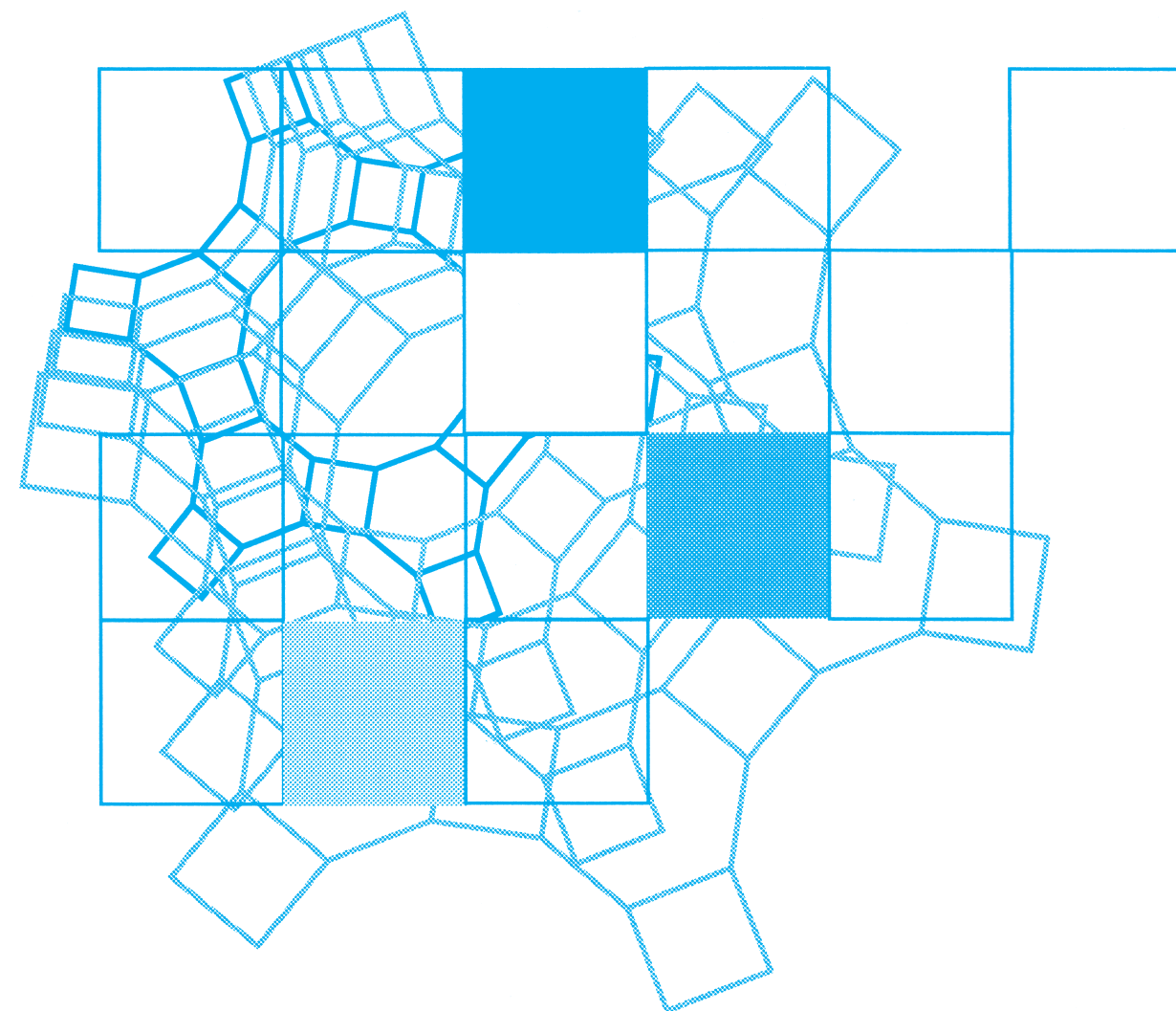


Vol.31
No.2
2014

ゼオライト



ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

目次

- 解説 金属有機構造体を用いた気体分離膜
..... 原 伸生 ... 43
- トピックス FCA (Fluid Catalytic Aromaforming; 流動接触
芳香族製造) プロセスの開発
..... 柳川真一郎・小林正英 ... 52
- ゼオゼオ 天然ゼオライトの開発利用を追いかけ 50 年
..... 佐藤徹雄 ... 57

お知らせ (61) 法人会員名簿 (68)

吸着関連装置の One Stop Shop

日本ベルは、信頼のブランドで最適な吸着装置をご提案します。



自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini II

定容量法により吸脱着等温線を自動測定し、BET多点法による比表面積及び細孔分布を求める装置です。独自の死容積測定法により液体窒素の液面コントロールが不要となり、低価格・コンパクトな専用装置を開発致しました。

- ・全自動吸脱着等温線測定／3検体同時測定／JIS Z 8830対応品
- ・比表面積：0.01m²/g以上、細孔分布：0.7～400nm
- ・吸着ガス：N₂、その他非腐食性ガス(オプション)

低価格・高性能



高精度ガス／蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max

—— 高精度なマイクロ孔解析（超低相対圧 P/P₀=10⁻⁸ から測定可能） ——

- ・0.013KPa圧力計を搭載し、P/P₀=10⁻⁸の超低相対圧から再現性良く吸脱着等温線を測定
- ・弊社が開発したAFSMTTMにより設置環境に依らず、再現性良く測定
- ・比表面積：0.0005m²/g以上(Kr)、細孔分布範囲：0.35～500nm(直径)
- ・測定検体数：最大3検体同時測定
- ・吸着ガス：N₂, Ar, Kr, CO₂, H₂, O₂, NH₃, H₂O, その他有機蒸気
- ・その他：データ解析ソフトにNLDFT/GCMC細孔分布シミュレーションソフトウェアが付属



全自動多検体比表面積測定装置 BELSORP-MR6

流動法により6検体のサンプルを全自動で測定し、BET法により比表面積を求める装置です。前処理と測定を同時に行うことで短時間測定を実現し、ガス混合器(オプション)を用いた多点法による比表面積測定も可能となりました。

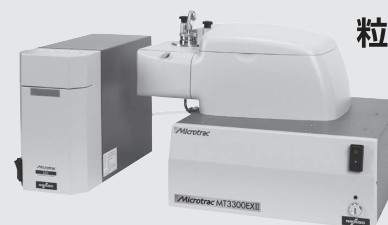
- ・測定検体数：6検体
- ・測定モード：BET1点法、BET多点法(オプション)
- ・測定相対圧：0.3、0.02～0.9(オプション)
- ・測定時間：約10分/1検体(前処理時間を除く)

新製品！



触媒分析装置 BELCAT

- ・主な機能：アンモニアTPD、昇温還元／酸化(TPReduction, TPO)、金属分散度測定、化学吸着量測定(パルス法)、比表面積測定(BET1点法)
- ・測定法：ダイナミック法(流通法)
- ・検出器：熱伝導度検出器
- ・昇温範囲：1200℃
- ・使用ガス：N₂, H₂, O₂, NH₃, NO 等
- ・その他：BELMass(オプション)を使用しTPReactionなどの生成ガスの同時分析が可能



マイクロトラックMT3000IIシリーズ

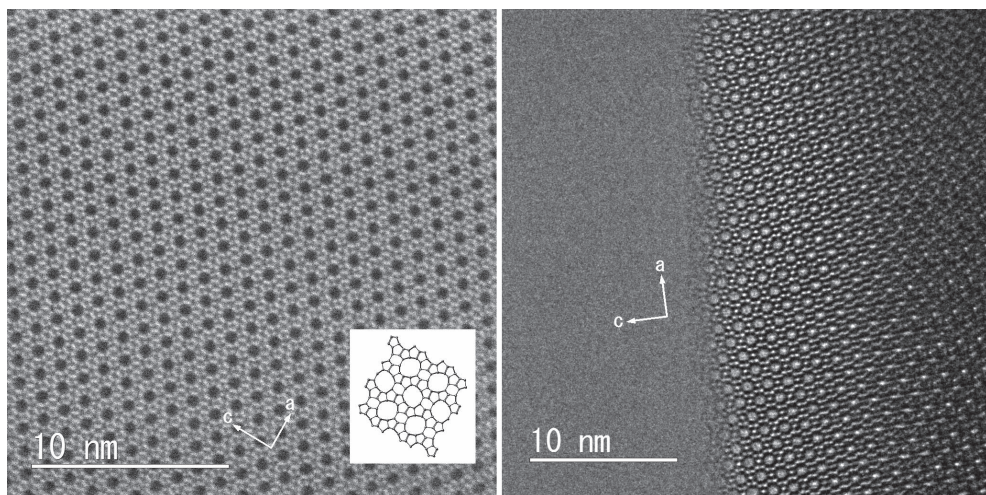
粒子径分布測定装置 Microtrac Series

マイクロトラックMT3000IIシリーズ

- ・レーザ回折・散乱式 ・3本レーザと独自の検出機構による高分解能測定
- ・湿式⇔乾式測定のスムーズな切り替え

ナノトラック Nanotrac Waveシリーズ

- ・動的光散乱/周波数解析式 ・1台で粒子径分布、ゼータ電位、分子量測定が可能
- ・低濃度(数ppm)から高濃度(%オーダー)まで測定可能



MFI型ゼオライトのHAADF-STEM像(左)とTEM像(右)
日本電子 JEM-ARM200F(照射系球面収差補正装置搭載)で撮影

(写真提供：産業技術総合研究所・東北センター 日吉範人)

A MEMBER OF NIKKISO

BEL
BEL JAPAN, INC.

日本ベル株式会社

大 阪 本 社 〒561-0807 大阪府豊中市原田中1丁目9番1号
西日本営業所 TEL 06-6841-2161 FAX 06-6841-2767
東 京 支 店 〒130-0021 東京都墨田区緑2丁目7番3号 ダイコービル4F
TEL 03-5638-4271 FAX 03-5638-4277
E-mail: sales@nippon-bel.co.jp URL: http://www.nippon-bel.co.jp

《 解 説 》

金属有機構造体を用いた気体分離膜

原 伸生

金属有機構造体 (MOF: metal-organic framework) は、と有機配位子の配位結合から形成され、規則的な細孔構造を持つ多孔性材料である。MOFの応用用途として、MOFの固有の細孔径や吸着特性を利用した気体分離膜 (MOF膜) の開発が注目されている。これまで報告されたMOF膜の作製手法は、①混合マトリックス法、②直接重合法、③二次成長法、④対向拡散法に分類できる。混合マトリックス法は、MOFを高分子と複合化する手法であるため、分離性能は高分子とMOFの細孔構造の双方に由来する。二次成長法と対向拡散法は、欠陥の無い純粋なMOFの分離層を形成することで、MOFの細孔構造に由来した分離性能を得ることができる。分離膜材料への応用が報告されたMOFは、MOF-5, HKUST-1, MIMOF, MIL類, ZIF類が代表的であり、特にZIF類は耐久性が高いため有望である。中でもZIF-8は、プロピレンとプロパンの分離に有効な細孔構造を有することから、プロピレン/プロパン分離用のZIF-8膜としての応用が期待されている。本解説では、MOF膜の各種作製手法と得られた気体の選択透過性に加えて、特に注目されるプロピレン/プロパン分離用のZIF-8膜に関する最新動向をまとめた。

キーワード：金属有機構造体, MOF, ZIF, 多孔性材料, 気体分離膜, プロピレン/プロパン分離

1. はじめに

膜分離法は、圧力差や濃度差を駆動力に用いる省エネルギーな分離方法であることから、化学産業におけるエネルギー消費量の削減手法の一つとして期待されている。従来から膜分離法においては、各種の高分子材料や無機材料が分離膜材料として用いられてきた。

