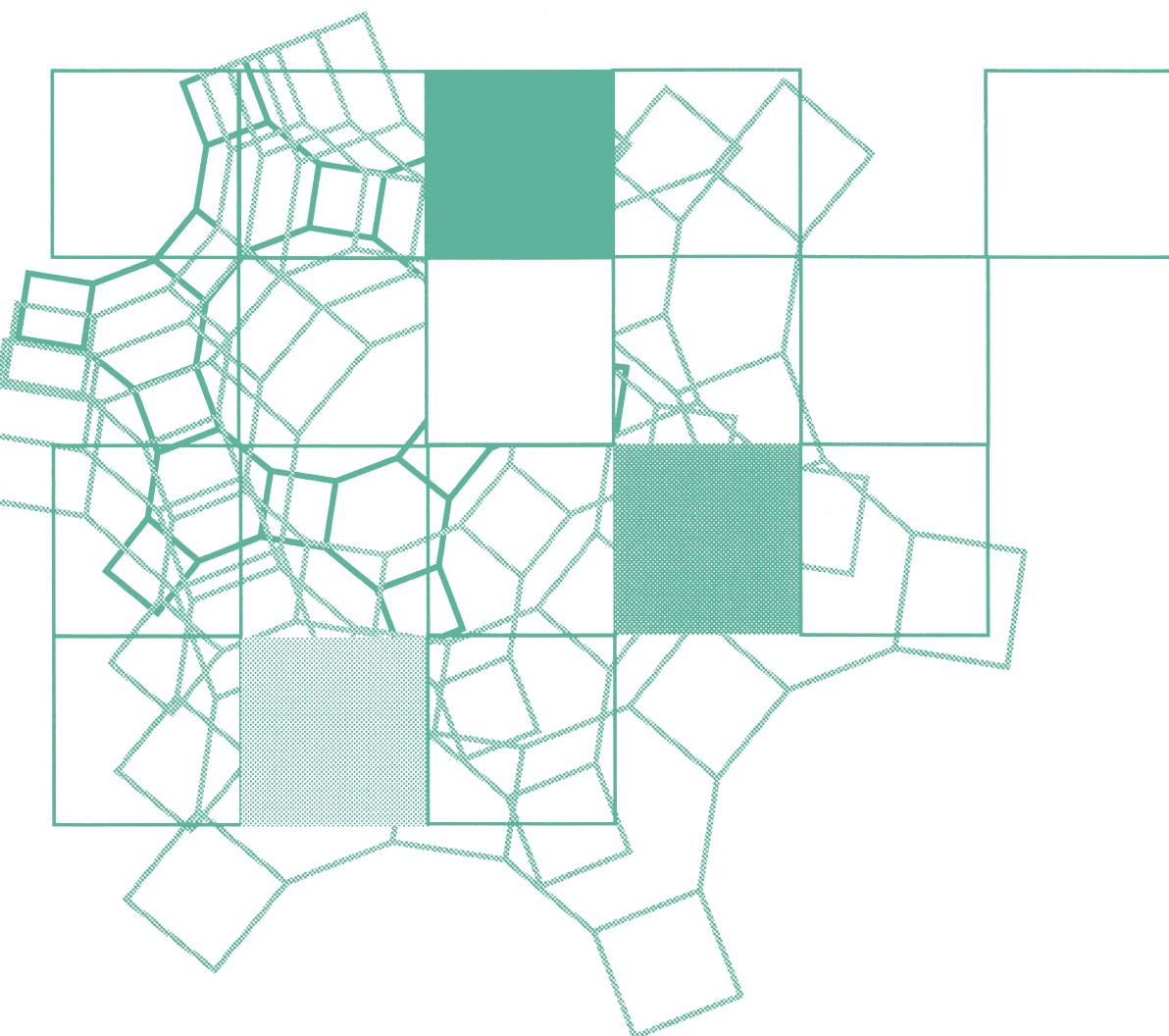


Vol.37  
No.2  
2020

# ゼオライト



日本ゼオライト学会  
Japan Zeolite Association

## 目 次

解 説	固体吸収材を用いた省エネルギー型 CO <sub>2</sub> 回収技術の開発.....余語克則 ...47
解 説	スーパーマイクロポーラスシリカ：合成と応用.....今井宏明・渡辺洋人 ...59
受賞者の声	.....66

レポート (69) お知らせ (70) 法人会員名簿 (75)

## 《 解 説 》

固体吸収材を用いた省エネルギー型CO<sub>2</sub>回収技術の開発

余語克則

固体吸収材は、化学吸収剤であるアミンを多孔質支持体に担持したもので、化学吸収液と類似のCO<sub>2</sub>吸収特性を有しながら、再生工程で顕熱や蒸発潜熱に消費されるエネルギーの大幅低減が期待できる。我々はアミンの分子構造とCO<sub>2</sub>脱離性能との関係性を検討し、低温での脱離性能に優れ、高いCO<sub>2</sub>回収容量を有する固体吸収材を開発した。また、ラボスケールでの連続回収試験において、脱着工程で低温蒸気を供給するSA-VSA (Steam-aided vacuum swing adsorption) プロセスの適用により、VSAプロセスの場合と比較して回収率が飛躍的に向上することを見いだし、模擬ガス(12% CO<sub>2</sub>)から回収純度99%、回収率90%でCO<sub>2</sub>が得られた。現在、実用化を目指して川崎重工業株式会社と連携してベンチスケール試験を実施中であり、これまでに7 t/day規模でのCO<sub>2</sub>回収に成功している。

キーワード：CCUS、二酸化炭素分離回収、固体吸収材、アミン

## 1. はじめに

地球温暖化対策としてのCCUS (Carbon Capture, Utilization & Storage) 技術は早期の実用化が期待されており、近年、化学吸収法の実証試験や商業規模の事業検討が進められている。しかし現行技術では分離回収に多大のエネルギーを消費するため、今後、消費エネルギーが小さく低コストの革新的なCO<sub>2</sub>分離回収技術の開発が求められている。RITEでは多様なCO<sub>2</sub>分離技術の評価と開発に努めながら、これまでに化学吸収法で製鉄所の排ガスを対象にして、回収エネルギーの小さい新規なアミンを開発・実用化に成功している。最近では、これまでに蓄積した化学吸収法の技術をベースにさらに高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材の開発を行っている。本稿では、固体吸収材を用いた省エネルギー型のCO<sub>2</sub>分離回収法の研究開発への我々の取り組みについて紹介する。

2. CO<sub>2</sub>分離回収技術のコスト低減の必要性

2018年に大気中のCO<sub>2</sub>濃度は408 ppmにまで達し

た。CO<sub>2</sub>の累積排出量と世界平均地上気温の応答はほぼ比例関係にあり、世界の平均気温を一定にとめるためにはCO<sub>2</sub>の累積排出量を一定、すなわち増分の排出量(年間排出量)をゼロにすることが必要とされている。IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) のいわゆる2℃シナリオ(2100年にCO<sub>2</sub>濃度を430~480 ppmに安定化するシナリオ)では、電力部門において2050年に年間排出量をほぼゼロにする必要があるとされている。一方、昨年6月に経済産業省が策定したカーボンリサイクルロードマップでは各種CO<sub>2</sub>有効利用技術とともに、水素製造技術とCO<sub>2</sub>回収技術が共通技術として取り上げられ、2050年における水素のプラント引き渡し価格が20円/Nm<sup>3</sup>という目標が掲げられた。CO<sub>2</sub>回収技術に関しては2030年に1,000~2,000円/t-CO<sub>2</sub>、2050年には1,000円/t-CO<sub>2</sub>以下が目標とされている。Utilizationに関しては、コスト的なハードルが極めて高く、今後のブレイクスルーにより再生可能エネルギーを利用したCO<sub>2</sub>フリー水素の製造コストが大幅低減されることに期待するが、現状EOR (Enhanced Oil Recovery: 石油増進回収) 以外は大規模にCO<sub>2</sub>を使用する用途がなく、産業利用としては使用量が限られる<sup>1)</sup>。温暖化対策として寄与するためには数億tレベルのCO<sub>2</sub>利用が必要である。国際エネルギー機関による世界のCO<sub>2</sub>削減量見通し(IEA, Energy Technology Perspectives 2017)では、パ

受理日：2019年12月17日

公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)

〒619-0292 京都府木津川市木津川台9-2

E-mail: yogo@rite.or.jp

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表1. CCSコストの内訳(平成17年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業成果報告書をもとに作成)

	2005年時点の国内での貯留コスト分析 (円/t-CO <sub>2</sub> )		IPCC SRCCS* (US\$/t-CO <sub>2</sub> )
ケース	新設石炭火力～帯水層貯留	既設石炭火力改造～帯水層貯留	新設石炭火力～帯水層貯留 (EOR)
分離回収～昇圧	4,200	7,800	29～51
輸送	800	1,200	1～8 (500～4,000万 t/y 250 km)
圧入	2,300	3,400	0.5～8 (△10～16)
合計	7,300	12,400	30～70 (9～44)

標準条件：回収隔離量100万t-CO<sub>2</sub>/年，輸送距離20 km，圧入10 MPa  
 圧入法：ERD，坑井1本あたりの注入量：10万t-CO<sub>2</sub>/年，深度1,000 m  
 EOR：新設石炭火力から20万t-CO<sub>2</sub>/年分離回収，輸送距離20 km  
 費用から収入を差し引く  
 随伴ガス：隔離量10万t-CO<sub>2</sub>，輸送距離9 km

\*IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (2005) .

り協定の長期目標を実現するために2060年に必要とされる削減量は約300億tとされている。その16%に当たるおよそ50億t/年をCCS (Carbon Capture and Storage) によって実現することが期待されており，世界的に大規模なCO<sub>2</sub>貯留事業が20件近く稼働中である。我が国においても2016年末から日本CCS調査(株)が苫小牧においてCO<sub>2</sub>圧入を開始し，これまでに30万tを圧入しているが，今後さらにCCSを進めるためにはCCSコストのおよそ6割を占めるCO<sub>2</sub>分離回収コストの大幅低減が求められている(表1)。

### 3. 吸着法を用いたCO<sub>2</sub>分離回収技術

CO<sub>2</sub>の吸着分離法はこれまでも一部実用化されている技術であり，大規模発生源からのCO<sub>2</sub>の分離回収法として検討されている技術の1つでもあるが，さらなる分離エネルギーの低減とともに装置のコンパクト化が必要とされている。

我が国では，高炉から発生するCO<sub>2</sub>を大幅に削減するプロジェクトの一環として，吸着分離技術が研究されている。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「環境調和型プロセス技術開発」の中で，製鉄メーカーを中心に“COURSE50 (CO<sub>2</sub> Ultimate Reduction in Steelmaking process by innovative technologies for Cool Earth 50)”プロジェクトが推進

されている。プロジェクトの中でRITE-日本製鉄(株)によるCO<sub>2</sub>化学吸収液の開発と平行して，JFEスチール株式会社によりゼオライトを用いた物理吸着によるCO<sub>2</sub>の吸着分離プロセスの開発が実施された。吸着分離法はこれまでに製鉄所の熱風炉排ガスからのCO<sub>2</sub>除去などの実績があるが，高炉ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収や大規模なガス処理へ適用するのは日本初の試みであり処理能力3 t-CO<sub>2</sub>/dayのベンチ試験装置が建設され，実ガスからのCO<sub>2</sub>分離性能を評価するとともに，ガス前処理方法やコスト削減方法が検討された。活性炭系材料よりもCO<sub>2</sub>純度を向上できるゼオライト系のCO<sub>2</sub>吸着剤を種々検討し，13Xゼオライト(ZEOLUM F9)を用いてCO<sub>2</sub>回収率80%以上，回収CO<sub>2</sub>濃度90%以上を達成し，回収エネルギー(真空ポンプ動力)としては200 kWh/t-CO<sub>2</sub>以下を達成している<sup>2)</sup>。

従来のゼオライトを用いる物理吸着法では，水蒸気の下ではゼオライトのCO<sub>2</sub>吸着量が大幅に減少するため，前処理として排ガス中の水蒸気を露点-30～-60℃程度まで分離除去する必要がある。この場合，CO<sub>2</sub>分離回収エネルギーの約30%が除湿に消費されると言われている。

我々はこれまでに格子欠陥が少なく蒸気吸着量の少ないSi-CHA型ゼオライトを合成し，高圧ガスからのCO<sub>2</sub>吸着分離において水の影響を受けないこと

を報告しているが<sup>3)</sup>, Si-CHAは交換カチオンがなくCO<sub>2</sub>との親和性も低いためCO<sub>2</sub>分圧が低い領域では効率が低下してしまう。

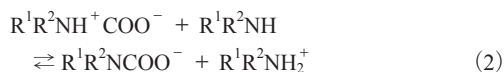
国際宇宙ステーションにおいても空気再生システム用CO<sub>2</sub>回収装置として米国NASAが開発したゼオライトPTSAシステム“ISS CDRA (International Space Station Carbon Dioxide Removal Assembly)”が用いられているが、ゼオライトを250℃程度に加熱してCO<sub>2</sub>を脱離させることで除湿塔を再生しており、消費エネルギーの低減が課題となっている。

