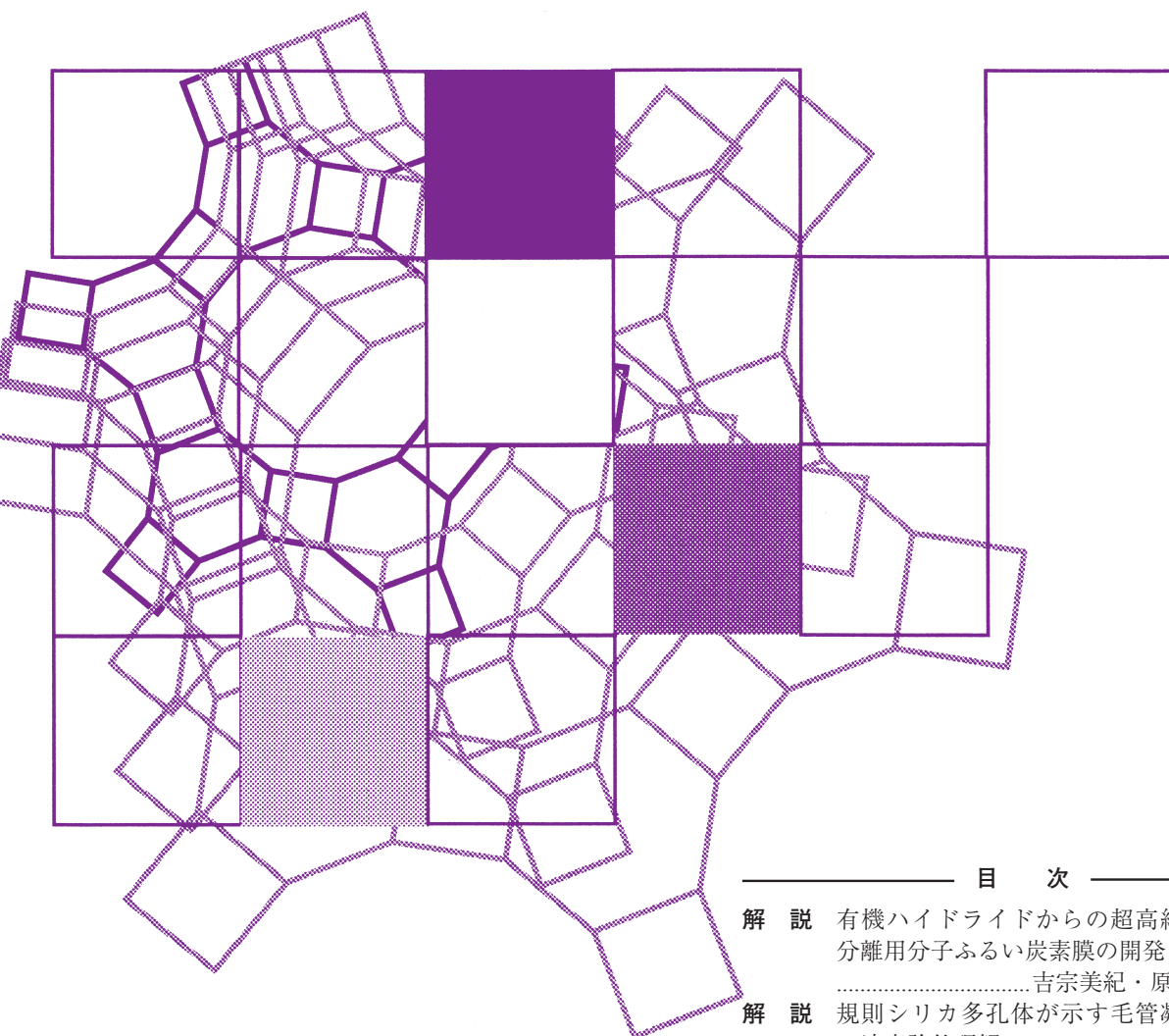


Vol.34
No.4
2017

ゼオライト



目 次

- 解 説 有機ハイドライドからの超高純度水素
分離用分子ふるい炭素膜の開発
.....吉宗美紀・原谷賢治 ...113
- 解 説 規則シリカ多孔体が示す毛管凝縮挙動
の速度論的理解
.....平塚龍将・田中秀樹・宮原 稔 ...120
- 解 説 超臨界メタノール中における MTW 型
アルミノシリケート／フェリシリケート
を用いた 2-メチルナフタレンのメチル
化反応の速度解析
.....中坂佑太・増田隆夫 ...129
- ゼオゼオ J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
(チェコ共和国・プラハ) 滞在記
.....津野地 直 ...139

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

レポート (143) お知らせ (146) 法人会員名簿 (157)

《 解 説 》

有機ハイドライドからの
超高純度水素分離用分子ふるい炭素膜の開発

吉宗美紀*・原谷賢治

燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle：FCV）の普及実現のために、FCV用超高純度水素の貯蔵・輸送媒体に関する技術開発が求められており、水素キャリアとして液体水素、アンモニア、有機ハイドライドが着目されている。本研究では、有機ハイドライド型水素ステーション用の高純度水素を分離する新規水素分離膜として、分子ふるい炭素膜の開発を実施した。また、炭素膜を用いた水素精製プロセスについて消費エネルギーの評価を行い、従来法であるPSA法との比較を行った結果を報告する。

キーワード：炭素膜、分子ふるい、水素分離、有機ハイドライド

1. はじめに

水素社会の実現に向けて水素の安定的な供給インフラの整備が求められており、特に燃料電池自動車の普及を実現するためには水素ステーションの開発とともに、FCV用超高純度水素の貯蔵・輸送媒体（エネルギーキャリア）に関する技術開発が急務である。水素の輸送方法として高圧水素あるいは液体水素を用いるオフサイト型と都市ガス等をステーションで水蒸気改質反応により水素を製造するオンサイト型の水素ステーションが整備されているが、次世代の水素エネルギーキャリアとしてトルエン／メチルシクロヘキサン系有機ハイドライドが着目されている¹⁾。図1に有機ハイドライドを用いた水素輸送システムの概略図を示す。製油所でメチルシクロヘキサンの形で貯蔵した水素は、水素ステーションにおいて脱水素反応により回収してFCVに供給し、生成したトルエンはタンクローリーで製油所に戻されて、再度水素化され繰り返し利用される。このシステムのメリットは、有機ハイドライドが常温、常圧で取扱容易な液体のため、既存の設備をそのまま利用して、水素の貯蔵、輸送が可能となる点

である。このシステムを実現させるためには、メチルシクロヘキサンの脱水素反応から生成した水素とトルエンから超高純度水素を分離精製してFCVに供給するシステムの確立が必須である。熱源やスペースの限られた水素ステーションにおいてはこのシステムがコンパクトかつ省エネルギー性に優れていることを考慮しなければならない。また、FCV用の水素規格では、水素中の全炭化水素2 ppm未満（トルエン換算0.28 ppm未満）と定められており²⁾、水素とトルエンの混合物から超高純度水素を高効率に分離する技術が求められる。

水素の分離方法には、深冷分離法、圧力スイング吸着法（PSA法）、膜分離法などがあるが、超高純度水素の製造方法はPSA法といくつかの膜分離法に限られる。膜分離法による水素分離は、ポリイミド膜などの高分子膜、パラジウム膜などの金属膜、シリカ膜などのセラミックス膜がこれまでに検討されてきた。高分子膜はすでに実用化されているが、有機ハイドライドへの適用にはトルエンへの耐久性が課題であるとともに、FCV用超高純度水素を得るには水素選択性が不足している。金属膜は最も盛んに研究がなされており、脱水素反応と一体化させたコンパクトな反応分離プロセスが提案されている^{3,4)}。シリカ膜についても、高価なパラジウム膜の代替膜として開発がなされており、触媒膜としての検討や、細孔径を水素／トルエン分離に適したサイズに制御する検討結果が報告されている^{5,6)}。

受理日：2017年6月2日

*国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門 膜分離プロセスグループ
〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第5

E-mail: m-yoshimune@aist.go.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



図1. トルエン／メチルシクロヘキサン系有機ハイドライドを用いた水素輸送システム。

2. 炭素膜の適用

炭素膜は、分離活性層が炭素あるいは炭化物により形成される分離膜である。したがって、高分子膜に活性炭のような炭素材料を混合あるいは複合した膜とは明確に区別される。また、金属膜ともセラミックス膜とも異なる特性を有しており、新しい分離プロセスを構築できる可能性がある。炭素膜は、それぞれの細孔サイズに由来する分離性能に加えて、無機材料の利点である耐熱性と耐薬品性も有することから、過酷な環境下で使用可能な高機能分離膜として期待されている。その中で、特に0.3～0.5 nmのマイクロ孔を有する分子ふるい炭素膜は、特有の分子ふるい能によってガス分離膜として優れた分離性能を示すことが知られており、その実用化に向けて基盤技術の開発が行われてきた⁷⁻¹⁵⁾。

炭素膜の一般的な製法としては、まず前駆体となる高分子膜を製膜し、乾燥後、必要に応じて炭化工程での溶融防止のために不融化等の前処理を加え、不活性雰囲気下において500～1,000℃で熱分解・炭化することにより炭素膜を得ることができる。ガス分離を目的とした場合、分離対象が1 nm以下のガス分子であることから、膜の細孔より大きな欠陥（ピンホール）が存在すると、ガス分子がそこからリークして分離性能が失われてしまう。そのため、優れた分離性能を得るためには、高度な製膜技術とナノレベルでの細孔径の制御が必要であり、欠陥のない膜を形成させることが重要である。

炭素膜の形状は、図2に示すように平膜、管状炭素膜と中空糸炭素膜に大別される。平膜は、キャスト法等で作製した前駆体高分子の平膜を炭化させた膜、あるいはディスク状のセラミックス基材の表面に前駆体高分子溶液をコーティングして炭化させた膜である。管状炭素膜はアルミナなどの管状セラ



図2. 平膜（外径30 mm）、管状炭素膜（外径10 mm）と中空糸炭素膜（外径0.25 mm）。

ミックス基材の表面に前駆体高分子をコーティングして炭化させた膜、中空糸炭素膜は前駆体高分子を外径2 mm以下の中空状（ストロー状）に成形して炭化させた自立型の膜である。それぞれラボスケールの研究では優れた分離性能が報告されているが、大型の膜モジュールを作製するためには、管状炭素膜はコスト面、平膜と中空糸炭素膜は膜の脆さに大きな課題があり、ガス分離膜として実用化には至っていないのが現状である。

炭素膜を実用的に使用するためには、膜を束ねた膜モジュールの形にする必要がある。自立型の中空糸炭素膜の場合、中空糸膜の優れた耐圧性やコンパクトな膜モジュールの設計が可能であるなどの利点があるが、膜が脆いとモジュール作製時に破断・破損してしまうため、強度を持たせることが重要である。筆者らは、ポリフェニレンオキシド（PPO）誘導体から柔軟かつ優れたガス分離性能を有する中空糸炭素膜を開発し¹⁶⁻¹⁸⁾、数百本の中空糸炭素膜を束ねた高性能膜モジュールの作製に成功している（図3）。さらに、開発した炭素膜を用いて、CO₂分離やガスの除湿、アルコール脱水といった多様な用途への応用を進めている¹⁹⁻²²⁾。

本研究では、有機ハイドライドからのFCV用超高

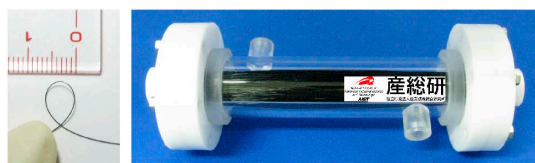


図3. 柔軟な中空糸炭素膜と炭素膜モジュール (有効長 200 mm).

純度水素を製造する新規水素分離膜として、分子ふるい炭素膜の適用を検討した。前述した金属膜やセラミックス膜は一般に200℃以上の高温で運転されるため、脱水素反応と一体化した膜反応器として適用されるのに対し、炭素膜の適用温度は室温～150℃と温和な条件で優れたガス分離性能を示すことから、脱水素反応とは別に分離精製を行うことが大きな特徴である。膜反応器では比較的高濃度のトルエン (約17%) 共存下での高温水素分離が必要となるが、反応と分離を別に行う場合は、気液分離でトルエンを液化回収することが可能となるため、膜への負荷が小さく、シールや運転面において安全性が高いことが挙げられる。また、筆者らが開発中の炭素膜は中空糸型の自立膜構造を有することから、支持体を用いる金属膜やセラミックス膜と比較して安価で一定容積あたりに充填する膜面積を大きくできるため、水素ステーションに求められるコンパクトな分離装置の実現が可能である。

本研究では、FCV用超高純度水素を精製可能な優れた水素選択性を有する炭素膜の開発を第一の目的とした。さらに、炭素膜の適用可能性を検証するために、FCV用超高純度水素の規格を達成し、かつ従来のPSA法に比べて省エネルギー性に優れた膜型水素精製プロセスの設計を第二の目的とした。

3. 優れた水素／トルエン分離性能を有する炭素膜の開発

本研究において、FCV用超高純度水素の規格を満たし、かつ既存のPSA法と比較して高い水素回収率と省エネルギー性を達成する水素精製プロセスを構築するためには、まず開発する中空糸炭素膜が水素選択性とトルエン耐性に優れている必要がある。そのためには、炭素膜の製造条件を水素／トルエン分離に対して最適化し、水素／トルエン混合ガス分離性能の評価結果をフィードバックすることが望まし

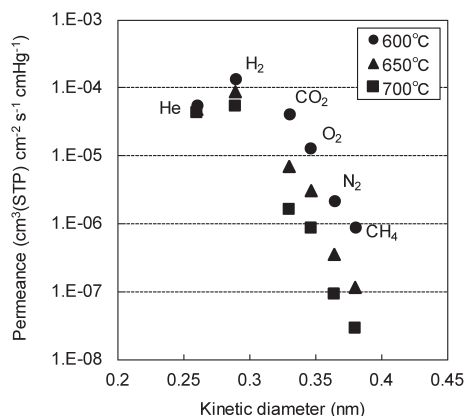


図4. 焼成温度の異なるSPPO炭素膜のガス透過特性 (90℃測定).

い。炭素膜の製造工程には、①製膜工程、②前処理工程、③炭化工程、④後処理工程があるが、炭化工程の焼成条件、特に焼成温度が膜の特性 (細孔構造や表面構造) に与える影響が最も大きいことが知られている⁸⁻¹⁰⁾。したがって、最初に焼成温度の異なる炭素膜を3種類作製し、膜数十本のミニモジュールを用いてガス透過特性の評価と水素／トルエン混合ガス試験を行った。評価温度はトルエンの沸点 (110.63℃) を考慮し、凝縮が起こりにくい90～110℃として実施した。

中空糸炭素膜は、これまでに実績のある高性能かつ機械強度に優れた中空糸炭素膜の製造方法をもとに作製を行った¹⁸⁾。炭素膜の前駆体高分子には、スルホン化ポリフェニレンオキシド (SPPO) を用い、湿式法により紡糸して得られた中空糸高分子膜を不融化处理した後、真空雰囲気下600℃、650℃、700℃で1時間焼成して中空糸炭素膜を作製した。得られた3種類のSPPO炭素膜のミニモジュールについて、90℃において測定した単ガス透過特性を図4に示す。いずれの炭素膜も基本的に透過物質の分子サイズに大きく依存した分子ふるい型の透過挙動を示すことが確認された。透過特性の評価においては、分離対象となるトルエンの透過速度を直接測定することが理想的であるが、トルエンは約0.6 nmの分子であることから、透過速度が水素に比べて非常に小さいことが予想され、正確なデータを得ることは実験上困難である。そこで、本研究では0.38 nmのメタンに対する水素選択性に着目した。600℃、650℃、700℃焼成炭素膜の各水素／メタン選択性はそれぞれ150、

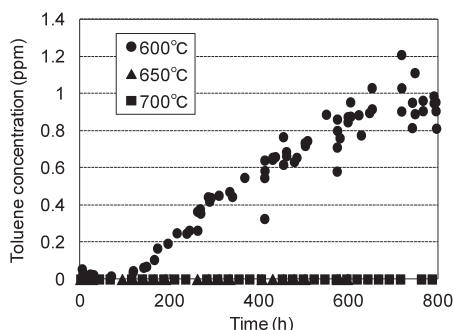


図5. 水素／トルエン混合ガス分離試験における透過側トルエン濃度の経時変化。

783, 1854であり、焼成温度が高くなるにつれて、水素透過速度は低下するが、水素選択性は向上し、細孔径分布はシャープになっていくことが確認された。

次に、3種類の炭素膜について、水素／トルエン混合ガス分離性能評価を実施し、細孔構造が回収水素純度に与える影響を検証した。水素／トルエン混合ガス分離試験は、90℃においてトルエン濃度が約0.5 mol%の水素（あるいはヘリウム）／トルエン混合ガスを0.2～0.3 MPaで供給して行った。ガスの分析は、供給・未透過側はTCD、透過側はFIDガスクロマトグラフ（検出下限：10 ppb）を用いて行った。図5に、3種類の炭素膜を用いて実施した水素／トルエン混合ガス分離試験における、透過ガス中のトルエン濃度の経時変化を示す。600℃焼成膜は試験開始後から徐々にトルエン濃度が増加し、本研究で想定するトルエン許容濃度の0.28 ppmを280時間で超えてしまう結果となった。最終的にトルエン濃度は1 ppm程度まで増加し、このときの水素／トルエン選択性は約10,000と算出された。また、水素の透過速度も時間と共に徐々に低下しており、その原因として、炭素膜へのトルエンの吸着による水素透過の阻害が考えられる。一方、650℃焼成膜と700℃焼成膜では、500時間を超えてもトルエン濃度は検出限界以下であった。このときの水素／トルエン選択性は30万以上である。特に、700℃焼成膜は水素の透過速度も経時的に安定していたことから、細孔構造が水素分離性能に与える影響は非常に大きいと考えられる。

表1. 膜分離法の操作条件

供給ガス組成	2%トルエン／水素
高压側圧力	0.3 MPa
低压側圧力	0.1 MPa
水素回収率	90%
回収水素純度 (残留トルエン濃度)	99.99997% (0.28 ppm 未満)

4. 省エネルギー型水素分離プロセスの開発

FCV用超高純度水素の精製プロセスでは、水素純度：99.99%以上、回収水素中の炭化水素濃度：C1換算で2 ppm未満、を満足する必要がある、生成物を水素／トルエン混合ガスと見なした時、分離後に許容される残留トルエン濃度は0.28 ppm未満となる。水素／トルエン混合ガスから高純度化した水素ガスを回収する方法として、従来技術で行う場合はPSA法の適用が考えられるが、この分離系では現在まで実用化した例は見当たらない。

一方、天然ガスやメタノールの改質ガスからPSA法で高純度化した水素を回収するシステムの検討は進んでおり実用化例もある。そこでは、改質反応の高効率化のみならず吸着剤の選定や吸着・再生圧力などの最適化によりエネルギー効率の向上が図られている。PSA法に限定して見ても所要動力原単位が0.3 kWh/Nm³-H₂程度と、従来に比べ10～20%の省エネルギー化が進んでいる。そこで本研究では、この0.3 kWh/Nm³-H₂を膜分離法による水素精製プロセスの省エネルギー性判定の基準値とした。

メチルシクロヘキサンの脱水素反応生成ガスの分離・精製法として膜分離法を適用することを想定し、水素選択性に優れた炭素膜の適用を前提とした1段法と、先行して検討が行われているシリカ膜を想定した2段カスケード法の設計計算を行った²³⁾。設計目標および仮定した操作条件を表1に示す。膜モジュール内ガス流れのモデルとして十字流プラグフローを仮定し、2成分のガス透過速度の微分方程式を数値積分して解を得た。膜分離操作と精製水素をホルダーに移送するために必要なポンプ動力を圧縮機の動力計算式(式1)で求めた。参考基準としたPSA法の所要動力は調査結果の平均値を採用した。

$$PW_c = \frac{0.008317q_p}{\eta} \frac{nK}{K-1} \left\{ \left(\frac{p_h}{p_l} \right)^{\frac{K-1}{nK}} - 1 \right\} \quad (1)$$

ここで PW_c [kW] は圧縮動力、 T [K] はガス温度、

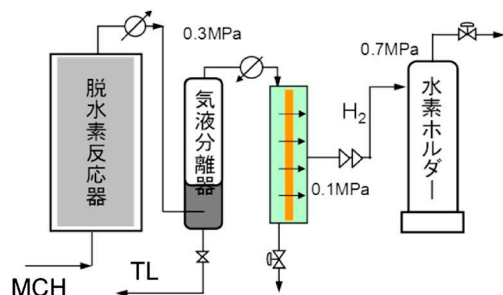


図6. 1段階法による水素分離プロセス。

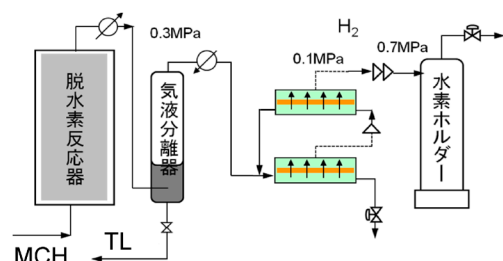


図7. 2段カスケード法による水素分離システム。

q_p [mol/s] はガス流量, κ は定圧比熱/定容比熱の比で, n は圧縮段数, p_h, p_l は吐出圧と吸い込み圧, η は断熱効率である。ここで $T=308$, $\kappa=1.4$, $\eta=0.6$ とした。