近年、新規な分離膜材料として、金属有機構造体 (MOF: metal-organic framework) が注目を集めている¹⁾。MOFは多核金属原子と有機配位子の配位結合により形成される多孔質の結晶体であり、高規則性の細孔構造と高い比表面積を持つこと、さらに従来の多孔材料と比較して空孔率が高いという特長を有する。MOFには金属種と有機配位子の組み合わせにより数多くの種類が存在し、細孔サイズは0.3–2 nm程度である。この細孔サイズは各種気体分子や低級炭化水素の分子径と同程度である。また、金属

有機構造体の種類によっては、マイクロ孔において特定の気体分子に対する高い吸着性を示すものも存在する。このため、MOFを分離膜材料として用いた金属有機構造体膜 (MOF膜) は、分子サイズの違いに基づいて気体を分離する分子ふるい効果と、特定の気体分子に対する高い吸着効果によって、高い気体選択透過性を示すことが期待される²⁻⁴⁾。

近年のMOF膜関連の論文投稿数の推移について、Web of Science®を用いた検索調査の結果を図1に示す。MOF全般の論文掲載数は過去10年余で急激に増加し、2013年の論文掲載数は3000報を越える。MOF膜に関する研究は2005年頃から報告され、2013年の論文掲載数は160報余と急増しており、本研究分野の活性化がうかがえる。現在はMOF膜の研究は発展途上にあり、各種のMOF種について膜化手法と分離特性の基礎的な研究が行われている。本解説においては、これまで膜化が検討されてきたMOF種と、MOF膜の具体的な作製手法、さらに最近特に注目されるプロピレン/プロパン分離膜について解説する。

2. 分離膜に用いる金属有機構造体 (MOF) の種類
これまで報告されたMOFの種類は数百種類に上

受理日：2014年5月17日

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5
産業技術総合研究所環境化学技術研究部門

E-mail: n-hara@aist.go.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

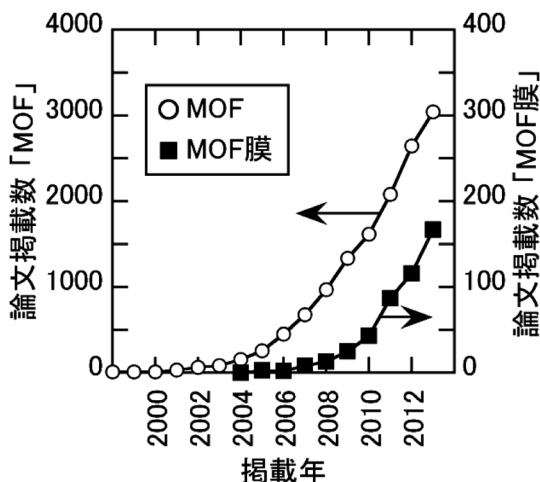
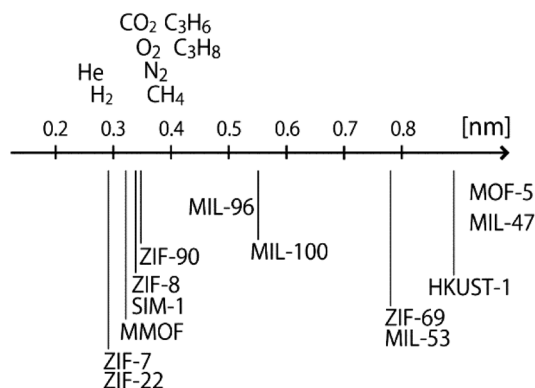


図1 MOFおよびMOF膜に関する論文掲載数の推移

各種気体分子



各種金属有機構造体

図2 各種気体分子サイズと各種金属有機構造体の細孔径

る。しかし、分離膜材料においては耐久性や作製の容易さ等が要求されるため、実際に分離膜として報告されたMOFの種類は限定されている^{3,5)}。分離膜として報告された各種MOFの細孔径を、各種気体の分子サイズと共に図2に示す。細孔径が小さいものでは、ZIF-7(Zeolitic Imidazolate Framework-7)^{6,7)}とZIF-22(Zeolitic Imidazolate Framework-22)⁸⁾が、細孔径約0.29 nm程度である。細孔径0.3–0.4 nm程度においては、MMOF(Microporous Metal-Organic Framework)⁹⁾、SIM-1(Substituted Imidazolate Material-1)¹⁰⁾、ZIF-8(Zeolitic Imidazolate Framework-8)^{11–14)}、ZIF-90(Zeolitic Imidazolate Framework-90)¹⁵⁾がある。これ

らのMOF種は細孔径が各種気体分子サイズと同程度であることから、気体分離膜用途として特に注目されている。細孔径0.5–0.6 nm程度においては、MIL-96(Materials from Institute Lavoisier-96)¹⁶⁾、MIL-100(Materials from Institute Lavoisier-100)¹⁷⁾がある。これより大きな細孔径を持つMOFとしては、ZIF-69(Zeolitic Imidazolate Framework-69)^{18,19)}、MIL-53(Materials from Institute Lavoisier-53)²⁰⁾、HKUST-1(またはCu-BTC)^{21–23)}、MOF-5(またはIRMOF-1)^{24,25)}、MIL-47(Materials from Institute Lavoisier-47)²⁶⁾が挙げられる。

ここに挙げたMOF種については、いずれも膜作製を行った結果が報告されている。しかし、気体の分離性能について必ずしも有効な分離性能が報告されているわけではない。気体分離膜において分離性能を得るためには、分離対象の気体分子サイズに対して適切な細孔径のMOF種を選択することに加えて、分離層における微小な欠陥を除去することが不可欠である。高い分離性能を示すMOF膜の開発に向けて、これまで報告された作製手法について次に紹介する。

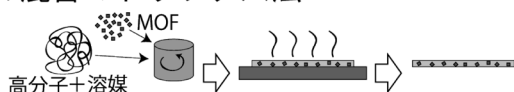
3. 金属有機構造体(MOF)膜の作製手法

3.1 混合マトリックス膜

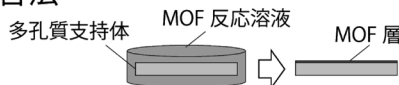
MOFは粉末状の結晶として得られることから、MOF単独で自立膜を形成することは困難である。このため、高分子材料と複合化した混合マトリックス膜(MMM: Mixed Matrix Membrane)が提案されている(図3)^{2,5)}。高分子材料としては、気体透過度の低いガラス状高分子であるポリスルホン、ポリビニルアセテート、ポリエーテルイミド、ポリイミド等と、気体透過度の高いゴム状高分子であるポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。混合マトリックス膜において高い気体分離性を得るために、近年は主にガラス状高分子を用いた膜の作製が行われている。混合マトリックス膜の作製においては、MOFを重量分率で10–30%程度導入する報告が多いが、作製条件によっては最大60%程度まで導入する例もある。

様々なMOF種と高分子材料からなる混合マトリックス膜が報告されているが、中でも特に高い気体選択透過性を示す膜に注目する。PerezらはMOF-5とポリイミドからなる混合マトリックス膜

1. 混合マトリックス法



2. 直接重合法



3. 二次成長法



4. 対向拡散法

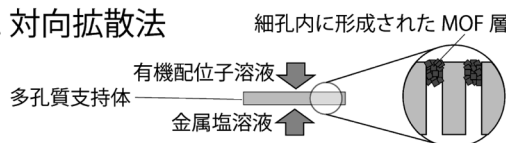


図3 金属有機構造体膜 (MOF 膜) の作製手法

を作製し、 CO_2 と CH_4 透過度の増加および最大44の CO_2/CH_4 分離係数を報告した²⁷⁾。OrdonezらはZIF-8とポリイミドからなる混合マトリックス膜を作製し、水素選択性および二酸化炭素選択性の大幅な向上と、最大125の CO_2/CH_4 分離係数を報告した²⁸⁾。NairらはZIF-90とポリイミドからなる混合マトリックス膜を作製し、 CO_2 透過度と CO_2/CH_4 選択性の大幅な向上を報告した²⁹⁾。Zornozaらは、MIL-53とポリスルホンからなる混合マトリックス膜を作製し、最大117の CO_2/CH_4 分離係数を報告している³⁰⁾。

混合マトリックス膜は、高分子材料とMOFの複合化による製膜手法であることから、従来の高分子膜の製膜技術を活用することにより、大面積化が比較的容易であることが利点である。その一方で混合マトリックス膜においては、MOF粒子と高分子マトリックスの接合部の不良、高分子マトリックスの相分離、高分子マトリックスによるMOF粒子の細孔の閉塞等が、気体の選択透過性向上に向けた課題とされる。また、混合マトリックス膜に導入するMOFの重量分率は最大でも60%程度であることから、得られる気体選択透過性は高分子マトリックスとMOFの双方に由来する。このため、MOF単独の性質を利用した高い気体選択透過性能を得ることはできない。そこで、MOFの細孔構造を直接に利用して高い気体選択透過性を得ることを目的として、

純粋なMOF層を有する気体分離膜の作製が試みられてきた。純粋なMOF層を有する気体分離膜について、これまで報告された作製手法について次に紹介する。

3.2 直接重合法

MOFは粉末状の結晶であることから、純粋なMOF層を有する気体分離膜の作製においては、多孔質支持体が基板として用いられる。多孔質支持体の形状は中空管状や平板状が用いられることが多い。多孔質支持体の材質にはアルミナやチタニアが用いられることが多いが、高分子の多孔質支持体や金属メッシュを用いた報告例もある。気体分離性能を有するMOF層を形成するためには、MOFの結晶間の欠陥（粒界間隙）が残存しないことが要求される。さらにMOF層の厚みの均一化やMOFの結晶の充填密度の最適化が必要である。

直接重合法は、多孔質支持体をMOFの反応溶液に浸漬してMOFの合成を行うことにより、多孔質支持体の表面にMOF層を形成する製膜手法である（図3）。直接重合法においては、多孔質支持体に何も前処理を施さずに用いる手法に加えて、多孔質支持体の表面にあらかじめ化学的な処理を施す手法も報告されている。

直接重合法において多孔質支持体の表面に何も前処理を施さない場合は、MOF層はアンカー効果で多孔質支持体と接合することになる。Liuらは、硝酸亜鉛とテレフタル酸のDMF溶液に多孔質 α -アルミナ基材を浸漬して耐圧容器内で加熱し、多孔質 α -アルミナ基材の表面にMOF-5とZIF-69の結晶層を均一に形成したMOF膜をそれぞれ作製した^{18, 25)}。ここで、MOF-5の細孔径は1.54 nm、ZIF-69の細孔径は0.78 nmであり気体分子より大きいため、分子サイズに基づく気体分子の選択透過性は得られていない。

直接重合法において多孔質支持体の表面を化学修飾する場合には、MOF層の均一な形成と、多孔質支持体とMOF層との接合の安定化が期待できる。CaroらはZIF-22膜の作製において、3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) を用いてアルミナの多孔質支持体を前処理することにより、ZIF-22層とアルミナの多孔質支持体との間に結合を生成する手法を開発し、得られたZIF-22膜において H_2/N_2 分離係数6.4を報告している⁸⁾。このAPTESを用いてアルミナ

の多孔質支持体の前処理を行う手法は、他のZIF種を用いた膜作製においても適用できる手法である。McCarthyらは、アルミナ基材の表面をイミダゾールで修飾することにより、ZIF-7とZIF-8膜の作製においてZIF層を強固に多孔質支持体上に形成できることを示し、ZIF-8膜において H_2/N_2 分離係数11.6を報告している¹³⁾。Guoらは、銅メッシュを多孔質基材として用いて、硝酸銅とトリメシン酸のメタノール溶液と共に耐圧容器内で加熱し、その表面にCu-BTCの結晶層を均一に形成したMOF膜を作製した²³⁾。原料の硝酸銅と同じ金属種である銅メッシュを多孔質支持体として用いることで、Cu-BTCの結晶層が支持体と配位結合を形成して緻密に形成され、 H_2/CH_4 の分離係数7.8を得たと報告している。

