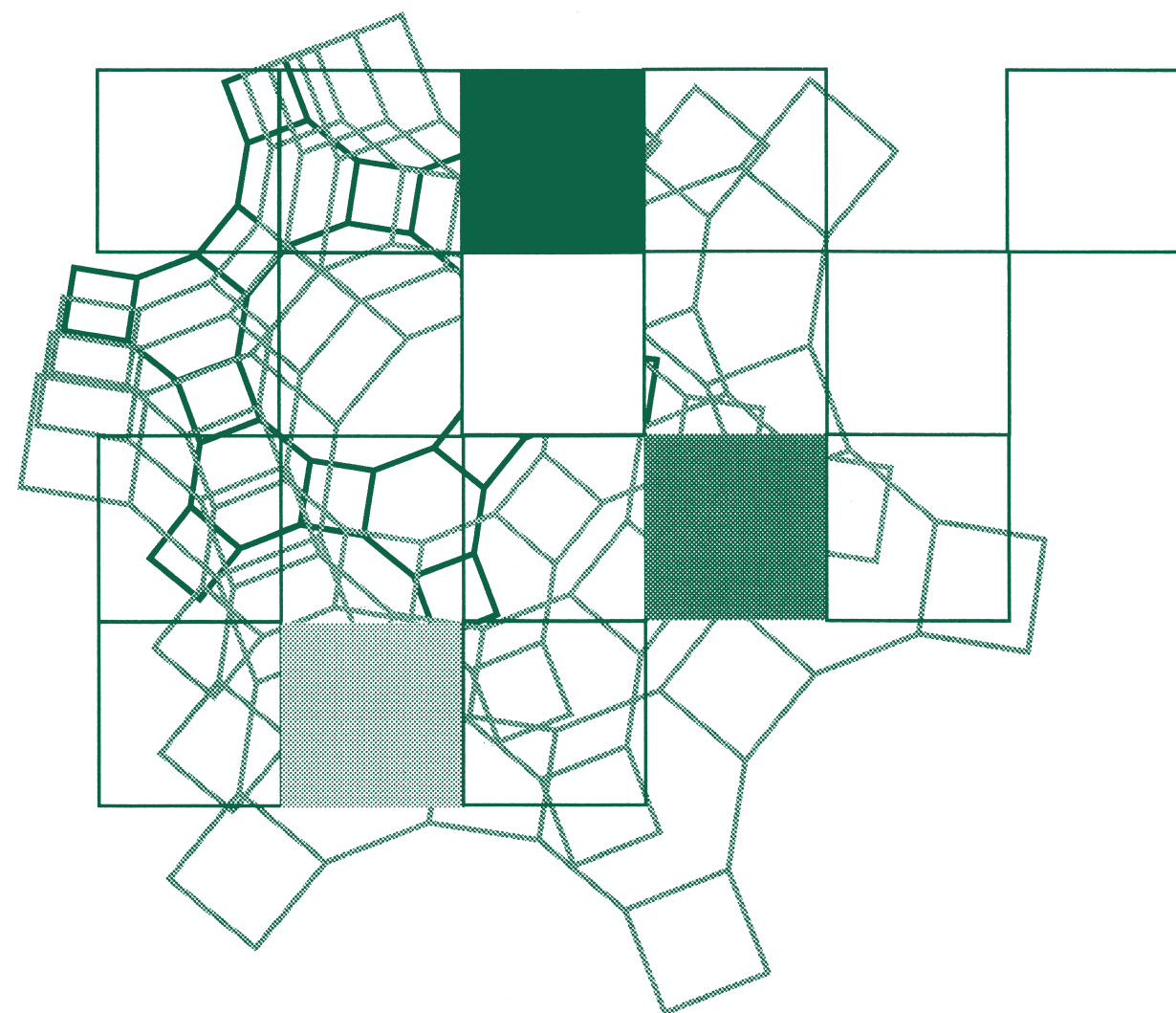


Vol.29
No.2
2012

ゼオライト

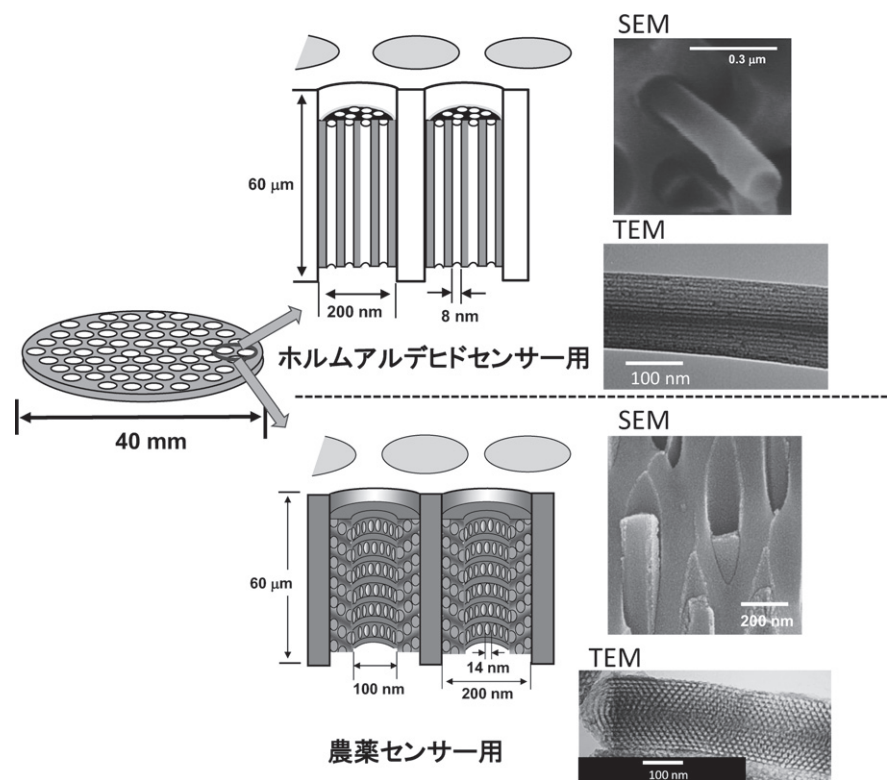


ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

目次

- 解 説 ゼオライトハニカム吸着体の応用例と今後の
展望..... 岡野浩志 ... 37
- 解 説 NH_3 による NO_x 選択還元用 Fe/ゼオライト
触媒 岩崎正興 ... 43
- 解 説 バインダレスゼオライト成形体の創成
..... 奥 智治 ... 55

お知らせ (62) 法人会員名簿 (66)



酵素センサーの性質に合わせて設計した膜の構造

(写真提供：産業技術総合研究所 伊藤徹二，(株)船井電機 下村 威)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 29, No. 2 平成24年6月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印刷 株式会社 国際文献印刷社

《 解 説 》

ゼオライトハニカム吸着体の応用例と今後の展望

岡野浩志

株式会社西部技研

ハニカム吸着体は広い接触面積を有し、軽量でありながら構造体としての十分な強度を有している事が特徴で、大型の気体処理装置として様々な用途に展開されている。本稿ではゼオライトハニカム吸着体の応用例として、VOC濃縮装置とデシカント除湿機の例を紹介する。また今後有望と思われる二酸化炭素分離濃縮の用途を紹介する。

キーワード：ハニカム，ゼオライト，分離，濃縮，吸着

1. ハニカム吸着体の特徴

ハニカムとは蜂の巣状という意味で、ハニカム吸着体の構造上の特徴は、広い表面積を有しながら通気抵抗が低く、軽量でありながら構造体としての十分な強度を有していることである。この特徴を活かすことにより、0.1秒という短い滞留時間で熱および水分を高速交換することを可能とし、あわせて大容量処理に適した空気処理装置の工業化を実現することができる。

ハニカムには製法で分類して、押し出し成型ハニカム、展張ハニカム、コルゲート積層ハニカム等がある。西部技研で用いているのはコルゲート積層ハニカムで、このハニカムは縦横高さ方向それぞれ強度を有しており、積層あるいは巻きつけにより大型化が容易なため、大型空気処理装置用ロータの製造に向いている。

コルゲート積層ハニカムの製法は、シート材料をギヤに通して波付けしながら、波付けしていないシートと貼り合わせて片波成型シートとし、それを波山に接着剤をつけながら円筒状に巻いたり、積層したりして加工する。

図1に現在西部技研でシリーズ化しているハニカ

ムサイズの例を示す。ロータ式空気処理装置の場合、要求性能と圧力損失などの関係からAS-31を中心にその前後のサイズを採用する事が多い。

ゼオライトハニカムロータの製法は、無機繊維紙で製作したハニカムロータを、ゼオライトパウダーと無機系のバインダーで調整したスラリー中にディッピング含浸後、乾燥してゼオライトを担持する。

2. ゼオライトハニカムロータによる空気処理装置
2.1 構造と原理¹⁾

ハニカムロータを用いた空気処理装置は、VOC（揮発性有機化合物 Volatile Organic Compounds 略してVOC）濃縮装置と、除湿用の装置としてデシカント除湿機がある。デシカント除湿機も機能的には水蒸気濃縮装置ということも出来るが、濃縮した水蒸気に価値は無く排気される点が異なる。以下VOC濃縮装置を例として、構造と原理を説明する。濃縮装置は写真1のハニカムロータ、ロータ駆動装置、シール機構付ロータケーシング、ゾーン仕切を持つ前後チャンバ、再生空気加熱ヒータ、送風機などで構成される。濃縮装置の原理は図2に示すように、ハニカムロータに被吸着質（VOC濃縮装置の場合はVOC、デシカント除湿機の場合は水蒸気）を含んだ処理空気を通気することで被吸着質を吸着除去し、被吸着質が除去された空気が処理ゾーンから排出される。ハニカムロータは処理ゾーンで被吸着質を吸着しながら、ロータ駆動装置により数～十数

受理日：2012年1月18日

〒811-3134 福岡県古賀市青柳3108-3

株式会社西部技研

E-mail: okano@seibu-giken.co.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

P	AS-18	AS-20	AS-22	AS-24	AS-26	AS-31	AS-42	AS-50	AS-63	AS-70	AS-85	
H	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	3.4	4.2	5.0	6.3	7.0	8.5	mm
表面積	—	0.85	0.95	1.10	1.50	2.10	2.50	3.00	3.50	4.50	5.20	mm
セル数	6,100	5,400	4,800	4,200	3,500	2,400	2,000	1,700	1,400	1,100	900	m ² /m ³
	900	750	620	500	320	190	120	80	56	40	30	セル/インチ

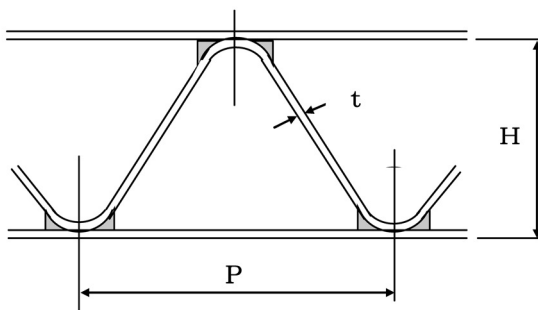


図1 ハニカム形状とサイズ

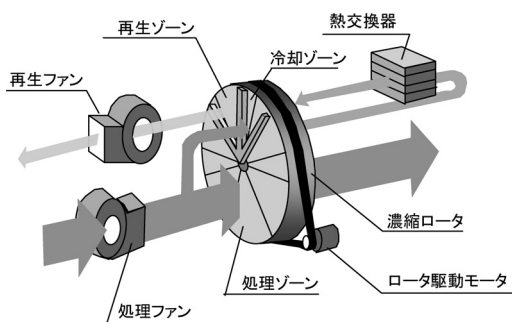


図2 VOC濃縮装置の原理図

rph (風速, ロータ幅, その他の条件によって異なる) の低速で回転し, 処理ゾーンのハニカムは吸着破過する前に再生ゾーンに移動する。再生ゾーンでは加熱空気により被吸着質を濃縮状態で脱着再生する。再生後のハニカムは次に冷却ゾーンに回転移動し, このゾーンではハニカムを再吸着できる温度まで冷却空気で冷却し, 再び処理ゾーンへと回転移動して吸着を開始する。この原理によって処理空気は連続的に処理される。冷却ゾーンは再生用空気を予熱する熱回収効果 (100℃前後) もあり省エネ性が向上する。

2.2 VOC濃縮装置への応用例

塗装工場, 印刷工場, 半導体工場などからの排気

には, 環境負荷が高く有害な VOC が含まれているが, 低濃度大風量であることが多く, 経済的な無害化処理が困難である。このような低濃度大風量の工場排ガスを経済的に処理することを可能にしたのが VOC 濃縮装置である。この装置を設けることによって処理すべき排気風量は例えば 10 分の 1 に減容され, 後段の処理装置も 10 分の 1 の容量に小型化できるため処理システム全体のイニシャルコストは削減でき, 逆に濃度は 10 倍に濃縮できるため自然処理が可能となりランニングコストも抑えられる。処理空気の VOC 濃度数十～数百 ppm を 95% 前後の効率で除去し, 脱着再生ゾーンでは数千 ppm (安全の為, 爆発限界 LEL の 25% を限界として) まで濃縮して取り出すことができる。ハニカムロータは図 2 に示すような, 再生ゾーン: 冷却ゾーン: 処理ゾーン比 $\alpha=1:1:10$ を採用する事が多い。

図 3 は VOC 濃縮装置と燃焼処理装置を組み合わせた VOC 無害化処理システムの例で, VOC 濃縮装置で濃縮脱着した VOC ガスを燃焼炉に投入し, 燃焼無害化して排気する。燃焼炉の効率向上のために燃焼排気と燃焼前空気とを熱交換して熱回収する。さらに熱回収した後の排気と, 濃縮ロータの再生用空気とを熱交換して熱回収し, 濃縮ロータから VOC を脱着再生するための熱源として再利用するので, 送風機以外のエネルギーはほとんど不要な省



