

ゼオライト吸着機能を活用した自動車排ガス浄化技術

中 尾 圭 太*¹
三 橋 亮*¹
浅 川 哲 夫*¹

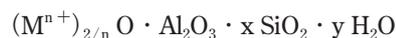
Vehicle Emission Control Technology Utilizing Zeolite Adsorption Function

Keita NAKAO
Ryo MITSUHASHI
Tetsuo ASAKAWA

Zeolites are used for various adsorbents by utilizing their pore structure. Zeolites with higher SiO₂ / Al₂O₃ molar ratio show higher hydrothermal durability and are often used in automotive catalyst applications. One of the recent important applications is hydrocarbon (HC) trap that is effective in reducing HC emission during the cold start period. HC trap is also required to have strong adsorption capability for hydrocarbons, because it is necessary to hold hydrocarbons up to the operating temperature of the oxidation catalyst (> 200°C). Metal loading is the one of the effective methods to improving it. In this paper, we report the results of our studies so far along with recent technical information. Among our developed materials, Cs-loaded zeolite and Cu-loaded zeolite are promising for HC trap, because they combine higher hydrothermal durability and stronger adsorption capability for hydrocarbons.

1. 諸 言

ゼオライトは多孔質結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、骨格構造由来の規則正しい細孔を有する。その細孔空間を利用して、様々な工業分野において触媒や吸着剤として広く利用されている¹⁻⁴⁾。ゼオライトの組成式は一般的に以下の式にて表すことができ、アルミニウムの部分の不足した正電荷を補う形でカチオン (Mⁿ⁺) が保持されている。



n : 陽イオン M の価数

x : 2 以上の数

y : 0 以上の数

ハイシリカゼオライトと呼ばれる高 SiO₂/Al₂O₃ 比のゼオライトは耐熱性が高く自動車排ガス触媒の分野

に用いられている。

自動車の排ガス中には炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NOx)、一酸化炭素 (CO) 及び粒子状物質 (particulate matter : PM) といった有害成分が含まれており、それらは内燃機関の種類に応じた触媒システムにて効率的に浄化されている。ガソリン車の場合、三元触媒により HC、NOx、CO を同時に無害な水、二酸化炭素、窒素に浄化している。またディーゼル車では HC 及び CO をディーゼル酸化触媒で、PM をディーゼルパーティキュレートフィルターで、NOx を尿素 SCR (Selective Catalytic Reduction) 触媒で浄化するシステムが主流となっている^{5, 6)}。しかし、いずれの触媒システムにおいてもエンジン始動直後の触媒が十分に加熱されていない状態 (コールドスタート) では、有害成分は浄化されないまま大気中に放出されてしまう。ガソリン車の場合、コールドスタート時に排出される HC は総 HC 排出量の 80% 以上を占めると言われており⁷⁾、環

* 1 無機材料研究所 ゼオライト第 1 グループ

境保全の観点で対策が必要である。対策の一つとして、ハイシリカゼオライトが HC 吸着剤として用いられている。コールドスタート時に HC を一時的にゼオライトで吸着保持し、触媒が作動温度まで昇温したところで HC を脱着させ三元触媒やディーゼル酸化触媒で除去することにより、コールドスタート時の HC 排出を低減することが可能である。自動車用 HC 吸着剤は水を含んだ高温の排ガスに曝されるため高い水熱耐久性が求められる。また浄化触媒の作動温度は $> 200^{\circ}\text{C}$ と言われており^{5, 8)}、吸着した HC をその温度まで保持しなければいけないため、優れた HC 吸着保持力が必要となる。ゼオライト構造としては酸素 10 員環・12 員環からなる MFI や*BEA、FAU 型といった中・大細孔ゼオライトがよく用いられる。CHA 型などの酸素 8 員環からなる小細孔ゼオライトは尿素 SCR 触媒用途では用いられる一方で、排ガスに含まれる HC の多く（芳香族化合物など）が細孔を通過することができず、細孔空間での吸着が制限されてしまう。

