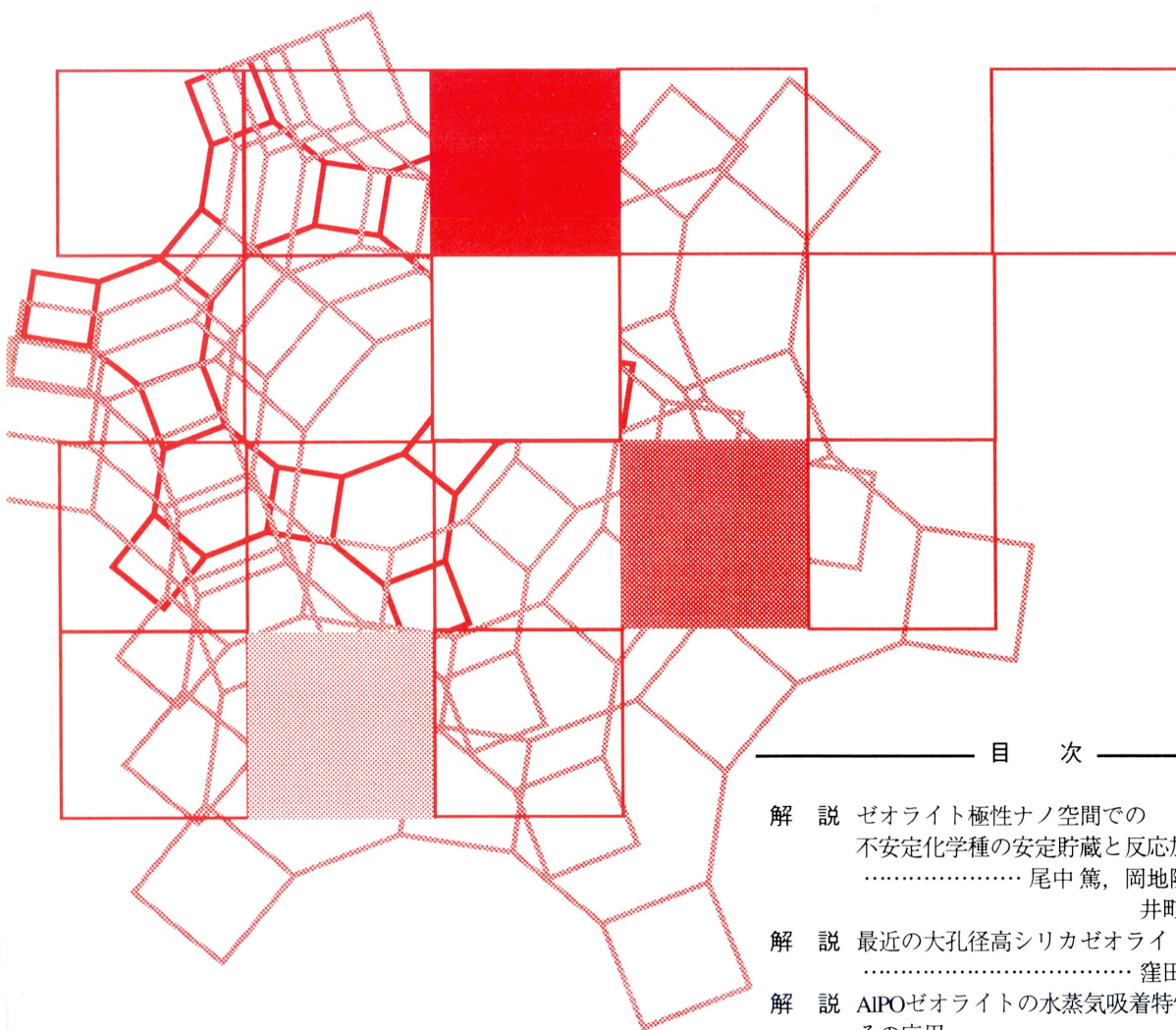


Vol.22
No.4
2005

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

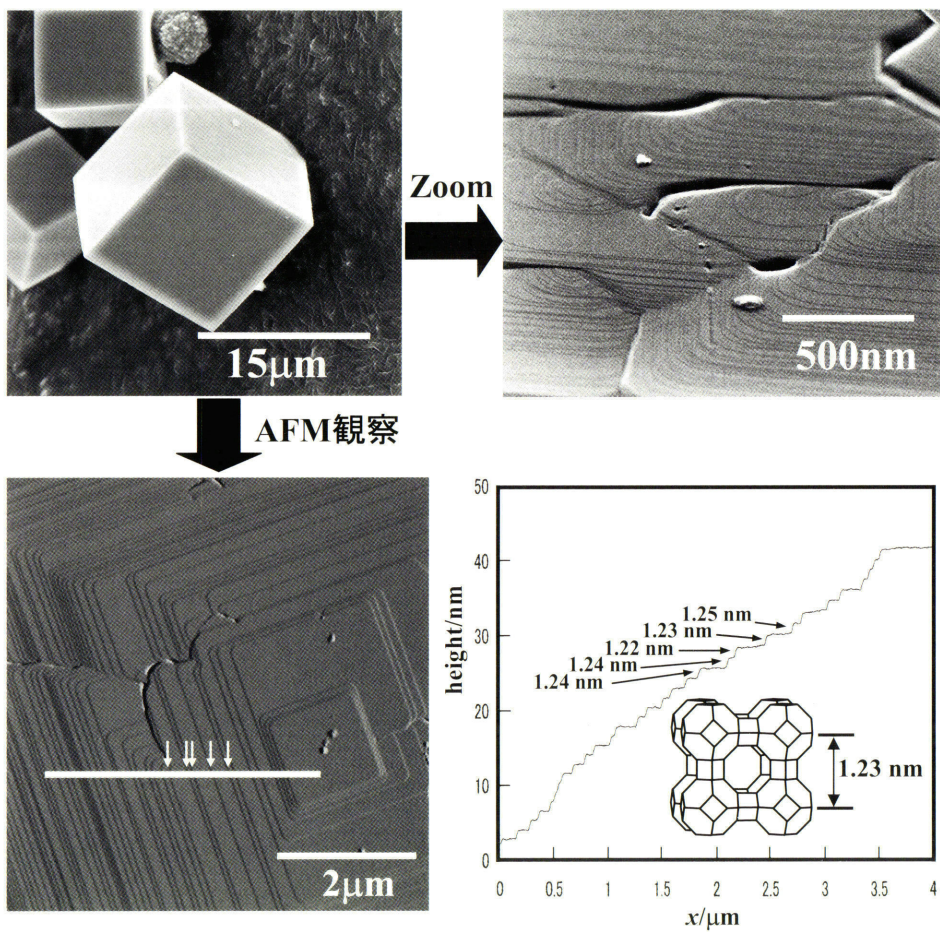


目 次

- 解 説 ゼオライト極性ナノ空間での
不安定化学種の安定貯蔵と反応加速
..... 尾中 篤, 岡地隆弘,
井町昌平 ... 101
- 解 説 最近の大孔径高シリカゼオライト
..... 窪田好浩 ... 114
- 解 説 AIPOゼオライトの水蒸気吸着特性と
その応用
..... 武脇隆彦 ... 124
- 解 説 バインダーレスゼオライト支持体上
へのゼオライト膜の合成
..... 鈴木憲次, 矢吹みゆき,
中村真二, 中山邦雄, 富田俊弘 ... 130
- ゼオゼオ 中国におけるゼオライト研究事情
..... 呉 鵬, 劉 月明, 何 鳴元 ... 136

レポート (139)

お知らせ (142) 法人会員名簿 (143)



(上) A 型ゼオライトのFE-SEM 写真 (低倍率・高倍率)

(下) A 型ゼオライトのAFM 像 (左) 表面の線分析 (右)

(写真提供: 脇原 徹 (横国大院環)・大久保達也 (東大院工))

(説明はp.141)

《 解 説 》

ゼオライト極性ナノ空間での不安定化学種の
安定貯蔵と反応加速

尾中 篤, 岡地隆弘, 井町昌平

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

極性のホルムアルデヒドやアクロレイン, 非極性のシクロペンタジエンはいずれも不安定で, すぐ重合する分子として知られている。一方, 天然鉱物のフォージャサイトの骨格構造をもつXおよびY型ゼオライトは, アルミニウムの含有量が多いため, このスーパーケージ内部は強い静電場が形成され, 極性の高い反応場として利用可能である。そこで, 不安定な上記有機分子を, ゼオライトのスーパーケージ内に吸着すると, これらの分子が常温でも長時間安定に単量体で存在することを, 固体NMR法および化学反応性を調べることにより明らかにした。さらに, 吸着した単量体分子は, 安定に貯蔵されるだけでなくスーパーケージ内で活性化されており, オレフィンや芳香族化合物などのパイ電子性求核剤を加えると容易に付加反応することも明らかにした。特に, 非極性分子のシクロペンタジエンは, スーパーケージ内での吸着密度が高い場合ほどDiels-Alder反応活性が高いことから, ゼオライト表面からなる極性固体媒体に取り囲まれた疎水性有機分子同士の, 内部圧の上昇による反応加速であると結論付けた。

1. はじめに

有機合成化学の研究者がゼオライトと言えば, まず脱水剤としてのモレキュラーシブが頭に浮かぶ。反応溶媒や試薬類を簡便かつ安全に脱水するのに, 非常に使い勝手が良い乾燥剤だからだ。また, 触媒的不斉反応の開発を目指す者の間では, しばしば合成収率や不斉収率を向上させる「魔法の添加物」と言う人も多い。

精密有機合成反応で使われるゼオライトは, 数ある種類の中で, 圧倒的にA型ゼオライトが多い。脱水剤としては, 水分子のみを選択吸着するために, 小さな細孔径が必要とされるからである。不斉反応への適用例でも, 3Aや4Aが最適で, 他のタイプのゼオライトは有効でないことが多い。ゼオライトの脱水作用が触媒活性種の寿命向上に効く場合もあるが, その他の働きをしていることも多いようであり¹⁾,

未だにはっきりとはその役割は解明されておらず, 依然不思議な高機能性材料である²⁾。

サブナノメートルの大きさの均一な細孔構造をもつゼオライトは, その類縁体も含めると百数十種類も分類されている。ここでは, 筆者らが最近展開している天然鉱物としても存在するフォージャサイト型ゼオライトの活用例を紹介したい。

2. ゼオライトの吸着特性

一般に, A型モレキュラーシブ($\text{Si}/\text{Al}=1$)で代表されるアルミニウム含有量の多いゼオライトは, 有機溶媒の脱水, 大気中の水蒸気の吸着に用いられるため, 極性分子の吸着剤と考えられていることが多い。これらのゼオライトは, 双極子, 四重極子などの極性をもつ分子との親和力が強く, 大気成分ガスと比較すると, 分圧が一定のとき, 二酸化炭素や窒素と比べて, 確かに水蒸気の吸着量が多い。極性分子とゼオライトの親和力は, ゼオライト中の四配位アルミニウムと金属カチオンまたはプロトンと, 吸着分子との間の静電的な相互作用に基づくものであり, Si/Al 比が低いほど極性分子の吸着量は増す。しかし, 実際にはベンゼンやシクロヘキサン, エタ

受理日: 2005年9月7日

〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

e-mail: conaka@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

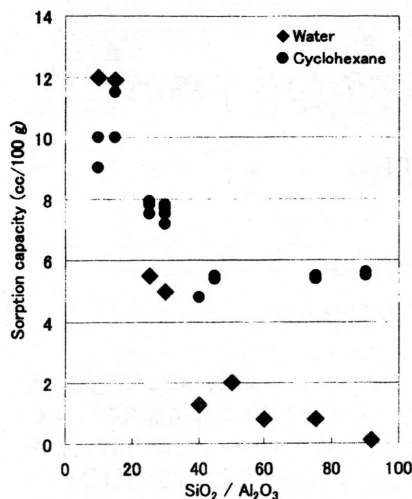


図1 モルデナイトの吸着特性

ン、シクロプロパンなどの非極性な分子も、NaYゼオライト ($\text{Si}/\text{Al} = 1.5 \sim 3$) などのアルミニウムを多く含むゼオライトに吸着される³⁾。たとえば、合成モルデナイト ($\text{Si}/\text{Al} = 5$) を塩酸により脱アルミニウム処理し、アルミニウム含有量を変化させた場合の、相対圧=0.08における水およびシクロヘキサンのモルデナイトに対する吸着量の関係を図1に示す⁴⁾。脱アルミニウム処理前では、水とシクロヘキサンの吸着量はほぼ同じ値である。いずれの吸着質を用いた場合も、モルデナイトの細孔内が吸着質で満たされるまで吸着が進む。アルミニウム含有量が少なくなると、水の吸着量は急激に減少し、ほとんど吸着されなくなる。一方、シクロヘキサンの吸着量は、格子収縮および一部の細孔構造の破壊により減少するが、細孔容積が満たされるまで吸着が進む。アルミニウム含有量の少ないモルデナイトでは、脱アルミニウム処理により生成したシラノール基が熱処理により脱水縮合し Si-O-Si 結合に変換される。この Si-O-Si 結合が疎水的であるために、水の吸着量が急激に減少すると説明されている。

また、Youngらは、水を吸着させた非晶質シリカの赤外吸収スペクトルを測定し、表面シラノール基が多いほど物理吸着水の量が増すことを示している⁵⁾。言い換えると、非晶質シリカ表面では、水の物理吸着はシリカのシラノール基でのみ起こり、 Si-O-Si 結合上では起こらない。これは、シラノール基は親水性であるが、 Si-O-Si 結合は疎水性または非極性

であるためと考えられる。従って、Na型Y型ゼオライトのようにアルミニウム含有量の多いゼオライトにおいても、非極性な Si-O-Si 結合が存在するため非極性分子も吸着する。すなわち、NaYゼオライトは非極性分子の吸着点と極性分子の吸着点を併せ持つ吸着剤として活用が可能である。

3. ホルムアルデヒドの安定貯蔵とその反応性

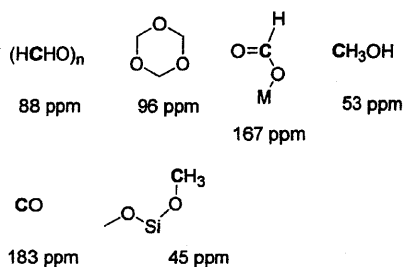
ホルムアルデヒド (HCHO) は反応性に富んだ C_1 -求電子剤として有機合成において重要な反応試薬である。ホルムアルデヒドは常温・常圧で気体 (沸点 -19.5°C) であり、重合しやすく不安定であるため、単量体として入手することはできない。したがって、一般にはホルムアルデヒドの重合物であるパラホルムアルデヒドや3量体のトリオキサンなどを、ルイス酸等を用いて反応系中で分解するか、熱分解により、ホルムアルデヒドを発生させて用いられる。1990年に山本らは、嵩高いベンゼン環で囲まれた微小配位金属空間を有するルイス酸 (MAPH: Methylaluminum bis(2,6-diphenylphenoxide)) を用いて、トリオキサンを分解すると同時に発生するホルムアルデヒドをアルミニウム部位で捕捉し、様々な求核剤との反応に適用することに成功した。しかし、ホルムアルデヒドの寿命は、精巧なMAPHに捕捉されても長くはなく、安定にホルムアルデヒドを保存することは大変困難であるとされてきた⁶⁾。

そこで、筆者らは不安定なホルムアルデヒドをゼオライト細孔内に安定に吸着保持できれば、各種求核剤に対し高活性な C_1 -求電子剤が開発できると考えた。その結果、ホルムアルデヒドを安定にゼオライト細孔内に貯蔵できることを初めて見出し、しかも高活性で新機能を有する C_1 -求電子試剤の開発に成功した⁷⁾。

ゼオライトとしては、① 細孔の入口径が0.74 nm、内部径が1.3 nm程度の均一な空洞を有し、様々な低分子量の有機化合物を取り込むことが可能である、② 細孔壁を構成するアルミノシリケート構造由来の静電的要因により、極性反応場を提供するなどの特徴を持ち、しかも入手容易なフォージャサイト (NaX , NaY) に着目した。

3.1 ホルムアルデヒドの吸着

パラホルムアルデヒドを熱分解 (170°C) して、ホルムアルデヒドガスを発生させ、 0°C に冷却した

図2 ^{13}C MAS NMR 化学シフト

活性化ゼオライト ($\text{NaX}(\text{Si}/\text{Al}=1.5)$ または $\text{NaY}(\text{Si}/\text{Al}=2.7)$) に接触させた。ホルムアルデヒド吸着量はゼオライトの重量増加分から換算すると、ゼオライト中のナトリウムカチオンの約0.5当量分吸着して一旦恒量となった。この吸着量から、ゼオライト中のスーパーケージ1個あたり、ホルムアルデヒドが3~4分子吸着されていることがわかる⁸⁾。なお、以後NaXに吸着したホルムアルデヒドを HCHO@NaX 、NaYに吸着したものを HCHO@NaY と表記する。

そこで、ゼオライト中に吸着した不安定なホルムアルデヒドがどのような状態で存在しているのか ^{13}C MAS NMR法を用いて調べた。ところで、ホルムアルデヒドがゼオライト中に単量体として吸着されている状態を同定したMAS NMRの報告例は、筆者らが調べた限りでは1例のみであった。すなわち、NaX中でパラホルムアルデヒドを分解物した際に、わずかに存在するホルムアルデヒドの ^{13}C MAS NMRシグナルが、207 ppmに観測された⁹⁾。ホルムアルデヒドは重合または分解しやすいため、これまでの研究では、様々な重合物や分解物をNMRで同定して、間接的にゼオライト中のホルムアルデヒドの存在を推定してきた。これは、従来ゼオライトは固体酸触媒として高温気相反応で用いられることが一般的であり、このような過酷な条件下では、不安定なホルムアルデヒドを同定することは困難であったためと考えられる。

今までに、 ^{13}C MAS NMRの解析により、ホルムアルデヒド由来の化合物として、以下のような化合物が同定されている(図2)。ホルムアルデヒドの重合物であるパラホルムアルデヒドは88 ppmに、3量体であるトリオキサンは96 ppmにそれぞれ観測されている¹⁰⁾。なお、気体のホルムアルデヒドは197

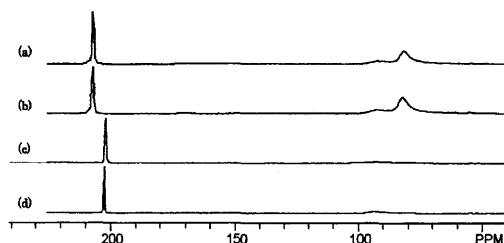


図3 $\text{HCHO-}^{13}\text{C@NaX}$ and NaY の ^{13}C MAS NMR スペクトル解析 (25℃)。(a) $\text{HCHO-}^{13}\text{C@NaX}$ 。(b) 5℃で50日間保管後の $\text{HCHO-}^{13}\text{C@NaX}$ 。(c) $\text{HCHO-}^{13}\text{C@NaY}$ 。(d) 5℃で50日間保管後の $\text{HCHO-}^{13}\text{C@NaY}$

ppmと報告されている¹⁰⁾。

また重合体以外では、ホルムアルデヒドはゼオライト中の水分によりCannizzaro反応を起こし、ギ酸イオンとメタノールを生成する¹⁰⁾。さらに、無水条件下においてはTishchenko反応で分解し、生成する蟻酸メチルの分解物のCOあるいは CH_3OH が確認されている¹⁰⁾。

そこで、筆者らは ^{13}C で標識したパラホルムアルデヒドから発生させた $\text{HCHO-}^{13}\text{C}$ をNaX、NaYに吸着させた後、 ^{13}C MAS NMRを用いて、 $\text{HCHO-}^{13}\text{C}$ 吸着ゼオライト試料を解析した。

その結果、驚くべきことに不安定なホルムアルデヒドがNaX、NaY中で重合または分解することなく、単量体として安定に存在していることが確認された(図3(a), (c))。それぞれ、ホルムアルデヒドのカルボニルに由来するピークがNaX中では207 ppmに、NaY中では202 ppmに観測された。このケミカルシフトの違いは、恐らくスーパーケージ内の静電場の影響の差と推測している。その他、NaX上にはホルムアルデヒドの重合体であるパラホルムアルデヒドが、わずかにブロードピークとして91 ppmに確認された。また、ホルムアルデヒド水和物が81 ppmに観測された(図3(a))。一方、NaY上にはほぼホルムアルデヒドのみが観測されている(図3(c))。これらの結果は、NaYに比べNaXはAl含有量が多く、完全に脱水することがより困難であるため、NaXではホルムアルデヒドの水和物がNaYより多く副生したものと考えている。

このようにホルムアルデヒドを、ほぼ単一のシグナルとして確認した報告例は過去にはなく、特に弱い酸性を有するNaYに吸着されたホルムアルデヒド

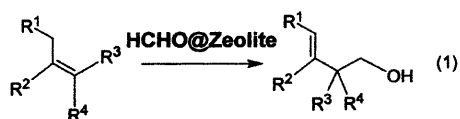
としては、初めての報告である。

次に、ゼオライト吸着ホルムアルデヒドの安定性を調べた。その結果、50日間冷蔵庫（5℃）中で保管しても、ほとんどホルムアルデヒドの重合や分解は確認されず、ホルムアルデヒドがそのまま存在することが確認された（図3(b), (d)）。

