

《 解 説 》

自動車触媒システムへのゼオライト利用

加藤克昭, 永田 誠, 小林武史

エヌ・イー ケムキャット株式会社

今日、ほぼ全てのガソリン自動車には三元触媒が広く普及し、環境への寄与は誰もが認めるところとなっている。しかしながら、近年の環境に対する関心の高まりから自動車排気ガス用の触媒には新たな機能が要求されるようになってきた。そのような要求に応えるための一つの材料として、ゼオライトの利用が検討されてきた。ガソリン自動車では、エンジン始動時に排出される炭化水素(HC)を一時的にゼオライト上に吸着し、三元触媒が機能する温度になってから脱離して浄化するHCトラップ触媒が検討されてきた。現状では、吸着したHCの脱離温度は三元触媒の活性開始温度よりも低く、そのままでは脱離HCは十分に浄化されないが、排気システムの工夫により、近年、実用化されるに至った。また、いままで触媒が装着されていなかったディーゼル車でも昨今の排気ガス規制強化に伴い、触媒の使用が不可欠になりつつある。これらの規制に対して、ディーゼル自動車に使用される触媒にゼオライトは大きなウエイトを占める材料である。ディーゼル自動車の場合、ゼオライトに求められる機能は酸素過剰雰囲気下での窒素酸化物の還元浄化である。ゼオライトは反応場の提供および還元剤として、HC-SCRの場合はHCを、尿素-SCRの場合はNH₃をトラップする役割を担うと考えられている。また、ディーゼル自動車の場合、ガソリン自動車よりも排気温度が低く、ガソリン自動車と同様にゼオライトのHCトラップ機能も利用されている。

ガソリン及びディーゼル車の排気ガス浄化触媒の材料として広く利用されるためには、耐熱性の改良など多くの課題が残っており、排気システムとのマッチングが不可欠である。

1. 緒言

1960年代に始まる急激な工業化とモータリゼーションに伴い大気汚染が深刻化した。これを期に1970年代半ばから、アメリカおよび日本では排気ガス規制が導入され¹⁾、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NO_x)の排出が規制されるようになった。膨大な研究の結果、エンジンを理論空燃比に制御することを可能にするジルコニア酸素センサー²⁾と三元触媒を組み合わせることで、CO、HC、NO_xを同時に浄化できるようになった³⁾。今日では、ガソリン自動車にはほぼ例外なく三元触媒が搭載されるようになり、自動車排ガス用触媒の環境への寄与は高く評価されるようになった。しかし、大都市圏では環境基準が十分に達成されていない地域が多

く残っており、特に排気ガス中のHC排出規制は段階的に強化されている。また、地球温暖化に対する関心の高まりから、燃費に優れたディーゼルエンジン及びガソリンリーンバーンエンジンが注目されてきている。これらを背景として、自動車排気ガス用触媒には更なる性能向上と新しい機能が求められるようになってきた。

2. HC排出の低減

排気ガス中で規制の対象となっている三成分の中でも特に、光化学スモッグの発生原因となるHCおよびNO_xに関しては、一段と厳しくその排出が規制されている。表1に米国カリフォルニア州におけるガソリンエンジンの排気ガス規制値の変遷についてまとめた。これらの規制値は定められた走行パターン(図1)⁴⁾を用いた際の排出量を重量基準(g/mile)で規制している。これまでHCを中心に規制が強化されてきたが、SULEV規制では更に厳しい値となっている。

〒410-0314 沼津市一本松678

エヌ・イー ケムキャット株式会社

沼津事業所 第三工場 技術部 研究開発課

表1 カリフォルニア州排ガス基準

排ガス成分	1993年	TLEV	LEV	ULEV	SULEV
NMOG	0.25	0.125	0.075	0.04	0.008
NO _x	0.4	0.4	0.2	0.2	0.02
CO	3.4	3.4	3.4	1.7	1.0

- ・単位 (g/mile)
- ・NMOG : Non-methane Organic Gas
- ・LEV : Low Emission Vehicle
- ・TLEV : Transient LEV
- ・ULEV : Ultra Low Emission Vehicle
- ・SULEV : Super Ultra Low Emission Vehicle
- ・TLEV/LEV/ULEV 規制 : 1995年より段階的に導入 (8万マイル耐久後の保証値)
- ・SULEV 規制 : 2003年以降に導入 (12万マイル耐久後の保証値)

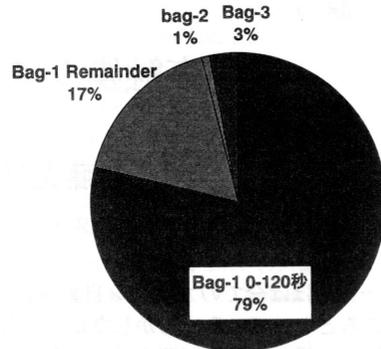


図2 FTPモードでのHCの排出内訳

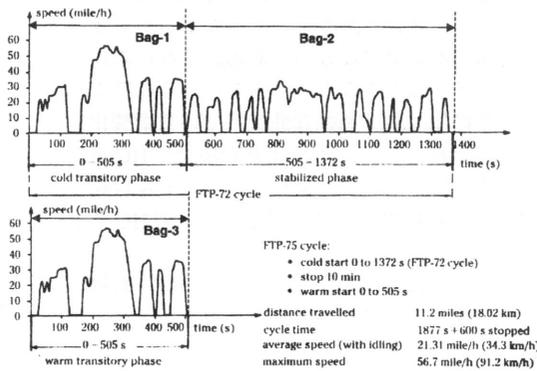


図1 カリフォルニア州の走行パターン (FTPモード) 4)

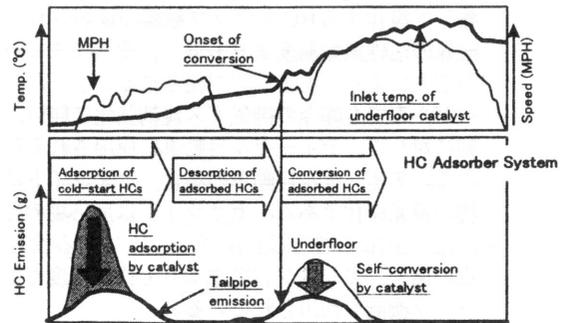


図3 HC吸着システムによる排出低減のメカニズム7)

