

## 《解 説》

# ハイシリカゼオライトの合成と 分離剤としての応用

東洋曹達工業(株)化学研究所 井川 一成

## 1. はじめに

1967年にMobil社によってZSM-5が開発され、それがメタノールからガソリンを製造する触媒として有効である事が見出されるに及んで(1976年)、当時の石油危機と呼応し一躍注目され世界中の学者、企業によって研究されるに至った。ZSM-5に代表されるシリカリッチな、所謂ハイシリカゼオライトはその特異的な細孔形状、固体酸強度、加えて耐熱耐酸性故に触媒、分離、精製などの広い分野での利用が考えられ、ゼオライトの合成研究や用途研究が活発に為されている。

## 2. ゼオライトの工業的合成

ゼオライトの製造は基本的には、原料の選択 → 原料の調合 → 水熱結晶化 → 分離・乾燥により行われるが、工業的生産を行う場合次の4点を考慮しなければならない。

- ① 高純度なものをつくる事(結晶度)
- ② 結晶の形状・大きさ(物性)
- ③ 生産性が高い事(合成条件)
- ④ 経済性が高い事(原料コスト)

一言で言えば、良いものを安くつくる事である。その為の注意点をあげる。

### (1) 原料の選択

ゼオライトを合成するときの代表的原料を表1にあげた。この中で特に重要なのが  $\text{SiO}_2$  源の選択で

表1 原料の選択

|                           |                                       |
|---------------------------|---------------------------------------|
| $\text{SiO}_2$ 源          | : 天然物, ケイ酸ソーダ, シリカゾル, シリカゲル, ホワイトカーボン |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源 | : アルミン酸ソーダ, 硫酸アルミニウム, 水酸化アルミニウム       |
| アルカリ源                     | : 水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム, 有機塩基             |
| 鋳化剤                       | : 第4級アンモニウム塩, アミン, 無機塩, その他           |

あり、ハイシリカとなる程重要である。ケイソウ土などのシリカ質天然物、ケイ酸ソーダ、シリカゾル、シリカゲル、ホワイトカーボンなどのいずれを使用するかによって純度や結晶形状が異なり、場合によっては原料の調合比や温度などの結晶化条件を変える必要がある。又、シリカゾルでは合成出来たのにケイ酸ソーダでは目的のゼオライトが全く合成出来なかったという事はよくある事である。更に、ホワイトカーボンを  $\text{SiO}_2$  源とする場合でもそのグレードやロットによって得られる結晶の物性が異なってくる事がある。その対策の為にも原料の調合比や結晶化条件の厳重な管理が必要である。

### (2) 原料の調合

目的のゼオライトを合成する場合、まず最初に考慮するのは原料の比率とその混合方法である。図1に鋳化剤を使用しない系での原料混合比の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OH}/\text{SiO}_2$  と得られるゼオライト種の間接関係を図示した。モルデナイトの場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  の高いモルデナイトを合成する為には原料混合物の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を高くするかアルカリの量を減らすかすればよい。図1の関係を三角図に表わしたのが図

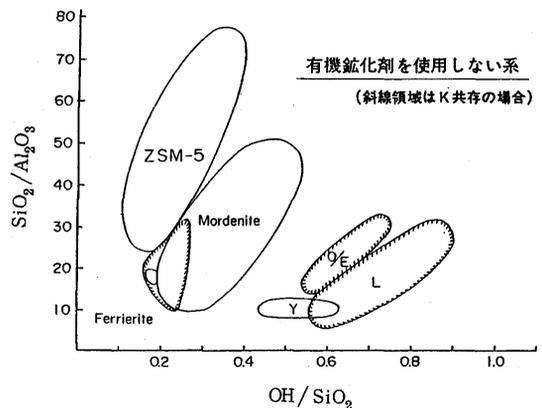


図1 原料混合物組成と得られるゼオライト種の間接関係(1)

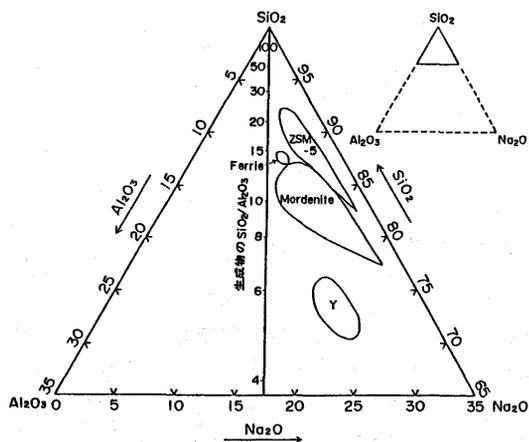


図2 原料混合物組成と得られるゼオライト種の関係(2)