3.3 二次成長法

純粋なMOF層を有する気体分離膜の製膜手法として、多孔質支持体の表面にMOFの種結晶を担持し、これを核としてMOF層を形成する手法が、二次成長法である(図3)。二次成長法はゼオライト膜の作製において頻繁に用いられる手法であり、その知見がMOF膜においても活用されている。二次成長法によるMOF膜の作製においては、まずMOFの種結晶を多孔質支持体の表面に均一に担持し、続いてMOFの原料溶液に浸漬して二次成長を行うことでMOF膜が得られる。種結晶としてナノサイズの微小な結晶を用いることが、均一なMOFの結晶層を形成する上で望ましく、これは水熱合成法やマイクロ波を用いた加熱による重合法によって作製される。MOFの種結晶を多孔質支持体に担持する工程は、種結晶を直接に塗布するラビング法、ディップコート法、高温における焼結法およびマイクロ波を用いた加熱により担持する手法等、各種の手法が提案されている。均一なMOF層を形成するためには、二次成長法は直接重合法より一般的に有利であることから、近年は二次成長法を用いた手法の報告例が多い。二次成長法によるMOF膜の作製について、代表的な報告例を次に示す。

Zhaoらは、アルミナ多孔質支持体にMOF-5の種結晶をディップコート法により担持して、二次成長法によりMOF-5膜を作製した³¹⁾。Yooらは、MOF-5の種結晶の分散溶液にアルミナ多孔質支持体を浸漬してマイクロ波を用いて加熱することで種結晶層を形成し、二次成長法を用いてMOF-5膜を作製した³²⁾。

Guerreroらは、HKUST-1の種結晶の分散溶液に、200℃に加熱したアルミナの多孔質支持体を浸漬して種結晶を担持し、二次成長法を用いてHKUST-1膜を作製した²¹⁾。Huらは、MIL-53膜の作製において、アルミナの多孔質支持体を1,4-benzenedicarboxylic acidで前処理するReactive Seeding法により多孔質支持体の表面に種結晶層を形成し、続いて二次成長法を用いてMIL-53膜を作製した²⁰⁾。Nanらは、アルミナの多孔質支持体を用いてReactive Seeding法を用いて種結晶層を形成してMIL-96膜を作製した¹⁶⁾。これらのMOF膜の報告例においては、均一なMOF層の形成が報告されているが、分子サイズに基づいた気体分子の選択透過性は得られていない。

Ranjanらは、ラビング法による二次成長法によりアルミナの多孔質支持体を用いてMMOF膜を作製し、 H_2/N_2 分離係数23を報告している⁹⁾。Liらは、アルミナの多孔質支持体を用いてディップコート法によりMOFの種結晶を担持し、二次成長法を用いてZIF-7膜を作製した^{6,7)}。Liらの作製したZIF-7膜では、 H_2/N_2 分離係数20と H_2/CH_4 分離係数14を報告しており、分子サイズに基づいた気体分子の選択透過性が得られている。

3.4 対向拡散法

純粋なMOF膜を作製する手法として、直接重合法と二次成長法について述べたが、これに加えて注目すべき手法が対向拡散法である。対向拡散法においては、MOFが金属塩と有機配位子の二種類が原料であることを利用して、多孔質支持体の両側からこれらのMOFの原料溶液をそれぞれ供給し、界面においてMOF層を形成する(図3)。原料溶液の供給法は、多孔質支持体の形状が平板状であれば支持体の両側からそれぞれ供給することができ、中空管状であれば支持体の内外からそれぞれ供給することができる。

対向拡散法においては、反応溶液の相互の拡散速度とMOF層を形成する反応速度が、膜構造に大きく影響する。薄く緻密なMOF層を形成するためには、MOF層を形成する反応速度が反応溶液の拡散速度より十分に大きく、拡散律速である必要がある。このため、反応溶液の溶媒種・濃度・濃度比・反応温度等の反応条件と、細孔径や支持体厚み等の多孔質支持体の構造を十分に考慮することが求められる。

対抗拡散法によるMOF層の形成過程においては、

原料溶液の界面は多孔質支持体の細孔内部に形成されるため、MOF層が多孔質支持体の内部に形成される点が従来の手法と大きく異なる。さらに、反応の経過と共にMOF層が緻密化し、結晶間の微小な欠陥まで全て埋め尽くしたところでMOF層の形成反応が終了する。以上より、対向拡散法においては、拡散律速の条件においてMOF膜の作製を行うことにより、最終的に結晶層の欠陥の無いMOF層を形成することができる。

我々は、対向拡散法を用いてHKUST-1膜の作製を試みた。アルミナの多孔質中空管支持体を硝酸銅水溶液に浸漬した後に両端を封止してトリメシンのエタノール溶液に浸漬し、オートクレーブ中において膜作製を行った。得られたHKUST-1膜においては、多孔質中空管支持体の外表面直下に厚さ40ミクロンの分離層が形成されていることが確認された(図4)³³⁾。対向拡散法で作製したHKUST-1膜は、分子サイズが酸素以上の大きさの気体種において気体透過度が低下して、 H_2/CH_4 の分離係数は153を示し、分子サイズに基づいた気体分子の選択透過性を得ることに成功した。HKUST-1膜は、従来の直接重合法と二次成長法を用いたMOF膜の作製においては気体分子の選択性は得られていなかった。対向拡散法を用いることにより、MOF層における微小な欠陥が排除され、気体の高い選択透過性を得るこ

とができた。

対向拡散法は、結晶層に欠陥の無い緻密なMOF層を多孔質支持体の細孔内部に形成できる簡便な手法である。多孔質支持体の厚みや細孔径に加えて、対向拡散法における原料溶液の濃度と濃度比さらに反応温度を制御することにより、MOF膜の構造と気体選択透過性のコントロールが可能になると期待される。

4. ZIF-8膜によるプロピレン／プロパン分離

4.1 プロピレン／プロパン分離とZIF-8

ここまで、MOF膜の主な作製方法と気体の選択透過特性について、既往の研究を取り上げてきた。現状では作製手法の検討と気体の選択透過性に関する基礎研究が主体であるが、今後はMOFの特性を生かした応用用途の開拓が必要とされる。

近年、MOF膜の適用用途として注目される分離系が、プロピレン／プロパン分離である³⁴⁾。現状のプロピレンとプロパンの分離プロセスは、段数が200以上の大型の蒸留塔が用いられるエネルギー多消費プロセスである。これを膜分離プロセスに置き換えることによる大幅な省エネルギー化が期待される。従来から、プロピレンとプロパンの分離膜として、各種の高分子膜・促進輸送膜・ゼオライト膜・シリカ膜・炭素膜等が提案されてきた。これらに加えて、金属有機構造体のZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) が、プロピレンとプロパンの新規分離膜素材として注目される。ZIF-8は、Zn(II)原子と2-メチルイミダゾールがソーダライト型のゼオライトと同等の骨格構造を形成した多孔性物質である³⁵⁾。

ZIF-8の細孔径は、結晶構造を元にして約0.34 nmと報告されている。プロピレンとプロパンのファンデルワールス径はそれぞれ0.40 nmと0.42 nmであり、双方ともZIF-8の細孔径より大きい。一方で、ZIF-8の結晶を用いたプロピレン・プロパンの吸着速度と拡散係数の解析においては、プロピレンとプロパンの拡散係数には100倍程度の差があると報告されている^{36,37)}。このことから、ZIF-8の細孔においては、配位子であるメチルイミダゾールが結晶中で回転することによって細孔径が大きくなり、気体分離において有効な実際の細孔径はプロピレンとプロパンの分離に適する0.40–0.42 nm程度であると報告されている。以上よりZIF-8は、微小な分子径の

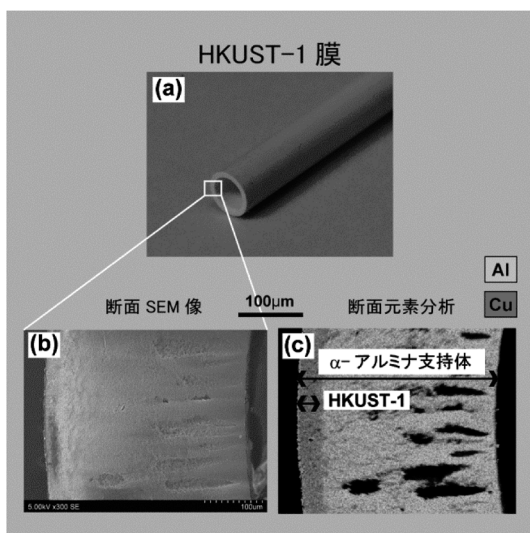


図4 (a) 対向拡散法で作製したHKUST-1膜, (b) 断面SEM像, (c) 断面元素分析

差に基づいてプロピレンとプロパンを分離できることから、新規な分離膜素材として期待される。

4.2 直接重合法および二次成長法によるZIF-8膜の作製

直接重合法を用いたZIF-8膜の作製手法の報告として、Buxらは平板状のチタニア多孔質支持体の表面にマイクロ波を用いた反応によりZIF-8の分離層を形成した。気体分離性能は、 H_2/CH_4 の混合ガスについて分離性能11.2を得ており、ZIF-8の細孔構造による気体の分離性能が得られたとの報告である¹⁴⁾。Xuらは、中空状のアルミナ多孔質支持体を用いて、直接重合法によりZIF-8膜を作製した³⁸⁾。気体透過性は、 H_2/CO_2 、 N_2/CO_2 、 CH_4/CO_2 の分離係数についてそれぞれ32.2, 12.9, 11.9を報告している。McCarthyらは、直接重合法を用いて平板状のアルミナ多孔質支持体の表面にZIF-8の分離層を形成して、単成分気体透過性において H_2/CH_4 の分離係数13を報告した¹³⁾。

最近では、二次成長法を用いたZIF-8膜の作製手法の報告例が多い。Vennaらは、二次成長法によるZIF-8膜の作製を行い、混合ガスの気体分離性能として CO_2/CH_4 分離係数4-7を報告した³⁹⁾。同様の二次成長法によるZIF-8膜の作製は、Panら⁴⁰⁾、Taoら⁴¹⁾、Yaoらによっても報告されている⁴²⁾。特にYaoらの報告においては、単成分気体透過性において $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離係数1100が報告されており、ZIF-8膜がプロパンの不透過膜であることが示されている。

ZIF-8膜の作製手法の進展に伴い、プロピレンとプロパンの選択透過性の報告例も増加している。Panらは、平板状のアルミナ多孔質支持体を用いて二次成長法によりZIF-8膜を作製した¹¹⁾。プロピレンとプロパンの分離性能について、プロピレン分率が高くなるほどプロピレン/プロパン分離係数が最大40程度まで増加したと報告している。さらにプロピレン/プロパン選択性の温度依存性について、低温における選択性が高いことを報告している。Kwonらは平板状のアルミナ多孔質支持体を用いて、マイクロ波を用いて種結晶を担持する二次成長法によってZIF-8膜を作製し、プロピレン/プロパン分離係数が約40であると報告した¹²⁾。Liuらは、アルミナ多孔質支持体を用いて二次成長法によるZIF-8膜の作製を行い、プロピレン/プロパン分離係数が約30であると報告した⁴³⁾。これらの二次成

長法によるZIF-8膜においては、プロピレン透過度は高いものでは $1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上が得られている。今後、二次成長法による種結晶層およびZIF-8層の形成条件の改良により、プロピレンの透過度と選択性の向上が期待される。

4.3 対向拡散法によるZIF-8膜の作製

我々是对向拡散法によるHKUST-1膜の作製において得られた知見を元にして、これをZIF-8膜の作製に適用した⁴⁴⁾。対向拡散法によるZIF-8膜の作製においては、多孔質支持体（多孔質 α アルミナ中空管、外径約3 mm、細孔径150 nm、空孔率46%）の一端を封止し、中空管内部を硝酸亜鉛六水和物のメタノール溶液（0.4 M）で満たした後に、2-メチルイミダゾールのメタノール溶液（0.8 M）に開口端直下まで浸漬し、50℃においてZIF-8膜の形成を行った。

