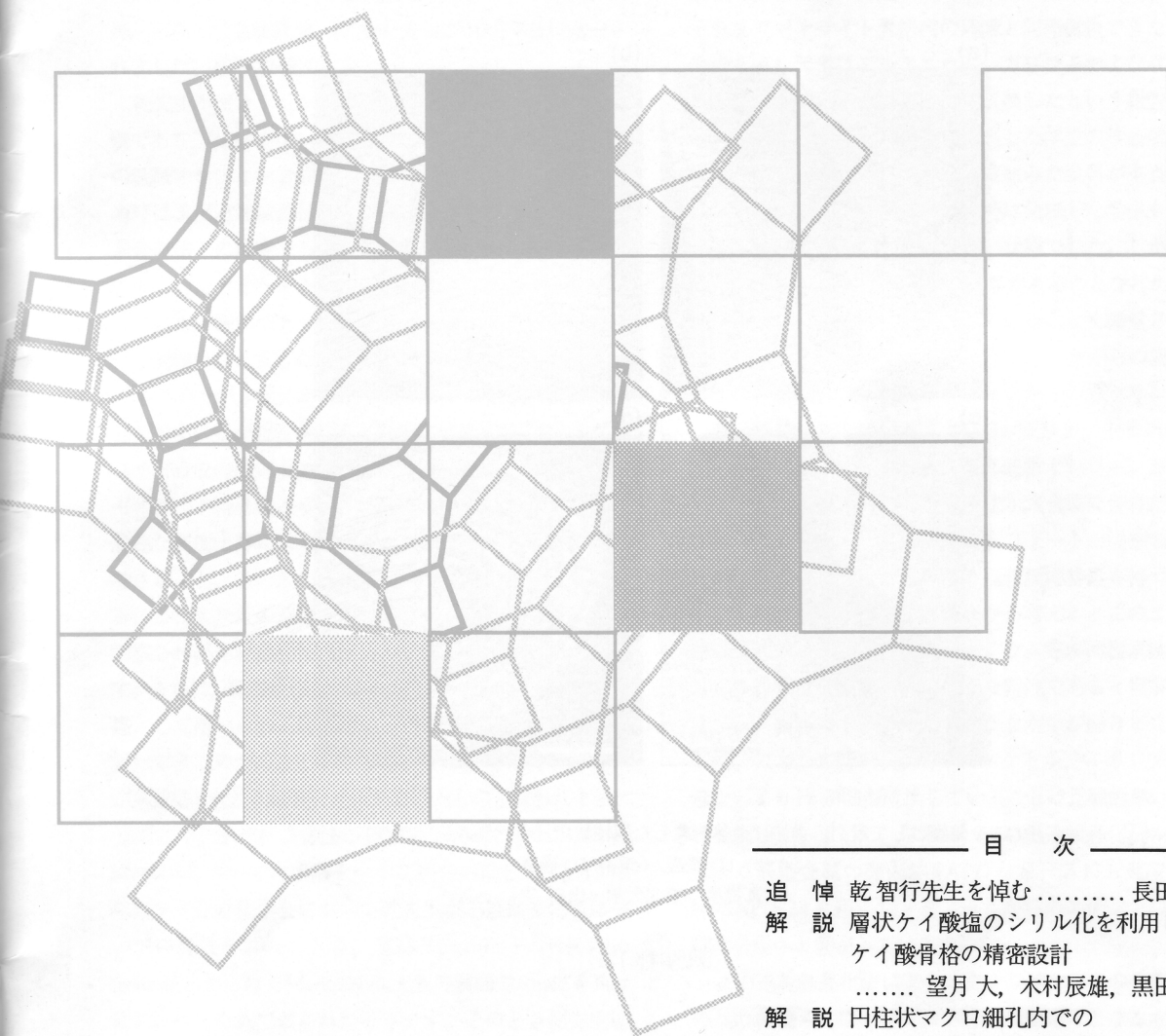


Vol.24
No.4
2007

ゼオライト

ZEORAITO (Zeolite)



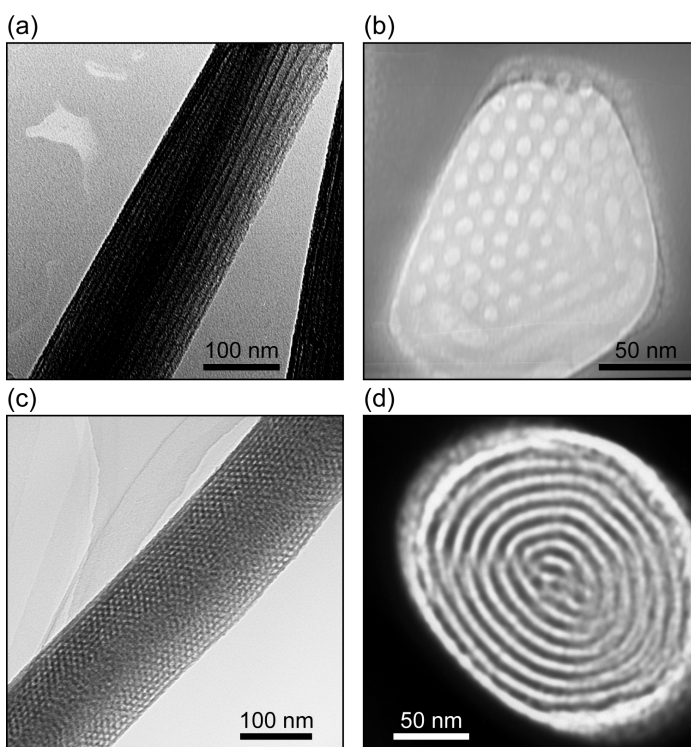
目 次

追 悼	乾 智行先生を悼む	長田秀夫 ... 109
解 説	層状ケイ酸塩のシリル化を利用した ケイ酸骨格の精密設計 望月 大, 木村辰雄, 黒田一幸 ...	110
解 説	円柱状マクロ細孔内での メソポーラスシリカ形成 山口 央, 上條利夫, 寺前紀夫 ...	118
解 説	プロピレン増産のための FCC触媒及びアディティブ 渡部 光徳 ...	125
ゼオゼオ	学会事務局という仕事 土信田裕子 ...	133

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

レポート (134)

お知らせ (137) 法人会員名簿 (139)



P123 を鋳型として吸引ろ過法により形成した円柱状メソポーラスシリカのTEM画像

(a),(b) 1D構造, (c)(d) 3D構造

(写真提供：東北大学・山口 央)

(説明はp.121)

追悼

乾 智行先生を悼む



1994, 95年ゼオライト研究会（現ゼオライト学会）会長、京都大学名誉教授、乾 智行先生が10月7日に逝去されました。享年72歳でした。

乾先生がゼオライトの研究を開始されたのは昭和55年頃であり、ZSM-34の合成とそれを用いたメタノールからの低級オレフィン合成についての研究からでした。その当時はまだ迅速結晶化法ではなく通常の緩慢なゼオライト合成法での研究でした。卒業した先輩から夏休み中に試みていたゼオライト合成が失敗したら卒業できなくなるという危機感があったと聞きゼオライト合成を迅速に行う意義を感じました。その後ZSM-5が発表され、そのゼオライトがメタノールからのガソリン合成に優れた性能を示すことが報告されると乾先生は直ぐにZSM-5ゼオライト合成の研究を始められました。乾先生は、ZSM-5ゼオライトの合成過程の観察から、結晶核発生過程では急速な温度上昇により多数の結晶核を生成させることができること、その後の結晶成長過程では温度を上昇させることによりその速度を促進させることができることを洞察され迅速結晶化法のアイデアを思いつかれたようです。さらに、乾先生は長年の触媒工学研究の観点から、触媒として用いられる物質はできるだけ短時間に合成（調製）できるのが好ましいとの考えをお持ちであり、これが迅速結晶化法の研究に拍車を掛けたものと思われます。

ここで、迅速結晶化法の英語名Rapid Crystallization Methodについての逸話を一つご紹介いたします。1988年のアメリカ化学会において乾先生が迅速結晶化法についての発表をされたとき、当時Virginia Polytechnic InstituteにおられたMark Davis先生の質問でRapidをFastに言い換えられておられたそうです。そのとき乾先生はDavis先生にこの場合はFastの方が適切であろうとの助言を受けられたそうです。ところがその後のDavis先生の発表ではFastではなくRapidと言われていたそうです。おそらく発明者兼命名者である乾先生に敬意を表されていたことだと思われます。

乾先生はこの迅速結晶化法の研究から本方法を用いるとアルミニウム以外の異種金属がシリケート骨格内に同型置換できるとの確信を持たれ、昭和57, 8年頃から第4

周期の遷移金属の結晶内への取り込みを始められました。それまでゼオライト骨格内の珪素と同型置換できたと報告のあった元素はアルミニウム、ガリウムおよびリンのみであり他の元素が珪素と同型置換したという報告はありませんでした。その当時に担当した学生の学会発表においても最初に出る質問が導入を試みた金属が本当に同型置換しているのかでした。当時は発表した学生も十分な答えができていない状態でした。しかしながら、Fe-シリケートが白色の結晶であることなどから乾先生は鉄が骨格内に取り込まれていることを確信されたようです。またFeシリケートがメタノールからの低級オレフィン合成および低級オレフィンからのガソリン合成に高い性能を有していること、Ga-シリケートやPtを担持したGa-シリケートがそれぞれ低級オレフィンおよび低級パラフィンからの芳香族炭化水素合成に優れた性能を有していること、さらに、V-シリケートが従来の担持酸化バナジウム触媒とは異なる酸化反応特性を持つことなどを見出されています。現在から考えるとこのような触媒特性は鉄やガリウム、バナジウム等が同型置換されていなければ発揮されないような特性であると理解できますが、当時はその証明にはなかなか手が回りませんでした。ただ、X線回折、UVスペクトル、イオン交換容量などよりFeが同型置換していることは比較的早い時期に確認していました。さらに、この迅速結晶化法の適用による異種金属の導入はSAPOシリーズにも適用され、Ni-SAPO-34を用いたメタノールからのエチレンの高選択的合成へと繋がっていきました。

この迅速結晶化法によるメタロシリケートの合成はその後の各種メタロシリケート合成の先駆けとなるものであり、ゼオライト合成化学の分野に多大な影響を与えました。

乾先生は2006年4月胃ガンと告知されましたが、制ガン剤治療により体調を回復され、同年12月には乾研究室の同窓会で1時間にわたる講演をされ、元気なお姿を拝見させていただきましたが、残念なことに病には勝てませんでした。ここに、心より哀悼の意を表します。

（佐世保高専 長田秀夫）

《 解 説 》

層状ケイ酸塩のシリル化を利用したケイ酸骨格の精密設計

望月 大*, 木村辰雄**, 黒田一幸*

* 早稲田大学 理工学術院 応用化学専攻,

** 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

本稿では、層状ケイ酸塩のシリル化を利用した分子・ナノレベルでのケイ酸骨格の精密設計に関する最近の研究成果についてまとめた。シリル基による層間架橋化においては、得られたマイクロ孔には、一般的なゼオライトでは欠陥である Q^3 種を細孔表面に規則的に配列でき、親水的な細孔表面を形成するといった特長を示した。同様にシリル化反応を利用して、層状ケイ酸塩から誘導されるシリカメソ多孔体に関する研究では、出発物質の結晶構造を反映したシリカ骨格内への周期構造付与という技術を開発することができた。

1. はじめに

ゼオライトやシリカメソ多孔体などを代表とするケイ酸ナノ構造体は、これまでに広く用いられてきた触媒や吸着、分離といった応用に加え、地表表面に最も大量に存在する元素（ユビキタス元素と呼ばれることもある）であることから、持続的発展可能な社会の確立や国家安全保障に向けた「元素戦略」の観点からも注目すべき物質群である。特に、結晶性ケイ酸骨格構造を精密に設計、構築することは、より高度な触媒、吸着などの応用へ展開させることが期待されることから、非常に興味深い。しかしながら、結晶性ケイ酸骨格を設計することは、非常に困難である。分子、ナノメートル、マイクロメートルなどの様々な階層、レベルでのケイ酸あるいはケイ酸塩の精密制御を材料設計の主軸として展開し、有用な機能を有する材料創製を実現することは、上記課題解決の一つのアプローチとして期待できる。

ケイ酸塩をベースとする化合物は、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体ユニットが連結することで、環状、鎖状、層状、網

目状など、種々の構造を有する。中でも、四面体ユニットが二次元シート状に広がり、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属イオンを層間を含むものを、ここでは層状ケイ酸塩と呼ぶ。層状ケイ酸塩は、層間に交換可能な金属カチオンを有し、層表面にシラノール（ Si-OH ）基が存在していることから、カチオン交換や層表面 Si-OH 基とのシリル化やエステル化などの化学修飾を経て、多様な機能を付与した層間化合物や無機-有機ナノ複合体の合成が試みられている。二次元ケイ酸構造を三次元構造のビルディングユニットとして用いたケイ酸層のフラグメント化や折れ曲がりを利用したメソ多孔体、トポクティクな転換や再構築法によるゼオライト構造を有する層間縮合体、層間を新たなシリル基や異種金属種により架橋化した層間架橋体などの合成が報告されている。トポクティクな転換による新ゼオライト合成に関しては、池田らにより本誌に解説記事として詳細に紹介されているため、そちらを参照願いたい²⁾。

本稿では、層状ケイ酸塩のシリル化を利用した分子、ナノレベルでのケイ酸骨格の精密設計に関する最近の研究成果についてまとめる。我々が報告した層状ケイ酸塩のシリル化による層間架橋体や分子レベルでの規則性を有するメソ多孔体は、二次元層状（ケイ酸塩シート）から三次元網目状への次元、構造の変換により生成する新規な化合物であり、規則

受理日：2007年10月17日

望月 大 現職

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学 理工学研究科 応用化学専攻

e-mail: daim@apc.titech.ac.jp

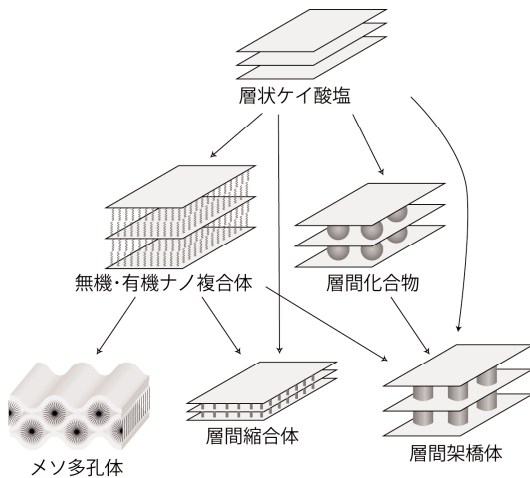


図1 層状ケイ酸塩を利用したナノ構造設計

的ナノ空間を有する多岐に渡る材料を精密に設計、構築する手法として非常に重要であると考えられる。

2. 層状ケイ酸塩

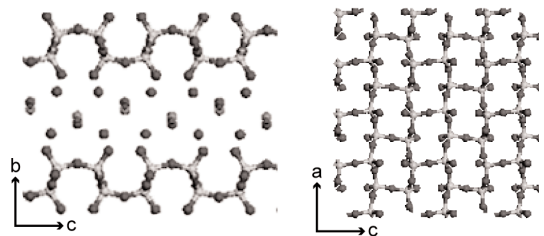
層状ケイ酸塩は $M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (M = アルカリ金属及びアルカリ土類金属, $x = 2-40$, $y = 1-20$) という組成で表すことができる。天然に存在するカネマイト、マガディアイトと人工的に合成されるオクトシリケート (アイラライト, RUB-18 とも呼ばれている), PLS-1 などがあり, 組成や構造の違いにより分類されている。代表的な層状ケイ酸塩の組成を表1に示す。層間に存在する金属カチオンに対するケイ酸の組成比が増加するほどケイ酸層の厚みが増加する傾向がある。カネマイトは, ナトリウム一つに対し SiO_2 ユニット二つが存在し, 単一層のケイ酸骨格を有している。一方, オクトシリケートは, ナトリウム一つに対し, SiO_2 ユニットは四つ存在し, カネマイト層よりも厚いケイ酸骨格を有している。マガディアイトやケニヤイトなどは, さらに陽イオンに対するケイ酸の組成比が大きいことから, より厚いケイ酸層から構築されていることが想定される。

