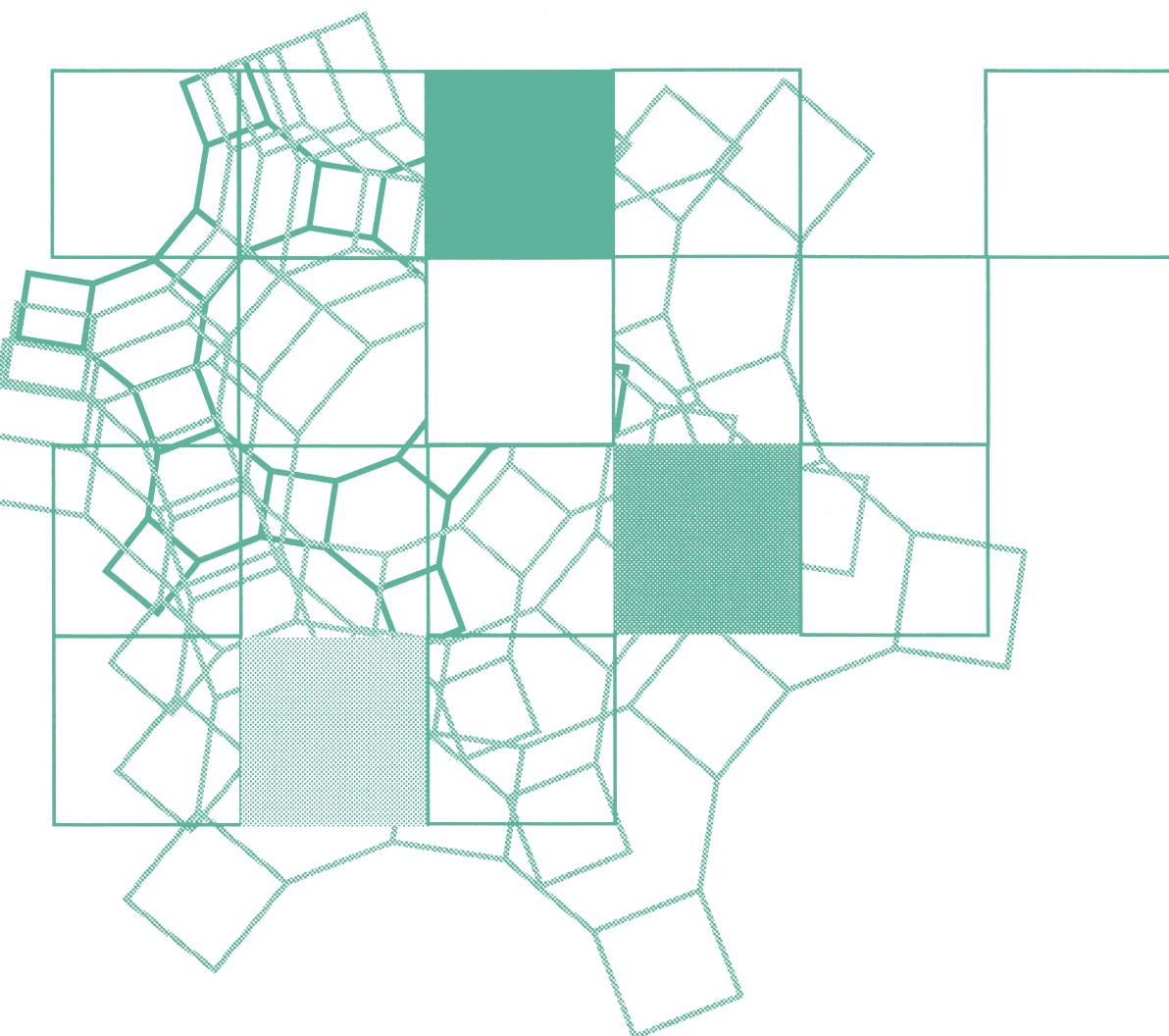


Vol.37
No.3
2020

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目 次	
会長挨拶.....	79
解 説 中空シリカのナノ空間を利用した固体触媒の設計と応用.....	桑原泰隆・山下弘巳 ...80
解 説 ディーゼル排気後処理技術：課題とゼオライト技術の応用.....	山田 岳 ...90

《 会長挨拶 》

2020年6月5日より約2年間、日本ゼオライト学会会長を務めさせていただくことになりました横浜国立大学の窪田と申します。本学会は個人会員、学生会員、名誉会員、シニア会員を合わせて300名強、法人会員36団体からなる学会です。日本化学連合の正会員である14学会の1つであるとともに、規則的なナノ空間をもつ多孔質材料の研究者が集まり、基礎から応用にわたる高度で多彩な研究活動と活発な情報交換を行う場となっています。比較的小規模であることから、世の中の変化への柔軟な対応力とアットホームな雰囲気が大きな特長と言えます。現時点での歴史的緊急事態においても、会員の皆様と一致団結して従来型の学会運営の常識を打ち破り、この世界的な難局を乗り切っていきたいと考えています。

本学会の前身は、第7回国際ゼオライト会議 (International Zeolite Conference; IZC) を1986年に東京で開催するため1984年に発足した「ゼオライト研究会」です。IZCはゼオライト科学の分野で最も権威のある国際会議であり、国内におけるゼオライト研究の普及度がまだそれほど高くなかった当時、この会議を誘致し、成功に導いた先人の努力には敬意を払う他ありません。その後1997年に「ゼオライト学会」に改称された後、2016年に当時の運営メンバーの尽力により法人化を果たし、「日本ゼオライト学会」として現在に至っています。

特筆すべきこととしては、本学会の会員が中心となり原則として3年ごとにゼオライトおよびマイクロポーラス結晶に関する国際会議 International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals (ZMPC) を開催していることが挙げられます。初回は1990年に東京で開催された Chemistry of Microporous Crystal (CMPC) と称する国際シンポジウムでした。その後1993年の名古屋での開催時に ZMPC の名称が初めて用いられ、そのまま現在も本学会の継続的な支援により ZMPC の歴史は続いています。そして毎回、海外からも多くの参加をいただき好評を博しています (直近では2018年8月にパシフィコ横浜で開催されました)。

個人的な事情を申し上げますと、私自身はもともと生体関連物質を志向した有機化学分野に身を置いていましたが、30歳を過ぎてからゼオライト合成分野への転身を図りました。その時に温かく迎え入れてくれたのが本学会でした。ちょうど研究会から学会へ改称された頃です。以来、先に挙げたアットホームな雰囲気の恩恵にあずかることができていま



日本ゼオライト学会会長
窪田 好浩

すが、これはともすれば「ゼオライトの中心的研究テーマを扱っていなければ入っていけない」といった排他的な体質にもつながりかねません。もちろんそのようなことはあってはならず、あくまでオープンな学会であるべきです。ゼオライト関連科学分野の研究開発は、国連が掲げるSDGsの多くにフィットしています。その意味で、資源・エネルギー・環境関連のみならず医療、創薬、食品、農業といったライフサイエンスを含む、より広い分野の研究者を迎え入れたいと考えています。それはひいては現在の世界が直面している困難な事態の収束にも貢献するはずです。

任期中に特に重視していきたい要素は、①若手のエンカレッジと育成、②国際的コミュニティーへのコミットメント、③産官学連携です。③について補足しますと、ゼオライト科学の分野はとりわけ産業界との関りが深いため、本学会を通じた産官学の強固なつながりは、科学技術のイノベーションに直結します。日本が科学技術立国を目指すためには必須の要素です。また、国の経済を支えているのは企業であり、学会についても同じことが言えます。このことは2008年秋～2010年秋、リーマン・ショックの真ただ中で本学会の庶務理事を務めた際に痛感しました。技術的にも経済的にも、産業界の会員あってこそその学会であり、裏を返せば産業界にメリットのあるいわば「力量ある基礎研究」をこの学会で披露することがアカデミア会員の責務であると考えます。産業界とアカデミアが連携しやすい場を会員の皆様と力を合わせて構築・維持していく所存です。会員の皆様のご協力を賜りますようお願い申し上げます。

《 解 説 》

中空シリカのナノ空間を利用した固体触媒の設計と応用

桑原泰隆***・山下弘巳***

内部に直径数十nm～数百nmの空間を有する中空シリカは、中空空間への触媒活性種の内包、内包した触媒活性種の溶出や凝集の抑制、分子サイズ選択的な反応性の付与が可能であり、高度な触媒反応を実現するためのプラットフォーム材料としての利用が期待できる。金属酸化物や金属ナノ粒子等の触媒活性種を内包した中空シリカ構造体に関してこれまで数多くの合成法が考案されているが、その多くは多段階の複雑な合成プロセスが必要とされてきた。これに対し我々は、O/Wマイクロエマルジョンや窒素含有高分子を鋳型とする合成法により、様々な触媒活性種を内包した中空シリカ構造体を簡便に合成する手法を開発してきた。本稿では、TiO₂粒子やPdナノ粒子を触媒活性種として内包した中空シリカ構造体の合成と、その触媒反応への応用について述べる。

キーワード：中空シリカ、鋳型合成、固体触媒、金属ナノ粒子、アミノポリマー

1. はじめに

内部に空間を持つ無機中空粒子は、低密度、高比表面積、低熱伝導率、低誘電率といった中実粒子と異なる物理化学的特性を有し、軽量材や断熱材、絶縁材等として電気・電子分野で利用されている。中でも中空シリカ粒子は他の無機中空粒子に比べて形状制御が容易であること、光透過性・生体適合性にも優れることから、光学材料やドラッグデリバリーを目的としたナノカプセルとしての応用が期待されている^{1,2)}。近年では、中空シリカの触媒プラットフォーム材料としての利用が期待されている³⁻⁵⁾。中空シリカの中空空間(空間直径数十nm～数百nm)に種々の触媒活性種(金属酸化物や金属ナノ粒子等)を内包した構造体はヨークシェル(Yolk-shell)構造触媒とも呼ばれ、触媒として利用した際、以下の点が期待できる(Fig. 1)。i) 従来のマイクロ・メソ多孔体では内包できないような巨大なゲスト分子や触媒活性種(直径数nm～数十nm)を空間的に

閉じ込めることができる。ii) 触媒活性種であるコア物質とシリカシェルの間に空間が存在するため反応基質がアクセス可能であるだけでなく、“裸”の触媒活性種を内包することができる。iii) 内包物質が移動できる空間が制限されるため、反応中の触媒活性種の溶出や活性種どうしの凝集を抑制し、触媒耐久性・再利用性を向上する効果が期待できる。iv) シリカシェルに形成される細孔サイズを制御することで分子サイズ選択的な反応性を付与することができる。v) シリカシェルに異種元素や細孔を導入することで更なる高機能化ができる。これらの特徴を利用すれば、従来のシリカ多孔体では実現できない高度な触媒反応場を構築できる可能性がある⁶⁻⁹⁾。

一般的に、中空シリカは巨大な分子鋳型を用いたテンプレート合成法(ハードテンプレート合成法)により合成される。分子鋳型には、炭素やポリスチレン、レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂等の球状高分子が利用される。鋳型の周りにシリカモノマー(シリカアルコキシド)を重合させてシリカ(SiO₂)から成る殻を形成した後、鋳型を焼成等により除去すれば、鋳型の構造を転写した中空空間を持つシリカ構造体が合成できる。この鋳型の内部に予め金属ナノ粒子等を仕込んでおけば、触媒活性種を閉じ込めた中空シリカ構造体が合成できる。最近では、水中油滴(O/W)型エマルジョンやポリア