本稿ではガソリン車用 HC 吸着剤を中心に弊社におけるこれまでの検討結果及び近年の技術情報を報告する。なお、本技術の開発目的は、内燃機関を有する自動車の低エミッション化であり、本技術は気候変動対策に関する技術の一つとして社会貢献することを目指す。

2. 実 験

[1] トルエン吸脱着試験

吸着 HC 種はトルエンを選択した。ガソリン車の排ガスには様々な種類の HC が含まれているが、近年の報告では 50% が芳香族化合物であり、代表的なものがトルエンとされている⁹⁾。

材料のトルエン吸着特性は動的吸脱着試験にて評価した。加圧成型後、20～30 メッシュに破碎したサンプル 0.1g を石英製の常圧固定床流通式反応器に充填し、 N_2 流通中にて 500°C で 1 時間前処理、 50°C まで降温し、モデルガス (3000ppmC トルエン / 3% 水 / N_2 バランス) 流通中にて 600°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した。昇温中の反応管出口ガス中のトルエン濃度を FID (水素炎イオン化法) にて連続定量した。

吸着保持力の指標には、脱離温度及び吸着率を採用した。ここで、脱離温度は昇温中、吸着から脱離に切替わる温度を指す。吸着率は 50°C から 200°C の間で流通させたトルエンの総量と出口ガスから検出されるトルエンの総量の差として算出した。

[2] 水熱耐久処理

ガソリン車の場合、燃料燃焼時の空燃比を走行状況によって使い分けており、エンジン排ガスの雰囲気は燃料希薄な Lean 雰囲気と燃料過剰な Rich 雰囲気を行き来している。そのため、本稿ではそれぞれの雰囲気に対応した水熱耐久処理を行った。Lean 耐久処理では 10% 水 / Air バランス流通下で、Rich 耐久処理では 3000ppmC プロピレン / 10% 水 / N_2 バランス流通下で、特に記載がない限り $900^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ の水熱耐久処理を行った。

[3] キャラクタリゼーション

担持金属の状態解析として、 H_2 -TPR (BELCAT II、マイクロトラック・ベル株式会社)、ESR (JES-TE200、JEOL)、 ^{133}Cs MAS NMR (CMX-300、Chemagnetics) を行った。 H_2 -TPR は He 流通中で 300°C にて 30 分間の前処理後、5% H_2 / Ar バランスのガス流通中で $100 \sim 700^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した。得られたプロファイルの面積から H_2 消費量を求め、 H_2 消費量が最も多い温度をピーク温度とした。ESR には前処理として $400^{\circ}\text{C} \times 5\text{hr}$ にて真空乾燥したサンプルを用いた。 ^{133}Cs MAS NMR には相対湿度 80% にて一晩水和処理したサンプルを用いた。

3. 検討結果

[1] ハイシリカゼオライト

ガソリン車用 HC 吸着剤は 900°C を超える排ガスに曝されるため、高い水熱耐久性が求められる。ゼオライト中の Al は酸点やイオン交換サイトとして有用な機能を持つ反面、高温水熱耐久処理下では脱 Al によるゼオライト構造劣化の起点となる。そのため Al をほぼ含まない高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比のハイシリカゼオライトは優れた水熱耐久性を有する²⁾。またリン酸ジルコニウム担持することで水熱耐久性を高めた*BEA 型ゼオライトが報告されており、 $1000^{\circ}\text{C} \times 25\text{h}$ という非常に過酷な水熱耐久処理後であっても、ゼオライト構造が崩壊することなく、HC 吸着剤としての機能が維持されている¹⁰⁾。

Fig. 1、Table 1 にハイシリカ*BEA 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 1700) のトルエン吸脱着試験結果を示す。Lean 耐久処理前後でプロファイルの変化は極めて小さく、優れた耐熱性を有することがわかる。 50°C から 118°C までのトルエン出口濃度は入口濃度を下回っており、この温度帯ではトルエンがゼオライト上に吸着していることを意味する。一方、 118°C から

