脱水し多孔質となり非常に大きな吸着能を示す。ゼオライト類の吸着能については天然産のものについて古くから多くの研究が行なわれて来たが、ゼオライト類のもつ吸着特性の中で最も興味のあるのは結晶水の脱出したあとの空洞は分子の大きさの細孔となっており、この細孔に入りうる程度の分子の大きさを有するもののみが選択的に吸着される、いわゆる分子ふるい作用である。ゼオライト類の分子ふるい作用に関しては古くは鮫島らの研究<sup>1)</sup>など多くの研究がなされて来たが、とくに Barrer は Chabazite などのゼオライトについて広範な研究を行なってそれらの吸着特性を明らかにし<sup>2)</sup>、さらに天然のゼオライトを変成させて分子ふるいゼオライトを得ている。さらに Barrer はナトリウム・アルミノシリケート・ゲルを原料とするゼオライトの結晶化の一連の研究を行なった。今日多くの分子ふるいゼオライトが工業材料として供給されているが、特異な吸着特性と同時に触媒特性も注目を集めつつある現状である。分子ふるいゼオライトの特性、応用については Barrer はじめいくつかの総説<sup>3)</sup> 著書<sup>4)</sup> に詳しく述べられているがここでは主として、分子ふるいゼオライトの合成について解説を加えさらに商品として現在供給されているものについて簡単に紹介する。

## 2. Barrer によるゼオライトの合成

まえに述べたようにゼオライトの結晶水は加熱によってもとの結晶構造をこわすことなく脱水し、これによ

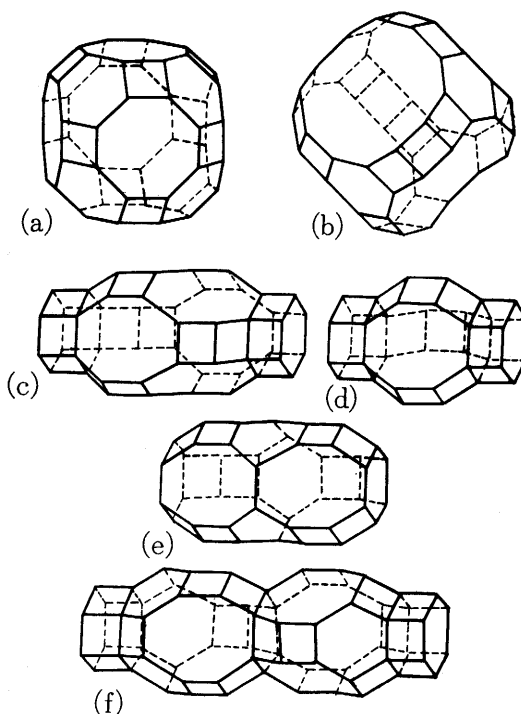


図1 各種ゼオライトの構造模型

- (a) A型および ZK-5 ゼオライト  
 (b) Faujasite および X-Y 型ゼオライト  
 (c)~(f) Chabazite 型ゼオライト  
 (c) Chabazite (d) Gmelinite  
 (e) Erionite (f) Levynite

てできた空洞は分子の大きさの孔路を通して表面に開放しており孔路の大きさはそれぞれの結晶について特有で均一である。ゼオライトの結晶構造は  $\text{SiO}_4$  および  $\text{AlO}_4$  四面体の結合の仕方によってそれぞれ異なるが、いくつかの例を図1に示す。図1にはA型ゼオライト（Barrer のいう“Species Q”，表2参照）、Faujasite および4種の、Chabazite 群に属するゼオライトの構造を模式的に示してある。図からも明らかなようにこれらのゼオライトの中で、Faujasite 型ゼオライトは非常に大きい空洞をもっている。

\* 東京大学生産技術研究所第4部

表 1 ナトリウム・アルミノシリケートゲルの結晶化生成物

(すべての実験において、母液の pH は 10.5 はより大きい)