以上のように、ゼオライトのナノ細孔をホルムアルデヒドの貯蔵容器として利用すると、不安定なホルムアルデヒドを長期保存可能であることが初めて明らかとなった。常温・常圧において気体であり、不安定なホルムアルデヒドが長期保存できることは、その活用の道が開かれたことになる。なお、このゼオライト吸着ホルムアルデヒドは水には不安定であるが、空気中で取り扱っても特に問題は生じない。

3.2 ゼオライト吸着ホルムアルデヒドの反応性





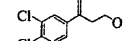









ゼオライトのナノ細孔に保持されたホルムアルデヒドは、重合を起こさずに単量体で存在し続けるということは、ホルムアルデヒドの反応性が低下しているためなのであろうか。吸着ホルムアルデヒドの反応性を調べるために、ソフトな求核剤であるオレフィンを加えて、カルボニル-エン反応の成否を検討した（式(1)¹¹⁾）。



HCHO@NaYは、種々のオレフィン類とのカルボニル-エン反応を円滑に起こし、対応するホモアリルアルコールが高収率で得られた（表1）。

ルイス酸を用いたカルボニル-エン反応では従来困難であった、スチレン誘導体基質との反応もHCHO@NaY試剤を用いると良好な収率を与えた（Run 1, 5）。本試剤は1ヶ月室温保管しても活性は全く低下しない（Run 2）。HCHO@NaXを用いた場合、反応性は低下した（Run 3）。これはNaXの方が、NaYよりも酸性が弱いためであると考えられる。また、パラホルムアルデヒドを熱分解して発生させたホルムアルデヒドガスをオレフィンに作用させただけではエン反応は進行しないことから、ゼオライト中でホルムアルデヒドが活性化され、反応が進行していることがわかる（Run 4）。3置換オレフィン基質を用いても反応は良好に進行した（Run 6）。メチレンシクロヘキサン、メチルシクロヘキセンなど

表1 HCHO@Zeoliteを用いたカルボニル-エン反応の一般性^a

Run	Substrate	Reaction temp. (°C)	Isolated yield (%)	Products
1		20	94	
2 ^{b,c}		20	92	 only
3 ^{b,f}		20	32	
4 ^{b,g}		20	0	
5 ^b		20	99	 only
6 ^c		0	90	 only
7 ^c		0	90	 +  +  (37:37:26)
8 ^c		0	76	 +  (50:50)

^a HCHO@NaY (HCHO含量 2.4 mmol/g) ^b 溶媒: cyclohexane ^c 溶媒: cyclohexane/hexane=9/1
^d 溶媒: hexane ^e 室温下、30日間保存したHCHO@NaYを使用 ^f HCHO/NaX (HCHO含量 2.4 mmol/g) ^g ゼオライトを用いないで、ホルムアルデヒドガスとの反応を行った

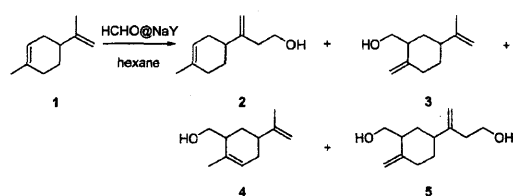
環状の基質でも、位置選択性は低いものの良好な収率を与えた（Run 7, 8）。

これらの反応の後処理として、反応懸濁液に極性のメタノール溶媒を添加した後、ゼオライトを濾別しないと、生成物を定量的に回収できない。このことは、本反応がゼオライト外表面（細孔外）ではなく、主に細孔内で進行していることを強く示すものである。すなわち、本反応はゼオライト細孔内で進行し、生成物がゼオライト細孔内に強力に吸着されており、極性の高いメタノールで抽出することにより、初めて生成物が細孔外へ溶出してくると考えられる。

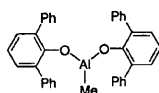
次に、HCHO@NaY試剤を用いたカルボニル-エン反応の選択性を、従来のルイス酸触媒反応と比較した。リモネンを基質として検討した結果を示す（表2）。

興味深いことに、HCHO@NaYを用いた場合、ルイス酸を用いた反応系と異なる選択性を示した。すなわち、ルイス酸としてMe₂AlClを用いた場合、過剰反応（5の生成）も起こった（Run 4）。また、嵩高いルイス酸MAPHを用いた場合、側鎖の鎖状オレフィン部位との反応性が高い（Run 5）^{6b)}。一方、HCHO@NaYを用いた場合では、シクロヘキセン骨格の環状オレフィンとの反応性が高く、5は得られなかった。シクロヘキサンはヘキサンよりゼオライトから脱着するのが困難であることから推測すると¹²⁾

表2 リモネン(1)のカルボニル-エン反応



Run	Conditions	Products
1	HCHO@NaY pyridine 0.5 eq, 0 °C	2:3:4:5 = 13:7:80:0 77%yield
2	HCHO@NaY -70 ~ 0 °C	2:3:4:5 = 15:5:80:0 78%yield
3	HCHO@NaY -20 °C	2:3:4:5 = 20:13:67:0 92%yield
4	(HCHO) _n , Me ₂ AlCl 25 °C	2:3:4:5 = 42:2:0:56 89%yield
5	trioxane, MAPH, -78 °C	2:3:4:5 = 72:28:0:0 97%yield



MAPH : methylaluminum bis(2,6-diphenylphenoxide)

シクロヘキセン骨格は側鎖部位よりもゼオライトへの親和性が高いため、シクロヘキセン骨格内のオレフィン部位で反応が選択的に起こると考えられる。また、ゼオライトの細孔径の制御により、過剰反応を抑制できたと説明できる。

以上のように、HCHO@NaY 試剤を用いると、新たに反応促進剤を添加することなく、様々なオレフィンとのカルボニル-エン反応が-20 から0 °C という温和な反応条件下、円滑に進むことが明らかとなった。本試剤の活性はホルムアルデヒドの担持量による影響が大きく、NaY 骨格中のNa に対して0.5 当量のホルムアルデヒドを担持させた場合に最も活性が高い。また、ゼオライトはホルムアルデヒドの安定化に寄与するとともに、活性化も同時に行っている。

4. 不安定な不飽和アルデヒドの安定貯蔵とその反応性

4.1 アクロレインの吸着¹³⁾

次に、比較的不安定な吸着分子としてアクロレインに着目した。アクロレインは最も単純な α 、 β -不

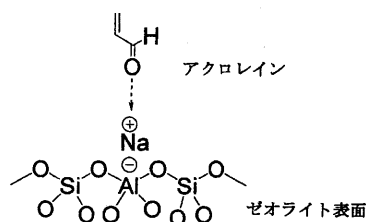


図4 アクロレインのゼオライトへの吸着

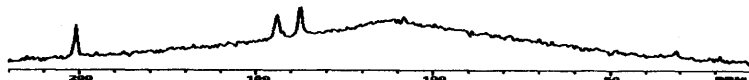
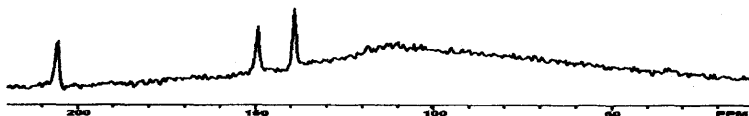
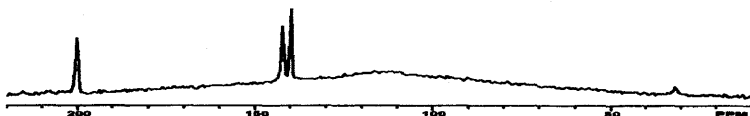
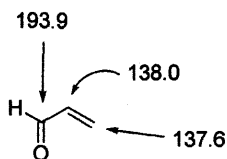
飽和アルデヒドであり、Diels-Alder 反応や、ポリマーの原料としてもしばしば用いられる化合物である。アクロレインはホルムアルデヒドと同様、熱、酸素に対する安定性が低く、自己重合を受けやすいので通常重合防止剤とともに低温で保存しなければならない。アクロレインをNaゼオライトに吸着させた場合、ホルムアルデヒドと同様にカルボニル酸素がNaカチオンへの吸着点となれば、アクロレイン分子同士の接触が妨げられ、安定性が向上すると考えられる(図4)。

アクロレイン(沸点53 °C)のゼオライトへの吸着は、導入N₂ガスで気化させたアクロレインを、直接3種の多孔質固体(NaX, NaY, SiO₂)へ吹き付けて行った。アクロレインはNa含有量の異なるNaX, NaYに対して、ともに同じ吸着量で飽和した。飽和吸着状態では、スーパーページ当たり6分子のアクロレインが収容されていると見積もられる¹⁴⁾。アクロレインはSiO₂(シリカゲル)にも吸着されるが、NaY, NaXと比べると吸着量が少ない。

次に、細孔内のアクロレインの吸着状態を見るために、¹³C MAS NMR 測定を行った。1.0 gのNaY に対し*n* mmolのアクロレインが吸着された試料をacrolein(*n*)@NaYと表記する。

図5にアクロレイン吸着試料の¹³C MAS NMR、および重クロロホルム中に溶解したアクロレインの¹³C NMRを示す。なお、スペクトル中110 ppm付近のブロード化したピークは、NMRプローブ近くに位置するテフロン材に由来するシグナルである。

acrolein(1.0)@NaY, acrolein(1.0)@NaX, acrolein(1.6)@SiO₂の各スペクトルとも、3本の比較的鋭いピークが確認された。これは、重クロロホルム中でのアクロレイン(カルボニル炭素: 193.9, α 位炭素: 138.0, β 位炭素: 137.6 ppm)と比較すると(図6)、各固体の細孔中でアクロレインがモノ

1) acrolein in CDCl_3 (δ 193.9, 138.0, 137.6 ppm)2) acrolein(1.0)@NaY (δ 202, 146, 139 ppm)3) acrolein(1.0)@NaX (δ 205, 149, 139 ppm)4) acrolein(1.6)@SiO₂ (δ 200, 142, 140 ppm)図5 種々のアクロレインの ^{13}C NMR スペクトル図6 アクロレインのケミカルシフト (δ 値; CDCl_3 中)

マーで吸着されていることを示している。

また、固体吸着アクロレインは、それぞれのカルボニル炭素のシグナルが低磁場へシフトしている。シフト値は固体により異なり、NaX, NaYが大きな値(それぞれ-11, -8 ppm)を示した。これは、より多くのNaカチオンをNaXが含有しているため静電場が強く、アクロレインが強く分極された結果と推定される。同様のカルボニル炭素の低磁場側へのシフトは、ホルムアルデヒドをNaX, NaYへ吸着さ

せた場合にも観測されている。

カルボニル炭素の低磁場シフトの大きさは、各固体とアクロレインとの相互作用の強さにも反映する。実際に、アクロレインを飽和吸着させた acrolein(3.6)@NaY および acrolein(1.6)@SiO₂ に対し同一の減圧処理を施すと、シリカゲルに吸着されたアクロレインはすべて脱着したのに対し、acrolein(3.6)@NaY では脱着が全く認められなかった。

以上のように、アクロレインがNaYゼオライトに対し安定に貯蔵されること、また ^{13}C MAS NMR スペクトルよりNaXとNaY中ではアクロレイン分子が異なる吸着状態をとっていることがわかった。

4.2 ゼオライト吸着アクロレインの反応性

アクロレインは未置換の α, β -不飽和アルデヒド分子であり、反応性が高い反面、反応制御が困難であることが知られている。特に、アクロレインへの

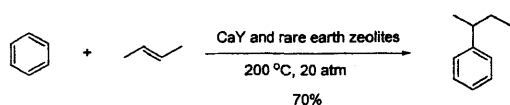


図7 ゼオライト触媒によるFriedel-Crafts アルキル化反応

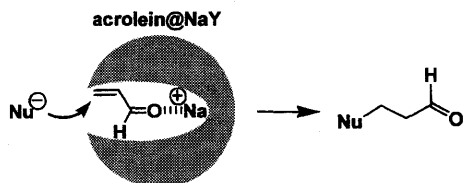


図8 ゼオライトによるアクロレインの遮蔽効果

1,4-付加反応は末端にホルミル基を残し3炭素増炭できるため、合成化学的に利用価値が高い。しかし、アクロレインに対し選択的に求核剤が1,4-付加した報告例は少なく、汎用性の高い1,4-付加合成手法の確立が望まれている。

今までに述べたとおり、ゼオライト細孔内には静電場が形成され、特にアルミニウム含有率の高いゼオライトほど、より極性反応場を提供する。従って、アルミニウム含有率の高いNaYゼオライトの細孔内に吸着したアクロレインは、静電場の影響で分極し、活性化される。そこで、穏やかな求核剤である芳香族化合物との反応を検討した。

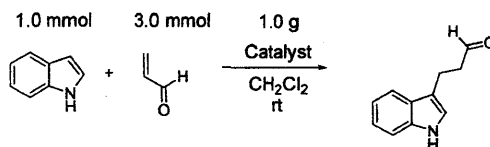
酸性条件下で行われる芳香族化合物のアルキル化反応は、実用的な芳香族置換反応として広く利用されている¹⁵⁾。塩化アルミニウムや、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等のルイス酸触媒がよく用いられるが、固体酸触媒によるアルキル化反応も活発に研究されている (図7)¹⁶⁾。

特にインドール類のアルキル化反応は、医薬品として期待される様々なインドール類縁体を合成する上で重要な反応である。しかし、インドール類のFriedel-Crafts アルキル化反応において、 α 、 β -不飽和アルデヒドに対する1,4-付加反応は一般に困難である¹⁷⁾。

ゼオライト細孔内で、ナトリウムイオンに配位し活性化されたアクロレインのカルボニル基は、シリケート表面との立体的な反発から求核攻撃を受けにくくなり、 β 炭素上で反応が進行し、優先的に1,4-付加体が得られると考えた (図8)。

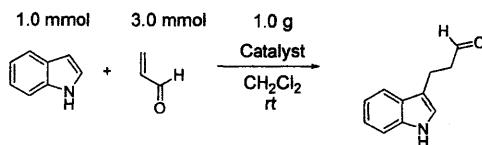
はじめに、NaY 1 g 当たり 3 mmol のアクロレイン

表3 NaY ゼオライトによるインドールのアクロレインへの1,4-付加反応



Run	Catalyst	Time	Yield / %
1	acrolein(3.0)@NaY	18 h	58
2	NaY	18 h	56

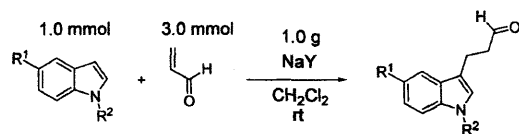
表4 各種触媒によるインドールのアクロレインへの1,4-付加反応



Run	Catalyst	Time	Yield / %
1	NaX	18 h	20
2	LiY	12 h	39
3	NaY	18 h	56
4	CsY	18 h	12
5	HY	5 min	0
6	SiO ₂	18 h	37
7	K-10	5 min	31
8	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	5 min	0

ンを吸着させたacrolein(3.0)@NaYを用いて、塩化メチレン溶媒中インドールを作用させたところ、予期したように目的の1,4-付加体のみが選択的に得られた (表3, Run 1)。おもしろいことに、予めアクロレインをNaYに吸着させずに、インドールを加えた後にアクロレインを添加した場合にも、ほぼ同等の収率が得られることがわかった (Run 2)。これは、インドールと比べてアクロレイン分子の極性が高いため、インドールとアクロレインの共存下において、選択的にアクロレインがNaYに吸着されるためと考えられる。そこで、以後の実験では操作がより簡便な、アクロレインと芳香族化合物を同時にゼオライトに加える手法で行うことにした。

表5 各種インドール類との反応



Run	R ¹	R ²	Time / h	Yield / %
1	H	H	18	56
2	H	Me	18	45
3	Me	H	12	56
4	OMe	H	24	42
5	Cl	H	3	72

次に、塩化メチレン溶媒中でのアクロレインに対するインドールの1,4-付加反応における種々の固体酸及びルイス酸触媒の効果について検討した(表4)。

NaXとNaYを比較すると、NaYが良好な結果を与えた(Run 1, 3)。いずれも、1,2-付加体は全く得られなかった。また、Y型ゼオライト中のアルカリカチオンの種類を比較すると、NaYでの収率が最も高く、Na>Li>Csと低下した。さらに、プロトン型のゼオライト(HY)や、酸処理モンモリロナイト(K-10)では、反応開始直後にインドールの消失が確認されたものの、良い結果は得られなかった(Run 5, 7)。また均一系ルイス酸のBF₃・OEt₂を用いた場合は、目的物がまったく得られなかった(Run 8)。以上より、強い酸触媒の使用は、本反応に適さないことがわかる。

NaYゼオライトを用いた各種インドール類のアクロレインへの1,4-付加反応の結果について表5に示す。

種々のインドール類を用いた場合も反応は円滑に進行した。特に、5位に電子求引性基を導入した5-クロロインドールでは、反応性、収率ともに向上した。一般にFriedel-Craftsアルキル化反応では、芳香環上に電子求引基が存在すると反応性が低下するが、本反応条件では逆の傾向が見られた。

さらに、インドールと比べ芳香族置換反応性の低いアニソールを用いて、反応を検討した(図9)。

アニソールを溶媒量用いてNaYゼオライト存在下アクロレインを作用させたところ、1,4-付加反応は進み、中程度の収率で目的の付加体を得られた。この場合も、1,2-付加体の生成は全く認められなかつ

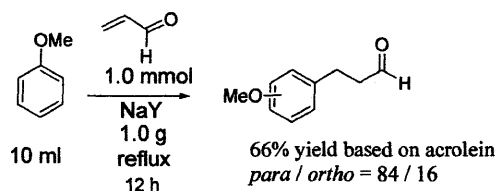


図9 アニソールの1,4-付加反応

た。アクロレインとアニソールから直接3-フェニルプロパナル誘導体を合成する方法は、過去に報告例がない。

一般に、芳香環への酸性条件下でのFriedel-Craftsアルキル化反応では、骨格の異性化により枝分かれしたアルキル基が付きやすく、直鎖状のアルキル基の導入は難しい。本法を使用することで、直鎖のC3ユニットを導入できるばかりでなく、末端にホルミル基を保有させることにより、更に化学変換が可能となる合成的なメリットがある。

5. 親水的ゼオライトへの非極性シクロペンタジエンの吸着とその反応性

Diels-Alder反応は6員環化合物を形成する優れた反応のひとつであり¹⁸⁾、まずジエンと親ジエン剤を加熱して対応するDiels-Alder付加体を与える反応として開発された。その後、ルイス酸触媒を用いて高い立体選択性を示す手法が盛んに研究されるようになった¹⁹⁾。同時に、熱反応では化学選択性が発現しない基質に対する反応の促進方法についても研究が進み、超音波照射²⁰⁾、溶媒効果²¹⁾、など種々の条件下、反応が加速されることが明らかにされた。

Diels-Alder反応では、ジエンとオレフィンの2分子から、環状の遷移状態を経て1分子が生成する。このため反応の活性化体積は大きな負の値をとり、加圧により反応は加速される(図10)²²⁾。

外部圧力による反応の加速は、しばしば溶媒効果

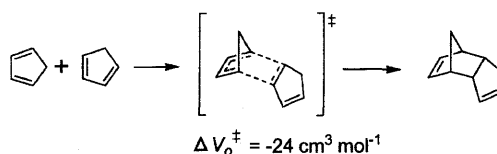
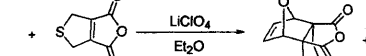


図10 Diels-Alder反応

表6 Diels-Alder反応における塩効果

							
1 eq	10 eq						
		LiClO ₄ モル濃度 (M)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
		Yield / %	15	22	36	62	70

によっても代替される。例えば、シクロペンタジエンとメチルビニルケトンとの反応例では、反応溶媒を非極性の2,2,4-トリメチルペンタンから水へ変えることにより、水中では非極性なシクロペンタジエンおよびメチルビニルケトンが疎水性相互作用により凝集するために、その反応速度は700倍も向上する²³⁾。

また、強電解質溶液中で、塩濃度の増大にともなってDiels-Alder反応が促進する例も知られている(表6)²⁴⁾。すなわち、反応溶媒の過塩素酸リチウムジエチルエーテル溶液のモル濃度を高くすると、高圧条件下と同等の反応性の向上が示された。これは、非極性な分子が高極性の過塩素酸リチウムジエチルエーテル溶液中で局所的に凝集することにより反応性が向上したものと説明されている。外部から加圧するのに対し、溶液内部で圧力効果が発生する。このような効果は、内部圧 (Internal pressure) の上昇効果と呼ばれている。

これらの溶媒効果はいずれも液体の媒体効果だが、親水のゼオライトのように極性の高い細孔表面をもつ固体を反応媒体として用いれば、同様の内部圧力の上昇によるDiels-Alder反応の促進が期待できると考えた。