1段階法を適用する場合は, 図6に示すようなプロセスフローになる。気液分離器から出てくる 0.3 MPa のガスを膜モジュールに導入し, 透過側を大気圧にした圧力条件で水素を透過させ, 透過水素を 0.7 MPa まで2段で加圧して ($n=2$) 水素ホルダーに貯蔵する。この膜分離法で必要とする動力は精製水素をホルダーへ移送するポンプ動力である。本研究で開発した 700℃ 焼成炭素膜は図5の結果より水素/トルエン分離係数が 30 万以上あり, 1段階分離で表1の水素回収率および水素濃度を達成できる。また, 所要動力原単位は 0.12 kWh/Nm³-H₂ と算出された。

次に, 比較のためにシリカ膜の報告値を用いた水素精製プロセスを検討した²⁴⁾。水素/トルエン分離係数が 1,000 の膜で1段階分離を行った場合, 残留トルエン濃度は 100 ppm 程度となり, 0.28 ppm の目標に達しない。そこで, 図7に示す2段カスケード法で検討した。気液分離器から出てくる 0.3 MPa のガスを1段目の膜モジュールに導入し, 透過側を大気圧にて水素を透過させ, この透過ガスを再び

表2. 膜分離法による水素分離に必要な動力

プロセス	理想分離係数 α^*	所要動力原単位 kWh/Nm ³ -H ₂
炭素膜	300,000	0.12
シリカ膜 ²⁴⁾	1,000	0.19
PSA		(0.3)

0.3 MPa に1段で加圧して ($n=1$), 2段目の膜モジュールに供給して透過させ水素純度を向上させる。高純度化された2段目透過ガスは前例と同様に2段で加圧して ($n=2$), 0.7 MPa で水素ホルダーに貯蔵する。この膜分離法で必要とする動力は1段目透過ガスを加圧して2段目に供給するポンプ動力と, 精製水素をホルダーへ移送するためのポンプ動力である。目標とする水素回収率および水素濃度を達成するための所要動力原単位は 0.19 kWh/Nm³-H₂ と算出された。

表2に検討した精製プロセスの所要動力をまとめた。水素/トルエン理想分離係数が 30 万以上と選択性に優れた炭素膜による1段階法が最も省エネルギー性に優れ, PSA 法と比べて約 60% の省エネ化が可能であるとの試算結果となった。

5. まとめ

本研究では, 有機ハイドライドからの FCV 用超高純度水素を分離する新規水素分離膜として, 分子ふるい炭素膜の適用を検討した。焼成温度により細孔構造を制御した中空糸炭素膜を用いて, 水素/トルエン混合ガス分離試験を行った結果, 700℃ 焼成炭素膜では 500 時間の長期試験においても透過側のトルエン濃度は検出限界 (10 ppb) 以下であり, 水素/トルエン選択性 30 万以上を達成することができた。膜プロセス計算の結果, 一般的な吸着 (PSA) 法と比較して, 高選択性の炭素膜を用いた膜分離法を採用することにより, 水素分離にかかる消費エネルギーを約 60% 削減可能であることが示され, FCV 用超高純度水素精製プロセスへの適用に非常に有望である。

謝辞

本研究の一部は, 総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「エネルギーキャリア」(管理法人: JST) の助成を受けて実施致しました。ここに深く感謝の意を表し

ます。

参考文献

- 1) 瀬川敦司, 紺野博文, 小林幸雄, 壺岐英, 水素エネルギーシステム, **36**, 16–21 (2011).
- 2) 富岡秀徳, *JARI Research Journal*, **8**, 1–5 (2013).
- 3) F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, *Chem. Eng. Sci.*, **92**, 40–66 (2013).
- 4) N. Itoh, S. Watanabe, K. Kawasoe, T. Sato, T. Tsuji, *Desalination*, **234**, 261–269 (2008).
- 5) L. Meng, T. Tsuru, *Catal. Today*, **268**, 3–11 (2016).
- 6) K. Akamatsu, T. Tago, M. Seshimo, S. Nakao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 3996–4000 (2015).
- 7) W. N. W. Salleh, A. F. Ismail, T. Matsuura, M. S. Abdullah, *Sep. Purif. Rev.*, **40**, 261–311 (2011).
- 8) S. M. Saufi, A. F. Ismail, *Carbon*, **42**, 241–259 (2004).
- 9) A. F. Ismail, L. I. B. David, *J. Membr. Sci.*, **193**, 1–18 (2001).
- 10) P. J. Williams, W. J. Koros, Gas separation by carbon membranes, in: N. N. Li, A. G. Fane, W. S. W. Ho, T. Matsuura (Eds.), *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008, pp. 599–632.
- 11) H. Kita, Gas and vapor separation membranes based on by carbon membranes, in: Y. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds.), *Material Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2006, pp. 337–354.
- 12) M. Yoshimune, K. Haraya, Microporous carbon membranes, in: A. Basile, F. Gallucci (Eds.), *Membranes for Membrane Reactors*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2011, pp. 63–97.
- 13) 西山憲和, 炭素膜の開発と応用技術, 喜多英敏監修, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T出版, pp. 82–92 (2012).
- 14) 吉宗美紀, 中空糸炭素膜モジュールおよび分離プロセスの開発, 喜多英敏監修, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T出版, pp. 93–104 (2012).
- 15) 吉宗美紀, 炭素膜, 化学工学会分離プロセス部会, ここまできた膜分離プロセス—基礎から応用—, 三恵社, pp. 117–130 (2014).
- 16) M. Yoshimune, I. Fujiwara, H. Suda, K. Haraya, *Chem. Lett.*, **35**, 958–959 (2005).
- 17) M. Yoshimune, I. Fujiwara, K. Haraya, *Carbon*, **45**, 553–560 (2007).
- 18) M. Yoshimune, K. Haraya, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 193–197 (2010).
- 19) 吉宗美紀, 原谷賢治, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **54**, 119–123 (2011).
- 20) M. Yoshimune, K. Haraya, *Energy Proced.*, **37**, 1109–1116 (2013).
- 21) M. Yoshimune, K. Mizoguchi, K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **425–426**, 149–155 (2013).
- 22) M. Yoshimune, K. Mizoguchi, K. Haraya, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 635–640 (2016).
- 23) 原谷賢治, 伊藤直次, 「ガス分離膜プロセスの基本と応用」, 分離技術会 (2015).
- 24) M. Seshimo, T. Saito, K. Akamatsu, A. Segawa, S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **415–416**, 51–56 (2012).

Ultrapure Hydrogen Separation Derived from Organic Chemical Hydrides using Carbon Molecular Sieve Membranes

Miki Yoshimune* and Kenji Haraya

Research Institute for Chemical Process Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-1-1, Higashi, Tsukuba 305-8565

*m-yoshimune@aist.go.jp

Fuel cell vehicle (FCV) is garnering much attention as a new environmentally-friendly vehicle of the future. Toward the popularization of the FCVs, a number of technologies of the manufacture, storage and transport of ultrapure hydrogen for the hydrogen station is required. Currently, the researches related to hydrogen energy carriers such as liquid hydrogen, ammonia and organic chemical hydrides have been developed. In this study, ultrapure hydrogen purification technology converted from methylcyclohexane as the organic chemical hydride using carbon membranes for the hydrogen station was investigated. In addition, energy requirement for ultrapure hydrogen purification process by means of carbon membranes was evaluated and compared with that of pressure swing adsorption (PSA) method.

Key words: carbon membrane, molecular sieve, hydrogen separation, organic chemical hydrides

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

規則シリカ多孔体が示す毛管凝縮挙動の速度論的理解

平塚龍将・田中秀樹・宮原 稔

2~50 nmのメソ孔を持つ材料では、バルクの飽和蒸気圧よりも低い圧力において毛管凝縮が進行することが知られている。毛管凝縮は細孔径に強く依存し、細孔径分布評価の指標として用いられることから、その詳細な理解が必要不可欠である。しかし、この現象はKelvin式に基づく熱力学的モデルのみでは説明が不可能であり、古典的な毛管凝縮理論の提案から100年を経た現在においても、定量的な説明がなされていない。この問題が未解決となっている理由として、多分子層吸着状態（凝縮前）から毛管凝縮状態（凝縮後）への非平衡遷移過程に関する速度論的な理解の欠如が挙げられる。そこで本研究では、規則シリカ多孔体（MCM-41, SBA-15）を対象に、分子シミュレーションを用いて毛管凝縮のエネルギー障壁および毛管凝縮速度を計算することで、毛管凝縮機構の速度論的な理解を試みた。その結果、圧力の僅かな変化により速度定数が劇的に変化することを見出し、また、速度定数がある臨界値（臨界速度定数）に到達する圧力で準安定状態からの毛管凝縮が進行することを初めて明らかにした。この臨界速度定数を決定することで、温度・細孔径に依らず、毛管凝縮圧を定量的に予測することに成功した。

キーワード：核生成、自由エネルギー障壁、速度定数、遷移状態理論、分子シミュレーション

1. 緒言

2-50 nmのメソ細孔を有する多孔体では、バルクの飽和蒸気圧よりも低い圧力において毛管凝縮が生じることが知られている。毛管凝縮が生じる圧力は細孔径に強く依存し、メソ多孔体の細孔径分布評価の指標として用いられることから、現象の詳細な理解が必要不可欠である¹⁾。メソ多孔体の中でも特に、MCM-41²⁾やSBA-15³⁾に代表される両端開放型規則シリカ多孔体においては、しばしば吸着ヒステリシス—毛管凝縮／蒸発が異なる圧力で生じる現象—が観測される。Fig. 1に示す細孔径の異なるMCM-41におけるAr吸着等温線⁴⁻⁶⁾からわかるとおり、吸着ヒステリシスは細孔径が小さくなるにつれ（またここでは示さないが温度が高くなるにつれ）、その幅が小さくなり、やがて消滅する。この吸着ヒステリシス挙動については古くから多くの検討がなさ

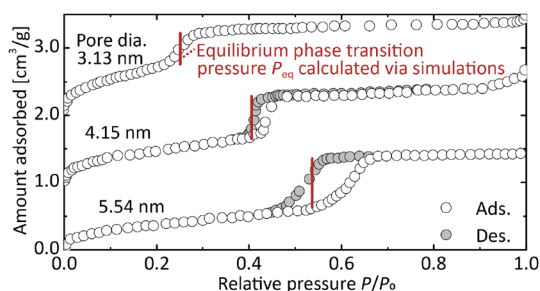


Fig. 1 Argon adsorption isotherms at 87 K on the MCM-41 materials with pore diameter of 3.13⁴⁾, 4.15⁵⁾, and 5.54 nm⁶⁾. P_{eq} is the thermodynamic equilibrium phase transition pressure, calculated through the gauge cell Monte Carlo simulations by Vishnyakov and Neimark⁷⁾.

れており、毛管蒸発（脱着過程）が平衡相転移である一方、毛管凝縮（吸着過程）は核生成を伴う準安定状態からの相転移であることが、吸着ヒステリシスが生じる原因であると報告されている⁷⁾。しかし、MCM-41が初めて合成されてから20年を経た現在においても、定性的なメカニズムの提案に留まっており、ヒステリシスが消失する臨界温度や臨界細孔

受理日：2017年8月30日

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂A4-101

E-mail: miyahara@chem.kyoto-u.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

径、さらには準安定状態から生じる毛管凝縮圧の予測を与えるような定量的な説明はなされていない。この問題が未解決である原因として、多分子層吸着状態（凝縮前）から凝縮状態（凝縮後）への非平衡遷移過程に関する速度論的な理解の欠如が挙げられる。そこで我々は、分子シミュレーションを援用しつつ毛管凝縮過程の自由エネルギー変化およびエネルギー障壁を求め、さらには、これらをもとに毛管凝縮の速度定数を評価することで、毛管凝縮／吸着ヒステリシス機構の速度論的な理解を試みた⁸⁾。本稿では、用いたシミュレーション手法や、得られた結果について解説する。

2. シミュレーション手法

2.1. Atomistic シリカ多孔体モデル構築

従来、細孔表面原子をあらわに考えない理想的なシリンダー型細孔モデルを用いた分子シミュレーションにより、吸着挙動や毛管凝縮挙動の理解が試みられてきたが、近年、実際の規則シリカ多孔体の細孔表面には原子オーダーのラフネスが存在することが明らかにされている⁹⁾。比較的小さな細孔ではこの表面ラフネスが毛管凝縮挙動に与える影響を無視できないことから、シミュレーション結果と実験結果とを厳密に比較するためには、ラフネスを考慮したAtomisticな規則シリカ多孔体モデルの構築が必要である¹⁰⁾。そこで本研究では、X線構造解析により得られるMCM-41の細孔壁近傍の電子密度分布⁹⁾をもとに、Atomisticモデルを構築した。

まずは、分子動力学（Molecular dynamics; MD）法によりアモルファスシリカブロックを構築した。MD法は、設定された分子間の相互作用ポテンシャルをもとに分子間に働く力を計算し、分子集団系の運動方程式を解くことでそれぞれの分子の軌道を求める手法である。今回採用したBKSポテンシャル¹¹⁾は、Si-Oが四面体構造をとる時に最安定となるような相互作用ポテンシャルであり、これに従いクエンチMDシミュレーションを行うことでアモルファスシリカが自然と構築される。得られたアモルファスシリカブロックを円筒状にくり抜き、最後に、MCM-41のX線構造解析から得られる細孔壁近傍の電子密度分布を満たすように、細孔表面のSiおよびO原子をランダムに削除・再生していくことでAtomisticシリカ多孔体モデルを構築した。なお、

実際の規則シリカ多孔体の細孔表面O原子はH原子と結合し水酸基として存在していると考えられるが、H原子はサイズが小さく、Arなどの希ガス吸着分子との相互作用は無視できるため、本研究ではH原子を考慮していない。得られたAtomisticモデルは、低圧における吸着シミュレーションにより細孔表面への吸着状態を良好に再現できること、また、中性子散乱スペクトルが実験結果に符合していることから、その妥当性が示されている^{10, 12)}。

2.2. Ar吸着シミュレーション | grand canonical Monte Carlo法

構築したAtomisticモデルに加え、古くから用いられている細孔表面原子をあらわに考えない滑らかなシリンダー型細孔モデル¹³⁾を用いてAr吸着シミュレーションを行った。二体間相互作用ポテンシャル u にはLennard-Jones (LJ) 12-6ポテンシャル、

$$u = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

を用いた。ここで、 r は分子間距離、 σ は分子の大きさを特徴づけるパラメータ、 ϵ は相互作用の強さを特徴づけるパラメータである。三体間相互作用などの多体間相互作用は無視し、系全体のポテンシャルエネルギーは二体間相互作用の和で表せるとした。吸着シミュレーション手法にはgrand canonical Monte Carlo (GCMC) 法を用いた。MD法では分子集団の運動方程式を解き、時々刻々得られる微視的状态（つまり全分子の位置および速度）から、物理量（例えば全エネルギー）を計算し、その時間平均を求めることで平衡状態における系の物理量を計算することができる。一方Monte Carlo (MC) 法では、統計力学により記述される配置の出現確率に従うよう、分子集団の微視的状态（つまりは全分子の座標）をランダムに発生させ、それぞれの微視的状态における物理量の平均（アンサンブル平均）を求めることで、平衡状態における系の物理量を計算することができる。特にGCMC法は、化学ポテンシャル μ の粒子浴、温度 T の熱浴と接した体積 V の分子集団（grand canonical アンサンブル）の平衡状態の描像を与える。具体的には、細孔セルにおいて吸着分子の挿入・移動・削除試行を行い、試行前後のポテンシャルエネルギー変化と μ, V, T で決まる統計力学に基づく確率分布から、各試行のAccept/Rejectを判断する。Acceptの場合は系の微視的状态が更新され、

Rejectの場合は試行前の状態に戻る。これをおおよそ $10^5/\text{atom}$ ステップ繰り返し、各ステップにおける物理量（エネルギーや分子数）の平均値をもとめることで、 μ , V , T で規定される平衡状態の情報を得ることができる。化学ポテンシャル μ のバルク気相の圧力 P は、LJ流体の状態方程式や、Widomの分子挿入法¹⁵⁾を適用した分子シミュレーションにより容易に計算可能であるため、種々の μ におけるGCMC法により細孔セル内の分子数 N を求めることで、吸着等温線（ P vs. N at constant T ）を計算することができる。

毛管凝縮は、細孔内における凝縮核生成を必要とする活性化過程であり、その遷移状態は自由エネルギー的に不利な状態、つまりは統計力学に基づく確率論的に「発生しにくい」状態である。GCMC法は計算時間の制限があるため、実験的に観測される毛管凝縮圧 P_{cond} ではエネルギー障壁を乗り越える（つまり確率的に発生しにくい遷移状態を観測する）ことができず、結果、エネルギー障壁が十分に低くなる、より高い圧力 $P_{\text{cond}}^{\text{GCMC}} (> P_{\text{cond}})$ において毛管凝縮が観測される¹²⁾。したがって、GCMC法のみでは毛管凝縮のような活性化過程を含む現象を定量的に理解することが困難であり、ましてやその温度、細孔径依存性を予測することは不可能である。そこで、以下に述べるような自由エネルギーを媒介にした速度論的な検討が必要となる。（GCMC法の計算ステップ数や分子数を十分に多くすることで、 P_{cond} を直接予測することも原理的には可能であると期待されるが、増やすべきステップ数が膨大であるため現実的ではない。どれほどのステップ数が必要であるかについても後ほど議論する。）

2.3. Gauge cell Monte Carlo 法

凝縮のエネルギー障壁を見積もるためには、多分子層吸着状態と凝縮状態の中間状態を解析せねばならない。そこで、体積 V_{pore} の細孔セルと体積 V_{gas} のバルク気相セル（gaugeセル）の二つのシミュレーションセルを用意し、全系において分子数 N 、体積 $V = V_{\text{pore}} + V_{\text{gas}}$ 、温度 T 一定のもと、セル内、セル間の分子の移動試行を繰り返すシミュレーション手法であるgauge cell Monte Carlo法¹⁶⁾によりFig. 2aに示すような連続なS字型の吸着等温線（van der Waalsループ）を計算した。種々の N においてシミュレーションを実施し、細孔セルに存在する分子数および

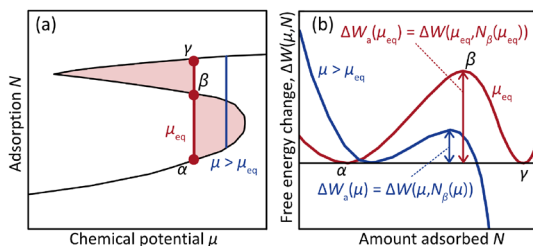


Fig. 2 Schematic representation of the (a) sigmoid adsorption isotherm calculated via the gauge cell MC method and (b) free energy associated with the adsorption process. The equilibrium phase transition point μ_{eq} is obtained by applying the Maxwell rule of equal areas (filled red areas in (a)) to the sigmoid isotherm.

