

《 解 説 》

ゼオライトの自動車後処理触媒への適用

仲辻忠夫

岡山大学大学院環境学研究科

自動車排ガス中に含まれる有害成分は、窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素及び未燃カーボンなどから構成されるパーティキュレートである。これらの排ガス成分の排出規制は、日本、米国、ヨーロッパにおいて一段と強化されることとなっている。一方、地球温暖化抑制の点から、熱効率に優れ、ガソリンより精製過程が少なく、燃料精製時において二酸化炭素排出量は抑えられる軽油を燃料としているディーゼル車の自動車に占める割合は、今後増加するものと考えられている。そこで、酸素を多量に含有するディーゼル車の排ガス中の4元成分を排出規制に適合させるために、様々な検討がなされてきた。本稿では、大型ディーゼル車への適用がなされてようとしている窒素酸化物浄化のための尿素による選択的接触還元法およびディーゼル乗用車への適用が検討されているリッチ・リーンサイクル法を用いたアンモニア吸蔵-窒素酸化物還元触媒法において、ゼオライトが重要な役割を担っていることを明らかにする。

1. はじめに

近年、地球の平均気温は急激に上昇している。それに起因するものと考えられる海面の上昇や、気候変動が観測され、生態系や人類の活動への悪影響が懸念されている。地球温暖化は、人為起源の温室効果ガスに起因するものであり、二酸化炭素がその主因と考えられている。国内における二酸化炭素の発生源の2割は運輸部門であり、その排出量は確実に増加している。そのため、自動車からの二酸化炭素削減が急務となっている。

ディーゼル車は、ガソリン車に比べ、熱効率が高く、走行距離当たりの燃料消費量が低い。そのため、ディーゼル車の走行距離当たりの二酸化炭素排出量は、ガソリン車に比べ、より低いものとなる。しかも、燃料である軽油はガソリンより精製過程が少なく、燃料精製時においても二酸化炭素排出量は抑えられるという利点を有している。これらのことから、地球温暖化を抑制するためにはガソリン車よりディ

ーゼル車を運輸手段として用いることが好ましく、世界的にディーゼル車の自動車に占める割合が今後増加するものと考えられている。

一方、ディーゼルエンジンは、高温、高圧の空気の中に燃料のみを噴射し、拡散燃焼するため、着火・燃焼が均一にならず、粒子状物質、窒素酸化物が、ガソリン車に比べ、より多く発生するという問題を有している。日本においてこれらの物質は、自動車窒素酸化物・粒子状物質法により規制され、2009年にはポスト新長期規制が導入されることとなっている。そのため、窒素酸化物や粒子状物質はガソリン車と同等の規制を受けることになり、世界でもトップクラスの厳しい基準となることが予定されている。

ディーゼルエンジンの燃焼における窒素酸化物と粒子状物質の生成に関して、トレードオフの関係があることは良く知られている。これは、窒素酸化物の生成抑制には、燃焼温度の低下が必要であり、その結果、燃料の燃焼が不完全となり粒子状物質が増加し、一方、粒子状物質の排出を抑制するためには、燃焼温度を上げることが必要となり、サーマル窒素酸化物が増加し、窒素酸化物の生成量が増えるという不可避的な現象を意味している。したがって、窒素酸化物と粒子状物質の排出を同時に効率的に抑制

受理日：2007年12月12日

〒700-8530 岡山市津島中3-1-1

岡山大学大学院環境学研究科

e-mail: nakatuj@cc.okayama-u.ac.jp

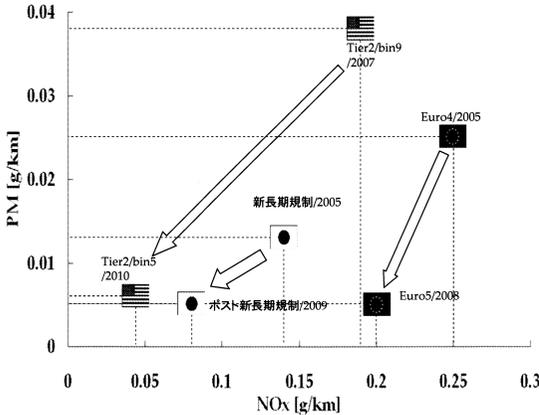


図1 世界のディーゼル乗用車の排出ガス規制値の趨勢

するためには、排ガスの後処理が必須となる。また、窒素酸化物の削減に有効な後処理技術の開発によって、燃焼の最適化を計り、熱効率を理論効率に近づけることが可能となれば、さらに二酸化炭素を削減することが可能となるもの考えられる。

