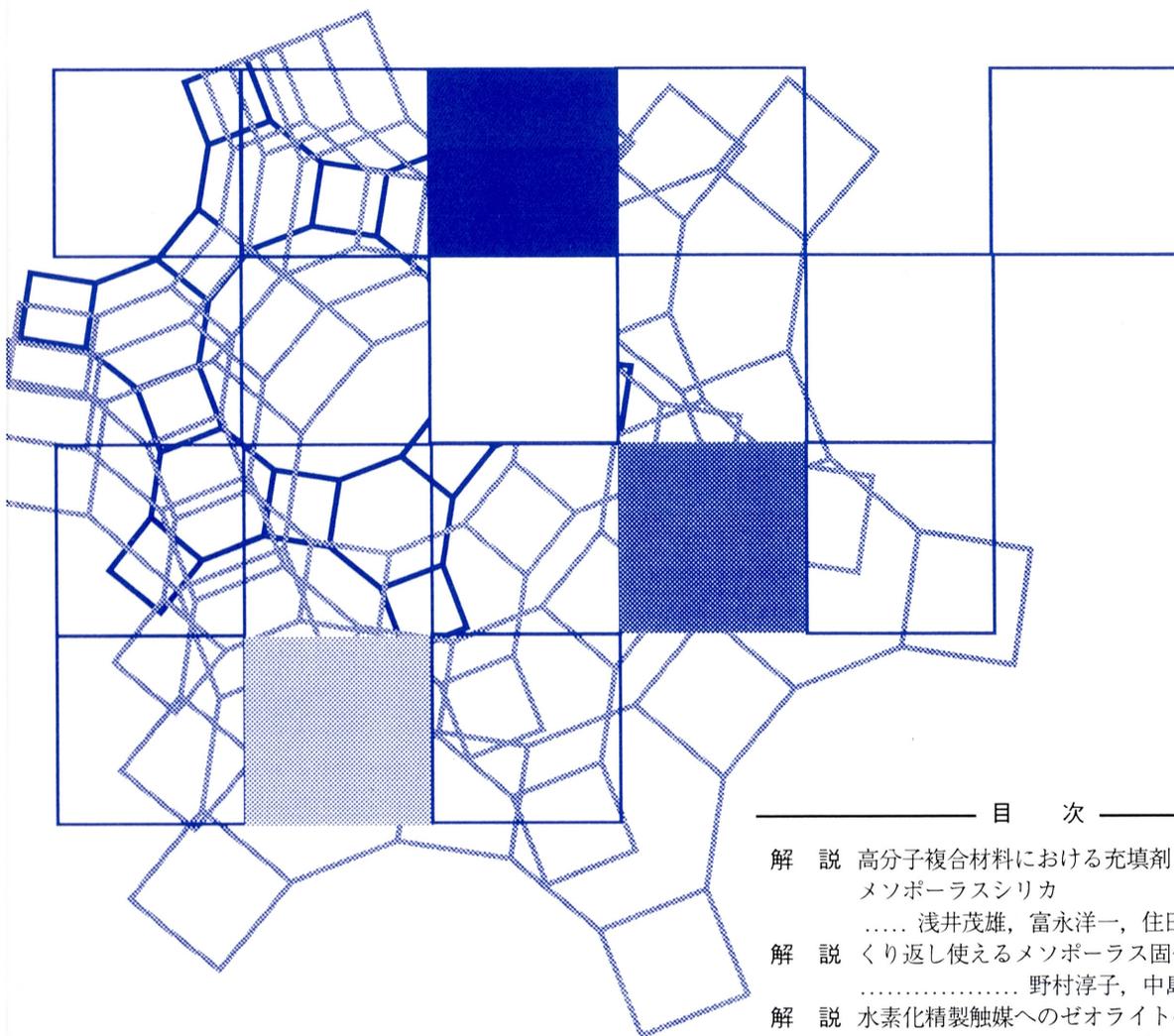


Vol.23  
No.4  
2006

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS

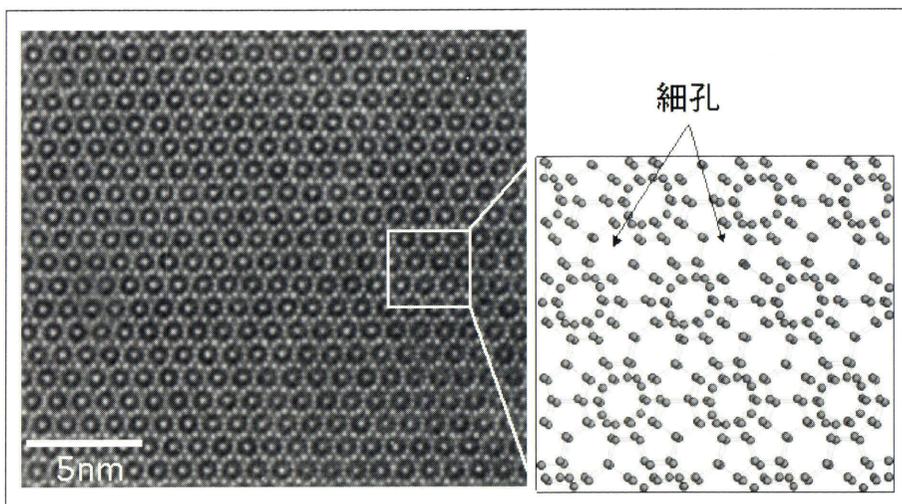


目 次

- 解 説 高分子複合材料における充填剤としての  
メソポーラスシリカ  
..... 浅井茂雄, 富永洋一, 住田雅夫 ... 117
- 解 説 くり返し使えるメソポーラス固体酸触媒  
..... 野村淳子, 中島清隆 ... 125
- 解 説 水素化精製触媒へのゼオライトの応用  
..... 阿部正樹 ... 136
- 解 説 新規プロピレンオキサイド製造法の開発  
..... 山本純, 辻純平, 石野勝 ... 144
- 解 説 DDR型ゼオライト膜のガス分離特性と  
微細構造  
..... 谷島健二, 鈴木憲次, 富田俊弘,  
吉田修一, 鈴木敏之, 佐々木優吉 ... 149

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite

レポート (157) お知らせ (164)  
図書紹介 (166) 法人会員名簿 (167)



(左図) DDR 型ゼオライトの高分解能TEM像 (観察方位 [1101])  
高感度ネガフィルムを用いた低電子線量TEM観察法にて  
撮影した像に, FFT処理によるノイズ除去を施している。  
(右図) 同方位での白枠内のDDR型ゼオライト骨格図 (球はSi原子の位置を示す)  
(写真提供: 佐々木優吉 ((財) ファインセラミックスセンター)

## 《 解 説 》

## 高分子複合材料における充填剤としてのメソポーラスシリカ

浅井茂雄, 富永洋一, 住田雅夫

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻

メソポーラスシリカ (MPS) は、ナノオーダーの直径の細孔を多数有する特異的な構造をもつ無機粒子であり、また、高機能性複合材料の創製のため、高分子複合材料における充填剤としても利用できる。本稿では、その研究例について解説している。高分子固体電解質においては、そのイオン伝導度および力学的強度を増加させるための新規な無機フィラーとしてMPSを利用することができる。また、MPSの細孔中に高イオン伝導性のイオン性液体を閉じ込め、MPS中のメソ空間を高速イオン伝導パスとして機能させようとする研究も行われている。生分解性高分子であるポリ-L-乳酸との複合化においては、MPSを充填することにより、アルカリ水溶液中での加水分解を大幅に促進させることができる。これは、多数の細孔を有するMPSのアルカリ水溶液への溶解性が非常に高いためである。MPSは、細孔サイズ、フィラー形状、表面状態などを変化させることで、様々な応用が考えられ、高分子材料との複合化という観点からもとても興味深い材料である。

## 1. はじめに

メソポーラスシリカ (MPS) は、1992年にMobil社が報告した界面活性剤ミセルを構造鋳型剤に用いて作製したMCM-41を始めとして<sup>1)</sup>、様々な細孔構造を有するものが合成され、触媒や吸着の分野、光・磁気・電気機能などのデバイス材料の分野などにおいて基礎及び応用研究が行われてきた<sup>2-18)</sup>。MCM-41やSBA-15などのMPS粒子は、マイクロオーダーの粒径をもち、粒子中には直径2~50 nmの微細で均一な細孔がハニカム状に規則正しく多数空いた構造を有している。このような構造上の特徴から、MPSとポリマーとの複合系においては、以下のような利点が考えられる。MPSは大きな比表面積や細孔容積をもつので、その細孔内にポリマー分子を挿入させた場合、ポリマーとシリカとの界面積を大きくすることができる。細孔内部の表面化学修飾によりポリマーとの界面相互作用も制御でき、新規

な機能を有する複合系を創製することも期待できる。また、シリカ微粒子や層状クレイなど、粒子充填系高分子複合材料によく用いられている様々な無機フィラーに比べ、MPSの粒子サイズは大きいため、ポリマーマトリックス中に分散させやすく、均一な複合系を得ることが容易である。さらに、MPSの細孔直径を50 nm程度までの範囲で制御することが可能であり、ポリマーのセグメント運動や結晶化挙動と空間サイズとの関係に関する基礎的な研究のために、そのナノスケールの空間を利用することも期待できる<sup>19)</sup>。本稿では、著者の研究を中心に、高分子複合材料における充填剤としてのMPSの利用例について解説する。

## 2. 小角X線散乱によるMPSの構造解析

まず、本稿で紹介する研究に用いたMPS (SBA-15) の作製方法と構造について述べる。SBA-15は、両親媒性のトリブロックコポリマーである非イオン性界面活性剤とオルト珪酸テトラエチル (TEOS) を用い、水熱合成により作製した。生成物を吸引濾過した後、400℃で4時間焼成し、SBA-15を得た。

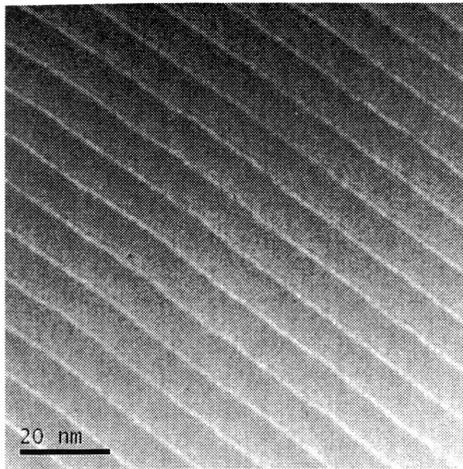
作製したSBA-15の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および小角X線散乱 (SAXS) により

受理日：2006年10月3日

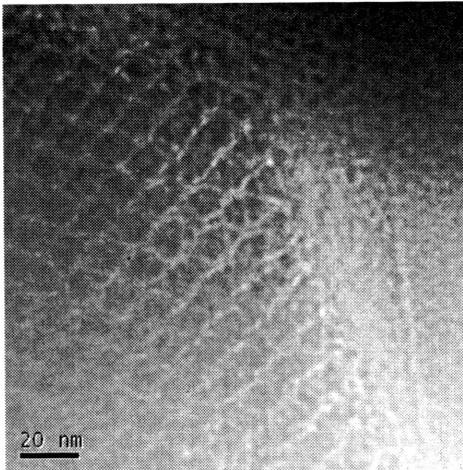
〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻

e-mail: sasai@o.cc.titech.ac.jp



(a)



(b)

図1 SBA-15のTEM写真；(a) 側面方向, (b) 断面方向

評価した。図1にSBA-15のTEM写真を示す。細孔の側面からの写真(a)において、白い部分がSiO<sub>2</sub>による壁で、黒い部分が穴である。この写真より、細孔の周期長は約10 nmであり、また、細孔直径に比べて壁の厚みは薄いことがわかる。また、細孔の断面方向からの写真(b)において、細孔がハニカム状に規則正しく並んでいる様子が見られる。SBA-15のSAXS曲線においては、図2に示すように、横軸の散乱ベクトルの絶対値 ( $s = 2\sin\theta/\lambda$ ) の比が $1:\sqrt{3}:2$ の位置にピークが現れており、六方晶系パターンが示されている。図2のSAXS曲線より計算した一次

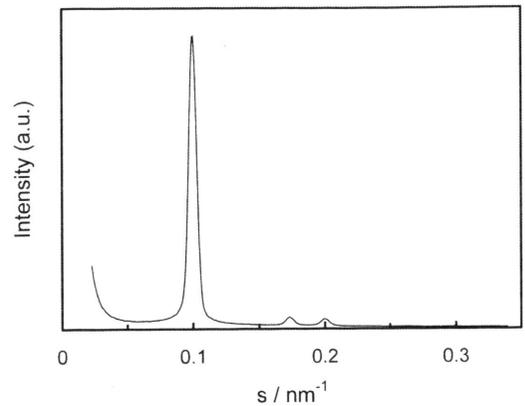


図2 SBA-15の小角X線散乱 (SAXS) 曲線

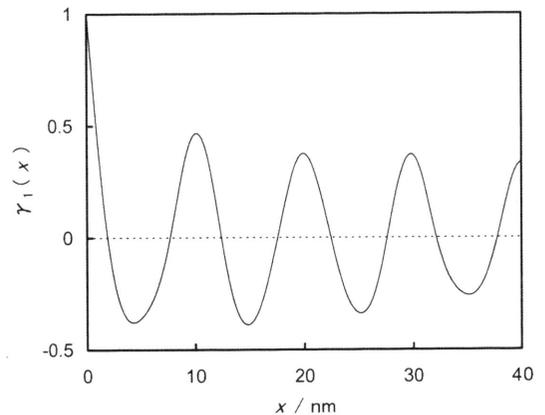


図3 SBA-15のSAXS測定より求めた一次元相関関数

元相関関数を図3に示す。この一次元相関関数の曲線形状から、細孔が周期的に規則正しく並んでいることがわかる。

一次元的な周期構造を有する理想2相モデルに基づいた一次元相関関数の解析により、長周期 ( $L$ ) および各相の長さ ( $d$  および  $L-d$ ) を求めることができる<sup>20-22)</sup>。このモデルは、電子密度が異なり、それぞれ一次的に一定の長さを有する2相が、一定周期で規則的に並んだ構造モデルである。理想2相モデルの一次元相関関数において、一次極大の位置 ( $X$  座標) が  $L$  であり、初期の傾き ( $-a; a > 0$ ) は次式で表される。

$$-a = \frac{-1}{\phi(1-\phi)L} \quad (1)$$

ここで、 $\phi$ および $1-\phi$ は各相の体積分率であり、これは一次元的な周期構造における長さ按比例すると仮定できるので、

$$\phi = \frac{d}{L} \quad (2)$$

である。したがって、(1)式と(2)式より(3)式のように $d$ に関する二次方程式が得られ、各相の長さはその二つの解として(4)式のように得られる。

$$ad^2 - aLd + L = 0 \quad (3)$$

$$d = \frac{aL \mp \sqrt{a^2L^2 - 4aL}}{2a} \quad (4)$$

このように一次元相関関数を用いて、半結晶性高分子の結晶相（結晶ラメラ）と非晶相からなる高次構造、特に長周期やラメラ厚の解析が従来から行われている。MPSは、シリカ相（壁）と空気相（細孔）の2相が周期的に並んだ構造と考えることができるので、上記の解析を適用すれば、それぞれの相の長さ（壁の厚さおよび細孔直径）を評価することができる。図3に示した一次元相関関数の解析により、長周期は10.1 nmであり、2相の長さは2.6 nmおよび7.5 nmと求められた。ある2相構造とその相を反転させた2相構造は、互いに同じ相関関数を与えるので、SAXSの解析だけでは二つの長さがそれぞれ壁の厚さと細孔直径のどちらに対応するかを決めることができないが、TEM等の結果から、壁の厚さより細孔直径のほうが長いことがわかっているので、壁の厚さが2.6 nm、細孔直径が7.5 nmである。これらの結果は、TEM観察の結果と良く一致している。

### 3. イオン伝導性高分子におけるMPSの利用

#### 3.1 イオン伝導性高分子/無機フィラー複合系のイオン伝導度

イオン伝導性高分子（ICP）は、固体状態でも比較的高いイオン伝導度を有するため、新しいエレクトロニクス材料として期待されている。しかし、ポリエチレンオキシド（PEO）/塩複合体に代表される従来のICP材料は、そのイオン伝導度が室温において最大で $10^{-4}$  S/cm程度であり、また、柔らかく力学強度が低いという欠点をもっている。エレクト

ロニクス材料、特に高分子固体電解質（SPE）として利用するためには、固体フィルム状態で $10^{-3}$  S/cm以上のイオン伝導度が望まれている。ここでは、ICPを固体状態に保持したまま電気化学的性能を大きく改善できる数少ない技術である無機フィラーとの複合化、特にMPSとの複合化について紹介する。

高分子量PEO/Li塩系SPEに少量の $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ などの無機微粒子をフィラーとして充填すると、イオン伝導度が著しく向上し、電極界面の安定性も大きく改善されることが報告されている<sup>23-28</sup>。これらは、無機フィラー表面に存在する-OHなどのような官能基とポリエーテル中のエーテル酸素やLi塩とのルイス酸-塩基相互作用に起因するものであり、微粒子表面における局所的なLiイオンの輸送経路の形成および塩解離の効果であると考察されている。また、ポリエーテルが結晶性高分子である場合、無機フィラーの充填により、その結晶化が抑制され結晶化度が小さくなることも融点以下でのイオン伝導度の向上に寄与する。

筆者らは、PEO/Li塩系SPEのイオン伝導度を向上させるため、微粒子状の無機フィラーではなく、前述したような特徴を有するMPS（SBA-15）を用いることを検討した<sup>29-32</sup>。PEO/Li塩/SBA-15複合系試料の作製は、無機フィラーをアセトン中に分散させて混合し、キャストにより行った。無機フィラーの充填量が10 wt%のときの $PEO_{10}LiCF_3SO_3$ （Li塩濃度10 mol%）/無機フィラー複合体のイオン伝導度の温度依存性を図4に示す。粒子状フィラーの中で最もイオン伝導度に対する充填効果の高い $TiO_2$ に比べても、SBA-15の $PEO_{10}LiCF_3SO_3$ 複合体への充填効果の高さが確認できる。非晶性のポリエーテルを用いた場合も、PEO系よりもその効果は小さかったが、SBA-15の充填によりイオン伝導度は増加した。

#### 3.2 MPSとイオン性液体との複合化

一方、MPSの規則的な多孔構造を利用し、SPE中でより効果的なイオン伝導パスを構築するための新たな研究も積極的に行われている<sup>33</sup>。これまでの研究では、焼成MPSの単純複合系ではその大きな比表面積を十分活用できず、イオン伝導度の著しい増加は期待できないことが分かっている<sup>29,34-35</sup>。そこで、著者らはMPSのメソ空間中に高イオン伝導性

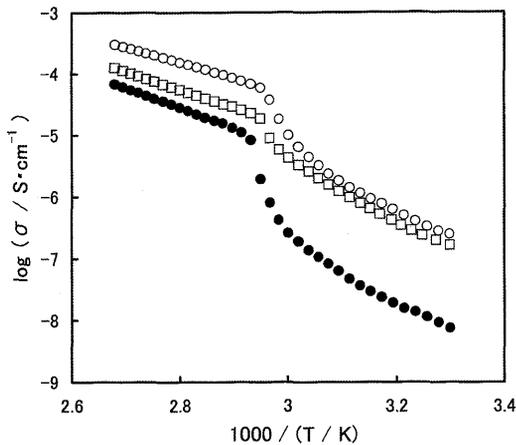


図4 PEO<sub>10</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/無機フィラー (10 wt%) 複合体のイオン伝導度の温度依存 (●: フィラー無, ○: SBA-15, □: TiO<sub>2</sub>粒子)

材料を閉じこめ、それを新規なフィラーとして扱うことを初めて試みた<sup>30-32</sup>)。まず、MPSの空孔内に挿入する高イオン伝導性物質として、イオン性液体(IL)を考えた。メソ空間内に閉じこめられたIL分子は、規則的な細孔構造に沿ったイオン移動を発現し、固体高分子中ではイオン伝導パスとして機能することが期待される。

ここでは、ILとして1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMImBF<sub>4</sub>)を用いた例を示す。まず、IL充填MPS (IL-MPS)の作製は以下の通り行った。焼成後のMPSとEMImBF<sub>4</sub>を約60℃で重量比1:10の割合で24時間混合し、100℃で真空乾燥後、遠心分離を行って沈殿層を回収した。ペースト状試料をアセトンで3回洗浄して目的の試料を得た。得られたIL-MPSについて、SAXS及び元素分析測定を行った<sup>30,32</sup>)。SAXS測定の結果からは、neat-MPSと同様の規則的な六方晶系パターンを示し、細孔による周期構造が保持されていることを確認した。IL-MPSは、neat-MPSと細孔の周期長がほぼ同じであるのに対し、壁厚がやや大きく、孔径が小さく見積もられた。また、元素分析の結果からはEMImBF<sub>4</sub>の存在が確認され、IL-MPSは全空孔体積比で約110%のIL分子を含むことも分かった<sup>32</sup>)。

各SPE複合体の作製は、有機溶媒等を用いないドライプロセス法で行った。IL-MPSまたはneat-MPS、

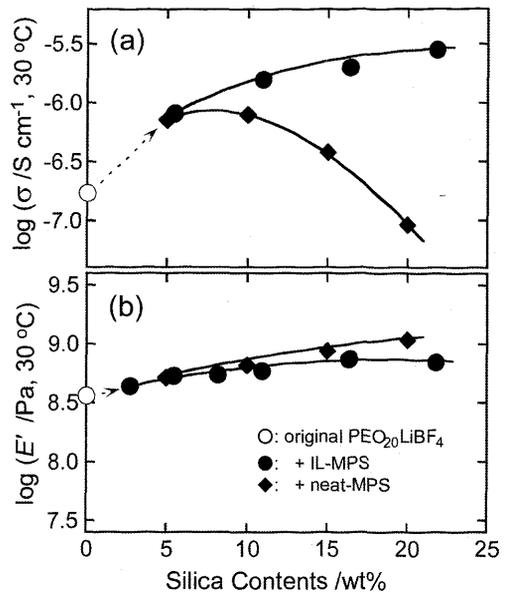


図5 PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub>及び各MPS複合体のイオン伝導度(a)及び貯蔵弾性率(b)とシリカ (pure MPS) 充填量の関係

PEO, Li塩 (LiBF<sub>4</sub>)をボールミル機で混合し、得られた均一微粉末を乾燥窒素下で圧縮成型して300 μm厚のフィルムを得た。PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub> (フィラー未充填, Li塩濃度5 mol%), neat-MPS, 及びIL-MPSを充填した複合体の30℃におけるイオン伝導度及び貯蔵弾性率のシリカ充填量 (neat-MPS換算)依存性を図5に示す<sup>32</sup>)。neat-MPSを充填したSPE複合体は、イオン伝導度が10 wt%前後で最大値を示し、それ以上の充填量では大きく低下している。10 wt%程度のneat-MPSの充填によるイオン伝導度の増加は、PEO結晶相の減少が大きく影響している。10 wt%以上のneat-MPSの充填では、SPE中で凝集したMPSドメインが絶縁相として働いている可能性が考えられる。また、このような傾向は前述のナノ微粒子型複合体においても報告されている<sup>26</sup>)。一方、IL-MPSを充填した複合体ではイオン伝導度がより大きく改善され、充填量の増加と共に更に向上した。図5(b)からは、両者の複合体共にフィラーの充填によって貯蔵弾性率が徐々に増加している。IL-MPS複合体は、neat-MPS系とほぼ同等の値を示しており、未充填試料よりも全ての範囲において高い貯蔵弾性率を示した。つまり、IL-MPSの充填はSPE複合体のイオン伝導度と貯蔵弾性率の両者を同時に実

表1 SPE複合体の30℃におけるイオン伝導度 ( $\sigma$ ) と貯蔵弾性率 ( $E$ )

Sample	$\sigma / \text{S cm}^{-1}, 30^\circ\text{C}$	$E / \text{GPa}, 30^\circ\text{C}$
PEO <sub>20</sub> LiBF <sub>4</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$	0.36
+ IL-MPS, 10 wt%	$8.1 \times 10^{-7}$	0.54
+ IL-MPS, 20 wt%	$1.6 \times 10^{-6}$	0.59
+ IL-MPS, 40 wt%	$2.9 \times 10^{-6}$	0.70
+ EMImBF <sub>4</sub> , 10 wt%	$1.1 \times 10^{-6}$	0.31

