

論文の内容の要旨

論文題目 メタンを還元剤とする窒素酸化物選択還元用 Pd 系触媒の
劣化に関する研究および同反应用新規触媒の開発
(A Study on the Deactivation of Pd-based Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of
Nitrogen Oxides by Methane and Development of Novel Catalysts for the Reaction)

氏名 大塚 浩文

炭化水素を還元剤とする窒素酸化物の選択還元反応は、1970年代に実用化されたアンモニアを還元剤とする窒素酸化物の選択還元反応に比べ、還元剤の取り扱いや未反応で残存した還元剤の処理が容易であることから、近年活発な研究の対象となってきた。とりわけ、メタンを還元剤とする窒素酸化物の選択還元反応は、燃料として広く普及している天然ガスの主成分がメタンであるため、注目を集めてきた。これまでに、Pd イオン交換ゼオライトが水蒸気共存下でも実用レベルの活性を示すことが報告されているが、耐久性や劣化機構には不明な点も多い。

本研究の前半では、メタンを還元剤とする窒素酸化物選択還元反応における Pd イオン交換ゼオライト触媒の耐久性を活性の経時変化測定により明らかにすると共に、試験後の触媒のキャラクタリゼーションに基づいて劣化機構を検討した。

まず、Pd-ゼオライト触媒の活性の経時変化を水蒸気の共存および非共存下で検討し、試験前後の触媒について、ラマンスペクトル、*in situ* 赤外吸収スペクトルおよびCO吸着量の測定によりキャラクタリゼーションを行った。Pd-MOR (Si/Al 比 8, Pd 0.47 wt%) は水蒸気非共存では安定した活性を示したが、水蒸気共存下では経時的に緩やかなNOx転化率の低下を示した。Pd-ZSM-5 (Si/Al 比 25, Pd 0.58 wt%) では、水蒸気非共存でも緩やかなNOx転化率の低下が見られ、水蒸気共存下ではNOx転化率は急速に低下した。NOx還元活性の低下とCO吸着量およ

び Pd²⁺に吸着した NO の赤外バンド強度の変化は良く対応した。CO 吸着量の低下した試料ではラマンスペクトルにより PdO の生成が確認された。以上の結果から、Pd-ゼオライト触媒の劣化には水蒸気が大きな影響を及ぼすこと、劣化は高分散に担持された Pd カチオンが凝集して PdO を生成するためであることが示された。

次いで、Pd 担持量が活性劣化に及ぼす影響を検討した。Pd-MOR (Pd 担持量 0.2~0.8 wt%) の NOx 還元活性は、673 K では Pd 担持量に比例して上昇したが、773 K では、0.2% Pd-MOR が最も高い NOx 転化率を示した。担持量の高い触媒では、773 K の CH₄-O₂ 反応におけるメタン転化率がほぼ 100%となった。(吸着 CO)/(触媒中 Pd)モル比は、初期は担持量によらず 0.62~0.65 であったが、試験後は担持量の多いものほど低くなった。ラマンスペクトルでは、初期は担持量によらず PdO は観測されなかったが、試験後は担持量の多いものほど顕著な PdO の生成が見られた。以上の結果から、担持量の多いものでは、試験中に分散 Pd カチオンの凝集が進行し、生成した PdO がメタンの単純酸化を促進して高温での NOx 転化率が低下したと考えられる。分散 Pd カチオンが安定に維持される Pd 担持量は 0.2 wt%で、これはイオン交換率では 1%に過ぎない。100%付近のイオン交換率でも安定であるとされる Cu や Co と、Pd とでは、担持されたカチオンの安定性が本質的に異なることが明らかとなった。

さらに、ゼオライトの Si/Al 比が活性劣化に及ぼす効果について、Si/Al 比 15~75、Pd 担持量 0.3 および 0.5 wt%の Pd-ZSM-5 を用いて検討した。活性の安定性は Si/Al 比が低いものほど高かった。Si/Al 比 15 の触媒では、試験後もほとんど PdO が見られず、また分散 Pd 量の低下も小さかったのに対し、Si/Al 比の高い触媒では、ラマンスペクトルで PdO が観測されると共に、分散 Pd 量の低下も著しかった。Pd-ZSM-5 (Si/Al 比 15, Pd 0.53 wt%) と Pd-ZSM-5 (Si/Al 比 25, Pd 0.33 wt%) では、後者の方が経時的な活性低下が大きかった。単一の Al サイトに Pd が担持されると考えて計算される通常のイオン交換率ではこの結果は説明し難いが、2つの Al サイトからなる Al サイトペアに担持された Pd カチオンのみが安定であると仮定すると得られた結果をよく説明できることが分かった。

以上の結果は、ゼオライトにイオン交換担持された金属カチオンの安定性に関する、Pd と他の金属との本質的な差異を示唆する。そこで、ゼオライトの Al サイトに担持された各種担持金属イオン (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺) の安定性を分子軌道計算により比較検討した。金属イオン交換ゼオライトのモデルとして、M²⁺(OH)⁻-[Al(OH)₄]⁻ および M²⁺(OH)H₂O-[Al(OH)₄]⁻ を用い、BP86/LANL2DZ 計算により金属イオンの凝集に関わる過程の反応熱を計算した。M²⁺(OH)⁻-[Al(OH)₄]⁻からの MO 脱離 (M(OH)-Al(OH)₄ → H-Al(OH)₄ + MO) については、Pd が他

