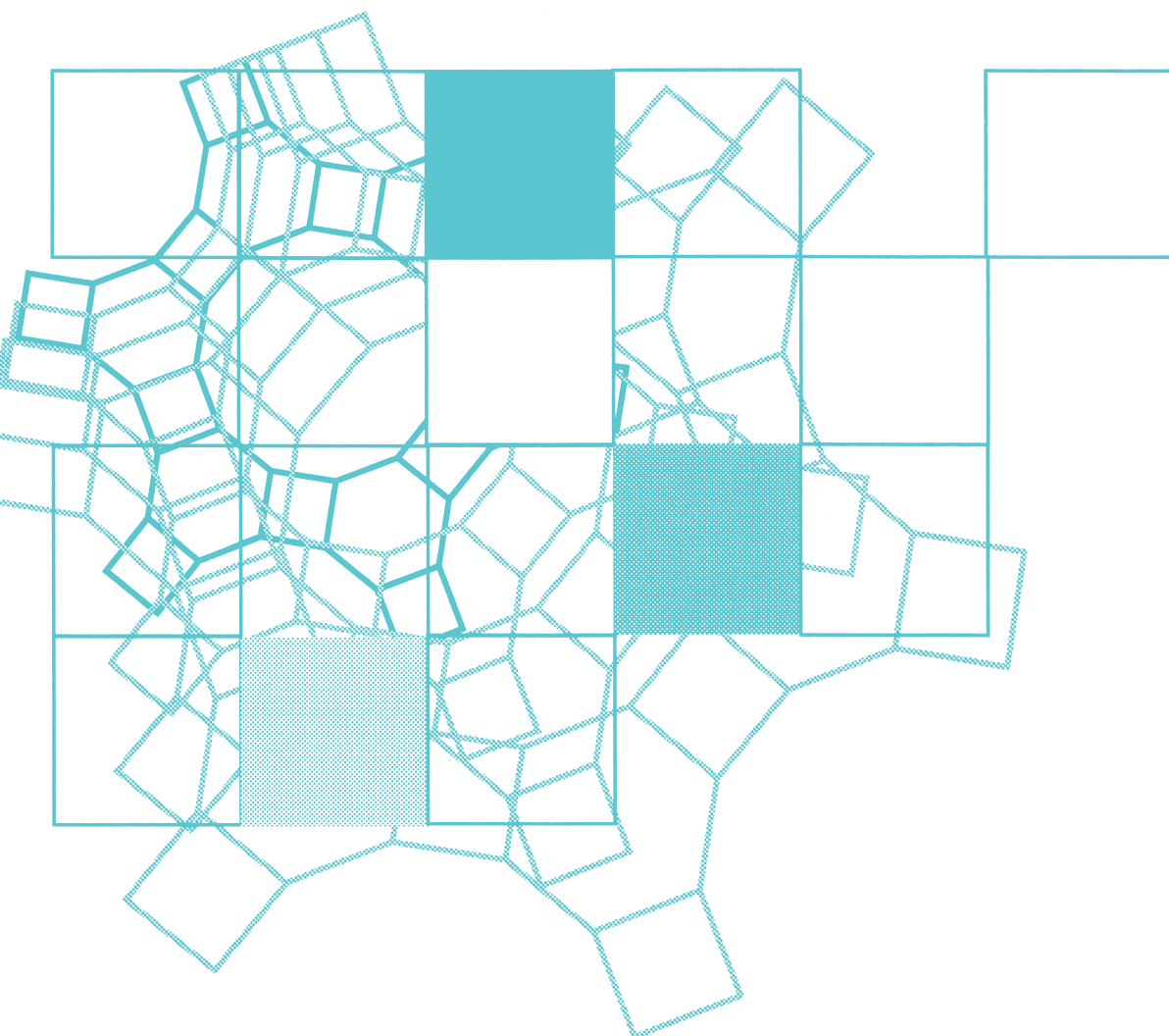


Vol.41
No.2
2024

ゼオライト

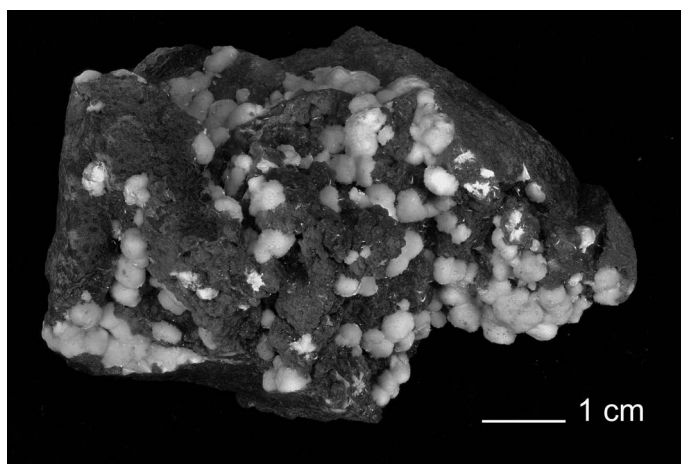


日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目 次

解 説	Zn イオン交換 MFI 型ガロアルミノシケート ゼオライトによるエタンの脱水素芳香族化 廣田雄一朗・三宅浩史・西山憲和 ...57
解 説	ゼオライトの酸性質を利用した有機硫 黄化合物の直接分解 大島一真・里川重夫 ...64
受賞者の声71

レポート (73) お知らせ (75) 法人会員名簿 (84)



ゴナルド沸石 (Gonnardite)
佐賀県東松浦郡鎮西町早田産
(写真提供：東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 荻原成騎)

《 解 説 》

Zn イオン交換 MFI 型 ガロアルミノシケートゼオライトによるエタンの脱水素芳香族化

廣田雄一朗*・三宅浩史**・西山憲和**

エタン脱水素芳香族化反応による芳香族炭化水素は、今後の需要増を見据えた反応系の1つといえる。本反応系では、Zn イオン交換 MFI 型アルミノシケートゼオライト (Zn/[Al]-MFI) が、Zn イオンと Al サイト由来のブレンステッド酸点の協奏的な効果により優れた触媒活性を示す一方、その高いブレンステッド酸強度がコーク形成を促し、急速な触媒失活に繋がることが知られている。本研究では、Al サイト由来のブレンステッド酸点よりも弱い酸強度を示す Ga に着目し、Al の一部を Ga に置換、また Zn イオン交換した Zn イオン交換 MFI 型ガロアルミノシケート (Zn/[Ga,Al]-MFI) の新規合成法を開発した。[Al]-MFI と MFI 型ガロシケート ([Ga]-MFI) では Zn イオンへの交換挙動が異なり、[Al]-MFI では H^+ から Zn イオンへの交換が進む一方、[Ga]-MFI では進みづらいことを見出した。この差異を利用することで、[Ga,Al]-MFI 内の Al サイトの H^+ を優先的に Zn イオンへ交換することができた。このように開発した Zn/[Ga,Al]-MFI は、エタン脱水素芳香族化反応において、高い触媒活性と安定性を兼ね備えた触媒であった。本研究結果は、軽質アルカンの有用化合物への転換の1つであるエタン脱水素芳香族化反応でのゼオライト触媒の新しい設計指針といえる。

キーワード：MFI 型ゼオライト、ガロアルミノシケート、Zn イオン交換、エタン脱水素芳香族化、BTX 合成

1. はじめに

ベンゼン・トルエン・キシレン (BTX) は化学産業において重要な芳香族炭化水素であり、またトルエンは有機ハイドライドシステムでの水素貯蔵・輸送媒体としても挙げられており、今後もこれら芳香族炭化水素の需要は増加すると考えられる。これらの化合物は現在、ナフサから製造されているが、エタン・クラッキングによるエチレン製造比率の増加に伴う BTX 製造量の低下や、カーボンニュートラル型社会の実現などを背景とし、将来の BTX 製造ルートはどうするかは重要な課題と考える。2014 年から 2019 年にかけて実施された国立研究開発法人・科学技術振興機構 (JST) CREST 研究課題名「超空間制御

触媒による不活性低級アルカンの自在転換」では、反応性が低く化学的利用が難しいシェールガスや製鉄での副生ガスなどを原料に、高付加価値な化学品を直接作り出すことができる新規触媒プロセスの確立を目標とした研究開発が実施された。当該事業の中で、筆者らはエタン脱水素芳香族化 (Ethane dehydroaromatization: EDA) 反応による BTX 合成用途のゼオライト触媒の開発に取り組んだ。

MFI 型ゼオライト、特にそのアルミノシケート ([Al]-MFI) はその細孔径より、BTX 合成用途の触媒として幅広く研究されている。また、イオン交換法や担持法による Zn の導入により、BTX 選択性が増加することも知られており、EDA 反応においても高い活性を示すことが報告されている^{1,2)}。EDA 反応における BTX 合成では、まずエタンの脱水素反応によりエチレンが生成する。続いて、エチレンの重合により C_4 炭化水素が生成し、さらに重合・環化反応が進行することで BTX が得られる。導入された Zn はその脱水素能により、エタンからのエチレン生成、また BTX 前駆体の不飽和炭化水素の生成に寄与する。他方、[Al]-MFI 内の Al サイト由

受理日：2024 年 1 月 25 日

*名古屋工業大学生命・応用化学類

〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

E-mail: hirota.yuichiro@nitech.ac.jp

**大阪大学大学院基礎工学研究科化学工学領域

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

来のプレnstेटド酸点は、エチレンなどの炭化水素の重合、また環化反応(BTX合成)に寄与する。反応性の低いエタンの転化率向上に向けては、エタンの脱水素反応によるエチレン生成が重要であり、Znの導入量を増やす必要がある。そのため、イオン交換サイトを多く含むSi/Alの小さい[Al]-MFIが適しているといえる。一方、MFI型ゼオライト内のAlサイト由来のプレnstेटド酸点上でのコーク生成により、触媒活性が急速に失われる課題がある。先述のJST-CRESTプログラムにおいて、早稲田大学・関根、小河らと横浜国立大学・窪田、稲垣らの研究グループは、Znイオン交換MFI型アルミノシリケート(Zn/[Al]-MFI)を水蒸気処理することで、Znイオン未交換のAlサイト、つまりプレnstेटド酸点として機能するAlサイトを優先的に脱Al処理できることを見出した²⁾。この水蒸気処理によりプレnstेटド酸量を調整することで、触媒活性と触媒寿命の両立に成功した。

筆者らは上記とは異なるアプローチとして、Alの一部をGaに置き換えたMFI型ガロアルミノシリケート([Ga,Al]-MFI)をベースとしたZnイオン交換MFI型ゼオライトの合成に取り組んだ。ゼオライトのプレnstेटド酸強度は骨格中の3価金属種に依存し、その強度はGa<Alの関係になることは広く知られている。筆者らは、[Al]-MFIとMFI型ガロシリケート([Ga]-MFI)ではZnイオンへの交換挙動が異なることを見出し、その差異を利用することで、プレnstेटド酸量と酸強度を高度に調整したZnイオン交換[Ga,Al]-MFI (Zn/[Ga,Al]-MFI)ゼオライトを合成し、EDA反応触媒として検討を行った³⁾。本稿では、Zn/[Ga,Al]-MFIの合成とその酸性質、またEDA反応での触媒活性・触媒寿命について紹介する。

2. Znイオン交換MFI型ゼオライト触媒の合成と基礎的評価

骨格中の3価金属としてGaのみをもつ[Ga]-MFI、AlとGaの両方をもつ[Ga,Al]-MFIの2種類のゼオライトを水熱合成法により合成した。Alのみをもつ[Al]-MFIは東ソー製のものをを用いた。X線回折(XRD)測定より、合成した2種類のサンプルは、[Al]-MFI同様の回折パターンが得られ、MFI型ゼオライトの合成が確認できた(図1)。