バルク気相セルにおいて計算される系の化学ポテンシャルから吸着等温線が計算される。この手法もGCMC法同様、 NVT の条件（canonical アンサンブル）から統計力学の原理により決定される確率分布を満たすように、試行のAccept/Rejectが行われる。一方、GCMC法とは異なり、系の分子数 N を固定し、細孔に流入する分子数のゆらぎを制限することで、実際の吸着等温線測定では観測し得ない、絶対不安定領域を経由するS字型の吸着等温線を計算することができる。この等温線は連続であるため、吸着量を化学ポテンシャルで積分することで系の自由エネルギーを計算することが可能になる。

得られたS字吸着等温線にMaxwellの等面積則を適用することにより、平衡転移点 μ_{eq} を求めた。 μ_{eq} は多分子層吸着状態（凝縮前）と凝縮状態（凝縮後）の自由エネルギーが等しい点であり、つまりは熱力学的に決定される平衡論的な毛管凝縮圧を表す。

多分子層吸着状態 α （分子数 N_α ）を基準とした、ある状態（分子数 N ）の自由エネルギー $\Delta W(\mu, N)$ を、以下の式¹⁷⁾に従ってS字等温線 $\mu_s(N)$ を積分することで求めた。

$$\Delta W(\mu, N) = \int_{N_\alpha}^N \mu_s(N') dN' - \mu(N - N_\alpha). \quad (2)$$

毛管凝縮のエネルギー障壁 $\Delta W_a(\mu)$ は、多分子層吸着状態 α から遷移状態 β （分子数 N_β ）へ変化する際の自由エネルギー変化で表されることから、 $\Delta W_a(\mu) = \Delta W(\mu, N_\beta)$ により計算される。 μ_{eq} における自由エネルギー変化 $\Delta W(\mu_{\text{eq}}, N)$ をFig. 2bに示す。多分子層吸着状態 α と凝縮状態 γ の自由エネルギー

は確かに等しく、また、毛管凝縮過程には遷移状態 β が存在することがわかる。さらに、 μ が大きくなるにつれ（つまり、圧力 P が高くなるにつれ）、エネルギー障壁が低くなっていることが確認できた。

2.4. 毛管凝縮の速度定数 | 遷移状態理論

毛管凝縮のエネルギー障壁がもたらす速度論を理解すべく、速度定数 $k(\mu)$ を求めた。活性化過程を記述する遷移状態理論^{18, 19)}によると、 $k(\mu)$ は、

$$k(\mu) = Cp(\mu), \quad (3)$$

ただし、

$$C = \frac{1}{2} \left\langle \frac{dN}{dt} \right\rangle_{N=N_\beta}, \quad (4)$$

$$p(\mu) = \frac{\exp\left[-\frac{D}{L_z} \frac{\Delta W_a(\mu)}{k_B T}\right]}{\int_0^{\frac{D}{L_z} N_\beta(\mu)} \exp\left[-\frac{D}{L_z} \frac{\Delta W(\mu, N)}{k_B T}\right] dN}. \quad (5)$$

ここで、 C は遷移状態 β における平均吸着速度、 $p(\mu)$ は遷移状態 β が発現する確率、 D は細孔径、 L_z は細孔軸方向のシミュレーションセル長さを表す。なお、 $p(\mu)$ の分子は遷移状態 β における微視的状态数、分母は分子数 0 の状態から分子数 N_β の状態までの全ての微視的状态数の総和を表す。ここで、 $p(\mu)$ に含まれる N_β 、 $\Delta W_a(\mu)$ 、 $\Delta W(\mu, N)$ はシミュレーションセルの長さ L_z に比例する量である。したがって、毛管凝縮現象を的確に捉えるためには、毛管凝縮の特徴長さ L を決定し、この L あたりの N_β 、 $\Delta W_a(\mu)$ 、 $\Delta W(\mu, N)$ を考える必要がある。Vishnyakov と Neimark によると⁷⁾、毛管凝縮は細孔の内部で液ブリッジが生成することがきっかけで進行し、この液ブリッジの長さがおよそ細孔径 D 程度であることから、毛管凝縮の特徴長さ L は細孔径 D であると提案している。そこで本研究においても式 (5) に示すように、 D あたりの N_β 、 $\Delta W_a(\mu)$ 、 $\Delta W(\mu, N)$ を用いて $p(\mu)$ を求めた。遷移状態 β における平均吸着速度 C は細孔内への吸着分子の拡散速度により決定されると予想される。ナノスケールの細孔では、分子拡散よりもクヌーセン拡散が支配的であり、クヌーセン拡散係数は

$$D_K = \frac{1}{3} D \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (6)$$

で表される。ただし m は分子量である。これから、本研究で対象とする 2–8 nm の細孔径および 75–

100 K の温度範囲では、ナノ細孔内での拡散速度のオーダーは変わらないことがわかる。後に議論するとおり、毛管凝縮圧を予測するためには、速度定数の詳細な値ではなく、そのオーダーが重要になるため、本研究では C は温度、細孔径によらず一定であると見做し、無次元速度定数 $k^*(\mu) = k(\mu)/C = p(\mu)$ を用いて議論を行う。

3. 結果と考察

3.1. GCMC 系における毛管凝縮圧の予測

Fig. 3a–d に細孔径 $D = 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ nm の滑らかなシリンダー型細孔モデルを用いて求めた無次元速度定数の化学ポテンシャル依存性を示し、Fig. 3e–f には、同じ細孔モデルを用い、GCMC 法および gauge cell MC 法により計算した 87 K における Ar 吸着等温線を示す。平衡転移点 μ_{eq} における速度定数 $k^*(\mu_{eq})$ は、 $D = 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ nm でそれぞれ、 $10^{-8}, 10^{-23}, 10^{-48}, 10^{-72}$ となった。この結果は、 μ_{eq} では毛管凝縮が遅すぎる（つまり発生する頻度が低すぎる）ために、GCMC シミュレーションの計算時間内に毛管凝縮が観測されなかったことを示唆している。そこで、「GCMC シミュレーションの計算時間内に毛管凝縮を観測し得る十分に速い速度」を表す臨界速度定数 $k_{c, GCMC}^*$ を以下のように決定した。Fig. 3e の $D = 3.0$ nm を用いた GCMC シミュレーション結果に着目すると、毛管凝縮は $\mu_{cond}^{GCMC}/\epsilon_{ff} = -10.84$ で生じており、また、Fig. 3a に示すとおり、この μ_{cond}^{GCMC} における速度定数は $k^*(\mu_{cond}^{GCMC}) = 10^{-4}$ であった。この結果より、GCMC シミュレーションにおける臨界速度定数を $k_{c, GCMC}^* = 10^{-4}$ と決定した。 $D = 4.0, 5.0, 6.0$ nm において、速度定数がこの臨界速度定数と等しくなる化学ポテンシャルを探索し (Fig. 3b–d)、これを予測毛管凝縮点 μ_{cond}^{GCMC} としたところ、シミュレーション結果を良好に再現できた (Fig. 3f–h)。さらに、Fig. 4 に示すとおり、 $k_{c, GCMC}^* = 10^{-4}$ を用いることで 2–8 nm の幅広い細孔径において GCMC シミュレーションにより計算される μ_{cond}^{GCMC} を予測することに成功した。

両端が解放されたシリンダー型細孔内で凝縮している液体が蒸発する場合、気泡核の生成を必要とせず、細孔入口のメニスカスが単に後退することで進行するため、緒言でも述べた通り毛管蒸発は、通常、平衡な相転移挙動となる。しかし、本研究における

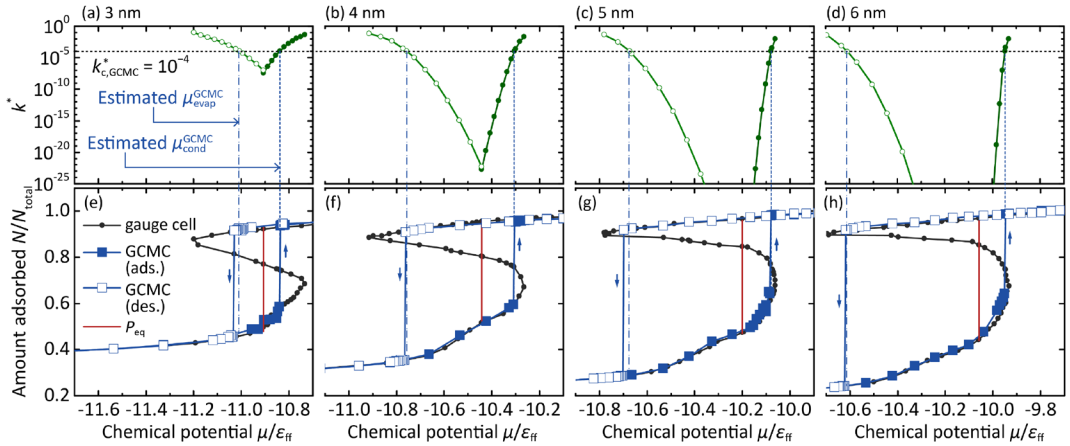


Fig. 3 Dependences of the dimensionless rate constant for capillary condensation/evaporation on the chemical potential for pores with $D =$ (a) 3.0, (b) 4.0, (c) 5.0, and (d) 6.0 nm. Open symbols: desorption process and closed symbols: adsorption process. Argon adsorption isotherms at 87.3 K obtained using the GCMC and gauge cell MC methods for pores with $D =$ (e) 3.0, (f) 4.0, (g) 5.0, and (h) 6.0 nm.

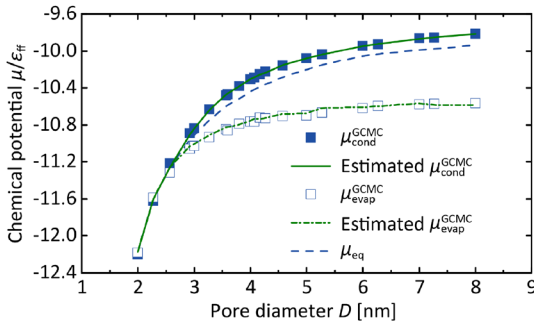


Fig. 4 Pore size dependence of the chemical potentials for capillary condensation and evaporation in the GCMC system. The estimated $\mu_{\text{cond}}^{\text{GCMC}}$ and $\mu_{\text{evap}}^{\text{GCMC}}$ values were obtained using $k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$.

GCMC シミュレーションでは、周期境界条件により無限に長い細孔を想定していることから、蒸発が進行するためには細孔内での気泡核の生成が必要となる。結果として、Fig. 3e-h に示すとおり GCMC での毛管蒸発は準安定状態 (μ_{eq} よりも低い μ) からの非平衡相転移となる。そこで $\mu_{\text{cond}}^{\text{GCMC}}$ 同様、 $k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$ により毛管蒸発点 $\mu_{\text{evap}}^{\text{GCMC}}$ の予測を試みた。予測した $\mu_{\text{evap}}^{\text{GCMC}}$ はシミュレーション結果と良好に一致しており (Fig. 3e-h および Fig. 4)、これらの結果は、 $k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$ が GCMC シミュレーションにおける臨界速度定数として妥当であるということを裏付けるものであると言える。

さらに、Atomistic モデルにおける $k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$ の適用可能性も検証した。Fig. 5a-c にはそれぞれ、MCM-41 (細孔径 3.3 nm) を模した Atomistic モデルを用いて計算した毛管凝縮の速度定数の、75, 80, 87 K における圧力依存性を示し、Fig. 5d-f にはそれぞれ、同じ細孔モデルを用いて GCMC 法および gauge cell MC 法により計算した 75, 80, 87 K における Ar 吸着等温線を示す。全ての温度において、 $k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$ により予測される $\mu_{\text{cond}}^{\text{GCMC}}$ がシミュレーション結果を良好に再現していることを確認できた。

以上の結果により、 $k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$ は $10^5/\text{atom MC}$ ステップの GCMC シミュレーションにおける臨界速度定数であり、またこの値は、細孔径、細孔モデル、温度に依らない普遍的な値であることが明らかとなった。

3.2. 実測毛管凝縮圧の予測

同様の手法により、実験により測定された毛管凝縮圧 P_{cond} の予測を試みた。Fig. 5d-f に MCM-41 (細孔径 3.3 nm) を用いて測定した 75, 80, 87.3 K の Ar 吸着等温線を示す。また、Fig. 5g-i には gauge cell MC シミュレーション結果から描画した、75 K における多分子層吸着状態 α 、遷移状態 β 、凝縮状態 γ におけるスナップショットを示す。遷移状態 β では、液膜の厚みは多分子層吸着状態 α に比べ厚くなっているものの、メニスカスの形状は円筒状を維持している。これはシリンドー型細孔内での凝縮核の形状

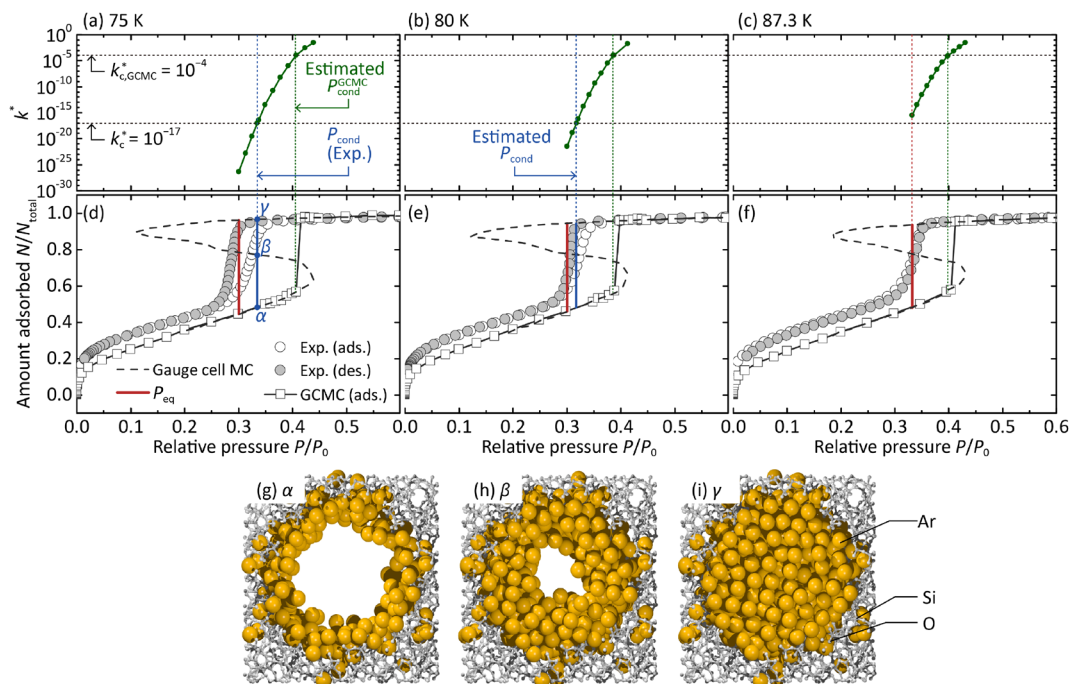


Fig. 5 Pressure dependences of the dimensionless rate constant for capillary condensation in the atomistic silica pore model mimicking MCM-41 (Pore diameter: 3.3 nm) at (a) 75, (b) 80, and (c) 87.3 K. Argon adsorption isotherms in the atomistic silica pore model calculated via the GCMC and gauge cell MC methods at (d) 75, (e) 80, and (f) 87.3 K, together with the experimental counterparts. Snapshots at the (g) multilayer adsorption state α , (h) transient state β , and (i) condensed state γ at 75 K obtained from the gauge cell MC simulation.

は、ブリッジ状ではなく円筒状であることを示している。gauge cell MC法により求めた平衡転移圧 P_{eq} は、いずれの温度においても実験の脱着枝に一致しており、毛管蒸発過程が平衡な相転移過程であることを確認できた。75 Kおよび80 Kでは毛管凝縮は P_{eq} よりも高压で生じており、準安定状態からの相転移過程であることがわかる。 P_{eq} において凝縮核が生成するために必要な時間が、実験の平衡待ち時間に比べて非常に長い、つまり P_{eq} における毛管凝縮速度が非常に遅いため、 $P_{eq} < P_{cond}$ となり、ヒステリシスが観測されたと考えられる。Fig. 5dからわかるとおり、75 Kでは相対圧 $P_{cond}/P_0 = 0.34$ において毛管凝縮が進行しており、この圧力における無次元速度定数は $k^*(P_{cond}) = 10^{-17}$ であった (Fig. 5a)。この結果より、「実験の平衡待ち時間内に毛管凝縮を観測し得る十分に速い速度」を表す、実在系の臨界速度定数 k_c^* を $k_c^* = 10^{-17}$ と決定した。これを用いて80 Kにおける P_{cond} を予測したところ (Fig. 5b)、実験結果を良好に再現することに成功した (Fig.

5e)。さらに、87 Kでは P_{eq} において速度定数が k_c^* よりも大きいことから (Fig. 5c)、 P_{eq} において毛管凝縮が進行し、吸着ヒステリシスが生じないということも予測することができた (Fig. 5f)。細孔径の異なるMCM-41 (細孔径3.9 nm) においても同様に、 $k_c^* = 10^{-17}$ を用いることで75, 80, 87.3 Kの毛管凝縮・吸着ヒステリシス挙動を予測可能であることも確認している。

準安定状態から生じる毛管凝縮の予測手法の幅広い温度・細孔径への適用可能性を検証すべく、 $k_c^* = 10^{-17}$ を用いてSBA-15における毛管凝縮挙動の予測を試みた。SBA-15はMCM-41同様、均一なシリンドラー型細孔が規則的に配列した構造をもつ多孔性シリカ材料であり、その細孔径は通常MCM-41よりも大きい。滑らかなシリンドラー型細孔によりSBA-15をモデル化し、87.3, 90, 100 KにおいてAr吸着等温線を計算した。滑らかなシリンドラー型細孔モデルの細孔径は、87.3 Kで計算された P_{eq} が実験の脱着枝に一致するよう、6.4 nmと決定した。Fig. 6に計算

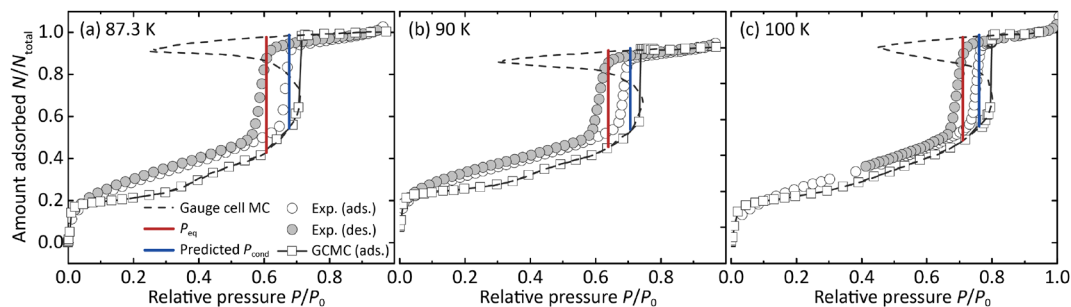


Fig. 6 Argon adsorption isotherms in the smooth pore model with a pore diameter of 6.4 nm using the GCMC and gauge cell MC methods at (a) 87.3, (b) 90, and (c) 100 K, together with the experimental adsorption isotherms for SBA-15. The estimated P_{cond} values were obtained using $k_c^* = 10^{-17}$.