写真1 ゼオライトハニカムロータ

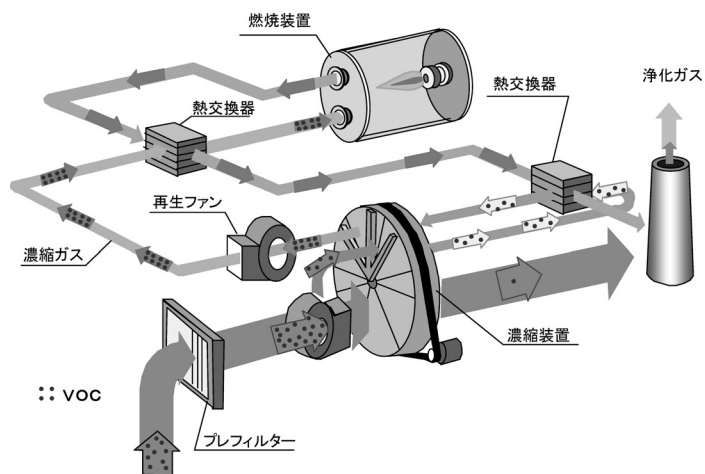


図3 VOC無害化処理システム

エネルギー型VOC処理装置が実現できる。

VOC濃縮ロータは、疎水性ゼオライトと無機バインダーのスラリーに、無機繊維ハニカムを含浸焼結して製作する。疎水性ゼオライトは、ZSM-5型又はY型のハイシリカゼオライトであるが、同じ結晶型でも疎水化度その他の違いによりVOCの種類に対する吸着特性が変化するので、実際にロータを試作、性能試験を実施して、その結果により使い分けている。

工場からのVOC排気は殆どの場合複数の種類のVOCが混合しているので、そのような排気にも対応できるように数種類の疎水性ゼオライトを単品あるいはブレンドする等して、現在表1に示す6種類のラインナップを用意している。UZCRはゼオライト系を、KCPRは活性炭系を表す。各種ロータはそ

表1 VOC濃縮ロータラインナップ

VOC	UZCR					KCPR
	I	II	III	IV	V	
トルエン	◎	◎	○	◎	○	○
キシレン	◎	◎	△	◎	△	○
スチレン	×	×	◎	×	×	×
エタノール	△	○	△	△	◎	△
シクロヘキサノン	◎	◎	○	◎	○	×
シクロヘキサン	○	△	△	○	△	○
アセトン	△	△	○	△	◎	△

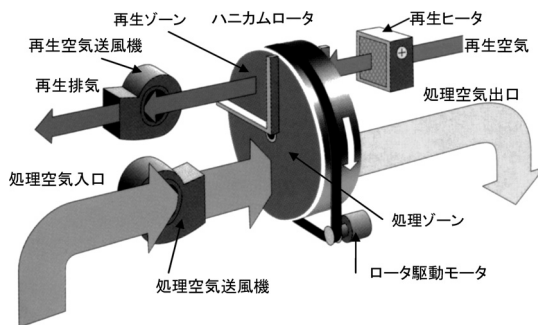


図4 デシカント除湿機標準型

れぞれ特徴があり、適用される条件、VOCの種類によって使い分ける。

2.3 デシカント除湿機への応用例

デシカントとは乾燥剤という意味である。デシカント除湿機は、親水性ゼオライトハニカムロータに処理空気を通気することにより、湿気を吸着除去して除湿乾燥した空気を連続的に供給し、吸湿したハニカムは加熱空気を通気することにより脱着再生する原理の除湿方式である。乾燥用途や特に工業用途において低露点空気を得る目的で多く使用されている。デシカント除湿機のフロー構成は図2に似ているが、濃縮が目的ではなく処理出口空気の水蒸気濃度を出来るだけ下げる目的である為、再生ゾーン：冷却ゾーン：処理ゾーン比 $\alpha=1:1:3$ を採用する事が多い。

さらにデシカント除湿機には、冷却ゾーンの無い $\alpha=1:3$ （図4）や、低温排熱利用型の $\alpha=1:1$ のタイプ以外にも、用途目的に応じて様々なフローが採用されている。

除湿能力としては、低露点除湿用途では出口露点温度（D.P.） $-50\sim-80^{\circ}\text{C}$ で用いられているが、 -100°C D.P.の実用化例もある。

A型、X型の合成ゼオライトを担持した除湿ロータは、吸着力が強い反面比較的高温の再生温度が必要ことから、低露点除湿用途及びプラスチックペレット乾燥機など工業用の用途が主体であったが、近年は比較的低温でも再生可能な合成ゼオライトが開発されたことにより、デシカント空調用途向の除湿ロータも商品化されている。

3. ゼオライトハニカムの今後の展望

今後の展望として、まだ開発途上ではあるがゼオライトハニカムの新しい用途として二酸化炭素濃縮装置を紹介する。

近年益々地球温暖化防止対策として、地球温暖化ガス排出量の削減が求められるようになってきたが、目的を達成するためには複数の対策を平行して、世界的規模で強力に進めていかなくては達成できないと言われている。その対策の一つとして、火力発電所やごみ焼却場などの二酸化炭素固定排出源の排ガスから、二酸化炭素を分離濃縮して地中に貯留したり、樹脂などの原料に再利用したりするなどの研究開発が進められている。西部技研では、飯塚研究開発機構、九大との産学官連携で、ゼオライトハニカムロータを用いて、二酸化炭素を分離濃縮する研究開発^{1,2)}を実施している。

装置としては前述の濃縮装置と基本原理は同じである。しかし濃縮対象の二酸化炭素の濃度は10%前後と、VOC濃縮装置やデシカント除湿機と比較して超高濃度で、しかも再生ゾーンで回収する二酸化炭素濃度は80～100%というように濃度レベルが全く異なっているので、ゾーン比及びフロー構成も図5のように特殊である。

二酸化炭素濃縮装置の原理は図5に示すように、煙道排ガスを吸着ゾーンに導入して二酸化炭素を吸着させ、さらに通過したガスを冷却ゾーンに導入して冷却器（C/C）とロータ間で循環させながら一部を排気する。冷却ゾーンは再生直後の高温のハニカムを、二酸化炭素の吸着が可能な温度まで冷却するのが主目的だが、冷却しながら二酸化炭素の吸着も一部で進行していく。再生ゾーンでは高濃度二酸化炭素ガスをガス加熱ヒータ（H/C）とロータ間を循

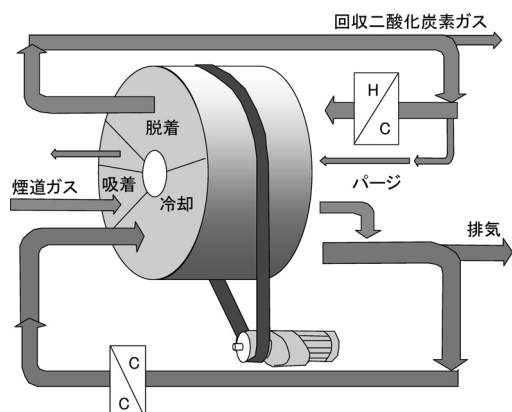


図5 二酸化炭素濃縮装置原理図

環させ、ロータに吸着した二酸化炭素を加熱脱着させる。再生循環経路内のガスは二酸化炭素が脱着されて増量するので、増量したガスを抜き取って回収する。

パージゾーンでは、ロータの回転によってハニカムの空隙に残された低濃度のガスが再生ゾーンに持ち込まれるのを防止する為、再生ゾーンの高濃度二酸化炭素ガスの一部を使ってパージする。

濃縮ロータはA型又はX型ゼオライトを使用しているが、ゼオライトの種類、含浸の方法などで濃縮性能に差がでる。

煙道ガスは排ガス源によって異なるが100～150℃の高温で、湿度も十数～数十%と高湿度なので、図5には示していないが前段で冷却、減湿して濃縮装置に導入する必要がある。二酸化炭素吸着用のゼオライトは、二酸化炭素の吸着性能が優れているものの、水蒸気が共存すると優先的に水蒸気を吸着して二酸化炭素吸着性能が低下するので、濃縮装置に導入するガスは-20～-40℃露点まで減湿して導入する必要がある。

二酸化炭素の分離回収技術はアミン法が先行しており、導入事例も多くあるが、熱容量の大きい水溶液を加熱・冷却するため多くの熱エネルギーを必要とする。そのため高性能アミン液の開発やシステム

の省エネルギー化が進められてきたが、これまで以上の飛躍的な省エネルギー化は困難と見られている。

ゼオライトハニカムロータによる濃縮方法は、乾式法なのでアミン法のように高価な装置材料を必要とせず、装置コストを抑えられる可能性がある。また将来的には、ゼオライトハニカムがアミン液と比較して格段に熱容量が小さいことから、高性能な二酸化炭素吸着材とそれに適したシステムが開発されると、飛躍的に省エネルギー化が出来ると期待されている。

ゼオライトの性能に関しては、水蒸気共存下でも二酸化炭素を吸着するものがあれば理想的であるが、それが望めないにしても比較的低温で水蒸気を脱着賦活できるゼオライトが望ましい。さらに二酸化炭素の脱着には現在の所180℃程度必要であるが、このような熱は有用な用途もあるためもない。140℃程度、出来れば120℃以下で二酸化炭素を脱着できるものがあれば未利用排熱が使用できるので、ランニングコスト的にも非常に有利なシステム開発ができる可能性がある。

4. おわりに

ゼオライトハニカムを応用した空気処理装置の用途例を紹介すると共に、今後の新しい可能性として二酸化炭素分離濃縮の用途を紹介した。二酸化炭素の分離濃縮は将来的に地球環境に貢献する技術として切望されている。ゼオライト開発側の事情も知らず勝手に夢のようなことを書かせていただいたかもしれないが、ゼオライト学会、業界の方々には是非高性能な二酸化炭素吸着用ゼオライトを開発して頂きたいと願って、おわりのことばとしたい。

文 献

- 1) 丸山, 井上, 岡野, 峯元, 松隈 (名古屋2011) 化学工学会第43回秋季大会講演論文集, p. 858.
- 2) 井上, 丸山, 岡野, 峯元, 松隈 (沖縄2011) 第25回日本吸着学会研究発表会講演要旨集, p. 15.

The applied example of the zeolite honeycomb adsorbate and the future prospects

Hiroshi Okano

Seibu Giken Co., Ltd., 3108-3, Aoyagi, Koga-city, Fukuoka 811-3134, Japan

The honeycomb adsorbate has a large surface area and it is characterized by light-weight strong structure, and is applied to various as a large-scale gas processor.

This paper introduces the example of the VOC concentrator and the desiccant dehumidifier as applied examples of the zeolite honeycomb adsorbate. In addition, I will introduce a use of the carbon dioxide concentration from the air to be promising in future.

Key words: honeycomb, zeolite, separation, concentration, adsorbate

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

NH₃ による NO_x 選択還元用 Fe/ゼオライト触媒

岩崎正興

(株)豊田中央研究所

ディーゼル車から排出される NO_x を NH₃ により還元する (Selective catalytic reduction; SCR) 触媒である Fe/ゼオライトの浄化挙動や活性支配因子について調べた内容を概説する。Fe/ゼオライトの NO_x 浄化活性は、Fe の担持法やゼオライトの種類 (細孔構造, Si/Al₂) で変化した。触媒の活性種はイオン交換された Fe 種であり、それを NO₂ の昇温脱離スペクトルで定量できることを明らかにした。触媒の耐久性は結晶子の大きいゼオライトを用いること、および希土類金属を逐次イオン交換することによって向上した。この理由は熱劣化の主因である脱 Al が抑制され、イオン交換 Fe がより多く存在できたためと推定された。NO₂/NO_x が 0% のときに進行する Standard SCR 反応を *in situ* FT-IR、過渡反応挙動解析、および定常状態での速度解析により調べた結果、律速段階はイオン交換 Fe 上で進行する NO から NO₂ への酸化過程であり、この反応を気相の NH₃ が阻害することがわかった。また、NO₂/NO_x 比を変化させることで NO₂/NO_x が 50% の Fast SCR 反応、および 100% の NO₂-SCR 反応も調べ、全 SCR の反応機構を推定した。

キーワード：鉄、ゼオライト、窒素酸化物、アンモニア、選択還元

1. はじめに

窒素酸化物 (NO_x: NO+NO₂) は、酸性雨や光化学スモッグの原因物質であるため、自動車からの排出規制の対象である。自動車から排出される NO_x は、空気中の N₂ がエンジン内での燃料の燃焼時に酸化されて生成する thermal NO_x と、燃料成分中の窒素分 (N 分) が酸化され発生する fuel NO_x に大別され、ほとんどが前者由来の NO_x である。ディーゼルエンジンなどの希薄燃焼エンジンからの排ガスは、酸化性ガスである O₂ を多量に含むため、同じ酸化性ガスである NO_x を還元するには NO_x が還元性ガス (CO, H₂, HC, NH₃ など) と選択的に反応する必要がある。この反応は NO_x 選択還元 (SCR: Selective catalytic reduction) 反応と呼ばれている。SCR 反応の活性温度域は、使用する還元剤の種類および触媒材料で変化するため、使用条件に応じた

還元剤の選定および触媒の設計が必要である。また、触媒に流入するガス流量やガス濃度はエンジンの運転状況により変化するため、反応の律速段階や副反応など反応メカニズムの理解も不可欠である。

ゼオライトを利用した SCR の研究は 1990 年代から活発に行われ、特に Cu をイオン交換して担持した触媒の研究が多く報告されてきた。一方、Fe を担持したゼオライトは、Cu に比べイオン交換効率が低く、低活性なため、研究例は少なかった。しかし 1998 年に Sachtleer のグループがイオン交換効率を向上させる手法として、塩化鉄の昇華を利用した気相イオン交換法 (別名 CVD: Chemical vapor deposition 法) を報告して以来¹⁾、Fe/ゼオライトの状態解析に関する研究が活発化した。また SCR 反応以外にも、N₂O の分解反応²⁾ や HC の選択酸化反応³⁾ にも高活性であったことから、他の反応系への展開も研究された。

ところで、ディーゼル自動車で使用される触媒は、高い耐熱性と耐硫黄 (S) 被毒性が求められるうえ、150℃ 以下の低温から 700℃ 以上の高温まで幅広い温度域で NO_x を浄化する必要がある。NH₃ や尿素 (尿素は加水分解により NH₃ を生成) は NO_x

