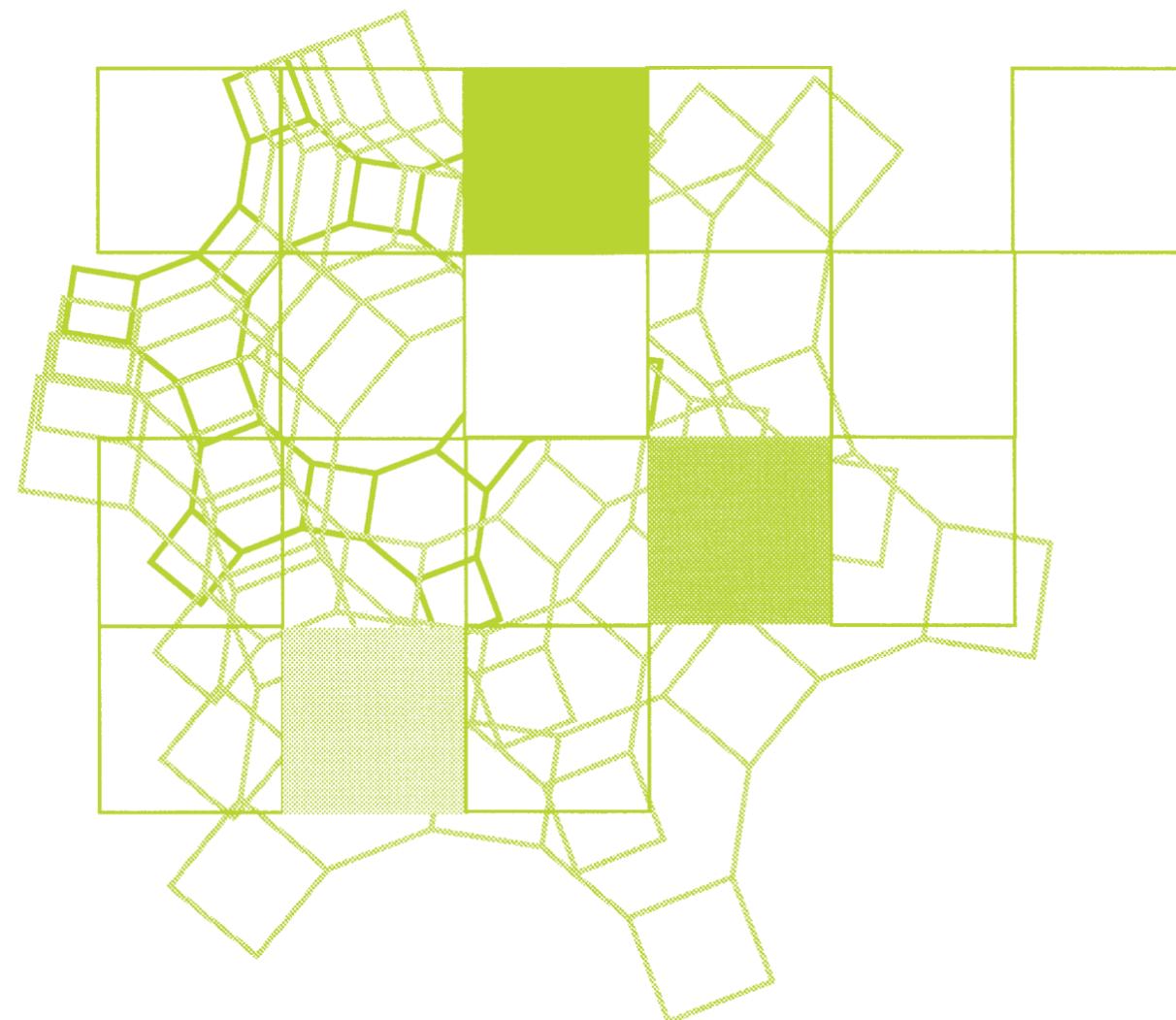


Vol.32  
No.2  
2015

# ゼオライト



## 目次

- 解 説 新規自動車排ガス浄化触媒システムの提案と  
ゼオライトの役割に関する一考察  
..... 小倉 賢 ... 43
- 解 説 MFI型ゼオライト触媒を用いたナフサ関連物質  
接触分解反応の反応工学的解析  
..... 中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫 ... 53

お知らせ (62)  
法人会員名簿 (67)

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite

100 75 50 25  
K  
100 75 50 25

# 世界唯一の粉粒体の総合分析メーカー

## Total Solutions in Particle Characterization

### 自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini II



定容量法により吸脱着等温線を自動測定し、BET多点法による比表面積及び細孔分布を求める装置です。独自の死容積測定法により液体窒素の液面コントロールが不要となり、低価格・コンパクトな専用装置を開発致しました。

- ・全自動吸脱着等温線測定／3検体同時測定／JIS Z 8830対応品
- ・比表面積：0.01m<sup>2</sup>/g以上、細孔分布：0.7～400nm
- ・吸着ガス：N<sub>2</sub>、その他非腐食性ガス(オプション)

低価格・高性能

### 高精度ガス／蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max

—— 高精度なマイクロ孔解析 (超低相対圧 P/P<sub>0</sub>=10<sup>-8</sup> から測定可能) ——



- ・0.013KPa圧力計を搭載し、P/P<sub>0</sub>=10<sup>-8</sup>の超低相対圧から再現性良く吸脱着等温線を測定
- ・弊社が開発したAFSM™により設置環境に依らず、再現性良く測定
- ・比表面積：0.0005m<sup>2</sup>/g以上(Kr)、細孔分布範囲：0.35～500nm(直径)
- ・測定検体数：最大3検体同時測定
- ・吸着ガス：N<sub>2</sub>、Ar、Kr、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、その他有機蒸気
- ・その他：データ解析ソフトにNLDFIT/GCMC細孔分布シミュレーションソフトウェアが付属

### 全自動多検体比表面積測定装置 BELSORP-MR6



流動法により6検体のサンプルを全自動で測定し、BET法により比表面積を求める装置です。前処理と測定を同時に行うことで短時間測定を実現し、ガス混合器(オプション)を用いた多点法による比表面積測定も可能となりました。

- ・測定検体数：6検体
- ・測定モード：BET1点法、BET多点法(オプション)
- ・測定相対圧：0.3、0.02～0.9(オプション)
- ・測定時間：約10分/1検体(前処理時間を除く)

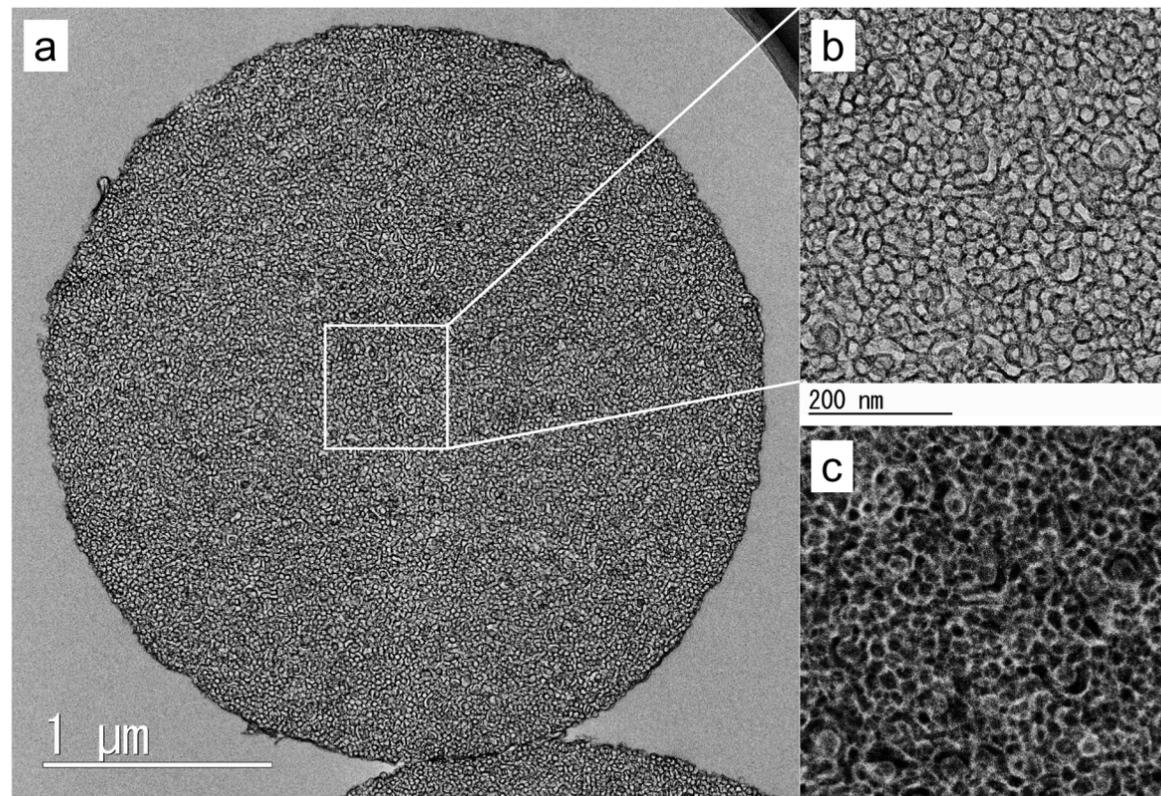
### 触媒分析装置 BELCAT II



触媒分析装置がBELCAT IIに進化しました。検出器の高感度化やガス混合機能の標準化、蒸気導入機能の低価格オプション化を実現しつつ、コンパクト化にも成功しました。ますます強気に触媒研究をサポートいたします。

- ・測定法：常圧流通法
- ・検出器：熱伝導度検出器 (TCD)
- ・温度範囲：-100℃(オプション)～1100℃
- ・測定項目：TPD(昇温脱離)、TPR/TPO(昇温還元/酸化)  
パルス法(金属分散度、OSC)、BET比表面積
- ・その他：ガス分析計オプション(BELMass)を使用し、定性分析による触媒反応も可能

新製品!



球状メソポーラスシリカのTEM像 (a, b), および, bと同視野のSTEM像 (c)

(写真提供：産総研 日吉範人, 松浦俊一)

### その他製品ラインナップ

- **New** ・ナノセンシング吸着量測定装置 BELQCM —— ngオーダーのガス／蒸気吸着量測定に!
- **New** ・多成分高圧ガス吸着量測定装置 BELSORP-VC — 単成分又は最大4成分まで測定可能、最大測定圧 約7MPa
- **New** ・多目的吸着量測定装置 BELSORP-PVT —— 吸着等圧線／吸着等量線／PCT曲線測定。  
\*圧力と温度を同時に制御します。圧力／温度スイング吸着法 (PTSA)、CO<sub>2</sub>回収／貯留 (CCS) やエネルギー貯蔵 (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)のご研究に!
- 自動触媒反応装置 BEL-REA-AT —— 検出器との協調制御で全自動測定。ご要望に応じてカスタマイズ。
- その他各種分離膜評価装置 —— 貫通孔分布測定装置、ガス／蒸気透過量測定装置(耐腐食性)



NIKKISO Group

マイクロトラック・ベル株式会社

<http://www.microtrac-bel.com>

大阪営業所 TEL 06-6841-2161(本社オフィス)  
TEL 06-6452-7672(梅田オフィス)  
東京営業所 TEL 03-5638-4271(両国オフィス)  
TEL 042-392-3378(東村山オフィス)  
名古屋営業所 TEL 052-228-6020

## 《 解 説 》

新規自動車排ガス浄化触媒システムの提案と  
ゼオライトの役割に関する一考察

小倉 賢

東京大学生産技術研究所, 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

自動車排ガス浄化触媒システムの一部として、ゼオライトの特性が必要不可欠な部分を追究してきた筆者らの研究を概説する。

キーワード：自動車触媒, 環境触媒, HCトラップ, SCR, NO直接分解,  $\text{Fe}^{2+}$ イオン

はじめに

アジア諸国のモータリゼーションの急速な発展に伴い、資源・環境・エネルギー対策は焦眉の急を要する。筆者の世代でも、お隣り中国・天安門広場前の自転車で行き交う人々のイメージが記憶に新しく、昨今の自動車排ガスによる大気汚染状況悪化のニュースや町中の渋滞の様子を伝える映像には隔世の感がある。インドを始め二輪車が多数派であった東南アジア諸国においても目の当たりにした現実の車社会は、今後の環境触媒＝自動車触媒システムなどの発展のモチベーションとなっている。

二酸化炭素排出削減に関わって、現在ディーゼル車が再び注目されるようになった。日本では環境悪玉の印象が拭い切れていないが、世界的に期待される内燃機関の自動車である。その日本ではクリーンディーゼル車として、脚光を浴びようとしている。クリーンディーゼル車の排気ガス浄化には、ガソリン車の現行の三元触媒システムが適用できず、新しい触媒システムが開発され続けてきた。時代を追って酸化触媒、PMフィルター、尿素による窒素酸化物還元触媒、アンモニアスリップ用酸化触媒、と多

段化され、今の触媒システムが構築された。こと窒素酸化物の除去に関しては、主にバス、トラックなどの重量車両に対して、尿素の加水分解により生成したアンモニアにより窒素酸化物を還元除去する方式が採用されている。この触媒として、銅をイオン交換したSSZ-13ゼオライトをはじめ、多くのゼオライト担持銅あるいは鉄触媒が利用検討され、一部実用化に至っている。再びゼオライト触媒が輝ける時代の到来である。

そのような期待感の中で、果たしてこれまでどの程度、ゼオライトが自動車触媒に対して効果的な役割を果たしてきたのであろうか。筆者がこれまで関わってきた共同研究等の成果を中心に、その関連研究を紹介し、いま現在筆者らが考える“よりよき解”について考察する。本稿をお読みくださる方々の議論の種にでもなれば幸いである。

炭化水素吸着のためのゼオライト

1950年頃、北米都市部で発生した大規模かつ深刻な大気汚染の原因として、当時の検証の結果から自動車の排気ガスが挙げられた。以降、世界一厳しいと言われたマスキー法の制定が大気汚染対策の飛躍的な進歩につながったとみることができる。マスキー法は実効されなかったとはいえ、自動車触媒技術が学術的にも興味深く進歩し続けられる礎を構築した実績は誰もが認めるであろう。

