



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)



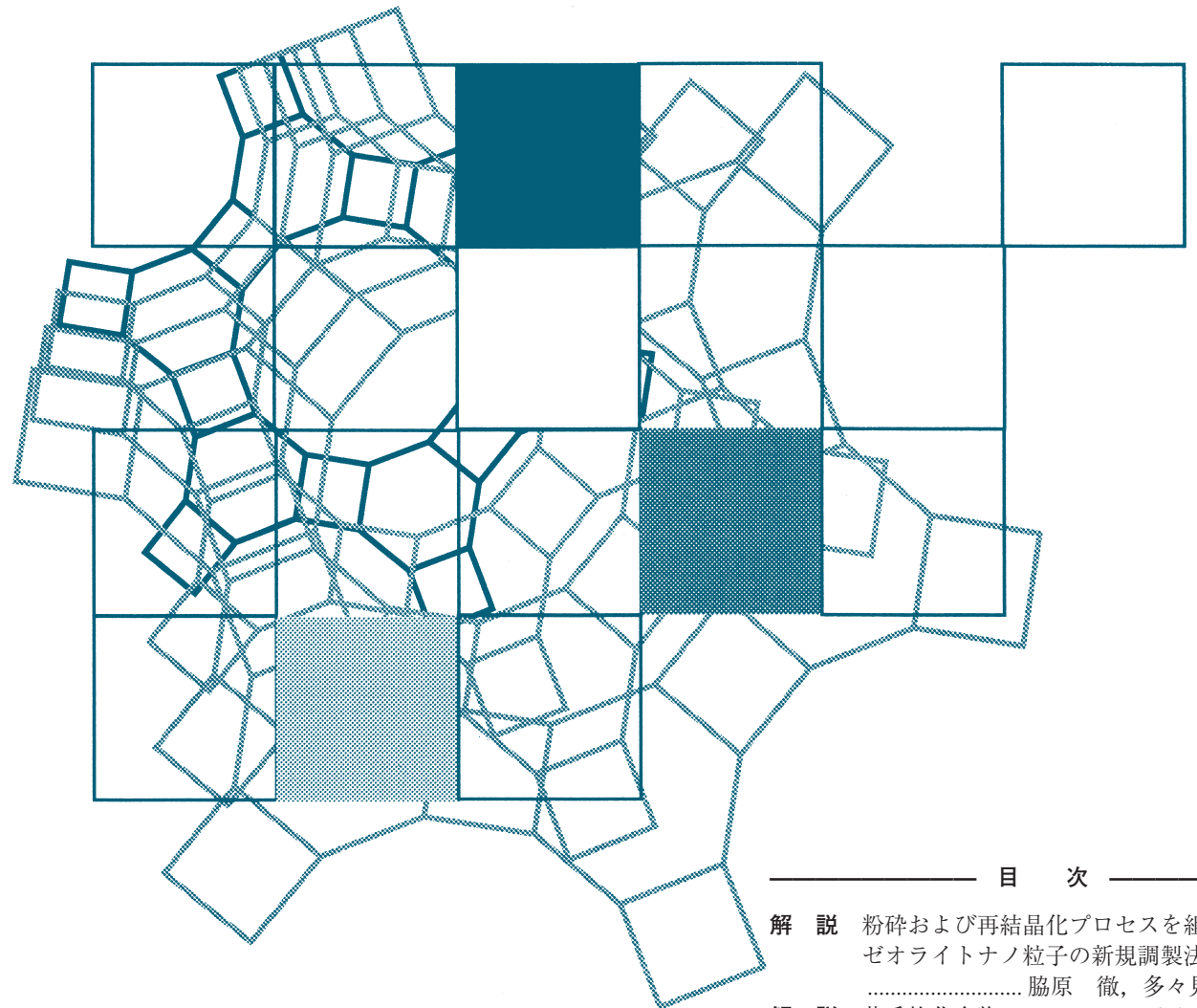
株式会社 東京興業貿易商会 東京支店 第二営業部

〒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

Vol.28
No.4
2011

ゼオライト

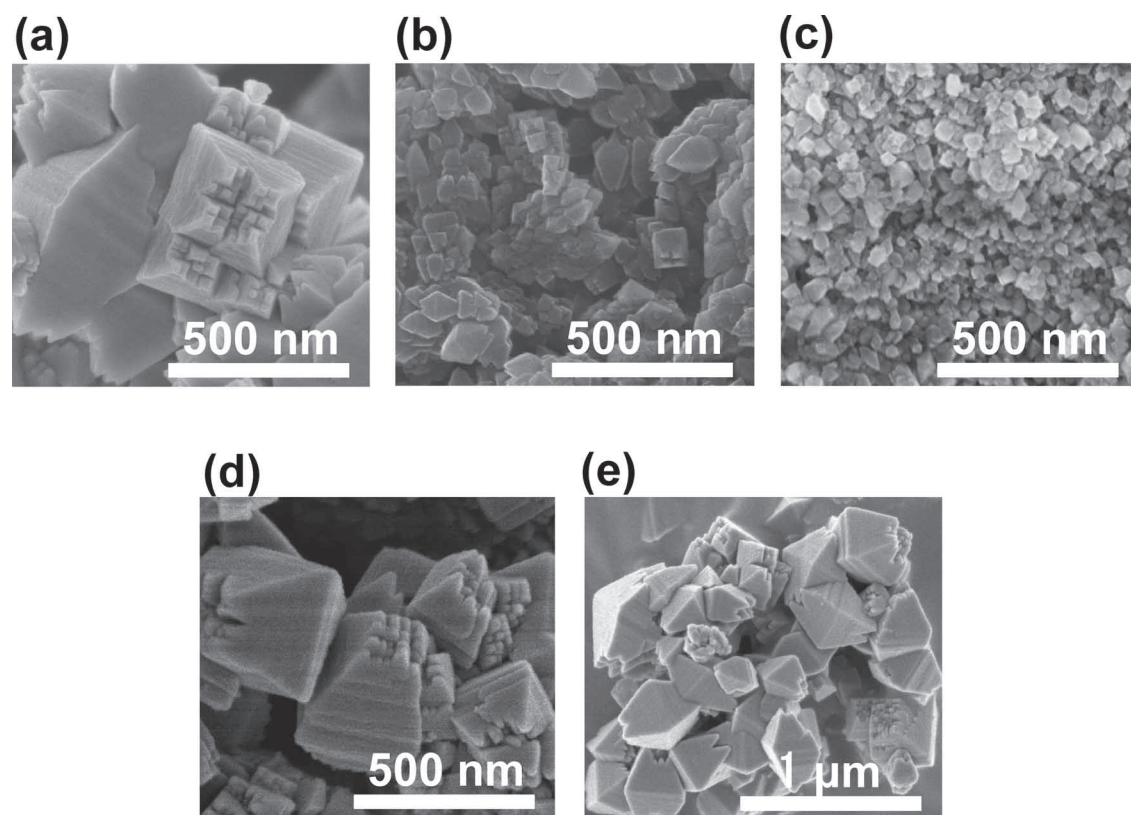


目次

解 説	粉碎および再結晶化プロセスを組み合わせたゼオライトナノ粒子の新規調製法 脇原 徹, 多々見純一 ...	131
解 説	芳香族化合物の ZSM-5 やシリカライト -1 への吸着過程——単結晶 X 線解析法でわかるようになるまで—— 横森慶信 ...	138
解 説	メタンからベンゼンと水素をつくる MTB 触媒技術と Mo/Re 担持ゼオライト触媒の実用化開発 市川 勝 ...	147
解 説	合成ゼオライト・メソポーラスシリカの国内メーカーの取り扱い製品と代表物性一覧 会誌編集委員会 ...	158

レポート (161) お知らせ (164)
法人会員名簿 (165)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



種結晶添加・有機構造規定剤無添加法で合成したゼオライト beta の FE-SEM 像

(写真提供 東京大学：上村佳大，棚橋紳也，板橋慶治，大久保達也，日本化学工業（株）：山縣繁樹)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 28, No. 4 平成 23 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 株式会社 国際文献印刷社

《 解 説 》

粉砕および再結晶化プロセスを組み合わせた
ゼオライトナノ粒子の新規調製法

脇原 徹・多々見純一

横浜国立大学大学院環境情報研究院

一般的なナノゼオライト合成法である水熱法は、希薄アルミノシリケート溶液中で結晶化させるため生産性が低い、また結晶化制御のために有機構造規定剤を使用する必要がある、といった問題がある。そこで筆者らは、ミクロンサイズのゼオライトを粉砕により微細化し、高機能化させるアプローチを考えた。具体的にはゼオライトをビーズミルにより粉砕し、構造や特性に与える影響について調査した。また、粉砕によって生じた非晶質層を再結晶化させることで結晶性の高いナノゼオライトを作製した例を紹介する。

キーワード：粉砕，再結晶化，ナノゼオライト，非晶質化，ビーズミル

1. はじめに

ミクロンサイズのゼオライト粒子に比べ、ナノゼオライトは外表面積が大きくなり、細孔内拡散が促進されることによって、イオン交換特性や吸着特性、触媒反応特性などが向上することが知られている。よって現在、各種特性向上を目的としたナノゼオライト合成が盛んに行われている¹⁻⁴⁾。既往のゼオライトナノ粒子合成に関する研究の多くはボトムアップ法、すなわち4級アンモニウム塩や特殊な有機物を用い、核発生・結晶成長を制御することにより達成されている^{5,6)}。例えば、典型的なイオン交換材であるA型ゼオライトのナノ粒子を合成する際には、有機構造規定剤であるテトラメチルアンモニウム塩を添加する⁵⁾。テトラメチルアンモニウムは他の原材料（水ガラスやアルミン酸ナトリウム）に比べはるかに高価であるため、原材料ベースでは“ゼオライトの価格≒テトラメチルアンモニウムの価格”となってしまう。さらに、4級アンモニウム塩は最終的に焼成して除去する必要があるが、排ガ

スは窒素酸化物（NO_x）を含んでいるため、これを処理する施設を設置しなければならない。よってゼオライト合成時に有機物を使用しない新規ナノゼオライト製造プロセスの確立が望まれている。

2. トップダウン手法によるナノゼオライト作製の可能性^{7,8)}

我々はゼオライト表面の非晶質化を最低限に抑えた粉砕が可能であるビーズミルを用い、トップダウン手法による微細化を行っている。ビーズミルは、図1のように50～500 μmのセラミックビーズを用い、解砕・粉砕を行う装置である。通常のボールミルや遊星ボールミルと異なり、処理する粉末がビーズや他の粒子と衝突する頻度が多く、また一回の衝突の際に粒子に与える力が小さいため、表面を非晶質化させることなく効率よく粉砕できるという特長をもつ⁹⁾。先進的粉砕法であるビーズミルは粉体プロセス分野において重要な装置の一つであるが、筆者らが調査した限りゼオライトにはほとんど応用されてこなかったと思われる。そこで、筆者らは、ミクロンサイズのA型ゼオライトを粉砕により微細化し、高機能化させるアプローチを考えた。

筆者らはこれまでにA型ゼオライトのビーズミル粉砕を行った。その結果、3～5 μmの原料が100 nm以下まで粉砕可能ではあるが、粉砕によりある

受理日：2011年10月3日

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

横浜国立大学大学院環境情報研究院

E-mail: wakiyara@ynu.ac.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

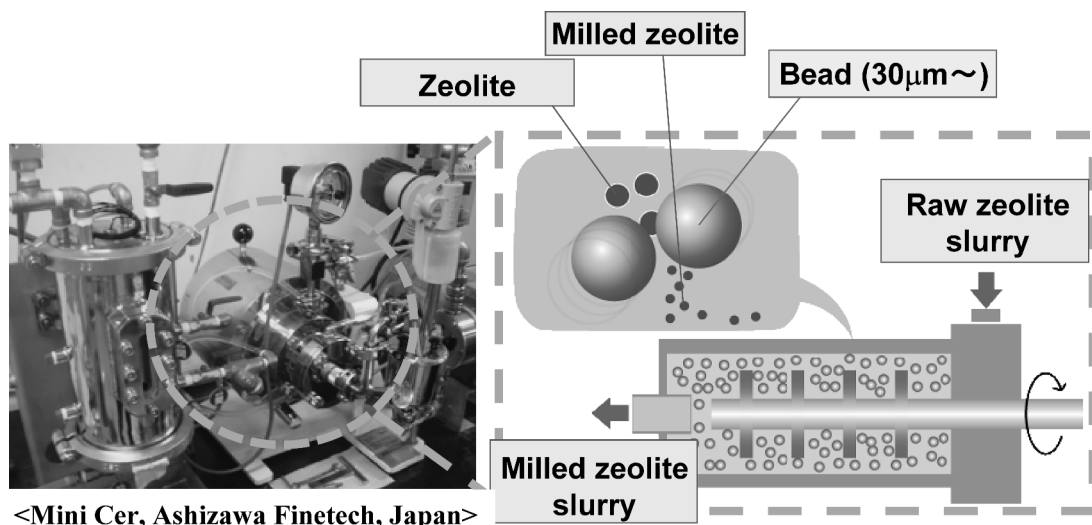


図1 ビーズミルの模式図

程度（～数十％）非晶質化が進行するため、A型ゼオライト本来の特性であるイオン交換能力が低下してしまうことが明らかになった。ビーズミル以外にも様々な粉砕法を試み、微細化の促進と非晶質化の抑制の両立を目指したが、多孔体であるゼオライトは粉砕衝撃（圧縮応力、せん断応力、局所摩擦による加熱）による、ある程度の非晶質化は免れないと考えている。よって、単純な粉砕法だけで高機能ナノゼオライトを調製するのは困難であると考え、もう一手間加えることにより結晶性の高いナノゼオライトを得る方法を考えた。

筆者は既往の研究において、ゼオライトが希薄なアルミノシリケート溶液中においてどのように成長、溶解するか原子間力顕微鏡を用いて解析を行った¹⁰⁾。この研究で用いた希薄アルミノシリケート溶液はゼオライトが成長もせず溶解もしないほぼ平衡状態の組成、すなわちゼオライト合成後オートクレーブ中に残存している上澄み溶液と近い組成であったが、この溶液を粉砕により一部非晶質化したゼオライトの結晶性を高めることにも利用できないかと考えた。すなわち、このような組成の溶液中では、一部非晶質化したゼオライトは、より不安定な非晶質部分が液相を介して（もしくは直接的に）非晶質化していない結晶部分のゼオライト上に再析出し、結晶性を高めることができるかもしれない。また、核となるゼオライト結晶子は粉砕により多数生

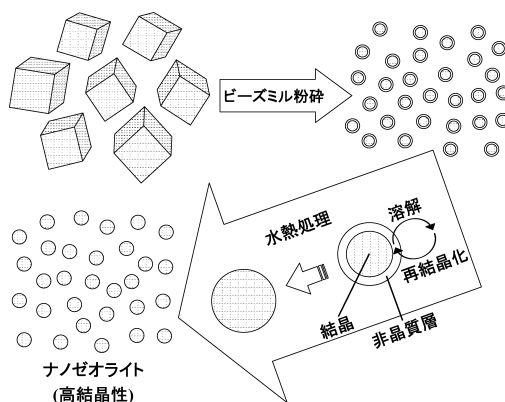


図2 粉砕および再結晶化プロセスのモデル図

成しているため、各結晶子はそれほど成長しないので、ナノサイズのゼオライトが得られるかもしれないと考えた。そこで、粉砕によって生じた非晶質層を希薄アルミノシリケート溶液を用いて再結晶化させることで結晶性の高いナノゼオライトを作製することを目的とした（図2参照）^{11, 12)}。

3. A型ナノゼオライトの調製法

原料粉末にはA型ゼオライト（LTA, Si/Al=1, Cation: Na⁺）を用いた。溶媒エタノール100 mlに分散剤としてセルナE503（中京油脂(株)）を1.2 g（投入する原料ゼオライトの2 wt%）加え、そこに原料ゼオライト60 gを投入し、スラリーを調製し

