

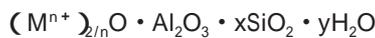
# Cs修飾ゼオライトHC吸着機能改善

南陽研究所 ゼオライトグループ

高光 泰之  
有賀 耕  
吉田 智  
小川 宏

## 1. はじめに

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、組成式



n: 陽イオンMの価数

x: 2以上の数

y: 0以上の数

で表すことができる。ゼオライトは骨格由来の均一な細孔を有しており、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 ( $M^{n+}$ ) が保持されている。この特異な構造に起因する吸着能・イオン交換能・触媒能などを利用して、ゼオライトはさまざまな分野で使用されている。中でもハイシリカゼオライトと呼ばれる高 $SiO_2/Al_2O_3$ 比のゼオライトは、高い耐熱性・触媒活性を有し、石油精製・石油化学用触媒、自動車触媒、VOC浄化触媒などの用途で使用されている<sup>1)</sup>。参考として表1に東ソーが製造しているハイシリカゼオライトの製品群を示した<sup>2)</sup>。

自動車触媒分野におけるハイシリカゼオライトの用途として、排ガス中の炭化水素 (HC) のトラップ材料が挙げられる。自動車排ガスは、貴金属触媒により排出HCを燃焼除去しているが、エンジン始動直後の触媒が十分に加温されていない状態 (コールドスタート) では、HCは十分に除去されずに大気中に放出されてしまう。コールドスタート時のHC排出量は、ガソリン車では排ガス総量の7割にも達し<sup>3)</sup>、大気環境保全のために、コールドスタートHCの処理が課題となっている。

対策の一つとして、排ガス浄化システムに吸着剤を組み込み、コールドスタート時のHCを一時的に保持、触媒が加温されてから脱離したHCを触媒に接触させ、浄化する方法が実施されている。自動車搭載という限られた空間、またエンジン運転条件に伴う広範囲の排ガス環境に晒されるため、吸着剤には高い吸着特性と耐熱性の両立が要求される。特に、排ガス中には水蒸気が含まれるため、水蒸気共存下でもHCを選択的に吸着し、触媒が作動する温度までHCを脱着しない吸着保持力が求められる。

ハイシリカゼオライトは、高い耐熱性・疎水性を有しており、HCトラップ剤に適している。本稿では、HCトラップ用ゼオライトの更なる高性能化のため、HC吸着機構について検討を行った結果を紹介する。

## 2. 実験方法

### [1] 試料調製

東ソー製のゼオライト (市販品の他に、実験室で合成したものも含む) を用い、アルカリ金属修飾はイオン交換法によって実施した (イオン交換率はいずれも90~100%)。

なお、本稿ではゼオライト構造はアルファベット3文字 (国際ゼオライト学会で定義される構造コード<sup>4)</sup>) で表記する。カチオン種を構造コードの前に、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比を構造コードの後の括弧内に記載した。

### [2] 性能評価

吸着HCとしてトルエンを選択し、昇温脱離法

表1 東ソーのハイシリカゼオライト製品群

商品名	ゼオライト名	構造コード	$SiO_2/Al_2O_3$ 比	カチオン種
HSZ-300s	Y型	FAU	5~400	Na, $NH_4$ , H
HSZ-500s	L型	LTL	6	K
HSZ-600s	モルデナイト	MOR	18~240	Na, H
HSZ-700s	フェリエライト	FER	18	K
HSZ-900s	型	BEA	27~500	$NH_4$ , H

(TPD; Temperature Programmed Desorption) によって評価した。ゼオライトは加圧成型後、12~20メッシュに破碎して用いた。まずAir500 × 1hrで前処理、室温でトルエン5000ppmC, H<sub>2</sub>O 3%, O<sub>2</sub> 4%, N<sub>2</sub> balanceの混合ガスを吸着させた後、H<sub>2</sub>O 3%, O<sub>2</sub> 4%, N<sub>2</sub> balanceの混合ガスをキャリアとして昇温脱離を行った(昇温速度10 /min)。なお一部の実験では吸脱着ともH<sub>2</sub>Oを除いた。ガスの検出にはFID(水素炎イオン化法)を用いた。耐久処理では、ゼオライトをH<sub>2</sub>O 10%を含む空気流通下で加温処理した。

