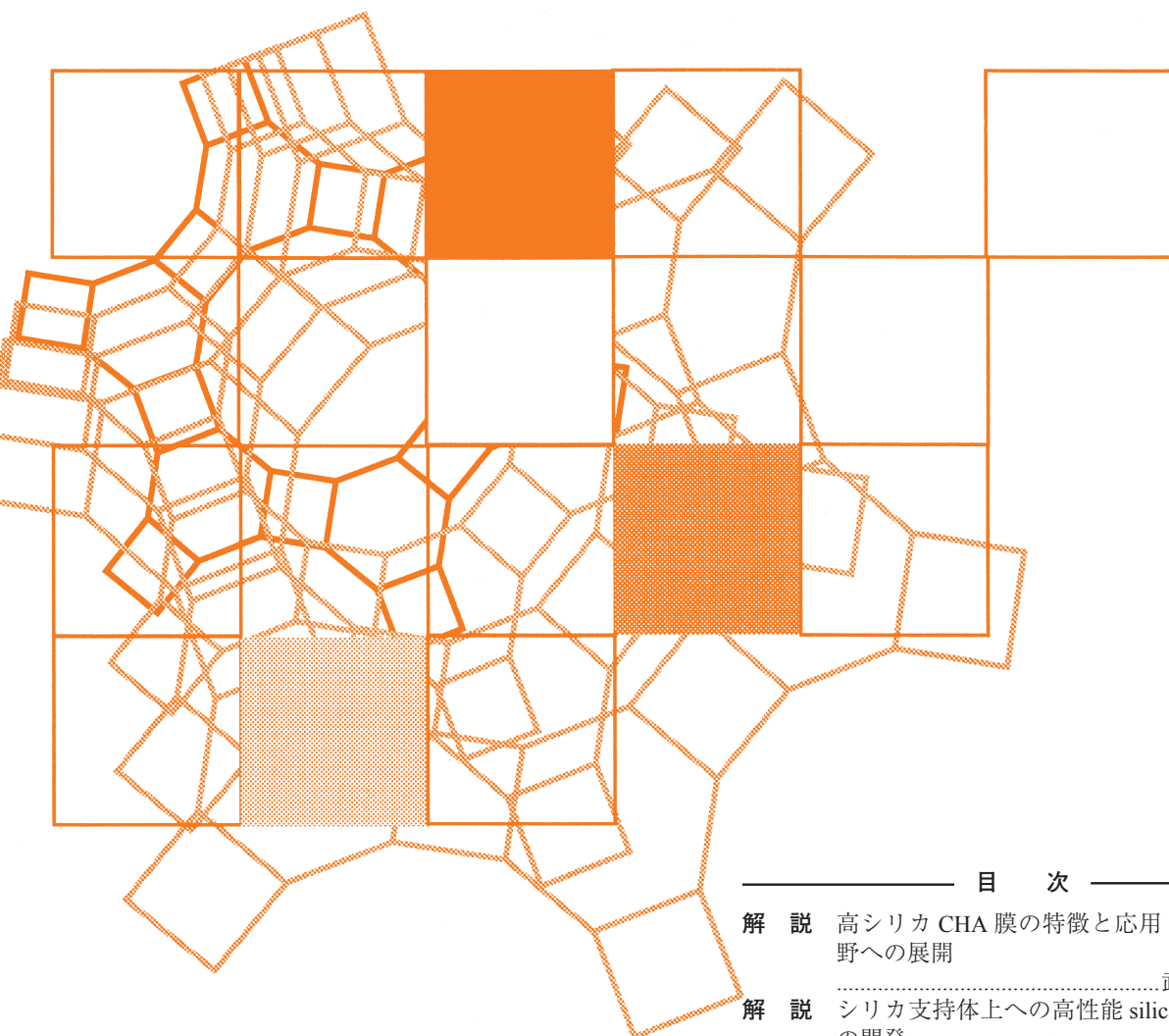


Vol.35
No.2
2018

ゼオライト



目次

解説	高シリカ CHA 膜の特徴と応用 食品分野への展開	武脇隆彦 ...45
解説	シリカ支持体上への高性能 silicalite-1 膜の開発	上野恭平・根岸秀之・近江靖則 ...52
トピックス	ゼオライトを主体とした放射性物質の吸着剤の開発と応用	松倉 実 ...64
ゼオゼオ	ブリュッセル自由大学滞在記	宮本 学 ...75
基礎講座 (第二回)	ゼオライトを合成したいのですがどのような試薬・道具が必要でしょうか。ゼオライトの X 線回折測定 of 回折角 2θ の範囲について79

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 解 説 》

高シリカCHA膜の特徴と応用
食品分野への展開

武脇隆彦

従来のA型ゼオライト膜では適用が困難であった高含水条件や酸性条件においても適用の可能性のある、高シリカCHA型ゼオライト膜を開発した。この高シリカCHA膜は、XRDパターンから、特定の配向を持つことにより緻密性を示すという特徴がある。この膜は、種々の浸透気化分離やガス分離において、高い透過性能、分離性能を示した。また、日本酒の濃縮において、アルコールのみならず、旨み成分も濃縮できるということを示し、食品分野における新しい味の開拓へ向けての新規な濃縮方法の可能性を示した。

キーワード：ゼオライト膜，浸透気化分離，蒸気透過分離，ガス分離，濃縮

1. はじめに

有機物を含有する気体や液体の混合物の分離、濃縮は、通常、蒸留や吸着剤による分離法が適用されている。しかしながら、これらの方法は、多くのエネルギーを必要とする。例えば、化学プラントにおける主要な分離、精製方法である蒸留法は、化学産業の二酸化炭素排出量の約40%を占めるといわれている¹⁾。これに対して、近年、ゼオライト膜などの無機材料の膜を用いた膜分離、濃縮方法が提案されている。ゼオライト膜は通常、多孔体のアルミナ、ムライト、ステンレススチールなどの管体基材の表面にサブミクロンから数ミクロンレベルで結晶成長させて膜形成させたものである。

ゼオライト膜による膜分離法は、通常、浸透気化分離法(Pervaporation, PV)や蒸気透過分離法(Vapor permeation, VP)で使用される。ゼオライト膜による分離は、主として、個々のゼオライトに特有の細孔に由来する分子サイズの違いによる分子篩効果や、親水性、疎水性など吸着性能による違いを利用して行われる。したがって、共沸点を持つ混合物に

おける蒸留や、沸点が近い場合、高い還流比が必要となる混合物分離のための蒸留などに比べて、ゼオライト膜による分離は大きな省エネルギーを可能にする。また、このような条件のもとに適用される膜分離装置は、一般に、蒸留塔に比べて小型化が可能であり、取扱いやメンテナンスも容易であることが期待される。また、ゼオライト膜を用いた膜分離方法は、吸着材による分離に比べても、再生工程が不要なことからエネルギー使用量を大きく削減できる場合がある。これらのことから、新しい分離方法として注目されている。特に共沸する水/エタノールの分離には省エネ効果が大きく、バイオエタノール産業などで注目されている。すでにA型ゼオライト膜は、バイオエタノールの脱水などのアルコールを濃縮する方法や半導体産業などのイソプロピルアルコール(IPA)等の溶媒回収プロセスとして一部実用化されている。我々は、さらに耐水性や耐酸性を高めたゼオライト膜を適用させることで、ゼオライト膜の適応範囲を広げることを目的とし、高シリカ(高いシリカアルミナ比を有する)CHA型ゼオライト膜の開発を行った。

本稿では、ZEBREXTM ZX1と名付けた高シリカCHA膜²⁾の特徴と、種々の系における浸透気化分離特性、ガス分離への応用、さらに食品分野への展開などの検討状況について紹介する。

受理日：2018年2月27日

三菱ケミカル(株)

〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000

E-mail: takewaki.takahiko.mb@m-chemical.co.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. 高シリカCHA膜の特徴

実用性において重要な、高分離性能、高透過量、高耐酸性、高耐水性を実現するために、高シリカのCHA型ゼオライトを緻密な膜にすることを目標とした。

高分離性能については、ゼオライトの細孔の形状選択性を利用して分離を行うという考え方に基づいた。例えば、有機溶媒から脱水を行う場合、水のKinetic diameterは 3\AA 以下であり、ほとんどの有機物が 4\AA 以上であることから、細孔が酸素8員環で構成され、細孔径が約 3.8\AA であるCHA型のゼオライトは好適である。一方、以前から検討されているMOR型ゼオライトの細孔は酸素12員環であり、その大きさは約 7\AA であるため、条件によっては、有機物も細孔内に侵入する場合が考えられる。

次に、高い透過流束の実現という点においては、CHA型ゼオライトは、その細孔構造が3次元であり、また単位体積あたりに占める骨格元素の割合を表すフレームワーク密度も小さいという点で（簡単に言えば、細孔容量が大きい）、細孔内の分子が拡散しやすくなるため、好適である。これに対して、前述のMOR型ゼオライトは細孔構造が1次元であり、フレームワーク密度も大きいので、拡散という点でも不利である。

最後の耐酸性、耐水性を付与させる点においては重要なポイントは、シリカアルミナ比である。A型ゼオライトはシリカアルミナ比が2であり、ゼオライトの中で最も低い値であるため、耐酸性、耐水性などの化学的安定性が十分でなく、水分含有量が多い領域や酸性領域での使用においては問題が生じる場合がある³⁾。そのため、高含水領域などに用いる場合は、ある程度高いシリカアルミナ比が必須と考えられる。CHA型ゼオライトはテンプレートを使用しない場合には通常、シリカアルミナ比が6程度のゼオライトが得られるが、テンプレートを使用する場合、シリカアルミナ比が10以上のものが得られる。そこで、シリカアルミナ比が6と10以上のCHA型ゼオライトの粉末を用いて、90%の酢酸水溶液中に 100°C で7日間浸漬させ、その前後で結晶構造の変化を調べた。その結果、シリカアルミナ比が6のCHA型ゼオライトは構造が壊れるのに対して、シリカアルミナ比を10以上にしたものは酢酸水溶液浸漬後も結晶構造が変化しないことがわかった。これ

より、シリカアルミナ比を10以上にした高シリカCHA型ゼオライトは耐酸性が高いことがわかる。

以上の観点から、緻密な高シリカCHA型ゼオライト膜の合成の検討を行った。具体的には、アルミナ支持体に、トリメチルアダマンチルアンモニウムヒドロキッド (TMADA) をテンプレートとして合成したCHA型ゼオライトを種結晶として付着させ、シリカ原料、アルミナ原料、アルカリ金属原料と水、TMADAからなる水性混合物中にて水熱合成し、水洗、乾燥後、焼成により有機物を除去する合成方法を種々工夫することにより、緻密な高シリカCHA型ゼオライト膜を合成することができた。このような緻密な高シリカCHA型ゼオライト膜をZEBREXTM ZX1と名付けた。図1に、種結晶として用いたCHA型ゼオライトと、同じくCHA型であるゼオライト膜ZEBREXTM ZX1のXRDパターンを示す。これからZEBREXTM ZX1は $2\theta=18$ 度のピーク強度が非常に大きいということがわかる。このピークは(1,1,1)面に相当し、特定面が配向していることが示唆される。緻密でない膜の場合には、このような特定面のピークが強くなるということが起こらず、特定面の配向成長がZEBREXTM ZX1の構造の特徴であると考えられる。図2にZEBREXTM ZX1の表面SEM写真を示した。また、この膜のシリカアルミナ比はEDXの測定から17であり、高シリカCHA膜であることがわかる。

高シリカCHA膜については、コロラド大のNobleらにより、SUSの支持体で高シリカCHA膜を合成

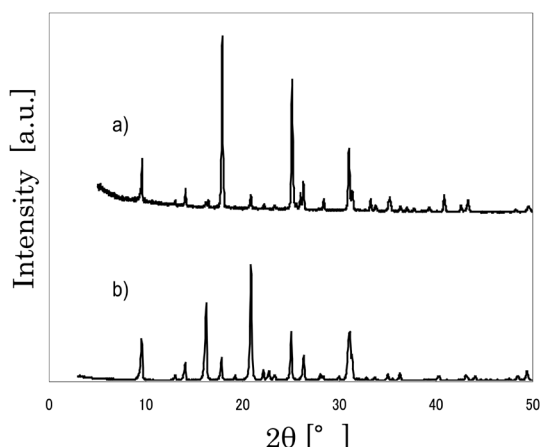


図1. a) ZEBREXTM ZX1, b) CHA powderのXRDパターン

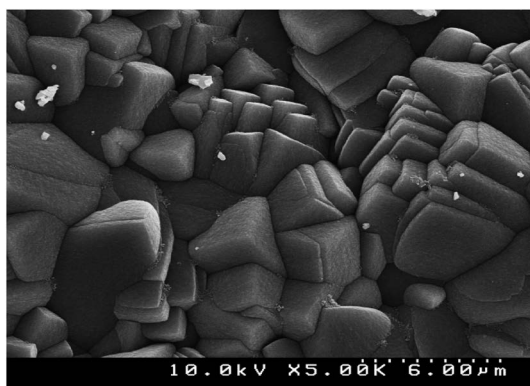


図2. ZEBREX™ ZX1の表面SEM写真

した例があり，ガス分離などの例が示されているが， CO_2/CH_4 の理想分離係数は10程度であり，十分な緻密性のある膜ではない⁴⁾。セラミックス支持体において，高い分離選択性を持つ緻密な高シリカCHA膜という点では，ZEBREX™ ZX1が世界初のものとなる。

その後，配向を持たない高シリカCHA膜⁵⁾，ベンジルトリメチルアンモニウムをSDAとし，Y型ゼオライトを原料とした高シリカCHA膜⁶⁾，F原料を用いた高シリカCHA膜⁷⁾など種々の高シリカCHA膜の研究が行われている。

3. 高シリカCHA型ゼオライト膜の浸透気化特性

この高シリカCHA型ゼオライト膜（ZEBREX™ ZX1）を用いて種々の浸透気化分離実験を行った。種々の高含水系や，酸性条件における含水有機物の浸透気化による脱水分離の結果を表1，表2に示した。これからkinetic diameterが水よりも大きい有機物の脱水分離においては，高い水のパーミアンス，高い分離係数を示すことがわかる。またN-メチルピロリドン（NMP）やIPAの脱水において，有機酸や無機酸を加えて酸性にした場合についても表2にあわせて示した。これから，このような条件においては，酸を添加してもほとんど浸透気化分離性能は変化しないことがわかる。

高シリカCHA膜を用いて含水有機物から脱水の浸透気化分離の研究についてもZEBREX™ ZX1が世界で初めてであり，その後の種々の合成法による高シリカCHA膜においても同様に高い浸透気化特性が報告されている⁸⁾。

表1. ZEBREX™ ZX1による種々の含水有機物の浸透気化分離結果

有機物	有機物濃度 %	温度 ℃	Kw mol/(m ² sPa)	α
エタノール	14	70	6.6×10^{-7}	300
酢酸	50	70	3.0×10^{-6}	1300
酢酸	50	80	2.5×10^{-6}	650
アセトン	50	40	3.8×10^{-6}	14600
IPA	70	70	3.3×10^{-6}	31000
THF	50	50	4.2×10^{-6}	3100
NMP	70	70	3.1×10^{-6}	23100
DMF	70	70	3.6×10^{-6}	4200
PhOH	90	75	2.9×10^{-6}	81400

表2. ZEBREX™ ZX1による酸添加条件の浸透気化分離結果

有機物	有機物濃度 %	酸添加	pH	温度 ℃	Kw mol/(m ² sPa)	α
NMP	70	—	6.2	70	3.1×10^{-6}	23100
NMP	70	ギ酸 200 ppm	4.1	70	3.6×10^{-6}	23600
IPA	70	—	5.0	70	3.3×10^{-6}	23800
IPA	70	HCl 800 ppm	1.9	70	2.9×10^{-6}	21600

4. 高シリカCHA膜による二酸化炭素分離

4.1 二酸化炭素分離技術の概略

気候変動抑制に関する多国間の国際的な協定であるパリ協定が2016年11月に発効された。地球温暖化はますます注目を集める問題となっている。地球温暖化対策技術として，化石燃料で排出される二酸化炭素を分離回収して地中深く隔離するCarbon Capture and Sequestration (CCS) と呼ばれる技術が注目されている。また，天然ガスからの二酸化炭素の除去も重要な課題である。天然ガスの井戸元によっては，二酸化炭素の含有量が多い，いわゆるサワーガスとよばれるものがある。近年のエネルギー資源としての天然ガスの需要の増大に伴い，これまで以上に二酸化炭素の含有量がより大きい天然ガス井戸元が開発される傾向がある。また，天然ガスのパイプラインにおける移送についても，パイプラインの腐食や天然ガスカロリーの減少などの問題を引き起こすため，二酸化炭素の含有量のスペックが決められており，天然ガスの精製については二酸化炭素の分離は非常に重要なプロセスの一つとなっている。

二酸化炭素の分離技術については，アミンなどの

吸収剤による分離が一般的である。しかし、このプロセスは再生するのに多大なエネルギーが必要であるため、特に高濃度の二酸化炭素を分離する必要がある場合には問題がある。これに対して、膜による二酸化炭素の分離技術は、アミン吸収法に比べて、運転コストが低い、操作が簡単、廃棄物が少ないなど環境にやさしいなどの理由で注目されている。この膜分離については、高分子膜による分離が一部実用化されている。高分子膜の基本的な分離原理は、ガスが高分子に溶解し、膜中を拡散して透過していく過程において、その溶解性と拡散性のガス種による相違によってガスの分離を行うものである。したがって、条件によっては、二酸化炭素のパーミアンス、分離係数とも不十分な場合がある。また、有機物の膜であるため、高温での熱安定性や水熱安定性の点で条件によっては適しない。また、ガスが有機物などの場合は、膜の膨潤や、プラスチック化が進行するなどして劣化が促進される場合があるなどの問題点もある。この点から、性能が従来高分子膜に比べて高く、熱安定性、化学的安定性にすぐれ、低コストで、スケールアップが容易な分離膜が望まれている。これに対して、無機膜は無機材料であるため、熱安定性や化学的安定性については高いことが予測される。その中でもゼオライト膜の場合は、分離原理は、主に分子ふるいによるものであるため、緻密な膜であれば、非常に高い分離性能が発揮できる可能性がある。

4.2 高シリカCHA膜の二酸化炭素分離特性

CCSや天然ガスの精製などを目的に二酸化炭素の分離を行う場合は、二酸化炭素の kinetic diameter が

3.3 Å, 窒素が3.6 Å, メタンが3.8 Åであることを考えると、8員環ゼオライトが最も有望であることが示唆される。例えば、10員環ゼオライトであるMFI型ゼオライトの細孔は約5.5 Åであり、二酸化炭素と窒素やメタンの分離の場合には、ガス分子の大きさによる分離という形状選択性を期待するのは難しく、ガスの吸着特性による相違での分離が可能かどうかという選択になる。図3に二酸化炭素、メタンの大きさと種々のゼオライトの細孔径の関係を示した。

8員環ゼオライトであるCHA型のシリコアルミノフォスフェートゼオライトのSAPO-34膜は二酸化炭素／メタンの分離において、200程度の高い二酸化炭素／メタンのパーミアンス比が得られ、二酸化炭素のパーミアンスも $10^{-6} \text{ molm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上が得られている⁹⁾。二酸化炭素の分離においてCHA型の構造が非常に有効であることがわかる。しかしSAPO膜については、実用性を考えた場合に大きな課題がある。SAPO膜は非常に親水性が強く、その親水性とSAPOの構造特有の特徴から水蒸気存在下における構造安定性が不十分である問題がある¹⁰⁾。

酸素8員環のDDR型のゼオライト膜¹¹⁾も形状選択性が発揮され、二酸化炭素／メタンのパーミアンス比が非常に高い。DDRは細孔の短径が3.6 ÅとCHAの3.8 Åよりも小さく、より二酸化炭素／メタンの分離においては有効であると思われる。しかし、DDR膜は一般的に二酸化炭素のパーミアンスが小さい。これはDDRの細孔構造が2次元であること、Siなど骨格を形成する酸素以外のT原子とよばれるものの密度を表すフレームワーク密度が大き

