

《 解 説 》

NH₃ による NO_x 選択還元用 Fe/ゼオライト触媒

岩崎正興

(株)豊田中央研究所

ディーゼル車から排出される NO_x を NH₃ により還元する (Selective catalytic reduction; SCR) 触媒である Fe/ゼオライトの浄化挙動や活性支配因子について調べた内容を概説する。Fe/ゼオライトの NO_x 浄化活性は、Fe の担持法やゼオライトの種類 (細孔構造, Si/Al₂) で変化した。触媒の活性種はイオン交換された Fe 種であり、それを NO₂ の昇温脱離スペクトルで定量できることを明らかにした。触媒の耐久性は結晶子の大きいゼオライトを用いること、および希土類金属を逐次イオン交換することによって向上した。この理由は熱劣化の主因である脱 Al が抑制され、イオン交換 Fe がより多く存在できたためと推定された。NO₂/NO_x が 0% のときに進行する Standard SCR 反応を *in situ* FT-IR, 過渡反応挙動解析、および定常状態での速度解析により調べた結果、律速段階はイオン交換 Fe 上で進行する NO から NO₂ への酸化過程であり、この反応を気相の NH₃ が阻害することがわかった。また、NO₂/NO_x 比を変化させることで NO₂/NO_x が 50% の Fast SCR 反応、および 100% の NO₂-SCR 反応も調べ、全 SCR の反応機構を推定した。

キーワード：鉄、ゼオライト、窒素酸化物、アンモニア、選択還元

1. はじめに

窒素酸化物 (NO_x: NO+NO₂) 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。自動車から排出される NO_x は、空気中の N₂ がエンジン内での燃料の燃焼時に酸化されて生成する thermal NO_x と、燃料成分中の窒素分 (N 分) が酸化され発生する fuel NO_x に大別され、ほとんどが前者由来の NO_x 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 O₂ を多量に含むため、同じ酸化性ガスである NO_x を還元するには NO₂ が還元性ガス (CO, H₂, HC, NH₃ など) と選択的に反応する必要がある。この反応は NO_x 選択還元 (SCR: Selective catalytic reduction) 反応と呼ばれている。SCR 反応の活性温度域は、使用する還元剤の種類および触媒材料で変化するため、使用条件に応じた

還元剤の選定および触媒の設計が必要である。また、触媒に流入するガス流量やガス濃度はエンジンの運転状況により変化するため、反応の律速段階や副反応など反応メカニズムの理解も不可欠である。

ゼオライトを利用した SCR の研究は 1990 年代から活発に行われ、特に Cu をイオン交換して担持した触媒の研究が多く報告されてきた。一方、Fe を担持したゼオライトは、Cu に比べイオン交換効率が低く、低活性なため、研究例は少なかった。しかし 1998 年に Sachtler のグループがイオン交換効率を向上させる手法として、塩化鉄の昇華を利用した気相イオン交換法 (別名 CVD: Chemical vapor deposition 法) を報告して以来¹⁾、Fe/ゼオライトの状態解析に関する研究が活発化した。また SCR 反応以外にも、N₂O の分解反応²⁾ や HC の選択酸化反応³⁾ にも高活性であったことから、他の反応系への展開も研究された。

ところで、ディーゼル自動車で使用される触媒は、高い耐熱性と耐硫黄 (S) 被毒性が求められるうえ、150℃ 以下の低温から 700℃ 以上の高温まで幅広い温度域で NO_x を浄化する必要がある。NH₃ や尿素 (尿素は加水分解により NH₃ を生成) は NO_x

受理日：2012年2月16日

〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1

(株)豊田中央研究所

E-mail: iwasaki@mosk.tytlabs.co.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

との反応選択性が高く、かつ比較的幅広い温度域で活性を示すため、SCRの還元剤種として有望である⁴⁾。また、Feは安価で人体に無害なうえ、高温での蒸散・飛散の可能性が低いため、自動車触媒で用いる元素としては好適である。筆者らはこれまでFe/ゼオライトを用いたNH₃-SCRの研究を進めてきた。本稿の第2項では、様々なFe/ゼオライト触媒の初期状態でのSCR性能と活性支配因子について解説する。第3項では、触媒の耐久性と、活性向上のための触媒改良について報告し、また第4項では、SCR反応機構の解明を目的とした反応解析の結果を概説する。