したがって、来るべき厳しい排出規制（NO_x、PM低減に対する欧米と日本のアプローチに違いがある。欧米では発がん性に着目して、PM低減を優先。日本では道路沿道における喘息対策の視点からNO_x低減が優先されてきたが、日本と欧米における技術開発のシナジー効果によって排出ガス対策は大きく進展し、今後の規制値は日米欧ともに同レベルに近づき、二酸化炭素の排出を含めて排出規制がなされる。図1参照）に対応すべく、ディーゼルエンジンの改良のみならず、NO_x、PM低減に対応した様々な触媒システムを組み合わせた後処理技術の技術開発が急務となっている（図2参照）。現在、実用化が可能な後処理技術として尿素による選択的接触還元法¹⁻³⁾、窒素酸化物吸蔵還元触媒法^{4,5)}及びアンモニア吸蔵触媒法^{6,7)}などが提案されている。この中で、トラックなどの大型ディーゼル車への適用がなされようとしている尿素による選択的接触還元法及び乗用ディーゼル車に好適とされるアンモニア吸蔵触媒法において用いられる触媒の重要な構成成分として、ゼオライトが用いられている。以下、著者らの研究結果に基づき、これらの尿素による選択的接触還元法及びアンモニア吸蔵触媒法による窒素酸化物低減技術について詳述する。

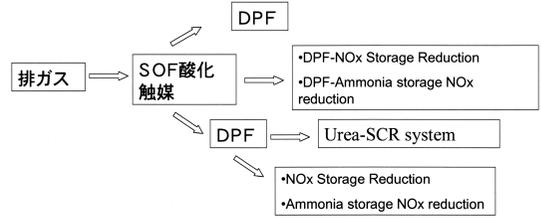


図2 ディーゼル車の後処理システム。SOF: 可溶性油分、DPF: ディーゼル微粒子除去装置

2. 尿素による選択的接触還元法

2.1 尿素による選択的接触還元法について

リーン条件（酸素過剰条件）下には燃料を燃焼させるディーゼルエンジン等から生成した排ガスに還元剤として尿素水を注入し、触媒に接触させることによって、排ガス中の窒素酸化物を選択的に接触還元する方法が広く検討され、チタニア系及びゼオライト系など種々の触媒が提案されてきた。当初、これらの技術は、ボイラーなどの固定発生源のための窒素酸化物浄化技術として開発されたが、厳しいディーゼル車の排ガス規制に適合した効率的なリーン条件での窒素酸化物浄化技術に特化して、最近急速に開発が進められている。ディーゼル車のための尿素による選択的接触還元法は、通常、四種類の触媒コンバーターから構成されている。四種類の触媒コンバーターは、上流側から、一酸化窒素酸化触媒層（一酸化窒素/二酸化窒素のモル比が1の時、窒素酸化物の還元性が最大となる⁸⁾）とともに、低温特性が高められる。)、尿素を加水分解する触媒層（チタニア、酸型ゼオライトなどの固体酸）、尿素-選択的接触還元触媒層（五酸化バナジウム-三酸化タングステン/チタニア、Feなどの金属担持ゼオライト⁹⁾）およびリークアンモニア除去触媒層（Pt系触媒）から構成されている。

尿素-選択的接触還元触媒に関しては、ヨーロッパでは、主として、五酸化バナジウム-三酸化タングステン/チタニア系触媒が、ディーゼルトラックに適用されている。一方、日本では、五酸化バナジウム-三酸化タングステン/チタニア系触媒の毒性及び低い耐熱性の点から、ディーゼルトラック用尿素-選択的接触還元触媒として、遷移金属担持ゼオライト系触媒を適用すべく、ディーゼルトラックメーカーを中心に広く検討がなされている。

