

《 解 説 》

産業界からみたゼオライト20年の進展

大竹正之

株式会社 ダイヤリサーチマーテック

1. はじめに

ゼオライトの存在が知られるようになったのは、1756年、熱水鉱床の天然鉱物からとされている。発見からすでに2世紀半が経過し、現在では天然の珪酸アルミニウム以外にマイクロ細孔を有する数多くの結晶性多孔体が合成されている。その工業的有用性が知られるようになったのは、1940年代から開始されたBarrer (Richard Maling Barrer) の英雄的な合成ゼオライトの研究に拠ると思われる。その成果を基に1950年に入ってUCCで商業生産されるようになったA型、X型、Y型のゼオライトは当初吸着材として利用され、次いでイオン交換で出現する固体酸性を活かした触媒の研究が進み、FCC触媒技術へと進展してきた。1998年の12th Int. Zeolite Conf. (Baltimore) ではゼオライト合成で顕著な貢献をしてきたBarrerの功績を称えるシンポジウムが開催されたのが記憶に新しい。

現在の産業界におけるゼオライトの利用分野は、当初の吸着剤、乾燥剤に加えて、石油精製、石油化学反応の触媒分野が注目されている。この分野で次々と開発されてきた新しいプロセスの中には、新しい合成ゼオライトが密接に関係しているものが多い。ZSM-5は最も典型的な例であり、天然ゼオライトでは殆ど存在しない10MR細孔を有する。このため芳香族炭化水素類の形状選択的合成、ワックス成分の転換などで分子形状選択性を発揮し、学問、利用の両面で画期的な成功を納めてきた。その他にもMobil Oil Corp (現ExxonMobil), Chevron Research, UCC (現UOP) の他、多くの大学、研究機関で新規ゼオライトの開発研究が進められてきた。その結果

昨年度までに発見され、結晶構造の解析が行われて、国際機関のIZAに登録されたゼオライトの数は130を超えるまでになった。化学プロセスの吸着材の利用は、分子の大きさ、形状を識別する能力への理解が進んだ他、擬似移動床技術、PSA、VSA、TSA方式などの技術的進展の結果、応用範囲は一層拡大している。最近の典型的な成功例はEngelhard社の開発した細孔径の精密制御 (Molecular Gate) 技術であり、画期的なPSA吸着分離プロセスの出現を期待させる。

量的に多いその他の利用分野には洗剤ビルダーがあり、また調湿機能を有する建材としての利用も進んでいるようだ。新東北化学が1991年に初めて工業化に成功、すでに累計で15万m²を超える生産量に達している。農業分野では土壌改良に、また環境技術としては上下水の浄化処理にゼオライトの利用が検討されてきた。身近な分野ではゼオライト抗菌剤が開発され、家電製品などさまざまな分野で利用されるようになった。ゼオライトの産業分野における利用状況を整理すると表1.1に示すようになる。

世界のゼオライトの生産、消費に関する市場規模を表1.2に示した。北米は最大の市場であるが、中国、日本、キューバなどで天然ゼオライトの大規模利用が進んでいることを忘れがちである。

合成ゼオライトでは代表的なメーカーと製品分野を整理して表1.3に示した。またゼオライトの種別ごとに利用分野と市場規模を整理して表1.4に示した。

種々の利用可能性が広がっている中で、研究活動も世界的レベルで活発に進められてきた。有力な定期行物、成書の発刊があり、また触媒関係を中心に国際会議も定期的に開催されるようになった。三菱化学(株)の横浜研究所に在籍していた筆者はZSM-5の発見された1970年代からゼオライトの合成、物性、触媒反応、吸着分離技術などの開発に取り組んできた。ゼオライト研究会の設立時からの会員で