層状ケイ酸塩の結晶構造を正確に理解することは, ケイ酸骨格の高度な設計において極めて重要である。例えば, 単一層状ケイ酸塩であるカネマイト及びマカタイトの結晶構造を図2に示す。カネマイトの結晶構造は, Giesらにより解明された。ケイ酸骨格は

表1 層状ケイ酸塩の種類と構造

種類	組成	シリケート層構造
Kanemite	$NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$	単層
Makatite	$Na_2Si_4O_{10} \cdot 5H_2O$	単層
Silinaite	$NaLiSi_2O_5 \cdot 2H_2O$	単層
$CsHSi_3O_7$	$CsHSi_3O_7$	単層
$RbHSi_2O_5$	$RbHSi_2O_5$	単層
Octosilicate (Ilerite or RUB-18)	$Na_8H_8Si_{32}O_{72} \cdot 32H_2O$	多層
RUB-15	$[N(CH_3)_4]_8[Si_{24}O_{52}(OH)_4] \cdot 20H_2O$	多層
PLS-1	$K_{1.3}[N(CH_3)_4]_{1.7}[Si_{18}O_{34}(OH)_4]$	多層
Magadiite	$Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 11H_2O$	多層
Kenyaite	$Na_2Si_{22}O_{45} \cdot 10H_2O$	多層

(A) kanemite



(B) makatite

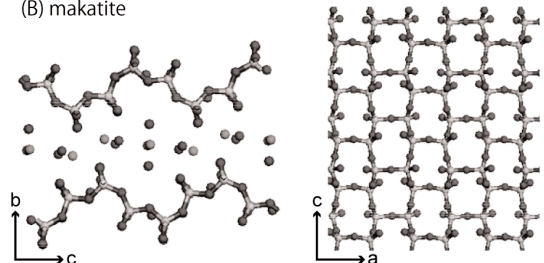


図2 カネマイトとマカタイトの結晶構造

六員環のみから構成され, 層間の $[Na(OH)_6]$ 八面体層を介したケイ酸層との静電的な相互作用と水素結合により, 積層構造を保持している³⁾。マカタイトは単結晶X線解析により結晶構造が明らかにされている。その構造は, カネマイトと同様に, ケイ酸の六員環のみから構築されているが, ジグザグに繋がった単一層で積層している⁴⁾。また, 人工的に合成される $RbHSi_2O_5$ は, カネマイトとほぼ同一なケイ酸骨格構造を有しているが, 層間カチオンが Rb

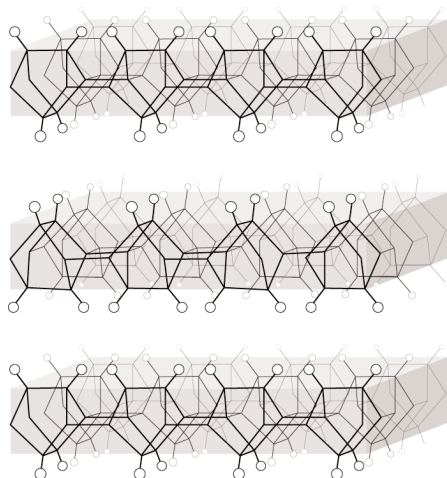


図3 オクトシリケートのケイ酸塩構造

と立体的に大きいため、やや六員環が開いていることが知られている⁵⁾。

多層の層状ケイ酸塩においてもオクトシリケート、RUB-15、HLS、PLSなどの結晶構造が解明されている。オクトシリケートはGiesらによって粉末X線回折(XRD)測定により詳細な構造解析がなされている⁶⁾。図3に示すように、その構造は四つの SiO_2 五員環から構成される[54]ケージにより構築されており、層表面には、二つの Si-OH/Si-O -基が向かい合う様に配列している。さらに、カネマイトなどの単一ケイ酸塩は、長時間水中で攪拌するとシリカ骨格が溶解するなどケイ酸骨格の構造安定性が低いことが知られているが⁷⁾、オクトシリケートなどの多層の層状ケイ酸塩は、ケイ酸層が厚いため、構造の安定性は比較的高い。

よりケイ酸層の厚いマガディアイトやケニヤアイトなどは、結晶性の良い試料が得られないため、十分な結晶構造解析がなされていない。Brandtらは、マガディアイトやケニヤアイトの構造をマカタイトのケイ酸構造をそれぞれ三層及び四層と積み重ねたモデルを提案しているが⁸⁾、これらの構造モデルでは、粉末XRD測定から見積もられたケイ酸層の厚みや ^{29}Si MAS NMR測定より算出した $Q^3:Q^4$ 比などとの整合性が取れていない。ただしマガディアイトに関しては、固体核磁気共鳴(NMR)⁹⁾や赤外分光¹⁰⁾などの測定から、結晶構造に関する情報が得られつつある。特に、 ^1H MAS NMRよりプロトン型

マガディアイトの Si-OH 基間の距離は、オクトシリケートと同様であることが示されており、オクトシリケートと同様な層表面を有している可能性が示唆されている。

以上のように、層状ケイ酸塩には、単一ケイ酸シートから構築されているものと多層のケイ酸シートから構築されているものに大別できる。単一層と多層とのケイ酸塩にはケイ酸骨格の構造安定性に大きな違いがあるが、結晶構造の相違を効果的に利用することで、それぞれに特徴的な展開がなされている。

3. 層状ケイ酸塩のアルコキシシリル化による新規結晶性ケイ酸骨格の設計

3.1 層状ケイ酸塩への規則的なシリル基の導入

多層の層状ケイ酸塩は、安定な結晶性ケイ酸骨格構造を有しており、層表面に規則的に Si-OH 基が配列していることから、新たなケイ酸骨格を組み上げる足場としての利用が可能である。先に、我々は、単一層状ケイ酸塩であるカネマイトへの種々のアルキルクロシランの反応により、シリル基を層間に固定化することで、新たな環構造が形成されることを報告したが、カネマイトは柔軟なケイ酸塩構造を有しているため、新たな結晶性ケイ酸骨格の構築には至らなかった¹¹⁾。そこで、構造安定性の高い多層の層状ケイ酸塩のシリル化を利用することで、新たなケイ酸骨格構造の構築を試みた^{12,13)}。シリル化剤としてアルコキシクロシラン化合物($(\text{RO})_n\text{SiCl}_{4-n}$, $\text{R}=\text{alkyl}$, $n=1, 2$)を用いた。アルコキシクロシラン化合物は、 Si-OR 基及び Si-Cl 基の反応性の違いから Si-Cl 基が層間の Si-OH 基と反応し、層間に Si-OR 基を固定化することが可能である。固定化されたシリル基は、層状ケイ酸塩の Si-OH 基により規則的に層表面に配置され、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体が規則正しく層間に配列し、新たなケイ酸骨格を有する無機-有機複合体を得ることが可能であった。

オクトシリケートは、五員環から構成された剛直なケイ酸骨格構造を有しているのに加え、二つの Si-OH/Si-O -基が向かい合って配列している。そのため、二つ以上の Si-Cl 基を有しているシリル化剤を用いた場合には、シリル化剤分子内の二つの Si-Cl 基が層表面の Si-OH/Si-O -基二つと反応し、層間に新たなシリル基を規則的に配置したケイ酸構造が構築されると予測した(図4)¹²⁾。そこで、オクトシリ

ケートの層間ナトリウムイオンをアルキルトリメチルアンモニウムで交換した中間体を用い、ジアルコキシジクロロシランを反応させた。シリル化生成物において、オクトシリケートに比べて d 値が増大したことに加え、 ^{29}Si MAS NMR 及び ^{13}C CP/MAS NMR 測定によりアルコキシシリル基に帰属されるシグナルが観測されたことから、アルコキシクロロシランのSi-Cl基と層間Si-OH基との反応が確認された。このとき ^{29}Si MAS NMRにおけるシグナルの積分強度比により、アルキル鎖炭素数が8よりも大きい場合、シリル化剤の二つのSi-Cl基は層表面Si-OH基二つと反応し、ジアルコキシシリル基が規則的に配列していることが分かった。アルキル鎖の立体障害により、向かい合った二つのSi-OH/Si-O-基に対して一つのシリル化剤が選択的に反応したためと考えられる。XRDパターンの高角度領域に多数の回折線を観測したことから、得られたケイ酸骨格は高い規則性を有していることが示された。しかし

ながら、層間に導入したジアルコキシ基の加水分解反応はほとんど進行せず、有機基の除去は困難であったため、純粋なケイ酸構造の生成物を得るには至らなかった。

3.2 シリル基による層状ケイ酸塩層間の架橋化

ジアルコキシジクロロシランより高い反応性を有するアルコキシトリクロロシランによるシリル化を試みた(図5)¹³⁾。オクトシリケートのケイ酸構造におけるSi-OH基の配列から、アルコキシトリクロロシランの二つのCl基が層表面Si-OH基と反応し、層間にはアルコキシクロロシリル基が存在すると考えられる。得られた生成物のXRD及び ^{29}Si MAS NMR測定より、アルコキシクロロシリル基はジアルコキシシリル基と同様に規則的に固定化されていることが示された。DMSO/水混合溶液を用いてシリル化生成物の加水分解を行った結果、アルコキシ基が脱離し、層間にDMSO分子がインターカレートした新たな二次元ケイ酸骨格が形成した。アセトン/水混合溶液を用いて加水分解を行った場合には、生成したSi-OH基が隣接層間で更に縮合し、新たな三次元結晶構造の形成することを見出した。この構造の違いは、用いた溶媒の揮発性の違いにより、層間での有機分子量が変化し、縮合の進行が変化したためと考えられた。

本手法を他の層状ケイ酸塩に展開することは、新たなケイ酸骨格構造の創出に繋がるばかりではなく、各々の層状ケイ酸塩構造を反映した機能や物性の発現が期待できる。マガディアイト及びケニヤイトは、オクトシリケートより厚いケイ酸構造を有しており、新たな構造を構築するための足場としての利用が期待できる。特に、マガディアイトの層表面にはくぼみがあるとする報告もあることから、アルコ

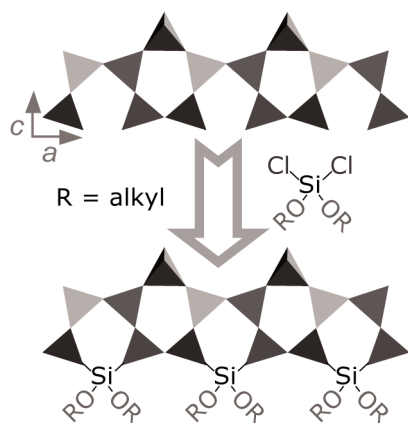


図4 オクトシリケートのジアルコキシシリル化

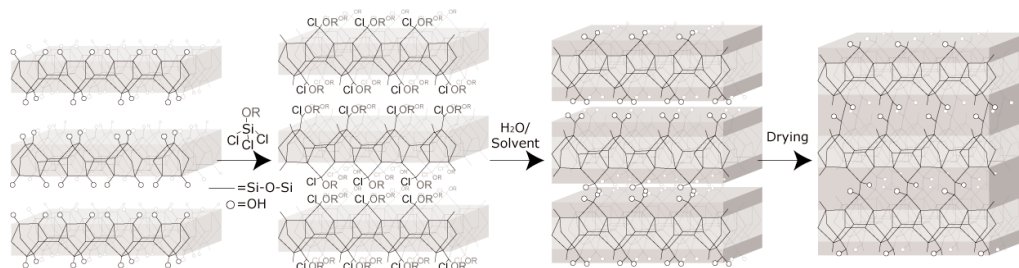


図5 アルコキシトリクロロシランによるシリル化による層間架橋

キシリル化、加水分解後の層間縮合によりオクトシリケートでは達成できなかったアクセス可能なマイクロ孔の形成が期待できる。実際にシリル化反応を行った結果、層間にアルコキシクロロシリル基が規則的に固定化され、加水分解によるアルコキシ基の除去も確認された¹⁴⁾。アセトン/水混合溶液で加水分解した結果、マガディアイトから誘導された生成物は三次元構造を形成し、マイクロ孔が存在していた。得られたマイクロ孔の表面には、シリル化剤に由来するSi-OH基が存在しているため、親水的な特性を有していることが水蒸気吸着測定により確認された。このようにSi-OH基が数多く孔表面に存在することは、水熱合成などにより合成されるゼオライトでは得られておらず、本手法の優位性の一つである。

上記手法は、層間にアルコキシシリル基を固定化した後、加水分解、縮重合を経て層間架橋するため、層間を二つのシリル基で架橋していることになるが、ジメチルジアルコキシシランを架橋剤として用いて、層間を一つのシリル基で架橋できることが、辰巳らのグループにより報告されている¹⁵⁾。このような層間の架橋に利用するシリル基の数を制御することは、細孔サイズをより精密かつ自在に設計する可能性を示す結果であると考えられる。また、層間を一つの分子で架橋する際に、架橋するシリル基をチタンなどに置き換えることも報告され、高い触媒能を示すことが報告されている¹⁶⁾。

層状ケイ酸塩からの架橋構造体の構築には、有機分子の両末端にシリル基を有するシリル化剤を利用することも有効である。石井らは、層状ケイ酸塩とビフェニレンの両端にアルコキシシリル基を有するシリル化剤との反応により、マイクロ孔を有する無機-有機ナノ多孔体が得られることを報告した¹⁷⁾。アルコキシシリル基の反応性の低さから、規則的にシリル基を配置させるには至っていない。一方、我々は、ベンゼンの両末端に反応性の高いクロロシリル基を有するシリル化剤を用いた層状ケイ酸塩の架橋化を行った¹⁸⁾。クロロシリル基の高い反応性により、層表面の向かい合った二つのSi-OH基が一つのシリル基と規則的に反応し、高い規則性を有する無機-有機マイクロ多孔体が形成された。このとき、用いるシリル化剤の分子構造設計により、マイクロ孔表面にSi-OH基又はSi-Me基を導入することでマ

イクロ孔内の親水性、疎水性を制御し、フェノールの選択的な吸着能が発現することが示されている。

以上のことから、層状ケイ酸塩のシリル化を利用したゼオライト類似構造の設計、構築は、様々なケイ酸骨格構造を温和な条件で精密に設計する新たな手法として期待できるものと考えられる。

4. 層状ケイ酸からのメソ多孔体前駆物質合成とシリル化を利用した骨格構造設計

均一メソ孔を有するシリカ多孔体は比較的大きな有機化合物を選択的に取り扱うための特異反応場として期待されている。ゼオライトのマイクロ孔内で取り扱うことが困難な反応にはメソ多孔体は有効であるが、結晶性物質であるゼオライトと大きく異なり、非晶質骨格で取り囲まれた均一メソ孔内では、ほとんどの反応で十分な触媒活性を示していないと考えられている。最近、骨格の結晶化に関する幾つかの成功例が報告され、骨格のゼオライト化が触媒活性に大きく影響することが示された¹⁹⁻²²⁾。筆者らは、層状ケイ酸塩を出発物質としたシリカメソ多孔体合成²³⁻²⁹⁾並びに表面修飾技術の開発³⁰⁻³⁵⁾に関する研究を通じて、層状ケイ酸塩の結晶構造を反映したシリカメソ多孔体合成の実現に向けて様々な検討を重ねてきた。

