

水素を還元剤とする NO 選択還元反応

羽田政明

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

A Review of Selective Reduction of NO with Hydrogen as Reductant

Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

Abstract

The selective reduction of NO with hydrogen (H_2 -SCR) over platinum group metal catalysts in the presence of O_2 is overviewed. Pt and Pd show high activity at low temperatures. The acidity of the support material greatly affects NO reduction activity and selectivity to N_2/N_2O . Although the activity of Ir and Rh for H_2 -SCR is low, coexisting SO_2 in the reaction gas considerably promotes NO reduction. The best support for Ir and Rh is SiO_2 . Li and Zn additives improve the activity of Ir/ SiO_2 and Rh/ SiO_2 , respectively, by maintaining the active reduced metal state.

1. はじめに

酸性雨や光化学スモッグの原因物質である自動車や燃焼器からの排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x) の除去は触媒を利用したシステムが有効である。ガソリン自動車においては昭和 53 年規制以降、三元触媒が全ての乗用車に搭載されており、 NO_x による環境汚染防止に多大な貢献をもたらしてきた。この成果により大気中の NO_x 濃度は年々低下してきたが、昭和 60 年以降は都市部における NO_x 汚染状況には改善の兆しが見られず、深刻な状況となっている¹⁾。この原因は主としてディーゼル自動車によるものと考えられており、2009 年にはガソリン自動車並みのポスト新長期規制が施行された。従来、ディーゼル排ガス NO_x はエンジンの燃焼制御による低減化が図られてきたが、エンジン制御のみではポスト新長期規制をクリアすることが困難になり、排ガス浄化触媒の搭載が必要不可欠となった。ディーゼル排ガスには高濃度の酸素が含まれており、ガソリン車用三元触媒は適用できない。一方、ボイラーなどの大型固定発生源に実用化されているアンモニア選択還元法は高濃度酸素が共存する条件においても効果的に NO_x を浄化できる有効な方法であるが、アンモニアは毒性が高く、自動車に搭載することは非常に困難である。そこで、安定な化合物で、かつ加水分解により容易にアンモニアを発生できる尿素を還元剤とする選択還元法が開発され、現在は大型ディーゼル車に実用化されている²⁾。尿素選択還元法は高効率で NO_x を浄化できる優れた方法である

が、尿素供給インフラの構築、負荷変動への追従性、アンモニアリーク、排ガス中に含まれる未燃炭化水素による触媒被毒など解決すべき課題がなお多く残っている。したがって、実用化が期待できる最も理想的な NO_x 除去方法として、外部供給の必要がない燃料由来の還元剤を使用し、かつ耐久性の高い革新的な NO_x 除去触媒技術の開発が望まれている。

燃料由来の還元剤としては、炭化水素や一酸化炭素、水素などが考えられるが、中でも炭化水素は排ガス中に含まれることや燃料を還元剤に使用できることから、炭化水素を還元剤とする NO 選択還元法は最も実用化に適した方法である。1990 年に本反応に活性を示す触媒として Cu-ZSM-5³⁾ やアルミナ⁴⁾ などが報告されて以降、世界的に触媒開発研究が実施された。その結果、本反応に活性を示す多くの触媒が開発されたが⁵⁾、実排ガス条件、とりわけディーゼル排ガスで重要となる 100 ~ 250 °C の低温度域での NO_x 浄化性能が低く、未だ実用化には至っていない。また一酸化炭素も排ガス中に含まれるため有効な還元剤となり得る。本反応の特長として、イリジウムが唯一活性を示す触媒成分であること、ディーゼル排ガスと比較して若干高い温度域 (250 ~ 350 °C) で活性を示すことなどが挙げられるが、実用化に向けては多くの課題が残っている。詳細については既報⁶⁾ を参照していただきたい。

一方、水素は三元触媒系の還元剤であるため酸素共存下での NO 選択還元には効果がないとされてきた。しか

Table 1. Activity of various catalysts for H₂-SCR.

