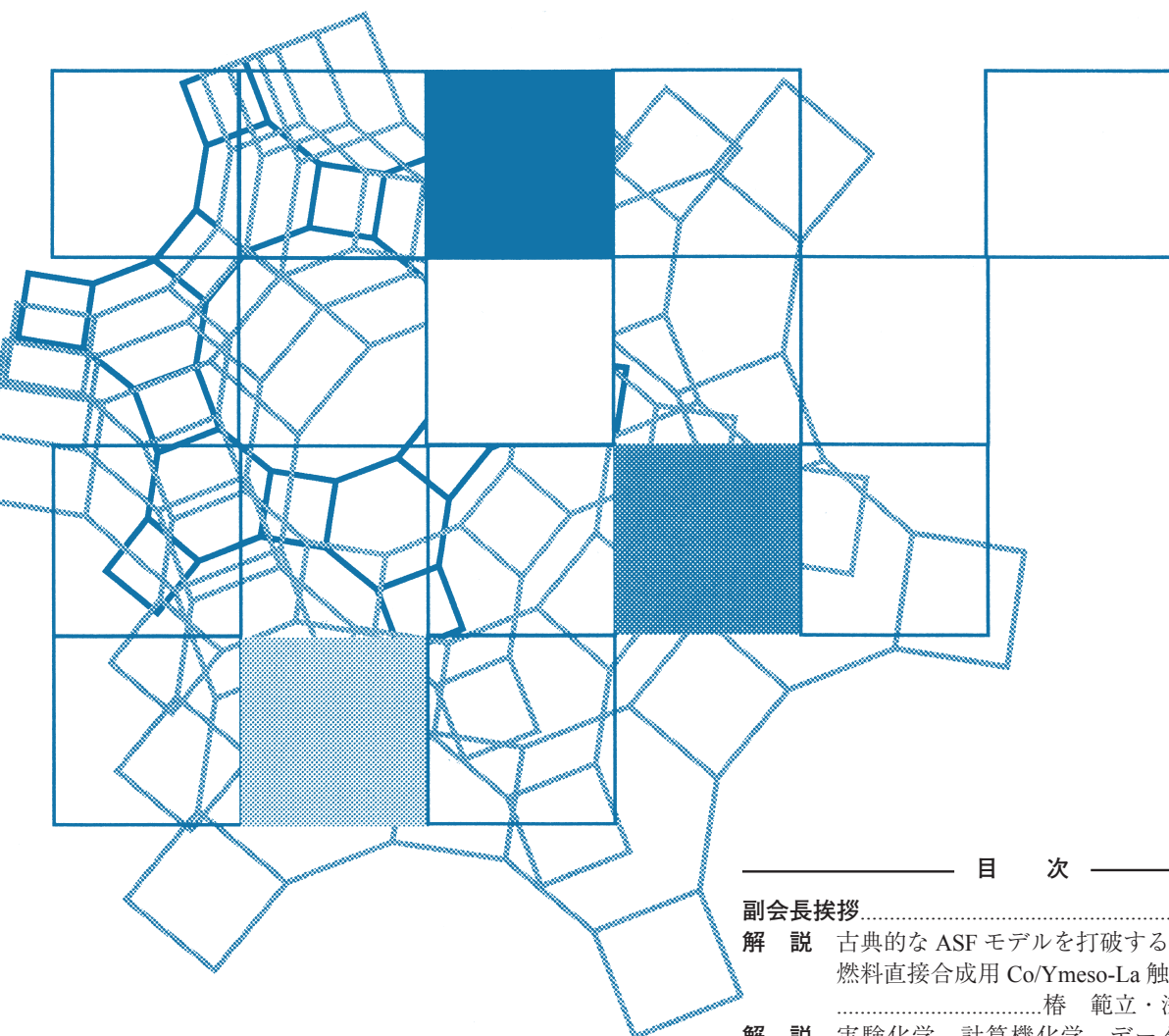


Vol.36
No.3
2019

ゼオライト



目 次

副会長挨拶.....	63
解 説 古典的な ASF モデルを打破するジェット 燃料直接合成用 Co/Ymeso-La 触媒椿 範立・浅野伸悟 ...	64
解 説 実験化学, 計算機化学, データサイエ ンスの融合による設計的ゼオライト合成村岡恒輝・ チャイキッティスイン ワッチャロップ・ 大久保達也 ...	75
トピックス ゼオライトの solvent/OSDA-free 合成三宅浩史・西山憲和 ...	84
基礎講座 (第七回) ゼオライト以外の規則性多孔体は 何がありますか?	88

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 副会長挨拶 》



ユニオン昭和株式会社 技監
松倉 実

大久保会長のもとで昨年より副会長を仰せつかりました。本学会が法人としての礎を引き続き強化していくために、企業会員の一員としての立場で会長が掲げております会運営の目標

- ・若手会員の活動の積極的な支援
 - ・産業界の会員とアカデミアの会員との連携強化
- につきまして微力ではありますがお役に立てればと思っております。

学会活動を活発にするには、現在活動を主導で支えていただいているアカデミアの会員に頼るだけでなく、企業会員が個人としても学会や関連行事に積極的に参加できる魅力ある学会にしていくことが必要だと考えております。学会の発展には、ゼオライトの研究開発が不可欠ですが、研究成果を活かす産業用途も必要であり、これはこれまでゼオライト学会を牽引してきた学・官に属する会員の皆様の力ばかりでなく、市場に日頃から接している産に属する会員の皆様からの情報が不可欠です。

学会として毎年開催しております夏の学校やセミナーは、将来「ゼオライトの開発」を担う企業の若手研究者の良い基礎技術習得の機会となっております。一方研究発表会では、アカデミア会員による「合成(モノづくり)」、「評価・解析」の件数が多く、「応用・利用」の領域の発表件数が少ない傾向にあ

り、企業側からは学会が少し遠い存在となっているのも事実です。

新鮮な市場情報を持つ企業研究員の参加を増加させること、そしてこの情報を基にした企業のニーズに沿う想像力豊かで創造的な発表が増えれば、産業界会員とアカデミア会員との情報共有が促進され、学会の更なる活性化が期待できます。学会との接点を求める産業界の会員が増えれば、そこから新たな連携が生まれ会の発展に繋がると信じております。

私も本誌のVol.35, No.2 (2018) にトピックスとして寄稿させていただきましたが、2011年3月11日の東日本大震災による福島原発のアクシデントに対応する国産ゼオライト除染剤の開発に従事した際、国難に対しタイムリーに対応するべく、産業界単独ではなく産学官の共同で開発した経験があります。本体験を活かし、企業側からの理事として皆様に今まで以上に興味や関心を寄せていただけるような学会となるよう力を尽くせればと考えております。

会員の皆様におかれましても積極的な学会活動へのご参加を宜しく申し上げます。最後になりましたが、本学会は今年で創立35周年を迎えております。諸先輩会員の皆様が築いてこられた「ゼオライト学会」の伝統を大切に継承し、学会運営のお手伝いをさせていただきます。

《 解 説 》

古典的なASFモデルを打破する ジェット燃料直接合成用Co/Y_{meso}-La触媒

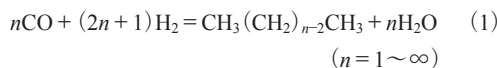
椿 範立・浅野伸悟

近年、FT (Fischer-Tropsch) 合成技術を用い、その複雑な反応経路を制御することにより目的生成物の選択性を向上させるという研究が盛んに行われている。筆者らは、修飾されたメソ体ゼオライト-コバルト触媒を用いることにより一酸化炭素と水素の混合ガスである合成ガスから一段階で様々な液体燃料を二次水素化精製処理なしに高い選択率で合成することに成功した。具体的には、メソ細孔を有するY型ゼオライトとコバルト(Co)を組み合わせた触媒を用い、La, Ceなどの修飾によってゼオライトの酸性度と細孔径の調整を行うだけで、ガソリン燃料、ジェット燃料、軽油燃料をそれぞれ74, 72, 58%という高い選択率で直接合成できた。特に合成ガスからのジェット燃料の一段合成は世界初で成功した。この結果は従来のFT合成における生成物分布の法則であるAnderson-Schulz-Flory (ASF) 分布から逸脱したものである。我々は炭素-炭素結合分解寄与度、炭素連鎖成長確率という二つの要素を含むより包括的な新しい生成物分布モデルを確立した。

キーワード：Fischer-Tropsch 合成，Anderson-Schulz-Flory 分布，Y型ゼオライト，二元機能触媒，ジェット燃料

1. はじめに

近年、天然ガス、バイオマス、石炭を原料として液体燃料を合成する手法が注目されている^{1,2)}。その典型的な合成経路を図1に示す。天然ガス、バイオマス、石炭は水蒸気処理後、ガス化または部分酸化を経て合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)へと転換される。合成ガスはさらにFT (Fischer-Tropsch) 合成を経由することで液体燃料やワックス(C₂₁以上の炭化水素)へと変換される。FT合成は式(1)で表される。



液体燃料とワックスは同時生成するため、収率向上を目的として、ワックス成分については液体炭化水素と分離後、さらに固体酸触媒を用いて水素化改

質や水素化分解など、液体燃料へ変換する別の工程が必要となる。この工程には専用の反応塔と触媒が必要となるため生産コストが高くなってしまう。従って、特定の液体燃料を一段階で選択的に合成できる技術を確立することで現代エネルギー産業の発展につながることが容易に予測される。

一般的に、FT合成により合成された炭化水素燃料は硫黄分や芳香族化合物をほとんど含まないため石油精製由来の燃料よりクリーンであるといえる。しかし、FT合成による炭化水素生成物は一般的に広い炭素数(炭化水素分子内の炭素原子数)分布を有し、これはASF (Anderson-Schulz-Flory) 分布として昔から確立されている^{3,4)}。長い間、FT合成の生成物はASF法則に従うものだと考えられ、その大半が予測可能であった。しかし、従来のASF法則は長鎖の炭化水素中の炭素-炭素結合を分裂させるような触媒作用を持つ触媒には適応できず、そのような触媒における生成物分布は従来のASF分布とは大きく逸脱したものであった。この現象を踏まえ、炭素鎖成長と炭素鎖切断の二つの触媒作用を持つFT合成用二元機能触媒においても正確な生成物分布が必要とされていた。

受理日：2019年5月7日

富山大学大学院理工学研究部工学系応用化学

〒930-8555 富山市五福3190 番地

E-mail: tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

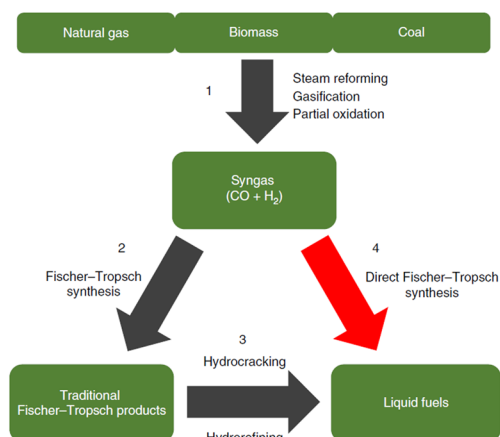


図1. 天然ガス、バイオマス、石炭のFT合成を経由した液体燃料への変換プロセス

ASF法則では、炭素 n の活性種が炭素 $n+1$ の活性種へ成長する速度の定数 k_p 、炭素 n で重合が停止する速度の定数を k_t とすれば、炭素数 n の活性種の連鎖成長確率 α は式(2)で表される。

$$\alpha = k_p / (k_p + k_t) \quad (2)$$

炭素数 n の重合生成物の全重合生成物に占める重量分率 W_n を示した式(3)が重合反応の重合度分布を示すAnderson-Schulz-Flory式である^{5,6)}。

$$W_n = n\alpha^{(n-1)}(1-\alpha)^2 \quad (3)$$

FT合成用触媒では、生成物はおおむね重合確率則に従うため、高い選択率で目的の留分を得ることができない。具体的に、ガソリン燃料(C_5-11)、ジェット燃料(C_8-16)、軽油燃料(C_{10-20})では選択率がそれぞれ48, 41, 40%という値を超えられないと予測されていた。様々な研究機関がFT合成によるこれらの生成物の選択率向上のために研究を行った結果、ガソリン、軽油燃料については増加傾向が見られたが、ジェット燃料については依然として選択率を向上させることは困難を極めていた。

現在、FT合成には鉄(Fe)とコバルト(Co)が活性金属として使用されている。Fe系の触媒は反応温度域が比較的広く、様々な H_2/CO 比の合成ガスが用いられるのに対し、Co系の触媒は、一般的に高転化率かつ長鎖炭化水素が高選択率で合成される^{1,5)}。またZSM-5や β 型のゼオライトは多元機能触媒(ここでは炭化水素の異性化と炭素-炭素結合

の切断という二つの役割を担う)として炭素鎖 C_5-12 付近の液体燃料成分の一段階合成に用いられている^{7,8)}。これまでに一部の研究報告においては触媒の特性を変化させるだけで各燃料をより高選択率で得ることに成功していたが、高選択率で液体燃料成分を合成しようとする、一種類のゼオライトが直接合成可能な燃料成分は一種類のみであった⁷⁻⁹⁾。

本研究では、Coが担持されたメソ細孔を有するY型ゼオライト(Co/Y_{meso})をベースとし、特定の化学種を導入させることで合成ガスから直接、ガソリンやジェット燃料、軽油などの液体成分をそれぞれ高い選択率で合成することに成功した。特に、重質イソパラフィンを含むジェット燃料については、選択率が72%と高い値を示し、合成ガスからジェット燃料の直接合成に世界初で成功した¹⁰⁾。さらにFT直接合成用二元機能触媒に対する生成物分布モデルを新たに確立した。本分布モデルは、重質炭化水素の炭素-炭素結合の分裂度合いも考慮したものである。

2. 触媒の調製と反応

市販の $Y_{micro}-Na$ (Si/Al=2.8, 東ソー(株))とEDTA(ethylenediamine-tetraacetic acid)水溶液をフラスコの中に入れ、373 Kで6時間攪拌させつつ還流を行った。その後ろ過により固体を分離、乾燥させた後、水酸化ナトリウム水溶液内に加え、338 Kで0.5時間攪拌を行った¹¹⁾。このようにして調製したメソ細孔を有する $Y_{meso}-Na$ ゼオライトをろ過、乾燥を経た後に、各 NH_4^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Li^+ , K^+ 硝酸塩水溶液の中に入れ、353 Kで12時間攪拌し、イオン交換を行った。さらにろ過後、823 Kで6時間、Air下で焼成を行った。これらの操作により粉末状担体である $Y_{meso}-H$, $Y_{meso}-Ce$, $Y_{meso}-La$, $Y_{meso}-Li$, $Y_{meso}-K$ ゼオライトが得られた。また対照実験用に、 $Y_{micro}-Na$ ゼオライトにそれぞれ硝酸 NH_4^+ , Ce^{3+} を用いて上記と同様にして $Y_{micro}-H$, $Y_{micro}-Ce$ ゼオライトを調製した。