対向拡散法を用いて作製したZIF-8膜の構造解析から、多孔質支持体の外表面直下に厚さ約80 μm のZIF-8の層が存在することが、断面のSEM-EDX分析から明らかになった（図5）。従来の二次成長法においては多孔質支持体の外表面にZIF-8の分離層を形成しているが、対向拡散法を用いた場合は多孔質支持体の細孔内部に分離層が形成されることが特徴である。

単成分の気体透過特性の測定においては、酸素より大きな分子径の気体分子に対して分子ふるい効果を示し、プロピレン/プロパンの分離係数59が得られた（図6）。単成分気体透過性に基づいてプロピレンとプロパンの透過性・拡散性・溶解性の解析を行った結果、ZIF-8膜におけるプロピレン/プロパン分離は、主に拡散選択性によるものであることを示した。すなわち、ZIF-8膜においては、プロピ

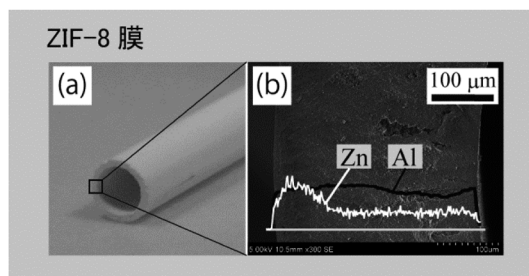


図5 (a) 対向拡散法で作製したZIF-8膜, (b) 断面SEM像および断面元素分析

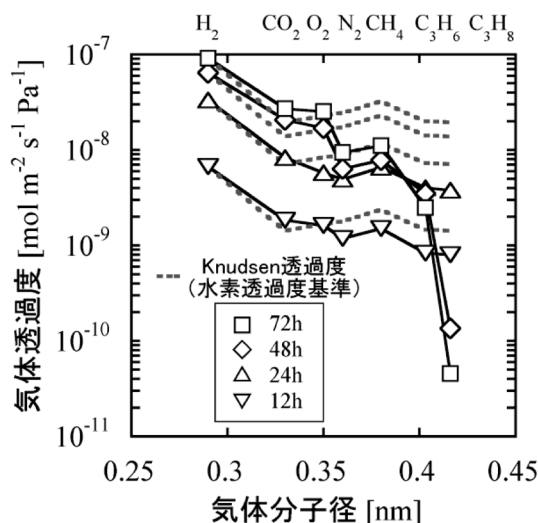


図6 対向拡散法を用いて反応時間を変えて作製したZIF-8膜の気体透過特性（差圧0.1 MPa, 25℃, 分子径としてHe, H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄は動的分子径を, プロピレン, プロパンはファンデルワールス径を使用, 水素透過度基準のKnudsen透過度を併記）

レンとプロパンをわずかな分子サイズの違いに基づいて分離する, 分子ふるい効果が支配的であることを明らかにした。

対向拡散法を用いたZIF-8膜の作製手法においては, 分離層における欠陥を大幅に低減できるため高い選択透過性を得られることが利点である。今後は, 対向拡散法における膜作製条件の検討を進めることにより, プロピレンの透過度と選択性の双方の向上が期待される。

5. おわりに

金属有機構造体膜（MOF膜）は, 規則的な細孔構造に基づいた高い選択透過性を得られることが期待される。MOF膜の作製手法として, 高分子材料と複合化した高分子マトリックス膜, 直接重合法, 二次成長法, そして対向拡散法について紹介した。今後は, MOF膜の作製条件の検討と分離層の形成メカニズムの解明を進めることにより, 透過性と選択性の大幅な向上が期待される。これに加えて, MOFの細孔構造と吸着特性を利用した新規な分離対象の探索も進める必要がある。これらの研究の進展により, MOF膜の特徴を生かした独自の膜分離

プロセスが構築されることを期待したい。

謝 辞

本研究の一部は, JSPS 科研費25820385の助成を受けたものです。本研究の一部は, 物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究の支援により行われたものです。多孔質支持体をご提供頂きましたNOK株式会社に感謝申し上げます。

文 献

- 1) N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112**, 933–969, (2012).
- 2) G. X. Dong, H. Y. Li, and V. K. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 4610–4630, (2013).
- 3) M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, and H. K. Jeong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2179–2199, (2012).
- 4) O. Shekhhah, J. Liu, R. A. Fischer, and C. Woll, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1081–1106, (2011).
- 5) B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, and F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **166**, 67–78, (2013).
- 6) Y. S. Li, F. Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W. S. Yang, and J. Caro, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **49**, 548–551, (2010).
- 7) Y. S. Li, F. Y. Liang, H. G. Bux, W. S. Yang, and J. Caro, *J. Membr. Sci.*, **354**, 48–54, (2010).
- 8) A. S. Huang, H. Bux, F. Steinbach, and J. Caro, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **49**, 4958–4961, (2010).
- 9) R. Ranjan and M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **21**, 4920–4924, (2009).
- 10) S. Aguado, C. H. Nicolas, V. Moizan-Basle, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, **35**, 41–44, (2011).
- 11) Y. C. Pan, T. Li, G. Lestari, and Z. P. Lai, *J. Membr. Sci.*, **390**, 93–98, (2012).
- 12) H. T. Kwon and H. K. Jeong, *Chem. Commun.*, **49**, 3854–3856, (2013).
- 13) M. C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G. V. Barnett, and H. K. Jeong, *Langmuir*, **26**, 14636–14641, (2010).
- 14) H. Bux, F. Y. Liang, Y. S. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, and J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000–16001, (2009).
- 15) A. S. Huang, W. Dou, and J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15562–15564, (2010).
- 16) J. P. Nan, X. L. Dong, W. J. Wang, and W. Q. Jin, *Microporous Mesoporous Mater.*, **155**, 90–98, (2012).
- 17) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, and G. Ferey, *Langmuir*, **24**, 7245–7250, (2008).
- 18) Z. P. Lai, Y. Y. Liu, E. P. Hu, and E. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **353**, 36–40, (2010).
- 19) Y. Y. Liu, G. F. Zeng, Y. C. Pan, and Z. P. Lai, *J. Membr. Sci.*, **379**, 46–51, (2011).
- 20) Y. X. Hu, X. L. Dong, J. P. Nan, W. Q. Jin, X. M. Ren, N. P. Xu, and Y. M. Lee, *Chem. Commun.*, **47**, 737–739, (2011).

- 21) V. V. Guerrero, Y. Yoo, M. C. McCarthy, and H. K. Jeong, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3938–3943, (2010).
- 22) J. P. Nan, X. L. Dong, W. J. Wang, W. Q. Jin, and N. P. Xu, *Langmuir*, **27**, 4309–4312, (2011).
- 23) H. L. Guo, G. S. Zhu, I. J. Hewitt, and S. L. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1646–1647, (2009).
- 24) Y. Yoo and H. K. Jeong, *Chem. Commun.*, 2441–2443, (2008).
- 25) Y. Y. Liu, Z. F. Ng, E. A. Khan, H. K. Jeong, C. B. Ching, and Z. P. Lai, *Microporous Mesoporous Mater.*, **118**, 296–301, (2009).
- 26) A. Centrone, Y. Yang, S. Speakman, L. Bromberg, G. C. Rutledge, and T. A. Hatton, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15687–15691, (2010).
- 27) E. V. Perez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.*, **328**, 165–173, (2009).
- 28) M. J. C. Ordonez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.*, **361**, 28–37, (2010).
- 29) T. H. Bae, J. S. Lee, W. L. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, and S. Nair, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **49**, 9863–9866, (2010).
- 30) B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, and F. Kapteijn, *Chem. Commun.*, **47**, 9522–9524, (2011).
- 31) Z. X. Zhao, X. L. Ma, Z. Li, and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **382**, 82–90, (2011).
- 32) Y. Yoo, Z. P. Lai, and H. K. Jeong, *Microporous Mesoporous Mater.*, **123**, 100–106, (2009).
- 33) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, and T. Yamaguchi, *Rsc. Adv.*, **3**, 14233–14236, (2013).
- 34) R. W. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393–1411, (2002).
- 35) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186–10191, (2006).
- 36) K. H. Li, D. H. Olson, J. Seidel, T. J. Emge, H. W. Gong, H. P. Zeng, and J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10368–10369, (2009).
- 37) C. Zhang, R. P. Lively, K. Zhang, J. R. Johnson, O. Karvan, and W. J. Koros, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2130–2134, (2012).
- 38) G. S. Xu, J. F. Yao, K. Wang, L. He, P. A. Webley, C. S. Chen, and H. T. Wang, *J. Membr. Sci.*, **385**, 187–193, (2011).
- 39) S. R. Venna and M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 76–78, (2010).
- 40) Y. C. Pan, B. Wang, and Z. P. Lai, *J. Membr. Sci.*, **421**, 292–298, (2012).
- 41) K. Tao, C. L. Kong, and L. Chen, *Chem. Eng. J.*, **220**, 1–5, (2013).
- 42) J. F. Yao, L. X. Li, W. H. B. Wong, C. Z. Tan, D. H. Dong, and H. T. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **139**, 1003–1008, (2013).
- 43) D. Liu, H. Ma, H. Xi, and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **451**, 85–93, (2014).
- 44) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, and T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.*, **450**, 215–223, (2014).
-

Metal-Organic Framework Based Gas Separation Membranes

Nobuo Hara

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

Metal-organic frameworks (MOFs) have been recognized as a new candidate for gas separation membranes based on their characteristic pore size and adsorption properties. Mixed matrix membranes have been proposed so far for the easy preparation of the MOF-based membranes using polymer matrix; however, their gas permeation properties are the combination of MOF particles and polymer matrix. Recently, pure-MOF membranes have been reported using the in-situ growth method and the secondary growth method, which prepare the pure MOF separation layer. another preparation method is the counter-diffusion method, which supply the solution of the metal salt and the organic ligand from both sides of the porous support. Some varieties of MOF-based membranes were prepared so far, and the molecular sieve gas permeation properties have been reported. Among several varieties of MOFs, ZIF-8 is one of the most focused materials for separation membranes, which is effective for propylene/propane separation based on their small difference in molecular size. As an example, we prepared the ZIF-8 membrane using the counter-diffusion method with selective ZIF-8 layer prepared within the porous support. The contribution of diffusive separation for propylene/propane was clarified from the analysis of diffusivity and solubility. In this review, the preparation methods and the typical gas permeation properties of the MOF-based membranes, especially the preparation and the characterization of the latest ZIF-8 membranes for propylene/propane separation are presented.

