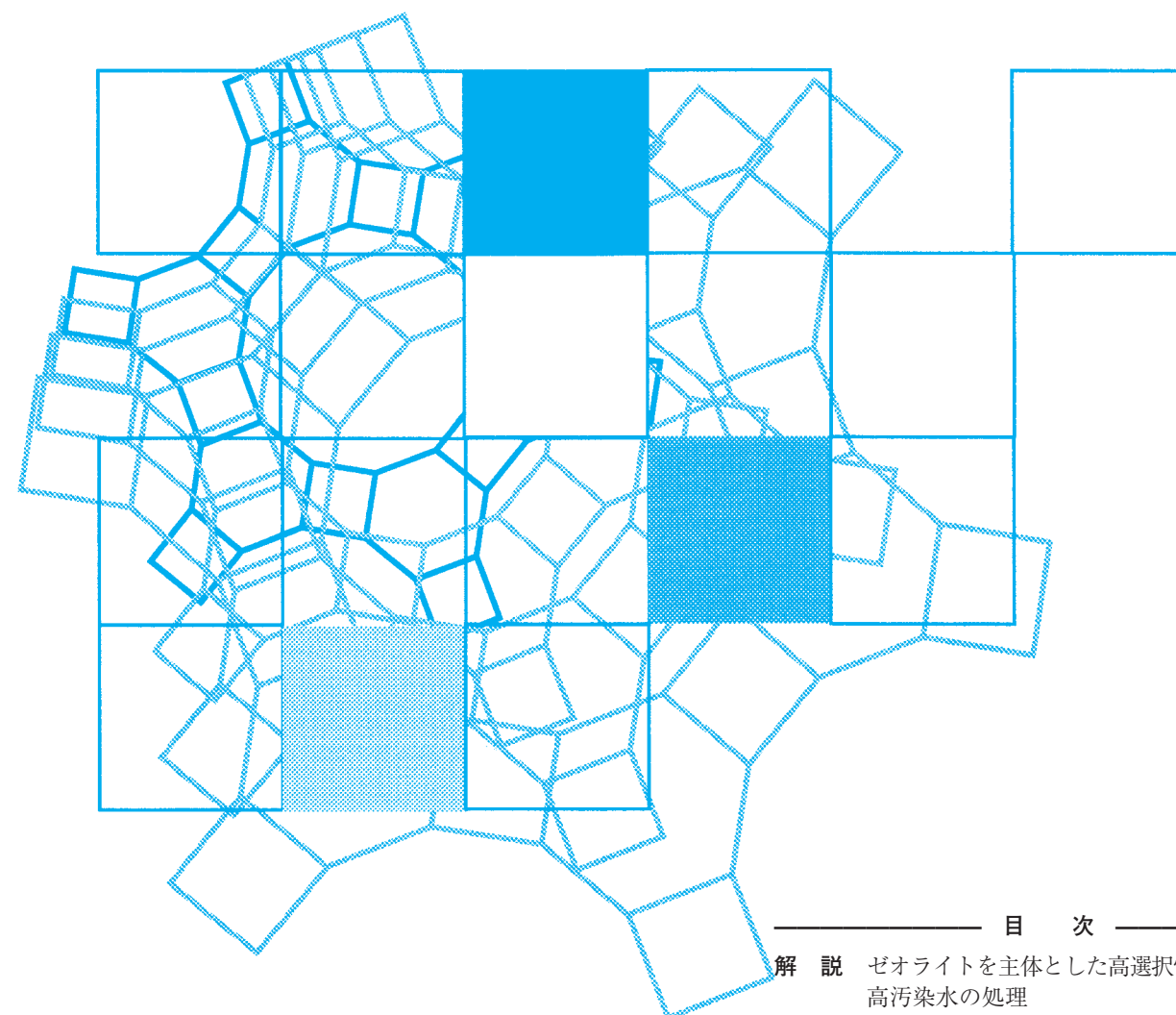


Vol.31
No.4
2014

ゼオライト



目次

解 説	ゼオライトを主体とした高選択性吸着剤による高汚染水の処理 三村 均・山岸 功 ...115
解 説	大面積DDR型ゼオライト膜の開発 谷島健二・萩尾健史・宮原 誠・高橋直子・新野真紀子・磯村 学・吉田修一 ...125
解 説	ゼオライトの欠陥制御を鍵とする新しいチタノシリケート系高性能触媒の創製 窪田好浩・稲垣怜史 ...131
ゼオゼオ	ゼオライトを活用した触媒プロセス開発に携わって 常木英昭 ...143

レポート (147) お知らせ (152)
法人会員名簿 (155)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

世界唯一の粉粒体の総合分析メーカー

Total Solutions in Particle Characterization



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AFSMTM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NLDT/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)



触媒分析装置 BELCAT II

触媒分析装置がBELCAT IIに進化しました。検出器の高感度化やガス混合機能の標準化、蒸気導入機能の低価格オプション化を実現しつつ、コンパクト化にも成功しました。ますます強力に触媒研究をサポートいたします。

- ・測定法：常圧流通法
- ・検出器：熱伝導度検出器 (TCD)
- ・温度範囲：-100℃(オプション)～1100℃
- ・測定項目：TPD(昇温脱離)、TPR/TPO(昇温還元/酸化)
パルス法(金属分散度、OSC)、BET比表面積
- ・その他：ガス分析計オプション(BELMass)を使用し、定性分析による触媒反応も可能

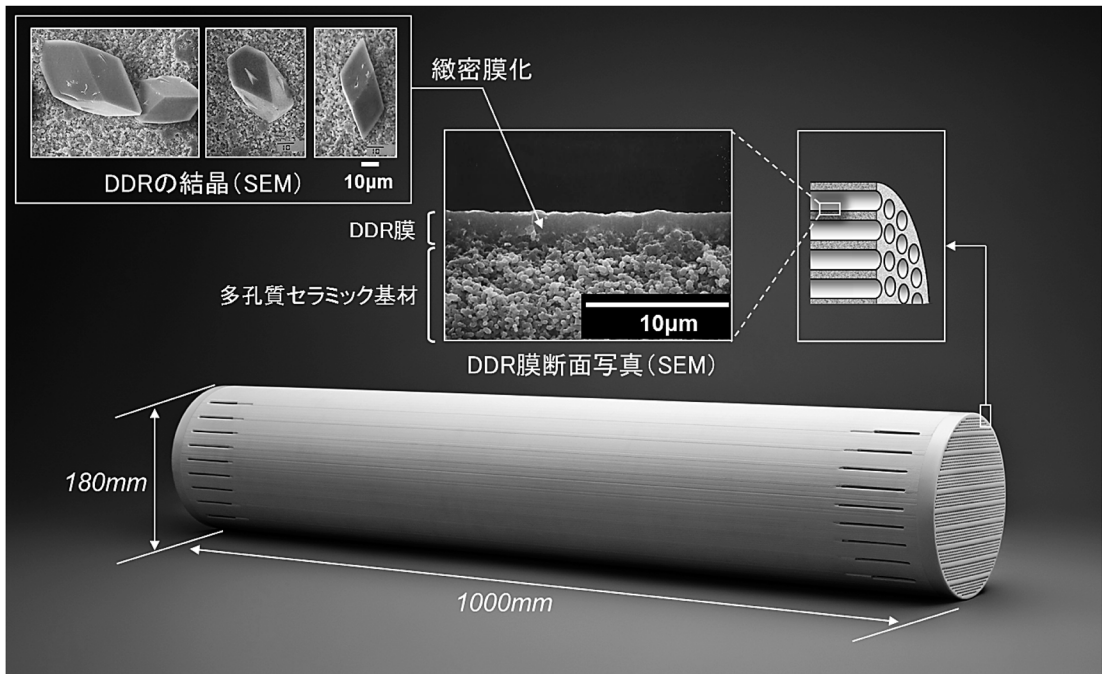
新製品!

その他製品ラインナップ

- New** ・ナノセンシング吸着量測定装置 BELQCM —— ngオーダーのガス／蒸気吸着量測定に!
- New** ・多成分高圧ガス吸着量測定装置 BELSORP-VC — 単成分又は最大4成分まで測定可能、最大測定圧 約7MPa
- New** ・多目的吸着量測定装置 BELSORP-PVT —— 吸着等圧線／吸着等量線／PCT曲線測定。

* 圧力と温度を同時に制御します。圧力／温度スイング吸着法 (PTSA)、CO₂回収／貯留 (CCS) やエネルギー貯蔵 (H₂、CH₄)のご研究に!

- ・自動触媒反応装置 BEL-REA-AT —— 検出器との協調制御で全自動測定。ご希望に応じてカスタマイズ。
- ・その他各種分離膜評価装置 —— 貫通孔分布測定装置、ガス／蒸気透過量測定装置(耐腐食性)



世界最大級の DDR 型ゼオライト膜（膜面積：12 m²）

(写真提供：日本ガイシ株式会社)



NIKKISO Group

マイクロトラック・ベル株式会社

<http://www.microtrac-bel.com>

大阪営業所 TEL 06-6841-2161(本社オフィス)
TEL 06-6452-7672(梅田オフィス)
東京営業所 TEL 03-5638-4271(両国オフィス)
TEL 042-392-3378(東村山オフィス)
名古屋営業所 TEL 052-228-6020

《 解 説 》

ゼオライトを主体とした高選択性吸着剤による
高汚染水の処理

三村 均*・山岸 功**

*東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

**日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門原子力基礎工学研究センター

東日本大震災で発生した大津波は、福島第一原子力発電所を襲い、原子力発電の安全神話を覆すレベル7の原子力事故を引き起こした。国内最悪の事故はいまだ収束に至らず、発電所周辺住民は、震災と原子力事故という二重の苦しみ生活を強いられている。事故対策を進める上で、50万トン規模の高汚染水が大きな障害となっている。海水が混入した高汚染水の浄化、特にCsの選択的除染に対しては、無機イオン交換体充填吸着塔による循環注水冷却システムが稼動しており、冷温停止が達成されているが、運転システムの高度化や二次固体廃棄物の安全管理および処分が課題となっている。ここでは、ゼオライトを主体としたCsおよびSr選択性吸着剤の吸着特性および固化特性を比較評価するとともに、吸着剤の高機能化の試みを紹介する。特に、わが国に豊富に産出する天然産ゼオライトは、Csに高い選択性を有すると共に、高温でのCsガスのトラッピング機能および安定固化を実現できる自己焼結機能など優れた特性を有しており、高汚染水の処理および処分において今後重要な役割を果たすものと期待できる。さらに固体廃棄物の安全管理の現状および安定固化技術の開発状況について解説し、将来的な処分に対する課題を整理する。

キーワード：ゼオライト、セシウム、無機イオン交換体、二次固体廃棄物、安定固化

1. はじめに

福島第一原子力発電所事故では、炉心冷却のために数百トン/日の注水が続けられ、セシウム (Cs) などの放射性物質を高濃度 (初期 $\sim 10^6$ Bq/cm³) で含む高汚染水が、短期間で大量に発生し、地下水の流入により毎日400トン程度増加している。高汚染水は、主に放射性Csを含む海水系汚染水であり、極めて大量かつ高放射能の汚染水の対策は過去には例がない。事故の収束に向けた道筋のステップ1において、放射性Csを除去する水処理設備が設置され、冷却水として再利用する循環注水冷却システムが開始された¹⁻⁴⁾。これにより原子炉の安定的な冷

却が可能となり、原子炉の冷温停止状態 (ステップ2) が達成されている¹⁾。図1に循環注水冷却システムの概略図を示す。本システムでは、Cs吸着剤としてゼオライト、CST (結晶性シリコチタネート)、不溶性フェロシアン化物が使用されている。Csに関しては、高い除染係数が得られているが、ヨウ素 (I)、ストロンチウム (Sr)、コバルト (Co)、トリチウムなどの放射性核種は吸着されず、海水塩と

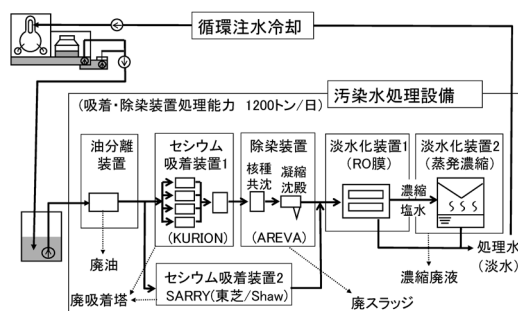


図1 循環注水冷却システム概略図

受理日：2014年7月13日

*〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-01-2

E-mail: hitoshi.mimura@qse.tohoku.ac.jp

**〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4

E-mail: yamagishi.isao@jaea.go.jp

Copyright © 2014 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

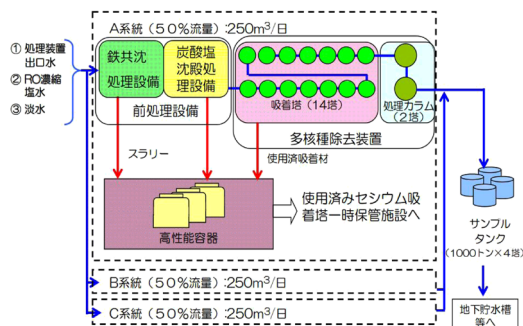


図2 多核種除去設備（ALPS）の概略図

もに逆浸透膜（RO）の濃縮塩水中に濃縮されタンクに貯蔵され続けている。平成26年1月15日現在、循環注水に伴う高汚染水の累積処理量は約850万トンに達し、約50万トン（建屋内の高汚染水9万トン、濃縮塩水等41万トン）が発生している⁵⁾。将来80万トンにも達すると見積もられており、保管場所の確保は非常に困難な状況となっている。濃縮汚染水に残留する放射性物質の濃度を告示濃度限度以下に除去するため、多核種除去設備（Advanced Liquid Processing System：「ALPS」）の試運転が行なわれている⁶⁾（図2）。今後長期間にわたりシステムの運転を継続する必要がある、高機能性吸着剤の開発、除染の高効率化、高度化が緊急の課題とされている。本解説では、CsとSrの選択的除染剤の吸着特性、高機能化および安定固化に関わる研究開発および二次廃棄物の保管等の課題について紹介する。

2. Cs選択性吸着剤

2.1 Cs選択性と特性

Csの選択的吸着剤は、主に無機イオン交換体に関して数多くの報告がある²⁻⁴⁾。放射能高汚染水に関しては、耐放射線性の高い無機イオン交換体の使用に限定される。無機イオン交換体のCs選択性は、イオン交換等温線を作成し、キーランドプロット（選択係数の対数vs交換イオンの当量分率）により、イオン交換自由エネルギー変化（ ΔG^0 ）が算出される。図3にCsに高選択性を示す無機イオン交換体のイオン交換自由エネルギー変化を比較して示す²⁾。マイナス値が大きいものほどCsに選択性が高く、序列としては不溶性フェロシアン化物>ヘテロポリ酸塩（AMP）>ゼオライト群である。実際に、海水、高濃度（5 M）のNa塩溶液および高濃度（3 M）

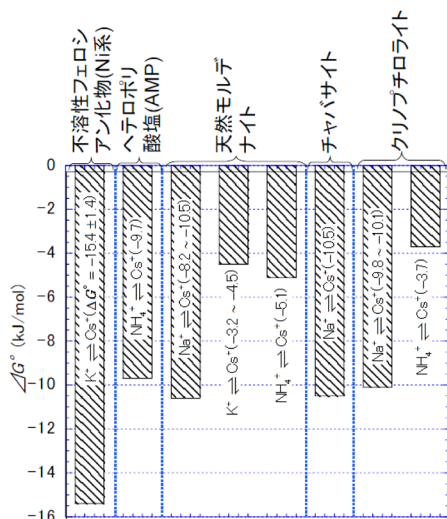


図3 Cs選択性吸着剤のイオン交換自由エネルギー変化

の硝酸溶液からのCsの分配係数値（ K_d (cm^3/g), Csの固相と液相での濃度比）を測定すると、不溶性フェロシアン化物（ KNiFC , KCoFC ）やヘテロポリ酸塩（AMP, AWP）が $10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の極めて高い分配係数（吸着率としては90%以上）を示す²⁾。ただし、これらの高選択性吸着剤は、そのままでは微粉末粒子であり、取り扱いが難しく造粒などの賦形化法の開発が必要である。従来、無機多孔体（シリカゲル、ゼオライト等）への担持複合体が数多く研究されている⁴⁾。一方、ゼオライトは、Na塩溶液からでもCsに高い吸着性を有しており、わが国に豊富に産出すること、粒状としてカラム吸着分離に使用できる点で、現場でのCs除染用吸着剤として最も優れている。図4および図5に、これらCs選択性吸着剤のCs吸着後の構造模式図を示す。

2.2 Csの分配係数と吸着速度

各種ゼオライトへのCsの吸着（Csの分配係数、 K_d ）に対する共存イオンの影響が調べられており、イオン交換自由エネルギー変化からも推定されるように、吸着性の序列は、モルデナイト>クリノプチロライト>A型ゼオライトの順であり、 10^{-2} M 以上では共存イオン濃度の影響が大きくなる。福島原発事故での高汚染水は海水系であることから、各種吸着剤による海水からのCsの K_d 値と吸着速度定数との比較がなされた²⁾。図6は、放射性Csを含む海

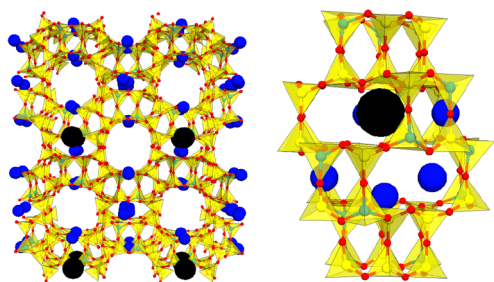


図4 Cs除染用ゼオライトの構造 (左:モルデナイト, 右:チャバサイト)

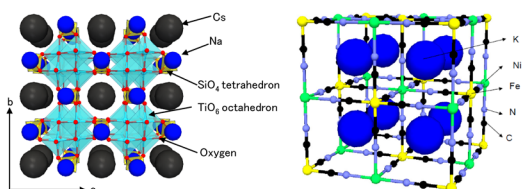


図5 Cs高除染用吸着剤の構造 (左: CST, 右: Ni系不溶性フェロシアン化物)

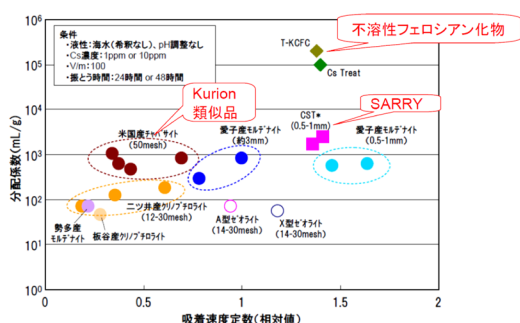


図6 各種Cs吸着剤のCs分配係数と吸着速度定数との相関 (海水系)

