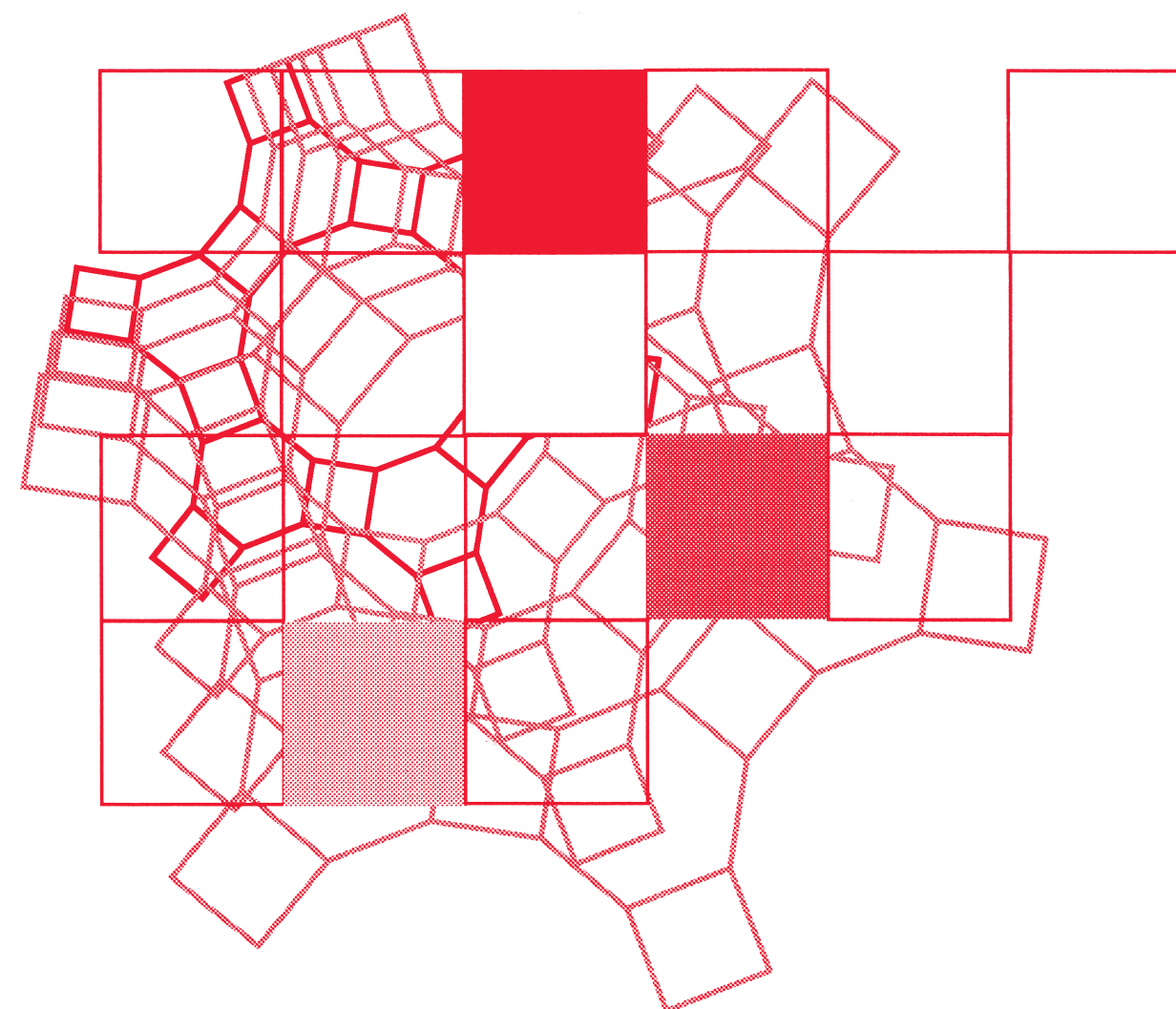


ゼオライト学会30周年

Vol.30
No.4
2013

ゼオライト

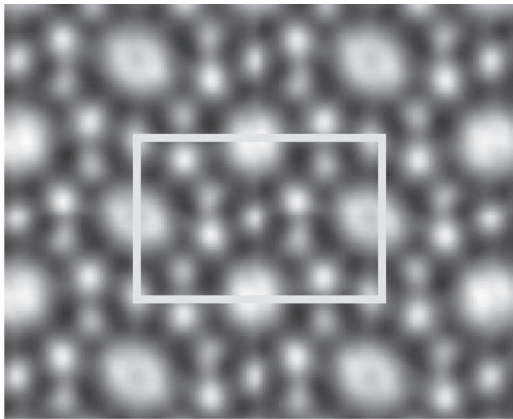


目次

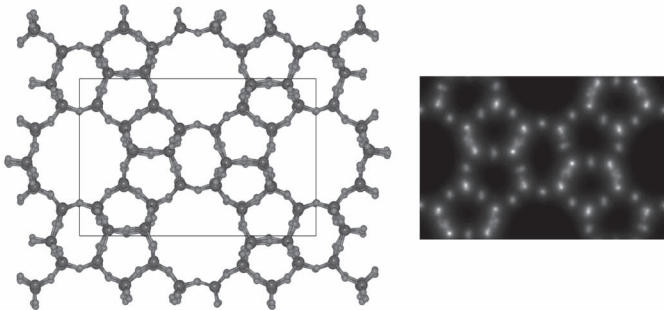
解 説	ゼオライトの配列ナノ空間を利用したエキゾチックな電子系：スーパーアトム結晶 野末泰夫・中野岳仁 ... 133
解 説	ゼオライトを用いた最近の化学品製造触媒の動向..... 室井高城 ... 142
解 説	収差補正透過型電子顕微鏡によるゼオライト観察..... 吉田 要・佐々木優吉 ... 155

レポート (164) お知らせ (166)
法人会員名簿 (168)

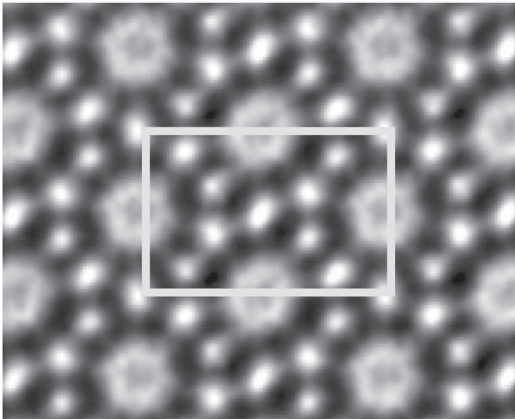
ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



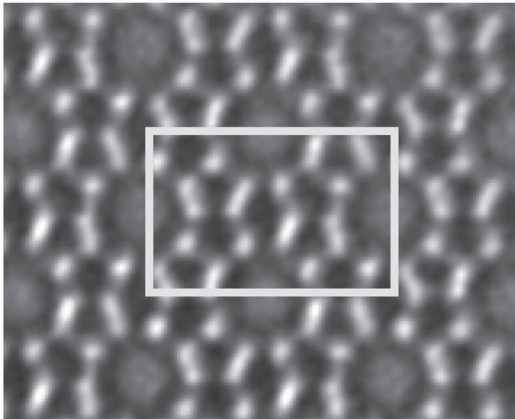
HRTEM (300 kV, Cs = +700 μm)



MFI構造と投影ポテンシャル



PCSI (200 kV, Cs = +15 μm)



NCSI (200 kV, Cs = -15 μm)

MFI 構造の高分解能電子顕微鏡観察像（上段：収差補正なし，下段：収差補正あり）

（写真提供：（財）ファインセラミックスセンター 吉田 要）

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 30, No. 4 平成 25 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 国際文献社

られている金銀銅や鉛、鐵（鉄）、錫などの元素は、昔、日本に入ってきて日本語として使われている。しかし、他の多くの文字は日本語の中には見かけない。よく見ると、金属固体は金偏、絶縁体固体は石偏、気体は「きがまえ」、液体は「さんずい」であり、元素の性質をよく反映したデザインになっていて、きわめて科学的である。

ところで、元素は原子核に含まれる陽子の数で区別するが、その性質は主に電子の数に依存する。素粒子としての電子はどれも同じであるが、電子の数に対応する殻模型を用いて周期表の成り立ちが理解される。その原子が集まって結晶となると、元素の種類に依存した様々な巨視的性質が現れる。例えば、Ar原子は18個の電子を含み、その固体は絶縁体である。しかし、電子数がひとつ多いKの固体は金属である。Kの19番目の電子は最外殻の4s電子としてゆるく陽イオンに束縛されて金属結合を形成する。この4s電子は遍歴性が高く、K結晶は自由電子金属と呼ばれる。4s電子以外の電子（即ち、K陽イオンの18個の電子）はArと同じ閉殻構造をとっており、金属としての性質には寄与せず、また、原子間の結合にも寄与しない。K原子の4s電子の直径は原子間距離と同程度で4.8 Åと見積もられるが、K陽イオンの直径はその半分程度で2.6 Åある。その結果、K陽イオンはK金属の約8分の1の体積しか占めない。残りの8分の7の空間において4s電子の海が形成され、その中にK陽イオンが配列して浮いている。この金属結合は共有結合とは異なり、結合に方向性はない。また、4s電子は自由電子としてほぼ理想的なフェルミ気体を形成する。そこでは、陽イオンを平均化するジェリウムモデルが良く用いられる。このようにK結晶中の4s伝導電子は遍歴性が高く局在性をほとんど持たない。また、電子スピンはFermi-Dirac統計に従ってアップとダウンの状態が同数分布して全体として非磁性となる。これらの状況は、他のアルカリ金属でも同様である。

一方、周期表のカリウムの並びを右にたどって行くと、代表的な強磁性金属であるFe, Co, Niが現れる。その隣のCuはふたたび非磁性となる。Fe, Co, Niなどの遷移金属では、局在性の高い3d電子の状態が部分的に占有されて磁気モーメントをもつ。その状態と遍歴性の高い4s電子とが混成する結果、3d電子のスピンがそろった強磁性状態が安

定化される。Feの強磁性は古くから知られているが、その発現機構は比較的最近になって理解されるようになったものであり、その後、世界最強の永久磁石であるNdとBを含むネオジム磁石の予測と実証につながって行く³⁾。その際、3d状態は波動関数の局在性が高いため、同じ3d軌道にある他の電子との間に強いCoulomb斥力が作用して互いに退け合う（これを電子相関と言う）。同時に、軌道縮退も重要な役割を担う。その結果、局在性が高く電子相関が強い共有結合性の縮退した3d電子と、遍歴性の高い金属結合性の4s電子が混成した電子系が形成されて強磁性が安定になる。一方、CuではFermiエネルギーは3d電子より上にあるため3d状態は全て占有され、磁気モーメントは消失する。このように電子状態と磁性は強い相関をもっている。Cuの3d電子は可視光によってFermiエネルギーより上の空いている状態に励起されるため、4s電子がもたらす本来ならば銀白色の金属光沢が、Fermiエネルギーより上の空いた状態への光励起に対応して、黄色よりも高エネルギー域の反射率が減少する。そのため、美しいピンク色（ただし、表面が酸化されると赤銅色）を呈する。Auでは5d電子と6s電子により同様の状況が形成されて、緑より高いエネルギーの光に対して5d電子がFermiエネルギー以上の領域に励起されて反射率が減少し、黄色（金色）を呈する。このように電子状態と光学的性質は強い相関をもっている。

このように、原子当たりの電子数の違いによって、元素の固体における電氣的、磁氣的、光学的性質は大きく変化する。異種原子を組み合わせた化合物結晶では、さらに多様な系が形成される。また、分子の電子状態を用いて電子に局在性と遍歴性を適度に与えることにより、多様な系が形成される。分子内では共有結合で強く結ばれた複数の原子に電子は共有され、その電子は分子内に局在する。それが配列した分子性結晶では、分子間の電子移動も関係して様々な物性が観測される。これらの系においては原子軌道よりも分子軌道が重要な役割を担っている。すなわち、安定な分子やクラスターを形成することで様々な新物質系を創成することができる。このような局在性と遍歴性を適度にもつ電子状態に興味注がれるが、ゼオライト結晶の配列したナノ空間を用いても新たな世界が実現できる。

ゼオライトの配列したナノ空間を利用すると、安定なゼオライト骨格によってゲスト物質の構造が保持される。そのため、アルカリ金属のように、それだけでは安定なクラスター構造をもたない場合であっても、骨格構造（細孔）に支えられて細孔内で安定構造を維持することが可能になる。つまり、硬いゼオライト骨格と柔らかいアルカリ金属を組み合わせることによって、配列ナノ空間に新たな電子系を構築し、構成元素とは全く異なる新しい物質系を作ることが可能になる⁴⁾。本稿では、ゼオライトのAとXを中心とした最新の研究例⁵⁾を中心に紹介するが、これ以外にもソーダライト、P、Lなどでの詳しい研究も行われている。また、アルカリ金属をゼオライト細孔中に圧入する新たな試みも行われている⁶⁾。

2. ゼオライト細孔内に形成されるスーパーアトム状態と光学的・磁氣的性質

ゼオライト結晶ではナノメートルサイズの細孔が規則正しく配列しており、その間にある窓を共有して多彩な配列ナノ空間を提供する。このゼオライトの細孔に様々なゲスト物質を吸蔵した系の性質が研究されてきた。それらのなかで、完全に脱水したゼオライトにアルカリ金属を吸蔵した系では、そのs電子はゼオライトのアルカリ陽イオンにも共有されて、金属結合によるカチオニックなクラスター（陽イオン数がs電子数よりも多い）が細孔内に形成される。陽イオン同士は斥力によって互いに離れようとするが、負に帯電した骨格には引きつけられる。一方、s電子は負に帯電した骨格から強い斥力を受けるが、陽イオンには引きつけられ、同時に陽イオン同士を金属結合で比較的緩く結びつける。その結果、ゼオライト細孔の内径程度に広がったs電子系が形成され、これをクラスターと呼んでいる。以後、このs電子を単に「電子」と呼び、それ以外の電子の寄与を陽イオンやゼオライト骨格として取り入れることにする。この電子はクラスター内（細孔内）を自由に運動するので、ナノ空間に閉じ込められた電子系と考えることができる。さらに、原子のように複数の量子準位が形成されて、電子が順に量子準位を占有する殻模型が実現する。これは、スーパーアトム状態と考えることができる。吸蔵するアルカリ原子の数を制御することで、スーパーアトムに含ま

れる平均の電子数を細孔当たりゼロから10個程度まで調整することができる。この数は元素の周期表では1周期程度に相当する。このようにしてスーパーアトムが規則的に連結したネットワークが形成され、以下に示すように構成元素からは想像できないエキゾチックな性質が観測される^{4,5)}。

スーパーアトムのもっとも単純な模型は、球形井戸型ポテンシャルで与えられる。図1に示したように、ゼオライトAの α ケージの内径11 Åと同じ直径を与えた球形井戸型ポテンシャルでは、1s, 1p, 1dなどの量子準位が形成され、そのエネルギー間隔は、1s-1p間は1.2 eV、1p-1d間は1.5 eV程度になる。1pや1d準位の名前を奇異に感じられるかも知れないが、主量子数の番号の付け方は、波動関数の扱い方の流儀に依存し、例えば1p準位は水素原子の2p準位に相当する。水素原子では2sと2p準位は縮退するが、球形井戸型ポテンシャルでは、軌道角運動量が異なると縮退は解ける。この球形井戸型ポテンシャルは、原子核の殻模型では良く用いられ、原子核のマジックナンバーはこれにスピン軌道相互作用を考慮したモデルで説明されている。

さて、ゼオライトKA（以後、 α ケージ当たりのイオン数を明示するためK₁₂-Aと表記）を完全に脱水してK金属を希薄に吸蔵させると、図2の曲線(a)に示したように、赤外域の1.2 eV付近に顕著な光吸収が観測される。この共鳴吸収のエネルギーは図1の1s準位から光学遷移が許容な1p準位への励

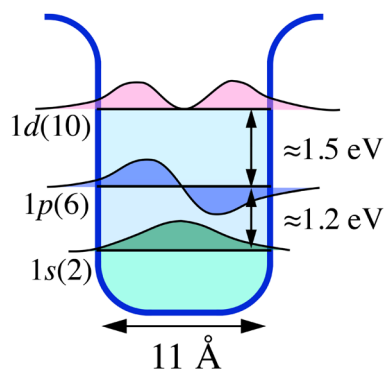


図1 球形井戸型ポテンシャルモデルによる量子準位の模式図。1s, 1p, 1d等の量子準位が形成される。ここでは球の直径をゼオライトAの α ケージの内径11 Åを仮定しており、準位のエネルギー間隔はその内径で決まる値が示されている

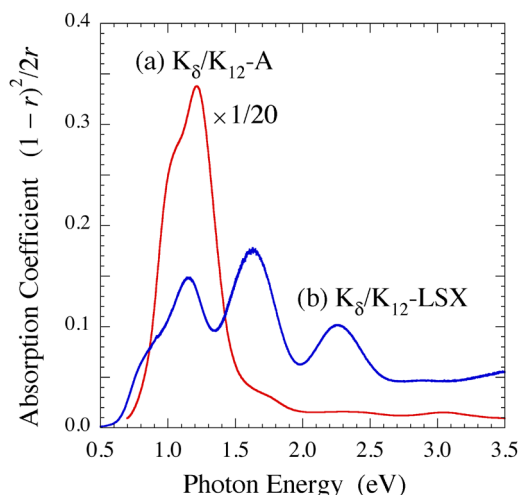


図2 完全に脱水したゼオライト (a) K_{12} -A と (b) K_{12} -LSX に K 金属を希薄に吸蔵させた試料の室温での光吸収スペクトル

起エネルギーとよく一致する。一方、 $1s$ 準位から $1d$ 準位へは禁制遷移であるため観測されなくてよい。なお、 $1p$ 準位から $1d$ 準位へは許容遷移であり、後に示すように、吸蔵量を増やして $1p$ 準位に電子が分布すると反射スペクトルに新たな構造が現れる。希薄吸蔵試料の $1s$ から $1p$ 準位への光吸収はアルカリ金属の種類を Rb などに変化させても同じエネルギーで観測される。これらのことから α ケージの内径 11 \AA で近似できる球形井戸型ポテンシャルに電子が束縛されているモデルが良く成り立つ。

