

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月28日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009年度～2011年度

課題番号：21686075

研究課題名（和文） 新規反応分離場の創製を目指した層状珪酸塩に用いたゼオライト配向膜調製法の確立

研究課題名（英文） Synthesis of Oriented Zeolite Membranes using layer silicate

研究代表者

近江 靖則 (Oumi Yasunori)

岐阜大学・生命科学総合研究支援センター・准教授

研究者番号：50313713

研究成果の概要（和文）：

膜合成を行う前に、層状珪酸塩の配向性の制御を目的に、各種有機アミン、アルコールを添加して合成を行った。その結果、アルコールを添加したとき配向性を制御できることがわかった。また、膜合成において種結晶に用いる粒子径および支持体の形状が大きく影響することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

First, the influence of synthesis condition was investigated for the control of the orientation of layered silicate. It was found that that alcohol is the effective additive for control of shape and size. The crystal size of seed crystal and the configuration of alumina support were influenced on the synthesis of membrane.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
22年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
23年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	21,400,000	6,420,000	27,820,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：工学・プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：層状珪酸塩・ゼオライト膜

1. 研究開始当初の背景

地球規模の温暖化、資源・エネルギー問題から、さらなる省資源・エネルギー化が求められている。それらを解決するための技術として膜分離が今まで以上に注目されており、それらを組み合わせた新しい反応分離場の創成が期待されている。膜素材の中でも、その分子レベルの均一な細孔構造を有するゼオライトは、分子ふるい能および固体酸性を活かし、触媒、イオン交換体、および吸着・分離剤として広く工業的に用いられている。

最近では、ゼオライトの一種であるシリカライトは工業的に有用かつ低環境負荷である反応プロセスとして実用化された気相ベックマン転移反応の触媒として用いられている。また、ゼオライト膜の物理化学的特性は、膜素材であるゼオライトの分子ふるい能、吸着能、固体酸性の物理化学的特性に大きく影響し、さらに膜化した時のゼオライト結晶の配向、膜厚、緻密さ、粒界の存在に依存する。そのため用途に応じた物理化学的特性（固体酸性、分子ふるい能、耐熱性等）を有するゼ

オライトの合成法や膜化技術の開発および、ゼオライト結晶の配向制御が重要である。

一般的にゼオライト結晶または膜の合成は、水熱合成法により合成され、最近ではドライゲルコンバージョン法などで行われている。(C. S. Cundy et al., Chem. Rev., 103, 663 (2003), E. E. McLeary et al., Micropor. and Mesopor. Mater., 90, 198 (2006))。これらの合成法では、複雑な分子構造を有する様々な有機分子が構造規定剤として用いられているため、合成過程が複雑かつ高価であること、合成時の環境負荷を考慮すると、実用化は容易ではない。また、同一有機分子でも、合成条件を変化することにより異なるゼオライトが、異なる有機分子からも同一の結晶構造のゼオライトを合成できるなど、ゼオライトの合成はその条件に強く依存し、合成過程における有機分子の役割についても未だ不明な点が多い。さらに、ゼオライト結晶を配向させた膜は、ゼオライト固有の細孔を用いた分子ふるい作用(形状選択性)を有する反応の実現に不可欠であり、ゼオライト結晶の配向性するためには反応条件を緻密に制御することが求められる。そのため、ゼオライトは工業的に重要な物質であるにも関わらず、結晶の配向性を含めた目的に応じたゼオライトを設計するために確立された手法・理論がほとんど無く、試行錯誤的な合成手法がいまだに試みられているのが現状である。ところで、ゼオライト構造とナノレベルの類似性に着目し合成の容易な層状珪酸塩をゼオライト合成のナノパーツとして用い、ゼオライトに変換するという、相転移に似た手法による新規ゼオライト合成が試みられている。例えば、CormaらによるMCM-22(A. Corma et al., Nature, 396, 353 (1998))、GuthらによるPREFER(L. Schreyeck et al., Microporous Mater., 6, 259 (1996))、GiesらによるRUBシリーズ(U. Oberhagemann et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35, 2869 (1996))など様々な新規層状珪酸塩からの新規ゼオライト合成の可能性が報告されている。また、日本においても、池田らによる新規構造を有する層状珪酸塩 β -HLS(Helix Layered Silicate)からのソーダライト(SOD)の合成(Y. Kiyozumi et al, Stud. Surf. Sci. Catal., 135H, 191 (2001), T. Ikeda et al., Chem. Mater., 13, 1286 (2001))、および辰巳らによるMWW型構造を有する新規ゼオライトの合成(林ら、触媒第96回討論会、3J04、2005)が挙げられる。また、ゼオライトではないものの黒田らよりシリル化剤を用いた層状珪酸塩を多孔体化に関する研究も報告されている。申請者も、近年、脱水重縮合により新規層状珪酸塩(PLS-1; Pentagonal-cylinder Layered Structure)の層間を架橋させ、FER型ゼオラ