水からの、各種吸着剤によるCsの K_d 値および吸着速度定数を求め、その相関を示す。図の右上のものほど、Cs吸着効率が高いことが示唆される。図から明かなように、Csの K_d 値は前述の通り、高選択性の不溶性フェロシアン化物およびCST（結晶性シリコチタネート）、ゼオライト群に大別される。ゼオライト群は、 K_d 値が $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲であるが、吸着速度には大きな差が認められる。このことは、ゼオライトの粒度、純度、表面形態、マクロ孔などの物理化学特性に依存していると考えられる。ただし、ゼオライト利用に関しては、吸着特性以外に、キャラクタリゼーションを厳密に評価し、固化処理まで含めた総合的な評価で判断することが

重要である。ゼオライトを吸着塔に充填し、放射性Csを通液して除染する場合には、Csのカラム内での動的な交換特性および吸着後の内部の安全性評価は重要である。

2.3 Csの安定固化

高汚染水の除染に使用されたゼオライトは、汚染水処理二次固体廃棄物として当面保管される。セシウム吸着装置の吸着塔（スキッド表面線量率4 mSv/hで交換）はコンクリート製のボックスカルバートで、第二セシウム吸着装置の吸着塔は、鉛遮蔽されて保管されている。いずれも高放射性であり、放射能濃度は 10^{15} Bq/m^3 と推定されている⁷⁾。将来的には、Cs吸着ゼオライトの安定固化処理も考慮しておく必要がある。わが国では、東北大学および原子力機構で、無機イオン交換体を用いた発熱元素分離・固化の技術開発が精力的になされてきた²⁻⁴⁾。人造鉱物固化の一例として、各種ゼオライトにCsを吸着後、高温で焼成して発現したCs固定相のキャラクタリゼーション（化学的安定性、機械的強度、相変化、Cs揮発性、Cs浸出性）が詳細に研究されている²⁾。Cs吸着ゼオライトの高温での再結晶した鉱物相に関しては、概ね、Si/Al比が小さい合成ゼオライトは、再結晶化する傾向が高く、Csを格子構造中に固定化した鉱物相が発現する。一例として、循環注水冷却システムのCs吸着装置内で使用されているチャバサイトの、Cs飽和吸着後の高温での相変化を調べると、 $1,200^\circ\text{C}$ 以上の焼成により、ポルサイト（ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ）に再結晶化することが分かっている⁸⁾。結晶化することによりCsは固定化されているため、処分時の浸出性は格段に抑制される。Csを固定したセラミックス固化体は、 $15 \text{ cm } \phi \times 15 \text{ cm}$ 高の円柱状サイズまで試作されている（東北大学、図7）。一方、天然産モルデナイト、クリノプチロライトは高温焼成（ $>1,000^\circ\text{C}$ ）で非晶質化し、溶融が開始する。焼成固化体（ $1,200^\circ\text{C}$ で3時間焼成）からのCs浸出性は、 $10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ と極めて低いことが報告されている²⁾。今後、ホットプレス固化も含めた焼成処理および焼成条件の最適化を図る必要がある。ゼオライトの優れたガストラッピング機能および自己焼結機能を利用し、不溶性フェロシアン化物の安定固化が可能である。Csを高濃度で吸着した不溶性フェロシアン化物を各種

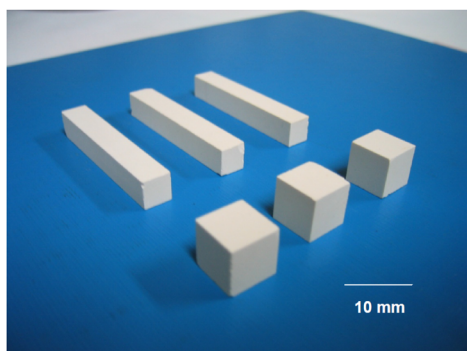


図7 Cs吸着ゼオライトを高温焼成（1,200℃）して製造したセラミックス固化体（ゼオライト粉末をプレス焼結，ポルサイト鉱物）

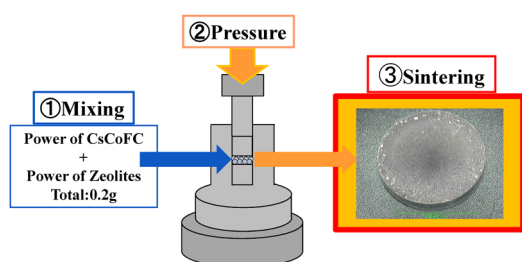


図8 ゼオライト混合によるCs吸着不溶性フェロシアン化合物の安定固化

ゼオライトと混合・成型し，高温で焼結する手順を図8に示す。Csを吸着した不溶性フェロシアン化合物は，それ自体を高温焼結するとCsは全て揮発し，Csは固定されないが，ゼオライトを一定比率混合することにより，焼結温度1,000℃ではほぼ100%のCsが固定される^{9,10)}（図9）。不溶性フェロシアン化合物（Cs高選択性）をA型ゼオライト（Sr吸着性）に担持した複合体は，Cs/Srの両核種を吸着可能であり，吸着後の核種の固定化にも上記の機能が発揮され，Csの固定化率が高い。

3. Sr選択性吸着材

3.1 Sr選択性と分配特性

ゼオライトでは， Na^+ - Sr^{2+} 系について報告されている選択係数から，Srイオンのイオン交換での選択係数の序列は，Csの場合とは全く逆で， $\text{A} > \text{X} > \text{Y} > \text{モルデナイト}$ となることが知られている²⁾。A型ゼオライト内部には，2種類のイオン交換サイトがあり，そのうちスーパーケージ（ α ケージ）中にある

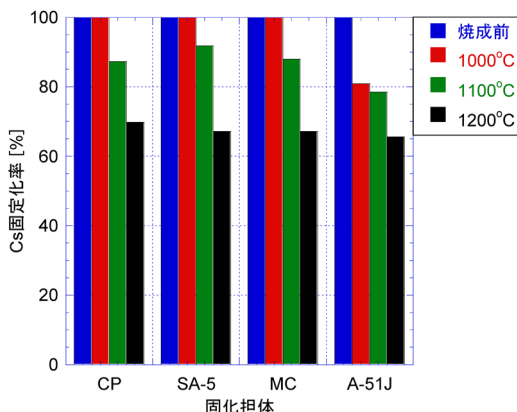


図9 不溶性フェロシアン化合物／ゼオライト混合体の高温焼結時のCs固定化率（%）（Cs固定化率（%）は，左から焼成前試料，1,000℃，1,100℃，1,200℃焼結体の順；CP: clinoptilolite, SA-5: natural mordenite, MC: modified chabazite, A-51J: A zeolite）

サイトI（交換容量の1/3を占める）では $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ の順で，スーパーケージに面した6員環上にあるサイトIIでは，逆に $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ となることが知られている。1 Mの塩化ナトリウム溶液からSrイオンをイオン交換吸着する場合，分配係数の順序は選択係数と同じで，A型ゼオライトで $225 \text{ cm}^3/\text{g}$ であるのに対し，モルデナイトでは $10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度であった⁵⁾。各種吸着剤による実海水からの放射性Srの吸着速度は，時間経過とともに K_d 値は上昇傾向を示し，24時間以降ではほぼ平衡に近づく。Csより吸着性が低い，吸着性序列（Srの K_d 値の序列）は，A型ゼオライト $>$ X型ゼオライト $>$ 含水酸化チタン樹脂 $>$ チャバサイト $>$ クリノブチロライト $>$ モルデナイトであり²⁾，Csの吸着とは逆の傾向を示す。A型ゼオライトの K_d 値は $240 \text{ cm}^3/\text{g}$ （A型ゼオライトはTMI事故時に使用実績有）を示した。ゼオライトに比べSr選択性が高いと期待されるチタン酸塩（チタン酸カリウム）は層状構造を示しており（図10）， $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}$ のイオン交換によりSrが吸着する¹²⁾。

3.2 Srの安定固化

Sr吸着ゼオライトの高温での再結晶した鉱物相を調べると，Si/Al比が小さいゼオライト（A, X, Y, チャバサイト）は，再結晶化する傾向が高く，Srを

格子構造中に固定化した鉱物相が発現する。1,200ないしは1,100℃以上の焼成により、Sr長石($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)に再結晶化する²⁾。結晶化することによりSrは固定されているため、処分時の浸出性は格段に抑制される。Csの場合と同様に、Srを固定したセラミックス固化体も、15 cm ϕ × 15 cm 高の円柱状サイズまで試作されている。一方、天然産モルデナイト、クリノプチロライトは高温焼成(>1,000℃)で非晶質化し、溶融が開始する。焼成

温度によりSrの浸出性は急激に低下し、1,100℃以上の焼成により $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相にSrが固定されると、Srの浸出は原子吸光分析の検出限界以下である。Srを吸着した含水酸化チタンおよびチタン酸カリウムは、1,000℃以上の高温焼成により、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)に結晶化しSrが固定される¹²⁾。

4. 吸着剤の改質と高機能化

Cs除染用吸着剤としてのゼオライトは、様々な高機能化処理により、核種吸着性能の高度化を図ることができる。表1はゼオライトの高機能化処理とその効果を示す。ゼオライト自体の改質によるものと複合化手法等により吸着性能の高度化が達成できる¹³⁾。高機能化処理に関しては、特に、焼成処理および不溶性フェロシアン化物やヘテロポリ酸塩の担持処理により、Cs吸着性能の向上が期待できる。A型ゼオライトの細粒化は、海水系からのSrの吸着速度を向上させる。フィルターおよびハニカム化は、粉末状ゼオライトが担持されており(図11)、吸着速度の向上、核種の濃縮など応用範囲が広い。ハニカム成型体(図12)は、セラミックス繊維を骨格として、これにスラリー状ゼオライトを含浸させている。東北大学では、放射性CsおよびSrの吸着特性を調べている。平衡pHが8.7~8.9の範囲で、

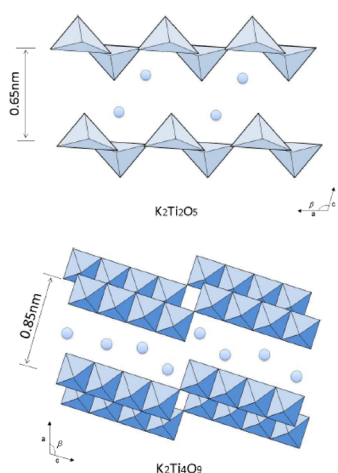


図10 Sr選択性吸着剤(チタン酸カリウム)の結晶構造

表1 ゼオライトの高機能化処理

処 理	処理法	効 果
焼成処理	高温焼成し表面改質	吸着速度向上 焼き締め効果 微粉末化抑制
酸処理	酸処理しH形化と表面改質	H形化でイオン形を調整 表面の不純物除去
コンディショニング	交換性イオンをNa形、K形等に調整	コンディショニングにより吸着性能の制御
複合化	複数種のゼオライトを混合造粒	多核種除去性能向上 吸着速度向上
細粒化	カラム使用下限までの小粒径化	吸着速度向上
造膜	不織布等にゼオライト担持	フィルター利用 吸着効率向上 多目的使用可
ハニカム化	無機膜にゼオライト担持し成形	吸着効率向上 多目的使用可
高選択性剤担持	高選択性吸着剤をマクロ孔内に析出担持	Cs吸着性能向上

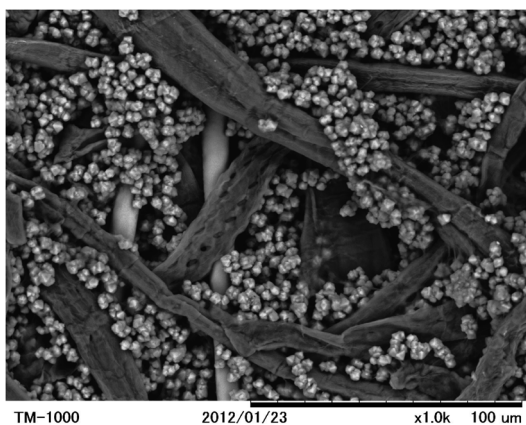


図11 ゼオライトフィルター（X型ゼオライト担持不織布）のSEM像

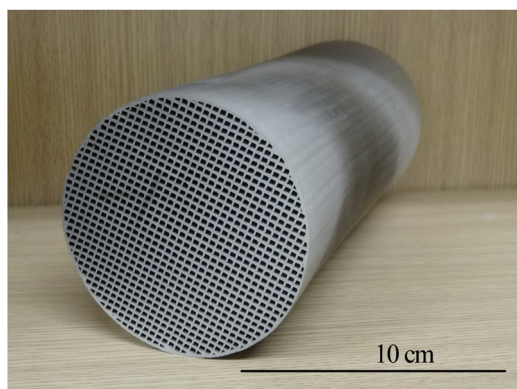


図12 ゼオライトハニカム（A型ゼオライト担持）の概観

CsとSrの分配係数は $4.8 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ （吸着率として98.2%）および $1.8 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ （99.6%）であり、CsとSrの飽和吸着量は0.87 meq/gおよび1.94 meq/gであった。いずれも1,200℃焼成により、ポルサイト（ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ）（図13）およびSr長石（ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）が生成し、CsとSrが安定に固定できる。ゼオライトは種類により核種選択性が異なり、混合造粒することにより多核種除去性能が高まる。図14は各種ゼオライトの放射性Cs, SrおよびEu分配係数値の比較を示す。図から明らかなように、CsはSi/Al比が大きいトンネル状孔路を有するモルデナイト、クリノプチロライトおよび提燈型のチャバサイトに選択性を有し、SrはSi/Al比が小さく、かつ三次元かご型構造を有するA型ゼオライトに高い選択性を有する。L型ゼオライトは孔路径が大きいトンネルと

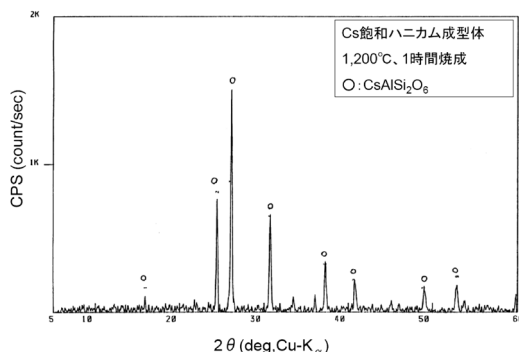


図13 Cs飽和吸着ハニカム成型体の1,200℃焼成体のX線回折像

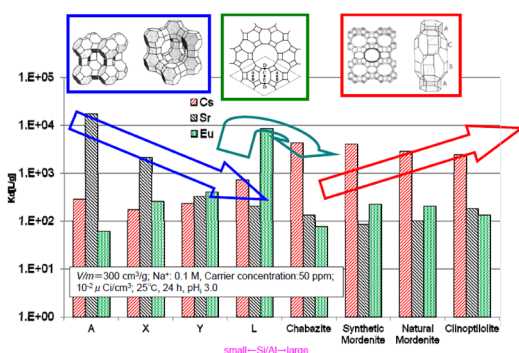


図14 各種ゼオライトの構造と放射性Cs, SrおよびEuの分配係数値の比較

ケージの両方を有する構造であり、3価カチオンのEuやAmに高い吸着性を有している¹⁴⁾。

5. ゼオライト廃棄物の性状と保管評価

循環注水冷却システムで高汚染水の除染に使用されたゼオライトは、汚染水処理二次固体廃棄物として一時保管される。平成26年2月3日時点で、KURION社製セシウム吸着装置の吸着塔466本（鉄遮蔽体表面線量率0.10～250 mSv/h）はコンクリート製のボックスカルバートで、第二セシウム吸着装置SARRYの吸着塔96本は鉛遮蔽（表面線量率0.04～1.20 mSv/h）で保管されている⁵⁾。これら使用済み吸着塔は、処理・廃棄体化が始まる20～25年後まで保管する必要がある、現行の一時保管方式が長期保管方策としても妥当であるか、評価研究が進められている。保管中のゼオライト吸着塔の安全性評価では、吸着塔内部での放射性Csの放射線による発熱に対する安定性、水の放射線分解で発生する水素

ガスの燃焼の可能性、および残留する海水塩による容器材の腐食等の検討が重要である。水素発生と腐食は、吸着塔内に水がなければ起こらない現象である。ゼオライトは親水性（吸水性）であるが故に、イオン交換によってCsを吸着できるが、脱水しにくい特性は保管評価を難しくする。

原子力機構での評価研究¹⁵⁾では、KURION吸着塔のゼオライトHerschelite (Chabazite-Na)を用いた吸着試験をもとに、事故初期に発生した吸着塔のCs-134, 137の放射能濃度を 10^{15} Bq/本のオーダーと推定し、吸着塔内部の水素滞留状況が評価されている。吸着塔内の温度と水素濃度を解析した結果の例を図15に示す。解析条件は、吸着塔下部の汚染水出口管が洗浄水で水没し、Herschelite層が100%湿度状態（含水率25.6 wt%）、崩壊熱504 W均一分布、水素発生量20.5 L/dとしている。吸着塔上部にある汚染水入口管、ベント管（排気管）およびベントプラグ（栓）を大気開放した状態では、Cs崩壊熱を駆動力とした熱自然対流や分子拡散により、空気が汚染水入口管から塔内に流入し、水素と混合されてベント管等から流出すると推定される。この結果、塔内水素濃度は1.6%以下（燃焼下限界は4%）に静定するとともに、Herschelite層の最高温度は211℃以下（自然発火温度は500～571℃）と推定されている¹⁵⁾。なお、水素発生量は、Herschelite層の状態（層高、含水量、塩分濃度等）で変化し、ゼオライトと純水の混合物、湿ったゼオライト、ゼオライトと海水の混合物の順に増加する傾向も明らかと

なっている。

ゼオライトを充填した吸着塔容器の材質は、一般的に耐食性が高いとされるステンレス鋼SUS316Lである。しかし、腐食が促進される放射線照射下の海水中で、ゼオライトと接触したステンレス鋼の腐食に関する研究例は皆無であった。このため、電気化学的手法を用いて、孔食、すきま腐食等の局部腐食発生の有無についての評価が進められている。Herschelite吸着材をSUS316L材に接触させることにより腐食発生が抑制されることが明らかになり、海水相当の約20,000 ppmの Cl^- イオン濃度では直ちに腐食は発生しないと推定されている¹⁵⁾。ゼオライトの腐食抑制メカニズムについては、今後の研究が待たれる。使用済み吸着塔を長期間安全に保管できれば、放射能が減衰して処理・処分の負担も軽減される。より確実に長期保管を行うには、上述の解析的な評価研究の結果と実測データと検証、使用済み吸着塔のモニタリングなども重要と考えられる。事故発生時の1～3号機のインベントリは、Cs重量218.8 kg、Cs-137放射能 7.0×10^{17} Bqと推定されている¹⁶⁾。このうち、セシウム吸着装置で回収されたCsは34.1%に過ぎず、大気および海洋への放出量1.9%、高汚染水中1.3%以外の62.7%は炉内に残留していると推定されている⁵⁾。現在の高汚染水中のCs濃度は低下しているが、廃炉工程で溶融した核燃料（燃料デブリ）を砕いて取り出す際に、残留Csが再び汚染水に溶けだすことも想定される。