一方、low-silica X (LSX) のイオンを K に交換した K_{12} -LSX に K 金属を希薄に吸蔵させると、図 2 の曲線 (b) のように光吸収スペクトルの形状は大きく変化する。LSX のスーパーケージを、仮に球形井戸型ポテンシャルで近似すると、その内径は 13 \AA となるので、 $1s$ 準位から $1p$ 準位への光学遷移は約 0.9 eV 付近になる。最も低い励起エネルギーはそれに近いが、それ以上のエネルギーにおいても複数の構造が観測される。これは、スーパーケージの 12 員環の窓が約 7 \AA とかなり大きいため、球形井戸型からはかなり変形しており、励起された電子は隣接するスーパーケージにも広がるのが考えられる。さらに、スーパーケージはその中心から見ると反転対称性がない T_d の対称性をもつので、パリティの異なる準位が混成する。その結果、基底状態の s -like な a_1 状態から p -like な t_2 状態だけでなく d -like

な t_2 状態への遷移も許容となるので、それらの複数の状態への光学遷移が許容になることが考えられる。正確には、励起された電子の広がり（エネルギーバンドの状態密度）と光学遷移の行列要素を同時に考えなくてはならないが、いずれにしても、電子状態は細孔の形に依存して大きく変化しているのが光学スペクトルからわかる。

アルカリ金属の吸蔵量を増やすと、電子は複数の準位を下から順に占有して行く。また、陽イオンの数も増えるので、ポテンシャルは次第に深くなって行く。これは原子において陽子の数と電子の数がともに増えて行く状況に似ている。 K_{12} -A では、 α ケージ当たりの吸蔵 K 原子数 n が 2 を超えると、図 3(a) に示した反射スペクトルのように、 1 eV 付近の $1s$ 準位から $1p$ 準位への遷移に相当する構造は次第に弱くなり、代わって可視域の 1.5 eV と 2 eV 付近に新たな反射の構造が現れて成長する。これは、 n が 2 を超えると $1p$ 準位に電子が分布し、Pauli の排他律によって $1p$ 準位への遷移が起こらなくなり、代わって光学遷移が許容である $1p$ 準位から $1d$ 準位への遷移が起こったと解釈される。なお、 $1d$ 準位は立方対称ではふたつに分裂することが予想されるので、可視域のふたつの反射ピークはそれに対応していると考えられる。

これと同時に、 K_{12} -A においては、図 3(b) に示したように、 n が 2 を超えると Curie 温度 T_C 以下で自発磁化が観測され、常磁性温度領域では Curie-Weiss 則が観測され、それから負の Weiss 温度 T_W が見積もられる^{4,5,7)}。つまり、 $1p$ 準位に電子が分布すると、 α ケージに形成されたクラスターは磁気モーメントをもち T_C 以下で自発磁化が発生するが、磁気モーメント間には反強磁性相互作用が発生していることがわかる。この相反する状態での自発磁化の発現機構は、以下の様に考えられている。 n が 2 を超えると、 α ケージに形成されたクラスターの縮退した $1p$ 準位に電子が分布する。そのスピンは、隣接する α ケージのクラスターのスピンと反平行になろうとするが、キャント機構 (Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用) によってスピンは傾くため、磁化はキャンセルせず、その傾きの角度に依存して自発磁化が発生する。その際、隣接クラスターが互いに非等価なポテンシャルになる超格子構造 (α ケージのクラスターが倍周期で配列する) が観測されて

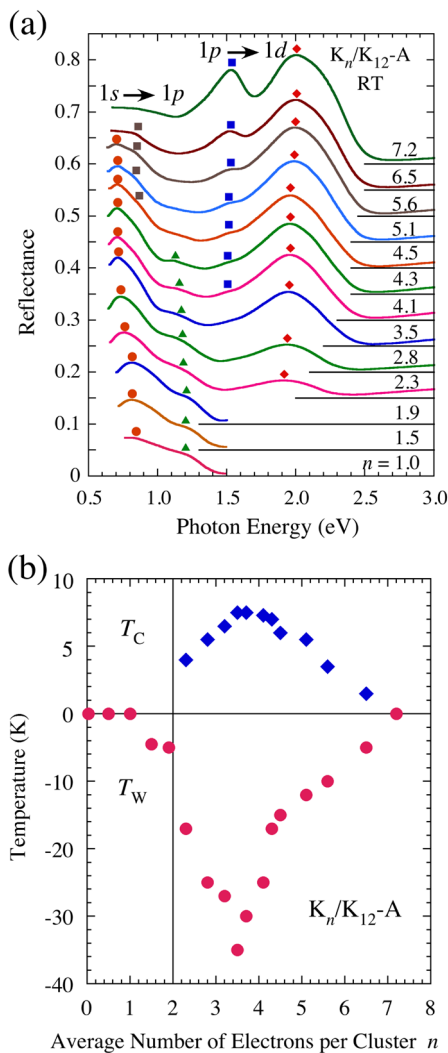


図3 (a) 完全に脱水したゼオライト K_{12} -A に K 原子を α ケージ当たり n 個吸蔵させた試料の室温での反射スペクトル, (b) 同試料における Curie 温度 T_C と Weiss 温度 T_W の n 依存性

いるが^{8,9)}, キヤント機構の発現においては重要な意味をもつ。また $1p$ 状態の軌道縮退も重要な役割を担っており, アルカリ金属の s 電子系 (原子としては軌道角運動量を持たない) で構成されているにもかかわらず, クラスタにおいて軌道角運動量が発生し, さらにスピン軌道相互作用が効くという新奇な系が実現している¹⁰⁾。

この系の理論的な研究も行われており, クラスタの量子単位をベースにした電子状態はかなり良い近似であることが示されており¹¹⁾, また, $1p$ 準

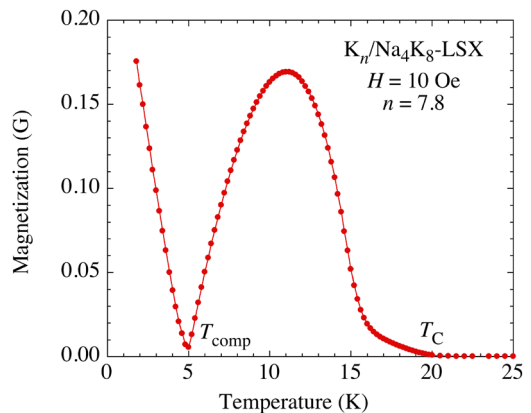


図4 完全に脱水したゼオライト Na_4K_8 -LSX に K 原子をスーパーケージ当たり 7.8 個吸蔵させた試料の磁化の温度依存性。Curie 温度 T_C 以下で磁化が増加し, 補償温度 T_{comp} でゼロミニマムを示す

位の電子について, 隣接クラスター間の σ 結合に相当する状態が見いだされている¹²⁾。

次に, スーパーケージ当たり Na イオンを 4 個と K イオンを 8 個含む Na_4K_8 -LSX に K 原子を 7.8 個吸蔵させた試料の磁化の温度依存性を図 4 に示す^{5, 13, 14)}。弱い外部磁場 10 Oe をかけており, 観測される磁化はほぼ自発磁化によるものである。温度依存性の特徴を説明すると, Curie 温度 T_C 以下で自発磁化が観測され, 最大値を示した後, さらに低温では急激に減少して補償温度 T_{comp} でほとんどゼロの値を示す。さらに低温にすると磁化は V 字型に増大する。このような自発磁化の温度依存性は Néel の N 型フェリ磁性に特徴的なものである。この磁性が観測されるためには, 少なくともふたつの非等価な磁気副格子を仮定する必要がある。現在考えられている非等価な磁気副格子のモデルはスーパーケージと β ケージに形成されたクラスターによるものである。FAU 骨格では, それぞれのケージはダイヤモンド構造で配列している。スーパーケージ間には大きな 12 員環の窓があって, 電子は遍歴電子系を構成する。一方, β ケージ間には 2 重 6 員環があって, β ケージ中の電子は互いに隔てられていて相互作用をすることはできない。しかし, スーパーケージとの間では 6 員環を共有しているので, 反強磁性相互作用の発生が考えられる。つまり, T_C 以下になると, まず, スーパーケージのネットワークで構成される遍歴電子が自らスピンの向きをそろえて磁化が発生する。それ

に引きずられて β ケージの電子の磁気モーメントが逆向きにそろおうとするが、その磁化はスーパーケージの磁化よりも小さい。しかし、さらに低温にすると β ケージの磁気モーメントはそろい始め、スーパーケージの磁化よりも大きくなる。その逆転温度が補償温度となる（モデル上はこの逆転によって自発磁化の向きが逆になり磁化は負値となるが、測定は外部磁場の方向の磁化を検出しているため正の値となって、V字型の温度依存性が表れる）。

一方、ソーダライト中の体心立方構造で配列した Na_4^{3+} クラスターでは、ほぼ理想的なHeisenberg型の反強磁性が観測される¹⁵⁾。そのNéel温度はかなり高い。また、そのスピンの反強磁性配列は、中性子の磁気反射により、直接決定された¹⁶⁾。

3. 配列したスーパーアトムの電気的性質

これまで細孔中に形成されたクラスターの光学的性質や磁気的性質について説明してきた。しかし、なぜそのようなクラスター構造がゼオライト中に安定に形成されるのかについて十分には考察されていない。上記では最初にその構造（主に陽イオンの配置）を与えてから電子状態を考察している。骨格は硬いのでほとんど変化しないが、陽イオンは比較的容易に移動する。電子と陽イオンの位置は電子格子相互作用によって互に変化するもので、アルカリ金属の吸蔵量を増加させると、電子数が増えると同時に、陽イオンの配置も変化するので、それまでの安定構造が大きく変わってしまい、場合によっては相転移に類する変化も起こりうる。例えば、電子が移動できない絶縁体状態にあったものが、吸蔵量を増やすことで移動できるようになる「絶縁体金属転移」が構造の変化を伴って起こりうる。陽イオンの配置を先に与えて固定し、そこで考えられる電子配置を考察する場合は、Pauliの排他律と電子間斥力相互作用で、ある程度解釈できる。その結果、バンド絶縁体やMott絶縁体や、遍歴電子による金属状態が実現する。しかし、最終的な電子状態が決まらなければ陽イオンの配置も決定できないので、電子格子相互作用を最初から含めて考える必要がある。

そこで、状態を模式化して考える。電子が細孔間を移動する遷移エネルギー t と、細孔内での電子間斥力エネルギー U に加えて、電子格子相互作用エネルギー S を考えて、 t - U - S の三角関係の中で電子数 n

を与え、全系を理解して行く。 S をあらわに考慮しない t - U の系は U の寄与が大きくなると「強相関電子系」として様々な研究が行われている。しかし、 t - U - S を同時に考えることで、よりダイナミックに系を理解できるようになる。ゼオライト骨格は規則的な構造をしていても、そのすき間に分布するアルカリ陽イオンと電子の相互作用 S によって、自ら規則的な構造を壊すことが可能である。具体的には、電子が格子変位を伴った「ポーラロン」状態を考え、それに U の効果を取り入れる「強相関ポーラロン系」として考える必要がある。ポーラロンには、浅く広がったラージポーラロンと深く狭い空間に自己束縛されたスモールポーラロンがあり、その間をつなぐ断熱ポテンシャルには障壁が形成される。ラージポーラロンは遍歴性があり電気伝導に寄与する。一方、スモールポーラロンはほとんど動くことができず電気伝導には寄与しない。このような視点は、ゼオライト中の電子系に限らず、他の多くの物質系においても重要な考え方である。

そこで、ゼオライト中のアルカリ金属クラスターの系の中でよく知られている系で具体的に考えて見る。Na原子を希薄に吸蔵したNa-Yでは、 β ケージ中に Na_4^{3+} という常磁性クラスターが形成されて、2.5 eVを中心とする光吸収バンドが現れ、鮮やかな赤色を示す¹⁷⁾。これは1個の電子が β ケージ中の4個のNaイオンに束縛された状態（ β ケージの内径は7 Å程度）である。しかし、Naイオンの分布は必ずしも4個でなくてもよいと思われるが、 Na_4^{3+} のみが安定に存在し、 Na_3^{2+} や Na_5^{4+} は観測されない。これはNa-Y中では骨格の負電荷も影響して、電子ひとつとNaイオンが4個集まった状態が最も安定であることを意味している。この電子に着目すると、 Na_4^{3+} はスモールポーラロン状態と考えることができ、電気伝導には寄与しない。もう一点考えなくてはならないのは、電子数がなぜひとつなのかという点である。電子が2個になると、2電子分の電子格子相互作用によってそれぞれの電子にはより深いポテンシャルが形成されて安定化する。しかし、2電子間のクーロン斥力 U がそれを上回ると、不安定となる。その結果、Na原子を希薄に吸蔵したNa-Y中では、電子をふたつ含むクラスターは形成されず、 Na_4^{3+} のみが分布する。

しかし、この状況は、 Na_{12} -LSXにNa原子を吸蔵

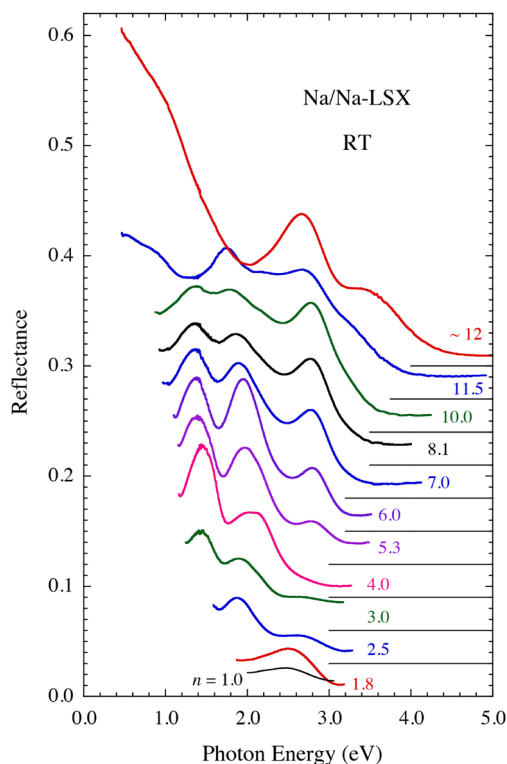


図5 完全に脱水したゼオライト $\text{Na}_{12}\text{-LSX}$ に Na 原子をスーパーケージ当たり n 個吸蔵させた試料の室温での反射スペクトル

させた系では大きく変化する。図5に示した反射スペクトルのように、Na 原子をスーパーケージ当たり n 個吸蔵させた系では、 n が2以下において2.5 eV 付近にピークが観測され、Na-Y と同様に β ケージ内にクラスターが形成されていることがわかる¹⁸⁾。しかし磁気モーメントはほとんど観測されないことから、2 電子を含む非磁性のクラスターが形成されることがわかる。この状態はふたつのスモールポーラロンが結合したスモールバイポーロンと考えることができ、やはり電気伝導には寄与しない。 $\text{Na}_{12}\text{-LSX}$ では多数の Na イオンが分布しており、s 電子に対してより深いポテンシャルが形成できると考えられる。 β ケージの各6員環には Na イオンが配置しており、最大で8 個の Na イオンを取り込んだスモールバイポーロンが考えられる。その際、電子を供給した Na 原子は Na イオンとなって、スーパーケージ中に残り残されていることになる。 n が2 を超えると図5 の反射スペクトルは突然変化し、 n が10 以

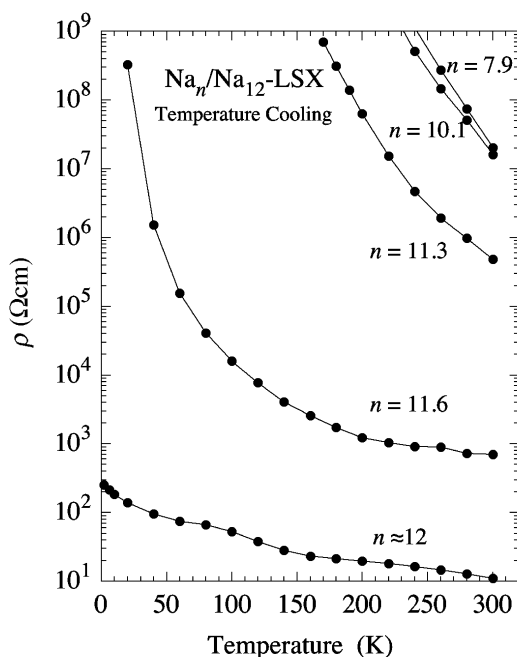


図6 完全に脱水したゼオライト $\text{Na}_{12}\text{-LSX}$ に Na 原子をスーパーケージ当たり n 個吸蔵させた試料の電気抵抗率の温度依存性

りまで形状をほぼ維持しながら増大する。また、磁気モーメントはほとんど観測されない。これらの結果から、 n が2 を超えるとスーパーケージ中に偶数個の電子を含むスモールマルチバイポーロンが形成されると考えられる。その状態は、 β ケージ中のスモールバイポーロンより安定で、その電子はスーパーケージ側に引き抜かれる。さらに吸蔵量を増やして n が12 程度になると光学反射スペクトルは再び突然変化して、赤外域には金属的な高い反射率の領域が観測される。このスペクトルから金属に転移したように見える。