表1.1 ゼオライトの工業的な利用分野

利用産業	利用分野例	ゼオライト等の種類	
石油精製	FCC, RFCC 触媒	USY, REY (FAU)	
	接触改質	P/K-L (LTL), ZSM-5	
	水素化分解触媒	USY (FAU)	
	深度脱硫触媒	USY (FAU)	
	接触脱蠟	HZSM-5 (MFI)	
	接触異性化	HFER (FER)	
	オレフィン除去	Montmorillonite clay	
石油化学	メチルアミン類	MOR	
	tert-ブチルアミン	BEA (?)	
	ピリジン, ビロール合成	ZSM-5	
	シクロヘキサノール (水和)	HZSM-5 (MFI)	
	Beckmann 転位	Silicalite-1 (MFI)	
	p-キシレン製造	MOR, ZSM-5, BaK-Y (FAU)	
	2,6-DMN 製造	BEA	
	EB, クメン合成	BEA, MWW, ZSM-5, MOR, FAU	
	MTO 反応	SAPO-34	
	分離技術	吸着分離	A (LTA), X, Y, LSX (FAU)
除湿・乾燥		A (LTA)	
吸着貯蔵	ガス貯蔵	有機ゼオライト	
	環境浄化	NOx 分解触媒 (HC-SCR)	Cu-ZSM-5
		自動車排気 VOC 貯蔵剤	ZSM-5
	上下水浄化	Mn-zeolite	
洗剤	硬水軟化, ビルダグ	4A (LTA), P (KFI), X (FAU), SAS-6	
抗菌剤	家電製品, 食品包材, 水処理材, 医療器具	Ag/LTA	
建材	調湿パネル		
その他	デシカント空調機	13X (FAU)	

表1.2 ゼオライト市場

	日本	北米	西欧	東欧	その他	合計
合成ゼオライト						
生産能力	181	600	700	200	300	1,981
消費量	99	400	560	80	180	1,319
洗剤ビルダグ用消費	80	300	510	60	130	1,080
触媒用消費	13	90	25	15	35	178
吸着剤・乾燥剤用消費	6	40	25	5	15	91
天然ゼオライト	150	55	30	35	3,050	3,320
非晶質アルミノシリケート	na	30	25	na	na	100

(単位: 1000 t/y)

もある。1993年に現職に移ってからは、ゼオライトの研究、工業利用、市場情報などに関する月刊の「ゼオライト情報」誌を発刊、現在に至っている。以下には、こうした立場にたつてこの20年の産業界でのゼオライト技術の進展を述べてみる。

2. 石油精製分野におけるゼオライト利用技術の概要
石油精製業界は FCC (Fluidized Catalytic

表1.3 世界の主要ゼオライトメーカー

	日本	北米	西欧	その他
水澤化学工業	D, A, S		D	
東ソー	D, A, S			
触媒化成	FCC		FCC	
PQ Corp		D, A, S	S	D
Albemarle Corp		D		
Akzo Nobel NV		FCC	FCC	FCC
Chemie Uetikon/Zeochem		A	S	
Crossfield Gr		D	D	
Industrial Zeolites		D		
Degussa			D, S	
Engelhard Corp	S	FCC, S		
W. R. Grace & Co		FCC, A, S	FCC, A, S	A
Sud Chemie/United Catalysts				S
UOP, LLC	A	A, S	A	A

D: LTA (4A), KFI (P) for detergents

A: LTA (3A, 4A, 5A), FAU (X) for adsorbents, desiccants

S: Specialty zeolites like MFI, MOR, BEA, MWW for catalysts

FCC: Y zeolites for FCC catalysts

洗剤ビルダグ用ゼオライトの国内メーカー:

水澤化学工業 (40,000 t/y), 東ソー (32,400 t/y), 日本ビルダグ (10,000 t/y), 日本化学工業 (18,000 t/y), 花王 (24,000 t/y, 自消分)

表1.4 ゼオライト種類別触媒利用分野と世界の市場規模 (mt/y)

ゼオライト	生産量	消費構成
USY	163,000	北米 (79,000), 西欧 (24,000), 日本 (10,000), その他 (50,000) FCC 触媒 Cumene 合成 (CDCumene)
ZSM-5	3,500	消費は北米中心, FCC additive Ethylbenzene, Cumene 製造 p-Xylene 異性化 MDDW 脱蠟など
13X, LSX		空気分離, 除湿用吸着材, pXL 吸着分離
MCM-22		Cumene, Ethylbenzene 合成 (Mobil/Badger)
Beta		Cumene (UOP/EniChem) 2,6-DMN (Amoco)
MOR		pXL 異性化, Toluene 脱アルキル (東レ) Cumene 合成 (Dow)
LTL		Aromax BZ (Chevron Research)
SAPO-34		MTO, MTP (Methanol-to-Olefins)

Cracking: 流動床接触分解) 触媒, プロパン-プロピレンや *n*-ブタン-*iso*-ブタンの吸着分離剤などで長いゼオライト利用の歴史があり、その技術の進展を支える新規ゼオライトの開発でも主導的な役割を果たしてきた。表1.1に示したように、石油精製技術は、重質成分を含む原油から、ガソリン、灯油などの高付加価値留分をできるだけ多く、また高品位で製造するためのものである。反応としてはFCC,

