

ゼオスター(合成ゼオライト)

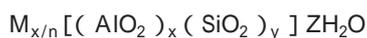
Zeostar(Synthetic Zeolites)

ゼオスターは当社の合成ゼオライトとその誘導体の商品名で、当社の珪酸塩事業の一翼を担う製品群の一つです。

ここではゼオライトを理解する上で重要な基本性質として細孔径と陽イオンのサイトを取り上げ解説すると共に、ゼオスターの機能・用途について説明します。

1. 基本性質

ゼオライトは化学組成からはアルミノ珪酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩で一般に次のような式で表されます。



M：原子価 n の金属陽イオン

x + y：単位格子当りの四面体数

Z：水分子のモル数

結晶構造からは SiO_4 四面体と AlO_4 四面体が三次元的に結合した多孔性結晶で、それぞれの構造タイプに応じてチャンネル(channel)とケージ(cage)からなる特有の細孔構造を持っています。

Fig. 1 にゼオスターの主要グレードである NA-100P (Na-A型ゼオライト)の結晶構造と細孔構造の概念を表すモデルを示します。通常モデルとは異なり Fig. 1 における直線は酸素を示しており、それらの交点に珪素またはアルミニウムが位置します。この図では A 型ゼオライトの単位構造は十四面体または裁頭八面体(この内部空

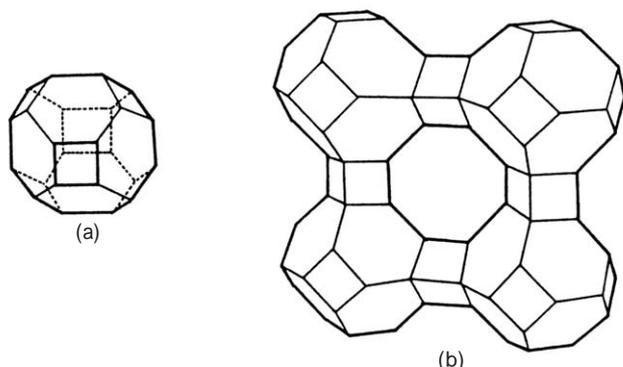


Fig. 1 The truncated octahedron (a) and the array of truncated octahedra in the framework of zeolite A.

間をケージと呼びます)として表現され(a),これらの酸素四員環同志が架橋して大きな二十六面体型主空洞(ケージ:内径約11Å)を形成しています(b)。この空洞の入口を形成するのは酸素八員環で、その孔径は約4Åです。

また、Table 1 に A 型ゼオライトの結晶構造データとその特徴を示します。

特に陽イオンのサイトに着目しますと、1/8 単位胞当たり12個の一価陽イオンは水和状態ではケージの入口となる六員環の中心近くのSサイト(六サイト)に8個と八員環中に水分子を伴って4個が存在しています。しかし、脱水状態では8個はSサイトに、3個は少し配位を変えて八員環中心近くのS'サイト(七サイト)に、さらにもう1個は四員環中心近くのS''サイト(八サイト)に移動します。このように複数の陽イオンサイトが存在するためサイトの選択性と占有率がイオン交換や吸着特性に大きな影響を与えます。

2. 機能

2.1 イオン交換特性

ゼオライトのイオン交換性の発現は三次元骨格を構成する SiO_4 四面体の Si^{4+} を Al^{3+} で置換したために生じるマイナス電荷を等量の陽イオンを導入して補償しようとするために生じたものです。従って、イオン交換容量は Si/Al 比の低いものほど大きくなります。A 型ゼオライト(Si/Al = 1.0)のイオン交換容量はイオン交換樹脂のそれに匹敵し、無水物基準で 7.0 meq/g、水和物基準で 5.5 meq/g になります。

A 型ゼオライトにおける一価と二価の陽イオンの選択性は次の通りです。



また、一価～四価の陽イオンを総合して次の様に報告している例もあります。

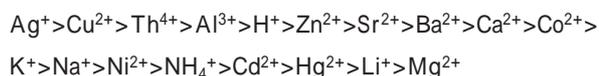


Table 1 Crystallographic data and structural properties of zeolite A.