そこで、これらの試料の電気抵抗を直接測定した。図6に示すように、 n が10 以下の試料は高抵抗であり、温度を下げると測定限界を超える高い抵抗率を示す¹⁹⁾。ところが、 n が12 に近づくにつれて、抵抗率は劇的に減少し、 n が12 程度の試料では低温でも抵抗率は低い値のまま発散せず、遍歴電子が分布していることがわかる。この劇的な変化は、 n が12 付近でラージバイポーロンが形成されて金属状態に転移したと考えられる。また、このとき室温付近ではかなり大きな常磁性磁化率が観測され、準安定

なスモールポーラロンがダイナミカルに熱励起されるモデルが提案されている¹⁹⁾。また、NMRにはそれに相当する顕著な変化が観測されている²⁰⁾。

一方、 K_{12} -LSXにK原子を吸蔵させた系では、Naの系よりも電子格子相互作用が弱いため、 β ケージ中のスモールバイポーラロンは形成されず、スーパーケージにK吸蔵量に依存して様々なポーラロンが形成される²¹⁾。それに連動して電気抵抗率も大きく変化する。また、K吸蔵量をさらに高くすると、フェリ磁性が観測され、同時に極低温で電気抵抗率の顕著な増大が観測されており、その機構として近藤絶縁体の可能性が議論されている。

4. おわりに

ゼオライトのナノスペースの電子系という興味から、様々なゼオライトに種々のアルカリ金属を吸蔵させた系の研究の一端を紹介した。元素には無かった性質が現れるという観点からすると、始めに紹介したような、物質を元素の性質で分類するという流儀は使えない。ここで紹介した光学測定、磁気測定、電気伝導度の他にも、NMR、 μ SR、ESRなど様々な測定を行ってきた。ここでは紹介できなかったが、ゼオライトには多くの種類があり、吸蔵させるアルカリ金属の種類と吸蔵量の違いによって様々な特徴ある結果が得られ、ここ数年の研究で全体像がようやく見えつつあるように感じている。本研究の試料は大気中に出せない粉末試料と言うことで、試料作成や測定法にはかなり面倒な手間がかかるが、逆にその活性を生かしてエレクトライドのような触媒として使えないかという夢もある。

謝 辞

これまでに多くの研究者および院生達の協力を得て研究を進め、ここ10年程度の間に、様々な進展があった。特に、荒木新吾(岡山大学)、Nguyen Hoang Nam(ハノイ自然科学大)、Truong Cong Duan(FPT大、ハノイ)、Duong Thi Hanh(阪大理)、五十嵐陸夫(群馬高専)、池田卓史(産総研)、小平哲也

(産総研)、萩原政幸(阪大極限)、加賀山朋子(阪大極限)、渡邊功雄(理研)、有田亮太郎(東大工)、青木秀夫(東大理)、野原善郎(MPI-FKF Stuttgart)、中村和磨(九工大)の各氏(敬称略)には、紙面をお借りして感謝の意を表したい。

文 献

- 1) <http://periodictable.com>
- 2) <http://chemistry4410.seesaa.net/article/165172711.html>
- 3) 金森順次郎, まぐね, **7**, 246 (2012).
- 4) 野末泰夫, 中野岳仁, 固体物理, **36**, 701 (2001).
- 5) T. Nakano, N. H. Nam, T. C. Duan, D. T. Hanh, S. Araki and Y. Nozue, *J. Kor. Phys. Soc.*, **63**, 699 (2013).
- 6) 中野岳仁, グエン・ホアング・ナム, 荒木新吾, 加賀山朋子, 野末泰夫, まぐね, **7**, 223 (2012).
- 7) T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, *J. Mag. Mag. Mat.*, **226-230**, 238 (2001).
- 8) Y. Maniwa, H. Kira, F. Shizu and Y. Murakami, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2902 (1999).
- 9) T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Ikeshoji and K. Oikawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17709 (2004).
- 10) T. Nakano and Y. Nozue, *J. Comp. Meth. Sci. Engin.*, **7**, 443 (2007).
- 11) 有田亮太郎, 青木秀夫, 野末泰夫, 日本物理学会誌, **62**, 694 (2007).
- 12) Y. Nohara, K. Nakamura and R. Arita, *Phys. Rev. B*, **80**, 220410 (2009).
- 13) T. Nakano, K. Goto, I. Watanabe, F.L. Pratt, Y. Ikemoto and Y. Nozue, *Physica B*, **374-375**, 21 (2006).
- 14) D. T. Hanh, T. Nakano and Y. Nozue, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 677 (2010).
- 15) T. Nakano, T. Kashiwagi, A. Hanazawa, K. Watanabe, M. Hagiwara and Y. Nozue, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 084723 (2009).
- 16) T. Nakano, M. Matsuura, A. Hanazawa, K. Hirota and Y. Nozue, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 167208 (2012).
- 17) 野末泰夫, ゼオライトの科学と工学, 小野嘉夫・八嶋建明編, 講談社サイエンティフィク, 2.5節, 2000年.
- 18) T. Nakano, T. Mizukane and Y. Nozue, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 650 (2010).
- 19) Y. Nozue, Y. Amako, R. Kawano, T. Mizukane and T. Nakano, *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 1538 (2012).
- 20) M. Igarashi, T. Nakano, P. T. Thi, Y. Nozue, A. Goto, K. Hashi, S. Ohki, T. Shimizu, A. Krajnc, P. Jeglic and D. Arcon, *Phys. Rev. B*, **87**, 075138 (2013).
- 21) T. Nakano, D. T. Hanh, N. H. Nam, A. Owaki, S. Araki and Y. Nozue, *J. Kor. Phys. Soc.*, **63**, 512 (2013).

Exotic Properties of Electrons in Regular Nanospaces of Zeolite Crystals: Superatom Crystals

Yasuo Nozue and Takehito Nakano

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University,
1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043

Novel materials can be created in regular nanospaces of zeolite crystals by the loading of guest materials. In the case of the loading of alkali metals, s-electrons of guest atoms are shared with alkali cations of zeolites, and form clusters with new quantum electronic states. The successive occupation of s-electrons in clusters is compared to the *superatom* states with the nanometer size. The regular array of these clusters exhibits novel electronic properties, such as ferromagnetism, ferrimagnetism and antiferromagnetism, contrary to the nonmagnetic properties of bulk alkali metals. The insulator-to-metal transition occurs depending on the loading density. These behaviors are overviewed in terms of the localized nature of superatoms, the electron transfer between them and the polaron effect by the interaction between s-electrons and cation displacements. The competitions among them provide us an exotic electron system of the solid state physics.

Key words: alkali metal clusters, superatoms, ferromagnetism, electrical conductivity

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ゼオライトを用いた最近の化学品製造触媒の動向

室井高城

アイシーラボ代表

ゼオライトは固体酸、脱水能、陽イオン交換能、形状選択性の他、分子の貯蔵、安定化、リガンド的な機能、更に最近ではゼオライト内で生成された炭化水素による炭化水素プール作用が新たな触媒特性を示すことが見つかリ、それらの特性を生かした新しい合成反応の応用が、基礎化学品からファインケミカル合成まで幅広く進んでいる。最近ではチタノシリケートによるプロピレンと過酸化水素からプロピレンオキサイド、塩基修飾 ZSM-5 や SAPO によるメタノールからエチレンやプロピレンの製造が大規模に行われるようになった。化学品製造触媒としてのゼオライトの応用の最新動向をまとめた。

キーワード：化学品、ゼオライト触媒、ZSM-5、ゼオライトの応用、化学品合成、工業触媒、MTO、MTP

1. はじめに

1970年代にMobilによってZSM-5が初めて合成されゼオライトは固体酸機能以外に形状選択性を持つ触媒として注目されてきた。近年、MOR、 β 、TS-1、SAPO又はこれらのゼオライトをアルカリ又は金属で修飾した触媒が、アルキル化、不均化、脱水、水和、酸化、異性化、環化反応に工業的に用いられるようになった。それらの反応についてまとめることは今後のゼオライトの工業的な応用を進める上で意義のあることと考える。

2. 化学品の合成

ゼオライトを用いて工業化された化学品合成プロセスを表1にまとめてみた。数多くの化学製品がゼオライト触媒によって製造されていることがわかる。以下に、それぞれの製造プロセスおよび触媒の概要について記載する。

3. 接触分解

3.1 ナフサの分解

韓国のSKエナジーとKRICTは触媒を用いた流動層によるナフサの接触分解プロセスAdvanced catalytic olefin technology (ACOプロセス)を開発し2010年末に韓国の蔚山において4万トン／年プラントを稼働させた。反応温度は670℃以下でエチレンとプロピレンの合計収率は従来のスチームクラッカーと比較し24%増加しエチレン／プロピレンの生産比率は0.7～1.1の範囲で調整できると報告されている¹⁾。コーキングにより劣化した触媒は連続再生されている。プロセスの開発はKBRが共同参画しSuperflexのパイロットプラントを用いて行われた^{2,3)}。触媒はZSM-5をベースに脱アルミニウムによる活性低下抑制のためリン酸アルミニウムとホウ酸を加えて焼成、又は MnCl_2 とZSM-5、Clayを混合したスラリーに MnCl_2 と H_3PO_4 、アルミナゾルを混合したスラリーを混合・焼成して調製されたものと思われる⁴⁾。ACOは中国の陝西延長石油延安能源化工(陝西省)にライセンスングされ、現在、エチレン及びプロピレン20万トン／年プラントの建設が行われている。

NEDOプロジェクトの「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」では、固定層プロセスの開発が行われている。n-ヘキサンの接触分解で

受理日：2013年9月26日

〒300-1235 茨城県牛久市刈谷町5-8-5

E-mail: takashiro-muroi@yahoo.co.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表1 ゼオライトを用いた化学品合成工業化プロセス例

目的生成物	原料	ゼオライト	開発会社	備考*
p-キシレン	混合キシレン	Pt/ZSM-5	Exxon-Mobil	異性化, MHAI, MLPI
p-キシレン	混合キシレン	Pt/ZSM-5	東レ	異性化, Isolene
p-キシレン	混合キシレン	ZSM-5	UOP	異性化, Isomer
p-キシレン, ベンゼン	トルエン	MOR	東レ/UOP	Tatoray, 不均化
p-キシレン, ベンゼン	トルエン	ZSM-5	ExxonMobil	MSDTP, MTPX
p-キシレン	エチルベンゼン	Pt/ZSM-5	Exxon-Mobil	二元機能
ジメチルアミン	メタノール, NH ₃	MOR	三菱レイヨン	アミノ化
m-クロロトルエン	o,p-クロロトルエン	ZSM-5	東レ	異性化
m-ジクロロベンゼン	o,p-ジクロロベンゼン	ZSM-5	東レ	異性化
2,6-ジクロロトルエン	混合ジクロロトルエン	MOR	東レ	異性化
エチルベンゼン	ベンゼン, エチレン	β	Lummus-UOP	アルキル化, 液相 EBOne
エチルベンゼン	ベンゼン, エチレン	MCM-22	Exxon-Mobil	アルキル化, 液相 EBMax
エチルベンゼン	ベンゼン, エチレン	β	CDTech	触媒蒸留
クメン	ベンゼン, プロピレン	MCM-22	Mobil-Badger UOP	アルキル化 液相
クメン		β	Mobil-Badger UOP	トランスアルキル化
ガソリン	メタノール	ZSM-5	Exxon-Mobil	MTG
中間留分	メタノール	ZSM-5	Exxon-Mobil	MOGD
エチレン, プロピレン	メタノール	SAPO-34	大連化学物理研究所, SINOPEC	MTO- II (流動層) S-MTO (流動層)
エチレン, プロピレン	メタノール	SAPO-34	UOP-TOTAL	流動層 (MTO) 建設中
プロピレン	メタノール	ZSM-5	Lurgi	MTP (固定層)
シクロヘキサノール	シクロヘキセン	ZSM-5 ハイシリカ	旭化成ケミカルズ	液相懸濁層
ジエタノールアミン	エタノール, NH ₃	ZSM-5	日本触媒	アミノ化, 固定層
ピリジン	CH ₃ CHO, HCHO, NH ₃	ZSM-5	広栄化学, ダイセル, 他	縮合, 固定層
プロピレン	VGO	ZSM-5	SINOPEC	DCC (流動層)
プロピレン	VGO	ZSM-5	JX 日鉱日石エネルギー	HS-FCC (流動層ダウナー)
プロピレン	C4ラフィネート	Ag/Na-ZSM-5	旭化成ケミカルズ	オメガプロセス (固定層)
エチレン, プロピレン	C ₄ ~C ₈	ZSM-5	KBR	Superflex (流動層)
エチレン, プロピレン	ナフサ	ZSM-5	SK エナジー, KRICT	ACO (流動層)
軽質炭化水素	ノルマルパラフィン	ZSM-5 Pt/H-MOR	Exxon-Mobil BP	MLDW, 脱蠟 BP catalytic Dewaing
芳香族	LPG	Ga/ZSM-5	BP-UOP	Cyclar (移動層)
芳香族	軽質オレフィン	Zn/ZSM-5	旭化成ケミカルズ	α -プロセス (固定層)
芳香族	n-ヘキサン	Pt/F-L	出光興産 Chevron	Aromax (固定層)
シクロヘキサノンオキシム	シクロヘキサノン, NH ₃ , H ₂ O ₂	TS-1	Eni	アンモオキシメーション
プロピレンオキシド	プロピレン	TS-1	BASF-Dow, Evonik	H ₂ O ₂ 酸化
プロピレンオキシド	プロピレン	メソポーラス Ti-SiO ₂	住友化学	H ₂ O ₂ 酸化
ϵ -カプロラクタム	シクロヘキサノンオキシム	ZSM-5 ハイシリカ	住友化学	流動層
アダマンタン	テトラヒドロジシクロペンタジエン	Pt/La-Y 型	出光興産	異性化固定層

* 反応種別, プロセス名, プロセスの特徴等

は600℃で脱アルミしたMCM-68は34%の高収率でプロピレンが得られるがカーボン生成により寿命は短い。ZSM-5 (Si/Al=45) はカーボン析出が少ない⁵⁾。環状シロキサンで表面を被覆すると寿命が延びることや脱水素金属であるPdを担持させるとプロピレンの収率が向上することが発表されている⁶⁾。

3.2 低級オレフィンの分解によるプロピレンの合成

ナフサクラッカーやFCCラフィネートに含有するC₄～C₈オレフィンからプロピレンの合成プロセスが開発されている。工業化されているプロセスは旭化成ケミカルズのオメガプロセスとKBRのSuperflexである。オメガプロセスは2006年旭化成ケミカルズの水島のナフサクラッカーで副生するC₄ラフィネートを原料としたプロピレン5万トン／年プラントが稼働している。触媒はAg-Na-ZSM-5で断熱型固定層反応器が用いられている。反応条件は530～600℃、0.1～0.5 MPa、コーキングによる劣化触媒の再生はスウィング方式で行われている。プロピレンの生成反応はブテンの二量化と分解により生じていると解説されている。非プロトン型のゼオライトを用いているため芳香族の生成が少なくコーキングの生成は少ない。Ag⁺の添加はオレフィンの転化率の制御と再生時の脱アルミによる活性低下を

抑制している⁷⁾。プロピレン収率は極めて高い(表2)。

SuperflexはARCO(現Lyondell)が開発したプロセスでKBRが独占的实施権を所有している。ZSM-5をベースにした触媒が用いられている。原料にC₄～C₈のオレフィン以外に混合ブテン、ペンテン、FCCライトガソリン、コーカーナフサなどパラフィンや芳香族、ナフテンもプロピレンとエチレンへ転換することができる。ジエン類は選択水素化してモノオレフィンとして用いられる。表3に製油所からの副生ライトナフサ及びエチレンプラントからのライトナフサ留分を原料としたプロピレンとエチレンの収率例を示す¹¹⁾。熱分解C₄留分はブタジエン抽出残渣、熱分解C₅留分は分解ガソリンの一段目でジエン類を選択水素化した原料である。プロピレン／エチレン比は約2/1である。反応温度は高くOrthoflow反応器でDual riserを用いた連続再生方式である。2006年南アのSasolにおいて最初に工業化された。目的はFT合成油のC₆～C₇オレフィンをプロピレンとエチレンに転換する25万トン／年のプラントである。2基目は中国吉林市の巨化グループのC₄～C₅原料とした20万トン／年プラントの予定である⁸⁾。

他にExxonMobilは流動層のMOIプロセス、Lurgiは固定層のPropylurプロセス、TOTALは固定層のOCPプロセスを開発している。いずれもZSM-5をベースとした触媒が用いられている。

表2 オメガプロセス収率例⁷⁾
(原料：87%オレフィン含有C₄ラフィネート)

生成物	C ₁ , C ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ + ガソリン
収率 wt%	1.1	12.9	46.6	2.2	28.1	9.1 (BTX 2.9)

4. FCC プロセス

VGO (Vacuum Gas Oil) などの重質油からガソリンを製造する流動層プロセスではベースのUSYにZSM-5を数%添加するとプロピレンの収率が向上するため多くのプラントでZSM-5添加触媒が用い

表3 スーパーフレックス収率例⁹⁾

原料	製油所原料			エチレンプラント原料	
	FCC ライトナフサ	FCC BB	コーカーライトナフサ	熱分解C ₄ 留分	熱分解C ₅ 留分
燃料ガス	13.6	11.2	11.6	7.2	12.0
エチレン	20.0	20.6	19.8	22.5	22.1
プロピレン	40.1	47.9	38.7	48.2	43.8
プロパン	6.6	5.4	7.0	5.3	6.5
C ₆ +ガソリン	19.7	14.9	22.9	16.8	15.6