	Reaction conditions				W/F(gscm ⁻³) or GHSV (h ⁻¹)	T _{max} (°C)	NO reduction efficiency		Ref.
	NO (ppm)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	Other gases			NO conv. (%)	Selectivity	
Pt (PZ-1-168)	2,760	0.9	0.91		1,100 h ⁻¹	166	91	n.a.	[9]
2% Pt/SDB	1,000	1.0	3.20		3,000 h ⁻¹	45*	90	n.a.	[11]
2% Pt/mordenite	2,000	0.6	6.00	10% CO ₂ , 5% H ₂ O	n.a.	120	80	n.a.	[7]
2% Pt-Mo-Na/SiO ₂	2,000	0.6	6.00	10% CO ₂ , 5% H ₂ O	n.a.	190	36	N ₂ /N ₂ O = 0.4	[7]
1% Pt/Al ₂ O ₃	1,000	0.4	6.00		0.03 gscm ⁻³	120	75	30% N ₂ , 70% N ₂ O	[13]
1% Pt/0.27Na/Al ₂ O ₃	1,000	0.4	6.00		0.03 gscm ⁻³	120	90	30% N ₂ , 70% N ₂ O	[13]
1% Pt/Al ₂ O ₃	500	0.2	6.00		0.03 gscm ⁻³	140	50	50% N ₂ , 50% N ₂ O	[15]
1% Pt/SiO ₂	500	0.2	10.0		0.03 gscm ⁻³	90	75	25% N ₂ , 75% N ₂ O	[15]
1% Pt/Al ₂ O ₃	800	0.3	10.0		0.24 gscm ⁻³	80	92	40% N ₂ , 60% N ₂ O	[16]
1% Pt/TiO ₂ -ZrO ₂	800	0.3	6.70		0.24 gscm ⁻³	90	90	55% N ₂ , 45% N ₂ O	[16]
1% Pt/SiO ₂	1,000	0.5	6.70		0.03 gscm ⁻³	75	44	8% N ₂ , 92% N ₂ O	[18]
1% Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,000	0.5	6.70		0.03 gscm ⁻³	75	58	19% N ₂ , 81% N ₂ O	[18]
1% Pt/MFI	1,000	0.5	2.00		0.03 gscm ⁻³	75	37	45% N ₂ , 55% N ₂ O	[18]
3% Pt/ZrO ₂ +H-ZSM5 (1:3)	1,000	1.0	10.0		0.12 gscm ⁻³	127	100	78% N ₂ , 22% N ₂ O	[19]
1% Pt/(Sn _{0.9} Fe _{0.1})P ₂ O ₇	1,000	0.4	6.70		0.12 gscm ⁻³	140	90	45% N ₂ , 18% NH ₃ , 37% N ₂ O	[21]
1% Pt/Si-MCM-41	1,000	0.5	6.70		0.03 gscm ⁻³	100	60	60% N ₂ , 40% N ₂ O	[22]
1% Pt/Al-MCM-41	1,000	0.5	6.70		0.03 gscm ⁻³	120	80	85% N ₂ , 15% N ₂ O	[22]
1% Pt/ZSM-5	1,000	0.5	10.0		0.03 gscm ⁻³	120	81	69% N ₂ , 31% N ₂ O	[23]
1% Pt/CeO ₂	1,000	0.4	5.00		0.30 gscm ⁻³	100	80	40% N ₂ , 60% N ₂ O	[24]
0.1% Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	2,500	1.0	5.00	5% H ₂ O	80,000 h ⁻¹	140	82	87% N ₂ , 13% N ₂ O	[25]
0.1% Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	2,500	1.0	5.00	5% H ₂ O	80,000 h ⁻¹	160	90	92% N ₂ , 8% N ₂ O	[26]
0.1% Pt/Ce-Mg-O	2,500	1.0	5.00		80,000 h ⁻¹	150	94	80% N ₂ , 20% N ₂ O	[28]
1% Pd/TiO ₂	1,000	0.3	5.00	10% H ₂ O	0.18 gscm ⁻³	100	51	21% N ₂ , 79% N ₂ O	[32]
Pd/MFI	1,000	0.8	2.00		0.02 gscm ⁻³	100	70	100% N ₂	[33]
0.5% Pd/Ti-Pillared Clay	500	0.3	10.0	0.1% CO	0.03 gscm ⁻³	140	76	90% N ₂ , 10% N ₂ O	[34]
1% Pd-5% V ₂ O ₅ /20% TiO ₂ -Al ₂ O ₃	500	0.4	10.0		0.03 gscm ⁻³	150	98	92% N ₂ , 8% N ₂ O	[35]
0.5% Pd/LaCoO ₃	2,500	1.0	5.00		0.09 gscm ⁻³	150	100	78% N ₂ , 22% N ₂ O	[36]
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.9} Pd _{0.1} O ₃	1,000	1.0	5.00		20,000 h ⁻¹	130	75	n.a.	[37]
1% Pd/K ₂ O-6TiO ₂	1,000	0.5	5.00		0.06 gscm ⁻³	164	41	76% N ₂ , 24% N ₂ O	[38]
0.5% Ir/SiO ₂	1,000	0.3	0.65	20ppm SO ₂ , 10% H ₂ O	0.0267 gscm ⁻³	300	73	61% N ₂ , 39% N ₂ O	[40]
0.5% Rh/SiO ₂	1,000	0.3	0.65	20ppm SO ₂ , 10% H ₂ O	0.0267 gscm ⁻³	300	53	91% N ₂ , 9% N ₂ O	[40]
5% Ir-Li/SiO ₂	1,000	0.6	5.00	20ppm SO ₂ , 6% H ₂ O	0.0267 gscm ⁻³	250	65	N ₂ /N ₂ O = 3/1	[43]
5% Rh-Zn/SiO ₂	1,000	0.6	5.00	20ppm SO ₂ , 6% H ₂ O	0.0267 gscm ⁻³	300	55	N ₂ /N ₂ O = 6/1	[44]

* The temperature may be higher due to reaction heat.

