

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

Removal of Nitrogen Oxides by  $\text{NH}_3$  Selective Catalytic Reduction with Fe/zeolite Catalysts

(Fe/ゼオライト触媒を用いた  $\text{NH}_3$  選択触媒還元による窒素酸化物除去)

氏名 岩崎正興

#### 1. 序論

窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ :  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) は、酸性雨や光化学スモッグの原因物質であるため、自動車からの排出規制の対象である。ディーゼルエンジンなどの希薄燃焼エンジンからの排ガスは、酸化性ガスである  $\text{O}_2$  を多く含むため、 $\text{NO}_x$  の還元には  $\text{NO}_x$  が還元剤と選択的に反応する必要あり、その一つが、 $\text{NH}_3$  を用いた  $\text{NO}_x$  選択還元 (SCR: Selective Catalytic Reduction) である。自動車での使用を想定すると、触媒は低温から高い活性を発現し、かつ高い耐熱性を有する必要がある。さらに反応条件が大きく変化する状況下で使用されるため、律速段階や副反応など詳細な反応メカニズムの理解が重要である。本論文では、SCR 触媒として有望視されている Fe 担持ゼオライトにおいて、活性および耐久性を支配する因子を明らかにして高性能な触媒設計の指針を得ること、および SCR 反応を素反応レベルで理解することを目的とした検討を行った。

#### 2. 実験

Fe/ゼオライト触媒は、1) ゼオライトへの Fe の担持方法や担持量の影響、2) ゼオライトの細孔構造や Si/Al<sub>2</sub> 比の影響、3) 元素添加による耐熱性向上を検討した。触媒の状態解析として、XRD, UV-Vis, in-situ IR, Mössbauer, NMR,  $\text{NO}_2$ -TPD(昇温脱離法)を実施した。SCR 反応の解析として、1)  $\text{NH}_3$  の供給/停止時の過渡反応解析および定常反応状態での素反応モデルフィット解析、2)  $\text{NO}_2$  の吸着/脱離解析、3)  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  比率や温度を変化させた総括反応解析を実施した。

#### 3. 結果と考察

##### 3. 1. 高性能触媒開発と触媒状態解析

ゼオライトへの Fe 担持方法として含浸法 (Imp)、還元固相イオン交換法 (RSIE) および CVD 法を検討し、各担持法において Fe 担持量を変化させた。ゼオライトは MFI 型 (別名 ZSM-5) ゼオライト (Si/Al<sub>2</sub>=40) を用いた。図1は、250°Cでの  $\text{NO}_x$  転化率と Fe 担持量の関係である。触媒活性は Fe 担持量よりも Fe 担持法に依存し、CVD 法で調製した触媒が最も高活性であった。Mössbauer、UV-Vis、IR による状態

解析の結果、いずれの触媒も  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>オリゴマーおよびイオン交換 Fe の3種が混在し(図2)、その割合は Fe 担持法で異なった。また、NO<sub>2</sub>-TPD スペクトルの高温ピーク (HT peak, 図3) はイオン交換 Fe 種に吸着した NO<sub>2</sub> の脱離であることが分かった。この高温側脱離量と触媒活性が直線的に相関したことから(図3)、活性種はイオン交換 Fe であり、NO<sub>2</sub>-TPD 法で活性種を精度よく定量できることが明らかになった。