一方、H<sub>2</sub>O耐性がある吸着剤としてポリエチレンイミン担持シリカなどのアミン修飾固体吸収材に関して数多くの報告例がある。米国ではこれまでにDOEのNETL (National Energy Technology Laboratory) がアミンを粘土鉱物などに担持した固体吸収材を開発している<sup>4)</sup>。固体吸収材は、化学吸着剤であるアミンを多孔質支持体に担持させた固体で、アミンを水溶液として用いる化学吸収法よりもCO<sub>2</sub>の脱離にかかるエネルギー損失(水を加熱するための顕熱、潜熱)が低く、また、再生時の蒸発による吸収液の損失が少なく、装置腐食性が低い利点もあるとされている。以下、このアミンを固体に担持した「固体吸収材」について述べる。

#### 4. アミンとCO<sub>2</sub>の反応

NH<sub>3</sub>誘導体であるアミンはアンモニアの水素原子を炭化水素基または芳香族原子団で置換した化合物の総称であり、N原子と結合したH原子の数に応じて、1級アミン(-NH<sub>2</sub>)、2級アミン(>NH)、3級アミン(>N-)に分類され、塩基性(反応熱)は1級>2級>3級の順になる。これまでに各種のアミン化合物がCO<sub>2</sub>分離回収用材料の成分として、吸収液での実用化のみならず、固体吸収材や分離膜用の材料としても検討されている。

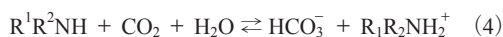
アミンとCO<sub>2</sub>との代表的な化学反応は、以下のカルバメート生成(1)～(3)およびバイカーボネート生成(4)で示される。カルバメートは水の非存在下で1級/2級アミンとCO<sub>2</sub>の反応によって形成されることが知られている。



ここで、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はHまたはアルキル基を表す。全体的な反応は式(3)で表される。



最初に、アミンはCO<sub>2</sub>と反応して双生イオン(zwitterion)を形成し、双生イオンは別のアミンなどの塩基により容易に脱プロトン化されカルバメートを生成する。この化学反応では、H<sub>2</sub>Oなどの他のブレンステッド塩基がない場合、1つのCO<sub>2</sub>を化学吸着するために2つのアミノ基が必要になるため、アミノ基に対する吸着CO<sub>2</sub>のモル比として定義されるアミン効率は0.5よりも低くなる。水存在下ではバイカーボネート生成(4)も起こる。



この場合、最大アミン効率は1.0となる。3級アミンでもこの反応は生じるが、反応速度は極めて遅い。

最も代表的な化学吸収液として知られるモノエタノールアミン(MEA)では、CO<sub>2</sub>吸収後の液を加熱再生しCO<sub>2</sub>を脱離させて回収する工程において、高温のスチーム(約120℃)を供給する必要があるため、エネルギー消費(約4 GJ/t-CO<sub>2</sub>)が大きい。また装置の腐食やアミノロスの問題もある。これらの課題を克服すべく、これまで代替材料の探索や分離プロセスの改善が実施されてきた。

関西電力(株)と三菱重工(株)が1990年代に開発したヒンダードアミンを用いるKS液はMEAと比較して、再生エネルギーが7割程度で、吸収液の劣化が少なく、腐食しにくい防蝕剤も不要とされている。本プロセスは1999年からマレーシアの尿素製造プラント(CO<sub>2</sub>回収量: 200 t/day)で商用プロセスとして稼働しており、最近では米国Petra Nova Carbon Capture Projectにおいて石炭火力発電所向けとして4,776 t-CO<sub>2</sub>/dayの装置を稼働させている。

また、前述のCOURSE50プロジェクトにおいてRITEが日本製鉄(株)との共同研究で開発した高性能吸収液が実用化され、日本製鉄(株)室蘭製鉄所(120 t-CO<sub>2</sub>/day, 2014年～)に続き、住友共同電力(株)新居浜西火力発電所(143 t-CO<sub>2</sub>/day, 2019年～)で稼働中である。石炭火力発電の燃焼排ガスからCO<sub>2</sub>を分離回収する商業設備としては日本初であり、回収したCO<sub>2</sub>は住友化学(株)愛媛工場でアミノ酸の一種であるメチオニン製造設備の副原料として





ともに増加したが、アミン含有量とCO<sub>2</sub>吸着量は単に直線関係ではなく、窒素原子あたりのCO<sub>2</sub>吸着分子数と定義したアミン効率と担体表面積あたりのアミン密度に注目すると、表面アミン密度の増加にともないアミン効率も向上する(図2)。また、CO<sub>2</sub>吸着IRの結果から、3,347 cm<sup>-1</sup>と1,626 cm<sup>-1</sup>にN-HおよびC=Oの伸縮振動が見られたことから、CO<sub>2</sub>は前述の式(3)で示されるアミンのペアサイトとカルバメートを形成し、吸着すると考えられる<sup>10-12)</sup>。

したがってアミン効率が向上したのは、表面アミン密度の増加にともなってペアサイトが形成されやすくなり、アミンのペアサイトがカルバメートを形成することでCO<sub>2</sub>を吸着するためと考えられる(図3)。また、この反応は60℃以上では共存水蒸気の影響をほとんど受けない。これまでに細孔容積の大きなMSU-Hを用いてTAを担持した(TA/MSUH)は水蒸気共存下でゼオライト13Xの水蒸気非共存下でのCO<sub>2</sub>吸着と同等のCO<sub>2</sub>吸着性能を示すことを見

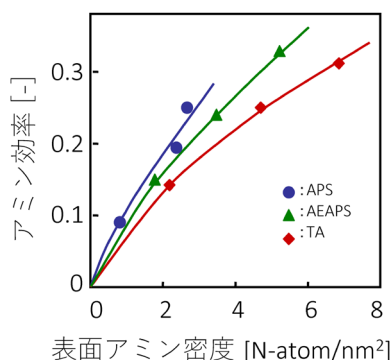


図2. 各種アミン修飾SBA-15のアミン効率と表面アミン密度の関係

いだしている<sup>13)</sup>。このような材料を用いて除湿工程の省略/簡略化が達成されるならば、装置のコンパクト化も可能である。

### 5.3 アミン含浸固体吸収材(クラス1)

グラフト法によるアミノ基導入は表面OH基の数により限りがあり、CO<sub>2</sub>吸着容量を大幅に向上させる余地が少ないことや、調製に手間とコストがかかることが課題である。一方、湿式含浸(クラス1)は簡単な調製方法であり、より多くのアミンを多孔質支持体の細孔内に導入することができ、グラフト法と比較して高いCO<sub>2</sub>吸着能力が期待できる。本材料に用いるアミンとしては、CO<sub>2</sub>と反応するアミノ基の密度が高く、揮発による損失が抑制できることから比較的分子量の大きいポリアミンが適している。これまでに比較的高い沸点をもつポリエチレンジアミン(PEI)、あるいはテトラエチレンペンタミン(TEPA)など一般的な市販のアミンを多孔質支持体を含浸したCO<sub>2</sub>固体吸収材が数多く検討されている<sup>8-19)</sup>。

クラス2のグラフトで調製した吸着剤とCO<sub>2</sub>の吸着挙動がしばしば異なるため、クラス1の材料は「固体吸収材(solid sorbent)」と称されることが多い。クラス1の材料でいわゆる吸着等温線を測定すると、しばしば、低温域で吸着量が低下する現象が見られる。これは細孔内に担持したアミンの粘度が高い場合、CO<sub>2</sub>の拡散律速となり、真の平衡に達していないものと考えられる。

固体吸収材に用いるアミン類としてテトラエチレンペンタミン(TEPA)<sup>17,20-22)</sup>、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)<sup>23)</sup>、ジエチレントリアミン(DETA)<sup>24)</sup>、およびポリエチレンジアミン(PEI)<sup>8,9,25,26)</sup>などに関し

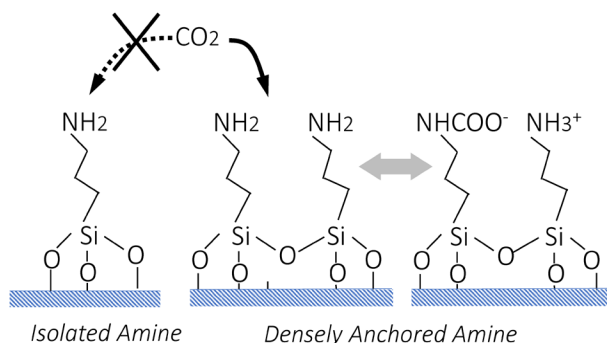


図3. 表面修飾アミノ基とCO<sub>2</sub>の反応

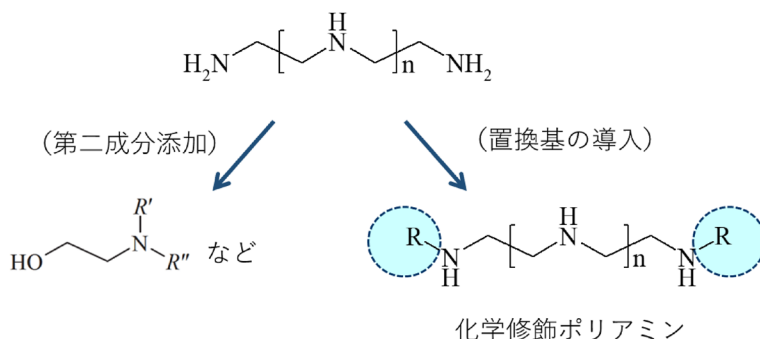


図4. アミン含浸固体吸収材の性能改善

ての研究事例が数多く報告されている。また、担体にはSBA-12<sup>27)</sup>, SBA-15<sup>27)</sup>, MCM-41<sup>28-30)</sup>, SBA16<sup>31)</sup>, MSU<sup>32)</sup>, MSF<sup>21,33)</sup> など、なるべく多くのアミンを細孔内に担持するために、比表面積が大きく、細孔径および細孔容積の大きなメソポーラスシリカが用いられる。

PEIやTEPAなどの市販のポリアミンには高密度の1級および2級アミノ基が含まれているため、前述のようにカルバメートアニオン ( $R^1R^2NCOO^-$ ) およびプロトン化アミン ( $R^1R^2NH_2^+$ ) を形成する化学吸着による高いCO<sub>2</sub>吸収能力が期待できる。しかし、サイクル容量を大きくするために細孔内に大量のアミンを担持するとCO<sub>2</sub>吸収にともない、細孔内のガス拡散性が著しく低下し、拡散律速となり吸収・脱離の効率が低くなってしまふ。アミンを大量に担持したCO<sub>2</sub>平衡吸収量が大きな材料でCO<sub>2</sub>を十分に脱離させるためには、従来のアミン水溶液と同等の高温再生が必要となる場合がある。石炭燃焼排ガスのように酸素を含む排ガスに適用する場合には、アミンの酸化劣化が進行し、材料の寿命が大幅に短くなってしまふことから、なるべく低温でCO<sub>2</sub>を脱離させることが必要である。

この問題は主に、CO<sub>2</sub>とPEIやTEPAなどのポリアミンに豊富に含まれる1級アミノ基との間の強いC-N結合の形成に起因する。この吸脱着効率の改善方法として、2つの異なるアプローチが検討されている。1つはポリアミンに第2有機成分をブレンドする方法であり<sup>33-36)</sup>、もう1つは化学合成による1級アミノ基の修飾である(図4)。

クラス1の含浸固体吸収剤の添加剤としてポリエチレングリコール(PEG)が最もよく研究されてい

る<sup>34,35,37)</sup>。Xuら<sup>9)</sup>は、PEI(30 wt%)にPEG(20 wt%)をブレンドしたMCM-41を調製し、75℃でCO<sub>2</sub>分圧100 kPaで約1.8 mmol/gのCO<sub>2</sub>吸着性能を示すことを報告した。またWangら<sup>35)</sup>は、ポリメタクリレートベースの樹脂にPEI(50 wt%)を含浸し、PEGまたは界面活性剤(5 wt%)の添加により25℃でCO<sub>2</sub>濃度0.5%の条件でCO<sub>2</sub>吸着容量が20%以上向上することを報告している。Sakwa-Novakら<sup>34)</sup>はPEIへの添加剤導入効果を検討し、PEGの役割はPEIの分散と溶媒和効果、およびCO<sub>2</sub>に誘発されるPEI架橋の緩和であるとしている。

アミン含浸シリカのCO<sub>2</sub>吸着能力は、ヒドロキシル基を含む有機化合物をブレンドすることで改善できることが知られている<sup>15)</sup>。我々はこれまでに、最も細孔容積が大きいシリカ(MSU-F)にTEPA(44 wt%)およびDEA(28 wt%)を含浸した固体吸収材のCO<sub>2</sub>吸収量が323 KでCO<sub>2</sub>分圧100 kPaで6.9 mmol/gの容量とこれまでにない大きな吸収量を示すことを報告している。

また我々は電子供与基を含むイミダゾールをTEPAに加えると、固体吸収材のCO<sub>2</sub>吸着容量、アミン効率、および再生エネルギーが相乗的に改善されることを報告した。イミダゾールとアミノ基の間の相互作用は、イミダゾールのプロトン受容によるカルバメート生成に加えて、反応サイトへのプロトンとCO<sub>2</sub>の拡散を改善する可能性があることを報告した。この4-メチルイミダゾール(30 wt%)とTEPA(40 wt%)を含浸したメソ細孔シリカは、323 K、CO<sub>2</sub>分圧100 kPaで5.88 mmol/gという高い吸収容量を示した<sup>38)</sup>。