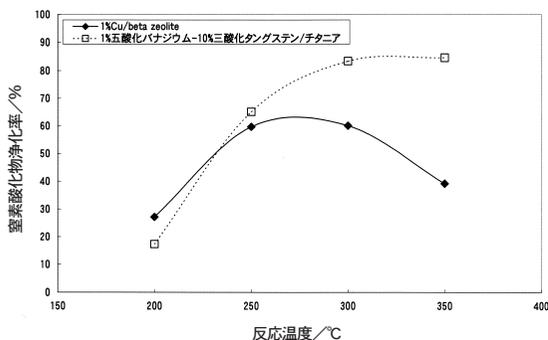


図3 1%Cu/ベータゼオライト及び1%V₂O₅-10%WO₃/TiO₂上のアンモニア-SCR

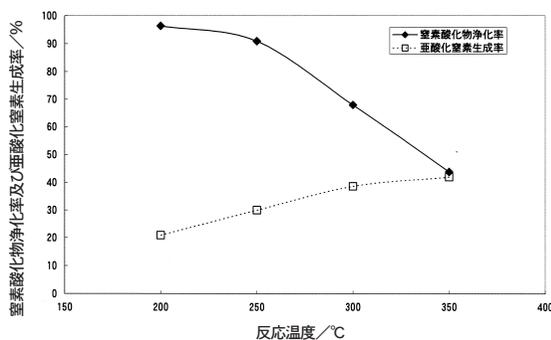


図4 1%Fe/SUZゼオライト//1%Pt/セリア上でのアンモニア-SCR

2.2 尿素-選択的接触還元触媒としての遷移金属担持ゼオライト触媒

遷移金属担持ゼオライト触媒 (1%Cu担持ベータゼオライト (ケイバン比=25)) 及び1重量%五酸化バナジウム10重量%三酸化タングステン担持チタニア (アナタース型酸化チタン, 比表面積: 136 m²/g, SO₄²⁻含有量: 0.2重量%) のアンモニアを還元剤とした窒素酸化物還元試験の結果を図3に示す。反応条件は、ガス組成が、一酸化窒素: 100 ppm, アンモニア: 100 ppm, 二酸化硫黄: 50 ppm, 酸素: 9.0%, 一酸化炭素: 0.2%, プロピレン: 500 ppm, 水: 6.0%, SVが5万h⁻¹である。触媒は、400 c.p.s.i.のコーゼライトハニカムに100 g/Lの割合で触媒を塗布して調製した。1重量%五酸化バナジウム10重量%三酸化タングステン担持チタニアの場合、これらの触媒の本試験条件での窒素酸化物還元率は、350~400°Cにおいて、85%程度であり、特に250°C以下の低温域において低く、この触媒単独では、ディーゼルトラック用触媒としては、問題があると考えられる。そこで、実用的には、低温性能を向上させるために、尿素-選択的接触還元触媒層の前段に、一酸化窒素の一部を二酸化窒素に酸化させる酸化触媒層 (Pt系触媒) が必要となる。

そこで、著者らは、酸化触媒層を前段に設置することなく触媒のみで実用的機能を持たせるべく検討を加えた。その結果、低温性能を大きく改善した触媒 (二層触媒: 表面層 (1重量%Fe担持SUZ-4, 塗布量: 50 g/L); 内部層 (1重量%Pt担持セリア, 塗布量: 100 g/L) を見出した。その触媒の性能試験結果を、図4に示す。この触媒において、低温にお

いて亜酸化窒素の生成率が低く性能が高い理由は、内部層触媒 (1重量%Pt担持セリア) において一酸化窒素の一部が二酸化窒素に酸化され、表面層 (1重量%Fe担持SUZ-4触媒) においてアンモニアとの還元反応が効率的に進行することによるものと考えられる²⁾。

3. アンモニア吸蔵触媒法

リーン条件で窒素酸化物を浄化する方法として、炭化水素¹⁰⁾、水素¹¹⁾、一酸化水素¹²⁾を用いた選択的接触還元法など様々な方法が提案されてきた。しかし、これらの方法は、窒素酸化物と還元剤との低い選択反応性、狭い温度ウインドーなどの点から、実用化が困難とされてきた。そこで、これらの問題を解決する方法として窒素酸化物貯蔵-還元システムが提案された。このシステムは、以下の二つの燃焼工程 (リッチ・リーンサイクル運転) から構成される。① 燃料リーン条件での燃焼、② 周期的に燃料を短時間、化学量論量を上回る量にて燃焼室に供給するというリッチ条件での燃焼法。このリッチ・リーンサイクル運転法を窒素酸化物吸蔵触媒に適用することによって、リーン燃焼エンジンを備えている自動車から排出される窒素酸化物を高効率に浄化することが可能となった。即ち、第1の工程においては、リーン条件下、白金やロジウム触媒上で一酸化窒素は二酸化窒素に酸化され、この二酸化窒素は炭酸カリウムや硝酸バリウムのようなアルカリ化合物からなる吸収剤に吸収される。次いで、第2工程のためのリッチ条件が形成され、このリッチ条件が数秒間、持続される。このリッチ条件下、上記吸蔵さ

れた二酸化窒素は上記吸収剤から放出されて、白金やロジウム触媒上で炭化水素、一酸化炭素又は水素によって効率よく窒素に還元されるとされている。この窒素酸化物貯蔵-還元システムは、硫黄酸化物の不存在下であれば、長期間にわたってよく作動するが、硫黄酸化物が存在すれば、リーン及びリッチいずれの条件下においても、アルカリ化合物上の二酸化窒素吸収サイトにおける硫黄酸化物の不可逆的吸収によって、システムは急激に劣化するという問題を有している。そこで、高い窒素酸化物浄化能、広い温度ウインドーを有するリーン条件での窒素酸化物浄化法の開発が強く望まれてきた。

著者らは、この問題を解決すべくいくつかの提案を行ってきた。ひとつは、窒素酸化物貯蔵-還元システムの劣化の問題点を軽減する提案であり、具体的には、選択された硫黄酸化物トラップを窒素酸化物貯蔵-還元触媒の前段に設けることにより、窒素酸化物貯蔵-還元システムの防止を計る方法¹³⁾あるいは、硫黄酸化物劣化後の触媒再生が容易な窒素酸化物貯蔵-還元触媒¹⁴⁾の提案である。しかし、これらも硫黄酸化物トラップの交換が必要である、触媒再生が容易であっても強制再生が必要であるという実用的な面からの問題が依然として残った。他の方法は、リッチ条件で還元された超微粒子Rh担持ベータゼオライト上で、リーン条件で過渡的に一酸化窒素が分解されると考えられる方法である¹⁵⁾。しかし、この方法は、硫黄酸化物によって全く劣化しないことが明らかとなったものの、窒素酸化物浄化能の点で、実用レベルから程遠いものであった。