られている。中国 SINOPEC は VGO から石油化学原料製造目的の流動層プロセス (DCC) を開発した。既に数基稼働している。触媒は例えば P, Mg 修飾 ZSM-5 が 15%, 非結晶アルミノシリケート 57%, 他カオリンで構成されている。VGO を原料とした場合の代表的収率は、エチレン 22 wt%, プロピレン 21 wt%, プテン 9.5 wt% 等と報告されている¹⁰⁾。UOP も類似の ZSM-5 を用い反応器内部温度と反応を制御するために再生前触媒も循環させる PetroFCC プロセスを開発している^{11, 12)}。

5. 水素化分解

FCC 副生油 LCO (Light Cycle Oil: 分解軽油) には 2 環芳香族が多く含まれている。含有するナフタレン類を水素化分解、水素移行、環化、脱水素により BTX を得るプロセスが UOP と JX 日鉱日石エネルギーからそれぞれ開発されている。UOP の開発したプロセスは LCO-XTM と呼ばれている固定層プロセスである。JX 日鉱日石エネルギーは流動層プロセスを開発している。特許では Ga, P を含む ZSM-5 が記載されている。

6. メタノールから軽質オレフィンの合成

6.1 MTG プロセス

ExxonMobil 社の開発した MTG (Methanol to Gasoline) プロセスは 1985 年 ニュージーランドの

Motunui において工業化されたが、石油価格が低迷した 1997 年稼働を停止している。天然ガスから合成されたメタノールはアルミナ触媒により DME とメタノールの混合ガスに脱水され、続いて ZSM-5 触媒により希釈ガスと混合後、400~420℃で脱水、縮合、環化反応されガソリンが合成されていた。主生成物はイソパラフィンと芳香族で C₅+ 収率は約 80% である¹⁴⁾。

条件を過酷にすれば MTO (Methanol to Olefins) プロセス条件となり過酷でなければ MOG (Mobil Olefin to Gasoline) プロセスとなる。MOG で生成したオレフィンに更に条件を変え固定層によりガソリン/中間留分が合成される (MOGD: Mobil Olefin to Gasoline/Distillate プロセス)。いずれも ZSM-5 が用いられている^{15, 16)}。

6.2 MTP (Methanol to Propylene) プロセス

Lurgi の開発した MTP プロセスは、メタノールをまず DME と水に転化し、循環オレフィンを含むスチームと共に多段の反応器に導入しプロピレンを合成する。メタノール/DME 混合ガスの転化率は 99% 以上である。触媒層は発熱抑制のために 5 段または 6 段に設計され原料とスチームはそれぞれの触媒層の間から導入されている。反応塔は 3 基用いられ 2 基の反応塔は並列で 3 基目は触媒の再生に切り替えて用いられる。カーボン付着の再生は 500~

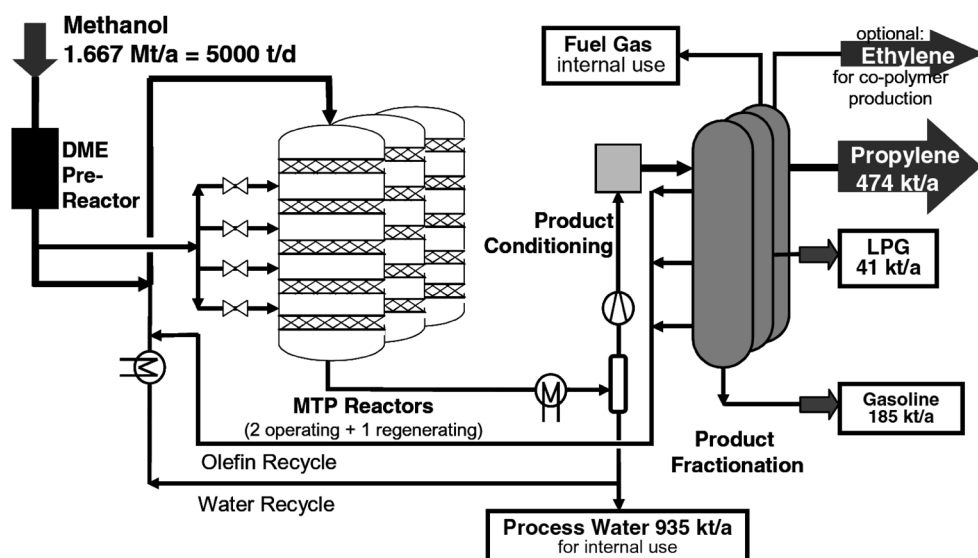


図1 MTP プロセスフロー¹⁴⁾

600時間ごとに行われる。メタノールからプロピレンの収率はカーボンベースで63.5%である。少量のエチレンも副生するのでポリプロピレンのコポリマーの製造に用いることができる。副生成物は燃料ガス、LPG、ガソリン、水である(図1)¹⁴⁾。触媒はクラリアント(旧ズードケミー)社が開発したアルカリ修飾ZSM-5である¹⁷⁾。

Lurgi社はノルウェーのStatoilの工場においてパイロットプラントで実証後、イランで天然ガス由来のメタノールからプロピレン10万トン/年プラントを建設した。2008年に石炭由来の合成ガスを用いて中国の内モンゴルのシリングル盟に48万トン/年、2010年には中国の寧東に47.1万トン/年プラントのプロピレンプラントを完成させている。さらに、中国の寧東で2基目のプラントを受注している。

SINOPECはZSM-5を用いた流動層によるMTPプロセスを開発し、パイロットプラントで実証している¹⁸⁾。

6.3 DTP プロセス

三菱化学と日揮は共同でメタノールからプロピレン合成プロセス(DTPプロセス)を開発した。固定層で触媒はアルカリ修飾ZSM-5と思われる。80.9万トン/年のメタノールから25万トン/年のプロピレン、6.2万トン/年のガソリン、2.2万トン/年のプロパンが製造できる。メタノールとブテンからプロピレンを合成することもできるためナフサクラッカーのリターンC₄を有効に利用できる¹⁹⁾。

6.4 合成ガスからLPGの合成

合成ガスからメタノール合成触媒とMTP触媒のハイブリッド触媒でLPG(ブタン)を合成することができる。Cu-Zn触媒と、Pd/Ca-SiO₂と β -ゼオライト(2/1)のハイブリッド触媒は耐久性が高い^{20, 21)}。

6.5 DMTO, S-MTO プロセス

中国科学院大連化学物理研究所、陝西新興煤化工科技发展有限公司と中国石化洛陽石化工程公司是中国政府の支援の元でDMTO(DICP Methanol to Olefin)プロセスを開発した。最初、修飾ZSM-5を用いた固定層プロセスが開発されたが最終的にSAPO-34を用いた流動層プロセスが開発された。プロセスは

DMTO-IIと呼ばれている。メタノールの転化率はほぼ100%で、エチレン+プロピレンの収率は約80%でエチレン、プロピレンが、ほぼ1/1で得られている。そのための触媒は正大集団大連能源材料公司が供給している。SINOPEC上海石油化工研究所(SRIPT)はSAPO-34を用いた同様の流動層プロセス(S-MTO)を開発した。触媒はSCC(Sinopec Catalyst Company)が製造し中原石化に170トンのS-MTO触媒が出荷されている¹⁸⁾。

6.6 MTO (Methanol to Olefin) プロセス

UOPはNorsk Hydro(現INEOS)とMTOプロセスを開発した。触媒はDMTOと同様SAPO-34である。SAPO-34は細孔径が小さく酸性度も弱いために水素移行反応が生じ難くオレフィン収率が高い。高温での反応では全体の収率は若干低下するがプロピレンに対してエチレンの収率は向上する。エチレンとプロピレンの生成比が1/1の時、収率も80%と最も高い。UOPはさらにTOTALと共同でMTOプロセスとOlefin-Cracking-Process(OCP)を組み合わせたパイロットプラントを2008年BelgiumにあるTOTALのFelixプラントにおいて稼働させ実証した。副生するC₄留分はハイシリカZSM-5で接触分解されエチレン、プロピレン収率は90%とされる。中国電力投資集団とTOTALは中国内モンゴルにおいて2015年完成目処で石炭メタノールを用いた100万トンのMTO/OCPを建設中である。2基目はユーロケム社がナイジェリアにおいてJVで100万トン/年の天然ガスベースのプラントを計画している。

7. 異性化反応

7.1 キシレンの異性化

混合キシレンのp-キシレンへの異性化は1974年MobilによりZSM-5を用いたMVPI(Mobil Vapor Phase Isomerization)プロセスが工業化された。現在は、脱エチル機能を持たせた微量Pt担持ZSM-5が世界中で広く利用されている。東レが開発したIsoleneもPt-ZSM-5が用いられている。異性化後のp-キシレンの分離にはZSM-5が用いられている。

7.2 トルエンの不均化

トルエンの不均化によるp-キシレンとベンゼン合成プロセスでは1969年東レがモルデナイト系触媒

を開発した。Mobilは1975年ZSM-5を用いたTDPプロセスを工業化した。不均化プロセスは世界で数10基稼働している。

7.3 エチルベンゼンからp-キシレン

エチルベンゼンは異性化し難い。エチルシクロヘキサンは容易に異性化しメチルシクロペンタンを経由してp-ジメチルシクロヘキサンに異性化し脱水素するとp-キシレンが合成される。そのため多元機能のPt-MORが開発され水素雰囲気下で用いられている²³⁾。

7.4 クロロトルエンの異性化

クロロトルエンの異性化プロセスが東レにより工業化されている。クロロトルエンのm-クロロトルエンへの異性化とジクロロベンゼンのm-ジクロロベンゼンへの異性化にはZSM-5、ジクロロトルエンの2,6-ジクロロトルエンへの異性化にはMORが用いられているが、細孔内に蓄積する二量体の生成を抑制する方法が見つけられ工業化された²⁴⁾。

7.5 アダマンタンの合成

ジシクロペンタジエンを水素化したテトラヒドロジシクロペンタジエンの異性化による固定層のアダマンタン合成プロセスが出光興産により開発され2008年工業化された。異性化と分解抑制のために酸強度を最適化し、コーキング抑制のために水素存在下での弱い水素化能を持たせたPt/LaYが開発されている²⁵⁾。

8. アルキル化反応

8.1 ジメチルアミン

三菱レイヨン（旧日東化学）はメタノールとアンモニア ($\text{NH}_3/\text{MeOH} = 1/1$) からMORを用いジメチルアミンを製造する技術を開発し1984年に工業化している。2004年中国での生産も開始している²⁶⁾。

8.2 ジエタノールアミン

日本触媒は形状選択性を利用してエタノールと NH_3 からジエタノールアミンの合成プロセスを開発し2003年工業化した。希土類をイオン交換担持したLa-ZSM-5が開発されている。触媒は高純度のシリカ担体にAl源とSDA (Structure Directing Agent),

アルカリを含浸し、水蒸気処理により製造されたバインダーレスゼオライトが用いられている。触媒の再生は液体 NH_3 による洗浄で行われている²⁷⁾。

8.3 ホルムアルデヒドのアルドール反応

ホルムアルデヒドは不安定であるため基質への導入が困難であるが、NaYにホルムアルデヒドをあらかじめゼオライトの極性ナノ空間に吸着させてから基質を導入することにより α -メチルスチレンから3-メチレン-3-フェニルプロパノールを94%の収率で合成できることが見つけられている²⁸⁾。

8.4 アルキレートガソリン

イソブタンと低級オレフィンのアルキル化による高オクタン価ガソリンの製造は従来からHF又は硫酸が用いられている。強酸であるため腐食や毒性、廃触媒処理の問題は避けられない。Albemarle, Lummus, CB&I と Neste Oil は bi-modal の Pt-HY-Zeoliteを用いた連続プロセス (AlkylClean process) を開発し Neste Oil の Porvoo で 10 BPSD の セミ コマーシャルプラントによる2年間の実証を行った。反応条件は50~90℃, 21 bar, 液相固定層の反応である。3基の反応器を用い、2基は通常交互で用いられ1~3時間おきに水素により温和な条件で再生されている。3基目は250℃, 水素で再生され2~3週間待機して2基の反応器の一つと交代される。最近、中国 Shandong Wonfull 石油化学はこの技術を用いて10万トン/年のプラントを建設し2014年稼働させることを発表した。稼働すると世界初のゼオライトを用いたアルキレーションプラントとなる。触媒はアルベマールから供給される²⁹⁻³¹⁾。

9. 芳香族の置換反応

9.1 エチルベンゼン

ベンゼンのエチレンによるアルキル化によるエチルベンゼンの合成はMobilによりZSM-5が有効であることが見つけられ1981年気相法による「Mobil-Badger 法」が開発された。1989年にUNICALはUSYが液相法で使用可能なことを見つけ、LummusとUOPがプロセスを開発改良し β を用いた「EBOne」が開発されている。その後、MobilもMCM-22を用いた液相プロセス「EBMax」を開発した。CDTechは触媒蒸留プロセスを用いたプロセスを開発してい

る。最初はUSYが用いられていたが現在は β が使われていると思われる³²⁾。

9.2 クメン

ベンゼンとプロピレンからフェノール合成原料のクメンが合成されている。1990年中ごろまでフリーデルクラフツ型触媒が用いられていた。プロセスはアルキル化と少量副生するポリイソプロピルベンゼンとベンゼンからキュメンを合成するトランスアルキル化の反応器で構成されている。Mobil-Badgerは改良型のMCM-22, UOPの開発したQ-Max法ではアルキル化はQZ-2001という触媒, トランスアルキル化には β が用いられていると思われる³²⁾。

9.3 ビフェニルのアルキル化

ビフェニルの4,4'-ジアルキルビフェニル, ナフタレンの2,6-ジアルキルナフタレンへのアルキル化にはMORが有効であることが見つけられているが反応はMORの細孔構造とアルキル化剤の高高さに支配されることが解説されている³³⁾。

9.4 ニトロ化

H-ZSM-5 (Si/Al=1,000) を用いてトルエンをニトロ化するとp-の位置に選択的にニトロ化することができる。n-propylnitrateを用い95%の収率でp-ニトロトルエンが得られている³⁴⁾。

9.5 ハロゲン化

トルエンはKL-ゼオライトにより選択的にp-クロロトルエンに塩素化することができる。溶媒に2-クロロエタノールを用いCl₂を導入すると転化率87.6%でp-クロロトルエンの選択率は75%である³⁵⁾。1-クロロ-3,4-ジフルオロベンゼンはKL-ゼオライトを用いて1,2-ジフルオロベンゼンを塩素化することにより93%の収率で得ることができる³⁶⁾。ゼオライトによる選択ハロゲン化プロセスは未だ工業化されていない。

10. 脱ハロゲン反応

10.1 クロロメタンからエチレン

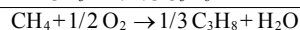
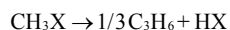
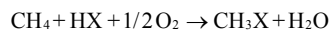
クロロメタンから脱ハロゲン二量化によりエチレンが合成できる。



メタンのHClによるオキシクロリネーションが容易でないことからパークロロエチレンをヘキサクロエタンにオキシクロリネーションしメタンと反応させクロロメタンとした後に, SAPO-34でエチレンとHClを得る方法が提案されている。未反応のパークロロエチレンとHClはリサイクルされる³⁷⁾。

10.2 ハロゲン化メタンからプロピレン

CH₃ClまたはCH₃BrからNH₄Fの存在下F-修飾H-ZSM-5を用いるとプロピレンが高選択性で得られる³⁸⁾。反応はメタノールを経由しMTP反応によりプロピレンが合成されと考えられている。



X: Cl, Br

10.3 脱クロル加水分解

クロルベンゼンをH-ZSM-5を用いて水和脱ハロゲンすることにより選択性良くフェノールを合成することができる³⁹⁾。CuO/NaZSM-5を用いると450℃でクロルベンゼンの転化率35%でフェノールの選択率は99.2%である。コーキングによる活性低下は少ない。副生HClをCl₂に酸化し循環すればフェノールの合成プロセスになり得る⁴⁰⁾。

11. 酸化反応

11.1 プロピレンのCHPによる酸化

住友化学はクメンハイドロパーオキシド(CHP)を酸化剤に用いたプロピレンオキシド製造プロセスを開発し2003年15万トン/年プラントを工業化した。2009年にはサウジアラビアのラービグで20万トン/年の2基目のプラントを稼働させている。プロピレンの選択性は95%以上と言われている。プロピレンの酸化時に生成したクミルアルコールはPd/Al₂O₃により水素化分解されクメンに戻され再循環利用されている(図2)。

酸化触媒にはゾルゲル法で製造されたメソポーラスチタン含有ケイ素酸化物が用いられている。触媒表面にはエポキシ化に活性な4配位チタンが高分散

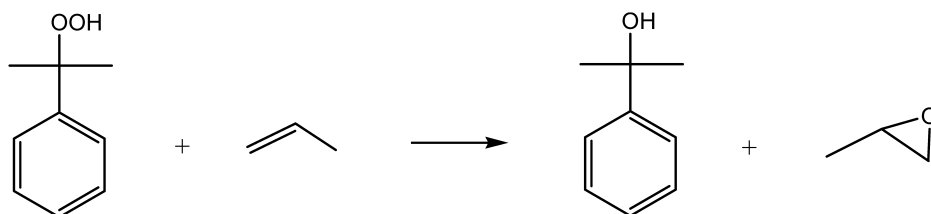


図2 プロピレンのCHPによる酸化反応

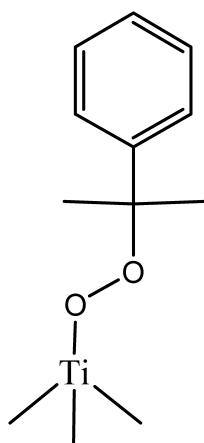


図3 4配位チタンに配位したCHP

担持されており細孔はメソ孔であるためCHP分子が十分拡散できる。触媒は疎水性であるためプロピレンとの親和性が高い。CHPが拡散できない細孔径の小さなMFI型は活性を示さない。CHPは図3のようにTiに配位しプロピレンと反応していると解釈されている⁴¹⁾。