また、²⁷Alおよび⁷¹Ga MAS-NMRの測定結果を図2

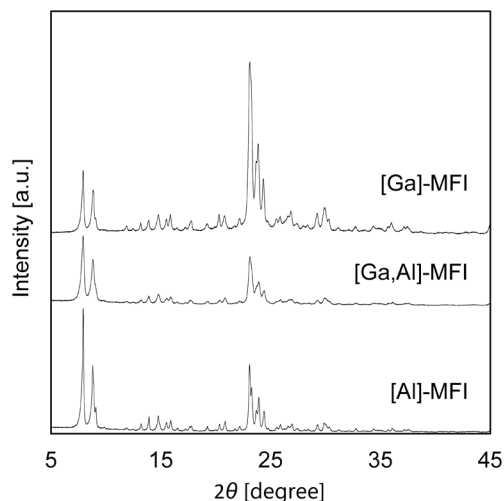


図1. MFI型ゼオライトサンプルのXRDパターン

に示した。[Al]-MFI、[Ga,Al]-MFIともに²⁷Al MAS-NMR測定において-55 ppmと0 ppm付近にピークが確認された(図2a)。前者はAl(OSi)₄の四面体構造をとるAl、後者はAl(OSi)₄(OH)₂の六面体構造のAlである。これらの結果から、[Al]-MFIおよび[Ga,Al]-MFIのゼオライト骨格に欠陥が存在することが確認できた。一方、[Ga]-MFIおよび[Ga,Al]-MFIの⁷¹Ga MAS-NMR測定では、150 ppm付近のピークのみが観察された(図2b)。これは、Ga(OSi)₄の四面体構造をとるGaを示しており、Gaについては全量、ゼオライト骨格へ導入できていることが確認できた。

Znイオン交換は、対カチオンとしてH⁺をもつ各ゼオライトを硝酸亜鉛水溶液中で所定時間、70℃攪拌した後、洗浄・乾燥することで得た。この手順で得られたサンプルをZn/[X]-MFI (X=Al and/or Ga)と表記する。また、[Ga]-MFIについては、NH₄⁺を対カチオンにもつ状態からのZnイオン交換も行った。硝酸亜鉛水溶液中で所定時間、70℃にて攪拌した後、洗浄・乾燥した後、550℃にて焼成を行うことで、H⁺とZn²⁺をもつZnイオン交換[Ga]-MFIを得た。この手順で得たサンプルをZn/[Ga]-MFI*として表記・区別する。Znイオン交換前後のXRF測定による元素分析結果を表1に比較した。まず、Znイオン交換前の3種類のMFI型ゼオライトのSi/(Al+Ga) (Si/3価金属比)値を比較すると、10.3から16.8の値であった。市販の[Al]-MFIと比較し、

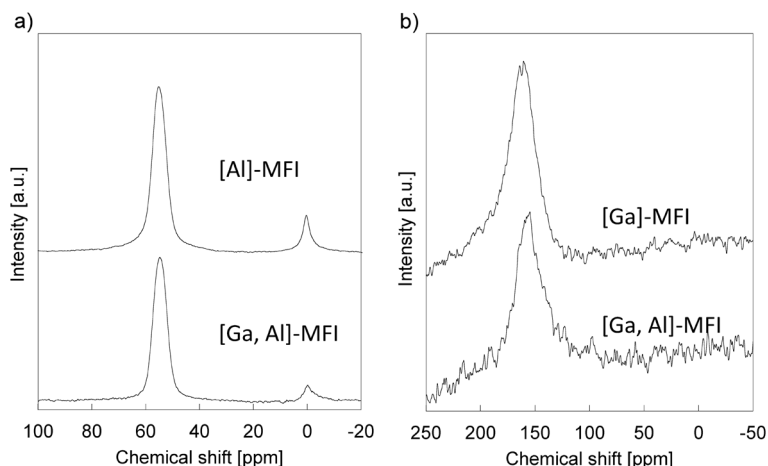


図2. MFI型ゼオライトサンプルの (a) ^{27}Al および (b) ^{71}Ga MAS-NMR スペクトル

表1. XRF による各ゼオライト触媒の元素分析結果

Catalysts	Si/Al [—]	Si/Ga [—]	Si/(Al + Ga) [—]	Zn/(Al + Ga) [—]
[Al]-MFI	10.26	—	—	—
[Ga]-MFI	—	18.25	—	—
[Ga,Al]-MFI	43.05	24.91	15.78	—
Zn/[Al]-MFI	12.87	—	—	0.79
Zn/[Ga]-MFI	—	16.89	—	0.04
Zn/[Ga]-MFI*	—	18.10	—	0.21
Zn/[Ga,Al]-MFI	45.76	26.54	16.80	0.37

筆者らが合成した [Ga,Al]-MFI と [Ga]-MFI の 3 価金属含有量は僅かに少ないものの、先の MAS-NMR の測定も踏まえると、ゼオライト骨格中に 3 価金属を多く含むサンプルの合成に成功しており、触媒活性を比較するのに大きな問題はないと判断した。続いて、 H^+ から Zn イオンへの交換処理後の $\text{Zn}/[\text{X}]\text{-MFI}$ ($\text{X} = \text{Al}$ and/or Ga) に着目すると、大きな違いが確認できた。Zn/[Al]-MFI および Zn/[Al,Ga]-MFI の $\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Ga})$ の測定値より、これら 2 サンプルへの Zn 導入が確認できた。Zn/[Al]-MFI の $\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Ga})$ 値が大きかったが、後述のアンモニア昇温脱離 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 測定の結果も考慮すると、Zn イオンとは異なる状態で存在する Zn 種が存在したためと考えられる。一方、Zn/[Ga]-MFI の $\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Ga})$ 値は、他の 2 サンプルと比較して著しく低く、Zn 導入量が少ないことがわかった。[Ga]-MFI の Zn イオン交換挙動を検討すべく、 H^+ 体ではなく、 NH_4^+ 体から Zn イオン交換処理を行った Zn/[Ga]-MFI* について

XRF 測定を行ったところ、 $\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Ga}) = 0.21$ という値が得られ、Zn イオン交換に成功した。以上の結果を纏めると、Ga を骨格にもつ MFI 型ゼオライトにおいて、Zn イオン交換は可能であるが、 H^+ からの Zn イオンへの交換を進めるためには、ゼオライト骨格中に Al を含む必要があることがわかった。このイオン交換挙動の差異について、詳細なメカニズムは未だ不明なものの、筆者らは Ga と Al のイオン半径の違いからくる Si-O-Ga と Si-O-Al 結合角の僅かな違いが影響しているのではないかと考えている。

今回確認できた [Al]-MFI と [Ga]-MFI の H^+ からの Zn イオン交換挙動の差異は、Zn/[Al,Ga]-MFI において、Zn イオンは Al サイトの H^+ と優先的に交換・導入され、Ga サイトの H^+ の多くが未交換の状態にあることが予想された。そこで、Zn イオン交換処理前後のサンプルの $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 測定を行い、図 3 に比較した。まず、Zn イオン交換前の [X]-MFI (X

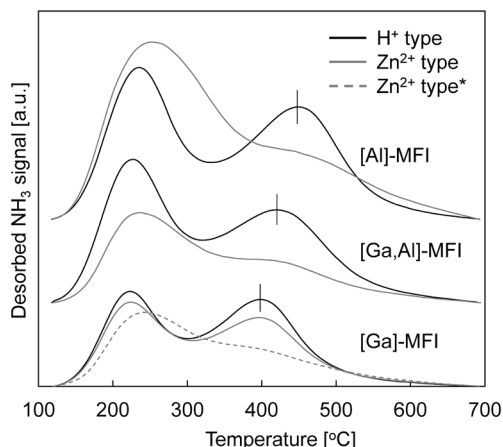


図3. MFI型ゼオライトサンプルのNH₃-TPD測定結果

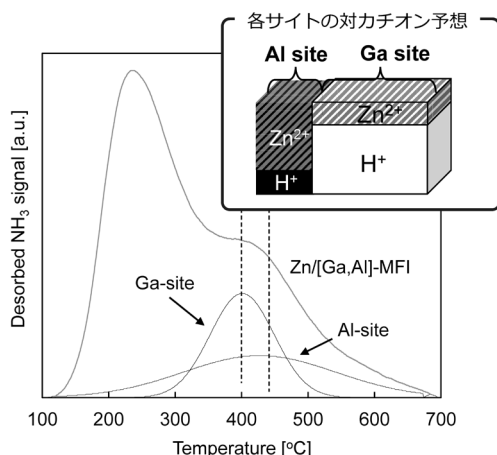


図4. Zn/[Ga,Al]-MFIサンプルの高温側NH₃脱離ピークの分割結果とAlおよびGaサイトの対カチオンのイメージ

= Al and/or Ga) を比較すると、プレnstेटド酸点を表す高温側のNH₃脱離ピーク位置が、Ga導入量の増加に伴い低温側へのシフトが確認できた。これは骨格中のAlがGaに置換されたことで、プレnstेटド酸強度が弱酸化したことを意味しており、広く知られている内容と一致した。続いて、[Al,Ga]-MFIおよび[Ga]-MFIのZnイオン交換処理後のNH₃-TPD曲線に着目すると、交換処理前と比較して高温側NH₃脱離ピークが小さくなり、そのピーク面積の減少量は、XRFによるZn導入量と概ね一致した。一方、Zn/[Al]-MFIの高温側NH₃脱離ピーク面積の減少量は、Zn導入量から予想されるものと一致せず、先述したとおり、Znイオンとは異なる

状態のZn種が存在すると考えられる。

本研究において特に着目したいZn/[Al,Ga]-MFIの高温側NH₃脱離ピークについて、AlおよびGaサイト由来のプレnstेटド酸の2つへと分割を行った(図4)。Alサイト由来のプレnstेटド酸量が特に減少し、Gaサイト由来のプレnstेटド酸が残存していることが確認できた。NH₃-TPDによる解析により、今回合成したZn/[Al,Ga]-MFIでは、ZnイオンはAlサイトのH⁺と優先的に交換・導入され、GaサイトのH⁺の多くが未交換の状態にあり、Znイオン、未交換の僅かに残存するAlサイト由来のプレnstेटド酸点、その多くが未交換で残存するGaサイト由来のプレnstेटド酸点の3つの活性点を有するゼオライト触媒といえる。

3. Znイオン交換MFI型ゼオライト触媒のEDA反応活性

表2に反応開始5分後の各触媒の初期活性を比較した。まず、Znイオン交換前後のエタン転化率に着目すると、3種類のMFI型ゼオライト触媒すべてにおいて、Znイオン交換により転化率が向上した。続いて、骨格中の3価金属としてAlあるいはGaのみを含むZn/[Al]-MFIとZn/[Ga]-MFI*の違いに着目すると、AlからGaへの置換により、メタン収率の低下が確認できた。同時に、Zn/[Ga]-MFIのBTX収率はZn/[Al]-MFIよりも低く、エチレン収率が高いことも確認できた。一方、骨格にAlとGaの両方を含むZn/[Al,Ga]-MFIのBTX収率はZn/[Al]-MFIには及ばないものの、Zn/[Ga]-MFI*を上回る値が得られた。

Znイオン交換後の各触媒のエタン転化率と、生成物収率の経時変化を図5に比較した。Zn/[Al]-MFIのエタン転化率とBTX収率は反応時間の経過とともに急速に低下し、エチレン収率が増加した。一方、Zn/[Ga]-MFIはエタン転化率の低下速度はZn/[Al,Ga]-MFIよりも緩やかであったが、BTX収率は高くなく、エチレン収率が高かった。AlとGaの両方を骨格に含むZn/[Al,Ga]-MFIのエタン転化率とBTX収率は、反応初期ではZn/[Al]-MFIに及ばなかったが、その低下速度は緩やかであり、反応開始120分以降は、Zn/[Al]-MFIを上回る値が得られた。以上の比較より、Zn/[Al,Ga]-MFIが本反応系において、最も安定的なBTX生成能を有することが

