

# Vol.27

## No.3

### 2010

---

#### 目 次

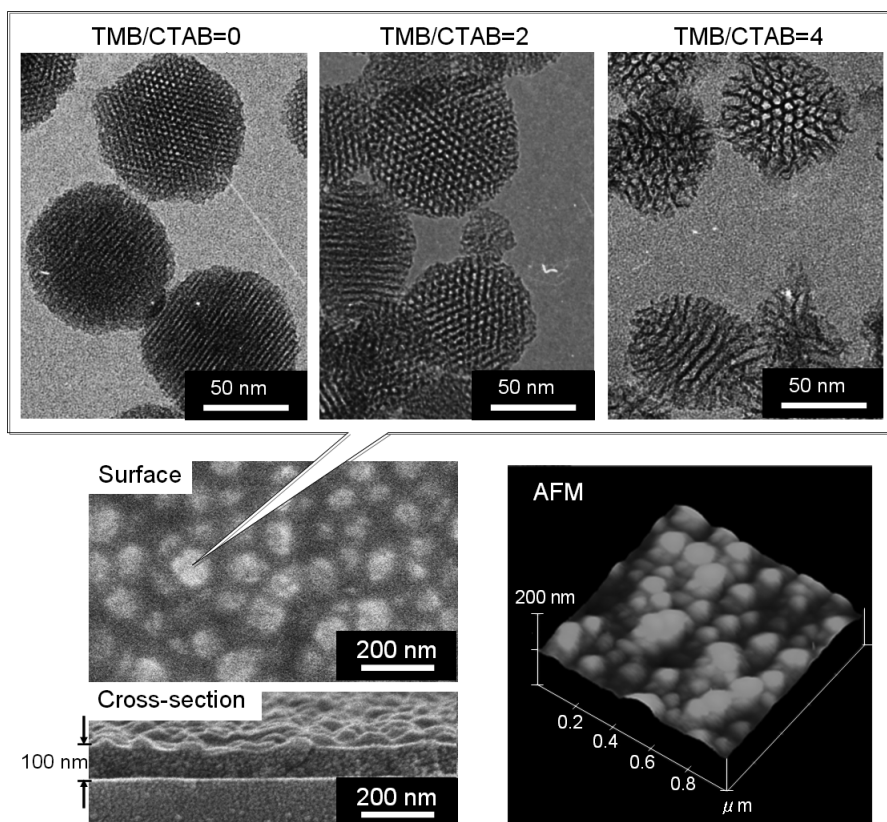
---

追 悼	追悼 高石哲男先生 .....	堤 和男 ...	65
解 説	ゼオライト・モレキュラーシーブと修飾型 活性アルミナのハイブリッド吸着剤 ーユニオン昭和 / UOP AZ-300 吸着剤ー 石崎 英司, 木村 智也, 大満 康弘, 藤原 省悟, David L. Smith ...		67
解 説	ゼオライト転換 ー自在設計・合成を目指してー 板倉 正也, 近江 靖則, 井出 裕介, 定金 正洋, 佐野 庸治 ...		74
解 説	Pd/USY触媒による 鈴木・宮浦カップリング反応 奥村 和, 丹羽 幹 ...		81
解 説	重質油の水素化分解ーゼオライト系 DAO水素化分解触媒の開発ー 牛尾 賢 ...		89
解 説	反応分離へのゼオライト膜の応用 喜多 英敏 ...		96
解 説	高分散性メソポーラスシリカナノ粒子の 合成と光学応用 干川 康人, 下嶋 敦, 大久保 達也, 矢部 裕城, 山本 健之 ...		103

---

お知らせ (116) 法人会員名簿 (129)

---



細孔径を拡大したメソポーラスシリカナノ粒子のTEM像（上）と  
メソポーラスシリカナノ粒子ーシリカ複合体薄膜のFE-SEM像（左下）及びAFM像（右下）  
（写真提供：東京大学 干川康人, 下嶋 敦, 大久保 達也,  
パナソニック電工（株） 矢部 裕城, 山木 健之）

写真説明はp.107

## 【追 悼】

## 追悼 高石哲男先生

尊敬できる無比の恩師がとうとう亡くなられた。授業を受けたわけでもなく、また大学で師弟あるいは上下関係にあったわけでもないが、学問の師は？と聞かれれば僭越ながら高石哲男先生のお名前を挙げたい。

1970年代の終わり頃だったと思う。当時、東京大学生産技術研究所に勤務していた居た私に、高石先生からいきなり「手を抜いたな」という電話がかかってきた。一瞬何のことか分からなかったが、学生と連名で投稿した論文がたまたま先生の所へ査読が回ったようで、その一言はきつかった。確かに多くの学生などと一緒に仕事をしていたり修士要件がかかったりしていて手抜きの論文だったが、まさか高石先生の所に査読がいくとは。最終的にはパスさせていただいたが、「天網恢々疎にして漏らさず」と肝に銘じた次第である。

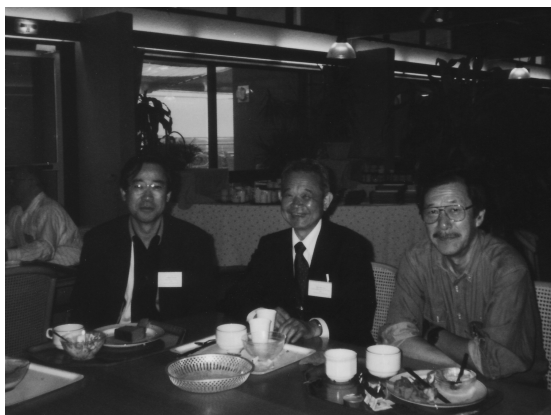
先生のことを初めて識ったのは東京オリンピックで沸く1964年夏のことである。日本化学会の講習会で「化学者のための群論」というのがあり、講師と聴講生であった。習った内容のことは何も記憶がないが、後日その話をすると時たま見せる例の照れた様子で「そんなことも有ったかな？」ということだった。次の機会は1970年秋、やはり日本化学会の講堂だったと思う。その年の9月にアメリカの「Worcester」で第二回ゼオライト国際会議があり、日本から筆者を含めて5名が参加した。小泉光恵阪大教授、加藤忠蔵早大教授（いずれも当時）などである。学会は「Worcester Polytechnic Institute」の講堂紛いなところで行われた小さな規模のものであり、未だ天然ゼオライト研究発表の割合がかなり高かった。しかし、Mobil社でのゼオライト触媒の開発がすでに行われており、合成ゼオライトの利用が世界的に急増していった時期である。帰国したらどこの主催かは記憶がないが国際会議の内容概要の講演会が企画され、筆者が合成ゼオライト関係の触媒・吸着などを分担した。その会場で質問攻めにあった相手が高石先生であった。若輩相手にも関わ



豊橋技術科学大学での最終講義（1988年3月）。

らずゼオライトの構造・性質などへの種々の疑問や世界（学会）の動向などを聞かれたように記憶する。ゼオライトの熱測定解析で博士号を取得した生意気盛り（多分）の若輩であったが、質問相手が6年前の群論の講師と認識したかは定かではない。先生はそれまではアルカリハライドへの吸着の研究が主であったはずだが、吸着研究の材料としてのゼオライトに興味を持たれた時期ではないかと思う。まだ立大原研に勤務されていた頃でその後時たまフラリと六本木の東大生研に來られて研究の話をされたが、ゼオライトの有す規則性構造に伴う特異な吸着能やそれらに及ぼす各種因子の効果の可能性などユニークな着想の話が多くまさに「目から鱗が落ちる」思いの連続で「モレキュラーシーブ4.5Å」の合成などはその頃聞いた話である。

1973年に第三回ゼオライト国際会議がチューリッヒで行われた。記憶に間違いがなければ先生は会議後にイギリスに渡り当時「Imperial College」に居られたBarrer教授を訪ねられて、以降その交流は教授が亡くなられる迄続いていた。Barrer教授の方が10歳余年長と思うが、お二人の会話を何回か傍で聞いていた限りお互い研究者として認め合っている関係であることが羨ましい感じであった。



南仏での国際吸着会議にて（1998年5月）。

先生は1978年に新設の豊橋技術科学大学に異動され、3年後に私も縁あって同じ大学に異動した。異なる講座ではあったが、それから先生の定年までの10年間はずっと刺激的な年月であった。ゼオライトという共通のキーワードでの話題は勿論、戦時下の旧制高校でバルザックの「谷間の百合」を愛読したとか意外な面も知ることが出来た。大学であるから事務的な管理運営の仕事もあるわけだが、多分好きではなかったと思う。しかし、無私であること故に担がれることも多く口にチャックをすることをしない方だし、俗世間から隔絶されているように見える大学というところでも、権力をうまく操作し世渡りのうまい人間が跳梁跋扈することも多く品の良い世界ではない故、楽しくはなかったに違いない。毀誉褒貶相半ばするとはまではいかなくとも、先生をなにかと非難しようとしたりないがしろに扱おうと

する人間の醜さがよく分かった。それと同時に先生の人を見る眼の確かさも実感した。

ここまで追悼記を書きながら「いつかどこかに書いたような文章」と考えてみたら、先生の喜寿の祝いの拙文が有ったことを思いだしたり。事務局に依頼し取り寄せてみたら、同じような文章を書いているがご容赦願いたい。祝い文には先生の仕事や共同で行った仕事のことも記載しているので、ここでは省略する。簡単に記せば、先生のゼオライト関係の仕事は一次元あるいは二次元の制限空間内での分子の吸着挙動を「精密に」測定し統計力学的手法を駆使して、今でいう「ナノボア」内でのイオンの分布や欠陥の存在が吸着・反応にどう影響するかを解析したことにある。実験の精緻さは感嘆すべきものであった。

掲載の写真は豊橋技術科学大学での最終講義のものだが、その講義の最後に「自分の残した研究は堤がやってくれると思う」と言われたことは大変名誉なことではあったが、結果としては先生のご期待の高々1/10を達成できた程度であろう。私自身大学人の最後の数年からは「高等教育国際協力」の世界に入ってしまったが、これをどう思われていたかは分からない。人づてに心配されている事を聞いたことがあるが、直接伺ったことは無くその機会も永久に失われてしまった。

## 文 献

- 1) 堤 和男, ゼオライト, **16** (3), 110 (1999).

豊橋技術科学大学名誉教授 堤 和男



## 《 解 説 》

# ゼオライト・モレキュラーシーブと 修飾型活性アルミナのハイブリッド吸着剤 — ユニオン昭和／UOP AZ-300吸着剤 —

石崎英司\*, 木村智也\*, 大満康弘\*, 藤原省悟\*, David L. Smith\*\*

\*ユニオン昭和 株式会社, \*\*UOP LLC

アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物, 即ち $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ 等を活性アルミナ表面に添加し表面特性を改良した修飾型活性アルミナは化学吸着により低濃度の酸性ガス不純物を除去するのに適しており, 現在多くの石油精製・石油化学・化学工業の吸着プロセスに用いられている。

一方, ゼオライト・モレキュラーシーブは極性分子に対して強い吸着力を持ち, また吸着孔サイズによる分子の選択吸着特性により, 上記分野で幅広く使用されていることは周知である。これら2種類の特長のある吸着剤を一つの吸着剤粒子内に配合し, シナジー効果を持つ新しいハイブリッド吸着剤がAZ-300である。AZのAは活性アルミナ(Activated Alumina) またZはゼオライト・モレキュラーシーブ(Zeolite Molecular Sieve)の頭文字を採って命名されたが, AからZまでの種々の不純物を広範囲に一つの吸着剤で除去可能であることを同時に表したものである。

キーワード: ハイブリッド吸着剤, AZ-300, 化学吸着, ゼオライト・モレキュラーシーブ, 修飾型活性アルミナ, プレローディング

## 1. はじめに

最近石油化学や化学工業分野で原料の多様化が盛んに行われ製品コスト削減に寄与している。例えば石油化学工業では近隣の石油精製から産出される流動接触分解(以下FCC)オレフィンを受入れ, 石油化学工業用の純度の高いオレフィン(エチレン, プロピレン等), 即ちポリマー・グレードに精製し合成樹脂原料に使用したり, FCC C<sub>4</sub>オレフィンを利用し, 今後需要の旺盛なプロピレンへ転化する目的のプラントが建設されている<sup>1-3)</sup>。しかしながら石油

精製から産出されるこれらオレフィンや石油化学向けの原料には下流の合成樹脂・ゴム製造で用いられている触媒等を被毒する不純物が多く含まれており, 受け入れ前にこれら不純物を低いレベル(例えば0.5 ppmwt以下)まで除去する必要がある。また最近の高活性の触媒が使用され益々原料精製への要求度は高まっている。

原料精製は蒸留・抽出・膜分離等の化学プロセスが使われるが, 上述原料には多種の不純物—硫黄・窒素・酸素・塩素化合物等が含まれ, これらを同時に効率よく低レベルまで除去するには適していない。

ゼオライト・モレキュラーシーブ(以下ZMS)や修飾型活性アルミナ等 吸着剤を用いた吸着プロセスが有効である。吸着プロセスとは1つの吸着塔(図1)の中に充填された粒子状の吸着剤(図2)と原料流体(原料ガス・液)を接触させ, 原料中の不純物を吸着除去する。またもう一方の吸着塔は不活

受理日: 2009年9月24日

\* 〒108-0073 東京都港区三田2-17-20

ユニオン昭和株式会社

e-mail: uskk\_all@uskk.co.jp

\*\*UOP LLC Des Plaines, IL60017-5017 USA

性なガスにより加熱再生を行い次の吸着ステップに備え、2つの吸着塔で吸着と再生ステップを交互に繰り返すことにより連続的に原料を精製するシステムである。

ハイブリッド吸着剤AZ-300を使用する吸着プロセスは、種々の原料流体中の不純物除去に適しているが、特に反応性の高い原料オレフィンの精製にその強みを有する。以下、原料オレフィン精製を主題としてその性能を紹介する。

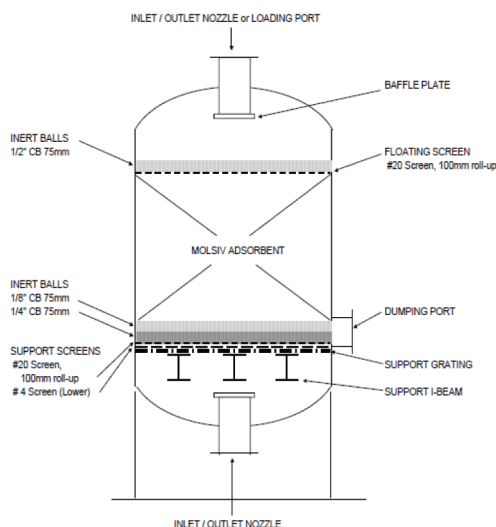
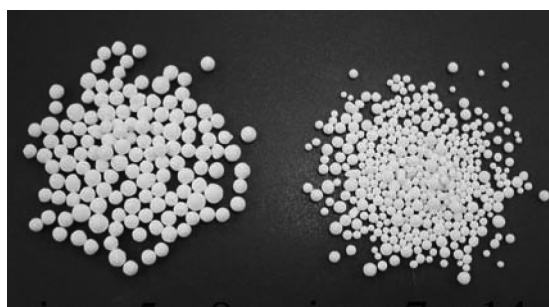


図1 工業用吸着塔

## 2. AZ-300の製造法と製品・吸着特性

AZ-300の製造フローを図3に示した。粒子径数ミクロンの活性アルミナ粉末とZMS（フォージサイト型）結晶粉末を配合した回転造粒機の中に添加物として、例えば酢酸塩溶液の形でアルカリ金属を表面に均一に添加（ドーブ）し球形に造粒後、pH調整、キュアリング・乾燥、活性化のプロセスを経て製品となる。製品乾燥ベース重量比でおよそ活性アルミナ：ZMS：（アルカリ・アルカリ土類金属の酸化物；例 $\text{Na}_2\text{O}$ ）＝64：33：3である。

- ・粒形サイズ：#5×8（2.4～4.0 mm  $\phi$ ）  
#7×14（1.4～2.8 mm  $\phi$ ）  
（2種類のサイズ）図2参照
- ・充填密度：670  $\text{Kg}/\text{m}^3$ （両サイズ共通）
- ・破砕強度：3 Kgf（約2.4mm  $\phi$ の吸着剤粒子対



size : 5 × 8

size : 7 × 14

図2 AZ-300吸着剤

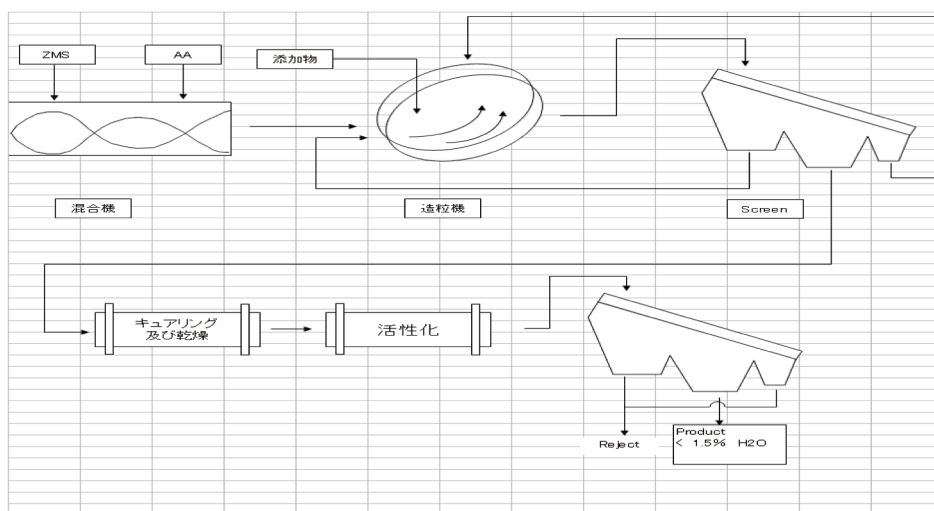


図3 AZ-300製造フロー

応の値)

上記配合及び添加物により、AZ-300は特にオレフィン等に対する反応性が極めて小さくなる特性を示す(詳細第3節参照)。

AZ-300吸着剤粒子内の活性アルミナは添加されたアルカリ・アルカリ土類金属により表面を改良・修飾された広い吸着孔径1~100 nmの分布を持つ修飾型活性アルミナとなる。また同時にZMS結晶粉末粒子を接合する役目も果たしている。この修飾型活性アルミナは、カイ(chi)、カップー(kappa)、ガンマ(gamma)等の結晶相と非晶質との混晶で成り立っており、高い比表面積(BET 300 m<sup>2</sup>/g以上)を有す遷移相のアルミナ多孔質吸着剤である。

一方、ZMSは約0.9 nmのところに特有の均一な吸着孔分布を示すため、ハイブリッド吸着剤AZ-300の吸着孔分布は図4に示すようになる<sup>4)</sup>。

分子量の比較的小さい酸性ガス分子(H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS等)は、修飾型活性アルミナに添加されたアルカリ・アルカリ土類金属の配位により、その表面に弱い化学反応を伴う化学吸着をする。

修飾されない活性アルミナの場合、吸着は弱い分

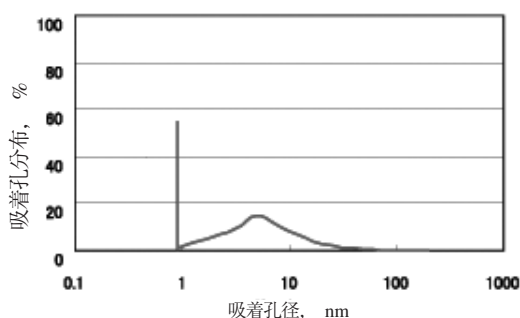


図4 AZ-300吸着孔分布

子間力に依存し、低濃度の上記酸性ガス分子の吸着にはほとんど有効ではないが、アルカリ・アルカリ土類金属により表面が修飾・改良された場合は、これらが弱塩基として働き、化学吸着特性が強くなり、ZMSでも達成することが難しい極めて低い濃度まで、上記、酸性ガス分子を吸着除去可能となる。

また化学吸着の特性として、除去すべき不純物の濃度や吸着温度にもあまり左右されず低濃度不純物に対して高い吸着容量を維持できる。化学吸着により除去した不純物は、吸着プロセス中の加熱再生ステップで脱着させることが可能なのである。ハイブリッド吸着剤中のZMSは、吸着孔径0.9 nmのフォーサイト型(例:X型)として有効径1 nm未満の分子を吸着する。アルカリ・アルカリ土類金属のアルミノケイ酸塩で造られるZMS吸着剤は、均一な結晶構造を持ち、結晶構造に含まれる金属カチオンがシリカ・アルミナ構造の負電荷と均衡を保っている。またこの金属カチオンは表面に強い電界を作り出すため、極性分子や電界により分極化する分極性分子と強い親和性を生じる。水が最も良く知られている極性分子で、ZMSに最も強く吸着される。極性分子や分極性分子を強く吸着できることから、これら分子をオレフィン原料流体中からでも極めて低い濃度まで除去可能である。

表1にZMSに強く吸着される分子順に並べ、参照用にそれぞれの分子の有効径と吸・脱着熱[kJ/mol, kcal/kg]を示した。

### 3. AZ-300の低い反応性

原料オレフィン等を吸着プロセスにより精製する場合、原料のオレフィンやその中に微量含まれるジエン類が吸着プロセス中の特に加熱・再生ステップ

表1 ゼオライト・モレキュラーシーブ(ZMS)の吸着順位と吸・脱着熱

吸着順位	吸着分子 / 不純物	分子有効径[nm]	吸・脱着熱 [±kJ/mol]	吸・脱着熱 [±kcal/kg]
強く吸着	水 (H <sub>2</sub> O)	0.26	75	1,000
	メタノール (CH <sub>3</sub> OH)	0.36	60	450
	硫化水素 (H <sub>2</sub> S)	0.36	44	310
	二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )	0.33	36	190
	プロピレン (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0.45	43	240
弱く吸着	エチレン (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0.39	33	280

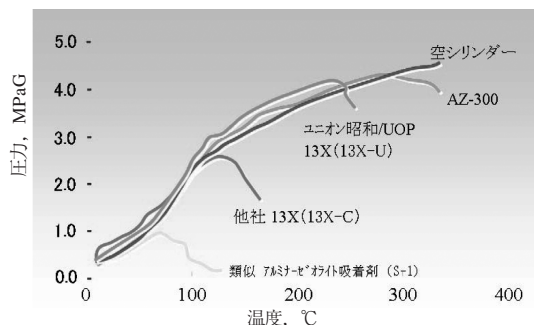


図5 イソブテン反応性テスト

で吸着剤の活性点上で重合し、重合物が吸着剤の吸着サイトやマイクロ及びマクロ細孔に付着し吸着阻害を引き起こすことが知られている。この場合除去すべき不純物（吸着質）の吸着容量が減少するばかりでなく、吸着パスの閉塞により動的な吸着性能が著しく損なわれることになる<sup>5)</sup>。

原料オレフィン精製用途に使用される吸着剤はオレフィン・ジエン類に対する反応性を極力抑えた、即ちオレフィン等に対する反応性が低いことが要求される。

以下、他吸着剤との比較で、AZ-300のオレフィンに対する低い反応性を確認したUOP評価テストデータを示す<sup>6)</sup>。

### 3.1 イソブテンの反応性テスト (オートクレーブ使用)

本テストではオートクレーブ・シリンダー中にAZ-300他 類似アルミナゼオライト吸着剤 (S-1)、ユニオン昭和/UOP 13X (13X-U)、他社 13X (13X-C) をそれぞれイソブテンと封入し、圧力をチェックしながら温度が上げられた。吸着剤が存在しない空シリンダーでは圧力は、図5に示す様に温度上昇と共に上昇する。それぞれの吸着剤を入れたシリンダーでの、途中の圧力低下はシリンダー内でイソブテンがオリゴマーを生成する化学反応を起こしていることを示唆するものである。図5から、S-1では60℃位で、13X-Cでは120℃でまた13X-Uでは230℃でシリンダー内部圧力の低下が観察される。即ち吸着剤表面でのオリゴマー生成反応が起こっていると考えられる。一方AZ-300では250℃で反応性を示さなかったことが判る。

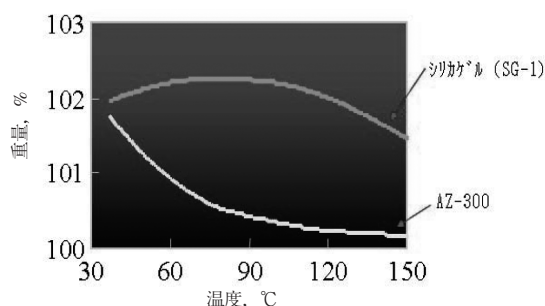


図6 プロピレン反応性テスト (TG マイクロバランス)

### 3.2 プロピレン反応性テスト (TG マイクロバランス使用)

25 mg 程度の粉碎したサンプル（シリカゲルSG-1；AZ-300）をサンプル加熱可能なTG（Thermogravimetric）マイクロバランス中のバスケットに置き、1 vol%のプロピレンを含むヘリウムを流しながら、徐々にサンプル温度を30℃から150℃まで上げた（図6参照）。

AZ-300では重量は温度上昇と共に減少する。これはAZ-300に吸着しているプロピレンの脱着によると考えることができる。一方SG-1では重量は80℃位まで増加し150℃に達しても1.5 wt%程度高い値を保持している。これはSG-1表面上でプロピレンの一部がオリゴマーへ転化し、吸着剤表面に残存することが原因と考えられる。これらから、AZ-300表面では吸着したプロピレンはほとんど重合せずに温度上昇と共に脱着していると考えられる。

### 3.3 1-ヘキセン、ヘプテン反応性テスト (GC 分析 計付のガス流通型チューブ反応容器使用)

#### 3.3.1 1-ヘキセン

約200mgのサンプル（S-1、AZ-300）をチューブ反応容器の中に充填し、その中に一定量の1-ヘキセンを含むヘリウムを流しながらサンプル温度を上昇させる。出口ガス中の1-ヘキセンの異性体をGC（Gas chromatography）で分析し、これを1-ヘキセンの各温度の転化率として表示したグラフが図7である。類似アルミナゼオライト吸着剤（S-1）では50℃位から異性化反応が始まり、150℃で転化率が上昇を始め、300℃では1-ヘキセンの転化率は80%を超えている。AZ-300では300℃まではこの異性化反応はほとんど観察されず、400℃で30%、

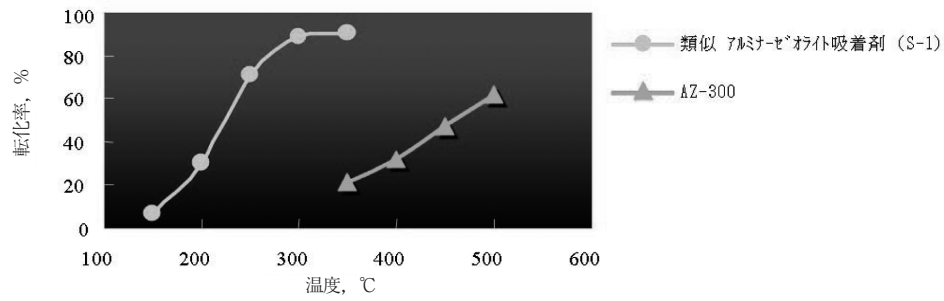


図7 1-ヘキセンの反応性テスト (GC分析計付のガス流通型チューブ反応容器使用).

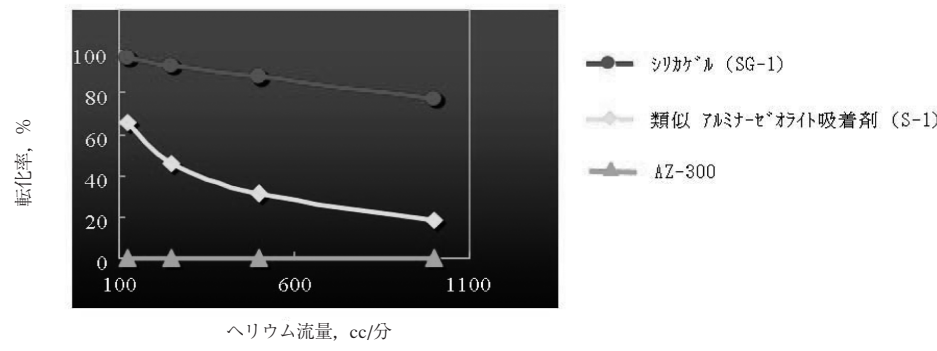


図8 ヘプテン反応性テスト (GC分析計付のガス流通型チューブ反応容器使用).

表2 プロピレン精製実例.