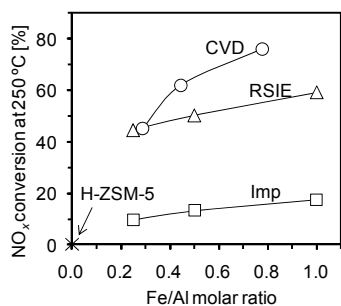


図1. NO<sub>x</sub>転化率(250°C)と Fe 担持量(Fe/Al 比)との関係。

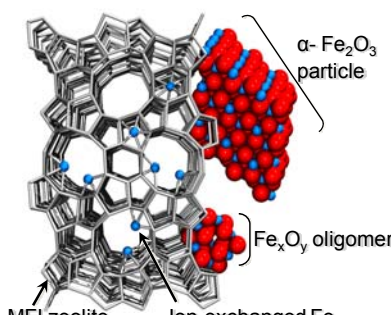


図2. 状態解析から得られた Fe/MFI の模式図。

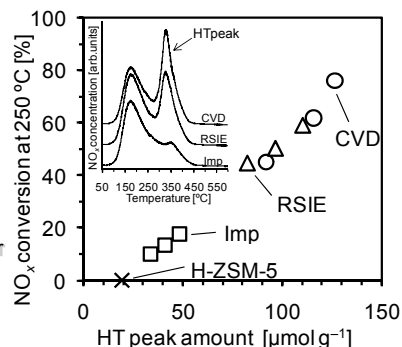


図3. NO<sub>x</sub>転化率と NO<sub>2</sub>-TPD の高温側ピーク脱離量との関係。

次にゼオライトの細孔構造や Si/Al<sub>2</sub> 比の影響を調べるため、種々のゼオライトに Fe を CVD 法で担持し、それらの触媒活性を調べた。活性は細孔構造および Si/Al<sub>2</sub> 比で変化し、細孔構造で比較すると BEA > MFI > FER > LTL > MOR となり(図 4a)、Si/Al<sub>2</sub> 比が小さい方が高活性であった。NO<sub>2</sub>-TPD による解析の結果、活性はイオン交換 Fe 量と相関した(図4a)。イオン交換 Fe 量が触媒間で異なる理由は、CVD 時の FeCl<sub>3</sub> の拡散性と、イオン交換サイト数(Al 量)が関与していると考えられた。また、初期および耐久後の活性の比から求めた活性維持率(Activity deterioration rate)は、ゼオライト結晶径で整理でき(図4b)、高耐熱性触媒の開発には大きなゼオライト結晶が有効であることが示唆された。

しかしながら、BEA 型ゼオライトなど大結晶を得にくいゼオライトも存在するため、結晶径以外での耐熱性の向上技術が必要である。そこで Fe/BEA への元素添加による効果を調べた。添加した元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属であり、添加方法は Fe/BEA に液相イオン交換法(1M 溶液)で各元素を逐次イオン交換した。図5に 700°C 耐久試験後の NO<sub>x</sub> 転化率を示す。アルカリおよびアルカリ土類金属の添加では、添加なしよりも活性が低下したが、希土類金属では一部の元素で耐熱性が向上した。活性は添加量に無関係で、イオン半径とは山型に相関した(図5)。よって最適なイオンサイズが存在すると推測された。<sup>27</sup>Al NMR、UV-Vis、XRD、IR の解析から、希土類元素はゼオライトの劣化原因である脱 Al 反応を抑制し、結果として活性な Fe 種が耐熱試験後にも多く残存したと予想された。

