

特集

Pt/Fe熱処理セピオライト触媒

坂野幸次, 渡邊佳英, 杉浦正治

Pt/Fe Calcined Sepiolite Catalyst

Kouji Banno, Yoshihide Watanabe, Masahiro Sugiura

要 旨

種々の温度でセピオライトを熱処理して得られた熱処理セピオライト (CSp) に、鉄 (Fe) を含浸担持してFe熱処理セピオライト (Fe-CSp) を得、それに白金 (Pt) を含浸担持してPt/Fe熱処理セピオライト (Pt/Fe-CSp) 触媒を調製した。Pt/Fe-CSp触媒による炭化水素 (HC) と二酸化硫黄 (SO₂) の酸化活性をFeを担持していないPt熱処理セピオライト触媒 (Pt/CSp) によるそれらの酸化活性と比較した。Pt/Fe-CSp触媒のHC酸化活性はPt/CSp触媒のそれよりも高いが、Pt/Fe-CSp触媒のSO₂酸化活性はPt/CSp触媒のそれよりも低かった。HCとSO₂に対するPt/Fe-CSp触媒の反応選択性は担持されたFeの量に依存し、担持されたFeの量はセピオライトの熱処理温度に依存した。650°Cの熱処理温度

のときにFeの担持量は最大となり、その値はほぼ4.8wt%であった。またXRDとNMRの結果からFeの担持量はCSpの構造に依存した。

パルス化学吸着法の結果からPt/Fe-CSp触媒上のFeが高い酸素貯蔵能を示すこと、メスバウアースペクトルの結果から担持されたFeのほとんどはFe³⁺であること、およびTEM観察から担持されたFeは2ないし5nmのFe₂O₃クラスタの状態で存在し、かつ1ないし2nmのPt粒子と隣接して存在していることから、上述の高い反応選択性は担持されたFeの酸化還元反応により発現したものと考えられる。

Pt/Fe-CSp触媒は硫黄を含む軽油などの燃料を用いるボイラや内燃機関から排出される排ガスの浄化に有用であると期待される。

Abstract

The simultaneous oxidation of hydrocarbon (HC) and sulfur dioxide (SO₂) on the Fe-impregnated calcined sepiolite-supported Pt (Pt/Fe-CSp) catalysts was studied in comparison with that on the calcined sepiolite-supported Pt (Pt/CSp) catalysts. The HC oxidation activity on the Pt/FeCSp catalysts was higher than that on the Pt/CSp catalysts. Nevertheless, the SO₂ oxidation activity on the Pt/FeCSp catalysts was more suppressed than that on the Pt/CSp catalysts. The selectivity of the reaction to the oxidation of HC and SO₂ depended upon the amount of supported Fe, which depended upon the calcination temperature. The maximum amount of the supported Fe was about 4.8wt%. Also, XRD and NMR showed that the

amount of supported Fe depended upon the distortness of the local structure of calcined sepiolite (CSp).

Mossbauer spectroscopy showed that most of Fe on the Pt/Fe-CSp catalysts was Fe³⁺. Pulse chemisorption analysis of the redox reaction indicated that Fe on CSp had a high oxygen storage capacity. The addition of Fe to Pt/CSp catalysts was thought to be responsible for this redox reaction and the high selectivity of reaction to the oxidation of HC and SO₂.

The Pt/Fe-CSp catalysts are expected to be useful for catalysts in purifying the exhaust gas from a boiler or a combustion engine using the fuel such as light oil containing sulfur.

キーワード

触媒, セピオライト, Fe₂O₃

1. まえがき

軽油をボイラーや内燃機関で燃焼すると二酸化炭素と水のほかに未燃の炭化水素 (HC) や揮発性有機化合物 (VOC) などが排出される。今日、大気環境保全の立場からこれらHCやVOCの排出を防止するために、これらを除去する触媒の開発が強く求められている。しかし軽油の燃焼時には軽油に含まれる硫黄のほとんどは二酸化硫黄 (SO_2) となって排出されるため、従来の触媒はHCやVOCを酸化して浄化するが、同時に高温時には SO_2 も酸化して三酸化硫黄 (SO_3) を生成し、さらに SO_3 は排ガス中の水分と反応して硫酸を生成し、硫酸ミストを発生させる恐れがある。そのためHCやVOCは酸化するが、高温時においても SO_2 は酸化しないという反応選択性の高い触媒の開発が望まれている。

セピオライトは含水ケイ酸マグネシウム質の粘土鉱物 [理想化学式: $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] である¹⁾。セピオライトは約 $1 \times 0.4 \text{ nm}^2$ のトンネル状の細孔を持つため、比表面積が大きく、かつ吸着性が高い。そのためガス吸着²⁾とそれを利用した住宅^{3, 4)} および自動車^{5, 6)} の脱臭付内装材などの研究が多くなされている。また、セピオライトの触媒に関しては、セピオライトそのものを触媒とする研究^{7, 8)} の他に Ni^{2+} や Co^{2+} などイオン交換あるいは担持した触媒の研究^{9~15)} が報告されている。