Key words: Metal-organic framework, MOF, ZIF, gas separation membrane, propylene/propane separation

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 トピックス 》

FCA (Fluid Catalytic Aromaforming; 流動接触芳香族製造)
プロセスの開発

柳川真一郎・小林正英

JX日鉱日石エネルギー株式会社 中央技術研究所 新規プロセスグループ

1. はじめに

FCA (Fluid Catalytic Aromaforming; 流動接触芳香族製造) プロセスとは、接触分解装置 (FCC) から副生する分解軽油 (LCO) などを原料として、有用な基礎化学品である BTX (ベンゼン、トルエン、キシレン類) を製造するプロセスであり、JX日鉱日石エネルギー株式会社と千代田化工建設株式会社との共同で開発を進めている。FCA プロセスでは反応形式に流動床を採用しゼオライトを含む独自の流動床触媒を用いて、高効率に BTX に転換することを目指している。本稿では FCA プロセスの概要について紹介する。

2. 開発背景

我が国の石油産業を取り巻く環境は、大きな転換点に差し掛かっている。人口減少等の理由で石油需要が減少傾向であることに加えて、重質油から軽質油への需要シフトにより、需給構造の大きな変化が見込まれている。特に重質油の需要は、今後大きく減少すると想定されている。

重質油の需要減少傾向が進む中、重質油からガソリンを製造することができる FCC は重質油の代表的な処理方法であり、今後も高稼働が見込まれる。一方で FCC から副生される LCO は、蒸留性状は軽油相当の留分であるが、芳香族分が多く含まれているため、品質面から軽油基材として利用するには適

さず主に重油基材として利用されている。そのため、LCO は将来的に余剰となることが懸念されている。一方、ベンゼン、パラキシレンをはじめとする芳香族製品などの基礎化学品の需要は、アジアを中心に今後も伸びていくことが想定されている。

LCO から需要の旺盛な BTX に転換する従来技術としては、水素化分解を経て得られた重質ナフサ留分を接触改質装置にかける方法があるが、このような方法では、高圧水素を多量に消費する上に得られる BTX 収率が必ずしも十分でないなどの課題があった。そこで、筆者らはこれらの課題を解決するために、より高効率に BTX が製造可能な新たなプロセスとして FCA (Fluid Catalytic Aromaforming; 流動接触芳香族製造) プロセスの開発に取り組むこととした。

3. FCA プロセスの概要

FCA プロセスの概要を以下に示す。FCA プロセスの原料としては、主に LCO を想定しているが、LCO 以外の原料でも灯軽油留分 (他装置からの分解軽油を含む) であれば利用可能である。また、必要に応じてあらかじめ部分的に水素化前処理しておくことが望ましいケースもある。

LCO とは、FCC から得られる灯軽油留分を指すが、芳香族の含有量が非常に高いことが特徴である。特に 1 環芳香族、2 環芳香族が多く含まれ、飽和炭化水素なども含まれている。FCA プロセスでは、図 1 のようにこれらの各化合物から効率的に BTX に転換することを目指している。

すなわち、原料油と触媒が接触することにより、アルキルベンゼン類の脱アルキル反応、ナフテノベンゼン類の開環反応、飽和炭化水素の脱水素・環化反応などが進行し、さらに各種分解反応の進行過程

受理日：2014 年 4 月 15 日

〒231-0815 横浜市中区千鳥町 8 番地

JX 日鉱日石エネルギー株式会社 中央技術研究所
新規プロセスグループ

E-mail: shinichiro.yanagawa@noe.jx-group.co.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

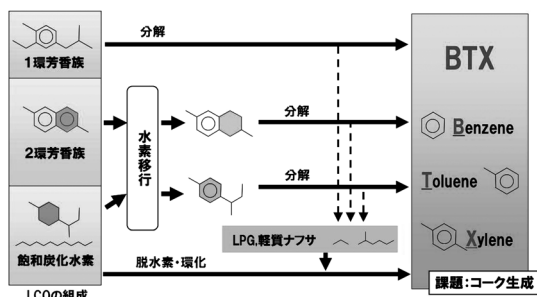


図1 FCA プロセスの反応コンセプト

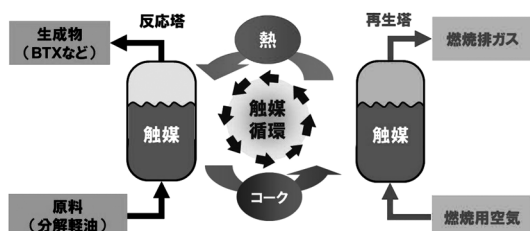


図2 循環流動床の概略図

で副生するLPG（液化石油ガス）並びに軽質ナフサからも環化、脱水素反応によりBTXに転換することを目指している。また、2環芳香族と飽和炭化水素との間で進行する水素移行反応を積極的に活用して、2環芳香族からもBTXに転換することを目指している。このように複数の反応を同時にかつ効率的に行うために、触媒、反応条件をそれぞれ適切に制御する必要がある。

上記のような各種反応を効率的に行うためには、触媒の活性を高く保ち続ける必要があるが、FCAで進行する各種反応は、水素化分解とは異なり水素を導入せずに反応させることから反応中にコークが生成しやすく、それにより触媒がコーク被毒されやすい。そこで、触媒を常時再生可能な循環流動床を反応形式として採用することとした。

流動床とは気化させた原料などの流体により触媒粒子を流動化させながら反応させる反応形式である。FCAプロセスで採用する循環流動床の概念図を図2に示す。反応塔内にて触媒は常に流動し、触媒粒子と原料ガスとが十分に混合されながら接触することで反応が進行する。この際、層の温度はほぼ均一となる。また、触媒に流動性があるため、反応塔から触媒を移送することが可能となり、反応塔でコークが付着した触媒は再生塔に移送され、コーク

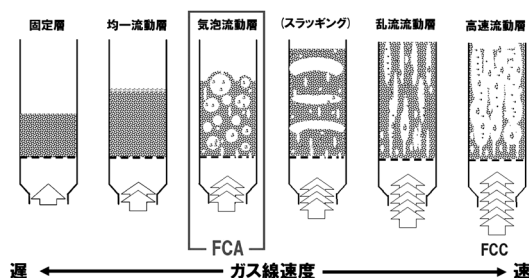


図3 流動状態の模式図

を燃焼させることで連続的な再生が可能となる。そのため、常に再生された触媒により反応を行うことが可能となる。この際再生塔でのコーク燃焼によって触媒自身が加熱されるため、コーク燃焼は反応塔内への熱源供給という面でも役割を果たす。流動床触媒には、反応活性と合わせて流動性が必要となり、ある一定範囲に制御された粒径を持つよう加工成型された微粉状の触媒が用いられる¹⁾。

次に反応塔の流動状態の模式図を図3に示す。流動床反応塔では、流体（ここでは原料並びに生成物）のガス線速度によって、触媒の流動状態は大きく異なる²⁾。石油精製における代表的な流動床プロセスであるFCCでは主に高速流動層にて反応を行うが、FCAプロセスの場合は、FCCに比べ原料油と触媒との接触時間を長くするため、ガス線速度が遅く、より長い接触時間を確保しやすい、気泡流動層もしくは乱流流動層での反応を想定している。

なお、触媒としては、ゼオライトをベースとして独自に開発した流動床触媒を用いている。開発触媒を用いることで、コーク生成量を熱バランスが取れるレベルに抑えながら、BTX収率を高めることが可能となる。また、流動床プロセスで使用するため、流動性や耐摩耗性などを考慮した微粉状に成型した触媒を使用している。

FCAプロセスで得られる生成物はBTXの他、水素を含むメタンやエタンなどの軽質ガス、LPG、灯油留分及びコークとなる。FCAプロセスにおける想定収率を表1に示す。従来技術では20%前後のBTX収率であるのに対し、FCAプロセスではより高収率にてBTXが製造されることが見込まれる。プロセスの回収系には、これらの各生成物を効率的に回収可能な工程が組み込まれる。

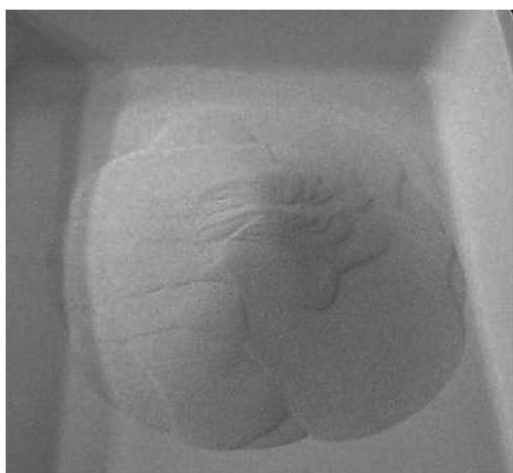


図4 開発触媒の写真

表1 FCAプロセスにおける想定収率

生成物	収率, mass%
形質ガス（水素含む）	5～20
LPG	5～20
BTX	30～35
灯軽油留分	30～45
コーク	3～7

4. FCAプロセスにおける技術開発

本プロセスは、現在実用化に向けた検討を進めている。技術開発課題のいくつかを紹介する。

(1) 原料の詳細組成分析技術の開発

FCAプロセスでは、図1に記載されているような各種反応を効率的に進行させることが、触媒設計や反応条件検討において重要であり、そのためには原料油の詳細組成を把握する必要があった。石油精製におけるプロセス開発においては、通常留分ごとの性状等は把握するが、化学構造まで詳細に解析する事例は多くない。

従来の原料油組成の分析手法としてはHPLC（高速液体クロマトグラフィー）分析やFID（炎イオン化検出器）ガスクロマトグラフ分析があるが、前者は飽和分の化合物タイプや1環芳香族がナフテノベンゼンかアルキルベンゼンかといった点まで特定することはできず、後者は複数のピークが重なってしまうため詳細な分析を行うことは困難であった。そこで、LCO中の化合物タイプを詳細に分析する手法として、2次元ガスクロマトグラフ装置を用いて分析を行った。2次元ガスクロマトグラフ装置では

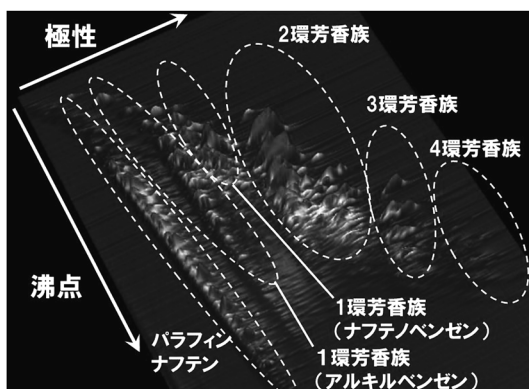


図5 分解軽油の2次元ガスクロマトグラフ

タイプの異なる2つのカラムを用いることでより良好な分離が可能となり、FIDとqMS（四重極質量分析計）の検出器を用いることで定量性を持ってピーク同定することが可能である。2次元ガスクロマトグラフ装置で分解軽油を分析した結果を図5に示す。図中下方向に沸点順、右方向に極性順に化合物が分離されており、ピークがより高いほど、化合物が多く存在することを表している。分解軽油中の各化合物タイプは、良好に分離されていることが確認され、あわせて各化合物タイプを定量的に解析する手法を確立した。

(2) 水素化前処理の効果

FCAプロセスでは、原料中の飽和分（特にナフテン分）と芳香族（特に2環芳香族）との水素移行反応を活用したBTXへの転換も視野に入れており、モデル物質を用いてその効果を確認している³⁾。一方で原料によってはFCAプロセスから副生する水素などを用いて原料を部分的に水素化前処理することが好ましいケースもある。

水素化前処理のターゲットとなる2環芳香族に着目し、ナフテノベンゼン、ナフテンと水素化させた際の原料の反応性を、固定床装置にて簡易的に評価した結果を図6に示す。ナフタレン骨格の片環を水素化しナフテノベンゼン（テトラリン）とすることで、BTX生成能は大きく向上し、コーク生成は抑制された。一方、さらにナフテン（デカリン）にまで水素化すると、むしろBTX収率は低下した。また、水素消費量の面からも、ナフテノベンゼンへの水素化に留めた方が、ナフテンまで水素化するより有利である。

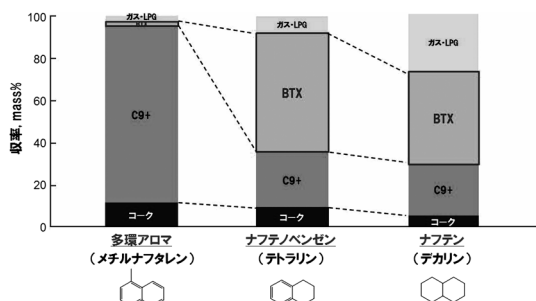


図6 モデル化合物を原料とする反応における生成物の分布



図7 循環流動床型 反応評価装置

原料を適切に前処理することでBTX収率が向上しコーク収率を抑制できるため、環境によっては触媒やプロセスの選択範囲が広がり、より効率的なBTX製造が可能となる。

(3) 流動床触媒開発

主としてゼオライトからなる活性成分をバインダー等とともに噴霧乾燥させることで流動床触媒を製作している。コークを抑制しながらBTX収率を向上させると同時に、循環流動床評価が可能な流動性を有することが重要であり、これまでに流動床で使用可能な触媒を開発している。

