

高透過性 silicalite-1 膜調製法の開発指針について

(早大先進理工^A・早大理工総研^B)○酒井 求^A・金子拓矢^A・松方正彦^{A,B}

1. 諸言

石油化学・石油精製分野では、全消費エネルギーの内、分離操作に約40%が費やされている。特に、比揮発度が小さい混合物を蒸留によって分離する際のエネルギー効率の低さが課題である。蒸留に替わる分離操作として膜分離法を導入すると、プロセス全体の大幅な省エネルギー化が期待できる。本研究では、分子ふるい作用による炭化水素混合物の分離が可能な silicalite-1 膜に関して、その透過性を向上させる手法について検討を行った。これまでに silicalite-1 膜の透過性向上を目的として、結晶の配向性制御や薄膜化の検討が盛んに行われてきた^{1, 2)}。一方、我々はこれまでに新たな透過性向上のアプローチとして、結晶同士の界面に注目して検討を行ってきた。

これまでに、当研究室で調製した NaZSM-5 型ゼオライト膜では、ZSM-5 の細孔に進入可能な筈であるベンゼンが透過しないという結果が得られており、製膜後の貫通孔のサイズはゼオライト本来の細孔サイズより小さくなる場合があることが示唆されている³⁾。これは結晶同士の界面において、結晶の不整合や結晶化しきらずに粒界に残るアモルファス等に起因する細孔の狭窄や閉塞が起こるためであると推察している。すなわち、透過方向に結晶が積層し、結晶の接合面を多くもつ膜ほど、細孔径が小さく、また透過抵抗が大きくなりやすいと考えられる。そこで、結晶の接合面を少なくすることで、透過抵抗が小さい高透過性膜の調製を試みた。種結晶の担持個数の制御を通して、小さな結晶が多く積層した膜と大きな結晶が少なく積層した膜を調製し、その透過特性を比較した。

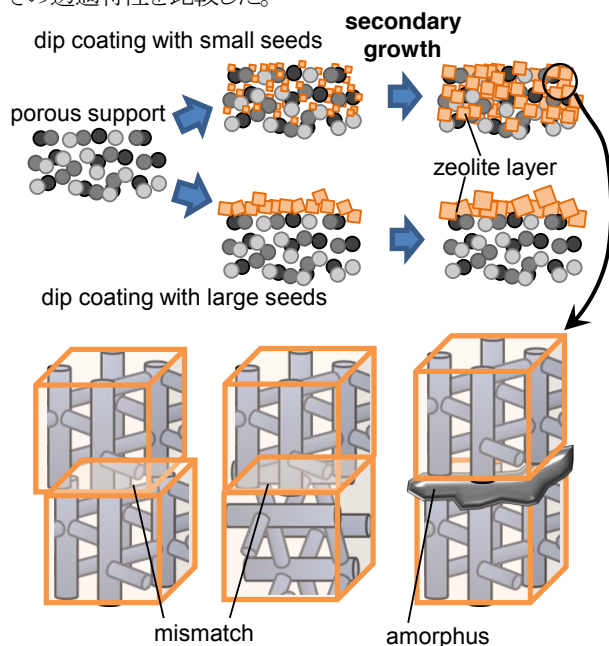


Fig.1 Models of crystal stacking in zeolite membranes..

2. 実験方法

silicalite-1 膜は、管状 α -アルミナ支持体(内径7 mm, 外径10 mm, 平均細孔径150 nm)上に種結晶を用いた2次成長法で調製した。dip coating 法によって種結晶を担持する際に、粒子径の異なる結晶を用いることで担持箇所が支持体内部または外表面となるよう制御した。担持状態の異なる支持体を結晶化することで積層構造の異なる2種類の silicalite-1 膜を調製した。XRD や FE-SEM によって膜構造の評価、ナノパームポロメトリーや炭化水素の蒸気透過試験によって欠陥構造や細孔径、透過抵抗の評価、また N_2 吸着によってマイクロ孔容積や膜の微細構造の評価を行った。

3. 結果・考察

初めに担持状態の異なる支持体上へ水熱合成法によって製膜した silicalite-1 膜の表面および断面の FE-SEM 像を Fig. 2 に示す。100 nm の種結晶を用いた場合、支持体内部に種結晶が多く担持されたため、支持体と silicalite-1 のコンポジット層(膜 A)が観察された。一方、400 nm の種結晶を用いた場合は、種結晶が支持体表面にのみ担持されるため silicalite-1 単独の層(膜 B)の生成がそれぞれ観察された。

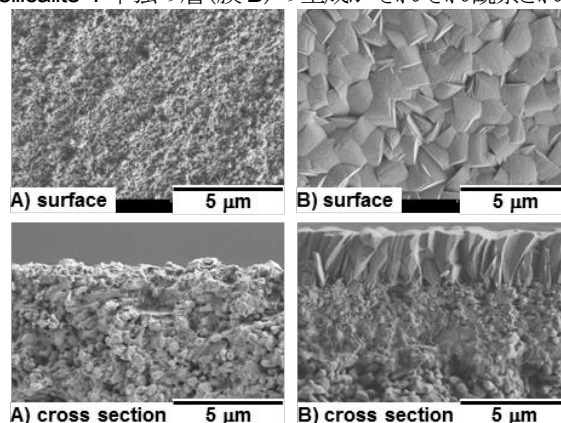


Fig. 2 Typical FE-SEM images of silicalite-1 membranes formed A) inside and B) surface of a support.

次に得られた2種類の silicalite-1 膜に対して、細孔サイズに近い C_6 炭化水素の蒸気透過特性を検討した。Fig. 3 に単成分系での 573 K における各種 C_6 炭化水素の透過度、Fig. 4 にヘキサン異性体(n -ヘキサン, 2-メチルペンタン, 2,2-ジメチルブタン)の3成分系での透過度の温度依存性を示す。

Fig. 3 について、膜 B は膜 A に比べ高い透過度を示した。特に、ベンゼンの透過度は膜 A の 20 倍以上と高い値を示し、MFI 型ゼオライトの細孔に極めて近いサイズの分子に対する透過特性に大きな違いが見られた。またいずれの膜においても細孔よりも大きなシクロヘキサン、ジメチルブタンは透過せず、膜中にピンホール等の欠陥がほとんどないことがわかる。また Fig. 4 について、膜 A では、温度上昇に伴って n -ヘキサン、2-メチルペンタンの透過度は増加し 2,2-ジメチルブタンの透過度は減少した。そのため高温ほど高い n -ヘキサン透過選択性を示し、373 K と 653 K における 2,2-ジメチル

ブタンとの分離係数 $\alpha_{\text{HEX/DMB}}$ はそれぞれ4.4、950となった。一方、膜Bは低温から高い n -ヘキサン、2-メチルペンタン透過性を示し、透過度の温度依存性は膜Aと比較して小さくなった。膜Bの373 Kと653 Kにおける分離係数 $\alpha_{\text{HEX/DMB}}$ はそれぞれ460、578であった。これらの結果より、膜Bは透過分子サイズが大きい、また膜温度が低いといった比較的拡散抵抗が大きい条件において、膜Aよりも顕著に高い透過性を示すことから、膜内部での分子の拡散性が向上していることが示唆された。

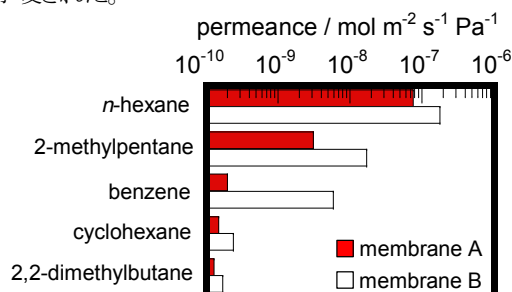


Fig. 3 Permeances of C_6 hydrocarbons through silicalite-1 membranes in unary systems.

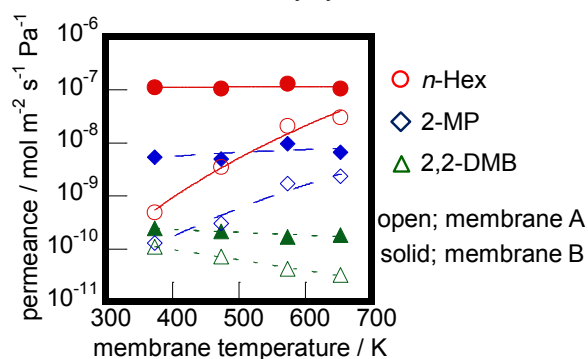


Fig. 4 Permeances of hexane isomers through silicalite-1 membranes. Each partial pressures of n -hexane, 2-methylpentane and 2,2-dimethylbutane was 34 kPa.

2種類のsilicalite-1膜の透過特性の違いについて、細孔分布や欠陥構造の影響を検討するため、ナノパームポロメリーによる貫通孔評価を行った。その結果をFig. 5に示す。

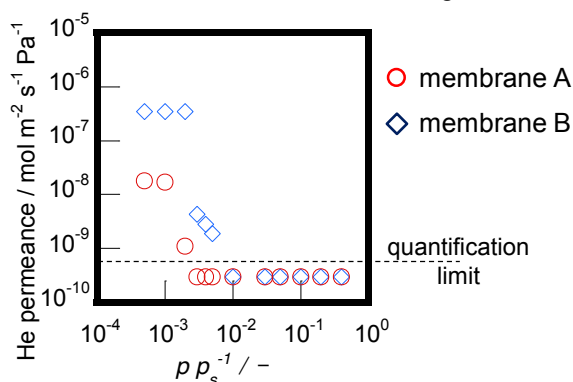


Fig. 5 Results of permeporometry tests for two types of silicalite-1 membranes.

Fig. 5より、膜Aでは膜Bよりも低い相対圧でHeの透過度が大幅に減少していることがわかる。狭い細孔ほど低相対圧で吸着質の凝縮が起こりHeの透過が阻害されるため、膜Aは有効細孔径が膜Bよりも僅かに小さいと推定される。これは膜Aにおいて、ベンゼンのように細孔サイズとほぼ同程度

の分子径をもつ分子の透過度が著しく小さいことと矛盾しない。またゼオライト細孔への凝縮が完了する相対圧 $= 10^{-2}$ 以降では、He透過度が定量限界未満となっていることから、いずれの膜においても大きな欠陥は存在せず、透過特性の違いはゼオライト孔由来のものと考えられる。

最後にそれぞれの膜について測定した N_2 吸着等温線と等温線から算出した膜中のマイクロ孔容積をFig. 6およびTable 1に示す。比較のため測定した、MFI型ゼオライト粉末(HSZ-840-NHA, 東ソー)についても併せて記す。Fig. 6より N_2 吸着量は粉末が最も多く、次いで膜B、膜Aの順となった。粉末と比較した重量当たりのマイクロ孔容積は、膜Aが63%、膜Bが76%となっており、膜Bのマイクロ孔容積が膜Aに比べ1割以上大きいことがわかる。これは、膜Bでは接合面を減らすことで、界面における細孔の閉塞や狭窄によって N_2 が進入不可能になっている領域を削減することができたためだと推察した。差分のマイクロ孔すべてが透過経路として機能している証拠はないものの、このマイクロ孔容積の違いは膜Bにおける高い透過性と深く関係していると考えられる。

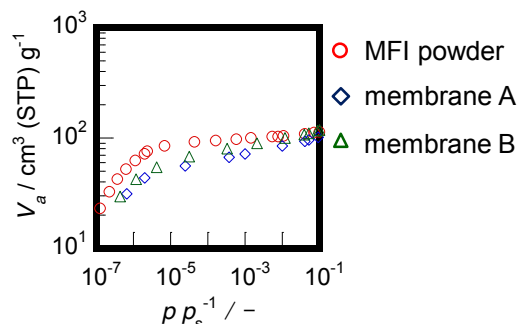


Fig. 6 Adsorption isotherms of silicalite-1 membranes.

Table 1 Micropore volumes of silicalite-1 membranes

| | micropore volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | relative micropore volume / - |
|-------------------------|---|----------------------------------|
| MFI-type zeolite powder | 0.144 | 1 |
| membrane A | 0.090 | 0.628 |
| membrane B | 0.108 | 0.755 |

4. 結論

結晶の界面に注目し、高透過性silicalite-1膜の調製法を検討した。得られた2種類の膜について炭化水素の透過特性を調べたところ、大きな結晶からなる結晶同士の界面が少ない膜は極めて高い透過特性を示し、特に細孔サイズと近い分子径をもつ炭化水素に対しその傾向は顕著であった。またナノパームポロメリーと N_2 吸着試験結果より、高い透過特性を有する膜は有効細孔径が僅かに大きく、膜中のマイクロ孔容積も大きいことが明らかとなった。これらの結果より、結晶同士の界面では、結晶の不整合や結晶化しきらずに粒界に残るアモルファス等に起因する細孔の狭窄や閉塞が起こっていると推察され、それらを減らすことが高い透過特性を有する膜の開発に繋がると考えられる。

- 1) Z. Lai et al., *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 716 (2004).
- 2) J. Hedlund et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **52**, 179 (2002).
- 3) 松方ら, 第42回化学工学会, V317.

*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
さかもとむ・かねこたくや・まつかたまひこ

silicalite-1 膜によるキシレン異性体分離挙動の検討

(早大先進理工^A・早大理工総研^B)酒井 求^A・金子拓矢^A・松方正彦^{A,B}

1. 諸言

膜分離は連続操作が可能な分離プロセスであり、比揮発度が小さい系等において、蒸留と比較して大幅な省エネルギー化が期待できる。なかでもゼオライト膜は高温、高压で用いることができ、炭化水素分離膜として期待されている。ゼオライト膜を用いた炭化水素分離は数多く報告されているが、キシレン異性体分離についてはキシレン分圧が 1 kPa 未満の極低分圧での分離がほとんどである。また常圧での報告は *p*-キシレンの選択性および透過流束が小さく、常圧以上で分離性能を発現する高透過性膜の開発が求められている。本研究では silicalite-1 管状膜を調製し、キシレン異性体蒸気透過分離挙動について検討したので報告する。

2. 実験方法

silicalite-1 膜は種結晶を用いた二次成長法によって調製した。多孔質管状 α -アルミナ支持体(外径 10 mm, 内径 7 mm, 平均細孔径 150 nm)上に dip coating 法により種結晶を担持した後、支持体と種結晶を化学的に結合させるため 873 K にて焼成した。その後、所定の組成の合成ゲル(25SiO₂:3TPAOH:1650H₂O:200EtOH, 433 K, 7 days)に浸漬させ水熱条件下で結晶化を行った。結晶化後の膜は熱水による洗浄、構造規定剤を除去するための焼成を行った。得られた膜について、キシレン異性体(*o*, *m*, *p*-キシレン)の蒸気透過特性を検討した。

3. 結果・考察

dip coating の際に、支持体の平均細孔径よりも大きい平均粒径約 400 nm の種結晶を用いることによって、種結晶担持箇所を支持体外表面のみに制御した。その後合成ゲルに浸漬させ結晶化を行い、得られた silicalite-1 膜について FE-SEM 像観察を行った。表面、断面の FE-SEM 像を Fig. 1 に示す。種結晶を表面に担持することで、支持体外表面に silicalite-1 層の生成が観察された。

得られた膜について、*p*-キシレン単成分の蒸気透過試験を行った。原料供給側を He で希釈することにより、原料分圧を 10 – 101 kPa と変化させ膜に供給した。膜温度を 473 – 623 K と変化させた際の *p*-キシレンの透過流束を Fig. 2 に示す。いずれの分圧においても温度上昇に伴い透過流束が減少し、またいずれの温度域においても分圧上昇に伴い透過流束が増加した。これらの結果より、*p*-キシレンは温度上昇に伴う拡散速度上昇の寄与が小さく、透過流束が主に吸着量に支配されていると推察される。

次に原料としてキシレン異性体(*o*, *m*, *p*-キシレン)の等モル混合液を用い、供給側全圧を大気圧として膜に供給した。膜温度を 473 – 623 K と変化させた際の *o*, *m*, *p*-キシレンの透過流束および *o*, *m*-キシレンに対する *p*-キシレンの分離係数を Fig. 3 に示す。膜温度が比較的低温域で

ある 473 K においては膜表面の被覆率が大きいいため、*o*, *m*-キシレンの吸着阻害の影響を強く受け、*p*-キシレンの透過流束が小さくなったと推察される。膜温度 523 K 以上の温度域においては *p*-キシレンの透過流束が大きく、特に 573 K においては *o*-キシレンに対する *p*-キシレンの分離係数が 150 程度と高い値を示した。これは温度上昇に伴う表面被覆率の減少により、*o*, *m*-キシレンの吸着阻害の影響が小さくなったため、*p*-キシレンの透過流束が増加したと考えられる。膜温度 623 K では、温度上昇に伴う拡散速度上昇の寄与よりも吸着量減少の寄与が大きく、*p*-キシレンの透過流束が減少したと推察される。

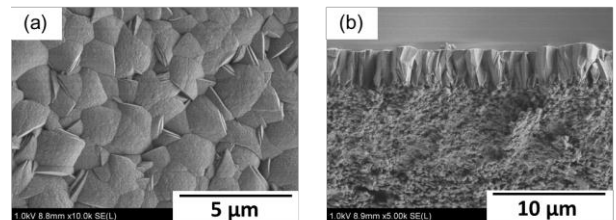


Fig. 1 Typical FE-SEM images of (a) surface and (b) cross section for silicalite-1 membrane.

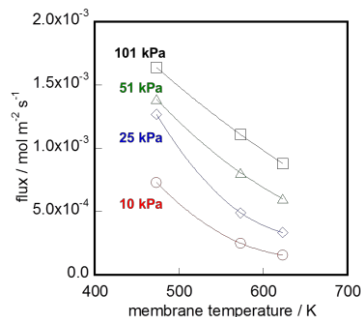


Fig. 2 Temperature dependency of *p*-xylene fluxes in unary systems.

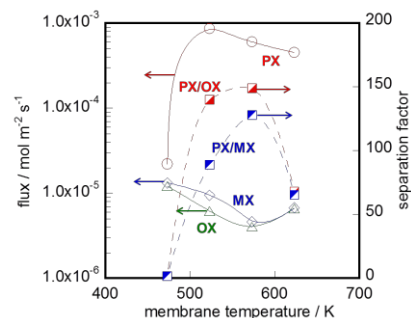


Fig. 3 Temperature dependency of xylene isomer fluxes in a ternary system.

*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
さかいもとむ・かねこたくや・まつかたまひこ

MFI 型ゼオライト膜による高温水素分離挙動の検討

(早大先進理工^A・早大理工総研^B) 松方正彦^{A,B}・○入交孝夫^A・吉田大輝^A・瀬下雅博^A

1. 緒言

メタノールは化学工業やエネルギー分野において重要な物質であり、現在の工業プロセスでは高温高压(473-573 K, 5-10 MPa)下で Cu-ZnO 系触媒を用いて水素や一酸化炭素等の混合ガスから得られる。しかしこの反応は発熱反応であるためメタノール収率が低く、また生成物と未反応ガスを常圧で気液分離を行うため、未反応ガスをリサイクルするのに昇圧する必要がある、エネルギーコストの増大といった問題がある。反応器と膜分離を一つのプロセスとして行うメンブレンリアクターを導入することでメタノール収率は向上し、エネルギーコスト削減に繋がると期待されている。メタノール合成において、生成物と未反応原料と反応中間体である二酸化炭素の混合ガスからメタノールを優先的に透過する膜が求められている。本研究では管状 α -アルミナ支持体に製膜した NaZSM-5 膜を用いて、メタノール/水素および二酸化炭素共存系における透過分離の挙動を検討した。

2. 実験方法

2-1. NaZSM-5 膜合成

α -アルミナ支持体(細孔径 150 nm)上に 2 次成長法により NaZSM-5 膜を製膜した。NaZSM-5 種結晶(Si/Al = 18, 平均粒径 300 μm)を分散させたスラリーを用いて Dip-Coating 法により支持体上に担持した後、合成ゲル中に浸漬し、18 h, 453 K にて結晶化を行い製膜した。合成ゲルは 10Na₂O:0.15Al₂O₃:36SiO₂:1200H₂O の組成で 4 h, 323 K で攪拌しながら調製した。

2-2. 透過試験

製膜した NaZSM-5 膜をステンレス製のモジュールに取り付け、膜の両端をグラファイトシールでシーリングした。膜温度を 473-573 K として、MeOH はポンプで気化器に送液し、気化後 H₂/MeOH, H₂/CO₂ および CO₂/MeOH 共存系における透過試験を行った。膜透過成分は 300 mL min⁻¹ の窒素によりスイープした。供給側の圧力は背圧弁により 101 kPa となるよう制御し、透過側は大気圧で試験を行なった。透過成分はガスクロマトグラフィー(GC-TCD)により、分析を行なった。

3. 結果及び考察

合成した NaZSM-5 膜を用いて膜温度 473, 523, 573 K における H₂/MeOH(Fig.1(a)), H₂/CO₂(Fig.1(b)), CO₂/MeOH(Fig.1(c))の透過挙動を検討した。また比較のため H₂および CO₂単成分における透過試験結果も合わせて示した。まず H₂, CO₂単成分を供給したところ、各成分は温度によらずほぼ一定の透過度を示した。次に H₂と MeOH を 90/10

kPa で供給したところ、MeOH 共存下では H₂の透過が単成分の時と比較して抑制され、H₂の透過度は減少した。MeOH は NaZSM-5 の間に相互作用が働くために、吸着した MeOH 分子が H₂の透過を阻害したと考えられる。次に H₂と CO₂を 80/20 kPa で供給したところ、CO₂が H₂よりも優先的に透過し、H₂の透過は単成分と比較して抑制された。CO₂も MeOH と同様に吸着作用が働くために、吸着した CO₂分子が H₂分子の透過を阻害したと考えられる。

最後に NaZSM-5 に吸着する CO₂と MeOH 共存下での透過挙動を検討した。CO₂と MeOH を 90/10 kPa で供給したところ、Fig.1(c)より MeOH が優先的に透過した。各分子は Na-ZSM-5 に競争吸着するが MeOH は CO₂よりも吸着作用が強く働くため^{1), 2)}、NaZSM-5 に吸着した MeOH が CO₂の透過を抑制したと考えられる。

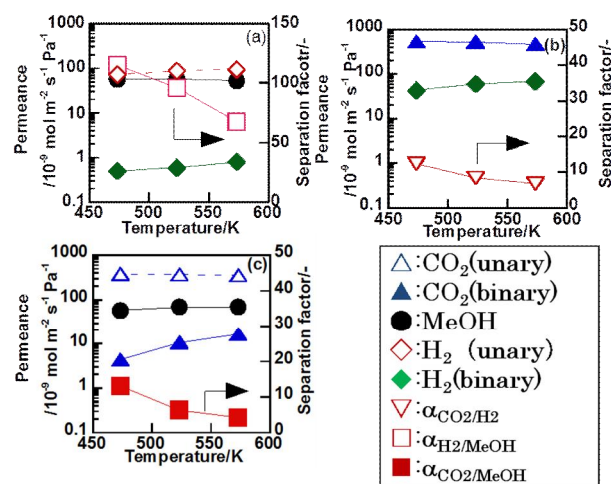


Fig.1 各共存下における各成分の透過度
(a) $P_{\text{H}_2}/P_{\text{MeOH}} = 90/10$ kPa, (b) $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 80/20$ kPa, (c) $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{MeOH}} = 90/10$ kPa