2である。大きな三角図は SiO<sub>2</sub> 100%に近い部分を拡大したもので、中央の垂直な線分は生成物の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を表わす。例えば、モルデナイト領域の1点と SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O の線分の75の点とを結びその延長線と垂直な線分との交点が得られる結晶の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を表わしている。この事から、鉱化剤を使用しない系ではモルデナイトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はせいぜい10~25、ZSM-5のそれは20~50である事が分る。SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>Oの線分上の75の点は、結晶化後のスラリーの母液組成と一致する。

(3) 結晶化条件

結晶化条件の中で特に重要なのは温度であり、結晶化時間や不純物の共生、粒子径の大小に影響する。ZSM-5の場合、核生成及び結晶成長の見掛け活性化エネルギーはそれぞれ24.57 kcal/g-mol, 19.41 kcal/g-mol であるので<sup>1)</sup>、温度の結晶化時間へ与える影響は極めて大きい。種晶の使用は結晶化時間を短縮させるばかりか粒子径のコントロールにも有効である。攪拌条件は想像以上に影響の大きな因子で、攪拌の有無、その強弱で目的のゼオライトが合成出来たり出来なかったりする。表2は、オフレタイトを合成する場合(硬化剤としてTMA使用)の攪拌の効果を調べたものである。結晶度をX線回折図のピーク高さの総和(mm)で示した。攪拌の回転数を増す程結晶化速度が速くなり、結晶径も小さくなっている事が分る。又、攪拌を行うことによって不純物の共生も抑制されている。しかし、どのゼオライトの場合も攪拌によって不純物の共生が防げるかというとはそうではなく、X型、Y型、L型のように

表2 オフレタイト合成に与える攪拌の効果

| 回転数 rpm | 0   | 0     | 50   | 250  |     |       |
|---------|-----|-------|------|------|-----|-------|
| 昇温時間 hr | 1   | 2     | 2    | 2    |     |       |
| 温度 °C   | 170 | 170   | 170  | 170  |     |       |
| 時間      | 0   | X線 mm | 0    | 0    | 47  | 452   |
|         |     | 結晶径 μ | -    | -    | -   | 0.5~1 |
| 2       |     | X線 mm | 72   | 186  | 521 | 462   |
|         |     | 結晶径 μ | 4×8  | 5×10 | 2×4 | 0.5~1 |
| 4       |     | X線 mm | 523  | 496* | 512 | 490   |
|         |     | 結晶径 μ | 8×16 | 6×20 | 2×4 | 0.5~1 |

\* 不純物有り

攪拌を行うと不純物の共生が増えたり、結晶化しない場合もある。

3. 工業的に有用なゼオライト

量産するという点から、あるいは結晶細孔構造等から考えて工業的に有用なゼオライトは表3に示されるものであろう。これらの中でどのゼオライトをハイシリカゼオライトと呼ぶかの議論はあると思うが、著者らは一部の用途を除いて工業的にはあまり利用されていなかった SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 以上のものをハイシリカゼオライトと呼んでいる。疎水性が現れるという<sup>2)</sup> 30 以上のものをハイシリカゼオライトと呼ぶ事も出来る。その意味で、脱アルミニウム処理によってシリカリッチとした US-Y やモルデナイト(いずれも SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100~200 は可能である)もハイシリカゼオライトと呼ぶ事が出来る。

4. 種々のハイシリカゼオライトの例

各企業、各研究者によって ZSM-5 の新しい製法が、あるいは新しいゼオライトが研究され提案されている。表5は独自の名称が付けられているゼオライトの一覧表である。これは主に特許から抽出したもので、新しいゼオライト名の付いているもののみを載せた。一覧表の中の結晶構造は、明細書の中に記載されていたり、あるいは明細書に示されている X線回折データから判断してよく似ているゼオライト名を参考の為に記載したものである。