現できる新しい機能性フィラーであると言える。

温度30℃におけるイオン伝導度と貯蔵弾性率を表1にまとめた<sup>32)</sup>。最下段には、PEO-LiBF<sub>4</sub>にIL (EMImBF<sub>4</sub>)を単純に添加した系についても参考のために示してある。PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub> (フィラー未充填)は図4にあるようなLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>系よりも比較的高いイオン伝導度を示しているが、30℃においては10<sup>-7</sup> S/cm程度にとどまっている。IL-MPSの充填によってイオン伝導度は大きく向上し、40 wt%の充填量(シリカ換算では21.8 wt%)では30℃で20倍以上を示した。同時に貯蔵弾性率も改善されており、40 wt%の充填で2倍近い値を示した。一方、EMImBF<sub>4</sub>単体を単純添加した系では、イオン伝導度の増加に相反して貯蔵弾性率が低下している。一般的に、SPEのイオン伝導度と力学的性質を同時に改善することは困難である。従って、IL-MPSのような複合型フィラーの充填は、高分子の固体物性を維持したままイオン伝導性を改善できる唯一の方法である。

#### 4. 生分解性高分子とMPSとの複合材料

##### 4.1 ポリ-L-乳酸について

ポリ-L-乳酸 (PLLA) は、天然資源由来の生分解性高分子である。生体適合性や環境適合性を有するため、DDS (薬物輸送システム) など医療用途だけでなく環境配慮型高分子として様々な用途への利用が進められている。PLLAは、天然資源由来の高分子の中では比較的、強度、耐熱性、成形性などがバランス良く優れているので、環境負荷低減のため汎用性高分子の一部を代替できる高分子として期待されている。このように、用途が広がるとそれに伴って物性への要求も拡大されてくる。例えば、耐衝撃性、靱性などの力学物性の向上、軟化温度の向上、

成形時間を短縮するための結晶化速度の向上、分解性の広範囲な制御などが、より高いレベルで要求されてくる。PLLAの酵素やアルカリによる加水分解については、それらを制御するためにポリマーブレンド<sup>36)</sup>や無機フィラーの充填<sup>37)</sup>など様々な研究がなされている。ここではその一例として、MPS (SBA-15)を充填したPLLAのアルカリ加水分解性<sup>38)</sup>について紹介する。

##### 4.2 PLLA/MPS複合材料の作製およびアルカリ加水分解試験

PLLAへのSBA-15の充填は、ミキシングローラを用い、180℃での溶融混練により行った。熱プレス機を用い、この混練物を180℃で溶融圧縮成型した後、直ちに氷冷水で急冷して、厚さ0.5 mmのフィルム状試料を作製した。

アルカリ加水分解試験は、37℃の一定温度に保持した1 mol/lのNaOH水溶液 (pH = 12) 中で行い、所定時間の分解試験後に脱イオン水で洗浄し、1日真空乾燥した。次式のように、初期重量と所定時間の分解試験後での重量から重量残率 ( $W_R$ ) を求め、また重量残率の分解時間依存性から分解速度 ( $R$ ) を求めた。

$$W_R (\%) = W_t / W_0 \times 100 \quad (5)$$

$$R (\%/h) = W_R / t \quad (6)$$

ここで、 $W_0$ は初期重量、 $W_t$ は $t$ 時間分解後の重量を示す。

##### 4.3 PLLA/SBA-15のアルカリ加水分解

PLLA及びPLLA/SBA-15各充填量試料のアルカリ加水分解試験による重量残率の結果を図6に示す。フィラー未充填のPLLAでは、そのほぼ全体が加水分解されるのに約75時間を要したのに対し、SBA-15を10 wt%充填したPLLA/SBA-15では、約3.5時間という非常に短時間で分解が完了した。なお、これらの試料フィルム中のPLLAは分解試験中においてほぼ非晶状態を保っており、結晶化の影響はない。このように、PLLAにSBA-15を充填することにより著しく分解が促進され、またその充填量を変化させることで分解速度を制御することができる。各試料において重量残率は分解時間に対してほぼ直線的

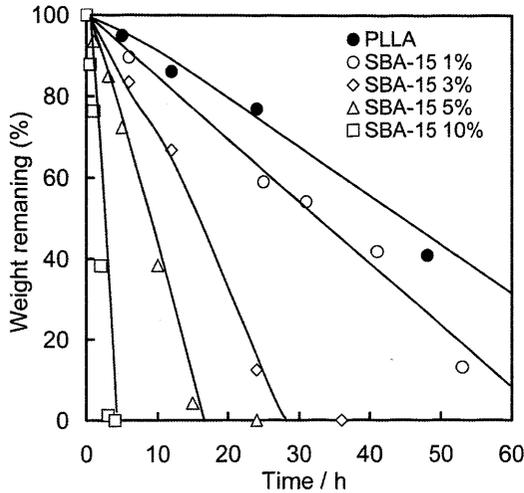


図6 PLLA 及び PLLA/SBA-15 のアルカリ加水分解試験による重量残率の変化

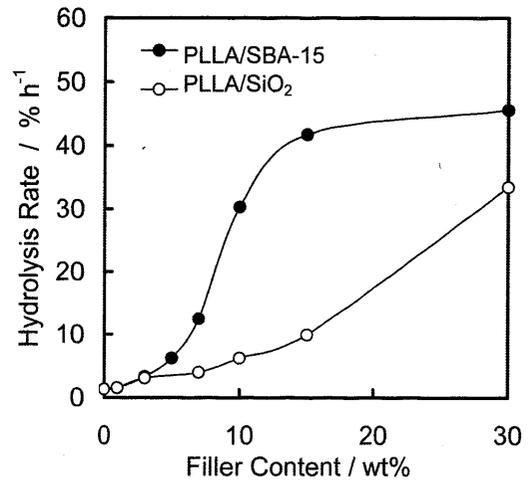


図7 PLLA/SBA-15 及び PLLA/SiO<sub>2</sub> のアルカリ加水分解速度のフィラー充填量依存性

に減少していたので、図6の傾きから分解速度 (%/h) を求め、その充填量依存性を図7に示した。比較のため、SiO<sub>2</sub> 粒子を充填した PLLA/SiO<sub>2</sub> のデータも示した。両者ともフィラーの充填により分解速度が増加しているが、フィラー充填量が多くなると SiO<sub>2</sub> 粒子との分解速度の差が顕著になる。同じ分解速度に制御するのに必要なフィラー量は、SiO<sub>2</sub> 粒子より SBA-15 のほうが少なくなる。例えば、30 %/h の分解速度にするためには、SiO<sub>2</sub> 粒子は SBA-15 の約3倍必要となる。このような分解速度の差は、SiO<sub>2</sub> 粒子にはない SBA-15 の特異的な多孔構造に起因していると考えられる。

SBA-15 などのシリカによる著しい分解促進の理由として、シリカフィラーがアルカリ溶液にすばやく溶解することが挙げられる。SiO<sub>2</sub> は中性下では溶解難いが、アルカリ下では以下のように反応し、三次元的なシリカネットワークが小さい分子やイオンとなって解けやすくなる。



フィラー単体および PLLA のアルカリ溶解試験の結果を図8に示す。アルカリ水溶液中では SiO<sub>2</sub> 粒子も溶解するが、SBA-15 は SiO<sub>2</sub> の約100倍も早く溶解する。これは SBA-15 が多数の細孔を有するため、NaOH 溶液との接触面積が大いためと考えられる。

上記の実験結果より、シリカフィラーの充填によ

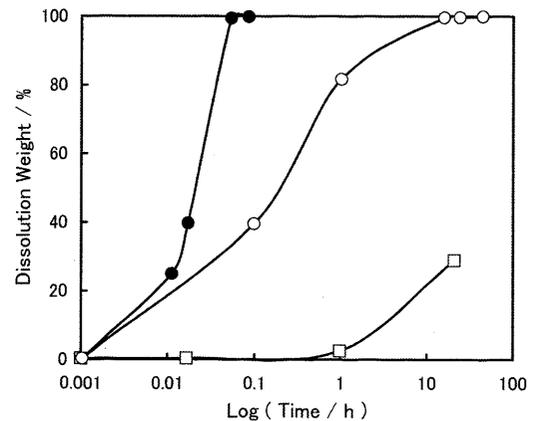


図8 SBA-15 (●), SiO<sub>2</sub> (○), および PLLA (□) のアルカリ溶解性

る PLLA の分解促進の理由を以下のように説明することができる。アルカリ水溶液中での PLLA フィルムの加水分解は、アルカリ水溶液に接したフィルム表面から進行するので、ほぼフィルム形状を保ったままフィルム厚が減少していく状態で進行する。したがって、PLLA/SBA-15 や PLLA/SiO<sub>2</sub> などのフィルムでは、分解に伴いシリカフィラーがフィルム表面に露出する。シリカフィラーは PLLA よりアルカリ水溶液中での溶解性が高いため、フィルム表面に露出したシリカフィラーが PLLA より先に溶解してしまうので、残った PLLA とアルカリ水溶液との接

触面積が増加する。この接触面積の増加が分解促進の主な要因であると考えられる。SBA-15はSiO<sub>2</sub>に比べアルカリ溶解性が非常に高いので、この要因が大きく分解促進に寄与したと考えられる。なお、高分子が細孔内に入ることによる効果も考えられるが、本実験に使用したPLLAは、重量平均分子量が約32万の比較的高分子量のものであり、ほとんど細孔内に入っていないので、その効果はほとんど無いと思われる。(分子量が低いある種の高分子では細孔内に入り、それが結晶性高分子の場合、細孔内に入るにより結晶化が抑制される<sup>19)</sup>。本実験では、MPS充填によるPLLAの結晶化の抑制はみられなかったので、ほとんどのPLLA分子は細孔外に存在していると思われる。)

## 5. おわりに

本稿では、多数の細孔を有する特異的な構造をもったメソポーラスシリカ (MPS) を高分子複合材料におけるフィラーとして利用した研究例を紹介した。高分子固体電解質 (SPE) においては、そのイオン伝導度および力学的強度を増加させるための新規な無機フィラーとしてMPSを利用することができる。また、イオン性液体 (IL) 充填MPS (IL-MPS) の例で示したように、MPSの細孔を高速イオン伝導パスとして機能させようという発想から、MPSのメソ空間中に高イオン伝導性材料を閉じこめ、それを新規なイオン伝導性フィラーとして扱うという応用も今後の発展が期待される。生分解性高分子であるポリ-L-乳酸 (PLLA) との複合化においては、MPSを充填することによりアルカリ水溶液中での加水分解を大幅に促進させることができる。これは、多数の細孔を有するMPSのアルカリ水溶液への溶解性が非常に高いためである。

MPSは、細孔サイズ、フィラー形状、表面状態などを変化させることで、様々な応用が考えられ、高分子材料との複合化という観点からもとても興味深い材料であると思われる。

## 文 献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 2) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 3) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **38**, 56 (1999).
- 4) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sanker, and J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159 (1995).
- 5) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- 6) X. Feng et al., *Science*, **276**, 923 (1997).
- 7) L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **8**, 500 (1997).
- 8) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000).
- 9) M. Ahola, P. Korteso, I. Kangasniemi, J. Kiesvaara, and A. Antti Yli-Urpo, *Int. J. Pharm.*, **195**, 219 (2000).
- 10) T. Czuryzkiewicz et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 1 (2001).
- 11) D. Arcos, C. V. Ragel, and M. Vallet-Regí, *Biomaterials*, **22**, 701 (2001).
- 12) M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 308 (2001).
- 13) C. G. Wu and T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994).
- 14) W. Z. Zhou et al., *Science*, **280**, 705 (1998).
- 15) K. Kageyama, J. Tamazawa, and T. Aida, *Science*, **285**, 2113 (1999).
- 16) S. Spange et al. *Chem. Eur. J.*, **7**, 3722 (2001).
- 17) T. Q. Nguyen, J. J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, and S. H. Tolbert, *Science*, **288**, 652 (2000).
- 18) M. Ganschow, M. Wark, D. Wohrle, and G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **39**, 161 (2000).
- 19) Tai Xiangyang, 富永洋一, 浅井茂雄, 住田雅夫, 材料の科学と工学, **41**, 57 (2004).
- 20) C. G. Vonk, G. Kortleve, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **220**, 19 (1967).
- 21) G. R. Strobl and M. Schneider, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1343 (1980).
- 22) G. R. Strobl, "The Physics of Polymers", Springer Verlag (1996).
- 23) J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 75 (1982).
- 24) F. Capuano, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918 (1991).
- 25) F. Croce and B. Scrosati, *Chem. Mater.*, **4**, 1134 (1992).
- 26) M. C. Borghini, M. Mastragostino, S. Passerini, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2118 (1995).
- 27) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
- 28) F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, and R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10632 (1999).
- 29) Y. Tominaga, S. Igawa, S. Asai, and M. Sumita, *Electrochim. Acta*, **50**, 3949 (2005).
- 30) Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, S. Panero, and B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A22 (2005).

- 31) Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, S. Panero, and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **146**, 402 (2005).
- 32) Y. Tominaga, M. Morita, S. Asai, and M. Sumita, *e-J. Soft Mater.*, **1**, 14 (2005).
- 33) C.-W. Nan, L. Fan, Y. Lin, and Q. Cai, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 266104-1 (2003).
- 34) P. P. Chu, M. J. Reddy, and H. M. Kao, *Solid State Ionics*, **156**, 141 (2003).
- 35) M. J. Reddy and P. P. Chu, *J. Power Sources*, **135**, 1 (2004).
- 36) H. Tsuji and H. Muramatsu, *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 403 (2001).
- 37) N. Fukuda, H. Tsuji, and Y. Ohnisi, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 119 (2002).
- 38) 白波瀬朋子, 富永洋一, 浅井茂雄, 住田雅夫, 小原仁実, *材料の科学と工学*, **42**, 48 (2005).

---

## Mesoporous Silica as Inorganic Filler in Polymer Composites

Shigeo Asai, Yoichi Tominaga, Masao Sumita

Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology

Mesoporous silica (MPS) is an inorganic particle having well-ordered hexagonal nano-channels and large specific surface area, and has attracted increasing attention as a novel material for separations and reactions. The MPS is also available as inorganic filler for high performance polymer composites, and two applications of MPS were reviewed in this manuscript. The MPS was used for poly(ethylene oxide) (PEO)-based solid polymer electrolytes (SPE) as novel inorganic filler. For improvement in ionic conductivity in solid state, an ionic liquid (IL) was introduced into the periodic nano-tunnels of MPS, and the IL-filled MPS (IL-MPS) was filled with PEO-based SPE. The addition of IL-MPS was able to realize the improvement in both ionic conductivity and mechanical strength of SPE. The MPS was also used as a filler for poly(L-lactide) (PLLA), which is well-known as a biodegradable polymer, to control the hydrolytically degradation. Incorporating MPS into PLLA highly accelerated the hydrolysis in an alkaline solution. This is due to the high dissolution characteristic of MPS in an alkaline solution. The MPS is interesting materials as functional filler from the viewpoint of the composite with polymer because of its tunable characteristics such as pore size, filler shape, surface condition, etc.

Keywords: Mesoporous silica, Solid polymer electrolyte, Ionic liquid, Biodegradable polymer, Poly(L-lactide)

## 《 解 説 》

## くり返し使えるメソポーラス固体酸触媒

野村淳子\*, 中島清隆\*\*

\*東京工業大学資源化学研究所, \*\*豊田中央研究所

Bis(triethoxysilyl)ethylene ((EtO)<sub>3</sub>-Si-CH=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>)を出発原料とし、二次元ヘキサゴナル (2D-hex) 構造を有するハイブリッドメソポーラスエチレン-シリカ (HME) を調製した。次いでメソ孔表面に露出した-CH=CH-基に、反応性に富むベンゾシクロブテンを反応させ、フェニレン基がC-C結合を介して細孔内表面で突出した材料を創った (Ph-HME)。細孔内表面に存在するフェニレン基は容易にスルホン化することができ、安定でかつ効率の良い固体酸触媒を調製することができた (Ph-SO<sub>3</sub>H HME)。反応結果でPh-SO<sub>3</sub>H HMEは、ピナコール転位反応、液相ベックマン転位反応、フリーデル・クラフツァシル化反応およびアルキル化反応、オレフィンの直接水和反応、そしてカルボン酸とアルコールからのエステル生成反応に対し、いずれも他の酸触媒と比較して高い酸触媒活性を示した。また、反応溶液へのイオン成分の流出もなく反応後も反応前と同じ構造を保っていることも確認された。その結果、くり返しの反応においても失活は観られず安定した触媒活性を示した。

## 1. はじめに

メソポーラス材料を触媒として用いる試みは、高表面積の担体として用いることに始まった。しかし初期に報告されたFSM-16<sup>1)</sup>およびMCM-41<sup>2)</sup>のメソポーラスシリカはイオン性界面活性剤を構造鋳型とし、薄い (<2 nm) 無機骨格 (壁) で構築されていたため、触媒担体として用いるのには耐熱性に問題が残された。次いで中性の界面活性剤を用いることで厚い (>4 nm) のメソポーラスシリカが合成され、耐熱性が著しく向上した<sup>3)</sup>。触媒反応では「担体効果」といわれるほど、同じ金属や金属酸化物を高分散に担持しても担体によって触媒特性が異なることが多い。従って、担体としてのバリエーション、またはその材料自体の特性を求めてメソポーラス材料の調製はシリカ以外の酸化物へと広まった。たとえば酸特性を持たせるため、固体酸であるアモルファスシリカアルミナに習ったメソポーラスシリカ-

アルミナ<sup>2,4)</sup>や、メソポーラスアルミナ<sup>5)</sup>の調製が試みられた。同様に、塩基特性を期待した酸化マグネシウムや酸化カルシウムを無機骨格としたメソポーラス材料も調製された<sup>6)</sup>。同時に、様々なメソポーラス金属酸化物の開発が盛んに行われてきた<sup>7)</sup>。特に、遷移金属酸化物あるいは複合酸化物骨格を有する材料<sup>8)</sup>は、それぞれ個々に特有なバルクおよび表面特性を示すため、触媒としてのみならず新規なデバイス材料として期待されている。しかし期待される物性をアモルファスのメソポーラス構造を保ったまま発現させるためには、結晶化が必至である。アモルファスのメソポーラス構造を保ったままの無機骨格の結晶化<sup>9)</sup>にはいくつかの成功例はあるものの、遷移金属酸化物あるいは複合酸化物は個性派揃いであるため、それらの手法はまだ一般的ではない。

メソポーラス材料開発の中で最近広く試みられているのは、有機基がハイブリッドしたメソポーラスシリカ材料 (Hybrid Mesoporous Material, HMM) の合成<sup>10)</sup>と、それらの有機基を既に確立された有機化学の反応を用いて修飾し機能化する研究である。固体表面の修飾法といえば、これまでは酸化物の表面水酸基、特にシリカ表面のシラノール (Si-OH) にシリル化反応によって活性点を固定化する方法に

受理日：2006年10月4日

〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259, R1-10

東京工業大学資源化学研究所

e-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

限られていた。これに比較して有機部位の反応による修飾法は極めて多様である。このため、HMM類は高表面積で多岐にわたる機能化が可能な、新たな固体材料として注目されている。

HMMは有機部位がトリアルコキシシリル(-Si(OR)<sub>3</sub>)基で終結した、あるいは挟まれた原料から作られ、様々な有機部位、様々なメソ孔の配列構造を有するものが既に報告されている<sup>11)</sup>。有機部位の修飾法では、シリコンに結合したベンゼン環をスルホン化して水素原子を-SO<sub>3</sub>H基に代えたり<sup>12)</sup>、シリコンに結合したアルキルチオールを酸化してアルキルスルホン酸基をメソポーラス材料の表面に出現させる<sup>13-19)</sup>など、置換反応や官能基の酸化・還元反応を用いることが多い。

一方で、付加反応による表面修飾を行ったメソポーラス材料も最近報告されている。一例を示すと、メソポーラスシリカをブタノール中で還流処理し、表面水酸基(Si-OH)をブトキシ基(Si-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)へと変換する。その後、適当な還元剤(LiAlH<sub>4</sub>)を作用させて細孔表面にSi-Hを形成させ、そこへ末端オレフィンを有する有機化合物を反応させSi-C結合を介してアルキル基を固定化する修飾法がある(Hydrosilylation)<sup>20)</sup>。私達はそれとは反対の反応、すなわち不飽和結合が固体表面に存在する系で有機化合物を付加反応させることによって、細孔表面に突出したベンゼン環(フェニレン基)を固定化し、Si-C結合に束縛されないフェニレン基を構築し、さらに修飾することでHMMを機能化することを考えた。そのためまず、bis(triethoxysilyl)ethylene((EtO)<sub>3</sub>-Si-CH=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>)<sup>21)</sup>を出発原料とし、二次元ヘキサゴナル(2D-hex)構造を有するハイブリッドメソポーラスエチレンシリカ(Hybrid Mesoporous Ethylene-silica, HME)を調製した<sup>22,23)</sup>。2D-hexの構築は、X線回折(XRD)や窒素の吸脱着特性、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)などで、各修飾時でのHMEの構造変化が明確に解析できるため必至であった。次いでメソ孔表面に露出した-CH=CH-基に反応性に富むベンゾシクロブテン(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を反応させ、フェニレン基がC-C結合を介して表面に固定化した材料を創った(Ph-HME)。その結果、HMEの細孔内表面に存在するフェニレン基を容易にスルホン化することができ、安定でかつ効率の良い固体酸触媒を調

表1 HMEの構造特性

	Surfactant	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>por</sub> /mL·g <sup>-1</sup>	Pore size /nm	d(100) /nm	Pore wall /nm
HME	(a)P123	652	1.27	6.8	9.3	3.9
	(b)Brij76	1167	1.37	4.0	5.7	2.6
	(c)Brij56	1203	1.18	3.0	5.3	3.1
	(d)C <sub>18</sub> TMA	1040	1.35	3.3	4.5	1.9

P123: H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH  
 Brij76: C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH  
 Brij56: C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH  
 C<sub>18</sub>TMA: [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl

製することができた(Ph-SO<sub>3</sub>H HME)<sup>24,25)</sup>。

本稿ではまず、同じ2D-hex構造を有するが細孔径と壁の厚みの異なるHMEの調製法と機能化過程の詳細を述べ、最終的に得られたメソポーラス固体酸触媒(Ph-SO<sub>3</sub>H HME)の反応結果、反応前後の物性評価および繰り返し実験の結果について著す。

## 2. 2D-hex構造を有する(O)<sub>1.5</sub>Si-CH=CH-Si(O)<sub>1.5</sub>ユニットからなるHME

HMEの原料であるbis(triethoxysilyl)ethylene((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)は文献<sup>21)</sup>に従って、vinyltriethoxsilane(CH<sub>2</sub>=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)をRu系触媒(RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)の存在下で還流して得た。収率は約80%で、幾何異性体比は(E)/(Z)=86/14であった。この原料と各種構造鑄型剤を最適化した条件のもと熟成し<sup>22-25)</sup>、溶媒抽出により型剤を除去すると、構造鑄型剤によって様々な2D-hex構造を有するHMEが得られる<sup>22,23)</sup>。用いた構造鑄型剤と得られたHMEの物性値を表1にまとめて示す。どの構造鑄型剤を用いても同等の細孔容積を有するHMEが得られるが、細孔径と細孔壁の厚さに顕著な違いが現れている。P123(H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH)を用いた場合、得られたHMEは大きな径の細孔と厚い壁で構築されている。他の構造鑄型剤で調製したHMEは比較的小さな細孔を有しており、細孔壁はC<sub>18</sub>TMA([CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl)を用いたHMEで極端に薄くなった。従って、耐熱・耐酸性を考慮しC<sub>18</sub>TMAで調製したHMEはこのあとのベンゼン環の固定およびスルホン化は行わなかった。他の3種類のHMEはいずれもPh-SO<sub>3</sub>H HMEまでの修飾を行った。

ベンゼン環の固定およびスルホン化を行った後に

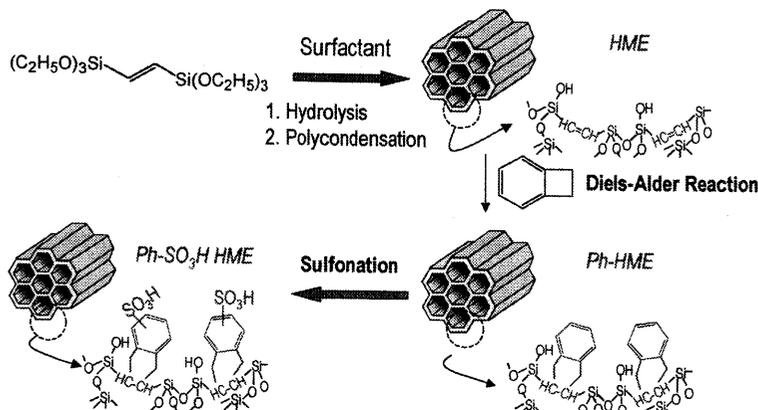


図1 Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの合成略図

得られるそれぞれのPh-SO<sub>3</sub>H HMEの酸量および細孔径は、構造鑄型剤がP123, Brij76, Brij56の順に酸量が1.44 mmol・g<sup>-1</sup>, 1.36 mmol・g<sup>-1</sup>, 1.32 mmol・g<sup>-1</sup>で、細孔径は6.8 nm, 2.8 nm, 1.9 nmとなった。酸量には優位な差が観られないが、出発物質であるHMEに観られた細孔径の違いが最終的な固体酸触媒であるPh-SO<sub>3</sub>H HMEにも顕著に現れた。このため、酢酸とエタノールのエステル化反応という小さな分子の反応ではすべての固体酸触媒で同等の活性を示したが、アニソールのベンジルアルコールによるFriedel-Craftsアルキル化およびピナコール転位反応など、比較的大きな分子の反応では細孔径の小さいBrij76とBrij56から得られたPh-SO<sub>3</sub>H HMEではNafionやAmberlyst-15と同程度の活性で、P123を用いて調製されたPh-SO<sub>3</sub>H HMEと比較して活性が低かった。従って以下、P123を構造鑄型剤として調製したPh-SO<sub>3</sub>H HMEについての結果を示す。