イトの骨格トポロジーに類似した新規結晶構造を有するゼオライトCDS-1(Cylindrical Double Saw-edged zeolite)の合成および構造解析に成功した(国内での新規ゼオライト合成の報告2例目: T. Ikeda, Y. Oumi et al, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 4892 (2004))。また、octosilicateを用いたRWRゼオライトの合成過程を詳細に検討するとともに、酢酸分子を用いた新規ゼオライト前駆体の合成に成功した。(Y. Oumi et al, New J. Chem., 31, 593 (2007))このように申請者を含め、層状珪酸塩を用いた新規ゼオライト合成の可能性は示されており、また合成されたゼオライト結晶のモルフォロジーが全て層状であることは、本棚に本を並べるように、膜担体上で前駆体である層状珪酸塩を緻密に配向することにより、容易に配向膜を形成できるものと思われる。

2. 研究の目的

本研究では、目的に応じた構造および物性を有し、新規な反応分離場の構築を目指したゼオライト膜の設計手法の確立を目指し、ゼオライトに類似したOpen Framework構造を有し、その合成も容易な層状珪酸塩を用い、担体上に層状珪酸塩に緻密に配向させ、その後層状珪酸塩のトポタクテックな構造変化によるゼオライト合成を行うという配向膜の設計手法の確立および新規反応分離場の創成を目指す。

3. 研究の方法

まず、既存の層状珪酸塩からゼオライトが合成できるかを構造の既知のものについては計算化学的手法より、それ以外のものについては実際に実験により評価する。得られた結果をデータベース化することにより、より迅速な目的にあった構造を有するゼオライト膜を合成するための基礎データを蓄積する。さらに、膜担体上で層状珪酸塩を緻密に配向制御するために、水溶液系でZnOの配向性の制御を可能にしたキレート効果(T. Kawano et al, Chem. Lett., 35, 442 (2006), Y. Oaki, Angew. Chem. Int. Ed., 46, 4951 (2007))を用いて検討する。また、層状珪酸塩自体、固体酸性を有していないことから、固体酸性の付与という観点から、私たちが開発したpH調整法(Y. Oumi et al., Micropor. Mesopor. Mater., 49, 103 (2001))によるAl, Gaなどの金属の導入を行い、その触媒特性を評価する。