のMTDP (1975), MSTDP (1995), MTPX (2002?) など、各種の有力なプロセスの採用が始まり、注目される。類似の形状選択的な芳香族炭化水素関連反応でのゼオライト応用例では2,6-DMN (Dimethylnaphthalene) が挙げられる。Amoco (現Bpamoco) プロセスではBetaゼオライトによる異性化が成功の鍵の一つとなった。石油化学のその他の反応では、これまで固体燐酸、塩化アルミニウムなどの触媒を用いられて行われてきたエチルベンゼンクメンの合成で1990年代に入り、ゼオライト触媒への転換が進んでいる。反応速度の向上、モノアルキル体収率の向上、不均化反応量の削減でプロセスの生産性、経済性が大きく改善されるようになった他、*n*-プロピルベンゼン副生の抑制など、製品化学純度

の向上も達成されるようになった。こうした石油化学分野でのゼオライト触媒技術を年代別に整理した結果を表3に示した。

その他の化学プロセスでのゼオライト触媒の利用については後述する。

4. 環境技術分野におけるゼオライト利用の概要

環境技術分野では石炭灰から合成したゼオライトを用いた排水処理、原子炉で副生する微量放射性化合物の捕捉などで成果が得られていたが、最も大きな話題となったのはディーゼル排ガス中のNO_xの分解であろう。工業用ボイラー等の排煙脱硝ではNH₃-SCRが1970年代に開発されていた。しかしこの技術は自動車排ガスの浄化には採用できない。そのため

表3 芳香族炭化水素合成を中心とした石油化学・環境関連のゼオライト利用

年	p-Xylene 異性化, 不均化	p-Xylene 分離	Ethylbenzene 合成	Cumene 合成	MTO反応
1960s	Isomar (UOP) MHC	Parex (UOP)(ADS-7)(1967)			
1970s	Isolene(MOR) (東レ) Tatoray(MOR) (東レ) MVPI (Mobil, XyMax) (Exxon)(1975) Octafining II MLPI (Mobil)(1978)	Aromax (東レ) MFI型ゼオライトの発見 (1973)			MTG (MFI)(Mobil, 1985) MTO(ZSM-34)(Mobil, 1978)
1980s	MHTI (Mobil)(1981) MTDP-3 (IFP/Mobil)		Mobil-Badger(1980) UOC 液相法(USY) (UOC, UOP, Lummus, 1980)		MTC (MFI)(AECI, 1983) MTO (Sr-SAPO-34) (Exxon, 1984)
1990	MHAI, MSTDP (MFI)(Mobil)		Shell FCC副生ETY法		
1991					
1992		Parex (ADS-27)			MTO-100 Cata (UOP/Hydro)
1993					Methane-to-Benzene (Mo/ZSM-5), (Wang)(1993)
1994	Eluxyl (MOR)(IFP, 1994)	Eluxyl (IFP)(SPX-2000)	反応蒸留法 (CDTech, 1995)		
1995	2,6-DMN (Amoco) MTPX (MFI)(Mobil)		EBMax (MCM-22)(Mobil, 1995)		
1996				Mobil-Badger Cumene (MCM-22)(1996) QMax 液相法 (BEA)(UOP, 1996) CDCumene (FAU)(1996) EniChem (BEA)(1996)	
1997	Trans Plus(IFP/Mobil) PX-Plus (UOP)	Eluxyl (IFP)(SPX-3000)	EBZ-500 (UOP)	Dow-Kellogg(MOR)	MTO (Sr-SAPO-34)(Exxon)
1998	EM-2200 (MFI) (ExxonMobil)(1998) Toluene + MeOH to p-XL (ZSM-5)(ExxonMobil, 1998)				
1999	AMHAI (ExxonMobil)(1999) Oparis (MOR)(IFP)				
2000	XyMax (EM-4500, MFI) (ExxonMobil)(2000) I-200, I-300 (UOP)				
2001					MTP (SAPO-34)(Lurgi/Sud, 2001)
2002					
2003					

