
ディーゼルエンジン排ガスからの窒素酸化物除去触媒の開発

課題番号 1255224

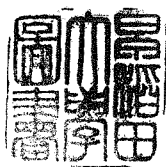
平成 12 年度～平成 15 年度

科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）研究成果報告書

平成 16 年 5 月

研究代表者 菊地 英一

(早稲田大学・理工学部・教授)



はしがき

本研究報告書は、平成 12 年度より平成 15 年度まで科学研究費により補助をいただいた「ディーゼルエンジン排ガスからの窒素酸化物除去触媒の開発」についてまとめた。本研究をまとめるに当たり、関係各位に深く御礼を申し上げる次第である。本報告が将来の窒素酸化物除去技術の一助となることを願ってやまない。

本研究について

研究組織

研究代表者： 菊地 英一 (早稲田大学理工学部教授)
研究分担者： 松方 正彦 (早稲田大学理工学部教授)
研究分担者： 関根 泰 (早稲田大学ナノプロセス研究所講師)

交付決定額 (配分額) (金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 12 年度	3,400	0	3,400
平成 13 年度	3,200	0	3,200
平成 14 年度	3,200	0	3,200
平成 15 年度	3,200	0	3,200
総計	13,000	0	13,000

研究発表

(1) 学会誌など

Matsukata, M; Ogura, M; Osaki, T; Kikuchi, E; Mitra, A, Quantitative analyses for TEA(+) and Na⁺ contents in zeolite beta with a wide range of Si/2Al ratio, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 48, 23-29, 2001

Ogura, M; Kage, S; Shimojo, T; Oba, J; Hayashi, M; Matsukata, M; Kikuchi, E, Co cation effects on activity and stability of isolated Pd(II) cations in zeolite matrices for selective catalytic reduction of nitric oxide with methane, JOURNAL OF CATALYSIS, 211, 1, 75-84, 2002

Matsukata, M; Osaki, T; Ogura, M; Kikuchi, E, Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 56, 1, 1-10, 2002

Matsukata, M; Kizu, K; Ogura, M; Kikuchi, E, Synthesis of EMT zeolite by a steam-assisted crystallization method using crown ether as a structure-directing agent, CRYSTAL GROWTH & DESIGN, 1, 6, 509-516, 2001

Ogura, M; Shinomiya, SY; Tateno, J; Nara, Y; Nomura, M; Kikuchi, E; Matsukata, M, Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, 219, 33-43, 2001

(2) 他 なし

要旨

ディーゼルエンジンや天然ガス燃焼システムではその燃焼条件から排気ガスに過剰な酸素と水蒸気が含まれている。これまでに確立されている NO_x 削減法は過剰酸素存在下や過剰水蒸気存在下において効率良く NO_x を処理できない。これらの排ガスに対しての NO_x 処理は、排ガスに共存する炭化水素 (HC) を還元剤として利用する選択的接触還元法 (HC-SCR) が最も有効だとされている。

天然ガス燃焼システムからの排ガスにはメタン (CH₄) が含まれている。Pd を担持させたゼオライト (Pd/Zeolite) は CH₄ を還元剤とした CH₄-SCR で高い NO 処理能を示し有効とされている。しかし、Pd/Zeolite は反応ガスに水蒸気が高濃度で共存するとすばやく劣化してしまうという欠点がある。この問題点に関して本研究室において第二成分を添加して改善させる試みが行われた。

第二成分として Co、Rh、Ag、Ce、Fe などの添加により触媒の耐久性が、Fe、Zn などにより初期 NO 還元活性が向上することが報告された。Co の添加効果について詳細な検討が行われ、Co はそれ自体が NO 還元活性であることと、Pd/Zeolite 上の活性種である Pd²⁺ カチオンを安定化させることを明らかにした。

そこで本研究では、Pd/ZSM-5 に関しては Co と同様に第二成分として耐久性、活性向上に効果があると報告された Fe に関して詳細に検討を行い、Fe の Pd/Zeolite への添加効果を解明することを目的とした。

Pd を ZSM-5 (Si/Al=20.0) に 0.4 wt% イオン交換にて担持した触媒 (Pd/ZSM-5) と担体に Fe を 0.1 wt%、イオン交換した後 Pd を担持した触媒 (PdFe/ZSM-5) に関して NO-CH₄-SCR 活性を比較した。Pd/ZSM-5 に Fe を 0.17 wt% 添加することによって初期 NO 転化率が 38% から 52% へ上昇した。このとき CH₄ 転化率はほとんど変化が見られなかった。担体の酸処理の影響も検討したところ、担体の酸処理は NO 還元活性向上には関与しておらず、むしろ触媒の耐久性に影響を与えている可能性が示唆された。このことから PdFe/ZSM-5 の NO 還元活性の向上は担体の酸処理によるものではないことが分かった。

Fe/ZSM-5 上では NO の NO₂ への酸化活性が確認された。Fe/ZSM-5 上での NO 酸化活性は共存 CH₄ 濃度に大きく依存し CH₄ 濃度 2000ppm において活性がゼロとなった。

Fe の添加によって NO の NO₂ への酸化活性が向上し、生成 NO₂ が Pd 上で還元されたために PdFe/ZSM-5 における NO 転化率が上昇したと考えられる。

目次

《総説編》

第一章 窒素酸化物

1-1	緒言	2
1-2	窒素酸化物の生成機構	2
1-2-1	Thermal NO 生成機構	2
1-2-2	Prompt NO 生成機構	3
1-2-3	Fuel NO 生成機構	3
1-3	窒素酸化物の毒性および物理的・化学的性質	4
1-3-1	人体に及ぼす害	4
1-3-2	環境に及ぼす害 (酸性雨)	4
1-3-3	窒素酸化物の物理的・化学的性質	5
1-4	窒素酸化物による大気汚染の現状	5
1-5	窒素酸化物の除去	8
1-5-1	燃料中の窒素分の除去	8
1-5-2	窒素酸化物の生成抑制	8
1-5-3	排煙脱硝	9
1-5-3-1	NH ₃ を還元剤とした脱硝システム	9
1-5-3-2	三元触媒を用いたガソリンエンジン用脱硝システム	10
1-5-3-3	リーンバーンエンジン用脱硝システム	11
1-5-3-4	ディーゼルエンジン排ガス浄化技術	11

第二章 炭化水素による NO の選択還元反応

2-1	緒言	13
2-1-1	Cu/ゼオライト触媒	13
2-1-2	Ga/ZSM-5 および In/ZSM-5	14
2-1-3	Co/ゼオライト触媒	14
2-1-4	Fe/ゼオライト触媒	14
2-1-5	Pd/ゼオライト触媒	15
2-1-6	Ir/ゼイライト触媒	15

《実験編》

第三章 Ir 触媒における CO を用いた NO 選択還元反応の検討

3-1	緒言	17
3-2	実験方法	18
3-2-1	触媒調製	18
3-2-2	反応装置および反応ガス	18
3-2-3	反応条件	18
3-2-4	生成ガスの分析	18
3-2-5	機器による触媒の分析	19
3-3	実験結果および考察	20
3-3-1	担体調製および触媒調整	20
3-3-2	各種 Ir 触媒上での NO-CO-SCR の検討	20
3-3-3	SO ₂ 共存下における各種 Ir 触媒上での NO-CO-SCR の検討	20
3-3-4	触媒の比表面積と活性との相関	21
3-3-5	担体の細孔径の違いによる影響	21
3-3-6	SO ₂ 共存下での NO および CO 転化率	21
3-3-7	SO ₂ 濃度依存性	22
3-3-8	SO ₂ 共存効果の検討	22
3-4	結論	23

第四章 Pd/ZSM-5 を用いた NO-CH₄-SCR における第二成分としての Fe の添加効果

4-1	緒言	24
4-2	実験方法	25
4-2-1	触媒調製	25
4-2-2	反応装置および反応ガス	25
4-2-3	反応条件	25
4-2-4	生成ガスの分析	26
4-2-5	機器による触媒の分析	26
4-3	実験結果および考察	28
4-3-1	触媒調製	28
4-3-2	各種触媒の NO-CH ₄ -SCR 活性試験	28
4-3-3	担体の酸処理による影響の検討	28
4-3-4	Fe の添加効果の検討	29
4-3-5	NO 酸化活性の検討	29
4-3-6	PdFe/ZSM-5 上での NO 転化率の CH ₄ 濃度依存性	30
4-4	結論	31

第一章 窒素酸化物

1-1 緒言

大気中に存在する窒素酸化物には、亜酸化窒素 (N_2O)、無水亜硝酸 (N_2O_3)、四酸化窒素 (N_2O_4)、無水硝酸 (N_2O_5)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2) が知られているが¹⁾、そのほとんどが NO 、 NO_2 、 N_2O である。 NO と NO_2 以外のものはその存在量と毒性の両面からみて現時点では問題視されていない、 NO と NO_2 の和を総称して NO_x と呼んでいる。

主な NO_x の発生要因は雷などの自然発生であり、人工発生は約 10% と比較的少ないことがわかる (Table 1-1)²⁾。しかしその発生は局所的であり、発生源付近での NO_x による人体や、光化学スモッグなどの環境への影響が無視できない。 NO_x の人工的な発生源は火力発電所等の固定発生源や自動車等の移動発生源である。がいずれの場合も、石炭・石油・天然ガスなどの化石燃料の燃焼が原因である。

NO_x 除去技術の研究のために、これらの性質を認識するところは重要である。本章では、 NO および NO_2 を中心に窒素酸化物の生成機構、性質およびそれらの人体・環境への負荷について概説する。

Table 1-1 Estimated annual global emissions of nitrogen compounds.

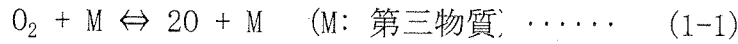
Compound	Source	Source (tn/yr)	Estimated emissions (tn/yr)	Emissions as nitrogen (tn/yr)
NO_2	Coal combustion	3074×10^6	26.9×10^6	8.2×10^6
	Petroleum refining	11317×10^6 (bbl)	0.7×10^6	0.2×10^6
	Gasoline combustion	379×10^6	7.5×10^6	2.3×10^6
	Other oil combustion	894×10^6	14.1×10^6	4.3×10^6
	Natural gas combustion	20.56×10^{12} (ft ³)	2.1×10^6	0.6×10^6
	Other combustion	1290×10^6	1.6×10^6	0.5×10^6
NO_2	Total		52.9×10^6	16.1×10^6
NH_3	Combustion		4.2×10^6	3.5×10^6
NO	Biological action		501×10^6	234×10^6
NH_3	Biological action		1160×10^6	957×10^6
N_2O	Biological action		592×10^6	378×10^6

1-2 窒素酸化物の生成機構

燃焼過程で生成する NO_x は、その窒素源によって Thermal NO_x と Fuel NO_x の二つに大別される。Thermal NO_x とは空気中の窒素分子が燃焼時の高温によって酸化されて生成するもので、生成機構の違いからさらに Zeldovich NO_x と Prompt NO_x に分けられる。Fuel NO_x とは燃料中の窒素成分が燃焼の際に酸化され生成する NO_x である。

1-2-1 Thermal NO 生成機構

Thermal NO の生成機構は Zeldovich によって 1946 年に提唱されたもので³⁾、燃焼に伴う熱により空気中の窒素が酸化するものである。燃焼ガスは $1700^\circ C$ 前後の高温なので、酸素分子の一部が酸素原子に解離する(1-1)。この遊離酸素原子と窒素分子との反応により一連の連鎖反応が開始され NO を生成する(1-2, 3)。この連鎖反応を Zeldovich 機構という。



NO 生成速度を示す式は、一般的に以下で表され、高温域滞留時間、残存酸素濃度の平方根に比例して生成速度は増大する(1-4)。

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{N}_2][\text{O}_2]^{0.5} \quad \dots\dots (1-4)$$

Zeldovich 機構によって生成される NO は、i) 燃焼温度が高いほど、ii) 燃焼域での酸素濃度が高いほど、iii) 高温域での燃焼ガスの滞留時間が長いほど多くなる⁴⁾。

1-2-2 Prompt NO 生成機構

炭化水素を燃料とする燃焼において、火炎後流における NO の生成は Zeldovich 機構により説明されるが、火炎面およびその近傍において、Zeldovich 機構では説明ができない NO の生成が認められている。エチレンと空気の混合ガスをバーナーで燃焼させ flat flame を生成させ、NO 濃度と反応時間の関係を示した図を示す(Fig. 1-1)。NO 濃度は時間経過と共に直線的に増加している。これは Zeldovich 機構にて説明ができる。しかし、反応時間ゼロまで直線を外挿すると有限な値となり、反応初期において Zeldovich 機構では説明がつかない量 NO が急激に生成されていることが推察された。Fenimore はこれを Prompt NO と名付け、この現象は水素や一酸化炭素では起こらず炭化水素に特有の現象であることがわかった。このことより、炭化水素ラジカル反応により CN、HCN が生成し、それらが酸素と反応し NO が生成する機構を提唱した。

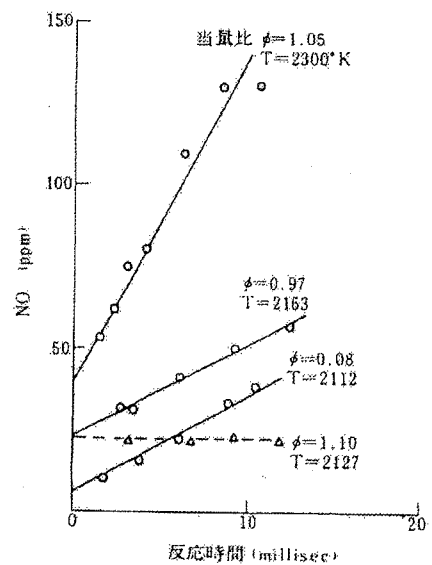


Fig. 1-1 エチレン-空気炎でのNO濃度変化

1-2-3 Fuel NO 生成機構

Fuel NO とは燃料中の窒素分が燃焼して生成する NO のことである。燃料中に含まれている窒素化合物としては、ピリジン、キノリン、ピロール、アミド類およびその誘導体などである。これらの分子における窒素原子の結合は、窒素分子における結合力よりも弱く、(C-N結合の解離エネルギー:60-150 kcal/mol、N-N結合の解離エネルギー:225 kcal/mol) 窒素化合物からの NO 生成は窒素分子からよりもはるかに容易である。しかし、どのような経路で、また、中間体をへて NO が生成するか明らかとなっていない。

1-3 窒素酸化物の毒性および物理的・化学的性質

前途のように大気中には主に NO、NO₂、N₂O などの窒素酸化物が存在し、そのうち NO、NO₂ が大気汚染物質として、その削除が急務となっている。燃焼過程で生成する窒素酸化物は主として NO であるが、この NO が大気中の酸素と反応して毒性や反応性に富む NO₂ を生成する。

1-3-1 人体に及ぼす害⁵⁾

NO は酸化剤としても還元剤としても働き、多くの金属とニトロシル錯体を作る。NO は毒性が強く、血液中に入るとヘモグロビンと強く結合する。NO とヘモグロビンの親和力は CO とヘモグロビンの親和力の約 1500～1800 倍もあり、そのため貧血症状をきたし、また中枢神経を犯すといわれている。

NO₂ は人体に吸入されるとかなりの量が吸収され硝酸、亜硝酸となる。この酸の刺激による気道粘膜の炎症が急性症状として現れ、気管支炎や肺水腫などを引き起こす。また、その酸化性のため生体内の SH 基の酸化を起こすことも毒性発現の重要な要因となっている。以上のように NO および NO₂ が人体に及ぼす影響は極めて大きい。

1-3-2 環境に及ぼす害 (酸性雨⁶⁾)

大気中に放出された硫黄酸化物や窒素酸化物が、酸化されて硫酸や硝酸となり雨に取り込まれて強い酸性度を示す雨滴となったものがいわゆる酸性雨である。スウェーデンなど北欧諸国では 1960 年代初期にこれが原因と考えられる湖水の酸性化が進み漁業資源の減少などの影響が見られた。その後ヨーロッパ各地や北欧においても湖沼のほか森林や建造物などの比外が相次いで起こり、酸性雨は国際的環境問題に発展してきた。わが国でも 1970 年代から酸性雨による被害が報じられ、近年その観測が広く行われるようになり、関心も急激に高まってきている。

通常の雨水は大気中の炭酸ガスが溶解しているため、その pH 値は 5.6 と弱酸性を示す。pH が何らかの原因によってこれ以下である雨は酸性雨と呼ばれる。

大気中に放出された NO_x は直接人体や動植物に被害を与えたり、物体の表面を汚損するので大気汚染の指標物質とされている。この直接的影響は発生源から数 km から 20 km 程度の範囲で認められるのみである。しかし、NO_x が大気中で酸化され、酸性雨として地上に落下するのは発生源から数百から数千 km も離れた地域でも起こりうるようになった。

1-3-3 窒素酸化物の物理的・化学的性質

窒素酸化物の物理的・化学的性質を Table 1-2 に示す。

Table 1-2 各種窒素酸化物の性質

	NO Nitrogen Oxide	NO ₂ Nitrogen dioxide	N ₂ O Nitrous oxide	N ₂ O ₃ Nitrogen sesquioxide	N ₂ O ₄ Nitrogen tetroxide	N ₂ O ₅ Nitrogen pentoxide
分子量	30.01	46.01	44.02	76.02	92.2	108.02
融点 (°C)	-163.6	-9.3	-90.8	-102	-10.8	30
沸点 (°C)	-151.7	21.3	-88.5	3.5※1	21.3	34※2
密度 (g/L) 0 °C, 760 mmHg	1.3204	-	1.977	-	-	-
比重 (測定温度)	1.27 (-150 °C)	1.448 (20 °C)	-	1.477 (2 °C)	1.4904 (0 °C)	1.642 (18 °C)
常温常圧の状態	気体	気体	気体	-	気体	固体
色	無色	赤褐色	無色	緑～深青色	無色※3 赤褐色※4	無色結晶
ΔF° 298 kcal/mol	20.719(g)	12.390(g)	-	-0.44(g)	23.491(g)	32(e)
反応性	中位	高い	非常に安定	酸無水物 水に溶解して HNO ₂ になる	高い	ヘキサゴナ ルの結晶
毒性	有毒	猛毒	無	-	猛毒	-
吸着性	吸着する	非常に吸 着しやす い	吸着しにく い	非常に吸着し やすい	非常に吸着 しやすい	-
水に対する溶解度 Henry定数	2.6 × 10 ⁴	1.40 × 10 ³	-※5	0.36	1.5 × 10	-

※1 分解, ※2 昇華, ※3 -50 °C, ※4 21 °C, ※5 ほとんど吸収しない。

1-4 窒素酸化物による大気汚染の現状⁹⁾

平成 14 年度の二酸化窒素の有効測定局数は、1,873 局（一般大気環境測定局：1,460 局、自動車排出ガス測定局：413 局）であった。有効測定局とは、年間測定時間が 6,000 時間以上の測定局（光化学オキシダントを除く）、一般環境大気測定局とは、一般環境大気の汚染状況を常時監視する測定局をさす。また、自動車排出ガス測定局とは、自動車走行による排出物質に起因する大気汚染の考えられる交差点、道路及び道路端付近の大気を対象にした汚染状況を常時監視する測定局をさす。

自排局については、自動車 NO_x・PM法の対策地域を有する都府県（埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、愛知県、三重県、大阪府、兵庫県）に加え京都府、福岡県、長崎県、の 3 府県に分布している。

長期的評価による環境基準達成局は、一般局で 1,447 局 (99.1%)、自排局で 345 局 (83.5%) となっており、その割合は平成 13 年度と比較すると一般局ではほぼ横這いであり、自排局では 4 ポイント改善している。また、年平均値の推移をみると、一般局はほぼ横這いの傾向が続いており、自排局は緩やかな改善傾向にある (Fig. 1-2 および Table 1-3)。しかし、首都圏、中部圏、関西圏において、環境基準非達成局が集中しており、それらの地域での排出量削減への対策が急がれている。

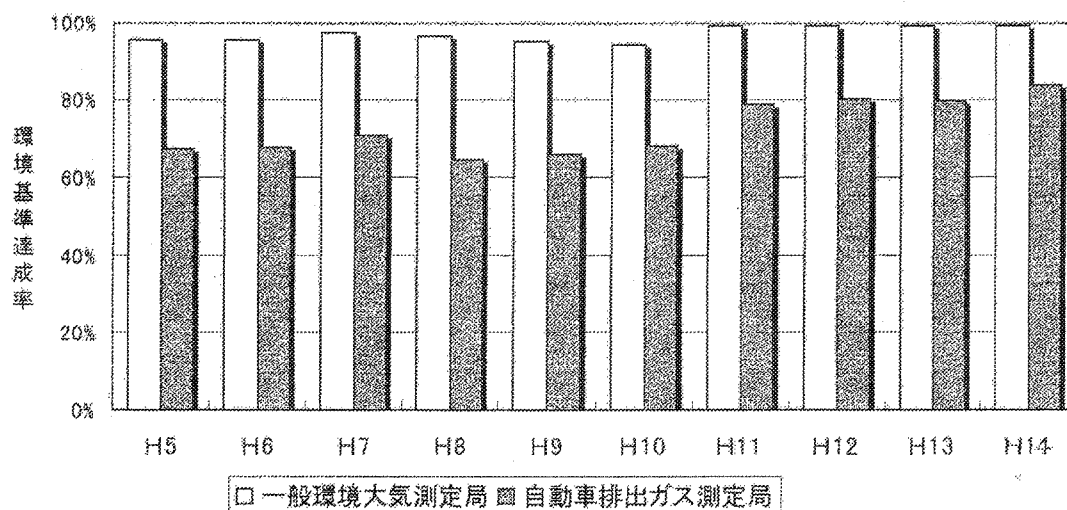


Fig. 1-2 二酸化窒素の環境基準達成率の推移.