### 3. HMEのベンゾシクロブテンとの反応によるベンゼン環の固定とスルホン化

HMEの修飾は2段階で行った。図1で示した様に、HMEを直接ベンゾシクロブテン中に混入し、密閉系で200℃で24時間加熱すると、表面に露出したエチレン部が反応し、ベンゼン環がC-C結合を通して固定化される。この反応は、ベンゾシクロブテンが加熱条件で反応性の高いオルトキノジメタンに変化し、これがDiels-Alder反応により骨格表面のエチレン基に付加する機構で進行する(図2)。この反応を用いた利点は、未反応のベンゾシクロブテンや

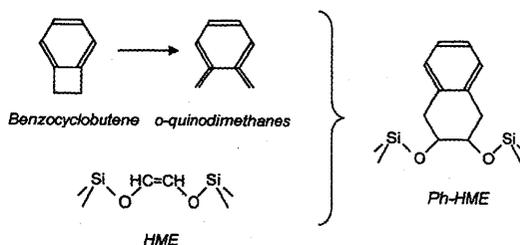


図2 ベンゾシクロブテンによるHMEの修飾

分子間反応により生成する副生成物がクロロホルムとアセトンでの洗浄で容易に分離できることである。Ph-HME構造の生成は、<sup>13</sup>C CP-MAS NMRおよび<sup>29</sup>Si CP-MAS NMR観測で確認した。表面に露出している-CH=CH-基は臭素化滴定で全体の約20%と見積もられ、これは臭素化前後での<sup>1</sup>H NMRの変化から見積もった値と一致した<sup>22)</sup>。一方、表面に露出した-CH=CH-基のベンゾシクロブテンとの反応は、反応前後の試料(HMEとPh-HME)の<sup>1</sup>H MAS NMRのピーク面積の変化および熱重量分析(Thermo-gravimetry, TG)で有機部位に由来する質量減少の変化から、ほぼ100%で進行していることがわかった。

次に、スルホン化はPh-HMEを濃硫酸中80℃で3日間処理することで行い、同温度で6時間水洗することを2回繰り返し洗浄した。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの構造もPh-HMEと同様に<sup>13</sup>C CP-MAS NMRおよび<sup>29</sup>Si CP-MAS NMR観測で確認した<sup>24)</sup>。酸量は中和滴定より1.44 mmol・g<sup>-1</sup>と見積もられた。この単

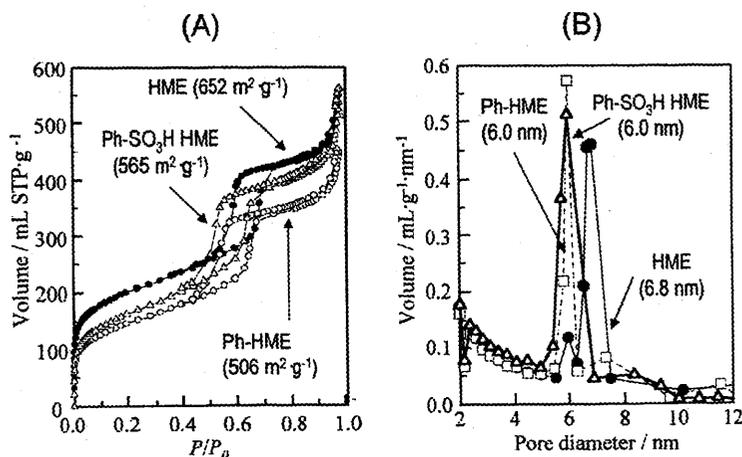


図3 HME, Ph-HME, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの窒素ガス吸着等温線と細孔径分布

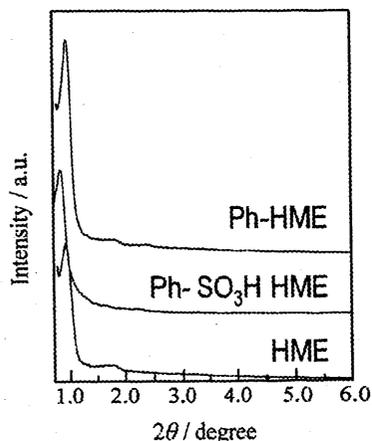


図4 HME, Ph-HME, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの小角XRDパターン

位重量あたりの酸量は他の酸触媒（硫酸，パラトルエンスルホン酸およびアンバーリスト-15）と比較すると小さいが，アルミニウムを多く含むゼオライトとほぼ同程度である（表3）。

修飾前のHME，ベンゼン環固定化後のPh-HME，スルホン化処理後のPh-SO<sub>3</sub>H HMEの物性を比較した（図3，4および表2）。先ず窒素の吸・脱着等温線（図3）では，修飾することで表面積が多少減少するがいずれも高表面積を保ち2D-hex構造のメソポーラス材料に特徴的なIV型の等温線を維持していることがわかる。HMEがPh-HMEになる際に表面積が減少するのはベンゾシクロブテンとの反応の際加熱した結果，マイクロ孔が消失したためであると

表2 HME, Ph-HME, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの構造特性

	$S_{\text{GET}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V$ / $\text{mL g}^{-1}$	$D$ / $\text{nm}$	$d(100)$ / $\text{nm}$	Lattice Constant / $\text{nm}$	Wall thickness / $\text{nm}$
HME	652	0.73	6.8	9.3	10.7	3.9
Ph HME	506	0.70	6.0	9.0	10.4	4.4
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	565	0.78	6.0	10.2	11.8	5.8

考えられる。細孔径分布では表面にベンゼン環が固定化された際に0.8 nm減少している。この値は，熱処理の際の骨格収縮による全体の構造変化と，修飾後に生成した表面に突出した有機基の存在による減少の両方の効果の現れである。細孔径自体には変化はあるが，その分布はHME，Ph-HME，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEで変化がない。このことから，HMEの構造を保ったまま均一に反応が進行しPh-HMEとPh-SO<sub>3</sub>H HMEが調製されたことがわかる。XRDのデータから格子定数を見積もると，Ph-HMEからPh-SO<sub>3</sub>H HMEになる際に熱処理の影響で減少している。しかしスルホ基を導入した後で格子定数が増加している原因については，今のところわかっていない。余談ではあるが，HME，Ph-HME，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEのTGで吸着水を見つめると，それぞれ10%，6%，13%となった。このことからHMEからPh-HMEになる際に表面が疎水的になり，スルホン化してスルホ基を導入することではじめのHMEより親水的になったことがわかる。

#### 4. Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの酸触媒機能と安定性

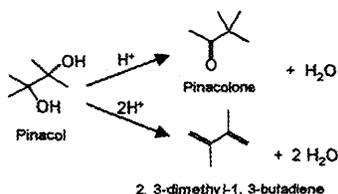
調製したPh-SO<sub>3</sub>H HMEの酸触媒特性を調べるた

表3 触媒の酸量と酸触媒反応

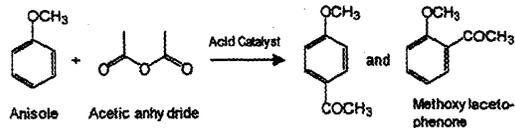
Catalyst	Acid Amount / mmol·g <sup>-1</sup>	Ethyl acetate formation	Pinacol rearrangement	Beckmann rearrangement	Friedel Crafts acylation	Friedel Crafts alkylation	Olefin hydration
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	1.44	○	○	○	○	○	○
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.4		○		○	○	○
<i>p</i> -TsOH <sup>(1)</sup>	5.80		○		○	○	○
Nafion NR50	0.80	○	○	○	○	○	○
Nafion SAC <sup>(2)</sup>	0.17					○	○
Amberlyst-15	4.60	○	○		○	○	○
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	0.30	○			○	○	
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.05		○		○	○	
H-ZSM-5 <sup>(3)</sup>	0.39		○	○	○		○
H-Mordenite <sup>(4)</sup>	0.63 <sup>(7)</sup>				○		
H-Y <sup>(5)</sup>	2.55 <sup>(7)</sup>				○		
H-Beta <sup>(6)</sup>	1.16 <sup>(7)</sup>			○	○	○	

<sup>(1)</sup> *p*-toluic sulfonic acid<sup>(2)</sup> Nafion; 10-20 wt% dispersed on amorphous silica.<sup>(3)</sup> JRC-Z5-90H<sup>(4)</sup> JRC-Z-HM20<sup>(5)</sup> JRC-Z-HY5.6<sup>(6)</sup> JRC-Z-HB25<sup>(7)</sup> Estimated from SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio

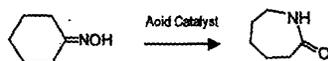
## (1) Pinacol rearrangement



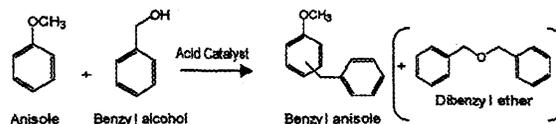
## (3) Friedel-Crafts acylation



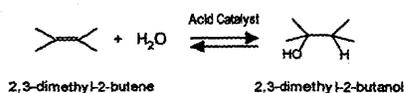
## (2) Beckmann rearrangement



## (4) Friedel-Crafts alkylation



## (5) Olefin hydration



## (6) Ethyl acetate formation

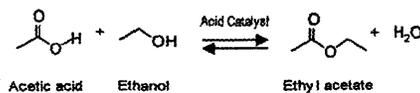


図5 酸触媒反応のスキーム

めに、いくつかの触媒反応の結果を他の触媒と比較した。試した触媒反応、比較した酸触媒およびそれらの酸量を表3にまとめた。今回の実験では触媒量を0.2 gとしているため、用いる酸触媒によって酸量に違いがある。液体酸としては濃硫酸とパラトルエンスルホン酸、均一系酸触媒としてはプロトン型

のヘテロポリ酸、樹脂の酸としてはナフィオンとアンバーリスト、そして固体酸としては含水ニオブ酸と種々のゼオライトを用いて比較した。なお、表中マルで記したのは各触媒で実際に行った反応である。用いた酸触媒反応のスキームを図5にまとめた。以下、図5中(1)から順を追って結果を示す。

表4 酸触媒上でのピナコール転位反応

Catalyst	Acid amount / mmol·g <sup>-1</sup>	Conversion / %	Selectivity of Pinacolone / %	TOF / min <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.4	98.4	71.7	0.21
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	1.44	92.0	83.5	3.24
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.05	70.5	90.8	3.27
Amberlyst 15	4.6	69.5	83.5	0.88
p-TsOH	5.8	42.8	74.4	0.28
Nafion NR50	0.80	42.2	88.2	2.30
Nafion SAC13	0.17	40.8	83.3	13.4
H-ZSM5	0.39	2.5	90.9	0.18

Catalyst, 0.20 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrate, pinacol 5.0 g (42.3 mmol); solvent, neat; temperature, 130 °C; reaction time, 2 h; analysis, GC-FID (Capillary column, DB-FFAP).

#### 4.1 ピナコール転位反応

この反応は、二価のアルコールが酸によって脱水・転位する反応である。主な生成物はピナコロンであるが、二つの水酸基が同時に脱水縮合する反応が併発すると、副生成物として2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンが得られる。表4からもわかる通り、濃硫酸では非常に高い転化率で反応が進行し、パラトルエンスルホン酸やヘテロポリ酸など均一系酸触媒中でも進行した。一方固体酸を用いた場合、この反応はナフィオンやアンバーリストなどの強い酸点を有する触媒を用いないと起こらないことが知られていた。参考のため、含水ニオブ酸では反応は進行しなかった。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEを固体酸触媒として用いると、転化率はナフィオンやアンバーリストを越え、酸量は一桁少ないにもかかわらず濃硫酸にほぼ匹敵するだけの活性を示した。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの酸点が効率良く働いていることは、ターンオーバー数の値が大きいことに表れている。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEが良い固体酸触媒になったのは、反応物であるピナコールがジオールであるため、Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの親水性な空間反応場が反応に適していたということが一因ではないかと考えられる。

#### 4.2 液相ベックマン転位反応

6-ナイロンの原料となるε-カプロラクタムをシクロヘキサンノンオキシムから得る際に用いる反応で、現行の古いプロセスでは濃硫酸中で発煙硫酸を触媒として用いている。この反応系は収率が98%以上で安定しているため長い間使われてきたが、中和過程

を必要とし大量の硫酸を副生成物として排出するなどの理由でグリーンケミストリーの観点からも問題視され、固体酸触媒への移行が望まれている。これに答えて住友化学ではシリカゼオライトを触媒とした気相ベックマン転位反応が開発され、実用化されている。この触媒を用いて液相の反応条件で反応を行うと十分な転化率が得られないため、反応温度を上げた気相反応によって行っている。私達はあえて液相反応でPh-SO<sub>3</sub>H HMEを用いたベックマン転位反応を行った。

表5では、Ph-SO<sub>3</sub>H HME、ナフィオンそしてゼオライトを用いて液相ベックマン転位反応を行った結果を比較した。いずれの触媒もε-カプロラクタムの選択率は80%程で違いは見られなかったが、シクロヘキサンノンオキシムの転化率ではPh-SO<sub>3</sub>H HMEが高い値を示した。これは実用化にはほど遠い結果ではあるが、高活性を示したという事実からPh-SO<sub>3</sub>H HMEの優れた酸触媒能が確認できた。

#### 4.3 フリーデル・クラフツアシル化反応

芳香族のアシル化反応であるフリーデル・クラフツアシル化反応は、ハロゲン化アシルまたはカルボン酸や無水カルボン酸をアシル化剤とし、酸触媒の存在下で進行する。酸触媒として塩化アルミニウム、塩化鉄などのルイス酸を用いると、これらが生成物であるアシルケトンと錯体形成し失活してしまうため、等モル量以上の触媒が必要となる。したがって、ルイス酸触媒は再利用することが困難で、さらに多量の廃棄物を産出してしまうことが問題点である。

表5 酸触媒上でのベックマン転位反応

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity		
		$\epsilon$ -caprolactam	Cyclohexanone	5-hexenenitrile
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	31.6	78.6	21.4	-
Nafion-H (NR50)	17.7	81.9	18.1	-
H-Beta (JRC-Z-HB25)	8.8	77.2	22.8	-
H-ZSM5 (JRC-Z5-90H)	3.0	78.8	21.2	-

Total conversion and selectivity is measured at 20 h after the reaction started. Catalyst, 0.2 g (preheated at 150 °C for 1 h); cyclohexene oxime, 0.2 g; DMF, 20 mL; internal standard, *n*-decane (0.1 mL); reaction temperature, 130 °C.

表6 酸触媒上でのフリーデル・クラフツアシル化反応

Catalyst	Yield / %	Selectivity of <i>p</i> -MOAP* / %	Mass balance / %	TOF** /min <sup>-1</sup>
Amberlyst-15	> 99	97.1	97.0	0.28
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	90.3	97.5	100	0.68
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	38.3	96.1	98.3	0.42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.7	95.0	100	0.005
H-ZSM5	11.2	100	100	0.29
Nafion-H (NR50)	7.7	97.2	100	0.12
<i>p</i> -TsOH	4.9	100	100	0.009

Catalyst, 0.20 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrate, anisole (40 mmol) and acetic anhydride (10 mmol); solvent, neat; internal standard, *n*-decane; temperature, 70 °C; reaction time, 2 h; analysis, GC-FID (Capillary column, DB-FFAP).

\* Para-methoxyacetophenon

\*\* Initial rates per acid site

一方、プレステッド酸はカルボン酸や無水カルボン酸をアシル化剤とする反応に有効である。そこで、私達はPh-SO<sub>3</sub>H HME触媒で無水酢酸によるアニソールのアシル化反応を行い、様々なプレステッド酸触媒を用いたときの結果と比較した(表6)。

反応成績が良かったのはアンバーリストとPh-SO<sub>3</sub>H HMEであとの触媒では収率が大きく下回った。ナフィオンで活性が低かったことより、ナフィオン触媒では反応液中、(a)酸点での無水酢酸からのアシルイオン生成、あるいは(b)生成したアシルイオンが酸点から遊離しておこるアニソールとの反応、のいずれかが効率良くサイクルしていないことが示唆される。マスバランスを観ると、酸強度が強いアンバーリストやヘテロポリ酸では反応収支が合わず、触媒上でのコーキングが起きていると考えられる。一方で活性が高く強酸として考えられるPh-SO<sub>3</sub>H

HMEでは100%となり、効率よく反応が進行していることがターンオーバー数が一番大きいことからわかる。

#### 4.4 フリーデル・クラフツアルキル化反応

アルキル化反応の場合もアシル化反応と同様に、他アルキル化剤としてハロゲン化物を反応物として用いることが多いが、オレフィン類やアルコールなども広く用いられている。触媒はプレステッド酸、ルイス酸のいずれでも進行し、モノアルキル化に加えてジアルキル化も併発する。ここではベンジルアルコールによるアニソールのアルキル化を検討した。この反応では、酸触媒によってベンジルカチオンが生成しこれが中間体となるため、同時に副生成物としてジベンジルーエテルも得られる(図5)。

結果を比較すると(表7)、Ph-SO<sub>3</sub>H HMEは他の

表7 酸触媒上でのフリーデル・クラフツアルキル化反応

Catalyst	Conversion / %	Selectivity of Benzyl anisole / %	Mass balance / %	TOF* / min <sup>-1</sup>
<b>Ph-SO<sub>3</sub>H HME</b>	<b>71.9</b>	<b>85.7</b>	<b>100</b>	<b>0.19</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49.6	90.4	80	0.02
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	47.8	98.5	83	0.11
Amberlyst-15	34.9	82.4	100	0.03
Nafion-NR50	32.0	87.1	100	0.12
Nafion-SAC	16.5	83.4	100	0.28
p-TsOH	0.8	63.3	89	0.001

\* Initial rates per acid site

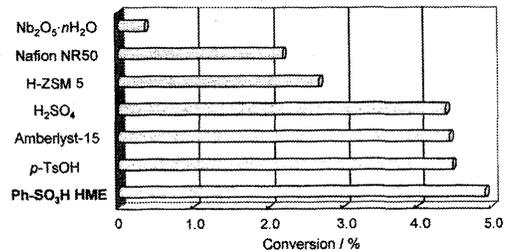
Catalyst, 0.20 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrate, anisole (100 mmol) and benzyl alcohol (10 mmol); solvent, neat; internal standard, *n*-decane; temperature, 70 °C; reaction time, 4 h; analysis, GC-FID (Capillary column, DB-FFAP).

固体酸触媒は元より均一系酸触媒（濃硫酸，パラトルエンスルホン酸，ヘテロポリ酸）より優れた触媒能を示していることがわかる。しかもマスバランスは均一系酸触媒では100%を大きく下回り，コーキングが起きている一方で，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEでは100%となり触媒がきれいにサイクルしていることが確認できた。今後は反応物が反応性の高いアニソールではなく，ベンゼンやトルエンなどより反応の進行しにくい物質のアルキル化について検討すべきであると考えている。

#### 4.5 オレフィン水和反応

オレフィンの直接水和反応では，固体リン酸やゼオライトを用いてエチレンからエタノールを得る気相反応系が大規模に実用化されており，低温・加圧の条件で行われている。プロピレン，ブテン類およびシクロヘキセンの直接水和反応は液相で行われ，ゼオライトやヘテロポリ酸が触媒として用いられている。この反応の問題点は，反応物であるオレフィンの重合が併発し触媒が失活することと，酸点への水の吸着によって触媒機能が抑えられてしまうことである。これらの問題点が存在する中で，オレフィンの水和反応にたいしてのPh-SO<sub>3</sub>H HMEの固体酸触媒特性を調べた。反応は，70°Cでの2,3-ジメチル-2-ブテンの直接水和反応で評価した。

結果は，どの酸触媒を用いても転化率の値自体が低かったため，比較しやすくするため図6に棒グラフで示した。試した触媒の中ではPh-SO<sub>3</sub>H HMEの転化率が最も高かったが，さらに様々なオレフィンや酸触媒について広く実験を追加し，Ph-SO<sub>3</sub>H



Catalyst, 0.2 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrates, 2, 3-dimethyl-2-butene (1.5 mL) and water (7.5 mL); solvent, neat; reaction temperature, 70 °C; reaction time, 5 h; analysis, GC-FID

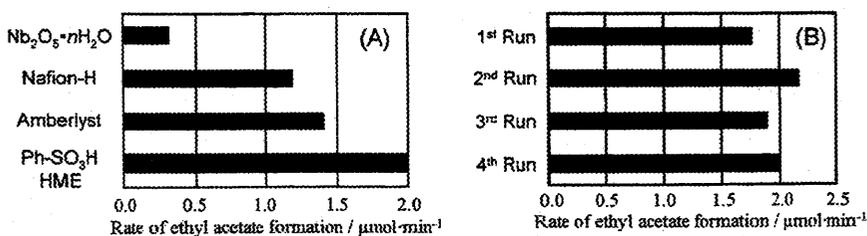
図6 酸触媒上での2,3-ジメチル-2-ブテンの水和反応

HMEの本当のオレフィンの直接水和反応特性を明らかにしていく予定である。

#### 4.6 酢酸エチル生成のくり返し反応

酢酸とエタノールからの酢酸エチル生成反応は，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEを調製して最初にテスト反応として行った（図7(A)）。含水ニオブ酸は酸強度が他の触媒に比べて弱いため，活性は低かった。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEはナフィオンやアンバーリストなど，強い固体酸触媒より高い触媒活性を示した。

HMMにスルホ基を固定化する方法は，アルキルチオールで修飾した後に酸化する方法など，他の手法もあり酸触媒反応の結果も報告されている<sup>13-19</sup>。しかし多くの場合，反応中に反応溶液中へのスルホ基の流出が観られ固体酸触媒としての安定性に欠ける。そこで，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの安定性について調べる目的で酢酸エチル生成反応をくり返し行った。図



Catalyst, 0.2 g (preheated at 150 °C for 1 h);  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1.0 mol;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.1 mol; reaction temperature, 70 °C

図7 酢酸エチル生成の経時変化。(A) 固体酸触媒の比較, および (B) Ph-SO<sub>3</sub>H HME 上での繰り返し反応

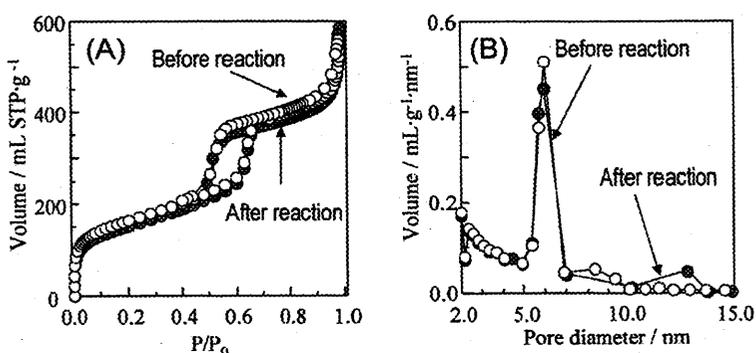


図8 酢酸エチル生成反応前後のPh-SO<sub>3</sub>H HMEの窒素ガス吸着等温線 (A)と細孔径分布 (B)

7(A)の比較反応とは別途, 反応後にPh-SO<sub>3</sub>H HMEを回収し水で十分に洗浄した後, 乾燥および前処理を行ってから次の反応を行い, これを4回繰り返した。活性は同じ触媒量に換算して示した。図7(B)で示した様に, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEは安定した活性を示し, さらに4回目の反応が終わった試料のキャラクタリゼーションを行うと (図8), 反応前後でほとんど変化はなく2D-hexのメソポーラス構造が保たれているのがわかる。酸量は, 反応前後でそれぞれ1.44  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ および1.41  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ で, 反応後の溶液中にイオン成分は検出されなかった。なお, 他の反応についても酸量の変化は測定しており, 反応前後でもほとんど変化が無い事が確認できている。したがって, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEはくり返し使える安定な固体酸触媒であるといえる。

## 5. おわりに

本稿では有機基とハイブリッドしたメソポーラスシリカを修飾して構築した機能材料の一例として,

Ph-SO<sub>3</sub>H HME 固体酸触媒を紹介させていただいた。著者らはこれまで遷移金属酸化物骨格のメソポーラス材料の調製を行ってきたが, この材料で初めてシリカ系のメソポーラス材料を扱った。早い時期からエチレン基 (-CH=CH-) を入れてそこに付加反応で有機基を固定化しようという狙いはあったが, 具体的には何をどう反応させたら良いかわからなかった。そこへ原著論文では共著者となっていたいただいた同じキャンパスの富田先生に「ベンゾシクロブテン」という初めて聞く化合物を使うというアイデアをいただき, 無事目的としたメソポーラス触媒をつくることができた。はじめに述べた様に, 有機化学は既に確立した学問で, 多岐多様な反応が知られている。シリコンと結合した有機基の反応性は純粋な有機化合物のそれと全く同じという訳ではない。しかし, ちょっとした工夫とアイデアで, ある程度自由に有機反応を応用することは十分に可能である。今後もこの分野で, 固体酸触媒に限らずまだまだ様々な材料が生まれる可能性に期待している。ま

た、「アーツ」というような斬新な物質も生まれるかもしれない。

## 6. 謝辞

なかなかハイブリッドメソポーラス材料の調製に踏み入ることができなかった著者に、一番始めに「とっととハイブリッド材料をやれ!」と、非常に強いプッシュをしていただいた当時の上司である堂免先生と、反応の分野でお世話いただいている富田先生、そして固体NMRの測定と解析をご指導くださった産総研の林先生に、この場を借りて深く感謝したい。この研究を通じて、もう自分一人だけのアイデアでは新しいものをつくったり、新しいことを見つけるのが難しくなってきたことを実感した。(年齢と時代、両方の原因です。そして能力。)

なお、この研究は新エネルギー産業技術総合開発機構の平成15年度産業技術研究助成事業の助成によって行われた。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, H. G. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998); D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 4) D. Zhao and D. Goldfarb, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 181 (1995); R. Schmidt, H. Junggreen, and M. Stöcker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1996); A. A. Romero, M. D. Alba, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 193 (1998).
- 5) M. Yada, M. Machida, and T. Kijima, *Chem. Commun.*, 769 (1996); W. S. Valenge, J. L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, and Z. Gabelica, *Micro. Meso. Mater.*, **35**, 597 (2000); S. A. Bagashaw and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1102 (1996); S. Cabrera, J. E. Haskouri, J. Alamo, A. Beltran, D. Beltran, S. Mendioroz, M. D. Marcos, and P. Amoros, *Adv. Mater.*, **11**, 379 (1999); Z. Zhang, R. W. Hicks, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1592 (2002).
- 6) W.-C. Li, A.-H. Lu, C. Weidenthaler, and F. Schüth, *Chem. Mater.*, **16**, 5676 (2004); Z. Y. Wu, Q. Jiang, Y. M. Wang, H. J. Wang, L. B. Sun, L. Y. Shi, J. H. Xu, Y. Wang, Y. Chun, and J. H. Zhu, *Chem. Mater.*, **18**, 4600 (2006).
- 7) F. Schüth, *Chem. Mater.*, **13**, 3184 (2001).
- 8) D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**, 2014 (1995); U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 541 (1996); P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998); P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- 9) T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2382 (2003); D. Li, H. Zhou, and I. Honma, *Nature Mater.*, **3**, 65 (2004).
- 10) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999); T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999); B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 11) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **19**, 1403 (2000); A. Sayari and S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13**, 3151 (2001).
- 12) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 13) W. M. Van Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, and P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 317 (1998).
- 14) M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **10**, 467 (1998).
- 15) W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **182**, 156 (1999).
- 16) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christensen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2448 (2000).
- 17) J. G. C. Shen, R. G. Herman, and K. Klier, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9975 (2002).