4. 結論

NaZSM-5 膜を用いて H₂/MeOH, H₂/CO₂ および CO₂/MeOH 共存系における透過試験を行ったところ、H₂/MeOH, H₂/CO₂ 共存系では MeOH および CO₂ が NaZSM-5 に吸着したことで H₂の透過を抑制し、吸着作用が働く MeOH, CO₂を供給したところ、MeOH が優先的に透過し、CO₂の透過は抑制された。

引用文献

- 1) T. Yamazaki *et al.*, Mol. Phys. 80(1993)313-324
- 2) B. Hunger *et al.*, Langmuir 13(1997)6249-6254

Masahiko Matsukata*, Takao Irimajiri, Daiki Yoshida, Masahiro Seshimo
TEL&FAX:03-5286-3850
E-mail:mmatsu@waseda.jp

Adsorption-desorption 法を用いた MOR 膜の水/酢酸吸着特性および透過分離挙動の検討

(早大先進理工 A・早大理工総研 B) 松方正彦^{A,B}・今西勇平^A
・丹地真理^A・瀬下雅博^A

1. 諸言

酢酸の蒸留による脱水は、水と酢酸の比揮発度が小さいことからエネルギー消費量の大きい分離プロセスであり、蒸留と膜分離を組み合わせることで大幅な省エネルギー化が可能になると期待される。これまで我々は水/酢酸蒸気透過分離において水のみが選択的に透過する MOR 膜の合成方法を見いだした。¹⁾本研究では MOR 膜が高い水選択性を発現する理由を明らかにするために Adsorption-desorption 法²⁾を用い、MOR 膜への水/酢酸吸着特性および透過挙動の検討を行った。

2. 実験方法

MOR 種結晶 (Si/Al=5.1) の濃度を 1.8 g L^{-1} に調製したスラリーに α -アルミナ製管状支持体 (o.d. 10 mm, 長さ 30 mm) を浸漬し、ディップコーティングにより支持体上に種結晶を担持した。その後 323 K で 4 h 熟成させた原料 ($10\text{Na}_2\text{O}:0.15\text{Al}_2\text{O}_3:36\text{SiO}_2:960\text{H}_2\text{O}$) を用いて 453 K で 6 h 水熱合成法により結晶化させ MOR を製膜した。

MOR 膜への水/酢酸の吸着性能を評価するため、Adsorption-desorption 法を用いて蒸気吸着試験を行った。前処理として 603 K, 2 h 高温真空処理を行い、各膜温度、各供給分圧にて水/酢酸蒸気吸着試験を行った。膜に吸着した成分は 603 K にて真空減圧し、液体窒素で冷却した cold trap により捕集した。分析は前後のトラップ管の重量変化とガスクロマトグラフィー (TCD) にて行った。

3. 結果・考察

Fig. 2 に水および酢酸それぞれ単成分 (水/酢酸=50/0 kPa) および二成分 (水/酢酸=50/50 kPa) 条件での MOR 膜への吸着量の温度依存性を示す。

水の吸着量は単成分、二成分ともに同程度の吸着量であった。また、二成分系での水吸着量は膜温度が 398 K では $13.5 \text{ molecules u.c.}^{-1}$ 、543 K では $6.33 \text{ molecules u.c.}^{-1}$ 、酢酸吸着量は膜温度 398 K では $1.28 \text{ molecules u.c.}^{-1}$ 、543 K では $0.25 \text{ molecules u.c.}^{-1}$ となり、水、酢酸共に膜温度を上昇させると吸着量が減少した。

Fig. 2(a) に供給分圧水/酢酸=10/0, 25/0, 50/0, 75/0, 100/0 kPa における水の透過流束の温度依存性を示す。

水単成分透過試験では温度上昇に伴い水 10 kPa では透過流束は減少したが、50 kPa では透過流束は増加した。これは 50 kPa では水の吸着量が飽和に達しているため膜温度が高温になるに従い拡散速度の寄与が大きいためと考えられる。一方、10 kPa では温度上昇に伴い吸着量が減少したことが、拡散速度の上昇よりも強く影響したと推察した。

Fig. 2(b) に供給分圧水/酢酸=10/10, 25/25, 40/40, 50/50 kPa における水の透過流束の温度依存性を示す。

酢酸はすべての条件で MOR 膜を透過せず、GC-FID の検出限界以下であった。一方、水の透過流束は供給分圧、水/酢酸=50/50 kPa の場合、膜温度 398 K では 1.57×10^{-3}

$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、433 K では $1.48 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と減少したが、543 K では $2.34 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、433 K 以降では膜温度上昇とともに水の透過流束は増加した。

水 50 kPa 単成分透過試験では温度上昇と共に水の透過流束は増加したが、水/酢酸=10/10, 50/50 kPa とともに二成分透過試験では 433 K において水の透過流束が最小となっている。また、433 K 以上の温度域では二成分試験での水の透過流束は単成分の水の透過流束に近づいている。これは、温度上昇に伴い酢酸の吸着量が少なくなり、酢酸による水の透過阻害の影響が小さくなったためと考えられる。以上のことより、二成分系における水の透過流束は酢酸の吸着挙動に大きく影響を受けることが示唆された。

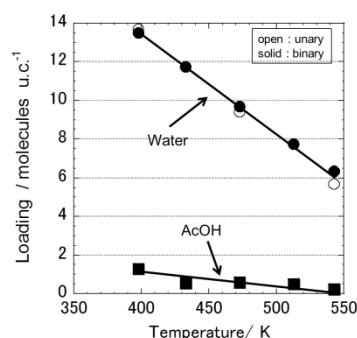


Fig. 1 Results of adsorption measurements of the unary and binary systems by the adsorption-desorption method for MOR membrane.

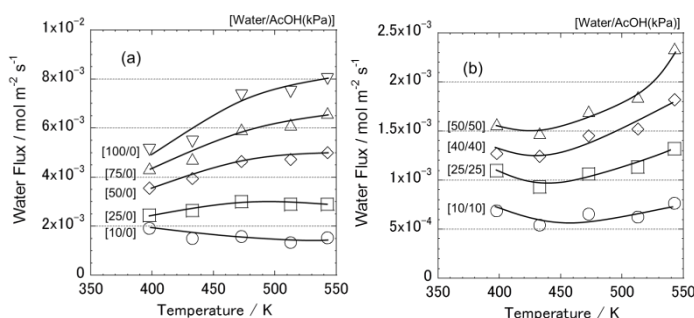


Fig. 2 Temperature dependency of water flux by vapor permeation for MOR membrane. (a) unary (b) binary

4. 謝辞

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構『規則性多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発』プロジェクトにより行われた。

References

- 1) 松方, 檜島, 酒井, 今西, 関根, 菊地 第 27 回ゼオライト研究発表会, B17 (2011)
- 2) M. Nomura *et al.*, *J. Membr. Sci.* **144** (1998) 161-171

*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp

含水有機溶液からの高選択的脱水を可能とする モルデナイトナノクリスタル積層膜の開発

(北大院工) ○Zhang Yaqi・平田彩・中坂佑太*・多湖輝興・増田隆夫

1.緒言 MOR 型ゼオライトは高い親水性と pH 耐性を示すことから省エネルギーな分離技術の用途で注目されており¹⁾, 我々はこれまでに silicalite-1, MOR 型ゼオライトを用いてゼオライトナノ結晶層とゼオライトの保護層からなる, ナノ結晶積層膜の合成に成功している²⁾.

本研究は, 従来の MOR ナノ結晶積層膜に比べ, より高い透過速度, 分離性能を有する膜合成を目的とし, 保護層合成時における母液の Pre-aging 温度の影響, 水熱合成時の昇温速度の影響を検討した. 膜性能の評価は, パーバレーション (PV) 法による共沸組成の 2-プロパノール/水混合液からの水の選択分離を実施した.

2.実験 まず, 我々が開発した合成方法³⁾により, MOR ナノ結晶 (粒子径約 120 nm) を調製した. 次に, ナノ結晶を水中に分散させた後, 円筒形アルミナフィルター支持体 (外径 11 mm, 長さ 55 mm) を浸し, その内部を吸引することでフィルター外表面上にナノ結晶を積層させた. さらに, ナノ結晶層を固着させるため, ナノ結晶層上部に MOR 保護層を水熱合成法により形成させた (453K, 昇温速度変化). 保護層合成前に母液の pre-aging を行った (300, 353K). PV 実験には 88wt% の 2-プロパノール/水混合液を原料に使用した. PV 実験温度は 333~373K とし, 透過ガスの回収には窒素を用いた. 分析にはオンラインのガスクロマトグラフィーを用いた.

3.結果と考察 Table1 に MOR 膜の合成条件, Fig.1 に MOR ナノ結晶積層膜の表面 SEM 画像を示す. 結晶は主に b 軸方向に成長した. 膜 A, 膜 B を比較すると, Pre-aging 温度の上昇に伴い, 結晶サイズは小さくなった. これは Pre-aging 温度を高くすることで核成長より核発生が優先的に起きたためと考えられる. さらに, 膜 B, 膜 C を比較すると水熱合成時間が短くなることで, 結晶サイズが小さくなり, 保護層の厚さが 2 μ m (B 膜) から 0.5 μ m (C 膜) に減少した. これは, 合成時間の増加に伴い積層させたナノ結晶の二次成長が進行するためと考えられる.

Fig.2 に保護層合成時の Pre-aging 温度と合成時間が PV 性能へ及ぼす影響を示す. Fig.2 より, 80 $^{\circ}$ C で pre-aging した膜 B は室温で Pre-aging をした膜 A より, 高い水透過速度と分離性能を示した. ゼオライトの二次成長を利用したナノ結晶積層膜では, 結晶の間隙が最も緻密となるナノ結晶層と保護層の境界領域が主な分離面となっていると考えられる²⁾. 膜 B は膜 A に比べ保護層の MOR 結晶が小さくなった (Fig.1). このため, 分離面となる境界領域での結晶の間隙は小さく, 間隙の数が多いため, 水の透過速度, 分離性能ともに高い値を示したと考えられる.

膜 B と合成時間を減少させた膜 C を比較すると, 膜 C の方が水の透過速度, 分離性能ともに高い値を示した. 特に水の分離性能は 2000 以上の値を示し, 最も高い分離性能を示した. 膜 C は膜 B と比較して結晶サイズが小さく, 薄い保護層が形成された. そのため, 結晶間の空隙数が多く, さらに水の移動抵抗が少ないため, 高い水の透過速度を示したと考えられる. Pre-aging を行うことで, 従来より短い水熱合成時間で高い水の透過速度, 分離性能を有する MOR ナノ結晶積層膜を合成することが出来た.

Table 1 MOR ナノ結晶積層膜の保護層の合成条件

| サンプル | Pre-aging | | 水熱合成 | | |
|------|-----------|--------|------------|----------|----------|
| | 温度 [K] | 時間 [h] | 昇温速度 [K/h] | 昇温時間 [h] | 合成温度 [K] |
| 膜 A | 300 | 24 | 6.3 | 24 | 453 |
| 膜 B | 353 | 24 | 4.2 | 24 | 453 |
| 膜 C | 353 | 24 | 6.3 | 16 | 453 |

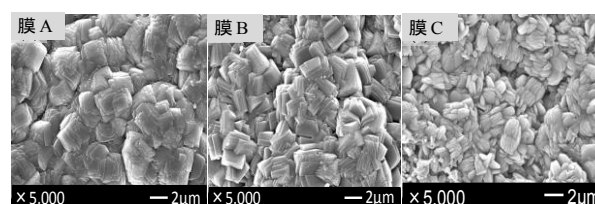


Fig.1 モルデナイト積層膜の SEM 画像

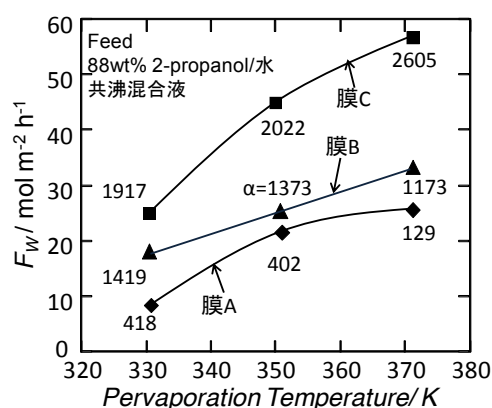


Fig.2 Pre-aging 温度と合成時間が PV 性能へ及ぼす影響
(図中の α は分離係数を示す)

1) M. Matsukata, et al., *J. Membr. Sci.*, 2008, **316**, 18.

2) T. Tago, et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2012, **53**, 149.

3) T. Tago, et al., *Catal. Surv. Asia*, 2012, **16**, 148.

*中坂佑太 Fax: 011-706-6552, E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp

じゃんやち・ひらたあや・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

種結晶を用いた 2 次成長法による SAPO-34 膜の迅速合成

(阪大院基工)○(学)新村杏奈・(東工大院理工)(正)廣田雄一朗
(関西大工)(正)田中俊輔・(阪大院基工)(正)内田幸明・(正)江頭靖幸・(正)西山憲和*

1. 緒言

近年、共沸混合物や近沸点混合物分離の省エネルギー化を目指し、蒸留と膜分離を組み合わせたハイブリッドシステムが提案されている。本研究では、リン酸系ゼオライトの一種である SAPO-34 を膜部材とした脱水膜の開発を行った。これまで「種結晶成長法」と呼ばれる 2 次成長法が、緻密な分離膜を得るのに効果的であることがわかっている。本手法では、種結晶がそのまま結晶成長するのではなく、一度溶解することで核形成を促進するため、種結晶の溶解性・粒子径・塗布量が膜厚や透過特性に大きな影響を与える。今回、膜合成プロセスの更なる短縮のため、より溶解性の高い SAPO-34 結晶を種結晶として用いることを考えた。そこで、SAPO-34 の骨格内アルミニウムの一部をホウ素に置換した「ホウ素含有 SAPO-34 ナノ粒子」(B-SAPO)を合成し、種結晶として用いた。B-SAPO は、ナノ粒子合成に適したドライゲルコンバージョン(DGC)法を用いて合成した。

2. 実験

多孔質アルミナチューブ（ノリタケ製）上 SAPO-34 あるいは B-SAPO 種結晶を塗布し、180 °C にて 2-24 h 水熱合成を行った。焼成は、500 °C にて 6 h 行った。

混合系蒸気透過(VP)実験では 80 wt% の IPA 水溶液を 110 °C で気化させた蒸気とキャリアガス(He)を供給した。透過側を真空にし、液体窒素トラップにより透過蒸気を捕集した。

3. 結果・考察

B-SAPO を種結晶として合成した膜の VP 結果を Fig. 1 に示す。水熱合成時間 2 h で、分離係数 300~800 程度の膜が合成できた。これは、SAPO-34 を種結晶として合成した膜に比べ、高い値であった。さらに 12 h 後では、分離係数 20000 を超える膜が合成可能であった。SAPO-34 を種結晶に用いた膜に比べ、断面の SEM 観察から膜厚が薄いことが分かった。そのため水の透過係数が増加したものと考えられる。さらに、高い透過係数の要因として結晶性が考えられる。Fig. 2 に B-SAPO を種結晶として合成した膜の表面の SEM 観察を示すが、従来膜に比べ結晶性が高いことが分かった。以上より、B-SAPO を種結晶として用いることにより結晶化の促進効果があったものと考えられる。

SAPO-34 種結晶の溶解性を調べるため、水中(50 g)に結晶を 0.04 g 仕込み、密閉容器内にて 180 °C、自己圧下における残存質量を測定した。B-SAPO は、1 h 後にほぼ全量水に溶解した。一方、SAPO-34 に関しては、24 h 後においても 0.01 g (25 %) 以上の溶け残りがあった。よって、B-SAPO の水熱条件下での溶解速度は通常の SAPO-34 に比べ極めて早いと言える。また、固体 NMR より、溶解した B-SAPO はゼオライト骨格の微細構造を一部保持していることが分かった。よって B-SAPO は完全に溶解するのではなく、ゼオライトのナノブロックが残存し、これらが迅速な核発生に寄与していると考えられる。

謝辞

本研究は、NEDO 技術開発機構「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」プロジェクトにより行われた。

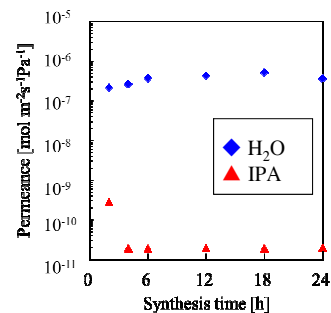


Fig. 1 Permeance of water and IPA through the B-SAPO membranes synthesized for different time

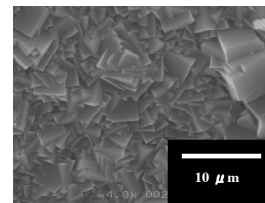


Fig. 2 SEM picture of the surface of the B-SAPO membrane synthesized for 12 h

* TEL/FAX : 06-6850-6255

E-mail : niyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

しんむらあんな・ひろたゆういちろう・たなかしゅんすけ・うちだよしあき・えがしらすゆき・にしやまのりかず

高シリカ型ゼオライト膜の合成とその脱水特性

(産総研)○長谷川泰久*, 池田卓史、清住嘉道、長瀬多加子、(広大)佐野庸治

1. 緒言

近年、脱水を目的としたゼオライト膜が多く開発されてきた。なかでも、Al 含有量の小さいチャバザイトは、酢酸の脱水濃縮が可能な膜素材である。本研究では、Y 型ゼオライト粉末および *N,N,N*-トリメチル-1-アダマントアンモニウムを利用し、高シリカチャバザイト膜の短時間合成を試みるとともに、その脱水特性について調査した。

2. 実験

2 次成長法を用いて、多孔質アルミナ管の外表面に高シリカチャバザイトの多結晶層を形成した。種結晶は、Y 型ゼオライト粉末(東ソー、HSZ360HUA および HSZ390HUA)、水酸化ナトリウム、*N,N,N*-トリメチル-1-アダマントアンモニウムヒドロキシド(ROH、セイケム)およびイオン交換水を、モル組成で $40\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{Na}_2\text{O} : 8\text{ROH} : 280\text{H}_2\text{O}$ とし、300rpm で攪拌しながら 160°C で 40 時間水熱処理することで得た。同様の手順で、モル組成が $45\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 4.5\text{Na}_2\text{O} : 3.4\text{ROH} : 4500\text{H}_2\text{O}$ の成長水溶液を調製した。外表面に種結晶を擦り込んだ多孔質アルミナ管および成長水溶液をオートクレーブに入れ、 160°C で 15 時間水熱処理して、アルミナ管の外表面に多結晶層を形成した。洗浄および乾燥の後、 500°C で 10 時間焼成して、高シリカチャバザイト膜を得た。

熱収縮チューブを用いて、高シリカチャバザイト膜を SUS 管に接続し、含水溶液に対する脱水特性を浸透気化により決定した。浸透気化には、標準ガスとしてヘリウムを使用するとともに、透過物組成を分析するための質量分析計を備えた試験装置を使用した。

3. 結果および考察

図 1 に高シリカチャバザイト膜の SEM 像を、図 2 に XRD パターンを示す。アルミナ管の外表面は、立方体状の結晶粒子で隙間なく覆われており、その厚みは $3 \sim 4 \mu\text{m}$ だった。また、この多結晶層の Si/Al 比は 18 だった。図 2 に示すように、この複合膜の XRD パターンは、多孔質アルミナ管およびチャバザイトの両方のピークを含んでいた。これらの結果は、Y 型ゼオライトおよび ROH をそれぞれ出発原料および構造規定剤とすることで、高シリカチャバザイト層が短時間の水熱合成によりアルミナ管上に形成できることを示している。

表 1 に各種溶液に対する高シリカチャバザイト膜の脱水特性を示す。含水溶液では、メタノール以外で高い水選択透過性を示した。アセトンおよび IPA の含水溶液では、透過流束が $10 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 以上だったのに対し

て、エタノールおよび酢酸の含水溶液では、透過流束は $1 \sim 2 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と小さかった。次に、低含水率の溶媒で浸透気化試験を実施した。その結果、表 2 に示すように、分子径が大きくなるにしたがって透過流束は減少した。これは、エタノールより大きな分子に対して分子ふるい効果があることが示唆している。これらの結果から、エタノールおよび酢酸分子は、共存する水分子と相互作用によって分離膜を透過していると推察される。

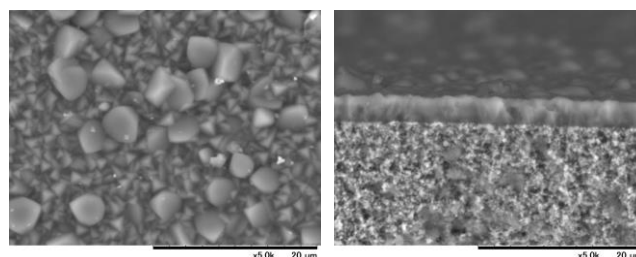


図 1 チャバザイト膜の SEM 像
(左)表面、(右)破断面

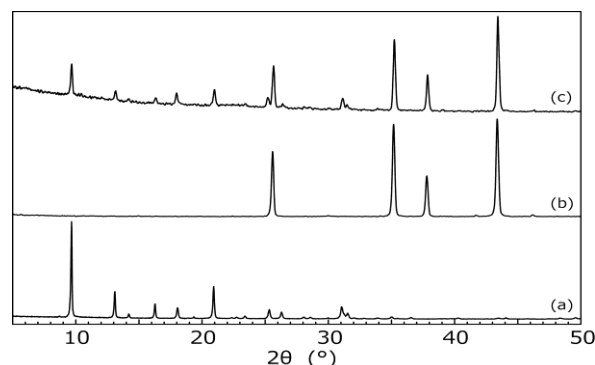


図 2 XRD パターン (a) 空気焼成した種結晶、(b) 多孔質アルミナ管、(c) チャバザイト膜

表 1 高シリカチャバザイト膜の脱水特性

| 溶剤 | 含水率 (mol%) | 温度 ($^\circ\text{C}$) | 透過流束 ($\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) | 透過溶剤濃度 (wt%) |
|-------|------------|-------------------------|--|--------------|
| メタノール | 50 | 60 | 3.06 | 32.64 |
| エタノール | 50 | 60 | 1.32 | 0.04 |
| IPA | 50 | 60 | 10.48 | < 0.01 |
| アセトン | 50 | 60 | 10.21 | 0.01 |
| 酢酸 | 50 | 60 | 2.20 | < 0.01 |

表 2 有機溶剤の透過特性 (58°C)

| 溶剤 | 分子径 (nm) | 透過流束 ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) |
|-------|----------|---|
| 水 | 0.2955 | 0.23 |
| メタノール | 0.3803 | 6.2×10^{-3} |
| エタノール | 0.4299 | 4.8×10^{-6} |
| 酢酸 | 0.4356 | 1.3×10^{-6} |
| アセトン | 0.4691 | 4.7×10^{-5} |
| IPA | 0.4699 | 4.1×10^{-6} |

長谷川泰久 (yasuhisa-hasegawa@aist.go.jp)