主に未燃焼のガソリンに由来するHC排出は、図1に示した走行モードにおいて、特にエンジン始動直後の120秒間で全体の約80%を占めることが分った(図2)。したがって、HCの排出量を低減するには、エンジン始動直後の排出を減らすことが不可欠である。しかし、三元触媒が十分な浄化性能を発揮するにはある温度以上に暖められることが必要であるが、エンジン始動直後では触媒が機能を発現するまでには暖められていない。そこでヒーターによって触媒を暖める電気加熱触媒なども盛んに検討されたが⁵⁾、バッテリーにかかる負荷や、部品点数が多くなるなどの問題があり、非常に限られた範囲での実用化にとどまっている。

2.1 HC吸着触媒

この冷間時のHCを低減するために、触媒が機能するまでは排出されるHCをゼオライトのような多

孔性の材料で一時的に吸着し、温まったところで脱離する吸着HCを活性化した三元触媒で浄化するというシステムが検討されてきた⁶⁾。図3にHC吸着触媒を使用した際の概念とHC排出挙動を示す⁷⁾。このシステムが効率的に機能するためには、HC吸着材が1)多くのHCを、2)より高い温度まで吸着し、触媒の浄化性能が3)低い温度で機能すること、が重要である。

2.2 ゼオライトによるHCの吸着

ゼオライトによるHC吸着は、細孔内へ拡散したHCがAI近傍の局在化した静電場とHCの極性に起因する。HCが細孔内に拡散することから、ゼオライトの細孔径とHC分子サイズが関係してくる。冷間始動時にエンジンから排出されるHC種は、オレフィン、パラフィン、芳香族が約30%ずつで、残りがメタンである(図4)⁸⁾。これらのHC種とゼオライト種の間で吸着特性の関係が調べられた結果、細孔径がHC分子の直径+0.1nmの時にHCは最もよく捕集されるという報告がある⁹⁾。また、極性のより高い水

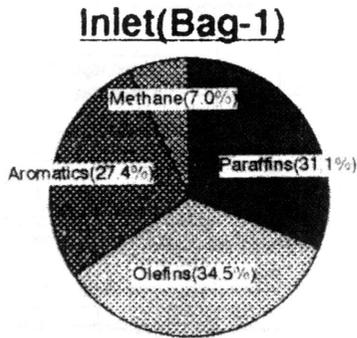


図4 エンジン始動時における排出HC種の内訳⁸⁾

が存在する場合、吸着サイトには水が優先的に吸着されるためHC吸着性能は低下する¹⁰⁾。水蒸気の共存によるHC吸着性能の低下を抑制するため、様々なカチオンでゼオライトをイオン交換してHCと水の選択性を調整する事も試みられた。ゼオライトのHC吸着特性はイオン交換された金属種により大きく異なり、Pdをイオン交換することで吸着性能が大幅に向上したことが報告されている¹⁰⁾。また、HC吸着触媒の前側に、“水トラップ”を配することなども検討された¹¹⁾。

一方、HCは保持力の弱い物理吸着により捕集されているため、触媒温度や触媒容量の影響を強く受ける¹²⁾。吸着されたHCが効率良く浄化されるには、触媒が活性化するまで保持される必要がある。吸着HCの脱離に関しても、材料面からの研究がなされており、ゼオライトの細孔径や骨格構造が影響する事がわかっている⁷⁾。またカチオンのイオン交換によっても、脱離特性が変わってくる¹⁰⁾。

ゼオライトの劣化

HC吸着触媒におけるゼオライトの劣化要因としては、熱によってゼオライトの結晶構造が崩壊し、HC吸着機能が失われることといわれている¹³⁾。自動車への使用を考えると、水蒸気の共存下で800℃以上の熱に曝されることが想定されるので、このような厳しい条件下で骨格構造を保つゼオライトが要求されている。ゼオライトの耐水熱性はその結晶構造やSi/Al比に依存し、その比が高い方が耐熱性には有利であるといわれているが、1,100℃程度までは吸着性能は著しい劣化はないという報告もなされている⁹⁾。

吸着特性の劣化の一方、脱離特性の劣化も考える

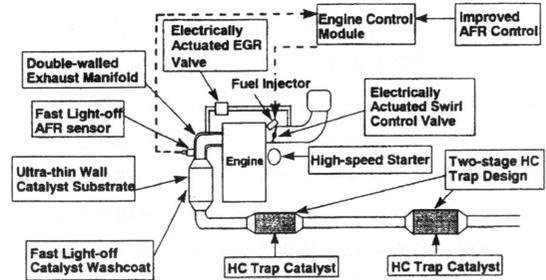


図5 日産セントラCAの排気後処理技術¹⁴⁾

必要がある。この場合の劣化とは、吸着HCが容易に脱離するようになるということである。この劣化については、耐久後では脱Alが起ることで疎水性が向上し、ゼオライトと吸着HCの相互作用が弱くなるためと考えられている¹⁰⁾。

HC吸着触媒の実用化

1990年代前半から研究が続けられてきた、ゼオライトを用いたHC吸着触媒は1999年になってようやく実用化された。また2000年には、世界でもっとも厳しい規制であるカリフォルニア州のSULEV規制を初めてクリアし、「道路周辺の大気よりも排気ガスの方がきれい」という清浄性を実現した(図5)。これらの排気システムでは、脱離HCの浄化率を向上させるため、材料以外の面から様々な工夫がなされている。触媒を担持するセラミックの担体のセルを粗くし、触媒内を通過する排気ガスの線速度を下げる方法や¹²⁾、2個のHC吸着触媒を直列で使い、前側の触媒から脱したHCを、下流に配したHC吸着触媒で再度吸着し浄化するという方法である¹⁴⁾。

HC吸着触媒におけるゼオライト利用の課題

HC吸着触媒は長年の研究を経て、様々なシステムとの組み合わせによりようやく実用化に至った。しかし、広く一般的に使われるには、材料としての特性の向上が不可欠である。そのうちでも、HCの脱離特性、特に温度に対する脱離挙動の改善がもっとも重要な課題であろう。