したAr吸着等温線を実験結果とともに示す。87.3 Kだけではなく90 Kおよび100 Kにおいても P_{eq} が実験の脱着枝と良好に一致していることがわかる。また、MCM-41と同様、 $k_c^* = 10^{-17}$ を用いて実験の P_{cond} を再現することに成功した。以上の結果から、 $k_c^* = 10^{-17}$ は温度、細孔径に依らない普遍的な値であることが明らかとなり、この値一つで広範な温度・細孔径における毛管凝縮挙動の予測が可能となった。

3.3. 毛管凝縮の速度定数の圧力依存性

Fig. 5a-cに示されるとおり、圧力が僅かに変化するだけで、毛管凝縮の速度定数は桁が劇的に変化していることがわかる。これは、たとえ平衡待ち時間を多少長くしたとしても、観測される毛管凝縮圧はほとんど変化しないということを意味する。このことは、サンプルが同じであれば、測定する人や場所、装置に依らず（つまり多少の測定条件の違いがあったとしても）、ほぼ同じ吸着等温線が得られるという経験的な事実と符合する。また、Fig. 5aからわかるとおり、細孔径3.3 nmのMCM-41について、75 Kの P_{eq} における凝縮の速度定数は $k^*(P_{\text{eq}}) = 10^{-27}$ であり、これは臨界速度定数 $k_c^* = 10^{-17}$ よりも 10^{10} 分の1である。これより、この系において吸着ヒステリシスのない可逆な等温線を観測するためには、通常の 10^{10} 倍の平衡待ち時間が必要であることがわかる。通常の平衡待ち時間はhourオーダー（ 10^3 s）であるため、可逆な等温線を観測するためには、約 $10^3 \text{ s} \times 10^{10} = 10^{13} \text{ s} = 100$ 万年の年月を待たねばならず、事実上不可能であるということが明らかとなった。

3.4. GCMC系と実在系の臨界速度定数の比較

GCMCシミュレーションにおいて、計算ステッ

ブ数を10倍（つまりは計算時間を10倍）にすると、発生確率が10分の1のレアイベントを観測できると予想される。毛管凝縮の無次元速度定数 $k^*(\mu)$ は毛管凝縮が発生する確率と解釈できることから、 10^5 MC step/atomでは $k^*(\mu) = k_{\text{c,GCMC}}^* = 10^{-4}$ 以上の確率で発生する毛管凝縮のみ観測できたことがわかる。これから、計算ステップ数を10倍の 10^6 MC step/atomとすると、 $k^*(\mu) = 10^{-5}$ の発生確率の毛管凝縮を観測することができる、つまり、より低圧（低化学ポテンシャル）で毛管凝縮を観測できると予想される。したがって、GCMCシミュレーションのみで実験の毛管凝縮挙動を再現しようとするならば、実在系の臨界速度定数は $k_c^* = 10^{-17}$ であることから、必要な計算ステップ数は 10^5 MC/atomの $k_{\text{c,GCMC}}^*/k_c^* = 10^{13}$ 倍となる。現状、 10^5 MC/atomのシミュレーションの実施にdayオーダーの時間がかかっていることから、GCMCシミュレーションにより毛管凝縮圧を直接予測するためには、100億年オーダーの計算時間が必要であることとなり、現実的に不可能であることがわかる。

4. 結言

規則シリカ多孔体で観測される毛管凝縮挙動の理解・予測を目的に、遷移状態理論により毛管凝縮の速度定数を評価した。速度定数の圧力依存性に着目し、ほんの微小な圧力の変化に対して速度定数が劇的に変化していることを明らかにした。この結果は、平衡待ち時間を多少変化させたとしても観測される毛管凝縮圧はほとんど変化しないことを意味し、毛管凝縮は本質的に速度過程であるにもかかわらず、その測定の再現性が非常に高いことを保証す

るものである。また、GCMCシミュレーション結果と速度定数との比較により、「GCMCシミュレーション (10^5 MC step/atom) の計算時間内に毛管凝縮を観測し得る十分に速い速度」を表す臨界速度定数が $k_{c, \text{GCMC}}^* = 10^{-4}$ であることを見出した。さらに、実在系についても同様に、実験結果と速度定数との比較により、「吸着実験の平衡待ち時間内に毛管凝縮を観測し得る十分に速い速度」である臨界速度定数が $k_c^* = 10^{-17}$ であることを見出した。これを決定することで、吸着ヒステリシスの発現・消失、および非平衡相転移である毛管凝縮が生じる圧力を、広範な細孔径、温度において定量的に予測することに初めて成功した。本研究により、細孔径と毛管凝縮圧が完全に対応付けられたことから、今後はこの知見に基づき、実験の毛管凝縮圧から細孔径を合理的に予測する新規手法の開発が期待される。

References

- 1) M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chem. Ing. Tech.*, **82**, 1059 (2010).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 4) A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth and K. K. Unger, Pore Size Analysis of MCM-41 Type Adsorbents by Means of Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 159 (1998).
- 5) P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller and A. V. Neimark, Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalyst Supports and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3671 (1997).
- 6) M. Kruk and M. Jaroniec, Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2000).
- 7) A. Vishnyakov and A. V. Neimark, Studies of Liquid-Vapor Equilibria, Criticality, and Spinodal Transitions in Nanopores by the Gauge Cell Monte Carlo Simulation Method, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7009 (2001).
- 8) T. Hiratsuka, H. Tanaka and M. T. Miyahara, Mechanism of Kinetically Controlled Capillary Condensation in Nanopores: A Combined Experimental and Monte Carlo Approach, *ACS Nano*, **11**, 269 (2017).
- 9) N. Muroyama, T. Ohsuna, R. Ryoo, Y. Kubota and O. Terasaki, An Analytical Approach to Determine the Pore Shape and Size of MCM-41 Materials from X-ray Diffraction Data, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10630 (2006).
- 10) H. Tanaka, T. Hiratsuka, N. Nishiyama, K. Mori and M. T. Miyahara, Capillary condensation in mesoporous silica with surface roughness, *Adsorption*, **19**, 631 (2013).
- 11) B. W. H. van Beest, G. J. Kramer and R. A. van Santen, Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1955 (1990).
- 12) T. Hiratsuka, H. Tanaka and M. T. Miyahara, Critical energy barrier for capillary condensation in mesopores: Hysteresis and reversibility, *J. Chem. Phys.*, **144**, 164705 (2016).
- 13) G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke and J. A. Mann, Molecule-micropore interaction potentials, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4006 (1988).
- 14) J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, The Lennard-Jones equation of state revisited, *Mol. Phys.*, **78**, 591 (1993).
- 15) D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications.*, pp. 173–176 (Academic, New York, 2002).
- 16) A. V. Neimark and A. Vishnyakov, Gauge cell method for simulation studies of phase transitions in confined systems, *Phys. Rev. E*, **62**, 4611 (2000).
- 17) A. V. Neimark and A. Vishnyakov, Phase Transitions and Criticality in Small Systems: Vapor-Liquid Transition in Nanoscale Spherical Cavities, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9403 (2006).
- 18) H. Eyring, The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935).
- 19) D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications.*, pp. 431–440 Academic, New York, 2002.

Kinetic Nature of Capillary Condensation in Mesoporous Silica Materials

Tatsumasa Hiratsuka, Hideki Tanaka and Minoru T. Miyahara

Department of Chemical Engineering, Kyoto University
A4-101, Katsura, Nishikyo, Kyoto, 615-8510, Japan

In ordered mesoporous silica materials such as MCM-41 and SBA-15, the vapor-liquid phase transition, named capillary condensation, occurs at a pressure lower than the saturated vapor pressure in the bulk system. Understanding of the mechanism of capillary condensation is important for the characterization of mesoporous materials; however, despite a long history of research on capillary condensation, it is still difficult to completely describe it using the proposed thermodynamic theories to date, because capillary condensation inherently includes an activated process. In the present study, with the aid of the molecular simulations, we evaluate the free energy barrier for the capillary condensation process and the dimensionless rate constants of capillary condensation. Consequently, we reveal that the rate constant drastically increases with increasing pressure, and capillary condensation occurs at the pressure where the rate constant reaches a critical value (critical rate constant). The critical rate constant determined through the comparison between the simulation results and experimental counterparts allows us to reasonably estimate the capillary condensation pressures over a wide range of temperatures and pore sizes.

Key words: nucleation, free energy barrier, rate constant, transition state theory, molecular simulation

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

超臨界メタノール中における MTW型アルミノシリケート／フェリシリケートを 用いた2-メチルナフタレンの メチル化反応の速度解析

中坂佑太・増田隆夫

ジメチルナフタレンは10種の異性体を有しており、これらの沸点が近く分離が容易でないため、ゼオライト触媒を用いた2,6-ジメチルナフタレンの選択的な合成が期待される。本稿では、超臨界メタノール中におけるMTW型ゼオライトのアルミノシリケート、フェリシリケートを用いた2-メチルナフタレンのメチル化反応の反応速度解析について解説する。反応温度583 K、反応圧力25 MPaの反応条件下において240 nm以下のMTW型ゼオライト（Si/Al=100）を用いることで、2-メチルナフタレンのメチル化反応は反応律速で進行することを明らかにした。また、ゼオライト骨格中のAlをFeで置換したフェリシリケートを用いることで2-メチルナフタレン、 β,β -ジメチルナフタレンの異性化の反応速度が低下し、アルミノシリケートに比べ β,β -ジメチルナフタレン収率が向上することを明らかにした。

キーワード：MTW型ゼオライト、フェリシリケート、 β,β -ジメチルナフタレン、反応速度解析、超臨界メタノール

1. はじめに

ポリエチレンナフタレート（PEN）は、ヤング率、引っ張り強度、ガス透過性などのほとんどの特性においてポリエチレンテレフタレート（PET）に比べ優れたエンジニアリングポリマーであり、エチレングリコールと2,6-ジメチルナフタレン（2,6-DMN）から得られる2,6-ナフタレンジカルボン酸より合成される。一方、2,6-ジメチルナフタレンの製造には多段階の反応が用いられるとともに、多量の溶媒が用いられる¹⁾。さらに、ジメチルナフタレンは10種の異性体 [β,β -DMN (2,6-DMN, 2,7-DMN, 2,3-DMN), α,β -DMN (1,2-DMN, 1,3-DMN, 1,6-DMN, 1,7-DMN), α,α -DMN (1,4-DMN, 1,5-DMN, 1,8-DMN)] (図1) を有し、これらの沸点が同程度であることから複雑な

分離工程が必須となる^{2,3)}。ゼオライトは炭化水素の分子径に近い細孔径を有することからMFI型、EUO型、FAU型ゼオライト、モルデナイトなどを用いた2-メチルナフタレン（2-MN）のメチル化による2,6-DMN選択合成が検討されてきた⁴⁻⁸⁾。MFI型ゼオライトはナフタレンの最小分子径に比べ細孔径が小さく、細孔内における原料／生成物の拡散抵抗が大きいので、 β,β -DMNの選択率が高い。また、MFI型ゼオライト構造中のAlをFeで同型置換したフェリシリケートを用いることで、さらに β,β -DMN選択率が向上することが報告されている⁹⁾。一方で、上述の理由から原料／生成物のゼオライトの細孔内での拡散抵抗が非常に大きいので、転化率の向上が難しい。これに対し細孔径の大きいゼオライトを用いることで原料／生成物の拡散係数の向上を図れるが、ベータやY型ゼオライトのように大きい細孔を有するゼオライトでは拡散抵抗の低減から高い転化率を得られるものの、生成物の異性化反応や逐次的なメチル化反応によって目的生成物の選択率が低下する。このため、高2-MN転化率、高 β,β -DMN選択率の両立可能なゼオライト触媒の設計が求められる。

受理日：2017年8月30日

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

N13W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628

E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp

takao@eng.hokudai.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

β,β -ジメチルナフタレン α,β -ジメチルナフタレン α,α -ジメチルナフタレン

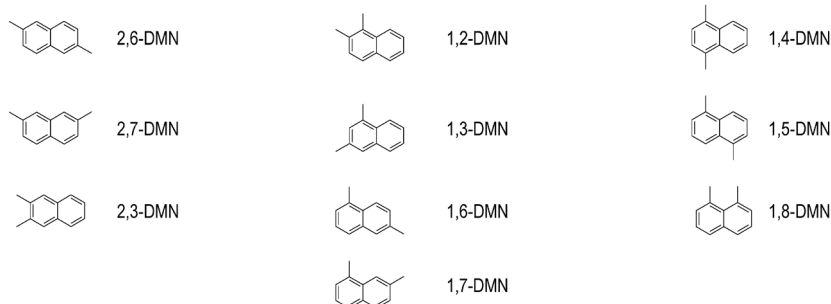


図1. ジメチルナフタレンの異性体.

MTW型ゼオライトは酸素12員環1次元細孔構造を有するゼオライトであり、その細孔径は β,β -DMNの分子径と同程度であることから、 β,β -DMN合成に有効な触媒であると期待される。また、ゼオライト触媒を用いた反応では、その見かけの反応速度はゼオライトの細孔内での原料／生成物の拡散速度と活性点上での反応速度の関係に影響を受けるため、反応工学の観点から触媒を設計する上で反応速度の情報が必要となる。しかし、気相での2-MNのメチル化反応ではMTW型ゼオライトに限らず、逐次的なメチル化により生成する高分子量の炭素質やコークが細孔入口付近に析出、滞留することで反応中に触媒の活性を著しく低下させる。このため、コーク析出の影響が無視小の反応速度の情報を得ることは容易ではない。筆者らは、本反応に対しアルキル化剤でもあるメタノールの超臨界流体を反応場に用いることで、反応中のゼオライト触媒上へのコーク析出を気相での反応に比べ劇的に抑制できることを明らかにするとともに、2-MNのメチル化反応の反応速度解析を行ってきた。本稿では、MTW型ゼオライトの粒子径、酸量、Feによる同型置換が2-MNメチル化反応に及ぼす影響について反応工学の観点から検討した最近の研究について紹介する。

2. MTW型ゼオライト合成

MTW型ゼオライトは一般的な水熱合成法を用いて合成した。Si源にコロイダルシリカ、Al源にアルミン酸ナトリウム、Fe源に硝酸鉄九水和物、アルカリ源に水酸化ナトリウムを用いた。有機構造規定剤(OSDA)にはメチルトリエチルアンモニウムクロリド(MTEACl)あるいはテトラエチルアンモニウム

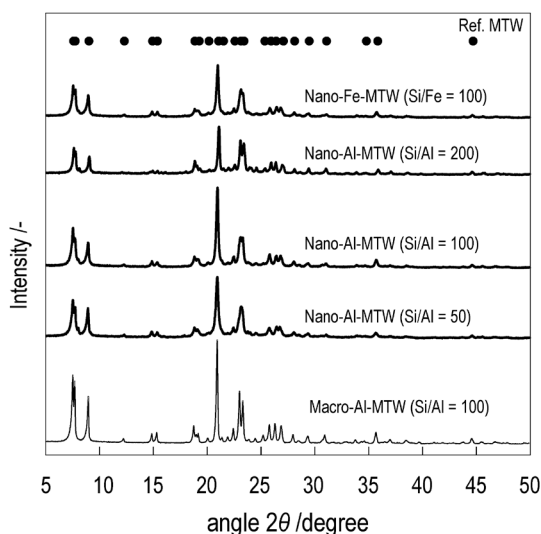


図2. 合成した試料のXRDパターン.

ブロミド (TEABr) を用いた。Si源、Al源あるいはFe源、アルカリ源を含む水溶液を調製した後、本溶液をオートクレーブに移し、423 K、6日間、水熱合成を行うことで白色固体を得た。得られた白色固体は洗浄、乾燥の後、空气中823 Kで焼成した。得られた試料の構造解析にはX線回折装置 (Ultima IV, リガク)、細孔容積およびBET表面積の解析には77 Kにおける窒素吸着測定装置 (Belsorp mini, マイクロトラック・ベル) を用いた。また、試料の結晶形態は走査型電子顕微鏡 (JSM-6500F, 日本電子) を用いて観察した。

図2は合成した試料のXRDパターンを示しており、いずれの試料においてもMTW型ゼオライトに起因するピークを示した。図3に得られたMTW型ゼオ

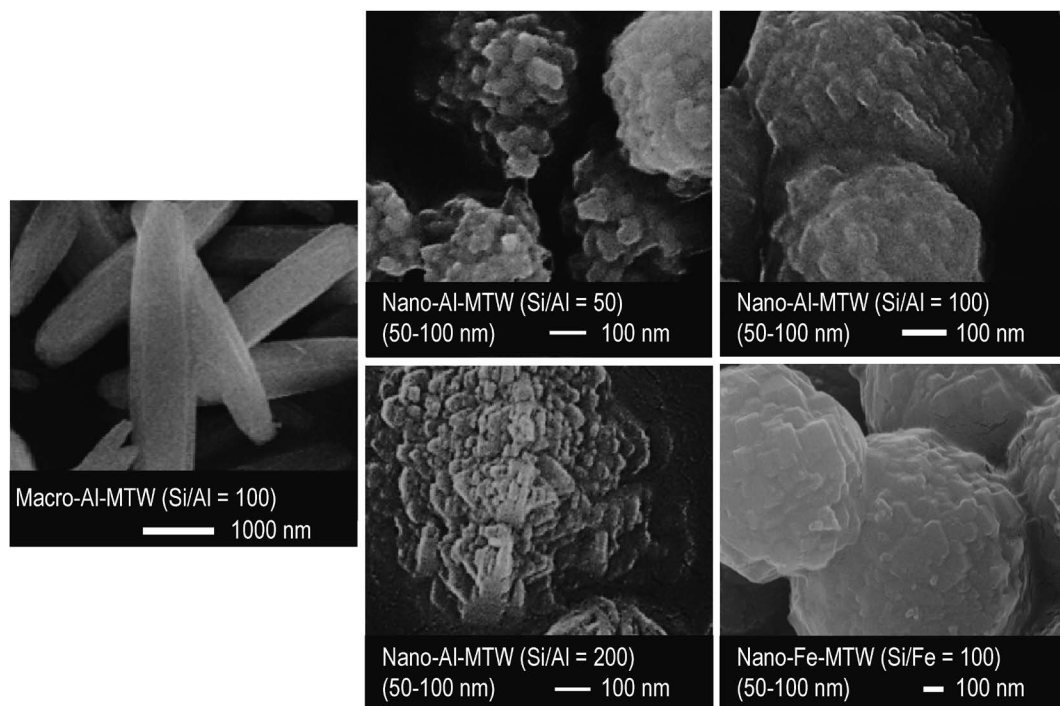


図3. 合成した試料のFE-SEM像.

表1. 合成した試料の細孔特性, Si/T (T=Al or Fe), 酸量.

Sample	$V_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{EXT}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Si/T ratio/-	Acid site amount/mol kg^{-1}
Macro-Al-MTW (Si/Al=100)	0.13	340	8	104	0.15
Nano-Al-MTW (Si/Al=50)	0.13	340	40	56	0.28
Nano-Al-MTW (Si/Al=100)	0.13	310	45	107	0.15
Nano-Al-MTW (Si/Al=200)	0.11	290	30	233	0.07
Nano-Fe-MTW (Si/Fe=100)	0.13	300	40	102	0.15

V_m : micropore volume, S_{BET} : BET surface area (BET method), S_{EXT} : external surface area (t-plot method), Si/T ratio is measured by XRF.

ライトのFE-SEM像を示す。Al-MTW (Si/Al=100) は、異なる有機構造規定剤を用いることで一次粒子径が1000~4000 nmのMTW型ゼオライト [Macro-Al-MTW (Si/Al=100)] と、50~100 nmの一次粒子が凝集し700 nm程度の二次粒子を形成したMTW型ゼオライト [Nano-Al-MTW (Si/Al=100)] が得られた。また、XRDパターンからシェラー式により算出した粒子径はそれぞれ2940 nm, 76 nmであった。Al量の異なるMTW型ゼオライト [Al-MTW (Si/Al=50, 200)] およびフェリシリケート [Fe-MTW (Si/Fe=100)] についても50~100 nmの一次粒子が凝集し二次粒子を形成していることが確認された。表1は

窒素吸着測定および $ac\text{-NH}_3$ -TPD測定¹⁰⁾により得られた特性評価の結果であり、得られたゼオライトは既報のMTW型ゼオライトが有するミクロ孔容積およびBET表面積と同程度の値であった^{11,12)}。Nano-Fe-MTW (Si/Fe=100) のUV-visスペクトルはFe種がクラスターや凝集状態でなく単独で存在すると考えられる300 nm以下でのみ吸収スペクトルを示した。さらに、nano-Fe-MTW (Si/Fe=100) はnano-Al-MTW (Si/Al=100) とほぼ等しい酸量であったことから、Feはゼオライト骨格中に存在していると考えられる。

3. 2-MNのメチル化反応¹³⁾

2-MNのメチル化反応は回分式反応器を用いて行った。硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換後、823K、1時間焼成した触媒0.5 gと2-MNとメタノールの混合溶液（2-MN/CH₃OH=0.1（物質質量比））を反応容器に入れ、反応温度（523～583 K）まで昇温した後、90～270分反応を行った。反応圧力は、触媒量と混合溶液の重量比を固定し、反応器に入れる総量を変化させることで制御した。反応後の混合液は濾過により触媒と生成液に分離し、生成液をGC-FID（GC-2010、島津製作所）により分析した。また、反応後の触媒上に生成したコークは熱重量分析計（TGA-50、島津製作所）を用いて測定した。

3.1. 反応圧力の影響

ゼオライト触媒の活性低下要因の一つに反応中のコーク析出が挙げられる。多環芳香族化合物のアルキル化やアルキル基の成長、環化によってコークは成長するため¹⁴⁾、空間制約のないゼオライト外表面上にコークが析出、成長することで細孔閉塞が生じ、反応活性が低下する。森本らは超臨界水中に重質炭化水素が分散しやすく、重質炭化水素の分解生成物間の反応による高分子量化、コーク析出の抑制が可能であることを報告している¹⁵⁾。そこで、コーク析出の抑制を目的としてnano-Al-MTW（Si/Al=100）を用い、反応圧力2.9および25 MPaで2-MNのメチル化反応を573 Kで行った。メタノールの臨界温度、臨界圧力はそれぞれ512.6 K、8.1 MPaであることから、2.9 MPaでは気相、25 MPaでは超臨界流体中での反応と考えられる。表2に2-MNの転化率と生成物の選択率を示す。反応圧力が高くなることにより2-MN転化率は大きくなり、 α,α -DMNの生成は抑制された。さらに、反応圧力2.9、25 MPaにおけるコーク析出量はそれぞれ13、0.5 wt%であり、超臨界流体中で反応を行うことによりコーク析出が大幅に抑制された。メタノールに対する有機物の溶解度は圧力の増加に伴い向上することが知られている¹⁶⁾。気相反応で

は、2-MNのメチル化反応により生成した β,β -DMNの揮発性は低く、触媒からの脱離が起こりにくいために触媒上での滞留時間が長くなり、 α,α -DMNへの異性化や逐次反応の進行によるコーク析出が促進されたと考えられる。一方、有機物の溶解性が高い超臨界流体中で反応を行うことにより、生成物がバルク流体中に速やかに移動し、上述の逐次的な反応が抑制されることにより、コーク析出の抑制が達成されたと考えられる。