受理日：2020年3月6日

*大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

E-mail: kuwahara@mat.eng.osaka-u.ac.jp

**京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点(ESICB)

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

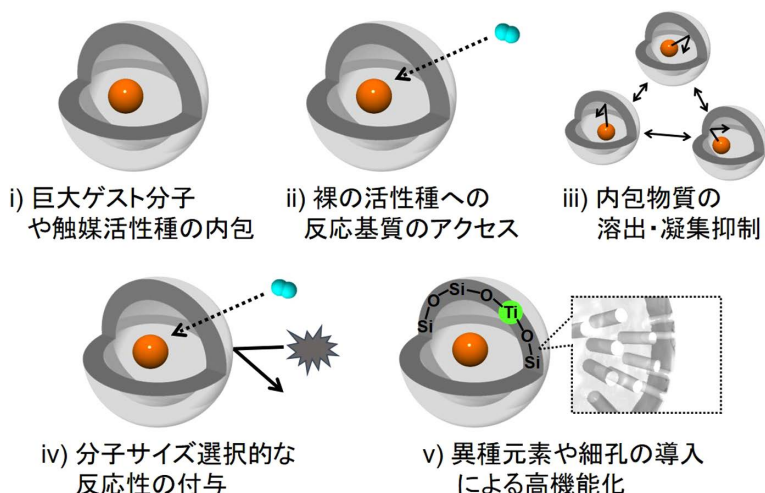
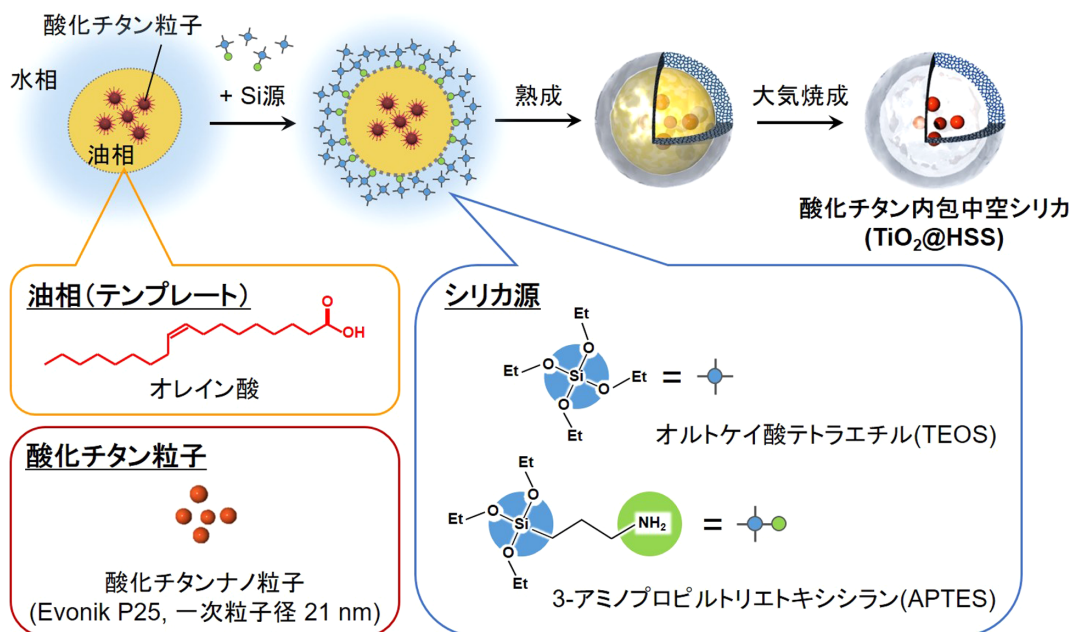


Fig. 1. 中空シリカの触媒プラットフォーム材料としての利点

Fig. 2. 水中油滴 (O/W) マイクロエマルジョンを鋳型にした TiO_2 内包中空シリカ ($\text{TiO}_2\text{@HSS}$) の合成スキーム

クリル酸等の溶解性高分子を鋳型にしたソフトテンプレート合成法や^{10,11)}、シリカのエッチング・自己組織化^{12,13)}を駆使した合成法により触媒活性種を内包した中空シリカ粒子を合成する手法も開発されている。本稿では、このような触媒活性種を内包した中空シリカ粒子の合成と触媒反応への応用に関する、筆者らの最近の研究成果について述べる。

2. 酸化チタン内包中空シリカ光触媒

酸化チタン (TiO_2) は優れた光化学特性・化学的安定性から、環境浄化用光触媒や紫外線吸収材、建築用外装材等として広く利用されている。しかしながら、紫外光照射下で強い酸化作用を示すため、有機基材(繊維、樹脂等)と組み合わせて用いた場合、有機基材を劣化させてしまう恐れがある。このため、各用途に合わせ TiO_2 表面を無機素材で被覆し、

不活性化して用いられているが、表面を無機素材で被覆してしまうと光触媒としての有機物分解能は失われてしまうという矛盾をはらんでいる。TiO₂を中空シリカに内包させた中空構造光触媒では、裸のTiO₂とシリカシェルとの間に空間が存在するため、TiO₂本来の光触媒性能を維持したまま有機基材の劣化を防止することができると考えられる。

TiO₂を内包した中空シリカの合成には、これまで炭素や有機ポリマーを鋳型に用いた合成法が報告されているが、求める形態を実現するには多段階の煩雑な合成プロセスや合成条件の精密制御が必要とされていた。筆者らは、安価な脂肪酸を有機テンプレートに用いた簡便な合成法により、TiO₂を中空シリカに内包した中空構造光触媒 (TiO₂@HSS) の合成を行った^{14,15)}。オレイン酸を油相とする水中油滴 (O/W) マイクロエマルジョンにシリカ源である Tetraethyl orthosilicate (TEOS) と 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) を加えると、解離したカル

ボキシル基とプロトン化したアミノ基間の静電相互作用によって油滴周囲にシリカ層が形成され、その後、固体生成物を大気焼成し有機成分を除去することで中空シリカ構造体が合成できる¹⁶⁾。この際、市販のTiO₂粉末 (Evonik P25, 一次粒子径21 nm) を予め油相中に分散させておくことで中空シリカに内包させた (Fig. 2)。得られた生成物は球状の中空シリカ粒子であり、その平均粒子径はおよそ180 nm, シリカシェル厚さは20 nm程度であった (Fig. 3 (a) ~ (c))。TEM像から中空シリカ内部に複数のTiO₂粒子が内包されている様子が観察された (Fig. 3 (b))。中空シリカに内包する前後で、TiO₂粒子の粒子径や結晶構造に変化はないことを確かめている。また、N₂吸脱着等温線には中空構造に由来する特徴的なヒステリシスが確認され、BJH細孔分布プロットからシリカシェルには平均径2.0 nmのメソ孔が存在していることも確認された。

紫外光照射下における気相中の2-プロパノールの

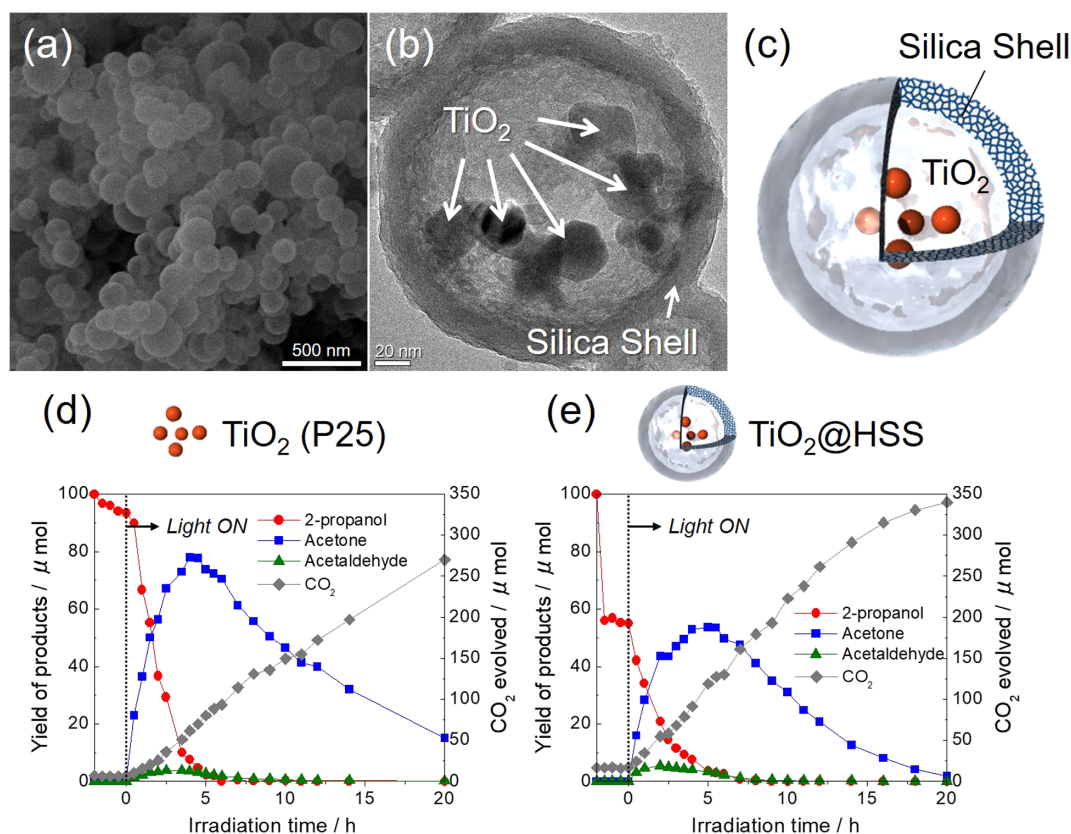


Fig. 3. TiO₂内包中空シリカ光触媒 (TiO₂@HSS) の (a) FE-SEM 像, (b) TEM 像, (c) 模式図, 紫外光照射下における 2-プロパノール酸化分解反応結果: (d) TiO₂ 光触媒 (P25), (e) TiO₂ 内包中空シリカ光触媒 (TiO₂@HSS)

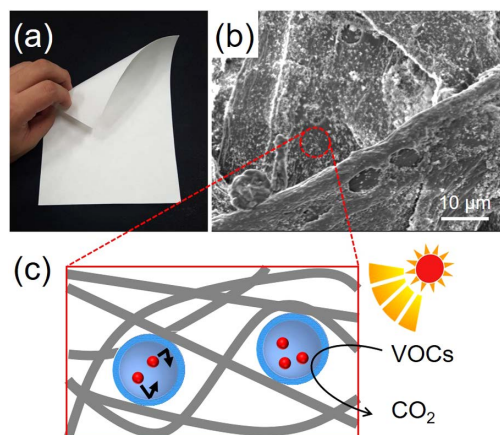


Fig. 4. (a) TiO_2 内包中空シリカ光触媒と複合化した紙の外観、(b) 複合紙表面のFE-SEM像、(c) 複合紙のナノ構造の模式図と光触媒作用

酸化分解反応により光触媒活性を評価したところ、中空構造光触媒では原料の TiO_2 光触媒に比べ中間生成物であるアセトンの生成が抑制されるとともに、 CO_2 への完全酸化が促進された (Fig. 3 (d), (e))。これは、中空シリカが気相中の有機物の吸着を促進し、中空空間内部の TiO_2 粒子近傍に濃縮する働きがあるためだと推察される。一方で、細孔径 (約 2.0 nm) と比べて大きな蛋白質 (Conalbumin; 75 kDa, $5.0 \times 5.6 \times 9.5 \text{ nm}^3$) に対しては光分解作用をほとんど示さなかった。これは、シリカシェルが保護壁として機能することで蛋白質の TiO_2 粒子へのアクセスが阻害されるためであり、多孔質シリカシェルの存在により分子サイズ選択性が付与されていることを示している。

筆者らは、このようなシリカシェルの分子サイズ選択性を利用し、 TiO_2 内包中空シリカ光触媒と紙とを複合化し、光触媒機能を付与した紙製品の開発を行った¹⁷⁾。 TiO_2 内包中空シリカ粒子とセルロースファイバーを水溶液中で混合し、粘着剤としてカチオン性ポリマー (PDADMAC; Polydiallyldimethylammonium chloride) とアニオン性ポリマー (A-PAM; Anionic polyacrylamide) を加え、その後紙成型機を用いて成型することで光触媒複合化紙を作製した (Fig. 4 (a))。FE-SEM像からセルロースファイバーの表面に中空シリカ粒子が分散して固定化されている様子が確認された (Fig. 4 (b))。紫外光照射下における気相中での2-プロパノールの酸化分解反応に

より光触媒性能を評価したところ、紙に固定した後も同等の光触媒活性を有していることがわかった (Fig. 4 (c))。固定化前後で紙の色合いや光沢、手触りに大きな違いはなかったことから、紙本来の材質を維持したまま光触媒機能を付与することができた。また、50時間の紫外光照射による紙の光劣化度を評価したところ、裸の TiO_2 を直接固定化した紙では破断強度が大幅に低下したのに対し、 TiO_2 内包中空シリカ粒子を固定化した紙では破断強度の低下が著しく抑えられた。すなわち、 TiO_2 を中空シリカに内包することで TiO_2 と紙との接触による光劣化を防ぎ、高い光耐久性を有する光触媒複合化紙が作製できることが実証された。