3. ディーゼルエンジン用ゼオライト触媒

近年ディーゼル車の排ガス規制はヨーロッパ、米国、日本において急激に厳しくなり、規制スケジュールも前倒しで実施されようとしている。日本においては2003年からPM (Particulate matter: いわゆる煤)を主とした新短期規制が始まり、2005年から

は更なるPM排出量の低減, 特に厳しい窒素酸化物の排出量の規制が始まろうとしている¹⁵⁾。これらの規制に対して, ディーゼル車に使用される触媒にゼオライトは大きなウエイトを占める材料である。

ゼオライトが含まれるディーゼル車用触媒は多様であり, ゼオライトもその使用される触媒種によりその役割, 求められる特性が異なる。排ガス中の炭化水素, 一酸化炭素, 酸化窒素, PMの4種類の公害物質を同時に浄化する触媒には酸化窒素を還元する場としてのゼオライトが添加されている。炭化水素, 一酸化炭素を主として酸化する触媒においては触媒温度がまだ低く, 活性が立ち上がっていない場合, あるいは炭化水素が過剰に触媒上に供給されたときに一時的に炭化水素を吸着し, 触媒温度が活性温度域になった際, また, 触媒上の炭化水素濃度が一定濃度以下になった際に触媒作用による酸化にて, 温度, ガス雰囲気が過渡的に変化した場合も総合的な炭化水素浄化率を向上させる。尿素-SCR (Selective Catalytic Reduction: 選択還元) 触媒においては尿素が加水分解された際に生じるアンモニアを還元剤とし, 酸化窒素を選択的に還元する。

ディーゼル車に使用される触媒は水熱条件 (水分は6~10%程度, 温度は700℃程度まで) にさらされ, また軽油中に含まれる硫黄分のため硫黄被毒を受ける。劣化したゼオライトの解析手法として, 水熱耐久性は固体NMRによるSi/Al比の分析, 硫黄被毒に関してはXRF, EPMA等による複合的な分析手法が用いられる。

ここでは現在使用されている, あるいは今後使用される可能性のあるゼオライトを含むディーゼル車用触媒, 及びそれらの耐久性評価方法について紹介する。

3.1 4-way 触媒

ディーゼル排ガス中には炭化水素, 一酸化炭素, 酸化窒素, PMの4種類の公害物質が含まれており, これらを同時に浄化するタイプの触媒が4-way触媒と呼ばれる。ディーゼル車の排ガスは基本的に酸化雰囲気 (空気過剰) のため, 炭化水素, 一酸化炭素, PMの酸化には有利であるが, 酸素過剰の条件下で窒素酸化物を還元するのは容易ではない。この酸化雰囲気において炭化水素を還元剤として窒素酸化物を選択的に還元 (HC-Selective Catalytic Reaction,

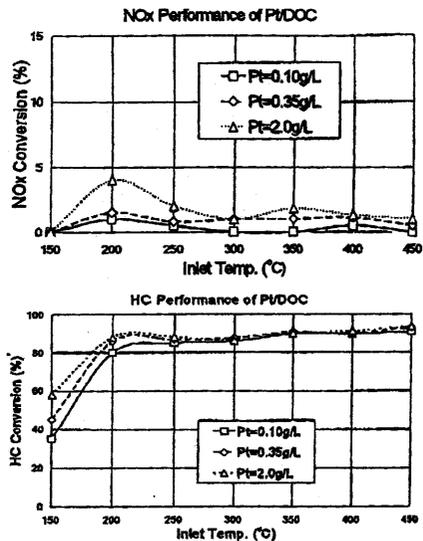


図6 各種酸化触媒のNO_x及びTHC転化率の比較¹⁸⁾。燃料: 軽油 (S=0.05 wt%)。DOC: Diesel Oxidation Catalyst

以下HC-SCRと略)する触媒としてPt/ZSM-5触媒, Cu-ZSM-5触媒, Ir系触媒, Pt/Al₂O₃系触媒等が検討されている¹⁶⁻²⁰⁾。

4-way 触媒によるNO_x浄化特性

4-way触媒を成立させためには, 窒素酸化物の低減が課題であり, より実用的なNO_x還元反応を選定することが重要である。ディーゼル排ガスは酸素過剰と同時にHC濃度がNO_x濃度よりも相対的に低く, 高いNO_x浄化性能が得にくいという問題があるが, 一部の車両に採用されている。図6及び図7に示すようにゼオライトとして選択したY-zeoliteあるいはZSM-5からなるPt担持触媒と一般的な酸化触媒であるPt/Al₂O₃をPassive条件下にてエンジン評価すると酸化触媒ではNO_x浄化性能がほとんど発現しないが, Pt/ZSM-5では200℃から250℃の温度領域にて10%以上のNO_x浄化性能が発現する¹⁸⁾。Pt担持量が同等な場合, Pt/ZSM-5と酸化触媒の見かけ上のHC浄化特性は同等であるが, Pt/ZSM-5上に活性化された炭化水素種がNO_x浄化性能に寄与したものと考えられている。また, HC浄化性能が同等にもかかわらずPt/Y-zeoliteでもNO_x浄化性能は発現しない。ゼオライト上の酸性度や細孔構造の相違によりゼオライト上に吸着された還元剤である炭化水素に関して微視的なHC/NO_x比の相違やより還元性の高い炭化水素

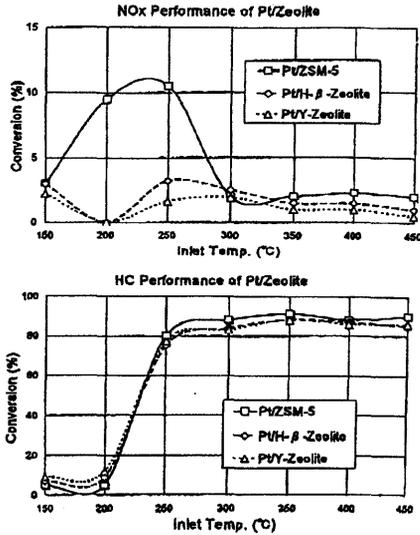


図7 各種Pt/ゼオライト触媒のNO_x及びTHC転化率の比較¹⁸⁾。Pt担持量：0.35g/L，燃料：軽油(S=0.05 wt%)