著者らは種々の遷移金属をイオン交換したセピオライト触媒のHC酸化反応について検討した結果、あらかじめ比較的高温で熱処理したセピオライトにFeを含浸担持し、さらにPtを担持すると、その触媒はHCと SO_2 に対して反応選択性の高い触媒になることを見出した。本研究においては、その触媒の反応特性とHCと SO_2 に対する反応選択性が発現するメカニズムについて検討した¹⁶⁾。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

セピオライトは、57.6% SiO_2 、5.1% Al_2O_3 、32.0%、 MgO 、1.8% Fe_2O_3 、1.9% CaO および 0.2% TiO_2 などの化学組成からなる $44 \mu\text{m}$ 以下のト

ルコ産セピオライトの粉末を使用した。触媒の調製はまずセピオライトを大気中で400、500、600、650、700および800°Cで2h熱処理した。熱処理して得られたセピオライトをそれぞれ400CSp, 500CSp, 600CSp, 650CSPp, 700CSp および 800CSpと記す。次に20gの熱処理セピオライトを200mlのイオン交換水に約0.12molの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解した水溶液に入れ、約1h攪拌混合した後、洗浄濾過を3回繰り返した。洗浄濾過して得られた粉末を120°Cで12h乾燥して、Fe熱処理セピオライト (Fe-CSp) 担体を得た。さらに、Fe-CSp担体に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の水溶液に浸漬し、蒸発乾固してPtを担持した。Pt担持量は2wt%とした。その後、500°Cで2h熱処理してPt/Fe熱処理セピオライト (Pt/Fe-CSp) 触媒の粉末を得た。

粉末状のPt/Fe-CSp触媒は加圧成形後に破碎して1.8ないし3.4mmの大きさに整粒ペレット化し、触媒活性試験のための試料とした。また、Pt/Fe-650CSp触媒中のFe量と同モル量の Fe_2O_3 を650CSpに混合し、得られた粉末にPtを上述と同じ方法で担持した。この触媒をPt/Fe $_2\text{O}_3$ -650CSpと記す。

2.2 触媒活性試験

Fig. 1に触媒活性試験装置を示す。触媒活性試験の前処理として各ペレット触媒に230ppm SO_2 ,

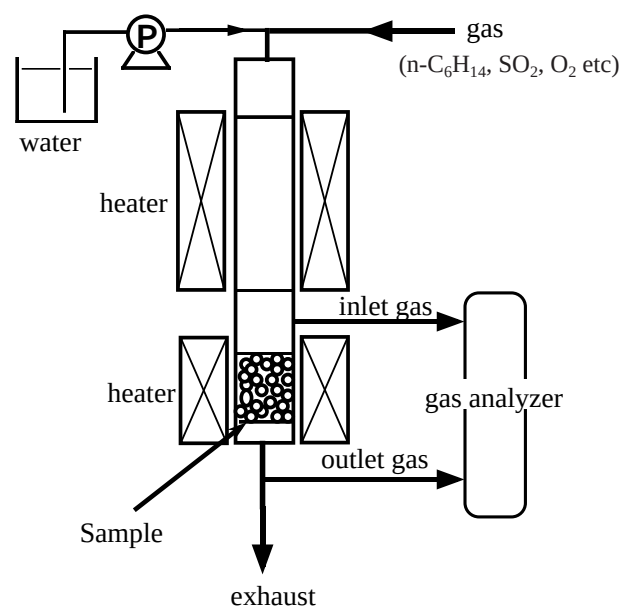


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for measurement of HC and SO_2 conversions.

10%O₂, 10%H₂OおよびN₂バランスの混合ガスを空間速度 (SV)30,000/hで流し, 500°Cで15h処理した。Fig. 1に示した触媒活性試験装置に前処理したペレット触媒7mlを充填し, 600ppmCヘキサン (n-C₆H₁₄), 50ppmSO₂, 10%O₂, 10%H₂OおよびN₂バランスの混合ガスを流し, 500°Cから150°Cまで-6°C/minの速度で温度を下げた時のヘキサンおよびSO₂の転化率を調べた。ヘキサンおよびSO₂の転化率は式(1)から求めた。

$$\text{転化率(\%)} = \frac{(\text{入りガス濃度}) - (\text{出ガス濃度})}{(\text{入りガス濃度})} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

2. 3 状態解析

2. 3. 1 熱処理セピオライトの構造分析

熱処理温度によるセピオライトの構造変化をX線回折法 (XRD) および核磁気共鳴分光法 (NMR) により調べた。XRDは理学電機製のRU-200型を使用し, 線源はCoK α , 電圧・電流が40KV-180mAの条件でXRDスペクトルを測定した。また, XRDは触媒活性試験の前処理後のPt/Fe-650CSp触媒の構造についても調べた。

NMRはBruker製のMSL-300型を使用し, 周波数は3KHz, 90°パルス幅が5 μ sec, 積算回数が400回の条件で²⁹Si-MAS-NMRスペクトルを測定した。

2. 3. 2 Feの定量分析

Fe熱処理セピオライト (Fe-CSp) 担体を弗酸中に溶解して試料とし, 誘導結合プラズマ発光分析法によりFe量を求めた。装置は島津製作所製のICPS-2000型を使用し, 分析は高周波出力1.2Kw, 波長259.9nm(Fe) および積分時間20secの条件で行った。