し、水素還元剤に関しては 1997 年に Pt/Mordenite 触媒上で過剰酸素 (6%) が共存する条件でも NO 選択還元反応が進行することが報告されて以降⁷⁾、担持 Pt 触媒を中心に多くの成果が報告されている⁸⁾。Table 1 にはこれまでに報告された触媒の NO 還元活性をまとめる。この反応では 100 ~ 200°C の比較的低い温度域で高い NOx 浄化率が得られるため、低温のディーゼル排ガス NOx の浄化に有利であり、実用化が期待される排ガス NOx 浄化触媒技術である。

本稿では、水素を還元剤とする NO 選択還元 (H₂-SCR) に活性を示す担持白金族触媒について報告された研究成果を紹介する。担持 Pt 触媒および担持 Pd 触媒について報告されている担体効果および添加物効果について概説するとともに、著者らが見出した担持 Rh 触媒および担持 Ir 触媒上での SO₂ による反応促進効果および添加物効果に関する成果をまとめる。

2. 担持 Pt 触媒

2.1. NO 還元活性

Jones ら⁹⁾ は市販の担持 Pt 触媒上で酸素共存下においても水素が NO と選択的に反応することを報告した。この反応は過剰酸素が共存する条件で実施されていないが、H₂-SCR の可能性を示した最初の論文である。また低い酸素濃度および高い空間速度 (SV) 条件において水素による NO 還元反応が Lamb らによっても報告された¹⁰⁾。一方、過剰酸素条件下での H₂-SCR 反応に関する最

初の報告は Fu らによるものである¹¹⁾。彼らは、1000ppm NOx、1% H₂、3.2% O₂ を含む N₂ 希釈の反応ガスを SV 3,000 ~ 10,000h⁻¹ の条件で styrene-divinylbenzene copolymer (SDB) に担持した貴金属触媒上に流通させた場合、反応温度 55°C 以上で 60 ~ 80% の NOx 転化率が達成されることを報告した。担持貴金属触媒の活性序列は Pt > Pd-Ru > Pd > Ru >> Au であった。低温ほど NO-H₂ 反応が選択的に進行するため、高い NO 還元活性を示す最適な温度領域が存在する。Wildermann は¹²⁾、NO 還元反応の生成物として N₂O が生成するものの、担持貴金属触媒の中では Pt が最も高活性であり、Mo を添加した Pt/Al₂O₃ 触媒が高い NO 還元活性を示すことを報告した。

Yokota ら⁷⁾ も白金族触媒の中では担持 Pt 触媒が最も高活性であること、ZSM-5 や mordenite などのゼオライトが SiO₂ や Al₂O₃ と比較して有効な担体であることを報告した。彼らはまた Pt/SiO₂ への Mo-Na 添加による活性向上効果も見出している。Na や Mo の添加効果は Burch ら¹³⁾ や Frank ら¹⁴⁾ によっても見出されている。Frank らはまた速度論的な検討も行い、Pt-Mo-Co/Al₂O₃ 上での H₂-SCR 反応は Langmuir-Hinshelwood 機構で進行することを報告している。

Burch ら¹⁵⁾ は過剰酸素が共存する条件 (500ppm NO、2000ppm H₂、6% O₂) で Al₂O₃ や SiO₂ に担持した白金族金属 (Pt、Pd、Rh、Ir) の H₂-SCR 活性を評価し、Fig.1 に示すように担持 Pt 触媒のみが高い NO 還元活性を示

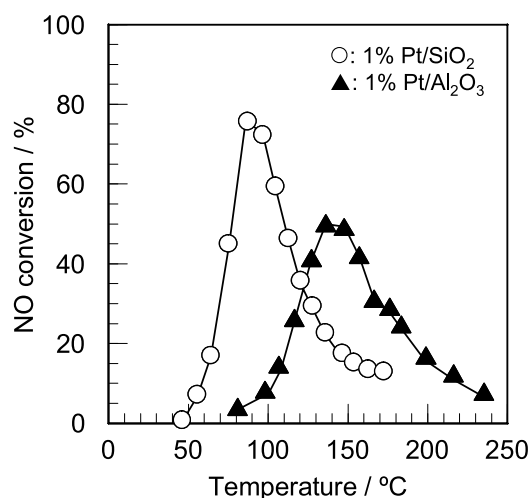


Fig. 1. Catalytic activity of 1% Pt/SiO₂ and 1% Pt/Al₂O₃ for H₂-SCR. NO=500ppm, H₂=0.2%, O₂=6%, W/F=0.03gscm⁻³. Adapted from [15].