自動車触媒、いわゆる「環境触媒」が如何に難しい触媒プロセスであるか。筆者は講義などでしばし

受理日：2014年12月27日

〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1

東京大学生産技術研究所, 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

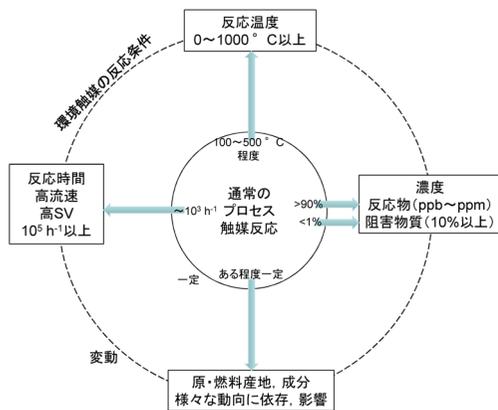


図1 新解釈 環境触媒

ば、東京大学名誉教授の御園生誠先生が図示されたもの<sup>1)</sup>(図1には筆者が加筆したものを示す)を使って説明する。内側円で表される通常の触媒プロセスとは大きく異なり、反応対象物質の濃度に比べて反応阻害性物質の濃度が100倍程度も高い。適用温度あるいは対処しなければならぬ温度範囲が極めて広い。接触時間が $100 \text{ h}^{-1}$ 以上短い。これらが時々刻々変動する。つまり、外側点線円で表される触媒適応範囲の位置すら定まっていない。以上の点が、環境触媒を難しいものとしている。

自動車触媒は、基本的には燃焼排ガスを熱源として、除去対象物質に対する各反応の活性化エネルギーを賄っている。いくら優れた触媒とはいえ、室温(場所によって大きく違うが)付近で酸化反応を促進できるようなスーパー触媒はそれほどはない。しかし、自動車排ガスに含まれる未燃炭化水素HCは、エンジン始動時から数十秒間、触媒が排ガスで温められ活性化される前に総量の7,8割が排出される<sup>2)</sup>。これがすなわちコールドスタート時のHC排出問題である。この課題解決が光化学スモッグ汚染対策の決め手になる。

このコールドスタート時の排出HCを吸着して貯蔵し、排ガス温度の上昇に伴い吸着HCを自発的に脱離させ、すでに活性化された後続の三元触媒 Three-Way Catalyst: TWCへ供給するHCトラップ方式の浄化システムが採用された。HCに親和性を示すゼオライトがこの吸着材候補として挙げられ、様々なハイシリカゼオライトがテストされた<sup>3-7)</sup>。自動車排ガス処理触媒の前段に位置し、より高度な

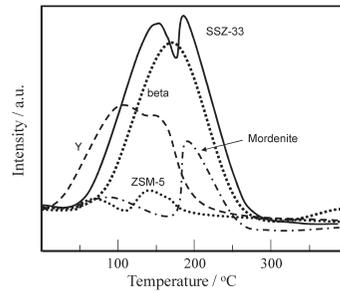


図2 トルエンTPDによる様々なゼオライトのHCトラップ能評価

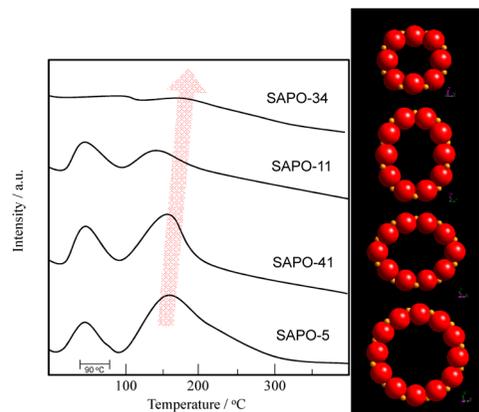


図3 SAPOを用いたHCトラップ能に及ぼす細孔径の影響

水熱安定性が求められるため、ハイシリカゼオライトが検討の中心だったようである。だんだんと上昇する排ガス温度によりTWCが活性化されるまで「時間稼ぎ」することが、本ゼオライト吸着材に求められる本質である。その指標として $200^\circ\text{C}$ 程度までHCを多量に保持することがHCトラップの必要条件となった。我々も様々なゼオライトを検討し、ベータゼオライトが候補として優れていること(図2)、ゼオライト細孔サイズにより有効な炭化水素成分が異なること、細孔サイズが大きいかほど吸着量に優れ、小さいほど保持力に優れたゼオライト吸着材となり得ること、などを提案した<sup>8)</sup>。図3には、本システム検討のHC標準物質であるトルエンを用いて、SAPOの細孔径のみを変化させたときのトルエンTPDプロファイルを示している。いずれもSAPOを用いているため、表面吸着特性は同等と考えている。非常に恣意的に矢印を引いてあるが、細孔径が大きいとトルエン吸蔵容量が大きく、細孔径

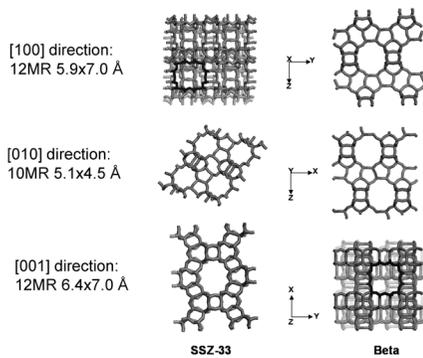


図4 異径細孔が交差するゼオライト SSZ-33 (ベータゼオライトと比較)

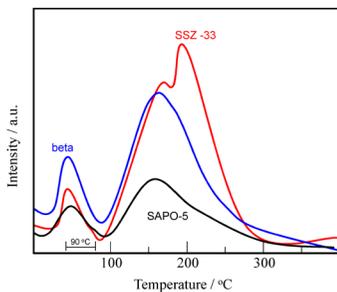


図5 12員環1次元細孔をもつSAPO-5, 12員環3次元細孔構造のベータゼオライトとSSZ-33のHCトラップ能比較

が小さいと脱離スペクトルが高温までテーリングしている様子がうかがえるであろう。そのような検討をしている最中、当時の研究室ボスである大久保達也助教授(当時)がMark Davis教授より提案され提供を受けたSSZ-33というゼオライトを試してみた。当時としてはたいへん珍しく、酸素12員環細孔と酸素10員環細孔が結晶内部で交差する異径細孔系ゼオライト(図4)であったが、すでに石油化学系触媒として特異性を示すといった報告がなされていた。そこで、上記同様トルエンTPDを用いてHCトラップ性能を評価したところ、図5に示すような興味深いプロファイルが描けることがわかった。ベータゼオライトを用いてもこうなる場合があるが、トルエンの高温側脱離ピークがふたつに分裂すること、前者(分裂ピークの低温側)は12員環ゼオライトのものと脱離温度が極めて近いこと、また後者(高温側)は10員環のそれと近いこと、であった。この様子から、「穴に入らせやすく、穴から出しに

表1 HCトラップに適用したゼオライトの物理化学的特性

ゼオライトHC トラップ材	BET 表面積 m <sup>2</sup> /g	細孔容積 cm <sup>3</sup> /g
ベータ (Si/Al=55)	650	0.43
水熱処理後	490	0.35
SAPO-5	235	0.16
水熱処理後	25	0.06
SSZ-33	615	0.48
水熱処理後	570	0.47

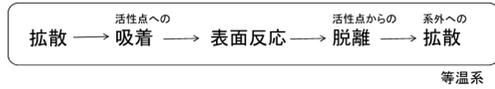
くい」molecular traffic controlが起きているのではないかと想像している<sup>9)</sup>。熱力学的に矛盾無く説明するためには、framework(あるいは細孔内)Al分布の解明が不可欠だと認識している。しかし、同様な細孔システムを有するMCM-68(12×10×10員環の細孔システム)でも効果的にHC脱離を遅らせることが可能であった<sup>10)</sup>ことから、そんなに過大妄想ではないであろうと期待はしている。

とにかく当時は(現在も?)ゼオライトの自動車触媒としての絶対必須条件は高水熱安定性であったが、SSZ-33は実験室での水熱試験程度ではそのマイクロ細孔特性はほぼ失われないことを確認した(表1)<sup>9)</sup>。このような新しいタイプのゼオライトが適用可能な応用分野が、我々が知らないだけで、まだまだ存在する、と期待を大きく持った。

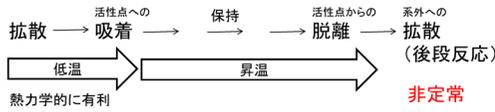
#### 炭化水素吸着・濃縮を利用した反応型HCトラップ=HC reformer trapの提案

HCトラップは「時間稼ぎ」としては素晴らしいシステムである。十分な反応速度あるいは反応の活性化エネルギーを賄うには低いと考えられる温度では、熱力学的に低温有利な吸着を利用しHC回収をおこなっている。しかし、沸点が約110°Cのトルエンを200°C以上にまで吸着保持するためには、ゼオライトの細孔構造や酸点の寄与だけでは限界がある。ナトリウム型ゼオライトを利用するなど、イオン交換サイトにアルカリカチオンを担持することで高温までのトルエン保持が可能であるといった報告例<sup>11)</sup>があるが、共存する水蒸気の影響を考慮するとベストな方法であるとは言い切れない。またそもそも、吸着されたHCを排ガス温度上昇に伴い脱離させるだけでは、後続のTWCの負担に変わりはなく、たとえばTWCの貴金属使用量低減など、元素

## 定常触媒反応



## HC trap



## HC reformer trap

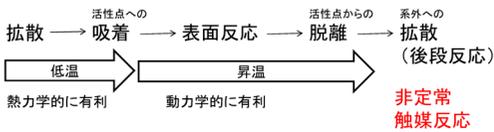


図6 HCトラップ、HC reformer trapとは？

戦略の観点からのメリットはない。

我々はこちらで、HCトラップシステムにもう一度、表面機能を賦活することを提案した(図6)。すなわち、ゼオライトのマイクロ細孔内にHCは濃縮されているので、HCを改質する等の表面反応は動力学的に有利となる。TWCのライトオフ温度を考慮して200℃までの保持能力が求められているため、改質されたHCが元のHCよりも反応性に富む分子であれば、200℃まで「時間稼ぎ」しなくても酸化除去されるではないか！ もしくは、改質HCの高い反応性ゆえに貴金属触媒の負担が軽減され、貴金属の使用量が低減可能なのではないかと考察したところからの提言である。

その目的遂行のため、ゼオライト酸点による吸着機能の他に、Redox可能な金属サイトをゼオライトマイクロ細孔内に併設し、酸化機能の賦活を試みた。図7には、鉄、マンガン、コバルトなどを担持したベータゼオライトでトルエンTPDを行った際の脱離プロファイルを示す。ここで使用しているAl-betaを始め金属担持されたベータゼオライトはすべて、メソポーラスシリカ・アルミナ+金属酸化物を原料にした固相反応法によって結晶化せしめたものである<sup>12)</sup>。市販のベータゼオライトに比べて、本法で合成された金属担持ベータゼオライトは温度幅の広い脱離プロファイルを有することがわかる。この段階で、200℃以上の脱離が総脱離量の50%となっているため、保持力はHCトラップとして合格

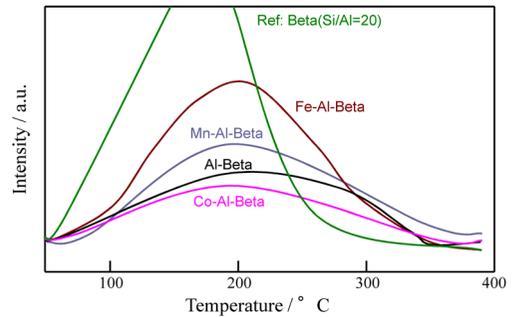


図7 様々な金属種を担持させたベータゼオライトのトルエンTPDプロファイル

ではある。本実験目的はその脱離HCの成分分析であるので、脱離ガスを各温度で吸引採取し、ガスクロマトグラフにて成分分析をおこなった。すると、非常にわずかではあったが、改質成分(このときはベンズアルデヒドと同定された)が検出されることがわかった<sup>13)</sup>。共同研究先の自動車会社でも模擬排ガス試験を行ったところ、TWC後方のコールドスタートHC排出量が通常のHCトラップ(プロトン型ベータゼオライト)を利用したシステムと比較して減少することを確認できた。これは理想的には、部分改質されトラップから放出されたHCがコールドスタート低温域でもTWCで酸化除去されたと考えることができる。

HC reformer trapとは何だったのか？を考えると、実は非定常的な触媒反応プロセスであることに気が付く。トルエン酸化を想定した場合には、通常越えなければならない活性化エネルギー $E_a$ に対して、活性中間体(前述の検討では部分酸化物)を与えるようなルートを提供するのがHC reformer trapである。その活性中間体を経て最終酸化生成物 $CO_2$ にまで酸化されるルートの活性化エネルギーは $E_{a-1}$ 、 $E_{a-2}$ となり、 $E_a > E_{a-1}$ 、 $E_{a-2}$ が成立する場合にはHC reformer trapがシステムとして成立するのである(図8)。活性中間体を経るルートを与える意味において、まさに触媒の役割そのものである。トルエンを代表的なコールドスタートHC成分(オレフィン、芳香族)として検討する例が多く報告されているが、パラフィン系HCでは2,2,4-トリメチルペンタン(イソオクタン)がガソリン排ガス中でもっとも多く排出される。同様にHC reformer trap特性を評価したところ、放出時にプロトン型ゼオライトでイ

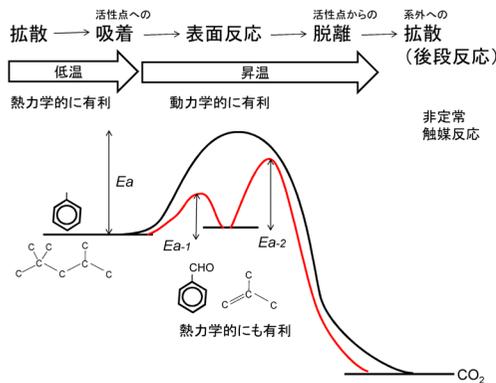


図8 HC reformer trap とは、非定常反応を伴う触媒反応のもの

ソブタンとイソブテンに分解できることがわかり、イソブテンがイソオクタンよりも酸化されやすいことからHC reformer trap性が成立することも明らかになることができた<sup>13)</sup>。