- 18) Q. Yang, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9694 (2002).
- 19) D. Das, J.-F. Lee, and S. Cheng, *J. Catal.*, **223**, 152 (2004).
- 20) T. Kugita and H. Higuchi, *Chem. Lett.*, **35**, 906 (2006).
- 21) B. Marciniec, H. Maciejewski, and L. Rzejak, *J. Organomet. Chem.*, **362**, 273 (1989).
- 22) K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, and K. Domen, *Chem. Lett.*, **32**, 950 (2003).
- 23) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *J. Mater. Chem.*, **15**, 21362 (2005).
- 24) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *Adv. Mater.*, **17**, 1839 (2005).
- 25) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *Catal. Today*, **116**, 151 (2006).

---

### Repeatedly Reusable Mesoporous Solid Acid Catalyst

Junko N. Kondo\* and Kiyotaka Nakajima\*\*

\*Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology,

\*\*Toyota Central R&D Labs., Inc.

A hybrid mesoporous silica (HME) with ethynylene (-CH=CH-) groups and 2 dimensional hexagonal (2D-hex) structure is synthesized from bis(triethoxysilyl)ethylene ((EtO)<sub>3</sub>-Si-CH=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>) in the presence of structure directing reagent. The ethynylene sites exposed on the surface were reacted with benzocyclobutene to produce surface-protruded phenylene groups, which were stabilized through C-C bonds onto the surface (Ph-HME). The phenylene groups in Ph-HME were easily sulfonated by treatment with concentrated sulfonic acid to construct a stable and strong solid acid catalyst (Ph-SO<sub>3</sub>H HME). Ph-SO<sub>3</sub>H HME showed higher catalytic activity than other acid catalysts in Pinacol rearrangement, Beckmann rearrangement, Friedel-Crafts acylation and alkylation, olefin hydration and ether formation from carbonic acid and alcohol. No leaching of sulfur into the reaction solutions nor decrease of Ph-SO<sub>3</sub>H HME in the amount of sulfur was observed, in addition to the preservation of the original 2D-hex mesoporous structure. As a result, no deactivation was observed during repeated reactions, and Ph-SO<sub>3</sub>H HME demonstrated stable activity for a repeat use.

Keywords: Hybrid Mesoporous Material, Ordered mesoporous structure, Solid acid catalyst, Acid-catalyzed reactions, Repeat use

## 《 解 説 》

# 水素化精製触媒へのゼオライトの応用

阿部正樹

コスモ石油株式会社 中央研究所 水素化精製グループ

水素化分解触媒、水素化脱ろう触媒等の水素化精製触媒にゼオライトが使用され始めてから約40年が経過した。その間、各石油会社を中心に数多くのゼオライトを用いた技術が報告され商業化に至っている。水素化精製触媒に用いられるゼオライトは現時点ではフォージャサイト型、ZSM-5型が主流ではあるが、時代の流れとともにゼオライトも進化を遂げている。特に最近になって数多くの大孔径ゼオライトを始めとする新規ゼオライトが合成され、それらを応用した研究例が報告されるようになった。ここでは水素化分解触媒及び脱ろう触媒に用いられているゼオライトについて述べるとともに、最近報告された研究事例をもとに現在のゼオライト研究の動向について解説する。

### 1. はじめに

#### 1.1 石油精製プロセスについて

図1にわが国の一般的な石油精製フローを示す。原油は装置の腐食防止のため脱塩された後、加熱され常圧蒸留装置に送られる。ここでは沸点の差により石油ガス留分、ナフサ留分、灯油留分、軽油留分、常圧残油に分離される。常圧残油の一部は減圧蒸留装置に送られ、減圧軽油留分が回収される。これらの留分はそのまま石油製品として使用されることはほとんどない。特にわが国は中東の高硫黄原油を主として用いていることと自動車用ガソリン、軽油を始めとする厳しい品質規制のため、各留分は水素化精製装置で脱硫される。なお原油から種類だけの石油製品を生産するのは不可能であり、ガソリン、灯油、軽油、重油などの製品が同時に生産される。それぞれの製品生産量の原料油に対する割合を得率といい、得率は装置構成、原油種、精製条件により変わってくる。それぞれの製品需要は年々変化しており、特に1970年代の石油ショックを契機に激変

した。なかでも産業用重油の需要は天然ガス、原子力、石炭等の代替エネルギーにシフトしたため大幅に減少したのに対しガソリン、軽油等の輸送用燃料の需要は増加した。このためわが国の大半の製油所では接触分解装置或いは水素化分解装置を導入し、ガソリン、灯油、軽油等を需要構成に合わせて生産している。また軽油留分、ガソリン留分の品質規格を満足するため水素化精製装置の後に水素化脱ろう装置、接触改質装置、異性化装置等を導入している場合がある。例えば本稿で解説する水素化脱ろう装置は主として軽油留分等の低温流動性を改善することを目的としている。

石油精製で使用されている触媒は装置により種類が異なる。このうち商業的にゼオライトが触媒として使用されている装置は流動接触分解、水素化分解、水素化脱ろう、異性化等であるが本稿では水素化分解触媒または水素化脱ろう触媒に用いられているゼオライトについて述べるとともに、最近報告された研究事例をもとに現在のゼオライト研究の動向について解説する。

#### 1.2 水素化分解触媒、水素化脱ろう触媒の概略

水素化分解装置、水素化脱ろう装置の触媒にゼオライトが使用され始めてから約40年が経過した。水素化分解触媒においては、それまで主として用いら

受理日：2006年9月28日

〒340-0193 埼玉県幸手市権現堂1134-2

コスモ石油株式会社 中央研究所

e-mail: masaki\_abe@cosmo-oil.co.jp

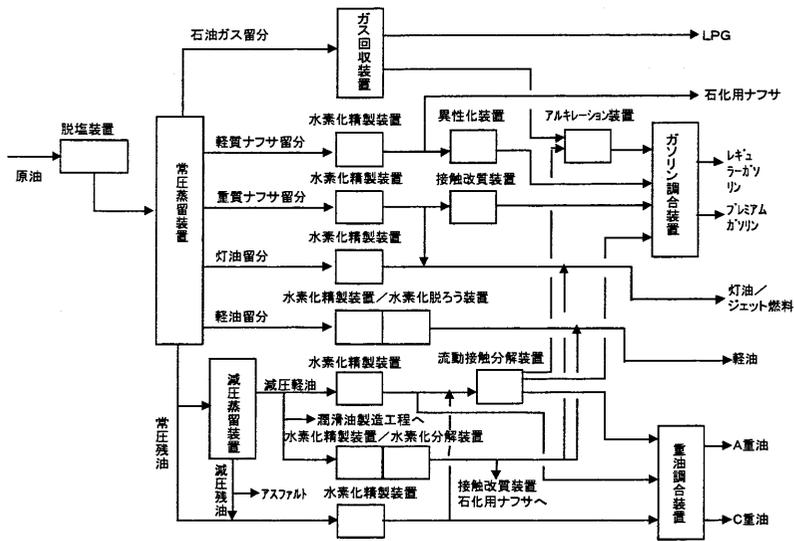


図1 石油精製フロー

れていたシリカアルミナ等の無定形固体酸から1960年代後半よりフォージサイト型であるY型ゼオライト（水素イオン交換型，希土類イオン交換型）が使用され始めた。ゼオライトの特徴である高い固体酸性は飛躍的な分解活性の向上及び高ガソリン収率に寄与した。1980年代になってからはUSYゼオライトが登場し，ゼオライトを脱アルミ処理し，酸量を低下させることにより，灯油，軽油の生産量の向上を目的としたものや，分解活性の劣化原因となる触媒上の堆積コークの生成を抑制し触媒耐久性を高めたものが報告されている。最近ではUSYゼオライトを更に改良し，常圧残油の水素化分解にも対応できるようになった。

一方，軽油，潤滑油の水素化脱ろう触媒にもゼオライトが用いられ，モルデナイトまたはZSM-5の使用例が報告されている。1990年代に入り液収率の改善，さらなる潤滑油性能の向上を目的にSAPO-11等を使用した水素化異性化脱ろう触媒が開発された。

このように水素化分解触媒，水素化脱ろう触媒に使用されるゼオライトは時代とともに進化を遂げ，現在もお，新たなニーズに対応し発展し続けている。

## 2. 水素化分解で用いられるゼオライト

水素化分解は流動接触分解に次いで大量のゼオライトが用いられている石油精製プロセスであり，Chevron社によるIsocrackingプロセス<sup>1,2)</sup>およびUOP

社のUnicrackingプロセス<sup>3)</sup>が良く知られている。いずれの方法も目的とする生成物によりゼオライト触媒，または無定形固体酸触媒が使い分けられている。原料として減圧軽油を用いるのが大多数であり，灯油，軽油留分を多く得たい場合には無定形固体酸触媒，分解率を向上させたい場合やガソリン留分を多く得たい場合はY型等のゼオライト触媒が使用される。水素化分解触媒は水素化機能と分解機能とを有する2元機能型であり，ニッケル，モリブデン，白金，パラジウムなどの水素化活性金属が含まれている。ここではIsocrackingプロセス及びUnicrackingプロセスについて詳細に解説するが，この技術の他にコスモ石油からRHCプロセス<sup>4)</sup>，IFP社，Shell社からハイドロクラッキングプロセス<sup>5)</sup>が報告されている。

### 2.1 Isocracking プロセス<sup>1,2)</sup>

卑金属を含有したゼオライトおよび貴金属を含有したゼオライトについて紹介する（表1）。卑金属ゼオライトはナフサのRONが高いという特徴がある一方，貴金属ゼオライトは分解ガスの副生が抑制できる利点を有しており，使用する原料油種，目的により使い分けることが可能である。最近では灯油，軽油留分の収率が高いICR-220（ゼオライト系）が報告されている。使用されているゼオライトは詳細に記されていないがUSYゼオライトの使用例<sup>6)</sup>が公開されている。

表1 Isocracking 触媒の性能比較<sup>1)</sup> (抜粋)

触媒	ICR210	ICR209
金属	卑金属	貴金属
収率		
C4 収率, WT %	基準	基準-2
i-C4 収率, LV %	基準	基準-1.5
C5+液収率, LV %	基準	基準+3
ジェット燃料 LV %	基準	基準+7
製品性状		
軽質ナフサの RON	基準	基準-1
ナフサの芳香族分%	5-10	0-2
ジェット燃料の煙点 mm	25-30	>35

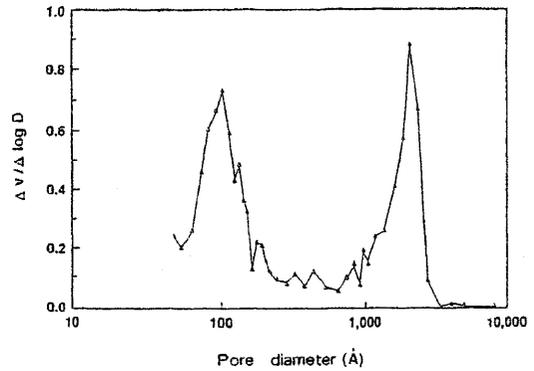


図2 残油水素化分解触媒の細孔分布

## 2.2 Unicracking プロセス<sup>3)</sup>

基本はゼオライトを主成分とする触媒で構成され、1960年代後半よりその使用が開始された。用いられる触媒は物理的強度が高く、高活性を維持できることが証明されており、16年間にわたり使用された実績を持つ。目的生成物によって無定形固体酸触媒、ゼオライト触媒を使い分けることが可能である。最近では中間留分の選択性に優れたHC-215、HC-115、DHC-32が報告されている。使用されているゼオライトは詳細には記されていないがY型ゼオライトの使用例<sup>7)</sup>が公開されている。

## 2.3 残油水素化分解

採掘される原油が重質化する一方、重油などの重質油の需要が減少する中で、残油（常圧残油、減圧残油）を軽質化する技術が望まれている。残油水素化分解触媒に用いられるゼオライトは残油中の分子サイズに対応したメソポアを有すること、耐コーク性、耐メタル性など厳しいスペックが要求される。その中で鉄修飾Y型ゼオライトを用いた常圧残油の水素化分解プロセスが報告<sup>8)</sup>されている。残油中にはニッケル、バナジウム等の金属化合物や巨大分子炭化水素であるアスファルテンが多量に含まれており、それらが触媒上に堆積し、触媒内部が十分に使われなまま失活してしまう。そこで500~2000 Åのマクロポアを賦与すること（図2）で長寿命化を達成している。

## 3. 水素化脱ろうで用いられるゼオライト

軽油、潤滑油中に含まれる直鎖パラフィン等はワ

ックス分の析出や粘度の増加など低温流動性を悪化させる要因である。古くは溶剤抽出や遠心分離によりワックス分を除去していたが、ZSM-5<sup>9)</sup>の登場により1970年代にゼオライト触媒による水素化脱ろうプロセスが開発された。軽油の脱ろうはMobil社のMobil Distillate Dewaxing (MDDW) プロセス<sup>10,11)</sup>、BP社のCatalytic Dewaxing Process プロセス<sup>12)</sup>が商業化されている。使用されているゼオライトはそれぞれZSM-5、モルデナイトである。

また1990年代になって水素化異性化脱ろうプロセスが開発されChevron社からIsodewaxing プロセス<sup>13)</sup>、Mobil社からMIDW<sup>14)</sup>プロセスが報告されている。ここではMobil社のMDDW、Chevron社のIsodewaxing プロセスについて詳細に述べる。

### 3.1 MDDW プロセス<sup>10,11)</sup>

MDDW プロセスは1973年にMobil社によって商業化され、ZSM-5を触媒としている。ZSM-5は図3のように酸素10員環構造から成り、特徴として、① 特異な形状選択性を有する ② 固体酸強度が強い ③ 3次元構造の細孔を有し、また結晶格子中に大きな空洞を持たないためコーク前駆体が生成しにくい等が挙げられる。MDDWはこうしたZSM-5の特性を利用して直鎖パラフィン及び長鎖アルキルベンゼン等を選択的に水素化分解を行うプロセスである。軽油は低温時にワックス分を析出するため、場合によってはディーゼル車の燃料供給システム中の各種フィルタを閉塞しエンジンストールなどのトラブルを引き起こすことがある。MDDW処理を行うことによって生成油中に含まれる直鎖パラフィンのピー

クが減少しており、低温時でもワックス分が析出し難い良質な軽油基材が得られる (図4)。MDDWは触媒、プロセスの両面で改良が行われ、1997年にAkzo-Fina/日本ケッチェンとの統合 (⇒MAKFinigプロセス<sup>14)</sup>) を経て、これまでに商業化されたプロセスは30基を超える。

### 3.2 Isodewaxing プロセス<sup>13)</sup>

1990年代になって高収率で且つ、より高性能な潤滑油の要求が高まり、脱ろうと異性化を同時に行う水素化異性化脱ろうプロセスが開発された。Chevron社によって開発されたIsodewaxingプロセスはゼオライトとしてアルミノフォスフェート (AIPO-n) の骨格アルミニウム原子の一部を珪素で置換したSAPO-nが使用されている。この中でSAPO-11 (AEL構造) に白金等の貴金属を担持した触媒を使用した水素化異性化脱ろう法<sup>15)</sup>が公開されている。このゼオライトを使用すると直鎖パラフ

インから分岐異性体への異性化が起こり、潤滑油性能の指標の一つである流動点の低い高性能な潤滑油基材が高収率で得られる (表2)。また生成油のパラフィン組成においてモノ分岐異性体の生成量が多い一方、多分岐異性体が発生しないため粘度指数 (V. I.) の高いものが得られる<sup>10,13)</sup>。近年では改良型触媒としてBEA構造のSAPO-31, SAPO-41を使用した技術<sup>16)</sup>が相次いで開発されている。

## 4. 最近のゼオライト研究の動向

### 4.1 ゼオライト研究を取巻く環境の変化

採掘される原油の重質化、および重油の需要減少に伴って、常圧残油、減圧残油などの水素化分解による軽質化が要求されている。また近年に見られる

表2 Pt/SAPO-11の脱ろう性能<sup>10)</sup> (抜粋)

	(溶剤抽出)	Pt/SAPO-11	ZSM-5	
温度(℃)		381	308	313
流動点(℃)	-12	-9	-7	-17
粘度 40℃,cSt	99.17	37.01	46.26	49.85
粘度 100℃,cSt	6.026	6.071	6.583	6.753
粘度指数 V.I.	96	109	91	85
潤滑油収率 (vol%)	84.4	84.2	74.4	70.7
蒸留性状(vol%, ℃)				
ST/5	293/333	327/367	49/347	49/350
10/30	352/401	381/420	364/416	366/416
50	442	449	451	451
70/90	473/504	474/503	477/507	477/506
95/99	517/544	516/543	519/547	518/544

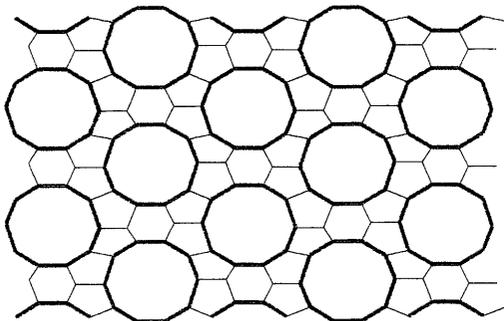


図3 ZSM-5の構造

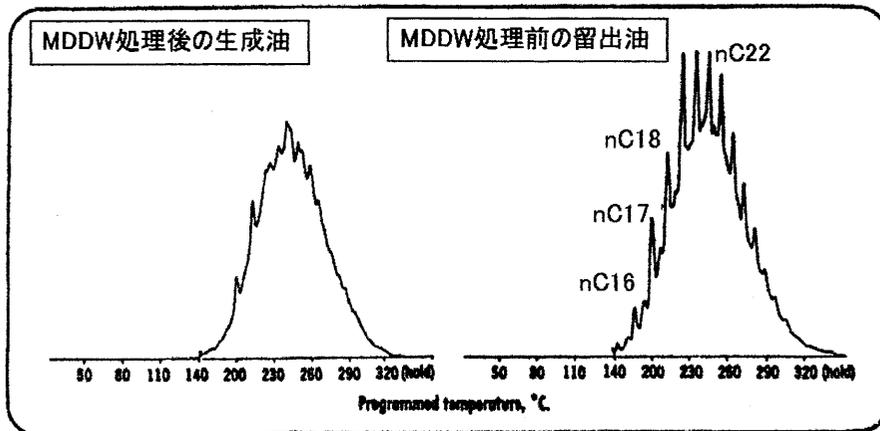


図4 MDDWプロセスによる直鎖パラフィン量の変化<sup>11)</sup> (左: MDDW 処理後の生成油, 右: MDDW 処理前の留出油)

原油価格の急激な変動によって、石油各社は少しでも安価な重質原油を原料として用い、より付加価値の高い製品へ変換する技術の対応を迫られている。

一方でアジア地域での資源開発の激化から GTL (Gas to Liquid) 油、ピチューメン等の新たなソースへの関心も高まってきた。このように目まぐるしく変化する背景の中、必要とされるゼオライト機能も少しずつ変化し、それに対応したゼオライト研究も報告されるようになってきた。ここでは最近報告された研究事例をもとに現在のゼオライト研究の動向について解説する。

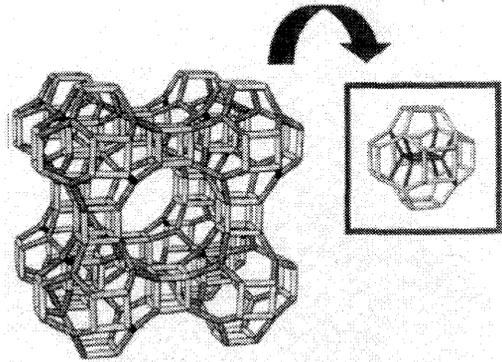


図5 ITQ-21ゼオライトの構造<sup>19)</sup>

#### 4.2 望まれるゼオライトの機能

原料が重質化、多様化する中で、ゼオライトが有する細孔の大きさや粒子サイズを最適化することは原料および生成物の拡散性向上に繋がり、反応性、生成物の選択性、触媒耐久性の面で重要である。その手法に関してはTaoらが詳細に報告<sup>17)</sup>しており参照願いたい。この中で拡散性を向上させるには、①大孔径ゼオライトの利用 ②ゼオライトの小粒子化 ③ゼオライト粒子中にメソポア、マクロポアを導入することが効果的であると述べている。

またゼオライトの持つ化学的性状も重要である。適度に酸性質を調節することは、過分解の抑制に繋がり目的生成物の選択性並びに収率を向上させる上で有効な手法である。その方法としてゼオライト骨格中のアルミニウムを他の金属へ置換したメタロシリケートや大孔径ゼオライト等の新規ゼオライトの利用も効果的である。

最近ではこのようなコンセプトを用いたゼオライト研究例が数多く見受けられ、ここではそのいくつかを紹介する。

#### 4.3 大孔径ゼオライト等による水素化分解

大孔径ゼオライトやメソ多孔体を水素化分解触媒に応用した研究が最近盛んに報告されている。大孔径ゼオライトについては窪田、辰巳が詳細に解説<sup>18)</sup>しているが、ここでは便宜上酸素原子12員環以上からなる細孔を有するものと定義する。CormaらはITQ-21 (12員環構造; 図5) を用いて減圧軽油の水素化分解<sup>19)</sup>を行っている。それによるとオレフィン分の少ないガソリン留分が生成する一方、プロピレンが特異的に生成してくるなど、興味深いデータが