受理日：2012 年 2 月 16 日

〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1

(株)豊田中央研究所

E-mail: iwasaki@mosk.tytlabs.co.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

との反応選択性が高く、かつ比較的幅広い温度域で活性を示すため、SCRの還元剤種として有望である⁴⁾。また、Feは安価で人体に無害なうえ、高温での蒸散・飛散の可能性が低いため、自動車触媒で用いる元素としては好適である。筆者らはこれまでFe/ゼオライトを用いたNH₃-SCRの研究を進めてきた。本稿の第2項では、様々なFe/ゼオライト触媒の初期状態でのSCR性能と活性支配因子について解説する。第3項では、触媒の耐久性と、活性向上のための触媒改良について報告し、また第4項では、SCR反応機構の解明を目的とした反応解析の結果を概説する。

2. 初期触媒のSCR反応活性

2.1 Fe担持方法の影響⁵⁾

Fe/ゼオライトの触媒活性はFeの担持方法で大きく変化することが分かっており¹⁾、先に述べたCVD法の他にも、有機溶媒を利用した液相イオン交換法⁶⁾、鉄粉を溶解した溶液による液相イオン交換法⁷⁾、高温還元処理による固相イオン交換法⁸⁾など交換効率を上げる様々な手法が提案されている。我々も以下に示す3種の方法で、かつFe担持量を変えた触媒を調製し、状態解析および触媒活性評価を実施した。

触媒調製は、Si/Al₂比が28のMFI型ゼオライトを用い、含浸 (Imp: Impregnation) 法、還元固相イオン交換 (RSIE: Reductive solid-state ion-exchange) 法、およびCVD法でFeを担持した。Imp法は硝酸鉄水溶液にゼオライト粉末を含浸し、RSIE法はImp法で調製した試料をH₂気流中650℃

で処理し、CVD法は脱水処理したH-MFIにFeCl₃粉末を混合しN₂気流中650℃で処理することにより調製した。Feの仕込量を変えることでFe担持量を変化させ、Fe担持量はICP (Inductively coupled plasma) 分析により定量した。いずれの試料も大気中650℃で最終焼成した。以後、触媒表記をFe担持法 (担持Fe量/含有Al量モル比) とする。

Feの状態解析として⁵⁷Fe Mössbauer, UV-VisおよびXRDを実施した⁵⁾。Mössbauerスペクトルは、 α -Fe₂O₃粒子、Fe₃O₄オリゴマー種およびイオン交換されたFe³⁺種に帰属されるピークに分離された。Imp法で調製した触媒は α -Fe₂O₃が多く含まれ、CVD法の触媒はオリゴマー種およびイオン交換Fe種の割合が多かった⁵⁾。UV-VisおよびXRDでは α -Fe₂O₃に帰属されるスペクトルが得られ、その含有割合はImp>RSIE>CVDであった⁵⁾。Imp法による調製では、溶液中のFe³⁺イオンの水和半径が大きいためイオン交換が効率よく進行せず、ゼオライト骨格外に α -Fe₂O₃が析出したと考えられる。一方、RSIE法では、高温還元処理により酸化鉄の一部が還元分解し、細孔内を拡散することで固相でのイオン交換が進行したと考えられる⁸⁾。CVD法では、拡散障壁の低い気相でのイオン交換 ($\text{zeo}-\text{H}^+ + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{zeo}-[\text{FeCl}_2]^+ + \text{HCl}$) を利用するため、液相や固相イオン交換よりも効率が向上したと考えられる。

図1には、各触媒にNO₂を100℃で前吸着させたときのIRスペクトルと、その後昇温脱離 (TPD: Temperature-programmed desorption) したときのTPDスペクトルを示す。IRスペクトルのゼオライ

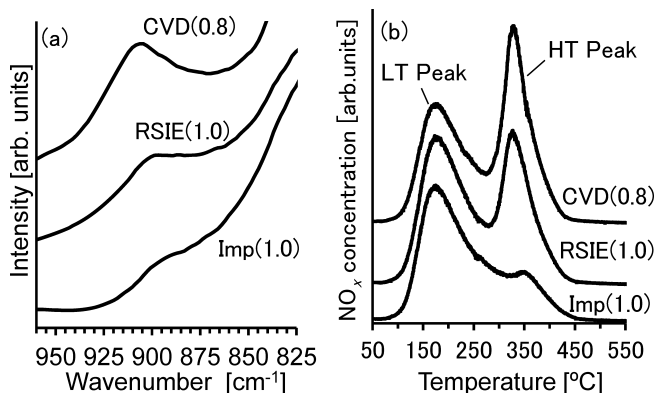


図1 Fe/MFIの (a) NO₂吸着後のIRスペクトル, (b) NO₂-TPDスペクトル

ト骨格振動領域では、Feのイオン交換により出現するピークが 900 cm^{-1} 付近に現れ⁹⁾、その強度はCVD>RSIE>Impの序列となった。これは前述した他の分光法の結果とも一致する。NO₂-TPDスペクトルは、低温側と高温側に二つのピークが現れた。高温側ピーク (HT peak) は触媒により変化し、IRピーク強度と相関した。また、HT peak量はMössbauer解析でのイオン交換されたFe量と概ね一致したことから、HT peakはイオン交換Feに1対1で吸着したNO_xの脱離であると推定した。なお、低温側ピーク (LT peak) はゼオライト細孔内に弱く吸着したNO₂と考えられる。

次に各触媒のSCR反応活性を評価した。SCR反応は0.1% NO, 0.1% NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂Oからなるモデルガスを供給し、温度一定条件でのNO_x浄化率を測定した。図2aは250℃でのNO_x浄化率とFe担持量 (Fe/Alモル比) との関係である。NO_x浄化率はFe担持量よりもFe担持法に大きく依存し、活性序列はCVD>RSIE>Impとなった。これは、状態解析におけるイオン交換Fe量の序列と一致する。そこで触媒活性とNO₂-TPDスペクトルのHT peakとの関係を調べたところ、両者は直線的な相関関係を示し、触媒活性をイオン交換Fe量で整理できた (図2b)。

以上より、SCR反応の活性種はイオン交換Fe種であり、NO₂-TPDの解析によりイオン交換Fe種のみを選択的に定量可能なことを見出した。なお、NO₂はSCR反応において重要な役割を果たす反応ガスの一つであるが (第4項にて解説)、同時に活性Fe種を探るプローブ分子としても興味深い挙動を示すことが、NO₂の吸着・脱離の解析から明ら

かになっている^{10, 11)}。

2.2 ゼオライト種の影響¹²⁾

ゼオライト種の初期活性への影響を調べるため、H型のMFI (Si/Al₂=28, 40, 73, 90), BEA (Si/Al₂=27, 37), FER (Si/Al₂=18), LTL (Si/Al₂=6), およびMOR (Si/Al₂=20, 30, 240) を用いてFeをCVD法により担持した触媒を調製した。以後、触媒表記をゼオライト構造 (Si/Al₂比) とする。図3aは各触媒のNO_x浄化率である。活性の序列はBEA>MFI>FER>LTL>MORとなり、MFIおよびMORではSi/Al₂比が小さいほど (Al量が多いほど) 高活性であった。触媒調製時のFe仕込量はいずれのゼオライトでも同じ (Fe 1120 μmol/g) であるが、担持されたFe量は触媒ごとに異なった。しかし、触媒活性はFe担持量とは相関しなかった (図3b)。

そこで各触媒のイオン交換Fe量を定量するためNO₂-TPDを実施し、NO_x浄化率とHT peakとの関係を調べた (図3c)。その結果、NO_x浄化率はイオン交換Fe量と直線的な相関関係を示した。すなわち、ゼオライトの種類によらず触媒活性はイオン交換Fe量で整理できた。なお、Si/Al₂比が低いほど高活性なのは、イオン交換サイトが多いほどイオン交換Fe量も増えるためと考えられる。また活性序列が3次元細孔で細孔径が大きいBEAやMFI、続いて2次元細孔のFER、1次元細孔のLTLおよびMORであったことから、細孔構造がCVD調製時の塩化鉄の拡散性 (Fe₂Cl₆として拡散する) に影響し、Feイオン交換量を支配したと推定している¹²⁾。

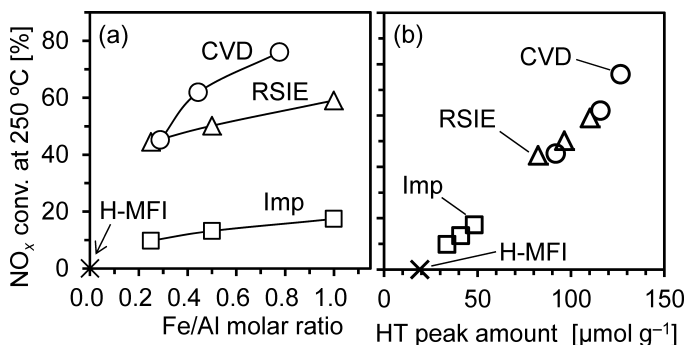


図2 Fe/MFIのSCR反応でのNO_x浄化率に対する (a) Fe/Al比、および(b) NO₂-TPDのHTピーク量の関係

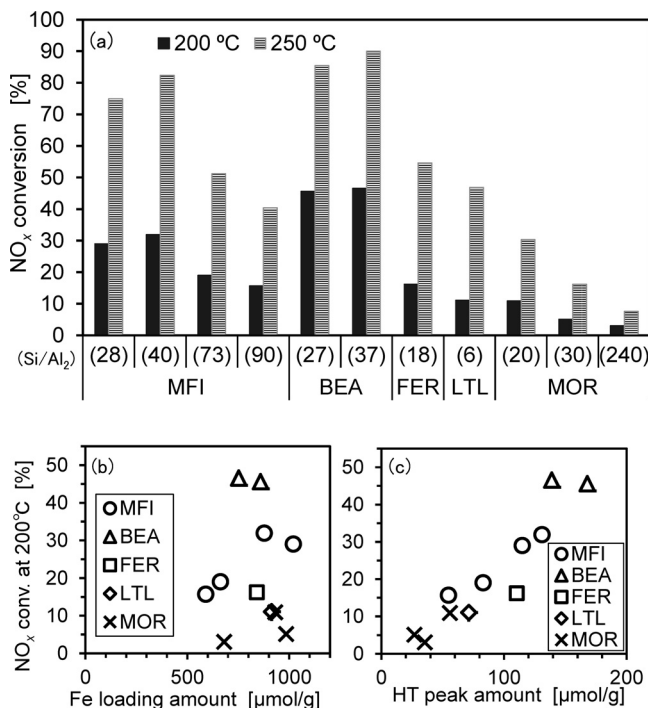


図3 (a) 各触媒のSCR反応でのNO_x浄化率, (b) 200℃浄化率とFe担持量の関係, (c) 200℃浄化率とNO₂-TPDのHTピーク量との関係

3. 耐久後触媒のSCR反応活性

3.1 ゼオライト種の影響¹²⁾

2.2の種々のゼオライトを用いたFe/ゼオライト触媒について、耐熱試験として水蒸気を含む空気を導入し700℃で5時間の水熱処理を施した。また耐S試験として、耐熱試験後の各触媒に30 ppm SO₂を加えた活性評価ガスを300℃で20分間供給してS被毒処理を行い、その後SO₂を含まないガスを500℃で15分間供給することでS脱離処理を実施した。図4aには、初期、耐熱試験後、および耐S試験後のNO_x浄化率を示す。初期で高活性であったBEA (27および37)は、耐熱試験により活性が大きく低下した。一方MFI (28および40)は活性低下が小さく、高活性を維持した。しかし同じ骨格構造であるMFI (73および90)は、耐熱試験後の活性低下が大きく、ゼオライト構造以外の因子も活性低下に影響していると考えられた。一方、耐S試験後は、耐熱試験後と比較するといずれの触媒も活性低下はわずかであった。すなわち、ゼオライト種によらずFe/ゼオライトは耐S性が高いことがわかった。

耐熱試験による活性低下の度合いを数値化するため、初期に対する耐熱試験後の浄化率の比（活性維持率）を求め、ゼオライト結晶子径に対してプロットした（図4b）。その結果、活性維持率は結晶が大きい程高くなった。すなわち、ゼオライト結晶が大きいほど、耐熱性が向上したといえる。これは、大結晶ほど劣化原因である脱Alを引き起こす欠陥サイトが減少し、ゼオライトの熱安定性が向上した結果、活性種であるイオン交換Feの減少を抑制できたためと推定している¹²⁾。

3.2 元素添加による耐熱性向上¹³⁾

Fe/ゼオライトにはFeがイオン交換されていないフリーなH⁺サイトが残存することがNO₂-TPDおよびFT-IRなどから示唆されている⁵⁾。Fe/ゼオライトの脱Alは、このフリーサイトや格子欠陥サイトから進行し、これがイオン交換Feの凝集を引き起こすと考えている。そこでこのフリーサイトを他の金属でイオン交換することで安定化し、Fe/ゼオライトの耐熱性を向上することを目的とした以下の検討を行った。CVD法で得たFe/BEA (Si/Al₂=

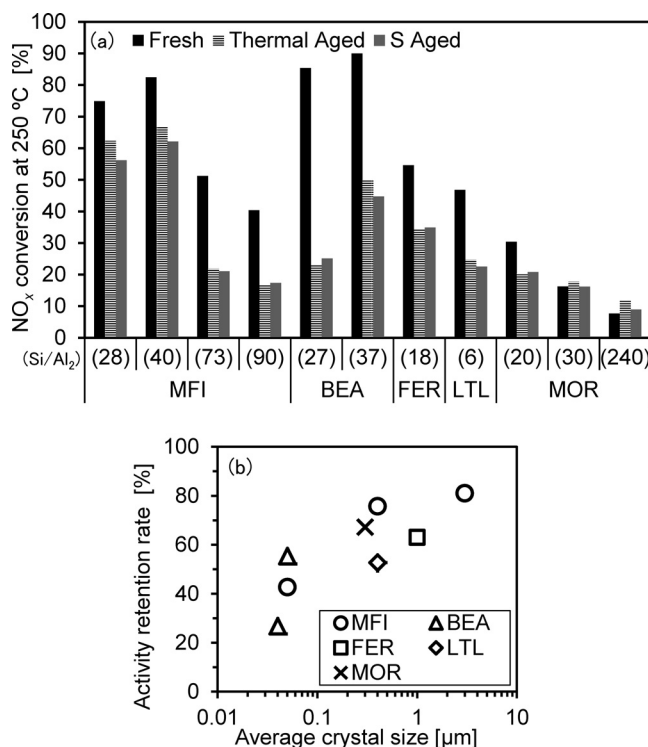


図4 (a) 初期, 700°C 耐熱試験後, および耐熱試験後に耐S試験を行った触媒のSCR反応での NO_x 浄化率, (b) 耐熱試験後の初期に対する活性維持率とゼオライト平均結晶子径との関係