5.1 ゼオライトへのシクロペンタジエンの吸着²⁵⁾

シクロペンタジエン (CPD) は、Diels-Alder反応剤としてしばしば用いられる。CPD単量体 (沸点42℃) は、二量化してジシクロペンタジエンになりやすいため、市販のジシクロペンタジエンを熱分解(175℃)して調製し、-78℃で保存する。アクロレインの吸着と同様に、窒素ガス気流下常温で気化させた一定量のCPDを、氷浴により冷却したゼオライト中通気させた。

はじめに、NaY(Si/Al=2.4)へのCPDの吸着量を調べた。CPDは、反応性が高いためゼオライト中で二量化する可能性がある。そこで、CPDを吸着した

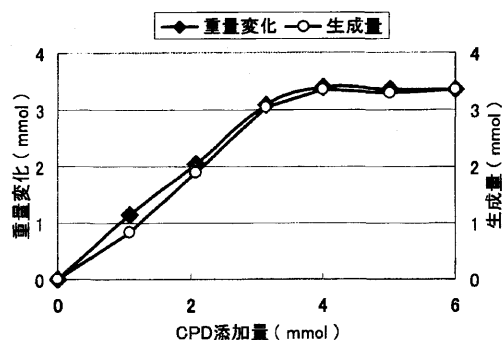
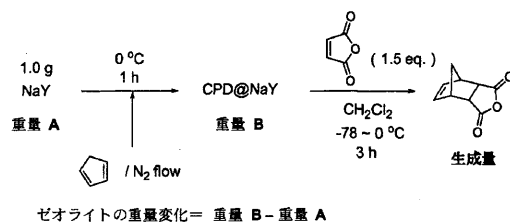


図11 NaYに対するCPDの吸着

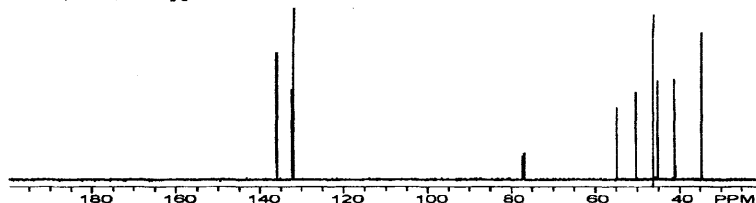
NaY (以下CPD@NaYと表記) に、Diels-Alder活性の非常に高い親ジェン剤であるマレイン酸無水物を過剰に加えて、Diels-Alder付加体の生成量を調べた。CPDの二量体 (ジシクロペンタジエン) は、NaYの存在下マレイン酸無水物と反応しないことを確認したので、Diels-Alder付加体の生成量は単量体として吸着されているCPDの量と見なせる (図11)。

CPDの吸着量と、Diels-Alder付加体の生成量はよく一致し、NaYに吸着されたCPDは単量体として存在していたことが分かる。また、1.0 gのNaYに対し3.4 mmolのCPDが吸着されると飽和吸着状態となり、さらにCPDを添加しても気体のまま系外へ排出される。飽和吸着状態では、NaYのスーパーケージ当たり5~6分子のCPD分子が内包されており、ほぼ80%のNaYの細孔容積が占められた計算になる。

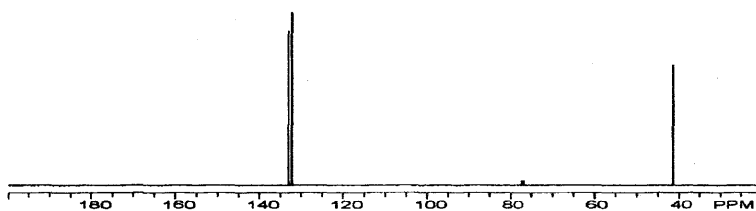
興味深いことに、飽和吸着状態のCPD@NaYを0℃で1時間減圧排気 (133 Pa) しても、CPDの脱着は全く認められなかった。

次に、CPD@NaYの¹³C MAS NMRを調べた。ここでも、1.0 gのNaY(Si/Al=2.4)に対しn mmolのCPDを吸着させたゼオライトをCPD(n)@NaYと表記する。同様にCPDを吸着したシリカゲル (CPD@SiO₂) のNMR及び重クロロホルム中で測定したCPDおよびジシクロペンタジエンの溶液NMRも示

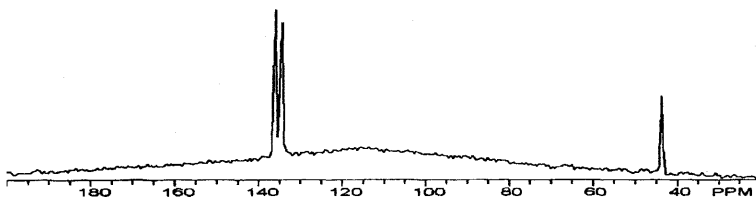
1) dicyclopentadiene in CDCl_3 (δ 136.0, 132.4, 132.1, 132.0, 54.7, 52.3, 46.1, 45.1, 41.1, 34.6 ppm)



2) cyclopentadiene in CDCl_3 (δ 133.0, 132.2, 41.5 ppm)



3) CPD(2.0)@ SiO_2 (δ 135, 133, 43 ppm)



4) CPD(2.0)@NaY (δ 137, 134, 43 ppm)

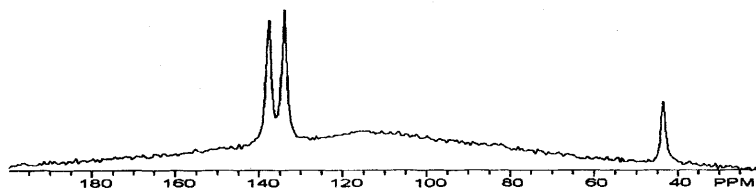


図12 CPDの ^{13}C NMR スペクトル

す (図12)。

重クロロホルム中のCPD単量体のNMRスペクトルでは3本のピークが確認される (C-1, C-4位: 133.0, C-2, C-3位: 132.2, C-5位: 41.5 ppm)。CPD(2.0)@NaYのNMRスペクトルには重クロロホルム中と同様3本の鋭いピークのみ存在し、ジシクロペンタジエン成分は含まれていない。従って、 ^{13}C MAS NMRからもCPDがNaY中に安定に吸着されていることが示された。同様にCPD(2.0)@ SiO_2 のスペクトルからも同様3本の鋭いピークが確認された。C-1, C-4位のケミカルシフト値については、重クロロホルム中、シリカゲル中、NaY中で133, 135,

137 ppmとそれぞれ異なる値を示し、特にNaY中のCPDが最も低磁場シフトした。同様の現象は、NaYゼオライト中にピリジンを吸着させた場合にも報告されており、ピリジンの3位の炭素のみ2~5 ppm低磁場シフトする¹⁴⁾。これは、NaY細孔中の強い静電場の影響で、CPD分子が大きく分極したためと考えられる。静電場の弱いシリカゲル中のCPDでは、大きな低磁場シフトは観測されない。

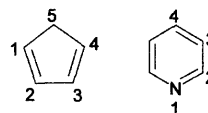
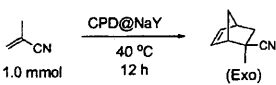


表7 収着密度の異なるCPD@NaYによるDiels-Alder反応

					
Run	CPD@NaY	NaY / g	CPD / mmol	Yield / %	Endo : Exo
1	CPD(1.5)@NaY	2.00	3.0	7	12 : 88
2	CPD(2.0)@NaY	1.50	3.0	19	12 : 88
3	CPD(3.0)@NaY	1.00	3.0	92	12 : 88

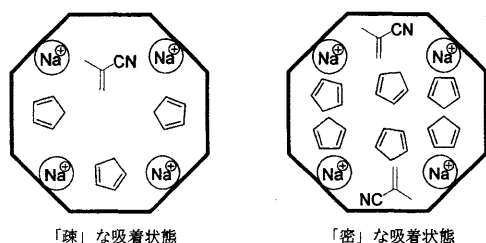


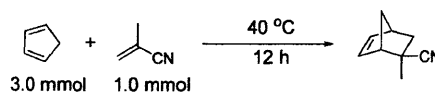
図13 NaYゼオライトの細孔空間における内部圧力

5.2 ゼオライト吸着シクロペンタジエンのDiels-Alder反応性

ゼオライトのナノ細孔を有機反応のための反応場として考えた場合、CPDの吸着密度の大小は、その反応性に影響を与えることが予測される。そこで、親ジェン剤として反応性の低いメタクリロニトリル(MAN)を選び、吸着密度の異なるCPD@NaYとのDiels-Alder反応について、無溶媒条件下で検討した(表7)。なお、いずれの実験も、MANを1 mmol、CPDを3 mmol含むように反応条件を設定して行った。

CPDが細孔中に密に吸着したCPD(3.0)@NaYを用いた場合(Run 3)と、疎に吸着したCPD(1.5)@NaYの場合(Run 1)では、MAN/CPDのモル比を1:3に固定して反応させているにもかかわらず、CPDの反応性に劇的な差が見られた。この大きな差は、親水的なゼオライト細孔中に疎水的なCPD分子が存在する場合に、疎水的な分子のCPDと細孔外部から進入したMAN分子との間で、圧縮による反応加速効果が顕著に現れるかどうかによるものと考えている。すなわち、CPDが密に吸着し細孔内に隙間がほとんどない状態へ更にMANが入り込むと、分子同士の内部圧力が高められて、Diels-Alder反応が促進される。一方、CPDが疎に吸着した状態では、隙間が多

表8 種々の媒体におけるCPDとメタクリロニトリルとのDiels-Alder反応



Run	Reaction conditions	Yield / %	Endo : Exo
1	CPD(3.0)@NaY	92	12 : 88
2	CPD(2.0)@SiO ₂	25	13 : 87
3	CH ₂ Cl ₂ (10 ml)	3	N.D.
4	CH ₂ Cl ₂ (10 ml) + 未吸着NaY(1.0 g)	9	N.D.
5	excess CPD (30 mmol, 2.5 ml)	14	12 : 88
6	H ₂ O (10 ml)	3	17 : 83
7	未吸着MS4A(1.0 g)	2	N.D.

く細孔内での分子同士による内部圧力は高まらず、反応加速効果は小さい(図13)。

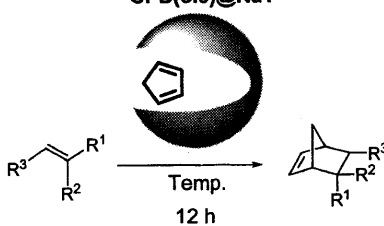
続いて様々な媒体中でのCPDとメタクリロニトリルとのDiels-Alder反応について比較した結果を示す(表8)。








均一な細孔構造を持たないシリカゲルに対しCPDを飽和吸着させた場合、良好な収率を与えない(Run 2)。これは不均一な細孔空間では、効果的な内部圧力効果が生じなかったためだと思われる。有機分子が自由に拡散する塩化メチレンまたはCPD溶媒中では、内部圧力効果が期待できないので反応性が低い(Run 3~5)。特に、塩化メチレン溶媒中未吸着のNaYゼオライトを用いた場合に低収率(9%)にとどまったことは、NaYゼオライトのもつ酸性質は本反応の加速にはほとんど寄与していないことを示している。反応分子が進入できる大きさの細孔径を持たないモレキュラーシブ(MS4A)を媒体とした場合は、反応がほとんど進行しない(Run 7)。この結果は、NaYゼオライトを用いた場合に、NaYの外表面では反応が加速されないことを意味している。また、本Diels-Alder反応は水溶媒中では効果的に促進されない(Run 6)。

最後にCPD(3.0)@NaYを用いて種々の親ジェン剤との反応を試みた結果について示す(表9)。CPD(3.0)@NaYは種々の親ジェン剤に対して良好な

表9 CPD(3.0)@NaYによるDiels-Alder反応

CPD(3.0)@NaY



Run	Dienophile	Temp. / °C	Yield / %	Endo : Exo
1		0	85	84 : 16
2		20	79	13 : 87
3		40	81	78 : 22
4		20	90	75 : 25
5		40	73	30 : 70
6		20	80	54 : 46
7		40	92	12 : 88

反応性を示した。

6. おわりに

ゼオライトの仲間の中では最もありふれた種類のフォージサイトの極性ナノ空間は、意外にも重合しやすい化学種を単量体のまま安定に保つ貯蔵庫として有効であり、しかも吸着化学種の反応性を高めていることを明らかにした。それぞれの不安定化学種がゼオライト細孔表面にどのような形態で吸着しているのかはまだ十分わかっていない。しかし、ゼオライトに吸着したこれらの化学種の¹³C MAS NMR測定において、吸着密度を変えたり、測定温度を変えていくと、それぞれの炭素のNMRスペクトルが鋭くなったり、あるいはブロード化したり線形変化することから、細孔表面で固定しているのではなく、細孔内をかなり高速で運動していることも判明した。常温で、細孔空間を動き回っているのに、なぜ不安定分子同士の重合が抑制されるのか、まだ明解に説明をすることはできない。これからの研究課題である。

文 献

- 1) たとえば, T. Okachi, N. Murai, and M. Onaka, *Org. Lett.*, **5**, 85 (2003).
- 2) 尾中 篤, 増井洋一, 化学と工業, **58**, 549 (2005).
- 3) N. J. Henson, J. Eckert, P. J. Hay, A. Redondo, *Chem. Phys.*, **261**, 111 (2000); D. Barthomeuf, B. H. Ha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 2147 (1973); M. Monduzzi, R. Monaci, V. Solinas, *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 8 (1987).
- 4) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976).
- 5) G. J. Young, *J. Colloid Sci.*, **13**, 67 (1958).
- 6) (a) K. Maruoka, A. B. Concepcion, N. Hirayama, and H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7422 (1990).
(b) K. Maruoka, A. B. Concepcion, N. Murase, M. Oishi, N. Hirayama, and H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3943 (1993).
- 7) T. Okachi and M. Onaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2306 (2004).
- 8) J. J. Freeman and M. L. Unland, *J. Catal.*, **54**, 183 (1978).
- 9) M. D. Sefcik, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2164 (1979).
- 10) A. Philippou and M. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5774 (1994); M. Hunger, U. Schenk, and J. J. Weitkamp, *Mol. Cat. A: Chem.*, **134**, 97 (1998); M. Hunger, U. Schenk, and J. J. Weitkamp, *Mol. Cat. A: Chem.*, **156**, 153 (2000).
- 11) K. Mikami, M. Terada, M. Shimizu, and T. Nakai, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **48**, 292 (1990); K. Mikami and M. Shimizu, *Chem. Rev.*, **92**, 1021 (1992).
- 12) P. E. Eberly and L. E. Baker, *J. Appl. Chem.*, **17**, 44 (1967); P. Wu and Y. Ma, *Zeolites*, **3**, 118 (1983).
- 13) S. Imachi and M. Onaka, *Chem. Lett.*, **34**, 708 (2005).
- 14) M. Monduzzi, R. Monaci, and V. J. Solinas, *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 8 (1987).
- 15) G. A. Olah, R. Krishnamurti, and G. K. S. Prakash, In *Comprehensive Organic Synthesis*, ed. by B. M. Trost and I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, Vol.3, p.293 (1991).
- 16) E. S. Mortikov, V. Andreev, I. I. Lishchiner, I. E. Pakhomova, D. Z. Levin, M. P. Chekesova, N. F. Kononov, A. E. Gol'dovskii, and K. M. Minachev, *Zh. Prikl. Khim.*, **50**, 1867 (1977).
- 17) J. F. Austin and D. W. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1172 (2002); D. J. Denhart, R. J. Mattson, J. L. Ditta, and J. E. Macor, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3803 (2004).
- 18) U. Pindur, G. Luts, and C. Otto, *Chem. Rev.*, **93**, 741 (1993).

- 19) H. H. Wasserman and D. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4436 (1960); T. K. Hollis, N. P. Robinson, and R. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5464 (1992); W. Carruthers, *Cycloaddition Reaction in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford (1990).
- 20) C. P. Raj, N. A. Dhas, M. Cherkinski, A. Gedanken, and S. Braverman, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5413 (1998).
- 21) M. J. Earle, P. B. McCormac, and K. R. Seddon, *Green Chem.*, **1**, 23 (1999); A. R. Renslo, R. D. Weinstein, J. W. Tester, and R. L. Danheiser, *J. Org. Chem.*, **62**, 4530 (1997).
- 22) R. V. Eldik, T. Asano, and W. J. Le Noble, *Chem. Rev.*, **89**, 549 (1989).
- 23) D. C. Rideout and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7817 (1980).
- 24) P. A. Grieco, J. J. M. Nunes, and D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4595 (1990).
- 25) S.; Imachi and M. Onaka, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4943 (2004).

Stable Storage and Reactivity Increment of Labile Chemical Species in Polar Nano Space of Zeolite

Makoto Onaka, Takahiro Okachi, and Shohei Imachi
Graduate School of Arts and Sciences, the University of Tokyo

Non-polar cyclopentadiene as well as polar formaldehyde and acrolein are known as labile molecules easy to polymerize. Once those labile molecules are adsorbed into the polar nano space of faujasite zeolites X and Y, it is confirmed by ^{13}C MAS NMR and chemical transformation that the molecules can survive in a monomer form for a long period of time even at ambient temperatures. In addition, the adsorbed molecules are not only stably preserved in supercages of faujasite zeolites, but also activated enough to react with π -electronic nucleophiles such as simple olefins, indoles, anisole, methacrylonitrile, and unsaturated carbonyl compounds in the carbonyl-ene reaction, Friedel-Crafts-type alkylation, and Diels-Alder reaction. Interestingly, the reactivity of cyclopentadiene adsorbed in zeolite for the Diels-Alder reaction is critically influenced by its adsorption density in the supercage: Densely adsorbed cyclopentadiene gives Diels-Alder adducts in high yields, while poor results are obtained with sparsely trapped cyclopentadiene. We speculate that once hydrophobic molecules are densely accommodated inside polar hydrophilic supercages of the zeolite, the organic molecules cohere to increase "internal pressure", leading to acceleration in the Diels-Alder addition with a negative activation volume.

Keywords: faujasite zeolite X and Y, formaldehyde, acrolein, cyclopentadiene, stable storage of labile molecules, reactivity increment

《 解 説 》

最近の大孔径高シリカゼオライト

窪田好浩

横浜国立大学大学院工学研究院

有機の structure-directing agent (SDA) を用いることにより、数多くの新しい大孔径高シリカゼオライトが合成されている。有機SDAの適度な疎水性がシリケートとの相互作用を促進し、嵩高さが大きな細孔の形成に寄与することで、様々な大孔径細孔構造の出現のチャンスが広がっている。最近ではSDAの構造修飾以外に、無機成分を工夫することにより、従来合成が困難と考えられてきた構造が続々と得られている。本稿では、このようにして合成された新型ゼオライトの構造的特徴について概説するとともに、ゼオライト合成の今後の課題と展望について述べる。

1. はじめに

マイクロポーラス結晶であるゼオライトの最初の合成は1948年にさかのぼる。有機物がテンプレートとしてはじめて用いられたのは1961年であるが、1992年に規則性メソ多孔体が世界的に認知されたのをきっかけに、ゼオライト類の合成と応用は急速に進展しており、現在ではナノテクノロジーの一環として位置づけられることも多い。触媒用途はもとより、各種デバイスとしての応用も盛んである。また、純粋に吸着材料としての用途も重視されている。触媒用途としては、石油精製の中で重要な役割を果たしている流動接触分解 (FCC) プロセスのうち、多くの場合大孔径のUSY (Ultra Stable Y) 型ゼオライトを含む触媒系が用いられていることは周知のとおりである¹⁾。このプロセスで、ゼオライト系触媒はすでに40年間以上用いられており、その有用性は疑う余地が無い。原油や残油の重質化への対応や、ファインケミカルズ合成触媒としての用途拡大のために、「大孔径ゼオライト」の重要性はますます高まるものと考えられる。これに関連して、ゼオライトをはじめとする規則性多孔体の合成研究がここ15年近く盛んであり、今なお注目を浴びている。

ゼオライトの合成や工業利用については既に優れた成書^{2,3)}および解説⁴⁻⁶⁾・総説⁷⁾が存在するが、本稿では特に有機分子を鋳型とする大孔径高シリカゼオライト合成や、新たに発見されたゼオライト構造に関する最新の動向を学術的な観点から解説する。筆者は2000年に本誌の解説記事で、有機の構造規定剤 (structure-directing agent; SDA) の機能と物性の相関について解説した⁸⁾。当時はまだSDAの設計指針にとどまっていたが、その後その指針を新しい構造のゼオライト合成につなげることに成功した。世界的にも同様の設計指針でSDAが設計・合成されており、そうして得られたSDAを駆使して、従来困難と思われた物質合成がいくつも達成されている。ここでは出来る限りアップデートした内容を盛り込みたい。ただし、必要に応じてすでによく知られた話題も扱う。

2. ゼオライトの骨格構造

International Zeolite Association Structure Commission (IZA-SC) は、個々の骨格トポロジーに対して三文字のコード (Framework Type Code; FTC) を与えている。FTCは化学組成の情報を全く含まずあくまで骨格トポロジーのみを表すことが、以前からゼオライト分野の一部では認識されていたが、このことは2001年にはじめてIUPACにより明確化された⁹⁾。三文字のコードは、それ以前はStructure Type Code (STC) と呼ばれていたが、「骨格トポロジーのみ」という意味を強調して、FTCと変更された。このことは、2001年7月にモンペリエで開催された第13回国際ゼオラ