一方、ブレンドによる改質とは異なり、アミン含

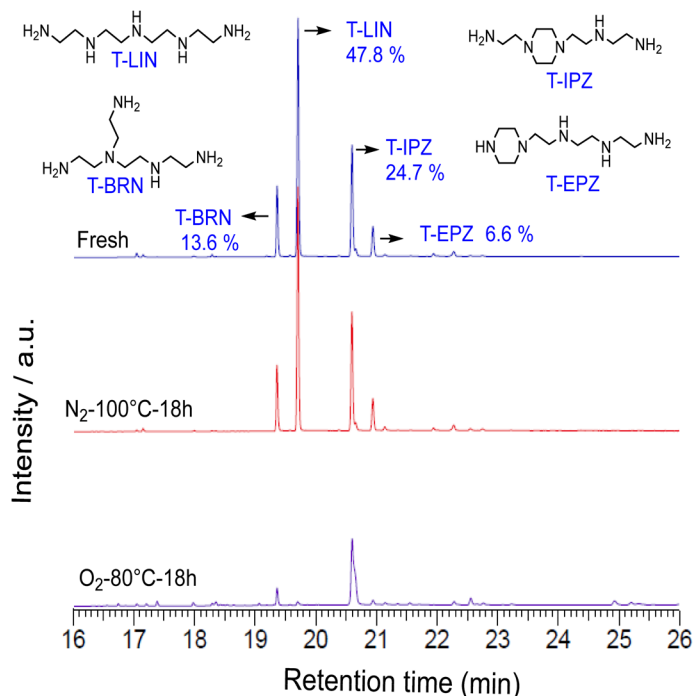


図5. TEPAの主要四成分とTEPA (60 wt%)/MFの酸素暴露前後のアミンの分解挙動<sup>44)</sup>

浸固体吸収材の性能を改善するためのポリアミンの化学合成による改質に関する報告は限られている<sup>20,36,39-42)</sup>。Filburnら<sup>41-42)</sup>はTEPAを含むエチレンアミン類をアクリロニトリルとの反応を使用して主に2級アミンを含むポリアミンを合成している。2級アミンはCO<sub>2</sub>に対する親和性が低いため、CO<sub>2</sub>の脱着に必要な熱エネルギーが少ないことを報告している。またZhangら<sup>20)</sup>は、アクリルアミド修飾TEPAをメソポーラスシリカに含浸し、25℃で比較的高いCO<sub>2</sub>吸着容量(3.6 mmol/g)を報告している。

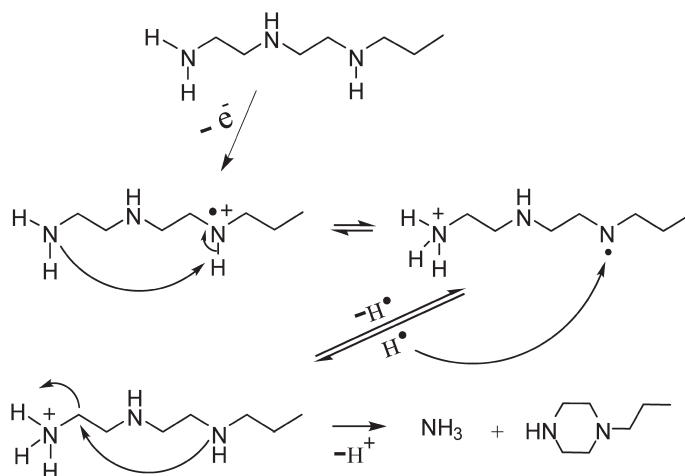
これら材料の吸着能力に焦点を当てた多くの研究があるがそれらの安定性はあまり検討されていない。市販のTEPAは、直鎖、分岐、および2つの環状TEPA製品を含む、沸点に近い4つの主要なエチレンアミン化合物の混合物からなる。しかしCO<sub>2</sub>回収用のTEPA含有材料に関する文献には、そのような成分に関する言及はない。我々はこれらの成分を蒸留により分離して分子種を同定し<sup>43)</sup>、TEPA (60 wt%)/MFを80℃で18時間100%酸素気流下にさらしたところ、4つの主要化合物のうち、T-LIN、T-BRN、およびT-EPZは急速に減少したが、T-IPZには

ほとんど変化が見られず、T-IPZがTEPAの4つの主要成分の中で最も高いO<sub>2</sub>耐性を有することを示唆している(図5)。

この結果はLepaumierら<sup>45)</sup>によって提案されたラジカル機構による6員環の形成で説明できる。スキーム1に示すように、最初に、アミノ基は、2級アミンからの電子の引き抜きによりラジカルカチオンとして活性化され、次に[1,7]Hの移動と水素ラジカルの捕捉によりアミニウムカチオンが形成された後、脱プロトン化してアンモニアと6員環化合物となる。T-LIN、T-BRN、およびT-EPZは分解してアンモニアを形成しうるが、T-IPZはその構造によりこのスキームで分解されにくいものと思われる<sup>44)</sup>。

以上のように、細孔径および細孔容積が大きなメソポーラスシリカを担体として用いるアミングラフト/含浸メソポーラス材料で優れたCO<sub>2</sub>回収性能が報告されており、MSUやMSFなどの均一で大きな細孔をもつシリカメソ構造材料は、特殊な用途に限ればアミン担持固体吸収材の支持体として有望な候補材料となるが、これらの材料(アミノシランを用いるクラス2のグラフト法やテンプレートを用いた





スキーム 1. T-LINの酸化劣化の6員環形成ラジカル機構<sup>44)</sup>

担体の合成法)は製造規模やコストの観点から「大規模発生源」への適用には適さない。発電所などの大規模発生源に適用するためには、大量の吸着剤を低コストで合成できることが不可欠である。したがって、RITEでは前述の各種アミン修飾メソポラス材料の知見に基づいて、セラミックスメーカーの協力を得て実用的な(=安価に大量に製造可能な)多孔質支持体を検討し、独自に合成したアミンを含浸担持したクラス2型の固体吸収材料の開発を行っている。

#### 5.4 実用化研究開発事業

2010年から2014年度にかけて、経産省からの委託事業「二酸化炭素回収技術高度化事業」において、独自の固体吸収材の開発を実施した。固体吸収材は、前述のクラス1に相当し、アミンを多孔質支持体に担持させたもので、化学吸収液と類似の $\text{CO}_2$ 吸収特性を有しながら、再生工程で顕熱や蒸発潜熱に消費されるエネルギーの大幅低減を可能とすることを目的としている(図6)<sup>39,40)</sup>。

本研究開発では、前述の知見をもとに実用上の課題点を克服すべく、既存のエチレンアミン類に置換基を導入した新規ポリアミン分子を設計、合成した。その結果、エチレンアミン類の末端1級アミノ基に嵩高い置換基を導入した新規アミンを用いることで、低温、低エネルギーでの $\text{CO}_2$ を脱離・再生する性能に優れ、高い $\text{CO}_2$ 回収容量を有する独自の固体吸収材を開発することに成功した。また、置換基

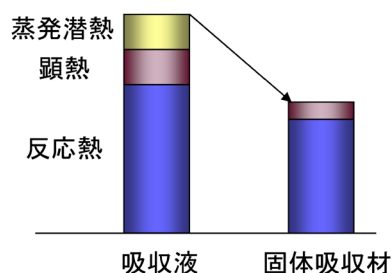


図6. 固体吸収材による分離回収エネルギーの低減

導入による立体効果で、反応(1)で生成するカルバメートが適度に不安定となり再生性が向上するだけでなく、ガス拡散性も改善する<sup>44)</sup>。

市販ポリアミンへの置換基導入前後の固体吸収材の $\text{CO}_2$ 吸収量および脱離量を比較すると(図7)、新規置換基導入ポリアミン担持固体吸収材は燃焼排ガスを想定した313 K、 $\text{CO}_2$ 分圧13 kPaの条件で $\text{CO}_2$ 吸収量がほとんど低下することなく、 $\text{CO}_2$ 脱離量が大幅に増加している。ここで言う $\text{CO}_2$ 脱離量は一度 $\text{CO}_2$ を吸着させた後に同一温度で真空ポンプで減圧再生し、再度測定した $\text{CO}_2$ 吸着量から求めた。 $\text{CO}_2$ を導入した置換基の電子的効果によって $\text{CO}_2$ との適度な反応性を保ちつつ、置換基の立体的効果により $\text{CO}_2$ の脱離性と拡散性が向上したものと思われる。

また、この新規合成ポリアミン担持固体吸収材を高温で酸素雰囲気中に暴露した結果、市販ポリアミンと比較して酸素に対する耐性が著しく向上してい

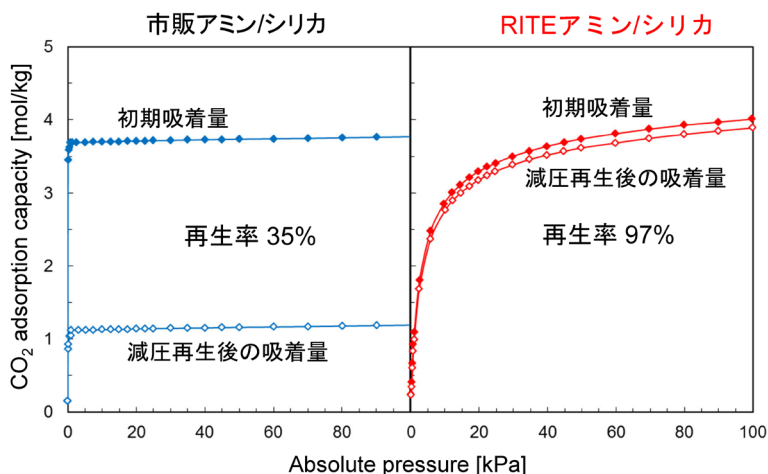


図7. ポリアミン含浸固体吸収材の置換基導入前後のCO<sub>2</sub>吸収量および脱離量 (313 K)

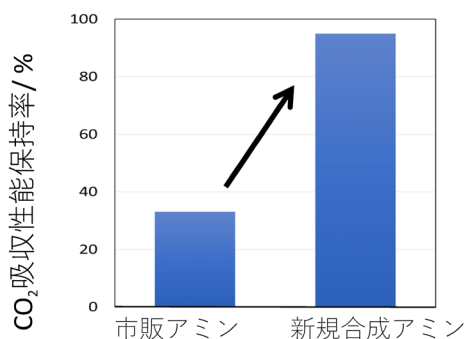


図8. 市販ポリアミンとの酸化劣化耐性比較(O<sub>2</sub> (20%)/N<sub>2</sub> (80%)/H<sub>2</sub>O (RH50%), 100℃ 18時間後の性能)

ることがわかる (図8)。

次に、RITE開発の新規合成ポリアミン含浸固体吸収材を用いて、ラボスケール固定層試験装置 (図9) を用いて、性能評価を行った結果を示す。真空下での蒸気脱着プロセス、すなわち脱着工程で低温スチームを供給するSA-VSA (Steam-aided vacuum swing adsorption) プロセスを採用した。通常のVSAプロセスと比較して、CO<sub>2</sub>回収率が著しく向上することが確認された。CO<sub>2</sub>の回収には3塔式の固定層システムを用い、真空または低温蒸気によって脱着工程を行っている。分離プロセスは吸着、洗浄、脱着、の3工程で構成されており、吸着工程で供給された模擬ガス中のCO<sub>2</sub>が吸収され、次の洗浄工程では、回収された高純度CO<sub>2</sub>の一部を使用して、粒子

間空隙からN<sub>2</sub>などの不純物を押し出している。脱着プロセスでは、真空ポンプを使用してカラムを排気しながら気化器で生成した低温蒸気が供給されている<sup>40)</sup>。

運転プロセスを最適化した結果、模擬ガス (12% CO<sub>2</sub>) から回収純度>99%、回収率>90%でCO<sub>2</sub>を回収可能であり、この際、60℃の再生工程に必要なスチームエネルギーは1.2~1.5 GJ/t-CO<sub>2</sub>程度である。一方、比較のために、置換基導入前の市販ポリアミンを含浸した固体吸収材を評価した試験では、CO<sub>2</sub>回収率、純度ともに低くなる (図10)。開発した固体吸収材の性能に基づき、プロセスシミュレーションを行った結果、本固体吸収材によるCO<sub>2</sub>分離回収技術を石炭火力発電に適用した場合、従来の化学吸収法 (2.5 GJ/t-CO<sub>2</sub>) と比べて発電効率の低下を約2%改善できる見込が得られた。60℃という低温での再生が可能であることから、再生に余剰排熱の利用も可能であるため、さらに発電効率の低下の少ないプロセスとなる可能性もある。

2015年度から始まった経産省からの委託事業「先進的二酸化炭素固体吸収材実用化研究開発」(2018年度から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) に移管) においては、実用化に向けて材料製造技術の確立とプロセス最適化・高効率化検討を進めている。