現在も本検討を続けている。いまは、どうせ改質するのなら、吸着濃縮されたHCをCO<sub>2</sub>まで完全酸化して放出することができないかと考えている。そこまでいけば、少なくともコールドスタート時のHCには何も憂慮がなくなる訳である。極めて限定的なゼオライトを使うことで、この完全酸化版HC reformer trapが達成しつつある。この件については、いずれどこかで報告できることと思う。

### NO吸着濃縮+分解エネルギー印加による二段階NO直接分解

さて、問題は一酸化窒素NOである。HC、一酸化炭素CO、ディーゼル煤Particulate Matter: PMなどの「酸化」除去については、これまでも多くの検討がなされ、触媒の指針が明確化されつつある。一方NOについては、化学量論域でのHC、COとの「還元」反応、酸素過剰条件でのHC-SCR (Selective Catalytic Reduction: 選択的「還元」反応) といった反応が適用され、あるいは多くの研究がなされてきた。HC-SCRについてはごく一部で限定的に実用化されたと聞いているが、TWCに匹敵する技術にはいまだなり得ていない。さらにはTWCは、ディーゼル排ガスなどの酸素過剰条件ではNOを選択的に還元することができず、非選択的還元法とも称される。

窒素酸化物の固定発生源対策として、アンモニア

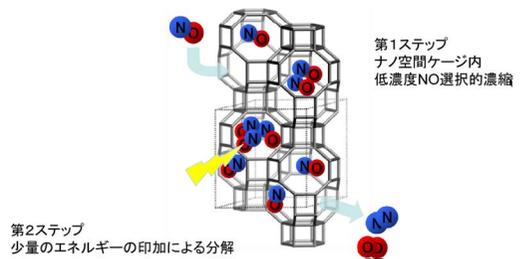


図9 非定常反応による二段階NO直接分解

を還元剤としたSCRが可能であり実用されている。一方アンモニアの毒性のため、車載は困難であると判断されている。最近になり、欧州を中心に、バス、トラックなど大型のディーゼル自動車などの移動発生源対策として、尿素によるSCRが実用化されている。尿素を水蒸気と反応させるとアンモニアを生成させることができるため、アンモニアよりは毒性の低い尿素水をタンクで車載し、排ガス流路途中で噴霧添加してオンボードでアンモニアを生成させるシステムである。したがって、本質的にはアンモニアSCRが移動発生源にも適用されたとみなせる。これで万事解決ではなく、スリップアンモニア対策、尿素タンク積載による重量化、など大型排ガス浄化システムが必須となっている。これは大型自動車でも可能であるが、日本で流行している軽自動車、小型車にはとても難しい。NOは、構成要素を考慮しても直接的に分解して窒素、酸素にすることが一番の理想的な除去の形であろう。しかしこの反応は、いまだに夢の触媒として認知される反応である。

我々はHC reformer trapの成功を機に、非定常触媒反応の実現が必要であろうと考え、二段階に反応を進行させる触媒システムを考案した(図9)。すなわち、

- (1) NOの選択的な吸着濃縮
- (2) 反応エネルギーの印加による分解

である。まずは(1)に関して検討を始めた。

吸着サイトには、NO配位に有利な遷移金属系で、なおかつ車載性も考慮し、鉄イオンをイオン交換担持することとした。鉄イオンは通常Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>がゼオライト中に安定に存在し得る。Fe<sup>2+</sup>イオンが酸素共存下においてもNOを選択的に吸着できる能力は、ヘモグロビン中のヘム鉄(Fe<sup>2+</sup>)が酸素吸着中

心となっていることから想像した。一酸化炭素中毒現象は、大気中に21%の濃度をもつ酸素でも数十～数百ppmの一酸化炭素によってヘモグロビンへの酸素吸着が阻害され、血中(脳内)酸素濃度が低下するものである。すなわち、酸素過剰条件においても一酸化炭素を選択的に強吸着する能力が、 $\text{Fe}^{2+}$ にはあるものと考えられる。その $\text{Fe}^{2+}$ は、硫酸塩を使い、水溶液中からゼオライトにイオン交換担持している。硫酸塩は $\text{Fe}^{2+}$ による青々とした呈色がみられるが、水溶液中に溶解させしばらく時間が経過すると、茶色く変色する。これは溶存酸素により $\text{Fe}^{2+}$ が $\text{Fe}^{3+}$ に酸化されていることを示す。つまり、 $\text{Fe}^{2+}$ は配位子によって錯化していれば、酸素による酸化作用を受けづらくなり、安定に存在し得ることを意味する。想定通り、ゼオライトにイオン交換担持された $\text{Fe}^{2+}$ は青く呈色し、焼成などのポスト処理中でも青く安定に存在していることが確認された。ただし、イオン交換操作中の水溶液中の水和 $\text{Fe}^{2+}$ イオンは酸化されやすいため、酸化防止剤としてアスコルビン酸をイオン交換溶液に共存させている。また、 $\text{Fe}^{2+}$ の定量には水素TPRを利用し、Fe全担持量から酸化物、 $\text{Fe}^{3+}$ を区別することで $\text{Fe}^{2+}$ 担持量を算出していることに注意していただきたい。

図10には、最も典型的なゼオライトに $\text{Fe}^{2+}$ をイオン交換担持したサンプルで、NO吸着に対するFe量依存性を示す。FAU, MFI, LTAとSi/Al比が異なるため、 $\text{Fe}^{2+}$ 交換容量に差はあるものの、以下のような傾向を読み取ることができると考えている。すなわち、FAUはFe量を増大させてもNO吸着量が低い値で飽和した。MFIはハイシリカ(Si/Al=12, 東ソー製)であるがゆえに、Fe交換量とともにNO吸着量が増大するものの、Fe交換量が低いレベルから伸

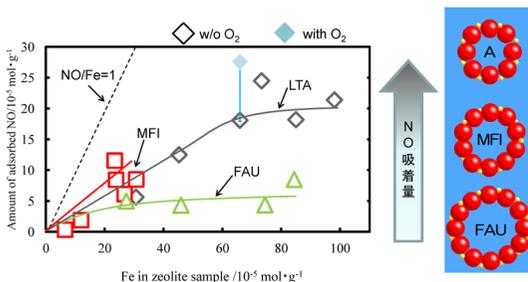


図10 LTA, MFI, FAU担持 $\text{Fe}^{2+}$ 上へのNO吸着

長しなかった。それらと比べると、LTAはFe交換容量が大きく、かつテストしたサンプルの中では大きいNO吸着容量を示すことがわかる。この段階で、細孔径が小さくなるにつれてNO吸着容量が増大している傾向にあると予想されたが、科学的な説明や根拠に乏しかった。一方注目すべきは酸素共存下でのNO吸着試験であり、酸素共存させてもNO吸着容量にほとんど変化が見られなかった。また $\text{Fe}^{3+}$ をイオン交換担持したLTAゼオライトにはNO吸着能はほぼみられなかった。このことは、ゼオライトに対して3価の多価カチオンがイオン交換されにくく、NOを吸着しない酸化鉄の形で担持された可能性と、本質的に $\text{Fe}^{3+}$ にNOが吸着しない可能性と、まだ両面考えられる。ただし、 $\text{Fe}^{3+}$ に $\text{NO}_2$ が吸着される報告は比較的数量多くある<sup>14)</sup>。

以上のように、配位不飽和な金属多価カチオンは分子選択的吸着サイトの候補として優れているとみなせる。一方、多価カチオンを安定に固体に保持することがゼオライトの重要な役割のひとつとなる。ハイシリカゼオライトでは多価カチオンを細孔内の極めてローカルな位置に固定することは難しい。そこで、LTAのようなアルミニウム量が多く、かつ水熱安定性に優れるという相反する性能をもつゼオライトが必要不可欠となる。

板橋、大久保らの合成するOSDAフリーゼオライトはその有力候補のひとつとなった。詳細は総説などに譲る<sup>15)</sup>が、本合成系で得られるゼオライトは骨格内Alを多くもつハイアルミゼオライトであること、それにも関わらず水熱安定性に優れていること、が少なくとも我々のニーズに合致していた。市販のベータゼオライト(Si/Al=13, 20)、典型的なゼオライトと比較した $\text{Fe}^{2+}$ ゼオライトのNO吸着容量を纏めた図11を示す<sup>16)</sup>。さきほど図10で説明していたMFI, LTAなどはNO/ $\text{Fe}^{2+}$ モル比が1すなわち単座吸着には程遠い値を示しており、これを吸着効率と称するならばその効率は著しく低いゼオライトと考えることができる。興味深いことに、それらと比較してベータゼオライトは吸着効率が著しく高いことがわかる。一方、Si/Al=20の市販ベータゼオライトでは、 $\text{Fe}^{2+}$ がゼオライト内に存在するにも関わらず、NOをまったく吸着することができない。Si/Al比の低下に従って、すなわち骨格Al量の増加に伴いNO吸着効率が増加し、NO/ $\text{Fe}^{2+}$ =1の単座吸

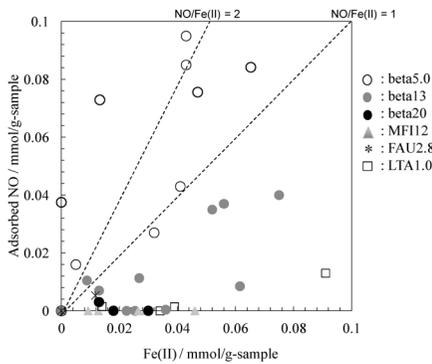


図11 OSDA フリーベータゼオライト持持Fe<sup>2+</sup>上への特異的なNO吸着効率

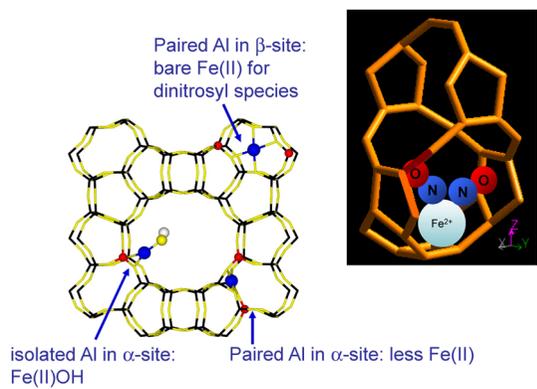


図13 骨格内Alの位置を考慮したFe<sup>2+</sup>担持位置とジニトロシル種配位

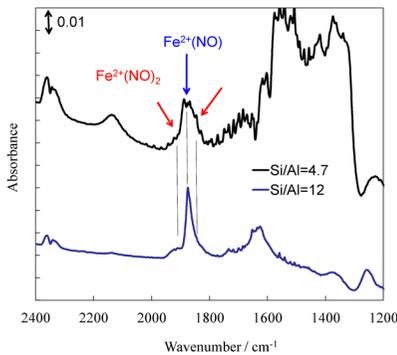


図12 Si/Al比(合成法)の異なるベータゼオライト持持Fe<sup>2+</sup>上のNO吸着種

着を超えて、NO/Fe<sup>2+</sup>=2をも超えるような結果を示した。赤外吸収スペクトルで吸着NOの様子を観察する(図12)と、NO吸着種に由来する吸収バンドの半値幅が異なることがわかり、ハイシリカゼオライトの場合であれば狭く、ハイアルミゼオライトでは幅広くなっていることに気がつく。これは、Fe<sup>2+</sup>に対するモノニトロシル吸着種を吸収帯の中心として、その低波数側と高波数側にそろってジニトロシル種由来の吸収が観察されることを意味している。ハイアルミゼオライトでは、どうやら、Fe<sup>2+</sup>に対してジニトロシル吸着種が存在しているようだ。このことが、Fe<sup>2+</sup>ひとつに対するNO吸着個数の増大、つまり吸着効率の良さを表しているのではないか。ハイアルミゼオライトに担持されたFe<sup>2+</sup>の配位不飽和性が高いということは、つまりFe<sup>2+</sup>はゼオライト骨格の負電荷のみによって電荷補償されていることを示す。ハイシリカゼオライトの場合に

は、負電荷がカチオンによって補償可能な距離からさらに離れて存在するため、多価カチオン上にOH<sup>-</sup>などを配位して電荷補償されていることになり、配位不飽和性が失われている。チェコのグループとの共同研究から、Fe<sup>2+</sup>はアルミニウム近傍のβサイトに多く存在していることもわかった(図13)<sup>16)</sup>。

ジニトロシル種としてNOを吸着させることがどのような意味をもつか。この吸着種から分解へと進む反応経路を探るために、DFT理論を導入して評価を進めることにした<sup>17)</sup>。まずは基本のおさらいとなるが、NO分子の軌道について説明する。図14に示すようにNOは1π\*反結合性軌道に電子ひとつを有する2.5重結合をもつ分子として知られ、その電子を奪う(NO<sup>+</sup>)ことにより結合長が短くなり結合が安定化する一方、電子を注入する(NO<sup>-</sup>)ことができれば反結合性軌道に入ることになり、結合長が伸び分子(N-O原子間結合)がさらに不安定化して切断しやすくなる。したがって、NO分子のMulliken chargeを検討することで、NO分子切断触媒としての可能性を評価することにした。