(4) ベンチスケール装置による循環流動床技術開発

触媒循環について検証し、気泡流動層状態で反応評価を行うため、ベンチスケールの評価装置を作成し各種評価を実施している。評価装置の全景を図7に示す。評価装置の高さは約7mで0.3BD処理相当の評価装置である。

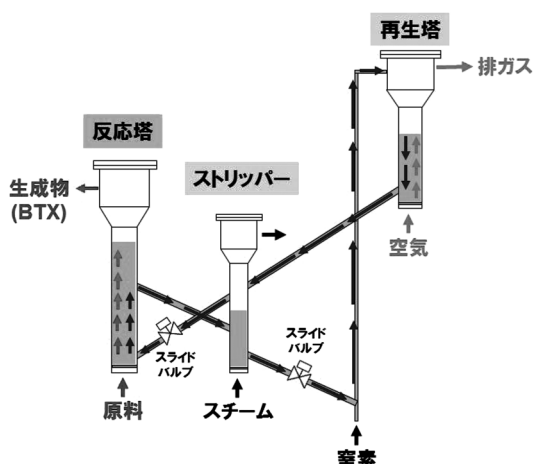


図8 循環流動床装置 概略フロー

循環流動床装置の概略フローを図8に示す。反応塔、再生塔、そして触媒に付着した生成油を取り除くためのストリッパーで構成されている。反応塔では気化した原料油によって触媒を流動させると同時に原料油と触媒が接触し反応が進行する。触媒は反応塔上部からストリッパーに移送され、触媒上の生成油を取り除いた後、窒素で上方までリフトされて再生塔に移送される。再生塔では空気によって触媒を流動化させつつ触媒上のコークを燃焼し、再生された触媒は反応塔へと戻っていく。装置運転に際しては、各部の圧力バランスをとることが重要であり、装置に設けたスライドバルブの開度を変えると同時に差圧を適切に制御することで触媒循環量をコントロールして反応評価を行っている。

これまでに本装置を用いて、触媒の流動性試験、安定した触媒循環の確立を含む反応評価技術の開発、各種反応条件等の検討を実施しており、さらなるBTX収率向上にむけて検討を重ねている。

5. まとめと今後の展望

FCAプロセスとは、触媒を連続的に再生する循環流動床方式のプロセスを採用して、高圧水素を多量に消費せずに、LCOからBTXを高収率で製造できるプロセスである。本プロセスの完成により、LCO副生のボトルネックが解消されFCC装置の高稼働維持が可能となり、需要の減少が見込まれる重質油の削減を通じて、我が国の石油精製技術の高度化がより一層促進されると考えている。今後も本プ

ロセスの早期商業化に向けて開発を継続していく。

謝 辞

本技術の研究は経済産業省の補助金により，一般財団法人 石油エネルギー技術センターが実施している「重質油等高度対応処理技術開発」事業の一環として行われたものである。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 鞭 巖，森 滋勝，堀尾正朝，“流動層の反応工学”，初版，p. 1-12（1984，培風館）。
- 2) 池田米一，“流動層プロセス開発ノート”，初版，p. 3（2007，化学工業社）。
- 3) 藤山優一郎，第112回触媒討論会討論会A予稿集，p. 373（2013）。

《ゼオゼオ》

天然ゼオライトの開発利用を追いかけて50年

佐藤徹雄

新東北化学工業株式会社 取締役会長

キーワード：ゼオライト，呼吸性内装材，調湿材，セシウム吸着材，ペット用脱臭砂

2011年3月11日、東北を襲った東日本大震災（震度7、マグニチュード9）は、津波とともに福島にある東京電力の福島第一原子力発電所を破壊した。それを機に放射性物質セシウム137などの吸着材としてゼオライトが俄然注目を浴びた。

翻って60年前の1954年3月1日、太平洋のビキニ環礁でアメリカの水爆実験による死の灰セシウム137を浴びたマグロ漁船第五福竜丸の乗組員だった久保山愛吉さんが亡くなった（図1：読売新聞より許可を得て転載）。

当社創業者の丹野実氏は、水産業の仕事に関わり長く日本の水産業の振興に尽力しながら、戦後初の衆

議院選挙（1946年）で宮城県から弱冠の35歳の若さで当選している。その関係で久保山さんの出来事にいたく関心を持ち、死の灰セシウム137を吸着するゼオライトの開発に取り掛かることになる。

東北大学鉱山工学部（当時）岩床鉱床学の権威である鈴木廉三九教授の指導で全国のゼオライト鉱床を調査し、現在の宮城県仙台市青葉区にあるゼオライト鉱床を発見した。

東京大学の歌田教授の調査によると、当社のゼオライトは「カルデラ」内の火山ガラスの多い堆積物を母岩とし、「カルデラ」内に保たれた適当な温度条件で生成した。純度が高い理由は、原材料がほとんど純粋に近い火山ガラスであることであり、これが堆積物になるには運搬の過程で良く分級されたのだらうと述べられている。

丹野実氏が会社を創業したのは52歳の1963年12月で、昨年でちょうど50年を迎えた。現在の当社はゼオライト鉱床（板嶺鉱山：いたあらしこうざん）に約80ヘクタールの自社山を所有し、その埋蔵量は約1億トンに及ぶ。2万坪の敷地に各工場と研究室を配し、月間1,000トン前後のゼオライトを出荷している。（図2、図3）

創業当時のゼオライト資源の開発利用の事業は、一介の地方の零細企業には資金力、開発力、販売力と大変な事業であり、まさにパイオニア的な大事業であった。50年経つ今でも道半ばで、これからも長い困難なパイオニア的な道のりは続くが、会社創立50周年を機会に、会社の歩みを振り返りたいと思う。

最初の実験に取り組んだのは放射性廃液中のセシウム137の吸着だった。ゼオライトの先進地アメリカ



図1 読売新聞 昭和29年3月16日

受理日：2014年5月15日

E-mail z-tetuo@s-zeolite.com



図2 鉱山



図3 工場

カから天然ゼオライトがセシウム 137 を吸着するということは情報として知っていた。

東京大学総合研究所で行った実験の結果、セシウム 137 は選択的によく吸着した。セシウム 137 の水和イオンとゼオライトの細孔が近似値なのか相性がよく、特異な選択吸着を示した。海水中のナトリウムやカルシウムなどの影響をあまり受けず、また、酸性・アルカリ性にもあまり左右されずによく吸着した。吸着したセシウム 137 の分離再生も塩化アンモニウム、塩化カルシウムなどでイオン交換すると再生回収された。その後、東北大学原子核工学部（当時）の萩原善次教授の研究室でも、セシウム 137 の分離再生の研究が続けられた（1967 年、1968 年 原子力学会誌発表）。また、同じ東北大学で三村均教授によってセシウム 137 を吸着したゼオライトを固化する研究が進んでいた。

当時日本でも原子力発電の到来は時間の問題となっており、原子炉施設、使用済み燃料の再処理工

場などから出るセシウム 137 の吸着などの利用に期待を高めたが、時代がまだ早かった。

次に開発したのは、固体酸触媒の担体用ゼオライトである。1969 年、ハイドロカーボンのコーキングの課題を乗り越え、東レはトルエンの不均化反応の工業化に成功した（「ゼオライトの最新応用技術」東レ 井上武久 シーエムシー刊）。天然ゼオライトを使用した工業化は初めてのことであった。この工業化のプロセスは、中国等に輸出された。サンプルを提出してから工業化まで 4 年の歳月を要した。触媒を劣化させるゼオライトに含まれる不純物（主に酸化鉄）を除き、純度を高める事に苦勞した。また、初めての陽イオン交換能力測定の実験などに苦勞した。

水処理吸着材の開発利用については 1970 年、陽イオン交換体として主にボイラー用の水処理に使用された。冷却水に含まれるカルシウム、鉄、マグネシウムイオンなどがスケールとして冷却管に沈着すると冷却効果が落ちるため、取り除く必要があった。三菱レイヨン株式会社の子会社、日本錬水によって日本国内の製紙会社、化学工場、プラント会社などに数多く納入された。

また、台湾の養殖施設の水質改善にも使用されている。車エビ、ウナギ、ハマグリなどの養殖場で、餌の食べ残しやフンから出るアンモニアの吸着剤として使用されている。ゼオライトはアンモニアとの相性も良く、いまでも金魚や鯉などの水槽の水質改善に使用されている。

酸素窒素分離の利用開発は 1977 年、旧大阪酸素工業株式会社が前記萩原善次教授の指導で、天然ゼオライトを改質し、空気から酸素と窒素の分離係数を高めたゼオライトで高濃度酸素を発生させ、ゴミ焼却炉に実用化した。窒素を選択的に吸着するため、酸素がスルーして濃縮される。在宅用酸素発生装置が商品化されたのはこのころだった。

ペットトイレタリーに開発利用したのは 1979 年。当時この分野はアメリカが先行しており、日本はアメリカから輸入販売していた（アタパルジャイトという粘土鉱物）。ペットフードの親会社だった味の素の研究所で、輸入品とゼオライトの比較実験を行ったところ、同等以上の結果が出たため、新しい開発利用が進んだ。猫の尿はアンモニア臭が強烈だが、ゼオライトはよく吸着した。日本の生活と文化

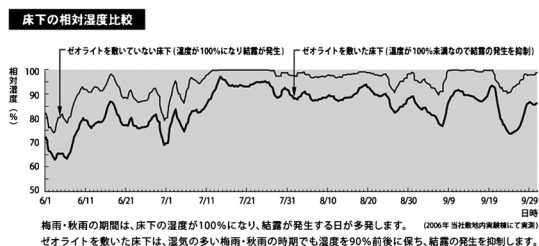


図4 床下の相対湿度比較



図5 仙台市文学館（宮城県）



図6 富弘美術館（群馬県）

の向上とともに、猫の脱臭砂は需要が顕在化し、大きなマーケットに成長した。現在はハイブリット化した猫の脱臭砂をあるメーカーのOEMでアメリカに逆輸出している。その数量は年々増え、月間20万パッケージを超えている。

床下調湿材も当社がゼオライトの新しい用途として1988年に開発した。日本の住宅の床下は、梅雨



図7 フィールドトリップで当社鉱山見学



図8 当社敷地内にて野点で懇親した様子

や秋雨前線の頃には湿度が飽和状態になる。そのためジメジメして住宅の寿命を短くしている。呼吸性のあるゼオライトを使用することにより、飽和湿度を緩衝してくれる（図4）。

呼吸性調湿内装材の開発利用は鹿島技術研究所と共同開発を行い、1991年に国内外を含めて初めてゼオライトを使用した内装材の商品化に成功した。このことにより、建設業界で工事費見積もりの際に頻繁に使われている、価格情報誌の積算資料の中に「調湿内装材」というジャンルがつくられた。

この調湿内装材は、収蔵庫、美術館、教育施設、病院、福祉施設や一般家屋に数多く使用されている。

1997年には日本とアメリカによるODA事業としてインドネシアの生物多様性博物館に施工された。国内では、仙台市文学館（図5）、富弘美術館（図6）、鉄道博物館、東京国立近代美術館、東京都写真美術



図9 小野先生



図10 故 乾先生

館，大阪市立博物館，国立成育医療センター，三井記念病院，特別養護老人ホーム第二癒しの里，尼崎田能マンション，日新製鋼株式会社堺製造所，明德義塾校舎，大須桑浜総合小学校などに数多く施工されている。また，韓国のウルサン市立博物館，国立光州科学館，国会議事堂図書館書庫などにも施工さ