37) を金属元素Mの塩が溶解した水溶液に投入し, 室温で12時間攪拌して逐次イオン交換させた。金属種Mとしてはアルカリ金属, アルカリ土類金属, 希土類金属を検討した。耐熱試験として, 700°Cで5時間水蒸気を含む空気を導入した。

図5aには, 各触媒のFeおよび金属Mの含有量を示す。逐次イオン交換によるFeの減少はわずかであり (10%未満), 一方元素Mの含有量はアルカリ金属>アルカリ土類金属>希土類金属の序列となり, 金属イオンの価数が小さいほど交換率が高かった。これは価数が高い金属イオンはイオン交換されにくいと考えられる¹⁴⁾。アルカリおよびアルカリ土類金属に関しては, イオン交換率が高いことから, フリーサイトのイオン交換に加えて既にイオン交換されていたFeを置換する逆イオン交換も進んだと考えられる。この逆交換されたFeは主にゼオライト骨格外で凝集して Fe_2O_3 として存在することがUV-Visの解析から確認されている¹³⁾。

図5bには耐熱試験後触媒のSCR活性を示す。アルカリおよびアルカリ土類金属を添加した触媒はい

ずれも添加なし触媒よりも活性が低かった。これらの触媒は初期でも低活性であったことから¹³⁾, 添加金属とFeとの逆イオン交換による活性Fe種の減少が主な要因と考えられる。一方, 希土類元素を添加した触媒では, 一部の元素で活性が添加なし触媒を上回った。興味深いことに, NO_x 浄化率は希土類金属イオンの3価のイオン半径に対して山型の関係を示し, これより最適な元素またはカチオンサイズが存在することが示唆された。

希土類元素添加による耐熱性向上の要因を調べるため, 添加なし触媒と最も活性が高かったNd添加触媒について, ^{27}Al MAS NMR, FT-IR, UV-Vis, およびXRDによるキャラクタリゼーションを行った。一般にゼオライトの水熱劣化は骨格内の四配位Alの骨格外への脱Al化によることが多いため, ^{27}Al MAS NMRスペクトルの50 ppm付近に現れる四配位Al由来の強度を初期と耐熱試験後で比較した (図6a)。耐熱試験による四配位Alの減少量は, Nd添加触媒の方が添加なし触媒よりも小さく, Nd添加により脱Al化が抑制されていた。また, ゼオラ

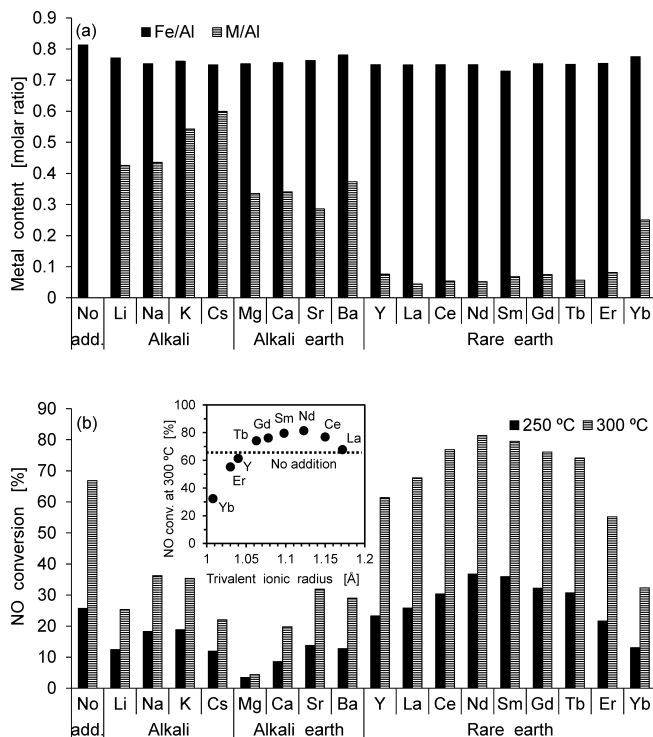


図5 (a) 金属M添加Fe/BEAのFeおよびMの含有量, (b) 耐熱試験後触媒のSCR反応でのNO_x浄化率(挿入図: NO_x浄化率と希土類金属イオン半径との関係)

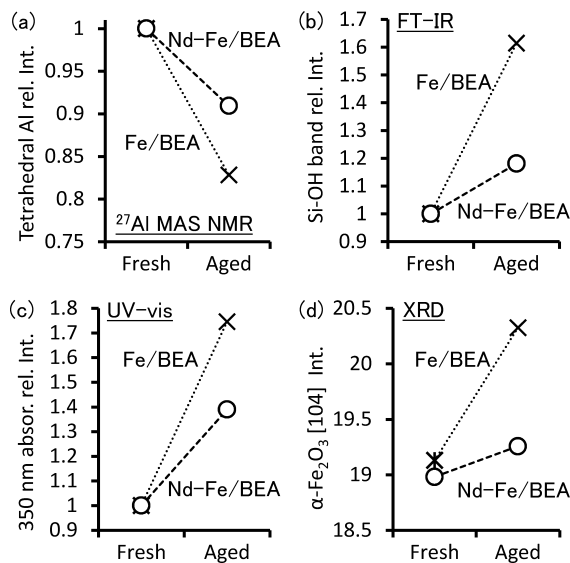


図6 Fe/BEA およびNd添加触媒の初期および耐熱後の (a) ²⁷Al MAS NMRによる四配位Alピークの相対強度, (b) FT-IRによるSi-OHピークの相対強度, (c) UV-Visの350 nm吸収の相対強度, (d) XRDの33°での回折強度

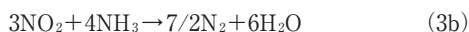
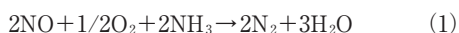
イトの脱Alが進行すると、末端シラノール (Si-OH) 基も増加するため、IR スペクトルの 3735 cm^{-1} 付近の Si-OH 伸縮振動ピーク強度を初期と耐熱試験後で比較した (図6b)。その結果、耐熱試験による末端シラノール基の増加は、Nd 添加触媒の方が小さかった。

脱Alが進行すると、イオン交換サイトに存在したFeが Fe_2O_3 として凝集すると考えられる。そこで凝集した Fe_2O_3 を調べるため、UV-Vis スペクトルの 350 nm での吸収強度、およびXRD スペクトルの 33° 付近の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による回折強度 (104面) について、初期と耐熱試験後を比較した (図6c, d)。その結果、Nd 添加触媒の方が添加なし触媒よりも Fe_2O_3 の形成が抑制されていた。

以上の結果から、一部の希土類金属の添加により耐熱試験後で高い活性を維持できた理由は、希土類金属の逐次イオン交換により脱Al量が抑制され、これにより活性種であるイオン交換Feが耐熱試験後においても多く存在できたためと推定した¹³⁾。なお、最適な希土類金属種が存在したのは、希土類イオンのカチオンサイズだけでなく、その塩基性やイオン交換量なども影響していると考えられ、さらなる解析による検証が必要である。

4. SCR反応解析

SCR 反応は NO_x 中の NO_2 比率が0%のStandard SCR (式1)、50%のFast SCR (式2)、および100%の NO_2 -SCR (式3) の3種に分けられ、Fast SCR の反応速度が最も速いことが特徴である。



一方、エンジン排気中の NO_x の主成分はNOであるため、SCR 触媒の前段にNOを NO_2 に酸化する酸化触媒を配置して NO_2 比率を増加させることで NO_x 浄化率を向上させる試みがなされている。しかしながら、NO酸化活性は温度、ガス流量および反応ガス濃度に依存するうえ、触媒の劣化の度合いによっても変化する。したがって、 NO_2 比率をFast SCR 条件である50%につねに固定することは困難であり、2項および3項で述べてきたようにStandard SCR 活性の高い触媒が求められている。

また、エンジンの運転状況は逐一変化するため、尿素/ NH_3 の供給は定常ではなく間欠的である。よって、還元剤供給/停止時の NO_x 浄化の過渡的な挙動の理解も不可欠である。そこで、イオン交換Fe上でのStandard SCR 反応を理解するため、FT-IR による表面反応解析、 NH_3 供給停止時の過渡反応解析、および定常条件での反応速度解析の結果を4.1~4.3項で解説し、4.4項では全SCR 反応の反応機構について概説する。

4.1 In-situ FT-IRによる表面反応解析

NH_3 とNOとの反応であるStandard SCR 反応をFT-IR により追跡した。 NH_3 はNOに比べて吸着力が強いため、 NH_3 とNOが共存する場合、触媒表面上には吸着 NH_3 のみが観測される^{15, 16)}。そこで、 NH_3 を前吸着させた表面にNOと O_2 を導入して表面吸着種を追うことで、SCR 反応を解析した。CVD 法で調製したFe/BEA に 150°C で NH_3 を飽和

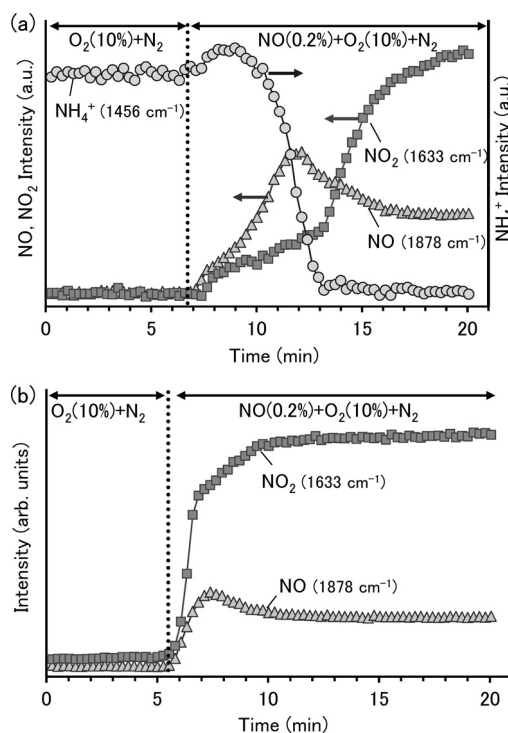


図7 (a) NH_3 吸着あり、および(b) NH_3 吸着なしのFe/BEAへ $\text{NO} + \text{O}_2$ を 150°C で導入したときの *in situ* FT-IR 測定での NH_4^+ 、NO および NO_2 吸着種のピーク強度変化

吸着させ、その後 O_2 および NO を導入すると、吸着 NH_3 に帰属されるピーク (1456 cm^{-1}) が減少するとともに、 NO および NO_2 に帰属されるピーク ($1878, 1633\text{ cm}^{-1}$) が増加した (図 7a)。比較として、 NH_3 が吸着していない表面に NO と O_2 を導入した時のピーク強度の変化も調べた (図 7b)。 NH_3 が前吸着していない場合は NO_2 の強度が NO よりも大きく上回ったのに対し、 NH_3 前吸着時では、吸着 NH_3 が存在している間は NO の方が NO_2 よりも強度が大きかった。Standard SCR の反応機構は、 NO と O_2 から NO_2 が生成し、その NO_2 が NH_3 と反応する機構が推定されている^{17, 18)}。このことから反応の律速段階は NO 酸化による NO_2 生成過程であり、生成した NO_2 は速やかに消費されるため、結果として SCR 反応中は吸着 NO 量が吸着 NO_2 量よりも多くなったと考えられる。律速段階に関しては、SCR 活性と NO 酸化活性との相関性¹²⁾、および後述する (4.3 項) 反応速度解析¹⁸⁾でも同一の結論が導かれている。

4.2 NH_3 供給/停止時の過渡反応解析¹⁸⁾

Standard SCR のガス組成条件において、 NH_3 のみを停止し、再度供給した時の NO_x 浄化挙動を Fe/MFI 触媒を用いて調べた。ガス濃度は 0.038% NO , 0.04% NH_3 , 8% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O とし、入りガス温度は 250°C および 300°C で評価した。図 8a には NO_x 濃度および触媒床温度の変化を示す。 NH_3 停止状態から NH_3 を供給すると Standard SCR 反応が進行し、 NO_x 濃度が速やかに減少し、極小値をとった後、定常状態に達した。触媒床温度は、 NO_x 濃度が極小のときに最も上昇した。これは SCR の反応熱に加えてゼオライトへの NH_3 の吸着熱も発生したためと予想される。次に NH_3 の供給を停止すると、 NO_x 濃度は一時的に減少し、その後増加して入りガス濃度に戻った。一方、触媒床温度は上昇することなく経時的に低下した。これより、 NH_3 の供給/停止時の一時的な NO_x 濃度の減少は、触媒床温の増加だけでは説明できず、過渡的に NO_x の吸着が進行した、もしくは SCR 反応が促進されたためと考えられる。