種の生成に寄与しているものと推定されている。

4-way 触媒の問題点

一般的にPassive条件下ではディーゼル排ガス中のHC/NO_x比は3より低いが、HC-SCRの場合、排ガス中への炭化水素の追加添加はNO_x浄化率の向上には有効である(図8)¹⁸⁾。しかしながら、還元剤である炭化水素の追加添加には、ディーゼルエンジンにて重要な燃費悪化の問題と同時にその他のPM、炭化水素及び一酸化炭素の浄化についても総合的に考慮する必要がある。また、活性金属としてIrや卑金属を選定した場合、そのNO_x浄化性能の発現温度が高いために窒素まで還元可能であるが、Pt系触媒の場合はN₂O副生の危惧があり、その抑制が重要である。

3.2 HC-trap タイプの酸化触媒

ディーゼル車において実際に触媒が使用される場合、ディーゼル車の走行条件(すなわち、速度、負荷条件、等)により触媒の温度、触媒上のガス雰囲気は過渡的に変化する。炭化水素、一酸化炭素を主として酸化する触媒においてこのような過渡条件下で効率的に炭化水素を浄化しようとする際、ゼオライトが触媒に添加される。ゼオライトは触媒温度がまだ低く、活性が立ち上がっていない場合(例えばエンジンが冷えた状態からの車の走り始め)、一時的

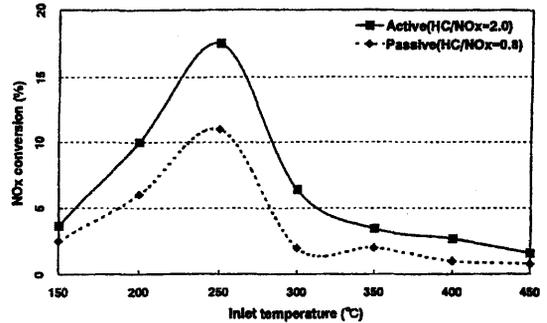


図8 Pt/ゼオライト触媒におけるHC添加効果¹⁸⁾

に炭化水素を吸着し触媒温度が活性温度域になった際、炭化水素を燃焼する。あるいは炭化水素が過剰に触媒上に供給されたときには浄化しきれない炭化水素を吸着しておき、触媒上の炭化水素濃度が一定濃度以下になった際に触媒作用により酸化することにより温度、ガス雰囲気が過渡的に変化した際の総合的な炭化水素浄化率を向上させる²¹⁻²⁴⁾。

当該機能に関しては、特にガソリンエンジンでのコールドスタート時に排出される炭化水素の吸着用として実用化されており、排出される炭化水素の炭素数に対して最適なゼオライトが選定されている。当該機能に関しては、ECモードと呼称される過渡運転評価を前提とするヨーロッパ向けの乗用車用触媒のみならず、1199モードと呼称される北米のトラック用過渡運転評価に対しても有効である²¹⁾。

3.3 尿素-SCR触媒

尿素-SCRは尿素が加水分解したときに生じるアンモニアを還元剤として窒素酸化物を還元する触媒である²⁵⁾。この際、尿素水はエンジンからテールパイプまでの排気管でSCR触媒直前で最適なNH₃/NO比でスプレーすることにより供給される。触媒としては各種金属元素でイオン交換された各種ゼオライト(ZSM-5、等)が用いられるが、一般的に水熱条件下での安定性が問題となる。ここではアンモニアを還元剤としたSCR触媒の活性、メカニズムについて記述する。

NH₃-SCRによるNO浄化特性

Maら²⁶⁾によりFe-ZSM-5とCu-ZSM-5のアンモニアによるNO選択還元特性が報告されている(図9)。ここでFe-ZSM-5はFeCl₃とH-ZSM-5を出発原料として調製されている。NO浄化活性立ち上がりに関

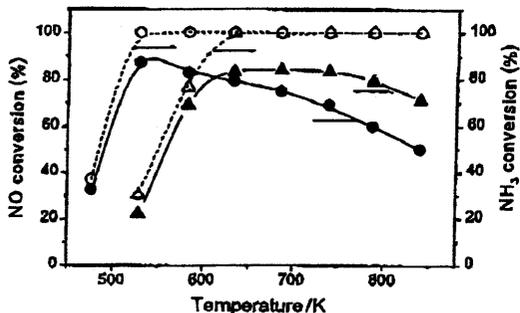


図9 NOのNH₃による選択還元特性。(○, ●) Cu-ZSM-5-14-220, (△, ▲) Fe-ZSM-5-14-300。ガス条件; 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 2 % O₂, balance He, SV = 304,000 hr⁻¹ 14)

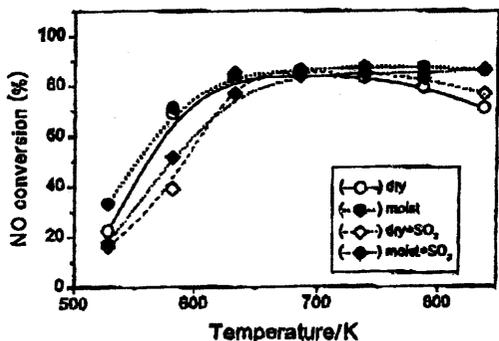


図10 Fe-ZSM-5における水とSO₂のNO活性に対する影響。ガス条件; 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 2 % O₂, balance He, SV = 304,000 hr⁻¹。湿度条件: dry 乾燥, moist 2.5 % H₂O添加, +SO₂ 200 ppm SO₂添加¹⁴⁾

してはCu-ZEM-5の方がFe-ZEM-5よりも低温活性が80℃ほど優れているが、高温活性に関してはFe-ZSM-5の方が優れている。Fe-ZSM-5は573 Kから823 Kの広い温度域に渡って75 %以上の高いNO浄化活性を示し、その耐久性も優れる。NO浄化活性は水、SO₂の存在により促進されるが低温においてはSO₂は被毒による活性低下を引き起こす(図10)。Fe-ZSM-5は比較的耐久性を有し、広い温度ウィンドウを示すが、低温活性に劣るため、評価モードによってはこの点を改善する必要があるものと考えられる。NH₃-SCRにおけるNO/NH₃吸着温度特性