Temp.	n=1	n=3	n=5	n=7	n=9	n=11
60°C	Moderate Q (Moderate Q) [Moderate Q]	Poor Q (Moderate Q) [Moderate Q]	No crystallisation (Moderate Q) [Good Q+R]	No crystallisation (No crystallisation) [Poor S+some R]	No crystallisation even with 300% excess of NaOH	No crystallisation even with 300% excess of NaOH
85	Good Q (Good Q) [Good Q]	Poor Q (Good Q) [Good Q]	Poor Q (Poor Q) [Poor Q]	No crystallisation (No crystallisation) [Moderate P]	No crystallisation (Poor S) [Moderate S]	No crystallisation even with 300% excess of NaOH
110	Good F+some Q (Good F+some Q) [V. good P+some Q]	Good Q→P* (Good Q→P*) [V. good P]	Good Q (Good P) [Good P]	No crystallisation (Good P) [Good P+S]	Good S (Good S) [Good S]	No crystallisation even with 300% excess of NaOH
150	Good F (Good F) [Good F]	Good F+B (Good F+B) [Good F+some P]	Good B+some P (Good B) [Good B]	Good B+P (Good P) [Good B+P]	No crystallisation (Moderate B+P and some S) [Good B+P]	No crystallisation (Moderate P+some B) [Good P+some B]
200	Good F (Good F) [Good F]	Good F+some B and P (Good F+some P) [Good B]	Good B+P (Good B+trace P) [Good B+P]	Good B+P (Good B) [Good B+P]	Good B+P (Good B) [Good B]	No crystallisation (Good B) [Good B]
250	Good F (Good F+some B and P) [Good F+some P]	Good F+some P and B (Good B and F+some P) [Good P+F]	Good B (Good B) [Good B]	Good B+P (Good B) [Good B+P]	Moderate B+P (Moderate B+P) [Moderate B+P]	Poor B+P (Moderate B+P) [Moderate B+some P]

かっこなし: 2Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nSiO<sub>2</sub> 組成ゲルから; ( ): 3Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nSiO<sub>2</sub> 組成ゲルから; [ ]: 4Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nSiO<sub>2</sub> 組成ゲルからの結晶化生成物を示す。

\* 初期生成物 Q は直ちに P に変化することを示す。

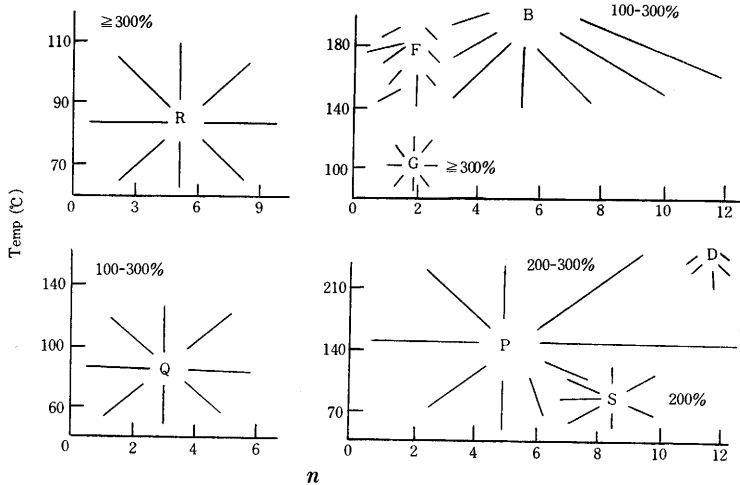


図 2 Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nSiO<sub>2</sub>, mH<sub>2</sub>O ゲルからのゼオライトの結晶化 (過剰の NaOH の存在下)

ゼオライト類は多量の結晶水をもっているために水熱的に合成されやすく、天然のゼオライト類も一般に 100~350°C において鉱化作用のある水がアルカリ性の条件下で岩石に作用して生成するものと考えられている。

Barrer らは、ナトリウム・アルミノシリケート・ゲルの各種のケイバン比のものを出発原料としてカセイソーダの量を変え、同時に反応温度を変えて広範な実験を行なっている<sup>5)</sup>。表 1 にはその結果の一部を示してある。また表 2 には表 1、図 2 に示される各種のゼオライトの種類および構造が示してある。表 1 から明らかなよ