5. ハイシリカゼオライトを用いる吸着・分離の例

これまでの吸着剤、分離剤はA型、X型、それに天然ゼオライトが主であったが、最近ハイシリカゼオライトなど新しいゼオライトを利用した吸着・分

表3 工業的に有用なゼオライト

| 結 晶 名              | 化 学 組 成   | 細孔構造<br>(Å)                | 有 効<br>細孔径<br>(Å) | 表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 吸着容量 (wt%)               |                          | 耐熱性<br>(°C)                     |
|--------------------|---|----------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|                    |   |                            |                   |                            | n-<br>ヘキサン               | ベンゼン                     |                                 |
| A (3A)             | K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>        | 8R (4.2)                   | 3                 |                            |                          |                          |                                 |
| A (4A)             | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>       | 8R (4.2)                   | 4                 |                            |                          |                          |                                 |
| A (5A)             | CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>                     | 8R (4.2)                   | 5                 |                            |                          |                          |                                 |
| X                  | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.5SiO <sub>2</sub>     | 12R (7.4)                  | ~8                |                            |                          |                          |                                 |
| Y                  | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(5~6)SiO <sub>2</sub>   | 12R (7.4)                  | ~8                | 800                        | 19.4                     | 25.4                     | 870                             |
| US-Y               | Na <sub>2</sub> O: 0.3 wt%以下  | 12R (7.4)                  | ~8                | 760                        | 15.2                     | 18.7                     | >900                            |
| offretite/Erionite | (Na, K) <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·7SiO <sub>2</sub>  | 12R (6.4)<br>8R (3.6×5.2)  | 4~6               | 270                        | 8.5                      | 1.5                      | >900                            |
| L                  | K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>        | 12R (7.1)                  | 8                 | 340                        | 9.0                      | 10.3                     | >900                            |
| Mordenite          | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·10SiO <sub>2</sub>      | 12R (6.7×7)                | 7                 | 380                        | 6.4                      | 7.7                      | 880                             |
| Mordenite          | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·15SiO <sub>2</sub>      | 12R (6.7×7)                | 7                 | 400                        | 6.5                      | 9.0                      | >900                            |
| Mordenite          | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·20SiO <sub>2</sub>      | 12R (6.7×7)                | 7                 | 420                        | 6.4                      | 9.7                      | >900                            |
| Ferrierite         | (Na, K) <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·20SiO <sub>2</sub> | 10R (4.3×5.5)              | 4                 | 290                        | 6.3                      | 1.5                      | >900                            |
| ZSM-5              | Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(~∞)SiO <sub>2</sub>    | 10R (5.3×5.7)<br>10R (5.5) | 5.5               | 300                        | 10.1                     | 9.8                      | >900                            |
|                    |   |                            |                   | BET法                       | 吸着条件<br>{ 25°C<br>70mmHg | 吸着条件<br>{ 25°C<br>45mmHg | X線回折による結晶度が50%となる温度<br>(in Air) |

離方法が提案され工業的利用が期待されている。

#### (1) 疎水性を利用した分離

ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高くなる程親水性が失われ、水よりも炭化水素などの疎水性分子が吸着され易くなる。図3は、脱アルミニウムモルデナイトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と吸着量の関係調べた N. Y. Chen のデータ<sup>2)</sup>である。水の吸着量はSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30前後から急激に低下し、50以上になるとほとんど吸着しなくなる。一方、シクロヘキサンはやはり30前後で急激に低下するが40前後で一定になり、それ以上SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が増しても一定の吸着量を示す。このような性質を応用し水溶液から有機物を吸着除去、あるいは濃縮回収する事が出来、"ゼオライトは吸着剤として水の中では使えない"という通念を打破する事が出来る。以下、疎水性を利用した例をいくつかあげる。

① UHP (US-Y) を用いてカフェインを含む水溶液(コーヒー)から芳香を残したままカフェインを除去する例<sup>3)</sup>。

② SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 78 の ZSM-5 を用いて水中のアセトン等を除去する例<sup>4)</sup>。

③ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1000 以上の ZSM-5 (シリカ

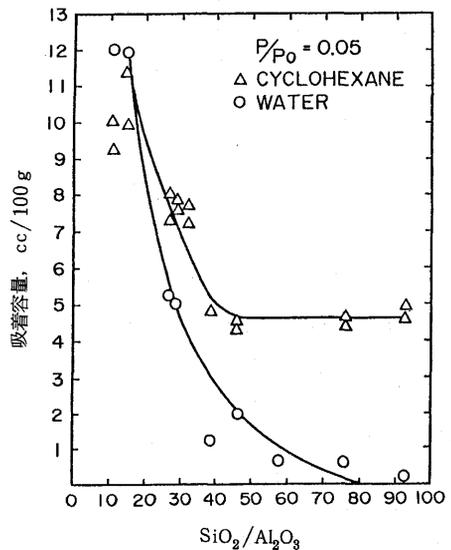


図3 結晶内吸着量(25°C)<sup>2)</sup>

イト)を用いてアルコール水溶液からアルコール(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)を吸着する例<sup>5)</sup>。