Fe-ZSM-5のアンモニアによるNO浄化に関してはTPD (Temperature Programmed Desorption), TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction) によ

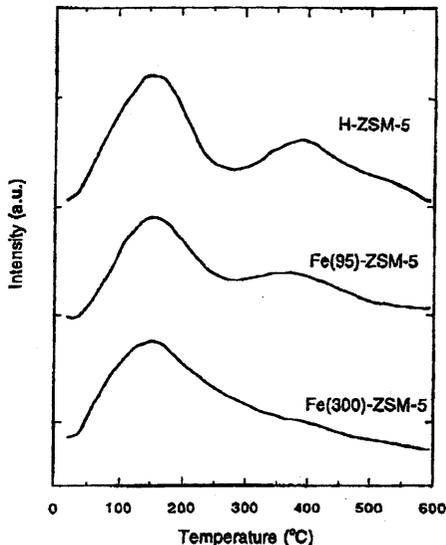


図11 H-ZSM-5およびFe-ZSM-5のNH₃-TPDプロファイル (Feの括弧内の数字はFeの交換レベル)。サンプルは25℃, NH₃/He中で前処理をした後測定²⁷⁾

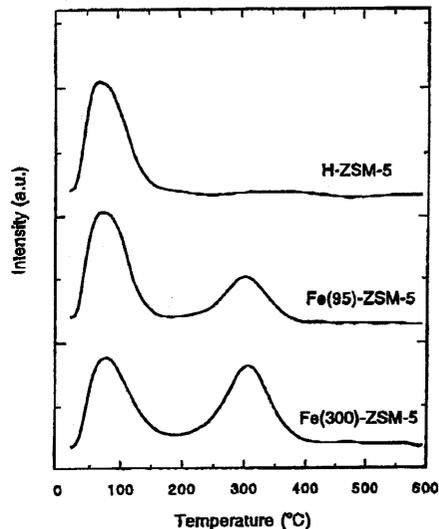


図12 H-ZSM-5およびFe-ZSM-5のNO_x-TPDプロファイル (Feの括弧内の数字はFeの交換レベル)。サンプルは500℃, NO + NO₂/He中で前処理をした後測定²⁷⁾

ってゼオライトからのNO脱離温度挙動、表面でのNO-NH₃の反応温度挙動が検討されている²⁷⁾。TPDの結果によるとFe-ZSM-5においてNO_xとNH₃は両者ともFe-ZSM-5上に吸着し、その量はFeの交換率によって大きくは影響されない(図11, 12)。Fe含有

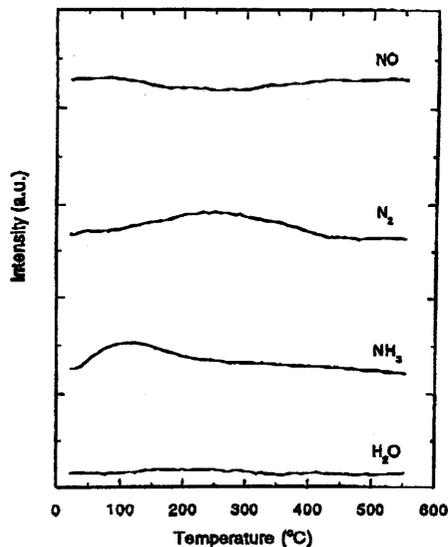


図13 Fe(95)-ZSM-5のTPSR プロファイル。室温にて1000 ppm NH₃/He に1.5 hr 暴露した後に1000 ppm NO/He 中で測定²⁷⁾

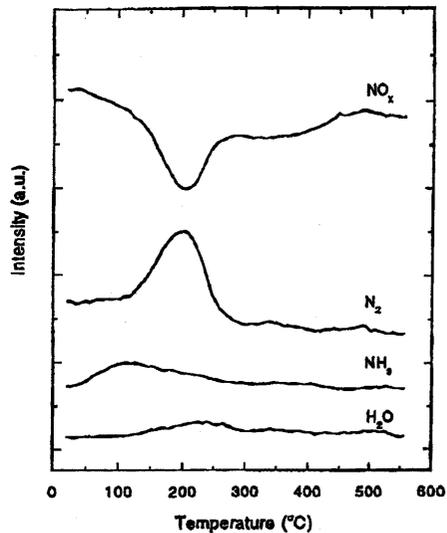


図15 Fe(95)-ZSM-5のTPSR プロファイル。室温にて1000 ppm NH₃/He に1.5 hr 暴露した後に1000 ppm NO + 2 % O₂/He 中で測定²⁷⁾

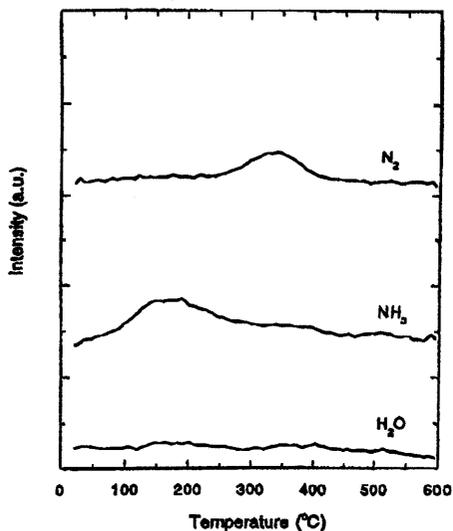


図14 Fe(95)-ZSM-5のTPSR プロファイル。室温にて1000 ppm NH₃/He に1.5 hr 暴露した後に2 % O₂/He 中で測定²⁷⁾

量を増加させると化学吸着したNO_x (主としてFeサイトに結合したNO₂) は増加し、一方、化学吸着したNH₃ (主としてBrønsted 酸上のNH₄⁺) はFeイオンによるプロトンの置換によって減少する。TPSRの結果、Fe-ZSM-5上に吸着したNH₃はNO、O₂、

NO + O₂、NO₂と反応しH₂O、N₂そして/あるいはN₂Oを生成する (図13-15)。その反応活性の順序はNO₂ ~ NO + O₂ > NO > O₂である。