3. Pdナノ粒子内包中空シリカ触媒の合成とワンポット酸化反応への応用

中空シリカを用いた興味深い触媒反応への応用例として、複数の反応を同一の反応容器内で逐次的に進行させ目的生成物を得るワンポット合成反応が挙げられる。例えば、酸素と水素からの過酸化水素直接合成反応に活性を示すPdナノ粒子触媒をチタノシリケート触媒と組み合わせれば、Pdナノ粒子上で生成した過酸化水素を逐次的に酸化反応に利用できるため、効率的な酸化反応系を構築することが可能である。従来このワンポット反応には、チタノシリケート触媒にPdナノ粒子を担持した触媒 (Pd/TS-1, Pd/Ti-MCM-41 等) やCore-shell構造を有する類縁触媒が用いられていたが、系中で生成する過酸化水素の利用効率が高いことが課題であった¹⁸⁻²⁰⁾。中空シリカの内部とシリカシェル部に異なる活性種を空間的に隔離して配置することができれば、反応基質の拡散を担保しつつ、互いの触媒反応を阻害することなく効率的に進行させることが可能になると考えられる²¹⁾。

筆者らは、中空空間内部にPdAu合金ナノ粒子を内包させ、シリカシェル部に孤立Ti種を導入することで、過酸化水素の直接合成反応 ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) と過酸化水素を酸化剤としたスルフィドの酸化反応 ($\text{R}_1-\text{S}-\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{R}_1-\text{S}(=\text{O})-\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O}$) を効率的に進行させ、対応するスルホキシドを高収率で得られることを見出した^{22,23)}。PdAuナノ粒子を内包した多孔質中空チタノシリケート触媒 (PdAu@Ti-HMSS) は中実シリカ粒子を鋳型とした

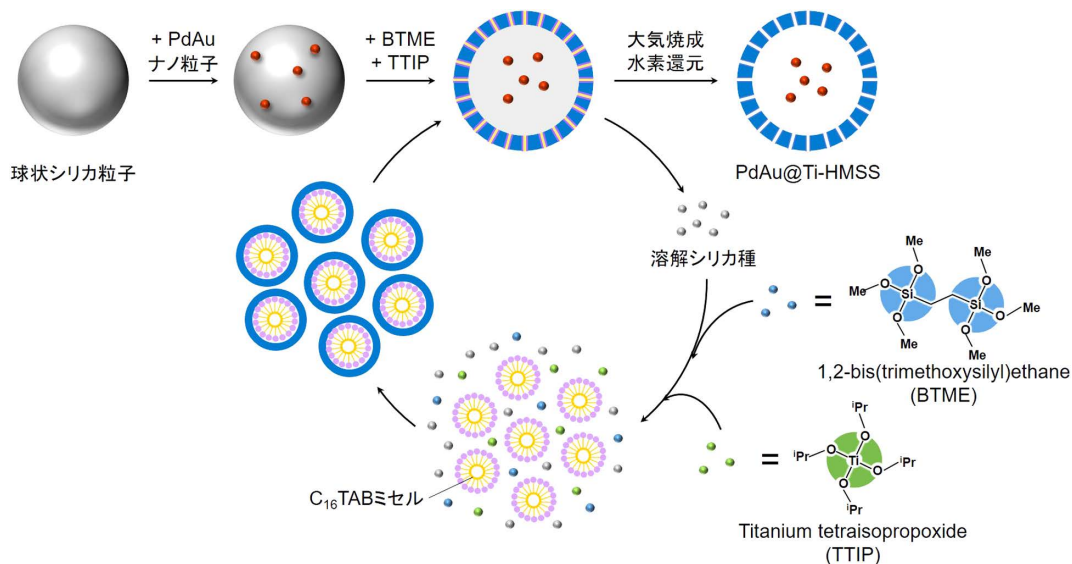


Fig. 5. PdAu合金ナノ粒子内包中空チタノシリケート触媒 (PdAu@Ti-HMSS) の合成スキーム

エッチング法により合成した。Stöber法により合成した球状シリカにPdAuナノ粒子を固定化後、有機シランカップリング剤 (1,2-Bis (trimethoxysilyl) ethane (BTME)) を加え、アンモニアを含む塩基性水溶液中で熟成し、シリカのエッチング・再析出を繰り返すことで中空構造を形成させた (Fig. 5)²³⁾。この際、チタン源としてTitanium tetraisopropoxide (TTIP) をシランカップリング剤と同時に添加することでシリカ骨格内に孤立Ti種を、界面活性剤としてCetyltrimethylammonium bromide (C₁₆TAB) を添加することでシリカシェルにメソ細孔を導入した。TEMおよび元素マッピング測定から、平均粒子径160 nmの球状中空シリカの内部には平均粒子径6.0 nmのPdAu合金ナノ粒子が存在し、シリカシェルマトリクス中には孤立Ti種が分散して存在することが確認された (Fig. 6 (a), (b))。N₂吸脱着測定から、シリカシェルには平均径2.0 nmのメソ細孔が存在することも確認された。

H₂とO₂共流通下におけるチオアニゾールのワンポット酸化反応により触媒活性を評価したところ、Pdナノ粒子内包中空チタノシリケート触媒 (Pd@Ti-HMSS) は従来の担持Pd触媒 (Pd/Ti-MCM-41) や中空構造を持たないPd触媒 (Pd/Ti-SiO₂) に比べ高い触媒活性を示した (Fig. 6 (c))。反応速度および過酸化水素生成速度の解析の結果、中空構造触媒は最も

高い過酸化水素利用効率を示すことがわかった。これは、シリカシェルの厚さ (約30 nm) が薄いことによりメソ細孔チャンネル長さが短くなり、Pdナノ粒子上で生成した過酸化水素や基質分子の拡散が促進され、Tiサイトへの供給が容易になったためであると推測された²⁴⁾。Pdナノ粒子の代わりにPdAu合金ナノ粒子 (Pd : Au atomic ratio = 2) を内包させた場合 (PdAu@Ti-HMSS), H₂O₂生成速度は最大で約4倍に向上し、それに伴ってワンポット酸化反応における反応速度も飛躍的に向上した (Fig. 6 (c))。また、触媒はシリカシェルの保護効果により、活性低下や構造の変化なく繰り返し再利用可能であった。反応条件に応じた活性サイトの密度や細孔構造の精密制御等、活性・選択性の更なる向上に向けて改良すべき点もあるが、同様のアプローチに基づく固体触媒の設計は複数の触媒活性種を必要とする様々なワンポット合成反応に応用が可能である。

4. Pdナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空シリカ触媒の合成とアルキン部分水素化反応への応用

アルキンの部分水素化反応によるアルケンの合成は有機合成化学において重要な反応である。生成するアルケンの過剰水素化や異性化反応を抑制する目的でPd触媒に鉛を添加したLindlar触媒が一般に用

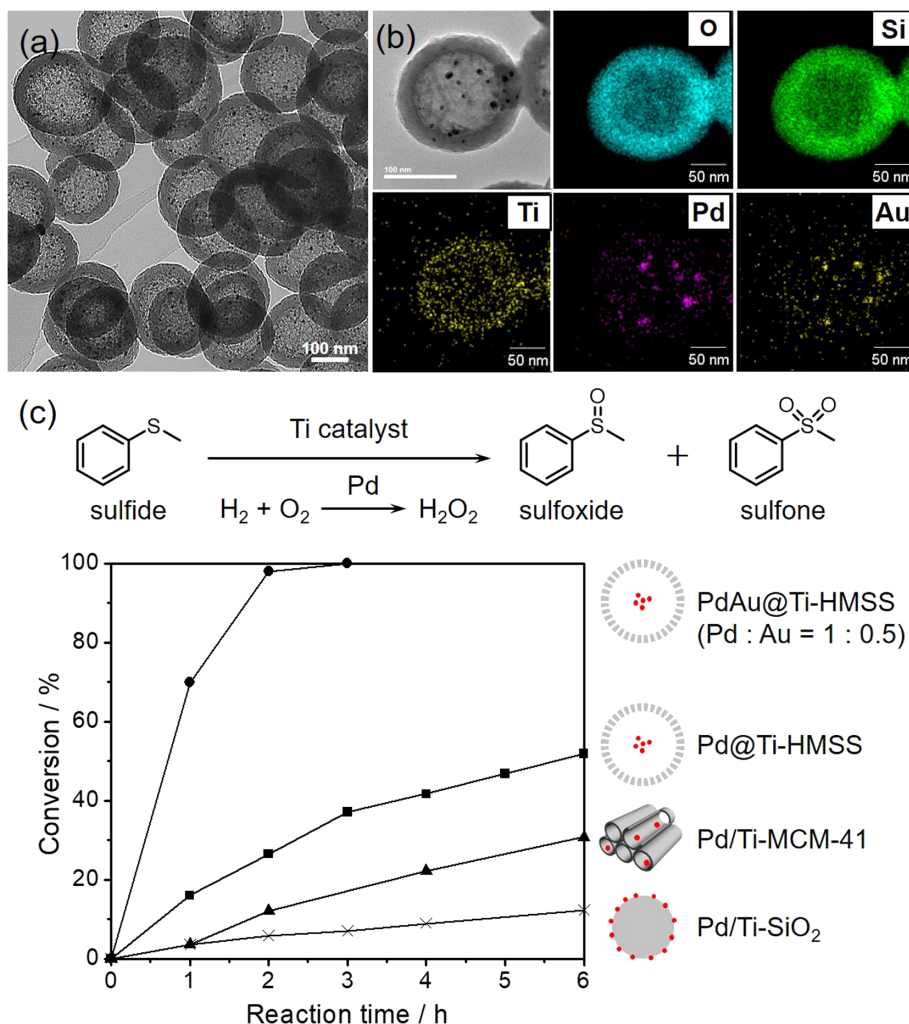
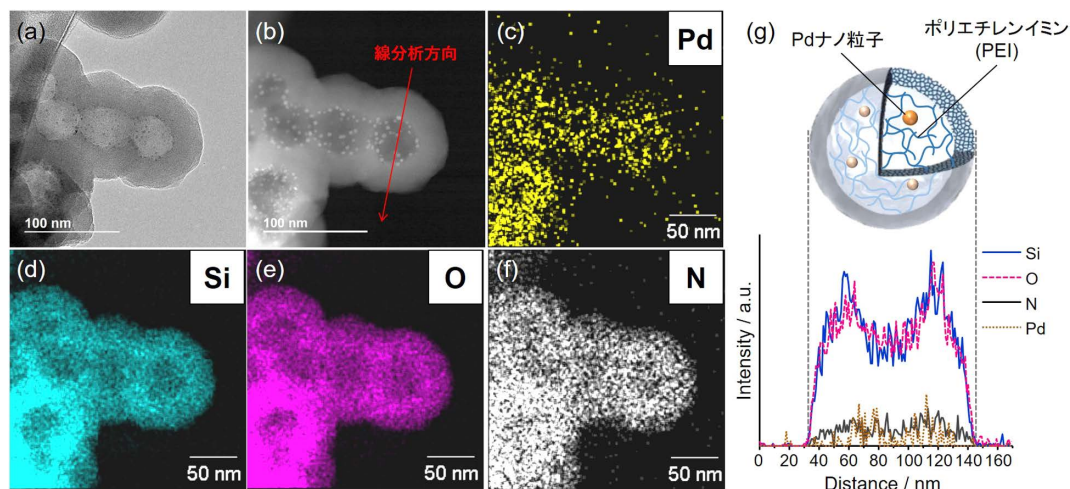
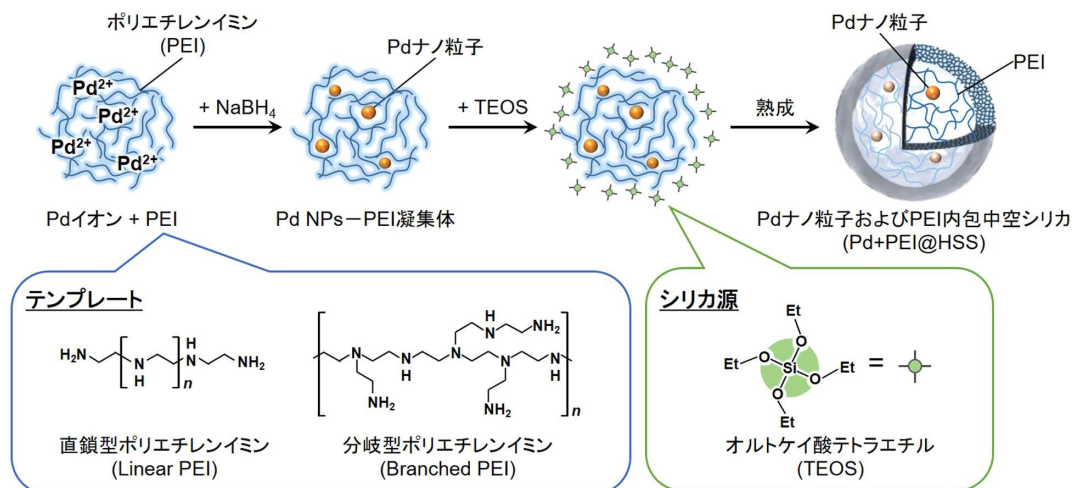