さらに各 Y_{meso} 型ゼオライトに15 wt%のコバルトを担持するために、硝酸コバルト六水和物を用い、融解浸透法によってそれぞれ15 wt% Co/Y_{meso} 触媒を得た¹¹⁾。まず、硝酸コバルト六水和物と Y_{meso} ゼオライトを混合し、乳鉢を用いて0.5時間すりつぶした。その後ガラス容器に入れて333 K, 48時間、

Air 下で乾燥後, 673 K, 4時間, N₂ 下 (40 mL/min) で焼成を行った。以上の操作により, Co/Y_{meso}-H, Co/Y_{meso}-Ce, Co/Y_{meso}-La, Co/Y_{meso}-Li, Co/Y_{meso}-K 触媒を得た。また対照実験用として Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Co/Y_{meso}-Na, Co/Y_{micro}-Na, Co/Y_{micro}-H 触媒も上記と同様の方法で調製した。反応は固定床流通式反応装置を用いた。各触媒は反応直前に 673 K, 8時間, H₂ (60 mL/min) 下で還元を行い, 反応温度 523 K, 反応圧力 2.0 MPa, 合成ガス組成比 H₂/CO = 1, 合成ガス流量 18 mL/min, 接触時間 10 gh/mol, 触媒量 0.5 g, 反応時間 10 時間の条件下で FT 合成反応を実施した。また, 各触媒における炭素-炭素結合の分解能を評価するために *n*-ヘキサデカン (n-C₁₆) を反応原料として分解反応を行った。上記同様, 固定床流通式反応装置を用いて, 反応前に 673 K, 8時間, H₂ (60 mL/min) 下で還元を行い, 反応温度 523 K, 反応圧力 2 MPa (H₂ ガス条件下), H₂ ガス流量 60 mL/min, 触媒量 0.5 g, 反応時間 10 時間の条件下で反応を行った。なお *n*-ヘキサデカンは送液ポンプを用いて反応管に導入した (0.24 mL/h)。両反応ともガス成分についてはオンライン TCD, FID, 液体成分についてはオフライン FID での分析を行った。

3. FT 直接合成反応結果とその生成物分布

表 1, 図 2 に FT 直接合成反応の結果を示す。

従来の FT 合成用触媒である Co/SiO₂ 触媒と Co/Al₂O₃ 触媒はいずれも液体燃料成分の選択率が低く, C₂₁₊ のワックス成分の選択率が高かった。この結果から, ワックス成分のクラッキング反応により液体燃料成分の選択率を向上させる必要があることがわ

かる。Co/Y_{micro}-Na 触媒は従来の触媒よりも C₅₋₂₁ の液体燃料成分の選択率が高かった。しかし, 望ましくない CH₄ や C₂₋₄ などのガス成分の選択率も高かった。そこでメソ細孔を有する Y 型ゼオライト (Co/Y_{meso}-Na) を用いると, ガス成分生成物の選択率は低く, 重質炭化水素生成物の選択率を高くすることができた⁹⁾。また n-C₁₆ 分解反応においてもガス成分の選択率が低く, C₅₋₂₀ の液体燃料の選択率が高かった (図 2a, 表 2, 3)。しかし, Co/Y_{meso}-H 触媒に関しては, C₅₋₂₀ の液体燃料成分の選択率は低く, C₂₁₊ の重質炭化水素成分が完全に分解され, 望まれない CH₄ や C₂₋₄ の選択率が高かった。

一般的にゼオライトのブレンステッド酸がワックス成分の水素化分解または異性化を引き起こす¹²⁾。そこで, NH₃-TPD 測定 (Temperature programmed desorption of ammonia) とピリジン吸着法を用いた FT-IR 測定 (Fourier-transform infrared spectroscopy) によって各ゼオライトの酸点の評価分析を行った (図 3c, 3d)。NH₃-TPD 測定では高温領域 (600 K 以上) にピークがあれば, ブレンステッド酸点と NH₃ の相互作用が強く, 強い酸点を有するといえる¹³⁾。一方, 600 K を下回る領域のピークは, 相互作用が弱く, 担体と NH₃ との物理吸着を意味している。図 3c より Y_{meso}-La, Y_{meso}-Ce, Y_{meso}-H 触媒の順で高温領域 (600 K 以上) のピークエリアが増え, ブレンステッド酸強度と酸量がともに大きくなり, Y_{meso}-Na, Y_{meso}-K 触媒ではブレンステッド酸を有していないことがわかる¹³⁻¹⁵⁾。FT-IR 測定では, ルイス酸, ブレンステッド酸の酸点を区別して評価することが可能である^{14, 15)}。図 3d より, 1544 cm⁻¹ 付近の吸収帯

表 1. 各触媒における FT 直接合成反応結果

Catalyst	CO Conv. [%]	Hydrocarbon Selectivity [%]				C _{iso} /C _n	C _{olefins} [%]	CTY [mol _{Co} kg _{Co} ⁻¹ h ⁻¹]	
		CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₋₂₀	C ₂₁₊				
Co/SiO ₂	47	8.8	4.4	64	23	0.6	18	155	
Co/Al ₂ O ₃	46	7.7	4.9	62	25	0.5	17	152	
Co/Y _{meso}	Co/Y _{micro} -Na	36	14	9.4	71	6.1	0.8	26	119
	Co/Y _{meso} -Na	32	11	5.4	72	12	0.7	24	106
	Co/Y _{meso} -H	28	17	19	64	0	2.2	12	93
	Co/Y _{meso} -Ce	34	11	6.6	82	0	2.3	18	112
	Co/Y _{meso} -La	40	9.5	4.5	86	0	3.3	17	132
	Co/Y _{meso} -Li	38	11	4.0	72	13	0.6	18	126
	Co/Y _{meso} -K	30	12	3.9	74	10	0.4	19	99

C_{olefin} % は C₅-C₂₀ の中のオレフィン %, CTY (Cobalt-time-yield) は 1 時間に Co 1 kg あたりに転化された CO のモル量を表す。

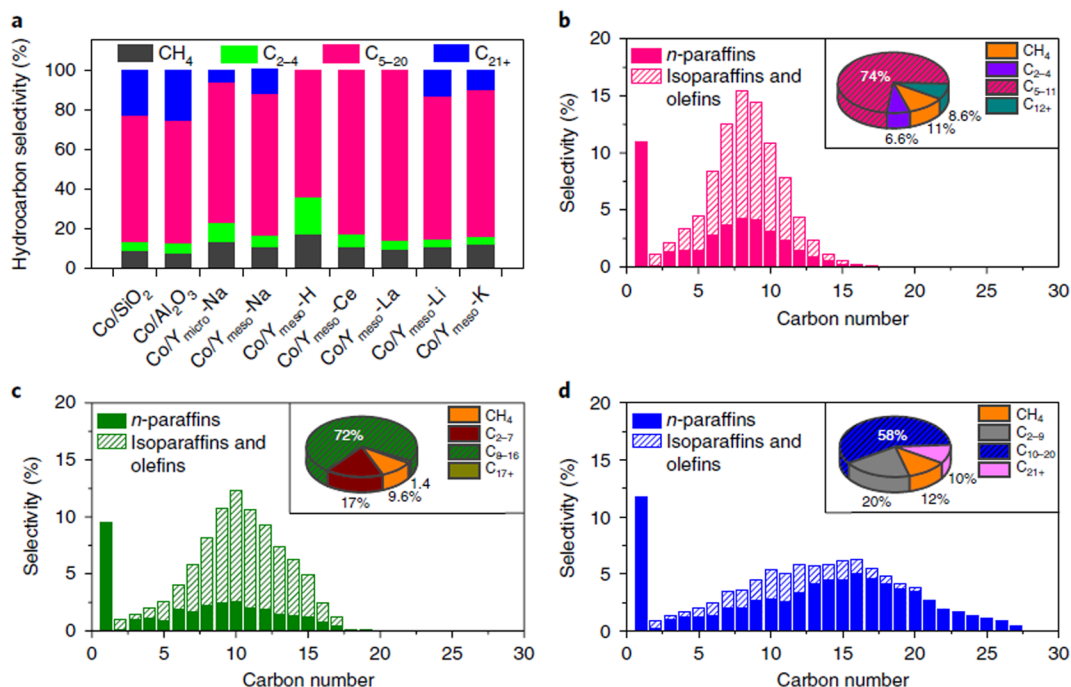


図2. (a) 各触媒におけるFT直接合成反応結果 (b) Co/Y_{meso}-Ce触媒の生成物分布 (c) Co/Y_{meso}-La触媒の生成物分布 (d) Co/Y_{meso}-K触媒の生成物分布

表2. 異なる細孔構造および異なる酸性質を有するゼオライトを用いたFT直接合成反応結果

Catalyst	CO Conv. [%]	Hydrocarbon Selectivity [%]				C _{iso} /C _n
		CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₋₂₀	C ₂₁₊	
Co/Y _{micro} -Na	36	14	9.4	71	6.1	0.8
Co/Y _{meso} -Na	32	11	5.4	72	12	0.7
Co/Y _{micro} -H	30	23	26	51	0	2.7
Co/Y _{meso} -H	28	17	19	64	0	2.2

表3. 異なる細孔構造および異なる酸性質を有するゼオライトを用いたn-C₁₆分解反応結果

Catalyst	n-C ₁₆ Conv. [%]	Hydrocarbon Selectivity [%]			C _{iso} /C _n
		CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₋₁₅	
Co/Y _{micro} -Na	90	23	3.0	74	0.01
Co/Y _{meso} -Na	93	15	1.4	84	0.02
Co/Y _{micro} -H	94	0.5	39	60	2.4
Co/Y _{meso} -H	97	1.9	25	73	2.1

はブレンステッド酸によるものと考えられる。また 1490 cm⁻¹ 付近の吸収帯はブレンステッド酸とルイス酸のピーク両方を示している。1440 cm⁻¹ 付近の吸収帯はルイス酸によるものと考えられる。以上のことから、Y_{meso}-Hゼオライトが最も強いブレンステッド酸を有することが判明した。Y_{meso}-La, Y_{meso}-

Ceゼオライトが弱いブレンステッド酸を有している理由は、Y_{meso}ゼオライト内では希土類のカチオンが部分的加水分解により水和された状態にあるからだと推測される¹⁶⁾。

またCo/Y_{meso}-H触媒は60時間のFT合成反応において転化率が20%にまで減少し、液体燃料中のガ

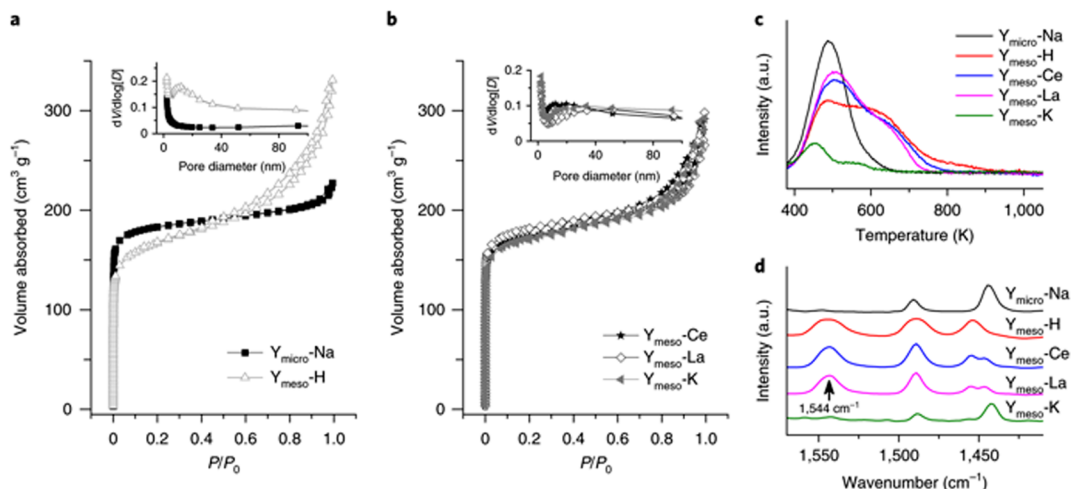


図3. Y_{meso} の細孔構造と酸性度の測定 (a), (b) $Y_{\text{micro-Na}}$, $Y_{\text{meso-H}}$, $Y_{\text{meso-Ce}}$, $Y_{\text{meso-La}}$, $Y_{\text{meso-K}}$ ゼオライトにおける Ar 吸脱着等温線と細孔径分布 (c) 各種ゼオライト触媒の NH_3 -TPD 測定結果 (d) 各種ゼオライト触媒のピリジン吸着法 FT-IR 測定結果

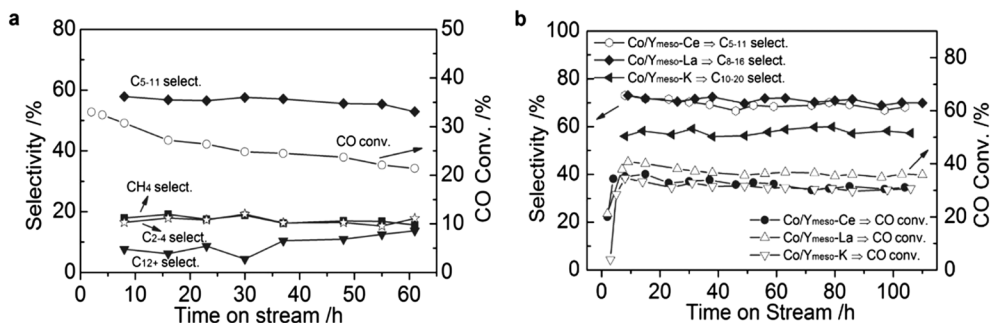


図4. FT 合成における触媒寿命評価 (a) $\text{Co}/Y_{\text{meso-H}}$ 触媒 (b) $\text{Co}/Y_{\text{meso-Ce}}$, $\text{Co}/Y_{\text{meso-La}}$, $\text{Co}/Y_{\text{meso-K}}$ 触媒

ソリン成分の選択率も低かった (図4a)。この結果から、 $\text{Co}/Y_{\text{meso-H}}$ 触媒の過大なプレストレスド酸が触媒活性の不安定化と重質炭化水素の過剰分解を引き起こしたことが判明した。

一方、 $\text{Co}/Y_{\text{meso-Ce}}$ と $\text{Co}/Y_{\text{meso-La}}$ 触媒は C_{5-20} の液体燃料成分の選択率、 $\text{C}_{\text{iso}}/\text{C}_n$ 比ともに $\text{Co}/Y_{\text{meso-Na}}$ 触媒よりも高い値を示した (図2a, 表1)。さらに $\text{Co}/Y_{\text{meso-Ce}}$ 触媒についてはガソリン燃料の選択率が74% (図2b)、 $\text{Co}/Y_{\text{meso-La}}$ 触媒についてはジェット燃料の選択率が72% (図2c) という高い値を示した。この二つの触媒は、液体燃料成分の選択性に加えて、CO 転化率が非常に安定していた (図4b)。対照実験として、 SiO_2 担体 (汎用的担体として) に La を担持した $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-La}$ 触媒を調製し反応を行ったが、生成物の炭素数分布は広く、イソパラフィンについ

ても選択率向上には至らなかった (図5)。イソパラフィンを多く含む生成物はオクタン価が高く、ガソリン燃料として有効に活用できる上、ジェット燃料として使用した際に、融点を下げることができる。