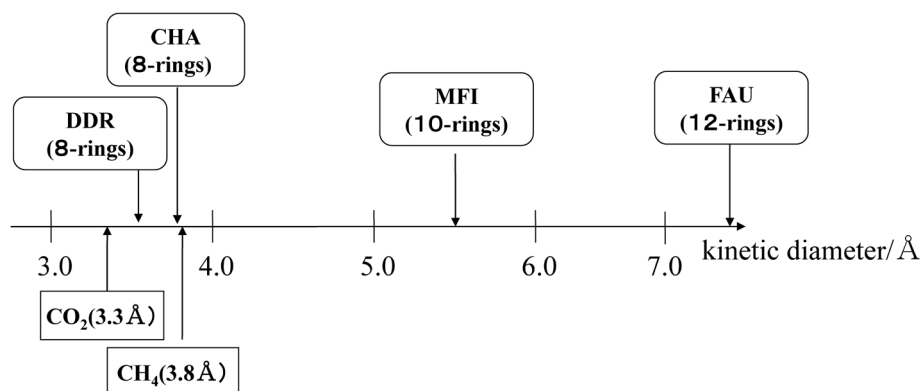


図3. 二酸化炭素、メタンと種々のゼオライト細孔径の関係

いこと、これら2点により、細孔内のガスの拡散という点が不十分であることに起因していると考えられる。

このように、8員環ゼオライトは二酸化炭素／メタンの分離において有望であると考えられるが、これまで記載してきたように、ZEBREX™ ZX1は高シリカアルミナ比を持つ緻密なCHA型ゼオライト膜であるため、ガス分離においてもCHA型特有の構造に起因したガス分離性能が得られることが期待される。図3からわかるように、細孔径の大きさは二酸化炭素や水素よりも大きく、メタンなどの炭化水素よりは小さいので、天然ガスからの二酸化炭素の分離や水素中の不純物炭化水素の除去などへの適用が期待される。

高シリカCHA膜であるZEBREX™ ZX1とCHA型の膜でテンプレートを用いずに合成したシリカアルミナ比が6の膜 (Low silica CHA) について、種々のガスの透過性能を測定した。その結果を図4に示した。ZEBREX™ ZX1の二酸化炭素とメタンの理想分離係数 (パーミアンス比) は191であるのに対して、Low silica CHAの膜は1.4であった。同じCHA型の構造であるが、ZEBREX™ ZX1が欠陥の少ない膜であるのに対して、Low silica CHAの膜は欠陥が多く、そのため大きな違いが生じたと考えられる。また、このZEBREX™ ZX1にCO₂/CH₄=51/49の組成の混合ガスを透過させたところ、透過ガスの組成はCO₂/CH₄=99.2/0.8となり、分離係数は119であった。混合ガスの状態での透過においても高い分離係数を示すことが確認された。さらにZEBREX™ ZX1の合成

条件を調整することにより、高い分離係数を維持したまま、二酸化炭素のパーミアンスでは $2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上の性能が得られている^{12) 13)}。

F原料を用いた高シリカCHA膜⁷⁾などについてもガス分離の研究が行われており、同様に高い透過性能が得られている。F原料による高シリカCHA膜は実質的にすべてシリカで構成されているため、水蒸気の影響が小さいという特徴がある¹⁴⁾。

5. 高シリカCHA型ゼオライト膜の食品分野への展開

食品分野における濃縮ニーズとしては、1) 新しい味の開拓、2) 味の平準化などがあげられる。新しい味の開拓としては、例えば、日本酒を濃縮することにより、アルコール度の向上だけでなく、旨み成分なども濃縮することにより、これまででない味の日本酒が生まれる可能性がある。また、近年大きく懸念されている気候変動に伴い、ワイン用のブドウの生育が不安定となり、年ごとのワインの品質が大きく変動するおそれがある。例えば、天候不順により糖度が低くなり、アルコール度が低下してしまう場合に、濃縮技術を用いて調整することによる味の平準化が望まれる。

このような食品分野における濃縮ニーズに対して、従来の濃縮方法 (蒸留、凍結濃縮、RO膜 (逆浸透膜) による濃縮など) では、濃縮は可能であるが、旨み成分や香り成分が熱によって壊れたり、濃縮比率の制御ができないなどの品質に関する問題、RO膜などの場合は高圧が必要であるなどの問題があった。これに対して、高温の加熱を必要としないゼオライト膜を用いて脱水濃縮する手法は優位性があると考えられる。しかし、濃縮の対象となる可能性のある、日本酒、果汁ジュース、ワイン、ビール、梅酒、醤油などの食品や飲料は酸性のものが多いため、A型膜では、前述したように、耐水性、耐酸性に問題があるため、適用が難しかった。

そこで、我々は、高シリカCHA膜の高い耐水性・耐酸性を応用して、日本酒メーカーの西野金陵社と共同で、日本酒の濃縮検討を実施し、世界で初めて食品へのゼオライト膜の適用に成功した。原酒として西野金陵社製の「大瀬戸の花嫁 (アルコール度数16-17度)」を用い、アルコール度数30-31度と約2倍に濃縮した後、LC法により定量分析を行った。図5、

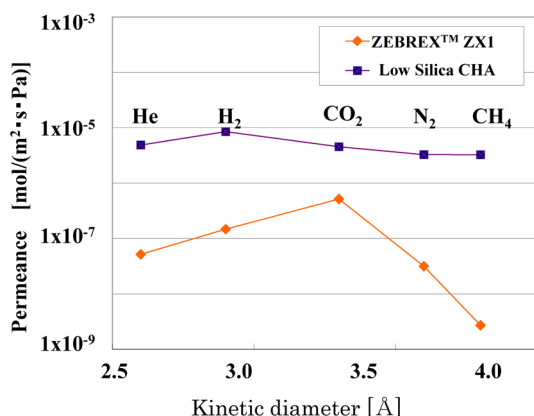


図4. ZEBREX™ ZX1とLow silica CHA膜のガス透過性能

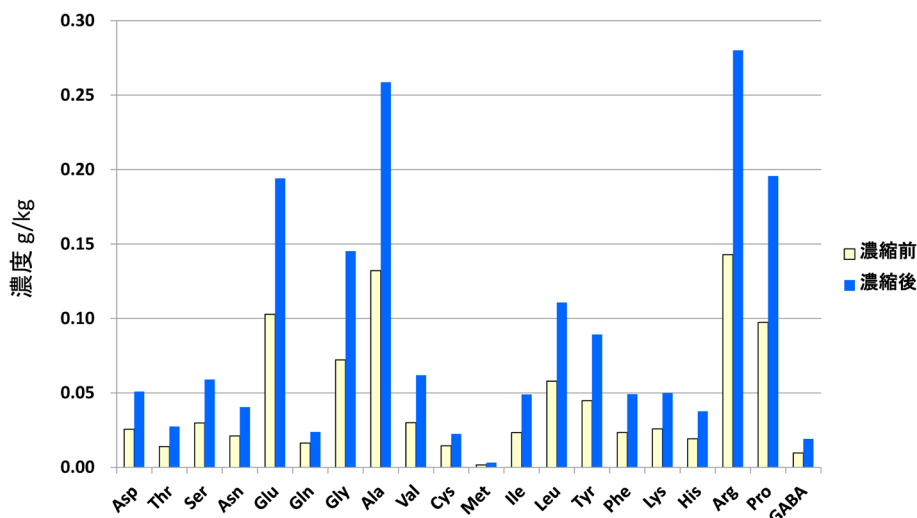


図5. 日本酒の濃縮前後のアミノ酸量の比較

表3. 濃縮前後のアミノ酸量分析結果

略号	アミノ酸	Before 濃度 g/kg	Afler 濃度 g/kg	濃度比率
アミノ酸total		0.865	1.767	2.04
Asp	アスパラギン酸	0.03	0.05	1.67
Thr	トレオニン	0.01	0.03	3.00
Ser	セリン	0.03	0.06	2.00
Asn	アスパラギン	0.02	0.04	2.00
Glu	グルタミン酸	0.10	0.19	1.90
Gly	グリシン	0.07	0.15	2.14
Ala	アラニン	0.13	0.26	2.00
Val	バリン	0.03	0.06	2.00
Cys	シスチン	0.01	0.02	2.00
Met	メチオニン	0.002	0.003	1.50
Ile	イソロイシン	0.02	0.05	2.50
Leu	ロイシン	0.06	0.11	1.83
Tyr	チロシン	0.04	0.09	2.25
Phe	フェニルアラニン	0.02	0.05	2.50
Lys	リシン	0.03	0.05	1.67
His	ヒスチジン	0.02	0.04	2.00
Arg	アルギニン	0.14	0.28	2.00
Pro	プロリン	0.10	0.20	2.00
GABA	Γアミノ酪酸	0.01	0.02	2.00

表3に旨み成分でもあるアミノ酸の濃縮前後の分析結果を示す。この結果から、アルコール度を約2倍に濃縮するとともに、アミノ酸についても約2倍に濃縮できている事が確認できた。これから、本濃縮方法は、旨み成分を逃さない新しい食品の濃縮技術として期待できる。その後、清水清三郎商店の「作穂乃智」を濃縮した「Concentration作 凝縮H」など、新しい味の開拓を続けている。また、味の平準化として、ワインのアルコール度の調節のため、原

料となるマスト（ブドウジュース）の高シリカCHA膜による濃縮検討についてもドイツのガイゼンハイム大学と共同で実施している。

6. おわりに

高シリカCHAゼオライト膜について、その構造特性、浸透気化分離特性、ガス分離特性とともに、それらの応用や今後の展開の可能性などについて紹介した。今後はそれぞれの用途分野においての実用化に向けて、実際の条件下でのテストを進めるとともに、大型化、モジュール化の検討も促進していく予定である。また、食品分野についても、新しい機能性食品の開発に貢献できるように努めたい。

参考文献

- 1) 松方正彦, 第27回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム講演テキスト (2010).
- 2) M. Sugita, T. Takewaki, K. Oshima, N. Fujita, US8376148.
- 3) 清住嘉道, 膜, **195**, 34 (2009).
- 4) H. Kalipcilar, T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Chem. Mater.*, **14**, 3458 (2002).
- 5) N. Kosinov, C. Auffret, C. Gucuyener, B. M. Szyja, J. Gascon, F. Kapteijin, E. J. M. Hensen, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13083 (2014).
- 6) N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **158**, 141 (2012).
- 7) K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, J. Membrane, *Science*, **522**, 363 (2017).
- 8) 長谷川泰久, 阿部千枝, 佐藤剛一, 佐野庸治, 膜, **39**, 56 (2014).

- 9) M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5412 (2008).
 - 10) M. Briend, R. Vomscheid, M. J. Peltre, P. P. Man, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8270 (1995).
 - 11) J. van den Bergh, W. Zhu, J. Gascon, J. A. Moulijn, F. Kapteijin, *J. Membr. Sci.*, **316**, 35 (2008).
 - 12) 藤田直子, 武脇隆彦, 大島一典, 杉田美樹, 宮城秀和, 林 幹夫, 特許5957828.
 - 13) 林 幹夫, 杉田美樹, 武脇隆彦, 特許6107808.
 - 14) K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Separation and Purification Technology*, **197**, 116 (2018).
-

High Silica CHA Type Zeolite Membrane and Its Application to Pervaporation, Gas Separation and Food Industry

Takahiko Takewaki

Mitsubishi Chemical Corporation 1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-8502, Japan

E-mail: takewaki.takahiko.mb@m-chemical.co.jp

In recent years, zeolite membrane has attracted much attention because of its possibility of saving energy and reducing CO₂ emissions in the separation and the concentration processes. A new high silica CHA type zeolite membrane named ZEBREXTM ZX1 has high pervaporation performance for the separation of various organic solvents and water mixtures even under acid conditions. This membrane has also high gas separation performance, especially for CO₂/CH₄ separation. And this membrane can concentrate "umami" components such as amino acid, etc. as well as alcohol in Japanese sake. So it will bring about new taste drinks in the food field.

Key words: zeolite membrane, pervaporation, vapor permeation, gas separation, concentration.

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

シリカ支持体上への高性能 silicalite-1 膜の開発

上野恭平***・根岸秀之**・近江靖則***

ピュアシリカなMFI型ゼオライト膜である silicalite-1 膜は高い疎水性を示すことから、有機物/水混合液から有機物を選択的に回収する分離膜として広く研究されている。Silicalite-1 膜を含めたゼオライト膜において、多孔質支持体の特性は、膜性能を大きく左右することが知られており、ゼオライト本来の分離特性を十分に発揮できていない。また、支持体上への種結晶の担持方法、製膜方法に対して、現在までにさまざまな提案がなされているが、再現性高く、簡便で経済的な方法というのはほとんどなく、工業的な応用に対しては未だ多くの課題を残している。本稿では、silicalite-1 膜合成における支持体特性の影響を中心に解説し、ゼオライト膜合成の問題点および工業的な応用に向けた新たな方法について、我々が行ってきたシリカ支持体上への silicalite-1 膜合成に対する一連の研究から紹介する。

キーワード：silicalite-1 膜、エタノール／水分離、多孔質シリカ支持体、水熱処理、ゲルフリー、種結晶塗布方法

1. はじめに

化学産業では、エネルギー消費量の約40%が蒸留操作による分離・精製に費やされており、蒸留で使用されているエネルギーの一部でも削減できればそのインパクトは大きい。膜を用いた分離は、蒸留および吸着のような従来の分離方法と比較して、大幅な省エネルギー化が達成できる有力な候補であると考えられている¹⁾。近年、有機高分子膜よりも優れた耐熱性・耐圧性・耐化学薬品性をもつ無機多孔膜が注目され、特にゼオライト膜は、均一な分子レベルの細孔を利用した分子ふるい作用、骨格中のSi/Al比の調整やイオン交換により透過分子との吸着親和性が制御可能などの特徴により、高効率な分離が可能と期待され、液体やガス分離、膜反応器、センサーといったアプリケーションに対する研究が盛んに行われている²⁾。

ゼオライト膜の中でMFI型ゼオライト膜は、産業的に重要な多くの炭化水素に近い細孔径（約5.5 Å）

を有することから、分枝状炭化水素や芳香族異性体の分離が可能で、骨格中のSi/Al比を幅広く調整することで親/疎水性を制御できることから、膜と透過分子との親和性の差を利用した分離が可能である。また、さまざまな原料により比較的容易に合成が可能であり、最も多くの研究が行われている。ゼオライト膜に関する論文の中で、すでに商業化されているLTA膜³⁾よりも約3倍多くの文献が存在しており⁴⁾、その注目度が高いことがわかる。MFI膜の中でも、ピュアシリカな silicalite-1 膜は、高い疎水性を示すことから、浸透気化（Pervaporation: PV）法によって、バイオアルコールのような低濃度有機物/水混合液から有機物を選択的に回収する疎水性分離膜として広く研究されている^{5)~16)}。ゼオライト膜はゼオライトのみで膜化（自立膜）することもできるが、機械的強度が乏しいため、一般に多孔質支持体上に製膜される（以後、ゼオライト膜は、支持体上に製膜したゼオライト膜を示す）。多孔質支持体は、アルミナ、ムライト、チタニア、ステンレス等の無機物質から構成され、平板、管、モノリス、ファイバー等の形状がある。現在は工業化のために必要な大表面積化が可能な管状タイプの支持体上への製膜手順の研究が中心となっている。しかし、silicalite-1 膜を含めたゼオライト膜の合成において、膜合成に用いる多孔質支持体の特性は、膜の分離性能を大きく左右することが報告されており、ゼオラ

受理日：2018年3月6日

*岐阜大学大学院工学研究科

**産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

***岐阜大学 研究推進・社会連携機構 共用推進支援センター

***Email: oumi@gifu-u.ac.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

イト本来の分離特性を十分に発揮できていない。また、支持体上への種結晶の担持方法、製膜方法に関して、工業的な応用には未だ多くの課題を残している。そこで、本稿では、まずゼオライト膜について簡単に説明した後、silicalite-1膜の合成における支持体特性が膜の形態および分離性能に与える影響を中心に解説し、ゼオライト膜の工業的な応用に向けた新たな膜合成手順について、我々が行ってきたsilicalite-1膜合成に対する一連の研究から紹介する。

2. ゼオライト膜

ゼオライト膜の合成には、シリカ源、アルミナ源、構造規定剤 (Structure Directing Agent, SDA)、アルカリ源、水などを混合した水性ゲルを使用した水熱合成法が通常用いられ、大きく分けて直接結晶化法¹⁷⁾と二次成長法^{18)–20)}がある。直接結晶化法は、水性ゲル中に支持体を導入し、支持体上に直接ゼオライトを核発生、成長させてゼオライト薄膜を合成する方法であり、最もシンプルであるが、再現性に乏しい。これに対し、二次成長法は、目的とするゼオライト結晶をあらかじめ多孔質支持体上に担持し、これを種として水性ゲル中で優先的に成長させ、薄膜を形成させる方法である。そのため、支持体表面の細孔径や平滑さと種結晶の粒子径、担持量、均一さが最終的なゼオライト膜の質を決定する重要な因子となる^{6), 7), 21)}。核発生と結晶成長ステップを分離し、膜のマイクロ構造を制御でき、合成条件の幅が広く、再現性が高いといった利点から、現在ゼオライト膜合成のほとんどが、二次成長法によるものである。この他に、水熱合成法と同様にゼオライトの前駆体水性ゲルを調製し、このゲルを支持体表面に薄膜状にコーティングし、乾燥後に気相中で結晶化させるドライゲルコンバージョン (Dry-Gel Conversion, DGC) 法もある²²⁾。

ゼオライト膜の合成において、多孔質支持体の特性は膜性能における分離性、透過性の両方に大きな影響を与える。支持体に必要な条件は、水熱およびアルカリ条件での高い安定性、膜層素材との親和性、均質な細孔を有する平滑な支持体表面、高い透過性である。一般に、ゼオライト膜は製膜後に細孔中のSDAを除去するために焼成を行う必要がある。ゼオライトは負の熱膨張係数を持ち、大部分の多孔質支持体は正の熱膨張係数をもつため、焼成過程で

のゼオライトと多孔質支持体の熱膨張係数の大きな違いは、ゼオライト膜層に欠陥が形成する主な要因となる⁴⁾。ピュアシリカゼオライト膜は、骨格内にAlを含まないことから、疎水性を示し、耐熱性・耐薬品性に優れ、細孔内にカチオンを保有しないため、アルミノシリケートゼオライト膜と比較して、細孔容積が大きく、分子拡散性に優れることから、近年注目を集めている²³⁾。しかし、現在ゼオライト膜合成に対して最もよく用いられるアルミナ支持体は、製膜時に支持体からAlが溶出し、ゼオライト骨格中にAlが取り込まれることが報告されており⁵⁾、Alの混入による膜特性の変化は、ピュアシリカゼオライト膜合成の課題の一つとなっている。また、ゼオライト膜の透過性は、ゼオライト層の厚さだけではなく支持体自身の透過性にも関係があり、支持体の高い空隙率と薄い壁厚、大きな細孔径はゼオライト膜の透過性を向上させる^{6), 24)}。しかし、薄くて欠陥フリーなゼオライト膜を合成するためには、小さな細孔でなめらかな支持体表面が必要となる。この問題を解決するために、なめらかで小さな細孔を有する表面層と大きな細孔を有する下位層で構成される非対称支持体が開発されたが、非対称支持体のメリットは、高い製作コストによって損なわれてしまう。ゼオライト膜のトータルコストの70%が支持体によるものとされており²⁵⁾、ゼオライト膜の大規模な商業化には、安価で透過抵抗の小さい支持体の使用が必要である。

3. Silicalite-1膜の合成における支持体特性の影響

Silicalite-1膜は、高い疎水性を示すことから、有機物/水混合液から有機物を選択的に分離回収するための疎水性膜として注目されている。1994年に、Sanoら⁵⁾がsilicalite-1膜を用いたエタノール/水混合液のPV分離を最初に報告して以来、このプロセスに対する研究が盛んに行われている^{6)–16)}。しかし、現在までにsilicalite-1膜を用いた分離プロセスの商業的な応用は、これまで主として膜性能の低さおよび膜コストがかさむため、実現していない。ところで、液相中でのPV法による分離の原理は極めて簡単で、処理対象成分と親和性のある分離膜を使い、膜の供給側を液体混合物と接触させ、透過側を減圧することで、各成分の透過速度差により分離が行われる。そのため、気液平衡に支配されずに分離

が可能であり、蒸留では分離が難しい共沸もしくは沸点の近い混合物の分離、熱的に不安定な液体物質の分離に対して特に魅力的である²⁾。また、膜性能は、透過流束 ($\text{Flux} [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$) と分離係数 ($\alpha [-]$) で表され、分離係数 α は A, B の 2 成分系の場合、供給側と透過側の A, B の成分濃度をそれぞれ X_A, X_B および Y_A, Y_B とすると、 $\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$ で表される。

Silicalite-1 膜を介した有機水溶液からの有機物の分離メカニズムは、silicalite-1 粒子表面への有機分子の吸着に優先され、分離選択性は膜の疎水性が高まるとともに向上する。しかし、従来のアルミナやムライトといった Al 含有支持体は、製膜に用いる水性ゲル中に Al 源が入っていないものの、水熱処理中にゲルの高い pH により、支持体から Al が溶出し、ゼオライト骨格中に Al が取り込まれ、膜の疎水性が低下することが報告されている⁵⁾⁻⁷⁾。膜層の厚みを大きくすることで Al 混入の影響を抑えることができるが、透過流束の低下につながる。また、Al-free なステンレス支持体を用いた場合、ステンレスがアルミナおよびシリカに比べて熱膨張係数が大きく異なるため、焼成時に容易にクラックが形成する⁵⁾。そのため、今日までに報告されている、管状タイプの支持体上に調製された silicalite-1 膜のエタノール/水分離の PV 性能は、Kita らのグループを除いて、分離係数が 60 を超える高い分離性を有する膜の透過流束は $2.00 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ を超えていない⁵⁾⁻¹⁶⁾。近年、透過性向上を目的として、アルミナ^{6), 14)}、イットリア安定化ジルコニア (YSZ)¹⁵⁾、ステンレス¹⁶⁾ 中空糸支持体上への silicalite-1 膜の合成が報告され、薄い支持体壁厚のために高い透過流束を示したが、分離係数は中程度であった。また、これらの中空糸支持体は非対称構造を持つため、支持体製造コストがかさむといった問題点がある。このように、従来の支持体を用いた場合、高い膜性能（分離係数および透過流束）を有する silicalite-1 膜の合成は難しく、適切な支持体の使用は高性能 silicalite-1 膜の合成において重要な要素となる。