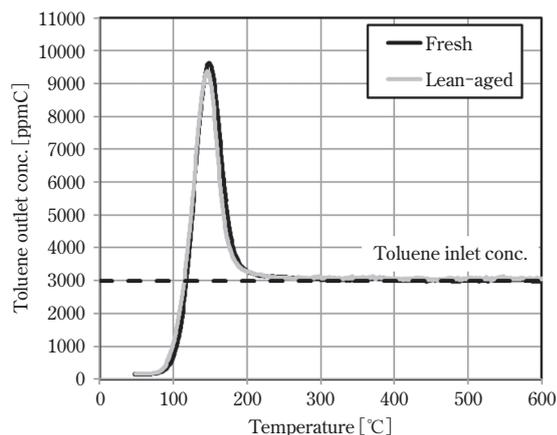


Fig. 1 Toluene Adsorption-Desorption Profiles of High-Silica *BEA

Table 1 Adsorption Behaviors of Toluene to High-Silica *BEA

	Desorption Temp. [°C]	Adsorption Rate [%]
Fresh	118	0
Lean-aged	114	0

220°Cにかけて出口濃度は入口濃度を上回っており、吸着したトルエンの脱着が生じている。このようなAlが少ないゼオライトにおけるトルエンの吸着形態は分子間相互作用に基づくゼオライト細孔内での凝縮状態であり、トルエンの沸点(111°C)以上の温度ではトルエンが脱着してしまう。そのため水熱耐久性は高いが吸着率は0%であり、三元触媒の作動温度に対してHC吸着保持力は不十分である。

[2] Cs 担持ゼオライト¹¹⁾

HC吸着保持力の改善には金属担持が有効である。Cs/MFIのようなアルカリ金属で交換されたゼオライトへの芳香族化合物の吸着形態として、a)芳香族の分子間相互作用に基づく凝縮状態(擬液相)、b)アルカリ金属カチオン(ルイス酸点)と芳香族π電子との相互作用、c)ゼオライト骨格の酸素原子(ルイス塩基点)と芳香族水素原子との相互作用が提唱されている¹²⁾(Fig. 2)。吸着保持力はaよりもb、cの状態の方が強い。水とトルエンの電子状態を比較すると、Fig. 3に示すように負電荷は水の方が大きくbのルイス酸点は水による吸着阻害の影響を受けやすい。一方、正電荷は同等であるが吸着点となる水素原子の数はトルエンの方が多いため、cのルイス塩基点は水の影響を受けにくい有効な吸着点と言える。Csのようなルイス塩基性の高いイオンを担持することで、ゼオライ

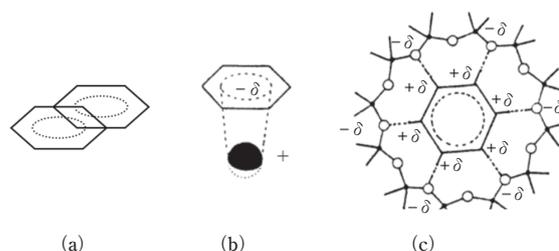


Fig. 2 Adsorption State of Toluene on the Alkali Metal Loaded Zeolite

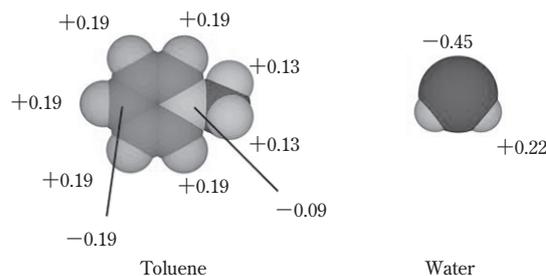


Fig. 3 Electronic State of Toluene and Water

トの骨格酸素のルイス塩基性は高くなる傾向にあり、トルエンに対して優れた吸着保持力を示す。

イオン交換法により調製したCs担持MFI型ゼオライト(Cs/MFI)のトルエン吸着脱着試験結果をFig. 4、Table 2に示す。Cs担持により、Freshの脱離温度は165°Cに高温化し、更に吸着率も40%に改善した。またCs/MFIはLean、Rich耐久処理前後でトルエン吸着性能の変化が小さく、優れた水熱耐久性を示した。

Fig. 5にLean耐久処理(850°C×50hr)前後でのCs/MFIの¹³³Cs MAS NMR測定結果を示す。Csイオン交換種に帰属される-70ppm付近のピークの化学シフト及び面積に大きな変化が認められなかった。こ