2. 3. 3 Feの状態分析

Pt/Fe-650CSp触媒におけるFeの状態を電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM), 透過電子顕微鏡 (TEM), 広域X線吸収微構造 (EXAFS), 電子スピン共鳴 (ESR) およびメスバウアー分光法により調べた。FE-SEMおよびTEMではFeのほかにPtの粒子径を同時に観察した。分析に使用した装置および条件を以下に示す。FE-SEMは日本電子製JSM-890型を用い, 試料にカーボン蒸着した後, 観測した。TEMは日本電子製JET2000EX型を使用

し, 加速電圧200KVで観察した。EXAFSは理学電気製のRU-200B型回転対陰極型X線発生装置および分光結晶にJohansson型弯曲結晶{Si(220), R=320mm}を使用し, DaTaGeneral製NOVA/4でゴニオメータを制御してXRDスペクトルを測定した。ESRはBruker製のESP-300E型を使用し, Xバンド10mW, 室温の条件でESRスペクトルを測定した。メスバウアー分光はAustin Sci.製のS-600型のコントローラおよびK-3型のリニアモータを使用し, ⁵⁷Co(Rh) のX線源を用いてメスバウアースペクトルを測定した。

なお, メスバウアー分光の観測用のエネルギー遷移は⁵⁷Feの基底状態と最低励起状態間の遷移 (14.4keV) を用いた。

2. 4 酸素貯蔵能 (OSC) の測定

Pt/Fe-650CSp触媒および比較触媒としてPt/Fe₂O₃-650CSp触媒のOSCをパルス化学吸着法で調べた。測定は400°Cおよび600°Cに加熱した各触媒中に100ml/minの1%O₂/Heガスおよび200ml/minの1%H₂/Heガスを150secごとに切り替えて流入し, その時のO₂(m/e=32) およびH₂(m/e=2) をULVAC製QMS-400型質量分析計で測定した。OSCは式(2)の遅延時間tdから求めた。

$$\text{OSC} = \text{tdFo}_2 / \text{NFe} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここでFo₂はO₂ガス流入速度を示し, NFeは触媒中のmol数を示す。また, tdは式(3)によって求めた。

$$\text{td} = (\text{O}_2\text{ガス濃度が1/2に減少するまでの時間}) - (\text{H}_2\text{ガス濃度が1/2に増加する時間}) \quad \dots\dots(3)$$

3. 結果および考察

3. 1 触媒性能

Pt/Fe-600CSp, Pt/Fe-650CSpおよびPt/Fe-800CSp触媒のヘキサンとSO₂に対する酸化性能をそれぞれFig. 2とFig. 3に示す。ヘキサンの転化率はどの触媒もセピオライトの熱処理温度にかかわらずほぼ同じであった。一方, SO₂の転化率はセピオライトの熱処理温度により異なり, 650°Cで熱処理したPt/Fe-650CSp触媒が他の触媒に比べて, 最も低いことがわかった。すなわち, Pt/Fe-650CSp触媒によりヘキサンとSO₂の共存ガス下でヘキサンは選択的に酸化され, SO₂の転化は抑制される

ことが明らかとなった。Pt/Fe-600CSp, Pt/Fe-650CSpおよびPt/Fe-800CSp触媒中のPtはいずれも同じ量のPt(NH₃)₂(NO₂)₂の水溶液を蒸発乾固して担持していることからPtの担持量は同じと考えられ、触媒の反応選択性の相違は熱処理温度の異なるセピオライトの状態およびそれにかかわるFeの量とその状態の違いのいずれかに起因すると考えられる。**Fig. 4**にPt/Fe-650CSpとPt/650CSp触媒のHCおよびSO₂に対する酸化性能を示した。Pt/Fe-650CSp触媒のヘキサン転化率は300°C以上の温度でPt/650CSpより高く、一方SO₂転化率はPt/Fe-650CSpの方が低い。この結果は担持されたFeがヘキサンの転化を高め、かつSO₂の転化を抑制していることを示す。すなわち、Pt/Fe-650CSp触媒は担持されたFeによってHCとSO₂共存ガス下で選択的反応を示すことがわかった。

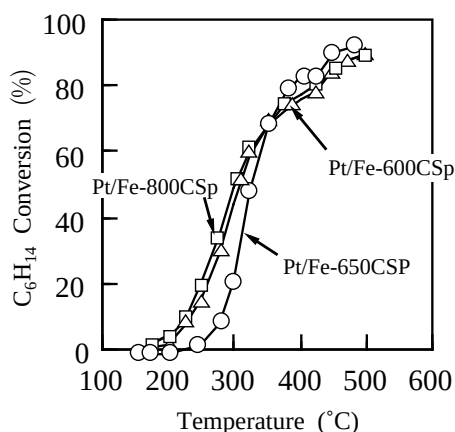


Fig. 2 Conversion of n-C₆H₁₄ on Pt/Fe-CSp catalysts.