れている。

以上，時系列的に当社の50年の歩みを省みたが，今後も機能性鉱物ゼオライトをいろいろな材料や技術と組み合わせながら技術開発を続けていきたい。

最後に，ゼオライト学会イベントの思い出写真を懐かしんでください。

お知らせ

2014年 ゼオライトフォーラム

日 時：2014年6月20日（金）
 主 催：ゼオライト学会
 共 催：九州工業大学先端エコフィッティング技術研究開発センター
 会 場：九州工業大学百周年中村記念館多目的ホール（JR鹿児島本線 九州工大前駅下車徒歩10分）
 テー マ：「ミクロ構造やミクロ空間の制御による光触媒開発の最前線」

高活性な光触媒系の開発指針の一つに、分子や結晶構造などのミクロレベルから粒子形態さらには集合状態に至る階層的な構造設計があげられます。これを実現するため、構造規定された場や空間の重要性は今後ますます高まってくると予想されます。本フォーラムでは、分子から粒子までさまざまな階層で光触媒系の構造制御に取り組んでいる第一線研究者の講演と討論とを通じて、ミクロな表面や空間を用いる光触媒開発の将来を展望します。

プログラム

13:30-13:45 趣旨説明 中戸晃之（九工大院工）
 13:45-14:30 招待講演 横野照尚（九工大院工）
 「環境浄化とCO₂資源化を指向した高感度光触媒の開発」
 14:30-15:15 招待講演 酒井 健（九大院理）
 「金属錯体を光触媒とする人工光合成系の開発」
 15:15-15:30 コーヒーブレイク
 15:30-16:15 招待講演 伊田進太郎（九大院工）
 「二次元ナノ結晶の作製と光機能」
 16:15-17:00 招待講演 井出裕介（NIMS）
 「チタニアを巧く利用した光触媒反応」
 17:00-17:10 総括 中戸晃之（九工大院工）
 参加費：無料

懇親会：

17:20より、九州工業大学戸畑キャンパス内「カフェ・ド・ルーージュブラン」にて。会費3,500円。
 参加申込み・問合せ先：中戸晃之（九州工業大学）
 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1
 九州工業大学工学部応用化学科
 Tel/Fax: 093-884-3308
 E-mail: nakato@che.kyutech.ac.jp

※プログラムの詳細はゼオライト学会ホームページにも掲載しています。

第22回ゼオライト夏の学校

主 催：ゼオライト学会
 協 賛：触媒学会、石油学会、日本吸着学会ほか
 日 時：2014年9月1日（月）午後～9月3日（水）午前（2泊3日）
 場 所：成蹊学園箱根寮（神奈川県足柄下郡箱根町元箱根蛭川134-3）
<http://www.seikei.ac.jp/gakuen/facility/outside/hakone/>
 〈交通アクセス〉
 ◎電車・バス利用：
 新宿（小田急線特急90分）→箱根湯本（バス40分）→元箱根（徒歩20分）→寮
 ◎自家用車利用：
 御殿場IC（R138 11km）→仙石原（6km）→湖尻（8km）→元箱根
 ※詳細は参加申し込みされた方に個別にご案内いたします。

講義内容（予定）：

松本明彦先生（豊橋技術科学大）
 「気体分子吸着を用いた多孔体の細孔特性評価」
 小倉 賢先生（東京大）
 「ゼオライト触媒の科学と応用」
 横井俊之先生（東京工業大）
 「固体NMRによるゼオライトの構造解析」
 奥村 和先生（工学院大）
 「ゼオライトを担体とした自発的分散による金属ナノ粒子の調製と触媒作用」
 武脇隆彦先生（三菱化学科学技術研究センター）
 「ゼオライトの環境、エネルギー分野への

応用」

ポスター発表：20件程度

参加募集人数：40名程度

参加費：本学会会員（協賛学会会員を含む）
40,000円，学生25,000円，一般50,000円。
テキスト・宿泊費・食事代を含みます。当日会場でお支払い下さい。

世話人：遠藤 明（産総研），里川重夫（成蹊大）

申込締切：7月31日（木）

申込方法：以下の情報を下Eメールにて下記申込先にご連絡ください。

①氏名，②性別，③年齢あるいは学年，④所属（大学の方は研究室まで）

⑤連絡先（住所，電話番号），⑥メールアドレス，⑦ポスター発表の有無

申込先：遠藤 明（産業技術総合研究所）

E-mail: endo-akira@aist.go.jp

TEL: 029-861-4653

第30回ゼオライト研究発表会

主催：ゼオライト学会

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

日時：2014年11月26日（水）～11月27日（木）

会場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区 船堀4-1-1, Tel: 03-5676-2211, <http://www.towerhall.jp/>）

テーマ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（討論を含めて60分）2件予定
- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表の研究成果であっても，それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）
- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。7月1日（火）よりゼオライト学会のホームページ（<http://www.jaz-online.org/>）上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

*Web申込が利用できない場合には，7月10日までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切：8月8日（金）

予稿原稿締切：10月24日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite2@cc.tuat.ac.jp

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

懇親会：11月26日（水）講演終了後，同館内にて。参加費5,000円（学生3,000円）の予定

問い合わせ先：

前田和之（東京農工大学）

Tel: 042-388-7040, Fax: 042-388-7040,

E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

第27回イオン交換セミナー

テーマ：「挑戦するイオン交換Ⅲ ―どうするゼオライト―」

主催：日本イオン交換学会

協賛：貴学会他

日時：平成26年7月4日（金）9:50～17:45（懇親会：18:00～）

会場：上智大学四ツ谷キャンパス（〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1）

図書館9階 L-921室

JR中央線，東京メトロ丸ノ内線・南北線/四ツ谷駅 麴町口・赤坂口から徒歩5分

〈プログラム〉

09:50～10:00 セミナー開催にあたって 会長挨拶
井川 学氏（日本イオン交換学会 会長）

10:00~10:55 放射線生物学研究者から見た福島
第一原発事故

松本義久氏（東京工業大学）

11:00~11:55 日本の原子力発電所の安全性向上
に向けて

本田一明氏（原子力安全推進協会）

11:55~13:10 昼食

13:10~14:05 高選択性吸着剤による高汚染水処
理の展望と新技術開発状況

三村 均氏（東北大学）

14:10~15:05 原発事故と教育現場の対応

平田昭雄氏（東京学芸大学）

15:05~15:15 休憩

15:15~16:10 放射性セシウム汚染土壌の除染と
セシウム移行抑制

長縄弘親氏（日本原子力研究開発
機構）

16:10~16:20 休憩

16:20~17:45 パネルディスカッション

司会 小松 優氏（金沢工業大学）

18:00~ 懇親会

参加申込締切：平成26年6月27日（金）

参加申込方法：本会 Web (<http://www.jaie.gr.jp>) より
「参加申込」フォームに必要事項をご記入
の上、お申し込み下さい

参 加 費：（予約）本会会員・協賛学会会員5,000
円、非会員8,000円、学生無料
（予約外）会員・非会員ともに10,000円
（学生は予約外も無料です）

懇親会費：5,000円

参加費支払方法：郵便振替（加入者番号：00110-4-
322891，加入者名：イオン交換セミナー

銀行振り込み 銀行名：ゆうちょ銀行、支店名：
〇一九（ゼロイチキユウ）店（019）、預金
種目：当座、口座名称（漢）：イオン交換
セミナー、口座名称（カナ）：イオンコウ
カンセミナー、口座番号：0322891

問い合わせ先：日本イオン交換学会事務局

TEL: 03-5950-1290, FAX: 03-5950-1292,

E-mail: office.jaie@jaie.gr.jp

“材料フェスタ in 仙台”のお知らせ

主 催：材料フェスタ実行委員会

素材・材料フェスタ開催趣旨

・日本が開発してきた素材・材料技術は、世界
トップの技術水準によって日本の産業競争力の
源泉となっているにも拘らず、社会におけるそ
の認知度は高くなく、また将来の人材確保の面
での不安が顕在化している。

・この現状を踏まえて、“素材・材料技術が今後、
日本再興戦略や東北復興の中で、将来にわたっ
ても極めて大きな役割を間違いなく果たしてい
く”というメッセージをもって、“産業を支え
る素材・材料フェスタ”（以下、フェスタ）を
材料科学の都、仙台で開催する。

・産総研、東北大学、物質材料研究機構は、共同
してフェスタを主催し、産業界、自治体やマス
メディアの協力を得て、一般市民、日本の将来
を担う若手研究者、学生等に対して、日本の素
材・材料技術の素晴らしさとその将来の競争力
を強くアピールする取り組みとしていく。

・具体的には、フェスタは以下の3つの目的を
もって開催する。

①素材・材料分野の企業や研究機関が日本再
興、東北復興に向けて取り組んでいる気概、
『スピリッツ』を国民、市民に広く示す、

②日本発の素材・材料技術が日本の産業競争力
を支え、世界中の市民の生活水準の向上に貢
献してきた姿を示し、将来を担う人材（学生、
若手研究者等）にその『プライド』を注入す
る、

③素材・材料技術が創る未来社会、素材・材料
が創る未来社会の『ビジョン』を参加者で共
有する。

対象参加者：

- ・企業の経営者・技術者・研究者
- ・大学、公的研究機関の研究者
- ・学生（中高生含む）

・一般市民

開催日時・場所：

日 時：2014年7月27日（日）、7月28日（月）、
29日（火）

場 所：仙台国際センター（28日、29日）、（27
日は合宿セミナー）

入場無料。奮ってご参加ください。

参照HP：<https://unit.aist.go.jp/rp-nanomatman/zfes/>

第6回「役に立つ真空技術入門講座」のご案内

主 催：一般社団法人 日本真空学会関西支部

本講座では、真空機器ユーザー様の新入社員の方・未経験の社員の方・学生の方々を主要な受講者と考えております。「真空」について全く学習したことがないのに、真空機器を操作している技術者の方や学生に対して、真空に関する基礎知識を身に付けていただくことを主眼としております。両日とも講義後に質問や相談を行う時間を設けておりますので、講義の内容や日頃疑問に思っていることなど多くの質問をお受けいたします。社員研修等にお役に立てばと考えております。

日 時：2014年8月20日（水）・21日（木）

9:30～17:00

場 所：大阪電気通信大学 寝屋川駅前キャンパス
〒572-0837 大阪府寝屋川市早子町12-16
TEL (072) 824-8900 FAX (072) 824-8903
<http://www.osakac.ac.jp>

プログラム：

8月20日（水）

1日目

- 9:30-9:40 開会挨拶 笠井支部長
9:40-10:40 真空の概念Ⅰ 後藤康仁（京都大学）
10:40-12:10 真空の概念Ⅱ 後藤康仁（京都大学）
12:10-12:20 （質問コーナー）
12:20-13:10 昼食
13:10-14:00 真空系の構成 小松永治（神港精機）
14:00-14:50 真空ポンプ 濱口宗久（大阪真空）
14:50-15:00 （質問コーナー）
15:00-15:20 休憩
15:20-16:10 真空計測 安江常夫（大阪電通大）
16:10-17:00 （質問・相談コーナー）

8月21日（木）

2日目

- 9:30-10:50 真空取り扱い 中嶋 薫（京都大学）
10:50-12:10 真空部品と真空機器の保守点検

阪本光司（ULVAC）

- 12:10-12:20 （質問コーナー）
12:20-13:10 昼食
13:10-14:00 真空応用例 低真空分野
藤井清利（清水電設工業）
14:00-14:50 真空応用例 中真空分野
上田博一（東京エレクトロン）
14:50-15:00 （質問コーナー）
15:00-15:20 休憩
15:20-16:10 真空応用例 高真空分野
寺岡有殿（Spring-8）
16:10-16:55 （質問・相談コーナー）
16:55-17:00 閉会の挨拶 深沢博之