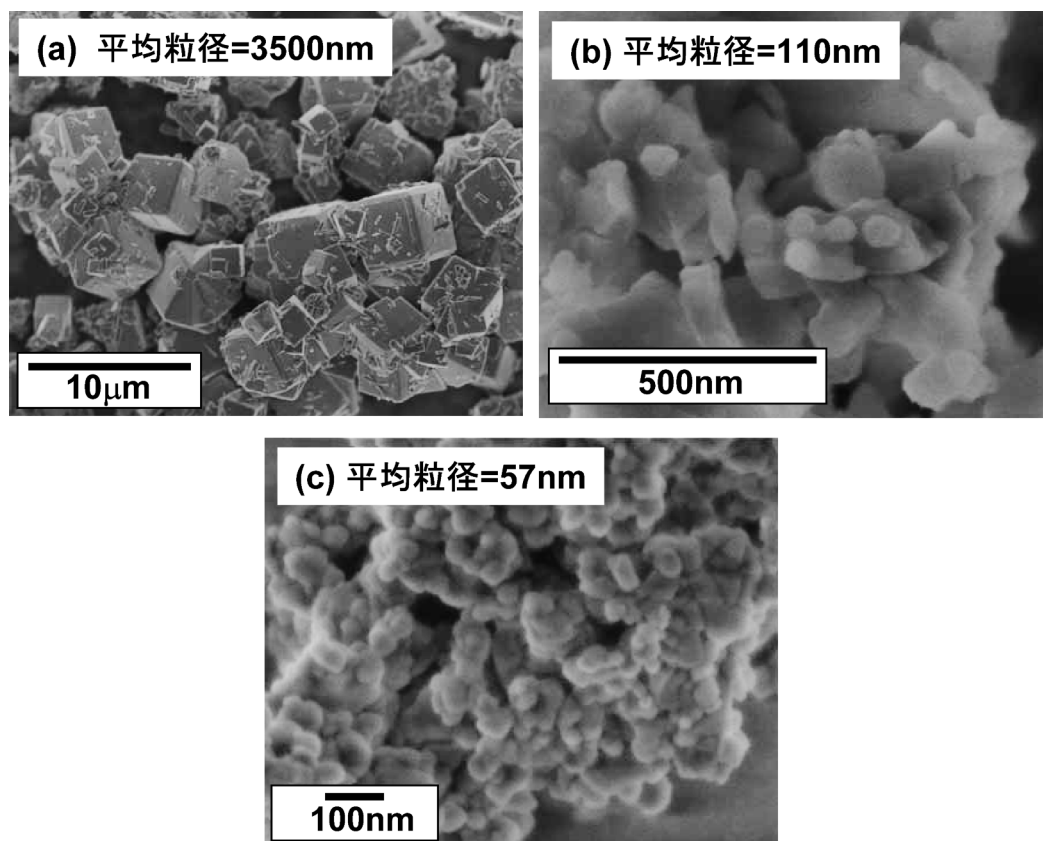


図3 原料および得られたサンプルの電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真 (a) 原料の A 型ゼオライト, (b) 120 分粉碎後, (c) 再結晶化処理後

た。粉碎メディアであるビーズには ZrO_2 ビーズを用いた。 $\phi 300 \mu\text{m}$ のビーズをビーズミル装置 (アシザワファインテック (株) : MiniCer) のベッセル内に 70% 充填し、ビーズミル内をエタノールで満たした。このベッセル内の回転軸を 3000 rpm で回転させ、原料スラリーを投入し、粉碎処理を行った。10~120 分間粉碎させた後、スラリーを回収し、マントルヒーターにより乾燥させ、得られた粉末を #48 (呼び寸法: $300 \mu\text{m}$) の篩で通篩したのち回収した。また、ゼオライト表面の非晶質層を再結晶化させるため、以下の操作を行った。ビーズミル 120 分粉碎粉末 6 g をアルミノシリケート溶液中 (Na_2SiO_3 : 1.961 g, $\text{Al}(\text{OH})_3$: 0.056 g, NaOH : 11.57 g, イオン交換水: 190 ml) で 80°C 、2 時間攪拌 (水熱処理) した。得られたサンプルは遠心分離により回収後、 105°C のオーブンで乾燥させた。原料および各生成粉末に対して、SEM, TEM, XRD, IR により微

構造、結晶性の評価を行った。

原料および得られたサンプルの電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真を図 3 に示す。図 3 より、平均粒径 3500 nm の原料粉末 (写真 a) が 120 分ビーズミル粉碎すると微細化していることがわかる (写真 b)。FE-SEM 写真を解析すると 50~400 nm の粒子の凝集体で平均粒径は 110 nm であった。一方、120 分粉碎サンプルを再結晶化処理させたサンプルは、粒径が 25~200 nm, SEM 写真より解析した平均粒径が 57 nm であり、再結晶化処理により、粒成長が進行していないことが分かる (写真 c)。なお、投入したゼオライトに対して粉碎後の収率は 99% 以上であり、再結晶化処理後の回収率は 101% であった。つまり、投入したゼオライトのほぼ全量が回収できることを意味し、この点は投入した原料のすべてを結晶化できない通常の水熱合成法によるアプローチよりも優れていると思われる。

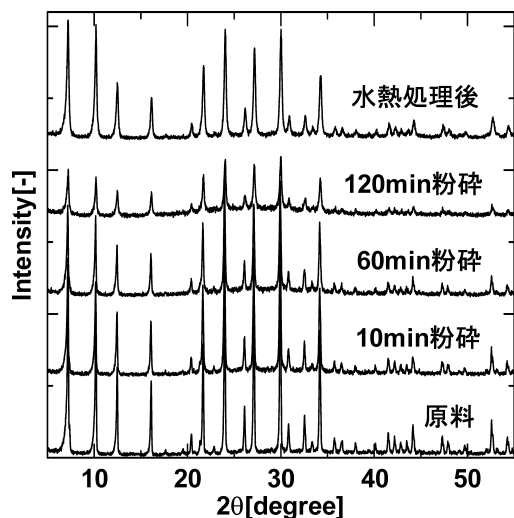


図4 原料および得られたサンプルのXRD プロファイル：下から原料，10分粉碎，60分粉碎，120分粉碎，粉碎後再結晶化処理（水熱処理）したもの。ブラッグ回折はすべてA型ゼオライト由来。

原料および得られたサンプルのXRD プロファイルを図4に，IR スペクトルを図5に示す。図4より粉碎時間が経過するにつれ $2\theta=25\sim 30^\circ$ 付近の非晶質バックグラウンドの増加および回折強度の減少が，図5よりA型ゼオライト骨格構造に敏感な二重四員環（D4R）の減少が確認されたことから，非晶質化が進行したと考えられる。XRDのピーク面積から試算した120分粉碎サンプルの結晶残留度は30%程度であった。なお，ボールミルや遊星ボールミルなど他の粉碎法を用いたとしても，平均粒径200 nm以下まで粉碎することは困難である。また，遊星ボールミルを用いるとLTA構造（A型ゼオライト）由来の回折ピークは完全に失われてしまい，X-ray amorphous状態になってしまう。これに対し，本実験で用いたビーズミルによる粉碎では，110 nmまで粉碎したにもかかわらず，30%程度とはいえ結晶性を残すことができる。したがって，ビーズミルはゼオライトの粉碎手法として有効であると考えられる。一方水熱処理により，非晶質バックグラウンドの減少および回折強度の向上（図4参照），またD4Rピーク強度の向上（図5参照）が確認され，非晶質層が減少し，結晶性が向上していることがうかがえる。回折ピークの面積から結晶残留度は

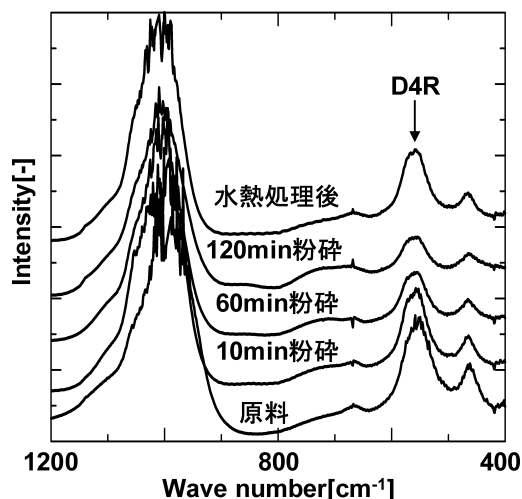


図5 原料および得られたサンプルのIR スペクトル：下から原料，10分粉碎，60分粉碎，120分粉碎，粉碎後再結晶化処理（水熱処理）したもの。図中矢印はA型ゼオライト骨格中の二重四員環構造（D4R）に由来するピーク。

原料とほぼ同じ，すなわちほぼ100%であることが分かった。図ではピークの高さが原料と比べて低くなっているが，これは結晶がナノサイズ化したことで，回折ピークがブロード化したためと思われる。シェラーの式より結晶子サイズを計算すると45 nmであった。

図6に120分粉碎後および再結晶化処理後の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。120分粉碎後のTEM写真から粒子中の大部分は非晶質化しているが，一部に格子縞が存在しており，部分的に結晶が残存していることが確認された（写真a）。一方，水熱処理後のTEM写真から，粒子中に非晶質層は見られず，ほぼ完全に再結晶化していることが確認できた（写真b）。これらの結果から，粉碎後に非晶質中に部分的に残存した結晶は水熱処理中に無数に存在する種結晶の役割を果たし，不安定な非晶質層がこの残存結晶表面で結晶成長するために結晶性の高いナノ粒子が得られたと考えられる。なお，再結晶化処理後の方が粉碎後の粒径より小さいが，粉碎後大部分が非晶質化した粒子中には複数のゼオライト結晶子が残存しており，それらが各々ファセットをもつように成長したためと考えられる。

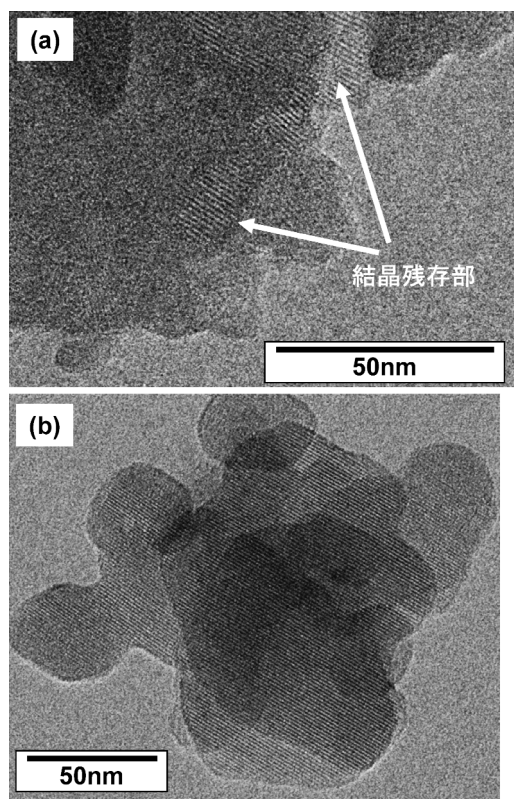


図6 得られたサンプルの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真: (a) 120分粉碎後, (b) 再結晶化処理後

4. 得られたゼオライトのイオン交換特性評価

原料, 粉碎処理後, 再結晶処理後の各サンプル 1 g に対して, 0.0352 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 100 ml (粉末 1 g 中 Na^+ と等量の Ca^{2+}), 20°C , 1~30 分の条件でイオン交換を行い, XRF により Ca/Na 比を測定した。イオン交換時間と Ca/Na 比の関係を図 7 (ビーズミル粉碎の影響) および図 8 (水熱処理前後の変化) に示す。図 7 より, ビーズミル粉碎を 10 分間行ったゼオライトの方が原料ゼオライトと比べ Na^+ から Ca^{2+} へのイオン交換速度が大きくなることがわかる。これは微細化により A 型ゼオライト中へのイオン拡散が促進されたためと考えられる。しかしビーズミル粉碎の進行に伴い, イオン交換容量は減少した (平衡状態の Ca/Na 比で比較)。これは粉碎により生成した非晶質層がイオン交換を阻害するためと考えられる。具体的にはイオン交換できる結晶性の部分が減少すること, また生成した表面

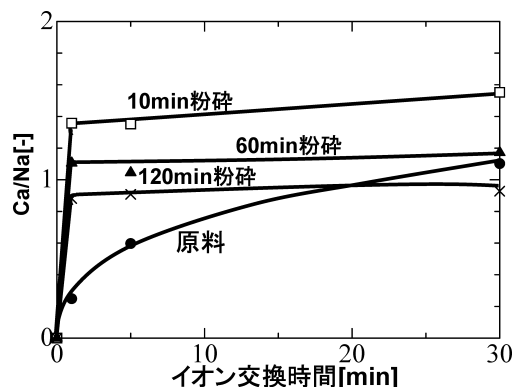


図7 イオン交換特性 (ビーズミル粉碎の影響)

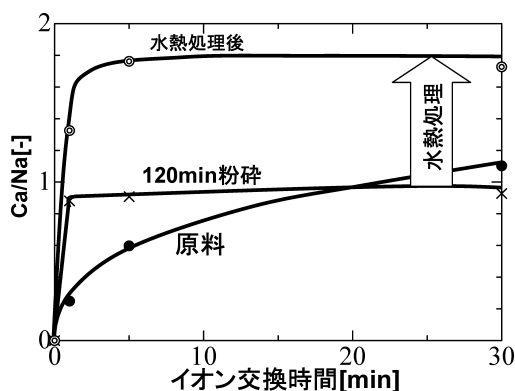


図8 イオン交換特性 (水熱処理の影響)

の非晶質層が結晶部へのイオン拡散を阻害することが考えられる。一方, 図 8 より, 水熱処理により高いイオン交換速度を維持したままイオン交換容量を大きく向上させることができた。これはナノ化による表面積の向上や結晶内部へのイオン拡散の促進に加え, 表層の非晶質が除去されたことによる A 型ゼオライト中へのイオン拡散の促進効果によるものと考えられる。よって, 水熱処理はビーズミル粉碎したゼオライトのイオン交換能の向上に有効であることがわかった。

おわりに

ビーズミル粉碎処理により, A 型ゼオライトの結晶性やゼオライト骨格構造を残したまま微細化することに成功したが, 非晶質化も進行することが分かった。そこでビーズミル粉碎したゼオライトに水熱処理を施したところ, 結晶性の高い A 型ナノゼオライトが調製できることを明らかにした。そして

得られたA型ナノゼオライトは原料ゼオライトに比ベイオン交換特性が向上することが分かった。本稿ではA型ゼオライトのナノサイズ化に関して紹介したが、他にもSi/Al比が1~20程度のゼオライトであれば、再結晶化する溶液組成、処理温度、処理時間を最適化すれば、ほぼすべてナノサイズ化が可能であることを見出している¹³⁾。ゼオライトは190種類以上構造が知られているが、サイズや形態のコントロールが難しく、容易に応用展開できないゼオライトが数多くある。本稿で紹介した技術は、粉碎法と後処理を組み合わせることで高結晶性ナノゼオライトを調製することを可能とするものであり、有機テンプレートを使わない、大量生産に適したナノゼオライト作製プロセスとして有望であると考えている。

謝 辞

透過型電子顕微鏡観察において、財団法人日本ファインセラミックスセンター佐々木優吉様、吉田要様に感謝申し上げます。

文 献

- 1) L. Tosheva, and V. P. Valtchev, *Chem. Mater.*, **17**, 2494

- (2005).
- 2) W. Fan, M. A. Snyder, S. Kumar, P. S. Lee, W. C. Yoo, A. V. McCormick, R. L. Penn, A. Stein, and M. Tsapatsis, *Nature Mater.*, **7**, 984 (2008).
- 3) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
- 4) Y. Pan, M. Ju, J. Yao, L. Zhang, and N. Xu, *Chem. Commun.*, **46**, 7233 (2009).
- 5) S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, and T. Bein, *Science*, **283**, 958 (1999).
- 6) G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **10**, 1483 (1998).
- 7) V. Valtchev, S. Mintova, V. Dimov, A. Toneva, and D. Radev, *Zeolites*, **15**, 193 (1995).
- 8) T. Wakihara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, and Y. Kubota, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2715 (2010).
- 9) K. Belaroui, M. N. Pons, H. Vivier, and M. Meijer, *Powder Technol.*, **105**, 396 (1999).
- 10) T. Wakihara, A. Sugiyama, and T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **70**, 7 (2004).
- 11) T. Wakihara, R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, and T. Meguro, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 955 (2011).
- 12) 市川竜麻, 脇原 徹, 稲垣怜史, 窪田好浩, 多々見純一, 米屋勝利, 目黒竹司, 吉田 要, 佐々木優吉, 2010年ゼオライト学会.
- 13) T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, and A. Nakahira, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153 (2011).

Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: A new Method for the Production of Nano-Zeolites.

Toru Wakihara and Junichi Tatami

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University,
79-7 Tokiwadai, Hodogayaku, Yokohama 240-8501, Japan

Organic template-free synthesis of nano zeolite has been an important subject of both scientific and industrial applications. Most research has focused on the fabrication of nano zeolite by a bottom-up approach, that is, control of zeolite nucleation and crystal growth during the hydrothermal synthesis. This manuscript reports a new method for the production of nano zeolite powder by a top-down approach. In this study the zeolite was first milled to produce a nano powder. This technique can cause destruction of the outer portion of the zeolite framework and hence cause pore blocking, which deactivates various properties of the zeolite. To remedy this, the damaged part was recrystallized using a dilute aluminosilicate solution after bead milling. As a result of the combination of bead milling and post-milling recrystallization, nano zeolite A (LTA type zeolite) about 57 nm in size with high crystallinity was successfully obtained.

