

《解説》

合成ゼオライトの用途及び市場動向

今福繁久*, 小川政英

* 水澤化学工業株式会社

日本国内に於ける洗剤用ゼオライトビルダーの使用量は昭和56年の23,000トンから平成3年の130,000トンへと10年間で5.6倍に膨らんだ。これに伴い無リン化率は32%から97%となり、ほぼ飽和状態に達している。ビルダー用以外の用途での合成ゼオライトの使用量は平成3年で約10,000トン程度である。

一方、世界的に見た場合、ヨーロッパでは1983年には約13万トン、1990年には約50万トンになっている模様。米国でも増加の傾向にあり、現在年間約30万トンの需要になっていると言われ、1996年には約45万トンのマーケットになると予測されている。

又、韓国での需要は年間約4万トンだが、生産能力は年間約8万トンあると言われる。

合成ゼオライトの期待される用途としては実に広い範囲に渡っており、ゼオライトはイオン交換能、吸着能、分子篩能、触媒能等を持つ優れた機能性材料であり、石油化学、有機合成化学、エネルギーそして地球規模的環境対策分野での応用が活発化するものと期待されている。

1. はじめに

ゼオライトは、多くの種類の結晶構造を有しており、それぞれ固有の細孔特性を有し、表面積、イオン交換能、吸着分離能、固体酸性等の特性を持っている。これらの物性は、それぞれ結晶及び細孔構造と密接な関係を持っており、それぞれの有する特徴を多方面にわたって利用しようとする研究がなされている。

近年、合成ゼオライトは合成洗剤用のリン酸塩代替ビルダーとして大量に使用されるようになった。ここでは、日本国内における合成ゼオライトの生産量を中心にその動向について述べると同時に、量産により価格が大幅に低下してきたことに伴い、新規分野への用途の展開が活発になったことから、これらの分野での合成ゼオライトの用途の概要を述べることにする。

2. 合成ゼオライトの生産量

合成ゼオライトの最大の用途は洗剤用ビルダーであり、日本国内では全需要の90%以上を占めている。ゼオライトの種類としては、洗浄力、イオン交換能等の性能面で、もっとも優れているNaAタイプが使用されている。世界的にも、洗剤の無リン化・低リン化用としてのゼオライトが定着し、需要が伸びてきている。これに伴い各国でのゼオライト製造設備

の増強が盛んに図られつつある。

我が国においては、昭和55年滋賀県の「琵琶湖富栄養化防止条例」の発効を契機として合成洗剤の無リン化が急速に進み、洗剤ビルダー用ゼオライトの使用量は昭和56年の23,000トン¹⁾から平成3年の130,000トン³⁾へと10年間で5.6倍に膨らんだ。

これに伴い、無リン化率は32%から97%となり、ほぼ飽和状態に到達した。国内における無リン化率の推移は表1に示す如くである。

表1 日本国内における無リン化率の推移

歴年	無リン化率(%)	歴年	無リン化率(%)
1980	3.8	1986	94.9
1981	32.2	1987	96.3
1982	66.0	1988	96.7
1983	89.0	1989	96.9
1984	92.5	1990	97.0
1985	94.0	1991	97.0

昭和62年に始まった洗剤パッケージの小型化は容積占有率の小さい高密度品が優れた品質であるのとあいまって、瞬く間に定着した。平成3年には市場の無リン粉末洗剤の89%を占めるまでに成長した³⁾(1991年の内訳、普通品66,573トン、高密度品544,725トン)。

洗剤の高密度化によりゼオライトは濃縮され、ゼ

オライトの全体の消費量は高密度化の前後では変わっていない。しかしながら、その伸びは洗剤自体の自然増に依存するしかなく、今後の伸びは期待できそうにない。

現在、国内における生産能力は約17万トン程度と見られるが、表2、表3^{3,4)}より稼働率は70%程度と推測される。洗剤用ゼオライトの消費量については、普通品のゼオライト含有量を平均15%、高密度品のそれを平均22~23%として試算した。