2. 初期触媒のSCR反応活性

2.1 Fe担持方法の影響⁵⁾

Fe/ゼオライトの触媒活性はFeの担持方法で大きく変化することが分かっており¹⁾、先に述べたCVD法の他にも、有機溶媒を利用した液相イオン交換法⁶⁾、鉄粉を溶解した溶液による液相イオン交換法⁷⁾、高温還元処理による固相イオン交換法⁸⁾など交換効率を上げる様々な手法が提案されている。我々も以下に示す3種の方法で、かつFe担持量を変えた触媒を調製し、状態解析および触媒活性評価を実施した。

触媒調製は、Si/Al₂比が28のMFI型ゼオライトを用い、含浸 (Imp: Impregnation) 法、還元固相イオン交換 (RSIE: Reductive solid-state ion-exchange) 法、およびCVD法でFeを担持した。Imp法は硝酸鉄水溶液にゼオライト粉末を浸し、RSIE法はImp法で調製した試料をH₂気流中650℃

で処理し、CVD法は脱水処理したH-MFIにFeCl₃粉末を混合しN₂気流中650℃で処理することにより調製した。Feの仕込量を変えることでFe担持量を変化させ、Fe担持量はICP (Inductively coupled plasma) 分析により定量した。いずれの試料も大気中650℃で最終焼成した。以後、触媒表記をFe担持法 (担持Fe量/含有Al量モル比) とする。

Feの状態解析として⁵⁷Fe Mössbauer, UV-VisおよびXRDを実施した⁵⁾。Mössbauerスペクトルは、 α -Fe₂O₃粒子、Fe₃O₄オリゴマー種およびイオン交換されたFe³⁺種に帰属されるピークに分離された。Imp法で調製した触媒は α -Fe₂O₃が多く含まれ、CVD法の触媒はオリゴマー種およびイオン交換Fe種の割合が多かった⁵⁾。UV-VisおよびXRDでは α -Fe₂O₃に帰属されるスペクトルが得られ、その含有割合はImp>RSIE>CVDであった⁵⁾。Imp法による調製では、溶液中のFe³⁺イオンの水和半径が大きいためイオン交換が効率よく進行せず、ゼオライト骨格外に α -Fe₂O₃が析出したと考えられる。一方、RSIE法では、高温還元処理により酸化鉄の一部が還元分解し、細孔内を拡散することで固相でのイオン交換が進行したと考えられる⁸⁾。CVD法では、拡散障壁の低い気相でのイオン交換 (zeo-H⁺ + FeCl₃ → zeo-[FeCl₂]⁺ + HCl) を利用するため、液相や固相イオン交換よりも効率が向上したと考えられる。

図1には、各触媒にNO₂を100℃で前吸着させたときのIRスペクトルと、その後昇温脱離 (TPD: Temperature-programmed desorption) したときのTPDスペクトルを示す。IRスペクトルのゼオライ