そこで、① リーン時に窒素酸化物を中性もしくは弱アルカリ性材料（窒素酸化物の吸着能に優れたセリア系酸化物¹⁶⁾上に吸着させる。（炭酸カリウムや硝酸バリウムのようなアルカリ化合物材料を吸着剤とすると貴金属の低温還元能が大きく低下し、低温での高い窒素酸化物浄化率が得られない。）② リッチ時にこの吸着した窒素酸化物をアンモニアに転換し、このアンモニアを触媒の1構成要素であるゼオライトなどの固体酸上に吸着させる。③ さらに、リーン条件下で、この吸着したアンモニアを用いて、気相中の窒素酸化物と選択的に反応させ、窒素に転換するという触媒反応システムのコンセプト（図5参照）を創出し、このコンセプトに従った触媒設計を行った^{6,7)}。

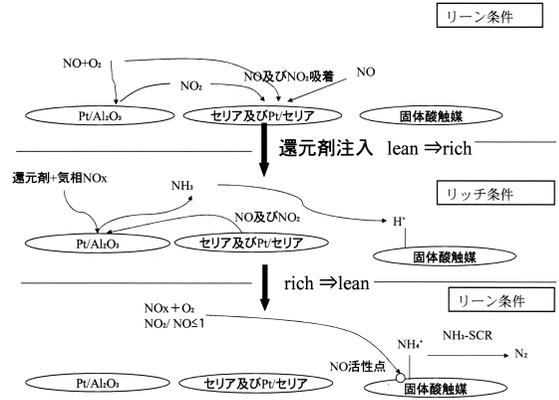


図5 アンモニア吸蔵法の反応コンセプト図

表1 セリア系酸化物及び1重量%Pt担持/セリア系酸化物の比表面積と200～400℃における窒素酸化物飽和吸着量。ただし、Re1及びRe2は、希土類元素を表す

	BET surface area (m ² /g)	Amount of NOx adsorption (mg/g)		
		200℃	300℃	400℃
CeO ₂	210	7.4	7.5	8.4
Ce-Zr-O _x	154	—	—	—
Ce-Re1-Re2-O _x	205	9.1	10.1	7.9
Pt/CeO ₂	181	11.6	12.2	12.2
Pt/Ce-Zr-O _x	138	2.2	3.3	4.4
Pt/Ce-Re1-Re2-O _x	187	9.9	13.6	11.5

3.1 中性もしくは弱アルカリ性窒素酸化物吸着材料の評価

窒素酸化物の吸着能に優れた各種セリア系酸化物を用いて、ガス組成：一酸化窒素：400 ppm；酸素9%；水分：6%を通じ、出口窒素酸化物濃度が入口濃度に至るまで、窒素酸化物の吸着を行ない、200, 300, 400℃各温度での窒素酸化物の飽和吸着量を求めた。その結果を、表1に示す。ある種のセリア-希土類複合酸化物がセリアに比べて高い窒素酸化物飽和吸着を示し、これにPtを担持することによって、さらに高い飽和吸着量を示した。これは、セリア-希土類複合酸化物上への窒素酸化物の吸着が一酸化窒素及び二酸化窒素として吸着することによって考えられる。

3.2 固体酸のアンモニア吸着能評価

各種固体酸触媒を用いて、ガス組成：アンモニ

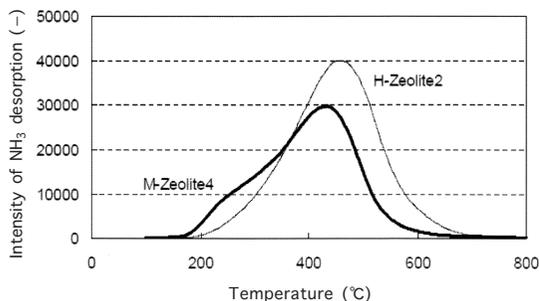


図6 酸型ゼオライト及び遷移金属イオン交換ゼオライトのアンモニア昇温脱離試験（アンモニア吸着温度：100℃）

表2 各種固体酸上の200～400℃におけるアンモニア飽和吸着量 (mg/g)

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	200℃	300℃	400℃
H-Zeolite1	10	36.7	25.5	15.0
H-Zeolite2	20	37.3	27.8	17.8
H-Zeolite3	25	20.3	12.4	6.2
M-Zeolite4	7	36.7	28.7	18.5
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	—	11.8	7.9	4.5
ZrO ₂	—	6.7	4.5	2.2

ア：400 ppm；酸素9%；水分：6%を通じ，出口アンモニア濃度が入口濃度に至るまで，吸着を行ない，200，300，400℃各温度でのアンモニアの飽和吸着量を求めた。その結果を，表2に示す。ジルコニア，シリカアルミナに比べ，酸型ゼオライトが非常に高い飽和アンモニア吸着量を示した。さらに，アンモニア型ゼオライトのアンモニア基を遷移金属で置換した遷移金属イオン交換ゼオライトも，酸型ゼオライトとほぼ同程度の高い飽和アンモニア吸着量を示した。さらに，アンモニアを飽和吸着させた酸型ゼオライト及び遷移金属イオン交換ゼオライトの昇温脱離試験を行った。その結果を図6に示す。遷移金属イオン交換ゼオライトの方が低温でアンモニアが脱離することから，固体酸強度は，酸型ゼオライトの方が若干強いものと思われる。しかし，水熱耐久性は，遷移金属イオン交換ゼオライトの方が高く，アンモニア吸蔵触媒法に用いる触媒材料としては，遷移金属イオン交換ゼオライトの方が好ましいものとの結論が得られた。