一方、世界的に見た場合、特にヨーロッパではリン規制強化により需要は急速に伸びつつある。地球規模での環境汚染は益々大きな問題となってきたお

表2 洗剤生産量と洗剤中のゼオライト消費量及びビルダー用以外のゼオライト生産量

歴年	洗剤生産量 (t)	洗剤用ゼオライト消費量(推定, t)	ビルダー用以外のゼオライト生産量(推定, t)
1987	620,935	99,350	7,000
1988	534,371	101,531	8,000
1989	555,210	119,925	8,500
1990	603,110	129,502	9,500
1991	611,289	129,826	9,500

表3 日本国内における合成ゼオライトの生産量

年度	生産量 (t)	対前年度比 (%)	出荷及び自社消費量 (t)
1987	112,152	117.9	—
1988	123,243	109.9	—
1989	130,287	105.7	158,927
1990	123,506	94.8	145,771
1991	125,828	101.9	158,082

(注) 通産省大臣官房調査統計部鉄鋼化学統計調査室資料による

り、このような観点から洗剤については河川や湖沼における環境問題と絡み益々無リン化、低リン化が進んでおり、世界各地でゼオライトの消費に対応するための増設・新設の動きが出ている。

ヨーロッパでは1983年には約13万トン¹⁾であったものが1988年には約40万トンとなり1990年には約50万トン程度になっている模様である。

また韓国では、洗剤の無リン化が浸透しており、需要は年間約4万トンと推定される。ゼオライトの生産能力は現在年間約8万トンあると言われており、さらに近々増設されて年間約12万トンの生産能力になるとも言われている。

米国においては、1988年以降増加の傾向にあり、現在年間約30万トンの需要になっていると言われ、5年後(1996年)には年間約45万トンのマーケットになると予測されている。

更に東南アジア地区では洗剤の普及そのものが余り進んではいないが、やはり環境問題から一部の国で見られる様に低リン洗剤の生産と同時にゼオライトの自製を行うケースが出て来ている。

こういった動きは地球規模での環境改善の観点から益々活発化してゆくことであろう。

ここで表4に世界の主な生産者リストを示す。現在の生産能力は必ずしも明確ではないが1989年頃で年間110万トン¹⁾程度であったが、1992年末では150万トン⁴⁾を越えると推測されている。

現在、世界的に用いられているゼオライトの種類は洗剤用ビルダーを含むA型が圧倒的に多く全体の85~90%程度を占めている。その他としては、FCC触媒に用いられるY型がほとんどで、X型そしてMFI型がわずか占める程度と思われる。

以上の様に需要のトップは合成洗剤用ビルダーで

表4 世界のゼオライトメーカー

The PQ corp.	(米)	Birac	(ユーゴスラビア)
Mobil corp.	(米)	Degussa AG	(独)
UOP	(米)	Henkel KGaA	(独)
W. R. Grace & Co.	(米)	Grace GmbH	(独)
Ethyl corp.	(米)	AKZO NV	(蘭)
Engelhard Corp.	(米)	Katalistiks BV	(蘭)
Laporte Industries Ltd.	(英)	Rhone-Poulenc SA	(仏)
Crosfield Chemicals	(英)	水澤化学工業	(日)
Ansidet SpA	(伊)	東ソー	(日)
Mira Lanza SpA	(伊)	日本ビルダー	(日)
Union Carbide Italia SpA	(伊)	日本化学工業	(日)
愛敬	(韓国)	ユニオン昭和	(日)
コスモ	(韓国)		

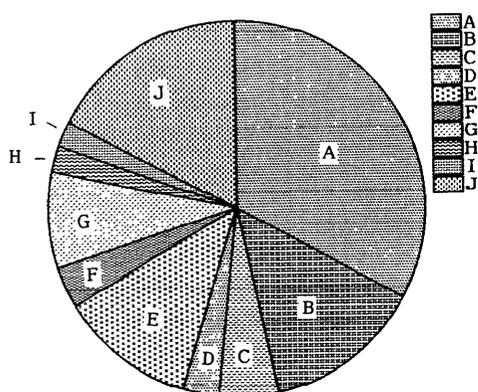


図1 ゼオライトの用途別件数

あるが、それ以外の用途としては吸着剤用及び触媒用がそれに続いている。図1に示す様に特許出願されている分野からの用途を調べてみると、吸着剤、触媒、脱臭剤、青果物の鮮度保持剤、抗菌剤、紙用フィルター、合成樹脂添加剤等にと実に広い用途分野に渡っていることが分かる。