参加費：

	一般	学生
日本真空学会個人会員	¥17,000	¥5,500
日本真空学会法人会員 協賛団体会員	¥18,000	¥6,500
非会員	¥22,000	¥9,500（※1）

※1 日本真空学会 学生会員に加入いただきますと（入会金¥2,000 会誌不要）で参加費が¥5,500となります。

受講申込みを受理したことをメール（又はFax）でお知らせいたします。このメールに記載の銀行口座に8月08日（金）までに振込みをお願いいたします。申込手續および申込先

1. オンライン申込み

下記ホームページにアクセスし、必要事項を入力してください。

2. メールでの申込み

受講申込用紙を、下記ホームページからダウンロードし、下記アドレスにメールの添付ファイルで送ってください。

日本真空学会関西支部のホームページ

http://www.vacuum-jp.org/KANSAI/kansai_latest.html

日本真空学会関西支部事務局 真空入門講座担当 深沢 博之

Tel: 06-6397-2279

E-mail: shinku-kansai@e3.eei.eng.osaka-u.ac.jp

申込期間：

2014年6月2日（月）～8月1日（金）

定 員：100名

協 賛：一般社団法人触媒学会、公益社団法人日

本表面科学会, 公益社団法人電気化学会, 社団法人日本分光学会, 日本真空工業会, 一般社団法人電気学会, 公益社団法人応用物理学会, 公益社団法人応用物理学会関西支部, ゼオライト学会, 地方独立行政法人 TRI, 日本材料科学会関西支部, 一般社団法人軽金属学会, 電子情報通信学会, 社団法人日本金属学会, 日本放射光学会, 一般社団法人日本鉄鋼協会, 公益社団法人精密工学会関西支部, ニューセラミックス懇話会, 新無機膜研究会, AMPI財団法人近畿高エネルギー加工技術研究所ドライコーティング研究会, エネルギー・資源学会, 一般社団法人エレクトロニクス実装学会関西支部, 日本複合材料学会, 一般社団法人日本環境化学会, 一般社団法人日本エネルギー学会, 社団法人日本工業技術振興協会, 公益社団法人日本分析化学会, 公益財団法人新産業創造研究機構

(注意 昨年度の協賛団体です)

第17回XAFS討論会

主 催：日本XAFS研究会
 協 賛：ゼオライト学会その他
 日 時：2014年9月1日(月)～9月3日(水)
 場 所：徳島大学総合科学部(770-8502 徳島県徳島市南常三島町1-1)
 趣 旨：X線吸収微細構造(XAFS)及び関連現象に関する理論, 解析方法, 実験技術, 基礎及び応用研究に関する発表, 招待講演, 懇親会
 参 加 費：3000円(学生および日本XAFS研究会会員1000円)
 講演申込締切：7月15日(火)
 参加申込方法：第17回XAFS討論会ホームページ(<http://web.ias.tokushima-u.ac.jp/jxafs17/>)からお申し込みください。
 問合せ先：〒770-8502 徳島市南常三島町1-1 徳島大学大学院総合科学教育部 山本 孝
 Tel/Fax: 088-656-7263,
 E-mail: takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp

第58回粘土科学討論会

主 催：日本粘土学会
 共 催：ゼオライト学会, 他
 後 援：福島復興局, 環境省福島再生事務所, 福島県(予定)
 会 期：2014年9月24日(水)～27日(土)
 会 場：福島市A・O・Z(アオウゼ)

詳細はHPをご覧ください。

<http://www.cssj2.org/>

主要日程：

参加・講演の申込期間：平成26年6月16日(月)～7月11日(金)

講演要旨送付締切：平成26年7月25日(金)

参加登録料・懇親会会費・見学会会費の払込期間：平成26年6月16日(月)～7月25日(金)

討論会：平成26年9月24日(水)～27日(土)

問 合 先：〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

(独)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 鈴木正哉

Tel: 029-861-2475, Fax: 029-861-3717

メールアドレス：masaya-suzuki@aist.go.jp

2nd Euro – Asia Zeolite Conference

January 25–28, 2015

Nice, FRANCE

<http://www.euroasia2015.org/>

Submit abstract online before the June 30, 2014

The major objectives of the meeting are to strengthen the cooperation between the research groups from Europe and Asia, and contribute to the general progress of zeolite science at the international level. This new series of meetings in the field of zeolites and other ordered porous materials will be organized alternatively in Asia and Europe on a biannual basis. To be efficient and avoid interference with existing congresses the Euro-Asian zeolite conference will be limited to about 120 participants and take place during the winter season.

The scientific program of this symposium covers

various fields of microporous zeolite type materials, metal-organic-frameworks (MOFs) and mesoporous materials, with a specific focus on the fine tuning of their properties, their detailed characterization and new areas of application. The meeting will include four plenary lectures, five keynote talks and an invited lecture of the IZA ambassador. The scientific program also includes 22 oral presentations (20 min), 12 short oral presentations (10 min, combined with a poster presentation), and 2 poster sessions. The meeting will end with a 90 min round-table discussion for in-depth exchanges between the participants.

Scientific program

The topics of the symposium will include:

- § Preparation of porous materials
- § Modification and characterization
- § Advanced applications
- § Catalysis
- § Computational modeling
- § Environmental chemistry
- § Films and membranes
- § Host-guest chemistry

Plenary speakers

Thomas BEIN, Germany

Multifunctional Mesoporous Nanoparticles for Targeted Drug Delivery

Zhongming LIU, China

Recent progress in the methanol to hydrocarbons reaction

Osamu TERASAKI, Sweden/Korea

New approaches for the structural characterization of micro-, meso- and hierarchical porous crystals

Bert WEKCHUYSEN, The Netherlands

Recent Progress in the Characterization of Zeolite-based Catalyst Materials

Invited talk of IZA Ambassador

François FAJULA, France

Greatest achievements and challenges of zeolite science and practice

Keynote speakers

Marco DATURI, France

Advanced vibrational spectroscopy for porous materials investigation and design for pollutant removal

Suk Bong HONG, Korea

In Situ Disorder-Order Transformation in the Zeolite Framework

Shilun QIU, China

Porous Carbon: Direct Carbonization from Porous Organic Frameworks

Matthias TOMMES, USA

Advanced textural characterization of mesoporous zeolites by physical adsorption

Georgi VAYSSILOV, Bulgaria

Computational Modeling of Guest Species in Zeolites

第28回日本吸着学会研究発表会

日本吸着学会研究発表会は、吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される1年に一度の大会です。今回は北海道で初めての開催となります。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

会 期：平成26年10月23日（木）、24日（金）

会 場：北海道大学フロンティア応用科学研究棟
（〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目）

交通アクセスの詳細につきましては、北海道大学ホームページをご参照ください。
（<http://www.hokudai.ac.jp/introduction/campus/campusmap/131113sapporo-map.pdf>）

※会場は現在建設中であるため、上記地図上に会場名の表記はまだありません。地図中央付近の国際本部と北図書館の間の建物が会場です。

宿 泊：各自で手配をお願いいたします。JR札幌駅周辺が便利です。

講演会場：北海道大学フロンティア応用科学研究棟
2F レクチャーホール（口頭発表）および
2F ホワイエ（ポスター発表）

発表要領：口頭発表：講演12分、質疑7分、交代1分。プロジェクター（Power Point）での

発表をお願いします。

ポスター発表：発表時間1時間30分。ポスターサイズは、横90 cm程度、縦120 cm程度。

発表申込：日本吸着学会のWebサイト (<http://www.j-ad.org>) よりお申込下さい (5月下旬開設予定)。

(ただし、Mac版Internet Explorerには対応していません。)

申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力してください。

ユーザー名：jsad

パスワード：gakkai28

発表形式 (口頭・ポスター) についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。

要旨集原稿：A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属 (略称)、氏名 (発表者に○)、1行あけて要旨を1行あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先 (TEL, FAX, E-mail) を記入してください。原稿はE-mailの添付書類 (MS Word2000-2010, あるいはPDF形式) として、下記実行委員会宛てお送りください。なお、学会ホームページに原稿のテンプレート (MS Word2003形式) を用意しますのでご利用ください (5月下旬準備予定)。参照できない場合には下記連絡先までお問い合わせください。

懇親会：10月23日 (木) 北海道大学生協北部食堂 (詳細は学会会場にてご案内いたします。)

参加登録費：予約登録 (9月5日まで)

日本吸着学会・協賛学会会員：6,000円 (官・学)、8,000円 (産)、2,000円 (学生)

非会員：8,000円 (官・学)、10,000円 (産)、2,000円 (学生)

当日登録 (9月6日以降)

日本吸着学会・協賛学会会員：8,000円 (官・学)、10,000円 (産)、4,000円 (学生)

非会員：10,000円 (官・学)、12,000円 (産)、4,000円 (学生)

(要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円)

懇親会費：予約参加 (9月5日まで)

一般6,000円、学生3,000円

当日参加 (9月6日以降)

一般8,000円、学生5,000円

参加予約申込：日本吸着学会のWebサイト (<http://www.j-ad.org>) よりお申込下さい (5月下旬準備予定)。(ただし、Mac版Internet Explorerには対応していません。) お申し込み後は速やかに予約参加登録費と予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。(振り込み手数料は各自ご負担ください。)

銀行口座：北海道銀行 札幌駅北口支店、普通預金、口座番号1217692

口座名義 第28回日本吸着学会研究発表会 実行委員長 向井 紳

発表申込締切：平成26年8月4日 (月)

要旨原稿締切：平成26年9月5日 (金)

参加予約締切：平成26年9月5日 (金)

実行委員会 (問い合わせ・連絡先)：

〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学大学院工学研究院有機プロセス工学部門 向井 紳

E-mail: adsorption28@gmail.com,

TEL: 011-706-6590

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成26年5月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 19. 太陽化学(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 大陽日酸(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 千代田化工建設(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 帝人(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)シナネンゼオミック | 32. 富士化学(株) |
| 15. (株)島津製作所 | 33. 水澤化学工業(株) |
| 16. 昭和電気(株)研究開発センター | 34. 三井化学(株) |
| 17. 新東北化学工業(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 18. 住友化学(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

MFI型ゼオライトのHAADF-STEM像(左)とTEM像(右)

日本電子JEM-ARM200F(照射系球面収差補正装置搭載)で撮影
(写真提供:産業技術総合研究所・東北センター 日吉範人)

左の図はMFI型ゼオライトを収差補正STEMにより撮影したHAADF像, 右の図は収差補正なしのTEM像である。収差補正STEMでは骨格構造のより詳細な観察が可能である。

編集後記

大学3年生の触媒化学の講義でゼオライトを初めて学んでから28年、ずっとアルミノシリケート固体酸触媒およびゼオライトに深く関わってきました。ゼオライト学会の事務局やZMPCの運営なども体験しました。このたび初めてゼオライト誌の編集委員会に入れていただきました。

この間、さまざまな細孔性物質に関する研究の栄枯盛衰を間近で見てきたように思います。新しい細孔性物質はいつも期待をもって迎えられる。ミクロからメソ領域の細孔構造が、広い分野の科学者にとって、とても魅力的であることを示しています。しかし最初の期待通りの有用性を示すことが極めて難しいことも、いずれ知られるところとなります。一方でこれと比較して、伝統的なアルミノシリケートのゼオライトは私が生まれる前から石油精製工程で触媒として使われていたわけですから、その初期の研究者、例えばBarrerが、卓越した先見性を持っていたことも感じられます。

いま大学で講義をする立場になって、ゼオライトに関する情報に初めて触れる多くの学生が、規則的な細孔構造に強い興味を持つ様子を見ることができるようになりました。ゼオライト学会はこのような物質の魅力をドライビングフォースとして、さまざまな分野の人々が集まって活動しているのだと思います。それぞれの立場から見て、どの細孔性材料が面白いのか、これから伸びるのか、といった見通しをもてるような会誌とすべく貢献したいと考えていますので、よろしくお願いします。(N. K.)

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)