すことを報告した。N₂とN₂Oが反応生成物であるが、N₂Oの生成割合（選択性）は反応条件により異なり、水蒸気が共存する条件では増加し、また高温域では低下する。NO濃度が高くなるとNO還元活性は低下し、水素濃度とともにNO還元活性は高くなる。

2.2. 担体および添加物効果

担持Pt触媒のH₂-SCR活性とN₂/N₂Oの選択性は担体によって大きく異なる。Machidaら¹⁶⁾は、800ppm NO、2800ppm H₂、10% O₂の反応ガス条件において、Al₂O₃やSiO₂を担体とした場合、100°C以下の反応温度で高いH₂-SCR活性を示すものの、N₂Oへの選択率が60%以上となることを報告している。また彼らは担体酸化物の固体酸塩基特性の影響についても検討し、CeO₂のような塩基性の酸化物に担持したPt触媒のH₂-SCR活性は低く、一方、固体酸性を示すTiO₂-ZrO₂に担持したPt触媒は高いNO還元活性、高いN₂選択性を示すことを報告した。

Satsumaら^{17,18)}らは、種々の酸化物に担持したPt触媒についてH₂-SCR反応を行い、Pt/SiO₂-Al₂O₃やPt/SiO₂が高いNO還元活性を示すものの、N₂選択性はPt/MFIなどゼオライトに担持したPt触媒で高くなることを明らかにした。担体効果として、SiO₂-Al₂O₃やSiO₂に担持されたPt粒子は低酸化状態で安定化され、高いTOFを示し、一方、ゼオライト担体は強い固体酸性（特にBrønsted酸点の存在）のため、反応中間体となる吸着NH₄⁺種の生成とNOxの反応が起こり、結果としてN₂選択性が向上することを報告している。担持Pt触媒上でのNH₃中間体の関与はNanbaらによっても報告されている^{19,20)}。Pt/ZrO₂上ではNH₃の生成量が多いこと、特に高分散状態のPt触媒でNH₃選択性が高くなること、H-ZSM-5と物理的に混合することによりNO還元活性が飛躍的に向上することを明らかにした。担持Pt触媒

における酸性担体の有効性については、Pt/Fe-SnP₂O₇²¹⁾、Pt/Al-MCM-41²²⁾、Pt/ZSM-35²³⁾、Pt/SO₃-CeO₂²⁴⁾など多くの触媒で報告されている。SatsumaらやNanbaらの報告と同様に吸着NH₄⁺種の生成が重要とされている。

酸性酸化物以外の担体としてペロブスカイトに担持したPt触媒も高いH₂-SCR活性を示す。例えば、Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃²⁵⁾やPt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃²⁶⁾では、水蒸気の共存により200°C以下の低温域の活性は維持しつつ、200°C以上の温度域のNO還元活性が向上する。さらに100~200°Cの温度域でのN₂選択率は80~90%であった。SiO₂とペロブスカイトに担持されたPt触媒上での反応特性は、吸着NOx種の反応性の違いによるものと推察されているが、詳細は解明されていない²⁷⁾。

Efstathiouら²⁸⁻³¹⁾はゾルゲル法で調製したMgO-CeO₂に担持したPt触媒が、5% H₂O、20ppm SO₂が共存する条件においても高いNO還元活性、高いN₂選択性を示すことを報告している。同位体ガスを使った速度論的な検討から、MgOおよびCeO₂上に吸着したNOx種が反応中間体として関与することを明らかにするとともに、定置式エンジンを用いた実機評価も実施し、開発したPt/MgO-CeO₂が実用性能（活性・耐久性）を有していることを実証している。

3. 担持Pd触媒

担持Pd触媒のH₂-SCR活性は1997年にUedaらによって報告された³²⁾。彼らは、過剰酸素が共存する反応ガス（1000ppm NO、3000ppm H₂、5% O₂、10% H₂O）条件において、Pd/TiO₂が100°C付近で高いNO還元活性を示すものの、Pd/Al₂O₃はほとんどNO還元活性を示さないことを見出した。Fig. 2に示すように、Pd/TiO₂は300°C付近でもNO還元活性を示すが、これは触媒上に

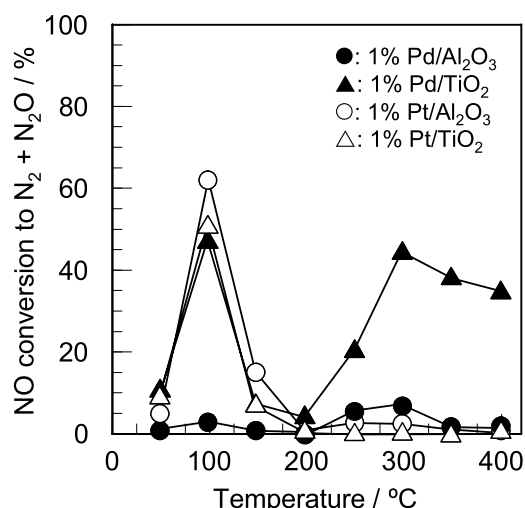


Fig. 2. Catalytic activity of 1% Pd/Al₂O₃, 1% Pd/TiO₂, 1% Pt/Al₂O₃ and 1% Pt/TiO₂ for H₂-SCR. NO=500ppm, H₂=0.3%, O₂=5%, H₂O=10%, W/F=0.18gscm⁻³. Adapted from [32].