そこで我々は、高性能 silicalite-1 膜の合成を目指し、新規な多孔質管状シリカ支持体に着目し、シリカ基材上への silicalite-1 膜の合成を行った。使用したシリカ基材は、silicalite-1 と同じピュアシリカで構成されるため、基材-ゼオライト膜層間の熱膨張

係数の差によって発生する熱歪みの影響や、基材からの Al 成分溶出による膜特性の変化がない。さらに、基材自身の壁厚が薄く、高い空隙率を示すため、高い分離係数・透過流束を示す膜の開発が期待できる。また、シリカは、silicalite-1 の原料成分の一つでもあり、溶解したシリカが膜成長に使われることで緻密な膜が得られる可能性があり、シリカ基材の溶解の影響についても検討した。このような背景により、シリカ支持体上への silicalite-1 膜の合成に関する一連の研究をスタートさせ、その結果について詳しく説明していく。

4. シリカ支持体上への高性能 silicalite-1 膜の合成

4.1. 水熱合成法による製膜²⁷⁾

図 1 にシリカ支持体の全体写真および表面 SEM 像を示す。SEM 像から、シリカ支持体はサブミクロンからミクロンサイズのシリカ粒子が焼結することによって形成された開気孔構造を有している。通常、ゼオライト膜合成に用いられる管状支持体の壁厚は 1.0–2.0 mm、空隙率は ~45% 程度であるが、本研究で用いたシリカ支持体（外径：10 mm、内径：8.4 mm、長さ：80 mm、空隙率：64%、平均細孔径：500 nm、住友電工製）は、壁厚が薄く（0.8 mm）、空隙率が高い（64%）。そのため、基材自身の透過抵抗が小さく、ガス分離においては、高い透過性を示すことがわかっている²⁶⁾。

まず、シリカ基材が膜合成に与える影響を検討するために、我々のアルミナ支持体上への silicalite-1 膜合成手順⁷⁾を基に、シリカ源としてコロイダルシリカ、SDA としてテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr)、水酸化ナトリウム (NaOH)、水を混合した水性ゲルを用い、silicalite-1 種結晶を塗

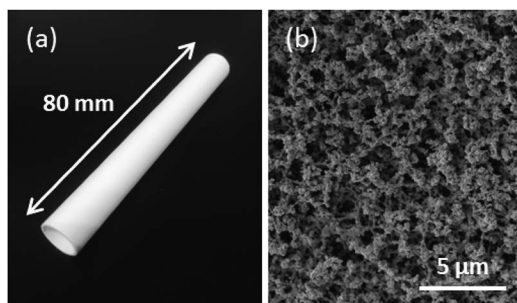


図1 シリカ支持体の全体像 (a) および表面 SEM 像 (b)

布したシリカ支持体を用いて、膜合成に最もよく用いられている水熱合成を用いた二次成長法により、silicalite-1 膜の合成を行った。比較のために、我々がアルミナ支持体上に同様の方法によって調製した silicalite-1 膜の SEM 像を示す (図2)。Silicalite-1 膜は、支持体上に MFI 型ゼオライト膜特有の柱状結晶が密に析出した多結晶質膜として形成する。Silicalite-1 膜を含めたゼオライト膜は、図2に示すように膜表面を構成する結晶間には隙間がみられること、また、支持体の細孔内にもゼオライト層が形成することがあり、ゼオライト層のどの範囲が分離に有効な層であるか、さまざまな議論が展開されている。図3に我々がシリカ支持体上に調製した膜の SEM 像を示す。膜表面 (図3a) は、アルミナ支持体上に調製した膜 (図2) と同様に MFI 膜特有の柱状結晶で覆われていたが、断面形態は大きく異なっ

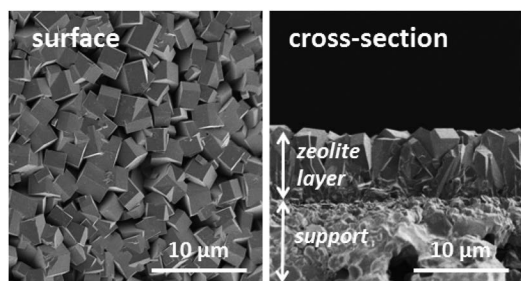


図2 アルミナ管状支持体上に調製した silicalite-1 膜の SEM 像

ていた。シリカ支持体上に調製した膜は、膜層最表面に MFI 膜特有の柱状結晶が支持体面外方向に成長した配向層 (oriented layer) と、配向層と比較して非常に密度の高い緻密層 (dense layer) から成り、配向層を構成する柱状結晶は緻密層から生えるように成長しており、膜層が特異的な2層構造となっていた (図3b, c)。この特異的な膜形態は、シリカ支持体を用いた場合、水熱処理時に種結晶の成長に必要なシリカ源が、種結晶層上の水性ゲルのみからではなく、アルカリにより溶解したシリカ支持体自身からも供給され、種結晶がゲルにより成長した層が配向層に、種結晶が支持体とともに複合的に成長した層が緻密層に転換されたと考えている (図3d)。また、膜合成に用いる水性ゲル中の NaOH 濃度を高くすることで、緻密層の厚みが増加した。これは水性ゲル中の pH が高くなることで水熱処理時のシリカ基材の溶解が促進され、基材表面付近のシリカ濃度が高くなったためであると考えられる。さらに、合成時間の影響を検討したところ、8時間合成までは、膜層のほとんどが緻密層で形成されていたが、さらなる合成時間の増加は配向層の成長につながった (図4a)。この結果より、シリカ支持体上の silicalite-1 膜の合成において、まず種結晶が支持体とともに成長し緻密層を形成し、その後、緻密層最外表面の種結晶が水性ゲルにより成長し配向層を形成することで、特異的な2層構造を有する膜形態となることが明らかとなった。次に、TPABr 濃度、

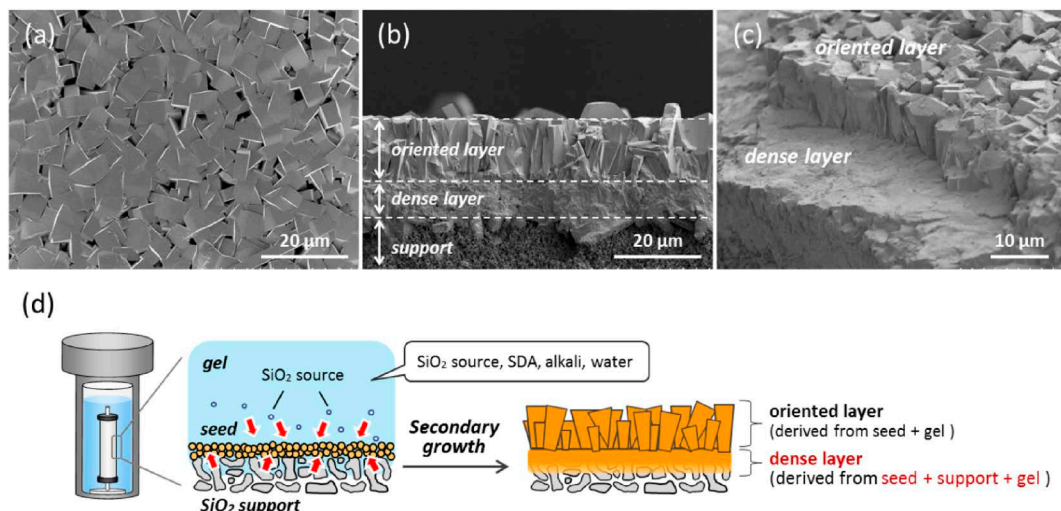


図3 シリカ支持体上に調製した silicalite-1 膜の SEM 像 (a-c) および膜形成メカニズム (d)

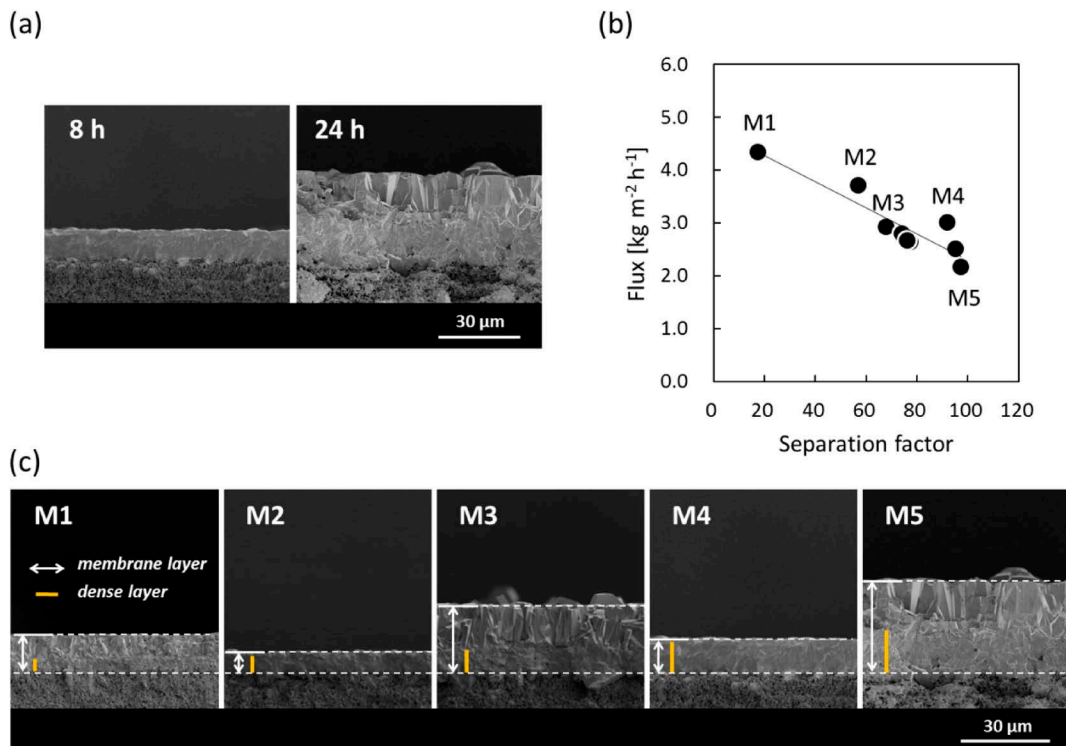


図4 異なる合成時間によって調製した膜のSEM像 (a), 様々な条件 (TPABr濃度, NaOH濃度, 合成時間) によって調製された膜のエタノール/水混合液のPV性能 (b) および膜断面のSEM像 (c)

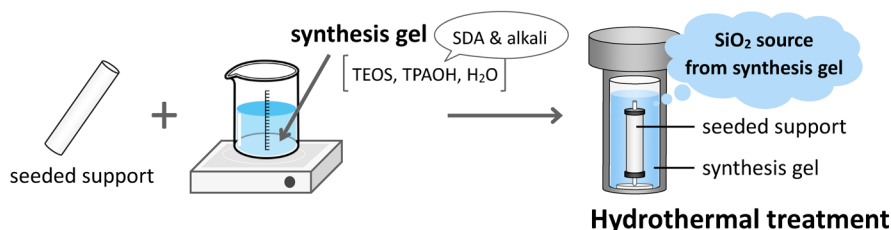
NaOH濃度, 合成時間を変化させることで調製したさまざまな膜形態を有する silicalite-1 膜に対して, 膜形態がPV性能に与える影響を検討した。10 wt.% エタノール溶液 (50℃) のPV試験に対して, これらの膜には分離係数と透過流束の間にtrade-offの関係性が見られるが, いくつかの膜でtrade-off直線より透過流束の高い膜が得られた (図4b)。得られた膜の形態をSEM像により比較したところ (図4c), 透過流束の高い膜 (M2, M4) は膜層のほとんどが緻密層で構成され, 配向層がなかった。また, 分離係数は膜層全体の厚さではなく, 緻密層厚の増加とともに向上した。この結果より, 本研究で得られた膜において, 支持体上の緻密層の厚さが有効膜厚つまり分離層として機能し, 膜層表面の配向層は結晶間に隙間が見られる (図3a) ことから, 分離選択性をほとんど示さず, 主に透過抵抗となることが分かった。さらに, 膜層のほとんどが緻密層のみで形成した膜M4は, エタノール/水分離に対して, 既報⁵⁾⁻¹⁶⁾と比較して非常に高いPV性能 ($\alpha=92$,

$\text{Flux}=3.00 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) を示した。これは, 本研究でシリカ支持体上に調製した silicalite-1 膜が, 支持体からのAlの溶出がなく膜層がピュアシリカで構成され, シリカ基材の溶解により緻密な分離層が形成されたこと, さらに基材自身の透過抵抗が小さいためであり, シリカ支持体はPVによるエタノール/水分離のための silicalite-1 膜の合成において, 効果的な支持体であることが明らかとなった。

4.2. Gel-free steam-assisted conversion (Gel-free SAC) 法による製膜²⁸⁾

ゼオライト膜が安価な有機高分子膜よりも高い競争力を得るためには, 高価な膜コストの低減や, 製膜手順の簡便さ, 再現性の向上が必要となる。水熱合成法はゼオライト膜の合成に最もよく用いられる方法であるが, 水性ゲルの調製・熟成工程, 膜および反応容器の洗浄, 残存ゲルの中和, 中和した母液からの有機塩の回収などの多くの手順が要求される。加えて, 水性ゲルの調製・熟成工程, 水熱処理

(a) Hydrothermal synthesis



(b) Gel-free SAC method

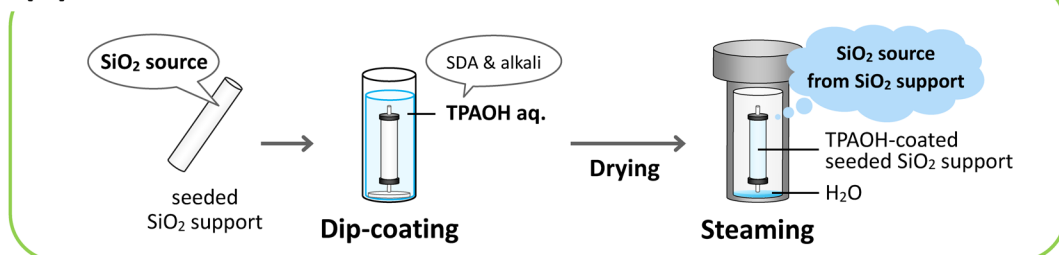


図5 Silicalite-1 膜合成手順の概略図：水熱合成法 (a), Gel-free SAC 法 (b)

の間のゲル組成の変化・濃度勾配は、製膜時の再現性に大きな影響を与える。また、高価な SDA を含む化学薬品を大量に消費し、原料の大部分は膜層の成長に使われるのではなく、不要なゼオライト粉末へと転換するなど原料効率の悪さも問題点の一つである。そのため、ゼオライト膜の工業的な応用に向けては、簡便性、経済性に優れ、原料効率が良く、環境負荷の小さい製膜法の開発が求められている。

Silicalite-1 膜の典型的な製膜法は、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH)、水を混合した水性ゲル中に、種結晶を担持させた多孔質支持体を導入し、水熱合成法により膜化を行う (図 5a)。しかし、このような水性ゲルを用いた製膜法は、手順が煩雑であり、化学薬品を大量に消費し、高価な SDA を含んだアルカリ混合溶液の使用と処理を要求される。我々は、4.1 章でも述べたように、新規なシリカ支持体上への水熱合成法による silicalite-1 膜の合成において、基材から溶解したシリカが緻密なゼオライト膜層形成に重要なポイントであることを明らかにしている²⁷⁾。そのため、シリカ支持体を用いた場合、従来のような水性ゲル由来の追加的なシリカ源がない条件下においても、支持体からのシリカ源の供給により、種結晶層が成長し、膜層の形成が可能では

ないかと考えた。

そこで我々は、従来の水性ゲルを用いる製膜法の問題点、シリカ支持体を用いることでの特異的な膜成長の結果から、水性ゲルフリー条件下でのシリカ支持体からのシリカ源の供給を利用した新規な silicalite-1 膜合成の可能性を検討した。本製法は、膜合成に用いるシリカ支持体を単に“支持体”として扱うのではなく、種結晶層の膜層への成長に必要な“シリカ供給源”としても捉え、種結晶を塗布したシリカ支持体を、SDA およびアルカリ供給源として作用する TPAOH でコーティングし、乾燥後、水蒸気処理により膜化を行うものである (図 5b, Gel-free steam-assisted conversion (Gel-free SAC))。製膜法のイメージは DGC 法に近いものであり、水性ゲルを用いず、水蒸気処理により支持体と種結晶を複合化させ、silicalite-1 膜の合成を目指した。

Gel-free SAC 法による silicalite-1 膜の合成は、silicalite-1 種結晶を塗布した管状シリカ支持体を 0.1 M TPAOH 溶液に 30 秒間浸漬させ、60℃ で 1 時間乾燥後、少量の水とともに非接触条件下でオートクレーブに導入し、160℃ で 2-48 時間水蒸気処理することにより行った。XRD パターンより (図 6)、いずれのサンプルにおいても MFI 型ゼオライト特有のピークのみを示し、合成時間に依らず、種結晶塗布

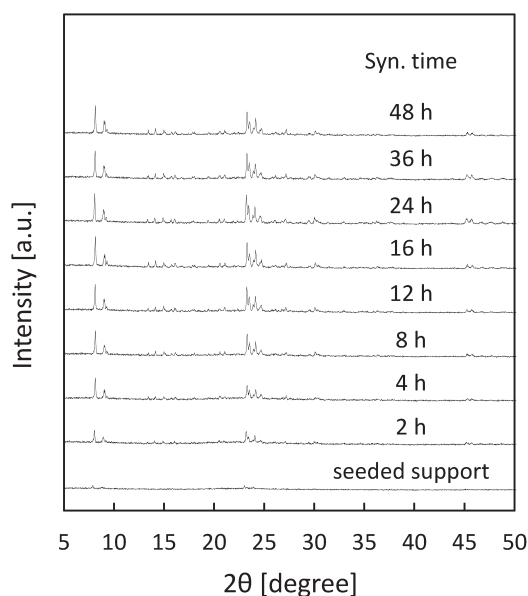


図6 異なる合成時間により調製した膜のXRDパターン

支持体と比較してそのピーク強度は向上し、種結晶層が成長したことが確認された。図7に異なる合成時間により調製した膜のSEM像を示す。断面観察より、合成時間が2時間で種結晶層の膜層への転換が確認され、膜層の厚さは種結晶層の厚さと同程度であった。合成時間を24時間まで延ばすことで、緻密なゼオライト層の厚さは $2\mu\text{m}$ から $7\mu\text{m}$ へと増加し、24時間合成で緻密な膜層の厚さは最大となり、水性ゲルフリー条件下でも、支持体からのシリカ源の供給により種結晶層が成長し、膜化することが分かった。また、24時間合成膜の断面SEM像から、本製法で調製した膜は、緻密な膜層と支持体との間にMFI型ゼオライト特有のcoffin型結晶から成る層の形成が確認され、特異的な膜構造を有していた。比較のために、種結晶を塗布していないシリカ支持体に対してGel-free SAC法を適用したところ、合成時間の増加とともに支持体自身がcoffin型のMFI型ゼオライトに転換されることが確認できたが、合成時間を96時間まで延ばしても連続的な膜