Table 1-3 有効測定局、環境基準達成局数および環境基準達成率の推移

		H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14
一般環境大気測定局	測定局数	1420	1439	1453	1460	1457	1466	1460	1466	1465	1460
	達成局数	1356	1377	1417	1407	1389	1382	1444	1454	1451	1447
	達成率	95.5%	95.7%	97.5%	96.4%	95.3%	94.3%	98.9%	99.2%	99.0%	99.1%
自動車排出ガス測定局	測定局数	346	359	369	373	385	392	394	395	399	413
	達成局数	232	242	260	241	253	267	310	316	317	345
	達成率	67.1%	67.4%	70.5%	64.6%	65.7%	68.1%	78.7%	80.0%	79.4%	83.5%

■	環境基準非達成局あり(一般局及び自排局)	(3)
▨	環境基準非達成局あり(自排局のみ)	(8)
□	全ての局で環境基準達成	(36)



()内は都道府県数を示す。なお、和歌山県は自排局なし。

Fig. 1-3 二酸化窒素の環境基準達成局の分布

1-5 窒素酸化物の除去

環境中の窒素酸化物で自動車排気ガスによるものは若干改善傾向にあるものの、大都市圏における窒素酸化物濃度は依然として減少の傾向が見られず、その抑制技術が社会的に強く要望されている。NO_x は主として化石燃焼の燃焼から発生する。環境中の NO_x を提言するためには、各発生源における対処と共に、省エネルギー対策や燃料中に含まれる窒素分の低減などの対策が必要となる。ここでは、燃料中の窒素分の除去や発生源における NO_x の除去について簡単に説明した後、現段階で実用化されている排煙脱硝技術について述べる。

1-5-1 燃料中の窒素分の除去

石油、石炭などの化石燃料中には窒素分が 0.1～3.5wt%含まれている。石油、石炭の燃焼過程でその窒素分が酸化され NO_x (Fuel NO_x) になる。このため、燃料中の窒素分を除去することは NO_x 対策として重要である。

石油系の場合、重い留分に N、S、O を含むヘテロ化合物が多く、脱硫を主体とした燃料のクリーン化が行われてきた⁵⁾。脱窒素反応は脱硫反応と同時に起こるが、耐硫黄性の高い Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W などの触媒によりヘテロ環が完全に水素化してから進行するので、脱硫率に比べ脱窒素率は低い。脱窒素率の向上には新たな触媒の開発、あるいはより厳しい反応条件と開環に要する水素消費量の増加が必要である。

石炭の場合には、ガス化⁹⁾において NH₃ および HCN が生成し、それらを酸およびアルカリによって除去する。直接液化では、一次液化油の精製工程で脱硝される¹⁰⁾。

1-5-2 窒素酸化物の生成抑制

前途のように高温での燃焼は Thermal NO_x を発生させる。Thermal NO_x の抑制のために、以下の3点が求められる。

- ①燃焼最高温度の低下
- ②燃焼域の酸素濃度の低下
- ③高温域での滞留時間の短縮

上記の3点を踏まえて NO_x 生成抑制のため燃焼機器の改善が行われているが、これらの条件はいずれもエネルギー利用効率が低下する条件であり、燃料、燃焼機器の種類、規模に合った工夫が施されている。

Table 1-4 主なNOx生成制御技術

連続燃焼	効果	間欠燃焼
	①②③	点火（噴射）時期遅延
二段燃焼	①②③	副室式、パイロットとメイン燃焼
排ガス再循環	①②	排ガス再循環（EGR）
燃焼ガス自己再循環	①②	バルブタイミング変更、内部EGR
空気温低下	①	インタークーラー
低酸素燃焼	①②	希薄燃焼
非理論空燃比燃焼	①②	スワール比・圧縮比低減
低NOxバーナー（上記組み合わせ）	①②③	吸気・燃料系・燃焼室の改善
蒸気、水噴射	①	（蒸気、水噴射）
水エマルジョン燃料	①	（水エマルジョン燃焼）

①燃焼温度低下、②燃焼域酸素濃度低下、③高温域滞留時間短縮

1-5-3 排煙脱硝

排煙脱硝とは、NOxの発生制御が困難または不十分な場合に燃焼機関から排出されたガス中に含まれるNOxを除去する技術である。これまでに多くの排煙脱硝技術の開発が進められ、固定発生源排ガスの脱硝技術は乾式脱硝法と湿式脱硝法に大別され、乾式法が実用化されている。乾式として、接触分解法、接触酸化法、非選択接触還元法、選択接触還元法、電子線照射法、無触媒還元法、同時脱硫脱硝法などが検討されてきた。種々の発生源に共通に適用できる脱硝法として、現在最も実用化が進んでいるのは、アンモニアを還元剤として用いる選択接触還元法であり、技術的にもほぼ完成の域に達していると考えられる。

自動車に初めて触媒が搭載されたのは1974年である。当初は炭化水素と一酸化炭素を酸化して浄化する酸化触媒であったが、1977年に窒素酸化物も浄化する三元触媒が実用化された。その後三元触媒は急速に普及し、現在ではほとんどの自動車に搭載されている。この間、担体の改良、浄化特性、耐熱性等の改良が加えられ高性能化してきた。また、これまで難しいとされてきたリーンバーンエンジンのNOx処理やディーゼルエンジン用の触媒も実現されつつある。

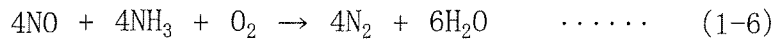
次に上記のアンモニア選択接触還元法、三元触媒、リーンバーンエンジン用触媒、ディーゼルエンジン用触媒について述べる。

1-5-3-1 NH₃を還元剤とした脱硝システム

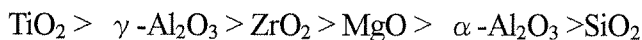
NH₃を用いる脱硝法には、NH₃を還元剤として用いる方法と、NOxを酸化し生成した硝酸をNH₃で中和する方法がある。NH₃を還元剤として用いる脱硝法は選択接触還元法の代

表的システムである。選択接触還元法は、排ガス中に酸素が共存していても、還元剤と NO が選択的に反応する。還元剤としては H₂S も検討されたが、H₂S は有害化合物であり実用上問題がある。NH₃ を還元剤として用いる脱硝法は、酸素の存在により反応速度が増大する特異な反応であり^{11), 12)}、二次公害の問題も少ないことから各種発生源に適用できる方法として、基礎から実用上の問題までもっとも広範に研究が進められた。

還元反応は次式で表され、NO_x に対してモル比で 0.9~1.1 程度の NH₃ を加え、適当な触媒を用いることで容易に 90%以上の除去効率を達成できる。



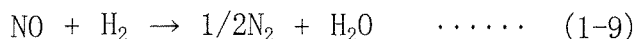
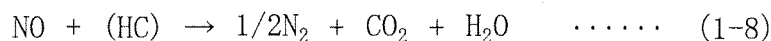
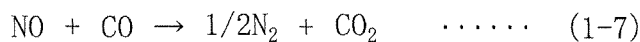
NH₃ による還元反応に有効な触媒としては Pt、Pd などの貴金属系触媒が良く知られており、硝酸製造プロセスの排ガス脱硝に使用されている。しかし、この系は S に強く被毒され、また、触媒が高価であることから、非貴金属系金属酸化物または、金属硫酸塩の触媒系の開発が進められた。多くの遷移金属酸化物が触媒活性を示すが、SO₂ を含む排ガス中では硫酸塩になって不活性になりやすいため、実用可能な触媒は限られ、V₂O₅ が最適であることが分かった。また、担体については、V₂O₅ を活性成分に用いた場合、



の序列が認められた¹³⁾。現在、実用触媒としては V₂O₅/TiO₂ 系が使用されている。TiO₂ が特に優れている理由は、硫酸塩化しにくいことによるもので、排ガス脱硝技術の実用化はこの TiO₂ 系触媒の開発によって可能になったといえる¹⁴⁾。

1-5-3-2 三元触媒を用いたガソリンエンジン用脱硝システム

ガソリンエンジン用として現在三元触媒は主流となっている。三元触媒は排気ガスに含まれる一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) を酸化させ、また、NO を還元する。しかし、三元触媒は非選択的に上記の反応を進行させる為、酸化性成分と還元性成分が化学等量分生成される、ウインドウと呼ばれる最適な空燃比 (A/F) 領域でのみ次式のように NO_x が無害な N₂ に還元される上に、HC、CO に関しても高い除去効率が達成できる。最適空燃比は 14.7 であり、空燃比を保つために酸素濃度を測定する O₂ センサーと電子式燃料噴出装置から成る空燃比フィードバック制御システムが用いられている^{15, 16, 17)}。



実用上、できるだけ広い空燃比に対応できる触媒が望ましい。触媒としては、O₂ 共存下でも NO_x 還元活性が高い Rh および HC、CO 酸化活性の高い Pt、Pd から成る Pt-Pd-Rh 系触媒が用いられる。

1-5-3-3 リーンバーンエンジン用脱硝システム

リーンバーンエンジンにおいては燃料希薄状態で燃焼を起こすため、その排ガス中の酸素濃度が高い。そのため、非選択的な三元触媒は使用できない。排ガス中に高濃度酸素が存在すると、HC、CO が酸素によって消費されてしまい NO_x の還元が十分に進行しなくなる。そのため、リーンバーンエンジンの排ガス処理のため、NO_x 吸蔵還元型触媒が開発された。

NO_x 吸蔵還元型触媒は Pt、Rh と NO_x 吸蔵剤 (Ba など) および担体から構成されている。希薄燃焼空燃比で運転させた場合には NO_x をいったん吸蔵剤に吸蔵し、理論空燃比、もしくは燃料過剰空燃比で運転された場合には NO_x を N₂ に還元する。NO_x 吸蔵型触媒の排ガス浄化メカニズムを下図に示す¹⁸⁾。一定時間間隔での燃料過剰混合気添加は新たな空燃比制御システムの開発により可能となった。NO_x 吸蔵還元型触媒の劣化原因は硫酸による被毒と熱であった。硫酸による被毒は、NO_x 吸蔵剤が硫酸塩を生成して NO_x 吸蔵が阻害されることにより起こることが分かり、有効な対策が立てられた。

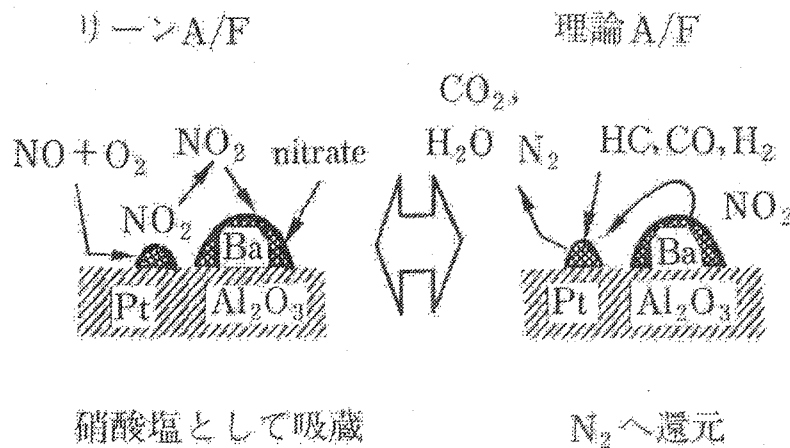


Fig. 1-4 NO_x吸蔵還元システム

1-5-3-4 ディーゼルエンジン排ガス浄化技術

ディーゼルエンジンは用途の少なかった軽油を燃料とし、また燃焼反応促進のため空燃比が 20~60 という酸素が過剰な条件で運転している。このため熱効率がよく、二酸化炭素 (CO₂) の発生を抑制するため地球温暖化防止の観点から注目されている。また、平均的に希薄燃焼なので、ガソリンエンジンに比べて NO_x、CO、HC の排出量が少ない。ディーゼルエンジン車は耐久性、信頼性が高く長距離輸送に多く用いられており、今後もその需要が増加すると予想される。

以前までは、ガソリンエンジンと比較して有害物質の排出量が少なかったためディーゼルエンジンの排ガス浄化は必要ないとされていたが、地球環境汚染への影響を考え NO_x 規制が実施され、今後さらに強化される方向にある。このため、ディーゼルエンジン排ガ

スの処理技術の確立が急務となっている。

前途したガソリンエンジンやリーンバーンエンジンに実用化されている NO_x 処理法はディーゼルエンジンに適用するのは困難である。空燃比が 20~60 と大きいため理論空燃比で有効に作用する三元触媒は使用できない。また、NO_x 吸蔵型還元触媒は、排ガスに含まれる硫黄分によって被毒を受け活性が劣化してしまう。

現在実施されているディーゼルエンジン排ガス中の NO_x 低減対策としては、大きく分けて燃焼機関の改善、燃料のクリーン化、排ガスの後処理の三つが上げられる。燃焼機関の改善として代表的なのは EGR（排ガス再循環装置）である。これは排ガスの一部を酸素量の少ない不活性ガスとして吸気系にもどし、その熱容量によって燃焼室内の温度を下げることによって NO_x の生成を抑制するものである。

ディーゼルエンジンは NO_x と PM の同時低減が課題であるが、一般に低 NO_x の条件では PM が増加するというように、NO_x と PM はトレードオフの関係にある。そのため、NO_x と PM を同時に低減させることは困難である。よって、燃焼機関の改良のみではこの克服に限界がある。また、燃料中の窒素分低減させるのみでは Thermal NO_x の生成は抑制できない。今後更なるディーゼルエンジン排ガスのクリーン化を図るためには、NO_x 浄化触媒の開発が不可欠である。

【参考文献】

- 1) K. L. Demerjian, J.A. Kerr and J.G. Calvert, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 4, 1 (1974),
- 2) E. Robinson and R. C. Robinson, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 20, 303, (1970),
- 3) Y. B. Zeldovich, *Acra Physiochem*, 21, 557 (1946),
- 4) 永田勝也, 化学プラント技術会議講演集, 5-1 (1975),
- 5) 石油化学会編, 新石油精製プロセス, 幸書房 (1984),
- 6) 多賀光彦, 地球の化学と環境, p. 1 (1994),
- 7) 荒井弘通, 表面, 14, 427 (1973),
- 8) 環境省資料
- 9) 吉田邦夫, ペテロテック, 1, 34 (1978),
- 10) 近藤輝男, 請川孝治, 松村明光, 小川勝也, 佐藤芳樹, 中村悦朗, 石油学会誌, 27, 70 (1984); 27, 440 (1984),
- 11) 荒川裕則, 岡本 淳, 化学と工業, 47, 1314 (1994),
- 12) 後藤直考, 平野雅文, 小宮三四郎, 福岡 淳, 第 74 回触媒討論会 (A) 講演予稿集, P-434, 鹿児島大学 (1994) 触媒学会発行
- 13) 通商産業省工業技術院編, 産業公害防止技術, 35 (1975),
- 14) 中島史登, 実用触媒の学理的基礎研究会、環境触媒の進展 要旨集, 触媒学会, 1 (1989),
- 15) 大橋正昭, 触媒, 29, 598 (1987),
- 16) 田口道一, 触媒, 29, 605 (1987),
- 17) 伊藤俊文, 内川 晶, 自動車技術, 43, 15 (1989),
- 18) 松本伸一, 触媒, 39, 210 (1997).

第二章 炭化水素による NO の選択還元反応

2-1 緒言

種々の燃焼機関から排出される NO_x は大気汚染、酸性雨、光化学スモッグ等の深刻な地球環境問題を引き起こしている。また、同時に排出される二酸化炭素 (CO₂) は地球温暖化現象の原因物質としてその削減が求められている。このため、燃費がよく、CO₂ 排出量の少ない燃焼機関の利用が世界の趨勢となり、ディーゼルエンジンや天然ガスエンジン、希薄燃焼式ガソリンエンジンの利用拡大・開発が世界中で検討されている。

しかし、これらの燃焼機関では排ガス中に高濃度の酸素が存在するため、含まれる NO_x の除去に三元触媒は使用できない。また、アンモニア選択還元法は高濃度酸素中でも使用可能であるが、危険なアンモニアを用いるため車載性や建物内での使用に問題があり、適用不可能とされている。そこで、酸素共存下でも適用可能な新しい NO_x 除去プロセスの実現が望まれている¹⁾。上記の NO_x 除去技術に代わるプロセスとして期待されているのが、排ガス中の炭化水素を還元剤として利用する NO_x の選択的接触還元法 (Hydro-Carbon-Selective-Catalytic-Reduction : HC-SCR) である。

1990 年、北大の研究グループにより Cu-ゼオライト上での炭化水素による NO の選択還元が見出された²⁻⁸⁾。過剰酸素共存下において、炭化水素によって NO を選択的に還元するという考えは以前からあったが、実現は困難とされてきた。この報告によって、この反応が炭化水素に特異的であり、酸素の共存が不可欠であるという重要な要素が明らかにされ、炭化水素による NO の選択還元が新しい触媒反応系として認識され、確立されたのである。これ以降、種々の触媒に関して HC-SCR の検討が行われてきた。この章では、既往の研究を紹介すると共に、今後の展望について述べる。

2-1-1 Cu/ゼオライト触媒

初めて HC-SCR 活性をもつことが報告されたゼオライト系担持金属触媒は Cu/ゼオライトであった。それまでの触媒は NO_x 接触分解に高い活性を示すものの、低濃度 NO_x、高濃度酸素の共存、水蒸気の共存など、実排ガス条件付近ではほとんど NO_x を分解できなかった。これに対して Cu/ゼオライトは酸素過剰共存下においても共存する炭化水素を還元剤として NO を還元することが報告された^{7,8)}。Cu/ゼオライトは、酸素非共存下では NO をほとんど転化せず、2%の酸素共存下において最大 NO_x 転化率を与えた。また、523 K での Cu イオン交換体の活性序列が ZSM-5 > MOR = LTL > FER > FAU であること、Cu-ZSM-5 では N₂ への転化率が交換率 80%-100%までは Cu イオン交換率と共に上昇するが、それ以上では減少する事が明らかとなっている^{9,10,11)}。

Cu/ZSM-5 は過剰酸素共存下においても活性を示し、特定の条件下では HC-SCR に対し有効である。しかし、実条件下、特に水蒸気存在下においての利用は難しい。

2-1-2 Ga/ZSM-5 および In/ZSM-5

菊地らは、Ga/ZSM-5 上では CH₄ を還元剤とした NO 還元反応が可能であることをはじめて報告している。^{12,13,14} また、In/ZSM-5 上でも同様に CH₄-SCR が進行することを報告している¹⁵。これまで CH₄ は有効な還元剤ではないと考えられていた。これらの結果は非常に興味深く、天然ガスを利用した希薄燃焼システムなどのシステムへの利用から盛んに研究されている¹⁶。Ga/ZSM-5 上では 1 分子の CH₄ で 2 分子の NO を還元できる。In/ZSM-5 上での選択率は Ga/ZSM-5 のそれと比較するとやや低いが In/ZSM-5 では Ga/ZSM-5 よりも 100 °C 低く NO の最高除去率が得られ、主生成物が CO₂ となることが報告されている¹⁷。当研究室において Ga, In/ZSM-5 触媒上では NO の NO₂ への酸化が反応の第一段階であり、生成 NO₂ と CH₄ との反応により中間体が生成し、それが NO もしくは NO₂ と反応することによって N₂ が生成するとした¹⁸。またこのとき中間体が NO と反応したときは N₂ と共に CO を生成し、NO₂ と反応したときに CO₂ を生成することを明らかにした。

2-1-3 Co/ゼオライト触媒

ゼオライト担持 Co 触媒を用いると CH₄ によって NO_x が還元されることが Armor らによって報告された¹⁹。低空間速度、400 °C での検討であるが、Co/ZSM-5 が高い NO_x 還元活性を有し、副生成物として N₂O や CO が生成されないと報告されている。この系の反応においても酸素の共存が NO 転化率を高めることが明らかになっている²⁰。共存酸素は NO の NO₂ への酸化に重要であると Hall らは報告している²¹。Bell ら^{22, 23, 24} は Co/Na-ZSM-5 上で CH₄-SCR における IR 測定を行い、反応機構を明らかにした。そのところ、Co-(NO)₂、Co-NO 吸着種に加えて、Al³⁺-NCO と Co²⁺-CN 種が観測された。NO と O₂ で生成された NO₂ は生成されたシアン化種とすぐに、優先的に反応する。それに対し Sachtler ら^{25, 26, 27} は、Co²⁺ 上で NO₂ が生成し、H⁺ イオン上で CH₄ が NO₂ を還元すると報告している。それに対し Armor ら²⁸ は、触媒活性がゼオライト中のイオン交換された Co カチオン量と比例していることを見だし、Co²⁺ が本反応の活性種であることを提唱している。

2-1-4 Fe/ゼオライト触媒

イソブタンを還元剤として用いた場合、Fe/ゼオライト上で高い NO 転化率および耐久性が得られることが Hall ら^{29, 30} によって報告された。このとき、20% 水蒸気および 150ppm-SO₂ 共存下においても高い耐久性を示した。しかし、後に同著者らによって、使用したゼオライトが特別な調製法（テンプレートフリー合成）によるものであり、再現性がないことが明らかにされた³¹。

Sachtler ら³² は Fe/ゼオライトの再現性ある調製法に関して検討を行った。FeCl₃ を用いた昇華法（Sublimation）により、Fe/Al=1 が達成され、325-350 °C において最大 NO 転化率 65-77% の触媒が得られた。また、還元剤としてイソブタンの他にプロパンを用いた HC-SCR においても Fe/ゼオライトは高活性であることが確認された。さらに FTIR による検討から、Fe 上では NO から NO₂ への酸化反応が促進されるとした。昇華法以外では含浸法やイオン交換法などによる触媒調整の検討も行われた^{33, 34, 35}。しかし、いずれの手法を用いて調製した Fe/ZSM-5 触媒も CH₄ を還元剤として用いた場合、650 °C という極高温の条件下以外では、ほとんど活性を示さなかった^{36, 37, 38}。

2-1-5 Pd/ゼオライト触媒

CH₄を還元剤としたNO選択還元反応においてPd/ZSM-5が高い活性を示すことがMisonoら³⁹⁾によって報告されている。彼らはPdの状態と触媒特性を比較するため初期状態の異なる(Pd⁰、PdO、Pd²⁺)Pd/ZSM-5を用い、NO還元反応を行っている。Pdの初期状態は触媒の酸化や還元などの前処理によって操作した。Pdの初期状態の違いによってNO還元活性に違いがでるものの、実験開始12h以降全ての触媒の活性は一緒になった。このときのPd/ZSM-5中のPdはPd²⁺カチオンであることをNaCl titrationで確認している。このことから、Pd/ZSM-5上でのNO-SCRに対する活性種はPd²⁺であるとしている。一方Sachtlerら、Bellらは活性点としてヒドロキソイオンを提案している。Sachtlerら^{40,41)}は[Pd-O-Pd]²⁺が活性点であるとし、BellらはPdの担持量が4wt%以下ではZeolite-H⁺[PdO]H⁺Zeoliteが活性点であるとしている^{42,43,44)}。