うに、生成物のはじめの原料ゲルの組成、アルカリ量、反応温度によって著しく異なり、とくにアルカリ過剰量の影響を強く受ける。また表 2 に示す各種のゼオライトの中で結晶水の多いゼオライト、すなわち空孔の大きなゼオライトが比較的低温度領域において生成しやすいこともわかる。この種のゼオライトは、ふつう分子ふるいゼオライトと呼ばれるものである。図 2 は、これらの分子ふるいゼオライトの生成領域を図式的に示してある。

これらの分子ふるいゼオライトとならんでもう一つの代表的な分子ふるいゼオライトである Mordenite (Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10SiO<sub>2</sub>·6.7H<sub>2</sub>O) はケイバン比の最も高いゼオライトであって、その

表 2 表 1, 図 2 に示されるゼオライトの種類および構造

記号	鉱物名	構造式	鉱物の種類
B	Analcite	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zeolite Felspathoid Zeolite
F	"Basic" Nosean	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·xNaOH·yH <sub>2</sub> O	
G	Paragonite	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zeolite
P	Phase of Harmotome-Phillipsite group	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3.3SiO <sub>2</sub> ·4.3H <sub>2</sub> O ~Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.3SiO <sub>2</sub> ·5.7H <sub>2</sub> O	
Q	Species Q	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2O <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O	Zeolite
R	Phase of Faujasite group	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.4SiO <sub>2</sub> ·6.7H <sub>2</sub> O ~Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3.3SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Zeolite Zeolite
S	Phase of Chabazite-Gmelinite group	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> ·5.4H <sub>2</sub> O	

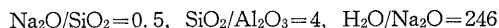
高いケイバン比のために分子ふるいとして耐酸性、耐熱性にすぐれている特長をもっている。Barrer らは、これのナトリウム・アルミノシリケート・ゲルからの合成の研究も行なっている<sup>6)</sup>。その結果によるとはじめての原料組成が  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10  $\text{SiO}_2$  で、295°C で 1~2 日間反応させたときに最も良くできることを述べている。このときに、原料ゲルのケイバン比を高めると、不純物として石英ができ、逆に下げると Analcite ができる。さらに pH を高くすると Mordenite の結晶化の時間は短くなることを述べている。

### 3. ゼオライトの工業的製造法

ゼオライトの合成については、まずゼオライトの骨格構造を作るシリカ、アルミナ源として用いられる出発原料と製造の方法が問題である。ここではおもに現在まで知られている報文、特許を整理して述べる。原料としては水硝子、アルミン酸ソーダ、シリカゲル、アルミナゲル、シリカゾルなどの混合物を原料とする方法と、天然のケイ酸塩鉱物を原料とする方法がある。

#### (1) 水硝子、ゲル、ゾル混合物を原料とする製造法

前述の Barrer の研究によってかなりくわしく調べられており、工業的には Linde 社 (U. C. C. 社) によって確立された方法であって最も一般的なゼオライト合成法であり、現在分子ふるいゼオライトとして市販されているものは大部分この方法によって作られている。原料となるシリカ源としては、シリカゲル、シリカゾル、水硝子、四塩化ケイ素、テトラエチルシリケートなどがあり、ふつうは水硝子を用いる。原料アルミナ源としては、アルミナゲル、アルミナゾル、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウムなどが用いられる。ゼオライトを合成する場合、生成するゼオライトはおもにはじめの組成とアルカリ量、温度によって定まる。A 型ゼオライト (Species Q) 製造について、U. C. C. 社は数多くの特許を取得しているが<sup>7)</sup>、その中で純粋な A 型ゼオライトを合成する方法として記載されている一例を示す。アルミン酸ソーダを水に溶解しこれにシリカゾルを加えてゲル化させる。30 分かくはん後、このゲル 0.5 g (乾燥物として) を NaOH 水溶液に加えてはば次の組成の混合物とする。