表2. 反応開始5分後の各触媒の初期活性*

Catalysts	Conversion [%]	BTX yield [Carbon-mol %]	Methane yield [Carbon-mol %]	Ethylene yield [Carbon-mol %]
[Al]-MFI	5.66	0.04	0.20	0.79
[Ga]-MFI	5.14	0.35	0.07	2.06
[Ga,Al]-MFI	9.93	2.30	0.28	1.83
Zn/[Al]-MFI	33.4	10.48	1.62	7.19
Zn/[Ga]-MFI	8.67	0.31	0.06	5.00
Zn/[Ga]-MFI*	25.7	4.89	0.57	10.13
Zn/[Ga,Al]-MFI	28.3	7.61	1.26	6.94

* 反応条件： $W_{\text{cat}}/F_{\text{ethane}} = 4.3 \text{ g h/mol}$, Reaction temperature = 873 K, Total pressure = 101 kPa, Partial ethane pressure = 75.7 kPa

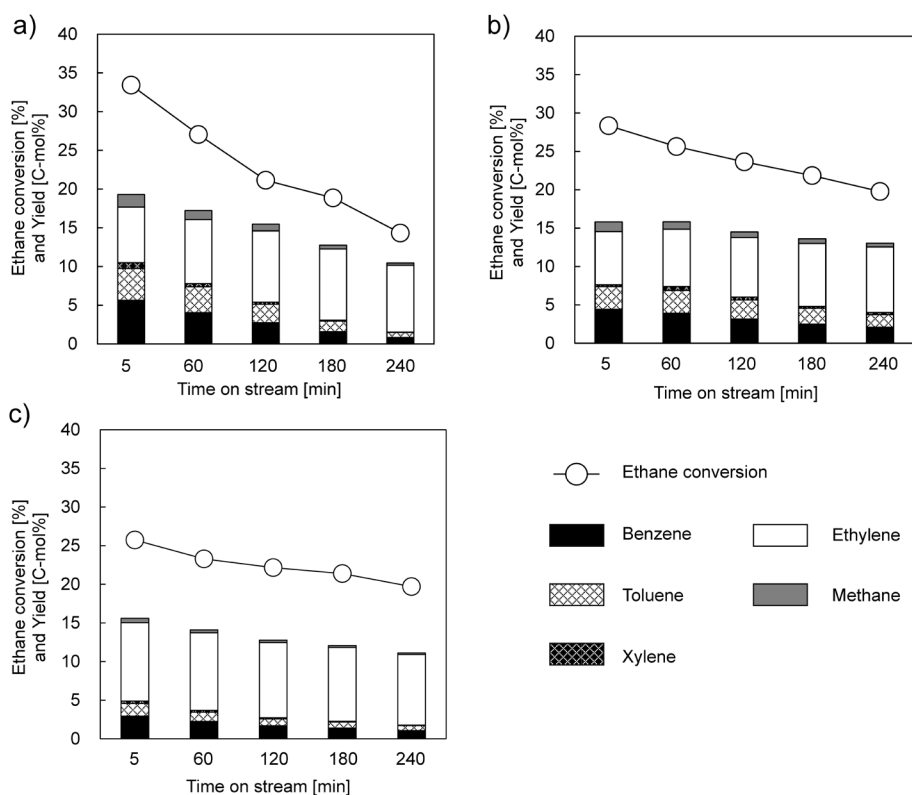


図5. EDA 反応試験結果 (a) Zn/[Al]-MFI, (b) Zn/[Ga,Al]-MFI, (c) Zn/[Ga]-MFI* (反応条件： $W_{\text{cat}}/F_{\text{ethane}} = 4.3 \text{ g h/mol}$, Reaction temperature = 873 K, Total pressure = 101 kPa, Partial ethane pressure = 75.7 kPa)

確認できた。

EDA 反応の主な反応機構は図6のように報告されている^{4,5)}。まず、エタンの脱水素反応によりエチレンが生成し(反応①)、エチレン同士の反応により C_3 や C_4 アルケンが生成する(反応②)。生成した C_3 や C_4 アルケンの重合反応、それに続く環化反応により BTX を含む芳香族炭化水素が生成し(反応

③)、さらに反応が進行することで触媒活性低下の原因となるコークが形成する(反応④)。また、エタンや反応②で生成した C_3 や C_4 アルケンのクラッキング反応により、メタンも生成する(反応⑤と⑥)。表2と図4で示した各触媒の反応活性から、最も安定な BTX 生成能を示した Zn/[Al,Ga]-MFI がもつ3つの活性点、Zn イオン、未交換の僅かに残存

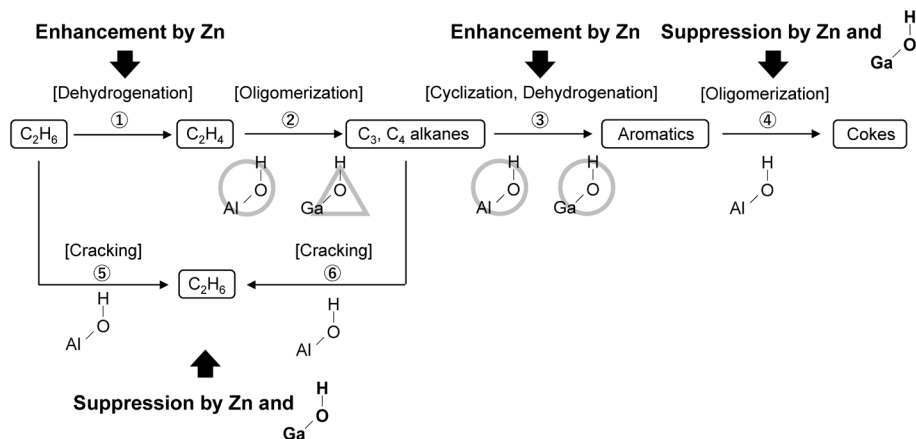


図6. EDA 反応機構と Zn/[Ga,Al]-MFI の活性点の役割

する Al サイト由来のブレンステッド酸点，その多くが未交換で残存する Ga サイト由来のブレンステッド酸点の役割を次のように考えることができる。

- Zn イオン交換前後のエタン転化率の向上したことから，Zn イオンはその脱水素能により，反応①のエチレン生成を加速させる。同時に，反応③での芳香族炭化水素の前駆体形成にも寄与していると考えられる。
- Zn/[Al]-MFI と Zn/[Ga]-MFI のエチレン収率の違いから，反応②のエチレン同士の反応は Ga サイト由来のブレンステッド酸点上では進行しづらく，Al サイト由来の強いブレンステッド酸点が必要といえる。未交換の僅かに残存する Al サイト由来のブレンステッド酸点，反応②のエチレン同士の反応に大きく寄与する。
- Ga を含む 2 サンプルのエタン転化率低下速度の低さと，メタン収率の低さから，酸強度の弱い Ga サイト由来のブレンステッド酸点では，反応④のコーク生成，反応⑤と⑥のクラッキング反応が抑制される。一方，BTX の合成に必要な程度の酸強度を有している。

以上のように，Zn/[Al,Ga]-MFI 触媒では 3 つの異なる活性点が協奏的に機能していると考えられる。先行研究²⁾の水蒸気処理 Zn/[Al]-MFI 触媒では，Zn イオン未交換のブレンステッド酸点として機能する Al サイトを優先的に脱 Al 処理することで，ブレンステッド酸「量」を調整し，BTX 収率と触媒寿命の両立を図っていた。一方，本研究で開発した Zn/

[Al,Ga]-MFI 触媒では， H^+ から Zn イオンへの交換が酸強度の強い Al サイトで優先的に進行し，酸強度の弱い Ga サイト由来のブレンステッド酸点が多く残すことができ，ブレンステッド酸「強度」を調整できたことで，BTX 収率と触媒寿命の両立に繋がった。

4. まとめ

本稿では，[Al]-MFI では H^+ から Zn イオンへの交換が進む一方，[Ga]-MFI では進みづらいというイオン交換挙動が異なることを見出し，この現象を活用することで，ブレンステッド酸量と酸強度を高度に調整した Zn イオン交換 [Ga,Al]-MFI 触媒の開発について紹介した。開発した Zn/[Ga,Al]-MFI 触媒では，Zn イオンは Al サイトの H^+ と優先的に交換・導入され，Ga サイトの H^+ の多くが未交換の状態にあり，Zn イオン，未交換の僅かに残存する Al サイト由来のブレンステッド酸点，その多くが未交換で残存する Ga サイト由来のブレンステッド酸点の 3 つの活性点を有していた。導入された Zn イオンによるエタン脱水素によるエチレン生成，僅かに残存する Al サイト由来の強いブレンステッド酸点上でのエチレン同士の反応，多く存在する Ga サイト由来の弱いブレンステッド酸点でのクラッキング反応とコーク生成の抑制という，3 つの異なる活性点が協奏的に機能し，EDA 反応での安定した触媒活性に繋がった。本稿で示したイオン交換挙動の差異を活用した，イオン交換ゼオライト内のブレンステッド酸強度の調整というゼオライト触媒開発アプロ

チは、MFI型ゼオライトだけでなく、他のゼオライトへも展開可能性を秘めていると考えられる。今後のゼオライト触媒のさらなる高機能化に繋がることを期待する。

謝辞

本稿で紹介した研究はJST-CREST(超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換)の支援により実施しました。また、MAS NMR測定では岐阜大学の近江靖則准教授、宮本学准教授にご協力いただきました。関係各位へ謝意を表します。

参考文献

- 1) Y. Ono, H. Nakatani, H. Kitagawa, E. Suzuki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **44**, 279 (1989).
- 2) H. Saito, S. Inagaki, K. Kojima, Q. Han, T. Yabe, S. Ogo, Y. Kubota, Y. Sekine, *Appl. Catal. A Gen.*, **549**, 76 (2018).
- 3) R. Inoue, K. Miyake, Y. Hotta, X. Li, R. Yashiro, Y. Hirota, Y. Uchida, M. Miyamoto, Y. Oumi, C. Y. Kong, N. Nishiyama, *Fuel*, **305**, 121487 (2021).
- 4) P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.*, **78**, 15 (1991).
- 5) L. Yu, S. Huang, S. Zhang, Z. Liu, W. Xin, S. Xie, L. Xu, *ACS Catal.*, **2**, 1203 (2012).

Dehydroaromatization of Ethane over Zn Ion Exchanged MFI Type Galloaluminosilicate Zeolite

Yuichiro Hirota*, Koji Miyake** and Norikazu Nishiyama**

* Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology

** Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Ethane dehydroaromatization (EDA) reaction is one of the promising processes to meet the growing demand of aromatics in the future. Zn ion exchanged MFI type aluminosilicate zeolite (Zn/[Al]-MFI) shows high activity on EDA reaction. Zn ion and Brønsted acid derived from Al sites contribute to the high activity on EDA reaction, but excess strong acid sites promote coke formation, leading to rapid deactivation. Herein, we have developed a new synthesis method for Zn ion exchanged MFI type galloaluminosilicate zeolite (Zn/[Ga,Al]-MFI). The coke formation was suppressed by partially substituting Al with Ga since acidity derived from Ga sites are weaker than that derived from Al sites. We found the different Zn ion exchange phenomena between [Al]-MFI and MFI type gallosilicate zeolite ([Ga]-MFI). Although Zn ion exchange successfully proceed over H^+ containing [Al]-MFI, the ion exchange over H^+ containing [Ga]-MFI was hardly occurred. This finding led to selective ion exchange from H^+ to Zn^{2+} derived from Al site over H^+ containing [Ga,Al]-MFI. Developed Zn/[Ga,Al]-MFI was the ideal catalyst to achieve both high catalytic activity and stability on EDA reaction. Our work provides a new design direction of zeolite catalysts on EDA reaction, which can contribute to the progress on the transformation of light alkanes to value-added chemicals.