はせがわ やすひさ、いけだ たくじ、きよずみ よしみち、
ながせ たかこ、さの つねじ

CHA膜の特長と分離性能

(産総研・東北センター¹、広大院工²)

○清住嘉道¹・長谷川泰久¹・山中直樹²・定金正洋²・佐野庸治²

1. 緒言

ゼオライト膜を用いた省エネ型脱水プロセスへの適用において、Na-LTA 型膜は高い透過流束および水選択性を有し、製膜法も比較的簡単なことから、様々な改良が進みバイオエタノール等の脱水プロセスが実用化¹⁾されている。より多様・多岐にわたる各種化学プロセスへの適用を鑑みると、ゼオライト膜素材の特長を十分に把握した新規なゼオライト膜の製膜法の開発が必須である。

我々は、8 員環 Low-Silica 族で、耐水性・耐酸性が Na-LTA 型よりも高く、細孔容積も遜色のない三次元細孔を有する CHA 型に注目して、その成膜法を確立してきた。具体的には、Si/Al 比が約 3 までの CHA 膜を二次成長液組成中に Sr を共存させることにより、有機鋳型剤を必要としない Sr-CHA 膜²⁾、さらに耐酸性に優れた、脱 Al した FAU を原料として、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン (BTMA⁺) を有機鋳型剤として用いる FAU 転換高シリカ CHA 型膜 (Si/Al 比 = ca. 8 ~ 20) の製膜法を開発した³⁾。

ここでは、これらの CHA 膜の特長と分離性能について総括する。

2. 実験

支持体: α -アルミナ中空糸支持体は、自家製の紡糸装置で作製した。直径 2mm ϕ 、内径 1.6mm ϕ 、気孔率 (ϵ) 40.2%、平均細孔径(d) 0.15 μ m のものを標準として使用した。また、焼成温度を変化させることで(ϵ)を、原料の α -アルミナの粒子径を変えることで(d)を、紡糸ノズル径を変えることで肉厚 (l) を変えて、支持体の特性を変化させたものを用意した。

ムライト支持体は、ニッカトー製 PM[®]チューブ (市販品) を使用した。

Sr-CHA 膜の合成: CHA 種晶は、Y 型ゼオライトの構造転換法⁴⁾を用いて合成した。この種晶を各種 α -アルミナチューブの外表面に Rubbing 法により付着させた。二次成長条件の化学組成は、6 SiO₂: 0.75~6 Al(NO₃)₃: 1~10 KOH: 0~1.5 Sr(NO₃)₂: 200~500 H₂O とし、100~180℃で 10~21 時間加熱して、二次成長させた。また、膜厚の試算のために二次成長前後の重量変化も測定した。

FAU 転換高シリカ CHA 型膜の合成: 高シリカ CHA 種晶は、任意の Si/Al 比になるように硫酸で脱 Al した、USY 型ゼオライトの構造転換法⁵⁾を用いて合成した。この種晶を支持体である α -アルミナチューブおよびムライトチューブの外表面に Rubbing 法により付着させた。二次成長は、脱 Al した USY 型ゼオライトを原料として用い、その化学組成モル比を SiO₂: 0.01~0.1 Al₂O₃: 0.05~0.5BTMA: 0.01~0.5NaOH: 5~10H₂O とし

た (BTMA: ベンジルトリメチルアンモニウム)。この USY 型ゼオライトを含む二次成長液を支持体共存下で、100~150℃で 3~11 日加熱して、二次成長させた。また、膜厚の試算のために種晶付着前後および二次成長前後の重量増加も測定した。

浸透気化 (PV) 分離試験: 各種 CHA 膜の PV 分離性能は、30~90℃の 0~99.9wt%アルコール水溶液および酢酸水溶液に対する浸透気化分離試験により評価した。測定には、バッチ式および質量分析計付属の浸透気化試験装置を使用し、分離係数 α (水/分離対象) および透過流束 Q (kg/m²・h) を求めた。

3. 結果と考察

Sr-CHA 膜: 二次成長液中に、Sr を共存させることで、SDA を使用することなく純 CHA 相の膜が α -アルミナ中空糸支持体外表面に製膜できた。一方、Sr が二次成長液中に存在しない場合は、膜状のものは生成しなかった。二次成長液の最適組成は、6 SiO₂: 1 Al(NO₃)₃: 6 KOH: 0.5 Sr(NO₃)₂: 400 H₂O であり、140℃で 10 時間以上成長させた膜が、75℃のエタノール 90wt%水溶液を用いた PV 試験の結果、分離係数 α = 40,000、透過流束 Q = 7.5 kg/m²・h を示し、Na-LTA 膜では適用困難な多水系の PV でも安定した分離性能を示した。また、 Q については支持体の抵抗係数 ($\epsilon d / l$) を 0.1 以下にすることによって、 α を低下させることなく 14.0 kg/m²・h を達成した (図 1)。この Sr-CHA 膜は、IPA 水溶液からの脱水においてもエタノール水溶液と同等の分離性能を示すことを確認した。

図 2 の SEM 観察結果に示したように Sr-CHA 膜の膜厚は、約 5 μ m 弱であり、2 ~ 3 μ m のブロック状の結晶が重なりあって表面を覆っていた。膜の Si/Al 比は、約 3.2 であった。

Sr 以外のアルカリ金属添加効果について検討した結果、Mg、Ca、Ba では、膜化することができずに、非晶質層や層状ケイ酸塩、MER が生成した。Sr の添加効果については、CHA 中の D6R を安定して生成させる効果があると考えている⁶⁾。

本 Sr-CHA 膜をエタノール水溶液に塩酸を加えた供給液 (pH=1.8) を用いて浸透気化分離を行ったところ、ほぼ水のみが透過し、膜の破壊はないものの透過流束は 10 時間後に約 1/3 に減少した。このことから、Sr-CHA 膜は (多水系) アルコール水溶液からの脱水において実用的な分離が可能であるが、酸性条件下では十分な性能が発揮できないことがわかった。

FAU 転換高シリカ CHA 型膜: より耐酸性に優れた膜素材の探索を目的として、FAU を転換して得られた高シリカ CHA 粉末結晶 (Si/Al=15.6) を圧力容器中で 90wt%酢酸水溶液に 140℃で 1 週間浸漬した。浸漬

前後の粉末 X 線測定の結果、回折ピークに変化はほとんど見られなかった。また、 ^{27}Al -MAS-NMR 測定結果から、ほとんど脱 Al が観察されず、Si/Al 比も浸漬前後でほとんど変化はなかった。これらの結果から、高シリカ CHA は耐酢酸性に優れた膜素材であることが確認された (図 3)。

表 1 に、高シリカ CHA 膜の成膜条件および PV 性能を示す。高シリカ CHA 膜は、全ての条件で製膜できたが、低温ほど時間を要し、高温になると BTMAOH のホフマン分解のため、安定相である MTN 型などが生成した。130℃で 7 日間二次成長させた膜 (Run 5) がエタノール水溶液からの脱水で、 $Q=4.23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $\alpha(\text{W/E})=1170$ (透過液中の水の濃度=99.4wt%) を示し、酢酸水溶液からの脱水では、 $Q=7.96 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $\alpha(\text{W/Ac})=2,500$ (透過液中の水の濃度=99.96wt%) を示した。これらの結果から、本ゼオライト転換法を利用した高シリカ CHA 膜の合成条件は、130℃で 5 日以上二次成長が最適であることがわかった。なお、エタノール水溶液からの脱水よりも酢酸水溶液からの脱水の性能が優れていたのは、親水性が高シリカ型にすることにより低下すること、および沸点の差によるものと考えられる。

また、Run 5 を用いて酢酸水溶液の脱水を、1000 時間継続した結果、 Q 、 α ともにほとんど低下しておらず、この高シリカ CHA 膜は、H 型にイオン交換するものの、膜の安定性も優れていることがわかった。

図 4 には、Run 5 の SEM 像を示す。ラグビーボール状の結晶が重なり合って表面を覆っており、結晶の配向は特に観察されなかった。膜厚は $2\mu\text{m}$ 程度であり、Si/Al 比は約 16 であった。

表 2 には、各種ゼオライト膜による酢酸水溶液からの脱水した代表例をまとめた。本法により成膜した高シリカ CHA 膜は、分離係数および透過流束が実用レベルであることがわかる。

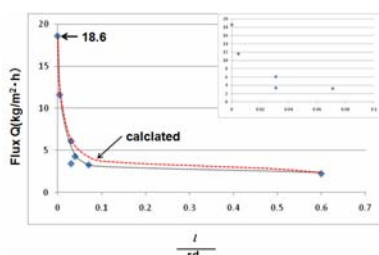


図 1 Sr-CHA 膜の支持体の影響

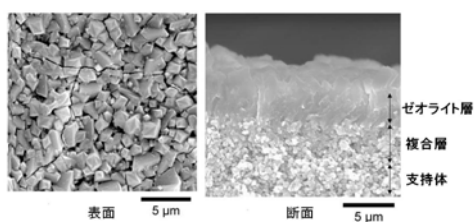


図 2 Sr-CHA 膜の SEM 像

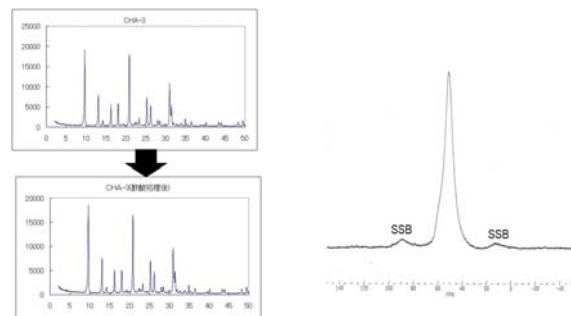


図 3 高シリカ CHA 膜の耐酢酸性 (左) と ^{27}Al -MAS-NMR スペクトル (右)

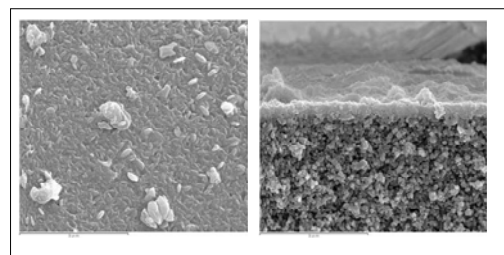


図 4 高シリカ CHA 膜の SEM 像

表 1 高シリカ CHA 膜の成膜条件と PV 性能

| Run | 合成条件 (温度-日) | α (W/E) | Q ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) | α (W/Ac) | Q ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) |
|-----|----------------|----------------|---|--------------------|---|
| 1 | 110-7 | 50 | 3.1 | 720 | 4.1 |
| 2 | 110-11 | 120 | 2.5 | 1120 | 3.8 |
| 3 | 130-3 | 20 | ~60 | 33 | ~50 |
| 4 | 130-5 | 800 | 3.6 | 1800 | 5.1 |
| 5 | 130-7 | 1170 | 4.23 | 2500 | 7.96 |
| 6 | 130-11 | 1200 | 3.3 | 1170 | 4.2 |
| 7 | 150-5 | 120 | 2.7 | 870 | 3.1 |
| 8 | 150-7 | 120 | 2.5 | 800 | 2.6 |
| 9 | 150-11 | 200 | 2.1 | 820 | 2.2 |

表 2 各種ゼオライト膜の酢酸水溶液からの脱水性能

| Membrane source | Measurement conditions | Separation factor α (W/AcOH) | Flux Q ($\text{kg m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) | remark | Reference |
|-----------------|--|---|---|----------------------------------|--|
| MPi | 50 wt% AcOH, @90℃ | 23 | 0.61 | | Matsumoto et al., Vol. 218(2003) 185-194 |
| MPi (Sn) | 5 wt% AcOH, @90℃ | 7.7 | 0.49 | Si/Sn=25 | J. Wang et al., Vol. 336(2006) 23-33 |
| MOR | 50 wt% AcOH, @90℃ | 840 | 1.24 | | Matsumoto et al., Vol. 32(2003) 199-206 |
| MOR | 50 wt% AcOH, @130℃ (VP) | 800 | 10.9 | b-axis orientation Hybrid-system | Sato et al., Vol. 385(2011) 20-29 |
| T(OFF-ER) | 50 wt% AcOH, @75℃ | 780 | 0.94 | | Okamoto et al., Vol. 236(2004) 17-27 |
| MCB-22 SAPO-34 | 50 wt% AcOH, @75℃ | 78 | 0.2 | | Nishiyama et al., Vol. 372(2011) 269-276 |
| CHA(SZ-13) | Gas separation (CO_2/CH_4), Dehydration for HNO_3 | Break the azeotropes at 69.5 wt% HNO_3 | 0.12 | Adamantamine SUS-tube | Falconer et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458 |
| CHA(SZ-13) | 50 wt% AcOH, @75℃ | ~2000 | ~4 | Adamantamine b-axis orientation | Mitsubishi chemicals PCT 02010/098473A1 |
| CHA | 50 wt% AcOH, @75℃ | 1000-2500 | 7.96 | Interzeolite conversion of FAU | This work |

参考文献

- 1) 相澤正信ら、特開 2006-212551.
- 2) Y.Hasegawa et.al., J.Membr.Sci., **347**, 193 (2010).
- 3) H. Robson 編、Verified Synthesis of Zeolitic Materials, 2nd Edition, Elsevier, p. 123-124).
- 4) N. Yamanaka et al., Micropor. Mesopor. Mater. **158** (2012) 141.
- 5) Itakura et.al., Chem.Lett., vol.37, No.9, 908(2008).
- 6) A.A.Belhekar et.al., Zeolites, **15**, (1995) 535.

*清住嘉道、E-mail: kiyozumi-y@aist.go.jp

きよすみよしみち・はせがわやすひさ・やまなかなおき・さだかねまさひろ・さのつねじ

アルカリ後処理を利用した MOR 膜の透過機構詳細検討

(芝浦工大工)○野村幹弘*, 小野竜平, 玉城大己, 北嶋元樹, 松山絵美

1. 緒言

ゼオライトの膜化により、MOR ゼオライト膜¹⁾など吸着選択性を有効に利用したゼオライト膜の開発が行われている。本研究ではアルカリ処理による検討を行った。アルカリ処理ではゼオライトの Si が脱離しやすく²⁾、親水性を示す部位である Al を多く含むゼオライト膜が得られる。本研究の目的は、アルカリ処理で、新たに得られた透過経路の透過性や細孔径を測定することで、ゼオライト膜構造に起因する特異な分離を明確にすることである。そのため、アルカリ処理前後の、PV(Pervaporation)試験、XRD 測定、パームポロメータ測定などより、膜性能の変化を調査した。

2. 実験操作

α -Alumina 基材 (ϕ :10 mm, L:30mm, ノリタケ製)に MOR 粉末を種結晶として、二次成長法によって水熱合成した³⁾。合成は 180 °C、6h で行った。製膜した MOR 膜に 70°C 0.1 M、NaOH のアルカリ処理を行った。アルカリ処理は 2~5 min ごとに溶液を入れ替えて行った。また、アルカリ後に、N₂ 透過試験、70°C 水/IPA (イソプロピルアルコール)系 PV 試験、XRD 測定 (Rigaku: RINT-TTR)、パームポロメータ (日本ベル:ポロメーターナノ:He、40°C)を行った。

3. 結果・考察

Fig.1 にアルカリ処理による、水と IPA の透過率の変化を示す。横軸はアルカリ処理時間の総和である。供給側の蒸気圧は、供給液の気液平衡を仮定して算出した。グラフの枠外では、総処理時間 30 min までは 5 min ずつの処理を行った。5 min から 20 min までは、IPA 透過率は、ほぼ一定で、総処理時間 25 min のとき増加した。一方、水透過率は 15 min まで減少した後、増加傾向になった。総処理時間 30 min 以降では、水透過率が減少し、IPA 透過率が増加した。総処理時間 30 min 以降で、透過に寄与する粒界の処理が開始したと考えられる。総処理時間 40 min 以降に、一回の処理時間を 2 min に変更した。水透過率、IPA 透過率いずれも減少した。溶解物の拡散が遅く、2 min と短い処理時間では、溶解物が粒界中に残存した可能性が高い。しかし、水選択性は 2 min 処理でも低下していることより、粒界中に残存した溶解物による選択性はないといえる。その後、1 回の処理時間を 5 min としたところ、いずれの透過率も高くなった。次に Fig.2 に、Fig.1 で検討した同じ膜の、総処理時間が 40 min と 62 min 後のパームポロメータ測定結果を示す。いずれの膜でも、0.65 nm 付近に大きな細孔径分布が観察された。MOR 結晶の細孔径が 0.65 nm であることより、この細孔径分

布は MOR 結晶に起因する細孔であると考えられる。一方、膜の選択性が大きく低下した 62 min 処理膜では、0.9 nm 付近に細孔径分布が見られる。この分布は、40 min 処理後には観察されなかった。また、0.9 nm より大きな細孔は、いずれの膜でも、ほとんど観察されなかった。以上より、アルカリ処理では、0.9 nm の細孔が新規に観察され、その 0.9 nm の細孔は水透過選択性がないことが分かった。MOR 膜を設計する場合は、粒界サイズを 0.9 nm 以下にすることが望まれる。

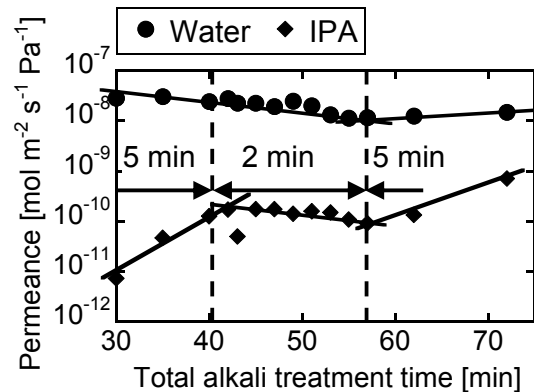


Fig.1 アルカリ処理による透過率の変化

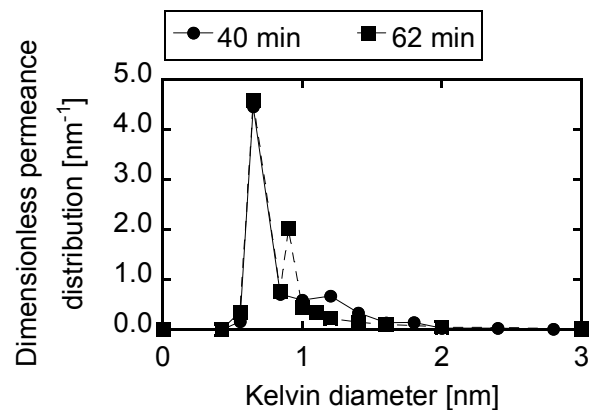


Fig.2 アルカリ処理後のパームポロメータ測定結果

参考文献

- 1) 松方正彦, ペトロテック, **33** (2010) 402-406
- 2) J. C. Groen et al., *J. Catal.*, **251** (2007) 21-27
- 3) M. Matsukata et al., *J. Membr. Sci.*, **316** (2008) 18-27

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp のむらみきひろ, おのりゆうへい, たましろだいき, きたじまもと, まつやまみ

シリカライト膜の合成における種結晶の影響

(岐大工^A・産総研^B・岐阜大生命セ^C)○上野恭平^A・葛谷彰宏^A・根岸秀之^B・池上徹^B・宮本学^A・上宮成之^A・近江靖則^C

1. 緒言

近年、バイオエタノールは石油代替エネルギーの1つとして注目されているが、分離・精製を目的とする蒸留工程で大量のエネルギーが消費されていることから、大規模な省エネ化が求められている。そのため、膜による分離・精製を可能にする無機膜分離技術が注目されている。シリカライト膜は高いエタノール選択透過性を示すが、エタノール発酵液中に含まれる有機酸(主にコハク酸)の影響により膜の分離能が著しく低下することが報告されている。そこで我々は、MFI型ゼオライト中のAlが含まれるゼオライトを用いた場合、エタノール吸着におけるコハク酸の影響が小さいことを見出している。本研究では、耐有機酸性のあるシリカライト膜の開発を目指し、シリカライト膜合成における種結晶のSi/Al₂比の影響について検討した。

2. 実験

種結晶に用いるシリカライトおよびSi/Al₂比の異なるZSM-5の合成は、水性ゲル混合物の組成、時間、温度を変化させ、水熱処理により行った。得られた種結晶をチューブ型アルミナ支持体上に電気泳動電着法により塗布し、所定の組成の水性ゲル混合物に導入した。さらに、合成温度160℃、合成日数1~2日間、水熱処理によりシリカライト膜およびシリカライト/ZSM-5(S/ZSM-5-xxx:xxx種結晶のSi/Al₂比)膜を合成した。得られた種結晶および膜のキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、SEM、窒素吸着を用いて行った。浸透気化分離(PV)による膜性能は、ガスクロマトグラフを用いて評価した。

3. 結果と考察

種々のSi/Al₂比を種結晶に用いてシリカライト膜の合成を行った。合成した膜のSEM像をFig.1に示す。結晶が緻密に塗布されピンホールなどは観察されなかった。また、表面に観察される結晶は種結晶に比べ大きく、泳動電着の段階で種結晶が支持体に均一に付着し、2次成長したためであると考えられる。

そこで、得られた膜を用いてエタノール/水の浸透気化特性を評価したところシリカライト膜において高い分離性能を示した。またS/ZSM-5膜において、Si/Al₂比200を除き、種結晶のAl含有量が多くなるほど分離係数および透過流速が減少した。次にコハク酸を添加し、その影響について検討した。シリカライト膜では、コハク酸の存在

により透過流速、分離係数ともに減少した。このことは、既往の研究結果と一致しており、コハク酸の存在がエタノール選択性を低下させることが確認された。またS/ZSM-5膜において、Si/Al₂比=200ではシリカライトと同じように分離係数が減少したが、Si/Al₂比=100,70では分離係数が上昇し、35ではほぼ同じだった。また透過流速はSi/Al₂比=200,100,35で減少したが、70では変化が見られず、高いエタノール選択透過性を示した。このことはコハク酸と水が膜に競争的に吸着するため、どちらも細孔内に侵入できず、結果的にコハク酸の吸着が抑制され、エタノールが選択的に透過したと考えられる。

以上より、膜分離において種結晶にAlを含むものを用い、シリカライトで被膜することによりコハク酸の影響を抑制し、エタノール選択透過性を向上させる可能性があることがわかった。

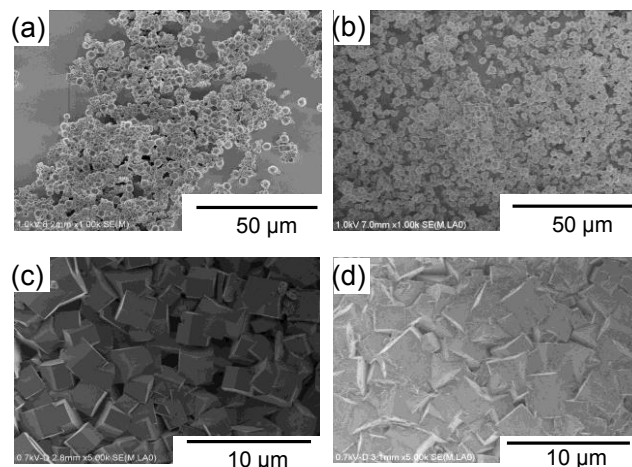


Fig.1 SEM images of (a) silicalite (b) ZSM-5-200 seed crystals and top surface of (c) silicalite and (d) S/ZSM-5-200 membrane.