当研究室^{45,46)}ではPd²⁺にNOが1対1で吸着する事を見出している。また、NaCl titrationにより、Pd担持量0.7wt%以下であれば、全てのPdはPd²⁺として存在していることを見出した。それ以上のPd担持量ではPd²⁺とPdOの共存状態となる。焼成後のPd/ZSM-5とNO-CH₄-SCR試験後のものを比較した結果、活性試験後の触媒は焼成後の触媒とNa⁺によるPd²⁺のイオン交換量に違いがないにもかかわらずNOの吸着量が少なくなった。また、活性試験後の触媒を酸素中にて焼成する事によってNOの吸着量が回復した。このことから、焼成後のPd/ZSM-5におけるPdはPd²⁺として存在し、活性試験後はZeoliteH⁺Pd(OH)⁺Zeoliteとして存在すると考察している⁴⁶⁾。

Pd/ZSM-5触媒は実条件下でのCH₄-SCRにおいて活性を示すが、長時間の反応においては劣化が確認されている。高温水蒸気存在下(800 °C、20% H₂O)にて反応を行うと、Pd/ZSM-5およびPd/MOR上でのNO還元活性は6hという短時間で低下した^{47,48,49)}。この原因として、ゼオライトの脱アルミニウムによるイオン交換サイトの消失に伴う高分散Pdのゼオライト細孔外への凝集が考えられた。水熱条件下において、Pdイオンはゼオライトに強く結合していないPd(OH)₂となりゼオライト外表面に移行し、PdOとして凝集する機構が提案されている⁴⁸⁾。Pd担持量が多い場合には特にPdのほとんどが焼成、反応中にゼオライト細孔外に凝集してしまう^{49,50)}。ゼオライトの脱アルミニウム以外にも劣化の機構としてはPdのシンタリングが提案されている⁵¹⁾。

2-1-6 Ir/ゼオライト触媒

Irをゼオライトに担持させた触媒上でのNO-HC-SCRに関してもいくつかの研究が行われている。野島ら⁵²⁾はIr/MFIをH₂O-N₂雰囲気(10%-H₂O)で処理することによってNO還元活性が300 °C-500 °Cにかけて大幅に向上することを報告している。彼らは上記の活性化処理によってIr金属表面に活性酸素が生成され、それがオレフィン系炭化水素と反応して中間体が生成し、その中間体がNOと反応して脱硝が進行すると考察している。

中辻ら⁵³⁾は、酸素過剰雰囲気にHC-NO-SCRに活性であるとされているIr金属の粒子径と活性の関係を検討し、粒子径が40-60 nmにおいて触媒活性が最大点に達したことを報告している。Wogerbauerら⁵⁴⁾は、ある程度Irの粒子径を大きくした方が、活性が高いことを報告している。また、彼らは非担持Irも高活性を示すことを報告している。

Irはその耐水蒸気安定性などから今後の研究が期待される一方、供給量が少ないという難点がある。

【参考文献】

- 1) J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1, 221 (1992),
- 2) 岩本正和, 小討論会 窒素酸化物低減のための触媒技術 予稿集, 17 (1990),
- 3) M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today*, 22, 5 (1994),
- 4) W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, SAE paper, 900496 (1990),
- 5) S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sikizawa, S. Kasahara, *Catal. Today*, 22, 127 (1994),
- 6) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Catal. Today*, 22, 147 (1994),
- 7) Y. Li, J. Armor, US Patent 5 260 043, assigned to Air Products and Chemicals Inc., 9 November 1993,
- 8) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1272 (1986),
- 9) S. Sato, Y. Yu-u, H. Yashiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, 70, L1 (1991),
- 10) M. Iwamoto, N. Mizuno, *J. Automobile Eng.*, 207, 23 (1993),
- 11) M. Iwamoto, H. Yashiro, H. K. Shin, M. Watanabe, J. Guo, M. Konno, T. Chikahisa, T. Murayama, *Appl. Catal., B*, 5, L1, (1994),
- 12) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, E. Kikuchi, *Appl. Catal. B*, 2, L1 (1993),
- 13) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, 17, 303 (1993),
- 14) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, 229 (1993),
- 15) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, E. Kikuchi, *Proc. 2nd Tokyo Conf. Adv. Catal. Sci. Tech.*, Tokyo, 399 (1994),
- 16) M. C. Demicheli, L. C. Hoang, J. C. Menezes, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, 97, L11 (1993),
- 17) K. Yogo, E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 1547 (1994),
- 18) Ono, Thesis (1993),
- 19) Y. Li, J. Armor, *Appl. Catal. B*, 1, L31 (1992),
- 20) Y. Li, J. Armor, US Patent 5 149 512, assigned to Air Products and Chemicals Inc., 22 September 1992,
- 21) D. B. Lukyanov, G. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.*, 153, 265 (1995),
- 22) A. T. Bell, L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 42, 815 (1997),
- 23) A. W. Aylor, L. J. Lobree, J. A. Reimer, A. T. Bell, in J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia, A. T. Bell (Editor), 11th Int. Congress on Catalysis – 40th Anniversary, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101, Part A, Elsevier, Amsterdam, 661 (1996),
- 24) L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.*, 169, 188 (1997),
- 25) T. Beutel, B. Adelman, G-D. Lei, W. M. H. Sachtler, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 40, 1063 (1995),
- 26) B. Adelman, T. Beutel, G-D. Lei, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 158, 327 (1996),
- 27) T. Beutel, B. Adelman, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 9, L1 (1996),
- 28) Y. Li, J. Armor, *Appl. Catal. B*, 2, 239 (1993),
- 29) X. Feng, W. K. Hall, *Catal. Lett.*, 41, 45 (1996),
- 30) X. Feng, W. K. Hall, *J. Catal.*, 166, 368 (1997),
- 31) W. K. Hall, X. Feng, J. Dumesic, R. Watwe, *Catal. Lett.* 52, 13 (1998),
- 32) W. Sachtler, *Appl. Catal. A*, 194, 159 (2000),
- 33) Descorme et al., *Catal. Lett.*, 41, 133 (1996),
- 34) Lee et al., *Catal. Lett.* 48, 129 (1997),

- 35) Joyner, M. Stockenhuber, *Catal. Lett.*, 45, 15 (1997),
- 36) Li et al., US Patent 5 260 43 (1993),
- 37) Li et al., US Patent 5 149 512 (1992),
- 38) Li et al., *Appl. Catal. B*, 1, L31 (1992),
- 39) Y. Nishizaka, M. Misono, *Chem. Lett.*, 1295 (1993),
- 40) Wen et al., *J. Catal.* 204, 314 (2001),
- 41) Wen et al., *Appl. Catal. A*, 230, 11 (2002),
- 42) Bell et al., *Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 42, 815 (1997),
- 43) Aylor et al., *J. Catal.* 172, 453 (1997),
- 44) Lobree et al., *J. Catal.* 181, 189 (1999),
- 45) M. Hayashi, Thesis (1997),
- 46) Kage, Thesis (2000),
- 47) C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, M. Primet, *Catal. Lett.*, 41, 133 (1996),
- 48) P. Gelin, A. Goguet, C. Descorme, C. Lecuyer, M. Primet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 116, 275 (1998),
- 49) C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, M. Primet, *J. Catal.*, 177, 352 (1998),
- 50) Gelin et al., in 4th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, vol. 2, 197, Brussels, April 1997,
- 51) Niwa et al., *Micropor. Mater.*, 21, 541 (1998),
- 52) 野島 繁, 83rd CATSJ Meeting Abstracts, No.2 A 05,
- 53) T. Nakatsuji, *Appl. Catal. B*, 25, 163 (2000),
- 54) C. Wogerbauer, *J. Catal.*, 201, 113 (2001).

第三章 Ir 触媒における CO を用いた NO 選択還元反応の検討

3-1 緒言

環境へ排出される化石燃料燃焼システム排ガスの中で、二酸化炭素 (CO₂) は地球温暖化現象の原因物質としてその削減が求められている。そこで注目を浴びているのがディーゼルエンジンなどの希薄燃焼システムである。希薄燃焼システムでは高空燃比にて燃焼を行うためガソリンエンジンと比較して CO₂ の排出量が少ない。また、同様に NO_x、CO、HC 等の排出量も少なく排ガス浄化は必要ないとされていたが、地球環境汚染への影響を考え NO_x 規制が実施され、今後さらに強化される方向にある。

ガソリンエンジン車からの排気ガスは三元触媒の普及によって NO、CO、HC の大幅な削減が可能となっている。ディーゼルエンジン車排ガスには、高空燃比燃焼のため酸素が多量に含まれており、これがディーゼルエンジン排ガス処理用触媒開発の課題となっていた。また、ディーゼルエンジン排ガスには二酸化硫黄 (SO₂) が ppm オーダーで存在しており触媒毒として作用することから、耐 SO₂ の高い触媒の開発が必要となっている。

既往の研究において、担体に SiO₂ や Silicalite-1 などを用いたイリジウム触媒が酸素共存下でも CO を還元剤として NO を選択的に還元することが分かっている。しかし、担体によるイリジウム触媒の活性への影響や、共存 SO₂ の影響などが不明であった。そこで、本研究では、イリジウム触媒の担体の種類、構造を変えて NO 還元活性を検討した。また、SO₂ 共存下、非共存下での活性を検討し、SO₂ の具体的な共存影響を検討した。

3-2 実験方法

3-2-1 触媒調製

Ir 触媒における担体の効果を検討するために、担体として Table 3-1 に示す種々の物質を用いて Ir 触媒を調製した。すべての触媒において Ir の担持量は 0.02wt% とし、イリジウム源としてはヘキサアンミンイリジウム (III) 塩化物水溶液を用いた。

各種担体に Ir 水溶液を Ir が 0.02wt% となるように適当量を湿式混合法によって担持させた。担体となる物質を蒸留水で懸濁させ、6 h 真空引きした後、適当量の Ir 溶液を滴下し、12 h 攪拌を行った後、60 °C にて加熱し、水分を蒸発させた。水分蒸発後、110 °C の電気炉にて乾燥させ、得られた試料を 5 h、500 °C、空気中にて焼成した。前処理として活性試験直前に 1 h、400 °C にて水素還元および He 中にて 500 °C、1 h 加熱処理を行った。

触媒に用いた試薬を Table 3-2 に示す。また、触媒調製の手順を Fig. 3-1 に示す。また、担体に用いた種々の無機物質の合成手順を Fig. 3-2 から Fig. 3-6 に示す。

3-2-2 反応装置および反応ガス

反応装置には固定床流通式反応器を用いた。この装置の概略図を Fig. 3-7 に示す。腐食性ガスを使用するため、コックや配管にはステンレス製のものを用いた。

反応ガスに用いた原料ガスは NO、CO、O₂、SO₂、He である。触媒の前処理には H₂ ガスを用いた。各種のガスボンベの組成を Table 3-3 に示す。正確に濃度を調整するため NO、CO ガスは He 希釈ボンベを用いた。各種反応ガスは所定の濃度になるようにサーマルマスフローコントローラーで流速を設定、制御し、ソープフィルムメーターにて測定した。反応ガスは全流量 100 ml/min となるよう He をバランスガスとして用い調整した。

3-2-3 反応条件

本研究の反応条件を Table 3-4 に示す。SO₂ 濃度に関しては反応ガスに関しては 0 もしくは 100ppm として、SO₂ の影響を検討した。反応温度は 250 °C -500 °C の範囲で 50 °C おきに昇温して測定した。各温度において 40 min 保持し、時間経過 5 min、35 min の時点で反応ガスをシリンジで採取しガスクロマトグラフを用いて分析した。高温での活性劣化の有無を確認する為、500 で測定を行った後、再び 350 に降温し、昇温時と比較した。反応に用いた前処理、活性試験の温度-時間プログラムを Fig. 3-8、Fig. 3-9 にそれぞれ示す。また、SO₂ の共存効果検討の為 SO₂ 濃度依存性および、W/F を変えて触媒活性の検討を行った。その実験条件も Table 3-4 に合わせて示す。

3-2-4 生成ガスの分析

生成ガスの分析は、TCD 型ガスクロマトグラフ (島津製作所 : GC-8A) を用いて CO、CO₂ を、また未反応 NO 量を NO_x アナライザー (アナテック・ヤナコ : ECL-77A 型) を用いて行った。NO_x アナライザーは化学発光法により NO₂ 量を測定するものである。そのため NO は全て O₃ を用いて NO₂ に変換される。NO、NO₂ の測定は NO_x アナライザーの

測定部を切り替え得ることによって測定した。

ガスクロマトグラフのカラムとしてはパックドカラムを用い、充填剤として Active Carbon を用い、CO、CO₂ を定量した。Table 3-5 に本研究に用いた TCD ガスクロマトグラフの分析条件を示す。

3-2-5 機器による触媒の分析

合成した担体および触媒の物理化学的性質を評価するため、XRD、N₂-adsorption、XRF による測定を行った。

調製されたすべての触媒に関して、X線回折装置（XRD；理学電気工業株式会社；RINT 2000）を用い、触媒調製後の触媒の構造決定を行った。測定条件を Table 3-6 に示す。XRD 測定は、担体合成後（焼成後）、Ir 担持後（前処理前）、活性試験後にそれぞれ行った。

合成した担体の比表面積、細孔径、細孔容積等の知見を得るため、BET 型窒素吸着装置（BEL JAPAN, INC. 製；BELSORP 28SA）を用いた。測定条件は Table 3-7 に示す。

調製した Ir 触媒の Ir 担持量の確認は蛍光 X 線（XRF；理学電気工業株式会社製；RIX2100）を用いて行った。

結果の考察のため、NO_x アナライザーおよびガスクロマトグラフから得られた情報を以下の算出方法にてまとめた。

① NO 転化率

$$\text{NO conversion (\%)} = (\text{inlet NO} - \text{outlet NO}) / \text{inlet NO} \times 100$$

② CO の転化率

(a) CO の CO₂ への転化率

$$\text{CO conversion (\%)} = \text{produced CO}_2 / \text{inlet CO} \times 100$$

(b) CO の O₂ との反応による CO₂ への転化率

$$\text{CO conversion (\%)} = (\text{produced CO}_2 - \text{reacted NO}) / \text{inlet CO} \times 100$$

③ NO 還元反応に対する CO の選択率

$$\text{CO selectivity to NO reduction (\%)} = \text{reacted NO} / \text{reacted CO} \times 100$$

3-3 実験結果および考察

3-3-1 担体調製および触媒調整

前途した合成法により得られた担体の結晶構造を確認する為 XRD および SAXS を用いた。また、Ir を担持、乾燥後の触媒についても XRD 測定を行い結晶性の変化を確認した。その結果を Fig. 3-10 から Fig. 3-13 に示す。

Silicalite-1、MCM-41、MCM-48 に関しては調製後にそれぞれの特有なピークが確認された。Ir 担持後においても若干ピーク強度が低下するものの担体構造は維持されたと判断した。SI-BEA に関しては、合成後にピークは確認されたものの Ir 担持後ピーク強度が著しく低下してしまった。SiO₂ および Ir/SiO₂ に関してはアモルファスを示すハローピークのみが検出されたので、記載していない。また、SBA-15 に関しては特有のピークが $2\theta = 1^\circ$ に現れるため XRD では検出できない。そこで、SAXS (Small angle X-ray scattering) を用いた。その結果 $2\theta = 1^\circ$ 付近に強いピークが確認されたため SBA-15 が合成されたことを確認した。Ir を担持後においても特に結晶性の低下は見受けられなかった。

各種担体に Ir を担持させた触媒の Ir 担持量を XRF にて測定した。測定結果を Table 3-8 にまとめる。結果、すべての触媒に関して 0.02wt% の Ir が担持されていることが確認された。

3-3-2 各種 Ir 触媒上での NO-CO-SCR の検討

調製した Ir/Silicalite-1、Ir/SiO₂、Ir/Si-BEA、Ir/MCM-41、Ir/MCM-48、Ir/SBA-15 に関して SO₂ 非共存反応ガスでの NO-CO-SCR 活性を検討した。Fig. 3-14、Fig. 3-15 にそれぞれ NO 転化率、CO 転化率を示す。ただし、Ir/MCM-48 に関しては NO、CO 転化率ともに Ir/Silicalite-1 と同様な結果を示したため記載していない。

活性試験の結果、Ir 触媒の担体が異なることによって NO 還元活性が異なることが確認された。しかし、NO 転化率に差があるものの、その最大値が得られる温度に関しては同様な傾向が見られた。最大 NO 還元活性が得られる温度域に関しては、Ir/MCM-41、Ir/Silicalite-1、Ir/MCM-48、Ir/SiO₂ が 350 °C 付近、Ir/Si-BEA、Ir/SBA-15 が 400 °C 付近となった。CO 転化率が急上昇し約 100% に達する温度域は最大 NO 転化率発現温度域と同様となった。最大 NO 転化率の序列は以下となった。

$$\text{Ir/Si-BEA} > \text{Ir/MCM-41} > \text{Ir/SBA-15} > \text{Ir/Silicalite-1} = \text{Ir/MCM-48} > \text{Ir/SiO}_2$$

3-3-3 SO₂ 共存下における各種 Ir 触媒上での NO-CO-SCR の検討

反応ガスに 100ppm の SO₂ を添加し 3-3-2 と同様な実験を行った。Fig. 3-16、Fig. 3-17 にそれぞれ NO 転化率、CO 転化率を示す。

SO₂ が反応ガスに共存すると SO₂ 非共存時と異なり、各種触媒の最大 NO 転化率発現温度域がほぼ同程度となり 400 °C 付近となった。同様に CO 転化率に関しても急上昇する温度域がすべての触媒で同じとなり、350-400 °C 付近であった。

最大 NO 転化率の序列は以下となった。

$$\text{Ir/MCM-48} > \text{Ir/MCM-41} = \text{Ir/Silicalite-1} > \text{Ir/Si-BEA} > \text{Ir/SBA-15} > \text{Ir/SiO}_2$$

3-3-4 触媒の比表面積と活性との相関

各種触媒の比表面積と比外表面積を BET 型窒素吸着装置により求めた。結果を Table 3-9 に示す。また、上記の実験から得られた各触媒の活性と、比表面積および比外表面積との相関を確認した。NO 転化率に特に注目するため、還元剤である CO の消費が 100%に達していない温度 350 °C の活性を使用した。その結果を Fig. 3-18、Fig. 3-19 に示す。表面積の違いにより金属イリジウムの分散度に変化が生じ活性に影響することが考えられたが、担体の表面積が大幅に異なっても触媒活性にはほとんど違いが見られず、触媒による金属の分散度の変化はないもとと考えられる。

3-3-5 担体の細孔径の違いによる影響

各種担体の細孔径は Table 3-10 に示す。注目すべき点は NO 還元活性が 350 °C で最大となる触媒の担体の細孔径はいずれも 1 nm 程度であり、400 °C で NO 還元活性が最大となる触媒の担体の細孔径は 2-4 nm と比較的大きいことである。(SiO₂ は 10.7 nm となっているが、SiO₂ 自体は細孔構造をもたないため、これは SiO₂ 粒子同士の隙間であると考えられる。

NO 還元反応が構造敏感な反応であれば、イリジウム金属の金属粒子径が異なるとその活性も大きく異なることが予想される。担体の細孔径の違いにより担持されているイリジウム金属の金属粒子径に違いが生じ、このため NO-CO-SCR 活性に違いが生じたのではないかと考えられる。

3-3-6 SO₂ 共存下での NO および CO 転化率

SO₂ の共存効果を検討するため、Fig. 3-14 と Fig. 3-16 に示す NO 転化率を比較すると最大 NO 転化率の発現する温度域が 50 °C 程度高温側に移動していることが確認できる。このことから、SO₂ の共存により次の 2 点が起こることが言える。

- ④ 低温側での NO 還元活性の低下
- ⑤ 高温側での NO 還元活性の向上

CO 転化率に関してもまったく同様な傾向が示された。具体的に示すために Fig. 3-20 に Ir/MCM-41 の活性試験の結果のみを示す。Ir/MCM-41 は SO₂ の共存により最も上記 2 点が顕著であった触媒である。

SO₂ の共存において高温側で NO 還元活性が向上するという点に注目し、SO₂ の Ir 触媒への共存効果を次項目から検討する。

3-3-7 SO₂濃度依存性

Ir/MCM-41 を用いて NO-CO-SCR 活性が SO₂ の濃度によってどのような影響を受けるかを検討した。このとき、NO 転化率が向上した高温度域、400 °C にて検討を行った。その結果を Fig. 3-21 に示す。10ppm 程度という低濃度 SO₂ の共存によっても NO 転化率が向上し、NO 還元反応への CO 選択率が上昇し、それ上の濃度ではあまり変化が無かった。SO₂ の共存によって NO 転化率が向上することが確認された。しかし、ここで注意すべきは CO 転化率がほぼ 100% に達しているという点である。

本実験の実験条件では W/F は 373 g h mol⁻¹ となる。この W/F、反応温度では CO 転化率が 100% に達してしまい、真の NO 転化率、選択率を検討できない。このため、W/F を十分の一の 37.3 g h mol⁻¹ に下げ、同様の実験を行った。その結果、Fig. 3-22 に示すように SO₂ の共存は NO、CO 転化率ともに抑制することが明らかとなった。

低 W/F において SO₂ は反応を抑制する働きを見せ、高 W/F においては見かけ上 NO 還元を促進している。Fig. 3-21、Fig. 3-22 から、この現象に CO 転化率が大きく関わっていると思われる。

3-3-8 SO₂ の共存効果の検討

3-3-7 では CO 転化率が SO₂ による影響に関わっていると思われた。そこで、W/F を変化させ、CO 転化率を意図的に変えて共存 SO₂ によって NO 転化率がどのように影響を受けるかを検討した。この検討を行う際、SO₂ 共存、非共存の両方で検討を行った。SO₂ 非共存かでの検討の結果を Fig. 3-23 に共存下での検討結果を Fig. 3-24 に示す。

SO₂ 非共存下では、CO 転化率はすばやく 100% に達してしまい、NO 転化率の上昇も CO 転化率と共に止まってしまった。これに対して、SO₂ 共存下では、CO 転化率の上昇は比較的穏やかであり、実験を行った W/F の範囲では 100% に達しなかった。NO 転化率も同様に緩やかに上昇し、SO₂ 非共存下時のように頭打ちにはならなかった。注目すべき点は、CO、NO 転化率ともに低 W/F では SO₂ 共存下では SO₂ 非共存かと比較して低いという点である。

このことから、共存 SO₂ は NO、CO 転化率、つまり、NO 還元活性および CO の酸化活性をともに抑制する働きを有する。

NO 転化率は CO 転化率に大きく影響を受けていることから NO 還元活性は未反応 CO 濃度に大きく依存しているのではないかと。SO₂ 非共存下では CO 転化率がすばやく 100% に到達してしまっただけで、NO 還元に必要な CO が不足し NO 転化率が頭打ちとなった。それに対して SO₂ 共存下では CO の酸化活性が抑制されているため高 W/F においても未反応 CO が存在し、NO 還元が進行したと考えられる。

3-4 結論

- ・ 本研究で NO 還元活性を検討した Ir/Silicalite-1、Ir/Si-BEA、Ir/MCM-41、Ir/MCM-48、Ir/SBA-15、Ir/SiO₂ はすべて CO を還元剤として用いた NO 還元活性を有していた。
- ・ Ir 触媒の NO 還元活性は担体の比表面積や比外表面積の影響を受けなく、担体の細孔径の影響を受けることが示唆された。
- ・ 反応ガスに SO₂ が共存することによって Ir 触媒の活性が以下となった。
 - ① 低温部での NO、CO 転化率が低下する
 - ② 高温部での NO 転化率が向上する
- ・ 共存 SO₂ は NO 還元活性、CO 酸化活性をともに抑制する。
- ・ NO 還元活性は残存 CO 濃度に依存することが示唆された。
- ・ SO₂ の共存によって NO 転化率が向上したが、これは SO₂ によって CO 酸化活性が抑制されたため NO 還元が進行しうる量の CO が存在したためと考えられる。

Table 3-1 Materials used as Support.