3.2. 1-MNのメチル化反応

MTW型ゼオライトを用いた2-MNのメチル化反応では、DMNの生成と同時に2-MNの異性体である1-MNが生成する。そのため、2-MNのメチル化反応で生成する1-MNのメチル化反応によるDMN生成が考えられる。図4は、反応温度573 K、反応圧力25 MPa、反応時間90分の条件でnano-Al-MTW（Si/Al=100）を用いて1-MNのメチル化反応を行った時の1-MNの転化率と生成物の選択率を示す。比較のため、同一反応条件で行った2-MNのメチル化反応の結果をあわせて示す。1-MNの転化率は0.7 mol%と

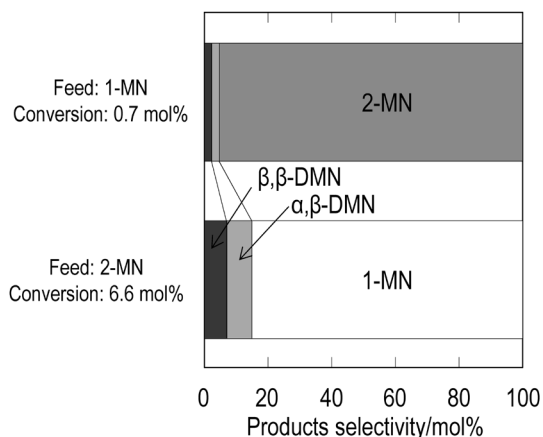


図4. 1-メチルナフタレンのメチル化反応の転化率と生成物の選択率（触媒：Nano-Al-MTW（Si/Al=100）、反応温度573 K、反応圧力25 MPa、反応時間90分）。

表2. 2-メチルナフタレンの転化率および生成物の選択率に対する反応圧力の影響（反応温度：573 K、反応時間：90分）。

Pressure/MPa	Conversion/mol%	Selectivity/mol%		DMN isomer fraction/mol%			Coke loading/wt%
		DMN	1-MN	β,β -DMN	α,β -DMN	α,α -DMN	
2.9	3.9	22.5	77.5	42.5	48.8	8.7	13.1
25	6.6	21.3	78.7	45.1	54.9	0	0.5

2-MNの転化率である6.6 mol%に比べ低い転化率を示した。また、1-MNのメチル化反応の主たる生成物は1-MNの異性体である2-MNであり、DMNの選択率は非常に小さい値であった。Milliniらは、MTW型ゼオライトの細孔内において1-MNが受ける拡散抵抗は2-MNが受ける拡散抵抗の5倍以上であることを報告している¹⁷⁾。1-MNはMTW型ゼオライトの細孔内を拡散しづらいため、MTW型ゼオライトの外表面上で1-MNが異性化することで2-MNが生成したと考えられる。また、 α 位にメチル基を有するDMNは、1-MNに比べMTW型ゼオライトの細孔内での拡散抵抗が大きいことから、 α,β -DMNはゼオライトの外表面上酸点で β,β -DMNの異性化により生成したと考えられる。さらに、1-MNのメチル化による α,α -DMN生成が確認されないことから、ゼオライト外表面上でのメチル化反応は本反応条件では無視小であると推測される。そこで以降では、超臨界メタノール中における2-MNのメチル化反応は2-MNのメチル化によるDMN生成と2-MNの異性化による1-MN生成の並列反応として反応速度解析を行った。

3.3. 結晶サイズの異なるMTW型ゼオライトを用いた2-MNのメチル化反応の速度解析

反応容器内には2-MNに対しアルキル化剤であるメタノールが大過剰に存在するため、DMNおよび1-MNの生成は2-MN濃度に対して一次で反応が進行すると仮定することができる。よって、メチル化反応、異性化反応の反応速度式はそれぞれ(1)式、(2)式で表すことができる。

$$r_m = k_m C \quad (1)$$

$$r_i = k_i C \quad (2)$$

ここで、 r_m, r_i はそれぞれメチル化、異性化の反応速度 ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 k_m, k_i はそれぞれメチル化、異性化の反応速度定数 ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 C は2-MN濃度

(mol m^{-3})を表す。

(1)式、(2)式より

$$-r_{2-MN} = -\frac{V}{W} \frac{dC}{dt} = -(k_m + k_i)C \quad (3)$$

ここで、 W は触媒重量 (kg)、 V は反応物体積 (m^3)である。

(3)式を積分することで(4)式が得られる。

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = (k_m + k_i) \frac{W}{V} t \quad (4)$$

ここで、 C_0 は2-MNの初期濃度 (mol m^{-3})、 t は反応時間 (s)をそれぞれ表す。

(4)式は、2-MNのメチル化および異性化反応が2-MN濃度に対し一次で進行する場合、 $\ln(C_0/C)$ 値が時間に対して線形で表されることを示している。また、(1)式および(3)式から(5)式が得られる。

$$\frac{C_0 - C}{C_{DMN} - C_{DMN,0}} = \frac{k_m + k_i}{k_i} \quad (5)$$

ここで、 $C_{DMN,0}$ 、 C_{DMN} はそれぞれDMNの初期および反応時間 t における濃度 (mol m^{-3})を示している。

ゼオライト触媒を用いた反応では、一般的に活性点上での反応速度とゼオライトの細孔内における原料/生成物の拡散速度の関係が見かけの反応速度に影響する。ゼオライトの細孔内を拡散する分子の拡散速度は、(有効拡散係数)/(拡散距離)²で表すことができ、拡散距離を短くすることで拡散速度の向上が図れる。つまり、ゼオライトの粒子径を小さくすることで拡散抵抗を低減できることが明らかになっている¹⁸⁾。そこで、酸量が等しく粒子径の異なるMTW型ゼオライトを用いて2-MNのメチル化反応を行った。表3に、粒子径の異なるMTW型ゼオライト (Si/Al=100)を用い、反応温度583 K、反応圧力25 MPa、反応時間270分の条件で2-MNのメチル

表3. 2-メチルナフタレン転化率および生成物の選択率に対するAl-MTW粒子径の影響 (反応温度: 573 K, 反応圧力: 25 MPa, 反応時間: 270分)。

Sample	Conversion/ mol%	Selectivity/mol%		DMN isomer fraction/mol%			Coke loading/ wt%
		DMN	1-MN	β,β -DMN	α,β -DMN	α,α -DMN	
Macro-Al-MTW (Si/Al=100)	10.2	6.6	93.4	45.5	54.5	0	0.8
Nano-Al-MTW (Si/Al=100)	15.1	21.4	78.6	44.9	55.1	0	1.0

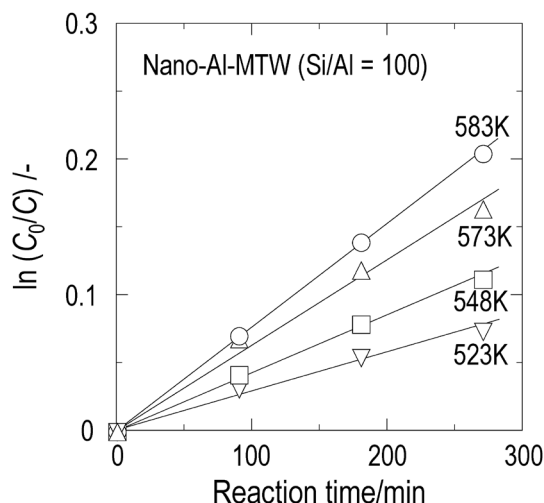


図5. Nano-Al-MTW (Si/Al=100) を用いた時の反応時間と $\ln(C_0/C)$ の関係。

化反応を行った時の2-MNの転化率、各生成物への選択率、DMN異性体の生成物分布を示す。粒子径を小さくすることで、2-MNの転化率およびDMNへの選択率が向上した。次に、523～583 K、反応時間0～270分の条件で2-MNのメチル化反応を実施し、 $\ln(C_0/C)$ 値の経時変化を得た。一例として nano-Al-MTW (Si/Al=100) の結果を図5に示す。反応温度に依らず、得られたプロットは原点を通る直線で相関された。このことは、上記で仮定したように2-MNのメチル化反応、異性化反応が2-MN濃度に対して一次で進行することを示している。また、図5の直線の傾きから各温度におけるメチル化反応、異性化反応の速度定数の和を得た。さらに、反応初期および反応時間 t における2-MNとDMNの各濃度を用い、(5)式から各反応温度における $(k_m + k_i)/k_i$ 値を算出した。これらの連立方程式を解くことで、メチル化反応の速度定数 (k_m) および異性化反応の速度定数 (k_i) を求めた。図6に粒子径の異なるMTW型ゼオライト (Si/Al=100) を用いて得られた2-MNのメチル化反応および異性化反応の反応速度定数のアレニウスプロットを示す。Nano-Al-MTW (Si/Al=100) を用いた際の異性化反応の反応速度定数は、macro-Al-MTW (Si/Al=100) を用いた際の異性化反応の反応速度定数に比べ高い値を示した。一方、nano-Al-MTW (Si/Al=100) の外表面積はmacro-Al-MTW (Si/Al=100) の5倍程度大きいにも関わらず、nano-

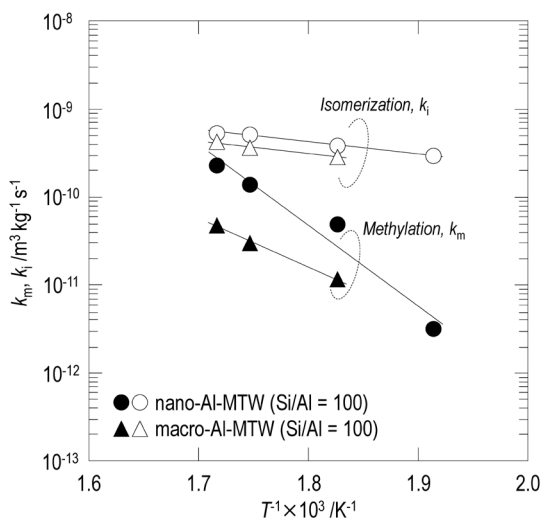


図6. 粒径の異なる Al-MTW (Si/Al=100) を用いた2-メチルナフタレンメチル化反応のメチル化、異性化反応速度定数のアレニウスプロット。

Al-MTW (Si/Al=100) と macro-Al-MTW (Si/Al=100) の異性化反応の反応速度定数の比は1.2～1.4であり、外表面積の比に比べ小さい値であった。Derouaneらは、ZSM-5の粒子径によりZSM-5の外表面とバルクとでAl分布が異なることを報告している¹⁹⁾。そこで、粒子径の異なるMTW型ゼオライトを用い、MTW型ゼオライトの細孔径よりも大きい分子径を有する1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) の接触分解反応²⁰⁾を行った。本反応は固定層流通式反応器を用い、反応温度573 Kで行った。MTW型ゼオライト外表面上でのTIPBの接触分解反応は、TIPB濃度に対し一次で進行するとして速度解析を行った。Macro-Al-MTW (Si/Al=100) および nano-Al-MTW (Si/Al=100) のTIPBの接触分解反応の反応速度定数はそれぞれ $3.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求まり、nano-Al-MTW (Si/Al=100) のTIPB接触分解反応の反応速度定数はmacro-Al-MTW (Si/Al=100) に比べて約2倍大きいことがわかった。これは、2-MNの異性化反応の反応速度定数の比に近い値であり、MTW型ゼオライトにおいても粒子径が異なることでAlの分布が異なり異性化の反応速度に影響を及ぼすことを示唆している。一方、異性化反応の反応速度定数より求められる活性化エネルギーは粒子径に依らず約 26 kJ mol^{-1} とほぼ等しい値を示した。

Nano-Al-MTW (Si/Al=100) の2-MNメチル化反応

の反応速度定数は, macro-Al-MTW (Si/Al = 100) に比べ高い値を示した。また, nano-Al-MTW (Si/Al = 100) の 2-MN メチル化反応の反応速度定数より求められる活性化エネルギーは 176 kJ mol^{-1} であり, macro-Al-MTW (Si/Al = 100) の 105 kJ mol^{-1} に比べ高い値を示した。拡散律速下で反応が進行する際, 得られる反応速度定数から求められる活性化エネルギー (E_{obs}) は, 真の活性化エネルギー (反応律速下で反応が進行する際に得られる反応速度定数から求められる活性化エネルギー, E) の半分の値 ($E_{\text{obs}} = E/2$) となることが知られている²¹⁾。Macro-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応の反応速度定数より求められる活性化エネルギーは, nano-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応の反応速度定数から求められる活性化エネルギーの半分の値に近い値であった。よって, macro-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応は, 触媒粒子内における 2-MN, DMN の拡散の影響を強く受けて反応が進行しており, nano-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いたメチル化反応の反応速度定数に比べて低い反応速度定数が得られたと考えられる。さらに, 粒子径の異なる macro-Al-MTW (Si/Al = 100), nano-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応の反応速度定数 (反応温度: 583 K) を用い, 各触媒の触媒有効係数 (η) を粒径変化法^{22,23)} により算出した。触媒有効係数は, 「見かけの反応速度」と「ゼオライトの細孔内を拡散する分子の拡散抵抗の影響が無視小である時の反応速度 (真の反応速度)」の比であり, 反応律速下で反応が進行している場合には触媒有効係数は 1 に近い値を取り, 拡散律速下で反応が進行している場合には触媒有効係数は 0.2 より小さい値をとる²⁴⁾。図 7 に macro-Al-MTW (Si/Al = 100) と nano-Al-MTW (Si/Al = 100) の触媒有効係数 (反応温度: 583 K) を示す。Nano-Al-MTW (Si/Al = 100) の触媒有効係数は 0.99 であり, ほぼ 1 に近いことから nano-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応 (反応温度: 583 K) は反応律速下で反応が進行していることが確認された。一方, 粒径変化法により求めた macro-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いたメチル化反応の触媒有効係数は 0.21 であり拡散律速に極めて近い条件で反応が進行していると考えられる。本解析からも, macro-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応の反応速度は,

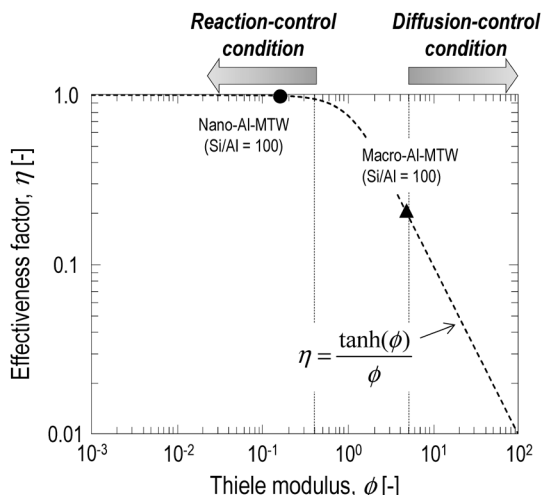


図 7. Al-MTW (Si/Al = 100) を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応の触媒有効係数と Thiele 数の関係 (583 K)。

MTW 型ゼオライトの細孔内における 2-MN, DMN の拡散の影響を強く受けており, 主たる反応場は触媒外表面に近い領域のみとなるため, 反応速度定数は nano-Al-MTW (Si/Al = 100) を用いたメチル化反応に比べ低い値が得られたと考えられる。Fogler は, 触媒有効係数が 0.95 以上で触媒粒子内における分子の拡散が得られる反応速度に及ぼす影響が無視小になるとしている²¹⁾。そこで, 触媒有効係数が 0.95 となるときの Al-MTW (Si/Al = 100) を求めたところ, 240 nm よりも小さい Al-MTW (Si/Al = 100) を用いることで MTW 型ゼオライトの細孔内における 2-MN, DMN の拡散の影響が無視小な反応律速下で 2-MN のメチル化反応 (583 K) を進行させることが可能であることが明らかになった。

3.4. MTW 型ゼオライトの酸量, Fe による同型置換の影響²⁵⁾

MTW 型ゼオライトの酸量および骨格の原子種が 2-MN のメチル化, 異性化反応の反応速度に及ぼす影響を検討するため, nano-Al-MTW (Si/Al = 50, 100, 200) および nano-Fe-MTW (Si/Fe = 100) を用いて同様に反応速度解析を行った。図 8 に 2-MN のメチル化および異性化反応の反応速度定数のアレニウスプロットを示す。Nano-Al-MTW の Si/Al 比を変化させたところ, 骨格中の Al 量の増加 (酸量の増加) に伴い 2-MN のメチル化反応および異性化反応の反応速

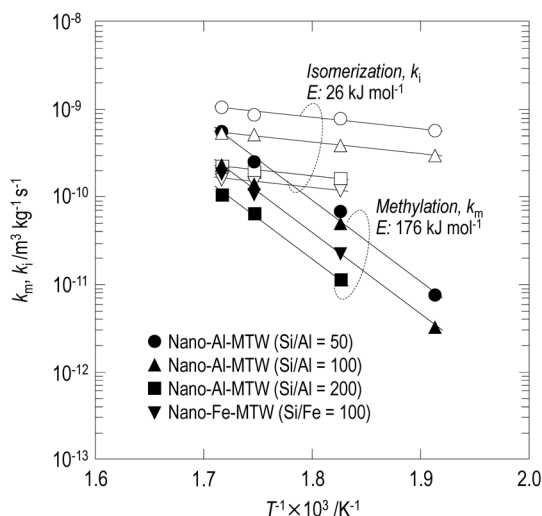


図8. 酸量の異なる nano-Al-MTW および nano-Fe-MTW を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応でのメチル化、異性化の反応速度定数のアレニウスプロット。

度定数は大きくなった。これは酸量の増加に伴い 2-MN のメチル化反応、異性化反応の活性点が増加したためと考えられる。また、2-MN のメチル化反応、異性化反応の反応速度定数より求められる活性化エネルギーは MTW 型ゼオライトの Si/Al 比に依らずそれぞれ 176 kJ mol^{-1} 、 26 kJ mol^{-1} であった。上述のように、拡散律速で反応が進行する場合、得られる反応速度定数から求められる活性化エネルギーは真の活性化エネルギーよりも低い値となる。2-MN のメチル化反応の反応速度定数から求められる活性化エネルギーは Si/Al 比に依らず 176 kJ mol^{-1} であることから、nano-Al-MTW の Si/Al 比によらず反応律速下で 2-MN のメチル化反応が進行していると考えられる。

Nano-Fe-MTW (Si/Fe = 100) を用い、同様に 2-MN のメチル化、異性化反応の速度解析を行った。2-MN のメチル化反応の反応速度定数は nano-Al-MTW (Si/Al = 100) を触媒に用いた反応で得られる反応速度定数とほぼ等しい値であった。一方、異性化反応の反応速度定数は低下した。これは、反応律速下で Al-MTW と酸量の等しい Fe-MTW を 2-MN のメチル化反応に用いることで、Al-MTW で得られる 2-MN のメチル化反応の反応速度を維持したまま、副反応である 2-MN の異性化反応を抑制していることを示

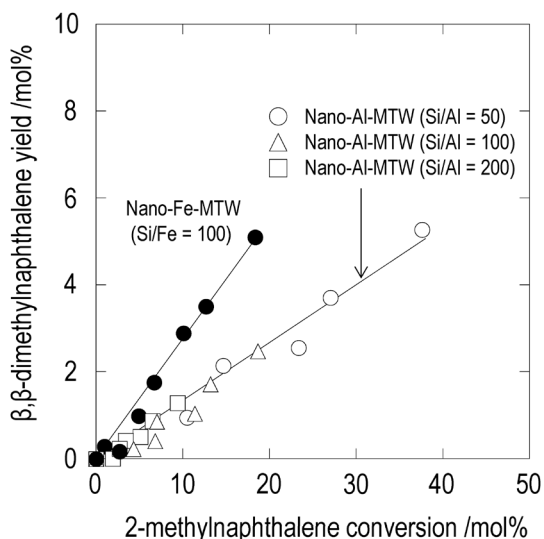


図9. 2-メチルナフタレンの転化率と β,β -ジメチルナフタレンの収率の関係。

している。

図9に 2-MN の転化率と β,β -DMN の収率の関係を示す。2-MN の転化率と β,β -DMN の収率は Fe-MTW, Al-MTW それぞれに対して 1 本の直線で相関された。これは、転化率が同一である場合、 β,β -DMN の収率が Si/Al 比や反応温度に依らずほぼ等しいことを示している。一方、Fe-MTW は Al-MTW に比べ同一の 2-MN 転化率において高い β,β -DMN 収率を示した。Fe-MTW を用いることで、2-MN の異性化反応による 1-MN 生成と同様に、 β,β -DMN (2-MN のメチル化反応の生成物) の異性化反応による α,β -DMN 生成が抑制されたためと考えられる。

4. おわりに

ゼオライト触媒を用いたジメチルナフタレン合成は、気相反応の場合、反応中にゼオライト触媒上へコークが析出しやすいことから、コーク析出の影響をほとんど受けにくい条件での反応速度の情報を得ることは容易ではなかった。これに対し、超臨界メタノール中で 2-MN のメチル化反応を行うことにより、ゼオライト触媒へのコーク析出の抑制が達成された。超臨界流体の利用は、重質成分の溶媒への溶解性向上の点から重質油のアップグレーディングなどで検討されているが、2-MN のメチル化反応のように気相反応では触媒上へのコーク析出による活性低下が