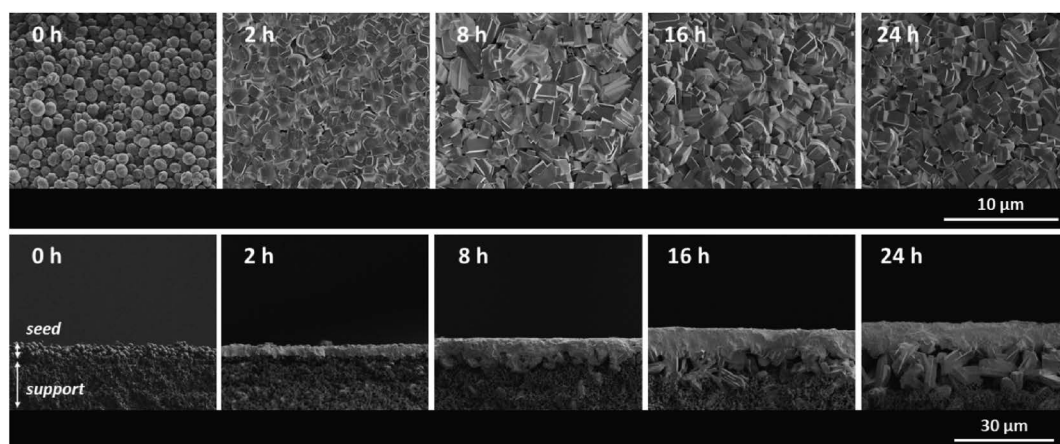


図7 異なる合成時間により調製した膜のSEM像

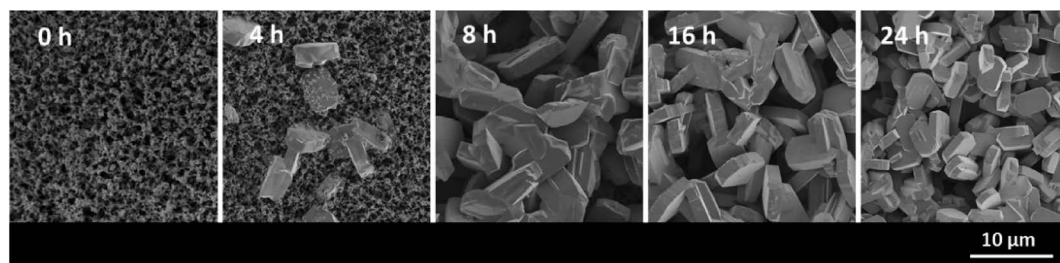


図8 シリカ支持体に対してGel-free SAC法を適用させ異なる合成時間により得られたサンプルのSEM像

層の形成には至らなかった (図8)。この結果より、24時間合成の膜断面で見られたcoffin型結晶はシリカ支持体由来のものであり、連続的な膜層の形成には、種結晶層の存在が必要であることが明らかとなった。また、合成時間が8時間以降では膜表面の結晶形態の変化は見られないが、連続的な膜層の厚さは増加していることから (図7)、本製膜法は、種結晶層の成長のための養分が従来のゲル由来のトップ層からの供給ではなく、種結晶層の下の方支持体側からの供給であり、種結晶層が支持体方向へ成長して膜化が進行したといえる。結晶性が最も高かった24時間合成により得られた膜の性能を10 wt.%エタノール溶液 (50℃) を用いて評価したところ、高いPV性能 ($\alpha=66$, Flux=4.47 kg m⁻² h⁻¹) を示し、シリカ支持体からのシリカ源の溶解を利用したGel-free SAC法により、高い膜性能を有するsilicalite-1膜の合成が可能であることが明らかとなった。また、本研究と同様の大きさのオートクレープ、支持体を用いた際の製膜法の違いによる製膜にかかる膜1本あたりの原料費 (支持体を除く) を比較した (図9、原料費はSIGMA-ALDRICHの価格より算出)。従来の水熱合成法^{8), 12), 15), 16)} では、TEOS, TPAOH, 水を混合した水性ゲルを用いているのに対し、Gel-free SAC法による製膜は、追加的なシリカ源が不要であり、少量の水と必要最小限のTPAOHの使用で製膜が可能であることから、製膜にかかる原料費を

大幅に削減することに成功した。以上の結果より、本製膜方法は、水性ゲルを使用しないので、手順はかなりシンプルであり、再現性が高く、製膜に要する化学原料を大幅に削減し、さらに合成後の膜も少量の水で洗浄が可能である。このように、シリカ支持体を用いたGel-free SAC法は、簡便で経済的な製膜方法であり、環境にやさしく、産業スケールでのsilicalite-1膜の合成に対して適切であることを示唆しており、他のゼオライト膜への応用も期待される。

4.3. ゼオライト分散ポリマーフィルムを用いた新規種結晶塗布技術 (film seeding) の開発²⁹⁾

前述の例も含め、ゼオライト膜のほとんどは、支持体上の種結晶を二次成長させることで調製される。そのため、支持体上の種結晶層の特性 (種結晶の粒子径、担持量、均一性、連続性) は最終的なゼオライト膜の質を決定する重要な要因となる^{6), 7), 21)}。現在までに、均一で連続的な種結晶層を形成する種結晶塗布 (seeding) 方法は広く研究されているが、シンプルで再現性の高い方法はほとんどない。従来のdip-coating⁶⁾, rubbing^{8), 9)}, vacuum seeding¹¹⁾ のような方法は、種結晶層の形態が、支持体の細孔径や表面形態、種結晶の粒子径、形状に依存するため、1回のseedingステップで均一で連続的な種結晶層を得るのは難しく、再現性に乏しい。ゼオライト膜調製に対する低い再現性は工業的な大規模での製造に対して主な問題点となっており、再現性が高く、シンプルで効果的なseeding法の開発が望まれている。

そこで、我々は均一で連続的な種結晶層をシンプルで再現性高く得るために、ゼオライト分散ポリマーフィルムを支持体に巻きつけることで種結晶塗布を行う新規な種結晶塗布技術 (film seeding) を開発し、その効果を検討した。この方法は、まずゼオライトを分散させたポリマーフィルムを調製し、ゼオライト分散フィルムを管状の支持体外表面上に巻きつける。そのため、本製法は従来の方法において問題となっていた支持体の細孔径や表面粗さ、種結晶の大きさに左右されない。さらに、種結晶の支持体細孔内への侵入を制御し、種結晶の担持量もフィルム中に分散させる種結晶量を変化させることで調製可能であり、1回のseedingステップで均一で連続

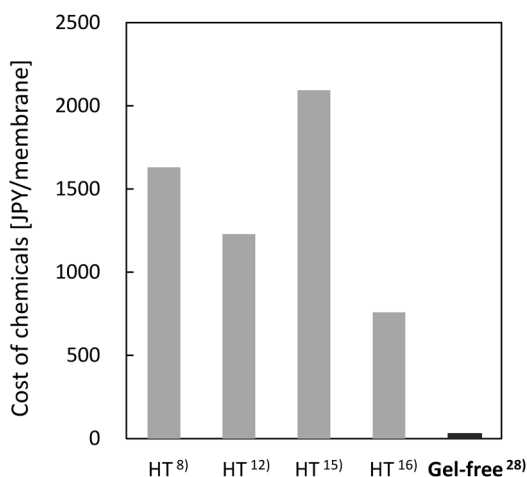


図9 製膜にかかる原料費 (支持体を除く) の比較
従来法 (灰): 水熱合成 (HT), 本研究 (黒): Gel-free SAC

的な種結晶層の形成が期待される。

ゼオライト分散ポリマーフィルムは、silicalite-1 種結晶粉末とクロロホルムを混合し、超音波分散処理後、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を混合することにより調製した溶液を平らなガラス基板上で薄膜状に成形することで調製した (溶剤キャスト法)。ゼオライト分散ポリマーフィルムを用いた支持体への seeding 手順は、図 10 に示すような方法で行った。具体的には、管状シリカ支持体をアセトン中に浸漬させ、アセトン含有支持体にゼオライト分散フィルムを巻きつける。フィルム素材である PMMA はアセトンに溶解する物質であるため、この操作によりフィルムを支持体上にコーティングすることができる。フィルムコーティング後の支持体は、室温で乾燥後、焼成を行うことで種結晶塗布支持体とし、水熱合成による二次成長法により silicalite-1 膜を調製した。

図 11 に film seeding 前後の支持体および silicalite-1 膜の SEM 像を示す。支持体表面 (図 11a) はフィル

ムコーティング後にポリマーフィルムで完全に覆われていた (図 11b)。焼成をすることで、ポリマー素材は消失し、支持体表面はゼオライト種結晶のみが担持され、均一にかつ連続的に覆われていた (図 11c, d)。この結果から、ゼオライト分散ポリマーフィルムを使うことによる新たな seeding 法により、容易に均一で連続的な種結晶層の形成が可能であることがわかった。さらに、得られた種結晶塗布支持体を用いて、製膜を行った結果、得られた膜は silicalite-1 膜特有の構造および形態を示し、支持体上に緻密で連続的な膜層の形成が確認された (図 11e, f)。種結晶を塗布していない支持体を用いた場合、連続的な膜層が得られなかったことから、水熱処理時に支持体から種結晶層が剥がれ落ちず、膜層への成長に使われたことがわかる。得られた膜の性能を 10 wt.% エタノール溶液 (50℃) の PV 試験により評価したところ、既報と比較して高い PV 性能 ($\alpha = 120$, $\text{Flux} = 3.16 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) を示した。また、film seeding の再現性を確かめるために、本製法を用

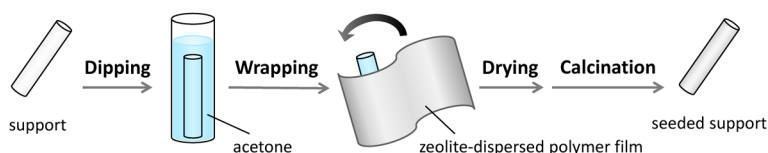


図 10 ゼオライト分散ポリマーフィルムを用いた管状支持体上への seeding 手順

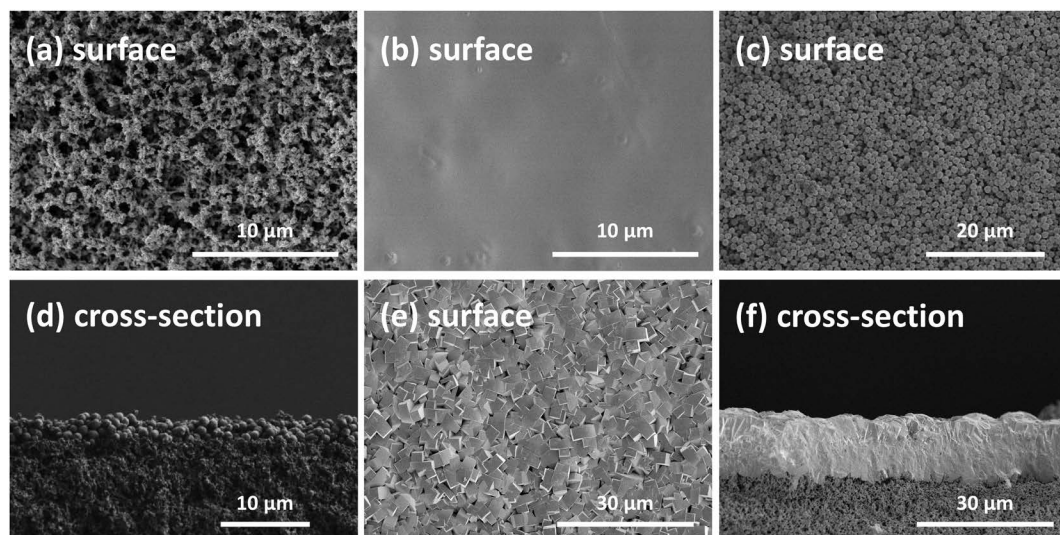


図 11 支持体 (a), フィルムコーティング支持体 (b), 種結晶塗布支持体 (c, d) および silicalite-1 膜 (e, f) の SEM 像

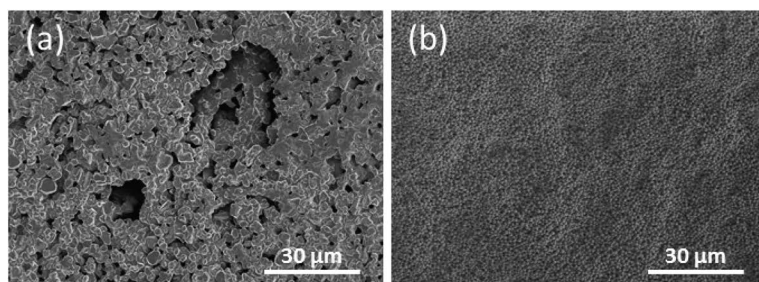


図12 アルミナ支持体表面のSEM像：seeding 前 (a), seeding 後 (b)

いて、同様の条件で調製した silicalite-1 膜の PV 性能を比較したところ、得られた膜は全て同様の高い PV 性能を示し、再現性の高さも確認できている。さらに、マクロ孔を有する表面凹凸の大きなアルミナ支持体上へ film seeding を適用させたところ、支持体の細孔径および表面粗さに関係なく、均一で連続的な種結晶層の形成に成功した (図12)。以上の結果より、本製法の新規な種結晶塗布技術である film seeding は、シンプルで高い再現性を示し、高性能ゼオライト膜の調製にとって効果的であることが明らかとなった。

5. おわりに

ゼオライト膜を合成する上で、多孔質支持体の影響は無視できず、支持体上にいかにうまくゼオライト膜層を製膜するかがキーとなる。本稿では、silicalite-1 膜の合成における支持体特性の影響に着目し、新規なシリカ支持体上への silicalite-1 膜の合成を中心に解説した。Silicalite-1 膜合成において、従来のアルミナやムライトといった支持体の溶解は膜性能の低下を引き起こしていた。しかし、シリカ支持体の溶解は silicalite-1 結晶の成長に効果的に働き、本研究でシリカ支持体上に調製された silicalite-1 膜は、従来の支持体上に調製した膜よりも高い膜性能を示し (図13)、シリカ支持体が silicalite-1 膜の合成に対して有効な支持体であることを示した。

ゼオライト膜の分離性能、熱的・化学的安定性は他の物質より優れているが、工業化を目指すうえでは、製膜手順の簡便さと膜コストの低減、再現性の向上が必要となる。本稿で述べた、支持体の溶解を利用した Gel-free SAC 法による製膜は、簡易性、コスト削減、高い再現性を有し、新規な種結晶塗布技術である film seeding は、高性能ゼオライト膜を再

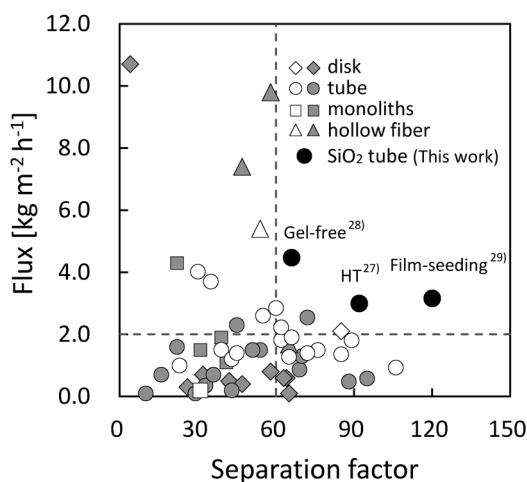


図13 エタノール／水分離のPV性能の本研究²⁷⁻²⁹⁾と文献値⁵⁻¹⁶⁾との比較

PV条件：本研究 (黒)：10 wt.% エタノール溶液 (50℃)

文献値 (白)：5 wt.% エタノール溶液 (60℃)

文献値 (灰)：3-17 wt.% エタノール溶液 (25-104℃)

現性高く調製することが可能であり、これらの方法は学術面のみならず、工業的価値が極めて高いと考えられる。近年のゼオライト膜研究の急速な発展により膜性能は飛躍的に向上しているが、工業的な応用を見据えた研究に関しては未だに十分な報告があるとはいえず、本稿がそのような研究の手助けになれば幸いである。今後、ゼオライト膜の実用化に向けてのさらなる膜プロセスの最適化など、まだまだ取り組むべき課題が多く、産学官のより一層の協力体制の強化を期待したい。

謝辞

本研究は、住友電工株式会社および本学の共同研究者の方々のご協力によって遂行されました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) N. W. Ockwig and T. M. Nenoff, *Chem. Rev.*, **107**, 4078 (2007).
- 2) T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, *J. Membr. Sci.*, **245**, 1 (2004).
- 3) Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251 (2001).
- 4) N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, Emiel J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, **499**, 65 (2016).
- 5) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).
- 6) L. J. Shan, J. Shao, Z. B. Wang, Y.S. Yan, *J. Membr. Sci.*, **378**, 319 (2011).
- 7) K. Ueno, H. Negishi, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Oumi, *Sep. Purif. Technol.*, **174**, 57 (2017).
- 8) X. Lin, H. Kita, K. Okamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4069 (2001).
- 9) X. Lin, H. Kita, K. Okamoto, *Chem. Commun.*, **19**, 1889 (2000).
- 10) X. Zhang, M. Zhu, R. Zhou, X. Chen, H. Kita, *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 480 (2011).
- 11) D. Shen, W. Xiao, J. H. Yang, N. B. Chu, J. M. Lu, D. H. Yin, J. Q. Wang, *Sep. Purif. Technol.*, **76**, 308 (2011).
- 12) Y. Peng, Z. Y. Zhan, L. J. Shan, X. M. Li, Z. B. Wang, Y. S. Yan, *J. Membr. Sci.*, **444**, 60 (2013).
- 13) B. Elyassi, M. Y. Jeon, M. Tsapatsis, K. Narasimharao, S.N. Basahel, S. Al-Thabaiti, *AIChE J.*, **62**, 556 (2016).
- 14) S. Xia, Y. Peng, Z. Wang, *J. Membr. Sci.*, **498**, 324 (2016).
- 15) X. J. Shu, X. R. Wang, Q. Q. Kong, X. H. Gu, N. P. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 12073 (2012).
- 16) M. Wang, Y. Cao, Y. Li, S. Xue, Z. Xu, *RSC Adv.*, **6**, 109936 (2016).
- 17) E. R. Geus, M. J. den Exter, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
- 18) G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M. He, R. M. Overney, M. Tsapatsis, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3521 (1999).
- 19) J. Hedlund, F. Jareman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **10**, 226 (2005).
- 20) X. F. Zhang, H. Liu, K. L. Yeung, *Mater. Chem. Phys.*, **96**, 42 (2006).
- 21) Z. P. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
- 22) M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **3**, 339 (1994).
- 23) K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *J. Membr. Sci.*, **522**, 363 (2017).
- 24) Z. Wang, Q. Ge, J. Shao, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6910 (2009).
- 25) J. Caro, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **1**, 77 (2011).
- 26) Y. Sugiyama, S. Ikarugi, K. Oura, A. Ikeda, E. Matsuyama, R. Ono, M. Nomura, H. Tawarayama, T. Saito, K. Kuwahara, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **48**, 891 (2015).
- 27) K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Sawada, Y. Oumi, *Sep. Purif. Technol.*, **187**, 343 (2017).
- 28) K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Sawada, Y. Oumi, *J. Membr. Sci.*, **542**, 150 (2017).
- 29) K. Ueno, Y. Horiguchi, H. Negishi, M. Miyamoto, S. Uemiya, A. Takeno, Y. Sawada, Y. Oumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **261**, 58 (2018).

Fabrication of High Performance Silicalite-1 Membrane on Porous Silica Support

Kyohei Ueno^{*,**}, Hideyuki Negishi^{**} and Yasunori Oumi^{***}

^{*} Graduate School of Engineering, Gifu University

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

^{***} ORCHID, Gifu University

Pure silica MFI-type zeolite (called silicalite-1) membranes have attracted interest owing to their hydrophobicity, uniform pore structure, high thermal stability, and potential for applications such as separation of organic molecules from organic/water mixtures. It is known that the properties of porous supports used for the preparation of zeolite membrane including silicalite-1 membranes greatly influence membrane separation performance, and caused insufficient manifesting of the separation characteristics of zeolite itself. Therefore several methods for seeding and membrane preparation methods have been reported. However, a simple and economical method with high reproducibility has not to be developed, therefore, there are still many problems for industrial applications. In this review, we focus on the influence of the support properties on the preparation of silicalite-1 membrane, and explained about the problems of zeolite membrane synthesis and novel approaches for industrial application from our study on the preparation of the silicalite-1 membrane on silica support.