Key words: zeolite, milling, recrystallization, amorphization, nano

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

芳香族化合物の ZSM-5 やシリカライト-1 への吸着過程

——単結晶 X 線解析法でわかるようになるまで——

横森慶信

防衛大学校応用化学科

シリカライト-1 に芳香族化合物を吸着させて、その構造を単結晶 X 線解析法で調べるときに、前段階の処理として大切な、TPA イオンの過塩素酸ナトリウムによる除去と脱双晶法を示した。また、MFI 系ゼオライトが生ずる種々の相転移についてまとめた。intersection, sinusoidal channel, straight channel の3種の吸着サイトについて詳しく説明し、トルエンとベンゼンの吸着の様子がかなり異なることを示した。両チャンネルの歪みと吸着物質の関係を調べることにより、芳香族化合物が sinusoidal channel の入り口からは入りにくく、straight channel から入り、intersection に溜まり、更なる吸着があると反発を避けて sinusoidal channel に追いやられることを示した。

キーワード：シリカライト-1, 相転移, 脱双晶法, 吸着サイト, 単結晶 X 線解析

1. はじめに

ZSM-5 やシリカライト-1 への芳香族化合物の吸着構造については、粉末 X 線解析法¹⁻³⁾ や単結晶 X 線解析法⁴⁻⁷⁾ でこれまで多くの研究がなされてきた。ここでは、タイトルにあるように単結晶の X 線構造解析の結果を中心に話をする。

ZSM-5 やシリカライト-1 には、b 軸に平行な straight channel (以下 str と略) と a 軸にほぼ平行なジグザグの sinusoidal channel (以下 sinu と略) とがあり、この二つの細孔が交差する intersection (以下 int と略) が存在する。一般的に芳香族化合物は、はじめに int に吸着し、次に sinu に吸着する。これまで、str に吸着した例はほとんどない。これら単結晶 X 解析の論文のタイトルには ZSM-5 への吸着構造と書いてある場合が多い。しかし、そのほとんどはシリカライト-1 である。実際には Si/Al > 300 であっても ZSM-5 と称している場合⁸⁾ と、表面分析で Si/Al が 23 程度だから ZSM-5 と言っている場合^{9, 10)} がある。前者は、明らかにシリカライト-1 で

あり、後者は Al 分布が均一でないことを見逃している場合である。これらの結晶は表面でこそ Si/Al = 23 程度であっても、結晶内部にはほとんど Al は含まれず、実質的にはシリカライト-1 と言って良い^{11, 12)}。現在でも Si/Al が 23 程度で、Al 分布が結晶全体に均一で大きな単結晶 (100 μm 以上) はできていない。Al を含む ZSM-5 への吸着は、シリカライト-1 への吸着と全く同じとは限らない。本稿の表題もその意味ではシリカライト-1 への吸着が正しいが、引用文献の関係もあり、ZSM-5 も含めた。最近の文献や我々の研究等から、芳香族化合物がシリカライト-1 に吸着する過程がかなりはっきり分かってきたのでここにまとめておきたいと思う。

2. 単結晶 X 線解析法の利点と限界

単結晶 X 線解析法は古くからある方法であるが、最近は研究者も減少しており、長所や限界についてあまり知られていないので少しまとめておきたいと思う。分子の構造を決定する手段はたくさんあるが、その情報量の豊富さと精度の点で単結晶 X 線解析法は最も優れた方法の一つである。分子構造の情報量と精度は何によって決まるのかと言えば、単純には構造決定に用いたデータの量と言って良い。赤外分析法や可視紫外法が数個、固体の NMR で 10

受理日：2011 年 9 月 30 日

〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20

E-mail: yokomori@nda.ac.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

個くらい、粉末X線解析法で100個くらいであるのに対し、単結晶X線解析法では数千個、例えばシリカライト-1では6000個くらいの反射を用いていることを考えると、その違いは圧倒的である。新しい有機化合物の構造決定に関して、今でも単結晶X線解析法の結果を必要とするのは、当然の事かもしれない。しかし、いつも構造解析に必要な $100\mu\text{m}$ 以上の結晶が得られるとは限らない。特にゼオライト類では大きな結晶を得る事は難しく、その点では単結晶X線解析法は、粉末X線解析法ほど簡便ではない。また、これから述べていくような途中経過を見るような場合の構造解析については、一つの結晶で途中経過の全部を見ているわけではないので、本当の意味の再現性には少しだけ問題がある。再現性の問題に答えられるように同じ吸着時間でいくつかの結晶解析を行っているが、それにも限界がある。ここでの結果は、それにもかかわらず、吸着過程で必ず通過するであろう“ある時期”の様子を出来る限り精度よく調べた結果というように見て頂きたい。

3. 単結晶の合成と双晶について

単結晶X線解析法では通常、 $200\mu\text{m}$ 程度の大きさの結晶が必要になる。ここで必要な単結晶の合成については、別紙¹³⁾にまとめた。シリカライト-1の解析に用いたゼオライトの単結晶はすべて、改良Lerner法、すなわち、Lerner法の中でNaOHのかわりにKOHを使用する合成法を用いている^{14, 15)}。

このようにしてできた結晶の中にFig. 1のような結晶が得られることがあり、特に気にもせず使用していたが、ZMPC2006でこれは双晶だから解析は正しくないとの指摘を受けた。確かに、このようなバツ印の入った中央が凹んだ結晶は双晶だという論文があり、詳しくも調べた。主張は、Fig. 2bに示すように結晶は2種類あるいは3種類の結晶が軸の方向を換えて双晶となっているという内容である¹⁶⁾。しかし、単結晶X線解析法ではこのように近くに同じような方向を向いた結晶がある場合（割れている場合などがこれに当たる）、回折斑点が二つに分かれて出てくるためすぐに判断できる。今まで数多くのシリカライト-1の結晶でデータを収集してきたが、このような回折斑点はほとんど観測され

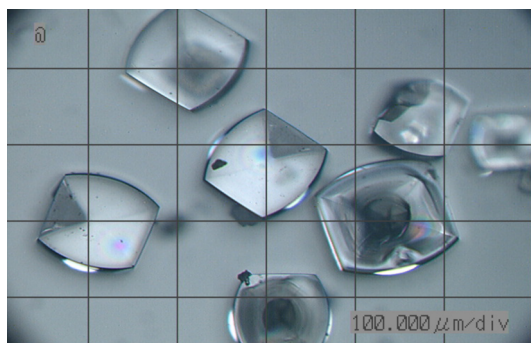


Fig. 1 Large ZSM-5 crystals synthesized by extended Lerner's method.

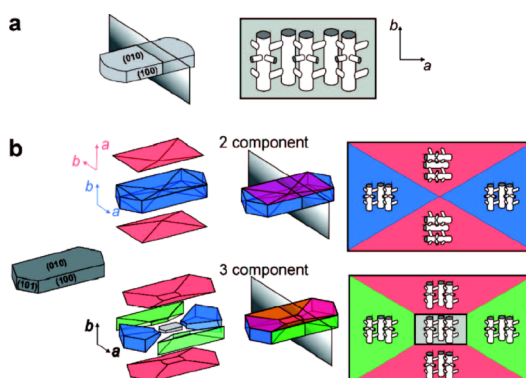


Fig. 2 Schematic representation of MFI zeolite crystallography: (a) pore organization in rounded-boat crystals; (b) the 2- and 3-component models for coffin-shaped crystals.¹⁶⁾

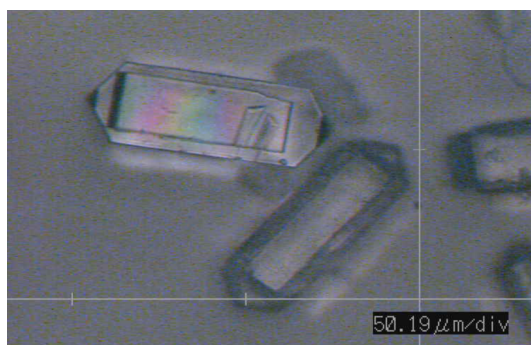


Fig. 3 ZSM-5 single crystals with a small twin crystal.

ていないので何かがおかしいと感じていた。最近、シリカライト-1やZSM-5に直鎖状の染料を吸着させてその量を蛍光で調べて、結晶の表面にstrが出ているのかsinuが出ているのかを調べた論文¹⁶⁾が出た。直鎖状の染料はstrに一部入れるが、sinuに

は少し曲がっているため入れないので区別がつくらしい。それによるとバツ印のついたシリカライト-1の結晶は広い面 (Fig. 2では010面) の全面にstrが出ていて、双晶にはなっていないことが証明された。この結果は我々の実験で回折斑点が2つに分かれて出てこないことと整合性がある。ただし、Fig. 3のようにZSM-5などによく見られる鍋ぶたの取っ手のような結晶部分は明らかにc軸の周りに90°だけ、a軸とb軸が回転しており、これは双晶であることも同時に示された。

4. テトラプロピルアンモニウム(TPA)イオンの除去

さてこうして合成したシリカライト-1にはTPAイオンがテンプレートとして入っている。これは合成時にいったため、少し加熱した程度では出てこない。490°C以上に加熱してやれば焼却できるのだが、そうすると結晶が割れたり、傷ついたりして単結晶X線解析法では良い結果がでない。酸素雰囲気下で長時間加熱することにより、これを防いでいる例はあるが、より簡単な方法を考えた。小過剰の過塩素酸ナトリウムに少量の水を加え、TPA-シリカライト-1とともに、るつぼ中にて300°Cで1時間程加熱した。TPA-シリカライト-1は空気中ではこの温度では全く安定だが、過塩素酸ナトリウムから発生した活性酸素でTPAイオンが部分的に分解し、茶褐色に変色する。これを空気中で490°C、1時間加熱するとTPAイオンは完全に除去できる。これで、結晶の崩壊はかなりの程度防ぐことが可能になった¹⁵⁾。

5. 相転移

TPAイオンを取り除いたシリカライト-1だが、それだけでは単結晶X線解析がうまくいかない。このMFI系のゼオライトでは多くの相転移があり、それをよく理解しておくことが重要になる。Fig. 4に関係した相転移について空間群を含めて示した。例えばPn2₁aとP2₁2₁2₁は、同じ斜方晶系であるが、空間群が異なるので、それらは違う相となる。また、結晶のモデルで示したものをFig. 5に示す。合成したばかりのTPA-シリカライト-1は多くの単結晶X線解析結果があり、単結晶で空間群はPnmaかPn2₁aである。この空間群の違いは次節で詳しく述

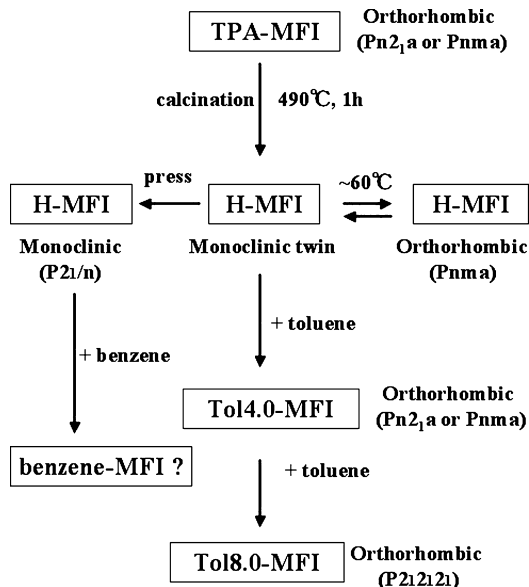


Fig. 4 Phase transitions of MFI zeolite.

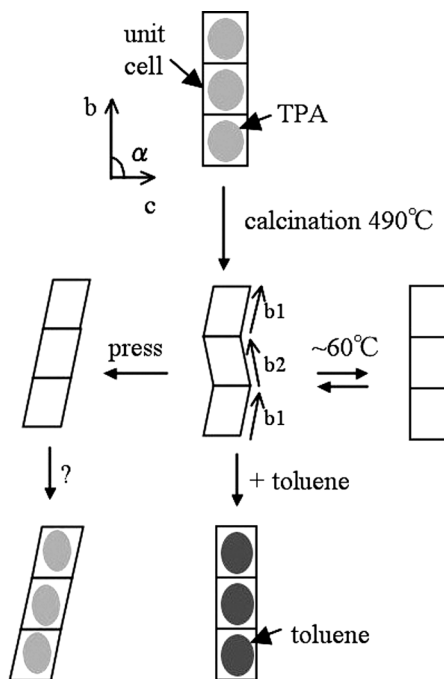


Fig. 5 Model of the phase transitions of MFI zeolite.

べることとする。これを焼成(calcination)することによりシリカライト-1を得ることができるが、通常これは単結晶ではなくて双晶となっている。この場合の双晶は、顕微鏡などの見た目では全くわからない。単位格子で200-300くらいずつが単斜晶系の

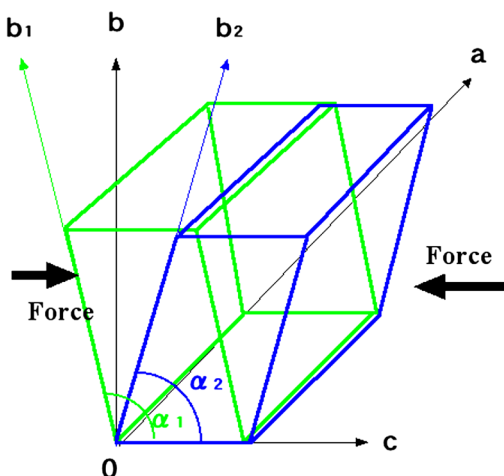


Fig. 6 Model of a monoclinic twin silicalite-1 crystal.

$P2_1/n$ ($P2_1/c$ の方が有名だが同じ空間群)の双晶となっている (Fig. 6参照)。この二つの結晶相は同じもので、それぞれが単一の結晶であれば重ねることができるが、1つの結晶の中で存在すると対称操作で重ねることができないので別の相となってしまう。このことは単結晶のX線ワイゼンベルグ写真などを撮ることにより、二つの回折斑点に分離していることで証明された^{17, 18)}。

また、およそ60℃以上で、この双晶は斜方晶系 $Pnma$ (または $Pn2_1a$) の単結晶の相となることが、単結晶X線解析法で証明されている¹⁹⁾。

シリカライト-1の双晶はa軸とb軸の間から力がかかることにより、双晶の単位格子のどちらか1種類だけにすることが可能なことが証明されている¹⁸⁾。我々も簡単な方法で単結晶の $P2_1/n$ の相ができることを示した¹⁵⁾。

シリカライト-1では、細孔に吸着物質がない場合は、単斜晶系が最も安定な構造であり、これに吸着物質が吸着するに従って、斜方晶系の相が安定となっていくことが示されている²⁰⁾。吸着物質は大きい程、斜方晶系の相が安定で、小さくなるにつれて斜方晶系の相は不安定になっていく。したがって、単斜晶系の双晶のシリカライト-1は、p-ジクロロベンゼン⁴⁾、p-ニトロアニリン⁵⁾、ナフタレン⁶⁾、トルエン⁷⁾等のモノ置換やパラ置換ベンゼン類を吸着すると斜方晶系 $Pnma$ (あるいは $Pn2_1a$) の単結晶の相となって、単結晶X線解析法で詳しい構造が調べられている。また、吸着物質が増加するとき

らに相転移が起り、空間群 $P2_12_12_1$ の相^{7, 21, 22)}になることが示されている。ただし、ベンゼンを吸着した場合は単結晶とならず、これまでなかなか解析が進んでいなかった。

6. 空間群の問題

ここで空間群の問題について少しまとめておきたい。空間群とは単位格子の箱の中に同じ分子を整理して詰めた時の詰め方に関する記述である。分子の形はいろいろあるので、空間群の種類もたくさんあるが無限ではない。これは数学的に詳しく調べられており、230種類しかない。実際の結晶に出てくる空間群は $P2_1/c$ や $P2_12_12_1$ など数種類のものが特に多い。結晶解析は結晶からの反射データと結晶の中に存在する多くの対称性を利用して構造を決定する。空間群を決めればどのような対称性が存在するかはこれも数学的に決まっている²³⁾。

X線結晶解析では反射データの収集の後で、消滅則を調べ (ある種の対称性を持つ場合には反射の一部が観測されない)、空間群を決定する。この決定が間違っていると、その後の解析は全く無駄となる。構造解析がうまく行かない多くの場合は、空間群の決定の誤りである。その中でも特に厄介なのは、対称心の有無の判断である。反射データを統計的に調べて対称心の有無が決定出来るテスト (ゼロモーメントテスト) があるが、これは正しくない場合も多く、あくまで統計的な結論で、信用出来ない。

シリカライト-1の場合は、対称心のある空間群 $Pnma$ で解析されることが多いが、無い空間群 $Pn2_1a$ の場合も排除できず、常に検討の余地がある。特にintに芳香族化合物が数種類のコンフォメーションで吸着している時は、 $Pn2_1a$ で解析してintの全体像を見る方が、全体の流れを見誤る場合が少ない。対称心の有無については、ゼオライトの解析では特に区別が難しく注意を要する。例えば、フェリエライトは、対称心ありの空間群 $Immm$ ²⁴⁾ と対称心なしの空間群 $I222$ ²⁵⁾ の両方の場合が考えられる。最終的にどちらが正しいかは、構造全体をどちらの空間群の方がより正確に記述できるかという点で判断されるべきだと思う。

7. 吸着サイト(intersection, sinusoidal channel, straight channel)の構造

トルエン-シリカライト-1の構造をFig. 7a, bに示す。そのうち、芳香族化合物が吸着するサイトであるintとsinuの境目の酸素10員環で切り離してFig. 8に示す。同様に、Fig. 9にintとstrの境目の酸素10員環で切り離して示す。注意していただきたいのは、intの構造は単に酸素10員環が交差したような単純な構造ではなくて、b軸方向(Fig. 8)から見ると酸素10員環と酸素6員環で構成されているが、これを横方向から見ると、intersection cageとも言うべき広さがある(Fig. 9)。また、strは二つのほぼ重なった酸素10員環でできており、それらは単純

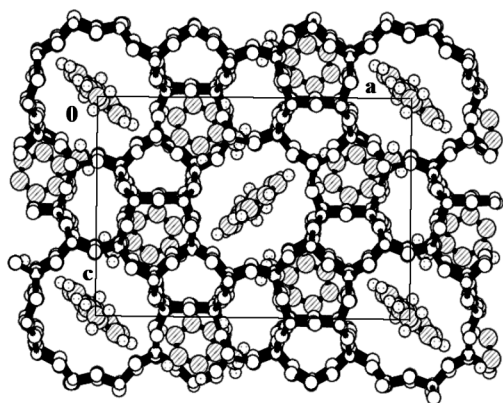


Fig. 7a Packing view of toluene6.4-silicalite-1 along the b axis.

