

《解説》

市場から見たゼオライト

東ソー(株) 小山田 晃 雄

1. はじめに

ゼオライトはビジネスとして見た場合に、他の化学製品に比べて決して大きなものではない。にもかかわらず昔から世の中の関心が高い商品で、しかも近年ますます注目を浴びるようになった。これは、

ゼオライトが典型的な機能材料であり、それ自体の機能に加えて種々の修飾をほどこすことも可能で、いっそう多くの機能を引き出すことができることから、ゼオライトの秘める可能性が人間の社会生活にとって将来ますます大きな役割を果すだろうという予感があるからであろう。特に今日、地球的規模での環境問題が注目されるなかで、その解決にゼオライトが一役も二役も買うだろうとの期待が込められているように思われる。

2. 合成ゼオライト市場の現状

合成ゼオライト(以下ゼオライト)の商業生産は今から35年前の1954年にU.C.C.(現在UOP)によって、乾燥・吸着剤として始められた。その後1962年にFCC触媒としてMobilによって開発され、ゼオライトの触媒分野への用途が開けた。1976年にはHenkelによって洗剤ビルダー用として生産が始まり、ゼオライトのコモディティ時代を迎えるに到った。

現在ゼオライトの消費量は世界で約60万トンに達し、生産金額で約1,000億円の市場と推定される。このうち、ビルダーが量的には約80%を占め、今後大きな伸びが期待される。触媒用はFCCがほとんどで、しかもここ数年間大幅に伸びている。欧米におけるガソリンの鉛添加規制強化により、オクタン化向上のためにゼオライトの含有率が大幅に増えたことによるものである。乾燥・吸着剤としての用途は、全体的に安定した需要はあるものの大きな伸びはない。ゼオライトに関する全体的な生産需要統

表1 ゼオライトの用途別、地域別生産・需要推定

	(単位トン)				
	北米	ヨーロッパ	日本	その他	計
吸着剤('87)	22,000	13,000	4,000	3,000	42,000
触媒ベース('87)	60,000	13,000	4,000	13,000	90,000
ビルダー('88)	80,000	300,000	100,000	20,000	500,000
	注) 吸着剤は産地別、触媒ベース・ビルダーは消費地別				
	632,000				

表2 ゼオライトの種類別需要推定

(単位トン)	
A型	537,000 (85%)
X型	5,000 (1)
Y型	88,000 (14)
ZSM-5他	2,000 (0.3)
632,000	

計はない。特に吸着剤は生産能力の公表もなく推定が困難であるが、表1に世界の用途別・地域別の生産需要推定を大胆にこころみた。ビルダーが全体の約80%を占め、今後ますますその比率は大きくなるであろう。触媒はFCCの需要量からゼオライトの含有量を25から30%として算出した。また表2にはゼオライトの種類別の需要推定を示した。ビルダーを含むA型が圧倒的な割合を占めることは当然であるが、Y型を除くと他の種類の比率は非常に小さい。表3は主な生産者のリストであるが、ビルダー、吸着剤共に生産能力は需要を大幅に上廻っている。触媒用はほとんどがFCCメーカーが自家生産を行っており、市場に流通している量は極く一部に限られている。従って触媒用としての市場は現在形成されているとはいいい難いのが実状である。一方ゼオライトの価格水準は、大量生産のビルダーはキログラム100円台の前半で流通しているが、吸着剤、触媒担体はグレードなどにより千差万別である。一般的には吸着剤はキログラム1,000円台である。価格構成要素でみると、ビルダーは原材料のアルカリ及びアルミ、シリカの占める割合が大きく、典型的なマスプロ製品である。一方吸着剤や触媒担体は市

表3 世界のゼオライト生産者

ビルダー	能力 (×1000 トン)	吸着剤	能力 (×1000 トン)	触媒ベース
(北アメリカ)	190	(北アメリカ)	30	(北アメリカ)
エチル		UOP		グレース
ピーキュー		グレース		エンゲルハード
グレース		ゼオケム		フィルトロール
(ヨーロッパ)	565	(ヨーロッパ)	32	アクゾ
デグッサ		UOP		UOP
ヘンケル		グレース		モービル
オーシデット		パイエル		ピーキュー
ミラランザ		ローズプーラン		(ヨーロッパ)
ユーゴスラビア		ラポルテ		クロスフィールド
クロスフィールド		セカ		アクゾ
ラビオサ	ウエチコン	グレース		
ソプロリット	デグッサ	UOP		
(日本)	170	(日本)	8	コンテカ
水沢化学		東ソー		(日本)
東ソー		ユニオン昭和		触媒化成
日本化学		水沢化学		東ソー
日本ビルダー		日本化学		(オーストラリア)
花王		カトレウム		
(韓国)			(ブラジル)	
コスモ			アクゾ	

