

《解説》

ゼオライトの工業的利用とその展開

東洋曹達工業(株) 技術研究所

有家潤二, 井川一成

1. はじめに

ゼオライトは天然品, 合成品を合せて年間100万トン近い量が世界で使用されているものと推定され, 今後も新しい用途を開拓しつつ, 更にその量を増して行くものと思われる。

ゼオライトに関する日本の公開特許件数(図1)は最近急造し, その内訳(図2)を見ると触媒用途に関する出願が目立っている。最近のエネルギー事情, 原料事情を反映して, 省資源, 省エネルギー, プロセスの合理化, 脱石油等を狙ったものと理解できる。

ゼオライトがこれ程注目され工業的にも多くの分野で利用されている最大の理由は, 化学組成的には極めて単純で普遍的な元素から成り立つ無機物質でありながら, それが特殊な結晶構造と高い機能を有している事に因るものであろう。

ゼオライトの機能を次の様にまとめる事ができる。

①イオン交換能, ②吸着・分子篩能, ③触媒能, ④その他機能。以下, 機能別にゼオライトの工業的利

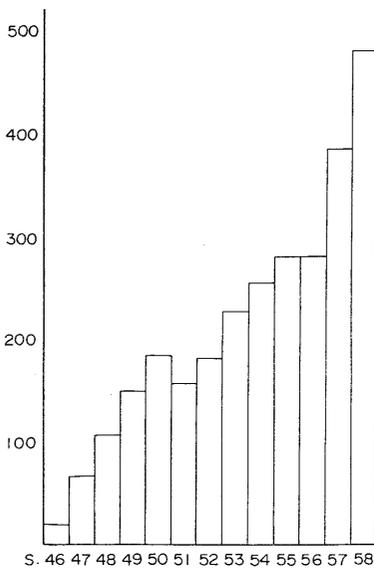


図1 ゼオライト関連公開特許件数(年別)

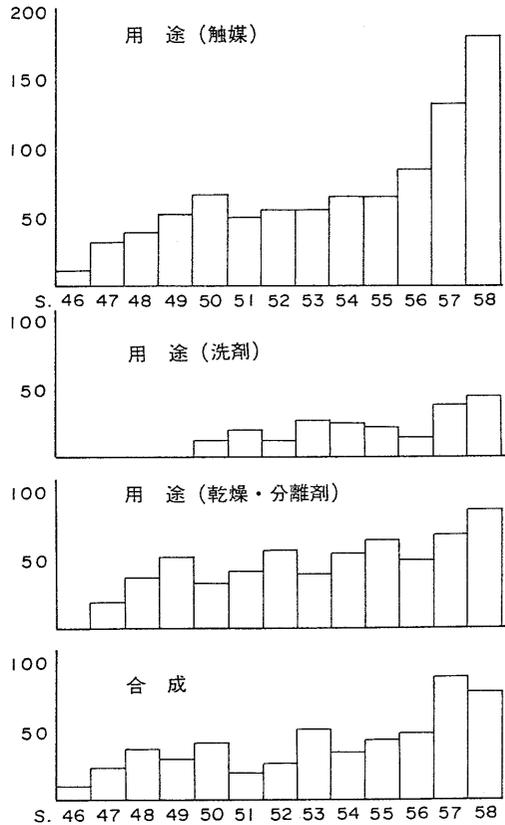


図2 ゼオライト関連公開特許件数(分類別)

用例及び今後の展開が期待できる利用例について説明する。

2. ゼオライトのイオン交換能

ゼオライトのイオン交換能は, ゼオライトの骨格構造の中で Al^{3+} が AlO_4^- 結合を形成して生じる負電荷を電氣的に中和する為に結合している陽イオンの存在に起因するものである。この陽イオンは, 特殊なサイトに存在するものは別として容易に他の陽イオンと交換する事ができる。その理論的交換容量は

単位重量当りの Al^{3+} の量、即ち、ゼオライトの SiO_2 / Al_2O_3 モル比によって決まる。ゼオライトのイオン交換機構は複雑であり、ゼオライトの種類によってイオンに対する選択性、交換容量の異なる事がイオン交換剤としての利用価値を高めている。又、イオン交換機能の重要な点は、イオン交換されたゼオライトが、交換陽イオン種に応じてもとのゼオライトと異なる物性を示す事である。即ち、特定のイオンで交換されたゼオライトの方が重要なケースも多い。