そこで NO_x の吸着と SCR 反応の促進の影響を切り分けるため、反応で生成した N_2 量を定量する以下の試験を実施した。先ず気相に NH_3 が存在する

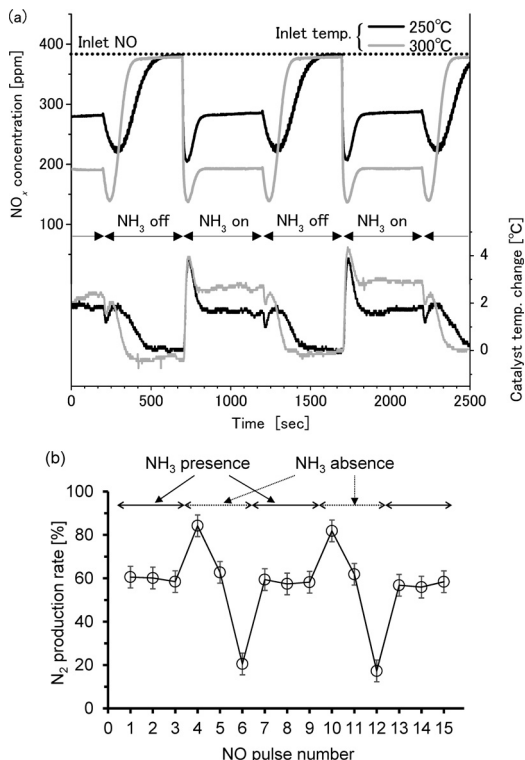


図8 (a) NH_3 供給/停止時の NO_x 濃度波形と触媒床温度変化, (b) NH_3 存在/非存在下での NO パルス導入時の N_2 生成率。反応条件は本文参照

条件下でパルス状の NO を Fe/MFI に導入し、この時生成した N_2 量を測定した。次に NH_3 の供給を停止し、気相に NH_3 が存在しない条件下で NO パルスを導入して生成 N_2 量を測定した (図 8b)。定常の供給ガスは 10% O_2 /He であり、反応温度は 150°C とした。その結果、気相 NH_3 存在下よりも NH_3 非存在下の一回目パルス時の方が、生成 N_2 量が多かった。すなわち、図 8a の NH_3 停止直後に NO_x 濃度が減少した理由は、 NO_x の吸着ではなく、SCR 反応が促進されたためであることがわかった。

以上の結果から、気相中に存在する NH_3 は吸着 NH_3 と NO で進行する Standard SCR 反応を阻害するため、 NH_3 停止時に NO_x 浄化率が過渡的に向上することが明らかになった。

4.3 定常状態での反応速度解析¹⁸⁾

気相 NH_3 による SCR 反応の阻害をより定量的に理解するため、Fe/MFI を用いて NO , NH_3 および

O₂の入りガス濃度を変化させた時の、定常状態で
の反応速度を測定した。図9aは、200、250および
300℃における、SCR反応速度の反応ガス濃度依存
性である。両対数プロットの傾きが見かけの反応次
数に相当し、NOは0.81~0.88次、O₂は0.29~0.34
次、NH₃では-0.11~-0.21次となった。NH₃の次
数が負であることから、NH₃は反応を阻害するこ
とがわかった。

次に、SCR反応の律速段階を吸着NOとO原子か

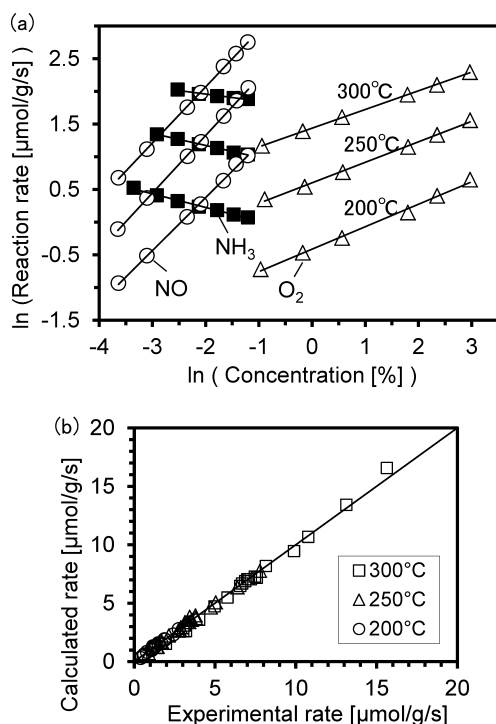


図9 (a) Standard SCR反応速度と反応ガス濃度の両
対数プロット、(b) 実験値と計算結果との相関
性。計算モデルは表1を参照

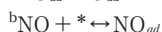
らNO₂が生成する過程であると想定し、Lang-
muir-Hinshelwoodタイプの反応式で測定データを
最小二乗フィットした。実験値と計算値の関係を図
9bに示す。両者は直線的な相関関係を示し、NO₂
生成過程を律速段階とした本モデルの妥当性を確認
した。見積られた各反応の速度パラメータを表1に
示す。NH₃の吸着平衡定数 (K_2) はNOの吸着平衡
定数 (K_1) よりも大きいことから、NH₃の吸着は
NOの吸着よりも強いことが示唆された。これは、
Standard SCR反応条件下ではNH₃が主な吸着種で
あるというFT-IRの結果^{15, 16)}とも良く一致する。
また、この強いNH₃吸着が、律速段階であるNO
酸化過程を阻害しているといえる。律速段階の速度
定数 k_1 は温度とともに増加し、温度変化から見積
もられた活性化エネルギーは68 kJ/molであった。

4.4 SCR反応機構¹⁹⁾

図10aは、Fe/MFI触媒の温度およびNO₂/NO_x
比率をパラメータとしたときのNO_x転化率である。
入りガスのNO_x濃度は380 ppm、NH₃/NO_x比は
1.05に固定している。NO₂/NO_x比として0%が
Standard SCR, 50%がFast SCR, 100%がNO₂-SCR
に相当する。低温域での活性を比較すると、活性序
列はFast SCR > NO₂-SCR > Standard SCRであっ
た。一方、高温域ではNO₂-SCR条件でのNO_x転化
率が80%程度で頭打ちになっている。その理由は、
入りガスのNH₃/NO_x比が1.05であるのに対し、消
費するNH₃とNO_xの比率は4/3 (≒1.33) であるた
めである (式3b参照)。すなわち還元剤であるNH₃
がすべて消費され、残存したNO_xが浄化されない
ためである。図10bは副生成したN₂O濃度である。
N₂Oは主にNO₂-SCR条件で生成し、250℃付近で

表1 Langmuir-Hinshelwoodモデルで最小二乗フィットしたStandard SCR反応速度式の各種速度パラメータ

Temp.	k_1^a [μmol g ⁻¹ s ⁻¹]	K_1^b [atm ⁻¹]	K_2^c [atm ⁻¹]	K_3^d [atm ⁻¹]
200℃	38	106	238	3.2
250℃	217	33	145	5.7
300℃	799	15	44	7.4



$$r_{st} = \frac{k_1 K_1 P_{\text{NO}} \sqrt{K_3 P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_1 P_{\text{NO}} + K_2 P_{\text{NH}_3}) (1 + \sqrt{K_3 P_{\text{O}_2}})}$$

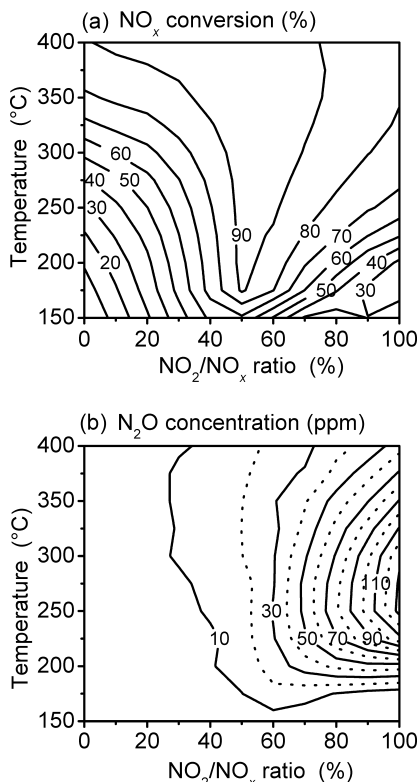


図10 温度および NO_2/NO_x 比率を変えた条件で反応を行った場合の(a) NO_x 浄化率, および(b) N_2O 生成量。触媒: 750°C で耐熱処理した Fe/MFI, NO_x 濃度: 380 ppm, NH_3/NO_x : 1.05, 空間速度: $3.1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$

最大となった。

Standard SCR 反応の律速段階は, 前述したように NO から NO_2 への酸化過程である。また, NO の酸化活性はイオン交換 Fe 量と相関することから, イオン交換 Fe 上で NO の酸化反応が進行すると推定されている¹²⁾。Fast SCR 反応は, イオン交換 Fe 上での NO_3^- 種の NO による NO_2 への還元過程が律速段階であることが明らかになっている^{18, 20)}。一方, NO_2 -SCR 条件では NO_2 と NH_3 から硝酸アンモニウムが生成し, $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ではその分解により N_2O が生成する。 N_2O は最大で 50% の生成選択率を示す (式 3b 参照)。より高温 ($>250^\circ\text{C}$) になると, N_2O の分解や NH_3 による還元反応が進行し, N_2 への選択性が向上する (図 10b)²¹⁾。また, より低温域 ($<180^\circ\text{C}$) では硝酸アンモニウムの触媒上への堆積や触媒からの放出が起こることがわかっている²²⁾。したがって反応機構は図 11 のように推定される。図中には, 各 SCR 反応の律速段階, および活性が発現する温度域も示した。

5. おわりに

自動車からの排ガスに対する規制は, ディーゼルエンジンに限らず, 今後増々厳しい基準となることが予想されている⁴⁾。触媒に要求される条件 (活性温度域, 耐久条件など) は, エンジン仕様や触媒の

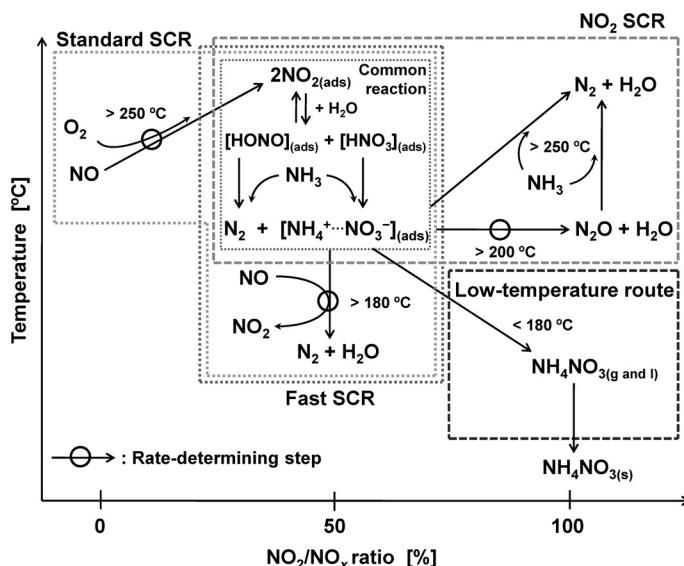


図11 推定されている Standard SCR, Fast SCR および NO_2 -SCR の反応機構¹⁹⁾

搭載位置を含む触媒システム構成、およびその制御方法で変化するため、最適な触媒種も異なると考えられる。今回解説したFe/ゼオライトは尿素/NH₃-SCRにおいて有望な触媒の一つではあるが、その他にもCu/ゼオライト²³⁻²⁶⁾や非ゼオライト系の触媒²⁷⁻²⁹⁾など様々な材料が提案されている。特に最近では、CHA型ゼオライト(SSZ-13やSAPO-34など)にCuをイオン交換担持した触媒が高い初期活性と耐熱性を有することが報告されている²³⁻²⁵⁾。このように、今後もゼオライトが排ガス浄化触媒の開発へ果たす役割は大きいと予想され、課題を解決する新規なゼオライトの創出と基礎物性の理解に期待している。また、著者らもこれらの技術を活かして自動車排ガスのさらなるクリーン化を実現することで、社会に貢献できればと考えている。

謝 辞

本研究に関わった(株)豊田中央研究所の関係者に感謝いたします。

文 献

- 1) H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **42**, 73 (1998).
- 2) K. A. Dubkov, N. S. Ovanesyan, A. A. Shteinman, E. V. Starokon, G. I. Panov, *J. Catal.*, **207**, 341 (2002).
- 3) A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramírez, R. A. Sheldon, *J. Catal.*, **195**, 287 (2000).
- 4) T. V. Johnson, *Int. J. Engine Res.*, **10**, 275 (2009).
- 5) M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, *J. Catal.*, **260**, 205 (2008).
- 6) G. Delahay, D. Valade, A. Guzman-Vargas, B. Coq, *Appl. Catal. B: Environ.*, **55**, 149 (2005).
- 7) R. Q. Long, R. T. Yang, *Catal. Lett.*, **74**, 201 (2001).
- 8) P. K. Roy, G. D. Pirngruber, *J. Catal.*, **227**, 164 (2004).
- 9) Z. X. Gao, S. Qi, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environ.*, **33**, 9 (2001).
- 10) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *J. Catal.*, **273**, 29 (2010).
- 11) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2365 (2010).
- 12) M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B: Environ.*, **102**, 302 (2011).
- 13) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Chem. Commun.*, **47**, 3966 (2011).
- 14) A. V. Kucherov, C. P. Hubbard, T. N. Kucherovala, M. Shelef, *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 285 (1996).
- 15) R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **194**, 80 (2000).
- 16) Q. Sun, Z. X. Gao, B. Wen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, **78**, 1 (2002).
- 17) H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.*, **235**, 241 (2002).
- 18) M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. A: Gen.*, **366**, 84 (2009).
- 19) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. A: Gen.*, **390**, 71 (2010).
- 20) A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.*, **256**, 312 (2008).
- 21) A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Lett.*, **130**, 525 (2009).
- 22) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, *Appl. Catal. B: Environ.*, **70**, 80 (2007).
- 23) J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.*, **275**, 187 (2010).
- 24) D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **102**, 441 (2011).
- 25) S. T. Korhonen, D. W. Fickel, R. F. Lobo, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *Chem. Commun.*, **47**, 800 (2011).
- 26) A. Lorena Picone, S. J. Warrender, A. M. Z. Slawin, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, S. P. Thompson, L. Gaberova, P. L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M. B. Park, S. K. Sung, I.-S. Nam, S. B. Hong, *Microporous Mesoporous Mater.*, **146**, 36 (2011).
- 27) L. Chen, J. Li, M. Ge, R. Zhu, *Catal. Today*, **153**, 77 (2010).
- 28) F. Liu, H. He, C. Zhang, Z. Feng, L. Zheng, Y. Xie, T. Hu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 408 (2010).
- 29) Z. Si, D. Weng, X. Wu, J. Li, G. Li, *J. Catal.*, **271**, 43 (2010).