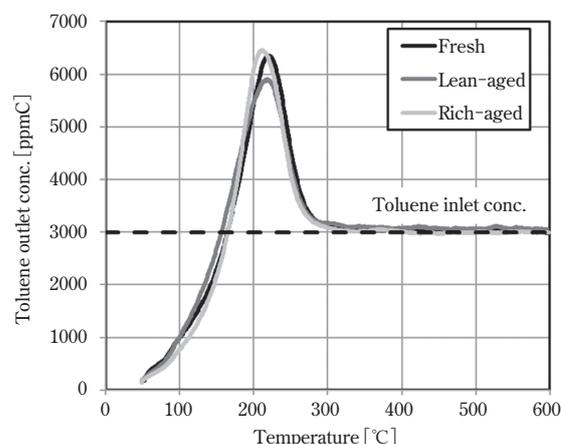
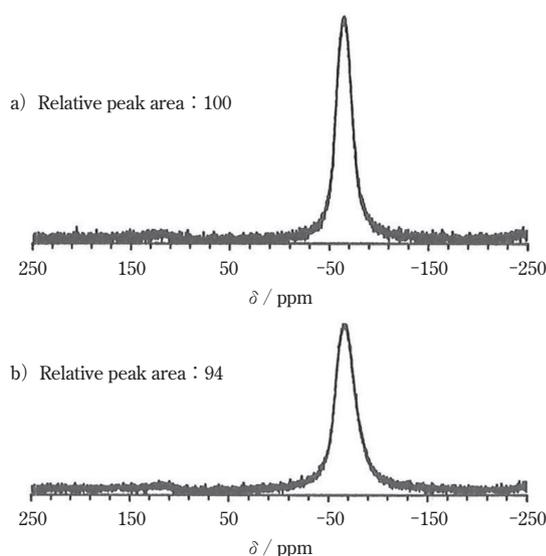


Fig. 4 Toluene Adsorption-Desorption Profiles of Cs/MFI

Table 2 Adsorption Behaviors of Toluene to Cs/ MFI

		Desorption Temp. [°C]	Adsorption Rate [%]
MFI*	Fresh	130	13
Cs/ MFI	Fresh	165	40
	Lean-aged	156	35
	Rich-aged	165	41

*Before Cs ion-exchange

Fig. 5 ^{133}Cs MAS NMR Spectra of Cs/MFI
a) Fresh, b) 850°C×50hr Lean-aged

れは Lean 耐久処理による Cs 周辺の局所構造の変化が小さいこと示唆する。また Cs/MFI では Lean 耐久後も脱 Al がほぼ生じず、構造劣化が極めて小さいことが確認されている。Cs は電子受容性 (ルイス酸性) が小さく、水を引き付けにくいいため、脱 Al による構造崩壊が抑制されているものと推察される。以上の結果より、Cs は HC 吸着保持力及び水熱耐久性の改善に非常に効果的な金属であることが分かる。

[3] Ag 担持ゼオライト

Ag は飽和炭化水素、低級オレフィン、芳香族化合

物といった幅広い HC 種に対して、吸着保持力の改善効果を示すことが知られている^{2, 13)}。イオン交換法により調製した Ag 担持 MFI 型ゼオライト (Ag/MFI) のトルエン吸脱着試験結果を Fig. 6、Table 3 に示す。Fresh では脱離温度は 236°C、吸着率は 68% と Ag 未担持品に対して優れた HC 吸着保持力の改善効果を示す。これは Ag イオン (ルイス酸点) とトルエンの π 電子との相互作用によるものである。しかし、Lean、Rich 耐久後は吸着特性が著しく劣化する。水熱耐久処理により Ag 種の価数やゼオライト上での位置、凝集状態といった担持状態が変化したことによるものと考えられる¹³⁾。耐久処理後の HC 吸着性能を維持するためには担持した金属種の状態変化を抑制することが必要である。