Key words: silicalite-1 membrane, ethanol/water separation, porous silica support, hydrothermal treatment, gel-free, seeding method

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 トピックス 》

ゼオライトを主体とした
放射性物質の吸着剤の開発と応用

松倉 実

福島第一原子力発電所では2011年の東日本大震災による津波の直撃を受けたため、敷地内に塩分を含む大量の汚染水が発生した。海水中に含まれていた妨害不純物の存在により、従来型の吸着剤では放射性核種を十分に除去することができず、選択的除去機能を強化した高性能吸着剤の開発が喫緊の課題となった。

ゼオライトをベースとしたSr吸着剤、Cs・Sr同時吸着剤、ヨウ素吸着剤が開発され、現地に実践投入され汚染水処理に貢献している。

更に、ゼオライトは使用済みフェロシアン化物中のCs安定固化に有用であり、今後燃料デブリ取り出し時に問題となるアクチノイド核種の吸着剤としても可能性があり、これらについても解説する。

キーワード：ゼオライト、同時吸着剤、吸着剤再生、ハイブリット吸着剤、安定固化

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所事故では、津波により建屋内に大量の海水が流入し、また、事故直後に海水を炉心冷却水として原子炉内に注入、その後も、炉心冷却のために数百トン/日の注水が続けられ、放射性セシウム(Cs)等の放射性物質を高濃度($\sim 10^6$ Bq/cm³)で含む放射能高汚染水が短期間で大量に発生し、原発サイト内での汚染水保管場所の確保も困難な状態となっている。

問題となった放射能高汚染水は、主に放射性セシウム(¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs)や放射性ストロンチウム(⁹⁰Sr)を含む塩水系汚染水で、1979年3月に発生した米国スリーマイル島原発事故でのホウ酸系汚染水とは液性が大きく異なっている^{1,2)}。

このため、ナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)等の干渉物質の共存下で、CsやSr等の放射性核種を選択的に吸着除去できる高選択性吸着剤が求められ、また、処理しなければな

らない汚染水の量や核種の多さもあり、スリーマイル島原発事故に比べ、より困難な状況である。

スリーマイル島原発事故では、Cs吸着剤としてチャバサイト型ゼオライト(米国UOP社製IONSIV IE-96)が³⁾、Sr吸着剤としてA型ゼオライト(米国UOP社製IONSIV A-51)が使用された^{1,2)}。福島第一原子力発電所事故発生後暫くは、Sr処理は行わず、Csのみを処理したが、Csの選択的分離システムには当初キュリオン社のゼオライト(ハーシェライト)やアレバ社のフェロシアン化物が使用された。その後、準国産の東芝製セシウム吸着装置(SARRYシステム)にはUOP社のチャバサイト型ゼオライト(IONSIV IE-96)と高性能のUOP社の結晶性シリコチタネート(IONSIV IE-911)が並行投入され、Cs処理に貢献した。

上述した、アレバ社システムで使用されたフェロシアン化物は、放射性Csを吸着した使用済みフェロシアン化物スラッジの長期安定保管が問題となっているが、このCsを吸着したフェロシアン化物に対し東北大学と共同で開発し、IRIDの委託研究としても実施したゼオライトを利用した安定固化法についても触れる。

その後、汚染水処理のCs除去は一段落し、難易度の高い塩水中のSr除去に焦点が移った。Sr除去については、淡水系の米国スリーマイル島の汚染水では、

受理日：2018年2月27日

ユニオン昭和株式会社 取締役市場開発部長

〒108-0075 東京都港区港南1丁目8番40号

E-mail: Minoru_Matsukura@uskk.co.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

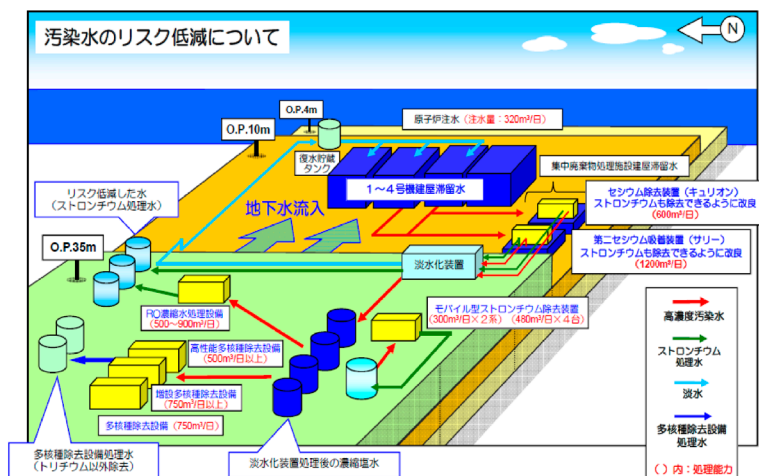


図1 福島第一発電所のCs除去システムと多核種除去設備

UOP社のA型ゼオライト（IONSIV A-51）が効果を発揮したが、海水系の福島の汚染水には対応できず、効率的なSr除去剤が求められた。当時、セシウム吸着装置でCsを処理した汚染水は、福島第一原子力発電所内に設置されたタンクに貯蔵されていたが、タンクからの漏洩時の危険度低減のため、タンク内のCs以外のSr等の多核種を対象とした早期処理が求められ、多核種除去設備として多核種除去設備/ALPS、高性能多核種除去設備/HERO、増設多核種除去設備/増設ALPSの3システムが稼働した^{3,4)}。多核種除去設備には、新たに開発されたSr吸着剤、ヨウ素（I）吸着剤が採用された。この汚染水処理のため開発された各種吸着剤は、その後設置されたSub-drainシステム等にも使用され、現在も継続している。

本稿では福島第一原子力発電所事故に対応すべく事故直後から開始したゼオライト系無機吸着剤をベースとした当社の各種吸着剤の開発について紹介する。

2. Sr吸着用のA-51JHPの開発と改良および量産

ゼオライトにイオン交換能力があることは広く知られており、洗剤にゼオライトを混ぜて水に溶けているCaやMgをイオン交換で捕集して水を軟化し、洗浄力を高める洗剤用ビルダーとして応用されている。また、ゼオライトには一般的なイオン交換樹脂の2〜10倍以上のイオン交換容量があることも大きな魅力であり、ゼオライトの種類によりその金属毎

のイオン交換の能力・選択性が異なっている。例えば、福島第一原子力発電所の汚染水対策で使用されているIE-96と呼ばれるチャバサイト型ゼオライトの選択性は、Cs>K>Na>Liの順序であり、Csに対して選択吸着性が高く、またA-51に代表されるA型ゼオライトは、Sr>Ca>Na>MgとSrの選択吸着性が高い⁵⁾。

UOP製チャバサイト型吸着剤には、Na形のIE-96の他に、K形のIE-95もあり、当初K形IE-95の利用も検討されたが、福島の汚染水がスリーマイル島原発事故に比べて難しい海水系であるから、より高性能のNa形IE-96を選択したと当時のUOPの担当者より連絡を受けている。

事故直後の3月下旬に電力中央研究所（CRIEPI）の方より、「今はとにかくCs値が高く、これをどうにかしないと現場に近づけない。まず、近づくためのCs処理を最優先で行った後に、必ずSrの処理の話が出てくるので、この時にはスリーマイル島原発事故で使用されたA-51を使う事になると考えている。」とのコメントを頂き、国難とも言える福島第一原子力発電所の除染を日本発の技術でとの方針から、国産Sr吸着用ゼオライトA-51J（Japan）の開発を開始した。

当社で開発したSr除染用ゼオライトA-51J（Japan）、A-51JHP（Japan High Performance）は、スリーマイル島原発事故で実績のあるUOP社ゼオライトA-51をベース剤とし、その吸着性能を高め、海水系でも効果が発揮できるようにした改良品である^{6,7)}。

混合溶液(模擬汚染水)に対するSrの吸着データ

混合溶液(模擬汚染水)の化学組成(地下水混入を想定):
 Na濃度:0.009221401 M, K濃度:0.000255754 M, Mg濃度:0.001151789 M,
 Ca濃度:0.000299401 M, Cs濃度: 1 ppm, Sr濃度: 0.2 ppm

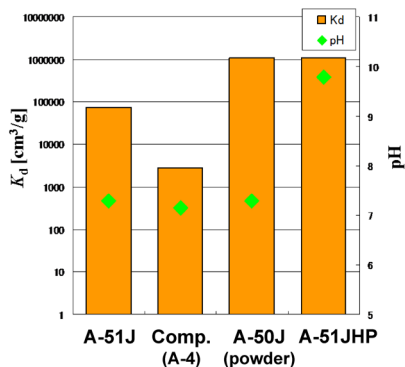


図2 日本製 A-51J と A-51JHP (ハイパフォーマンス)

共同研究先である東北大学の三村教授にA-51Jの評価を依頼した処、図2に示すように、A-51Jの分配係数 (K_d , cm^3/g) は 10^5 と高く、UOP社や他社品の K_d 値が 10^3 程度であるのに対し、選択性が高く、差別化された製品であることが確認された。しかし、ゼオライト粉末と比較すると分配係数、吸着速度が共に低く、塩水系での使用には更なる改良が求められた。バインダーを含有する成形体はゼオライト含有量100%の粉末に対し、分配係数、吸着速度で劣るのは自明だが、東北大学と共同でその差をつめる方法を模索した結果、成形体を高ゼオライト化すれば汚染水とゼオライトの接触効率が向上するのではないかと考え、高ゼオライト化品を試作した。その結果、 K_d 値は 10^5 から 10^6 へ更に向上し、粉末に匹敵する分配係数、吸着速度が得られた。この評価結果をもとに、日本製A-51Jを高ゼオライト化し、ゼオライト成形体でありながら、塩水中でも有効な、粉末と同等のSr分配係数、吸着速度をもつA-51JHPを開発した。

本改良品はA-51JHPとして、三重県からのオンリーワン企業育成技術開発支援補助金の交付を受けてユニオン昭和(株)四日市工場の中に設置されている高ゼオライト化設備を利用して生産され、福島第一原子力発電所の汚染水処理設備に供給されている。

電力中央研究所により行われた純水系と海水系における、天然ゼオライト2種 (JL: 山形産, SZ: 秋田産) とチャバサイト系ゼオライト (IONSIV IE-96)

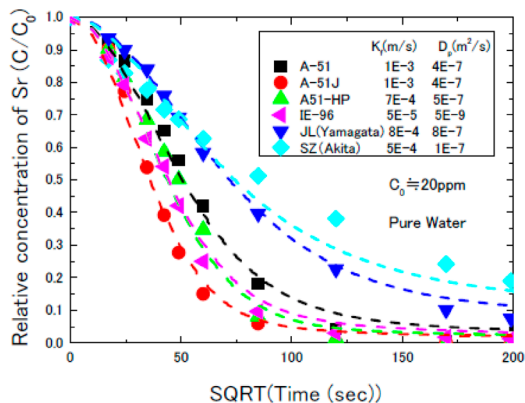


図3 純水系でのSr吸着率の時間変化

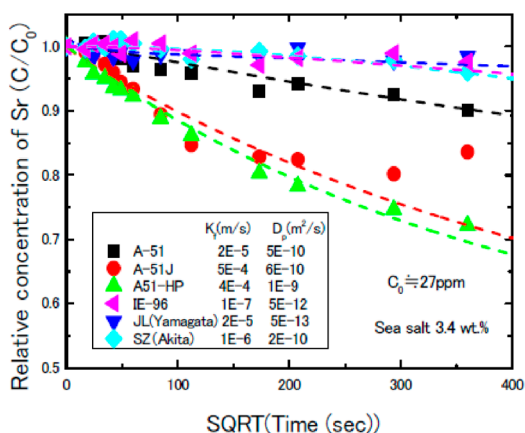


図4 海水系でのSr吸着率の時間変化

とA型ゼオライト3種 (A-51, A-51J, A-51JHP) の吸着率の比較結果を図3および図4に示す。これらの図の比較から明らかな様に、いずれのゼオライトにおいても海水中で吸着速度が低下する傾向が認められるが、国産化A-51J, A-51JHPはその吸着速度の低下率が小さく、特に、海水系での使用を目的に開発されたA-51JHPは他ゼオライトに比し吸着速度が大きいことが確認された。本評価結果は、電力中央研究所からA-51J, A-51JHPは海水中でもSr吸着性能が高いと日本原子力学会で報告されている⁸⁾。

更に、実際に汚染水処理に使用される吸着剤には耐放射線性も要求される。

図5に、東北大学/日本原子力研究開発機構 (JAEA)/当社の共同研究で実施された γ 線照射試験による耐放射線性の評価結果を示す。図から明らかな様に、チタン酸-PANの様に、バインダー成分に高分子を含

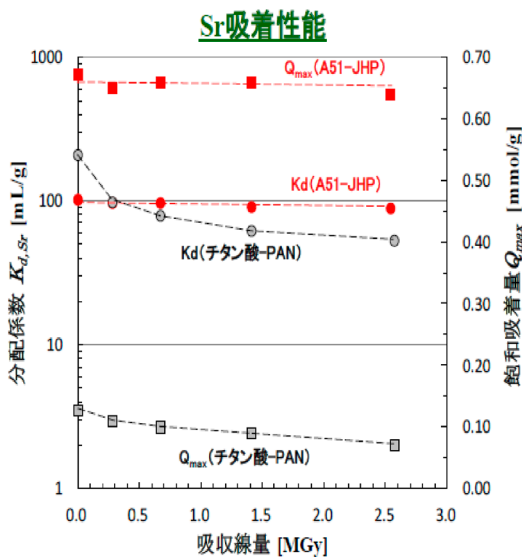


図5 γ 線照射試験による耐放射線性の評価結果

む吸着剤は、吸収線量の増加により K_d (分配係数)、 Q_{max} (吸着容量) とともに低下する傾向が認められるが、無機系のゼオライト吸着剤は吸収線量の増加による K_d および Q_{max} の低下がほとんど認められず高い耐放射線性を有することが確認されている。この γ 線照射試験については、使用時の劣化の他に、廃吸着剤貯蔵時の水素生成についても日本原子力研究開発機構等で各種吸着剤について比較検討がなされており、使用済み吸着剤の長期にわたる安定保管についても検討が続けられている。

3. Sr 吸着による港湾除染への取り組み⁹⁾

福島第一発電所の港湾内の除染についても2013年に電力中央研究所、昭和環境システム社（現、ヴェオリア・ジェネッツ社）と共同で「浮遊式ゼオライトカラムとカラム再生プラントによる海水浄化技術」を検討・提案した。港湾開渠内は閉鎖されておらず、約16万立方メートルの容量があり、シルトフェンスで囲まれた開渠の部分の放射能とシルトフェンスの外の放射能を比較すると、開渠内のCsに関しては、2013年当時、ほぼ告示濃度以下になっていたが、Srに関しては、告示濃度より高く推移していることが確認されていた。

まず、スリーマイル事故や東芝製セシウム吸着装置（SARRY システム）で使用されたUOP製IE-96や

日本産天然ゼオライトについて海水中での吸着試験やカラム試験による評価を行いSrの吸着性能については、A-51系ゼオライトが最も高いことを確認した。

海水中には元々5 ppm程度のSrが存在するので、Srが計8 ppm存在する場合、A-51Jの吸着容量から1 gのゼオライトに対して、 1.1×10^{-2} mmolのSrが吸着できることが分かり、 ^{90}Sr 濃度が告示濃度の30 Bq/Lに低下するまでには、A-51Jゼオライトで約3,000 ton、A-51JHPゼオライトで約1,800 tonもの大量のゼオライトが必要となることが判明した。

そこで、ゼオライトの使用量を減らすためゼオライトの再生使用の検討を行った。まず、ゼオライトを充填したカラムの上方から、Srを添加した人工海水を通過して、飽和吸着までのカラムの破過曲線を確認した後、1～5 mol/LのNaCl水溶液をカラムの下方から逆洗することでSrを脱離させて吸着剤を再生した。再生後に、再度、Srを添加した人工海水を通過して、カラムの破過曲線を確認する試験を繰り返した。A-51JのNaClによる再生試験では、吸着にくらべ、脱離しにくく、Na濃度を上げると高い濃度のSr溶液として回収はできたが、Srの脱離の総量はほとんど変わらなかった。更に吸着試験を継続すると、図6に示す様に、2回再生の破過曲線は1回再生の破過曲線より破過が早くなり、この傾向は再生液のNa濃度を高くしたり、Na濃度を変えても改善することはなかった。

次に、A-51系では期待した結果が得られなかったもので、X型ゼオライトであるX-61JLの検証を行った。X-61JLを同様に再生した場合は、2回再生の破過曲線は1回再生の破過曲線と同等になり、再生を繰り返しても、吸着性能は低下せず、ほぼ100%再生できることが確認された。港湾除染での再生吸着剤としては、X-61JLが適しているとして、X-61JLによる再生吸着システムを提案した。

4. Sr 吸着用のCST型ゼオライトの改良

汚染水のCs除去が一段落した後、難易度の高い塩水中のSr除去に焦点が移った。2015年初めにはCs吸着装置によりCs除去処理を行った50万トン程度のCs処理水がタンクに貯蔵されていた。本Cs処理水はCs以外の放射性核種が未処理であったが、貯蔵汚染水漏洩時の危険度の低減目的で、図1に示す様に、多核種除去設備として3システム（多核種

除去設備/ALPS、高性能多核種除去設備/HERO、増設多核種除去設備/増設ALPS)が当時稼働した。稼働後2015年5月末に、Sr濃度は1/1000程度に低減されており、東京電力はタンク内のCs以外の多核種

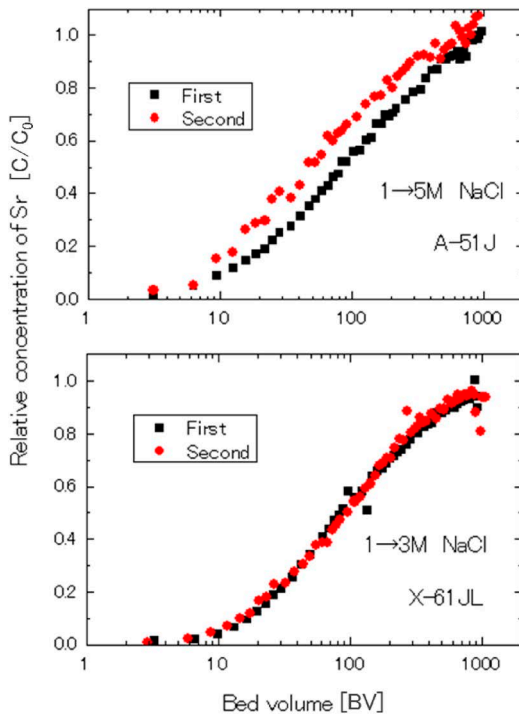
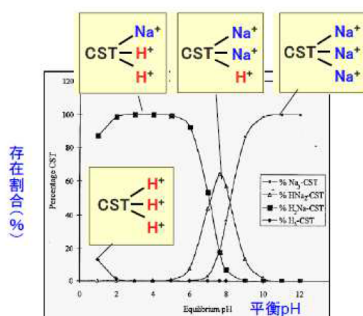


図6 新品および再生ゼオライトのSrイオンの吸着経過曲線

Cs・Sr吸着材の材料である、ケイチタン酸(CST)は使用するpH領域により、保持するNa⁺の数が異なる
文献によるとpH≧9では、Sr吸着性能の高いケイチタン酸(CST-3Na)の存在割合が高い



<DOE report: ケイチタン酸(CST)の形態>

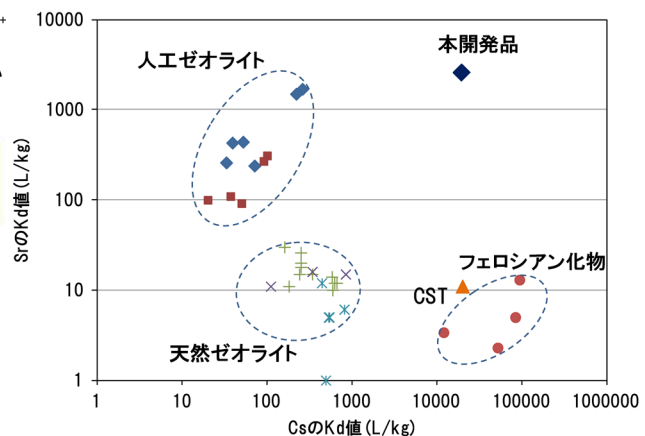


図7 Cs,Sr同時吸着剤の吸着性能

除染処理がほぼ完了したと発表している。

本稿でCs用にはチャバサイトが、Sr用にはA型ゼオライトが有用と述べてきた様に、放射性核種除去には各核種に適した吸着剤があり、多核種の処理の際には、ガス分離の世界でよく使われる複数の吸着剤を吸着塔に充填して使用する、「パーシャルローディング」の手法が一般的であった。

これに対し、高性能多核種処理設備には単一の吸着剤でCsとSrを同時に吸着剤するCST型IE-911が使用されていると東京電力のHPにも掲載されており、本同時吸着剤は2013年に開発された吸着剤として報告されている¹⁰⁾。従来より高性能Cs吸着剤として準国産の東芝製セシウム吸着装置(SARRYシステム)にも使用されてきたUOP製結晶性シリコチタネート(CST: UOP製IE-911)は、使用するpH領域により保持するNaの数が異なり、pHが9以上の領域ではSr吸着能の高い3Na形ケイチタン酸(CST-3Na)の割合が高くなる(図7)。

本同時吸着剤は本性質を応用したもので、CSTを苛性ソーダ等で表面処理することで、CSTのCs吸着性能を損なうことなくSr吸着性能が付与されていると報告されている。

5. ヨウ素吸着用のイオン交換型銀ゼオライトの開発

従来ヨウ素吸着剤としては、活性炭に銀(Ag)を添着した吸着剤が提案されていた。これは、活性炭

上に添着したAgと汚染水中に存在するヨウ素 (I) の反応により生成するAgIの溶解度積が小さいことを利用したヨウ素吸着剤である。しかし、ベース剤の活性炭は耐放射線性に問題があり、電力中央研究所の要請により新たなゼオライト吸着剤の開発を開始した。