Table 1 Pervaporation performance of EtOH/H₂O and succinic acid/EtOH/H₂O mixture through silicalite and S/ZSM-5 membranes

| Sample | エタノール/水 (7:93) | | コハク酸/エタノール/水 (0.3:7:92.7) | |
|-------------|---|------|---|------|
| | 透過流速 [Kg m ⁻² h ⁻¹] | 分離係数 | 透過流速 [Kg m ⁻² h ⁻¹] | 分離係数 |
| シリカライト | 0.80 | 48.3 | 0.19 | 32.6 |
| S/ZSM-5-200 | 0.11 | 80.8 | 0.03 | 32.3 |
| S/ZSM-5-100 | 0.47 | 34.3 | 0.15 | 50.6 |
| S/ZSM-5-70 | 0.36 | 22.8 | 0.36 | 38.4 |
| S/ZSM-5-35 | 0.34 | 11.8 | 0.20 | 11.2 |

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp
うえのきょうへい・くずやあきひろ・ねぎしひでゆき・いけが
みとおる・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやす
のり

ハイフラックス MFI 膜の開発

(芝浦工大)○杉山雄飛, 怒木秀介, 兼宗慧太, 飯田幸二, 松山絵美, 野村幹弘*
(住友電工) 俵山博匡, 桑原一也

1. 諸言

本研究では、炭化水素分離膜として期待されている MFI を用いて分離膜の開発を行った。分離膜の実用化には、フラックスの向上が重要である。そこで本研究では、MFI と同様の化学組成をもつ、新規なシリカ多孔体を用いることでハイフラックス MFI 膜の開発を行った。MFI 種結晶とシリカ多孔体はともに二酸化ケイ素により構成されるため、ともに pH2 程度の酸性液で等電点¹⁾となる。この特性を利用することで、シリカ多孔体上に均一な種結晶のコーティングが期待できる。さらに、膜合成液中でシリカ多孔体がアルカリに溶解することで、膜と支持体界面の緻密化が期待できる。

2. 実験方法

塩酸を用いて pH を 2 に調整した水溶液中に 8 g L^{-1} となるよう MFI 結晶を分散させた。MFI 結晶は既報²⁾に基づき水熱合成した。この分散液をシリカ基材 (外径: 10 mm、細孔径: 500 nm、住友電工製) にディップコーティングした。SiO₂: TPABr: Na₂O: H₂O = 1: 0.2: 0.01-0.5: 600 (wt/wt) の原料ゲルを、180 °C、16 h で水熱合成した。500 °C にて焼成後、N₂、SF₆、C₃H₆、C₃H₈、室温単成分ガス透過試験 (0.2 MPa) を行った。走査型電子顕微鏡 (KEYENCE, VE-9800)、XRD (Rigaku, RINT-TTR3) にてキャラクタリゼーションを行った。

3. 実験結果

Fig.1 に、種結晶分散液の pH を変化させた後のシリカ多孔体の表面 SEM 像を示す。pH2 では、MFI 種結晶がシリカ多孔体を均一に覆っている。一方で、純水の分散液では、コーティングされた種結晶が少ない。製膜後には分散液の pH2、結晶化時間 16 h で N₂ 透過率 $2.8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、N₂/SF₆ 透過率比 109 を示した。このとき、シリカ多孔体上の MFI 膜では、アルミナ基材上には発生しなかった板状結晶が確認された。この板状結晶はシリカ多孔体が結晶化液中で溶解し、核発生、成長したものと考えられる。板状結晶が MFI 種結晶より成長した結晶間を閉塞させることで、緻密な薄層が形成され、高い透過性を示したと推測する。Fig.2 に、原料ゲルの NaOH/H₂O (mol/mol) を変化させた膜表面の SEM 像を示す。NaOH/H₂O = 0.400×10^{-4} の時に確認されなかった板状結晶が、NaOH/H₂O = 0.827×10^{-4} のとき確認された。

NaOH/H₂O = 5.12×10^{-4} に増加すると板状結晶は成長するが、膜性能は低下した。多孔質基材の溶解が原因であると考えられる。このように結晶化液のアルカリ濃度を検討したことで、NaOH/H₂O = 0.827×10^{-4} の時、N₂ 透過率 $2.9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、N₂/SF₆ 透過率比 169 と調査した範囲³⁾では、世界最高性能を示す MFI 膜を得た。また、この膜の炭化水素透過試験において、C₃H₆/C₃H₈ 透過率比 6.16、C₃H₆ 透過率 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と非常に高い C₃H₆ 透過選択性を示した。

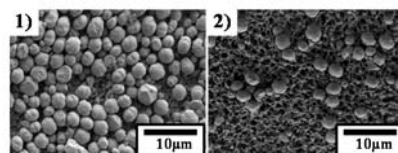


Fig.1 シリカ多孔体表面の SEM 像 1) pH2 2) 純水

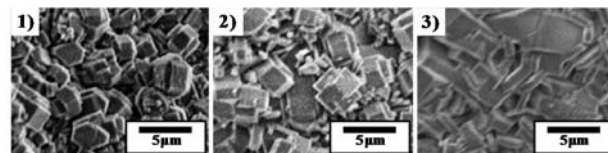


Fig.2 膜表面 SEM 像

NaOH/H₂O: 1) 0.400×10^{-4} 2) 0.827×10^{-4} 3) 5.12×10^{-4}

4. 結言

シリカ多孔体上に、コーティング液の pH2、結晶化時間 16h、NaOH/H₂O = 0.827×10^{-4} で製膜することで N₂ 透過率 $2.9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、N₂/SF₆ 透過率比 169 と世界トップレベルの透過性能を得た。

参考文献

- 1) V. Gun'ko et al., *Adv. Colloid Inter. Sci.*, 1, 91 (2001) 1-112
- 2) R. Zhou et al., *Chem. Lett.*, 39 (2010) 388-389
- 3) e.g. M. Drobek et al., *J. Membr. Sci.*, 144, (2012) 401-402

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp すぎやまゆうと、
いかるぎしゅうすけ、かねむねけいた、いいだこうじ、
まつやまえみ、たわらやまひろまさ、くわはらかずや、
のむらみきひろ

低抵抗 MFI 濾過膜の開発

(芝浦工大工) ○飯田幸二・西本真佑子・松山絵美
(タカギ) 田中章太郎・松尾陽 (芝浦工大工) 野村幹弘*

1. 諸言

一般に、浄水器では、濾過と吸着を組み合わせで分離が行われている。濾過部分と吸着剤を組み合わせることで、分離部分をコンパクトにできる。我々はÅオーダーの細孔をもつゼオライト多結晶薄膜の結晶間を μm オーダーに制御することで、吸着機能を併せもつ濾過膜の開発を行ってきた。しかし、基材として用いていた多孔質アルミナの透過抵抗が大きく、透過流束の向上が求められた。そこでゼオライト自立膜にすることで、高い透過流束を目指した。高透過流束と高い濾過性能を併せもつ自立膜を作製するため炭素繊維の添加を検討した。Fig.1 に研究コンセプト図を示す。添加物として炭素繊維を加えることで、決まった形状の細孔を得ることや強度の増加が期待できる。そこで本研究では、自立膜合成の条件検討、及び、様々な炭素繊維添加の検討を行い、ゼオライトの結晶形態、及び、自立膜の透過性について調査した。

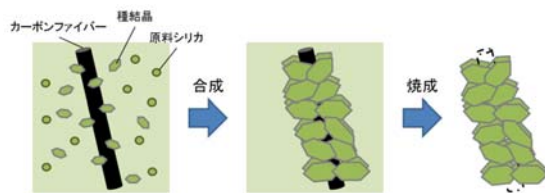


Fig.1 炭素繊維添加のゼオライト合成イメージ図

2. 実験方法

MFI 型ゼオライト膜は、ドライゲルコンバージョン法で合成した。原料ゲル $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{TPABr} = 1.0 : 0.053 : 0.12[\text{wt wt}^%]$ を乾燥させ、炭素繊維（東邦テナックス、 ϕ $7\mu\text{m}$ 、平均長さ $40\mu\text{m}$ ）と種結晶を加えて乳鉢で混合し 7.0t で成型した。成型した乾燥ゲルを蒸留水 2.5ml とともに 100ml オートクレーブに導入し、 180°C で結晶化した。その後、 600°C にて焼成し、TPABr、及び、炭素繊維の除去を行った。評価方法として、SEM 観察および XRD 測定を行った。また、純水を透過させて透水試験 ($5.9 \times 10^{-3}[\text{MPa}]$) を行った。

3. 実験結果

Fig.2 にゼオライト自立膜の XRD 測定結果を示す。カーボン無添加の自立膜では $7-8^\circ$ の低角側のピークよりも $23-25^\circ$ のピークが大きいことがわかる。また、炭素繊維を添加した際は $7-8^\circ$ と $23-25^\circ$ のピークの大きさが同程度であった。合成したゼオライト自立膜の強度は、炭

素繊維を添加したサンプルの方がわずかに増していたことから、これらの XRD 測定のピーク比は強度に影響していると考えられる。Fig.3 に炭素繊維添加自立膜の焼成後の SEM 像を示す。ゼオライト自立膜表面及び内部に、炭素繊維の欠如している箇所が確認された。また、これらの焼成痕を拡大すると、炭素繊維表面の凹凸がゼオライトに転写されていた。炭素繊維と MFI 型ゼオライトの親和性が高く、ゼオライト結晶の多結晶化が促進され、強度増加につながったと考えられる。

また、透水試験結果から無添加の自立膜の透過流束が $3.8 \times 10^3[\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$ 、炭素繊維添加自立膜の透過流束が $8.1 \times 10^3[\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$ となり、2 倍以上の透水量を得られた。

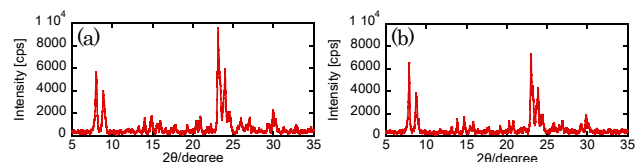


Fig.2 自立膜 XRD 測定結果
(a)無添加、(b)カーボンファイバー添加

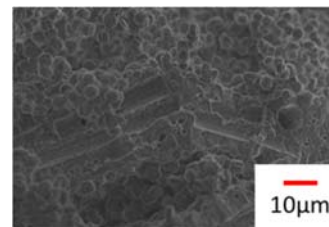


Fig.3 カーボンファイバー添加膜焼成後 SEM 像

4. 結言

ゼオライト自立膜に炭素繊維を添加することで強度増加につながった。また、透水試験結果からカーボンファイバー添加膜は $8.1 \times 10^3[\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$ という無添加の自立膜の 2 倍以上の透水量が得られた。

参考文献

- 1) K. Iida et al., *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012*, P229 (2012)

* 野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp
いいだこうじ・にしもとまゆこ・まつやまえみ・たなかしょうたろう・まつおよう・のむらみきひろ

MFI 型ゼオライト分離膜に形成された階層構造の解析

(JFCC)○佐々木優吉*, 関川みゆき, 吉田要, (山口大工)Meiha Zhu, 喜多英敏

1. 緒言

酢酸と水の分離を目的とするゼオライト分離膜は、高い親水性と耐酸性が求められる。そのために、もともと耐酸性に優れている MFI 型ゼオライトをベースとして、骨格構造中のアルミニウム比を高めるとともに、フッ化ナトリウムを用いて結晶欠陥の少ないゼオライト膜の合成を試みた。得られたゼオライト膜の微細構造は通常の条件で合成される MFI 型ゼオライトとは大きく異なり、ゼオライト本来の細孔チャンネルの他にナノサイズの細孔を含む階層構造を有していた。

2. 実験

ゼオライト膜は、アルミナ多孔体を基板とし、組成 $\text{SiO}_2\text{-}0.067\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Na}_2\text{O-NaF-}50\text{H}_2\text{O}$ の合成溶液を用いて SDF-free 条件で合成した。得られたゼオライト膜は、断面透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料をイオン研磨法で作製し、低電子線照射量観察 (200kV 通常の 1/30 の電子線照射量) で高分解能観察を行った。

3. 結果と考察

同条件で得られたゼオライト粉末の TEM 写真を図 1 に挿入した。MFI (斜方晶) 型ゼオライトの $\langle 001 \rangle$ 方位に長く延びた異方性の大きな結晶粒子が幾つか配向凝集した二次粒子が得られた。観察結果から、結晶成長速度の異方性は

$$\langle 001 \rangle \gg \langle 010 \rangle > \langle 100 \rangle$$

であり、通常の MFI 型ゼオライトと大きく異なっていた。

こうした異方性の強い結晶が形成される条件下で作製されたゼオライト膜を TEM 観察したところ、基板近傍から表面までの 3/4 程度の範囲に渡って、放射状に分布した白いコントラスト領域が観察された (図 1)。

この白いコントラストで観察された構造を解析するために、バンドル状結晶粒子の断面観察を行った。図 2 には、図 1 に示すバンドル粒子がさらに成熟した結晶粒子の断面 TEM 観察の結果を示す。

成熟した結晶粒子は結晶成長すると一個の単結晶様の外観を呈する。しかし、この内部構造は、図 2 に示すようにバンドル構造を残していた。さらに、これら粒子の界面近郷には数ナノメートルの細孔あるいはスリットが掲載されていた。この解析結果から、図 1 の断面 TEM 像内に観察される白いコントラストは、ナノ細孔やナノスリットを示していると考えられ、本合成条件で作製されたゼオライト膜は、ナノ細孔・ナノスリットを内包する非常にユニークな構造を有する膜であると考えられる。

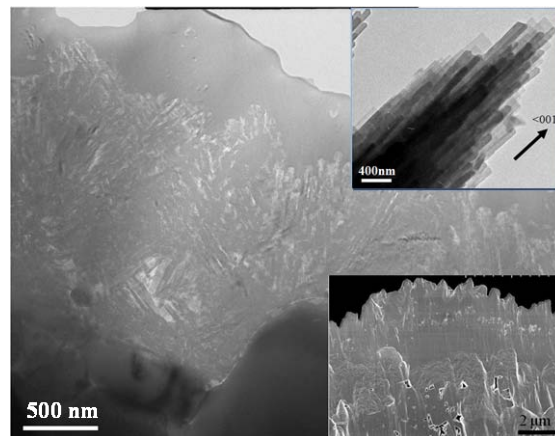


図1 高濃度 Al 反応溶液を用いて合成された MFI 型ゼオライト膜の断面 TEM 像

同条件で作製されたバンドル粒子の TEM 写真 (右上) とゼオライト膜の断面 SEM 像 (右上) を挿入した。

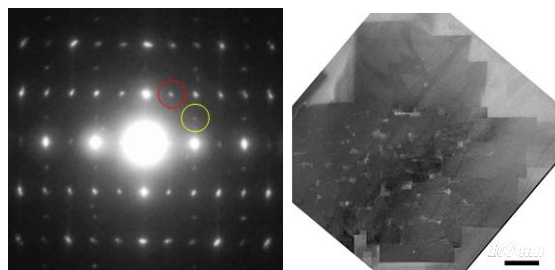


図2 高濃度 Al 反応溶液を用いて合成された MFI 型ゼオライトバンドル粒子 (成熟後) の TEM 像 (右) とその電子線回折図形 (左)

TEM 像は $\langle 001 \rangle$ 方向から観察している。電子線回折図形から、複数の柱状粒子は互いにほぼ平行または直交して接合していることが分かる。

謝辞

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」プロジェクトにより行われた。

佐々木優吉 FAX 052-871-3599 E-mail: sasaki@jfcc.or.jp
ささきゆうきち、せきかわみゆき、よしだかなめ、メイハ・ズー、きたひでとし

ゼオライト空孔内の TEM 像コントラスト評価

(JFCC^A・京大化研^B)○吉田要^{*A}・佐々木優吉^A・倉田博基^B

1. 緒言

電子顕微鏡法は材料科学において必要不可欠な手法となっており、ゼオライト構造解析においても多くの成果をこれまでにあげている。しかしゼオライト骨格構造は一般的な無機結晶と比べて複雑であり低次の晶体軸においても単純な原子カラム投影とならないため、従来の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)法では比較的大きな構造である骨格形態と細孔チャンネルとが分解されるにとどまっていた。これに対して我々は球面収差補正電子顕微鏡(AC-HRTEM)法によってゼオライト骨格微細構造の観察が可能となることをこれまでに報告している[1]。特に従来の装置では不可能である負の球面収差係数を持つようなレンズ設定による負球面収差(NCS)イメージングモードでは骨格構造が非常にシャープな明るいコントラストとして結像され、骨格内の原子密度分布も鮮明に観察されるようになる。以上のように原子分解能に近いかたちでの結像が可能になっていることを踏まえると、構造観察での次なるターゲットは骨格外原子種となる。我々はこれまでにイオン交換によってA型ゼオライト細孔内に捕捉されたセシウムカチオンの直接観察に成功している[2]。しかし原子番号の小さな Na^+ については低い像コントラストが問題となり定量的解釈を行なえずにいた。カウンターカチオンをはじめとした骨格外原子種は比較的緩い相互作用によって空孔内に取り込まれているため、構造として大きな自由度を持ち、その結果として投影ポテンシャルもまた不鮮明となってしまう。そういった原子種を不鮮明ながら像として捉えるためには、まず初めにゼオライト細孔自身を定量的に結像・解釈する手法の確立が必要となる。そこで本研究では空孔としてのゼオライト細孔をターゲットとし、AC-HRTEM法による高分解能観察とともに、高分解能像シミュレーションにより空孔コントラストの比較検討を行なった。

2. 実験

市販 MFI 型および FAU 型ゼオライト(東ソー製)の粉末を瑪瑙乳鉢で粉碎・薄片化しそれをマイクログリッド上に保持し TEM 試料とした。観察装置としては日本電子製 JEM2200FS を用い、加速電圧 200 kV で観察を行った。光学条件による細孔の像コントラストの変化は像シミュレーションにより比較した。像シミュレーションにはマルチスライス法(Total Resolution, MacTempasX)を用い、X線構造解析などによる既知結晶パラメータから計算を行なった。

3. 結果と考察

図1には正球面収差(PCS)イメージ条件および NCS イメージ条件での MFI ゼオライトの AC-HRTEM 像を示した。用いたサンプルは SAR>1000 でありH⁺置換型となっているため、電子顕微鏡像観察としてはカウンターカ

チオンの存在が無視できる。しかし2種類のモードのどちらにおいても5員環や6員環などの小さい細孔チャンネルのコントラスト強度はバックグラウンド強度から大きく外れてしまっている。また大きな細孔径を有する10員環チャンネルにおいてもバックグラウンド強度と一致するのは細孔内部のみであり、周辺の骨格近傍ではコントラスト強度の異なる部分が生じた。つまり高い分解能を有する AC-HRTEM 観察においても、空孔の像コントラスト強度は径の大きさ、もしくは近接骨格の像コントラストの影響に応じてバックグラウンド強度から変化することを意味している。この結果は同時に AC-HRTEM 像において骨格外原子種を定量的に解析するためには詳細な構造モデルから計算したシミュレーション像との比較が必須となることを示している。

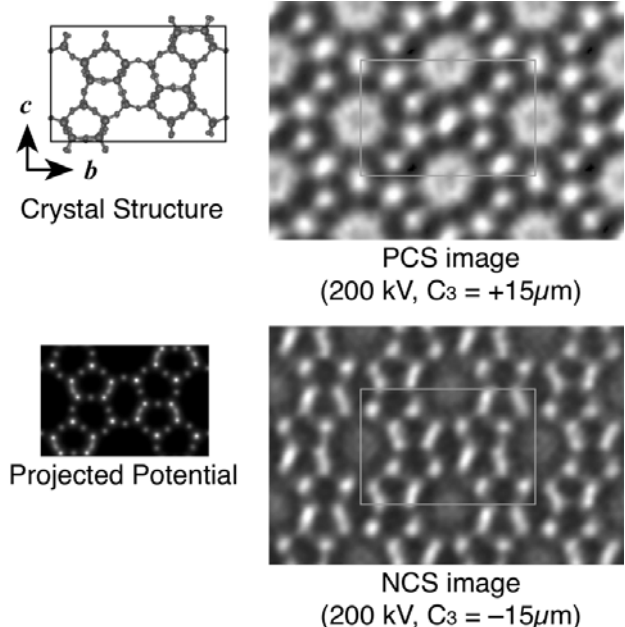


図1 MFI型ゼオライトのb軸投影構造とAC-HRTEM像

謝辞

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」プロジェクトにより行われた。本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(微細構造解析)の支援により京都大学で実施された。

参考文献

- [1] K. Yoshida *et al.* *AIP Advances* **3**, 042113-9 (2013)
- [2] K. Yoshida *et al.* *Sci. Rep.* **3**, 02457 (2013)

*吉田 要 FAX:052-871-3599

E-mail: kaname_yoshida@jfcc.or.jp

よしだ かなめ、ささき ゆうきち、くらた ひろき

層状ケイ酸塩とTiO₂を巧く組み合わせた光触媒反応

(物材機構^A・広大院工^B) ○井出裕介^{A*}・香川典子^B・鳥居誠人^B・
定金正洋^B・佐野庸治^B

1. 緒言

太陽光エネルギーを駆動力とした半導体光触媒反応は、基礎化学品合成および環境浄化のグリーンプロセスとして、人工光合成への応用と共に、活発に研究されている。TiO₂は資源として豊富で人体に無害であり、さらに高い安定性を示すことから理想的な光触媒ではあるが、強い酸化力を有する活性酸素種を生成するため、有機合成反応に用いると、有機物の逐次・完全酸化が進行し、目的の部分酸化生成物の選択性が低い。一方、環境浄化用の触媒へ応用する場合、TiO₂は太陽光中に僅か3%しか含まれない紫外光にしか応答しないため、有機物の分解(完全酸化)活性が低い。そこで近年、貴金属微粒子とのハイブリッド材料や非TiO₂系材料などの新規光触媒の合成も精力的に研究されている。我々はTiO₂でも高い活性が得られる反応環境(使用環境)に注目して研究を進めている[1-10]。本発表では、層状ケイ酸塩を添加材として用い、TiO₂による太陽光照射下での有機物の部分酸化、完全酸化に対して高い活性が得られた例を紹介する。

2. 目的の部分酸化生成物を認識する吸着材の利用[9]

良く知られているようにフェノールは最も重要な基礎化学品の一つであるが、現在はベンゼンから高温を要する多段階のプロセスを経て生産されており、収率が低く、副生物も生成するため、光触媒によるベンゼンのフェノールへの部分酸化(直接酸化)が盛んに研究されている。我々は、フェノールがTiO₂により逐次酸化される前に触媒中心から隔離されれば、同生成物を選択的かつ効率的に回収できると考えた。そこで、フェノールを迅速、効率的かつ(ベンゼンに対して)選択的に吸着できる層状ケイ酸塩、H⁺交換型マガディライト(H-mag, 図1)を太陽光照射下でのTiO₂による水中のベンゼンの酸化に供したところ、図2に示すように、反応後吸着材にはフェノールのみがトラップされ、吸着材をエタノール水溶液で洗浄するだけで、非常に高い収率(回収量)、選択率(純度)でフェノールを回収できた。光触媒反応中、液相にはフェノールが殆ど検出されなかったこと(図3)、また、フェノールを認識しないNa⁺型マガディライト(Na-mag, 図1)をH-magの代りに添加した際は、フェノールを効率よく回収できなかつたことから、生成したフェノールは逐次酸化される前にH-magへ吸着し安定化されたと考えた。TiO₂とシリケートを用いて基礎化学品を合成する本手法は、ユビキタス材料のみを用いるという観点からは、チタノシリケートゼオライトによる光部分酸化の前例の範疇に入るが、両者を自由に組み合わ

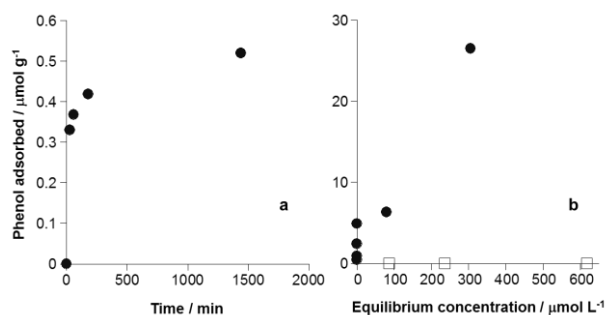


Figure 1 (a) Time-dependent phenol adsorption from water containing benzene by H-mag. (b) Adsorption isotherms of phenol from water containing benzene for Na-mag (□) and H-mag (●). The initial concentrations of phenol and benzene were 0.05–3 and 600 ppm, respectively.