表4 環境浄化分野 (NOx 還元) でのゼオライト触媒開発

年	NOx 分解
1960s	
1970s	V ₂ O ₅ /TiO ₂ for NOx-SCR (NH ₃ -SCR)
1980s	Cu/ZSM-5 for NO decomposition (Iwamoto, 1986)
1990	Cu/ZSM-5 for NOx-SCR(Iwamoto, 1990)
1991	(HC-SCR)
1992	Me-ZSM-5 による NOx の光分解 (Anpo, 1992)
1993	
1994	
1995	Pt-Ir/ZSM-5 HC-SCR(マツダ)(1995), Co/Beta for HC-SCR (大阪ガス) (1995)
1996	
1997	
1998	
1999	HC 吸蔵型TWC 触媒 (日産) (1999)
2000	
2001	
2002	
2003	

ガソリンエンジンの排ガス処理では三元触媒法が同じく1970年代に開発された。しかし酸素濃度の高いディーゼル排ガス浄化では新しい触媒技術が望まれていた。1990年に北海道大学(現東京工業大学)の岩本等がCu-ZSM-5触媒で炭化水素を還元剤に用いたNOx分解を発表した。これを基に大学・公的研究機関ばかりでなく、国内外の自動車メーカー、エンジニアリングメーカーなどが精力的に研究を開始した。この結果、水蒸気分圧の高い条件での性能や触媒自体の安定性で問題が判明、長い間、実用化に至らない状態が続いた。しかし1995年に自動車排ガスでマツダが、またガスエンジン排ガスで大阪ガスがそれぞれ炭化水素を還元剤とするHC-SCRを実用化した。1999年には自動車排ガス浄化の関係で、エンジン起動時の炭化水素排出を抑制する吸着貯蔵技術を日産自動車が実用化した。こうした環境技術分野でのゼオライトの利用技術を年代別に整理して表4に示した。

5. 化学、ファインケミカル合成分野におけるゼオライト触媒の概要

芳香族誘導体以外で化学反応用ゼオライト触媒に目を転じると、1990年に工業化されたシクロヘキセンの水和があり、HZSM-5はこの水和反応に極めて有効であることを実証してきた。工業化に成功した旭化成は生産規模を2003年時点で100,000 tyに増大した他、アジピン酸等の誘導品事業の強化を進めている。メチルアミンの合成では日東化学のゼオライト触媒プロセスが1984年に開発され、工業化されて

表5 ゼオライト触媒を用いた化学プロセス開発の経緯

年	化学関係の重要なゼオライトプロセス
1940s	
1950s	
1960s	
1970s	Isolene, Tatoray (MOR) (東レ) (1970s)
1980s	Methylamines (Steamed-MOR) (日東化学) (1984)
1990	New Cyclohexanol process (AZ-1: MFI) (旭化成) (1990) Pyridine bases (ZSM-5) (広栄化学) (1990)
1991	
1992	
1993	α-process (MFI) (旭化成) (1993)
1994	
1995	
1996	
1997	AlphOx Benzene-to-Phenol process (Solutia) (1997) BP-UOP Cyclar (Ga/HZSM-5) (1997) Methylamines (TEOS-MOR) (三井化学) (1997)
1998	Pyrrols (ZSM-5) (広栄化学) (1998)
1999	tert-Butylamine (B-BEA?) (BASF) (1999)
2000	
2001	
2002	
2003	Ammoximation (TiOx/SiO ₂) + 気相Beckmann 転位工業化 (MFI) (住友化学) Diethanolamine 合成法工業化 (日本触媒) (2003)

いる。三井化学、三菱ガス化学等もその改良技術を採用している。ゼオライト触媒を用いたピリジン塩基類の合成は、広栄化学が1994年に工業化した。同社はピロール類の合成でも工業化に成功している。1999年には独BASF AGがtert-ブチルアミンの工業化に成功、Ritter反応を用いた既存プロセスの転換でグリーンケミストリー化に成功している。2003年には住友化学が長年の研究成果を基に、硫安を副生しないカプロラクタムの製法を工業化した。アンモキシメーション(非ゼオライト触媒)、気相Beckmann転位(Silicalite触媒)を採用している。また日本触媒がジエタノールアミンの合成プラントを稼働開始し、2003年はゼオライト触媒にとって実り多い年となっている。化学合成以外では発酵プロセスにゼオライトを添加して生産効率を高めるようなゼオライトの使用が一般化している。これらの結果を表5に示した。