さらに、 $\text{Co}/Y_{\text{meso-Li}}$, $\text{Co}/Y_{\text{meso-K}}$ 触媒をそれぞれ用いた反応では、 $\text{Co}/Y_{\text{meso-Na}}$ 触媒と似た生成物分布を有し、どちらの触媒も液体燃料 (C_{5-20}) のうち軽油燃料の割合が高かった。 $\text{Co}/Y_{\text{meso-K}}$ 触媒は軽油燃料の選択率が58%であり、 $\text{C}_{\text{iso}}/\text{C}_n$ 比は0.4と低い値であった (図2d, 表1)。高品質の軽油燃料はイソパラフィン量が少ないことが求められるため、 $\text{Co}/Y_{\text{meso-K}}$ 触媒は他の触媒よりもその基準を満たしているといえる。加えてこの触媒は安定したCO転化率と高軽油燃料選択率を示した (図4b)。以上の結果から、 Y_{meso} ゼオライトを用いた時のみ、特定の

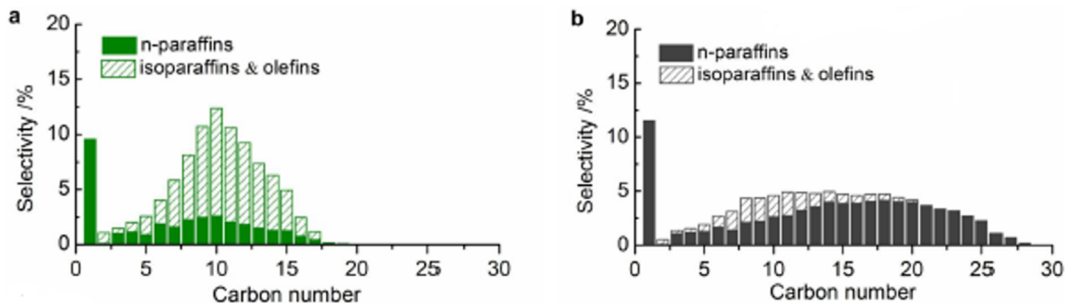


図5. 異なる担体を用いたCo-La触媒によるFT合成の生成物分布 (a) Co/Y_{meso}-La触媒 (b) Co/SiO₂-La触媒

表4. 各ゼオライトにおけるAr吸脱着測定結果 (a) BET比表面積 (b) 細孔径2-50 nmにおける比表面積 (c) マイクロポアの細孔容積 (d) メソポアの細孔容積 (e) メソポアの細孔径 (f) マイクロポアの細孔径

Sample	A_{BET}^a [m ² g ⁻¹]	A_{meso}^b [m ² g ⁻¹]	V_{micro}^c [cm ³ g ⁻¹]	V_{meso}^d [cm ³ g ⁻¹]	D_{meso}^e [nm]	D_{micro}^f [nm]
Y _{micro} -Na	540	54	0.20	0.07	/	0.7
Y _{micro} -H	536	51	0.21	0.09	/	0.7
Y _{meso}						
Y _{meso} -Na	552	138	0.18	0.27	17	0.7
Y _{meso} -H	504	126	0.14	0.25	14	0.7
Y _{meso} -Ce	515	103	0.17	0.19	21	0.7
Y _{meso} -La	536	76	0.18	0.15	29	0.7
Y _{meso} -K	512	99	0.16	0.20	25	0.7

液体燃料が得られることが判明した。

4. 各ゼオライトにおける細孔分析

各触媒それぞれの細孔構造を比較するためにAr吸脱着測定(図3a, 3b, 表4), エネルギー分散型X線分析装置つき透過型電子顕微鏡(TEM-EDS)による測定(図6), X線回折測定(XRD)を行った(図7c)。Ar吸脱着測定, XRD測定から, 各Y_{meso}ゼオライトは多数のメソポーラス構造を有するが, メソポア, マイクロポアのそれぞれの比表面積, 細孔径, 細孔容量から判断するにマイクロポアとしての性質も有していることが判明した。TEM-EDSより, 各Y_{meso}ゼオライトはY_{micro}-Naと比較することでメソポーラス構造を有していることがわかり, 各カチオンが確実に存在することが確認できた。さらに細孔形状の違いで生じる特性について調査するために同化学種, 異細孔構造を有するゼオライト担体を用いてAr吸脱着測定(比表面積, 細孔径, 細孔容量測定), H₂-O₂法(Co還元度測定), H₂化学吸着法(H₂吸着量測定), TEM(Co粒子径の測定), XRD(Co₃O₄お

よびCoの粒子径測定)による分析を行った(図7a, 7b, 表5)。Co/Y_{micro}-Na触媒とCo/Y_{meso}-Na触媒についてはCo還元度, Co分散度, 粒子径は似ていたがCo/Y_{meso}-Na触媒はCo/Y_{micro}-Na触媒よりFT合成, n-C₁₆分解測定のどちらにおいても重質炭化水素の選択率が高かった。同じような現象がCo/Y_{micro}-H触媒とCo/Y_{meso}-H触媒の間でも確認された(表2, 3)。これらの結果からメソポーラス構造が生成物選択性を決定するに重要な要因であることが判明した。

5. 反応メカニズム

Yゼオライトのメソ細孔は反応の進行に不可欠である。嵩高い異性体炭化水素, 長鎖炭化水素がスムーズに触媒粒子から脱出するために, マイクロ細孔よりメソ細孔の存在は重要である。さらに水素がCOより拡散しやすいため, マイクロ細孔のみでは細孔内H₂/CO比がより高くなり, このような水素リッチな環境では炭素連鎖成長が困難になり, メタンも過剰に生成する。メソ細孔の導入は炭素連鎖成長を促進することおよび嵩高い異性体炭化水素, 長

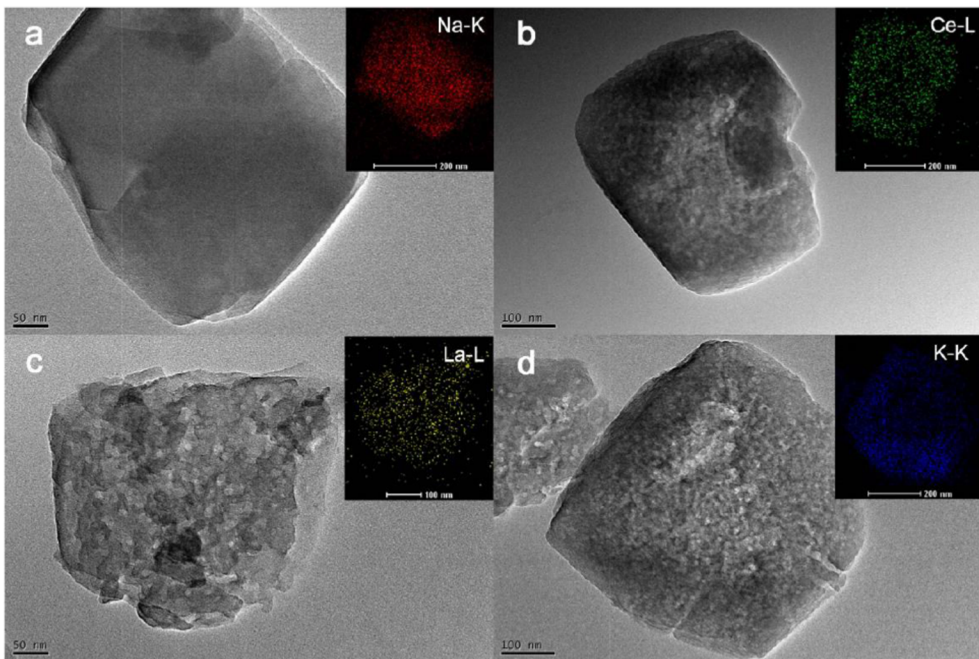


図6. $Y_{\text{micro-Na}}$, Y_{meso} ゼオライトのTEM-EDS観察結果 (a) $Y_{\text{micro-Na}}$ (b) $Y_{\text{meso-Ce}}$ (c) $Y_{\text{meso-La}}$ (d) $Y_{\text{meso-K}}$
スケールバー：TEM像, EDS像 (a) 50 nm, 200 nm (b) 100 nm, 200 nm (c) 50 nm, 100 nm, 200 nm (d) 100 nm, 200 nm

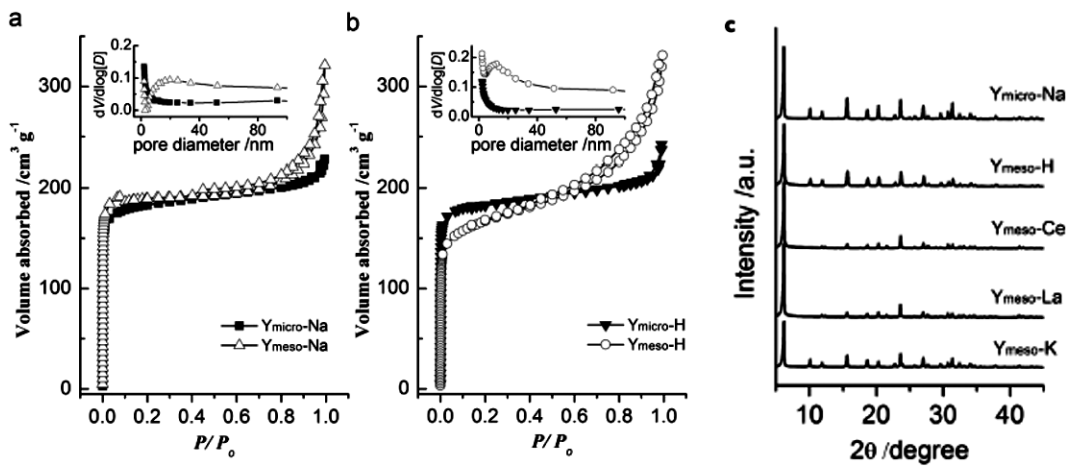


図7. (a) $Y_{\text{micro-Na}}$, $Y_{\text{meso-Na}}$ ゼオライトにおけるAr吸脱着等温線と細孔分布 (b) $Y_{\text{micro-H}}$, $Y_{\text{meso-H}}$ ゼオライトにおけるAr吸脱着等温線と細孔分布 (c) 各ゼオライトにおけるXRD測定結果

鎖炭化水素の脱出両方に貢献できる。Kの導入がYゼオライトの酸点をほとんどなくし、ノルマル体のFT軽油成分を多く保留した。一方、Ceの導入によってCo/ $Y_{\text{meso-Ce}}$ 触媒には強酸点が非常に多く生成し、水素化分解と異性化能力をかなり発揮し、FT軽油成分をiso-C₈などのガソリンまで変換した。

Co/ $Y_{\text{meso-La}}$ 触媒はCo/ $Y_{\text{meso-Ce}}$ 触媒より強酸点が少なく、水素化分解と異性化能力も相対的に弱く、FT軽油成分をiso-C₁₁などのジェット燃料まで変換した。

表5. 各触媒における物理化学的な特性 (a) Co還元度 (b) H₂化学吸着量 (c) Co₃O₄の粒子径 (d) Co分散度 (H₂化学吸着量から算出) (e) Coの粒子径 (XRDから算出) (f) Coの粒子径 (TEMから算出)

Sample	Reduction degree ^a [%]	H ₂ chemisorption amount ^b [μmol g ⁻¹]	Size of Co ₃ O ₄ ^c [nm]	Co dispersion ^d [%]	Co diameter ^e [nm]	Mean Co size ^f [nm]
Co/Y _{micro} -Na	77	64	22	6.5	15	19
Co/Y _{meso} -H	49	53	16	8.5	11	16
Co/Y _{meso} -Ce	70	72	19	8.1	12	16
Co/Y _{meso} -La	73	85	14	9.2	10	13
Co/Y _{meso} -K	80	76	17	7.5	13	14
Co/SiO ₂	84	79	16	7.4	13	/

表6. 従来のASF分布での生成物選択率 (ASF分布より算出した $\alpha=0.9$ という値を採用した) と各Co/Y_{meso}触媒を用いたFT直接合成反応における β の算出値: (a) ガソリン (b) ジェット燃料 (c) 軽油燃料

Sample ^a	Hydrocarbon Selectivity [%]				C ₁₂ + Contribution degree (β)
	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₋₁₁	C ₁₂₊	
Ideal ASF distribution	1.0	7.1	26	66	0.7
Co/Y _{meso} -Ce	11	6.6	74	8.6	

Sample ^b	Hydrocarbon Selectivity [%]				C ₁₇ + Contribution degree (β)
	CH ₄	C ₂₋₇	C ₈₋₁₆	C ₁₇₊	
Ideal ASF distribution	1.0	18	33	48	0.8
Co/Y _{meso} -La	9.6	17	72	1.4	

Sample ^c	Hydrocarbon Selectivity [%]					C ₂₁ + Contribution degree (β)
	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₋₉	C ₁₀₋₂₀	C ₂₁₊	
Ideal ASF distribution	1.0	7.1	18	37	36	0.6
Co/Y _{meso} -K	12	3.9	16	58	10	

6. FT直接合成用二元機能触媒のための新しいASF分布モデルの確立

従来のASF分布モデルはFT合成反応における生成物の分布を表す際に、炭素鎖成長率 α を用いて上手く描写されていた(式3)³⁻⁶⁾。この分布モデルを用いることで、従来使われてきたSiO₂またはAl₂O₃担体にCoやFeを活性金属として用いたFT合成用触媒では、それぞれに対する液体燃料生成物の選択率はおおよそが予測可能であった。しかしながら、Co/Y_{meso}触媒では炭化水素生成物中の炭素-炭素結合切断作用が現れ、生成物分布が劇的に変化した。この結果は従来のASF分布モデルから大きく逸脱したものであり、その生成物選択率を図8aに示す。よって筆者はFT直接合成用二元機能(炭素連鎖成長と炭素連鎖切断)触媒を用いた際の、より包括的

な生成物分布モデルを描写するために重質炭化水素を液体燃料に変換させる能力を数値化した、分解寄与度 β を新たに設定した。

FT直接合成用二元機能触媒の生成物分布モデルを描写するにあたり、従来触媒であるCo/SiO₂触媒を用いてCo/Y_{meso}触媒と比較したところ、Co/SiO₂触媒では、Co粒子サイズが類似していたことと炭素-炭素結合分解寄与度が低かったことから、C₅₋₁₁の炭化水素生成物において $\alpha=0.9$ という理想的な炭素鎖成長確率の値が得られた(図8a, 表5)。Co/Y_{meso}触媒においてこの α の値と様々な液体燃料成分の選択率の値を式7-12³⁻⁶⁾に代入することによって炭素-炭素結合分解度を算出した。この計算結果から各Co/Y_{meso}触媒における β の値は、ガソリン、ジェット燃料、ディーゼル燃料それぞれ0.7, 0.8, 0.6