原料プロピレン(液体)		
流量, Kg/hr	35,000	
温度, °C	50	
圧力, MPa. A	2.17	
不純物組成 [ppmwt]	吸着塔入口濃度	→ 出口濃度
水 (H <sub>2</sub> O)	20	< 0.1
硫化カルボニル (COS)	5	< 0.5
メタノール (CH <sub>3</sub> OH)	15	< 0.1
その他酸素含有炭化水素 (例: アセトン, DME, アセトアルデヒド*)	total 30	< 1.0
吸着時間, 日 (Days)		
○ AZ-300	6	(プレローディング操作不要)
● 3A EPG + SG-731*	3	(プレローディング操作不要)
● 13X PG + SG-731*	6	(プレローディング操作必要)
吸着塔ディメンション(2塔) ; 2.4 mID×7.43 mH for AZ-300 7x14		
吸着剤量 ; 33.6 m3/塔×2塔=67.2 m3(○, ●共通)		
Notes 1 ○実機で稼動中(再生ガス:メタン, 水素) ●ユニオン昭和/UOPデザイン		
2 SG-731*はユニオン昭和/UOP製の修飾型活性アルミナ		



500℃でも60%程度であることが確認できた。GCの分析で低い転化率での主要生成物は2-ヘキセンと3-ヘキセンであった。一方、分岐メチル異性体やクラッキング生成物は高い転化率で観察された。

### 3.3.2 ヘプテン

次にサンプル(SG-1, S-1, AZ-300)の温度を425℃に保持し、一定量のヘプテンを含むヘリウムの流量を図8に示すように100~1,100cc/分まで変化させ、4点の流量、即ち異なる4点のガスの吸着剤接触時間毎に、サンプル・チューブ出口の組成をGCで分析した。その転化率を図8に示す。シリカゲル(SG-1)や類似アルミナ-ゼオライト吸着剤(S-1)に比しAZ-300ではヘプテンの異性化反応はほとんど観察されなかった。

以上、図7及び図8より1-ヘキセン及びヘプテンに対してもAZ-300の反応性は他吸着剤に比べ極めて低く小さいことが分かる。

また、ジェン・オレフィン共存下での硫黄化合物除去用途でのハイブリッド吸着剤AZ-300の吸着性能低下が小さいことを示した報告書<sup>7)</sup>があるので参照されたい。

オレフィン原料精製用途では吸着剤のオレフィンからオリゴマー生成等の反応性を極力小さくすることが必須条件であるが、これは単に再生劣化を抑え、その高い吸着性能を維持させるのに必要なだけでなく、大きい反応熱を出すオリゴマー生成反応は吸着プロセスの暴走につながる危険があるからでもある。

また、吸着剤上での副生反応物の吸着塔出口への流出による予期しない製品の汚染を防止できる。

## 4. AZ-300のプロピレン精製への応用

もし、従来の吸着剤ZMS 3A型(3A EPGペレット)、13X型(13X PGペレット)及び修飾型活性アルミナ(SG-731)の組合せだけでプロピレン(液相)から微量の不純物である水分、硫化カルボニル(COS)、メタノール、他酸素含有炭化水素(Oxygenates)を除去するとした場合、一番効率の良い組合せは13X-PGとSG-731である。なぜならZMS 13X-PGは水分、メタノール、酸素含有炭化水素の除去に適しているし、SG-731はその化学吸着の特長を生かしてCOS除去に適しているからである。ただし13X-PGを充填した吸着塔にいきなりプロピレンを導入すると、その吸着熱で13X-PG吸着

剤層で温度上昇を生じ、フィード・プロピレンの重合が13X-PG上で生ずる危険がある。この様な吸着プロセスの暴走を避けるために、オレフィンを13X等吸着孔径の大きいZMSの充填層に導入する場合は、一般にプレローディング(PRELOADING)という操作を実施しなければならない。プレローディングは再生(加熱・冷却)ステップの終了後、オレフィン10 wt%程度を含む不活性なガス(例:窒素、水素、メタン)で除熱しながら、吸着ステップで導入されるオレフィンを予めZMS上に吸着させて、吸着熱による上記問題を取り除く操作である。このプレローディング・ステップは吸着塔内部の温度を見ながらのガス組成の制御が必要となり、かなり厄介な操作である。ハイブリッド吸着剤AZ-300は吸着孔径の大きいフォージサイト型ZMSを含むが、第2節で述べた配合と表面の改良・修飾によりオレフィンの吸着熱をZMS上の吸着熱(表1参照)の50%以下に抑えることが可能である。

よってハイブリッド吸着剤AZ-300を使用する場合は、上記のプレローディング操作は不要とすることができる。表2にAZ-300を使用したプロピレンの精製の実例と、比較の意味で、3A EPG + SG-731の組合せ吸着層と13X-PG + SG-731の組合せ吸着層を用いた場合をデザインして表2に示した。AZ-300のみ充填した吸着塔では、プレローディング操作なしで吸着時間も6日間を保持し、2年以上の吸着プロセスの継続運転が可能であった<sup>8)</sup>。

## 5. おわりに

ハイブリッド吸着剤AZ-300の特性をまとめると以下の様になる。

1. AZ-300はZMSの持つ極性分子に対する強い吸着特性と修飾型活性アルミナの特にオレフィン原料に特有の酸性ガス不純物( $H_2S$ ,  $CO_2$ , COS等)に対する化学吸着特性の両方を兼ね備えたハイブリッド吸着剤である。
2. AZ-300は、その表面の改良・修飾により、オレフィンに対する反応性が極めて低いため、原料オレフィンの精製用途でプレローディングの操作が不要となるシナジー効果を有する。また、吸着プロセスでの吸着・再生の繰り返しでも高い吸着性能を保持できる。
3. ハイブリッド吸着剤AZ-300は1及び2の特長によ

り原料オレフィンの精製に特に適している。現在多くの石油精製・石油化学工業の吸着プロセスに実績を持つに至り、期待通りの吸着性能を発揮している。尚、ユニオン昭和/UOPは原料流体中の微量の水銀 (Hg), アルシン ( $\text{AsH}_3$ ), ホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) を吸着塔に充填して取り除くガード型吸着剤GBタイプ (非再生) も上市しており, AZ-300 との組合せで原料流体の精製に重要な役割を果たしている。

## 文 献

- 1) 高井康之, 門馬正明, "鹿島地区「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」", 化学経済 7月号 (2006).
- 2) 大本治康, "RING事業と今後のコンビナート連携のあり方について", 化学経済 3月号 (2009).
- 3) 松岡秀行, "プロピレン; 需給バランス緩和", 化学経済 3月臨時増刊号 (2009).
- 4) Vladislav I. Kanazirev, US Patent US6,632,766 B2, October, 14 (2003).
- 5) J. D. Sherman, "Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3471 (1999).
- 6) Vladislav I. Kanazirev, David L. Smith, "Adsorbent Reactivity ; An Important Factor in Contaminant Removal", prepared for presentation at AICHE 2004 Ethylene Producer's Conference (2004).
- 7) 早坂友秀, 中川貴史, 長尾幸子, 寺本正志, "分解C<sub>4</sub>留分中の硫黄不純物除去技術の開発", 石油学会 東京大会 予稿集, p.158 (2008).
- 8) Eiji Ishizaki, Shuichi Nakada, Shigemi Wakasawa, Tomoya Kimura, "Union Showa K.K. / UOP AZ-300 HYBRID ADSORBENT Zeolite Molecular Sieves and Modified Activated Aluminas", ZMPC2006 July 30-August 2, 2006 in Yonago, pp1030 (2006).

---

### + Union Showa / UOP Hybrid Adsorbent "AZ-300"

Eiji Ishizaki\*, Tomoya Kimura\*,  
Shogo Fujiwara\*, Yasuhiro Daima\*, and David L. Smith\*\*  
\*Union Showa K. K., \*\*UOP LLC

The combination of high selectivity and high capacity for light acid gases with their low reactivity and heat of adsorption make modified activated alumina especially suitable for the purification of olefin streams. Alternatively, molecular sieves have a high capacity for polar molecules. Ideally, one adsorbent would exhibit the properties of both modified activated alumina and zeolitic adsorbents. Such an adsorbent is Union Showa / UOP's AZ-300, hybrid adsorbent, a homogenous combination of modified activated alumina and Zeolite Molecular Sieve (ZMS) adsorbents that takes advantage of the complementary performance characteristics of both materials. It has reduced reactivity and high capacity for light acid gases as well as a broad range of polar molecules.

Though the AZ-300 hybrid adsorbent contains ZMS, it does not require a "preloading step" when processing olefin streams. The elimination of the "preloading step" without sacrificing of the effective removal of polar compounds provides the olefins producer and polymer manufacturer with tremendous process and competitive advantages. The unique AZ-300 hybrid adsorbent enables the processor to consider using a single product for the adsorptive removal of a broad range of contaminants. The broad capability of the AZ-300 hybrid adsorbent is of particular benefit during periods of intermittent and fluctuating levels of unanticipated contaminants.

Keywords: hybrid adsorbent, AZ-300, zeolite molecular sieve (ZMS), modified activated alumina, chemisorption, preloading

## 《 解 説 》

## ゼオライト転換 —自在設計・合成を目指して—

板倉 正也<sup>a</sup>, 近江 靖則<sup>b</sup>, 井出 裕介<sup>a</sup>, 定金 正洋<sup>a</sup>, 佐野 庸治<sup>a</sup><sup>a)</sup> 広島大学大学院工学研究科応用化学専攻<sup>b)</sup> 岐阜大学 生命科学総合研究支援センター

ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成, 即ちゼオライト転換法により, 構造規定剤および合成条件を変化させることで, FAU型ゼオライトから様々なゼオライトの合成に成功した。通常のアモルファス原料からのゼオライト合成に比べ, 誘導期が短く, 結晶化速度も速かった。これは, ゼオライト転換過程において出発ゼオライトの分解によって生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種 (ナノパーツ) が, ゼオライトの核形成・結晶成長に用いられたためと考えられる。FAU-\*BEA ゼオライト転換過程に, 界面活性剤を添加して調製したメソポーラス物質のIRスペクトルにおいて, 酸性架橋水酸基に基づくピークが観察されたことから, ゼオライト由来のナノパーツが生成したことが明らかになった。また, 低温でゼオライト転換を行うことで, FAU型ゼオライトと類似した結晶構造を有するCHAおよびLEV型ゼオライトが得られたことから, 穏和な条件下でのゼオライト転換により, 出発ゼオライトの結晶構造を反映したゼオライトを設計・合成できることが示唆された。

キーワード: ゼオライト転換, FAU型ゼオライト, ナノパーツ, 水熱合成, 構造規定剤

## 1. はじめに

1948年にBarrerらにより人工的にゼオライトが水熱合成されて以来, ゼオライト合成に関する研究が精力的に行われている。当初は無機カチオン (アルカリ金属カチオン) のみを用いて行われていたが, 1961年の有機カチオン (4級アンモニウムカチオン) を用いた新規ゼオライト合成の成功を機に, 様々な分子構造の有機分子を構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) として用いたゼオライト合成が試みられ, ゼオライトの構造は爆発的に増加したり。2010年6月現在で国際ゼオライト学会から認定されているゼオライト構造は194種類であり, 1988年に64種ほどであったのに比べて3倍以上に増加した。新規ゼオライトの多くは複雑な分子構造のSDAを用いて合成されているため, その構造はSDA

のみによって決まるという印象を与える。しかし, 分子構造の異なるSDAから同一の結晶構造のゼオライトが合成されたり, 特定のSDAから様々な結晶構造のゼオライトが得られるなど, ゼオライトの合成はその条件に強く依存し, 有機分子の役割については未だ不明な部分が多い。このように, SDAである有機分子を設計しても, 所望の結晶構造を有するゼオライトの自在設計・合成はできず, ゼオライト合成は未だ試行錯誤的に行われているのが現状である。

ところで, 一般にゼオライトはアモルファス原料を用いて合成されており, その合成過程において目的のゼオライトとは異なるゼオライトが中間生成物としてしばしば観察される<sup>2)</sup>。これは合成過程で生成したゼオライトが熱力学的により安定な目的のゼオライトへ転換することを示しており, ゼオライトを原料に用いたゼオライト合成と捉えることができる。ZonesやSubotićらによりゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成が既に行われているが<sup>3-7)</sup>, これらはゼオライト以外にもアモルファス原料をSiおよびAl源として添加しており, 既存のゼオライトのみを出発原料に用いたゼオライト合成に関する報

受理日: 2010年6月5日

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

e-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

告はほとんどない。そこで最近、我々も本ゼオライト転換法の有用性に着目し研究を進めており、これまでにFAU型ゼオライトのみから様々なゼオライトの合成に成功してきた。本稿では、これまでのゼオライト転換の結果を概観するとともに、ゼオライトの自在設計・合成の可能性について述べる<sup>8-15)</sup>。

## 2. FAU-\*BEA ゼオライト転換

3次元の12員環細孔 ( $6.4 \times 7.6 \text{ \AA}$ ) を有する \*BEA 型ゼオライトは、その耐薬品性、耐熱性の高さから、石油化学工業用触媒や自動車排ガス用吸着剤等として工業的に幅広く用いられている<sup>16)</sup>。そのため、この最も工業的価値の高いゼオライトの1つである \*BEA 型ゼオライトの合成を、まずゼオライト転換法の対象にした。なお、出発ゼオライトには骨格密度が  $12.7 \text{ T/1000 \AA}$  と小さく、結晶構造の分解が容易に進行することが予想されるプロトン型の FAU 型ゼオライトを選定した。また、脱アルミニウムによる Si/Al 比の調整が比較的簡単に行えることも出発ゼオライトとしての利点である。表1 (Run nos. 1-4) にはテトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) 存在下での FAU-\*BEA ゼオライト転換の結果を示す。Si/Al 比12-38の範囲で結晶性の高い \*BEA 型ゼオライトが単一相で得られた<sup>8)</sup>。この転換過程のXRDパターンを図1に示す。合成時間2 hでFAU型ゼオライトに基づくピークは完全に消失しており、FAU型ゼオライトが分解されていることがわかる。その後、\*BEA相に基づくピークが観察され始め、そのピーク強度は合成時間とともに増大した。合成時間36 h以降ではそのピーク強度にほとん

ど変化は無かった。このことは、FAU型ゼオライトは相転移により直接\*BEA型ゼオライトへ転換していないことを示している<sup>3)</sup>。図2にはこの結晶化曲線を示す。なお、比較のためFAU型ゼオライトの代わりにアモルファス原料 ( $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) を用いた結果も併せて示す。図2から明らかなように、アモルファス原料に比べ、FAU型ゼオライトを出発原料に用いた場合には誘導期が短く、結晶化速度も増大したため、結晶化時間が大幅に短縮された。これらの結果は、FAU型ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種である

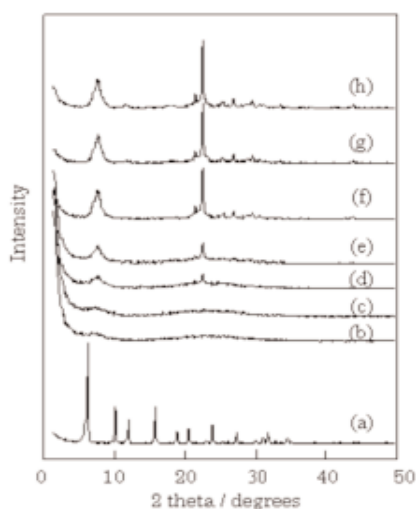


図1 XRD patterns for interzeolite conversion of FAU type zeolite (Si/Al = 23) into \*BEA type zeolite at various crystallization times with TEAOH/SiO<sub>2</sub> ratio of 0.2. Crystallization time: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 12 h, (d) 24 h, (e) 27 h, (f) 33 h, (g) 36 h, and (h) 144 h.

表1 Interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of various SDAs.

Run no.	Synthesis conditions <sup>a</sup>					Product	
	Si/Al of FAU	SDA/SiO <sub>2</sub>	NaCl/SiO <sub>2</sub>	Time/days	Temp./°C	Phase	Bulk Si/Al <sup>b</sup>
1	12	0.2(TEAOH)		6	140	*BEA	11
2	23	0.2(TEAOH)		6	140	*BEA	21
3	38	0.2(TEAOH)		6	140	*BEA	33
4	23	0.1(TEAOH)		14	140	*BEA	
5	17	0.2(TMAOH)		6	140	RUT	17
6	22	0.2(TMAOH)		6	140	RUT	20
7	28	0.2(TMAOH)		6	140	RUT	28
8	16	0.5(Choline)	0.2	7	125	LEV	8.8
9	22	0.5(Choline)	0.2	7	125	LEV	12

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 5, under static condition, <sup>b</sup> Determined by XRF.

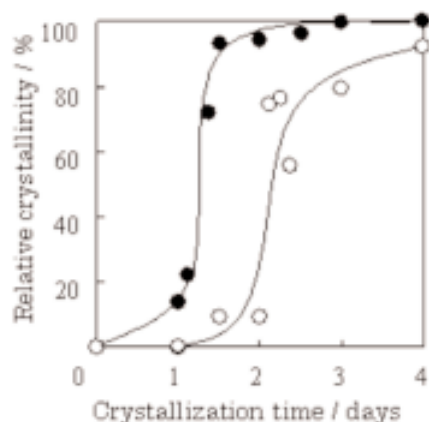


図2 Crystallization curves of \*BEA type zeolites from (●) FAU type zeolite and (○)  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with TEAOH/ $\text{SiO}_2$  ratio of 0.2.

構造ユニット(ナノパーツ)がSDA存在下で\*BEA型ゼオライトへ再構築されていることを強く示唆している(図3上)。なお,こうしたナノパーツはアモルファス原料からも生成するが,その形成には時間がかかるため,結晶化に必要な時間が長くなると考えられる。

そこで,このゼオライト由来のナノパーツの存在を確認するために,図3下に示すようにゼオライト転換過程で界面活性剤セシルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB)を添加(CTAB/ $\text{SiO}_2=0.15$ )して,再び水熱処理(150℃, 5 d)を行い,メソポラス物質中へのナノパーツの捕捉を試みた<sup>9,17)</sup>。図4には2 h, 18 hおよび24 hのTEAOH処理時間後にCTABを添加して得られた生成物のXRDパターンを示す。TEAOH処理時間が長くなるにつれてメソポラス物質に特徴的な低角度側のピーク強度は減少し,逆に\*BEA型ゼオライトに基づくピークが観察されるようになった。メソポラス物質に特徴的な低角度側のピーク強度の減少は,TEAOH処理時間とともにナノパーツが成長し大きくなり,CTABミセルとの相互作用が困難となるため,規則的なメソ構造を形成できなくなることに起因すると思われる。また,図5には合成したメソポラス物質の水酸基領域のFT-IRスペクトルを示す。\*BEA型ゼオライトの生成が確認できるTEAOH処理時間24 hのサンプルでは $3700\text{ cm}^{-1}$ 付近の末端シラノール基に帰属されるピークとともに,その強度は弱いが架橋水酸基( $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ )に帰属されるピークが $3610\text{ cm}^{-1}$ 付近に明確に観察された。驚くことに,XRD

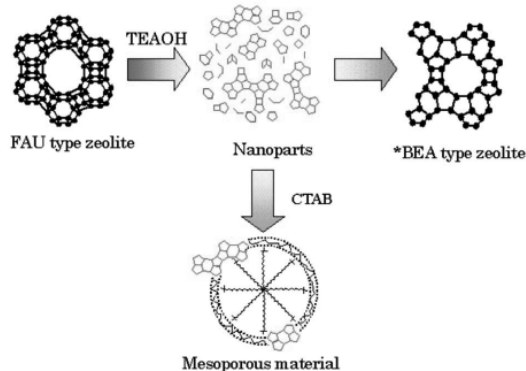


図3 Proposed mechanistic pathways involved in hydrothermal conversion of FAU into \*BEA type zeolite and formation of mesoporous material.

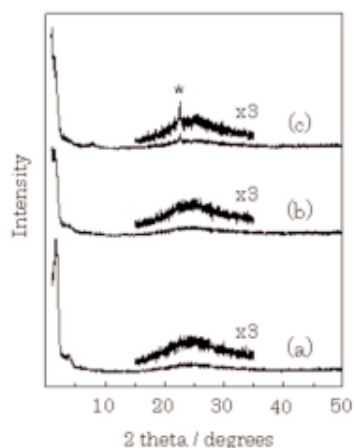


図4 XRD patterns of mesoporous products prepared from intermediate phases obtained at different crystallization times: (a) 2 h, (b) 18 h, and (c) 24 h. The asterisk denotes the typical peak of \*BEA type zeolite.

パターンに\*BEA型ゼオライトに基づくピークが全く観察されなかったTEAOH処理時間18 hのサンプルにおいても,架橋水酸基に基づくピークがIRスペクトルに観察され,このピークはピリジンを吸着させることにより消失した。この酸性架橋水酸基の存在は,FAU型ゼオライトの分解によりゼオライト由来のナノパーツが生成したことを示している。

### 3. ゼオライト転換におけるSDAの影響

ゼオライト由来のナノパーツの構造は,FAU型ゼ



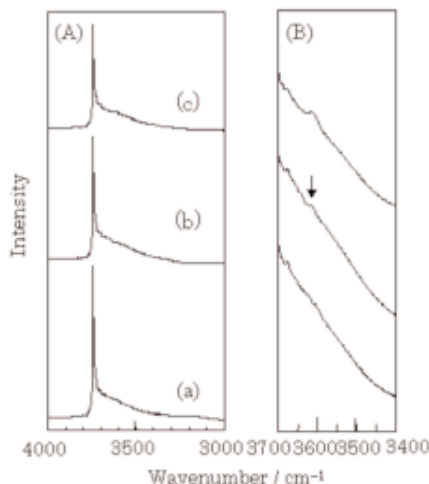


図5 FT-IR spectra in the OH stretching region (A) and their magnifications (B) for mesoporous products prepared from intermediate phases obtained at crystallization times: (a) 2 h, (b) 18 h, and (c) 24 h.

オライトの分解過程に大きく依存することは容易に類推できる。そこでまず、出発ゼオライトの分解過程およびナノパーツの集積によるゼオライト骨格の再構築過程において、アルカリ源およびSDAとしての2つの機能を有するSDAの種類を様々に変えてゼオライト転換を試みた<sup>8,10-12)</sup>。FAU-\*BEAゼオライト転換に有効であったTEAOHの $C_2H_5$ 基を $CH_3$ 基にしたテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH)存在下では6員環細孔を有するRUT型ゼオライトが生成した(Run nos. 5-7)。なお、 $CH_3$ 基と $C_2H_5$ 基両方を含むジエチルジメチルアンモニウム水酸化物およびトリエチルメチルアンモニウム水酸化物を用いた場合にはゼオライトは得られなかった。しかし、TMAOHの1つの $CH_3$ 基を $CH_2CH_2OH$ 基にした非対称な有機アンモニウムであるコリン水酸化物を用いた場合には、FAU型ゼオライトに類似した構造を有する8員環細孔( $3.6 \times 4.8$  Å)のLEV型ゼオライトが得られた(Run nos. 8,9)。なお、置換基の大きさや分子構造の対称性など、SDAの分子構造とゼオライト転換との相関関係については現段階では不明である。図6には出発FAU型ゼオライトと得られた\*BEA、RUTおよびLEV型ゼオライトのSEM像を示す。各ゼオライトの結晶形態はFAU型ゼオライトのそれとは異なっていた。また、\*BEAおよびRUT型ゼオライトのSi/Al比は

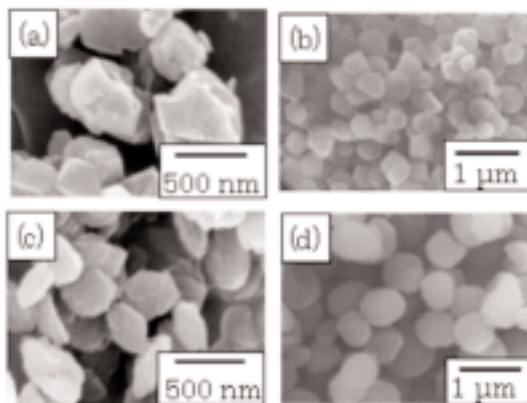


図6 SEM images of starting FAU and various zeolites obtained: (a) FAU, (b) \*BEA (Run no. 2), (c) RUT (Run no. 6), and (d) LEV (Run no. 9).

出発FAU型ゼオライトと一致しており、FAU型ゼオライトが全て\*BEAおよびRUT型ゼオライトへ転換したことがわかる。一方、LEV型ゼオライトのSi/Al比はFAU型ゼオライトの約半分であった。これは出発ゲル混合物中のSDA/SiO<sub>2</sub>比が0.5とアルカリ性が高く、シリケート種の溶解度が増大したため、シリケート種がゼオライト骨格へ取り込まれにくくなり、その結果、生成物のSi/Al比が低くなったと考えられる<sup>18-20)</sup>。

以上の結果は、用いるSDAの種類により、FAU型ゼオライトの分解により生成するゼオライト由来のナノパーツの構造が異なることを強く示している。なお、RUT型ゼオライトはTMAOH存在下でFAUの代わりに\*BEA型ゼオライトを出発ゼオライトに用いても得られ、その転換挙動に違いがあることから、結晶構造の異なるゼオライトからは構造の異なるナノパーツが生成することも示唆された<sup>21)</sup>。

#### 4. BTMAOH存在下での出発ゼオライトの分解挙動に及ぼす合成条件の影響

ゼオライト由来のナノパーツの構造は水熱合成条件によっても大きく変化すると考えられる。即ち、合成温度(分解温度)を低温にすればゼオライトの過度の分解が抑制されるため、出発FAU型ゼオライトと類似した構造ユニットを有するナノパーツが生成する。そこで、出発ゼオライトの分解挙動を検討するために、コリン水酸化物の $CH_2CH_2OH$ 基を

表2 Interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of BTMAOH.

Run no.	Synthesis conditions <sup>a</sup>					Product	
	Si/Al of FAU	BTMAOH/ SiO <sub>2</sub>	Additive/SiO <sub>2</sub>	Time/days	Temp./°C	Phase	Bulk Si/Al <sup>b</sup>
10	23	0.2		10	170	Am.	
11	23	0.2		14	170	Am, MTN	
12	21	0.2	0.05(NaCl)	10	170	MTN	22
13	23	0.2	0.05(NaCl)	10	170	MTN	22
14	21	0.2	0.05(NaCl)	21	120	Am, FAU	
15	21	0.2	0.1(NaCl)	21	120	CHA	17
16	16	0.4	0.05(NaOH)	14	125	OFF	
17	23	0.4	0.05(NaOH)	1	125	OFF	7.6
18	31	0.4	0.05(NaOH)	1	125	OFF	8.0

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 5-5.5, under static condition, <sup>b</sup> Determined by XRF.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> 基に変えたベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物 (BTMAOH)を用いて合成条件の検討を行った (表2)<sup>12-15</sup>。BTMAOHのみを用いて 170 °C で合成を行った場合には, 合成時間 14 d で 6 員環細孔を有する MTN 型ゼオライトがわずかに生成した (Run no. 11)。しかし, NaCl 添加により結晶化は促進され, 10 d で結晶性の高い MTN 型ゼオライトが単一相で得られた (Run nos. 12,13)。より低温である 125 °C で合成を行った場合には, FAU 型ゼオライトの結晶構造と類似した 8 員環細孔 (3.8 × 3.8 Å) の CHA 型ゼオライトが得られた (Run no. 15)。また, NaCl の代わりに NaOH を添加した高アルカリ性条件で合成を行った場合には, 12 員環細孔 (6.7 × 6.8 Å) の OFF 型ゼオライトが単一相で得られた (Run nos. 16-18)。上述の \*BEA および RUT 型ゼオライトの場合と比較して, MTN, CHA および OFF 型ゼオライトの合成可能な Si/Al 比は狭かった。また, OFF 型ゼオライトの Si/Al 比は出発 FAU 型ゼオライトのそれと比べ大きく低下した。これは FAU-MTN および FAU-CHA ゼオライト転換の場合と異なり, 出発ゲル混合物中のアルカリ性が高く, シリケート種の溶解度が増大したためと考えられる<sup>18-20</sup>。

図7には得られた MTN, CHA および OFF 型ゼオライトの SEM 像, および <sup>13</sup>C CP/MAS NMR スペクトルを示す。CHA と OFF 型ゼオライトの NMR スペクトルには, BTMA<sup>+</sup> カチオンのメチル基, メチレン基およびフェニル基に帰属されるピークが, それぞれ 53, 72 および 130 ppm 付近に観察され, SDA 分子がそのままの形でゼオライト細孔内に存在していることがわかる。一方, MTN 型ゼオライトの

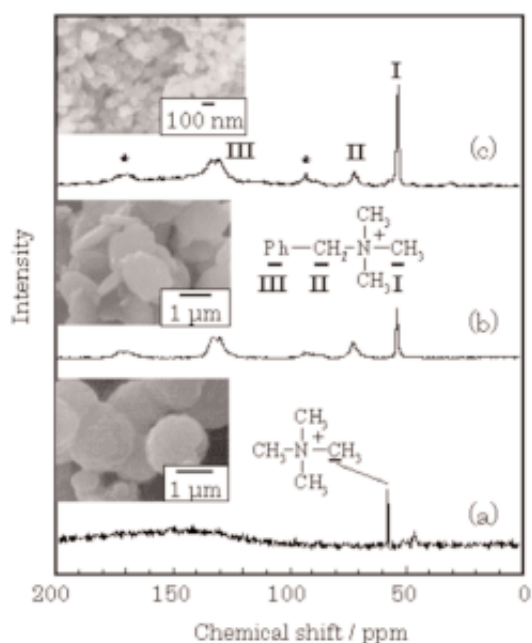


図7 SEM images and <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of various zeolites obtained in the presence of BTMAOH: (a) MTN (Run no. 12), (b) CHA (Run no. 15), and (c) OFF (Run no. 17). Asterisks denote spinning side bands.

NMR スペクトルには BTMA<sup>+</sup> カチオンに基づくピークは全く観察されず, 57 ppm 付近に TMA<sup>+</sup> カチオンのメチル基に基づくピークが観察されたことから, 170 °C の水熱条件下では BTMA<sup>+</sup> カチオンは分解していることがわかる。TMA<sup>+</sup> カチオン存在下では上述のように FAU-RUT ゼオライト転換が進行することを考慮すれば, BTMAOH の分解がまだ進行して

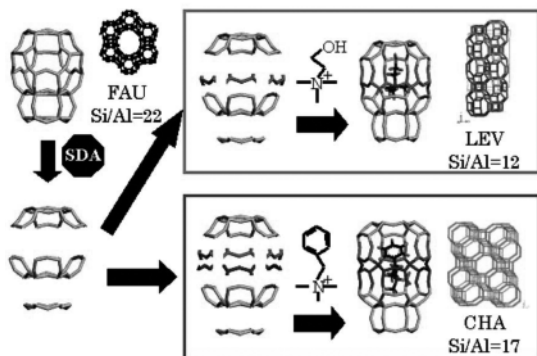


図8 Interzeolite conversion process of FAU type zeolite into LEV and CHA type zeolites.

いないゼオライト転換の初期段階では、FAU型ゼオライトの分解挙動はTMAOHの場合と異なることを示している。

これらの結果はSDAの種類や合成条件によっても出発ゼオライトの分解により生成するナノパーツの構造が異なることを示しており、低温、低アルカリ性の合成条件下では、より出発原料であるFAU構造に類似した構造を有するゼオライトが生成しやすいことがわかる。なお、通常のアモルファス原料を用いた場合は、MTN型ゼオライトは単一相で得られず、CHAおよびOFF型ゼオライトの合成条件ではアモルファス相のみが観察された。

## 5. CHAおよびLEV型ゼオライトの転換過程

CHAおよびLEV型ゼオライトの結晶構造中にはFAU型ゼオライトのソーダライトケージと類似した構造が存在する。図8にはこれらの構造類似性を基に推論したFAU型ゼオライトからの、両ゼオライトへの転換過程を示す。出発原料であるFAU型ゼオライトの分解により生成したアルミノシリケート種ナノパーツがSDAによって安定化されるとともに、シリケート種をも取り込みながらゼオライト骨格を再構築する。このナノパーツの再構築過程では、コリンカチオンに比べ、BTMA<sup>+</sup>カチオンが大きいいため、BTMA<sup>+</sup>カチオンはより多くのシリケート種を取り込む必要があり、その結果、得られるCHA型ゼオライトのSi/Al比はLEV型ゼオライトと比べ高くなったと考えることができる。

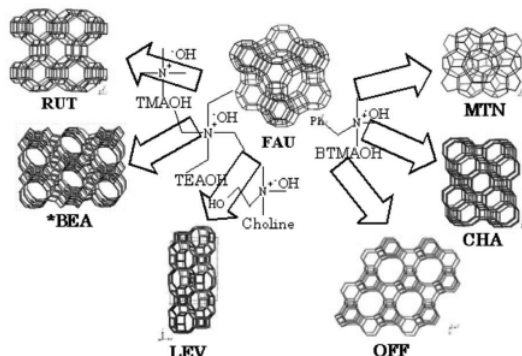


図9 Zeolites obtained by the interzeolite conversion of FAU type zeolite.