4.1 層状ケイ酸塩から誘導されるメソ多孔体

カネマイトから誘導される規則的なメソ孔を有するシリカ多孔体には、二次元六方構造のFSM-16^{24,25)}と二次元斜方構造のKSW-2²⁷⁾の2種類がある。FSM-16前駆物質の生成過程の調査や種々の分子構造を有するアルキルアンモニウム系界面活性剤との反応生成物の構造評価によって、図6に示すように、カネマイトから誘導されるシリカメソ構造体の生成機構が明らかになってきた²⁶⁻²⁹⁾。ケイ酸シートの構造変化や二次元的に制限された空間内での有機分子集合体を考慮することが生成機構の解釈には重要である。ケイ酸シートの断片化を経て、FSM-16前駆物質が生成していることが実証されている²⁸⁾。KSW-2前駆物質はケイ酸シートの折れ曲がりによって生成しており、その様子がTEMによって直接観察されている²⁷⁾。メソ孔の形状が有機分子集合体に規定されないという特徴に加え、KSW-2の特徴は骨格内に周期構造が保持されている点にもある。最

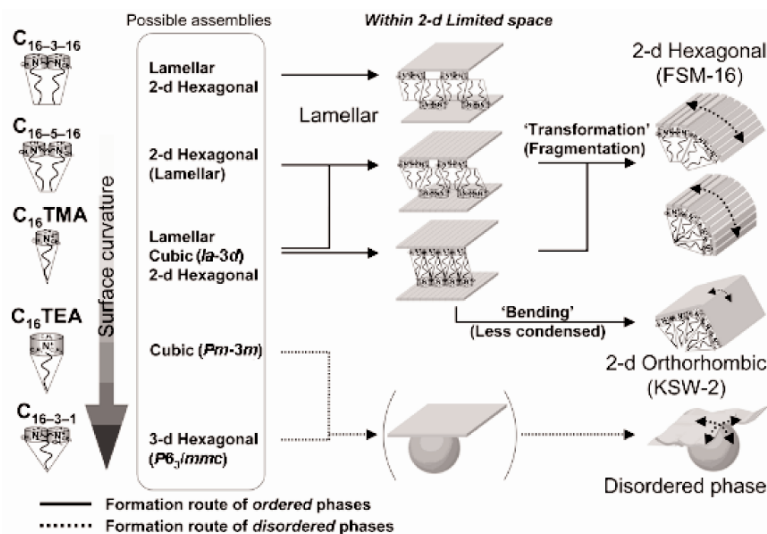


図6 カネマイトと各種アンモニウム系界面活性剤との反応により生成するメソ構造体の生成機構²⁹⁾

近では、カネマイト以外の層状ケイ酸塩からの合成も検討し、層状ケイ酸塩の結晶構造の相違が界面活性剤との反応性に大きく影響し、得られる生成物の構造に影響することが示されている³⁶⁻³⁸⁾。

4.2 シリル化を利用した骨格構造設計

KSW-2 前駆物質ではメソ構造の周期性に加え、ケイ酸骨格内に0.37 nmの繰り返し構造が存在しており、最近になって、カネマイトの c 軸方向に対応した規則性であることが明らかになっている³⁹⁾。しかしながら、この構造規則性は焼成によってほぼ消滅してしまうことが確認されている²⁷⁾。この周期構造を保持することで、結晶性シリカメソ多孔体合成が実現されるものと考え、シリル化反応を利用した骨格構造設計を検討してきた。表面Si-OH基と一官能性のオクチルジメチルクロロシランとを反応させる初期の検討では、メソ構造の水熱安定性は大きく向上するが、ケイ酸骨格内の規則性は消失してしまうことが確認された³⁵⁾。そのため、カネマイト由来の周期構造保持の実現に向けて、図7に示す有機修飾法を提案した。アルコキシクロロシランを用いたシリル化により、界面活性剤を除去し、さらにその後アルコキシ基を加水分解により除去することで、温和な条件で有機基を除去し、カネマイト由来の周期構造を保持させるというものである。オクチルメチルクロロシランやオクトキシトリクロロシランと

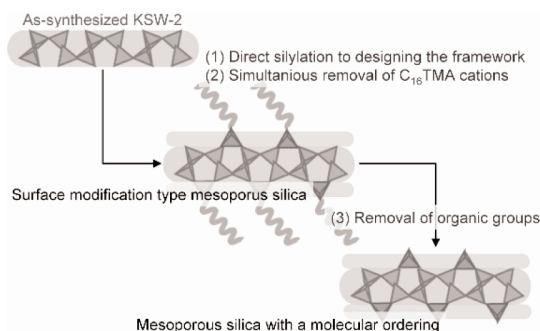


図7 周期構造保持を可能とする有機修飾技術

の反応を行った結果、鋳型である界面活性剤が除去され、骨格内に周期構造を有する有機修飾シリカメソ多孔体の合成に成功した^{39,40)}。シリル化剤が表面Si-OH基と反応し、構造規則性を保持するのに適していた。この周期構造は、カネマイト由来の構造ではあるが、シリル化剤との反応によって積み上げた構造へと変化している。アルコキシ基を有するクロロシランを用いた場合には、アルコキシ基を加水分解反応で除去することで、骨格内に構造規則性を有するシリカメソ多孔体を得ることができる。シラン化合物の分子構造を設計することで、種々の有機修飾体としての利用も可能になると考えている。

層状ケイ酸塩から誘導されるシリカメソ多孔体に関する研究から、出発物質の結晶構造を利用したシ

リカ骨格内への周期構造付与という新規合成手法を開発することができた。今後は、本研究を通じて開発した有機修飾技術などの高度な合成技術が他の材料開発にも応用されることを期待すると同時に、異種ユニットの導入技術の開発^{41,42)}などを経て実現される多様な触媒反応への展開を通じて、層状ケイ酸塩からのシリカメソ多孔体の合成法の優位性が実証されてくるものと期待している。

5. おわりに

以上、層状ケイ酸塩のシリル化を用いた新ナノ構造設計について概説した。これらの物質系は、ケイ酸ナノ空間を精密かつ容易に設計する部品として関心を集めつつあり、層状ケイ酸構造とナノ空間の相関を体系化し、その特徴を活かした機能の設計が可能となることを期待したい。

文 献

- W. Schwieger and G. Lagaly, "Handbook of Layered Materials" (ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta), p.541, Marcel Dekker, Inc., New York (2004).
- 池田拓史, 近江靖則, ゼオライト, **22**, 10, (2005).
- S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, and H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **11**, 125 (1999).
- H. Annehed, L. Faeth, and F. J. Lincoln, *Z. Kristallogr.*, **159**, 203 (1982).
- I. Bull and J. B. Parise, *Acta Crystallogr. C*, **59**, 1100 (2003).
- I. Wolf, H. Gies, and C. A. Fyfe, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5933 (1999).
- A. de Lucas, L. Rodriguez, P. Sanchez, M. Carmona, P. Romero, and J. Lobato, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1472 (2004).
- A. Brandt, W. Schwieger, and K. H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 564 (1987).
- C. Gardiennet, F. Marica, C. A. Fyfe, and P. Takely, *J. Chem. Phys.*, **122**, 054705 (2005).
- Y. Huang, Z. Jiang, and W. Schwieger, *Chem. Mater.*, **11**, 1210 (1999).
- A. Shinojima D. Mochizuki, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **13**, 3603 (2001).
- D. Mochizuki, A. Shinojima, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002).
- D. Mochizuki, A. Shinojima, T. Imagawa, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).
- D. Mochizuki and K. Kuroda, *New J. Chem.*, **30**, 277 (2006).
- 稲垣怜史, 窪田好浩, 辰巳 敬, 第22回ゼオライト研究発表会, C12 (2006).
- W. B. Fan, P. Wu, S. Namba, and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 236 (2004).
- R. Ishii and Y. Shinohara, *J. Mater. Chem.*, **15**, 551 (2005).
- D. Mochizuki, S. Kowata, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **18**, 5223 (2006).
- Y. Fang and H. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10636 (2006).
- M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Vankatesan, D.-H. Choi, and R. Ryoo, *Nature Mater.*, **5**, 718 (2006).
- R. Srivastava, M. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 4489 (2006).
- M. Choi, R. Srivastava, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 4380 (2006).
- 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).
- T. Kimura, D. Itoh, N. Okazaki, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Langmuir*, **16**, 7624 (2000).
- T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3855 (2000).
- T. Kimura, D. Itoh, T. Shigeno, and K. Kuroda, *Langmuir*, **18**, 9574 (2002).
- T. Kimura, D. Itoh, T. Shigeno, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 585 (2004).
- T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535 (1990).
- T. Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *J. Porous Mater.*, **5**, 127 (1998).
- T. Kimura, S. Saeki, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Langmuir*, **15**, 2794 (1999).
- T. Kimura, M. Suzuki, S. Tomura, and K. Oda, *Chem. Lett.*, **32**, 188 (2003).
- T. Kimura, M. Suzuki, M. Maeda, and S. Tomura, *Macroporous Mesoporous Mater.*, **95**, 213 (2005).
- T. Shigeno, M. Nagao, T. Kimura, and K. Kuroda, *Langmuir*, **18**, 8102 (2002).
- M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **16**, 3224 (2004).
- M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **17**, 6416 (2005).
- H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, and K. Kuroda,

- Chem. Lett.*, **36**, 444 (2007).
- 39) T. Kimura, H. Tamura, M. Tezuka, D. Mochizuki, T. Shigeno, T. Ohsuna, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 40) T. Kimura, H. Tamura, M. Tezuka, D. Mochizuki, T. Shigeno, and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170**, 1740 (2007).
- 41) T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 883 (2003).
- 42) T. Kimura, M. Suzuki, T. Ikeda, K. Kato, M. Maeda, and S. Tomura, *Macroporous Mesoporous Mater.*, **95**, 146 (2005).
-

Precise Design of Silicate Frameworks by Silylation of Layered Silicates

Dai Mochizuki*, Tatsuo Kimura**, and Kazuyuki Kuroda*

*Department of Applied Chemistry, Waseda University,

**Advanced Manufacturing Research Institute,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

This review focuses on the recent developments in the precise design of silicate frameworks by silylation of layered silicates and the alkyltrimethylammonium (C_n TMA)-exchanged complexes. Controlled pillaring with immobilized silyl groups leads to the formation of micropore surfaces with hydrophilic nature due to their characteristic Q^3 sites. Ordered mesoporous silica with a molecular ordering is also obtained by similar controlled silylation of C_n TMA-silicate complexes derived from single layered silicate using alkoxytrichlorosilane and alkylmethyldichlorosilane.

Keywords: mesoporous, layered silicate, silylation, microporous

《 解 説 》

円柱状マクロ細孔内でのメソポーラスシリカ形成

山口 央^{*,**}, 上條利夫^{*}, 寺前紀夫^{*}^{*}東北大学大学院理学研究科化学専攻, ^{**}PRESTO-JST

マクロサイズの円柱状アルミナ細孔内におけるメソポーラスシリカ合成について紹介する。アルミニウム膜の陽極酸化によって得られるアルミナ膜中には十数~数百 nm 程度の直径を有する円柱状アルミナ細孔が存在する。このようなアルミナ細孔内においてゾルゲル反応を行うことで、垂直配向した一次元シリカナノチャンネル集合体である円柱状メソポーラスシリカが形成される。また、らせん状などのメソ構造を有するメソポーラスシリカが形成するなど、アルミナ細孔内はメソポーラスシリカの細孔構造制御場として有効である。メソポーラスシリカをアルミナ細孔内に形成したアルミナ膜（複合メソポーラス膜）は、シリカ細孔内での物質移動を利用した化学プロセスの創製を可能とし、分離・分析や触媒、エネルギー変換などへの応用が期待される。

1. 緒言

界面活性剤ミセルを鋳型として形成されるメソポーラスシリカは、高い比表面積と吸着容量、分子サイズの均一な細孔径といった特徴を有し、その構造制御や細孔内部の機能化、様々な化学システムへの応用が進められている。メソポーラスシリカの分離・分析応用については、高比表面積に着目した粉末状メソポーラスシリカの吸着剤としての利用が最初の報告である¹⁾。以降、無機・有機化合物の吸着剤やクロマトグラフィーの充填剤としての応用が図られている²⁻⁶⁾。しかし、ゼオライトやシリカゲルなど他の多孔性材料に比べて特筆すべき分離特性を達成した報告例は少なく、メソポーラスシリカ細孔内での吸着（脱着）過程制御による分離特性向上が望まれる。一方、他の多孔性材料にないメソポーラスシリカの構造的特徴は分子サイズレベルの円柱状細孔（一次元ナノチャンネル）であり、この一次元（1D）ナノチャンネル内における物質移動過程の利用がメソポーラスシリカの分離・分析応用において

有効と考えられる。一般に、キャピラリー・クロマトグラフィーでは、キャピラリー内径を微小化することで、キャピラリー内部における物質の三次元的な拡散や溶液の対流を抑制し、分離能の向上が達成できる。メソポーラスシリカに存在する分子サイズの1Dナノチャンネルは、究極的に微小化したナノ流路と見なすことができ、ナノ流路内での物質移動を利用した新規分離システムの構築が期待できる。

メソポーラスシリカの形態は粉末と薄膜に大別でき、現段階では薄膜がメソポーラスシリカのナノ流路応用として適している。これまでに3D cubic構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を介した垂直（縦）方向での物質移動とセンシングについての報告例^{7,8)}がある。これらの系では、センサー基板上にメソポーラスシリカ薄膜を形成させることで、縦方向の物質移動制御に基づく分離とセンシングが達成されている。しかし、3D cubic構造の薄膜内における物質拡散は垂直（縦）方向と薄膜表面に対して平行（横）方向の3次的であるため、横方向の物質拡散は縦方向の物質移動制御において問題となる。このように、分離を指向したメソポーラスシリカ薄膜としては、垂直配向した1Dシリカナノチャンネルの集合体であることが望まれる。

