

# Vol.27

## No.4

### 2010

---

#### 目 次

---

- 解 説 粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドの  
非線形光学材料への応用  
鈴木康孝, 川俣純 ... 131
- 解 説 Core-Shell型ゼオライトを用いた  
パラキシレン合成  
宮本学, 西山憲和 ... 138
- 解 説 ゼオライト触媒によるバイオエタノールの  
からの低級オレフィン合成反応  
高橋厚, 藤谷忠博 ... 145
- 
- レポート (153) お知らせ (156)  
法人会員名簿 (157)
-

(写真提供：)

写真説明はp.\*\*\*

## 《 解 説 》

粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドの  
非線形光学材料への応用

鈴木 康孝, 川俣 純

山口大学 大学院 医学系研究科

粘土鉱物のような、層構造をもつ無機高分子に包接された有機化合物は、包接空間によりもたらされる立体的な制約、無機層のもつ層電荷などの効果により、溶液中に存在する場合や、結晶中に存在する場合とは大きく異なる多彩な物性を示す。このような無機-有機ハイブリッドは、一般に光散乱体であることが、これらの材料を光学材料、とりわけ光散乱が無視できることが要求される非線形光学材料に応用する上での妨げとなってきた。我々は、光散乱が無視でき、かつ、非線形光学材料として利用可能な厚さを有する粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド膜の作製に成功した。本稿ではその方法をまず概説する。次に、この手法で得られた粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド膜は、粘土鉱物が有機化合物にもたらす特異的な包接環境場を反映して、優れた非線形光学特性を示すことを紹介する。

キーワード: 無機-有機ハイブリッド, 粘土, 非線形光学材料, 二光子吸収, 高調波発生

## 1. はじめに

粘土鉱物には多くの種類があるが、一般に含水ケイ酸塩を指し、大部分は層状構造をもった層状ケイ酸塩である。粘土層の表面は負電荷を帯びており、電荷のバランスを保つため $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ などの陽イオンを層間に持つ。特にスメクタイトと呼ばれる粘土鉱物においては、この陽イオンが他のカチオンと容易に交換する。スメクタイトを水に希薄に分散させると、層が単層にまで剥離する。単層剥離した粘土層は、nmオーダーの微粒子である。この状態でカチオン性の有機分子と混合すると、イオン交換反応により有機分子が粘土鉱物に吸着した「粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド」が生じる。同様の無機-有機ハイブリッドは、剥離剤（多くの場合テトラアルキルアンモニウム）により単層剥離した、層状

チタン酸<sup>1)</sup>や層状マンガ酸<sup>2)</sup>などの金属酸化物においても生成する。層構造をもつ無機高分子に包接された有機化合物は、包接空間の立体的な制約、無機高分子のもつ層電荷などの効果により、溶液中に存在する場合や、結晶中に存在する場合とは大きく異なる多彩な物性を示す<sup>3)</sup>。このような無機-有機ハイブリッドを、光学材料に応用することを目指した例はまだ少ない。無機-有機ハイブリッドは、光学デバイスとして利用されるであろう固体の状態で一般に光散乱体であるため、光学材料としての利用に適さないと考えられているためである。しかし、近年、我が国を中心とするいくつかの研究チームが、可視光領域に吸収がなく、有機化合物の光学応答に直接的な影響を及ぼさない粘土鉱物をホストに用い、包接空間に特有の光学機能を示す粘土-有機化合物ハイブリッドを種々創製している。たとえば笹井らは、有機修飾した粘土層間に、蛍光性の有機色素が消光を受けずに高密度で吸着可能であることを報告している<sup>4)</sup>。また、高木らは、包接空間の立体的な制約を活用し、粘土鉱物の表面に吸着させる有機化合物の配列・配向、さらには有機化合物間の距離を

受理日: 2010年6月30日

〒753-8512 山口市吉田1677-1

山口大学大学院 医学系研究科

E-mail: j\_kawa@yamaguchi-u.ac.jp

緻密に制御し、ユニークな電子移動系、エネルギー移動系が構築できることを示している<sup>5,6)</sup>。さらに、粘土-有機化合物ハイブリッドLangmuir-Blodgett (LB)膜<sup>7-10)</sup>を鋳型に、光磁性体である鉄コバルトプルシアンブルーを集積すると、鉄コバルトプルシアンの構造が粘土表面の構造を反映して異方性を伴って形成されるため、バルクでは観測されない異方的光誘起磁化が発現するといった例も、山本らにより報告されている<sup>11)</sup>。

光学材料として利用できる低散乱体の粘土-有機化合物ハイブリッド固体を得る方法として、古くは *Serratos*ら<sup>12)</sup>により、また、近年は高木ら<sup>13)</sup>により、粘土-有機化合物ハイブリッドの分散液をろ過する方法が活用されてきた。しかし、これまでのろ過を基盤とする方法で得られた粘土-有機化合物ハイブリッドには、光の波長以上の大きさで屈折率が不連続な部分が含まれ、光散乱が生じるのみならず、レーザー光のモードやパターンが変化してしまい、非線形光学材料として利用することが出来なかった。非線形光学材料としての粘土-有機化合物ハイブリッドは、ハイブリッド間の隙間が光の波長以下となる集合体得られる粘土LB法<sup>7-10)</sup>により種々作製され、有機分子が粘土層間の包接空間に存在することに起因した特異的な非線形光学機能が見いだされている<sup>10,14-16)</sup>。しかし、粘土LB膜により、デバイスとして必要とされる厚さ(少なくとも $\mu\text{m}$ オーダー)の粘土-有機化合物ハイブリッド膜を得ることは現実的ではない。我々は、非線形光学材料に必要な低散乱性と厚さを両立した粘土-有機化合物ハイブリッド膜を得るために、ろ過により得られる粘土-有機化合物ハイブリッド膜の作製条件を精密に最適化した。本稿では、どのような条件でハイブリッド膜を作製すれば、光散乱の無視できる膜が得られるか概説する。また、このようにして得られたハイブリッド膜中の有機分子は、粘土とのハイブリッド化によりもたらされる電子的性質への摂動や、特異的な集合様態に起因して、優れた非線形光学特性を示すことが明らかとなってきた。そのいくつかの例も紹介する。

## 2. ろ過による低光散乱粘土-有機化合物

### ハイブリッドの作製<sup>17, 18)</sup>

光の波長よりも小さい粒子からなるコロイド溶液



図1 ろ過を基盤とする粘土-有機化合物ハイブリッド膜の作製手順。① 混合，② ろ過，③ 剥離。

は、一見透明に見えるが、チンダル現象が生じること、動的光散乱(DLS)により粒子の大きさを見積もることが可能なことから伺い知れるように、光散乱体である。粒子間に光の波長よりも大きな隙間があると、非線形光学材料には望ましくないインコヒーレントな光散乱が生じてしまうのである。一方、隙間のサイズが光の波長より十分に小さくなるように粒子を密に詰めれば、非線形光学材料にふさわしい、光散乱が無視できる材料が得られる。たとえば、サイズが $\sim 100\text{ nm}$ の有機化合物のナノ結晶を、粒子間の隙間が光の波長よりも小さくなるように密に詰めることにより、散乱が無視できる有機材料が得られている<sup>19)</sup>。

我々は、粘土鉱物をまず単層にまで剥離させ、イオン交換反応により有機化合物を吸着させたあと、隙間のサイズが光の波長より十分に小さくなるように再積層すれば、粘土-有機化合物ハイブリッドを構成要素とする低散乱の自己組織体が得られると考えた。図1に示すように、ろ過を基盤とする方法では、粘土の水分散液にカチオン性の有機化合物の溶液を混合することで得た粘土-有機化合物ハイブリッドを、メンブランフィルターでろ過し、フィルター上に残った粘土-有機化合物ハイブリッド膜を得るという手順で試料を得る。我々はこの過程のうち、(1)粘土の水分散液として、粘土が単層剥離したものをを用いること、(2)有機化合物の混合に起因した極性の変化により、分散液中に生じるハイブリッドの凝集体<sup>20)</sup>のサイズを制御すること、に着目した。本稿では、高効率二光子吸収材料として知られる1,4-bis-(2,5-dimethoxy-4-{2-[4-(*N*-methyl)pyridinium]-ethenyl}phenyl)butadiyne triflate (MPPBT, 図2)と粘土とのハイブリッドを例に、光散乱が無視でき

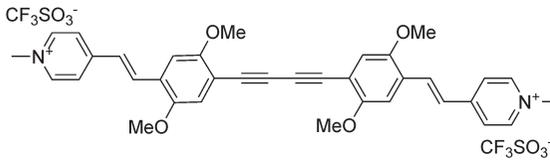


図2 MPPBTの構造式.

るハイブリッド膜の作製手順について紹介する。

### 2.1 粘土鉱物の選択

粘土粒子のサイズは、粒子を密に詰めた際に生じる隙間の大きさを決める主要な因子となる。隙間の大きさを光の波長よりも小さくするという観点のみから考えれば、粘土粒子のサイズは小さければ小さいほど良い。しかし、メンブランフィルターの孔径よりも粘土粒子のサイズが小さくなると、フィルターでハイブリッドの粒子を集めることができなくなる。広く市販されているメンブランフィルターの中で、孔径が最も小さいのは100 nmのものである。したがって、粒径が150 nm程度の粘土が利用できればよいが、そのような粘土は一般には入手できない。そこで我々は、平均粒径が30 nmで、かつ粒径分布が狭いことが知られている日本粘土学会参考試料のスメクトンSAを粘土として採用し、スメクトンSAに有機分子をハイブリッドさせた後に、ハイブリッドを150 nm程度の大きさになるように凝集させるという方法を採用した。

### 2.2 粘土分散液の濃度

様々な濃度のスメクトンSAの水分散液から作製したスピコート膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行うことで、どの程度の濃度にするか調査した。その結果、粘土濃度を0.1 g L<sup>-1</sup>よりも高くすると単層剥離していない粘土が見いだされた。したがって、スメクトンSAを用いる場合の粘土濃度の上限は、0.1 g L<sup>-1</sup>とした。

### 2.3 凝集体のサイズ制御

単層剥離した粘土の水分散液に、有機溶媒を加え溶媒の極性を低下させる、あるいは粘土表面に有機分子を多量に吸着させ、ハイブリッド表面の疎水性

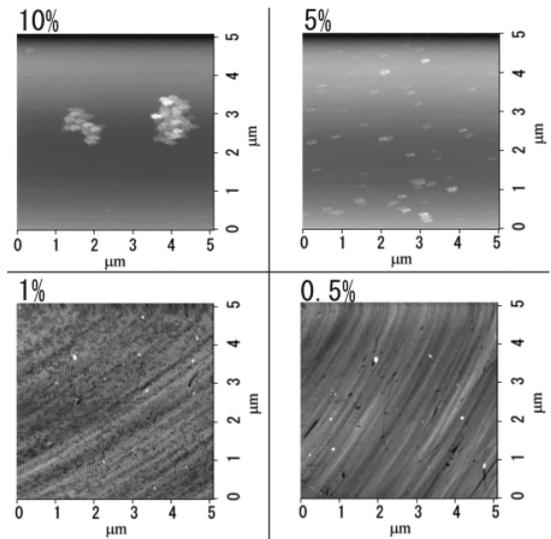


図3 粘土濃度0.1 g L<sup>-1</sup>のスメクトンSAの水分散液に、MPPBTのDMSO溶液を加えた際に生じた凝集体のAFM像。DMSOの添加量(容量比)は、それぞれ10%、5%、1%、0.5%。MPPBT溶液の添加量を変えてもCEC比が20%となるよう、溶液の濃度は変化させている。10%、5%はマイカ基板上に、1%、0.5%はガラス基板上にスピコートして観察。

を高くすると、ハイブリッドは凝集しやすくなる<sup>20)</sup>。したがって、有機溶媒の混合により分散液の極性を変化させる、または粘土表面への有機分子の吸着量を変化させると、分散液中のハイブリッドの凝集の度合い、すなわち凝集体の大きさが制御できる。

MPPBTは、水への溶解度は低いですが、ジメチルスルホキシド (DMSO) に高濃度で溶解させることができる。そこで、スメクトンSAの水分散液に添加するMPPBT溶液の溶媒としてはDMSOを選び、その添加量を最適化することで生じる凝集体のサイズを制御した。スメクトンSAの水懸濁液に、MPPBTのDMSO溶液を添加することで生じた凝集体のAFM像を図3に示す。DMSOの添加量を容量比で10、5、1、0.5%と減少させるにつれて、生じた懸濁液の凝集体のサイズは、1 μm、200 nm、150 nm、100 nmと減少している。この結果から、この作製条件では、DMSOの添加量を1%とするのが望ましいことがわかる。もちろん、粘土表面の単位面積あたりに吸着した有機化合物の量が変化しても、凝集の度合いは変化する。粘土の陽イオン交換容量 (CEC)

に対するMPPBTの交換比率(CEC比)が高いときは、DMSOの添加量を少なくしなければならない。一方でCEC比を高くするためには、添加するMPPBTの分子数は多くしなければならない。そのような調整は、MPPBTのDMSO溶液の濃度を大きく変化させることで行った。手間はかかるが、それぞれの条件毎にAFMによる凝集体サイズの最適化をすることが、結局のところ質の良い膜を得るための早道である。