吸着した NO₂ 種と水素の反応によるものであると推察されている。Ueda らの報告の後、MFI ゼオライト³³⁾や Ti 架橋型粘土鉱物 (Ti-PILC)³⁴⁾などに担持した Pd 触媒もまた H₂-SCR 活性を示すことが見出された。

担持 Pd 触媒の改良として、Qi らは Pd/TiO₂-Al₂O₃ への V₂O₅ の添加効果を検討し、最大 NO 転化率が向上するとともに、250℃ 付近で活性を示す温度域が広がることを明らかにした³⁵⁾。in situ FT-IR による検討の結果、V₂O₅ の添加効果は反応中間体である吸着 NH₄⁺ 種の生成増大によるものと推察している。

Pt 触媒と同様、ペロプスカイトに担持した Pd 触媒も高い H₂-SCR 活性を示す。例えば、Chiarello ら³⁶⁾は噴霧熱合成法により調製した LaCoO₃ に担持した Pd 触媒は、150℃ 付近でほぼ 100% の NO 転化率を示すことを見出した (N₂ 選択率は 78%)。高い NO 還元活性の要因として、800℃での焼成により生成した Co 粒子と Pd 粒子の協奏作用によるものとしている。つまり Co 粒子上に生成した吸着 nitrate (NO₃⁻) 種と Pd 上に解離吸着しスピルオーバーした水素種が反応するメカニズムを提案している。Pd 複合型ペロプスカイト (La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Pd_{0.1}O₃) も H₂-SCR に対して活性を示すことが報告されている³⁷⁾。

4. 担持 Ir および Rh 触媒

4.1. NO 還元活性に及ぼす共存 O₂、SO₂ の影響

これまで述べてきたように、担持 Pt 触媒や担持 Pd 触媒は H₂-SCR 反応に活性を示す触媒として盛んに研究されている。しかしながら、他の担持白金族触媒、例えば Ir 触媒や Rh 触媒は H₂-SCR 活性を示さないとされている。一方、著者らは実排ガスには必ず含まれる SO₂ 共存下で種々の担持白金族触媒の H₂-SCR 活性を評価したところ、担持 Ir 触媒や担持 Rh 触媒も H₂-SCR 活性を示すことを見出した³⁹⁻⁴²⁾。

Table 2 には SiO₂ に 0.5wt% の白金族金属を担持した触媒の H₂-SCR 活性をまとめる。Ru/SiO₂ 上では SO₂ の共存/非共存に拘わらず NO 還元反応はほとんど進行しなかった。Pd/SiO₂ と Pt/SiO₂ では、SO₂ が共存しない条件ではこれまでの報告と同様に、200℃ 以下の比較的低い温度域で NO 還元反応が進行したが、SO₂ 共存により反応は大きく阻害された。一方、Ir/SiO₂ や Rh/SiO₂ は SO₂ 非共存下においても NO 還元活性を示したものの、20ppm SO₂ の共存により NO 還元活性は大きく向上した。同様の SO₂ による反応促進効果は、Al₂O₃ や TiO₂、ZSM-

Table 2. Activity of SiO₂-supported platinum group catalysts for H₂-SCR in the presence and absence of SO₂. Adapted from [39]

	SO ₂ (ppm)	NO conversion to N ₂ (N ₂ O) (%)					
		150°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
0.5% Pt/SiO ₂	0	16 (34)	5 (10)	1 (2)	2 (1)	2 (1)	1 (1)
	20	1 (0)	1 (0)	4 (4)	5 (3)	1 (1)	1 (1)
0.5% Pd/SiO ₂	0		13 (5)	3 (1)	0 (1)	3 (0)	5 (1)
	20		1 (0)	2 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
0.5% Ru/SiO ₂	0		0 (0)	0 (0)	1 (0)	2 (0)	1 (0)
	20		0 (2)	1 (0)	2 (0)	4 (0)	2 (0)
0.5% Ir/SiO ₂	0		0 (0)	4 (0)	11 (2)	11 (1)	14 (0)
	20		5 (4)	45 (28)	35 (8)	17 (1)	12 (1)
0.5% Rh/SiO ₂	0		3 (0)	17 (2)	10 (1)	8 (0)	6 (1)
	20		5 (3)	48 (5)	52 (1)	28 (1)	10 (1)

NO = 1000 ppm, H₂ = 0.3%, O₂ = 0.65%, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 gscm⁻³.