現在、川崎重工業株式会社への再委託により、本固体吸収材を用いた移動層ベンチスケール試験を実

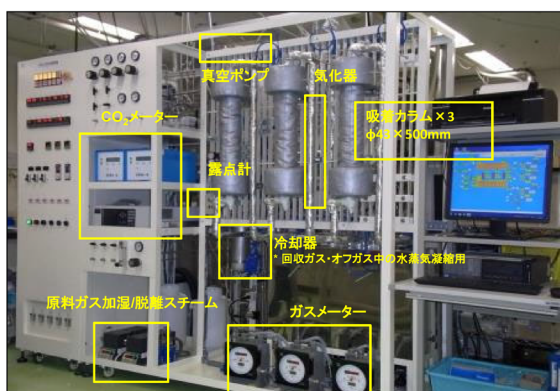
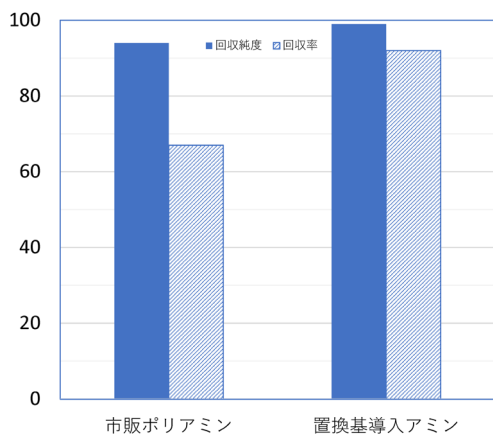
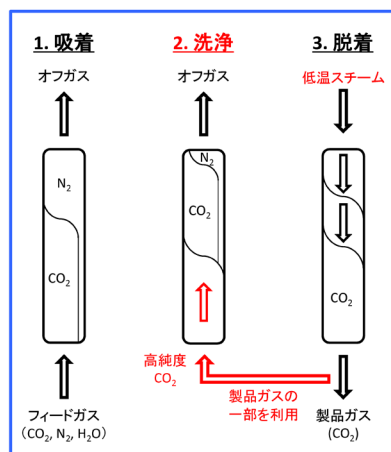


図9. 3塔式ラボスケール固定層試験装置

図10. SA-VSAプロセスでの市販ポリアミンとのCO<sub>2</sub>回収率と回収純度の比較<sup>40)</sup>

施している。川崎重工業(株)の移動層システム(KCC: Kawasaki CO<sub>2</sub> Capture)は固体吸収材がコンベアにより吸収塔、放散塔、乾燥塔を移動するシステムとなっており、これまでに7 t-CO<sub>2</sub>/day規模の回収性能を確認している。

材料合成に関しては、移動層システムへの適用を考慮して十分な摩耗強度や圧壊強度などの耐久性を有した担体を選定した。一方、アミンについては合成手法の合理化、スケールアップ合成を進め、現時点で事業中間目標である「10 m<sup>3</sup>規模の固体吸収材合成技術」を確立した。

また、関西電力(株)の協力を得て、舞鶴石炭火力発電所において固体吸収材の実ガス暴露試験開始している。暴露後の材料の評価結果をもとに、材料の

寿命やコスト評価を経て、今後、40 t-CO<sub>2</sub>/day規模のパイロットスケール試験装置を建造し、実ガスでのスケールアップ試験を実施する計画であり、2020年代を目処に石炭火力発電所からのCO<sub>2</sub>分離回収に適した、より高性能な固体吸収材システムを確立すべく、研究開発に取り組んでいる(図11)。

## 6. まとめと今後の展望

今後のCCUS推進に向けて、多様な排出源からCO<sub>2</sub>を分離回収する技術が求められるであろう。CO<sub>2</sub>の分離回収技術は化学吸収法、物理吸収法、吸着法、膜分離法、酸素燃焼法など多岐にわたっており、排出源の特性に合わせた最適な回収技術の選択が必要である。吸収法はすでに商用技術として確立されており、一連での処理のためスケールメリットが得られ大容量に適するが、背の高い吸収塔、再生塔を必要とし、運転も手間がかかる。一方、中・小型設備の場合は本稿で述べた固体吸収材や、吸着分離、膜分離の方がコンパクトで使いやすい。特に固体吸収材は室内や宇宙などの閉鎖空間でのCO<sub>2</sub>の除去や、空気からの直接CO<sub>2</sub>回収(Direct Air Capture: DAC)など、より低濃度のCO<sub>2</sub>排出源への適用が検討されており、我々もより低濃度の排出源からのCO<sub>2</sub>回収に向けた開発を進めている。今後、CO<sub>2</sub>分離回収エネルギーのさらなる低減に向けて開発を進めていくとともに、開発中の技術の特徴が最大限に活かせる様々な排出源への適用、実用化を進めていく予定である。

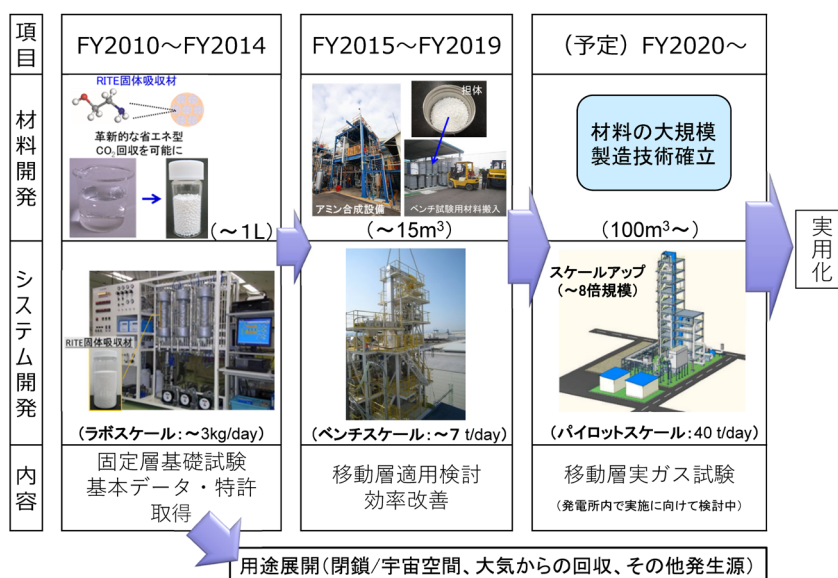


図 11. 固体吸収材の実用化に向けた研究開発ロードマップ

## 謝辞

本成果は経済産業省および新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの事業受託に基づくものであり、記して謝意を表する。

## 参考文献

- M. Mazzotti, J. C. Abandades, R. Allam, K. S. Lackner, F. Meunier, E. Rubin, J. C. Sanchez, K. Yogo, R. Zevenhoven, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage: Chapter 7, Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide*, p. 319, Cambridge University Press (2005).
- H. Saima, Y. Mogi, T. Haraoka, *JFE Tech. Rep.*, **32**, 44 (2013).
- M. Miyamoto, Y. Fujioka, K. Yogo, *J. mater. chem.*, **22**, 20186 (2012).
- R. V. Sirwardane, *U.S. Patent* 6,908,497 B1 (2005).
- W. Liu, S. Choi, J. H. Drase, M. Hornbostel, G. Krishnan, P. M. Eisenberger, C. W. Jones, *ChemSusChem*, **3**, 899 (2010).
- A. C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, Y. Soong, *Energy Fuels*, **17**, 468 (2003).
- H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2427 (2003).
- X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Energy Fuels*, **16**, 1463 (2002).
- X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **62**, 29 (2003).
- N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Chem. Lett.*, **33**, 510 (2004).
- N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **48**, 29 (2005).
- N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.*, **84**, 357 (2005).
- N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Chem. Lett.*, **37**, 1266 (2008).
- M. Miyamoto, A. Takayama, S. Uemiyu, K. Yogo, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **45**, 395 (2012).
- D. S. Dao, H. Yamada, K. Yogo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 13810 (2013).
- J. Fujiki, K. Yogo, *Chem. Lett.*, **42**, 1484 (2013).
- M. B. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, Z. J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J. H. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **114**, 74 (2008).
- M. Wang, L. Yao, J. Wang, Z. Zhang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *Appl. Energy*, **168**, 282 (2016).
- D. V. Quang, M. Soukri, J. Tanthana, P. Sharma, T. O. Nelson, M. Lail, L. J. I. Coleman, M. R. M. Abu-Zahra, *Powder Technol.*, **301**, 449 (2016).
- X. Zhang, X. Zheng, S. Zhang, B. Zhao, W. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 15163 (2012).
- X. Feng, G. Hu, X. Hu, G. Xie, Y. Xie, J. Lu, M. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 4221 (2013).
- Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 42 (2011).
- A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 1438 (2012).
- J. Wei, L. Liao, Y. Xiao, P. Zhang, Y. Shi, *J. Environ. Sci.*, **22**, 1558 (2010).
- J. Wang, H. Chen, H. Zhou, X. Liu, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *J. Environ. Sci.*, **25**, 124 (2013).
- W. J. Son, J. S. Choi, W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, 31 (2008).
- X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
- V. Zelenak, M. Badanikova, D. Halamova, J. Cejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, *Chem. Eng. J.*, **144**, 336 (2008).
- S. Dasgupta, A. Nanoti, P. Gupta, D. Jena, A. N. Goswami, M. O. Garg, *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 3973 (2009).



- 30) T. C. Drage, C. E. Snape, L. A. Stevens, J. Wood, J. Wang, A. I. Cooper, R. Dawson, X. Guo, C. Satterley, R. Irons, *J. Mater. Chem.*, **22**, 2815 (2012).
- 31) C. Knofel, J. Descarpentries, A. Benzoauia, V. Zelenak, S. Morinet, P. L. Llewellyn, V. Hornebecq, *Microporous Mesoporous Mater.*, **99**, 79 (2007).
- 32) X. Wang, H. Li, H. Liu, X. Hou, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 564 (2011).
- 33) W. Yan, J. Tang, Z. Bian, J. Hu, H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 3653 (2012).
- 34) M. A. Sakwa-Novak, S. Tan, C. W. Jones, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 24748 (2015).
- 35) J. Wang, M. Wang, W. Li, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *AIChE J.*, **61**, 972 (2015).
- 36) W. Choi, K. Min, C. Kim, Y. S. Ko, J. W. Jeon, H. Seo, Y. K. Park, M. Choi, *Nat. Commun.*, **7**, 12640 (2016).
- 37) S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela, J. Strange, *Energy Fuels*, **15**, 250 (2001).
- 38) Q. T. Vu, H. Yamada, K. Yogo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 2638 (2018).
- 39) H. Yamada, F. A. Chowdhury, J. Fujiki, K. Yogo, *Fuel*, **214**, 14 (2018).
- 40) J. Fujiki, F. A. Chowdhury, H. Yamada, K. Yogo, *Chem. Eng. J.*, **307**, 273 (2017).
- 41) S. Lee, T. P. Filburn, M. Gray, J.-W. Park, H.-J. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7419 (2008).
- 42) M. J. Schladt, T. P. Filburn, J. J. Helble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1590 (2007).
- 43) R. Numaguchi, F. A. Chowdhury, H. Yamada, K. Yogo, *Energy Technology*, **5**, 1 (2017).
- 44) Q. T. Vu, H. Yamada, K. Yogo, *Energy Fuels*, **33**, 3370 (2019).
- 45) H. Lepaumier, D. Picq, P. L. Carrette, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9068 (2009).

---

## Development of Energy-saving CO<sub>2</sub> Capture Technology Using Solid Sorbent

Katsunori Yogo

Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE)

Solid sorbents are composed of amine absorbents for chemical absorption and porous materials. They have similar CO<sub>2</sub> adsorption characters with liquid amine absorbents. Furthermore, they make it possible to significantly reduce the energy consumed as sensible heat and evaporative latent heat in the regeneration process. We investigated the relationship between amine molecular structure and CO<sub>2</sub> desorption performance, and successfully fabricated innovative, high-performance solid sorbents capable of low-temperature regeneration and having high adsorption capacities. The lab scale tests were conducted by using steam-aided vacuum swing adsorption (SA-VSA) process, in which steam were supplied in desorption process. After the cycle time was optimized, the result showed that RITE solid sorbents can capture high-purity (99%) CO<sub>2</sub> from a simulated flue gas (12% CO<sub>2</sub>) in high yields (90%), demonstrating that RITE's solid sorbents have superior performance in CO<sub>2</sub> capture. Currently, bench scale test is underway by moving bed system in cooperation with Kawasaki Heavy Industries, Ltd. with the aim of commercialization, and succeeded in CO<sub>2</sub> capture on a 7 t/day scale.