生じやすい反応に対しても同様に超臨界流体の利用は有効であると期待できる。また本稿では、MTW型のアルミノシリケート／フェリシリケートを用いた2-MNのメチル化反応の反応速度解析について紹介した。フェリシリケートを用いた2-MNのメチル化の反応速度は、同じ酸量を有するアルミノシリケートと同等のものである一方、異性化反応の反応速度を低下しうることが示した。本稿で示したような触媒反応工学の観点からの速度解析の情報は、 β,β -DMNの選択合成を可能とするゼオライト触媒の設計指針を与えるものであると期待しており、今後の研究発展の一助となることを期待している。また、超臨界流体中におけるゼオライトの細孔内における炭化水素の拡散に関する情報はほとんどなく今後明らかにしていきたいと考えている。

謝辞

本研究の一部は、(公社)石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものです。また、ゼオライトの形態観察については北海道大学において「文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業」を通じた技術的支援を受けて実施されました。ここに謝意を表します。

引用文献

- 1) N. Kraikul, P. Rangsunvigit, S. Kulprathipanja, *Chem. Eng. J.*, **114**, 73 (2005).
- 2) K. Bobuatong, M. Probst, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21611 (2010).
- 3) R. Millini, C. Perego, *Top. Catal.*, **52**, 42 (2009).
- 4) S. B. Pu, T. Inui, *Appl. Catal. A*, **146**, 305 (1996).
- 5) H. Klein, H. Fuessa, S. Ernst, J. Weitkamp, *Microporous Mater.*, **3**, 291 (1994).
- 6) J. N. Park, J. Wang, S. I. Hong, C. W. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.*, **292**, 68 (2005).
- 7) D. Frankel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, *J. Catal.*, **101**, 273 (1986).
- 8) J. Weitkamp, M. Neuber, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 291 (1991).
- 9) T. Komatsu, Y. Araki, S. Namba, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1821 (1994).
- 10) T. Masuda, Y. Fujikata, S. R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A: Gen.*, **165**, 57 (1997).
- 11) B. Gil, L. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, S. Waslas, *Catal. Today*, **152**, 24 (2010).
- 12) X. Wei, P. Panagiotis, G. Smirniotis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **89**, 170 (2006).
- 13) G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, **312**, 288 (2017).
- 14) L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. F. Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K.B. Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin, *J. Catal.*, **299**, 284 (2013).
- 15) M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y. Saotome, S. Sato, T. Takanohashi, *J. Supercrit. Fluids*, **55**, 223 (2010).
- 16) F. Hassan, B. A. Duri, J. Wood, *Chem. Eng. J.*, **207–208**, 133 (2012).
- 17) R. Millini, F. Frigerio, G. Bellussi, C. Perego, P. Pollesel, U. Romano, *J. Catal.*, **217**, 298 (2003).
- 18) H. Konno, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4265 (2014).
- 19) E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. M. Desbuquoit, J. Verbist, *J. Catal.*, **71**, 447 (1981).
- 20) S. Inagaki, S. Shinoka, Y. Kaneko, K. Takeuchi, R. Komatsu, Y. Tsuboi, H. Yamazaki, J.N. Kondo, Y. Kubota, *ACS. Catal.*, **3**, 74 (2013).
- 21) H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Ed., Prentice Hall, (2013).
- 22) W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 317 (1982).
- 23) A. Shichi, K. Katagi, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.*, **24**, 97 (2000).
- 24) O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, (1972).
- 25) G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **60**, 146 (2017).

Kinetic analysis of 2-methylnaphthalene methylation over aluminosilicate and ferrisilicate with MTW-type zeolite structure in supercritical methanol

Yuta Nakasaka and Takao Masuda

Separation of 2,6-dimethylnaphthalene from their isomers is difficult because dimethylnaphthalene possesses 10 different isomers and their boiling points are close to each other. Therefore, selective production of 2,6-dimethylnaphthalene over zeolite catalyst have been desired. This review describes kinetic study for methylation of 2-methylnaphthalene over aluminosilicate and ferrisilicate with MTW-type zeolite structure in supercritical methanol. In order to proceed the methylation over MTW-type zeolite ($\text{Si}/\text{Al} = 100$) under reaction-limiting condition at 583 K, the zeolite with crystal size below 240 nm is required. Ferrisilicalite with MTW-type zeolite structure showed higher β,β -dimethylnaphthalene yield compared to the aluminosilicate because the ferrisilicate contribute to decrease in isomerization rate of 2-methylnaphthalene and β,β -dimethylnaphthalene.

Key words: MTW-type zeolite, ferrisilicate, β,β -dimethylnaphthalene, kinetics, supercritical methanol

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
(チェコ共和国・プラハ) 滞在記

津野地 直

広島大学工学研究科

著者は、2017年5月末より同年8月末まで、チェコ共和国プラハにある、J. Heyrovský Institute of Physical ChemistryのJiří Čejka教授の研究グループとの共同研究を行いました。本稿では、その滞在経験に関して紹介いたします。

1. プラハの様子

チェコ共和国の首都プラハは、同国のほぼ中心に位置し、人口約120万人のチェコ最大の都市です。プラハには、古くから残る町並み、建物が数多く点在しており、国内外から訪れる多くの観光客でにぎわいます。内陸国であるチェコは、周辺国であるドイツ、ポーランド、スロバキア、オーストリアと陸続きで隣接しており、今日に至るまで様々な民族、文化との融合を繰り返してきました。プラハ市街地は、1000年以上の歴史を持ちますが、第一次・第二次世界大戦の被害にも、その後の高度経済成長の波にも巻き込まれなかったことで、ロマネスク建築から近代建築まで各時代の建築様式が並び、現在は、プラハ歴史地区として、ユネスコの世界遺産も登録されています。市街地を歩いて回るだけで、古くから残る美しい建築物を堪能でき、プラハ城の中にある聖ヴィート大聖堂（写真1）、多くの露店や大道芸人で溢れるカレル橋（写真2）、旧市街広場等コンパクトな市街にたくさんの見どころが集まっています。

プラハの郊外には国際空港、市内の中心部には国際列車およびバスのターミナルがあり、週末や祝日には多くの利用者と混みます。市内の公共交通も十分に発達しており、3本の経路から成る地下鉄、それを補うように配線されているバスやトラムを、1種の共用チケットで、比較的安く（90分乗り放題で150円程度）利用できます。

2. J. Heyrovský Institute of Physical Chemistryの紹介

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry¹⁾は、チェコの主要な科学研究所から構成されるCzech Academy of Sciencesに属しており、研究所は、プラハ中心部からヴルタヴァ川を越えて北に向かった先の丘陵にあります（写真3）。研究所の名前は、ポーラログラフィーを発見しノーベル化学賞を受賞した、プラハ出身の分析科学者Jaroslav Heyrovskýから取られて

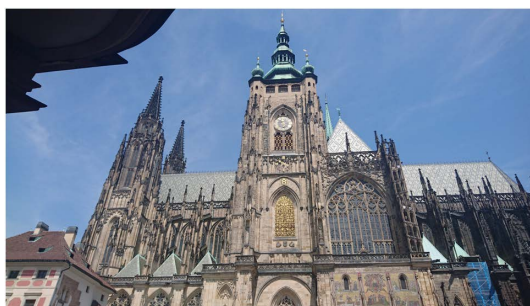


写真1 聖ヴィート大聖堂。100メートル近い鐘楼を持つチェコ最大の教会です。



写真2 ヴルタヴァ川に架かるカレル橋。橋上からは美しい町並みが見渡せます。

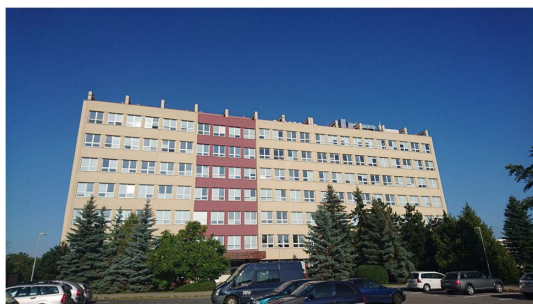


写真3 J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry 研究所

おり、本機関の先駆けである Laboratory of Physical Chemistry は Czechoslovak Academy of Sciences の創設とともに 1952 年に立ち上げられました。現在では、約 150 の研究スタッフと約 50 名の学生が所属しており、国内外の様々な研究機関と積極的な共同研究を進めています。

研究所内には、触媒やゼオライトを扱っているグループがいくつかありますが、著者は Jiří Čejka 教授の研究グループ (Synthesis and Catalysis) にお世話になりました。研究グループのメンバーは 15 名程度で、ポスドク、研究スタッフ、共同研究先や大学からの受け入れ学生等様々なメンバーが所属していました。メンバーの出身国も、チェコ国内のみならず、スコットランド、フランス、ポーランド、ベラルーシ共和国、ロシア、インド、中国、ブラジル等多様で、非常に国際色豊かな環境でした。そのような背景から、メンバー間の意思疎通は英語で行われていましたが、東欧圏のメンバーはお互いの母国が異なっているにもかかわらずお互いの母国語を使って話しているのが印象深かったです。本研究グループは 2 次元の層状構造を持つゼオライトに関する研究を精力的に行っており、最近では、ゲルマニウムを含むゼオライトをから得られた層状前駆体を起点として、様々な新規細孔構造体の合成を報告しています²⁾。

研究室にはゼオライトの合成、基礎物性および触媒特性評価に関する設備が十分に整えられており、著者も不自由なく、円滑に研究活動を進めることができました。具体的な設備としては、水熱合成用の高压装置、X 線回折装置、分光装置、ガス吸着装置、触媒評価用のガスクロマトグラフィーなどが利用可

能で、特に研究所内で共有の装置に関しては、円滑な利用のため、厳格に保守管理がなされていました。その他の解析装置に関しては、利用機会がありませんでしたが、必要であれば学内外の機関に解析検体をお願いできる体制が整えられていました。本グループは、毎年数回は欧州圏内の国際会議やワークショップを主催しており、著者の滞在期間にも 2 回国際ワークショップが執り行われました。ワークショップでは、国外の共同研究グループへ短期留学 (1-2 年) しているメンバー数人とも話す機会も得られ、本研究グループが共同研究のハブ拠点として働き、研究者が短期間にかつ流動的に共同研究所先へ出入りすることで、効果的な共同研究体制を構築しているのが感じ取れました。

3. チェコでの生活

研究所での生活

研究所の最寄り駅の Ladvi には、プラハ中心部のプラハ中央駅から地下鉄 C 線を使用し 15 分ほどで到着します。Ladvi 駅には小規模なアウトレットが付随しており、食料品、日用雑貨の買い物、郵便局、銀行、レストランの利用が可能です。駅周辺はプラハ市街地と比較して、比較的新しく開発された地区らしく、多くのマンション、アパート、民家が並び、落ち着いたベッドタウンの様な様相でした。著者が滞在した宿泊施設は研究所の直近にあり、Ladvi 駅および研究所まで徒歩 5 分程度と非常に便利な立地でした。研究所周辺のプラハ市街地から北部の地区は手付かずの山林や林をそのまま公園にしている個所が多くあり、緯度が高いことから日照時間も比較的長い (およそ 4 時日の出、22 時日の入り)、時間のゆとりをもって屋外での散策を楽しめました。

渡航前著者はチェコが寒い国という印象を持っていましたが、渡航期間 (5 月～8 月) はチェコの夏季にあたり、最高気温がしばしば 30 度を超え、少々驚きました。ただ、湿度が低いので、気温ほど暑くなく、日陰にして窓を開放しておけば十分快適に生活できました (実際に宿泊部屋には冷房はありません)。チェコ在中の方々は、明日から雨が降ると分かるとしばしば喜びます。日本では梅雨の時期に、雨の日は気が滅入るときもしばしばあったため、はじめはなぜ喜んでいるのか不思議に思っていました。どう

やら内陸で雨が少ない気候のため、水不足にしばしば悩まされるという背景と、雨が降ると気温がぐっと下がり過ごしやすくなることかららしいです。

食事に関して

研究所での昼食は①駅周辺のレストラン、②施設内のカフェテリア（割引クーポンを利用可能）、③弁当を持参と選択肢がありました。カフェテリアの食事はボリューム満点で安価でもあったのですが、著者には1食分が多く、結局自作の弁当に落ち着きました。他のメンバーも倹約も考えて、昼食を持参する人が多かったのですが、Jiří Čejka教授を含むグループリーダーの方々は昼食も兼ねて会議（小話）をするらしく、毎日カフェテリアを利用されておりました。

チェコは欧州連合に加盟していますが、独立貨幣（コルナ）でするためか、物価の高騰はそれほど見受けられず、生活するうえで非常に助かりました。品目によって変動はありますが、パンや生鮮食品、ビールなどは国柄大々的に生産しているためか特に安く手に入れることができます（例えばコッペパンは2コルナ（10円）、500 ml 瓶ビールは12コルナ（60円程度）など）。日本では昨今食品の価格高騰が見受けられますが、新鮮な食材が安く手に入る環境は非常にありがたく、市場で買ってきたものを簡単に味付けし調理するだけで、日々の食事は大変充実しておりました。

チェコは世界一のビール消費大国であり、その背景からか街中にポスタバ（ビアホール）やビアレストランがあります。著者も週末には、メンバーとともにいろいろなお店にお邪魔しました。その中でも驚いたのが、ビール銘柄を約1000種類を集めている、チェコ料理屋（写真4）で、日替わりでおすすめのビールが楽しめます。そこでは、チェコの素朴な郷土料理を楽しみつつ、千差万別の味を持つチェコの地ビールを堪能いたしました。料理の中でも豚肉のローストが絶品で、付け合わせの洋辛子はほのかに甘いですが食べやすく、肉との相性は抜群でした。その他にも、チェコの茹でるパン（クネドリーキ）や地の野菜が入ったグラーシュ等素朴な味付けながら、美味しく、お酒と一緒に楽しい時間を過ごせました。



写真4 プラハ市内のビアレストランにて。



写真5 研究室のメンバー。右上がJiří Čejka教授。

最後に

本滞在は、著者自身の最初の海外留学の機会でした。いくつか国際会議には参加し、海外の風土に触れる機会はありませんでしたが、実際に現地に住み、生活し、研究していくのは、短い会議の期間では決して得られない経験だったと感じております。著者自身も滞在中、全く異なる環境で培った考えを基にお互いに話し合うことで、研究指針の可能性が格段に広がっていくのを感じました。本寄稿が海外に興味を持たれている若手の方々やゼオライト学会関係者の今後の研究・教育活動の糧になれば幸いです。

謝辞

共同研究の遂行には、広島大学インキュベーション研究拠点「環境共生スマート材料研究拠点」および「機能性ナノ酸化物研究拠点」のご支援をいただきました。また、共同研究に際して、広島大学から多大なるサポートをいただきました。海外留学を積極的に後押しいただいた佐野庸治教授、海外滞在のアドバイスをくださった定金正洋准教授をはじめとして、所属学科・専攻の教員、スタッフの皆様に感謝の意を表します。J. Heyrovský Institute of Physical

Chemistryのラボメンバーの皆様も公私にわたってサポートしていただきました。ここに挙げきれなかった方々を含めて皆様に感謝申し上げます。最後に、私との共同研究を快く受けていただき、研究に関して多大なご助力をいただいた Jiří Čejka 教授にお礼申し上げます（写真5）。

文献

- 1) 研究所の詳細に関しては以下のURLを参照. <http://www.jh-inst.cas.cz/www/>
- 2) P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Soc. Rev.*, **44** (2015) 7177–7206.

7th FEZA Conference 参加報告

岐阜大学工学研究科物質工学専攻
近江研究室 D1 上野恭平

「7th FEZA (Federation of European Zeolite Associations) conference」が2017年7月3～7日の期間でブルガリア・ソフィアにて開催されました。7th FEZAの参加国の内訳は、フランス、ドイツ、中国、日本の順に多く、世界各国から多くの参加者が訪れました。発表内訳としては、プレナリー講演が4件、口頭発表が103件、ポスター発表が207件と、合計314件におよぶ数多くの発表がなされました。

学会は、Prof. A. Cormaのプレナリー講演「Zeolite preparation and optimization for adsorption and catalytic studies」から始まり、5日間にわたり口頭発表(図1)においては、Catalysis, Synthesis, Characterization, MOFといったテーマを中心として、多くの聴衆の中、活発な議論が展開された(図2)。

2,3日目の午後には、ポスター発表があり、Synthesis (62件), Characterization (34件), Theory (11件), Catalysis (54件), Adsorption (30件), Advance Environmental applications (16件)といったテーマで、活発な議論と交流が行われました。特にSynthesisセッションにおいては、ゼオライトの新たな合成方法に関する発表が多く、ゼオライト合成の新たな可能性を感じられた。

また、1日目の夜にはWelcome party, 3日目の夜にはConference dinner, 4日目の夜に開催されたbanquetでは、ブルガリアの郷土料理とともに民族舞踊(図3)を鑑賞し、参加者同士が手を取り合い交流する場面

もあり、非常に賑やかな雰囲気の中で行われました。

最終日は、今回のポスター発表の学生賞授与式が開催され、ブルガリアでの7th FEZAは大盛況のうちに幕を閉じた。そして、3年後に開催される8th FEZA(開催地未定)を今から楽しみにしております。

複数の会場および自身のポスター発表があったことなどですべての発表を聞くことができませんでしたが、この5日間の学会参加を通して、ゼオライトに関する理解および研究者間の親睦を深めることができ、また、多くの参加者の皆さまと研究についてのディスカッションやアドバイスがいただけたことは大変貴重な経験となりました。

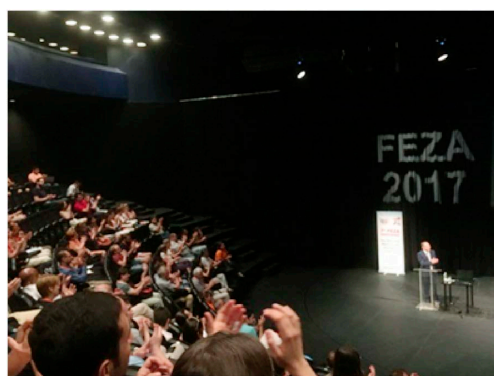


図2 口頭発表の様子

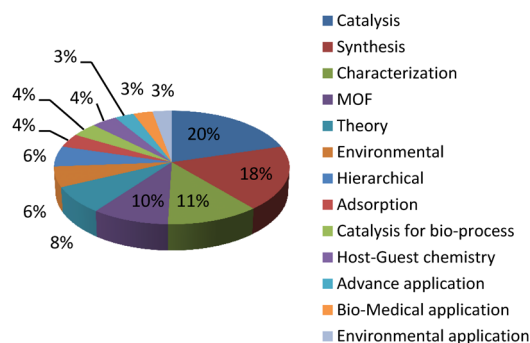


図1 口頭発表の内訳(全103件)



図3 Banquetでの民族舞踊の様子

第25回ゼオライト夏の学校 参加報告

早稲田大学 松方研究室
博士後期課程2年 牛木涼友

第25回ゼオライト夏の学校が2017年8月30日から9月1日にかけて広島県広島市JMSアステールプラザで開催されました。今回で四半世紀の歴史を持つこの勉強会は、ゼオライトの分野では著名な各大学・企業の研究者の方を講師に招き、これからゼオライトに携わっていく研究室の学部4年生や修士1年生、また企業の若手研究者・技術者を主な対象に、ゼオライトの基礎・応用から最先端の技術まで幅広く学んでもらうことを目的としています。

1日目はまず北九州市立大学の山本勝俊先生から「ゼオライト合成の基礎の基礎」という題目でご講演していただきました。ゼオライト合成研究の歴史をBarrerとBreckまで遡りながら、我々が合成を行う際にはどのような点に留意すべきかをご教授していただきました。続いて、産業技術総合研究所の池田卓史先生から「規則性ナノ空間材料の結晶構造解析」という題目でご講演していただきました。最近、報告されたYNU-5を例に構造解析の手法を説明していただきました。

続いて2日目はまず豊橋技術大学の松本明彦先生から「気体吸着を用いた多孔体の細孔特性化」という題目でご講演していただきました。ゼオライトの細孔特性を評価するために吸着等温線を解析する手

法の原理・理論をわかりやすく説明していただき、近年、自動化された測定装置に慣れた学生にとって理解を深める良い機会になったと思います。次に鳥取大学の片田直伸先生から「固体酸性質」という題目でご講演していただきました。ゼオライトが固体酸触媒たる所以である固体酸性質について、その測定方法からゼオライトの結晶構造により発現するメカニズムまで熱弁していただきました。夕食前には学生によるポスター発表が開催され、学生同士のみならず講師、引率の先生方にも参加していただき、活発な議論が盛んに行われていました。参加した学生諸君には自身の研究発表だけでなく、他者の研究発表を拝聴し、討論を行う貴重な経験になったと感じております。夕食後には懇親会があり、普段は交流することのない他大学の学生や先生方、企業の方々と親睦を深めることができ、人脈を広げられる良い機会になりました。