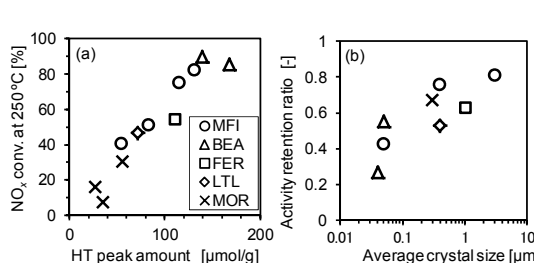


図4. (a) 初期活性と NO<sub>2</sub>-TPD 高温脱離量との関係, (b) 耐久後の初期に対する活性維持率とゼオライト結晶子径との関係。

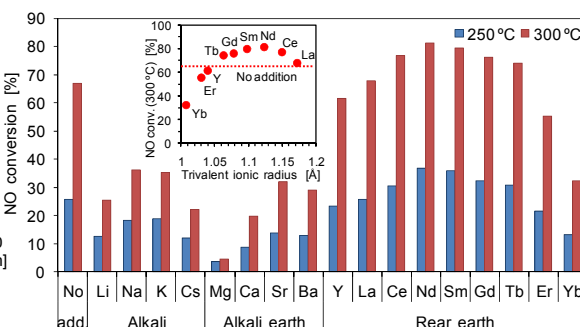


図5. 各種元素添加 Fe/BEA 触媒の耐久後の NO<sub>x</sub> 転化率。挿入図: 触媒活性と希土類金属イオン半径(3価)の関係。

### 3. 2. 触媒反応解析

自動車での SCR 反応は、流入する NO<sub>x</sub> 量に応じて還元剤である尿素(尿素の分解で NH<sub>3</sub> を得る)の添加量を制御するため、NH<sub>3</sub> 供給/停止時の NO<sub>x</sub> 浄化挙動の理解が重要である。図6には、NO/NO<sub>2</sub>=1/0 条件(Standard SCR)および NO/NO<sub>2</sub>=1/1 条件(Fast SCR)での NO<sub>x</sub> 濃度の経時変化を示す。Fast SCR は Standard SCR よりも反応速度が速いことが分かっているが、両者は NH<sub>3</sub> 供給/停止時の過渡挙動も異なった。すなわち、Fast SCR は NH<sub>3</sub> 供給/停止に伴い NO<sub>x</sub> 濃度が単調に変化したのに対し、Standard SCR では、NH<sub>3</sub> 供給/停止直後に NO<sub>x</sub> 濃度が一時的に減少した。この時生成 N<sub>2</sub> 量も増加し、反応自体が促進されていることを確認した。

両 SCR 反応の違いを速度論的に理解するため、各ガス(NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>)の濃度を変化させた時の速度データを取得し、Langmuir-Hinshelwood モデルの速度式でフィットし、各素反応の速度定数および平衡定数を見積もった。図7および表1に Standard SCR の実測と計算結果の比較および各反応パラメータを示す。計算値が実測値と良く一致し(図7)、本モデルが有効であることが明らかになった。表1より、K<sub>1</sub> < K<sub>2</sub> であることから、NH<sub>3</sub> の吸着は NO の吸着よりも強いことが示唆された。表2には Fast SCR 反応のパラメータを示す。k<sub>2</sub> > k<sub>3</sub> であることから、律速段階は HNO<sub>3</sub> の NO による還元過程(HNO<sub>3</sub>+NO→NO<sub>2</sub>+HONO)であることがわかった。また K<sub>2</sub> < K<sub>4</sub> であることから活性点への NO<sub>2</sub> 吸着は比較的強いことがわかった。これらの結果から、図7において Standard SCR の NO<sub>x</sub> 濃度が過渡的に変化した原因は、NH<sub>3</sub> の強い吸着により律速段階が阻害されたためであり、Fast SCR でそれが起こらないのは、NO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> が活性点へ競争吸着するためであると推定された。

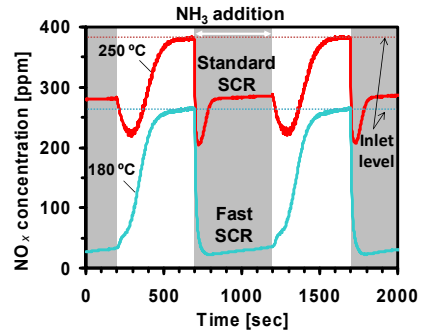


図6. NH<sub>3</sub> 供給/停止時の NO<sub>x</sub> 濃度変化。  
Standard SCR: 380 ppm NO, 400 ppm NH<sub>3</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 8% H<sub>2</sub>O; Fast SCR: 135 ppm NO, 135 ppm NO<sub>2</sub>, 300 ppm NH<sub>3</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 8% H<sub>2</sub>O.