### [3] 物性評価

結晶化度は粉末XRDの2θ = 22.4° 付近の回折強度から算出した。組成分析にはICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光法)を用いた。吸着水分量は、サンプルを相対湿度80%の室温空気中で水和した後に、熱重量分析で測定した。<sup>27</sup>Al MAS NMRはVarian VXR-300Sを使用し、参照試料には1M AlNO<sub>3</sub>を用いた。4配位Alの量は55ppm付近のピーク面積から求めた。

分子の電荷状態の計算にはCambridge soft社製Chem3DのMOPACを用いた。ハミルトニアンはAM1を利用した。

## 3. 結果と考察

### [1] アルカリ金属交換MFIのトルエンTPD<sup>5)</sup>

各種アルカリ金属で交換したMFIを用いて、トルエンTPDを測定した。吸脱着を水非共存で行ったものを図1、水共存で行ったものを図2に示す。水がない状態では400~700 μmol/g程度のトルエン吸着量を示すが、水が共存すると脱着量は大幅に減少し、15~200

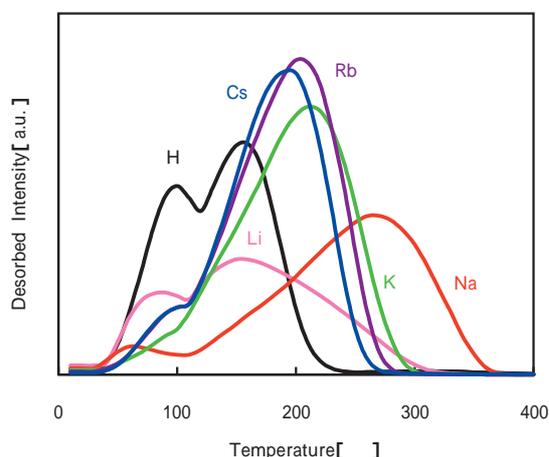


図1 MFI(40)のトルエンTPD(水非共存)

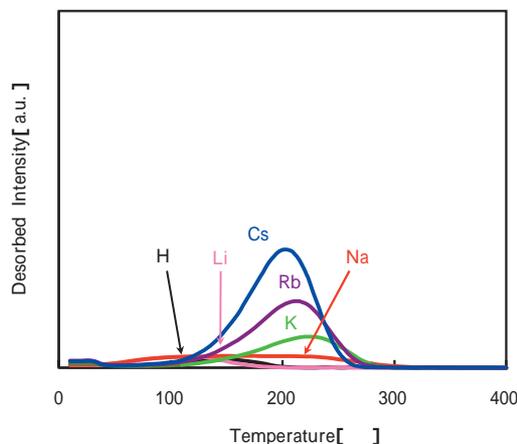


図2 MFI(40)のトルエンTPD(水共存)

表2 MFI(40)のトルエン脱着量 [ μmol/g ]

	H	Li	Na	K	Rb	Cs
水非共存	504	381	478	619	675	609
水共存	15	22	48	62	118	182

μmol/g程度になる(表2)。トルエンと水の競争吸着が生じているものと考えられる。水共存下では、Cs-MFIが特に高い吸着量を示すことが特徴的である。

図1と図2の比較から、図1の脱離ピークは三種類の脱離種が混在していることが示唆される。それらは、100 付近の低温脱離種、200 付近の水の影響を相対的に受けにくい脱離種、そして200 以上の水の影響を受けやすい脱離種である。

### [2] 芳香族とゼオライトの相互作用

アルカリ金属で交換されたゼオライトに芳香族化合物が吸着する際の形態が三種類提唱されている<sup>6)</sup>(図3)。それは、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、である。吸着力はaよりもb, cの状態のほうが強い。またb, cの吸着の割合は、HCの分子構造、ゼオライト構造、共存成分により変化するとされている。