Fig. 6. PdAu合金ナノ粒子内包中空チタノシリケート触媒 (PdAu@Ti-HMSS) の (a) TEM像, (b) STEMおよびEDSマッピング像, (c) チオアニゾールのワンポット酸化反応における触媒活性比較; Reaction conditions: catalyst (50 mg, Pd ca. 3 μ mol, Ti ca. 10 μ mol), thioanisole (0.3 mmol), acetonitrile (10 mL), H₂ (20 mL/min), O₂ (20 mL/min), 30°C

いられるが、鉛の環境負荷が高いという欠点を抱えている。近年では、環境に無害なポリエチレンジアミン (PEI; Poly (ethyleneimine)) 高分子を触媒毒として利用したPd/PEI触媒が注目されているが、溶液中へのポリマーの溶出やPd粒子の凝集に伴う活性および選択性の低下が問題点として挙げられる²⁵⁾。触媒回収性・再利用性の向上を目的として、ポリマーとPd粒子を化学的に安定なメソポーラスシリカに固定化した例も報告されているが、その耐久性・再利用性については十分に検討されていない²⁶⁾。そこで筆者らはこの問題を解決するため、

Pdナノ粒子とPEIを中空シリカに内包した中空構造触媒を合成し、アルキンの部分水素化反応に応用した²⁷⁾。シリカシェルが保護壁の役割を果たすことで内包物の溶出・凝集を抑制し、触媒耐久性・再利用性の向上が期待できると考えたためである。

ここではPEI自身を有機テンプレートとすることで、Pdナノ粒子とPEIを内包する中空シリカ構造体を一段で合成した。所定量のPEI ($M_w=1,800\sim 2,500$)を含むエタノール/アンモニア水溶液にPd前駆体 (Sodium tetrachloropalladate (II)) を加え、化学還元することでPdナノ粒子-PEI凝集体を形成させ



た。その後、シリカ源である TEOS を加え、凝集体の周囲にシリカシェルを形成させることで Pd ナノ粒子と PEI が内包された中空構造触媒 (Pd + PEI@HSS) を得た (Fig. 7)。TEM および元素マッピング測定の結果、平均粒子径約 155 nm の中空シリカの空間内部に Pd ナノ粒子と PEI が内包されていることが確認された (Fig. 8)。PEI が内包されていることは熱分析測定における重量減少からも確かめられ、PEI 含有量は約 22~24 wt% と見積もられた。N₂ 吸脱着測定から、シリカシェルには基質が拡散可能な約 2.7 nm のメソ細孔を有することもわかった。

合成した中空構造触媒をアルキンの部分水素化反応に適用したところ、内部アルキンであるジフェニルアセチレンの部分水素化反応においては、内包した PEI の構造 (直鎖型 or 分岐型) によらず、95% 以上の選択率でアルケンであるスチルベンを得ることができ (*cis/trans* = 95 : 5)、長時間反応後も高いアルケン選択性が維持された。空气中で焼成することにより PEI を完全に除去した触媒 (Pd@HSS) を用いると、逐次的にアルカンであるビベンジルへの水素化が進行してしまったことから、内包された PEI の被毒効果により高いアルケン選択性が発現したことが

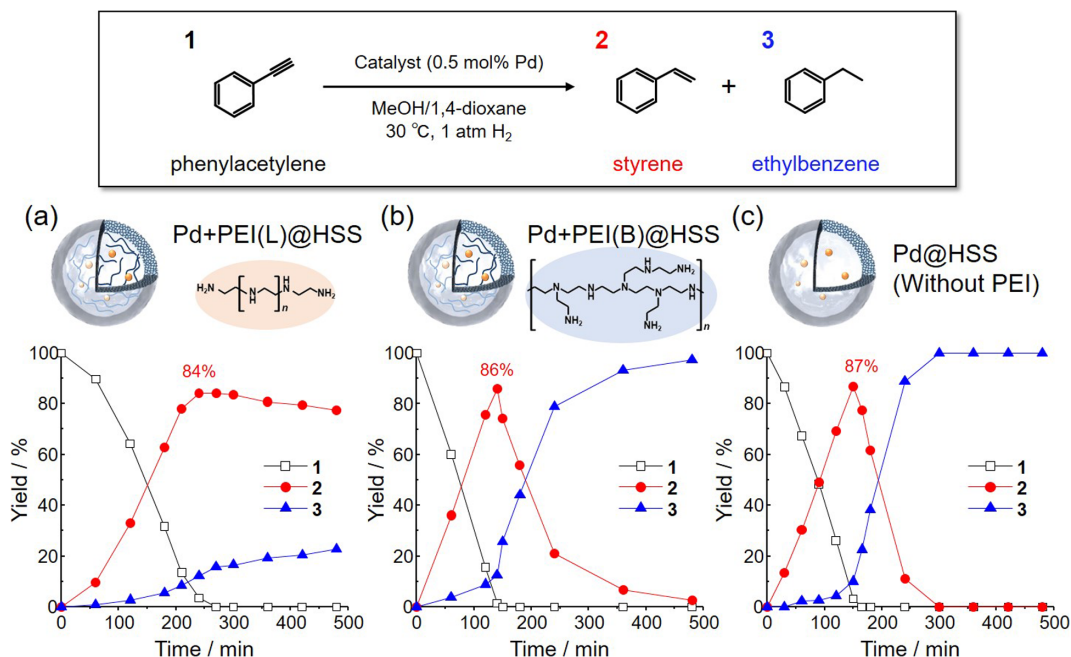


Fig. 9. フェニルアセチレンの部分水素化反応結果, (a) Pd + PEI (L) @HSS, (b) Pd + PEI (B) @HSS, (c) Pd@HSS; Reaction conditions: catalyst (Pd 0.5 mol%), phenylacetylene (1.0 mmol), MeOH/1,4-dioxane (10 mL), H₂ (1 atm), 30°C

わかる。更に、末端アルキンであるフェニルアセチレンの部分水素化反応において触媒性能を評価したところ、直鎖型PEIを用いて合成した中空構造触媒 (Pd + PEI (L) @HSS) ではエチルベンゼンへの過剰水素化が抑制され、スチレンを84%の選択率で得ることができた (Fig. 9 (a))。これに対し、分岐型PEIを用いて合成した中空構造触媒 (Pd + PEI (B) @HSS) では長時間反応するとエチルベンゼンへの過剰水素化が進行し、高いアルケン選択性は発現しなかった (Fig. 9 (b))。これは、1~3級アミンを含む分岐型のPEIに比べ、N原子周りの立体障害の少ない2級アミンから成る直鎖型のPEIがPdナノ粒子に対しより高い被毒効果を有しているためであると考えられる。最適な条件で合成した触媒は高いアルケン選択性を維持したまま繰返し利用可能であり、反応後のPdやPEIの溶出も確認されなかった。このような優れた触媒の再利用性はシリカシェルの高い保護効果によってもたらされるものであり、中空シリカをプラットフォームとすることで複数の機能性分子をナノ空間に安定に閉じ込め、特異な反応性と高い再利用性とを兼ね備えた固体触媒が創製でき

ることが示された。

5. おわりに

本稿では、これまでに筆者らが開発した触媒活性種を内包した中空シリカ構造体を合成する手法を紹介するとともに、合成した中空構造体の示す優れた触媒機能について解説した。これまでに、O/Wマイクロエマルジョンや高分子を鋳型とすることで様々な金属活性種を内包した中空シリカ構造体を一段階で合成できるようになっている。最近では、複数の触媒活性種を空間的位置を制御して導入した中空シリカ構造体を合成する手法も確立されつつあり、今後適用可能な触媒反応の幅も拡大していくことが予想される。また、従来の中空構造触媒では、内部空間は反応基質が拡散する空間としての役割のみ認識されていたが、上で例示したように、中空空間に機能性ポリマーを充填することで、特異な反応性と高い再利用性を兼ね備えた固体触媒を創製することも可能になっている²⁸⁾。これらは、マイクロメソスケールの細孔・空隙空間のみを有するシリカ多孔体では構築することのできない触媒反応場であ

る。ターゲットとする反応に応じて、中空シリカが提供する様々な機能性を利用し、触媒合成に落とし込んでいくことで、卓越した触媒機能を持つ“ナノリアクター”の開発が期待できる。

謝辞

本稿に記した筆者らの研究成果は科学研究費補助金(15K18270, 18K14056, 26220911)、大阪大学グローバル若手研究者フロンティア研究拠点、大阪大学フォトンクスセンター起業化プログラム、公益社団法人池谷科学技術振興財団平成28年度助成金の支援、および以下の共同研究者ら(当時、大阪大学大学院生)の努力の下なされたものであり、ここに記して感謝する。

共同研究者：安藤孝浩氏、住田裕樹氏、寒河裕人氏、古市尚之氏、藤江勇宜氏、松村遼氏、三保木隆志氏。

参考文献

- 1) J. Liu, S. Z. Qiao, J. S. Chen, X. W. Lou, X. Xing, G. Q. Lu, *Chem. Commun.*, **47**, 12578 (2011).
- 2) Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.*, **26**, 3176 (2014).
- 3) M. Pérez-Lorenzo, B. Vaz, V. Salgueiriño, M. A. Correa-Duarte, *Chem. Eur. J.*, **19**, 12196 (2013).
- 4) R. Purbia, S. Paria, *Nanoscale*, **7**, 19789 (2015).
- 5) A. M. El-Toni, M. A. Habila, J. P. Labis, Z. A. AlOthman, M. Alhoshan, A. A. Elzatahry, F. Zhang, *Nanoscale*, **8**, 2510 (2016).
- 6) J. Liu, H. Q. Yang, F. Kleitz, Z. G. Chen, T. Yang, E. Strounina, G. Q. M. Lu, S. Z. Qiao, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 591 (2012).
- 7) Z. A. Qiao, P. Zhang, S. H. Chai, M. Chi, G. M. Veith, N. C. Gallego, M. Kidder, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11260 (2014).
- 8) V. Subramanian, K. Cheng, C. Lancelot, S. Heyte, S. Paul, S. Moldovan, O. Ersen, M. Marinova, V. V. Ordonsky, A. Y. Khodakov, *ACS Catal.*, **6**, 1785 (2016).
- 9) Y. Kuwahara, N. Furuichi, H. Seki, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 18518 (2017).
- 10) K. Fujiwara, Y. Kuwahara, Y. Sumida, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 25431 (2017).
- 11) X. Du, L. Yao, J. He, *Chem. Eur. J.*, **18**, 7878 (2012).
- 12) X. Wu, L. Tan, D. Chen, X. He, H. Liu, X. Meng, F. Tang, *Chem. Eur. J.*, **18**, 15669 (2012).
- 13) X. Fang, X. Zhao, W. Fang, C. Chen, N. Zheng, *Nanoscale*, **5**, 2205 (2013).
- 14) Y. Kuwahara, Y. Sumida, K. Fujiwara, H. Yamashita, *ChemCatChem*, **8**, 2781 (2016).
- 15) K. Fujiwara, Y. Kuwahara, Y. Sumida, H. Yamashita, *Langmuir*, **33**, 6314 (2017).
- 16) L. Han, C. Gao, X. Wu, Q. Chen, P. Shu, Z. Ding, S. Che, *Solid State Sci.*, **13**, 721 (2011).
- 17) K. Fujiwara, Y. Kuwahara, Y. Sumida, H. Yamashita, *Langmuir*, **33**, 288 (2017).
- 18) K. Mori, Y. Miura, S. Shironita, H. Yamashita, *Langmuir*, **25**, 11180 (2009).
- 19) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **17**, 9047 (2011).
- 20) K. Nakatsuka, K. Mori, S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **20**, 8348 (2014).
- 21) Y. Yang, X. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Bai, J. Liu, Q. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9164 (2012).
- 22) Y. Kuwahara, T. Ando, H. Kango, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **23**, 380 (2017).
- 23) Y. Kuwahara, R. Matsumura, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 7221 (2019).
- 24) Y. Kuwahara, K. Nishizawa, T. Nakajima, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12462 (2011).
- 25) H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, *Chem. Eur. J.*, **14**, 5109 (2008).
- 26) W. Long, N. A. Brunelli, S. A. Didas, E. W. Ping, C. W. Jones, *ACS Catal.*, **3**, 1700 (2013).
- 27) Y. Kuwahara, H. Kango, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **9**, 1993 (2019).
- 28) Y. Kuwahara, Y. Fujie, T. Mihogi, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **10**, 6356 (2020).