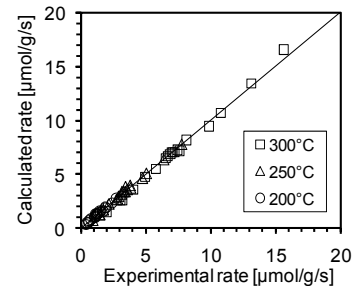


図7. Standard SCR 反応速度の実測値と計算値との関係。

表1. 算出した Standard SCR 反応の速度パラメータ。

Temp.	k <sub>1</sub> <sup>a</sup> [μmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	K <sub>1</sub> <sup>b</sup> [atm <sup>-1</sup> ]	K <sub>2</sub> <sup>c</sup> [atm <sup>-1</sup> ]	K <sub>3</sub> <sup>d</sup> [atm <sup>-1</sup> ]
200 °C	38	106	238	3.2
250 °C	217	33	145	5.7
300 °C	799	15	44	7.4

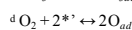
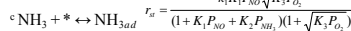
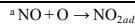
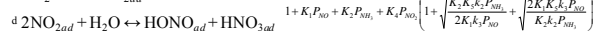
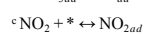
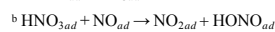


表2. 算出した Fast SCR 反応の速度パラメータ。

Temp.	k <sub>2</sub> <sup>a</sup> [μmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	k <sub>3</sub> <sup>b</sup> [μmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	K <sub>1</sub> [atm <sup>-1</sup> ]	K <sub>2</sub> [atm <sup>-1</sup> ]	K <sub>3</sub> <sup>c</sup> [atm <sup>-1</sup> ]	K <sub>4</sub> <sup>d</sup> [no unit]
195 °C	2.3 × 10 <sup>6</sup>	9.5 × 10 <sup>2</sup>	290	539	656	2.5 × 10 <sup>-4</sup>
250 °C	7.3 × 10 <sup>6</sup>	6.9 × 10 <sup>3</sup>	161	199	468	3.4 × 10 <sup>-5</sup>



以上の検討から、NO<sub>2</sub> はイオン交換 Fe 量を定量するためのプローブ分子としてだけでなく、SCR 反応においても重要な役割を果たすことがわかった。そこで Fe/ゼオライトへの NO<sub>2</sub> の吸着/脱離のキネティクスを調べた。種々の触媒で NO<sub>2</sub> 吸着挙動を調べた結果、NO<sub>2</sub> 吸着初期に NO が脱離し、その NO 脱離量はイオン交換 Fe 量と相関することがわかった。In-situ IR 解析の結果、スキーム1に示す二核状態のイオン交換 Fe 種上で NO 脱離反応が進行することが推定された。

NO<sub>2</sub> 脱離反応は、図3挿入図で示した NO<sub>2</sub>-TPD スペクトルを昇温速度や導入ガス流量を変化させることにより解析した。その結果、低温側(LT)および高温側(HT)のいずれの脱離も NO<sub>2</sub> の吸着脱離平衡を無視できる脱離機構で進行することがわかり、また脱離次数 n、脱離の活性化エネルギー E<sub>d</sub>、前指数因子 A<sub>d</sub>を見積もることができた(表3)。NO<sub>2</sub> 脱離反応の脱離次数は二次であり、NO<sub>2</sub> はイオン交換 Fe 種に強く吸着すること(脱離エネルギー138 kJ/mol)が明らかになった。

スキーム1. Fe/ゼオライト上での NO<sub>2</sub> 吸着機構.

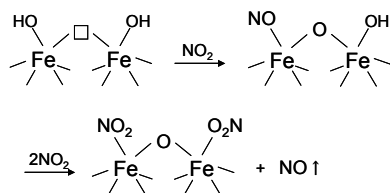


表3. NO<sub>2</sub>-TPD 解析から求めた NO<sub>2</sub> 脱離反応の各物性定数.

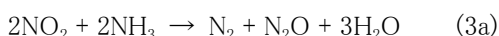
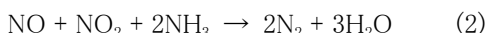
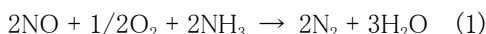
	$n^a$ [-]	$A_d^b$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_d^c$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
LT peak	≈ 2	10 <sup>5.5 ± 0.2</sup>	67 ± 1
HT peak	≈ 2	10 <sup>9.8 ± 0.3</sup>	138 ± 4

<sup>a</sup> Desorption order.

<sup>b</sup> Pre-exponential factor for desorption.

<sup>c</sup> Activation energy for desorption.