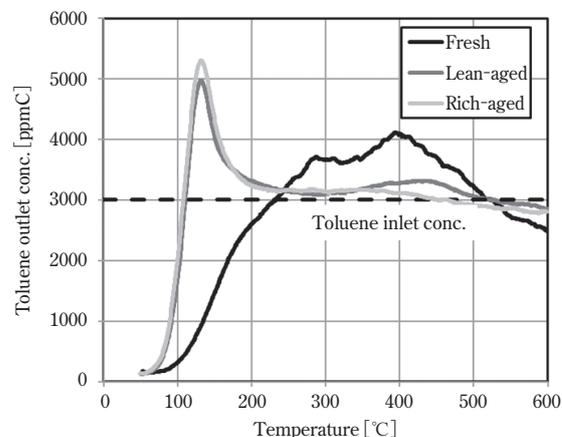


Fig. 6 Toluene Adsorption-Desorption Profiles of Ag/ MFI

Table 3 Adsorption Behaviors of Toluene to Ag/ MFI

		Desorption Temp. [°C]	Adsorption Rate [%]
MFI*	Fresh	130	13
Ag/ MFI	Fresh	236	68
	Lean-aged	110	24
	Rich-aged	107	15

*Before Ag ion-exchange

[4] Pd 担持ゼオライト

Pd は HC 吸着保持力の改善に有効な金属であるが、水熱耐久処理により容易にシンタリングしてしまうため、耐熱性は低い^{2, 7, 14)}。第2金属成分の添加により、耐熱性を改善した Pd 担持* BEA 型ゼオライトを用いたガソリン車触媒システムが提案されている⁹⁾。第2金属成分の詳細は未開示であるが、Pd のシンタリングを抑制すると共に、吸着した HC の燃焼を促進する効果がある。またこのシステムでは三元触媒をエンジンに近い Close coupled 位置に、Pd 担持ゼオライトを含む HC 吸着剤をエンジンから離れた Under body 位置に配置している。Under body 位置は Close coupled 位置よりも曝される排ガスの温度が低くなるため、HC 吸着剤の水熱劣化を緩和することができる。これにより 760℃×24h の水熱耐久処理後であっても、三元触媒のみのシステムに対して HC 排出量を 50% 削減できる。

[5] Cu 担持ゼオライト

Cu 担持ゼオライトは低級オレフィンや芳香族化合物

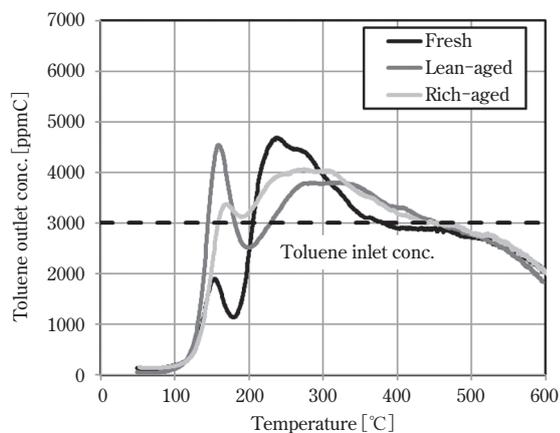


Fig. 7 Toluene Adsorption-Desorption Profiles of HCT-A

物に対して優れた吸着特性を示す^{15, 16)}。また脱ケイ素処理によりメソ細孔を付与した Cu 担持 MFI 型ゼオライトがゼオライト内での HC 拡散の改善により HC 吸着能が向上すると共に、メソ孔に存在する高分散 CuO 粒子が脱離した HC の燃焼を促進することで、優れた HC 浄化機能を示すことが報告されている¹⁷⁾。

当社においても、Cu に対して強い相互作用を有するゼオライト種に Cu を担持することで、優れた HC 吸着保持力と耐熱性を兼ね備えた HC 吸着剤を開発した。Fig. 7 及び Table 4 にその試験結果を示す。HCT-A が当該 HC 吸着剤を、HCT-A₀ は Cu 未担持の母材をそれぞれ指す。また HCT-B と HCT-C はそれぞれ HCT-A と同様の手法で Cu を担持した MFI 型ゼオライト、* BEA 型ゼオライトである。