## 2.4 メンブランフィルターの材質

メンブランフィルターとしては、化学的安定性に優れるテフロン(PTFE)製のものがこれまで広く選ばれてきた。しかし、親水処理したPTFE製のメンブランフィルターは、柔らかすぎてもろ過ぎ後にハイブリッド膜から剥離させることが難しい。一方、混合セルロースエステル製のメンブランフィルターは、剛性が高く、ろ過後にハイブリッド膜とフィルターとを比較的容易に分離できる。

## 2.5 膜厚の制御

この方法では、ろ過量を変えるだけで簡単に膜厚を制御することができる。我々は、100 nmから5  $\mu\text{m}$ の範囲の厚さの膜の作製に成功している。1  $\mu\text{m}$ 以上の厚さがあれば、自立膜として取り扱うことが可能であった。

## 3. 二光子吸収材料

三次の非線形光学効果の一つである二光子吸収は、物質が基底状態と励起状態のエネルギー差の半分のエネルギーをもつ二つの光子を同時に吸収して励起状態に遷移する現象である。このときの光吸収レートは、入射光強度の二乗に依存する。したがって、レンズで集光したレーザー光を物質に照射すると、図4に示したように光強度の高い焦点付近でのみ二光子吸収が生じる状況を創り出すことが可能である。この特徴は、蛍光顕微鏡の三次元高分解能化、光治療、超高密度三次元記録、精密ナノ加工、光スイッチ、光通信、光学的センサープロテクション、アップコンバージョンレージングなど、医学から生物学、物理工学に及ぶ様々な分野への応用が可能である<sup>21)</sup>。

二光子吸収はすべての物質に生じる現象であるが、多くの物質の二光子吸収断面積(二光子吸収の効率

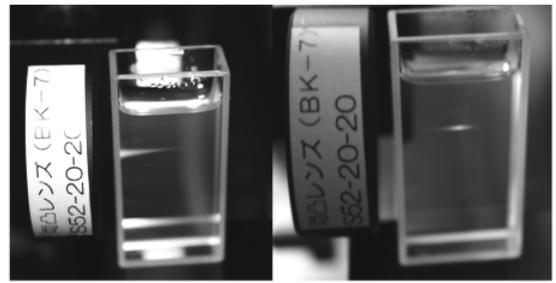


図4 フルオレン誘導体のエタノール溶液(濃度 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )に、レーザー光を左側からレンズで集光して照射した際に生じた蛍光の様子。波長420 nmのレーザーを照射した際(左)は一光子吸収が生じ、レーザー光が試料の内部に進行するにつれて減衰する。そのため蛍光は入射面から焦点にかけての範囲で発生している。波長840 nmのレーザーを照射した際(右)は、光強度の高い焦点付近では二光子吸収が生じ蛍光が観察されているにもかかわらず、入射面近傍では光強度が低いいため二光子吸収が生じず、蛍光が観察されない。

を示す量)は極めて小さく、尖塔値出力の大きなフェムト秒パルスレーザーを光源として用いた場合にのみ二光子吸収が観測される。二光子吸収の応用の中でも、三次元記録は、デジタルコンテンツが大容量化し、デジタルアーカイブが急増する中、Blu-Rayに代わる次世代大容量データストレージの最有力候補と考えられ、活発な研究がなされている。すでに記録層を100層積み重ねたディスクを用いたテラバイト光記録装置が試作されているが、試作機にもフェムト秒パルスレーザーが光源に用いられている。光記録メディアとして用いられる固相膜の状態でも、汎用的な装置への組み込みが可能な半導体レーザーを光源に用いた場合にも二光子吸収が生じる、二光子吸収効率の高い材料が創製されれば、二光子吸収を利用した三次元記録が実用化されるだろう。

スメクトンSAとMPPBTのハイブリッド膜中では、MPPBT一分子あたりの二光子吸収断面積がDMSO溶液中に比べ大きく増加することが、鎌田らによって報告されている<sup>22)</sup>。このハイブリッド膜が固相膜であることもあり、粘土-有機化合物ハイブリッドは三次元記録のための二光子吸収材料として大きく期待されている。鎌田らの研究で用いられた粘土-有機化合物ハイブリッドはキャスト膜で、光散乱が

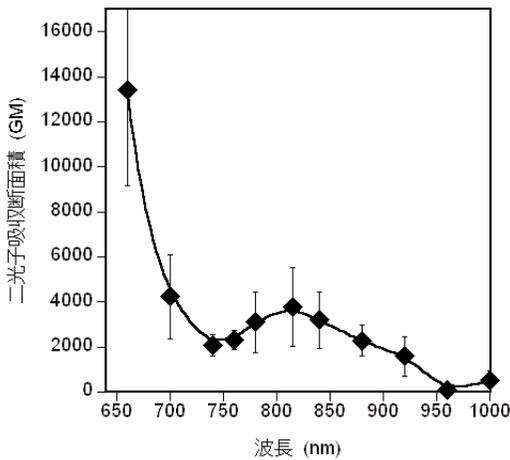


図5 CEC比10%になるように作製したスメクトンSA-MPPBTハイブリッド膜の二光子吸収スペクトル。

大きかったため、分光学的な調査を詳細に行うことができなかった。そのため、粘土とのハイブリッド化により、MPPBTの二光子吸収断面積が増加した理由は明らかとなっていない。この理由が明確となり、有機色素を粘土と複合化することにより意図的に二光子吸収断面積を向上させることが出来るようになれば、新しい高効率二光子吸収材料の設計指針がもたらされることになる。そこで我々は、これまで述べた手法によりスメクトンSAとMPPBTとのハイブリッドを作製し、その分光学的性質を精査することで、粘土との複合化によりMPPBTの二光子吸収断面積が増加した理由の解明を進めた<sup>23)</sup>。

前節の手法により作製したスメクトンSA-MPPBTハイブリッドにおいて、MPPBTが低密度に粘土層間に吸着した際、その一分子あたりの二光子吸収の効率は、DMSO中に比べ最大で10倍程度まで増加することがわかった<sup>14)</sup>。この効果は、(1) MPPBTが粘土層間で配向し、 $\pi$ 平面を入射光の電場の方向と平行にすることが可能となり、効率よく励起ができるようになったこと、(2) 分子変形が生じやすいMPPBTが、粘土層間に平面性良く、かつ、分子変形が抑制された状態で吸着されているため遷移双極子モーメントが増加したこと、などを原因とすることが明らかとなった。この結果は、その色素が潜在的に有する二光子吸収特性を、粘土鉱物とハイブリッド化することで最大限引き出すことが可能になる

ことを示している。

図5には、CEC比10%のスメクトンSA-MPPBTハイブリッド膜の、二光子吸収スペクトルを示す。最大値は660 nmで13000 GM ( $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ )であった。DVD-Rの記録には、波長660 nmの光源が用いられている。また、二光子吸収断面積が10000 GM以上ある化合物は、半導体レーザーで励起することが可能であるとされている。スメクトンSA-MPPBTハイブリッド膜は、DVD-Rの記録に用いられている波長で、10000 GM以上の二光子吸収断面積を示す。このことはDVD-Rの装置の延長技術で、二光子吸収を用いた三次元光記録が可能な材料がもたらされたことを示している。経済産業省の技術戦略マップ2007では、この波長でこのように大きな二光子吸収断面積を示す材料は、2015年頃によく開発が可能だとされていた。このような技術が、粘土-有機化合物ハイブリッドに特徴的な包接空間を利用することにより、現時点ですでに実現できている。

#### 4. 波長変換材料

一般に、粘土層間に閉じ込められた有機化合物は、マクロスコピックにみると対称中心を持つ配列をとるため、粘土-有機化合物ハイブリッド材料は二次の光学的非線形性、すなわち波長変換能を有さない。しかし、キラルな有機化合物を粘土層間に包接すると、優れた波長変換能を有する粘土-有機化合物ハイブリッド材料が得られることを明らかにした<sup>24)</sup>。

図6には、スメクトンSAと $\Lambda$ -tris (1,10-phenanthroline)ruthenium (II) dichlorideとのハイブリッド膜から発生した第二高調波(SH)光のレーザー光の入射角度依存性を示している。様々な偏光配置での測定から、 $\chi^{(2)}_{xyz}$ を起源とするSH光が主に発生していることがわかる。LB膜のような自己組織化した膜状の試料においては、 $\chi^{(2)}_{xyz}$ 成分は不活性となるが、キラルな分子の集合体からは $\chi^{(2)}_{xyz}$ を起源とするSH光が発生する。したがって、得られたハイブリッド中で、ルテニウム錯体がキラルな分子に特徴的な集合状態を取っていることが示唆される。SH光強度の膜厚依存性を調べたところ、厚さ4  $\mu\text{m}$ 程度までは増加し、それよりも厚くなると減少に転じた。これは、膜ではなく結晶の波長変換材料に典型的な厚さ依存性である。このことは、得られたハ

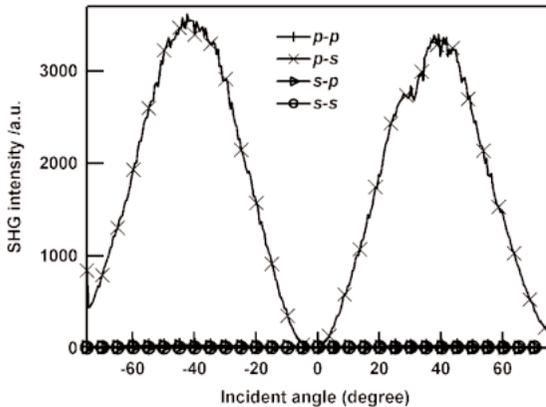


図6 スメクトンSA-キラルなルテニウム錯体ハイブリッド膜 (CEC比60%, 厚さ500 nm) からの光第二高調波の入射角度依存性. 垂直入射を $0^\circ$ ととり, インセット中左側は入射光の, 右側は高調波の偏光配置を表している.

イブリッドが, 非線形光学材料として考えた場合, もはや膜材料ではなく, バルク (結晶) 材料としてデバイス設計が可能な厚さに達していることを示している。このような特徴を有する波長変換材料が, 紹介した手法で構築できている。

従来の単結晶材料に比べ取り扱いが容易で汎用性の高い, 分極反転構造を有する波長変換材料は, 厚さサブ~数  $\mu\text{m}$  のSH 活性な材料の薄片を何枚も重ね合わせるにより構築される。本手法により得られるハイブリッド膜の厚さは, 分極反転構造の要素を作るのにもちょうど適しており, 有機系の材料の高い波長変換効率を活用した, 高効率分極反転SH デバイス構築など, さらなる発展が期待される。

## 5. おわりに

本稿では, 光散乱が無視でき, かつ, 非線形光学デバイスとして利用できる厚さを有する粘土-有機化合物ハイブリッド膜の作製方法について概説した。この方法により得られたハイブリッド膜は, 粘土鉱物がもたらす二次元的な包接環境場の効果により, 優れた非線形光学特性を示した。粘土鉱物に代表される, 二次元的な材料によりもたらされる包接環境場と同様の, あるいはより特徴的な包接環境場の効果は, ナノ細孔が規則的に配列した多孔性材料によってももたらされることが期待できる。光機能性有

機化合物を包接したそのような多孔性材料を構成要素とした, 光散乱の無視できる集合体を構築すれば, 従来の材料ではなし得ない優れた特性を示す光学材料を創製することが可能となろう。

## 6. 謝辞

本稿で紹介した研究は, 日本学術振興会科学研究費補助金, 特別研究員奨励費 (課題番号22-10343), および, 基盤研究 (B) (課題番号20360035) の支援の下に行った。また研究を遂行する過程で, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」のメンバー各位, 特に, 東京大学名誉教授の山岸皓彦領域顧問, 首都大学東京の高木慎介准教授には数々の貴重なご助言をいただいた。また, 産業技術総合研究所の鎌田賢司博士, 太田浩二博士にはMPPBTをご提供いただいたほか, 二光子吸収断面積の測定で数々の貴重なご意見をいただいた。さらに, 紹介した成果は, 山口大学大学院医学系研究科博士前期課程の松永怜也氏, 天満悠太氏, 山口大学理学部の西岡幸泰氏の努力により導くことが出来た。諸氏にこの場を借りてお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Muramatsu, T. Sato, H. Hester, D. Kumaresan, R. H. Schmehl, T. Sasaki and M. Haga, *Langmuir*, **23**, 6730 (2007).
- 2) K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa and J. Kawamata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15938 (2008).
- 3) T. Yui and K. Takagi, "Layered Hybrid Compounds and Their Photochemical Properties" in "*Bottom-up Nanofabrication*" ed by K. Ariga and H. S. Nalwa, p35, American Scientific Publishers (2009).
- 4) R. Sasai, T. Itoh, W. Ohmori, H. Itoh and M. Kusunoki, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 415 (2009).
- 5) 高木慎介, 光化学, **40**, 105 (2009).
- 6) S. Takagi, M. Eguchi and H. Inoue, *Langmuir*, **22**, 1406 (2006).
- 7) K. Inukai, Y. Hotta, M. Taniguchi, S. Tomura and A. Yamagishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **959** (1994).
- 8) 内田淑文, 遠藤 忠, 滝沢博胤, 島田昌彦, 粉体および粉末冶金, **41**, 1185 (1994).
- 9) N. A. Kotov, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, E. Tombacz and I. Dekany, *Langmuir*, **10**, 3797 (1994).
- 10) J. Kawamata, Y. Ogata, M. Taniguchi, A. Yamagishi