Design of Heterogeneous Catalysts Using Nanospace of Hollow Silica and Their Catalytic Applications

Yasutaka Kuwahara^{*,**} and Hiromi Yamashita^{*,**}

^{*}Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University

^{**}Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University

Hollow silica spheres possessing void space from tens to hundreds of nanometers in size can be used as a platform material for the design of advanced heterogeneous catalysts, because the enclosed void space is expected to be useful for encapsulation and compartmentation of active catalytic components, and the outer silica shell acts as a physical barrier to protect them from leaching and aggregation or endow them with a molecular sieving property. Although a number of strategies have been developed for the synthesis of hollow silica structures encapsulating catalytic components such as metal oxides and metal nanoparticles in their internal void spaces (so-called “yolk-shell” structures), most of them requires complex multiple synthetic procedures. We have recently developed several methodologies for the synthesis of yolk-shell structured catalysts by using O/W microemulsions or aminopolymers as templates. In this review, the synthesis of hollow silica structures containing TiO₂ particles or Pd nanoparticles as catalytically active species and their catalytic applications are described.

Key words: hollow silica, template synthesis, heterogeneous catalyst, metal nanoparticles, aminopolymer

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ディーゼル排気後処理技術：
課題とゼオライト技術の応用

山田 岳

ディーゼルエンジンはエネルギー効率の高い内燃機関として知られている。一方で、その排気ガスは酸素過剰なため、ガソリンエンジン用の三元触媒とは異なる、独自の浄化技術が開発されてきた。2000年代初頭に炭化水素の排出低減を目的に、酸化触媒にゼオライトが使われたのをきっかけとして、以降、鉄や銅をイオン交換したゼオライトを含む窒素酸化物選択的還元触媒の例など、ゼオライトを使用した触媒の採用例が増えてきた。現在では、ゼオライトは、ディーゼルエンジンを搭載した車両が、欧州や米国の非常に厳しい排ガス規制に適合するために、なくてはならない触媒材料となっている。本稿では、ディーゼルエンジンの排ガス浄化システムについて、これまでの自動車排ガス浄化触媒技術の発展と、将来の排ガス規制に適合するために開発中の排ガス浄化触媒やシステム、それに関わるゼオライト技術について紹介する。

キーワード：自動車排ガス規制、ディーゼルエンジン排ガス浄化システム、窒素酸化物選択還元触媒、窒素酸化物吸蔵触媒

1. はじめに：自動車排ガス浄化触媒のあらまし

自動車のエンジンから排出されるいわゆる排ガスは、大気環境汚染の大きな原因の一つであり、世界中でのモータリゼーションとともに、人々の耳目を集めてきた。1970年代にアメリカでマスキー法が成立して以来、欧州や日本といった先進国から規制が導入され、現在までに多くの国や地域で、大気環境を維持、改善するために、自動車排出ガスの規制が導入され、段階的に強化されている¹⁾。

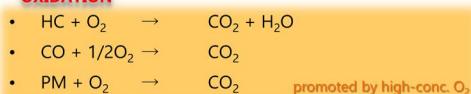
自動車排ガスには、規制が始まった当初から排出上限値が設定されている三つの有害成分、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)と、2000年以降に規制が始まった粒子状物質(PM)がある。図1に浄化反応の反応式を示した。

炭化水素と一酸化炭素、粒子状物質は酸化して二酸化炭素と水に変換し、窒素酸化物は還元して窒素分子に変換して浄化する。これら浄化反応はガソリ

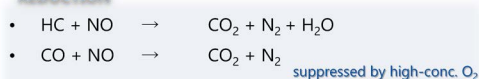
ンエンジンでもディーゼルエンジンでも変わらない。ただし、燃焼方式の違いで、両者の排ガス成分は大きく異なる。図2に排気ガスの空燃比と三元触媒を使用した際の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の浄化率の関係を示す。

ガソリンエンジンでは、吸入する空気と燃料のガソリンの量を調整して、炭化水素、一酸化炭素の酸化と窒素酸化物の還元が同時に起こりうるガス雰囲気、理論空燃比(Stoichiometric)の条件を作り出し、そこで白金、パラジウム、ロジウムといった貴金属を触媒活性点とする三元触媒を機能させることで、高い浄化性能を達成できる。一方で、ディーゼルエンジンはガソリンエンジンとは全く異なる燃焼方式

OXIDATION



REDUCTION



受理日：2020年3月19日

ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社技術部

〒329-1412 栃木県さくら市喜連川5123-3

E-mail: Takashi.Yamada@mattheyasia.com

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

図1. 自動車排ガス浄化触媒上で起こる主な化学反応

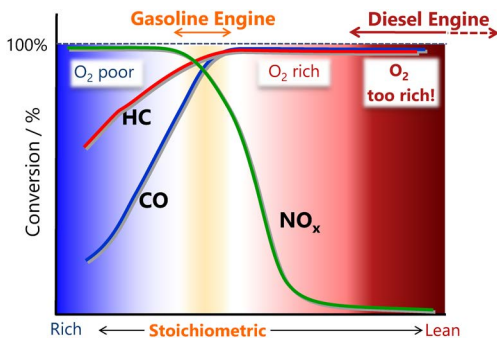


図2. 三元触媒の浄化曲線と空燃比の関係

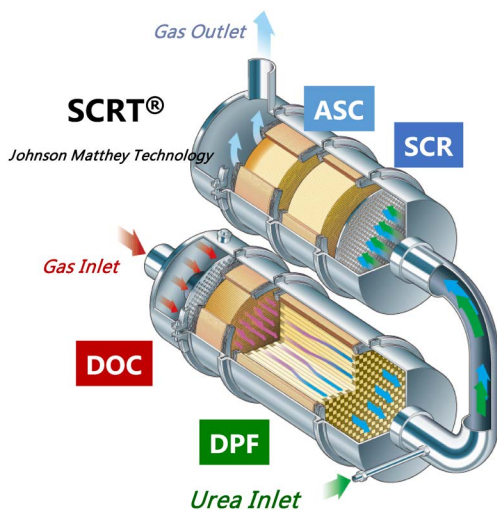


図3. 2010年以降のディーゼルエンジン排ガス浄化システムの例 (SCR Technology®, Johnson Matthey)

を用い、圧縮して高温高压になった空気の中に燃料(軽油)を噴霧することで自己着火を促し(圧縮着火)、燃焼によるエネルギーを取り出す。なるべく多くの酸素をエンジン内に取り込むことが、燃料を最大限に燃焼させることにつながるため、したがって、エンジンから排出される排気ガスは酸素大過剰(Lean)となり、三元触媒では窒素酸化物の浄化が不可能である²⁾。

このようなディーゼルエンジンの排ガスを浄化するために、排ガス規制の強化とともに、種々の触媒が採用されてきた。図3は2010年頃の規制で採用されているディーゼルエンジン排ガス浄化システム(SCRT®)³⁾の例である。

このシステムは四つの触媒から構成される。ディーゼルエンジンでは、酸素過剰な条件の中で、

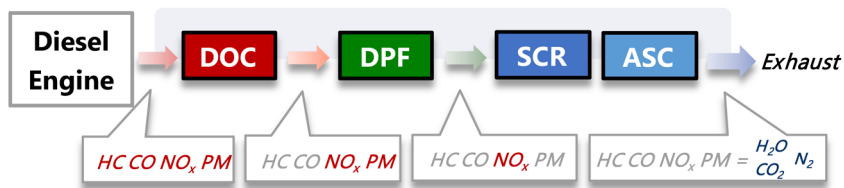
四つの主要有害成分(炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、粒子状物質)を高効率で浄化するため、排ガス処理システム自体、およびその制御が非常に複雑になる。

図4に示したように、エンジンから排出された有害な炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、粒子状物質を含む排気ガスは、ディーゼル酸化触媒(Diesel Oxidation Catalyst, DOC)で主に炭化水素と一酸化炭素を浄化し、その次にDPF(Diesel Particulate Filter)で粒子状物質が除去される。DPFを出たガスには尿素水が添加され、尿素から熱分解で生成したアンモニアが、選択的還元(Selective Catalytic Reduction, SCR)触媒で窒素酸化物を窒素分子へと還元し、最終的に、未反応の窒素酸化物とアンモニアがアンモニア除去触媒(Ammonia Slip Catalyst, ASC)で取り除かれ、無害な排気ガスとして排出される。個々の触媒が、特定の反応に特化するように開発され、それらを組み合わせて、システムとして高い浄化率を達成する。

2. ディーゼル排ガス浄化のための触媒技術とゼオライト

過去の排ガス規制と、そこで使用されたディーゼルエンジンの排ガス浄化システムを振り返ると、例えば日本の短期規制(2000~2004)や欧州のEu3(2000~2004), Eu4(2005~2009)といった規制では、エンジンの燃焼技術で窒素酸化物の排出量を低減し、アルミナ上に白金を担持した酸化触媒で炭化水素、一酸化炭素を酸化浄化することで規制を満たしていた。並行して、特に乗用車向けでは、触媒活性点の白金が酸化反応に活性でない低温条件での排ガス低減と、白金の使用量削減を目的として、一時的に炭化水素を排ガス浄化システム内にトラップするアイデアが生まれた。この系の炭化水素トラップ材にゼオライトが使われた。トラップされた炭化水素は、酸化触媒の温度が150℃程度になった際に、ゼオライトから脱離、放出され、白金上で酸化される。未燃のディーゼル燃料からは熱分解や部分酸化等で種々の炭化水素が発生するため、それらを吸着するのに適したゼオライトの選定が進められ、最終的にはEu4規制向けを中心にMFIや*BEAが採用された。

時代が進み、徐々に排ガス規制が厳しくなる中



Catalyst	HC	CO	NO _x	PM
DOC Diesel Oxidation Catalyst	◎	◎	△	○
DPF Diesel Particulate Filter	○	○	△	◎
SCR Selective Catalytic Reduction	×	×	◎	×
ASC Ammonia Slip Catalyst	△	△	○	×