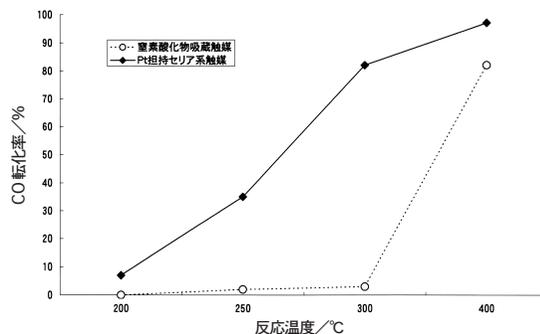


図7 Pt持持セリア及び窒素酸化物吸蔵触媒上での水性ガスシフト反応。SV: 50,000 h⁻¹, CO: 2%, H₂O: 7%, N₂: balance

3.3 水性ガスシフト反応評価

還元剤種による窒素酸化物のアンモニアへの還元活性を示す温度は，水素<一酸化炭素<炭化水素の序列に従って，高くなる。したがって，低温作動性の要求されるディーゼル車の排ガス処理には，水素が最も好ましい還元剤となる。しかし，リッチ時に生成する主な還元剤は，一酸化炭素であるため，触媒は，高い水性ガスシフト反応機能を持つことが望まれる。そこで，Pt持持セリア系触媒の水性ガスシフト反応性を，炭酸カリウム及び炭酸バリウムを窒素酸化物吸蔵材料とした窒素酸化物吸蔵触媒と比較して評価を行った。その結果を図7に示す。窒素酸化物の吸蔵材料としてセリア系酸化物を用いているPt持持触媒の方が，低温側で水性ガスシフト反応を進行させていることが明確に示された。したがって，Pt持持セリア系酸化物をアンモニア吸蔵触媒の材料として用いることが好ましいという結論に至った。

3.4 固体酸上でのアンモニア吸蔵反応の検証

図5に示した反応コンセプトに従い固体酸上で吸蔵アンモニアによる選択的窒素酸化物還元反応が進行することを，(1)アンモニア吸着（一定量のアンモニアを12秒間投入），(2)過剰アンモニアの除去，(3)反応ガス中に一酸化窒素1000 ppm及び酸素9%を含有するガスを通じ，吸蔵アンモニアによる選択的窒素酸化物還元反応のステップ反応を行うことにより，検証した。その結果を，図8に示す。酸化窒素1000 ppm及び酸素9%を含有するガスを通じた直後に，アンモニアによる選択的窒素酸化物還元反応

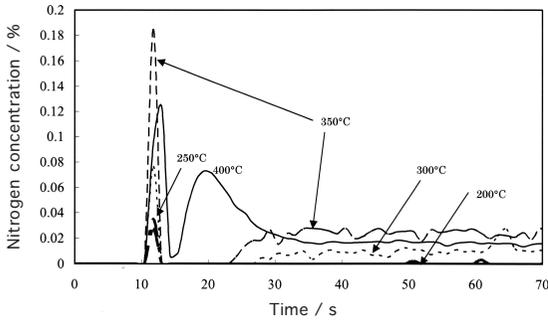


図8 H-モルデナイト（ケイバン比=20）上でのアンモニア吸蔵反応

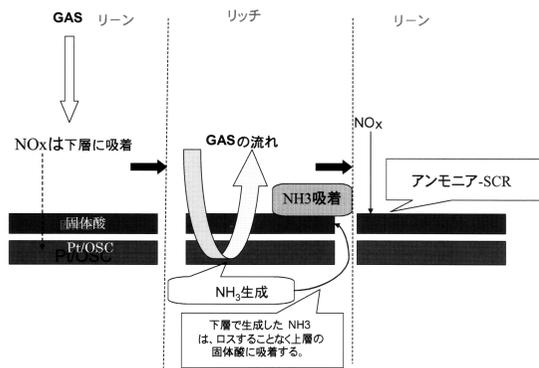


図9 2層ハニカム触媒（表面層：固体酸；内部層：Pt/セリア系酸化物）の反応モデル

の化学的当量を超える窒素の生成が、高温ほど多く見られた。これは、弱い酸点に吸着したアンモニアが酸化され生成した窒素酸化物と吸蔵アンモニアが反応したことによると考えられる。その後、化学的当量の20から70%程度の窒素の連続的生成が反応期間（1分間）において見られた。したがって、酸型ゼオライトのような固体酸にアンモニアを吸蔵させれば、固体酸上で連続的にアンモニア吸蔵反応を進行させられることが明らかとなった。