- and K. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 53 (2000).
- 11) T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato and Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16065 (2005).
- 12) J. M. Serratos and W. F. Bradley, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1164 (1958).
- 13) S. Takagi, M. Eguchi, D.A. Tryk and H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. C*, **7**, 104 (2006).
- 14) 鈴木康孝, 川俣純, *材料の科学と工学*, **46**, 106 (2009).
- 15) Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons and F. D. Schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 992 (2002).
- 16) Y. Ogata, J. Kawamata and A. Yamagishi, *Clay. Clay Mineral.*, **51**, 182 (2003).
- 17) J. Kawamata, R. Seike, T. Higashi, Y. Ogata, S. Tani and A. Yamagishi, *Coll. Surf. A*, **284-285**, 135 (2006).
- 18) J. Kawamata, Y. Suzuki and Y. Tenma, *Phil. Mag.*, **90**, 2519 (2010).
- 19) S. Hirakawa, S. Hasegawa, Y. Inada, Y. Tanaka and J. Kawamata, *Jpn. J. Appl. Phys. Part II*, **46**, L1203 (2007).
- 20) F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly (Ed.): *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam (2006).
- 21) 例えば, 鎌田賢司: *応用物理*, **76**, 517 (2007) など
- 22) K. Kamada, Y. Tanamura, K. Ueno, K. Ohta and H. Misawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11193 (2007).
- 23) Y. Suzuki, S. Hirakawa, Y. Sakamoto, J. Kawamata, K. Kamada and K. Ohta, *Clay. Clay Mineral.*, **56**, 487 (2008).
- 24) Y. Suzuki, R. Matsunaga, H. Sato, T. Kogure, A. Yamagishi and J. Kawamata, *Chem. Commun.*, **45**, 6964 (2009).

---

## Application of Clay-Organic Hybrids to Nonlinear Optical Materials

Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata

Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

Organic compounds surrounded by layered inorganic polymers such as clay minerals exhibit specific properties significantly different from those in solution states and/or in crystalline states. This is due to steric limitation of the surrounded space and/or layer charge of the layered polymers. Although such inorganic-organic hybrid materials are expected to exhibit specific optical properties, such materials are typically light-scattering media. Difficulties in fabricating a low light-scattering hybrid material with a sufficient thickness have hindered the use of such materials for optical materials, especially for nonlinear optical (NLO) materials which require considerably low light-scattering. Hybrid films fabricated through a simple protocol, which involves mixing an aqueous dispersion of an exfoliated clay mineral with a dye solution, followed by filtration, are known to show relatively low light-scattering properties. We have optimized fabrication conditions of the protocol. The obtained films were not only suitable as NLO devices in both size and thickness but also possessed very low light-scattering properties. In the present paper, the key points of the novel protocol are introduced. Salient NLO properties characteristic to the hybrid materials have been found from the novel films. Two-photon absorption and optical second harmonic generation properties of the films are exemplified.

Keywords: Inorganic-organic hybrid materials, Clay minerals, Nonlinear optical materials, Two-photon absorption, Harmonic generation

## 《 解 説 》

## Core-Shell型ゼオライトを用いたパラキシレン合成

宮本 学\*, 西山 憲和\*\*

\* 岐阜大学工学部機能材料工学科, \*\* 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

パラキシレンは付加価値の高い物質である一方で、その製造においては、キシレン異性体分離コストが高いという課題がある。本研究では、MFI型ゼオライトZSM-5を触媒として用い、その外表面を同じMFI型の純シリカゼオライトsilicalite-1で被覆することにより、パラキシレンを極めて高い選択性で合成できることを見出した。通常のZSM-5は転化率の増大とともにパラ選択性が大幅に低下するのに対して、本触媒では高転化率においても優れたパラ選択性を示すことがわかった。また、silicalite-1で被覆することによって、触媒劣化が抑制される効果も見出した。silicalite-1層の厚みは、細孔の存在する $a$ 軸および $b$ 軸方向に対して薄く、ZSM-5結晶上にエピタキシャルに成長しており、このような構造が触媒性能に大きく影響していることがわかった。本手法では、同じMFI構造のゼオライトの結晶成長により容易に結晶外表面の酸点を不活性化させ、ゼオライト本来の形状選択性を発揮させることができた。今後、異種構造のゼオライトのコンポジットを含め、様々なゼオライトに対して応用できるものと期待される。

キーワード：ZSM-5, silicalite-1, core-shell,  $p$ -xylene

## 1. はじめに

ベンゼン、トルエン、キシレンは化学工業における基幹原料として重要な役割を担っている。中でも、パラキシレンはPET樹脂、繊維の原料として使用されるテレフタル酸の原料となるため、その付加価値は高い。経済産業省によると、2008年における全世界のパラキシレン需要は24.8百万トンであり、2014年には34.8百万トンと毎年5%以上の伸び率を示すと予想されている。特に、隣国中国では、2014年までの需要の年平均伸び率は13%以上と極めて高く、日本におけるパラキシレン生産量も堅調に伸びていくものと思われる。

キシレンは一般に、ナフサの改質油の $C_8$ 留分およびトルエンの不均化によって製造される。得られた混合キシレンはパラキシレン分離工程に送られ、パ

ラ体のみ選択的に分離することにより高純度パラキシレンが製造される。一方、分離後のオルトおよびメタキシレンはキシレン異性化工程へと回されたのち、再度、パラキシレン分離工程に戻すことによりパラキシレンを回収している。このように、パラキシレン製造工程は、分離後のキシレン異性化による再生工程の繰り返しを伴うため、エネルギー消費が非常に大きい。これは、熱力学的平衡におけるパラ選択性(キシレン異性体中のパラキシレン比率)が低い( $p$ -:  $m$ -:  $o$ - = 23: 53: 24@500°C)ことが主要な原因となっている。

パラキシレンの選択的合成反応については、MFI, MOR, BEA, FAUなど各種ゼオライトが用いられているが、中でも、ZSM-5はパラキシレンの分子径と同程度の約0.55 nmの細孔を有しており、拡散律速条件下では、この拡散係数の差よりパラ体が選択的に生成する。しかし、実際は、細孔から出てきた生成物が再度外表面で反応するため、選択性は低下してしまう。このように、空間的制約を受けない結晶外表面の酸点のため、ゼオライトの形状選択性が最大限に利用されていない場合が多いと言える。こ

受理日：2010年9月10日

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部機能材料工学科

E-mail: m\_miya@gifu-u.ac.jp

れまでも、パラキシレン選択性の向上を目的として、様々なZSM-5外表面処理法<sup>1-3)</sup>が数多く報告されている。しかし、完全に外表面酸点を覆うことは難しく、高いパラ選択性を高転化率条件下で維持することはできていない。これまでに著者らは、触媒機能を有するZSM-5結晶の周りを、触媒機能をもたないゼオライトであるsilicalite-1でコーティングし、結晶外表面の活性点を不活性化させる手法について研究を進めてきた。本解説では、Core-Shell型ゼオライト触媒の合成手法とその結晶構造、およびパラキシレン合成における触媒特性について詳細に述べる。

## 2. Core-Shell型ゼオライトの触媒特性<sup>4-7)</sup>

### 2.1 転化率とパラ選択性

核となる触媒にはプロトン型ZSM-5（東ソー株式会社、結晶径：3 μm, Si/Al = 108）を用い、水熱合成法によりZSM-5外表面へのsilicalite-1コーティングを行った（以下、silicalite/ZSM-5と呼ぶ）。水熱合成はフェームドシリカ、水酸化テトラプロピルアンモニウム（TPAOH）を用いて、1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.12 TPAOH: 4.0 ethanol: 60.0 H<sub>2</sub>Oの組成で調製した前駆溶液とZSM-5結晶粉末を混合し、180℃で24時間の条件で行った。図1にsilicalite-1コーティング前後のSEM像を示す。コーティング前後における結晶径の変化はほとんど認められないものの、その外観は大きく変化している。しかしながら、silicalite-1コーティング後もその外観は単結晶のように見えることから、核となるZSM-5上にsilicalite-1が二次成長していることがわかる。ZSM-5結晶上でのsilicalite-1の成長過程およびその結晶構造については後で詳しく述べる。

silicalite-1被覆前後の触媒を用いてトルエンのメ

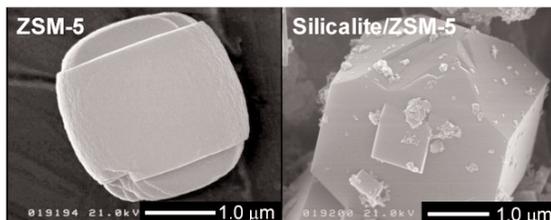


図1 SEM images of uncoated ZSM-5 and silicalite/ZSM-5.

タノールによるアルキル化を実施した。その結果を表1にまとめた。silicalite-1コーティング前のZSM-5の場合、所定の反応条件において、トルエン転化率42.7%，パラ選択性63.1%であったのに対して、silicalite/ZSM-5では同反応条件において、転化率37.2%，パラ選択性98.9%と極めて高いパラ選択性を示した。このような高いパラ選択性を示すにも関わらず、トルエン転化率の低下はわずかである点が特徴的である。また、図2にZSM-5およびsilicalite/ZSM-5の各転化率におけるパラ選択性を示す。ZSM-5では、トルエン転化率の上昇とともにパラ選択性が大きく低下するトレードオフの関係を示す。一方、silicalite-1で被覆した触媒では、転化率の増大にともなうパラ選択性の低下は見られず、安定してほぼ100%近いパラ選択性を示した。

MFI型ゼオライト細孔内におけるキシレン異性体の拡散係数は、*o*-: *m*-: *p*- = 10: 1: 1000とパラ体の拡散が最も速い<sup>8)</sup>。Weiは、この拡散速度の差によって高いパラ選択性が発現すると報告しており<sup>9)</sup>、丹羽らも同様の結論を導き出している<sup>10)</sup>。一方、外表面および細孔開口部付近の非形状選択的酸点によるキシレン異性化反応の寄与がパラ選択性に大きく影響するとの報告<sup>11)</sup>もなされており、この二つの要因が相互に影響し、最終的なパラ選択性が決まるこ

表1 Product distribution in toluene alkylation over uncoated ZSM-5 and silicalite/ZSM-5.

	Silicalite/ ZSM-5	ZSM-5 Thermodynamic equilibrium	
Reaction temperature [K]	673	673	
W/F [kg-catalyst h mol <sup>-1</sup> ]	0.06	0.06	
Conversion of toluene [%]	37.2	42.7	
Product composition [%]			
benzene	0.2	0.4	
<i>p</i> -xylene	34.8	24.5	
<i>m</i> -xylene	0.3	9.8	
<i>o</i> -xylene	0.3	4.6	
ethylbenzene	0.1	0.1	
<i>p</i> -ethyltoluene	0.7	0.4	
<i>m</i> -ethyltoluene	0.0	0.2	
trimethylbenzene	0.8	2.7	
Fraction of xylenes [%]			
<i>p</i> -xylene	98.9	63.1	23
<i>m</i> -xylene	0.7	25.2	53
<i>o</i> -xylene	0.4	11.7	24

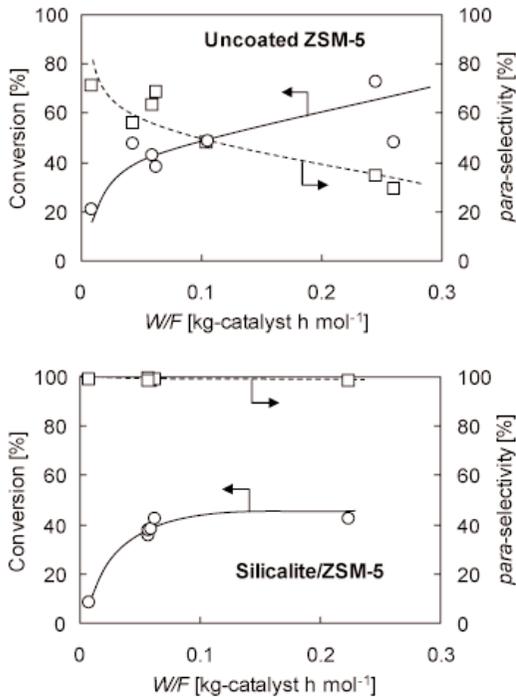


図2 Toluene conversion and *para*-selectivity in toluene alkylation with space time.  $T = 673 \text{ K}$ ,  $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 1.0$ , reaction time = 60 min.