2.1 利用例

衆知の背景からトリポリリン酸ナトリウムに替り洗剤ビルダーとして使用されているA型ゼオライトを筆頭に様々な分野で利用されている。表1に示す様に、洗剤ビルダー以外はほとんど天然ゼオライトである。

表1 イオン交換能の利用

	A型
◎洗剤ビルダー	
◎水処理	
○都市廃水の NH_4^+ 除去	クリノプチロライト
○養殖	クリノプチロライト
○放射性廃水処理	チャバサイト, A型, 他
○重金属の除去	クリノプチロライト
◎農業・畜産	
○土壌改良剤	クリノプチロライト, モルデナイト
○飼料添加剤	クリノプチロライト

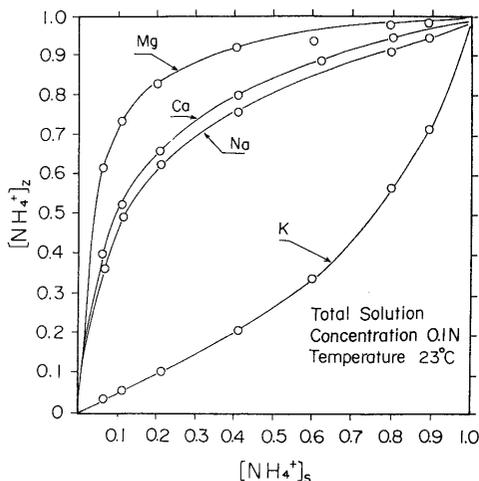


図3 クリノプチロライトの K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} と NH_4^+ のイオン交換等温線

都市生活排水の浄化を目的とした NH_4^+ の除去に、 NH_4^+ に対する選択性の高い事(図3) から天然クリノプチロライトが使用されている。

魚類の養殖場では水の有効利用、省エネルギーの目的で水を循環使用している。その際に NH_4^+ が蓄積するのでやはりクリノプチロライトを使用して NH_4^+ を除去しており、鮭や鱒の養殖に実用化されている。

スリーマイル島の原発事故で多量に排出した ^{137}Cs , ^{90}Sr を含む放射性廃水を処理する目的でチャバサイトと4A型ゼオライトが使用された。使用済みのゼオライトは熔融、ガラス化し、更にカプセル化して埋蔵する。

その他に、農業・畜産業においても土壌改良剤として、あるいは飼料添加剤として使用されている。

3. ゼオライトの吸着・分子篩能

ゼオライトの吸着能は、陽イオンを中心とする局所的な静電場と分子の持つ極性ととの相互作用に起因するものであるが、更にゼオライトの結晶構造に基づく均一な細孔の径に応じて吸着特性が異なる。表2に酸素員環数とおおよその孔径を示した。図4に最小横断面径より算出した分子径、 σ (A)と各種ゼオライトの有効径との関係を図示した。

表2 酸素員環数とおおよその孔径

6員環	約2.2 A
8員環	約4.2 A
10員環	約5.5 A
12員環	約8 A

ゼオライト吸着剤の特徴は次の様にまとめる事ができる。

- ①分子相互の極性の差を利用した吸着分離が可能
- ②均一な細孔径を利用した、大きさ、形が僅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結晶内空隙容積が大きいので吸着容量が大

3.1 利用例

(1) 主に水を吸着する例

水分子は非常に小さいので8員環程度の細孔があれば進入する事ができる。しかし、共存する分子が何であるか、即ちどんな物質中の水を吸着させるかによって、又、水と同時に除去したい不純物の有無によってゼオライト種が選択される。できる限り、その物質自体は吸着しないゼオライト種が望ましいといえる。例えば、エチレン、プロピレンを製造す