6. 吸着分離、分離膜、洗剤ビルダーとしてのゼオライトの利用

ゼオライトの細孔が酸素8員環(8MR)、10員環(10MR)、12員環(12MR)で、それぞれ分子篩としての機能を有するので、水、水素、酸素、メタン、プロピレンをはじめ、多くのPSA(Pressure swing adsorption)、TSA(Temperature swing adsorption)、VSA(Vacuum swing adsorption)分離技術が開発さ

れてきた。液相では擬似移動床方式でキシレン異性体の分離を中心にして多くのクロマト分離技術が開発されてきた。分離効率の向上はこうした化学プラントの省エネルギーに直結するので、吸着材、展開溶媒、カラム構造、バルブ、二次処理、システム制御を含めて多くの研究や、技術開発が行われている。空気中の酸素、窒素の分離でLi-LSX (Low silica X) ゼオライトが採用されるようになったが、ゼオライト合成段階から進められた精密制御の成果といえよう。また最近の話題では2002年に発表されたEngelhard CorpのMolecular Gate技術が特筆されよう。ETS-4チタノシリケートを吸着材に用いるPSA方式であり、処理により吸着材の細孔径を0.1 Åの精度で制御可能とされ、従来の4A型ゼオライトでは困難であった天然ガス中の窒素の分離が可能になった。

日本がゼオライトの分野で誇れるのは、ゼオライト分離膜の製造で、三井造船が世界に先駆けて工業化に成功した。すでに溶媒回収用の浸透気化分離膜として利用が進んでいる。また合成ゼオライトで大きな市場を形成してきたゼオライトビルダーではあるが、価格低下で海外生産へのシフトや輸入が増加しているようだ。こうした産業分野でのゼオライトの利用状況を表6に整理して示した。

表6 ゼオライトを用いた分離技術開発の経緯

年	吸着分離 PSA	ゼオライト分離膜	洗剤 ビルダー
1960s	UOP H ₂ -PSA (1966)		
1970s	住化-BF H ₂ -PSA (CMS) (1970s)		無リン化洗剤 (STPP→4A zeolite 転換が始まる) (1978) (コンパクト洗剤化)
1980s	VSA式 O ₂ -PSA (1983) 新日鉄 CO ₂ -PSA(1984) TOYO H ₂ -PSA (1985)	ゼオライト膜の研究 (D L Wernick) (1985)	P型 zeolite (1988)
1990		ゼオライト自立膜合成研究 (佐野等, 他) VPT-DGC法ゼオライト合成 (Xu等) (1990)	
1991			
1992		ゼオライト支持膜合成研究 (Bekkm等, 他) (1992)	
1993			
1994	Li-LSX O ₂ -PSA		δ-Na ₂ Si ₂ O ₅ (SKS-6) (1995)
1995			(スーパーコンパクト洗剤)
1996			
1997			
1998		ゼオライト分離膜の商業生産 (三井造船) (1998)	
1999			
2000			
2001			
2002	Molecular Gate PSA (Engelhard)		
2003			

7. メソ細孔性多孔体の利用

1990年にMobil Oil (現ExxonMobil) の研究グループにより発見されたMCM-41等のメソ細孔性多孔体については多くの報文があり、多くの可能性を秘めた材料として期待されてきた。現在その合成、利用に関して熱心な研究開発が進められている。しかしまのところで、これを工業的に使用した例はないと思われる。この材料に関しても筆者は早くから注目してきたが、工業触媒として利用するにはその安定性に関する信頼性の向上が必要である。最近MAS-5, MMM-1など、既存ゼオライトの骨格をメソ細孔の壁に導入した材料が発表された。今後の触媒としての利用が進むと期待される。図1にメソ細孔性多孔体に関するChemical Abstracts採録 (学術文献, 特許) 件数の推移を示した。