とが増田らによって詳細に検討されている<sup>12)</sup>。このことから、ZSM-5におけるトルエン転化率とパラ選択性が示すトレードオフの関係は以下のように説明される。細孔内においてパラ体の拡散速度が大きいことから、低接触時間では高いパラ選択性を示すが、接触時間の増加とともに外表面酸点における異性化の寄与が相対的に大きくなり、結果としてパラ選択性は低下する。これに対して silicalite/ZSM-5 では、silicalite-1層がZSM-5結晶の外表面酸点を不活性化することによりパラキシレン異性化が抑制され、極めて高いパラ選択性が得られたと考えられる。表1に示すように芳香族類の生成物分布を比較すると、silicalite/ZSM-5ではメタエチルトルエンやトリメチルベンゼンなど、MFI型ゼオライトの細孔径よりも大きな分子径を有する物質の生成が減少しており、ゼオライト外表面酸点における反応の寄与が小さくなっていることがわかる。

そこで、コアとなるZSM-5の結晶径が触媒性能に与える影響について検討した<sup>7)</sup>。図3に silicalite-

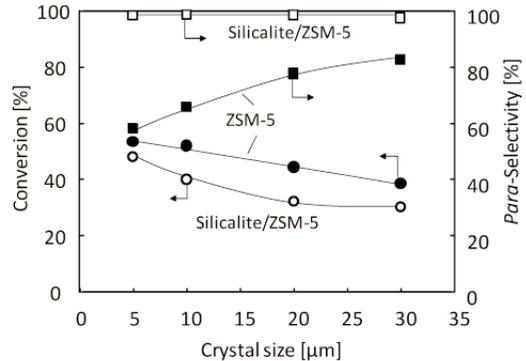


図3 Toluene conversion and *para*-selectivity in toluene alkylation as a function of crystal size of the zeolite catalysts.  $T = 673 \text{ K}$ ,  $W/F = 0.14 \text{ [kg-cat h mol}^{-1}\text{]}$ ,  $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 1.0$ , reaction time = 60 min. Filled symbol: ZSM-5, Open symbol: silicalite/ZSM-5.

1 被覆前後におけるトルエン転化率およびパラ選択性と結晶径との関係を示す。未被覆のZSM-5では結晶径の増大にともない、転化率の低下およびパラ選択性の増加がみられた。これは先に述べた通り、細孔内拡散距離の増大および外表面酸点における異性化の寄与の低下が原因として考えられる。一方、silicalite/ZSM-5では、結晶径によらず95%以上の高いパラ選択性を示した。また、転化率はコーティングにより低下するものの、他の修飾法と比較して十分に高い値を示した。SEMから見積もった silicalite-1の層厚は数百nm程度であり、結晶径の変化幅と比較して小さいことから silicalite-1層がパラキシレンの拡散へ与える影響は小さいと推測される。

## 2.2 反応条件の影響<sup>6)</sup>

本触媒を用いたパラキシレン合成において、反応条件が転化率、選択性に与える影響について検討した。触媒はSi/Al = 70、平均結晶径15  $\mu\text{m}$ のZSM-5に silicalite-1を被覆したものをを用いた。まず、供給ガス中のメタノール/トルエン比を変化させ、反応試験を行った(図4)。メタノール/トルエン比に関わらず、いずれの条件においてもパラ選択性はほぼ100%の結果が得られた。また、トルエン転化率は40~60%であり、メタノール比率が高くなるにつれて転化率は増加する傾向を示した。ただし、反応初期段階での劣化は転化率の増大に伴い大きくなっ

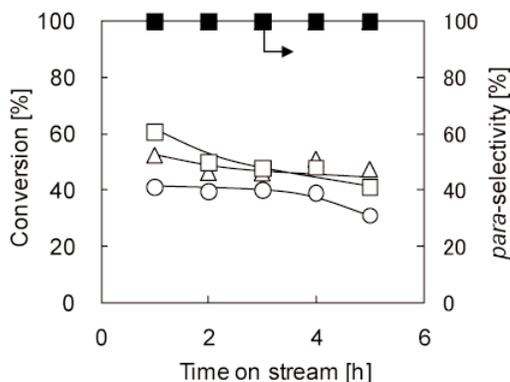


図4 Catalytic activity of toluene alkylation over silicalite/ZSM-5 with different methanol/toluene feed ratios at 673 K.  $W/F = 0.12 \text{ kg-catalyst h mol}^{-1}$ . Open symbol: toluene conversion, filled symbol: *para*-selectivity.  $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 0.5$ : circle, 1.0: triangle, 2.0: square.

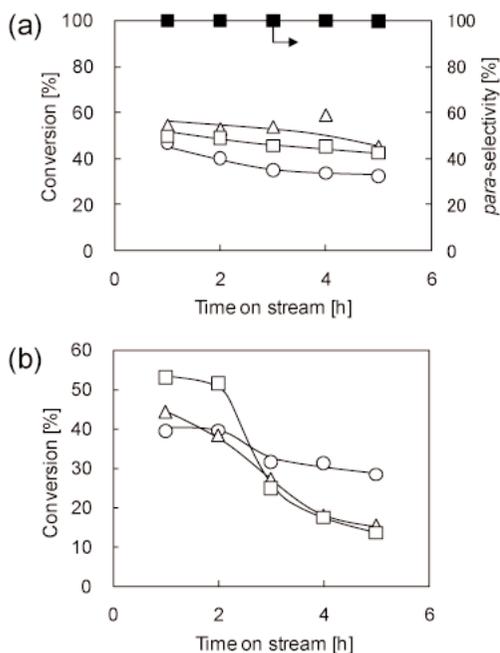


図5 Catalytic activity of toluene alkylation over (a) silicalite/ZSM-5 and (b) uncoated ZSM-5 at different reaction temperature.  $W/F = 0.15 \text{ kg-catalyst h mol}^{-1}$ ,  $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 1.0$ . Open symbol: toluene conversion, filled symbol: *para*-selectivity.  $T = 623 \text{ K}$ : circle, 673 K: triangle, 773 K: square.

た。次に、メタノール選択率（全メタノール消費量中のアルキル化に消費された割合）に注目すると、メタノール選択率は、メタノール濃度が低い場合が高く<sup>13)</sup>、本実験においてもメタノール選択率はメタノール/トルエン = 0.5および1.0においてそれぞれ約80%および約55%であった。実施した反応条件では、メタノール転化率は全て100%であり副生成物を生じることから、低メタノール濃度の方が好ましいと言える。

次に、反応温度の影響について検討を行った。図5に示すように、未被覆のZSM-5では反応温度の上昇と共に初期活性の向上が見られた。しかしながら、反応温度400℃、500℃の場合、反応開始4時間程度で大幅に活性が低下する結果となった。一方、silicalite/ZSM-5では、反応温度が初期活性に与える影響は未被覆の場合ほど大きく現れず、いずれの反応温度においても優れたパラ選択性を示した。また、興味深いことに、silicalite/ZSM-5では高い反応温度においても安定した触媒活性を示したことから、silicalite-1コーティングが触媒劣化を抑制することがわかった。一般に、ゼオライトにおける触媒劣化機構は、細孔内酸点上に直接炭素析出することによる被毒や細孔開口部での炭素析出による細孔閉塞などが考えられる。本触媒の場合、不活性なsilicalite-1層で外表面を被覆することにより劣化が抑制されたことから、細孔開口部での炭素析出が主な触媒劣化の原因であったと考えている。

### 3. Silicalite/ZSM-5の結晶構造<sup>7)</sup>

本触媒における極めて高いパラ選択性は、ZSM-5結晶上におけるsilicalite-1層の構造と密に関わっている。そこで、ZSM-5結晶表面でのsilicalite-1の成長過程およびその構造について検討を行った。図6にsilicalite-1被覆工程におけるZSM-5結晶表面の経時変化を示す。コーティング初期段階において、核となるZSM-5結晶の溶解はほとんど確認されず、ZSM-5結晶表面に数十nm程度のsilicalite-1結晶の成長が認められる。さらに、生成したsilicalite-1結晶はZSM-5結晶面に沿って成長する。具体的には、silicalite-1はZSM-5結晶の(100)および(010)面上において生成しやすく、その後の成長はc軸方向に向かって進行する。この成長過程において、初期に生成したsilicalite-1の微結晶同士がインターグロー

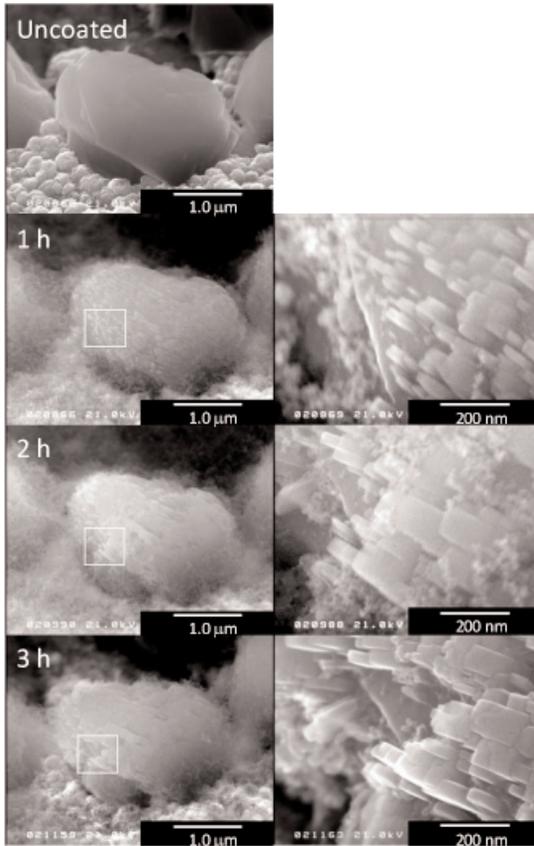


図6 SEM images of uncoated ZSM-5 and silicalite/ZSM-5 during the first 3 h synthesis.

スし、最終的に、silicalite-1の結晶粒界は消失する。生成したsilicalite-1層は、 $c$ 軸方向に厚く、 $a$ 軸および $b$ 軸方向の層厚は薄い。MFI型ゼオライトの細孔は $a$ 軸および $b$ 軸方向にそれぞれ $5.1 \times 5.5$ ,  $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ のジグザグおよびストレート細孔を有しており、これらがお互いに連結することによって3次元細孔構造を形成している。つまり、細孔が存在している面において生成したsilicalite-1層は薄く、拡散抵抗となりにくい。さらに、HRTEMによりその結晶構造を詳細に調べたところ、図7に示すように、核となるZSM-5と成長したsilicalite-1結晶の界面において、格子縞に連続性があり、結晶格子のズレなどは見られなかった。また、ZSM-5の同一結晶面上の異なる場所で生成したsilicalite-1結晶はZSM-5の結晶面に沿って配向しており、silicalite-1の成長は核となるZSM-5の結晶面に強く依存する結果となっ

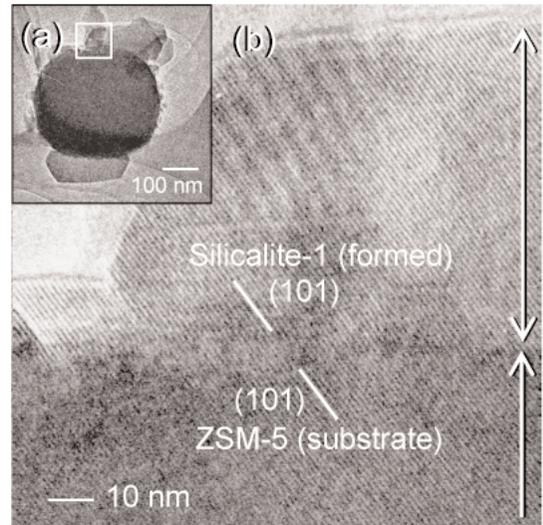


図7 TEM image of composite crystal (a) and HREM image at the interface between silicalite-1 and ZSM-5 (b) at 120 kV.

た。Hedlundらによると、高シリカZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al} > 22$ )の結晶表面におけるsilicalite-1の二次成長は基盤となるZSM-5に対してエピタキシャルとなることがわかっている<sup>14,15</sup>。今回用いたZSM-5は高シリカであり、HRTEM像の結果を考慮すると、本触媒においてもsilicalite-1はZSM-5上にエピタキシャル成長していると考えるのが妥当である。このことは、核となるZSM-5と外表面を覆うsilicalite-1それぞれの細孔が連続的に繋がっていることを意味する。アモルファスシリカの蒸着、プレコーキングなどを用いた修飾法では、細孔開口部における細孔径が減少し、キシレンの拡散を大幅に抑制する。そのため、触媒活性が低下し、高転化率の達成が困難になる。一方、本触媒では、silicalite-1およびZSM-5の細孔径は同程度であり、かつ、上述の通りsilicalite/ZSM-5の界面における細孔は連続性を有している。単結晶内の分子の拡散速度は、結晶間空隙が存在する多結晶構造薄膜に比べ十分に大きい<sup>16</sup>ことから、コーティング前後の分子の結晶内拡散係数は同程度と見なせる。このため、本触媒では、コーティングにおける活性低下が最小限に抑制され、高いトルエン転化率とパラ選択性の両立が達成できたものと考えられる。

#### 4. silicalite-1 コーティング条件の検討<sup>17)</sup>

これまでに述べてきたように、本触媒の特性は外

表2 Effect of sol composition for silicalite/ZSM-5 synthesis in toluene alkylation

	A1	A6	A7-1	A8	T5	T6	T7
Silica source	FS*	FS	FS	FS	TEOS	TEOS	TEOS
Sol composition							
<i>x</i> (SiO <sub>2</sub> )	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<i>y</i> (TPAOH)	0.12	0.12	0.06	0.03	0.12	0.06	0.03
Conversion of toluene [%] <sup>a</sup>	35.3	36.5	39.4	38.6	43.9	46.6	41.7
Yield of xylenes [%]	31.0	30.2	34.7	31.5	38.9	42.6	35.0
Fraction of xylenes [%]							
<i>p</i> -xylene	97.5	98.3	98.7	99.6	98.7	94.2	85.6
<i>m</i> -xylene	1.5	1.1	0.7	<0.1	0.7	3.4	12.3
<i>o</i> -xylene	1.0	0.6	0.6	0.3	0.6	2.6	5.1

\*FS: fumed silica, <sup>a</sup> W/F = 0.11 kg-catalyst h mol<sup>-1</sup>, T = 673 K, reaction time = 60 min.