④ シリカライトを用いてエタノールやブタノールを濃縮する例<sup>6)</sup>を図4, 5に示す。これは、とうも

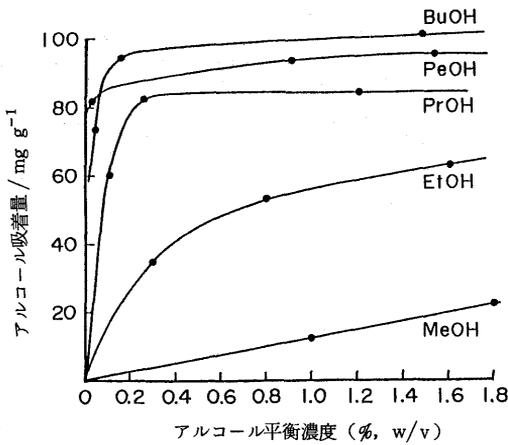


図4 水溶液系でのアルコール吸着<sup>6)</sup>

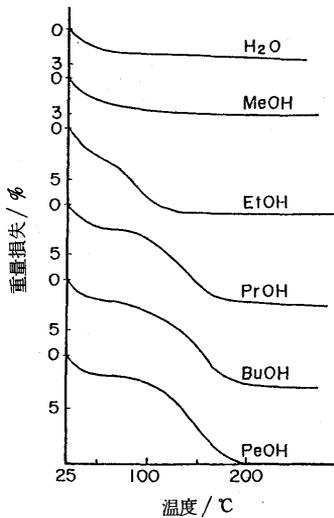


図5 吸着した水、アルコールの脱着<sup>6)</sup>

ろこしなどを醗酵させて得たうすいエタノールの濃縮法を開発する試みの一環として為されたもので、図4はシリカライト2gを濃度の異なるアルコール水溶液50ccに入れ、20℃で一晩接触させて求めた各種アルコールの吸着等温線である。カーボン数が多い程高い吸着量を示し、又、濃度に対する立上がりシャープである。図5は、吸着したアルコール及び共吸着した水の脱着特性をTGで調べたものである。メタノールの場合には共吸着した水もメタノールと共に脱着しており濃縮するという目的ではあまり効率がよくない事を示唆している。エタノールの場合には変曲点があり、低温で水が脱着し高温になってエタノールが脱着するので、あらかじめ低温で水

を脱着しておく事によってエタノールの濃縮が可能である。

プロパノール、ブタノール、ペンタノールの場合には明らかに脱着温度が異なるので完全な分離、濃縮が可能であると思われる。尚、カラムテストを行った結果、このシリカライトを用いる吸着法によって2%のエタノールを35%に、0.5%のブタノールを98%に濃縮出来たと報告されている<sup>6)</sup>。

⑤ ZSM-5を用いて水溶液から臭素を回収する事が出来る<sup>7)</sup>。臭素は容易にゼオライトに吸着するが水が共存すると水の吸着力の方が強く臭素は吸着しない。しかし、ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高くなるに従って水溶液中の臭素を吸着出来る様になる。図6は、25℃における平衡濃度2g/lの場合の臭素吸着量を示したもので、ZSM-5のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が増すにつれて臭素の吸着量が増している。吸着した臭素は約60℃以上に加熱する事によって容易に脱着し、液体臭素として回収出来る。

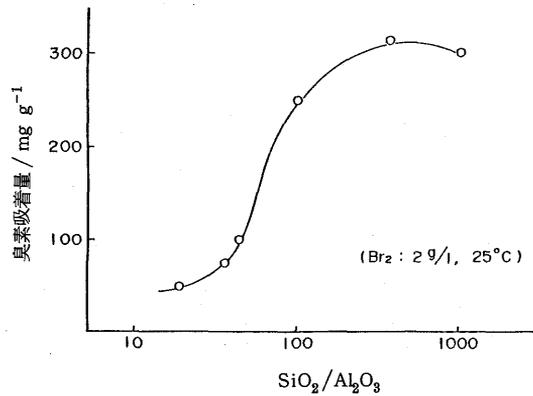


図6 ZSM-5へのBr<sub>2</sub>の吸着(水溶液系)