世界のFCC能力 540千トン

場規模とグレードの多様さからスケールメリットが追求しにくく、しかも高度の研究開発を要するためにその負担も大きくなっている。

3. 用途別市場動向と今後の展望

〈ビルダー〉

1987年にはじまった洗剤の小型化はまたたくまに定着し、今年あたりに衣料用粉末洗剤全体の80%に達する見込である。最初、洗剤の小型化によりゼオライトの需要量は減少するのではないかと見られたが、小型洗剤は従来型に比べてゼオライトの含有量が多く(平均的に現在25%以上)、全体の消費量は小型化の前後で変っていない。むしろ性能、価格の面でゼオライトは小型洗剤の必須な構成要素としてその地位を確保しつつある。既に100%近くりん酸塩を駆逐したゼオライトは、国内では、その伸びは洗剤自体の伸びに依存することとなり、そう大きな伸びは期待できない。一方世界的には、ここ数年、西独、イタリアを中心とするヨーロッパでのりん規制強化により需要は急速に伸びつつある。1983年には約13万トンであったものが今年約40万トンと5年間で約3倍に増加するものと見られる。STPPメーカーもこれを見越してプラントの休止や縮小を行っている。韓国もここ1,2年急速にゼオライトに代わり、現在事実上100%無りん洗剤となった。一

方北米は1983年の約10万トンの需要をピークに再びSTPPに戻ったために需要は減少したが、1988年以降再び増加に向っている。

一般的に世界的な環境問題に対する関心の高まりから今後さらに各地域でゼオライトへの代替は進行するものと見込まれる。加えて、りん製品が昨年あたりから急速に価格が高騰していることから、将来の価格の安定度からみて、洗剤メーカーはよりいっそうゼオライトへの指向を強めるものとみられる。世界で現在200万トン以上のSTPPの洗剤向けの需要があるので、代替のいかんによってはゼオライトは一大産業となりうる。洗剤分野では粉末以外にも衣料用や台所用の液体洗剤にも応用されつつある。また洗剤以外には、樹脂のフィラー、農薬のキャリアー、塩ビの安定剤などにも使用されるようになってきた。歯磨用の基材としても、その削磨性、歯石予防、フッ素担持力などの面から注目されている。

〈吸着剤〉

用途は非常に多岐に渡るが、一般に再生して使用される場合が多いので消費量は比較的少ない。ここ数年の伸び率は3~4%で成熟商品の領域に入っている感もある。しかしここ数年来、日本を中心にPSAによる酸素濃縮の需要が伸びていることは特筆されることである。液体酸素の大口需要家である電炉業界の酸素に対する強いコストダウンのニーズに支え

られて、PSAプロセスの改良とともにゼオライトの性能アップにより実現したものである。両者の改良は短時間に行われ、その結果、酸素の電力原単位は初期に比べて半減し、現在約0.4kWとなっている。簡易なオンサイト酸素発生機として液体酸素からの転換を促進するばかりでなく、発電用ボイラー、セメントキルン、窯業関係など広い分野で空気による燃焼から酸素による燃焼方式への移行を現実化させようとしている。吸着剤の用途は非常に広い範囲にわたるが、PSA酸素用ゼオライトのように剤の改良、開発によって需要が大きく拡大しう分野も他にも出現する要素が十分あると思われる。図1はゼオライトの改質によって吸着等温線の勾配を変えることによりN₂の吸着量を大きくし、吸着剤としての性能を上げた例である。SA-300はSA-100に比べてN₂の分圧の高い領域でのN₂吸着が高く、低い領域では逆に低く、吸着、脱着時の圧力差におけるΔqが大きくなっている。図2はその結果、PSA性能評価を表わす単位当りの酸素発生量に差が出てくることを示している。SA-500はSA-300をさらに改良したものである。SAは東ソーのPSA酸素用ゼオライトのグレードである。

〈触媒〉

この分野ではFCC触媒用のY型ゼオライトが90%以上を占める。前述したように、ガソリンのオクタン価向上の目的でゼオライトの含有量は近年急速に増加している。品質面ではオイルの重質化の進行に伴い、より耐熱性の高いUS-Yが求められている。またZSM-5をFCCにわずかに添加することで、オクタン価が向上するためにZSM-5が一部で使用されるようになった。

FCC以外のゼオライトの用途は、余り大きなものではなく、年間2,000t程度と推定されるが、このうち水素化分解触媒が半分以上を占めている。ZSM-5は各方面から注目されているが、市場から見るとまだわずかで年間世界で数百トン程度とみられる。しかし、現在なお非常に多くのZSMタイプに関する研究開発が世界中で行われており、近い将来A、Yに次ぐ有力なゼオライト商品に成長するものと思われる。表4はZSM-5系の触媒で商業化されている例を示す。ZSMタイプが今後期待される分野は従来の石油精製、石油化学分野に加えてNO_xの接触還元触媒がある(表5)。図3はゼオライトを用いたNO_x除去触媒に関する特許の動向を示したものである。約10年前をピークに減少傾向にあった