Table 3. Several unit reactions over 0.5% Ir/SiO₂. Adapted from [39]

	NO conversion to N ₂ (N ₂ O) (%)			H ₂ conversion (%)		
	300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
NO-H ₂	44 (0)	89 (0)	98 (0)	82	47	40
NO-H ₂ -SO ₂	0 (0)	1 (1)	2 (3)	2	7	22
NO-H ₂ -O ₂	4 (0)	11 (2)	11 (1)	2	28	66
NO-H ₂ -O ₂ -SO ₂	45 (28)	35 (8)	17 (1)	90	97	100
NO ₂ -H ₂ -O ₂	1 (0)	2 (0)	5 (0)	12	23	48
NO ₂ -H ₂ -O ₂ -SO ₂	3 (0)	9 (0)	11 (1)	20	56	85
H ₂ -O ₂				23	43	68
H ₂ -O ₂ -SO ₂				69	83	100

NO = 1000 ppm, NO₂ = 1000 ppm, H₂ = 0.3%, O₂ = 0.65%, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 gscm⁻³.

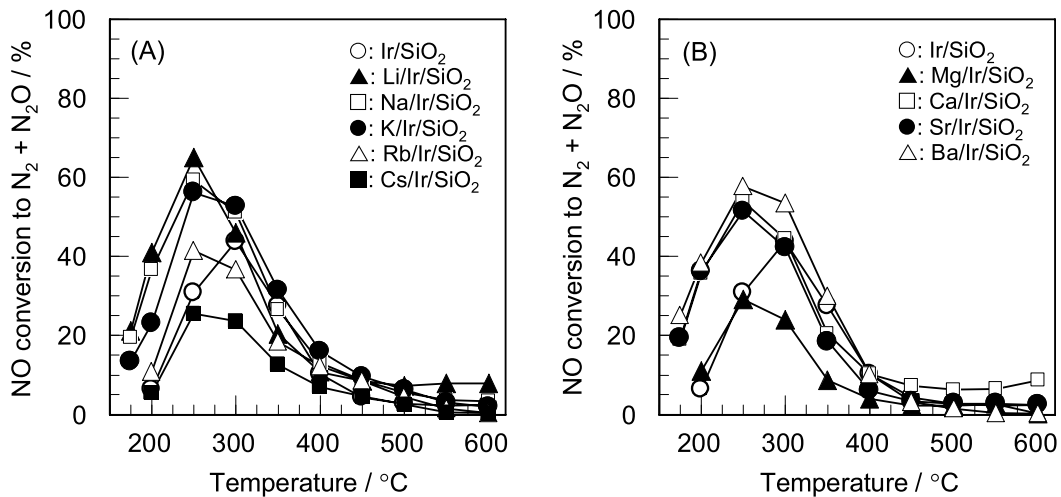


Fig. 3. Effect of (A) alkali metal additives and (B) alkaline earth metal additives (M/Ir=1/3) on the activity of 5 wt% Ir/SiO₂ for H₂-SCR in the presence of SO₂. NO=1000 ppm, H₂=0.6%, O₂=5%, SO₂=20ppm, H₂O=6%, W/F=0.0267 gscm⁻³. Adapted from [42].

5に担持したIr、Rh触媒についても観察されたが⁴⁰⁾、SiO₂に担持した場合が最も顕著であった。

Ir/SiO₂について反応ガス条件の影響を詳細に検討した結果、Table 3に示すように、SO₂による反応促進効果はO₂共存下でのみ観察され、Ir/SiO₂上でH₂-SCR反応が高効率で起こるためにはO₂とSO₂の共存が重要であることがわかった。O₂の役割を考察するためNOの代わりにNO₂の還元反応を行ったところ、SO₂共存によりNO₂還元反応は促進されたものの、その程度はNO還元と比較して僅かであり、O₂はNOのNO₂への酸化に寄与しているのではないことが推察された。Ir/SiO₂上でのCOによるNO選択還元について既に報告したように⁴²⁾、O₂とSO₂の共存がイリジウムを活性な金属状態で維持するために必要であると考えられる。

4.2. 添加物による活性向上効果

Ir/SiO₂の性能改良を目的として第2成分の添加効果を検討した^{42,43)}。Fig. 3(A)にはアルカリ金属の添加効果(M/Ir = 1/3)をまとめる。図から明らかなように、Li、Na、Kを添加することでNO転化率が大きく向上したが、RbやCsの添加は活性を低下させた。添加効果はLi > Na > K > Rb > Csの順で低下した。一方、アルカリ土類金属を添加した場合(M/Ir = 1/3)、アルカリ金属とは反対に重い元素であるBaが最も効果的であり、活性はBa > Sr > Ca > Mgの順で低下した(Fig. 3(B))。アルカリ金属とアルカリ土類金属で活性序列の傾向が全く反対になった要因については今のところ不明である。最も高い活性を示したLi/Ir/SiO₂についてLi添加量の影響を調べたところ、最適なLi添加量はLi/Ir = 1/3であることがわかった。また反応前後の試料のXRD測定の結果、Ir/SiO₂では反応前に見られたIr⁰のピークが完全に消失し、IrO₂へと酸化されたのに対しLi/Ir/SiO₂では反応後