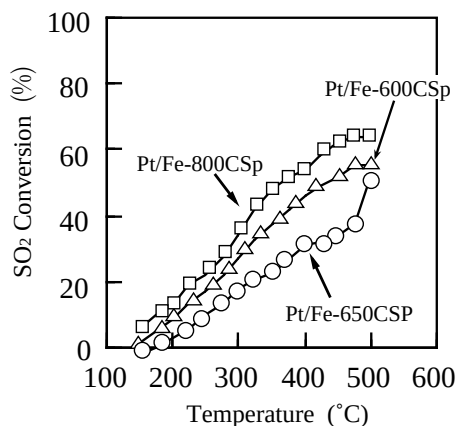


Fig. 3 Conversion of SO₂ on Pt/Fe-CSp catalysts.

Table 1にPt/Fe-650CSpとPt/F₂O₃-650CSp触媒のOSCを示す。OSCは触媒性能を示す指標の一つである。Pt/Fe-650CSp触媒のOSCは比較触媒のPt/F₂O₃-650CSp触媒に比べ、400°Cで1.5倍、600°Cで約3.2倍であることがわかった。Pt/Fe-650CSp触媒のOSCが高いことがHCとSO₂共存ガスに対して選択的反応を示す要因と考えられる。

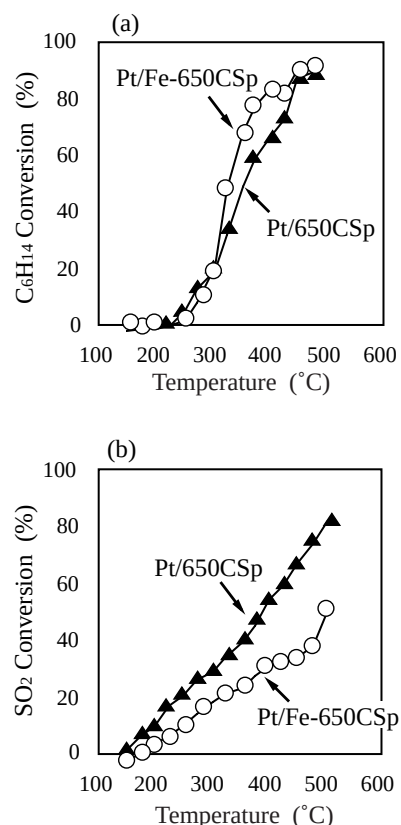


Fig. 4 Conversion efficiencies as a function of temperature for Pt/Fe-650CSp and Pt/650CSp catalysts.
(a) n-C₆H₁₄ conversion, (b) SO₂ conversion.

Table 1 OSC of Pt/Fe-650CSp and Pt/F₂O₃-650CSp catalysts.

Catalysts	OSC (O ₂ mol / Fe mol)	
	400°C	600°C
Pt/Fe-650CSp	0.03	0.19
Pt/F ₂ O ₃ -650CSp	0.02	0.06

3.2 Pt/CSP触媒の状態

3.2.1 熱処理セピオライトの構造

Fig. 5に熱処理セピオライトのXRDパターンを示す。セピオライトはトンネル細孔内に4分子の結晶水を保有しており、これが加熱時に脱水し、トンネル細孔が変形してセピオライトII（メソセピオライトとも呼ぶ）となり、600℃以上ではセピオライトはほとんど非晶質あるいはセピオライトIIに変化する。さらに、800℃以上ではセピオライトはエンスタタイト（ MgSiO_3 ）になる^{17, 18)}。

Fig. 6に熱処理セピオライトの ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルを示す。セピオライトは1分子ユニット中の6個の4面体 SiO_2 が8個の8面体 MgO を上下に挟み込む構造をしている。6個の SiO_2 は最外部のピークA、中央付近のピークB、中央のピークCおよび最末端のピークDの4種のスペクトルに分類される¹⁹⁾。

Dはセピオライトの結晶ユニット集合体の最末端のSiであり、OH基と結合している。Cのピーク強度は700℃でもほとんど変化が見られないが、AおよびBのピーク強度は熱処理温度が400℃から700℃と高くなると低くなり、その傾向はピーク

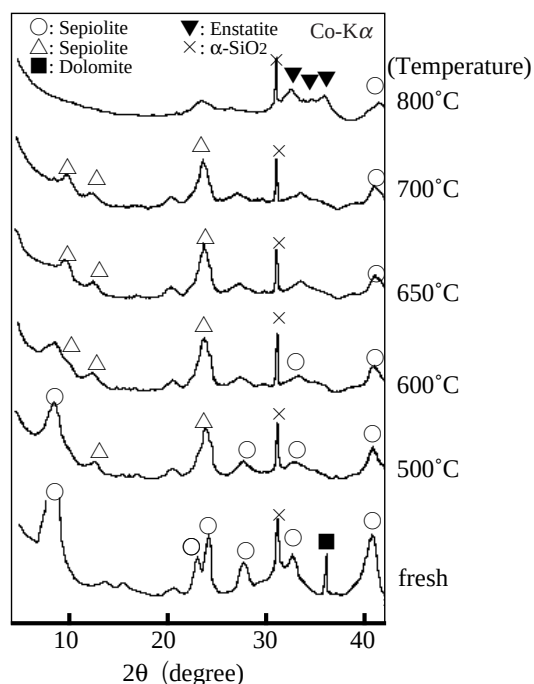


Fig. 5 XRD patterns of calcined sepiolite at each temperature.

