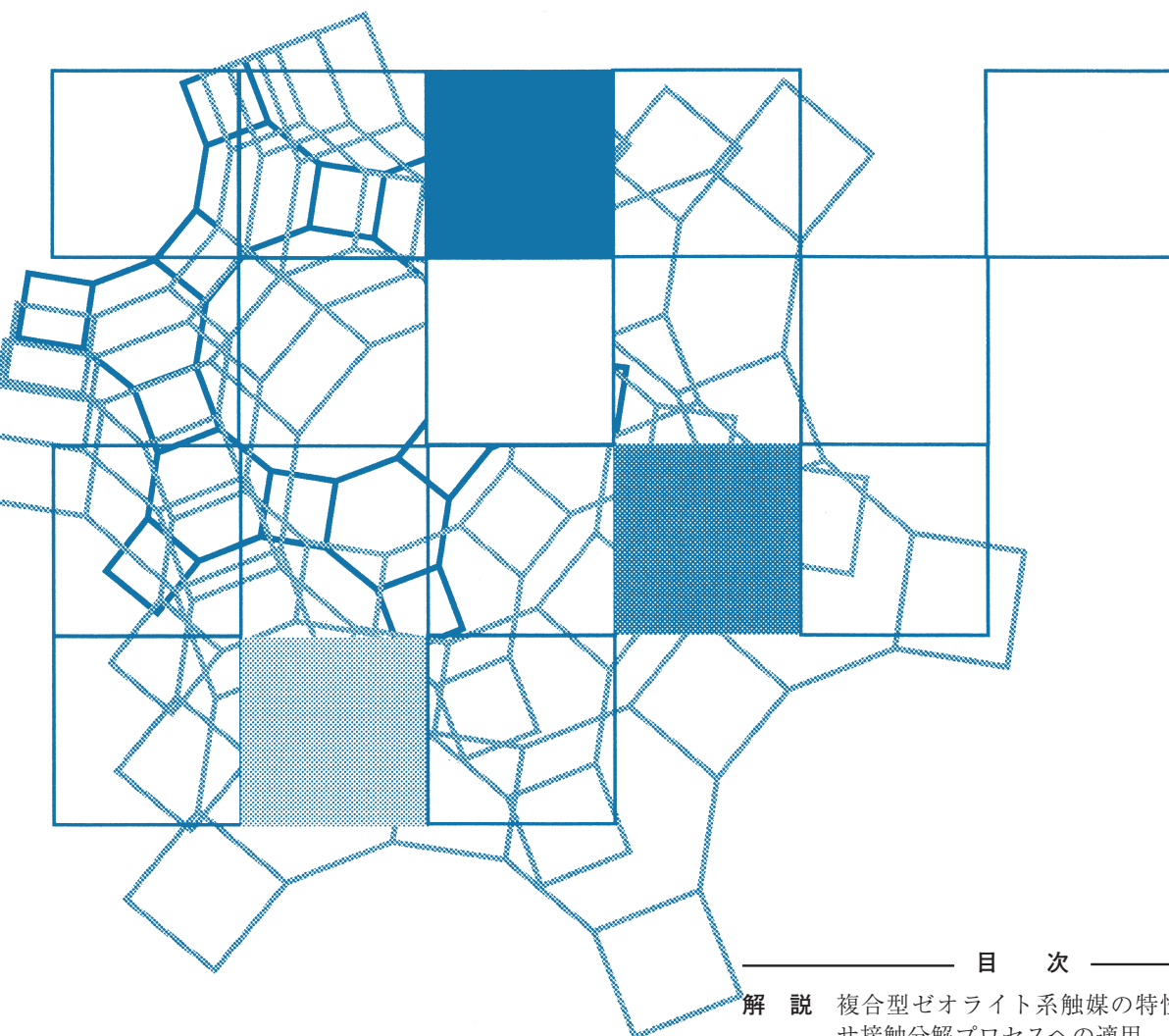


Vol.36
No.1
2019

ゼオライト



目次

- 解 説 複合型ゼオライト系触媒の特性とナフ
サ接触分解プロセスへの適用
.....程島真哉 ... 1
- 解 説 カゴ状シルセスキオキサンを層間に持
つ層状ペロブスカイトの開発
.....片岡 祥 ...12
- 基礎講座 (第五回)
ゼオライトはどのように社会で利用され
ていますか?18
ゼオライトは触媒としてどのように利用
されていますか?19

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

レポート (20) お知らせ (24) 法人会員名簿 (25)

《解 説》

複合型ゼオライト系触媒の特性と
ナフサ接触分解プロセスへの適用

程島真哉

当社では新たな on-purpose プロピレン製造法の実現を目指して、固定床型ナフサ接触分解プロセスの研究開発を実施している。ナフサ分解反応には、鉄、ガリウムおよびアルミニウム種を導入した MFI 型ゼオライトとシリカバインダーからなる複合型触媒を用いている。主成分である Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトは各ヘテロ元素を最適な割合で骨格内に導入することで適度な酸強度と脱水素アルケン化能を併せ持ち、ナフサ分解反応において芳香族炭化水素の生成を抑え、高いオレフィン選択性を与える。更にシリカバインダーを用いて成形複合化した工業仕様触媒は、機械的強度が高いだけでなく、ゼオライトの持つ優れた酸性質が維持されるために、軽質炭化水素類を高選択的にプロピレンに変換するとともに、優れた耐コーキング性により触媒活性を長時間安定して持続し、固定床反応器への適用を可能とする。また、ナフサ接触分解法は従来技術である熱分解法に比較して反応温度が低くかつスチーム供給なしで進行するため反応工程での省エネルギー効果が大きく、プロセス全体でのナフサ消費量を約 15% 削減可能である。本稿では複合型ゼオライトの優れた触媒特性と、本ゼオライトを用いるナフサ接触分解法のプロセス工学的特性について解説する。

キーワード：On-purpose プロピレン製造、固定床型ナフサ接触分解プロセス、Fe-Ga-Al-MFI ゼオライト、シリカバインダー、省エネルギー・省資源

1. はじめに

エチレンやプロピレンなどの低級オレフィンポリマーの原料などに使用され、石油化学産業を支える基礎化学品である¹⁾。低級オレフィンの需要は年間 5% 程度の急速なペースで増加し²⁾、益々重要性が高まっている。低級オレフィンの製造法はナフサやエタンをスチームとともに 800~900℃ で無触媒熱分解する方法が主流であり (Fig. 1)、プロピレンの約 60% はナフサ熱分解法 (ナフサクラッカー) により生産されているが¹⁾、プロピレンは副生成物であるために供給体制が十分とは言えない状況にある。更に近年はシェールガスの普及に伴い、エチレン製造は安価なエタン原料を用いるエタンクラッ

カーにシフトしつつあり、プロピレン供給能力の低下が一層深刻化する懸念もある。こうしたプロピレン需要増への対応に加えて、熱分解法は大量のエネルギーを消費する化学プロセスであることから、省エネルギーあるいは排出炭酸ガス削減の観点からも効率の良い on-purpose プロピレン製造技術が望まれている。

以上のような技術的背景から、当社では新しいプロピレン製造法を確立すべく、ナフサ接触分解プロセスの研究開発を実施している³⁻⁵⁾。当社が独自に開発した Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトとシリカバインダーからなる複合型触媒ならびに本触媒を用いるナフサ接触分解法は以下の優れた特徴を有する。①高いプロピレン選択性を持つ。②優れた耐コーキング性により、建設費が比較的安価でシンプルな固定床反応器へ適用できる安定性を持つ。③反応温度は熱分解法よりも約 200℃ 低く、かつスチームを投入せずに反応が進行するため、大幅なエネルギー削減が可能であり、炭酸ガス削減に大きく貢献できる省エ

受理日：2018 年 10 月 20 日

千代田化工建設株式会社 研究開発センター

〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-13

E-mail: hodoshima.shinya@chiyodacorp.com

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

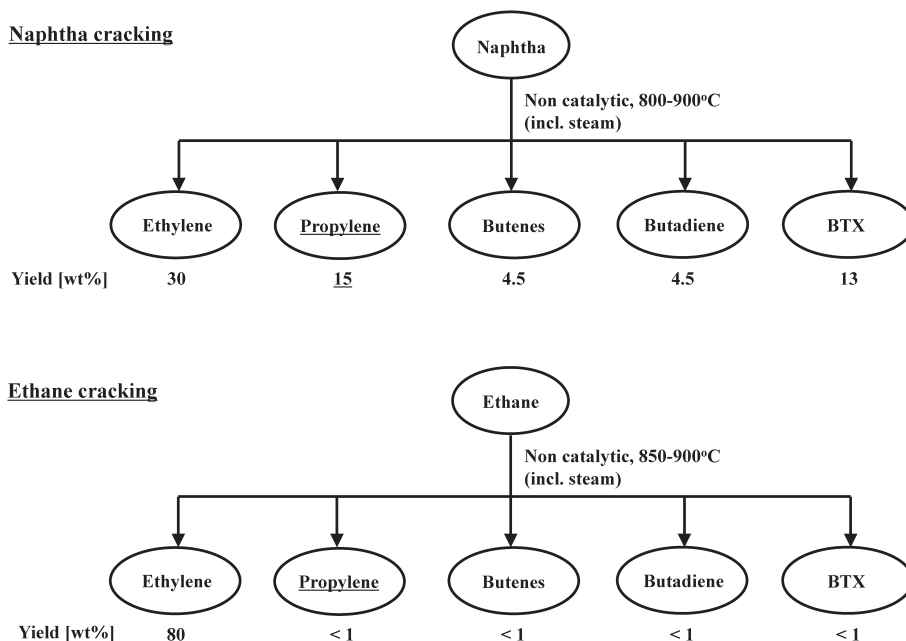


Fig. 1. 従来型熱分解法による基礎化学品の製造

エネルギー型のオレフィン製造法である。④既設のナフサクラッカーに接触分解反応ユニットを部分的に導入することで、プロピレン／エチレンの生産比率が可変となり、需給動向が変動しやすい石油化学品市場においてフレキシブルな対応が可能である。本稿では、複合型ゼオライトの優れた触媒特性ならびに本ゼオライトを用いるナフサ接触分解法のプロセス工学的特性と展望について解説する。

2. ナフサ接触分解用ゼオライトの設計指針とFe-Ga-Al-MFIゼオライトの化学的特性

ZSM-5などのゼオライト系固体酸触媒は、液化石油ガス(C₃, C₄パラフィン)やライトナフサ(C₅, C₆, C₇パラフィン)などの軽質炭化水素類を分解し、低級オレフィンや芳香族炭化水素に変換することが広く知られており、多くの研究が報告されている⁶⁻⁸⁾。Fig. 2にライトナフサ原料の代表的成分である*n*-ヘキサンの接触分解における概略反応スキームを示す。この反応は、①*n*-ヘキサンの分解による低級パラフィン(C₂⁰, C₃⁰, C₄⁰)と低級オレフィン(C₂⁼, C₃⁼, C₄⁼)への転換、②低級オレフィンの二量化・環化によるナフテン類の生成、③ナフテン類の脱水素芳香族化と水素移行によるオレフィンからパラフィン