Key words: MFI zeolite, galloaluminosilicate, Zn ion exchange, ethane dehydroaromatization, BTX synthesis

《 解 説 》

ゼオライトの酸性質を利用した有機硫黄化合物の直接分解

大島一真*・里川重夫**

天然ガスや都市ガス中の硫黄種の効率的な除去プロセスの開発を目的として、ゼオライトを用いたTBM ($(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$) およびDMS (CH_3SCH_3) の直接分解反応について検討した。TBM直接分解においては、H-FAUやH-Betaが有効であり、150℃で安定的なTBM分解活性を示した。また反応メカニズム推定より、かさ高いTBMを分解するためには、大きな3次元細孔を有していることが重要であることが示された。一方、DMS直接分解においては、H-Betaへの金属イオン修飾が有効であり、Coイオンを修飾することで反応温度を大幅に低温化できた。ゼオライトの有する細孔構造、酸特性を制御することによって、有機硫黄化合物を効率よく転換できることを示した。

キーワード：脱硫、メルカプタン、スルフィド、FAU、Beta

1. はじめに

我々の生活を支える様々なエネルギーや化学物質は、石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料により製造されている。それらを効率よく利用するために、これまで精製、分解、改質等の触媒を用いた化学プロセスが利用されている。石油や天然ガスは地下資源でありそのままでは多くの不純物を含んでいる。主なものに有機硫黄化合物、有機窒素化合物、重金属類がある。その中でも硫黄化合物は濃度も高く環境影響も大きいので、その効率的な除去に向けて様々な研究開発が行われてきた。石油製品の硫黄化合物の除去に関しては水素化脱硫法が用いられ、350℃、水素50気圧などの高圧条件でCo-Mo系触媒などを用いて有機硫黄化合物を硫化水素に変換し、クラウス反応 ($2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$) で固体の単体硫黄に変換して燃料処理プロセス系外に取り出している¹⁾。天然ガスの脱硫にも水素化脱硫法が適用されているが、天然ガスに含まれる硫黄化合物は軽質

で低濃度であり、硫化水素へ変換した後は、酸化亜鉛に固定して系外に取り除くのが一般的である。特に都市ガスの漏洩検知のために人為的に加えている付臭剤成分は極めて低濃度であることから、水素化脱硫法を用いなくとも除去可能と考えられる。著者らは2000年頃から天然ガスや都市ガスの簡易的な脱硫のために、水素添加を必要としない脱硫方法を開発した。その成果として銀イオン交換Y型ゼオライトによる常温吸着脱硫剤の開発に成功し²⁾、燃料電池システム「エネファーム」の商用化に大きく貢献した。その後、硫黄除去システムのさらなる低コスト化に向けて、硫黄化合物の直接分解反応に関して研究を重ねてきた。本稿では水素を用いない有機硫黄化合物の直接分解脱硫について解説する。なお、本研究で対象としてきた硫黄化合物は、都市ガスの付臭材として用いられてきたターシャリーブチルメルカプタン (TBM, $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$) およびジメチルスルフィド (DMS, CH_3SCH_3) である。

受理日：2024年2月17日

*九州大学大学院工学研究院化学工学部門

〒819-0395 福岡市西区元岡 744

E-mail: koshima@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

**成蹊大学理工学部理工学科

〒180-8633 武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

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

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. TBM直接分解

メルカプタン (チオール: R-SH) 類は強い臭気を有する物質で、極低濃度 (1 ppm 未満) でも漏洩検知できることから都市ガスの付臭剤として利用されている。特にTBMは検知する閾値が低く、ガス臭として広く人々に認知されていることから、直接分解反応の対象物質としてきた。TBMが分解して硫化水素を生成する反応式を式(1)に示す。

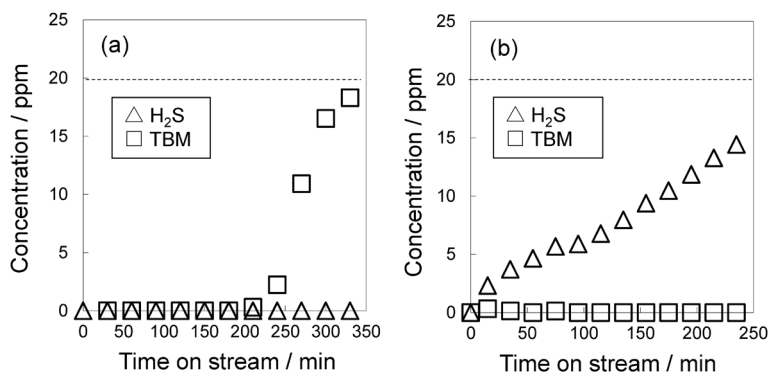
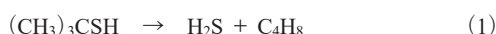


図1. (a) Na-FAUおよび(b) H-FAU上に常温でTBMを供給した際の出口ガス分析結果³⁾



この反応ではTBMの分子内水素で硫化水素を生成させるため、C4オレフィン(イソブテン)を生成することで化学量論関係が成立する。すなわち、この反応を効率よく進行させる触媒を見出すことを研究目標とした。

2.1 TBM直接分解反応の発見

本反応はY型ゼオライトによるTBMの吸着試験を行っている際に発見された。当初、常圧固定層流通式反応器での常温(25℃)TBM吸着試験を行っていたところ、Na-Y型ゼオライト(Na-FAU)では一定時間後に破過曲線を描いてTBMが下流側に流出した(図1a)。一方、H-Y型ゼオライト(H-FAU)では反応初期から硫黄化合物が漏れ出すように下流側に現れた(図1b)。この実験はFPDガスクロマトグラフで分析を行っており、常温での吸着試験と考えていたので入口も出口も検出成分はTBMであり、Na-FAUに比べてH-FAUはTBMへの吸着力が弱いと判断した。しかし、同じTBM濃度で同じ空間速度の実験にも関わらずNa-FAUとH-FAUで吸着破過挙動が大きく異なることに疑問を感じて分析結果を再確認した。その結果、H-FAUを用いた場合に下流側に流出した成分は硫化水素であることがわかった。すなわち、TBMはH-FAU上で式(1)にしたがい常温で硫化水素に変換されたことを確認した。これがTBM直接分解反応の研究を行う契機となった³⁾。

2.2 反応条件とメカニズム推定³⁾

H-FAU上でTBM直接分解反応が進行していることがわかったため、次に加熱による反応速度への影響や、硫化水素以外の分解生成物の有無、反応メカ

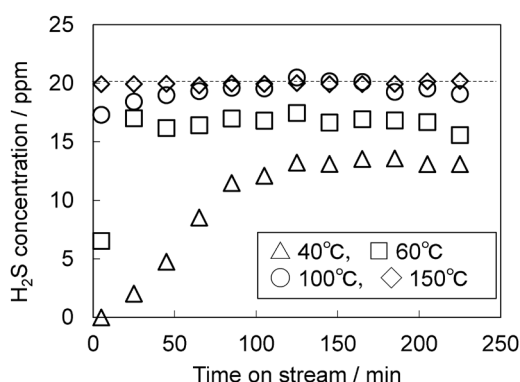
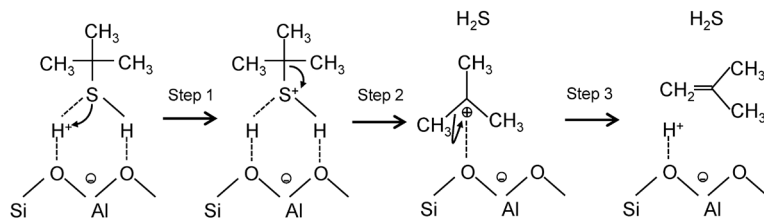


図2. TBM直接分解反応での温度の影響³⁾

ニズムについて調べた。40, 60, 100, 150℃と温度を上げて試験を行った結果を図2に示す。その結果、いずれの場合も硫化水素の生成が確認され、温度を上げるに連れ反応速度が向上することも確認できた。

次にゼオライト上での反応メカニズムの推定を行った。図3にゼオライト酸点上でのTBM分解反応を推定した図を示す。TBMがゼオライトの酸点上に配位吸着し、硫化水素が生成すると残留した炭化水素成分はイソブテンとして脱離することが推定された。しかし、ゼオライト酸点のイソブテンに対する反応性は高く、そのまま化学吸着を維持して二次的な反応を起こす可能性が高いと推定された。

出口ガスを質量分析計(Q-mass)で分析すると、確かにイソブテンと思われる成分の生成が検知できたが、原料TBMの流通量に比べて極めて少量であった。そこで、生成したイソブテンは酸点上に留まりオリゴマー化していくと考えられた。確かにゼオライトの酸点上に吸着したイソブテンは0℃以下

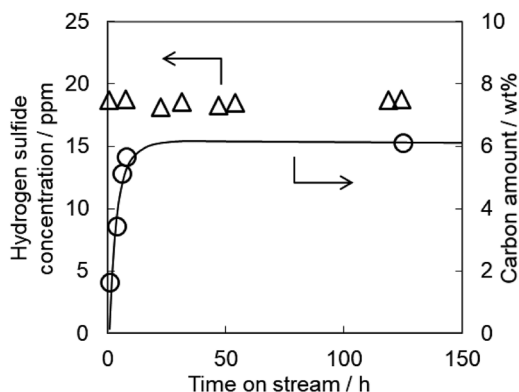
図3. 推定されたTBM直接分解反応メカニズム³⁾

でも2量体を形成すると報告されている⁴⁾。したがってオリゴマー化した生成物の蓄積により触媒性能の低下が懸念された。

H-Betaを用いて150℃でTBM (20 ppm) 分解反応の長時間連続試験を行った結果を図4に示す。出口ガス中の硫化水素濃度と試験後触媒の炭素量の変化を分析したところ、TBMの分解反応は150 h安定的に継続して硫化水素を生成し続けること、試験後触媒に存在する炭化水素由来の堆積物量は10時間程度で6 wt%まで増加するものの、それ以後は一定値になっていることがわかった。すなわちこの触媒はある程度までイソブテンのオリゴマー化により劣化するものの、その後の反応は安定的に推移することがわかった。構造の異なるH-MFIやH-MORを用いて試験を行うと、いずれもTBM分解反応は進むものの、反応の安定性に欠けることがわかり、この反応には細孔サイズが12員環であることと3次元であることが重要であると考察できた。確かにTBMの分子サイズや嵩高さを考えると大細孔ゼオライトが適当であると思われる。

2.3 劣化と安定性の関係⁵⁾

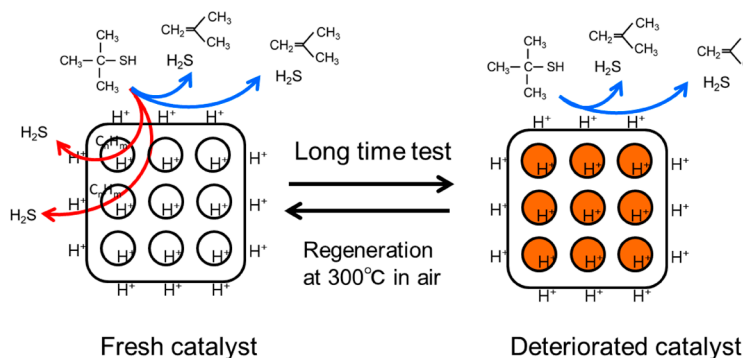
H-FAUやH-Betaを用いれば150℃で安定的に反応が進行することがわかったが、なぜ触媒上の堆積物量が6 wt%程度で留まりながら反応が継続するのは未解明であった。そこで、今度は150℃から温度を低下させながらTBMの連続試験を行った。60℃や90℃で反応速度を下げて試験を行うと、一定時間まではTBM転化率が低下するが、いずれの場合も適当な転化率で安定化することがわかった。それと同時に触媒上に残存する炭化水素種に起因する堆積物量も一定になった。以上から、触媒上には劣化する活性点と反応を継続する活性点が存在すると考えた。本反応は図3に示す通りブレンステッド酸点上で進行する。したがって、劣化する酸点は生成物により被覆される位置にあり、劣化しない酸点は生成