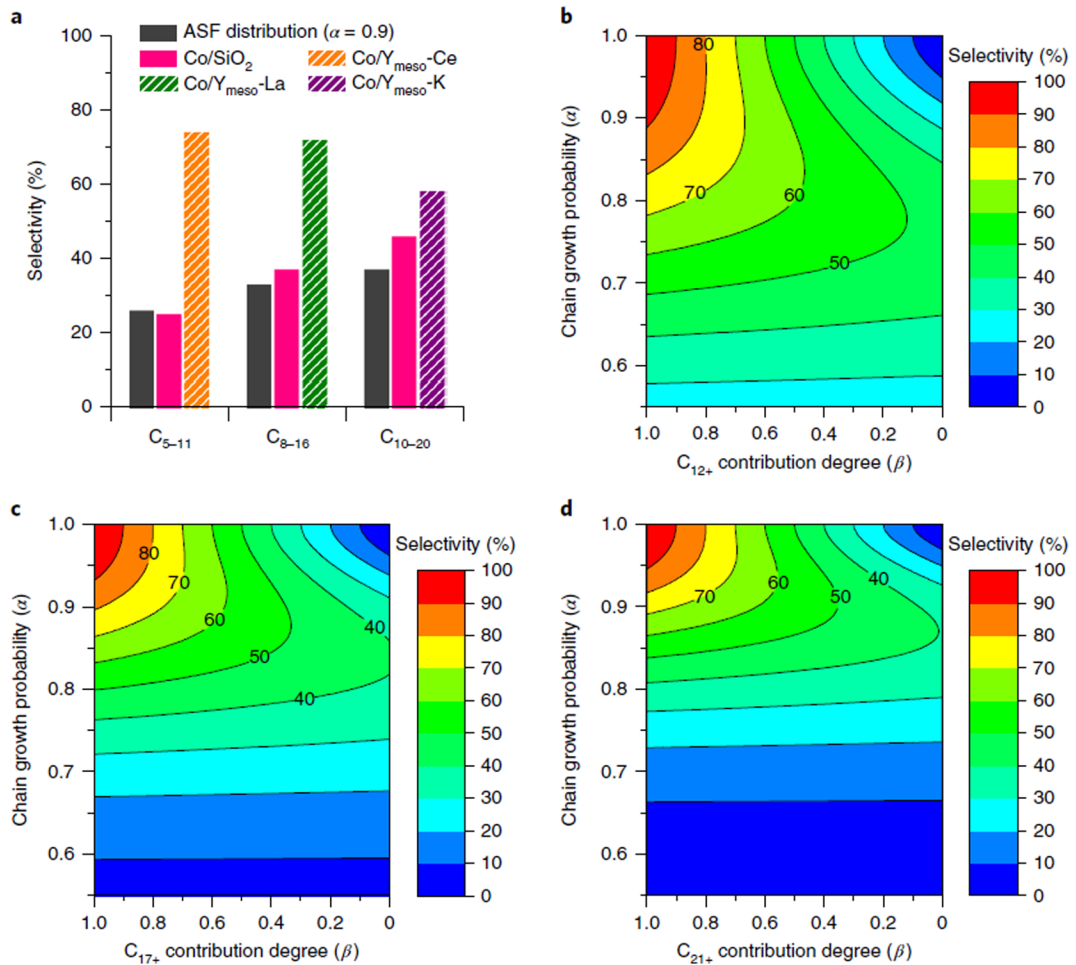


図8. 従来のASF分布とFT直接合成用二元機能触媒の分布モデルの比較：(a) 従来のASF分布から算出した $\alpha=0.9$ という値を採用したときの生成物選択率(黒)とFT直接合成用二元機能触媒用分布モデルでの液体燃料選択率(その他の色)の比較 (b) ガソリンの分布モデル (c) ジェット燃料の分布モデル (d) 軽油の分布モデル

であった(表6)。

以上の過程で算出した α, β の二つのパラメーターに基づいて、ガソリン、ジェット燃料、ディーゼル燃料の生成物分布モデルを作成した(図8b-8d)。計算式は下記(3)-(12)に示す(S_n は生成物選択率)。図8b-8dの各液体燃料選択率の等高線図は、分解寄与度 β に対して炭素鎖成長確率 α の値をプロットすることによって得られた。x軸上の燃料分布はb, c, dそれぞれ C_{12+} , C_{17+} , C_{21+} の分解寄与度を表している。

$$W_n = n\alpha^{(n-1)}(1-\alpha)^2 \quad (3)$$

$$W_{1\sim 4} = \sum_{n=1}^4 (n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2) \quad (4)$$

$$W_{5\sim 11} = \sum_{n=5}^{11} (n\alpha^{(n-1)}(1-\alpha)^2) \quad (5)$$

$$W_{12+} = 1 - W_{1\sim 4} - W_{5\sim 11} \quad (6)$$

ガソリン分布モデルを描写する際に用いた式(7), (8)

$$\begin{aligned} W_{5\sim 11}' &= W_{5\sim 11} + \beta(1 - W_{1\sim 4} - W_{5\sim 11}) \\ &= \beta + (1-\beta) \times W_{5\sim 11} - \beta \times W_{1\sim 4} \\ &= \beta + (1-\beta) \times \sum_{n=5}^{11} (n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2) \\ &\quad - \beta \times \sum_{n=1}^4 (n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2) \end{aligned} \quad (7)$$

$$S_{5\sim 11}(\%) = W_{5\sim 11}' \times 100 \quad (8)$$

ジェット燃料分布モデルを描写する際に用いた式(9), (10)

表7. 従来のASF分布の各留分 ($\alpha=0.9$ を使用), 各種液体燃料分布の実験データと二元機能触媒の分布モデルから算出した生成物分布の比較: (a) Co/Y_{meso}-Ce触媒でのガソリン選択率 (b) Co/Y_{meso}-La触媒でのジェット燃料選択率 (c) Co/Y_{meso}-K触媒での軽油燃料選択率

Sample	Hydrocarbon Selectivity [%]		
	C ₅₋₁₁	C ₈₋₁₆	C ₁₀₋₂₀
Ideal ASF distribution	26	33	37
Bifunctional catalyst distribution model	72	72	59
Experimental distribution	74 ^a	72 ^b	58 ^c

$$W_{8-16}' = \beta + (1-\beta) \times \sum_{n=8}^{16} (n\alpha^{n-1} (1-\alpha)^2) - \beta \times \sum_{n=1}^7 (n\alpha^{n-1} (1-\alpha)^2) \quad (9)$$

$$S_{8-16}(\%) = W_{8-16}' \times 100 \quad (10)$$

軽油燃料分布モデルを描写する際に用いた式 (11), (12)

$$W_{10-20}' = \beta + (1-\beta) \times \sum_{n=10}^{20} (n\alpha^{n-1} (1-\alpha)^2) - \beta \times \sum_{n=1}^9 (n\alpha^{n-1} (1-\alpha)^2) \quad (11)$$

$$S_{10-20}(\%) = W_{10-20}' \times 100 \quad (12)$$

最終的に, 算出したFT直接合成用二元機能触媒の生成物分布での生成物選択率と本研究において反応に用いたCo/Y_{meso}触媒の実験値を比較するとそれぞれの液体燃料選択率での誤差は5%以内であった (表7)。

7. 総括

本研究ではCoナノ粒子に加え, 助触媒をY_{meso}ゼオライトに担持させた触媒を用いることで, ガソリン, ジェット燃料, ディーゼル燃料をそれぞれ高選択率で直接合成することができた。具体的には選択率がそれぞれ74, 72, 58%という従来のASF法則から予測される値と比べ, 非常に高い値を示した。各触媒における生成物の分布は, Y_{meso}ゼオライト中

の酸性度と細孔サイズの二つの要素, つまり炭素-炭素結合分解寄与度, 炭素連鎖成長確率が大きく関与することが判明した。また, FT合成用二元機能触媒の生成物分布について従来のASF分布よりさらに効果的に表すことができる分布モデルの創成を行った。特定の生成物の選択率を向上させるためにこれら二つのパラメーターを合理的にコントロールする必要があるといえる。以上のように, 異なる種類の液体燃料を一段階で合成する簡単な方法論を提案した。この統合的合成法は他の多段階触媒反応を一段合成反応にする可能性を示唆するものとなった。

参考文献

- 1) J. Bao, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catalysis*, **9**, 3026 (2019).
- 2) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, **106**, 4044 (2006).
- 3) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).
- 4) R. A. Friedel, R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212 (1950).
- 5) Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, *ChemCatChem*, **2**, 1030 (2010).
- 6) H. M. T. Galvis, J. H. Bitter, C. B. Khare, M. Ruitenbeek, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, *Science*, **335**, 835 (2012).
- 7) S. Sartipi, K. Parashar, M. J. Valero-Romero, V. P. Santos, B. van der Linden, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon, *J. Catal.*, **305**, 179 (2013).
- 8) J. Kang, K. Cheng, L. Zhang, Q. Zhang, J. Ding, W. Hua, Y. Lou, Q. Zhai, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5200 (2011).
- 9) X. Peng, K. Cheng, J. Kang, B. Gu, X. Yu, Q. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 4553 (2015).
- 10) J. Li, Y. He, L. Tan, P. Zhang, X. Peng, A. Oruganti, G. Yang, H. Abe, Y. Wang, N. Tsubaki, *Nature Catalysis*, **1**, 787 (2018).
- 11) T. M. Eggenhuisen, J. P. den Breejen, D. Verdoes, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 18318 (2010).
- 12) J. Weitkamp, *ChemCatChem*, **4**, 292 (2012).
- 13) N. Katada, H. Igi, J. H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5969 (1997).
- 14) G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, *Zeolites*, **19**, 288 (1997).
- 15) G. Garralon, A. Cormat, V. Formes, *Zeolites*, **9**, 84 (1989).
- 16) H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramoa Ribeiro, *Mol. Catal. A*, **292**, 1 (2008).

Co/Y_{meso}-La Catalyst for Jet Fuel Direct Synthesis by Breaking the Classical ASF Model

Noritatsu Tsubaki and Shingo Asano

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama

To tune the product selectivity by controlling the complicated reaction paths is a big challenge in Fischer–Tropsch synthesis. Here, we report an integrated catalytic process for the direct conversion of syngas (CO/H₂) into different types of liquid fuels without subsequent hydrorefining post-treatments of Fischer–Tropsch waxes or other hydrocarbon products. Outstanding selectivities for gasoline, jet fuel and diesel fuel as high as 74, 72 and 58% are achieved, respectively, by only using mesoporous Y-type zeolites in combination with cobalt nanoparticles and La, Ce, K promoters. The types of liquid fuels can be readily tuned by controlling the porosity and acid properties of the zeolites with the aid of promoters. The present work offers a simple and effective method for the direct synthesis of different types of liquid fuels. Especially, it is the first time that the jet fuel is synthesized from syngas directly. We further build a new product-distribution model, containing both carbon chain cracking degree and carbon chain propagation probability, for these bifunctional catalysts, which do not obey the classical Anderson–Schulz–Flory (ASF) distribution.

Key words: Fischer–Tropsch synthesis, Anderson–Schulz–Flory distribution, Y-type zeolites, bifunctional catalysts, jet fuel

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

実験化学，計算機化学，データサイエンスの融合による
設計的ゼオライト合成村岡恒輝^{*,**}・チャイキッティスイン ワッチャロップ^{*,***}・
大久保達也^{*}

あらゆる候補を計算機でスクリーニングして、与えられた課題に最適なものを予測した上で、それを合成する—ゼオライトの設計的な合成 (Designed Synthesis) とはこのようなものとする。現実はいまだと程遠く、実験による試行錯誤的な探索と最適化が進められている。このような現状を打破するために、我々は結晶構造、化学組成、原子位置に注目し、計算機化学とデータサイエンスを用いたゼオライトの設計的合成を目指して検討を進めてきた。その結果、結晶構造と化学組成との間の依存性の解明や、AI原子位置制御といったゼオライト合成における長年の課題の解決に貢献した。このような計算機支援による設計的合成は今後一層重要性を増すと思われる。

キーワード：AI原子位置、マテリアルズ・インフォマティクス、NMR、計算機化学

1. はじめに

かつて材料は自然界から採取されるものであった。価値ある資源を含む鉱山は地政学的インパクトを持ち、採掘された材料は人間の生活と歴史に多くの影響を与えてきた。鉱物資源分布の調査が進むにつれ、新しい材料を得るという課題は材料科学者の手に委ねられた。今日では、材料科学はイノベーションの鍵であり、地球規模の社会問題の解決へ貢献することが期待されている¹⁾。研究室での新材料の「採掘」は様々な出発物質と調製プロトコルを組み合わせることによって主に行われている。例えばゼオライトは、Si源、Al源、鉱化剤、無機カチオン、有機構造規定剤 (OSDA)、水を混合し、密閉して加熱することで合成され、化学組成や温度プロファイルを変えることで異なるゼオライトを結晶化させる

ことができる²⁾。このような合成実験による材料探索は強力な手法であり、200種類以上の新しいゼオライト構造を実現してきた³⁾。しかし、未だゼオライト合成のメカニズムは詳細な理解に至っておらず、ある合成パラメータが、どのように結果に影響を与えるかは不明である。

このような合成実験による試行錯誤の限界を突破し、材料探索を加速する手段として、理論計算やデータサイエンスを活用する動きが世界中で注目されている。その嚆矢となった米国の The Materials Genome Initiative のコアデータベースには、数十万もの材料が登録されており、それを用いた更なる理論計算、データマイニング、そして合成実験が進められている⁴⁾。ゼオライトにおけるこのようなデータベースは International Zeolite Association が整備しており³⁾、格納されている結晶情報データは結晶構造の可視化や理論計算のインプットファイルに用いられている。実験的に知られている 248 種類に加え、数百万種類以上の仮想ゼオライト結晶構造が理論的に予想され、データベースに登録されている⁵⁾。このようなゼオライト構造データベースを対象に、大規模な理論計算によるスクリーニングが行われている^{6,7)}。しかしながら、「248 種類」とはゼオライトの結晶構造のバリエーションを示すものである。ゼオ

受理日：2019年5月15日

^{*} 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

^{**} 現：米国カリフォルニア大学／ローレンス・バークレー国立研究所

^{***} 現：物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門

E-mail: CHAIKITTISILP.Watcharop@nims.go.jp

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

ライトの構造を支配する因子としては、他に化学組成や原子位置が挙げられる。これまでのゼオライトのデータベースや大規模スクリーニングは、結晶構造、化学組成、原子位置の少なくとも1つを網羅しておらず、ゼオライトの全体像の理解を阻んでいた。特にゼオライトの原子位置に関する研究は、分析技術の欠如などから十分に行われてこなかった。しかし近年、触媒利用においてゼオライトのAl原子位置が重要な役割を果たすことがわかってきている⁸⁾。原子位置の詳細な解析には、既往の分析技術を理論計算で補助することが必要であると考えられる。

そこで我々は、ゼオライトを設計、合成するために様々な骨格構造、化学組成、原子位置を有するゼオライトを持つゼオライトを研究対象とし、実験化学と計算機化学を用いて検討を進めてきた。本稿では、そのうちの一部を報告する。

2. Al含有量・位置のエネルギーへの影響

248種類のゼオライト骨格構造のうち、一部のゼオライトは高いSi/Alで主に合成され、一部のゼオライトは低いSi/Alで合成される。このような結晶構造と化学組成との間の依存性の一部は、Si以外のヘテロ原子が骨格構造に導入されることによる安定化に由来すると推察されてきた⁹⁾。その効果を評価するために、様々な骨格構造、組成、原子位置を持つ、H型アルミノシリケートゼオライトのモデルを生成するプログラムを開発した。データベース⁵⁾から取得した純シリカの結晶モデルを拡張し、T原子の中からランダムに選択したSiをAlに置換し、 AlO_4 の周辺にHをランダムに配置した。得られた43409の構造をGULP¹⁰⁾に実装された原子間ポテンシャル¹¹⁾を用いて定圧構造最適化した。T-O結合長、T-O-T結合角、O-T-O結合角はいずれも既往の研究と合致する値であった。 α -クォーツを基準と