への転換、の経路を辿る逐次反応と考えられている。ZSM-5は細孔径(0.5～0.6 nm)がベンゼン、トルエン、キシレン(BTX)などの単環芳香族の分子サイズと同程度であることから、BTXの選択的生成に有効なゼオライト触媒である。一方で、逐次反応であることから、低級オレフィンあるいは芳香族への選択性は、ゼオライトの酸強度に依存することも知られている。すなわち、酸強度をコントロールすることで芳香族の生成を抑制し、低級オレフィンを選択的に生成させることも可能である。また、芳香族はゼオライトの酸点上で重合し析出コークになりやすく、急激な触媒の失活を起こす要因となる。固定床反応器を用いる触媒プロセスにおいて、触媒活性を長期間安定して維持することは必要不可欠であることから、オレフィン選択性を高めて芳香族生成を抑える触媒設計はコーク劣化を極力回避し、触媒活性を安定化する点からも極めて重要である。これまでも接触分解法による低級オレフィン製造を目的とした研究開発は活発に実施され、様々なゼオライトが研究されてきたが⁹⁾、高いオレフィン選択性と実用レベルで固定床反応器に適用可能な優れたコーク耐性を併せ持つ触媒系は未だ見出されていない。当社では固定床反応器を用いてライトナフサか

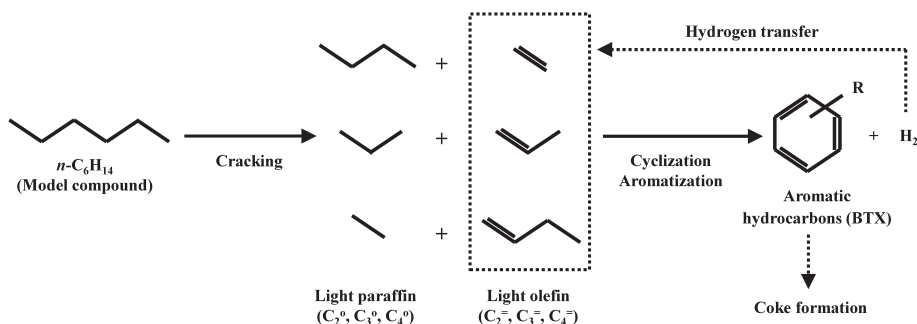
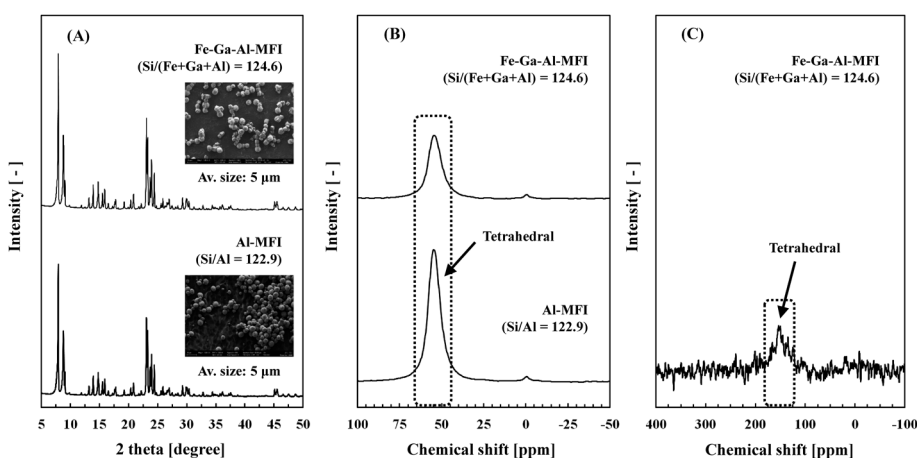
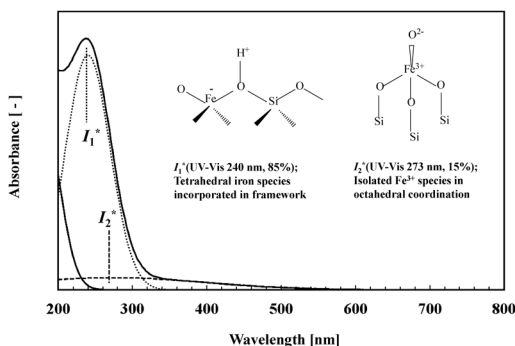
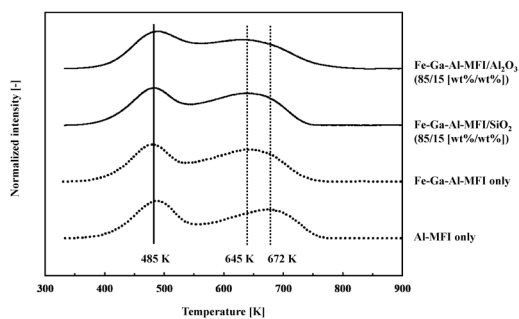
Fig. 2. *n*-ヘキサン接触分解反応スキームの概略Fig. 3. 各種機器分析によるゼオライト試料のキャラクタリゼーション
(A) XRDおよびFE-SEM測定, (B) ²⁷Al MAS NMR測定, (C) ⁷¹Ga MAS NMR測定

Fig. 4. Fe-Ga-Al-MFIゼオライトのUV-Vis/DRS測定によるFe種の状態解析

Fig. 5. ゼオライト単独試料および複合試料のNH₃-TPD測定による酸性質評価

ら低級オレフィン、特にプロピレンを高選択的かつ安定的に得るための接触分解プロセスの研究開発を実施しており、高いオレフィン選択性を持つゼオライトの設計指針として、ZSM-5の骨格内Al元素の

一部をFeとGaで置き換えることで、酸強度をコントロールすることに着眼している³⁻⁵⁾。

Fig. 3～5は参照試料である従来型のAl-MFIゼオライトおよびFeとGaを含むAl-MFIゼオライト(Fe-Ga-Al-MFI)に関する各種機器分析(XRD, FE-SEM,

Table 1. ゼオライト単独試料および複合試料のバルク組成と酸量

Sample	Si/T ratio* [mol/mol]	Al/T ratio* [mol/mol]	Ga/T ratio* [mol/mol]	Fe/T ratio* [mol/mol]	Zeolite/Binder ratio** [wt%/wt%]	Acid amount*** [mmol/g]
Al-MFI only	122.9	1.0	0.0	0.0	100/0	0.20
Fe-Ga-Al-MFI only	124.6	0.5	0.2	0.3	100/0	0.18
Fe-Ga-Al-MFI/SiO ₂	124.6	0.5	0.2	0.3	85/15	0.16
Fe-Ga-Al-MFI/Al ₂ O ₃	124.6	0.5	0.2	0.3	85/15	0.20

* Molar ratios (Si/T, Al/T, Ga/T and Fe/T) of zeolite samples measured by XRF analysis (T = Fe + Ga + Al)

** Weight ratio of composite samples by XRF analysis

*** Acid amount of zeolite samples and composite samples measured by NH₃-TPD technique

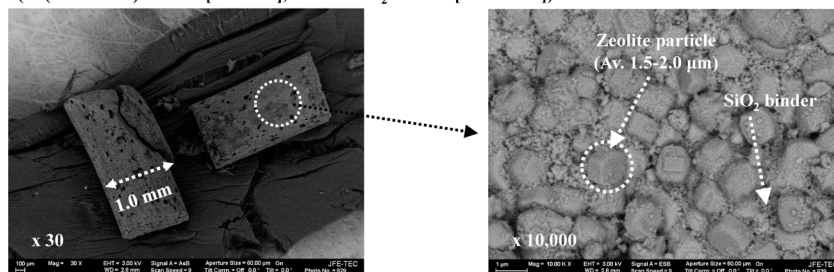
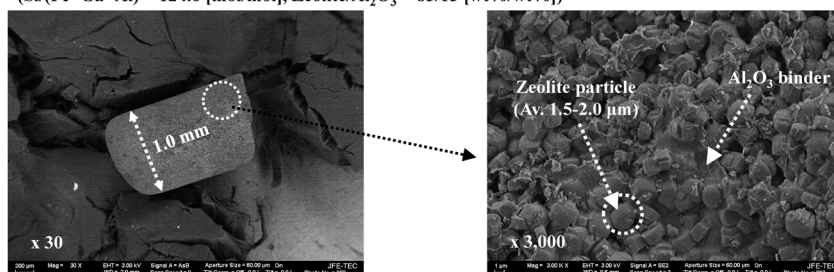
²⁷Al MAS NMR, ⁷¹Ga MAS NMR, UV-Vis/DRS, NH₃-TPD) によるキャラクタリゼーションの結果である。両試料は従来の水熱法により合成し、Fe-Ga-Al-MFI は Al-MFI のヘテロ元素のバルク組成と揃えたうえで (Si/Al = 122.9 [mol/mol], Si/(Fe + Ga + Al) = 124.6 [mol/mol]), Fe, Ga および Al を所定の割合で含む組成となっている (Fe/(Fe + Ga + Al) = 0.3 [mol/mol], Ga/(Fe + Ga + Al) = 0.2 [mol/mol], Al/(Fe + Ga + Al) = 0.5 [mol/mol], Table 1 参照)。XRD 測定からはともに MFI 型構造であること, FE-SEM 測定からは同程度の平均粒子径 (5 μm) を持つこと, ²⁷Al MAS NMR および ⁷¹Ga MAS NMR 測定からは Al 種と Ga 種はゼオライト骨格内に存在すること, UV-Vis/DRS 測定^{10, 11)} からは Fe 種の大部分は 4 配位の状態にあり, ゼオライト骨格内に存在することが各々確認された。また, NH₃-TPD 測定からは (酸点との化学吸着に由来する) スペクトルの高温側側の脱離ピーク面積から求められる酸量は同程度であるが (Table 1 参照), Fe-Ga-Al-MFI のピークトップの位置は Al-MFI に比べて低温側側にシフトしており (672 K → 645 K), 酸強度の低減が示唆された。従って, 従来型 Al-MFI ゼオライトの骨格内 Al 種の一部を Fe と Ga で置き換えた構造を持つ Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトは, 酸量は同じであるが, 酸強度は弱められたことが各測定結果に基づき総合的に判断された。

3. Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合体の触媒化学的特性

Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトをナフサ接触分解用の工業触媒として用いるには, バインダーを用いて円筒状やペレット状に成形し, 機械的強度を向上させるとともに反応中の圧力損失の低減を図る必要があ

る。ゼオライト成形用のバインダーとしては, アルミナ (Al₂O₃)^{12, 13)} などが一般的であるが, 本触媒はシリカ (SiO₂) を用いることが一つの特徴であり, 粉末状の Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトとシリカバインダーを混合後, 押出し成形法により円筒状に成形した複合体を工業仕様触媒としている。Fig. 6 はシリカバインダーを用いた成形試料と一般的なアルミナバインダーを用いた成形試料の FE-SEM 像であり (1.0 mmφ, ゼオライト/バインダー比 85/15 [wt%/wt%]), シリカバインダーとの成形体はゼオライト粒子の間隙をシリカ微粒子が埋める構造をとり, 互いに均一に分散していることが確認された。一方, アルミナバインダーとの成形体では, 板状のアルミナがゼオライト粒子間を繋ぐような構造が散見された。また, Fig. 5 と Table 1 にはゼオライト単体試料に加えて, Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ および Fe-Ga-Al-MFI/Al₂O₃ 成形試料の NH₃-TPD スペクトルおよびスペクトル中の高温側ピークから求めた酸量を併記している。Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 試料では高温側のピークエリア値はゼオライト単体の約 85 wt% であり, ゼオライトの含有率 (85 wt%) とほぼ一致していることに加え, ピーク形状が相似でありピークトップの温度も変化がないことから, 複合体中のシリカはゼオライトの酸性質には影響を及ぼさず, 純粋にバインダーとして作用していると推察される。一方, Fe-Ga-Al-MFI/Al₂O₃ 試料では NH₃-TPD スペクトルの高温側ピークは, Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ に比べて低温側から立ち上がり, ピーク形状がブロード化した。また, 酸量もゼオライト単体の値よりも若干増加しているため (Table 1 参照), アルミナバインダーとの複合化により酸性質は変化したと考えられる。

Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合体の分解触媒としての優

(A) Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ catalyst**(Si/(Fe+Ga+Al) = 124.6 [mol/mol], Zeolite/SiO₂ = 85/15 [wt%/wt%])****(B) Fe-Ga-Al-MFI/Al₂O₃ catalyst****(Si/(Fe+Ga+Al) = 124.6 [mol/mol], Zeolite/Al₂O₃ = 85/15 [wt%/wt%])**Fig. 6. Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合試料 (A) および Fe-Ga-Al-MFI/Al₂O₃ 複合試料 (B) のFE-SEM像

れた特性を以下に述べる。触媒性能は固定床流通式装置を用いて、各種の炭化水素 (*n*-ヘキサン, (*n*-ペンタン (65 wt%) + *n*-ヘキサン (35 wt%)), (*n*-ヘキサン (50 wt%) + *n*-ヘプタン (25 wt%) + *n*-オクタン (25 wt%)), 希釈剤は使用せず) を原料とする反応試験により評価した。Fig. 7 (A) は *n*-ヘキサン接触分解反応の初期段階における各生成物の総合収率を Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ と Al-MFI/SiO₂ について比較した結果である。ここでの総合収率とは、未反応原料やワンスルーで生成する (低級オレフィンへの可変成分である) 炭素数 5 以上のオレフィン類をリサイクルすることを前提とし、各生成物の選択率に基づいて評価した値である。また、シリカバインダー自身は分解活性がないことも確認済みである。同一の反応条件下では (565°C, 0.1 MPa, LHSV 6.0 h⁻¹), 参照試料である Al-MFI/SiO₂ に比べて Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ では BTX 生成が抑制され、低級オレフィン、特にプロピレンの選択性が大きく向上した。反応温度を 565°C から 635°C に上げて、Al-MFI/SiO₂ と同レベルのワンスルー反応転化率 (89.8%) に引き上げても高いオレフィン選択性は維持され、プロピレン総合収率は約 33% となった。更にナフサを模擬した複数成分 (*n*-ペンタン (65 wt%) + *n*-ヘキサン (35

wt%)), (*n*-ヘキサン (50 wt%) + *n*-ヘプタン (25 wt%) + *n*-オクタン (25 wt%)) からなる炭化水素を用いて同一条件下で評価したところ (Fig. 7 (B)), いずれも高いオレフィン選択性が得られた (プロピレン総合収率は 27~35 wt%)。ゼオライト骨格内にある Fe 種と Ga 種はそれぞれ酸強度を弱める作用¹⁴⁾と、パラフィン類 (C₃, C₄) の脱水素・アルケン化を促進する作用¹⁵⁾を持つことが知られている。従って、Al-MFI ゼオライトの骨格内の Al をある最適化された割合で Fe と Ga で置換えた Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトは、適度な酸強度とアルケン化能を持つために、接触分解反応において芳香族の生成を抑制するとともに、パラフィンからオレフィンへの脱水素を促進することで高いオレフィン選択性を発現したと考えられる³⁻⁵⁾。

Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合体の優れたオレフィン選択性の確認に続いて、BTX 選択率が最も高い (*n*-ヘキサン (50 wt%) + *n*-ヘプタン (25 wt%) + *n*-オクタン (25 wt%)) 炭化水素の接触分解反応について、触媒の安定性を評価した。Fig. 8 は原料のワンスルー反応転化率の経時変化であり、析出コークの前駆体である BTX が多く生成する反応にもかかわらず、Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ は触媒活性を 50 時間以上維持し、

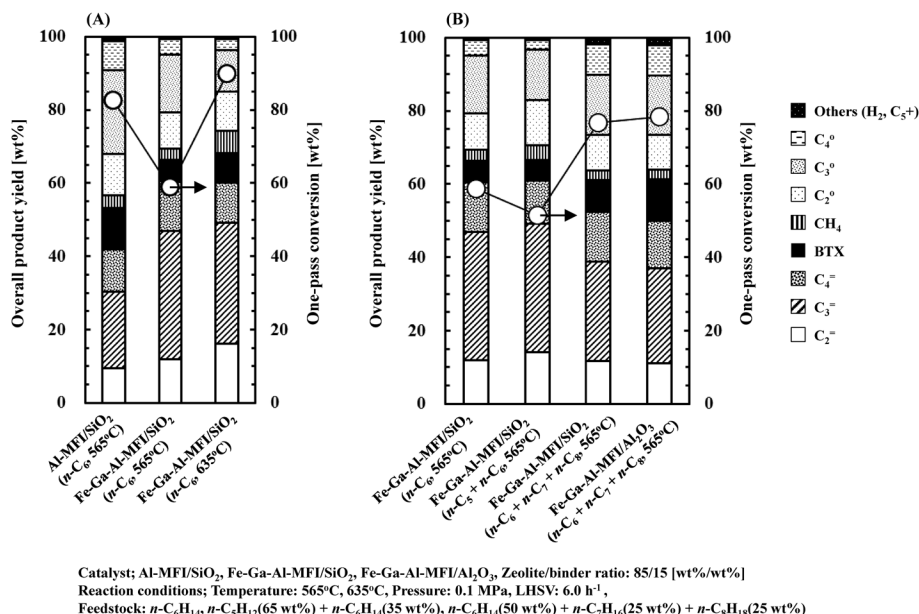


Fig. 7. MFI型ゼオライト／金属酸化物複合触媒を用いた各種炭化水素の接触分解反応における生成物分布比較
 (A) *n*-C₆, (B) *n*-C₆, (*n*-C₅ + *n*-C₆), (*n*-C₅ + *n*-C₇ + *n*-C₈)

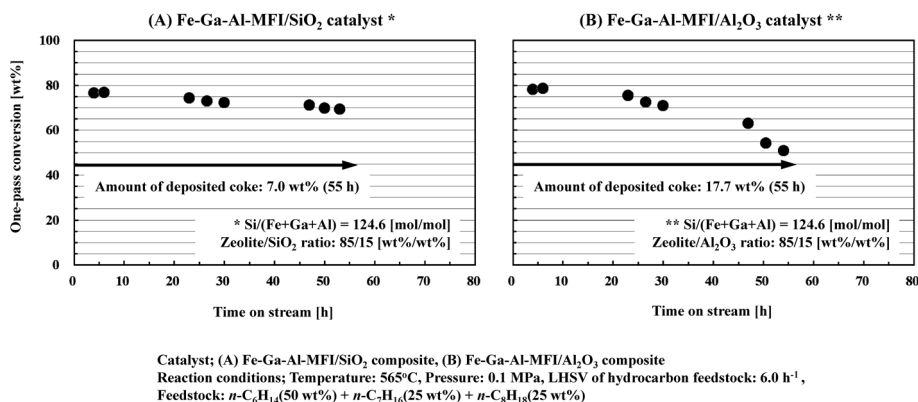


Fig. 8. バインダー種の違いが触媒の活性および安定性に及ぼす影響

優れた耐コーキング性を持つことが確認された。一方、Fe-Ga-Al-MFI/Al₂O₃を用いた同反応では初期反応転化率はほぼ同じであるが、オレフィン選択率が減少した分BTX選択率が増加した (Fig. 7 (B))。また、安定性評価では20時間を過ぎた頃からコーク析出に由来する急激な失活が見られた。反応開始55時間経過時での触媒上へのカーボン析出量 (17.7 wt%) はFe-Ga-Al-MFI/SiO₂ (7.7 wt%) の約2.5倍となり、NH₃-TPD測定プロファイル (Fig. 5) から示唆されるバインダー種の違いによる酸性質変化を反映

する結果となった。アルミナバインダー自体は分解活性がないものの、前述のようにFe-Ga-Al-MFI/Al₂O₃におけるNH₃脱離ピークはFe-Ga-Al-MFI/SiO₂に比較して低温度から立ち上がり、酸量が若干増加した。従って、Fe-Ga-Al-MFIゼオライトと複合化することでゼオライト外表面とアルミナバインダー種の界面近傍で新たな酸点が形成され、これらがBTX選択性を高めるとともに、生成BTXの重合・コーク析出を加速したと推察される。以上から、低級オレフィン生成に適した酸性質を持つFe-Ga-Al-

MFIゼオライトと、ゼオライトの酸性質に影響を与えることなく純粋なバインダーとして作用する中性のシリカを用いて成形複合化することで、高オレフィン選択性と活性安定性を併せ持つ分解触媒にすることが示された。

4. Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合触媒を用いるナフサ接触分解法のプロセス工学的特性

Fig. 9は固定床型反応器を用いるナフサ接触分解

プロセスの概略フローであり、プロセス構成は反応系と生成物の分離回収系に大別される。反応系は反応工程と気液分離工程および未反応原料、C₅+オレフィン類(低級オレフィンへの可変成分)とBTXを分離するための抽出蒸留工程から構成され、本複合触媒の高いオレフィン選択性を生かすために未反応原料(C₅+オレフィン類も含む)を分離して反応器へリサイクル供給し、プロピレンなどの有用化学品の総合収率を高める方式を採用している。ここでは、

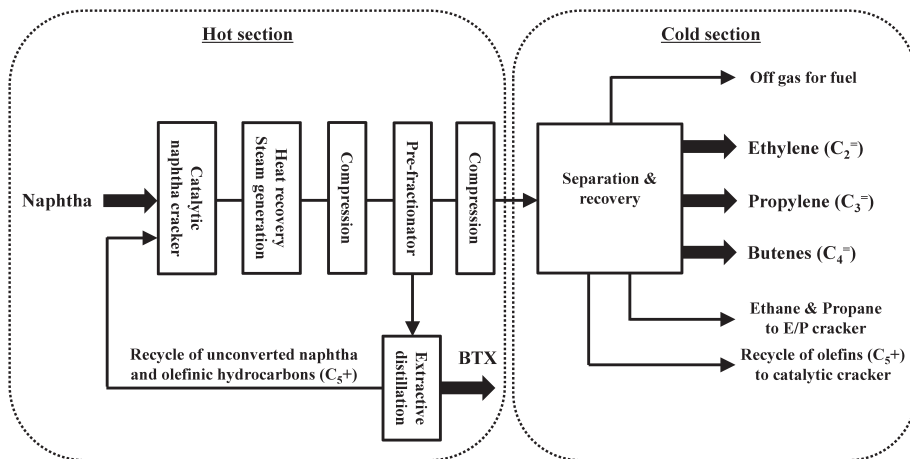


Fig. 9. 固定床型ナフサ接触分解反応プロセスの概略フロー

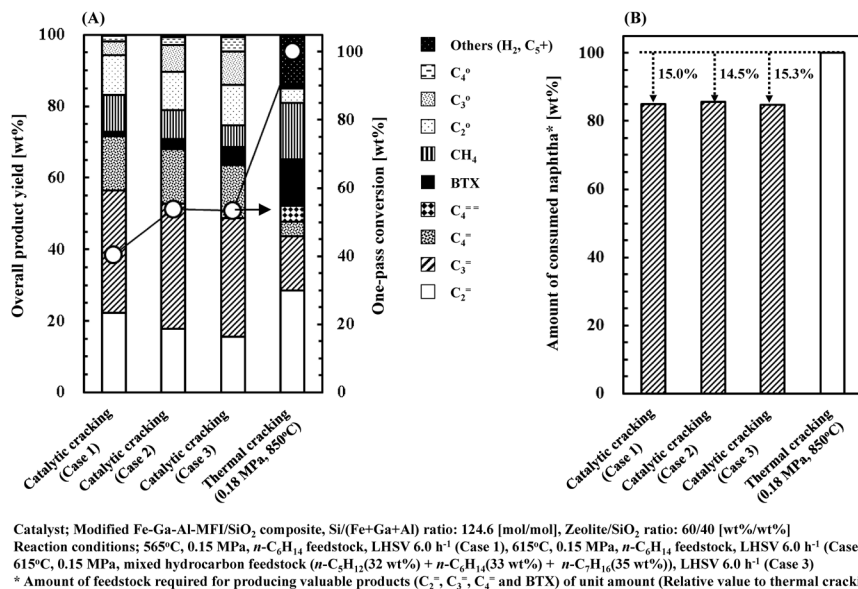
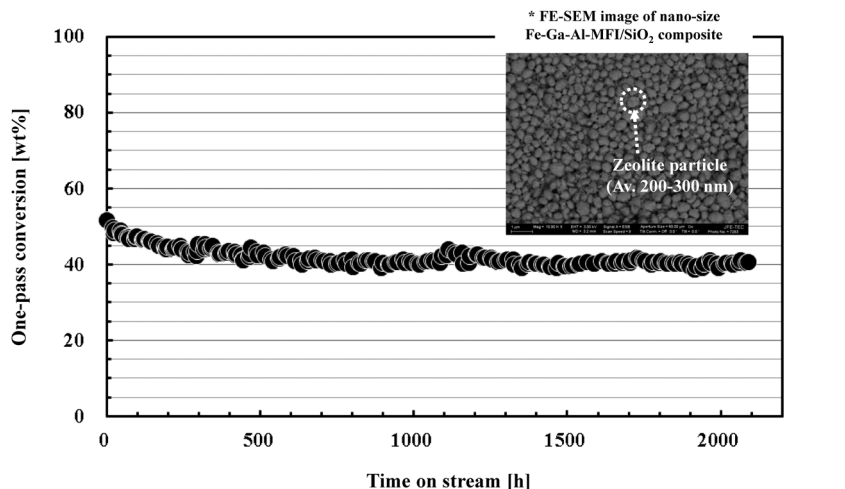