まずはNO伸縮振動のDFT理論計算により、本評価手法の妥当性を検証した。実験値(Fe-ZSM-5上のNO吸着種赤外吸収スペクトル)とほぼ一致したことから、本系の妥当性を確認した。次に、モノニトロシル吸着種をFe-ZSM-5上に構築し(図15)、Mulliken chargeを見積もると、q(N)+q(O)=-0.193と算出された。気相NO分子では本値がゼロとなることから、NO分子そのものが吸着により負に帯電することが明らかとなった。これは、Fe<sup>2+</sup>からの電子の

molecular orbital and electron configuration of NO

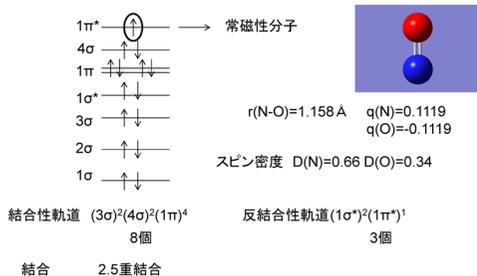
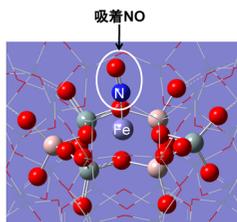


図14 NO分子軌道と電子配置



Mulliken charge値

$$q(\text{N1})+q(\text{O1})=-0.193$$

気相NO

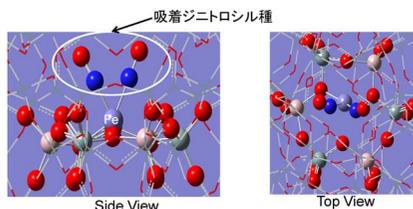
$$q(\text{N1})+q(\text{O1})=0.000$$

図15 Fe-ZSM-5上の吸着ニトロシル種とMulliken charge値

バックドネーションによるものであると推定できる。

次にジニトロシル種をFe-ZSM-5細孔内に構築し、Mulliken chargeを同様に計算した(図16)。一分子目のNO(-0.109)、二分子目のNO(-0.126)ともに負に帯電した。さらには、二分子間距離をN-N間距離で見積ると1.632Åとなり、気相でNO二量体を形成したときの再安定化距離(1.941Å)よりも短くなることが示された。NO二分子が同一のFe<sup>2+</sup>イオン上に吸着されることで、二分子ともにN-O間結合が切れやすい負に帯電した状態になり、N-N間距離が著しく短縮されることが明らかである。

N-N間距離が短くなることの意味は何か。図17にはNO二分子が分解して一次生成物であるN<sub>2</sub>Oとなる反応パスの活性化エネルギーを示す。NOは二分子ともN側からFe<sup>2+</sup>上へ吸着され、N-N間距離が縮まることで極大点(図中青いプロット)を通過するのに必要な障壁、つまり活性化エネルギーが小さくなることを意味している。現在のジニトロシル種は黒プロットの位置に相当するため、本反応が起こるためには約160 kJ/molのエネルギー印加が必要となることを表している。つまり、N-N間距離が短くなると、分解反応の活性化エネルギーは小さく



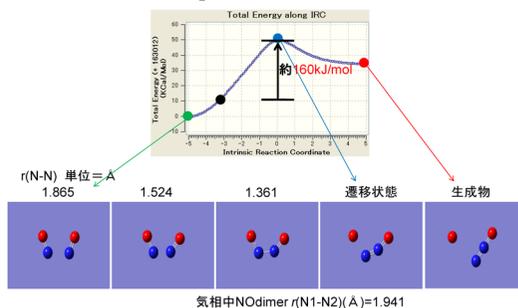
$$q(\text{N1})+q(\text{O1})=-0.109$$

$$q(\text{N2})+q(\text{O2})=-0.126$$

$$r(\text{N1-N2})(\text{Å})=1.632$$

気相中NOdimer  $r(\text{N1-N2})(\text{Å})=1.941$ 

図16 Fe-ZSM-5上の吸着ジニトロシル種とMulliken charge値およびN-N間距離

NO分解の一例:  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$ 図17 NO二分子によるN<sub>2</sub>O生成反応に及ぼすN-N間距離の効果と反応の活性化エネルギー

なるわけである。また、N<sub>2</sub>O生成過程がN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>まで分解が進行する律速段階となっていることも明らかとなった<sup>17)</sup>。これらのことから、ゼオライトにイオン交換されたFe<sup>2+</sup>上に、NO吸着効率の観点からも高効率なジニトロシル種を形成することができれば、直接分解を比較的容易に起こしやすくすることが可能となる。そのためのマイクロ孔内選択吸着・濃縮作用が有効になると考えられる。ただし、さらに活性化エネルギーを低下させるためには、さらにN-N間距離を短縮することが求められる。その方法論については現在もまだ検討中である<sup>17)</sup>。

次は(2)反応エネルギーの印加による分解である。現在この段階についてはマイクロ波(MW)加熱を利用した検討をおこなっている。定性的な解釈として、MWによる急速加熱を利用することで、細孔内に吸着濃縮されたNO分子が脱離する前に分解反応を起こすことができた<sup>18)</sup>。先に述べたように、Fe-ゼオライトでは酸素過剰共存下でもNOを選択

的に吸着させることができる。MWのエネルギーを変化させることで加熱量が可変であり、Cu-ゼオライトでは律速となっている酸素の脱離を促すことでさえ可能となる。また、瞬間加熱では長時間高温に曝されることがなくなるため、ゼオライトだけに留まらず触媒には有利な方法と言える。印加エネルギーのうちどの程度が反応に使用されているのか、電気加熱よりもエネルギー効率が良くと本当に言えるか、分解生成物の $N_2O/N_2$ 選択性などに対する影響、など明らかにしなければならぬ課題が多く、近い将来報告するので議論していただきたい。

### 最後に

我々はこれらの研究を通じて、ゼオライトの特性を真に引き出し、新しい自動車排ガス浄化触媒をシステムとして考案することを試み、一部実証してきたと考えている。今後ますます厳しくなる規制をクリアするために、環境問題に対して、貧資源国である我々日本人でも適用可能であり、かつエネルギー的観点を考慮し、その時代に合わせたベストな解を提示していきたいと願っている。そのためには今回提案したような「非定常」「配位不飽和な多価金属イオンを安定的に保持するためのハイアルミゼオライト」「細孔内濃縮」「水熱安定性」がいずれもキーワードとなってくると思われる。まったくの私見であるが、触媒を反応管にセットし、電気炉で加熱している触媒層の上部より反応ガスを供給、出口ガスとの成分差比較による活性試験、この一連の操作で行える触媒探索のフェーズはとっくに過ぎた。TWC (Three-Way Catalyst) にしてもNSR (NO<sub>x</sub> Storage Reduction) にしても、現実起こっていることは非定常反応であって、その制御の中で解を見つけている。ここに着目して、システム全体で触媒というものを見つめていかなければ、“環境触媒”実現の困難さに打ち勝てるシステムを提案し続けてはいけないのではないかと強く感じる。

自動車触媒をはじめ、“環境触媒”には、さまざまな方面からの要請がある。内燃機関によるエネルギー取得を基本としている我が国では、燃焼効率の増加に伴いシステムから排出される排ガスが低温化し、排ガス浄化のためにかけるエネルギーが増加することは必至である。さらには、排ガスの運転条件変動だけでなく、世界的なエネルギー・資源マップ

の時々刻々の変化によって使用燃料にも多種多様性、成分などの変化変動がある時代となる。それを御園生先生のオリジナル図に対して加筆したものが図1である。こういった状況にも関わらず、世界で一番厳しい環境規制が我が国には施行され、「何でも来い」的な入口にも関わらず、出口のハードルが極めて高い。しかも我が国は国土が狭く、何事もコンパクト化が望まれる。使い古された表現ではあるが、環境問題は環境—資源—エネルギーの三位一体で語られるべきであり、考える必要がある。こういった環境触媒への変動的要請に対して、やはり粛々と、活性—選択性—寿命という触媒三大要素を同時実現する触媒およびシステムとしての触媒技術に関する研究開発を続けていかねばならない。こういった諸問題に対して、ゼオライトはどのように関わっていけるか、積極的に見いだして行きたい。

本稿の最後を利用させていただき、これまでの共同研究者に謝意を申し上げたい。本研究のHCトラップの研究は、東京大学での恩師である教授大久保達也先生の研究室に助手（当時）として在籍している時、三菱自動車の棚田浩氏、安東弘光氏と共同研究をさせていただいた検討結果である。NO直接分解の検討に至る過程では、NO吸着に使用するOSDAフリーベータをご提供いただいた大久保先生ならびに板橋慶治氏のおかげで、このゼオライトがなければ達成できなかった触媒特性に辿り着けそうになっている。またベータゼオライト骨格内Al分布、金属イオンサイト分布の検討では、チェコサイエンスアカデミーのJiri Dedecek氏にお骨折りいただいた。MWの使用については、産業技術総合研究所東北センターの西岡将輝氏に全面的に指導していただいている。まずはこの方々に紙面をお借りして御礼申し上げたい。また、ここでは挙げられない数々の東京大学小倉研究室スタッフならびに学生諸君にも、同程度以上の感謝を申し上げたい。そして、こういった研究が現在もなお行っているのも、筆者の早稲田大学時代の恩師である教授（現在名誉教授）菊地英一先生からのご指導が、今になっても活かされている気がして止まない。記して感謝したい。

また本研究の一部は、文部科学省から受託した元素戦略拠点形成型プロジェクト「触媒・電池の元素戦略研究拠点 (ESICB)」に関するものである。

## 参考文献

- 1) 御園生誠, 日本表面科学会編, 環境触媒実際と展望, 共立出版 (1997).
- 2) 山本伸司, ペトロテック, **26**, 119 (2003).
- 3) K. Otto, C.N. Montreuil, O. Todor, R. W. McCabe, and H. S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2333 (1991).
- 4) D. S. Lafyatis, G. P. Ansell, S. C. Bennett, J. C. Frost, P. J. Millington, R. R. Rajaram, A. P. Walker, and T. H. Ballinger, *Appl. Catal. B*, **18**, 123 (1998).
- 5) N. R. Burke, D. L. Trimm, and R. F. Howe, *Appl. Catal. B*, **46**, 97 (2003).
- 6) K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. J. Kim, and R. Q. Snurr, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **56**, 55 (2002).
- 7) X. Liu, J. K. Lampert, D. A. Arendarskiia, and R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B*, **35**, 125 (2001).
- 8) S. P. Elangovan, M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, and T. Okubo, *Appl. Catal. B*, **57**, 31 (2005).
- 9) S. P. Elangovan, M. Ogura, M. E. Davis, and T. Okubo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13059 (2004).
- 10) S. P. Elangovan, M. Ogura, S. Ernst, M. Hartmann, S. Tontisirin, M. E. Davis, and T. Okubo, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **96**, 210 (2006).
- 11) R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1474 (2007).
- 12) K. Watanabe and M. Ogura, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **114**, 229 (2008).
- 13) M. Ogura, T. Okubo, and S. P. Elangovan, *Catal. Lett.*, **118**, 72 (2007).
- 14) たとえば M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, and J. Shinjoh, *J. Catal.*, **260**, 205 (2008).
- 15) 伊與木, 板橋, 大久保, ゼオライト, **30**, 52 (2013).
- 16) M. Ogura, K. Itabashi, J. Dedecek, T. Onkawa, Y. Shimada, K. Kawakami, K. Onodera, S. Nakamura, and T. Okubo, *J. Catal.*, **315**, 1 (2014).
- 17) K. Kawakami and M. Ogura, *Catal. Today*, **242**, 343 (2015).
- 18) T. Ohnishi, M. Nishioka, and M. Ogura, in preparation.

---

## A Novel Catalytic Purification System for Automobile Exhaust and a Personal Opinion on the Role of Zeolites

Masaru Ogura

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,  
Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University

The research by the author on catalytic purification system for automobile exhaust is reviewed in this manuscript, and the critical role of zeolites in the system is discussed from the personal point of view.

Key words: catalytic system for automobile exhaust, environmental catalyst, hydrocarbon (HC) trap and HC reformer trap, selective catalytic reduction (SCR), NO decomposition, Fe (II) cation

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

MFI型ゼオライト触媒を用いた  
ナフサ関連物質接触分解反応の反応工学的解析

中坂佑太\*・多湖輝興\*\*・増田隆夫\*

\*北海道大学 大学院工学研究院 有機プロセス工学部門

\*\*東京工業大学大学院 理工学研究科 化学工学専攻

ゼオライト触媒を用いたナフサ接触分解による低級オレフィン合成が近年注目されてきた。低級オレフィン選択的合成、逐次反応の進行によるコーク析出抑制には、反応律速条件下で反応を進行させる必要がある。本稿では、MFI型ゼオライトを用いたナフサ関連物質接触分解の反応速度解析ならびにThiele数、触媒有効係数を用いたゼオライト触媒設計について解説する。反応速度定数は $n$ -ヘキサンに比べナフテンが高い値を示した。 $n$ -ヘキサン接触分解の活性化エネルギーは550℃を境界に高温領域と低温領域で異なり、反応のメカニズムが異なることがわかった。Thiele数と触媒有効係数を用いた解析により、反応温度650℃において、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンはそれぞれ340, 100, 90 nm以下のMFI型ゼオライト (Si/Al=200) を用いることで接触分解が反応律速下で進行することを明らかにした。また、ヘキサンの接触分解反応においてゼオライトのSi/Al比とゼオライト結晶径の関係が律速段階に及ぼす影響を明らかにした。さらに、MFI型ゼオライト (Si/Al=200) のナノ結晶は、モデルナフサの反応 (混合系の反応) においてもマクロ結晶に比べ拡散抵抗は小さいために高い低級オレフィン生成、およびコーク生成抑制による安定した活性を示した。

キーワード：反応速度解析、触媒有効係数、ナフサ、MFI型ゼオライト、拡散速度

## 1. はじめに

エチレンやプロピレンの低級オレフィンはポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成樹脂、有機化学品製造の重要な原料であり、これらの需要量は年々右肩上がりに伸びている。これまで低級オレフィンは主に軽質ナフサのスチームクラッキングにより製造されてきたが、850℃以上の高温を必要とするエネルギー多消費型プロセスであること、生成物組成比を大きく変えることが困難であることから、現行プロセスに比べエネルギー消費量の削減、生成物組成比のコントロールを可能とするプロセス開発が求められている。そこで近年、強酸性、高表面積、規則的細孔構造および高い熱安定性を有するゼオライ