表3 ITQ-21の分解活性と選択性<sup>19)</sup>

				Steamed Steamed	
	ITQ-21	$\beta$	USY-1	ITQ-21	USY-1
転化率 wt%	72.5	53.9	68.0	41.5	36.3
ガソリン収率 wt%	30.8	27.8	39.2	29.6	31.3
軽油収率 wt%	12.0	9.2	13.9	12.9	15.1
オフガス収率 wt%	24.2	28.4	14.7	16.6	12.6
コーク収率 wt%	3.0	4.7	2.2	3.0	3.1
プロピレン収率 wt%	6.0	5.8	3.5	4.4	3.3
オレフィン(ガソリン) wt%	11.6	14.8	14.0	15.9	22.6
RON	88.9	88.2	86.9	86.2	85.9
MON	85.0	83.9	82.4	81.9	81.4

Catalyst contact time: catalyst/oil ~0.35, time on stream: 60s,

reaction temperature: 773K

開示されている (表3)。

この他、14員環構造の細孔を持つSSZ-53 (14員環構造) を用いて分解性を向上させた報告<sup>20)</sup>やメソ多孔体 (細孔径が2~50 nm) であるMCM-41を用いて軽油などの選択性を高めた報告<sup>21)</sup>がある。今後、これらのような大孔径ゼオライト等の用途開拓が進み、目的に応じたゼオライトの利用が期待される。

#### 4.4 ゼオライト小粒子化による水素化分解

$\beta$ 型、Y型など古くから知られているゼオライトを用いた研究も行われている。Landauらは粒子径が異なるゼオライトを触媒として水素化分解を行っている<sup>22)</sup>。小粒子 (10~30 nm) の $\beta$ 型ゼオライトを使用することによって減圧軽油の転化率を従来のものより50%向上させることが可能であると報告している。これは小粒子化によってゼオライトの外表面

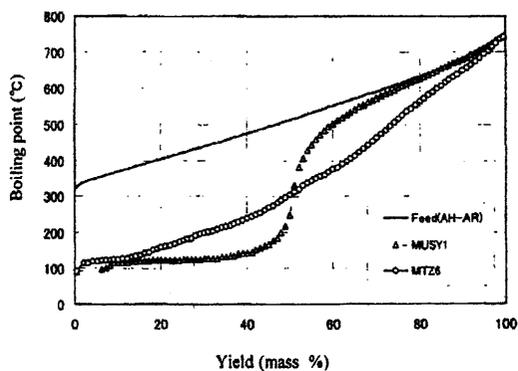


図6 アラビアンヘビー常圧残油と生成油の蒸留曲線 (MTZ6：チタニア修飾USY)<sup>24)</sup>

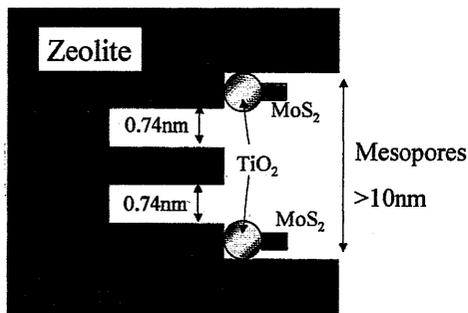


図7 チタニア修飾USY触媒の模式図<sup>24)</sup>

積が増大し、嵩高い化合物が多い減圧軽油の分解に有効に働いたためと考えられる。この他、常圧残油水素化分解用としてナノ粒子Y型ゼオライト（粒子径75 nm）を調製している報告<sup>23)</sup>がある。このようにゼオライトを小粒子化することは、ほとんどがその外表面でしか反応が進行しない重質油の分解に適した手法の一つである。

4.5 チタニア修飾USYによる水素化分解

常圧残油分解触媒としてチタニア修飾USYゼオライトの使用例が報告<sup>24)</sup>されている（図6, 7）。分子が嵩高い重質成分の分解に有効なメソポア（>10 nm）をゼオライトに賦与することによって、効率良く灯油、軽油留分へ水素化分解される。またチタニア上にモリブデンを高分散で担持することにより水素化反応を促進させるとともに触媒上の析出コークによる活性劣化が抑制される。

表4 水素化脱ろうにおけるSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、結晶粒子径の影響 (ZSM-5)<sup>25)</sup>

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ratio	Crystallite size (μm)	TOS <sup>a</sup> (h)	reaction temp. (K)	pour point (K)
(A)				
32	0.5	76	563	265
32	0.5	208	573	271
84	0.5	76	562	266
84	0.5	208	569	271
347	0.5	13	596	279
347	0.5	46	671	279
(B)				
80	0.1	49	552	280
80	0.1	145	557	280
80	6.0	66	595	282
80	6.0	145	613	283

<sup>a</sup>TOS=Time on stream(h)

Conditions:

(A) Feed: Heavy Neutral Raffinate; catalyst=Ni(2wt.%)>ZSM-5

(B) Feed: Light Neutral Raffinate; catalyst=Pd(0.3wt.%)>Zn(1.0 wt%)>ZSM-5

4.6 水素化脱ろうにおけるZSM-5の発展

ZSM-5の結晶粒子径やシリカアルミナ比等の物性を最適化することにより、流動点など軽油、潤滑油の性状向上を試みている報告<sup>25,26)</sup>がある。これによると粒子サイズが小さく（0.1 μm）、シリカアルミナ比が80前後のものが生成油の性状、触媒活性において優れている（表4）。この他にZSM-5の骨格中のアルミニウムを鉄、ホウ素に置換したメタロシリケートを用い、酸性質を調節することによって過分解を抑制し灯油、軽油留分の収率を向上させた報告<sup>27)</sup>がある。また同様の目的でランタン、ビスマス、ホウ素等で構成される小粒子径メタロシリケートを触媒として用いる手法<sup>28)</sup>がコスモ石油より公開されている。このようにZSM-5を中心とした水素化脱ろう研究は現在もお盛んに行われている。

4.7 ZSM-5以外のゼオライトによる水素化脱ろう

水素化脱ろう触媒研究においてZSM-5が使用されるケースが依然として多いが、最近では前述したSAPO系ゼオライトを始め、ZSM-5以外のゼオライトについても研究が行われている。Nu-6(1)を焼成して得られるNu-6(2)は8員環の3次元構造の細孔を有するゼオライトとして知られている。Zanardi<sup>29)</sup>ら

表5 Nu-6(2)によるn-デカンの水素化分解<sup>29)</sup>

Reaction temp. (°C)	Conv. (%)	Isomerization (%)	Cracking (%)	MB (%)	DB (%)	NI (%)
190	3.8	2.8	1.0	1.6	0.9	0.3
206	10.7	6.2	4.5	3.5	2.3	0.4
221	25.5	9.2	16.3	5.0	3.4	0.8
240	47.8	8.6	39.2	4.5	3.8	0.3
257	70.3	4.8	65.5	2.5	2.2	0.1
270	79.2	3.1	76.1	1.6	1.4	0.1

MB and DB=monobranched and dibranched isomers respectively.

NI=non-identified products.

はこのNu-6(2)を用いn-デカンと接触させると選択的に異性化反応が進行することを見出している(表5)。またβ型ゼオライトを用いて異性化機能を向上させた報告<sup>30)</sup>もある。どちらのゼオライトとも水素化異性化脱ろう触媒への応用が期待される。

#### 4.8 資源多様化に対応した水素化分解

アジア地域での資源開発の激化からGTL油、ピチューメンなどの新たなソースへの関心も高まっている。天然ガス等からFischer-Tropsch (FT) 反応により得られる灯軽油は硫黄分を含まないクリーンな燃料として注目されている。通常GTLプロセスはFT合成、水素化分解工程からなり、水素化分解触媒にゼオライトを使用するケースが報告されている。水素化分解触媒として小粒子径のY型ゼオライトを用いることによって、直鎖の長いパラフィンを分解することが可能であり、分解活性並びに灯油、軽油留分収率の向上に効果をもたらしている<sup>31)</sup>。またZSM-48(10員環構造)を用いて不必要な分解活性を抑制し目的生成物の収率を向上させた報告<sup>32)</sup>がある。

またピチューメンを改質した合成原油に関する研究も報告されている。合成原油は留分によって芳香族化合物や窒素化合物の含有量がかなり高いものがあり<sup>33)</sup>、中東系原油と比較し様相が異なる。最近になって合成原油の重質軽油留分を水素化分解(マイルドハイドロクラッキング)する際に粘土化合物を使用している報告<sup>34)</sup>があるが今後はこうした原料系にもゼオライトが応用されてくるものと期待される。

#### 5. おわりに

水素化分解および脱ろうプロセスに用いられてい

るゼオライトについて紹介した。いずれも数多くの研究例があり実用化もされている。しかしながら急激な需要構造変化、原油価格変動あるいはエネルギー資源の多様化に伴い、今までとは異なるコンセプトを持つゼオライト研究が報告されるようになった。一部は古くから知られているゼオライトを発展させたり、新規ゼオライトを応用したりと様々な工夫がみられる。大まかに最近の研究動向を分類すると

- ① 古くからあるゼオライトを発展  
(小粒子化, 酸強度の調節など)
- ② 大孔径ゼオライトを中心とする新規ゼオライトの利用
- ③ ゼオライトのメソポア, マクロポアの創生  
(スチーム, 酸処理によるUSY等のさらなるメソポア化など)

が挙げられる。

いずれも用途に対してゼオライトの特徴が活かされるかが成功の鍵となる。そのためにはゼオライトの構造的・化学的特徴と反応性・生成油性状との関係を今まで以上にしっかりと把握することが重要である。また実用化の際には経済性も考慮する必要がありゼオライト製造コストも大きな要因となる。特に大孔径ゼオライトを合成する場合には高価なテンプレートを用いるケースが多いため、製造コスト面で課題が残されている。最近ではテンプレートを使用しない報告<sup>35)</sup>やテンプレートを抽出・リサイクルさせる報告<sup>36)</sup>が見られるが、経済的観点からの研究も大いに期待したい。

#### 文 献

- 1) A. J. Dahlberg, M. M. Habib, R. O. Moore, D. V. Law, and L. J. Convery, "Improved Zeolitic Isocracking Catalysts" NPRA AM-95-66 (1995).
- 2) A. G. Bridge, J. Jaffe, and B. E. Powell, ペトロテック, **6**[8], 689 (1983).
- 3) J. M. Miller and T. W. Tippet, ペトロテック, **6**[8], 695 (1983).
- 4) RAROP Heavy Oil Processing Handbook (1991).
- 5) Hydrocarbon Processing, Nov. (1998).
- 6) スーザン・ブラッドリック, 特開昭58-147495.
- 7) トム・エヌ・カルネス, 特開2000-109857.
- 8) 飯野 明, 触媒, **33**, 21 (1991).
- 9) Robert J. Argauer and George R. Landolt, U.S.Pat., 3,702,886.
- 10) R. G. Graven and J. R. Green, Fuels Future, Pap.

- Altern. Fuels/Refin. Tech. Stream Sess. 1980, 65 (1980).
- 11) N. Y. Chen, R. L. Goring, H. R. Ireland, and T. R. Stein, *Oil Gas J.*, **75**[23], 165 (1977).
  - 12) R. N. Bennett, G. J. Elkes, and G.J. Wanless, *Oil Gas J.*, **73**[1], 69 (1975).
  - 13) S. J. Miller, *Microporous Mater.*, **2**, 439 (1994).
  - 14) M. Hunter, A. Gentry, S. Lee, L. Groeneveld, C. Olivier, and D. Pappal, "MAKFining-PREMIUM DISTILLATES TECHNOLOGY THE FUTURE OF DISTILLATE UPGRADING" NPRA AM-00-18 (2000).
  - 15) S. J. Miller, U.S.Pat., 5,833,837.
  - 16) S. J. Miller, 特開平4-502345.
  - 17) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, and K. Kaneko, *Chem. Rev.*, **106**, 896 (2006).
  - 18) 窪田好浩, 辰巳 敬, 真空, **49**[4], 205 (2006).
  - 19) A. Corma, M. J. D. Cabanas, J. M. Triguero, F. Rey, and J. Rius, *Nature*, **418**, 1 (2002).
  - 20) エロマリ・サレー, 特表2004-501049.
  - 21) A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, *J. Catal.*, **153**, 25 (1995).
  - 22) M. V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, J. Lezervant, E. Liubich, and M. Talianker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2773 (2003).
  - 23) C. Ingram and M. Mitchell, US DOE Rep, 22 (2004).
  - 24) K. Honna, Y. Araki, T. Enomoto, M. Yoshimoto, and H. Shimada, *J. Japan Petrol. Inst.*, **46**, 249 (2003).
  - 25) S. Sivasanker, A. V. Ramaswamy, and P. Ratnasamy, *Appl. Catal., A: Gen.*, **138**[2], 369 (1996).
  - 26) S. Sivasanker, K. J. Waghmare, K. M. Reddy, A. N. Kothansthane, and P. Ratnasamy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **48**, 261 (1990).
  - 27) S. Sivasanker, K. J. Waghmare, M. Reddy, and P. Ratnasamy, *Int. Congr. Catal.*, **9th**, **1**, 120 (1988).
  - 28) 木村孝夫, 特許第3144432号
  - 29) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, and M. Brunelli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
  - 30) Rene B. LaPierre and Randall D. Partridge, U.S. Pat., 5,284,573
  - 31) H. Seki, N. Aoki, and M. Ikeda, *Prepr. ACS Div. Pet. Chem.*, **48**[3], 139 (2003).
  - 32) ピシヨップ・アデアナ・リシエル, 特表2006-502000.
  - 33) Y. Sugimoto, Y. Aihara, A. Matsumura, A. Ohi, S. Sato, I. Sato, and S. Yui, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**[1], 1 (2006).
  - 34) H. Yang, M. Wilson, C. Fairbridge, and Z. Ring, *Energy Fuels*, **16**, 855 (2002).
  - 35) J. Song, L. Dai, Y. Ji, and F. S. Xiao, *Chem. Mater.*, **18**[12], 2775 (2006).
  - 36) H. Lee, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Nature*, **425**, 385 (2003).
- 

## Application of Zeolites to Hydroprocessing Catalysts

Masaki Abe

Research & Development Center, COSMO OIL CO., LTD

Zeolite catalysts have been used for hydrocracking and hydrodewaxing processes. Faujasite type and ZSM-5 type zeolites are mainly used for these processes at the present time. However, recent progresses of zeolites have led many technical innovations to deal with increasing demands for producing light products (middle distillates and gasoline) from heavier crude oil. Also, there is the necessity for many refiners to raise the value and the quality of products according to the recent sudden raise up of crude oil prices. To accomplish these requirements, nowadays the new type of zeolites, for example, various large pore zeolites, are synthesized, and many articles are reported to apply these materials for hydrocracking and hydrodewaxing reactions. In this review, the zeolite catalysts commercially used for hydrocracking and hydrodewaxing processes are introduced and recent topics of zeolite catalysts are also described.

Keywords: large pore zeolite, mesoporous aluminosilicate, MFI, FAU

## 《 解 説 》

## 新規プロピレンオキサイド製造法の開発

山本 純\*, 辻 純平\*\*, 石野 勝\*

\*住友化学株式会社 石油化学品研究所, \*\*住友化学株式会社 石油化学業務室

プロピレンオキサイド (PO) の既存製法には塩素を用いる単産法と有機過酸化物を用いる併産法とがあるが、副生物の問題や併産品の市況に左右されるといった問題があり、新しい単産製造法が強く望まれていた。当社は新規な高性能Tiエポキシ化触媒の開発を契機に、クメンを酸素キャリアーとする全く新しいPO単産法技術を開発した。このクメン法PO単産技術は既存法に比べ高収率で副産物の少ないグリーンプロセスである。

## 1. 緒言

プロピレンオキサイド (PO) は、世界で600万トン以上生産されている主要工業製品である。その用途の約70%はポリオールとしてウレタン原料に使用され、残りはプロピレングリコールとして不飽和ポリエステル原料、食品添加剤、化粧品などに使用される

POの世界の主要生産メーカーと生産量を図1に、また製法別の生産割合を図2に示した。

現在工業化されているPO製造法は塩素を用いPOのみを生産する単産法と、POとともにスチレンモノマー等を生産する併産法に大別される<sup>1,2)</sup>。しかしこれらのプロセスは、副生物の問題や経済性が併産品の市況に左右される等の問題を抱えており、各国のPOメーカーは新規な単産法の開発に注力してきた。

当社は1998年に高性能エポキシ化触媒の開発に成功したことを契機に、上記問題点を克服した新規PO製造プロセスの技術確立に成功し、2003年に千葉工場においてPO 15万トン/年の1号プラントをスタートした。その後、アジアにおける旺盛な需要を背景に2005年秋には20万トン/年への増強を実施し、現在順調な稼動を続けている。さらに2008年

にサウジアラビアのラービグにおいて、2号プラント (PO 20万トン/年) を稼動する予定である。

## 2. 既存のPO製造法

## 2.1 塩素法

塩素法 (クロルヒドリン法とも言う) はもともとエチレンオキサイドの製造法として使用されていた技術であるが、1960年代にエチレンオキサイドの製法が直接酸化法へ転換されるのに伴い、遊休プラント活用の観点からPOの製造法として使用されるようになった。本法はこれまで唯一の工業的なPO単産製造法であった。

本法では、まずプロピレンと塩素と水を20~60℃、0.2~0.3 MPaの条件下で反応させて $\alpha$ -および $\beta$ -クロルヒドリン混合物 (9:1) を生成させる。次いでアルカリ (例えば水酸化カルシウム) と常圧、100℃程度で反応させることによりPOを製造する。本法は水溶液中、温和条件で行われるが、PO 1トンあたり塩素約1.4トンと消石灰約1トンもの多量の副原料が必要であり、塩化カルシウムが約2.0トン副生する。また大過剰の水を存在させてクロルヒドリン濃度を3~6%に保つことで塩素付加体の副生を抑える必要があるためアルカリ塩を含んだ排水が多量に発生し (POに対して数十倍容量)、排水負荷が非常に大きいプロセスとなっている。

## 2.2 有機過酸化物法

有機過酸化物法 (ハイドロパーオキサイド法とも

受理日: 2006年9月29日

〒299-0295 千葉県袖ヶ浦市北袖2-1

住友化学株式会社 石油化学品研究所

e-mail: yamamotoj2@sc.sumitomo-chem.co.jp

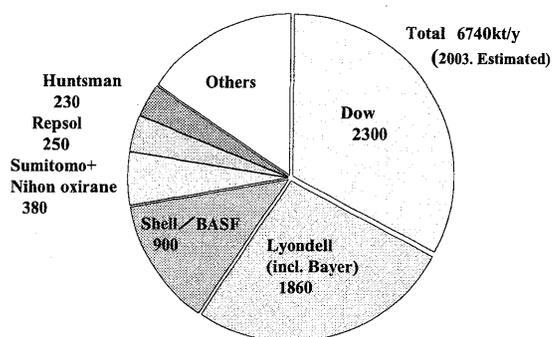


図1 Global PO supplier and capacity (1000 t/y)

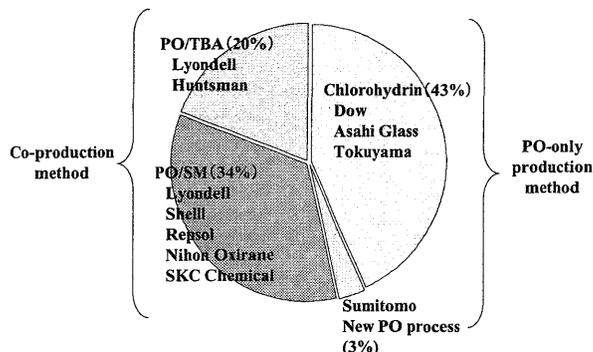


図2 PO production technologies

言う)は、1970年代Halcon社とAtlantic Richfield社(後のARCO社)により開発されたのが始めである。有機過酸化物法にはエチルベンゼン法とイソブタン法とがあり、エチルベンゼンハイドロパーオキサイドまたはtert-ブチルハイドロパーオキサイドを用いてプロピレンをエポキシ化することによりPOを合成する。本法では同時にスチレンモノマー(SM)またはtert-ブタノール(TBA)を併産するのが特徴である。近年の新設POプラントは両者の併産物の需要動向を反映し専らPO/SM併産法が採用されている。

エチルベンゼン法では、まずエチルベンゼンを130~150℃、0.07~0.14 MPaの条件下に液相中で空気酸化することによりエチルベンゼンハイドロパーオキサイドを生成させる。次いで、エポキシ化触媒の存在下、エチルベンゼンハイドロパーオキサイドとプロピレンを反応させ、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコールとPOを製造する。エポキシ化触媒としては、Mo系の均一触媒<sup>3)</sup>やTi担持シリカ等の不均一触媒<sup>4,5)</sup>などが使用される。このエポキシ化反応は通常は過剰のプロピレンの存在下、例えば90~130℃、1.5~6.5 MPaの条件で行われ、ハイドロパーオキサイド反応率95%以上でPO選択率は約90%である。生じた $\alpha$ -メチルベンジルアルコールは酸触媒(例えば、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒、250~280℃、常圧気相条件)の存在下で脱水反応しSMとなる。このとき反応率100%、選択率90~95%でSMが得られる。

イソブタン法では、イソブタンの空気酸化が反応率35~50%、tert-ブチルハイドロパーオキサイド選択率約50~60%で行われる。続くエポキシ化反応はエチルベンゼン法と同様である。生成したTBA

は脱水しイソブチレンとした後、さらにメタノールと反応させることによりガソリン添加剤として有用なメチルtert-ブチルエーテル(MTBE)を合成できる。

これらの有機過酸化物法はハイドロパーオキサイドの酸化力を上手に利用しており、塩素のような副原料を必要としないという優れた特徴を有する。しかしながら、エチルベンゼン法ではPO 1トンあたり約2.5トンのスチレン、イソブタン法では約2.1トンのイソブチレンが併産されるため、これら併産物の市況の影響を強く受けるという問題を有しており、必ずしもPOを製造する方法として最適なものとは言い難い。

### 3. 住友化学の新PO単産法

当社は新規なPO製造法として、クメンを酸素キャリアーとして用いるPO単産法を確立した<sup>6)</sup>。本法は酸化、エポキシ化、水添の3つの反応工程から構成され、水添反応で生成したクメンを酸化工程にリサイクルすることが特徴である(図3)。

#### 3.1 酸化工程

酸化工程はクメンを空気により酸化してクメンハイドロパーオキサイド(CMHP)を得る工程である。酸化反応は無触媒での自動酸化反応であり、クメン法フェノール合成のクメン酸化工程と基本的に同種の技術である<sup>7)</sup>。クメン酸化はエチルベンゼン酸化に比べて反応が早いことが知られており、通常は90~130℃、常圧~1.0 MPaの比較的温和な条件で反応が進行する<sup>7,8)</sup>。また、元来クメンハイドロパーオキサイドは安定な過酸化物であることから、エチ

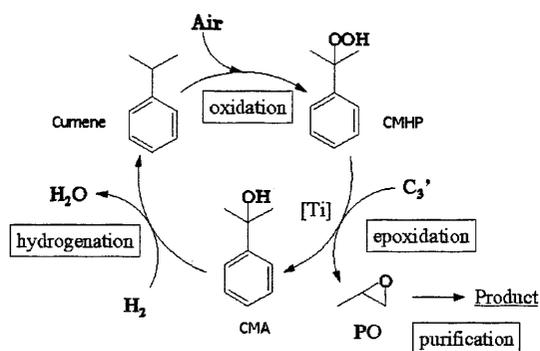


図3 New Sumitomo PO process

ルベンゼン酸化やイソブタン酸化に比べてヒドロパーオキシド収率は格段に高い。主生成物のクメンヒドロパーオキシドと少量副生する $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジルアルコール（本プロセスではクメンとして回収可能）を加えた有効成分の選択率は95%以上に達する。

### 3.2 エポキシ化工程

エポキシ化工程はCMHPとプロピレンを反応させて、 $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジルアルコール（CMA）とPOを得る工程である。

本工程では当社の開発したTi触媒による固定床プロセスが採用され。新規Ti触媒の高い性能とクメンヒドロパーオキシドの安定性の良さから比較的マイルドな温度での反応が可能となり、95%以上の非常に高いPO選択性が達成されている。新規Ti触媒開発については後述する。またエポキシ化反応とそれ以外の副反応について、ラボ実験により反応速度を明確に解析することにより最適な反応器設計と操作条件が採用されている。本反応は発熱反応であり、リアクターの入口から出口にかけて温度が上昇するが、過度の温度上昇はCMHPの熱分解やPOの逐次反応といった副反応を増長するため、触媒層は複数に分割され、各触媒層の間では熱交換器により反応温度が調整されている。続いてエポキシ化反応液から未反応プロピレンを回収した後に、蒸留により粗PO留分とCMA/クメン留分に分離される。