最後に、SCR 反応の全容と各反応スキームを明らかにすることをねらいとし、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比率および温度を少しずつ変化させた時の NO<sub>x</sub> 転化率や N<sub>2</sub>O 生成率を調べた (図8)。Standard SCR、Fast SCR および NO<sub>2</sub> SCR は各々下記の反応(1)–(3)で表される。



NO<sub>x</sub> 転化率の序列は Fast SCR > NO<sub>2</sub> SCR > Standard SCR となった (図8a)。N<sub>2</sub>O 生成量から反応(3a)は 250°C 以下で、反応(3b)は 250°C 以上で進行することがわかった (図8b)。興味深いことに、180°C 以下での NO<sub>2</sub> SCR 条件では、NO<sub>x</sub> 転化率が温度の低下とともに増加する現象が認められた (図略)。この通常とは異なる挙動は、低温域では見かけの活性化エネルギーが負となる新たな反応パス (Low-temperature route) が進行していることを示唆し、他の報告 (IR による NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 吸着種の観測) とあわせて考えると NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> の形成とその脱離が関与していると推測された。以上の反応解析を基にして、図9 に SCR 反応の全スキームを温度と NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比に対してまとめた。

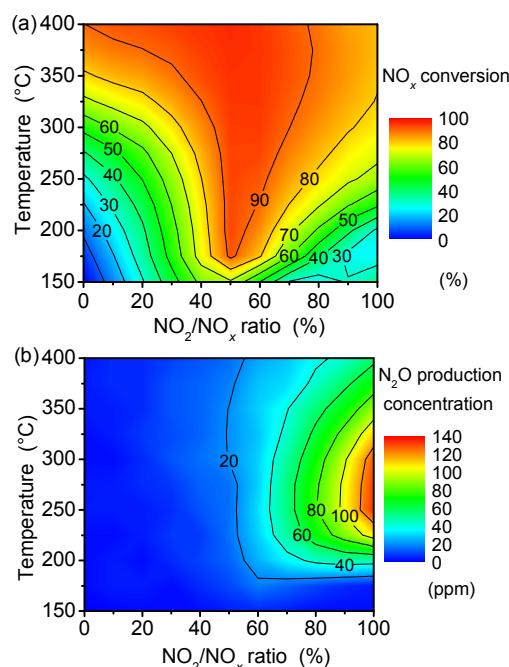


図8. (a) NO<sub>x</sub> 転化率と (b) N<sub>2</sub>O 生成率の NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> と温度依存性. 380 ppm NO, 400 ppm NH<sub>3</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 8% H<sub>2</sub>O.

#### 4. 結論

Fe/ゼオライト触媒において、種々の触媒調製と状態解析を組み合わせることにより、触媒活性種の同定およびそれを精度よく定量する新規解析手法を確立した。また、活性および耐久性の支配因子を明らかにし、活性向上のための触媒設計指針を得た。さらに、SCR 反応を反応速度論および分光学的手法による両面からのアプローチにより、表面素反応レベルでの反応機構を明らかにした。これらの結果は、自動車触媒の性能向上および効率的な反応制御のための重要な指針を与えただけでなく、基礎触媒化学の分野に対しても、重要な知見を示したと考える。

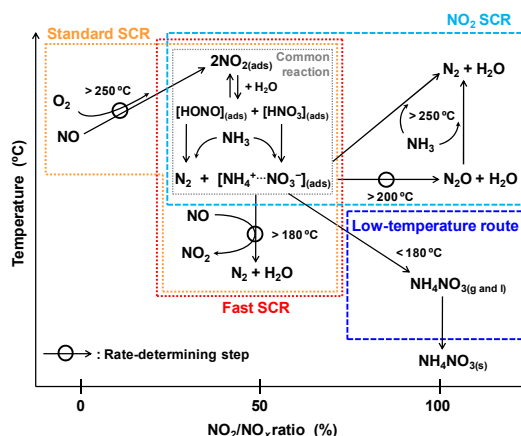


図9. 推定された反応スキームの温度、NO<sub>2</sub> 比率との関係