表面を覆う silicalite-1 層の形態が強く影響していることから、コーティング条件の最適化が必要となる。そこで、silicalite-1 コーティング時の前駆溶液中のシリカ源およびシリカ濃度、有機構造規定剤 (SDA) 濃度の影響について検討した。シリカ源にはフェームドシリカおよびオルトけい酸テトラエチル (TEOS) を、SDA には TPAOH を使用し、 $x\text{SiO}_2$ :  $y$  TPAOH : 8 EtOH : 120 H<sub>2</sub>O の組成の前駆体溶液を調製した。核となる ZSM-5 には Si/Al = 70、平均結晶径 15 μm のものを用いた。水熱合成条件は、180℃、24 時間とした。表 2 にシリカ源、前駆体組成、反応試験結果をまとめた。シリカ源にフェームドシリカを用いた場合、前駆溶液中シリカ濃度、SDA 濃度ともに低くなるにつれ、パラ選択性は向上する。前駆溶液中のシリカおよび SDA 濃度が大きい場合、水熱合成中に silicalite-1 の核が生成しやすく、ZSM-5 結晶上での silicalite-1 の二次成長が不十分であった可能性がある。SEM によりその外観を確認したところ、A1 は ZSM-5 上に多結晶層が積層しており、A8 ではほとんど silicalite-1 の多結晶層は見られない。

一方、シリカ源に TEOS を用いた場合は、SDA 濃度が小さくなるにつれパラ選択性が大きく低下しており、フェームドシリカを用いた場合と逆の傾向を示す。特に、低 SDA 濃度条件ではそのパラ選択性は低い値を示しており、silicalite-1 層が ZSM-5 結晶外表面を十分に被覆していないと考えられる。SEM 観察の結果、TEOS を用いた場合、いずれの条件においても silicalite-1 多結晶層が生成していることが確

認されたことから、TEOS をシリカ源に用いた場合は核生成しやすく、ZSM-5 への silicalite-1 の二次成長が抑制される傾向がある。このため、フェームドシリカの場合と比較して、トルエン転化率は全体的に高い傾向を示したものと考えられる。

## 5. おわりに

MFI 型ゼオライト ZSM-5 外表面を純シリカゼオライト silicalite-1 で被覆した Core-Shell 型ゼオライト触媒が、極めて優れたパラ選択性を示すことを実証した。また、本触媒は従来の修飾法と比較して、比較的高いトルエン転化率においても高いパラ選択性を有することが特徴的である。このような特性は、ZSM-5 結晶上に silicalite-1 がエピタキシャル成長した界面構造に由来しており、ZSM-5 上に silicalite-1 薄層を二次成長させることが高活性・高選択性触媒の合成において重要であると言える。

ゼオライトの形状選択性は非常に魅力的であり、例年、多くの新規ゼオライト構造が合成されていることから、その応用範囲は益々広がっていくものと期待される。また、付加価値が高く、分離が困難な物質の選択的合成を可能とする触媒は、コスト・エネルギーの観点から、その重要度は今後も変わらないであろう。このような中、ゼオライトの結晶構造が本来有する形状選択性を最大限に活用した新規な触媒反応の開発に期待したい。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、D. V. Vu 博士にご尽

力頂いた。氏のご協力に対し、誌面を借りて御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6783 (1979).
- 2) M. Niwa, M. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* **90**, 6233 (1986).
- 3) L. D. Rollmann, N. J. Princeton, US Patent 4,088,605 (1978).
- 4) M. Miyamoto, T. Kamei, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Adv. Mater.* **17**, 1985 (2005).
- 5) N. Nishiyama, M. Miyamoto, T. Kamei, Y. Egashira, K. Ueyama, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **162**, 275 (2006).
- 6) D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *J. Catal.* **243**, 389 (2006).
- 7) D. V. Vu, M. Miyamoto, S. Ichikawa, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Micropor. Mesopor. Mater.* **115**, 106 (2008).
- 8) G. Mirth, J. Cejka, J. A. Lercher, *J. Catal.* **139**, 24 (1993).
- 9) J. Wei, *J. Catal.* **76**, 433 (1982).
- 10) J.-H. Kim, T. Kunieda, M. Niwa, *J. Catal.* **173**, 433 (1998).
- 11) Y. S. Bhat, J. Das, K. V. Rao, A. B. Halgeri, *J. Catal.* **159**, 368 (1996).
- 12) 増田隆夫, 溝田浩敏, 橋本健治, 化学工学論文集 **20**, 170 (1994).
- [13] J. P. Breen, R. Burch, M. Kulkarni, D. McLaughlin, P. J. Collier, S. E. Golunski, *Appl. Catal., A* **316**, 53 (2007).
- [14] Q. Li, Z. Wang, J. Hedlund, D. Creaser, H. Zhang, X. Zou, A.-J. Bons, *Micropor. Mesopor. Mater.* **78**, 1 (2005).
- 15) Z. Wang, J. Hedlund, H. Zhang, X. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.* **95**, 86 (2006).
- 16) R. Nagumo, H. Takaba, S. Nakao, *J. Phys. Chem. B* **107**, 14422 (2003).
- 17) D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Catal. Lett.* **127**, 233 (2009).

---

## Core-Shell Zeolite Composite Catalyst for Selective Formation of *para*-Xylene

Manabu Miyamoto\* and Norikazu Nishiyama\*\*

\* Department of Materials Science and Technologies, Gifu University

\*\* Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Production of alkylbenzenes is one of the most important technologies on the chemical industry. *p*-Xylene is, in particular, much valuable in alkylbenzenes due to the steady increase of its market demand, and catalysts development for selective formation of *p*-xylene has been attractive because of the low *p*-xylene selectivity in the thermodynamic equilibrium and the high energy consumption on its separation from xylene isomers. For selective formation of *p*-xylene, MFI type aluminosilicate zeolite, ZSM-5 was coated with pure silica MFI, silicalite-1. The core-shell zeolite catalyst showed extremely high *para*-selectivity with high toluene conversion on the alkylation of toluene. The silicalite-1 layer with a few hundred nanometers was epitaxially grown on the ZSM-5 crystal resulting in the direct connection of pores between ZSM-5 and silicalite-1. This direct connection of pores and deactivation of acid sites on the external surface of the ZSM-5 crystal could achieve the remarkable *para*-selectivity with high toluene conversion.

Keywords: ZSM-5, silicalite-1, core-shell, *p*-xylene

## 《 解 説 》

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

高橋 厚, 藤谷 忠博

独立行政法人産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 固体触媒グループ

バイオエタノールからポリプロピレンなどのポリマー原料となるプロピレンを製造するための高性能触媒の開発を目的とし、ZSM-5上でのエタノールからのプロピレン合成における反応特性および反応メカニズムについて検討を行った。ZSM-5は、比較的高い選択率でプロピレンを生成するが、Si/Al<sub>2</sub>比によって生成物分布は異なるため、適度な酸密度の制御が必要であることが分かった。ZSM-5上では、エタノールは脱水反応によりエチレンへと転換し、その後、エチレンが直接プロピレンに転換していることを見出した。また、生成したプロピレン、ブテンは芳香族炭化水素へと逐次的に反応する。一方、ZSM-5上では、プロピレン生成活性は時間とともに著しく低下する。これは、エタノールの脱水反応で生成する水によってZSM-5骨格中の脱アルミニウムが進行するためである。この活性劣化抑制を目的として種々の金属種による修飾を検討したところ、リン修飾することにより水による脱アルミニウムを著しく抑制することで、耐久性が顕著に向上した触媒の調製が可能となった。

キーワード: プロピレン, エタノール, ZSM-5, 脱アルミニウム, リン修飾

## 1. はじめに

石油はオイルリファイナリーと呼ばれる精製工程を経て、ガソリンや軽油などの燃料、プラスチックや合成繊維などの化学製品として利用されてきた。しかし、化石資源由来の二酸化炭素を減らす目的や、燃料や化学原料を限られた地域の国に大きく依存してしまうことに対する不安から、地球上に豊富に存在するバイオマス資源を燃料や化成品原料に変換する技術、すなわちバイオリファイナリーに注目が集まっている。生分解性プラスチックとして有名なポリ乳酸、ガソリン代替燃料のバイオエタノールもバイオリファイナリーによって生産されている。

バイオリファイナリーの仕組みは、まず、糖化と

呼ばれる工程でバイオマスをグルコースやキシロースといった単糖類（糖の最小単位）にする。これを酵母などの微生物に発酵させることで、エタノールやプロパノールができる。バイオリファイナリーでは、触媒反応などを活用してこれらの物質を従来の化学プロセスで反応させることで、石油から得られた最終生成物と同じものを得ることができる。

サトウキビやトウモロコシなどの食料を原料にする場合は、糖化は容易なのだが、食糧との競合を避けるために、草や木などのセルロース系バイオマスの利用が求められている。食糧と競合しないセルロース系バイオマス原料を化学原料に転換することは、産業の国際競争力の観点からも今後きわめて重要な課題となっている。2008年3月に策定された「バイオ燃料技術革新計画」<sup>1)</sup>では、セルロース系バイオエタノールを40円/ℓで製造する技術の開発とともに、バイオエタノールの燃料以外の高付加価値製品への展開として特に市場からの強い要求があるバイオプロピレンの製造技術開発が示されている。

我々は、食糧と競合しないセルロースから得られ

受理日: 2010年9月30日

〒305-8569 つくば市小野川16-1 産総研つくば西  
独立行政法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・固体触媒グループ

E-mail: t-fujitani@aist.go.jp

る粗留バイオエタノール（純度約90%）を原料とし、化学変換によってポリプロピレンなどのポリマー原料となるプロピレンを製造するための高性能触媒とともに、分離・精製などの要素技術を開発して世界に先駆けてコスト競争力のあるプロセスを提案することを目的としている。具体的には、植物によって固定化された二酸化炭素からバイオプロセスによって製造された低コストバイオエタノールを原料として、高性能触媒を用いた化学変換プロセスによってプロピレンを製造する。製造したプロピレンは重合し、ポリプロピレン材料として各種製品に使用可能となる。汎用樹脂であるポリプロピレンをカーボンニュートラル化することで二酸化炭素ガスの発生を抑制し、さらに、製品が使用される間、炭素は製品中に固定される効果もある。

セルロース系バイオエタノールを原料としてプロピレンを生産する技術については、既存触媒を用いることで、エタノールの脱水によりエチレンを製造し、次いで重合により製造したブテンとエチレンのメタセシス反応を経由すればプロピレンを製造することも可能である。しかしながら、製造が多工程になるためコスト競争力の観点から、エタノールを直接プロピレンに高選択率、高収率で変換する高性能な触媒開発が求められている。

エタノールからプロピレンを合成する反応では、エタノールからエチレンへの脱水反応が起き、その後、エチレンが重合、増炭を含む反応過程を経てプロピレンが生成すると考えられる。従って、これらの反応には固体酸を有するゼオライトが有望であると考えられる。ゼオライトの中でも、8員環のチャバサイト系（アルミノシリケート及びシリコアルミノフォスフェート）あるいは10員環のZSM-5、ZSM-11などが、エタノールからプロピレンを合成できることから有力な触媒として報告されている。

8員環細孔（0.3～0.4 nm）を有するエリオナイト（ERI）、オフレイタイト（OFF）、チャバサイト（CHA）、レピナイト（LEV）およびシリコアルミノフォスフェート（SAPO-34）に代表される小細孔径型ゼオライトは、これまでメタノールから低級オレフィンを選択的に合成する触媒として知られていた。近年、これら8員環ゼオライトがエタノールからのプロピレン合成にも有効であることが報告されている<sup>2-4)</sup>。馬場らはSAPO-34を用いてエタノール転換