この混合物を密封管に入れ、5 時間、110°C で加熱する。生成物を口過、熱水で洗滌後風乾する。この生成物は  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$  の組成を有し、屈折率は 1.472 で約 3  $\mu$  の立方体結晶である

この特許によると、純粋な A 型ゼオライトの製造条件として、はじめの反応体混合物の組成が、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.3 \sim 1.0$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4 \sim 6$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=130 \sim 300$  の範囲が最適であると記載されている<sup>8)</sup>。

Faujasite 型ゼオライト (Molecular Sieve X, Y はこれ

に相当する) の製造について原料シリカ源およびアルミナ源は A 型ゼオライトの場合と同様であるが、はじめの反応体混合物の組成がやや異なり、ケイバン比が 2.5~3 の Faujasite に対しては次の組成が最適と記載されている<sup>9)</sup>。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3 \sim 5, \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.2 \sim 1.5, \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=35 \sim 60$$

またケイバン比の大きな (3~6) Faujasite の製造に対してはシリカ源として水性シリカゾルや、Viccol グラス粉末も用いられる<sup>10)</sup>。

#### (2) ケイ酸塩鉱物を原料とする製造法

この方法に関してもいくつかの報文、特許が提出されている。原料が経済的である点、また直接成形品ができる点が利点と考えられる。原料となるケイ酸塩鉱物の種類によって製造法は異なる。

**A. カオリン鉱物を原料とする方法:** カオリン鉱物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \sim 4 \text{H}_2\text{O}$ ) はその化学組成から明らかなようにシリカ、アルミナのみから成り、純粋な原料を得やすい点からゼオライト合成とくに A 型ゼオライトの合成にもっとも適当な原料と考えられた。

カオリン鉱物を出発原料とするゼオライト合成の方法は現在次の三つの方法がある。

(a) 原料粘土を 500~800°C で加熱処理を行ないもとのカオリン鉱物の構造をこわしてメタカオリンに変え、アルカリとともに加熱して結晶化させる<sup>11)</sup>。

(b) 原料粘土をボールミルなどによって機械的に摩砕してもとの構造を無定形化したのちアルカリとともに加熱し結晶化処理を行なう<sup>12)</sup>。

(c) カオリン鉱物の中でとくに結晶度の低いものを直接、前記のような前処理を行なうことなしにアルカリとともに処理して結晶化する<sup>13)</sup>。

(a) については、あらかじめ加熱処理したカオリン鉱物をアルカリと混合成型した試料を結晶化させる方法、または原料カオリンを成型したのちにアルカリに浸漬してから結晶化させる方法など<sup>14)</sup>いくつかの方法がある。

(b) については、この方法において最も大きな影響を与えるものは残留結晶度であって無定形化の著しいほど生成物の純度は高い。この方法はカオリン鉱物以外の鉱物に対しても適用され、ロー石、モンモリロナイトからの Faujasite 型ゼオライトの合成も記載されている<sup>15)</sup>。

(c) の方法は、日本において広く見いだされる火山灰起源の著しく結晶度の低いカオリン鉱物およびアロフェンから直接アルカリとともに常圧下で加熱熟成して A 型ゼオライトを合成するものである。Faujasite 型ゼオライトの合成のためには原料のケイバン比を高めるために、原料カオリンにシリカ原料たとえば水硝子を加える。われわれの所で行なった研究の結果によれば、水硝子、ゲルなどの混合物を原料とする場合と、カオリン鉱物を原料とする場合を比べるとゼオライト化の機構はや

図3 カオリン鉱物のA型ゼオライトへの変化の機構

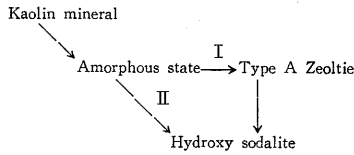
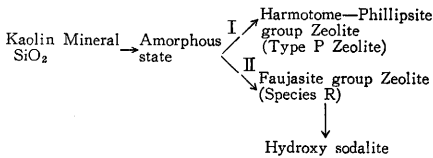