Key words: CCUS, carbon dioxide separation and capture, solid sorbent, amine

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## スーパーマイクロポーラスシリカ：合成と応用

今井宏明\*・渡辺洋人\*\*

多くの有機分子のサイズに相当する0.7~1.5 nmの細孔(スーパーマイクロ孔)では特異な分子吸着が期待され、細孔内で形成される粒子には顕著な量子サイズ効果が発現する。本解説では、スーパーマイクロ孔を有する多孔質シリカの合成法を示し、スーパーマイクロ孔に関連する多様な機能を紹介する。アルコキシシランの加水分解・重縮合を、短い炭素鎖長の界面活性剤を含む濃厚反応系で行うことで0.7~1.5 nmの平均細孔径をもつスーパーマイクロポーラスシリカ(SMPS)が得られる。分子サイズに近いスーパーマイクロ孔は、特定の分子を強く吸着するとともに、その蛍光特性を変化させる。また、スーパーマイクロ孔を反応場として合成される酸化物半導体量子ドットでは、粒径に応じたサーモクロミズムの発現や光触媒能の向上などのユニークな特性がみられる。

キーワード：二酸化ケイ素、スーパーマイクロポーラスシリカ、ゾルゲル法、蛍光分子、量子ドット

## 1. 多孔質シリカ材料

多孔質シリカは、高い比表面積と細孔容積をもつとともに不燃性で光透過性や機械的強度に優れることから、吸着剤や触媒担体などの多様な用途に用いられる。汎用的なシリカゲルは、比表面積300~600 m<sup>2</sup>/gでランダムな細孔構造と広い細孔径分布を有する多孔質シリカで、ケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス)やアルコキシシランの加水分解によって得られるゾルの重合によって合成される<sup>1)</sup>。ゼオライトはシリカとアルミナからなる多孔質材料であり、結晶構造に由来する0.2~1.0 nmのマイクロ孔を有している<sup>2)</sup>。

メソポーラスシリカ(MPS)は、界面活性剤が水中で形成する液晶相を鋳型として細孔を形成する多孔質シリカである(図1)<sup>3-5)</sup>。種々の界面活性剤により多様な規則構造をもつMPSが合成されている。MPSの細孔径は鋳型となる界面活性剤のミセル径に依存し、疎水基の炭素鎖数でコントロールされ

る。代表的なMPSであるMCM-41は、アルキルトリメチルアンモニウムハライドを鋳型とし、六方配列したシリンドラー状の細孔構造を有する<sup>4)</sup>。鋳型分子として炭素鎖長8~22の界面活性剤が用いられて1.5~4 nmの細孔径が得られている。また、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックコポリマーを鋳型としたMPSの細孔径は5~10 nmである<sup>5)</sup>。

## 2. スーパーマイクロポーラスシリカ(SMPS)の合成

## 2.1 先行研究

疎水基炭素鎖が6以下の界面活性剤は水中でミセルを形成しにくいいため、1.5 nm以下のスーパーマイクロ孔をもつSMPSの合成は難しかった。これまでに、界面活性剤の炭素基をフッ素化して低温で反応させる系<sup>6)</sup>やジェミニ型界面活性剤<sup>7)</sup>でミセル形成能を向上させて1.2 nm程度の細孔をもつSMPSの合成が報告されている。しかし、これらの場合には特殊な界面活性剤や反応条件が要求されるばかりでなく、1 nm以下での細孔径のコントロールは達成されていなかった。すなわち、MPSと典型的なゼオライトの細孔径との間(0.7~1.5 nm)に制御が難しい空白領域が存在した。

## 2.2 濃厚反応系の利用

MPSの合成時における界面活性剤のミセル形成

受理日：2020年3月2日

\*慶應義塾大学理工学部

〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

E-mail: hiroaki@applc.keio.ac.jp

\*\*東京都立産業技術研究センター

〒135-0064 東京都江東区青海2-4-10

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

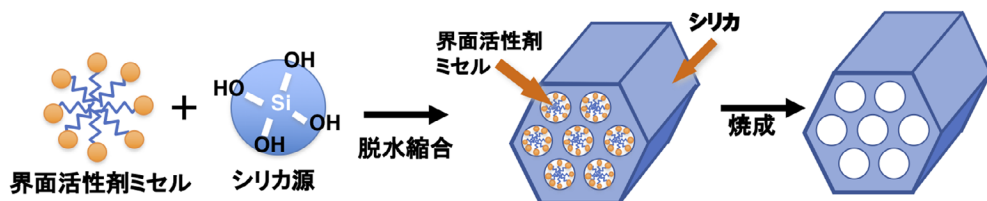


図1. 界面活性剤ミセルを鋳型とするMPSの細孔形成の概念図

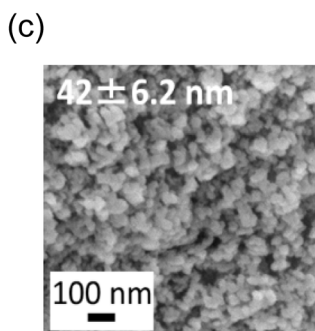
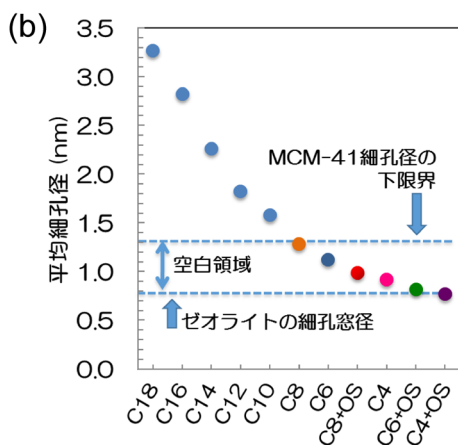
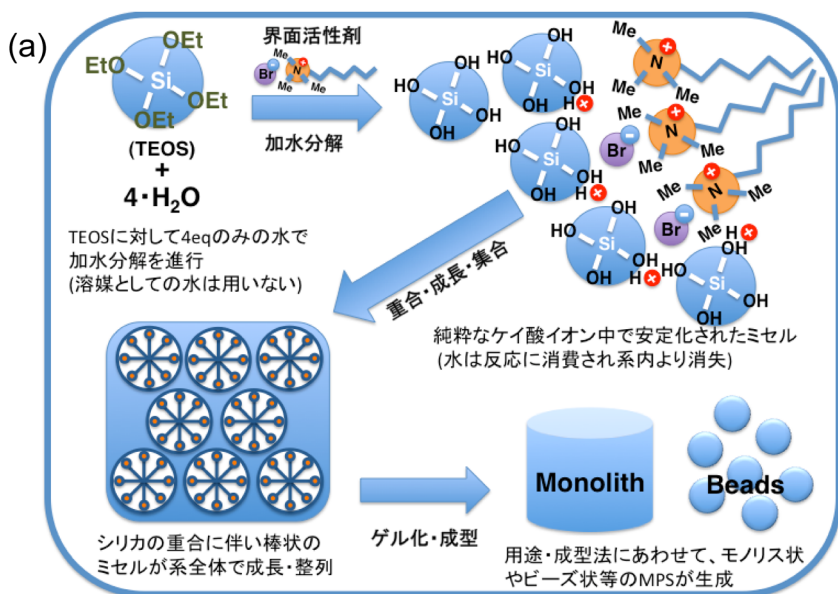


図2. 濃厚反応系におけるSMPSの合成プロセスの模式図 (a), 濃厚反応系を用いたSMPSにおける平均細孔径と界面活性剤アルキル鎖長の関係 (C<sub>n</sub>: 有機鎖長 $n$ のアルキルトリメチルアンモニウムハライドを鋳型として用いたSMPS, +OS: 有機シランを添加した場合) (b), 合成されたSMPSナノグレインの走査型電子顕微鏡像 (c)<sup>9, 10)</sup>

は、シリカ前駆体であるシリケートイオンとの協奏的自己集合に誘導される形で進行する<sup>8)</sup>。反応系から余剰の溶媒分子を排除すれば協奏的自己集合が促

進されることから、シリカ源のテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解に必要最低限の水のみ (4 当量) を添加する濃厚反応系では、炭素鎖が短い (6~

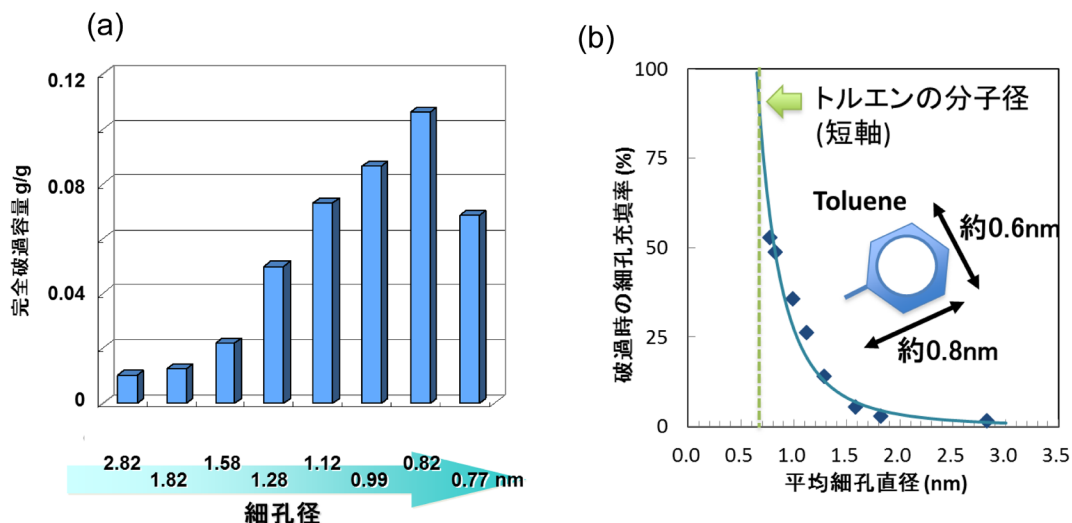


図3. 多孔質シリカの細孔径とトルエンの完全破過容量(吸着量)の関係(a)と完全破過時の細孔の充填率(b)

8)界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウムハライド)においてもミセルが形成され、特殊な界面活性剤を用いることなくSMPSを合成できる(図2a)<sup>9)</sup>。また、溶液反応時に5%程度の有機シラン化合物(トリエトキシビニルシラン)を共存させることで細孔径が小さくなることを見出し、これまで合成が困難であった0.7~1.5 nmのスーパーマイクロ孔領域において精密な平均細孔径制御が可能になった(図2b)。ただし、MPSと異なり、得られた細孔は秩序配列していない。

### 2.3 SMPSの微細化

濃厚反応系で合成されるSMPSは数mmのモノリス(塊)状である。このモノリス状SMPSは取り扱いやすいが、塊の内部の細孔には気体分子などが届きにくいため応用上は問題がある。SMPSをナノサイズの粒子にすることができれば、細孔の活用効率が向上されるとともに、分散液や薄膜としての活用が可能になる。

SMPSを合成する短い炭素鎖の界面活性剤を含む濃厚シリケート溶液にポリエチレングリコール(PEG)添加し、これをアンモニア水溶液に滴下して急速にゲル化させることで直径50 nm以下のナノグレイン状SMPSが合成される(図2c)<sup>10)</sup>。塩基性環境でシリケートが負に帯電することにより、カチオン性界面活性剤と強く相互作用するとともに、PEGの酸素原子とシリケートの静電反発により、

PEG相とシリカ相の相分離が促進され、SMPSの粒成長が阻害されてナノグレインが得られると考えられる。

## 3. SMPSの応用

### 3.1 揮発性有機分子の吸着

スーパーマイクロ孔は様々な有機分子のサイズに近いことからSMPSには優れた分子吸着特性が期待できる。図3aに、多様な多孔質シリカにおける細孔径と代表的な揮発性有機化合物(VOC)であるトルエンの動的吸着量との関係を示す<sup>11)</sup>。2 nm以上の細孔ではほとんどトルエンを吸着できないのに対し、細孔径が小さくなるとともにトルエン吸着量が増加し、0.8 nmで最大の吸着量となる(図3a)。ゲスト分子サイズとホスト細孔サイズが近づくと細孔内の充填率が増加しており、SMPSではマイクロポアフィリング効果によって分子が強くトラップされることが示唆される(図3b)。

### 3.2 蛍光分子ホスト

多孔質シリカは、紫外・可視光領域において吸収をもたないこと、また、分子サイズに対応して細孔径を制御できることから種々の蛍光分子ホストとして利用が可能である。特に、スーパーマイクロ孔で蛍光分子は孤立してトラップされ、分子運動が抑制されることで高い蛍光量子収率が実現される。