我々は陽極酸化アルミナ（porous anodic alumina: PAA）膜に存在する円柱状アルミナ細孔内でのメソ

受理日：2007年9月10日

〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

東北大学大学院理学研究科化学専攻分析化学研究室

e-mail: yakira@mail.tains.tohoku.ac.jp

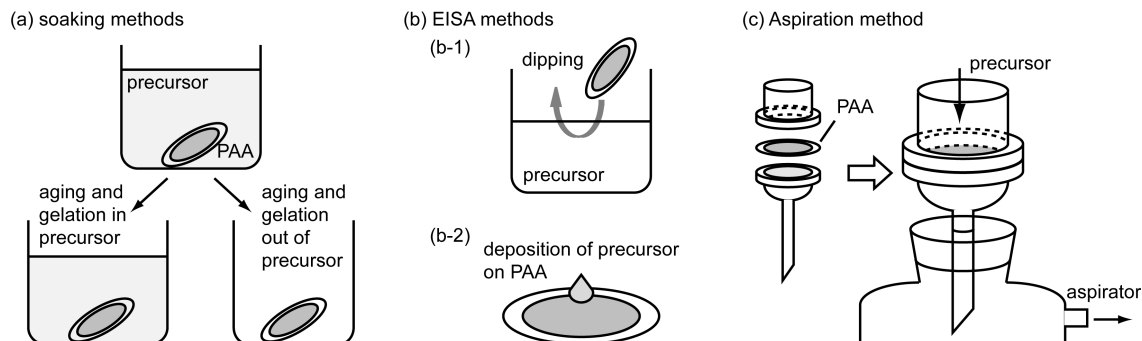


図1 複合メソポーラス膜の作成スキーム

ポーラスシリカ形成によって、垂直配向した1Dシリカナノチャンネルの形成を達成した⁹⁾。通常、固体基板上に形成される1Dシリカナノチャンネルの配向方向は基板表面に平行となる。従って、垂直配向した円柱状アルミナ細孔壁に沿って1Dシリカナノチャンネルを形成させることで、PAA膜表面に対して垂直配向した1Dシリカナノチャンネルの形成が可能となる。以降、メソポーラスシリカ（あるいはその前駆体であるシリカー界面活性剤ナノ複合体）を形成させたPAA膜を複合メソポーラス膜と称する。一方、Stuckyらのグループによる円柱状アルミナ細孔内（直径：数十～数百nm）でのメソポーラスシリカ形成では、円柱状細孔内部に特有のメソ構造の発現が報告された¹⁰⁾。このように、マクロレベルの細孔径である円柱状アルミナ細孔を反応場とすることで、チャンネル方向制御のみならず新たなメソ構造制御が可能となった。本稿では、メソポーラスシリカの形成手法と構造的特徴について記述し、さらに応用例についても紹介する。

2. メソポーラスシリカの形成手法

これまでに報告されている形成手法は三つに大別できる（図1）。第一の手法では、PAA膜を界面活性剤とシリカ源（主にtetraethoxysilane: TEOS）を含む前駆体溶液に浸漬（数十分～数時間）することでアルミナ細孔内に前駆体溶液を導入し、溶液中あるいは引き上げ後の乾燥過程でゲル化、シリカー界面活性剤ナノ複合体の自己組織化を進行させる（図1(a)）¹¹⁻¹⁵⁾。第二は、PAA膜への前駆体溶液導入後、溶媒蒸発によりシリカー界面活性剤ナノ複合体の自

己組織化を進行させる手法である（図1(b)）^{8,16-19)}。第二の手法はしばしばEISA（Evaporation-induced self-assembly）法と論文で記述されている。これらの手法では、シリカー界面活性剤ナノ複合体形成過程の温度と湿度の調節によって、細孔構造制御が可能である（3節）^{13,18)}。しかし、問題点としてはシリカー界面活性剤ナノ複合体がアルミナ細孔内部のみならずPAA膜表面にも形成してしまうことである¹⁸⁾。アルミナ細孔内におけるメソポーラスシリカ形成の目的は、アルミナ細孔内部に形成したメソポーラスシリカをナノ流路として活用する点にある。従って、膜表面での形成物はアルミナ細孔内部への溶媒や分子のアクセスを阻害するために取り除く必要がある。

一方、第三の手法はPAA膜表面に不必要な構造物が形成しない吸引ろ過法（図1(c)）であり、我々の研究室で提唱している^{9,20)}。これは、PAA膜を通常のフィルターろ過器に設置し、アスピレーターで吸引しながら前駆体溶液をアルミナ細孔内に導入し、乾燥させることでシリカー界面活性剤ナノ複合体を形成させる手法である。

3. メソ構造

3.1 1Dシリカナノチャンネル

図2にセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）を用い、吸引ろ過法により形成したメソポーラスシリカの模式図と走査電子顕微鏡（SEM）、透過電子顕微鏡（TEM）画像を示す。ここで用いているPAA膜は、膜厚およそ60 μmの市販品（Anodisk, Whatman）である。なお、20～200 nmの間で数種類の細孔径のPAA膜が市販されているが、

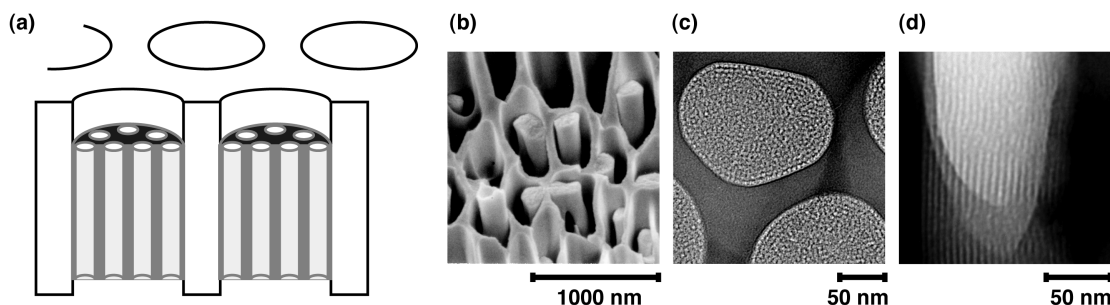


図2 CTABを鋳型として作成した複合メソポーラス膜の模式図 (a), SEM 画像 (b), TEM 画像 (c),(d)

penetration of surfactant and TEOS
inside columnar alumina pore

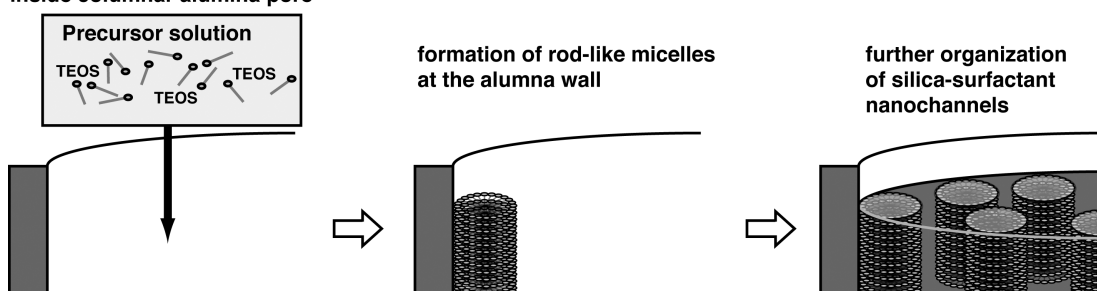


図3 予想される円柱状アルミナ細孔内におけるシリカー界面活性剤ナノ複合体形成スキーム

この値は膜裏面の細孔径でありPAA膜中のほとんどのアルミナ細孔径は200 nmである。我々は、主に細孔径の表示値が100 nmあるいは200 nmのPAA膜を購入し、実験に用いている。SEM画像から円柱状アルミナ細孔内に円柱状メソポーラスシリカの形成が確認できる(図2(b))。SEM画像において、アルミナ細孔に比して円柱状メソポーラスシリカの直径が小さいが、これはアルミナ細孔をリン酸エッチングにより広げたためであり、TEM画像に示すようにアルミナ細孔内にメソポーラスシリカはほぼ充填されている。なお、我々の初報では円柱状メソポーラスシリカの長さが5~20 μm であったが、現在ではおよそ50 μm 程度である。この円柱状メソポーラスシリカのTEM画像(図2(c)-(d))から、アルミナ細孔内にメソポーラスシリカが充填されていること、そのメソ構造はアルミナ細孔壁に沿って配向した1Dシリカナノチャンネルの集合体であることが分かる。また、アルミナ細孔壁近傍でシリカナノチャンネルの配列性が高いことから、図3に示すように細孔壁

近傍からシリカー界面活性剤ナノ複合体の組織化が進んでいると考えられる。

1Dシリカナノチャンネルの形成は、CTAB^{9,18)}の他にBrij56¹⁸⁾, Pluronic P123^{12,13,18,20)} (P123)を界面活性剤として用いた系で報告されている。Brij56やP123の系については、1Dシリカナノチャンネルの他に後述の3Dシリカナノチャンネルも形成するため、1Dと3Dの作り分けが必要となる。Yao¹³⁾らは図1(a)に示す浸漬法によってP123を鋳型としたメソポーラスシリカを形成させた。その結果、反応容器内の湿度が高い場合は3D、低い場合は1Dが優先的に形成することを観測し、低湿度条件下での遅いTEOS重合速度が1Dの優先的形成的要因と報告した。Platschek¹⁸⁾らも、P123とBrij56を鋳型としたメソポーラスシリカ形成において、低湿度条件下での優先的1D形成を報告している。これらの結果から、TEOSの重合速度の差が円柱状アルミナ細孔内に形成するメソポーラスシリカのメソ構造に大きな影響を与えていると考えられる。

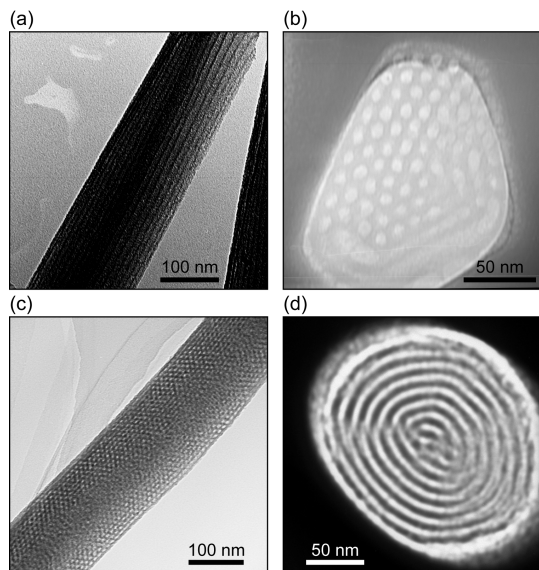


図4 P123を鋳型として吸引ろ過法により形成した円柱状メソポーラスシリカのTEM画像：(a),(b) 1D構造，(c)(d) 3D構造

吸引ろ過法においては，吸引ろ過器内外の温度や湿度の制御が困難である。そこで，我々は前駆体溶液の熟成条件によってメソ構造制御を試みた²⁰⁾。これは，TEOSとP123の混合溶液を一連の時間（2～24 h）と温度（0～60℃）で攪拌，熟成した後，吸引ろ過法によるメソポーラスシリカ形成に供するものである。その結果，熟成温度が高く，時間が長いことで1D（図4）の優先的形成が確認され，60℃，24時間の熟成条件で1Dの割合が98 %程度となった。報告されているP123ミセルの相図（0℃近傍でcubic，60℃でhexagonal）を考慮すると，熟成溶液内でのP123棒状ミセル形成が1Dの優先的形成の要因と考えられる。

これまでに報告されているTEM画像を比べると，Platzek^{18,19)}らによるメソポーラスシリカの細孔構造が最も高い規則配列性を有している。細孔構造の配列性を重視する研究では，現段階で彼らの用いた手法（図1(b-2)）が最も適していると考えられる。しかし，彼らの手法ではPAA膜表面にもメソポーラスシリカが形成するため，メソポーラスシリカをナノ流路として用いる場合には，我々が提唱している吸引ろ過法が適していると考えられる。

3.2 3D シリカナノチャンネル

3D構造を有するメソポーラスシリカを円柱状アルミナ細孔内に形成させた研究はYangらによって初めて報告された¹¹⁾。その後，Wuら¹⁰⁾は3D構造についてTEM測定と自己無撞着場（self-consistent field; SCF）計算により詳細に検討した。TEM測定によって観測されたメソ構造は図4(b)と同様であり，彼らはこの構造として一重あるいは二重らせん構造（single- and double-helical geometries）であるキラルなメソポーラスシリカであると結論した。

また，Wuらは，アルミナ細孔径が小さく（およそ30 nm以下）なるとらせん状の“coiled cylindrical”から“spherical cage-like geometry”へとメソ構造が変化することを報告した。円柱状細孔の細孔径とメソ構造の関係について報告した研究はこの一報のみであり，界面活性剤のサイズや電荷など様々な因子について検討することが，円柱状マクロ細孔内でのメソ構造制御と形成機構の解明において重要と考えられる。なお，円柱状細孔内壁の化学状態もメソ構造制御に影響を与えると考えられる。これまでに，アルキルシランで表面を疎水化したアルミナ細孔内でのメソポーラスシリカ形成例¹¹⁾はあるが，表面の疎水性とメソ構造との関係についての系統だった研究は報告されていない。

3.3 焼成の問題点

シリカー界面活性剤ナノ複合体を形成させ，焼成により界面活性剤を除去することでメソポーラスシリカとなる。この焼成操作によってシリカ相の体積が収縮すると，シリカー界面活性剤ナノ複合体が円柱状アルミナ細孔内に充填されていても，焼成後は円柱状アルミナ細孔内に空隙が生じてしまう。我々がこれまでに行った研究では，CTABを鋳型としたメソポーラスシリカではTEM画像において空隙は観測されなかったが，P123やF127を鋳型とした場合は空隙が複数観測された。CTABを用いたメソポーラスシリカでは，他に比べて細孔径が小さく（CTAB: 3.4 nm, P123: 8 nm, F127: 12 nm），細孔壁が薄い。断定はできないが，細孔径が小さく細孔壁が薄いメソポーラスシリカでは，焼成による収縮が小さく空隙が生じなかったと考えている。

Kuら¹⁶⁾は，収縮による空隙の形成を逆に利用して，複数のメソ構造を有するメソポーラスシリカの

形成を提唱した。これは、円柱状アルミナ細孔内に前駆体溶液の導入と焼成を繰り返すものである。この操作において、2種類の界面活性剤を含む前駆体溶液を用いることで、例えばP123とF127が鋳型となる2種類のメソ構造を有するメソポーラスシリカが形成される。複数のメソ構造を有するメソポーラスシリカの応用性については明確ではないが、収縮による空隙を埋める手段として上記の手法は有効と考えられる。

4. 応用例

メソポーラスシリカをアルミナ細孔内に形成させた複合メソポーラス膜は、メソポーラスシリカの分子ふるい効果を利用した精密ろ過膜として機能する。我々は、CTABを鋳型とした複合メソポーラス膜（細孔径：3.4 nm）を用いて分子の膜透過挙動を観測したところ、細孔直径以下の分子（ローダミン：～1 nm，ビタミンB12：1.7 nm）は透過するものの、大きな分子（ミオグロビン：4.0 nm，牛血清アルブミン：6.4 nm）の膜透過は完全に抑制されていた⁹⁾。この実験は鋳型であるCTABがシリカ細孔内に存在する条件で行っているため、有効細孔径は3.4 nmより小さいと考えられるが、細孔直径以上の分子で抑制された膜透過挙動は、均一な細孔径による分子ふるい効果を反映した結果である。

複合メソポーラス膜を膜分離として用いる際の問題点は、界面活性剤を取り除くための焼成によって膜の強度が低下することである。我々が用いている市販のPAA膜（膜厚：60 μm ）は焼成後に割れやすく、取り扱いに注意を要する。そこで、他の界面活性剤除去法について検討した。その結果、鋳型交換法により界面活性剤の除去とアルキルシランのシリカ細孔内壁への修飾操作を同時に行うことで、膜の強度を保ったまま界面活性剤の除去が可能であった²¹⁾。有機溶媒を用いた抽出操作でも同様に膜の強度は保たれることから、これらの界面活性剤除去操作は複合メソポーラス膜の応用において有効と考えられる。

複合メソポーラス膜は、分子サイズの均一な細孔径をナノ流路とした分離応用が期待でき、これまでに気相中におけるガス透過^{16,17)}、液相中における溶質分子の透過^{21,22)}などの研究例がある。また、シリカナノチャンネル内における物質移動過程の記述に必須である分子の吸着（分配）に関する研究²³⁾、分