### 3.3 水添工程

水添工程は $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジルアルコール（クミルアルコール：CMA）と水素とからクメンを

再生する工程である。

CMAはベンジルアルコール型で反応性が高いため、各種金属触媒による水添反応が容易に進行する。また、CMAは前述エチルベンゼン法における $\alpha$ -メチルベンジルアルコールに更に $\alpha$ 位にメチル基が付いたベンジル位まわりがバルキーな化合物であるため、高温条件でも2量化等の副反応が起こりにくい特徴がある。反応は水添触媒を充填した固定床プロセスであり、反応器にCMA/クメン溶液と水素が供給されて実施される。本工程においてCMAはクメンにほぼ定量的に変換され、次いで生成水の分離などの精製工程を経てクメンが回収される。回収されたクメンは酸化工程にリサイクルされる。

以上説明したように、本プロセスはクメンが酸素キャリアーとして循環しているのが特徴であり、高性能エポキシ化触媒とクメン（CMHPやCMAも含めて）の安定性の良さを生かして、全体としてクメンのロスをも最小限に抑えるよう配慮されている。さらには、酸化、エポキシ化、水添の各工程の反応熱に関して有効活用が図られ、また分離精製エネルギーも最小限にするようデザインされているため全体のエネルギー消費が非常に小さいプロセスとなっている。

## 4. エポキシ化触媒の開発

過酸化物を用いたオレフィンのエポキシ化反応には種々の金属（Mo, V, W, Cr, Ti, Mn, Ruなど）が活性を有することが知られており、なかでもチタンはシリカと組合せることで高いエポキシ化活性が発現することが知られている。これまで検討されたTiシリカ触媒としては、Tiシリケート等のゼオライト触媒、チタニアシリカ等の複合酸化物触媒、Ti担持シリカ等の触媒があり、特にTiシリケートは疎水性の高い結晶性シリカ骨格中にチタンが4配位で高分散されていることから格段に高いエポキシ化活性を有することが知られている<sup>9-13)</sup>。しかしながら、これら従来のTiシリカ触媒は使用する過酸化物やオレフィンあるいは溶媒によって活性が大きく変化するので、特にCMHPのような大きな分子に対するエポキシ化に高い活性を発現するものは知られていなかった。

当社が開発したエポキシ化触媒はメソポーラス構造を有するTiシリカ触媒（以下住友Ti触媒と言う）

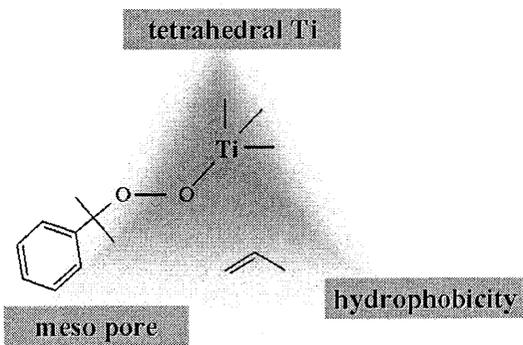


図4 Important factors for effective Ti epoxidation catalyst

であり、CMHPという大きな分子に対して高い活性を発現するようにデザインされたものである。いわゆるゾルゲル法で調製されたこのようなメソポーラス触媒が工業的に使用されたのは世界初である。高性能化のポイントとしては、図4に示した3要素が重要であり、① エポキシ化反応に高活性である4配位チタンがシリカ骨格中に高分散な状態を取り込まれ、② CMHPのような大きな分子が十分に拡散できるようなメソ～マクロ細孔が精密にコントロールされ、かつ、③ 十分な疎水性を付与することでプロピレン親和性が高められたことにあると考えている。特に、反応に有効なメソ細孔表面の最大化を図るべく、ゾルゲル調製工程や後処理工程での工夫と精密制御を行うことにより実用性能を有する触媒に仕上げることができた。

ちなみに、過酸化水素法PO合成において高活性であると知られているTiシリケート触媒 (TS-1) は5~6 Åのマイクロ細孔しか有せず、CMHPのような大きな分子に対する反応活性は非常に低い。住友Ti触媒はナノスケールのメソ細孔が発達しており、それゆえCMHPを用いたプロピレンのエポキシ化反応に有効に使える表面積が格段に大きいという点が最大の特徴である (図5)。

一方、図6には住友Ti触媒のXAFS分析を示したが、エポキシ化活性の高い4配位チタンが主として存在しており、エポキシ化に不活性な6配位チタンはほとんど存在しないことが分かる。

## 5. その他開発中のPO単産法

当社のクメン法以外の新規PO単産プロセスの開発も各メーカーで盛んに行われている。

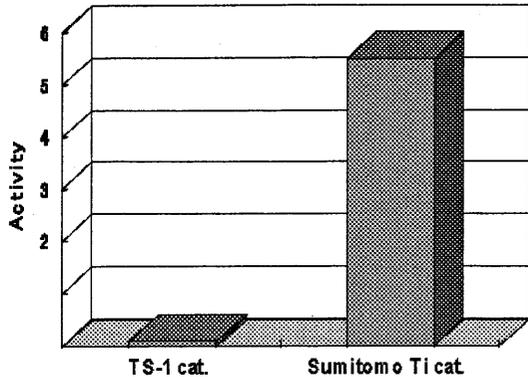
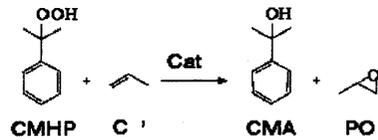


図5 Comparison of TS-1 catalyst and sumitomo Ti catalyst

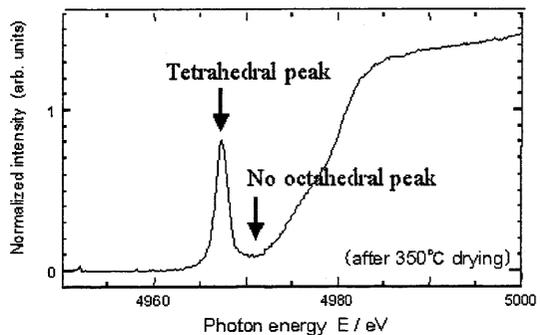


図6 XAFS spectroscopy of Sumitomo Ti catalyst

それらには、過酸化水素を用いる方法、水素/酸素から液相で過酸化水素を合成しながら行う *in-situ* 過酸化水素法、気相でプロピレン/水素/酸素またはプロピレン/酸素で反応を行う直接酸化法などがある<sup>14-17)</sup>。直接酸化法では低プロピレン転化率、短触媒寿命という課題があり、また *in-situ* 過酸化水素法ではPOの生産性の低さが課題になっている。

これらのうちで現状、最も工業化に近い技術は過酸化水素を用いたPO製造法であると見られているが、大量に使用する過酸化水素をいかに安く作るかが過酸化水素法の最大の課題と思われる。さらに、プロセス的な課題としては、エポキシ化触媒 (TS-1) の活性低下が早いこと、また十分なエポキシ化反応速度を得るためにはメタノール等の有機溶媒での希

積が必須であり、そのために、生成水の分離や溶媒の回収サイクルに多くのエネルギーが必要となることが挙げられる<sup>18,19)</sup>。

#### 6. おわりに

他の基礎化学品製造でも見られるように、PO製造法も時代の要請に応じて大きく変化してきた。また、前述したように各種新法の開発も精力的に行われている。これらのプロセスの競争力は新触媒の発見や触媒改良によって更なる改善が期待されるため、活性酸素種の解明や触媒キャラクターゼーションに基づく反応メカニズムの深化・解明により既存技術の合理化や新たな革新プロセスが創出されることを期待したい。

#### 文 献

- 1) 向山光昭, "工業有機化学", 第5版, 東京化学同人, p.289 (2004).
- 2) 石油学会編, "石油化学プロセス", 講談社サイエンティフィック, p.125.
- 3) Halcon International Inc., U.S. Patent 3350422 (1966).
- 4) Shell, Eur. Patent 345856 (1989).
- 5) J. K. F. Buijink, J. J. M. van Vlaanderen, M. Crocker, and F. G. M. Niele, *Catal Today*, **93**, 199 (2004).
- 6) S. Robinson, *European Chemical News*, 5-11 March, pp.19-20 (2001).
- 7) 神谷佳男, 燃料協会誌, 603 (1970).
- 8) 高井敏浩, 触媒, **45**, 354 (2003).
- 9) 辰巳 敬, 触媒, **37**, 598 (1995).
- 10) G. N. Vayssilov, *Catal. Rev.,-Sci. Eng.*, **39**, 209 (1997).
- 11) L. Y. Chen, G. K. Chuah, and S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **132**, 281 (1998).
- 12) A. Corma, V. Fomes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 13) 辰巳 敬, 触媒, **47**, 219 (2005).
- 14) M. G. Clerici and P. Ingallina, *Catal. Today*, **41**, 351 (1998).
- 15) R. Meiers and W. F. Hoelderich, *Catal. Lett.*, **59**, 161 (1999).
- 16) Shigeo T. Oyama, 村田和久, 春田正毅, 触媒, **46**, 13 (2004).
- 17) 村田和久, 触媒, **47**, 226 (2005).
- 18) M. G. Clerici, G. Bellussi, and U. Romano, *J. Catal.*, **129**, 159 (1991).
- 19) G. F. Thiele, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **117**, 351 (1997).

### Development of a Novel Manufacturing Process of Propylene Oxide (PO)

Jun Yamamoto\*, Junpei Tsuji\*\*, and Masaru Ishino\*

\*Petrochemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.,

\*\*Planning and Coordination Office, Petrochemicals and Plastics Sector, Sumitomo Chemical Co., Ltd.

There had always been a strong demand for the development of new PO-only process. The conventional processes - Chlorohydrin PO-only process and organic hydroperoxide process that generates huge amount of co-products - have been causing headaches for the PO manufactures due to the generation of environmentally unfriendly wastes, and to the dependence of product price on the fluctuating market of co-products.

Owing to the development of high performance Titanium epoxidation catalyst by our researchers, we have succeeded in establishing the novel PO-only manufacturing process where Cumene acts as the Oxygen carrier.

The new PO Cumene process is considered as one of the "Green processes" since it gives higher yields than the conventionals with only small amount of by-products produced.

Keywords: Propylene oxide, Cumene, Titanium epoxidation catalyst, Green process, PO-only process

## 《 解 説 》

## DDR 型ゼオライト膜のガス分離特性と微細構造

谷島健二\*, 鈴木憲次\*, 富田俊弘\*, 吉田修一\*, 鈴木敏之\*\*, 佐々木優吉\*\*

\* 日本ガイシ株式会社, \*\* 財団法人ファインセラミックスセンター

DDR 型ゼオライトは  $0.36 \times 0.44$  nm の酸素 8 員環細孔を有し、多孔質アルミナ支持体表面に作製された DDR 膜は二酸化炭素/メタン分離において優れた二酸化炭素選択透過性能を示す。しかしながら、膜厚がほぼ同じ DDR 膜でも膜作製条件により分離性能は大きく異なる場合がある。これまで、分離性能の低い DDR 膜について色素染色試験により欠陥を検出し、その染色状態や SEM 観察の結果から欠陥の発生原因を推定していたが、本稿で述べる DDR 膜については欠陥の存在は確認したもの発生原因の推定は困難であった。そこで、DDR/DDR 粒界等の微細構造を詳細に調べるために TEM 観察を行なった。分離性能に関わらず DDR 膜の典型的な DDR/DDR 粒界は密接に接合していたが、分離性能の低い DDR 膜でのみ、DDR/DDR 粒界の一部に 20 nm 以下の微細な隙間が観察された。この隙間は DDR 膜と支持体との熱膨張率差に起因して発生したと考察した。さらに検証実験により、DDR 膜と支持体との複合層形成を促進することで、DDR 膜と支持体との熱膨張率差が緩和され欠陥発生が抑制できることを確かめた。

## 1. はじめに

DDR 型ゼオライト (以下、DDR とする) は、1980 年代に Gies により初めて合成され、酸素 8 員環からなる  $0.36 \times 0.44$  nm の 2 次元細孔を有することが報告されている<sup>1-4)</sup>。図 1 に結晶構造の模式図を示す。DDR は 19 面体からなるケージに 3 個の酸素 8 員環が存在し、各ケージが酸素 8 員環を共有して連結することで細孔を形成している。DDR 粉末を用いた様々な分子の吸着に関する研究およびモデル計算を用いた分子の細孔内拡散に関する研究が、Delft 工科大のグループにより精力的になされている<sup>5-10)</sup>。彼らは、DDR が酸素、窒素などの無機ガスから直鎖の C4 炭化水素まで幅広く吸着すること、また C3, C4 炭化水素について分子構造により拡散係数が大きく異なることを報告している。

DDR を膜化した場合、その細孔径や DDR 粉末での各分子の吸着実験結果から、工業的に有用な様々

な無機ガスや低級炭化水素の分離に適していることが予想される。また、DDR は原則的にアルミニウムを含まない疎水的なオールシリカゼオライトとして合成可能なため、DDR 膜は細孔内への水蒸気吸着による分離対象ガスの透過阻害が起きにくく、多くの場合において実用化に有利と考えられる。筆者らのグループは DDR の膜化に成功し、ガス透過特性を評価した結果について報告している<sup>11)</sup>。多孔質アルミナ支持体表面に約  $5 \sim 10$   $\mu\text{m}$  の膜厚で DDR 膜を作製し、様々なガスについて単一組成での透過係数を測定した。図 2 に各ガスの分子径と透過係数との関係を示す。DDR の細孔径より大きな分子については透過係数が著しく小さいため、DDR 膜の分子篩効果を確認できる。また、単一組成での透過係数から二酸化炭素とメタンの分離に着目し、二酸化炭素/メタン混合ガス (50% : 50%) を用いて透過試験を行なった。その結果、二酸化炭素/メタン分離係数は 220 (温度 28℃, 差圧 4 気圧) であり、DDR 膜は優れた二酸化炭素選択透過性能を示した。

筆者らは DDR 膜の実用化に向けて、課題の一つである透過係数向上のための薄膜化に取組み、既報の膜よりも薄膜化できる膜作製条件を複数見出したが、作製条件の違いにより分離性能は著しく異なった。そこで本稿では、膜作製条件の違いから生じる

受理日: 2006 年 10 月 2 日

〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町 2-56

日本ガイシ株式会社 商品開発センター NCM プロジェクト

e-mail: yajima@ngk.co.jp

DDR膜の分離性能の違いについて、膜の欠陥検出試験や微細構造観察などの結果を用いて考察した内容を紹介する。

2. DDR膜の作製

図3に、本稿で用いたDDR膜の作製手順を示す。まず、支持体の準備として、膜合成時に種結晶としての役割を果たすDDR粉末を多孔質アルミナ支持体表面に塗布した。支持体は3層からなる非対称構造で、最表面層の平均細孔径0.2 μm、直径15 mm、厚さ1.5 mmのディスクを使用した。DDR粉末の塗布は、別途合成したDDR結晶を粉砕して水に分散させた懸濁液を用い、スピンコート法により行なった。また、DDR膜合成用の原料溶液として、構造規

定剤である1-アダマンタンアミン (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N)、シリカ源であるコロイダルシリカ、溶媒であるエチレンジアミンと水を所定量含む混合液を作製した。次に、フッ素樹脂製内筒付の耐圧容器に支持体と原料溶液を入れ、所定温度、所定時間で水熱合成を行ない支持体表面にDDR膜を作製した。最後に、大気中700℃で4時間熱処理し、DDR細孔内の1-アダマンタンアミンを燃焼除去した。X線回折計により、合成した膜がDDR単相であることを確認した。

DDR膜の作製条件（DDR粉末懸濁液濃度、原料溶液組成、合成温度、合成時間）を検討することにより、既報<sup>11)</sup>のDDR膜（膜厚5～10 μm）より薄い膜厚2.5 μm程度のDDR膜を得る二つの条件を見出した。図4にその作製条件と各条件で目指した膜化のイメージを示す。膜①では、既報のDDR膜と同じ濃度のDDR粉末懸濁液を使用し、膜合成の際

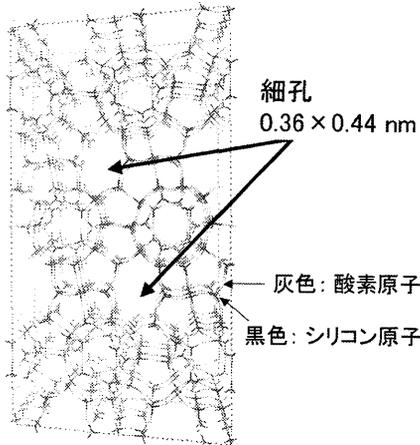


図1 DDR型ゼオライト結晶構造 (Giesらのデータ)を基に作図)

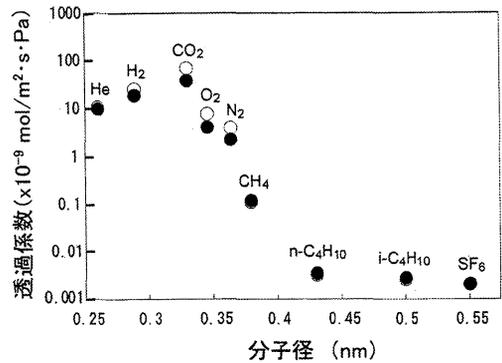


図2 DDR膜の各ガスの透過係数と分子径<sup>11)</sup> (○: 28℃, ●: 100℃)

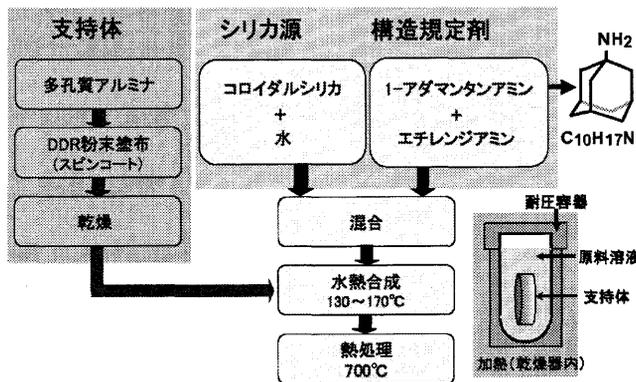


図3 DDR膜の合成手順

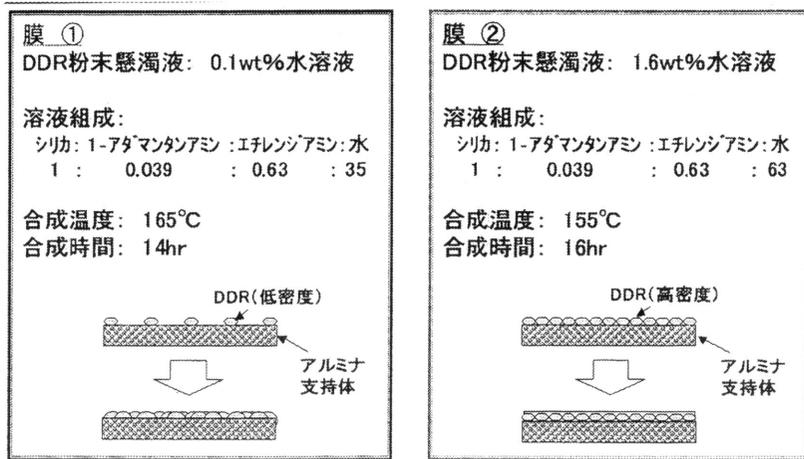


図4 DDR膜の作製条件とその膜化イメージ

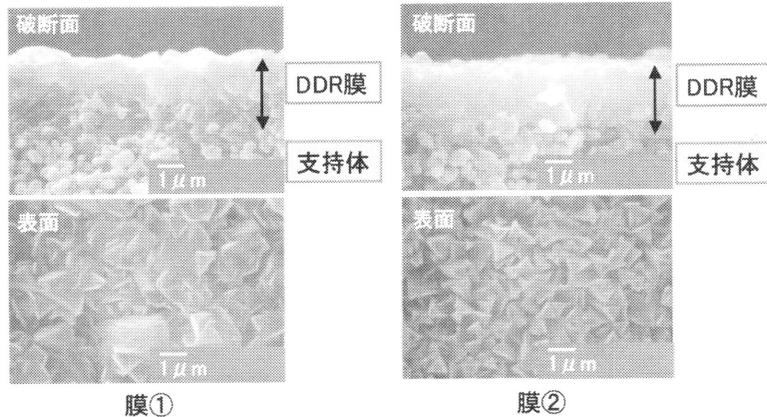


図5 DDR膜(膜①, 膜②)の破断面および表面SEM像

の溶液組成, 温度, 時間を制御して膜厚を抑えた。一方, 膜②では, 高濃度のDDR粉末懸濁液を使用して支持体表面のDDR粉末密度を高くし, より希薄な(シリカ源, 構造規定剤の比率が少ない)原料溶液, 低い合成温度による少ない結晶成長でも支持体表面を被覆可能にすることで膜厚を抑えた。図5に各条件で作製したDDR膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。断面のSEM像から, 膜①, 膜②共に約2.5 μmの膜厚であることが分かる。また, 表面のSEM像からは, 膜②では合成温度が低く, また塗布したDDR粉末密度が高いため, 膜①よりも粒径の小さい結晶が高密度に生成していることが分かる。

### 3. ガス透過試験

作製したDDR膜についてガス透過試験を行なった。ガス透過試験は, 透過側にスィープガスを用いるWicke-Kallenbach法により行なった(図6)。まず, 熱処理により構造規定剤を除去する前の膜について, メタン単一組成での透過試験を行なった。膜①, 膜②はいずれもメタンをほとんど透過させなかったため, 支持体表面は膜で覆われ, 支持体の露出している部分はほとんど存在しないことが確認できた。次に, 熱処理により構造規定剤を除去した膜について, 二酸化炭素/メタン混合ガス(50%:50%)の透過試験を行なった。表に26°Cでの測定結果を従来膜と共に示す。膜①が優れた分離性能(二酸化炭素/メタン分離係数 $\alpha=76$ )を示した一方で,

膜②はほとんど分離性能を示さなかった ( $\alpha=1.2$ )。また、膜①の二酸化炭素透過係数は、従来膜と比較して約4倍となった。透過係数の向上は、主にDDR膜の厚さが従来膜と比較して半分~4分の1に薄くなったためである。

ガス透過試験の結果から、膜②では熱処理時に欠陥が発生したと推測し、欠陥の検出および発生原因の推定を試みた。

#### 4. DDR膜の評価

##### 4.1 色素染色試験とSEM観察

ローダミンBという色素分子(図7)をマーカーとして、DDR膜の欠陥検出を試みた。ローダミンB

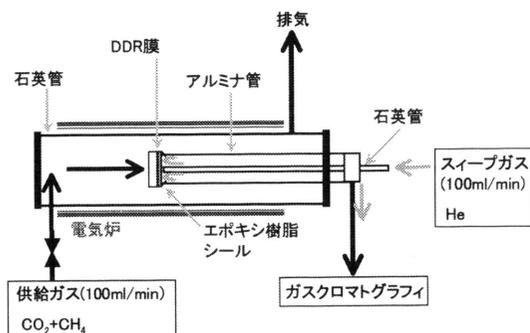


図6 ガス透過試験装置の模式図

のエタノール溶液を膜面に滴下した後、膜面を水で洗い流した。ローダミンBはゼオライト細孔より大きいいため、膜の正常な部分は染色されないが、欠陥にはローダミンBが入り込むため染色される。これまで、筆者らが把握しているゼオライト膜の欠陥には、亀裂型とスポット型がある。図8にそれぞれの代表的な欠陥の写真を示す。図8において、濃い部分は実際には赤色に染色された部分であり欠陥の存在を示す。亀裂型欠陥の発生は、構造規定剤を除去する熱処理時に、ゼオライト膜と支持体との熱膨張率差によって生じる応力に起因すると推定している。また、スポット型欠陥の発生は、膜合成時に、支持体表面の激しい凹凸などにより生じる不十分な結晶成長に起因すると推定している。スポット型欠陥には、膜合成時に支持体表面を被覆できずに熱処理前

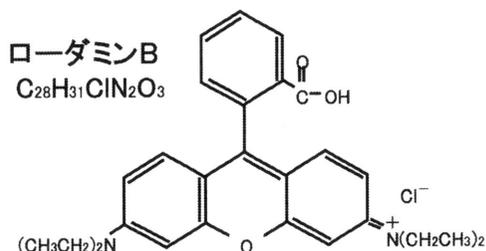
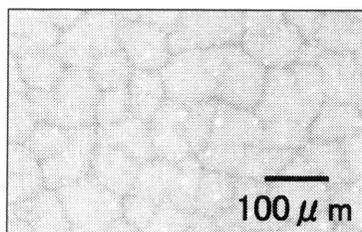