溶液中で単一分子として存在して高い量子収率を



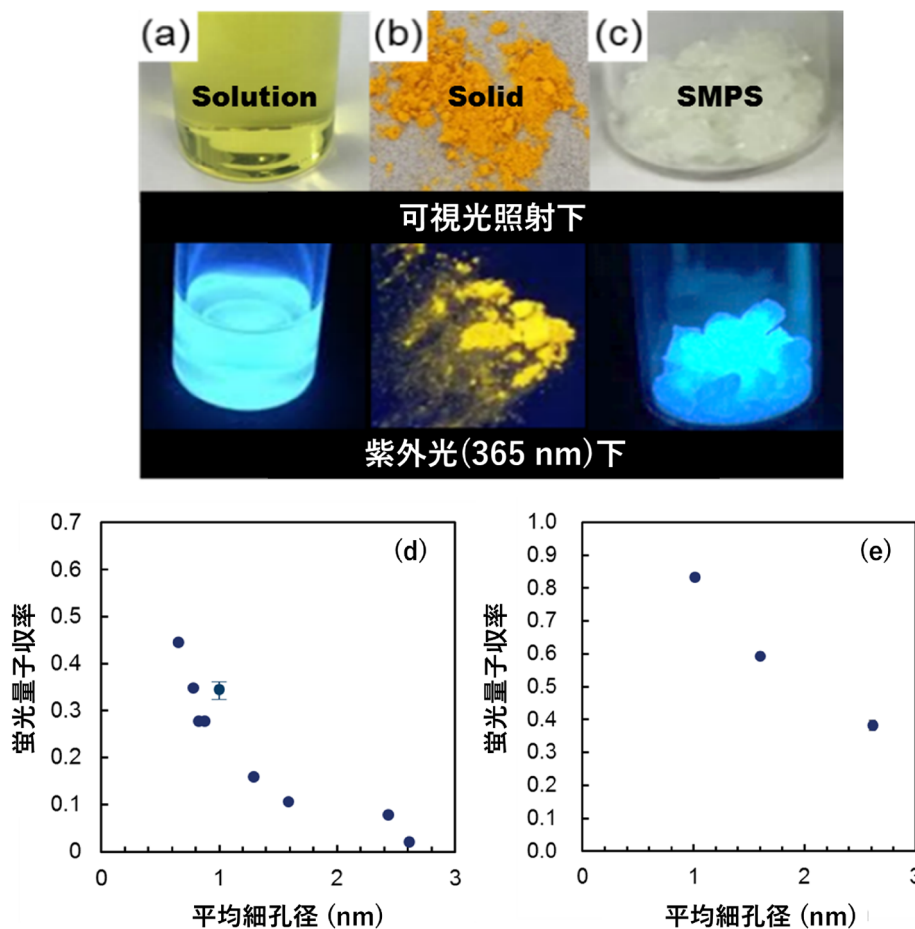


図4. 種々の状態のペリレンとその蛍光の写真<sup>12)</sup> ((a) トルエン溶液, (b) 固体結晶, (c) SMPS内包), および蛍光量子収率と細孔径の関係 ((d) ペリレン, (e) ペリレン)

示すピレンやペリレンなどの蛍光分子は、固体状態では凝集して量子収率が低下する。固体状態でも高い蛍光量子収率を実現するには、担持体に分子レベルで蛍光分子を分散させる必要がある(図4a-c)。細孔内に導入した蛍光分子の蛍光量子収率は孔径の減少ともなって増加し、分子サイズとほぼ同一の細孔をもつSMPS内では固体状態でありながら希薄溶液中と同程度の量子効率を示す(図4d, e)<sup>12)</sup>。前述したように、細孔径が分子サイズに近づくと細孔内の分子の状態は細孔壁表面への吸着から細孔の中心部分に保持されるマイクロポアフィリングへと変化する。この場合、細孔壁との相互作用が弱まるため蛍光寿命が増加し、蛍光量子収率の増加がもたらされると考えられる。同様に、多環芳香族炭化水素においても細孔径と分子径がほぼ合致する際に最大

の蛍光量子収率を示すことが示唆されている<sup>13)</sup>。

### 3.3 酸化銅量子ドットのサーモクロミズム

量子ドットとは、粒径減少ともないバンドギャップが増大する量子サイズ効果を示す半導体粒子であり、蛍光体や光触媒として高い機能性を発現する。しかし、遷移金属酸化物で顕著な量子サイズ効果を発現させるためには1 nm前後の粒径まで小さくする必要がある。SMPSの細孔を鋳型として用いることで、種々の金属酸化物の量子ドットを簡便に合成することが可能である。さらに、細孔径によって量子ドットの粒径を変化させることが容易であり、機能を制御することができる。

ここでは、SMPSを鋳型とした酸化銅(II)の量子ドットの合成を紹介する。銅(II)イオンの水溶液をSMPSの細孔に導入した後に焼成することで酸化銅

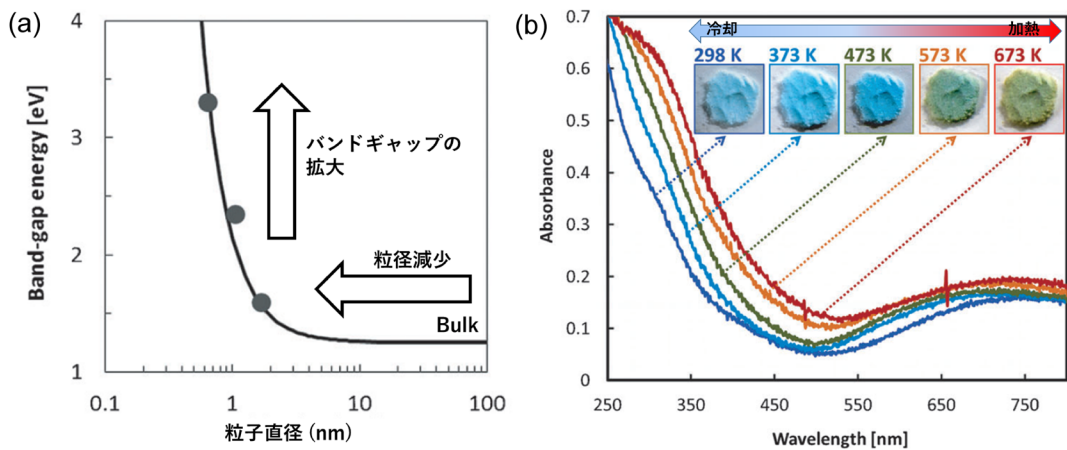


図5. 酸化銅(II)量子ドットのパンドギャップの粒径依存性(a)と粒径1.05 nmの酸化銅(II)量子ドットの光吸収スペクトルおよび色の温度依存性(b)<sup>14)</sup>

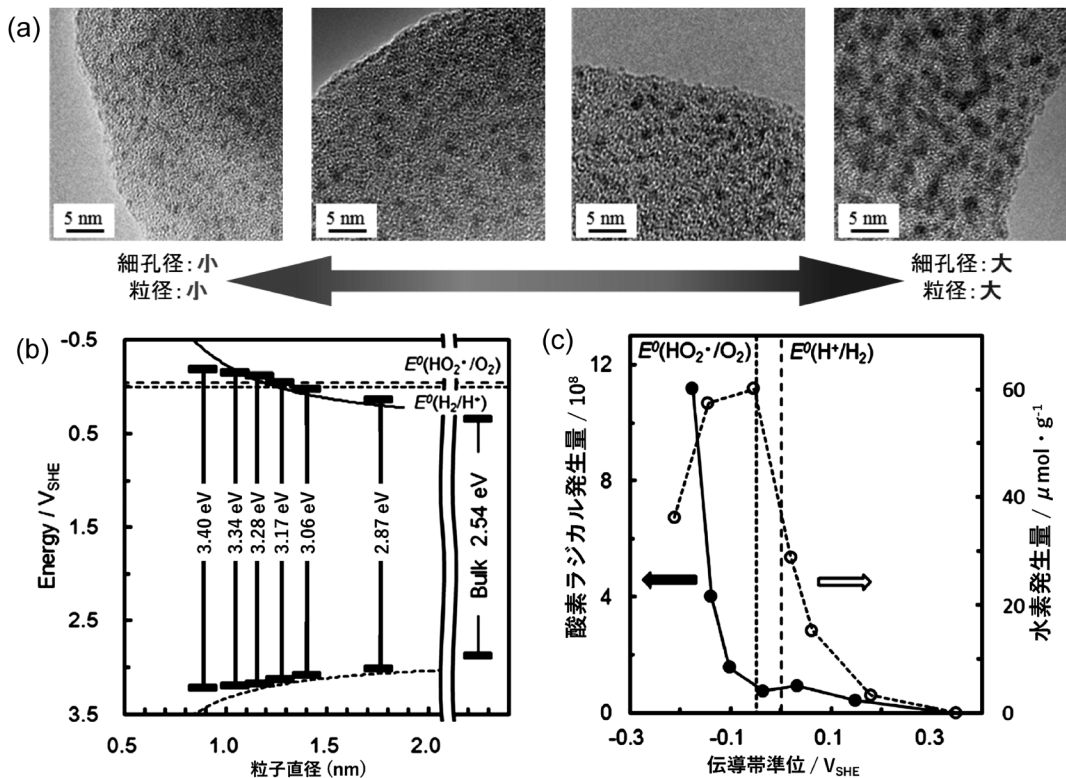


図6. SMPS中に形成された酸化タンゲステン量子ドットのTEM像(a)<sup>9)</sup>, パンドギャップの粒径依存性(b), および伝導帯下端電位と酸素還元・プロトン還元活性の関係性(c)<sup>16)</sup>

(II)量子ドットが生成される<sup>14)</sup>。酸化銅(II)量子ドットの粒径は鋳型の細孔径と概ね一致し、量子ドットのサイズ減少とともにパンドギャップは増大し、酸化銅(II)の色が黒から緑・青へと変化する

る(図5a)。この酸化銅(II)量子ドットは、その光吸収端が25~600℃の範囲で温度に強く依存しており、バルクではみられない可視光域におけるサーモクロミズムを発現する(図5b)。これは、粒子径の減少に

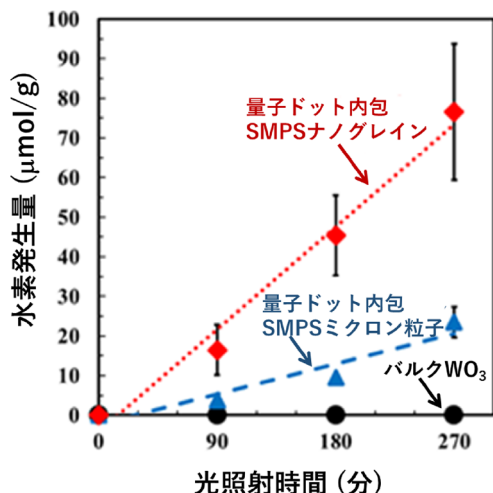


図7. エタノールを含む水中における紫外線照射による水素の発生量<sup>10)</sup>(◆:量子ドット内包SMPSナノゲレイン, ▲:量子ドット内包SMPSミクロン粒子, ●:バルク酸化タングステン)

ともなって電子-フォノン相互作用が増大し、吸収端の温度依存性が大きくなるためと考えられる。

### 3.4 酸化タングステン量子ドットの光触媒活性

ここでは、SMPS細孔を用いた酸化タングステン量子ドットの合成と光触媒活性の制御について紹介する<sup>9,15,16)</sup>。過酸化タングステン酸の水溶液をSMPSの細孔に含浸させ、その後に焼成することで、シリカ細孔中に高分散の酸化タングステン(VI)量子ドットが生成する(図6a)。粒子サイズは細孔径と含浸回数によって変化する。

図6bに示すように、酸化タングステンのバンドギャップは1 nm以下の領域で大幅に増大し、粒子サイズ0.7 nmの量子ドットで3.4 eVとなった。この時、伝導帯下端(+0.5 V vs SHE 水素標準電極電位)は負にシフトする。バルクの酸化タングstenは光触媒として酸素の一電子還元反応(-0.05 V vs SHE)やプロトンの還元(0 V vs SHE)を起こすことができないが、直径1.4 nm以下の量子ドットではプロトンの還元が進行し、さらに1.2 nm以下では酸素の単電子還元が進行することが確認された(図6c)。これは、SMPSを用いた量子ドットのサイズ制御によって光触媒活性をコントロールできることを示している。

図2cに示したSMPSのナノゲレインはモノリスと

比較して触媒担体として良好に機能する。SMPSナノゲレインとSMPSモノリスを粉砕して得た20~50 μmの粒子のスーパーマイクロ孔内に平均粒径1.1 nmの酸化タングステン量子ドットをそれぞれ生成させ、エタノールを含む水中で紫外線照射による水素の発生効率の比較を行った<sup>10)</sup>。ナノゲレイン中の量子ドットでは20~50 μmの粒子の約4倍の水素発生が観測され(図7)、光触媒担体としてのSMPSのサイズが活性に大きな影響を与えることが確認された。

### 4. まとめ

これまでは制御することが困難であったスーパーマイクロ孔をもつ多孔質シリカの合成手法を示すとともに、その応用について紹介した。濃厚反応系を用いることで界面活性剤の鎖長によって平均細孔径を0.7~1.5 nmの範囲で制御することできる。分子サイズに近いスーパーマイクロ孔は、特定の分子を強く吸着するとともに、蛍光特性を変化させる。また、スーパーマイクロ孔を反応場として酸化銅や酸化タングステンなどの半導体量子ドットのサイズ選択的合成が可能となり、サーモクロミズム特性の発現や光触媒能の制御などのユニークな特性がみられる。これらの特性から、スーパーマイクロポーラスシリカは、多様な応用が可能な新たな多孔質シリカ材料として期待される。

### 参考文献

- 1) R. A. Van Nordstrand, W. E. Kreger, H. E. Ries Jr., *J. Phys. Chem.*, **55**, 621 (1951).
- 2) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 3) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 4) J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **6**, 1816 (1994).
- 5) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 6) Y. Di, X. Lifeng W. S. Li, F. Xiao, *Langmuir*, **22**, 3068 (2006).
- 7) R. Wang, S. Han, W. Hou, Li. Sun, J. Zhao, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10955 (2007).
- 8) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- 9) H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.*, **49**, 8477 (2013).