Fig. 10. 接触分解法と熱分解法の生成物分布 (A) および単位量当たりの有用生成物製造に要するナフサ消費量 (B) の比較



Catalyst; Modified Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ composite*, Si/(Fe+Ga+Al) ratio: 124.6 [mol/mol], Zeolite/SiO₂ ratio: 60/40 [wt%/wt%]
Reaction conditions; Temperature: 565-620°C, Pressure: 0.15-0.18 MPa, Feedstock: *n*-C₆H₁₄, LHSV of feedstock: 6.0 h⁻¹ (Case 1)

Fig. 11. Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂触媒の安定性評価試験

実用的条件下での触媒性能と本プロセスフローを用いる評価に基づいた、ナフサ接触分解法のプロセス工学的特性について紹介する。

本触媒のオレフィン選択性に関しては、Fig. 10 (A)に*n*-ヘキサンおよびナフサを模擬した3成分からなる炭化水素(*n*-ペンタン(32 wt%) + *n*-ヘキサン(33 wt%) + *n*-ヘプタン(35 wt%))の接触分解における生成物分布を従来のナフサ熱分解法と対比して示す。ここで使用した触媒は、上述のFe-Ga-Al-MFIゼオライトとシリカバインダーからなる複合体をベースに更に改良を施した試料であり、反応試験はベンチスケールの固定床流通式装置を用いて所定の条件下(565~615°C, 0.15 MPa, LHSV 6 h⁻¹)で実施された。*n*-ヘキサンを用いてワンパス転化率を40~50%程度に抑えた反応試験(Case 1, 2)では、どちらもBTX生成が抑制され、低級オレフィン特にプロピレンの選択性が大きく向上した。また、モデルナフサでの反応試験においても(Case 3), 同様に高いプロピレン選択性が得られた。結果として、プロピレン総合収率が大幅に改善されるとともに(熱分解法: 約15 wt%, 接触分解法: 30~35 wt%), 有用生成物(エチレン, プロピレン, プテン類, BTX)の合計収率も向上した。

活性安定性については、一例としてCase 1での長時間反応試験の結果をFig. 11に示す。改良を加えた本触媒は高いオレフィン選択性に加えて、ゼオラ

イト粒子を200~300 nmにまで微細化することで一層優れた耐コーキング性が付与され、スチームを供給しない過酷な条件下においても2,000時間を超える長時間にわたり安定した性能を維持し、固定床反応器へ適用可能な耐久性を持つことが確認された。本触媒の使い方の特徴として、スチームなどの希釈剤なしで炭化水素原料を供給することが挙げられる。この原料供給法は、①高温のスチーム共存下で問題となるゼオライトの脱アルミニウム現象による構造崩壊とそれに伴う再生不可能な触媒劣化を回避できる、②希釈剤の加熱に要する顕熱が不要となり、反応器でのエネルギー消費を削減できる⁵⁾、などのメリットがある。しかしながら、触媒に炭化水素原料のみを供給することはコーク生成が起り易い非常に過酷な条件でもあり、触媒には優れたコーク耐性が必要となる。ゼオライト系触媒を用いる軽質炭化水素類の固定床型接触分解に関する研究開発はこれまで活発に実施され、数多くの報告があるものの^{8,9)}、固定床プロセスが実用化した例はない。最大の技術的障害は固定床反応器への適用に耐え得るだけの長期安定性を持つ触媒開発に未だ成功していないことである。しかしながら、本触媒は実用的な反応条件下において、これまで報告例のない長期間にわたり低級オレフィンを安定的に生成し、固定床プロセスとしての可能性を持つことが示された。

Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合触媒のプロピレン選択性

と活性安定性の評価に続いて、エネルギー消費の点から従来技術との比較を行った。ナフサ分解や石炭のガス化では、反応で副生するメタンなどの軽質ガスを回収して燃料に利用するため、天然ガスリフォーミングのようにエネルギー源としての燃料を別途投入する必要はない。従って、このようなエネルギー的に自立した化学プロセスでは、目的とする一定量の化学物質の生成に必要な原料量(原料原単位)が省エネルギーの定量的指標となる。本稿では、従来技術である熱分解法と本接触分解法(Case 1~3)について、単位量の有用生成物(エチレン, プロピレン, ブテン類, BTX)の製造に要するナフサ原料量について比較検討を行った(Fig. 10 (B))。接触

分解法のナフサ消費量は、各ケースでの反応試験データ(Fig. 10 (A))とプロセスフロー(Fig. 9)に基づいて算出され、既存熱分解法に対してナフサ原料量は約15%削減可能と評価された(本検討では生成するエタンやプロパンを分解して低級オレフィンに変換するための小型熱分解炉(E/Pクラッカー)の付設を前提としている)。ナフサの熱分解は多量のスチームと850℃程度の高い反応温度を必要とするエネルギー多消費型の化学プロセスである。一方、本接触分解法は熱分解法に比較して反応温度が200℃以上低いうえに、原料をスチームなどで希釈しないために顕熱が削減されるという利点があり、反応器でのエネルギー削減効果が大きい⁵⁾。結果として、

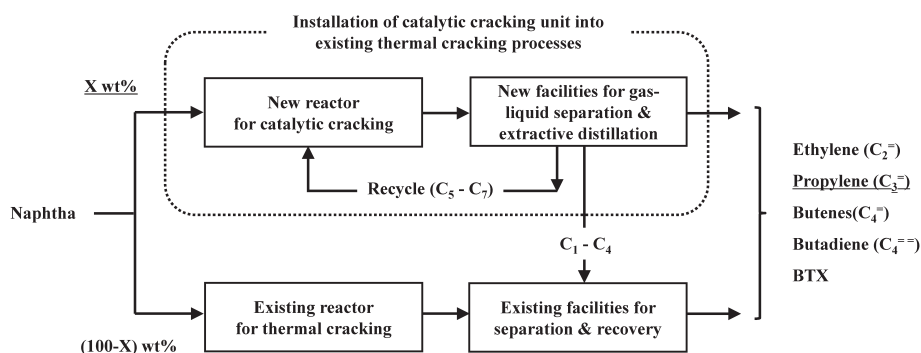
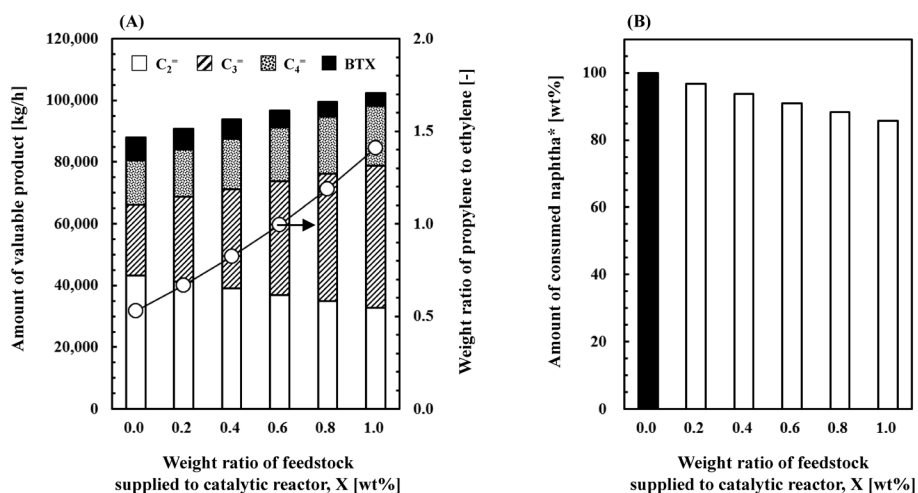


Fig. 12. 既設ナフサクラッカーへの接触分解ユニットの併設導入



Capacity of naphtha thermal-cracking process: 1,000 [kton-naphtha/y]

Catalyst; Modified Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ composite, Si/(Fe+Ga+Al) ratio: 124.6 [mol/mol], Zeolite/SiO₂ ratio: 60/40 [wt%/wt%]

Reaction conditions; 615°C, 0.15 MPa, *n*-C₁₀H₁₄ feedstock, LHSV 6.0 h⁻¹ (Case 2 in Fig. 10)

* Amount of feedstock required for producing valuable products (C₂=, C₃=, C₄= and BTX) of unit amount (Relative value to thermal cracking)

Fig. 13. 接触分解法の導入率と有用化学品生産量およびエネルギー削減量の関係

プロセス全体でのエネルギー消費量(ナフサ消費量)は約15%削減可能であり、本接触分解法は省エネルギーあるいは省資源の観点からも優れた方法であることが確認された。

5. 複合型ゼオライトを用いるナフサ接触分解プロセスの展望

複合型ゼオライトを用いるナフサ接触分解法の展望について紹介する。一つの展開は、Fig. 9のフロー図に示すような本開発触媒の優れた特徴を生かした固定床プロセスの新設であり、在来型ナフサの他に、シェールオイル、シェールガスのコンデンセート分、各種化学プロセスから得られるオレフィンリッチな軽質炭化水素類(例：FT-oil中のC₆-C₇オレフィン¹⁵⁾)など、様々な軽質炭化水素原料からプロピレンを効率良く on-purpose 生産する新規化学プロセスの確立を目指している。もう一つは、既設のナフサクラッカーへ接触分解反応ユニットを併設してプロピレン増産を図るアプローチである(Fig. 12)。接触分解ユニットは、反応工程および気液分離と抽出蒸留工程から構成される。原料ナフサは新設の接触分解反応器と既設の熱分解反応器へ分割して供給され、接触分解側からの生成物は既設の設備により分離精製され、未反応ナフサ成分(C₅+オレフィン類も含む)は接触分解反応器へリサイクル供給される。このアプローチの有効性を検証するために、実験データに基づく以下のようなプロセス検討を実施した。

年間原料処理量が1,000キロトン程度のナフサクラッカーを想定し、本触媒による反応試験データ(Case 2)に基づいて、ナフサ原料の接触分解反応器への供給率をX(Fig. 12参照)とした場合の有用生成物(エチレン、プロピレン、ブテン類、BTX)の生産量と、単位量の有用生成物の製造に要するナフサ原料量を評価した(本検討でも生成するエタンやプロパン分解用E/Pクラッカーの付設を前提とした)。Fig. 13(A)は、接触分解反応器への原料供給率と有用生成物の生産量およびプロピレンとエチレンの生産比の関係を示している。なお、供給率1.0とは原料を全て接触分解反応器に供給することを意味している。接触分解反応はオレフィン選択性が高いため、供給率が高い程生産量は増加し、プロピレン生産量は最大で2倍程度まで増加するとともに、