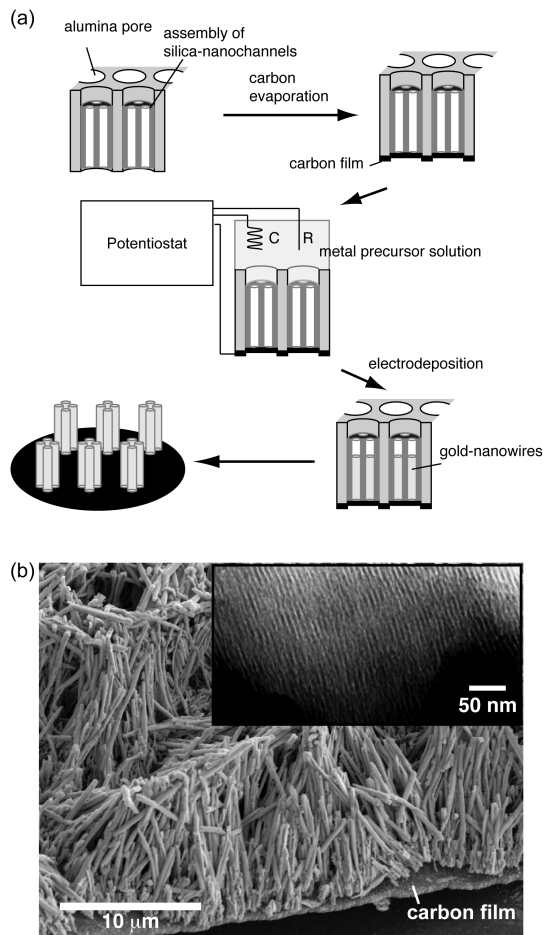


図5 複合メソポーラス膜を利用した (a) 金ナノワイヤーアレイの鋳型電析スキームと (b) SEM 画像。(b) 中図は、SEM 画像で観測される円柱状金の微細構造 (TEM 画像)

子の運動性に関する研究²⁴⁾などについて、我々は報告している。

また、複合メソポーラス膜は、金属ナノ構造体、特に低次元金属ナノワイヤーの鋳型として有効である^{10,14,19,25)}。例えば、金属イオンなどの金属前駆体をメソポーラスシリカ細孔内に導入後、還元ガスなどによる還元操作で金属ナノワイヤーが形成される。この手法は、メソポーラスシリカ粉末などでも用いられているものであり、金属ナノワイヤー合成で有効であるものの電極基板上への固定化は難しい。一方、複合メソポーラス膜を用いると、電析操作により低次元金属ナノワイヤーを電極表面に簡便に集積

可能である。図5に示すように、複合メソポーラス膜の裏面に電極となる導電性薄膜を形成させ、この導電性薄膜を作用電極とした電析後、アルミナおよびシリカ相を溶解させることで金属ナノワイヤーアレイが形成される。我々は、この手法により直径3~5 nm程度の一次元金属ナノワイヤーの集積化を達成した²⁵⁾。一方、Wuら¹⁰⁾はらせん状のメソポーラスシリカをアルミナ細孔内に形成し、電析操作によりらせん状の金属ナノワイヤーの形成に成功した。このように、複合メソポーラス膜は金属ナノワイヤーアレイの形成手段としても期待が持てる。

5. 結言

本稿では、円柱状アルミナ細孔内にメソポーラスシリカを形成させた複合メソポーラス膜について、我々の研究を中心に紹介した。メソ細孔を有する膜材料として、ポリマー系の精密ろ過膜などが広く用いられている。複合メソポーラス膜が内包する1Dシリカナノチャンネルは、ポリマー系材料では得られない構造的特徴があり、この1Dシリカナノチャンネル内における物質移動過程を制御することで、メソ細孔を利用した先進的分離・分析システムの創製が期待される。また、複合メソポーラス膜は金属酸化物から形成されているため、アルカリ溶液中で加水分解するなど化学的安定性はポリマー系材料に対して劣るものの、高温条件での利用が可能である。従って、高温条件での使用が求められる触媒やエネルギー変換系などの化学プロセスに複合メソポーラス膜は有効と考えられる。

複合メソポーラス膜の研究は緒についたばかりであり、内包する1Dシリカナノチャンネルを利用した革新的な分離・分析システム創製のためには、膜厚やシリカナノチャンネルの制御、シリカナノチャンネル内の機能化、メソ構造制御などの問題を一つ一つ解決する必要がある、今後の課題といえる。

謝 辞

本研究の遂行に必要な不可欠なTEM測定にご協力いただいている東北大学金属材料研究所の伊藤俊技官に深く感謝します。

文 献

1) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J.

Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
 2) H. Yoshitake, *New J. Chem.*, **29**, 1107 (2005).
 3) H. H. P. Yiu, C. H. Botting, N. P. Botting, and P. A. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2983 (2001).
 4) M. Raimondo, G. Perez, M. Sinibaldi, A. De Stefanis, and A. A. G. Tomlinson, *Chem. Commun.*, 1343 (1997).
 5) M. Grün, A. A. Kurganov, S. Schacht, F. Schüth, and K. K. Unger, *J. Chromatogr. A*, **740**, 1 (1996).
 6) T. Nassivera, A. G. Eklund, and C. C. Landry, *J. Chromatogr. A*, **973**, 97 (2002).
 7) T. Yamada, H.-S. Zhou, H. Uchida, M. Tomita, Y. Ueno, T. Ichino, I. Honma, K. Asai, and T. Katsube, *Adv. Mater.*, **14**, 812 (2002).
 8) N. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, and C. J. Brinker, *Nano Lett.*, **4**, 551 (2004).
 9) A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae, *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).
 10) Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, and G. D. Stucky, *Nature Mater.*, **3**, 816 (2004).
 11) Z. Yang, Z. Niu, X. Cao, Z. Yang, Y. Lu, Z. Hu, and C. C. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4201 (2003).
 12) Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8650 (2004).
 13) B. Yao, D. Fleming, M. A. Morris, and S. E. Lawrence, *Chem. Mater.*, **16**, 4851 (2004).
 14) W.-S. Chae, S.-W. Lee, M.-J. An, K.-H. Choi, S.-W. Moon, W.-C. Zin, J.-S. Jung, and Y.-R. Kim, *Chem. Mater.*, **17**, 2554 (2005).
 15) K. Jin, B. Yao, and N. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **409**, 172 (2005).
 16) A. Y. Ku, S. T. Taylor, and S. M. Loureiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6934 (2005).
 17) S. Yoo, D. M. Ford, and D. F. Shantz, *Langmuir*, **22**, 1839 (2006).
 18) B. Platschek, N. Petkov, and T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1134 (2006).
 19) N. Petkov, B. Platschek, M. A. Morris, J. D. Holmes, and T. Bein, *Chem. Mater.*, **19**, 1376 (2007).
 20) A. Yamaguchi, H. Kaneda, W. Fu, and N. Teramae, *Adv. Mater.*, in press.
 21) A. Yamaguchi, T. Yoda, S. Suzuki, K. Morita, and N. Teramae, *Anal. Sci.*, **22**, 1501 (2006).
 22) T. Yamashita, S. Kodama, M. Ohto, E. Nakayama, S. Hasegawa, N. Takayanagi, T. Kemmei, A. Yamaguchi, N. Teramae, and Y. Saito, *Anal. Sci.*, **22**, 1495 (2006).
 23) A. Yamaguchi, J. Watanabe, M. M. Mahmoud, R.

- Fujiwara, K. Morita, T. Yamashita, Y. Amino, Y. Chen, L. Radhakrishnan, and N. Teramae, *Anal. Chim. Acta*, **556**, 157 (2006).
- 24) A. Yamaguchi, Y. Amino, K. Shima, S. Suzuki, T. Yamashita, and N. Teramae, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3910 (2006).
- 25) Y. Chen, A. Yamaguchi, T. Atou, K. Morita, and N. Teramae, *Chem. Lett.*, **35**, 1352 (2006).

Synthesis of Mesoporous Silica Inside a Columnar Macropore

Akira Yamaguchi^{*,**}, Toshio Kamijo^{*}, and Norio Teramae^{*}

^{*}Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

^{**}PRESTO, JST

This paper describes synthesis of mesoporous silica inside columnar alumina pores. A porous anodic alumina membrane has a packed array of columnar alumina pores with tens to hundreds nm in diameter. When a precursor solution containing silica source and surfactants is introduced inside the alumina pores, columnar mesoporous silica composed of one-dimensional silica-nanochannels can be formed. In addition to the one-dimensional silica-nanochannels, mesoporous silica with other unique mesostructures can be formed. Thus, synthesis of mesoporous silica inside the alumina pore has a potential use to control pore structure of mesoporous silica. A hybrid mesoporous membrane, which is composed of an alumina membrane with mesoporous silica inside alumina pores, allows the use of mesoporous silica as nanofluidic systems toward various chemical systems.

Keywords: mesopore, alumina membrane, silica-surfactant nanochannel, mesoporous silica

《 解 説 》

プロピレン増産のためのFCC触媒及びアディティブ

渡部光徳

触媒化成工業株式会社 触媒研究所 第一研究グループ

近年の世界的なプロピレン需要の増大により、流動接触分解（以下FCC）装置からのプロピレンが注目されている。FCC反応面からみるとプロピレン増産の為には、接触分解反応を促進し、水素移行反応などの2次的反応をいかに抑制するかが重要である。一般的にFCC触媒にはY型ゼオライトが用いられており、触媒の固体酸制御技術、細孔制御技術により収率を最適化できる。プロピレン増産型のFCC触媒設計は、固体酸密度を低下させて水素移行反応を抑制することが一般的な手法であるが、母体FCC触媒での制御よりもZSM-5アディティブ添加が最も効果的であり、広く用いられている。ZSM-5アディティブは、FCC触媒により生成されたガソリン中のオレフィンをさらに軽質オレフィンに分解する機能を有している。ZSM-5アディティブの設計には、ZSM-5ゼオライト性状、アディティブの細孔構造、リン修飾技術等が重要である。

1. はじめに

石油精製において、重油留分を低分子の炭化水素に転換する流動接触分解（以下FCC）装置は、高付加価値の高オクタン価ガソリンを得る重質油アップグレーディングプロセスとして重要な位置を占めてきた。近年、中国、東南アジア等の経済成長に伴い、世界的に石油化学原料として用いるプロピレンの需要が急激に伸びており、今後もこの傾向が続くと予想されている¹⁾。現在、プロピレン供給源の68%がエチレン製造装置（スチームクラッカー）、約28%が流動接触分解（以下FCC）装置、その他が2%となっており²⁾、今後、スチームクラッカーからのプロピレンの供給の伸びは期待できない為、FCC装置からのプロピレン製造が注目されている。このような状況下でプロセス面では、既存FCC装置の改造や運転条件の最適化により、プロピレン増産を行う製油所が増加してきている。また、既にプロピレンやその他の軽質オレフィンを高い効率で得られる石化

型FCC装置が新設され、従来型FCC装置の3～5倍のプロピレン収率が得られている³⁾。触媒面では、FCC触媒の最適化、あるいはZSM-5アディティブ（ZSM-5ゼオライトを含有する添加剤）混合によりプロピレン増産が可能である。特に、ZSM-5アディティブの添加効果は大きく、プロピレン増産志向の製油所ではほとんどの場合で使用される。以下に、プロピレン増産のためのFCC触媒及びアディティブの設計思想について述べる。

2. FCC触媒とZSM-5アディティブについて

FCC触媒は平均粒子径約60～70μmの粒子で、主な活性種としてY型ゼオライトが用いられる。その他に、バインダー、マトリックス成分、メタルトラップ剤、カオリンなどで構成され、それぞれの顧客のニーズに応じて、配合成分、配合量、調製条件等をコントロールし、固体酸や細孔分布を最適化している。一般的に国内では、FCC原料油として比較的軽質な脱硫減圧蒸留軽油（DSVGO）や重質の脱硫常圧残油（DSAR）が用いられるが、その炭化水素分子径からY型ゼオライトの細孔径約7.4Å（12員環）に直接入ることができない。従って、マトリックス活性成分やY型ゼオライト外表面で粗分解することが必要である。さらに粗分解された炭化水素がUSY

受理日：2007年10月1日

〒808-0027 北九州市若松区北湊町13-2

触媒化成工業株式会社触媒研究所第一研究グループ

e-mail: watabe@ccicj.com

細孔内に拡散し、ガソリン、ガス成分へ分解されると考えられている。また、FCC装置において、触媒に析出したコークを燃焼除去する再生塔では700℃前後の高温になり、またコークが燃焼する際にスチームも発生する為に、高い水熱安定性が要求される。そのため、Y型ゼオライトの耐水熱性向上の為に、超安定化Y型ゼオライト（USY）の使用やレアアース（希土類元素、以下RE）イオン交換の処理が施される場合がほとんどである。

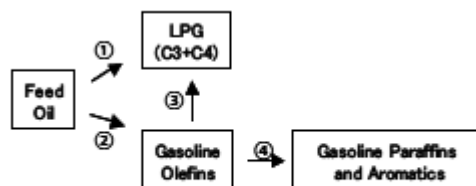
ZSM-5 アディティブは、FCC 触媒とは別粒子の添加剤として投入される。ZSM-5 アディティブは、従来からガソリンのオクタン価向上剤として添加されるケースが多いが、最近ではプロピレン増産を目的とした使用が増えている。ZSM-5 アディティブは、バインダー、カオリン、マトリックス、ZSM-5 ゼオライトなどから構成される。ZSM-5 ゼオライトは、Y型ゼオライトと比較して $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高く耐水熱性は比較的優れているが、再生塔内の過酷な高温水熱条件下でも高い活性を維持する為に、市販のZSM-5 アディティブはほとんどがリン修飾されている。

3. FCC 反応メカニズム

FCC 装置は、触媒が反応系と触媒再生系（付着コークを燃焼除去する工程）を循環し、連続的に重質炭化水素を軽質成分に転換するプロセスである。反応時間は数秒と短く、分解反応の他に異性化反応、水素移行反応、脱水素反応、縮合反応等、様々な反応が進行する（表1）。この中で、プロピレン増産に大きく関係するのは、分解反応と水素移行反応である。分解反応には、大きく分けて接触分解と熱分解がある。接触分解反応は固体酸触媒を用いた反応であり、カルベニウムイオン機構で説明されている。固体触媒のプレnstेटド酸点あるいはルイス酸点上で、原料油炭化水素はカルベニウムイオンとなり、 β 位のC-C結合が相対的に弱くなり β 開裂する。このようなカルベニウムイオンを経由することから、接触分解ではドライガス（C1, C2）よりもLPG（C3, C4）の方が生成しやすい。一方、スチームクラッキングのような無触媒の熱分解反応では、フリーラジカルを経由して進む為、C2が主生成物である。実験室で反応温度を上げて分解反応を行った検討では、熱分解反応が進行しドライガス、ブタジエンの生成、

表1 FCCプロセスで起こる代表的な反応例

1. Cracking	
Paraffins cracked to olefins and smaller paraffins	$\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_7\text{H}_{16}$
Olefins cracked to smaller olefins	$\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_5\text{H}_{12}$
Aromatic side-chain scission	$\text{ArC}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow \text{ArC}_3\text{H}_5 + \text{C}_7\text{H}_{12}$
Naphthenes cracked to olefins and smaller ring compounds	$\text{Cyclo-C}_{10}\text{H}_{20} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_7\text{H}_{12}$
2. Isomerization	
Normal olefins to iso-olefins	$1-\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$
Normal paraffins to isoparaffins	$n-\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$
3. Hydrogen Transfer	
Cyclo-aromatization	$\text{C}_9\text{H}_{12} + 3\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_8 + 3\text{C}_2\text{H}_{12}$
Olefins to paraffins and aromatics	$4\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_2$
4. Dehydrogenation	
5. Cyclization	
6. Condensation	