図4 カオリン鉱物の Faujasite 型ゼオライトへの変化の機構



や異なるように考えられる。結晶度の著しく低いカオリン鉱物を原料とするゼオライト合成の反応は図3、4のような機構である。図3において、反応I、IIのどちらの経路をとるかということは、原料カオリン鉱物の結晶度、アルカリ量、アルカリ濃度、処理温度および処理時間によって定まる<sup>13)</sup>。また図4において反応I、IIのどちらの経路をとるかということは、主としてアルカリ量およびアルカリ濃度によって決定される<sup>16)</sup>。

**B. カオリン鉱物以外のケイ酸塩鉱物を原料とする方法：**カオリン鉱物以外のケイ酸塩鉱物をまずアルカリとともに330~370°Cで融解し、これに所要量のシリカおよびアルミナ原料を加えたのち、アルカリと反応させてゼオライトを結晶化させる方法である<sup>17)</sup>。この方法によって各種のゼオライトを製造することができる。とくに原料として、真珠岩、紅柱石、藍晶石および曹長石がA型ゼオライトの製造に対して有効であり、Faujasite 型ゼオライトに対しては、真珠岩、クリノプチロライト、藍晶石およびトリポリが有用であるという。

この方法は現在のところ特許以外にはほとんど記載されていないので不明な点が多く、また経済性、純度の点から考えて、大規模に製造するというにはやや疑問がある。

4. 工業材料として使用されているゼオライト

はじめに述べたようにゼオライトの結晶水の脱離したあとの空孔は非常に均一であって、かつ分子の大きさでありこの細孔に入りうる程度の分子の大きさをもつもののみが選択的に吸着されるというゼオライトの特異な吸着性を利用して分子ふるいとしての利用が行なわれる。この点に着目して Linde 社は 1954 年以降、多くの合成ゼオライトを発表しさらにこれの開発を行なって来た。ゼオライトの特異な吸着性とイオン交換特性については、天然産ゼオライトについては非常に古くからよく研究されて来たが、合成ゼオライトが世に出現してからさらにその触媒特性が注目されるようになった。新らし

表3 分子ふるいゼオライトおよびゼオライト触媒の現状

製造メーカー	商品名	組成, 性状	用途
Linde (U. C. C.)	"Molecular Sieves" A Type	A型(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2)	n-, i-パラフィンの分離 脱水, 脱硫 脱CO <sub>2</sub> , 脱O <sub>2</sub> など
	3 A	K-Aゼオライト	
	4 A	Na-Aゼオライト	
	5 A	Ca-Aゼオライト	
	X Type	X型(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2.5~3)	
	10X	Ca-Xゼオライト	フレオンの脱水
	13X	Na-Xゼオライト	
	XH	機械的強度大	
	XW	脱水量大	
	AW-500	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =6.7 耐酸性	
W. R. Grace & Co. (Davison Chemical)	Y Type	Y型(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3~6)	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> 異性化 C <sub>4</sub> 異性化 リフォーミング 水素化 水素化 脱アルキル 脱アルキル
	SK-100	Pd/H ゼオライトY	
	SK-110	Pd/Mn ゼオライトY	
	SK-200	Pt/Ca ゼオライトY	
	SK-300	Pd/Na ゼオライトY	
	SK-310	Pd/Ca ゼオライトY	
	SK-400	Ni/Na ゼオライトY	
	SK-410	Cu/Na ゼオライトY	
W. R. Grace & Co. (Davison Chemical)	"Micro Traps" A Type	"Molecular Sieves" と同様	クラッキング (FCC)
	XZ-15 XZ-25	Type X/シリカ・アルミナ	
Socony Mobil Oil Co. (Nalco Chemical Co.)	Durabead-5	Type X/シリカ・アルミナ Ca Y, Mn Y,	クラッキング (FCC)
	Durabead-6	Re Y/シリカ・アルミナ	クラッキング (FCC)
Esso Research & Engineering Co.	Uni-cracking-JHC Process 用触媒	Pt/Mo, Co, W, V, Ni, Cr ゼオライト	ハイドロクラッキング
Houdry Process & Chemical Co. (Minerals & Chemicals Philipp Co.)	HZ-1	カオリン鉱物からのゼオライト	クラッキング (FCC)
Norton Co.	Zeolon	Na モルデナイト	クラッキング (FCC)
		H モルデナイト	固体酸触媒
Filtrol Corp.	Filtrol-800		クラッキング (FCC)
	Filtrol-810		
American Cyanamid	Aerocat Triple S Triple S-4		クラッキング (FCC)