Aの方がピークBより大きい。さらに、800℃ではエンスタタイトおよびシリカに帰属する構造が出現した。これらの変化はXRDで観測された結晶構造の変化と良く一致しており、熱処理によるセピオライトの結晶構造の変化は結晶ユニットの最外部Aの変形が起点となって起きることが確かめられた^{7, 18)}。

3.2.2 熱処理温度とFeの担持量

Fig. 7にセピオライトの熱処理温度とFeの担持量の関係を示す。Feの担持量は400℃から500℃までの熱処理では3.3wt%とほぼ一定であるが、600℃から増加し、650℃でほぼ4.8wt%となり、最大値を示した。しかし、700℃を越えるとFeの担持量は大きく減少した。XRDの結果から600℃から700℃の熱処理によりセピオライトは非晶質あるいはセピオライトIIに変化しその変化は650℃で顕著にあらわれたことから、Feの担持量はセピオライトの結晶変化に依存し、非晶質セピ

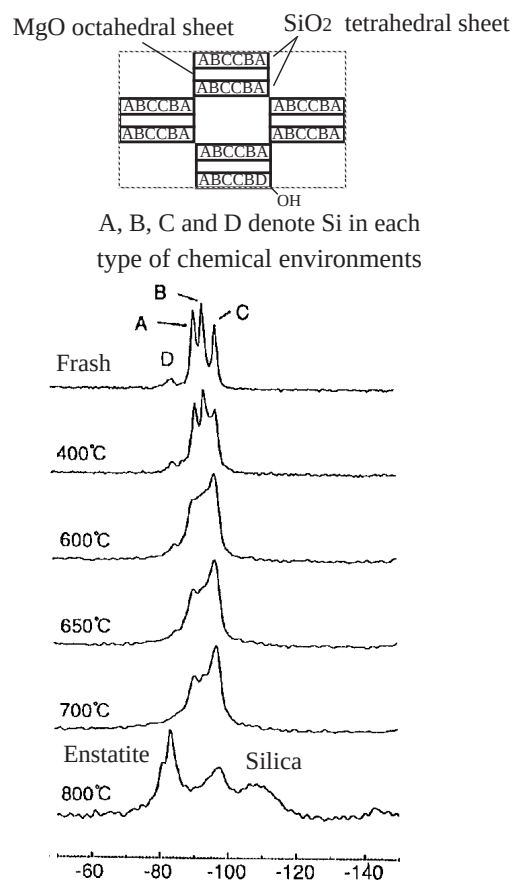


Fig. 6 ^{29}Si MAS-NMR spectra of calcined sepiolite.

オライトあるいはセピオライトIIの時により多くのFeが担持されることがわかった。

3. 2. 3 FeおよびPtの状態

Table 2にPt/Fe-650CSp触媒上に担持されたFeの状態を示す。EXAFS, ESRおよびメスバウアー分光の結果から、担持されたFeのほとんどは Fe^{3+} であるが、 Fe^{2+} も存在していることが明らかとなった。 Fe^{3+} は2ないし5nmの微粒子状の Fe_2O_3 であり、この Fe_2O_3 がクラスタを形成している。次に、 Fe_2O_3 が微粒子状クラスタを形成する推移をFeを担持する時に用いる塩化第1鉄水溶液の色の変化を追跡することにより考察した。塩化第1鉄水溶液中の Fe^{2+} は緑色を呈している。攪拌によって水中の溶存酸素および大気中の酸素と接触し、約30分で茶褐色になる。この色の変化は Fe^{2+} が酸化されて Fe^{3+} になったことを示す。一方、650CSpを混合した塩化第1鉄水溶液は1h攪拌しても緑色を呈したままであり、 Fe^{2+} の状態を維持していること

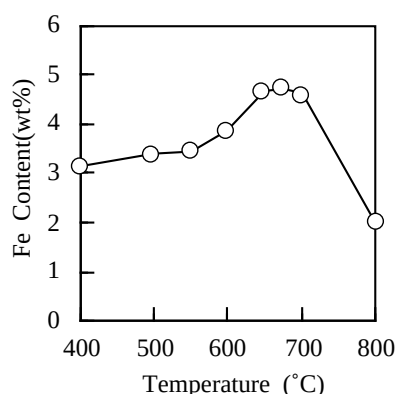


Fig. 7 Influence of temperature on Fe content of Pt/Fe-650CSp catalysts.

Table 2 Analysis of Pt/Fe-650CSp catalysts.