ヨウ素選択吸着性の高い金属イオンを選定するため、ゼオライトにIと難溶性沈殿を生成する各種金属イオンを交換吸着させIの吸着性を評価し、Iを高効率で吸着する金属イオンとしてAgを選択した。前述の活性炭に付着しているAgはイオン交換ではなく、表面に添着された金属銀の形態であり、これと同じくゼオライトの表面にAgを添着したゼオライトがHgSIVTMとしてUOP社から製造販売されている。これは、天然ガス中に含まれる水銀をゼオライト上に添着されたAgとアマルガムを生成させる事によりガスから除去するもので、当初このHgSIVTMの利用も検討した。しかし、イオン交換で添加している銀以外の、ゼオライト表面に添着された金属銀は、保管状況によって色調が変化し、色調が変化するとIとの反応性が低下し、ヨウ素吸着性能に影響し、安定した性能の吸着剤にならないことが判明した。そこで、添着ではなくイオン交換でAgをゼオライトに添加し、銀添加量を高めた銀ゼオライトを開発した。

図8は開発されたイオン交換法による銀ゼオライトの、ゼオライト上のAgとIを吸着させた後のAgIのEDX分析結果を示す。

イオン交換で導入したAgがIと反応して、Iをゼオライト内に固定化していることが確認できる。

6. 多核種を同時に吸着するハイブリッド化ゼオライト吸着剤の開発

ゼオライトは、その構造とSi/Al比により核種選択性が大きく異なる。図9は各種ゼオライトのCs, SrおよびEuの分配係数値の比較を示す。

図9から明らかな様に、Csに対してはスリーマイル島原発事故でも使用され、SARRYシステムでも使用されている提灯型のチャバサイト及び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が高い選択性を有する。Srに対しては、スリーマイル島原発事故でも使用され、Si/Al比が小さく、かつ三次元かご型構造を有するA型ゼオライトが高い選択性を有し、A型ゼオライト>X型ゼオライト>チャバサイト>モルデナイトとなる。また、L型ゼオライトは孔路径が大きいトンネルと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。

核種選択性が異なるゼオライトを混合造粒してハイブリッド化することにより、多核種に選択性を有する吸着剤の開発が可能である。一例として、SrおよびCoに選択性を有するA型およびX型ゼオライトと、Csに選択性を有するモルデナイトに、バインダー（造粒剤）を加えて混合焼成し、ハイブリッド剤として、AMX α (A型ゼオライト：モルデナイト：X型ゼオライト比、1：1：1) およびAMX β (同、0.5：1：0.5) が開発されている（表1）。

AMX造粒試料の、純水系および海水系でのSr吸着率および平衡pHを比較した結果を、表2に示す。1/10海水では純水とほとんど変わらないSr吸着性能である。いずれの試料も、1/2海水では80%程度、

銀ゼオライトの AGX-61J の I 吸着品 (I 濃度 : 1,000 ppm)

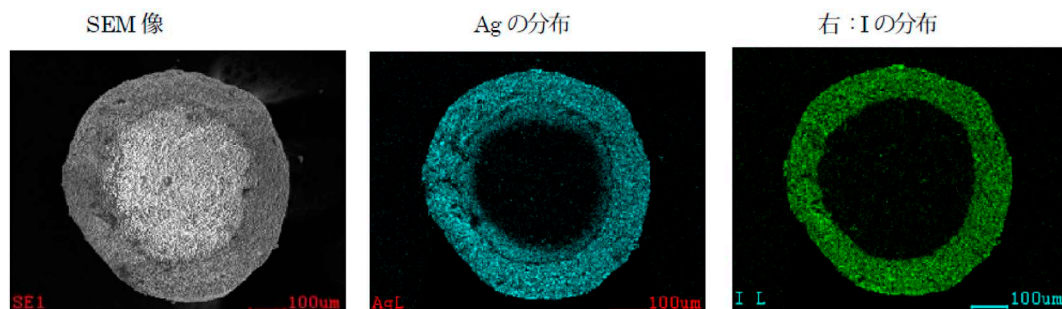


図8 銀ゼオライト中のAgとIの分布

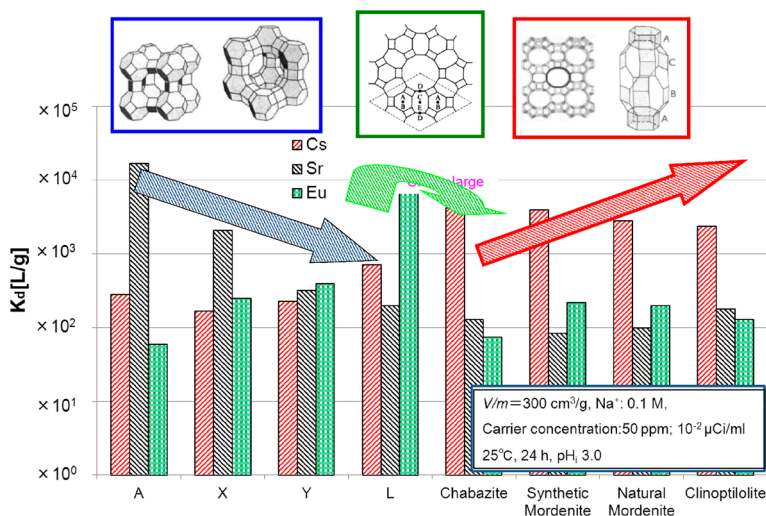


図9 各種ゼオライトの核種選択性と三次元骨組構造

表1. 使用したゼオライトと混合造粒試料の仕様

ベース剤	ゼオライト種	粒径 (mm)	製造元
A-51JHP	A Zeolite	0.5~1.0	ユニオン昭和
2460#	Mordenite	0.5~1.0	新東北化学
X-61JL	X Zeolite	0.5~1.0	ユニオン昭和
AMX α	三種混合	0.5~1.0	ユニオン昭和
AMX β	三種混合	0.5~1.0	ユニオン昭和

表2. 混合造粒試料のSr吸着率とpH ()内pH

Sr吸着剤	純水	海水 1/10	海水 1/2	海水
AMX α	98.7 (9.17)	97.2 (7.89)	84.9 (8.27)	65.2 (8.35)
AMX β	99.6 (10.28)	95.8 (8.83)	75.8 (8.57)	57.5 (8.68)

表3. 混合造粒試料のCo吸着率とpH ()内pH

Co吸着剤	純水	海水 1/10	海水 1/2	海水
AMX α	98.2 (9.39)	96.2 (8.05)	71.6 (6.31)	46.6 (8.47)
AMX β	94.6 (10.03)	99.2 (8.87)	95.8 (7.58)	89.6 (8.84)

海水系で60%程度に低下した。AおよびX型ゼオライト含有率が高いAMX α は、AMX β より高いSr吸着率を示した。試験後の平衡pHはAMX β が最も高いが、Srの加水分解が顕著となるpH 12よりも低い。

AMX造粒試料の、純水系および海水系でのCo吸着率および平衡pHを比較した結果を、表3に示す。1/10海水では純水とほとんど変わらないCo吸着率を示した。単純配合のAMX α のCo吸着率は、1/2海

水で70%、海水で47%にまで低下した。一方、いずれの条件下でも、AMX β は極めて高いCo吸着率を示した。平衡pHの上昇が大きいことから、Coの加水分解の影響が大きいと考えられる。

以上の結果から、海水濃度が1/10程度まで薄まれば、混合造粒吸着剤をセシウム吸着装置処理水の後段に設置し、Cs, Sr, Coの一括除染に適用できる可能性がある。循環注水冷却により汚染水の塩分除去

が進行しており、ゼオライト系吸着剤の適用可能性は広がっている。各種ゼオライトの多様な核種選択性を利用して、混合造粒吸着剤の多様化及び最適化を図るとともに、多核種の吸着特性をより詳細に明らかにすることが望まれる。

7. その他の核種吸着剤

福島第一原子力発電所事故での高汚染水中に存在するアクチノイドの吸着剤への吸着挙動については明確な解析がなされていない。将来的には、燃料デブリ取り出し時に、アクチノイドの溶出および除染が重要な課題と考え、東北大学多元研と協力して、各種ゼオライトに対するU(VI), Am(III), Np(V)の分配特性に関して、 K_d と平衡pHとの関係を調べ、ゼオライト構造、加水分解pH、化学形の観点からその核種選択性を評価した^{11,12)}。

図10にNa溶液中での各種ゼオライトへのNp吸着評価を、図11に30%海水中での各種ゼオライトへのNp吸着評価を示す。Npの吸着に対しては、0.1 M NaCl- 10^{-3} M HCl共存下での K_d 値はX型ゼオライトで最も高く、 10^2 cm³/g以上の高い値が得られた。

U(VI) および Am(III) は、酸性側でイオン交換吸着、中性で加水分解種の器壁吸着・沈降、アルカリ側では陰イオン形となりコロイド沈降することが確認された。Uの吸着については、中性では粒子表面に加水分解種の吸着による濃縮層が生成し、Uの K_d とAl含有率には相関があり、A型ゼオライトへ

の K_d が高い。Amの吸着性能は、pHに大きく依存し、pH上昇に伴い K_d 値が増大し、構造(孔路径)による影響が大きく、孔路径が大きいL型ゼオライトが高い選択性を示すことが判明した。

前述の様に、ゼオライトの種類により、アクチノイドの吸着性に差が見られ、今後更に研究を続け、吸着速度、共存イオン濃度の影響、吸着機構を明らかにする予定である。

8. ゼオライトによるセシウムの安定固化

前述のアレバ社のシステムにも利用された不溶性フェロシアン化物は、Cs吸着後、放射性Cs吸着フェロシアン化物廃スラッジとして一時的に保管されている。しかし¹³⁷Csの放射能は半減するのに30年かかり、廃スラッジのまま保管しておくと、崩壊熱でフェロシアン化物が分解し、捕捉されたCsが再度、外部飛散したり、シアンガスの発生が懸念されるため、Csを安定的に長期保管する方策が求められている。図12にCsを飽和吸着した不溶性フェロシアン化物の加熱時のCs固定化率(%)の変化を示す。Csを吸着した不溶性フェロシアン化物を加熱すると、300℃付近からフェロシアン化物の分解が始まりCsの保持力が低下し、500℃以上でCsの揮発が顕著になり、1,000℃以上ではCsは全て揮発してしまう。

当社は東北大学との共同研究で、Csを飽和吸着した不溶性フェロシアン化物をゼオライトと一緒に混合・加熱処理することにより、不溶性フェロシアン化物の熱分解により揮発したCsが高比表面積の

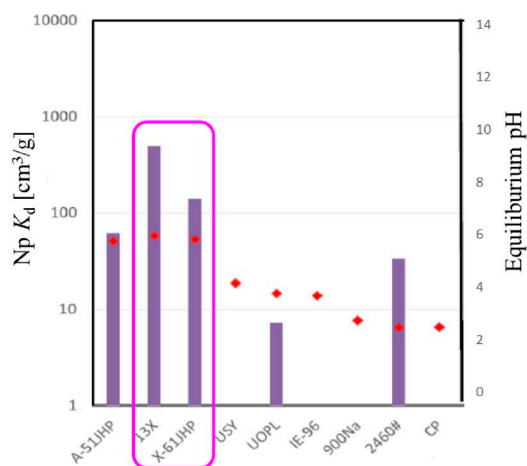


図10 0.1 mol/L NaCl溶液中での各種ゼオライトのNpの分配係数 (K_d) と pH

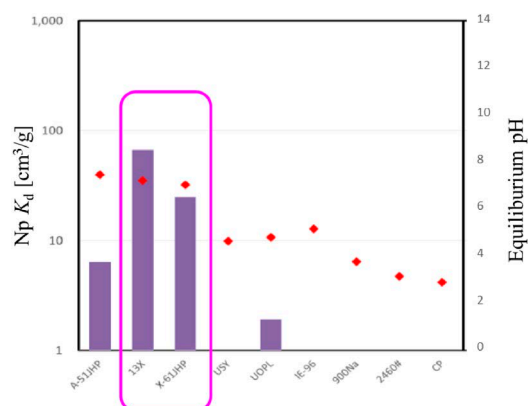
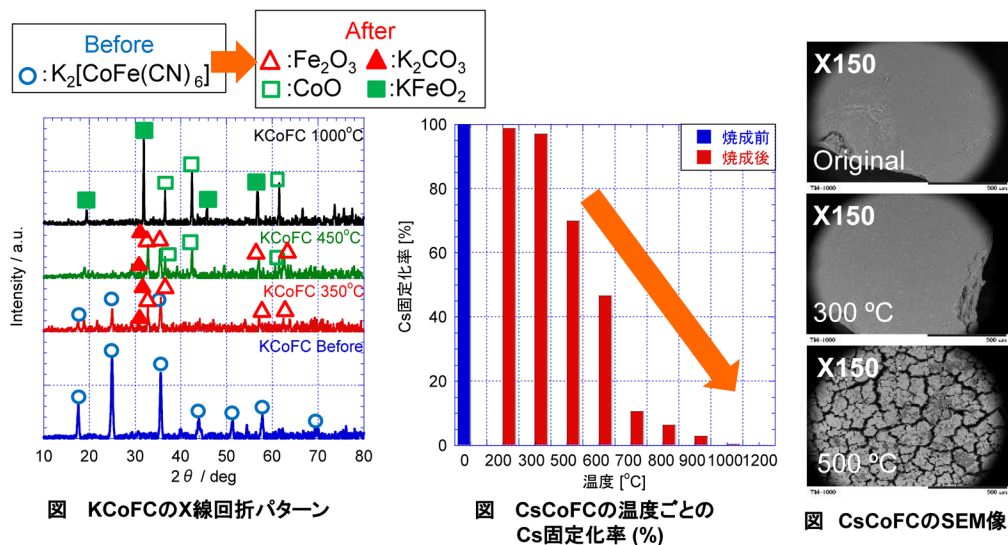


図11 30%海水中での各種ゼオライトのNpの分配係数 (K_d) と pH



- ・不溶性フェロシアン化物は熱的安定性(350°C程度)が低い。
- ・Cs吸着不溶性フェロシアン化物は、500°C以上でCs揮発が顕著になり、Csは全く固定されない。

図12 フェロシアン化物の熱分解とCs揮発

固化担体	混合比	焼成温度
CP,SA-5,IE-96,A-51J	1:1	1000°C

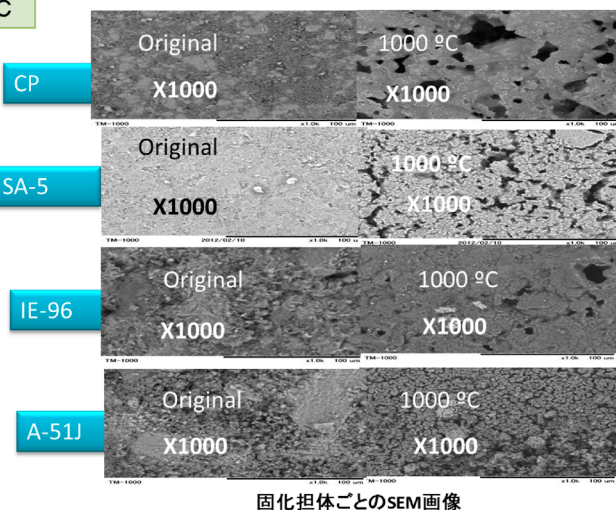
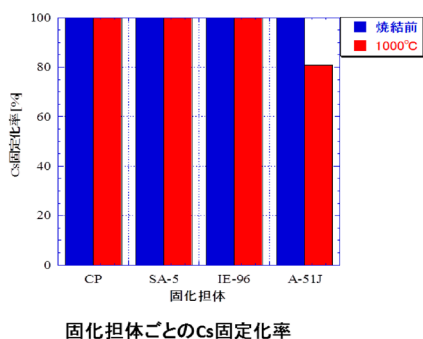


図13 フェロシアン化物固化法の最適化

ゼオライトにトラップされ、Csが揮発することなく、安定固化出来ることを見出した¹³⁻¹⁶⁾。図13は、Csを吸着した不溶性フェロシアン化物を各種ゼオライトと混合・加熱処理した際のCs固定化率を示

す。不溶性フェロシアン化物単独では図12に示した様に、Csは全く固定化されないが、ゼオライトと混合・加熱すればCsが安定固化されることがわかる。

このように、ゼオライトはCs, Sr等に対して高いイオン交換能力を持つばかりでなく、高温での優れたCsガスのトラップ機能、安定固化を可能とする自己焼結機能を有していることが確認され、本技術に応用すれば、アレバ社システムによるフェロシアン化物スラッジを東芝製セシウム吸着装置 (SARRYシステム) で使用したゼオライトで安定固化することも可能である。

本安定固化法は、今後問題とされる各種使用済吸着剤の安定固化法の一つとして期待され、IRID委託研究として、日本原子力研究開発機構とユニオン昭和で2015年「汚染水処理二次廃棄物の圧縮固化及び焼結固化試験」、2016年「汚染水処理二次廃棄物の模擬物を用いた圧縮固化及び焼結固化試験」として実施しており、福島原発で発生している実際の廃棄物への適用技術としての検討が行われている。

9. おわりに

2020年東京オリンピック開催に伴い、福島第一原子力発電所の汚染水処理問題が更にクローズアップされ、汚染水処理が加速化されている。現在、汚染地下水やトレンチ水の処理が進められており、廃炉過程で生じる汚染水処理等々の課題への取り組みも開始されている。また、現在懸案となっている不溶性フェロシアン化物スラッジ等、後処理に不安がある材料に対して、ゼオライトを利用した適切な安定化処理の方法も提案されており、ゼオライトを核としたこれらの吸着剤開発の取り組みが、被災地の復興、さらには地球環境保護の一助となれば幸いである。

謝辞

本開発を行うにあたり、御支援頂きました三村均東北大学名誉教授 (ユニオン昭和最高技術顧問)、電力中央研究所小山研究参事、塚田副研究参事、土方上席研究員、東北大学多元研佐藤教授、桐島准教

授、秋山助教、日本原子力研究開発機構山岸グループリーダーに深謝いたします。

文献

- 1) 山岸 功, 三村 均, 出光一哉, 福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題, 日本原子力学会誌 特集記事, **54**, 166-170 (2012).
- 2) 三村 均, 山岸 功, 秋葉健一, ゼオライトによる放射性セシウムとストロンチウムの除去, 日本化学会誌, No. 3, 621~627 (1989).
- 3) 松倉 実, 安定固化可能なCs及びSr選択性吸着剤の実用化技術開発, 日本吸着学会誌技術ハイライト, **28**, 12-16 (2015).
- 4) 松倉 実, 黒崎文雄, ゼオライトを主体とした高汚染水処理用吸着剤の開発, 日本イオン交換学会誌, **28**, 51-57 (2017).
- 5) H. Mimura, *Zeolite*, **29**, 37 (2012).
- 6) M. Matsukura, *Adsorption News*, **28**(4) (2015).
- 7) M. Matsukura, *Ceramics*, **52**(1) (2017).
- 8) 土方孝敏, 稲垣健太, 塚田毅志, 小山正史, 石崎英司, 松倉 実, 日本原子力学会, 福島第一原子力発電所放射性滞留水処理システムに関する研究開発 (9). ゼオライトタイプ吸着剤のSr吸着速度定数の評価, 秋期大会予稿集, N31 (2013).
- 9) T. Hijikata, T. Tsukada, T. Koyama, E. Ishizaki, M. Matsukura, T. Kawada, H. Mizuno, *Fall meeting of the Atomic Energy Society of Japan*, G12 (2014).
- 10) T. Asano, Y. Kani, *Isotope News*, **12**, 716 (2013).
- 11) H. Mimura, N. Fujita, H. Kanda, A. Kirishima, N. Sato and M. Matsukura, *Proc. of Global 2015, paper 5015 September 20-24, 2015*, Paris, France.
- 12) H. Mimura, S. Susa, Y. Ito, Y. Saito, M. Matsukura, *Proc. of 22nd International Conference on Nuclear Engineering, ICONE22, July 7-14, 2014*, PRAGUE, CZECH REPUBLIC.
- 13) Y. Ikarashi, Rana Syed Masud, H. Mimura, E. Ishizaki, M. Matsukura, *Proc. of WM2013 Conference, Feb 24-28, 2013*, Phoenix, Arizona, USA.
- 14) T. Nakai, S. Wakabayashi, H. Mimura, Y. Niibori, H. Tanikawa, E. Ishizaki, F. Kurosaki, M. Matsukura, *Proc. of WM2013 Conference, Feb 24-28, 2013*, Phoenix, Arizona USA.
- 15) H. Mimura, Y. Ikarashi, E. Ishizaki and M. Matsukura, *Proc. of CIMTEC2014, 6th Forum on New Materials, June 18, 2014*, Montecatini Terme, Italy.
- 16) H. Mimura, S. Susa, Y. Ito, Y. Saito, M. Matsukura, *Proc. of 22nd International Conference on Nuclear Engineering, ICONE22, July 7-14, 2014*, PRAGUE, CZECH REPUBLIC.