### [3] 吸着状態の推定

3-[2]で述べた吸着形態に基づいて、各脱離種の帰属を試みた。まず、100 付近の低温脱離種は、トルエンの沸点(111 )に近いことから、擬液相からの

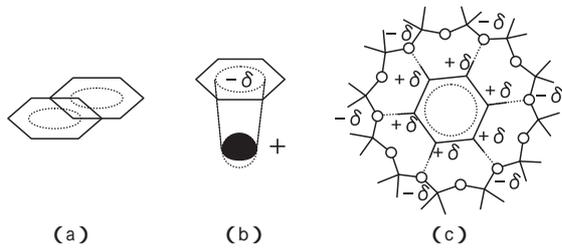


図3 トルエンの吸着状態

脱離と考えられる。200 付近のピークは、図2の脱離量の序列 (Cs > Rb > K > Na > Li > H) がルイス塩基性の序列に対応していることから、ルイス塩基点からの脱離種であることが示唆される。

残った200 超のピークは、ルイス酸点からの脱離種と推測される。このことは、トルエンと水分子の電子状態 (図4) から支持される。200 超の吸着種は水の影響を受けやすいが、これは大きい負電荷を有する水のほうがルイス酸点に優先的に結合するためと理解できる。アルカリ交換MFIでは、ルイス酸性の強いイオン種で交換するほど水の吸着量が増加することも確かめられた (図5)。

一方、ルイス塩基点への吸着は水の影響を受けにくい。トルエンと水の正電荷は同程度であり、また図3

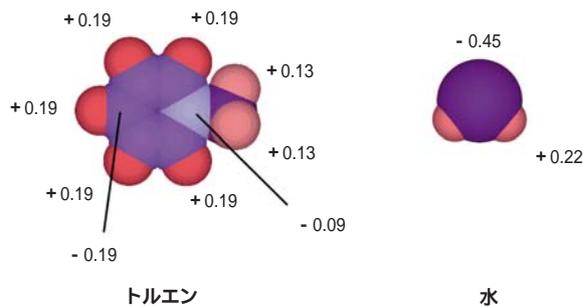


図4 トルエンと水の電子状態

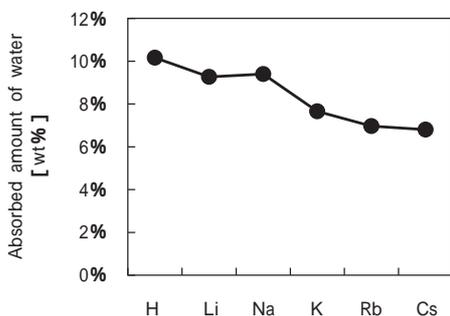


図5 MFI(40)の水分吸着量

のようにトルエンは複数点で吸着するために、水の影響を受けにくいと考えられる。

[4] SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比の影響

Cs-MFIについて、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比の影響を調査した (図6、表3、水共存)。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が高くなるほど、脱離ピーク温度は低下し、吸着量は増加した。脱離温度の低下はCs含量の低下に伴うルイス塩基性の低下、吸着量の増加は疎水性向上の影響と理解できる。

[5] 塩基性とトルエン脱離温度

ここまでの結果から、水共存下ではゼオライトのルイス塩基点の効果的なトルエン吸着サイトとして機能していることが示唆された。塩基性の影響を明確にするため、Sandersonの式 (式1) )によりゼオライト骨格酸素の電荷を求め、水共存下におけるトルエン脱離ピーク温度と比較した (図7)。

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比や交換イオン種が異なるゼオライト全てに共通して、骨格酸素電荷が大きい (=ルイス塩基性が強い) ほど脱離温度が高温化する傾向が観察された。

高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比で疎水性に優れるH-MFI (1880) は効果的なHC吸着剤と考えられるが、交換イオン種や