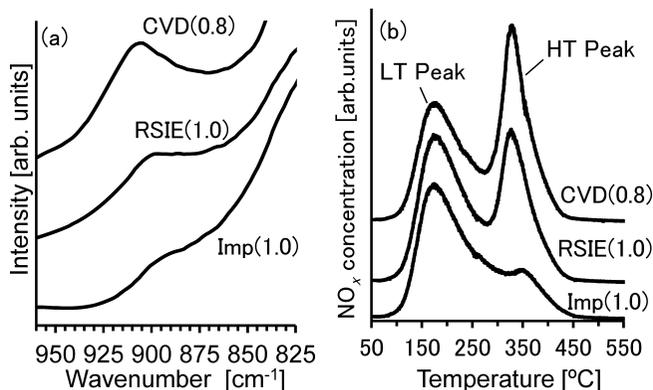


図1 Fe/MFIの (a) NO₂吸着後のIRスペクトル, (b) NO₂-TPDスペクトル

ト骨格振動領域では、Feのイオン交換により出現するピークが 900 cm^{-1} 付近に現れ⁹⁾、その強度はCVD>RSIE>Impの序列となった。これは前述した他の分光法の結果とも一致する。NO₂-TPDスペクトルは、低温側と高温側に二つのピークが現れた。高温側ピーク (HT peak) は触媒により変化し、IRピーク強度と相関した。また、HT peak量はMössbauer解析でのイオン交換されたFe量と概ね一致したことから、HT peakはイオン交換Feに1対1で吸着したNO_xの脱離であると推定した。なお、低温側ピーク (LT peak) はゼオライト細孔内に弱く吸着したNO₂と考えられる。

次に各触媒のSCR反応活性を評価した。SCR反応は0.1% NO, 0.1% NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂Oからなるモデルガスを供給し、温度一定条件でのNO_x浄化率を測定した。図2aは250℃でのNO_x浄化率とFe担持量 (Fe/Alモル比) との関係である。NO_x浄化率はFe担持量よりもFe担持法に大きく依存し、活性序列はCVD>RSIE>Impとなった。これは、状態解析におけるイオン交換Fe量の序列と一致する。そこで触媒活性とNO₂-TPDスペクトルのHT peakとの関係を調べたところ、両者は直線的な相関関係を示し、触媒活性をイオン交換Fe量で整理できた (図2b)。

以上より、SCR反応の活性種はイオン交換Fe種であり、NO₂-TPDの解析によりイオン交換Fe種のみを選択的に定量可能なことを見出した。なお、NO₂はSCR反応において重要な役割を果たす反応ガスの一つであるが (第4項にて解説)、同時に活性Fe種を探るプローブ分子としても興味深い挙動を示すことが、NO₂の吸着・脱離の解析から明ら

かになっている^{10, 11)}。

2.2 ゼオライト種の影響¹²⁾

ゼオライト種の初期活性への影響を調べるため、H型のMFI (Si/Al₂=28, 40, 73, 90), BEA (Si/Al₂=27, 37), FER (Si/Al₂=18), LTL (Si/Al₂=6), およびMOR (Si/Al₂=20, 30, 240) を用いてFeをCVD法により担持した触媒を調製した。以後、触媒表記をゼオライト構造 (Si/Al₂比) とする。図3aは各触媒のNO_x浄化率である。活性の序列はBEA>MFI>FER>LTL>MORとなり、MFIおよびMORではSi/Al₂比が小さいほど (Al量が多いほど) 高活性であった。触媒調製時のFe仕込量はいずれのゼオライトでも同じ (Fe 1120 μmol/g) であるが、担持されたFe量は触媒ごとに異なった。しかし、触媒活性はFe担持量とは相関しなかった (図3b)。

そこで各触媒のイオン交換Fe量を定量するためNO₂-TPDを実施し、NO_x浄化率とHT peakとの関係を調べた (図3c)。その結果、NO_x浄化率はイオン交換Fe量と直線的な相関関係を示した。すなわち、ゼオライトの種類によらず触媒活性はイオン交換Fe量で整理できた。なお、Si/Al₂比が低いほど高活性なのは、イオン交換サイトが多いほどイオン交換Fe量も増えるためと考えられる。また活性序列が3次元細孔で細孔径が大きいBEAやMFI、続いて2次元細孔のFER、1次元細孔のLTLおよびMORであったことから、細孔構造がCVD調製時の塩化鉄の拡散性 (Fe₂Cl₆として拡散する) に影響し、Feイオン交換量を支配したと推定している¹²⁾。