プロピレン／エチレン比は0.7～1.4の広範囲にわたり可変であることが示された。Fig. 13(B)は原料供給率と単位量の有用生成物の製造に要するナフサ原料量の関係を示している。前述のように、接触分解法は熱分解法に比べて反応器でのエネルギー削減効果が大きいので、接触分解反応器への供給率が高い程反応工程での省エネルギー効果の寄与は大きくなり、かつ有用化学品の生産量も増加するため、(単位量の有用生成物の製造に要する)ナフサ原料量は最大15%程度まで削減可能と評価された。以上の検討結果より、接触分解ユニットを既設ナフサクラッカーへ併設導入することにより、プロピレンなどの有用化学品を増産しつつ、プロセス全体のエネルギー削減も可能であることが確認された。また、本アプローチでは、生成物の分離精製工程は既設ナフサクラッカー中の設備と共有化することで、全体のプロセス構成を簡略化するとともに、導入時の建設コストを抑えることも可能である。今後のプロピレン製造については、メタノール転換法(MTO)¹⁶⁾やプロパン脱水素法(PDH)¹⁷⁾などがある程度普及すると予想されるが、主流は依然としてナフサクラッカーとなる見方が強い²⁾。従って、本接触分解法を既設ナフサクラッカーに導入することは、プロピレン需要増への対応のみならず、ナフサクラッカーの競争力強化の点からも有力な選択肢である。

6. まとめ

Fe-Ga-Al-MFIゼオライトとシリカバインダーで構成される複合型ゼオライト触媒を用いる固定床型ナフサ接触分解法は、高いプロピレン選択性、優れたコーク析出耐性による長期安定性、低いエネルギー消費といった優れた特徴を持ち、ポテンシャルが高い技術である。当社では未だ成功例のない固定床接触分解プロセスの早期実用化を目指して、研究開発を鋭意推進中である。

謝辞

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)殿による助成事業「戦略的省エネルギー技術革新プログラム—高付加価値オレフィン製造プロセスの開発—」として実施されました(2015年12月～2018年6月)。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 室井高城, “新しいプロピレン製造プロセス—シェールガス・天然ガス革命への対応技術—”, S & T出版 (2013).
- 2) 経済産業省, 世界の石油化学製品の今後の需給動向 (対象期間 2008~2021 年, <http://www.meti.go.jp/press/2017/06/20170628004/20170628004.html>).
- 3) S. Hodoshima, A. Motomiya, S. Wakamatsu, R. Kanai, F. Yagi, *Res. Chem. Intermed.*, **41**, 9615 (2015).
- 4) S. Hodoshima, A. Motomiya, S. Wakamatsu, R. Kanai, F. Yagi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **233**, 125 (2016).
- 5) 程島真哉, *ファインケミカル*, **47**, 44 (2018).
- 6) G. Giannetto, R. Monque, R. Gallasso, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, 271 (1994).
- 7) 涌井顕一, 佐藤浩一, 澤田吾郎, 塩沢公治, 又野孝一, 鈴木邦夫, 早川孝, 村田和久, 葭村雄二, 水上富士夫, 石油学会誌, **42**, 307 (1999).
- 8) 中坂裕太, 多湖輝興, 増田隆夫, *ゼオライト*, **32**, 53 (2015).
- 9) Y. Ji, H. Yang, W. Yan, *Catalysts*, **7**, 367 (2017).
- 10) S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.*, **158**, 486 (1996).
- 11) M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, A. Bruckner, *J. Catal.*, **227**, 384 (2004).
- 12) T. Kimura, C. Suezaki, K. Sakashita, X. Li, S. Asaoka, *J. Jpn., Petrol. Inst.*, **55**, 99 (2012).
- 13) T. Kimura, N. Hata, K. Sakashita, S. Asaoka, *Catal. Today*, **185**, 119 (2012).
- 14) Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *J. Jpn., Petrol. Inst.*, **60**, 277 (2017).
- 15) Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **34**, 179 (1992).
- 16) T. Sano, *J. Jpn., Petrol. Inst.*, **60**, 263 (2017).
- 17) 室井高城, *ゼオライト*, **30**, 142 (2013).

Properties of Zeolite-based Composite Catalysts and Their Application to Catalytic Naphtha-cracking Process

Shinya Hodoshima

Research & Development Center, Chiyoda Corporation

A catalytic naphtha-cracking process using fixed-bed-type reactor for on-purpose propylene production has been developed in Chiyoda Corporation. Composite catalysts, consisting of MFI-type zeolites containing Fe, Ga and Al species and silicon-oxide binder, were employed for naphtha cracking. The Fe-Ga-Al-MFI zeolites as matrix component, containing each heteroatom at adequate ratio in zeolite framework, exhibited both acid strength suitable for cracking and dehydrogenation activity to alkenes, resulting in high selectivity to light olefins by suppressing aromatics formation in naphtha cracking. Moreover, the unique acidity of zeolite species was maintained in the molded form for industrial use as well as enhancement of its mechanical strength, due to the combination with silicon-oxide as a binder. The zeolite-based composite thus converted light hydrocarbons into propylene selectively and kept catalytic performance stably for long time, being applicable to fixed-bed operation, due to its high resistance to coke formation. Furthermore, the present catalytic cracking saves thermal energy required in reaction unit because cracking reactions proceed in the absence of steam at much lower temperatures than conventional thermal cracking process, which makes it possible to reduce total amount of naphtha feedstock by ca. 15%, compared to existing naphtha crackers. In the present paper, excellent properties of the developed zeolite-based catalysts and catalytic cracking of naphtha over the present zeolites are described from the viewpoints of catalytic chemistry and process engineering.

Key words: on-purpose propylene production, catalytic naphtha-cracking process in fixed-bed mode, Fe-Ga-Al-MFI-zeolite, silicon-oxide binder, saving energy & resources

《 解 説 》

カゴ状シルセスキオキサンを層間に持つ
層状ペロブスカイトの開発

片岡 祥

Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) と呼ばれるカゴ状シルセスキオキサンは、強固なカゴ状骨格と8本の有機基を末端からなるシロキサン化合物の一種である。POSSは、シロキサンの無機骨格に有機官能基の末端を持たせることができるため、有機-無機ハイブリッド材料として様々な分野で応用検討されている。本稿では、そのカゴ状骨格をビルディングブロックとした一例として、POSS含有ハイブリッド型層状ペロブスカイトについて紹介する。強固なカゴ状骨格を持つPOSSを層間材料に適用することで、機能を維持しつつ層間にマイクロ孔を持つ層状ペロブスカイトが得られる。更に、マイクロ孔の利用開拓を目的とした細孔容積を拡大する技術についても紹介する。

キーワード：シルセスキオキサン, POSS, 細孔構造, 層状ペロブスカイト, ハイブリッド

1. はじめに

Si-O-Si結合を持つシロキサン化合物はケイ素(Si)原子1個に対して有機基が結合している数で図1のように分類される¹⁾。Si原子が1つの酸素(O)原子と3つの有機基Rと結合したものはM単位(mono-functional unit)と呼ばれ、組成式 $(R_3SiO_{0.5})_n$ で表される。Si原子が2つのO原子と2つの有機基Rと結合したD単位(difunctional unit)は、シリコーンポリマーの原料であり組成式 $(R_2SiO)_n$ で表される。Si原子が3つのO原子と1つの有機基Rと結合したT単位(trifunctional unit)はシルセスキオキサンと呼ばれ、組成式 $(RSiO_{1.5})_n$ で表される。Si原子の結合手の全てがO原子と結合したQ単位(tetrafunctional unit)は、シリカであり組成式 SiO_2 で表される。

シロキサン化合物は様々な構造を持つことが知られているが、T単位とQ単位は立方体型のカゴ状構造を持つ(図1)。T単位の場合は一般的にPOSSと呼ばれ、これまで様々な官能基を持つ有機末端をもつPOSSが合成されてきた²⁾。POSSは、強固なカゴ

状骨格と柔軟な有機基を末端に持つことから、万能なハイブリッド材料として知られている。例えば、POSSはポリマーへの添加やイオン流体としての応用例が数多く報告されている³⁻⁵⁾。しかしながら、カゴ状骨格という特異な形状を生かしたPOSSの応用例は限定的である^{6,7)}。一方、立方体カゴ状骨格を持つQ単位の場合は、ゼオライトの基本単位の1つである二重四員環(double 4 rings: d4r)ユニットとして広く知られている。ゼオライトの中には、A型ゼオライトとソーダライトなどのように、d4rユニットが存在することにより細孔が形成されたり、細孔空間が拡大されたりするものがある。

2. 有機-無機ハイブリッド層状ペロブスカイト

ペロブスカイト型化合物は、八面体の頂点を共有した3次元格子と、Aサイトと呼ばれる空隙に存在するカチオンからなる結晶構造を持つ(図2)。ペロブスカイト型化合物は、電子材料、磁性材料、触媒などの分野で多様な機能を発現しており、幅広い応用開発がなされてきた。その中で、Aサイトの空隙に収まらないような比較的大きなカチオンに対して層状構造をとるものがある。特に、金属ハロゲン化合物と有機アンモニウムイオンの組み合わせは、有機-無機ハイブリッド型層状ペロブスカイト型化合物と呼ばれている⁸⁾。

受理日：2018年12月5日

国立研究開発法人産業技術総合研究所

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第五

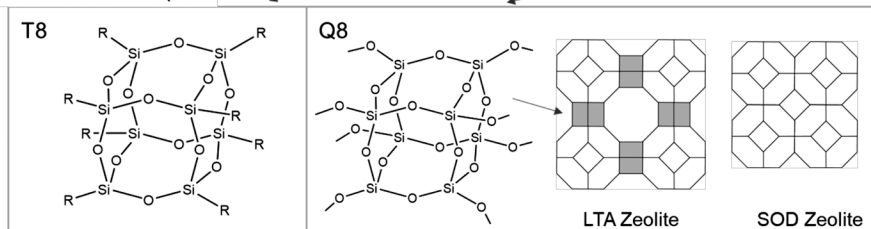
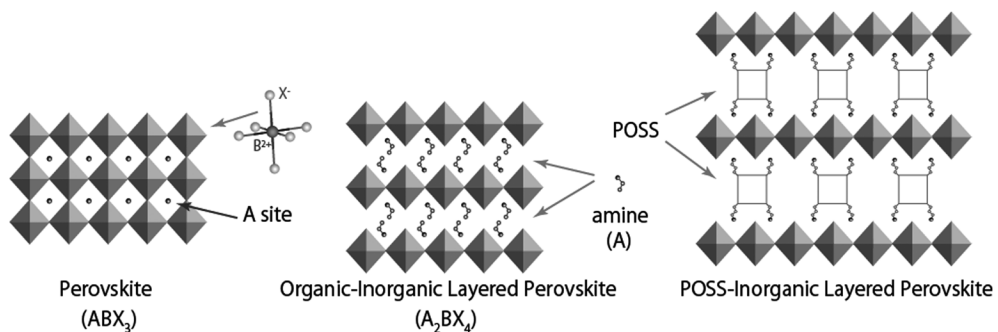
E-mail: s-kataoka@aist.go.jp

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

シロキサン化合物の分類

M-unit $R_3SiO_{0.5}$	D-unit R_2SiO	T-unit $RSiO_{1.5}$	Q-unit SiO_2
$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si-O- \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ R \end{array}$ <p>silicone</p>	$\begin{array}{c} R \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \end{array}$ <p>silsesquioxane</p>	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \end{array}$ <p>silica</p>