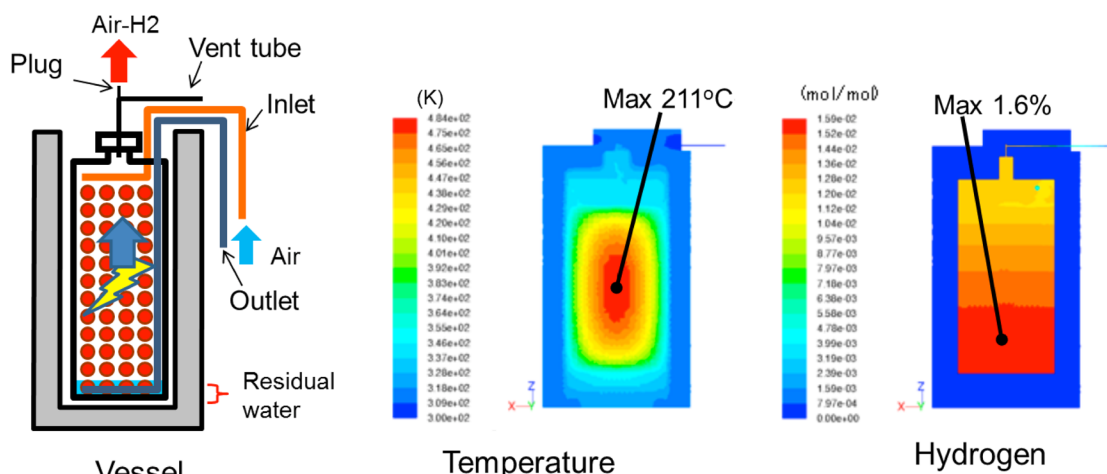


図15 吸着塔内部の発熱および水素滞留解析例¹⁵⁾

6. 汚染水処理によって発生する固体廃棄物の処分

6.1 処分方法の分類

日本における放射性固体廃棄物処分法には4種類があり(図16)、①トレンチ処分(地表付近の簡易な埋め立て)、②ピット処分(コンクリート構造物への埋設)、③余裕深度処分(バリア材を伴う50 m以深への処分)および④地層処分(バリア材を伴う300 m以深への処分、TRU廃棄物および高レベル廃棄物)に分類される。どの廃棄物をどの処分法で処分するかは、公衆の被ばくが年間 $10\mu\text{Sv}$ 以下になるように安全評価を行い決定されるが、おおよそ廃棄物に含まれる放射性物質の濃度で分類することができる(表2)¹⁾。表に示されている値は、それぞれの処分法で処分可能な最大濃度を示しており、年間

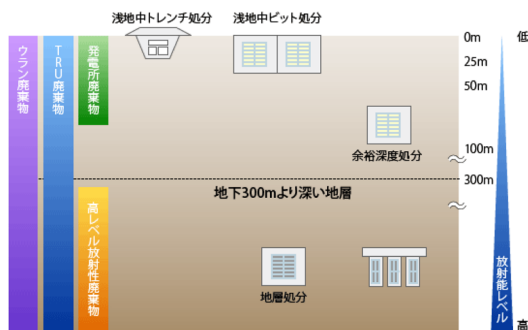


図16 放射性固体廃棄物の処分方法の分類

$10\mu\text{Sv}$ を満足する濃度の10倍から100倍に設定されている(α 核種とトレンチ処分については10倍、他は100倍)。したがって、処分される廃棄物中の平均濃度は表の数値の1/10から1/100以下となる。

6.2 汚染水処理廃棄物処分の課題

今回の福島第一原子力発電所内汚染水の処理によって発生した固体廃棄物の処分については、①含有核種(放射能量、半減期)、②発熱量、③表2の処分法に応じた濃度上限値の推奨値(Bq/ton)固化形態、④同伴物質などの点について考慮する必要がある¹⁾。含有核種の種類と濃度は、どの処分法(深度)に処分するかを決定する上で重要である。処分深度を決める際には、Cs-137以外の核種の濃度が重要となり、 γ 線核種に関しては測定が容易であるが、それ以外の核種については濃度測定あるいは推定のための情報が今後必要となる。発熱量は、処分場の設計段階で重要となる。発熱量が大きいと処分した際の地下での熱の除去が問題となり、バリア材の耐熱温度以下に維持するため、廃棄物間隔を空ける等の考慮が必要となる。発熱量の多い核種は半減期が比較的短いため、処分するまで中間貯蔵することも考えられる。吸着材を処分に適した形態に処理することも重要な課題である。特に不溶性フェロシアンスラッジについては、放射性Cs濃度が高く、還元

表2 処分法に応じた濃度上限値の推奨値¹⁾(Bq/ton)

核種	トレンチ処分		ピット処分		余裕深度処分と地層処分の区分値
	濃度上限値 推奨値	区分値従属性の 評価値	濃度上限値 推奨値	区分値従属性の 評価値	
C-14	—	$10^{10} *1$	10^{11}	—	10^{16}
Cl-36	—	10^7-10^8	—	$10^{11} *1$	10^{13}
Co-60	10^{10}	—	10^{15}	—	—
Ni-63	—	—	10^{13}	—	—
Sr-90	10^7	—	10^{13}	—	—
Tc-99	—	$10^5-10^6 *1$ $10^4-10^5 *2$	10^9	—	10^{14}
I-129	—	10^4	—	$10^{10} *2$	10^{12}
Cs-137	10^8	—	10^{14}	—	—
α 核種	—	10^9	10^{10}	—	10^{11}

*1: Co-60に対する相対濃度からの推定値

*2: Cs-137に対する相対濃度からの推定値

および不活性環境下では分解する可能性があり、適切な固化形態に変換する必要がある。ゼオライトは、そのままの形態でも処分場の設計は可能と考えられるが、焼結固化、ガラス化等の固化形態が可能である。高温でのCsの揮発抑制には、固化担体としてゼオライトが有効であり、ガストラッピング機能および自己焼結機能が利用できる。セメント固化法は、セメントの耐熱温度と含有水分の放射線分解による水素発生観点から、濃度が高い場合は安易に選ぶべきでない。同伴物質についても充分考慮するべきである。汚染水処理に際しては、油分や塩分が含まれており、これらとバリア材の相互作用について検討が必要である。塩分は、金属容器の腐食やコンクリート構造物の強度低下、粘土の膨潤力/止水性の低下等を起こす恐れがある。油分（有機物）の含有は、放射線分解による水素等のガス発生懸念があるため、焼却や酸消化等の処理が必要になる。以上の点に注意しつつ、それぞれの固化体に応じた処分法を決定していくことになる¹⁾。

7. おわりに

高除染吸着剤やゼオライトの吸着能を利用して、現在、循環注水冷却システムが稼働している。一方で、多量の廃吸着剤（二次固体廃棄物）が保管・管理されている。これら吸着剤の高機能化、安定保管さらに将来的には安定固化法の開発が課題となっている。わが国に豊富に産出する天然産ゼオライトは、Csに高い選択性を有すると共に、高温でのCsガスのトラッピング機能および安定固化を実現できる自己焼結機能など優れた特性を有しており、高汚染水の処理および処分において今後重要な役割を果たすものと期待できる。

文 献

- 1) 山岸 功, 三村 均, 出光一哉, 日本原子力学会誌, **54**(3), 166-170 (2012).
- 2) 三村 均, 佐藤修彰, 桐島 陽, 日本イオン交換学会誌, **22**(3), 1-13 (2011).
- 3) 三村 均, 山岸 功, 日本イオン交換学会誌, **23**(1), 1-15 (2012).
- 4) 三村 均, 山岸 功, 日本イオン交換学会誌, **23**(2), 1-14 (2012).
- 5) 日本原子力学会「福島第一原子力発電所事故により発生する放射性廃棄物の処理・処分」特別専門委員会報告書 (平成26年3月).
- 6) 三村 均, 粉体技術, **5**(9), 807-811 (2013).
- 7) 豊原尚実, 春口佳子, 川野昌平, 川原田義幸, 三倉通孝, 林 弘忠, 小畑政道, セラミックス, **47**(11), 869-875 (2012).
- 8) H. Mimura, T. Kanno, J. Nucl. Sci. Technol., **22**(4), 284-291 (1985).
- 9) Y. Ikarashi, Rana Syed Masud, H. Mimura, E. Ishizaki, M. Matsukura, Proc. of WM2013 Conference, February 24-28, 2013, Phoenix, Arizona USA.
- 10) H. Mimura, Y. Ikarashi, I. Ishizaki and M. Matsukura, Proc. of CIMTEC2014, 6th Forum on New Materials, June 18, 2014, Montecatini Terme, Italy.
- 11) 菅野卓治, 橋本裕之, 大谷登蔵, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **34**(1), 53-57 (1978).
- 12) H. Kanda, H. Mimura, Y. Niibori, M. Iwasaki, K. Mori, Proc. of the 22nd International Conference on Nuclear Engineering, ICONE22, July 7-14, 2014, PRAGUE, CZECH REPUBLIC.
- 13) T. Nakai, S. Wakabayashi, H. Mimura, Y. Niibori, H. Tanigawa, E. Ishizaki, F. Kurosaki, M. Matsukura, Proc. of WM2013 Conference, February 24-28, 2013, Phoenix, Arizona USA.
- 14) H. Mimura, Y. Ishihara, K. Akiba, J. Nucl. Sci. Technol., **28**, 144-151 (1991).
- 15) I. Yamagishi, *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., **51**, 1044-1053 (2014).
- 16) 西原健司, 岩元大樹, 須山賢也「福島第一原子力発電所の燃料組成評価」, JAEA-Data/Code 2012-018 (2012).

Treatment of Highly Contaminated Water with Highly Selective Adsorbents Mainly Composed of Zeolites

Hitoshi Mimura* and Isao Yamagishi**

*Graduate School of Engineering, Tohoku University

**Tokai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency

Massive tsunami caused by the Great East Japan Earthquake attacked the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant and caused the nuclear accident of level 7 to overturn the safety myth of nuclear power generation. The domestic worst accident does not yet reach the convergence, and many inhabitants around the power plant are forced to double pains of earthquake disaster and nuclear accident. At present, large amounts of high-activity-level water over 500,000 tons are stored in Fukushima NPP-1 site, which is a serious obstacle to take measures for the nuclear accident. For the decontamination of high-activity-level water containing seawater, the circulating injection cooling system using packed columns with inorganic ion-exchangers is operated and the cold shutdown is accomplished. However, the advancement of operating system and the safety management of secondary solid wastes are very important subject. In this paper, the adsorption properties and solidification characteristics are compared for Cs and Sr selective adsorbents mainly composed of zeolites and the enhancement of adsorption properties are reported. Especially, naturally occurring zeolites abundant in Japan have high selectivity towards Cs, and also have excellent functions of gas trapping and self sintering for stable solidification. Zeolites are thus expected for the treatment and disposal of contaminated water in future. This paper also reports the present situation of safety management of solid wastes and the development of stable solidification methods, and summarizes the future subjects considering the safety disposal.

Key words: zeolite, cesium, inorganic ion-exchanger, secondary solid waste, stable solidification

Copyright © 2014 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

大面積DDR型ゼオライト膜の開発

谷島健二・萩尾健史・宮原 誠・高橋直子・
新野真紀子・磯村 学・吉田修一

日本ガイシ株式会社 NCMプロジェクト

当社は、DDR型ゼオライトの膜化に世界で初めて成功し、各種ガスの透過性能測定結果から、高い分画性能を有していることを確認している。今回、直径180 mm、全長1000 mmで、膜面積12 m²というモノリス型の大面積DDR型ゼオライト膜を開発した。大面積化した目的は、例えば天然ガス精製のような膨大な処理量に対応するためである。供給ガス圧0.3 MPaG、50/50の二酸化炭素／メタン混合ガスでの二酸化炭素の透過速度および二酸化炭素／メタンの分離係数は、それぞれ、 5×10^{-7} mol/m² s Paおよび160以上と高く、天然ガス精製へ適用可能なレベルと考える。この他、水素／メタン混合ガスからの水素分離、二酸化炭素／水素からの二酸化炭素分離なども可能である。また、当社のDDR膜は、アルミニウムをほとんど含まないため耐酸性に優れている。有機溶媒からの脱水に適用した場合、浸透気化法による酢酸濃度90 wt%、温度90℃の試験において、高い分離性能を200時間以上維持することを確認している。酢酸以外にも、フェノール、エステル、アルコールからの脱水において高い分離性能を発現するため、広い用途展開が期待される。

キーワード：DDR、ゼオライト膜、ガス分離、脱水、天然ガス、酢酸

1. 背景

当社は、DDR型ゼオライトの膜化に世界で初めて成功し、各種ガスの透過性能測定結果から、高い分画性能を有していることを確認している¹⁾。今回、直径180 mm、全長1000 mmの大面積のモノリス型DDR型ゼオライト膜を開発したので、その特徴、大面積化の目的、ガス分離性能について述べる。さらに、脱水用途への展開として、DDR型ゼオライト膜での期待と、各種脱水性能を紹介する。

1.1 DDR型ゼオライト膜の特徴

はじめに、DDR型ゼオライト膜の特徴について紹介する。DDR型ゼオライト（以下、DDRとする）は、1980年代にGiesにより初めて合成され、酸素8員環からなる0.36×0.44 nmの楕円形の2次元細孔

を有することが報告されている²⁻⁵⁾。図1に、DDRの結晶構造を示す。結晶内の均一細孔により、膜化した際には高い分画性能を示す。また、当社のDDR膜は、アルミニウムをほとんど含まないハイシリカ組成なので、アルミニウムを含む一般的なゼオライトに比べて化学的に安定で、耐水蒸気性や耐酸性に優れている。

図2は、直径30 mm、全長160 mmの小型のモノリス型DDR膜エレメントを用いて、様々なガスの透過性能を調べた結果である。ガスの透過速度はDDRの細孔より大きい炭化水素などは低く、それ

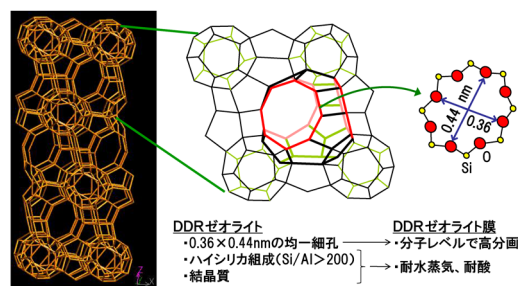


図1 DDR膜の特徴

受理日：2014年8月12日

〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町2-56

日本ガイシ株式会社 研究開発本部 NCMプロジェクト

Copyright © 2014 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

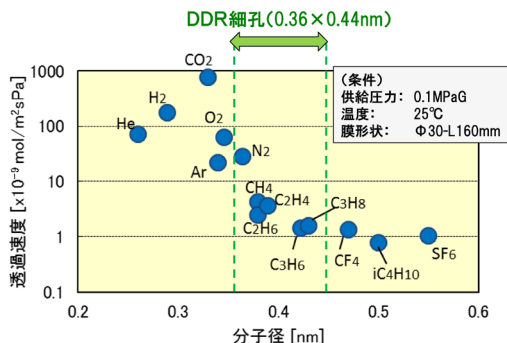
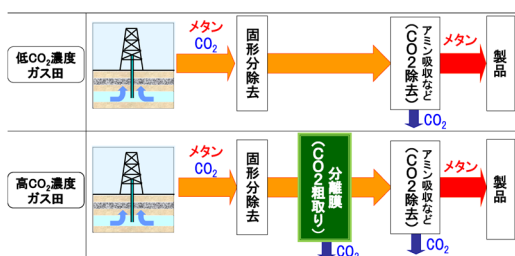


図2 DDR膜のガス透過性能

図3 用途例：天然ガス精製（CO₂分離）

より小さい二酸化炭素、水素、ヘリウムは高いことより、分子ふるい機構で分離可能であることがわかる。例えば、二酸化炭素とメタンの混合ガスでも高い分離性能が得られ、その用途例として、図3に示すような、天然ガス精製での二酸化炭素分離が挙げられる。ガス田から産出されるガス中には不要な二酸化炭素が多く含まれる場合があり、製品化の前に一定濃度以下まで除去する必要がある。二酸化炭素濃度が比較的低い場合は、アミン吸収などで二酸化炭素を高精度に分離できるが、二酸化炭素濃度が高い場合は、処理量が多くなりエネルギーコストが高くなることが問題となる。一方、分離膜は圧力差が分離の駆動力なので、元々高压で産出する天然ガスでは低いエネルギーコストで二酸化炭素を分離できる。分離膜とアミン吸収法を併用することで、現状より省エネが可能となる。

このような用途で膜に求められることは、メタン漏れが少ないこと、二酸化炭素の透過量が多いこと、耐圧性が高いこと、高濃度二酸化炭素にも耐えることなどであり、DDR膜はこれらの要求に見合う性能を持っているため、有望な用途の一つと考えている。



図4 セラミック膜製品

1.2 大面積化の目的

前述の天然ガス精製のような用途で膜を商用化する場合、膨大な処理量に対応するため、多くの膜面積を必要とする。そのため、設備の容積、設置面積、重量が増大すること、さらに、本数が多くなることで膜とモジュールの接続部、いわゆるシール部も多くなることにより、シール漏れのリスクも増すことが懸念される。そこで、当社では、コンパクトな設計に繋がる形状としてモノリス型を選択し、かつ大型形状とすることにした。当社では、図4に示すように各種分離用途向けにサイズの異なるセラミック膜を製造している。その中でも最も大きい浄水場向けのセラミック膜を改良してDDR膜の基材として使用することとした。形状は、直径180 mm、全長1000 mmで、膜面積は12 m²であり、膜面積は、直径10 mmのチューブ型の膜の約400本分に相当する。

2. 大面積DDR膜

2.1 製造方法

DDR膜の基本製造工程を図5に示す。主な工程は、種付け、水熱合成、脱テンプレートの3つからなる。基材表面に種結晶となるDDR粒子を付着させ、種を溶液中で結晶成長させて膜化し、最後に有機テンプレートを燃焼除去する。大面積化実現には、基材構成粒子の粒径の最適化による基材表面の粗大欠陥低減、種の粒径と塗布密度の最適化による基材表面への均一な種付け、および水熱合成におけるゾル組成と加熱条件最適化による膜厚のばらつき制御の3つが重要課題であった。