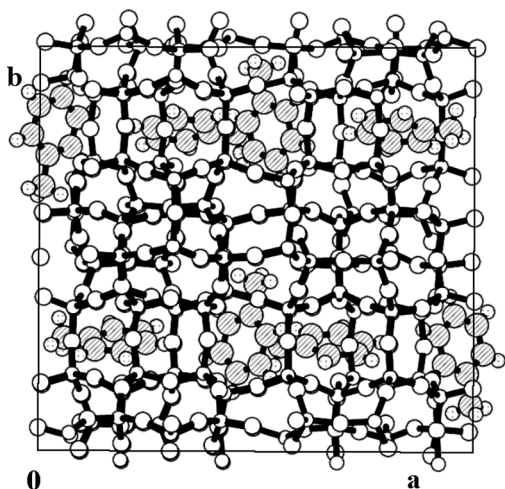


Fig. 7b Packing view of toluene6.4-silicalite-1 along the c axis.

に酸素原子でつながれているだけだが、sinuでは各酸素10員環の中の二つのケイ素原子はO-Si-Oで結合している(このSiをFig. 8に丸印で示した)。このためsinuでは2つの酸素10員環は重なっておらず、互いに横方向にずれている。その結果として、吸着物質が入った時に酸素10員環が変形しにくい。

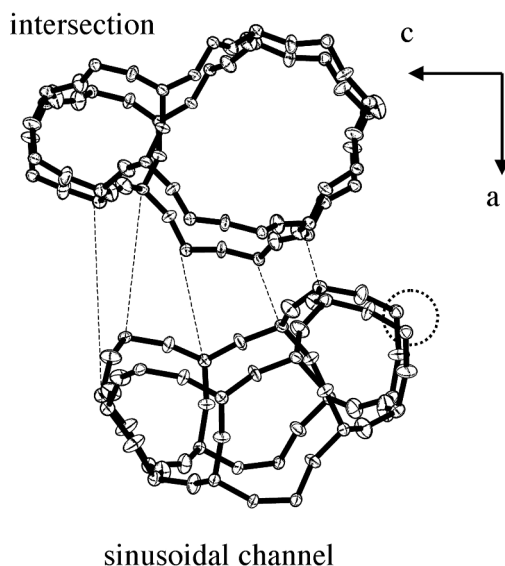


Fig. 8 Relationship between intersection and sinusoidal channel.

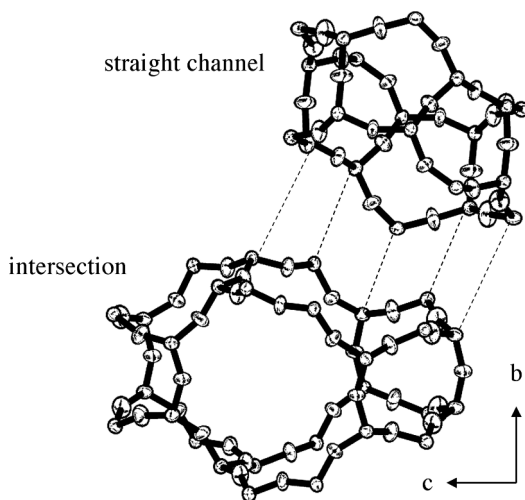


Fig. 9 Relationship between intersection and straight channel.

8. モノ、パラ置換ベンゼン類の吸着

芳香族化合物の吸着はよく調べられており、トルエン⁷⁾、p-ジクロロベンゼン⁴⁾、p-ニトロアニリン⁵⁾、ナフタレン⁶⁾等である。吸着量が少ない時、つまり単位格子当たり4分子程度まではintに、それ以上になるとsinuにさらに4分子まで入り、全部で8分子まで入るのが一般的な傾向である。もちろんナフタレンのように大きい分子はintまで⁶⁾、トルエン等はなかなか8分子全部までは入りにくい⁷⁾。いずれにしてもstrには入らない(Fig. 7)。ところが最近、ベンゼンの吸着²⁶⁾を調べたが、これが予想外の結果であった。

9. ベンゼンの吸着

9.1 脱双晶法

ベンゼン-シリカライト-1の構造解析はこれまで大変困難であった。ベンゼン以外の芳香族化合物の場合は、Fig. 4, 5に示したように双晶のシリカライト-1に芳香族化合物を吸着させると単結晶の相(Pn2₁aかPnma)になるので、簡単に単結晶X線解析法が可能であった。しかしベンゼンの場合は、双晶のままで、うまく解析ができない。そこで、Fig. 10に示すような方法で、はじめから双晶のシリカライト-1を単結晶にしておいて、その後ベンゼンを吸着する方法を考えた。Fig. 10のようにc軸方向から2gで加重し、これをそのまま200℃程度まで上げ、30分保持し、またゆっくりと常温に戻す。この操作を3回程繰り返す。これで、斜方晶系の単結晶になることを証明してはいないが、同様の方法で45°の角度から加重すると単斜晶系の単結晶になる

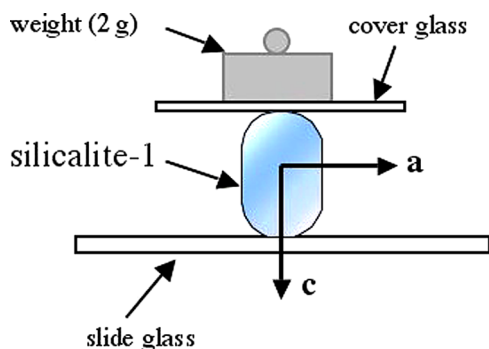


Fig. 10 Pressing treatment for the phase transition from the monoclinic twin to the orthorhombic single silicalite-1 crystal.

ことは証明されている¹⁵⁾。この方法は、シリカライト-1が60℃以上になると、双晶から単結晶に相転移することを利用し、加重しながらこの相転移を利用すれば、機械的に単結晶に相転移が可能ではないかと考えたからである。

9.2 ベンゼンの吸着構造

ベンゼンのシリカライト-1への吸着構造をFig. 11a, bに示す。ベルジャー型の真空装置中で常温のベンゼンの蒸気圧下で120時間さらしたもので、完全に吸着平衡は成立していると考えられる。ベンゼンはintとstrのみに存在し、sinuには存在しなかった。さらに、intのベンゼンは唯1種類しかなく、ベンゼン環はa-c面に完全に平行であった。このよ

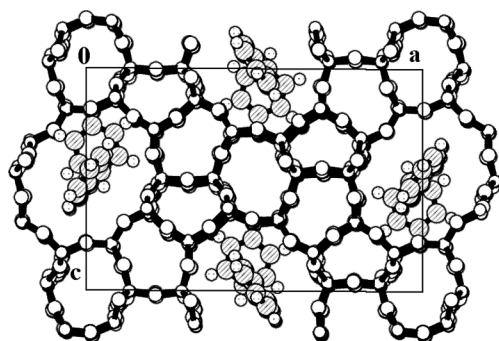


Fig. 11a Packing view of benzene-silicalite-1 along the b axis.

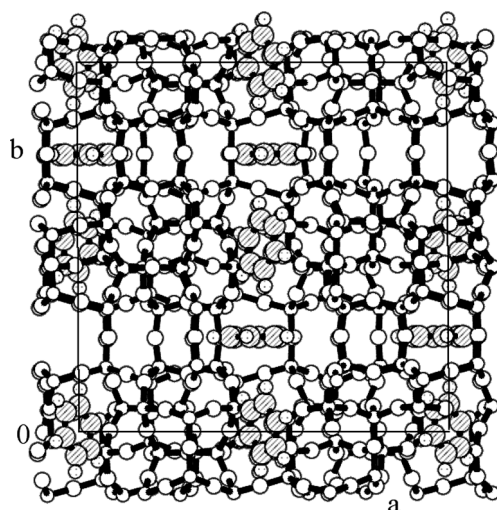


Fig. 11b Packing view of benzene-silicalite-1 along the c axis.

うな配置は、エネルギー的には不利なことは分かっているのですが、しかるべき理由が考えられなければならない。ここで、strのベンゼンとintのベンゼンとの間の空間的な空きは0.1Åよりも狭く、ほとんど余裕が無い。一方で、トルエンのような芳香族化合物では、c軸方向から見るとintのベンゼン環がb軸方向に完全ではないが平行に近く存在する(Fig. 7b)。これらのことを総合的に考えると、はじめに芳香族化合物はintに吸着し、さらに吸着物質がstrの方向から来れば、intの芳香族化合物は反発を避けてsinuへ押し出されていく。その結果、多くの芳香族化合物はintとsinuに吸着することになる。しかし、ベンゼンの場合だけは、サイズが小さくintの中で回転して反発を避けることができ、そのためエネルギー的には有利でないがa-c面に平行になり、intの中に留まることができる。結果的に、ベンゼンだけがsinuには存在しない(Fig. 11b)。

10. 酸素10員環の構造と歪み

sinuやstrを構成する二つの酸素10員環の歪みを理解することは、芳香族化合物の吸着の解釈にとっても役に立つ。酸素10員環の中の向かい合う酸素間の距離を測り、そのうち最も長いものを(l)とし、短いものを(s)とすれば、l/sの値を調べると、酸素10員環の歪みの具合が良く分かる。

10.1 Straight channelの構造と歪み

strとsinuの歪みの結果をTable 1に示す。簡単にまとめれば、何も入っていない時はl/s=1.0くらいで、吸着物質が入ると1.23くらいになる。また、p-キシレン、p-ジクロロベンゼン、p-ニトロアニリン、ナフタレンなどの大きな吸着物質がintの中にある場合は、分子が大きいと側鎖の一部がstrに入っていて、1.1くらいになる。芳香族化合物が入るとstrの酸素10員環はかなり扁平に歪むのである。

10.2 Sinusoidal channelの構造と歪み

sinuはstrと少し様相が違うことに注意して欲しい。p-キシレンやp-ジクロロベンゼンなどの大きな分子が入る時は、l/s=1.23くらいになるのはstrと同じだが、トルエンなどのモノ置換ベンゼン類では1.14以下にしかない。もちろん、何も入っていない時は1.0に近くほとんど歪みがない。つまり、sinuの酸素10員環はstrに比べて歪みにくく、芳香族化合物を吸着しにくい。

11. 吸着過程

これまでのことを総合的に考えると、シリカライト-1では芳香族化合物ははじめに、strとsinuの両方の入り口から侵入する。strはかなり変形しやすい

Table 1 Relation between the deformations (l/s) of oxygen 10-membered ring and adsorbates in the silicalite-1

Adsorbate-silicalite-1	Straight channel			Sinusoidal channel		
	adsorbate	l/s		adsorbate	l/s	
		ring 1	ring 2		ring 1	ring 2
Monoclinic silicalite-1* ¹	×* ⁵	1.07	1.06	×	1.06	1.08
Monoclinic silicalite-1* ²	×	1.08	1.07	×	1.07	1.10
Orthorhombic silicalite-1* ³	×	1.05	1.05	×	1.03	1.06
Naphthalene 3.8* ^{4, 6)}	△* ⁶	1.26	1.26	×	1.05	1.05
p-Dichlorobenzene 3.0 ⁴⁾	△	1.18	1.18	×	1.04	1.05
p-Nitroaniline 4.0 ⁵⁾	△	1.24	1.24	×	1.05	1.05
p-Dichlorobenzene 8.0 ²¹⁾	△	1.16	1.11	○* ⁵	1.21	1.22
p-Xylene 8.0 ²²⁾	△	1.18	1.13	○	1.22	1.22
Toluene 6.4 ⁷⁾	△	1.10	1.07	○	1.14	1.14
Benzene 7.2 ⁶⁾	○	1.23	1.23	×	1.05	1.05
Fluorobenzene 6.4* ⁷	△	1.12	1.14	○	1.10	1.05
Chlorobenzene 8.0* ⁷	△	1.11	1.14	○	1.07	1.06

^{*1}: SMONO¹⁵⁾, ^{*2}: MONO²⁰⁾, ^{*3}: HT-ORTHO¹⁹⁾, ^{*4}: number means molecules of adsorbate/unit cell, ^{*5}: ○× means the existence of adsorbate or not, ^{*6}: △ means partially entered channel, ^{*7}: unpublished

く吸着物質はすぐに侵入を開始して, intに溜まる。一方, sinuの入り口は, channelの変形が十分でなく, 吸着物質が侵入しづらい。結果的には, 芳香族化合物は主としてstrから侵入して広がり, intに溜まり, さらに吸着物質が増加すると反発を避けて sinuに進行して溜まる。ナフタレンのように大きな分子はintで進行は終わり, ベンゼンでは反発を避け, int内で回転して独特な配置を取る。また, p-キシレンやp-ジクロロベンゼンなどの大きな分子が sinuに進行するには, int内で1/4ほど回転しなくてはならないので, 少し高温の熱振動が必要となる。以上の吸着プロセスは証明されたものではないが, 現在の単結晶X線解析法によるデータから推測出来る最も確かな物理像である。

ただし, これは芳香族化合物についてのみ言えることで, 鎖状化合物では全く違う様相を示すことが少しづつ分かってきている。

12. おわりに

ZSM-5やシリカライトなどのゼオライトの単結晶X線構造解析を行う時に必要な, 双晶の問題, TPAの除去に伴う結晶崩壊の防止法, MFI系ゼオライトの複雑な相転移, 空間群の問題などについてまとめた。吸着サイトであるintとsinu, intとstrの詳しい関係を示した。また, トルエンを例として芳香族化合物の吸着サイトの解説をした。それに対して, ベンゼンの吸着構造が大きく異なることを示した。さらに, sinuとstrの酸素10員環の歪みを検討することにより, 吸着物質が主としてstrから侵入し, intに溜まり, さらに吸着量が増加すると sinuに吸着していくという吸着過程を推測した。今後は, このような吸着過程を実験的に示すことができるか検討したい。また, 鎖状の化合物の吸着はかなり様相が異なるので, 種々の鎖状化合物について吸着構造を調べたい。

謝 辞

ベンゼン-シリカライト-1の構造や吸着過程の研究は, 工藤智和氏, 岩間 渉氏の修士課程の研究成果とそのときの議論によるものであり, ここに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) B.F. Mentzen and F. Lefebvre, *Material Research Bulletin*, **32**, 813 (1997).
- 2) R. Goyal, A.N. Fitch and H. Jobic, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2878 (2000).
- 3) J.C. Taylor, *Zeolites*, **7**, 311 (1987).
- 4) H. van Koningsveld, J.C. Jansen and A.J.M. De Man, *Acta Cryst.*, **B52**, 131 (1996).
- 5) G. Reck, F. Marlow, J. Kornatowski, W. Hill and J. Caro, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1698 (1996).
- 6) H. van Koningsveld and J. C.Jansen, *Microporous Mater.*, **6**, 159 (1996).
- 7) K. Nishi, A. Hidaka and Y. Yokomori, *Acta Cryst.*, **B61**, 160 (2005).
- 8) H. van Koningsveld, H. van Bekkum and J.C. Jansen, *Acta Cryst.*, **B43**, 127 (1987).
- 9) H. Lermer, M. Draeger, J. Steffen and K.K. Unger, *Zeolites*, **5**, 131 (1985).
- 10) Y. Yokomori and S. Idaka, *Micropor. Mesopo. Mater.*, **28**, 405 (1999).
- 11) R. Althoff, B. Schuiz-Dobrick, F. Schuth and K. Unger, *Microporous Mater.*, **1**, 207 (1993).
- 12) R. von Ballmoos and W.M. Meier, *Nature*, **289**, 782 (1981).
- 13) 横森慶信, 触媒, 53巻, 7号, 特集“単結晶ゼオライトの合成”.
- 14) N. Kamiya, Y. Torii, M. Sasaki, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **222**, 551 (2007).
- 15) N. Kamiya, M. Yano, H. Matsuo, W. Iwama, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **225**, 139 (2010).
- 16) M.B.J. Roeffaers, R. Ameloot, M. Baruah, H. Uji-i, M. Bulut, G. De Cremer, U. Muller, P. A. Jacobs, J. Hofkens, B.F. Sels and D.E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5763 (2008).
- 17) H. van, Koningsveld, J.C. Jansen and H. van Bekkum, *Zeolites*, **7**, 564 (1987).
- 18) H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Jansen and H. van Bekkum, *Zeolites*, **9**, 253 (1989).
- 19) H. van Koningsveld, *Acta Cryst.*, **B46**, 731 (1990).
- 20) H. van Koningsveld, J. C.Jansen and H. van Bekkum, *Zeolites*, **10**, 235 (1990).
- 21) H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van, Bekkum, *Acta Cryst.*, **B52**, 140 (1996).
- 22) H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van, Bekkum and J. C. Jansen, *Acta Cryst.*, **B45**, 423 (1989).
- 23) International Tables for Crystallography, Vol. A, “Space-Group Symmetry”, Kluwer Academic Publishers, London (1989).
- 24) P. A. Vaughan, *Acta Cryst.*, **21**, 983 (1966).
- 25) Y. Yokomori, J. Wachsmuth and K. Nishi, *Micropor. Mesopo. Mater.*, **50**, 137 (2001).
- 26) N. Kamiya, W. Iwama, T. Kudo, S. Fujiyama, K. Nishi and Y. Yokomori, *Acta Cryst.*, **B67**, 508 (2011).