Fresh の HCT-A では 150℃から 205℃にかけて Cu 由来の特徴的なトルエン吸着が確認される。脱離温度は 205℃であり、吸着率は 77%と前述の Ag/MFI や Cs/MFI よりも高い。Lean、Rich 耐久後は Cu 由来のトルエン吸着性能の劣化が認められるが、吸着率はそれぞれ 56%、61%と高い水準を維持できている。ゼオライト種の異なる HCT-B、HCT-C は脱離温度及び吸着率が Lean 耐久処理後に著しく低下していることから、Cu 担持ゼオライトの中でも HCT-A が優れた耐熱性を有していることが確認された。

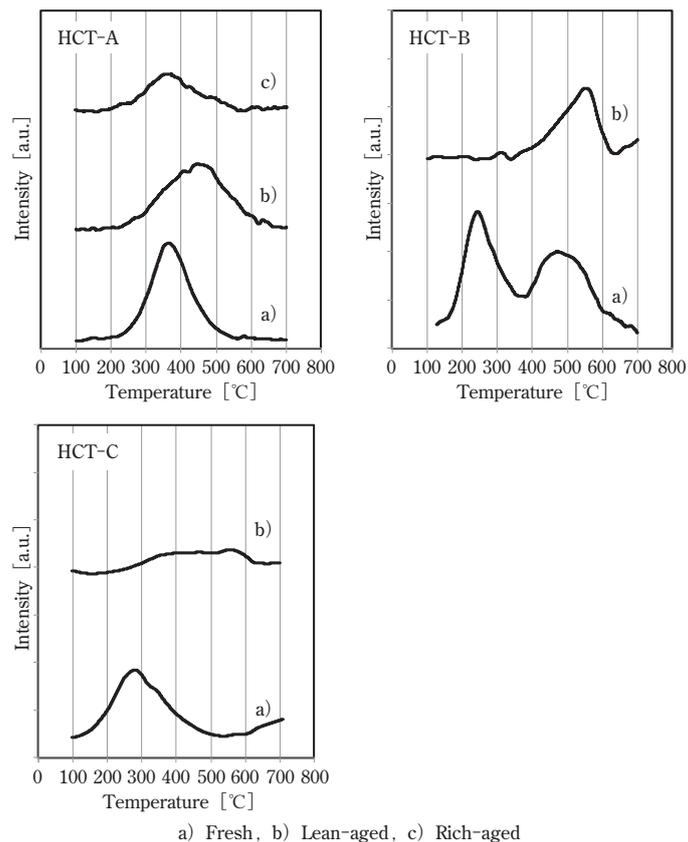
耐久処理前後での Cu 種の状態変化を評価するため、前述の Cu 担持ゼオライトを用いて H₂-TPR 測定を行った (Fig. 8、Table 5)。HCT-B 及び HCT-C は Lean 耐久後においてピーク温度が 300℃近く高温化、H₂ 消費量は半分程度まで低下しており、担持した Cu 種が Lean 耐久により著しく状態変化したことを示唆している。一方、HCT-A は Lean 耐久処理前後での変化が小さく、高い Cu 状態安定性を有していることが分かった。

また HCT-A の Rich 耐久後は H₂ 消費量が約半分ま

Table 4 Adsorption Behaviors of Toluene to Cu/ Zeolite

		Desorption Temp. [°C]	Adsorption Rate [%]
HCT-A ₀ *	Fresh	138	6
HCT-A	Fresh	205	77
	Lean-aged	144, 229	56
	Rich-aged	158	61
HCT-B	Fresh	125, 248	64
	Lean-aged	121	0
HCT-C	Fresh	190	69
	Lean-aged	117	8

※HCT-A without Cu loading

Fig. 8 H₂-TPR Profiles of Cu / ZeoliteTable 5 Quantitative Analysis of H₂-TPR Profiles

		Peak Temp. [°C]	H ₂ Consumption [mmol / g]
HCT-A	Fresh	364	0.189
	Lean-aged	447	0.184
	Rich-aged	357	0.093
HCT-B	Fresh	280	0.180
	Lean-aged	557	0.071
HCT-C	Fresh	261	0.092
	Lean-aged	552	0.048