2.2 膜仕様

図6に大面積化したDDR膜の外観を示す。開発

した大面積モノリス型DDR膜は、直径180 mm、全長1000 mmで、膜エレメントの長手方向に供給セルと呼んでいる直径2.4 mmの貫通孔を多数設けてありその内表面にDDR膜が形成されている。供給セル数は約1600で、膜面積は12 m²である。当社で把握する限りでは、世界最大級のゼオライト膜エレメントである。また、ガス分離の場合、数MPa以上の高圧化で使用する可能性もあるため、基材の耐圧強度も8 MPa以上へ向上させた。

ガスが供給セルに供給された後、DDR膜を透過しやすい成分が濃縮された透過ガスは供給セルに最も近いスリットセルへ集まる。スリットセルの両端部は閉じられており、集まった透過ガスは膜エレメントの側面部にある側面スリットより排出される構

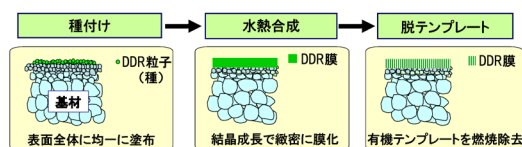


図5 DDR膜の製造工程

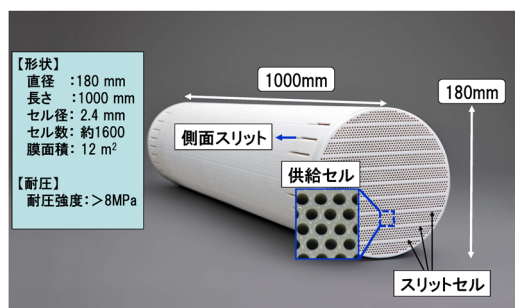


図6 大面積モノリス型DDR膜の主な仕様

造となっている。なお、DDR膜を透過しにくい成分が濃縮された非透過ガスは供給セルの他方より出てくる。

分離性能は、例えば、二酸化炭素とメタンの等モル混合ガス、膜間差圧0.3 MPa、温度25℃の試験条件で、分離係数160以上、二酸化炭素の透過速度 5×10^{-7} mol/m² s Paと高性能を示す。

2.3 ガス分離性能

図7に、高分子膜や他の無機膜の分離性能をまとめたグラフ⁶⁾を示す。近年開発が進んでいるゼオライト系の膜は、高分子膜と比較して透過速度と分離係数共に高い性能を有している。当社のDDR膜の性能を図7のグラフ中にプロットした。評価条件が一致している訳ではないため厳密な比較はできないが、他のゼオライト膜と遜色ない性能を発現しており、大面積でかつ高透過速度と高分離係数を実現していることがわかる。

表1には、種々混合ガスでの分離性能を小型のDDR膜を使用して室温にて評価した結果を示す。

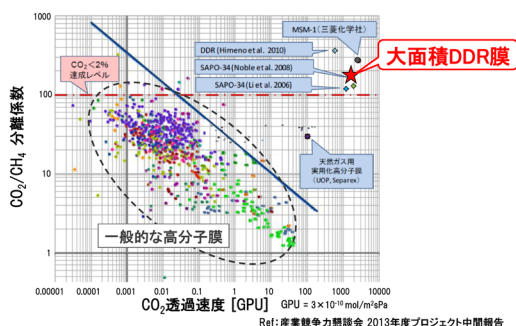


図7 種々の分離膜のCO₂/CH₄分離性能

表1 各種混合ガスでの分離性能

混合ガス	試験条件		透過性能	
	供給ガス組成	供給圧力	分離係数	透過ガス組成
	[%]	[MPaG]	[-]	[%]
CO ₂ : CH ₄	CO ₂ = 50	0.3	>160	CO ₂ >99
H ₂ : CH ₄	H ₂ = 40	0.4	>50	H ₂ >97
	H ₂ = 60	0.4	>100	H ₂ >99
CO ₂ : H ₂	CO ₂ = 40	0.4	12	CO ₂ = 89
N ₂ : CH ₄	N ₂ = 50	0.3	9	N ₂ = 90

膜形状：φ30-L160 mm

表2 各種有機溶媒からの脱水性能

溶媒		試験条件			脱水性能		
		供給溶媒濃度 (wt%)	温度 (℃)	真空圧 (torr)	水透過速度 (kg/m ² h)	分離係数 (－)	溶媒漏れ濃度 (wt%)
有機酸	酢酸	90	90	50	4.0	>1700	<0.5
芳香族	フェノール	50	90	50	30.0	>10000	<0.01
エステル	酢酸エチル	97	70	50	1.5	>6400	<0.5
アルコール	エタノール	90	70	50	1.0	>1700	<0.5
	イソプロパノール	90	70	50	4.0	>9000	<0.1
	n-ブタノール	90	70	50	5.5	>9000	<0.1
ケトン	アセトン	90	50	10	1.5	>9000	<0.1
エーテル	テトラヒドロフラン	90	50	10	3.5	>9000	<0.1

膜形状：φ30×L160 mm

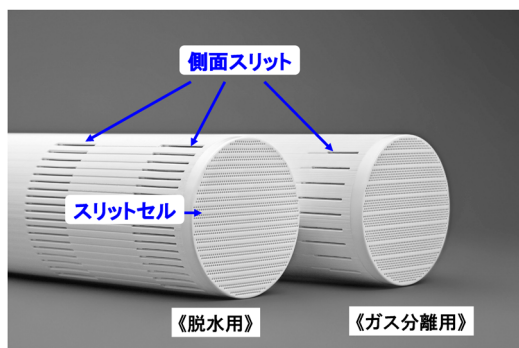


図12 脱水用とガス分離用の基材比較

ステルとして酢酸エチル，アルコールとしてエタノール，イソプロパノール，ブタノール，ケトンとしてアセトン，エーテルとしてテトラヒドロフランを選択した。評価した有機溶媒全てで分離係数が1000以上と高く（透過側への溶媒漏れが少ない），種々の有機溶媒に対し，高精度の脱水ができる可能性が示された。水透過速度は試験条件に大きく依存するので一概には言えないが，比較的高いものであると認識している。

3.3 脱水膜の面積化

DDR膜が脱水へも適用できる可能性があることがわかったので，現在面積化を開始している。脱水での想定運転条件では，膜を透過した水が基材側

孔内を拡散するときの抵抗が大きいことが計算により判明したため，図12に示すようにスリットセルをガス分離用の基材よりも多く設けることにした。現在，作製した基材に対し，DDR膜の形成条件を検討中であるが，今年度中には完成する見通しである。

4. まとめ

大面積モノリス型DDR膜の開発を実施した。開発した膜は，コンパクトな設備設計が可能となり，天然ガス精製など大規模用途への展開が容易になったと考えている。また，脱水用途ではDDR膜は高い分離性能と耐久性を有することを確認した。特に，ニーズが高い酢酸脱水への適用可能性を示した。今後，脱水用途に適した基材での大面積化を実現し，各種脱水プロセスへの適用も目指していく。

文 献

- 1) T. Tomita, K. Nakayama, and H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 71 (2004).
- 2) H. Gies, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 275 (1984).
- 3) H. Gies, *Z. Kristallogr.*, **175**, 93 (1986).
- 4) N. C. M. A.-Zeestraten, J. Dorrepaal, J. Keijsper, and H. Gies, *Zeolite*, **9**, 81 (1989).
- 5) C. A. Fyfe, H. Gies, Y. Feng, and H. Grondy, *Zeolite*, **10**, 278 (1990).
- 6) 産業競争力懇談会 2013年度プロジェクト中間報告.
- 7) 松方, *PETROTECH*, **33**, 6, 402-406 (2010).

Development of DDR-type Zeolite Membrane on Multichanneled Support Having Large Membrane Area

Kenji Yajima, Takeshi Hagio, Makoto Miyahara, Naoko Takahashi,
Makiko Niino, Manabu Isomura, Shuichi Yoshida

NGK Insulators, LTD., NCM project, Corporate R & D,
2-56 Suda-cho, Mizuho, Nagoya 467-8530, Japan

E-mail: yajima@ngk.co.jp

NGK have first prepared DDR-type zeolite membranes, and has thereafter revealed its molecular sieving effect through measurements of single gas permeation of various gas species. Recently, we have succeeded in scaling up this DDR-type zeolite membrane into a large multichanneled structure with a diameter and length of 180 mm and 1000 mm, respectively, realizing a membrane area of 12 m² within a single membrane. This membrane was developed for aiming large-scale applications with high throughput, such as natural gas purification. Taking this application for example, the performance of our membrane is discussed through the separation of CO₂ from CO₂/CH₄ mixtures, which is a reference index for natural gas purification. Our membrane exhibited a high CO₂ permeance and selectivity of $>5 \times 10^{-7}$ mol/m² s Pa and >160 , respectively, for equimolar mixtures of CO₂ and CH₄ at a total feed pressure of 3 bars. We expect that this high performance shall be promising for industrial applications. Application to other binary systems including H₂ separation from H₂/CH₄ and CO₂ separation from CO₂/H₂ mixtures was also confirmed to be possible. Another beneficial feature of our DDR-type zeolite membrane is its remarkably low aluminium content. In general, zeolites with lower aluminium content are more chemically stable and thus our membrane is expected to have high acidic resistance, suitable for dehydration applications. The dehydration performance of our membrane has been actually tested in several organic solvent/water systems using pervaporation method. Our membrane showed high performance and excellent stability for more than 200 hrs in dehydration of 90% acetic acid solution at 90°C. Enhanced dehydration performance has also been observed in other solvents including phenol, ester and alcohol solutions.

Key words: DDR-type zeolite membrane, gas separation, natural gas, dehydration, acetic acid

Copyright © 2014 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

ゼオライトの欠陥制御を鍵とする
新しいチタノシリケート系高性能触媒の創製

窪田好浩・稲垣怜史

MSE骨格をもつ新規有機・無機複合体YNU-2Pの合成に成功した。YNU-2Pの骨格は欠陥を多数含み、そのままでは有機物を除去して多孔体に導くことができなかったが、スチーミング処理によるシリケート種のマイグレーションで欠陥が一部修復され、焼成を経て純シリカ組成のミクロ多孔体YNU-2が得られた。次いで骨格に残存する欠陥にTiを導入し、新規チタノシリケートTi-YNU-2を得た。その際、触媒調製条件、特にスチーミング条件の最適化により、過酸化水素を酸化剤とするフェノール酸化触媒としての高性能化に成功した。また、Ti-YNU-2の非常に高い活性・選択性の原因についての仮説を提唱した。

キーワード：チタノシリケート、MSE型ゼオライト骨格、Ti-YNU-2、欠陥、スチーミング、過酸化水素、フェノール酸化

1. はじめに

規則性多孔体チタノシリケートは、過酸化水素(H_2O_2)を酸化剤とする各種有機基質の部分酸化反応に対して有効な触媒として知られている¹⁻⁵⁾。構成原子の全てが酸素供給源となりうる酸素は理論的には理想の酸化剤であるが、液相での触媒反応では H_2O_2 水溶液もまた優れた酸化剤となりうる。 H_2O_2 は有効酸素の割合が47%と高く、また副生するのが H_2O であるため、有機合成反応において多用される有機過酸やアルキルヒドロペルオキシドなどと比較して環境負荷が低く、さらに取扱い上の利便性などから、「グリーンケミカルプロセス」の実現に有望な酸化剤と言って間違いはない⁶⁾。反応や基質の適用範囲を拡大するためには、オーダーメイドでシリケート骨格の最適化がなされるのが理想であるが、それはまだまだ夢であり、実際には既存あるいは新規の骨格について、チタノシリケート触媒としての可能性が個別に検討されるにとどまっている⁷⁻¹⁹⁾。

しかしそれでも、骨格トポロジーだけでなくバルクあるいは原子レベルでの物性の違いも活性に大きく影響するため、既存の骨格であっても触媒調製法の工夫による高性能化が十分見込まれる。

筆者らは以前、新型の骨格であるMSEの固体触媒としての可能性について解説するとともに、この骨格をもつ新規物質YNU-2P (Yokohama National University-2-Precursor)²⁰⁾とYNU-2 (Yokohama National University-2)²⁰⁾の挙動について紹介した²¹⁾。当時はまだ骨格へのヘテロ元素導入がほとんどできておらず、シリケート種のマイグレーションの制御が課題であった。その後、新しいチタノシリケートTi-YNU-2触媒の調製と、調製条件の最適化による触媒の高性能化に成功したので、その経緯についてここに紹介する。

なお、ゼオライト骨格の欠陥(defect)には「connectivity defect」、「site defect」、「stacking fault (planar defectの一種)」などがあり、ゼオライト触媒分野の論文で単に欠陥というとゼオライトに特有のconnectivity defectを指している事例が多いが、本稿では「欠陥」をvacancy defect (空格子点欠陥、原子空孔)に近い意味、すなわちsite defect (シラノールネストでもある)の意味で用いることとする。

受理日：2014年9月2日

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

横浜国立大学大学院工学研究院

E-mail: kubota@ynu.ac.jp

Copyright © 2014 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

2. MSE型ゼオライトの骨格構造と物質例

MSE型ゼオライト²²⁾は、[001]に平行な酸素12員環ストレートチャンネルをもち、これに2つのうねった10員環チャンネルが交差した三次元大細孔ゼオライトである(図1A)。また、10員環の窓を介してのみアクセス可能なスーパーケージを有する²³⁾。これらの細孔の様子を模式的に表したのが図1Bである。MSEの「Type Material」は米国Mobil(現ExxonMobil)社が開発したMCM-68ゼオライト(アルミノシリケート)であり²⁴⁾、その水熱合成の際には環状の四級アンモニウム塩 N,N,N',N' -tetraethyl-*exo,exo*-bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium diiodide (TEBOP²⁺(I⁻)₂)が有機の構造規定剤(OSDA)として用いられた。結晶化生成物であるアルミノシリケートのSi/Al比は9~12程度であり、合成ゼオライトの中では比較的Al含有量が多い。

構造決定も同社の研究者らによってなされ²³⁾、International Zeolite Association (IZA)から骨格コード(Framework Type Code; FTC)としてMSE (MCM-Sixty Eight)が与えられている²²⁾。IZAはまた、YNU-2を「Related Material」としてリストしている。さらに、UOP社が開発したUZM-35²⁵⁾もMSEの一種である。このMSE骨格中には8種類のTサイトがある(図2)。ただし、Tサイトの番号づけには普遍的なルールはなく、出典によって番号のつけ方が異なることがあるので注意が必要である。例えば、図2に示した番号づけ^{20,26)}はIZAのデータベースに示されたもの^{22,23)}とは異なる。なお、図2に示すT6、T7の欠陥については5節および6.4節で述べる。

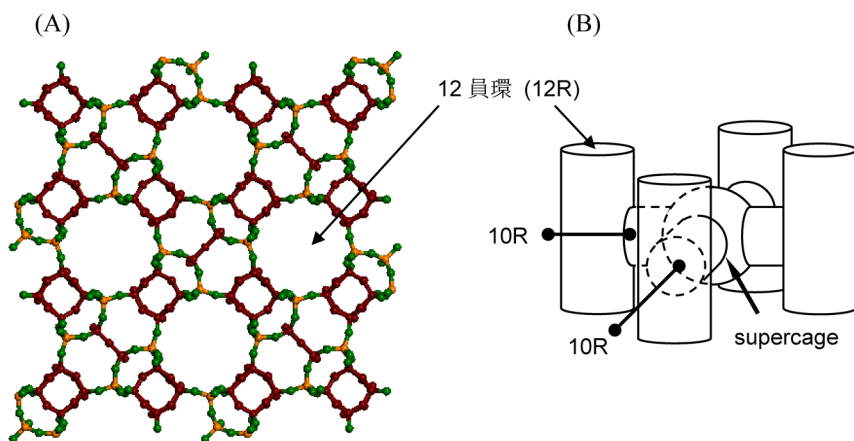


図1 MSEの(A) [001]方向から見た骨格 および(B) 細孔構造の模式図

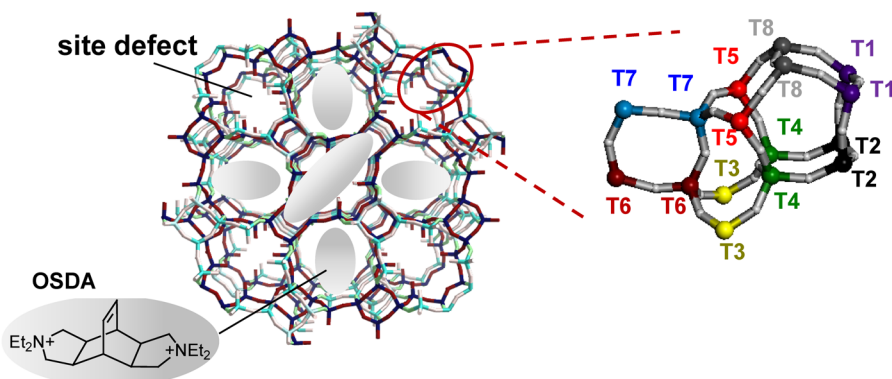


図2 MSEの8種類のTサイト およびYNU-2PにおけるOSDAの存在位置

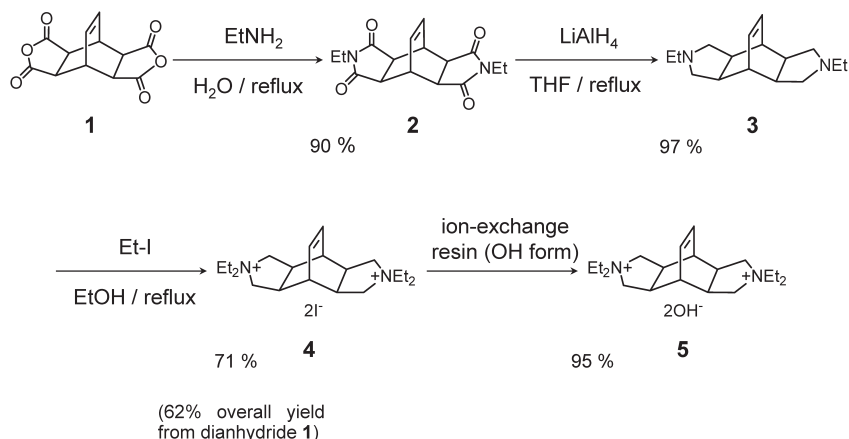
3. 合成の自由度を妨げる要因とポスト処理による触媒開発

最近著者らのグループでは、MSE構造の新しい簡便な合成法と触媒化の方法²⁷⁻²⁹⁾を複数見出しているが、当初は合成条件の制約の多さから数々の壁にぶつかり手を焼いた。ただし、一般に応用研究の障害になりがちなOSDA合成については、我々はむしろ得意としており、スキーム1に示すようにdiiodide **4**をdianhydride **1**から3工程で合成し、さらにイオン交換でdihydroxide **5**を得る手法を確立しているため、実験室スケールでは特に問題とはなっていない。まず問題となったのは、出発ゲル組成のウィンドウの狭さである^{23,30)}。例えば、仕込みのSi/Al比は約10でなければならない。Si/Al>20, Si/Al<5などと変化させると、beta (*BEA)やZSM-12 (MTW)の相が現れる。また、アルカリ源はKでなければならない、Naを用いると*BEAやMTWの相が現れる。さらに、OSDAはiodideである必要があり、hydroxideであるとやはり*BEAやMTWが生成してしまう。このように、アルミノシリケートに限っても合成上の制約が非常に多く、ましてやアルミノシリケート以外の組成でMSEを直接結晶化させることはとうてい無理のように当初は思われた。実際、Ti源を出発ゲルに仕込んでもMSE型のチタノシリケートを結晶化させることはできなかった。一方、アルミノシリケートに限れば、Si/Al=9~12程度(ユニットセルを構成するT原子112個のうち、8.6~11.2個がAl)の範囲でしか結晶化しないことは、Al含有量が低すぎて骨格にAlを追加導入し難いケースに比べて、