図4. H-Beta触媒上でのTBM分解連続反応試験(150℃)での転化率と炭素生成量の関係³⁾

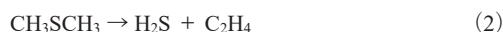
物により被覆されない位置にあると考えた。TBMの分子サイズはゼオライトの細孔サイズに比べてやや小さい程度である。したがって、TBMが細孔内の酸点で分解されてオリゴマー化すると、細孔を閉塞して触媒を劣化させられると思われる。概算ではあるが、細孔内で生成した炭化水素種の重量が触媒全体の6 wt%程度に達すると、その炭化水素種の体積は細孔容積を埋めるに十分な体積になると推算した。一方、TBMが細孔外の酸点で分解されてオリゴマー化した場合は、生成物が十分に脱離拡散する空間があると考えられる。また、この反応で細孔内に蓄積された炭化水素種は、空气中300℃で加熱処理することで燃焼除去されることも確認した。以上をまとめると、本反応は図5に示すように進行していると考えた。

3. DMS直接分解

スルフィド類(R-S-R)はメルカプタン類(R-SH)と比較して分解しにくい化合物である。都市ガスを家庭用燃料電池の原料として利用する際には、硫黄化合物は改質触媒の被毒物質となるためTBMと同様にDMSも事前に除去する必要がある。本章では

図5. ゼオライト上でのTBM直接分解反応の劣化再生のイメージ⁵⁾

難分解性のDMSに対して触媒を用いた直接分解に関して検討した。DMSから直接分解によって硫化水素を生成する反応を式(2)に示す。

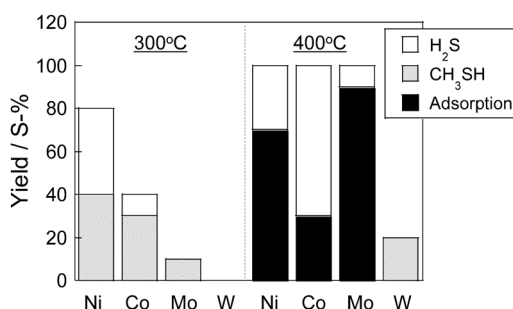


TBMと同様にオレフィンを生成できればこの反応を完結できるが、TBMからイソブテンを生成する反応に比べてDMSからエチレンを生成する反応はかなりハードルが高いことが推定できる。

3.1 担持金属触媒を用いたDMS分解⁶⁾

まずはTiO₂などの金属酸化物触媒を用いたTBM直接分解反応の研究⁷⁾に倣って固体酸化物触媒を用いた検討を行った。SiO₂やMgOは反応や吸着が見られず、ZrO₂やCeO₂はDMSの吸着が観測された。また既報で高活性を示したTiO₂は、スルフィドの反応性の低さから十分な硫化水素の生成には至らなかった。これらに対してγ-Al₂O₃は比較的硫化水素生成量が多かったことから、固体酸触媒がDMS分解にも有効であることが示された。さらなるDMS分解の性能向上を狙い、γ-Al₂O₃を担体とした担持金属触媒を検討した結果を図6に示す。400℃では吸着が見られたことから、担持金属の硫化が進行したことが推察される。また300℃では、Ni/γ-Al₂O₃が比較的高いDMS分解率および硫化水素収率を示しており、DMS分解に有効であることが示された。一方、反応後の触媒分析からニッケル硫化物(NiS)の存在が確認されたことから、反応中にNi種が硫化している可能性が示唆された。

そこでDMS分解の活性点構造を明らかにするために、反応前後の触媒のキャラクタリゼーションを行った⁸⁾。まず活性点を明らかにするために、事前

図6. M/γ-Al₂O₃ (M=Ni, Co, Mo, W) を触媒に用いたDMS分解試験結果⁶⁾

の硫化処理を行った後、Ni触媒を用いてDMS分解を行った。その結果、事前に硫化処理を施すことで、DMS分解性能が向上したことから、活性点はNiSであることがわかった。さらに*in-situ* XASにより硫化処理前後のNi種の微細構造を観察した結果、硫化処理によって酸化ニッケルから硫化ニッケルへと変化する様子が観察された。さらに触媒の事前の焼成条件によって硫化ニッケル形成が異なることも明らかにし、500℃焼成が最も効果的であることを明らかにした。

3.2 ゼオライトを用いたDMS分解⁹⁾

NiO/γ-Al₂O₃触媒は400℃以下でDMS直接分解脱硫に高活性を示したが、事前に硫化処理を必要とする課題があった。またNiS/SiO₂触媒ではDMS分解活性を示さなかったことから、チオール分解と同様にスルフィドの分解にも酸点が有効であることが示された。そこで酸点制御による活性向上および事前硫化処理の省略を狙い、事前の硫化処理を要しない固体酸触媒によるDMS直接分解脱硫を検討した。まず酸点の有効性を検討するため、ゼオライト(H-

Beta-18.5), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 を用いたDMS分解を実施した結果を図7に示す。400℃での実験ではゼオライトが僅かに硫化水素の生成を示したが、主生成物はメチルメルカプタンに留まり十分なDMS分解活性は示さなかった。また $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ や Al_2O_3 では吸着が支配的でありDMS分解は示さなかった。すなわちDMS分解にはブレンステッド酸性を有する固体酸触媒が有効であることがわかった。なお500℃ではさらに反応が進行し、ゼオライトや Al_2O_3 でもDMS分解による H_2S 生成が確認された。すなわち反応速度が十分な高温では、ブレンステッド酸点だけでなく、ルイス酸点も有効であることが確認できた。

ブレンステッド酸点がDMS分解に有効であったことから、その酸性質が及ぼす影響について検討した結果を図8に示す。ゼオライトには、ほぼ同程度の酸量で酸強度の異なるH-MFI-12, H-MOR-9, H-Beta-18.5, 酸量の異なるH-Beta-92.5を用いた。なお図中の数値は $\text{NH}_3\text{-TPD}$ によって評価した酸量 ($\mu\text{mol-NH}_3\text{ g-cat}^{-1}$) を示している。一般にMFIが高い酸強度を示すが、本条件ではDMS転化率が高いため酸強度の影響が顕著に見られなかった。ただし選択率では最も酸強度の強いH-MFI-12では、硫黄種の吸着が観測された。すなわち酸が強い場合、DMS分解がより進行し、硫黄化合物が析出していくことが示唆された。また酸量の少ないH-Beta-92.5では、DMS転化率が低く、分解反応が十分に進行していなかった。以上の結果より、DMS分解には酸点が必要であるが、過分解が進行しない適度な酸強度が

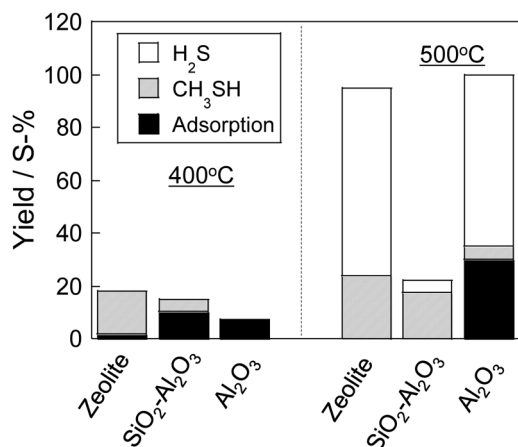


図7. DMS分解における酸点の影響⁹⁾

適しており、H-Beta-18.5が最適なゼオライトであることを見出した。

3.3 DMS分解におけるゼオライトへの金属修飾効果¹⁰⁾

ゼオライトを用いることで、事前の硫化処理を要せずにDMS直接分解が達成できることを見出したが、家庭用燃料電池への利用を考慮すると反応の低温化は依然として重要である。そこで担持金属触媒が有効であったことを踏まえて、H-Beta-18.5への金属修飾を検討した結果を図9に示す。Ca, Co, Ni, Cu, ZnともにDMS分解が促進され、400℃においても H_2S の生成が確認された。その中でもCo修飾はDMS転化率100%, H_2S 収率50%の高い触媒活性を示した。NiやCuも高いDMS転化率を示しており、既報^{6,8,9)}と同様に遷移金属の修飾がDMS分解に有効であることが確認できた。

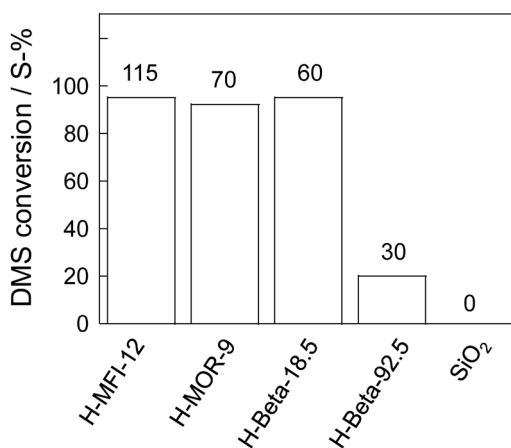


図8. DMS分解における酸量の影響(500℃)⁹⁾

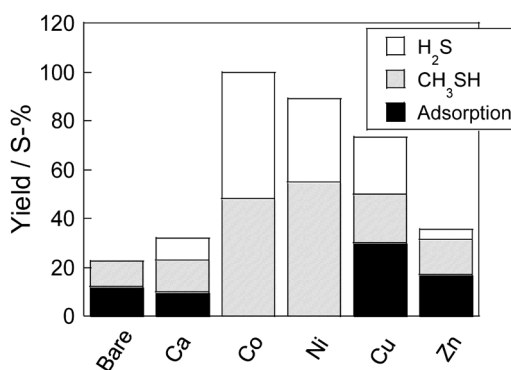


図9. DMS分解におけるH-Betaへの金属修飾効果(400℃)¹⁰⁾

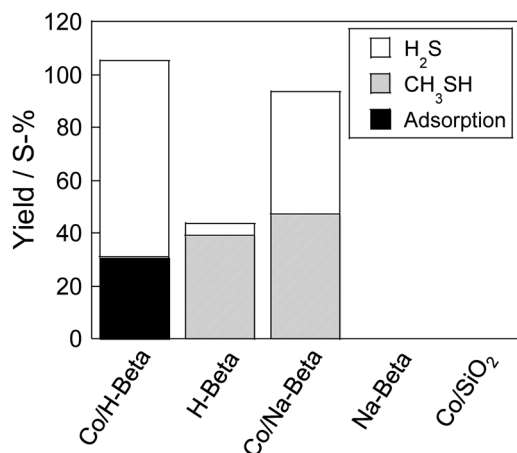


図10. Co/H-Betaにおける酸点の影響 (400℃)

修飾したCoとゼオライト上の酸点の影響を検討するために、Na交換によって酸性質を著しく弱めたゼオライトを調製し、その触媒性能を評価した結果を図10に示す。Na交換Betaゼオライトは、酸点を有さないためDMS分解活性を示さなかったが、Co修飾によってDMS分解活性が発現した。この結果から、Coはゼオライト中のカチオンサイトに導入され、イオン交換されたCo種が活性点を担っていることが示唆された。実際にカチオンサイトを有さないCo/SiO₂ではDMS活性を示していない。

以上の実験結果をもとに、Co/H-Beta-18.5上でのDMS分解メカニズムを推定した結果を図11に示す。DMSの反応サイトはイオン交換されたCo種であり、DMS分解は速やかに進行する。生成する炭素成分は主にメタンであることから、逐次的なDMS分解の進行が示唆される。一方、触媒上への炭素析出も同時に進行しており、その除去も今後の課題として残っている。

4. おわりに

本稿では天然ガスの脱硫反応の簡素化を目的としてゼオライトを利用したTBMおよびDMSの直接分解反応に関する研究成果を解説した。この2つの分子は共に付臭剤として利用されてきたが反応性は大きく異なり、同じ触媒や反応条件での除去は困難である