にもIr⁰のピークが認められ、Li添加によりイリジウムの酸化が抑制されることがわかった。

Rh/SiO₂についても第2成分の添加効果を調べた^{42,44)}。Fig. 4にZn、Ag、Cu、Baを添加したRh/SiO₂(M/Rh = 1/3)のH₂によるNO選択還元活性を示す。図から明らかなように、ほとんどの添加元素について活性向上効果が認められ、特にZnの添加が有効であった。Ir/SiO₂に添加したLiと同様に、Rh/SiO₂へのZnの添加により反応条件下でのロジウム(III)の酸化が大きく抑制されることがXRD測定により明らかになった。

またZnの添加による反応機構への影響についても、反応ガス流通下での吸着種の挙動をFT-IRで観察することにより検討した。Fig. 5に200 °CでNO + H₂ + O₂ +

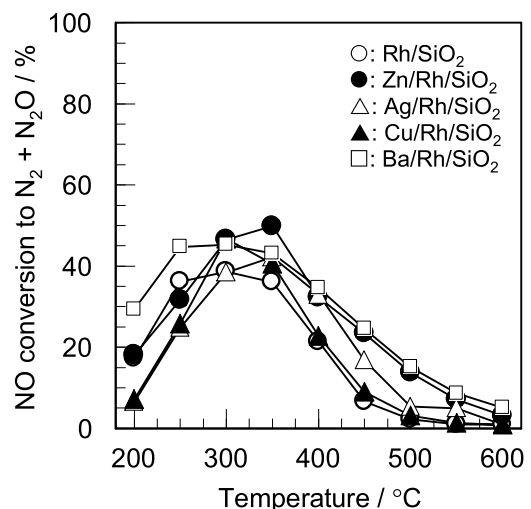


Fig. 4. Effect of metal additives (M/Rh=1/3) on the activity of 5 wt% Rh/SiO₂ for H₂-SCR in the presence of SO₂. NO=1000 ppm, H₂=0.6%, O₂=5%, SO₂=20ppm, H₂O=6%, W/F=0.0267 gscm⁻³. Adapted from [42].

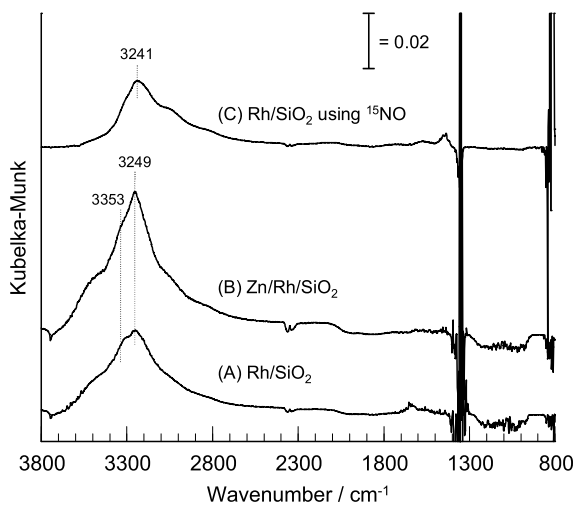


Fig. 5. Diffuse reflectance FT-IR spectra of adsorbed species on 5 wt% Rh/SiO₂ and Zn/5 wt% Rh/SiO₂ (Zn/Rh=1/8). Spectra Taken in NO+H₂+O₂+SO₂ flow for 90min at 200°C. NO=1000 ppm, H₂=0.6%, O₂=5%, SO₂=20ppm. Adapted from [42].

SO₂ を Rh/SiO₂ および Zn/Rh/SiO₂ (Zn/Rh = 1/8) に 90 分間流通させた後に測定した IR スペクトルを示す。どちらの触媒においても 3353 cm⁻¹ と 3249 cm⁻¹ にピークが見られ、吸着種の違いは認められなかった。しかしピーク強度は大きく異なっており、非常に強度の強いピークが Zn/Rh/SiO₂ で得られた。3500 - 3200 cm⁻¹ の領域には O-H と N-H の伸縮振動によるピークが現れる。そこで、3353 cm⁻¹ と 3249 cm⁻¹ のピークを帰属するために ¹⁵N₂O を用いて IR スペクトルを観察した。Fig. 5(C) に Rh/SiO₂ について測定したスペクトルを示すように、¹⁵N₂O を用いることにより 3241 cm⁻¹ へのピークシフトが認められた。IR ピークの吸収波数の同位体比 (¹⁴N/¹⁵N = 1.002) が吸着種を NH_x として算出した値と一致したことから、3353 cm⁻¹ と 3249 cm⁻¹ のピークは吸着 NH_x 種に帰属される。したがって、Rh/SiO₂ に添加した Zn は反応中間体である吸着 NH_x 種の生成を促進する役割を持つことがわかった。