3日目ではまず東ソー(株)の有賀耕先生から「工業材料としてのゼオライト」という題目でご講演していただきました。ゼオライトに対する社会・市場のニーズの増加・多様化に対し、製造プロセスの供給安定性・経済性や新規ゼオライトの工業化、環境への負荷といった実験室スケールではなく工場ス



ケールならではの課題があり、非常に有意義な授業でした。最後はユニオン昭和(株)の松倉実先生から「ゼオライトの環境・エネルギー・福島汚染水処理分野への応用—企業におけるゼオライトの技術開発—」という題目でご講演していただきました。ゼオライトの吸着特性を利用した製品・プロセスを様々な分野から紹介していただき、予想以上の使用例・用途に驚かされました。

最後になりますが、ご多忙の中講演をお引き受けいただいた講師の方々、本勉強会の企画・運営を行っていただいた広島大学の佐野庸治教授、津野地直助教、東ソー(株)の高光泰之様、佐野研究室の学生の方々にこの場を借りて厚くお礼申し上げます。次回以降も本勉強会が産・学の若手研究者の良き修習・交流の場として発展、継続していくことを心から願っております。

お知らせ

第33回ゼオライト研究発表会

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

共 催：岐阜大学

協 賛：一般社団法人日本粘土学会 公益社団法人石油学会，一般社団法人日本エネルギー学会，日本吸着学会，日本イオン交換学会，公益社団法人有機合成化学協会，公益社団法人日本化学会，一般社団法人触媒学会，公益社団法人化学工学会，日本地質学会，公益社団法人日本セラミックス協会，日本膜学会（順不同）

後 援：岐阜観光コンベンション

日 時：2017年11月30日（木）～12月1日（金）

会 場：長良川国際会議場（〒502-0817 岐阜市長良福光2695-2, Tel: 058-296-1200, <http://www.g-ncc.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（1日目）

黒田泰重 氏（岡山大）「ゼオライト空間を利用した新奇電子状態の創出とその起源」

一般公開講座（1日目）

清水慎一郎 氏（清水清三郎商店）「鈴鹿の酒造り」

2) 総合研究発表

3) 一般研究発表

プログラム：HPに掲載（<https://jza-online.org/events>）

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，シニア会員・学生2,000円，非会員10,000円（予稿集代を含む。）

懇親会：11月30日（木）講演終了後。参加費（未定）

問い合わせ先：

上宮成之（岐阜大学，実行委員長），近江靖則（岐阜大学）

Tel & FAX: 058-293-2583（上宮），Tel: 058-293-2037, FAX: 058-293-2036（近江），

E-mail: uemiya@gifu-u.ac.jp（上宮），oumi@gifu-u.ac.jp（近江）

プログラム

第一日目 11月30日 (木)

午前			午後	
A会場		B会場	C会場	
(9:30～)	(9:30～)	(9:30～)	(9:30～)	
A1 芳香族化合物を含む非シリカ系ハイブリッド型メソ多孔体 (産総研) 馬強・木村辰雄	B1 Zr-SSA-1の合成及びその特性評価 (岐阜大院工 ^A ・東ソー ^B ・岐阜大工 ^C ・岐阜大生 命セ ^D) ○栗田友輔 ^A ・高橋翔太 ^A ・上野恭平 ^A ・ 徳永敬介 ^B ・宮本孝 ^C ・上宮成之 ^C ・近江靖則 ^D	C1 水蒸気を含む高温雰囲気下におけるY型ゼオライ トの非晶質化メカニズム (東大院工 ^A ・JFCC ^B ・産総研 ^C) ○伊與木健太 ^A ・ 山口雄大 ^A ・米澤泰夫 ^A ・梅田匡 ^A ・山田大真 ^A ・ 吉田要 ^B ・佐々木優吉 ^B ・遠藤明 ^C ・大久保達也 ^A ・ 脇原徹 ^A		
A2 アセナフテンを炭素源とした規則性メソポーラス カーボン合成における炭素化過程の検討 (横国大院工) ○平野耀子・近藤裕毅・黒田直 人・窪田好浩・稲垣伶史	B2 フッ素含有HfBetaのポスト合成およびそのルイ ス酸触媒特性 (北大院環境科学 ^A ・地球環境 ^B) ○染谷巧 ^A ・大 友亮一 ^B ・神谷裕一 ^B	C2 粘土鉱物アロフエンを担持したチタニア薄膜表面 の親水化 (信州大工) ○錦織広昌・中瀬未来・渡邊瑞貴		
A3 混合ミセル法による多孔質剤の合成 (東洋製薬) ○三溝真梨子・大橋和彰・生田目大 輔	B3 プロトン型ゼオライトの格子塩基性と触媒反応と の関わり (東工大 ^A ・JSTさきがけ ^B) ○大須賀達太 ^A ・横井 俊之 ^{A,B} ・野村淳子 ^A	C3 *BEA上に多成分の炭化水素が吸着した際の脱 離・酸化挙動 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B) ○鷲池遥 ^A ・ 鈴木豪太 ^A ・松方正彦 ^B		
休憩 (10分)				
(10:40～)	(10:40～)	(10:40～)	(10:40～)	
A4 電気化学的手法を用いたメソポーラスロジウム触 媒の合成と評価 (物材機構 ^A ・Univ. of Wollongong ^B ・Univ. of Queensland ^C) ○可児顕也 ^{A,B} ・ジャンボウ ^A ・山内悠輔 ^{A,B,C}	B4 リン酸処理したBEA型ゼオライトの固体NMRに よる評価 (秋田大院理工 ^A ・三井金属鉱業 ^B) ○小笠原正剛 ^A ・ 青木正裕 ^A ・加藤純雄 ^A ・西川亮 ^B ・岩倉大典 ^B ・遠 藤慶徳 ^B ・稲村昌晃 ^B ・若林誉 ^B ・中原祐之輔 ^B	C4 Core-shell構造ゼオライトの水蒸気共存下におけ るCO ₂ 吸着特性 (岐阜大院工 ^A ・岐阜大工 ^B ・岐阜大生命セ ^C) ○小野駿平 ^A ・宮本孝 ^B ・近江靖則 ^C ・上宮成之 ^B		
A5 ブロック共重合体ミセルを鋳型に用いたメソポー ラス酸化鉄の合成 (物材機構 ^A ・Univ. of Wollongong ^B ・Univ. of Queensland ^C) ○田中駿祐 ^{A,B} ・カネタイハレンティノーノ ^A ・山内 悠輔 ^{A,B,C}	B5 希土類修飾を施したAl-MCM-68の固体酸触媒特 性 (横国大院工) ○榎枝榮・韓喬・稲垣伶史・窪田 好浩	C5 Agイオン交換したFAU型ゼオライト結晶内にお けるヨウ化メチル気相拡散係数の測定 (北大院工) ○早川矩生・中坂佑太・石津佑太・ 吉川琢也・増田隆夫		
A6 シリカナノ粒子の有機シロキサン被覆による中空 粒子の形成過程 (早大理工 ^A ・早大材研 ^B) ○内田早紀 ^A ・山本英 祐 ^A ・下嶋敦 ^A ・和田宏明 ^A ・黒田一幸 ^{A,B}	B6 銅を含む異種金属二核活性点を有するゼオライト 触媒によるNO直接分解 (東大院工 ^A ・東大生研 ^B) ○大島悠輔 ^A ・茂木堯 彦 ^B ・小倉賢 ^B	C6 NaY, AgYの細孔内におけるアルデヒド及びケテ ンの分子挙動 (東京大院総合文化 ^A ・東京大院理 ^B) ○柴田真太 郎 ^A ・佐藤景一 ^B ・増井洋一 ^A ・尾中篤 ^A		
A7 有機修飾単分散シリカ微粒子間の表面反応による メソポーラス物質 (横国大院工) ○福田圭佑・吉武英昭	B7 不均一系触媒上で形成する活性酸素種のキヤラク タリゼーション手法の開発: Franck Condon 解析 によるMFI中のCo-peroxoとNi-superoxoの同定 (JSTさきがけ ^A ・岡山大院自然 ^B) ○織田晃 ^{A,B} ・ 大久保貴広 ^B ・黒田泰重 ^B	C7 新規吸着速度測定法を用いた規則性メソポーラス シリカSBA-15への動的ガス吸着メカニズムの解 明 (豊橋技科大理工 ^A ・信大院理工 ^B) ○伊藤博光 ^A ・ 浅倉啓介 ^B ・荻野智大 ^B ・飯山拓 ^B ・松本明彦 ^A		

午後の部		
A会場	B会場	C会場
(13:00～)	(13:00～)	(13:00～)
A8 逐次添加結晶化法を用いたFAUからの構造転換ゼオライト合成 (日揮触媒化成) ○山口陽子・山崎弘史・稲木千津・鶴田俊二・中島昭	B8 MTO反応に向けたAEI型ゲルマノアルミノフوسفエート (GeAPO-18) の開発とその触媒性能 (阪大院基工 ^A ・関西大 ^B ・岐阜大 ^C) ○小野開登 ^A ・三宅浩史 ^A ・廣田雄一朗 ^A ・内田幸明 ^A ・田中俊輔 ^B ・宮本孝 ^C ・西山憲和 ^A	C8 周波数応答法によるゼオライト細孔内への二酸化炭素吸・脱着、拡散過程の解析 (豊橋技科大院工) ○坂下寛悟・伊藤博光・松本明彦
A9 Highly Siliceous FAU-Type Zeolite with Spatially-Biased Q ⁴ (nAl) Si Speciation Synthesized by a Organic-Free Route (UnivTokyo ^A ・Univ Houston ^B ・Univ Philippines ^C ・Waseda Univ ^D) ○Watcharop Chaikittisilp ^A ・Koki Muraoka ^A ・Matthew D. Oleksiak ^B ・Ming-Feng Hsieh ^B ・Marlon T. Conato ^C ・Atsushi Shimojima ^D ・Tatsuya Okubo ^A ・Jeffrey D. Rimer ^B	B9 ゼオライトベータをSSZ-13で被覆したcore-shell型触媒の開発 (横国大院工 ^A ・産総研 ^B) ○松本昌之 ^A ・西井麻衣 ^A ・遠藤明 ^B ・稲垣怜史 ^A ・窪田好浩 ^A	C9 *BEA, FAU, EMT型ゼオライト膜を用いたエタン/エチレン分離 (早大先進理工 ^A ・早大ナノライフ ^B ・早大理工総研 ^C) ○藤巻尚志 ^A ・酒井求 ^B ・松方正彦 ^{A,C}
A10 異なる脱Al処理を経由したFAUゼオライトを用いたCHAゼオライトの粒子径とSi/Al比の制御 (広大院工) ○谷川卓矢・山崎義貴・津野地直・定金正洋・佐野庸治	B10 HEU型ゼオライトを用いたメタノールからのジメチルエーテル合成 (成蹊大理工) ○石井翔・田中佑佳・霜田直宏・里川重夫	C10 種結晶がOSDA-free*BEA型ゼオライト膜成長に与える影響 (早大ナノライフ ^A ・早大先進理工 ^B ・早大理工総研 ^C) ○酒井求 ^A ・松方正彦 ^{B,C}
A11総 調製方法の異なるCHA型アルミノシリケートゼオライトの構造安定性と触媒特性 (東工大) ○西島羽俊貴・朴成植・野村淳子・横井俊之	B11総 複合型ゼオライト系触媒の開発とナフサ接触分解反応プロセスへの適用 (千代田化工建設(株)研究開発センター) ○程島真哉・本宮あづさ・若松周平・金井隆一・八木冬樹	C11総 シリカ多孔体へのMFIゼオライト膜の作製 (芝浦工大 ^A ・住友電工 ^B) ○野村幹弘 ^A ・上原ひかり ^A ・鈴木航平 ^A ・奥野拓也 ^B ・俣山博匡 ^B ・石川真二 ^B ・桑原一也 ^B
休憩 (10分)		

(14:40～)	(14:40～)	(14:40～)
<p>A12 種々の合成ルートによるアモルファス原料からのハイシリカAEI型ゼオライトの合成 (広大院工)^A ○下野大悟・城一洋子・津野地直・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>B12 ゼオライト細孔中におけるMoCxナノクラスターの調製・PDF構造解析とバイオオマス系還元反応への応用 (東大院工)^A・MIT^B・JASRI^C ○飯田剛之^{A,B}・尾原幸治^C・Yuriy Roman-Leshkov^B・脇原徹^A</p>	<p>C12 Gel-free 二次成長法を用いたSilicalite-1 膜の合成条件の検討 (岐阜大院工)^A・産総研^B・住友電工^C・岐阜大工^D・岐阜大生命セ^E ○上野恭平^{A,B}・根岸秀之^B・奥野拓也^C・俵山博匡^C・石川真二^C・宮本学^D・上宮成之^D・近江靖則^E</p>
<p>A13 AEI型ゼオライトの調製法が物性・触媒性能に与える影響 (東工大)^A・JST さきがけ^B ○國武祐輔^A・野村淳子^A・横井俊之^{A,B}</p>	<p>B13 酸量と金属担持量を独立に制御したRh超微粒子内包Birdage構造ゼオライト触媒の開発 (東工大物質理工) ○大島修斗・松村悠生・藤壇大裕・多湖輝興</p>	<p>C13 silicalite-1 膜に析出した炭素が透過分離性能へ与える影響 (早大先進理工)^A・早大ナノライフ^B・早大理工総研^C ○小林玄輝^A・酒井求^B・松方正彦^{A,C}</p>
<p>A14 乾燥ゲルからのベータ型ゼオライトの結晶化挙動(名工大) ○中嶋健人・買朋飛・吉田健人・本多沢雄・大幸裕介・岩本雄二</p>	<p>B14 Pt超微粒子を内包させたBirdage構造ゼオライト触媒によるメタンドライリフォーミング (東工大物質理工) ○小林昂仁・古屋貴章・藤壇大裕・多湖輝興</p>	<p>C14 Ti-CHA型ゼオライト膜の合成およびガス透過特性 (関西大環都工) ○石井甫泰・今坂怜史・荒木貞夫・山本秀樹</p>
<p>A15総 濃厚シリケート溶液から出発するゼオライトの水熱合成 (横国大院工) ○中澤直人・吉田友香・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>B15総 ゼオライト場を利用した疑似気相金属オキシルの創製ならびにそれによる室温でのメタン部分酸化(IJT さきがけ)^A・岡山大院自然^B ○織田晃^{A,B}・大久保寛広^B・黒田泰重^B</p>	<p>C15総 高シリカCHA膜の特徴と応用食品分野への展開(三菱ケミカル(株)) ○武協隆彦</p>
(16:20～)		
特別講演1 「ゼオライト空間を利用した新奇電子状態の創出とその起源」		
	(岡山大) 黒田泰重	
(17:30～)		
特別講演2 「鈴鹿の酒造り」		
	(清水清三郎商店) 清水慎一郎	
(18:30～) 懇親会		

休憩 (10分)

休憩 (10分)

第二日目 12月1日 (金)

午前部		
A会場 (9:00~)	B会場 (9:00~)	C会場 (9:00~)
A16 SAPO-5の粒子成長における合成条件の影響 (北九州市立大) ○今井裕之・加藤政也・黎曉紅	B16 アミノポリマーを鋳型に利用したPdナノ粒子内包中空構造触媒の調製とCO ₂ 還元反応への応用 (阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B) ○藤江勇宜 ^A ・桑原泰隆 ^{A,B} ・山下弘巳 ^{A,B}	C16 ゼオライト細孔内のNaカチオン吸着状態解析 (JFCC ^A ・京大工 ^B ・名大工 ^C ・京大化研 ^D ・大府大工 ^E) ○吉田要 ^A ・豊浦和明 ^B ・松永克志 ^C ・倉田博基 ^D ・中平敦 ^E ・幾原裕美 ^A ・佐々木優吉 ^A
A17 ハイシリカゼオライトへの異種元素導入法の開発と触媒特性 (阪大院基工) ○中井雅大・三宅浩史・小野開登・廣田雄一郎・内田幸明・西山憲和	B17 タンパク質の変性を利用した中空メソポーラスシリカへのシクロクロムcの固定化 (東工大物質工 ^A ・東工大生命理工 ^B) ○岡本昌樹 ^A ・内藤祐輝 ^A ・山崎清行 ^A ・蒲池利章 ^B	C17 BVS3Dマッポンの分布と拡散経路の推定 (産総研) ○池田卓史
A18 均一ゲルを原料とした有機物を用いないジンコアミノシリケート ^① BEA, MFI, MOR型ゼオライトの合成 (東大院工 ^A ・ユニゼオ ^B) 小池夏萌 ^A ・○Watcharop Chaiktitsilp ^A ・伊 與 木 健 太 ^A ・Shanmugam Palani Elangovan ^{A,B} ・板橋慶治 ^{A,B} ・大久保達也 ^A	B18 Mo酸化物ナノ粒子を内包した中空シリカ触媒の合成とエポキシ化反応への応用 (阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・JXTGエネルギー ^C) ○桑原泰隆 ^{A,B} ・古市尚之 ^A ・関浩幸 ^C ・山下弘巳 ^{A,B}	C18 実空間法を用いた有機-無機ハイブリッド化合物の結晶構造解析 (産総研 ^A ・北九州市立大 ^B) ○池田卓史 ^A ・塚本悠介 ^B ・中岡琢磨 ^B ・山本勝俊 ^B
A19 リン修飾細孔ゼオライト触媒の調製とその触媒活性評価 (広大院工 ^A ・東ソー ^B) ○垣内友太郎 ^A ・船瀬菜摘 ^A ・山崎義貴 ^A ・高光泰之 ^B ・津野地直 ^A ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B19 レニウム錯体を固定化したビビリジン架橋有機シリカによるCO ₂ 還元光触媒特性 (豊田中研) ○脇稔・猪飼正道・後藤康友・前川佳史・白井聡一・堀井満正・稲垣伸二	C19 正方形・正三角形タイリング構造をもつシリカメソ多孔体中欠陥構造の解析 (東北大多元研) ○阪本康弘
休憩 (10分)		
(10:30~)	(10:30~)	(10:30~)
A20 種結晶添加法によるシンブルな有機構造規定剤を用いたCON型ゼオライトの合成 (東大院工 ^A ・ユニゼオ ^B) ソウグクカシルシベル ^A ・○伊與木健太 ^A ・エランゴバンシヤムガム ^{A,B} ・板橋慶治 ^{A,B} ・大久保達也 ^A	B20 酸化鉄担持メソポーラスシリカ光触媒による超高效率シクロヘキサノール部分酸化 (物材機構 ^A ・早大教育 ^B ・広大院工 ^C) ○井出裕介 ^A ・米野優美 ^B ・富中悟史 ^A ・西田英央 ^C ・津野地直 ^C ・駒口健治 ^C ・佐野庸治 ^C	C20 銀・亜鉛含有A型ゼオライトの蛍光発光機構 (レンゴア ^A ・東工大 ^B ・ユニオン昭 ^C ・シナネンゼオミックス ^D) ○藤木伸爾 ^A ・杉山公寿 ^A ・岸本史直 ^B ・和田雄二 ^B ・椿俊太郎 ^B ・松倉美 ^C ・内田純一 ^D
A21 種結晶添加法を用いたプレンスレッツ酸点量の多いMW型ゼオライトの合成とその特性 (産総研 ^A ・鳥取大工 ^B ・横国大院工 ^C ・ユニゼオ ^D) ○上村佳大 ^A ・遠藤明 ^A ・菅沼学史 ^B ・片田直伸 ^B ・窪田好浩 ^C ・山崎康夫 ^D	B21 PdAg合金担持塩基性多孔体触媒によるギ酸の高効率分解生成反応 (阪大院工 ^A ・JST さきがけ ^B ・京大触媒電池 ^C ・九大先導研 ^D) ○増田晋也 ^A ・森浩亮 ^{A,B,C} ・田中宏昌 ^D ・吉澤一成 ^D ・山下弘巳 ^{A,C}	C21 メソポーラス有機シリカ薄膜を利用したレーザー脱離イオン化質量分析 (豊田中研 ^A ・野口研 ^B) ○後藤康友 ^A ・澤下倫大 ^A ・山田有理 ^A ・前川佳史 ^A ・天野純子 ^B ・稲垣伸二 ^A
A22 ゼオライト水熱転換法を用いたリン修飾AFX型ゼオライトの直接合成 (広大院工 ^A ・東ソー ^B) ○三谷絵美 ^A ・山崎義貴 ^A ・高光泰之 ^B ・津野地直 ^A ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B22 ゼオライト-アルミナ階層構造担持担持PtNiMo触媒を用いた大豆油の環化脱水素化分解 (三重大工) ○石原篤・中村勇貴・石田竜之介・橋本忠範・那須弘行	C22 メソポーラス物質の細孔に閉じ込められた相変化物質 (PCMs) の融点及び融解熱の変化 (東大生研) ○崔智慧・藤田洋崇・小倉賢・迫田章義
A23 二段階の温度制御によるZSM-5ナノ粒子の合成 (東大院工) 出口 稔 子・伊 與 木 健 太・Anand Chokkalingam・大久保達也・○脇原徹	B23 MFIゼオライト微粒子を担持したW-V-O複合酸化物の構造解析とグリセロール脱水酸化反応に対する触媒作用 (鳥取大工) ○樽谷孝太郎・久住拓也・菅沼学史・辻悦司・片田直伸	C23 多結晶中空ZIF-8 MOFの合成 (関西大工) ○田中俊輔・宮下凌