ト触媒を用いたナフサ接触分解反応プロセス開発が着目され、ゼオライト触媒を用いたナフサに含まれる成分の接触分解反応について国内外で多くの研究報告がされている<sup>1-8)</sup>。

一般に、細孔を有する固体触媒を用いた反応では、バルク流体中の反応物質が先ず触媒外表面に吸着した後、触媒細孔内を拡散し、活性点へ吸着後、反応が進行する。その後、生成物は細孔内を拡散することでバルク流体中へ移動する。よって、拡散速度に比べ反応速度が大きい場合には、触媒粒子内部の反応成分の濃度は均一ではなく、触媒粒子内部の各点において反応速度が異なってくる。特にゼオライトの細孔径は低級炭化水素の分子径と近い値であるため、ゼオライト結晶内の拡散はバルク中の分子の拡散 (分子拡散) に比べ非常に遅い。また、ゼオライトの結晶径は細孔径に比べると非常に大きいため、接触分解の反応速度はゼオライト結晶内での反応物や生成物の拡散速度によって制限を受ける場合がある。よって、反応活性、生成物選択性には触媒

受理日：2014年12月31日

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

N13W8 Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

活性点上での反応速度と反応物、生成物の拡散速度の関係が強く影響する。このため、ゼオライト触媒の活性点上での反応速度とゼオライト結晶内の拡散速度の両面からの触媒設計が重要となる。本解説では、MFI型ゼオライト触媒を用いたナフサ関連物質の接触分解反応の速度解析とThiele数と触媒有効係数を用いた反応工学的触媒設計について紹介する。

## 2. ナフサ関連物質接触分解反応の反応速度解析

### 2.1 反応次数, 反応速度定数の決定<sup>9)</sup>

MFI型ゼオライト触媒を用いたナフサ留分の接触分解反応には、固定層流通式反応器を用い、475～650℃の温度領域で実施した。ナフサ留分のモデルとして、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンを用いた。使用したMFI型ゼオライトのSi/Al比は110, 150, 200, 320であり、Si/Al比が200, 320のMFI型ゼオライトについては一般的な水熱合成法あるいは水/界面活性剤/有機溶媒を用いたエマルション法により粒径の異なるゼオライトを合成し使用した<sup>10,11)</sup>。なお、MFI型ゼオライトは粒径に依らずマイクロ孔容積、酸点量がほぼ同一であることを確認している。

管型反応器を用いた反応では反応速度が原料濃度の*n*次に比例する場合、反応転化率が低い条件において次の関係式が成り立つ。

$$F_0 \Delta x_c / W = k_c \{C_0(1 - \Delta x_c / 2)\}^n \quad (1)$$

ここで、 $C_0$ ,  $F_0$ はそれぞれ反応器入口での原料濃度、

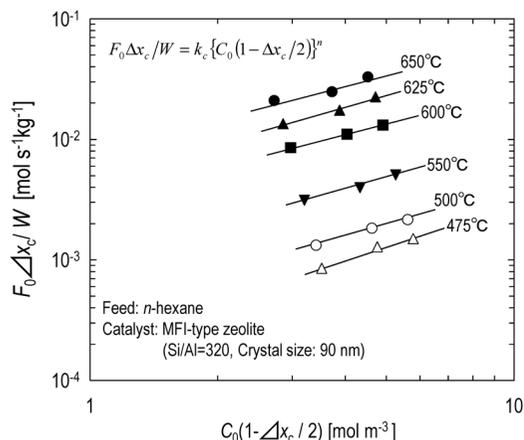


図1 MFI型ゼオライト (Si/Al=320, 結晶径: 90 nm) を用いた *n*-hexane 接触分解反応の反応次数の決定

原料供給速度を、 $k_c$ ,  $W$ ,  $n$ ,  $x_c$  はそれぞれ接触分解反応速度定数, 触媒重量, 反応次数, 反応転化率を表している。

図1に一例としてSi/Al=320のMFI型ゼオライトを用い、*n*-ヘキサン接触分解反応を475～650℃の温度領域で行った時の  $F_0 \Delta x_c / W$  と  $C_0(1 - \Delta x_c / 2)$  の関係を示す。図より各温度において、測定結果は一本の直線で相関された。直線の傾きは反応次数 ( $n$ ) を表しており、各反応温度において直線の傾きは概ね1であった (表1)。これは、*n*-ヘキサンの接触分解が反応温度に依らず *n*-ヘキサン濃度に対し1次で進行することを示す。また、MFI型ゼオライトのSi/Al比, 原料 (シクロヘキサン, メチルシクロヘキサン) に依らず反応次数は1であった。

接触分解反応が原料濃度の1次で進行する場合、固体触媒を充填した管型反応器の原料成分の物質収

表1 MFI型ゼオライト (Si/Al=320) を用いたヘキサン接触分解の速度解析より得られた反応次数と反応速度定数

Temperature/ ℃	Reaction order/ -	Rate constant/ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
475	1.2	$2.5 \times 10^{-4}$
500	1.0	$3.9 \times 10^{-4}$
550	1.0	$9.7 \times 10^{-4}$
600	0.9	$2.8 \times 10^{-3}$
625	1.0	$4.7 \times 10^{-3}$
650	0.9	$7.4 \times 10^{-3}$

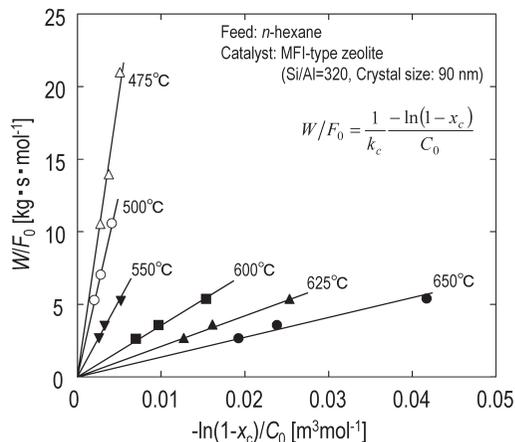


図2 MFI型ゼオライトナノクリスタル (Si/Al=320) を用いた *n*-ヘキサン接触分解の  $W/F_0$  と  $-\ln(1-x)/C_0$  の関係

支式は式 (2) で表される。

$$W/F_0 = \frac{1}{k_c} \int_0^{x_c} \frac{dx_c}{C_0(1-x_c)} = \frac{1}{k_c} \frac{-\ln(1-x_c)}{C_0} \quad (2)$$

図2はMFI型ゼオライト (Si/Al=320) を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応における  $W/F_0$  と  $(-\ln(1-x_c))/C_0$  の関係を示す。いずれの反応温度においても実験結果は原点を通る一本の直線で相関された。ここで図中の傾きの逆数は反応速度定数を表しており、得られた反応速度定数を表1にまとめた。なお、接触分解反応の速度定数導出には、得られた転化率から熱分解の転化率を引いたものを接触分解の転化率として用いた。

2.2 *n*-ヘキサン, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサン接触分解の反応速度定数<sup>9,12)</sup>

図3はMFI型ゼオライトナノクリスタル (Si/Al=320) を用いたヘキサン接触分解反応速度定数のアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットの傾きは550℃~650℃の高温領域と450℃~550℃の低温領域で異なり、活性化エネルギーはそれぞれ128 kJ/mol, 93 kJ/molであった。これは、高温、低温領域で*n*-ヘキサン接触分解反応の反応機構が異なるためであると考えられる。Bronsted酸点上でのパラフィンの接触分解反応ではmonomolecular cracking mechanismとbimolecular cracking mechanismの二つの機構が考えられている<sup>13)</sup>。

① monomolecular cracking mechanism (図4(a)) :

Bronsted酸点からパラフィンへのプロトン付加により5配位のカルボニウムイオンが形成される。このカルボニウムイオンからパラフィンあるいは水素分子が生成すると、3配位のカルベニウムイオン中間体が形成される。このカルベニウムイオンからプロトンが移動して酸点が再生され、オレフィンが生成する。

② bimolecular cracking mechanism (図4(b)) :

低分子カルベニウムイオンに原料のパラフィンがヒドリドを与えることで低分子カルベニウムイオンがパラフィンとなり、原料パラフィン自身はカルベニウムイオンとなる。その後、C-C結合の切断を受けることで低分子のオレフィンとカルベニウムイオンとなり、ここで生成した低分子カルベニウムイオンは、原料パラフィンと反応する。

図3で示した高温領域での活性化エネルギー

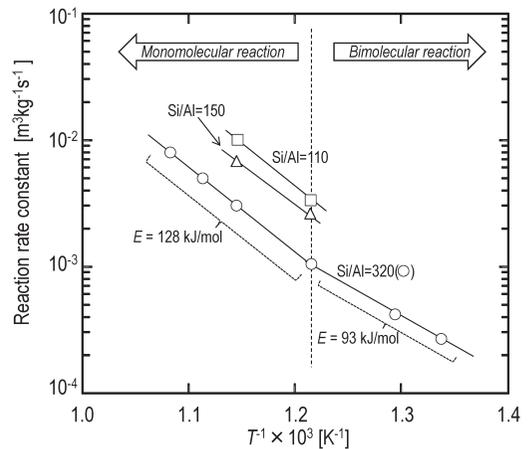


図3 MFI型ゼオライトナノクリスタルを用いたヘキサン接触分解反応速度定数のアレニウスプロット

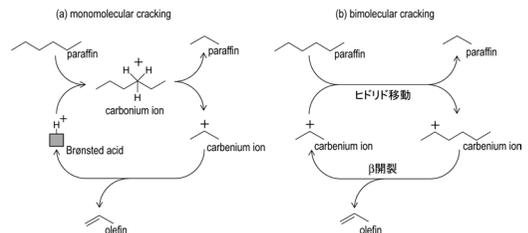


図4 Bronsted酸点上でのパラフィン接触分解反応の機構 (a) monomolecular cracking, (b) bimolecular cracking

128 kJ/molは, Haagらが報告したmonomolecular crackingの活性化エネルギー126 kJ/mol<sup>13)</sup>に近い値であることから、550℃以上の高温領域における*n*-ヘキサン接触分解はmonomolecular crackingが支配的であると推察される。片田らは、490~533℃の温度でH-ZSM-5を用いた*n*-ヘキサン接触分解反応の活性化エネルギーは92 kJ/molと報告しており<sup>14)</sup>、低温領域で得られた活性化エネルギーとほぼ等しい値である。また、Haagらはbimolecular crackingの活性化エネルギーはmonomolecular crackingの活性化エネルギーよりも小さい値となることを報告している<sup>13)</sup>。よって、550℃以下の低温領域におけるヘキサン接触分解反応ではbimolecular crackingも生じていると考えられる。

図5はSi/Al比が200のMFI型ゼオライトナノクリスタルを用いた*n*-ヘキサン, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサン接触分解反応の反応速度定数のアレニウスプロットを示す。メチルシクロヘキサンに

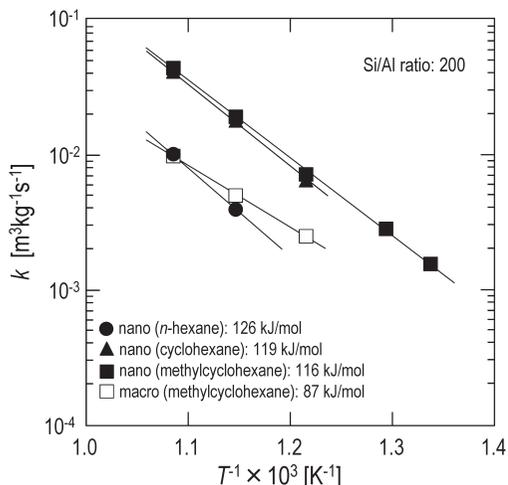


図5 MFI型ゼオライト (Si/Al=200) を用いたヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン接触分解反応速度定数のアレニウスプロット

についてはマクロクリスタルを用いた結果も示している。シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン接触分解の反応速度定数はほぼ等しい値を示し、*n*-ヘキサン接触分解の速度定数に比べ高い値となった。また活性化エネルギーについては、シクロヘキサン (119 kJ/mol) とメチルシクロヘキサン (116 kJ/mol) ではほぼ等しい値であり、*n*-ヘキサン (126 kJ/mol) に比べ低い値となった。これより、ナフテンはパラフィンよりも反応性が高いことを示している。一方で、MFI型ゼオライトの結晶サイズに着目すると、MFI型ゼオライトマクロクリスタルを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応速度定数および活性化エネルギーは、共にナノクリスタルを用いた反応に比べ低い値であった。本解説では結果を示していないが、*n*-ヘキサンの接触分解反応においても同様にゼオライト結晶径が大きくなると反応速度定数、活性化エネルギーが低下することを確認している<sup>9)</sup>。詳細については次節で述べる。

### 3. 触媒有効係数と律速段階<sup>9,12)</sup>

ゼオライト触媒を用いたナフサ関連物質接触分解の見かけの反応速度定数は、反応原料 (活性点上での真の反応速度) やゼオライト結晶径 (結晶内の拡散速度) に影響を受ける。拡散抵抗を受ける反応条件では、原料濃度がゼオライト結晶の外表面から結

晶内部にかけて低下するため、ゼオライト結晶内部の原料濃度が不均一となる。これにより、結晶内部の原料濃度が均一な理想的な反応速度に比べ見かけの反応速度は小さい値となる。また、接触分解により得られるC2, C3成分のゼオライト結晶内拡散係数はナフサ留分に比べ大きいですが、拡散の遅い成分が共存することでゼオライト結晶内での拡散が制限される<sup>15)</sup>。これにより、生成物の結晶内での滞留時間が長くなり逐次反応が進行することで、目的生成物収率の低下、コーク生成による活性低下につながると考えられる。そこで、反応律速下で接触分解反応が進行するゼオライト結晶径の検討が重要となる。