3.5 好ましい触媒構造の決定—単層触媒と2層触媒

アンモニア吸蔵反応機能を有する触媒は、リーン時に処理ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ時に吸着した窒素酸化物をアンモニアに還元する機能を有するPt担持セリア系酸化物とリッチ時に還元生成したアンモニアを吸着し、リーン時に吸着アンモニアにより処理ガス中の窒素酸化物を選択的に還元する遷移金属ゼオライトから構成される。これらを機

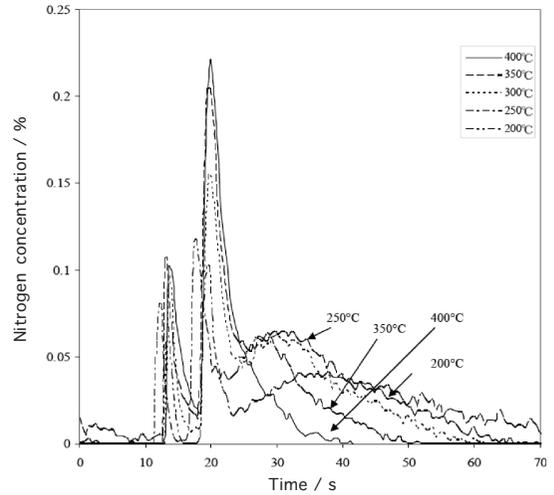


図10 リッチ・リーンサイクル運転下での窒素生成プロファイル触媒（二層触媒：表面層（H-モルデナイト）、内部層（Pt/セリア）

械的に混合した触媒は、Pt担持セリア系酸化物と遷移金属ゼオライトが近傍に存在するため、リッチ時に還元生成し、固体酸上に吸着したアンモニアが、リーン条件下でPt担持セリア系酸化物上において、窒素酸化物を還元するために利用されずに酸化・消費されるという問題点が検討の中で明らかとなった。そこで、さらに検討を加えた結果、表面層に遷移金属ゼオライト、内部層にPt担持セリア系酸化物を配置するという二層構造型触媒が、最もアンモニア吸蔵反応に好適であることが明らかとなった。（図9に二層構造型触媒の反応モデルを示す。）

この二層構造型触媒を用いたリッチ・リーンサイクル運転下での窒素生成プロファイルを図10に示す。なお、この試験は、リーン条件において、一酸化窒素：1000 ppm；酸素：6%；バランス：ヘリウムのガスを通じ、反応開始10秒後に水素を5秒間投入することにより反応条件をリッチとし、その後、再びリーン条件において反応を行う手順で行った。試験結果が示すように、リッチ時にわずかの窒素生成が見られるが、大部分の窒素がリーン条件下で生成した。したがって、この二層構造型触媒上において、リーン時に吸着した窒素酸化物がリッチ時にアンモニアに還元し、このアンモニアが固体酸に吸着し、この吸着アンモニアが気相の窒素酸化物とリーン条件下で、選択的に還元反応し、窒素を生成するとい

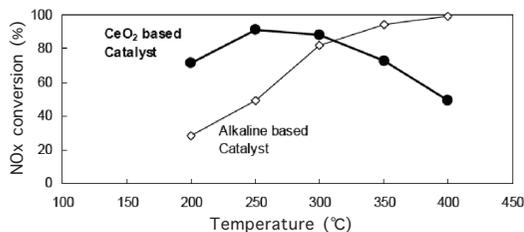


図11 2層型アンモニア吸蔵触媒と窒素酸化物吸蔵触媒の温度特性

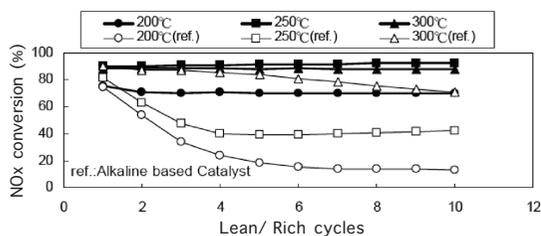


図12 アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒上でのリッチ・リーンサイクル運転下における窒素酸化物浄化率の経時的変化

うステップ反応が進行していることが明らかとなった。因みに、窒素酸化物吸蔵触媒上でのリッチ・リーンサイクル運転下での窒素生成プロファイルにおいて、生成窒素の全量はリッチ条件において見られ、このことから、アンモニア吸蔵反応は、窒素酸化物吸蔵触媒反応と全く異なる反応ステップで窒素酸化物が浄化されていることが明らかとなった。

さらに、2層型アンモニア吸蔵触媒とアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒との温度特性を比較した。その結果を図11に示す。2層型アンモニア吸蔵触媒の方が、明らかに低温での性能が高く、熱効率が高く排ガス温度の低いディーゼル車には、2層型アンモニア吸蔵触媒が好適であることが示された。また、300℃以下の低温域において、リッチ・リーンサイクル運転を繰り返す、リッチ運転において触媒が再生され、リッチ・リーンサイクル運転における触媒反応サイクルが正常に機能しているかどうかを、2層型アンモニア吸蔵触媒とアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒を用いて確認した。その結果を図12に示す。2層型アンモニア吸蔵触媒は、200～300℃の温度において、リッチ・リーンサイクル運転を繰り返しても、性能が低下し