い固体酸触媒としてまた、シリカゲル、アルミナゲルなどに代わる担体としてその活性、選択性は多くの関心を集めている。次表には現在商品としてあるいは試験用

として市販されている分子ふるいゼオライトおよびゼオライト触媒を示す。

5. あとがき

以上述べたように、分子ふるいゼオライトの合成にはいろいろの方法があるが、現在までのところ水硝子、ゲルなどの混合物を原料とする製造法がもっともふつうである。しかし今後天然の鉱物を原料とする工業的な製造法が確立されればなお一層の利用が開けるであろう。

また今後の最大の課題は、従来のものとは異なった骨格構造をもつゼオライトの合成ということである。これは新しいゼオライトは新しい特性を有するであろうということを期待させるし、さらに特殊な目的に適ったゼオライトの合成ということも大へん興味のある問題である。  
(1967年4月10日受理)

文 献

1) たとえば, J.Sameshima ら, Bull. Chem. Soc. Japan,

4, 96(1929), 5, 303(1930), 6, 165(1931), 9, 27(1934), 10, 485, 490(1935).  
 2) たとえば, R. M. Barrer, Trans. Farad. Soc., 40, 195(1944).  
 3) R. M. Barrer, Endeavour, 23, 122(1964).  
 原伸宜, 化学と工業, 10, 63(1957), 石油学会誌, 7, 844(1964), 山本登, 飯島弘一郎, 石油学会誌, 9, 441(1966).  
 4) C. K. Hersh, "Molecular Sieves", Reinhold Publ. Corp., New York, 1961.  
 5) R. M. Barrer et al., J. Chem. Soc., 1859, 195.  
 6) R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 1948, 2158.  
 7) たとえば, 日特公, 昭32-6713.  
 8) 日特公, 昭36-19116.  
 9) 日特公, 昭32-6712.  
 10) 日特公, 昭40-20171.  
 11) 日特公, 昭38-5806.  
 12) 日特公, 昭40-5054.  
 13) 高橋浩, 西村陽一, 生産研究, 18, 95, 229(1966), 日化, 88, 528(1967).  
 14) 日特公, 昭40-746.  
 15) 日特公, 昭40-5054.  
 16) 高橋浩, 西村陽一, 日化第20年会, 昭和42年4月, 東京.  
 17) 日特公, 昭38-5807.

次 号 予 告 (7月号)

研究解説

精糖用真空結晶缶の特性と制御の問題点.....	梅谷 陽二
東京都心の地域冷暖房負荷.....	勝田 高司 野田 耕臣

海外事情

マサチューセッツ工科大学における教育.....	石田 洋一
-------------------------	-------

研究速報

光学にあらわれる相関関数のガウス曲線による近似法.....	小瀬 輝次 鈴木 恒子
流体継手の振動特性に関する研究.....	石原 智男 斎藤 治彦
圧力調整弁の静特性に関する研究.....	石原 智男 小嶋 英一 水野 清史
圧力調整弁の動特性に関する研究.....	石原 智男 小嶋 英一
不規則分布係数波動方程式の解析..... ——変断面棒の縦振動——	宮本 昌幸 柴田 碧
示差熱分析によるイオン交換樹脂の熱的挙動の研究.....	山辺 武郎 鈴木 喬 高井 信治
空間の素領域と時間の最小単位.....	白鳥 高行