Fe/zeolite Catalysts for NO_x Selective Catalytic Reduction by NH₃

Masaoki Iwasaki

TOYOTA Central R&D Laboratories, Inc.

Development and characterization of Fe/zeolites for NH₃ selective catalytic reduction (NH₃-SCR) of NO_x emitted from diesel vehicles were conducted. The NO_x reduction activity of fresh samples was dependent on the Fe loading method and the type of zeolite (pore structures and Si/Al₂ ratios). A major factor affecting fresh activity was the number of ion-exchanged Fe sites which can be quantified using temperature-programmed desorption of NO₂. A hydrothermal stability was improved by using larger zeolite crystal size and by sequential ion-exchange of rare earth metals. It was because dealumination which leads to a loss of the ion-exchange Fe was inhibited. Standard SCR (NO₂/NO_x=0%) reaction was investigated by means of *in situ* FT-IR, transient and steady-state reaction studies. The rate-determining step is the oxidation of NO to NO₂, and this step is inhibited by coexisting gaseous NH₃. Finally, overall SCR scheme including Fast SCR (NO₂/NO_x=50%) and NO₂-SCR (NO₂/NO_x=100%) was presented as a function of the NO₂/NO_x ratio and temperature.

Key words: Iron, Zeolite, Nitric oxide, Ammonia, Selective Catalytic Reduction

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

バインダレスゼオライト成形体の創成

奥 智治

(株)日本触媒 GSC触媒技術研究所

シリカ成形体にアルカリ金属と有機構造規定剤 (SDA) とを含浸担持し、加圧水蒸気雰囲気下で結晶化することにより、シリカ成形体自身をケイ素源とするバインダレスゼオライト成形体を合成する方法を開発した。SDA の選択やアルミニウム、鉄などの金属塩の共存により、広範な組成および種類のハイシリカタイプの結晶性メタロシリケートを合成できることから、比較的一般性の高い合成方法と言える。本法により得られるゼオライト成形体は結晶化度が高いうえ、原料に用いるシリカ成形体の外観 (形状) とメソ細孔およびマクロ細孔の構造を保持できるため、工業用触媒開発のために重要となる物性 (成形体の形状や大きさ、細孔容積、細孔径など) を簡便に設計可能である。これらの特長を活用することにより、液安法エタノールアミン製造法においてジエタノールアミンを形状選択的に合成可能なバインダレスゼオライト触媒を開発し、企業化に成功した。

キーワード：バインダレス、成形体、メソ細孔、マクロ細孔、MFI

1. はじめに

MFI 型などのハイシリカタイプのゼオライトは、分子サイズレベルの均質なマイクロ細孔と酸点をもつうえ、耐熱性、酸強度、疎水性などの特性から固体触媒に適した材料である¹⁾。例えば、流動床反応プロセスによるシクロヘキセン水和反応²⁾や気相ベックマン転移反応³⁾などのように工業的にも重要な触媒として知られている。これらのゼオライトは、いわゆる水熱合成法⁴⁾ (hydrothermal synthesis: HTS 法) やドライゲルコンバージョン法⁵⁾ (dry gel conversion technique: DGC 法) などの発展によって、化学的組成、結晶構造、一次粒子の形態などを様々な設計することができる。通常、結晶性の高いゼオライトを合成するためには、ケイ素源、アルミニウム源、アルカリ成分および有機構造規定剤 (SDA) などを含む均質な“水性ゲル (hydrogel)”を前駆体として調製する必要がある。水性ゲルを水熱反応 (HTS 法) や、あるいは水性ゲルを乾燥して得たド

ライゲル粉末を VPT 法⁶⁾ (vapor-phase transport synthesis) や SAC 法⁵⁾ (steam-assisted conversion) により結晶化する工程 (DGC 法) を経て合成されるため、これらの方法で得られるゼオライトは基本的に粉体となる。ハイシリカ型ゼオライト触媒の工業的利用の観点からは流動床反応プロセスだけでなく、触媒分離工程が不要な固定床流通式反応プロセスで使用できることが重要であるが、粉体だと触媒の保持方法や圧力損失が著しく高くなる問題点があり工業的には困難である。流通系で使うにはゼオライトを成形し、さらに、成形物の形状や大きさ、メソおよびマクロ細孔容積とその分布などの形態的特性を制御して、圧力損失を低減させると同時に成形体内部における物質移動速度を向上させて高い触媒有効利用率を実現しなければならない。ゼオライト自体は可塑性や自己焼結性をもたないため通常は無機酸化物をバインダとして添加して成形する必要があるが、無機バインダで成形する場合には上記の形態的特性をある程度制御できる反面、ゼオライトのバインダ成分への埋没や希釈効果による効率の低下、無機バインダによる副反応の発生という新たに生じる問題を考慮しなければならない。

一方、主にゼオライト膜合成の見地から DGC 法を応用展開し、無機バインダの添加なしでゼオライ

受理日：2012年3月21日

〒305-0856 茨城県つくば市観音台1-25-12

(株)日本触媒 GSC触媒技術研究所

E-mail: tomoharu_oku@shokubai.co.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

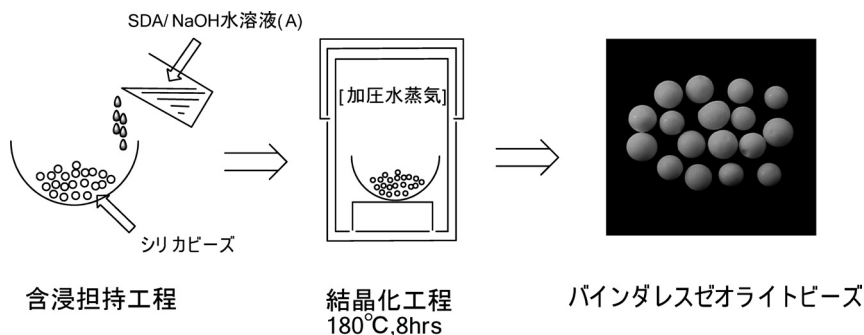


図1 バインダレスゼオライト成形体の合成方法

ト成型物を作製する報告がある。例えば、水上・清住らは⁷⁻⁹⁾、前駆体のドライゲル粉体をディスク状に圧縮成型した後に結晶化することにより、ゼオライト粒子が緻密に凝集して実質的に無機バインダを含まないゼオライトディスクを作製した。また、粒子内部における物質移動速度の改善・向上を目的として、メソ細孔をもつMFI型ゼオライトを合成する様々な方法が研究されている¹⁾。例えば、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液や水熱処理などのポストシンセシス処理法(postsynthesis treatment)により、あらかじめ合成されたゼオライト粒子から脱ケイ素、脱アルミニウムする方法や、カーボンブラックやポリスチレン粒子共存下で水熱合成して得られたゼオライト粒子から共存粒子を焼成除去する方法(macrotemplating method)、多孔性カーボン細孔内でのMFI型ゼオライトの合成(nanocasting method)などがあり、これらの手法によって細孔径が10~100 nmのメソおよびマクロ細孔が形成される。すなわち、DGC法による緻密なゼオライト凝集成型物の作製方法とメソ細孔の形成・修飾法とを組み合わせれば、形態的特性が制御されたバインダレスゼオライト成形体を合成できると予想されるが、研究例は非常に少ないようである。本稿では、当社でジエタノールアミン形状選択的製造用触媒材料として工業的に実用化しているバインダレスゼオライト成形体の合成法¹⁰⁻¹²⁾について紹介する。本法はゼオライト合成反応後の成型工程やメソおよびマクロ細孔を二次的に形成するための工程が不要なシンプルな製法である。市販の非晶質シリカ成形品自体をケイ素源として用いて、水性ゲルやドライゲルなどの前駆体を調製するための煩雑な工程が不要で、かつ、メソおよびマクロ細孔構造に代表される

シリカ成形品の形態的特性を保持したバインダレスゼオライト成形体が得られる特長がある。原料となる多孔質シリカゲルは、成形体の形状、大きさ、細孔容積、細孔径などを高度に制御可能であり多様な物性をもつ製品が一般的に入手可能であることから、ケイ素源として用いるシリカ市販製品の選択がバインダレスゼオライト成形体の形態的特性を制御することと等価になり、工業的利用の観点から優れた合成法である。

2. バインダレスゼオライト成形体の合成

MFI型バインダレスゼオライト成形体の典型的な合成方法は次のとおりである。まず、市販のシリカビーズ(富士シリシア化学(株)社製、CARIAC Q-50, 10-20 mesh)に、水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH)とNaOHの混合水溶液(A)を含浸後、80~100℃で乾燥させることによってSDAとNaOHをシリカ担体上に担持する。その後、加圧水蒸気で180℃、8時間処理するとMFI型シリカライト成形体が得られる(図1)。担持されるSDAとNaOHの量は、混合水溶液(A)の濃度によって調整される。すなわち、含浸される混合水溶液(A)の液量はシリカビーズの吸水量に丁度見合う容量であるから、水溶液(A)の濃度と吸水量の積が各成分の担持量となる。含浸する液量が吸水量より不足していたり、逆に、過剰にあってシリカビーズ外に残っている場合にはSDAとNaOHを均一に担持できなくなってバインダレスゼオライト成形体の結晶化度や形態的特性に悪影響が生じる。

上記のシリカビーズの代わりにリング状などに成形された種々の多孔質シリカゲル成形体を用いると、その形状を保持したバインダレスゼオライト成



図2 種々形態のバインダレスゼオライト成形体の外観

形体が得られる (図2)。また、混合水溶液(A)にアルミン酸ナトリウムや硝酸アルミニウムを溶解させるか、あるいは、常法によりあらかじめアルミナを担持したアルミナ担持シリカ成形体を用いて、混合水溶液(A)を含浸担持して上述の操作を行うと、Al原子がT原子として骨格に取り込まれたバインダレスアルミノシリケート成形体を得られる。アルミン酸ナトリウムを用いる場合はNaOHは必須ではなく、アルミン酸ナトリウムのNa分で代替することができる。

3. バインダレスゼオライト成形体の物性

Si/Al原子比=30, Si/SDAモル比=15, Si/Na原子比=23の条件で合成したバインダレスゼオライト成形体を水洗して乾燥し、粉碎した後に測定したXRDチャートを図3に、SDAを焼成除去した生成物の ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMRを図4に示す。XRDパターンは結晶性の極めて高いMFI構造を示しており、 ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMRの結果と整合性があった。格子外(5,6配位)のAlはほとんど存在しないことと、4配位Alに帰属されるシグナルの半値幅が結晶化前の1384 Hzから960 Hzに狭く変化することとを合わせて考えると、全てのAlがゼオライトのT原子として骨格内に取り込まれていることが示唆される。また、成形体断面や粉碎物粒子のエネルギー分散型蛍光X線分析によれば、生成

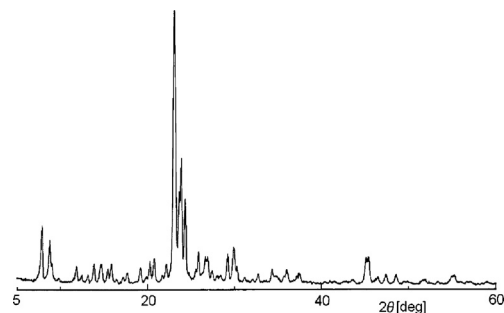


図3 MFI型バインダレスアルミノシリケート成形体(as-made)のXRDパターン

したゼオライト粒子が均質な組成をもつことがわかる。

比表面積およびメソ～マクロ細孔容積(直径4 nm以上)の測定結果を表1に示す。表面積が80 m^2/g のシリカビーズを原料に用いた場合、窒素を用いて測定したBET比表面積が380 m^2/g まで大きくなる一方で、水銀圧入法による測定では24 m^2/g と小さくなった。水銀圧入法による測定では細孔径が4 nm以下のマイクロ細孔の内表面積が測定されないため、これらの表面積変化は、ゼオライト化によるマイクロ細孔の生成を示すと同時に、生じたゼオライトがサブミクロンサイズの微細な結晶粒子から成っていることを示しており、実際のFE-SEM観察結果¹¹⁾と整合性があった。また、図5に示す細孔

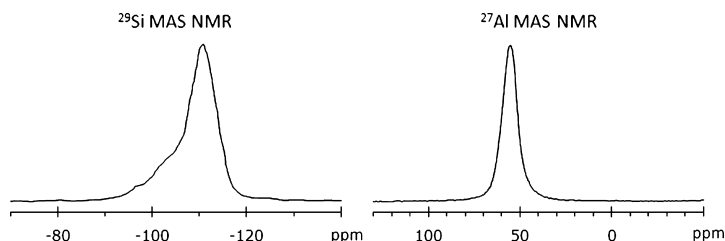


図4 MFI型バインダレスアルミノシリケート成形体の ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMR スペクトル

表1 MFI型バインダレスアルミノシリケート成形体の細孔特性

	BET (m^2/g)	水銀圧入法 (>4 nm)		結晶化度 (XRD ルーランド法)
		Area (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	
MFIゼオライト	380	24	0.97	~100%
シリカビーズ	80	80	1	非晶質

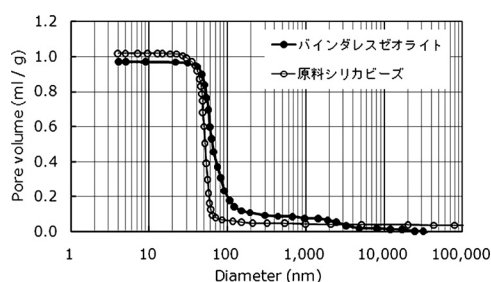


図5 バインダレスゼオライト成形体と原料シリカ成形体の細孔分布曲線 (水銀圧入法)

分布は原料シリカと良く一致しており、これらの結果から、本法により合成されるバインダレスゼオライト成形体は、原料シリカ成形体の外観だけでなくメソおよびマクロ細孔構造が保持されることが明らかである。