◎: very active, ○: active, △: slightly active, ×: inactive

図4. ディーゼルエンジン排ガスの浄化プロセスと各触媒の特性

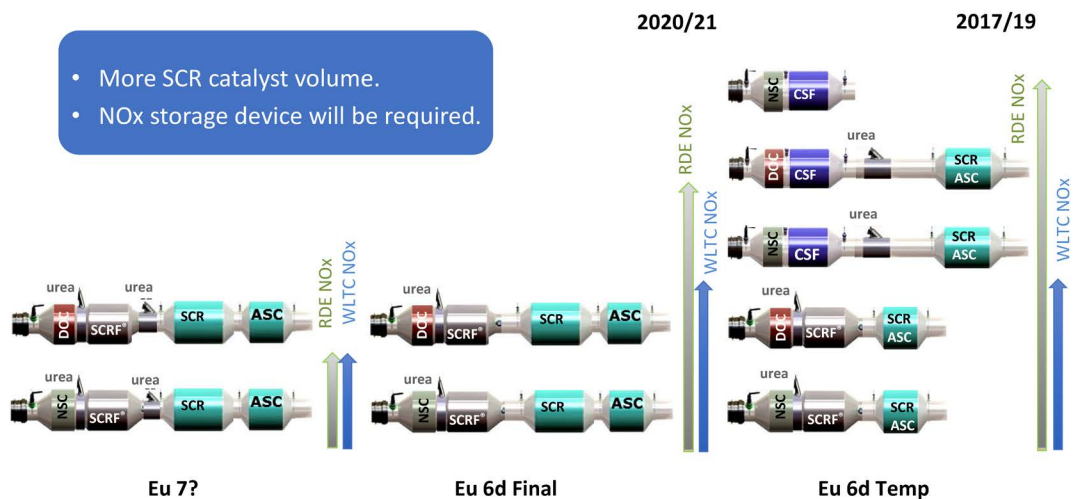


図5. 近年の欧州の排ガス規制と規制に対応するディーゼルエンジン排ガス浄化システムの例

で、日本の新長期規制（2005～2009）やアメリカの2007年規制（2007～2009）、欧州のEu5規制（2009～2014）では、ディーゼルエンジンを搭載した大型トラック等での規制対応のために、窒素酸化物を効果的に浄化する触媒技術が必要になった。そこで、固定排出源から排出される窒素酸化物の浄化に利用されていたSCR触媒が採用され⁴⁾、2010年代にはいと、乗用車向けにも適用されている。

SCR触媒は、酸化雰囲気下でアンモニア等の還元剤を使用して窒素酸化物を還元する。ボイラー等の

固定排出源での実績はあったものの、自動車のような移動排出源では、運転条件によって排ガスの温度や組成が大きく変化するため、エンジンの制御と排ガス浄化システムを高度にマッチングさせる必要がある。SCR触媒には、固定排出源用に実績のあるバナジウム系に加え、鉄や銅をイオン交換したゼオライトが使われる。ゼオライト系の触媒は600℃以上の温度にも十分な耐久性があることから、排ガスが高温になることが想定される車両、特に乗用車で採用割合が高い。初期の搭載例では*BEAが採用され、

現在では、浄化性能と耐久性の要求からCHA他の小細孔ゼオライトの開発事例が多い。ゼオライト骨格は、後述の通り浄化性能と密接な関係があり、継続的に技術改善が進められている。

欧州での例を参考に、近年および将来のディーゼルエンジン排ガス浄化システムを説明する。図5に排ガス規制とそれぞれの規制に対応した乗用車用の浄化システムを示した。図中に許容される窒素酸化物排出量を矢印で示した。

欧州の規制では、近年、WLTC (World harmonized Light duty vehicle Test Cycle)¹⁾と呼ばれる台上試験の試験サイクルと、RDE (Real Driving Emission)¹⁾と呼ばれる実際の道路を走行した際の排ガスの規制の二つが存在する。2015年にアメリカで明らかとなった、フォルクスワーゲン社の車両に搭載されたデフィートデバイスによる排ガス規制不正問題、いわゆるディーゼルゲート事件を発端に、Eu6d Temp (2017~2019) 規制以降では、RDEが規制値に採用され、より重要視されるようになった。規制がEu6d Final (2020~) になり、厳しく、かつRDE規制が強化されることで、窒素酸化物の浄化の難易度が上がり、それに伴い浄化システムの構成が、より窒素酸化物に注力した形になってきた。Eu6d Temp規制では、図3にあるSCRT[®]に近い形態や、窒素酸化物吸蔵還元触媒 (Lean NOx Trap, LNT、もしくはNOx Storage Catalyst, NSC) とDPFを持つ比較的シンプルな構成が、より窒素酸化物低減を目指したシステムでは、SCR触媒を塗布したフィルター (SCR Filter, SCRF) や、DOCをNSCに置き換えた浄化システムなど、車両の大きさやエンジンの排気量を考慮した多様なシステムが採用されていた。Eu6d Final以降では、RDE規制が強化され、Eu7 (導入時期未定) では規制が厳しくなる上にWLTCとRDEで同じ規制値が採用されると考えられる。その結果、まずEu6d Finalでは、いかに低温から触媒活性、特に窒素酸化物の浄化性能を立ち上げるか、次にEu7では、それに加えて高速運転での浄化性能が開発の要点となった。また、窒素酸化物浄化性能を有する触媒の設置場所が、よりエンジンに近い方へと動き、かつ個数や容量を増やしたシステムが必要になっていく。将来のEu7では、高精度のエンジン制御技術を適用しつつ尿素有添加装置を増やしてSCRによる窒素酸化物の還元能力を向上させたシ

ステムが考えられ、その際に排ガス浄化システムがNSC, SCRF, SCR, ASCで構成された場合、設置される触媒の全てで、それぞれが何かしらの窒素酸化物浄化機能を有することとなる。NSC, SCRがゼオライトを触媒主成分とするものになれば、ディーゼル排ガス浄化に対するゼオライトの貢献度は非常に大きい。以降でゼオライトを使ったSCR, NSCについて説明する。

3. 選択還元触媒

SCR触媒は、酸素過剰の条件下で窒素酸化物を選択的に窒素分子に還元する排ガス浄化触媒である。日本でMFIゼオライトに銅を担持した触媒が酸素過剰条件下で窒素酸化物を還元することが見出されて以降、SCR触媒の技術開発が進み、現在までに、アンモニアを還元剤に用いたSCR反応に、多くの研究例が見られる。ディーゼルエンジンの窒素酸化物浄化目的で応用されているSCR触媒には、世界の市場を見ると、大きく分けてバナジウム系とゼオライト系の技術がある。日本では、2005年の新長期規制以降、当時の日産ディーゼル (現UDトラックス) が、鉄イオン交換ゼオライトを大型トラック向け浄化システムに採用したのが、ゼオライトを使ったSCR触媒の最初の実用例である⁴⁾。日本では、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅の六つの元素は、車外に放出されないことを証明しない限り、自主規制によって使用ができない。そのため、初期の事例では、バナジウムまたは銅を活性点とするSCR触媒ではなく、鉄が中心に使われた。日本以外、特に欧州では、それぞれの触媒の特性の違いを考慮した上で使用法が検討されている。図6は2000年代のディーゼルエンジン用SCR触媒開発初期の実例である。

実用化された鉄ゼオライト触媒は、250℃以上にならないと十分な窒素酸化物浄化率が得られないが、他に比べて550℃以上でも高い転化率が維持できる。バナジウム系の触媒は、鉄ゼオライトよりも低温から活性が立ち上がるものの、高温で転化率が下がる傾向がある。それらと比較して、銅ゼオライト触媒は低温での活性が最も良く、高温での活性も十分に高いという特性があり、鉄ゼオライトやバナジウム系に対する優位性から、現在では日本も含めてSCR触媒の主役となっている。なお、アンモニ

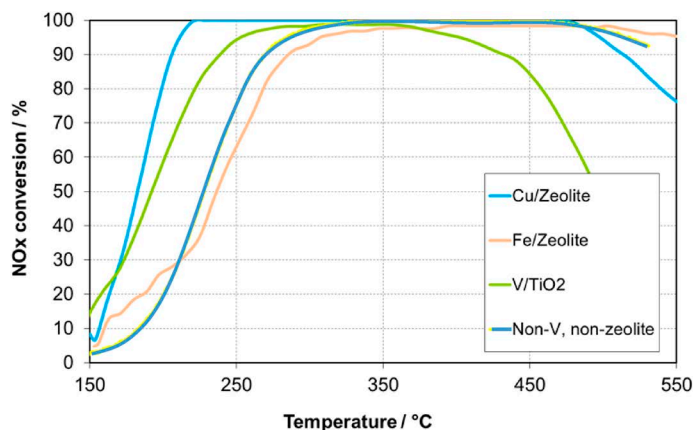


図6. 種々のSCR触媒のNOx浄化曲線 (500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 200 ppm CO, 4.5% H₂O, 12% O₂, 4.5% CO₂, SV 50 K/hr)

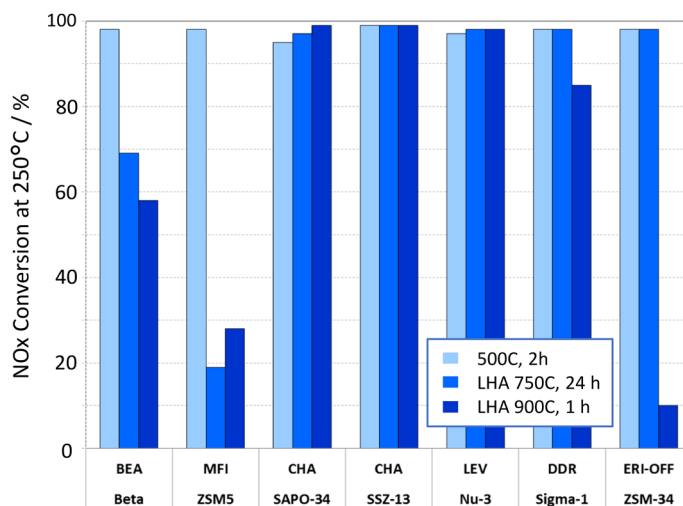


図7. 種々の銅ゼオライト触媒の劣化処理後のNOx還元性能

アを還元剤とするSCR反応では、窒素酸化物中の二酸化窒素の比率が活性に大きく影響し、特に鉄ゼオライト系では二酸化窒素/窒素酸化物=0.5の際に銅ゼオライト系と同等の低温活性を示すこと、また、ディーゼルエンジンでは軽油由来の硫黄で酸化硫黄ガスが発生し、触媒劣化の原因となるが、バナジウム系では銅ゼオライトより影響が小さいことなど、いろいろな観点を踏まえた上でSCR触媒が選定されることを書き添えておく。

銅ゼオライト触媒の開発について述べると、銅ゼオライト系のSCR触媒は、先にふれたように、低温から高活性が期待でき、かつ600℃程度までの温

度でも活性を維持することから、排ガス規制が厳しくなるにつれ、検討される機会が増えた。図7に種々のゼオライト骨格での活性評価の結果を示す⁵⁾。

耐久性の評価には、模擬耐久雰囲気には10%の水蒸気を添加し、さらにSCR触媒が曝されると思われる最悪条件を考えて、750℃×24時間、900℃×1時間の処理を行った。評価したいずれの銅ゼオライトも500℃×2時間の空気雰囲気下での熱処理後で90%以上の窒素酸化物還元活性を示す。750℃以上の劣化処理後では、*BEAやMFIでは、活性が大きく低下していることがわかる。それに対して、

CHA 骨格を持つ SAPO-34⁶⁾と SSZ-13⁷⁾, および LEV⁸⁾, DDR⁹⁾, ERI-OFF¹⁰⁾のそれぞれのゼオライト骨格のサンプルは, 750℃の劣化処理に対して十分な耐久性を有し, 900℃に温度を上げて, CHA, LEVでは, 劣化がほとんど見られていない。実際, CHAは, 欧州, アメリカ, 日本の規制が厳しい国・地域でディーゼルエンジン排ガス触媒に採用例が多い。近年でも引き続きSCR用銅ゼオライトの開発が進められており, 浄化性能の高いゼオライト構造の探索や, 既知のゼオライトの耐熱性, 耐久性を向上させる検討が進められている。

4. 窒素酸化物吸蔵触媒

先に示した一連の将来的なディーゼル触媒のレイアウトの中で, 窒素酸化物吸蔵触媒も, 今後の重要な触媒技術となる。SCR触媒は, 排ガス浄化のエネルギーを排ガスの熱に依存するために, 排ガスの温度が触媒の活性温度よりも低ければ, 触媒は機能せず, 有害なガスが大気に放出されてしまう。SCR触媒の活性温度より低い温度の排ガスに含まれる窒素酸化物の浄化に貢献するのが, NSCと言われる触媒である。図8では, 窒素酸化物吸蔵触媒とSCR触媒の浄化温度特性の関係を示した。