Chemical Composition			
Typical Oxide Formula:	Na ₂ O • Al ₂ O ₃ • 2 SiO ₂ • 4.5 H ₂ O		
Typical Unit Cell Contents:	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] • 27 H ₂ O, pseudo cell and 8× for true cell		
Variations:	Si/Al= ~0.7 to 1.2; occlusion of NaAlO ₂ in β-cages		
Crystallographic Data			
Symmetry:	Cubic	Density:	1.99 g/cc
Space Group:	Pm3m (Fm3c for true cell)	Unit Cell Volume:	1870 Å ³ pseudo cell
Unit Cell Constants:	a=12.32 Å, pseudo cell a=24.64 Å for true cell		
Structural Properties			
Framework:	Cubic array of β-cages linked by D4R units		
SBU: D4R	Void volume: 0.47 cc/cc		
Cage type: α, β (one each)	Framework density: 1.27 g/cc		
Channel System:	Three-dimensional, to [100]; 4.2 Å and to [111]; 2.2 Å minimum diameter		
Hydrated-			
Free Apertures:	2.2 Å into β-cage and 4.2 Å into α-cage		
Cation Locations:	8 S _I on 6-rings, 4 cations with H ₂ O in the 8-rings		
Dehydrated-			
Free Apertures:	4.2 Å		
Cation Locations:	8 S _I in 6-rings, 3 S _{II} in 8-rings, 1 S _{III} at the 4-ring		
Effect of Dehydration:	None on framework, 4 cations move to S _{II}		
Location of H ₂ O Molecules:	Dodecahedral arrangement in α-cage 4 molecules in β-cage.		
Largest Molecule Adsorbed:	C ₂ H ₄ at RT, O ₂ at -183°C		
Kinetic Diameter, σ, Å:	3.9 and 3.6		

2.2 吸着特性

ゼオライトによる吸着の特徴(分子篩作用)は次の通りです。

- (1) 分子相互の極性の差を利用した吸着分離が可能
- (2) 大きさ・形がわずかに異なる分子の分離が可能
- (3) イオン交換によって細孔径の微調整が可能
- (4) 細孔容積が大きいため吸着容量が大きい

A型ゼオライトの吸着特性は、ケージの入口になる八員環の陽イオンにより決定され、吸着できるガスの種類は次の通りです。

K型(3Aタイプ; KA-100P): H₂O, NH₃, H₂等

Na型(4Aタイプ; NA-100P): 上記のほか C₂H₆, C₃H₆, C₄H₆, H₂S, CO₂, C₂H₅OH, CH₃SH, O₂, N₂等

Ca型(5Aタイプ; CA-100P): 上記のほか n-パラフィン, フロン, n-オレフィン, CH₂Cl₂等

3. ゼオスターの製品群

ゼオスターの製品はゼオライトの種類と交換した陽イオンにより次の様に分類できます。

KA: A型ゼオライト Kタイプ

NA: A型ゼオライト Naタイプ

CA: A型ゼオライト Caタイプ

GA: A型ゼオライト Mgタイプ

NX: X型ゼオライト Naタイプ

CX: X型ゼオライト Caタイプ

通常これらの記号の後に乾燥粉末の場合は100Pを、焼成粉末の場合は110Pを付けて区別しています。また、上記以外の陽イオンでイオン交換処理を施したのもや、成型品、さらには一次粒子径をコントロールしたグレードや、ZSM-5のようなハイシリカゼオライトを基体とした製品グループもあります。

4. ゼオスターの用途

ゼオスターの代表的な用途を Table 2 に示します。

ゼオスターは結晶構造・交換性陽イオン・粒子径・形

態等の組み合わせによりさらに用途が展開される可能性を持っています。

Table 2 ゼオスターの用途

樹脂添加剤	(1)ポリオレフィン等の熱安定性の向上, 成形加工性の向上, アンチブロッキング, ブルーミング防止, プリージング防止, 耐腐食性の向上, 透明性の向上, 電気特性の向上, 脱水剤 (2)ポリオール, 樹脂ペーストの脱水剤
塗料	(1)ポリウレタン樹脂塗料の発泡防止 (2)安定性向上 (3)ペイントの凝固防止
石油	(1)エチレン, プロピレンの脱水 (2)不飽和・飽和炭化水素の乾燥 (3)n-パラフィン, イソパラフィンの分離 (4)溶剤中の脱水
触媒	(1)n-パラフィン, n-オレフィンの異性化 (2)芳香族のアルキル化 (3)トルエンの不均化 (4)水素化分解, 水素化
ガス	(1)空気の精製 (2)空気の分離による酸素製造(PSA) (3)天然ガスの乾燥, 脱硫, 脱炭酸ガス (4)LPGの脱硫 (5)分解ガスやフロンガスの乾燥 (6)水素ガス, イナートガス, シランガス等の乾燥
紙	(1)製紙用フィルター
住宅建材	(1)複層ガラス空気層, ガス層の乾燥 (2)除湿剤 (3)土壌改良剤機器等
機器等	(1)家庭用冷蔵庫, 産業用冷凍機器およびカークーラーの冷媒の乾燥 (2)電力用ガスサーキットブレイカー SF6の乾燥 (3)変圧器中のトランス油の乾燥
公害防止	(1)脱臭 (2)重金属イオンの除去 (3)脱アンモニア (4)NOxの除去 (5)放射性元素の吸着
洗剤	(1)洗剤ビルダー
医薬・化粧品	(1)制酸剤 (2)ファンデーション (3)抗菌剤

[お問合せ先]

日本化学工業株式会社 化学品事業本部

東京化学品部

TEL; 03-5651-2350 FAX; 03-5651-2370

大阪化学品部

TEL; 06-6202-8441 FAX; 06-6202-1547

E-mail; comm.sales@nippon-chem.co.jp

Home Page; <http://www.nippon-chem.co.jp>