触媒調製上はむしろ好ましい。骨格構造を維持しつつ脱Al(骨格からのAlの脱離)さえできれば、他の金属への同型置換も可能だからである。このような考え方に基づき、酸処理による徹底的な脱Alとそれに続く骨格へのTi導入・熱処理などを経たTi-MCM-68触媒の調製と高性能化にすでに成功し、報告した³¹⁾。また、段階的な脱AlによってSi/Al比を制御したAl-MCM-68触媒の調製にも成功し、酸触媒として有望な結果を得ている^{32,33)}。段階的な脱Alにおいては特に、骨格内Alの位置についても制御できている可能性があり、詳しく検討中である。これを契機として、ゼオライト科学における普遍的な課題、例えば、望むTサイトへのAl導入による酸性質および触媒性能の自在な制御といった課題の解決に迫れるかもしれない。ここまでは、MCM-68が本来持つ素性に逆らわない化学的なポスト処理を基軸とした触媒開発である。ただしこの時点で、結晶化に10日以上加熱時間が必要であり、安全域を含めると16日程度必要であることが未解決の課題として残った。

4. 合成上の制約の打開策とYNU-2Pの発見

前節の検討と並行して、dry-gel conversion (DGC)法³⁴⁾の一種であるsteam-assisted crystallization (SAC)法³⁴⁾を用いたところ、Alを含まない出発ゲルから結晶性の非常に高い純シリカ組成の生成物が5日という比較的短時間で合成できることを見出した²⁰⁾。粉末XRDパターンからは、MSE骨格をもつことが明らかであったが、特筆すべきはピークのシャープ



スキーム1 MSE型ゼオライト合成のためのOSDA合成ルート

さで、従来のMCM-68の場合には分離しなかったピークがはっきり分離するほどであった。原子配列が長距離にわたって規則的であること、従来型MCM-68（結晶径<100 nm）と比較して大きな粒子径（数 μm ）を有することが原因と推測されるが、先に述べた合成上の制約を考えあわせ、マクロ物性や化学組成が従来型MCM-68とまったく異なるこの物質には独自の物質名をつけてよいと判断し、この有機・無機複合体をYNU-2Pと名づけた^{20,26)}。YNU-2Pの結晶化初期には*BEAが現れることなどから、TEBOP²⁺を含む乾燥ゲル中に多く存在する4員環ユニットに由来してまず*BEA構造が形成され、この*BEAに含まれる4員環連結構造が水蒸気処理中に再配列することにより、同じく4員環連結構造をもつMSE構造に相転移するものと推測している²¹⁾。

5. YNU-2Pから規則性ミクロ多孔体YNU-2への変換

YNU-2Pは得られたものの、有機物を常法で除いただけで規則性多孔体YNU-2を直接得ることは出来なかった。すなわち、400°C以上で焼成すると結晶構造が崩壊した^{20,26)}。高分解能粉末X線回折データに基づく精密構造解析²⁰⁾によれば、YNU-2PではMSEユニットセル内の8種類のTサイト（図2）のうちT6, T7サイトの充足率がいずれも0.40と特に低く、T1, T3でそれぞれ0.84, 0.90, それら以外（T2, T4, T5, T8）では1.0であった。そして、ユニットセル（Tサイト総数112）あたり約13個の欠陥が存在し、OSDAが図2に示すように包接されて骨格を支えていた（産総研・池田拓史博士による）。10%を超える欠陥率であり、YNU-2Pの骨格構造が焼成により崩壊するのは、この欠陥の多さに起因する。

そこで、ポスト処理によりその欠陥サイトの修復を試みた。具体的には、1.0 mol L⁻¹硝酸およびSi(OEt)₄の混合物が入ったオートクレーブにYNU-2Pを懸濁させ、160°Cで24時間加熱した。その結果、ポスト処理後の固体試料は450°Cで焼成しても高い結晶性を示すMSE構造を保持するようになった。こうして、新しい規則性多孔体YNU-2が得られた。YNU-2Pに存在していた欠陥サイトには確かにSiが挿入されていた。したがって、ポスト処理による欠陥修

復を経て熱的に安定なゼオライト骨格が形成されたと考えられる^{20,26)}。

この時点で、Si源ではなく各種のヘテロ元素源を用いることにより、アトムプランティングが可能ではないか、欠陥の多さを逆手にとってYNU-2Pが各種アトムプランティングの土台になり得るのではないかという着想を得たため、手始めにAlの導入を試みた。Si(OEt)₄の代わりにAl(OEt)₃を用いた類似の処理を行うと、やはり骨格の安定化が起こったものの、Alの導入量は極めて少なかった²¹⁾。つまり、骨格の安定化に寄与しているのは主としてSiであり、ここで、骨格Siのマイグレーションの可能性が浮上した。この骨格Siのマイグレーションを検証するために、系外からSi源もヘテロ元素源も添加せず、YNU-2Pを1.0 mol L⁻¹硝酸中で加熱処理したところ、やはり焼成後にYNU-2が得られた。Si種のマイグレーション自体は比較的古くから知られている現象ではあるが、新規物質においてもこの現象を目の当たりにすることとなった。結局、YNU-2Pはスチーミング処理だけでも骨格が安定化することがわかり、²⁹Si MAS NMRにおけるQ³ピークの減少などから、YNU-2PのSi種のマイグレーションが起きていることが明らかとなった²⁶⁾。

6. YNU-2へのTiの導入によるTi-YNU-2触媒の創製²⁹⁾

YNU-2骨格へTiを導入する方法は複数考えられるが、我々はまず穏和な（ゆるい）スチーミング条件で必要最小限のSiマイグレーションを起こして骨格を安定化し、残存するできるだけ多くの欠陥にTiを導入するという方針をたてた。Ti導入には、TiCl₄を気相から供給する手法を用いることとした^{15,17)}。これは、並行して進めているTi-MCM-68の研究開発でも多用している方法である³¹⁾。

6.1 スチーミング条件の検討

Ti導入の前に、YNU-2Pに対するスチーミング条件を詳しく検討した。図3に示すスチーミング装置を用い、水蒸気を異なる温度（ $t^\circ\text{C}$; $t=200, 300$ ）および分圧（ p kPa; $p=10, 30, 50$ ）で24時間流通させた。これらの条件下でのスチーミングはいずれも有効で、処理後のサンプルは、包接されている残存有機物を焼成（450°C, 3 h）によってすべて除いても骨格を維持した。これに対し、200°C以下のスチー

ミングでは安定化効果がみられなかった。水蒸気分圧が10 kPaのとき、スチーミング直後の有機物含有率（熱重量分析による）は、処理温度200, 250, 350°Cにおいてそれぞれ21.1, 17.1, 12.2%であり、元々のYNU-2P中のOSDA含有率が23.0%であったことを考えあわせると、有機物がある程度除去されるような温度ではじめてSi種のマイグレーション

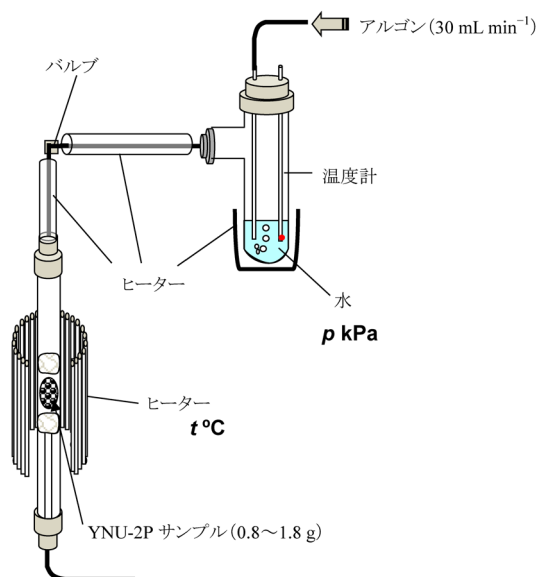


図3 スチーミング装置の概念図

による骨格安定化が可能になると言える。ここで、スチーミングによる骨格安定化の後に焼成（450°C, 3 h）で有機物を完全に除いて最終的に得られた多孔体をYNU-2 (t, p) と定義する（括弧内の t, p は上で述べたスチーミング温度と分圧である）。各YNU-2 (t, p) の焼成後の ^{29}Si MAS NMRを図4に示す。メジャーな Q^4 ピークとマイナーな Q^3 ピークの存在が、骨格の安定化がなされたことと共に依然として欠陥が残存していることを示している。スチーミング条件を厳しくするにつれ、欠陥に由来する Q^3 ピークの割合が減少し、 Q^4 ピークがシャープになっている。このことから、スチーミングを厳しく行うことでSi種のマイグレーションが活発化し、欠陥のより少ない安定な骨格構造が得られることが示唆される。また、スチーミング条件によっては窒素吸脱着等温線上でヒステリシスループが観測されるようになった（図5）。ヒステリシスループは直径約4 nm以上のメソ孔が存在する場合に観測されるものであり、YNU-2 (250, 50), YNU-2 (250, 30), YNU-2 (300, 30) の各サンプルにおいて条件に合うメソ孔の生成が示唆された。さらに、このことはTEM観察によっても裏付けられた。

原子・分子レベルで見た場合、Si種のマイグレーションは基本的にはSi-O結合の加水分解から始まる。この際、欠陥に隣接するSiが、水分子との親

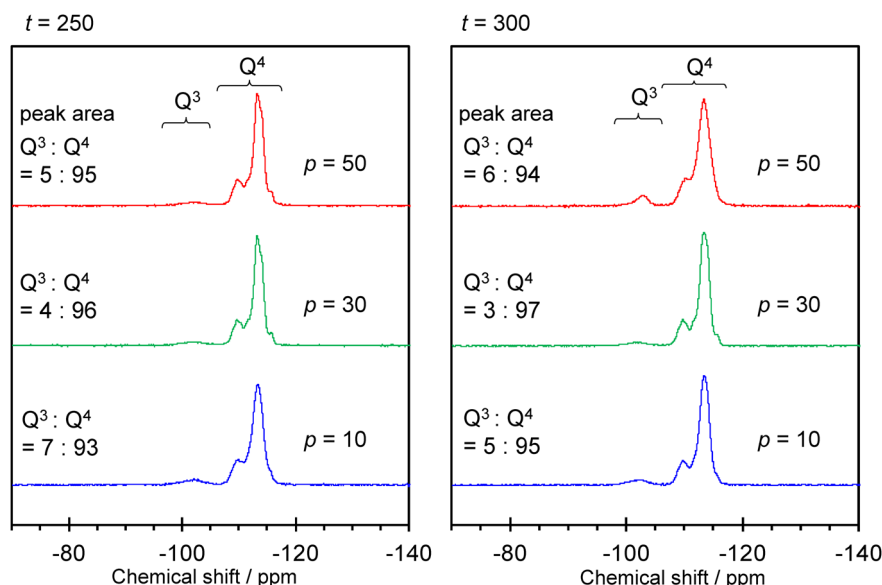


図4 YNU-2 (t, p) の ^{29}Si DDMS NMR スペクトル. (引用文献29よりACSの許可を得て一部改変の上転載)

表1 種々のチタノシリケート触媒を用いたフェノールの過酸化水素酸化^a

entry	catalyst ^b	Ti-content ^c / mmol (g-cat.) ⁻¹	TON ^d	yield ^e (%)				<i>para</i> -sel. ^f (%)	H ₂ O ₂	
				total	HQ	CL	<i>p</i> -BQ		conv. (%)	eff. ^g (%)
1	Ti-YNU-2 (250, 10)	0.18	923	74.3	58.4	6.1	9.8	92	88.4	83.2
2	Ti-YNU-2 (250, 30)	0.16	786	59.2	45.2	7.4	6.7	88	82.9	71.5
3	Ti-YNU-2 (250, 50)	0.16	704	53.0	38.4	6.5	8.1	88	90.3	58.7
4	Ti-YNU-2 (300, 10)	0.20	444	42.2	27.5	4.6	10.1	89	67.8	62.2
5	Ti-YNU-2 (300, 30)	0.10	127	5.7	2.6	1.4	1.7	76	20.1	28.2
6	Ti-YNU-2 (300, 50)	0.07	118	4.1	1.5	1.0	1.7	76	14.2	29.1
7	Ti-MCM-68-cal	0.25	272	32.3	22.2	8.3	1.8	74	63.3	51.1
8	Ti-MCM-68	0.25	150	17.1	11.1	5.5	0.5	58	34.0	50.1
9	TS-1	0.36	50	8.4	4.7	3.7	0.0	56	25.2	33.4

^a Reaction conditions: phenol (PhOH), 21.05–21.85 mmol; catalyst, 20 mg; H₂O₂, 4.12–4.55 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min.

^b First and second values in parentheses are steaming temperature, *t*/°C and steam pressure, *p*/kPa, respectively.

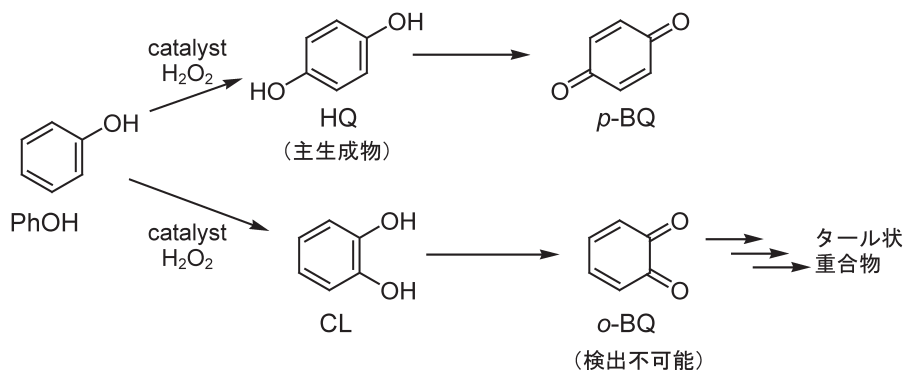
^c Determined by ICP analysis.

^d Turnover number (moles of [hydroquinone (HQ) + catechol (CL) + *p*-benzoquinone (*p*-BQ)] per mole of Ti site).

^e Product yields based on added H₂O₂ after exhaustive acetylation of the products with excess (CH₃CO)₂O-K₂CO₃, the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm × 30 m × 1.00 μm DB-1 column, internal standard: anisole, detector: FID).

^f Selectivity to *para*-isomers of dihydroxybenzenes and quinones (moles of [HQ + *p*-BQ] per moles of [HQ + CL + *p*-BQ]).

^g Efficiency of H₂O₂ utilization (moles of [HQ + CL + *p*-BQ] per mole of H₂O₂ converted).



スキーム2 過酸化水素を酸化剤とするフェノールの逐次酸化と想定される生成物

は有効ではあるものの、この条件ではTi-MCM-68よりも低活性であり、10員環細孔しかもたないことに起因して選択性も低かった。

6.3 高い活性発現の原因

Ti-YNU-2の非常に高い活性の原因をつきとめるため、活性点構造の様子を探った。TS-1, Ti-MCM-68, Ti-YNU-2それぞれの拡散反射紫外可視 (DR UV-vis) スペクトルを、擬*in situ*セル³⁵⁾を用いて測定し、図6に示す結果を得た。図6Aが真空排気前、図6Bが400°Cでの真空排気後のスペクトルである。まず図6Aでは、全てのチタノシリケートで210 nm付近に4配位Ti種 (closedおよびopenサイト) 由来のピークが観測された。しかし、Ti-YNU-2の場合のみ、250~290 nm付近にも肩が観測された。この領域のピークは5配位および6配位Ti種に帰属される⁴⁾ため、Ti種周りの配位状態はTS-1やTi-MCM-68と比較して最初から大きく異なることがわかった。次に400°C, 2 h真空排気した後のスペクトル (図6B) をみると、TS-1およびTi-MCM-68の210 nm付近のピークは吸着水除去の影響でよりシャープになり、典型的な4配位Ti種のパターンとなっていた。これに対してTi-YNU-2の場合はこれらの他に、250~290 nm付近のピークがややす野が狭まったものの依然として顕著であった。TS-1に関する既往の報告⁴⁾と

クが観測された。しかし、Ti-YNU-2の場合のみ、250~290 nm付近にも肩が観測された。この領域のピークは5配位および6配位Ti種に帰属される⁴⁾ため、Ti種周りの配位状態はTS-1やTi-MCM-68と比較して最初から大きく異なることがわかった。次に400°C, 2 h真空排気した後のスペクトル (図6B) をみると、TS-1およびTi-MCM-68の210 nm付近のピークは吸着水除去の影響でよりシャープになり、典型的な4配位Ti種のパターンとなっていた。これに対してTi-YNU-2の場合はこれらの他に、250~290 nm付近のピークがややす野が狭まったものの依然として顕著であった。TS-1に関する既往の報告⁴⁾と

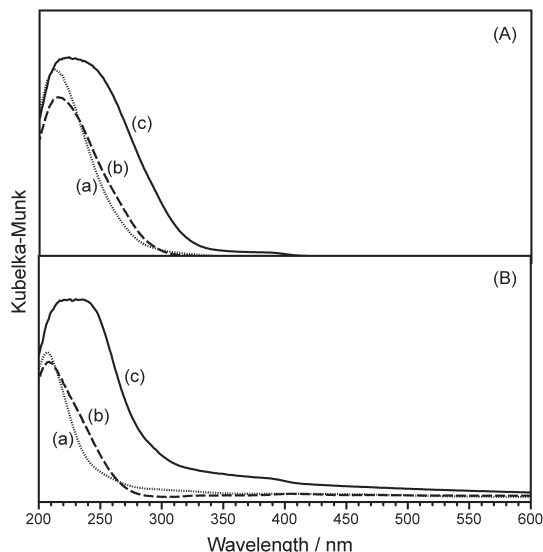


図6 擬*in situ*セルを用いて測定した (A) 真空排気前、(B) 真空排気後の (a) TS-1, (b) Ti-MCM-68, (c) Ti-YNU-2のDR UV-visスペクトル