MFI型ゼオライトを用いた*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン接触分解反応においてゼオライトの結晶径が反応の律速段階に及ぼす影響を明らかにするため、Thiele数 ( $\phi$ ) と触媒有効係数 ( $\eta$ ) を用いた検討を行った。MFI型ゼオライトのような平板状であり、反応が1次反応で進行する場合、Thiele数および触媒有効係数はそれぞれ式 (3)、式 (4) で表され、触媒有効係数はThiele数のみの関数として表される<sup>16-19)</sup>。

$$\phi = L \sqrt{\rho_p k_c / D_{eff}} \quad (3)$$

$$\eta = \tanh(\phi) / \phi \quad (4)$$

ここで、 $L$ 、 $\rho_p$ 、 $D_{eff}$ はそれぞれ拡散距離、ゼオライトの見かけ密度、反応物の有効拡散係数である。

Thiele数導出に用いた各反応物の有効拡散係数は、定容法により測定した。ベンゼンを拡散物質とした場合、高い温度領域においてMFI型ゼオライト酸点上での吸着の影響は小さくなり、Alを含まないMFI型ゼオライトであるsilicalite-1を吸着剤に用いた場合の拡散係数とほぼ等しくなることから<sup>20)</sup>、吸着剤にはsilicalite-1を用いた。また、拡散係数測定中の反応を避けるため、測定温度は300°Cで行った<sup>21)</sup>。

MFI型ゼオライトナノクリスタル (Si/Al=200) を用いた各原料の接触分解反応により得られた反応速度定数と定容法を用いた測定により得られた有効拡散係数を用い、反応温度650°CにおけるThiele数および触媒有効係数の算出を行った。多孔性固体触媒を用いた反応の律速段階はThiele数を用いることで、次の3つに分類される。

- (1) 反応律速 ( $\phi \leq 0.2$ )
- (2) 遷移領域 ( $0.2 < \phi < 5$ )
- (3) 拡散律速 ( $\phi \geq 5$ )

Thiele数が0.2より小さい場合、活性点上での反応速度に比べ拡散速度が大きいため、触媒粒子内部の原料濃度は触媒表面の濃度とほぼ同一であり、粒子内部の活性点のほとんどが反応に活用される。この際、触媒有効係数は0.99以上となり、反応律速下で反応が進行することを表している。一方で、Thiele数が5より大きい時、触媒有効係数は0.2以下となる。反応が迅速に進行するために原料濃度が触媒粒子表面から内部に向けて急激に低下し、粒子表面近傍の狭い範囲（粒子の20%以下）にある活性点で反応が進行しており、拡散律速の状態にある<sup>18)</sup>。図6は触媒有効係数とThiele数の関係を示している。MFI型ゼオライトナノクリスタルを用いた反応では、原料種に依らず650℃において触媒有効係数は0.99以上の値をとることから、接触分解反応は反応律速下で進行していると言える。よって、ナノクリスタルを用いて得られた反応速度定数は、拡散の影響を受けない真の反応速度定数であると考えられる。また、式(3)は式(5)のように変形することができ、式(5)に $\phi = 0.2$ を代入することで、反応律速下で反応を進行させるためのゼオライト結晶径の最大値を求めることができる。

$$L = \phi \sqrt{D_{eff} / (\rho_p k_c)} \tag{5}$$

反応温度650℃において*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン接触分解を反応律速下で進行させるためのMFI型ゼオライト(Si/Al=200)の結晶径はそれぞれ、340, 100, 90 nm以下と算出される。一方、MFI型ゼオライトマクロクリスタルを用いた*n*-ヘキサン接触分解反応時の触媒有効係数は0.65であるのに対し、ナフテン接触分解反応時の触媒有効係数は約0.2であった。*n*-ヘキサンの有効拡散係数はナフテンに比べ高い値であることに加え、*n*-ヘキサンの接触分解反応速度定数はナフテンに比べ小さい値であるため、ナフテンのThiele数はヘキサンより大きい値となる。これは、ナフテンの接触分解反応はゼオライト結晶内の拡散の影響を受けやすいことを示している。また、各反応原料の有効拡散係数は触媒の結晶径に依らず等しいものの、ゼオライト結晶内を拡散する分子の拡散抵抗は $L^2/D_{eff}$ で表されるため、拡散距離が長くなるほど拡散抵抗を受けることとなる。例えば、拡散距離が1000 nmのゼオライトは50 nmのゼオライトより拡散抵抗が400倍高いことになる。そのため、MFI型ゼオライトマクロクリスタルを用いた接触分解反応は、ナノクリスタルよりも拡散抵抗が大きく、遷移領域や拡散律速に近い状況下で反応が進行した。

2.2節で、*n*-ヘキサンやメチルシクロヘキサン接触分解反応の活性化エネルギーはゼオライト結晶径が大きくなることで低下することを示した。これは、ナノクリスタルを用いた場合とマクロクリスタルを用いた場合で反応の律速段階が異なるためである。1次反応で反応が進行する場合、拡散律速下では見かけの活性化エネルギーが真の活性化エネルギーの半分の値になることが知られている。ナノクリスタルを用いたメチルシクロヘキサン接触分解反応は反応律速下で進行し、この時の活性化エネルギーは116 kJ/molであることから、拡散律速下の見かけの活性化エネルギーは58 kJ/molと算出される。マクロクリスタルを用いたメチルシクロヘキサン接触分解反応の活性化エネルギーは87 kJ/molであり、反応律速下と拡散律速下の活性化エネルギーの中間の値である。マクロクリスタルを用いたメチルシクロヘキサンの接触分解反応は反応律速と拡散律速の間の遷移領域で進行しているため、ゼオライト結晶

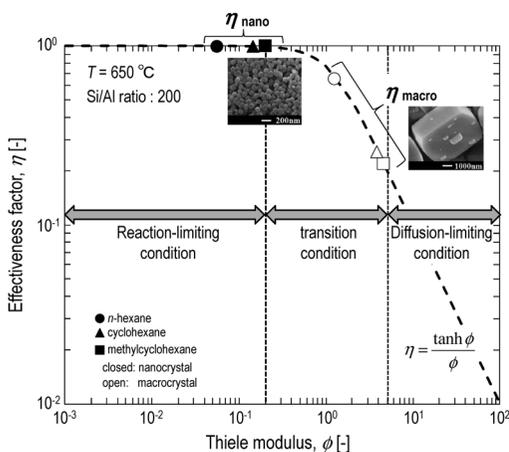


図6 MFI型ゼオライト(Si/Al=200)を用いたヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン接触分解反応における触媒有効係数とThiele数の関係(反応温度:650℃)

内のメチルシクロヘキサンの拡散が接触分解反応に強く影響し、ナノクリスタルを用いた反応に比べ見かけの反応速度定数、活性化エネルギーが小さい値となった。

#### 4. Si/Al比と結晶径<sup>9)</sup>

接触分解反応はゼオライトの酸点上で反応が進行するため<sup>14)</sup>、ゼオライトの酸点量つまりゼオライトのSi/Al比が接触分解反応の反応速度定数に影響を及ぼす。図3に示すようにMFI型ゼオライトナノクリスタルのSi/Al比が低くなるにつれて*n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度定数は大きくなっている。図7にMFI型ゼオライトの骨格中のAl量と解析により得られた反応速度定数の関係を示しており、反応速度定数はAl量に対し線形の関係があることがわかる。そこで、次の関係式が得られる。

$$k_c = a[Al]/([Si]+[Al]) \quad (6)$$

ここで、[Si]、[Al]はゼオライト骨格中のSiとAlの濃度を表している。また、*a*は図7の傾きであり、550℃、600℃の傾きはそれぞれ0.38、1.1であった。

式(5)に式(6)を代入することで、式(7)が得られる。式(7)はゼオライトのSi/Al比とゼオライトの結晶径(2*L*)の関係を表す式であり、式(7)中の $\phi$ (Thiele数)に0.2あるいは5を代入すること

で、反応律速( $\phi < 0.2$ )あるいは拡散律速( $\phi > 5$ )となるSi/Al比とゼオライト結晶径(2*L*)の関係を得ることができる。

$$L = \phi \sqrt{\frac{D_{eff}([Si])/[Al]+1}{ap_p}} \quad (7)$$

図8はMFI型ゼオライトを用いた*n*-ヘキサン接触分解反応(反応温度:550℃,600℃)におけるSi/Al比と結晶径の関係を示す。反応律速と遷移領域の境界( $\phi = 0.2$ )は実線、遷移領域と拡散律速の境界( $\phi = 5$ )は点線で示している。図中のプロットはこれまでに筆者らが*n*-ヘキサン接触分解に用いたMFI型ゼオライトのSi/Al比と結晶径を示している<sup>22,23)</sup>。詳細な結果は示さないが、結晶径150nmのMFI型ゼオライトを用いたヘキサン接触分解反応(550℃)において、転化率に違いはあるもののSi/Al比によらず反応中の活性低下は見られなかった。これは反応律速下で反応が進行しているためである。一方で、結晶径がおよそ150nmのMFI型ゼオライトでは顕著な活性低下が確認された<sup>22)</sup>。これは、図8に示される通り反応律速と拡散律速の中間の遷移領域にあり拡散の影響を受けているためである。

本解析結果より、数百ナノメートル以下のMFI型ゼオライトをヘキサン接触分解反応に用いることが反応律速下で反応を進行させるための条件となることがわかる。一方、ゼオライト骨格中のAl量の増

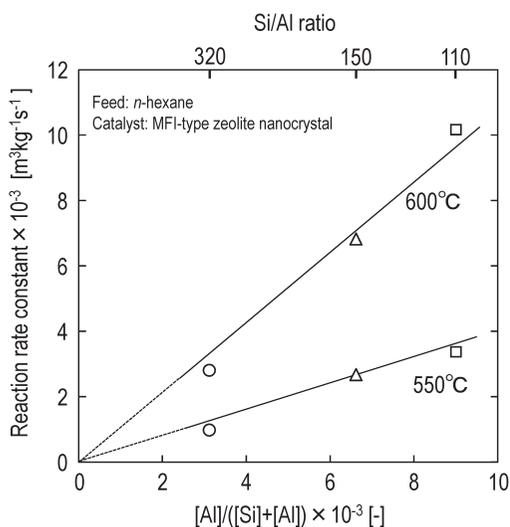


図7 ヘキサン接触分解反応のMFI型ゼオライトの酸点量と反応速度の関係

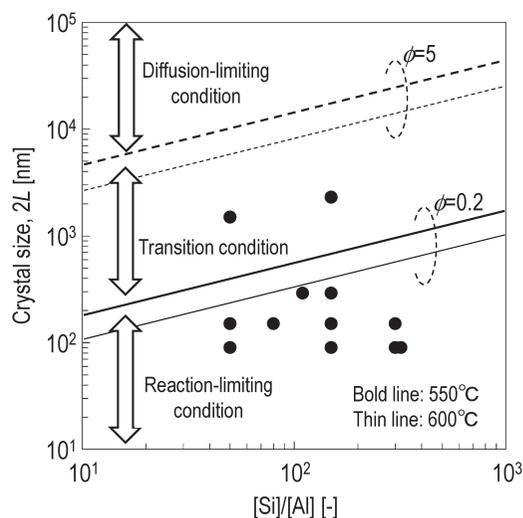


図8 ヘキサン接触分解反応のMFI型ゼオライトのSi/Al比と結晶径の関係

加や反応温度の上昇に伴い反応速度定数は高くなるため、反応律速下で反応を進行させるために求められるゼオライト結晶径が小さくなることが明らかとなった。

5. MFI型ゼオライトを用いたモデルナフサの接触分解反応<sup>12)</sup>

*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン接触分解の速度解析から、90 nm以下のMFI型ゼオライトナノクリスタル (Si/Al=200) ではいずれの原料に対しても反応律速下で進行するのに対し、マクロクリスタルの触媒有効係数は低く、特にナフテンについては拡散律速に近い遷移領域で反応が進行することが明らかになった。実際のナフサはパラフィンやナフテン、芳香族の複数の炭化水素成分の混合物である。表2にモデルナフサ組成を示す(既報の値を参考にした<sup>24,25)</sup>)。モデルナフサの主成分はパラフィンであるが、ナフテンやナフテン分子径に近い芳香族が含まれていることから、これらが原料中に共存することでナフサ接触分解中の生成物選択性、触媒寿命に影響すると考えられる。そこで、MFI型ゼオライトマクロクリスタル、ナノクリスタルを用いたゼオライトの結晶径がモデルナフサ接触分解に及ぼす影響を検討した。図9および図10は650℃でモデルナフサ接触分解を行った時の生成物分布およびモデルナフサに含まれる*n*-ヘキサン、メチルシクロヘキサン転化率の経時変化を示す。

マクロクリスタルはナノクリスタルに比べ低いオレフィン収率を示した。さらに、反応時間の経過とともに生成物収率は変化し、*n*-ヘキサンとメチルシクロヘキサンの転化率は低下した。芳香族 (BTX) の生成割合が減少する一方でパラフィンの割合が増

表2 モデルナフサ組成

Composition [mol%]	
<i>n</i> -hexane	20
3-methylpentane	20
<i>n</i> -heptane	15
<i>n</i> -octane	10
cyclohexane	10
methylcyclohexane	10
benzene	5
toluene	5
xylene	5

加したことから、触媒の劣化が起こっていると考えられる。前述の通りマクロクリスタルを用いた*n*-ヘキサンやナフテンの接触分解は遷移領域下で反応が進行するため、モデルナフサの接触分解反応は遷移領域あるいは拡散律速下で進行している。複数の成分がゼオライト結晶内を拡散する場合、拡散の遅い成分 (ナフテン、芳香族) は拡散の速い成分 (直鎖パラフィン、オレフィン) の拡散を阻害する<sup>15)</sup>。このため、反応により生成したオレフィンは結晶外へ拡散しにくくなり、ゼオライト結晶内での滞留時間が長くなっていると推察される。ゼオライト結晶内でのオレフィンの滞留時間が長くなることで、逐次的な反応が進行しBTXやコークが生成するため、