Materials	Grade	Manufacture
Silicalite-1	-	Home made
Si-BEA	-	Home made
MCM-41	-	Home made
MCM-48	-	Home made
SBA-15	-	Home made
SiO ₂	G-10	Fuji Siliysia

Table 3-2 Reagents for synthesis of the support and preparation of Catalyst.

Reagents	Purity or Grade	Manufacture
Tetraethylorthosilicate(TEOS)	98%	MERCK
Tetraethylammoniumhydroxide(TEAOH)	20%-solution	MERCK
Tetrapropylammoniumhydroxide(TPAOH)	1.0 M	Aldrich
Cetyltrimethylammoniumbromide(CTAB)	99%	MERCK
PEO-PPO-PEO polymer	-	Aldrich
NH ₄ OH solution	29%	Kanto Chem.
NaOH solution	4 N	Kanto Chem.
NaOH pellet	99%	MERCK
HCl solution	35%	Kanto Chem.
[Ir (NH ₃) ₆]Cl ₃	Ir = 47.5%	Soekawa Chem.

Table 3-3 Details of used Gas cylinders.

Gas	Concentration	Manufacture
H ₂	100%	Tatsumi shokai Co.
NO	1.00% (He balance)	Taiyo toyo Oxygen Co.
CO	10.0% (He balance)	Taiyo toyo Oxygen Co.
O ₂	100%	Tatsumi shokai Co.
SO ₂	1000ppm (He balance)	Taiyo toyo Oxygen Co.
He	100%	Tatsumi shokai Co.

Table 3-4 Experimental conditions

Parameters	
Catalysts weight	0.100 g, 0.010-0.100 g ^{※1}
Total gas flow rate	100 ml/min, 50-100 ml/min ^{※1}
Pretreatment gas	
H ₂	100%
Pretreatment temperature	400 °C
Main Reaction gas	
NO	1000ppm
CO	7500ppm
O ₂	1%
SO ₂	0 or 100ppm, 0-200ppm ^{※1}
He	Balance
Main Reaction temperature	250-450 °C, 400 °C ^{※1}

※1 Conditions to investigate the effect of SO₂ concentration.

Table 3-5 Conditions of TCD-GC.

Carrier gas	He
Injection/Detector temperature	120 °C
Column temperature	55 °C
Current	100 mA
Column Packing	Active carbon
Column length	2 m (3 mm × 4 mm)

Table 3-6 Parameters for X-ray diffraction.

Conditions	For mesoporous	For microporous
X-ray	CuK _α	CuK _α
Filter	Ni	Ni
Target voltage	40 kV	40 kV
Target current	30 mA	20 mA
Scanning range	1.7-10 degree	5.0-40 degree
Scanning speed	1.0 degree min ⁻¹	5.0 degree min ⁻¹
Scanning step	0.01 degree	0.05 degree

Table 3-7 Parameters for N₂ adsorption analysis.

Sample weight	50-100 mg
Pretreatment temperature	350 °C
Pretreatment time	3 h
Adsorption gas	Nitrogen
Adsorption temperature	77 K (-196 °C)
Initial pressure	10 Torr
Saturated pressure	760 Torr
Pressure difference	5-100 Torr
Minimum P/P ₀ for desorption	0.1
Maximum P/P ₀ for adsorption	0.99

Table 3-8 Results of XRF.

Catalysts	Ir content /wt%
Ir/Silicalite-1	0.023
Ir/Si-BEA	0.022
Ir/MCM-41	0.020
Ir/MCM-48	0.020
Ir/SBA-15	0.016
Ir/SiO ₂	0.018

Table 3-9 Results of N₂ adsorption.

Support	Specific surface area / m ² g ⁻¹	Specific external surface area / m ² g ⁻¹
Silicalite-1	372	18
Si-BEA	81	44
MCM-41	846	22
MCM-48	1193	38
SBA-15	730	-
SiO ₂	324	324

Table 3-10 Pore diameter and volume.

Support	Pore diameter / nm	Pore volume / ml g ⁻¹
Silicalite-1	1.06	81.1
Si-BEA	4.47	24.5
MCM-41	1.37	210
MCM-48	1.16	333
SBA-15	2.73	168
SiO ₂	10.7	80.2

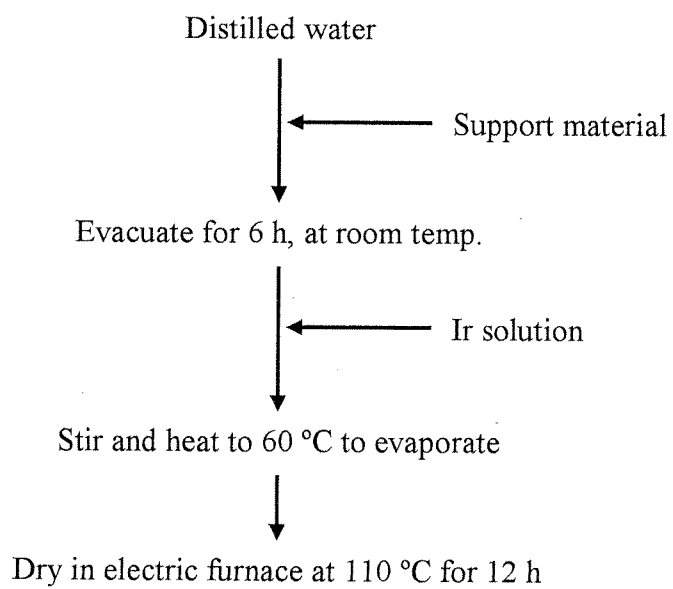


Fig. 3-1 Preparation method of Ir catalysts.

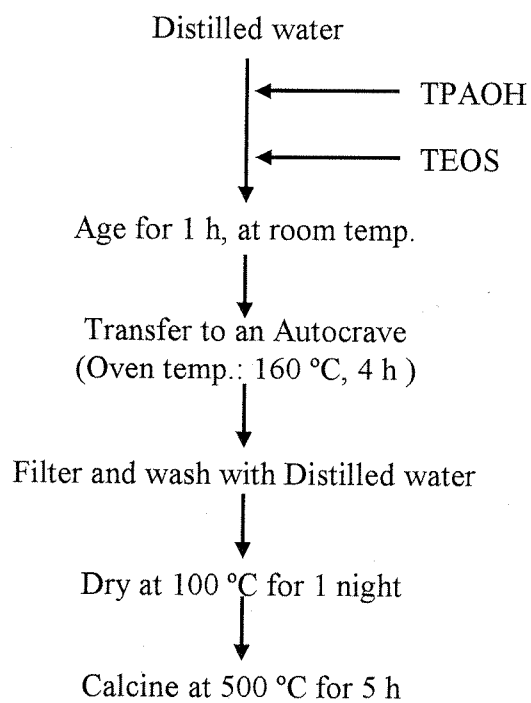


Fig. 3-2 Schematic diagram of Silicalite-1 synthesis.

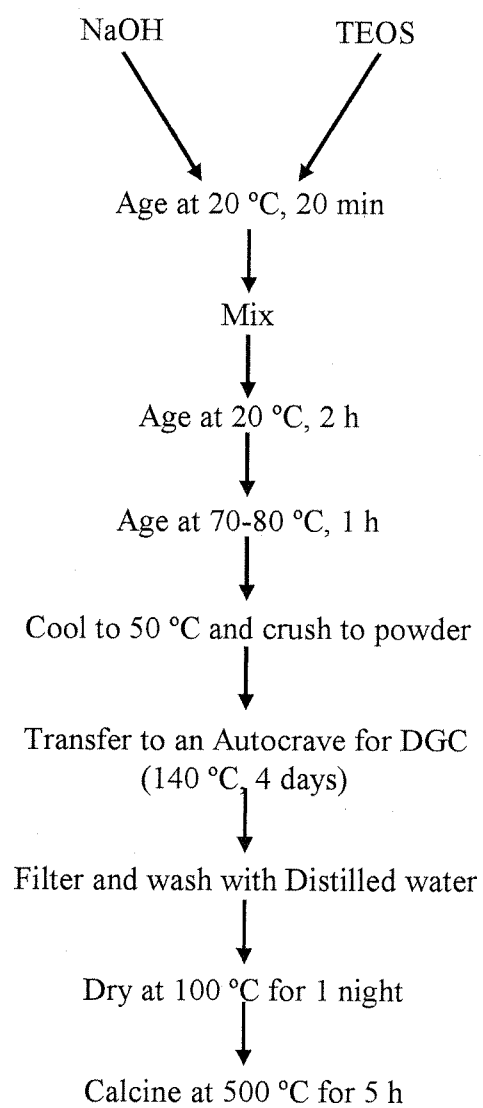


Fig. 3-3 Schematic diagram of Si-BEA synthesis.

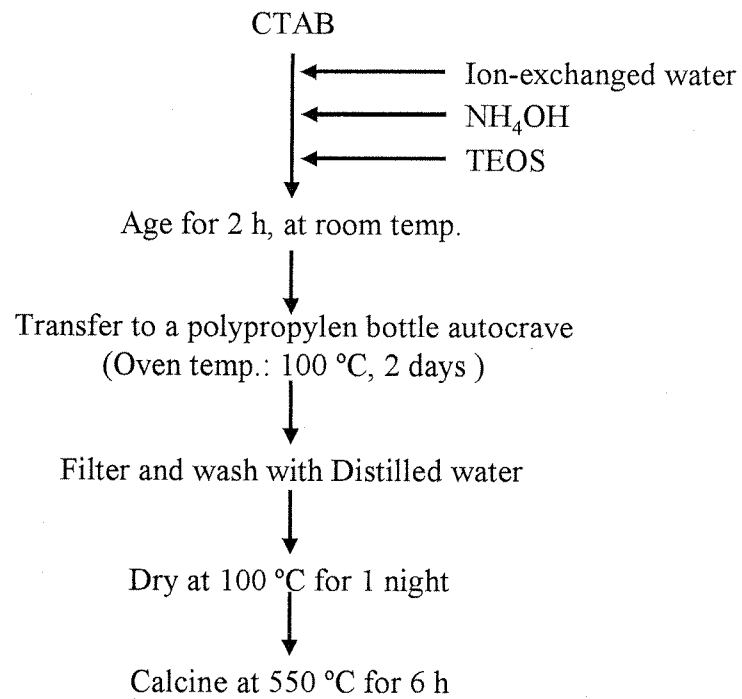


Fig. 3-4 Schematic diagram of MCM-41 synthesis.

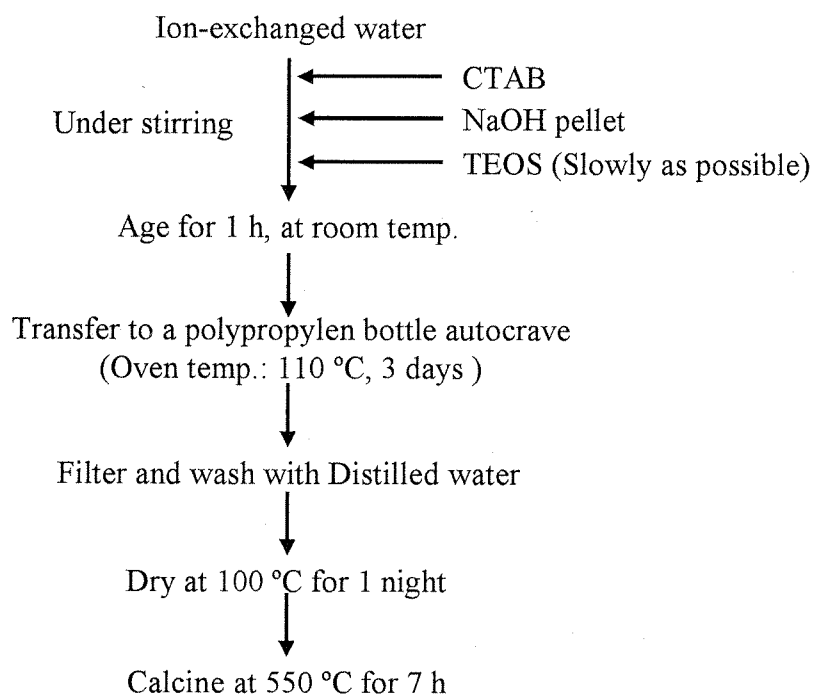


Fig. 3-5 Schematic diagram of MCM-48 synthesis.

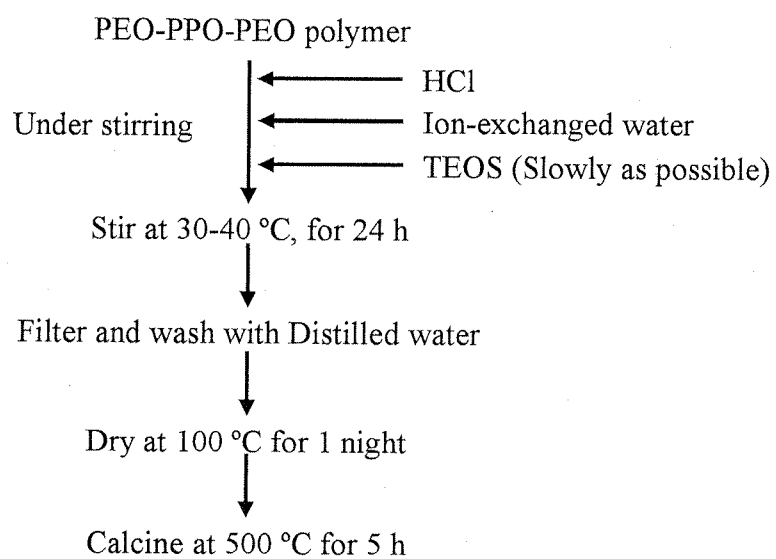
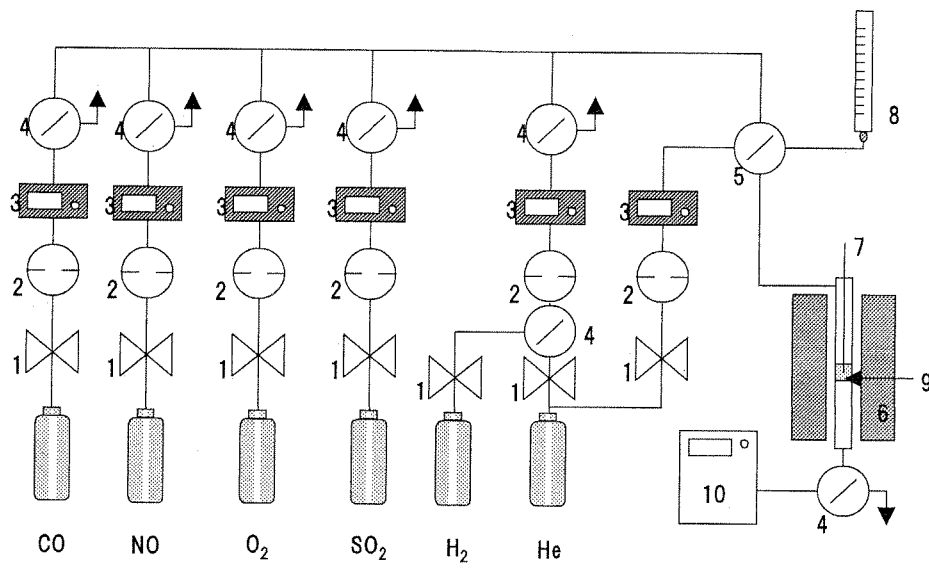


Fig. 3-6 Schematic diagram of SBA-15 synthesis.



- | | |
|------------------------------|------------------|
| 1. Stop valve | 6. Reactor |
| 2. Pressure regulating gauge | 7. Thermocouple |
| 3. Mass flow controller | 8. Soap meter |
| 4. Three-way valve | 9. Catalyst bed |
| 5. Four-way valve | 10. NOx analyzer |

Fig. 3-7 Experimental apparatus.

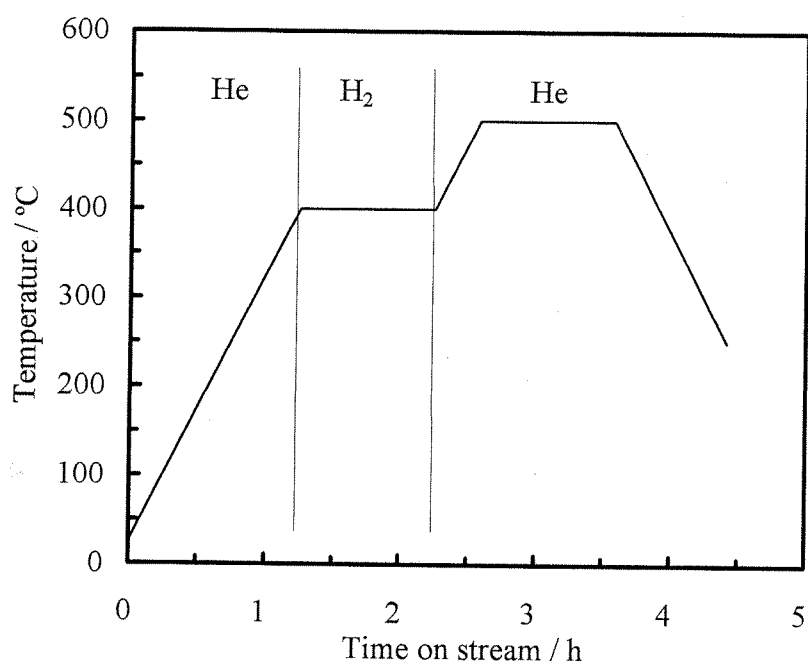


Fig. 3-8 Temperature program for pretreatment.

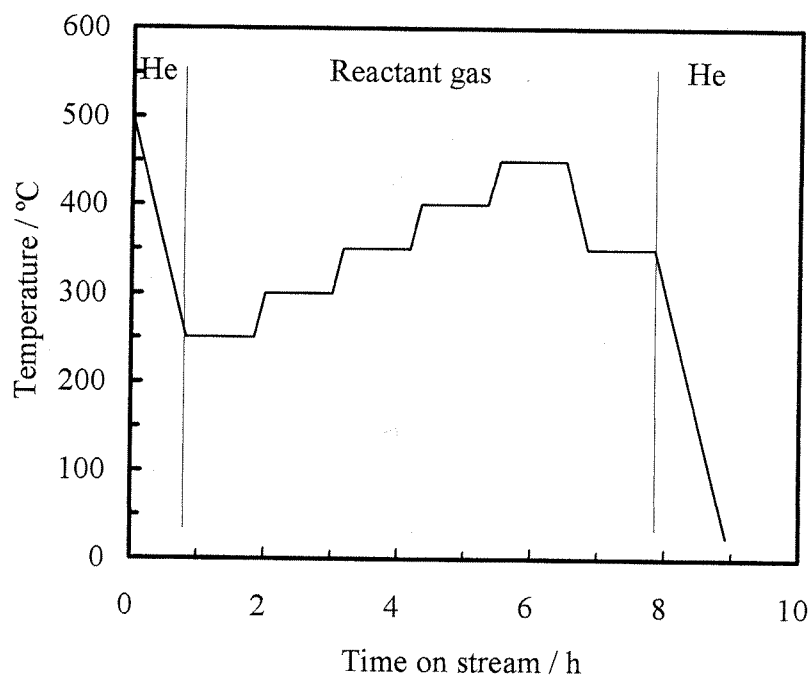


Fig. 3-9 Temperature program for the reaction.

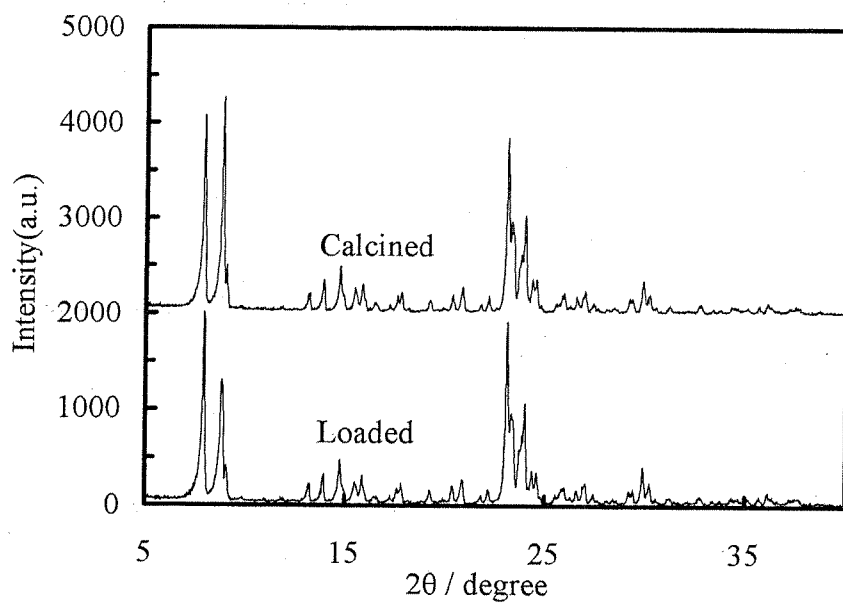


Fig. 3-10 XRD pattern of Silicalite-1 and Ir/Silicalite-1.