11.2 プロピレンの過酸化水素による酸化

過酸化水素を用いたプロピレン酸化によるプロピレンオキシドプロセスはエボニック-UhdeとBASF-Dowによってそれぞれ開発され工業化された。エボニックのプロセスは2008年韓国SKCで10万トン／年が稼働しているが、SKCの倍増計画や中国での30万トン／年プラント、インドGACLの建設が検討されている。BASF-Dowプロセスはベルギーのアントワープで2009年30万t／年のプラントを稼働させた。2基目はタイのSiamcementで2011年39万トン／年プラントが稼働した。触媒は、いずれもチタノシリケート (TS-1) である。過酸化水素単独で反応は進行しない。系内にメタノールを添加することによりチタノシリケートのTiにメト

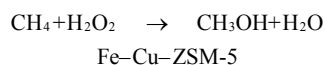
キシを介して過酸化水素とプロピレンが配位しプロピレンオキシドが生成し反応が進行すると考えられる。メタノールは循環使用されプロピレン基準のプロピレンオキシドの選択率は95%以上である(図4)⁴²⁾。

11.3 オレイン酸メチルのエポキシ化

Ti(Cp)₂Cl₂を用いてTiを導入したTi-MCM-41を用いてオレイン酸メチルを過酸化水素酸化すると(図5)、91%の高収率でエポキシが得られcis-エポキシ体が80%の高選択率で得られている⁴³⁾。

11.4 メタンの酸化によるメタノールの合成

メタンを過酸化水素により酸化するとメタン転化率10%でメタノールが選択率90%以上で合成できることがWalesのCardiff大学とDow社から発表された。触媒はFeとCuで修飾したZSM-5である。FeはC-H結合の酸化を促進しCuはメタノールのホルムアルデヒドへの酸化を抑制している⁴⁴⁾。



11.5 フェノールの過酸化水素酸化

フェノールの過酸化水素によるカテコール合成が宇部興産により開発されている。Caで修飾したH/βは選択性が高い。特にケトン共存下では過酸化水素基準転化率98.4%、選択率96.1%の高収率を示している。工業化はされていない⁴⁵⁾。

11.6 シクロヘキサノンの過酸化水素によるアンモオキシメーション

ε-カプロラクタムの前駆体であるシクロヘキサノンオキシムはRoffiaらによってTS-1を用いシクロヘキサノンのアンモオキシメーションにより直接合成

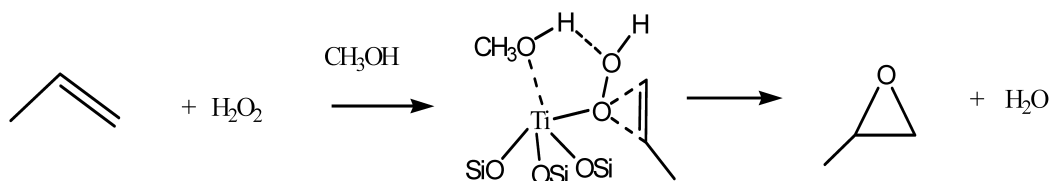


図4 プロピレンの過酸化水素による酸化反応

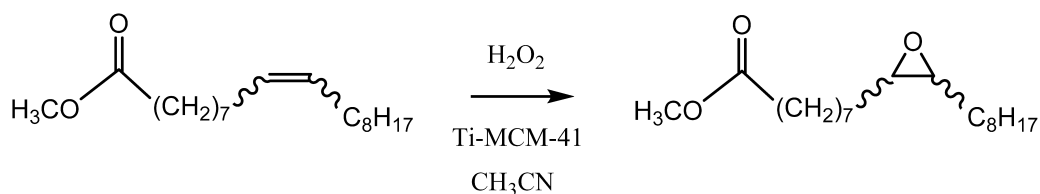


図5 オレイン酸メチルのエポキシ化

できることが見つけれEniChemによって工業化された。日本では住友化学が導入し工業化した。シクロヘキサノンの転化率は99.95%，オキシムの選択率は98.2%である⁴⁶⁾。

11.7 ベンゼンのN₂Oによる酸化

N₂Oを酸化剤としてRhône-PoulencはHZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=120) がベンゼン転化率16%で95%以上の選択率でフェノールが得られることを見つけている⁴⁷⁾。EniChemはTS-1によりスルフォランを溶媒としてベンゼンを過酸化水素で酸化すると90%以上の選択率でフェノールが得られることを見つけている⁴⁸⁾。SolutiaはロシアのBoriskov Instituteの技術をベースにFe-ZSM-5がN₂O酸化によりベンゼン転化率20~25%，選択率100%でフェノールが得られることとRu/ZSM-5が更に高活性であることを見つけているが反応には400~500℃必要で15時間ごとに500℃での再生が必要である⁴⁹⁾。Solutiaは経済的理由で2001年工業化を断念した。その後の進展は報告されていない。

12. 水和反応

シクロヘキサンの水和にハイシリカゼオライトを用いた懸濁層プロセスが開発されている。高沸物のゼオライト細孔の閉塞により失活するが液相での過酸化水素による湿式再生方法開発され工業化された。失活触媒はスラリーのまま過酸化水素により酸化再生されてCO₂が生成する。Alが一部脱Alする

がNaOH処理後，硝酸処理するとAlはゼオライトの格子に戻る⁵⁰⁾。

13. 選択水素化

マーガリンなどの硬化油中のtrans-体は、コレステロールを増加させるとして問題となっているがリノレン酸トリグリセリドをPt/NaZSM-5を用いて室温で水素化するとtrans体への異性化がほとんど抑制されcis-体に部分水素化できることが発表されている⁵¹⁾。

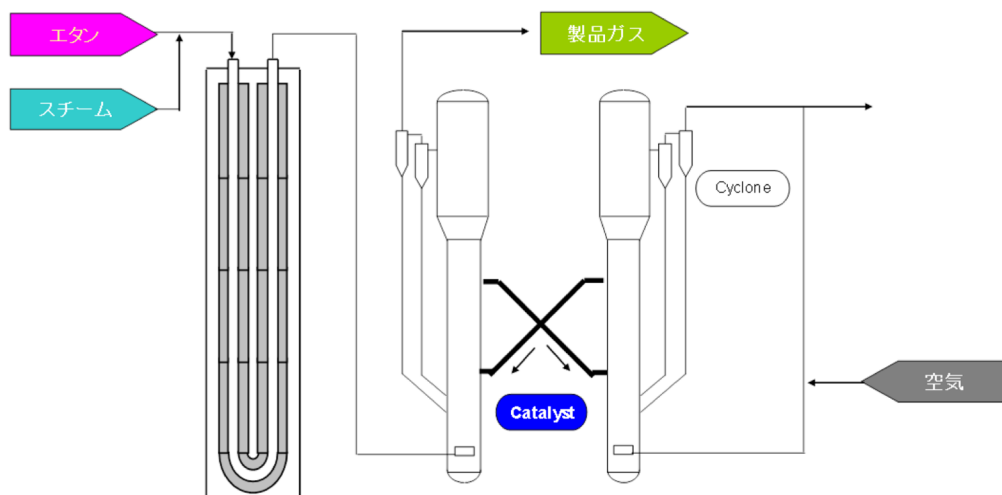
14. エチレンからプロピレン

14.1 E-Flex プロセス

旭化成はエチレンからプロピレンの合成にZSM-5を用いた流動層プロセスを開発した(図6)。エタンはエタンクラッカーで熱分解されエチレンとされた後，急冷しそのまま流動層反応器でZSM-5によりプロピレンに転換される。ナフサクラッカーの副生エタンの有効利用のために開発されたプロセスである。プロセスはE-Flexと名付けられている⁵²⁾。

14.2 ETP プロセス

三菱化学は，表面処理したSSZ-13 (CHA構造Al-silicate) で，エチレンからプロピレンが合成できることを見出している。ワンパスでのプロピレン収率は80%程度期待できプロピレン/エチレン比>3が達成可能と報告されている。活性低下が短時間で生

図6 E-Flex フロー⁵²⁾

じるが、水素により容易に再生できることが見つけれられ流動層によるプロセスの開発が進められている⁵³⁾。

15. 脱水素環化反応

Pt/KLゼオライトによるパラフィンから芳香族の製造プロセス (AROMAX) がChevron-Phillipsにより開発された。出光興産はPt/KLをベースにNH₄Fで修飾したPt/KL (PtF/KL) は芳香族収率が強くカーボン析出が少ないことを見つけた。現在AROMAXにはPtF/KLが採用されている⁵⁴⁾。

BP-UOPはGaをイオン交換法で担持させたGa-ZSM-5による連続再生方式 (CCR) によるプロパンの脱水素環化による芳香族製造プロセス (Cyclar) を開発した。サウジアラビアのSABICでベンゼン35万トン/年、キシレン47.5万トン/年のプラントが稼働している。JX日鉱日石エネルギーと千代田化工はGa-ZSM-5 (メタロシリケート) を用いたSwing ReactorによるZ-Formerプロセスを開発しパイロットプラントを稼働させ1年間の実証試験を行っている⁵⁵⁾。

メタンから芳香族の反応ではMo₂C/HZSM-5が活性であることが見つけられている⁵⁶⁾。カーボン析出が著しいが産総研は劣化したMo修飾HZSM-5が水素により容易に再生できることを見つけ⁵⁷⁾ 流動層で再生を繰り返し800℃で転化率20%、選択率60-70%、1,100時間以上寿命があることを確認して

いる。劣化触媒を水素で再生するとメタンが生成してくる⁵⁸⁾。

Shellは微量の脱水素金属とZSM-5を用いてエタンからベンゼンを得ている。0.04%Pt-0.08%Fe/ZSM-5ではGHSV=1,000、630℃でエタンの転化率50.89%の時、選択率65.16%で芳香族が得られている。ベンゼンの選択率は36.51%である⁵⁹⁾。

プロパン、ブタンからの芳香族の合成では0.025%Pt-0.09%Ga-ZSM-5 + Al₂O₃ binder 20%を用い600℃、1st反応器で転化率99.67%、BTX収率52.1%、エタンを含むFuel Gas、35.3%を得ているが2nd反応器でエタンを脱水素環化させ620℃、BTXの合計収率59.7%を得ている⁶⁰⁾。

16. その他の反応

16.1 ピリジンの合成

ピリジンはCH₃CHO, HCHO, NH₃からChichibabin condensation methodによって合成されている。Co又はPb-ZSM-5がSiO₂-Al₂O₃よりも高収率であることが見つけれ工業化された。失活した触媒はメタノール共存下で容易に再生できることが見つけれられている⁶¹⁾。

16.2 トリオキサン

旭化成ケミカルズはSiO₂/Al₂O₃比が15以上のZSM-5が水溶液系でホルムアルデヒドから環状3量体のトリオキサンの合成に有効であることを見つけ

ている。工業化はされていない⁶²⁾。

16.3 ベックマン転位反応

気相ベックマン反応によるε-カプロラクタムの合成プロセスが住友化学により工業化されている（図7）。触媒はハイシリカZSM-5で連続再生式の流動層プロセスが用いられている。活性点はゼオライトの固体酸ではなくメタノールを添加することにより活性が向上することからゼオライト表面のシラノール基が活性種であると解釈されている。プロセスにはメタノールが循環利用されている⁶³⁾。

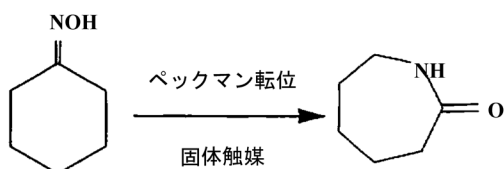
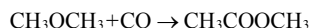


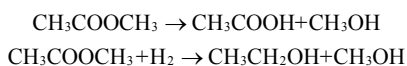
図7 ベックマン転位反応

16.4 カルボニレーション

BPはジメチルエーテル（DME）をMordeniteまたはFerrieriteを用いて気相でカルボニル化すると165℃、1 MPaでメタノール転化率10～100%で99%の選択率で酢酸メチルが得られることを見つけた。10時間以上の反応で劣化した触媒は400℃のH₂/CO混合ガスで再生可能である^{64, 65)}。



酢酸メチルは加水分解すれば酢酸とメタノール、水素化分解すればエタノールとメタノールが得られる。また酢酸ビニルが誘導できる。



16.5 FT合成の二量化プロセス

高温FT合成では主生成物は軽質オレフィンであるのでディーゼルオイルなどの中間留分の製造には

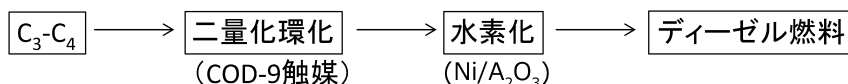


図8 高温FT生成物からディーゼル油の合成

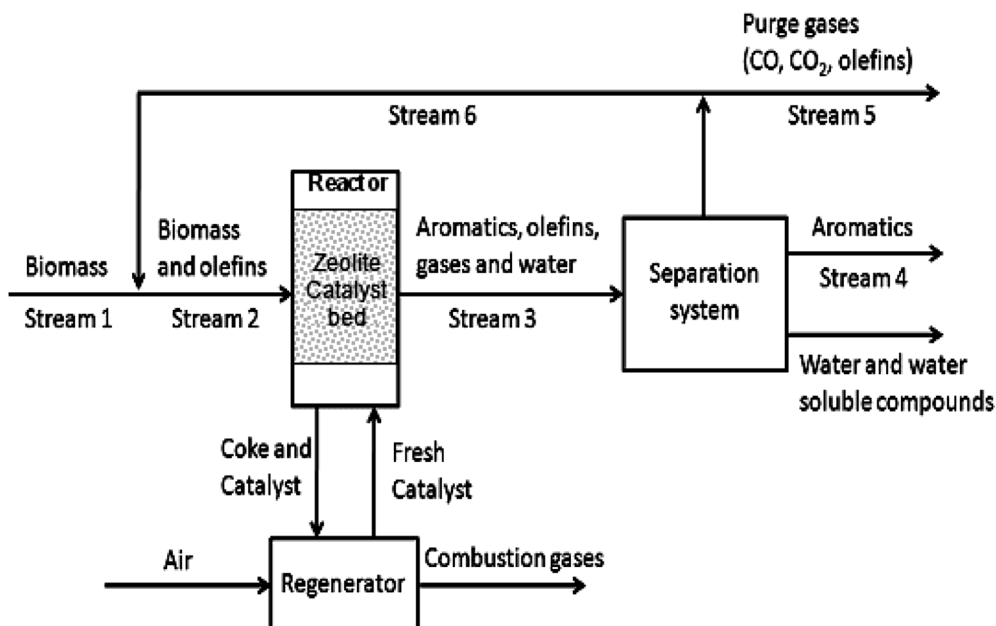
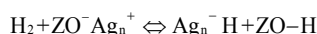


図9 接触迅速熱分解（CRP）フロー⁶⁹⁾

C₃~C₆の二量化が必要となる。南アのPetroSAは、ブードケミー（現クラリアント）のCOD-9と呼ばれるZSM-5型触媒により280℃、55 barで二量化環化し、Ni/Al₂O₃で水素化し芳香族含有量を0.1%以下のナフテンを主成分とするディーゼル燃料を合成している（図8）⁶⁶⁾。

17. メタンの活性化

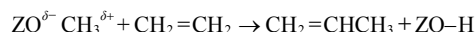
Ag イオンクラスターがメタンを活性化することが東工大の馬場らによって発表されている¹⁷⁾。細孔構造を持たないAg₃PW₁₂O₄₀ではAg_n⁺は水素分子を解離しないが、Y型とA型ゼオライトにAg⁺交換した細孔内のAg イオンクラスター（Ag_n⁺）は水素分子を可逆的に不均等解離吸着する。ゼオライトの役割は不明である。



Ag-YはCH₄のC-Hを不均等解離するのでZO⁻Ag_n⁺を利用するとメタンの活性化が可能である。



解離したCH₃は反応性が高くエチレンと反応しプロピレンが生成する⁶⁷⁾。



18. バイオマス関連

18.1 接触迅速熱分解（CFP）

米国NRELは非可食バイオマスから直接化学品を合成するCFP（Catalytic Fast Pyrolysis）プロセスの開発を推進している（図9）。乾燥粉碎した廃材の粉末は無酸素の条件で触媒と共に熱分解炉で分解しフランとオレフィン、Charが生成する。生成したフランとオレフィンが反応すると芳香族が生成する。ZSM-5を用いるとp-キシレンの収率が高い⁶⁸⁾。

表4 グリセロールの酸化脱水反応

ゼオライト*	転化率%	アクロレイン選択率%
Mordenite (18)	91.8	100
ZSM-23 (51)	79.5	100
HY (5)	89	100

250℃, TOS (h) = 10,

*括弧内はSiO₂/Al₂O₃比

18.2 グリセロールの酸化脱水

グリセロールの酸化脱水によりアクロレインを合成することができる。H₃PO₄/α-Al₂O₃は300℃で転化率100%、選択率70.5%を示す⁶⁹⁾が液相懸濁層バッチ反応ではMordenite (SiO₂/Al₂O₃ = 18) はアクロレインの転化率は100%で選択率はほとんど100%であることが報告されている（表4）⁷⁰⁾。

19. おわりに

ゼオライトの応用を化学品の合成を中心に述べた。近年の僅かな期間に非常に多くの反応が工業化されている。今後、シェールガスやバイオマスを原料としたオレフィンや芳香族の合成反応や酸化反応にも適用範囲は広がると考えられる。

文 献

- 1) Y. K. Park, W. C. Choi, C. W. Lee, N. Y. Kang, S. Choi, S. H. Oh, D. S. Park, CATSJ Meeting Abstract, A-3S17 (2011).
- 2) SK Energy, KRICT, USP 2011-0039688A1 (2011).
- 3) Michael J. Tallman, Curtis, Sun Choi, Deuk Soo Park, *Petroleum Technology Quarterly*, Q3, 87 (2010).
- 4) SK Energy, USP 7,663,013 (2010).
- 5) NEDO Report 10 (2011).
- 6) 岡部 他, 112nd CATSJ, 1H01 and 1H02 (2013).
- 7) 角田 隆, 関口光弘, “触媒技術の動向と展望”, 76-81, 触媒学会 (2007).
- 8) <http://www.kbr.com/Technologies/Process-technologies/SUPERFLEX/>
- 9) 田中純一郎, *PETROTECH*, 26(9), 755 (2003).
- 10) SINOPEC, 特開平11-217341 (1999).
- 11) 丸井 勝, 触媒シンポジウム講演予稿集, 石油学会, 7-15 (2004).
- 12) UOP light olefin solution for propylene and ethylene production, UOP LLC, A Honeywell Company home page.
- 13) JX日鉱日石エネルギー, 特開2012-201633 (2012).
- 14) W. Liebner, H. Koempel (Lurgi), World Petro- leum Congress, Block 3, Forum 15, “Gas to propylene: Report on commercialization by Lurgi” (2005).
- 15) “石油精製プロセス”, 石油学会, 217 (1998).
- 16) Mobil, USP 4,899,002 (1990).
- 17) ジュートーヒエミー, 特開平4-217928 (1992).
- 18) Zhongmin Lin, U.S.-China Coal Conversion and Carbon Management Workshop, Dec. 3 (2009).
- 19) 近松伸康, 新しいプロピレン製造プロセス, S&T出版, 104 (2013).
- 20) 経済産業省資源エネルギー庁, 資源・燃料部石油流通課「石油ガス合成技術開発事業」H18年度成果報告書 II-1 (2006).
- 21) 朝見賢二, エネルギー触媒技術, サイエンス&テクノロジー, 74 (2010).
- 22) J. Q. Chen, B. V. Vora, P. R. Pujado, A. Gronvold, T.