(2) 形状選択性を利用した分離

ZSM-5の有効細孔は約5.5Åの10員酸素環から成り、鎖状炭化水素、ベンゼン、ベンゼンのパラ置換体などは通れるが、大きな分子は通れずそれらの分離が可能である。その様な分離の例をいくつかあげる。

① ZSM-5, ZSM-11を用いてパラフィンやオレフィンなどの非芳香族炭化水素を吸着させる事による芳香族炭化水素との分離の例<sup>8)</sup>

② ZSM-5を用いたC<sub>8</sub>芳香族異性体の分離の例<sup>9)</sup>を表4に示す。これはHZSM-5を分離剤として、C<sub>8</sub>異性体をガスクロマトグラフィー的な分離を行ったもので、供給したC<sub>8</sub>異性体混合物の組成と時

表4 C<sub>8</sub> 異性体のクロマトグラフ的分離(特公昭51-16909)

| Time<br>(Sec.) | Weight<br>(mg) | Ethylbenzene<br>(w%) | <i>p</i> -Xylene<br>(w%) | <i>m</i> -Xylene<br>(w%) | <i>o</i> -Xylene<br>(w%) |
|----------------|----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Starting       | (87)           | 8                    | 23                       | 51                       | 18                       |
| 0~180          | 34             |                      |                          | 77                       | 23                       |
| 600~960        | 8              |                      | 100                      |                          |                          |
| 1180~2100      | 3              | 100                  |                          |                          |                          |

分離剤 H-ZSM-5 (30~60 mesh) 4 g  
 カラム 10mmφ×127mm  
 温度 150℃  
 キャリヤースガス ヘリウム

間経過後に分取した留分の組成が示されている。

③ K置換 ZSM-5 や脱アルミニウムした L型を用いたアルキルフェノール異性体の分離の例<sup>10)</sup>。

④ シリカゼオライトを用いて *n*-パラフィン を C<sub>8</sub> 以上の環状あるいは側鎖炭化水素とから吸着分離する例<sup>11)</sup>。

⑤ 10員酸素環をもつゼオライトを用いて粗 2,6-キシレノールから不純物としてのフェノール, クレゾール異性体を吸着除去する事による 2,6-キシレノールの精製例<sup>12)</sup>。

⑥ シリカゼオライトを用いて脂肪酸エステルを選択的に吸着分離する事によるロジン酸エステルの分離例<sup>13)</sup>。

### (3) ガスの分離・精製

昨今のエネルギー事情, 原料事情に関連し副生ガスから有効成分の回収や, 電子産業の発展に関連してガスの高純度精製の必要性が高まっている。従来から一般に使用されてきた A型, X型にはない新しい機能が発見され, これらニーズにマッチした用途開発が進められている。その様な例を紹介する。

① 特定産地の天然クリノプロチロライトはメタンよりも窒素を選択的に吸着し, コークス炉副生ガスや炭坑の廃ガスの窒素除去によるメタン濃縮の為の吸着剤としての利用が考えられる<sup>14)</sup>。

② 窒素の吸着剤としては A型, モルデナイトがすでに知られており PSA 分離剤として使用されている。しかし, 例えば半導体用グレードの高純度アルゴン, 水素などを製造する目的で, 微量の窒素を除去し 10 ppm あるいは 1 ppm 以下とする為には A型の様な従来型の吸着剤は不適當である。特定のカチオンタイプに修飾した合成モルデナイトを吸着剤とする事によってアルゴンや水素中の微量窒素を吸着除去出来, 高度精製が可能である<sup>15,16)</sup>。図7は, -50℃での窒素の吸着等温線で, モルデナイトの

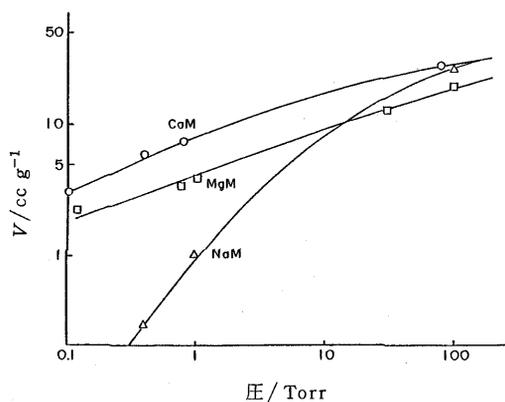


図7 モルデナイトへの N<sub>2</sub> の吸着等温線 (-50℃)