Fe-ZSM-5のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ESR (Electron Spin Resonance), H₂-TPR (Hydrogen TPR) によるFeカチオンの状態解析, FT-IRによるNOおよびNH₃の吸着挙動温度特性評価が検討されている²⁸⁾。XPS, ESR解析の結果、Feカチオンは主に4配位のFe³⁺の状態が存在している。そしてこのFe³⁺は水素により300~600℃の温度で部分的にFe²⁺イオンに還元される。しかしながら、500℃において酸素が供給された場合、酸化は可逆的に起こる。

FT-IRによりFe-ZSM-5上のNO、NH₃の吸着温度特性が検討された。30℃、NO/O₂雰囲気処理され、He中で100℃に加熱されたFe-ZSM-5上で1682 cm⁻¹ (N₂O₃)、1575 cm⁻¹ (nitrate) のピークは減少し、1614 cm⁻¹ (NO₂) のピークが若干増加した。これは100℃において上記2種の吸着分子がNO₂に転換したためと考えられる。さらに温度を300、400℃と上げるとNO₂のピークは減少し、消滅した(図16)。しかしながら、NO/O₂雰囲気下では400℃においてもNO (200℃でのNO (1876 cm⁻¹) が400℃では1906 cm⁻¹と1852 cm⁻¹にスプリット) /NO₂ (200℃での

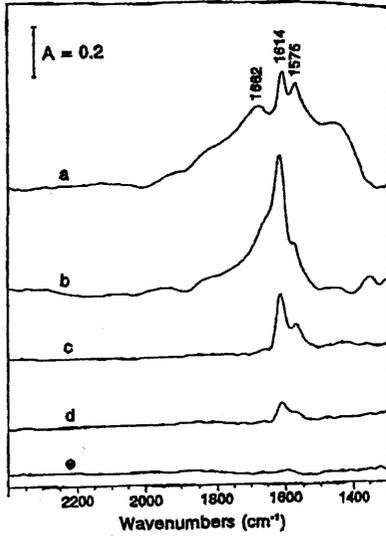


図16 Fe-ZSM-5におけるIRスペクトル。30℃で30 min, 1000 ppm NO + 2 % O₂/He中処理した後Heでバージ。(a) 30℃, (b) 100℃, (c) 200℃, (d) 300℃, (e) 400℃²⁸⁾

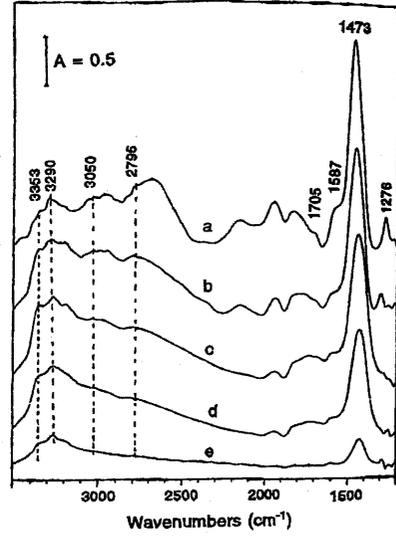


図18 Fe-ZSM-5におけるIRスペクトル。30℃で30 min, 1000 ppm NH₃/He中処理した後Heでバージ。(a) 30℃, (b) 100℃, (c) 200℃, (d) 300℃, (e) 400℃²⁸⁾

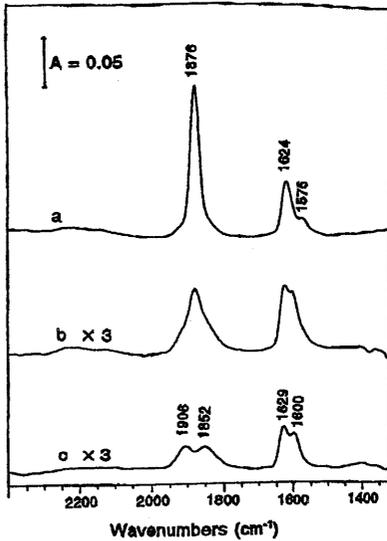


図17 Fe-ZSM-5におけるIRスペクトル。1000 ppm NO + 2 % O₂/He中で測定。(a) 200℃, (b) 300℃, (c) 400℃²⁸⁾

NO₂ (1624 cm⁻¹) が1629 cm⁻¹と1600 cm⁻¹にスプリット)種がFe-ZSM-5上に存在することが示唆された(図17)。NH₃においては1473 cm⁻¹のBrønsted酸上に化学吸着したNH₄⁺などは室温から

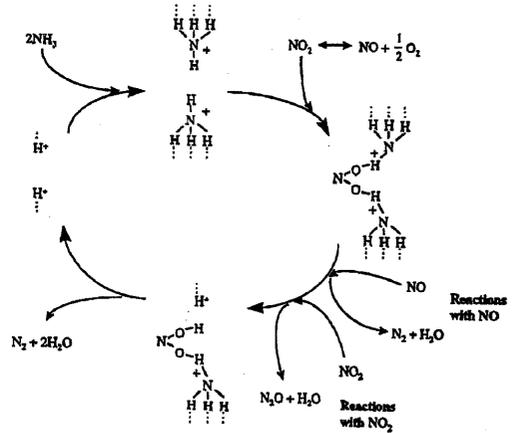


図19 SCRにおけるゼオライト上のNO_xとNH₃の反応メカニズム²⁹⁾

300℃まではある程度の量が吸着し、400℃においても若干の吸着が認められた(図18)。

NH₃-SCRにおけるNO浄化反応機構

NH₃-SCRのNO浄化機構に関する提案もなされている²⁹⁾。図19に示されたゼオライト上でのNO_xとNH₃の反応機構においては下記の四つの点が留意されている。

- i) SCRにおける反応の量論性 (すなわち NO:NH₃:O₂=4:4:1)