## 6. おわりに

FAU型ゼオライトを出発原料としたゼオライト転換によりこれまでに得られたゼオライトを図9に示す。得られるゼオライトはSDAの種類および合成条件に大きく依存したこと、および通常のアモルファス原料に比べて結晶化速度が増大したことから、FAU型ゼオライトの分解により構造の異なる幾つかのナノパーツが生成していることが示唆された。ゼオライト由来のナノパーツそのものの存在はメソポーラス物質中への捕捉・分析によりある程度明らかにすることはできたが、どのような構造をしているのかについては全く明らかになっていない。今後、ナノパーツの構造解析および分取が可能になれば、構造の異なるナノパーツを組み合わせることで、自在なゼオライト設計・合成も実現できると信じている。また、このゼオライト転換過程を詳細に解析することは、ゼオライト生成機構の解明にもつながる。なお、最近注目されている層状ケイ酸塩の層間架橋によるゼオライト合成も層状ケイ酸塩を大きなパーツと考えた新規ゼオライト構造の構築と考える事ができる<sup>22-24)</sup>。

## 文 献

- 1) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82** (2005) 1.
- 2) F. Fajula, M. Vera-Pacheco, F. Figueras, *Zeolites*, **7** (1987) 203.
- 3) B. Sutubić, L. Sekovanić, *J. Cryst. Growth*, **75** (1986) 561.
- 4) S.I. Zones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991)

- 3709.
- 5) S.I. Zones, Y. Nakagawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2** (1994) 557.
  - 6) Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101** (2007) 115.
  - 7) R.K. Ahedi, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 2922.
  - 8) H. Jon, K. Nakahata, B. Lu, Y. Oumi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96** (2006) 72.
  - 9) H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 4135.
  - 10) H. Jon, S. Takahashi, H. Sasaki, Y. Oumi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113** (2008) 56.
  - 11) T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122** (2009) 149.
  - 12) H. Jon, H. Sasaki, T. Inoue, M. Itakura, Y. Oumi, T. Sano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174** (2008) 229.
  - 13) H. Sasaki, H. Jon, M. Itakura, T. Inoue, T. Ikeda, Y. Oumi, T. Sano, *J. Porous Mater.*, **16** (2009) 465.
  - 14) M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Lett.*, **39** (2008) 908.
  - 15) M. Itakura, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 646.
  - 16) J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolite*, **8** (1988) 446.
  - 17) S. Inagaki, M. Ogura, T. Inami, Y. Sasaki, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **74** (2004) 163.
  - 18) A. Çizmek, L. Komunjer, B. Sutubić, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Zeolites*, **14** (1994) 182.
  - 19) S. Bosnar, B. Subotić, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 483.
  - 20) S. Bosnar, B. Sutubić, *Croat. Chem. Acta.*, **75** (2002) 663.
  - 21) 柴田, 大田, 板倉, 近江, 定金, 佐野, 第25回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.23 (2009).
  - 22) A. Corma, V. Fornès, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, **396** (1998) 353.
  - 23) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 4892.
  - 24) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **48** (2007) 5188.

---

Interzeolite Conversion — Design and Synthesis of Zeolite —

Masaya Itakura<sup>a</sup>, Yasunori Oumi<sup>b</sup>, Yusuke Ide<sup>a</sup>, Masahiro Sadakane<sup>a</sup>, and Tsuneji Sano<sup>a</sup>

<sup>a)</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

<sup>b)</sup> Life Science Research Center, Gifu University

Interzeolite conversion, hydrothermal conversion of one zeolite into another, was investigated by the use of FAU type zeolites with different Si/Al ratios as the starting material in the presence of a variety of structure-directing agents (SDAs) under various synthesis conditions. As compared to amorphous materials, the use of FAU type zeolite showed a short induction period and a fast crystallization rate. These results suggest that the dissolution of FAU type zeolite with a specific SDA provides locally ordered aluminosilicate species (zeolitic fragments, nanoparts) that assemble and evolve into the particular zeolite framework. The presence of such nanoparts was confirmed by analyzing mesoporous products which were prepared from the intermediate phases involved in the hydrothermal conversion of FAU type zeolite into \*BEA type zeolite in the presence of cetyltrimethylammonium cations. We succeed in synthesizing 6 kinds of zeolites of MTN, RUT, \*BEA, CHA, LEV, and OFF type zeolites with different frameworks so far. It became clear that under milder synthesis conditions, we can synthesize zeolites such as CHA and LEV type zeolites, whose framework structures are similar to that of FAU type zeolite.

Keywords: Interzeolite conversion, FAU type zeolite, Nanoparts, Hydrothermal synthesis, Structure-directing agent



## 《 解 説 》

## Pd/USY 触媒による鈴木・宮浦カップリング反応

奥村 和, 丹羽 幹

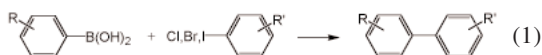
鳥取大学大学院工学研究科

Pd を USY ゼオライトに担持した触媒 (Pd/USY) を用いて, 鈴木・宮浦カップリング反応をおこなった。Pd/USY にキシレン中で 6 % 水素をバブリングすることにより, 原子状に高分散した Pd が形成され, この原子状 Pd が極めて高い活性を示すことを見出した。例えば, プロモベンゼンとフェニルボロン酸による反応では 1.5 時間でターンオーバー数 (TON) が 13,000,000 に達した。本触媒は一部のクロロベンゼン誘導体や, ナフタレンのような嵩高い分子同士をつなぐ場合にも有効である。Pd/USY が高活性を発現するには, 担体である USY ゼオライトの調製条件を最適化し, *o*-キシレン中で水素をバブリングしながら反応を行うことが必須条件であることが分かった。さらに, さまざまな条件でスチーミングして調製した USY ゼオライトの酸性質と触媒活性の関係を酸点の種類ごとに調べたところ, 骨格外 Al 種に起因する強酸点の量と触媒活性に相関性がみられた。したがって, この強酸点が原子状 Pd を安定化するために Pd/USY が高活性を発現するものと考えられる。

キーワード: USY ゼオライト・パラジウム・鈴木・宮浦カップリング反応・XAFS・酸性質

## 1. はじめに

鈴木・宮浦反応, 溝呂木・Heck 反応, 菌頭反応に代表されるクロスカップリング反応は有機 EL 素子, 液晶や医薬品の原料といった機能性材料を合成するうえで重要な反応である。これらのうち, 鈴木・宮浦カップリングは, 式 (1) のようにパラジウム触媒と塩基などの求核種の作用により, フェニルボロン酸などの有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールとをクロスカップリングさせてビアリール (ビフェニル誘導体) を得る反応である<sup>1)</sup>。



この反応の特徴として, 反応条件が温和である, 含水溶媒中でも反応が進行する, 官能基許容性が高く, C-C 結合形成の選択性が高いことなどが挙げられる。また原料となる有機ホウ素化合物は毒性が低

く, 多種の化合物が入手でき, 水や空気に安定で取り扱いやすく, 副生成物が水溶性で除去しやすいといった実用上の利点が多いことから, 鈴木・宮浦反応は幅広く応用されている。これまで鈴木・宮浦反応に対して, ホスフィン配位子を有する錯体などの数多くの Pd 錯体触媒が開発されている<sup>2)</sup>。しかし, これらの Pd 錯体は配位子の合成過程が必要であり, 通常は液体触媒として使用されるために反応後に生成物からの Pd の分離が困難であるという問題がある。一方, 酸化物や活性炭などの担体に Pd を担持した担持 Pd 触媒をさまざまなクロスカップリング反応に利用する試みもなされている。これらの担持 Pd 触媒は, 調製や分離が容易である反面, 液体触媒に比べ低活性であることが多い。その一因は, おそらく Pd の分散度が低く構造が不均一であるためであろう。しかし, 最適な担体や調製条件を選択し, 活性点の構造や電子状態を精密に制御することができれば, Pd の機能を最大限に発揮させ, 高活性を発現させることが期待できる。特に Pd のサイズを原子状にまで極限に高分散化すれば, クラスターやバルク状の Pd とは異なる特異的な触媒作用が発現するとともに, Pd 使用量の大幅な低減が可能になるであろう。

本研究では, 超安定化 Y (USY) ゼオライトを Pd

受理日: 2010 年 6 月 10 日

〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

鳥取大学大学院工学研究科

E-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp



の担体として使用した。NH<sub>4</sub>-Y型ゼオライトをスチーミングして調製されるUSYゼオライトはスーパーペーストを有し、その空間はいわばナノサイズのフラスコとみなすことができる。またUSYゼオライトは骨格外アルミニウムに起因する強酸点を有しており、調製時のスチーミング条件を変えることで、その酸性質をチューニングすることが可能である。一方、ゼオライトの酸点が、移動・凝集・再分散といったPd挙動に大きく関わっていることが主にX線吸収微細構造(XAFS)法を使った研究により明らかになってきた<sup>3)</sup>。したがって、適切な酸性質を持つ担体や還元過程における条件(溶媒・水素分圧・温度)を選択することで、目的とする反応に応じた最適なサイズを持つPd触媒を設計することが可能となるであろう。

本稿では、まずXAFSを使って調べたUSYゼオライト細孔内でのクラスターおよび原子状Pdの形成について述べ、さらにPd/USY触媒による鈴木・宮浦カップリング反応を紹介したい。今回Pdの構造解析に使用したQuick XAFS (QXAFS)法は、XAFSを測定する際に分光器を停止せず駆動した状態でデータを連続して計測するスキャン法であり、試料によっては秒以下から数分程度の短時間で測定することが可能である<sup>4)</sup>。Pd K-edge (24.3 keV)ではゼオライトへのX線の吸収が比較的小さいため、溶媒中の試料であってもQXAFS法によって十分な質のXAFSデータを得ることができる。放射光実験、担体の酸性質解析、触媒開発という3種の手法を融合することにより、きわめて高い活性を示す触媒が見出された研究を紹介したい。

## 2. USYゼオライト細孔中でのPdクラスターの形成過程観察<sup>5)</sup>

Pd/USYにHeで希釈した水素を流通させ、室温(300 K)での還元過程におけるPdの構造・価数の変化を時分割QXAFSによって追跡した。Pd/USYに水素を流通させたところ、白色の試料が徐々に灰色に変化し、Pd<sup>2+</sup>が金属Pd<sup>0</sup>に還元されることが示唆された。Pd K-edge EXAFSを解析して求めた配位数の経時変化を図1に示す。Pd/USYに室温でH<sub>2</sub>を導入すると、約20分かけて配位子であるアンモニア由来のPd-N結合が減少し、代わりに金属PdによるPd-Pd結合が増大した。20分後にPd<sup>2+</sup>がPd<sup>0</sup>

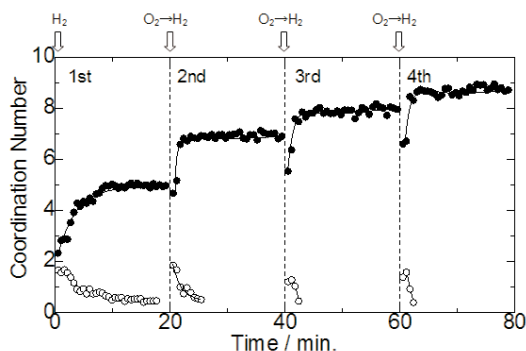


図1 室温でのPd/USYゼオライトの8%水素による還元過程における配位数の経時変化。● Pd-Pd, ○ Pd-N, Pd-O。

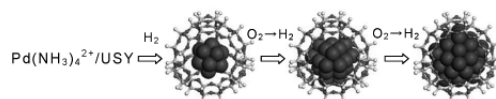


図2 室温でのPd/USYゼオライトの水素・酸素導入によるPdクラスターの段階的成長。

に還元され、配位数(Pd-Pd) = 5.1のクラスターが形成していることがわかった(1<sup>st</sup> run)。続いて、室温でO<sub>2</sub>を導入したところ、ただちにPd<sup>0</sup>の一部が酸化され、Pd-Oが現われた。ここで再びH<sub>2</sub>を導入したところ、約2分でPd-Oが消失し、Pd<sup>0</sup>が生成した(2<sup>nd</sup> run)。同様の変化が3<sup>rd</sup> run以降でも見られた。これは、H<sub>2</sub>バブリングの導入によってUSYゼオライトの細孔内に形成したPd<sup>0</sup>クラスターに酸素をさらすと、その表面が直ちに酸化されるが、続けて水素を導入することによって、Pd<sup>0</sup>が再生していることを示している。水素導入後のPd-Pd配位数はH<sub>2</sub>還元を繰り返すと段階的に増加しており(1<sup>st</sup> → 4<sup>th</sup>)、Pdクラスターが図2に示すように段階的に成長することがわかった。最初の水素導入によって形成されるクラスターのPd-Pd配位数(5.1)は、13原子からなるcuboctahedron構造の第一近接の配位数(5.5)に近く、約13核の微細なパラジウムクラスター(Pd<sub>13</sub>)が形成されたものと考えられる。2回水素導入(2<sup>nd</sup>)および3回水素導入(3<sup>rd</sup>)における配位数はそれぞれ6.7, 7.8であり、この配位数からクラスターサイズを見積もると、それぞれ約26, 52核のクラスターが形成しているものと推測される。

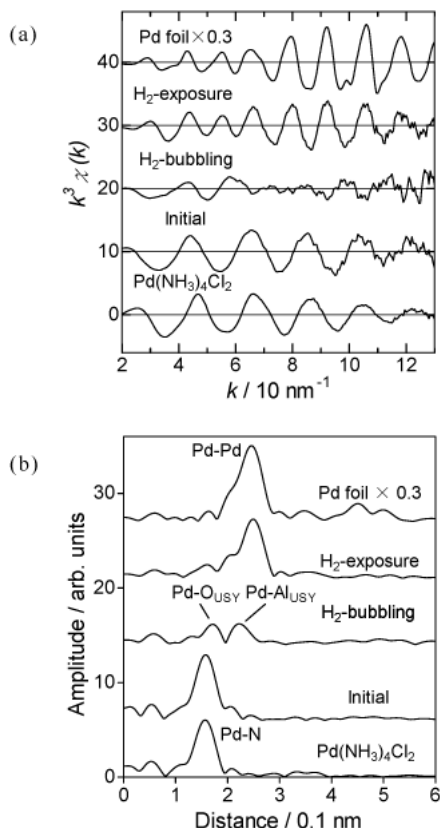
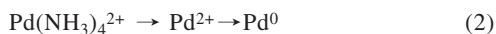


図3 Pd/USY およびPd foilのPd K-edge EXAFS (a)  $k^3\chi(k)$ , (b)フーリエ変換スペクトル.

これは1回あたりの水素導入により、Pd クラスタサイズが段階的に成長していることを示唆している。また、XANES 領域を解析したところ、1回目の水素導入時におけるPd<sup>2+</sup>の還元速度は水素分圧に依存しないことが分かった。Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>の還元過程は、式(2)のように、NH<sub>3</sub>の脱離、H<sub>2</sub>によるPd<sup>2+</sup>のPd<sup>0</sup>への還元の2段階に進むと考えられる。



Pd<sup>2+</sup>の還元速度が水素分圧に依存しないことから、Pd クラスタの形成過程において、NH<sub>3</sub>の脱離が律速段階であると思われる。このPd<sub>13</sub>クラスタの安定性を調べるために、昇温過程での変化を追跡したところPd-Pd配位数は約443 Kまではほぼ一定であり、さらに昇温すると急速に増大した。この結果は、室温で形成されたPd クラスタが443 K以下では凝集しないことを示している。一方、PdCl<sub>2</sub>を原料とし

て調製したPd/USYを使用し、室温、H<sub>2</sub>流通中でQXAFSを測定したところ、約2分間でPd<sup>2+</sup>がPd<sup>0</sup>に還元され、約3 nmのPd粒子に成長する様子が観察され、Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を使用した場合のような微細なクラスタの形成は見られなかった。したがって、微細なPd クラスタを形成させるには、Pd アンミン錯体を使用することが必要であると言える。

### 3. *o*-キシレン溶媒中における水素バブリングによる原子状Pdの形成<sup>6)</sup>

上記のように、気相中でH<sub>2</sub>をPd/USYに流通させると、Pd クラスタが形成されることが分かった。しかし、溶媒中では、溶媒分子の効果により、異なったPd<sup>0</sup>種が形成される可能性がある。そこで、触媒を*o*-キシレンに浸漬した状態でXAFSを測定し、*o*-キシレン中での水素バブリングによって形成されるPd種の構造を調べた。図3(a)および(b)にPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>をイオン交換法によってUSYゼオライトに導入したPd/USYのPd K-edge EXAFS  $k^3\chi(k)$ 、およびフーリエ変換スペクトルを示す。調製直後の試料のスペクトルはPd-Nに帰属される振動およびピークが見られるが、このスペクトルはPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>と一致しており、パラジウムアンミン錯体が担持されていることが分かる。*o*-キシレン中に浸漬したPd/USYに383 Kで6 %水素を流通させると、Pd-Nが消失し、USYゼオライトの格子のPd-O<sub>USY</sub>およびPd-Al<sub>USY</sub>に帰属される小さなピークが観測された(H<sub>2</sub>-bubbling)。このスペクトルではPd-Pd結合が見られず、担体の壁構造のピーク(Pd-O<sub>USY</sub>, Pd-Al<sub>USY</sub>)のみが現れていることから、USYゼオライトの細孔内で原子状に分散したPd種が形成しているものと考えられる。この原子状Pdはキシレンに浸漬した状態では空気中でも安定であり、*o*-キシレンによる原子状Pdの安定化効果が認められた。しかし、原子状Pd/Pd/USYを*o*-キシレンから取り出し空气中に放置すると、Pdはただちに酸化された。また、原子状Pdのスペクトルは、溶媒の外でPd/USYに室温で水素を流通させて形成したPd<sub>13</sub>クラスタのスペクトル(H<sub>2</sub>-exposure)とは全く異なることがわかった。

Pd K-edge XANESはPdの価数に対するスペクトル形状の変化が比較的鈍感であるが、Pd L<sub>3</sub>-edge XANESでは2p<sub>3/2</sub>→4d遷移に伴うホワイトラインが鋭く現れ、そのエネルギーや強度は価数に依存する

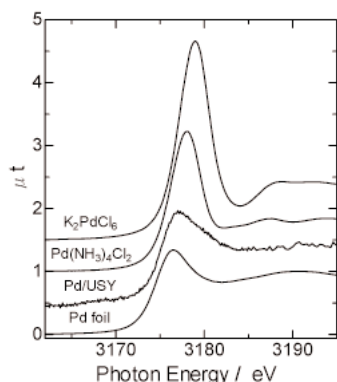


図4 *o*-キシレン中で水素バブリングしたPd/USY, および0-4価の標準試料のPd L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトル。

ことから、Pdの原子価を容易に見積もることができる<sup>7)</sup>。Pd/USY, 及び0～4価の標準試料のPd L<sub>3</sub>-edge XANESを図4に示す。キシレン中で水素をバブリングしたPd/USYのスペクトルはPd foilと類似していたが、ホワイトラインの強度はやや強く、高エネルギー側にシフトしていた。XANESの強度からPdの価数は約+0.3価であると見積もられ、USYゼオライトの細孔内に形成された原子状Pdが、わずかにプラスのチャージを帯びていることがわかった。

#### 4. 水素バブリングによるPd/USY触媒の高活性化<sup>6a,8)</sup>

固体Pd触媒を鈴木・宮浦反応に使う際、通常は反応前に比較的高温で水素によりPdを還元する、またはNaBH<sub>4</sub>のようなヒドリド還元剤でPdを還元し、Pd<sup>0</sup>状態にしてから反応を行われることが多い。しかし本研究では、アルゴンで希釈した6%水素をガラス管からフラスコ内に直接バブリングしながら反応を行った。これは反応中に水素をバブリングすることで、反応系内で原子状Pdが形成すると同時に、溶存する水素によって生成物の還元的脱離が促進され、Pdの触媒活性が高まることを期待したためである。図5に0.5 mgのPd/USYを触媒とした、プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応での経時変化を示す。6%水素をバブリングしながら反応を行ったところ、30分でプロモベンゼンの転化率が88%に達し、1.5時間で反応は終了した。本反応により、約80 gの生成物（ビフェニル）が得られる。反応終了時のターンオーバー数

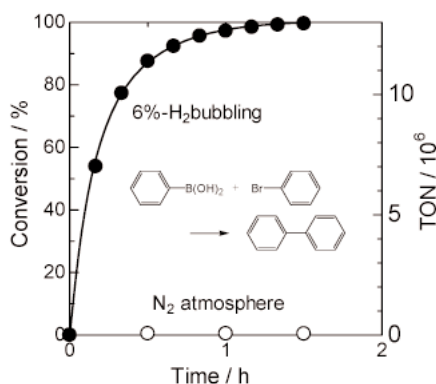


図5 プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応におけるプロモベンゼン転化率の経時変化, 6%-H<sub>2</sub>バブリングの効果。

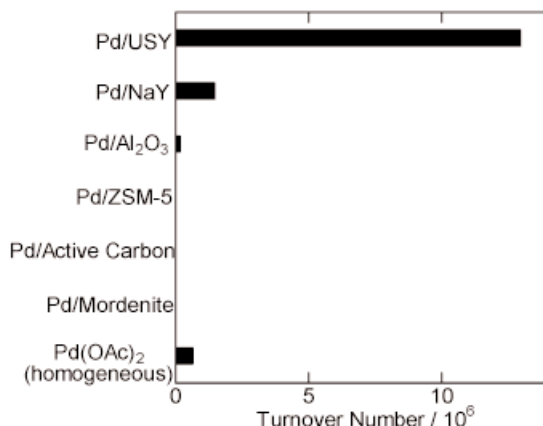




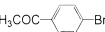











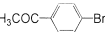





図6 さまざまな担体に担持したPd触媒によるプロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応における活性比較。

(TON)は13,000,000に達し、Pd/USYが短時間で顕著な活性を示すことを見出した。一方、水素バブリングを行わない場合にはTON = 30,000であり、水素をバブリングした場合に比べ活性が著しく低かった。

図6に種々の担体に担持したPd触媒の6%水素をバブリングしながら反応を行った結果を示した。含浸法によって調製したPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/活性炭でのTONは最大200,000であった。Pd/ZSM-5, Pd/MordeniteのTONは34,000以下であり、Pd/USYに比べ、低活性であった。Pd/NaYは比較的高い活性を示し、TON = 1,500,000が得られた。また、液体触媒として作用するPd(OAc)<sub>2</sub>でも、水素バブリングにより

表1 Pd/USYを触媒とし、6% 水素をバブリングしながら反応をおこなったプロモベンゼン、プロモナフタレン誘導体とフェニルボロン酸、1-ナフタレンボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応.

$$\text{Ar-Br} + \text{Ar'-B(OH)}_2 \rightarrow \text{Ar-Ar'}$$




Entry	Ar-Br	Ar'-B(OH) <sub>2</sub>	Pd / mol%	Time / h	Yield / %	TON
1			$7.7 \times 10^{-6}$	1.5	99	13,000,000
2			$9.2 \times 10^{-6}$	1.5	99	11,000,000
3			$9.5 \times 10^{-6}$	3	96	11,000,000
4			$1.3 \times 10^{-5}$	6	89	8,900,000
5			$5.0 \times 10^{-5}$	18	83	2,400,000
6			$1.3 \times 10^{-4}$	1	99	760,000
7			$2.2 \times 10^{-3}$	1	75	60,000
8			$4.3 \times 10^{-4}$	1	99	230,000
9			$9.2 \times 10^{-4}$	1	84	130,000
10			$6.4 \times 10^{-3}$	1	78	20,000

約20倍活性が増大し、TON = 680,000に達したが、Pd/USYより低活性であった。このように、6% 水素をバブリングしながら反応を行ったPd/USYが特異的に高活性を示すことがわかった。このようなUSYゼオライトの特異性の要因は、スーパーケージの存在および後述のようにスチーミングに伴って発現する強酸点による原子状Pdの安定化に起因するものと考えている。

表1, entry 1-5にPd/USYを触媒としたプロモベンゼン、プロモナフタレン誘導体とフェニルボロン酸、1-ナフタレンボロン酸による反応結果を示した。TONが2,400,000 - 13,000,000に達し、Pd/USYがさまざまな反応基質に対して高活性を示した(entry 1-5)。比較的嵩高いプロモナフタレン誘導体や1-ナフタレンボロン酸を使った反応に対しては活性が低下したものの、20,000 - 760,000のTONが得られた(entry 6-10)。4-クロロベンゼン誘導体とフェニルボロン酸による反応では、溶媒や塩基の種類などの反応条件はプロモベンゼン誘導体を使った場合とは異なるが、TON = 1,200 - 2,000を得

表2 Pd/USYおよびPd/NaXによるクロロベンゼン誘導体とフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応.

$$\text{Ar-Cl} + \text{Ph-B(OH)}_2 \rightarrow \text{Ar-Ph}$$

Entry	Support	Ar-Cl	Pd / mol%	Yield / %	TON
1	USY		$4.1 \times 10^{-2}$	81	2,000
2	USY		$9.1 \times 10^{-2}$	92	1,200
3	NaX		$9.1 \times 10^{-2}$	0.3	4

た(表2, entry 1, 2)。このように、本触媒はクロロベンゼン誘導体やナフタレン同士をつなぐような嵩高い分子を使った反応に対しても高活性を示し、その適用範囲が非常に広いことが分かった。

Pd/USYを触媒とし、さまざまな溶媒を用いてプロモベンゼンとフェニルボロン酸による反応を行ったところ、上述のように、*o*-キシレンを使用することでPdが極めて高い活性を示した。トルエンを溶媒とした場合にはTON = 74,000が得られたが、DMAc, エチルベンゼン, H<sub>2</sub>O, トリデカン溶媒

とした場合にはTON < 17,000であり、非常に低活性であった。このように、*o*-キシレンを溶媒とすることで、Pd/USYが特異的に高活性を示すことがわかった。鈴木・宮浦反応では一般的に求核剤として、量論以上の塩基が添加される。さまざまな塩基を用いて反応を行ったところ、炭酸カリウムを使用した場合に最大活性が得られた。さらにパラジウムの原料の影響を検討したところ、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ や $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ といったパラジウムアンミン錯体を使うことで、高活性が得られた。

### 5. USYゼオライト調製条件の影響<sup>6a)</sup>

さまざまな条件で調製したUSYゼオライトを担体として反応を行ったところ、スチーミング時の温

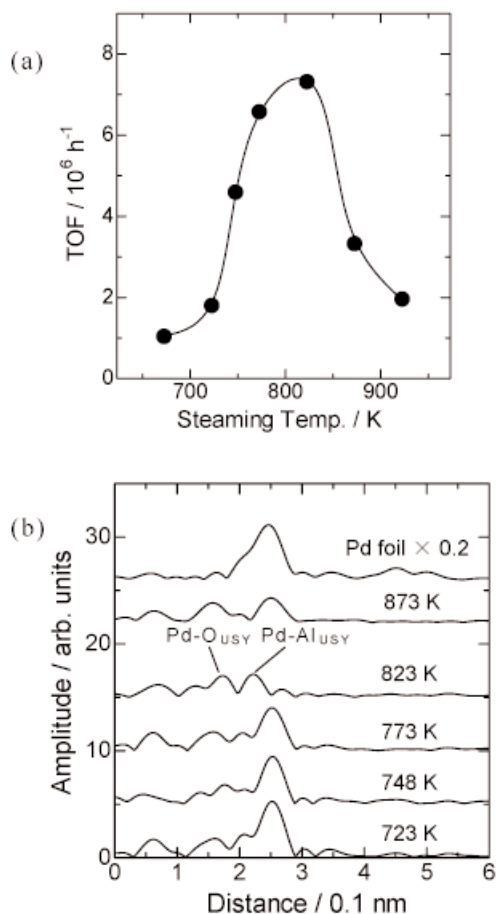


図7 (a) USY 調製時のスチーミング温度と触媒活性 (TOF) の関係, (b) Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル。

度が触媒活性に大きく影響し、823 Kでスチーミングした場合に、Pdが最も高い活性を示すことがわかった (図7(a))。図7(b)に 383 K, *o*-キシレン中で6%水素をバブリングして調製したPd/USYのPd K-edge EXAFSを示す。773 K以下でスチーミングした試料ではPdクラスターの形成に伴うPd-Pd結合が現れていたが、最大活性を示した823 Kで調製したUSY上ではPd-O<sub>USY</sub>およびPd-Al<sub>USY</sub>結合が見られ、原子状のPdが形成しており、図7(a)の触媒活性とよく対応していた。

このようなスチーミングに伴うPd/USY触媒の高

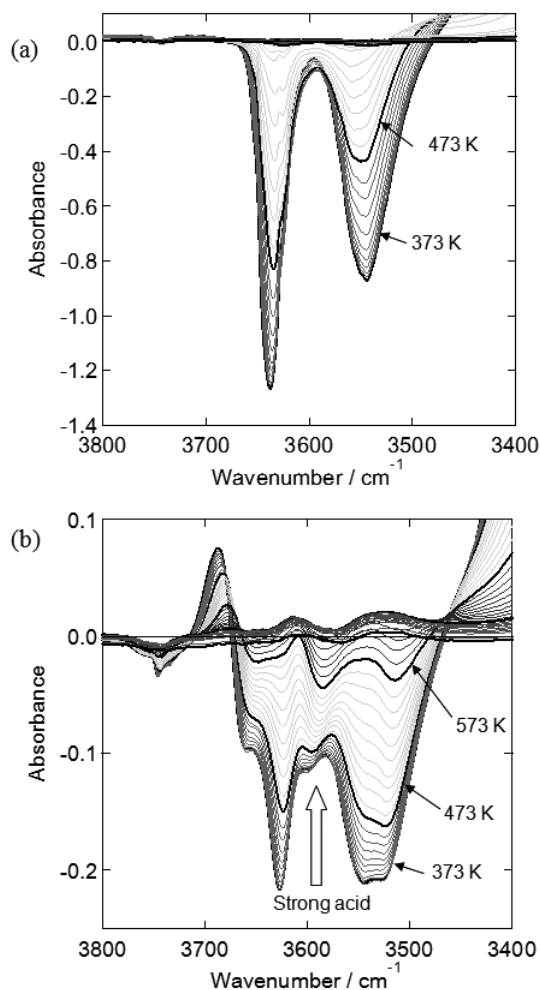


図8 (a) NH<sub>4</sub>-Y, (b) 823 K, 10 h, 18 % H<sub>2</sub>Oによりスチーミングして調製したUSYゼオライトのアンモニアIR昇温差スペクトル。