照らし合わせると、5配位および6配位Ti種とともに、Tiにヒドロキシ基が一つ以上結合した4配位Ti種が比較的多く存在していることが示唆された。

次に、真空排気後（図6B）のサンプルを擬*in situ*セルに入れたまま水を少量加え、再びDR UV-vis測定を行い、図7Aに示すスペクトルを得た。こうして得たTS-1とTi-MCM-68のスペクトル（図7A-a, b）は、図6B-cと非常によく似ており、5配位および6配位Ti種またはヒドロキシ基を一つ以上持つ4配位Ti種（openサイト）が増加したことを示していた。これに対し、Ti-YNU-2の場合は全く異なるスペクトルが得られた。波長300～400 nmに現れたブロードで大きなピークは、ヒドロキシ基を一つ以上持つ5配位および6配位Ti種と帰属された。そこで次に、擬*in situ*セル中、真空排気後のサンプルに対して水の代わりに31% H_2O_2 水溶液を少量加え、再びDR UV-vis測定を行った。すると、Ti-YNU-2の場合に特に大きいものの、結局どのサンプルに対しても300～400 nmの範囲にブロードなピークが現れた（図7B）。これは、チタノシリケート触媒の作動状態におけるTi-OOH種によるものと考えられる。Ti-YNU-2は水を加えただけでこれに近い状態であったことを考えあわせると、Ti-YNU-2は元々この状態になりやすい傾向を有しており、活性化状態への

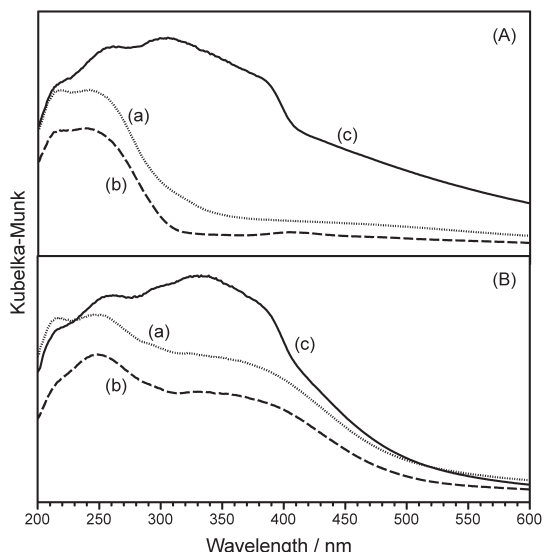


図7 擬*in situ*セルを用いて図5Bの (a) TS-1, (b) Ti-MCM-68, (c) Ti-YNU-2に対して (A) H_2O または (B) 31% H_2O_2 水溶液を加えた後のDR UV-visスペクトル

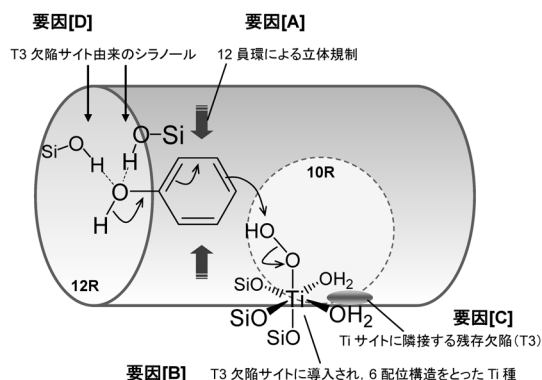


図8 フェノール分子と活性化状態のTi-YNU-2との間の予想される相互作用。(引用文献29よりACSの許可を得て一部改変の上転載)

「準備が整った」触媒であると言える。これが、Ti-YNU-2が非常に高い活性を示す理由の一つであると考えている²⁹⁾。

なお、Ti-YNU-2におけるTiサイトの配位数については、XAFSによっても上記の解釈を裏付ける結果が得られている（未発表データ）。

6.4 高いパラ選択性発現の原因

ゼオライト細孔によるパラ選択性は基本的には細孔の立体規制により発現する（図8の要因 [A]）。

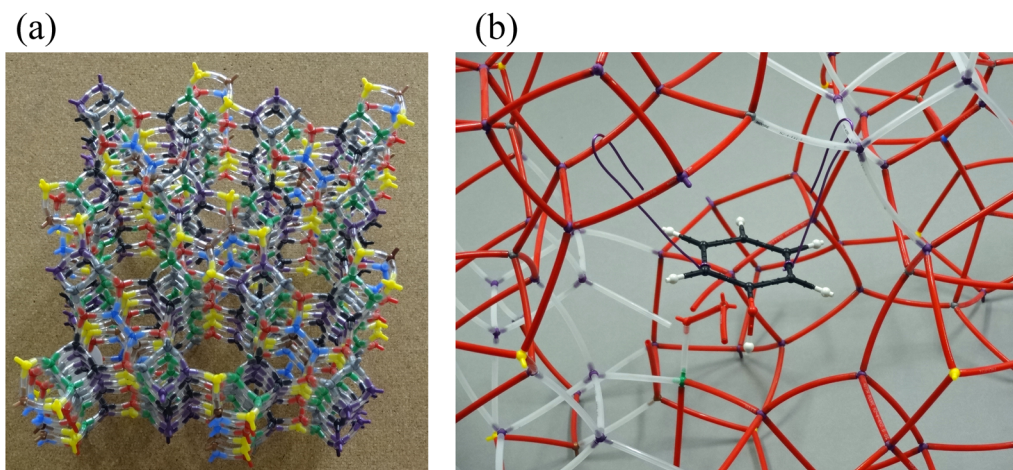


図9 (a) Tサイトの把握に用いた小型骨格模型と (b) フェノール分子と同じ縮尺で作成し、相互作用の考察に用いた大型模型

しかし、Ti-YNU-2の非常に高いパラ選択性の発現要因はそれだけでは説明し難い。そこで、次のような仮説を提唱する²⁹⁾。断片的な結果をつなぎ合わせ、骨格模型(図9)を活用して行った推測であるが、各原子間距離と相互作用・電子の動き・結合の開裂と形成は化学的に妥当な範囲を逸脱してはいない。今後、計算機化学の支援を得れば、より緻密な推測が可能になると期待される。

5節で述べたように、YNU-2Pは図2のT6とT7^{20,26)}(ref. 22および23ではそれぞれT7とT8)にかなりの欠陥を有している。つまり、T6とT7の位置にあるべきSiが抜けている。(以下の説明の視覚化は紙面では限界があるが、図9の骨格模型を活用することにより状況把握が容易になる。)これらT6,T7サイトは12員環ストレートチャンネルに面していないが、隣接するT3とT5からそれぞれSiが供給された場合、12員環に面するT3,T5に欠陥が移る。今、簡単のためにT3に欠陥ができるとする。そうすると、Ti導入によって12員環に活性点が生じることになる。また、二つのT3が互いに隣接しているので、連続した欠陥が生じ得る。そのうち一つのT3のみにTiが挿入されれば、ヒドロキシ基をもつ(あるいはH₂Oが配位した)骨格内Tiとなり、このようなTiは骨格からはずれることなく配位数や立体構造の変化(つまりテトラヘドラルな4配位からオクタヘドラルな6配位構造への変化;図8の要因[B])が容易になるとともに、反応剤や基質が接近

するスペースも確保できる要因[C])。もしこうした環境にあるTiサイト、すなわちシラノールネストに近接するTiサイトがTS-1骨格内にも存在した場合、基質の配位による歪んだ6配位Tiの形成につながるが、DFT計算により示唆されている³⁶⁾。ここまでは、前節で述べた高い活性発現の要因とも言える。

これらを踏まえ、一部の重複も含めて図8の説明をさらに進めると次のようになる。例えばT3欠陥サイトだけをとり、細孔内の規則的な位置に複数存在するため、それらが「活性点挿入の場合(要因[B])」、「反応剤が活性点に近づくためのスペース(要因[C])」、「基質を(水素結合などによって)捕捉する官能基(要因[D])」などとしての役割を適宜果たしていると考え、優れた触媒性能を発現する原因として一つの説明が成り立つ(T5についても同様の可能性があるが、省略する)。すなわち、(1)第一のT3欠陥サイトにTiが挿入され、その隣にもT3欠陥サイトが残存する(要因[C])のでTiサイトは構造に自由度をもつ(要因[B])、(2)第二、第三のT3欠陥サイト(シラノール)が水素結合を介してフェノール分子を捕捉し、弱い相互作用でフェノールの向きと位置を制限する(要因[D])、(3)フェノール水酸基のパラ位がTi-OOH種に特に接近するため、パラ置換の反応速度が特に増大する。なお、(1)の理解を助けるために、過酸化水素で活性化されたTi-YNU-2の部分構造(隣にsite defectが残存す

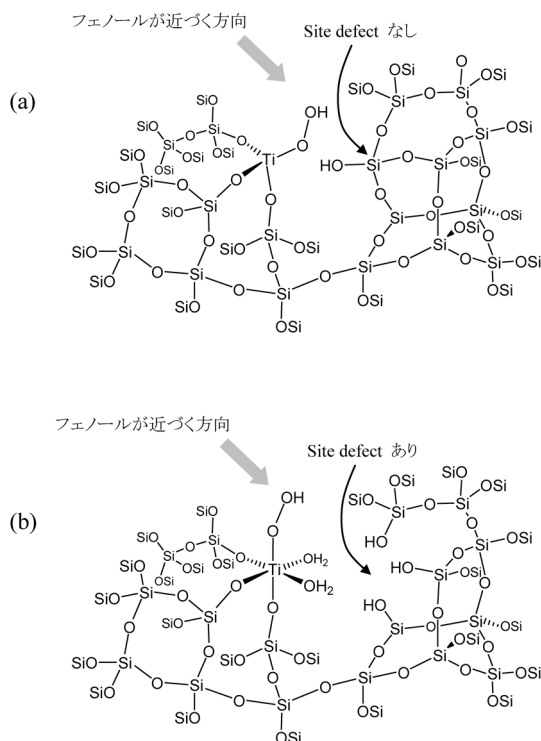


図10 過酸化水素で活性化された触媒活性点付近の部分構造。(a) 従来型チタノシリケート (ここではTi-MCM-68の骨格を反映)、(b) Ti-YNU-2 (隣にsite defectが残存するTiサイト；自由度が高いので6配位をとりやすい)

るTiサイトを概念的に示し、従来型チタノシリケート (Ti-MCM-68, TS-1 など) のいわゆる open site⁴⁾ の場合と比較したのが図10である。

以上 (1)~(3) は、これまで「細孔による立体規制」一辺倒であった「形状選択性」の発現機構³⁷⁾に一石を投じる考え方である。酵素反応において酵素が基質を分子認識して捕捉する事により、ランダムな分子運動を制限してエントロピーを減少させ、基質同士、基質と反応剤もしくは基質と酵素の反応部位を近づけることで反応の活性化エネルギーを大きく低下させる、いわゆるエントロピー・トラップに似ているが、単なる酵素の模倣ではなく、ゼオライト本来の特質である「ミクロ孔による立体規制 (図8の要因 [A])」が掛け合わさっている点で、ユニークな系と言える。今後の検証と拡張を望みたい。

なお、Ti-YNU-2触媒は反応後に水洗および焼成 (550°C, 4 h) を経て再使用が可能であり、再使用中

にもTiのリーチングが認められなかったことから、実用的にも有望である²⁹⁾。

7. おわりに

MSEトポロジーを有するYNU-2の欠陥制御を鍵とするTi-YNU-2触媒の開発の経緯について概説した。材料合成、触媒反応の両面において興味深いケミストリーが隠れており、その本質については現在も解明の努力を続けているところである。また、MSEについては本稿で紹介した酸化触媒としてだけでなく、固体酸触媒としても有望な結果が得られており、触媒材料としてのさらなる発展を目指している。新しいゼオライト骨格を発見あるいは創出するための合成研究においては、結晶化過程の謎を解き明かし、「zeolite synthesis by design」に近づくことが究極の課題である一方で、ゼオライト触媒開発の観点からは、既存骨格に対しても未解決の課題がまだ多く残されている。例えばTサイトの区別と望む位置への活性点導入は古くからの難問であり、現在でも第一級の研究課題であり続けている。昔と今が違う点としては、機器分析のハード面・ソフト面での飛躍的な進歩が挙げられ、合成・解析・反応の各分野において、熱い想いを共有する研究者がうまく結束すれば、温故知新によるスパイラルアップを図ることができるはずである。

適用範囲の広い本当に力量ある触媒を構築するには、マクロ物性制御が極めて重要であることは言うまでもないが、ここに紹介したような原子・分子レベルでの制御が触媒性能の格段な向上につながる要素技術であることには変わりはないと考えている。

本研究では、合成と反応に関しては佐々木麻希子氏 (横浜国大、現電気化学工業(株))、佐藤裕哉氏 (横浜国大、現三菱ガス化学(株))、小山啓人氏 (横浜国大、現出光興産(株))、辰巳 敬教授 (東工大)、横井俊之助教 (東工大)、杉 義弘教授 (岐阜大)、構造解析・キャラクタリゼーションに関しては、池田拓史博士 (産総研)、佐々木優吉博士 (JFCC)、吉田要博士 (JFCC)、奥村 和教授 (工学院大学)、その他多くの方々のご協力を賜った。ここに謝意を表したい。

なお、骨格コードを太字で表記することが推奨されている^{22,38)}が、本稿では敢えて採用しなかったことを付記する。

文 献

- 1) B. Notari, *Adv. Catal.*, **41**, 253–334 (1996).
 - 2) T. Tatsumi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2**, 76–83 (1997).
 - 3) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal., A: General*, **212**, 175–187 (2001).
 - 4) P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knoezinger, *Adv. Catal.*, **48**, 1–169 (2004).
 - 5) P. Wu, T. Tatsumi, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 137–148 (2004).
 - 6) R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.*, 1977–1986 (2003).
 - 7) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent, 4410501 (1983).
 - 8) J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **58**, L1–L3 (1990).
 - 9) M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589–590 (1992).
 - 10) J. C. van der Waal, P. J. Kooyman, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Microporous Mesoporous Mater.*, **25**, 43–57 (1998).
 - 11) T. Tatsumi, N. Jappari, *J. Phys. Chem.*, **102**, 7126–7131 (1998).
 - 12) A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 236–242 (1995).
 - 13) D. P. Serrano, H.-X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 745–747 (1992).
 - 14) P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10316–10322 (1996).
 - 15) C. B. Dartt, M. E. Davis, *Appl. Catal., A: General*, **143**, 53–73 (1996).
 - 16) M.-J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. A. Cambor, *Chem. Commun.*, 761–762 (2000).
 - 17) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2897–2905 (2001).
 - 18) P. Wu, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 1026–1027 (2002).
 - 19) P. Wu, T. Miyaji, Y. Liu, M. He, T. Tatsumi, *Catal. Today*, **99**, 233–240 (2005).
 - 20) Y. Koyama, T. Ikeda, T. Tatsumi, Y. Kubota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042–1046 (2008).
 - 21) 窪田好浩, 稲垣怜史, 触媒, **51**, 304–309 (2009).
 - 22) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Ed., Elsevier, Amsterdam, 2007; <http://www.iza-structure.org/databases/>
 - 23) D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045–2050 (2006).
 - 24) D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Crane, Jr., C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern, S. C. Weston, US Patent, 6049018 (2000).
 - 25) J. G. Moscoso, D.-Y. Jan, US Patent, 7922997 (2011).
 - 26) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641–19648 (2010).
 - 27) S. Inagaki, Y. Tsuboi, Y. Nishita, T. Syahylah, T. Wakihara, Y. Kubota, *Chem. Eur. J.*, **19**, 7780–7786 (2013).
 - 28) Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 1250–1259 (2014).
 - 29) M. Sasaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, S. Inagaki, Y. Kubota, *ACS Catal.*, **4**, 2653–2657 (2014).
 - 30) T. Shibata, S. Suzuki, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, Kim, S. Gon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 216–226 (2008).
 - 31) Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **44**, 6224–6226 (2008).
 - 32) S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, *Chem. Commun.*, **46**, 2662–2664 (2010).
 - 33) S. Park, Y. Watanabe, Y. Nishita, T. Fukuoka, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Catal.*, **319**, 265–273 (2014).
 - 34) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Topics in Catalysis*, **9**, 77–92 (1999).
 - 35) A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Ricchiardi, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Mantegazza, *Catal. Today*, **32**, 97–106 (1996).
 - 36) D. H. Wells, Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2956–2962 (2004).
 - 37) S. M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 841–856 (1986).
 - 38) M. M. J. Treacy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 1–2 (2003).
-

Creation of New High-performance Titanosilicate Catalysts through the Control of Defect Sites as a Key Factor

Yoshihiro Kubota and Satoshi Inagaki

Division of Materials Science and Chemical Engineering, Yokohama National University

A highly crystalline composite of pure-silica MSE-type precursor with organic structure-directing agent (OSDA) was synthesized by the use of dry-gel conversion (DGC) method, and the material was named YNU-2P. Time-course investigation showed that *BEA phase appears at a very early stage of the crystallization followed by the transformation to MSE phase. The presence of significant site defects in the YNU-2P caused the collapse of MSE framework during calcination. The defects were partially filled up with Si by a steaming treatment, stabilizing the MSE framework. Complete removal of the OSDA by calcination gave a microporous pure-silica material YNU-2. The remaining site defects in the YNU-2 allow the atom insertion into the framework. After optimizing the conditions for steaming and vapor-phase TiCl_4 treatments, an efficient introduction of Ti into the framework was successful to give a new microporous titanosilicate Ti-YNU-2. This material was proved to be a high-performance catalyst, exhibiting remarkably enhanced performance compared to Ti-MCM-68 that is known to show superior performance to TS-1 for phenol oxidation using H_2O_2 as an oxidant. A hypothesis explaining the reason for extremely high activity and selectivity was proposed.