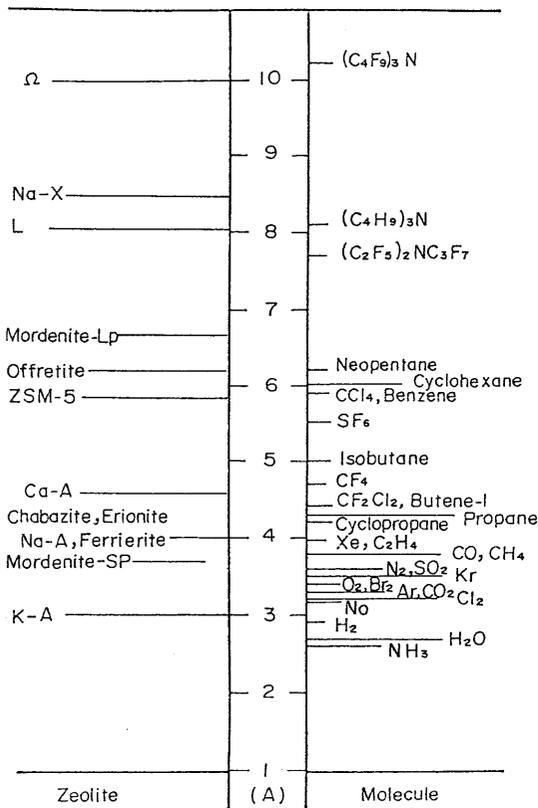


図4 分子径とゼオライトの有効径

る目的でナフサを熱分解し得た分解ガスには水分が含まれており、この水分を除去する為に3AあるいはA-3と呼ばれるKA型ゼオライトが使用されている。KA型が選択される理由は、分解ガスには主成分の他にアセチレン(分子径3.3Å)等の重合し易い物質が含まれており、これが吸着すると吸着剤の再生時に重合し吸着剤が劣化するので、水以外は吸着しないできるだけ細孔径の小さいKA型が選択されるわけである。ところが、KA型は熱水安定性が悪く、再生時に発生した水蒸気によって次第に劣化してくる。そこで、KA型の熱水安定性を改良したナフサ分解ガス乾燥グレードが開発され数年もの長期使用に耐えている。

表3に主に水を吸着する利用例を挙げた。

水を吸着する事が目的ではなく、水を吸着・脱着するときの発熱・吸熱を利用したものに、太陽熱を利用した冷蔵庫¹⁾やエネルギーサイクルシステム(空調システム)²⁾がある。

(2) 酸素・窒素の分離

空気の酸素、窒素の分離にA型あるいはモルデナ

表3 吸着(分子篩)能の利用

◎主にH₂Oを吸着する例

- ナフサ分解ガスの乾燥 A型
- 天然ガスの乾燥 A型, X型
- 空気の前製 X型
- SF₆ガスの乾燥 A型, X型
- フロンガスの乾燥 A型
- 断熱複層ガラスの乾燥 A型, X型
- アルコールの乾燥 A型
- 太陽熱の利用 天然ゼオライト
- エネルギーサイクルシステム 天然ゼオライト, X型
- その他(押し花, ドライフラワー)

◎酸素、窒素の分離

- 酸素の濃縮 A型, モルデナイト
- 窒素の濃縮 A型,

◎ガスの精製

- 水素の精製 A型, X型
- メタンの濃縮 クリノプチロライト, チャバサイト
- 希ガスの精製 モルデナイト
- 臭素の回収 モルデナイト, ZSM-5

○モノシランの精製 A型

◎炭化水素の分離

- n-パラフィンの分離 A型
- n-オレフィンの分離 X型, Y型
- p-キシレンの分離 X型, Y型
- ハロゲン化芳香族の分離 Y型
- 1-ブテンの分離 X型, A型
- 果糖とブドウ糖の分離 X型, Y型
- その他

イトを用いたPSAシステムが開発された。どちらのゼオライトも窒素吸着型であるので酸素発生機として実用化されている。

最近、A型ゼオライトを修飾する事によって酸素吸着型の吸着剤及びシステムが提案されており³⁾、窒素発生機としての実用化が期待される。

(3) ガスの精製

表3に実用化あるいは提案されているガス精製の利用例を挙げた。

水素を化学プラントのオフガスや製鉄所の副生ガスから回収しようという目的で、深冷分離法、膜分離法があるが、ゼオライトを使用するPSA法でも水素を精製する事ができる。ガス組成に応じて活性アルミナ、活性炭が併用されている。

ゼオライトを用いて都市ゴミの埋立て地から発生するガスからメタンを回収する事ができ、実用化されている。発生ガスはメタンと炭酸ガスの混合ガスで、PSA法で炭酸ガスを吸着する事によりメタンを回収する。この例の様なメタンと炭酸ガスの分離はゼオライトの吸着特性を考えると比較的容易であるが、メタンに炭酸ガスの他に窒素が混在すると難しくなってくる。例えば、コークス炉ガスとか炭坑の廃ガスなどからメタンを回収しようとする場合である。一般的に、ゼオライトに対する吸着性はCO₂が高く、CO > CH₄ > N₂ の順である。そこで、メタンを回収しようと思えば2段で分離しなければならず、又、スルー側としてメタンが得られず効率が悪い。図5は産地の異なる天然クリノプチロライトの