反応を行い、50%以上のプロピレン収率が得られることを報告している<sup>2)</sup>。また、佐野らは、LEVを用いた反応において高いプロピレン収率が得られることを明らかにしている<sup>3)</sup>。さらに、CHAも高選択率でプロピレンを合成できることを見いだしている<sup>4)</sup>。これら8員環ゼオライトによる反応の特徴は、C5以上の炭化水素がほとんど生成しない点で、結果として高選択率でプロピレンを合成することができる。これは、プロピレンの分子径とほぼ同じ細孔径による分子ふるい効果によるものと考えられている。しかし、8員環ゼオライトでは炭素質の析出により活性は反応と同時に著しく低下する。そのため、現在、炭素質生成の抑制を目的とした高シリカ化と酸強度の制御、加えて、ゼオライト骨格構造の一部の他元素による置換、異種金属酸化物による修飾などによる検討がなされている。一方、活性劣化した触媒を酸素焼成により再生処理を行った場合、エタノール転化率およびプロピレン選択率を復元することができる。すなわち、8員環ゼオライト触媒は、永久に活性を失うものではなく、反応-再生サイクルを組み合わせた反応方式を工夫することで実用化につながる可能性がある。

10員環細孔（0.5～0.6 nm）を有するZSM-5およびZSM-11に代表される中細孔径型ゼオライト触媒は、メタノールからの低級オレフィン合成に関して1970から80年代にかけて積極的に研究が行われ、優れた活性を示すことが報告されている<sup>5-7)</sup>。CaやSr等のアルカリ土類金属でZSM-5の表面酸点を制御することで、メタノールからのプロピレン選択率が飛躍的に向上する<sup>5)</sup>。10員環ゼオライトの場合にも、反応中における炭素質析出が問題となるが、Exxon Mobil社は、ZSM-11ゼオライトのシリカ/アルミナ比を高くすることにより、炭素質析出、芳香族化合物生成を抑制している。エタノールからの炭化水素合成については、現在のところ主に芳香族ならびに液状炭化水素の生成を目的としたものが多い。その代表例をいくつか紹介する。Makarfiらは、Si/Al<sub>2</sub>比の異なるZSM-5を用いてエタノールの転換反応を行い生成物分布の違いについて検討している<sup>8)</sup>。Si/Al<sub>2</sub>比の増加に伴い芳香族が減少するがC<sub>3</sub>生成物（プロピレン+プロパン）の収率には最適なSi/Al<sub>2</sub>比が存在し、Si/Al<sub>2</sub> = 100で約30%のC<sub>3</sub>生成物の収率が得られることを示している。また、Aguayoらは、

H-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}_2 = 48$ ) 上におけるエタノール転換反応の耐久性におよぼす温度の影響について検討を行っており、400 °C以下での劣化は炭素析出によるものであり、再生により活性が元に戻る一方、450 °C以上では脱アルミニウムによる不可逆な活性劣化が進行することを報告している<sup>9)</sup>。Calsavaraらは、Fe修飾ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}_2 = 41$ ) によるエタノール転換反応に関してFeの修飾により目的物である芳香族の選択率は減少するが、活性寿命は延びることを示している<sup>10)</sup>。村田らは、同じくFe修飾ZSM-5の検討を行い、鉄が芳香族あるいはパラフィンの生成を抑制する働きを持つことを報告している<sup>11)</sup>。一方、低級オレフィン合成を目的とした研究では、村田らが、ZSM-5触媒へのWならびにLaの修飾効果について、WとLaを共に添加した場合に初期プロピレン収率が450 °Cで30%得られることを報告している<sup>12)</sup>。佐野らは、エタノール転換反応においてもメタノールの場合と同様にプロピレン生成にはアルカリ土類金属の添加が有効であり、特にZSM-5触媒へのSrの添加がプロピレン収率向上のみならず耐久性向上にもつながることを報告している<sup>13)</sup>。

しかしながら、得られているプロピレン収率ならびに耐久性については実用化性能を獲得するには至っていない。また、プロセス開発の指針となる統計的な動力学的データやプロピレン合成の反応機構等の詳細については十分には明らかになっていない。

## 2. ZSM-5触媒によるエタノールからのプロピレン合成活性

エタノールからプロピレンを高選択率で生産するプロセスを開発するため、ゼオライトを用いてエタノールの転換反応における基礎的な反応特性を検討した。表1には、種々のゼオライト触媒上での400 °Cにおけるエタノール転換反応の結果を示す。ここではZSM-5以外にも、同じく10員環のフェリエライト (FER)、また12員環であるベータ (BEA)、モルデナイト (MOR)、Y型ゼオライトについても検討した。表中の収率は炭素基準 (C-%) で示した。FER, BEA, MOR, Yではエチレンの生成が認められ、これらのゼオライト上では、エタノールの脱水反応のみが進行することがわかった。一方、ZSM-5はエチレンに加えてプロピレン、ブテンの生成が観察され、ZSM-5上では、プロピレンを効果的に合

表1 種々のゼオライト上におけるエタノール転換反応活性。

Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	EtOH conv. (%)	Yield (C-%)					
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	others
H-FER(55)	100	96.9	0	0	0	0	0
H-BEA(75)	100	99.6	0	0	0	0	0
H-MOR(20)	98	89.2	0	0	0	0	7.3
H-Y(5.6)	98	94.1	0	0	0	0	3.9
H-ZSM-5(80)	100	27.4	0.3	15.7	3.3	23.4	29.9

Temperature: 400 °C, W/F = 0.003 g/ml/min, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH concentration: 20%.

表2 ZSM-5上でのエタノール転換反応における生成物分布。

Si/Al <sub>2</sub> ratio	Yield (C-%)						
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	≥C <sub>5</sub>
30	25.9	1.4	23.5	7.4	14.0	10.2	17.4
80	41.6	0.0	27.1	5.8	13.2	4.7	7.0
280	96.9	0.0	1.6	0.0	0.7	0.0	0.0

Temperature: 500 °C, W/F = 0.0025 g/ml/min, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH concentration: 50%.

成できることを確認した。

ZSM-5のエタノール転換反応活性におよぼすSi/Al<sub>2</sub>比の影響を検討した。表2には、Si/Al<sub>2</sub>比が30, 80, 280のH-ZSM-5上での500 °Cのエタノール転換反応における生成物分布を示す。Si/Al<sub>2</sub>比30の場合にはプロピレンが23 %得られているもののC<sub>5</sub>以上の炭化水素の生成も顕著である。C<sub>5</sub>以上の炭化水素の内容は、約8割がC<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳香族であった。Si/Al<sub>2</sub>比を80とした場合では、30の場合と比べてエチレンおよびプロピレン収率が増加したが、C<sub>5</sub>以上炭化水素とパラフィン収率は低下した。Si/Al<sub>2</sub>比を280とした場合ではエチレンのみの生成が観察された。プロピレン収率は、Si/Al<sub>2</sub>比80の場合に最も高くなり、この傾向は前述したMakarfiらの結果の傾向と同様であった。

一方、ZSM-5上でのメタノールの転換反応におけるSi/Al<sub>2</sub>比の影響についてこれまでいくつかの研究が報告されている。Wuらは、450 °CでのZSM-5上でのメタノール転換反応において、Si/Al<sub>2</sub>比を70-1600の範囲で生成物分布を調べた結果、Si/Al<sub>2</sub>比の増加とともにC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のオレフィン収率が増加することを報告している<sup>6)</sup>。また、Changらは、Si/Al<sub>2</sub>比が70, 142, 500, 1670のZSM-5を用いて500 °Cでの

メタノール転換反応を行った場合にSi/Al<sub>2</sub>比が500で最も高いプロピレン収率が得られたことを報告している<sup>7)</sup>。すなわち、ZSM-5上でのメタノール転換反応では、エタノールの場合よりも高いSi/Al<sub>2</sub>比の触媒がプロピレン生成に適している。我々も同様の検討を行ったが、Si/Al<sub>2</sub>比を30, 80, 280のZSM-5を用いたメタノール転換反応では、最も高いプロピレン収率はSi/Al<sub>2</sub>比が280において得られている。この結果は、エタノールとメタノールの転換反応においてはプロピレン生成に適したZSM-5の酸特性が大きく異なることを示しており、ZSM-5上におけるエタノールからのプロピレン合成の反応メカニズムがメタノールの場合とは異なっていることが推察される。これまでに、ZSM-5上でのメタノールからオレフィンへの転換反応のメカニズムは長く研究が行われており、メチレーションメカニズム<sup>14)</sup>や炭化水素プールメカニズム<sup>15)</sup>が報告されている。しかし、エタノールの転換反応における反応メカニズムは未だ不明点が多い。そこで、我々は、ZSM-5上でのエタノールからのプロピレン合成における反応メカニズムの検討を行った。

### 3. ZSM-5上でのエタノール転換反応における反応メカニズム

ZSM-5上でのエタノール転換反応における反応メカニズムを検討するため、反応生成物分布に対する接触時間の影響を検討した。図1にその結果を示す。熱平衡の支配を受けないことを考慮し、反応温度は400℃とした。接触時間が短い場合ではエチレンが主生成物となっている。これは、ZSM-5上でのエタノールの脱水反応が非常に速いことを示している。接触時間の増加と共にエチレン収率は低下する。一方、プロピレン、ブテン収率が增加する。プロピレン、ブテンの収率は、接触時間が $2.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cc}^{-1} \cdot \text{min}$ 付近で最大となり、その後低下する。一方、プロパン・ブタンのパラフィン類の収率は接触時間の増加と共に増加する。C5以上の炭化水素（芳香族）は接触時間の増加と共に増加している。これらの結果から、ZSM-5上ではエタノールは始めに脱水反応によってエチレンに転換し、その後、エチレンがオレフィンへと転換する。さらに、オレフィンは逐次的に芳香族またはパラフィンへと転換したと考えられる。

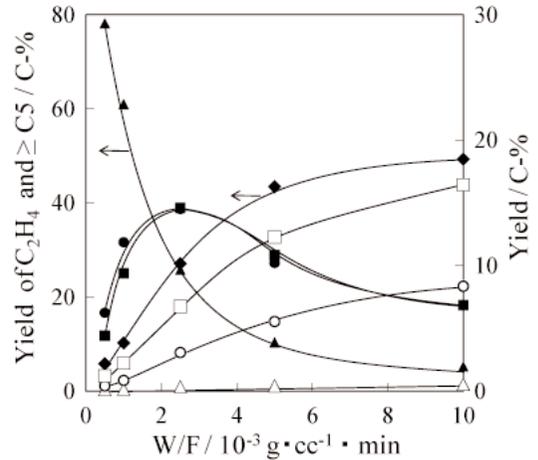


図1 H-ZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub>=80) 上でのエタノール転換反応における生成物収率におよぼす接触時間の影響: ▲ エチレン, △ エタン, ● プロピレン, ○ プロパン, ■ ブテン, □ ブタン, ◆ C5以上の炭化水素。

ZSM-5上でのエタノール転換反応においてエチレンが中間体であることを確認するためにエチレンを原料として反応を行ったところ、W/Fに対する反応生成物の分布は、図1で示したエタノール原料の結果と良好に一致した。これにより、ZSM-5上でのエタノール転換反応においては、エチレンが中間体であることが確認できたので、これ以降の詳細な反応メカニズムの検討には、エチレンを原料として使用した。図2に反応を非常に短い接触時間の条件で行い、反応初期における生成物分布を調べた結果を示す。反応初期においては、プロピレンとブテンのみの生成が確認され、また、プロピレン、ブテンの各収率と接触時間の関係は原点を通る直線となっていることがわかった。一方、C5, C6オレフィン初期では見られず、誘導期が存在することが観察された。また、芳香族ならびにパラフィン類は、この条件下では全く生成しないことが分かる。反応初期の段階で、プロピレンやブテンの生成が確認できたことから、我々は、ZSM-5上ではエチレンが直接プロピレンとブテンに転換していると考えた。

エチレンからのブテンの生成については固体酸触媒であるZSM-5上においてはエチレン2量化で進行していることが容易に推察できる。しかしながら、プロピレンがどのようにして直接エチレンから生成されるかについては不明である。ゼオライト上での

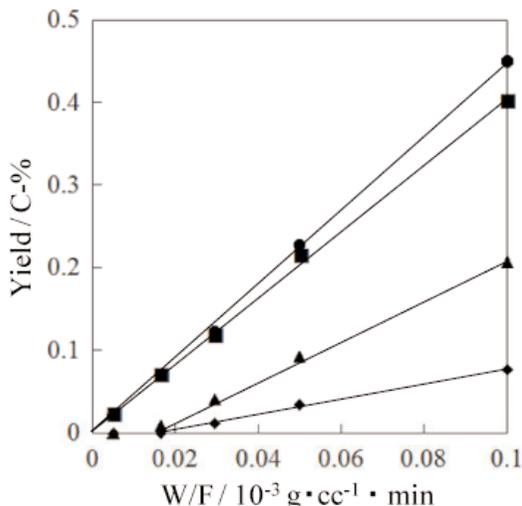


図2 H-ZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub>=80) 上でのエチレン転換反応の反応初期における生成物収率：● プロピレン，■ ブテン，▲ C5 オレフィン，◆ C6 オレフィン。