しかしながら、目立った新規用途が開発されていない為、ビルダー用以外の用途としてはさほどの量ではない。日本国内での使用量は、推定によると年間、吸着剤で約3,500トン、触媒で約3,500トン、その他で約2,500トン程度と見られ、合計で1991年では約10,000トン程度であろう⁸⁾。

3. ゼオライトの用途

図1に示したものは、平成3年8月から平成4年7月までの1年間の特許公開公報の合成ゼオライトに関する用途別出願件数である。その内容は、触媒に関する出願件数が圧倒的に多く、次いで吸着分離剤、合成樹脂添加剤、抗菌剤等となっている。前述した様に、期待される用途としては実に広い範囲に渡っていることが分かる。

ゼオライトはイオン交換能、吸着能、分子篩能、触媒能等を持つ優れた機能性材料であり、その機能は石油化学、有機合成化学、エネルギーそして地球規模での環境対策分野での応用が活発化するものと期待されている。

ゼオライトの用途の詳細については成書に譲ることにし、ここでは一部実用化されている分野を含め概要を述べることにする。

3.1 吸着性能を利用した用途

ゼオライトは多孔性の結晶性物質であり、均一の

用途	件数	%
A. 触媒	164	33.1
B. 吸着分離	67	13.5
C. 合成法	25	5.0
D. 洗剤用ビルダー	15	3.0
E. 合成樹脂添加剤	58	11.7
F. 脱臭剤	18	3.6
G. 抗菌剤	42	8.5
H. 鮮度保持剤	11	2.2
I. 乾燥剤	11	2.2
J. その他	85	17.2
合計	496	100.0

表5 ゼオライトの吸着剤としての工業的利用例

結晶系	用途
A型	空気乾燥 天然ガスからのCO ₂ 分離 n-, i-パラフィンの分離 アセトン乾燥 酸素・窒素分離 ナフサ分離ガスの乾燥
X型	溶剤精製 プロパン・ブタン脱臭 水素の精製
Y型	芳香族異性体分離 水素精製
シリカライト MFI型	水中の有機化合物除去 キシレンの異性体分離

細孔構造を持つことによる吸着能や分子篩能の優れた特性により種々、工業的に吸着分離プロセスに用いられている。

ゼオライトの吸着剤としての利用は表5に示した通りであるが、吸着機能を工業的に用いているのは、最も早く用途開発された乾燥剤分野である。具体的にはエチレンプラントにおけるナフサ分解ガスの脱水、冷凍機、空調機等の冷媒の脱水乾燥、複層ガラス曇り防止の為の封入用等である。

ついで多いのはPSA法による酸素製造装置である。PSA法はゼオライトの特性を利用した空気分離方法で空気中のN₂ガスを選択的に強く吸着し、O₂ガスと分離する方法である。この方法は工業的にも確立されており、排水処理プロセスの酸素活性汚泥、製鉄電気炉用、ロータリーキルンの助燃剤用、酸素漂白用及び病院で用いる酸素吸入用等広範な分野で使用されている。PSA法はその他一酸化炭素

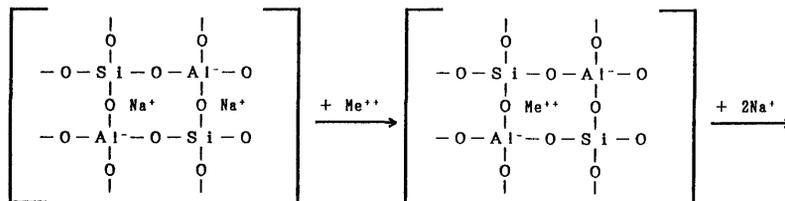


図2 ゼオライトのイオン交換反応

の回収や水素精製分野でも利用され始めている。その他脱臭剤や鮮度保持剤としても一部利用されているが、担体として用いられている例が多い様である。

この吸着剤分野の用途は多岐に渡っているが、一般に再生使用される場合が多いので消費量は比較的少ない。しかしながら用途が広範囲に渡るので、剤の改良、開発によって需要が拡大する分野も出現する要素が十分あると思われる。