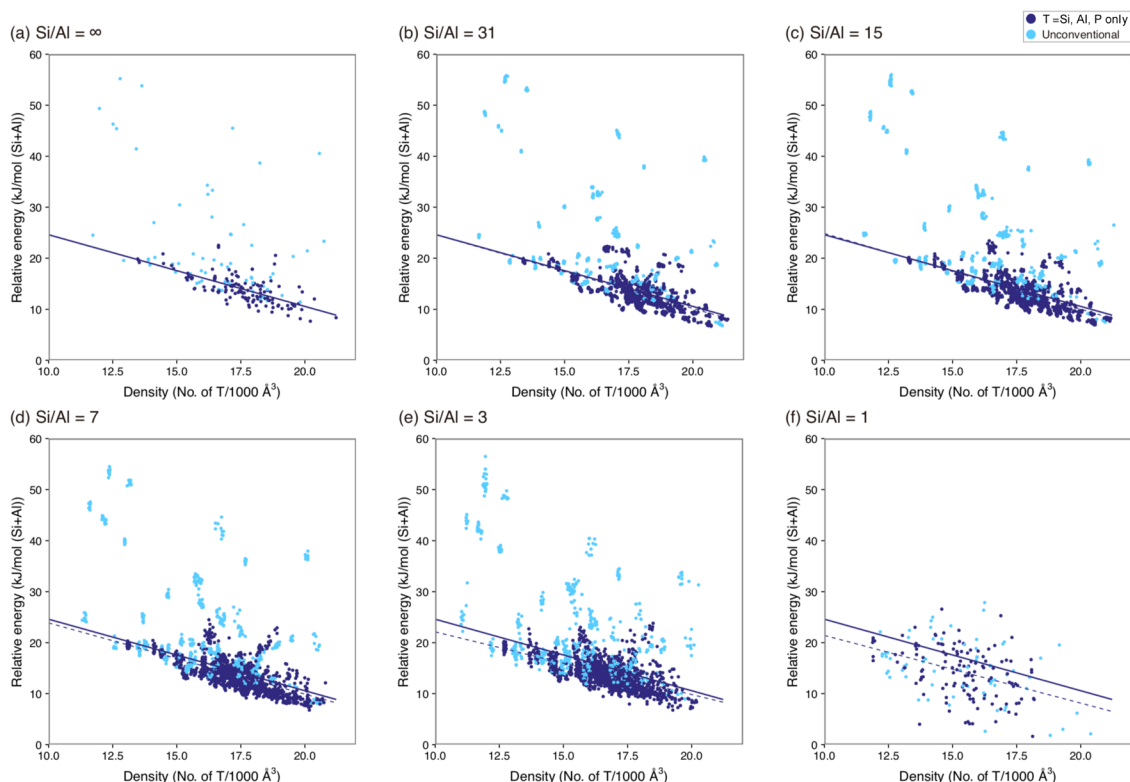


図1. ゼオライトの相対骨格エネルギーと骨格密度の関係

(a) Si/Al = ∞ ((Si + Al)/Al = ∞), (b) Si/Al = 31 ((Si + Al)/Al = 32), (c) Si/Al = 15 ((Si + Al)/Al = 16), (d) Si/Al = 7 ((Si + Al)/Al = 8), (e) Si/Al = 3 ((Si + Al)/Al = 4), (f) Si/Al = 1 ((Si + Al)/Al = 2). 濃色: T原子としてSi, Al, Pのみを用いて合成可能な構造. 淡色: Si, Al, P以外のT原子が合成に必要な構造

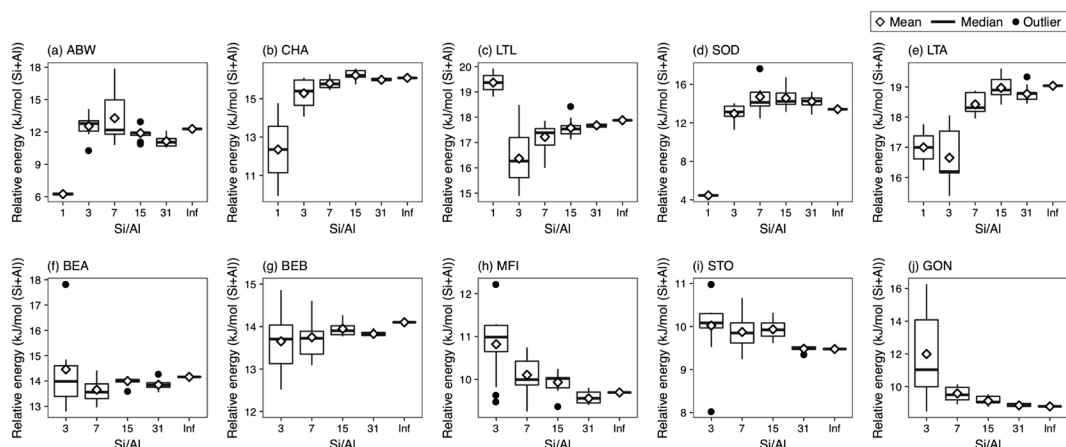


図2. 一部のゼオライトの相対骨格エネルギーとSi/Alの関係性

◇: 平均値

した骨格エネルギーと骨格密度の計算値を図1に示す。ピュアシリカゼオライトは、 α -クォーツに比べ7 kJ/mol (Si) 以上高いエネルギーを有しており、熱分析の結果と一致する¹²⁾。図1中の点線は、各Si/AlでのT原子としてSi, Al, Pのみを含む組成で合成可能である「典型的な」ゼオライト⁹⁾を対象とした場合の回帰直線を表しており、実線はSi/Al = ∞ のものである。構造が密になるにつれエネルギー的に安定になることがわかる。Si, Al, P以外のT原子が合成に必要な構造の一部は非常に高いエネルギー(30 kJ/mol (Si + Al) 以上)を示しており、ヘテロ原子の導入による安定化が必須であることが示唆される。これらの傾向はピュアシリカゼオライトだけでなく、アルミノシリケートゼオライトにも見られることが今回初めてわかった。仮に骨格エネルギーがゼオライトの骨格構造に特有で、化学組成とは無関係とするならば、図1(a)–(f)には変化が見られないはずである。Alの増加とともに回帰曲線の傾きと切片が変化し、データは回帰曲線から離れたことから、骨格エネルギーは結晶構造だけでなく、化学組成と原子位置にも依存することがわかった。

ゼオライトは偶数員環のみで構成されるものと、奇数員環を含むものに大別される。前者に分類されるABW, CHA, LTL, SOD, LTAと、後者に分類されるBEA, BEB, MFI, STO, GONのデータを図2に抽出した。エネルギー値に分布が見られることから、結晶構造とSi/Alが同一であっても原子位置が異なればエネルギーが異なることがわかる。図2の平均値

を比較すると、ABWではSi/Al = 1がエネルギー的に最も安定である。ABWは、Si/Al = 1で合成される代表的な構造の1つである¹³⁾。CHAでも同様にSi/Al = 1が最安定という計算結果となった。CHAは広い組成範囲で合成可能だが、高いSi/Al比の実現には構造規定剤として嵩高い有機カチオンが不可欠である。今回の計算条件により近いと思われる、無機カチオンを内包したCHA¹⁴⁾は、Si/Al = 2の組成を持ち、今回の計算結果に近いと思われる。偶数員環ゼオライトが無条件にSi/Al = 1が最安定な計算結果となるとは限らず、LTLはSi/Al = 3で最安定であった。K⁺存在下で合成されたLTLは、実際にSi/Al = 3の組成を持つことが知られている¹⁵⁾。SOD, LTAはABWと同様にSi/Al = 1で最安定であり、典型的な合成例と合致している^{17,18)}。

一方、奇数員環を含む骨格構造としては、*BEA (BEAとBEBの共晶)、MFIなどのペンタシルゼオライトが知られている。これらはOSDAを用いて合成される高Si/Alのゼオライト群のうち、最初期に合成されたものである。BEAの計算結果では、平均エネルギーが1 kJ/molの範囲に収まっており、*BEAの広い合成範囲を反映した可能性がある。天然の*BEAはSi/Al = 3を示すが、種結晶添加法によるOSDAを用いない合成¹⁹⁾ではSi/Al = 4.5となり、合成時にOSDAを用いることでSi/Al = 8.1以上、フッ素を用いることでSi/Al = ∞ の組成が実現可能である。MFIの計算結果では、Si/Al = 31および ∞ において相対骨格エネルギーが低くなっている。実

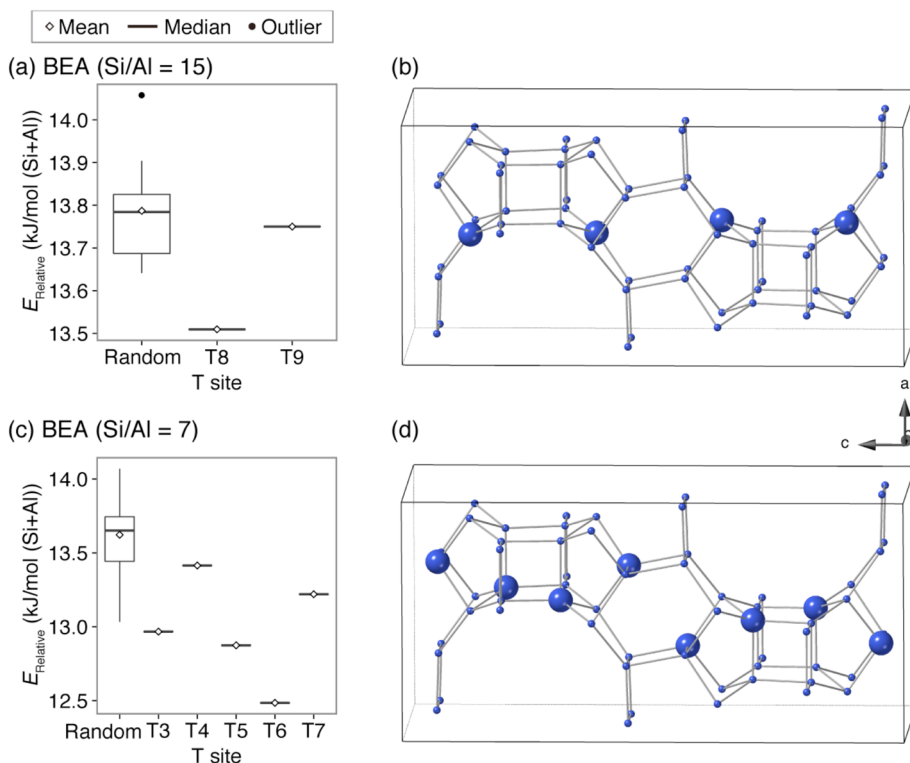


図3. BEAの相対エネルギーのボックスプロット
(a) Si/Al=15, (c) Si/Al=7, (b) BEAのT8サイト, (d) BEAのT6サイト, 大: Al原子

験結果によれば, Al源を含む条件において, MFIは高Si/Alで合成可能で, Si/Al= ∞ も可能である²⁰⁾. STO²¹⁾とGON²²⁾は5員環を含み, 比較的高いSi/Al比で合成されるゼオライトであるが, これらもSi/Al=31ないし ∞ で最安定となった。

Al位置制御における究極の目標の1つは, ある特定の結晶学的Tサイトのみに100% Alを導入し, 残りのTサイトはSiとした, 特異的なAl分布を持つゼオライトの合成である。このような特異的なAl分布を有するゼオライトは, 触媒反応の活性点となるTサイトのみにAlを導入し, 必要な物性を効率よく実現できる可能性がある。そこで, BEAの骨格構造に対して特異的なAl分布ゼオライトの結晶構造を生成し, 構造最適化した。図3の結果から, ランダムな位置にAl原子を持つモデルよりも, 特定の位置に原子を持つモデルの方が安定であることがわかる。特に, Si/Al=15においてT8(図3(a), (b)), Si/Al=7においてT6(図3(c), (d))にAlを有する場合に特に安定であった。これらは β イオン交換サイ

トに隣接する6員環のAl-O-Si-O-Si-O-Al配列に対応している。この結果はOSDA-freeで合成された*BEAの実験結果⁵⁾と一致しており, ゼオライト合成におけるAl位置の分布が, 特定の系では生成物の熱力学的安定性の影響を強く受けることを示唆している²³⁾。

3. FAUの合成, 分析および計算

高Si/AlのFAUは触媒利用のために重要であるにも関わらず, 直接合成のルートが限られており, 脱Alの後処理が工業的に採用されている。しかし, 前章の計算におけるカチオンをNaに変更し, 同様の計算を行ったところ, Si/Al=2-3.5ではほぼ同程度の安定性を示すことがわかり, OSDAや種結晶を用いないFAUの直接合成法の最高値(2.6 ± 0.2)を更新できる可能性が示唆された(図4)²⁴⁾。

OSDA-free合成において, ゼオライトのSi/Alを向上させるには, 反応混合物中の水酸化物イオンの濃度を減らす, ないしSi/Alを上昇させるというア

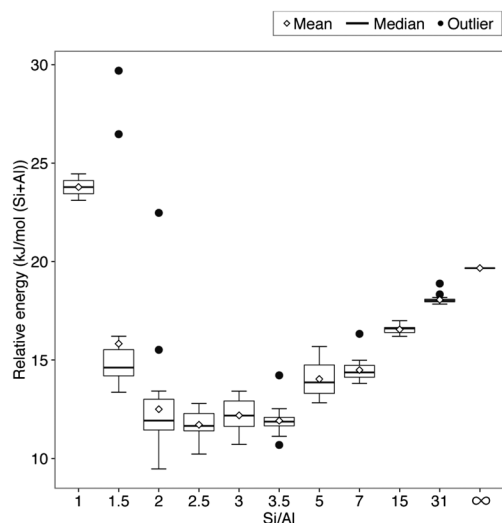


図4. FAUにおける相対骨格エネルギーと Si/Al の関係

アプローチが考えられる。このようなアプローチによって Si/Al=2.1 の LTA¹⁸⁾ を得ていた米国 Houston 大学 Rimer 研究室との共同研究により, Si/Al=3 の FAU, HOU-3 の合成に成功した²⁴⁾。HOU-3 は通常の FAU²⁵⁾ と比べ 3 日間と非常に長い合成時間を要し, 7 日後も GIS などの不純物が副生しない。この現象は, HOU-3 が熱力学的に非常に安定であることを示唆している。この仮説を検証するために, 我々は HOU-3 の Al 原子位置の解析に取り組んだ。

ゼオライト中の Al 原子位置の分析法としては, ²⁷Al MAS NMR が最も強力な手法の 1 つである。しかし, FAU は対称性が比較的高い構造であり, 単位胞の T 原子はすべて結晶学的に等価である。このため, Al の周辺環境は同一であると考えられ, ²⁷Al MAS NMR による原子位置の区別は難しい。そこで,