吸着等温線で、Aの方は普通の吸着特性を示しているが、Bの方は窒素とメタンが逆転している。この様な吸着剤を使えばメタンと窒素を効率よく分離する事ができる⁴⁾。

ゼオライトも疎水性を増せば水の共存下でも十分にガス性分子を吸着できる。図6は臭素濃度2g/lの食塩3w%水溶液での臭素の平衡吸着量をZSM-5型ゼオライトに関して測定した結果である。非常に高い吸着量を示すと同時に、SiO₂/Al₂O₃モル比に比例して増している。吸着した臭素は80℃以上に加熱すれば容易に脱着し、新しい臭素の回収法として期待できる。

(4) 炭化水素の分離

工業化されている炭化水素の分離の例として、*n*-パラフィンの分離、*n*-オレフィンの分離、*p*-キシレンの分離があり、工業化レベルまで達していると思われる例として、ハロゲン化芳香族の分離、1-ブテンの分離、果糖とブドウ糖の分離などがある(表3)。

ゼオライト吸着剤を使用してジクロルベンゼンやクロルトルエンなどのハロゲン化芳香族異性体が分離できる事は早くから知られていたが⁵⁾、最近、Y型ゼオライトをK⁺イオンやAg⁺イオンで交換する事によってこれら異性体の分離性を向上させるという提案がなされている⁶⁾⁷⁾。

ナフサのスチーム分解によって副生するC₄留分の有効利用は石油化学工業の重要な課題であるが、特に1,3-ブタジエンを回収後のいわゆるS-BB留分から効率よく1-ブテンを

分離回収する方法が望まれている。すでに硫酸抽出法が工業化されているが、UOP社、UCC社からX型あるいは5A型を用いる分離法が提案されている⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

近年の酵素工業の発達によってデンプンから異性化糖が工業的に製造される様になり、糖類の中で最も甘味の強い果糖(フラクトース)の分離あるいは濃縮に関心が寄せられている。すでにイオン交換樹脂法が工業化されているが、ゼオライトを用いる分離法がUOP社から提案されている¹¹⁾。

p-キシレンの分離法にはUOP社のParex法、東レ社のAromax法があり、すでに工業化実績もあるが、最近、旭化成社によって旭法も開発された。そのフローを図7に示す。