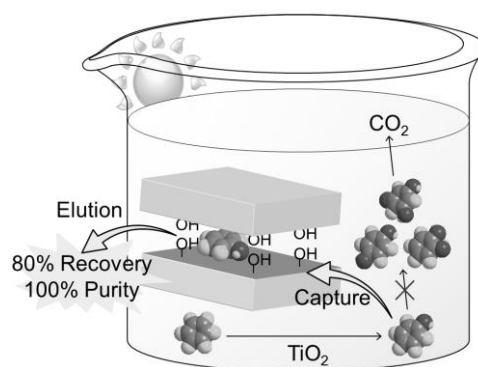


Figure 2 Scheme for effective and selective recovery of phenol by a phenol-philic adsorbent, H-mag, during the photocatalytic oxidation of benzene in water over TiO₂ under solar irradiation.

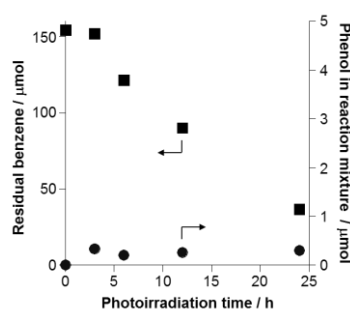


Figure 3 Time courses of the amounts of benzene (■) and phenol (●) in aqueous benzene during the photocatalysis of TiO₂ with H-mag.

せられるという観点では、太陽光応答型TiO₂、および層状ケイ酸塩系テーラーメード型吸着材[11]それぞれの最近の合成技術の進歩も相まって、様々な基礎化学品の大

量合成への新たな期待と面白味がある。

3. CO₂吸着材の利用[6,8]

TiO₂ によるフェノールの分解, Au 微粒子担持 CeO₂ (Au@CeO₂) によるギ酸の分解など, 水質汚染有機物の CO₂ への完全酸化を, 太陽光照射下, 密閉反応容器の気相に CO₂ 吸着材 (ソーダライムやアミノプロピルシランで表面修飾した SBA-15 (NH₂-SBA) など既知の材料) を設置して行くと, 分解速度が加速した[6]。加速効果の機構は不明ではあるが, 分解速度が吸着材の設置量や CO₂ 吸着容量に依存したことから, 吸着材によって気相 CO₂ が減少し, CO₂ の溶解平衡を保つために水中からの CO₂ の発生が促進されたことが一因であると考えた。

そこで, さらに高い加速効果を得るために, より高機能な新規 CO₂ 吸着材を合成した[8]。マガディアイトをアミノプロピルシラン, オクタデシルシランと反応させることで, 同一層間にアミノ基とオクタデシル基が固定された誘導体 (NH₂-C₁₈-mag, 図 4 挿図) が得られた。NH₂-C₁₈-mag の CO₂ 吸着等温線 (298 K) を, アミノ基だけで表面修飾したマガディアイト (NH₂-mag, 図 4 挿図), および代表的な CO₂ 吸着材の一つである NH₂-SBA と比較したところ, NH₂-C₁₈-mag は, アミノ基の固定量 (2 mmol g⁻¹) を同じに調整した NH₂-mag が効果的には CO₂ を吸着しなかったのに対して, NH₂-SBA (アミノ基固定量: 1.5 mmol g⁻¹) と同様の吸着容量 (1.2 mmol g⁻¹) を示した (共に I 型の吸着等温線)。また NH₂-C₁₈-mag は NH₂-SBA に比べ N₂ を吸着しにくく, CO₂, N₂ それぞれの吸着等温線より CO₂/N₂ 選択性 (CO₂: 0.15 atm, N₂: 0.75 atm, 298 K) は 101 と算出され, この値は (金属交換型) ゼオライトや金属有機構造体 (MOF) など CO₂ 選択性の高い材料で報告されているものよりも高かった。さらに NH₂-C₁₈-mag は水蒸気も吸着しにくいことがわかった (低相対圧下では効率的に吸着)。つまり同材料は, 大量の N₂ および H₂O を含む混合ガスから低濃度の CO₂ を効率的かつ選択的に吸着する材料とみなすことができ, 上述の光触媒による水質浄化の添加材としてだけでなく, 燃料ガスからの CO₂ の分離・回収材としても有用な材料であると期待できる。

NH₂-C₁₈-mag の優れた CO₂ 吸着容量および選択性は, オクタデシル基だけで表面修飾したマガディアイト (基本面間隔 (3.2 nm) は NH₂-C₁₈-mag (2.6 nm) よりも大きい) が CO₂ を殆ど吸着しなかったことから, アミノ基と長鎖アルキル基との協奏効果によるものと考えた。つまり, 狭い層空間によって N₂ の吸着は制限される一方, アミノ基によって CO₂ と H₂O は吸着し, さらにオクタデシル基の疎水性により H₂O の吸着はある程度制限されるため, 近接して固定されたアミノ基および少量の水の存在によって, CO₂ 吸着が促進される (乾燥状態では, 理論上, アミンは 2 分子が 1 分子の CO₂ と反応する一方,

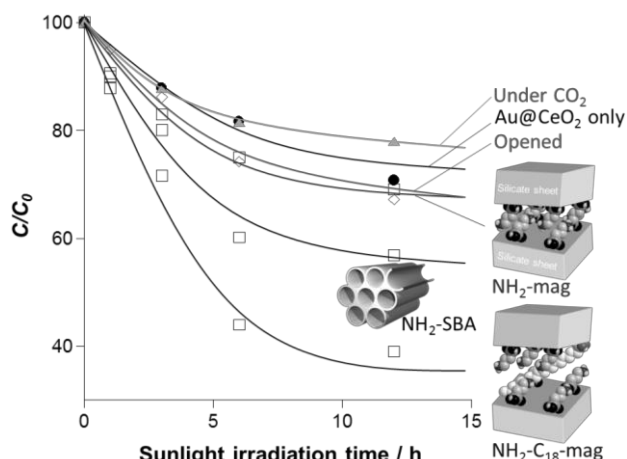


Figure 4 Time course of photocatalytic decomposition of formic acid in water on Au@CeO₂ in the absence and presence of NH₂-C₁₈-mag, NH₂-mag, NH₂-SBA, under CO₂ (182 kPa), and in an open system.

水の存在下では, CO₂ と 1:1 で反応する) と考えた。実際, 水蒸気存在下での NH₂-C₁₈-mag の CO₂ 吸着容量 (315 K) は 7.4 mmol g⁻¹ にも及び, これは MOF で得られる値にも匹敵した。

NH₂-C₁₈-mag, NH₂-mag, および NH₂-SBA をそれぞれ Au@CeO₂ による水中のギ酸の分解に用いると, 触媒だけを用いた場合に比べ分解速度は加速し, 期待通り, NH₂-C₁₈-mag を添加した際に最も高い分解速度が得られた (図 4)。注目すべきことに, NH₂-C₁₈-mag を設置した場合, 吸着材を用いずに反応容器を開放して行った場合に比べ, 分解速度が相当早く (図 4), 気相中の CO₂ を吸着材によって効率的に (作為的に) 除去する本手法のメリットが示された。ゼオライトやアミン担持シリカ・シリケート, MOF など固体 CO₂ 吸着材の開発には目覚しい進歩があり, その性能次第では TiO₂ でも高いソーラ分解活性が大いに期待できる。

- [1] Ide Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16762.
- [2] Ide Y. et al., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11531.
- [3] Ide Y. et al., *ChemCatChem* **2012**, *4*, 628.
- [4] Ide Y. et al., *Green Chem.* **2012**, *14*, 1264.
- [5] Hattori H. et al., *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1910.
- [6] Ide Y. et al., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5521.
- [7] Ide Y. et al., *ChemCatChem* **2013**, *13*, 623.
- [8] Ide Y. et al., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9027.
- [9] Ide Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *140*, 1130.
- [10] Ide Y. et al., manuscript under consideration.
- [11] Okada T. et al., *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 1980.

*井出 裕介, E-mail: IDE.Yusuke@nims.go.jp

○い で ゆうすけ・かがわ のりこ・とりい まさと・
さだかね まさひろ・さの つねじ

ビピリジン PMO に固定したイリジウム錯体による C-H 活性化触媒特性

(豊田中研) 前川佳史、○稲垣伸二*

1. 緒言

高活性・高選択性を発現する均一系触媒の固体化は、触媒の回収・再利用性が向上するため、工業プロセス化を図る上で極めて重要である。しかし、このような不均一系触媒が、均一系触媒と同等の高い触媒活性と選択性を得るには、固体担体表面に均一な触媒サイトを形成させる必要がある。しかし、従来の固定担体(シリカゲル等)の表面構造の均一性は低く、均一系触媒に比べて高活性・高選択性が得られることは稀である。したがって、所望の不均一系触媒を得るには、触媒サイトとなる金属錯体部位だけでなく、精密に設計された新しい固定担体が必要となる。

最近我々は、配位能を有するメソポーラス有機シリカ (PMO: Periodic Mesoporous Organosilica) の合成に成功した。^{1,2} この材料は、均一なメソ細孔構造 (2-50 nm) に加えて、ピリジン系金属配位子が規則配列した有機無機ハイブリッド細孔壁を有する新しい多孔性機能材料である。これらの PMO は、金属配位子が規則配列した固体配位子として見なすことができ、その細孔表面に金属錯体を均一に固定化できる。

本研究では、ビピリジン基が規則配列した PMO を固体配位子として用い、その細孔表面にイリジウム-ビピリジン錯体(1)を固定化した。このイリジウム PMO 触媒は、均一系触媒や従来のシリカゲル等に固定化した不均一系触媒よりも高い触媒活性と高い耐久性を示すことがわかったので、詳細に報告する。

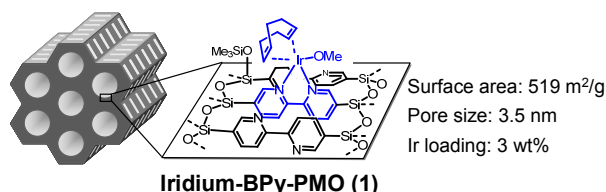


Figure 1. イリジウム PMO 触媒の化学構造式と構造物性

2. 実験

イリジウム固定化 PMO 触媒 1 は、ビピリジン PMO とイリジウム前駆体 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ をベンゼン中、室温攪拌することで調製した。X 線吸収スペクトル測定 (XAFS)、固体 NMR、X 線回折測定、窒素吸脱着等温線測定、SEM/TEM 観察などから、1 の電子・構造物性を評価した。

C-H ホウ素化反応に対する触媒活性評価は、1 (0.75 mol % Ir) の存在下、ベンゼン (20 mmol) と B_2pin_2 (0.33 mmol) をモデル基質に用い、80°C 加熱条件で行った。また、他の固体担体に固定化した不均一系イリジウム触媒 2 ならびに対応する均一系触媒 3 の触媒活性評価も行った。

3. 結果と考察

イリジウム固定化 PMO 触媒 1 は、ベンゼンを高収率 (94%) でフェニルボロン酸ピナコールエステルに変換した。一方、シリカゲル担体に固定化したイリジウム触媒 2 を用いた場合、反応収率が 33% に留まった。すなわち、均一な PMO 表面に固定化したイリジウム触媒のほうが、優れた反応活性を示すことがわかった。不均一なシリカゲル表面に固定化した 2 の場合、活性サイト近傍の理想的な触媒環境が大きく損なわれていると考えられる。また、1 を用いた場合、均一系触媒 3 と比べて高い反応収率で目的物を与えることがわかった。本反応の経時変化を調べたところ、均一系では、途中で活性が低下したのに対し、PMO 系では、ほぼ量論的に反応が進行したことが分かる。これは、均一系ではイリジウム錯体の凝集が起こったのに対し、PMO 系では細孔表面のアンカー効果により凝集が抑制されたためと解釈できる。もう一つ注目すべき点は、反応初期 (60 min 以内) の活性が、ほぼ同じである点である。このことは、均一系触媒の活性が PMO 表面への固定後も全く低下していないこと、そして、細孔内での基質拡散の影響がほとんどないことを示す。これは、PMO の細孔表面の均一構造と、比較的大きな細孔構造 (3.5 nm) に起因しており、従来の固定担体にはない PMO の特長が活かされた結果と考える。更に、PMO 触媒は、反応後、ろ過操作により容易に回収でき、触媒の繰り返し利用が可能であることを確認した。今回の結果は、ビピリジン-PMO が、錯体触媒の固定担体として大きな可能性を有することを示唆している。

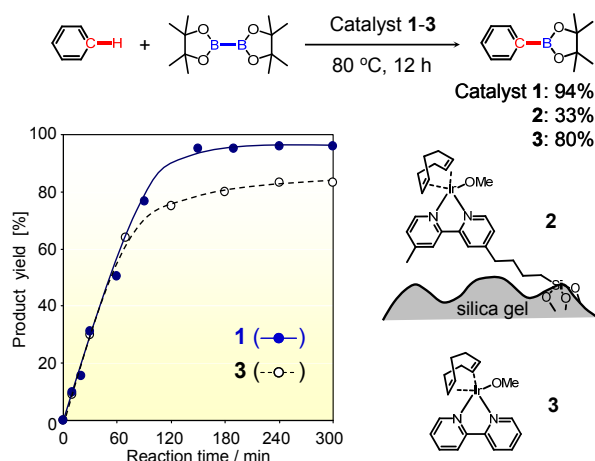


Figure 2. 種々のイリジウム触媒 1-3 によるベンゼンの C-H ホウ素化反応と反応経時変化

- 1 M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11667.
- 2 M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *ZMPC2012*, OC26.

稲垣伸二, inagaki@mosk.tytlabs.co.jp
まえがわよしふみ、いながきしんじ

Functionalized periodic mesoporous organosilicas: an excellent support to immobilize molecularly-based catalysts for water oxidation

(豊田中研) ○ Xiao Liu, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki*

1. Introduction

The oxidation catalyst of water is widely considered to be the bottleneck in construction of artificial photosynthesis. In the past few decades, tremendous progress has been made on the design and synthesis of water oxidation catalysts based on metal complexes, such as Ir, Ru, Mn, Co, Ni, Fe, Mo complexes. Although molecularly-based catalysts showed efficient reaction activity, the stability is one of the biggest problems under the strongly oxidizing conditions. In most cases, the initial molecular structure changed during the reaction and consequently caused the deactivation. Periodic mesoporous organosilicas (PMOs) have a great potential as a support to construct molecularly-based photocatalytic systems because various active species can be located within both mesopores and pore walls.¹ Recently, we synthesized a new type of crystal-like PMO possessing bipyridine ligands in the framework (BPy-PMO).² Here, we report the formation of Ir-Cp*(bpy)Cl complex, recently reported highly active water oxidation catalyst,³ on the pore walls of BPy-PMO and their catalysis for water oxidation using cerium ammonium nitrate (CAN) as an oxidant (Fig.1).

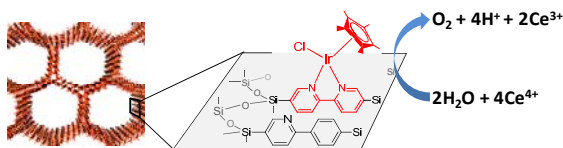


Fig.1 IrCp* complex fixed BPy-PMO for water oxidation

2. Experiment

Ir complex was formed on the pore surface of BPy-PMO by adding BPy-PMO powder (50 mg) to a mixture of (Cp*IrCl₂)₂ and anhydrous ethanol (30 mL) under an argon atmosphere and stirred under refluxing conditions for 24 h. The sample was denoted as Ir-Bpy-PMO-*n* (*n* = 1, 2, 3, corresponding to different Ir loadings).

For water oxidation reaction, Ir-Bpy-PMO was added to a freshly prepared CAN in HNO₃ solution (pH = 1) and stirred at room temperature under Ar atmosphere. The evolved O₂ gas was quantitatively analyzed by a gas chromatography.

3. Results and discussion

Ir-Bpy-PMO-*n* (*n* = 1, 2, 3) with different catalyst loadings could oxidize water to oxygen efficiently using Ce⁴⁺. The TOF of Ir-BPy-PMO-*n* with different Ir loadings was almost the same, about 4 min⁻¹, which was slightly lower than that of homogeneous one (Table 1). The results indicated Ir-BPy-PMO had activity

comparable to homogeneous catalyst and very small diffusion limitation of Ce⁴⁺ in the mesochannels.

Table 1 Water oxidation reaction catalyzed by Ir-BPy-PMO-*n* and homogeneous catalyst.

| Cat. | Ir/bpy | [cat.] (μM) | Initial rate (μM/min) | TOF (min ⁻¹) |
|--------------|--------|----------------|--------------------------|-----------------------------|
| Ir-Bpy-PMO-1 | 0.03 | 10 | 43.7 | 4.37 |
| Ir-Bpy-PMO-2 | 0.06 | 10 | 39.8 | 3.98 |
| Ir-Bpy-PMO-3 | 0.17 | 10 | 35.3 | 3.53 |
| Homo. | --- | 10 | 59.2 | 5.92 |

We also compared the reuse performance between PMO and homogeneous catalyst using 15 mM Ce⁴⁺ (Fig. 2). For PMO, the activity almost was kept within 3 times. However, the activity decreased every time for homogeneous catalyst. After the 1st reaction, IrO_x nanoparticles were detected for homogeneous system using light scattering experiment. Meanwhile, there was no IrO_x nanoparticles formation for PMO catalyst. The results indicated active species for Ir-Bpy-PMO had molecular structure, while homogeneous catalyst changed to IrO_x nanoparticles with time increasing.

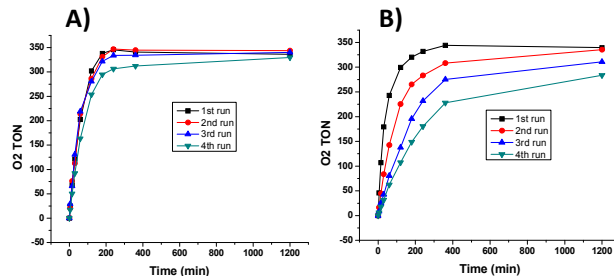


Fig. 2. The time-dependent oxygen evolution curves. Experimental conditions: 15 mM Ce⁴⁺ in pH = 1 HNO₃ solution with 10 μM Ir for Ir-BPy-PMO-2 (A) and for homogeneous catalyst (B).

Ir-Bpy-PMO showed high activity for water oxidation, almost comparable TOF to homogeneous catalyst. More importantly, Ir-Bpy-PMO showed higher durability than homogeneous one and no nanoparticles formation during the reaction.

References:

1. Takeda, H.; Ohashi, M.; Tani, T.; Ishitani, O.; Inagaki, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4554.
2. Waki, M.; Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *ZMPC2012*, OC26.
3. Hull, J. F. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8730.

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp.

りゅうしゃお、まえがわよしふみ、ごとうやすとも、いながきしんじ

マイクロ波とメソ細孔を活用するサイズ・色彩制御された Ag の設計とプラズモン誘起効果による触媒特性の向上

(阪大院工) ○福康二郎・林龍之介・高倉修平・亀川孝・森浩亮・山下弘巳*

1. 緒言

金属ナノ粒子は、様々な反応において特異な触媒性能や助触媒効果を示すことが知られている^{1,2)}。特に Ag ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって特定領域の可視光や赤外光を吸収することが可能であり、プラズモン振動に伴う電荷分離が発現することで、金属表面上の電荷密度が部分的に増加する。触媒反応は金属表面上で進行することから、LSPR 誘起による表面電荷密度の増大を利用することで、触媒性能の向上が期待できる。また LSPR は、Ag のサイズや形状を制御することができれば、その光吸収域 (色彩) も同時に制御可能になるユニークな特徴を有している。Ag ナノ粒子のサイズ・形状を自由に制御することができれば、身のまわりで利用される様々な光環境下において、効率的な触媒反応への応用が期待できる。本研究では、均一かつ急速な加熱が可能なマイクロ波^{1,2)}に注目し、メソポーラスシリカのメソ空間内でマイクロ波加熱を施すことで、望みのサイズ・色彩を有する Ag ナノ粒子の創製を検討した。水素貯蔵材料として注目されているアンモニアボラン (NH_3BH_3) からの水素製造を用いて、LSPR 誘起促進効果の影響について調査した²⁾。

2. 実験

触媒調製：SBA-15メソポーラスシリカを含む1-ヘキサノール中に、 AgNO_3 と表面配位子を加え、Ar雰囲気下でマイクロ波 (500 W, 2450 MHz) を照射することで、1 wt% Ag担持SBA-15 (Ag/SBA-15) を調製した。表面配位子にはラウリン酸ナトリウム (Lau) を使用した。サイズ・形状制御は、表面配位子の有無およびマイクロ波照射の時間調節 (3 or 5 min) によって行い、3種類の Ag/SBA-15 (Lau-3, Without-3, Without-5) を創製した。

触媒活性試験：Ag/SBA-15 の水懸濁液を、Ar で無酸素雰囲気にした後、 NH_3BH_3 (20 μmol) を加え、キセノンランプを光照射 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を行った。

3. 結果と考察

表面配位子として Lau を用いて 3 min マイクロ波照射した(a) Lau-3 では、メソポーラスチャネル構造内に平均粒径 4 nm の球状 Ag ナノ粒子が高分散に担持された。一方、配位子を用いずにマイクロ波を 3 or 5 min 照射した (b) Without-3 と(c) Without-5 の Ag ナノ粒子では、メソ細孔に沿ってロッド状に担持されており、そのアスペクト比は照射時間を延ばすこと

で顕著に増加した。サイズ・形状の違いによって LSPR 由来の色彩にも大きな違いが見られ、それぞれ黄色 (Lau-3)、赤色 (Without-3)、青色 (Without-5) に変化した。 NH_3BH_3 からの水素製造反応においては、全ての Ag/SBA-15 上で水素の生成が確認され、より微粒子な Ag ナノ粒子であるほど高い水素生成活性を示した。また光照射によって、いずれも特異的な触媒性能の向上が確認された。触媒性能の増加率は、Lau-3 < Without-3 < Without-5 の順に増加し、照射光をより吸収する色彩を持つ試料であるほど、顕著な触媒特性の向上が確認された。マイクロ波とメソ細孔の融合により、サイズ・色彩が制御された Ag ナノ粒子の設計に成功し、その LSPR 誘起は触媒反応の高効率化へ応用可能であることが明らかとなった。

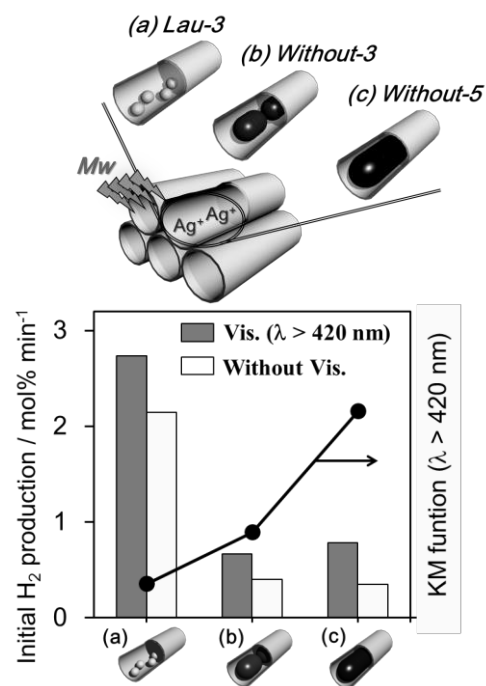


Figure. 1 The H_2 production performance from NH_3BH_3 on Ag/SBA-15 prepared by (a) Lau-3, (b) Without-3 and (c) Without-5 under dark condition or light irradiation.