カチオンタイプの影響をみたものである。高分圧では差はないが, 低分圧になると Na よりも Mg, Ca と高い吸着量を示している。即ち, Ca カチオンタイプのモルデナイトを吸着剤として低温 TSA により高度に窒素除去が可能である事を示唆している。事実, アルゴン中の微量窒素を除去し高い精製容量で数 ppm 以下にまで精製出来る事をカラムテストで確認した。

③ Y型, モルデナイト, ZSM-5などを Cu カチオンタイプにすると CO をよく吸着する様になる。しかし, Cu カチオンタイプのゼオライトは CO 分圧による吸着量の差があまりなく圧力再生は難しい。温度再生にしても, 相当高温にしなければ CO が脱着せず, CO 吸着剤としての工業的利用は難しいと思われる。しかるに, モルデナイトのカチオンを種々変えて CO の吸着量を調べると, アルカリ金属カチオンの場合は, Li > Na > K の順で, アルカリ土類金属カチオンの場合は, Ba > Sr > Ca > Mg の順で高い吸着量を示す。特に, Li カチオンタイプは

表 5 種々のハイシリカゼオライトの例

| 名 称    | 出 願 人 | 結 晶 構 造     | 文 献            |
|--------|-------|-------------|----------------|
| ZK- 4  | Mobil | A           | 特公昭 42-845     |
| 5      | "     | "           | "              |
| 19     | "     | Phillipsite | *1             |
| 20     | "     | Levynite    | US 3,459,676   |
| 21     | "     | A           | 特公昭 46-33,216  |
| 22     | "     | A           | 特公昭 48-20,119  |
| ZSM- 2 | "     | "           | US 3,411,874   |
| 3      | "     | Faujasite   | US 3,415,736   |
| 4      | "     | Mazzite     | 特公昭 44-31,947  |
| 5      | "     | "           | 特公昭 46-10,064  |
| 6      | "     | "           | US 4,186,283   |
| 8      | "     | "           | GB,334,243     |
| 10     | "     | "           | US 3,692,470   |
| 11     | "     | "           | 特公昭 53-23,280  |
| 12     | "     | "           | 特公昭 52-16,079  |
| 18     | "     | "           | US 3,950,496   |
| 20     | "     | Faujasite   | 特公昭 55-80,717  |
| 21     | "     | Ferrierite  | 特公昭 53-41,657  |
| 22     | "     | "           | 特公昭 59-111,912 |
| 23     | "     | "           | 特公昭 51-149,900 |
| 25     | "     | "           | US 4,247,416   |
| 34     | "     | O/E         | 特公昭 53-58,499  |
| 35     | "     | "           | 特公昭 52-139,029 |
| 38     | "     | "           | 特公昭 53-134,798 |
| 39     | "     | "           | US 4,259,306   |
| 43     | "     | "           | 特公昭 54-68,800  |
| 45     | "     | "           | 特公昭 59-78,923  |
| 47     | "     | "           | US 4,187,283   |
| 48     | "     | "           | 特公昭 56-22,622  |
| 5/11   | "     | "           | 特公昭 55-144,413 |
| MCH    | ICI   | Herscheit   | GB 2,061,900   |
| AG 1   | "     | L           | 特公昭 48-40,697  |
| 2      | "     | ZSM-34      | GB,141,3470    |
| 4      | "     | "           | 特公昭 50-109,200 |
| 5      | "     | "           | "              |
| 6      | "     | "           | "              |
| Zeta 1 | "     | ZSM-5       | 特公昭 51-67,299  |