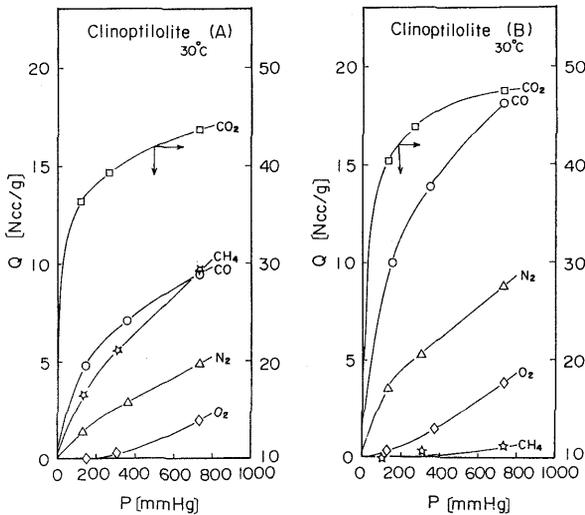


図5 産地の異なる天然クリノプチロライトの吸着等温線

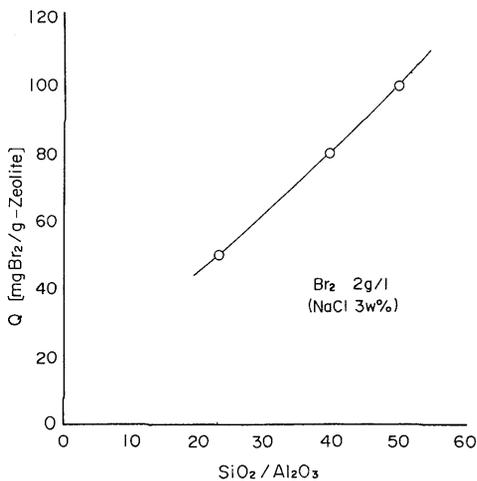


図6 ZSM-5 への臭素の吸着

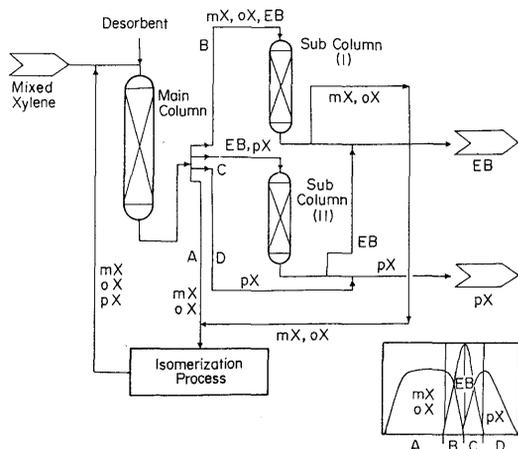


図7 旭法のフローシート

4. ゼオライトの触媒能

ゼオライトの触媒能は、 H^+ イオン等でイオン交換したときに生成する酸性OH基や更に脱水して生じる酸点に基づく、いわゆる固体酸によるものであるが、その酸量、酸強度がゼオライト種や SiO_2/Al_2O_3 モル比によって異なる事がゼオライトの触媒能を複雑多岐に且つ興味深くしている。加えて、これら酸点の大部分はゼオライトの規則正しく構成された均一な特定の径の細孔内に存在しているので、いわゆる形状選択性を有する触媒としてもその機能を奥深いものにしていく。又、ゼオライトを適当な金属イオンでイオン交換する事によって、ゼオライトには無い水素化能などの触媒能を付与する事も可能である。

4.1 利用例

(1) 石油精製

ゼオライトが触媒として使用されるに至ったのは1960年代になってからで、Mobil社が開発した接触分解用触媒が初めてである。接触分解用触媒としてはそれまで合成シリカ・アルミナ系であったが、現在では殆んどがゼオライト系触媒で占められている。ゼオライトはイオン交換されたY型を使用し、触媒中のその含有量は原料油や目的によって異なるが、平均20~25%である。

石油精製関係では、接触分解の他に水素化分解や接触改質油のオクタン価向上に、水素化能を有する金属を担持したY型、ZSM-5などが使用されている。又、新しい動きとして重質油を対象に脱硫と分解を同時に行う水素化分解脱硫が試みられている様

である。

(2) 石油化学関係

白金を担持したY型、モルデナイトを触媒として、*n*-パラフィンにイソパラフィンに異性化する事ができ、ガソリンのオクタン価向上にも応用されている。

キシレンの異性化には従来Pt/ $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 触媒が使用されてきたが、Mobil社の開発したZSM-5系触媒(推定)に最近急速に置き換えられた。

ベンゼンをエチレンでアルキル化してエチルベンゼンを製造する触媒、トルエンをエチレンでアルキル化して*o*-エチルトルエンを高選択率で得る触媒はいずれもZSM-5系と推定される。

トルエンを不均化しベンゼンとキシレンを得る触媒はモルデナイト系であろう。

C_4 混合物から1-ブテンを分離回収する事の工業的重要性は先に述べた通りであるが、その分離を目的に、沸点が近接しているイソブテンのみを低重合し、1-ブテンを分離し易くするという提案がある¹²⁾。脱アルミニウムした SiO_2/Al_2O_3 モル比50~500のモルデナイトは1-ブテンを損失する事もなく、イソブテンのみを高率で転化する事ができ、又、経時劣化もそれ程ない事が特徴の様である。イソブテンの濃度がそれ程高くない場合には有効な手段と思われる。

トルエンをクロトルエンに塩素化しても、オルソ、パラ配向性の為にメタ体は殆んど生成しない。そこで、オルソクロトルエンをメタ体に異性化する試みがなされている。いずれもHタイプのY型、モルデナイト、ZSM-5を触媒としてかなりの比率でメタ体を得ている^{13) 14)}。

クロルベンゼンやトルエンを塩素化しジクロルベンゼンやクロトルエンを製造する場合、そのパラ体の選択率を増す提案がある¹⁵⁾。FeCl₃触媒を用いる液相法では、ジクロルベンゼンの場合高々60%、クロトルエンの場合で40%強であるが、ゼオライト例えばX型を触媒とする気相法では85%程度の選択率を得ている。又、最近L型ゼオライトを修飾した触媒を用いて液相法で非常に高い活性、高いパラ選択性を得たとの報告がある¹⁶⁾。

その他にゼオライトを触媒とする興味深い例として、エチレンを水和しエタノールを製造する例¹⁷⁾、二塩化エチレンを接触分解し塩化ビニルとする例¹⁸⁾、エタンをオキシクロリネーションし塩化ビニルとする例^{19) 20)}、メタノールとアンモニアを反応させてメチルアミンを製造する例²¹⁾、フェノールからアニ