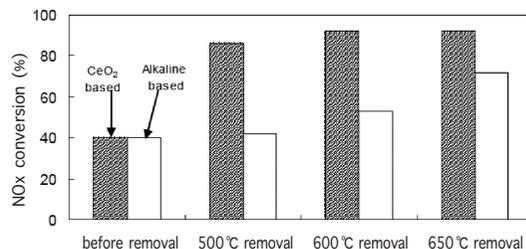


図13 アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒の硫黄酸化物劣化後の再生性

ないのに対し、アルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒は、300℃においても性能が低下した。これは、リッチ時に吸蔵した窒素酸化物が完全に還元除去されずに、サイクルを繰り返すごとにガス中の窒素酸化物の吸蔵量が低下することによって考えられる。このことから、ディーゼル車には、2層型アンモニア吸蔵触媒が好適であるということができる。

3.6 アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒の硫黄酸化物劣化後の再生性

強いアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒は、硫黄酸化物劣化後に触媒を再生するために、強いリッチ条件と高い温度が必要であるという問題を有する。一方、アンモニア吸蔵触媒は、強いアルカリ性材料を含有しないため、硫黄酸化物劣化後の再生条件が緩和されることが期待された。そこで、アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒を窒素酸化物浄化率が同程度になるまで劣化させ、ストイキ条件で500℃、600℃及び650℃において再生試験を行った。その結果を、図13に示す。アンモニア吸蔵触媒は、500℃においても、かなりの程度再生されることが確認された。さらに再生温度を600℃までに上げると、初期の性能まで再生されることが明らかとなった。一方、窒素酸化物吸蔵触媒は、500℃においては、全く性能が回復せず、600℃において、若干の性能が回復した。しかし、650℃においても、初期の性能まで再生されなかった。したがって、アンモニア吸蔵触媒は、窒素酸化物吸蔵触媒に比べて、硫黄酸化物により劣化した後においても、容易に再生できることが確認された。

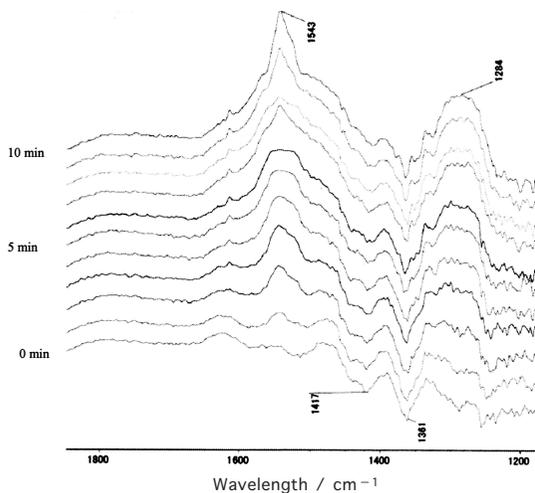


図14 *In situ* FTIRによる反応ステップ解析-リーン条件

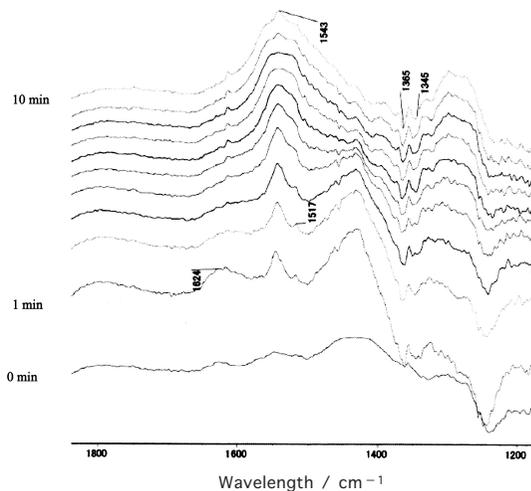


図16 *In situ* FTIRによる反応ステップ解析-リーン条件

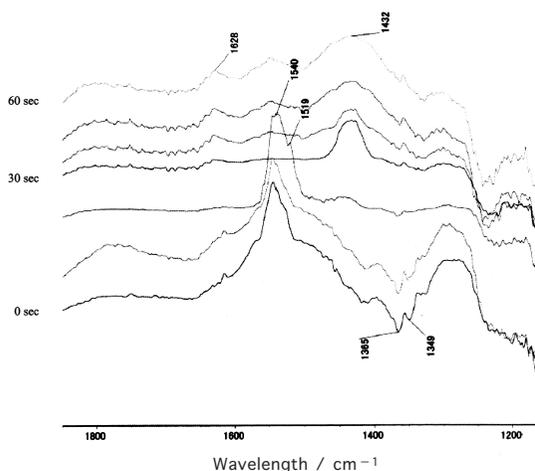


図15 *In situ* FTIRによる反応ステップ解析-リッチ条件

3.7 *In situ* FTIRによる反応解析

リッチ・リーンサイクル条件下でアンモニア吸蔵反応が進行することをさらに明らかにするために、粉末状アンモニア吸蔵触媒を用いて、各反応ステップの吸着種に由来する赤外吸収スペクトルを経時的に観察した。その結果を、図14、図15及び図16に示す。図14に示すように、リーン条件（NO:2000 ppm，酸素：8%，バランス：ヘリウム）においては、窒素酸化物種に帰属する 1543 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に成長し、図15に示すように、リッチ条件（水素：2%，バランス：ヘリウム）においては、