3.2 イオン交換能を利用した用途

ゼオライトはアルカリ金属イオンが他の金属イオンと簡単に交換する。図2にゼオライトのイオン交換に関する模式図を示す。

構造はケイ素の周囲に4個の酸素を配位したSi-O₄の基本構造である四面体の一部をAl-O₄の四面体で置き換えた形になっている。これは+4価のケイ素イオンを+3価のアルミニウムイオンで置き換えることになり、+1価の電荷が不足するからこれを補うためにNa⁺などの交換性陽イオンがその構造中に動き易い形に入ってくる。

従って、アルミニウムイオンが1個換わることによって、1個のナトリウムイオンが入ってくることになる。一般的に、ゼオライトの陽イオン交換容量はAlリッチでSiに対するAlの原子比が大きい程大になる⁵⁾。

このゼオライトのイオン交換機能を最大限に用いたのが洗剤用ビルダーである。前述の様に日本国内においては、無リン化率は97%以上となり、ほぼ飽和状態でビルダーの増加は合成洗剤の自然増に任せる以外にはないが、欧米においては地球規模の問題から急激に伸びることが予想される。又、アジア地区においても同様のことが言える。

ビルダー以外のイオン交換能を利用した用途に抗菌性ゼオライトがある。A型等のゼオライトにAg⁺、Cu²⁺、Zn²⁺などの陽イオン交換を行い、ナイロン系やポリエステル系やアクリル繊維等に添加して、抗菌性を付与した衣類に用いられている例がある。

又、イオン交換して得た抗菌性ゼオライトを成型し、無菌室の空調用や、一般用のエアコンに、又、クーラーの水の脱藻剤に用いている例も見られる。

これらはまだ消費量は少ないがアメニティー分野への展開として期待されるものでもある。

3.3 合成樹脂向け充填剤としての用途⁶⁾

樹脂のフィラー、塩ビの安定剤等にも使用されるようになってきた。ゼオライトは微細結晶であり、その形が一定していて均一であり、白色であること、結晶形を任意に揃えることができること、結晶径および粒度を容易にコントロール出来ること等、従来にない優れた性状のものを得ることが可能になったことから各種の樹脂フィルムへの添加剤として用いられ始めている。

ゼオライト添加フィルムの特長は、長時間保存時にシリカ等を添加したフィルムが水分を吸着してやがて不透明化するという欠点を有するのに対して、長時間にわたり透明性を保つ点にあるといわれる。又、フィルム表面や紙面にコーティングすることによりスリップ防止、トレーシングペーパーの筆記性改善の目的での使用も検討されている。

次にPVC用安定剤への利用について述べる。安定剤としてはPVCを加熱加工する際に発生する塩化水素を捕捉し、中和すると同時にポリエン化合物の生成を防止する性能を有するものが用いられる。従来、Ca、Mg、Ba、Zn、Sb、Cd及びPb等の多価金属有機酸塩及び無機酸塩が正塩あるいは塩基性塩の形で使用されてきている。ゼオライトは、①酸性成分を中和する能力が優れているため熱安定性が向上すること、②外部滑性が著しく改善され、混練成型作業が改善されること、③PVCのゲル化特性を改善すること、④初期着色の抑制効果を有すること、⑤耐ブルーミング特性が優れていること等、PVCの安定剤としての優れた性能を有する。

しかしながら、ゼオライトは加熱により脱離する結晶水を有する為、PVC樹脂に多く配合した場合に加熱加工中に蒸発する水分により発泡現象を呈す

ることがある。従って、ゼオライトをあらかじめ脱水処理して配合すると発泡現象を抑制できることが確認されている。ゼオライトはケイ酸アルミニウム系の塩であり、毒性がないので従来用いられてきた安定剤と併用することにより、その効果として熱安定性を向上させながら毒性を低減することができる。

近年、環境問題及び製品安全性等の問題から鉛系安定剤の減配が検討されているが、こういった面ではゼオライト系安定剤が効果を発揮してくるものと期待されている。

3.4 触媒性能の利用

前述した様に、この分野に於ける日本国内での需要量はゼオライトとして3,500トン/年程度と推定される。FCC触媒としては約10,000トン/年の需要で、Y型ゼオライトの含有量は約30%である。従って触媒用ゼオライトとしてはY型が92~93%を占めている様だ。