①、②: FCC触媒(USY外表面、マトリックス、USY内部)による分解反応
③: FCC触媒あるいはZSM-5アディティブによる分解反応
④: 水素移行反応

図1 FCC 反応におけるプロピレン増産に関する反応スキーム

分解に伴うコーク収率の増加といった望ましくない反応が促進される⁴⁾。従って、プロピレン増産を考慮した反応においては接触分解型の分解反応が望ましい。

水素移行反応は、オレフィンを消費する反応であり、プロピレン増産には望ましくない反応である。この反応は、2分子反応であり固体酸密度が高い（隣接する酸点が近い）ほど起こりやすい。

以上をまとめると、反応面では接触分解反応を促進し、熱分解反応や水素移行反応を抑制することがプロピレン増産には有効である。水素移行反応は2分子反応で反応速度が遅い為、接触時間（反応時間）を短くすることも有効である。また、接触分解反応は吸熱反応、水素移行反応は発熱反応であることから、反応温度が高い方がプロピレン増産には有利で、熱分解を抑制する為に触媒／原料油比を上げて運転することが望ましいと考えられる。実際に、プロピレン増産を目的とした石化型FCCプロセスの多くは、従来のFCC装置よりも、接触時間が短く、高反応温度、高触媒／原料油比で運転されている。

プロピレン増産に関する反応スキームを図1に示した。原料油は、マトリックス、ゼオライト外表面

表2 低RE/USY比FCC触媒の性能

	Base	低RE/USY比 触媒
Zeolite量指数 ^{a)}	100	160
RE量指数 ^{b)}	100	40
パイロット装置評価結果		
C/O(触媒/原料油比)	5	5
Conversion	wt%	74.1
Dry Gas	wt%	1.2
H ₂	wt%	0.1
C1+C2	wt%	1.1
LPG	wt%	13.3
C3	wt%	0.8
C3=	wt%	4.2
C4	wt%	4.3
C4=	wt%	3.9
Gasoline	wt%	56.3
LCO	wt%	19.9
HCO	wt%	6.0
Coke	wt%	3.3
Total	wt%	100.0
LPG性状		
LPGオレフィン選択性		0.62
Gasoline性状		
オクタン価(RON)		81.2

擬平衡化: 810°C-12hr-100%Steam
測定条件: Feed 100%DSVGO, Rx. Temp. 500°C
a), b) Base触媒を100とした場合の指数で表示
Gasoline: C5~b.p. 204°C留分
LCO(Light Cycle Oil): b.p. 204°C~343°C留分
HCO(Heavy Cycle Oil): b.p. 343°C以上の留分

により粗分解され、Y型ゼオライト細孔内でガソリン成分、LPG成分などに分解される。分解生成物のオレフィン成分の水素移行反応を抑制し、分解反応を進めることがプロピレン増産に寄与する。

4. プロピレン増産のための触媒設計

上記の反応面を考慮したプロピレン増産を触媒設計として、① FCC触媒のRE/USY比低下、② ZSM-5 アディティブ添加、③ 低RE/USY比FCC触媒とZSM-5 アディティブの組合せ等が考えられる。

4.1 FCC触媒のRE/USY比低下

軽質オレフィン収率を向上させる方法として、分解率を高める為に高活性タイプのFCC触媒を用いる方法があるが、分解反応に付随して生じるコークも増加することからあまり好ましくない。FCC触媒で軽質オレフィン収率、選択性を上げるには、平衡触媒でのUSYの活性点(骨格アルミニウム量)の密度を減らし、水素移行反応を抑制することが有効である⁵⁾(なお、「平衡触媒」とは、定常運転状態のFCC装置内で循環している触媒のことである)。通常、水素移行反応を抑制する為には、RE/USY比を下げた触媒を設計する。REはUSYの骨格アルミのイオン交換サイトに存在し、FCC再生塔内での高温水熱条

表3 ZSM-5 アディティブ添加前後の収率変化

FCC触媒 ZSM-5 Additive	平衡触媒 No	平衡触媒 Yes(2%)
パイロット装置評価結果		
C/O(触媒/原料油比)	5	5
Conversion	wt%	73.1
Dry Gas	wt%	2.2
H ₂	wt%	0.3
C1+C2	wt%	1.9
LPG	wt%	15.9
C3	wt%	1.1
C3=	wt%	5.2
C4	wt%	4.6
C4=	wt%	4.9
Gasoline	wt%	49.9
LCO	wt%	23.1
HCO	wt%	3.8
Coke	wt%	5.1
Total	wt%	100.0
LPG性状		
LPGオレフィン選択性		0.64
Gasoline性状		
オクタン価(RON)		92.2

擬平衡化(ZSM-5 ADD.): 750°C-13hr-100%Steam
測定条件: Feed 40%DSVGO+60%DSAR,
Rx. Temp. 520°C
Gasoline: C5~b.p. 180°C留分
LCO(Light Cycle Oil): b.p. 180°C~370°C留分
HCO(Heavy Cycle Oil): b.p. 370°C以上の留分

件下での脱アルミ化を抑制する効果がある。RE量を下げるとFCC再生塔内でUSYの脱アルミが進み、固体酸密度が低くなり、水素移行反応が抑制される。低RE/USY比FCC触媒のパイロット装置評価結果を表2に示す。触媒は、実際のFCC装置平衡触媒の状態を再現するため、高温で所定時間スチーム処理した“擬平衡化触媒”を使用した。表中に触媒のRE量とゼオライト量を指数で示した。低RE/USY触媒では、RE量を大きく下げると触媒の耐水熱性が下がる為に、ゼオライトを増量して同等の活性レベルで評価した。ベース触媒と比較して、低RE/USY比触媒は、プロピレン収率が増加し(LPG収率増加、LPGオレフィン選択性増加)、ガソリンオクタン価(RON)が向上している。

4.2 ZSM-5 アディティブ添加

一般的に、ZSM-5 アディティブはFCC触媒インベントリーの1~12%の割合で使用されることが多い⁴⁾。FCC平衡触媒に実験室で擬平衡化したZSM-5 アディティブを添加した場合の収率変化を表3(パイロット評価)に示した。ZSM-5 アディティブの添加効果は、ZSM-5ゼオライトの形状選択性により、主にガソリン留分中の直鎖あるいは側鎖の少ないオレフィンを分解し、軽質化する反応である為、ZSM-

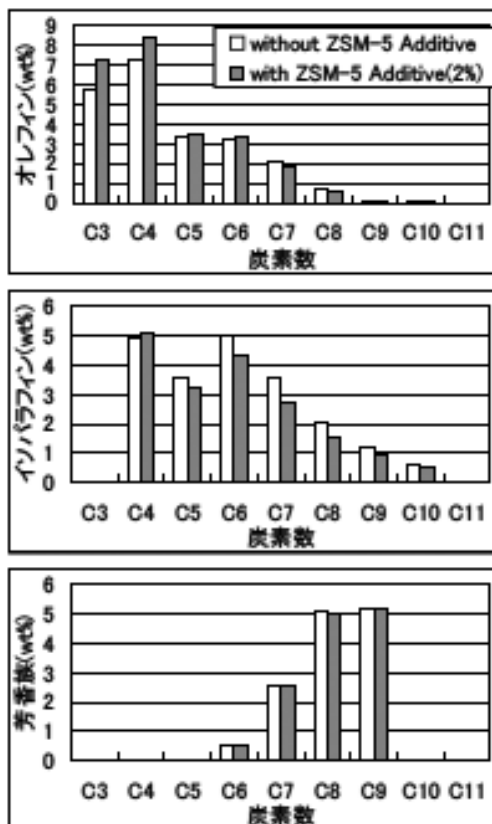


図2 ZSM-5 アディティブ添加前後のLPG及びガソリン成分収率変化 (C5-C11のガソリン成分は、ガソリン中の濃度変化ではなく、収率変化を示す)

5をFCCに適用する主な特徴としては以下の3点が挙げられる。① LPG (特にプロピレン、ブテン) の増加, ② ガソリンオクタン価の向上, ③ ドライガス、コーク、HCO、LCO 収率はほとんど変化しない (ガソリン収率は低下する)。

ZSM-5 アディティブ添加前後のLPG、ガソリン組成の変化を図2に示す。ZSM-5 アディティブ添加により、軽質オレフィンが増加しており、特にプロピレン、ブテンの増加が大きい。ZSM-5ゼオライトは、ガソリン留分の炭素数の多いオレフィンを分解して軽質オレフィンを生成する。芳香族炭化水素はZSM-5 アディティブ添加を添加しても収率は変化しないが、ガソリン収率が低下することによる濃縮効果でガソリン中の芳香族炭化水素濃度が上がる。これらのオレフィンの軽質化、芳香族炭化水素の増加によりガソリンオクタン価が向上する。また、ZSM-

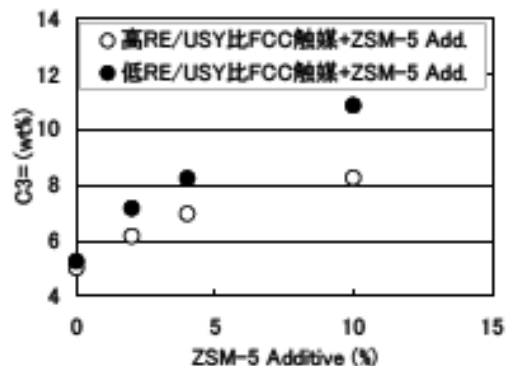


図3 FCC触媒RE/USY比がZSM-5 アディティブ添加効果に与える影響

ガソリン中オレフィン濃度 (ZSM-5 ADD.添加無し)

低RE/USY 比FCC触媒: 21.7 %

高RE/USY 比FCC触媒: 15.9 %

擬平衡化: 780℃-13 hr-100 %Steam

ACE-MAT 条件: Feed 50 %DSVGO + 50 %DSAR

Rx.Temp. 520℃

5アディティブ添加によりイソパラフィンは減少しているが、これはZSM-5ゼオライトがイソパラフィンを分解したのではなく、C7-C9オレフィン→イソパラフィンの反応 (USYによる水素移行) よりも、ZSM-5ゼオライトによるC7-C9オレフィンの分解反応 (軽質化) が進行しやすい為と考えられる⁹⁾。反応性の低いパラフィンについては、再生塔内ではほとんど失活を受けていないZSM-5アディティブは分解可能だが、再生塔内で失活を受けた触媒は反応性の高いオレフィンを分解すると考えられる⁹⁾。

4.3 低RE/USY比FCC触媒とZSM-5アディティブの組合せ

FCC触媒のRE/USY比は、ZSM-5アディティブの添加効果に非常に大きな影響を与える。RE/USY比の低いFCC触媒は、水素移行反応を抑制する為、LPGオレフィン選択性が高くなり、プロピレン増産に寄与する事を4.1項で述べた。同時に、低RE/USY比FCC触媒はガソリン中のオレフィン選択性も高くなる。ZSM-5は主にガソリン留分のオレフィンを分解して軽質化する為、ガソリン中オレフィン量が多いほど、ZSM-5の効果が大きくなる。図3にRE/USY比の異なるFCC触媒にZSM-5アディティブを添加し、ACE-MAT装置 (小型流動床による

FCC 触媒評価装置)で反応を行った結果を示す。FCC 触媒単独 (ZSM-5 アディティブ無添加) で反応した場合のガソリン中オレフィン濃度は、低 RE/USY 比 FCC 触媒の方が高い。低 RE/USY 比 FCC 触媒+ZSM-5 アディティブの方が、高 RE/USY 比 FCC 触媒+ZSM-5 アディティブよりもプロピレン収率が高く、その差は添加量が多いほど大きくなっている。この結果から、低 RE/USY 比 FCC 触媒の使用、即ちガソリンオレフィン量が多いほど、ZSM-5 アディティブの添加効果が大きくなることがわかる。

上記の結果から、プロピレン増産型の触媒を設計するには、FCC 触媒や反応条件だけではなく、ZSM-5 アディティブ添加の方が効果は大きい。次に、ZSM-5 アディティブの触媒設計について詳しく述べる。

5. ZSM-5 アディティブの設計

5.1 ZSM-5 ゼオライトの役割

FCC 反応における ZSM-5 ゼオライトの特徴として次の4点が挙げられる

1) 形状選択性を有する

ZSM-5 ゼオライトは、図4に示すように Y 型ゼオライト (7.4 Å) と比較して細孔径が小さく (5.3×5.6 Å 及び 5.1×5.5 Å) ジグザク構造をとっており⁷⁾、FCC 触媒 (USY) によるクラッキングによって生成したガソリン留分、特に反応性の高いオレフィンを分解する。ZSM-5 は、形状選択性を有することは良く知られており、FCC 反応においても直鎖タイプあるいは側鎖の少ないガソリン中のオレフィンに対する分解活性が高い。

2) 水素移行反応が起こりにくい

ZSM-5 ゼオライトは、比較的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高く固体酸密度が低いこと、細孔径が小さいこと等から2分子反応である水素移行反応が起こりにくい。その為、パラフィンの生成が少なく、プロピレン増産には好ましい。

3) 耐水熱性が高い

ZSM-5 ゼオライトは Y 型ゼオライトと比較して、結晶構造は安定しており、FCC 再生塔内の高温水熱条件下でも結晶崩壊はほとんど起こらない。従って、分解活性の低下は、主に骨格からの脱アルミにより生じると考えられる⁸⁾。

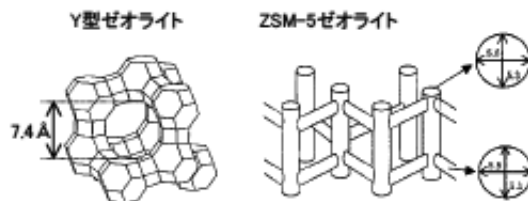


図4 Y型ゼオライトとZSM-5ゼオライトの構造比較

4) コークが生成しにくい

ZSM-5 ゼオライトには Y 型ゼオライトのスーパーケージのように大きな空間が無い為、細孔内にコークが析出しにくいと考えられる。

5.2 高活性ZSM-5 アディティブの設計

最近、FCC 装置からのプロピレン増産志向の流れから、更なる高活性、高耐水熱性を持った ZSM-5 アディティブの開発が望まれている。特に、石化型 FCC 触媒のように ZSM-5 アディティブを 10 % 前後添加するプロセスでは、ZSM-5 アディティブのコストの問題、FCC 触媒の割合が下がること (希釈効果) により FCC の分解率が低下するという問題がある。高活性な ZSM-5 アディティブを設計する大きなポイントとして以下の4点が挙げられる。

1) 高ZSM-5 含有アディティブ

市販されている ZSM-5 アディティブは、15 ~ 40 % 程度の ZSM-5 ゼオライトを含有している。ZSM-5 ゼオライト含有量が多いと触媒の高密度 (Apparent Bulk Density) が下がり触媒が飛散する為に、マトリックス、バインダー等の開発により、物性を改良した高 ZSM-5 含有アディティブが開発されている。

2) 高耐水熱性ZSM-5 ゼオライトの使用

結晶性、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、粒子径など最適な ZSM-5 を使用することが重要である。ZSM-5 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比については、ZSM-5 ゼオライトが高耐水熱性であることから $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低い (通常 20 ~ 50 程度) ものが用いられることが多い。また、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 ZSM-5 ゼオライトは分解反応よりも、異性化能が高くなることが報告されている⁹⁾。Triantafillidis らは、ZSM-5 の粒子径について、粒子径が小さい方が高活性で、その理由は細孔内の拡散制限が小さいことだけでなく、外