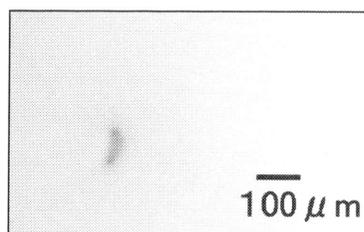
図7 ローダミンBの分子構造

表 DDR膜のガス透過試験結果(測定温度: 26℃)

	CO <sub>2</sub> 透過係数 [mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa]	CH <sub>4</sub> 透過係数 [mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa]	分離係数	膜厚 [μm]
従来膜	$9.0 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-10}$	384	5~10
膜①	$3.8 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-9}$	76	2.5
膜②	$6.7 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-7}$	1.2	2.5



亀裂型欠陥



スポット型欠陥

図8 色素染色試験での典型的な欠陥

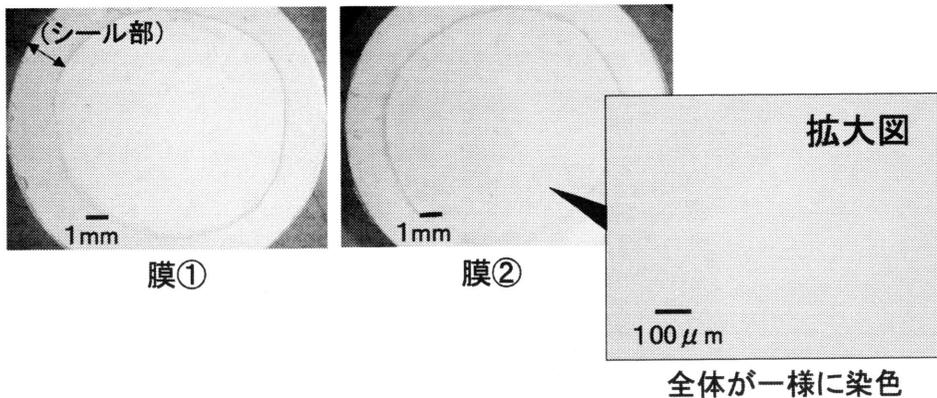


図9 膜①, 膜② の色素染色試験結果 (外周約2 mmはエポキシ樹脂によるシール部)

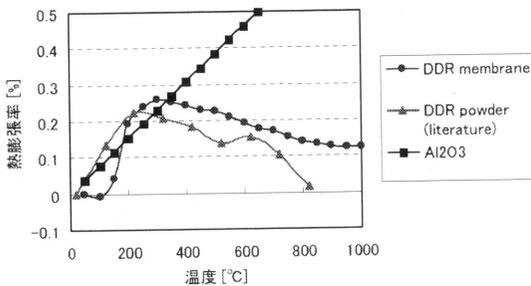


図10 DDR とアルミナの熱膨張挙動

から存在する場合と、膜合成時は結晶成長が不十分な非晶質シリカなどにより支持体表面を被覆している熱処理の際に欠陥となる場合とが存在する。図9に膜①, 膜②について色素染色試験の結果を示す。分離性能の高い膜① ( $\alpha=76$ ) は、ローダミンBで染色されず欠陥がほとんど存在しないことを確認できた。一方、分離性能の低い膜② ( $\alpha=1.2$ ) は、全体的に淡く(実際には桃色に)染色されたため欠陥が膜全体に存在すると推測できた。ただし、膜②の欠陥はこれまで観察されたような亀裂型欠陥、スポット型欠陥のいずれでもなかった。

さらに、図5に示したようなSEM観察像においても、明確な欠陥を観察できなかったため、膜②の欠陥発生原因を特定することは困難であった。

#### 4.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

膜②において、構造規定剤を除去する熱処理時に欠陥が発生したことは、熱処理前にはメタンをほとんど透過させなかったことから明らかである。そ

こで、DDRの熱膨張挙動に着目した。図10にDDRと支持体であるアルミナの熱膨張挙動を示す。DDR粉末については文献データ<sup>12)</sup>を引用し、DDR膜については筆者らが作製した自立膜 (DDR結晶のみで構成された膜) でのデータを用いた。図10から分かるように、DDRは300℃付近に極大値のある特異的な熱膨張挙動を示す。そのため、膜②での欠陥発生原因は、DDRとアルミナ支持体との熱膨張率差、あるいは、DDRと膜合成時に生成した異相(例えば、非晶質シリカ相)との熱膨張率差である可能性が高いと考えた。また、異相が存在する場合は、DDR結晶同士の粒界 (DDR/DDR粒界) や、支持体内部のアルミナ粒子近傍に多いと考えた。

そこで、DDR/DDR粒界やアルミナ粒子近傍の微細構造を観察し、欠陥検出を試みると共に微細領域での組成や結晶相を把握する必要があると考えTEM観察を行なった。図11~13にTEM観察の結果を示す。図11, 図12は共にDDR/DDR粒界である。観察した多くのDDR/DDR粒界は膜①, 膜②いずれにおいても、図11のように密接に接合しており異相のない粒界であった。しかし、膜②のDDR/DDR粒界の一部には、図12のようにDDR結晶相を確認できない部分(異相)が存在した。この部分をエネルギー分散型X線分光法(EDS)により組成分析すると、TEM試料作製時に使用した接着用樹脂であることが確認できたため、TEM試料作製前には隙間であったと推測した。また、図13に支持体表面から約1 μm程度内部を観察した結果を示す。支持体内部にもDDR結晶が存在し、アルミナ粒子近傍に明らかな欠

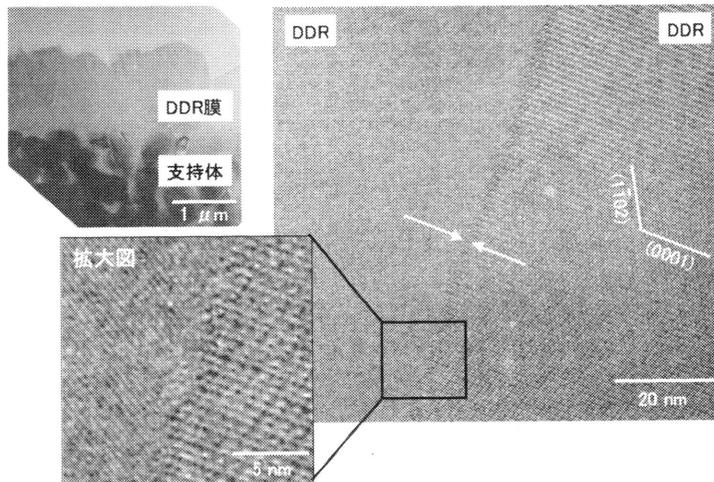


図11 典型的なDDR/DDR粒界のTEM像(矢印部に粒界が存在し、DDR結晶同士が密接に接合している)

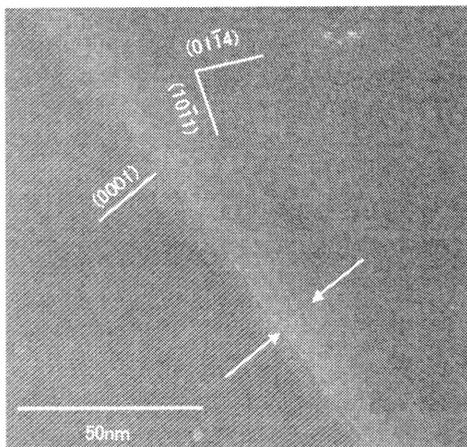


図12 非晶質相が存在するDDR/DDR粒界のTEM像(矢印部に粒界が存在し、幅15 nm程度はDDR結晶相を確認できない)

陥や異相は確認されなかった。

DDR/DDR粒界やアルミナ粒子近傍において、非晶質シリカ等の異相は観察されなかったため、膜②での欠陥発生はDDR膜とアルミナ支持体との熱膨張率差が原因と推定した。色素染色試験において全体的に染色されたことと、TEMの観察範囲が非常に限定的であるにも関わらずDDR/DDR粒界の約20 nm以下の微細な隙間が複数観察されたことから、膜②全体に図12のような微細な隙間が存在していたと判断できる。そのために膜②の二酸化炭素/メタ

ン分離係数が低かった( $\alpha=1.2$ )と考える。

## 5. 考察と検証

膜②における欠陥の発生原因は、DDRとアルミナ支持体との熱膨張率差と推定したが、一方で、膜①では同じ熱膨張率差が存在したにも関わらず欠陥は発生せず、高い分離係数( $\alpha=76$ )を示した。そこで再度、図5の断面SEM像にて膜①と膜②を比較してみると、膜①では膜②よりもDDR膜がアルミナ支持体内部に入り込んだ部分(複合層)が厚く形成されているように見える。複合層厚さが異なった理由の一つとして、支持体表面へ塗布したDDR粉末の密度が影響したと考えている。膜②では、DDR粉末を高密度に塗布したため、僅かな結晶成長でもDDRが支持体表面全体を被覆し、支持体内部へ溶液中の原料が供給されにくくなり複合層が薄くなったと推測している。一方の膜①では、DDR粉末を低密度に塗布したため、DDR結晶が大きく成長するまで支持体表面全体を被覆せず、その間は支持体内部へ溶液中の原料が供給されて複合層が厚くなったと推測している。複合層は、DDR膜と支持体との熱膨張率差により発生する応力を緩和すると考えられるため、膜①では複合層が厚く形成されたことで欠陥発生を抑制できたと考える。

そこで、検証実験を行なった。支持体準備の段階においてDDR粉末とアルミナ粒子との混合懸濁液を支持体表面に塗布した後、水熱合成を行ない、

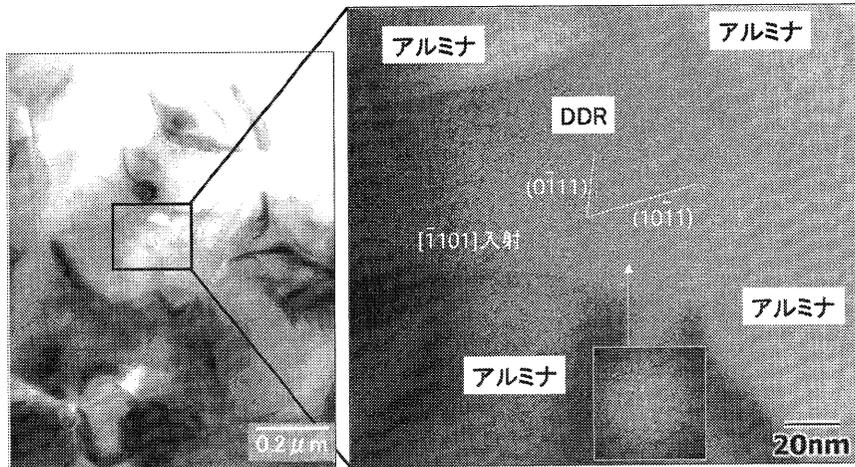


図13 支持体内部のDDRのTEM像

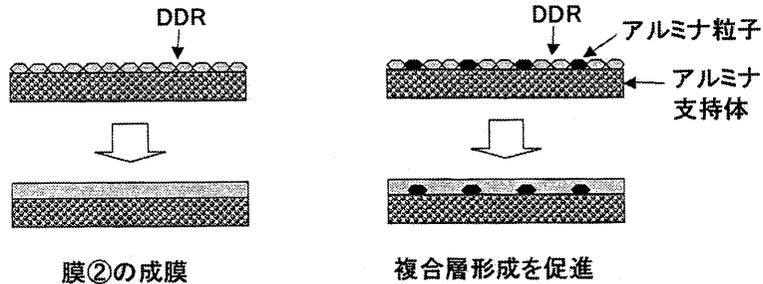


図14 複合層形成を促進したDDR膜作製 (イメージ図)

DDR膜内部に支持体と同質のアルミナ粒子が分散した状態のDDR膜を作製した(図14)。塗布したアルミナ粒子の存在する部分が、複合層と同様に支持体とDDR膜の熱膨張率差を緩和することを期待した。DDR粉末と共にアルミナ粒子を塗布する以外は、膜②と同じ原料溶液組成、合成温度、合成時間とした。作製したDDR膜についてガス透過試験を行なったところ、二酸化炭素/メタン分離係数 $\alpha=57$ となり良好な分離性能を示した。二酸化炭素透過係数は $4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、メタン透過係数は $7.5 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ であった。色素染色試験においても、僅かにスポット型欠陥は存在したが、全体的な染色は観察されなかった。以上のことから、複合層はDDR膜とアルミナ支持体との熱膨張率差を緩和して、熱処理時の欠陥発生を抑制することに重要な役割を果たすことが確認された。

### 6. まとめ

膜作製条件により分離性能が大きく異なるDDR膜について、色素染色試験、TEMによる微細構造観察などから、欠陥の検出と発生原因の推定を試みた。分離性能の低いDDR膜において、DDR/DDR粒界の一部に20 nm以下の微細な隙間が存在し、この隙間の発生原因はDDR膜と支持体との熱膨張率差であると考察した。さらに検証実験により、DDR膜と支持体との熱膨張率差を緩和するために複合層形成の促進が欠陥発生抑制に有効であることを確認した。

DDR膜は二酸化炭素とメタンの混合ガスからの二酸化炭素分離に適するため、生物由来のバイオガスや天然ガスのメタン濃縮に利用できる可能性がある。筆者らは、これらの用途での実用化を目指し、本稿で紹介した知見を生かしながら大型支持体へのDDR膜作製に取り組んでいる。

## 文 献

- 1) H. Gies, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 275 (1984).
- 2) H. Gies, *Z. Kristallogr.*, **175**, 93 (1986).
- 3) N. C. M. A.-Zeestraten, J. Dorrepaal, J. Keijsper, and H. Gies, *Zeolites*, **9**, 81 (1989).
- 4) C. A. Fyfe, H. Gies, Y. Feng, and H. Grondey, *Zeolite*, **10**, 278 (1990).
- 5) M. J. den Exter, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1159 (1994).
- 6) M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, and A. Zikanova, *Zeolites*, **19**, 353 (1997).
- 7) W. Zhu, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Chem. Commun.*, 2453 (1999).
- 8) W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and J. C. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1773 (2000).
- 9) W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, M. C. den Exter, and J. C. Jansen, *Langmuir*, **16**, 3322 (2000).
- 10) J. H. ter Horst, S. T. Bromley, G. M. van Rosmalen, and J. C. Jansen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **53**, 45 (2002).
- 11) T. Tomita, K. Nakayama, and H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 71 (2004).
- 12) S. H. Park, R. -W. G. Kunstleve, H. Graetsch, and H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1989 (1997).

## Gas Separation Properties and Microstructures of DDR-type Zeolite Membranes

Kenji Yajima\*, Kenji Suzuki\*, Toshihiro Tomita\*, Shuichi Yoshida\*,  
Toshiyuki Suzuki\*\*, and Yukichi Sasaki\*\*

\*NCM Project, New Products Development Center, NGK Insulators, Ltd.,

\*\*Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center

DDR-type zeolite membranes show good performance for the separation of carbon dioxide from methane in a mixed gas. Two DDR membranes with a thickness of about 2.5  $\mu\text{m}$  were synthesized on alumina supports under two synthesis conditions. These membranes showed different carbon dioxide/methane separation factors ( $\alpha$ ): one membrane showed  $\alpha=76$  and the other showed  $\alpha=1.2$ . In a dyeing test to find defects in the DDR membranes, all surface of the DDR membrane with the low separation factor was found to be uniformly dyed and we surmised that it had many defects. However, the reason for the formation of defects was not clarified after the dyeing test and the defects could not be observed by SEM. Therefore, the DDR membranes were observed by TEM. In particular, DDR/DDR grain boundaries in the DDR membrane and composite layers of the DDR membrane and the alumina support were carefully observed. The results of TEM observation revealed that typical DDR grains were adhered closely to each other and composite layers did not have amorphous layers such as amorphous silica. However, some gaps with a width of about 10 ~ 20 nm were observed at DDR/DDR grain boundaries in the DDR membrane with the low separation factor. It was investigated whether the formation of the gaps was caused by the difference in thermal expansion between the DDR membrane and the alumina support during the heating treatment to remove the structure-directing agents. A DDR membrane with a thick composite layer was synthesized to check whether the composite layer is effective in decreasing the formation of cracks in DDR membranes. This DDR membrane showed a good separation factor ( $\alpha=57$ ). It was concluded that the composite layer is effective in buffering the difference in thermal expansion between the DDR membrane and the alumina support.

Keywords: DDR-type zeolite membrane, gas separation, TEM observation, defect, thermal expansion, composite layer

〈 レポート 〉

## ZMPC2006 実施報告

ZMPC2006 事務局

鳥取大学工学部 片田直伸, 奥村 和, 丹羽 幹

### 概要

ZMPC2006 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals) が2006年7月30日(日)から8月2日(水)まで鳥取県米子市の米子コンベンションセンターでゼオライト学会の主催の下で行われた。岡本康昭・久保田岳志両先生(鳥根大総合理工)とともに運営をお引き受けしたので、反省や課題を含めて報告する。なお、藤江和彦氏(大陽日酸)による参加報告も本誌前号に載せられているので参照されたい。また会議の詳細な記録はwebページ<http://www.zmpc.org/>で公開している。

ZMPC シリーズは東京(1990)、名古屋(1993)、東京(1997)、仙台(2000)と開催されてきた。近年ではIZC (International Zeolite Conference) が3年おきに開催され、空いた2年でFEZA (Federation of European Zeolite Associations) とZMPCを行うのが恒例であった。しかし札幌で予定されていたZMPC2003はSARS(重症急性呼吸器症候群)の流行で中止となったため、6年ぶりの開催となった。重複する参加者の多い触媒の各種国際会議が4年に1回の間隔で行われており、この夏は日本の触媒学会が主催するTOCAT (Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology) の開催年に当たっていた。そこでTOCATを東京で7/23~28、ZMPCを7/30~8/2と続けて行い、まとめて来てもらうことを意図した。さらにその後、上海でIMMS (International Mesoporous Material Symposium) が8/5~7に行われることになり、参加者数に関して危惧される中で準備を開始した。開催地としては鳥取県内で十分な設備のある米子コンベンションセンターを選んだ。

最初に組織委員会が設置されたが、44人に達するのでここで紹介するのは控える。前述の鳥根大・鳥取大の5人に加え、黒田一幸(早稲田大理工)、松方

正彦(早稲田大理工)、大久保達也(東京大院工)、山下弘巳(大阪大院工)の各先生が中心となって企画・運営を行った。International Advisory Boardとして内外の25人の研究者に、協賛・後援として26団体にご協力をいただいた。また鳥根大・鳥取大の学生諸君に会場運営をしていただいた。以上を含めた関係者、講演者・参加者に心から謝意を表す。

### 参加者数など

Plenary, Keynote Lectureは原則としてZMPC2003で頼んでいた方々に再度お願いすることにし、事情によって一部を見直した。Tsapatsis教授はちょうどお子さんが生まれたとのことで、代役が講演された。表1に示すPlenary 5件、Keynote 14件の講演をしていただいた。

一般発表として投稿されたAbstractは445本のほり、そのうち299本は海外からであった。選定は多くの会員に査読をお願いし、岡本、松方、大久保(東京大)の各先生と鳥根大・鳥取大のメンバーで行われた。中国及びいわゆる発展途上国から多数の投稿が寄せられ、実質3日間の会期で口頭発表の枠を増やすために最大の努力をしたが、それでも多くの優れた発表をポスターにせざるを得ず、選定は困難を極めた。一般口頭発表85件、ポスター(Recent Research Reportsを含む)223件と前述のLectureを合計して327件が発表された。うち海外からは185件であった。

参加者は海外37ヶ国からの195人を含む446人であった(図1)。また図2には参加者数の経年変化を示す。前述のような危惧はあったが、実際には多数の御参加をいただき、海外からの参加者数、参加者の出身国数、投稿論文数のいずれをとってもZMPCシリーズでの記録を更新中である。一方、日本からの参加者数は前回2000年より減少した。

表1 Plenary, Keynote Lecture のリスト

講演番号	講師 (敬称略)	所属	国	題目
PL01	Avelino Corma	Universidad Politecnica de Valencia	Spain	Rational and Combinatorial Synthesis of New Zeolites: Catalytic and Electronic Applications
PL11	Omar Yaghi	University of California Los Angeles	USA	Reticular Chemistry and the Discovery of 3 New Classes of Porous Crystals Termed MOFs, COFs and ZIFs
PL12	Jesús Santamaría	Universidad de Zaragoza	Spain	Emerging Applications of Zeolite Films
PL21	Johannes A. Lercher	TU München	Germany	Towards a Molecular Understanding of Alkane Activation in Zeolites
PL31	Osamu Terasaki	Stockholm University	Sweden	Structural Study of Porous Crystals by Electron Microscopy and X-ray Diffraction
KA101	Tracy M. Davis (Michael Tsapatsis の代理)	University of Minnesota	USA	Precursor Silicate Nanoparticle Evolution to Zeolite Crystals
KB103	Ulrich Müller	BASF	Germany	Zeolites & Metal Organic Frameworks in Chemical Industry - Partners or Competitors?
KC105	Akira Miyamoto	Tohoku University	Japan	Computational Chemistry Methods for the Design of Microporous Materials for Industrial Applications
KA106	Shilun Qiu	Jilin University	China	Synthesis and Properties of Zeolite Large Crystal and Membrane
KB108	Shinji Inagaki	Toyota Central R&D Lab. Inc.	Japan	Mesoporous Aromatic-Silica Hybrid Materials: Synthesis and Functions
KC110	Chung-Yuan Mou	National Taiwan University	Taiwan	Gold Nanocatalyst Supported on Mesoporous Silica
KC201	Yushan Yan	University of California, Riverside	USA	Zeolite Thin Films: From Computer Chips to Space Station
KA203	Marco Daturi	ENSICAEN	France	Infrared Probe Molecule Development for Correct Acidity Characterization of Microporous Materials: An Example of Ammonia/Trimethylamine Interactions with Acid Sites in Y-FAU Zeolite
KB205	Takuzo Aida	The University of Tokyo	Japan	Designer Nanoporous Materials
KB206	Susumu Kitagawa	Kyoto University	Japan	Porous Coordination Polymers with Highly Controlled Functional Sites
KC208	Guang Cao	ExxonMobil Research and Engineering Company	USA	In-Situ Monitoring of Zeolite Crystallization by Electrical Conductivity Measurement: New Insight into Zeolite Crystallization Mechanism
KA210	Gopinathan Sankar	The Royal Institution of GB	United Kingdom	Structure-Function Relationships in Transition Metal Substituted Microporous Materials
KB303	Kyung Byung Yoon	Sogang University	Korea	Patterned Monolayer Assembly of Zeolite Microcrystals on Glass through Ionic Linkages
KA306	Hirokatsu Miyata	Canon Inc.	Japan	Structural Control of Mesoporous Silica Films in Macroscopic Scales

### Scientific な内容について

学術的な特徴について少し紹介する。ただし主催者としてあまり講演を聴けなかったのが、参加者の声や選定した印象など偏った情報を基にごく一部を

抜き出していることをお断りしておく。

Plenary Lecture は前述のような経緯で選定されたが、各界の代表的研究者が並んだと言ってよいと思われる (表1)。Corma 教授は Si-Al あるいは Si-

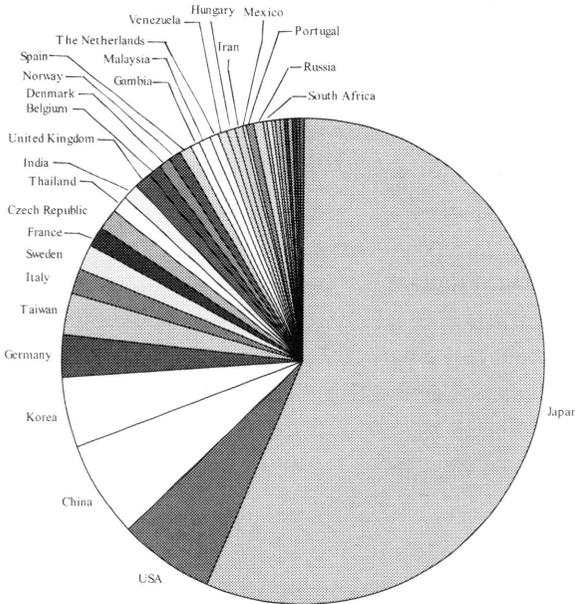
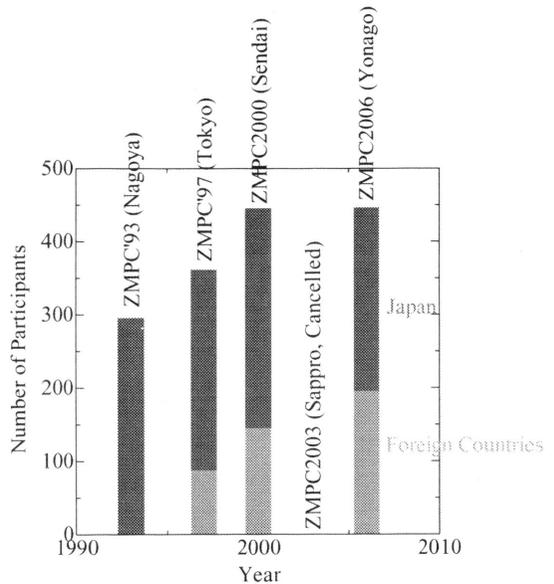