この用途は、耐水熱性を要求されることから $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いY型ゼオライトが用いられる。一般には、通常のY型ゼオライトを原料として種々の方法で脱アルミをすることによってUSY (Ultra-Stable Y) と呼ばれる耐熱性の高いY型ゼオライトが用いられるのが普通である。又、ガソリンのオクタン価を向上させることを目的としてMFI型ゼオライトが一部使用されている。そして、品質面の向上からゼオライトの含有量が年々増加しており、FCC触媒の増加とともに7~8年後にはゼオライトとして年間7,000トン程度にはなるだろうとの推測もある。

又、地球規模的環境問題から酸性雨の元凶とされる NO_x の削減が叫ばれている。特に自動車交通量の増大により、排ガス規制が厳しくなるとC-H、CO除去の為、過剰空気中の燃焼方式が必要となり、いわゆるリーンバーンゾーンと呼ばれる領域での燃焼が対象になると考えられる。この方式だとC-H、COは少なくなるが、 NO_x 量が多くなる為、 NO_x を削減する為の触媒が必要となってくる。これらには、

MFI型ゼオライトをベースにした触媒が有望とされ開発段階にある。

更に、固定用の大・中型ディーゼルエンジンでは既にいくつかの燃焼技術やアンモニア利用の触媒還元方式が見られるが、小型のコージェネレーション用ディーゼル機関では構造が簡単で小容量・小型の触媒方式が検討されており、近い将来MFI型ゼオライトを中心にした触媒が開発されるものと期待されている。

4. おわりに

従来、専らアルミノシリケートとして知られてきたゼオライトもアルミニウムの代わりにガリウム、亜鉛、チタン等が同形置換して入ったメタロシリケート、更にはアルミニウムフォスフェート(ALPO)やシリコアルミノフォスフェート(SAPO)が合成される様になり、酸塩基触媒やその他の触媒機能が多様化しつつある。

合成面だけでなく、表面分析の進歩により、触媒構造についての正確な情報が得られる様になり、これらと相まってこの分野での研究は一段と加速されることは間違いない。

又、環境対策分野では、有機排ガス、悪臭処理や脱硝、フロン分解等、既に実用化されている分野も含め、地球の未来を守る為に解決する手段として、これらゼオライトのはたす役割は大きくなってゆくものと注目されている²⁾。

参考文献

- 1) 小山田晃雄, ゼオライト, **6**, (3), 1(1989)
- 2) 今福繁久, セラミックス, **26**, (9), 910(1991)
- 3) 今福繁久, セラミックス, **27**, (9), 876(1992)
- 4) 油脂, **45**, (12), 106(1992)
- 5) 中澤忠久, 小川政英, 「ゼオライトの科学と応用」, 講談社サイエンティフィック(1987), p. 175
- 6) 小川政英, 阿部 潔, 「ゼオライトの最新応用技術」, シーエムシー(1986), p. 177

Recent Topics on Synthetic Zeolite

Shigehisa IMAFUKU and Masahide OGAWA
Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

In the recent decade, 1981 through 1991, the consumption of the synthetic zeolite for detergent builder expanded by 5.6 times, namely 23,000t to 130,000t in Japan. Accordingly

the ratio of non-phosphate detergent to total detergent increased from 32% to 97% in 1991 and the replacement by non-phosphate detergent has almost reached to the saturation.

The consumption of the synthetic zeolite for the uses other than detergent builder is about 10,000t in 1991.

While, in Europe, the consumption was assumed about 130,000t in 1983 and about 500,000t in 1990. Also, in USA, the consumption is still growing and the amount is about 300,000t annually and supposed as about 450,000t in 1996.

Furthermore, in Korea, the demand seems about 40,000t annually, however, its capacity seems already about 80,000t annually.

The expected uses of the synthetic zeolite are extending in quite wide fields, due to the multi functions which are in possession of the material, zeolite, such as ion-exchanging, molecular sieving, adsorbing and catalyzing capacities.

The synthetic zeolites will be spotlighted in the various fields of petro-chemicals, organic syntheses and energy industries, and also processes regarding matters on global environment.

Key words: Synthetic zeolite, Detergent builder, Ion-exchange, Molecular sieving, Catalyzing, Application.