	Method	State of Fe and Pt on Pt/Fe-CSp catalysts
Atomic value of Fe	ESR	Fe^{3+}
	Mössbauer	Fe^{3+}
Valence of Fe	EXAFS	mainly Fe^{3+} oxides and Fe^{2+} partially ion exchanged with Mg^{2+}
Size of Fe and Pt	FE-SEM	- mainly 2 to 5 nm Fe_2O_3 clusters and partially about 20nm Fe_2O_3 particles 1 to 2 nm Pt particles
	TEM	

がわかった。筆者らの以前の研究において、 Co^{2+} は650CSp中の Mg^{2+} とイオン交換することがわかっている¹²⁾。北山ら^{14, 15)}は水溶液中でセピオライト結晶中の Mg^{2+} が Cu^{2+} で置換されることを報告している。したがって、水溶液中においては Fe^{2+} は650CSp中の Mg^{2+} とイオン交換した状態で存在することが示唆される。攪拌時に水溶液中の Fe^{2+} のうち650CSp中の Mg^{2+} とイオン交換されたものだけが担持されるとすれば、Feが過剰に存在しても担持量には影響されないはずである。そこで、塩化第1鉄水溶液の濃度を2倍および3倍にして、Feの担持量を調べた。その結果、Fe担持量は塩化第1鉄の濃度によらず、ほぼ4.8wt%と一定の値であった。

この結果からFeは650CSp中の Mg^{2+} とイオン交換された状態であると考えられた。

さらに、XRDとSi-MAS-NMRの結果から650CSpは結晶が大きく崩れ、なかでも結晶ユニット中のSiの最外部Aの崩れが大きく、また、650CSpを水に浸漬した時、水溶液中に Mg^{2+} が溶出されることが確認されていることから、結晶中の格子酸素と Mg^{2+} との結合も弱くなっていると考えられる。したがって Fe^{2+} は Mg^{2+} が溶出した部位にイオン交換された状態で存在するものと考えられる。乾燥工程後において、Table 2に示すようにイオン交換されたままのFeもわずかに存在するが、イオン交換されたほとんどのFeは担持処理の最後の洗浄および乾燥工程中に大気中の酸素で酸化され、茶褐色の Fe_2O_3 になった。この結果から、水溶液中で650CSp中の Mg^{2+} とイオン交換した Fe^{2+} は650CSp中の格子酸素と弱く結合していたた

めに、洗浄および乾燥工程中に格子酸素との結合が切れて、大気中の酸素と反応し、 Fe_2O_3 になったものと考えられる。

Fig. 8にPt/Fe650CSpおよびPt/ Fe_2O_3 -650CSp触媒のFE-SEM写真を示す。Pt/Fe-650CSpおよびPt/ Fe_2O_3 -CSp触媒上のPtはいずれも1ないし2nmの微細な粒子であった。

Pt/Fe-650CSp触媒中の Fe_2O_3 は上述したように2ないし5nmと微細であったが、Pt/Fe $_2\text{O}_3$ -650CSp触媒の Fe_2O_3 は0.1から0.2 μm であった。この結果からもPt/Fe-650CSp触媒中 Fe_2O_3 は試薬の Fe_2O_3 より20分の1以上細かいことがわかった。

Fig. 9にPt/Fe650CSp触媒のTEM写真を示す。Ptは1ないし2nmのサイズでしかも高分散な状態で存在し、 Fe_2O_3 に隣接して担持されていることがわかった。このような構造を持つPt/Fe-650CSp触媒によるHCおよび SO_2 の酸化反応について以下に考察した。

触媒活性試験の前に SO_2 、 O_2 および H_2O を含むガス中500 $^\circ\text{C}$ で熱処理したPt/Fe-650CSp触媒のXRDスペクトルを**Fig. 10**に示す。このスペクトル中に MgSO_4 が観測されることから、この熱処理

によりPt/Fe-650CSp触媒に酸性質が付与されたと考えられる。その結果、担持されたPtは δ^+ 化されてHCを吸着しやすくなっていると考えられる²⁰⁾。この結果とPt/Fe-650CSp触媒のOSCが高いことからPt/Fe-650CSp触媒におけるHCおよび SO_2 の反応機構を推定し、それを**Fig. 11**に示した。Pt/Fe-650CSp触媒中の δ^+ 化されたPtはHCの吸着性が高いことから SO_2 の転化よりHCの転化が優先的に起きる。この時にHCの一部はスピルオーバーし、Ptと隣接する Fe_2O_3 クラスターと反応して CO_2 と H_2O になり、 Fe_2O_3 が還元されて $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ になる。一方、 SO_2 はPt上で酸化され SO_3 となるが、Ptと隣接する

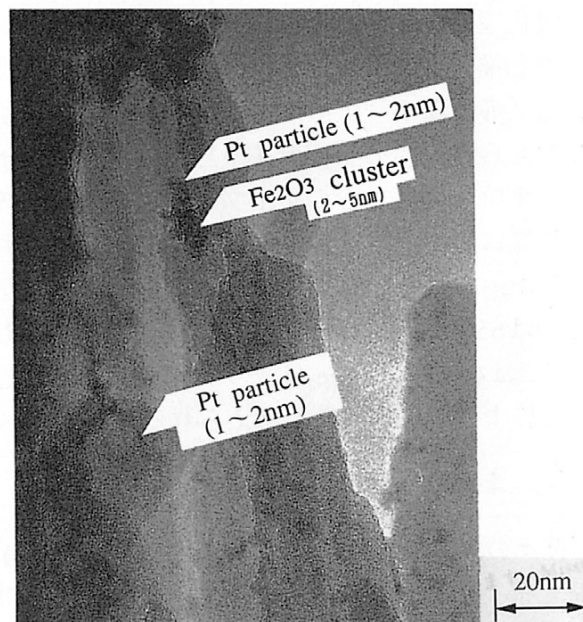
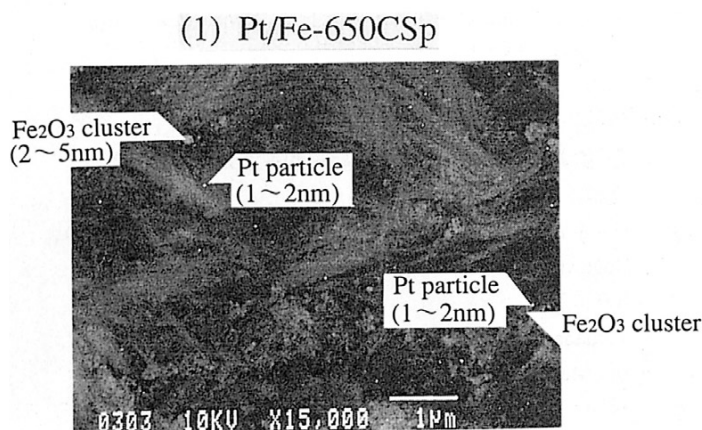