1543 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に減衰するとともに、アンモニア陽イオンに帰属する 1432 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に成長した。さらに、リッチ条件後のリーン条件においては（図16）、 1432 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に減衰するとともに、窒素酸化物種に帰属する 1543 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に成長した。これらの観察結果から、アンモニア吸蔵触媒上で、リッチ・リーンサイクル条件下においてアンモニア吸蔵反応が進行していることは明らかである。

4. 結論

- (1) Pt/セリア系材料及び固体酸（金属担持ゼオライト）からなるアンモニア吸蔵触媒は、リッチ・リーンサイクル法を用いることにより、ディーゼルエンジン車の排ガスに好適な $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度領域で、高効率に窒素酸化物を浄化することが確認された。
- (2) このシステムにおいて、窒素酸化物は下記のステップで浄化されるものと考えられる。
 - ① リーン条件で、セリア系酸化物材料上に窒素酸化物が吸着される。
 - ② リッチ条件で、吸着窒素酸化物がアンモニアに還元され、生成したアンモニアが固体酸に吸着される。
 - ③ 最後に、リーン条件で気相窒素酸化物が吸着アンモニアと選択的接触還元反応し、窒素酸

化物が浄化される。

- ④ アンモニア吸蔵触媒は、強いアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒に比べて、硫酸化物により劣化した後も、より低温で再生することが明らかとなった。

5. 謝辞

本稿にかかる研究は、国立フィンランド技術センターと(株)本田技術研究所との共同研究によりなされたもので、研究成果の公表に辺り、(株)本田技術研究所の大野弘志氏及び佐藤尚宏氏、国立フィンランド技術センターの松原学氏及びルオトイステンマッキ氏に深く感謝するものであります。

文 献

- 1) H.-Y. Chen and W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **42**, 73 (1998).
- 2) A. C. Akah, G. Nkeng, and A. A. Garforth, *Appl. Catal. B*, **74**, 34 (2007).
- 3) 特許公開 2006-326437.
- 4) S. Matsumoto, H. Watanabe, T. Tanaka, A. Isoya, and K. Kasahara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 997 (1996).
- 5) W. Bogner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenniger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, and D. E. Webster, *Appl. Catal. B*, **7**, 153 (1995).
- 6) T. Nakatsuji, M. Matsubara, J. Rouistenmäki, N. Satoh, and H. Ohno, *Appl. Catal. B*, **77**, 190 (2007).
- 7) N. Satoh, H. Ohno, and T. Nakatsuji, *Proceedings of Aachen Colloquium*, 259 (2007).
- 8) T. Nakatsuji and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **10**, 21(1991).
- 9) A. Akah, C. Cundy, and A. Garforth, *Appl. Catal. B*, **59**, 221 (2005).
- 10) T. Nakatsuji, *Appl. Catal. B*, **25**, 163 (2000).
- 11) A. Ueda, T. Nakano, M. Azuma, and T. Kobayashi, *Catal. Today*, **45**, 135 (1998).
- 12) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, and H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **41**, 157 (2003).
- 13) T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, T. Sugaya, K. Ueda, and M. Niwa, *SAE paper*, 980932 (1998).
- 14) T. Nakatsuji, J. Rouistenmäki, N. Nishiaki, G. Fukushima, and K. Uchimura, *SAE Paper*, 2003-01-1158 (2003).
- 15) T. Nakatsuji and V. Komppa, *Applied Catalysis B: Environmental*, **30**, 209 (2001).
- 16) T. Nakatsuji, H. Shimizu, and R. Yasukawa, *Shokubai*, **36**, 100 (1994).

Application of Zeolites to Aftertreatment-Catalysts for Automobiles

Tadao Nakatsuji

Graduate School of Environmental Science, Okayama University

From the points of lower CO₂ emission in the production of light oil and in driving cars than gasoline-cars, diesel cars are one of the most promising vehicles. However, it was likely that aftertreatment of exhaust gases from diesel-engine cars was more difficult than that of gasoline-engine cars. It was because the exhaust gases contain a lot of oxygen, resulting in a low reduction efficiency of NO_x. Then, two kinds of technologies of NO_x reduction in lean conditions have been investigated using a zeolite as a catalyst component. One is urea-SCR and the other is ammonia-storage NO_x reduction in rich/lean operations. In the two NO_x reduction technologies, the zeolite plays an important role as an ammonia adsorbent. Ammonia-storage NO_x reduction in rich/lean operations proceeds in the following steps: NO_x adsorption on OSC materials in the lean operation, reduction of the adsorbed NO_x on Pt and ammonia-storage on metal-zeolite and finally NO_x reduction on the catalyst using stored ammonia.

Keywords: zeolite, diesel cars, NO_x reduction, urea-SCR, ammonia-storage NO_x reduction