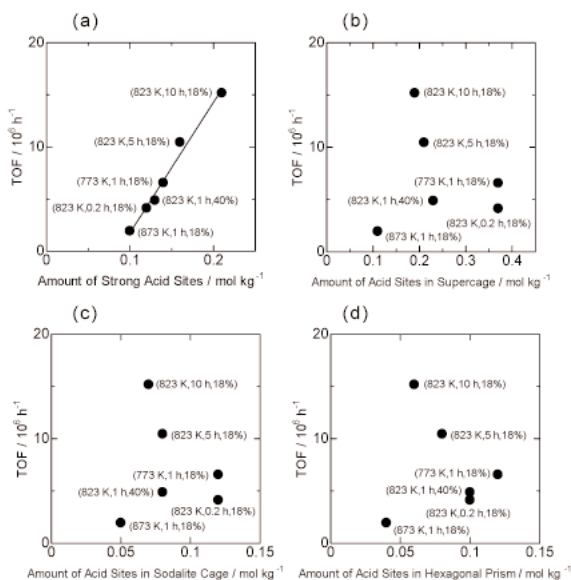


図9 プロモベンゼンとフェニルボロン酸の反応における各サイトの酸点量とTOFの関係。(a) 強酸点, (b) スーパーケージ, (c) ソーダライトケージ, (d) ヘキサゴナルプリズム。

活性発現の要因として、水素バブリングによる還元的脱離の促進、および酸点による原子状Pdの安定化、およびUSYゼオライトでのメソ孔の形成が考えられる。窒素吸着等温線を測定したところ、明確なメソ孔の形成は認められなかったことから、メソ孔が反応に関与している可能性は低いと考えられる。そこで、温度を変えてNH<sub>4</sub>-Yをスチーミングして調製したUSYゼオライトの酸性質を、IRMS-TPD法によって詳細に解析した。図8にスチーミング前のNH<sub>4</sub>-YおよびNH<sub>4</sub>-Yをスチーミングして調製したUSYゼオライトのアンモニアIR昇温差スペクトルを示す。OH伸縮振動領域はスーパーケージ (3630 cm<sup>-1</sup>)、骨格外Al-OH (3609 cm<sup>-1</sup>)、ソーダライトケージ (3550 cm<sup>-1</sup>)、ヘキサゴナルプリズム (3520 cm<sup>-1</sup>) による吸収に分離することが出来る<sup>9)</sup>。NH<sub>4</sub>-Yのスペクトルと比較すると、スチーミング後の試料にはUSYゼオライト特有の強酸点による新たな吸収が3598 cm<sup>-1</sup>に現れている様子が見られる<sup>10)</sup>。これらの酸点の量と触媒活性 (TOF) の関係を図9に示す。スーパーケージ、ソーダライトケージ、ヘキサゴナルプリズムに起因する酸点量と触媒活性には相関性は見られなかった。一方、スチーミングに伴って発

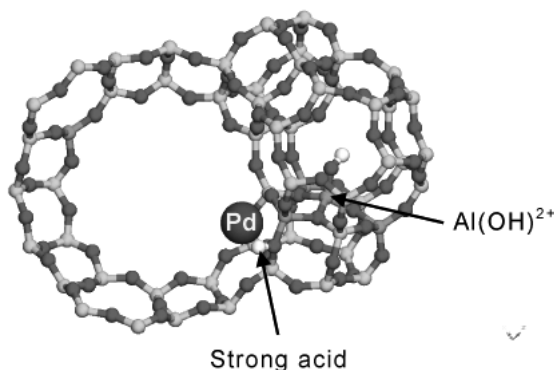


図10 USYゼオライトのスーパーケージ中に形成した原子状Pdの構造モデル。

現しているUSYゼオライトの強酸点の酸量と触媒活性 (TOF) には正の相関性が認められた (図9(a))。したがって、この強酸点がPd/USY触媒の高活性発現に大きく関わっていることが言える。以上の触媒反応・XAFS・酸性質解析の結果より、図10に示すように、スチーミングによって生成した骨格外Al種によって強められたUSYゼオライトの強酸点<sup>11)</sup>が原子状Pdの形成を促進し、反応中に原子状Pdを安定化させるために、Pd/USY触媒が高活性を発現したものと推論される。

## 6. おわりに

本稿で述べたように、Pdの原料 (アンミン錯体)、還元・活性化方法 (H<sub>2</sub>バブリング)、溶媒 (*o*-キシレン)、担体の強酸点 (USY) という種々の条件が揃った際に、Pd/USY触媒が鈴木・宮浦カップリング反応に高活性を発現することを見出した。担体のUSYゼオライトに関しては調製時におけるスチーミング条件を選択することで、その酸性質をオーダーメイドに最適化することが可能であることから、USYゼオライトは金属触媒の担体として大きな可能性があると言えよう。またUSYゼオライトは石油精製用の触媒として汎用されており、ファインケミカル分野においても実用化の可能性があると思われる。一方において、酸点とパラジウムとの相互作用や溶媒であるキシレンの役割など、現段階では解明されていない問題が残っている。今後、計算化学などの手法を併用することで高活性発現の機構をより明確にし、USYゼオライト担体によるPdの特異

的な触媒作用発現のメカニズムを解明していきたいと考えている。

## 謝 辞

Pd K-edge EXAFS の測定では高輝度光科学研究センター、本間徹生氏・平山明香氏に、Pd L<sub>3</sub>-edge XANES の測定では立命館大学SR センター、中西康次氏にご指導いただいた。

## 文 献

- 1) a) A. Suzuki, *A Modern Arene Chemistry: In the Suzuki Reaction with Arylboron Compounds in Arene Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2002; b) A. Suzuki, *J. Organometal. Chem.*, **576**, 147 (1999); c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- 2) a) F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis-Stuttgart*, 2419 (2004); b) E. Peris and R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2239 (2004); c) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. L. Yang and S. P. Nolan, *J. Organometal. Chem.*, **653**, 69 (2002); d) E. Negishi and A. de Meijere, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, 2002.
- 3) a) K. Okumura and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9670 (2000); b) K. Okumura, R. Yoshimoto, T. Uruga, H. Tanida, K. Kato, S. Yokota and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6250 (2004).
- 4) 奥村和, 放射光, 151 (2009).
- 5) K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, T. Sanada and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16740 (2008).
- 6) a) K. Okumura, T. Tomiyama, S. Okuda, H. Yoshida and M. Niwa, *J. Catal.*, **273**, 156 (2010); b) K. Okumura, H. Matsui, T. Tomiyama, T. Sanada, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa, *Chemphyschem*, **10**, 3265 (2009).
- 7) Z. L. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka and J. Kawai, *Spectrochim. Acta B*, **59**, 901 (2004).
- 8) K. Okumura, H. Matsui, T. Sanada, M. Arao, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa, *J. Catal.*, **265**, 89 (2009).
- 9) K. Suzuki, N. Katada and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 894 (2007).
- 10) M. Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto and N. Katada, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 264 (2006).
- 11) K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, N. Katada and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5672 (2009).

---

## Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Pd/USY

Kazu Okumura and Miki Niwa

Department of Chemistry and Biotechnology,  
Graduate School of Engineering, Tottori University

Suzuki-Miyaura coupling reaction was performed over the Pd/USY catalysts in which USY zeolites were prepared by steaming of NH<sub>4</sub>-USY under various conditions. We found that the Pd/USY exhibited extremely high activity when bubbling with 6% H<sub>2</sub> were applied to the reaction before and during reactions. For instance, TON = 13,000,000 was obtained in the reaction between bromobenzene and phenylboronic acid in 1.5 h. Pd/USY catalysts were applicable to the various kind of Suzuki-Miyaura reactions including naphthalene and chlorobenzene derivatives. Selection of an appropriate support (USY-zeolite), preparation condition of USY, solvent (*o*-xylene) and partial pressure of H<sub>2</sub> (6%) affected the catalytic activity of Pd to a great extent. Pd K- and L<sub>3</sub>- edge XAFS analysis revealed the formation of atomic Pd with cationic character in *o*-xylene. Furthermore, catalytic activity of Pd/USY prepared under different steaming conditions was correlated with the strong Brønsted acid sites arisen from extra-framework Al, which was characterized by the peak appeared at 3598 cm<sup>-1</sup> in IR spectra. Based on these data, atomic Pd anchored on the strong Brønsted acid site of USY zeolite was proposed to be the active species.

Keywords: Suzuki-Miyaura reaction, palladium, USY zeolite, XAFS, IRMS-TPD

## 《 解 説 》

## 重質油の水素化分解 —ゼオライト系DAO水素化分解触媒の開発—

牛尾 賢

日揮触媒化成（株）海外企画部

重質油から高い分解率と選択性でもって灯軽油を製造する方法のひとつとして、溶剤脱瀝油 DAO (Deasphalted Oil) の水素化分解がある。しかし、その触媒については十分に研究されているとは言えない。そこで、DAO 水素化分解触媒にとって最も重要と考えられる分解活性成分に Y 型ゼオライトを取り上げ、DAO 水素化分解向けに改質する研究開発に取り組んだ。その結果、Y 型ゼオライトを先ず脱アルミニウム処理し、次いでアルミニウムの再挿入あるいはチタンの挿入処理等によって得られる USY ゼオライトは、DAO 水素化分解反応に対して、高い分解活性と優れた中間留分選択性を示した。中でもチタン挿入 USY 触媒はもっとも高い分解活性を持ち、かつ灯軽油およびボトム油の製品性状、触媒寿命安定性にも優れた性能を示した。このようにして、開発された Ti 挿入 USY 触媒による DAO 水素化分解技術は、中間留分選択性およびその性状において他の重質油処理プロセスを凌駕する優れた重質油アップグレーディング技術であることが分かった。

キーワード：Y 型ゼオライト、脱アルミニウム、チタン挿入、DAO、水素化分解、中間留分選択性

### 1. はじめに

現在、世界で広く使われている在来型原油は、すでに 1 兆バレルが消費されており、残りは約 1.3 兆バレルで可採年数は約 45 年と言われている。しかしながら、これにオイルサンド油やオリノコタールなどの非在来型超重質原油 1 兆バレルを加えると 2.3 兆バレルになり、可採年数も倍増される<sup>1)</sup>。しかし、重質度が上がるためその精製処理は難しくなる。一方、世界の石油製品の需要動向を見ると、年々、重油の消費量が減少し、その分、中間留分需要が増えており、今後ともこの傾向は続く<sup>2)</sup>と予測されている<sup>3)</sup>。このような状況下で、重質油を軽質油

に変換するための優れたアップグレーディング技術、とりわけ中間留分製造技術が求められている。重質油処理技術には、水素添加型、炭素除去型ともに多くのプロセスがあるが、代表的なものとしては、固定床水素化 (RDS)、沸騰床水素化 (LC-Fining など)、スラリー床水素化、ビスブレーカー、コーカー、接触分解 (FCC) / 残油接触分解 (RFCC)、溶剤脱瀝 (SDA)、ガス化の各プロセスが挙げられる<sup>2)</sup>。これらの内、RDS と RFCC の組み合わせは主要生成物がガソリンでありそのオクタン価は 90 以上と高いため、ガソリン製造装置として優れている。LC-Fining は、残渣油の水素化分解プロセスとして有名であるが、中間留分収率はさほど高くなく、またその品質も十分でないため水素化 2 次処理が必要である。ディレードコーカーは、中間留分の品質がさらに悪く、より高度な水素化処理が必要となる。また、30% 近いコークが副生し、その用途開発が必要である。一方、VGO の水素化分解 (VGO-HCR) は、中間留分収率が高く、硫黄分含有量、セタン価も他のプロセ

受理日：2010 年 6 月 28 日

〒212-0013 川崎市幸区堀川町 580

ソリッドスクエア東館 16 階

日揮触媒化成（株）海外企画部

E-mail：ushio.masaru@jgcc.com

スに比較して格段に優れている。しかし、固体酸と水素化金属からなる二元機能触媒を使うため、残油とくにアスファルテンの混入を避ける必要がある。

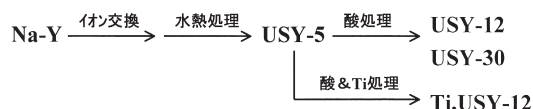
我々は、VGO 水素化分解と溶剤脱瀝プロセス SDA とを組み合わせることにより、RDS 条件下で残渣油を VGO 並みの高い分解率と選択性で中間留分に変換するプロセスを考え、そのために必要な触媒の開発を行うことにした。なお、RDS 装置は、今後、重油需要が減少していく中で処理能力が余剰となるため、その有効利用が必要になっていくと考えられる。DAO 水素化分解については、プロパン脱瀝からの比較的軽質な DAO を水素化分解して潤滑油基油を製造するプロセスが良く知られているが、ブタン／ペンタン脱瀝によって得られる重質 DAO を分解して灯軽油を製造するプロセスについての報告例は多くはない<sup>3)</sup>。このような背景下、我々は、平成 15 年度から 4 年間、高い分解活性と優れた中間留分選択性、それに長寿命を有するゼオライト系 DAO 水素化分解触媒の開発を目的に、「重質油から高品質な灯軽油を製造するための DAO 高度水素化分解触媒の開発」と題して、(財)石油産業活性化センターの補助金研究を行った。DAO はレジン、マルテンなどの高分子炭化水素より構成されているため、その分解にはゼオライトにメソ孔を開孔して拡散を容易にする必要がある。さらに分解活性の向上を図るため、USY ゼオライト格子への Al 挿入、Ti 挿入によるゼオライトの改質を試みた。なお、USY ゼオライトの Ti 処理の効果については、すでに報告があるが<sup>4)</sup>、残油の水素化脱硫における水素化能の向上を目的としたものである。本報告では、まず、脱 Al 処理によるメソ孔の開孔、および挿入 Al、Ti の化学状態について述べる。次いで、高い分解活性を示した Ti 挿入 USY 触媒のベンチ評価の結果を紹介する。そして、最後に、本開発触媒を用いた DAO 水素化分解プロセスとその白油化効果、さらには他の競合技術との比較結果について述べる。

## 2. 触媒調製とキャラクターゼーション

### 2.1 ゼオライトの改質

図 1 にゼオライト改質手順を示す。まず、Na-Y 型ゼオライトをアンモニウムイオン交換し水熱処理を行うことによってケイバン比 (シリカ／アルミナ比) 5 の USY-5 を調製する。次いでこの USY-5 の酸

#### 1. 脱 Al、Ti 挿入



#### 2. Al 挿入



#### 3. 熱水処理

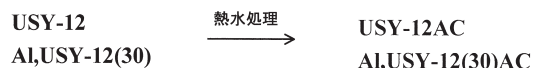


図 1 Y 型ゼオライトの改質フロー

処理により、ケイバン比 12 の USY-12 あるいはケイバン比 30 の USY-30 を調製する。また、USY-5 を酸処理によりまず USY-12 とし、次いで硫酸チタニウム水溶液と接触させることにより、Ti, USY-12 を得る。この際、脱アルミニウムも併発するのでケイバン比は 30 まで上がる。アルミニウム挿入はまず、USY-12 を酸で処理して脱アルミニウムを行い、次いで pH を調整して母液中の Al をゼオライト上に再挿入して、Al, USY-12(30) を得る。熱水処理は、単離された USY-12 あるいは Al, USY-12(30) をオートクレーブ中で水に懸濁し、高温で熱処理することによってゼオライト骨格外にあったノンフレームワーク Al を骨格の中に挿入しようとするものである<sup>5)</sup>。

各ゼオライトは、まず  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と  $\text{NaAlO}_2$  からアルミナを合成し、次いで USY ゼオライト粉末と混合、成型、乾燥し、Ni、Mo を担持することにより触媒化した。ゼオライトおよび触媒の細孔分布は QUANTACHROME 社 AUTOSORB-6 を用いて、 $\text{N}_2$  吸着法により測定した。ゼオライト結晶格子内外の Al 比は、JEOL JNM-EX270 を用いて、 $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR 法によって測定した。USY 中の Ti の化学状態については、JEOL JIR-5500 FT-IR および H-800 透過電顕を用いて分析した。

### 2.2 酸処理および Ti 処理によるメソ孔の開孔

図 2 の細孔分布測定結果より、酸処理、Ti 処理によってゼオライトに 200 から 500 Å のメソ孔が開孔されることが分かる。図 3 の  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR から、酸処理あるいは Ti 処理によって Al とくにノンフレームワーク Al がゼオライトから選択的に除去されることが分かる。

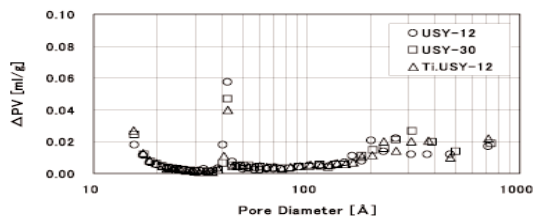


図2 改質ゼオライトの細孔分布

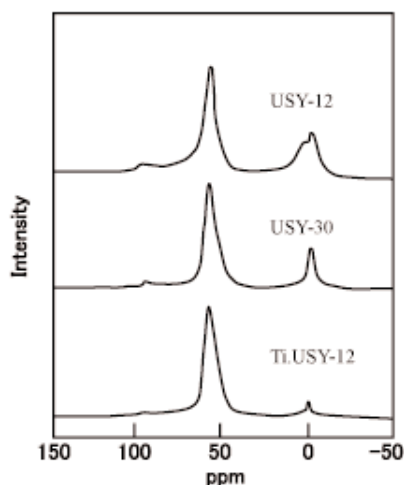
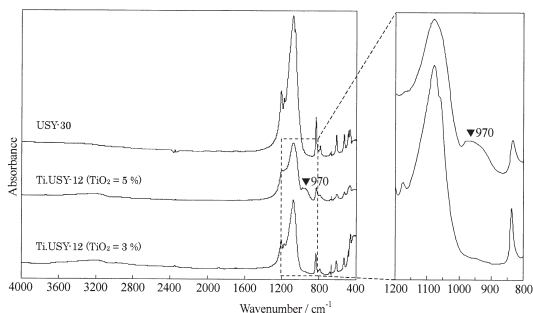
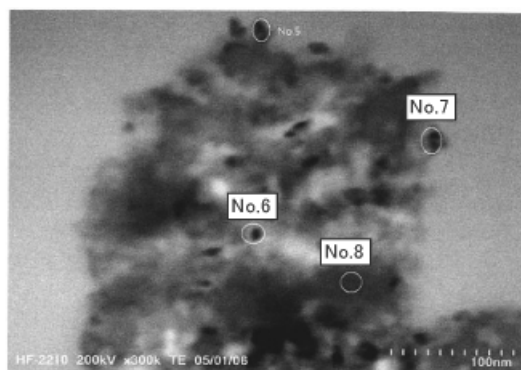
図3 改質ゼオライトの $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR

図4 Ti,USYゼオライトのFT-IR スペクトル



	Si (%)	Al (%)	Ti (%)
No.6	20.3	29.8	88.3
No.7	42.0	21.7	11.7
No.8	88.3	36.3	0.0

図5 Ti,USYゼオライトのTEM写真像と元素分析結果

### 2.3 USY ゼオライト結晶格子へのTi原子の挿入

FT-IR および透過電顕を用いてゼオライトに取り込まれたTiの化学状態を検討した。その結果、FT-IRからは四配位Tiに帰属される $970\text{ cm}^{-1}$ のピークが観測され、Ti原子の一部がUSYゼオライト骨格に挿入されることが(図4)、また透過電顕写真からは、ゼオライト粒子上に約100Åの大きさのTi粒子が存在することが明らかとなった(図5)。さらに、アンモニアのTPDからはTiの挿入によりUSYゼオライトの固体酸量が増加することが分かる(図6)。

### 2.4 USY ゼオライト結晶格子へのAl原子の挿入

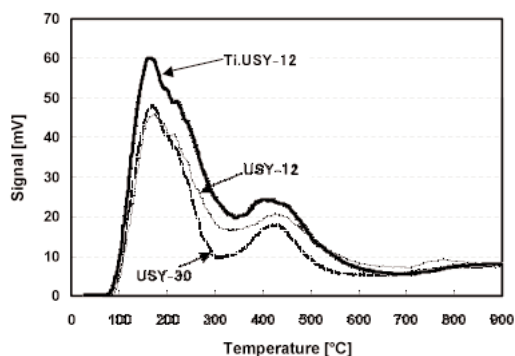
図7の細孔分布測定結果より、熱水処理(AC)によってゼオライトに200から500Åのメソ孔が開孔されることが分かる。図8の $^{27}\text{Al}$ -MAS NMRから、熱水処理によってAlとくにノンフレームワークAlがゼオライトから選択的に除去され、その一部が四配位Alとして、ゼオライト骨格に再挿入されること

が明らかとなった。熱水処理によるゼオライトの微視的な構造変化については佐野らの研究があり、脱Al処理によりY型ゼオライト骨格構造外に生成したアルミニウム種の一部は、 $\text{NH}_4^+$ カチオン存在下、 $\text{pH} \sim 6$ 、 $150^\circ\text{C}$ の条件において、骨格構造中に4配位の状態で容易に再挿入される<sup>6)</sup>。アンモニアのTPDからは、Alの挿入によりUSYゼオライトの固体酸量が増加することが分かる(図9)。

### 3. 試製触媒の活性比較

LHSV  $0.50\text{ hr}^{-1}$ 、水素分圧13 MPa、 $\text{H}_2/\text{Oil}$  500 $\sim$ 1250  $\text{Nm}^3/\text{kl}$ のRDS前処理条件下、水素化前処理後のDAOを原料として、試製触媒8種の活性比較を行った(図10)。触媒活性上昇とともに中間留分選択性が低下しており、両者の間にいわゆるトレードオフの関係があることが分かる。USY-12をベース





ゼオライト種	ピーク位置 (°C)	ピーク面積比
USY-12	320 ~ 620	100
USY-30	300 ~ 600	80
Ti,USY-12	350 ~ 650	154

図6 Ti修飾USYゼオライトのアンモニアTPDスペクトル

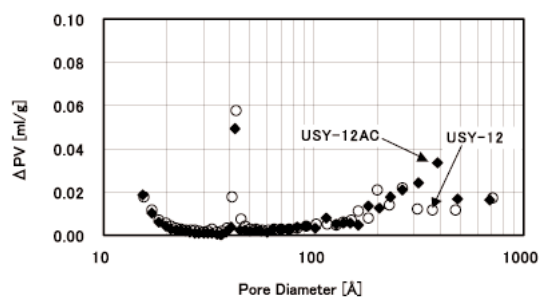
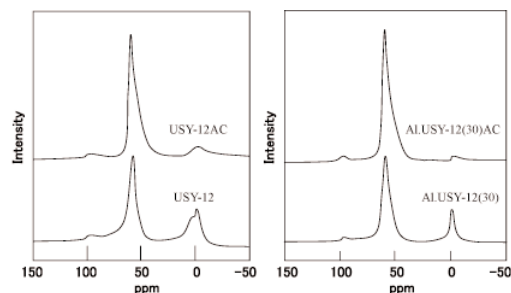
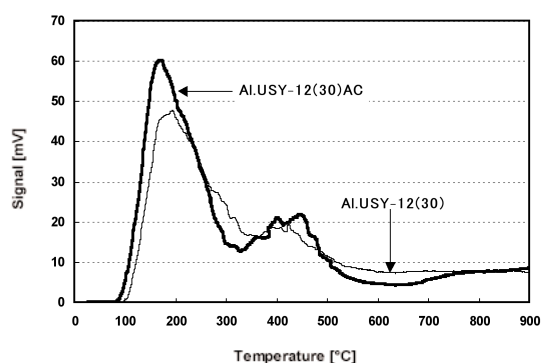


図7 熱水処理前後のUSY12ゼオライトの細孔分布

に各触媒の分解活性を比較してみると、まず、USY-30はUSY-12に比べて、その活性は数%高くなる。また、USY-12を熱水処理したUSY-12ACはさらに高い活性を示す。一方、USY-12を脱AlしてUSY-30とし、pH調整によってAlを再挿入したAl,USY-12(30)は一旦、活性が低下するが、熱水処理によって活性は改善される。この場合、中間留分選択性が高く維持されているのが特徴的である。Tiを3%挿入したTi,USY-12は、USY-12AC並みの高い活性を示しているが、さらにTi挿入量を5%まで高めると、試製した8種の触媒の中でもっとも高い活性を示す。これより、DAO分解活性の向上にとってTi処理の有効性が見える。なお、市販VGO水素化分解触媒に使用されているUSYゼオライトを同じ調製法で触媒化すると図中左上のプロットとなり、DAO水素化分解用に開発したゼオライトに比べ極端に活性の

図8 熱水処理前後のUSYゼオライトの<sup>27</sup>Al-MAS NMRスペクトル

ゼオライト種	ピーク位置 (°C)	ピーク面積比
ALUSY-12(30)	360 ~ 570	100
ALUSY-12(30)AC	330 ~ 580	145

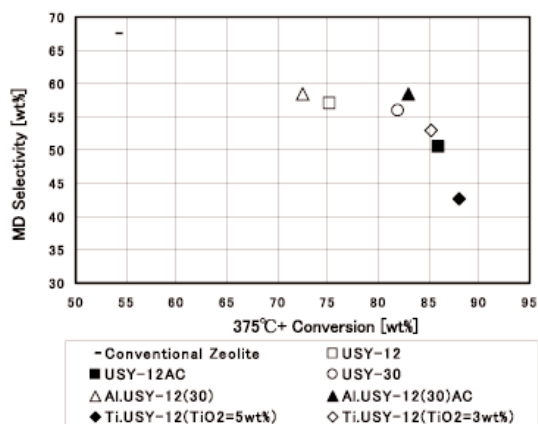
図9 熱水処理前後のAl挿入USYゼオライトのNH<sub>3</sub>-TPDスペクトル

図10 試製触媒の活性-選択性マップ

表1 原料AH-VR DAOの性状

Sample No.	1203	1204
Yield [wt%]	59.3	77.2
Density [①15 °C]	0.974	0.994
Sulfur [wt%]	3.71	4.17
Nitrogen [ppm]	2010	2585
MCR [wt%]	7.4	11.8
Asphaltene [wt%]	0.1	0.2
Ni/V [ppm]	6.2/11.7	11.8/32.3
145~260 °C [wt%]	0.0	0.0
260~375 °C [wt%]	0.0	0.0
375~560 °C [wt%]	24.7	24.4
560 °C+ [wt%]	75.3	75.6

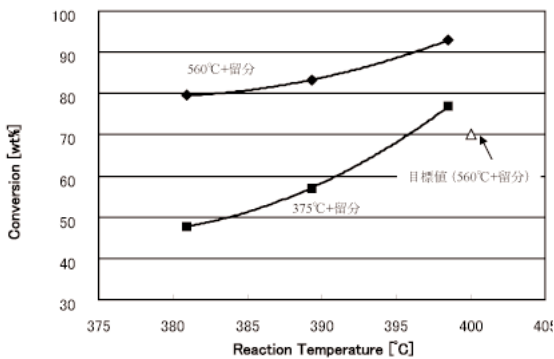


図11 Ti,USY触媒のDAO水素化分解活性

低いことが分かる。

#### 4. Ti-USY 触媒の詳細評価

触媒の活性は、固定床流通式反応装置に前処理／分解触媒を50/50 vol %の比率で合計300ml充填し、LHSV 0.25 hr<sup>-1</sup>、水素分圧13 MPa、H<sub>2</sub>/Oil 500～1250 Nm<sup>3</sup>/klのRDS条件下で評価した。原料には、表1に示すアラビアンヘビー減圧残渣油からのDAO 2種の内、1203を主として用いた。その結果、Ti,USY触媒は、反応温度400 °Cにおいて560 °C+留分分解率70 wt%の開発目標値を大きく凌ぎ、高い分解活性を有することが分かった(図11)。また、中間留分選択性も、375 °C+留分分解率70 %で約70 %の開発の目標値をクリアしており、中間留分選択性にも優れていることが分かる。一方、同じTi,USYを用いて、DAOの代わりにVGOを処理すると、DAOより数%低い中間留分選択性を示している(図12)。これは、DAO分解では窒素化合物に

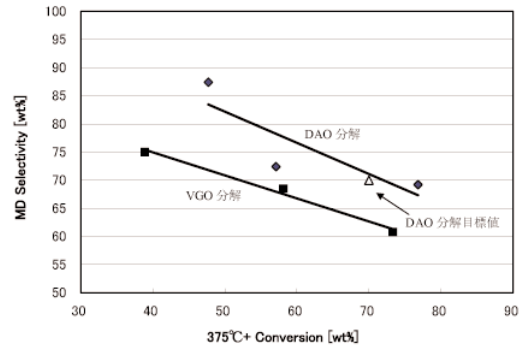


図12 Ti,USY触媒の中間留分選択性 (375 °C)

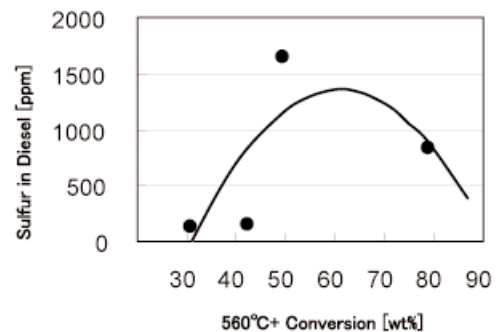


図13 DAO水素化分解軽油中の硫黄分濃度

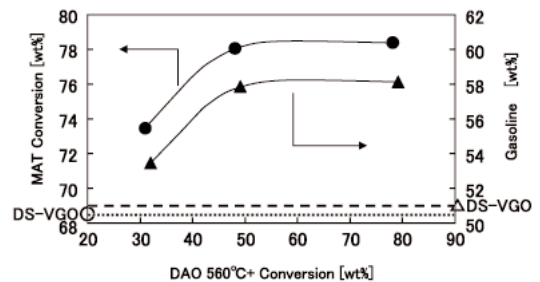


図14 DAO水素化分解ボトム油のMAT評価結果 (560 °C)

より強酸点が被毒され過分解が抑制されること、さらには、灯軽油留分が一次分解生成物ではなく、二次分解生成物であることに起因していると考えられる。軽油性状については、セタン指数は60とVGO水素化分解なみの高い値を示すが、硫黄分は数10 ppm残っており、超深脱装置での再処理が必要である(図13)。また、未分解油はMAT評価において高いガソリン収率を示し、FCC材として優れているこ

