

# 論文審査の結果の要旨

1

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、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多くの研究がなされてきた。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、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。しかし、耐久性や劣化機構には不明な点も多く、それら課題の解決や新たな触媒の開発が待たれている。本論文は、Pd 系触媒の劣化機構と新規触媒の開発に関する研究をまとめたものである。本論文は4章よりなる。

第1章では本論文の目的と背景を述べている。

第2章では、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と劣化機構について述べている。触媒性能と水蒸気、Si/Al 比等との相関、およびラマンスペクトル、FT-IR、CO 吸着量の測定等による触媒のキャラクタリゼーションから、Al ペアサイトに分散した Pd カチオンが活性種であり、PdO に凝集することで劣化が起こると結論した。

第3章では、硫酸根ジルコニア (SZ) を担体とする新規 Pd-Pt 触媒の開発と、担持された Pd と Pt の役割について述べている。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<sub>x</sub> 還元活性を示すと共に、水蒸気および SO<sub>2</sub> の共存する条件でも高い耐久性を示すことを見出し、開発した触媒が実用的にも十分な性能を有することを示した。次いで、Pd-Pt/SZ, Pd/SZ, Pt/SZ の特性を比較検討し、Pt が NO を酸化して NO<sub>2</sub> に転換する役割を持ち、Pd が NO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の反応を促進するという二元機能機構により NO<sub>x</sub> 還元反応が進行していると結論した。

第4章では、Pd-Pt/SZ への Fe の添加効果を長期耐久試験により検討している。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<sub>x</sub> 還元活性を示した。XRD とラマン分光法とから、Fe が SZ に固溶することにより正方晶から単斜晶への転換が抑制され、かつメタン酸化も抑制さ

れる結果、NO<sub>x</sub>還元活性が増大することを明らかにしている。

第5章では、本論文全体の結論と今後の展望を述べている。

以上、本研究は、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劣化機構を分光学的解析や分子軌道計算等多角的な検討により明らかにし、同反応において実用レベルの高い活性と耐久性を示す硫酸根ジルコニア系の新規触媒の開発に成功して、各担持金属の役割を解明した。これらの成果は触媒化学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本著者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。