Key words: titanosilicate, MSE-type, Ti-YNU-2, defect, steaming, hydrogen peroxide, phenol oxidation

Copyright © 2014 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 ゼオゼオ 》

ゼオライトを活用した触媒プロセス開発に携わって

常木英昭

株式会社日本触媒研究本部

ゼオライトとの出会い

最初にゼオライトという用語に接したのは大学3年（1975年）の研究室持ち回りのゼミであった。最初の輪講担当がゼオライトの権威である小野先生でモルデナイトの文献を読むことになった。慣れない英語の専門用語に四苦八苦しながらも、おもしろい物質があるものだという印象を持った。卒論・修論は越後谷研究室でヘテロポリ酸の研究に携わったため、直接ゼオライトを扱うことはなかったが、当時ZSM-5という画期的なゼオライトが合成されメタノールからガソリンが合成できるということが話題になっていたことを記憶している。

企業に入ってからヘテロポリ酸触媒を用いたメタクリル酸製造、酸塩基触媒を用いたエチレンイミン製造の触媒プロセス開発を担当し、企業化に漕ぎ着けることはできたが、ゼオライトを使うことはなかった。触媒を社名に持つ企業なのにゼオライトを研究している人がいないのは問題であると考え、アングラでゼオライトの合成などを試みてはいたが、あまり成果は上がらなかった。

モノエタノールアミン（MEA）選択製法開発

エチレンイミンの企業化の次のテーマとして、1991年からMEAの選択合成に取り組んだ。弊社ではエタノールアミンはアンモニア水とエチレンオキシド（EO）を反応させて製造していたが、この方法ではMEAを選択的に製造することができない。触媒を使って選択性を出すことができないかという研究であった。先行技術として選択性はないものの陽イオン交換樹脂が高活性を示すことは知られていた。当時主任研究員となっていたため、ある程度裁

量があり、触媒の候補としてゼオライトを挙げ、ゼオライトの強い酸触媒としての性質と形状選択性の可能性を見極めることとした。単にゼオライトを研究したいというのではテーマにはならないが、実体のあるテーマの中で自分のやりたいことをうまく入れていくことが大事である。形状選択性の概念から言うと分岐したトリエタノールアミン（TEA）の生成を抑えることができる可能性は高い。しかしMEAと同じ直鎖で分子径はほとんど同じジエタノールアミン（DEA）の生成を抑えることができるかどうかは難しい問題で可能性は余り高くはなかった。しかし常々何とかゼオライト研究の足掛かりを作りたいと考えていたので、これを良い機会として高活性で選択性発現の可能性はあるということで上司を説得？し、研究者を一人専任としゼオライトの合成から始めることにした。

当時MFI型ゼオライト合成に関する情報は十分あり、SDAを使えば容易に合成することができた。市販のZSM-5も入手して評価したが、強い固体酸であるZSM-5なら活性が高いであろうという予想に反して、選択性どころか活性も低いことが分かった。陽イオン交換樹脂の実用化例があるためその後の固体触媒研究は固体酸に集中しており、我々も固体酸が有効と考えていた。しかし液体アンモニア中の反応であるので強い酸があってもすぐアンモニアが吸着して被毒する可能性がある。すなわち必ずしも強酸でなくとも良いことを意味している。実際単なるシリカアルミナよりそれにアルカリを加えた方が活性は高かった。ZSM-5にアルカリを加えても活性が上がらないため、MFI構造ゼオライトの酸強度を制御することを試みた。Al以外のT原子のメタロシリケートの合成と性能評価を行ったところ、Fe-MFIが比較的高い活性を示すことが分かった。しかしFe/Siの原子比や種々調製法を検討したもの

受理日：2014年10月15日

〒564-8512大阪府吹田市西御旅町5-8

E-mail: hideaki_tsuneki@shokubai.co.jp

の十分な活性・選択性は得られなかった。

ゼオライトの触媒としての特性を調整する方法としてイオン交換という手段もある。種々の金属イオンについて検討したところ先に述べたようにアルカリイオン交換は効果がなかったが、軽希土類元素特にイットリウムやランタンのイオン交換が活性向上に著しい効果があった。これらは単に酸塩基の調整という効果ではないようで原料のアンモニアを活性化させる効果があるようである。選択性向上のため外表面の不活性化処理としてCVDやシリル化処理を検討したが、入口細孔を狭める効果もあり選択性改善より活性低下が大きくこの手法は適用できなかった。希土類イオン交換によって活性は十分向上したものの、ある程度予想したことではあったが、TEAの生成は抑制することはできたがDEAの生成は抑えることができずMEAを選択的に製造することはできなかった。

結局MEA選択合成にはゼオライトは使えなかったものの、希土類交換モンモリロナイトが比較的良好な選択性と高い活性を示したことからこの触媒でプロセス開発を行った。図1にこの触媒の写真を示した。液相の高速反応のため拡散が律速になり触媒径が大きいと触媒有効係数が1よりかなり小さくなる。これを回避するには触媒粒径を小さくすることが必要である。理論的には当然の帰結であるが、気相反応用触媒の数mmの触媒しか扱ってこなかったもので0.3~0.4 mm径の小さい触媒の必要性はなかなか理解を得られなかった。触媒が準備でき1993年にパイロットプラント建設を提案する頃になって営業の初めの話と違ってMEAを増産する必要が薄れ

新プラント建設の話が不透明になってきた。技術確立ができてもすぐにプラントを建設する見込みがなくなっただが、ここまで来た技術は使えるレベルにしておくべきという経営の判断もあって技術確立のためのパイロット実験は行うことになった。このアゲンストの状況では運転にリソースを割くわけにも行かず、私自身も管制室に泊まり込んで夜間もプラントを運転したものであった。設備が順調に稼働するまでには多くの課題があったが、初期の目的を達成して設計に必要なデータを取得できた。

DEA選択製法開発

開発したゼオライト触媒はDEA選択性が従来触媒より高く、TEA生成を抑制できることから特許化できることに気づき出願した(図2 エタノールアミン類とMFI細孔構造、図3 細孔内での反応模式図 参照)。研究中断して数年後、外部からDEA選択製法に関する引き合いもあり営業・企画部門でDEAに関して再調査を行ったところ、除草剤グリフォサートの原料であるイミノ酢酸用途としてこれから市場拡大することがわかった。TEAの副生を抑えてDEA取得量を増加させることが可能なら、大幅な増産が可能になる。単なる既存プロセスの置き換えではなく新たな市場への参入が可能なら設備投資にも耐えられるし新プロセス採用のリスクを冒すことができるということで研究を再開することになった。

研究テーマ再開に当たって研究室のメンバーにはMEA新法開発の際のスタッフが誰も残っておらず、未経験の研究員に参加してもらわなければならない問題があった。ただ研究中断に当たって研究成果を系統立ててまとめておいたことは大いに役に立った。通常研究成果は月報としてまとめられるが、全体を概観できるような資料はあまり作成されていない。これではテーマが中断し担当者が四散してしまうと再開するのが難しくなる。それを考慮し、研究の再開を信じて担当者が変わってもスムーズに研究が進められるように数十ページの資料をまとめた。

ゼオライトによる形状選択性発現というDEA新法の基本的アイデアはMEA選択製法開発時に見いだしていたが、実用化にはまだ多くの課題があった。

a. 性能がまだ不十分で更に選択性を上げる必要

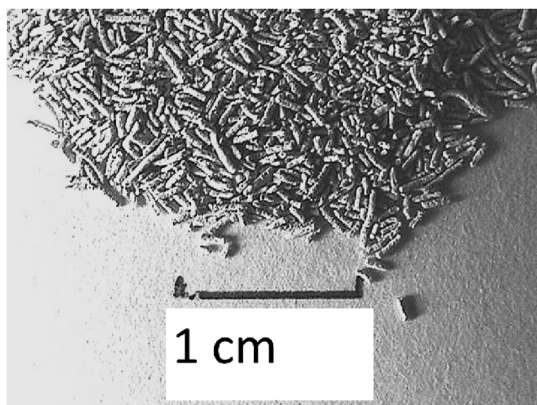


図1 MEA選択触媒の形態

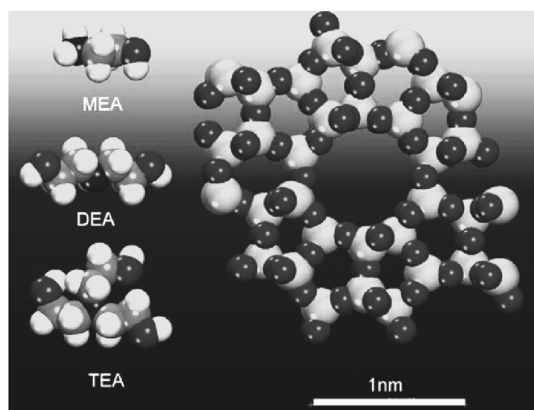
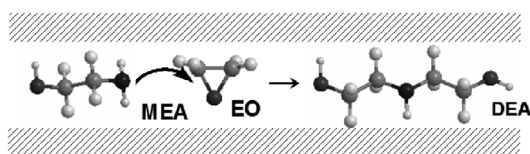


図2 エタノールアミン類とMFIの細孔構造

MEAは細孔内でEOと反応することが可能



DEAは狭い細孔内でEOと反応することができない

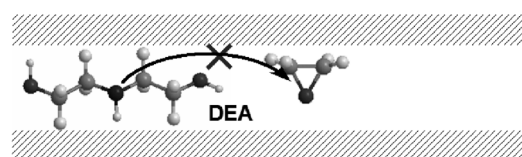


図3 細孔内反応模式図

がある。

- b. 活性劣化対策としての触媒再生方法の開発。
- c. 拡散の影響で触媒有効係数が小さいため拡散距離の小さい小粒径に成形する。

これらの課題を解決する上でやはり発想の転換が必要であった。

選択性向上には希土類元素の交換率を上げる必要があったが、通常の水溶液からのイオン交換操作では繰り返しイオン交換を行っても交換率に限度があった。金属塩を担持して高温で処理することで固相でのイオン交換を行い初めて交換率を上げることができた。後になってからであるがSPring-8のビームラインを使わせていただいてEXAFS分析を行ったところ、担持したランタンは酸化物ではなくイオン交換していることが示唆されるデータが得られた。

ZSM-5は成形性が悪いので通常アルミナをパイ

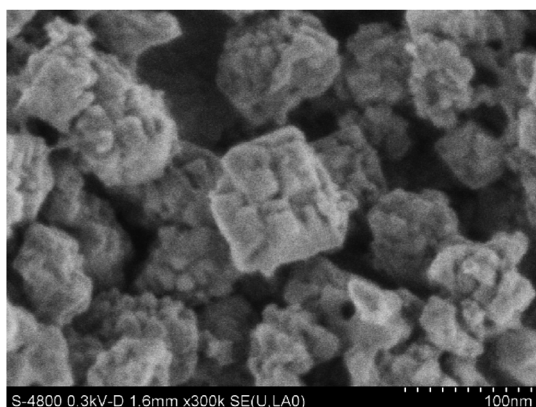


図4 固相結晶化法SEM写真

ンダーとして30%ほど添加して成形している。このバインダーが存在することによって、ヒドロキシル基へEOが付加した副生物が多く生成してしまった。この副生物は沸点が高くまたTEAと蒸留分離が難しいため触媒で生成しないことが求められた。アルミナ以外の種々のバインダーを検討したが、十分な強度が得られかつ副生物が生成しないバインダーはなかった。この状況を打開すべく試行錯誤をしていた際に、松方先生のドライゲル法を参考にシリカ担体の表面にゼオライト層を作成しようと試みた研究員がいた。この試みはドライゲルの部分だけでなくシリカ担体の一部も結晶化するという予想外の結果となり、これをきっかけにゼオライトを成形するのではなく成形したシリカ担体をその形を保ったままゼオライトに変換するという新しい結晶化法が開発できた。この方法は1 mm程度のシリカ担体にAl源、アルカリ、SDAを担持し、高温高压の飽和水蒸気で処理するものである。(図4 ゼオライト結晶のSEM写真、図5 ゼオライト成形体例)

弊社ではゼオライトの製造の経験はなく、さらに世の中で誰も実施していない方法でスケールアップすることには困難がつきものである。結晶化時の温度が均一でないと不均一な触媒ができる可能性がある。実際の製造装置での温度の不均一性はいつも問題になり、今回のようにオートクレーブ中に循環ファンもなくガスを流通させるわけでもない場合は通常であれば大きな温度の不均一性が予想されるが、加熱方式の原理的な面からこの問題の克服には自信を持っていた。通常装置内の熱伝達是对流伝熱であるが、今回の場合はオートクレーブの底の蒸気

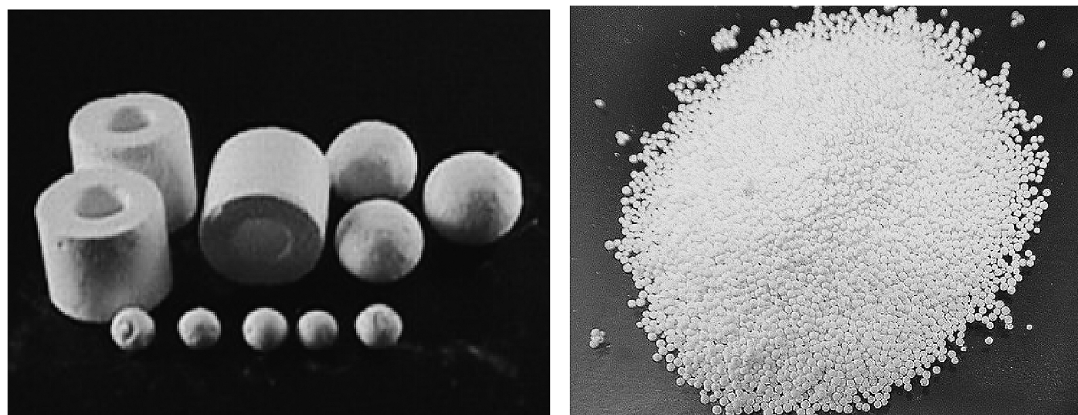


図5 成形体形状

発生部で発生した飽和蒸気が、シリカの細孔に毛管凝縮の原理で凝縮することによる物質移動による熱伝達であるからである。細孔内の飽和蒸気圧が低いことによる圧力差が推進力となって物質移動が起こり、凝縮潜熱と顕熱とによって触媒前駆体が加熱されるので、全体が均一に加熱されていくのである。ただこの原理はこれまでの現場の経験からはすぐには腑に落ちなかったようで、技術部の設計担当者に理解してもらうには時間がかかった。

もう一つの難問は触媒の再生であった。液相反応でのゼオライト触媒再生は例が少なく、従来使われていた過酸化水素による酸化分解という方法は無効分解も多く、また分解・酸化熱による温度上昇が激しく固定床の断熱反応器に充填された触媒に適用できる方法ではなかった。幸いなことに劣化はしても触媒が黒くなるようないわゆるコーキングには至っていなかったもので、何とか洗い流すことはできないか検討した。系内を汚したくなかったので新しい溶剤は持ち込まず、まずは反応原料のアンモニアで処理しようとしたが反応温度程度では再生はできなかった。触媒劣化はゼオライトの細孔内に拡散を阻害する物質が閉塞しているためであるので、後から考えれば反応温度で除去できるはずはなかったのであるが、処理温度をかなり上げることで再生ができるようになった。

このような困難を乗り越えて図6の写真や図7のPFDに示すプラントが完成し、試運転を経て本格稼働に至った際には非常にうれしかった。何度も挫折を経験し、また多くの技術課題を解決して企業化に



図6 製造プラント 反応器

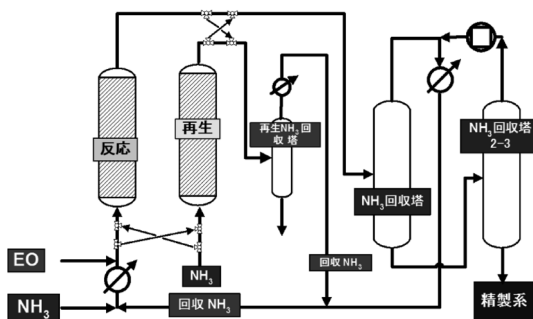


図7 プロセスフロー

漕ぎ着けることができたのも多くの関係者の努力の賜物であり改めて感謝したい。

《 レポート 》

第22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 助教 桑原泰隆

2014年9月1日から3日にかけて第22回ゼオライト夏の学校が神奈川県足柄下郡箱根町にある成蹊学園箱根寮にて開催されました。成蹊学園箱根寮は芦ノ湖の湖畔に位置し、寮からは富士山の遠景や芦ノ湖を行き交う遊覧船も眺めることができる絶好のロケーションでした。そのような素晴らしい環境の中、今回の夏の学校には5名の講師の先生方を含めて50名（うち学生36名）が参加し、ゼオライトの基礎から応用までの幅広い内容を学びました。関東の大学からの参加者が多い中、広島大や鳥取大から参加する学生もおられ、全国規模のネットワークを形成するよい機会となりました。

初日は豊橋技術科学大学の松本明彦先生が「気体分子吸着を用いた多孔体の細孔評価」と題して、気体吸脱着測定の実理とその解析方法について詳しくご説明してくださいました。吸着分子や多孔体の種類に応じて様々な解析が必要であることを初めて知った方も多かったはず。筆者も学生の頃に松本先生から同様の講義を賜ったことがあり、そこで学んだ多孔質体の解析方法が教員になった今でも大変役に立っております。初日の講義終了後には、28件のポスター発表とそれに先立ったショートプレゼンテーションが行われました。夕刻に行われたポスター発表では、和気藹々とした雰囲気の中、学

生どうしあるいは先生方と熱心にディスカッションする学生の姿が見られ、新たな知識を得るだけでなく自己の研究について再考する機会にもなったと思います。参加者の投票により、ポスター賞（高石哲男記念賞）には東京大学小倉研究室の小畠康宏さん、大阪大学山下研究室の中塚和希さんの2名が選ばれました。

2日目最初の講義は東京工業大学の横井俊之先生から「固体NMRによるゼオライトの構造解析」と題し、固体NMRの基礎と応用について具体的な解析データを例にご解説いただきました。固体NMRは自分で実際に操作できることが稀な装置ですが、うまく利用すればゼオライト骨格構造のナノレベルの情報が得られ、合成メカニズム解明やヘテロ原子の位置選択的導入などの研究には大きな力を発揮することが分かりました。続いて東京大学の小倉賢先生からは「ゼオライト触媒の科学と応用」と題し、ゼオライト触媒の応用例をゼオライトの基本的性質と関連付けながらわかりやすくご説明いただきました。板書を用いて“触媒反応とは何か？”“ゼオライトの基本性質とは何か？”からじっくりと力説してください、初学者の方にとっては非常に役に立つ講義であったと思います。特に、ゼオライトはマイクロ多孔体でありながら、その細孔空間を利用するよ