図1 参加者の国別構成 (招待者, 実行委員など含む)



Number of foreign participants in 1993 is unknown

図2 参加者数の経年変化 (93の国内外の内訳は不明)

Ge-Al系の新規ゼオライトの合成とその触媒としての応用例を総説された。Lercher教授はパラフィンの活性化(クラッキングなど)に対する触媒作用の研究における最先端を示された。Santamaria教授はゼオライトフィルムの応用を軸に、結晶の形態制御によってゼオライトの利用分野が飛躍的に広がることを示されたと思う。一方でYaghi教授は研究対象をMOF (metal organic framework)へ広げることによる利用分野の広がりを展望された。寺崎先生はマイクロ・メソにまたがるポーラス物質の美しいTEM(透過電子顕微鏡)像を使い、この分野の研究内容が非常に高いレベルに達したことを示されたように感じる。

Keynote Lectureと一般発表を含めた全体の中では、CatalysisとSynthesisの分野が多いことは従来と同様だが、New Porous Material, Membrane and Films, Novel Applicationsの増加が顕著であった(図3)。他の分野にもまたがっているが、稲垣博士(表1)に代表される新規メソポーラス物質、またゼオライトの触媒活性とメソ細孔を併せ持つ物質(を目指した)の合成の試みが多数報告された。

一方でゼオライト膜やフィルムなど新規分野への応用が華々しく報告されていた。特にYan教授(表1)が総説した宇宙材料などへの応用が興味深かった。ゼオライト膜の実用化としては日本ガイシ・

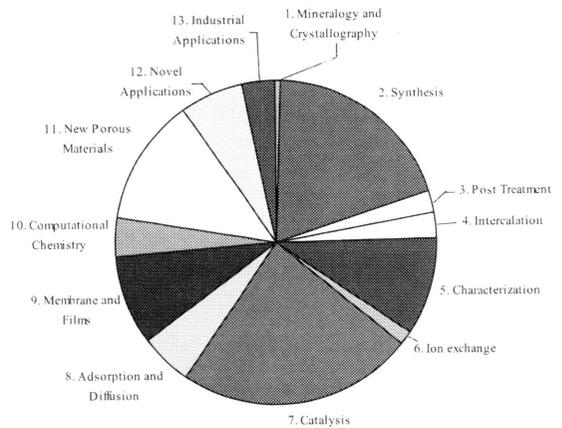


図3 発表の分野別構成 (Plenary, Keynote Lecture, Recent Research Reportsなど全て含む)

BNRI両社の発表が日本企業の面目躍如といったところであった。前述のYaghi教授に加えて北川先生(表1)をはじめとするMOF (metal organic framework)の吸着剤への応用も興味深かった。

依然として多数を占める触媒分野でも、変化が見られた。伝統ある炭化水素の転換に関しては、前述のLercher教授, Daturi教授(表1)をはじめとして

著しい研究の深化が見られ、バックマン転位など石油化学のビッグプロセスの研究も成果を挙げ続けている一方で、酸化・バイオ燃料・さらには光触媒など新規分野への挑戦が増えつつあるように思われる。

まとめると、物質も応用分野も急速に広がりつつあり、これが本国際会議の内容によく反映され、ゼオライトおよびポーラス物質の科学技術の発展に寄与できたと言える。

### Scientific Program の運営

サーキュラーは1回しか配付せず、宣伝はe-mailで、投稿や参加登録はオンラインで受け付けた。また、鳥根大・鳥取大のメンバーとしては個人的に投稿をお願いすることはほとんどしなかった(組織委員会のメンバーの方にはご努力いただいていると思うが)。その結果、新規分野やいわゆる発展途上国からの投稿を非常に増やしたのかも知れない。ただ、このために(?)多数のポスター発表が無断でキャンセルされた。

なお、オンライン申込などのために独自ドメイン“zmpc.org”を取得した。覚えやすいので、今後もこれを維持するとよいと思われる。

口頭発表は3会場で行われた。大ホールをパーティションで二つに分け、A会場とランチ会場に分割した。その結果、A会場の音響にやや不満な点があったことはお詫びしたい。この問題を除けば、大体スムーズに進んだと思われる。

発表は全てPCプロジェクターとした。一般の口頭発表はわずか20分に設定されたが(ZMPC2000では25分)、プロジェクターを使うと発表密度を高められる傾向があり、このくらいの長さで問題はないように思われるが、いかがだろうか。

ポスターは十分なスペースを取りたかったのでパネル2枚分を1発表に割り当てた。ただし場所が足りない、ホールの入口や通路などわかりにくい配置になってしまった。一部のポスター発表者には非常に迷惑をおかけしたことをお詫びする。

Book of AbstractsにはExtended AbstractのさらにSummaryしか掲載せず(Plenary, Keynote Lectureは全文掲載)、要旨の全体はCD-ROMに収録した。これは二つの意味で合理的であった。(1)本が軽くなる(2)CD-ROMは気軽にコピー(増刷)できるので、本のように余裕を見込んで印刷しておく必要

がない。なおCD-ROMにはリンク付のAuthor, Keyword Index, 参加者リストも添付されている。ProceedingsはMicroporous and Mesoporous Materials (MMM)のSpecial Issueとして2007年春に出版される。

### Social Program

今回は初日(7/30)の夕刻から丹羽委員長のOpening Remarkでスタートし、Corma教授のPlenary Lectureを始め、その後にWelcome Receptionを行った。およそ400人が既にこのとき集まり、食べ物が足りなかったのは申し訳なかった。ついでに言うと出席者の見込みは翌日朝のCoffee Breakでも外れ、コーヒーが足りなかったこともお詫びする。

7/31からの平日3日間には弁当を用意し、会場で食べられるようにした。これはZMPC2000で始まった方式で、参加者が交流できるので非常に好評であり、できれば今後も続けたい方式である。

7/31の夜には中海に浮かぶ大根島由志園(鳥根県松江市)へのExcursionを行った(有志のみ、有料)。希望者が早々に定員に達し、締め切りを待たなかった。由志園では松江独特のしじみ茶漬を食べ、安来節を鑑賞した後で日本庭園を見学した。

8/1の夜には会場近くのワシントンホテルにてBanquetを行った。会場の問題で人数を200人程度に制限せざるを得ず、チケット制となった。これも早々に定員に達した。Banquetでは歓迎の挨拶を英語の堪能な野坂康夫米子市長に依頼した。つぎに能勢隆之鳥取大学長の挨拶、Hölderich教授(University of Aachen)の乾杯で宴会が始まり、米子市在住の演奏家、眞家利恵さんのバイオリン演奏に耳を傾けた。国際会議らしくちょっと余裕のある懇親会となったのではないかと密かに自負している。

8/2のClosing Remarkでは岡本先生の挨拶に続き、片田(Secretary)が関係者を紹介した。続いて、予算の残額で用意した飲物と軽食を、最後まで残ったおよそ150人の参加者で楽しんだ。

以上のように、今回は7/31のExcursionなど会場の機会を増やしている。これは参加者のトレンドに対応したものである。ZMPCの草創期には外国(アメリカとヨーロッパ)から優れた研究者に頼んで来てもらい、公式行事のない夜にも(現実に日本で外

国の方が一人で飲食するのはなかなか困難であるから)日本人が分担して接待する, というようなことが多かったのではないだろうか。しかし現在では、頼まなくても200人もの外国人がこの会議のために来日される。無料接待は不可能であるが、何らかの形で食事の手配が毎晩必要である。そこで安価ではあるが自己負担を原則としてExcursionを行った。Welcome ReceptionにもExcursionにも多くの外国からの人々が参加され、よい思い出となったと思われる。

Accompanying Persons' Programには幅広い年齢層の同伴者が参加され、和気藹々と7/31~8/1の2日間のバスツアーを行った。

### 運営上の諸問題

投稿を集めるのに努力した時代から、Scientific Programの質を維持しつつ膨大な数の参加者(特に外国人)と発表を処理することに、課題が変わってきていると思われる。今回事務局として感じた問題と、今後の検討課題を提起する。

#### (1) 投稿の数

投稿数が400で、現在の実質3日間3会場で1件20分の発表時間を保つなら、口頭発表の枠は90件ほどしか確保できないので、どうしても口頭発表の倍率が4倍に達してしまう。採択率1/4とは非常に厳しいのではないかと。

#### (2) 外国人参加者の数

ホテルの予約は外国人参加者の全員について、またビザの取得支援業務が中国などからの参加者について、相当な手間をかけて行われており、これは旅行会社への業務委託費として財政に影響を与えている。

#### (3) ビザの不正取得

Webで参加者を募集し、Invitation Letterの要求もオンラインで行えるようにしたので、いろいろなInvitation Letterの要求があった。西アフリカ某国の日本領事館から直接電話がかかるなど面白い体験もしたが、ここに書くのは適当でないので省略する。これらに対する対応にも、旅行会社に手数料を払っているし、現実には手間がかかっている。

### 財政について

予算を設定するに当たっては、ZMPC2000の決算をベースに、会場費が安いこと、Banquetを有料にすること、補助金が高いことなどを考慮し、参加登録費をできるだけ安くなるようにした。結果として、およそ2000万円の収入、2200万円の支出で、不足分200万円をゼオライト学会国際交流基金から予定通り取り崩した(詳しくは総会で報告する)。特徴的な項目を挙げておく。

- (1) 講師の交通費の一部を日本学術振興会の外国人研究者短期招聘事業費でまかなったため、節約できた。今後もこの手段は有効で、資金獲得のために学会全体でバックアップする必要がある。
- (2) 前述のように大ホールを分割して椅子をおいたため、設備利用料金や設営・撤収費が大幅に増加した。会場費が安いとの目論見は結局のところ外れたことになる。
- (3) 参加登録は日本旅行に委託し、同社のオンラインシステムを使った。便利でよいのだが、外国人がここまで多いことを予測していなかったので、外国人向けの手数料と、ビザ取得手続き料がかなりの金額に達してしまった。これは前述の不正取得に関するものだけでなく、正規の参加者についてもかなりの金額を要しているということである。
- (4) 昼食代が非常に安かった。全体に、飲食に要した経費は割安だったので、ExcursionやBanquetでは予算を絞らずに質を上げる方針をとり、満足いただけたと思う。しかしこれは開催地の状況に強く依存する。
- (5) 事務にはほとんどお金をかけなかった。Webやe-mailを活用した成果とも言えるが、今後webの投稿フォーム作成に業者を利用するようなことになれば、費用がかなり増大すると見込まれる。

### おわりに

会員各位の努力のおかげで本会議は大きな成果を挙げ、この分野の国際的なコミュニティの発展に欠かせない重要な役割を担うに至っていると考えられる。次回はZMPC2009として黒田先生のお世話で開催されることが予定されており、このことは既に会期中にアナウンスされ、Closing Remarkでは3年

後の再会を約して散会した。最後に、写真をいくつか掲載する。他にも多くの写真をwebで公開してい

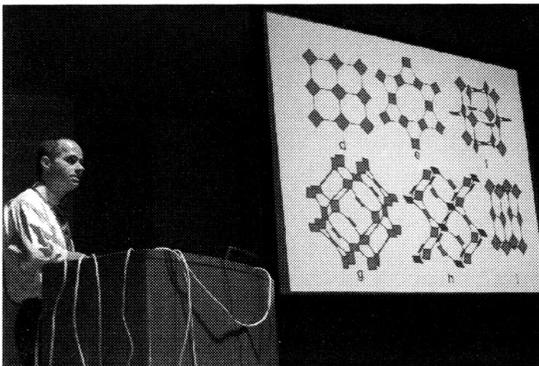
るので、参照されたい (<http://www.zmpc.org/>)。



熱気あふれる Corma 教授の Plenary Lecture の会場



Banquet



Yaghi 教授の Plenary Lecture

## 第14回ゼオライト夏の学校報告

東ソー株式会社 南陽研究所 吉田 智

第14回ゼオライト夏の学校が、2006年8月31日～9月2日、三重県鈴鹿市の鈴鹿サーキットフラワーガーデンホテルで開催されました。本会は、大阪大学西山憲和助教授を中心に準備を行い、当日は、講師も含めて合計53名（大学・公的研究機関：47名、企業：6名）が集いました。

初日は、まず、横浜国立大学の窪田好浩先生より「有機の構造規定剤を用いるゼオライト合成」のタイトルで講義していただきました。ゼオライトの骨格構造・組成などの基礎事項、有機構造規定剤を用いた合成の機構などのほか、普段はあまり聞くことのできない合成実験のノウハウについての説明もありました。

続いて、東京工業大学の小松隆之先生より「金属担持ゼオライトの二元機能触媒作用」のタイトルで、ゼオライト触媒の機能・調製法・キャラクタリゼーション法、アルカンの異性化などを事例とした二元機能触媒作用などについて講義していただきました。

また、初日の最後には、ポスター発表があり、19のポスターの前では、議論の花が咲いていました。

二日目は、(株)豊田中央研究所の稲垣伸二先生による「メソポーラス物質の合成と高機能化」の講義から始まりました。90年代前半に遡ったと仮定し、メソポーラス材料の研究テーマとして何を選定するか、を聴講生に問いかける場面もあり、テーマ選定

の重要性を教えていただけた講義でした。

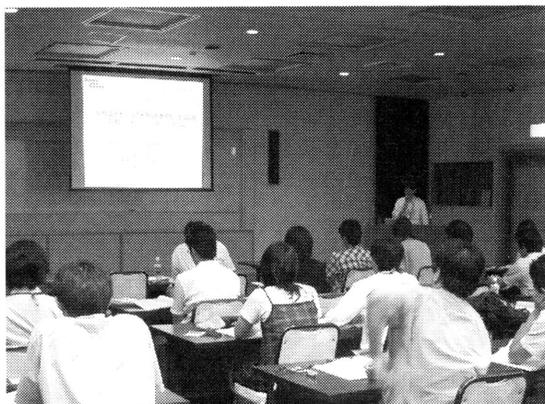
次に、応用編として、東北大学の京谷隆先生により「無機多孔体を鋳型として用いた特異構造ナノカーボンの合成」のタイトルで講義していただきました。ゼオライトを鋳型としたカーボンとメソポーラス材料を鋳型としたカーボンの相違について、分かり易い説明を頂きました。

午後の自由時間は、サーキット観戦、遊園地、カート、プールなどで各自リフレッシュし、最終日の講義に備えました。

最終の三日目は、(財)ファインセラミックスセンターの佐々木優吉先生により「透過型電子顕微鏡法を用いたナノ空間材料の微細構造解析」のタイトルで講義していただきました。顕微鏡に関する難解な理論を分かり易く説明いただいた、また目を見張るような電子顕微鏡写真を多数用いた講義でした。

最後に、(株)三菱化学科学技術研究センターの武脇隆彦先生により「AIPO系ゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用」を講義いただきました。企業研究におけるニーズの重要性について説かれ、AIPO系ゼオライトの吸着ヒートポンプ・デシカント空調としての応用についての説明がありました。

最後になりますが、講師の方々、参加していただいた方々に感謝申し上げます。



講義の様子



ポスター発表の様子

## お知らせ

## 触媒学会横浜地区講演会

## — 規則性多孔体に関する触媒化学の新展開 —

主催：触媒学会関東地区  
 協賛：ゼオライト学会 ほか  
 日時：2007年1月11日(木) 13時～17時  
 会場：横浜国立大学 教育文化ホール 中集会室  
 (横浜市保土ヶ谷区常盤台79-1)

アクセス [http://www.ynu.ac.jp/access/acc\\_10.html](http://www.ynu.ac.jp/access/acc_10.html)

参加申込締切：定員(70名)になり次第締切

## プログラム：

1. メソポーラスシリカの表面修飾による生体模倣反応場の構築(豊田中研) 大橋雅卓
2. メソ多孔体-酸化チタン微粒子複合体のナノ・スーパーナノ協奏機能による分子選択的光触媒作用(広島大院工学研究科) 犬丸 啓
3. ゼオライトおよびメソ多孔体を利用した自動車排ガス処理触媒の調製(東大生産研) 小倉 賢
4. 透過型電子顕微鏡による規則性多孔体の微細構造解析(ファインセラミックスセンター) 佐々木優吉

詳細は触媒学会HP (<http://www.shokubai.org/>) にも掲載します。

参加費：無料

懇親会：講演会終了後、講師を囲んで簡単なミキサーを開催します(会費 2,000円)。

参加申込方法：下記へe-mailまたはFAXでお申し込み下さい。その際、懇親会への出欠をお知らせ下さい。

## 申込・問合せ：

横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門  
 窪田好浩, 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5, TEL. 045-339-3926, FAX. 045-339-3941,  
 E-mail: kubota@ynu.ac.jp

## 表面科学技術研究会

## — 表面処理を支える先端分析計測 —

主催：日本表面科学会関西支部&表面技術協会関西支部

共催(予定含む)：応用物理学会, 神戸大学研究基盤センター

協賛：ゼオライト学会 ほか

日時：2007年1月26日(金) 13:00～17:30

会場：神戸大学 瀧川記念学術交流会館(神戸市)

定員：100名

参加費：無料

## 内容：

現在の先端技術を支えている計測技術の役割は大きく、平成17年度からはJST(財団法人科学技術振興機構)において、「先端計測分析技術・機器開発事業」プロジェクトも発足したことより、今後益々進展が期待される分野であると考えられます。本研究会では、各種材料の表面処理技術を支える分析技術の観点から、固体表面の最先端分析技術に関する分野でご活躍されている方々にご講演を頂きます。

## プログラム：

13:00～13:05 開会の挨拶

(日本表面科学会関西支部支部長) 朝日 一

13:05～13:55 水溶液中固体表面のX線解析

(大阪市立大学) 辻 幸一

13:55～14:45 X線を曲げる・絞る, X線分析の革新技術

(株式会社島津総合科学研究所) 副島啓義

14:45～15:35 表面・界面とバルクの観点からみた放射光軟X線状態分析

(兵庫県立大学) 村松康司

15:45～16:35 rf-GDOESと多目的高分解能FE-SEM/ESB/ASBの拓く新たな表面分析の世界

(慶應義塾大学) 清水健一

16:35～17:25 ウェット処理シリコン表面水素終端構造のSPMおよびIR分析

(広島大学) 高萩隆行

17:25～17:30 閉会の挨拶

(表面技術協会関西支部支部長) 伊藤征司郎

申込締切：2007年1月19日(金)

**申込方法：**

<http://www.sssj.org/Kansai/goudou070126.html> でのONLINE申し込みを推奨します。

**会場案内：**神戸大学瀧川記念学术交流会館

〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1

TEL. 078-803-5583

アクセスマップ <http://www.kobe-u.ac.jp/info/access/index.htm>

・ 阪急電車六甲駅, JR 六甲道駅, 又は阪神電車御影駅から市バス36系統に乗車「神大文理農学部前」下車

・ 新幹線「新神戸」駅からタクシーで約15分

**申込・問合せ先：**日本表面科学会関西支部幹事

シャープ株式会社 技術本部 基盤技術研究所  
村上善照, 〒632-8567 奈良県天理市櫛本町2613-1, TEL. 0743-65-0454, FAX. 0743-65-0543,  
E-mail: [murakami.yoshiteru@sharp.co.jp](mailto:murakami.yoshiteru@sharp.co.jp)

## 図書紹介

### 『天然ゼオライト ～利用にあたっての品質評価基準～』

日本学術振興会第111委員会  
天然ゼオライト利用研究分科会  
委員長 湊 秀雄  
(東京大学, 兵庫教育大学・名誉教授)

地球環境保全における天然資源の有効活用を検討する会議が日本に設置されてから、主導的な役割を果たされてきた代表筆者である、湊秀雄博士は、この度10年越しの標記図書を刊行されたので本誌にその概略を紹介すると共に、工業分野での合成ゼオライト等を始めとする天然ゼオライトの応用研究に幅広く引用される事を願っている。

著書の前例となる、『天然ゼオライトの特性と利用』が日本学術振興会第111委員会編集によって、東京大学出版会から刊行されたのが1994年6月のことであった。その際、日本に当時操業していた天然ゼオライト鉱山について、その詳細な産状を北から南まで一同に網羅された文献として、当分野では大変貴重なものであった。同時に、世界の産地のいくつかについても記載され、天然鉱物資源としての国際規格化に取り組むための基礎的物性の報告がなされた。

この刊行時に、既に国際規格化について、検討が始められていたが、世界各国との研究手法やデータの取り扱い方の相違を把握するまでには至っていなかったもので、今日まで多くの国際会議に参加する事を経験し、世界の産地における品質評価基準の設定が可能となった。

本書『天然ゼオライト』の記載内容は、約30ページに及ぶ図版に始まり、全4部から構成されている。第1部では天然ゼオライトの一般特性について、第2部は天然ゼオライトの分析及び試験方法について、第3部は第2部の方法で得られた各ゼオライトの物性結果について、第4部は参考資料として今までの委員会活動や協賛企業の研究データ一覧を掲載しており、英語との2ヶ国語表記である。

専門書として多少難しい記述もあるが、ゼオライト工業会からの技術者に判りやすく教えるための教科書にしたいとの要請に応えるために、平易で丁寧な解説を多岐に渡る内容で十分な説明になっている。また、カラーの図表はないが、多くの写真や図表を用いて、天然ゼオライトの特徴を説明しているため、今後の地質工学技術者や大学院生並びに若手研究者には必携の天然ゼオライト指南書として日本国内で唯一無二の存在である。多くの方に一読を推奨したい。

折りしも、今年は4年に一度しか開催されない、天然ゼオライトの国際会議に時を合わせるかのように刊行された事も、何かの縁であると信じたい。今後の将来を担う若い学生や大学院生の参考書として、ゼオライト研究の主要分野の一つである『天然ゼオライト』を有効活用する事の重要性を再認識させられる。ゼオライト学会の会員からも積極的な購入を期待して、今回の紹介を終える事にする。

(九州国際大学 経済学部 地学研究室 岡本真琴)

2006年9月8日発行

発行 日本学術振興会鉱物新活用第111委員会

印刷 株式会社 平文社

ISBN 4-8181-9516-9 C3040

国内価格 ¥8,000 (税込み)

海外 US \$ 65.00

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成18年11月現在, 五十音順)

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

## 編集後記

コンピューターやインターネットが日々進歩して、「Web 2.0」が話題になる等、最近のIT技術の活用は新たなステージにきているような感じがします。今や世界のどこかで発見されたり開発された技術は瞬時にネットを駆け巡り、ひとつの情報が新たな情報を生み出すサイクルが次第に速くなっているようです。そのような状況の中では、如何に独創的な技術や情報を早く生み出せるかが鍵になるのでしょう。一口に「独創的な技術」といっても一朝一夕に形作られるわけではありません。基本的なことを少しずつ積み重ねながら、技術の進歩に貢献できるアイデアを練っていきたいと思います。本誌も新たな技術を生み出すきっかけのひとつとなるような、密度の濃い技術情報誌としての役割がこれからも求められることになると思っています。

少し前に、ある技術情報の調査のために、過去の触媒関係の専門誌の記事を調べていたところ、「分子篩」という概念は是非か、というような論争があったことを知りました。ゼオライトに関わっている者として今ではあたりまえのように思っていることでも、過去の膨大な研究の積み重ねの上にならなっていることを改めて感じました。地道な研究の積み重ねが新たなアイデアに繋がることを信じて、色々な分野にアンテナを張りつつ、ゼオライトの世界をさらに深く掘り下げていきたいと思っています。

(K. W.)

## ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

## 委員長

馬場俊秀 (東工大)

## Editor-in-Chief

Toshihide Baba (*Tokyo Institute of Technology, Yokohama*)

## 幹事

西 宏二 (防衛大)

## Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

牛尾 賢 (触媒化成工業)

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

近江靖則 (広島大)

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashihiroshima*)

岡本真琴 (九州国際大)

Makoto Okamoto (*Kyushu International University, Kitakyushu*)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

小倉 賢 (東大生産研)

Masaru Ogura (*The University of Tokyo, Tokyo*)

清住嘉道 (産総研)

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

里川重夫 (成蹊大)

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

杉田啓介 (住友化学)

Keisuke Sugita (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama*)

杉山和正 (東大大学院理)

Kazumasa Sugiyama (*The University of Tokyo, Tokyo*)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K. K., Tokyo*)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (*TOSOH Corp., Tokyo*)

松本明彦 (豊橋技科大)

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

吉川正人 (東レ)

Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

涌井顕一 (出光興産)

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

ゼオライト Vol.23, No.4 平成18年12月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(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