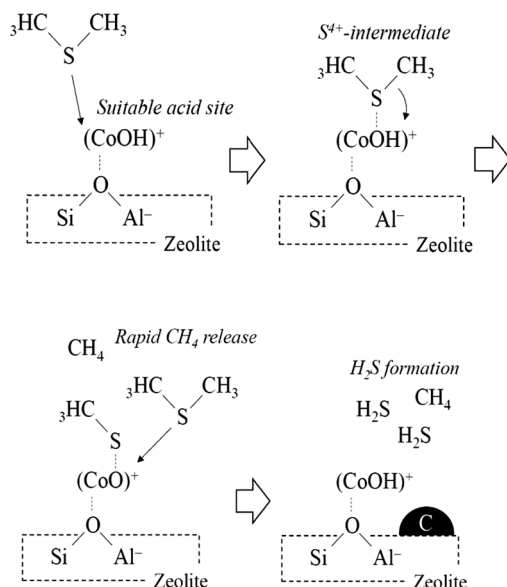


図11. Co/H-Beta上でのDMS分解メカニズム¹⁰⁾

ことがわかる。しかし、ゼオライトの有する細孔構造、酸特性には様々な反応に対するポテンシャルがあることが示せたと思う。今後、脱炭素社会に向けた様々な化学プロセスの研究開発が必要になるが、本稿で紹介した知見が活用できることを期待する。

参考文献

- 1) 石油学会編, 石油精製プロセス, p. 69, 376, 講談社 (2014).
- 2) 里川重夫, 清水研一, 薩摩 篤, ゼオライト, **24**, 60 (2007).
- 3) T. Mukoyama, M. Toya, S. Hayano, K. Urasaki, N. Shimoda, S. Satokawa, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **58**, 176 (2015).
- 4) H. Ishikawa, E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5681 (1999).
- 5) S. Satokawa, T. Misu, N. Koide, N. Shimoda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 316 (2018).
- 6) N. Shimoda, N. Koide, M. Kasahara, T. Mukoyama, S. Satokawa, *Fuel*, **232**, 485 (2018).
- 7) T. Mukoyama, N. Shimoda, S. Satokawa, *Fuel Process. Technol.*, **131**, 117 (2015).
- 8) N. Shimoda, N. Koide, T. Honma, T. Nakano, J. Zhang, H. Wakita, S. Satokawa, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 365 (2020).
- 9) K. Oshima, R. Kadonaga, M. Shiba, M. Sohmiya, S. Satokawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 27644 (2020).
- 10) K. Oshima, R. Kadonaga, T. Sugiyama, M. Kishida, S. Satokawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 28367 (2023).

Direct Decomposition of Organic Sulfur Compounds Using Acid Properties of Zeolite

Kazumasa Oshima* and Shigeo Satokawa**

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Seikei University

To develop an efficient removal process for sulfur species in natural gas and city gas, we investigated the direct decomposition reactions of TBM ($(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$) and DMS (CH_3SCH_3) using zeolite. H-FAU and H-Beta zeolite was effective in direct decomposition of TBM, and showed stable activity even at 150°C . In addition, the reaction mechanism revealed that large pores with three-dimensional channels were important for the TBM decomposition. On the other hand, in direct DMS decomposition, transition metal cation modification onto an H-Beta zeolite was effective, and the reaction temperature could be significantly lowered by the Co ion modification. We have shown that organic sulfur compounds can be efficiently converted by controlling the pore structure and acid properties of zeolite.

Key words: desulfurization, mercaptan, sulfide, FAU, Beta

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

第39回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

学生部門

A20「ナノ多孔質酸化鉄内での鉄含有メソポーラスゼオライトの合成」

早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻 下嶋研究室 M1 岡 大智

この度は若手優秀講演賞という栄誉ある賞をいただき、また自身の研究を高く評価いただきましたこと大変光栄で嬉しく存じます。この場をお借りしまして、学会関係者の皆様、審査員の皆様、発表を聴いてくださった皆様に厚く御礼申し上げます。

私の研究で扱っている鉄含有ゼオライトは石油化学触媒や還元触媒として注目されており、触媒性能の向上が求められています。そこで我々は、規則的なメソ細孔構造の導入と、Fe分布の制御に着目しました。講演では、ナノ多孔質 α -Fe₂O₃を鋳型として、規則的なメソ細孔を有する鉄含有ゼオライト(MFI型)を合成し、その細孔構造、骨格中のFe分布、及び形成過程を評価・考察したことについて報告しました。得られた鉄含有メソポーラスゼオライトは、細孔壁の表面近傍にFe種が多く存在し、Fe分布にナノレベルで勾配を導入できることが分かりました。金属酸化物の内部でゼオライトを成長させたことが勾配を形成した要因と考えられ、今後触媒性能の調査に取り組むことで、このようなナノレベルのFe分布がもたらす効果を明らかにしたいと考えています。受賞を励みに、今後もさらなる成果を目指し日々邁進してまいります。

最後になりますが、本研究をご指導いただきました下嶋敦先生、松野敬成先生をはじめとする研究室の皆様にもこの場をお借りして深く感謝申し上げます。

B20「Co内包コアシェル型 silicalite-1 触媒を用いたプロパンの脱水素反応」

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域 西山研究室 M1 久保田祥平

この度、第39回ゼオライト研究発表会において若手優秀講演賞を受賞させていただきました。ゼオライトに関する最先端の研究をされている、大学の先生方や企業の方々に高く評価していただけたことを嬉しく思うとともに感謝申し上げます。

本学会発表では、石油化学産業において需要が高まり続けるプロピレンの製造プロセスについて、近年注目を集めているプロパンの脱水素反応(PDH反応)とその新規触媒開発に関する発表をさせていただきました。今回の研究では、CoがPDH反応に活性を示すことに注目し、担体にはMFI型ゼオライトのsilicalite-1を用いてCo担持触媒を合成しました。ここまでは既に研究されておりますが、低い活性と安定性が課題でした。我々は、反応中の金属活性種の凝集とカーボンナノチューブの生成を抑制できれば触媒性能を向上させられるのではないかと考え、従来の担持触媒をsilicalite-1で被覆するコアシェル触媒を合成しました。結果として、反応中の金属の凝集とコークの析出を抑えることで触媒性能向上を確認することができました。

2日間を通して、発表内容や質疑応答は勉強になることばかりでした。私自身、研究室に入ってから一年半ほど経ち、ゼオライトについての知識はまだまだ浅いのですが、これまでの研究を口頭発表という形で発信することができ非常に自信になったと感じております。ゼオライト学会で再び発表することを目標に、今後も研究に励もうと思います。

最後になりますが、学会関係者の皆様、発表を聴いてくださった皆様、本当にありがとうございました。

C14「N₂/O₂吸着分離能を示すLi-CHA型ゼオライトの⁶Li MAS NMRによるLi種の解析」

横浜国立大学大学院理工学府化学・生命系理工学専攻 窪田・稲垣研究室 M2 林 雅斗

この度栄えある若手優秀講演賞に選出していただき、大変光栄に思います。そして学会関係者ならびに共同研究者の皆様に深く御礼申し上げます。

さて本発表では、酸素PSAに用いられるLi-LSXよりも高いN₂吸着量を誇るLi-CHAに着目し、そのLi種の解析について発表を行いました。⁶Li MAS NMRにより、Li-CHAにガスが吸着している状態でLi核を観測することで、吸着に有効なLi種の解析を試みました。N₂, O₂, Ar, 大気に曝した状態で測定を行い、O₂に曝した場合のみ低磁場側へのピークシフトが観測できました。先行論文にてLi-LSXでは、O₂の常磁性によってO₂と強く相互作用する特定のLi種が低磁場側シフトする様子が観測されています。

中性子線回折などによる解析が容易でない中で、低温での⁶Li MAS NMRスペクトルを得ることでO₂と強く相互作用するLi種を明らかにすることができ、N₂吸着に有効なLi種について考察を得ることができました。

本発表は私にとって初めての口頭発表であり、研究成果が公の場でいかに捉えられるか、期待と不安が入り混じった状態での発表でした。そんな中で今回の賞をいただき、感謝すると共に身が引き締まる思いもあります。発表についていただいたご質問やご指摘から、より緻密に成果を語る必要があることにも気づかされました。また本発表の経験だけでなく、学会中の発表やトークセッションはどれも興味深い内容ばかりで、濃密な2日間を過ごすことができました。今回の受賞を励みに今後も精進してゆきます。

《 レポート 》

第39回ゼオライト研究発表会参加報告

日揮触媒化成株式会社 山口 陽子

第39回ゼオライト研究発表会が令和5年11月30日(木)、12月1日(金)の2日間にわたり東京都江戸川区のタワーホール船堀で開催されました。

同開催場所では、新型コロナウイルス感染症の影響前と同様にA、B、Cの3つの会場に分かれ発表が行われました。今回の講演の内訳は、特別講演2件、カーボンニュートラル特別企画としての依頼講演3件、総合講演5件、一般講演74件の合計84件でした。また、最後にカーボンニュートラルをテーマとしたパネルディスカッションが開催されました。

私自身、今回は第33回ゼオライト研究発表会以来、6年ぶりに参加させていただきました。ゼオライトや多孔質材料の基礎検討や応用活用など幅広い研究についての発表や発表後の活発な質疑応答を拝聴し、改めて、今後の検討に取り組んでいきたいと実感しました。

本年度の特別講演のうち1つ目は、株式会社豊田中央研究所の稲垣伸二氏による「メソポーラス物質：発見の経緯から応用まで」という題目でのご講演でした。メソポーラスシリカの歴史については、新規材料が発見された当時の内容を詳細にご説明いただき、新規材料開発・発見当時の様子を感じることができました。また、いかに外部へ技術発信するかの重要性を感じることができました。また、これら材料の合成手法や本材料の特長を活かした触媒材料としての応用について拝聴し、本材料の今後の可能性を再認識いたしました。

2つ目は、北海道大学の福岡淳先生による「ゼオライト・メソ多孔体金属担持の触媒特性とフードロス削減への応用」という題目でのご講演でした。福岡先生が長年検討されてきたPt/メソポーラスシリカ材料がフードロス削減への触媒技術につながった経緯についてご説明いただきました。身近な家庭用冷蔵庫に使用されているとのことで、ゼオライトや多孔質材料がより一層興味深く感じました。

また、2日目の午後には、カーボンニュートラル特別企画「Carbon Dioxide Capture/Direct Air Captureに挑むゼオライト・多孔体」というタイトルで3件の講演

が行われました。九州大学の藤川茂紀先生による「自立性を有するナノ膜を用いたCO₂回収とその展望」という題目でのご講演では、次世代DAC技術として有望である技術開発について惜しみなくご紹介いただきました。日本製鉄株式会社の上代洋氏による「PCP/MOFを利用したCO₂分離」という題目でのご講演では、ゲート型吸着剤「ELM-11」の特長を吸着ガス種やそれらをゼオライトと比較しながら詳細にご紹介いただきました。公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)の余語克則氏による「カーボンニュートラル達成に向けた二酸化炭素分離回収・有効利用技術開発の動向とRITEの取り組み」という題目でのご講演では、化学吸着法や固体吸着法等、CO₂分離回収技術に関して精力的に取り組んでいる内容や、今後取り組まれるカーボンニュートラルに向けての技術開発への精力的な研究開発についてご紹介いただきました。いずれのご講演においても、カーボンニュートラルに対して多角的な視点で材料開発に取り組まれており、今後研究を進めていくうえで大変参考になりました。ご講演後のパネルディスカッションでは、カーボンニュートラルや今後を担う研究者の在り方など、ざっくばらんな議論を拝聴させていただき、大変有意義な時間を共有させていただきました。

また、1日目の夜には、懇親会が開催されました。新型コロナウイルス感染症の影響後、久しぶりの開催とのことでした。また、懇親会の際には、大学の先生方や企業の方とお話をさせていただき、カーボンニュートラルに向け、ゼオライトや多孔質材料の重要性を再認識させていただき、身の引き締まる思いでした。

最後に、本研究発表会の開催にあたり、関係者の皆様には事前の準備から運営まで細部にわたりご尽力いただき、この場をお借りしまして感謝申し上げます。また、次年度のゼオライト研究発表会は、日本吸着学会研究発表会と合同で開催されるとのことで、さらに活発な議論がされることも期待しております。