受理日：2005年9月27日

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

横浜国立大学大学院工学研究院

e-mail: kubota@ynu.ac.jp

表1 主な新型の大孔径ゼオライトと合成に用いられる有機SDA

細孔 タイプ	ゼオライト	FTC	員環数	主な細孔の 細孔径 (nm)	有機SDA	Ref.
一次元	UTD-1	DON	14	0.95 × 0.74		54
	SSZ-53	SFH	14	0.88 × 0.66		55
	SSZ-59	SFN	14	0.85 × 0.65		55
	CIT-5	CFI	14	0.75 × 0.72		56
	SSZ-31	—	12	0.86 × 0.57		29
	GUS-1	GON	12	0.68 × 0.54		11
	SSZ-42	IFR	12	0.72 × 0.62		57
	SSZ-48	SFE	12	0.76 × 0.54		58
	SSZ-55	ATS	12	0.75 × 0.65		59
	SSZ-60	SSY	12	0.76 × 0.50		60
多次元	Beta	BEA	12-12-12	0.73 × 0.71		25
	CIT-1	CON	12-12-10	0.70 × 0.64		30
	ITQ-7	ISV	12-12-12	0.65 × 0.61		34
	ITQ-17	BEC	12-12-12	0.75 × 0.63		20
	MCM-68	—	12-10-10	0.67		35
	ITQ-21	—	12-12-12	0.74		23
	ITQ-22	IWW	12-10-8	0.67 × 0.60		36
	ITQ-24	IWR	12-12-10	0.71 × 0.58		32
	ECR-34	ETR	14-8-8	1.01		39
	IM-12/ITQ-15	UTL	14-12	1.00 × 0.67		37

イト会議 (13th IZC) の途中で行われたBusiness Meetingにおいてもアナウンスされていた。この定義によれば、FTCが共通でも物質として異なるものが存在してよいことになり、実際そのような例は多い。FTCが共通であるゼオライト類のうち、FTC命名の

元となった物質を「Type Material」と呼ぶ (例えば、FAUの場合はfaujasiteである)。FTCといくつかの記号を組み合わせ、ゼオライトの化学構造を的確に表現する統一的方法が提案されており、普及の努力がなされている¹⁰⁾。本稿でも部分的にこれに従い、FTC

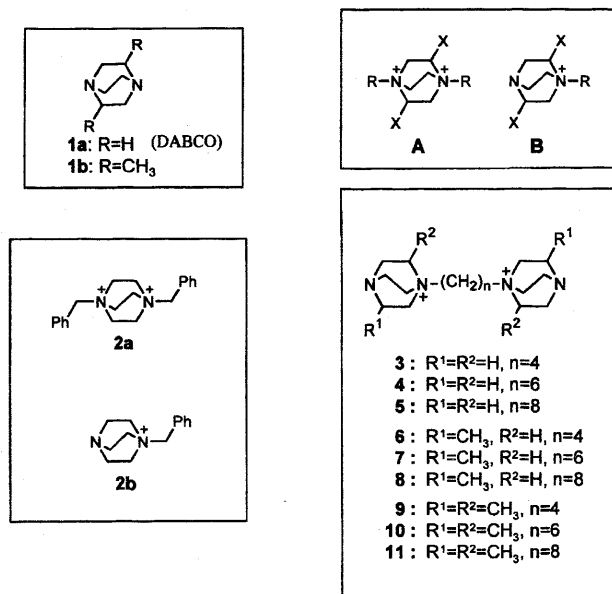


図1 DABCO系の有機SDAの構造

を太字で表記することになっているが、現状ではまだあまり浸透していない。ゼオライトを構成するテトラヘドラル原子を一般にT原子と呼び、T原子8, 10, 12個で囲まれた環をそれぞれ8員環, 10員環, 12員環と呼ぶ(酸素原子で数えても同じ)ことは周知となっている。また, 8, 10, 12員環および14員環以上からなる細孔をそれぞれ「small pore (小細孔)」, 「medium pore (中細孔)」, 「large pore (大細孔)」および「extra-large pore (超大細孔)」と呼ぶ習慣がある。本稿では便宜上「大細孔」以上のものを総称して「大孔径」と呼ぶことにする。冒頭の「大孔径ゼオライト」にはこの意味が込められている。

3. 合成面における課題と進歩

各分野で望まれるゼオライト構造としては、「より細孔径が大きく、多次元であり、疎水性・熱安定性が高いもの」が挙げられる。このような物質を合成するために、SDAの使用が有効である。複雑な構造のSDAは応用の障害ともなり、敬遠されがちであるが、ものづくりの「きっかけ」としては大いに価値がある。最近合成された12員環以上のゼオライトと、用いられる有機SDAを表1に示した。このうちGUS-1 (GON) は、12員環一次元細孔をもち、日本の研究機関で合成された新規骨格としては初めての例である¹¹⁾。

その後、産業技術総合研究所・水上らのグループが層状ケイ酸塩を前駆体としてCDS-1 (CDO)という8員環の新規ゼオライトを合成し、池田らが構造決定に成功した¹²⁾。さらに池田と板橋は、RAM-3¹³⁾という8員環2次元細孔を持つ新規なRb含有アルミノケイ酸塩の合成と構造決定に成功するなど、日本でも新規ゼオライト合成と構造決定の成功例が増えてきた。本章ではまずGONを例にとり、筆者らがどのようにして有機SDAを設計し、ゼオライト合成に結びつけたかについて簡潔に述べる。次いで、より有用と思われる12-12-12員環, 12-10-12員環, 14-12員環細孔系のゼオライトに絞ってその特徴について述べる。

3.1 SDAの分子設計とゼオライト合成の例

SDAと生成ゼオライトの相關については未知の部分が多く、筆者らは、SDA機能発現因子の解明を試みてきた。これまでに、高シリカゼオライト合成のためには、SDAの① 疎水性, ② 分子のサイズ・形状, ③ 分子内の電荷分布, ④ 水熱合成条件下での化学的安定性等の因子を制御することが重要であることを示した。そこで、①~④の条件を満足し得る1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO; 1a) 骨格を母核に選び、これを修飾して新しい有機SDAを設計・合成し、新規骨格構造ゼオライトの合成に用いた。本研究に用いた種々のDABCO誘導体の構造を図1に示す

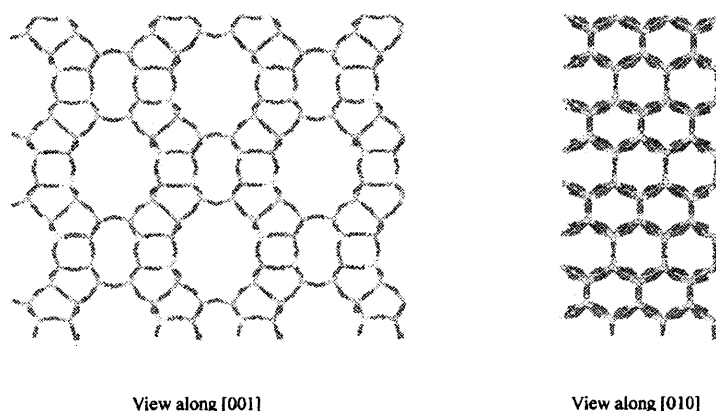


図2 GUS-1 (GON) の骨格構造

とともに、構造絞り込みの経緯を説明する。

1aあるいは1bの窒素の4級化の様式としては、構造Aと構造Bのパターンが考えられる。そこで、AとBの化学的安定性を検証する実験を行った。2a, 2bそれぞれをSDAとして水熱合成を行うと、いずれの場合もSSZ-42 (12員環、ねじれた1次元細孔[1])が生成した。As-synthesized (焼成前) サンプルの熱重量分析・元素分析および ^{13}C CPMAS NMRより、得られたどちらのSSZ-42の細孔中にも2bのみが包接されていることがわかった。したがって、2aを用いた場合でも、分解して生じた2bが実際のSDAとして働いたと考えられた。そこで2a (bromide) をアルカリ水溶液中で加熱し、その挙動を調べたところ、2aから2bへの加水分解が非常に速く進行することが確認された。一方、2bは非常に安定であった。以上の結果より、構造Bのパターンで4級化することが好ましいと考えられたので、DABCOユニットを炭素鎖で結んだジカチオン類3-11を設計した。(ジカチオン類を選んだのは、疎水性が高くなりすぎないようにするためである。)

種々検討の結果、通常の水熱合成ではZSM-12が生成しやすい傾向が見られた。一方、フッ化物法ではbetaが結晶化しやすい傾向にあった。 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ (9-11) とすると、サイズの効果によりZSM-12の生成は抑えられ、特に $n=4$ のときGUS-1が生成した。新しい相であるGUS-1については、シンクロトロンXRDのデータをもとに構造解析を行い、図2に示したとおりの12員環1次元細孔をもつ骨格構造と決定された(斜方晶系, $a = 16.901$, $b = 20.400$,

$c = 5.255$ Å, 空間群: $Cmmm$, # 65 [2,3])¹¹⁾。窒素吸着, ^{29}Si MAS NMR等の結果は決定した骨格構造を支持した。

12員環ストレートチャンネルを有する代表的な高シリカゼオライトを図3に示した。それぞれ、チャンネル方向とそれに垂直な方向への投影図を記載した。6員環のみが壁を形成するケースが合成ゼオライトでは多く見られる。例えば、12員環チャンネル方向から見た形がbetaタイプのものでは、ZSM-12やSSZ-31がそれに相当し、中でもZSM-12はこの種のSDAを用いた時に非常に生成しやすい。ところが、12員環チャンネル方向の投影図がモルデナイト・タイプのもので、内壁が6員環ネットワークで構成される例はこれ以前は存在しなかった。このタイプの細孔システムの初めての例がGONであり、GUS-1を「モルデナイトの全シリカ型の類縁体」あるいは「8員環の横穴をもたないモルデナイト」と捉えることも可能である¹⁴⁾。このように、GONは構造学的に興味深い物質ではあるが、やはり実用的には多次元の細孔システムがより望ましい。そこで次節以降、章の冒頭で述べたとおり、多次元の大孔径ゼオライトに絞ってその特徴について述べる。

3.2 多次元ゼオライトのスタッキング制御

いくつかのゼオライト骨格は、積層(スタッキング)様式が異なる複数のpolymorphからなっており、構造規則性を乱す原因にもなっている。例えばbetaは、積層様式が異なるpolymorph AおよびBのintergrowthであることが良く知られている¹⁵⁾。Polymorph Aは、[100]および[010]から見るとABAB...stacking,

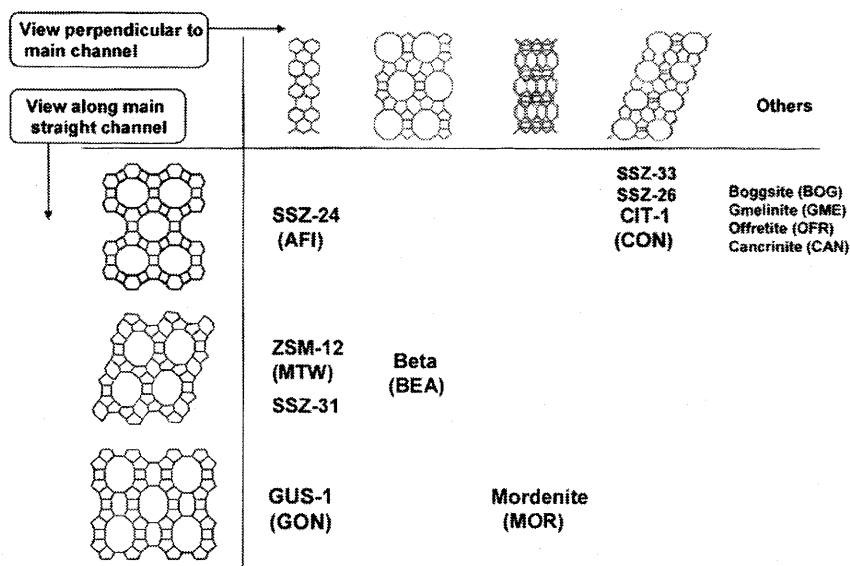


図3 代表的な12員環ゼオライトのストレートチャンネル方向とそれに垂直な方向への投影図¹¹⁾

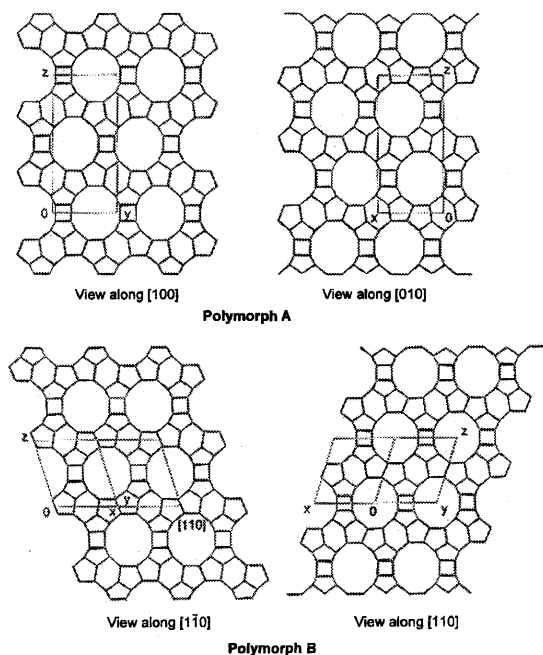
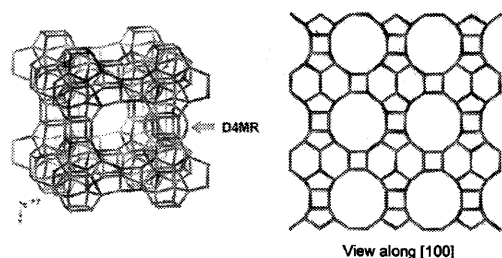


図4 ベータ型ゼオライト (*BEA) の polymorph A および polymorph B

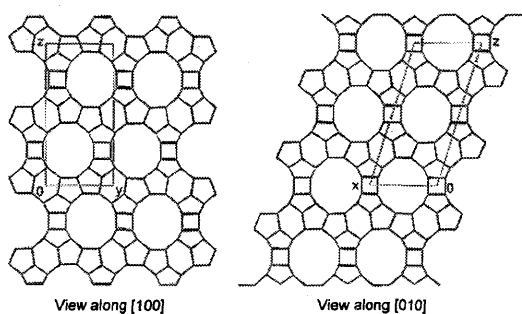
polymorph B は [110] および [110] から見ると ABCABC ... stacking であるものをいう (図4)。より詳しく述べると, polymorph A は $P4_122$ ($P4_322$) というキラル

な空間群を持ち, 一方 polymorph B はキラルではない¹⁶⁾。この二種の polymorph は格子エネルギーにほとんど差がなく¹⁷⁾, また, 二種の積層の速度論もほとんど同じなので, 純粋な polymorph A および B を得ることは非常に困難であり, まだ成功例がない。IZA のデータベース (いわゆる「アトラス」)¹⁸⁾ に記載されている骨格構造は純粋な polymorph A であるが, 粉末 X 線回折のシミュレーション¹⁹⁾ によれば, 実際のサンプルはほぼ $A:B=4:6$ の intergrowth と考えられる。この実情を三文字コードに反映させたのが *BEA というアスタリスクを付した表記である。もし仮に純粋な polymorph A および B が得られたとしたら, その三文字コードはそれぞれ「BEA」, 「BEB」となるべきであろう。

このように, 単一の polymorph を合成することは構造化学的にチャレンジングな課題の一つであったが, 新型ゼオライトの中には, スタッキングの制御に成功し, polymorph を単一にした例が目立つ。Beta 構造の場合, Corma らによって純粋な polymorph C (BEC) の合成が達成された。物質名は ITQ-17²⁰⁾ (Type material は FOS-5²¹⁾) である。Polymorph C の投影図は図 5a に示すとおりであり, 理論的には存在が予想されており, 格子エネルギーは polymorph A や B よりも低く見積られていた¹⁷⁾が, F 法と Ge の使用を組み



(a) Framework of BEC



(b) Polymorph C (by Higgins et al.)

図5 BEC型ゼオライトと*BEAのpolymorph Cとの比較

合わせることによって初めて合成が実現した。F-と4員環との親和性²²⁾, Geを導入した際の結合角の変化等が影響して、ダブル4員環 (D4MR) 型のSBUが生成しやすくなったと考えられている²³⁾。このD4MRは実際Ge含有量が高い。後に明らかになったことであるが、Geを用いた合成において、このBEC構造は生成しやすく、BECの結晶化に有効なSDAは比較的多く存在する。つまり、Geのstructure-direction能力が重要な役割を果たしている。Geを用いると、D4MRを含む構造で古くから知られているA型 (LTA) で、アルミを含まないもの (ITQ-29) が得られ²⁴⁾、これも画期的なことである。なお、polymorph Cについて補足すると、BECで言うpolymorph CはHigginsら²⁵⁾が報告しているものとは異なる。Higginsらのpolymorph Cは、[100]から見るとABAB...stacking, [010]から見るとABCABC...stackingであるものと言う (図5b)。Polymorph Aとpolymorph Bの変わり目において一瞬現れる積層様式でもある。一方、BECは*BEAとは異質の骨格構造で、この両者がintergrowthしている例はない。したがって、BECの合成は*BEAのstacking制御というよりは、異なる骨

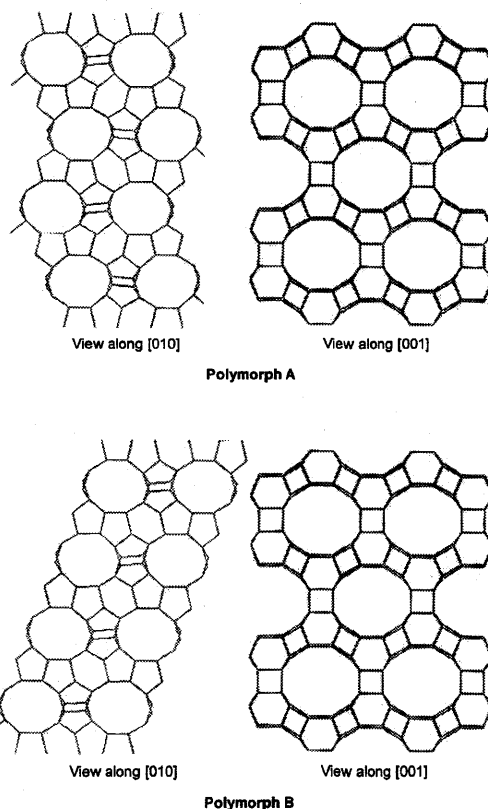


図6 CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族の骨格構造

格構造の合成と見たほうが良いかもしれない。

*BEAと類似の積層問題を含んでいるものには、ZSM-12 (MTW)²⁶⁾やSSZ-31²⁷⁾などがある。いずれもBEAの関連構造なので当然ともいえるが、MTWの場合にはあまりはっきりとした記述はない。TEMを用いてMTWのスタッキングを調べたところ、合成時に使用するSDAの種類によりpolymorph A : polymorph Bの割合が異なることがわかった²⁸⁾。しかしいずれの場合も、polymorph Bの比率が圧倒的に大きかった。SSZ-31には理論的に8種類のpolymorphが存在するが、主としてそのうち4種類のpolymorphから成ることがわかっている²⁷⁾。FTCが与えられるまでに至っていないのは、polymorphによる秩序低下が一因と考えられる²⁹⁾。

CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族 (12-10-12細孔系) は、*BEAの関連構造ではないが類似の積層問題を含んでいる^{30,31)}。CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族のpolymorph AおよびBの構造を図6に示す。いま、polymorph

A:polymorph Bの割合を $(100-P):P$ とすると、CIT-1は $P=100$ 、SSZ-26は $P=15$ 、SSZ-33は $P=30$ に相当する³¹⁾。 $P=100$ のCIT-1が、SDAでpolymorphを完全に制御したおそらく最初の例である。この例は、適切なSDAを用いることによってpolymorphの制御が可能であることを示している。驚くべきことに、Cormaらは「Ge添加法」を用いて*BEA族だけでなく、その後このCIT-1/SSZ-26/SSZ-33族のpolymorph C(=ITQ-24; IWR)の合成をも達成した³²⁾。なお、応用面では、CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族の一つであるSSZ-33がHCトラップとして有望であることが大久保らによって見いだされていることが特筆に値する³³⁾。