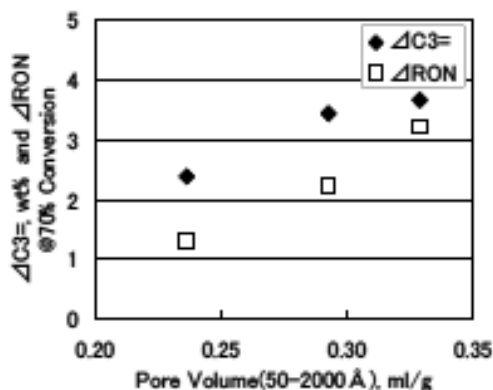


図5 ZSM-5 アディティブ細孔容積と性能の関係¹¹⁾
 擬平衡化 (ZSM-5 ADD.) : 750℃ - 13 hr - 100 % Steam
 平衡触媒への ZSM-5 ADD. 添加率 : 2.4 %
 Pilot 測定条件 : Feed 100 % DSVG, Rx.Temp. 500℃
 ΔC3=, ΔRON : ZSM-5 ADD. 添加による増分

部表面積の効果もあると述べている¹⁰⁾。

3) 細孔設計技術

FCC 触媒の性能を支配する因子として触媒細孔構造が重要であるが、ZSM-5 アディティブも同様に細孔構造の影響を受ける。図5より、ZSM-5 アディティブの50～2000 Åの細孔容積が大きいほど、プロピレン生成率が向上する¹¹⁾。細孔容積が増加したことにより、アディティブ粒子内に分散しているZSM-5への反応物であるガソリン成分の拡散が容易になり、活性が向上したと思われる。

4) リン修飾技術

Kaeding らは、ZSM-5 ゼオライトの安定化にリンが有効であることを見出した¹²⁾。現在、市販されているZSM-5 アディティブのほとんどが耐水熱性向上の為にリン修飾されている。リン修飾により初期活性は低下するが、擬平衡化（スチーミング処理）後の活性は高い¹³⁾。リンはFCC再生塔のような高温水熱条件下で、ZSM-5 骨格からの脱アルミを抑制する効果がある。NMRを用いてP-ZSM-5を調査した文献によると、骨格外アルミとリンが結合して骨格アルミの脱アルミを抑制していると報告している¹⁴⁾。また、P-NMR分析によりリンの状態を詳細に調査した結果、リンはZSM-5 ゼオライト細孔内に均一に分散し、処理法により様々な構造をとり、熱処理後にはポリリン酸の形態になると解析した¹⁵⁾。Corma らは、

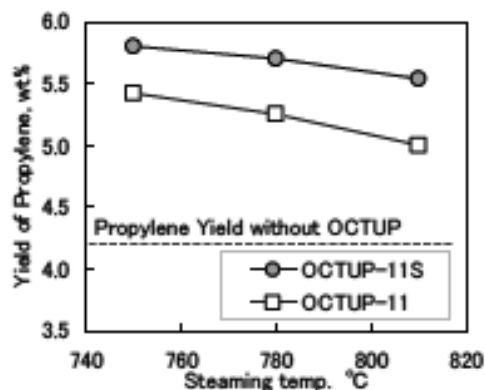


図6 OCTUP-11（従来品）とOCTUP-11S（新製品）の耐水熱性比較¹¹⁾
 擬平衡化 (ZSM-5 ADD.) : 750-810℃ - 13 hr - 100 % Steam
 平衡触媒への ZSM-5 ADD. 添加率 : 2.4 %
 ACE-MAT 条件 : Feed 100 % DSVG, Rx.Temp. 506℃

ZSM-5 へのリン添加量の検討を行い、リンとZSM-5 骨格アルミのモル比がP/Al = 0.5～0.7が最適と結論した。リンの効果については、カチオン性なリン種がZSM-5の固体酸を中和すると同時にスチーミング時における隣接するAl種の安定化に寄与する為と説明している¹⁶⁾。

当社の新しいリン修飾技術、細孔構造の適正化により開発したZSM-5 アディティブ“OCTUP-11S”の性能を図6に示した¹¹⁾。効果的なリン修飾によりZSM-5の耐水熱性を向上させ、十分な細孔容積を確保して触媒粒子内での反応物の拡散性を高めることで、従来のZSM-5 アディティブを大きく超える性能を実現している。

5.3 プロピレン／ブテン比について

市場の需要や製油所によって状況は異なるが、プロピレン／ブテン比の高い触媒の要望が多くなってきている。図7に炭素数C5-C8のn-オレフィンにZSM-5で反応した生成物の分布を示す。炭素数が少ないn-ペンテンは、分解反応速度は小さく二量化反応等が進む為、C5以上の炭化水素が生成している。n-ヘキセンは、分解反応速度は小さいが、β開裂で2モルのプロピレンが生成しやすい為、プロピレン選択性が最も高い。n-ヘプテンは等モルのプロピレン

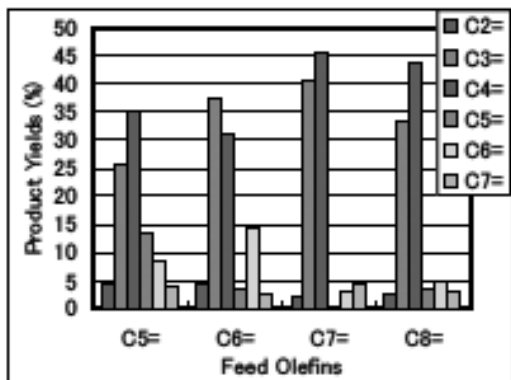


図7 オレフィンのZSM-5アディティブによる分解反応
擬平衡化: 750℃-13 hr-100 %Steam
不活性物質にZSM-5 ADD.を3 %添加率
MAT測定条件: Feed 各オレフィン, Rx.Temp. 510℃

とブテンが生成しやすく、n-オクテンはプロピレンとペンテンが生成する反応と、2モルのブテン生成する反応が進行する為、プロピレン/ブテン比は低い。Haag らも同様にC5-C8 オレフィンのZSM-5でのクラッキングを行っている¹⁷⁾。炭素数の小さいヘキセン、ヘプテンは、異性化反応がクラッキング反応より速く、様々な異性体のカルベニウムイオンの形態を取った後、 β 開裂により分解が進むというスキームを提案している。オレフィン類の中で、ヘキセン分解が最もプロピレン選択性が高いと報告している。

ZSM-5アディティブ添加量とプロピレン、ブテン収率の関係を図8に示した。ZSM-5アディティブ添加量が多いほど、プロピレン、ブテン収率が向上する。また、プロピレン/ブテン比についても、ZSM-5アディティブ添加量が増えるほど向上している。Buchanan らの報告¹⁸⁾によると、ZSM-5上でヘキセンの分解はプロピレン/ブテン比が2以上、C7-C10オレフィン分解では1以下としている。また、高圧下の反応では2次反応によりプロピレン/ブテン比が下がる。炭素数が多いほど分解反応性が高く、ヘキセンは分解されにくい。プロピレン/ブテン比を向上させるには、ZSM-5添加量を多く又はZSM-5の活性を高くして、より多くのヘキセンを分解することが有効であるとしている。さらに、Buchanan らは、ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がプロピレン/ブテン比に与える影響について、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比55と450

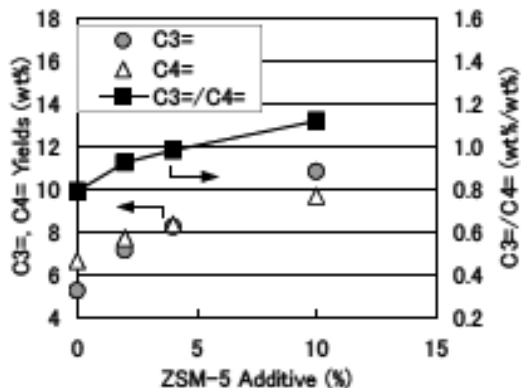


図8 ZSM-5アディティブ添加量とプロピレン/ブテン比の関係
擬平衡化: 780℃-13 hr-100 %Steam
ACE-MAT測定条件: Feed 50 %DSVGO + 50 %DSAR
Rx.Temp. 520℃

のZSM-5で検討している⁹⁾。ヘキセンとオクテンの混合原料の分解反応を538℃で行った結果、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比55の方がプロピレン/ブテン比が高いと報告している。

6. まとめ

プロピレン増産に関するFCC触媒での対応、ZSM-5アディティブの基本設計について述べた。プロピレン増産には、ZSM-5アディティブの導入が効果的であるが、FCC触媒、反応条件などとの組合せによりがさらなる収率向上が期待できる。弊社は、固体酸や細孔分布の最適化により高性能な“OCTUP-11S”を製品化しているが、今後もFCC装置からのプロピレン増産のニーズは高まっていくと予想され、さらに高性能なZSM-5アディティブ開発を進めていきたい。

文 献

- 1) M. Eramo, *Oil and Gas Journal*, Dec. **5**, 52 (2005).
- 2) 岩田 一, ペトロテック, **26**, 310 (2003).
- 3) 井村晃三, ペトロテック, **26**, 405 (2003).
- 4) J. S. Buchanan and Y. G. Adewuyi, *Appl. Catal. A : Gen.*, **134**, 247 (1996).
- 5) L. A. Pine, *J. Catal.*, **85**, 466 (1984).
- 6) J. S. Buchanan, *Appl. Catal.*, **74**, 83 (1991).
- 7) 小野嘉夫, 八嶋建明, 「ゼオライトの科学と工学」講談社サイエンティフィク, 7 (2000).

- 8) 石原久也, 触媒化成技報, **17**, 15 (2000).
- 9) J. S. Buchanan, *Appl. Catal.*, **171**, 57 (1998).
- 10) C. S. Triantafillidis, N. P. Evmiridis, L. Nalbardian, and I. A. Vasalos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 916, (1999).
- 11) 濱田 玲, 触媒化成技報, **23**, 29 (2006).
- 12) W. W. Kaeding and S. A. Buter, *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
- 13) T. F. Degnan, G. K. Chitnis, and P. H. Schipper, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 245 (2000).
- 14) S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, K. Damodaran, and M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 286 (2006).
- 15) K. Damodaran, J. W. Wiench, S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, J. Trebosc, J.-P. Amoureux, and M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 296 (2006).
- 16) T. Blasco, A. Corma, and J. Martinez-Triguero, *J. Catal.*, **237**, 267 (2006).
- 17) J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, and W. O. Haag, *J. Catal.*, **158**, 279 (1996).
- 18) J. S. Buchanan, *Catal. Today*, **55**, 207 (2000).

FCC Catalysts and Additives for Propylene Production

Mitsunori Watabe

Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd. Catalysts Research Center

Production of propylene by fluid catalytic cracking (FCC) has become more attractive due to a recent growing demand for propylene. In order to increase propylene yield in FCC process, it is important to enhance the cracking activity of the catalyst and minimize the activity for hydrogen transfer reactions. Most of FCC catalysts contain Y type zeolites, and the product yields can be controlled by optimizing the solid acidities and the pore structures of the catalysts. Although reducing the solid acid density and suppress the hydrogen transfer reaction are the main concepts for designing a FCC catalyst producing more propylene, an addition of ZSM-5 additive is much more effective than a modification of FCC catalyst itself. The ZSM-5 additive cracks gasoline-range olefins, which are produced by the FCC catalyst, to light olefins such as propylene and butanes. The catalytic performance of ZSM-5 additive depends largely on the character of ZSM-5 zeolite, the pore structure of the additive, and the phosphorous modification technologies applied for increasing the hydrothermal stability of the catalyst.

Keywords: propylene, ZSM-5, additive, FCC catalyst, cracking

【ゼオゼオ】

学会事務局という仕事

私の仕事は学会の事務局業務です。と申しますと「どんな仕事なの？」と聞かれることが多く、今回この執筆をさせていただいたことで、あ、このページを読んでいただければいいのだな、と思いました。

執筆の機会を与えていただきましたゼオライト編集委員会に感謝申し上げます。

1. 会員の入退会の受付

入会申込書を拝見して、多くの方々のお名前を知ってきましたが、今でも時々、へー、このような漢字をこう読むんだ、など感心することが多々ございます。

2. 会誌の編集作業

編集委員の方々の企画、執筆者への内諾後依頼状を送付いたしております。締切間近になりますと執筆者の方々から、「あのう、もう少しかかるのですが…」のお電話が入ることがあります。なるべく早くお送りくださいと申し上げるのですが、たまに「角、少し出てますか？」と言われることも。特に催促の電話を厳しく怖くした覚えはないのですが？

原稿到着後、編集委員の方のチェックを経て、編

集作業へ。弊社には入力／編集作業をする社員がおり、これはイタリックですか？文献がそろってません、などと私が厳しく追及されることがしばしば。

印刷後、発送作業となります。ラベルはり、封入、のり付け。発送作業は達成感がとてもあるのでアルバイトの人も含め楽しく作業しております。

3. 先生方との打ち合わせ

先生方と直接お目にかかる機会は年に数回ですが、人によっては数年ぶりにお会いする場合も多々ございます。打ち合わせは私にはとても楽しい時間となっております。

何かに没頭して研究されておられる方々は、こういっては失礼かと存じますが、とても個々の方のキャラクターがはっきりしていて、日常とは違う世界のお話をうかがうのが、刺激にもなります。

ゼオライト学会ってどういうことを研究しているのですか？と他の学会の先生方に訪ねられることもしばしばなので、僭越ながら営業係長くらいに任命されるよう勉強して行きたいと存じます。

(有限会社オフィス・ソフィエル・土信田裕子)

書籍頒布のお知らせ

＊Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Revised Edition)

＊Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (Fifth Revised Edition)

の2冊につきセットで頒布いたします。25セット限定となります。

書籍代 5,000円

お申込は、下記事務局まで、(1) 書名「ACセット」、(2) 送付先郵便番号・住所、(3) 所属・部署、(4) ご氏名、(5) 電話番号をご記入の上、書面または電子メールにても受付いたしております。折り返し、現品と請求書をお送りいたします。見積書などご必要な方はお申込の際に記載願います。

ゼオライト会 事務局 〒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

《 レポート 》

「第15回ゼオライト夏の学校」に参加して

日本大学工学部物質化学工学科4年 機能性材料研究室 千葉剛伸

第15回ゼオライト夏の学校が9月6日から8日の3日間、宮城県大崎市東北大学川渡共同セミナーセンターにて開催されました。今回は世話人として、山本勝俊先生（東北大多元研）と池田卓史さん（産業技術総合研究所東北センター）が開催の準備にあたられ、参加者は講師、学生、一般企業を含め46名でした。当日は台風の影響で交通機関のダイヤに乱れはあったものの、大部分の参加者は無事開催場所に到着できたと思います。開催地となった川渡共同セミナーセンターは東北新幹線古川駅から車でおよそ1時間の自然に囲まれた山間にあり、また全国の温泉郷の中でも有名な鳴子温泉の在る場所でもあります。

今回の開催にあたり、産学から著名でおられる6名の先生方のご講演がありました。1件あたり講演及び質疑応答を含め90分のスケジュールで行われました。

初日の14:30より、豊田中央研究所フロンティア研究部門の矢野一久先生が「単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用」と題して、MMSSについての合成から応用展開を中心にご講演していただきました。

続いて16:15より、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門の林繁信先生が「固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション」と題して、NMRの基本から無機骨格の構造などをわかりやすくご講演していただきました。