図8にあるNSC Aは窒素酸化物吸蔵還元触媒(LNT), NSC BはPNA (Passive NO_x Adsorber)¹¹⁾と呼ばれる触媒である。両者ともに, SCRの活性温度に満たない低温領域で窒素酸化物を吸蔵する。NSC Aは, 酸素過剰の雰囲気中で窒素酸化物を吸蔵し, 酸素不足の雰囲気中で, 吸蔵した窒素酸化物の還元を促す。低温から窒素酸化物を吸蔵でき, 比較的広い温度領域で機能する特徴を持つ。一方で, 白金やロジ

ウムといった貴金属とバリウム他の塩基性元素を主成分とするLNTの場合, 貴金属の使用量が多く高コストになりがちであることと, 一酸化窒素は二酸化窒素にされてからでないと触媒に吸蔵されにくい。そのため, 一酸化窒素の酸化反応が起こりにくい温度領域では吸蔵が起こりにくいこと, 排ガス中に含まれる硫黄分とバリウム等の吸蔵成分が反応して, 触媒の吸蔵量が低下していく, といった課題がある。図5にある通り, Eu6 Temp規制では, NSC AとCSFで規制を満たすことができたが, RDE規制が厳しくなると, 下流にSCR触媒を付加することが必要と思われる。

もう一つのNSC B (PNA)は, LNTと考え方が異なり, 窒素酸化物の吸蔵に特化した触媒である。窒素酸化物を還元する能力はほぼない一方で, 炭化水素と一酸化炭素の酸化反応には高い活性を有する。PNAは一酸化窒素を低温から吸蔵できるため, LNTに比べて低温から窒素酸化物を吸蔵する。また, 現時点では, NSC Bの窒素酸化物吸蔵能力は, より低温側で発揮されるため, 排ガス浄化システム全体で十分な窒素酸化物浄化能力を持つために, PNAの窒素酸化物吸蔵温度域が, 下流のSCR触媒の動作温度域と十分にオーバーラップさせる設計が求められる。

PNAには, ゼオライトが非常に重要な役割を担う。図9に種々のパラジウム担持ゼオライトとパラジウム担持酸化セリウムの窒素酸化物吸蔵特性の評価結果を示す。

本実験で用いた*BEA, MFI, CHAにパラジウムを担持したサンプルは, 200 ppmで供給した窒素酸化物の濃度が, サンプルの下流側でほぼ0 ppmになるように, 速やかに窒素酸化物を吸蔵した。比較対象としたパラジウム担持酸化セリウムと比べて短時間で一酸化窒素を吸着し, いずれも150秒後には飽和吸着量に達した。100℃における単位重量当たりの吸蔵量は, CHA < MFI < *BEAである。また, 図10(a)に示した温度と単位吸蔵量の評価結果から,

*BEAは100℃以下での吸蔵量は高いものの, 温度の上昇とともに直線的に減少し, 150℃ではMFI, CHAよりも低く, 高い温度では窒素酸化物が吸蔵できないことがわかる。170℃になると, MFIでは吸蔵量が低下することが示唆されたものの, CHAでは依然高い吸蔵量が見られた。また, パラジウム

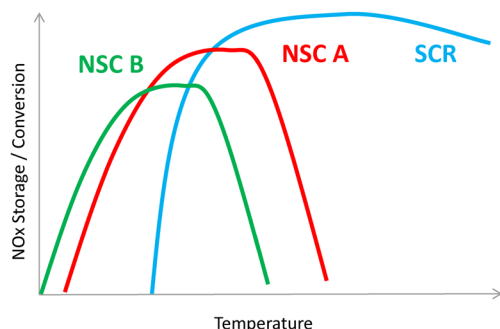


図8. ディーゼルエンジン排ガス雰囲気下でのNSCのNO_x吸蔵・還元特性とSCR触媒の触媒特性

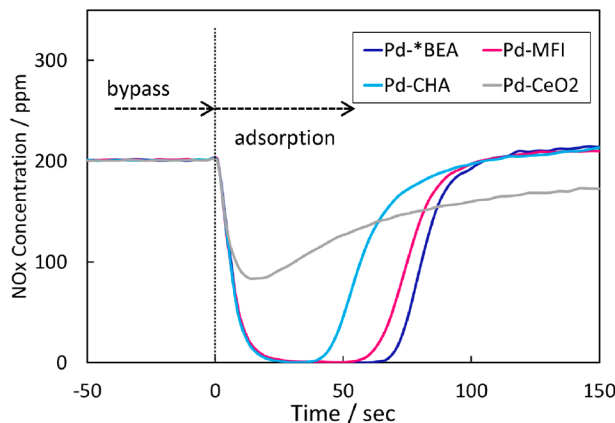


図9. NO_x吸蔵材の100℃での特性 (1wt% Pd, 200 ppm NO, 200 ppm CO, 500 ppm C₁₀H₂₂, 5% H₂O, 10% O₂, 5% CO₂, SV 30 K/hr)

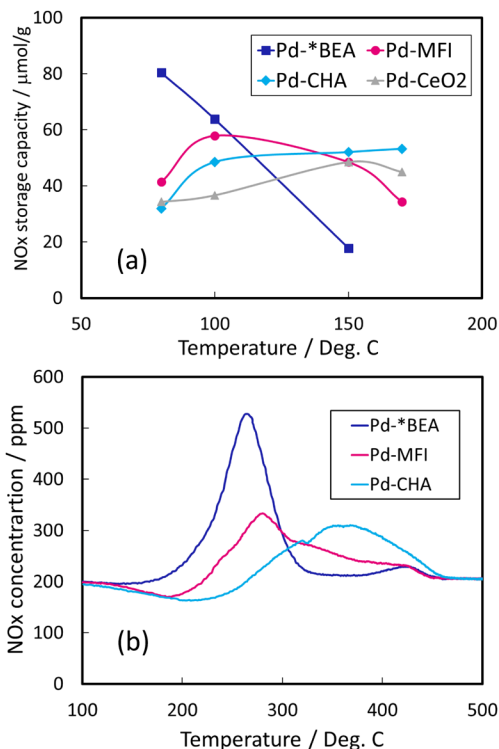


図10. NO_x吸蔵材の (a) 重量当たりの吸蔵量および (b) NO_x脱離特性 (1wt% Pd, 200 ppm NO, 200 ppm CO, 500 ppm C₁₀H₂₂, 5% H₂O, 10% O₂, 5% CO₂, SV 30 K/hr)

担持ゼオライトを用いて窒素酸化物を含むガスの雰囲気下でサンプルの温度を上昇させる実験の結果、図10 (b) のようにゼオライト骨格によって窒素酸化

物の脱離開始温度、ピーク温度が異なった。*BEA, MFIでは約200℃から窒素酸化物の脱離が始まり、*BEAで約250℃, MFIでは約270℃でピークを示したところ、CHAでは放出開始温度が約250℃、ピーク温度が350℃と、若干高い温度まで窒素酸化物を吸蔵しており、以上からゼオライト構造が吸蔵・脱離特性に影響を与えることがわかった。

パラジウム担持ゼオライトの窒素酸化物吸蔵特性は、共存するガスの影響を受けることも明らかとなっている。図11はパラジウム担持CHAサンプルを用いた共存ガスの影響を調査した結果である。

酸素分子のみ、または酸素分子と一酸化炭素が共存した系では、最も大きい窒素酸化物吸蔵量を示しており、600秒以上の長い時間にわたって吸蔵し続けることから、これらのガスの悪影響はないことが示唆された。酸素分子と水蒸気、もしくは酸素分子と一酸化炭素、水蒸気が共存する系では、明らかに窒素酸化物吸蔵能力が低下しており、水蒸気の影響を強く受けると言える。一方で、水蒸気に加えて一酸化炭素が共存すると、実験開始初期の吸蔵量が、水蒸気のみが共存しない系と同等程度に維持されており、したがって、一酸化炭素はパラジウム担持ゼオライトの窒素酸化物吸蔵特性に好ましい影響を与えることがわかった。これらの結果は、パラジウム担持ゼオライトの窒素酸化物吸蔵メカニズムを示唆すると同時に、水蒸気、一酸化炭素他、種々のガスが共存する実際の排ガス条件下でPNAが機能する理由を示している。

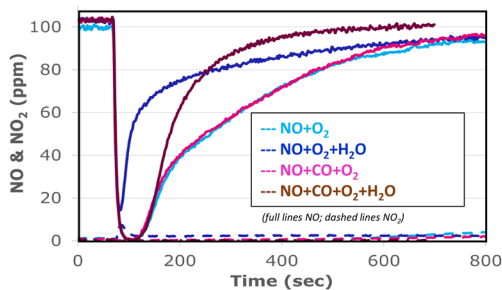


図11. Pd/CHAのNO_x吸着特性に与える共存ガスの影響 (1 wt% Pd, 吸着温度 100℃, 100 ppm NO, 200 ppm CO, 500 ppm C₁₀H₂₂, 5% H₂O, 10% O₂)

5. PNA機能を有する触媒 (Diesel Cold Start Concept, dCSCTM) の応用例

開発した基礎技術を実際の車両に応用する際には、触媒を車両に搭載するスペースや排ガスのもつ熱を有効活用するための工夫が必須である。Johnson Matthey社では、それらを目的に、パラジウム担持ゼオライトの窒素酸化物吸蔵機能や、DOCで用いられているゼオライトによる炭化水素トラップ機能、および白金やパラジウムの酸化触媒機能を一つの触媒に導入する技術開発を進めている。この技術を Diesel Cold Start Concept (dCSCTM) と呼んでいる^{12,13)}。dCSCTMを実際の車両を使って機能評価した例を紹介する。

試験は、上流にDOCまたはdCSCTMを設置し、下

流側に尿素水噴射装置とSCRFを使った排ガス浄化システムで行った。このシステムをエンジン単体に取り付け、エンジンベンチ設備を使用して、欧州のNEDCサイクルを模擬した運転条件で排出される窒素酸化物の量を測定した。図12は窒素酸化物排出量の積算値(a)と、試験中のそれぞれの触媒の入り口ガス温度(b)である。まずDOCを使った例では、Engine OutとPost SCRfの窒素酸化物の積算値に850秒程度までは大きな違いは出ていない。これは、DOC上では窒素酸化物の浄化反応は限定的で、850秒以降でようやくSCRfの温度がSCRに適した温度域に達成し、尿素水が供給された結果、以降では窒素酸化物が十分に還元浄化されたことを示している。一方のdCSCTMの系では、優れた窒素酸化物吸蔵能力を発揮し、800秒を超えるところまで、DOCの例より排出量が小さい。以降、Post dCSCTMの積算値が示すように、dCSCTMの温度が850秒付近で250℃まで上昇した結果、窒素酸化物の脱離が始まったものの、SCRfの入り口が活性温度に到達していたことで、dCSCTMから脱離した窒素酸化物も含めてSCRfで還元され、最終的な窒素酸化物排出量はDOCの系から30%以上低減できている。また、Post dCSCTMの窒素酸化物積算曲線が示すように、dCSCTMが吸蔵した窒素酸化物のほとんどが脱離していることがわかる。

以上のようにdCSCTMはパラジウム担持ゼオライトの特性を反映して興味深い挙動を取り、システム

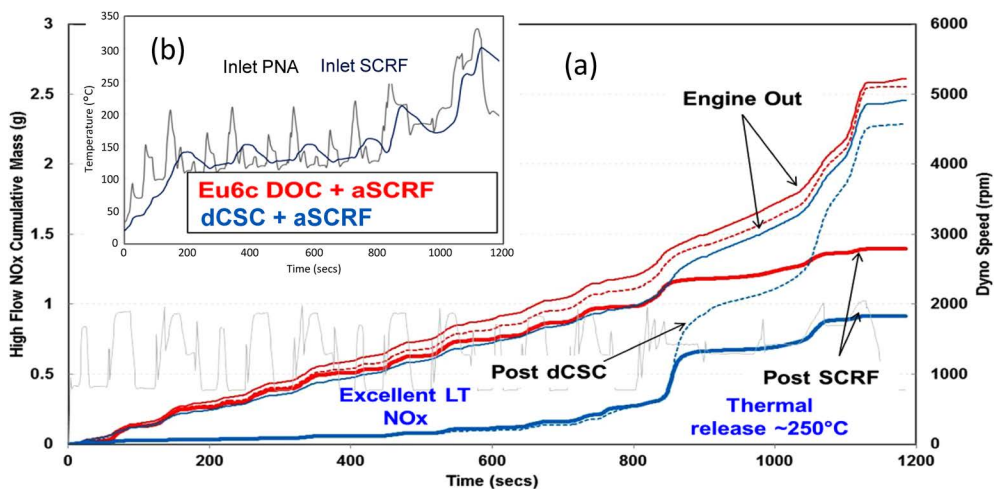


図12. dCSCTMまたはDOCをSCRfの前に設置したディーゼル排ガス浄化システムでのNEDCサイクルNO_x排出量の評価結果

の設計を工夫することで厳しい規制を満たすシステムを作り上げられることがわかった。一方で、dC-SCTMに対する燃料由来の硫黄酸化物やオイル由来のリン酸化合物による被毒の影響や、高温に曝された際の耐久性など、クリアしなければならない課題の評価を進めている。市場でのトラブルを限りなく少なくし、大気環境を維持、改善するために、様々な条件を加味した試験が必要とされる。