3.3 その他の新しい大孔径多次元ゼオライト

多次元細孔の場合は交差部の広い空孔のために、骨格密度が低くなる傾向がある。そのため、嵩高い基質や吸着質に対して有用性が高い。これに属する最近のものには、前述のものも含めて、ITQ-7 (ISV)³⁴⁾、ITQ-17 (BEC)²⁰⁾、MCM-68³⁵⁾、ITQ-21²³⁾、ITQ-22 (IWW)³⁶⁾、ITQ-24 (IWR)³²⁾、ITQ-15 (UTL)³⁷⁾がある。いずれも1999年以降に報告されたものであり、特殊なSDAを用いて合成されている。短期間にFTCが数種類増えたことはSDAを用いる方法の有効性を示している。ただし、ここで注意すべきことは、structure-directionは有機SDAのみによって決まっているわけではなく、無機イオンや骨格構成元素も大きな影響を及ぼすことである。上記のものいくつかは、バレンシア工科大学応用化学研究所 (Instituto de Tecnologia Quimica (ITQ)) のCormaらのグループが、ケイ素のかわりに一部ゲルマニウムを用いる方法や、水酸化物のかわりにフッ化物を用いる方法 (フッ化物法²²⁾) を組み合わせた上で、SDAを用いることによって、生み出したものである。特に、ITQ-15 (UTL) は、14員環と12員環が交差した細孔構造を有しており、待望されてきた「超大細孔+大細孔」の最初の例である。なお、UTLのtype materialはフランスのグループによって報告されたIM-12³⁸⁾である。彼らは、Cormaらと同様にGeを用いているが、フッ化物法は用いていない。Cormaらの新手法は有望な新物質、特に多次元ゼオライトの合成に絶大な威力を発揮しているが、最近もっとオーソドックスな方法でECR-34 (ETR) という18員環のゼオライトが報告された³⁹⁾。シリケートとしては初の18員環であり、細孔径は10.1 nmとされている。18員環のストレートチャンネルに

8員環細孔が交差した細孔構造を持つ。物質移動が3方向に可能なため、3次元細孔と見なすことができる。 $[\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3]:\text{SiO}_2=[0.98:0.02]:6.11$ の低シリカガロシリケートであるが、800℃までは安定と報告されている。

比較的新しい物質でありながら、すでに商業プロセスも存在するMCM-22 (MWW)⁴⁰⁾も、骨格構造変化の多様性という意味で新しい展開を見せている。MWW構造を層状にはく離させる試み⁴¹⁻⁴³⁾をはじめとして、環を拡大させるなどの関連技術の進展も著しい^{44,45)}。MWW構造だけでなく、フェリエライト ferrierite (FER) やNu-6 (NSI)⁴⁶⁾の剥離によりそれぞれITQ-6⁴⁷⁾、ITQ-18⁴⁸⁾が合成されている。

MCM-22構造との類似性が指摘され、注目される新規ゼオライトがUZM-5 (UFI)⁴⁹⁾である。UFIは2次元8員環細孔と16員環のスーパーケージをもち、スーパーケージが露出すると結晶表面に16員環のhalf-cupができる。このhalf-cupの底部は細くなっており、8員環である。 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ と $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ の混合SDA系から合成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim24$ という比較的 low silica 組成であるものの、高シリカゼオライトに分類することが可能である。

4. 応用面における課題と進歩

合成面では必然的に有機SDAの利用を強調することになったが、実は高価な有機SDAを用いる限り工業利用にはつながりにくい⁶⁾。しかし、新規構造の創製に有機SDAを用いるのは妥当であり、もしその構造が有用とわかれば、SDAを用いない合成法を後から見出す努力をするのが研究の順番であろう。実際、MFIのSDA-free合成法はそのような経緯で確立されたはずである。今後達成が強く望まれるものの一つは、*BEAのSDA-free合成法であると言われている。

コスト面、環境負荷面などの問題を軽減するもう一つのアプローチはSDAの抽出・リサイクルである。これについては、学術的にも面白く、実用面でも将来に希望を持たせる成果が最近報告された⁵⁰⁾。それは、図7に示すように、アセタール化したカチオンをSDAとしてゼオライトを結晶化させ、結晶化後に細孔内でアセタールの酸加水分解を行い、サイズの小さくなったカチオンをイオン交換処理 (もしくは抽出) により細孔外に出し、回収するというものである。前述の13th IZCにおけるPlenary LectureでM. E. Davis⁵¹⁾

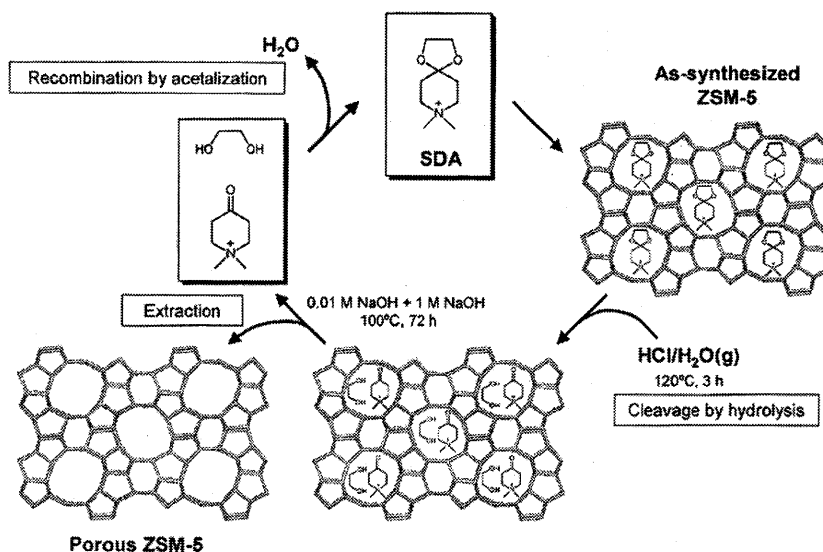


図7 有機SDAの回収再利用の概念と実際の操作^{50,52)}

が紹介したのが、このコンセプトを多くの人々が知る最初の機会であったと思われる。2005年8月にプラハで開催された3rd Conference of the Federation of European Zeolite Association (FEZA)において、S. I. Zones⁵²⁾が工業化を視野に置いた講演の中で扱ったのを聞いた読者も多いであろう。Davis, Zonesらは、10員環多次元細孔をもつZSM-5 (MFI) を用いてデモンストレーションを行っている。その中では、細孔内のアセタール分解条件、イオン交換条件などに工夫が見られる。この手法のさらなる一般化が望まれる。

5. おわりに

以上、主として最近の大孔径高シリカゼオライト合成の動向について概説した。IZAのデータベースに新規登録されるものだけに限らず、マイクロポーラス物質は新たな領域へ拡がりを見せている。例えば、ゼオライト骨格の酸素の代わりにメチレン基を含むマイクロポーラスシリケート結晶ZOL (zeolite materials containing an organic group as lattice)⁵³⁾などの合成が達成されている。結晶性向上の課題は残されているが、有機基が含まれることによって疎水性が向上するといった特長がある。同じ物質を合成するにも、合成手法は以前と比較してバリエーションに富んできている。合成条件の精密化を通じて、得られるゼオライトの構造と物性を自在に制御できるのが理想である。

この際、“structure-direction”をより“templating”に近づけるためにはSDA→シリケートの情報伝達を強める必要がある。また、SDA-freeの合成を実現するには、シリケート化学種の状態に関する研究がますます重要になってくると考えられる。これらの研究を進めることにより、“zeolite synthesis by design”に少しでも近づくことが究極の課題である。一方、続々と発見される新型物質に関して、応用の方が立ち遅れているとも言える。触媒の分野に限れば、工業的に用いられているゼオライトのトポロジーは未だ十数種に過ぎず、近年発見された新型ゼオライトは活かし切れていない。今後新型ゼオライトの応用が成功するかどうかは、用途をどううまく選ぶかにかかっている。用途を選ぶためには、ゼオライトの構造的特徴と、その特徴に起因してどのような物性が期待されるのか等についての理解を深めることが重要と考えられる。

文 献

- 1) 石油学会編, 石油精製プロセス, 講談社サイエンティフィック (1998).
- 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) 辰巳 敬, 西村陽一監修, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー (2004).
- 4) 板橋慶治, ゼオライト, **20**, 89 (2003).

- 5) 大竹正之, ゼオライト, **20**, 97 (2003).
- 6) 西村陽一, ゼオライト, **20**, 141 (2003).
- 7) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 8) 窪田好浩, 杉 義弘, ゼオライト, **17**, 10 (2000).
- 9) L. B. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 3 (2003).
- 10) M. M. J. Treacy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 1 (2003).
- 11) GUS-1: a mordenite-like molecular sieve with the 12-ring channel of ZSM-12, J. Plévert, Y. Kubota, T. Honda, T. Okubo, and Y. Sugi, *Chem. Commun.*, 2363 (2000).
- 12) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 13) T. Ikeda and K. Itabashi, *Chem. Commun.*, 2753 (2005).
- 14) Y. Kubota, T. Honda, J. Plévert, T. Yamashita, T. Okubo, and Y. Sugi, *Catal. Today*, **74**, 271 (2002).
- 15) M. M. Treacy and J. M. Newsam, *Nature*, **332**, 249 (1988).
- 16) R. F. Lobo and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **4**, 759 (1992).
- 17) S. M. Tomlinson, R. A. Jackson, and R. A. Catlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 813 (1990).
- 18) Ch. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th edition, Elsevier, Amsterdam (2001): <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 19) M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th edition, Elsevier, Amsterdam (2001).
- 20) A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, and S. Valencia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2277 (2001).
- 21) T. Conradsson, M. S. Dadachov, and X. D. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 183 (2000).
- 22) M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Topics in Catalysis*, **9**, 59 (1999).
- 23) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, and J. Ruis, *Nature*, **418**, 514 (2002). itq21
- 24) A. Corma, F. Rey, J. Ruis, M. J. Sabater, and S. Valencia, *Nature*, **431**, 287 (2004). LTA
- 25) J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, and W. J. Rohrbach, *Zeolites*, **8**, 446 (1988).
- 26) R. B. LaPierre, A. C. Rohrmann, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, and W. J. Rohrbach, *Zeolites*, **5**, 346 (1985).
- 27) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C. Y. Chen, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3732 (1997).
- 28) S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, and Y. Sugi, *Chem. Mater.*, **10**[12], 3958 (1998).
- 29) H. van Koningsveld and R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10983 (2003).
- 30) R. F. Lobo and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- 31) R. F. Lobo, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84A**, 461 (1994).
- 32) R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, and J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7820 (2003).
- 33) S. P. Elangovan, M. Ogura, M. E. Davis, and T. Okubo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13059 (2004).
- 34) L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, and M. A. Camblor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1997 (1999). Itq7
- 35) S. Ernst, S. P. Elangovan, M. Gerstner, M. Hartmann, and S. Sauerbeck, Abstracts of the 14th International Zeolite Conference, p.982 (2004).
- 36) A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, and J. Ruis, *Nature Materials*, **2**, 493 (2003).
- 37) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, and K. Boulahya, *Chem. Commun.*, 1356 (2004).
- 38) B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, and N. Bats, *Science*, **304**, 990 (2004).
- 39) K. G. Strohmaier, and D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16035 (2003).
- 40) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 41) A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and J. G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 42) A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero, and E. J. Creighton, *J. Catal.*, **191**, 218 (2000).
- 43) W. J. Roth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 19 (2005).
- 44) P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126 (2004).
- 45) 辰巳 敬, 触媒, **47**, 219 (2005).
- 46) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, and M. Brunelli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
- 47) A. Corma, U. Díaz, M. E. Domine, and V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1499 (2000).
- 48) A. Corma, V. Fornés, and U. Díaz, *Chem. Commun.*, 2642 (2001).
- 49) C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D.-Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson, and S. T. Wilson, *Angew. Chem. Int.*

- Ed.*, **42**, 1737 (2003).
- 50) H. Lee, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Nature*, **425**, 385 (2003).
- 51) M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 29 (2001).
- 52) S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 1 (2005).
- 53) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, and T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470 (2003).
- 54) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K. J. Balkus Jr., S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8474 (1997).
- 55) A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, and E. S. Vittiratos, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5737 (2003).
- 56) M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C.-Y. Chen, L. W. Beck, C. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7139 (1998).
- 57) C.-Y. Chen, L. W. Finger, R. C. Medrud, P. A. Crozier, I. Y. Chan, T. V. Harris, and S. I. Zones, *Chem. Commun.*, 1775 (1997).
- 58) P. Wagner, O. Terasaki, S. Ritsch, J. G. Nery, S. I. Zones, M. E. Davis, and K. Hiraga, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8245 (1999).
- 59) M. G. Wu, M. W. Deem, S. A. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, T. Maesen, C. Kibby, C.-Y. Chen, and I. Y. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7139 (1998).
- 60) A. Burton and S. Elomari, *Chem. Commun.*, 2618 (2004).
-

Structural Features of Synthetic High-Silica and Large-Pore Zeolites Recently Discovered

Yoshihiro Kubota

Division of Materials Science & Chemical Engineering, Yokohama National University

Various ordered and high-silica molecular sieves (including zeolites) can be synthesized by using organic structure-directing agent (SDA). Appropriate hydrophobicity of SDA molecule is particularly important in terms of effective organic-silicate interaction leading to the formation of zeolitic structures. Properly designed, bulky organic molecules play important roles to construct large pore structures. In a part of this article, an example of the molecular design of SDA as well as a successful synthesis of a novel framework structure GON by utilizing a new SDA is described. Recently, the use of inorganic reagents in addition to the organic SDAs has greatly contributed for the production of molecular sieves with new framework structures that had been believed to be difficult to synthesize. The structural features of the novel frameworks are reviewed and the following topics are introduced in the text: (1) The syntheses of pure polymorphs such as polymorph B of CIT-1/SSZ-26/SSZ-33 family (CON) and polymorph C of beta zeolite (BEC), in which the stacking sequences have been perfectly controlled. (2) The syntheses of zeolites having multi-dimensional pore systems with intersecting 14-ring and 12-ring pores, such as IM-12 and ITQ-15 (UTL). (3) Issues concerning the recovery of SDA from an as-synthesized zeolite and reuse of the recovered SDA for zeolite synthesis.

Keywords: structure-directing agent, high-silica zeolite, large-pore zeolite, polymorph, multi-dimensional pore system

《 解 説 》

AIPO ゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用

武脇隆彦

株式会社三菱化学科学技術研究センター

近年、地球温暖化などの環境問題解決の方法の一つとして、100℃以下の低温廃熱の有効利用が望まれている。我々は、低温廃熱を利用した吸着ヒートポンプ（AHP）、あるいはデシカントシステム用の水蒸気吸着材としてAIPO型のゼオライトに着目した。種々の検討の結果、AIPO型ゼオライトは、構造、ヘテロ原子の種類、量、組み合わせにより、様々な吸着等温線が得られ、またシリカゲルやアルミノシリケートのゼオライトなどの従来の吸着材には見られない大きな吸着等温線の温度依存性があることを見出した。これらの特異な性質を利用することにより、これまで不可能であったような条件でも作動するAHPや従来に比べて非常にコンパクトなAHPの実現が可能になると考えられる。

1. はじめに

京都議定書がついに2005年2月16日に発効した。1997年12月京都で開催された第3回気候変動枠組条約締結国会議（COP3）において京都議定書が採択されてから6年余りが経過し、途中アメリカの離脱などがあったが、ロシアが批准して、やっと国際法として発効するに至った。これにより、これまで以上のエネルギー消費量の削減が必要となるのは明白である。また、都市においてはヒートアイランド現象（都市の熱大気汚染現象）による環境の悪化が進んでいる。電力や石油等のエネルギーは最終的にはその多くが都市において消費されており、消費されたエネルギーは最終的に熱に変換され都市の大気中に放出され、都市域の地上気温が周辺域よりも高くなるヒートアイランド現象を引き起こしている。

このような状況でエネルギーの有効な利用は今後ますます重要となり、新しいエネルギー利用体系を構築することが必要となる。それができれば、単に省エネルギーができるにとどまらず、新しい経済活動分野創出にもつながるのではないかと期待できる。

そのような観点の一つとして、廃熱や温熱の有効利用が種々検討されている。各種工場のシステム廃熱、コジェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水、太陽熱などによって得られる100℃以下の低温の廃熱は現在ほとんど利用されることなく廃棄されている。この低温熱源を有効に利用することができれば、省エネルギー、エネルギー有効利用とつながると考えられる。その一つの利用形態として、この低温熱源を吸着ヒートポンプ（Adsorption Heat Pump: AHP）、あるいはデシカント空調システム等に利用して冷房、除湿などの空調に用いることが考えられている。これらは、100℃以下の低温熱源のみで駆動が可能という他の熱利用技術にはない特徴を有することから、低温熱源有効利用のキーテクノロジーとなることが期待されている。

本稿では、筆者らが着目したAIPO型のゼオライトの水蒸気吸着特性について述べ、これを用いることによる低温廃熱を利用した高効率でコンパクトな吸着ヒートポンプ（AHP）の実現の可能性について解説する。

2. 吸着ヒートポンプの原理と望まれる吸着特性

ヒートポンプとは、廃熱などの質的に低い温度の熱をより高温（昇温）、あるいは低温（冷熱）に変換することにより、熱の利用価値を高めるシステムである。吸着ヒートポンプはシリカゲルなどの吸着材

受理日：2005年9月30日

〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000番

(株) 三菱化学科学技術研究センター

e-mail: 2005890@cc.m-kagaku.co.jp

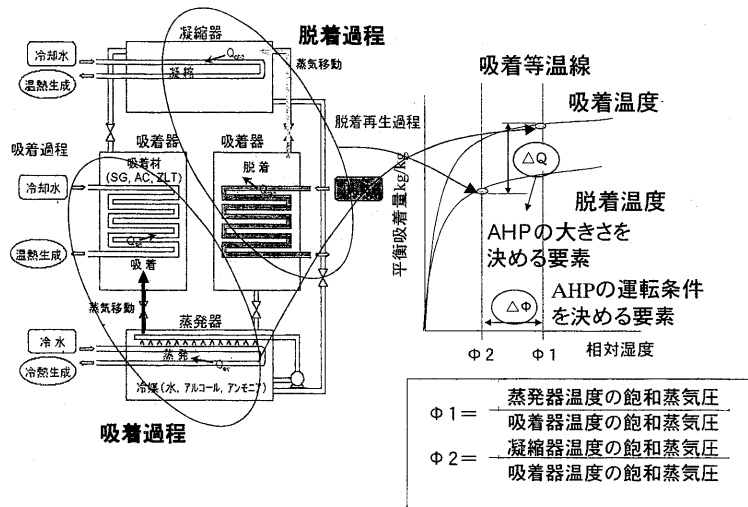


図1 吸着ヒートポンプの作動原理 (金沢大学：汲田幹夫先生の資料⁹⁾を参照)

を蓄熱材としたシステムで、シリカゲルを吸着材とした冷熱生成システムは一部実用化されている。

吸着ヒートポンプ (AHP) は吸着、脱着現象において生じる熱の汲み上げを行うシステムである。図1にその概念図を示した。AHPは吸着器と蒸発器、凝縮器から構成され、吸着過程において冷熱が生成され (放熱)、脱着過程において再生される (蓄熱)。簡略化して述べると、吸着質が蒸発して吸着材に吸着し、この蒸発の際に、蒸発潜熱を奪いながら蒸発するために冷熱が生成される。AHPの汲み上げ熱量は有効吸着量と吸着質の蒸発潜熱の積で表される。そのため、吸着質としては、蒸発潜熱が大きく、安全安価である水が通常用いられる。吸着質を吸着した吸着材は、低温熱源を加えることにより、脱着が起こり、脱着した吸着質蒸気が凝縮器に移動して凝縮する。このサイクルが繰り返され、連続的に冷水が得られるシステムである。

吸着ヒートポンプの運転条件は図1に示したように作動相対湿度 ($\phi 1, \phi 2$) で表すことができる。この作動相対湿度は蒸発器の温度である冷水温度 (T_l)、通常は吸着過程における吸着材の温度であり、脱着過程における凝縮器の温度である環境温度 (T_m)、及び再生時の温度である再生温度 (T_h) の3種類の温度条件から原理的に算出される。また、この運転条件における有効吸着量がAHPの大きさを決める重要な要素となる。ここで、低温熱源を利用しようとする場合を考える。吸着時の相対湿度 (図1の $\phi 1$)

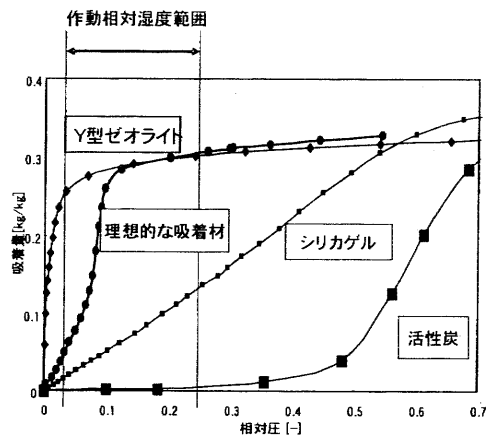


図2 種々の水蒸気吸着材の吸着等温線 (25℃)

は冷水の温度が低くなるほど小さくなる。これに対して脱着時の相対湿度 (図1の $\phi 2$) は再生熱源が低温になるほど大きくなる。すなわち、より低温の熱源を利用してより低い冷熱を得ようとするほど、吸着と脱着の相対湿度の差 $\Delta\phi$ は小さくなるのがわかる。これまでAHPの吸着材として、シリカゲル¹⁾、アルミノシリケートゼオライト²⁾、活性炭³⁾などが知られている。図2にこれら従来の吸着材である、シリカゲルや、Y型ゼオライト、活性炭などの吸着等温線と、低温熱源を利用する場合のおおよその作動相対湿度範囲を示した。これからわかるように、いずれの吸着材も有効吸着量 (吸脱着量差) が小さいということがわかる。そのため、現在一部実用化