Adsorption process of aromatic compounds on the ZSM-5 and silicalite-1 zeolites

——Comprehensions of adsorption process by
X-ray single crystal analysis——

Yoshinobu Yokomori

Department of Applied Chemistry, National Defense Academy

Two important treatment methods of silicalite-1 before X-ray crystal structure analysis are shown. One is sodium perchlorate treatment and the other is a phase transition method from twin to single crystal. Multiple phase transitions of silicalite-1 zeolite are shown. The structures of the three adsorption sites, intersection, sinusoidal channel, and straight channel are discussed in detail. Both structures of toluene-silicalite-1 and benzene-silicalite-1 are very different from each other. Judging from the deformation of ten-membered ring of both channels, aromatic compounds may preferentially diffuse through the straight channels and become trapped at the intersection cage. After additional compounds enter the straight channels, the compounds are forced into the sinusoidal channel by intramolecular repulsion.

Key words: silicalite-1, phase transitions, adsorption process, X-ray crystal structure analysis

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

メタンからベンゼンと水素をつくる MTB 触媒技術と
Mo/Re 担持ゼオライト触媒の実用化開発

市川 勝

東京農業大学総合研究所 客員教授

メタンからベンゼンと水素を合成する Methane-to-Benzene (MTB) 触媒技術とその工業化の課題について、天然ガスやメタンハイドレートおよびバイオガスの有効利用の観点から概説する。Mo/Re 担持ゼオライト触媒を用いる MTB 反応における高いベンゼン収率 (60~85% 選択率) から、ベンゼンの分子径に相当する 5.5 Å 程度の細孔径を有する ZSM-5 や MCM-22 ゼオライトの分子形状選択性と最適なブレンステッド酸点に基づくメタンの脱水素芳香族化反応機構を提案した。次いで、メタン中に少量の炭酸ガスおよび水素の添加あるいはそれらの交互導入により、触媒の不活性化要因である触媒表面への炭素蓄積を抑制して、高いメタン転化率で長時間安定なベンゼン合成活性を維持できることを見いだした。さらに、嵩高いアルキル基を有するアミノアルキルシラン試薬を用いた ZSM-5 表面のシラン修飾法によりさらにベンゼンの選択率を向上できた。このような Mo/Re 担持ゼオライト触媒を用いる MTB 技術の実用化展開や牛の糞尿酸酵で得られるメタンを用いるバイオ MTB 技術の実証試験の成果についても紹介する。

キーワード：MTB 触媒技術，Mo/Re 担持ゼオライト触媒，ゼオライト分子形状選択性，シラン化分子チューニング法

1. はじめに

石油は、われわれの生活に密着した、貴重な液体炭素資源であるが、石炭や天然ガスなど他の資源に比べるとその埋蔵量は少なく、また中東、米国やロシアなど地域的に偏在していることから価格の高騰など市場に不安定材料が多い。1980 年当時の推定では、石油の経済的賦存量は約 45 年、オイルピークは 2006 年あたりとされており、それを反映するように 2007~2011 年の原油価格は 80~120 ドル/バレルの高値圏に張り付いたままである。実際に、インド、中国や東南アジア市場向けのプラスチック製品の需要増大により、原材料である、ベンゼン・トルエン・キシレン (BTX) の価格は 2000 年に比べて 2010 年には 5 倍強の急激な高騰をもたら

している。石油を輸入して、それらを高付加価値化利用するわが国の石油化学産業においては、企業単位での省資源・省エネルギーや CO₂ 排出削減などの地球環境改善の取り組みだけでなく、今後さらなる異種産業間の連携や原材料の多様化に向けて、非石油原料からの新規なオレフィンや BTX 製造技術の開発により、国際競争力の強化が必要と考えられる¹⁻³⁾。ここにきて、1990 年代後半に見いだされた Mo/Re 担持ゼオライト触媒を用いて、天然ガス、炭層メタン (CBM)、メタンハイドレート (MH) に加えてコークス炉ガス (COG) などのメタン原料からベンゼンなどの BTX と水素を高効率で製造する MTB 触媒技術の研究開発が国内外で活発に行われている。ここでは、最近の Mo/Re 複合ゼオライト触媒や Si 修飾 ZSM-5 に関する基礎研究の進捗と、天然ガスや COG 副生メタンを利用するベンゼンと水素を併産する MTB 触媒技術の実用化開発に向けた技術展開について解説する。また、牛糞などの農業廃棄物バイオマスから得られる発酵メタンを利用したバイオベンゼンと水素を製造・供給する地域バ

受理日：2011 年 11 月 15 日

〒156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1 東京農業大学
総合研究所

E-mail: m3ichika@nodai.ac.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

イオマスの利活用の“バイオMTB触媒技術”の実証開発と将来展望について紹介する。

2. メタンからベンゼンと水素をつくるMTB触媒技術と複合ゼオライト触媒の研究開発

天然ガスを初めとして、メタンハイドレート、石炭層中に吸蔵されるコールベッドメタンやコークス炉ガス(COG)から大規模に得られる副生メタンなどのメタン原料を利用して、ベンゼンと水素を直接に製造するMTB触媒技術の研究開発が日本、中国や米国を中心に行われてきた^{1, 6-19)}。MTB触媒反応は、構造特異的な複合金属を担持したゼオライト触媒を用いて(1)式に示すメタンの脱水素縮合反応で、ベンゼンを主生成物とする芳香族化合物と水素を生成するメタン直接改質プロセスである。



メタンの脱水素芳香族化反応では、6分子のメタンからベンゼン1分子と、9分子の水素が、 CO_2 を排出せずに生成する。基本的には、メタン(CH_4)から高温度域で金属担持ゼオライト触媒を用いて、Hをはぎとり生成する活性メチレン種 CH_x ($x=1\sim3$)を環化縮合して、主としてベンゼンに化学変換して製造する触媒反応である。メタンは、そのC-H結合エネルギーが439 kJ/molと大きな値をもつ非常に安定な化合物であり、化学的に活性化するには900 K (627°C)以上の高温が必要である^{4, 5)}。メタンの脱水素縮合反応でのベンゼンやエチレンへの平衡転化率は1気圧、1100 K (827°C)においてそれぞれ20%と8%である。メタンからベンゼンへの脱水素縮合反応は、アセチレン、エチレンやエタンなどの低級炭化水素に比べて、より容易に進行する吸熱反応である。脱水素縮合反応がさらに進んだグラファイト(G)の生成は同様な温度域(約1000 K)において90%を超える平衡転化率であり容易に進行する。それゆえ、メタンの脱水素縮合反応を制御して、高縮合炭化水素残渣やコークにしないでベンゼンやトルエンなどの有用な芳香族化合物でいかに反応を止めるかが、MTB触媒の研究開発における最も重要な技術課題となる^{1, 29, 30, 40)}。

1993年Wangらは⁷⁾、H-ZSM-5に担持したMo触媒を用いてメタンからベンゼンが750°Cの高温度域で得られることを見いだした。その後、市川ら

の^{6, 8-18)}研究でFe, Zn, Mgなどを含む複合Mo/Re担持H-ZSM-5触媒上でのメタンの脱水素芳香族化反応(メタン0.1~0.3 MPa, 650~800°C, SV=1000~6000 cm³/g-cat/h)において、6~12%のメタン転化率で、ベンゼンなどの芳香族化合物を高選択率(65~85%炭素基準)で生成することを明らかにした。それ以外の副生成物は $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ の低級炭化水素とコークである。MTB反応で生成される芳香族化合物中の生成割合は、触媒担体であるゼオライトの細孔構造に強く依存するが、Mo担持H-ZSM-5触媒上ではベンゼンが主生成物で<85%、他にトルエンやナフタレンが合わせて10~15%程度副生する。Mo担持ゼオライト触媒でメタンからのベンゼン生成に関する最初の報告以来、MTB触媒反応に関しては、中国大連物理化学研究所Y. Xuグループ^{13, 14)}、北海道大学市川研究室^{6, 8-12, 19, 22-30)}および、米国テキサス大学J. Lunsford¹⁶⁾やカリフォルニア大学E. Iglesiaら^{17, 18)}による基礎研究と触媒開発が1995~2003年にかけて広範囲にまた精力的に進められた。

Mo以外にもメタン脱水素芳香族化反応に活性な金属の探索が行われたが、30種以上の遷移金属触媒の中でMo, Re, Wがメタンからベンゼンの生成活性が高く、特にReとMoが好ましいことがわかった⁹⁻¹⁴⁾。MoとReをH-ZSM-5に担持した触媒がメタン転化率とベンゼン選択率が高く、またWはそれに次ぐ中程度の活性を示した。H-ZSM-5ゼオライトに担持された MoO_3 は900 K (1173°C)付近でメタンとの反応により Mo_2C カーバイドに変換される。その直後からメタンの気流中に、水素とエチレンの生成に伴いベンゼンを主生成物として他にトルエンやナフタレンが得られることが*in situ*昇温型質量分析測定で見いだされた⁸⁻¹²⁾。H-ZSM-5ゼオライト結晶に別途合成した Mo_2C 微粒子を物理的に混合するだけでベンゼンの生成活性は、それぞれ単独の場合に比べて100~150倍に増大した^{7-10, 29)}。このことから、 Mo_2C とH-ZSM-5ゼオライト担体からなる二元促進効果がMTB反応の触媒活性構造であることが明らかになった。一方、Re担持H-ZSM-5触媒では、ゼオライト細孔内の金属Re粒子がメタンの脱水素芳香族化反応に活性であり、モリブデン触媒での Mo_2C カーバイド活性種とは異なることが*in situ* EXAFS解析などの研究から明らかされ

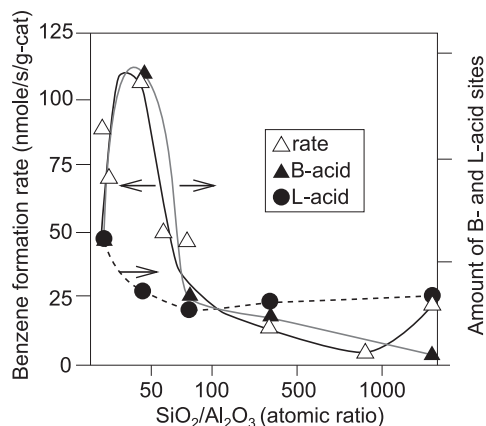


図1 H-ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に対するB酸(▲)およびL酸(●)の量とメタンの脱水素芳香族化反応でのベンゼン生成活性(△)との相関性

た^{12-16, 29)}。また、図1に示すように、H-ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を変えると、ピリジン吸着IRで測定した担体のブレンステッド酸(B酸)およびルイス酸(L酸)の濃度が増加する。大西、市川らは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なるH-ZSM-5を用いて3 wt% MoあるいはRe担持触媒についてMTB反応を行った^{10-12, 19, 43)}。興味深いことに、H-ZSM-5担体のブレンステッド酸の量とベンゼンの生成速度との間に良い相関性が見いだされて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比40~70においてB酸点とベンゼン収率に極大値が得られた。一方、H-ZSM-5担体のL酸点の量とは関連がないことがわかった。このことから、メタンからのベンゼン合成には、適当な強度のプロトン酸点と Mo_2C あるいはRe上のメタンの脱水素活性化が必要と考えられる^{9-14, 29)}。実際に、NaOHなどでアルカリ中和したNaZSM-5にMoあるいはReを担持した触媒にはメタンの芳香族化反応活性が全くないことが見いだされた。

3. ゼオライト細孔の分子形状選択性とゼオライト外表面Si修飾法

Mo/H-ZSM-5とRe/H-ZSM-5触媒によるメタンの脱水素芳香族化反応に関しては、エタンやプロパンなどの低級炭化水素やメタノールを原料とする比較的低温域(250~350℃)で起こる脱水素縮合反応でのベンゼン、トルエン、キシレンなどのBTXの生成機構と共通の経路が考えられている^{11-16, 29)}。図

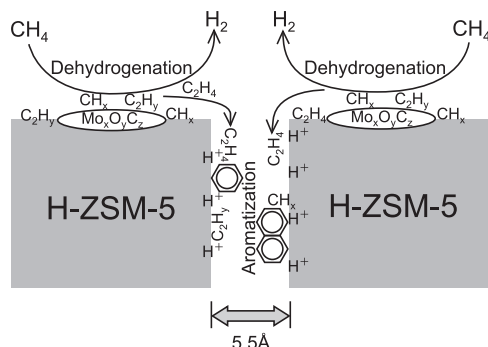


図2 メタンからベンゼンを合成するMo/Re担持ゼオライト触媒上のMTB反応機構とゼオライト細孔内のメタン転換過程の概念図

2に示すように、H-ZSM-5ゼオライト担体のブレンステッド酸点を含む Mo_2C あるいはRe上でメタンが活性化されて得られる活性中間体(CH_x , $x=1\sim3$)の縮合環化過程で、ベンゼン、トルエンやナフタレンなどの芳香族化合物が細孔内に生成すると理解できる。これまでの反応機構の研究によれば^{27-29, 43)}、メタンの活性化で得られる CH_x ($x=0\sim3$)は、ゼオライト細孔内のB酸点で重合して多縮合炭素骨格(C_2H_x , C_6H_x , C_{10}H_x)を有する炭化水素種が生成する。さらに共存する水素により炭化水素中間種は水素化されてベンゼンやナフタレンを気相に生成する。この際、触媒表面の水素濃度が極端に低い場合は、アントラセン、ピレンなどの多環芳香族やコークの析出が触媒表面で過度に進行すると考えられる。

異なる細孔径をもつ様々な合成ゼオライトや多孔質担体を用いてMoやReを担持した触媒を調製し、メタンの脱水素芳香族化反応の活性と生成物選択性について調べた。その結果、表1に示すようにベンゼンの分子径5.0~5.5 Åと同様な細孔入口径を有するZSM-5やMCM-22などを用いたMoあるいはRe担持触媒で特異的に、ベンゼンがメタン基準で60~85%の高い選択率で生成することがわかった^{6, 9-14, 24, 29)}。なお、Mo/Re担持H-ZSM-5触媒ではベンゼンに比べて分子径のいくぶん大きなトルエン(5.3 Å)やナフタレン(5.8 Å)が10~20%の選択率で副生する。MCM-22の細孔入口径(5.5×4.0 Å)はZSM-5(5.5×5.1 Å)に比べて細孔径がわずかに小さいため、ベンゼンの生成選択率は90%強でナフタレンの生成は抑制される。一方、5 Åより小

表1 メタンの脱水素芳香族化反応でのベンゼン生成選択率と Mo/Re 担持触媒のゼオライト担体の細孔径との関連性

ゼオライト (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	細孔員環数	細孔径 Å	転化率 %	選択率/% *)	
				ベンゼン	ナフタレン
ERS-7	8	4.7×3.5	1.2	0	0
SAPO-34	8	4.3	0.6	0	0
ZSM-5 (40)	10	5.3×5.6, 5.1×5.5	8.4	70	20
Si 修飾 ZSM-5			8.9	90	1
ZSM-11 (38)			8.2	70	18
ZRP-1 (35)	10	5.0×5.3, 5.0×5.4	8.6	74	15
MCM-22 (36)	10, 10	4.0×5.5, 4.1×5.1	9.5	88	5
Beta (37.1)	12	5.6×5.6, 6.6×6.7	6.7	14	3
SAPO-5	12	7.3×7.3	3.8	5	0

700℃, 0.1 MPa, Reactant:10%N₂+90%CH₄

* 生成物選択率の残りは、C₂~C₃ 炭化水素とコークである。

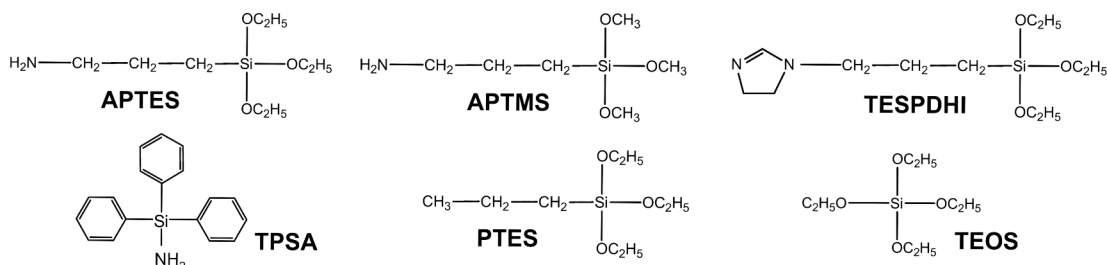


図3 ZSM-5ゼオライトの細孔入口径制御に用いたシラン修飾剤

さな細孔径の ERS-7 (4.7×3.5 Å) および SAPO-34 (4.3 Å) ゼオライトの Mo 担持触媒では、メタンからベンゼンは全く得られず、メチレン活性種の 2 量化生成物であるエチレンなどの低級炭化水素が少量生成するのみである。また、6 Å より大きな細孔径の多孔質担体である HY (7.4 Å), β-ゼオライト (5.6~6.7 Å) や SAPO-5 (7.3 Å), FSM-16 (ca. 20 Å) などのメソ細孔材やシリカゲルを担体に用いて調製した Mo や Re 担持触媒では、メタンから得られるベンゼンの生成選択率は 10% 以下であり、大部分は回収不可能な多縮合環炭化物やコークに変換される。この結果から、メタンの脱水素芳香族化反応のベンゼン生成選択率は、ゼオライト担体の細孔構造とりわけ細孔入口径に基づく顕著な生成物分子形状選択性で説明できることが明らかにされた^{24, 29, 43)}。