- 10) R. Kitamura, H. Watanabe, Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir*, **35**, 5594 (2019).
- 11) H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **214**, 41 (2015).
- 12) S. Ogawa, T. Wakayama, H. Watanabe, K. Hayashi, S. Ogata, Y. Oaki, M. Hasegawa, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 87 (2018).
- 13) H. Watanabe, Y. Fujimaki, K. Hayashi, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 923 (2019).
- 14) H. Tamaki, H. Watanabe, S. Kamiyama, Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10706 (2014).
- 15) D. Tanaka, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.*, **46**, 5286, (2010).
- 16) T. Suzuki, H. Watanabe, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.*, **52**, 6185 (2016).

---

## Supermicroporous Silica: Production and Application

Hiroaki Imai\* and Hiroto Watanabe\*\*

\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

\*\*Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

Supermicroporous silicas (SMPSs) were synthesized through a concentrated reaction system by using tetraethoxysilane and conventional alkyltrimethylammonium halides as a structure-directing agent. The pore size was precisely tuned in a range from 0.7 to 1.5 nm at single-angstrom intervals. The adsorption capacity of SMPSs depended on their pore diameters. The micropore filling of the molecule that is highly enhanced with micropores smaller than 1 nm improves the dynamic adsorption performance. The optical properties of polycyclic aromatic hydrocarbon fluorophores were controlled by confined spaces of supermicropores in the SMPS matrix. When the pore diameter is close to the molecular size, solid-state fluorescence having a high quantum yield is achieved via the fluorophores in the confined spaces by suppressing the aggregation and the stabilization of the excited state. Quantum dots of oxide semiconductors were produced in the pores of SMPSs as templates. The thermochromic property and photocatalytic ability of the quantum dots were enhanced with the bandgap expansion in the confined space around 1 nm.

Key words: silicon dioxide, supermicroporous silica, sol–gel, fluorophore, quantum dot

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



## 第35回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

### 若手研究者部門

C8 総「ゼオライト場を利用した異常原子価の創出ならびにそれらによる安定小分子の活性化」

名古屋大学 織田 晃

この度は、栄えある若手優秀講演賞にお選びいただき、誠にありがとうございます。このような栄誉は自分に縁のないものと思っておりましたので、受賞の通知を受けて、唯々驚いております。

受賞して今思うことは、この栄誉はけっして自分だけのものではないということです。これまで自分を指導し、育てていただいた黒田泰重教授をはじめとする岡山大学理学部化学科の無機化学研究室のスタッフと学生、そしてさがけ「超空間制御と革新的機能創成」の一期生、二期生、三期生、アドバイザーの先生がた、黒田一幸総括、更には学会活動で会った同僚と先輩方、皆様のお蔭であると実感しています。研究の質を高めるために、皆様の研究姿勢と皆様との議論から多くを吸収させていただきました。今後も、多くの人たちとの絆を大切に、仕事に邁進していきたいと思います。

私はゼオライト細孔内で強制される電荷バランスを利用した新しい元素物性の創出に取り組んできました。ゼオライト細孔構造にAl原子が導入されると電荷欠損が生じます。従って、孤立したAlサイト上には必ず+1電荷を有するカチオンが存在します。二つのAlサイトが近接する場合は+2電荷を有するカチオンが存在します。この当たり前のルールを利用して、私は、常磁性一価亜鉛イオンをはじめとする種々の異常原子価をゼオライト細孔内に創出できることを発見しました。酵素反応や化学工業プロセスにおいて、珍しい原子価の重要性が多様に見出されています。しかし、それらのほとんどは不安定であるため、合成や解析、利用は容易ではありません。「電荷制約能と優れた熱安定性を有するゼオライト触媒がもつサブナノサイズ空間の局所構造：Alサイト」の利用により、異常原子価の化学が切り開かれ、元素戦略の基軸となる学理が見えてくるのでは、と期待しています。

最後になりましたが、このような晴れがましい機会を与えていただいたゼオライト学会に御礼申し上げます。

### 学生部門

B8「Co/MFIを触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化」

鳥取大学大学院工学研究科 片田研究室 D3 中村浩史郎

この度は、若手優秀講演賞を賜りまして、関係者各位に厚く御礼申し上げます。

本発表では、MFIゼオライトにCoを担持したCo/MFIがメタンによるベンゼンの直接メチル化に対して特異的に高い触媒活性を示すことと、その詳細なキャラクター化の結果を発表致しました。具体的には、さまざまなmetal/MFIの活性の比較をはじめ、Co/MFIのAl濃度やCo濃度の影響、アンモニアIRMS-TPDやXAS、UV-visといった分光学的手法による活性種の特定が内容でした。総合発表でしたので、産学を含むさまざまな研究者の方とじっくりと討論できたことで、高い経験値が得られたと思います。特に東工大の横井先生から、活性なCo種について量と空間のどちらが重要なのか、というご指摘をいただき、改めて自身のデータを見直すきっかけとなりました。

私がゼオライトに関する研究を始めてもう6年近くが経ち、博士後期課程3年の終盤となりましたが、ゼオライト研究発表会への参加は今回が初めてでした。研究室生活の集大成にすべく臨んだのですが、結果的にこのような賞をいただけたことは望外の喜びであります。これを励みにして、さらにレベルの高い研究者になれるよう邁進したいと思います。

最後に、私と共に研究を進めてくれた後輩たちと工学院大の奥村先生、また細やかなご指導をくださった当研究室の先生方にこの場を借りて再度感謝申し上げます。

B29「Understanding the Unprecedented High NH<sub>3</sub>-SCR Activity on the Ultrafast-Synthesized ERI Zeolite」

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻 大久保・脇原研究室 D3 朱 傑

この度は第35回ゼオライト研究発表会若手優秀講演賞を受賞させて頂き、大変光栄に思っております。本研究を進めるにあたり、多くのご支援を賜った方々、共同研究の皆様、そして審査・評価してくださった先生方に厚く御礼申し上げます。

今回私が発表させていただいた研究内容は、高速合成で得られたCu-ERI型ゼオライトの窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)触媒反応への応用と活性点の挙動解明に関するものです。近年、大気汚染物質としてのNO<sub>x</sub>を効率的に浄化する触媒の開発が急務となっています。これまでに様々なゼオライト系の触媒が報告されています。しかし、高温の水蒸気存在下骨格構造が崩壊しやすく、耐久性の向上が課題でした。本研究では高速合成法によって210℃で2時間という短時間で得られたERI型ゼオライトが従来法で合成されたものより耐熱安定性が向上することを明らかにしました。高速合成で得られたCu-ERI型ゼオライトは低温から高温までの広い温度帯において高い触媒活性を示して、現在NH<sub>3</sub>-SCR反応で使われている触媒であるCu-SSZ-13型ゼオライトに匹敵するものでした。そして、活性点銅種の挙動と触媒の構造活性相関を解明するため様々な手段によって触媒の評価を行いました。この高速合成法は他のゼオライトへも応用が可能であり、今回得られたCu-ERI型ゼオライトのNH<sub>3</sub>-SCR反応での触媒活性に基づいて、小細孔ゼオライト中の銅種の挙動と関連する触媒性能の理解により、今後更なる実用的な触媒開発が期待されます。

最後になりますが、ご指導頂いている大久保達也先生、小倉賢先生、脇原徹先生、劉振東先生にこの場を借りて深く御礼申し上げます。特に、ゼオライト科学の多様な側面を自由に探索し、その過程で様々なチャレンジをする機会をつくってくださった大久保先生に心より感謝します。今回の受賞を励みにより一層研究にまい進する所存です。今後とも、ご指導ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

## C15「赤外分光法を用いたゼオライト上の活性化エーテル種に関する検討」

東京工業大学 野村研究室 D3 大須賀遼太

この度は、第35回ゼオライト研究発表会において若手優秀講演賞という栄誉ある賞をいただくことができ、大変光栄に思っております。この場をお借りしまして、学会関係者の方々、審査して下さった先生方、そしてご聴講いただいた皆様に厚く御礼申し上げます。

今回の発表内容は、ゼオライト酸性水酸基上に吸着したエーテル化合物の吸着状態に関する検討です。プロトン親和力が高い分子が強い水素結合を形成し、ゼオライト酸性水酸基上に吸着すると、「フェルミ共鳴」と呼ばれる現象が起こることで、IRスペクトルが非常に複雑化してしまいます。これまで、水やアルコールなどの分子に関しては、スペクトルの解析が行われてきましたが、エーテル化合物での検討はなされていませんでした。そこで本研究では、水やアルコール吸着から得られている知見を基に、スペクトルの詳細を解析することで、ゼオライト酸性水酸基上に吸着したエーテル化合物は室温程度で容易にプロトン化されることを明らかとしました。このように分子の吸着状態を解明することは、触媒反応機構を推定する上でも重要な知見となります。今後は、吸着種と触媒反応との関係性に着目し、研究の更なる発展を目指し精進していきたいと考えております。

最後になりますが、本研究を進めるにあたってご指導いただいている野村淳子先生、横井俊之先生、そして研究室メンバー全員にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

## A15「AIPO系ゼオライト水熱転換による新規アルミノリン酸塩の合成」

岐阜大学大学院 M2 青木宣和

この度は、第35回ゼオライト研究発表会において、若手優秀講演賞を頂くことができ、大変光栄に思っております。本発表を評価頂きました学会関係者の皆様方に深く御礼申し上げます。

今回の講演では、AIPO系ゼオライトを出発原料としたゼオライト水熱転換による、新規多孔質材料の合成

とその結晶構造について報告しました。ゼオライト水熱転換法では、出発ゼオライトから生成するナノパーツが、目的ゼオライトにどのように取り入れられるかを探求することで、ゼオライト構造を自在に設計することが将来的には可能となることが期待されています。本研究では、骨格構造の種類が豊富なAIPO系ゼオライトに着目して水熱転換を行いました。その結果、ピロリジン存在下、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ からはGAM-2、SAPO-5からはGAM-4を合成することができました。さらにGAM-2を焼成することにより新規ゼオライトであるGAM-3を合成できました。今回の発表で紹介しました3種類の材料は、全て新規の骨格構造であることから、AIPO系ゼオライトを出発原料とした水熱転換法は、新規材料創製の観点からも大きな可能性を秘めており、本研究の今後の展開に大きな期待をしています。

今回の受賞に際し、これまで日頃からご指導いただいている小村賢一准教授、本発表で紹介した結晶すべての結晶構造解析を行っていただいた池田卓史博士、水吸着測定を行って頂いた北九州市立大学の山本勝俊教授にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

#### B4「MSE型ゼオライトの液相Ti修飾とフェノール酸化触媒としての応用」

横浜国立大学大学院化学生命系理工学専攻 窪田・稲垣研究室 M2 石塚 遼

この度は、第35回ゼオライト研究発表会の若手優秀講演賞に選定していただき、誠にありがとうございます。学会関係者の方々および審査いただいた先生方に、心から感謝申し上げます。

フェノールの酸化反応には、MSE型のチタノシリケートが大変有用であります。今回、私はチタノシリケートのTi修飾処理法に着目して報告いたしました。従来の $\text{TiCl}_4$ を用いた気相修飾は腐食性ガスの発生など好ましくない要因があり、液相修飾に視点をあてていました。これまではアルコキシドのTi源を用いて液相修飾を試みていましたが触媒性能を示すチタノシリケートの調製には至っていませんでした。そこで四塩化チタン溶液を用いた液相修飾を試みたところ、従来の気相修飾されたチタノシリケートに匹敵する触媒を、より簡便に得ることに成功しました。特筆すべき点は、修飾に用いた水溶液中のTi種が、ミクロ孔内に入ることが可能なサイズのTi種として存在していたことです。

今回の受賞はひとえに、日頃から丁寧に指導してくださった窪田好浩先生、稲垣怜史先生、そして議論を重ねていただいた研究室の方々のおかげです。この場をお借りして皆様に御礼申し上げます。この受賞を励みに、今後もより一層精進していきたいと思えます。

#### C14「MOR型ゼオライト膜反応器を応用した酢酸エステルのフロー合成」

早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻 M2 野中雄貴

この度は第35回ゼオライト研究発表会にて若手優秀講演賞を頂き、大変光栄に思います。質疑応答で多くの先生方と議論できたことは、大変貴重な経験となりました。学会関係者の皆様、審査員の先生方、並びに私の講演に足を運んで下さった皆様に深く御礼申し上げます。

酢酸エステルはパッチ合成法を用いたFischerエステル化反応によって工業的に製造されています。しかし、平衡制約により酢酸転化率が低く、酢酸エステル精製での大きな分離エネルギー消費が課題です。膜反応器を用いたフロー合成では、原料供給・反応・分離精製の連続操作が可能になり、酢酸エステルと同時に生成する水を膜によって反応系外へ除去することで、酢酸転化率の向上が期待できます。今回は酢酸エチルのフロー合成について報告しました。エステル化試験では反応温度を403 K、反応圧力を1.0 MPaに設定し、原料には酢酸とエタノールの等モル混合溶液、触媒にはAmberlyst-15をそれぞれ用いました。その結果、本条件でMOR膜を用いない場合には酢酸転化率が66.7%となり、熱力学的平衡と一致しました。一方でMOR膜を用いたとき、平衡制約を越えて酢酸転化率が89.0%まで向上することに成功しました。エステル化反応中にMOR膜によって反応系が脱水され、熱力学的平衡が生成物側にシフトしたため、酢酸転化率が約90%まで向上したと考えられます。