6. おわりに

ディーゼルエンジン排ガスの浄化について、課題が多いこと、課題を解決するためにゼオライトが役立っていることを述べた。自動車排ガスの排出規制は、今後も継続して強化されるのは間違いない。ここではゼオライトを応用したSCR触媒とPNAの機能を中心に説明したが、欧州のEu7規制に対応した排ガス浄化装置がNSC, SCRF, SCR, ASCで構成された場合、全ての触媒が窒素酸化物の浄化を担い、かつ個々の構成材料としてゼオライトが使用される可能性がある。浄化システムの性能を向上するためには、いかにシステムを作り上げて制御するか、という点に加えて、ゼオライトの持つ優れた機能を向上させ、自動車のエンジン排ガスという特殊な環境の中で使える材料とすることが重要である。ゼオライトに必要とされる開発要件は、まだまだ多い。

略称

ASC:	Ammonia Slip Catalyst
dCSC TM :	Diesel Cold Start Concept TM
DOC:	Diesel Oxidation Catalyst
DPF:	Diesel Particulate Filter

LNT:	Lean NOx Trap
NEDC:	New European Driving Cycle
NSC:	NOx Storage Catalyst
PNA:	Passive NOx Adsorber
RDE:	Real Drive Emission
SCR:	Selective Catalytic Reduction
SCRF:	SCR Filter
SCRT [®] :	SCR Technology [®]
WLTC:	World harmonized Light duty vehicle Test Cycle

参考文献

- 1) Worldwide Emissions Standards 2019/2020, Delphi Technologies, <https://d2ou7ivda5raf2.cloudfront.net/sites/default/files/2019-06/booklet%20emission%20PC19%20low%20v2.pdf>
- 2) 柴田正仁, 山田 岳, 自動車技術, **66**, 60 (2012).
- 3) R. Conway, S. Chatterjee, A. Beavan, C. Goersmann, A. Walker, *SAE Trans.*, **114**, 175 (2005).
- 4) (公)自動車技術会「日本の自動車技術 330 選」, <https://www.jsae.or.jp/autotech/11-3.php>
- 5) H.-Y. Chen, in I. Nova and E. Tronconi Eds., *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*, p.123, Springer, New York (2014).
- 6) J. Liang, H. Li, S. Zhao, W. Guo, R. Wang, M. Ying, *Appl. Catal.*, **64**, 31 (1990).
- 7) S. Zones, US Patent 4544538 (1985).
- 8) T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122**, 149 (2009).
- 9) H. Gies, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 275 (1984).
- 10) D. W. Breck, N. A. Acara, US Patent, 2950952 (1960).
- 11) H.-Y. Chen, J. E. Collier, D. X. Liu, L. Mantarosie, D. Durán-Martín, V. Novák, R. R. Rajaram, D. Thompson, *Catal. Lett.*, **146**, 1706 (2016).
- 12) H.-Y. Chen, S. Mulla, E. Weigert, K. Camm, T. Ballinger, J. Cox, P. Blakeman, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, **6**, 372 (2013).
- 13) A. Walker, *Topics Catal.*, **59**, 695 (2016).

Aftertreatment Catalyst Technology for Diesel Engine Emissions: The Challenges and Application of Zeolites for Future Technology

Takashi Yamada

Johnson Matthey Japan G. K.

Diesel engine is known as a fuel economy friendly power source. Because the exhaust gas contains very high concentration of oxygen, the aftertreatment catalyst technologies of diesel vehicles has been developed to utilize several kinds of catalysts to meet stringent emission regulations globally. Zeolite is one of key components of diesel engine aftertreatment catalysts, its application was found in early 2000s for hydrocarbon trap function of diesel oxidation catalyst, then selective catalytic reduction catalyst has been developed with the unique function of metal ion exchanged zeolites. In this paper, the history of diesel engine aftertreatment catalyst technology is described in parallel with the history of its use of zeolites. The latest technologies for current and future emission regulations, and the contribution of zeolite technology to them are also given.

Key words: vehicle exhaust gas emission regulation, diesel engine exhaust gas aftertreatment catalyst technology, NOx selective catalytic reduction catalyst, NOx storage catalyst

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2020年10月16日	第4回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	北海道・札幌市
10月28～29日	第56回X線分析討論会	(公社)日本分析化学会X線分析 研究懇談会	大阪・大阪市
11月19～20日	第36回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	富山・富山市
12月15～20日	The 2020 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2020)	The Chemical Society of Japan (CSJ, host society for the 2020 Congress)	アメリカ・ハワイ
2021年7月4～7日	FEZA2021		イギリス・ブライトン
2022年7月3～8日	20th International Zeolite Conference		スペイン・バレンシア

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

第4回ゼオライトセミナー

主 催：日本ゼオライト学会
共 催：触媒学会，石油学会ジュニア・ソサイエティ，北海道大学地球環境科学研究院
日 時：2020年10月16日（金）13:55～
場 所：北海道大学大学院地球環境科学研究院D201（札幌市北区北10条西5丁目）
<https://www.ees.hokudai.ac.jp/modules/query/access.html>

※新型コロナウイルス流行状況によっては、Web会議システムを使った開催に切り替える可能性もあります。
開催方法に変更が生じた場合は、日本ゼオライト学会ホームページ等でお知らせいたします。また、現状を鑑みて懇親会は行わない予定ですが、状況が変わり懇親会を開けると判断した場合は、改めて日本ゼオライト学会ホームページ等を通じてご案内いたします。

プログラム

13:55～14:00 開会の挨拶

14:00～14:45 ゼオライト触媒内における分子の拡散現象と反応速度への影響

中坂佑太（北海道大学）

14:45～16:15 工業材料としてのゼオライトと自動車排ガス触媒への応用

楢木祐介（東ソー株式会社）

16:15～16:30 休憩

16:30～17:15 水素結合で有機分子をつなげて組み立てた多孔質材料

久木一朗（大阪大学）

17:15～18:00 有機-無機ハイブリッド型結晶性シリケート材料の合成

山本勝俊（北九州市立大学）

参 加 費：主催・協賛学会の正会員および法人会員会社の社員 3,000円
学生 無料
上記以外の方 5,000円

参加費申込：①氏名，②所属，③役職・学年，④E-mailを zeolite-seminar-2020@ees.hokudai.ac.jp にお送りください。

申 込 期 限：2020年10月2日（金）17:00

問い合わせ先：神谷裕一，大友亮一（北海道大学大学院地球環境科学研究院）
zeolite-seminar-2020@ees.hokudai.ac.jp

第36回ゼオライト研究発表会

新型コロナウイルス感染症に関わる対応：現在のところは現地開催を前提として研究発表会の開催準備を進めておりますが、今後のCOVID-19の感染状況によってはオンラインに変更して開催する可能性がございます。オンラインで行う際の技術的な課題等についても並行して検討しております。なお、前号掲載の会告記載の日程から変更になっておりますので、ご注意ください。研究発表会の開催に関する最新の情報はホームページに随時掲載いたしますので、適宜ご覧いただきますようお願い申し上げます。

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

協 賛：一般社団法人日本粘土学会、公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社団法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、一般社団法人日本膜学会（順不同）

日 時：2020（令和2）年11月19日（木）～20日（金）

会 場：富山国際会議場（〒930-0084 富山市大手町1番2号、TEL: 076-424-5931（代））

URL: <https://www.ticc.co.jp/>

テ ー マ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（討論を含めて60分）（1日目）

黒田 一幸先生（早稲田大学）、

吉田 智様（東ソー株式会社）、「酸素PSA用LiLSX吸着剤の開発～企業での研究開発紹介～（仮題）」

- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）

- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表および一般研究発表を募集いたします。総合研究発表および一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限り（発表申込時入会申請中でも可。ただし、発表時には、年会費納入を含めて入会申込手続きが完了していること）。2020年9月1日（火）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。もしオンライン開催に変更になった場合に発表を希望されない場合にはその旨回答してください。

また、若手優秀講演賞（学生部門、および一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2021年3月31日時点）の学生ではない会員の発表を対象としますので、エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2020年9月25日（金）

予稿原稿締切：2020年10月29日（木）（10月1日からホームページ上で予稿フォーマットを公開）

予稿送付先：zeolite-36toy@ctg.u-toyama.ac.jp（10月開始予定）

登録費（予定）：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）6,000円、シニア会員・学生3,000円、非会員12,000円（予稿集代を含む。現在、オンライン決済による事前支払いを検討中。）

懇 親 会：調整中

問い合わせ先：椿 範立（富山大学）、田口 明（富山大学）

Email: tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp（椿）、atagu@ctg.u-toyama.ac.jp（田口）

TEL: 076-445-6925, FAX: 076-445-6931（田口）

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2020年7月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 20 千代田化工建設(株) |
| 3 出光興産(株) | 21 東ソー(株) |
| 4 イビデン(株) | 22 (株)豊田中央研究所 |
| 5 宇部興産(株) | 23 日揮(株) |
| 6 エア・ウォーター(株) | 24 日揮触媒化成(株) |
| 7 エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 8 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日本ガイシ(株) |
| 9 (株)キャタラー | 27 日本ケッチェン(株) |
| 10 クラリアント触媒(株) | 28 日立造船(株) |
| 11 コスモ石油(株)中央研究所 | 29 富士化学(株) |
| 12 JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 マイクロトラック・ベル(株) |
| 13 (株)シナネンゼオミック | 31 水澤化学工業(株) |
| 14 (株)島津製作所 | 32 三井化学(株) |
| 15 新東北化学工業(株) | 33 三井金属鉱業(株) |
| 16 住友化学(株) | 34 三菱ケミカル(株) |
| 17 セイケムジャパン合同会社 | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18 太陽化学(株) | |

編集後記

先日の編集委員会ははじめてオンラインで開催されました。オンラインで会議を開催するにはネットやパソコンの環境が整っている必要がありますが、参加してみるとオンライン会議は効率がよいことに気がつきました。いつもは片道2時間近くかけて都心での会議に参加していたのですが、帰りに満員電車で揺られることがなく、ウイルス感染の心配もないうえに何より時間が節約できます。大きなディスプレイを使って執筆候補者の情報などを検索しながら参加できるのも便利でした。もちろん従来のように顔を合わせて会議をひらくことも必要だと思いますが、交通費などの経費も節減できるので、ウイルス騒動が収まった後でも2回に1回位は編集委員会をオンラインで開催してもよいかもしれません。

(K. O.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東工大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

幹事

望月 大 (東京電機大)

Managing Editor

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

石原慎二郎 (住友化学)

Shinjiro Ishihara (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 37, No. 3 令和2年7月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社

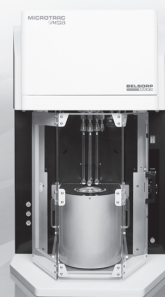
世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル 信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置 高温蒸気吸着:MAXII-HV、高圧ガス吸着:MAXII-HPリリース

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- バルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g ~ (N₂)、0.0005m²/g ~ (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)



BEL

固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCAT II

- TPD測定による酸/塩基性やバルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1200℃ (オプション-120~1200℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等



BEL

あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000 II シリーズ

- 測定範囲: 0.02~2800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



Microtrac

未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: 0.8~6500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スラリー分散性 (ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail sales-all@microtrac-bel.com