Fig. 9 TEM photograph of Pt/Fe-650CSp catalyst.

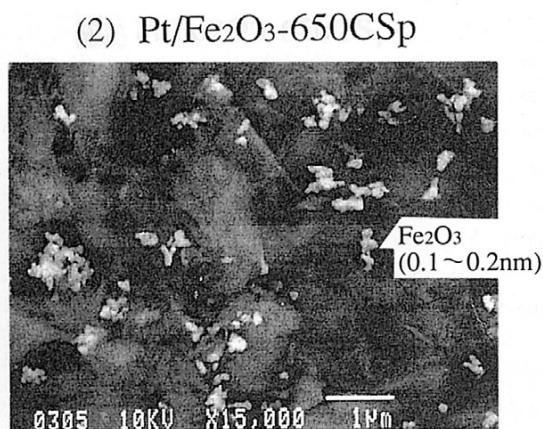


Fig. 8 FE-SEM photographs of Pt/Fe-650CSp and Pt/Fe $_2\text{O}_3$ -650CSp catalysts.

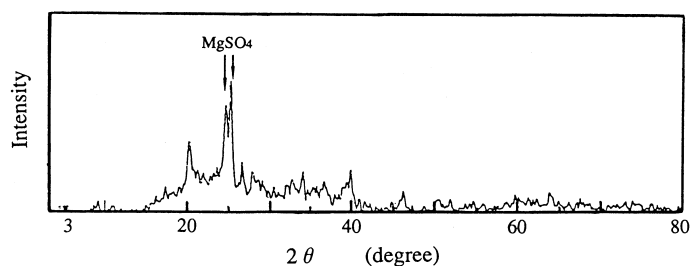


Fig. 10 XRD pattern of Pt/Fe-650CSp catalyst after heating at 500 $^\circ\text{C}$ for 15h in a gas stream of composed 10% O_2 , 230ppm SO_2 , 10% H_2O and a balance of N_2 .

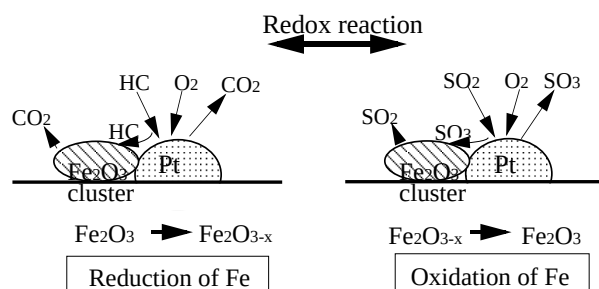


Fig. 11 Reaction model of Pt/Fe-650CSp catalyst.

$\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ クラスタ上で還元され SO_2 として放出され、 $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ クラスタは酸化されて Fe_2O_3 クラスタになる。すなわち、Pt に隣接した Fe_2O_3 クラスタの酸化還元反応により、 SO_2 の酸化が抑制されるものと推定される。Pt/Fe-650CSp 触媒の高い酸化還元反応はこの触媒の OSC が高いことによるものと考えられる。セピオライト結晶中の Mg^{2+} を Ni^{2+} とイオン交換したものを *n*-ブチルアルコールの脱水触媒に用いた研究がト部⁹⁾らにより報告されているが、HC と SO_2 が共存するガス中の選択的酸化反応は 650CSp の結晶中の Mg^{2+} とイオン交換した Fe^{2+} ではなく微細な Fe_2O_3 クラスタの高い酸化還元反応により発現されたと考えられる。

4. まとめ

種々の温度で熱処理したセピオライト (CSp) に Fe を担持した後、Pt を担持した触媒 (Pt/Fe-CSp) の HC と SO_2 に対する酸化性能を調べるとともにその状態を解析し、その結果を基に触媒の反応機構を考察した。得られた結果を以下に要約する。

(1)ヘキサンと SO_2 が共存するガス雰囲気下において、Pt/Fe-CSp 触媒のヘキサン転化率はセピオライトの熱処理温度に依存せずほぼ同じであった。一方、 SO_2 転化率は熱処理温度が 650°C の時、最も低い値を示した。