Development and Application of Zeolite-based Adsorbent for Radioactive Material

Minoru Matsukura

Union Showa K.K. 1-8-40 Konan, Minatoku, Tokyo 108-0075, Japan

The Great East Japan Earthquake and resulting tsunami struck the Fukushima Daiichi Nuclear Plant on March 2011, causing significant volumes of high-level radiation-contaminated water to flood the premises. Impurities such as magnesium and calcium in the contaminated brine hindered the efficacy of conventional adsorbents in thoroughly removing nuclides from the water. Thus, development a high performance adsorbent with high selectivity for nuclides became an urgent issue. Sr adsorbent, Cs-Sr co-adsorbent, and Iodine adsorbent based on zeolite were developed and used in the treatment of contaminated water in the Fukushima Daiichi Nuclear Plant. Zeolite is useful for stable solidification of Cs in the spent ferrocyanide, and has the potential to be used as an adsorbent for actinoid nuclides, which will become a problem at the time of removing fuel debris. We discuss this in detail in this paper.

Key words: zeolite, simultaneously removing adsorbent, regenerable adsorbent, hybrid adsorbent, stable solidification

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

ブリュッセル自由大学滞在記

宮本 学

岐阜大学工学部

筆者は2017年3月より2018年3月まで、ベルギー王国の首都ブリュッセルにあるブリュッセル自由大学（Vrije Universiteit Brussel（以下、VUB））のJoeri F. M. Denayer教授のグループで在外研究の機会を得た。本稿では、ベルギー王国や現地の様子、研究生活について紹介する。

1. ベルギー王国

ベルギー王国（通称：ベルギー）はその名の通り、立憲君主制の国家であり、2013年よりフィリップ国王が国家元首となっている。ベルギーの総人口はおよそ1,130万人であり、東京都の人口よりも少なく、国土は30,528平方キロメートルと関東地方の面積と同程度である。2016年の一人あたりのGDPは41,491ドルと高水準である。ただし、失業率は8.4%と高い。伝統的にベルギーと日本は友好関係を維持しており、2016年には国交樹立150周年を迎え、ベルギー国内でも盛大に祝賀されたようである。実際、滞在中も筆者やその家族が日本人であることがわかった、非常にフレンドリーに対応してもらえることが多かった。

ベルギーはブリュッセル首都圏地域、フランデレ

ン地域、ワロン地域の3つの地域からなっている。北部を占めるフランデレン地域はフラマン語（オランダ語）圏、中南部を占めるワロン地域は主にフランス語圏であり、ワロン地域の東部の一部はドイツ語圏となっている。ブリュッセル首都圏地域は、フラマン語とフランス語の併用地域である。フランデレン地域とブリュッセル首都圏地域では英語はほぼ問題なく通用するが、ワロン地域では通じない場合も多い。

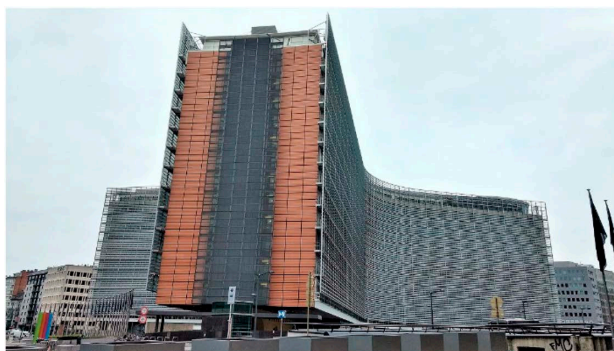
ベルギーの首都はブリュッセルとして知られているが、ブリュッセル市はこの首都圏地域の一部であり、一般的にブリュッセルという場合、全19の基礎自治体から構成されるブリュッセル首都圏地域を指す。首都圏地域の人口は120万人近くになる。ブリュッセル最大の特徴は、EUの首都とも呼ばれているように、EU本部やNATO本部をはじめとする国際機関の本部が多く置かれている点にある。そのため、ブリュッセルは外国人居住者も多く、国際色豊かな都市のひとつである。

2. ブリュッセルでの生活

ブリュッセルでは英語がほぼ通じることから、言



フィリップ国王（左下）筆者撮影



EU本部（パレルモン）

語の面で困ることは少ない。ただし、標識やスーパーで販売されている商品など、フラマン語とフランス語は併記されているものの英語表記はないため、買い物などでは不便が残る。ブリュッセルはヨーロッパ諸国の中でも在留日本人が多い（ベルギー全体でおよそ6,000人）地域であるため、日本食食材店、日本人学校もあり、日本人にとって比較的生活しやすい地域と言える。企業等から派遣されている現地駐在の日本人はほぼ自動車を所有していたが、ブリュッセルは地下鉄、トラム、バスの公共交通機関も発達しているため、自動車を所有してなくても十分に生活は可能であった。

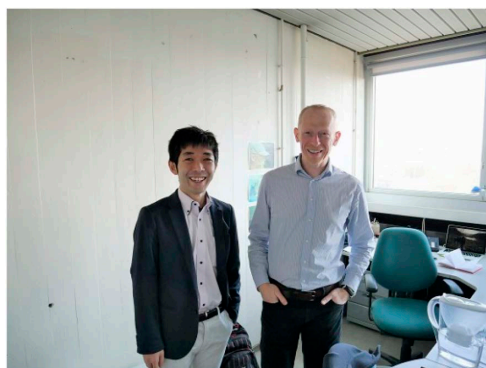
ベルギーは美食の国とも呼ばれているように、食事は美味しいものが多い。ベルギーと言えば真っ先に浮かび上がるのが、チョコレート、ビール、ワッフル、さらにはフリットと呼ばれるフライドポテトであろうか。それらに加え、ムール貝を白ワインで煮たもの、小エビのコロッケ、ワテルゾーイと呼ばれる肉や魚のクリーム煮、ミートボールなどがあり、いずれも美味しい。フランス系（ワロン系）のレストランはフランス料理に近く外れが少なかった。なお、ブリュッセルのパスタは、イタリア人が調理しているイタリアンレストランを除き、茹で過ぎのものがほとんどであるため、あまりお勧めしない。日本食レストラン（主に寿司屋、ラーメン屋）もあり、日本人が経営している日本食レストランでは十分に美味しい日本食が提供されている。寿司はヨーロッパ諸国の大都市と同様に、スーパーなどでも購入できるが味は満足行くとは言い難い。先に述

べたように日本食食材店もあるため、日本食の調理に困ることはあまりない（薄切り肉以外）が、価格はもちろん高い。

郵便事情はとにかく悪いことで有名。他人の郵便物が筆者のポストに入っていることや、筆者宛の郵便物を他の住人から受け取ることもしばしばあった。そのため、確実に相手に届けたい場合は、民間の宅配便サービスを利用する方が良いかもしれない。

3. 研究生活

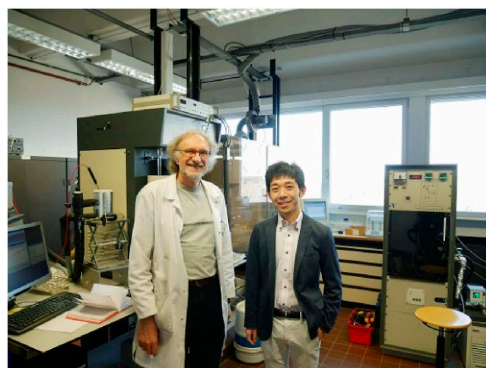
VUBの化学工学科は、Gert Desmet教授をトップに、6名の教員（+名誉教授1名）が在籍しており、クロマトグラフィー、マイクロフルイディクスなどを中心に研究しているDesmet教授のグループと、多孔質材料の吸着に関する研究を進めているDenayer教授のグループで構成されている。研究室の構成員は教員に加え、秘書1名、ポスドクとPhD



Joeri Denayer教授と



世界遺産グランプラス



Gino Varon名誉教授と

の学生がそれぞれ20名ほどおり、彼らが中心となって研究を進めることになる。これに加え、技術職員が4名（常勤は3名）在籍しており、彼らが研究室のあらゆる実験設備の新規立ち上げ（装置の組み立てだけでなく、PCの装置制御用ソフトウェアの開発まで！）から改修、保守までを担っており、非常に羨ましく感じたのを覚えている。

研究は既に述べたように、ポスドクとPhDの学生が中心となって進めている。修士の学生も修士論文のための研究をするが、期間は数か月程度と短いことから、研究室に常時在籍している訳ではなく、日本とはシステムが大きく異なっている。なお、PhD学生は学位取得までの期間は通常4年であるが、教育プログラムを含んだ6年コースもあるとのこと。研究の進め方は、同じ研究プロジェクトのメンバーが集まるミーティングの頻度はそれほど高くなく、教員との個別でのやり取りが多い印象を受けた。筆者の場合は、自身の研究テーマであったため、基本的にはDenayer教授と1対1で実験結果と次の方向性について議論した。ディスカッションでは大変参考になる助言を多く頂けただけでなく、筆者の考えも尊重頂き、自由に研究を進めることができたことは大変有難かった。

なお、研究室の勤務時間などは特に決まりはなかったが、多くのメンバーは9時前後に研究室に顔を出し、17時～18時頃には帰宅することから、19時頃には研究室はもぬけの殻状態であった。滞在当初、同室のポスドクから17時頃になると、そんなに仕事しなくて良いからもう帰った方がいいよ、と言われたことは衝撃的であった。

4. 研究テーマ

筆者が博士課程の学生時代にcore-shell構造化MFI型ゼオライトを用いたパラキシレン合成を研究していたが、そのパラキシレン選択性の由来に常々興味があった。VUBではその手掛かりを得るべく、自身の試料について、キシレン異性体の吸着を含め、いくつかの手法により試料の吸着特性評価を進

めてきた。結論を得るのは大変難しいテーマであり、実際に結論を得るには至らなかったものの、個人的には非常に興味深い成果が得られたように思う。また、滞在当初から研究室で進められている研究に少しでも貢献したいとの思いも強くもっていた。ヨーロッパでは再生可能エネルギーのひとつとして、バイオプタノールの研究開発が盛んであり、Denayer教授のグループでもバイオプタノール発酵液からのプタノール回収技術開発に精力的に取り組んでいた。そこで、筆者が用意していた試料（ゼオライト）がバイオプタノール回収技術に使用できないかを検討した。こちらについてもある一定の成果を達成できたと考えている。

なお、Denayer教授のグループでは、ゼオライト、活性炭、MOFなど多孔質材料を用いた吸着および吸着分離プロセス開発が研究の主題となっている。MOFなど比較的新しい物質については、実験的および計算科学的手法を用いた吸着特性評価とそのメカニズムの解明などの基礎科学的な研究に取り組んでいる。その一方で、化学工学を基盤としていることから、上で述べたバイオプタノール回収技術など、各種分離プロセス開発に向けた出口志向の研究も盛んになされている。

5. 終わりに

ベルギーでの筆者の経験を元に、当地での生活、研究について紹介させて頂いた。少しでも皆様の参考になるとともに、当地に対する認識が深まれば幸いである。滞在中の経験は得難いものであり、研究面はもちろんのこと、それ以外についても多くのことを学ばせて頂いた。今後は、この経験を日本での研究・教育に活かしていきたい。在外研究にあたり、岐阜大学の上宮成之先生はじめ、日本、ベルギー両国の多くの方々に公私に渡りご支援、ご協力頂いた。また、資金面では日本学術振興会科学研究費助成事業によりご支援頂いた。誌面を借りて、ここに深謝の意を表する。

《基礎講座（第二回）》

ゼオライトを合成したいのですがどのような試薬・道具が必要でしょうか。

ゼオライトは、一般的に100℃以上での水熱合成にて得ることができます。原料を適切な組成で混合して、耐圧容器内で数時間～数日間、加熱する必要があります。以下に、項目ごとに準備するものと、それぞれの操作で気を付けるべき点を記します。なお、合成時の試薬の選び方・混合方法などの詳細については、本誌のバックナンバーにある記事¹⁾も参照ください。

●試薬

アルミノシリケートからなるゼオライトの合成原料には、ケイ素源、アルミニウム源、鉱化剤（mineralizer, mineralizing agent、具体的には、NaOH、KOHなどの水酸化アルカリ）および水が必要となります。また構造規定剤（または構造指向剤、structure-directing agent; SDA）と呼ばれる四級アンモニウム塩ないし有機アミンを原料混合物に加えることもあります。

鉱化剤は、原料混合物に含まれるSi源、Al源を溶解する、アルミノシリケート種の加水分解・脱水縮合を促進する、ゼオライト骨格構造を形成させる、といった働きを担っています。また、鉱化剤に含まれるNa⁺などのカチオンは、合成後のゼオライト骨格の負電荷を中和する役割もあります。水酸化アルカリの水溶液は強塩基性であるので、ゼオライト合成の原料混合物は強アルカリ条件となります。なお、フッ化物イオン（F⁻）を含むフッ酸（HF）なども鉱化剤として使用されることがあります。

●器材

ゼオライト合成は100℃以上の水熱条件で実施されますので、耐圧容器（通称、オートクレーブ）が必要となります。また、合成のための原料混合物は強塩基性であるため、溶解の恐れのあるガラス容器は使用できません。耐圧容器は一般的にステンレス製ですので、容器の内壁からの金属成分の溶出、容器の腐食などを懸念する場合には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE、通称テフロン[®]）製の内筒容器を用いることを推奨します。また水熱合成中に水蒸気自己圧がかかるため、肉厚のPTFE容器（例えば5 mm以上）が望ましいです。PTFEの耐熱温度は260℃程度と一般的に知られていますが、ゼオライト合成は1日以上連続して加熱することもありますので、安全が確保できるメーカーの指定範囲の温度での使用を強く推奨します。

●加熱源

小さい容積の耐圧容器（～500 mL程度が目安）では、定温恒温槽（いわゆるオープン）の中に耐圧容器を設置することで容器全体を加熱します。大量のゼオライトの合成を目的とする場合、大きな容積の耐圧容器（例えば1000 mL以上）では大きすぎて市販の定温恒温槽に入らないので、耐圧容器を電熱ヒーターなどで囲んで加熱することとなります。その際には、容器の外部と内部で温度差がつく可能性があるため、耐圧容器の外部温度を観測するとともに、合成液の温度も測定することを推奨します。

●攪拌の有無

攪拌は、ゼオライト合成で目的の結晶相を得るための重要な制御因子の一つです。同一の原料混合物を用いた場合でも、攪拌条件下で水熱合成して得られる生成物と、攪拌せずに得られる生成物のゼオライトの結晶相が異なる（または結晶化が起らない）ことがあります。既報告を参考にして、目的とするゼオライトを得るための攪拌の必要性を考慮する必要があります。

大きな容積の耐圧容器では、攪拌羽根を挿入することで原料を攪拌・混合することができます。一方、小さな容積の耐圧容器では、攪拌羽根を挿入できない、また磁力駆動の攪拌子を用いることが難しい場合があります。そのため、耐圧容器ごと回転させることで原料液を混合することが可能な定温恒温槽が販売されています。

●液量

耐圧容器の容積の1/3以下の液量とすることを強く推奨します。100℃以上の加熱下では、水蒸気の自己圧が容器内にかかります。容器の容量に近い量の原料液を仕込んだ場合には、自己圧により容器のフタがわずかに開いた際に液漏れが起こる、などの事故につながります。なお、ある温度で生じる水蒸気の自己圧は、容器内の液で満たされていない容積によらず、一定の値となります。

●固体試料の回収

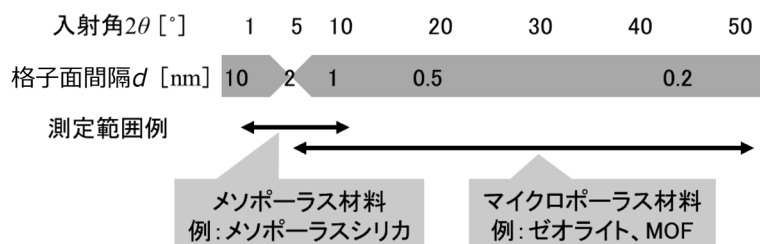
ゼオライト結晶は、一般的に数百ナノメートルから数マイクロメートルの大きさで得られます。水熱合成後の容器の中では通常、無色透明の液相と白色沈殿に分離しています。この白色沈殿を回収するにはろ過を行います。ろ紙はセルロース製のものを用い、自然ろ過または吸引ろ過することで液相と固相を分離します。

1) ゼオライト, 26(2) (2009) 65–71

“Verified Synthesis of Zeolitic Materials (Synthesis Commission of IZA) の紹介”

ゼオライトのX線回折測定の入射角 2θ の範囲について

粉末X線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) 測定は、結晶性の試料にX線を照射して回折されたX線の回折角度と強度を測定することにより、結晶構造を解析する測定方法です。照射されたX線は結晶の格子面において散乱されます。このとき、異なる格子面に照射された平行なX線は、X線の波長 λ ・入射角 θ ・格子面間隔 d がブラッグの条件 $n\lambda = 2d\sin\theta$ を満たす場合に、位相がそろい互いに強めあいます (高校物理の教科書を参照)。例えば、X線源として標準的に使用されるCuK α 線の波長 $\lambda = 0.154$ nmを用いると、入射角 $2\theta = 1, 5, 10, 20, 40, 60^\circ$ に対応する多孔性材料の格子面間隔は、それぞれ8.8, 1.8, 0.88, 0.44, 0.23, 0.15 nmです。XRDの測定においては、試料の格子面間隔に応じた入射角を設定する必要があります。メソ孔 (>2 nm) を有するメソポーラスシリカ等の測定では、入射角 $2\theta = 1\text{--}10^\circ$ 付近を中心に用いられます。マイクロ孔 (<2 nm) を有するゼオライトや金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF, PCP) 等の測定においては、入射角 $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ 付近を中心に用いられます。詳しくは、参考書 (例えば、中井泉・泉富士夫 (2012) 「粉末X線解析の実例 第2版」朝倉書店など) で一通り学んで頂けるとと思いますので、そちらを参照ください。



《 レポート 》

第2回参照ゼオライト討論会報告

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター 田口 明

「レシピがあれば、どんなゼオライトも再現する。」

ゼオライト学会の皆様はおそらく、この思いを心に秘めていることと思います。NH₃-SCRやMTO反応に高活性が報告されているSSZ-13（CHA型）は、BEA、FAU、FER、MFI、MORに続く第6のBigとなるポテンシャルを秘めた、現在最もホットなゼオライトの一つであります。しかしながら悩ましいことに、物性や特性が、合成法に依存することが知られています。

本検討会は「いつでも、どこでも、誰でも、参照（標準）試料となりうるSSZ-13を合成する、その方法を提供する」を目指し、東京大学小倉賢先生のかかけ声で、平成29年7月の第1回討論会からスタートしました。今回は、ゼオライト学会前日の平成29年11月29日に、岐阜大学近江靖則先生のお世話によって、岐阜大学サテライトキャンパス多目的講義室にて開催された、第2回目の討論会でした。今回は、7月以降に実施した、

- ① 合成チーム（岐阜大・近江先生、成蹊大・里川先生、大阪大・西山先生、早稲田大・松方先生、富山大・田口）が、Si/Al=10のSSZ-13をそれぞれ合成する。これらの提供試料に、
- ② 触媒調製チーム（（株）シナネンゼオミック・工藤様、東大生研・大西先生）がCuイオン交換を行い、SCR活性評価を行う。
- ③ 触媒解析チーム（名古屋大・薩摩先生、鳥取大・片田先生、東工大・横井先生、マイクロトラックベル（株）・吉田様）がキャラクターゼーションを行う。の結果報告と討論の会でした。

討論会では、小倉先生から上述した趣旨説明の後、小倉研究室の大西先生から、今回試験した全10個のCu-SSZ-13触媒について、SCR反応の活性評価が紹介されました。当初の予想と期待通り、試料によってCuイオン交換率、触媒活性、耐水熱安定性がバラバラでした。なお、筆者の提供試料がダントツの最低活性を示しました。

活性評価に引き続き、合成チームの近江先生か

ら、種々のSi源とAl源による生成物の変化と、合成条件の探索結果の報告、小倉先生ならびに筆者からIZAのZones法による合成、阪大西山先生からドライゲルコンバージョン法によるSSZ-13合成について、それぞれ提供試料の報告を行いました。

続いて、工藤様からCuイオン交換法の説明と交換率のまとめの報告があり、名大薩摩研究室の植田様から、In-situ UV-Vis測定 の報告がありました。UV-Vis-MS（Operando）分析では、SCR活性はイオン交換率よりもCu²⁺の割合に依存することが報告されました。この結果は、遡るとSSZ-13のAlサイト、すなわちSSZ-13合成法に影響することが示唆されます。また、吉田様から全てのCu-SSZ-13試料のN₂吸着法による細孔解析が報告され、SCR活性は、ミクロ細孔容積、比表面積、ならびに外部表面積とほぼ相関がある事が示されました。一方、興味深い点は、どの試料の細孔容積も理論値より低い事実であり、今後のSSZ-13評価の留意点の一つになると思われます。

最後に総合討論として、これら物性、特性がバラつく要素について意見交換を行いました。特に溶解性を考慮したSiとAl出発源の選択に議論が集中し、次回開催に向けた方針の意見集約を行いました。この様に、本会は参加者がデータを共有することによって参照SSZ-13を目指す、濃厚な討論会となりました。