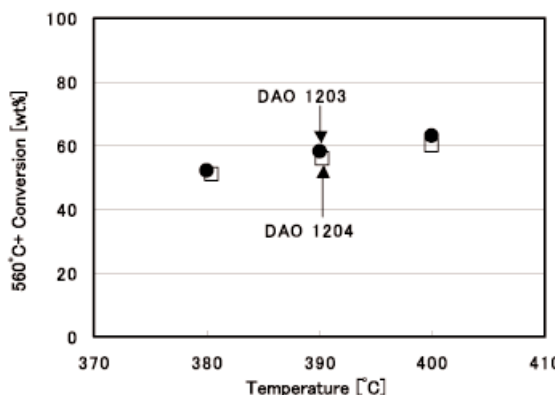


図15 溶剤脱瀝装置でのDAO得率が分解反応性に与える影響

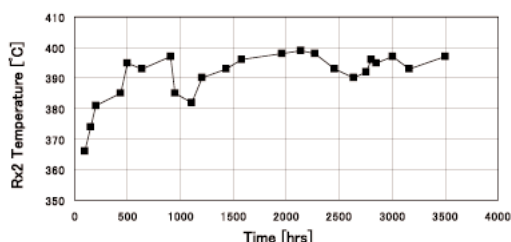


図16 Ti,USY 触媒の寿命試験結果：375℃+分解率60wt%の補正反応温度の推移

とが分かった（図14）。図15はSDAにおけるDAO得率が水素化分解プロセスに及ぼす影響をみたものである。DAO得率を59 wt %から77 wt %まで引き上げても、その分解反応性は殆ど変わらず、本プロセスにおいて、高いDAO得率での分解反応が可能であることを示している。図16は、原料DAOに1203を用いて、 $H_2/Oil=1250 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ のRDS条件下、寿命評価試験を行った結果である。375℃+分解率60 wt %を維持するのに必要な反応温度の上昇は極めて緩やかであり、2年余りの触媒寿命が予測される。

## 5. 運転モードの提案および白油化効果

開発触媒をRDS装置に適用した場合の運転モードを検討した。図17に開発技術によるVRの白油化例を示す。運転は375℃+留分分解率が75 wt %の未分解油リサイクル通油で行われ、フレッシュフィード当たりの375℃+留分分解率は90 wt %に達する。その結果、VRの白油化率／中間留分収率は78

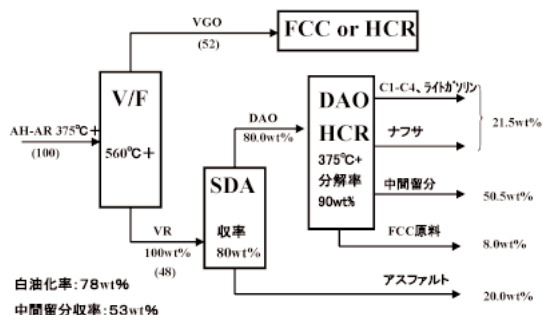


図17 開発触媒によるアラビアンヘビー減圧残油の白油化例

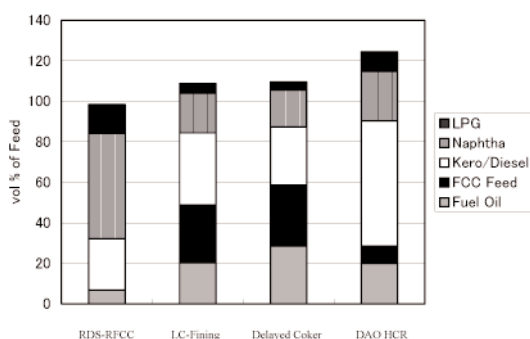


図18 開発技術と代表的な重質油アップグレーディング技術との収率比較

wt % / 53 wt % と高い値となる。なお、触媒寿命は高分解率のため短くなり、約1年が見込まれる。

## 6. 開発技術と代表的な重質油処理技術の収率比較

図18に開発技術と代表的な重質油処理技術の収率を比較して示す。開発DAO水素化分解技術は、基本的にはVGO水素化分解技術をベースとしているため、他の競合技術と比べて中間留分収率に優れ、またボリュウムインクリースも大きい優れた重質油処理技術であることが分かる。

## 7. おわりに

Ti 挿入USYゼオライトを活性成分とする新規のゼオライト系DAO水素化分解触媒を開発した。本触媒は、RDS条件下、AH-VR DAO 100 % 原料に対して、高い分解活性と中間留分選択性、優れた製品性状と触媒寿命を示す。本触媒を用いたDAO水素化分解は、今後、国内外での中間留分需要の高ま

りとともに、日本においてはRDS装置の改造により、海外においてはVGO水素化分解装置における原料の深絞りやDAOとの混合処理により、その需要が増していくものと期待される。

## 8. 謝 辞

本研究は(財)石油産業活性化センターが経済産業省の補助金の交付を受けて実施する「石油精製等高度化技術開発事業」の一環として実施したものである。

## 文 献

- 1) BP Statistical Review of World Energy 2010.
- 2) 24<sup>th</sup> JPI Petrol. Refining Conf. "Recent Progress in Petroleum Process Technology", 42 (2008).
- 3) A. Billon, J. P. Peries, E. Fehr and E. Lorenz, *Oil Gas J.*, **75**, 43 (1977).
- 4) K. Honna, Y. Araki, T. Enomoto, M. Yoshimoto and H. Shimada, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, 249 (2003).
- 5) 特表平9-502416.
- 6) Y.Oumi, J.Takahashi, K. Takeshima, H. Jon and T. Sano, *J. Porous Mater.*, **14**, 19 (2007).

---

## Hydrocracking of Heavy Oil

### — Development of DAO Hydrocracking Catalyst Composed of Zeolite —

Masaru Ushio

International Business Planning Department, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.

Although hydrocracking of DAO (Deasphalted Oil) could be considered as a process for producing of middle distillates from heavy oil at high conversion and selectivity, catalysts had not substantially studied yet. Therefore, we selected Y zeolite as an active component for DAO hydrocracking and carried out reformulation of Y zeolite. As a result, Y zeolite catalysts, which were at first de-aluminated then re-aluminated or inserted with titanium atom, showed high cracking rate and middle distillate selectivity in DAO hydrocracking. Among them, titanium inserted de-aluminated Y zeolite showed highest activity with maintaining excellent middle distillate selectivity, product quality of middle distillate and bottom oil, and catalyst life stability. Therefore, the developed DAO hydrocracking technology based on titanium inserted USY zeolite catalyst was found to be one of the most excellent technologies for up-grading of heavy oil to middle distillate among competing processes.

Key Words: Y-zeolite, De-alumination, Titanium insertion, DAO, hydrocracking, Middle distillate selectivity

## 《 解 説 》

## 反応分離へのゼオライト膜の応用

喜多 英敏

山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

ゼオライト膜は水／アルコールの分離に代表される共沸混合物・近沸点混合物の分離において高分子膜の分離性能を超えた優れた分離性能を示し、A型とT型ゼオライト膜が有機溶剤の脱水膜として実用化されている。ゼオライト膜の高い選択透過性は単なる膜分離のみならず、化学反応プロセスとの複合化を可能にする。ゼオライト膜を用いた化学反応とのハイブリッドプロセスは反応の高効率化に非常に有望である。本解説では、ゼオライト膜の分離機能を平衡反応へ適用した例として膜分離を伴うエステル化反応例とゼオライトの触媒能を利用した、チタノシリケート (TS-1) 膜を用いた酸化反応の例について紹介した。

キーワード：ゼオライト膜、浸透気化分離、膜反応器、エステル化反応、TS-1

## 1. はじめに

ゼオライト膜<sup>1-5)</sup>は水／アルコールの分離に代表される共沸混合物・近沸点混合物の分離において、1990年代のはじめに、ZSM-5ゼオライトとNaA型ゼオライト膜で高分子膜の分離性能を超えた実用性の可能性を示す優れた透過データが報告され、A型膜とT型膜が有機溶剤の脱水膜として実用化されるにおよんでいる。現在は省エネルギーな膜分離法でのバイオエタノール精製への適用が注目されて、図1の例に示すような大規模な膜モジュールとして稼働しており、国内では3社がA型ゼオライト膜を上梓し、ヨーロッパやアジア（シンガポール）でも企業化がなされている。さらに、A型やT型のゼオライト以外にもFAU（X型とY型）、MFI（ZSM-5やシリカライト）、MOR、DDRやCHAなどのゼオライト膜の報告がなされており、ゼオライト膜の高い選択透過性は単なる膜分離のみならず、化学反応プロセスとの複合化を可能にする。

ゼオライト膜は水熱合成法により支持体上に多結

晶膜として製膜されている。図2に製膜手順を示す。製膜は原料のSi源とAl源溶液を均一混合したゲルを反応容器に仕込み、多孔質支持体を浸漬後、製膜を行う。ゼオライト膜の生成に影響する合成条件は、主に原料の選択、ゲルの調製条件や熟成条件、支持体の選択と種晶処理の有無、合成温度および合成時間などである。膜分離においては高分子膜が主に用いられているが、ゼオライト膜を用いた化学反応とのハイブリッドプロセスは反応の高効率化に非常に有望である。反応分離にゼオライト膜を使う場合、機能としてはゼオライト膜の分離機能を利用する場合と触媒能を利用する場合（触媒膜）がある。以下に、筆者らが検討してきた、分離機能を平衡反応へ適用したエステル化反応の例と触媒膜としてチタノシリケート (TS-1) 膜について紹介する。

2. パーペーパーレーションメンブレンリアクター<sup>6,7)</sup>

蒸留法では分離が困難な共沸混合物や近沸点混合物、また熱分解性混合物などの液体混合物の分離方法であるパーペーパーレーション（浸透気化）法はしばしば蒸留法とのハイブリッドプロセスとして実用化されている。化学反応と組み合わせたパーペーパーレーションメンブレンリアクターは反応を促進するために浸透気化膜により反応系から生成物あるいは副生成物を分離する。例えば、エステル化反応では

受理日：2010年6月30日

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1

山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

E-mail: kita@yamaguchi-u.ac.jp



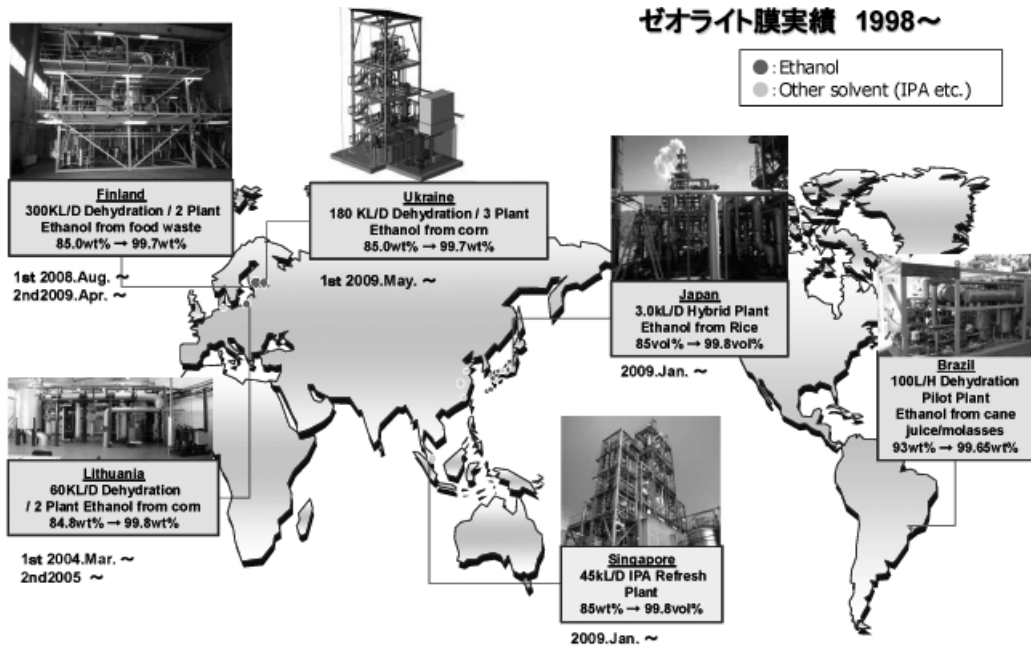


図1 ゼオライト膜モジュールの稼働例 (三井造船(株)ACHEMA 2009)。

表1 エステル化反応への浸透気化分離の適用例。

反応	触媒	膜	温度 (°C)	性能 (平衡時)	文献
メタノール + 酢酸	ナフィオン	ナフィオン	25	収率77% (73%)	(10)
エタノール + 酢酸	イオン交換樹脂	ポリビニルアルコール	80	転化率94% (71)	(11)
	p-トルエンスルホン酸	ポリエーテルイミド	75	転化率100% (88%)	(8)
エタノール + オレイン酸	p-トルエンスルホン酸	ポリエーテルイミド	60	転化率100% (74%)	(8)
1-プロパノール + プロピオン酸	p-トルエンスルホン酸	ポリビニルアルコール	50	転化率90% (70%)	(9)
1-ブタノール + 酢酸	ナフィオン	ナフィオン	25	収率95% (70%)	(10)

水選択透過膜を用いて生成水を系外に除去して平衡転化率よりも大きな転化率を得ることを目的として、表18-11)に示すように、これまでに分離膜としては水選択透過性のポリビニルアルコール膜、イオン交換膜 (ナフィオン膜)、ポリイミド膜などが検討された。しかし、高分子膜では膜の膨潤、劣化による透過性能の低下が起りやすく、実用化に到らなかった。反応装置は図3に示すように膜モジュール部を反応器と別に設置する方法 (図3の1) と反応装置と一体化する方法 (図3の2) の2通りの場合がある。6,7) 一体化した場合、反応液の循環装置が不要で装置はシンプルであるが、設置する膜面積が制限されることがファウリングや膜劣化が起りやすい点が

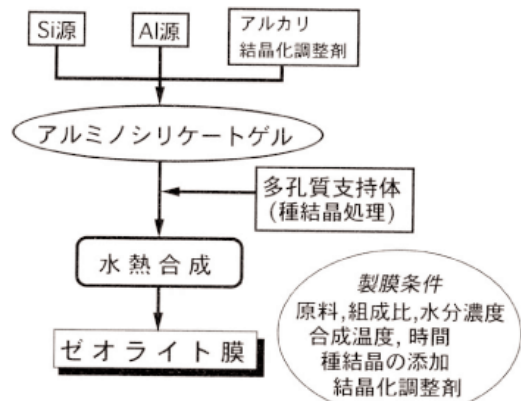


図2 ゼオライト膜の製膜手順。

問題である。特に液相反応系で実施する場合、高い分離性能 (透過性と選択性) のほかに耐熱性と耐久性をあわせもつ膜素材の選定が重要となる。

### 3. エステル化反応への適用<sup>12-16)</sup>

エステル化反応は有機合成化学における最も重要な反応の一つで、医薬・油脂・化成品・高分子などの合成に幅広く用いられている。エステルを合成するには、カルボン酸とアルコールの縮合反応で合

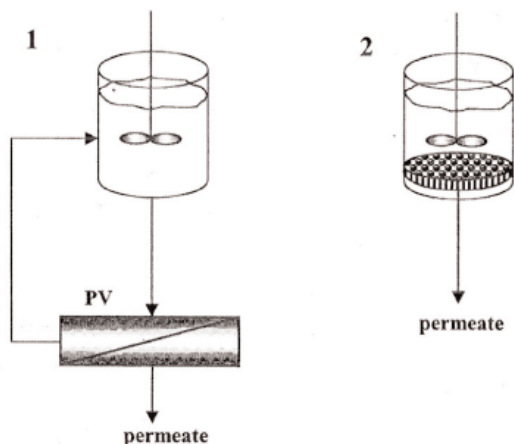


図3 パーバレーション (PV) メンブレンリアクターの形式。1: PV 膜モジュール外置きタイプ, 2: 反応器とPV 膜モジュールの一体型。

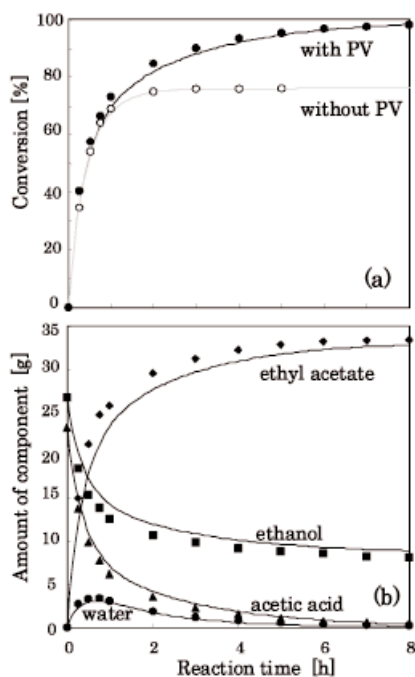


図4 浸透気化分離を伴う酢酸エチル合成反応の転化率と反応系内組成の経時変化 (反応液量 50 g, 膜面積 37.7 cm<sup>2</sup>, 反応温度 70 °C, 触媒量 100g/L, エタノール/酢酸モル比1.5)。

成する方法が一般的であるが、よく知られているように、この反応は平衡反応であるから、一方の原料特にアルコールを大過剰に用いるか、生成する水を

連続的に除去することによって平衡を生成系にずらして収率を上げる必要がある。このため種々の方法が検討されているが、実用上必ずしも満足できるものではない。特に、近年グリーンケミストリーを考慮した有機反応の開発が強く求められるなかで“アトムエコノミー”からも好ましくない大過剰のアルコール使用は再検討を迫られている<sup>15)</sup>。一方、生成水の除去法としては、第3成分を添加して共沸混合物として取り除く方法やシリカゲルなどの脱水吸着剤を用いる方法があるが、共沸溶剤や脱水剤の回収再生プロセスが必要である。高性能な水選択透過膜を用いた膜分離法を適用すれば、従来のプロセスフローに比べてシンプルでエステル化反応の効率化が期待できる<sup>6,7)</sup>。

エステル化反応へのゼオライト膜の適用は、まず表1のポリエーテルイミド膜にかえてA型ゼオライト膜を用いたオレイン酸エチル合成反応で行った<sup>12)</sup>。A型ゼオライト膜は耐酸性がないが、オレイン酸は高級脂肪酸で低揮発性のため、蒸気相中に酸が存在しないことから、蒸気相中に膜を設置する蒸気透過法で上記反応系への適用が可能であった。しかし、酢酸エチル合成反応の場合A型ゼオライト膜は使用できず、A型より耐酸性に優れるT型ゼオライト膜を用いた<sup>13)</sup>。図4に浸透気化分離を伴う酢酸エチル合成反応の転化率と反応系内組成の経時変化を示す。浸透気化分離によって反応系内の水を系外に除去することで、反応開始から8時間ではほぼ100%の転化率となる。反応系内の水は反応開始から約1時間で急速に生成し、その後、浸透気化分離によって反応系外に除去され減少した。反応中の膜の選択性 $\alpha$ は700以上であり、反応液の透過による損失はほとんど無視できる量であった。反応液中の水濃度が高い時間帯に膜透過流束は大きく、膜分離によって系内の水が除去され、反応液中の水濃度が低くなるにつれて透過流束も減少した。反応開始直後は系内に水はほとんど存在しないため、最初の1時間の膜透過液量は小さい。

図5は乳酸エチル合成反応にT型ゼオライト膜を用いた蒸気透過法を適用した例である<sup>14)</sup>。エタノールと乳酸の仕込みモル比 ( $m_0$ ) 2.4と3.6での乳酸エチル合成反応に蒸気透過法による脱水を伴う場合と伴わない場合の転化率の比較を示した。膜分離を伴わない場合モル比2.4の反応は、モル比3.6より平衡

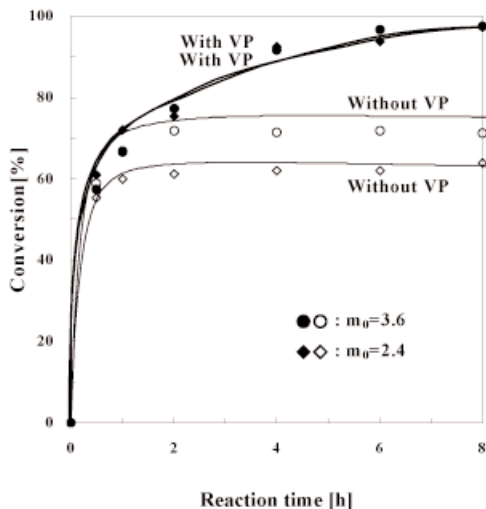


図5 蒸気透過分離を伴う乳酸エチル合成反応の転化率の経時変化 (反応液量 50 g, 膜面積 49 cm<sup>2</sup>, 反応温度, 沸点, 触媒量 100 g/L, エタノール/乳酸モル比 ( $m_0$ ) 2.4 および 3.6).

転化率は小さいが、膜分離を適用した場合、いずれのモル比でも8時間ではほぼ100%の転化率を得ることができる。反応速度が単純な2次可逆及び不可逆反応の速度式で表され、脱水速度が反応液中の水濃度に比例すると仮定した簡単なモデル計算に基づき、各成分の組成及び転化率の経時変化を計算し、図中の実線で示した。計算値は実験値との良い一致を示す。蒸気透過法は浸透気化分離に比べて膜が直接液と接触していないため、膜の膨潤を抑制しやすく、膜モジュールの作成が容易で、潜熱の補給が不要である、などの特徴があり、蒸気相中での水濃度が液相中での水濃度よりも高くなる場合、浸透気化法よりも蒸気透過法で効率よく水を除去することができる。しかし、揮発して蒸気相中に酸が存在する反応系では、やはり耐酸性を有する膜が必要である。

表2に多孔質支持体上に製膜した一連のゼオライト膜による水/エタノール混合物の分離性能を示す。膜性能は透過流束 [kg/m<sup>2</sup>・h] と分離係数の二つの指標で評価する。A, B二成分系の場合、供給側及び透過側のA, B成分のそれぞれの重量分率 (またはモル分率) を  $X_A$ ,  $X_B$  および  $Y_A$ ,  $Y_B$  とすると、B成分に対するA成分の分離係数は  $\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$  で表せる。水選択透過性はA型ゼ

表2 ゼオライト膜による水/エタノール (10/90 wt%) の浸透気化 (75℃) および蒸気透過分離 (105℃) 性能

ゼオライト	支持体 <sup>a)</sup>	分離性能			
		温度 [°C]	透過流束 [kg/(m <sup>2</sup> ・h)]	透過液組成 [H <sub>2</sub> O wt%]	分離係数
A	1	75	2.3	99.89	8000
A	1	105	4.5	99.97	30000
A	2	75	5.5	99.15	1000
T	1	75	1.3	99.55	2200
T	1	105	2.5	99.70	3900
X	1	75	1.9	94.97	170
Y	1	75	1.6	93.53	130
MOR	1	75	0.1	99.92	10000
ZSM-5	1	75	1.5	98.50	540

<sup>a)</sup> 1: ムライト (細孔径 1.4 μm), 2: ステンレス (細孔径 2.0 μm)

オライト膜が最も優れ、混合物の蒸気分離においても高い水選択透過性を示す。A型と比べて細孔が大きく、Si/Al比も大きいT型やX型およびY型ゼオライト膜の水選択透過性は劣る。耐酸性を有する水選択性ゼオライト膜としてモルデナイト膜や親水性のZSM-5膜がある。実用化しているA型とT型のゼオライト膜は支持体として細孔径が1-2 μmの多孔質α-アルミナまたはムライトが用いられているが、分離性能 (特に透過流束) をあげる目的で、細孔径の小さい表面層を有する非対称構造の支持体や表2に示す多孔質ステンレス支持体上での製膜も検討している。図6には多孔質ムライト上に製膜した一連のゼオライト膜の表面のSEM写真を示す。いずれもゼオライト結晶が支持体表面上に緻密に析出した多結晶性膜で、膜厚は数 μm程度である。

#### 4. 触媒膜としての利用 17-22)

チタノシリケート (TS-1) はMFIゼオライトのSiをTiに一部置換したゼオライトであり、シリカライトと同様に疎水性・耐熱性・耐久性に優れていることから、エタノール選択透過膜などの浸透気化分離膜のほか、過酸化水素共存化の液層酸化反応の触媒膜としての利用を検討した。

TS-1膜の出発原料にはテトラエトキシシランとテトラ-*n*-ブトキシチタン、構造規定剤として水酸化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPAOH) 水溶液を用い、原料を所定のモル比に調整した透明溶液に支持体を浸漬し、テフロン内筒付きの耐圧ステンレス容器中で170~200℃所定時間水熱合成して製膜した。膜は水洗乾燥後、電気炉中で昇温速度10℃/時で500℃に昇温後、10時間焼成してTPAOHを分解

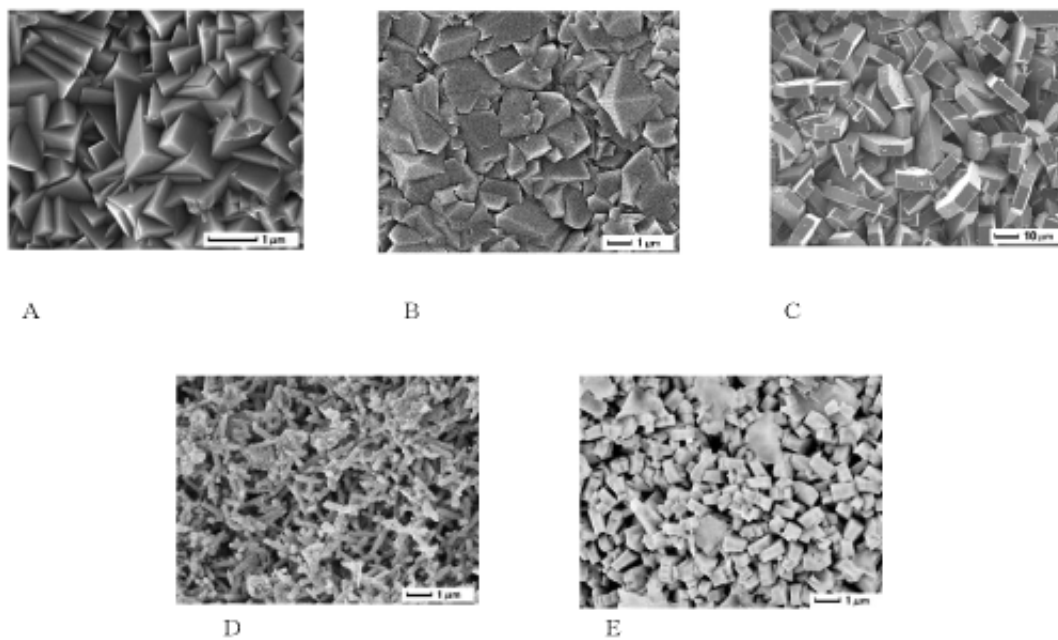


図6 ゼオライト膜 (A: LTA, B: FAU(X), C: MFI, D: T, E: MOR) の表面SEM像.

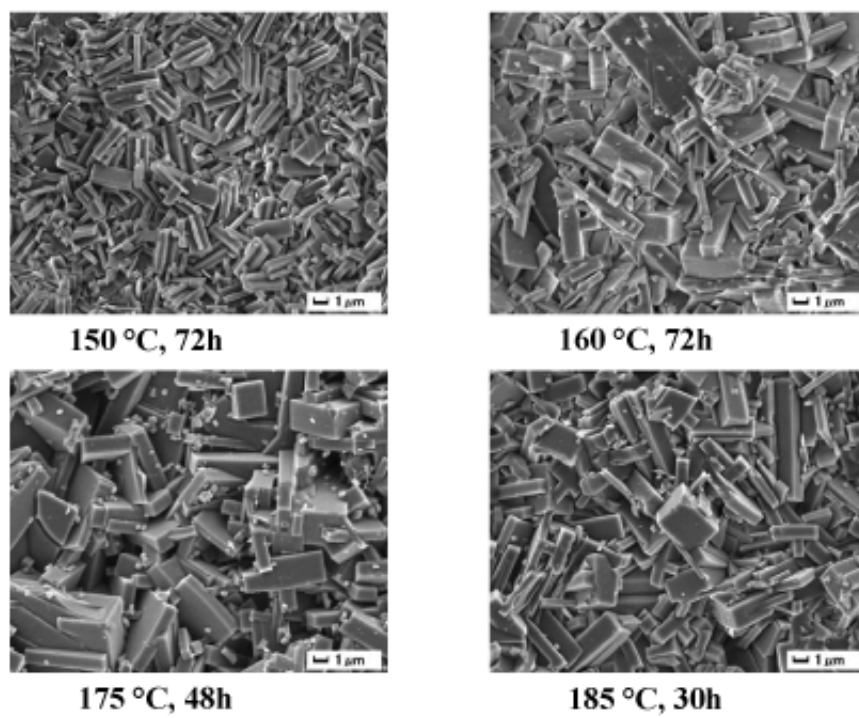


図7 合成温度と時間の異なる TS-1 膜の表面SEM像.







選択的な分子透過により、気体および有機蒸気分離系ならびに浸透気化分離で優れた分離性能が発現する。さらに耐熱性が高い無機材料の特徴と併せてメンブレンリアクターとして利用することができる。特に触媒能を生かした化学反応プロセスとの複合化においてゼオライト膜の今後のさらなる応用展開が期待される。

## 文 献

- 1) 喜多, 化学工業, **53**, 704 (2002).
- 2) 日本膜学会編, “膜学実験法—人工膜編” 日本膜学会, 2006.
- 3) H. Kita, "Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation", Ed by Y. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman, Wiley, 2006, p.371.
- 4) 特集 “無機多孔質薄膜の新展開”, 膜, **30**, (2005).
- 5) 特集 “先端の機能膜研究の展望”, 膜, **34**, (2009).
- 6) 喜多, 化学装置, **1989**, 89.
- 7) J. G. S. Marcano, T. T. Tsotsis, "Catalytic Membranes and Membrane Reactor", Wiley-VCH Weinheim, 2002
- 8) H. Kita, S. Sasaki, K. Tanaka, K. Okamoto, M. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **10**, 2025 (1988).
- 9) R. Gref, M. O. David, Q. T. Nguyen, J. Neel, Proc. 4th International Conf. on Pervaporation and Processes in the Chemical Industry, 344 (1989).
- 10) L. Bagnell, K. Cavell, A. M. Hodges, A. W. H. Mau, A. J. Sheen, *J. Membr. Sci.*, **85**, 291 (1993).
- 11) R. M. Waldburger, F. Widmer, W. Heinzlmann, *Chem. Ing. Tech.*, **66**, 850 (1994).
- 12) 山本, 棟久, 貝原, 堀井, 田中, 喜多, 岡本, 膜, **1995**, 20, 143.
- 13) K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, K. Okamoto, *Catalysis Today*, **2001**, 67, 121.
- 14) K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, K. Okamoto, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 1577.
- 15) 喜多, 田中, 分離技術, **33**, 99 (2003).
- 16) M. Pera-Titus, J. Llorens, F. Cunill, *Chem. Eng. Proc.*, **48**, 1072 (2009).
- 17) X. Lin, X. Chen, H. Kita, K. Okamoto, *AIChEJ*, **49**, 237 (2003).
- 18) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4410501 (1983).
- 19) H. Kita, X. Chen, K. Okamoto, J. Abe, M. Kondo, Jpn. Pat. No.3840506. No.3840507.
- 20) A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. Van Hooff, *Appl. Catal A: General*, **92**, 113 (1992).
- 21) X. Chen, P. Chen, H. Kita, *Microporous Mesoporous Materials*, **115**, 164 (2008).
- 22) P. Chen, X. Chen, X. Chen, H. Kita, *J. Membr. Sci.*, **330**, 369 (2009).