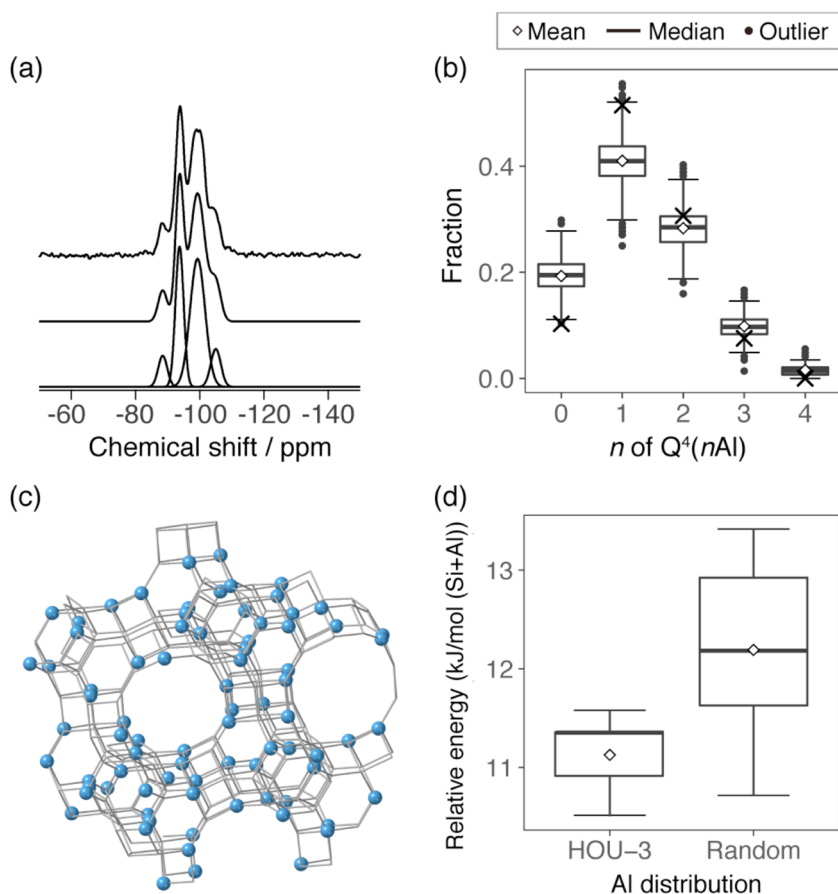


図5. (a) HOU-3 の ²⁹Si MAS NMR スペクトル, (b) ランダムに生成された 2,000 個の Si/Al=3 の FAU モデルの Q⁴ (nAl) の割合, (c) HOU-3 の NMR と最も合致する Al 原子 (青) の位置, (d) HOU-3 とランダムに生成された Si/Al=3 の FAU のエネルギー値の比較

^{29}Si MAS NMRを用いて間接的に情報を得ることを試みた(図5(a))。既報で知られているように、 ^{29}Si MAS NMRから得られるピークから、Siに結合したO-Alの数 n を推定することができる²⁶⁾。 n の割合から計算されるSi/Alは元素分析の結果と一致した。このような n が、FAUの原子位置が無作為なために統計的に現れる値なのか、それとも何らかの偏りが生じた結果現れた値なのかを確認するために、ランダムなAl原子位置分布を持つSi/Al=3のNa-FAU結晶モデルを2,000通り生成し、 n の情報を得た。モデルから得られた n の分布を図5(b)に示す。原子位置がランダムであったとすると、図5(b)の平均値(\diamond)に近い実験値が現れるはずだが、 ^{29}Si MAS NMRによる実験値(\times)との間には乖離があった。この偏りの起源を探るため、2,000のFAUモデルのうち、最も n の実験値と近い5つのモデルのエネルギー値を評価し、Al原子位置がランダムな場合と比較した。実験値と合致する n を示す構造の1つを図5(c)に示す。図5(d)に見られるように、実験値と合致するモデルは、ランダムなモデルよりも低いエネルギーを有していることがわかった。この結果は、前章と同様、本合成経路が熱力学的安定性の影響を強く受ける系であることを示唆している²⁴⁾。

4. IFRの合成、分析および計算

前章までに見られたようなAl原子位置のエネルギー依存性が他の系でも現れるとすれば、合成条件によって人為的に系の熱力学的安定性を制御することで、ゼオライト骨格中の特定の位置にAlを導入するというアプローチが考えられる。この仮説を検証するために、以下の条件を満たすゼオライトを研究対象とした。

- i. ^{27}Al MAS NMRにより区別可能なTサイトを有する
- ii. OSDAが「真のテンプレート」²⁷⁾に近い挙動を示す

^{27}Al MAS NMRによりAlの位置を詳細に分析するためには、骨格中の異なるTサイトに存在するAlが、それぞれ異なる信号を発し、得られるピークが分離可能である必要がある(条件i)。更に、OSDAによるAl位置の変化を評価するためには、ゼオラ

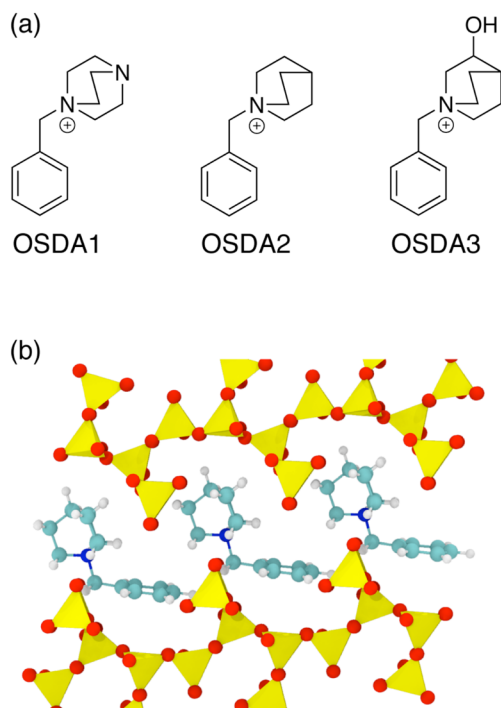


図6. (a) IFR合成に使用した3つのOSDA (b) IFRとOSDA2の複合体

イト骨格中でOSDAがほとんど移動・回転することがない、「真のテンプレート」に近いことが必要であると考えた(条件ii)。これらの条件を満たし、かつ複数のOSDAで合成可能な骨格構造をデータベースからスクリーニングした結果、本研究では4つの結晶学的Tサイトを有するIFRを研究対象とした。

2章で得られたアルミノシリケートIFRの構造モデルを解析したところ、存在するTサイトの違いにより、Al周辺の局所構造が大きく異なることが示唆された。この結果は、IFRが条件iを満たしている可能性があることを示唆している。また、IFRの合成に用いられるOSDA(図6(a))の構造空隙中での挙動を分子動力学計算により確認したところ、443 Kにおいて、ほとんど回転・移動することがなく(図6(b))、IFRが条件iiも満たし得ることがわかった。

OSDAがAl原子位置に及ぼす影響を調べるために、3種類の異なるOSDAを用いて、IFRを同一合成条件下で合成することを試みた。様々な合成条件の検討の結果、2段階加熱法を採用することで、IFRを同一合成条件下かつ異なるOSDAで合成可能

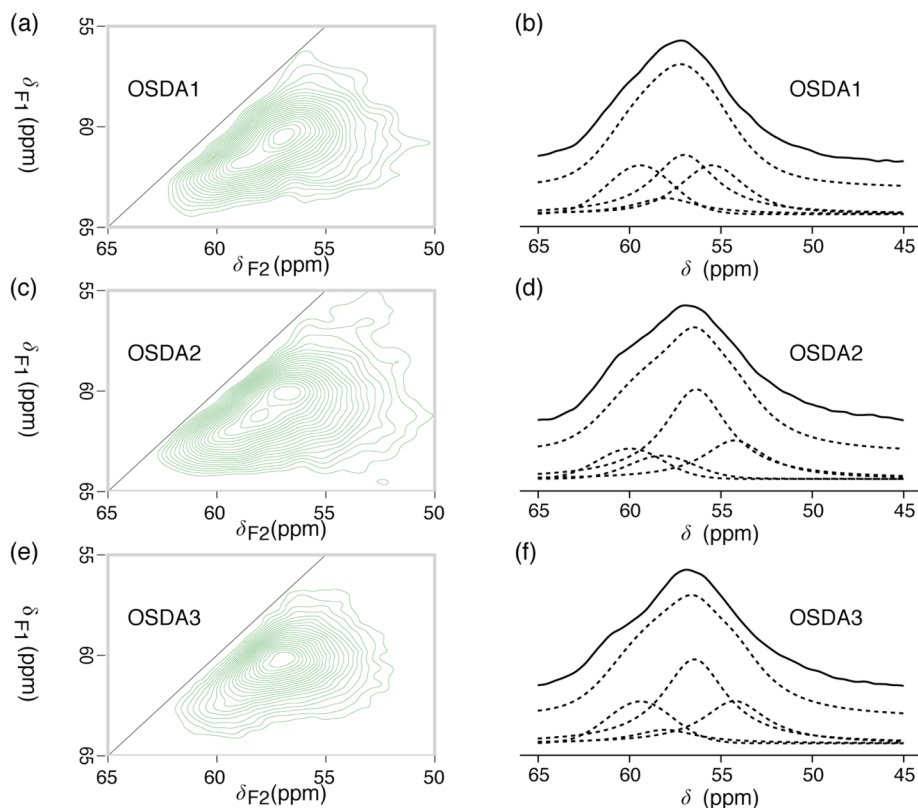


図7. IFRの ^{27}Al MAS NMR スペクトル
(a, c, e) ^{27}Al MQMAS NMR, (b, d, f) シングルパルス ^{27}Al MAS NMR

であることを見出した。CHN 元素分析, TG-DTA, ICP-AES より, IFR のケージ1つあたりに1つの OSDA がそれぞれ含まれており, Si/Al 比は20-30 程度であることがわかった。

次に, 結晶中の Al の情報を得るために, NMR による分析を行った。シングルパルス ^{27}Al MAS NMR から得られるスペクトルでは, ピークが真の値からシフトし, ブロードニングしてしまう。そこで, 四極子相互作用の二次項を除去可能な, ^{27}Al MQMAS NMR を使用した(図7)。得られた2次元スペクトルからは δ_{F1} と δ_{F2} の情報を得ることができる。 δ_{F2} の値を用いてシングルパルス ^{27}Al MAS NMR で各 T サイトの Al の占有率を求めた²⁸⁾(表1)。 δ_{F1} と δ_{F2} から以下の式で計算される真の化学シフト δ_{iso} の値を用いることで, 理論計算との比較が可能になる²⁸⁾。

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{17}{27} \delta_{\text{F1}} + \frac{10}{27} \delta_{\text{F2}}$$

3つの OSDA が IFR 中のどの位置の Al を安定化す

表1. 異なる OSDA を用いて合成された IFR の Al 占有率 (%)

OSDA	T1	T2	T3	T4
OSDA1	39	28	22	11
OSDA2	54	23	12	10
OSDA3	50	25	8	17

表2. 異なる T サイトに Al を有する IFR と OSDA の複合体のエネルギー (kJ/mol)

OSDA	T1	T2	T3	T4
OSDA1	0	1	9	6
OSDA2	0	3	31	4
OSDA3	0	4	37	1

るかを調べるために, Quantum ESPRESSO²⁹⁾ に実装された密度汎関数法を用いて OSDA-IFR 複合体を構造最適化したところ, 各 Al サイトの安定性が表2のように変化した。いずれの OSDA でも T1 サイトが最も安定であり, Al の占有率が T1 サイトで高い

という実験結果と一致する。一方、不安定なサイトはT3であった。中でもOSDA3とT3の組み合わせはエネルギー的に最も不安定であり、占有率も低いという結果であった。しかし、OSDA1とT3の組み合わせでは安定性と占有率が改善された。その起源を探るため、密度汎関数法による構造最適化後の結晶モデルを検討したところ、OSDA1の電氣的に中性なN原子とT3に隣接するO原子との間の距離が3.7 Åと非常に近く、これにより系が安定化している可能性が示唆された。

この結果は、他の影響を排除した合成条件下でOSDAによるAl位置規定効果を検討し、それを各Tサイトの存在比に定量的に帰属した初めての例であり、一般に速度論的に決定すると思われていたAl位置分布³⁰⁾が、特定の系では生成物の熱力学的安定性から影響を受けること示唆している^{31,32)}。本研究で使用したOSDAとIFRの系が「真のテンプレート」に近いことが、この現象を引き起こす理由の1つとして考えられる。

5. おわりに

本研究では、与えられた課題に対して最も適切なゼオライトを設計、合成するために、構造、化学組成、原子位置に着目した計算機支援合成ワークフローの確立を目指した。その結果、骨格構造と化学組成との間の依存性や、ゼオライトのAl原子位置制御といった長年の課題の解決に貢献した。材料合成の分野でも理論計算やデータサイエンスの活用は非常に有用である。実験と計算の様々な手法を結集することで、設計的ゼオライト合成を可能とする技術基盤およびデータベースを開発していきたいと考えている。

謝辞

本研究は、科学研究費助成制度(16J10484, 16K18284)、公益財団法人旭硝子財団の研究助成を受けて実施されました。計算資源の一部は分子科学研究所および東京大学物性研究所により提供されました。本研究の一部は、米国Houston大学 Assoc. Prof. Jeffrey D. Rimer、東京大学生産技術研究所の吉川健准教授、早稲田大学の下嶋敦教授との共同研究によって行われたものです。

参考文献

- 1) A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson, *APL Mater.*, **1**, 011002 (2013).
- 2) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 3) Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases> (2018)
- 4) M. L. Green, C. L. Choi, J. R. Hattrick-Simpers, A. M. Joshi, I. Takeuchi, S. C. Barron, E. Campo, T. Chiang, S. Empedocles, J. M. Gregoire, A. G. Kusne, J. Martin, A. Mehta, K. Persson, Z. Trautt, J. Van Duren, A. Zakutayev, *Appl. Phys. Rev.*, **4**, 011105 (2017).
- 5) R. Pophale, P. A. Cheeseman, M. W. Deem, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12407 (2011).
- 6) P. Bai, M. Y. Jeon, L. Ren, C. Knight, M. W. Deem, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, *Nat. Commun.*, **6**, 5912 (2015).
- 7) L.-C. Lin, A. H. Berger, R. L. Martin, J. Kim, J. A. Swisher, K. Jariwala, C. H. Rycroft, A. S. Bhowm, M. W. Deem, M. Haranczyk, B. Smit, *Nat. Mater.*, **11**, 633 (2012).
- 8) B. C. Knott, C. T. Nimlos, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, S. Kim, R. Gounder, *ACS Catal.*, **8**, 770 (2018).
- 9) Y. Li, J. Yu, R. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 1673 (2013).
- 10) J. D. Gale, A. L. Rohl, *Mol. Simul.*, **29**, 291 (2003).
- 11) K. P. Schröder, J. Sauer, M. Leslie, C. Richard, A. Catlow, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 320 (1992).
- 12) A. Navrotsky, O. Trofymuk, A. A. Levchenko, *Chem. Rev.*, **109**, 3885 (2009).
- 13) R. M. Barrer, E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, 1267 (1951).
- 14) D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985).
- 15) P. N. Joshi, A. N. Kotasthane, V. P. Shiralkar, *Zeolites*, **10**, 598 (1990).
- 16) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, S. Francisco, D. Heer, V. Der Zant, A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, **431**, 287 (2004).
- 17) V. Grämling, W. M. Meier, V. Gramlich, W. M. Meier, *Zeitschrift für Krist.*, **133**, 134 (1971).
- 18) M. T. Conato, M. D. Oleksiak, B. Peter McGrail, R. K. Motkuri, J. D. Rimer, *Chem. Commun.*, **51**, 269 (2015).
- 19) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, 2182 (2010).
- 20) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature*, **271**, 512 (1978).
- 21) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C. Y. Chen, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3732 (1997).
- 22) J. Plévert, T. Okubo, Y. Kubota, T. Honda, Y. Sugi, *Chem. Commun.*, 2363 (2000).
- 23) K. Muraoka, W. Chaikittisilp, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6184 (2016).
- 24) M. D. Oleksiak, K. Muraoka, M. Hsieh, M. T. Conato, A. Shimojima, T. Okubo, W. Chaikittisilp, J. D. Rimer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 13366 (2017).
- 25) M. Maldonado, M. D. Oleksiak, S. Chinta, J. D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2641 (2013).
- 26) M. Stöcker, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier Science (2001).