りも表面機能を利用した反応例が多いことに気づかされ、まだまだ触媒として秘められたポテンシャルがあるのではないかと感じました。2日目の昼には屋外でバーベキューが行われ、炉を囲みながら親睦を深めることができました。その後は夕食時まで自由時間となっており、各人思いのままに、芦ノ湖畔散策に出かけたり、大涌谷や駒ヶ岳まで足を運ばれました。夕食後の懇親会では参加者全員が自己紹介を行い、お酒を交わしながら垣根のない親睦が深められました。

最終日は工学院大学の奥村和先生から、「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」という題目でご講義いただきました。ゼオライトの細孔空間を利用したPdやAuナノ粒子合成とその精細な分析結果に参加者から多くの質問が寄せられ、触媒反応への応用研究への関心の高さが伺えました。最後の講演では、三菱化学科学技術研究センターの武脇隆彦先生から、「ゼオライトの環境、エネルギー分野への応用」と題し、企業で開発されたゼオライトのヒートポンプ用吸着材や触媒担体、分離膜への応用についてご講演賜りました。製品化されたゼオライトの貴重な性能データを拝見できたばかりでなく、R&Dにおける具体的な

研究戦略も伺い知ることができ、技術を社会に還元するために必要なエッセンスを感じとることができました。

ゼオライト夏の学校は参加者全員が互いに顔を見渡せるちょうど良い人数で、3日間かけてじっくりと学び、話し、(たまたに)飲むことのできる素晴らしい勉強会です。まだ参加されたことがない方は是非来年こそは一度参加されることをお勧めします。筆者も教員という立場で5年ぶりに再び参加させていただき、先生方や他大学の学生、企業の方々と交流することができ大変良い機会となりました。夏の学校で共に学んだ仲間がゼオライト研究発表会などで再会し、また熱い議論が交わされることを切に望みます。

最後になりましたが、ご講演くださいました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。また、世話人の成蹊大学の里川重夫先生、(独)産業技術総合研究所の遠藤明先生には、開催場所の手配から車での送迎に至るまで、会の運営全般を引き受けていただきました。お二人のお力添えのお陰で参加者全員が充実した時間を過ごすことができました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

6th FEZA Pre-School 2014 参加報告

(独)産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門
化学システムグループ 上村佳大

6th FEZA Pre-School は、2014年9月5日(金) から7日(日) までの3日間、ドイツ連邦共和国バイエルン州リヒテンフェルス郡 (Lichtenfels) にあるセミナーハウス、シュナイ城 (Schloss Schney) で開催されました。リヒテンフェルスは人口2万人の小さな街で、6th FEZA Conference が開催されたライプチヒ (Leipzig) とニュルンベルグ (Nürnberg) の間に位置し、リヒテンフェルスの地名は、三十年戦争の時代に川に沈めて隠しておいた街の財宝を、その後水を汲み乾して取り戻したことに由来するそうです。著者は航空機で羽田からフランクフルトを乗り継いでニュルンベルクまで向かい、そこから快速の鉄道で約2時間半移動してシュナイ城にたどり着きました (移動に要した合計時間: 約20時間)。シュナイ城は中世の古城の内部を近代的なセミナーハウスに改築した教育施設で、リヒテンフェルスの静かな環境と充実した設備の中で講義に集中することができました。今回の6th FEZA Pre-School のオーガナイザーは Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU, Germany) の Prof. Wilhelm Schwieger (Institute of Chemical Reaction Engineering) と Prof. Martin Hartmann (Erlangen Catalysis Resource Center) で、講演のテーマを “Hierarchically-ordered Materials: From Theory to Applications” とし、現在ご活躍中の14名の講師の先生方 (Prof. Peter Behrens, Prof. Jürgen Caro, Prof. Dirk Enke, Prof. Michael Fröba, Prof. Jorge Gascon, Prof. Peter Greil, Prof. Nicola Hüsing, Prof. Klaus Mecke, Prof. Javier Pérez-Ramírez, Prof. Wilhelm Schwieger, Prof. Bernd Smarsly, Prof. Bao-Lian Su, Dr. Matthias Thommes, Prof. Rustem Valiullin) に階層構造を有した多孔質材料の基礎から応用およびシミュレーションを含めた最新の評価技術まで幅広くご講演頂きました。参加者は講師の先生方、若手研究者、ポストドクターおよび大学院生の合計74名で、参加国は、ドイツ (39名)、チェコ (5名)、イギリス (4

名)、オランダ (4名)、日本 (4名)、アメリカ (3名)、スウェーデン (3名)、オーストラリア (2名)、ノルウェー (1名)、ロシア (1名)、スロベニア (1名)、イタリア (1名)、オーストリア (1名)、ベルギー (1名)、スイス (1名)、タイ (1名)、ナイジェリア (1名)、サウジアラビア (1名) と世界各国から研究者が集い、階層構造を有した多孔質材料に対する関心の高さが窺われました。

開会の辞および最初のご講演は、Prof. Schwieger (FAU, Germany) よりいただきました。“Hierarchy concepts: general classification and preparation strategies with special focus on zeolite containing materials” という題目で、階層構造を有した多孔質材料、とりわけゼオライトの基礎知識、応用展開および技術課題に関する



6th FEZA Pre-School が開催されたりヒテンフェルス・シュナイ城 (上) および講演会場の様子 (下)

総論をご説明いただきました。今回14件のご講演の中で特に興味深く印象的であったのは、Prof. Su (University of Namur, Belgium) のご講演でした。“Hierarchy structured porous materials: from nanoscience to catalysis, separation, optics, energy and life science”という題目で、テンプレートと金属アルコキシドの自己組織化を用いてゼオライトや金属酸化物のマイクロ・メソ・マクロ孔を有する階層的空間を精密かつ予測的に制御する方法のご紹介と、それらを用いた光触媒やリチウムイオン電池への応用例についてご説明いただきました。特に光触媒技術に関しては実用化に向けた研究推進が期待されており、そのため

の検討課題についても詳しくご説明いただきました。講演後の質疑応答では様々な視点から白熱した議論が行われました。また、講演終了後は毎日夜中まで地元のドイツビール (bier) を片手に懇親会が行われ、講師の先生、若手研究者、学生と分け隔てなく、活発な議論と意見交換が交わされました。今回は著者を含め、日本からの参加者は4名でしたが、Pre Schoolは少人数の中で世界各国の研究者とより密に研究の議論と文化交流ができる場所ですので、今後は日本の若手研究者および学生の積極的な参加を期待しております。

《レポート》

6th International FEZA Conference (FEZA 2014) 参加報告

広島大学大学院 工学研究科 博士課程後期2年 津野地 直

2014年9月8日～11日の日程で標記学会がライプツィヒ（ドイツ）のライプツィヒ大学で開催されました。日本では残暑が続いていますが、現地の最高気温は20度程度と、快適な日々となりました。ライプツィヒは音楽の街として知られ、会場に隣接するゲヴァントハウス・コンサートホールを筆頭に、市街各地に音楽にゆかりの深い歴史ある建築物が多数見受けられました。

今回のFEZA 2014は各国から多数の参加者を集め、盛大な学会となりました。Audimaxと呼ばれる大ホールを含む3つの講演会場でFEZA AWARD LECTURE 1件、Plenary lecture 4件、Keynote lecture 12件、Oral 76件の各講演とRecent Research Reportを含むPoster発表397件が行われました。発表分野はゼオライト、メソ多孔体およびMOFの新規材料合成をはじめ、分析および計算による特性・構造解析や工業的用途を含む吸着・分離、触媒機能の調査など多岐にわたっており、基礎から応用までを網羅した多孔体研究の奥深さおよび重要性を改めて実感いたしました。その中でも、著者はPlenary lectureであった、Prof. Jiri CejkaとDr. Petr Nachtigallの、2次元前駆体を用いた新規ゼオライトの合成に関する講演などを大変興味深く聞かせていただきました。さらに、講演の中には自動車触媒やバイオマス転換など環境、エネルギー分野への応用研究が多く、より実用的な用途へ向けた研究への盛り上がりを感じました。各講演後の質疑応答では予定時間を押してまで、非常に活発な議論がなされていました。

ポスター発表は9,10日の二日間で行われ、2階に分かれた会場内の廊下に、1日に200件ものポスターが立ち並び、ここでも参加者による熱心な議論が行われ、しばしば通行が困難になるほど盛況な状

態でした。

9日には会場近くの地下レストラン Moritzbastei にてFEZA Partyが、10日には郊外のParkschloss LeipzigにてConference Dinnerが行われました。Conference DinnerではValentin Valtichev博士、Svetlana Mintova博士の両名に、Cronstedt男爵の名を冠したFEZA Prizeが贈られました。壇上でジャズの演奏もあり、素晴らしい音楽、料理、お酒を楽しみながら、かなり夜遅い時間まで交流を深めました。

最終日のClosing Ceremonyでは、5件のPoster Awardが発表されました。ヨーロッパ圏の研究者が受賞されるなかで、産業技術総合研究所の遠藤明博士がRoyal Society of Chemistry (PCCP) 賞を受賞され、学会参加者を含め、日本のゼオライト研究に携わる者にとって大変喜ばしいニュースをお聞きできました。

次回の7th FEZAは2017年にブルガリアのソフィアにて開催が予定されています。



会場のライプツィヒ大学

お知らせ

**International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals 2015
(ZMPC2015)**

**June 28–July 2, 2015, Sapporo
Organized by Japan Association of Zeolite**



Invitation

The organizing committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015 (ZMPC2015). It will be held on June 28–July 2, 2015 at Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan. The Japan Association of Zeolite (JAZ) has organized a series of symposia as CMPC (Chemistry of Microporous Crystal) in 1990 (Tokyo), ZMPC1993 (Nagoya), ZMPC1997 (Tokyo), ZMPC2000 (Sendai), ZMPC2006 (Yonago), ZMPC2009 (Tokyo), and ZMPC2012 (Hiroshima). The past symposia have earned a good reputation as a series of international symposia on zeolites and microporous crystals.

Plenary Speakers

Ferdi Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany)

“Porous polymers as catalysts and catalyst supports”

Giuseppe Bellussi (Eni S.p.A., Italy)

“Current status on the synthesis of crystalline-hybrid, organic-inorganic, porous aluminum-silicates”

Michael Tsapatsis (University of Minnesota, USA)

“2-dimensional zeolites: from high-quality exfoliated nanosheets for thin film formation to self-pillared nanosheets for catalysis and adsorption”

Minoru Miyahara (Kyoto University, Japan)

“Fluids in Nanopores and Adsorption-driven Structure Transition of Compliant Crystals”

Qianjun Chen (Universal Oil Products, USA)

“Innovations in Zeolite Synthesis and Applications at UOP”

Tsuneji Sano (Hiroshima University, Japan)

“High potential of interzeolite conversion as an alternative method for zeolite synthesis”

Keynote Speakers

Christian Serre (Université de Versailles Saint -Quentin-en-Yvelines, France)

“From synthesis to applications of stable MOFs”

Cong-Yan Chen (Chevron Energy Technology Co., USA)

“Investigation of shape selective properties of zeolites via catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption”

Emiel J.M. Hensen (Eindhoven University of Technology, The Netherlands)

“On the role of defects in the deactivation of zeolite SSZ-13 in the methanol-to-olefins reaction”

Feng-Shou Xiao (Zhejiang University, China)

“Green routes for synthesis of zeolite catalysts”

Fernando Rey (Instituto de Tecnología Química, Spain)

“New Organic Structure Directing Agents for Synthesis of Zeolites”

Furio Cora (University College London, UK)

“Structure and catalytic activity of transition metal doped AlPOs – a computational perspective”

Hiroto Nishihara (Tohoku University, Japan)

“Zeolite-templated carbons and their applications”

Jorge Gascon (Delft University of Technology, The Netherlands)

“Rational design of structured catalysts and membranes”

Manuel Moliner (Instituto de Tecnología Química, Spain)

“Direct synthesis of new Cu-containing SAPOs for SCR of NO_x”

Masahiko Matsukata (Waseda University, Japan)

“Microporous membrane technologies for energy and chemicals production”

Matthias Thommes (Quantachrome Instruments, USA)

“Progress and challenges in the physical adsorption characterization of mesoporous zeolites”

Naonobu Katada (Tottori University, Japan)

“Variation of Brønsted Acid Strength of Aluminosilicates:

Measurements and Analysis of Its Origin"

Raul Lobo (University of Delaware, USA)

"Novel Active Sites and New Opportunities in Zeolite Catalysis"

Stephen Parker (University of Bath, UK)

"to be announced"

Yoshihiro Kubota (Yokohama National University, Japan)

"Preparation of high-performance zeolite catalysts through the control of defect sites"

Yuriy Roman (Massachusetts Institute of Technology, USA)

"to be announced"

Zhongmin Liu (Chinese Academy of Sciences, China)

"Recent progress on fundamental researches of MTO reaction"

Registration

The registration site will open on the web in January, 2015.

Registration Fee		
Category	Entry Type	Registration Fee (JPY) (Banquet fee is NOT included)
Member of JAZ and Supporting Societies*	Early ~ April 15, 2015	55,000
	Regular ~ May 15, 2015	65,000
	Onsite	70,000
General Participants	Early ~ April 15, 2015	60,000
	Regular ~ May 15, 2015	70,000
	Onsite	75,000

Students	Early ~ April 15, 2015	30,000
	Regular ~ May 15, 2015	40,000
	Onsite	45,000
Banquet Fee	—	10,000
Accompanying Person	—	20,000 (Banquet fee is NOT included)

*The Chemical Society of Japan; Catalysis Society of Japan; The Ceramic Society of Japan; The Society of Polymer Science, Japan; Japan Association of Mineralogical Sciences; The Society of Powder Technology, Japan; The Society of Resource Geology; The Japan Petroleum Institute; The Crystallographic Society of Japan; The Surface Science Society of Japan; The Membrane Society of Japan; The Society of Chemical Engineers, Japan; The Clay Science Society of Japan; The Japan Society on Adsorption

Key Dates

Jan., 2015	Registration opens
Middle of Feb., 2015	Notification of paper acceptance
Apr. 15, 2015	Deadline for early registration
May. 15, 2015	Deadline for regular registration
Jun. 26–27, 2015	Pre-symposium in Tokyo
Jun. 28–Jul. 2, 2015	ZMPC2015

Correspondence

Prof. Yuichi Kamiya (Secretary, ZMPC2015)
 Research Faculty of Environmental Earth Science,
 Hokkaido University
 E-mail: sec@zmipc.org
 Fax: +81-11-706-2217

Detailed Information

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

ナノ構造触媒研究会講演会
「触媒反応を目指したナノレベルでの
材料構造の制御」

主 催：触媒学会（東日本支部）、千葉大学

協 賛：高分子学会、日本イオン交換学会、ゼオライト学会、電気化学会、日本海水学会、日本化学会、日本科学教育学会、日本吸着学会、日本原子力学会、日本分析学会、日本膜学会、無機マテリアル学会、日本粘土学会

日 時：2015年1月8日(木) 13:30~16:50(13:00
受付開始)

会 場：千葉大学図書館1階コンテンツスタジオ
(ひかり) (千葉大学西千葉キャンパス)

アクセス：JR西千葉駅、または京成千葉線みどり
台駅

懇親会：レストランコルザ

参加費：一般会員4,000円、学生1,000円、非会員
5,000円（当日申し受けます）

懇親会参加費：3,000円（当日申し受けます）

プログラム：

（関西大学環境都市工学部）三宅孝典 氏

「Metal-Organic Frameworksの調製とその応用」

（Lambung Mangkrat 大学理学部）Rodiansono 氏

「Synthesis of Size-Controlled Nickel-Tin Alloy Nanoparticles and Application to Effective Hydrogenation of Biomass-Derived Compounds」

（物質・材料研究機構）佐々木高義 氏

「2次元無機ナノシートをビルディングブロックと

したナノ構造材料の構築と機能開発」

参加申込方法：「ナノ構造触媒研究会講演会」と題
記し、氏名、勤務先、連絡先、懇親会参加
の有無を明記の上、下記宛お申し込み下さ
い。

（研究室単位でお申し込みいただいても構
いません）

参加申込締切：2014年12月26日(金)

申込・問合せ先：〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町
1-33

千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専
攻 島津省吾

TEL: 043-290-3379 FAX: 043-290-3379

E-mail: shimazu@faculty.chiba-u.jp

化学コミュニケーション賞2014

ゼオライト学会では国内外の学協会との連携や化
学者コミュニティでの発言力強化を目的として平
成26年度より一般社団法人日本化学連合に加盟し
ております。日本化学連合では化学コミュニケーション賞2014の募集を行っております。この表彰
制度は「化学に対する社会の理解を深めることに貢
献した個人及び団体を顕彰しその榮譽を称えるこ
と」を目的としております。本会会員（個人・法人）
で対象業績となる活動をされている方からの応募を
お待ちしております。募集期間は平成27年1月10
日までです。詳しい応募要領は日本化学連合のホー
ムページをご覧ください。（<http://www.jucst.org/>）

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成26年11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. 太陽日酸(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. 日立造船(株) |
| 13. JX 日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 31. 富士化学(株) |
| 14. (株)シナネンゼオミック | 32. マイクロトラック・ベル(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. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

世界最大級のDDR型ゼオライト膜 (膜面積: 12 m²)

写真提供: 日本ガイシ株式会社

1本当たり12 m²の膜面積を持つ, 世界最大級のゼオライト膜である。浄水場で実用化されているセラミックフィルターを改良して基材とし, 水熱合成によりDDR型ゼオライトの緻密膜をフィルター表面に形成した。DDRのミクロ孔 (0.36×0.44 nm) よりも小さな二酸化炭素分子と大きなメタン分子との分離が可能なため, 天然ガスのメタン精製などへの適用が期待されている。

編集後記

ゼオライト学会編集委員会のお仲間に加えて頂いてから三度目の編集後記になります。改めて数年分の本学会誌を眺めてみました。ゼオライト、メソポーラス材料、更には無機-有機材料からなるMOFなど取り扱う材料の広がりが感じられます。また結晶化技法においても、構造指向材の多様性からビルディングユニットの集積現象に基づいたSDAフリー法、ナノ領域の薄層結晶に向けた水熱結晶化などそのユニークさは言うまでもない。自在設計か否かはさておき、数多くのアイデアが検証され、新たな機能発現にも繋がってくるだろう。材料解析も同様に、ミクロな構造情報への深化には目を見張るものがある。結晶構造、化学組成、紛体物性、そして細孔空間を活用したアプリケーションは時間と共に広がりをを見せてくれるだろう。

小生、この夏に20数年慣れ親しんだ研究開発部門から事業企画部門に異動した。多くがゼロベースからの出発で、目を白黒させながらの毎日である。ゼオライトを含む多孔質材料に触れる機会が継続しているのは幸いである。多孔質材料が日進月歩で進化する姿をこれからのお手本にしたい。(H. O.)

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., Chiba)

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., Tokyo)

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 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 31, No. 4 平成 26 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