1) K. Fuku, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Asian J.*, **7** (2012) 1366.

2) K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (2013) 7446.

*山下弘巳 Fax & Tel: 06-6879-7457

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp
ふくこうじろう、はやしりゅうのすけ、たかくらしゅうへい、かめがわたかし、もりこうすけ、やましたひろみ

金属酸化物ナノ構造体を用いた光誘起電荷分離

(東工大院理工)○望月大・徐晨・杉山元彦・熊谷慎・岸本史直・米谷真人・鈴木榮一・和田雄二

1. 緒言

金属酸化物種をナノメートルスケールで精密に配置すると、機能の向上や新たな機能の発現が期待できる。層状化合物のような2次元構造やゼオライトのような3次元構造は、その構造が形成する空間を利用するホスト材料として有用である。特に、光合成や太陽電池などの応用には、光照射により誘起された励起種を自己失活せずに取り出すため、精密に制御されたナノ構造が必要となっている。本研究では、無機酸化物ナノ構造体を用いた光エネルギーの取り出しを目的に、1) シリカナノ空間に閉じ込めた高エネルギー励起種の取り出しと2) 層状金属酸化物交互積層体を用いた光誘起電荷分離について検討する。

層状ケイ酸塩はゲスト分子を配列させるのに適したホスト化合物として利用可能である。一方、Ir 錯体は周囲環境に応答して発光特性が変化する性質を持つため、ゲスト分子として、層状ケイ酸塩層間に導入することで、エネルギー移動特性の制御が可能であると考えられる。本研究では層状ケイ酸塩層間にイオン交換によりイリジウム錯体を導入することで、錯体の発光スペクトルは溶液中の錯体の発光スペクトルよりも短波長側へとシフトした。この高エネルギー量子を取り出すため、テトラセンへのエネルギー移動を検討した。

また、光励起による金属酸化物バンド構造の電荷分離状態の制御は光触媒や人工光合成に重要である。電荷分離制御の一つとして、複数の金属酸化物種のナノメートルでの精密配置がある。本研究では、クリック反応を利用した1ステップで交互積層ナノ構造を形成する手法を提案する。クリック反応の一種であるチオール-エン反応は、チオール基とアルケン基が高収率に反応するため、官能基を導入したナノシートの交互積層体が形成する。さらに、本手法で得られる交互積層体は、層間に導入するアルキル鎖炭素数を変化させて交互積層体を合成することが可能となる。本研究では、層間に導入したアルキル鎖炭素数を変化させ、層間距離を任意に制御した交互積層体を合成するとともに、得られた交互積層体の光触媒能や光励起電荷分離状態を評価する。

2. 実験

2.1 イリジウム錯体-シリカナノ構造体からの光励起エネルギー移動

2.8mM のイリジウム錯体($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$)/アセト

ニトリル溶液中に hexadecyltrimethylammonium ion を層間に導入した層状ケイ酸塩オクトシリケートを分散させ、それぞれ室温条件下、還流条件下、オートクレーブ中 120℃でイオン交換し、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+-\text{C}_{16}\text{TMA-octosilicate}$ を合成した。その後、層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 複合体を、異なる濃度のテトラセン溶液に加え、Ar バブリングした後、溶液の発光スペクトルを測定した(励起波長:340nm)。

2.2 金属酸化物交互積層の光誘起電荷分離

オクチルアミンにより層間拡張した層状チタン酸と層状タングステン酸を、アリルトリメトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシランでそれぞれ修飾した。修飾した層状金属酸化物はN,N-ジメチルホルムアミドに分散させ剥離させた後、ラジカル開始剤を加えて 80℃に加熱し、チオール-エン反応により交互積層体を合成した。

得られた交互積層体をメチレンブルー(MB)のエタノール溶液に分散し、層間に吸着させた。MBを吸着した試料に波長 290 nm 以上の光を照射し、光分解による光触媒活性を評価した。

3. 結果

3.1 イリジウム錯体-シリカナノ構造体からの光励起エネルギー移動

層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 複合体の吸収スペクトルにおいてイリジウム錯体由来の MLCT が 370nm 付近に観測された。複合体の発光スペクトルは、層間への導入量により変化し、それぞれ 528nm、542nm、564nm の可視光領域において発光が確認された(図 1)。以上から層状ケイ酸塩中にイリジウム錯体が合成されたことが確認された。また、生成物の発光の量子収率は均一系

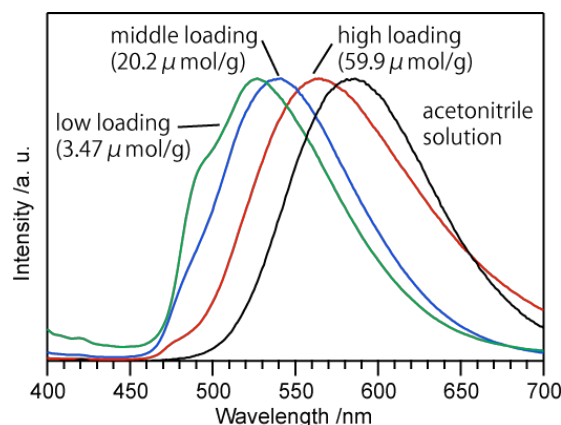


図 1. 層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}^+$ 複合体の発光スペクトル(励起光 365 nm)

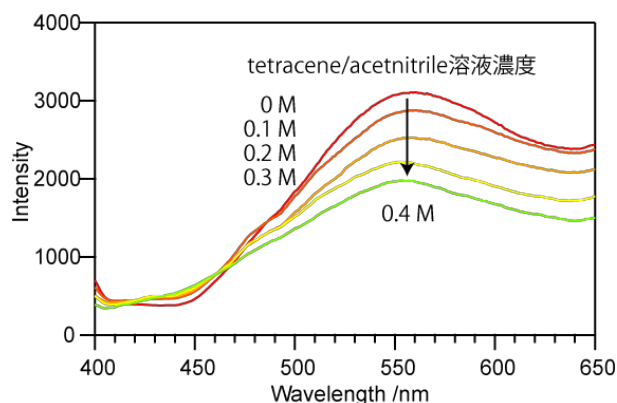


図 2. 層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir(ppy)}_2\text{bpy}^+$ 複合体を異なるテトラセン/アセトニトリル溶液の発光スペクトル(励起光 340 nm)

と比較して 2 倍に向上し、発光の最大吸収波長は均一系(582nm)と比較して短波長側にシフトすることが分かった。¹⁾

複合体からのエネルギー移動を検討するため、複合体をテトラセン溶液へ分散させ、光誘起エネルギー移動を検討した。 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})^+$ 錯体の溶液を用いた場合には発光スペクトル強度は変化しなかったが、層状ケイ酸塩- $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})^+$ 錯体複合体の場合にはエネルギー移動に由来する発光強度の減少が観測された。(図 2)この現象は、複合体では励起三重項での緩和過程が抑制され発光スペクトルが高エネルギー状態を維持して、ブルーシフトを起こしたために、テトラセンの吸収スペクトルとの重なりが生じ、エネルギー移動が可能になったためと考えられる。

さらに、イリジウム錯体を ship-in-a-bottle 合成法によりゼオライト細孔内に合成し、長寿命のりん光発光を得るとともに、電子リレー剤を導入し、ゼオライト細孔内の励起電子をゼオライト粒子の外に取り出すことにも成功した。²⁾

3.2 金属酸化物交互積層の光誘起電荷分離

反応後の生成物の X 線回折では $d=1.58 \text{ nm}$ に、層に垂直な方向の規則構造に由来するピークが確認できた。このピークは有機修飾したチタン酸あるいはタングステン酸単独の層構造とは異なる位置にあらわれた。したがって、有機修飾した層状金属酸化物は剥離し、交互積層して新たな層構造を構築したと推測される。さらに、ナノシートに水平な方向の規則構造に由来するピーク(図 2 □, △)は反応前後でそのまま残っており、ナノシートの結晶構造は壊れていないと言える。SEM 観察では数百 nm のサイズのナノシートが積層している様子が見られた。TEM 観察でも層構造が確認でき、EDX では Ti と W が約 1 対 1 のモル比で含まれるとわかった。また、IR, ^{13}C CP/MAS NMR で、チオール-エン反応後、アルケン基のピークが減少し、目的の反応が進行していることが確認できた。³⁾

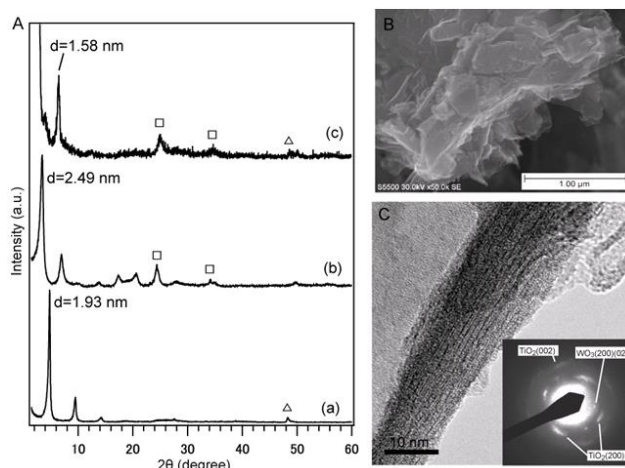


図 3. (A) XRD パターン (a)アルケン修飾チタン酸, (b)チオール修飾タングステン酸, (c)クリック反応生成物。クリック反応後の SEM 像(B)と TEM 像(C)

また、層間に固定化するアルキル鎖炭素数を増加させると層間距離が増加することが X 線回折により示された。この層間距離の変化により、光触媒能は距離が短い時に活性が高いことが分かった。この活性の向上は、金属酸化物の伝導帯の電子がホッピングし、層状金属酸化物内での電荷分離が促進しているためと考えられる。金属酸化物の伝導帯電子のホッピング挙動は、伝導帯に留まっている電子を近赤外吸収により定量化することにより(図 4)、スルースペースモデルでホッピングすることが確認された

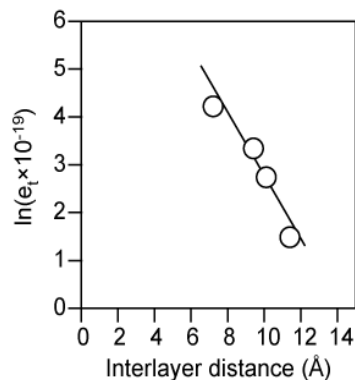


図 4. 交互積層体の層間距離と電子移動量の関係

References.

- 1) D. Mochizuki, *et al.*, *Eur. Inorg. Chem. J.*, 2013, 13, 2324–2329, (2013).
- 2) C. Xu, *et al.*, *Eur. Inorg. Chem. J.*, 2012, 19, 3113–3120, (2013).
- 3) D. Mochizuki, *et al.*, *Angew. Chem. –Int. Ed.*, 51, 22, 5452–5455, (2012).

* 望月大 FAX: 03-5734-2879 E-mail: daim@apc.titech.ac.jp

○もちづきだい* じょしん すぎやまもとひこくまがいこずえ きしもとふみなお まいたにまさと すずきえいいち わだゆうじ*

ZSM-5 ゼオライト細孔内の酸点分布制御と触媒機能評価

(東工大資源研) ○望月大司・横井俊之・難波征太郎・野村淳子
・辰巳敬*

1. 諸言

H-ZSM-5 は、10 員環の直線状細孔とジグザグ状細孔が互いに交差した 3 次元細孔構造を有する。10 員環細孔は直径 5.5 Å 程度であるが、細孔の交差した場所（インターセクション）は広い空間となっている。酸点を狭い細孔内か広いインターセクション内のどちらかに選択的に発現させることができれば、触媒特性の制御が期待できる。本研究では、様々な OSDA を用いて H-ZSM-5 の合成を行い、酸点位置分布が種々の酸触媒反応に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

OSDA として水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPA), ジプロピルアミン (DPa), シクロヘキシルアミン(Cha), またはヘキサメチレンイミン(Hmi)を用い、 Na^+ 存在下または非存在下で、 Si/Al が約 50 の H-ZSM-5 を合成した。触媒名は用いた OSDA により表記した。なお、 Na^+ 存在下の場合は Na を付記した。[TPA]および[TPA, Na]は結晶径をそろえるため、結晶化前に 80 °C で 24 時間合成ゲルを熟成した¹。触媒反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。C6 パラフィンの接触分解は 350 - 400 °C で転化率 20%以下となるよう W/F を調節した。トルエンおよび *m*-キシレンの転換反応は 300 - 375 °C で行った。トルエンの転換反応では微分反応条件となるように、*m*-キシレンの転換反応では転化率が 30%以下となるように W/F を調節した。いずれの反応においても、外表面酸点の影響をなくすため 2,4-ジメチルキノリン共存下で反応を行った²。

3. 結果と考察

3. 1 直鎖、分岐パラフィンの接触分解

アンモニア TPD により酸量を測定したところ、いずれの H-ZSM-5 の酸量も同程度であることが分かった(0.3 mmol/g)。また SEM 観察より、いずれの H-ZSM-5 も結晶サイズは 1 μm 以下であり、[TPA]と [TPA, Na]は 100 nm 程度であることが分かった。

3-メチルペンタン (3-MP) の二分子反応による分解は嵩高い遷移状態を経由するため、狭い細孔では立体的な規制を受ける³。そのため、インターセクションに存在する酸点の割合が高いほど、一分子反応に比べて活性化エネルギーが小さな二分子反応がより進行すると考えられる。ヘキサン(Hx)および 3-MP 接触分解を行った結果(Fig. 1), Hx 接触分解の反応速度は、いずれの触媒においても大きな違いが見られなかったが、3-MP の場合、用いた OSDA および Na^+ の有無により大きく異なった。これは、酸点位置分

布により 3-MP の二分子反応の寄与が異なるためである。

応の初期生成物としての水素、メタン、エタンは一分子反応でのみ生成することから、これらの分子への選択率の総和は一分子反応の寄与を示す指標となる。Figure 1 に 400°C, 転化率 10%における水素、メタン、エタンの選択率の総和と活性化エネルギーとの関係を示す。Hx の接触分解では、選択率および活性化エネルギーに違いが見られなかったのに対し、3-MP では選択率が低いほど活性化エネルギーが低かった。すなわち、二分子反応の割合が高くなるほど活性化エネルギーが小さいことを示している。

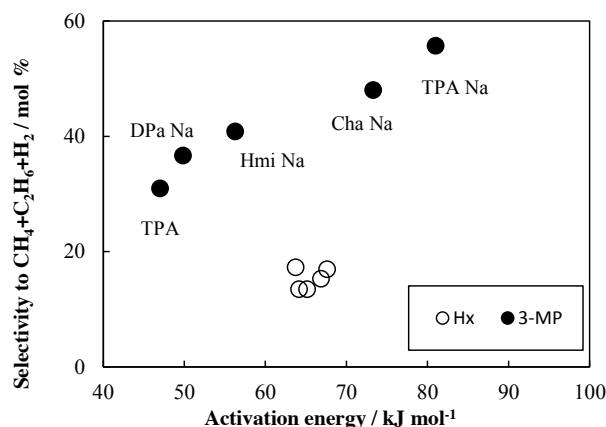


Figure 1 Hx, 3-MP の活性化エネルギーと水素、メタン、エタンへの選択率の総和
反応温度：350-400 °C, 炭化水素分圧：40 kPa, 反応時間：10 分, W/F：1.0-2.5 g h / mol_{total}

OSDA として TPA を用い、 Na^+ 非存在下で合成した [TPA]の 3-MP 接触分解活性は最も高かった。TPA カチオンは ZSM-5 のインターセクションのみに存在し⁴, Na^+ 非存在下ではゼオライト骨格中の Al の対カチオンは TPA カチオンだけであるため、すべての酸点がインターセクション内に存在する。したがって、広いインターセクションにある酸点の割合が多いほど遷移状態が嵩高い 3-MP の二分子反応が進行しやすくなるためである。以上より、3-MP 接触分解挙動から H-ZSM-5 細孔内の酸点位置分布を評価できることが分かった。

さらに、酸点位置分布が最も異なり、同程度の結晶サイズを持つ [TPA]および [TPA, Na]を用いてジメチルブタン類の接触分解を行った (Table 1)。ジメチルブタン類接触分解の反応速度は Hx, 3-MP 接触分解に比べ著しく小さくなった。これは、分子サイズが大きいと拡散の影響を受けるためであると考えら

れる．今回用いた H-ZSM-5 は同程度の結晶サイズであるため，拡散の影響は同程度であると考えられる．2,3-ジメチルブタン(2,3-DMB)接触分解では，3-MP 同様酸点位置により反応速度，活性化エネルギーに違いが見られた．選択率の総和から[TPA]上ではより二分子反応が進行していたことから，2,3-DMB の二分子反応はインターセクションで進行すると考えられる．一方，2,2-ジメチルブタン(2,2-DMB)接触分解では二つの触媒で違いが見られなかった．選択率の総和から，いずれの H-ZSM-5 を用いた場合もほぼ一分子反応のみで反応が進行していることが分かる．このことから，2,2-DMB の二分子反応における遷移状態は大きく，インターセクション内でも生成できないと考えられる．

Table 1. H-ZSM-5 による C6 アルカン接触分解

| Reactant | Catalyst | k_c^1 10 ² mol/g h | Selectivity to H ₂ + CH ₄ + C ₂ H ₆ ² moles/100 mol cracked C6 | EA ³ kJ/mol |
|----------|-----------|------------------------------------|--|---------------------------|
| Hx | [TPA] | 11.5 | 12.8 | 66.3 |
| | [TPA, Na] | 10.5 | 13.1 | 65.7 |
| 3-MP | [TPA] | 4.7 | 31.3 | 47.1 |
| | [TPA, Na] | 1.7 | 56.4 | 81.0 |
| 2,3-DMB | [TPA] | 0.8 | 55.4 | 59.1 |
| | [TPA, Na] | 2.2 | 86.4 | 91.1 |
| 2,2-DMB | [TPA] | 0.6 | 95.3 | 107.3 |
| | [TPA, Na] | 0.5 | 96.5 | 111.6 |

1: 400 °C における反応速度定数, 2: 400 °C, 転化率 10% 以下における水素, メタン, エタンへの選択率の総和, 3: 活性化エネルギー

3. 2 芳香族炭化水素転換反応

酸点位置が異なり，同程度の結晶サイズを持つ [TPA] および [TPA, Na] を用いてトルエン，*m*-キシレンの転換反応を行った．生成物分布からトルエンの転換反応ではほぼ不均化のみが，*m*-キシレンの転換反応は異性化および不均化が進行していることが分かった．Figure 2 にトルエンおよび *m*-キシレン転換反応のアレニウスプロットをそれぞれ示す．トルエンの不均化ではいずれの反応温度でも [TPA] が [TPA, Na] の 2 倍以上の活性を示した．トルエンの不均化は嵩高いジフェニルメタン型の間体を経由する．したがって，直線状細孔もしくはジグザグ状細孔の狭い部分に面している酸点上よりも，広い空間であるインターセクションに存在する酸点上では嵩高い遷移状態が形成されやすく，容易に反応が進行したと考えられる．一方 *m*-キシレンの転換反応ではいずれの反応温度でも全体の反応速度に大きな違いは見られなかった．*m*-キシレンの転換反応では不均化反応よりも異性化反応が著しく速かった．異性化反応は不均化反応と異なり嵩高い遷移状態を経由しない一分子反応であるために，立体的な制約を受けず，酸点位置分布の影響も受けないためである．反応中わずかに見られる不均化生成物であるベンゼンおよびトリメチルベンゼンの生成速度は，トルエンの不均化と同様に [TPA] の方が速かった．したがって，*m*-キシレンの不均化においてもインターセクションに存在する酸点上の方が容易に反応が進行する．

[TPA] および [TPA, Na] を用いた際の芳香族転換反応における活性化エネルギーを求めた．*m*-キシレン

転換反応の活性化エネルギーは両触媒とも同程度 (30 kJ/mol) であった．これは，一分子反応である異性化が支配的であるために，すべての酸点上で同様に反応が進行したことを示している．一方トルエン不均化反応では大きく異なり，[TPA] および [TPA, Na] を用いた際の活性化エネルギーはそれぞれ 57 kJ/mol，78 kJ/mol であった．このことは，インターセクション内だけでなく，狭い部分に存在する酸点上でも反応が進行していることを示している．すなわち，インターセクションに存在する酸点上では比較的容易に嵩高い遷移状態が形成され反応が進行するのに対し，狭い部分にある酸点上では，遷移状態は形成されるものの，立体障害により高い活性化エネルギーは必要となるのであろう．

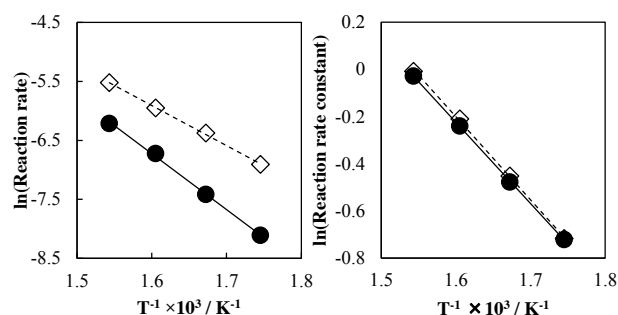


Figure 2 トルエン(左)および *m*-キシレン(右)の転換反応のアレニウスプロット

(●) [TPA, Na], (◇) [TPA]