## 《 レポート 》

## 第35回ゼオライト研究発表会報告

鳥取大学片田研究室D3 中村 浩史郎

第35回ゼオライト研究発表会が令和元年12月5、6日の2日間にわたり東京都江戸川区のタワーホール船堀で開催されました。全国から210名の方が参加され、例年通り3か所(A, B, C)に分かれ、発表が行われました。発表の内訳は、特別講演2件、総合発表6件、一般講演81件の計89件でした。

博士後期課程の3年という身でありながら、私がゼオライト研究発表会に参加したのは今回が初めてでした。私がこれまでに参加してきたのは、主に触媒機能を発表する学会でした。そういった学会と当発表会では、参加する産学の研究者が多少異なる印象を受けました。実際、私が講演した際に行った質疑応答では、普段とは違う切り口からの質問をいただき、大きな収穫が得られたと感じました。

さて当発表会では、初日の午後に2つの特別講演を行っていただきました。1つ目は、東工大のHermann Gies教授による“Seeded synthesis of zeolites vs precursor initiated synthesis of zeolites: Two successful synthesis concepts with different expectations”という題目のご講演でした。Seedや前駆体を用いたゼオライト合成の歴史やその可能性について、RUB-5とRUB-6の合成を例に詳しく教えていただきました。Gies教授のご講演だけではなく、本発表会では英語による講演が多く、日本にいながらこのような機会を得られることを贅沢に思いました。

2つ目は、東工大の馬場俊秀教授による“「当たり前」から見つかる『有難い』発見：ゼオライトが発現する銀イオンの特異性とメタン転化反応”という題目のご講演でした。まずは、ゼオライトが持つ酸点の発現機構や酸強度、形状選択性といったベーシックな内容に始まりました。そして、金属カチオンでイオン交換したゼオライト由来の特異なプロトンが示す炭化水素転換活性に至るまで、今年度でご退官されるとは思えぬ軽妙な語り口でお話しいただきました。ゼオライトに関して日頃から“当たり前”だと感じている内容をいかに掘り下げ、“有り難い”機能へと繋げるかを考えさせられる機会となりました。

また、初日の夜には懇親会が開催されました。私は参加できなかったのですが、例年通り盛況だったと伺いました。私が学生として臨む当発表会は最初で最後となりました。しかし、今後再び参加できるよう、ゼオライトの研究を続けたいと思わせてくれるほど、当発表会は有意義なものでした。今回の発表会開催に携わっていただいた日本ゼオライト学会の皆様がこの場を借りて感謝を申し上げます。そして、来年度、富山国際会議場で開催される第36回ゼオライト研究発表会がますます盛況となるように願っております。

## お知らせ

## 行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2020年5月24～29日	12th Annual InterPore Meeting (InterPore2020)	International Society for Porous Media (INTERPORE)	中国・青島
6月1～2日	日本膜学会第42年会	日本膜学会	東京・新宿区
<b>6月5日</b>	<b>2020年度ゼオライトフォーラム</b>	<b>日本ゼオライト学会</b>	<b>東京・目黒区</b>
6月24～26日	第31回キャタリシススクール	触媒学会	東京・文京区
7月12～15日	FEZA2020		イギリス・ ブライトン
<b>8月31日～9月2日</b>	<b>2020年ゼオライト夏の学校</b>	<b>日本ゼオライト学会</b>	<b>山梨・南都留郡 山中湖村</b>
<b>11月19～20日</b>	<b>第36回ゼオライト研究発表会</b>	<b>日本ゼオライト学会</b>	<b>富山・富山市</b>
12月15～20日	The 2020 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2020)	The Chemical Society of Japan (CSJ, host society for the 2020 Congress)	アメリカ・ハワイ
<b>2021年8月1～5日</b>	<b>International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2021 (ZMPC2021)</b>		<b>沖縄・宜野湾市</b>

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。



## 2020年度ゼオライトフォーラムと 2020年度社員総会のお知らせ

2020年度ゼオライトフォーラムと同日に2020年度社員総会を開催しますので、ご出席をお願いします。これらの催しをあわせてご案内します。

ただし本案内では、2020年3月末現在の情報に基づき、新型コロナウイルス問題が収束し、開催可能となった場合の情報を記しています。新型コロナウイルス問題が収束しない場合には、ゼオライトフォーラムを中止し、社員総会を最少人数で開催する可能性があります。この場合、原則として社員総会に委任状を提出して頂いた上で、ご欠席をお願いすることになります。最新情報は会員の皆様宛て電子メールおよび学会webでお知らせしていますので、ご参照ください。

開 催 日：2020年6月5日（金）

場 所：東京工業大学蔵前会館 1F

〒152-0033 東京都目黒区大岡山2丁目10-1

東急電鉄目黒線・大井町線大岡山駅下車

<http://www.somuka.titech.ac.jp/ttf/index.html>

時 間	催 し	場 所
12:00～13:00	2020年度第1回評議員会（昼食付き、評議員の皆様は別途ご案内します）	詳細未定
13:00受付開始 13:30～16:30	2020年度ゼオライトフォーラム 「多孔質触媒の働き方改革」	くらまえホール
16:45～17:45	2020年度社員総会	くらまえホール
18:00～	懇親会	ロイヤルブルーホール

## 2020年度ゼオライトフォーラム「多孔質触媒の働き方改革」

主 催：日本ゼオライト学会

協 賛：調整中

日 時：2020年6月5日（金）13:30～16:30（受付開始13:00～）

場 所：東京工業大学蔵前会館 くらまえホール（蔵前会館1階）

〒152-0033 東京都目黒区大岡山2丁目10-1

<http://www.somuka.titech.ac.jp/ttf/index.html> を参照

プログラム：

楢木 祐介（東ソー株式会社）

「工業材料としてのゼオライトと自動車排ガス触媒への応用（仮題）」

西原 洋知（東北大学）

「金属酸化物上のコーク堆積を利用したカーボン材料の調製」

増田 隆夫（北海道大学）

「触媒反応工学的アプローチによる“基盤研究から複雑系の実学へ”」

参 加 費：一般会員（協賛学会会員含む）3,000円、シニア・学生会員1,000円、非会員5,000円

\* 下記アドレスの申込みサイトから事前登録を5月29日（金）までにお願ひします。申込に際しては、氏名、所属、連絡先（メールアドレス）、懇親会への参加の有無をご記入ください。

<https://forms.gle/zSuynqndjgURToF8>

懇 親 会：18:00から蔵前会館1階ロイヤルブルーホールにて開催。参加費4,000円程度（予定）

問 合 せ 先：多湖 輝興（東京工業大学） [ttago@chemeng.titech.ac.jp](mailto:ttago@chemeng.titech.ac.jp)

展示も募集中です。お申込み、お問い合わせは上記多湖までご連絡ください。

### 一般社団法人日本ゼオライト学会 2020年度社員総会

皆様のお手元に郵送しております社員総会開催通知に記載の通り、社員総会を開催しますので、社員の皆様にはご出席くださいますようお願いいたします。

日 時：2020年6月5日（金）16:45～17:45

場 所：東京工業大学蔵前会館 くらまえホール（蔵前会館1階）

（〒152-0033 東京都目黒区大岡山2丁目10-1，東急電鉄目黒線・大井町線大岡山駅下車

<http://www.somuka.titech.ac.jp/ttf/index.html>）

定款により、本学会の社員は個人（一般・シニア・名誉）会員および法人会員と定められています。

社員の皆様は開催通知に同封した用紙に出欠の有無を記入し、また委任状を提出される場合には必要事項を記入し、5月8日（金）までに到着するよう事務局に電子メール，Fax，郵送または直接ご提出ください。委任状のみは社員総会当日代理人が持参されても結構です。

---

### 2020年度会費納入のお願い

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2020年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしくお願いいたします。

---

## 第28回ゼオライト夏の学校

毎年恒例となっているゼオライト夏の学校も28回を数えるに至りました。本年は山中湖畔のホテル清溪 (<https://nippon-seinenkan.or.jp/seikei/>) で開催します。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手研究者を主な対象として、研究の一線でご活躍の講師の方々に、多孔体の合成、構造解析などの基礎から応用技術を含めたトピックスまで、わかりやすく解説いただきます。また同時に参加者によるポスター発表、およびCNCと産業用ロボットで世界大手のファナック株式会社の見学も企画しています。皆様のふるってのご参加をお待ちしています。開催要項の詳細は逐次ホームページ <https://jza-online.org/> でお知らせする予定です。ただし、今後の新型コロナウイルス問題の状況によっては、本行事の開催を見直す可能性もありますので、その場合にもホームページでお知らせします。

主 催：日本ゼオライト学会

協 賛：石油学会，日本セラミックス協会（予定）

後 援：日本化学会，触媒学会（予定）

会 期：2020年8月31日（月）午後～9月2日（水）午前

会 場：ホテル清溪（〒401-0502 山梨県南都留郡山中湖村平野506-296）

交 通：新宿より高速バス富士五湖線山中湖村旭日丘バスターミナルそば

JR 御殿場駅よりタクシー約40分（約7,500円）

富士急行富士吉田駅よりタクシー約25分（約4,600円）

御殿場ICより約45分または山中湖ICより約10分

講 師 予 定：東大 脇原徹氏（ゼオライト合成の基礎）

東ソー 吉田智氏（ゼオライトの工業利用）

産総研 遠藤明氏（ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価）

東大 小倉賢氏（ゼオライト触媒の科学と応用）

関西大 田中俊輔氏（規則性ナノ多孔体の合成と構造・形態制御）

東京農工大 前田和之氏（MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析）

ポスター発表：初学者の発表練習となることを目的としてポスター発表を行います。これは予稿集などの刷物を作らない部外秘の催しとなります。

見 学 会：ファナック株式会社

募 集 人 数：40名程度

申 込 締 切：2020年7月31日（金）

参 加 費：本学会会員（協賛，後援学会会員を含む）40,000円，学生25,000円，一般50,000円。テキスト・宿泊費・食事代を含みます。当日会場でお支払いください。

世 話 人：奥村 和（工学院大），森 淳（マイクロトラック・ベル）

申 込 方 法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡ください。

①氏名，②性別，③年齢，④所属と住所，⑤電話番号，⑥メールアドレス，⑦ポスター発表の意向

連 絡 先：奥村 和（工学院大学先進工学部）

TEL: 042-628-4521, e-mail: okmr@cc.kogakuin.ac.jp

## 第36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：2020（令和2）年11月19日（木）～20日（金）

会 場：富山国際会議場（〒930-0084 富山市大手町1番2号，TEL: 076-424-5931（代））

URL: <https://www.ticc.co.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件の予定。この他に依頼講演を予定。
- 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。ただし，発表時には，年会費納入を含めて入会申込手続きが完了していること）。2020年7月1日（水）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，および一般部門）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（2021年3月31日時点）の学生ではない会員の発表を対象としますので，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：2020年9月4日（金）

予稿原稿締切：2020年10月21日（水）（9月上旬に執筆要領をお送りします）

予稿送付先：zeolite-36toy@ctg.u-toyama.ac.jp（9月開始予定）

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：2020年11月19日（木）講演終了後，会場・参加費等は調整中。

問い合わせ先：椿 範立（富山大学），田口 明（富山大学）

Email: [tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp](mailto:tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp)（椿），[atagu@ctg.u-toyama.ac.jp](mailto:atagu@ctg.u-toyama.ac.jp)（田口）

TEL: 076-445-6925，FAX: 076-445-6931（田口）

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2020年4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 太陽日酸(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

私がゼオライトに関する研究に携わってきから、メソポーラス物質、多孔性配位高分子（金属有機構造体）など新しい規則性多孔体が生み出されています。最近では、3Dプリンターを用いた規則性構造体の設計やディープランニングを用いたゼオライトの構造と原料との相関性が解析されはじめ、様々な分野との関係性が増しています。あと、10数年後には、目的にあった新規な規則性多孔体が設計できる世界が来ているかもしれません。

ところで、今年1月頃から新型コロナウイルス感染症の感染拡大により、東京オリンピックの延期など様々な分野で支障が出ています。本学会関係者に感染者が出ることなく、この状態が早く収まることによって、経済、教育、研究、学会活動が元に戻ることを望んでいます。

(Y. O.)

## 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., Yokkaichi*)

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. 37, No. 2 令和 2 年 4 月 15 日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: [jza-post@bunken.co.jp](mailto:jza-post@bunken.co.jp)

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社

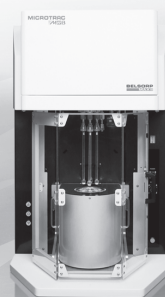
# 世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル 信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

## 世界最高峰の吸着装置 高温蒸気吸着:MAXII-HV、高圧ガス吸着:MAXII-HPリリース

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

### BELSORP MAX II

- 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
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- 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; 0.01m<sup>2</sup>/g~ (N<sub>2</sub>)、0.0005m<sup>2</sup>/g~ (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

### BELCAT II

- TPD測定による酸/塩基性やバ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~1200℃ (オプション-120~1200℃)
- 使用可能ガス: H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>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® MT3000 II シリーズ

- 測定範囲: 0.02~2800μm
- 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 WAVE II シリーズ

- 測定範囲: 0.8~6500nm/±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、スラリー分散性 (ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、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、真密度測定、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: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所  
TEL: 06-6655-0362

東京営業所  
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所  
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>  
E-mail sales-all@microtrac-bel.com