《 レポート 》

第7回ゼオライトセミナー参加報告

東北大学大学院環境科学研究科 板本 航輝

2024年2月2日(金)に東北大学大学院環境科学研究科講義棟大会議室にて、第7回ゼオライトセミナーが開催されました。本セミナーは、日本ゼオライト学会と東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、東北大学環境科学研究科の主催・共催であり、東北大学青葉山キャンパスに建設中の次世代放射光施設 NanoTerasu の見学会も同時開催されました。今年度は「放射光計測を利用したその場観察」をテーマとして、東京大学の脇原徹先生、東北大学の星野大樹先生、筑波大学の笠井秀隆先生、東北大学の西堀麻衣子先生の4名のご講演が行われました。当日は30名以上の参加者の間で意見交換が積極的に行われ、筆者を含めた東北大学の学生も熱心に聴講いたしました。

はじめに、「放射光を用いたゼオライト結晶化メカニズム解明」と題して、東京大学の脇原徹先生がご講演くださりました。結晶学的な計測では解析が困難な非晶質なゼオライト前駆体の構造形成過程の追跡に、合成過程の *in-situ* 条件下でX線全散乱測定を適用した研究についてお話されました。水熱合成下での時分割測定が実施可能なシステムの構築から、二体分布関数を利用した中距離構造の解析手法まで詳しく解説していただき、筆者もゼオライトの結晶化過程に関する研究を行っているため、非常に興味深く拝聴いたしました。

次に、「高輝度放射光X線で見えるナノスケールのダイナミクス」と題して、東北大学の星野大樹先生がご講演くださりました。X線光子相関分光法(XPCS)により、ナノスケールの局所的な構造ゆらぎを反映した散乱像を時分割で取得することで、不均一系のダイナミクスを解析した研究についてお話されました。特にXPCSと小角X線散乱測定を同時に実施することで、溶液中における高分子のダイナ

ミクスだけでなく構造変化までも解析した研究は非常に印象深く、ゼオライト研究への応用の可能性を感じました。

続いて、「水熱合成とメカノケミカル反応の放射光その場観察」と題して、筑波大学の笠井秀隆先生がご講演くださりました。水熱合成およびメカノケミカル反応にともなう粒子成長過程を、粉末X線回折を利用して結晶構造解析した研究について解説していただきました。特に、ボールミル中の粉末を *in-situ* 観察するためのシステムは、筆者もメカノケミカル反応を利用したゼオライト合成についての研究に取り組んでいるために、非常に魅力的に感じました。

最後に、「放射光X線分光によるゼオライト骨格中ヘテロ原子の構造解析」と題して、東北大学の西堀麻衣子先生がご講演くださりました。ゼオライト骨格中のヘテロ原子の位置の特定に、X線吸収分光を利用した局所構造・化学状態解析を適用した研究について解説されました。ゼオライトの骨格構造に応じた水分子の結合状態の違いに関する研究についてもお話していただき、ゼオライト研究に対するX線吸収分光のもつ元素選択性の有用性を改めて感じました。

今回のゼオライトセミナーでは、放射光計測を利用して材料研究に取り組む先生方に、ゼオライトの構造・化学状態変化の解析に対するその有用性を解説していただきました。どの手法も最先端かつオリジナリティに溢れており、放射光計測の多角性や自由度の高さを改めて実感するとともに、大いに刺激を受けた大変有意義なセミナーとなりました。このような貴重なセミナーをご企画・ご準備いただきました村松淳司先生、西堀麻衣子先生、ならびに関係者の皆様に、この場を借りて深く感謝申し上げます。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2024年6月7日	2024年度ゼオライトフォーラム	日本ゼオライト学会	東京・小金井市
7月7～12日	12 th International Mesos- tructured Materials Symposium (IMMS-12)	The Centre National de la Recher- che Scientifique, the University of Montpellier, and the International Mesos-structured Materials Asso- ciation	France, Montpellier
7月19日	第36回イオン交換セミナー	日本イオン交換学会	東京・千代田区
7月19～21日	Pre-symposium of ZMPC2024 & ISPM2024	ISPM2024実行委員会	神奈川・鎌倉市
7月21～25日	ZMPC2024		大阪・大阪市
7月25～27日	第31回ゼオライト夏の学校 (post ZMPC2024 Schoolとし て開催)	日本ゼオライト学会	京都・京都市
12月2～4日	第40回ゼオライト研究発表会 (日本吸着学会と合同)	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

2024年度ゼオライトフォーラムと
2024年度社員総会のお知らせ

開催 日：2024年6月7日（金）
会 場：東京農工大学小金井キャンパス
〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16
140周年記念会館（エリプス）3F多目的ホール

時 間	催 し
13:00～16:20（予定）	2024年度ゼオライトフォーラム 「SDGsに貢献するナノ空間材料」
16:30～17:30（予定）	2024年度社員総会
18:00～	懇親会

2024年度ゼオライトフォーラム
「SDGsに貢献するナノ空間材料」

主 催：日本ゼオライト学会
協 賛：一般社団法人触媒学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本
化学会，公益社団法人日本セラミックス協会
日 時：2024年6月7日（金）13:00～16:20（予定）
会 場：東京農工大学小金井キャンパス
〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16
140周年記念会館（エリプス）3F多目的ホール

プログラム：
伊與木 健太（東京大学）
「ゼオライトの高機能化とDirect Air Captureへの挑戦（仮題）」
堀 彰宏（SyncMOF株式会社）
「SyncMOFの技術が切り拓く環境革命～サステイナブルな未来へ～」
西原 洋知（東北大学）
「炭素循環に貢献する高耐久なカーボン多孔体」

参 加 費：日本ゼオライト学会，協賛学会
一般会員及び法人会員会社の社員 3,000円（税込み）
シニア会員，名誉会員 1,000円（税込み）
学生 1,000円（税込み）
上記以外の方 5,000円（税込み）

参 加 申 込：日本ゼオライト学会のイベント参加登録サイトにて情報を確認後，事前の参加登録および決済
をお願いいたします。当日受付はいたしません。

参加登録締切：2024年5月24日（金）

懇 親 会：18:00～ 東京農工大学生協食堂にて
参加費 4,000円程度の見込み（当日支払い）

問 合 せ 先：前田 和之（東京農工大学）
E-mail: k-maeda [at] cc.tuat.ac.jp（[at]を@に変えて下さい）

一般社団法人日本ゼオライト学会 2024年度社員総会開催通知

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

日 時：2024年6月7日（金）16:30～17:30（予定）
場 所：東京農工大学小金井キャンパス（〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16）

法規に基づき、個人会員（一般・シニア・名誉）および法人会員（所属される方1名）は、社員総会に出席してください。欠席される場合には委任状の提出をお願いします。

（学生会員は対象ではありません）

代理人をもって議決権および選挙権を行使される場合には委任状用紙に必要事項をご記入のうえ、お送りください。フォームは事務局宛に2024年5月7日（火）までに到着するよう電子メール、Fax、郵送にてご提出ください。

2024年度会費納入のお願い

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2024年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしくお願いいたします。

Pre-symposium of ZMPC 2024 and the 6th International Symposium on Porous
Materials 2024 (ISPM2024)

URL : <http://www.nc.iir.titech.ac.jp/2024/index.html>

Date : July 19–21, 2024

Venue : KKR Kamakura Wakamiya

Deadline for registration : April 30, 2024

Correspondence :

Toshiyuki Yokoi, Tokyo Institute of Technology

Toru Wakiyara, The University of Tokyo

E-mail: ispm@nc.iir.titech.ac.jp

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2024

July 21–July 25, 2024

Osaka, Japan

Venue: Knowledge Capital Congrès Convention Center

<http://www.zmpc.org/index.html>

Important Dates

Abstract Submission: **(CLOSED)**

Notification of Abstract Acceptance: **March 3, 2024**

Deadline for Early Registration: **May 7, 2024**

Deadline for Late Registration: **June 7, 2024**

Deadline for Recent Research Reports: **June 7, 2024 (now OPEN!)**

Pre-symposium of ZMPC2024: **July 19–21, 2024**

ZMPC2024 starts and Welcome ceremony at Knowledge Capital Congrès Convention Center: **July 21, 2024**

Poster session: **July 22 and 24, 2024**

Excursion (Course 1: Kyoto and Course 2: Nara): **July 23**

Banquet at HOTEL GRANVIA OSAKA: **July 24, 2024**

Student Party at Umeda: **July 24, 2024**

Closing ceremony: **July 25, 2024**

Post-ZMPC2024 School: **July 25–27, 2024**

Note: Presenters for Oral and Poster Presentations

Presenters for oral presentation must complete the registration and payment **by May 7, 2024**. In case of a failure in registration/payment by the time, the oral presentation will be automatically cancelled and moved to poster presentation. Presenters for poster presentation also must complete the registration and payment **by June 7, 2024**. Otherwise your presentation will be automatically canceled.

Registration for ZMPC2024

Registrations and payments are now available. Payment by credit card (VISA, Master Card, American Express, JCB and Diners Club) is available via the following website.

<https://zmpc.conf.it.atlas.jp/login>

*On-line Registration will be closed on **June 7, 2024 at 24:00 JST**. All the registrations after this date will be handled as “On-site”. On-site registration (no cash payments accepted) will be available from 15:30 on July 21, 2024 to 12:00 on July 25, 2024.

Japan Entry Visa

Participant from overseas and who needs to apply “Japan Entry Visa” should be registered by **May 7, 2024**. Please contact the organizing committee at sec@zmpc.org.

Invitation and Scope

ZMPC2024 will take place during July 21–25, 2024 at Knowledge Capital Congrès Convention Center, Osaka, Japan. The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered ma-

terials. The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

Program

The scientific program of ZMPC2024 will consist of special, plenary and keynote lectures, and oral, poster and RRR (Recent Research Reports, poster) presentations. Special, plenary and keynote lecturers are listed below.

Special Lectures

Prof. Valentin Valtchev (École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen)

Prof. Wilhelm Schwieger (Friedrich-Alexander-Universität)

Plenary Lectures

Prof. Suk Bong Hong (Pohang University of Science and Technology)

Prof. Emiel J. M. Hensen (Eindhoven University of Technology)

Prof. Masahiko Matsukata (Waseda University)

Prof. Tatsuya Okubo (The University of Tokyo)

Prof. Jeffrey D. Rimer (University of Houston)

Prof. Georges Shimizu (University of Calgary)

Prof. Qiang Xu (Southern University of Science and Technology)

Prof. Tina M. Nenoff (National Technology and Engineering Solutions of Sandia)

Keynote Lectures

Prof. Peng Wu (East China Normal University)

Prof. Minkee Choi (Korea Advanced Institute of Science and Technology)

Prof. Christian Serre (Ecole Normale Supérieure)

Prof. Shuhei Furukawa (Kyoto University)

Prof. Michiel Dusselier (Katholieke Universiteit Leuven)

Prof. Alexander KATZ (University of California, Berkeley)

Prof. Kevin C.-W. Wu (National Taiwan University)

Prof. Fernando Rey Garcia (Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas)

Prof. Stefan Kaskel (Technische Universität Dresden and Fraunhofer IWS, Dresden)

Prof. Naonobu Katada (Tottori University)

Prof. Sankar Nair (Georgia Institute of Technology)

Prof. Jorge Gascon (King Abdullah University of Science and Technology)

Prof. Rajamani Gounder (Purdue University)

Prof. Yuriy Román-Leshkov (Massachusetts Institute of Technology)

Prof. Mika Lindén (Universität Ulm)

Prof. Michele L. Sarazen (Princeton University)

Dr. Ana Palčić (Ruđer Bošković Institute)

Venue & Access

The scientific activities of ZMPC2024 will be held at Knowledge Capital Congrès Convention Center (<https://www.congre-cc.jp/en/>). It is located in the center of Osaka, the second largest city in Japan. Osaka has the geographical

advantage of location in the center of Japan, allowing easy access from all parts of the country. Tokyo is only 2 hours and 30 minutes away by the super-express trains Shinkansen. The historic capital of Kyoto, the modern port city of Kobe, and the ancient capital of Nara with its numerous World Heritage sites are all accessible within 40 minutes by train. Congrès Convention Center is directly connected to and within walking distance from the large station complex that comprises Osaka and Umeda stations. There are many first-class and reasonable hotels in this area.