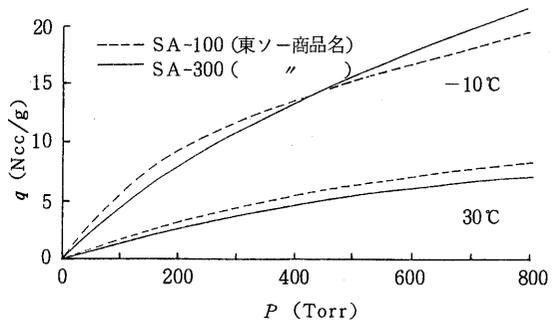


図1 N₂吸着等温線

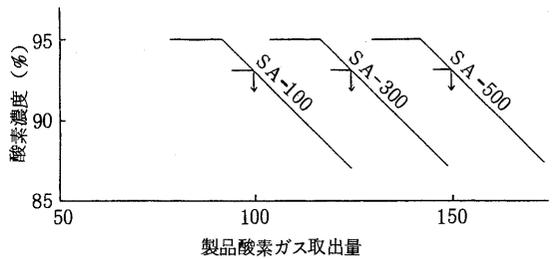


図2 PSA評価

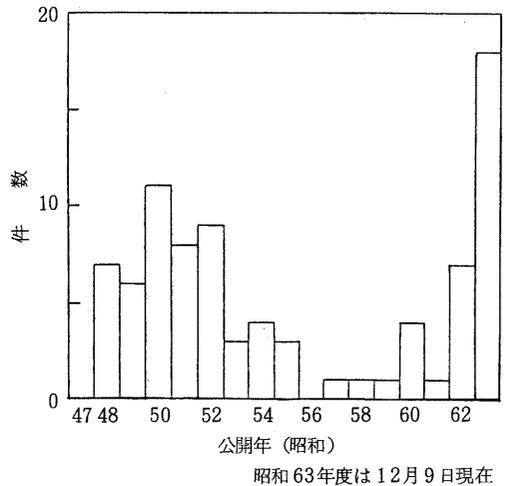


図3 ゼオライトを用いたNO_x除去触媒に関する特許(日本公開特許)

出願件数は最近急激に再び増加している。最近の欧米を中心とした酸性雨や地球の温暖化にも関係するといわれるNO_x除去に対する有力な触媒との見方もでている。

4. おわりに

ゼオライトは広い意味で地表に普遍的に存在する土壌の一種であり、大気、水と共に地表を構成し、

表4 COMMERCIAL APPLICATIONS OF ZSM-5 CLASS OF CATALYSTS

PETROLEUM REFINING	UNITS OPERATING	APPROXIMATE OPERATING CAPACITY	LOCATIONS
1 Distillate Dewaxing (MDDW)	13	100,000BPSD	USA, Europe, Japan
2 Lube Dewaxing (MLDW)	8	38,000BPSD	USA, Australia, Japan
3 Olefins To GASO. & Dist. (MOGD)	...	Commercial Test	USA
4 ZSM-5 In FCC	Over 20	...	USA, Europe, Japan, etc.
PETROCHEMICALS			
5 Xylenes Isomerization (MVPI, MLPI, MHT I)	17	6 Billion Lbs./Yr.	USA, Japan, Western Europe, India
6 Toluene Disproportionation	2	7,500 B/D	Italy
7 Ethylbenzene (MEB)	7	9.4 Billion Lbs./Yr.	USA, Far East, Canada
SYNFUELS			
8 Methanol-To-Gasoline (MTG)	1	14,500 BPSD Gasoline	New Zealand
9 Methanol To Olefins (MTO)	...	100BPD Pilot Plant Scale-Up Test Completed	Germany

表5 今後の展望

新プロセス

1. STDP
2 Toluene → Benzene + PX
2. DeNox (接触還元)
3. プラスチックの液化
4. 高付加価値物質の合成

生物にとっては不可欠の存在である。土壌、水、大気はそれぞれ相互に作用し合って相互を浄化する関係にある。ゼオライトが洗剤ビルダーとして水質の浄化に貢献した事実を考える時、次は大気の保全に何等かの役割を果たさざらうと考えることは必ずしも単純すぎるとは思えない。既にオゾン層破壊に関係するといわれるフロンの回収除去や分解による無公害化、あるいはNO_x分解触媒、そして地球の温暖化の原因物質とされるCO₂の処理などにその徴候が見えている。大げさかもしれないが、“ゼオライトは地球を救う”のかもしれない。