- Fuglerud, S. Kvisle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **147**, 1–6 (2004).
- 23) E. Guillon, et al., *Oil & Gas Science and Technology*, **64**(6), 731–744 (2009).
- 24) 岩山一由, 多田国之, 触媒, **35**(1), 17 (1993).
- 25) 小島明雄, 斉藤昌男, 緒方政光, 鶴田俊二, ゼオライト, **21**(4), 124 (2004).
- 26) 深津道夫, ゼオライト, **5**(1), 15 (1988).
- 27) 常木英昭, 触媒, **47**(3), 196 (2005).
- 28) 尾中 篤, 岡地隆弘, 井町昌平, ゼオライト, **22**(4), 101 (2005).
- 29) Akzo Nobel, USP 5,986,158 (1999).
- 30) *Petroleum Technology Quarterly*, **Q4**, 87 (2008).
- 31) G. Ondrey, *Chemical Engineering*, **120**(6), 11 (2013).
- 32) 浜名良三, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 97 (2004).
- 33) 杉 義弘, ゼオライト, **26**(3), 98 (2009).
- 34) Thomas J. Kwork et al., *J. Org. Chem.*, **59**, 4939–4942 (1994).
- 35) Ihara Chemical, EP 0248931A1 (1987).
- 36) イハラケミカル, 特開平 5-125003 (1993).
- 37) J. E. Stauffer, USP 2004-0186334A1 (2004).
- 38) J. He, T. Xu, Z. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2438 (2012).
- 39) 住友化学, 特開 2010-275208 (2010).
- 40) 旭化成, 特開平 5-70391 (1993).
- 41) 山本 純, 込 純平, 石野 勝, ゼオライト, **23**(4), 144 (2006).
- 42) Peter Bassler, Hans-Georg-Göbbel, Meinlf Weidenbach, *Chemical Engineering Transaction.*, **21**, 571 (2010).
- 43) Matteo Guidotti et al., *Green Chem.*, **13**, 1806–1811 (2011).
- 44) C. Hammond et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 21, 5129 (2012).
- 45) 後口 隆, 叶木朝則, ゼオライト, **21**(2), 20 (2004).
- 46) Montedipe, EP 208,311 (1987).
- 47) Rhone Poulenc, USP 410,501 (1983).
- 48) V. Parvulescu, C. Anastasescu, B.L. Su, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **211**, 143 (2004).
- 49) Monsanto, WO 98/05616A1 (1998).
- 50) 石田 浩, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 197 (2004).
- 51) A. Philippaerts et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3947–3949 (2011).
- 52) NEDO省エネルギー技術フォーラム2012発表資料 (2012).
- 53) 瀬戸山亨, ゼオライト, **30**(3), 95 (2013).
- 54) 勝野 尚, *PETROTECH*, **31**(9), 651 (2008).
- 55) S. Saito et al., NPRA, Annual Meeting, March, 22–24 (1992).
- 56) L. Wang et al., *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 57) 産業技術総合研究所, 特許第3,985,038号.
- 58) 張 戦国, 112nd CATSJ Meeting (2013).
- 59) Shell, USP 2011-0021853A1 (2011).
- 60) Shell, WO 2011/053745A1 (2011).
- 61) 清水信吉, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 208 (2004).
- 62) 石田 浩, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 191 (2004).
- 63) 市橋 宏, ゼオライト, **43**(7), 555 (2001).
- 64) BP Chemicals, WO 2006/121778A1 (2006).
- 65) BP Chemicals, EP 2072123A1 (2007).
- 66) Petro S.A., USP 2008-0257783A1 (2008).
- 67) 馬場 俊秀, 阿部 佳宗, 88th CATSJ Meeting Abstracts: No. 1, B06 (2001).
- 68) Mary Biddy, Abhijit Dutta, In-Situ Catalytic Fast Pyrolysis Technology Pathway, NREL Technical Report, March, 2013 (2013).
- 69) T. R. Carlson, Yu-Ting Cheng, J. Jae, G.W. Huber, Production of Green Aromatics and Olefins by Catalytic Fast Pyrolysis of Wood Sawdust, *Energy and Environmental Science*, **4**, 145–161 (2010).
- 70) Benjamin Katryniok, Sebastien Paul, Frank Dumeignil, *ACS Catalysis*, **2013**, 1819–1834, (2013).

Introduction of Recent Zeolite Catalysts for Chemicals

Takashi Muroi

Industrial Catalysts Laboratory, President

Zeolites have a lot of unique functions such as; solid acid, dehydration, ion-exchange, shape selectivity, storage of molecular and coordination function with metal of lattice, reaction of hydrocarbon formed in the pore, i.e. hydrocarbon pool mechanism. New chemical applications have been developed using these functions for the production of basic chemicals and fine chemicals. A propylene oxide production (using titanosilicate catalyst with hydrogen peroxide) and a large scale production of light olefins (from methanol by modified ZSM-5 or SAPO-34) are one of the recent topics. Several applications of zeolite for chemical syntheses are introduced here.

Key words: industrial catalysts, application of zeolite, chemical synthesis, MTO, MTP

《 解 説 》

収差補正透過型電子顕微鏡によるゼオライト観察

吉田 要・佐々木優吉

一般財団法人ファインセラミックスセンター

磁場レンズの球面収差補正技術が確立したことにより電子顕微鏡の空間分解能は近年飛躍的に向上した。しかし電子線照射損傷による制約から、ゼオライトにおいては電子顕微鏡の性能向上に観察結果がリンクしていないのが現状である。その反面、多くの結晶性材料と比較して、ゼオライトの構造は複雑で単純な原子カラム投影とはならないことから、原子スケールでの直接観察には非常に高い空間分解能が要求される。そこで本稿ではわれわれの最近の研究結果をもとに、ゼオライト構造観察における収差補正電子顕微鏡法の有効性について解説する。球面収差補正技術では、これまでは不可能であった負の球面収差も利用可能であり、その場合は骨格構造が非常にシャープな明るい像として観察される。シャープな骨格像によって原子スケールに近い分解能での観察がゼオライトにおいても可能となる。

キーワード：ゼオライト、収差補正電子顕微鏡、負球面収差イメージング、電子線損傷

1. はじめに

原子スケールでの構造情報を直接取得することが可能な高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）法は、非常に強力な解析手法として今日の材料科学の分野で必要不可欠な技術となっている。しかしゼオライトは複雑な結晶構造を有している上に電子線照射損傷による制約を大きく受けるため¹⁻³⁾、完全な原子スケール観察というものは未だ報告がなされていない。一方で電子光学では近年になって磁場レンズの球面収差補正装置が実現し、電子顕微鏡の空間分解能を飛躍的に向上させている⁴⁻⁶⁾。収差補正のない従来の装置の空間分解能では、ほぼ細孔とゼオライト骨格を分離できるまでに留まっていたが、収差補正電子顕微鏡（AC-HRTEM）法の適用によってより微細な構造情報の抽出が可能になると期待される。本稿では今後更なる発展が予測されるAC-HRTEM法について、我々の最近の成果を交えつつ

ゼオライトを観察対象とした場合の有効性と注意点について解説したいと思う。

2. 高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）法

2.1 ゼオライト観察と電子線損傷

電子顕微鏡は光速近くまで加速された非常に波長の短い電子線を光源として利用するため、原子スケール観察においても回折限界による制約を受けない。一方で十分に波長の短いX線なども可視光に代わる光源としてその利用が古くから試みられていた^{7,8)}が、それらを集光可能なレンズの形成が容易ではないため、顕微鏡法として利用は限定されてしまっているのが現状である。つまり電子顕微鏡法は原子スケールで結晶試料内の構造観察を行えるほぼ唯一の手法ともいえる。しかしその反面、電子顕微鏡観察では試料が電子線との強い相互作用によって大なり小なり損傷を受けているということに留意する必要がある。金属材料などの場合では電子線損傷が問題になることは稀であるが、多孔性共有結合結晶であるゼオライトでは電子線への耐性が非常に低いために観察時における電子線損傷が常に問題となる。例えば高倍率な観察ほど試料にはより高密度な電子線が照射されるため、観察可能な最大倍率は試

受理日：2013年10月15日

〒456-8587 名古屋市中熱田区六野二丁目4番1号

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

E-mail: kaname_yoshida@jfcc.or.jp, Tel: 052-871-3500

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

料の耐性によって自ずと決定されてしまう。電子線損傷のメカニズムは非常に複雑であるために加速電圧^{9, 10)}や試料温度^{11, 12)}といった要因によって複雑に変化するが、電子線損傷を抑える上で最も肝要なことは試料に注入される電子線の総量をとにかく抑えることである。像取得にかかる部分の電子線量は高感度な記録媒体によりある程度減らす事も可能であり、場合によっては適正露光以下で撮影した像に適宜画像処理を加えるといったことも行う。しかし現実問題として視野探し・試料傾斜合わせ・フォーカス合わせなどといった段階での電子線照射は無視できないことから、観察の可否は装置の性能以上にオペレーターの手際にも大きく影響を受ける。

2.2 HRTEM法の原理

HRTEM法はMenterによる結晶格子像観察¹³⁾に端を発し、装置分解能の向上とともに多波合成による原子スケール観察法^{14, 15)}へと発展したものである。余談ではあるが、Menterが行った初期の格子像観察の研究は有機顔料結晶やゼオライトといった材料が対象であり、電子線損傷が問題となる材料観察から今日のHRTEM法が出發していることは興味深い点でもある。ここでHRTEM法の原理から説明するが、そのためには幾何光学でなく波動光学的なアプローチが必要であり、まず単純化のために試料を弱位相物体として取り扱う。弱位相物体近似とは電子線が試料を通過する際に電子波の振幅は変化せず原子カラムのポテンシャルによって位相のみが僅かに変化するというものであり、非常に試料が薄い場合でのみ成り立つ。このような僅かに受ける位相変化によって試料出射面では透過波と $\pi/2$ の位相差をもつ散乱波とが生じる。このようにして試料から出射する透過波と散乱波はレンズの集光作用によって像面で収束されるが、理想光学系（無収差）では結像される電子線の干渉パターン（像）は倍率を無視すれば出射電子波動関数がほぼそのまま再現され、振幅一定で位置によって位相が異なる干渉パターン（像）が形成される。しかしCCDカメラや写真フィルムといった電子検出器で検出されるのは強度（振幅の二乗）分布のみであることから、結局は何も観察されないということになる。これに対してレンズ収差を仮想的な位相板として利用する方法を考えたのがScherzer¹⁶⁾である。まずレンズによる位相変化

量 χ は散乱角 θ の関数で表され、寄与が小さい高次の収差を無視すればデフォーカス量 Δf と球面収差 C_s により(1)式のように記述される。

$$\chi(\theta) = \frac{\pi}{\lambda} \Delta f \theta^2 + \frac{\pi}{2\lambda} C_s \theta^4 \quad (1)$$

ここで λ は電子線波長を示しており、 Δf はアンダーフォーカス側を負の値としている。また散乱角 θ は空間周波数 u と波長 λ との積であることから位相変化量を空間周波数 u の関数として(1')式の様に表示することができる。

$$\chi(\theta) = \frac{\pi}{\lambda} \Delta f \theta^2 + \frac{\pi}{2\lambda} C_s \theta^4 \quad (1')$$

これを被関数としたsin関数は位相コントラスト伝達関数(PCTF)と呼ばれ、位相コントラストのつき方を表す関数として便利である。

$$\text{PCTF}(u) = \sin \left(\pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 \right) \quad (2)$$

理想的な位相板の条件とは散乱波のみに $+\pi/2$ （同位相側）もしくは $-\pi/2$ （逆位相側）の位相を付加するものであり、Scherzerは任意の球面収差に対してできる限り広い周波数域でこのような位相変調をあたえるようなデフォーカス設定 Δf_{Sch} を式(3)の様示した。

$$\Delta f_{\text{Sch}} = \begin{cases} -\sqrt{\frac{4}{3}} |C_s| \lambda & (C_s > 0) \\ \sqrt{\frac{4}{3}} |C_s| \lambda & (C_s < 0) \end{cases} \quad (3)$$

ただしここでは新たに負の C_s へも適用を拡張している。図1には例として典型的な200 kV TEM ($C_s = +0.5 \text{ mm}$)におけるScherzer条件でのPCTFを示した。この光学条件では空間周波数 $\sim 5 \text{ nm}^{-1}$ まではほ

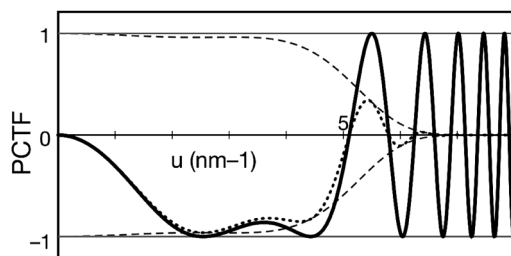


図1 200 kV TEM ($C_s = +0.5 \text{ mm}$, $\Delta f = -41 \text{ nm}$)の位相コントラスト伝達関数
(実線: PCTF, 破線: 包絡関数, 点線: 減衰を含めたPCTF)

は理想的な位相板と働くが、それ以上では位相コントラストが大きく振動してしまっていることがわかる。そのため $\sim 5 \text{ nm}^{-1}$ 以上の成分は結像に寄与しないように対物絞りでカットされ、空間分解能が 0.2 nm ($= 1/(5 \text{ nm}^{-1})$)に制限されるということになる。球面収差係数はレンズ設計によりある程度小さくすることは可能であったが、構造上の制約により 200 kV の場合でサブミリメートル程度が実質上の限界となっていた。また軸対称磁場レンズの球面収差係数は必ず正となることが既に知られており、そのため光学顕微鏡のように組レンズによって球面収差を打ち消す方法も電子顕微鏡においては実現が困難であった。

2.3 球面収差補正電子顕微鏡法 (AC-HRTEM)

2.3.1 球面収差の最適化

近年、球面収差補正技術が確立したことにより、それまではほぼ頭打ちとなっていた電子顕微鏡の空間分解能が飛躍的に向上した。球面収差補正装置とは非軸対称の多極子レンズを組み合わせた磁場レンズであり、それにより形成される負の球面収差によって対物レンズの正の球面収差を打消すというものである。図2には収差補正の原理を幾何光学的に模式図として示した。

収差補正装置を用いることによって球面収差をゼロにすることも可能であるが、HRTEM法における位相コントラスト形成には収差による位相変調を利用することが避けられない。従来のHRTEM法では任意の値で固定された球面収差係数に応じてデフォーカス値を調整し最適条件を形成していたが、

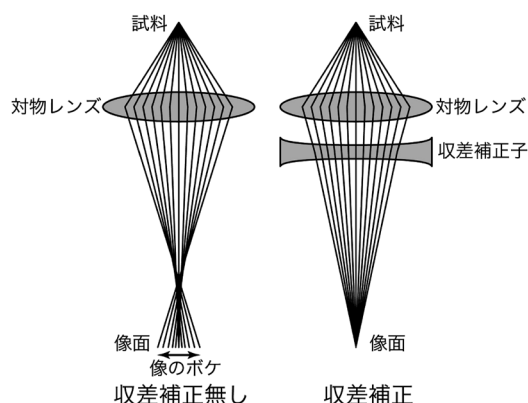


図2 球面収差補正の原理

AC-HRTEM法ではデフォーカスとともに球面収差係数も可変可能なパラメータの一つとして最適化が必要となる。それに対してLentzenらは情報限界 g_{\max} を基準とした球面収差の最適設定を提案した¹⁷⁾。情報限界とはHRTEM像形成において可干渉領域の最大空間周波数である。Lentzenはこのような情報限界までの周波数に対しての位相変調と最小錯乱円を両立させる球面収差の設定を求め、それを最適収差 $C_{S,\text{opt}}$ とした。以下この観察条件をLentzen's C_S モードとよぶこととする

$$C_{S,\text{opt}} = \pm \frac{64}{27} \frac{1}{\lambda^3 g_{\max}^4} \quad (4)$$