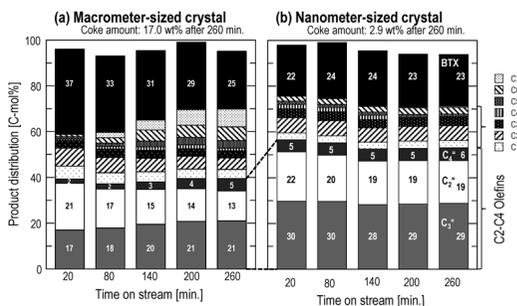


図9 結晶径の異なるMFI型ゼオライト (Si/Al=200) を用いたモデルナフサ接触分解の生成物分布の経時変化

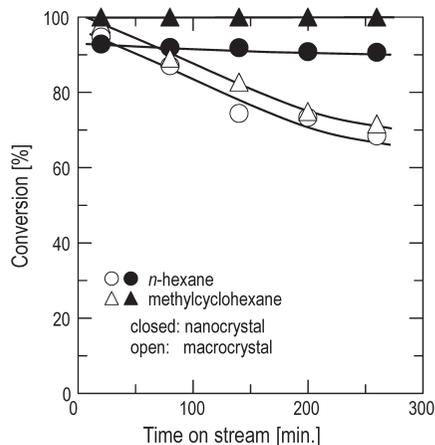


図10 結晶径の異なるMFI型ゼオライト (Si/Al=200) を用いたモデルナフサ接触分解におけるモデルナフサ中のヘキサン、メチルシクロヘキサン転化率の経時変化

反応終了時のコーク析出量は17.0wt%と高く、反応中のコーク析出により反応時間の経過とともに活性が低下した。一方で、ナノクリスタルはマクロクリスタルよりも高い低級オレフィン割合、安定した活性を示した。ナノクリスタルを用いたヘキサン、ナフテン接触分解は反応律速下で反応が進行するため、モデルナフサを原料に用いた場合においても反応律速下で反応が進行していると考えられる。また、反応原料、反応生成物の拡散抵抗が小さいためにコーク生成が抑制され、活性の安定につながった。

## 6. おわりに

実際の反応プロセスでは、粉体のまま触媒を充填層反応器に導入すると圧力損失が非常に高くなるため、バインダーを用いた成形体として反応に用いられる。成形体を用いた場合には、原料が成形体のマクロ孔内、ゼオライト結晶内を拡散した後に反応が進行する。成形体触媒の触媒有効係数は、成形体のマクロ孔およびゼオライト結晶マイクロ孔それぞれに由来する触媒有効係数の積で与えられることから、両方の触媒有効係数を考慮する必要がある<sup>26)</sup>。特にゼオライトは拡散の影響を受けやすく、反応速度、拡散速度に基づく触媒設計が重要である。本報では、MFI型ゼオライト触媒を用いたナフサ関連物質接触分解反応を例に、接触分解反応速度解析とThiele数および触媒有効係数に基づき反応律速を可能とするゼオライト結晶径の推定法について紹介し、数百ナノメートル以下のMFI型ゼオライトナノクリスタルを用いることでナフサ接触分解反応が反応律速下で進行することを示した。また、90 nmのMFI型ゼオライトナノクリスタルはモデルナフサ接触分解反応の活性、生成物選択性の安定化に対し有効であることを示した。ゼオライトのナノサイズ化はゼオライト結晶内での拡散抵抗の低減と逐次反応抑制による生成物選択性の向上、ゼオライト触媒の劣化要因の一つであるコーク析出抑制効果が高いと言える。このように、ゼオライト触媒の反応工学的な触媒設計により、目的とする反応系に対し、触媒結晶径、反応速度や拡散速度に影響する酸強度、酸点分布や細孔構造などの設計指針が得られると期待される。

一方で、コーク析出を完全に抑えることは困難で

あり長期的な利用を考えればコーク析出による活性低下を避けることは難しい。反応中のコーク析出位置<sup>27,28)</sup>や反応速度、拡散速度に基づいたコーク析出による触媒の劣化機構<sup>21,29,30)</sup>に関する報告は最近いくつか有るものの情報が少ない。反応速度や拡散機構の解析に基づいたコーク析出による触媒劣化機構を明らかにしていきたい。

## 謝辞

本研究は、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 (平成21~25年) として行われたものである。

## 引用文献

- 1) A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, *Appl. Catal. A: Gen.*, **460-461**, 106 (2013).
- 2) Y.V. Kissin, *J. Catal.*, **163**, 50 (1996).
- 3) H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **145**, 165 (2011).
- 4) A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, *Appl. Catal. A: Gen.*, **421**, 121 (2012).
- 5) A. Yamaguchi, D. Jin, T. Ikeda, K. Sato, N. Hiyoshi, T. Hanaoka, F. Mizukami, M. Shirai, *Fuel Proc. Technol.*, **126**, 343 (2014).
- 6) S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010).
- 7) K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **149**, 126 (2012).
- 8) K. Urata, S. Furukawa, T. Komatsu, *Appl. Catal. A: Gen.*, **475**, 335 (2014).
- 9) Y. Nakasaka, T. Okamura, H. Konno, T. Tago, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **182**, 244 (2013).
- 10) T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.*, **33**, 1040 (2004).
- 11) T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 612 (2009).
- 12) H. Konno, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4265 (2014).
- 13) W.O. Haag, R.M. Desau, R.M. Lago, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 255 (1991).
- 14) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, *Appl. Catal. A: Gen.*, **373**, 208 (2010).
- 15) T. Masuda, Y. Fujikata, H. Ikeda, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, 323 (2000).
- 16) E.W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939).
- 17) R. Aris, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 227 (1965).
- 18) O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> edn, 1972, p.460.
- 19) H. F. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, 4<sup>th</sup> edn, 2006, p.813.
- 20) T. Masuda, *Catal. Surv. Asia*, **7**, 133 (2003).

- 21) Y. Nakasaka, J. Nishimura, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, *in press*.
- 22) H. Konno, T. Okamura, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **55**, 267 (2012).
- 23) H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Masuda, *Micropor. Mesopore. Mater.*, **175**, 25 (2013).
- 24) A. Juarez and V. Macias, *Energy Fuels*, **14**, 1032 (2000).
- 25) S.Y. Han, C.W. Lee, J.R. Kim, N.S. Han, W.C. Choi, C.H. Shin, Y. K. Park, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 157 (2004).
- 26) T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, 281 (2003).
- 27) L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F.F. Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K.B. Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin, *J. Catal.*, **299**, 284 (2013).
- 28) L. Pinard, K.B. Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux, *Catal. Today*, **218–219**, 57 (2013).
- 29) T. Masuda, N. Murakami, K. Hashimoto, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2775 (1992).
- 30) H.G. Karge, W. Nieben, H. Bludau, *Appl. Catal. A: Gen.*, **146**, 339 (1996).

---

## Kinetic Study for Catalytic Cracking of Naphtha Constituents Over MFI-type Zeolite

Yuta Nakasaka, Teruoki Tago and Takao Masuda

Division of Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

Light olefins production by naphtha cracking over zeolite catalyst has been widely investigated. For selective production of light olefins and inhibition of coke formation by consecutive reaction, the reaction is required to proceed under reaction-limiting condition. This review describes kinetic study for catalytic cracking of naphtha constituents (*n*-hexane, cyclohexane and methylcyclohexane) over MFI-type zeolite and way to design an optimal zeolite catalyst for naphtha cracking using Thiele modulus and effectiveness factor. The catalytic cracking of naphtha constituents exhibited first-order kinetics with respected to naphtha constituent concentration and reaction rate constant for naphthenes showed higher value compared with that for *n*-hexane. Activation energy for catalytic cracking of *n*-hexane at high temperatures (823–923 K) was greater than that at low temperatures (748–823 K), which was a result of the reaction mechanism difference. In order to proceed catalytic cracking of *n*-hexane, cyclohexane and methylcyclohexane under reaction-limiting condition at 923 K, MFI-type zeolite (Si/Al=200) with crystal size of 340, 100, 90 nm, respectively, were required. Relation between Si/Al ratio and crystal size for rate control conditions of *n*-hexane cracking over MFI-type zeolite was clarified. Catalytic cracking of model naphtha over nanocrystalline MFI-type zeolite (Si/Al=200) generate a greater proportion of light olefins and showed more stable activity compared with macrocrystalline MFI-type zeolite due to low diffusion resistance.

Key words: Kinetic study, Effectiveness factor, Naphtha, MFI-type zeolite, Diffusion rate

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

## お知らせ

## 第23回ゼオライト夏の学校

2015年度のゼオライト夏の学校を、神奈川県・三浦海岸で開催いたします。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・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一線でご活躍されている講師の方々に、多孔体の合成、キャラクターゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画しますので、多くのご参加をお待ちしています。

開催要領の詳細は随時ホームページ (<http://www.jaz-online.org/>) でお知らせしますのでご参照ください。

主催：ゼオライト学会

会期：2015年9月3日(木)午後～5日(土)午前

会場：マホロバ・マインズ三浦

(<http://www.maholova-minds.com/>)

京急本線品川駅→三浦海岸駅(64分・快速特急三崎口行き)

三浦海岸駅から送迎バス(15～30分間隔)で約5分

講師・演題(仮題)：

《ゼオライト・多孔体の基礎》

小川 宏(東ソー)

「合成ゼオライトの製法と工業化」

遠藤 明(産総研)

「ガスおよび蒸気吸着によるナノ多孔質材料の細孔特性評価」

片田直伸(鳥取大)

「固体酸性質の解析」

《最近のトピックス》

増田隆夫(北大)

「ナフサ接触分解の触媒反応工学的研究」

門馬綱一(国立科学博物館)

「天然シリカクラスレートの結晶構造解析」

早坂和章(JX日鉱日石エネルギー)

「ゼオライト触媒を使用した石油精製プロセス開発」

ポスター発表：20件程度 なお発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：40名程度

参加費(テキスト・宿泊費・食事代を含む)：本学会会員40,000円、学生25,000円、一般50,000円。当日会場でお支払いください。

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年齢あるいは学年、④所属(大学の方は研究室まで)、⑤連絡先(住所、電話番号)、⑥メールアドレス、⑦ポスター発表の意向

申込締切：2015年8月5日(水)

申込・問い合わせ先：

下嶋 敦(早稲田大学理工学術院)

TEL: 03-5286-3281

E-mail: [shimojima@waseda.jp](mailto:shimojima@waseda.jp)

## 2015年 ゼオライトフォーラム

日時：2015年10月5日(月) 13:30～17:30

主催：ゼオライト学会

※第18回規則性多孔体セミナーとのジョイント開催

会場：東京工業大学蔵前会館ロイヤルホール(東急線大岡山駅下車 徒歩1分)

テーマ：「新規な多孔体物質と観測手法」

懇親会：フォーラム終了後、開催予定

詳細は次号およびゼオライト学会HPをご参照ください。

## 第31回ゼオライト研究発表会

詳細は<http://katalab.org/31zeolite/>

主催：ゼオライト学会

協賛：調整中

後援：公益財団法人とっとりコンベンションビューロー

日時：2015年11月26日(木)～27日(金)

会 場：とりぎん文化会館

(〒680-0017 鳥取市尚徳町 101-5,  
http://torikenmin.japro.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 (60分程度2件，市民向け講演会を兼ねる予定)
- 2) 総合研究発表 (討論を含めて30分程度)
- 3) 一般研究発表 (討論を含めて20分程度)
- 4) 特別企画 鳥取・鳥根のゼオライト研究最前線 (市民向け講演会を兼ねる予定)

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。

参加登録費 (予稿集代を含む。当日申し受けます。)：

- 会員 (協賛学協会の会員含む) 5,000円  
シニア会員 2,000円  
非会員 10,000円  
学生 2,000円

懇 親 会：11月26日 (木) 講演終了後，ホテルモナーク (〒680-0834 鳥取市永楽温泉町403, <http://www.hotel-monarque.jp/>) にて。研究発表会場から懇親会場への無料バス運行予定

会費：一般 5,000円，シニア会員3,000円，学生3,000円  
蟹，海の幸，鳥取県産牛，地酒をお楽しみに

実行委員会

- 片田 直伸 (委員長，鳥取大)  
菅沼 学史 (鳥取大)  
小俣 光司 (鳥根大)  
久保田岳志 (鳥根大)  
黒田 泰重 (岡山大)

問い合わせ先：

菅沼学史 (鳥取大学工学部附属GSC研究センター)  
Tel: 0857-31-5256, Fax: 0857-31-5684,  
e-mail: [suganuma@chem.tottori-u.ac.jp](mailto:suganuma@chem.tottori-u.ac.jp)

講演申込要領

1) 研究発表

- ・総合 (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分程度)

- ・一般 (未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)

2) 講演申込方法

講演申込フォーム (<http://www.jaz-online.org/event/31form.html>) を用いてお申し込みください。記入事項はつぎのとおりです。

- ①講演題目，②発表者氏名 (講演者に○印)，③所属機関，④講演の種類 (総合研究発表，一般研究発表の区別)，⑤研究分野 (プログラム編成の参考にするため，次の分野からひとつを選んでください：鉱物学，地質学，構造，合成，イオン交換，修飾，吸着，触媒，応用 (農業，洗剤など)，その他)，⑥連絡先 (郵便番号，住所，氏名，電話番号，Fax番号，e-mailアドレス)

申込をされた方には申込完了通知をメールでお送りします。

完了通知の到着をもって受付完了といたします。

申し込み翌日までに通知が未着の場合には，問い合わせ先までご連絡ください。

\* Web申込が利用できない場合には，7月10日までに問合先までご連絡ください。

3) 講演申込締切：2015年7月24日 (金)

4) 問い合わせ先：

菅沼学史 (鳥取大学工学部附属GSC研究センター)  
Tel: 0857-31-5256, Fax: 0857-31-5684,  
e-mail: [suganuma@chem.tottori-u.ac.jp](mailto:suganuma@chem.tottori-u.ac.jp)

予稿原稿

- 1) 書式：書式と注意事項は <http://www.jaz-online.org/event/31format.pdf> (9月中旬に執筆要領をお送りします。) 締切厳守
- 2) 締切日：2015年10月30日 (金)
- 3) 送付先：[zeolite31@ap.chem.tottori-u.ac.jp](mailto:zeolite31@ap.chem.tottori-u.ac.jp)

Presymposium of ZMPC2015  
“Zeolites for SCR”