リンを得る例²²⁾、などがある。

(3) C1 化学

Mobil 社の開発した ZSM-5 を触媒とするメタノールからガソリンを製造する MTG プロセスは、1973 年のオイルショック以来の原油安定供給に対する危機感に迫られてあまりにも有名になった。特に我国では新しいエネルギーを求め、あるいは化学工業の原料転換に対処する為に各界一体となった研究体制もとられ、その研究の対象はメタノールから低級オレフィンの製造、合成ガスからガソリンの直接製造へと広がり、更には合成ガスから各種化学工業原料の製造へと展開してきている。触媒は形状選択性に優れており、コーキングによる劣化の少ない ZSM-5 中心に研究がなされているが、ZSM-5 の修飾、新規なゼオライトの合成など新触媒の研究が活発に行われている。これら C1 化学の成果は、石油化学と C1 化学の融合した形で花開くものと思われる。

(4) その他

ゼオライト触媒は公害防止用としても利用することができる。例えば、排ガス中の NO_x を NH₃ で還元し無公害化する触媒として、水、SO_x の共存下でも活性の高い、Cu-ZSM-5 触媒が提案されている²³⁾。又、Cu-ZSM-5 は NH₃ を使用しない NO_x の接触分解用触媒としても提案されている²⁴⁾。

5. ゼオライトのその他機能

ゼオライトは微細な粉末で白色度も高く、硬度も適当である事から紙の充填剤や研磨剤にも使用されている。又、ゼオライトをゴムや樹脂に充填し、その物性を改善しようとする試みの特許が最近目立つ様になっている。例えば、ポリプロピレンなどのフィルムの帯電防止、アンチブロッキングの例²⁵⁾、塩化ビニル樹脂の安定剤の溶出防止の例²⁶⁾、塩素含有樹脂の熱安定性の改善の例²⁷⁾、ホワイトカーボン充填ゴムの加硫促進の例²⁸⁾、表面保護シートの滑り性付与の例²⁹⁾、オレフィン系農業用フィルムの保温性付与と水滴防止の例³⁰⁾、などがある。

6. おわりに

今後の展開として、特に吸着分離分野では、排ガスからの有用成分の分離濃縮技術の開発、あるいは半導体、電子材料向けガスの超高純度精製技術の開発、触媒分野では、石油精製における重質油に対処する為の触媒開発、あるいは石油化学、更に広げて

化成品分野におけるプロセスの合理化をより一層追求する為の触媒開発、あるいは公害防止の為の触媒開発が今後の方向、課題と思われる。

又、ビルダー用ゼオライトの様に量産化によってコモディティ商品化したものが出てきた事は、合成ゼオライトの歴史にとって大きな変革である。この事を契機として今後は、その他機能で触れた用途開発が急速に進んで行くものと考えられる。

引用文献

- 1) D. I. Tchernev, Proceeding of the Fifth International Conference on Zeolite, 788 (1980)
- 2) 日経産業新聞, 昭和 58 年 11 月 17 日
- 3) 特開昭 56-168833
- 4) 尾谷, 本田, 荒木, 北海道立工業試験場報告, 281, 203 (1982)
- 5) 特公昭 37-5155
- 6) 特開昭 58-131923
- 7) 特開昭 58-131924
- 8) D. B. Broughton, 化学経済, 58, 49 (1978)
- 9) 特開昭 48-62703
- 10) 下平, 伊藤, ペトロテック, 4, (11), 1019 (1981)
- 11) 藤井, 岡村, 化学と工業, 31, (7), 64 (1978)
- 12) 特開昭 57-108023
- 13) 特開昭 57-40428
- 14) 特開昭 57-85330
- 15) 特開昭 57-77631
- 16) 樋口, 日本化学会第 49 春季年会, 講演予稿集 I
- 17) US 4214107
- 18) 特開昭 58-167526
- 19) BP 2095242 A
- 20) BP 2095245 A
- 21) 特開昭 58-49340
- 22) 特開昭 57-179138
- 23) 山添, 清山, 日本化学会第 49 回春季年会, 講演予稿集 I
- 24) 岩本, 鹿川, 文部省科研費「環境科学」研究公表, 28, (3), 248 (1984)
- 25) 特開昭 58-59245
- 26) 特開昭 55-142043
- 27) 特開昭 54-34356
- 28) 特開昭 55-120641
- 29) 特開昭 56-69158
- 30) 特開昭 55-151044