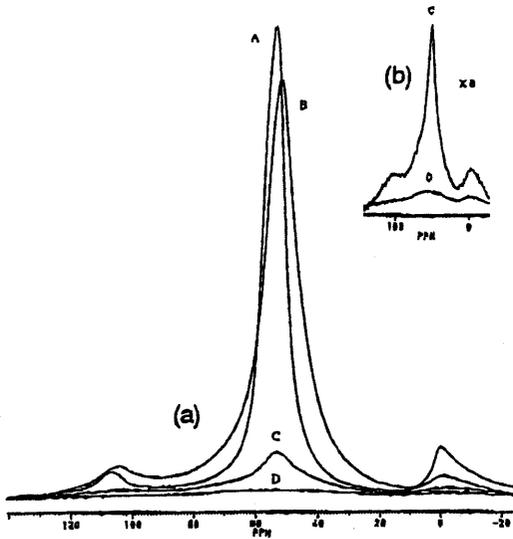


図20 (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ のZSM-5における ^{27}Al のMAS n.m.r.スペクトル。700℃における水熱処理前後。(A) Fresh H-form, (B) Fresh Cu-exchanged, (C) steamed Cu-exchanged, (D) steamed H-form。(b) (C)(D)の拡大³⁷⁾

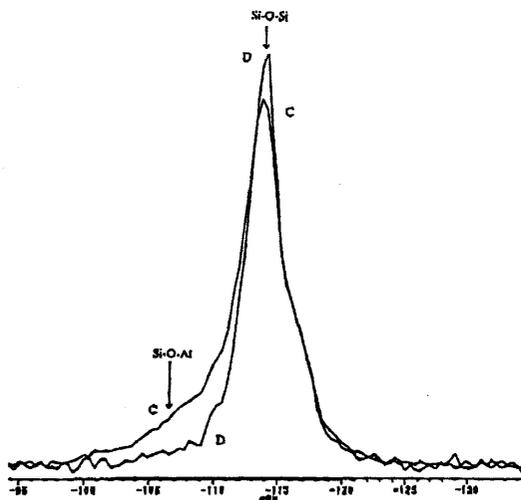


図21 (C)及び(D)における ^{29}Si のMAS n.m.r.スペクトル³⁷⁾

- ii) NO還元中の N_2O 生成がないこと
 - iii) NO_2 還元中の N_2O 生成
 - iv) NO/NO_2 比が1:1時の活性の増大
- 反応メカニズムについては他の文献も多数出ているので参考にされたい³⁰⁾。

ゼオライト触媒の評価方法

既にディーゼル触媒に使用されるゼオライトの評

価方法としてTPDによるゼオライト上のNO, NH_3 の吸着温度特性の評価, TPSRによるNO/ NH_3 の反応温度特性の評価, XPS, ESR, H_2 -TPRによるFe-ZSM-5におけるFeカチオンの状態解析, FT-IRによる表面吸着挙動の解析について述べた。ここではNMRによるゼオライトの構造安定性評価について記述する。

ゼオライトはSi/Alの酸化物を基本組成とし、その各種耐久処理を受けた後の構造安定性はNMR測定によるSi/Al比を測定することにより評価される³¹⁻³⁷⁾。ゼオライトの脱アルミ(De-alumination)により、Brønsted酸の吸着サイトの減少が起こればSCR触媒の活性低下に結びつく。図20と図21はCu-ZSM-5の ^{27}Al , ^{29}Si -MAS n.m.r.を測定したものである³⁷⁾。プロトンタイプ、およびCuイオン交換ZSM-5とも700℃での水熱処理後は54 ppmのピークが急激に減少していることから脱アルミが進んでいることがわかる。各々の脱アルミ度合いはそれぞれ96.7%, 75%であった。 ^{29}Si の測定の結果、106 ppmのSi-O-Alピーク強度に関してはCuイオン交換ZSM-5の方がプロトンタイプのZSM-5よりも高いことからCuイオン交換ZSM-5の方が耐久性のあることが裏付けられた。

3.4 将来の展望

国内、国外でのディーゼル車排ガス規制強化の流れの中、国内においては新長期規制の導入が2005年に2年間前倒しになり、ディーゼル各社は排ガス中の炭化水素、一酸化炭素、PMの浄化もさることながら酸化窒素の浄化技術開発に注力している。酸化窒素の浄化技術においては燃料である軽油中の硫黄濃度が触媒の劣化に大きな影響を及ぼすが、2003年から50 ppm以下の軽油が供給されることが確定している。

新長期規制の厳しい排ガス規制に対応した窒素酸化物の低減技術として、比較的エンジン排気量の小さいものから中位のものまでは NO_x 吸蔵触媒、比較的大きなものには前述した尿素-SCRが有望な技術であると考えられている。このうちゼオライトを使用する尿素-SCRに関しては評価モードとして採用される比較的溫度域の低いトランジエントモードに対応するための活性低温化、ゼオライト上に吸着したアンモニアの脱離によるアンモニアスリップが改善されなければならない点となるであろう。

4. 結語

ゼオライトはその特異なHCやNH₃の吸着機能にて自動車用排ガス浄化用触媒の機能材料として欠くことできない材料となっている。今後もガソリン及びディーゼル車の排気ガス浄化触媒の材料として広く利用されるためには、耐熱性の改良など多くの課題が残っており、排気システムとのマッチングが不可欠である。

