

(5) ポスター発表

産産学協働によるスーパーなゼオライト触媒調製

“Super” zeolite catalyst preparation through unique collaboration with academia-automobile companies

P31

小倉 賢(代表者) oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

東京大学 生産技術研究所

緒言

二酸化炭素排出抑制が世界的潮流として認知され、排出ガス規制の上位概念として定着している。そのため三元触媒法の適用範囲外での運転を余儀なくされる。特に、空気過剰条件で燃焼させる内燃機関から排出される窒素酸化物(NO_x)を浄化するためには、内在する一酸化炭素や炭化水素などを還元剤とする現行方式の採用は困難であり、外部添加の還元剤に頼らざるを得ない。欧米で車載されたアンモニア還元剤(尿素添加法)による選択還元法(Selective Catalytic Reduction: SCR)の検討、そこに適用可能な日本オリジナルのゼオライト触媒技術の選出。これが、自動車用内燃機関技術研究組合 AICE から課せられた課題である。

研究方針

まず第 1 に、ゼオライト合成に長けた研究者から、独自に合成されたゼオライト種を提供された。このときに、巷で盛んな小細孔ゼオライトにこだわることなく、あらゆる観点で合成オリジナルかつこれまで SCR 検討してこなかったゼオライトを幅広く受け付けた。そこへ同一条件で Cu イオンを担持させ、同一条件で活性比較ならびに耐久性比較を行った。この一連の実験研究を30種以上のゼオライト種に対して行い、効率よくスクリーニングされたゼオライト種を数種挙げて、詳細検討することとした。組成分析、構造解析、表面分析などについては、解析に長けた研究者に依頼あるいは外部委託して、それぞれのゼオライトの構造特性をカタログにまとめる形とした。

得られた成果

スクリーニング結果から見えてきたことをまとめる。

- (1) NO 転化率は Cu イオン量に強く依存し、ゼオライト構造による差はほぼ認められない。
- (2) ゼオライトは Cu イオン種を保持する役割を担う。イオン交換性に優れたゼオライトでは NH₃ 選択性が高く、比較的高温領域まで高い NO 転化率を示す。骨格外に CuO などの形で担持されると NH₃ 選択性を著しく悪化させ、活性温度域を狭くさせる。
- (3) ゼオライト構造の耐久性は、骨格内 Al の数や密度に依らない。合成手法に依存した耐久性効果が認められる。

以上のスクリーニングより、リン修飾 SSZ-13, AFX などのゼオライト種が、第2期での検討対象として抽出された。特にリン修飾の構造耐久性に与える影響は顕著であり、ある一定の範囲でリン量, Cu 量を調整することで、幅広い温度域で高い NO 転化率と 900°Cにも至る高耐久性を兼ね備え

るゼオライト触媒が調製可能であることを見出した。AFX については、SSZ-13 同様に小細孔ゼオライトであるにも関わらずイオン交換性に優れ、Cu 量が増加しても NH₃ 選択性が高く幅広い温度域で NO 転化率が高いことを示した。また SSZ-13 よりも大小2種のケージ構造を有し、合成手法の特徴から Al の配置と Cu の保持性に優れた構造となっていることが示唆されている。

まとめ

2期合計5年に渡る産産学協働研究から得られたことは、新規ゼオライト、ゼオライトカタログ、化学—機械系研究者の融合、など多岐に渉る。ただ、もっとも重要だったことは、産と学とが真剣にゼオライトのことを議論した時間であったと結論する。



図1 AICE との産産学協働研究拠点形成

【共著者(所属)】

ゼオライト提供: 大久保達也(東大), 窪田好浩(横国大), 佐野庸治・津野地 直(広大), 松方正彦(早大); 構造解析: 増田隆夫・中坂佑太(北大), 横井俊之(東工大); モデル構築: 柴田 元(北大)
第2期: 清水研一(北大), 江原正博(分子研)
および、それぞれの研究室のスタッフ、学生さん達

【関連プロジェクト】

AICE 後処理(第1期: 2014~2016年度, 第2期: 2017~2018年度)

【参考文献】

- [1] Vishnupriya et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 91, 355 (2018).
- [2] Shibata et al., Catal. Today, 332, 59 (2019).
- [3] Zhao et al., Microporous and Mesoporous Mater., in press.

【関連WEB】

- [1] www.aice.or.jp/