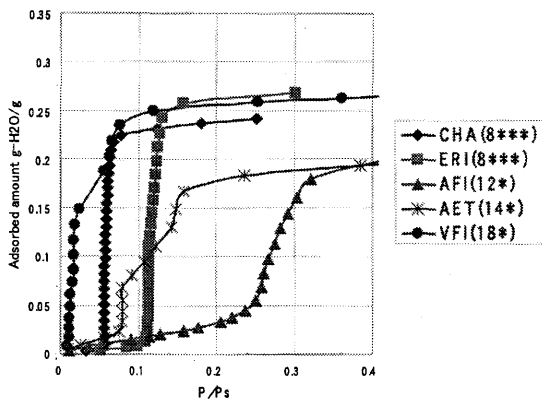


図3 種々の構造のAIPOの水蒸気吸着等温線 (25℃)

しているAHPは、成績係数 (COP) が小さく、また装置の巨大化を招いてしまっている。これがAHPの普及が進んでいない理由の一つであると考えられる。

このような観点から、低温熱源を利用する場合のコンパクトなAHPを実現するのに望ましい吸着材の吸着性能は、図2に示したような、低湿度ではほとんど吸着せずに、ある相対湿度 (但し、比較的低い相対湿度) で急激に吸着するような特性であると考えられる。そこで、我々は、AIPO型のゼオライトに着目し、種々のAIPOゼオライトを合成し、その水蒸気吸着特性を調べ、AHPへの適用可能性について検討した。

3. AIPO型ゼオライトの水蒸気吸着特性

3.1 AIPO型ゼオライト

AIPO型のゼオライトはFlanigenらにより種々の構造、組成のものが合成された⁴⁾。しかし、現在、これらのうち、工業的に実用化されているものはアルミノシリケートのゼオライトに比べても極めてわずかである。これは、AIPO型のゼオライトをアルミノシリケートのゼオライトと同様の酸触媒反応に用いる場合に、Siなどを導入したSAPOを用いたとしても酸強度が弱い、高温における水熱安定性が低いなどの問題点があるためである。このように触媒としては十分利用されないまま、約20年が経ってしまった。しかし、AIPO型のゼオライトは、アルミノシリケートのゼオライトと同じ構造のもの他に独自の構造のものもあり、またアルミノシリケート

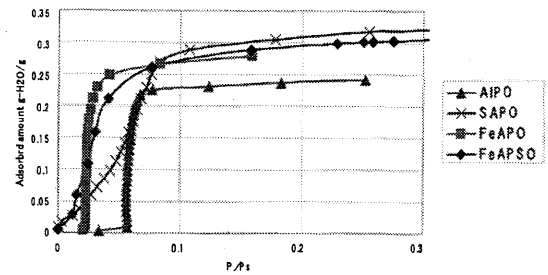


図4 水蒸気吸着等温線 (25℃)。CHA構造のAIPOのヘテロ原子の影響

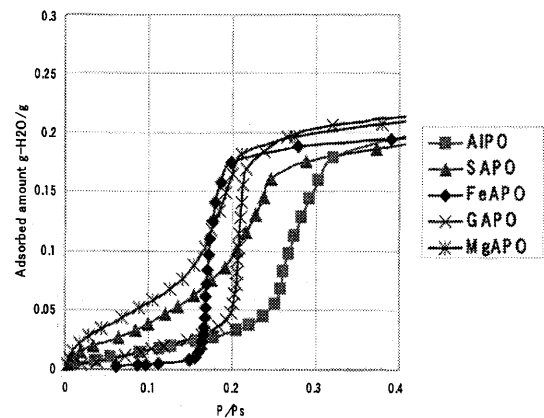


図5 水蒸気吸着等温線 (25℃)。AFI構造のAIPOのヘテロ原子の影響

に比べて、より多くの種類のヘテロ原子の骨格置換が容易であるという特徴を持っている。我々は、この点に着目し、AIPO型ゼオライトの種類によって、異なる吸着性能のものが得られるのではないかと考え、水蒸気吸着材としての用途の可能性に期待した。

3.2 構造、ヘテロ原子の吸着特性に及ぼす影響

AIPO型ゼオライトは1次元から3次元、また細孔径もsmall-poreの8員環からextra-large-poreの12員環より大きいものまで多くの構造のものがある。これらの中から代表的な構造のAIPOの水蒸気吸着等温線を図3に示した。いずれも、比較的低湿度領域の、ある相対圧から急激に吸着が始まっている。しかし、構造により異なる等温線が得られていることがわかる。例えば1次元のAFI, AET, VFIで比べた場合、細孔径が大きくなるほど急激な吸着が始まる相対湿度が小さくなっている。このような傾向はメソポーラスシリカなどに見られるような細孔径が

小さくなるほど低湿度から吸着が開始されるという Kelvin の式では説明ができない。

Si, Fe などのヘテロ原子の骨格導入の効果について, CHA 構造において導入した場合について図4に, AFI 構造において導入した場合について図5に示した。ヘテロ原子導入による微細な骨格の極性の変化により, 吸着開始相対圧, 吸着等温線の形状が変化していることがわかる。複数のヘテロ原子を導入した場合は, それぞれのヘテロ原子の特性が重ねあわされていることがわかる。また, ヘテロ原子の導入量による影響を調べるため, CHA 構造の SAPO (SAPO-34) において, Si 含有量を変化させた場合の結果を図6に示した。Si 含有量が多くなるにしたがい, 低い相対湿度から吸着が始まるようになり, Si 含有量が 10 mol % 以上になると, 吸着等温線の形状は S 字型ではなく, Y 型ゼオライトのような上に

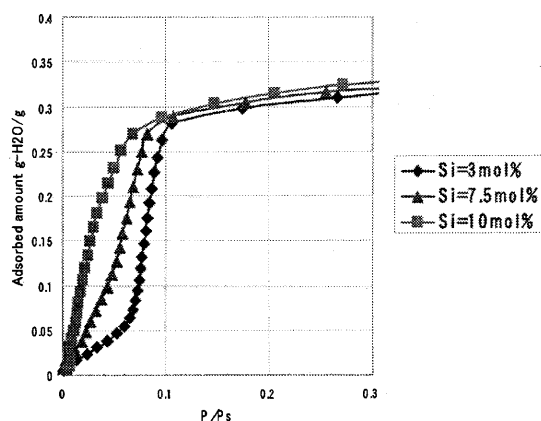


図6 水蒸気吸着等温線 (25℃)。CHA 構造の SAPO の Si 量の影響

凸な形状となる。このようにヘテロ原子導入量を変化させることによって等温線が変化することがわかる。

実際の AHP においては, 個々の AHP において様々な運転条件が考えられ, それぞれの運転条件に適した S 字型吸着等温線を持つ吸着材が必要となる。これに対して, AIPO 型ゼオライトは, ゼオライト構造, ヘテロ原子の種類, 量, 組み合わせなどを好適に選ぶことにより最適な吸着等温線に制御することが可能である。その点においても AIPO 型ゼオライトは AHP 用の有望な吸着材と考えられる。

3.3 吸着等温線の温度依存性

AIPO 型のゼオライトの吸着等温線の温度依存性について, SAPO-34 と NaY で温度を変化させた場合について図7に示した。アルミノシリケートである NaY がシリカゲルや活性炭と同様に吸着等温線においてほとんど温度依存性が無いのに対して, SAPO-34 の吸着等温線は大きな温度依存性を示していることがわかる。後述するように, AIPO 型のゼオライトは, 大きな温度依存性を持つことにより, 従来の吸着材に比べて, 狭い湿度範囲において大きな吸着量差を得ることが可能となる。この点でも, AIPO 型のゼオライトは AHP 材料としてこれまでに無い有利な特性を持っていると言える。

4. 平衡論における AIPO ゼオライトの AHP 組み込み可能性⁵⁻⁷⁾

次に, いくつかの場合について AIPO 型のゼオライトの AHP 材料としての可能性について, 平衡論的に考察する。まず, 固体高分子燃料電池の冷却水や太陽温水器などで得られる 60℃ の温水を利用して

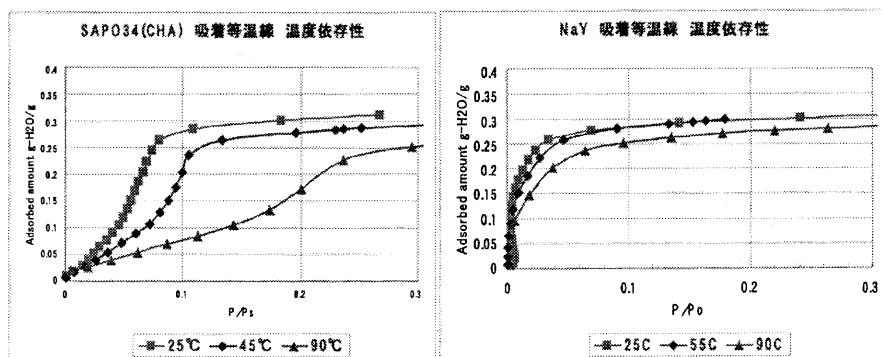


図7 吸着等温線の温度依存性の相違

10℃の冷水を得る場合を想定する。Tl/Tm/Th = 10/30/60℃を前提とすると、作動相対圧は $\phi 1 = 0.29$, $\phi 2 = 0.21$ と設定される。吸着材としてFe含有のAFI構造のゼオライトであるFAPO-5を用いた場合を、A型シリカゲルの場合と比較して、吸着等温線を用いて有効吸着量の違いを平衡論的に考察する。図8にFAPO-5、A型シリカゲルの30℃の吸着等温線とFAPO-5の60℃の脱着等温線を示す。A型シリカゲルは吸着等温線の温度依存性が無いので、一つの吸着等温線を用いることにより、 $\phi 1$ と $\phi 2$ の相対圧間での吸着量差が有効吸着量となる。これに対して、温度依存性の大きいAIPO系のゼオライトの場合の有効吸着量は、吸着等温線における $\phi 1$ の値と、再生温度の脱着の等温線における $\phi 2$ の値の差とな

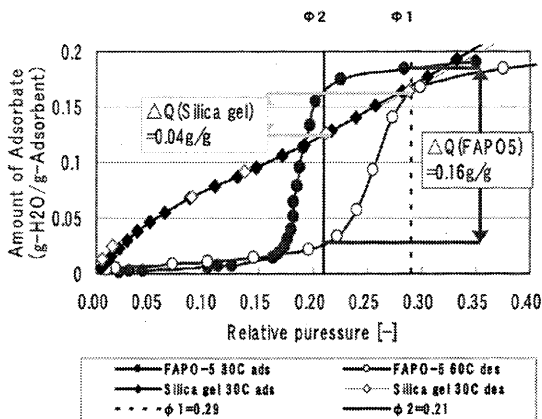


図8 FAPO5のAHPへの平衡論による組み込み可能性

る。図8から吸着等温線の温度依存性が大きいFAPO-5の有効吸着量は0.16 g/gであり、シリカゲルの0.04 g/gの約4倍であることがわかる。これから、平衡論的には、FAPO-5を用いた場合は、従来のAHP材料であるシリカゲルを用いた場合に比べて、約1/4の吸着材の量で同出力が得られることとなり、AHPのコンパクト化が可能となる。

次に、ガスエンジンコジェネレーションの冷却水や自動車の冷却水を用いた場合を想定した場合について考える。この場合のそれぞれの設定温度をTl/Tm/Th = 10/40/90℃とすると、作動相対圧は $\phi 1 = 0.17$, $\phi 2 = 0.11$ と非常に狭くなる。吸着材として、Si含有のCHA構造であるSAPO-34を用いた場合を、同様にA型シリカゲルと比較して、平衡論的に考察する。図9にSAPO-34、A型シリカゲルの40℃の吸着等温線とSAPO-34の90℃の脱着等温線を示す。図9から、SAPO-34の有効吸着量は0.19 g/gであるのに対して、シリカゲルは0.03 g/gしかないことがわかる。このような条件においては、シリカゲルを用いた場合に比べて、約1/6の吸着材の量で同出力が得られることになり、従来の吸着材では現実的な吸着量差が得られないために不可能であった用途、あるいは装置が大きすぎて実用化できなかった用途への適用が期待できる。

これらの考察は平衡論的な特性に基づくものであり、さらに動的特性について検討を進めていく必要がある。この場合には、AIPO型ゼオライトの吸着特性を最大限に引き出すための最適粒子径、熱交換

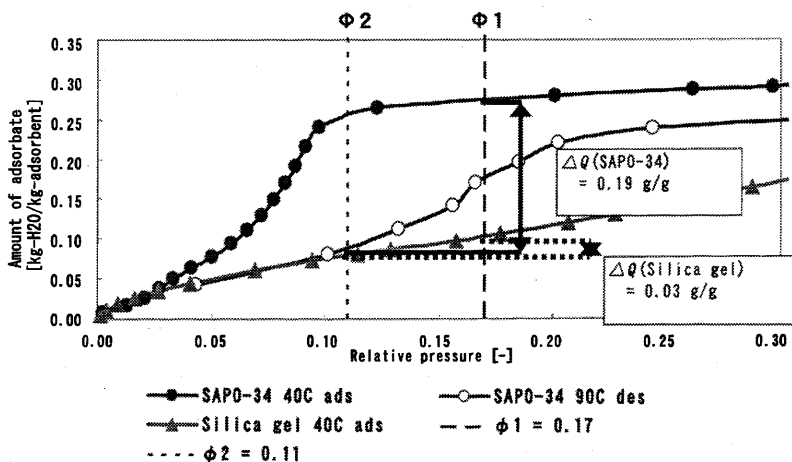


図9 SAPO34のAHPへの平衡論による組み込み可能性

器のフィンピッチサイズ、サイクル切り替え時間などの検討を行う必要がある。これらの動的な特性についての検討の例として、例えば窪田らが平板型のモジュールを用いて行っており、動的にもAHPにおける高出力化の可能性があるという結果が出ている⁸⁾。

5. おわりに

これまで、示してきたように、AIPO型のゼオライトは、構造、組成等を制御することにより、これまで廃棄されてきた低温の廃熱を利用することにより、非常にコンパクトなAHPの実現の可能性がある。このAIPO型のゼオライトを用いることにより、これまで現実的に吸着量差が得られないために不可能であった領域のAHPも実現の可能性があると思われる。また、除湿などに用いられるデシカントシステムにおいても、同様に低温廃熱の利用、装置の小型化が望まれているので、この分野においても、AIPO型のゼオライトは有望な材料であると言える。我々は、このようなAIPO型のゼオライトの触媒以外の潜在的な能力を引き出し、環境問題解決のための材料として役立たせることを実現させていきたい

と考えている。

文 献

- 1) F. Watanabe, A. Kozuka, M. Kumita, and M. Hasatani, 化学工学論文集, **19**, 1165 (1993).
- 2) M. Kanamori, M. Hiramatsu, T. Shibata, F. Matsuda, and M. Hasatani, 化学工学論文集, **24**, 244 (1998).
- 3) H. Kakiuchi, M. Yamazaki, E. Yamamoto, H. Hidaka, T. Ikehata, and E. Akashige, *SCEJ Proc. Energy Eng. Symp.*, **3**, 11 (2003).
- 4) S. T. Wilson, B. M. Lok, and E. M. Flanigen, USP 4310444 (1982).
- 5) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田 秀, 渡邊 展, 武脇隆彦, 化学工学論文集, **31**, 273 (2005).
- 6) 垣内博行, 武脇隆彦, 藤井 克, 山崎正典, 特開2002-372332.
- 7) 武脇隆彦, 山崎正典, 渡邊 展, 垣内博行, 山本英里, 特開2004-136269.
- 8) 窪田光弘, 市川真朗, 岡田和浩, 渡辺藤雄, 小林敬幸, 架谷昌信, 垣内博行, 武脇隆彦, 2004年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集.
- 9) 化学工学会エネルギー部会編, 骨太のエネルギーロードマップ (2005).

Water Adsorption Studies of AIPOs and their Application

Takahiko Takewaki

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.

For the purpose of global warming prevention, the effective utilization of low temperature waste heats of lower than 100℃ obtained from co-generation apparatus, solar energy, cooling water for automobile engines, etc. is strongly desired. We have studied AIPO zeolites as water adsorbents for Adsorption Heat Pump (AHP) or Desiccant system by use of low temperature waste heats. The adsorption isotherms of water vapor on AIPO zeolites are S-shape types and changed depending on their framework structures, and hetero atoms. The temperature dependency of their adsorption isotherms is very large. Such unique properties of AIPO zeolites result in high adsorption capacity in a very narrow operating relative pressure range in AHP and bring about both the compact AHP and the utilization of low temperature waste heats.

Keywords: AIPO, water adsorbent, adsorption isotherm, adsorption heat pump, desiccant system

《 解 説 》

バインダーレスゼオライト支持体上へのゼオライト膜の合成

鈴木憲次, 矢吹みゆき, 中村真二, 中山邦雄, 富田俊弘

日本ガイシ株式会社 商品開発センター NCM プロジェクト

セラミックスやステンレスからなる多孔質支持体上へ成膜したゼオライト膜は、その支持体との熱膨張挙動が大きく異なるために、構造規定剤除去のための熱処理時において、膜に欠陥が発生しやすいといった問題があった。我々は、膜と同質である支持体を作製することで、熱膨張差による欠陥発生が抑制できると考え、支持体と膜とがともにシリカライトからなる膜の合成を検討した。コロイダルシリカとTPAOHを混合し、攪拌・加熱することで得たアモルファス状の乾燥ゲルを、プレス成形したのち、DGC法により結晶化を行うことで、シリカライト結晶からなる多孔質支持体を得た。またTPA源として、TPABrを用いることで結晶粒径は増大し、TPAOHとTPABrの混合比により、粒径が制御できることがわかった。粒径の変化に伴い、支持体の強度、圧力損失も変化した。このシリカライト支持体上に通常の水熱法でシリカライト膜を成膜し、キシレン異性体の蒸気透過試験を行ったところ、高いパラキシレン選択性が得られた。このことより、シリカライト支持体上シリカライト膜が熱処理後も、非常に欠陥の少ない緻密な膜であることが明らかとなった。

1. はじめに

ゼオライト膜の支持体としては、通常アルミナやステンレス多孔体が用いられるが、それら支持体と膜であるゼオライトとは熱膨張挙動が大きく異なる¹⁻⁷⁾。図1にシリカライトおよびアルミナの熱膨張曲線を示した。アルミナは正の熱膨張係数を示すが、シリカライトは高温においては負の熱膨張係数を示す。そのため、500℃付近で構造規定剤を燃焼除去する際に膜に欠陥が発生し、分離選択性が得られにくいという問題が指摘されている。このような熱処理時の欠陥発生を抑制するため、幾つかの試みがされている。支持体であるアルミナの細孔内にゼオライトを埋設したコンポジット層を形成することで、熱膨張差による応力を緩和する方法⁸⁾、多孔質支持体の細孔をあらかじめ樹脂で充填し、非常に平滑な表面を形成した後、500 nm以下と非常に薄い膜を欠陥なく成膜することで、クラックの発生を抑える方

法⁹⁾、またアルミナ表面をメソポーラスシリカ層で被い、さらにTPAの3量体を構造規定剤として用いた2次成長法によりb軸配向した膜を作製し、ゼオライトと支持体との界面での応力を低減する方法¹⁰⁾などが報告されており、これらの方法により作製した膜は、高いガス分離選択性を示しており、非常に欠陥の少ない緻密な膜が得られることが示されている。これらに対して筆者らは、ゼオライト膜と同材質である支持体を作製し、支持体と膜との熱膨張差をなくすことができれば、それに起因したクラックの発生が抑制できると考え、支持体と膜とがともにシリカライトからなる膜の合成を試みた。本稿では、その開発経緯について概略を述べる。

2. バインダーレスゼオライト支持体の作製

一般的にセラミックスからなる多孔質支持体はセラミックス粉末原料粉末を成形、焼結して作製するが、ゼオライトは自己焼結性をもたないため、通常は粘土鉱物やアルミナ等のバインダーを添加し焼結させている。本研究では、シリカライト膜内に含まれる構造規定剤 テトラプロピルアンモニウム (TPA) を除去する際の熱膨張挙動を支持体と一致させるため、TPAを含有したシリカライトのみからな