本討論会以降も合成チームでは情報交換を行っていますが、原稿執筆中にも阪大西山先生から息をのむデータと美しいSEM写真が配信されています。次回討論会は、6月に東大本郷で開催されるゼオライトフォーラムに付随して開催されることになっており、ご興味ある方のご参加をお待ちしております。また、SCRは評価ツールの一つであり、「SCR活性大会」ではありません。他の評価方法をご担当いただける方にも是非ご参入頂きたいとことです。よろしく願いいたします。

《 レポート 》

第1回ゼオライトセミナー 参加報告

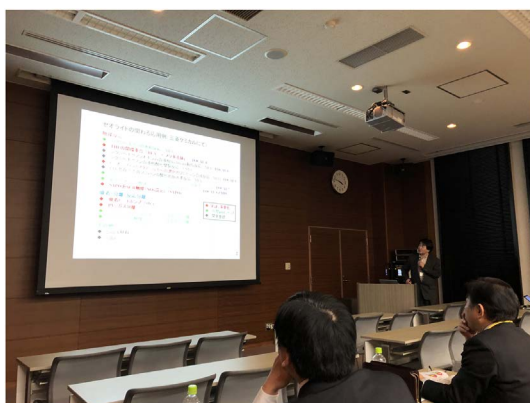
東北大学 多元物質科学研究所 朝倉裕介

2018年2月2日に仙台の東北大学片平さくらホールにおいて第1回ゼオライトセミナーが開催されました。筆者は2015年に博士の学位を取得するまでゼオライトに関する研究に従事しており、それ以来ゼオライトの研究から離れておりました。現職のキャンパス内でのセミナーでしたので、久しぶりにゼオライトに関する研究を聞く良い機会だと思い、参加させていただきました。産業技術総合研究所の佐藤剛一様、横浜国立大学の窪田好浩先生、三菱ケミカル株式会社の瀬戸山亨様の3人のご講演がありました。

最初に、「ゼオライトの合成、構造解析と膜部材化」と題して、佐藤様ご自身のグループにおけるゼオライトを利用した最新の研究についてお話されました。新規の物質をいくつも合成しており、XRD、NMR、TEMを利用したマルチプローブ構造解析により様々な物質を高度に解析していることを紹介されました。さらに、ゼオライトの膜化や中空糸化技術といった部材化など実用に近い研究も展開しており、基礎から実用までを研究することの重要性を感じました。

次に、「新規骨格ゼオライトの創製と応用」という題目で、窪田先生から有機構造規定剤を用いた高シリカゼオライトの合成とその触媒活性に関する研究についてお話がありました。数々の検討の中で単純な有機構造規定剤かつ単純な組成条件で新規のトポロジーのゼオライトが得られたというお話が非常に印象的でした。さらに新しいゼオライトの合成がなされる可能性を感じ、それに伴う新しいゼオライトの科学が広がるに違いないと確信させられました。

最後に、「ゼオライトの応用の現状と展開可能性」と題して、瀬戸山様から日本がすべき触媒開発は何かというジェネラルなお話から、現在三菱ケミカルで取り組まれている最新の研究開発までをお話しさ



セミナーでの講演の様子

れました。分離膜に関する研究では、ピンホールフリーのゼオライト膜を合成することが可能になっているというお話があり、メンブレンリアクターとしての利用はとても興味深いものでした。ゼオライトは触媒としての開発でも新しい利用がたくさん見出だされているとのことで、ゼオライト研究の面白さを改めて感じました。

今回この第1回目ゼオライトセミナーに参加してみて、私がゼオライト研究から離れていた3年間だけでも、ゼオライトの科学の進展がすさまじいものであることに驚きました。同時に、より発展するポテンシャルのある材料であるということを実感させられました。セミナーとともに、その後に行われたポスターセッション・懇親会も普段お話しできない先生方、学生と議論することができ、大変有意義なセミナーとなりました。ゼオライトセミナーは今回が初めてとのことでしたが、以後全国各地で開催されるとお聞きしました。このようなセミナーが各地で行われることで、ゼオライトに関心のない、あるいは研究していない方も参加しやすく、普段とは違った視点から議論できる場になるのではないかと感じております。

お知らせ

International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals (ZMPC) 2018

Aug. 5–Aug. 9, 2018

YOKOHAMA, JAPAN

Venue: PACIFICO Yokohama

<http://zmpc.org/>**Call for RRR (Recent Research Reports) Poster!**

Submission for RRR poster is now open!

Submission deadline is **June 30, 2018.**

All authors for RRR Poster are requested to submit an extended abstract (2 pages of A4 size using the template above) with a short summary via this website until **June 30, 2018.**

On-line Abstract Submission for RRR poster:

<https://www2.w-post.jp/endai/ZMPC2018/poster/>**Important Dates**Abstract submission: **(CLOSED)**Notification of abstract acceptance: **March 31, 2018**Deadline for Early-bird Registration: **April 30, 2018**Deadline for RRR Poster: **June 30, 2018**

ZMPC2018 starts and Welcome ceremony at Pacifico Yokohama: **August 5, 2018**

Excursion at Kamakura: **August 7, 2018**

Banquet for ZMPC2018 at Inter Continental Yokohama Grand: **August 8, 2018**

Closing ceremony for ZMPC2018: **August 9, 2018**Post-ZMPC2018 School: **August 9–11, 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 applied 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.

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 Lecturers

Prof. Avelino Corma (Instituto de Tecnologia Quimica)

Prof. Takao Masuda (Hokkaido University)

Dr. Charles HF 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)

Keynote Lecturers

Prof. Shunai Che (Shanghai Jiao Tong University)

Prof. Minkee Choi (KAIST)

Dr. Akira Endo (AIST)

Prof. Javier Garcia-Martinez (University of Alicante)

Prof. Jorge Gascon (KAUST)

Prof. Rajamani Gounder (Purdue University)

Dr. Hong-Xin Li (Zeolyst)

Prof. Ryotaro Matsuda (Nagoya University)

Dr. Manuel Moliner (Instituto de Tecnologia Quimica, Universidad Politecnica de Valencia)

Prof. Sankar Nair (Georgia Institute of Technology)

Dr. Nikolai Nesterenko (TOTAL)

Dr. Evgeni Pidko (Delft University of Technology/ITMO University, St. Petersburg)

Prof. Jeffrey D. Rimer (University of Houston)

Dr. Simon C. Weston (ExxonMobil Research and Engineering Company)

Prof. Paul Wright (University of St Andrews)

Prof. Peng Wu (East China Normal University)

Dr. Dan Xie (Chevron)

Dr. Bilge Yilmaz (BASF Corporation)

Dr. Toshiyuki Yokoi (Tokyo Institute of Technology)

Prof. Jihong Yu (Jilin University)

Venue & Access

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.

Registration for ZMPC2018

Registrations, hotel reservations, and payments are now available. Payment by credit-card will be applicable basically for both on-line and on-site. On-line Registration, hotel reservations, and payments please visit following page.

<http://www.knt.co.jp/ec/2018/tocat-zmpc/>

Note: Presenters for Oral and Poster Presentations

Presenters for oral presentations must complete the registration and payment **by April 30, 2018**. In case of a failure in registration/payment by the time, the oral presentation will be automatically canceled and moved to poster presentation. Presenters for poster presentation also must complete the registration and payment **by April 30, 2018**. Otherwise your presentation will be automatically cancelled.

Japan Entry Visa

Participant from overseas and who needs to apply "Japan Entry Visa" should be registered **by April 30, 2018**. Please contact our official travel agency, Kinki Nippon Tourist Hokkaido Co., Ltd.

Registration Fees

On-line Early bird Registration **by April 30, 2018**

General Participant: 70,000 JPY

Students: 40,000 JPY

On-line Regular Registration **by June 30, 2018**

General Participant: 80,000 JPY

Students: 50,000 JPY

On-site Registration **after July 1, 2018**

General Participant: 85,000 JPY

Students: 55,000 JPY

Option

Accompanying Person(s): 10,000 JPY

Welcome Reception (Aug. 5th) Free

Excursion (Aug. 7th) Free

Banquet (Aug. 8th) 12,000 JPY

Students Party (Aug. 8th) 3,000 JPY

General Participant fee includes:

- Admission to all sessions and exhibition
- Conference kit (Program book, USB memory stick containing files of extended abstracts, conference bag, and pen)
- Admission to welcome reception on Aug. 5th, 2018.
- Daily refreshments (drinks for coffee break)
- Excursion fee (Banquet fee is NOT included.)

Student fee includes:

- Admission to all sessions and exhibition
- Conference kit (Program book, USB memory stick containing files of extended abstracts, conference bag, and pen)
- Admission to welcome reception on Aug. 5th, 2018.
- Daily refreshments (drinks for coffee break)
- Excursion fee (Banquet fee is NOT included.)
- * Please prepare and bring the student ID or certification of students and show them at the conference venue.

Accompanying Person fee includes:

- Admission to welcome reception on Aug. 5th, 2018
- Daily refreshments (drinks for coffee break)
- Excursion fee (Banquet fee is NOT included.)

Participant who will attend both TOCAT8 and ZMPC2018

Please visit following page.

<http://www.shokubai.org/tocat8zmpc2018/Registration.html>

ZMPC2018 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 for ZMPC2018

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

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

Email: zmpc2018@jaz-online.org

Post-ZMPC2018 School

Post-ZMPC2018 School will be held in Kinugawa, Tochigi (beautiful country side of Japan with hot springs area) from August 9th to 11th.

Venue & Access

Venue: Kinugawa Onsen Hotel

545 Kinugawaonsen Taki, Nikko-shi, Tochigi-ken, Japan
TEL. + 81-288-77-0025

Correspondence for Post-ZMPC2018 School

Chair: Prof. Shigeo Satokawa (Seikei Univ.)

Co-chair: Prof. Teruoki Tago (Tokyo Tech.)

Program: Dr. Yoshihiro Kamimura (AIST)

第3回参照ゼオライト討論会

※詳細はwebサイトをご覧ください。

<https://jza-online.org/news-article/519>

日 時：平成30年6月12日(火) 9時～12時(予定)

場 所：東京大学生産技術研究所 As棟3階中セミナー室5 (As313-314)

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access>

討論会プログラム：

- (1) 合成チームからの報告
岐阜大学 近江先生，富山大学 田口先生，大阪大学 西山先生，東京大学 小倉先生，他
- (2) 総合討論
- (3) 今後の計画議論（大量試作による参照ゼオライト化，触媒化，およびその配布と各分析）

参加費（当日受付のみ）：一般3,000円，シニア・学生1,000円，非会員5,000円

*ゼオライト・フォーラム（6/11@東大本郷）参加者は無料とさせていただきます。

本件に関する問い合わせ先：小倉 賢（oguram@iis.u-tokyo.ac.jp）

触媒学会第29回キャタリシススクール

主 催：一般社団法人触媒学会

共催（予定，順不同）：カンタクローム・インストルメンツ・ジャパン，島津製作所，ダッソー・システムズ・バイオビア，日本電子，日本分光，日立ハイテクノロジーズ，マイクロトラック・ベル，島津サイエンス東日本株式会社，リガク

協賛（予定，順不同）：日本化学会，高分子学会，化学工学会，電気化学会，石油学会，自動車技術会，日本機械学会，有機合成化学協会，日本表面科学会，色材協会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本吸着学会，日本膜学会，粉体工学会，日本ゼオライト学会

会 期：平成30年6月20日（水）～22日（金）

会 場：スクーリングは東京大学（浅野キャンパス）武田先端知ビル

参加申込締切：5月11日（金）締切（定員（60名）になり次第期日より前に締切ることがあります）

プログラム：

6月20日（水）

1. キャタリシススクールへようこそ（産総研 濱川聡校長
2. 吸着と反応速度（東北大）富重圭一先生
3. キャラクターゼーション：担持金属触媒（岩手大）白井誠之先生
4. 触媒反応工学（静岡大）福原長寿先生
5. 触媒調製（千葉大）佐藤智司先生

6月21日（木）

触媒研究室でのキャラクターゼーション実習（共催分析機器メーカー（大学研究室を一部含む）での分析実習）

6月22日（金）

1. 酸化触媒（東工大）山中一郎先生
2. 触媒劣化（成蹊大）里川重夫先生

3. 工業触媒 (アイシーラボ) 室井高城先生
4. 環境触媒 (東京大) 小倉賢先生
5. キャラクターゼーション: 固体酸・塩基触媒
(東工大) 野村淳子先生
6. 実用触媒の開発 (東京農工大) 山松節男先生
卒業式・卒業証書授与
参加費 40,000 円 (主催/協賛学会会員), 50,000
円 (一般), 20,000 円 (学生)
参加せずテキスト販売のみの場合は 10,000 円
申込方法: 触媒学会 Web ([http://www.shokubai.org/
general/CatSchool2018/index.html](http://www.shokubai.org/general/CatSchool2018/index.html))
より申込書をダウンロードし, 下記へ
メールにてお送り下さい。
問合せ・申込先: 鎌田慶吾 (第 29 回キャタリシス
スクール運営委員長)
FAX: 045-924-5338
E-mail: kamata.k.ac@m.titech.ac.jp
〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 R3-6
東京工業大学フロンティア材料研究所

第 54 回 X 線分析討論会

主 催: (公社) 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会
共 催: 東京理科大学
協 賛: (一社) 日本ゼオライト学会他
会 期: 2018 年 10 月 25 日 (木), 26 日 (金)
会 場: 東京理科大学神楽坂キャンパス 1 号館 17 階

記念講堂および大会議室 (東京都新宿区神楽坂
1-3)

討論主題

- (1) X 線分析の環境および生命科学への応用
- (2) オンサイト X 線分析およびポータブル装置の実
応用
- (3) X 線要素機器の開発と新規分析法への展開
- (4) X 線分析による材料解析
- (5) その他

講演申込期間: 2018 年 6 月 25 日 (月) ~ 7 月 27 日 (金)

・講演内容は未発表のものに限ります。

講演要旨受付期間: 2018 年 8 月 6 日 (月) ~ 9 月 14 日
(金)

事前参加登録期間: 2018 年 6 月 25 日 (月) ~ 10 月 12
日 (金)

・参加登録料は, 一般予約 4,500 円, 一般当日
6,000 円, 学生 3,000 円です。

詳細については, 第 54 回 X 線分析討論会ホームペー
ジ <http://www.rs.tus.ac.jp/xbun54/> をご覧ください。

連絡先: 中井泉・阿部善也

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3 東京理科
大学理学部応用化学科

Tel: 03-5228-8266 Fax: 03-5261-4631

E-mail: inakai@rs.kagu.tus.ac.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成30年4月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2. アントンパール・ジャパン(株) | 20 千代田化工建設(株) |
| 3. 出光興産(株) | 21 帝人(株) |
| 4. イビデン(株) | 22 東ソー(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23 (株)豊田中央研究所 |
| 6. エア・ウォーター(株) | 24 日揮(株) |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮触媒化成(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 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. JXTG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

多孔性金属錯体ZIF-8の単結晶体と多結晶体

(写真上) 水溶媒中で調製した多孔性金属錯体ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-methylimidazole})_2$) のFE-SEM写真. 結晶面の成長速度の都合によって晶癖(六面体, 切頂菱形十二面体, 菱形十二面体)の異なる結晶が形成される.

(写真下) 噴霧乾燥法を利用して調製したZIF-8の多結晶造粒体のFE-SEM写真. 二次粒子内部には空洞を保有する中空構造が形成されている.

(写真提供: 関西大学 田中俊輔)

編集後記

本紙編集委員に加えていただき、早10年が経とうとしており、大ベテランになってしまいました。長年末席に連なるのみで、十分な貢献ができていないかとも思いますが、小職としては若くアクティブな先生方、研究者の皆さんとのコミュニケーションは勉強になることが大変に多く、またモチベーションともなり、その成果の一旦を少しでも還元できるよう、アクションしたいと念じています。

この10年に、東日本大震災・原発事故を筆頭とする大きな出来事がありました。また学会は社団法人化というビッグイベントがあり、ゼオライト周りの進歩としては、新規合成法の開発、新規ゼオライトやメソポーラス化合物、MOF (PCP) 等の新材料開発と応用等が挙げられると思います。未だその評価が定まったわけではありませんが、こうした新材料に席卷されるかとも思えたクラシックなゼオライトも、決してその存在感を失わず、それだけゼオライト及びその類縁化合物の有用性(底力)を示しているとも感じます。

今後の進化の方向性としては、解析分析技術の進歩を活用した、より緻密な材料設計と合成、化学プロセス変革に合わせた触媒開発等でしょうか。

ご承知のとおり、本年から「基礎講座」の連載を開始しました。初学者の方にも平易に理解していただけよう推敲を重ねた内容になっております。是非ご活用いただければと思います。

(S.S.)

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. 35, No. 2 平成30年4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

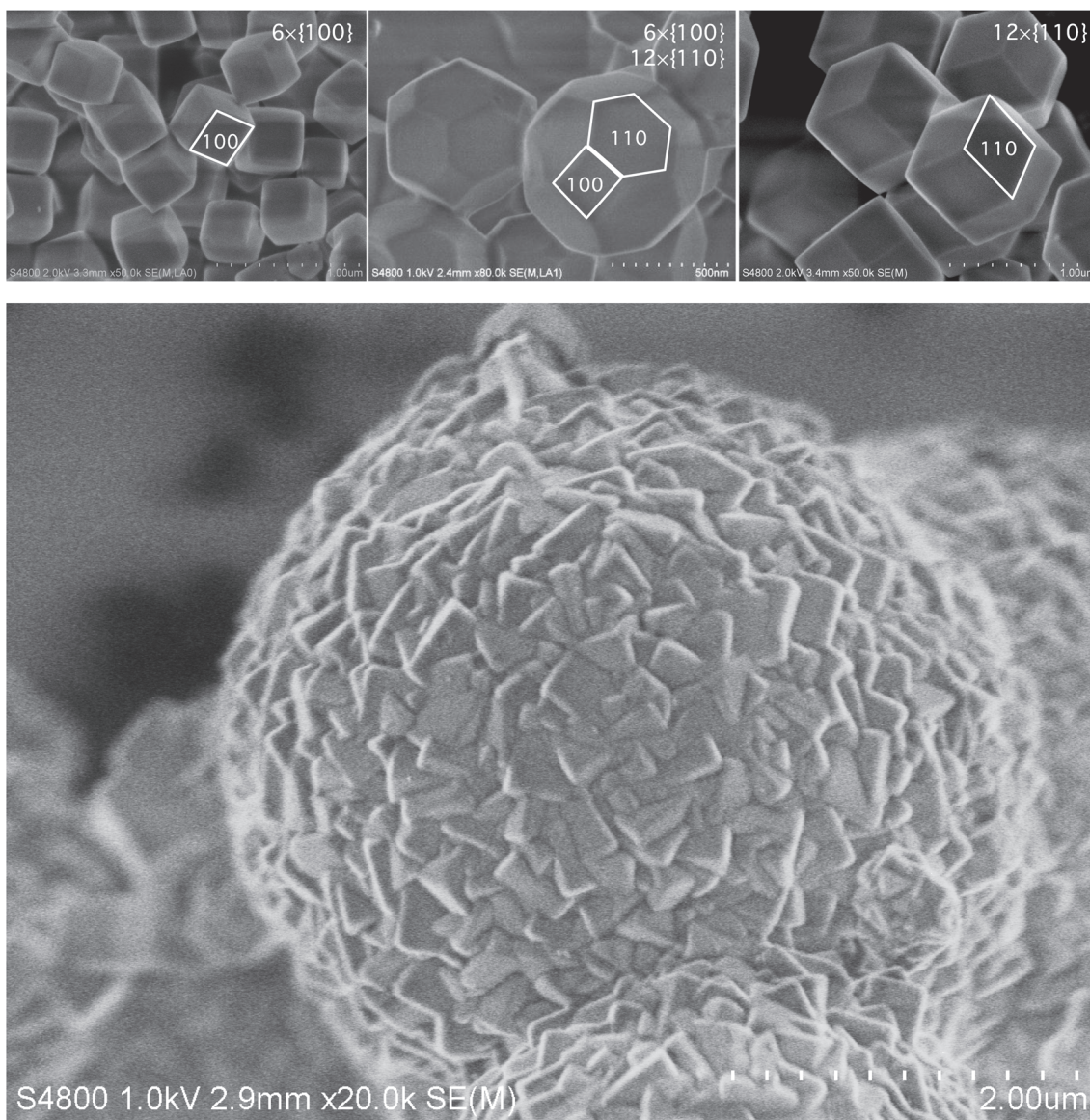
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

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



多孔性金属錯体ZIF-8の単結晶体と多結晶体

(写真上) 水溶媒中で調製した多孔性金属錯体ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-methylimidazole})_2$) のFE-SEM写真。

(写真下) 噴霧乾燥法を利用して調製したZIF-8の多結晶造粒体のFE-SEM写真。

(写真提供：関西大学 田中俊輔)

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) 測定前の液体窒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