北海道大学市川研究室では、図3に示すような特殊なシラン化合物でゼオライト外表面を Si 修飾する

ことでメタンからベンゼン + トルエンを選択率 90% 以上で合成する MTB 触媒の研究開発が行われた³¹⁾。3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) やトリエトキシシランプロピルジヒドロイミダゾール (TESPDHI) などの塩基性官能基をもつ嵩高いシラン化合物 (分子径が 9~11 Å) を用いて ZSM-5 ゼオライト外表面への選択的 Si 修飾法が検討された。アミノアルキル基を有する嵩高いシラン化合物は、ZSM-5 の細孔には進入せず、アミノ基部位がゼオライト外表面の B 酸点に強く吸着した後、Si に結合するアルコキシ基が細孔入口近傍のシラノールと縮合反応して修飾されるため、Si 修飾により細孔入口径を狭めると考えられる。つまり、ZSM-5 外表面の細孔入口径を選択的に分子チューニングすることができると言える。Si 修飾 ZSM-5 の Mo 担持触媒では、表2に示すように、副生ナフタレンは顕著に減少して、ベンゼン + トルエンへの選択率は 90~92% に向上した。各種の分子

表2 各種の塩基を有するアルキルシラン化合物を用いたゼオライト外表面の選択的な細孔入口径制御とSi修飾H-ZSM-5のMo担持触媒上のメタンの脱水素芳香族化反応でのベンゼン（+トルエン）生成選択率への影響

	Catalyst	Silane agent	Conv. (%)	Hydrocarbon selectivity/% (carbon base)			
				C ₂	Benzene	Toluene	Naphthalene
	Mo/HMCM-22		8.2	7.7	85.4	6.9	0
塩基性官能基	Mo/Si (0.5 wt%) HZSM-5	APTES	6.0	12.5	68.5	18.0	1.0
	Mo/Si (0.5 wt%) HZSM-5	APTMS	6.7	9.3	73.5	13.4	3.8
	Mo/Si (0.5 wt%) HZSM-5	TESPDHI	7.5	7.6	77.3	13.0	2.1
	Mo/Si (0.5 wt%) HZSM-5	TPSA	5.9	6.8	76.8	4.8	11.5
非塩基性官能基	Mo/Si (0.5 wt%) HZSM-5	PTES	6.8	7.4	77.8	4.3	10.3
	Mo/Si (0.5 wt%) HZSM-5	TEOS	6.5	6.6	75.7	4.2	13.5
	Mo/HZSM-5		7.7	9.0	59.5	4.1	26.2

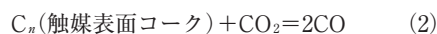
750°C, 0.3 MPa, CH₄ 2700 cm³/h/g-cat, H₂ 3% addition, after 4 h.

チューニングによるSi修飾ZSM-5を用いたMo担持触媒のベンゼン生成選択率は、ZSM-5より細孔入口径のいくぶん狭いMo/H-MCM-22触媒と同等である。塩基性官能基をもたない高純度のシラン化合物のプロピルトリエトキシシラン (PTES) やテトラエトキシシラン (TEOS) でのSi修飾ZSM-5担体のベンゼン選択率はいくぶん低下してナフタレンの副生が見られた。APTESによるSi修飾効果は、ZSM-5に対する添加シラン量 (SiO₂ ベース) は重量比0.2~0.5%でMTB反応でのベンゼン+トルエン選択率増加の極大値が得られる。また、XPSおよびオーギュ表面分析の結果とあわせて検討すると、MTB反応でのベンゼン選択率向上に有効なゼオライト外表面のSi修飾は、1~2層のシリカ分子層の形成に相当することがわかった。シラン表面修飾によるゼオライト細孔入口径の分子チューニング技術は、MTB反応に対して極めて精度の高い分子形状選択性の構造制御法であるといえる^{31, 40)}。

4. MTB反応の触媒安定化に向けたCO₂およびH₂添加効果と触媒再生法

MTB触媒反応では、副生する多縮合環炭化物やコークの生成がMoやRe担持のゼオライト細孔を狭め、ベンゼンの収率や選択率の低下を引き起こし、また細孔を閉塞するため、短時間での触媒活性の低下がMTB触媒の実用化に向けての大きな技術課題であった。触媒活性の安定化とMTB反応下でのコークの抑制のため、メタンに少量のCO₂, H₂あ

るいは水を添加してその効果を調べた。図4に示すように、Mo/H-ZSM-5およびRe/H-ZSM-5触媒のMTB反応においては、反応初期に高いベンゼン生成速度を与えるが、反応の進行とともにメタン転化率が下がり、急速にベンゼン生成速度が減少して、短時間後にゼオライト細孔が炭素析出により閉塞してMTB触媒活性は失活する。ところが、大変興味深いことに、メタンに体積比で1~3%のCO₂を添加して反応を行うと、メタン転化率やベンゼンの生成速度の低下は顕著に抑制されて、長時間にわたり反応初期のMTB反応でのベンゼン合成触媒活性と選択率が維持された⁹⁻¹¹⁾。一方、CO₂に代わり、2~10%の一酸化炭素をメタンに添加しても、同様にMTB触媒活性は安定化される。このメタンに対するCO₂添加は非常に効果的であり、反応温度(650~800°C)でのメタンの脱水素反応で引き起こるコーク生成に起因する触媒活性の低下を効果的に防ぐことができる。



この反応で生成した気相のCOは、MTB反応の温度域ではBoudardt反応(2CO=C+CO₂)で活性炭素CとCO₂を再び生じる。CO₂あるいはCOによる触媒表面のコークの除去反応は、MoやReにFe, Co, Zn, Mgを少量添加することにより顕著に促進されて、MTB反応の触媒性能の安定性が著しく向上することが見いだされた^{9, 23)}。一方、メタンに対するCO₂濃度を3~10%と増加するとMTB反応は安

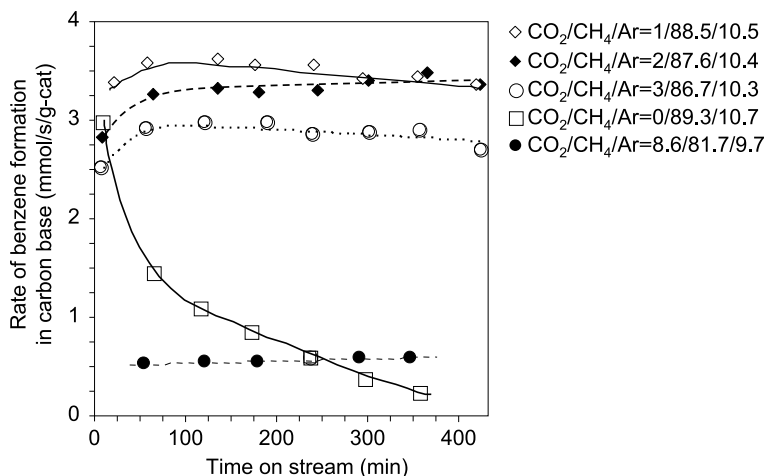


図4 Re/H-ZSM-5触媒上のメタンの脱水素芳香族化反応活性に対するCO₂添加効果
750℃; CH₄分圧, 0.3 MPa; SV(CH₄)=5000 cm³/s/g-cat.

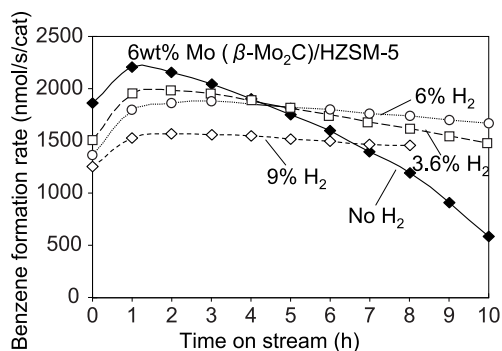


図5 Mo₂C担持H-ZSM-5触媒上のメタンの脱水素芳香族化反応における水素添加効果
750℃; CH₄分圧, 0.3 MPa; SV(CH₄)=2700 cm³/s/g-cat.

定するが、メタン転化率とベンゼン生成活性は顕著に低下することがわかった。MTB反応の温度、メタン流速、分圧に応じてメタンに対して最適なCO₂（あるいはCO）の添加濃度を設定することが必要である。これは、MTB反応の活性構造であるMo₂Cあるいは金属Reが過剰のCO₂により酸化されて不活性な高酸化物に変換するため、ベンゼン生成活性の著しい低下が起これと考えられる。

一方、図5に示すようにメタンに容積比3~9%の水素を添加するとベンゼンの生成量はいくぶん低下するが、効果的に触媒活性を安定化できる。CO₂の添加と異なり、水素添加ではMTB反応活性を低下することなく長時間維持される。またコークによ

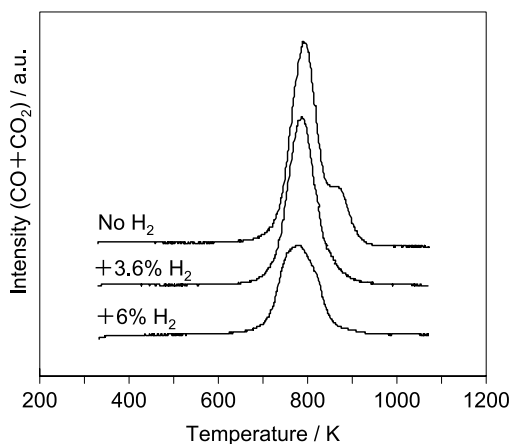


図6 水素をメタンに対して0%, 3.6%および6%添加して行ったMTB反応の12時間後Mo/H-ZSM-5触媒試料の昇温酸化プロファイル

り不活性化したMoおよびRe担持触媒を水素やCO₂処理することで触媒の再生が可能であることを見いだした²²⁻²⁶。図6に示すように、MTB反応の12時間後のMo/H-ZSM-5触媒について行った昇温酸化反応でのCO₂（あるいはCO）生成パターンから、添加水素濃度を3~10%に増大するに従い不活性な炭素は消失して活性炭素を含め触媒表面の残留炭素量が低下することが見いだされた。メタンに対する水素の添加効果は、MTB反応中に生成する不活性な表面炭化物を水素化 ($C_n + 2xH_2 \rightarrow xCH_4$) 除去すると理解される。また、MTB反応温度での

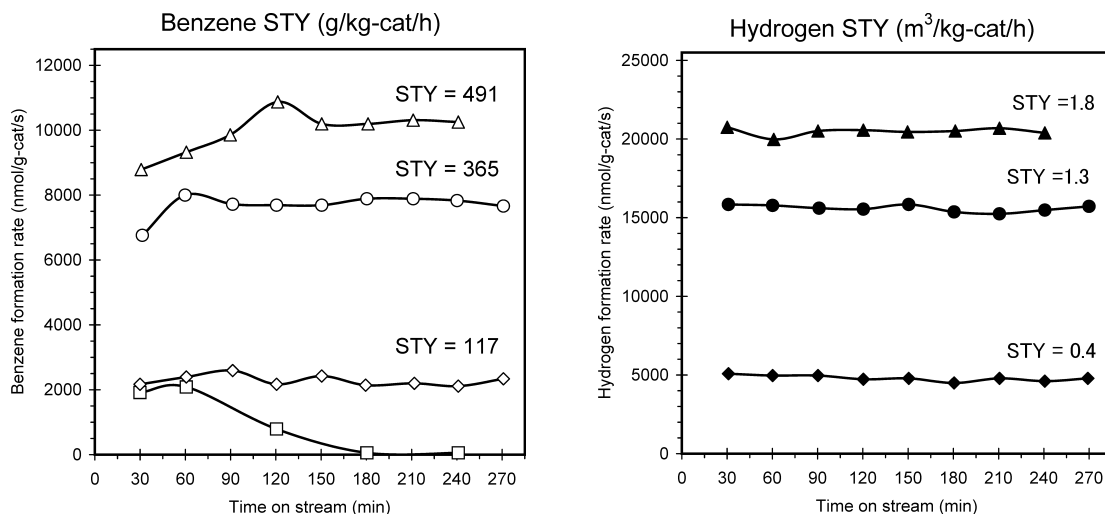


図7 6 wt% Mo/H-ZSM-5触媒上のメタンと水素の交互供給によるメタンの脱水素芳香族化反応におけるベンゼンおよび水素の生成活性の安定化効果。(注)STY: Space Time Yield (g/kg-cat/h).

反応温度, 750°C; CH₄分圧, 0.3 MPa; H₂分圧, 0 または 0.3 MPa. △, ▲: CH₄-H₂, 12600 mL/g/h; ○, ●: CH₄-H₂, 9000 mL/g/h; ◇, ◆: CH₄-H₂, 2700 mL/g/h; □: CH₄ only, 2700 mL/g/h.

水素処理でゼオライト細孔の残留コークが水素化除去されて、活性な Mo₂C や Re 担持ゼオライト触媒が再生される。これらの水素添加効果の研究から、MTB 反応と水素での触媒再生処理を交互に行うことで、長時間にわたり安定な MTB 触媒反応を行うことが可能になる。図7に示すように、最適な反応条件 800~820°C, SV=3000~12600 cm³/g-cat/h においてベンゼン (0.5~1 kg/kg-cat/h) および水素 (2~4 Nm³/kg-cat/h) が高収量で、長時間にわたり安定に生成した²⁴⁻²⁶。この結果により、MTB 反応での CO₂ や水素の添加, Mo/Re 担持触媒の交互還元処理による触媒の安定化と再生処理法が確立され、実用化に向けた MTB 触媒技術のプロセス設計の研究開発が進められている⁴⁰。一方, Mo/H-ZSM-5 触媒粉体を充填した流動床反応器を用いて MTB 反応と水素処理の交互再生試験を産業総合技術研究所の本田, 張らが行っており⁴⁴、同様な MTB 触媒活性の安定化が報告されている。さらに, H. Ma, 倉元らの最近の研究成果によると⁴⁵、MoFe あるいは MoZn を担持した H-ZSM-5 触媒上でメタンに数%の CO₂ と H₂ を添加した混合ガスを用いて MTB 反応と水素再生処理を交互に行うことで、高いメタン転化率において安定なベンゼン生成活性が得られている。0.3 MPa, SV=12000 h⁻¹,

780~820°C の反応条件において、メタン転化率 12~18%、ベンゼン選択率 85% の優れた MTB 反応触媒性能を 1000 時間以上の長時間において維持することができる。ベンゼンと水素の空時収量と触媒安定性能は MTB 触媒プロセスの工業化を可能にする目標性能に達したとされている。

5. MTB 技術の実証試験と工業化展開

MTB 触媒技術は、非石油系原料である天然ガス、メタンハイドレートなどのメタン資源から、CO₂ を排出することなくベンゼンなどの BTX 原料と水素を併産する画期的な「メタンの直接改質触媒技術」である。2001~2003 年に、このメタン直接改質法 (MTB) プロセスの実用化に向けた研究開発が NEDO 地域コンソーシアム事業として北海道大学、(株)日本製鋼所、北海道曹達(株)と日揮(株)による共同開発として実施された。キログラム規模の触媒量の実証試験プラントが日本製鋼所室蘭に建設され、2002 年秋より稼動し、触媒性能の実証試験が行われた。Mo あるいは Re 担持 ZSM-5 および MCM-22 ゼオライトを用いた固定床ペレット触媒反応および流動床粉体触媒反応において、メタンと数% CO₂ (および数% H₂) を含む反応ガスを用いた MTB 触媒活性試験や水素あるいは CO₂ 処理

による触媒再生プロセスに関するデータの収集・解析がなされた。生成したベンゼン、トルエンやナフタレンはデカリンを用いて抽出分離により取り出し、メタンや水素などのガス分離・循環を行った。2003年には300～1000時間の連続実験などMTB触媒プロセスの実用化にむけた経済性評価やプロセス設計に関する研究開発がなされた。固定床式反応装置でのMo/Re/H-ZSM-5複合触媒を用いたMTB反応実証試験結果では、メタンからベンゼンと水素が、それぞれ空時収率(STY) 0.5 kg/L-cat/hおよび $2 \text{ Nm}^3/\text{L-cat/h}$ で製造できることがわかった。メタン原価が15～20円/ m^3 の天然ガスを用いた場合、MTB触媒技術でのベンゼン製造原価は、45～60円/kgであり、現況の石油改質法で供給されるベンゼン価格100～120円/kgに比べて安価であり、コスト試算において有利であると推察された。一方、MTB反応で得られる副生水素のコスト試算についても、現在主流の石炭や天然ガスなどの水蒸気改質法での水素製造に比べて安価に製造できる。また、MTB触媒技術による水素製造では、プロセス CO_2 の排出がゼロであるので、省エネと経済効果とは別に地球温暖化効果において高く評価される。一方、COGを利用するメタンから直接にベンゼンを製造するMTB触媒プロセスの実用化に向けての実証プ