Registration Fees

On-line Early-bird Registration by May 7, 2024

General Participants (Members of JZA*) : 88,000 JPY

General Participants: 99,000 JPY

Students (Members of JZA*) : 44,000 JPY

Students: 49,500 JPY

On-line Late Registration by June 7, 2024

General Participants (Members of JZA*) : 99,000 JPY

General Participants: 110,000 JPY

Students (Members of JZA*) : 55,000 JPY

Students: 60,500 JPY

On-site Registration by June 7, 2024

General Participants (Members of JZA*) : 104,500 JPY

General Participants: 115,500 JPY

Students (Members of JZA*) : 60,500 JPY

Students: 66,000 JPY

Option

Accompanying Person (s): 11,000 JPY

Welcome Reception (July 21): Free of charge for participants

Excursion (July 23): Free of charge for participants

Banquet (July 24): 15,400 JPY

Students Party (July 24): 3,300 JPY

General Participant fee includes:

- Admission to all sessions and exhibition
- Conference kit (Program booklet, access permission to extended abstracts, and conference bag)
- Admission to welcome reception on July 21, 2024

Student fee includes:

- Admission to all sessions and exhibition
- Conference kit (Program booklet, access permission to extended abstracts, and conference bag)
- Admission to welcome reception on July 21, 2024

*To be eligible for the student registration fee, documentary evidence of status such as official transcript or copy of student ID card must be submitted along with this registration form. Without this documentation, student fees will not be applied.

Accompanying Person fee includes:

- Admission to welcome reception on July 21, 2024

Organized by

Chair: Prof. Norikazu Nishiyama (Osaka University)

Vice-Chair: Prof. Shunsuke Tanaka (Kansai University)

Secretary: Prof. Yasunori Oumi (Gifu University)

Treasurer: Prof. Manabu Miyamoto (Gifu University)

Scientific Program: Prof. Satoshi Inagaki (Yokohama National University), Dr. Tomonori Kawabata (Sumitomo Chemical Co. Ltd.), Miki Sugita (Mitsubishi Chemical Co.)

Correspondence:

Secretary: Prof. Yasunori Oumi (Gifu University)

E-mail: sec@zmpc.org

Post-ZMPC2024 School (第31回ゼオライト夏の学校)

ゼオライト学会では、毎年『ゼオライト夏の学校』を開催しておりますが、2024年度はZMPC2024が開催されるにあたり、『Post-ZMPC2024 School』として京都山科ホテル山楽にて開催することとなりました。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世界的に著名な講師の方々に、多孔体の合成、キャラクターゼーションなどの基礎から触媒反応や産業への応用事例、データサイエンスへの展開などのトピックスまでわかりやすく解説していただく予定です。皆様のご参加をお待ちしています。

主 催：ゼオライト学会

共 催：触媒学会、石油学会、化学工学会、日本化学会

会 期：2024年7月25日(木)午後～7月27日(土)午前

開催場所：京都山科ホテル山楽(〒607-8012 京都府京都市山科区安朱棧敷町23)

<https://sanraku.premierhotel-group.com/kyoto/access/>

バンケット中に参加学生のショートオーラルプレゼン(質疑応答なし)を企画

Post-ZMPC2024 Schoolのプログラム詳細と参加申し込みは下記URLをご参照ください。

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/Post-ZMPC2024School/index.html>

申込期限：2024年6月21日(金)

参加募集人数：最大40名程度(定員になり次第締め切りします)

参 加 費：一般60,000円(宿泊込)、学生50,000円(宿泊込)、学生30,000円(宿泊別途予約)

学生さんの宿泊付き参加は先着順になりますのでご了承ください。

Prof. Jiri Cejka

Charles University, Czech Republic

Title: Principles of Zeolite Synthesis and Chemistry

Prof. Wieslaw Roth

Jagiellonian University, Poland

Title: Synthesis of Novel Zeolitic Materials from Laboratory Leads to Large Scale Compatibility

Prof. Mariya Shamzhy

Charles University, Czech Republic

Title: FT-IR Spectroscopy for Characterization of Porous Solids

Dr. Watcharop Chaikittisilp

National Institute for Materials Science (NIMS), Japan

Title: Guiding Zeolite Synthesis by the Aids of Computational Chemistry and Data Science

Prof. Teruoki Tago

Tokyo Institute of Technology, Japan

Title: Zeolite-encapsulated Metal Particles -Synthesis and Application to Catalytic Reactions

世 話 人：森 浩亮(大阪大) E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

桑原泰隆(大阪大) E-mail: kuwahara@mat.eng.osaka-u.ac.jp

津野地 直(広島大) E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2024年4月現在, 五十音順)

- 1 旭化成(株)

2 (株)アントンパール・ジャパン

3 出光興産(株)

4 エア・ウォーター(株)

5 エヌ・イー ケムキャット(株)

6 ENEOS(株)中央技術研究所

7 (株)キャタラー

8 クラリアント触媒(株)

9 コスモ石油(株)中央研究所

10 (株)シナネンゼオミック

11 (株)島津製作所

12 新東北化学工業(株)

13 住友化学(株)

14 セイケムジャパン合同会社

15 太陽化学(株)

16 大陽日酸(株)
- 17 千代田化工建設(株)

18 東ソー(株)

19 (株)豊田中央研究所

20 (株)中村超硬

21 日揮触媒化成(株)

22 日揮ホールディングス(株)

23 日揮ユニバーサル(株)

24 日本ガイシ(株)

25 日本ケッチェン(株)

26 富士化学(株)

27 マイクロトラック・ベル(株)

28 水澤化学工業(株)

29 三井化学(株)

30 三井金属鉱業(株)

31 三菱ケミカル(株)

32 (株)レゾナックユニバーサル

表紙裏写真の説明

ゴナルド沸石（佐賀県東松浦郡鎮西町早田産）

東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎

佐賀県東松浦半島には、広範囲にアルカリ玄武岩溶岩（輝石カンラン石玄武岩）が分布する。鎮西町早田では、この岩石について砕石が行われており、採掘によって更新された新しい露頭から美しいゼオライトが産出した。玄武岩の晶洞中には、10種類のゼオライトが産出した。今回紹介するゴナルド沸石（Gonnardite）は、晶洞中で他のゼオライトとほとんど共存していない。外形は、ソーダ沸石（Natrolite）、トムソン沸石（Thomsonite）などによく似ているため、判別にはX線回折分析を用いる。現在は砕石が終了しているため、“幻のゼオライト産地”となっている。

編集後記

前任に変わりました昨年末からゼオライト編集委員を務めさせていただくことになりました。読者の皆様に分かりやすい解説をお届けできるよう、微力ながら努めていく所存です。今後ともよろしくお願いいたします。

私がこのゼオライト誌に目を通し始めたころにはゼオライトに加えてメソポーラス材料がかなり注目を集め、本誌にも数多く取り上げられていた時分でした。最近ではそれらに加えて金属酸化物系やPCP/MOFをはじめとした炭素系の多孔体も多数取り上げられ、冊子名であるゼオライトのみならず様々な多孔体の最先端の研究を取り上げる媒体となっています。次回の第40回ゼオライト研究発表会は日本吸着学会研究発表会との共同開催となる予定でもありますし、こうした機会を通してより多くの方に手に取っていただける学会誌となれば幸いです。読者の皆様におかれましては引き続き本誌をご愛顧いただくのはもちろん、新たに当分野に興味をお持ちいただいた方に本学会及び本誌を積極的にご推挙いただき、ひいてはゼオライトをはじめとした多孔体研究の裾野が広がっていくことを願っています。

(M. Y.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東工大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

幹事

田中俊輔 (関西大)

Managing Editor

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

小笠原正剛 (秋田大)

Masataka Ogasawara (*Akita University, Akita*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

黒崎文雄 (レゾナックユニバーサル)

Fumio Kurosaki (*Resonac Universal Corp., Yokkaichi*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉岡真人 (東ソー)

Masato Yoshioka (*TOSOH Corp., Shunan*)

渡邊宣史 (住友化学)

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 41, No. 2 令和 6 年 4 月 15 日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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

E-mail: jza-post@as.bunken.co.jp

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

印 刷 株式会社 国際文献社

新世代BELSORPのフラグシップモデルに 新たなラインナップ

BET比表面積・細孔分布からガス・蒸気分離性能評価まで！

BELSORP MAX Xは、各種機能性材料の比表面積・細孔分布評価・各種ガス・蒸気の吸着量・吸着速度まで評価が可能です。
このたび、高温蒸気吸着量測定・高圧ガス吸着量測定仕様が新たにラインナップされました。

高温蒸気吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X-HT

●BELSORP MAX Xの機能に、吸着温度80℃（吸着質による）までのガス・蒸気（水蒸気・VOC）吸着評価が可能
アプリケーション：セメント・コンクリート・建材・デシカント空調・低温排熱利用・電池など

高圧ガス吸着量測定仕様

NEW

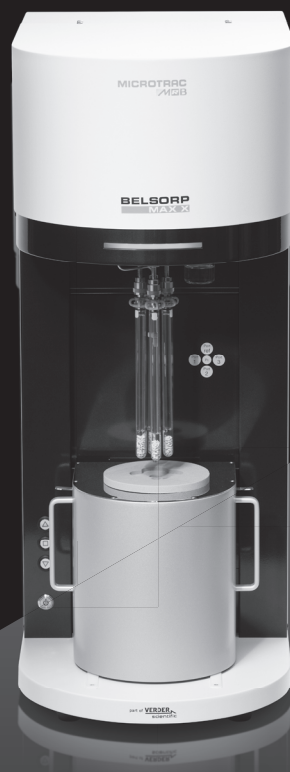
BELSORP MAX X-HP

●BELSORP MAX Xの機能に、低温（LN₂）から高温までの高圧ガス（最大約900kPaまで）吸着量評価が可能
アプリケーション：CO₂削減（CCS/CCUS）・エネルギー貯蔵（CH₄/MCH/H₂）・空気分離など

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

- 測定範囲：比表面積：0.01m²/g～（N₂/Ar）、0.0005m²/g～（Kr）
細孔分布：直径0.35～500nm
- 極低圧領域から高相対圧まで最大4検体（高精度測定時：3検体）同時測定
- 測定時間を大幅短縮（バルブアクティブ制御・GDO）
- 低サンプル量での高精度測定が可能なフリースペース連続測定法（AFSM™）を採用
- Heガスフリーな高精度測定を実現（AFSM™2）
- BELSORPシリーズ共通制御ソフトウェアBELControlを採用
- 解析ソフトウェアBELMaster Ver. 7により、BET比表面積・細孔分布だけでなく、吸着速度評価が可能



NEW		NEW		
		BELSORP MAX X-HT	BELSORP MAX X-HP	BELSORP MAX X
圧力計	1MPa	—	1台	—
	133kPa	6台	5台	6台
	1.33kPa	4台	3台	最大4台
	13.3Pa	—	2台	最大3台
空気恒温槽		80℃	50℃	50℃
測定範囲	N ₂ @77K	P/P ₀ =10 ⁻⁶ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997
	高圧吸着	—	～900kPa	—
	H ₂ O	P/P ₀ =～0.95@70℃	P/P ₀ =～0.95@40℃	P/P ₀ =～0.95@40℃



BELSORP MAX X・
MAX X-HT・MAX X-HPの
詳細な製品情報はこちら

マイクロトラック・ベル
粉粒体評価一覧

粒子径分布、粒子形状観察（画像解析）、スラリー分散性（ゼータ電位/流動電位）、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価（反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度）、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析、水銀ポロシメトリ

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

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