8. ゼオライト合成, 基礎研究分野との関係

ゼオライト合成と、結晶構造解析技術の進展で、結晶構造が解析され、IZAに登録されたゼオライトの

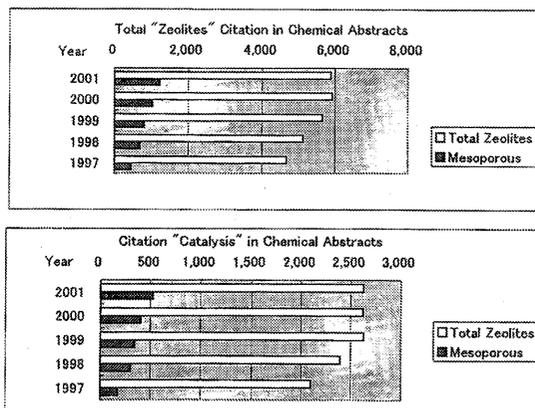


図1 メソ細孔性多孔体の全ゼオライト関連採録件数に占める割合。上 ゼオライト全体, 下 触媒関連

件数が着実に増加している。シンクロトロン装置, 高分解能の顕微鏡, NMRなどの導入と, 計算機による直接イメージング技術の進展で, 構造解析のために比較的大きな単結晶を合成する必然性は減少した。逆に有機の構造指示剤を分子設計し, ゼオライト細

表7 ゼオライト研究の歴史における重要事項

年	雑誌刊行, 主要国際会議・行事	特記事項
1940s		非天然ゼオライト合成 (1948)(Barrer)
1950s	Clays and Clay Minerals 誌 (1952)(Clay Minerals Soc)	X型 (1954), Y型 (1956) zeolite 生産 (UCC)
1960s	Journal of Catalysis 誌 (1964)(Academic Press) Int. Conf. Molecular Sieves (London) (1st IZC) (1967)	有機カチオンを用いたゼオライト合成 (1961)(Barrer) カルボン酸銅系有機ゼオライト
1970s	Int. Conf. Molecular Sieves (Worcester, MA) (2nd IZC) (1970) 原伸宜, 高橋浩, ゼオライト-基礎と応用- (講談社) (1975) Int. Conf. Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites (1976)	ZSM-5 zeolite (1973)
1980s	Catalysis by Zeolites (Stud Surf Sci Catal 5), (Elsevier)(1980) Applied Catalysis 誌 (1981)(Elsevier) Zeolites 誌 (1981)(IPC Science and Technology Press) ゼオライト研究会 (JAZ) 設立 (1983) Applied Clay Science 誌 (1985)(Elsevier) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用 (講談社)(1987) Catalysis Letters 誌 (1988)(Baltzer)	ALPOs (Flanigan)(1982) TS-1 zeolite (Eni, 1983) VPI-5 [18MR] (Davis)(1988)
1990	CMPC 1990, Tokyo	M41S, FMS-16 mesoporous zeolite 分子設計構造指示剤 (Chevron)
1991		Cloverite [20MR](1991)
1992		
1993	Microporous Materials 誌刊行 (Elsevier) ZMPC 1993, Nagoya	
1994	10th International Zeolite Conference (IZC), Berlin	
1995		UTD-1 [14MR] zeolite
1996	11th International Zeolite Conference (IZC), Seoul	
1997	ZMPC 1997, Tokyo ゼオライト学会に改称	MCM-64 [18MR]zeolite CIT-5 [14MR] zeolite
1998	12th International Zeolite Conference (IZC), Baltimore 1st Int. Symp. on Mesoporous Molecular Sieves (Baltimore) 1st FEZA Conference, Eger, Hungary	
1999	Microporous & Mesoporous Materials 誌名変更 (Elsevier)	
2000	ZMPC 2000, Sendai 2nd Int. Symp. on Mesoporous Molecular Sieves (Quebec, Canada) 小野嘉夫, 八嶋建明, ゼオライトの科学と工学 (講談社)(2000)	SBA-15
2001		MAS-5 zeolite
2002	2nd FEZA Conference, Naxos, Italy	ITQ-21, MMM-1 zeolite

孔の合成段階での制御を行う研究は、いくつかの研究グループの努力にも関わらず、成功しているか否か、明確ではないと思われる。表7に主要な学会事項および特記事項を整理した。

9. おわりに

ゼオライト学会の創立20年にあたり、これまでのゼオライト利用状況を整理して報告した。今後の研究開発に従事される方々のお役にたては幸甚である。研究開発から工業化まで多くの年数を要するから、一部のプロセスと年次間の整合性には問題がある可能性

がある。何人かの方々にご協力をいただいで確認しているが、誤りをご指摘いただきたいと思います。

文 献

- 1) 触媒学会編, 「触媒技術の動向と展望」, 2003年度版, p.108.
- 2) 小野嘉夫, 八嶋建明編, 「ゼオライトの科学と工学」, 講談社サイエンティフィック (2000).
- 3) 「ゼオライト触媒の進展と化学工業の革新」, ダイラ スレポート 24-5, ダイヤリサーチマーテック (2001).