エチレンからプロピレン生成機構については、今までにいくつかの報告がある。馬場らは、SAPO-34 上でのエチレン転換反応を検討し、この中でエチレンは3量化しヘキセンとなった後にベータ解裂によってプロピレンが生成することを報告している<sup>2)</sup>。さらに、村田らも ZSM-5 上で同様の反応機構でプロピレンが生成していると提案している<sup>12)</sup>。Wang らは、ZSM-5 上におけるエチレン存在下での IR 観察の結果から、エチレンが重合して polyenic 種((CH=CH-)<sub>n</sub>)が生成し、これが分解することでプロピレンが生成することを提案している<sup>16)</sup>。このメカニズムは先に示したヘキセン経由と同様と考えられる。一方、Corma らは、量子化学計算から、ゼオライト上でエチレンとエタンが存在する場合に C-ブトニウムイオンを介することでプロピレンが生成すると提案している<sup>17)</sup>。しかし、我々の結果は、プロピレンが誘導期を持たずに反応初期から生成していることを示しているため、中間体が存在するメカニズムでは説明できない。Beran らは、ZSM-5 上では酸点上の OH 基とエチレン分子で形成される π 錯体が安定に存在するためにエチレンの二重結合が弱まることを報告している<sup>18,19)</sup>。現在のところ、我々はこの π 錯体からカルベン種中間体が生成し、この反応中間体とエチレンが反応してプロピレンが直接合成されたと考え詳細な検討を行っている。

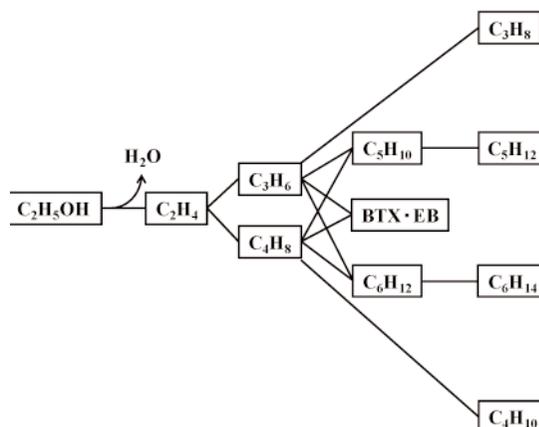


図3 H-ZSM-5 上でのエタノール転換反応メカニズム。

以上のことから、我々は ZSM-5 からのエタノール転換反応メカニズムは図3に示すように進行していると考えている。エタノールは脱水してエチレンが生成する。エチレンは直接プロピレンならびにブテンへと変換する。次にプロピレンあるいはブテンはエチレンとの逐次反応で C5, C6 オレフィンが生成する。C6-C8 芳香族と水素はプロピレンあるいはブテンもしくはプロピレンとブテンの環化脱水素反応で生成する。この際副生した水素がオレフィンと反応することでパラフィンが生成する。

ここで、前述したように、ゼオライト上でのメタノールからオレフィンへの転換反応のメカニズムではメチレーションメカニズムあるいは炭化水素プールメカニズムで進行していると考えられている<sup>14,15)</sup>。これは、我々が考えているエチレンからプロピレンの直接合成とは明らかに異なっている。従って、エタノールからプロピレン生成に適した ZSM-5 触媒を開発するためには、メタノールの場合やこれまで報告されてきたメカニズムのようにオリゴマー化を促進することよりもむしろ、プロピレン、ブテン以降の反応の進行を抑制することが重要であると考えられる。そのためには、ZSM-5 表面上での酸密度の精密制御、細孔径の最適化やナノ粒子化等が必要と考え現在検討中である。

#### 4. ZSM-5 触媒のエタノール転換反応における耐久性向上

エタノールからのプロピレン生産プロセスを開発

するためには、ZSM-5の耐久性も非常に重要な問題となる。ここでは、エタノール転換反応におけるZSM-5の耐久性向上について検討した結果を示す。温度を400℃から500℃まで変えて活性の経時変化を調べた結果、500℃以上の反応温度では、急激な活性劣化が確認された。すなわち、Aguayoらも報告しているように、エタノール脱水反応により生成した水によりZSM-5の脱アルミニウムが進行したと考えられた。水による脱アルミニウムが進行するかを確認するため、エタノール原料とエチレン原料の場合ならびにエチレンに水を加えた場合との比較を行った。結果を図4に示すが、エタノール原料では10時間でプロピレン生成活性はほぼ消失した。一方、エチレン原料の場合では活性の低下はほとんどみられなかった。エチレンに水を加えた場合には、活性が時間とともに低下し、エタノール転換反応の場合と同じ水が存在する条件(33%)では、活性劣化の状態は、エタノール転換反応の場合とほぼ同様となった。反応後の触媒を $^{27}\text{Al}$ -NMRを用いてゼオライト骨格中の四配位アルミニウム量を調べた結果を図5に示す。エチレン反応では反応前と比較してアルミニウム濃度の低下はほとんど見られない。一方、水を加えた反応とエタノール反応の場合ではアルミニウム濃度が低下していることが分かる。従って、ZSM-5上でのエタノール転換反応においては、脱水反応によって副生する水が脱アルミを促進し、活性劣化の原因となっている。

ZSM-5の耐久性向上を目的として種々の金属種による修飾を検討した。その結果、 $\text{Zr}^{20}$ 、 $\text{Ti}^{20}$ 、 $\text{P}^{21}$ の修飾により耐久性が向上し、かつプロピレン選択性も向上することが確認された。特にP修飾はその効果が高いことから、P-ZSM-5触媒の詳細な検討を行った。図6に550℃でのエタノール転換反応におけるプロピレン収率の経時変化に及ぼすP/Al比の影響を示す。H-ZSM-5の場合初期プロピレン収率は23%であり、反応時間と共に著しく減少し、10時間後にはプロピレン生成は観察されなかった。一方、P-ZSM-5ではP添加量増加に伴い初期プロピレン収率は増加するとともに、活性の経時劣化も緩やかとなった。P/Al = 0.5では初期プロピレン収率は30%に達すると共に100時間後でもプロピレン収率は初期活性の約7割程度を維持していた。このことから、P修飾によりプロピレン選択性が向上し活性劣化も

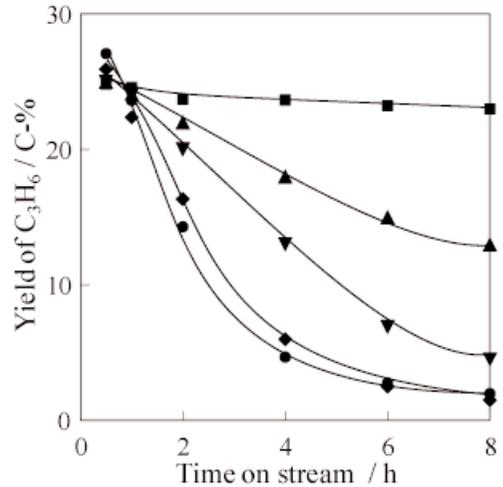


図4 H-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}_2 = 80$ ) 上でのエタノール、エチレン、エチレン+水を原料とした反応におけるプロピレン収率の経時変化：● エタノール、■ エチレン、▲ エチレン+水 8%、▼ エチレン+水 17%、◆ エチレン+水 33%。

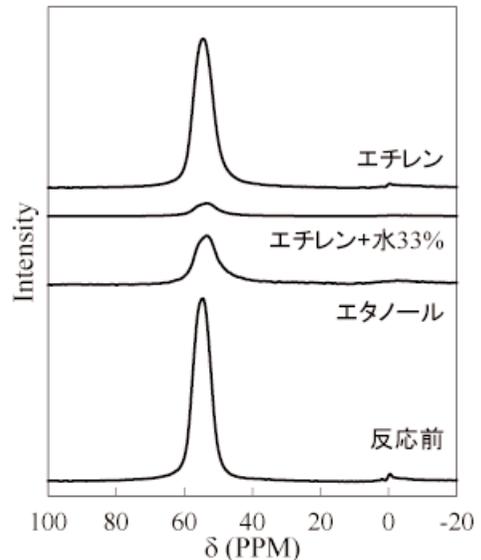


図5 反応前後のH-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}_2 = 80$ ) の $^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトル。

著しく抑制できることがわかった。P修飾による活性劣化の抑制効果を明らかにするため、水前処理を行って脱アルミニウムが起きるかどうかを調べた。Pで修飾しないZSM-5では、600℃で8時間水前処

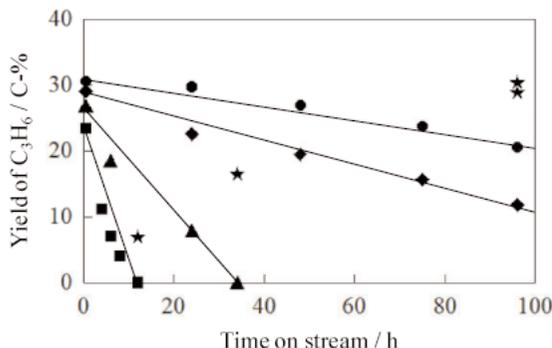


図6 P修飾ZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub>=80) 上でのエタノール転換反応におけるプロピレン収率の経時変化：■ H-ZSM-5, ▲ P/Al = 0.1, ◆ P/Al = 0.4, ● P/Al = 0.5, ★ 再生後。

理を行うと全く活性を示さないのに対し、P-ZSM-5触媒では水前処理後もP添加量の増加に伴いプロピレン生成活性が増大する。P/Al = 0.5では水処理後も処理なしとほとんど変わらない結果が得られた。このことから、P修飾によって脱アルミニウムに対する耐久性が著しく向上したことがわかる。さらに、エタノール転換反応を行った後の触媒を空气中、600℃で30分間再生処理を施し、再生後のプロピレン収率を調べたところ（図6中星印）、H-ZSM-5では再生後のプロピレン収率は完全には回復しない。一方、P/ZSM-5では再生後の活性はP添加量に伴い増加し、P/Al = 0.4あるいは0.5では完全に活性が回復する。このことからZSM-5をPで修飾することにより、脱アルミニウムによる永久失活を抑制することが可能であることを明らかにした。

## 5. まとめ

ZSM-5上でのエタノールからのプロピレン合成における反応特性および反応メカニズムについて検討した。その結果、エタノール転換反応は、メタノール転換反応と異なる反応機構で進行していることがわかった。エタノールからのプロピレン合成においては、エタノールがまず脱水反応によりエチレンへと転換するが、その後エチレンは直接プロピレンおよびブテンに反応する。さらに、これらオレフィンが、逐次的に芳香族やパラフィン類に変化するため、プロピレンの選択率を向上するには、低級オレフィ

ンの逐次的な反応を抑制する必要がある。そのためには、ZSM-5表面上での酸密度の精密制御、細孔径の最適化やナノ粒子化等が必要である。一方、ZSM-5上では脱水反応で生成する水により脱アルミニウムが進行し活性劣化が進行するが、ZSM-5をPで修飾することにより、脱アルミニウムは著しく抑制できる。今後は、これらの触媒を中心にエタノールからのプロピレン生産プロセスの開発を行う予定である。

## 謝 辞

本研究はNEDO「セルロース系バイオマスエタノールからプロピレンを製造するプロセス開発」において実施されたものである。

## 文 献

- 1) <http://www.enecho.meti.go.jp/policy/fuel/080404/>
- 2) H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi and T. Baba, *Appl. Catal. A*, **312**, 181 (2006).
- 3) T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani and T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **122**, 149 (2009).
- 4) 三菱化学株式会社, 特開2007-291076
- 5) T. Sano, T. Murakami, K. Suzuki, S. Ikai, H. Okado, K. Kawamura, H. Hagiwara and H. Takaya, *Appl. Catal.*, **33**, 209 (1987).
- 6) M. M. Wu and W. W. Kaeding, *J. Catal.*, **88**, 478 (1984).
- 7) C. D. Chang, C. T.-W. Chu and R. F. Socha, *J. Catal.*, **86**, 289-296 (1984).
- 8) Y. I. Makarfi, M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, V. I. Erofeev, L. M. Koval and V. F. Tretiyakov, *Chem. Eng. J.*, **154**, 396 (2009).
- 9) A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, A. M. Tarrío and J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 211 (2002).
- 10) V. Calsavara, M. L. Baesso and N. R. C. Fernandes-Machado, *Fuel*, **87**, 1628 (2008).
- 11) M. Inaba, K. Murata, M. Saito and I. Takahara, *Green Chem.*, **9**, 638 (2007).
- 12) K. Murata, M. Inaba and I. Takahara, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**, 234 (2008).
- 13) D. Goto, Y. Harada, Y. Furumoto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, M. Sadakane and T. Sano, *Appl. Catal. A*, **383**, 89 (2010).
- 14) R. M. Dessau, *J. Catal.*, **99**, 111 (1986).
- 15) U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud and

- S. Kolboe, *Catal. Today*, **106**, 108 (2005).  
16) B. Lin, Q. Zhang and Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 10788 (2009).  
17) M. Boronat and A. Corma, *Appl. Catal. A*, **336**, 2 (2008).  
18) S. Beran, P. Jiru and L. Kubelkova, *J. Mol. Catal.*, **12**, 341 (1981).  
19) S. Beran, *J. Mol. Catal.*, **30**, 95 (1985).  
20) Z. Song, A. Takahashi, N. Mimura and T. Fujitani, *Catal. Lett.*, **131**, 364 (2009).  
21) Z. Song, A. Takahashi, I. Nakamura and T. Fujitani, *Appl. Catal. A*, **384**, 201 (2010).