(2)このような HC と SO_2 に対する Pt/Fe-CSp 触媒の反応選択性は担持された Fe の量に依存した。

(3)担持された Fe の量はセピオライトの熱処理温度に依存し、熱処理温度が 650°C の時に Fe の担持量が最大となり、その値はほぼ 4.8wt% であった。

(4)Pt/Fe-650CSp 触媒上の Fe のほとんどは微細な Fe_2O_3 クラスタを形成した。

(5)Pt/Fe-CSp 触媒による HC と SO_2 の選択的酸化反応は 1 ないし 2nm の微細な Pt 粒子に隣接する 2 ないし 5nm の微細な Fe_2O_3 クラスタの酸化還元反応により発現したと考えられる。

(6)Pt/Fe-CSp 触媒は、S 分を含む軽油などの燃料を使用するボイラや内燃機関などの排気浄化触媒として有用と考えられる。

謝辞

ミクロ構造観察、XRD、EXAFS、および ESR 分析にあたり、当所分析計測部の木村希夫氏、鈴木教友氏、長谷川世里子氏、岡本篤彦氏、ならびに広瀬美治氏にご協力頂きました。また株式会社東レリサーチセンター殿にはメスバウワー分光の測定をお願いしました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) Brauner, K. and Preisinger, A. : Tsch. Miner. Petr. Mitt., **6**(1956), 120~140
- 2) 杉浦正治, 福本和広 : 粘土科学, **33**(1993), 72~80
- 3) 杉浦正治, 堀井満正, 林宏明, 鈴木隆敏, 川合浩史, 長岡努, 酒井幹一郎 : 中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, (1991), 330
- 4) Sugiura, M., Horii, M., Hayashi, H., Suzuki, T., kamigaito, O., Nogawa, S. and Oishi, S. : Sci. Geol. Mem., **89**(1991), 91~100
- 5) Yamada, Y., Araki, O., Sugiura, M., Horii, M., Sekihara, T. and Matsuyama, A. : JSAE Review, **13**(1991), 81~87
- 6) 杉浦正治, 須田明彦, 林宏明, 鈴木隆敏, 関原孝俊, 松山昭博, 折戸厚憲, 渡辺有樹 : 日本化学会第62秋季年会講演予稿集II, 1-I37(1991), 864
- 7) Ingemar Odenbrand, C. U., Bahamonde, A. and Avila, P. : Appl. Catal. B, **5**(1994), 117~131
- 8) Sakakibara, Y., Sugiura, M., Takada, Y., Hayashi, H. and Suzuki, T. : Clay Sci., **9**(1994), 169~179
- 9) Urabe, K. : Int. J. of Mat. Eng. for Resources, **4**-1(1996), 11~19
- 10) Aramendia, M. A., Borau, V., Jimenez, C., Marinas, J. M., Sempere, M. E. and Urbano, F. J. : Can. J. Chem., **70**(1992), 74~80
- 11) Urabe, K., Iida, S. and Izumi, Y. : Stud. in Surf. Sci. and Catal., **83**(1994), 453~460
- 12) 坂野幸次, 辻龍介, 杉浦正治 : 日本化学会第62秋季年会講演予稿集II, 3-A3-30(1991), 494
- 13) d'Espinose, J.-B. and Fripiat, J. J. : Clay Miner., **29**(1994), 313~318

- 14) 北山淑江, 村岡雅弘, 児玉竜也, 尾身尚弘, 大泉学: 粘土科学, **35**(1996), 188~191
- 15) Kitayama, Y., Muraoka, M., Konno, T., Kodama, T., Abe, J. and Okamura, M. : Clay Sci., **10**(1996), 83~93
- 16) Watanabe, Y., Banno, K., Nagai, Y., Matsuoka, Y., Kimura, M. and Sugiura, M. : Abstract of papers, 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Canada, (1997), A81 ;Submitted for publication in Can.J.of Soil Sci.
- 17) Alvarez, A. : Palygorskite-Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses, (ed. Singer, A. and Galan, E.), Elsevier (1984), 253~289
- 18) Jones, B. F. and Galan, E. : Hydrous Phyllosilicates, (ed. Ribbe, P. H.), Miner. Soc. Amer., (1988), 631~674
- 19) 中田真一, 浅岡左知夫, 近藤忠実, 高橋弘光: 粘土科学, **26**(1986), 197~208
- 20) 田辺稔貴, 新庄博文, 磯村典武, 杉浦正治: 日本化学会第72春季年会講演予稿集II, 3-D-2-27(1997), 349

著 者 紹 介



坂野幸次 Kouji Banno

生年：1951年。

所属：触媒反応研究室。

分野：ディーゼル排ガス用触媒開発。

学会等：日本化学会会員。



渡邊佳英 Yoshihide Watanabe

生年：1961年。

所属：触媒反応研究室。

分野：排ガス浄化用触媒の研究開発。

学会等：日本化学会会員。



杉浦正治 Masahiro Sugiura

生年：1942年。

所属：触媒部。

分野：自動車用触媒とその材料に関する研究開発。

学会等：日本化学会，触媒学会，自動車技術会，日本粘土学会，日本セラミックス協会，日本吸着学会，日本珪藻学会会員。

平成7年度第30回機械振興協会賞受賞。

工学博士。