ラントの検討開始が2005年に三菱化学より新聞発表された⁴⁶⁾。COGガス成分の体積比組成は水素(50%)、メタン(15%)、CO(7%)などである。COGガス中の水素を用いてCOや火力発電所で排出される CO_2 をメタン化反応でメタンに変換してMTB反応に用いる。COG由来のメタンを原料にするベンゼンと水素を製造する工業的なMTB技術である。MTBプロセスで併産される水素は回収して、COや CO_2 のメタン化反応に利用する。さらにメタン化反応の高温排熱を吸熱のMTB反応に供給することで、MTBプラントの総合エネルギー効率を高めることができる。安価な天然ガスやCOGガス由来のメタンを利用するMTB触媒プロセスは、非石油系原料を用いるBTX市場向けのベンゼン製造技術として事業性が高いと試算されており国内外の化学企業が実用化にむけた検討を進めている。

6. バイオメタンを利用するMTB触媒技術の展開

バイオガス由来のメタンを利用するバイオMTB触媒技術に関心が高まっている。ニュートラル炭素としてのバイオマス原料から得られるメタンを用いてバイオベンゼンと水素を併産するバイオマスリファイナリー触媒技術である⁴⁷⁾。図8に示すように、上下水汚泥、農林産廃材や家畜糞尿などの廃棄

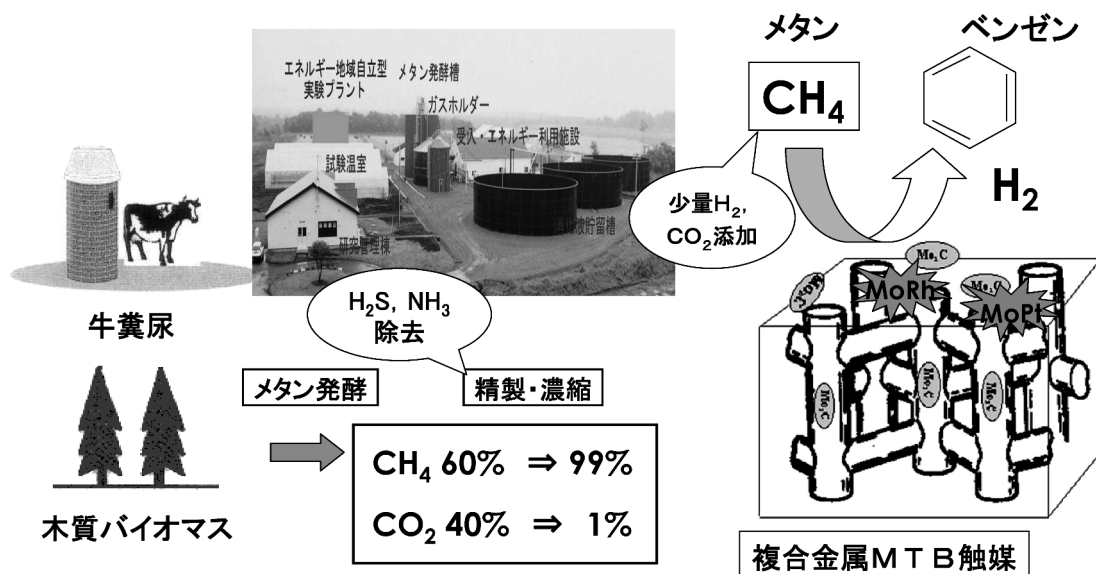


図8 廃棄物系バイオマスの醗酵プラントで生成するバイオガス由来のメタンを用いてバイオベンゼンと水素を併産するバイオMTB触媒技術の概念図

物系バイオマスから得られる醗酵メタンを利用して、MTB触媒技術で水素とプラスチック製品の原料となるBTXを製造する技術開発は、低炭素社会に向けての地域産業の振興やバイオ化学製品の市場導入に向けたグローバルな環境・経済効果が期待できる^{1, 35, 37, 40)}。

バイオガスを利用する水素エネルギー活用モデル事業として、北海道開発土木研究所の別海有機資源循環利用施設において、2003～2007年にバイオMTB技術を活用する農村地域のエネルギー自立型実証試験が行われた³⁸⁾。北海道別海町にある10軒の畜産農家の乳牛1000頭から排出される糞尿50/日からメタン発酵槽でバイオガス（60%メタン+40%CO₂）1500 m³が発生する。バイオガスに含まれる硫化水素（H₂S）やCOSなどの硫黄成分除去には酸化鉄を用い、またアンモニアなどの窒素化合物とCO₂濃度調整はPSA法を応用して行った。図9に示すような複合Mo/H-ZSM-5ゼオライト触媒を充填した固定床MTB反応装置を用いて、メタンと数% CO₂（あるいは水素）を含むバイオガスからベンゼンと水素を製造するバイオMTB触媒の活性試験を行った。MTB触媒反応の未反応メタンはさらに水蒸気改質反応装置で水素に変換利用される。触



図9 牛の糞尿から得られるバイオガスをういてベンゼンと水素を製造するバイオMTB実証試験プラント（20～50 kg 触媒規模、750～800℃、0.1～0.3 MPa）の概観（北海道開発土木研究所別海有機資源循環利用施設、2003～2007）

媒量1トン規模のMTB反応装置で、乳牛の糞尿から発生する発酵メタンから1日当たり水素48,000 Nm³とベンゼンなどのBTX原料を15 t生産することができる。副生水素は有機ハイドライド技術を利用して貯蔵して、燃料電池自動車などに水素を運搬するとともに、畜舎や家屋の暖房など冬場に必要な電気や熱を供給するなどの農村地域の経済性とCO₂排出削減効果に関するシミュレーション解析がなされており、有益なMTB触媒技術の実証試験成果が得られている^{38, 41, 42)}。

7. 将来の展望

メタンは、飽和炭化水素中で最も安定な化合物である。そのため、メタンの化学変換は難易度の高い反応として、有用な物質への直接的な化学変換プロセスは未開発であった。最近、進展が著しいゼオライト触媒技術や細孔空間化学の研究領域を取り込み、メタン化学変換触媒技術の基盤構築に向けた基礎研究が行われて独創的かつ波及性の高い研究分野が開拓されている。構造特異的な複合ゼオライトを活用するMTB触媒技術は、バイオガスやメタンハイドレートなど未利用のメタン資源を利用してCO₂排出ゼロのグリーン水素を製造するだけでなく、プラスチック原料のベンゼンなどの芳香族を安価に並産できる。MTB触媒技術はさらに、未利用の石炭ガスやコークス炉ガス（COG）から経済的にベンゼンなどの石油基幹原料を製造することができるので石炭化学産業と石油化学産業の連携・橋渡しのためのコア技術としても化学企業を中心に事業化の検討が開始されている。修飾Mo/Reゼオライト触媒などの高性能なMTB触媒技術のさらなる展開により、非石油原料を用いるベンゼンなどBTXやケミカルズの生産拡大が促進されて、石油消費を減らし、CO₂排出削減など低炭素社会に向けた次世代の“豊かで安心な暮らし”の実現を期待したい。

参考文献

- 1) 市川 勝（監修）、天然ガス高度利用技術—開発研究の最前線、エヌ・ティーエ出版（2001）；メタン高度化学変換技術集成、シーエムシー出版（2007）。
- 2) 富重圭一、藤元 薫、触媒、**38**, 611（1996）。
- 3) 乾 智行、エネルギー・資源、**18**, 511（1997）。
- 4) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim（1989）。

- 5) G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, VCH, Weinheim (1997).
- 6) M. Ichikawa, T. Tanaka, W. Pan, T. Ohtani, R. Ohnishi and T. Shido, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 1075 (1996).
- 7) L. Wang, J. Huang, L. Tao, Y. Xu, M. Xie and G. Xu, *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 8) S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1455 (1997).
- 9) S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Chem. Commun.*, 1217 (1999).
- 10) S. Liu, L. Wang, Q. Dong, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 241-246 (1998).
- 11) S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **181**, 175 (1999).
- 12) L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **62**, 29 (1999).
- 13) Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie and X. Guo, *Catal. Lett.*, **30**, 135 (1995).
- 14) D. Ma, Y. Shu, X. Bao and Y. Xu, *J. Catal.*, **189**, 314 (2000); *Catal. Lett.*, **56**, 207 (1998).
- 15) J. Zeng, Z. Xiong, H. Zhang, G. Lin and K. Tsai, *Catal. Lett.*, **53**, 119 (1998).
- 16) B. Weckhuysen, D. Wang, M. Rosynek and J. Lunsford, *J. Catal.*, **175**, 338 (1998).
- 17) W. Ding, S. Li, G. D. Meitzner and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 506 (2001).
- 18) W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry and E. Iglesia, *J. Catal.*, **191**, 373 (2000).
- 19) S. Liu, L. Wang, Q. Dong, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 241 (1998) ; *ibid. Kinet. Catal.*, **41**, 132 (2000).
- 20) S. T. Oyama, *Catal. Today*, **15**, 179 (1992).
- 21) J. S. Lee and M. Boudart, *Catal. Lett.*, **20**, 97 (1993).
- 22) L. Wang, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **190**, 276 (2000).
- 23) R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **182**, 92 (1999).
- 24) Y. Shu and M. Ichikawa, *Catal. Today*, **71**, 55 (2001).
- 25) Y. Shu, H. Ma, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Chem. Commun.*, 590 (2003).
- 26) H. Ma, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **89** (1-2), 143 (2003).
- 27) 大西隆一郎, 市川 勝, 金属, **69**, 16 (1999).
- 28) 大西隆一郎, 市川 勝, 表面, **37**, 28 (2000).
- 29) 大西隆一郎, 市川 勝, ゼオライト, **18**, 49 (2001).
- 30) 大西隆一郎, 市川 勝, ペトロテック, **24**, 357 (2001).
- 31) S. Kikuchi, R. Kojima, and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **242**, 349 (2006).
- 32) 市川 勝, 化学工業, **54**, 949 (2005).
- 33) 市川 勝, アロマティックス, **56**, 6 (2004).
- 34) 市川 勝, 総合技術誌OHM, 5月号, 2 (2005).
- 35) 市川 勝, バイオガスを利用する農村地域の水素・燃料電池インフラ技術の展開, 週間農林, 3月15日号, 4 (2005).
- 36) 市川 勝, *Eco Industry*, **19**(10), 31 (2004).
- 37) 市川 勝, 資源環境対策, 5月号, 86 (2005).
- 38) 地球温暖化対策に資するエネルギー地域自立型実証研究 (平成15~17年度) 報告書, (独)北海道開発土木研究所 (平成18年5月).
- 39) 市川 勝, 農林水産技術研究ジャーナル, **28**(12), 15 (2005).
- 40) 市川 勝, 日本エネルギー学会誌, **86**, 249 (2007).
- 41) 大久保 天, 主藤 祐功, 秀島 好昭, 寒地土木研究所月, No. 656, 16 (2008).
- 42) Y. Shudo, T. Ohkubo, Y. Hideshima and T. Akiyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(10), 4500 (2009).
- 43) R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Catalysis Surveys from Japan*, **5**(2), 103 (2002).
- 44) K. Honda, X. Chen and Z.-G. Zhang, *Appl. Catal., A. Gen.*, **351**, 122 (2008); Y. Xu, J. Liu, J. Wang, Y. Suzuki and Z.-G. Zhang, *Chem. Eng. J.*, **168**, 390 (2011).
- 45) 小川祐治, 馬 洪壽, 山本 陽, 倉元正道, 日本エネルギー学会要旨集, 78 (2007).
- 46) 化学工業日報2005年9月26日掲載記事.
- 47) 市川 勝 (監修), バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開, シーエムシー出版 (2011).

MTB Catalytic Technology to Produce Benzene and Hydrogen from Methane and Its Industrial Application of Mo/Re Zeolite Catalysts

Masaru Ichikawa

Research Institute, Tokyo University of Agriculture

Novel MTB catalytic technology to produce benzene and hydrogen from methane and its industrial application was reviewed in terms of the advanced utilization of methane resources such as natural gas, COG, CBM, methane hydrates and biogas. High benzene yields (60–85% selectivity) in MTB reaction on Mo/Re supported zeolite catalysts are discussed on the product molecular selectivity based on Si-modified ZSM-5 and MCM-22 having the microporous apertures of 5.5 Å diameter like benzene size. The MTB catalytic performances are kept stable for long time-on-stream by addition of a few % of CO₂ (and/or H₂) in the methane feed and H₂-switching method due to the effective *in situ* removal of coke on the catalyst surface. The demonstration study of the MTB technology by modified Mo/ZSM-5 catalysts has been conducted by NEDO consortium project using natural gas and NLCE project at Bekkai, Hokkaido using cow-dung derived biogas. The economic evaluation of the industrial MTB process has been discussed using COG-derived methane and off-site natural gas to produce benzene as the plastics and commodity feed stocks over the conventional oil refinery, particularly due to the recent drastic oil cost-inflation.

Key words: methane-to-benzene (MTB) technology, Mo/Re-supported zeolite catalysts, Si-modified ZSM-5

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

[シリーズ そこが知りたい(4)]

合成ゼオライト・メソポーラスシリカの 国内メーカーの取り扱い製品と 代表物性一覧

会誌編集委員会

シリーズ「そこが知りたい」第4弾として、ゼオライトを製造・販売している企業各社にご協力いただき、入手可能なゼオライト試料リストをお知らせいたします。最近の研究発表では、自ら合成した試料を使った研究報告が多数発表なされています。しかし、ゼオライトを初めて扱う方々からは、ゼオライトを合成するよりも「まず市販品を使ってみたい」、というご意見も伺っております。そこで今回、日本国内で購入可能なゼオライトの情報を集約いたしました。

掲載内容は、ゼオライトを扱っている企業を対象にアンケートにご協力いただき、皆様が購入できるゼオライト試料について公開可能な情報を集約いたしました。公開されている情報とその方法は企業によって異なりますが、それぞれの試料について比較しやすいよう一覧にいたしました。会員の皆様がゼオライトを利用する目的・方法は様々であるかと思われませんが、会員の皆様がゼオライトに関する研究・開発をする際の一助になれば幸いです。

(1) ズードケミー触媒株式会社 連絡先：技術研究所／宮本義治 TEL (076) 466-2726, http://www.sud-chemie-jp.com/ja/home.shtml/							
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考(用途など)
Zeolite Pentasil	MFI	NH ₄	25-1000	パウダー		ドラム (200L)	
		H	25-1000	パウダー		ドラム (200L)	
Zeolite Beta	*BEA	H	25-200	パウダー		ドラム (200L)	
Zeolite Mordeite	MOR	H	15-200	パウダー		ドラム (200L)	

(2) Zeolyst International 連絡先：東京興業貿易商会 東京支店 第二営業部 TEL (03) 3436-5601, http://www.zeolyst.com/home.aspx							
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考(用途など)
CBV100	FAU	Na	5.1	パウダー			
CBV300	FAU	NH ₄	5.1	パウダー			
CBV400	FAU	H	5.1	パウダー			
CBV500	FAU	NH ₄	5.2	パウダー			
CBV600	FAU	H	5.2	パウダー			
CBV712	FAU	NH ₄	12	パウダー			
CBV720	FAU	H	30	パウダー			
CBV760	FAU	H	60	パウダー			
CBV780	FAU	H	80	パウダー			
CBV901	FAU	H	80	パウダー			
CBV10A	MOR	Na	13	パウダー			
CBV21A	MOR	NH ₄	20	パウダー			
CBV90A	MOR	H	90	パウダー			
CP814E	*BEA	NH ₄	25	パウダー			
CP814C	*BEA	NH ₄	38	パウダー			
CP811C-300	*BEA	H	300	パウダー			
CP914C	FER	NH ₄	20	パウダー			
CP914	FER	NH ₄	55	パウダー			
CBV2314	MFI	NH ₄	23	パウダー			
CBV3024E	MFI	NH ₄	30	パウダー			
CBV5524G	MFI	NH ₄	50	パウダー			
CBV8014	MFI	NH ₄	80	パウダー			
CBV28014	MFI	NH ₄	280	パウダー			

(3) 東ソー株式会社 連絡先：高機能材料事業部機能性無機材料部ゼオライトBU								TEL (03) 5427-5173. http://www.tosoh.co.jp/zeolite , zeolite@tosoh.co.jp	
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考 (用途など)		
ゼオラム®	LTA	K	—	ビーズ, ペレット	—	ドラム (40,200L)	脱水・乾燥剤 ガス分離精製 (PSA, 深冷分離, 半導体排ガス処理) 吸着熱用途		
		Na	—	ビーズ, ペレット	—	フレコン (500kg)			
		Ca	—	ビーズ, ペレット	—				
	FAU	Na	—	ビーズ, ペレット	—	※少量サンプル：1kg単位			
		Ca	—	ビーズ, ペレット	—	(2-20L密閉缶充填)			
HSZ®	*BEA	H	37 or 500	パウダー	2-6μm	スチールドラム,	石油化学・石油精製の 吸着材, 触媒 環境浄化用の吸着材, 触媒材料		
	FER	K	18	パウダー	18μm	ファイバードラム,			
	MOR	Na	18	パウダー	12μm	フレコン (500kg)			
		H	18 or 240	パウダー	13μm				
	LTL	K	6.0	パウダー	3μm	※少量サンプル：1kg単位			
	FAU	Na	5.5	パウダー	6μm	PET内袋7mm×7mm梱包			
		H	5.5~700	パウダー	4-6μm				
	MFI	NH ₄	40	パウダー	10μm				