| 名 称        | 出 願 人     | 結 晶 構 造         | 文 献            |
|------------|-----------|-----------------|----------------|
| CZH-5      | Chevron   | ZSM-12          | 特公昭 57-47,714  |
| Z-14GS     | Grace     | Faujasite       | 特公昭 45-37,148  |
| VK-2       | "         | A               | US 4,091,079   |
| CSZ-1      | "         | ZSM-2           | 特公昭 57-7,823   |
| 3          | "         | Faujasite       | 特公昭 57-77,024  |
| TP-1       | 帝人油化      | ZSM-5           | 特公昭 54-137,500 |
| TPZ-2      | "         | ZSM-23          | 特公昭 57-149,819 |
| 3          | "         | "               | 特公昭 57-95,821  |
| HP         | Texaco    | Faujasite       | 特公昭 53-21,100  |
| AMS-1B     | SO        | ZSM-5           | 特公昭 53-55,500  |
| TZ-01      | 東 〓       | "               | 特公昭 58-91,032  |
| 02         | "         | Mordenite       | "              |
| HSM        | 東 燃       | Mordenite       | 特公昭 56-160,316 |
| TSZ        | "         | ZSM-5           | 特公昭 58-45,111  |
| TSZ- II    | "         | ZSM-5+Mordenite | 特公昭 58-88,119  |
| TRS- 0     | Snam.     | "               | 特公昭 55-7,597   |
| 19         | "         | "               | "              |
| 20         | "         | "               | "              |
| 22         | "         | "               | "              |
| 23         | "         | "               | "              |
| 57         | "         | ZSM-5           | "              |
| TS- 1      | "         | ZSM-5           | 特公昭 56-96,720  |
| Boralite A | "         | ZSM-5           | 特公昭 55-7,598   |
| B          | "         | ZSM-11          | "              |
| C          | "         | ZSM-8           | "              |
| D          | "         | ZSM-11          | "              |
| E          | "         | ZSM-8           | 特公昭 58-208,129 |
| ZS- 2      | Union Oil | "               | US 3,329,480   |
| 3          | "         | "               | "              |
| 4          | "         | "               | "              |
| 5          | "         | "               | "              |
| 7          | "         | "               | "              |
| 8          | "         | "               | "              |
| TS- 6      | "         | "               | US 3,329,481   |
| 12         | "         | "               | "              |
| 22         | "         | "               | "              |
| 23         | "         | "               | "              |

|                  |           |         |   |                |
|------------------|-----------|---------|---|----------------|
| 3                |           |         |   | 特開昭 51-67,298  |
| Nu-1             | ZSM-8     | "       | " | 特開昭 52-145,399 |
| 2                | ZSM-6     | "       | " | EP 5,5046      |
| 3                | ZSM-45    | "       | " | 特開昭 57-3,714   |
| 4                | ZSM-5     | "       | " | 特開昭 57-200,217 |
| 5                | ZSM-5     | "       | " | 特開昭 57-129,820 |
| 6                |           | "       | " | 特開昭 57-123,817 |
| 10               | ZSM-22    | "       | " | 特開昭 57-200,218 |
| 13               | ZSM-12    | "       | " | 特開昭 57-156,322 |
| 23               | ZSM-21    | "       | " | 特開昭 59-78,922  |
| FU-1             |           | "       | " | 特開昭 53-58,500  |
| 9                | ZSM-35    | "       | " | EP 5,5529      |
| EU-1             | ZSM-23    | "       | " | EP 4,2226      |
| 2                | ZSM-48    | "       | " | GB 2,077,709   |
| 4                | ZSM-23    | "       | " | 特開昭 57-179,017 |
| 7                |           | "       | " | 特開昭 59-88,310  |
| 12               |           | "       | " | 特開昭 59-88,311  |
| 13               | ZSM-23    | "       | " | 特開昭 59-162,123 |
| LZ-105           | ZSM-5     | UCC     |   | 特開昭 52-115,800 |
| 132              | ZSM-45    | "       | " | 特開昭 58-181,720 |
| 133              | Levynite  | "       | " | 特開昭 58-181,721 |
| Silicalite       | ZSM-5     | "       | " | 特開昭 54-72,795  |
| TEA-Silicate     | ZSM-12    | "       | " | 特開昭 54-75,499  |
| Silica polymorph |           | "       | " | 特公昭 57-21,485  |
| FeSO-35          | ZSM-45    | "       | " | 特開昭 59-116,120 |
| 38               | Mordenite | "       | " | 特開昭 59-88,313  |
| HCS              | ZSM-8     | Shell   |   | 特開昭 53-76,199  |
| KS 01            |           | "       | " | 特公昭 50-23,389  |
| 02               | ZSM-34    | "       | " | 特公昭 55-29,008  |
| 03               | ZSM-34    | "       | " | "              |
| 04               |           | "       | " | "              |
| 05               |           | "       | " | "              |
| 06               | ZSM-34    | "       | " | "              |
| 07               |           | "       | " | 特開昭 50-61,400  |
| Zeolite 529      |           | "       | " | 特公昭 56-336     |
| PSH-3            |           | Bayer   |   | 特開昭 57-183,321 |
| Theta-1          | ZSM-22    | BP      |   | 特開昭 57-135,719 |
| CZM              | ZSM-5     | Chevron |   | 特開昭 56-59,619  |