日程：2015年6月26日(金)午後～27日(土)午前  
会場：東京大学駒場第IIキャンパス ENEOS  
ホール

講演者：

Raul F. Lobo, University of Delaware, USA

“Mechanisms of NO oxidation on Siliceous, Acidic and Cu-exchanged Chabazite-type Zeolites”

Jiri Dedecek, Academy of Sciences of the Czech Republic

“Aluminum organization in silicon rich zeolites. Siting, distribution and catalytic properties”

Manuel Moliner, Instituto de Tecnologia Quimica, Spain

“Design of efficient Cu-containing small pore zeolites for SCR of NOx applications following different synthesis methodologies”

Ulrich Mueller, BASF SE, Germany

“Automotive emission control—a new role for zeolite catalysis”

Peter N. R. Vennestrom, Haldor Topsoe, Denmark

“Catalytic mechanism of NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-exchanged zeolites and consequences thereof”

参加登録はメールでお願いします。

zeolite@iis.u-tokyo.ac.jp

参加費：一般10,000円, 学生2,000円, 企業20,000円,  
懇親会費を含みます。

詳細はwebでご確認ください。

<http://www.ogulab.iis.u-tokyo.ac.jp/preZMPC2015/index.html>

---

第28回イオン交換セミナー

テーマ：「挑戦するイオン交換IV」

主催：日本イオン交換学会

日時：平成27年7月10日(金) 9:50～17:45

(懇親会：18:00～)

会場：上智大学四ツ谷キャンパス (〒102-8554  
東京都千代田区紀尾井町7-1)  
図書館9階L-921室

JR中央線, 東京メトロ丸ノ内線・南北線/  
四ツ谷駅麴町口・赤坂口から徒歩5分

〈プログラム〉

09:50～10:00 セミナー開催にあたって 実行委員  
長挨拶

鈴木達也氏 (イオン交換セミナー  
実行委員長)

第1部 燃料電池・リチウム電池

10:00～11:00 安全, 高出力, 長寿命なチタン  
酸リチウム負極系二次電池の技術  
と特長

高見則雄氏 (東芝)

11:00～12:00 次世代燃料電池車のための材料  
—NEDOHiper-FC プロジェクト成  
果から—

渡辺政廣氏 (山梨大学)

12:00～13:00 次世代燃料電池を目指した電解質  
膜の開発：技術課題と展望

宮武健治氏 (山梨大学)

13:00～14:00 昼食

第2部 レアメタルの分離・回収

14:00～15:00 レアメタルの需給および日米欧中  
韓のレアメタル関連技術の開発動  
向

清水孝太郎氏 (三菱UFJリサーチ  
& コンサルティング)

15:00～16:00 廃電子機器からのレアメタルの分  
離・回収のためのバイオマス吸着  
素子の設計とその機能性

馬場由成氏 (宮崎大学)

16:00～17:00 吸着法, 溶媒抽出法を用いたレア  
メタル等の分離回収

田中幹也氏 (産業技術総合研究  
所)

18:00～懇親会

参加申込締切：平成27年7月3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：5,000円

参加費支払方法：郵便振替 (加入者番号：00110-4-

322891, 加入者名: イオン交換セミナー,  
銀行振り込み銀行名: ゆうちょ銀行, 支店  
名: ○一九 (ゼロイチキョウ) 店 (019),  
預金種目: 当座, 口座名称 (漢): イオン  
交換セミナー, 口座名称 (カナ): イオン  
コウカンセミナー, 口座番号: 0322891

問い合わせ先: 日本イオン交換学会事務局

TEL: 03-5950-1290, FAX: 03-5950-1292,  
E-mail: office.jaie@jaie.gr.jp

### 公開シンポジウム:

#### 層状複水酸化物の最新科学

～ライフ・グリーンイノベーション課題に  
関する最近の取り組み～

主催: 科学研究費補助金基盤研究 (B) (25289230)

「電子および光機能を有する水酸化物イオン  
伝導性層状複水酸化物の創製」

協賛 (予定): ゼオライト学会, 日本化学会, 日本  
セラミックス協会, 日本粘土学会, 触媒学  
会, 電気化学会, 光化学協会, 日本イオン  
交換学会, 無機マテリアル学会, 日本化学  
会低次元系光機能材料研究会,

日時: 2015年7月30日 (木) 13:00~18:00  
(12:30より受付開始)

場所: 慶應義塾大学三田キャンパス研究室棟A会  
議室

趣旨: 層状複水酸化物は古くから無機陰イオン交  
換体の雄として, 環境浄化や機能材料のホ  
スト, 触媒として広く研究されている。最  
近では, 絶縁体として理解されていた無機  
層自身の光触媒的な特性, 燃料電池の電極  
としての特性, さらには層自身の磁気的な  
特性など, 陰イオン交換特性やドラッグデ  
リバリーシステムのホスト材などという層  
空間の利用の仕方の進化も踏まえ, 層状複  
水酸化物自身が物質として新たな可能性が  
報告されはじめている。本公開シンポジ  
ウムでは, 層状複水酸化物を用いてライ  
フ・グリーンイノベーションが抱える各種  
課題の解決を目指した研究を進める研究者  
の講演を通して, 層状複水酸化物の基礎か

ら応用的な機能, さらに今後期待できるこ  
とについて議論を交わす機会を提供する。

講演者: 會澤純雄 (岩手大学), 亀島欣一 (岡山大  
学), 笹井亮 (鳥根大学), 忠永清治 (北海  
道大学) 寺村謙太郎 (京都大学) 森吉千佳  
子 (広島大学), 山本崇史 (慶應義塾大学)

参加費: 無料

参加申込および問合せ先:

メールタイトルを「層状複水酸化物シンポジ  
ウム」として, 本文に参加者のご芳名, ご所  
属, 連絡先 (電子メールアドレス) をご記入  
の上, 笹井亮宛 (rsasai@riko.shimane-u.ac.jp)  
に電子メールをお送りください。

### 第7回「役に立つ真空技術入門講座」

主催団体名: 一般社団法人 日本真空学会 関西支部

協賛: ゼオライト学会ほか

会期: 2015年8月19日・20日

会場: 大阪電気通信大学 寝屋川駅前キャン  
パス <http://www.osakac.ac.jp>

プログラム:

真空の概念	後藤康仁 (京都大学)
真空系の構成	小松永治 (神港精機)
真空ポンプ	濱口宗久 (大阪真空)
真空計測	安江常夫 (大阪電通大)
真空取り扱い	中嶋 薫 (京都大学)
真空部品と真空機器の保守点検	

穂坂浩之 (アルバックテクノ)

真空応用例 低真空分野

藤井清利 (清水電設工業)

真空応用例 中真空分野

上田博一 (東京エレクトロン)

真空応用例 高真空分野 寺岡有殿 (SPRING-8)

問合せ先: 日本真空学会関西支部 真空入門講座  
担当 深沢: 06-6397-2279

E-mail: [shinku-kansai@optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp](mailto:shinku-kansai@optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp)

詳細は, 以下のHPをご覧ください。

URL: <http://www.vacuum-jp.org/KANSAI/kansaihome.html>

### 第59回粘土科学討論会

主催：日本粘土学会  
 共催・後援：ゼオライト学会，他（予定）  
 会期：2015年9月2日（水）～5日（土）  
 会場：山口大学理学部・人文学部  
 詳細はHPをご覧ください。  
 主要日程：講演申込6月15日（月）～7月10日（金）  
 講演要旨送付締切7月24日（金）  
 参加登録料（要旨集代込）・懇親会費・  
 見学会費の払込期間6月15日（月）～7月  
 24日（金）  
 討論会・見学会9月2日（水）～5日（土）  
 問合せ先：〒753-8512 山口市吉田1677-1  
 山口大学理学部内第59回粘土科学討論会  
 実行委員会  
 Fax: 083-933-5729  
 メールアドレス：claysci@yamaguchi-u.ac.jp  
 URL <http://www.cssj2.org/>

### 2015年 日本イオン交換学会・ 日本溶媒抽出学会連合年会 （第31回日本イオン交換研究発表会・ 第34回溶媒抽出討論会）

主催：日本イオン交換学会，日本溶媒抽出学会  
 日時：平成27年10月23日（金）～10月24日（土）  
 場所：金沢工業大学 扇が丘キャンパス  
 〒921-8501 石川県野々市市扇が丘7-1  
 Tel：076-248-1100（代表）  
 アクセスは金沢工業大学ホームページを  
 参照してください。  
[http://www.kanazawa-it.ac.jp/about\\_kit/ogigaoka.html](http://www.kanazawa-it.ac.jp/about_kit/ogigaoka.html)  
 講演申込：本学会ホームページの研究発表会のタブ  
 よりお申し込みください。必要事項を入  
 力，送信してください。  
 申込締切：平成27年8月28日（金）17：00  
 発表形式：口頭（発表12分，質疑応答3分）または  
 ポスター（90分を予定）

[注1] 口頭発表申込件数が多い場合，ポスター

発表に変更させて頂く場合があります。

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

[注3] ポスター掲示用ボードのサイズは横90cm，縦180cmです。

講演要旨：ホームページ上の「執筆要領」および「見本」にしたがって，要旨原稿を作成してください（A4版縦1枚）。

提出先：jsiejase@mlist.kanazawa-it.ac.jp

講演要旨原稿締切：平成27年9月24日（木）17：00  
 日程に余裕がありませんので，締切厳守  
 をお願い致します。

参加登録：本学会ホームページの研究発表会のタブ  
 よりお申し込みください。必要事項を入  
 力，送信してください。

【事前参加登録締切】平成27年10月8日（木）17:00  
 正会員・協賛学会員 6,000円，学生 1,000円，  
 会員外 7,000円

【当日参加登録】事前参加登録締切以降は当日会場  
 でお支払いください。

正会員・協賛学会員 7,000円，学生 2,000円，  
 会員外 8,000円

懇親会：平成27年10月23日（金）

懇親会参加費：

【事前参加登録締切】平成27年10月8日（木）  
 一般5,000円，学生2,000円

【当日参加登録】事前参加登録締切以降は当日会場  
 でお支払いください。6,000円

問い合わせ先

〒921-8501 石川県野々市市扇が丘7-1  
 金沢工業大学 バイオ・化学部 応用化学科  
 連合年会実行委員長 小松 優

Tel: 076-274-9276 Fax: 076-274-9251

イオン交換研究発表会実行委員長 大嶋俊一

Tel: 076-274-9266 Fax: 076-274-9251

溶媒抽出討論会実行委員長 藤永 薫

Tel: 076-274-8267 Fax: 076-274-9251

連合年会実行委員会：

E-mail: jsiejase@mlist.kanazawa-it.ac.jp

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成27年6月現在, 五十音順)

1. 旭化成ケミカルズ(株)
2. 出光興産(株)
3. イビデン(株)
4. (株)インパクト
5. 宇部興産(株)
6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所
7. エヌ・イーケムキャット(株)
8. 花王(株)素材開発研究所
9. カンタククロム・インスツルメンツ・ジャパン  
合同会社
10. クラリアント触媒(株)
11. コスモ石油(株)中央研究所
12. JFEスチール(株)
13. JX日鉱日石エネルギー(株)中央技術研究所
14. (株)シナネンゼオミック
15. (株)島津製作所
16. 昭和電工(株)研究開発センター
17. 新東北化学工業(株)
18. 住友化学(株)
19. 太陽化学(株)
20. 太陽日酸(株)
21. 千代田化工建設(株)
22. 帝人(株)
23. 東ソー(株)
24. (株)豊田中央研究所
25. 日揮(株)
26. 日揮触媒化成(株)
27. 日揮ユニバーサル(株)研究所
28. 日本ガイシ(株)
29. 日本ケッチェン(株)
30. 日立造船(株)
31. 富士化学(株)
32. マイクロトラック・ベル(株)
33. 水澤化学工業(株)
34. 三井化学(株)
35. 三菱化学(株)
36. ユニオン昭和(株)

## 表紙裏写真の説明

球状メソポーラスシリカのTEM像 (a, b), および, bと同視野のSTEM像 (c)

写真提供: 産総研 日吉範人, 松浦俊一

球状メソポーラスシリカの内部構造を調べるため, ウルトラマイクロトームにより超薄切片を作成し, TEMおよびSTEMで観察した。球状粒子の内部までメソ孔が続いている様子が観察できる (細孔径約18 nm)。

## 編集後記

Vol. 26から編集に携わることになり、企業人の立場で少しでも皆様のお役に立つ冊子作りをと心がけてまいりましたが、気がつけばもうVol. 32の発刊年となりました。企業人とは言っても、ゼオライトを生業としていないセラミック会社の私が編集委員会に加わることになったのは、以前からセラミック技術の新展開として、多孔質セラミックを支持体としてゼオライト結晶を薄く均一に被覆した分子ふるい膜の実用化研究を進めていたところを、広島大学の佐野先生にお声がけいただいたのがきっかけでした。

開発当初は、ゼオライト膜の分子ふるい効果はすでに確認されておりましたが、この事業化には、既存の有機高分子膜に対する優位性を示すとともに、大型のゼオライト膜を製造する技術確立が課題でした。その後、性能面では、無機材料の特性を活かした高温高压下や有機溶剤の分離、結晶格子で精密に制御された高分画性により有機膜との差別化が明確になり、大型化についても、多くの企業の努力により、A型ゼオライト膜の商品化に続く新しい分離膜プロセスも次第に現実化しつつあります。

最近は学会等でのゼオライト膜の発表も若干減ってきた感がありますが、一方で企業サイドの事業化の取り組みは大きく進展しています。ゼオライト誌の編集を通して、ゼオライト膜の今後の展開を期待するとともに、微力ながらその発展の一助になる会誌を提供していきたいと思っております。(T. T.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

清住嘉道 (産総研)

## Editor-in-Chief

Yoshimichi Kiyozumi (AIST, Sendai)

## 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., Chiba)

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., Tokyo)

杉田修一 (ユニオン昭和)

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

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (JGC Catal. Chem., Kitakyushu)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (NGK Insulators, Ltd., Nagoya)

西山憲和 (大阪大)

Norikazu Nishiyama (Osaka University, 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 (信州大)

Dai Mochizuki (Shinshu University, Ueda)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 32, No. 2 平成 27 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 国際文献社