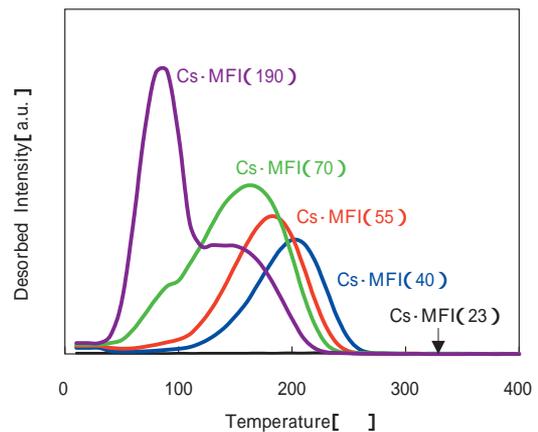


図6 Cs-MFIのトルエンTPD (水共存)

表3 Cs-MFIのトルエン吸着挙動 (水共存)

	トルエン吸着量 [ μ mol/g ]	ピーク温度 [ °C ]
Cs-MFI(23)	8	-
Cs-MFI(40)	182	205
Cs-MFI(55)	232	182
Cs-MFI(70)	361	162
Cs-MFI(190)	444	85

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比の適切な選択により、K・MFI (40)、Cs・MFI (40)、Rb・MFI (40) などでは脱離温度がH・MFI (1880) よりも100 以上高くなることが確認できる。

[6] ゼオライト種の影響<sup>8)</sup>

MFI以外のゼオライトの性能確認のため、Cs交換した各種ゼオライトでトルエンTPDを測定した(図8、水共存)。脱離温度は、ゼオライト骨格酸素の電気陰性度<sup>9)</sup>と相関があり、図7と同じ傾向が確認される。

一方、脱離量はMFI > BEA > MOR > FAUであり、

$$S_{int} = (S_p^p \cdot S_Q^q \cdot S_r^r)^{\frac{1}{p+q+r}}$$

$$Q = \frac{S_{int} - S_Q}{2.08 \times S_Q^{0.5}}$$

S : 電気陰性度  
 S<sub>int</sub> : 化合物PpQqRrの電気陰性度  
 Q : 元素Qの部分電荷

式1 Sandersonの式

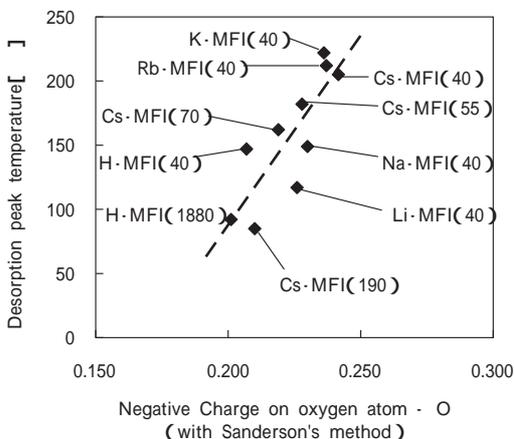


図7 ゼオライト塩基性とトルエン脱離温度(水共存)

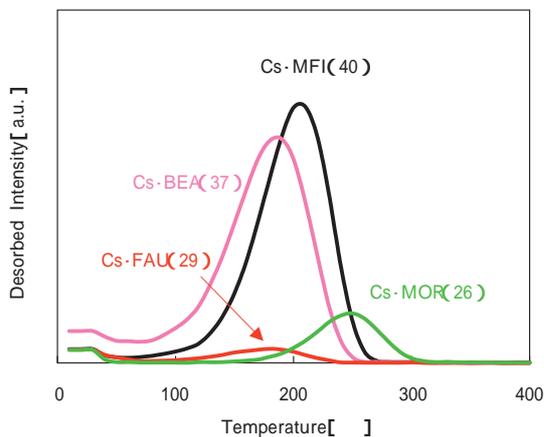


図8 各種ゼオライトのトルエンTPD(水共存)

MFI型の骨格構造が高い吸着量を示した。脱離量の序列は塩基性の序列とは異なっており、吸着量には塩基性だけでなく骨格構造も影響していることが示される。

[7] 耐熱性の評価

自動車排ガス浄化システムへ適用する際、耐熱性は重要な要件の一つである。図8の各試料について、850 × 5hr、1000 × 5hrの耐久試験を行い、トルエンTPDを測定した(表4)。