文 献

- 1) T. Hules, "Evolution of Federal Light-duty Mass Emission Regulations", SAE Paper No.730554 (1973).
- 2) G. Engh, "Development of the Volvo Lambda-Sound System", SAE Paper No.770295 (1977).
- 3) E. Koberstein, "Characterization of Multifunction Catalyst for Automotive Exhaust Purification", SAE No.770366 (1977).
- 4) P. Degobert, "Automobiles and Pollution", Society of Automotive Engineering, Inc., p.101-151 (1996).
- 5) P. Langen, M. Theissen, J. Mallong, and R. Zielinski, "Heated Catalytic Converter Competing Technologies to Meet LEV Emission Standards", SAE paper No.940470 (1994).
- 6) M. J. Heimrich, L. R. Smith, and J. Kitowski, "Cold-Start Hydrocarbon Collection for Advanced Exhaust Emission Control", SAE paper 920847 (1992).
- 7) S. Yamamoto, K. Matsushita, S. Etoh, and M. Takaya, "In-line Hydrocarbon (HC) Adsorber System for Reducing Cold-Start Emissions", SAE paper No.2000-01-0892 (2000).
- 8) T. Yamada, K. Kayano, and M. Funabiki, "The Effectiveness of Pd for Converting Hydrocarbons in TWC Catalysts", SAE paper No.930253 (1993).
- 9) T. Kanazawa and K. Sakurai, "Development of the Automotive Exhaust Hydrocarbon Adsorbent", SAE paper No.2001-01-0660 (2001).
- 10) 池田卓弥, 増田強志, 金坂浩行, 沢本国章, 向井恒三郎, "エンジン排気中HCの吸着材の調整とその特性", 日産技報, 54 (1994).
- 11) T. H. Ballinger, W. A. Manning, and D. S. Lafyatis, "Hydrocarbon Trap Technology for the Reduction of Cold-Start Hydrocarbon Emissions", SAE 970741 (1997).
- 12) 山本伸司, 高谷真弘, 上久保真紀, 松下健次郎, "HC吸着触媒を用いたコールドエミッション低減技術-第3報", 自動車技術会前刷集, No.105-00 20005504 (2000).
- 13) B. H. Engler, D. Lindner, E. S. Lox, K. Ostgathe, A. Schafer-Sindlinger, and W. Muller, "Reduction of Exhaust Gas Emission by Using Hydrocarbon Adsorber Systems", SAE paper No.930738 (1993).
- 14) K. Nishizawa, S. Momoshima, M. Koga, and H. Tsuchida, "Development of New Technologies Targetting Zero Emissions for Gasoline Engines", SAE paper No.2000-01-0890 (2000).
- 15) 中央環境審議会, 今後の自動車排ガス低減対策のあり方について (第四次答申) (2000).
- 16) K. C. C. Kharas, US Patent 6235255 (2001).
- 17) M. Deeba, Y. K. Lui, and J. C. Dettling, US Patent 6093378 (1998).
- 18) K. Katoh, Y. Kosaki, T. Watanabe, and M. Funabiki, Society of Automotive Engineering, SP-1353, 119-128 (1998).
- 19) 赤間 弘, 上條元久, 上久保真紀, 北原靖久, 松下健次郎, 自動車技術会, 学術講演会前刷集, No.26-99 (1999).
- 20) R. J. Farrauto and M. Deeba, US Patent 5804155 (1998).
- 21) M. Kawanami, A. Okumura, M. Horiuchi, A. Schaefer-Sindlinger, and K. Zerafa, Socia, Society of Automotive Engineering, No.961129 (1996).
- 22) S. A. Roth, J. C. Dettling, and M. Yassine, US Patent 6311484 (2001).
- 23) P. L. Burk, J. K. Hochmuth, J. C. Dettling, R. M. Heck, J. J. Steger, and S. J. Tauster, US Patent 6171556 (2001).
- 24) T. Kurokawa, T. Saito, Y. Terasawa, and A. Wakasa, JP Patent 2000213336 (2000).
- 25) J. Gieshoff, M. Pfeifer, A. Schaefer-Sindlinger, P. C. Spurk, G. Garr, T. Leprince, and M. Crocker, Society of Automotive Engineering, SP-1581, 135-142 (2001).
- 26) A.-Z. Ma and W. Grunert, Chemical Commun. (Cambridge), (1), 71-72 (1999).
- 27) R. Q. Long and R. T. Yang, *J. Catal.*, **198**(1), 20-28 (2001).
- 28) R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **194**(1), 80-90 (2000).
- 29) J. Eng and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, **171**(1), 27-44 (1997).
- 30) M. Richter, R. Eckelt, B. Parlitz, and R. Fricke, *Appl. Catal., B*, **15**(1-2), 129-146 (1998).
- 31) K. C. C. Kharas, US Patent 5968466 (1999).
- 32) T. C. Tsai, H. Y. Kung, S. T. Yu, and C. T. Chen, *Appl. Catal.*, **50**(1), 1-13 (1998).
- 33) N. Guan, X. Shan, X. Zeng, S. Liu, S. Xiang, U. Ilgen, and M. Baerns, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **135**, 5114-5123 (2001).
- 34) T. Tabata, H. Ohtsuka, G. Bellussi, and L. M. F.

- Sabatino, Proc. Int. Zeolite Conf., 12th, Vol.2, 1169-1176 (1999).
- 35) Z. Feng and W. Keith Hall, *J. Catal.*, **166**(2), 368-376 (1997).
- 36) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, T. Nakayama, T. Yasumatsu, and H. Sakane, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **88**, 409-16 (1994).
- 37) R. A. Grinstead, H. W. Jen, C. N. Montreuil, M. J. Rokosz, and M. Shelef, *Zeolites*, **13**(8), 602-6 (1993).
-

Zeolite Use for the Auto Exhaust Catalyst System

Katsuaki Katoh, Makoto Nagata, and Takeshi Kobayashi

Research & Development Section, Numazu Plant, N. E. Chemcat Corporation

Today, the three-way-conversion (TWC) catalyst is employed in almost gasoline-powered vehicle and the contribution of TWC catalyst on environment have been well known. The additional function, however, has been required for the auto-exhaust catalyst with the rise of concern for the environmental.

As one of the potential material for the request, the zeolite has been studied. The zeolite has been studied as a hydrocarbon (HC) trap material in the gasoline-engine vehicle. In this application, HC emitted at the cranking is trapped on the zeolite temporarily, then released as the temperature rising and purified by TWC function. The conversion of released HC is not sufficient because HC is released before TWC catalyst is not activated enough. Recently, the HC trap catalyst has been successfully developed with the optimization of the exhaust system.

On the other hand, the catalyst becomes essential in the diesel-engine vehicle due to the introduction of stricter legislation and the zeolite is one of the important materials for the legislation. In the diesel application, NO_x reduction under oxidizing condition is required for zeolite. It is considered that the zeolite provides a reaction field and trapping function of reductants. The zeolite is required as HC trap under the low temperature exhaust-gas, too.

For the spreading of the zeolite material in the auto-exhaust catalyst application, not only a solution of various problems like thermal stability but also the combination with the exhaust system must be essential.

Keywords: TWC catalyst, zeolite, hydrocarbon trap, diesel, gasoline, HC, NO_x reduction