最小錯乱円とは幾何光学的取扱いでの散乱波の像面における非局在化の大きさを示しており、その半径 R は(5)式からもとめられる。

$$R = \left| \Delta f \lambda u + C_S \lambda^3 u^3 \right|_{\max} \quad (5)$$

Lentzen's C_S モードにおける最適デフォーカスは求めた $C_{S,\text{opt}}$ に対するSherzerデフォーカスとなり、その条件下では散乱波の非局在化が最小で十分な位相コントラストを得ることができる。

一方で、球面収差を完全に補正($C_S=0$)した場合に位相変調はデフォーカスによる項のみとなり、最適デフォーカス値は式(6)で示される。本稿ではこの観察条件をZero C_S モードとよぶこととする。

$$\Delta f_{\text{Zero } C_S} = \mp \lambda g_{\max}^2 \quad (6)$$

2種類の観察モードではどちらも情報限界 g_{\max} が空間分解能となるが、PCTFの形状は低周波数域で大きく異なる。表1には加速電圧 200 kV 、情報限界を 10 nm^{-1} としたときのそれぞれのモードでの設定値を示し、図3に部分干渉性による減衰項を含めたそれらのPCTFを示した。

それぞれのモードでの錯乱円半径は十分に小さく、高角散乱波のにじみが観察において問題とならないことがわかる。散乱波のにじみは界面や表面などといった非周期部分で強く影響を受けるので、界

表1 200 kV TEM ($g_{\max} = 10 \text{ nm}^{-1}$) の光学設定と錯乱円半径

	球面収差係数	デフォーカス	錯乱円半径
Lentzen's C_S	$\pm 15 \mu\text{m}$	$\mp 7.1 \text{ nm}$	0.059 nm
Zero C_S	$0 \mu\text{m}$	$\mp 4.0 \text{ nm}$	0.10 nm

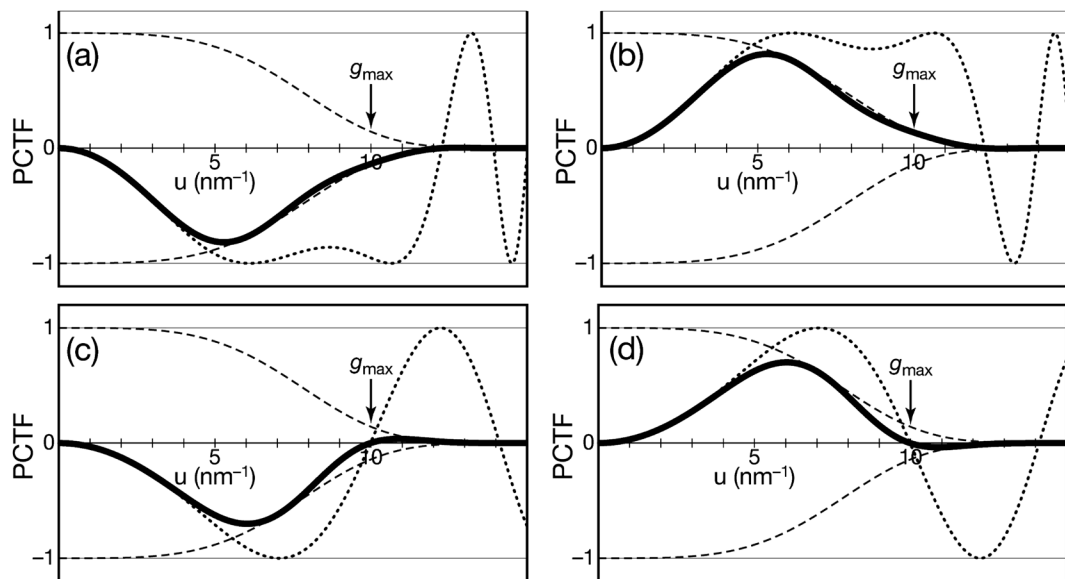


図3 200 kV TEM ($g_{\max} = 10 \text{ nm}^{-1}$) の位相コントラスト伝達関数 (a) $C_s = +15 \mu\text{m}$, $\Delta f = -7 \text{ nm}$, (b) $C_s = -15 \mu\text{m}$, $\Delta f = +7 \text{ nm}$, (c) $C_s = 0 \mu\text{m}$, $\Delta f = -4 \text{ nm}$, (d) $C_s = 0 \mu\text{m}$, $\Delta f = +4 \text{ nm}$
(実線: 減衰を含めたPCTF, 破線: 包絡関数, 点線: PCTF)

面などの精密な構造解析ではどちらのモードとも有効に働くことが推測される。しかし一方で小さなデフォーカス値を利用する Zero C_s モードでは低周波数領域においてその絶対値が低下していることがPCTFからは見てとることができる。低周波数成分の像コントラストは比較的大きな周期構造をもつゼオライトでは重要であり、空間分解能を低下させることなくゼオライトの十分な像コントラストを得るにはZero C_s モードではなく、Lentzen's C_s モードが有効であると考えられる。

2.3.2 PCS イメージモードとNCS イメージモード

収差補正技術を用いた場合、これまでは不可能であった負の球面収差というものも実現可能である。既に述べているように負の球面収差を用いた場合、正のデフォーカスつまりオーバーフォーカスが最適値となりPCTFの符号は反転する。PCTFが正の値となる場合、像のコントラストは反転し、原子カラム位置が明るいコントラストとして結像される。このようなイメージングモードは負球面収差 (NCS) イメージング¹⁸⁻²⁰⁾ と呼び、逆に正球面収差とアンダーフォーカスによるイメージングは正球面収差 (PCS) イメージングと呼ぶ。図3で示したようにこれらPCTFを比較すると符号が反転しているのみで

あることから、単純にコントラストが反転した像が得られるだけのようにも思われる。しかし実際の観察では弱位相物体近似は完全には成り立たないため、位相コントラストに加えて振幅コントラストの寄与も考慮する必要がある。透過する電子線の振幅は電子チャネリング効果によって原子カラム位置で増加する。その例としてある厚さのMFI構造を透過した200 keV電子線の位相と振幅のシミュレーションを図5に示した。図4には計算に用いた単斜晶系 ($a = 2.0107 \text{ nm}$, $b = 1.9879 \text{ nm}$, $c = 1.3369 \text{ nm}$, $\beta = 90.67^\circ$) の構造モデル²¹⁾ を示している。

ここで示す位相とは真空中を透過した場合の電子波がもつ位相からの位相シフト量であり、透過する試料の厚さが増加するに従って原子カラム位置での位相シフト量が増加していることが確認できる。この位相シフトに応じて散乱波の振幅は増加し、それがレンズ作用により像面での位相コントラストへと変換されるため原子カラム位置が“明るい”もしくは“暗い”コントラストとして観察されることとなる。一方で振幅コントラストはどちらのモードにおいても原子カラム位置が明るく結像されるように寄与するため、NCS イメージでは相乗的にコントラストがエンハンスされる。また位相変化パターンと

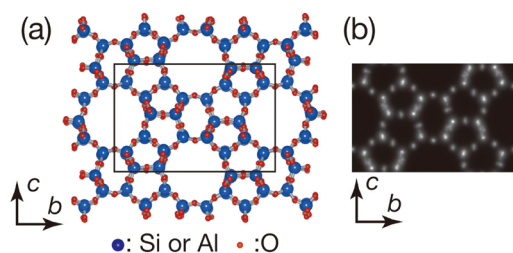


図4 (a)単斜晶MFI構造モデルと(b)投影ポテンシャル

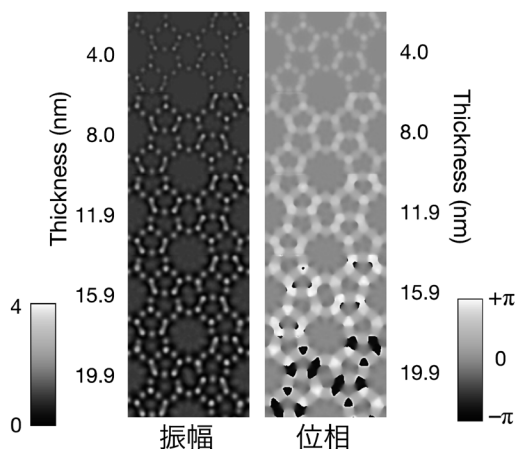


図5 MFI試料厚さに依存した200 keV電子線出射波の位相と振幅シミュレーション

比較してチャネリングによる振幅の増加は原子カラム位置に局在化しているため、振幅コントラストが効果的に結像に寄与するNCSイメージでは像コントラストが非常にシャープなものとなる²²⁾。そこで我々はLentzen's C_s モードを球面収差の最適設定とし、ゼオライトを観察対象とした場合のPCSおよびNCSイメージングの比較を行った。

3. 観察条件

観察試料としては市販MFI型ゼオライト(東ソー製:HSZ-840HOA)を用いた。試料はメノウ乳鉢により軽く粉碎を行ない、TEM用マイクログリッド上に分散・保持した。観察は球面収差補正子(CEOS社製:CETCOR)を装備した加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡(日本電子製:JEM-2200FS)により行なった。球面収差係数は $+15\mu\text{m}$ または $-15\mu\text{m}$ に設定した。像記録はSlow-scan CCDカメラ(Gatan社製:UltraScan 1000)を用いて行ない、Minimum Dose System²³⁾(MDS)の併用により試料に対する

総電子線照射量を最小限に抑えた。得られた実験像はシミュレーション像と比較することにより定量的解析を行った。像シミュレーションにはマルチスライス法²⁴⁾を用い、入力する結晶構造パラメータは既知であるX線構造解析のデータを用いた。

4. 観察結果

4.1 実験像

図6にはMFIゼオライトのPCSおよびNCSイメージを示した。

ゼオライトの観察では電子線量が大きく制限されるうえ収差補正によって位相コントラストは大きく低下するため、どちらのモードにおいても生画像(図6a, c)は非常にノイズの多いものとなっている。しかし、像の高速フーリエ変換(FFT)パターンに高次スポットが現れることから、それらの像は十分に微細な構造情報を含んでいることが確認される。このような画像の周期性は像に含まれるランダムノイズの除去に利用することが可能であり、図6b, cにそうしたノイズ除去を施した像を示した。処理後の画像ではどちらのモードでの像においても従来のHRTEM法では不鮮明であった5員環や6員環の形状までが確認されるようになっている。特に図6dに示すNCSイメージではゼオライト骨格像が非常にシャープに結像されており、骨格の微細構造までが直接観察されるようになっている。このようなシャープな骨格像からはペンタシル鎖の向きなども直接判別できるため、例えばMFIとMEL構造が混在した結晶粒などのドメイン構造が容易に解析できることとなる。

4.2 像シミュレーション

次に像シミュレーションとの比較により適切な観察条件について検討を行った。図7にはデフォーカスと試料厚さに応じたシミュレーション像を示した。

ここで最適デフォーカス値はNCSイメージモードで $+7\text{ nm}$ 、PCSイメージモードでは -7 nm である。NCSイメージモードと比較するとPCSイメージモードでは観察条件に応じて敏感に像が変化することが確認される。これはPCSイメージモードにおいては振幅コントラストと位相コントラストの寄与が逆転しているため、像パターンが観察条件に応じ

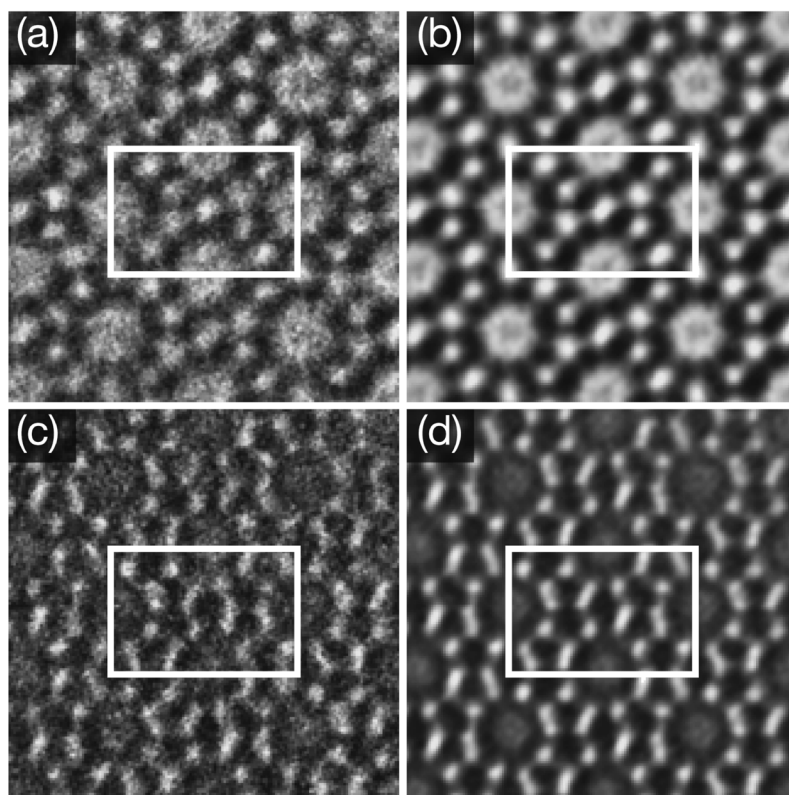


図6 MFIのAC-HRTEM像 (a) PCS実験像, (b) 画像処理後のPCS像, (c) NCS実験像, (d) 画像処理後のNCS像

て複雑に変化してしまうことによるものである。つまり試料の厚さが増すにつれて原子カラム位置での振幅が大きくなるため、PCSイメージではある試料厚さ以上では振幅コントラストが位相コントラストに勝り、原子位置の中心で明るいコントラストが生じることとなる。そのためPCSイメージモードにおいて原子カラム位置が暗いコントラストとして理想的に結像されるのは、非常に薄い ($< \sim 4$ nm) 試料を最適デフォーカスで観察した場合に限られる。シミュレーションとの比較から図6で示したPCSイメージは厚さ4 nmの試料を最適デフォーカスで観察したものであるとわかる。一方、NCSイメージシミュレーションの場合では観察条件による像変化は非常に緩やかとなっており、フォーカス合わせにおいて要求される厳密さが幾分緩和されることを示している。非常にシグナル強度の低い像によってフォーカス合わせを行うゼオライトでは厳密なフォーカス合わせが困難であることから、NCSイメージングモードではより構造像を得やすいという

利点を有することが考えられる。ただし最適デフォーカス条件のNCSイメージングモードにおいても試料厚さが増すにつれ骨格内の微細なコントラストは原子カラム位置から外れてしまうため、NCSイメージモードにおいても試料厚さは可能な限り薄い方が良い。実際、図6に示すNCSイメージはシミュレーション像との比較により、試料厚さが4 nm程度の非常に薄いサンプルであることが確認される。

5. おわりに

観察および像シミュレーションによる解析の結果、ゼオライト観察の高分解能化にAC-HRTEM法が非常に有効であることが確認された。またゼオライト骨格の微細構造解析にはPCSイメージモードに比べてシャープな原子カラム像を与えるNCSイメージモードはゼオライト骨格内のポテンシャルの可視化に有利であることが確認された。NCSイメージング法はゼオライト骨格のみならずカウンターカ

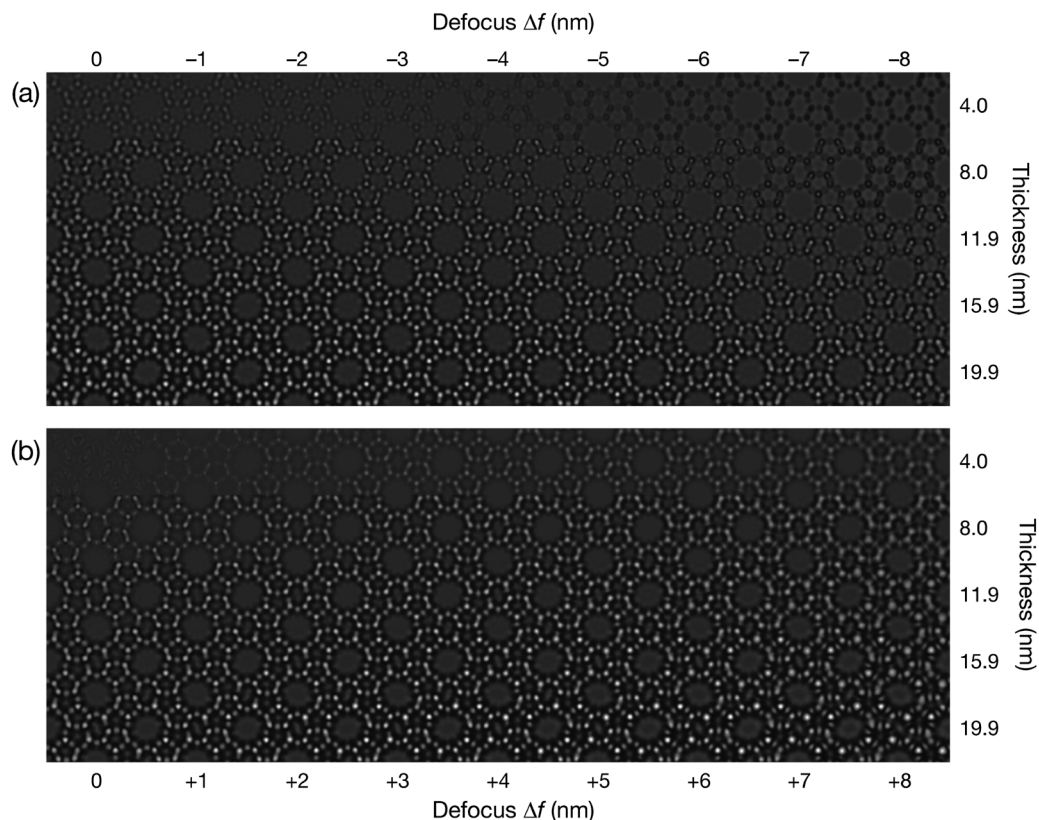


図7 200 kV TEMのMFIシミュレーション像 (a) $C_s = +15 \mu\text{m}$, (b) $C_s = -15 \mu\text{m}$