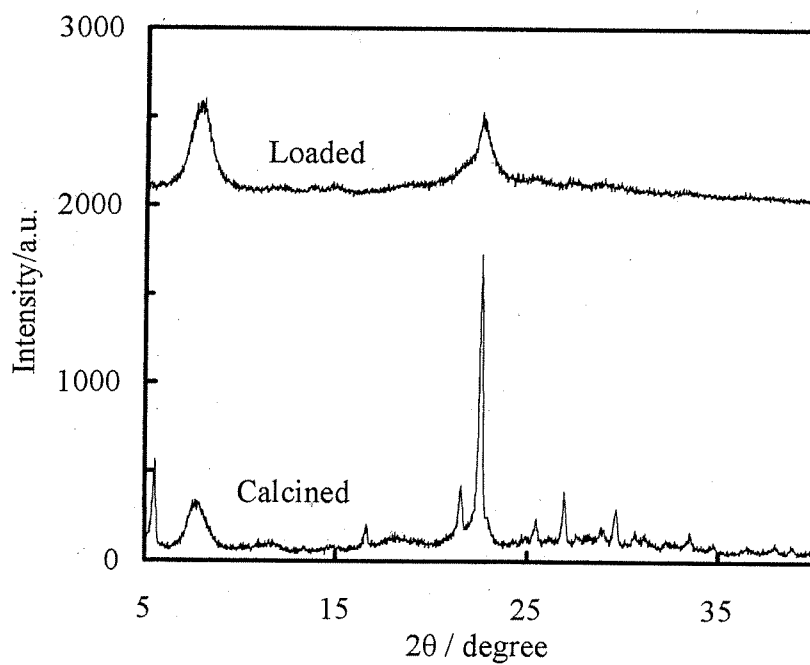


Fig. 3-11 XRD pattern of Si-BEA and Ir/Si-BEA.

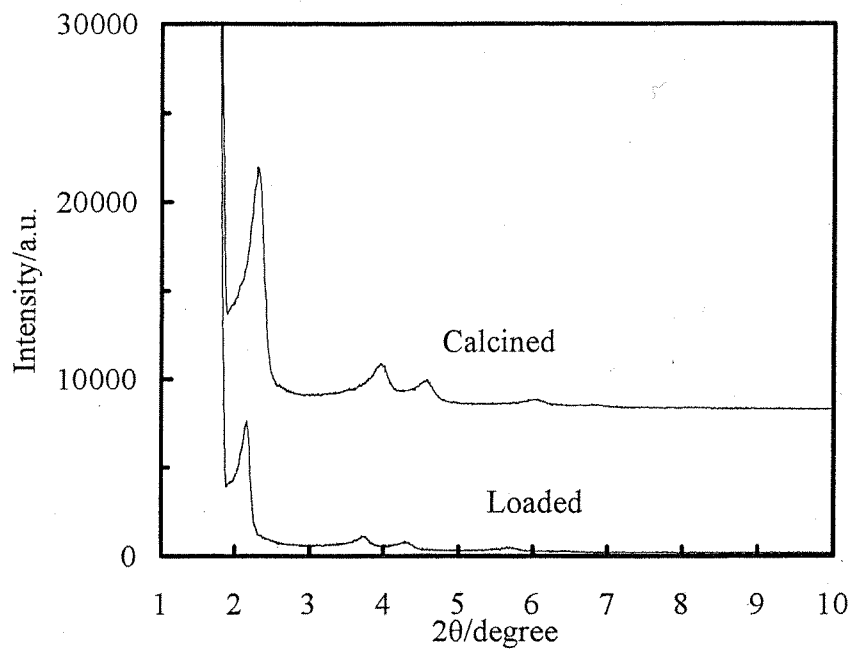


Fig. 3-12 XRD pattern of MCM-41 and Ir/MCM-41.

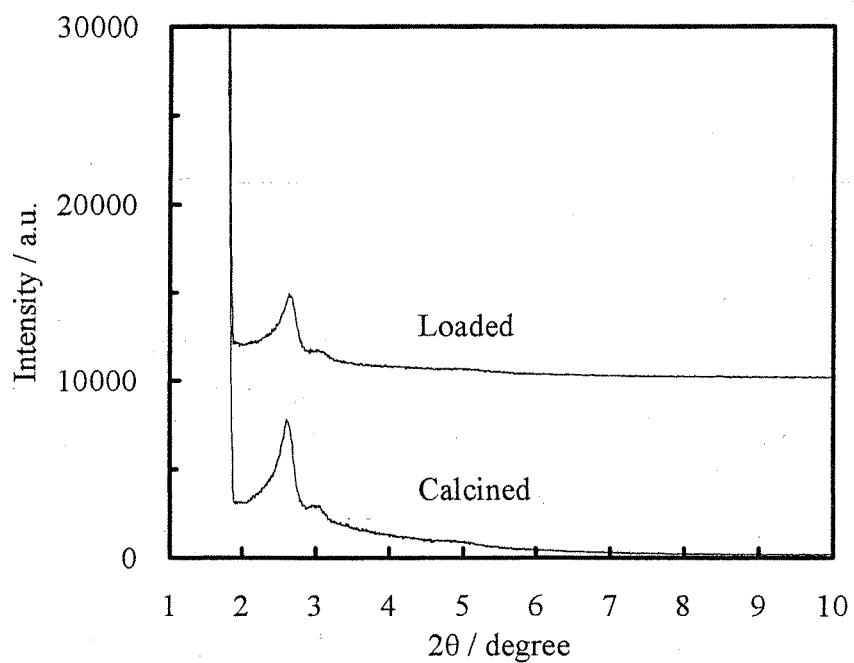


Fig. 3-13 XRD pattern of MCM-48 and Ir/MCM-48.

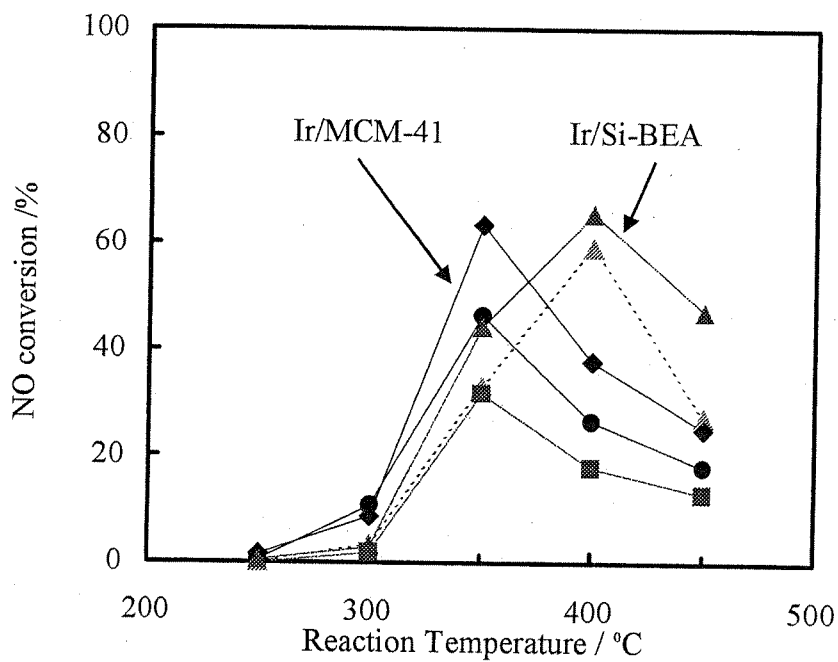


Fig. 3-14 NO conversion over Ir/Catalysts in absence of SO₂, ●; Ir/Silicalite, ▲; Ir/Si-BEA, ■; Ir/SiO₂, ◆; Ir/MCM-41, ▲ (Broken line); Ir/SBA-15, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Catalyst weight; 0.100g.

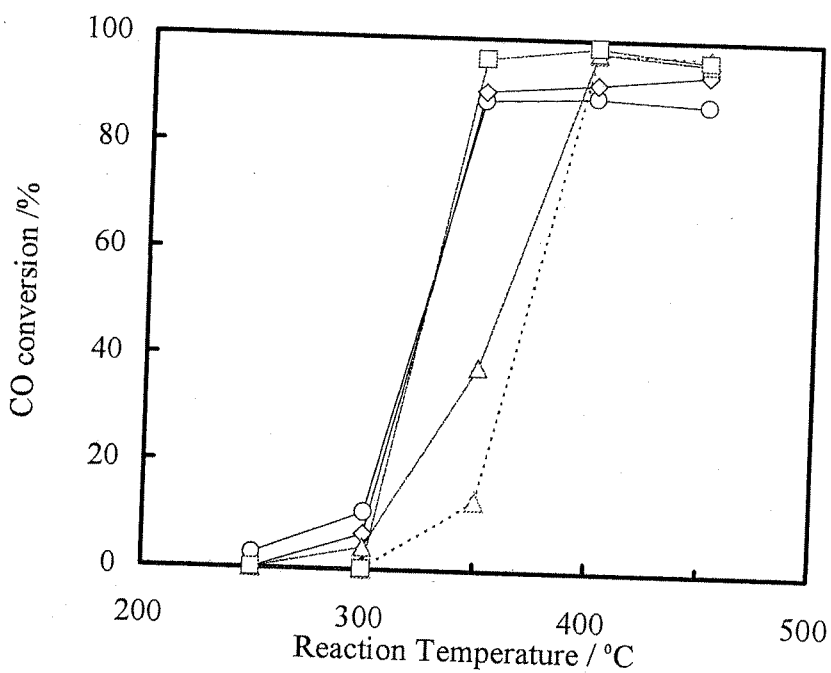


Fig. 3-15 CO conversion over Ir/Catalysts in absence of SO₂,
 ○; Ir/Silicalite, △; Ir/Si-BEA, □; Ir/SiO₂, ◇; Ir/MCM-41,
 △ (Broken line); Ir/SBA-15, Gas composition; 1000ppm NO,
 7500ppm CO, 1% O₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min,
 Catalyst weight; 0.100g.

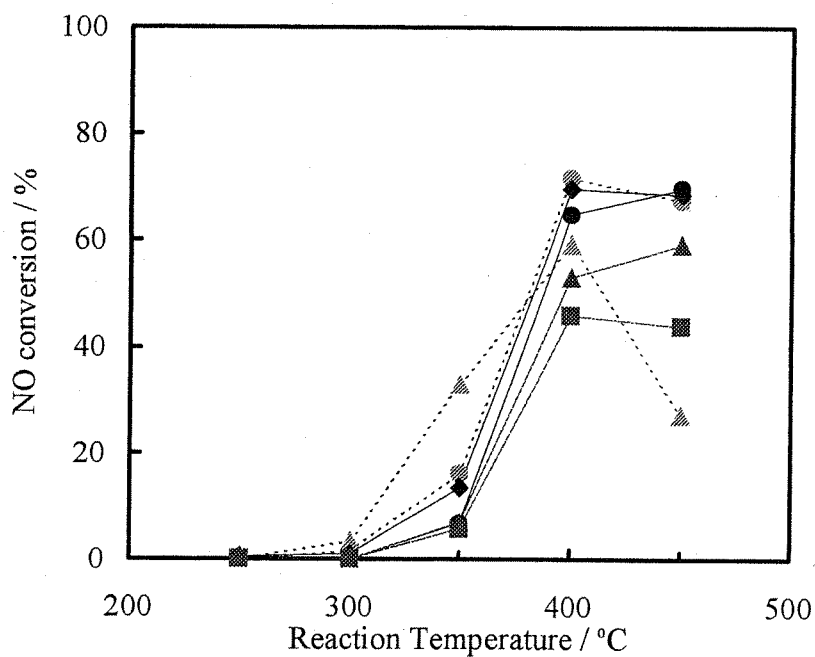


Fig. 3-16 CO conversion over Ir/Catalysts in presence of SO₂, ●; Ir/Silicalite, ▲; Ir/Si-BEA, ■; Ir/SiO₂, ◆; Ir/MCM-41, ▲ (Broken line); Ir/SBA-15, ●(Broken line); Ir/MCM-48, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 100ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Catalyst weight; 0.100g.

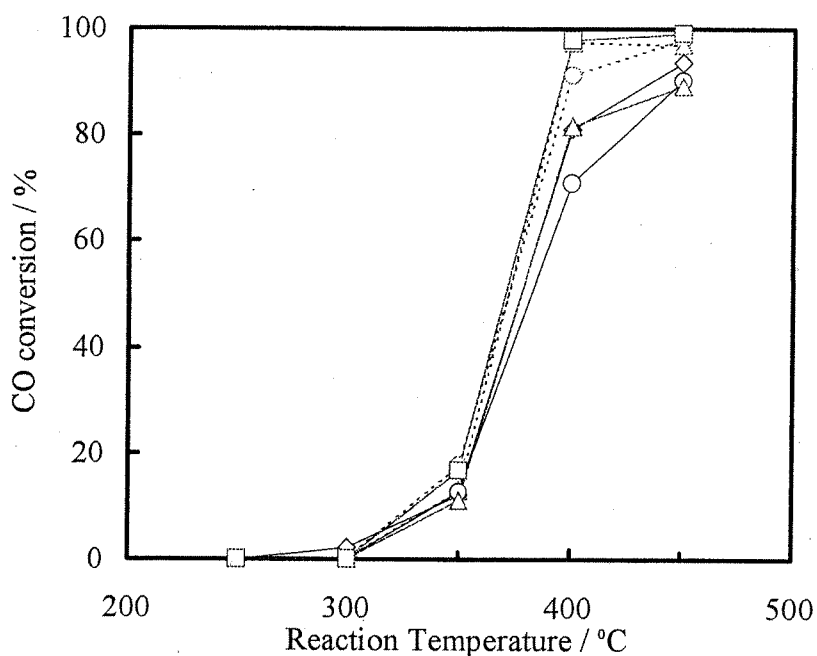


Fig. 3-17 CO conversion over Ir/Catalysts in presence of SO₂,
 ○; Ir/Silicalite, △; Ir/Si-BEA, □; Ir/SiO₂, ◇; Ir/MCM-41,
 △ (Broken line); Ir/SBA-15, ○ (Broken line); Ir/MCM-48,
 Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 100ppm SO₂,
 He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Catalyst weight; 0.100g.

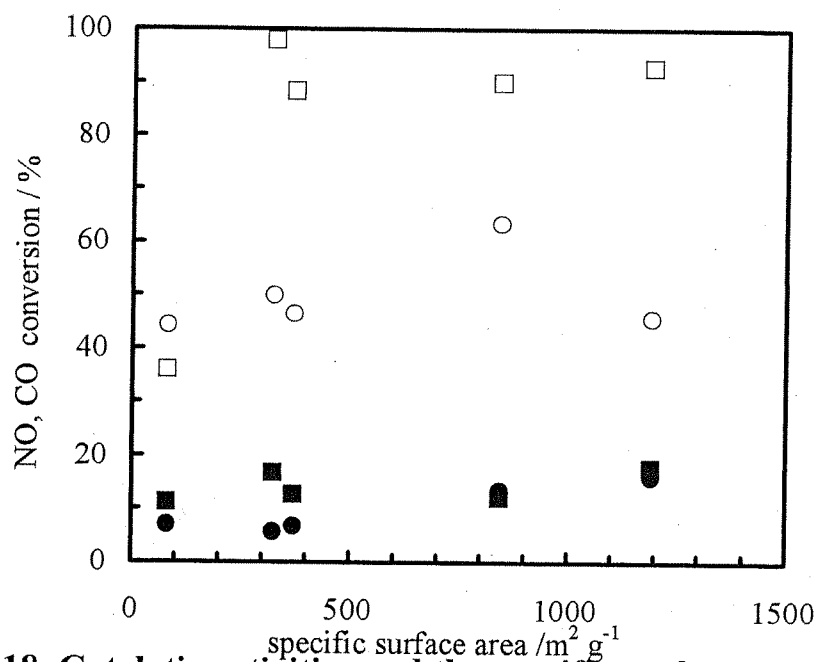


Fig. 3-18 Catalytic activities and the specific surface area of the Support, ●○; Conversions in presence of SO₂, ■□; Conversions in absence of SO₂, Filled symbols; NO conversions, Open symbols; CO conversions, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 0 or 100ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 350 °C, Catalyst weight; 0.100g.

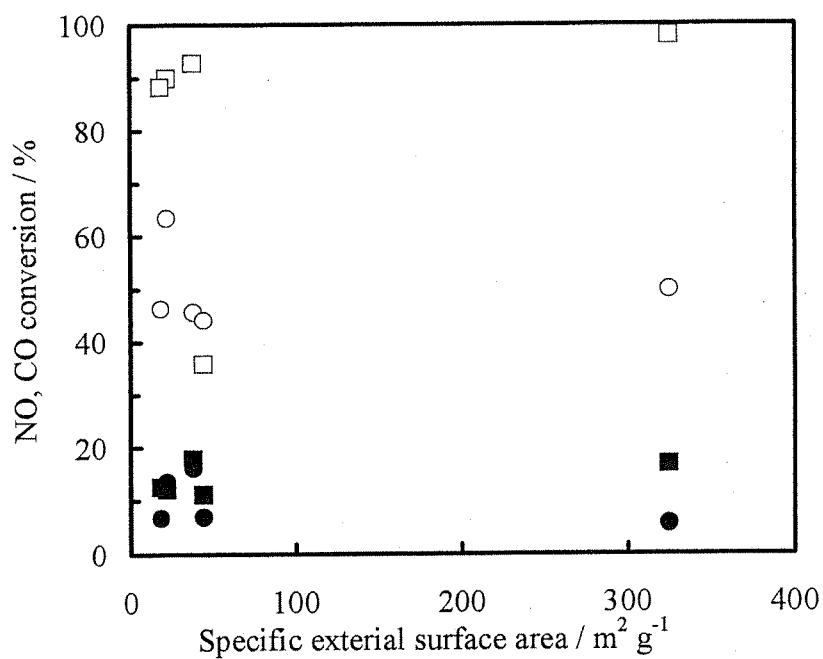


Fig. 3-19 Catalytic activities and the specific extra-surface area of the Support, ●○; Conversions in presence of SO₂, ■□; Conversions in absence of SO₂, Filled symbols; NO conversions, Open symbols; CO conversions, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 0 or 100ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 350 °C, Catalyst weight; 0.100g.

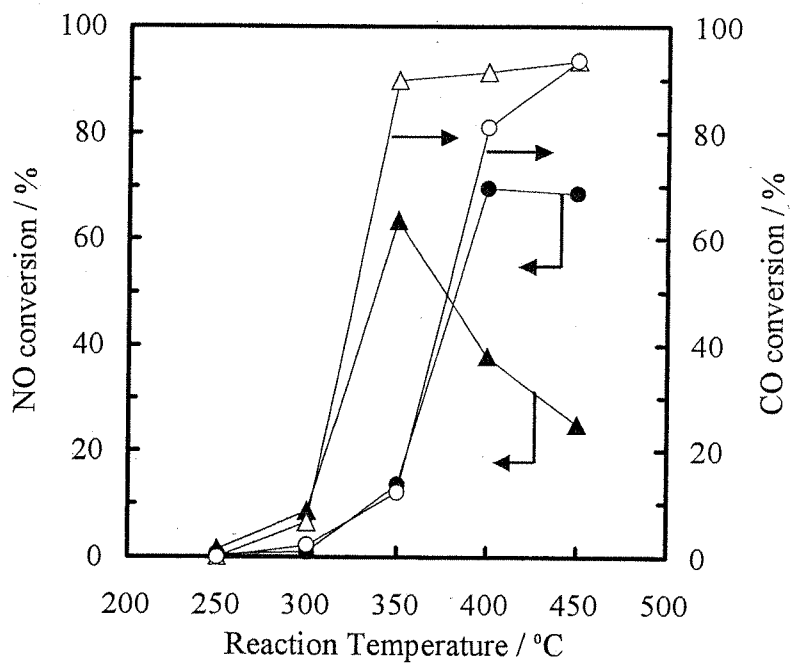


Fig. 3-20 Effect of SO₂ on catalytic activities over Ir/MCM-41, ▲△; with-out SO₂, ●○; with 100ppm SO₂, Filled symbols; NO conversions, Open symbols; CO conversions, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 0 or 100 ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Catalyst weight; 0.100g.

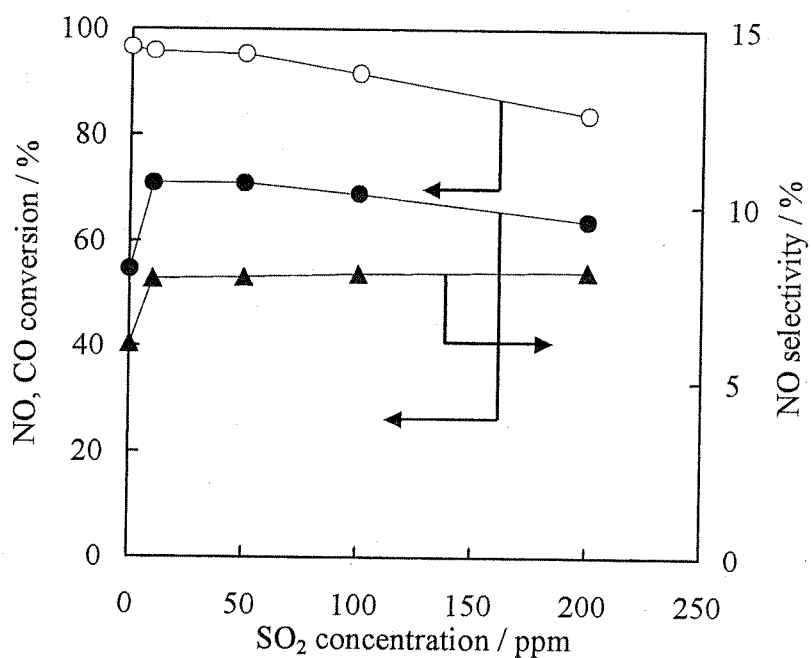


Fig. 3-21 Effect of SO₂ on catalytic activities over Ir/MCM-41, ●; NO conversion, ○; CO conversion, ▲; NO selectivity, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 0-200 ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, W/F; 373, Reaction temp., 400 °C, Catalyst weight; 0.100g.

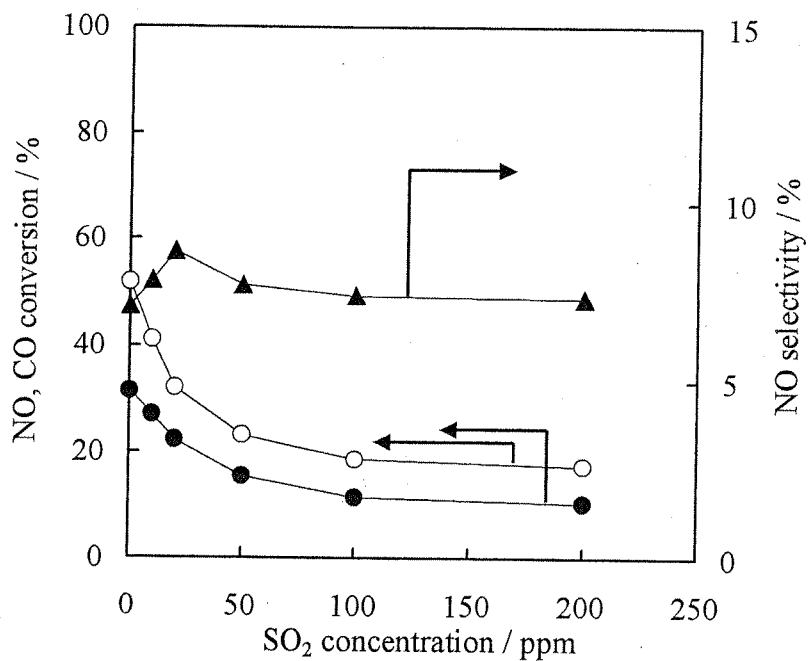


Fig. 3-22 Effect of SO₂ on catalytic activities over Ir/MCM-41, ●; NO conversion, ○; CO conversion, ▲; NO selectivity, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 0-200 ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, W/F; 37.3 g h mol⁻¹, Reaction temp., 400 °C, Catalyst weight; 0.100g.