受理日：2005年10月3日

〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町2-56

日本ガイシ (株) 商品開発センター

e-mail: kenken@ngk.co.jp

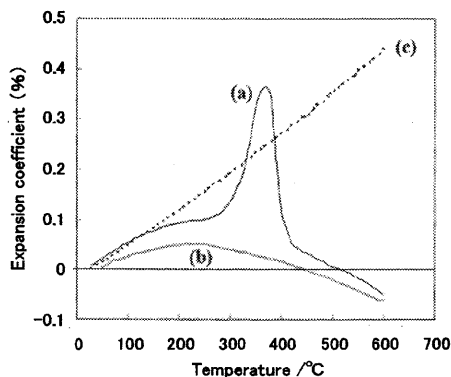


図1 熱膨張曲線 (昇温速度5℃/min)。 (a) TPA 含有シリカライト, (b) シリカライト, (c) アルミナ

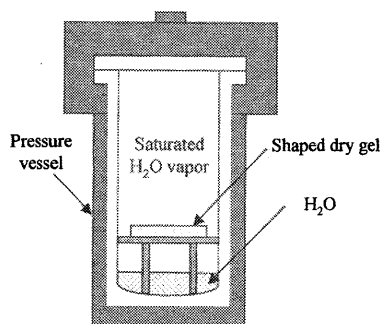


図2 DGC法によるシリカライト成形体の合成

る支持体の作製を目指した。シリカライト成形体については、水上らにより報告されている¹¹⁻¹⁶⁾。これは粉体から直接ゼオライトを得る方法であるドライゲルコンバージョン (DGC)¹⁷⁻¹⁸⁾を展開・応用したもので、アルコキシシランをTPA水溶液中で加水分解した後に加熱乾燥して得たアモルファス状のゲルをあらかじめ成形し、水蒸気の存在下で加熱、結晶化させることで、通常の使用に耐える機械的強度を有するゼオライト成形体を得られている。筆者らは、このようなゼオライト成形体をゼオライト成膜用の多孔質支持体として使うことを考え、成形体の種々の性質 (結晶性、強度、ガス透過性) に与える作製条件 (温度、時間、原料組成等) の影響について検討を行った。

シリカ源としてコロイダルシリカ (スノーテックスS, 日産化学), TPA 源としてテトラプロピルアンモニウム (TPAOH, 10 % 水溶液, 和光純薬工業) を用い、シリカとTPAOHが所定の割合

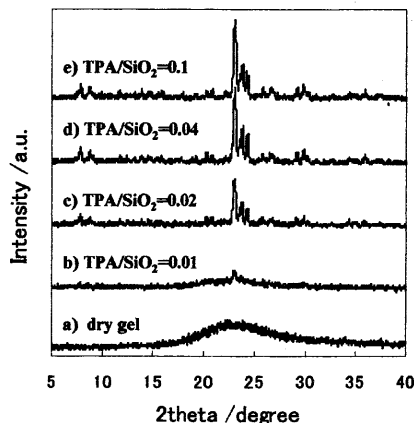


図3 成形体のXRDパターン。(a) DGC前 (乾燥ゲル), (b)-(e) DGC後

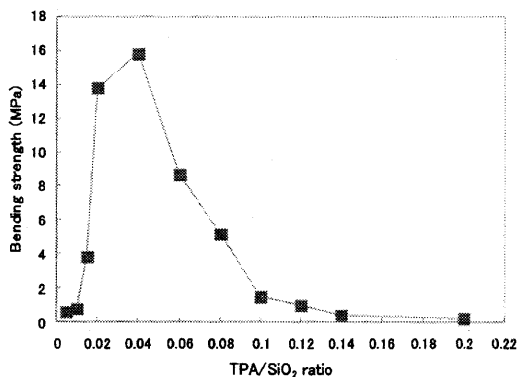


図4 シリカライト成形体の4点曲げ強度

(TPA/SiO₂ = 0.005 ~ 0.2) となるように混合後、80℃にて加熱攪拌しながら、重量が変化しなくなるまで水分を蒸発させることで、乾燥ゲル粉末を得た。得られた粉末を粉碎・ふるい後、金型一軸成形 (プレス圧力: 50 MPa) し、棒状の成形体 (4×4×50 mm) を得た。その成形体を、フッ素樹脂内筒付ステンレス耐圧容器中に水に触れないように設置し、180℃-18 h 水蒸気処理し、結晶化 (DGC法) を行った (図2)。図3に乾燥ゲルとDGC後の成形体のXRDパターンを示した。TPA/SiO₂ ≥ 0.01 の範囲でMFIのピークが出現し、TPA/SiO₂ ≥ 0.04 でほぼ完全に結晶化した。成形体の結晶化前後の体積変化はほとんどなく、成形時の形状を結晶化後も維持した。このゼオライト成形体の強度を4点曲げ試験 (JIS R1601 に準拠) により評価した。その結果を図4に

示した。TPA/SiO₂比が増すにつれ強度が増加し、TPA/SiO₂=0.04で最大強度を示した。さらにTPA/SiO₂が増すと、反対に強度が低下する傾向を示した。シリカライトが結晶化するためには、その結晶内の細孔の交差点にTPA分子が1分子必要である（シリカライト単位格子中にTPAが4分子）と仮定した場合、その時のTPA/SiO₂比は4/96≒0.04となる。TPA/SiO₂比<0.04となる組成領域ではTPAが不足しており、シリカライトへの結晶化が十分におこらない箇所が成形体中に存在し、そのため強度が発現しにくく、一方TPA/SiO₂比>0.04となる領域ではシリカ分は完全にシリカライトへ結晶化するものの、過剰のTPAが結晶粒界に存在し、粒子間の結合を妨げ、そのため強度が得られないという可能

性が考えられる。

分離膜の支持体は、実用に耐えうる強度を有することや緻密でかつ薄いゼオライト膜を形成できる平滑な表面構造を有することに加え、膜を透過するガスの流れを阻害しない高いガス透過性（低圧力損失）が求められる。これら支持体の特性を支配する一つの因子として、支持体を構成するゼオライト結晶の粒子径が考えられる。我々は支持体を構成する結晶の粒子径を変えるべく、種々の合成条件を検討した。TPA/SiO₂比を0.04と一定にしたまま、TPA源としてTPAOHとテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr、和光純薬工業）、アルカリ源としてTPABrと等モルのNaOHを使用したところ、全TPAに対するTPABrの混合割合が増すに従い、連続的にシリカライト結晶粒径が増加することがわかった（図5、6）。この原因は定かではないが、TPAOHを用いた場合、シリカライト結晶の核の発生数が多く、最終的に比較的小さい粒子が数多く得られ、一方TPABrを用いた場合、シリカライト結晶核の発生が少なく、成長が優先されるため、比較的大きな粒子が得られると推察している。

図7、8に示したとおり、成形体を構成する粒径が増加するに伴い、成形体の曲げ強度は低下するものの、Heガス透過係数は向上した。

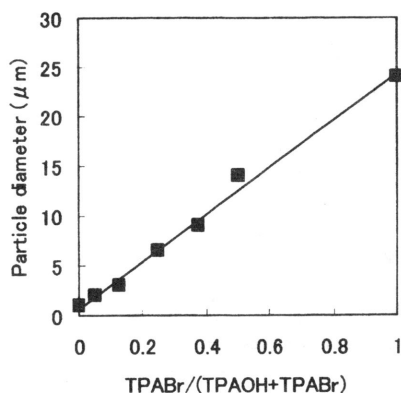


図5 TPABr/(TPAOH + TPABr) 比に伴うシリカライト粒子径の変化

3. ゼオライト支持体へのゼオライト膜成膜

前章で作製したシリカライト支持体を成膜ゾル（SiO₂:0.25TPAOH:0.25TPABr:125H₂O）中に浸漬

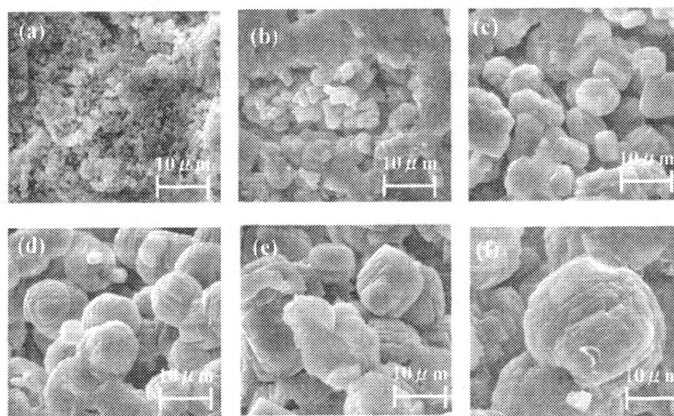


図6 シリカライト成形体の破断面SEM像。TPABr/ (TPAOH + TPABr) ratio: (a) 0, (b) 0.125, (c) 0.25, (d) 0.375, (e) 0.5 and (f) 1

し、耐圧容器内180℃、3～18hで水熱合成することで、シリカライト支持体上シリカライト膜を得た。図9に粒径0.8 μm シリカライト支持体上に180℃-18

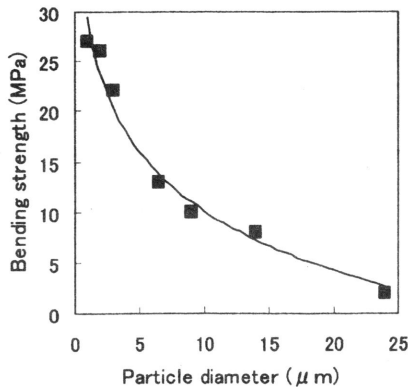


図7 シリカライト支持体の粒子径と曲げ強度の関係。成形：CIP成形 (100 MPa)

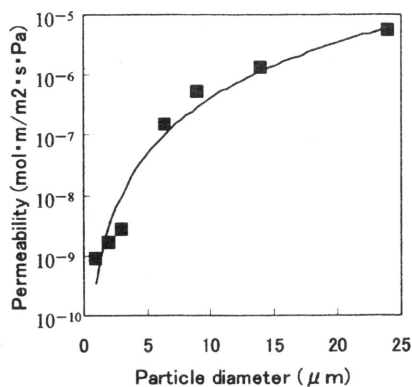


図8 シリカライト支持体の粒子径とHeガス透過係数の関係

hで成膜した時のシリカライト膜の表面および破断面のSEM像を示した。シリカライト内に含まれるTPAを大気中500℃、4hで燃焼除去した(昇温速度：0.1℃/min, 降温速度：0.5℃/min)。キシレン異性体透過試験は、Wicke-Kallenbach法により、次の通り行った。石英ガラス管にポリイミド樹脂で接着させたシリカライト膜を電気管状炉内に挿入し、 N_2 ガスを C_8 異性体混合液内でバブリングさせることに発生させた蒸気(パラキシレン/メタキシレン/オルトキシレン/エチルベンゼン, 各々約3000 ppm)を炉内に導入した。膜を透過してきたガスをHeスweepガスにより捕集し、ガスクロマトグラフィー(検出器 FID)により、透過ガスのFluxおよび組成を求めた。

キシレン異性体透過試験結果を表1に示す。パラキシレンの透過速度は150℃で極大値を示した。一方、オルトキシレン、メタキシレン透過速度の温度依存性は小さかった。150℃でのメタキシレン、オルトキシレンに対するパラキシレンの分離係数は、それぞれ193, 202が得られた。このような高い分離係数は、筆者らのグループが支持体との熱膨張差の影響を受けないシリカライト自立膜を用いて得たキシレン透過試験の結果⁷⁾と同等であり、シリカライト支持体上に成膜することで熱処理後もクラック発生のない緻密な膜が得られることがわかった。ここでパラキシレンの透過速度に極大値がみられるのは、透過機構として吸着-拡散モデルを仮定した場合、高温ほどシリカライト細孔中のキシレンの拡散が速くなることと、低温ほどゼオライト膜表面へのキシレン吸着量が多くなることの相互効果により定性的に説明できると考えられる。

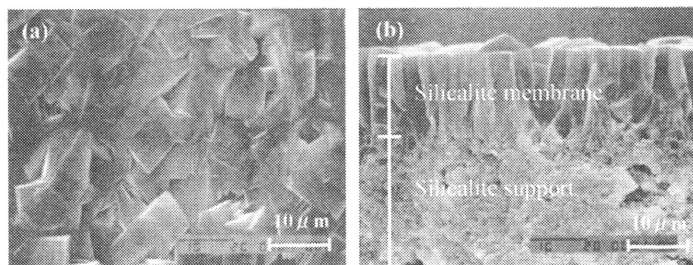


図9 シリカライト支持体上シリカライト膜のSEM像。(a) 膜表面、(b) 破断面。成膜条件：180℃-18 hr, SiO_2 : 0.25TPAOH:0.25TPABr:125 H_2O

表1 キシレン蒸気透過試験結果。パラキシレン／メタキシレン／オルトキシレン／エチルベンゼン 各々約3000 ppm, バブリングガス：N₂ (100 kPa), スイープガス：He (100 kPa)

Temp. (°C)	Permeance/[10 ⁻⁹ mol/(m ² sPa)]				Separation factor		
	p-xylene	m-xylene	o-xylene	ethyl benzene	(p-/m-)	(p-/o-)	(p-/etb)
30	0.01	0.80	0.82	n.d.	0.02	0.02	—
100	6.3	0.34	0.36	0.01	18	17	508
150	62	0.30	0.28	10.0	193	202	5.8
200	46	0.27	0.26	10.3	159	166	4.3
250	25	0.25	0.26	5.3	97	94	4.5
300	14	0.31	0.33	3.2	46	43	4.5
350	8.5	0.27	0.30	2.1	31	28	4.1
400	5.8	0.27	0.29	1.6	21	19	3.7

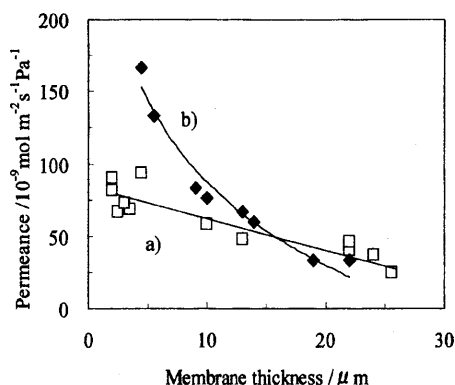


図10 キシレン透過性能のシリカライト膜厚依存性 (200°C)。

a) 支持体粒径：0.8 μm, b) 支持体粒径：5 μm

支持体のガス透過性の影響を確認するため、5 μmの粒径からなるシリカライト支持体を作製し、同様にキシレン透過性能を評価した。図10にキシレン透過性能のシリカライト膜厚依存性について支持体粒径による比較を示した。膜厚が15 μm以上のときは支持体のガス透過性の違いによるキシレンの透過性能の差はみられないが、膜厚が薄くなるにつれ、ガス透過性の高い粒径5 μmの支持体では、より高いパラキシレン透過性を示すようになる。これは、支持体粒径が0.8 μmの場合、その高い圧力損失により本来シリカライト膜が有するガス透過性を阻害しているためといえる。

4. まとめ

シリカライトからなる多孔質支持体を作製し、それにシリカライト膜を成膜することで、支持体と膜

との熱膨張挙動が一致した膜の作製に成功した。この膜でキシレン異性体蒸気透過試験を行い、高いパラキシレン選択性を得た。熱処理による欠陥の発生がない緻密な膜が得られることを確認した。我々はこの膜の大膜面積化を進めた結果、これまでに外径φ13 mm×800 mmLの単管を作製し、高い分離係数を得ることに成功している。実用化に向けては、現状の透過量では必要膜面積が膨大となるため、薄膜化による透過速度の向上を図るとともに、大面積であるモノリス形状のような大型支持体への展開が求められる。

文 献

- 1) S. H. Park, R.-W. G. Kunstleve, H. Graetsch, and H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1989 (1997).
- 2) 佐野庸治, 川上雄資, 清住嘉道, 柳下 宏, 膜 (Membrane), **19**, 171 (1994).
- 3) E. R. Geus and H. van Bekkum, *Zeolites*, **15**, 333 (1995).
- 4) M. J. den Exter, H. van Bekkum, C. J. M. Rijn, J. A. Kapteijn, J. A. Moulijn, H. Schellevis, and C. I. N. Beenakker, *Zeolites*, **19**, 13 (1997).
- 5) J. Dong, Y. S. Lin, M. Z.-C. Hu, R. A. Peascoe, and E. A. Payzant, *Microporous Mater.*, **34**, 241 (2000).
- 6) Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, A. J. Burggraaf, and H. Verweij, *J. Membr. Sci.*, **144**, 65 (1998).
- 7) H. Sakai, T. Tomita, and T. Takahashi, *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 297 (2001).
- 8) C. Chau, I. Prevost, J.-A. Dalmon and S. Miachon, *Eur. Pat.* 02290252.2-2113(US 6,582,495) (2001).
- 9) J. Hedlund, F. Jareman, A.-J. Bons, and M. Anthonis, *J. Membr. Sci.*, **222**, 163 (2003).

- 10) Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
 - 11) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, *Chem. Lett.*, 403 (1996).
 - 12) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pal-Borbely, R. M. Mihalyi, and H. K. Beyer, *Adv. Mater.*, **8**, 759 (1996).
 - 13) I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 89 (1997).
 - 14) I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, *Appl. Catal. A*, **156**, 335 (1997).
 - 15) I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 453 (1998).
 - 16) 水上富士夫, 表面科学, **19**[10], 658 (1998).
 - 17) W. Xu, J. Dong, J. Li, and F. Wu, *Chem. Soc., Chem Commun.*, 755 (1990).
 - 18) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, *Microporous Mater.*, **1**, 219 (1993).
-

Preparation of Zeolite Membrane on Binderless Porous Zeolite Support

Kenji Suzuki, Miyuki Yabuki, Shinji Nakamura, Kunio Nakayama, and Toshihiro Tomita
NCM Project, New Products Development Center, NGK Insulators, Ltd.

Several authors have reported that zeolite membranes are likely to be cracked during the calcination process due to the thermal expansion mismatch between the membrane and the support such as in the case of alumina, zirconia and stainless steel. In this study, a binderless silicalite support for a silicalite membrane has been prepared by the dry gel conversion method to avoid crack formation. An amorphous dry gel powder was prepared by evaporation of a mixture of colloidal silica and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as template. The silicalite porous support was obtained by crystallization of the shaped dry gel in water vapor at 180 °C for 18h. The maximum bending strength of the support was obtained at a TPAOH/silica molar ratio of 0.04 in the starting gel. Also, it was shown that the crystal size of the silicalite support increased with tetrapropylammonium bromide (TPABr) contents. The silicalite membrane on the silicalite support was prepared by conventional hydrothermal synthesis. Xylene isomer vapor permeation was carried out by the Wicke-Kallenbach method to examine the quality of the silicalite membrane. The silicalite membrane on the silicalite support has a high p-xylene selectivity for the xylene isomer mixture at temperatures above 150 °C. Therefore, it was shown that the silicalite membrane on the silicalite support has little cracks after the calcination process.