反応温度: 300-375 °C, 炭化水素分圧: 20 kPa, 反応時間: 10 分, W/F: 0.1-10.7 g h / mol_{total}

以上のように H-ZSM-5 の酸点位置は嵩高い遷移状態を経由する反応に対し影響を及ぼすことが明らかである．

- 1) H. Mochizuki et al. Micropor. Mesopor. Mater. 145, (2011) 1653.
- 2) S.Namba, S Nakanishi, T. Yashima, J. Catal. 88 (1984) 505
- 3) W. O. Haag et al. Faraday Discuss. Chem. Soc. 72 (1981) 317
- 4) G. D. Price et al. J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5971

謝辞

この成果は，独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られた．

*辰巳敬 Fax:045-924-5282

E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

もちづきひろし・よこいとしゆき・なんばせいたろう・のむらじゅんこ・たつみたかし

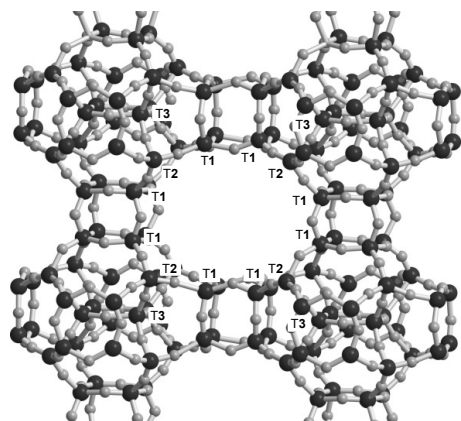
Al-ITQ-21 ゼオライトに発現する酸性プロトンの性質

みやじ あきみつ こやま とおる もとくら けん ば ば としひで
(東工大院総合理工) 宮地 輝光・小山 徹・本倉 健・○馬場 俊秀*

1. 緒言

ゼオライトの酸性 O-H 基は, Si-OH-Al に起因する。ここで Al^{3+} には4つの酸素イオンが結合している。プロトンの性質は, プロトンが結合している酸素イオンに依存するものと思われる。これが正しいとすると, 種々の T サイトが存在するゼオライトの酸触媒としての性質は, 平均の性質として観測していることを意味する。

ITQ-21 は 元素として Si と Ge と酸素とで構成される 12 員環のゼオライトで, 3 種類の T サイト (T1, T2, T3) が存在する[1]。構造の模式図を以下に示す。



ここでゼオライトの骨格に Al^{3+} を導入すると, 固体酸性が発現して酸触媒として機能する。本研究では, 骨格中の Al^{3+} 量の異なる ITQ-21 (本稿では Al-ITQ-21 と表し, Al^{3+} を含まない ITQ-21 と区別する) に存在する Al の位置を推定し, 酸性プロトンが結合している酸素イオンを特定する。これによって酸性プロトンの酸触媒活性が, 結合する酸素イオンに依存することを明らかにすることを目的とする。

2. 実験

Al-ITQ-21 および ITQ-21 は Corma らの報告に従い水熱合成を行なった[1]。ITQ-21 および Al-ITQ-21 の同定は粉末 X 線回折測定で行ない, 目的のゼオライト以外の結晶がないこと, および結晶粒子径の大きさは TEM 観察で確認した。

合成したゼオライトに含まれる元素量は ICP 測定で決定した。一方, Al やプロトンの物理化学的性質を調べるために ^{27}Al , および ^1H MAS NMR 測定を室温で行なった。一方, NH_3 TPD 測定によって酸性プロトン量, さらに酸強度は, NH_3 脱離の活性化エンタルピーを算出することで酸強度を推定した。

n-ヘプタン転化反応は常圧固定床流通系反応装置で行ない, 反応物質および生成物の定量分析にはガスクロマトグラフを用いた。

3. 結果と考察

Al-ITQ-21 に含まれる Al の状態を ^{27}Al MQ MAS

スペクトル測定によって調べた。その結果, 存在するほとんどの Al は脱アルミニウムが起きていないことが分かった。この結果は, 図 1 に示すように NH_3 TPD 測定によって測定された Al 量と ICP 測定によって決定された Al 量とが同じであったことから確認できる。

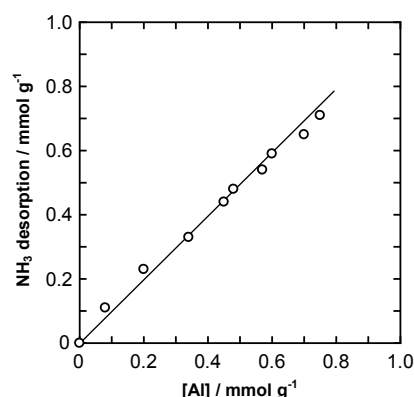


図 1 Relation between the amounts of NH_3 desorption and the concentrations of Al in Al-ITQ-21.

なお, 本実験で用いた Al-ITQ-21 に存在する Al はユニットセル中に 0 ~ 2 個であった。また Ge は 2 ~ 3 個であった。

図 2 には Al-ITQ-21 に含まれる Al 量が Al のケミカルシフト (δ_{iso}) に及ぼす影響を示したものである。そのケミカルシフトは, Al 量がおよそ 0.3 mmol/g までは, 一定 (~ 59 ppm) であり, それ以上では減少した。例えば, 0.7 mmol/g になると, ケミカルシフトは 57 ppm となった。

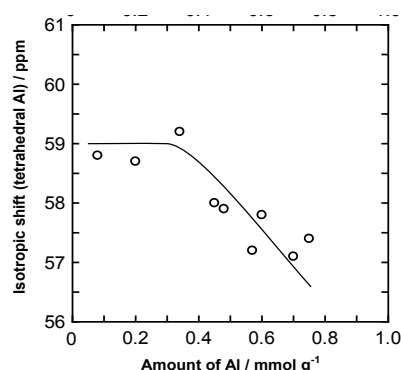


図 2 Effect of the amounts of Al in Al-ITQ-21 on the isotropic chemical shifts (δ_{iso}) due to tetrahedral aluminum species.

ZSM-5 ゼオラトにおいて, Al-O-Si の角度, θ (度) と Al のケミカルシフト (δ_{iso} ppm) との間には, 直線関係 ($\delta_{\text{iso}} = -0.5\theta + 132$ (ppm)) があることが知られている[2]。この関係式が成立すると仮定すると, Al のケミカルシフトから Al-ITQ-21 の Al-O-Si

角の平均の大きさを推定できる。これにより 59 ppm は 146° , 57 ppm は 150° と決定した。ここで ITQ-21 の T サイトは、図 3 に示すように T1, T2, T3 が存在し、T-O-T の平均角度は、それぞれ 139° , 145° , 163° である。従って、Al の濃度が増大するに連れてアルミニウムが順次 T1, T2 サイトに入ると結論した。なお、T3 サイトには Ge が存在しないことは、Corma らの報告で分かっている[1]。

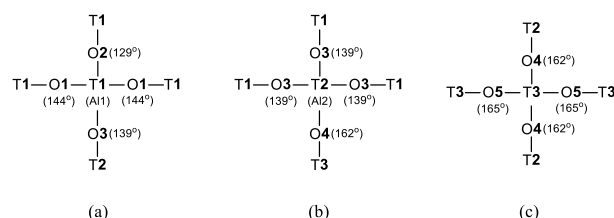


図 3 The coordination structures of T1, T2 and T3 positions.
(a) T1(Al1) position, (b) T2(Al2) position and (c) T3 position

図 4 は、Al 濃度が異なる Al-ITQ-21 の ^1H MAS NMR スペクトルを示した。Al 濃度の増大と共に、まず 4.0 ppm のピークが出現し、およそ 0.3 mmol/g を超えると新たに 3.7 ppm と 2.8 ppm のピークが出現する。なお、ピーク分割を行なうと、4 ppm 付近のピークは 2 種類のピークから成り立っていた。ここでゼオライトの酸性プロトンの多くは 4 ppm 付近に観測されることから、4.0 ppm と 3.7 ppm

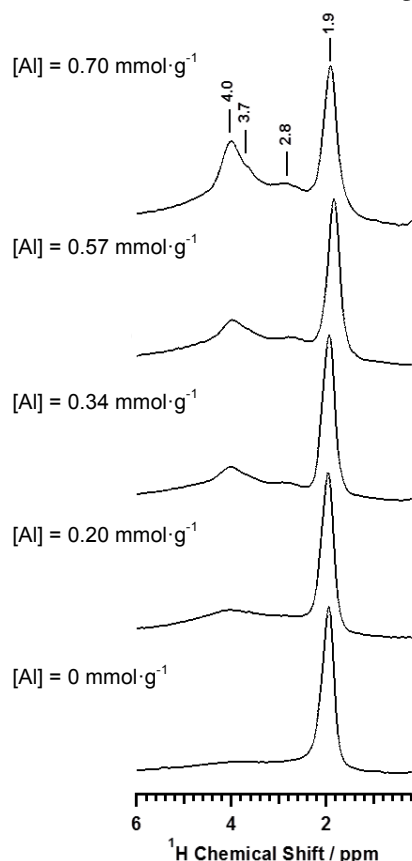


図 4 ^1H MAS NMR spectra of Al-ITQ-21 with different concentrations of Al.

のピークに帰因するプロトンは、酸性プロトン (Al-OH-Si) であると判断した。一方、2.8 ppm のピークは、Al 濃度が高くなると出現するので、Al-OH に

帰因するプロトンであると考えた。

酸性プロトンが結合する酸素イオンを推定するために、 NH_3 TPD 測定によって、 NH_3 が脱離するときの活性化エンタルピー (ΔH) に及ぼす Al 濃度の影響を調べた。その結果を図 5 に示した。

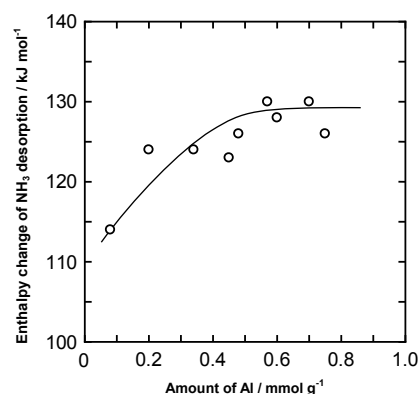


図 5 Effect of concentrations of Al on the change of enthalpy upon NH_3 desorption.

測定された ΔH は Al 濃度の増大と共に大きくなり、Al がおよそ 0.5 mmol/g を超えると、ほぼ一定値 (~ 130 kJ/mol) となった。このとき ^1H MAS NMR 測定において、3.7 ppm のピークが出現し始める。こうした変化は T2 サイトに Al が入りプロトンが発現したためであると推定した。ここで ΔH は酸強度と関連すると考えられている。また、量子化学計算の結果によると、酸強度は Al-O-Si の結合角が小さい程、酸強度が強くなると見積もられている[3]。従って、図 4 の結果は、Al 濃度が高くなると、酸強度が強くなることを示している。言い換えると、T2-O-T の角度は T1-O-T の角度よりも小さいはずである。

先に述べたように T1 に存在する Al は O1, O2, O3 の酸素に結合している。一方、T2 に存在する Al は O3 と O4 の酸素に結合している。ここでそれぞれの角度は次の序列となっている。

T2-O4-T3 (162°) > T1-O1-T1 (144°) >

T2-O3-T1 = T1-O3-T2 (139°) > T1-O2-T1 (129°).

ここで Al1-O-Si が Al2-O-Si より大きいのは、プロトンが O1 と O3 に結合した時だけである。この結果は、Al 濃度が増大すると、酸性プロトンが O1 と O3 の位置に順次発現していくことを示している。

n -ヘプタン転化反応を行なうと、O1 と O3 に結合したそれぞれのプロトンの酸触媒活性が、およそ 10 倍異なっていた。即ち、酸触媒活性が、結合する酸素イオンに依存することが初めて証明された。

[1] Blasco, T.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Rey, F.; Rius, J.; Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13414-13423.

[2] Lippmaa, E.; Samoson, A.; Magi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1730-1735.

[3] Senchenya, I. N.; Kazansky, V. B.; Beran, S. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4857-4859.

馬場俊秀 (tbaba@chemenv.titech.ac.jp)
みやじあきみつ・こやまとおる・もとくらけん・ばばとしひで

酸・アンモニウム塩水溶液で処理した超安定化ゼオライト中のAl種と酸点の定量

(鳥取大院工) ○金井和輝・片田直伸*

1. 緒言

超安定化Y (USY)ゼオライトは NaNH_4Y ゼオライトの水蒸気処理とその後の酸などによる処理によって製造され、流動接触分解などに用いられる触媒である。活性の起源はAlによって発現する酸点なので、Al周囲の微細構造と酸性質の処理工程による変化を高磁場の ^{27}Al NMR (核磁気共鳴)やアンモニアIRMS-TPD (赤外/質量分析昇温脱離)などによって明らかにした。

2. 実験

Scheme 1に試料の調製法を記す。 ^{27}Al NMRは14.1 T (^1H の共鳴周波数に換算して600 MHz)で測定した。アンモニアIRMS-TPD測定は既報¹⁾の通り行なった。



Scheme 1 調製法

3. 結果と考察

^{27}Al NMRスペクトル中で吸湿状態で60 ppm付近にピークを示す Al_{IV} (四配位)はシリケート骨格内にあり、30, 0 ppmにそれぞれ表れる Al_{V} (五配位), Al_{VI} (六配位)が骨格外Al種であることは議論を待たない。しかしMQ (多量子遷移) NMRでは Al_{IV} とは異なり、構造異方性の大きい四配位種が検出された(以後 Al_{IVb} とする)。我々はこの種が3つの骨格酸素に囲まれた骨格外

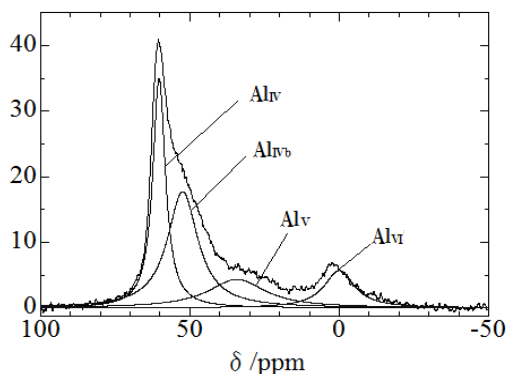


Fig. 1 試料Bの ^{27}Al シングルパルスNMRのピーク分割

の $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ と考えている²⁾。シングルパルス NMRを、以上4種のピーク(ローレンツ関数からなる)に分割し (Fig. 1), これらの分布を求め、Alの化学組成を乗じることによってそれぞれのAl種の濃度を決定し、Fig. 2に示した。またNaの組成も重ねた。

またアンモニアIRMS-TPD法によって定量したOH基の数も示した。IRスペクトル中3630 cm^{-1} 付近にO1H, 3550 cm^{-1} 付近にO2Hが表れ("O1", "O2"は結晶学的に異なるOサイトの種類を示す), これらは弱いブレンステッド酸点なのでWeak Bと示す³⁾。3595 cm^{-1} には強められたブレンステッド酸点(Enhanced B)が表れる^{1,2)}。3520 cm^{-1} 付近のO3Hはアクセシビリティの低い場所にあるのでブレンステッド酸点ではなく³⁾, 図ではO3Hと表示する。

試料Aには約4.5 mol kg^{-1} の Al_{IV} が含まれるが、その1/3程度のNaも存在する。理論的には $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-Na}$ ($\approx 3 \text{ mol kg}^{-1}$)だけブレンステッド酸点+O3Hが発現するはずだが、実際には1.5 mol kg^{-1} 程度で、ほとんどは弱いブレンステッド酸点(Weak B)だった。Weak Bは Al_{IV} によって発現したと考えられる³⁾。

水蒸気処理によって Al_{IV} が減り、 Al_{IVb} , Al_{V} , Al_{VI} が発現した(B)。 Al_{IV} がNaとほぼ当量となり、酸点はほとんど見られなかった。BのNaをイオン交換したB-IEではAl種の分布はあまり変わらず、ブレンステッド酸点+O3Hは Al_{IV} とほぼ当量となり、その一部はEnhanced Bとなっていた。やや高温での硫酸処理(D-IE)によって Al_{V} , Al_{VI} が除去されたが、各種酸点の分布はあまり変わらなかったことから、 Al_{IVb} がEnhanced Bの起源と考えられる²⁾。硫酸アンモニウムが共存すると(C-IE)全ブレンステッド酸量が減り、Enhanced Bの酸強度が強められた。

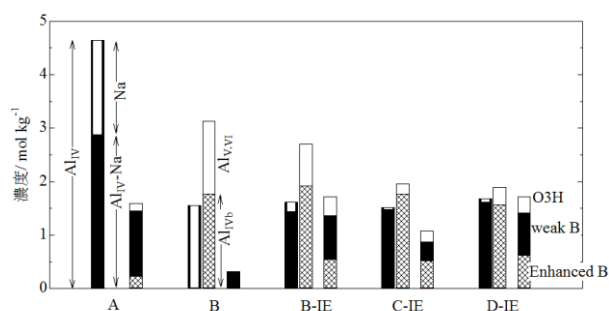


Fig. 2 各Al種, Na, 酸点の量の比較

- 1) M. Niwaら, *J. Phys. Chem., B*, **110**, 264 (2006).
- 2) M. Niwaら, *Cat. Sci. Tech.*, **3**, 1919 (2013).
- 3) K. Suzukiら, *J. Phys. Chem., C*, **111**, 894 (2007).

*片田直伸, katada@chem.tottori-u.ac.jp
かないかずき, かただなおのぶ

リン酸処理した ZSM-5 ゼオライトの酸触媒特性

(横国大院工) ○篠田翔馬・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒 言

ZSM-5 (MFI) ゼオライトをリンで修飾することによって水熱安定性が向上することが知られている¹⁾。当研究室では、有機の構造規定剤 (structure-directing agent; SDA) を用いずに合成した ZSM-5 (ここでは SDA-free ZSM-5 と表記) を水熱条件下で HNO₃ および H₃PO₄ 処理した場合、外表面酸点が選択的に除去・被覆されること、パラフィンのクラッキングにおいて炭素析出を大幅に低減し触媒の失活を抑えることができることを見出している^{2,4)}。本研究では、SDA-free ZSM-5 に対して H₃PO₄ 処理およびスチーミング処理を行い、触媒特性の評価・検討を行った。

2. 実 験

Parent となる SDA-free ZSM-5 は日揮触媒化成製のものを用いた。SDA-free ZSM-5 を x M H₃PO₄ 水溶液 ($x = 8, 10, 14.7$) 中、オートクレーブ (150 mL) を用いて水熱条件 (170°C) で 24 時間処理し、ろ過、洗浄、乾燥を行った (ZSM-5_H₃PO₄(x M))。その後、分圧 10 kPa の水蒸気を含んだ Ar ガスを 40 mL/min で試料に流通させながら、温度 800°C で y 時間スチーミング処理を行った (ZSM-5_ST(800, y))。得られた試料は、粉末 XRD, FE-SEM, アンモニア昇温脱離 (NH₃-TPD), ICP-AES, ²⁷Al および ³¹P MAS NMR などによりキャラクタリゼーションを行った。

1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) (0.6 μ L/pulse) およびクメン (0.8 μ L/pulse) のクラッキングはパルス式反応器で行った。石英管に触媒 20 mg を充填し、He 流通下 400°C で 1 時間前処理を行った。反応温度 300°C で TIPB を 8 パルス行った後、触媒を詰め替えずにクメンを 4 パルス行い、各パルス後の生成物を GC (TCD) で分析した。

n -ヘキサンの接触分解は固定床流通式反応器で行った。石英管に触媒 100 mg 充填し、空気気流下 650°C で 1 時間前処理を行った。キャリアガスとして He を用い、 n -ヘキサンの分圧は 5.0 kPa, W/F は 19.8 g-cat h/mol とした。反応は 650°C で 255 分間行い、生成物は GC (FID) で分析した。反応後の炭素析出量は TG-DTA により見積もった。

3. 結果と考察

ZSM-5 の H₃PO₄ 処理およびスチーミング処理前後において、XRD パターンの変化は見られなかった。ICP による組成分析では、わずかな Al 量の減少がみられること、P 成分が ZSM-5 粒子に含まれていることがわかった。²⁷Al および ³¹P MAS NMR より H₃PO₄ 処理した ZSM-5 では Al-O-P 結合および P-O-P 結合の形

成がみられた。スチーミング処理によって脱 Al がみられ、またポリリン酸種の形成も観測できた。

パルス法によるクラッキングのテスト反応では、H₃PO₄ 処理した ZSM-5 では TIPB の 1 回目のパルスにおける転化率が 10 % 以下と低く、パルス 2 回目以降ではほとんどクラッキングが起こらなかった。一方、クメンのクラッキングでは十分高い転化率が維持された。このことから、H₃PO₄ 処理によって外表面酸点が選択的に不活性化されたと言える。

n -ヘキサンのクラッキング結果を Figure 1 に示す。parent ZSM-5 と H₃PO₄ 処理した ZSM-5 では、初期活性はいずれも 98 % 程度で変わりなかった。しかし、parent ZSM-5 では時間経過に伴い失活が顕著に見られたのに対し、H₃PO₄ 処理した ZSM-5 では活性の低下はほとんど見られなかった。これは外表面酸点近傍で起こるコーキングを抑制できたためと考えられる。スチーミング処理後では両サンプルとも初期活性の低下がみられたが、H₃PO₄ 処理した ZSM-5 は parent ZSM-5 よりも高い転化率を維持し、活性の低下も抑えられていた。

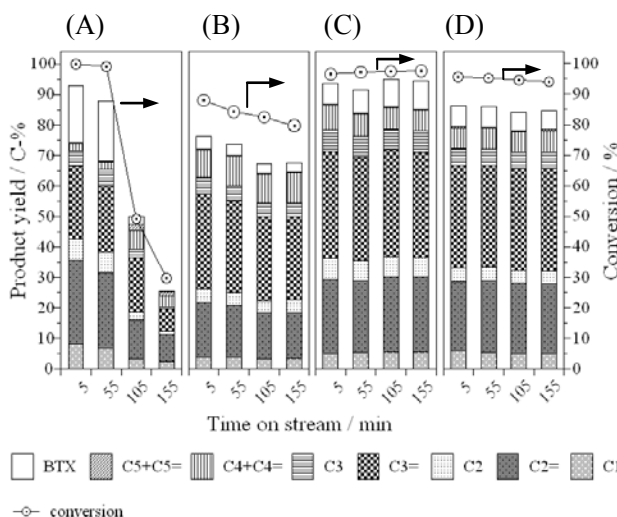


Figure 1. Conversion and product yields in the catalytic cracking of n -hexane at 650°C over

(A) Parent SDA-free ZSM-5, (B) ZSM-5_ST(800, 1), (C) ZSM-5_H₃PO₄(10 M) and (D) ZSM-5_H₃PO₄(10 M)_ST(800, 1).

BTX: benzene, toluene and xylenes.