チオンの直接観察にも有効であり、我々は最近A型ゼオライトに吸着したセシウムイオンの直接観察に成功し報告²⁵⁾している。しかし一方で収差補正によりゼオライト観察像における位相コントラストは大きく低下しているため、微細構造を明瞭に可視化するためには画像処理が必須となってしまっている。そのため画像処理を必要としないより確かな像を取得することが今後の課題であろうと考えられ、そのような問題を解決するアプローチとしては像記録の高感度化と高コントラスト結像法の開発が有効となる。高感度な記録媒体の開発という点では、電子を直接カウントすることが可能なCMOS検出器²⁸⁾なども近年市販化されており、今後のカメラの性能向上によるゼオライト観察の高度化が大きく期待されている。しかし一方で、高コントラスト化という点ではレンズ収差による位相コントラスト形成では限界があり、理想的な位相板の開発が最も有効であると考えられる²⁶⁻²⁸⁾。現状では電子位相板はチャージアップ、コンタミネーションや工作精度の問題か

ら高分解能観察が可能なほどの精度には達していないが、それらが解決されるようになれば高分解能・高コントラストでのゼオライト観察手法として大きな可能性を秘めているものと期待される。

また本稿ではふれなかったが、収差補正技術が確立して以降、HRTEM法以上に走査型電子顕微鏡(STEM)法が電子顕微鏡技術として大きく進展を果たしてきている。その理由としては非干渉性結像モードでの像解釈の容易さや分光装置などの相性の良さが挙げられ、そういった特徴からゼオライトにおいても有効な観察手法^{29,30)}の一つとなり得る。しかしSTEM観察では収束された強烈な電子プローブが試料上に走査されるため、耐性が低いサンプルでは不利もしくは全く観察ができないといった場合も出てくる。つまりSTEM観察では電子線損傷によって対象試料が大きく限定されてしまう点を考慮すると、ゼオライト構造解析においてはHRTEM法の更なる発展が今後も重要となってくる。ただし両手法には電子線損傷以外にも多くの長所・短所があ

るため、試料の耐性によっては観察手法を目的に対してうまく合わせていくことが必要とされる。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」の委託業務の結果得られたものである。また本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（京都大学微細構造解析プラットフォーム）の支援を受けて実施されました。また京都大学化学研究所倉田博基教授にはAC-HRTEM法について有益なご議論をいただきました。

文 献

- 1) O. Terasaki and T. Ohsuna, *Catalysis Today*, **23**, 201 (1995).
 - 2) R. Csencsits and R. Gronsky, *Ultramicroscopy*, **23**, 421 (1987).
 - 3) Y. Yokota, H. Hashimoto and T. Yamaguchi, *Ultramicroscopy*, **54**, 207 (1994).
 - 4) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban, *J. Electron Microsc.*, **47**, 395 (1998).
 - 5) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius and K. Urban, *Ultramicroscopy*, **75**, 53 (1998).
 - 6) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, *Nature*, **392**, 768 (1998).
 - 7) K. Yada and S. Takahashi, *J. Electron Microsc.*, **38**, 321 (1989).
 - 8) H. Yoshimura, D. Shoutsu, T. Horikoshi, H. Chiba, S. Kumagai, K. Takahashi and T. Mitsui, *J. Electron Microsc.*, **49**, 621 (2000).
 - 9) K. Yoshida and Y. Sasaki, *Microscopy*, **62**, 369 (2013).
 - 10) R. F. Egerton, *Ultramicroscopy*, **127**, 100 (2013).
 - 11) B. E. Bammes, J. Jakana, M. F. Schmid and W. Chiu, *J. Struct. Biol.*, **169**, 331 (2010).
 - 12) J. Dubochet, E. Knapek and I. Dietrich, *Ultramicroscopy*, **6**, 77 (1981).
 - 13) J. W. Menter, *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 119 (1956).
 - 14) S. Iijima, *Acta Cryst.*, **A31**, 784 (1975).
 - 15) N. Uyeda, K. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi, *Chemica Scripta*, **14**, 47 (1978–1979).
 - 16) O. Scherzer, *J. Appl. Phys.*, **20**, 20 (1949).
 - 17) M. Lentzen, B. Jahn, C. L. Jia, A. Thust, K. Tillmann and K. Urban, *Ultramicroscopy*, **92**, 233 (2002).
 - 18) C. L. Jia, M. Lentzen and K. Urban, *Science*, **299**, 870 (2003).
 - 19) C. L. Jia and K. Urban, *Science*, **303**, 2001 (2004).
 - 20) C. L. Jia, L. Houben, A. Thust, J. Barthel, *Ultramicroscopy*, **110**, 500 (2010).
 - 21) H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum, *Zeolites*, **10**, 235 (1990).
 - 22) K. Yoshida, Y. Sasaki and H. Kurata, *AIP Advances*, **3**, 042113 (2013).
 - 23) Y. Fujiyoshi, T. Kobayashi, K. Ishizuka, N. Uyeda, Y. Ishida and Y. Harada, *Ultramicroscopy*, **5**, 459 (1980).
 - 24) J. M. Cowley and A. F. Moodie, *Acta Cryst.*, **10**, 609 (1957).
 - 25) K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara and Y. Sasaki, *Sci. Rep.*, **3**, 02457 (2013).
 - 26) K. Nagayama, *Eur. Biophys. J.*, **37**, 345 (2008).
 - 27) E. Majorovits, B. Barton, K. Schultheiß, F. Pérez-Willard, D. Gerthsen and R. R. Schröder, *Ultramicroscopy*, **107**, 213 (2007).
 - 28) B. E. Bammes, R. H. Rochat, J. Jakana, D.-H. Chen and W. Chiu, *J. Struct. Biol.*, **177**, 589 (2012).
 - 29) A. Mayoral, J. Coronas, C. Casado, C. Tellez and Isabel Diaz, *ChemCatChem*, **5**, 2595 (2013).
 - 30) A. Mayoral, T. Carey, P. A. Anderson, A. Lubk and Isabel Diaz, *Zeolites*, **50**, 11230 (2011).
-

High-resolution Imaging of Zeolitic Frameworks with Aberration Corrected Transmission Microscope

Kaname Yoshida and Yukichi Sasaki

Japan Fine Ceramics Center

We demonstrated high-resolution imaging of zeolitic frameworks with spherical aberration corrected transmission electron microscopy (AC-HRTEM). Some types of zeolitic framework were observed by AC-HRTEM under the optimal optical conditions. Compared with the conventional imaging mode based on a positive spherical aberration and under-defocus, the negative spherical aberration (NCS) imaging mode brought bright sharper framework image. The amplitude contrast localized at atomic column positions contribute to enhancement of image contrast in NCS image synergistically with bright phase contrast. Since the projected atomic structure of zeolites are very complex, distinct image of zeolitic framework can help to distinguish each atomic column position.

Key words: zeolites, aberration-corrected TEM, negative C_s imaging, electron irradiation damage

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 レポート 》

第21回ゼオライト夏の学校参加報告

大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 高倉修平

2013年8月29日から31日にかけて第21回ゼオライト夏の学校が京都府京都市左京区一乗寺竹ノ内町にある関西セミナーハウス〈修学院キララ山荘〉で行われました。今回の夏の学校は5名の講師の先生方を含めて43名（うち学生30名）が参加し、基礎から応用まで幅広い内容の講演をして頂きました。

最初は大阪大学の西山憲和先生が「ソフトテンプレート法によるメソポーラスカーボンの合成と応用」と題して、メソポーラスカーボンの合成やキャパシタや薄膜材料への応用などについて、詳しく説明して頂きました。カーボンの構造がどのように決定されるかという話が印象的でした。次に北海道大学の多湖輝興先生に「反応工学的考察に基づくゼオライト設計法」と題した講演で、ナノサイズ化することにより拡散性を向上させたゼオライトについての講義をして頂きました。反応速度と拡散の関係によって決まるThiele数や触媒有効係数と見かけ上の活性化エネルギーに関する重要な知見を得ることができました。初日の講義終了後、立食形式での夕食会・懇親会が行われました。他大学の学生だけでなく、先生方や企業の方々とお話しする機会を頂き、親睦を深めることができました。また、研究に関する大変貴重な話も聞くことができ、有意義な時間を過ごすことができました。

2日目は、北九州市立大学の山本勝俊先生の「ヘテロ配位金属種を骨格に持つ多孔性物質の合成」と題する講演から始まりました。ゼオライトの基礎的な内容から、メカノケミカル法を用いたTi,Ca含有ゼオライトの合成等に関して詳細に解説して頂きました。筆者らもシングルサイトTi含有SiO₂に関する研究を行っておりましたので、今回の講義内容は非常に興味深いものでした。その後、前半のポスターセッションが行われ、11名の学生が発表しました。各所で活発な議論が行われており、今後の研究を進める上での貴重な経験になったと思います。ポスターセッション後には、京都大学の松田亮太郎先生による「多孔性配位高分子の化学—設計と合成から吸着機能まで—」と題した講演で、PCP/MOFを利用した吸着材の設計と合成についてわかりやすい解説をして頂きました。PCP/MOFの有機基と金属イオンの自由度の高さを生かして、吸着材としての利用を考えた構造設計・合成をされていたのが非常に興味深かったです。講義終了後、曼殊院散策と能の鑑賞会があり、歴史的な建造物や伝統芸能の神秘的な世界観に圧倒されました。

3日目は東京工業大学の馬場俊秀先生に「ゼオライトの酸触媒作用」と題し、ゼオライトの酸量・酸強度の関する基礎的な内容から、Agイオン担持ゼ



オライトなどについて講演して頂きました。ゼオライトの反応選択性が入口径でなく、反応場の空間に依存するというお話が印象的でした。その後、後半のポスターセッションが行われ、10名の学生が発表しました。こちらでも活発な議論が行われておりました。

本夏の学校では、素晴らしい講演や懇親会などを通してゼオライトやポーラス材料の設計・合成・解

析に関する様々な知見を得ることができ、大変充実した時間を過ごすことができました。筆者らも微力ながら運営を手伝う中で、他大学の学生、先生、企業の方々と交流することができ大変良い経験となりました。最後になりましたが、講演してくださった5名の講師の方々、本夏の学校にご参加くださいました皆様に心より感謝申し上げます。

お知らせ

6th FEZA Conference

“Porous systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions”

September 08–11, 2014

Universität Leipzig, Germany

URL: www.feza2014.com

Important date

January 15, 2014	Deadline for submissions of abstracts
March 2014	Information about the acceptance of submitted papers
April 2014	Start of the online registration
May 2014	Publication of the programme

Invitation

The German Zeolite Group together with the Federation of European Zeolite Associations (FEZA) cordially invites you to the 6th International FEZA conference, which will be held from September, 8th through 11th in Leipzig. Located in the heart of Europe, Leipzig is a most attractive city with a rich history and broad culture, in particular for music. Following the successful concept of the previous meetings in Eger (1999), Taormina (2002), Prague (2005), Paris (2008) and Valencia (2011), the conference will cover all aspects of science and technology associated with ordered porous materials—zeolites, zeotypes, mesostructured materials and porous coordination polymers. The theme “**Porous Systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions**” embraces the main topics of this conference including synthesis of porous solids, advanced characterization, modeling, gas adsorption and separation, catalytic applications, natural occurring zeolites, sustainable technological uses of porous systems and applications in biology and medicine.

TOPICS

- Novel Materials
 - Porous (coordination) polymers
 - Hierarchically structured materials
 - Bioinorganic/inorganic composites/hybrids
 - Bioinspired materials
 - Nanoparticles and nanopores
- Understanding Properties
 - In-situ/operando spectroscopy
 - Spatial resolution in spectroscopy
 - Application-oriented characterization
 - Theory/modelling/simulation
- Sustainable Solutions
 - Biomass-related catalysis (biorefineries)
 - Heavy feed-stocks (coal, oil sands, shales)
 - Energy conversion and storage (batteries, thermochemical storage, photo- and electrocatalysis)
 - New concepts in shape-selectivity
 - (Bio) medical applications (pharma, controlled drug release, sensors)
 - Separation (adsorption, biogas, membranes)
 - Environmental/green chemistry (automotive)

TOCAT7 Kyoto2014

主催：触媒学会
 協賛：ゼオライト学会、石油学会ほか
 会期：2014年6月1日（日）～6月6日（金）
 会場：京都テルサ
 （〒601-8047 京都市南区東九条新町）

URL : <http://www.shokubai.org/intern/tocat7>

プログラム：

- General session
 - New concepts for catalysis
 - Advanced materials for catalysis
 - Fundamentals and characterization
 - Green & sustainable catalysis
 - Catalysis in energy conversion
 - Environmental catalysis
 - Biocatalysis
 - Photocatalysis
 - Solid acids and bases
 - Selective oxidation

Organometallic catalysis

Reactor engineering

Industrial session

Introduction of recently developed and/or commercialized industrial catalysts and processes

Emission control

Green & sustainable processes

Petroleum refining and petrochemicals

Fine and chiral synthesis

Polymerization

参加費：

Advance Registration (before March 15, 2014)

Participant 60,000 JPY

Students 20,000 JPY

Late Registration (after March 16, 2014)

Participant 70,000 JPY

Students 25,000 JPY

世話人：

Chairman: K. Eguchi (Kyoto Univ.)

参加登録：2013年12月1日～2014年5月15日

問い合わせ先：

Prof. Hiromi Yamashita Secretary, TOCAT7

Osaka University

Phone & FAX: +81-6-6879-7457

E-mail: tocat7@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials

主催：独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

共催：(独)科学技術振興機構戦略研究推進部，国立台湾大学，福岡工業大学

会期：2014年3月11日～2014年3月12日

言語：英語

趣旨：ゼオライト・多孔性配位高分子・ナノ多孔体・層状物質などの「ナノ空間材料」を題材にして，日本-台湾間における科学技術交流の更なる深化を目指し，両国の第一線の研究者による最新の研究成果の発表を行う。

担当連絡先：

氏名：山内悠輔

所属：独立行政法人 物質・材料研究機構，国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

住所：〒305-0044 つくば市並木1-1

Tel/Fax：029-860-4635/029-8604706

E-mail：YAMAUCHI.Yushuke@nims.go.jp

Japan-taiwan2014@ml.nims.go.jp

URL：<http://www.nims.go.jp/mana/pror/conference/q6kpv5000000515g.html>

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成25年12月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 19. 大陽日酸(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 千代田化工建設(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 帝人(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 東京ガス(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23. 東ソー(株) |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 24. (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 26. 日揮触媒化成(株) |
| 9. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 27. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28. 日本ガイシ(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 12. JFE スチール(株) | 30. 日本ベル(株) |
| 13. JX日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 31. 日立造船(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32. 富士化学(株) |
| 15. 昭和電工(株)研究開発センター | 33. 水澤化学工業(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34. 三井化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 18. 太陽化学(株) | 36. 三菱レイヨン(株) |
| | 37. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

MF1構造の高分解能電子顕微鏡観察像(上段:収差補正なし, 下段:収差補正あり)

(写真提供:(財)ファインセラミックスセンター 吉田 要)

球面収差補正技術が確立し, それまで固定されていた球面収差係数が可変可能なパラメータの一つとなっている。その結果, 球面収差係数とデフォーカスの最適化により高い空間分解能での像コントラストコントロールが可能となった。正球面収差イメージング(PCSI)ではゼオライト骨格構造が暗いコントラストで観察され, 負球面収差イメージング(NCSI)では逆の明るいコントラストで観察される。特にNCSIではコントラストの反転のみでなくシャープな骨格イメージが得られ, これまでにない原子スケールに近い像が得られている。

— 編集後記 —

本年7月よりゼオライト誌の編集に携わることになりました。学会誌の編集委員は初めてのことで、右も左もわかりませんが、会員皆様に有益な情報をお届けできるように努力してまいります。

小職が入社しゼオライトと深く関わるようになり、早いもので17年が経過します。入社当時は、ゼオライトについて何もわからずに、本誌や諸先輩方の書籍を参考に一から勉強したことを思い出します。当時と比べると、わかりやすい関連書籍や解説が増え、またインターネットなどを通じて多くの最新情報が入手しやすい環境になりました。ただ、それ以上にゼオライトや関連物質に関する研究分野、用途展開がどんどん広がっており、さまざまな情報が溢れているような印象を持っています。

本誌が、17年前の小職の様なゼオライト初心者にも、またゼオライト習熟者にとっても魅力的で役に立つ学会誌であり続けるにはどうあるべきかを考えながら、平易で最新の総説、解説記事をお届けできるように微力ながらお役にたてればと思っております。

(S.T.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

清住嘉道 (産総研)

Editor-in-Chief

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

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*)

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*)

片田直伸 (鳥取大)

Naonobu Katada (*Tottori University, Tottori*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

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

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem. Kitakyushu*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

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

西山憲和 (大阪大)

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

宮治孝行 (エス・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*)