---

## Production of Lower Olefin from Bio-ethanol on Zeolite Catalysts

Atsushi Takahashi and Tadahiro Fujitani

Heterogeneous catalysis group, Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Industrial demand for propylene is increasing. Alternative sources of propylene other than petroleum are of wide interest. The catalytic transformation of bioethanol is a promising avenue for the production of propylene. In this work, we investigated the catalytic activities and the reaction mechanism for ethanol conversion to propylene over ZSM-5 catalysts.

We found that the ethylene production by the dehydration of ethanol is observed over BEA, MOR, Y, and FER. On ZSM-5, propylene and butenes were produced, indicating that the oligomerization of ethylene proceeded over ZSM-5. Furthermore, a moderate density of Bronsted acid sites on ZSM-5 was necessary for effective production of propylene. According to the result of the product distribution of the initial reaction stage at a very short contact time, we propose the following mechanism for the ethanol conversion reaction. i) Ethanol was converted to ethylene by rapid dehydration. ii) Ethylene directly transformed to propylene via a  $\pi$ -complex on ZSM-5. Ethylene was also converted to butene by dimerization. iii) Propylene or butene subsequently reacted with ethylene to form C5 or C6 olefins, respectively.

The catalyst deactivation of ZSM-5 is come from the dealumination because of the existence of water which was produced by dehydration of ethanol. The catalytic durability of ZSM-5 was drastically improved by phosphorus modification. The dealumination with water was significantly suppressed by the addition of phosphorus.

Keywords: propylene, ethanol, ZSM-5, dealumination, phosphorus modification

## 【レポート】

## 第18回ゼオライト夏の学校

早稲田大学 触媒化学研究室 井筒義行

2010年のゼオライト夏の学校は9月2日～4日の3日間、岐阜県岐阜市の長良川スポーツプラザで行われました。参加者は講師の先生方を含めて46名。筆者は博士後期課程2年ではありますが、ゼオライトに手を伸ばしたのは本年度からというゼオライトの素人。ご講演や情報交換会にて勉強させていただこうと、研究室の修士課程の学生とともに参加いたしました。

講演は全部で5件。最初の講義は豊橋技術科学大学の松本明彦先生のお話で「ガス吸着法を用いたゼオライト及びメソ多孔体の特性化」という題目。多孔体への分子の吸着の考え方、特に様々な吸着等温線モデルについてイメージ図を使ってわかりやすく解説していただきました。

夕食をはさんだ後、「層状物質への相転移を始めとする $AlPO_4-5$ の特異な性質とその利用」について産業技術総合研究所の小平哲也先生にご講演いただきました。 $AlPO_4-5$ をマイクロ波加熱にて合成したときの結晶成長挙動、合成溶液のpHの影響について知見を多くいただきました。収率向上の条件を模索している過程で発見したという層状物質は印象的でした。

第2日は7時に起床し朝食をとり、午前中に2件の講義をしていただきました。横浜国立大学の窪田

好浩先生のご講演は「ゼオライト合成の現状」と題され、ゼオライト合成時に構造を決定する有機構造規定剤に焦点を当ててお話いただきました。発見が新しいものも含めゼオライトの特徴を理解・応用するために、構造や物性を自在に制御する構造規定剤に関する研究が重要だと感じました。

次は「透過型電子顕微鏡法を用いたナノ空間材料の微細構造解析」という題目でファインセラミックスセンターの佐々木優吉先生のご講演。電子顕微鏡の仕組みから、ゼオライトを観察する場合の適切な手法、観察された像から双晶界面を含む構造の推定など、基礎から応用まで数多くの例で説明していただきました。

最後は第3日の朝、岐阜大学の植村一宏先生に「MOFの合成と吸着／分離」についてお話をいただきました。水素を吸着するMOFとその吸着サイトを理解することの重要性、膜とすることで分子ふるいによる分離が可能であることを説明していただきました。MOFについてあまり知らなかった筆者ですが、美しい規則的な構造と多様な空間を設計できる点などを聞いて、魅力がよく理解できました。

第2日のポスター発表会は活発な討論となり、発表が初めてだった学生にはよい経験になったことでしょう。先生や企業の方々の投票により当初3名選出するポスター賞も4名に贈られることとなりました。自由時間は岐阜市を観光した方がほとんどだったようですが、情報交換会で知り合った人と一緒に市内を回って、より親睦を深めることができました。岐阜市では有名な長良川の鵜飼があるシーズンであり、20名ほどで観覧に行きました。

2泊3日の第18回ゼオライト夏の学校は、参加者全員にとって勉強・親睦ともに深める非常によい機会となりました。講義をしてくださった先生方と、企画・運営をしていただいた皆さんに感謝いたします。

16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium (IZC-IMMS 2010) 参加報告



会場での集合写真

# 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium (IZC-IMMS 2010) 参加報告

ゼオライト誌 編集委員会

2010年7月4～9日の6日間の日程で、標記学会が、ソレント（イタリア）のConvention Center Hilton Sorrento Palaceにて開催されました（写真1）。ソレントは南イタリアのアマルフィ海岸の玄門口に位置し、近郊のポンペイ、カプリ島、アマルフィ、ポジターノ観光の拠点でもあるリゾート地です。学会期間を通して抜けるような青空に恵まれたこともあって、夏のリゾート地での開催を満喫した方も多々と思われれます。

今回はIZCとIMMSの共同開催で、45か国、約850名の参加者を集め、盛大な学会となりました。4つの講演会場でPlenary（5件）、Keynote（13件）、Oral（206件）の各講演と、2つのセッションでRRRを含むPoster発表（793件）が行われました。発表分野は合成・修飾（15%）、物性（7%）、構造（5%）、理論・計算（6%）、触媒（33%）、吸着・拡散（13%）、天然鉱物（2%）、MOF、PMOなどのハイブリッド複合材料（12%）、バイオ・医療・光電子材料（6%）と多岐にわたり、ゼオライトおよびメソ多孔体研究の幅の広さを感じさせるものでした。

Excursionは、アマルフィ、ポジターノへのクルーズで、建物が肩を寄せ合うように並ぶ南イタリアを代表する高級リゾート地を散策したのち、最後はポジターノの静かなビーチでのディナーとなりました（写真2）。

IZA Business Meetingでは、各コミッションからの報告、7名のカウンシルメンバーの選挙に加え、18th IZC（2016年）開催地の選出が行われました。エジンバラ（イギリス）、パース（オーストラリア）、リオ・デ・ジャネイロ（ブラジル）各立候補地の映像と音楽による洗練されたプレゼンテーションと投票の結果、リオ・デ・ジャネイロ（ブラジル）での開催が決定しました。またこの総会では、ゼオライト（類縁化合物）に関する百科事典編纂の計画も発表されました。同日夜のBanquetでは、恒例のIZA表彰も行われ、Breck Awardは、薄膜材料の合成と応用に関する業績でYushan Yan（UC Riverside）とRyong Ryoo（KAIST）の両氏に贈られました。またIZA Awardは、Lynne B. McCusker（ETH Zurich）に贈られました。一方IMMA Awardは、該当者なしでした。

最終日には、イタリア名物（？）の公共交通機関や観光施設でのストライキがあり、帰路に影響を受けた方々も少なくなかったようです。学会そのものでも、細かなトラブルが多々見受けられましたが、何事もなく終わったかのように事が一通り進行してしまふ、すべてがイタリアらしさに満ちた1週間でした。

次回の17th IZCは2013年7月7～12日にモスクワ（ロシア）で、8th IMMSは2013年5月に淡路島（日本）での開催が予定されています。



写真1 学会会場入口風景



写真2 Excursion（ポジターノの海岸）

## 【レポート】

「日中韓フォーサイトセミナー  
～ メソポーラス材料の現状と展望 ～」参加報告

東京大学 大学院工学系研究科 下嶋 敦

日本学術振興会の日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」の最終セミナーが9月3日に早稲田大学西早稲田キャンパスにて開催されました。本事業では、早稲田大学の黒田一幸先生が日本側の代表をつとめられ、5年にわたり3カ国の研究交流を目的として共同研究や定期的なセミナーが行われてきました。

今回のセミナーの参加者は90名を越え、国内の大学・企業の研究者のほか、中国の復旦大学や上海交通大学、韓国の仁荷大学やKAISTからProf. Dongyuan Zhao, Prof. Sang-Eon Park, Prof. Ryong Ryooをはじめ若手研究者や学生など20名以上の参加がありました。また、スペインのComplutense University of MadridからProf. Maria Vallet-Regi, 米国UCLAから玉野井冬彦先生も招待講演者として来日され、非常に充実したセミナーとなりました。

Vallet-Regi先生のご講演は、メソポーラスシリカのドラッグデリバリー応用や、骨再生用scaffoldとしての利用に関するものでした。また、玉野井先生は、メソポーラスシリカナノ粒子をドラッグデリバリーに利用し、実際にマウスの腫瘍組織が消失するという興味深い研究成果を紹介されました。さらにZhao先生からは、メソポーラスカーボンナノ粒子の新規合成法とそれらの細胞デリバリーや細胞イメージングへの応用に関するご講演がありました。これらの内容は、メソポーラス材料が近い将来、医療分野で実用化されることを大いに期待させるものでした。

Park先生からは、有機修飾メソポーラスシリカの不均一触媒としての応用について、またRyoo先生からは、有機構造規定剤の設計に基づく階層的なマイクロメソ多孔性を有するゼオライト合成とその優れた触媒特性についてご講演いただきました。物



参加者の集合写真

質・材料研究機構の山内悠輔博士からは、触媒以外の応用例として、メソポーラス材料の電極材料、低誘電率材料、抗菌性材料、低熱膨張材料など多岐に渡る応用についてご紹介いただきました。

最後には、メソポーラス材料の現状と展望に関する黒田先生のご講演のなかで、触媒分野におけるメソポーラス材料の役割や、メソポーラス材料の将来に向けて我々が何をすべきかについて熱い討論が交わされました。講演終了後のポスターセッションでは各国の若手研究者や学生による31件の発表があり、大変盛況でした。

本セミナーは、メソポーラス材料分野における第一線の研究者との貴重な交流の場となり、大変有意義なものでした。本事業が今年度で終了するのは少し寂しい気はしますが、3カ国間の交流は今後も継続し、ますます深まっていくものと思います。このような素晴らしい機会を与えてくださった、黒田先生をはじめとする研究代表者の先生方、ならびに関係者の皆様方に心より感謝申し上げます。

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成22年11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. 大陽日酸 (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

(写真提供:)

写真説明はp.\*\*\*

## 編集後記

私がゼオライトの研究を始めたのは、大学院生のときですが、それから、18年が経ちました。学生当時、参加していたいくつかの学会の中で、ゼオライト研究報告会が最もシビアな意見が飛びあい、活発な議論が行われていたという印象を持っております。当時は、NO<sub>x</sub>全盛の時代で、3会場のうち1会場を占めていたと覚えています（私の当時の研究分野は触媒ではありませんでしたので、違う会場にいましたが。）それから十数年が経ち、狭義の意味でのゼオライトから、メソポーラスシリカ、層状化合物、MOFなど、規則性多孔体全般にその対象物質も広がり、それに伴い応用研究の幅も広がってきました。これほど広がってくると、「ゼオライト」学会という名前もだんだんあやうくなるのではと思えるほどです。

さて、ゼオライト学会は、会員数からいってもそれほど規模は大きくないわけですが、その利点として、研究者間の仲間意識が高く、研究者間ネットワークを作りやすい環境を提供しているのではないのでしょうか。この分野の面白いところは、異分野の研究者がミックスされているところです。本誌の記事もバラエティーに富んでいるように、化学、化学工学、物理学、薬学など、一つの物質についていろいろな方面からのアプローチをみることができます。本誌の記事が、異分野の研究者を取り込んだ横断的な研究分野を創り出すきっかけとなりますよう、多方面の記事をバランスよく掲載していきたいと考えております。

(N. N.)

## 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26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

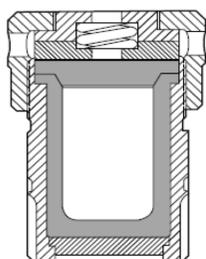
## ACID DIGESTION BOMBS



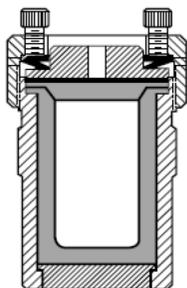
### 迅速処理

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で、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（ラプチャーディスク）

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
ラプチャーディスク	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

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.27, No.4 平成22年12月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

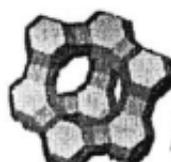
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

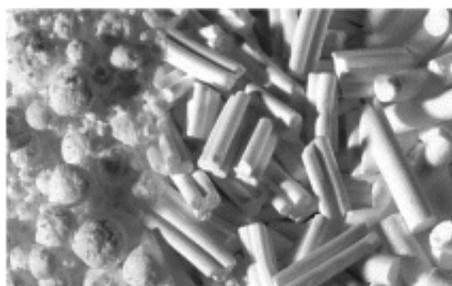
URL <http://www.jaz-online.org>

印刷 有限会社 オフィス・ソフィエル



# **ZEOLYST**

*I N T E R N A T I O N A L*



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 (MF1)   ◆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