立方体のカゴ状シロキサン (例)

図1. シロキサン化合物の基本単位¹⁾と、カゴ状シロキサンの例図2. ペロブスカイト型化合物 (左), 有機-無機ハイブリッド型層状ペロブスカイト (中央), POSS含有層状ペロブスカイト (右)^{9, 10)}

このハイブリッド型層状ペロブスカイトは、無機ペロブスカイト層と絶縁体である有機層が交互に存在する低次元材料であるため、電子や励起子などがペロブスカイト層に閉じ込められ、特異な性質を持つことが知られている。この有機-無機ハイブリッド型層状ペロブスカイト化合物は半導体材料や発光素子材料、磁性材料などの分野において、大きな注目を集めている¹¹⁾。例えば、石原らはヨウ化鉛とアミノデカンの層状ペロブスカイトから励起子の発光を観察し、現在の発光素子や太陽電池の吸収体などへの応用研究に繋がっている¹²⁾。Kaganらは、ヨウ化スズとフェネチルアミンからなる層状ペロブスカイトを合成し、それにより薄膜トランジスタ素子

(thin film transistor) を作製した¹³⁾。層間材料に対しても数多くの有機アンモニウム塩が試されており、例えば竹岡らはアンモニウム塩を持つフラーレンを層間材料に用いて、ヨウ化鉛とのハイブリッド型層状ペロブスカイトを合成した¹⁴⁾。本稿では、POSSを層間材料に用いたハイブリッド型層状ペロブスカイトについて紹介する^{9, 10, 15)}。

3. POSS含有層状ペロブスカイトの合成

POSSを層間材料として用いるためには、末端にアンモニウム塩を持つPOSSが必要となる。例えば、アミノプロピルトリエトキシシランを原料として塩酸とメタノール中で3時間程度攪拌し、その後1週

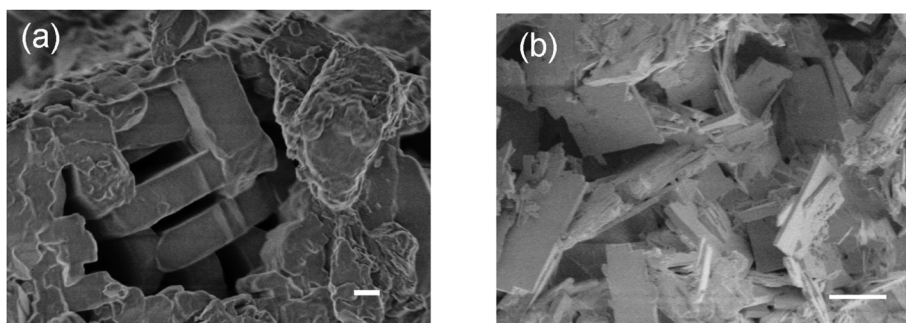


図3. アンモニウム塩を末端に持つPOSS (a) と塩化銅のPOSS含有層状ペロブスカイト (b) の電子顕微鏡写真 (scale bar: 5 μm)

間程度放置することで生成物が得られる^{16, 17)}。合成したPOSSと金属ハロゲン化物を酸(または純水)に溶解した後、貧溶媒であるアルコールに滴下することで、POSS含有層状ペロブスカイトが析出する⁹⁾。これまで、銅、パラジウム、鉛、マンガンなどの金属ハロゲン化物による層状ペロブスカイトが合成されている。一例として、塩化銅とPOSSから得られた粗結晶の電子顕微鏡写真を示す(図3)。比較として、原料であるPOSSの電子顕微鏡像も併せて示すが、形状は全く異なる。この合成方法は、金属塩とPOSSを貧溶媒によって析出するだけの手法であるため、微細構造は自己組織化によって決定される。それより層状化合物の特徴である板状結晶が形成されていることがはっきりわかる。

得られた層状ペロブスカイトと原料であるPOSSの粉末X線回折パターンを示す(図4)。POSSの回折パターンとは全く異なり、 $2\theta=5$ から等間隔で約 5° ごとに鋭い回折線が見られることから、層状化合物であることが示唆される。X線回折パターンからBraggの式より求めた層間距離は1.71 nmであり、合成したPOSSのサイズ(約1.4 nm)とペロブスカイト層の厚さの和とほぼ一致している。元素分析の結果から、その分子式は $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)_8][\text{CuCl}_4]_4$ で表される。更に、塩化銅の層状ペロブスカイト型化合物は20 K以下で強磁性相互作用を持つことが知られているが¹⁸⁾、POSS含有層状ペロブスカイトも同様の強磁性相互作用を持ち、層状ペロブスカイトとしての機能を維持していることが確認されている。単結晶X線構造解析の結果からも⁹⁾、得られた材料がPOSSを層間に持つ層状ペロブスカイトであることが確認された。

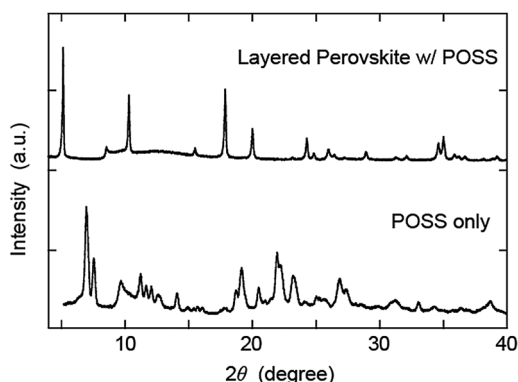


図4. POSS(下)とPOSS含有層状ペロブスカイト(上)の粉末X線回折パターン⁹⁾

POSS含有層状ペロブスカイトの特徴の1つとして、細孔構造を持つことがある。図5に示した塩化銅とPOSSによる層状ペロブスカイトの77 Kにおける窒素吸脱着等温線はI型であり¹⁹⁾、細孔径が2 nm以下のミクロ孔を持つことが示唆される。このことは、X線回折パターンより求めたペロブスカイト層の層間距離が1.71 nmである結果とも一致する。吸脱着等温線から、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積が $226 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で、 $P/P_0=0.95$ における窒素吸着量は約 70 mL g^{-1} (STP)であり、これはカゴ1つに対して凡そ窒素5分子分の体積に相当する。図5に併せて示したPOSS単独による窒素吸脱着等温線より、POSSのカゴ内部には窒素分子は吸着しないため、窒素分子はペロブスカイト層の間で、POSSのカゴの外側に吸着することが示唆される。これまで多孔質の有機-無機ハイブリッド型層状ペロブスカイトは報告されておらず²⁰⁾、POSSの強固なカゴ状骨

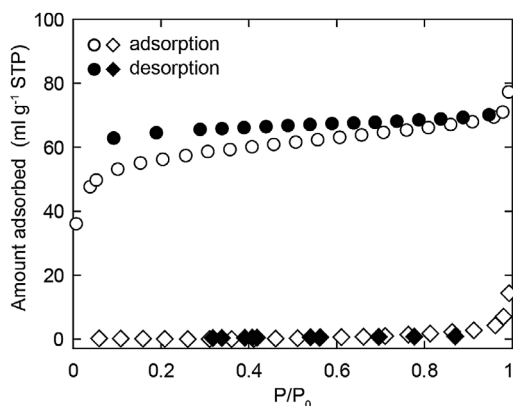


図5. POSS (◇◆)とPOSS含有層状ペロブスカイト (○●) の窒素吸脱着等温線⁹⁾

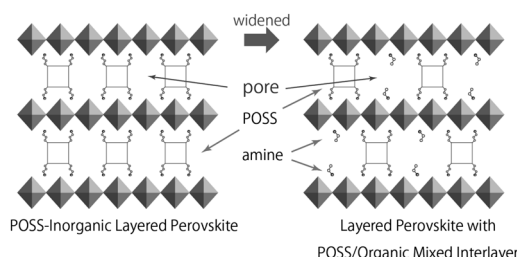


図6. POSS含有層状ペロブスカイトに対する細孔拡大のアプローチ

格を導入することで、ペロブスカイト層の層間に細孔が形成されるがわかった。

4. POSSとアミンの複合層間材料による細孔容積の制御

層間にPOSSを用いることで多孔質の層状ペロブスカイトが得られたが、細孔容積は十分に大きいとは言えず、細孔容積を増やせるかという点が課題となる。特に、細孔を利用して層状ペロブスカイトの機能を強化するためには、大きな細孔容積が必要となる。細孔容積を変えるためには種々の方法が考えられるが、層間材料であるPOSSの一部を小さな有機アンモニウムイオン(本稿では、ethylammonium chloride: 塩化EA)に交換することで細孔容積を増大する手法を紹介する(図6)¹⁰⁾。

この手法では、原料である塩化銅とPOSSに、更に塩化EAを加えて原料溶液に溶解し、アルコール中に滴下することで複合層間材料を持つ層状ペロブ

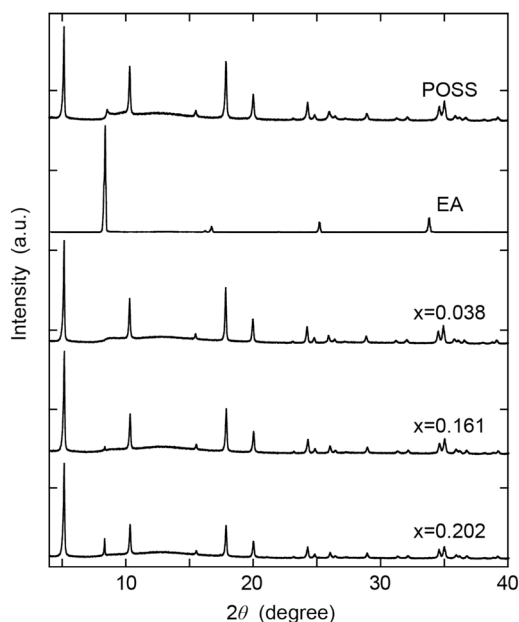


図7. POSSとEAを層間を持つ層状ペロブスカイトのX線回折パターン¹⁰⁾

スカイトを得るものである。その際、塩化EAと塩化銅だけからなる従来型の有機-無機ハイブリッド型層状ペロブスカイトはアルコール中に溶解するが、POSS含有層状ペロブスカイトはアルコールに不溶であるため、主にPOSS含有層状ペロブスカイトが析出する。POSSだけが層間材料に含まれる層状ペロブスカイトは、 $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)_8][\text{CuCl}_4]_4$ であり、ケイ素と銅の元素比(Si/Cu)は2である。析出した材料を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: ICP-AES)で解析したところ、Si/Cuは2を下回り、層間に部分的にEAが含まれることが示唆される。原料溶液へ塩化EA添加量を変えて層状ペロブスカイトを合成し、化学式 $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)_8]_{(1-x)}(\text{EA})_x[\text{CuCl}_4]_4$ としてPOSS交換率 x を求めたところ、本手法によって得られる材料の交換率 x は0~0.2程度であることがわかった。

POSSとEAを層間を含む層状ペロブスカイト($x=0.038, 0.161, 0.202$)の粉末X線回折パターンを図7に示す。比較のため、層間材料がPOSS単独と、EA単独の層状ペロブスカイト(層間距離=1.06 nm)の回折パターンも併せて示す。 $x=0.038, 0.161$ の回折線は、POSS単独の回折線($5.2^\circ, 10.3^\circ, 17.9^\circ$)と一