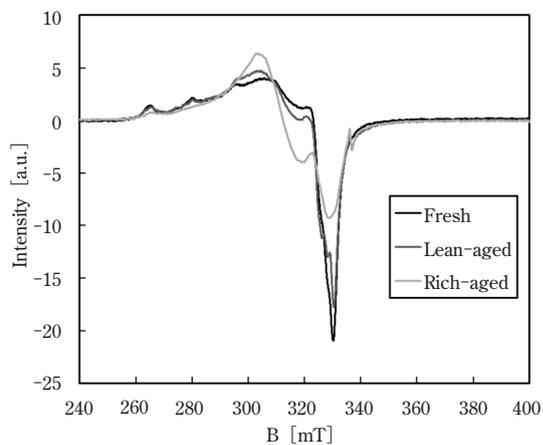


Fig. 9 ESR Spectra of HCT-A

で低下したものの、水素消費ピーク温度はほぼ変化しておらず、初期のCuの状態を半分程度は維持できていることものと推定される。

HCT-AのESR評価結果をFig. 9に示す。Freshで見られる250～310mTにおけるESRシグナルの微細構造はゼオライト中の高分散なCu²⁺に由来する。Lean耐久後はESRシグナルの変化は小さく、Cu²⁺の状態が概ね維持できていると考えられるが、Rich耐久後ではESRシグナルの変化が大きく、Cu²⁺の状態の変化が示唆される。H₂-TPRで確認された水素消費量の減少から、Cu²⁺からCu⁺若しくはCu⁰への還元が生じているものと推定される。

4. まとめ

HC吸着保持力の改善には金属担持が有効であるが、水熱耐久性を兼ね備えるためには金属種の水熱耐久処理後の状態変化を抑制することが重要である。一方で、水熱耐久性に乏しい材料については、触媒システム内での配置を変えるなどハード面からの改良の可能性も存在する。今後は材料とハードの両面からの最適化を進められていくものと考えられる。弊社にて開発したCs担持ゼオライト及びCu担持ゼオライトは優れたHC吸着保持力と水熱耐久性を両立しており、HC吸着剤として有望な材料である。今後の世界的な排ガス規制の強化にあたり、より高性能な自動車排ガス浄化システムの開発に寄与することを期待する。

5. 謝 辞

本報告にかかる解析では(株)東ソー分析センターに多大な協力を頂いた。この場を借りて感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 小野嘉夫、八嶋建明、ゼオライトの科学と工学、講談社サイエンティフィク (2000)
- 2) M. Nakano, H. Ogawa, K. Itabashi, 東ソー研究報告、**45**、29 (2001)
- 3) 小林渉、高光泰之、中野雅雄、東ソー研究報告、**49**、77 (2005)
- 4) 高光泰之、吉田智、山本和明、小川宏、東ソー研究報告、**56**、63 (2012)
- 5) H. Y. Chen et al., *SAE Technical Paper*, 2013-01-0535 (2013)
- 6) 堀 正雄、林 嘉行、梅野高弘、ゼオライト、**36**、38 (2019)
- 7) M. H. Wiebenga et al., *Emiss. Control Sci. Technol.*, **3**, 47 (2017)
- 8) Y. Kobatake et al., *ChemCatChem*, **8**, 2516 (2016)
- 9) Lupescu, J. et al., *SAE Technical Paper*, 2018-01-0938 (2018)
- 10) Y. Endo et al., *SAE Technical Paper*, 2018-01-0947 (2018)
- 11) 高光泰之、有賀 耕、吉田 智、小川 宏、東ソー研究・技術報告、**51**、95 (2007)
- 12) B. L. Su et al., *Adsorption*, **6**, 61 (2000) and references therein.
- 13) T. Nagayama et al., *J.Jpn. Petrol. Inst.*, **52**(4), 205 (2009)
- 14) C. Descorme et al., *Appl. Catal. B Environ.*, **13**, 185 (1997)
- 15) M. Navlani - García et al., *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 5851 (2013)
- 16) A. Westermann et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **230**, 76 (2016)
- 17) B. Puértolas et al., *Appl. Catal. B Environ.*, **154** - **155**, 161 (2014)