5. おわりに

ディーゼル排ガスの NO_x 除去触媒技術として実用化の期待が大きい炭化水素類による NO 選択還元反応が学術的に発表されてから 20 年以上が経過したが、未だ実用化のためには解決されなければならない多くの課題が残されている。特に 200°C 以下の低温度域での活性向上や水蒸気・SO₂ 共存下での触媒耐久性の向上が挙げられる。本稿で述べた H₂ による NO 選択還元反応は Pt を代表とする白金族金属を触媒とした場合、200°C 以下の低温度域で NO 還元反応が高効率で進行するのみならず、担持 Ir 触媒や担持 Rh 触媒では SO₂ 共存により NO 還元活性が向上するなど、この問題を解決できる実用的にも

極めて興味深い反応である。一部、実用化研究が実施されているが、実用化のためには触媒性能のさらなる改良やエンジンシステムとのマッチングなど多くの課題が残されており、今後の研究の発展が必要である。

参考文献

- 1) 平成 24 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書, 環境省
- 2) 平田敏之, 触媒, 43 (2001) 282.
- 3) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, Appl. Catal. 69 (1991) L15-L19.
- 4) Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Catal. Lett. 6 (1990) 239-244.
- 5) M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 23.
- 6) 羽田政明, セラミック研究センター年報, 9 (2009) 9-21.
- 7) K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, Appl. Surf. Sci. 121-122 (1997) 273-277.
- 8) P.G. Savva, C.N. Costa, Catal. Review 53 (2011) 91-151.
- 9) J. H. Jones, J. T. Kummer, K. Otto, M. Shelef, E. E. Weaver, Env. Sci. Tech. 5 (1971) 790-798.
- 10) A. Lamb, E. L. Tollefson, Can. J. Chem. Eng. 53 (1975) 68-73.
- 11) L. Fu, K. T. Chuang, Energy Fuels 3 (1989) 740-743.
- 12) A. Wildermann, Ph.D. Thesis, University of Erlangen, Nurnberg, 1994.
- 13) R. Burch, M. D. Coleman, J. Catal. 208 (2002) 435-447.
- 14) B. Frank, G. Emig, A. Renken, Appl. Catal. B 19 (1998) 45-57.
- 15) R. Burch, M.D. Coleman, Appl. Catal. B 23 (1999) 115-121.
- 16) M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, Appl. Catal. B 35 (2001) 107-116.
- 17) A. Satsuma, M. Hashimoto, J. Shibata, H. Yoshida, T. Hattori, Chem. Commun. 143 (2003) 1698-1699.
- 18) J. Shibata, M. Hashimoto, K. Shimizu, H. Yoshida, T. Hattori, A. Satsuma, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 18327-18335.
- 19) T. Nanba, C. Kohno, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama, A. Obuchi, App. Catal. B 46 (2003) 353-364.
- 20) T. Nanba, K. Sugawara, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Obuchi, Top. Catal. 42-43 (2007) 129-133.
- 21) M. Saito, M. Itoh, J. Iwamoto, K. Machida, Chem. Lett. 37 (2008) 1226-1227.
- 22) P. Wu, L. Li, Q. Yu, G. Wu, N. Guan, Catal. Today. 158 (2010) 228-234.
- 23) Q. Yu, M. Richter, F. Konga, L. Li, G. Wu, N. Guan, Catal. Today 158 (2010) 452-458.
- 24) M. Itoh, K. Motoki, M. Saito, J. Iwamoto, K. Machida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 82 (2009) 1197-1202.
- 25) C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, A. M.

- Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350-364.
- 26) C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 456-471.
- 27) C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 2620-2630.
- 28) C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 55-58.
- 29) C. N. Costa, P. G. Savva, J.G. Fierro, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 147-156.
- 30) C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111(2007) 3010.
- 31) P. G. Savva, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 257 (2008) 324-333.
- 32) A.Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135-138.
- 33) B. Wen, *Fuel* 81 (2002) 1841-1846.
- 34) G. Qi, R. T. Yang, L. T. Thompson, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 261-267.
- 35) G. Qi, R. T. Yang, F. C. Rinaldi, *J. Catal.* 237 (2006) 381-392.
- 36) G. L. Chiarello, D. Ferri, J. Grunwaldt, L. Forni, A. Baiker, *J. Catal.* 252 (2007) 137-147.
- 37) S. Furfori, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 120-127.
- 38) L. Li, F. Zhang, N. Guan, E. M. Richter, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1827-1832.
- 39) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Commun.* 2 (2001) 155-158.
- 40) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B.* , 41 (2002) 157-169.
- 41) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 46 (2003) 264-271.
- 42) M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 49 (2006) 219-230.
- 43) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Kudo, Y. Nagao, T. Yoshinari, K. Sato, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 29 (2004) 2171-2174.
- 44) Y. Hasegawa, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, 60 (2005) 41-47.