- 27) R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **21**, 47 (1995).
- 28) J. Dedecek, M. J. Lucero, C. Li, F. Gao, P. Klein, M. Urbanova, Z. Tvaruzkova, P. Sazama, S. Sklenak, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11056 (2011).
- 29) P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauszero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009).
- 30) A. Vjunov, J. L. Fulton, T. Huthwelker, S. Pin, D. Mei, G. K. Schenter, N. Govind, D. M. Camaioni, J. Z. Hu, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8296 (2014).
- 31) K. Muraoka, W. Chaikittisilp, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, T. Okubo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 3742 (2018).
- 32) K. Muraoka, Y. Sada, A. Shimojima, W. Chaikittisilp, T. Okubo, *ChemRxiv*. DOI: 10.26434/chemrxiv.7963994 (2019).

Designed Synthesis of Zeolite by the Integrated Experimental Chemistry, Computational Chemistry and Data Science Approach

Koki Muraoka^{*,**}, Watcharop Chaikittisilp^{*,***} and Tatsuya Okubo^{*}

^{*}Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

^{**}Present Address: University of California, Berkeley/Lawrence Berkeley National Laboratory

^{***}Present Address: Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, National Institute for Materials Science

An ideal scheme for the designed synthesis of zeolites should start from a computational screening of all possible candidate materials towards a given application and end with synthesizing the predicted material. Unfortunately, current exploration and optimization of zeolites heavily rely on the laborious trial-and-error approach. To break through this situation, we have applied computational chemistry and data science to assist designed synthesis of zeolites with the focus on three structural descriptors of zeolites: crystal structures, chemical compositions, and atomic configurations. The results have contributed long-standing questions such as why a crystal structure is realized with a particular composition and how to control the location of Al. This computer-aided approach will be an important approach for materials design.

Key words: Al location, materials informatics, NMR, computational chemistry

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《トピックス》

ゼオライトの solvent/OSDA-free 合成

三宅浩史*・西山憲和**

1. はじめに

ゼオライトとは、均一なマイクロ孔が規則的に配列した構造をもつアルミノケイ酸塩である。このマイクロ孔は分子と同程度の大きさであり、分子の大きさに応じて分子をふるい分ける、いわゆる「分子ふるい能」を有する。また、アルミノケイ酸塩の骨格は負に帯電しており、電気的中性を保つため、陽イオンが存在する。また、この陽イオンは、他の陽イオンに交換可能である。さらに、この陽イオンがプロトンの場合、非常に強い酸触媒能を示す。このような多機能性材料であるため、これまで多様な化学プロセスにおいてイオン交換剤、触媒、吸着剤、分離膜として使用されてきた¹⁻⁴⁾。

一般的なゼオライトの合成において使用する原料は、シリカ源、アルミナ源、アルカリおよび溶媒の水である。さらに、Si/Al比の大きな高シリカゼオライトを合成する場合には、有機構造規定剤 (organic structure directing agent: OSDA) と呼ばれる鑄型剤を添加する。これらを混合し、高温高圧下で結晶化させる。最終的に焼成により鑄型剤のOSDAを除去する。しかしながら、ゼオライトの製造プロセスにおいて、コスト面および環境面を考えると新規な合成手法の開発が望まれる。その一つとして、OSDAが非常に高価な物質であり、ゼオライトの原料の価格の大半を占めている。さらに、OSDAを用いた場合、高温での焼成プロセスが必要となり、多くのエネルギーを消費する。加えて、焼成による

OSDAの除去の際に有害な窒素酸化物を生じてしまう。OSDAの使用に加えて、溶媒の使用も問題である。溶媒を用いることにより、合成容器の肥大化、廃液処理の問題、収率の低下といった問題が生じる。これらの観点から、OSDAおよび溶媒 (solvent) を用いずにゼオライト合成が可能となれば、非常に魅力的である。そこで本研究グループでは、メカノケミカルと呼ばれる手法で機械的に原料固体を粉碎および混合し、得られた粉末を水蒸気雰囲気下で結晶化させるゼオライト合成手法を開発した。本記事では、“ZSM-5を種結晶として添加する solvent/OSDA-free 合成” および “種結晶を用いない solvent/OSDA-free 合成” の二つの手法に関して紹介する。

2. ZSM-5を種結晶として添加するゼオライトの solvent/OSDA-free 合成⁵⁾

原料として、粉末のシリカ (ワコーゲル)、アルミン酸ナトリウム (Al_2O_3 53.50 wt%, Na_2O 46.29 wt%), 水酸化ナトリウム、種結晶のZSM-5 (東ソー株式会社, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39$) を用いた。60 g のシリカ、4.2 g のアルミン酸ナトリウム、8.0 g の水酸化ナトリウム、0.6 g のZSM-5をボールミルに投入し、直径10 mmのボールを用いて24 hの粉碎および混合を行った。この時、ボールミルの回転数は100 rpmで行った。粉碎後の粉末および水蒸気源の少量の水をオートクレーブ容器内の個々の容器に置き、453 Kで結晶化時間を変えて、水蒸気共存下で結晶化を行った。その後、水による洗浄および乾燥を行った。比較として、種結晶、ボールミルによるメカノケミカル処理、結晶化過程における水蒸気のそれぞれの効果を調べるためにそれぞれの条件を省いて合成を行った。

XRD測定およびFE-SEM観察により、結晶化過程の観察を行った。図1に結晶化時間を変化させた時

受理日：2019年6月6日

* 静岡大学工学部化学バイオ工学科

〒432-8011 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1

E-mail: miyake.koji@shizuoka.ac.jp

** 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

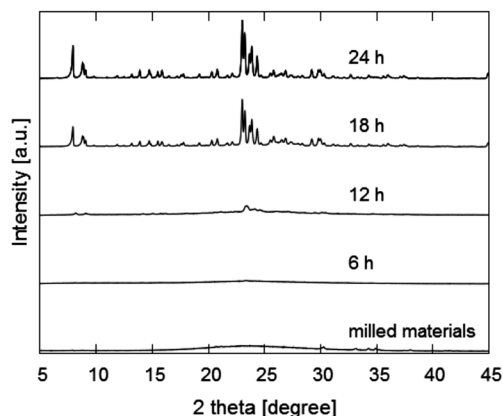


図1. XRD patterns of the samples prepared by solvent/OSDA free synthesis method with seed crystals with different crystallization time.

のXRDパターンを示す。粉碎後および結晶化時間6 hのサンプルでは、XRDの回折ピークが全く存在しなかったが、結晶化時間が12 hになると、MFI構造由来のピークが現われはじめた。結晶化時間が18 hおよび24 hになると、非常に強い強度のMFI構造由来のピークが現れた。このXRD測定の結果より、結晶化時間12 h付近でMFI構造の形成がはじまり、結晶化時間24 hで高純度のMFI型のゼオライトが得られることがわかった。

FE-SEM観察の結果を図2に示す。原料と粉碎後の粉末のSEM画像を比較すると、粉碎後ではシリカゲルおよびアルミン酸ナトリウム粒子の原形は見られないことから、ボールミルによるメカノケミカル処理によって、原料粒子は粉碎および混合されていることが確認された。結晶化過程に焦点を当てると、結晶化時間6 hの時にサブミクロンのアモルファス粒子が観測された。XRD測定では結晶は現れてはいないが、このサブミクロンの粒子は、結晶核を含んでいると考えられる。そして、結晶化時間12 hでは、大半がアモルファスであったが、ごく一部分では、MFI型特有のcoffin型の結晶性の粒子が観測された。この一部のcoffin型の粒子が存在しているため、XRDの回折ピークが現われたと考えられる。さらに結晶化時間を延ばすと、結晶化時間18 hでは、一部アモルファスが存在するが、大半がcoffin型の結晶性の粒子となり、結晶化時間24 hでは、完全にcoffin型の結晶性の粒子のみ観測された。

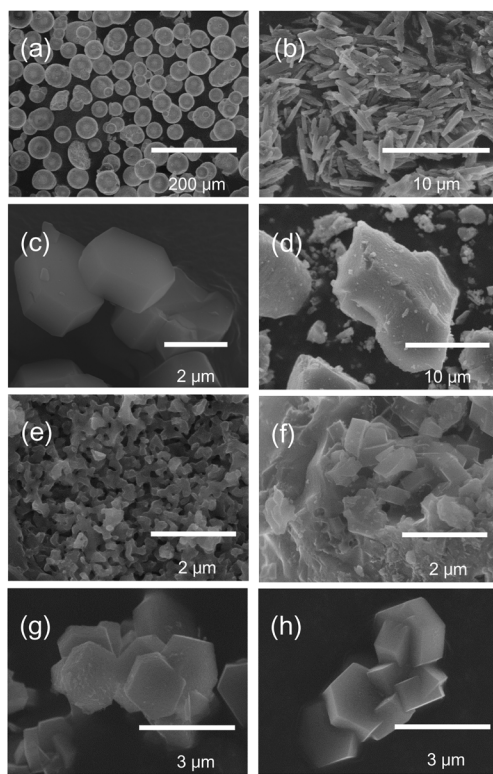


図2. FE-SEM images of (a) silica gel, (b) sodium aluminate, (c) ZSM-5 (seed), (d) milled as made, crystallized samples after (e) 6 h, (f) 12 h, (g) 18 h and (h) 24 h.

結晶化時間18 hまでは結晶のサイズが大きくなっており結晶成長が見られることから、水蒸気雰囲気下でアモルファスシリカ粒子からの結晶化が起きていることが推測される。FE-SEM観察から、結晶化時間24 hで純粋なMFI型のゼオライトが得られたことがわかった。さらなるキャラクタリゼーションとして、 ^{27}Al -NMR測定を結晶化時間24 hのサンプルに対して行った。その結果、図3に示すように四配位由来のAlのピークのみ観測された。この ^{27}Al -NMR測定の結果からも結晶化時間24 hで純粋なMFI型のゼオライトが得られたことがわかった。

次に、種結晶、ボールミルによるメカノケミカル処理、結晶化過程における水蒸気の効果に関して調べるため、それぞれの条件を省いて合成を行った。図4に示すように、種結晶、ボールミルによるメカノケミカル処理、結晶化過程における水蒸気がなければ、いずれの条件においてもMFI型ゼオライト由

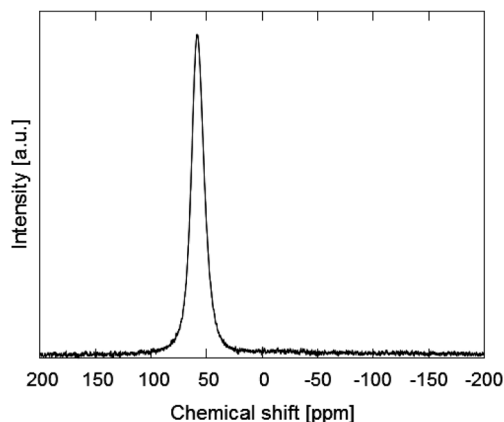


図3. ^{27}Al -MAS NMR spectrum of ZSM-5 sample crystallized after 24 h.

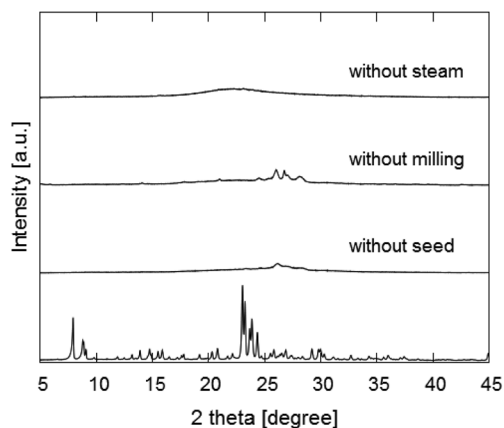


図4. XRD patterns of the samples prepared in the presence or the absence of seed, mechanochemical and steam (Crystallization time is 24 h).

来のXRDの回折ピークが存在しせず、結晶化が起こらなかったことがわかった。以上により、それぞれの条件が、ゼオライトの結晶化に必須であることがわかった。

3. 種結晶を用いないゼオライトの solvent/OSDA-free 合成⁶⁾

原料には、粉末のシリカ(ワコーゲル)、アルミン酸ナトリウム(Al_2O_3 53.50 wt%, Na_2O 46.29 wt%), 水酸化ナトリウムを用いた。シリカの量の混合比を変えて、 $x \text{ SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3: 3.2 \text{ Na}_2\text{O}$ ($x=2, 4, 8, 16, 24, 32, 40$) の組成になるように原料をボールミルに投入し、24 h 粉碎および混合を行った。その後、前述と

表1. The crystal structure of the product obtained from starting materials with various Si/Al ratios and crystallization time

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios of starting materials [-]	Crystallization time [h]		
	24	48	72
2	CAN	CAN	CAN
4	CAN	CAN	CAN
8	ANA	ANA	ANA
16	Amor	MOR (+ ANA)	MOR (+ ANA)
24	Amor	Amor	MOR (+ MFI)
32	Amor	MOR (+ MFI + α -Quartz)	MOR (+ MFI + α -Quartz)
40	Amor	α -Quartz (+ MOR)	α -Quartz (+ MOR)

*Amor means amorphous phase.