2日目の午前9:00より、株式会社物産ナノテク研究所の京谷智裕先生が「FIB-TEM, FTIR-ATR, GIXRD及びX線吸収分析によるA型ゼオライト膜の構造と水/エタノール分離機構の評価法」と題して、管状LTA膜の分析方法の概要から微細構造と水/エタノール分離機構の解析までをご講演していただきました。実用化に最も近い企業からのゼオライト膜に関する講演であり、私自身の卒業研究テーマで使用するゼオライト結晶とは異なるものの、共通する解析事項であったので、私にとっては今後研究を遂行するにあたっての有益なお話となりました。

続いて10:45より、成蹊大学理工学部物質生命理工

学科の里川重夫先生が「実用化を目指したゼオライトの合成と応用」と題して、先生ご自身が研究開発活動を通して得た知識や研究成果をご講演していただきました。特にこれから研究開発職を志す学生にとって、里川先生の企業経験談は今後の進路を決める上での良い道標になったと思います。

最終日の午前9:00より、北海道大学大学院工学研究科の多湖輝興先生が「ゼオライトナノクリスタルの合成と液相拡散およびその応用」と題して、マイクロメソ孔内における拡散現象からゼオライトナノクリスタル合成および応用まで内容の濃いご講演でありました。

続いて午前10:45より、鳥取大学工学部物質工学科の片田直伸先生が「固体酸性質の測定」と題しまして、固体酸性質測定の目的と方法から酸強度の重要性について、幅広く且つ分かりやすいご講演をしていただきました。

激しい雷雨の影響で、2日目と3日目のご講演最中に停電に遭い、プロジェクターが使用出来ないという状況が度々ありましたが、そういった環境下の中でもノートパソコンの画面を使用しての熱気溢れる講義は、今でも忘れぬ思い出となりました。天候としてはゼオライト“雷雨”の学校でしたが、各先生方の講義内容は、まさにゼオライト“夏”の学校であったと思います。

また初日の午後19:00より、学生によるポスター発表が行われました。小規模少人数ながらも、学生のみなさんは日頃の研究成果を真剣に発表しており、聴講者の質疑に対しても的確な応答をしている姿が多々見受けられました。最終日にはポスター賞として、大塚彩乃さん（東京工業大学 資源化学研究所）と佐々木一樹さん（秋田大学 工学資源学部環境物質工学科）のお二人が選出されました。受賞おめでとうございます。

初日のポスター発表後に、各宿泊棟内にて懇親会（予定では翌日の2日目に懇親会が用意されていたの



停電時の講演の様子（京谷先生）



ポスター発表の様子

ですが…)が開催されました。私は男子学生のみなさんが宿泊した棟で約20名の方々と飲み会を行いました。私は4年生という立場であったので、当初は他大学のみなさんとお話する機会はあるのだろうかと不安でありましたが、アルコールのペースが進むにつれ、互いの学生生活や研究の話題で盛り上がり、非常に居心地が良かったです。現在の大学先、出身地、年齢、性別は違えども、互いの考えや抱く思いに共感するものが多かったように感じました。

翌日2日目午後の自由時間に、センターからのバスを利用して鳴子温泉を満喫しました。私の伺った鳴子観光ホテルは浴場も綺麗で広く、湯ぶねに浸かっているあの僅かな時間はひと時の安らぎを与えてもらいました。

2日目の夕食はジンギスカンパーティーでした。大量に用意されたラム肉やビールにみなさん大満足のようでした。若干名、食べ過ぎて胃もたれになった学生もいらっしゃいました。その後、場所を移動して初日

同様の懇親会!?を行いました。前日での飲み会、そしてジンギスカンパーティーでだいぶ懇親したのではと思いましたが。翌日が最終日という事もあり、参加者のみなさんは初日以上にアルコールが進み、朝方まで飲み明かしました。個人の感想として、普段関わる事の出来ない産学の素晴らしい方々と過ごした有意義な時間は何にも代え難い経験となり、今後の学生生活を過ごしていく上で良い刺激となりました。

最終日の閉会時に、世話人の先生から参加者の皆さんに修了証書が手渡されました。

改めて振り返り、この第15回ゼオライト夏の学校開催中に大きな事故もなく無事閉会出来た事は何よりであったと思います。これは今年度の世話人であった先生方をはじめ、開催準備にあたられた方々の努力の賜物であると思います。

今後もこのゼオライト夏の学校が絶えることなく開催されますよう、そしてゼオライト学会のますますのご発展を心よりお祈り申し上げます。

The 15th International Zeolite Conference 参加報告

東ソー株式会社 南陽研究所 高光泰之

15th International Zeolite Conference (IZC) が2007年8月12日から17日の6日間の日程で、中国の北京で開催されました。第1回のIZCは1967年にロンドンで開催されており、今回は40周年という節目の会になりました。

学会は節目の会にふさわしい大規模なものになり、全世界55ヶ国から約1000人（日本から約50人）が参加し、発表はPlenary講演5件、Keynote講演12件を含む口頭発表160件、ポスター発表800件が実施されました。

発表分野は合成，修飾，吸着，触媒，メソポーラス材料，天然ゼオライトなどのセッションに加えて，今回はMOF (Metal-Organic Frameworks) が加わりました。MOFは有機部分と無機部分が3次元骨格を形成する多孔体の総称で，Proceedingのサブタイトルになっていることから，関心が高まっていることが窺えます。MOFセッションではGerard Ferey先生のPlenary講演に続いて，京都大学の北川先生によるKeynote講演が行われ，MOF特有の吸脱着特性や，構造の特徴などについて紹介がありました。

日本からはもう1件Keynote講演があり，東京工業大学の辰巳先生からTi-MWWによる酸化触媒反応について紹介がありました。チタノシリケートを用いた酸化反応プロセスは，近年プラントの建設も相次いでおり，注目される反応です。どちらのKeynote講演も多数の聴講者が来場されており，興味の高さが窺えました。

表彰式では，ストックホルム大学の寺崎先生が，ゼオライト構造解析の業績で今回のBreck Awardを受賞されました。Breck Awardはゼオライトの分野で優れた功績のあったグループに送られる賞で，6th IZCから10グループが受賞されていますが，日本人としては初めての受賞になりました。寺崎先生を始めとして，多くの日本人の業績が評価されているのは，同じ国の研究者として嬉しく，また大変励みになります。

学会主催のイベントとしては，4日目に頤和園の観光ツアーが催されました。頤和園は西太后の避暑地としても利用された庭園で，世界遺産にも登録されています。参加数百人という大所帯での観光でしたが，それ以上に敷地が広く，また快晴にも恵まれたため，快適に見て歩くことができました。広大な敷地のため，残念ながら駆け足での観光になりましたが，日本庭園とは違った美しさを楽しむことができました。

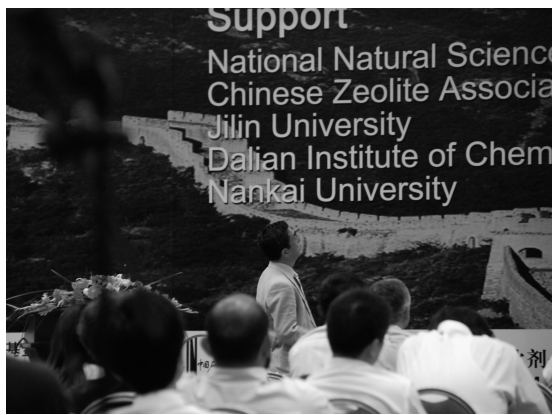
筆者はツアーの直前，8月15日の午前中にトルエン吸着剤に関するポスター発表をしました。ツアー直前の発表にも関わらず，時間一杯まで多くの方に訪れていただき，有意義な議論をすることができました。筆者には初めての海外学会でしたが，聞きに来られる方が本当に真剣で，内容に関する質問だけではなく，着眼点や進め方などについても，有益な指摘を多く頂いたのが印象的でした。貴重なアドバイスを下さった方々には本当に感謝しています。

今回のIZCは，オリンピックを丁度1年後に控えた北京での開催ということもあり，勢いと熱気に溢れた学会だったように思います。世界第一線の研究者の熱意に直接触れることができ，大変良い経験になりました。

最後に，次回の16th IZC (2010年)はイタリアのソレントで開催されます。また，17th IZC (2013年)はロシアのモスクワでの開催が決定されました。



Breck Awardを受賞された寺崎先生



Keynote講演をされる辰巳先生

お知らせ

日本真空協会関西支部
第5回関西支部セミナー
「炭素系材料の応用～
医療・バイオ、工具、FPD～」

主 催：日本真空協会関西支部
協 賛：ゼオライト学会ほか
日 時：2007年12月20日（木）13:00～16:50
会 場：大阪大学中ノ島センター 2階 講義室2（大
阪市北区中ノ島4-3-53）

<http://www.onc.osaka-u.ac.jp/index.php>

プログラム：

13:00-13:05

開会の挨拶（日本真空協会関西支部・支部長）越
川孝範

13:05-14:05

【基調講演】DLC薄膜の医療・バイオ応用（国家
公務員共済組合連合会立川病院）長谷部光泉

14:05-14:55

ダイヤモンド・DLCコーティング工具の現状と
将来（三菱マテリアル明石製作所）早 浩

14:55-15:10 休憩

15:10-16:00

SiC表面分解法による稠密カーボンナノチューブ
膜（名古屋大学エコトピア科学研究所）楠 美智子

16:00-16:50

炭素透過法によるカーボンナノチューブ成長（住
友電気工業電力・エネルギー研究所）日方 威

参加費：無料

資料集代：日本真空協会会員 無料，非会員 1,000
円

申込方法：

（1）氏名，（2）所属，（3）連絡先住所，（4）電
話番号，（5）FAX番号，（6）電子メール，（7）所
属学協会を記入して，FAXまたはE-mailで下記
宛にお申し込み下さい。

参加申込締切：2007年12月14日（金）

ただし，定員100名に達し次第締め切りますので，
お早めにお申し込みください。

問い合わせ・申込先：

〒573-0128 枚方市津田山手二丁目8番1号

（株）イオン工学研究所・中山 明

TEL. 072-859-6611， FAX. 072-859-5770

E-mail: nakayama@ion-eng.jp

<http://www.soc.nii.ac.jp/vsj/>

表面科学技術研究会
センサーと表面技術・表面科学

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：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：2008年1月24日（木）13:00～17:30

会 場：神戸大学瀧川記念学術交流会館

（〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1，TEL.
078-803-5583）

<http://www.kobe-u.ac.jp/info/access/index.htm>

プログラム：

開会の挨拶（日本表面科学会関西支部・支部長）
大門 寛

1. 機能膜を用いた感性バイオセンサの開発（九州
大学）都甲潔
2. においセンサの原理とにおい識別システムの工
夫（株式会社島津製作所）喜多純一
3. 人工視覚デバイスー生体と半導体とのインタ
ーフェイサー（奈良先端科学技術大学院大学）
太田淳
4. 半導体プロセスにおける流体制御技術（株式会
社堀場エステック）清水哲夫
5. 強誘電体薄膜を用いた超音波アレセンサの作製
と物体位置計測への応用（大阪大学）奥山雅則

定 員：100名

参加費：無料

参加申込締切日：2008年1月18日（金）

問い合わせ・申込先：

〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1

九州工業大学 工学部，中尾 基

TEL.&FAX. 093-884-3608

E-mail: nakao-m@mns.kyutech.ac.jp

ONLINE 申込: <http://www.sssj.org/Kansai/goudou080124.html>

**American Chemical Society
International Symposium
Zeolite Catalysis for Green Chemistry in
Synthesis of Chemicals and Fuels**

April 6-10, 2008, New Orleans, LA, USA

235th American Chemical Society (ACS)

National Meeting

Sponsored by the

ACS Petroleum Chemistry Division

This symposium features research on the preparation, characterization, and applications of zeolites and zeolite-based catalysts and adsorbents for environmentally-friendly synthesis of chemicals and fuels. Topics include, but are not limited to:

- Preparation of zeolites and zeolite-supported catalysts and adsorbents
- Characterization of zeolites and zeolite-based catalysts and adsorbents
- Computational chemistry of zeolites and related nano materials
- Green chemistry in synthesis of chemicals and ultra-clean fuels
- Shape-selective synthesis of chemicals and materials
- Hydrogenation and regioselective hydrogenation over zeolite-based catalysts
- Hydrotreating and hydrocracking over zeolite and molecular sieve catalysts
- Adsorption and membrane separation involving zeolites
- New concepts and new approaches involving zeolites

Preprint template available at ACS Petroleum Chemistry Division website:

<http://membership.acs.org/P/PETR/>

Please contact one of the co-chairs for inquiries and submissions:

Chunshan Song

Pennsylvania State Univ.

Energy & Geo-Env. Dept.,

Clean Fuels & Catalysis Program,

206 Hosler Bldg.,

University Park, PA 16802, USA

TEL. 814-863-4466

FAX. 814-865-3248

E-mail: csong@psu.edu

Takashi Tatsumi

Tokyo Institute of Technology,

Div. of Catalytic Chemistry,

Chemical Resources Lab.,

Yokohama 226-8503, Japan

TEL. 81-45-924-5238

FAX. 81-45-924-5282

E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

Johannes A. Lercher

Technische Universität München,

Institut für Technische Chemie, Lichtenbergstr. 4

D-85748 Garching, Germany

TEL. 49-89-28913540

FAX. 49-89-28913544

E-mail: johannes.lercher@ch.tum.de

Xinwen Guo

Dalian University of Technology,

State Key Laboratory of Fine Chemicals,

School of Chemical Engineering,

Dalian 116012, China

TEL. 86-411-8899-3994

FAX. 86-411-8899-3991

E-mail: guoxw@dlut.edu.cn

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成19年11月現在, 五十音順)

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

編集後記

ゼオライトの研究から離れて長くなりますが、ゼオライトの研究で留学して博士の学位までとれたので、ゼオライトという材料には恩義があり、いまだに雑誌「ゼオライト」の編集委員に名を連ねております。最近編集委員会にも顔を出せず誠に申し訳ないと感じております。何とかゼオライト研究をもう一度と思ってはいるものの、なかなか我が社に貢献できるテーマが思いつかないのが現状です。でもゼオライト技術はバラキシレンを作る技術にずいぶん貢献しており、その技術の上に我が社の主製品ポリエステルフィルムや繊維は成り立っているのです。ゼオライトは、触媒や吸着剤として石油化学工業での選択性・収率の向上を実現し、限りある石油資源の持続に大きく貢献してきました。また、洗剤用ビルダー、ディーゼル排ガス触媒、最近ではバイオマスエタノールの効率的製造のためのゼオライト膜利用などゼオライト技術は地球環境・エネルギー問題の解決に大変貢献してきていると思います。ゼオライト技術は我が社だけでなく世界中の人々のために役立っているのです。そのわりにゼオライト技術は余り世の中に知られていないし、社会的地位は高くないと感じます。フラーレンなんてゴルフボールやボーリングのボールに入っているだけなのにノーベル賞までとって地位が高い。これは、おかしい。ゼオライトの地球環境やエネルギー問題に対する今までの貢献と今後の期待をもっと世間にPRして、ゼオライト研究を盛り上げたいものです。

(M. Y.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

佐野庸治 (広島大)

Editor-in-Chief

Tsuneji Sano (*Hiroshima University, Higashihiroshima*)

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*)

稲垣怜史 (東大生産研)

Satoshi Inagaki (*Tokyo Institute of Technology, Yokohama*)

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*)

小川 宏 (東ソー)

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

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 (東北大)

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K. K., 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／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.24, No.4 平成19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