4. 他構造のバインダレスメタロシリケート成形体

Alの代わりにホウ素、鉄、ガリウムなどの塩または酸化物を担持した場合には、これらの元素をT原子として取り込んだバインダレスメタロシリケート成形体を得ることができる。これらのメタロシリケートは焼成によってSDAを除去した後に硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換後、熱分解するとプロトン型に変換することができ、こうして得られたH-MFI型アルミノシリケートおよび鉄シリケート成形体は NH_3 -TPDにおいて、HTS法で合成された同構造のアルミノシリケートおよび鉄シリケート

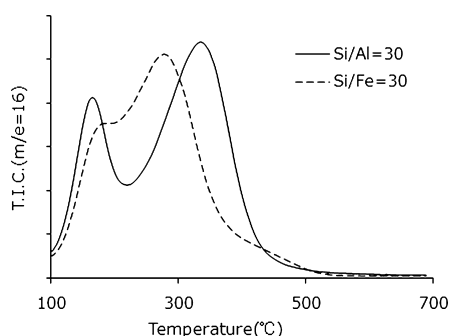


図6 H-MFI型バインダレスメタロシリケート成形体の NH_3 -TPD スペクトル

と同様の脱離曲線を与えた (図6)。これらの結果からもAlやFeなどのヘテロ原子がT原子として骨格内に取り込まれていることがわかる。また、SDAとしてTPAOHの代わりに種々の4級アンモニウム塩を用いると、水熱合成の場合と同一種類のゼオライト構造を有する各種のバインダレスゼオライト成形体を得られる (表2)。

5. 合成条件の検討と考察

Al成分を酸化物としてあらかじめシリカビーズに担持した成形体を用いて、SDAおよびNaOHの担持量と結晶化の関係を調べた (表3)。まず、シリカビーズに硝酸アルミニウム水溶液を含浸担持して焼成し、Si/Al原子比=16のアルミナ担持シリカビーズを調製した。これを加圧水蒸気で処理すると

表2 SDAに対応するバイングレスゼオライト成形体の結晶構造

SDA	Si/Al	Si/Na	Si/SDA	条件	結晶構造
NPr ₄ OH	— ^a	30	100	180℃, 30 h	MFI
NPr ₄ OH	— ^a	30	30	180℃, 8 h	MFI
NPr ₄ OH	300	200	30	180℃, 8 h	MFI
NPr ₄ OH	16	8	20	180℃, 8 h	MFI
NPr ₄ OH	5	4	15	180℃, 3 h	MFI
NBu ₄ OH	24	16	10	170℃, 32 h	MEL
MeNEt ₃ OH	36	28	10	180℃, 48 h	MTW
NEt ₄ OH	30	23	5	170℃, 20 h	BEA
NMe ₄ OH	— ^a	20	5	170℃, 144 h	RUT

^a Al非担持サンプル（シリカライト）

表3 前駆体組成比の影響

entry	サンプル	組成	Al配位数	BET ^b [m ² /g]	XRD ^b
1	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ : [S]	Si ₁₆ Al	4, 5, 6	80	非晶質
2	[S]+NaOH	Na _{1.3} Si ₁₆ Al	4	6	非晶質
3	[S]+TPAOH	Si ₁₆ Al(TPA) _{0.8}	4, 6 ^a	80	非晶質
4	[S]+TPAOH+NaOH	Na _{0.5} Si ₁₆ Al(TPA) _{0.8}	4 ^a , 6	65	非晶質
5	[S]+TPAOH+NaOH	Na _{1.3} Si ₁₆ Al(TPA) _{0.8}	4	380	MFI構造

^a 下線は主成分を表す^b 180℃飽和水蒸気8時間処理後に測定

BET比表面積値が変化しないが、NaOHを担持した後に水蒸気処理すると6 m²/gに低下し、シリカ一次粒子がこの条件下で著しくシンタリングすることがわかる（entry 2）。NaOHの代わりにTPAOHを担持した場合（entry 3）や、Alに対して原子比で0.5当量のNaOHを担持した場合（entry 4）はシンタリングは大きく抑制された。XRD測定の結果、entry 1～4の組成ではゼオライト化せず非晶質な生成物となり、entry 5のみでゼオライト化が進行してバイングレスゼオライト成形体が得られた。また、²⁷Al MAS NMR測定ではシリカ上に担持されたAlはブロードなシグナルを与え4～6配位の混合物であり、これにTPAOHのみを担持する（entry 3）と6配位構造が主成分に変化する一方、NaOHの存在により4配位構造が安定化することがわかった（entry 2, 4, 5）。

これらの実験事実から、Na成分は4配位のAlを安定化するために優先的に消費され、Alに対して過剰に存在するNa⁺がSi-O結合を切断・再結合（シンタリング）する機能をもつと考えることがで

きる。すなわち、含浸担持時にシリカ表面でAlとNaOHとTPAOHが反応して4配位Alの複合体が生じ、さらに、水蒸気処理時には過剰に存在するNa⁺成分がシンタリング作用と類似の機構でバルクなシリカのSi-O結合を切断および再構成すると考えられる。本法によるバイングレスゼオライト生成過程ではケイ素に関する有用な化学的情報が得られていないが、松方ら¹³⁻¹⁶が報告しているDGC法におけるゼオライトの生成過程を参照すると、含浸担持過程あるいは結晶化過程の初期段階でシリカ担体上にSDAと4配位AlとSiからなる中間体ナノ粒子がNaOHの関与によって生成し、この中間体あるいはいったん生成したゼオライトナノ粒子が再構成や再溶解過程を経ることによってシリカ担体上をマイクロメートルオーダーで移動できるのではないかと考えられる。シンタリング作用を伴いながら粒子内部までが均一な組成となってシリカ担体全体がゼオライト化し、その結果、シリカ一次粒子の凝集体である多孔質シリカゲルが均質で微細なゼオライト結晶からなる凝集体に転換されることになり、シ

リカ成形体の形態的特性を保持したバインダレスゼオライト成形体が生成すると推測される。

6. 当社における実用化の例

多孔質シリカ成形体は、吸着剤、触媒あるいは触媒担体として気相や液相条件での固定床プロセスで広く利用されているので、それらの形態を保持したバインダレスゼオライト成形体も固定床での利用に適した形態的物性をもつことになる。特に、構成するゼオライト結晶が微細であることに加え、反応物分子（あるいは生成物分子）がゼオライト粒子に至る（あるいは脱離する）までの道程が細孔径10 nm以上のメソおよびマクロ細孔であり、その細孔容積が0.5 ml/g以上であることから、物質移動の制約を抑制できる観点で理想的な細孔構造をもつ。これらの特長を活かして、当社では固定床反応装置を用いる液安法エタノールアミン製造用の触媒として実用化している¹⁰⁻¹²⁾。

希土類イオン交換MFI型ゼオライトを触媒として用いると、アンモニアと酸化エチレンの逐次的開環付加反応（図7）の遷移状態を規制して形状選択的にジエタノールアミン(DEA)が得られる。この反応系は生成物であるエタノールアミン(EAs)による非選択的自己触媒反応を併発するため、固定床反応向けに利用するMFI型ゼオライト触媒は高活性でなければならない。なぜなら、触媒活性が低くなると自己触媒的な非選択的反応の割合が増加してDEA選択性が低下するからである。本法で得られるMFI型ゼオライト成形体をプロトン型にイオン交換し、これに硝酸ランタンを含浸担持後に熱処理してゼオライト酸点の約20%を La^{3+} でイオン交換した触媒を調製して反応評価を行い、同一組成の粉体ゼオライトに対して30 wt%のアルミナバインダを使用して成形した触媒の評価結果と比較した（表4）。アルミナ成形触媒ではDEA選択性が低下して、トリエタノールアミン(TEA)が増加するうえに、EAsの水酸基へ酸化エチレンが開環付加した副反応生成物が生じた。この結果は、アルミナバインダによる希釈・埋没効果のためゼオライト触媒の見かけの活性が低下して自己触媒反応比率が増加したことと、アルミナバインダを焼結させる加熱過程において、ゼオライト酸点上の La^{3+} イオンの一部がバインダ上へ移動して塩基点が生じ、塩基触媒に

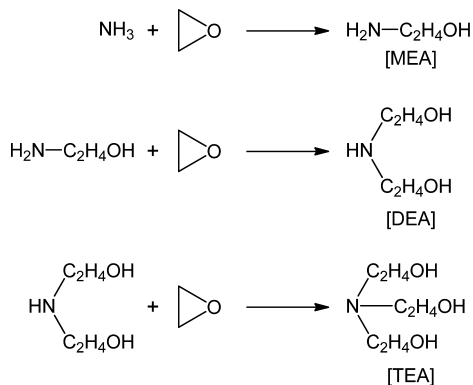


図7 エタノールアミンの生成反応式

表4 DEA合成反応評価結果

wt%	Binder-less	Al_2O_3 -Binder
MEA	69.3	67.8
DEA	30.2	27.1
TEA	0.5	2.0
副生物	trace	2.1

よる副反応（水酸基への酸化エチレン付加）が進行したことに起因する。すなわち、バインダレスゼオライト成形体を触媒材料に用いた場合には、ゼオライト触媒本来の性能が失われることなく発現することになり、ジエタノールアミンの形状選択的な製造方法の実用化に初めて成功した。

7. まとめ

当社が開発したバインダレスゼオライト成形体は、ケイ素源として用いるシリカ成形体の物性設計によって、形状、粒子径、メソおよびマクロ細孔構造等の形態的特性を容易に制御することができる優れた特長を持っている。バインダレスゼオライト成形体の合成工程は、粉体を扱わず、また、含浸、乾燥、加圧水蒸気処理、焼成、水洗およびイオン交換工程など、いずれも簡便な操作であるため、実用レベルにスケールアップすることが容易である点も特徴の一つに挙げられる。ゼオライトの含有率が実質的に100%の成形体なので、イオン交換操作や金属担持などの化学修飾が工業スケールで簡便に実施できる。また、成形体粒子は数10 nmのメソ～マクロ細孔をもち、かつ、成形体を構成するゼオライト結晶（一次粒子）が微細なため、成形体粒子内部の物

質移動や拡散に優位な特性を示し、ゼオライト本来の性能を成形体で実現できる。今後、合成可能な構造の拡張や機械的強度の向上などの技術課題に取り組みながら、ゼオライトを利用する種々の反応触媒への応用をはじめ、さらに、これらの特徴を活かした用途開発を行っていききたい。

文 献

- 1) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams and K. Kaneko, *Chem. Rev.*, **106**, 896 (2006).
- 2) 妹尾鹿造, 中川幸治, 化学工学, **55**, 382 (1991).
- 3) Y. Izumi, H. Ichihashi, Y. Shimazu, M. Kitamura and H. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1280 (2007).
- 4) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 5) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura and E. Kikuchi, *Topics in Catalysis*, **9**, 77 (1999).
- 6) W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li and F. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 755 (1990).
- 7) 水上富士夫, 表面化学, **19**, 658 (1998).
- 8) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pál-Borbély, R. M. Mihályi and H. K. Beyer, *Adv. Mater.*, **8**, 759 (1996).
- 9) S. Shimizu, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Chem. Lett.*, **25**, 403 (1996).
- 10) 日本触媒, 特開2001-58817 (2001).
- 11) H. Tsuneki, M. Kirishiki and T. Oku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1075 (2007).
- 12) H. Tsuneki, *Catal. Surv. Asia*, **14**, 116 (2010).
- 13) T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama and M. Matsukata, *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 159 (1999).
- 14) M. Matsukata, T. Osaki, M. Ogura and E. Kikuchi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **56**, 1 (2002).
- 15) S. Inagaki, K. Nakatsuyama, Y. Saka, E. Kikuchi, S. Kohara and M. Matsukata, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10285 (2007).
- 16) S. Inagaki, K. Nakatsuyama, E. Kikuchi and M. Matsukata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 69 (2010).

Synthesis and Industrial Application of Binder-less Zeolite Moldings

Tomoharu Oku

GSC Catalyst Technology Research Center, Nippon Shokubai Co., Ltd.

Nippon Shokubai has developed the binder-less zeolite moldings which can be synthesized from porous silica moldings as the source silica of the zeolites. The binder-less zeolite moldings were prepared by loading alkali metal and non-volatile structure-directing-agent (SDA) onto the silica moldings, followed by treatment with steam. It seems that this developed method of the binder-less zeolite synthesis has some versatility because various crystal structure of high silica type metallosilicate can be synthesized by the choice of SDAs or the co-existence of hetero-atom compounds, *i.e.*, Al, Fe etc., on silica moldings. The developed binder-less zeolite moldings not only have high crystallinity but also retain the shapes and the meso- or macroporous structures of the source silica moldings. Therefore, the morphological character of the binder-less zeolite moldings, *i.e.*, shapes, size of particle, macropore size and volume etc., can be easily designed. Nippon Shokubai has successfully developed the catalytic process for selective diethanolamine production in the commercial scale using this binder-less zeolite catalyst.