BEA、MFI共に、850 耐久品はフレッシュ品以上のHC吸着特性を示した。特にMFIは1000 耐久後も劣化が殆ど認められず、MFIが高い耐熱性を有することが明らかになった。

Csイオン交換と耐熱性の相関について検討した結果を表5に示す。H・MFI、Cs・MFI共に850 耐久後の結晶度はフレッシュ品と同じであり、ゼオライト構造は保持されている。一方NMR分析において、H・MFIは耐久後に4配位Alが検出されないのに対し、Cs・MFIは耐久後もフレッシュ品と同等の4配位Alが検出されている。即ち、Csイオン交換品では、熱水条件下でも殆ど脱Alが生じず、骨格Alは安定して存在する。CsはHに比べて電子受容性(ルイス酸性)が小さく、H<sub>2</sub>Oを引き付けにくいためと推測される<sup>10)</sup>。Cs交換はトルエン吸着量の増加や脱離温度の高温化のみでなく、耐熱性向上にも効果があることが明らかになった。

表4 各種ゼオライトのトルエン脱離量 [ μ mol / g ]

	fresh	850 × 5hr	1000 × 5hr
Cs-MFI(40)	182	204	229
Cs-BEA(37)	177	203	1
Cs-MOR(26)	34	5	-
Cs-FAU(29)	15	1	-

(すべて水共存で測定)

表5 Cs交換による耐熱性向上

		tetra-Al [ % ]	crystallinity [ % ]
		<sup>27</sup> Al-NMR	XRD
H-MFI(40)	fresh	100%	100%
	850 × 50hr	0%	94%
Cs-MFI(40)	fresh	100%	100%
	850 × 50hr	94%	99%

(fresh = 100%)

#### 4.まとめ

HCトラップ剤としての利用を考えると、水蒸気共存下で、大量のHCを高温まで保持することが重要な特性となる。水蒸気共存下では、ゼオライトの骨格酸素(ルイス塩基点)が効果的なトルエン吸着点として作用することを明らかにした。

ルイス塩基性は交換イオン種やゼオライト骨格構造によって制御でき、ルイス塩基性の高いイオン(Cs)を導入することで、脱離温度の高温化が可能になる。Csは耐熱性向上にも寄与しているため、Cs修飾ゼオライトは高い脱離温度、吸着量、耐久性を同時に実現することができる。

ゼオライトの種類も耐熱性や吸着特性に影響する。最適なゼオライト種はガス組成や使用条件によって異なり、条件に応じたゼオライトを選択することが重要である。

本稿で検討したCs-MFIは、Cs修飾と、高耐熱性・高吸着量のMFIの特性を兼ね備えた高性能なHCトラップ材料である。本材料が、より高性能な排ガス浄化システムの開発に寄与することを期待する。

#### 参考文献

- 1 a) 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ック(2000)
- 1 b) 板橋慶治、ゼオライト、20、3、89(2003)
- 1 c) 西村陽一、ゼオライト、20、4、141(2003)
- 1 d) M. Nakano, H. Ogawa, K. Itabashi、東ソー研究報告、45、29(2001)
- 1 e) 小林渉、高光泰之、中野政雄、東ソー研究報告、49、77(2005)
- 2) 東ソーHP <http://www.tosoh.co.jp/zeolite/>
- 3) 平成17年度PRTR届出外推計資料  
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 4 a) Ch. Baerlocher *et al.*, Atlas of zeolite framework types 5th revised edition, Elsevier(2001)
- 4 b) International Zeolite Association  
<http://www.iza-online.org/>
- 5) 有賀耕、小川宏、吉田智、佐藤公一、中野雅雄、第18回ゼオライト研究発表会予稿集、O21(2001)
- 6) Bao-Lian Su *et al.*, Adsorption, 6, 61(2000) and references therein.
- 7) W. J. Mortier, J. Catalysis, 55, 135, (1978)

8) Y. Takamitsu *et al.*, Proc. of 15th IZC, R-08-02(2007)

9) Karin A. *et al.*, zeolites, 8, 273(1988)

10) 岡秀行、笠原泉司、小川宏、中野雅雄、日本化学会第84回春季年会予稿集、3L1-32(2004)