1) 例えば, T. Blasco *et al.*, *J.Catal.*, **237**, 267-277 (2006)

2) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2013)

3) 篠田, 稲垣, 窪田, 第 110 回触媒討論会予稿集 A, 2D08 (2012)

4) 篠田, 稲垣, 窪田, 第 28 回ゼオライト研究発表会予稿, B22 (2012)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

しのだ しょうま, いながき さとし, くぼた よしひろ

MFI 型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応工学的解析

(北大院工) ○大仲亮太・今野大輝・中坂佑太・多湖輝興*・増田隆夫

1.緒言 近年、石油化学産業の有機基幹物質である低級オレフィンの需要が高まっており、現在これらの低級オレフィンはナフサの熱分解によって生産されている。しかし、ナフサの熱分解はエネルギー多消費型プロセスであるため、その代替プロセスとしてゼオライト触媒を用いたナフサ接触分解が注目されている。一方、ナフサにはナフテン類が多く含まれているにも関わらず、ナフテン類の接触分解に関する研究報告例は少ない¹⁾。そこで、本研究では、ナフテン系ナフサのモデル物質であるメチルシクロヘキサン接触分解の反応速度解析を行い、反応特性に与えるMFI型ゼオライトの結晶サイズの影響²⁾について検討した。

2.実験 触媒には、結晶サイズの異なるマクロサイズとナノサイズのMFI型ゼオライト(2L=2.1 μm , 95 nm)を触媒として使用した。Fig.1 は使用したMFI型ゼオライトのSEM画像を示す。メチルシクロヘキサン接触分解の反応速度解析は、固定層型流通式触媒反応器を使用し、反応温度 550 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 、窒素気流中、常圧下、メチルシクロヘキサン分圧 8.81 ~ 37.0 kPa, $W/F=1.28 \sim 6.52 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$ の条件下で行なった。反応生成物は、オンラインのガスクロマトグラフィーにより分析した。

3.結果と考察 微分条件での解析の結果、メチルシクロヘキサン接触分解はメチルシクロヘキサン濃度の1次に比例して進行することが明らかになった。反応速度解析より得られた反応速度定数のアレニウスプロットをFig.2に示す。Fig.2より、ナノサイズMFI型ゼオライトとマクロサイズMFI型ゼオライトの活性化エネルギーは、それぞれ $E = 116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $E = 87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、反応速度定数と活性化エネルギーはナノサイズMFI型ゼオライトの方が大きくなった。メチルシクロヘキサンのMFI型ゼオライト細孔内の拡散係数を定容法により測定した結果、その活性化エネルギーは $E_b = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、550 $^{\circ}\text{C}$ における有効拡散係数は $D_{\text{eff}} = 4.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と求められた。一方、拡散律速下での見掛けの活性化エネルギーは、

$$E_{\text{obs}} = (E_r + E_b)/2 \quad (1)$$

与えられる。ナノサイズMFI型ゼオライトにおけるクラッキング反応が反応律速と仮定すると、式(1)より、拡散律速下での見掛けの活性化エネルギーは $E_{\text{obs}} = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、マクロサイズMFI型ゼオライトにおける活性化エネルギーとほぼ等しい。したがって、マクロサイズMFI型ゼオライトでは、拡散抵抗の影響を受けた状態で反応が進行していることが示唆された。

MFI型ゼオライトの結晶サイズがメチルシクロヘキサン接触分解の律速段階に及ぼす影響を詳細に検討するため、反応速度定数と有効拡散係数からシーレ数 ϕ を求めた。Fig.3 は、反応温度 550 $^{\circ}\text{C}$ におけるシーレ数 ϕ と触媒有効係数 η

の関係を示す。ナノサイズMFI型ゼオライトでは、 $\eta = 1.0$ となり、反応律速下で反応が進行しているが、マクロサイズMFI型ゼオライトでは、 $\eta = 0.51$ となり、結晶サイズ 2.1 μm のマクロサイズMFI型ゼオライトでは拡散抵抗の影響を受ける遷移領域で反応が進行していることが明らかとなった。また、Fig.3より、反応温度 550 $^{\circ}\text{C}$ で反応律速($\phi < 0.1$)を満たす触媒の結晶サイズは約 110 nm 以下であることが分かった。

本成果は、NEDOの委託業務「触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発プロジェクト」(H21~25 年)により得られたものです。

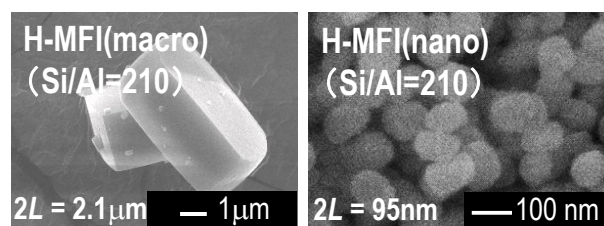


Fig.1 SEM 画像

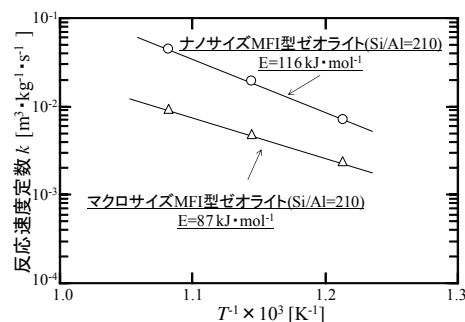


Fig.2 アレニウスプロットの比較

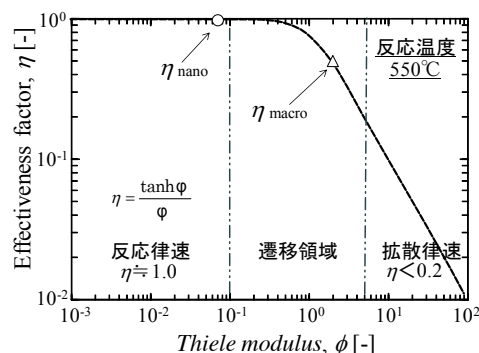


Fig.3 シーレ数と触媒有効係数の関係

- 1) H. Konno et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **175** (2013) 25
- 2) Y. Nakasaka et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **182** (2013) 244
- 3) T. Tago et al., *Catal. Surv. Asia.*, **16** (2012) 148

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552, E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

おおなかりょうた・こんのひろき・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

ナフサ関連物質のコーク付着 MFI 型ゼオライト 結晶内拡散係数の測定

(北大院工)○西村純一・今野大輝・中坂佑太*・多湖輝興・増田隆夫

1. 緒言

現在、石油化学工業の基礎化学原料の中でも特にプロピレンの需要が増加しており、MFI 型ゼオライト触媒を用いたナフサの接触分解反応によるプロピレン選択合成プロセスの開発が期待されている。ゼオライトを用いた反応では、細孔内での原料炭化水素種の拡散現象が反応活性に大きな影響を及ぼす。このため、細孔内への拡散や吸着に関する情報は、ゼオライト結晶内の活性点を有効に利用した触媒を設計する上で重要である。本研究では、ナフサの接触分解でゼオライト上に析出し、触媒活性の劣化の要因となるコークが、*n*-ヘキサンの吸着や拡散現象に与える影響を検討した。

2. 実験方法

【試料調製】MFI 型ゼオライト (Si/Al = 100, $2L = 3.26 \mu\text{m}$) は水熱合成法により得た。また、ナフサ主成分である *n*-ヘキサンの接触分解反応(650°C)により、コーク付着 MFI 型ゼオライトを得た(コーク付着量: 6.2, 13.7wt%)。各ゼオライト試料の結晶性、細孔特性、形状・結晶サイズおよび酸特性はそれぞれ XRD、窒素吸着測定、FE-SEM および *ac*-NH₃-TPD 法により評価した。

【結晶内拡散係数測定】*n*-ヘキサンの結晶内拡散係数は定容法¹⁾により測定した。測定温度は $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 、測定圧力は 1.5kPa 以下で行った。吸着量の経時変化から結晶内拡散係数(D : ゼオライト結晶内での拡散分子の移動度)を算出した。

3. 結果と考察

Table 1 は窒素吸着測定から求めた各ゼオライト試料のマイクロ孔容積および *ac*-NH₃-TPD 法から求めた酸点を示す。コーク量が増加するに伴い、マイクロ孔容積および酸点量は減少した。Figure 1 は 200°C での各ゼオライト試料における *n*-ヘキサンの吸着等温線を示す。コーク量の増加に伴い、*n*-ヘキサンの吸着量は減少した。以上より、*n*-ヘキサンの接触分解反応で生成するコークはゼオライト結晶内の酸点上に析出していることが示唆された。

Figure 2 は各ゼオライト試料における *n*-ヘキサンの結晶内拡散係数のアレニウスプロットを示す。コーク量が増加するに伴い、*n*-ヘキサンの結晶内拡散係数は増加した。一般に分子はゼオライト結晶内の活性点上への吸着・滞留・脱離を繰り返しながら拡散する。コーク析出によりゼオライト結晶内の酸点が被覆されることで、

酸点上での滞留の影響が減少したため、*n*-ヘキサンの結晶内拡散係数は増加したと考えられる。

本成果は、NEDO の委託業務「触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発プロジェクト」(H21~H25 年)により得られたものです。

Table 1 各ゼオライト試料のマイクロ孔容積および酸点量

| 反応時間 [h] | コーク量 [wt%] | マイクロ孔容積 [cm ³ /g] | 酸点量 [mmol/kg] |
|-------------|---------------|---------------------------------|------------------|
| 0 | 0 | 0.17 | 107 |
| 2.5 | 6.2 | 0.12 | 49 |
| 10.5 | 13.7 | 0.067 | 7.0 |

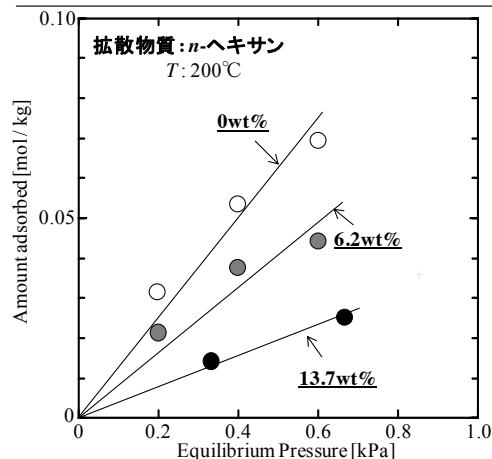


Figure 1 *n*-ヘキサンの吸着等温線

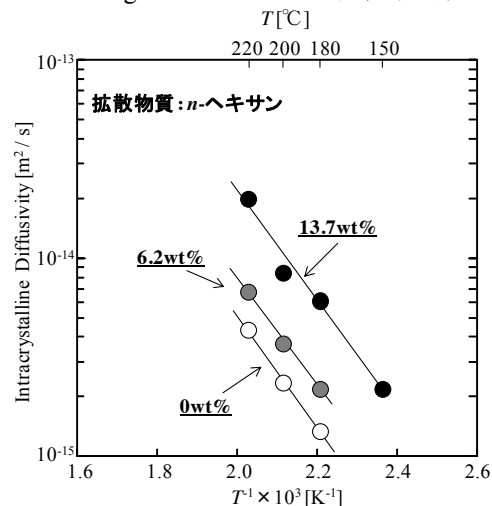


Figure 2 結晶内拡散係数のアレニウスプロット

参考文献

1) T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46** (2003) 281

*中坂佑太 Fax: 011-706-6552, E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp

にしむらじゅんいち・こんのひろき・なかさかゆうた・
たごてるおき・ますだたかお

OSDA-free 条件での MSE 型ゼオライトの合成と ヘキサンの接触分解触媒への応用

(横国大院工^A・東大院工^B) ○西田祐二^A・坪井靖之^A・板橋慶治^B・
稲垣怜史^A・大久保達也^B・窪田好浩^{A*}

1. 緒言

MSE トポロジーは 12 員環と 10 員環からなる多次元細孔を持つことから、触媒材料としての展開が期待される新型の骨格である。Type material は Mobil 社が合成した MCM-68 (Si/Al=10) であり、類縁物質としては我々が合成した YNU-2¹⁾ (dry-gel conversion (DGC) 法で合成したもの; Si/Al=∞), YNU-3²⁾ (FAU を原料として迅速合成したもの; Si/Al=7) や UOP 社が合成した UZM-35³⁾ (Si/Al=8) がある。しかし、これらの MSE 型ゼオライトの合成には有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) が不可欠である。

一方で、大久保・板橋らは beta⁴⁾ や ZSM-12⁵⁾ などの OSDA-free 合成を報告するとともに、いわゆる「composite building unit (CBU) 仮説」を提唱した⁶⁾。そして、CBU 仮説に基づく合成戦略に沿って、MSE 型ゼオライトの OSDA-free 合成に初めて成功した。本研究では、OSDA-free 条件で得られた MSE 型ゼオライト (以後 MSE_{OSDAF} と表記) のポスト処理による触媒調製およびその触媒特性評価を行った。

2. 実験

アルカリ水溶液にヒュームドシリカ、アルミン酸ナトリウムを加え、さらに種結晶として MCM-68 (焼成品) をシリカ源に対して 10 wt% 添加した。この出発ゲルをステンレス製オートクレープに仕込み、140°C、静置の水熱条件下で MSE_{OSDAF} (Si/Al=6-7) を結晶化させた。

ポスト処理として、硝酸アンモニウムによるイオン交換、水蒸気処理 (700°C, 24 h) による骨格安定化、硝酸処理による脱 Al を順次行った。処理後のサンプルにはそれぞれ IE, ST および AT を付記することとする。

ヘキサンの接触分解は固定床流通式反応装置で行った。石英管に触媒 100 mg を充填し、前処理を空気気流下 650°C で 1 時間行った。キャリアガスとしてヘリウムを用い、ヘキサン分圧は 5.0 kPa とした。反応温度を 650°C に設定し、反応開始 5 分後から 50 分ごとにサンプリングした反応混合物を GC (FID) で分析した。炭素析出量は反応後の回収触媒の熱分析により見積もった。

キャラクタリゼーションは、XRD, NH₃-TPD, ²⁷Al および ²⁹Si MAS NMR, N₂ 吸脱着, FE-SEM などの手法を用いて行った。

3. 結果と考察

MSE_{OSDAF} は直接酸処理すると結晶化度が大きく低下した。しかし、この構造崩壊は、イオン交換・水蒸気処理

によって回避され、その後の酸処理では構造崩壊を伴わずに脱 Al が可能であることが分かった。これは、水蒸気処理によって緩やかに脱 Al が進行するとともに、Si の migration によって欠損サイトが埋まり、骨格が安定化したためと考えられる。

ヘキサンの接触分解反応の結果を Fig. 1 に示す。MCM-68 を酸処理した MCM-68_AT (Si/Al=64.5) は反応が進むにつれて顕著に活性低下が起こり、プロピレン選択率も減少した。また、YNU-3 を酸処理した YNU-3_AT (Si/Al=69.4) では高いプロピレン選択率が維持されたものの活性が低かった。一方、イオン交換 (IE), 水蒸気処理 (ST), 酸処理 (AT) を順次施した MSE_{OSDAF}_IE_ST_AT (Si/Al=66.9) は高い活性を維持し、かつ高いプロピレン選択性を示しており、従来型 MSE 触媒に比べて高活性・長寿命な触媒と言える。

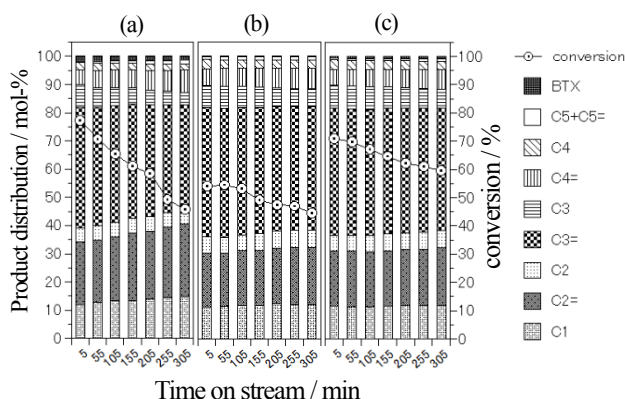


Fig. 1 The conversion and product distribution in the cracking of *n*-hexane over (a) MCM-68_AT (Si/Al=64.5), (b) YNU-3_AT (Si/Al=69.4) and (c) MSE_{OSDAF}_IE_ST_AT (Si/Al=66.9). Reaction conditions: catalyst weight, 100 mg; temperature, 650 °C; W/F, 19.6 g-cat h mol⁻¹; pellet size, 500 - 600 μm; partial pressure of hexane, 5.0 kPa; He gas flow rate, 40.0 cm³(N.T.P.) min⁻¹.

- 1) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)
- 2) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 7780 (2013)
- 3) J. G. Moscoso *et al.*, *U.S. Pat.*, 7 922 997 (2011)
- 4) Y. Kamimura *et al.*, *Chem. Asian J.*, **5**, 2182 (2010)
- 5) K. Iyoki *et al.*, *Chem. Lett.*, **39**, 730 (2010)
- 6) K. Itabashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542 (2012)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

にした ゆうじ, つばい やすゆき, いたばし けいじ, いながき さとし, おおくぼ たつや, くぼた よしひろ

脱 Al 処理した MCM-68 を触媒とする DME からの低級オレフィン合成

(横国大院工) ○朴成植・渡部恵大・福岡拓也・稲垣怜史・窪田好浩*

1. Introduction

Global development of shale gas resources has contributed to the decline in natural gas prices. Thus, dimethyl ether, which is derived from natural gas, is considered as alternatives in petrochemical industry¹⁾. With dimethyl ether-to-olefin (DTO) process²⁾, coal or natural gas can be used not only for heating and the generation of electrical power but also for the synthesis of chemicals such as propylene and butylene.

In our previous work, we have reported catalytic performance of MCM-68 zeolite (MSE), which possesses a three-dimensional channel system composed of 12×10×10-ring, in the hexane cracking³⁾. After treatment with nitric acid, MCM-68 zeolite showed high selectivity to propylene in comparison with ZSM-5. The high propylene selectivity and the coke-durability of the catalyst during the hexane cracking suggest its feasibility of catalysts that can show high catalytic activity and selectivity for dimethyl ether conversion reaction into propylene.

2. Experimental

MCM-68 zeolites were synthesized according to the reported procedure⁴⁾. After hydrothermal treatment, the products were filtered, washed, dried and then calcined at 650°C for 10 h to eliminate the organic SDA used in synthesis. Three times of ion-exchange with a 0.5 mol L⁻¹ solution of ammonium nitrate and nitric acid treatment (0.1–10 mol L⁻¹) of calcined MCM-68(10) gave ammonium form and dealuminated MCM-68

zeolites, respectively. MCM-68 with the Si/Al molar ratio of *x* is designated as MCM-68(*x*). XRD, ICP, N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD and TG analysis were used to characterize the zeolites used in this study.

3. Results and discussion

As compared to parent MCM-68(10) zeolite, the yield of propylene and butylene in the reaction over MCM-68(134) zeolite increased from 3.7 to 38.1 % and 0.7 to 22.3 %, respectively. In addition, increased propylene yields and decreased ethylene yields gave high propylene/ethylene ratios in output products. Polymerization and aromatization reaction of olefin-containing products were suppressed by acid treatment since product yield of ≥ C₆ and aromatics decreased. Because the dealumination decreases the bulk aluminum concentration in MCM-68 zeolites, the reduced and well-dispersed acid sites as compared to parent MCM-68 may be in favor of the formation of light olefins by suppressing the secondary reactions. The results from TG analysis indicated that the amount of coke formed during the DTO reactions over dealuminated MCM-68 catalysts decreased in comparison to parent MCM-68(10) zeolite.

1) U.S. DOE/EIA, *Annual Energy Outlook*, (2012).

2) A. Sardesai, S. Lee, *Energy Sources*, **27**, 489 (2005).

3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010).

4) D. L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006).

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

ぱく そんしく・わたなべ やすひろ・ふくおか たくや・
いながき さとし・くぼた よしひろ

Table 1 DTO reactions over MCM-68 with various Si/Al ratios and ZSM-5 catalysts (time on stream = 60 min)

| Catalyst (Si/Al) | Conv. ^a / % | Product yield ^b / C % | | | | | | | | | | M.B. ^c / C % | P/E ^d | Content of coke ^e / mg-coke (g-cat) ⁻¹ |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------|-----|------|------|------|----------|------|-----------|------|----------------------------|------------------|---|
| | | MeOH | C1+C2+C3 | C2= | C3= | C4s | C4=s | C5s+C5=s | ≥C6 | aromatics | | | | |
| MCM-68(10) | 100 | 0.0 | 14.0 | 6.5 | 3.7 | 22.1 | 0.7 | 5.7 | 7.9 | 4.8 | 65.4 | 0.6 | 65.2 | |
| MCM-68(47) | 100 | 0.0 | 8.3 | 6.6 | 17.8 | 23.0 | 5.5 | 7.2 | 14.2 | 4.8 | 87.5 | 2.7 | 43.8 | |
| MCM-68(69) | 100 | 0.0 | 4.9 | 5.0 | 23.8 | 18.6 | 9.6 | 8.3 | 14.3 | 7.5 | 92.0 | 4.8 | 40.4 | |
| MCM-68(98) | 99.4 | 1.2 | 1.3 | 2.1 | 33.4 | 18.5 | 7.0 | 10.0 | 13.1 | 1.6 | 88.7 | 16.1 | 42.2 | |
| MCM-68(134) | 99.2 | 0.0 | 0.8 | 1.3 | 38.1 | 5.5 | 22.3 | 10.6 | 12.3 | 1.8 | 94.3 | 29.0 | 24.4 | |
| MCM-68(215) | 98.2 | 0.0 | 0.7 | 1.0 | 35.2 | 6.4 | 21.8 | 10.7 | 10.5 | 1.1 | 89.1 | 34.6 | 20.5 | |
| MCM-68(308) | 93.0 | 0.0 | 0.6 | 1.0 | 28.8 | 8.1 | 19.0 | 9.6 | 11.7 | 0.4 | 86.4 | 28.9 | 30.7 | |
| ZSM-5(153) ^e | 99.7 | 0.0 | 1.2 | 4.6 | 32.6 | 16.4 | 7.2 | 11.7 | 15.9 | 4.3 | 94.2 | 7.1 | 1.1 | |

Reaction conditions: catalyst weight, 100 mg; W/F = 20.0 g-cat h mol⁻¹; pellet size, 500–600 μm; He gas flow rate, 40.0 cm³(N.T.P.) min⁻¹; P(DME) = 5.0 kPa, reaction temperature, 400°C. Pretreatment conditions: 550°C, 1 h, air flow rate, 40.0 cm³(N.T.P.) min⁻¹.

^a DME conversion = {1 - (C-atoms of DME_{output})/(C-atoms of DME_{input})} × 100

^b Product selectivity = {(C-atoms of the product)/(C-atoms of DME_{input} - C-atoms of DME_{output})} × {(DME conv.(C %))}

^c Material balance = (Total C-atoms of products and DME_{output})/(C-atoms of DME_{input}) × 100

^d Propylene/ethylene molar ratio.

^e Determined after being used for 305 min except MCM-68(98), 605 min.

^f CBV-28014 (Zeolyst)