Keywords: thermal expansion, silicalite membrane/support, dry gel conversion, xylene isomer separation

【ゼオゼオ】

中国におけるゼオライト研究事情

中国華東師範大学化学科上海市綠色化学与化工過程綠色化重点实验室

吳 鵬, 劉 月明, 何 鳴元

中国におけるゼオライト研究は、Y型ゼオライトがFCC触媒として応用が始まる1950年代後半に遡る。産官学は緊密に連携し長期にわたる研究努力を重ね、ゼオライト基礎知識の構築から工業化プロセスへの技術応用まで成果を上げてきた。特に触媒と吸着剤としてのゼオライト応用技術の国産化に力を注ぐ国策をとり、欧米先進国との研究競争のなかで経験を積み、今後より一層の発展に必要な知識とノウハウの基盤を作り上げた。

50年あまりの年月を経た現在、中国では数十を数える研究機関がゼオライトに関する基礎、R&D研究を精力的に行っている。表1には主な機関を示す(台湾と香港は統計に含まれていない)。研究活動から見ると、大学と中国科学院に属する研究所は基礎研究に、石油と石油化学公社の中国石化集团公司(SINOPEC)と中国石油集团公司(CNPC)に所属する機関は応用研究にそれぞれ重点におくが、中国の石油と石化関連会社は自身の研究開発環境がまだ整っていない事情もあって、R&D研究を大学に委託するケースも少なくない。これはかえって産学の連携を強めるメリットをもたらしたこともよくあると思われる。

中国の特別な政治事情のため、例え学術研究団体

であっても学会の成立が国に認められるのは非常に困難である。中国でのゼオライト研究に関する学術交流は、他国のゼオライト学会のような組織ではなく、2003年まではSINOPECの分子篩ワーキンググループの元で2年一回のペースでゼオライト討論会が開催されていた。第15回IZCが2007年に北京で開催されることがきまり、まだ学会ではないが中国化学会に所属する中国分子篩専門委員会(対外はChinese Zeolite Association, CZAと称す)が研究者たちのいろいろな努力の末ようやく承認された。2004年10月に全国からのゼオライト研究者は吉林大学に集まり盛大にCZAの成立大会を開催し、同大学に連絡事務所に置くことを決めた。CZAは今後わが国のゼオライトに関する学術交流活動を運営し、ゼオライト研究のさらなる普及と発展に貢献すると期待できる。中国ではゼオライトに関する専門雑誌はまだないが、催化学報、石油煉製与化工、高等学校化学報、石油学報、无机化学学報、分子催化などの雑誌はその研究成果の報告をよく取り上げている。

ゼオライト基礎研究において、Jilin大学とFudan大学の研究グループは創造性のある研究成果を数多く出した。Jilin大学は、1990年代初頭から無機微細孔結晶物質の合成反応のデータベース化を始め、200種類あまりのゼオライトあるいは類縁物質に関連する合成反応の文献を数千件収録した。ゼオライトの無機骨格と有機型剤の相互作用及び関係を探り、その指針のもとで新しいゼオライトの設計を行い、JDF-20など新規ゼオライトの合成に成功している。Fudan大学は、近年メソ多孔材料の設計、合成と機能性材料としての応用において優れた研究成果を報告し、ナノ材料分野の発展に寄与している。

ゼオライト応用研究においては、SINOPECに所属する北京石油化工科学研究は、中国の石油と石化の応用市場をほぼ独占する環境に恵まれることもあって、外国の先進技術の国産化をはかり数多くのゼ

受理日: 2005年9月12日
中国上海市中山北路3663号
華東師範大学化学科
e-mail: pwu@chem.ecnu.edu.cn

Zeolite Research Activities in China
Peng Wu, Yueming Liu, and Mingyuan He
Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry
and Chemical Processes, Department of
Chemistry, East China Normal University, China

表1 Representative Institutes of Zeolite Research in China*

No.	Institute	Main Researchs on Zeolites
1	吉林 (Jilin) 大学	Basic Researches of Synthesis
2	復旦 (Fudan) 大学	Basic Researches of Synthesis and Catalysis
3	南京 (Nanjing) 大学	Basic Researches of Catalysis
4	北京 (Pekin) 大学	Basic Researches of Catalysis and Adsorption
5	中国科学院大連化学物理研究所	Basic and Applied Researches of Catalysis
6	中国科学院山西煤炭化学研究所	Basic and Applied Researches of Catalysis
7	中国科学院蘭州化学物理研究所	Basic and Applied Researches of Catalysis
8	華東師範大学	Basic and Applied Researches of Catalysis and Sythesis
9	大連理工大学	Basic and Applied Researches of Catalysis
10	太原理工大学	Basic and Applied Researches of Catalysis
11	南開大学	Basic and Applied Researches of Catalysis
12	天津大学	Basic and Applied Researches of Catalysis
13	石油大学	Basic and Applied Researches of Catalysis
14	廈門大学	Basic and Applied Researches of Catalysis
15	北京服装学院	Basic and Applied Researches of Catalysis
16	SINOPEC 石油化工科学研究院	R&D Researches of Catalysis
17	SINOPEC 上海石油化工研究院	R&D Researches of Catalysis
18	CNPC 蘭州石油化工研究院	R&D Researches of Catalysis
19	SINOPEC 長煉催化劑工場	Zeolite Catalyst Manufacture
20	SINOPEC 湖南建長公司	Zeolite Catalyst Manufacture
21	SINOPEC 齊魯催化劑工場	Zeolite Catalyst Manufacture
22	SINOPEC 撫順催化劑工場	Zeolite Catalyst Manufacture
23	CNPC 蘭州催化劑工場	Zeolite Catalyst Manufacture

*Not including those in Hong Kong and Taiwan

オライト触媒工業プロセスを開発した。1990年代半ばは水熱安定性と触媒性能の優れるZRP触媒 (MFI型)を開発し石油精製プロセスに幅広く応用した。2003年9月に新型チタンゼオライト-HTS触媒による液相アンモオキシム化プロセスをSINOPEC傘下の巴陵分公司で立ち上げた (図1)。このプロセスは、

スケールが年間7万トンで、シクロヘキサノンの転化率とオキシムの選択率ともに99%以上の成績で順調に運転し、さらに14万トン規模に拡大される予定も視野に入っている。また、この技術をやはりSINOPEC傘下の石家化織会社が現在SINA法でカプロラクタムを生産するプロセスへ転用することも



図1 Liquid-phase ammoxidation process (70,000 t/y) developed by SINOPEC.

計画されている（年間15万トン）。そのほか、 β ゼオライトを主成分とするアルキル化触媒が開発され、ベンゼンとエチレンの液相アルキル化プロセスに応用された。2000年9月にSINOPECの北京燕山石油化工有限公司で立ち上げた年間8.7万トン規模のこのプロセスは、エチルベンゼン選択率99.6%とエチレン転化率100%の実績で動いている。その後、この触媒に基づき新しく立ち上げた、または改良されたエチルベンゼンプロセスはすでに四つもあり、

そのうち年間60万トンの大規模なものもある。そのほかSINOPECに所属する上海石油化工研究院研究はZSM-5系触媒を用いる気相アルキル化エチルベンゼンプロセスを工業化に導いた。

全体的に、長期にわたる中国のゼオライト研究は外国の先進技術を吸収、改良することにウェートを置いて行われてきたといっても過言ではない。現在石油精製と石油化学プロセスに必要な各種ゼオライト触媒と吸着剤の国産化がほぼ完了し、自給率が80%以上に上った。特にFCC、トルエン不均化、キシレン異性化、ベンゼンアルキル化と液相アモンオキシム化用ゼオライト触媒およびエチレンと一酸化炭素用ゼオライト吸着剤の性能が優れ、一部のものが外国へ輸出するようにもなった。大学などの研究機関で文化大革命の問題で研究者人材の断層が生じてしまったが、最近、この歴史問題がようやく解消され、ゼオライトと関連物質の合成、修飾、性能評価と触媒作用などの幅広い研究を精力に行う若手研究者が台頭し、世界に認められる成果を出し始め、今後、ゼオライト国際社会にさらに貢献するものと期待される。

《 レポート 》

第3回International FEZA Conference 参加報告

東京工業大学資源化学研究所 稲垣怜史

ヨーロッパでのゼオライトの研究の活性化を目的に1999年に始まったInternational Federation of European Zeolite Association (FEZA) Conferenceは3年に1度開催され、今年は第3回目にあたる。今回は、チェコゼオライト学会主催の下、2005年8月23日～26日の会期でチェコ共和国のプラハ、チェコ工科大学にて行われた。

プラハの街並みは中世の趣を残した建造物が多くあり、路面は石畳で埋めつくされており、ヨーロッパの歴史と文化を体感することができた。とくに、プラハの旧市街は教会や露店などに立ち寄りながらも歩いて回れる広さであり、1日でもじゅうぶんに楽しむことのできる街であった。会場となったチェコ工科大学はプラハの街の北側にあり、緑豊かな広大な敷地の中に趣のある石造りの校舎が整然と立ち並ぶ大学であった。

さて本会議では、Invited Lecture 6件、口頭発表64件、ポスター発表223件、リセントリポート61件の発表があった。ところどころプログラムの内容が変更になるといった混乱もあったが、会議全体としては滞りなく進行した。

ここ2、3年での国際会議での発表ではゼオライト

のトピックよりもメソポーラス材料の研究発表の数が上回っている印象があったが、今回の本会議ではゼオライトの巻き返しがあり、それぞれ半分程度の発表件数であった。21世紀に入ってから、これまでにない骨格構造をもつゼオライトが30種類以上、International Zeolite Association (IZA) に認定されており、今回の発表ではそれらの新規ゼオライトの調製法・構造解析・触媒特性についての報告が行われていた。そのいっぽう、既存のゼオライト・メソポーラス材料についても合成から応用まで幅広く研究報告がなされ、ヨーロッパ各国でポーラス材料の研究が着実に進められている印象を受けた。

余談になるが、アメリカでは最近、大手石油メジャー各社がゼオライト関連の研究所を縮小・売却するなど、ゼオライト研究の先駆けが姿を消しつつある現状に対して、ヨーロッパ勢の精力的なポーラス材料研究への取り組みは、次代のポーラス材料研究の旗手へと発展することが期待されるとともに、また日本もアジア諸国と連携してヨーロッパ勢に負けず劣らずの研究を進めていく必要があると思われる。

また本会議の閉会時に、ポスターの優秀発表者3名の発表と表彰が行われたが、日本の参加者の中か

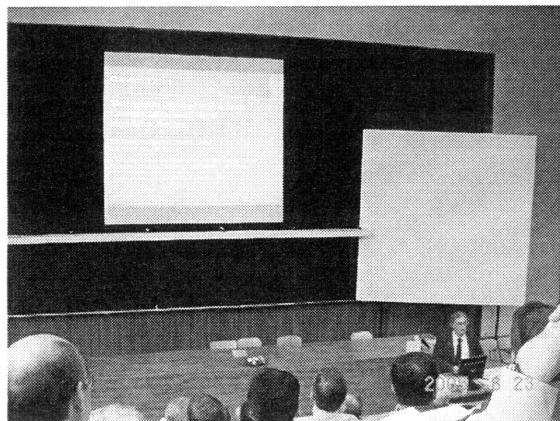


学会会場であるプラハ／チェコ技術工科大学

ら、中島清隆君（東京工業大学資源化学研究所・博士後期課程3年）が有機無機ハイブリットメソポーラス材料に関する発表で受賞した。ヨーロッパでの国際会議で日本からの参加者の受賞はたいへん意義深い。

第4回の会議は、2008年9月2日～6日にフランスのパリで開催予定である。

（詳細は<http://www.sien.jussieu.fr/FEZA.htm>）



Plenary lecture の Stacey Zones 博士

《 レポート 》

「2005 ゼオライトフォーラム」報告

早稲田大学大学院理工学研究科 菊地・松方研究室 澤村健一

ゼオライト学会主催の2005ゼオライトフォーラムが、平成17年9月5日（月）、東京農工大学小金井キャンパスにて開催されました。タイトルは「ナノ構造規則性材料の新しい合成戦略」というもので、現在材料分野で大活躍中の諸先生方の貴重な講演を拝聴することができました。台風14号の接近による悪天候にも関わらず、50名の参加者が集まりました。参加費が無料で参加しやすかったせいか、東京近郊からの様々な大学からの学生参加者が多く見受けられました。

東京農工大学の前田和之先生による開会の辞に続き、産業技術総合研究所東北センターの池田拓史氏が「層状前駆体を相転移させて作る新規ゼオライトについて」と題して、新規ゼオライトCDS-1（CDO）の設計・合成・解析についての一連の研究内容を講演されました。従来の水熱法では形成されにくいトポロジーを、天然層状珪酸塩の強制的な脱水重縮合により構築するというもので、新規構造の開発と合成の低コスト化に繋がりうる、大変興味深いもので

ありました。

次に、大阪大学の西山憲和先生が「蒸気浸透法によるメソ構造シリカ薄膜の合成」と題して、蒸気浸透法と自己集合化を組み合わせた蒸気合成法による、メソポーラスシリカ薄膜の合成について講演されました。その合成法は、合成装置のスケールアップが容易な上、生成物の構造安定性・耐水性が優れているといった特長を有するため、今後、low- k 材料、光電子デバイス、分離膜への応用など、大いに期待されるものでありました。

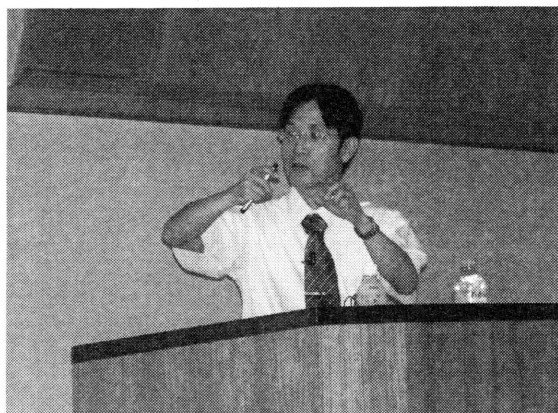
休憩を挟んで、後半の講演では、司会が前田和之先生から横浜国立大学の窪田好浩先生に代わりしました。まず北海道大学の福岡 淳先生より「ナノ規則空間を用いた触媒材料の合成と環境負荷型反応」との題目で、講演がありました。一次元細孔構造をもつメソ細孔シリカ内へのPtナノ細線とナノ粒子の選択的合成から始まり、 H_2 中のCO酸化反応における触媒機能、担体効果、さらには反応機構に関する最新の研究内容まで織り込んだ、盛沢山の内容で、非

常に充実したものでした。

最後に東北大学の寺前紀夫先生より「シリカ・界面活性剤メソチャンネルの機能化と応用」との題目で、講演がありました。ナノチャンネルの鋳型重合法の紹介から、陽極酸化アルミナ細孔内で成長するナノチャンネル集合体とその応用に至る研究内容を、非常に分かりやすく説明して頂きました。

今回紹介して頂いた研究内容は、いずれも己の考えを実現させた実例であり、講演を聴いていると、‘何でもあり’なのではないかと思える程刺激的で、新しいことに挑戦する勇気が湧くものでありました。講演後は質問が絶えず、活発な質疑応答で盛り上がっていました。筆者は都合で参加できませんでしたが、講演終了後は学内の会場で懇親会が開かれ、講演内容と豊富な料理を肴にして、さらなる討論と情報交換が行われていたとのことでした。

最後に、このような素晴らしい機会を提供して下



西山憲和先生の熱のこもった講演

さった、講師の先生方、ホストの前田先生・窪田先生をはじめとする関係者の方々に、心より感謝申し上げます。

表紙裏写真の説明

(上) A型ゼオライトのFE-SEM写真(低倍率・高倍率)

(下) A型ゼオライトのAFM像(左)表面の線分析(右)

(写真提供: 脇原 徹(横国大院環)・大久保達也(東大院工))

核生成抑制剤であるトリエタノールアミン存在下でA型ゼオライトを合成した。通常A型ゼオライトは数 μm 程度にしか成長しないが、合成溶液中の核生成数を少なくすることにより一つずつの結晶を大きく育成させることに成功した。FE-SEM写真より、A型ゼオライト表面には未反応非晶質物質はほとんど観察されず明瞭なステップが確認された。また、下図AFM像でも同様に明瞭なステップが観察された。線分析から分かるように、観察されたステップの高さはおよそ1.23 nmであり、これは結晶構造の最小繰り返し単位に対応することが分かった(線分析図中のA型ゼオライト構造参照)。

お知らせ

ZMPC2006

主催：ゼオライト学会

日時：平成18年7月30日(日)～8月2日(水)

会場：米子コンベンションセンター (〒683-0043
鳥取県米子市末広町74)

Pre-Symposium：平成18年7月29日(土)
早稲田大学

Post-Symposium：平成18年8月3日(木)
大阪大学

採択通知：平成18年2月28日(火)までにメールに
て通知

事前登録の締切：平成18年4月30日(日)

Proceedingの受付：平成18年7月1日(土)～29
日(土) [Author Gateway 経由]

ホームページ：http://www.zmpc.org/

問い合わせ先：丹羽 幹, ZMPC2006 Chairman
〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 鳥取大学工学
部物質工学科, TEL&FAX. 0857-31-5256
e-mail: zmpc2006@chem.tottori-u.ac.jp

The Organizing Committee cordially invites you to
participate in the International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals (ZMPC2006).

It will be held during July 30 - Aug 2, 2006 in
Yonago, Tottori Prefecture, Japan. The Japan Association
of Zeolite has organized a series of symposia as ZMPC
'90 (Tokyo), '93 (Nagoya), '97 (Tokyo) and 2000 (Sendai).
The past conferences have earned a good reputation as a
series of international symposia on zeolites and microporous
crystals. However, it was regretful to cancel the ZMPC
2003 due to the reason of unexpected SARS problem. The
Japan Association of Zeolite organizes the series of
symposia again as a continuation of ZMPC.

Plenary Lectures

- ◎ Avelino Corma (Universidad Politecnica de Valencia,
Spain) "Synthesis of New Routes for the Zeolites and
Their Use in Adsorption, Catalysis and Electronic
Materials"
- ◎ James F. Haw (Univeristy of Southern California, *USA*)
- ◎ Johannes Lercher (Technische Universität München,
Germany)
- ◎ Jesús Santamaría (Universidad de Zaragoza, *Spain*)
"Emerging Applications of Zeolite Films"
- ◎ Osamu Terasaki (Stockholm University, *Sweden*)
- ◎ Omar Yaghi (University of Michigan, *USA*) "MOF
and MOP Crystals Full of Nothing for Gas Storage"

Keynote Lectures (tentative)

- ◎ Chung-Yuan Mou (National Taiwan University, *Taiwan*)
"Gold Nanocatalyst Supported on Mesoporous Silica"
- ◎ Ulrich Müller (BASF, *Germany*) "Zeolites & Metal
Organic Frameworks in Chemical Industry - Partners
or Competitors?"
- ◎ Shilun Qiu (Jilin University, *China*)
- ◎ Gopinathan Sankar (The Royal Institution of GB, *United
Kingdom*) "Structure-Function Relationships in Transition
Metal Substituted Microporous Materials"
- ◎ Michael Tsapatsis (University of Minnesota, *USA*)
"Molecular Sieve Films"
- ◎ Yushan Yan (University of California, Riverside,
USA) "Zeolite Thin Films: From Computer Chips to
Space Station"
- ◎ Kyung Byung Yoon (Sogang University, *Korea*)
"Application of Zeolites for Advanced Materials"
- ◎ Takuzo Aida (The University of Tokyo, *Japan*)
- ◎ Shinji Inagaki (Toyota Central R & D Lab. Inc., *Japan*)
"Mesoporous Aromatic-Silica Hybrid Materials: Synthesis
and Functions"
- ◎ Susumu Kitagawa (Kyoto University, *Japan*) "Porous
Coordination Polymers with Highly Controlled Functional
Sites"
- ◎ Akira Miyamoto (Tohoku University, *Japan*)
"Computational Chemistry Methods for the Design of
Microporous Materials for Industrial Applications"
- ◎ Hirokatsu Miyata (Canon Inc., *Japan*) "Structural Control
of Mesoporous Silica Films in Macroscopic Scales"

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成16年11月現在, 五十音順)

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株) | 22. 東燃化学(株) |
| 2. 出光興産 (株) | 23. 東レ (株) |
| 3. 宇部興産 (株) | 24. (株) 豊田中央研究所 |
| 4. エア・ウォーター(株) | 25. 日揮(株) |
| 5. エヌ・イー ケムキャット(株) | 26. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 6. 花王 (株) 素材開発研究所 | 27. 日本ガイシ (株) |
| 7. 鹿島建設 (株) | 28. 日本化学工業(株) |
| 8. コスモ石油 (株) 中央研究所 | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 9. JFE 技研 (株) | 30. 日本ビルダー (株) |
| 10. (株) ジャパンエナジー 精製技術センター | 31. 日本ベル(株) |
| 11. 昭和電工(株) 研究開発センター | 32. 日本モービルカタリスト(株) |
| 12. 触媒化成工業(株) | 33. BNRI (株) |
| 13. 新東北化学工業(株) | 34. 丸善石油化学(株) |
| 14. 新日本石油(株) | 35. 水澤化学工業(株) |
| 15. ズードケミー触媒 (株) | 36. 三井化学(株) |
| 16. 住友化学 (株) | 37. 三菱化学(株) |
| 17. 太陽日酸 (株) | 38. 三菱レイヨン(株) |
| 18. 千代田化工建設(株) | 39. ユアサアイオニクス (株) |
| 19. 帝人ファイバー (株) | 40. ユニオン昭和(株) |
| 20. 東京ガス(株) | 41. ライオン(株) |
| 21. 東ソー (株) | |

編集後記

先月豊橋で開催された第21回ゼオライト研究発表会の会期中に開催された総会で、事業年度を10月1日から9月30日にする会則の改正が承認されました。ゼオライト学会では巷に先駆けて新年度を迎えました。これにあわせて、次号よりゼオライト (Zeolite News Letters) の編集委員会も、編集委員長・馬場教授 (東工大)、幹事・西博士 (防衛大) の新体制に移行いたします。

皆さんご承知のとおり、本誌は、会員の方々のご協力と歴代委員長をはじめとする委員のご努力で、質の高い情報を提供し続けてきました。例えば「解説」は、ゼオライト関連の研究に関する解説を、専門書よりも詳しく、かつ分かり易く紹介されています。「トピックス」は現在進行している“生きのよい”話題を提供しています。こうした記事を毎号期限に間に合わせてまとめ、年4回の発行を続けるということは、学会の規模を考えると驚くべきことだと思います。今年から始まった「ゼオゼオ」を含め、編集委員会ではより魅力的な誌面作りを目指してゆきたいと思います。皆様の一層のご指導・ご協力をお願いいたします。

(A. M.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

水上富士夫 (産総研)

Editor-in-Chief

Fujio Mizukami (AIST, Sendai)

幹事

里川重夫 (日本ガス協会)

Managing Editor

Shigeo Satokawa (The Japan Gas Association, Tokyo)

市橋 宏 (早大)

Hiroshi Ichihashi (Waseda University, Tokyo)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (N. E. CHEMCAT Corp., Ichikawa)

牛尾 賢 (触媒化成工業)

Masaru Ushio (Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki)

近江靖則 (北陸先端大)

Yasunori Oumi (JAIST, Ishikawa)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

萩原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (The University of Tokyo, Tokyo)

小倉 賢 (東大生産研)

Masaru Ogura (The University of Tokyo, Tokyo)

加藤 元 (東レ)

Hajime Kato (Toray Ind., Inc., Nagoya)

清住嘉道 (産総研)

Yoshimichi Kiyozumi (AIST, Sendai)

矢戸哲也 (東学大教)

Tetsuya Shishido (Tokyo Gakugei University, Koganei)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (Showa Denko K. K., Kawasaki)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (TOSOH Corp., Shunan)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (National Defense Academy, Yokosuka)

松本明彦 (豊橋技科大)

Akihiko Matsumoto (Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Ichihara)

ゼオライト Vol.22, No.4 平成17年12月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

印刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439