---

## Application of Zeolite Membranes for Hybrid System of Chemical Reaction and Membrane Separation

Hidetoshi Kita

Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Membrane separation appears to be a promising candidate because of low energy consumption, compact unit, simple operation and low environmental impact. Therefore, strong interest exists in the synthesis of membranes that exhibit both higher permeabilities and higher selectivities than presently available polymers. The performance of zeolite membranes is far superior to any other membrane previously reported in both of pervaporation and vapor permeation. Thus, A type and T type zeolite membrane modules have been put to practical use for dehydration of organic liquids. Here, new applications of the zeolite membrane are introduced for hybrid system of chemical reaction and membrane separation, such as pervaporation membrane reactor for esterification reaction and pervaporation catalytic reactor for oxidation reaction by TS-1 membrane.

Keywords: Zeolite membrane, Pervaporation, Membrane reactor, Esterification, TS-1

## 《 解 説 》

## 高分散性メソポーラスシリカナノ粒子の合成と光学応用

干川 康人, 下嶋 敦, 大久保 達也

東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

矢部 裕城, 山木 健之

パナソニック電工株式会社 先行技術開発研究所

高い空孔率を有するメソポーラスシリカナノ粒子 (MSNs) は、低誘電率 (low- $k$ ) 及び低屈折率 (low- $n$ ) 性を付与する優れたナノフィラー材料として電子・光学デバイスへの応用が期待できる。しかしながら、MSNs はその合成過程で粒子同士が凝集しやすく、単分散のナノ粒子としての利用が困難である。我々は、MSNs の前駆体であるシリカー界面活性剤複合体ナノ粒子を水系分散液中で直接トリメチルシリル化することで、界面活性剤の除去と表面の有機修飾を同時に達成し、アルコール中で高い分散性と化学的安定性を示す MSNs を調製するプロセスを開発した。この MSNs は、合成時に 1,3,5-トリメチルベンゼンを導入することで、粒子径及びメソ構造を維持したまま細孔径が 2.5 ~ 5.0 nm の範囲で制御可能であった。これらの MSNs をフィラーとしてシリカマトリックス中に分散させて得られた膜厚約 100 nm のナノ複合体薄膜は、優れた反射防止 (AR) 膜としての機能を示した。MSNs 複合ナノ薄膜の反射率は MSNs 導入量の増加、あるいはメソ孔の拡大と共に低下した。以上により、MSNs は多孔質ナノフィラーとして光学薄膜への応用が可能であることが明らかとなった。

キーワード：メソポーラスシリカナノ粒子、トリメチルシリル化、低屈折率、反射防止膜

## 1. はじめに

界面活性剤の分子集合体を鋳型として得られるメソポーラスシリカは、1990 年代に報告されて以来<sup>1-3)</sup>、多くの研究者達によって広く研究され続け、その特徴を活かした多岐に渡る応用が提案されている。特に、高い空孔率に基づく優れた低誘電率 (low- $k$ )・低屈折率 (low- $n$ ) 性、熱的・機械的安定性、高い透明性から、電子・光学デバイス材料として注目を集めている<sup>4)</sup>。例えば、近年の半導体集積回路は小型化により微細化が進んだ影響で生じる配線間の信号遅延が大きな問題となっており、層間の電気

容量を下げるために low- $k$  化した絶縁材料が望まれている。Zhao ら<sup>5)</sup>はブロックコポリマーを用いた溶媒揮発プロセス<sup>6)</sup>によって、空孔率 75 %、比誘電率 1.45 ~ 2.1 のメソポーラスシリカ薄膜の合成を報告した。これは一般的に用いられているシリカ (比誘電率 4.2) やフッ素化シリカ (比誘電率 3.0 ~ 4.0)、ポーラスシリカ (比誘電率 2.0 ~ 2.4) 絶縁膜<sup>7)</sup>などと比較しても十分低く、優れた low- $k$  材料であることが分かる。また、このようなメソポーラスシリカは優れた low- $n$  特性も兼ね備えるため、光学用途としてレンズ (眼鏡や望遠鏡) やディスプレイ (薄型テレビ) などの反射防止 (Anti-Reflective; AR) 膜<sup>8,9,10)</sup>や、フォトリソグラフィ結晶の光導波路<sup>11)</sup>などに用いられる高効率光取出材料への応用が期待できる。

上記の溶媒揮発プロセスは、メソポーラスシリカ薄膜合成の有力な手法の一つであるが<sup>6,10,12-14)</sup>、高品質の薄膜を再現性良く合成するには、塗布液の調

受理日：2010 年 7 月 13 日

〒113-8656 文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

製条件や成膜条件の厳密な制御が求められる。また、鋳型である界面活性剤の除去には焼成や酸処理が必要であり、下地層に熱的あるいは化学的に弱い材料が存在すると悪影響を及ぼす可能性がある。そこで、あらかじめ合成したメソポーラスシリカナノ粒子 (Mesoporous Silica Nanoparticles; MSNs) をフィラーとしてマトリックス中に埋め込む方法が提案できる。この方法の利点として、(1) メソポーラスシリカの合成プロセスと成膜プロセスを分離できる、(2) MSNs はマトリックス中に埋め込まれるため閉鎖孔 (close pore) の形成が容易である、(3) 様々なマトリックス材料との複合化が可能である、などが挙げられる。本解説では、最近我々が開発したアルコール液中で高い分散性を有する球状MSNsの調製方法と、この分散液を用いて作製したMSNs-シリカ複合ナノ薄膜がAR膜として優れた性能を示すことについて詳しく解説する<sup>8)</sup>。

## 2. 高分散性メソポーラスシリカナノ粒子の調製

MSNsはその粒径、細孔形状、コロイド分散性などを様々に制御することが可能である<sup>15-26)</sup>。さらに、有機修飾によって機能化されたMSNsは、ドラッグデリバリーシステムやバイオセンサー、触媒などへの応用が期待されている<sup>15,27-29)</sup>。光学用途としては、粒径15~30 nmのMSNsのエタノール分散液をスピンコートして作製された膜厚650 nm、屈折率1.2の薄膜が報告されている<sup>25)</sup>。しかしながらMSNsのナノ粒子としてのサイズ特性を活かした薄膜デバイス作製の報告はない。この理由として、MSNsは凝集しやすく、単分散性を保ったままデバイスに組み込むことが困難であることが挙げられる。MSNsの凝集はシリカー界面活性剤複合体ナノ粒子 (Silica-Surfactant composite Nanoparticles; SSNs) から界面活性剤を除去する際に生じることが多い。特に焼成による除去では、粒子同士の不可逆的な凝集が避けられない。そこで、酸処理や溶媒抽出による界面活性剤の除去が試みられてきた<sup>15,24,25)</sup>。最近、透析による界面活性剤除去の有効性が示されたが<sup>26)</sup>、高い単分散性を維持したMSNs分散液の調製方法はまだ限られているのが現状である。さらに工業的に用いる場合、分散状態における長期保存性が要求されるため、MSNsの高い分散安定性だけでなく、メソポーラスシリカの吸水に伴うメソ構造の崩壊などを

防ぐ必要もある。このような要求を満たすために我々はSSNsを直接トリメチルシリル (TMS) 化することで高分散性を保持しつつ界面活性剤を除去すると同時に、化学的安定性を高めることを試みた。

### 2.1 Lentz法を用いたトリメチルシリル化によるMSNs表面疎水化

既往の報告<sup>15)</sup>に従い、SSNsの合成を行った。水、エチレングリコール、カチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、25%のアンモニア水の混合液中に、テトラエトキシシラン (TEOS)、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を滴下し、60℃で攪拌してSSNs分散液を得た<sup>15)</sup>。なお、APTESは、将来的にポリマー樹脂と複合化したときにアンカーとなることを想定し、アミノプロピル基をシリカ骨格中に導入するために添加している。

一般に、メソポーラスシリカのシリル化には、各種クロロシランとの非水系での反応が利用されるが<sup>30-32)</sup>、本研究では、水溶液中のシリケート種のTMS化に適した手法として知られるLentz法<sup>33,34)</sup>を用いた。72℃で攪拌されたヘキサメチルジシロキサン (Hexamethyldisiloxane; HMDS)、2-プロパノール、5N塩酸からなる油水2相系にSSNsの分散液を滴下し、30分間攪拌することでSSNsの直接的なTMS化を行った。図1にLentz法を用いたSSNsのTMS化の反応スキームを示す。強酸性条件により、メソ孔内でSi-O<sup>-</sup>基と相互作用している界面活性剤がプロトンと交換され、メソ孔内から脱離する。同時に、HMDSのシロキサン結合が開裂して生成したトリメチルシラノール (Me<sub>3</sub>SiOH) が粒子表面およびメソ孔内部のSiOH基と反応してTMS化が進行する。TMS化によって疎水化されたMSNs (以下、TMS-MSNs) は未反応のHMDSを主成分とする油相中に分散しており (図1写真参照)、脱離した界面活性剤などを含む水相 (廃液) と容易に分離できる。油相の遠心分離により得た沈殿物を洗浄するために、エタノールに再分散・遠心分離を繰り返し、最終的にTMS-MSNsをゲル状の沈殿物として得た。TMS-MSNsはエタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノールなどのアルコールに分散可能であり、図2に示したように、長期間に渡り沈殿せずに分散性が保たれていることを確認している。

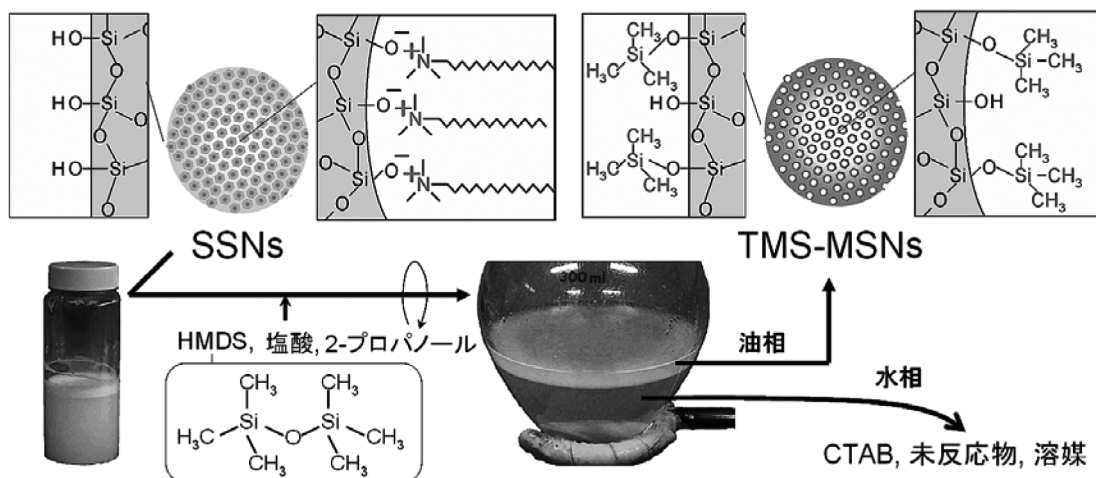


図1 Lentz法<sup>33)</sup>を用いたメソポーラスシリカナノ粒子(MSNs)のトリメチルシリル (TMS) 化

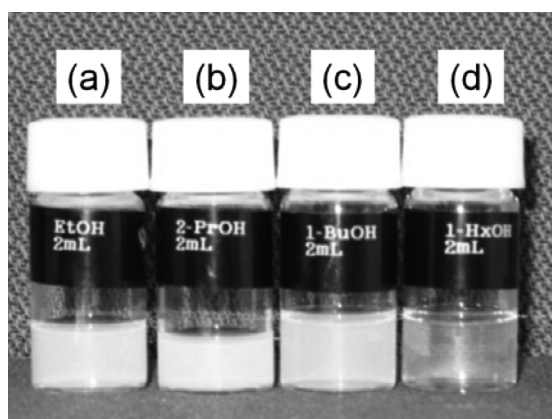


図2 各種アルコール溶媒に分散後1年経過したTMS-MSNs分散液 (a) エタノール, (b) 2-プロパノール, (c) 1-ブタノール, (d) 1-ヘキサノール.

## 2.2 TMS-MSNsの分散安定性

分散媒 (水, またはアルコール) を揮発させて得られた粉末状SSNsとTMS-MSNsのFT-IR及び固体<sup>13</sup>C CP/MAS NMR測定により, Lentz処理に伴う界面活性剤の除去が確認された (図未掲載)。図3にSSNsとMSNs粉末の固体<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルを示す。TMS-MSNsはシリカ骨格によるQ<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>シグナル (Q<sup>n</sup>: Si(OSi)<sub>n</sub>(OHあるいはO<sup>-</sup>)<sub>4-n</sub>), アミノプロピル基によるT<sup>3</sup>シグナル (CSi(OSi)<sub>3</sub>), そしてTMS基によるM<sup>1</sup>シグナル (≡SiOSiMe<sub>3</sub>) を示したことから, TMS化の進行が確認された。Q<sup>n</sup>

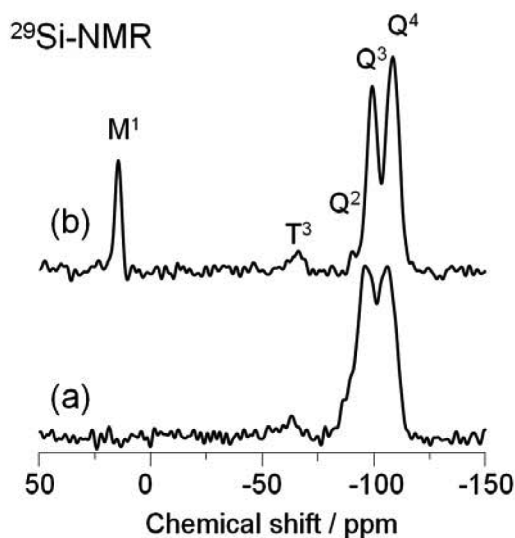


図3 (a) TMS化前のシリカー界面活性剤複合体ナノ粒子 (SSNs) と (b) TMS-MSNsの固体<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトル.

に対するM<sup>1</sup>シグナルの強度比 (M<sup>1</sup>/(Q<sup>2</sup>+Q<sup>3</sup>+Q<sup>4</sup>)) で表されるTMS基の修飾率は約19%であり, これはTMS-MSNsの粒子径を80 nm, シラノール基密度を3 SiOH/nm<sup>2</sup>と仮定したとき, 粒子の外表面のみが修飾された場合の値 (約2%) よりも大幅に大きい。従ってTMS基は外表面のみならず, メソ孔内部まで修飾されていることが示唆される。TMS基の修飾量は, 反応時間を増減することである程度調



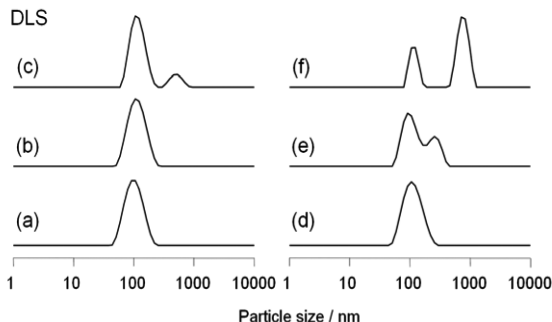


図4 [左] 2-プロパノール中に分散させたTMS-MSNsの動的光散乱による粒径分布；(a) 乾燥せずに分散，(b) 乾燥5日後再分散，(c) 乾燥40日後再分散。[右] TMS化せずに酸処理で界面活性剤を除去して得られたMSNsの2-プロパノール分散液の動的光散乱による粒径分布；(d) 乾燥せずに分散，(e) 乾燥4日後再分散，(f) 乾燥28日後再分散。

整可能である。例えば、反応時間を30分から6時間まで長くしたときのTMS基の修飾率は約26%となった。

TMS-MSNsの分散安定性を確認するため、乾燥を経ずに2-プロパノールに分散した場合と、乾燥5日及び40日経過後に2-プロパノールに再分散させた場合の粒子の分散状態を動的光散乱 (DLS) によって調べた。図4(a)より、TMS-MSNs分散液は100 nm付近で単分散していることが分かる。乾燥した粉末については、一部は分散せずに沈殿として残ったが、乾燥5日後に再分散させた粒子については、沈殿を取り除いた液中では単分散性が保たれていた (図4(b))。しかしながら、乾燥40日後では、数百ナノメートルサイズの凝集体の存在を示すピークも観測された。これは、未修飾のシラノール基同士が縮合し一部の粒子が不可逆的に凝集したためと考えられる (図5(c))。比較のために、TMS化せず、酸処理により界面活性剤を除去して得られたMSNsについて、乾燥を経ずに調製した2-プロパノール分散液と、乾燥4日及び28日経過後に再分散させた分散液の粒径分布を図4(d)～(f)に示す。この場合は、乾燥によってTMS-MSNsと比較して明らかに粒子の凝集が進んでいることがわかる (図5(e),(f))。以上により、MSNsのTMS化は粒子の凝集を抑制し、分散性の向上に大きく寄与していることが示された。

図5にTMS-MSNsと酸処理によって得られた

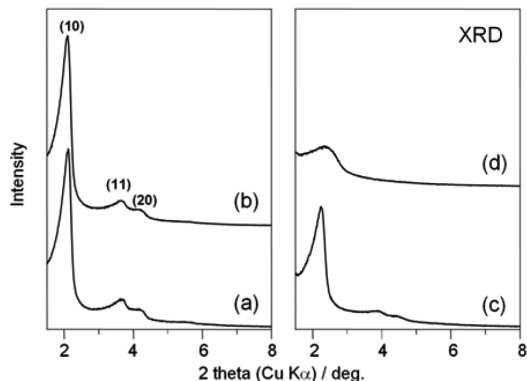


図5 (a) 乾燥直後のTMS-MSNs, (b) 乾燥28日後のTMS-MSNs, (c) 乾燥直後のMSNs (酸処理により界面活性剤除去), (d) 乾燥21日後のMSNsのXRDパターン。

MSNs粉末のXRD測定結果を示す。TMS-MSNsについては、合成直後と乾燥28日後のどちらもほぼ同じ強度で、2次元ヘキサゴナル ( $p6mm$ ) 構造に帰属される(10),(11),(20)のピークが確認される。一方、TMS化していないMSNsは時間経過に伴い明らかにピーク強度が低下しており、空気中の水分によりシリカ骨格の再配列が進んだことが示唆される。以上のように、TMS-MSNsは高い分散性だけでなくメソ構造の安定性も兼ね備えており、材料としての長期的な安定性が保たれていることが示された。

### 3. メソ孔を拡大したTMS-MSNsの合成

MSNsのlow- $k$ , low- $n$ 応用に向けてその空孔率を高めるためには、細孔壁厚一定のままメソ孔径を拡大させればよい。本研究では、SSNs合成の際に1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) を添加し<sup>35)</sup>、鋳型ミセルサイズの拡大によるメソ孔拡大について検討した。

図6 [左] にTMB/CTAB = 0, 2, 4の各条件で得られたTMS-MSNsのXRD測定結果を示す。二次元ヘキサゴナル構造の(10)面の面間隔 ( $d_{10}$ ) は、TMBを添加しない場合は3.9 nmであったが、TMB添加により拡大し、TMB/CTAB = 2, 4のとき、それぞれ5.0 nm, 5.9 nmとなった。図6 [中央, 右] にこれらの各試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。粒子サイズは40～80 nmであり、TMBを加えてもほとんど変化していない。また、いずれの試料においても、規則



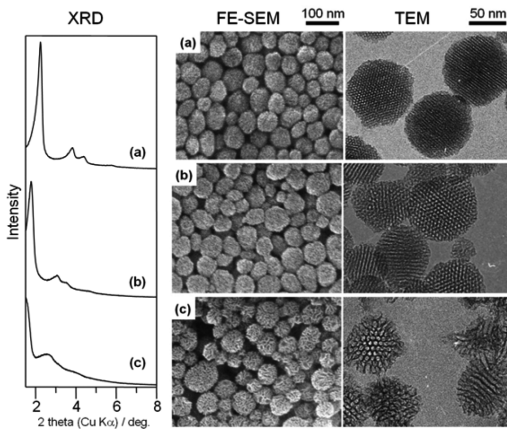


図6 TMB/CTAB = (a) 0, (b) 2, (c) 4 で調製したTMS-MSNsの [左] 粉末XRDパターン [中央] FE-SEM像 [右] TEM像

表1 TMS-MSNsの構造パラメータ.

TMB/CTAB ratio	$d_{10}$ spacing [nm]	BJH pore diameter [nm]	Wall thickness [nm]	BET surface area [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	Pore volume [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]
0	3.9	2.5	2.1	943	1.3
2	5.0	3.7	2.3	857	1.5
4	5.9	5.0	2.0	829	1.9

的なヘキサゴナルのチャンネル構造が確認されたが、TMB/CTAB = 4 の場合は細孔の拡大に伴って粒子表面付近で若干不規則に開口した孔となっていることがわかった。

図7に窒素吸脱着測定の結果を示す。等温線は、IV型であり、TMBの増加に伴い、全体の吸着量が増大し、またメソ孔に起因する吸着の立ち上がりが高相対圧側にシフトしていることが分かる。BJH法によって算定された平均細孔径、細孔容積、BET比表面積、そして細孔径と $d_{10}$ 値から算出した壁厚を表1に示す。細孔径はTMB/CTAB比が0から4までの変化によって2.5 nmから5.0 nmに拡大している。一方で細孔壁の厚さは2.1 nm前後で殆ど変化していない。その結果、TMS-MSNsの細孔容積を大幅に増加させることに成功した。

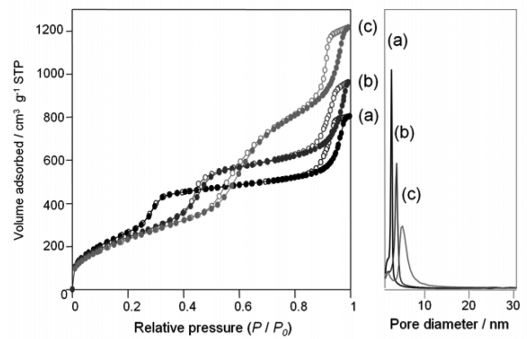


図7 TMB/CTAB = (a) 0, (b) 2, (c) 4で調製したTMS-MSNsの窒素吸脱着等温線 (●; 吸着, ○; 脱着) 及びBJH細孔径分布 (吸着側で計算)。

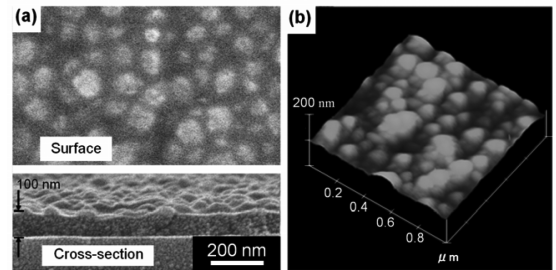


図8 30 wt%のMSNsを導入したシリカ薄膜の(a) 表面及び断面SEM像と(b) 表面AFM像。

#### 4. TMS-MSNsを用いた反射防止複合ナノ薄膜の作製

上記のTMS-MSNsをシリケート溶液中にフィラーとして導入し、ガラス基板上にコーティングすることでAR薄膜を作製した。シロキサンオリゴマー(MS51; 分子量500~700,  $\text{CH}_3\text{--}[\text{O--Si}(\text{OCH}_3)_2]_n\text{--OCH}_3$ , 三菱化学製)を含む2-プロパノール溶液中に、TMS-MSNsの2-プロパノール分散液、0.1N硝酸を攪拌しながら加え、60℃、1時間エージング後、得られた溶液をガラス基板上にバーコーターを用いてコーティングし、120℃、5分間乾燥した。なお、MS51由来の $\text{SiO}_2$ とMSNsの重量比は7:3となるように調製した。このようにして、ガラス基板と変わらない透明性と、爪で引っかく程度ではキズ付かない程度の機械的強度を有するコーティング膜が得られた。SEM像及びAFM像を図8に示す。SEM像より薄膜の厚さは約100~120 nmで、かつMSNs

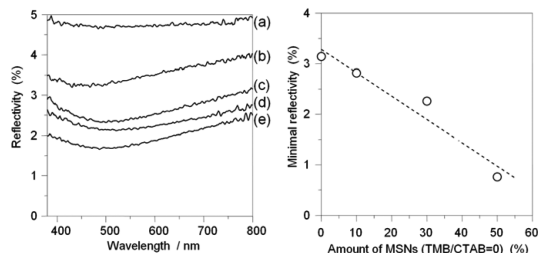


図9 [左] (a) コート無しガラス基板, (b) MS51 シリカ薄膜コート基板, TMB/CTAB = (c) 0, (d) 2, (e) 4 の TMS-MSNs 30wt% を導入したシリカ薄膜コート基板の可視光領域の反射率 [右] TMB/CTAB = 0 の TMS-MSNs のシリカ薄膜への導入量と最低反射率の関係。

がシリカマトリックス中に均一に埋め込まれていることが示された。AFM による表面マッピングから、算術平均粗さ (Ra) は 2.5 nm 程度と見積もられ、光学薄膜として十分な平滑性を有することが示された。

空気層とコーティング膜の屈折率をそれぞれ  $n_1$ ,  $n_2$  としたとき、空気中からコーティング膜に入射した光のエネルギー反射率  $R$  は、

$$R = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2$$

として表される<sup>36)</sup>。空気の屈折率  $n_1 = 1.0$  であることから、エネルギー反射率  $R$  はコーティング膜の屈折率  $n_2$  が 1.0 に近づくほど小さくなる。さらに、単層のコーティング膜の AR 特性は、膜厚  $d$ ,  $\lambda$  を入射光の波長とすると、 $d = \lambda / 4n_2$  の条件を満たしたとき、膜表面での反射光とガラス基板表面での反射光の位相が半波長分ずれることで干渉がおき、反射率が低下する。AR 膜は人間の目に最も敏感な 550 nm 付近の波長を減衰させることが望ましく、膜の屈折率  $n_2$  が 1.45 ~ 1.10 のとき、膜厚が 95 ~ 125 nm であることが求められる。図 9 [左] にガラス基板、シリカ膜、および TMB/CTAB = 0, 2, 4 の TMS-MSNs より得られたナノ複合体薄膜の可視光領域の反射率を示す。シリカ膜及び MSNs-シリカナノ複合体薄膜の反射曲線は 400 ~ 600 nm の波長領域で最小値をもつことから、膜厚を制御することによって、可視光領域で特に反射率減衰効果を持っていることが示された。また、特筆すべきこととして、細孔径の大きな TMS-MSNs を導入することで、相対的な反射率が減少していることが確認された。これは、

メソ孔内部へのマトリックス (シリカ) の浸潤によって空孔率が減少することなく、複合薄膜内部に効果的に空孔が導入されていることを示唆している。さらに、図 9 [右] より、マトリックス中に導入する MSNs の量を増やすことによっても反射率が低下することが示された。以上により、均一にマトリックス中に分散した TMS-MSNs は、その細孔径や導入量を変化させることでコーティング膜の屈折率を減少させることが可能であることが示された。

## 5. むすび

高い安定性と分散性を持ったメソポーラスシリカナノ粒子の合成に成功し、低屈折率ナノ薄膜の作製と反射防止膜としての応用可能性を実証した。Lentz 法を用いたトリメチルシリル化は、ナノ粒子同士の凝集を防ぎつつ、界面活性剤の除去と表面疎水化が可能である。また、得られたメソポーラスシリカは高いメソ構造規則性を維持したまま、アルコール分散液中で長期に渡って安定化した状態で保存が可能である。このようなナノフィラー材料は、優れた AR 機能を示す複合ナノ薄膜として利用できることが示された。メソポーラスシリカの合成研究はこの 20 年で大きく進展したが、実用的な利用という点では多くの課題がある<sup>37)</sup>。本報で開発した手法により、メソポーラスシリカナノ粒子に優れたハンドリング性を持たせることが可能となり、工業的な実用化へ向けて一定の成果を示すことができた。今後の研究によって、メソポーラスシリカナノ粒子の実用上の更なる可能性を追求したい。

## 謝 辞

本研究はパナソニック電工との共同研究によって進められた。研究を進めるにあたり、大久保・下嶋研究室学生の野村篤朗氏 (東京大学大学院) よりサポートを頂き、また、福岡歩博士 (当時東京大学大学院・現在パナソニック電工) より有益な助言を頂いた。また、本研究の一部 (TEM 観察) は文部科学省の支援を受けて、“東京大学「超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点」”において実施され、綱川英男氏、伊藤俊男氏のご協力を頂いた。この紙面を借りて御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **1993**, 680.
- 4) F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629.
- 5) D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1380.
- 6) C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579.
- 7) K. Maexa, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 8793.
- 8) Y. Hoshikawa, H. Yabe, A. Nomura, T. Yamaki, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 12.
- 9) Y. Du, L. E. Luna, W. S. Tan, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *ACS Nano*. **2010**, 4, 4308.
- 10) 福岡 僚三, 辻本 光, 岸上 泰久, 松下電工技報, **2006**, 54(4), 62.
- 11) D. Konjhozic, S. Schroter, F. Marlow, *Phys. Status Solidi* **2007**, 11, 3676.
- 12) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7941.
- 13) M. Ogawa, *Chem. Commun.* **1996**, 1149.
- 14) D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 309.
- 15) J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, T. Okubo, *Small* **2007**, 10, 1740.
- 16) G. Büchel, M. Grüm, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Supramolecular Sci.* **1998**, 5, 253.
- 17) Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature* **1999**, 398, 223.
- 18) C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 649.
- 19) R. I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A. E. Ostafin, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4721.
- 20) S. Sadasivan, D. Khushalani, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1023.
- 21) Y. Yamada, K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 93, 190.
- 22) K. Suzuki, K. Ikari, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 462.
- 23) Y. Han, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 288.
- 24) K. Moller, J. Kobler, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 605.
- 25) J. Kobler, T. Bein, *ACS Nano* **2008**, 2, 2324.
- 26) C. Urata, Y. Aoyama, A. Tonegawa, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2009**, 5094.
- 27) I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1225.
- 28) J. Liu, A. Stace-Naughton, X. Jiang, and C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1354.
- 29) Y. Huang, B. G. Trewyn, H.-T. Chen and V. S.-Y. Lin, *New J. Chem.* **2008**, 32, 1311.
- 30) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1535.
- 31) K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9436.
- 32) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403.
- 33) C. W. Lentz, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 574.
- 34) D. Kendrick, M. Montecinos, J. R. Parsonage, *Polym. Int.* **1994**, 33, 419.
- 35) 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, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- 36) 技術情報協会, 反射防止膜の特性と最適設計・膜作製技術, **2004**, 3-17.
- 37) 柳 正明, 藤井 亘, 笠間 勇輝, 南部 宏暢, ゼオライト **2010**, 27, 2.

## Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles with High Dispersibility for Optical Application

Yasuto Hoshikawa, Atsushi Shimojima, and Tatsuya Okubo

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo,

Hiroki Yabe and Takeyuki Yamaki

Advanced Technologies Development Laboratory, Panasonic Electric Works Co., Ltd.

Mesoporous silica nanoparticles (MSNs) are promising as nanofillers with low dielectric constant and low refractive index. For their applications in electronics and optics, preparation of MSNs with high dispersibility and high chemical stability is essential. Here we report the preparation of the stable dispersion of organically-modified MSNs in alcohol solvents, and demonstrate the fabrication of MSNs-silica nanocomposite film applicable as antireflective (AR) coatings. Direct trimethylsilylation of mesostructured silica-surfactant composites nanoparticles (SSNs) by treating with hexamethyldisiloxane under acidic conditions enables us to impart high stability and dispersibility to the nanoparticles as well as to achieve surfactant removal and facile particle recovery. The resulting TMS-MSNs have 2D hexagonal structure and their pore sizes and pore volumes are increased by adding 1,3,5-trimethylbenzene during the synthesis. Nanocomposite films prepared from the mixture of TMS-MSNs and siloxane oligomers exhibit lower reflectivity than a silica film without TMS-MSNs, and the relative reflectivity is decreased with increasing the amount or the pore volume of TMS-MSNs embedded in the films. It is thus demonstrated that TMS-MSNs are useful as nanofillers for fabricating functional nanocoatings.

Keywords: mesoporous silica nanoparticles, trimethylsilylation, low- $n$ , anti-reflective coating

## 「平成22年度 ゼオライトフォーラム」報告

産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 井川 信彰

平成22年度のゼオライトフォーラムが、6月4日、産業技術総合研究所・臨海副都心センターにて開催されました。今回のフォーラムでは「低炭素社会とゼオライト」を副題として、ゼオライトを含めた無機多孔質材料の可能性や魅力、具体的な応用等について5人の講師の方にご講演いただきました。参加人数は、当初の予定を上回り70人以上の方にご参加いただき、低炭素社会に対する意識の高さが窺われました。

開会の挨拶は、産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門の中岩勝部門長よりいただきました。最初の講演では、産業技術総合研究所・つくばセンター次長の島田広道先生より「低炭素社会における多孔質材料への期待」という題目で、低炭素社会に向け、多孔質材料が期待されている具体的な産業分野や実際に進行しているプロジェクトなどをご紹介いただきました。更に、機能性ゼオライトは主に工業用触媒として用いられている現状と、その他の材料として利用するための課題なども提起していただきました。

2番目の講演では、産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門の藤谷忠博先生より「ゼオライト触媒によるバイオエタノールからの低級オレフィン合成反応」という題目で、MFI型ゼオライトを触媒に用いた、主にプロピレンの合成に関してご紹介いただきました。研究室レベルでの化学反応に関する基礎的な研究から、工場スケールに向けたスケールア

ップのための速度論的な研究まで幅広い内容でお話いただきました。

早稲田大学・先進理工学研究科の松方正彦先生には、3番目にご講演いただき、題目は「ゼオライト分離膜による大規模エネルギー削減の可能性」でした。ゼオライト膜を利用した膜分離法により、化学プラントの脱水過程に用いられるエネルギーを大幅に削減できる可能性をお話いただき、環境問題に対するゼオライト膜の可能性を強く感じました。更に、沖縄県宮古島で行われている“宮古島バイオエタノールプロジェクト”についてもご紹介いただき、宮古島の産業であるサトウキビからの製糖業において副産物となる糖蜜からエタノール燃料を生産するプロセスなどをお話いただきました。

コーヒープレイクの後には、企業の方のご講演が続きました。(株)三菱化学科学技術研究センターの武脇隆彦先生からは、「水蒸気吸着剤AQSOAの開発と低温熱源利用吸着ヒートポンプ等への応用」という題目で、吸着ヒートポンプの基本的な原理、AQSOAの開発において様々なゼオライトを検討されたことやAQSOAデシカントを用いた除湿・加湿システム等を丁寧にご紹介いただきました。

最後の講演では、「メソポーラスシリカの量産化とナノ空間材料としての魅力」という題目で、太陽化学(株)の南部宏暢先生よりお話しいただきました。メソポーラスシリカの量産化では、再現性、安全性の試験やコスト削減のために有機シリカから水ガラスの利用や界面活性剤の回収などの話をしていただきました。また、メソポーラスシリカの応用として、省エネ空調用吸着剤、ドラックデリバリー、触媒としての利用の話や、その他にも絶縁体膜材料(low-k材料)や発光材料としても優れた性能を示すという興味深い話もしていただきました。

閉会の挨拶では、ゼオライト学会会長／早稲田大学・先進理工学研究科の黒田一幸先生に締めくくっていただきました。講演会終了後は、11階のリフレッシュコーナーにて懇談会が行われ、講演会と同様に白熱した議論が交わされました。



講師の先生方(左上:松方先生, 右上:武脇先生, 左下:南部先生)と懇談会の様子(右下)



## 「FOA10」に参加して

東京大学 大学院 化学システム工学専攻 久保 優

10<sup>th</sup> International Conference on Fundamental of Adsorption (FOA10)が5月23日から5月28日にかけて兵庫県淡路島の淡路夢舞台国際会議場で開催されました。淡路夢舞台国際会議場は淡路島の北部のウェスティンホテル淡路に隣接し、敷地内には様々な花が咲いており、また島ということで海も近く自然豊かな場所でした。会場には32カ国から400名を超える参加者がおり、非常に盛況な印象を受けました。

FOA10の1日目はOpening Ceremonyが開かれ、京都大学の宮原稔先生の開会の辞に続き、淡路島伝統の人形浄瑠璃が催され、参加者は写真を撮るなど非常に興味深そうに観覧していました。

2日目からは様々な講演が始まりました。会場は3つに分かれていましたが、Keynote 及びPlenary 講演はMain Hallのみで行われ全員が参加していました。発表内容は吸着理論や吸着を用いたプロセス設計など多岐に渡っておりましたが、特に多かったと感じた研究は京都大学の北川進先生によるKeynote 講演を始めとしてPorous coordination polymers (PCPs) (またはMetal-organic frameworks (MOFs)) に関する発表です。PCPs, MOFsは10年ほど前に報告された新しい多孔性材料ですが、ゼオライトや活性炭と比べて高い比表面積 ( $\sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) や吸着種によって構造が変化するという特徴から、非常に注目されている材料であります。これらの吸着現象に関する発表や二酸化炭素や水素貯蔵への応用の発表が多くありました。

2日目と3日目の夕食の後はポスターセッションがあり、軽くお酒を飲みながらディスカッションが行われていました。また会場の一室を使いJAPAN NIGHT と呼ばれる懇親会が毎晩開かれていて色々な方と交流することができました。

4日目の昼にはExcursionとして、野島断層保存館、鳴門の渦潮、神戸港を回りました。特に鳴門の渦潮では船に乗り鳴門大橋の真下まで行き、渦潮をすぐ近くで見ることができ、参加者全員が興奮して写真などを撮っていました。5日目は私の口頭発表があり非常に緊張していましたが、多くの先生方のアドバイスを受けることができ無事発表することができました。この日の夜にはBanquetが開かれ、それまでに知り合えた各国の学生と阿波踊りを踊ったり、名前をカタカナや漢字で当て字を付けることなどをして親睦を深める機会となりました。

今回の学会で宿泊したホテルでは2人1部屋となっており、私はインドの学生と一緒に部屋で6日間を過ごしました。英語が苦手なので最初は非常に戸惑いましたが、最終的にはお互いの国の食べ物を交換するなどして交流を深められたと思います。彼を始めとして様々な国の研究者と交流を深めることができ、私にとって非常に有意義な学会だったと思います。最後にこの学会の運営に携わったすべての皆様に感謝いたします。

なお次回の11<sup>th</sup> International Conference on Fundamental of Adsorption (FOA11)は2013年の5月19日からアメリカのボルチモアで開催されます。



メイン会場 (Opening Ceremony での人形浄瑠璃)



ポスターセッションの様子

『A material world: is seeing believing?  
～Symposium to Celebrate the Career of  
Professor Osamu Terasaki～』に参加して

物質・材料研究機構 WPI国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 山内悠輔

2010年2月に67歳の誕生日を迎えられた寺崎教授は、この度、ストックホルム大学の教授を退官されることとなり、5月26日～28日の3日間に渡り、標記の国際会議がストックホルム大学 Arrhenius Laboratory 内の Magnéli Hall で開催されました。

寺崎教授は、2003年4月から東北大学からストックホルム大学に異動され、約7年間にわたり Structural Chemistry 部門のヘッドとして御活躍になりました。3日間の会議中、寺崎先生と関係の深い多くの御友人、共同研究者、ポスドク、学生などが、ストックホルム国内外から参加し、日本からも、筆者のほかゼオライト学会のメンバーを中心に、15名ほどが参加しました。当日は、予想していた参加人数を遥かに上回り、会場の定員100名を超えて、人数制限がかけられるほどの盛況ぶりでした。

初日は、レセプションが行われ、2日目以降は、Prof. Ryong Ryoo (KAIST, 韓国), Prof. Dongyuan Zhao 教授 (复旦大学, 中国), Dr. Ferdi Schüth (マックスプランク研究所, ドイツ), Prof. Michael Anderson (マンチェスター大学, イギリス) などの世界各国の著名な研究者による Invited Lecture が20件ほど行われました。メソポーラス物質やゼオライト研究の各分野を開拓してきた一連の研究者からの迫力のある Lecture を直接拝聴することができ、著者の研究生生活にとって非常に貴重な経験となりました。日本からは、長年にわたり寺崎先生と親交の深い黒田一幸教授 (早稲田大学, 現ゼオライト学会会長) が御講演され、メソポーラス物質の発展の歴史を含め、最新の研究成果が紹介されました。2日目のポスターセッションでは、我々若手研究者にとって普段言葉を交わすことすらできない著名な教授の方々と直接話す機会を持つことができました。また、同世代の海外の研究員・学生ともポスターの前で活



寺崎教授退官記念パーティーの風景



ポスター会場での寺崎先生とのディスカッション風景

発な議論ができ、これからの筆者の研究生生活にとってとてもよい刺激になりました。2日目の会議が終了した後はCruisingがあり、船の上からストックホルムの美しい景色を眺めながら、Symposium Dinnerを楽しみました。

引き続き、寺崎先生は、ストックホルム大学において、学生の指導を続けられています。また、現在、

WCU (World Class University) の招聘教授として参画されており、KAIST (韓国) での研究も本格的に始まりました。また、早稲田大学の客員教授、東北大学のWPIプログラム (世界トップレベル研究拠点) の連携教授として、日本でも若手研究者の研究指導にあたられるそうです。今後の先生の益々の御活躍を祈念いたします。

## 国際天然ゼオライト学会「Zeolite2010」参加報告

九州国際大学 経済学部 地学 岡本 真琴

4年に一度の行事となった国際天然ゼオライト学会主催の国際会議が、去る7月11日から18日までブルガリアの首都ソフィア市で開催された。会場はブルガリア国内で唯一の日本式庭園を兼ね備えた5つ星のホテル「Kempinski Hotel Zografski Sofia」で、ブルガリア科学アカデミーとブルガリア地質学会が中心の組織委員会により開催された。今回で8

回目となる本学会は「天然ゼオライト」を使うことがキーワードとなっており、9つのセッションから構成されていた。各セッションは1名以上の招待講演者と、組織委員会によって採択された世界各地の代表者からなる59件の口頭発表及びそれ以外の参加者からなる77件のポスター発表で構成されていた。これらの内訳は、各分野のセッションごとに異なっていた。

今年はInternational Zeolite Association (IZA) の一分野であるInternational Committee of Natural Zeolite (ICNZ) から独立して2回目の国際会議であった。そのため、「By Law」の部分的修正が全員参加の総会に当たる「Business meeting」でほぼ満場一致で可決して発効された。また、前回からの4年間を正式に就任していた学会長、副会長、評議員4名が退任し、新たに役員選考 (Nomination) 委員会で推薦された委員候補が提案され採択された。地域別にはヨーロッパ勢が多くを占める結果となった。会長には前副会長であったイタリア・サンニオ大学のアレッシンドロ教授が就任し、ギリシャのミサリデス教授は引退した。副会長には新しく次回開催地のInstitute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials (ITNMS) のAleksandra Dakovic博士が就任した。財務・会計には、前々回から引き続いて現職であるゼオライト企業のチェルネフ

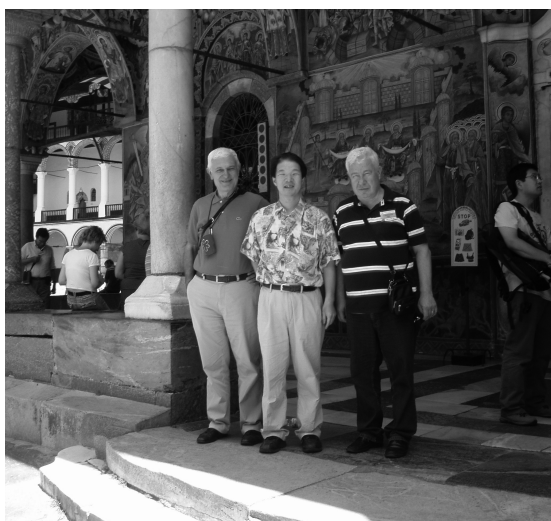


写真1 トルコ研究者 (応用物理学) と巡検で訪れた教会にて

## お知らせ

## 第26回ゼオライト研究発表会

2010年度の「第26回ゼオライト研究発表会」は、一昨年度と同じ東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。例年、ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論の場になっております。今年も多数の研究者・技術者のご参加をお待ちしております。なお、最新の情報はゼオライト学会のホームページ(<http://www.jaz-online.org/>)をご参照ください。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：化学工学会，触媒学会，石油学会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本化学会，日本吸着学会，日本セラミックス協会，日本地質学会，日本粘土学会，日本膜学会，有機合成化学協会（五十音順）

会 期：2010年12月2日（木）～12月3日（金）

会 場：タワーホール船堀

（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1，TEL. 03-5676-2211，<http://www.towerhall.jp/>）

最寄駅は都営新宿線船堀駅ですが，JR 総武線新小岩駅，錦糸町駅，東京メトロ東西線葛西駅，西葛西駅よりバスの便もあります。

特別講演（12月2日）：

水上富士夫先生（産業技術総合研究所）

「ゼオライト研究を振り返って」

工藤清孝先生（株式会社シナネンゼオミック）

「銀ゼオライトの抗菌剤への応用」

発表での使用機器：液晶プロジェクターのみとします。パソコンは出来るだけ各自でご用意下さい。発表者は講演開始前や休憩時間に各会場で必ず試写を行って下さい。データ損傷等により発表不可能となった場合にも，主査者側では一切責任を負いかねますのでご了承下さい。

予稿原稿締切：11月1日（月）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：[zeolite@apc.titech.ac.jp](mailto:zeolite@apc.titech.ac.jp)

参加登録費：会員（主催ならびに協賛等の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円，学生 2,000円，非会員 10,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

懇親会：12月2日（木）講演終了後，同館内にて。参加費 5,000円（学生 3,000円）の予定

問合先：里川重夫（成蹊大学理工学部）

TEL. 0422-37-3757, FAX. 0422-37-3871, E-mail: [satokawa@st.seikei.ac.jp](mailto:satokawa@st.seikei.ac.jp)



プログラム  
第一日目 12月2日(木) 午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(9:20～) 座長(東大院工) 下嶋 敦</p> <p><b>A1</b> シリカナノ粒子集積体を鋳型とする金の二次元及び三次元構造制御 (早大先進理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>) ○黒田義之<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,B</sup></p> <p><b>A2</b> Seed-Growth法を用いたコロイド状メソポーラスナノ粒子の設計 (早大先進理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>) ○山田紘理<sup>A</sup>・浦田千尋<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,B</sup></p> <p><b>A3</b> Ti含有球状メソポーラスシリカナノ粒子の調製条件の検討 (東工大資源研) ○劉ティティ・唐牛拓己・横井俊之・今井裕之・野村淳子・辰巳 敬</p> <p><b>A4</b> サイズの揃ったナノポーラスチタニア粒子の合成 (早大院創造理工<sup>A</sup>・早大教育<sup>B</sup>) ○柴 弘太<sup>A</sup>・佐藤 壮<sup>A</sup>・小川 誠<sup>A,B</sup></p>	<p>(9:20～) 座長(東工大院理工) 岡本昌樹</p> <p><b>B1</b> 粉碎法によるゼオライトナノ粒子の調製 (横国大院環境情報<sup>A</sup>・横国大院工<sup>B</sup>・JFCC<sup>C</sup>) ○市川竜麻<sup>A</sup>・脇原 徹<sup>A</sup>・稲垣怜史<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>B</sup>・多々見純一<sup>A</sup>・米屋勝利<sup>A</sup>・目黒竹司<sup>A</sup>・吉田 要<sup>C</sup>・佐々木優吉<sup>C</sup></p> <p><b>B2</b> ビーズミルにより微細化したMFI型ゼオライトの特性評価 (横国大院環境情報<sup>A</sup>・横国大院工<sup>B</sup>) ○佐藤洗基<sup>A</sup>・脇原 徹<sup>A</sup>・稲垣怜史<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>B</sup>・多々見純一<sup>A</sup>・米屋勝利<sup>A</sup>・目黒竹司<sup>A</sup></p> <p><b>B3</b> ゼオライト触媒上でのターシャリーブタンチオール分解反応 (成蹊大理工) ○早野慎太郎・戸谷光男・浦崎浩平・小島紀徳・里川重夫</p> <p><b>B4</b> プロパン芳香族化における選択的パラキレン生成触媒の開発 (岐阜大院工<sup>A</sup>・岐阜大工<sup>B</sup>・岐阜大生命セ<sup>C</sup>) ○馬淵公太<sup>A</sup>・宮本 学<sup>B</sup>・近江靖則<sup>C</sup>・上宮成之<sup>B</sup></p>	<p>(9:20～) 座長(産総研) 遠藤 明</p> <p><b>C1</b> フェノールを吸着させたシリカライトー1単結晶のX線構造解析 (防衛大応化) ○神谷奈津美・丹 祥雄・西 宏二・横森慶信</p> <p><b>C2</b> 単結晶X線回折法によるフッ化ベンゼン-シリカライトー1の吸着過程の検討 (防衛大応化) ○岩間 渉・神谷奈津美・西 宏二・横森慶信</p> <p><b>C3</b> X線単結晶法によるCO<sub>2</sub>のシリカライトー1への吸着過程の検討 (防衛大応化) ○藤山伸次郎・神谷奈津美・西 宏二・横森慶信</p> <p><b>C4</b> ピリジンを吸着した酸型モルデナイト(H-MOR)の構造 (防衛大応化) ○定森健次朗・西 宏二・神谷奈津美・横森慶信</p>

休憩(10分)



## 第一日目 12月2日(木) 午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(10:50～) 座長(東工大資源研)横井俊之  <b>A5総</b> メソポーラスアルミナ, チタニア薄膜の合成とその応用  (物材機構) Xiangfen Jiang・Hamid Oveisi・  ○山内悠輔</p> <p><b>A6</b> 酸化チタン骨格の結晶性と多孔性の制御技術の提案  (産総研<sup>A</sup>・物材機構<sup>B</sup>・福工大<sup>C</sup>) ○木村辰雄<sup>A</sup>・山内悠輔<sup>B</sup>・宮元展義<sup>C</sup></p> <p><b>A7</b> メソポーラスシリカKIT-6の水熱処理温度制御による白金レプリカのメソ構造制御  (早大理工<sup>A</sup>・物材機構<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>・早大材研<sup>D</sup>)  ○土井洋二<sup>A</sup>・高井あずさ<sup>A</sup>・山内悠輔<sup>A, B, C</sup>・黒田一幸<sup>A, D</sup></p> <p><b>A8</b> 低濃度界面活性剤溶液からのメソポーラスPtの合成  (物材機構) Hamed Ataee-Esfahani・Liang Wang・○山内悠輔</p>	<p>(10:50～) 座長(東工大資源研)今井裕之  <b>B5総</b> Al-MCM-68ゼオライトのポスト処理によるクラッキング触媒としての高機能化  (横国大院工) ○武智一義・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p><b>B6</b> ポスト処理したAl-betaを触媒とする直鎖パラフィンの接触分解  (横国大院工) ○小松来太・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p><b>B7</b> 微粒子TON型ゼオライトの合成とその触媒活性  (横国大院工) ○金子良大・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p><b>B8</b> 脱Al処理したMCM-68を触媒とするDMEからの低級オレフィン合成  (横国大院工) ○渡部恵大・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>(10:50～) 座長(防衛大応化)西 宏二  <b>C5総</b> 柔軟性配位高分子のガス吸着  (東農工大院工<sup>A</sup>・千葉大理<sup>B</sup>・信州大繊維<sup>C</sup>)  ○近藤 篤<sup>A</sup>・上代 洋<sup>B</sup>・野口浩志<sup>B</sup>・加納博文<sup>B</sup>・金子克美<sup>B</sup>・服部義之<sup>C</sup>・沖野不二雄<sup>C</sup>・前田和之<sup>A</sup></p> <p><b>C6</b> 周波数応答法による多孔性シリカ細孔内への気体分子拡散過程の解析  (豊橋技科大工) 柴田裕希・中野成樹・○松本明彦</p> <p><b>C7</b> ゼオライト及びメソポーラスシリカによるトリチウム水の濃縮  (富山大水素研セ<sup>A</sup>・東大院総合文化<sup>B</sup>・東大生研<sup>C</sup>) ○田口 明<sup>A</sup>・赤井理恵<sup>A</sup>・鳥養祐二<sup>A</sup>・齋藤真紀子<sup>A</sup>・松山政夫<sup>A</sup>・内田さやか<sup>B</sup>・小倉賢<sup>C</sup></p> <p><b>C8</b> 種々のゼオライトへのアントラセンの吸着とその性状  (産総研<sup>A</sup>・日大工<sup>B</sup>) ○小平哲也<sup>A</sup>・眞子祥子<sup>A</sup>・西出利一<sup>B</sup>・池田拓史<sup>A</sup></p>

## 第一日目 12月2日(木) 午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(13:10～) 座長(横国大院環境情報)脇原 徹</p> <p><b>A9</b> フッ素化合物存在下でのFAU-LEVゼオライト転換 (広大院工)○柴田翔平・板倉正也・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p> <p><b>A10</b> 有機構造規定剤を用いないFAU-*BEAゼオライト転換 (広大院工)○矢鋪綾子・本田昂太郎・板倉正也・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p> <p><b>A11</b> FAU型ゼオライト転換過程の検討 (広大院工)○板倉正也・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>(13:10～) 座長(東工大応セラ研)中島清隆</p> <p><b>B9</b> 調製法の異なる*BEA型ゼオライトによるヘキサンの接触分解 (東工大資源研)○吉田雄太郎・望月大司・難波征太郎・今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳敬</p> <p><b>B10</b> フェリエライト触媒を用いたオクタンの分解反応による低級アルケンの生成 (東工大院理工)○水沼祐貴・王 麗霞・小松隆之</p> <p><b>B11</b> 各種ゼオライト触媒による低級オレフィンからのプロピレン生成反応 (東工大総合理工)○岩瀬安慶・宗像 元・小山 徹・宮地輝光・本倉 健・馬場俊秀</p>	<p>(13:10～) 座長(北大院工)多湖輝興</p> <p><b>C9</b> silicalite-1膜のキシレン異性体分離性能の検討 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>)松方正彦<sup>A, B</sup>・○三品建吾<sup>A</sup>・澤村健一<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A, B</sup>・菊地英一<sup>A, B</sup></p> <p><b>C10</b> モルデナイト型ゼオライト膜を用いた水／酢酸混合蒸気の高選択性分離 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>)松方正彦<sup>A, B</sup>・大小原慎太郎<sup>A</sup>・○植島雅俊<sup>A</sup>・澤村健一<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A, B</sup>・菊地英一<sup>A, B</sup></p> <p><b>C11</b> 種結晶成長法によるSAPO-34膜の合成と水/IPA分離 (阪大院基工)○渡部和生・村田賢史・廣田雄一朗・江頭靖幸・西山憲和</p>

休憩 (10分)

第一日目 12月2日(木) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(14:20～) 座長(岐阜大生命セ) 近江靖則</p> <p><b>A12 総</b> 種結晶添加法によるOSDA-freeゼオライト合成の新展開 (東大院工) ○板橋慶治・上村佳大・下嶋敦・大久保達也</p> <p><b>A13</b> 種結晶添加法によるOSDA-free MTW型ゼオライトの合成とその特性 (東大院工) ○上村佳大・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也</p> <p><b>A14</b> 種結晶添加法によるOSDA-freeゼオライトbetaの結晶化機構 (東大院工) ○棚橋紳也・上村佳大・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也</p>	<p>(14:20～) 座長(東工大総合理工) 本倉 健</p> <p><b>B12</b> アルカリ土類金属修飾ZSM-5型ゼオライト触媒を用いたエタノール転化反応 (広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○原田泰光<sup>A</sup>・井出祐介<sup>A</sup>・高橋 厚<sup>B</sup>・藤谷忠博<sup>B</sup>・定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A</sup></p> <p><b>B13</b> SAPO-34を触媒としたアセトンからのオレフィン合成 (阪大院基工) ○廣田雄一郎・江頭靖幸・西山憲和</p> <p><b>B14</b> ナノサイズZSM5ゼオライト積層触媒膜によるアセトンからの低級オレフィンの選択的合成 (北大院工) ○佐藤良多・多湖輝興・増田隆夫</p>	<p>(14:20～) 座長(早大理工) 関根 泰</p> <p><b>C12</b> 親水性ゼオライト膜を用いた浸透気化分離法による高濃度有機溶液からの水の分離機構 (北大院工) ○佐藤由貴・橋本龍馬・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p><b>C13</b> 高シリカゼオライト膜(MSM-1)の合成と浸透気化特性 (三菱化学科学技術研究セ) ○杉田美樹・大島一典・藤田直子・武脇隆彦</p> <p><b>C14</b> 天然ゼオライト中空糸多孔体の特性と応用 (産総研<sup>A</sup>・新東北化学工業<sup>B</sup>) ○長瀬多加子<sup>A</sup>・阿部千枝<sup>A</sup>・志村瑞樹<sup>B</sup>・長谷川泰久<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>A</sup>・花岡隆昌<sup>A</sup></p>
休憩		
(15:40～) 総会	休憩(5分)	
(16:25～) 座長 佐野庸治(広大院工)	休憩(5分)	
特別講演1 ゼオライト研究を振り返って(産総研) 水上富士夫	休憩(5分)	
(17:25～) 座長 依頼中	休憩(5分)	
特別講演2 銀ゼオライトの抗菌剤への応用((株)シナネンゼオミック) 工藤清孝	休憩(5分)	
(18:30～) 懇親会	休憩(5分)	

## 第二日目 12月3日(金) 午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(9:10～) 座長(物材機構) 山内悠輔</p> <p><b>A15</b> 金属配位子を架橋有機基に用いた新規メソポーラス有機シリカの創製 (豊田中研) ○脇 稔・谷 孝夫・稲垣伸二</p> <p><b>A16</b> ポルフィリン基架橋メソポーラス有機シリカの合成 (豊田中研<sup>A</sup>・JST CREST<sup>B</sup>・奈良高専<sup>C</sup>) ○後藤康友<sup>A, B</sup>・大橋雅卓<sup>A, B</sup>・北里慎悟<sup>C</sup>・梅本明成<sup>C</sup>・亀井稔之<sup>B, C</sup>・谷 孝夫<sup>A, B</sup>・嶋田豊司<sup>B, C</sup>・稲垣伸二<sup>A, B</sup></p> <p><b>A17</b> (EtO)<sub>2</sub>OP-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>を原料とする無機-有機ハイブリットメソ構造体の合成 (東農工大院工) ○小林大記・大津理人・近藤篤・前田和之</p> <p><b>A18</b> 有機架橋部位を骨格に有するコロイド状メソポーラスナノ粒子の合成とその特性 (早大先進理工<sup>A</sup>・早大生命医科<sup>B</sup>・物材機構<sup>C</sup>・JST さきがけ<sup>D</sup>・早大材研<sup>E</sup>) 浦田千尋<sup>A</sup>・山田紘理<sup>A</sup>・青山祐子<sup>A</sup>・広沢昇太<sup>B</sup>・新井敏<sup>B</sup>・武岡真司<sup>B</sup>・山内悠輔<sup>C, D</sup>・黒田一幸<sup>A, E</sup></p>	<p>(9:10～) 座長(産総研) 池田卓史</p> <p><b>B15</b> ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒のイオン交換手法によるキャラクタリゼーション (北九州市大) ○藤野勝成・畑 就士・木村俊之・浅岡佐知夫</p> <p><b>B16</b> ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒における細孔構造 (北九州市大) ○木村俊之・畑 就人・藤野勝成・浅岡佐知夫</p> <p><b>B17</b> MFI型メタロシリケート触媒のXPSによる特性解析 (北九州市大) ○畑 就士・藤野勝成・木村俊之・浅岡佐知夫</p> <p><b>B18</b> IRMS-TPD測定とDFT計算によるZSM-5ゼオライト内の非常に強い酸点に関する研究 (鳥取大) ○玉川博康・森下奈実・片田直伸・丹羽幹</p>	<p>(9:10～) 座長(東工大院理工) 望月 大</p> <p><b>C15</b> 強磁場コロイドプロセスによるモルデナイト粒子の配向制御 (熊本大院自然<sup>A</sup>・物材機構<sup>B</sup>) ○松永知佳<sup>A, B</sup>・打越哲郎<sup>B</sup>・鈴木 達<sup>B</sup>・目 義雄<sup>B</sup>・松田元秀<sup>A</sup></p> <p><b>C16</b> 固体NMRによるゼオライトの表面水酸基の観測 (産総研) ○小島奈津子・林 繁信</p> <p><b>C17</b> 高分解能固体NMRによるゼオライトの構造解析 (東工大資源研) ○横井俊之・今井裕之・野村淳子・辰巳 敬</p> <p><b>C18</b> TCP構造を持つシリカメソ多孔体のTEM観察 (大阪府大ナノ科学材料セ) ○阪本康弘</p>