(4) 日揮触媒化成株式会社 連絡先：新規事業営業部 電材・新素材営業グループ TEL (044) 556-9144, http://www.jgccc.com/products/catalysts/chemical/index4.html							
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考 (用途など)
Y型・X型	FAU	Na	2.5-5.0	粉末, ペレット, ビード		ポリ瓶, ドラム缶	
Y型	FAU	H	5.0-200	粉末, ペレット, ビード		ポリ瓶, ドラム缶	
ZSM-5	MFI	H	30	粉末, ペレット, ビード		ポリ瓶	少量対応品: 100g~
SAPO-11,34	—	—	—	粉末, ペレット, ビード		ポリ瓶	少量対応品: 100g~

(5) 日揮ユニバーサル株式会社 連絡先：〒141-8563 東京都品川区大崎1丁目6番3号 (日精ビル) FAX: (03)5436-8388, sales@n-u.co.jp , http://www.n-u.co.jp/develop/develop.html#4							
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考 (用途など)
LZY-54	FAU	Na	5.0	粉末, 押出品			
LZY-84	FAU	H	5.9	粉末, 押出品			
LZ-210	FAU	—	12	粉末, 押出品			
LZ-KL	LTL	alkali	6.3	粉末, 押出品			
BETA	*BEA	H	25	粉末			
SILICALITE/MFI	MFI	H	25-1200	粉末, 押出品			
SAPO	CHA	H	—	粉末			

(6) 水澤化学工業株式会社 連絡先：吸着機能材営業部 TEL (03) 3270-3821, http://www.mizusawa-chem.co.jp/							
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考 (用途など)
Silton®	LTA	Na	2	パウダー	3.5μm	クラフト袋 (20kg, 25kg)	洗剤用ビルダー、吸着、除湿、脱臭
	FAU	Na	2.6		3.1μm		
	MFI	Na	100		3.1μm		
Mizukasieves®	LTA	Ca	2	パウダー	2.7μm	20kgドラム クラフト袋 (15~23kg)	工業用吸着剤 排ガス処理、ウレタン脱水、脱臭、除湿、脱水、触媒
	FAU	Na	4		1.6μm		
	FAU	H	4		1.6μm		
	FAU	Na	5		0.8μm		
	MFI	Na	30		2.1μm		
	LTA	K	2	ビーズ	1.2-2.0mm 2.4-4.8mm	130kgドラム	
	LTA	Na	2		1.4-2.4mm 2.4-4.8mm		
	LTA	Ca	2		2.4-4.8mm		
	FAU	Na	2.5		0.9-1.2mm 1.4-2.4mm 2.4-4.8mm	20kg箱詰	

(7) ユニオン昭和株式会社 連絡先：TEL (03) 5427-0567, http://www.uskk.co.jp/							
商品名	ゼオライト種 (IZAコード)	カチオンタイプ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	形状	粒径	荷姿	備考（用途など）
a) パウダー/ペースト							
A パウダーシリーズ	LTA		2	パウダー	10μm以下	10kg, (12kg, 90kg)	脱水
X パウダーシリーズ	FAU		—	パウダー	10μm以下	10kg	脱水
L-パウダー	—		2	パウダー	10μm以下	10kg	ウレタン脱水
T-パウダー	—		2	パウダー	10μm以下	10kg	ウレタン脱水
L-ペースト	—		2	ペースト	—	10kg	ウレタン脱水
HiSiv シリーズ	—		—	パウダー	40μm以下	68kg	VOC除去
ABSCENTS シリーズ	—		—	パウダー	40μm以下	68kg	脱臭
USKY シリーズ	—		—	パウダー	40μm以下	70kg	VOC除去
DDZ-70	—		—	パウダー	40μm以下	68kg	除湿
CSX-250	—		—	パウダー	40μm以下	68kg	除湿他
b) ビーズ							
4A シリーズ	LTA		2	ビーズ	0.6-1.8mm, 1.2-2.0mm, 1.7-2.4mm, 2.4-4.8mm	18-20kg, 136-160kg	
XH シリーズ	LTA		2		1.7-2.4mm, 2.4-4.8mm	15-20kg, 150-160kg	代替フロン乾燥
5A シリーズ	LTA		2		1.7-2.4mm, 2.4-4.8mm	20kg, 150kg	
13X シリーズ	FAU		—		1.7-2.4mm, 2.4-4.8mm	16-18kg, 135-150kg	
MOLSIV DS-2000	—		—		0.6-0.9mm, 0.9-1.4mm	18kg	複層ガラス乾燥
HM-2000	—		—		0.6-1.4mm, 0.9-2.0mm	15kg, 20kg	
MOLSIV	—		—		0.6-1.4mm	15kg, 20kg	
IG MINI	—		—		—	15kg, 160kg	
OXSIV シリーズ	—		—		0.4-1.2mm	16-23kg, 113-136kg	PSA用途など
c) ペレット							
A シリーズ	LTA		2	ペレット	1.6mmφ, 3.2mmφ	18kg, 135kg	
13X	FAU		—		1.6mmφ	16kg, 125kg	
OG-491	—		—		1.6mmφ	18kg, 135kg	
AW シリーズ	—		—		1.6mmφ	18kg, 136kg	耐酸用途
HgSiv-3	—		—		1.6mmφ	136kg	水銀除去用
d) トライシブ							
13X	FAU		—	トライシブ	—	16kg, 120kg	

(8) 太陽化学株式会社 連絡先: 〒105-0013 東京都港区浜松町1丁目6番3号 インターフェイスソリューション事業部 TEL: (03) 5470-6800, http://www.taiyokagaku.com							
商品名	特長	形状	粒径	荷姿	備考 (用途など)		
TMPS-15	メソポーラスシリカ (細孔径1.8nm)	粉末			メソポーラスシリカ (吸着剤, 担体)		
TMPS-4	メソポーラスシリカ (細孔径4.2nm)	粉末					

第19回ゼオライト夏の学校

防衛大学校 応用化学科 神谷奈津美

第19回ゼオライト夏の学校は2011年9月1日～3日に神奈川県三浦市、マホロバマインズ三浦にて開催されました。折しもその時は大型の強い台風12号が日本へ接近しており、特に三浦海岸は直撃が予想されていました。そのような中集まってくれたのは講師の先生方を含めて41名、特にB4～M1の若いメンバーが多く参加してくれました。

初日、最初の講義は広島大学の佐野庸治先生が「ゼオライト転換法」と題して合成の基礎を含めてお話しくださいました。これだけしっかりまとまった合成のお話を拝聴するのは初めてだという方も多かったと思います。筆者もゼオライト合成時におけるナノパーツの存在が非常に興味深く感じられ、結晶化メカニズムについてもっと深く知りたいと思うようになりました。

続いてがらりと趣が変わり、株式会社日産アークの上口憲陽先生による「ゼオライト触媒のNMR分析法の紹介」と題したご講演でした。NMR現象の

原理から交差分極、MQ MAS法まで詳しくご講義くださり、NMR初心者の方に対してはわかりやすく、また、ベテランの社会人参加者にも噛みごたえのある内容でした。

講演終了後の懇親会では研究室ごとに研究室紹介を行い、参加者同士の親睦を深めることができました。筆者もゼオライトの世界に飛び込んで7年目となりますが、実はゼオライト系の懇親会に参加するのはこれが初めてで、おずおずと人見知りしながらも最後はお酒の力でたくさんの方とお話しできてとても有意義な時間を過ごせました。

2日目最初のご講演は芝浦工業大学の野村幹弘先生による「無機分離膜素材としてのゼオライトの現状と可能性」という題目でご講演いただきました。先生はご講演前の早朝、三浦海岸を訪れ、若手に対するメッセージを思索なさっていたそうで、そのインパクトのあるお話は参加者の心に響きました。現在注目を集めているゼオライト膜についても



製膜方法や性能などを詳しくご説明くださり、非常に勉強になりました。

続いて「石油精製におけるゼオライト触媒概要と開発事例」と題して出光興産株式会社の稲村和浩先生よりご講演頂きました。その内容は、まさに私たちが研究を行う意義や目的を再確認させられるものでした。また、実際にR-HYC触媒をご持参くださり、現場で触媒が実用化されているのを目の当たりにして、改めてモチベーションが上がったという参加者も多かったはずです。

稲村先生のご講演の最後の方でバラバラと窓を叩く嫌な音がしてきて、海も空も鉛色になってきました。講演終了後は夕食時まで自由時間となっており、みなさん不安そうな顔をしながら外出して行かれましたが、小雨が多少バラつくほかはなんとか耐えてくれたようです。三浦海岸はなんと言っても「三崎のまぐろ」が有名ですので、魚介類を堪能された方が多かったようです。

夕食後はポスターセッションが開かれましたが、

計15件のポスターボードの前には人が群がり、非常に活発な議論が交わされました。参加者の投票により、ポスター賞は東京工業大学の田村直也さん、広島大学の津野地直さんの2名に贈られました。

最終日の朝は産業技術総合研究所の木村辰雄先生による「規則性メソポーラス物質に関する研究」という題目でご講演頂きました。筆者はメソポーラスに関してはほぼ素人同然ですが、先生のお話は系統的にまとめられていて、構造や合成法についてかなり詳しく知ることができました。また、最後にはご自身の研究にも触れてくださり、貴重なお話を聞くことができました。

怒涛のように過ぎ去った2泊3日でしたが、これだけ内容の濃い勉強会など滅多に参加できないので、本当に充実した時間を過ごすことができたと思います。我々世話人も至らないところは多々あったと思いますが、みなさんが勉強と親睦の機会を得るお手伝いができてとても光栄に思っています。本当にありがとうございました。

Fourth International Symposium on Advanced micro- and mesoporous materials 参加報告

東京工業大学資源化学研究所 横井俊之

2011年9月6日～9日の日程で標記学会がブルガリアの黒海に面したVarnaという街のRiviera resortにて開催されました。ここは“ゴールデン・サンド・リゾート地”とも呼ばれ、ヨーロッパ屈指のリゾート地でもあります。興味のある方は現地の公式 web サイト (<http://www.goldensands.bg/info/index-jp.htm>) を参照ください。web ページによると、ゴールドの砂浜が広がっており、きれいな海が広がっているとありますが、実際にはそこまできれいではありませんでした。しかし、黒海をみたのは初めてでしたので、感慨深いものがありました。ブルガリアの公用語はブルガリア語です。空港と滞在したホテル以外では英語は全く通じませんでした。通貨は“レフ”で、1ユーロ＝約1.956レフの固定相場になっています。ブルガリアというとヨーグルトを思い浮かべがちですが、現地に行ってみると、ヨーグルトは特別なものではなく、そのまま食べることもあるようですが、いろいろな料理全般に幅広く使われる食材のような印象を受けました。

さて、学会の方ですが、Chairman は University of Sofia の Prof. Vayssiloga が務められました。国際

学会にはなっていますが、参加者の大多数はヨーロッパからで、アメリカやアジアからの参加者は少なかったです（日本からの参加者は3名）。会場は1つで Plenary Lecture 5 件、Keynote Lecture 2 件、Invited talks 2 件、Oral 25 件の各講演と 98 件のポスター発表が行われました。大久保達也先生（東大）が有機構造規定剤を使用しないゼオライト合成について最近の研究の動向、先生ご自身の研究成果について Plenary Lecture をされました。発表分野は合成・修飾や触媒を中心に吸着・分離、DFT 計算による構造解析、MOF などの多岐にわたっていましたが、ゼオライトに関する発表が多かったように思いました。発表後の質疑応答では非常に活発な議論がなされていました。ポスター発表は 9/7 と 9/9 の二日間で行われ、ここでも参加者による熱心な議論が各所で行われていました。参加人数はざっと 200 人ぐらいでしょうか、最近ではめずらしく、こじんまりとした学会でした。会場が一つということもあり、全ての発表を聞くことができました。またポスター発表を通じて参加者と交流もでき、充実した学会でした。



写真1 大久保先生による Plenary Lecture



写真2 学会会場近くのビーチ

お知らせ

東京工業大学大学院理工学研究科
化学専攻地球環境化学講座助教公募

- 職名および資格：助教 1名（博士の学位を取得または取得の見込みのある方）
- 所属：地球環境化学講座
- 専門分野：触媒化学（新規固体触媒の創製または固体表面の触媒作用の解明に熱意をもつ方）。
- 講義担当等：担当講義は主に学部1年次共通科目化学実験。2・3年次化学科学学生実験および演習科目も分担する。
- 着任時期：決定後できるだけ早い時期。任期なし。
- 提出書類：(1) 履歴書
(2) 業績リスト（査読あり、なしに分け記載）
(3) 主要論文別刷（コピー可，3編以内）
(4) これまでの研究の概要（A4用紙2枚程度），今後の研究と教育に関する抱負（A4用紙2枚程度）
(5) 推薦または意見をいただける方2名の氏名・連絡先
- 公募締切 平成24年1月27日（金）必着
- 書類送付先：〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 H-58
東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻事務室
応募書類は「地球環境化学講座助教応募書類在中」と朱書し，簡易書留で送付のこと。応募書類は返却いたしません。
- 問い合わせ先：〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 W4-2
東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 岡田哲男
電話：03-5734-2612
Eメール：tokada@chem.titech.ac.jp

10. 備考：東京工業大学では，多彩な人材を確保し，大学力・組織力を高めるため，すべての研究分野において，外国人や女性の参画する均等な機会を確保します。

第1回固体酸触媒の原理と応用に関する
小討論会—ゼオライトと他の
固体酸はどう違うのか—

- 主催 触媒学会（固体酸触媒の原理と応用研究会）
協賛 ゼオライト学会，他
日時 2012年3月27日（火）15:30～18:10（その後に懇親および討論の延長会）
場所 東京大学生産技術研究所 部屋はwebにてお知らせします（東京都目黒区駒場）
〈京王井の頭線駒場東大前または池ノ上から徒歩10分〉

プログラム

- 15:30～15:35 開会挨拶，趣旨説明
15:35～15:55 松橋博美（北海道教育大学）
15:55～16:15 窪田好浩（横浜国立大学）
16:15～16:35 野村淳子（東京工業大学）
16:50～17:10 小倉 賢（東京大学）
17:10～17:30 片田直伸（鳥取大学）
17:30～17:50 宍戸哲也（京都大学）
17:50～18:10 総括討論

答を出すのが難しそうなこの問題について，講師が題材や考え方を提供し，総括討論で熱く語り合いたいと思います。

- 18:30頃～ 懇親および討論の延長会（会費，会場は調整中）

参加費 無料

申込締切 3月13日（火）としますが，その後もお問い合わせください。

参加申込方法 氏名，所属，連絡先（e-mail必須），懇親会参加の有無を明記して下記へe-mailでお申し込みください。

申込先 〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101
鳥取大学大学院工学研究科 片田直伸
Tel/fax 0857-31-5684
E-mail katada@chem.tottori-u.ac.jp

その他詳細 <http://www.shokubai.org/com/kotaisan/>

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成23年12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. (株)島津製作所 | 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. ブードケミー触媒(株) | 31. 水澤化学工業(株) |
| 14. スペクトリス(株)マルバーン事業部 | 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

種結晶添加・有機構造規定剤無添加法で合成したゼオライト beta の FE-SEM 像
(写真提供 東京大学：上村佳大, 棚橋紳也, 板橋慶治, 大久保達也,
日本化学工業(株)：山縣繁樹)

反応混合物の組成, 種結晶添加方法と添加量等を変化させることにより beta の形状と粒子径を制御することが可能。(a)~(c): 種結晶添加・有機構造規定剤無添加法で得られた beta (種結晶: TEA⁺-beta (焼成品)), (d), (e): Green Beta (種結晶: (a)~(c) の beta). 詳細は下記の文献を参照。

参考文献

- 1) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, 2182 (2010).
- 2) Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 744 (2011).

編集後記

私はちょうど20年前に現在の職場に奉職するとともにゼオライト研究会（ゼオライト学会の前身）に入会しました。その当時のゼオライト誌を改めて読み直すと、現在も本誌の柱となっている解説を中心に、レポート、文献紹介、お知らせ、秋の学会から、最近の公開特許からの6項目で構成されていました。インターネットなど無かった当時は、会員が関係する学・協会のプログラム、国内外の特許、Zeolites（現 Microporous and Mesoporous Materials）のタイトルに加えて、その他の雑誌のゼオライト関連論文の内容も紹介された本誌は、まさに“現在のゼオライトの最新情報”を伝える情報誌だったのです。その後、時代の流れとともに本誌の役割も少しずつ変わり、それと合わせて内容も変わってきました。しかし、当時から変わっていないことは、本誌が会員各位のご協力と編集委員のご尽力によって制作され、ゼオライトの最先端の研究の解説をはじめとする有益な情報を会員の方々にお伝えしている点だと思います。私は、数年前まで編集委員として本誌の編集に協力して来ましたが、このたび編集委員長として編集・発行に携わることになりました。これからも編集委員の方々とともに、本誌をより一層読み応えのある学術雑誌に育ててゆきたいと思います。よろしくお願いいたします。（A. M.）

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

松本明彦（豊橋技科大）

Editor-in-Chief

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi University of Technology, Toyohashi*)

幹事

稲垣怜史（横浜国大）

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

阿部川弘明（住友化学）

Hiroaki Abekawa (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka*)

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*)

里川重夫（成蹊大）

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

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*)

西 宏二（防衛大）

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

西山憲和（大阪大）

Norikazu Nishiyama (*Osaka Univ., Toyonaka*)

宮治孝行（エヌ・イー ケムキャット）

Takayuki Miyaji (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

望月 大（東京工大）

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

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

涌井顕一（触媒技術研究組合）

Kenichi Wakui (*REACT, Tokyo*)