同様に453 Kで水蒸気共存のもと結晶化を行った。

原料の Si/Al 比および結晶化時間を変化させて合成したサンプルの結晶構造を表1にまとめた。原料の Si/Al 比が1および2の時、CAN型のゼオライトが得られた。原料の Si/Al を4に増加させると、結晶化時間24, 48 hではCAN型のゼオライトが多少含まれるが、主生成物としてANA型のゼオライトが得られた。結晶化時間72 hでは、ANA型のゼオライトのみ得られた。さらに、原料の Si/Al 比を増加させていくと、MOR型のゼオライト、MFI型のゼオライト、そして α 型の石英が得られた。以上の結果をまとめると、原料の Si/Al 比の増加に伴って、CAN型のゼオライト、ANA型のゼオライト、MOR型のゼオライト、MFI型のゼオライト、 α 型の石英へと結晶構造が変化していくことがわかった。また、この結果から、Si/Al 比が低い領域でのみゼオライトが形成されることもわかる。つまり、カウンターカチオンがある種のテンプレートのように働き、ミクロ孔を形成していることが示唆される。さらに、得られたゼオライトは天然に存在するものが多いことから、天然ゼオライトと近い合成条件であることも示唆された。

4. おわりに

種結晶を用いることで、solvent/OSDA-free条件下でMFI型ゼオライトであるZSM-5の合成に成功し

た。また、種結晶を用いない場合においては、CAN, ANA, MOR 型などの種々のゼオライトの合成に成功した。本研究で開発した solvent/OSDA-free 合成では、上述のようにコスト面および環境面において非常に優れた手法である。今後も詳細な合成条件を最適化することによって、多くの種類のゼオライト合成を目指していきたい。本手法が将来産業界で利用されることを期待したい。

文献

- 1) D. Caputo, F. Pepe, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **105**, 222 (2007).
 - 2) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5810 (2012).
 - 3) R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. Losch, *Energy Fuels*, **19**, 1153 (2005).
 - 4) N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E.J.M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, **499**, 65 (2016).
 - 5) K. Miyake, K. Ono, M. Nakai, Y. Hirota, Y. Uchida, S. Tanaka, M. Miyamoto, N. Nishiyama, *ChemistrySelect*, **2**, 7651 (2017).
 - 6) C. N. Soekiman, K. Miyake, Y. Hirota, Y. Uchida, S. Tanaka, M. Miyamoto, N. Nishiyama, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **273**, 273 (2019).
-

《基礎講座(第七回)》

ゼオライト以外の規則性多孔体は何がありますか？

ゼオライト以外の規則性多孔体には、規則性メソポーラス物質や金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF) があります。MOF については、基礎講座第六回 (Vol. 36, No. 2) の記事を参照してください。規則性メソポーラス物質は、メソ孔領域 (2~50 nm) の均一な細孔に加え、高い比表面積を有し、触媒担体や吸着剤、分離膜などへの応用が期待されています。特に、ゼオライトなどのマイクロ孔 (<2 nm) に比べ大きな細孔空間を有することから、比較的大きな分子の反応場として利用されています。

1988年に早稲田大学の黒田らがケイ酸塩シート構造を有するカネマイト ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) とアルキルトリメチルアンモニウムイオン (C_nTMA ; n はアルキル炭素数) との反応によって初めてメソポーラスシリカの合成が報告されました¹⁻³⁾。その後1992年に、Mobil社によりオルトケイ酸テトラメチルと C_nTMA によりメソポーラスシリカ (MCM-41) の合成が報告されました⁴⁾。以降、メソポーラスシリカに関する研究が一気に広がり⁵⁻⁹⁾、2008年に日本で初めて量産化されました^{10,11)}。メソポーラス物質の組成として、研究当初から発展した二酸化ケイ素 (メソポーラスシリカ) に加え、酸化アルミニウムや、ニオブ、タンタル、チタン、ジルコニウム、セリウム、スズの各酸化物¹²⁻¹⁴⁾、炭素材料や金属材料などの合成も報告されています^{15,16)}。

規則性メソポーラス物質の細孔構造 (細孔径・周期構造) は、テンプレートの種類や出発原料、反応温度など種々の条件によって変化します。周期構造として、二次元ヘキサゴナル、三次元ヘキサゴナル、キュービクなどがあります¹⁷⁻²¹⁾。細孔構造制御のテンプレートとして、カチオン性・アニオン性・非イオン性の界面活性剤が広く使用されています。

参考文献

- 1) “均一メソ孔を有するメソポーラス物質の合成化学”, ゼオライト, **12** (2) (1995) 48-55.
- 2) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 988-992.
- 3) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 1535-1537.
- 4) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710-712.
- 5) “シリカ界面活性剤メソ構造体薄膜の合成”, ゼオライト, **14** (3) (1997) 97-103.
- 6) “有機基を主骨格に導入したメソポーラス物質”, ゼオライト, **18** (1) (2001) 26-33.
- 7) “水溶性シリカ前駆物質を用いたメソポーラス物質の合成”, ゼオライト, **25** (2) (2008) 45-50.
- 8) “発光性有機基を導入したメソポーラス有機シリカ”, ゼオライト, **26** (3) (2009) 85-91.
- 9) “金属配位子を骨格に導入したメソポーラス有機シリカ”, ゼオライト, **29** (4) (2012) 150-155.
- 10) “メソポーラスシリカの量産化と調湿材としての応用”, ゼオライト, **27** (1) (2010) 2-9.
- 11) “合成ゼオライト・メソポーラスシリカの国内メーカーの取り扱い製品と代表物性一覧”, ゼオライト, **28** (4) (2011) 158-160.
- 12) “有機分子集合体を鋳型とした多孔質アルミナの合成”, ゼオライト, **14** (3) (1997) 104-111.
- 13) “非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜の新展開”, ゼオライト, **30** (3) (2013) 85-94.
- 14) “架橋ホスホン酸化合物から合成する非シリカ系メソポーラス材料”, ゼオライト, **35** (4) (2018) 129-138.
- 15) “メソポーラス金属の展開”, ゼオライト, **23** (2) (2006) 47-57.
- 16) “糖を原料とした水熱手法による多孔質カーボンの合成とナノ構造制御”, ゼオライト, **35** (1) (2018) 1-12.
- 17) “中空および鈴型の構造を有するメソポーラスシリカの合成とその利用”, ゼオライト, **32** (3) (2015) 71-79.
- 18) “単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用”, ゼオライト, **25** (2) (2008) 59-66.
- 19) “円柱状マクロ細孔内でのメソポーラスシリカ形成”, ゼオライト, **24** (2) (2007) 118-124.
- 20) “メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成”, ゼオライト, **22** (2) (2005) 36-42.
- 21) “メソポーラスモレキュラーシーブ“MCM-41”の細孔径制御”, ゼオライト, **16** (1) (1999) 10-15.

用語説明

- [1] テンプレート：鋳型剤ともよばれる。細孔を形成させるため、界面活性剤の分子集合などを利用する。骨格構造を作製した後、焼成などによりテンプレートを除去することで、多孔質材料を作製できる。

(編集委員会)

《 レポート 》

4th Euro Asia Zeolite Conference (EAZC) 国際会議参加報告

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
岸本 史直

2019年1月27日から30日にかけて、イタリア共和国・タオルミーナで開催された4th EAZCに参加しました。タオルミーナはシチリア島の北東部に位置する人口1万人ほどの小さな町ですが、シチリア屈指のリゾート地としてイタリア人には非常に好まれている街のようです。筆者のイタリア友人も、新婚旅行でタオルミーナに滞在したことがあると言っておりました。会場となったホテルの屋上からは、地中海とエトナ火山を望むことができ、大変素晴らしい環境で研究議論に打ち込むことができました。このエトナ山の噴火が学会前日に起こってしまい、会場最寄りの空港が閉鎖され、島内の遠い別の空港に飛行機が到着するトラブルがあったようです。

発表件数は、Plenary lecture 4件 (Prof. Stefan Kaskel, Prof. Avelino Corma, Prof. Tatsuya Okubo, Prof. Zhongmin Liu), Keynote lecture 4件 (Prof. Jihong Yu, Prof. Kyong Byung Yoon, Prof. Valentin Valtchev, Prof. Gabriele Centi), 口頭発表66件, ポスター発表47件でした。3日目午後のみが二部屋に分かれての平行セッションであり、それ以外は全員が一つの大きなホールに集まっての進行でした。研究発表のセッションタイトルは、「合成」「キャラクターゼーション」「触媒」「分離・精製」「階層構造 (Hierarchical)」

に分かれていました。また「Industrial Session」が組まれており、企業発表が4件ありました。研究発表のほとんどがゼオライトを扱ったものであり、それ以外の多孔体に関する発表は少なかった点は、ゼオライト研究発表会とは異なるように感じ取りました。集中してゼオライトについての理解を深めることのできる有意義な4日間となりました。特に、Prof. Avelino Corma による「Zeolites as nano reactors. Going beyond the active sites」と題した基調講演、Prof. Jihong Yu による「Fabrication of nanosized and hierarchical single crystalline zeolite crystals」と題した基調講演、更には研究発表の話題から、ゼオライト内の結合の原子レベル制御とマクロ構造の精密設計を両立し、新たな機能を発現させることが注目されているように感じました。その潮流は、近年のシミュレーション技術を利用した目的物の予想・評価の発展に起因するとも察することができます。

筆者自身は、2018年4月に東京大学・大久保／協原研究室にポスドクとして所属し、ゼオライト研究をスタートさせました。今回のEAZCでは、博士論文研究の一部から、金属酸化物ナノシートの階層構造を用いた人工光合成系の構築について発表いたしました。ゼオライト色の強い学会で、場違いともい



会場からの眺め。エトナ山からの噴煙が確認できる。



発表会場の様子



ランチ会場の様子

うべき研究内容ではありましたが、どうやら「ナノシート」という言葉がゼオライト分野でホットな話題であるようなので、もう少し精進しようかと思う次第です。

この学会の最大の特長は、毎日のランチとコーヒーブレイク(1日に2~3回)で、参加者全員での時間共有ができることであると感じました。参加者も多すぎず(~150人程度)、気になる研究発表をしていた参加者に気軽に話しかけられる点は魅力的だと感じました。ランチテーブルにはシチリア産の赤白ワインも置かれており、饒舌になりながら先生方と研究について熱く語ることができたのは非常に良い経験でした。全体を通して、ゼオライト分野に入ったばかりの筆者にとっては、分野をコンパクトに見渡し、大きな研究の潮流を感じ取り、更には自己紹介をする場として、大変有意義な4日間でした。

末文ではありますが、本学会の運営にご尽力された先生方に感謝の意を述べ、私の学会参加報告を締めくらせていただきます。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2019年9月2～4日	第26回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	東京・八王子市
9月10～12日	第63回粘土科学討論会	日本粘土学会	埼玉・さいたま市
10月10日	第3回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	福岡・北九州市
10月24, 25日	第34回日本イオン交換研究発表会	日本イオン交換学会	山形・米沢市
11月1～4日	2019 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2019)		オーストラリア・ブリスベン
11月12, 13日	膜シンポジウム2019	日本膜学会	大阪・豊中市
11月17～19日	International Symposium on Porous Materials 2019	International Symposium on Porous Materials 2019 実行委員会 東京工業大学ナノ空間触媒研究ユニット	東京・目黒区
12月4日	第6回参照ゼオライト討論会	日本ゼオライト学会	東京
12月5, 6日	第35回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区
2021年8月1～5日	International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2021 (ZMPC2021)		沖縄・宜野湾市

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。

第3回ゼオライトセミナー・見学会

《ゼオライトセミナー》

主 催：日本ゼオライト学会
 協 賛：触媒学会，日本エネルギー学会，石油学会，石油学会ジュニア・ソサイエティ他
 日 時：2019年（令和元年）10月10日（木） 13:30～17:15
 場 所：北九州国際会議場・32会議室（北九州市小倉北区浅野3-8-1）

プログラム

（司会：北九大・山本 勝俊教授）

13:00	開場	
13:30～13:35	実行委員長・挨拶	九州大学 斉間 等 教授
13:35～14:25	合成ゼオライトによるガスの精製及び分離について	アドソーブテック(株) 三宅 正訓 氏
14:25～15:15	ゼオライトハニカムロータを用いた空気処理技術	(株)西部技研 井上 宏志 氏
15:15～15:30	休憩	
		（司会：北九大・今井 裕之准教授）
15:30～16:20	CO ₂ の有効利用を目指して：DDR型ゼオライト膜プロセスの開発	日揮(株) 岡崎 純也 氏
16:20～17:10	ゼオライトはどこまで意のままに合成できるか？	東京工業大学 辰巳 敬 名誉教授
17:10～17:15	日本ゼオライト学会・会長挨拶	東京大学 大久保 達也 教授
17:30～19:30	懇親会（31会議室にて）	

参 加 費：主催・協賛学会の正会員および法人会員会社の社員 3,000円
 学生 1,000円
 上記以外の方 5,000円
 懇 親 会：一般 3,000円
 学生 無料

《見学会》

日 時：2019年（令和元年）10月11日（金） 9:30～12:00
 見 学 場 所：日揮触媒化成(株)北九州事業所
 見学会参加費：会員2,000円，学生1,000円，一般3,000円
 集 合 場 所：JR小倉駅北口のバス駐車場に9:30までにお集まりください。
 募 集 定 員：50名（先着順とさせていただきます）
 参 加 申 込：下記の申込用紙に記入し，メールor FAXにて送付してください。

URL: <https://zeolite-upload-production.s3.amazonaws.com/uploads/2019/06/20191010detail.pdf>

送 付 先：九州大学・鉄鋼リサーチセンター 斉間
 メール：saima@zaiko.kyushu-u.ac.jp
 FAX：092-802-2978

第35回ゼオライト研究発表会

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

日 時：2019年12月5日（木）～12月6日（金）

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, TEL：03-5676-2211（代））

URL: <http://www.towerhall.jp/>

テ ー マ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで
講演の種類：

- 1) 特別講演（一般公開講座）（討論を含めて60分）（1日目）

Hermann Gies先生（RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM, 東京工業大）

馬場 俊秀先生（東京工業大）

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

- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります（発表申込時入会申請中でも可）。7月1日（月）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2020年3月31日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが，エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2019年9月2日（月）

予稿原稿締切：2019年10月25日（金）（9月下旬に執筆要領をお送りします。）

登 録 費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）6,000円，シニア会員・学生3,000円，非会員12,000円（予稿集代を含む。）

懇 親 会：2019年12月5日（木）講演終了後，タワーホール船堀 2階 瑞雲

参加費（会員6,000円，シニア会員・学生3,000円）

問い合わせ先：西 宏二（防衛大学校）

TEL: 046-841-3810 ext. 3587, E-mail: knishi@nda.ac.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2019年7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 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)マテリアルサイエンス研究所 | 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 三井金属鉱業(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

ゼオライト学会誌の編集委員に携わらせていただき、早いもので6年が経過いたしました。また私自身、ゼオライトに関係し20年以上がたちました。その間には、本学会誌で取り上げられるゼオライトの種類も増え、今ではゼオライト以外の多孔質材料に関しても種々報告されています。またその内容も合成や解析法に関するものだけでなく、触媒反応や膜分離など様々な応用について報告されています。それだけでなく以前から使用されているゼオライトが全く異なる分野で新たな用途展開の検討も進むなど、ゼオライトの様々な可能性が見出されており、驚かされることが多いと感じております。

学会のさらなる発展のためにも、今後もわかりやすく、さらに多くの方にゼオライト・多孔質材料に興味を持っていただけるよう、編集委員の一員として微力ながら貢献できるように努めてまいります。

(S. T.)

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

望月 大 (東京電機大)

Managing Editor

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

稲垣怜史 (横浜国大)

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*)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (*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*)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*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*)

深澤 峻 (出光興産)

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

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 36, No. 3 令和元年7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 <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社