午後の部			C会場		
A会場		B会場	(13:00～)	(13:00～)	
A24	Continuous flow synthesis of ZSM-5 zeolite on the order of seconds (東大院工 ^A ・産総研 ^B ・東大生研 ^C ・JASRI ^D) ○劉振東 ^A ・岡部光孝 ^A ・Chokkalingam Anand ^A ・米澤泰夫 ^A ・朱傑 ^A ・山田大貴 ^A ・遠藤明 ^B ・築場豊 ^C ・吉川健 ^C ・尾原幸治 ^D ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B24	メタンによるベンゼンのメチル化反応に対するCo/MFIゼオライト上の触媒活性点解析 (鳥取大院工 ^A ・鳥取大工 ^B) ○辻悦司 ^A ・松原仁志 ^A ・森脇休 ^B ・中村浩史郎 ^A ・山本花菜 ^B ・板垣良祐 ^B ・菅沼孝史 ^A ・片田直伸 ^A	C24	芳香族テトラホスホン酸を用いた金属ホスホネートオーブンフレイムワークの合成 (東農工大院工) ○首藤大輝・近藤篤・前田和之
A25	Ultrafast Synthesis of High-Silica Erionite Zeolite with Improved Hydrothermal Stability (東大院工 ^A ・JFCC ^B ・東北大多元 ^C) ○朱傑 ^A ・劉振東 ^A ・伊與木健太 ^A ・Chokkalingam Anand ^A ・吉田要 ^B ・佐々木優吉 ^B ・助永壮平 ^C ・安東真理子 ^C ・柴田浩幸 ^C ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B25	金属イオン交換MFIゼオライト触媒を用いたメタン活性化に関する理論的研究 (東北大金研) ○山崎馨・尾澤伸樹・久保百司	C25	(Co, Zn)-ZIFを前駆体としたCo担持カーボンの開発 (阪大院基工) ○三宅浩史・大宮尊・朱葉欣・廣田雄一朗・内田幸明・西山憲和
A26	二段階合成法による高水熱耐久性を有するSSZ-13ゼオライトナノ粒子の調製 (東大院工) Ce Peng・Zhendong Liu・Chokkalingam Anand・山田大貴・大久保達也・○脇原徹	B26	ゼオライトに担持したPtとFeによるプロパン脱酸素反応 (早大先進理工 ^A ・早大理工研 ^B) ○牛木涼友 ^A ・星野浩慶 ^A ・松方正彦 ^{A,B}	C26	金属担持MIL-125を光触媒とする過酸化水素生成系の構築 (阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・JSTさがけ ^C) ○井坂祐輔 ^A ・近藤吉史 ^A ・桑原泰隆 ^{A,B} ・森浩亮 ^{A,B,C} ・山下弘巳 ^{A,B}
A27総計	新規層状ケイ酸塩HUSを用いた高活性触媒の設計 (広大院工) ○津野地直・定金正洋・佐野庸治	B27	Al分布制御による高性能なZSM-5ゼオライト触媒の開発 (東工大・科学技術創成研究院) ○朴成植・T. Biligetsu・Y. Wang・野村淳子・横井俊之		
休憩 (10分)					
(14:40～)		(14:30～)			
A28総	金属酸ナノフレイクおよびナノシートのボトムアップ合成 (岐阜大工) ○伴隆幸・大矢豊	B28	MSE型タナノシリケートの調製法が酸化触媒性能に及ぼす影響 (横国大院工) ○池原悠哉・稲垣怜史・窪田好浩		
A29	層表面をホスホン酸基で被覆した層状シリケートの合成とナノマテリアルへの展開 (東農工大院工) ○野見昌史・近藤篤・前田和之	B29	OSDAフリー法で合成された*BEA型ゼオライトの塩基触媒特性 (東大生産研) ○茂木堯彦・小倉賢		
A30	有機・無機ハイブリッド型層状物質の結晶化 (北九大国際環境工 ^A ・産総研 ^B) ○山本勝俊 ^A ・塚本悠介 ^A ・中岡琢磨 ^A ・山本康司 ^A ・池田拓史 ^B	B30	ZSM-5のTi修飾過程におけるAlとTiの挙動 (横国大院工) ○山田愛実・西井麻衣・稲垣怜史・窪田好浩		
A31	ナノ細孔を持つ層状ベロブラスカイト型化合物の作製 (産総研) ○片岡桂・遠藤明				

第1回ゼオライトセミナー

触媒学会東日本支部東北地区講演会，ならびに第1回ゼオライトセミナーを以下の要領で同日，同場所にて開催いたします。午前中は触媒学会東日本支部東北地区講演会としてメタン資源化に関するトピックスを，午後は第1回ゼオライトセミナーとしてゼオライト研究の最前線のトピックスを各研究の一線でご活躍されている講師の方々に講演して頂く予定です。また講演会終了後には合同のポスターセッション兼懇親会も企画しております。多くの皆様のご参加をお待ちしています。

記

行事名：第1回ゼオライトセミナー

主催：日本ゼオライト学会

共催：触媒学会東日本地区，触媒学会規則性多孔体研究会，石油学会東北支部（予定）

日程：平成30年2月2日（金）14：00～20：00

場所：東北大学「片平さくらホール」2階（仙台市青葉区片平2-1-1）

東北大学「片平さくらホール」1階（ポスターセッション）

プログラム：

- | | |
|-------------|--|
| 14:00-14:50 | 「産総研におけるゼオライト研究の現状と課題（仮題）」
佐藤剛一（産業技術総合研究所化学プロセス研究部門ナノ空間設計グループ長） |
| 14:50-15:40 | 「新規ゼオライト合成（仮題）」
窪田好浩（横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門 教授） |
| 15:40-16:30 | 「ゼオライト触媒の今後の展望（仮題）」
瀬戸山 亨（三菱ケミカル株式会社 執行役員／横浜研究所 瀬戸山研究室 室長） |
| 17:00-20:00 | ポスターセッションと懇親会 |

参加費：主催，共催学会会員¥3,000 その他一般 ¥5,000

学生 無料（資料が必要な場合は¥1,000）

（一日を通しての金額。第1回ゼオライトセミナーのみでも同額）

懇親会費：一般 ¥3,000 学生 ¥2,000

参加及びポスター申込：日本ゼオライト学会webページ内の「研究発表会等」から本イベントのweb申込フォームサイトに進みお申し込みください。

問い合わせ先：村松 淳司（東北大学 多元物質科学研究所）

〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目1番1号

E-mail: mura@tohoku.ac.jp, TEL: 022-217-5163

第22回規則性多孔体セミナー

主 催：触媒学会規則性多孔体研究会
 協 賛：日本ゼオライト学会, 他
 日 時：2018年1月11日(木) 13:00~17:30
 場 所：大阪大学大学院工研究科 吹田福利会館
 3F センテラスサロン
 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

プログラム:

- 13:00- 開会挨拶
- 13:05-14:05 『形状や構造を制御した多孔体の合成とその利用』(60分)
 岡本昌樹 先生(東京工業大学 物質理工学院)
- 14:05-15:05 『Metal-Organic Frameworksの調製と触媒・分離への応用』(60分)
 三宅孝典 先生(関西大学 環境都市工学部)
- 15:05-15:20 休憩 (15分)
- 15:20-16:20 『多孔体を用いた次世代環境触媒(仮題)』(60分)
 小倉 賢 先生(東京大学 生産技術研究所)
- 16:20-17:20 『新規ゼオライトの合成と応用(仮題)』(60分)
 窪田好浩 先生(横浜国立大学 大学院 工学研究院)
- 17:30-19:00 懇親会(吹田福利会館1Fファミールにて)

参加登録費:触媒学会員および協賛学会員:

¥4,000, 非会員:¥6,000, 学生:無料

懇親会:¥4,000(当日, 受付にてお支払いください)

申込方法:2017年12月8日(金)までに以下の情報を電子メールにて下記連絡先にご連絡下さい。

- ①氏名, ②年齢あるいは学年, ③所属(大学の方は研究室名まで), ④連絡先(住所, 電話番号, メールアドレス), ⑤参加者種別(学生・触媒学会あるいは協賛学会員・非会員), ⑥懇親会参加の有無

世話人:桑原泰隆(大阪大学大学院工研究科
 マテリアル生産科学専攻)

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

Tel: 06-6879-7458, Fax: 06-6105-5029

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

触媒学会東日本支部東北地区講演会

触媒学会東日本支部東北地区講演会, ならびに第1回ゼオライトセミナーを以下の要領で同日, 同場所にて開催いたします。午前中は触媒学会東日本支部東北地区講演会としてメタン資源化に関するトピックスを, 午後は第1回ゼオライトセミナーとしてゼオライト研究の最前線のトピックスを各研究の一線でご活躍されている講師の方々に講演して頂く予定です。また講演会終了後には合同のポスターセッション兼懇親会も企画しております。多くのご参加をお待ちしています。

記

行 事 名:触媒学会東日本支部東北地区講演会

主 催:触媒学会東日本支部

共 催:日本ゼオライト学会, 石油学会東北支部
 (予定)

日 程:2018年2月2日(金)

10:00~12:30, 17:00~20:00

場 所:東北大学「片平さくらホール」2階
 (仙台市青葉区片平2-1-1)
 東北大学「片平さくらホール」1階
 (ポスターセッション)

プログラム:

10:00-10:50 「天然ガス資源の現状と課題(仮題)」
 伊原 賢(石油天然ガス・金属鉱物資源機構JOGMEC 特命調査役)

10:50-11:40 「メタンハイドレート開発の現状と課題(仮題)」
 伊藤高敏(東北大学流体科学研究所教授)

11:40-12:30 「メタン転化触媒開発(仮題)」
 山田一郎(東京工業大学物質理工学院 教授)

17:00-20:00 ポスターセッションと懇親会

参 加 費:主催, 共催学会会員¥3,000

その他一般 ¥5,000

学生 無料(資料が必要な場合は¥1,000)
 (一日を通しての金額。触媒学会東日本支部東北地区講演会のみでも同額)

懇親会費：一般 ￥3,000 学生 ￥2,000

参加及びポスター申込：触媒学会webページ内の「会告」から本イベントのweb申込フォームサイトに進みお申し込みください。

問い合わせ先：村松淳司（東北大学 多元物質科学研究所）

〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目1番1号

E-mail: mura@tohoku.ac.jp,

TEL: 022-217-5163

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018

Aug. 5–Aug. 9, 2018

Yokohama, Japan

Venue: PACIFICO YOKOHAMA

<http://zmpc.org/>

Organized by

Chair: Prof. Masahiko Matsukata (Waseda Univ.)

Secretary: Prof. Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

Treasurer: Prof. Masaru Ogura (Univ. Tokyo)

Program: Prof. Norikazu Nishiyama (Osaka Univ.)

Vice-Secretary: Dr. Toshiyuki Yokoi (Tokyo Tech.)

Correspondence:

Secretary: Prof. Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

Vice-Secretary: Dr. Toshiyuki Yokoi (Tokyo Tech.)

Email: zmpc2018@jaz-online.org

Key Dates

Deadline for abstract submission: November 30, 2017

Notification of abstract acceptance: By March 31, 2018

Deadline for early registration: April 30, 2018

Invitation and Scope

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 will take place during Aug.5–Aug. 9, 2018 in Japan, in parallel with TOCAT8. The symposium aims at promoting the fundamental and ap-

plied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations. The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The major topics of the symposium will be:

1. Mineralogy and Crystallography,
2. Synthesis
3. Post-synthetic Treatment
4. Characterization
5. Ion Exchange
6. Catalysis
7. Adsorption and Diffusion
8. Membranes and Films
9. Computational Chemistry
10. Layered Materials
11. New Porous Materials
12. Novel Applications
13. Industrial Application.

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an extended abstract (2 pages of A4 size) with a short summary via this website until November 30, 2017. Use the template of the extended abstract on the web. The abstract must be in English. Upload the extended abstract in pdf file on the submission site. The extended abstract includes a short summary, tables, figures, and references. The title of paper, the name(s) and affiliation(s) of author(s), the contact address (e-mail address and fax number) of the corresponding author, and a short summary should be put at the first part of the abstract (<170×65 mm). The extended abstract will be included in a USB memory. The authors must select the field in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (oral or poster) on the website. Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the extended abstracts. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the corresponding author by March 31, 2018. Time for each oral presentation will be 20 min including the discussion. The speaker can use a PC projector. Time and board size for the poster presentation will be noticed after the acceptance.

Program

The scientific program of ZMPC2018 will consist of plenary and keynote lectures, and oral, poster and RRR (Recent Research Reports, poster) presentations. Plenary and keynote lecturers are listed below.

Plenary Speakers

Prof. Avelino Corma (Instituto de Tecnologia Quimica)
Prof. Takao Masuda (Hokkaido University)
Dr. Charles H.F. Peden (Pacific Northwest National Laboratory)
Prof. Valentin Valtchev (ENSICAEN)

Prof. Yushan Yan (University of Delaware)

Prof. Dong-Yang Zhao (Fudan University)

Prof. Xiaodong Zou (Stockholm University)

Venue

The scientific activities of ZMPC2018 will be held at PACIFICO YOKOHAMA. It is a world-class convention complex is located on the waterfront of "Minato Mirai 21", a futuristic town in Yokohama. This area has good accesses to Narita International Airport and Haneda Airport (Tokyo International airport). There are many first-class and reasonable hotels in this area.

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成29年10月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20 千代田化工建設(株) |
| 3. イビデン(株) | 21 帝人(株) |
| 4. 宇部興産(株) | 22 東ソー(株) |
| 5. エア・ウォーター(株) | 23 (株)豊田中央研究所 |
| 6. エヌ・イー ケムキャット(株) | 24 日揮(株) |
| 7. 花王(株)素材開発研究所 | 25 日揮触媒化成(株) |
| 8. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9. (株)キャタラー | 27 日本ガイシ(株) |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28 日本ケッチェン(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29 日立造船(株) |
| 12. JXエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 富士化学(株) |
| 13. (株)シナネンゼオミック | 31 マイクロトラック・ベル(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32 水澤化学工業(株) |
| 15. 昭和電工(株) | 33 三井化学(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34 三菱化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18. 太陽化学(株) | |

表紙裏写真の説明

かさ高く剛直なジカチオンTEBOP²⁺を用いる新規法により合成されたAFX型ゼオライト結晶のSEM像
(横浜国立大学 窪田・稲垣グループ提供)

横浜国大窪田・稲垣グループでは, かさ高く剛直な有機ジカチオンTEBOP²⁺を用いてAFX型ゼオライトを合成することに初めて成功した。これにより, 合成領域の拡大も可能となり, 従来のAFXでは達成されなかった6<Si/Al<9という組成を実現した。この領域では水熱安定性と高いイオン交換容量を両立している点で意義深い。また, 従来のAFXには見られなかった六方両錐型のモルフォロジーが特徴的である。結晶の質の高さは, AFX骨格中のaftケージにTEBOP²⁺がジャストフィットしており, 有機構造規定剤(ゲスト)とゼオライト骨格(ホスト)が強く相互作用していることの現れともいえる。詳細な報告は以下のとおりである。

N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, *Adv. Porous Mater.*, **4**, 219–229 (2016)

(写真提供: 久保史織 (産業技術総合研究所))

編集後記

ゼオライト誌の編集委員に携わらせていただき、早いもので1年が経過いたしました。本編集委員を通じて、様々な大学、企業、研究機関でご活躍されている研究者の方々と多くの交流を持たせていただくことができ、このような機会を与えてくださった日本ゼオライト学会の皆様へ改めて感謝と御礼申し上げます。今年度は、ブルガリアでFEZAが開催されました。来年度は横浜でZMPCが開催されます。このようにゼオライトをはじめ様々な機能性多孔体は現在でも世界的に注目されており、そして時代のニーズに応じて柔軟に対応できる材料であり、これからも成長していく分野であると考えております。筆者も引き続き、編集委員活動に尽力し、日本ゼオライト学会活動の活性化と、ゼオライトをはじめとする機能性多孔体に係る研究の促進に微力ながら貢献できるように引き続き精進いたします。

(K. Y.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

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

鈴木哲生 (住友化学)

Tetsuo Suzuki (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

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*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (*Shinshu University, Ueda*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 34, No. 4 平成29年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

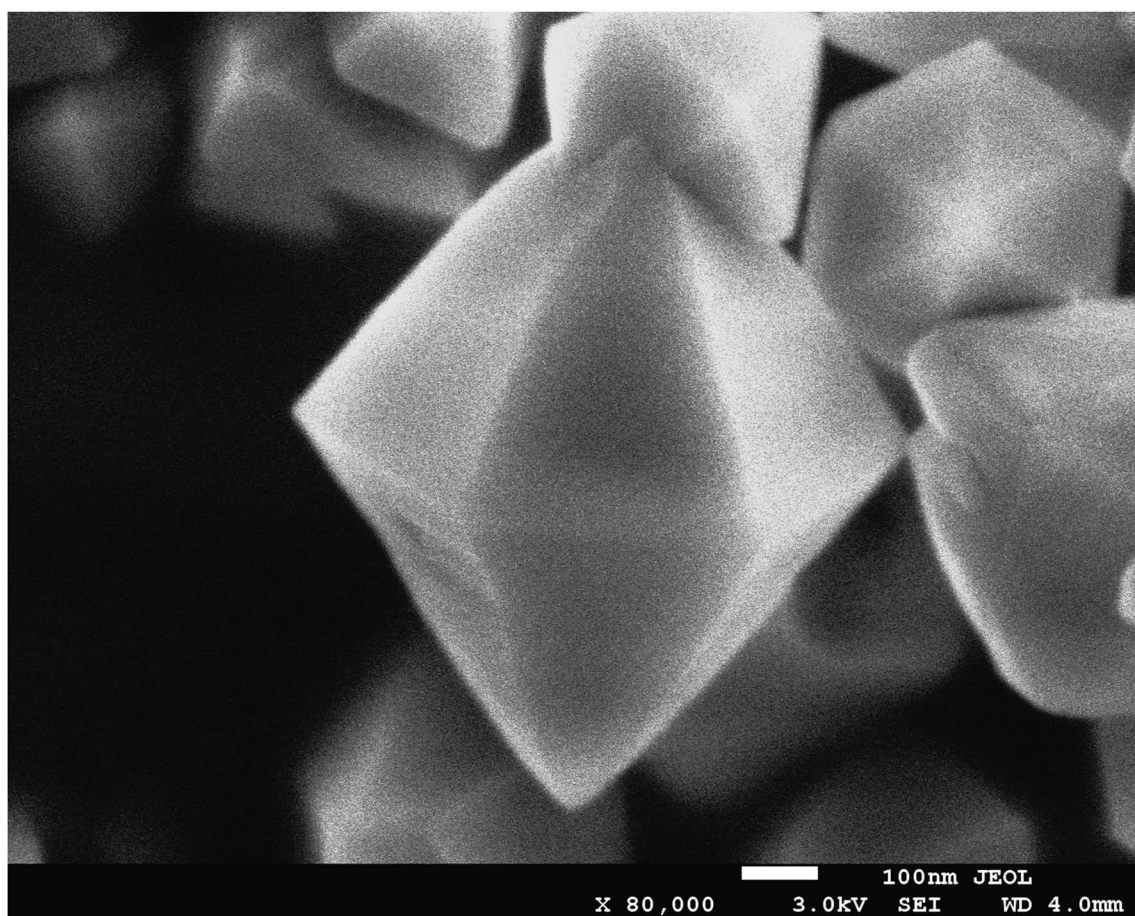
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

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



かさ高く剛直なジカチオンTEBOP²⁺を用いる新規法により合成されたAFX型ゼオライト結晶のSEM像

(横浜国立大学 窪田・稲垣グループ提供)

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル 信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体室素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)


BEL

固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200℃ (オプション-120~1,200℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等


BEL

あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能


Microtrac

未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrac WaveⅡシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能


Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定 / 密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL:06-7166-2161 (代表)

大阪営業所

TEL:06-7166-2162

東京営業所

TEL:03-6756-7391

名古屋営業所

TEL:052-228-6020

www.microtrac-bel.com

E-mail ad.particle@microtrac-bel.com