Key words: binder-less, molding, mesoporosity, macroporosity, MFI

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

お知らせ

第20回ゼオライト夏の学校

毎年恒例となっているゼオライト夏の学校も20回を数えるに至りました。本年は日本ベル(株)様のご厚意により、山中湖一樹山荘(山梨県南都留郡山中湖村)で開催します。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手研究者を主な対象として、研究の一線でご活躍の講師の方々に、多孔体の合成、構造解析などの基礎から応用技術を含めたトピックスまで、わかりやすく解説頂きます。また同時に参加者によるポスター発表も企画しています。皆様のふるってのご参加をお待ちしています。開催要項の詳細は逐次ホームページ<http://www.jaz-online.org/>でお知らせする予定です。そちらもご参照下さい。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：石油学会，日本セラミックス協会（一部予定を含む）

後 援：日本化学会，触媒学会，日本吸着学会

会 期：2012年8月29日(水)午後～8月31日(金)午前

会 場：山中湖一樹山荘（〒401-0501 山梨県南都留郡山中湖山中字茶屋の段261）

交 通：新宿より高速バス富士五湖線山中湖村役場前下車徒歩15分

JR 御殿場駅よりタクシー約40分（約7,500円）

富士急行富士吉田駅よりタクシー約25分（約4,600円）

御殿場ICより約45分または山中湖ICより約10分

講師予定：日本ベル 仲井和之氏（吸着による細孔構造の解析）

鳥取大 片田直伸氏（多孔性物質の酸点の構造解析と利用）

大阪府大 阪本康弘氏（電子顕微鏡による多孔性物質の観察）

三菱化学 瀬戸山亨氏（化学産業における原料多様化とゼオライト触媒の役割，今後

の展開）

防衛大 横森慶信氏（ゼオライト単結晶の合成と構造）

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

募集人数：40名程度

申込締切：2012年7月31日(火)

参加費：本会学会会員（協賛・後援学会会員を含む）40,000円，学生25,000円，一般50,000円。テキスト・宿泊費・食事代を含みます。当日会場でお支払い下さい。

世話人：吉武英昭，脇原 徹（横浜国大），仲井和之（日本ベル）

申込方法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡下さい。

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

連絡先：吉武英昭（横浜国立大学大学院工学研究院）

Tel: 045-339-4359, E-mail: yos@ynu.ac.jp

第28回ゼオライト研究発表会

主 催：ゼオライト学会

協 賛：化学工学会，触媒学会，石油学会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本化学会，日本吸着学会，日本セラミックス協会，日本地質学会，日本粘土学会，日本膜学会，有機合成化学協会（予定，順不同）

日 時：2012年11月29日(木)～11月30日(金)

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, Tel: 03-5676-2211, <http://www.towerhall.jp/>）

テーマ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（討論を含めて60分）2件予定
- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表

の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分)

- 3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分)

発表使用機器: 液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込: 総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。7月2日(月)よりゼオライト学会のホームページ(<http://www.jaz-online.org/>)上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

*Web申込が利用できない場合には、7月10日までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切: 8月8日(水)

予稿原稿締切: 10月26日(金)(9月中旬に執筆要領をお送りします。)

予稿送付先: zeolite@apc.titech.ac.jp

登録費: 会員(主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む) 5,000円、学生2,000円、非会員10,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

懇親会: 11月29日(木)講演終了後、同館内にて。参加費5,000円(学生3,000円)の予定

問い合わせ先:

里川重夫(成蹊大学理工学部)

Tel: 0422-37-3757, Fax: 0422-37-3871,

E-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

第25回イオン交換セミナー

テーマ: 挑戦するイオン交換

主催: 日本イオン交換学会

協賛: ゼオライト学会他

日程: 平成24年7月13日(金) 9:50~17:10

会場: 産業技術総合研究所 臨海副都心センター 別館11階第1会議室

〒135-0064 東京都江東区青梅2丁目4番7号

講演予定

イオン交換樹脂への挑戦~

都築信太郎(ダウ・ケミカルジャパン)
吸着材による放射性汚染水対策の挑戦~

三村 均(東北大学)

他

参加予約申込締切: 平成24年7月6日(金)

参加申込方法: 本会 Web (<http://www.jaie.gr.jp>)より「参加申込」フォームに必要事項をご記入の上、お申し込み下さい。

参加費: (予約) 本会会員・協賛学会会員5,000円、非会員8,000円、学生無料
(予約外) 会員・非会員ともに10,000円(学生は予約外も無料です)

懇親会費: 3,000円

参加費支払方法: 郵便振替(加入者番号: 00120-2-155043, 加入者名: イオン交換セミナー)

問い合わせ先: 昭和薬科大学薬品分析化学研究室 鈴木憲子

Tel/Fax: 042-720-1154

E-mail: n-suzuki@ac.shoyaku.ac.jp

第6回触媒道場

主催: 触媒学会

協賛: 日本化学会, 近畿化学協会, 化学工学会, 石油学会, ゼオライト学会, 日本吸着学会(予定)

日時: 2012年8月24日(金) 13:00~8月25日(土) 18:00

会場: 岐阜県長良川スポーツプラザ(<http://www.nagara-sportsplaza.jp/>)

〒502-0817 岐阜県岐阜市長良福光2070-7番地

Tel: 058-295-6300, Fax: 058-295-6301

趣旨: 触媒学会では、産学の若手研究者の研修、交流を目的として、第6回目となる「触媒道場」を開催します。長良川近くの閑静な環境での1泊2日の研修を通して触媒化学の基礎から最先端までを学びます。学生参加者によるポスター発表及び企業参加者による企業PRも開催いたします。

1. 講義(60分)(タイトルは仮題)

「触媒概論」(豊橋技術科学大学) 角田範義

「均一系触媒」(岐阜大学) 小村賢一

「環境触媒」(名古屋工業大学) 羽田政明

「工業触媒」(三重大学) 石原 篤

「固体酸塩基触媒」(愛知工業大学) 丹羽 幹

2. トピックス講演 (45分) (タイトルは仮題)

「触媒反応工学」(静岡大学) 福原長寿

「燃料電池の電極触媒」

(豊田中央研究所) 畑中達也

他 1名

3. ポスターセッション・企業PR

学生参加者によるポスター発表, 企業参加者による企業PR (ポスター1枚分) を初日の夕方の時間を使って行いますので, 奮ってご参加ください。

参加費 (宿泊, 食事代を含む)

触媒学会・協賛学会会員 (法人会員社員も同じ): 25,000円

非会員: 35,000円

学生: 15,000円

参加申込方法

氏名, 所属 (学生の場合は所属研究室まで), メールアドレス, 電話番号, ポスター発表または企業PRの有無, ポスター発表の場合はA4判1ページのPDF原稿, 下記申込先までSubjectに触媒道場申込と記述の上, E-mailにてお申し込みください。

詳しい内容はHP (<http://www1.gifu-u.ac.jp/~lsrc/dia/oumi/dojo/index.html>) をご覧ください。

ポスター発表及び企業PR申込締切

8月10日(金)

参加申込締切

8月17日(金)

申込先・問合せ先

〒501-1192 岐阜市柳戸1-1

岐阜大学生命科学総合研究支援センター
機器分析分野

近江 靖則

Tel: 058-293-2037, Fax: 058-293-2036

E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

第28回日本イオン交換研究発表会

主催: 日本イオン交換学会

協賛: ゼオライト学会他

開催日: 平成24年10月18日(木)~10月19日(金)

会場: 東京工業大学大岡山キャンパス デジタル多目的ホール, コラボレーションルーム, メディアホール (東京都目黒区大岡山2-12-1)

HP: http://www.titech.ac.jp/about/campus/o_map.html?id=03

講演申込:

ホームページ: <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~okada/JSIE2012/>

申込先: JSIE2012@chem.titech.ac.jp

講演申込〆切: 平成24年8月3日(金) 17:00

講演申込方法:

以下の講演申込書式内容をメール本文に明記の上, 上記申込先にご送信ください。なお, できる限り, 同じ研究室・所属の参加者は, 研究室毎に取りまとめてお申し込み願います。

- (1) 講演題目
- (2) 発表様式 (口頭またはポスター)
- (3) 所属
- (4) 発表者 (講演者に○印)
- (5) 申込者氏名
- (6) 申込者連絡先 (所属部課, 所在地, 電話番号, Fax番号, 電子メールアドレス)
- (7) 100字程度の講演概要
- (8) 英文による題目, 氏名, 所属

発表形式: 一般講演 口頭発表: (12分, 質疑3分), ポスター (90分)

[注1] 口頭発表申込件数が多い場合, ポスター発表に変更させていただく場合があります。

[注2] ご自身のPC使用を原則とします。念の為, USBメモリにデータ (Windows Power Point 2007に限る) をご持参ください。

講演要旨: HPに掲載の書式に従って作成し, メールにて下記アドレスに送信ください。

講演要旨原稿〆切: 平成24年9月7日(金) 17:00

提出先: JSIE2012@chem.titech.ac.jp

参加登録: 大会および懇親会への参加登録は、HP
のリンクからお申し込みください。(支払
方法はコンビニ決済または銀行振込)

【事前参加登録〆切】平成24年9月28日(金)

正会員・協賛学会会員 6,000円,

学生 1,000円, 会員外 7,000円

【当日参加登録】事前参加登録〆切以降は当日会
場でお支払ください。

正会員・協賛学会会員 7,000円,

学生 2,000円, 会員外 8,000円

懇親会: 平成24年10月18日(木) 18:00~

会 場: 東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール

懇親会参加費:

【事前参加登録〆切】平成24年9月28日(金)

会員5,000円 学生3,000円

【当日参加登録】事前参加登録〆切以降は当日会
場でお支払ください。 6,000円

問い合わせ先

〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学

実行委員長 岡田哲男(大学院理工学研究科)

Tel & Fax: 03-5734-2612

E-mail: tokada@chem.titech.ac.jp

実行委員 原田 誠(大学院理工学研究科)

Tel & Fax: 03-5734-2233

E-mail: hmakoto@chem.titech.ac.jp

第26回日本吸着学会研究発表会

主 催: 日本吸着学会

協 賛: ゼオライト学会他

会 期: 平成24年11月14日(水), 15日(木)

会 場: (独)産業技術総合研究所 つくばセンター

中央共用講堂(〒305-8561 茨城県つくば
市東1-1-1), 交通アクセスにつきましては,
産総研HPをご参照ください。(http:
//www.aist.go.jp/aist_j/guidemap/tsuku
ba/center/tsukuba_map_c.html)

懇親会: 11月14日(水)(独)産業技術総合研究所
つくばセンター中央内食堂

参加登録費: 日本吸着学会・協賛学会会員: 8,000
円(官・学), 10,000円(産), 4,000円(学
生) 非会員: 10,000円(官・学), 12,000
円(産), 4,000円(学生)

*10月5日までに参加予約および参加登録
費振込みをしていただいた場合は2,000円
割引。

懇親会費: 一般8,000円, 学生5,000円。10月5日ま
でに予約・振込みをしていただいた場合は
2,000円割引。

発表・参加予約申込: 日本吸着学会のWebサイト
(http://www.j-ad.org)よりお申込下さい。
申し込みサイトへのアクセスにはユーザー
名とパスワードの入力が必要です。(ユー
ザー名: jsad, パスワード: gakkai26)
お申し込み後は速やかに予約参加登録費と
予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みく
ださい。(振り込み手数料は各自ご負担く
ださい。)

銀行口座: 常陽銀行つくば並木支店, 普通預金, 口
座番号1394482, 口座名義 第26回日本吸
着学会研究発表会 実行委員長 遠藤 明

発表申込締切: 平成24年9月3日(月)

参加予約締切: 平成24年10月5日(金)

実行委員会(問合せ・連絡先): 〒305-8565 茨城
県つくば市東1-1-1 中央第5-2

(独)産業技術総合研究所 環境化学技術研
究部門 遠藤 明

E-mail: adsorption2012@gmail.com

Tel: 029-861-4653

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成24年5月現在, 五十音順)

- | | |
|--------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 20. 帝人(株) |
| 2. 出光興産(株) | 21. 東京ガス(株) |
| 3. イビデン(株) | 22. 東ソー(株) |
| 4. 宇部興産(株) | 23. (株)豊田中央研究所 |
| 5. エア・ウォーター(株) | 24. 日揮(株) |
| 6. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮触媒化成(株) |
| 7. 花王(株)素材開発研究所 | 26. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 8. クラリアント触媒(株) | 27. 日本ガイシ(株) |
| 9. コスモ石油(株)中央研究所 | 28. 日本化学工業(株) |
| 10. JFEスチール(株) | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 11. JX日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 30. 日本ベル(株) |
| 12. (株)島津製作所 | 31. 日立造船(株) |
| 13. 昭和電工(株)研究開発センター | 32. 富士化学(株) |
| 14. 新東北化学工業(株) | 33. 水澤化学工業(株) |
| 15. スペクトリス(株)マルバーン事業部 | 34. 三井化学(株) |
| 16. 住友化学(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 17. 太陽化学(株) | 36. 三菱レイヨン(株) |
| 18. 太陽日酸(株) | 37. ユニオン昭和(株) |
| 19. 千代田化工建設(株) | |

表紙裏写真の説明

酵素センサーの性質に合わせて設計した膜の構造

(写真提供：産業技術総合研究所 伊藤徹二, (株)船井電機 下村 威)

ホルムアルデヒドセンサー用 (使用酵素：ホルムアルデヒド脱水素酵素, サイズ8 nm) (上), 農薬センサー用 (使用酵素：アセチルコリンエステラーゼ, サイズ14 nm) (下)

編集後記

昨年よりゼオライト誌の編集に携わることになりました。未だ、肝心のプレステッド酸点をもつゼオライトを扱ったことがなく、若干の不安はございますが、これから勉強してまいりたいと思います。さて、私事ですが、私はこれまでゼオライトを触媒研究の対象として扱ってきましたが、他学会の発表会を聴講していくうちに、昨今世の中で強く望まれている軽質油からの燃料転換／原料転換技術についてはまだまだ発展の余地があること、その技術の進歩にゼオライトが極めて重要な役割を負っていることを痛感するようになりました。

ところで、私がゼオライトの研究に携わるようになってから12年が過ぎました。当時は、ゼオライト技術の著しい発展により入門書と実際の技術の開きがとても大きくなっていった時期で、私も含めた初心者の中には、断片的な理解しかできず、ハードルの高さを感じた方も少なくなかったのではないかと思います。そうした中、2000年7月に出版された「ゼオライトの科学と工学」は、まさに待ち望んだ書でした。その書を編集・執筆されたのは、本会との関連の深い先輩方ですが、その時の感謝の気持ちを忘れずに、少しでも会員のみなさまのお役に立つ冊子作りに貢献できればと思っております。(H. A.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

松本明彦 (豊橋技科大)

Editor-in-Chief

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi University of Technology, Toyohashi*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

阿部川弘明 (住友化学)

Hiroaki Abekawa (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka*)

牛尾 賢 (日揮触媒化成)

Masaru Ushio (*JGC Catal. Chem. Ltd., Kawasaki*)

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

小川 宏 (東ソー)

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

里川重夫 (成蹊大)

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

西山憲和 (大阪大)

Norikazu Nishiyama (*Osaka Univ., Toyonaka*)

宮治孝行 (エヌ・イー ケムキャット)

Takayuki Miyaji (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

望月 大 (東京工大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

涌井顕一 (触媒技術研究組合)

Kenichi Wakui (*REACT, Tokyo*)