休憩 (10分)

## 第二日目 12月3日(金) 午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(10:40～) 座長(岐阜大工) 宮本 学</p> <p><b>A19</b> 多孔性シリカの連通マクロ孔表面へのゼオライトシーディング (山形大院理工) ○大島史也・樋口健志・會田忠弘</p> <p><b>A20</b> 非晶質化させたゼオライトの再結晶化挙動の解析 (横国大院環境情報) ○佐藤可久・脇原 徹・小原真司・多々見純一・米屋勝利・目黒竹司</p> <p><b>A21総</b> LTA (ZK-4) 合成におけるテトラメチルアンモニウムイオンの役割 (産総研) ○小平哲也・池田拓史</p> <p><b>A22</b> 不斉アミン共存下におけるゼオライトベータのコンビナトリアル合成 (エヌ・イー ケムキャット触媒開発センター<sup>A</sup>・東工大院理工<sup>B</sup>) ○新村 優<sup>A</sup>・宮治孝行<sup>A</sup>・高木由紀夫<sup>A</sup>・小松隆之<sup>B</sup></p>	<p>(10:40～) 座長(東ソー) 小川 宏</p> <p><b>B19</b> 金属イオン交換ゼオライトを基材とした形状選択的酸化反応場の構築 (北大理工<sup>A</sup>・日本たばこ産業<sup>B</sup>) ○佐藤陽平<sup>A</sup>・多湖輝興<sup>A</sup>・井上康信<sup>B</sup>・佐々木 隆<sup>B</sup>・増田隆夫<sup>A</sup></p> <p><b>B20</b> ビスフェノールA合成における固体酸触媒とメルカプト基修飾層剥離MWWとの協働効果 (横国大院工) ○北村知大・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p><b>B21</b> NaOH水溶液処理によるSilicalite-1からの脱ケイ素の挙動の検討 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A, B</sup>・○上田浩太郎<sup>A</sup>・杉山 淳<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A, B</sup>・菊地英一<sup>A, B</sup></p> <p><b>B22</b> B-MFIから合成したTi-MFIの触媒特性に及ぼすNaOH水溶液処理の効果 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A, B</sup>・○薮崎佑介<sup>A</sup>・石井真理子<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A, B</sup>・菊地英一<sup>A, B</sup></p>	<p>(10:40～) 座長(大阪府大) 阪本康宏</p> <p><b>C19</b> MFI型ゼオライト分離膜の粒界構造解析 (JFCC<sup>A</sup>・山口大院理工<sup>B</sup>・早大理工<sup>C</sup>・早大理工総研<sup>D</sup>) ○佐々木優吉<sup>A</sup>・吉田 要<sup>A</sup>・関川みゆき<sup>A</sup>・喜多英敏<sup>C</sup>・松方正彦<sup>C, D</sup></p> <p><b>C20</b> 電子線照射によるゼオライト損傷過程の高分解能観察 (JFCC) ○吉田 要・小林みどり・佐々木優吉</p> <p><b>C21総</b> 低加速電圧FE-SEMによるナノ多孔体の構造評価 (産総研) ○遠藤 明・井川信彰・山田満彦</p> <p><b>C22</b> 高分解能SEMを用いたSBA-16粒子の構造観察 (産総研) ○井川信彰・山田満彦・遠藤 明</p>



## 第二日目 12月3日(金) 午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～) 座長(産総研) 小平哲也</p> <p><b>A23</b> 有機構造規定剤フリーのZSM-5巨大結晶合成 (防衛大応化) ○横森慶信・高田希望・鬼塚拓実・神谷奈津美・西 宏二</p> <p><b>A24</b> 低温合成法によるマイクロメートルサイズのゼオライトYの粒径制御 (群馬高専<sup>A</sup>・徳大院工<sup>B</sup>) ○平 靖之<sup>A</sup>・橋本修一<sup>B</sup></p> <p><b>A25</b> 板状L型ゼオライト結晶の大きさに対する有機配位子添加の影響 (岐阜大工) ○伴 隆幸・高村 誠・森川愛美・大矢 豊</p> <p><b>A26</b> 鋳型法によるゼオライト粒子の形態制御 (東工大資源研) ○水上亜矢子・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>	<p>(13:00～) 座長(東大生研) 小倉 賢</p> <p><b>B23</b> 鉄イオン交換ゼオライト触媒を用いたアンモニアによるNO選択還元反応 (成蹊大理工) 里川重夫・○奥山裕貴・浦崎浩平・小島紀徳</p> <p><b>B24</b> 水蒸気共存下におけるイオン交換ゼオライトを用いた窒素酸化物の直接分解 (北大院工) ○中坂佑太・天池真輝・多湖輝興・増田隆夫</p> <p><b>B25</b> ゼオライト・白金アルミナ複合触媒によるVOC燃焼 (東ソー) ○高光泰之・吉田 智・小林 渉・小川 宏</p> <p><b>B26</b> 層状粘土鉱物へのRh (I) ピラー錯体のインターカレーションによる不斉反応場の構築と不斉水素化触媒への応用 (千葉大院工) ○清水紘平・原 孝佳・一國伸之・島津省吾</p>	<p>(13:00～) 座長(産総研) 木村辰雄</p> <p><b>C23</b> ゼオライト転換法で合成された新規層状ケイ酸塩の結晶構造解析 (産総研<sup>A</sup>・広島大工<sup>B</sup>・岐阜大生命セ<sup>C</sup>) ○池田卓史<sup>A</sup>・本田昂太郎<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>B</sup>・近江靖則<sup>C</sup></p> <p><b>C24</b> H-カネマイト類似の層状ケイ酸塩H-LDSの結晶構造 (産総研<sup>A</sup>・岐阜大工<sup>B</sup>) ○池田卓史<sup>A</sup>・上中麻奈<sup>B</sup>・小村賢一<sup>B</sup>・杉義弘<sup>B</sup></p> <p><b>C25</b> 酸・熱処理による疎水性ゼオライトの調製と光触媒担体としての利用 (阪大工) 桑原泰隆・青山隼也・亀川 孝・森浩亮・○山下弘巳</p> <p><b>C26</b> 薬物徐放用カプセルとしての中空ゼオライトの利用 (東工大院理工) ○岡本昌樹・長船行雄</p>

休憩 (10分)

## 第二日目 12月3日(金) 午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(14:30～) 座長(秋田大工資源)小笠原正剛</p> <p><b>A27</b> 高炉スラグを原料としたゼオライト—ハイ ドロキシアパタイト複合体のワンポット合成 と有機物吸着特性の評価 (阪大工)○桑原泰隆・大道徹太郎・亀川 孝・森浩亮・山下弘巳</p> <p><b>A28</b> 層状亜鉛-1,3,5-ベンゼントリホスホネート の層剥離 (東農工大院工)○高松良平・一木雄太・ 下村武史・近藤篤・前田和之</p> <p><b>A29</b> アルキルシラン化合物を用いたFER型ゼオ ライトの層間拡張処理の検討 (東工大資源研)○今井裕之・Jacques Plevert・横井俊之・野村淳子・辰巳敬</p> <p><b>A30</b> 層間拡張型MWW型ゼオライトの調製手法 の改良 (東工大資源研)○水野 駿・今井裕之・横井 俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>	<p>(14:30～) 座長(岐阜大工)小村賢一</p> <p><b>B27</b> メソポーラスカーボンを触媒担体に用いた 鈴木カップリング反応におけるマイクロ波の 加熱効果 (横国大院工)○小野寺賢三・稲垣怜史・ 窪田好浩</p> <p><b>B28</b> 総 スルホン化したメソポーラスカーボン の合成と酸触媒特性 (東工大応セラ研<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>・神奈川科学技 術アカデミー<sup>C</sup>)○菅沼学史<sup>A</sup>・中島清隆<sup>A</sup>・ 北野政明<sup>A</sup>・林 繁信<sup>B</sup>・原 亨和<sup>A,C</sup></p> <p><b>B29</b> シングルサイトTi種を含有したマクロ・メ ソ二元多孔性シリカの調製と液相酸化触媒反 応への応用 (阪大工)○亀川 孝・鈴木紀彦・山下弘巳</p> <p><b>B30</b> 有機アミン固定化メソポーラスシリカ触媒 における有機官能基の影響 (岐阜大工)○小村賢一・三島雄太・谷中 佑規・瀬瀬 守</p>	<p>(14:30～) 座長(産総研)清住嘉道</p> <p><b>C27</b> アルコールエージングと凍結操作を利用し たシリカゲルのナノ構造制御法の開発 (北大院工)○阿保和貴・向井 紳</p> <p><b>C28</b> 氷晶テンプレート法によるメタノール分析 用シリンジ針型濃縮デバイスの開発 (北大院工)○佐藤 峻・阿保和貴・佐藤 慶孝・向井 紳</p> <p><b>C29</b> EDLC電極を目指したソフトテンプレート 法による規則性多孔体カーボンの調製 (横国大院工)○山本佳祐・稲垣怜史・窪田 好浩</p> <p><b>C30</b> 規則性メソポーラスカーボンの炭化度が電 極特性に与える影響 (横国大院工)○稲垣怜史・及川皓司・山本 佳祐・横尾勇樹・窪田好浩</p>

## 第二日目 12月3日(金) 午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(16:00～) 座長(千葉大院工)原 孝佳</p> <p><b>A31総</b> Nb系層状ペロブスカイト型化合物を用いた有機無機複合体の合成と応用 (秋田大工資源)○小笠原正剛・小野富雅・加藤純雄・中田真一</p> <p><b>A32</b> 置換アリール基を有するかご型シルセスキオキサン炭素-炭素結合形成反応による多孔体の創製 (東大院工) Watcharop Chaikittisilp・○下嶋敦・菅原彩絵・大久保達也</p> <p><b>A33</b> [Ti]-YNU-2の調製とフェノール酸化触媒性能 (横国大院工)○佐藤裕哉・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p><b>A34</b> 調製法の異なるRTH型ゼオライトの構造特性と酸触媒特性 (東工大資源研)○劉 明・吉岡真人・今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>	<p>(16:00～) 座長(阪大工) 亀川 孝</p> <p><b>B31</b> 有機シラン二量体によるメソポーラスシリカの修飾及びアミノプロピル基の配向制御 (横国大院工)○小泉輝明・吉武英昭</p> <p><b>B32</b> 修飾メソポーラスシリカ上の遷移金属カチオンの配位有機基数の制御とオキシアニオン吸着特性の検討 (横国大院工)○大塚 亮・吉武英昭</p>	<p>(16:00～) 座長(成蹊大理工)里川重夫</p> <p><b>C31総</b> 粘土を主成分とするガスバリア材料の開発 (産総研)○蛭名武雄・手島暢彦・岩田伸一</p> <p><b>C32</b> 粘土-ゼオライト不燃壁紙の作成と評価 (産総研)○手島暢彦・蛭名武雄・清住嘉道</p> <p><b>C33</b> 高炉ガスからのCO<sub>2</sub>, CO回収用PSAシステムの構築 (JEFスチール<sup>A</sup>・名大<sup>B</sup>)○斉間 等<sup>A</sup>・茂木康弘<sup>A</sup>・原岡たかし<sup>A</sup>・小林敬幸<sup>B</sup></p>

## お知らせ

TEL. 03-3238-3372, FAX. 03-3238-3361

E-mail: ta-hayas@sophia.ac.jp

## 第23回イオン交換セミナー

テーマ：イオン交換と先端技術

主催：日本イオン交換学会

協賛：上智大学、ゼオライト学会ほか

会期：2010年10月8日（金）9：50～17：10

会場：上智大学図書館9階 L-921会議室  
東京都千代田区紀尾井町 7-1<http://www.sophia.ac.jp/jpn/top/info/access>

## プログラム

「種々の環境におけるイオンの水和」（東工大院  
理）岡田哲男「炭化水素系高分子電解質膜とアイオノマーにお  
ける物質移動」（上智大理工）陸川政弘

総会

「AGCにおける燃料電池用部材の開発状況」  
（AGC旭硝子（株）中央研究所）吉武 優「アルカリ膜形燃料電池用材料の開発と発電特  
性」（（株）トクヤマつくば研究所）柳 裕之「自己支持性を持つ巨大ナノ薄膜の作製とその機  
能化～物質選択透過膜としての可能性～」(理化  
学研究所) 藤川茂紀「超分子化学の先端技術：新しい物質分離・セン  
シング・デリバリーを目指して」（物質・材料研  
究機構）有賀克彦

懇親会

参加申込締切：2010年9月30日（木）

参加申込方法：Web (<http://www.jaie.gr.jp>)より、「参  
加申込」フォームに必要事項をご記入の上、お申  
し込み下さい。参加費（予約）：本会会員・協賛学協会会員5,000  
円、非会員8,000円、学生無料（予約外は 10,000  
円。ただし学生は予約外も無料です）

懇親会費：3,000円

参加費支払方法：郵便振替（加入者番号：00120-2-  
155043，加入者名：イオン交換セミナー）問合先：〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1  
上智大学理工学部物質生命理工学科 早下隆士

## 第24回日本吸着学会研究発表会

主催：日本吸着学会

共催：日本化学会東北支部

協賛：ゼオライト学会ほか

会期：2010年11月5日（金），6日（土）

会場：石巻専修大学（〒986-8580 宮城県石巻市  
南境新水戸1）懇親会：11月5日（金）石巻専修大学五号館3F学  
生ホール（ポスター会場と同じ）参加登録費：日本吸着学会・協賛学会会員：8,000  
円（官・学），10,000円（産），4,000円（学生）  
非会員：10,000円（官・学），12,000円（産），  
4,000円（学生） \*10月8日までに参加予約をし  
て参加登録費を振り込まれる場合は2,000円割引。  
（要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円）懇親会費：一般 7,000円，学生 5,000円。ただし，  
10月8日までに予約の場合は1,000円割引。参加予約申込：次の1～3の事項を記入し，下記E-  
mailまたはFAXでお申込下さい。1. 氏名，2. 所  
属（勤務先・大学名等，郵便番号，所在地，  
TEL・FAX番号，E-mailアドレス），3 懇親会の  
参加，不参加。また，お申し込み後は速やかに参  
加登録費（当日登録費から2000円を引いた額）と  
懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。  
（振り込み手数料はご負担ください。）銀行口座：七十七銀行石巻支店，普通預金，口座番  
号5861209，口座名義 第24回日本吸着学会研究  
発表会実行委員会

参加予約締切：2010年10月8日（金）（必着）

実行委員会（申込・連絡先）：

〒986-8580 宮城県石巻市南境新水戸1

石巻専修大学理工学部基礎理学科 山崎達也

E-mail: 24adsorption@isenshu-u.ac.jp, TEL. 0225-  
22-7716 ext.3143 or 3203<http://www.isenshu-u.ac.jp/24adsorption/>

### 第30回石油学会中国・四国支部講演会 エネルギー資源の需要供給変化に対応する技術

主 催：石油学会中国・四国支部

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2010年11月12日（金）13:15-17:20

会 場：鳥取大学工学部大講義室（〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101）

#### プログラム

「気候変動と乾燥地科学－乾燥地におけるミティゲーション－」（鳥取大学乾燥地研究センター）  
恒川篤史

「固体高分子形燃料電池の高温・低湿度作動化に向けての材料開発」（名古屋大学大学院環境学研究科）日比野高士

「重質炭化水素資源の水素化熱分解反応による軽質燃料油の製造」（産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門）杉本義一

#### 事例紹介

懇親会：終了後に鳥取大学食堂にて開催

参加登録費：会員（協賛含む）1,000円，学生無料，  
非会員2,000円，懇親会費3,000円

参加申込方法：所属，氏名，連絡先（メールアドレス，郵便番号，所在地，電話番号，FAX番号），懇親会参加の有無，を明記してメールをお送りください。

申込先・問合せ先：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101，鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻，片田直伸，TEL/FAX. 0857-31-5684，  
E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp  
URL <http://toridai.jp/Petro/>

中心とする内外の研究者を招き，本分野の未来を議論します。

主 催：鳥取大学国際交流プロジェクト「持続性社会構築のための基盤科学の国際研究拠点を担う人材育成」

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2010年11月13日（土）12:20～17:00

会 場：鳥取大学工学部大講義室（〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101）

#### プログラム

「Zeolite Syntheses via a CDM Approach」（POSTECH, 韓国）Suk Bong Hong

「Synthesis of Optically Active Periodic Mesoporous Organosilicas toward the Construction of Artificial Photosynthesis」（豊田中研）Shinji Inagaki（稲垣伸二）

「Multi-level Computational Chemistry Methods for Green and Sustainable Chemistry」（東北大）Akira Miyamoto（宮本 明）

「Influence of Electric Fields in the Brønsted Acidity of Zeolites」（バレンシア工科大，スペイン）German Sastre

参加費：無料。参加申込手続きは不要です。

問合せ先：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101，鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻，片田直伸，TEL/FAX. 0857-31-5684，E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp  
URL <http://toridai.jp/GSC/>

---

### 膜シンポジウム2010

---

### GSC Tottori 2010-II (International Symposium on Green and Sustainable Chemistry in Tottori)

鳥取大学では固体触媒とイオン液体の先端的研究資源を活用し，世界をリードする研究を通じて持続性のある生存環境社会に貢献する人材を育成するため，2009年度から年2回のGSC国際シンポジウムを開催しています。今回はゼオライトや固体触媒を

主 催：日本膜学会

共 催：文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「揺らぎが機能を決める生命分子の科学」

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2010年11月19日（金），20（土）

会 場：京都大学薬学部記念講堂（京都市左京区吉田下阿達町46-29）

セッション：「膜の揺らぎと機能への展開：研究の最前線」

「趣旨説明」（姫路獨協大・薬）岡村恵美子



「人工膜および細胞膜の揺らぎとがん治療」(崇城大・生物生命) 松本陽子

「ソフトな脂質膜の揺らぎと薬物透過についてのNMR研究」(姫路獨協大・薬) 吉井範行・岡村恵美子

「酸化物基板表面上の平面支持脂質二重膜内での分子拡散挙動のその場観察」(分子研) 手老龍吾

「中性子散乱と蛍光法を用いた脂質膜の構造とダイナミクスの評価」(京大院・薬) 中野 実

「リボソーム形成のメカニズム：分子シミュレーションによるアプローチ」(産総研計算科学) 篠田 渉

申込・問合せ先：膜学会事務局膜シンポジウム係

〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702

TEL/FAX. 03-3815-2818, E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

---

### 鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻教授公募

**募集人員：**教授1名。所属：応用化学講座。分野：工業物理化学（触媒化学を含む）、工業無機化学。担当科目：物理化学、工業物理化学、触媒化学、触媒設計特論等。

**応募資格：**博士の学位を有し、上記専門分野に関し研究意欲を有し、かつ教育に熱意がある方。着任時期：平成23年4月1日以降。提出書類の様式等詳細は、下記ホームページを参照のこと。

<http://akebia.jim.tottori-u.ac.jp/info/koubo.html>。

**応募締切：**平成22年10月29日（金）必着。

**選考方法：**専攻内選考（1次：書類審査、2次：面接）及び研究科内選考。

**問合せ・送付先：**〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101, 鳥取大学 大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻応用化学コース長 坂口裕樹, TEL. 0857-31-5265, E-mail: sakaguch@chem.tottori-u.ac.jp (封筒表面に「教員応募書類在中」と朱書し、簡易書留・宅配便で送付のこと。原則として応募書類は返却しない。)

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成22年8月現在, 五十音順)

- |                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株)            | 19. 帝人 (株)           |
| 2. 出光興産 (株)                | 20. 東京ガス (株)         |
| 3. イビデン (株)                | 21. 東ソー (株)          |
| 4. エア・ウォーター (株)            | 22. (株) 豊田中央研究所      |
| 5. エヌ・イー ケムキャット (株)        | 23. 日揮 (株)           |
| 6. 花王 (株) 素材開発研究所          | 24. 日揮触媒化成 (株)       |
| 7. コスモ石油 (株) 中央研究所         | 25. 日揮ユニバーサル (株) 研究所 |
| 8. JFE スチール (株)            | 26. 日本ガイシ (株)        |
| 9. JX 日鉱日石エネルギー (株) 研究開発本部 | 27. 日本化学工業 (株)       |
| 10. シスメックス (株)             | 28. 日本ケッチェン (株)      |
| 11. 昭和電工 (株) 研究開発センター      | 29. 日本ベル (株)         |
| 12. 新東北化学工業 (株)            | 30. 富士化学 (株)         |
| 13. 新日本石油 (株)              | 31. 水澤化学工業 (株)       |
| 14. ズードケミー触媒 (株)           | 32. 三井化学 (株)         |
| 15. 住友化学 (株)               | 33. 三菱化学 (株)         |
| 16. 太陽化学 (株)               | 34. 三菱樹脂 (株)         |
| 17. 太陽日酸 (株)               | 35. 三菱レイヨン (株)       |
| 18. 千代田化工建設 (株)            | 36. ユニオン昭和 (株)       |

## 表紙裏写真の説明

細孔径を拡大したメソポーラスシリカナノ粒子のTEM像 (上) と  
メソポーラスシリカナノ粒子-シリカ複合体薄膜のFE-SEM像 (左下) 及びAFM像 (右下)  
(写真提供: 東京大学 干川康人, 下嶋 敦, 大久保 達也, パナソニック電工 (株) 矢部 裕城, 山本 健之)

写真説明はp.107

## 編集後記

Vol.27, No.3をお届けいたします。しばらくお休みをいただいておりますが、また昨年より編集委員会に戻ってまいりました。一層充実した情報をお伝えできるよう、今後も努めてまいります。

最近、天然ゼオライトに関する記事が少ない、とのお話をお聞きます。しかし、7月には天然ゼオライトの国際会議がブルガリアで開催され、多数の発表がなされました。また、IZA（国際ゼオライト連合）の天然ゼオライト委員会ではProf. Colellaさんの主導により、天然ゼオライトに関するデータベースの構築が進んでおります。現時点では、1産地（スロバキア）と38鉱物種について公開されていますが、現在数多くのバックデータについて準備が進んでおりますので、今後も随時公開されていきます。いずれ本誌でも、詳細をご紹介します予定です。

天然ゼオライトというと、利用面では、土壌改良材や農業資材等、低付加価値・大量消費用途が中心なのが新規の話題性に乏しいのでしょうか。どんな情報でも結構ですので、学会事務局までご遠慮なくお知らせください。編集委員会で検討させていただきます。

(A. Y.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

里川重夫（成蹊大）

## Editor-in-Chief

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

## 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（横浜国大）

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

牛尾 賢（日揮触媒化成）

Masaru Ushio (*JGC Catal. Chem. Ltd., Kawasaki*)

遠藤 明（産総研）

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則（岐阜大）

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

小川 宏（東ソー）

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

杉田修一（ユニオン昭和）

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K.K., Tokyo*)

富田俊弘（日本ガイシ）

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

中戸晃之（東京農工大）

Teruyuki Nakato

(*Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei*)

西山憲和（阪大）

Norikazu Nishiyama (*Osaka Univ., Toyonaka*)

望月 大（東工大）

Dai Mochizuki (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

山本 純（住友化学）

Jun Yamamoto (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

涌井顕一（出光興産）

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

# 水熱合成反応装置

## Zeolites 合成反応装置

### ☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：210℃
- ・リアクター材質：外筒SUS304、内筒PTFE

### ☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



特注：2 段式



外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2 丁目 2 番 2 6 号

E-MAIL：[info@hiro-company.co.jp](mailto:info@hiro-company.co.jp) HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

H I R O C O M P A N Y



# 高温加圧酸分解容器

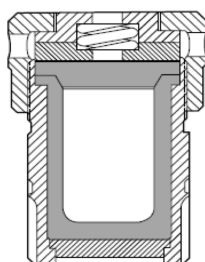
## ACID DIGESTION BOMBS



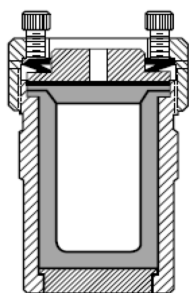
### 迅速処理

Parr 社製高温加圧酸分解容器は分析用サンプルの前処理に適しています。薬品耐性の高い密閉式 PTFE ライナーとシール性の高い圧力容器を組み合わせることにより、従来のサンプル前処理と比較して様々な利点があり、迅速なサンプルの可溶化や分解可能にします。強酸や強アルカリを通常の沸点よりも高い温度で維持することにより、次の様な利点が生じます。

- ・ 大気圧下では分解速度が遅いサンプルを、迅速に酸分解処理が可能
- ・ フッ化水素や王水などの強酸の使用に耐性有
- ・ 検査物質のロスや容器自身からのコンタミの無い分析サンプルの可溶化
- ・ 処理時間の大幅短縮を可能にする活発な化学反応促進
- ・ 他の方法では困難であったサンプルの分解



Model 4749



Model 4748

### 製品ラインナップ

### 安全破裂ディスク（ラブチャーディスク）

高内圧による破裂や危険性から容器や使用者を保護するために、殆どの機種では安全破裂ディスクが装着されております。

Model	4745	4749	4744	4746	4748
内容積(ml)	23	23	45	23	125
推奨最高温度(°C)	150	250	250	275	250
最大圧力(psi)	1200	1800	1800	5000	1900
ラブチャーディスク	無し	あり	あり	あり	あり
締付方法	手締め	スパナ	スパナ	手締め	スクリュー

### ユニダックス 株式会社

東京都武蔵野市境南町 5-1-21

特販営業グループ 島崎明

TEL: 0422-31-4250 FAX: 0422-33-1621



氏が再任した。また、評議員は前々回から継続していた4人（イギリス、日本（筆者）、メキシコ、キューバの各委員）が交代した。その結果、評議員にはアメリカからの3人とイタリアの1人が留任し、新たに4人（クロアチア、ドイツ、イタリア、オーストラリア）が選出されて、新しい評議員として総会で承認された。

長年、日本の天然ゼオライト研究の第一人者として活躍された東京大学名誉教授の湊秀雄先生は、体調がすぐれないため今回はやむを得ず欠席された。従って、日本からの参加者は筆者1名のみであったが、「Mineralogy of Natural Zeolites」のセッションで口頭発表を行った。今回はイタリア・ソレントでのIZCに引き続いて開催されたため、日本からの参加者は少なかったが、参加者総数は約160名となり盛会であった。発表形式は1会場で全ての分野の口頭発表を行い、全ての発表を聞くことが出来た。また、ポスター会場は別の会場が用意されていたが、同じホテルの隣接した部屋であった。

ブルガリア共和国の歴史は比較的に新しく100年程度であり、近くの鉱山と共に栄えた。かつては東ローマ帝国とオスマン帝国の2度に渡る長期支配を受けていたため、それらから多大な影響を受けている。学会3日目には1日巡検として3台のバスに参加者が分乗して鉱山見学に向かい、天然のクリノタイライト（Clinoptilolite）鉱山の露天掘りを見学した。また、ソフィア郊外の旧牢獄で、現在は教会と歴史博物館となっている Rila Monastery の見学会に参加した（写真1）。田舎の山奥にある城塞の様な風景で、西欧とは異色の雰囲気を楽しみながら見学した。

前回新設された学会賞である F. Munpton 賞（2005年に逝去されたアメリカの天然ゼオライト研究の第一人者である F. Munpton の業績を称えて創設され、本学会の貢献者に贈られる記念すべき賞）はイタリア・ナポリ大学の Carmine Colella 教授が受賞された。



写真2 学会会場となったホテルの入口。  
気温は30度であった。

最終日の懇親会で表彰式が開催された。このようにして、1週間行われた学会は盛会のうちに幕を閉じたが、ブルガリアの方々によって初めて実施された有益な会議であった。

最後に、会議に参加した筆者の感想であるが、参加者の大部分がヨーロッパ人だったことで世界の地域偏重もあるが、これからの学会を担う新しい息吹が少なかった上に、必要不可欠である天然分野の成長が感じられなかった。ゼオライト研究の一分野である「天然ゼオライト」を有効活用する研究の活性化がもっと必要なのではないかと再認識をさせられた。次回は2014年6月下旬にセルビアの首都ベオグラードにて第9回天然ゼオライト国際会議が開催される予定であり、2年前には次期組織委員会がホームページに詳細を公表する予定である。今回、興味や関心はあったけれど発表申込の締切が過ぎていた等の諸事情で参加できなかった多くの会員にも、次回発表の機会が提供されることをお伝えしたい。日本のゼオライト学会員からも積極的な参加を期待して、今回の報告を終える事にする。

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.27, No.3 平成22年9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

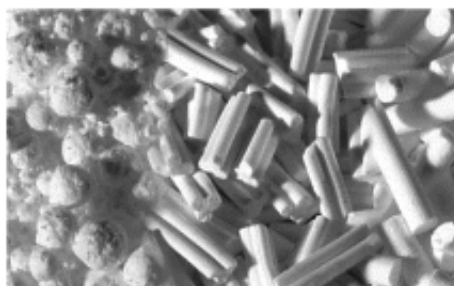
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

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://www.jaz-online.org>

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル



If it's zeolite, it's Zeolyst.

ゼオライトと言えば、ゼオリスト

触媒や吸着剤には、是非ゼオリスト・インターナショナル社製のゼオライトを。品揃えも豊富です。お客様の活性や選択性のご要望に合わせ、細孔径、酸度、シリカ・アルミナのモル比等も各種揃えてございます。ペレット成型も御任せ下さい。特殊仕様のご相談にも応じます。

\*\*\*\*\*

◆Yタイプ (FAU)    ◆モルデナイト (MOR)    ◆ベータ (BEA)

◆ZSM-5 (MFI)    ◆フェリエライト (FER)



株式会社 東京興業貿易商会 東京支店 第二営業部

〒105-0003 東京都港区西新橋 3-13-3 (西新橋ビル)

電話 03-3436-5601 FAX 03-3436-0272 担当：大畑