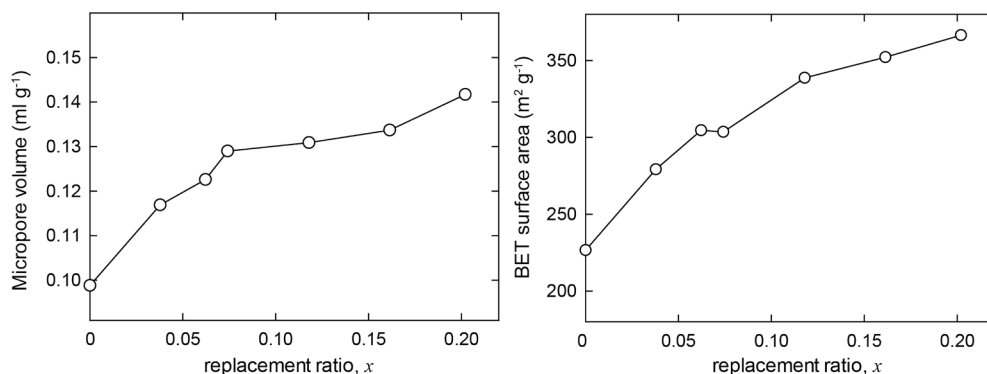


図8. EAの交換率 x に対するミクロ細孔容積, BET比表面積の変化¹⁰⁾

致しており, EAに由来する回折線は全く見られず, 得られた材料は1.71 nmの層間距離を持つことがわかる。ただし $x=0.202$ では, POSSによる回折線に加えて, 僅かにEAに由来する回折線が見られる(8.3° and 15.6°)。いずれにせよ, 得られた層状ペロブスカイトは, 層間距離はPOSS由来の1.71 nmをほぼ維持したまま, 部分的に層間にEAが含むことがわかった(図6参照)。

交換率 $x=0.038\sim0.202$ の範囲でEAが層間に含まれるPOSS含有層状ペロブスカイトについて, それぞれ77 Kにおける窒素吸着測定を行った。図8は, 吸着等温線から t -plot法によって求めたミクロ細孔容積と, BET比表面積を交換率 x に対してプロットしたものである。交換率の増加に伴って, ミクロ細孔容積, BET比表面積ともに単調的に増加することがわかる。これは, 層間にあるEAによって細孔が広がられていることを裏付けるものである。これにより, 層状ペロブスカイトの層間をPOSS由来の1.71 nmに維持したまま, 部分的に小さな有機アンモニウムであるEAを導入することで, 細孔容積を増大させることを明らかにした。

5. おわりに

本稿では, POSSを層間に持つ金属ハロゲン化物の層状ペロブスカイトについて紹介した。このパイブリッド型層状ペロブスカイトは, ペロブスカイトとしての機能を維持しつつ, 細孔構造を持つ材料である。また, 原料に他のアンモニウム塩を添加することで, POSS含有層状ペロブスカイトの細孔容積を変化させることができる。今後, 層状ペロブスカ

イトの細孔構造を生かした機能強化を行う予定である。

謝辞

これらの成果の一部は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(平成26年度～), JSPS科研費(課題番号: 16K05902)の一環として得られたものである。

参考文献

- 1) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
- 2) D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **110**, 2081 (2010).
- 3) K. Tanaka, F. Ishiguro, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17649 (2010).
- 4) M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.*, **50**, 109 (2018).
- 5) Y. Kaneko, *Polymer*, **144**, 205 (2018).
- 6) A. Shimojima, R. Goto, N. Atsumi, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8500 (2008).
- 7) S. Banerjee, S. Kataoka, T. Takahashi, Y. Kamimura, K. Suzuki, K. Sato, A. Endo, *Dalton Trans.*, **45**, 17082 (2016).
- 8) D. B. Mitzi, Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials, in: K. D. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 48, pp. 1-121, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).
- 9) S. Kataoka, S. Banerjee, A. Kawai, Y. Kamimura, J. C. Choi, T. Kodaira, K. Sato, A. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4158 (2015).
- 10) S. Kataoka, Y. Kamimura, A. Endo, *Langmuir*, **34**, 4166 (2018).
- 11) B. Saparov, D. B. Mitzi, *Chem. Rev.*, **116**, 4558 (2016).
- 12) T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto, *Solid State Commun.*, **69**, 933 (1989).
- 13) C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science*, **286**,

- 945 (1999).
- 14) K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, K. Sanui, *Colloids Surf., A*, **257–258**, 199 (2005).
- 15) S. Kataoka, W. Kaburagi, H. Mochizuki, Y. Kamimura, K. Sato, A. Endo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**, 95 (2018).
- 16) K. Tanaka, K. Inafuku, S. Adachi, Y. Chujo, *Macromolecules*, **42**, 3489 (2009).
- 17) F. J. Feher, K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, 323 (1998).
- 18) A. O. Polyakov, A. H. Arkenbout, J. Baas, G. R. Blake, A. Meetsma, A. Caretta, P. H. M. van Loosdrecht, T. T. M. Palstra, *Chem. Mater.*, **24**, 133 (2012).
- 19) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051 (2015).
- 20) I. C. Smith, M. D. Smith, A. Jaffe, Y. Lin, H. I. Karunadasa, *Chem. Mater.*, **29**, 1868 (2017).
-

Formation of Hybrid Layered Perovskites with Cage-like Silsesquioxanes

Sho Kataoka

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are siloxane compounds that possess both a rigid cage structure and flexible organic moieties. POSS are also known as versatile organic-inorganic hybrid materials and are widely applied for various purposes. In this short review, POSS utilized as interlayers in layered perovskites are discussed. Owing to their rigid cage structures, micropores between perovskite layers are created; their volume can be increased by replacing POSS interlayers with small amines.

Key words: silsesquioxane, POSS, porous structure, layered perovskites, hybrid

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《基礎講座(第五回)》

ゼオライトはどのように社会で利用されていますか？

ゼオライトは、イオン交換能、吸着機能、分子篩機能^[1]、固体触媒作用を有することが知られています。これらの性質を利用して、ゼオライトは洗剤用ビルダー、脱水剤、化学物質の分離、抗菌・脱臭剤、石油精製／石油化学触媒等、化学工業・環境・生活分野において幅広く利用されています。

イオン交換能の応用例としては、界面活性剤の機能発現の阻害要因となるマグネシウムやカルシウムイオンをナトリウムA型ゼオライトとのイオン交換によって除去する(硬水の軟水化)洗剤用ビルダー¹⁾や、放射性セシウム・ストロンチウムを含む高濃度汚染水からの放射性物質除去²⁾等が挙げられます。

吸着機能の利用としては、微量の水分除去が典型例として挙げられます。A型・X型ゼオライトはシリカゲルやアルミナと比べて水との親和性が極めて高く、空気や各種ガスの脱水精製や、溶媒・冷媒等の乾燥に使用されています。空気を極低温に冷却して酸素・窒素・アルゴン等を分離する深冷空気分離プロセスでは、低温で固化して配管を閉塞する水と二酸化炭素を、冷却前にゼオライトで除去します³⁾。また冷媒乾燥用に、カーエアコンや冷蔵庫の冷凍サイクル内に使用されたり、複層ガラスの結露防止のためにガラスの間に充填されたりしています³⁾。バイオエタノールの脱水にも、ゼオライト成形体やゼオライト膜が使用されています⁴⁾。ハイシリカゼオライトは工場から排出される有害な揮発性有機化合物(volatile organic compounds(VOCs))の吸着除去や濃縮に広く利用されています⁵⁾。ゼオライトパウダーは樹脂に混合することも可能なため、吸水・脱臭機能のある樹脂フィルムや包装材料としても使用されています。

ゼオライトの分子篩機能を利用した代表的な使用例としては、ゼオライトの均一な細孔径を活用した、ガソリンのオクタン価向上のための5Aゼオライトによるイソパラフィンからノルマルパラフィンの分離⁶⁾、13Xゼオライトによるパラキシレンとメタキシレンの分離⁷⁾等が挙げられます。また、窒素と酸素の分子径や極性の差を利用して、工業用・医療用の酸素発生装置にもゼオライトが使用されています⁸⁾。

また特殊な例としては、Y型やA型ゼオライトに銀を導入することで抗菌機能が付与され、生活空間における抗菌剤・脱臭剤等として使用されています⁹⁾。

なお、ゼオライトの触媒機能の応用については、次項で説明します。

参考文献

- 1) “洗剤ビルダー用ゼオライトの新しい研究動向”，ゼオライト，7(3)(1990)16-21.
- 2) “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”，ゼオライト，35(2)(2018)64-74.
- 3) “ゼオライトを用いた吸着分離技術”，東洋曹達研究報告，29(2)(1985)161-167.
- 4) “実機バイオエタノール脱水用ゼオライト膜の現状”，ゼオライト，25(3)(2008)93-101.
- 5) “ゼオライトハニカム吸着体の応用例と今後の展望”，ゼオライト，29(2)(2012)37-42.
- 6) “ゼオライトを利用した石油工業プロセス”，燃料協会誌，47(7)(1968)561-569.
- 7) “新版石油精製プロセス”，公益社団法人石油学会編／講談社，(2014)307-309.
- 8) “ゼオライト系吸着剤の圧力スイング法(PSA)への利用”，Zeolite News Letter，9(2)(1992)60-68.
- 9) “無機系抗菌剤の最近の動向”，ゼオライト，13(2)(1996)56-63.

用語説明

- [1] 分子篩：英語ではモレキュラーシーブ(molecular sieve)と呼ばれており、ゼオライト細孔径と分子サイズの大小関係により、分子の選択的な取り込みが起こることである。この性質を利用して、工業的に化合物の分離が行われている。

ゼオライトは触媒としてどのように利用されていますか？

ゼオライトは固体触媒として広く活用されています。その利用方法は、ゼオライトそのものを触媒として利用する場合と、触媒活性を示す金属成分を担持する担体として用いる場合に大別できます。

アルミノシリケートからなるゼオライトは、 SiO_4 四面体と $(\text{AlO}_4)^-$ 四面体が三次元に連結した構造をとるため、 $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv]$ 結合の酸素上に (-1) の負電荷が生じます。この負電荷をプロトン(H^+)で補償すると、この部位はBronsted酸性^[1]を示すようになります。ゼオライトは非晶質のシリカアルミナに比べるとはるかにターンオーバー頻度^[2]が高いため、工業的に非常に有用な固体酸触媒として使用されています。またゼオライトは、結晶構造に由来するマイクロ細孔があるため、高い比表面積を有することから、金属成分を高分散に担持できる触媒担体として利用されています。金属成分の担持状態は、金属または、金属酸化物の微小な粒子として担持される場合と、 $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv]$ 結合の酸素近傍に陽イオンとして担持される場合に分けられます。前者の例としては、白金(Pt)が担持されたゼオライトがあり、この触媒はPtの水素化・脱水素能とゼオライトの固体酸性質を兼ね備えているため、二元機能触媒と呼ばれています。後者の例としては、銅イオン(Cu^{2+})をイオン交換により担持したゼオライトがあり、自動車排ガス中の窒素酸化物(NOx)を選択的に還元するための触媒として研究が進められ、活用されています。

本稿ではアルミノシリケートからなるゼオライトのみを解説しましたが、アルミニウム(Al)を他の元素に同置換^[1]したゼオライトでは、Lewis酸性質^[3]が現れる、また過酸化水素(H_2O_2)を酸化剤とする酸化触媒として作用する、といった特長もあります。

応用例の詳細は参考文献²⁻⁷⁾をご覧ください。

参考文献

- 1) “ゼオライト骨格に入る元素はどのようなものがありますか？”，ゼオライト，**35**(3)(2018) 118.
- 2) “原料多様化用触媒／無機系機能材料としてのゼオライトの応用展開”，ゼオライト，**30**(3)(2013) 95-107.
- 3) “プロピレン増産のためのFCC触媒及びアディティブ”，ゼオライト，**24**(4)(2007) 125-132.
- 4) “FCC触媒の最近の進歩”，ゼオライト，**23**(1)(2006) 11-17.
- 5) “産業界から見たゼオライトの20年—私的感慨を含めて—”，ゼオライト，**20**(4)(2003) 141-146.
- 6) “産業界から見たゼオライト20年の進展”，ゼオライト，**20**(3)(2003) 97-103.
- 7) “固体酸としてのゼオライト—徒然なるままに—”，ゼオライト，**18**(1)(2001) 2-9.