の3金属よりも小さい反応熱を与えた。これはPdでは配位不飽和による不安定性が特に小さいことと関連している。水蒸気の共存下では、分子状水酸化物として脱離する機構 ($M(OH)-Al(OH)_4 + H_2O \rightarrow H-Al(OH)_4 + M(OH)_2$) が考えられる。この過程はGibbsエネルギー増加が小さく、水蒸気の共存による金属カチオンの凝集促進に関わっている可能性がある。

以上の結果から耐久性に優れると考えられるPd-MOR (Si/Al比8, Pd 0.42 wt%) について、燃焼排ガスを模擬した条件で耐久試験を行った。SO₂のない条件では活性低下は緩やかであったが、3 ppmのSO₂の共存により急速な活性低下が見られた。SO₂による活性阻害は、細孔閉塞に起因している可能性があり、ゼオライト系触媒では不可避の問題である可能性がある。

本研究の後半では、硫酸根ジルコニア(SZ)を担体とする新規触媒を提案すると共に、担持された金属が反応および触媒の耐久性に関して担う役割を明らかにした。

まず、Pd-Pt/SZが、Pd/SZおよびPt/SZのいずれよりも遥かに高いNO_x還元活性を示すと共に、水蒸気およびSO₂の共存する条件でも高い耐久性を示すことを示し、その実用触媒としての可能性を示した。

次いで、Pd-Pt/SZ, Pd/SZ, Pt/SZをNO_x-CH₄-O₂, NO_x-O₂およびCH₄-O₂反応において詳細に検討した。NO-O₂およびNO₂-O₂反応における反応後のNO₂/(NO+NO₂)比の比較から、PtがNO酸化に高い活性を持つことが示された。Pd/SZではNO₂-CH₄-O₂反応において623 KにおいてもNO₂/(NO+NO₂)比が0.1以下となったことから、PdがNO₂とCH₄の反応に高い活性を持つことが示された。また、共担持触媒と物理混合触媒は同等の活性を示した。以上の結果から、Pd-Pt/SZにおいては、PtがNOのNO₂への酸化を、PdがNO₂とCH₄との反応を触媒する二元機能機構によりNO_x還元反応が進行していると結論した。

さらに、種々の貴金属をSZに担持した触媒について、同様にNO_x還元活性を検討し、各金属を①NOのNO₂への酸化活性は低く、NO₂のN₂への還元活性は高い(Rh, Pd)、②NOのNO₂への酸化活性は高く、NO₂のN₂への還元活性は低い(Ru, Ir, Pt)、③いずれにも低活性(Ag, Au)に分類した。Pd-Ptと同様の効果がRh-Ptなどの組合せでも発現することを確認した。

SZへのFeの添加が触媒活性を向上させる例が知られていることから、Pd-Pt/SZへのFeの添加効果を長期耐久試験により検討した。773 Kにおいて、Pd-Pt/SZは顕著な活性低下を示したが、Pd-Pt/Fe-SZは安定したNO_x還元活性を示した。メタン転化率はFeの添加により抑制された。Fe濃度依存性の検討により、Fe濃度が0.5 wt%では活性の安定化は不十分であること、1~2 wt%でNO_x還元活性が最大となり、4 wt%ではやや低下することが示された。Pd-Pt/SZで

は、耐久試験後には単斜晶が 42%まで増加していたが、Fe 添加量の増加と共に単斜晶の出現は抑制され、Fe 濃度 2 wt%では、耐久試験後の単斜晶の割合は 9%であることが XRD により示された。Fe 濃度 4 wt%では、Fe の一部は α -Fe₂O₃を形成していることをラマンスペクトルにより確認した。以上の結果から、Pd-Pt/SZ への Fe の添加による NO_x 還元反応における耐久性の向上は、SZ の正方晶の安定化とメタン酸化の抑制によりもたらされていることが示唆された。

上記の SZ への Fe の添加による正方晶の安定化効果を詳細に検討するため、遷移金属(Fe, Co, Ni)添加 SZ を 823 K~1023 K で焼成し、XRD およびラマンスペクトル等により解析した。1023 K 焼成後の単斜晶の割合は、SZ では 58%であったが、Fe 添加量の増加と共に単斜晶の割合は低下し、2.7 wt% Fe-SZ では 13%であった。Ni でも同様の効果が見られたが、Co には正方晶の安定化の効果は見られなかった。硫酸根を担持しない Fe 添加ジルコニアでも同様の正方晶の安定化が見られた。ジルコニアに添加された Fe が固溶により正方晶を安定化することは既に報告がある。Fe-SZ の正方晶(101)回折線も Fe の添加量の増大と共に広角シフトしたことから、Fe-SZ においても Fe は SZ 中に固溶していると考えられる。

前述の Fe 添加によるメタン酸化の抑制がもたらす効果を検討するため、Pd-Pt/遷移金属(Fe, Co, Ni)添加 SZ の NO_x 還元活性を検討し、Co, Ni では、メタンの単純酸化の抑制が NO_x 転化率の向上の主因であること、Fe では、これに加え酸強度の上昇など他の効果も寄与している可能性が示唆された。

以上のように、著者は本研究を通じ、Pd-ゼオライト触媒上のメタンを還元剤とする窒素酸化物の選択還元反応に関し、多角的な検討により水蒸気共存下の劣化に関して新たな知見を提示すると共に、同反応において優れた耐久性を示す硫酸根ジルコニア系の新規触媒を提案し、同触媒において各担持金属の担う役割の解明、さらには長期耐久性評価に基づいて、メタンを還元剤とする窒素酸化物の選択還元が実用技術となりうる可能性を示した。