4. 研究成果

まず、既知の層状珪酸塩についてシミュレーションを用いてゼオライト化について検討した。その結果、層間にチタンを含む層状チタノシリケートを用いて新規ゼオライトの

合成の可能性を見いだした。そこで、実際に実験によりゼオライト化を試みた。用いる層状チタノシリケートの層と層の重なりが x 軸、y 軸方向にそれぞれ 1/2 ずれているため、層間に存在するシラノール基の配置が脱水重縮合に適した状態になっていない。層状珪酸塩からのゼオライト化において、層間に存在するシラノール基の配置を制御が重要であり、様々な有機分子を層間にインタカレーションすることにより、層間のシラノール基位置の制御を試みた。最初に、様々な炭素鎖の 4 級アミンおよび 1 級ジアミンを用いて、層状チタノシリケートの層間へのインタカレーションを試みたが、有機分子が層間に入った場合に観察される層間膨張は観察されなかった。このことは、4 級アミン 1 級ジアミンは層状チタノシリケート層間にインタカレーション出来ないことが明らかとなった。次に、1 級アミンを用いて層状チタノシリケートへのインタカレーションを試みた結果、1 級アミンは層間内に挿入され、層構造に基づく (001) 面に起因する XRD ピークは低角度側にシフトした。また、1 級アミンの炭素鎖を変化したところ、アミンのアルキル基の炭素数と (001) から計算される層間距離が、一次の関係を持つことが明らかとなり、層に対し約 58° の傾きで 2 分子が挿入されている事が明らかとなった。1 級アミンを用い、層間を上げたサンプルに対し、1 級ジアミン処理を施す事で、直接は挿入できない 1 級ジアミンを挿入できる事が明らかとなった。この際、1 級アミンの時と同様、アルキル基の炭素数と層間距離が一次の関係を持つ事が明らかとなった。その結果、ジアミンは層に対し、約 77° の傾きで 1 分子のみ挿入されている事がわかった。さらに、カルボン酸およびクエン酸を用い、層状チタノシリケートへの層間へのインタカレーションを試みた結果、1 部脱チタンは引き起こされるが、1 段階でゼオライト化が進行していることが明らかとなった。しかし、ゼオライト化の際に有機物が層間にインタカレーションしてしまい、残留してしまうこともわかった。このように、ミュレーションより予測された構造を有するゼオライトの調製に成功した。次に、層状珪酸塩の一つである PLS-1 の配向性の制御を目的に、各種有機アミン、アルコールを添加して合成を行った。また、合成原料の一つである 1, 4-dioxane/Si 比も変化させ、配向性が制御できないかを検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

1. 4-dioxane/Si 比 1.5 以上で PLS-1 を得ることが可能であり、1, 4-dioxane/Si 比が 1, 4-dioxane/Si 比が大きくなるほど、a 軸方向が大きくなり、板状結晶の厚さ方向 (c 軸) が小さくなることがわかった。

次に、アルコールを添加して PLS-1 を合成し

た結果、エタノール、プロパノール、ブタノールを加えることで、結晶サイズが大きくなることがわかった。特にプロパノールを用いた場合、a 軸方向の成長が著しいことも分かった。

さらに PLS-1 合成時にアルカリ源としてトリエチルアミンとトリプロピルアミンなどのアミンを用いたところ、トリプロピルアミンを用いた場合、結晶サイズの大きさを大きくすることがわかった。特に a 軸方向の成長が促進することもわかった。

以上の結果、アルコールやアミンを用いると、a 軸方向の成長を制御できることが明らかとなった。に影響する。アルコールを添加したとき配向性を制御できることわかった。

最後に、ゼオライトを変化させず、異なる様々な合成方法で配向膜の作成できないかを検討した。その結果、種結晶に用いる粒子径および支持体の形状が大きく影響することが明らかとなった。10 μ 以下の種結晶を用いることにより、ピンホールがなく緻密な膜を合成できることもわかった。また、膜合成において、種結晶および膜合成に用いる水性ゲル組成に大きく影響することがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. T. Ikeda, Y. Oumi, K. Honda, T. Sano, F. Izumi, K. Momma, "Synthesis and crystal structure of a layered silicate HUS-1 with a halved sodalite-cage topology", *Inorganic Chem.*, 50, 2294-2301 (2011). (査読有)
2. T. Ikeda, S. Kayamori, Y. Oumi, F. Mizukami, "Structure Analysis of Si-Atom Pillared Lamellar Silicates Having Micropore Structure by Powder X-ray Diffraction", *J. Phys. Chem. C.*, 20, 2024-2032 (2010). (査読有)
3. Y. Oumi, T. Manabe, H. Sasaki, T. Inuzuka, T. Sano, "Preparation of Ti incorporated Y zeolites by a post-synthesis method under acidic conditions and their catalytic properties", *Appl. Catal. A:Gen.* 388, 256-261 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

1. 近江靖則, 中村竜也, 根岸秀之, 池上徹, 榊啓二, 宮本学, 上宮成之, "ブタノール吸着分離におけるゼオライトの構造の影響", ゼオライト研究発表会, C34, 2011年12月2日, 関西大学100周年記

- 念会館
2. 松野大志, 根岸英之, 池上徹, 榑啓二, 姫野嘉之, 大谷内健, 近江靖則 “耐有機酸性を有するゼオライト膜の合成”, 2PB-084, 2011年3月27日, 神奈川大学横浜キャンパス

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近江 靖則 (Oumi Yasunori)
岐阜大学・生命科学総合研究支援センター・
准教授

研究者番号: 50313713