|         |              |        |   |                |
|---------|--------------|--------|---|----------------|
| 26      | "            | "      | " | "              |
| 33      | "            | "      | " | "              |
| ISI-1   | 新燃料油         | ZSM-22 |   | 特開昭 58-135,124 |
| 2       | "            | ZSM-39 |   | 特開昭 59-73,428  |
| 3       | "            | ZSM-5  |   | 特開昭 59-219,387 |
| 4       | "            |        |   | 特開昭 59-219,386 |
| 5       | "            | ZSM-8  |   | 特開昭 59-73,427  |
| 6       | "            | ZSM-21 |   | 特開昭 59-162,124 |
| AZ-1    | 旭化成          | ZSM-5  |   | 特開昭 59-128,210 |
| ZBM-10  | BASF         | ZSM-5  |   | 特開昭 56-129,608 |
| 11      | "            |        |   | "              |
| 12      | "            |        |   | "              |
| 30      | "            | ZSM-48 |   | EP 46,504      |
| MB 28   | Montedison   | ZSM-5  |   | 特開昭 56-9,214   |
| USI-10B | NDC          | ZSM-5  |   | 特開昭 56-84,313  |
| FZ-1    | 三菱瓦斯化        |        |   | 特開昭 56-88,820  |
| KZ-1    | L. M. Parker | ZSM-23 |   | * 2            |
| 2       | "            | ZSM-22 |   | * 2            |

略 称

|         |                                      |
|---------|--------------------------------------|
| 出 願 人   | 名 称                                  |
| ICI     | Imperial Chemical Industries Ltd.    |
| UCC     | Union Carbide Corp.                  |
| BP      | The British Petroleum Co.            |
| Chevron | Chevron Research Co.                 |
| SO      | Standard Oil Co.                     |
| Snam.   | Snamprogetti S. P. A.                |
| NDC     | National Distillers & Chemical Corp. |

備 考

- \* 1 G. H. Kuhl, Amer. Mineral, 54 : 1607 (1967)
- \* 2 L. M. Parker, Zeolite 3 : 8 (1983)

極めて高い吸着量を示し、CO吸着剤としての可能性が期待出来る。

COPISA システムは、ゼオライト吸着剤を用いて製鉄所で副生する転炉ガス(LDG)からPSA法によってCOを回収するシステムである<sup>17,18)</sup>。

## 6. おわりに

ハイシリカゼオライトの吸着・分離用途開発は、触媒用途開発に比べてかなり出遅れている観があるが、ハイシリカゼオライトは疎水性などの従来型ゼオライトにはない特徴を有しており、省エネルギー型分離プロセスあるいは高度化した製品品質への要求にマッチした新しい用途が拓かれてゆくものと思われる。

又、ZSM-5が発見されて20年が経過しようとしている。新しいゼオライトが登場する学問的、産業的機運が高まっている事を考えると、近い将来必ずや実現するものと確信する。

## 引用文献

- 1) Ayse Erden and L. B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241~256 (1979)
- 2) N. Y. Chen, *J. Phy. Chem.*, **80**, (1), 60~64 (1976)
- 3) 特開昭55-88806(ユニオンカーバイド)
- 4) 特開昭57-30546(三菱重工業)
- 5) 特開昭58-216132(日揮)
- 6) N. B. Milestone and D. M. Bibby, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 732~736 (1981)
- 7) 特開昭59-147639(東洋曹達)
- 8) 特開昭56-95125(モービル)
- 9) USP-3699182(モービル)
- 10) 特開昭57-59824(三井石化)
- 11) 特開昭58-27789(UOP)
- 12) 特開昭58-131928(東レ)
- 13) 特開昭58-191774(UOP)
- 14) 尾谷, 本田, 荒木, 北海道立工業試験場報告, 281, 203 (1982)
- 15) 特開昭59-223203(東洋曹達)
- 16) 特公昭46-37162(三菱化成)
- 17) 松井, 林, 桜谷, 藤井, 本誌, 1, (4), 15 (1984)
- 18) 特開昭59-49818(大阪酸素, 川崎製鉄)