用語説明

- [1] Bronsted酸：プロトン(H^+)を他の物質に供与することができる物質を指す。
- [2] ターンオーバー頻度：単位個数の触媒活性点が単位時間に変換できる反応物の量数を表す数値。
- [3] Lewis酸：他の物質(例えば、アンモニア($:\text{NH}_3$)，ピリジン($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:$)等)の電子対を受容することができる物質を指す。

《 レポート 》

ZMPC2018 参加報告

関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科 荒木 貞夫

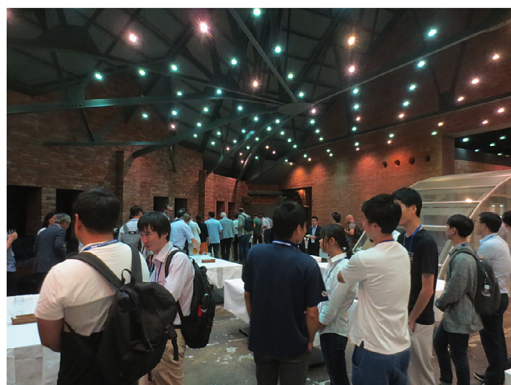
2018年8月5日～9日にかけて、International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2018 (ZMPC2018)が横浜のパシフィコ横浜で開催された。30℃を超える暑い日が続いていたが、エクスカージョンのあった7日は雲りで、比較的過ごしやすい気候だった。また、台風が8日頃に接近するなど交通面などの心配もあったが、9日には晴れて帰路に影響を及ぼすことはなかったように思う。また、The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic

Science and Technology (TOCAT8)と同時期、同会場での開催ということもあり、Coffee Breakは特に賑わっており、多くの参加者の情報交換の場となっていた。

Plenary Lecturesが7件、Keynote Lecturesが20件、口頭発表が93件、ポスター発表が220件と前回と同様に多くの研究発表がなされた。全体を通して、シミュレーション技術や分析技術の発展がゼオライトの合成・評価に大きく寄与していることを再認識し



Coffee Breakの様子



Excursionの様子



KY106 Dan Xie 先生の講演の様子



Banquet Dinnerの様子(早稲田大学 松方先生がお歌をご披露され大変盛り上がりしました。)

た。その中で、KY106のDan Xieの「Design and Targeted for Synthesis of Novel Aluminosilicate Small-pore Zeolite Desired Applications」ではゼオライト中の有機構造規定剤の安定性化エネルギーが計算され、多くのゼオライト合成に応用されていることが非常に印象的であった。シミュレーションにより、ゼオライトに応じた最適かつ最も安価な構造規定剤を速やかに選定し、合成に必要な組成や最適な温度も近い将来計算できるようになるのではと期待が膨らんだ。

私自身がCHA型ゼオライトに携わっているからか、前回と比べて講演件数が増えた印象を持ったので、タイトルだけざっと確認してみた。CHA, chabazite, SSZ-13, SAPO-34で検索すると、前回のZMPC2015では7件で、今回は20件と3倍近く増加していた。二酸化炭素の分離やアンモニアSCR触媒として注目されている様子が伺える。他も調べてみるとMFI型(MFI, silicalite, ZSM-5で検索)は49件

から41件へ微減、MOF関連(ZIF, MOF, MILなどで検索)は20件から24件、FAUに関しては15件から17件で微増という様子であった。次はどのようなゼオライトの研究が増えるかを考えるのも面白いかもしれない。

このような、ゼオライトに関する最新の研究成果や動向だけでなく、PlenaryやKeynote Lecturesなどで企業側の今まさに課題となっていて解決したいというニーズをまとめてじっくり聞けることは、参加者にとって非常に有意義だったと感じている。このような素晴らしい学会の企画・運営に携わった関係者の皆様には深く感謝申し上げる。

なお、今回のZMPC2021は東京大学、教授の大久保達也先生が主催者として、2021年8月1日(日)から8月5日(木)に開催される予定とのことである。私自身も研究のスピードに置いていかれないように努力しなければと意を新たにするとともに、今からZMPC2021が非常に楽しみである。

《 レポート 》

Pre-symposium of ZMPC2018 参加報告

東京大学大学院工学系研究科 山田 大貴

2018年8月4日にPre-symposium of ZMPC2018が東京(東京工業大学田町キャンパス)で開催されました。本シンポジウムにおいては8名の招待講演者から最新の研究成果についての発表があり、約80名の参加者による活発な議論が行われました。私の個人的な印象としては、比較的若手の新進気鋭の研究者が多かったように感じ、ZMPC2018の前哨戦として非常に充実した内容でした。具体的には、Dr. Sazamaからはゼオライトを鋳型に用いて調製した新規カーボン材料の触媒特性、またDr. Miglioriからはフェリエライトゼオライト触媒による二酸化炭素を用いたDME合成反応の検討、Prof. Gounderからはニッケルイオン交換ベータ型ゼオライトにおけるエチレンの二量化反応のメカニズムの解明、Dr. Pidkoからはゼオライト触媒中のアルキル化反応における影響因子の検討、Dr. Parvulescuからは最近のゼオライトの実用プロセスへの応用、Prof. Choiからはゼオライトに担持した白金触媒上の水素スピルオーバー効果、Dr. Flahertyからは多孔質材料中に担持された遷移金属種によるエポキシ化反応のメカニズム、Prof. WakiharaからZSM-5ゼオライトの超高・合成に関するご講演がありました。

発表内容において特に印象深かったのはPurdue Universityからお越しのProf. Gounderのご講演でした。Prof. Gounderは様々な工業的に重要なゼオライトを用いた固体反応のメカニズム解明のスペシャリストであり、今回のご発表は骨格構造や共存元素が触媒活性に与える影響に関して詳細に解析しエチレンの二量化反応のメカニズムを解明したというものでした。様々な分析を駆使することで反応メカニ



ムが明らかになる様は圧巻でした。

また、BASF社のDr. Parvulescuからゼオライトの産業界における様々な役割や今後の展望に関する興味深いご講演があり、ゼオライトの合成に関わっているものとして非常にモチベーションの高まる内容でした。ゼオライトが工業用途において非常に重要な材料であるために、企業の研究者も含めて非常に活発な議論を行うことができるのがこの分野の大きな強みの一つであると改めて感じました。

シンポジウム後の懇親会においても、ご講演いただいた先生方も含めて海外からの学生にも多数ご参加いただき、非常に大盛況な会となりました。私はProf. GounderとProf. Choi先生と同席になり、いろいろと研究の裏話等を聞かせていただきました。お二人はUniversity of California at BerkeleyのProf. Iglesia研究室に同時期に在籍しており、当時の研究室の話なども含めて若手の気鋭の研究者の話をいろいろと伺い非常に刺激になりました。

このような非常に有意義なシンポジウムを開催いただきまして、ご尽力いただきました関係者の皆様には深く感謝いたします。

《 レポート 》

Post ZMPC 2018 School 参加報告

東京工業大学大学院科学技術創成研究院ナノ空間触媒研究ユニット
西鳥羽 俊貴

2018年8月9～11日にかけて、標記の行事が栃木県日光市の鬼怒川温泉ホテルにおいて開催されました。今回のポストスクールは例年行われている「ゼオライト夏の学校」としての位置づけでもあり、海外の先生方にゼオライトについて教えて頂ける貴重な機会となりました。

講演は5件の講演があり、Ana Palčić先生からは「New Insights on The Formation Mechanism of Zeolites and Its Analysis」というタイトルでゼオライトの生成メカニズムについて、Manuel Moliner先生からはゼオライト合成における無機、有機構造規定剤の影響とゼオライトの設計について、Paul A. Wright先生は「Materials for Carbon Capture」というタイトルでゼオライト、MOFの吸着材、膜としての応用について、Javier García-Martínez先生はメソ孔を持たせたゼオライトに関する合成と応用についての講演がありました。それぞれの講演ではゼオライト合成における基礎から応用まで幅広い講演内容でした。午前中の講演の後には海外の参加者に日本を楽しんで頂けるよう、日光東照宮へ行きました。観光先では自由行動で各々が日本文化に触れ楽しんでいました。観光の後には、Takashi Tatsumi先生の講演があり、「Recent Advances in and Future Prospects of Zeolite Catalysts」というタイトルで酸化触媒としてのゼオライトの開発についての講演をして頂きました。また、講演では現在開発中のゼオライト触媒の話もあり具体的な開発を知れる貴重な機会でした。講演後は全員で浴衣を着用し夕食を頂いたり、カラオケをしたり、海外の参加者の方々に日本の旅館の楽しみ方について知って頂きました。

今回の講演でゼオライトに関する研究は広い分野で展開されており、応用の幅も広いことを再認識致



講演の様子



宴会場での集合写真

しました。今回の講演を聞き、今後のゼオライト合成、応用の更なる活性化の一助となれるよう、精進していきたいと思っています。おわりに、Post-ZMPC 2018 Schoolの実行委員であった多湖先生、里川先生、上村様をはじめ関係者の皆様に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2019年7月7～12日	19th International Zeolite Conference		オーストラリア・パース
2021年8月1～5日	International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2021 (ZMPC2021)		

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成31年1月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 太陽化学(株) |
| 2. (株)アントンパール・ジャパン | 20 大陽日酸(株) |
| 3. 出光興産(株) | 21 千代田化工建設(株) |
| 4. イビデン(株) | 22 帝人(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23 東ソー(株) |
| 6. エア・ウォーター(株) | 24 (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮(株) |
| 8. 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日揮触媒化成(株) |
| 9. (株)キャタラー | 27 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28 日本ガイシ(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29 日本ケッチェン(株) |
| 12. JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 日立造船(株) |
| 13. (株)シナネンゼオミック | 31 富士化学(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32 マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. 昭和電工(株) | 33 水澤化学工業(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34 三井化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35 三菱ケミカル(株) |
| 18. セイケムジャパン合同会社 | 36 ユニオン昭和(株) |

編集後記

6月より前任者から編集委員を引き継ぎました。これまでは一読者の立場でしたが、編集委員の一人として、微力ながら本誌の魅力向上に貢献できれば幸いです。

個人的な話となり恐縮ですが、私は学生時代にゼオライトはおろか、その他の多孔体や無機酸化物材料にも馴染みがなく、ゼオライトについてはもっぱら仕事を通じて学んできました。そのような人間にとっては、やはり日本語の専門誌というのは気軽に手に取りやすく、貴重な情報源の一つだと思います。特に現在は初学者向け企画の充実が図られていることもあり、これらを通じて読者の方々が多孔体材料に親しみ、裾野が広がることを期待しています。

さて、昨年11月下旬、函館においてゼオライト研究発表会（第34回）が開催されました。大変残念ながら自身の参加は叶いませんでしたが、参加者より例年の如く活発な議論が行われたと伺っています。また今年はオーストラリアのパースでIZCが開催されます。大変素敵な場所ですので、皆さん参加をご検討してはいかがでしょうか。

(Y.N.)

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)

石原慎二郎（住友化学）

Shinjiro Ishihara (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)

檜木祐介（東ソー）

Yusuke Naraki (TOSOH Corp., Shunan)

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)

深澤 峻（出光興産）

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

望月 大（東京電機大）

Dai Mochizuki (Tokyo Denki University, Tokyo)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 36, No. 1 平成31年1月31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

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