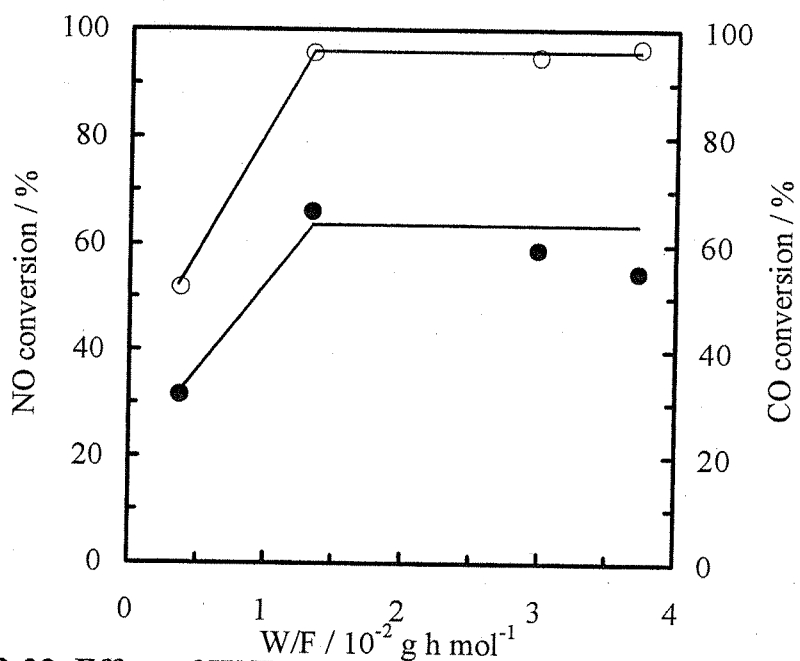


Fig. 3-23 Effect of W/F on catalytic activities over Ir/MCM-41, ●; NO conversion, ○; CO conversion, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 0% SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp., 400 °C, Catalyst weight; 0.100g.

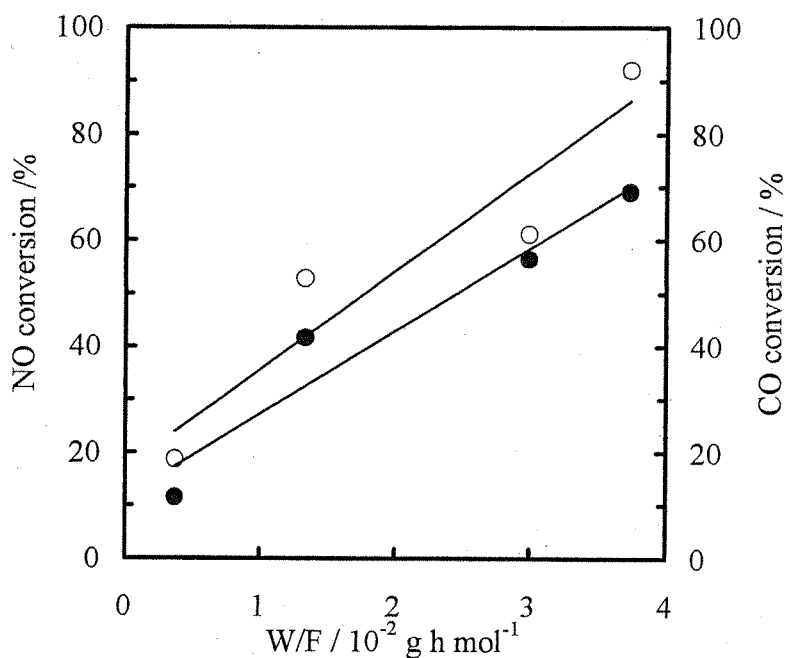


Fig. 3-24 Effect of W/F on catalytic activities over Ir/MCM-41, ●; NO conversion, ○; CO conversion, Gas composition; 1000ppm NO, 7500ppm CO, 1% O₂, 100ppm SO₂, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp., 400 °C, Catalyst weight; 0.100g.

第四章 Pd/ZSM-5 を用いた NO-CH₄-SCR における第二成分としての Fe の添加効果

4-1 緒言

ディーゼルエンジンや天然ガス燃焼システムではその燃焼条件から排気ガスに過剰な酸素と水蒸気が含まれている。これまでに確立されている NO_x 削減法は過剰酸素存在下や過剰水蒸気存在下において効率良く NO_x を処理できない。これらの排ガスに対しての NO_x 処理は、排ガスに共存する炭化水素 (HC) を還元剤として利用する選択的接触還元法 (HC-SCR) が最も有効だとされている。

天然ガス燃焼システムからの排ガスにはメタン (CH₄) が含まれている。Pd を担持させたゼオライト (Pd/Zeolite) は CH₄ を還元剤とした CH₄-SCR で高い NO 処理能を示し有効とされている。しかし、Pd/Zeolite は反応ガスに水蒸気が高濃度で共存するとすばやく劣化してしまうという欠点がある。この問題点に関して本研究室において第二成分を添加して改善させる試みが行われた。

第二成分として Co、Rh、Ag、Ce、Fe などの添加により触媒の耐久性が、Fe、Zn などにより初期 NO 還元活性が向上することが報告された¹⁾。Co の添加効果について詳細な検討が行われ、Co はそれ自身が NO 還元活性であることと、Pd/ZSM-5 上の活性種である Pd²⁺ カチオンを安定化させることを明らかにした²⁾。

そこで本研究では、Pd/ZSM-5 に関しては Co と同様に第二成分として耐久性、活性向上に効果があると報告された Fe に着目した。既往の研究で Fe のみを ZSM-5 に担持した触媒は CH₄ による NO 還元活性を有さないことが分かっている。その Fe が Pd/ZSM-5 に添加されることによって得られる結果が、何に起因しているかは明確ではない。そこで、Fe の Pd/ZSM-5 への添加効果を明確にし、それが発現する原因について検討を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 触媒調製

本研究における触媒の調製に用いた試薬を Table 4-1 に示す。Fe/ZSM-5、Pd/ZSM-5 および PdFe/ZSM-5 は Fig. 4-1、Fig. 4-2 の手順で調製した。Pd、Fe の担持量はそれぞれ 0.4wt%、0.1wt% とし、Pd の前駆体としてはテトラアンミンジクロロパラジウムを、Fe 前駆体としては硝酸鉄を用いた。担体であるゼオライトとして NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 20.0、東ソー製) を使用した。

Pd および Fe は湿式イオン交換法により ZSM-5 に担持させた。PdFe/ZSM-5 の調製時には Fe を先に担持させ、110 °C オープンにて一晩乾燥させた後、Pd を担持させた。

また、Fe の添加効果と Fe 担持の際の酸処理の影響とを分けて考えるため、NH₄-ZSM-5 を酸で処理し、それを担体として Pd を担持させた触媒についても活性試験を行った。酸処理の手順を Fig. 4-3、酸処理後担体への Pd 担持の手順を Fig. 4-4 に示す。得られた触媒は前処理として実験直前に反応器を用いて 500 °C、1 h 焼成を行った。

4-2-2 反応装置および反応ガス

反応装置には固定床流通式反応器を用いた。この装置の概略図を Fig. 4-5 に示す。腐食性ガスを使用するため、配管やコックにはステンレス製のものを用いた。水蒸気導入にはサチュレーターを用い、水蒸気導入部以降の配管は水の凝集を防ぐためにリボンヒーターを用いて約 110 °C に保った。

反応ガスに用いた原料ガスは NO、CH₄、O₂、He である。NO、CH₄ に関しては正確な流量制御を行うため He 希釈ポンプを用いた。各種反応ガスは所定の濃度になるようにサーマルマスフローコントローラーで流速を設定、制御し、ソープフィルムメーターにて測定した。反応ガスは全流量が 100 ml/min となるよう He をバランスガスとし用い調整した。使用したガスポンプを Table 4-2 に示す。

4-2-3 反応条件

前処理条件および反応条件をそれぞれ Table 4-3、Table 4-4 に示す。前処理は、NH₄-ZSM-5 を H-ZSM-5 に転換すること、触媒調製時に触媒に残留した前駆体を除去することを目的としている。また、NO-CH₄-SCR において、Pd は 2 価の状態が存在することが望ましいと考えられているため、Pd を酸化し、2 価の状態にすることにも効果があると思われる。

前処理と活性試験は連続で行い、ガスの切り替え時には He を触媒層へ流通させた。

4-2-4 生成ガスの分析

生成ガスの分析に TCD 型ガスクロマトグラフ（島津製作所；GC-8A）にて行った。サンプリングは、六方コックを切り替えることにより直接ガスをガスクロマトグラフへ導入した。別の六方コックを切り替えることによって二つのカラムが使用可能だが、同時に分析することはできない。カラムの充填剤は Molecular Sieve 5A を N_2 、 O_2 、 CH_4 の定量に、Active Carbon を CO 、 CO_2 、 CH_4 の定量に用いた。Table 4-5 に本研究に用いた TCD ガスクロマトグラフの分析条件を示す。

未反応 NO 量は NO_x アナライザー（アナテック・ヤナコ；ECL-77A 型）を使用して測定した。反応後ガスを NO_x アナライザーに導入する直前に希硫酸を用いて脱水を行っているため、生成 NO_2 に関しては測定できていない。そのため、 NO_x アナライザーにて得られる NO の減少量およびガスクロマトグラフから得られる生成 N_2 量から NO_x 生成量を計算した。

4-2-5 機器による触媒の分析

調製した触媒に関してその担体構造、金属担持量、 NO 吸着量、 CH_4 吸着量等を検討するため、以下に示す分析機器を使用した。

調製した触媒に関して X 線回折装置（XRD；理学電気工業株式会社；RINT2000）を用い、Pd、Fe のイオン交換後、担体の MFI 構造が維持されているかを確認した。測定条件を Table 4-6 に示す。

調製した触媒の金属担持量を測定するために、触媒にフッ酸処理を施し、水溶液にした後、ICP 発光分光分析装置（RIGAKU；SPECTRO CIROS CCD）を用いるという方法で測定を行った。フッ酸処理に用いた試薬を Table 4-7 に、フッ酸処理の手順を Fig. 4-6 に、ICP 測定にて用いた元素ごとの測定スペクトル波長を Table 4-8 に示す。

触媒への NO や CH_4 の吸着量を測定するために NO -TPD および CH_4 -TPD を行った。Fig. 4-7 に昇温脱離法に用いた TPD 装置（MULTITASK T.P.D.；BEL JAPAN INC.）の概略図を示す。Table 4-9、Table 4-10 にそれぞれ使用した装置条件および昇温プログラムを示す。Q-Mass の設定値としては、積分回数 10 回、エミッション電流 2 mA である。

測定には 40-50 mg の試料を用い、昇温脱離の前に TPD 装置にて前処理を行った。その際の O_2 の SV は、実際の反応装置にて行う際の SV と同じになるよう流量を調節した。

NO および CH_4 の吸着量は図積分によって求めた。面積 vs. 脱離量の検量線を求める際は、所定の濃度の NO もしくは CH_4 を Q-Mass に導入し、検出されるピーク強度から求めた。 NO 、 CH_4 -TPD 操作は自動で行い、検量線作成はマニュアルで行った。

また、酸処理を行った担体に関して NH_3 脱離量を TPD にて用いて測定した。その際の測定条件も Table 4-9 に示し、また、昇温プログラムは Table 4-11 に示す。

各触媒の活性は、実験で得られた結果から以下のような式を用いて算出した。

① NO 転化率

$$NO \text{ conversion (\%)} = (\text{inlet } NO - \text{outlet } NO) / \text{inlet } NO \times 100$$

② CO の転化率

① CO の CO₂ への転化率

$$\text{CO conversion (\%)} = \text{produced CO}_2 / \text{inlet CO} \times 100$$

(b) CO の O₂ との反応による CO₂ への転化率

$$\text{CO conversion (\%)} = (\text{produced CO}_2 - \text{reacted NO}) / \text{inlet CO} \times 100$$

③ マテリアル・バランス

$$\text{Material balance (\%)} = \text{outlet CH}_4 + \text{Produced CO}_2 + \text{Produced CO} / \text{Inlet CH}_4 \times 100$$

4-3 実験結果および考察

4-3-1 触媒調製

Pd(0.4wt%)/ZSM-5、Fe(0.1wt%)/ZSM-5、Pd(0.4wt%)Fe(0.1wt%)/ZSM-5 の触媒を前途した調製法により調製した。○内数値は金属仕込み量である。調製された触媒について XRD 測定を行い、担体である ZSM-5 の MFI 構造の変化を確認した。その結果、いずれの触媒に関しても MFI 構造に変化は無かった。

また各触媒について Pd および Fe の担持量を、ICP にて用いて測定した。その際、Al の存在量も測定し測定値の信憑性を確認した。測定結果を Table. 4-12 に示す。Pd は 0.37-0.4wt%、Fe は 0.17-0.25wt%担持されていることが確認された。以降は、Pd/ZSM-5、Fe/ZSM-5、PdFe/ZSM-5 と表記し、○を使用して担持量を示す際の ○内数値は、実測値のものを採用する。

4-3-2 各種触媒の NO-CH₄-SCR 活性試験

PdZSM-5、PdFeZSM-5 に関して酸素共存下、水蒸気共存下での NO-CH₄-SCR 活性試験を行った。NO 転化率を Fig. 4-8 に、CH₄ 転化率を Fig. 4-9 に示す。PdFe/ZSM-5 は初期 NO 転化率 55.2%を示し、Pd/ZSM-5 での 42.2%よりも優れていた。また、触媒の耐久性や CH₄ 酸化活性には大きな変化は見られなかった。両触媒とも、NO 還元活性の経時変化と CH₄ 酸化活性の経時変化との間には全く相関がない。このことから、同じ Pd でも NO 還元には有効な活性種と CH₄ 酸化に有効な活性種の 2 種が存在すると考えられる。

Fig. 4-8、Fig. 4-9 に示す結果のように Pd/ZSM-5 へ Fe をイオン交換することによって NO 転化率が向上したが、この NO 転化率の向上が Fe の添加効果なのか、それとも Fe イオン交換時に担体がさらされる条件によるものなのかは明確ではない。

4-3-3 担体の酸処理による影響の検討

Pd/ZSM-5 と PdFe/ZSM-5 上での NO 転化率の違いが添加 Fe に起因するものなのか、Fe イオン交換時の条件 (pH) に起因するものなのかを明確にするため、担体である NH₄-ZSM-5 を酸処理し、Pd を担持させた。

Fig. 4-1 に示すように Fe をイオン交換する際に pH を 3.0 に調整している。この pH 調整の影響を検討するため、Fe 前駆体を加えずに Fe イオン交換と同様な操作に担体をさらし、酸処理担体とし、その後 Pd をイオン交換した。このとき、より pH の影響を明確にするため pH を変えて二種類の担体を調製した。

酸処理担体に Pd をイオン交換して調製した触媒の Pd 担持量を ICP により求めた。結果を Table 4-13 に示す。いずれの触媒も Pd が 0.4wt%担持されていることが確認された。得られた触媒に関して NO-CH₄-SCR 活性試験を行った。その結果を Fig. 4-10 および Fig. 4-11 に示す。比較として PdFe/ZSM-5 の活性も示す。

初期 NO 還元活性は酸処理での pH に関わらず約 40%と一様な結果となったが、耐久性に関して違いが現れた。酸処理を施した触媒はどれも耐久性が低下した。pH 0.49 で処理した触媒と pH 3.1 で処理した触媒の耐久性には大きな相違はみられなかった。CH₄ 酸化活性においても初期 CH₄ 酸化活性は酸処理を行った触媒も行わなかった触媒も約 80%と大きな

違いはない。しかし、その経時変化は触媒によってまちまちである。この結果から、Fe イオン交換時の pH の相違は触媒活性、耐久性に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

担体の酸処理によりゼオライト酸点のカウンターカチオンである NH_4^+ 量に変化が生じたと考えられる。酸処理された担体を昇温させ、脱離する NH_3 量を測定したところ、より低 pH によって処理された担体ほど脱離 NH_3 量が低下した (Fig. 4-12 および Table 4-14)。しかし、ゼオライトの NH_4^+ イオン量と触媒の活性、耐久性との関係は不明のままである。

酸処理の結果を見ると、担体の酸処理により NO 転化率は上昇しないことが明らかであり、PdFe/ZSM-5 における NO 転化率の上昇は添加 Fe に起因するものだと考えられる。

4-3-4 Fe の添加効果の検討

Pd/ZSM-5 への Fe 添加効果が NO 転化率の向上であることが分かった。Fe の添加効果が何に起因するかを検討するため Fe のみを NH_4 -ZSM-5 に担持させた触媒に関して NO- CH_4 -SCR 活性試験を行った。Fig. 4-13 に示す様に、Fe/ZSM-5 は NO 還元活性および CH_4 酸化活性共に有さないことが分かった。

Fe 自体は CH_4 による NO の還元活性を有さないことから、Fe の添加は Pd/ZSM-5 における活性 Pd 種量を増加させているのではないかと考え、NO 還元活性に関与していると考えられている Pd^{2+} カチオン量を、NO-TPD を用いて測定した。既往の研究で Pd^{2+} に NO が 1 対 1 で化学吸着することが分かっており、NO-TPD を用いることで Pd^{2+} カチオンの定量が行える³⁾。

Pd/ZSM-5、Fe/ZSM-5、PdFe/ZSM-5 に関して NO-TPD を行い Pd^{2+} の定量を行った。結果を Fig. 4-14 および Table 4-15 に示す。Fe/ZSM-5 への NO の吸着から Fe にも NO が若干吸着することが分かる。そのため Pd^{2+} の正確な定量は行えないが、ある程度の Pd^{2+} カチオン量の違いは確認できる。

各種触媒の NO-TPD の結果、PdFe/ZSM-5 では Pd/ZSM-5 よりも若干 NO 吸着量が少ないものの、予想していたような NO 吸着量の増加は見られなかった。このことから、Fe の添加は Pd^{2+} カチオン量の増加にではないと考えられる。

4-3-5 NO 酸化活性の検討

既往の研究において Fe/ZSM-5 が NO の酸化を促進しているという報告がある⁴⁾。当研究室においても NO の NO_2 への酸化が、Ga/ZSM-5 の系であるが、NO-HC-SCR の第一反応であるという報告をしている⁵⁾。本研究においても Fe によって NO が NO_2 へ酸化されるのであれば、Fe 添加 Pd/ZSM-5 での NO 転化率の上昇は説明がつく。Fig. 4-15 に Fe/ZSM-5 および H-ZSM-5 の NO 酸化活性を示す。本実験条件での平衡転化率もあわせて示す。Fe/ZSM-5 は NO の NO_2 への酸化活性を有することが分かる。反応初期においては平衡転化率に達している。

その他の触媒、Pd/ZSM-5、PdFe/ZSM-5 に関しても NO 酸化活性を検討した。その結果を Fig. 4-16 に示す。Pd/ZSM-5 では NO 酸化活性はすばやく低下していき、反応時間 $t=4$ h にて H-ZSM-5 の活性と等しくなった。これは Pd が酸化されて PdO となり、PdO を還元する還元剤がないため、このような結果になったと考えられる。

PdFe/ZSM-5 は Fe/ZSM-5 と同様な NO 酸化活性を示した。PdFe/ZSM-5 上の Pd は Pd/ZSM-5 上の Pd と同様にその NO 酸化活性は反応時間と共に低下していると考えられ、

PdFe/ZSM-5 上で見られる NO 酸化活性はほぼ全て Fe のものと思われる。

Fe/ZSM-5 および PdFe/ZSM-5 において NO 酸化活性が確認された。しかし、Fig. 4-13 で見たように、Fe/ZSM-5 上では NO-CH₄-SCR 活性は確認されず、CH₄ 共存下では NO 酸化活性も確認されなかった。これは、共存 CH₄ が Fe 上での NO 酸化活性を阻害しているためと考えられる。

Fe/ZSM-5 上での NO 酸化活性の CH₄ 濃度依存性について検討を行ったところ、Fig. 4-16 に示すように、CH₄ の共存により Fe/ZSM-5 の NO 酸化活性が低下した。共存 CH₄ 濃度の増加と共に NO 酸化活性は緩やかに減少し、共存 CH₄ = 2000ppm 付近でゼロとなった。また、共存 CH₄ 濃度を 2000ppm にした後に 0% に戻し、NO 還元活性を調べたところ、初期 NO 還元活性と同じ NO 転化率が得られた。以上のことから、Fe/ZSM-5 上の NO 酸化反応は CH₄ により阻害される、また、その阻害は可逆的であることが分かる。

Fig. 4-13 で示したように Fe/ZSM-5 上では NO-CH₄-SCR 活性がまったく確認されなかったが、これは CH₄ 濃度が高すぎたために NO 転化率がゼロであった。共存 CH₄ を増加させても CH₄ 転化率が確認されなかったことから、Fe/ZSM-5 は CH₄ の酸化活性を有さないことが分かる。

NO 酸化活性の低下が共存メタン濃度に対して緩やかに起こることから、共存 CH₄ によって NO 還元活性を有する活性サイトが可逆的に、比較的弱く被毒されることが原因と考えられる。この確認のため Fe/ZSM-5 に対して CH₄-TPD を行った。結果を Fig. 4-18 および Table 4-16 に示す。共存 CH₄ が増えるにしたがって吸着 CH₄ 量も増加したことが分かった。この CH₄ の吸着によって NO 酸化活性が低下したと考えられる。

4-3-6 PdFe/ZSM-5 上での NO 転化率の CH₄ 濃度依存性

PdFe/ZSM-5 においても Fe/ZSM-5 と同様に NO 転化率の CH₄ 濃度依存性を確認した。結果を Fig. 4-19 に示す。Fe/ZSM-5 では CH₄ 濃度の上昇と共に NO 転化率は低下するだけであったが、PdFe/ZSM-5 では CH₄ 濃度 = 100ppm 付近までは NO 転化率が低下し、それ以降では上昇するという結果が得られた。

PdFe/ZSM-5 上で NO 転化率が CH₄ 濃度 = 100ppm までは低下したが、これは Fe/ZSM-5 上で NO 転化率が低下したのと同じ現象が起きていると考えられる。つまり CH₄ による NO 酸化活性を有する活性点の被毒である。

CH₄ 濃度 100ppm 以上において NO 転化率が上昇したのは共存 CH₄ が増え、Pd 上で CH₄ を還元剤として NO_x を還元する速度が上昇したためだと考えられる。

4-4 結論

- Pd/ZSM-5 に Fe を 0.4wt% 添加することによって NO 転化率が向上した
- Pd/ZSM-5 の担体を酸処理することにより、初期 NO、CH₄ 転化率に変化は無いものの、耐久性が低下する。
- Fe/ZSM-5 は NO の NO₂ への酸化活性を有するが、CH₄ の酸化活性は有さない。
- 反応ガスに CH₄ が共存することによって Fe/ZSM-5 の NO 酸化活性が低下する。これは、CH₄ による活性点の被毒が原因と考えられる。CH₄ による活性低下は可逆的である。
- Pd/ZSM-5 へ Fe を添加することによって NO の NO₂ への酸化が促進された。
- PdFe/ZSM-5 においても 100ppm 以下の低濃度 CH₄ の共存によって NO 転化率が低下するが、それ以上の CH₄ 濃度では NO 転化率は上昇する。

【参考文献】

- 1) M. Ogura et al., Appl. Catal. B, 27 (2000) L213,
- 2) T. Shimojo, Thesis, 2001,
- 3) M. Hayashi, Thesis, 1997,
- 4) W. Sachtler et al., J. Mol. Catal. A, 162 (2000) 159,
- 5) T. Ono, Thesis, 1993,

Table 4-1 Reagents used for catalyst preparation.

Reagent	Grade	Manufacture
NH ₄ -ZSM-5(Si/2Al=40.0) Cat. No. HSZ-840NHA	—	Tosoh Co.
[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	GR	N. E. Chemicat
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	GR	Kanto Chemical Co.
HNO ₃	GR	Kanto Chemical Co.
NH ₄ OH	GR	Kokusan Chemical Co.

Table 4-2 Details of used Gas cylinders.

Gas	Concentration	Manufacture
NO	1.00% (He balance)	Taiyo toyo Oxygen Co.
CH ₄	1.00% (He balance)	Taiyo toyo Oxygen Co.
O ₂	100%	Tatsumi shokai Co.
He	100%	Tatsumi shokai Co.

Table 4-3 Pretreatment conditions.

Parameters	
Catalysts weight	0.100 g
Total gas flow rate	100 ml/min
Pretreatment gas	
O ₂	20%
He	80%
Pretreatment temperature	500 °C

Table 4-4 Experimental conditions

Parameters	
Catalysts weight	0.100 g
Total gas flow rate	100 ml/min
Main Reaction gas	
NO	0100ppm
CH ₄	2000ppm
O ₂	10%
H ₂ O	10%
He	Balance
Main Reaction temperature	500 °C

Table 4-5 Conditions of TCD-GC.

Carrier gas	He
Injection/Detector temperature	120 °C
Column temperature	70 °C
Current	100 mA
1 Column Packing	Molecular Sieve 5A
1 Column length	3 m (3 mm × 4 mm)
2 Column Packing	Active carbon
2 Column length	2 m (3 mm × 4 mm)

Table 4-6 Parameters for X-ray diffraction.

Conditions	
X-ray	CuK _α
Filter	Ni
Target voltage	40 kV
Target current	20 mA
Scanning range	5.0-40 degree
Scanning speed	5.0 degree min ⁻¹
Scanning step	0.05 degree

Table 4-7 Reagents used for ICP measurement.

Reagent	Grade / Concentration	Manufacture
Palladium Standard Solution	1000 mg/L	Kanto Chemical Co.
Iron(III) Standard Solution	100 mg/L	Kanto Chemical Co.
Aluminum Standard Solution	1000 mg/L	Kanto Chemical Co.
HF	GR	Kanto Chemical Co.
HCl	GR	Kanto Chemical Co.
H ₂ SO ₄	GR	Kanto Chemical Co.
HNO ₃	GR	Kanto Chemical Co.

Table 4-8 Measured wavelength for ICP measurement.

Element	Wavelength / nm
Palladium	340.458
Iron	259.940
Aluminum	396.152

Table 4-9 Analysis conditions for TPD measurement.

Parameter	NO and/or CH ₄ TPD	NH ₃ TPD
Sample weight	40-50 mg	20-30 mg
Carrier Gas	He	He
Flow rate of carrier gas	50 ml/min	50 ml/min
Emission current	2 mA	2 mA
Mass numbers	16, 18, 28, 30, 44, 46	15, 16, 17, 18

Table 4-10 Temperature program for NO and/or CH₄ TPD

Step No.	Time h:m:s	Temperature °C	Heating rate °C / min	Condition
1	_※1	500	5.00	Gas flow 1※2
2	01:00:00	500	0.00	Gas flow 1※2
3	_ ※1	100	-5.00	Carrier gas※3
4	01:00:00	100	0.00	Gas flow 2※4
5	00:30:00	100	0.00	Evacuation
6	00:10:00	100	0.00	TPD (He flow)
7	_ ※1	900	5.00	TPD (He flow)
8	00:10:00	900	0.00	TPD (He flow)

※1 Calculated automatically with other parameters

※2 He: 40 ml/min, O₂: 10 ml/min (pretreatment)

※3 He: 50 ml/min

※4 Mixture of adsorbent gas and He, total flow rate: 50 ml/min.

Table 4-11 Temperature program for NH₃ TPD

Step No.	Time h:m:s	Temperature °C	Heating rate °C / min	Condition
1	_※1	100	5.00	Carrier gas※2
2	01:00:00	100	0.00	Evacuation
3	00:10:00	100	0.00	TPD (He flow)
4	_ ※1	800	5.00	TPD (He flow)
5	00:10:00	800	0.00	TPD (He flow)

※1 Calculated automatically with other parameters

※2 He: 50 ml/min.

Table 4-12 Pd and Fe content measured with ICP

Sample (loading wt%)	pH ^{※1}		ICP result			
	Fe ion exchange	Pd ion exchange	Pd wt%	Fe wt%	Pd u.c. ⁻¹	Fe u.c. ⁻¹
Pd(0.4)ZSM-5	-	10	0.37	0.00	0.21	0.00
Fe(0.1)ZSM-5	3.0	-	0.00	0.25	0.00	0.28
Pd(0.4)Fe(0.1)ZSM-5	3.0	10	0.37	0.17	0.21	0.19

※1 Dil. HNO₃ or dil. NH₄OH was used to change the pH.

Table 4-13 Pd content of acid treated samples measured with ICP.

Sample (loading wt%)	pH		ICP result			
	Fe ion exchange	Pd ion exchange	Pd wt%	Fe wt%	Pd u.c. ⁻¹	Fe u.c. ⁻¹
Pd(0.4)ZSM-5	-	10	0.38	0	0.22	0
Pd(0.4)ZSM-5 (A)	0.49	10	0.40	0	0.23	0
Pd(0.4) ZSM-5 (B)	3.10	10	0.40	0	0.23	0

Table 4-14 Amount of NH₃ desorbed from acid treated samples.

Sample	Acidity	Desorbed NH ₄ mol g ⁻¹	NH ₄ loss
raw NH ₄ -ZSM-5	-	7.5 × 10 ⁻⁴	-
A	pH=0.49	1.0 × 10 ⁻⁴	0.87
C	pH=1.8	3.6 × 10 ⁻⁴	0.52
B	pH=3.1	7.1 × 10 ⁻⁴	0.053

Table 4-15 Results of NO-TPD.

Catalyst	Desorbed NO mmol g ⁻¹	Pd content mmol g ⁻¹	Fe content mmol g ⁻¹
Pd/ZSM-5	0.099	0.035	0.000
Fe/ZSM-5	0.011	0.000	0.045
PdFe/ZSM-5	0.063	0.035	0.030

Table 4-16 Results of CH₄-TPD.

CH ₄ concentration ppm	Desorbed CH ₄ mmol g ⁻¹
2000	2.20
1000	0.85
0600	0.51

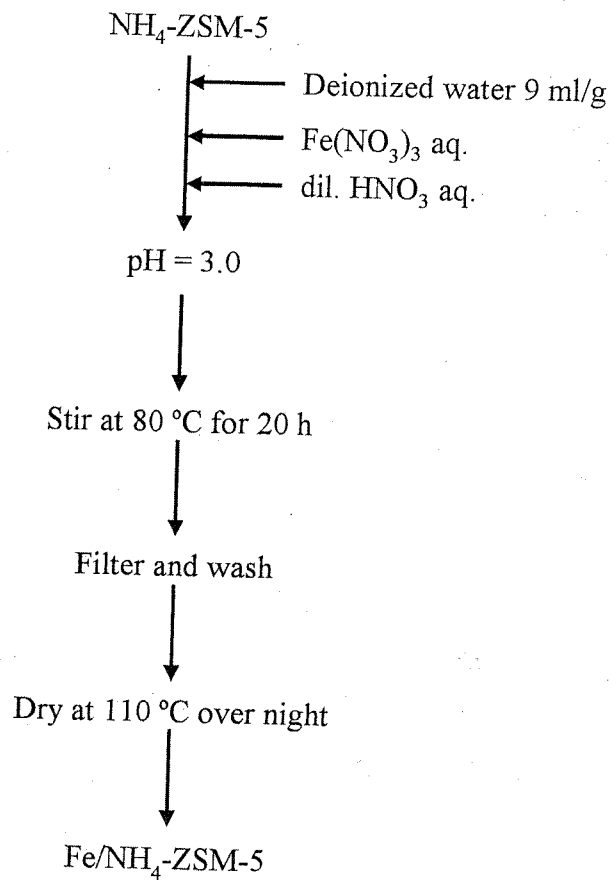


Fig. 4-1 Schematic diagram of Fe ion-exchange.

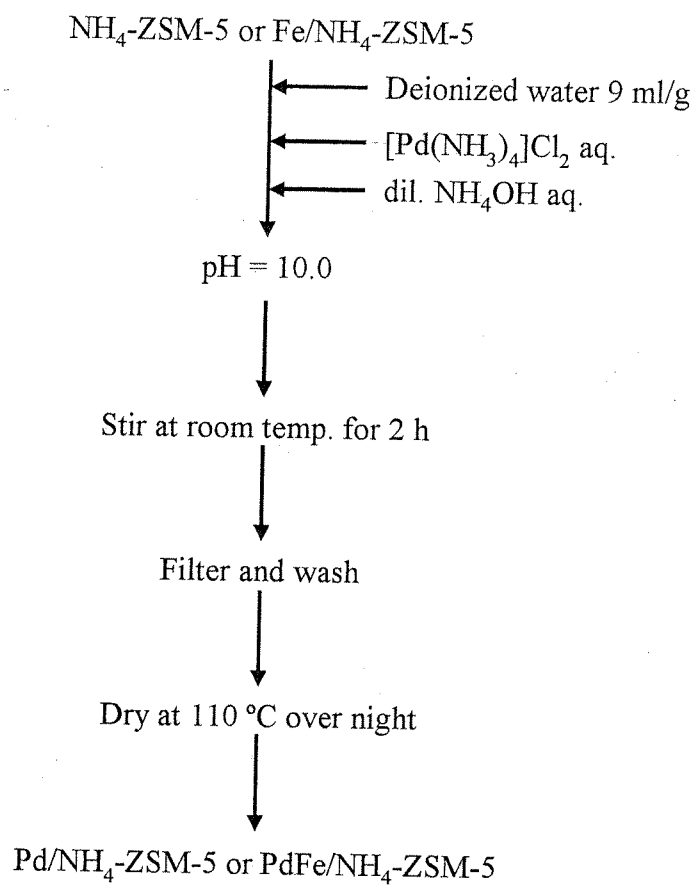


Fig. 4-2 Schematic diagram of Pd ion-exchange.

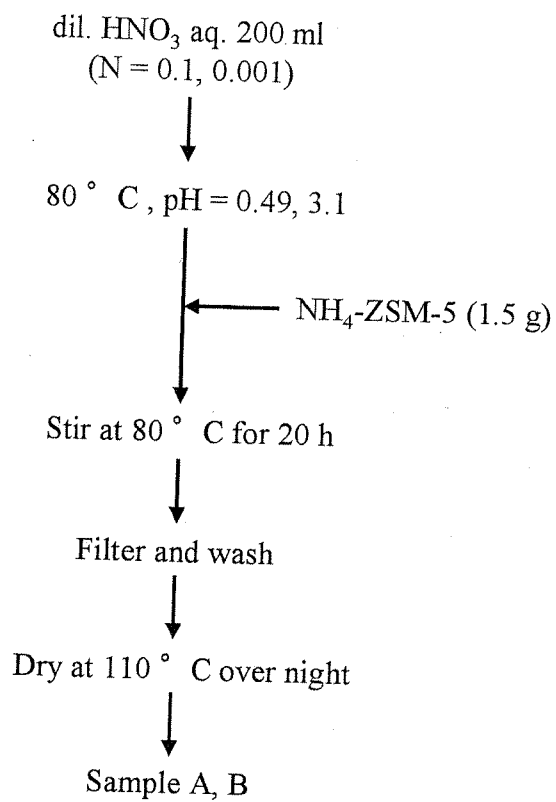


Fig. 4-3 Schematic diagram of acid treatment.

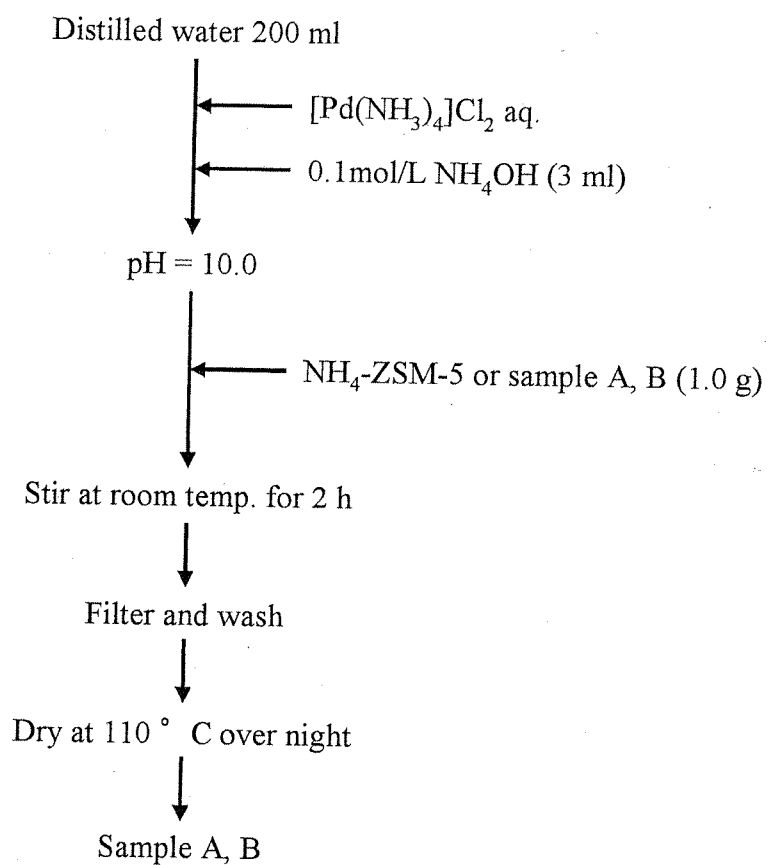


Fig. 4-4 Schematic diagram of Pd ion-exchange to the acid treated support.

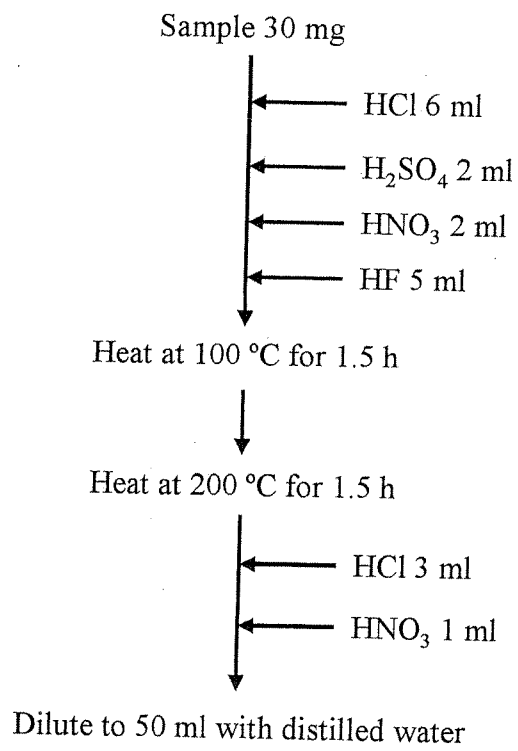
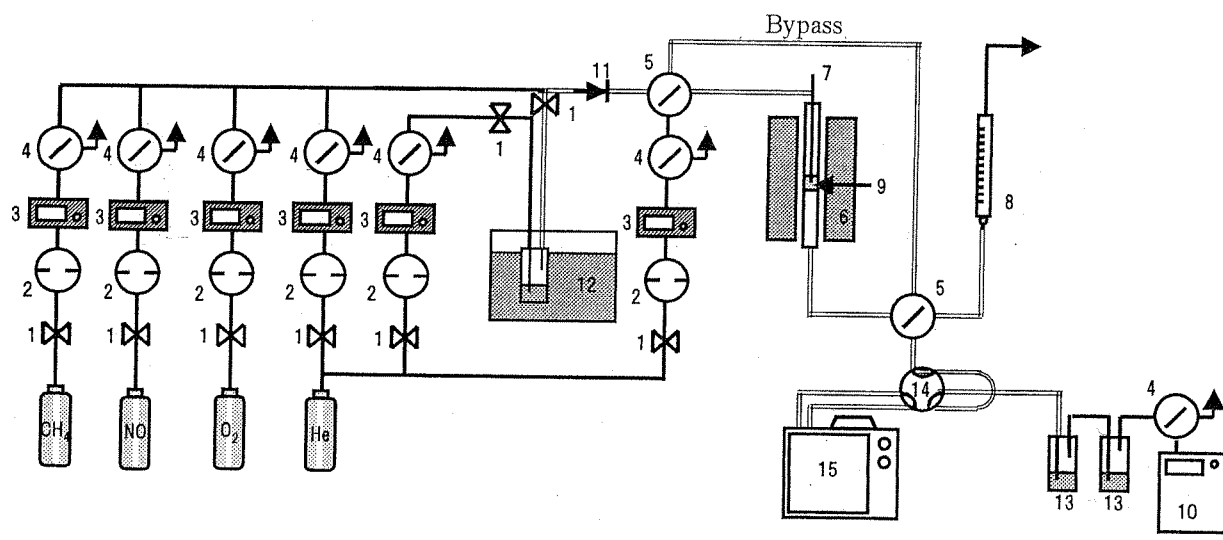


Fig. 4-6 Schematic diagram of Hydrofluoric acid treatment.



- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| 1. Stop valve | 10. NOx analyzer |
| 2. Pressure regulating gauge | 11. One-way valve |
| 3. Thermal Mass flow controller | 12. Bubbler |
| 4. Three-way valve | 13. Trap |
| 5. Four-way valve | 14. Six-way valve |
| 6. Heater | 15. TCD-GC |
| 7. Thermocouple | 16. Ribbon heater |
| 8. Soap meter | |
| 9. Catalyst bed | |

Fig. 4-5 Schematic diagram of Experimental apparatus.

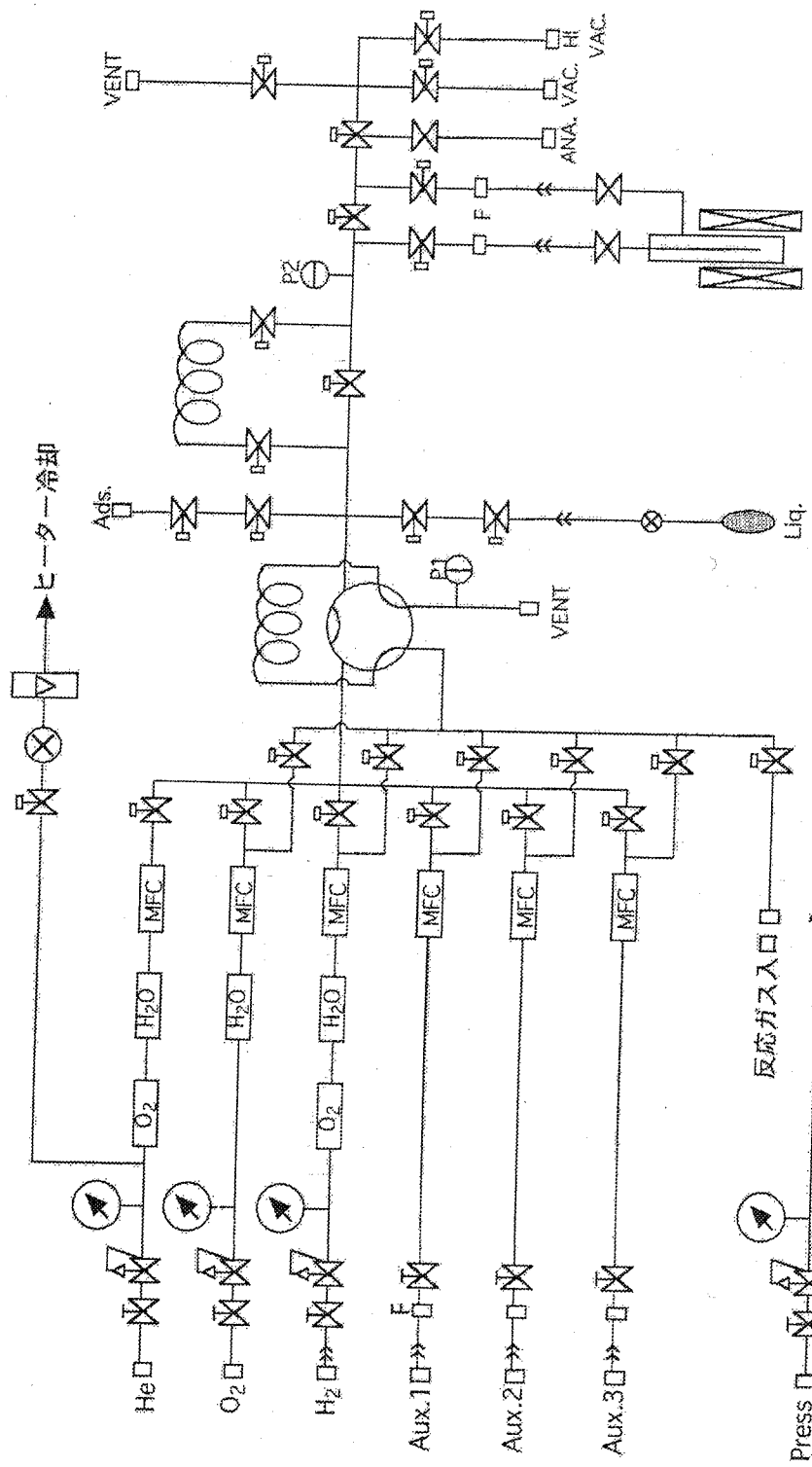


Fig. 4-7 Schematic diagram of experimental apparatus for TPD.

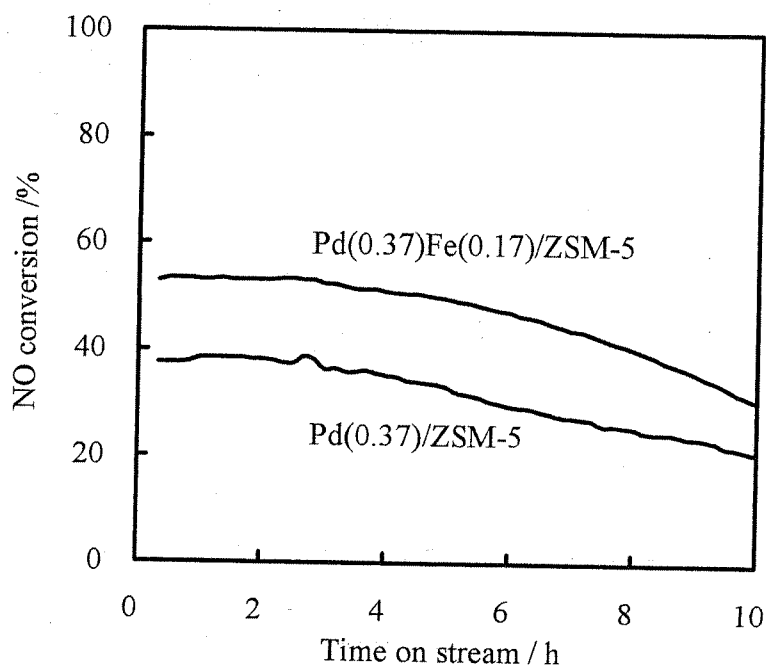


Fig. 4-8 NO conversion of Pd(0.37)Fe(x)/ZSM-5, Gas composition; 100ppm NO, 2000ppm CH₄, 10% O₂, 10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

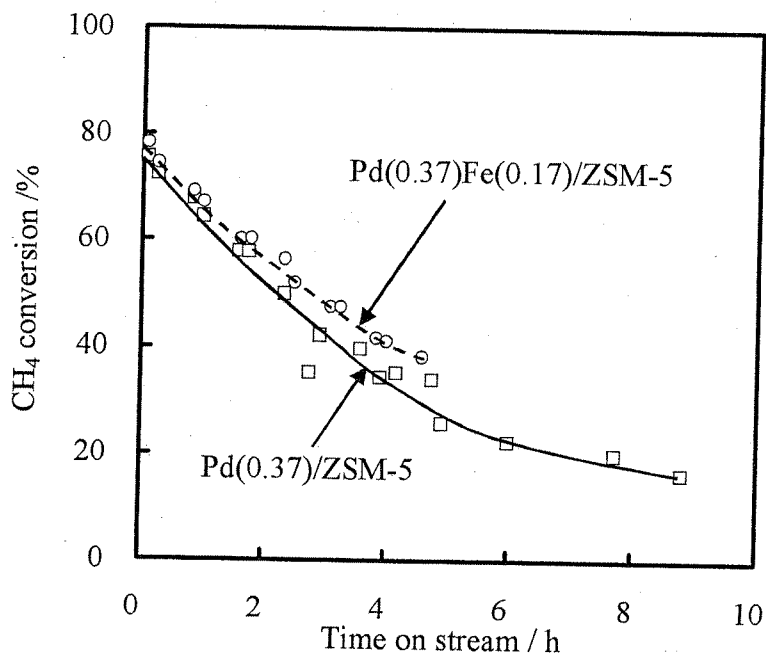


Fig. 4-9 NO conversion of Pd(0.37)Fe(x)/ZSM-5, O; Pd(0.37)Fe(0.17)/ZSM-5, □; Pd(0.37)/ZSM-5, Gas composition; 100ppm NO, 2000ppm CH₄, 10% O₂, 10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

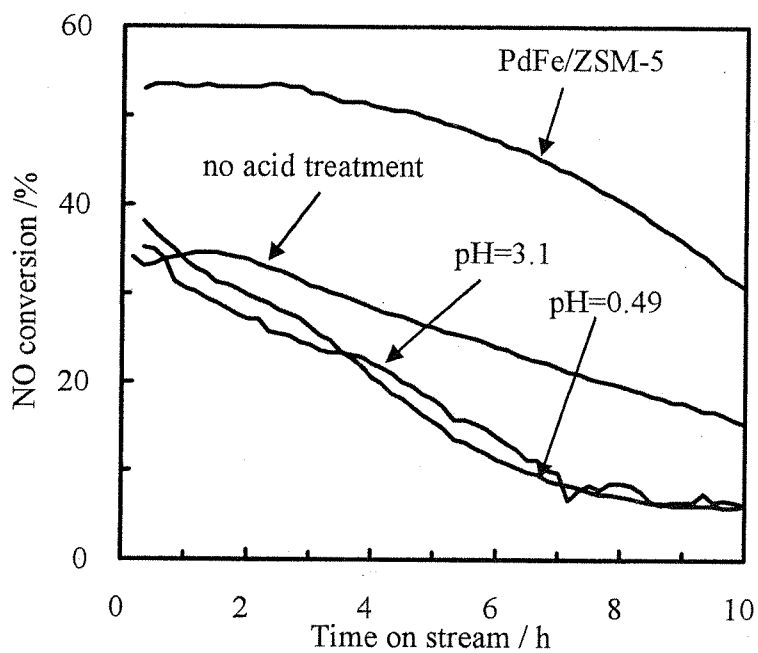


Fig. 4-10 Effect of acid treatment on catalytic activities, Gas composition; 100ppm NO, 2000ppm CH₄, 10% O₂, 10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

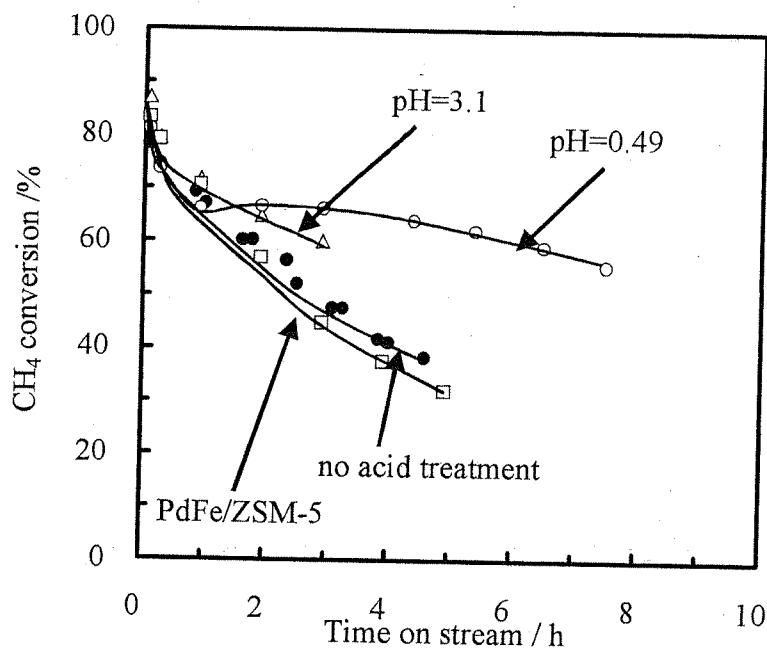


Fig. 4-11 Effect of acid treatment on CH₄ conversion, ●; no acid treatment, ○; treated at pH = 0.49, △; treated at pH = 3.1, □; PdFe/ZSM-5 as reference, Gas composition; 100ppm NO, 2000ppm CH₄, 10% O₂, 10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

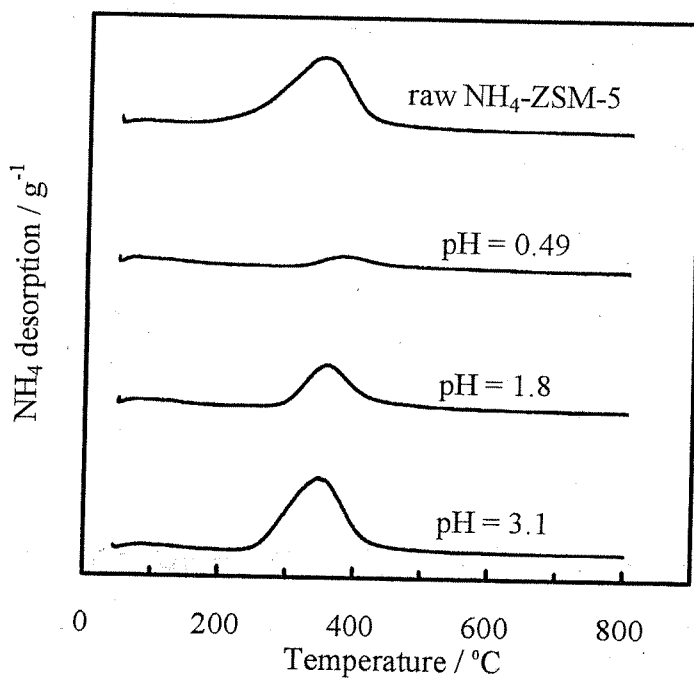
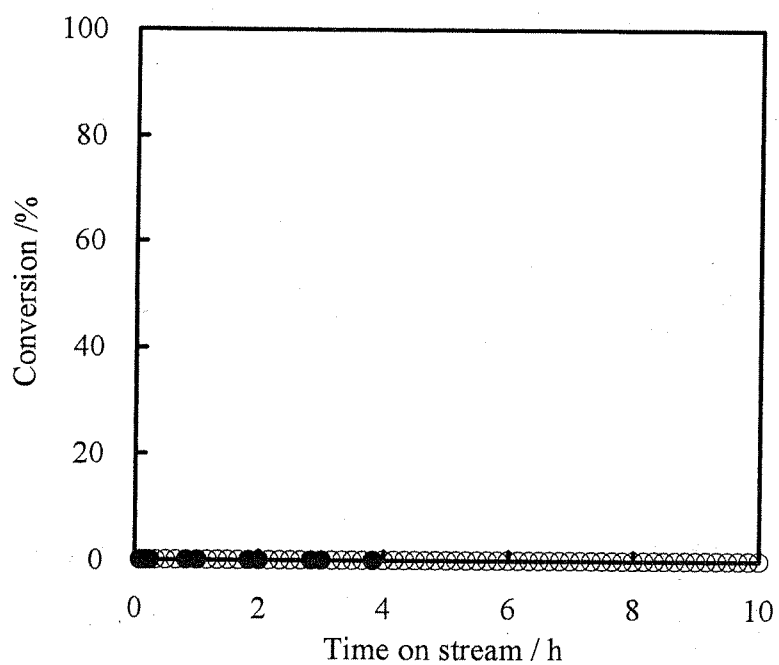


Fig. 4-12 Acid treatment and NH₃-TPD.



**Fig. 4-13 Catalytic activities of Fe/ZSM-5,
O; NO conversion, ●; CH₄ conversion,
Gas composition; 100ppm NO, 2000ppm CH₄, 10% O₂,
10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min,
Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.**

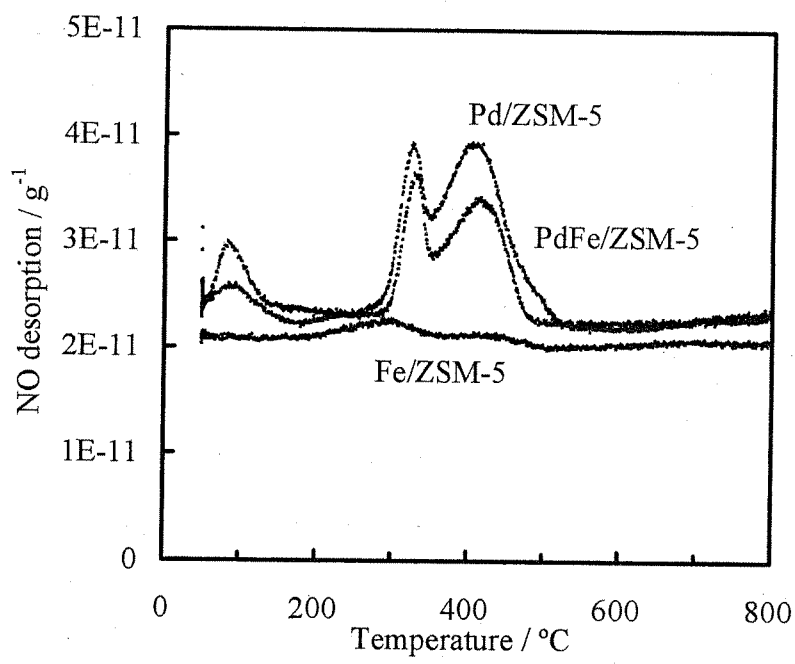


Fig. 4-14 Results of NO-TPD.

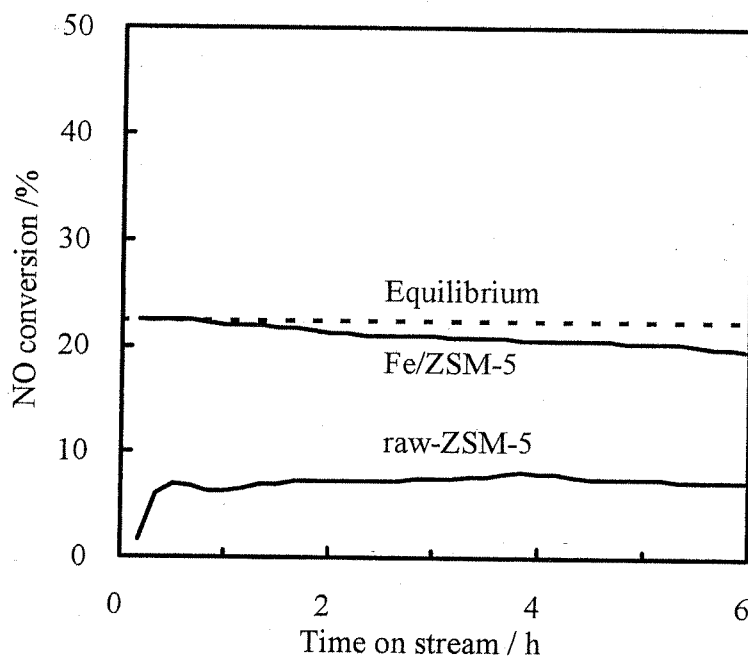


Fig. 4-15 NO oxidation ability of catalysts,
Gas composition; 100ppm NO, 0% CH₄, 10% O₂,
10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min,
Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

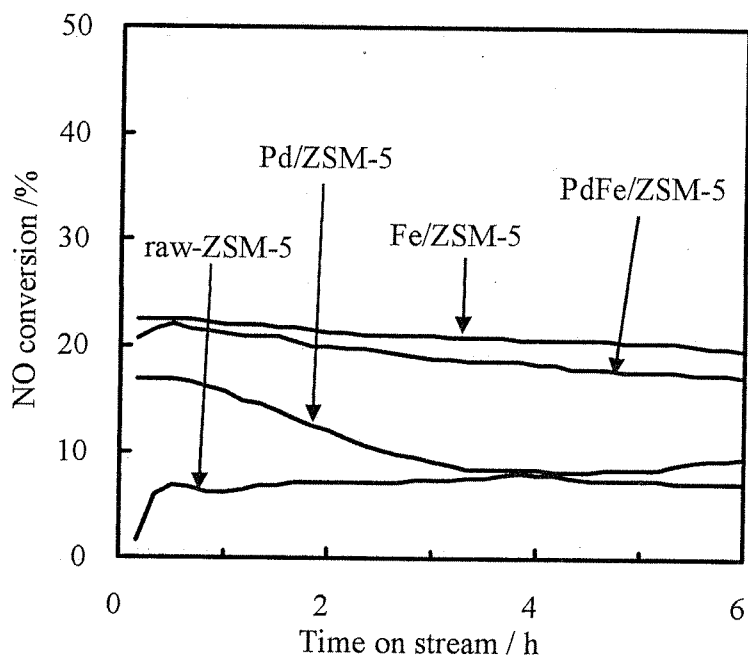


Fig. 4-16 NO oxidation ability of catalysts,
Gas composition; 100ppm NO, 0% CH₄, 10% O₂,
10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min,
Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

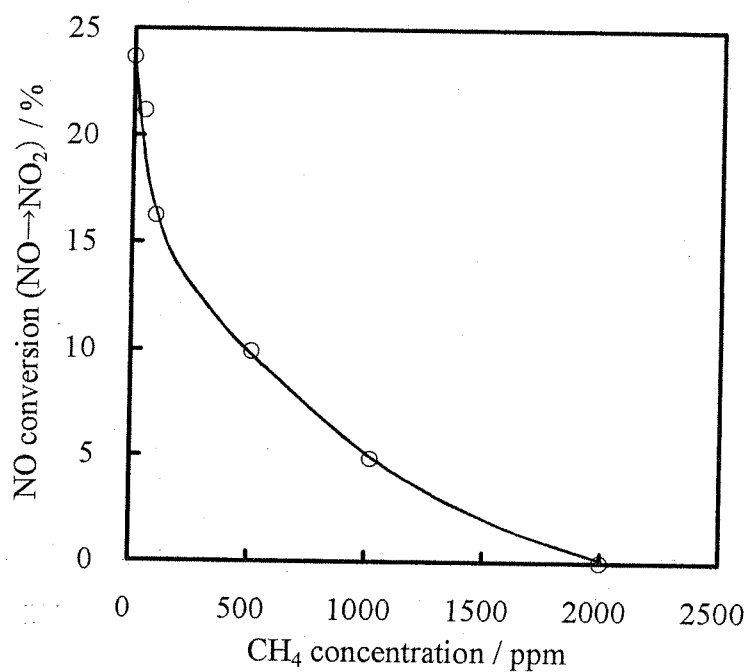


Fig. 4-17 Effect of CH₄ concentration on Fe/ZSM-5, Gas composition; 100ppm NO, 0-2000ppm CH₄, 10% O₂, 10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.

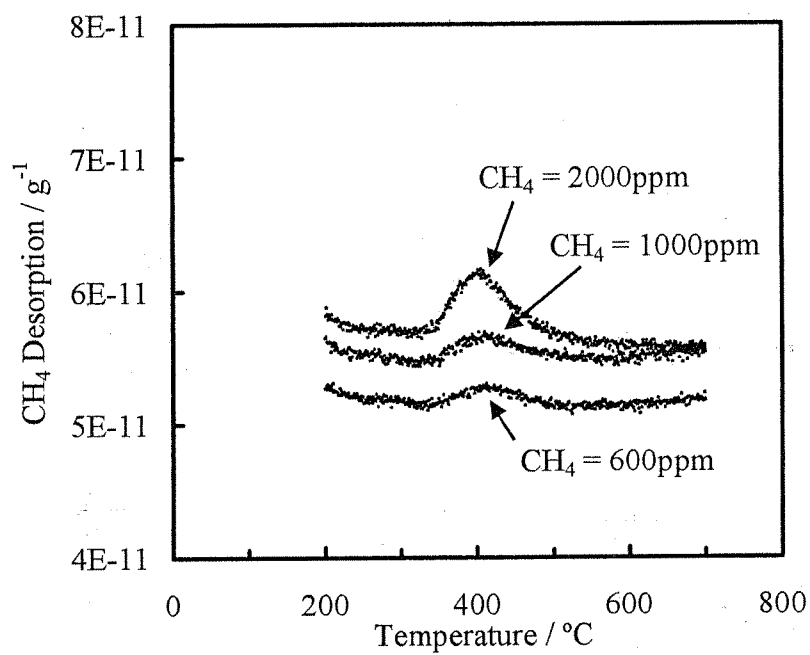


Fig. 4-18 Results of CH₄-TPD.

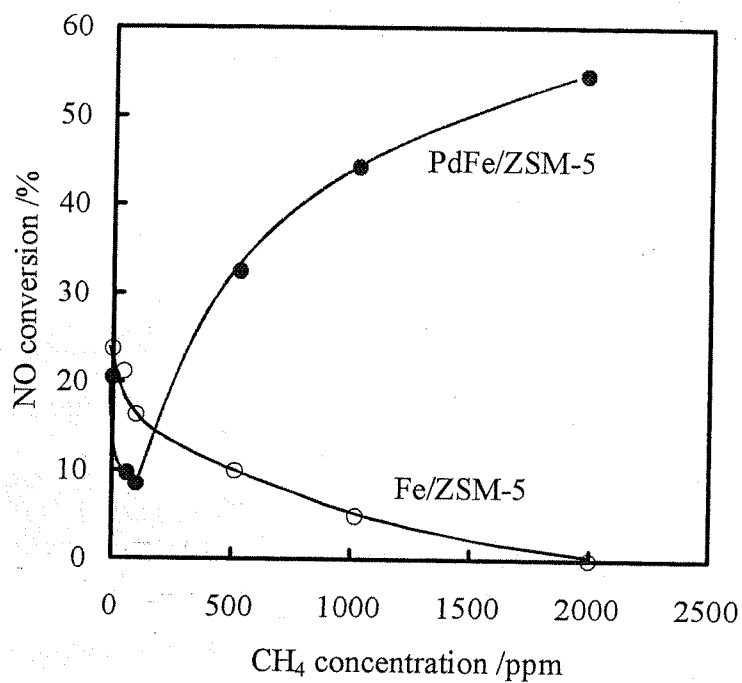


Fig. 4-19 Effect of CH₄ concentration on NO conversion, ●; PdFe/ZSM-5, ○; Fe/ZSM-5, Gas composition; 100ppm NO, 0-2000ppm CH₄, 10% O₂, 10% H₂O, He balance, Total gas flow; 100 ml/min, Reaction temp.; 500 °C, Catalyst weight; 0.100 g.