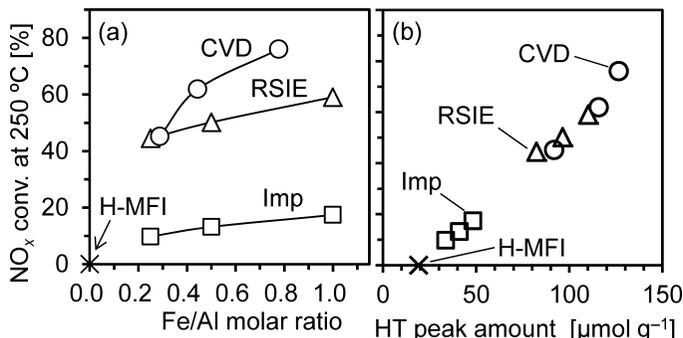


図2 Fe/MFIのSCR反応でのNO_x浄化率に対する (a) Fe/Al比, および(b) NO₂-TPDのHTピーク量の関係

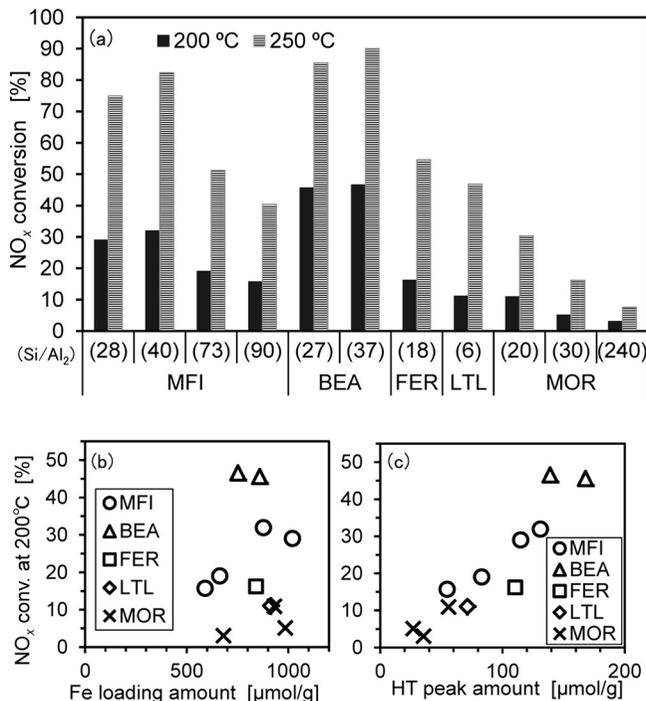


図3 (a) 各触媒のSCR反応でのNO_x浄化率, (b)200°C浄化率とFe担持量の関係, (c) 200°C浄化率とNO₂-TPDのHTピーク量との関係

3. 耐久後触媒のSCR反応活性

3.1 ゼオライト種の影響¹²⁾

2.2の種々のゼオライトを用いたFe/ゼオライト触媒について、耐熱試験として水蒸気を含む空気を導入し700°Cで5時間の水熱処理を施した。また耐S試験として、耐熱試験後の各触媒に30 ppm SO₂を加えた活性評価ガスを300°Cで20分間供給してS被毒処理を行い、その後SO₂を含まないガスを500°Cで15分間供給することでS脱離処理を実施した。図4aには、初期、耐熱試験後、および耐S試験後のNO_x浄化率を示す。初期で高活性であったBEA (27および37)は、耐熱試験により活性が大きく低下した。一方MFI (28および40)は活性低下が小さく、高活性を維持した。しかし同じ骨格構造であるMFI (73および90)は、耐熱試験後の活性低下が大きく、ゼオライト構造以外の因子も活性低下に影響していると考えられた。一方、耐S試験後は、耐熱試験後と比較するといずれの触媒も活性低下はわずかであった。すなわち、ゼオライト種によらずFe/ゼオライトは耐S性が高いことがわかった。

耐熱試験による活性低下の度合いを数値化するため、初期に対する耐熱試験後の浄化率の比（活性維持率）を求め、ゼオライト結晶子径に対してプロットした（図4b）。その結果、活性維持率は結晶が大きい程高くなった。すなわち、ゼオライト結晶が大きいほど、耐熱性が向上したといえる。これは、大結晶ほど劣化原因である脱Alを引き起こす欠陥サイトが減少し、ゼオライトの熱安定性が向上した結果、活性種であるイオン交換Feの減少を抑制できたためと推定している¹²⁾。

3.2 元素添加による耐熱性向上¹³⁾

Fe/ゼオライトにはFeがイオン交換されていないフリーなH⁺サイトが残存することがNO₂-TPDおよびFT-IRなどから示唆されている⁵⁾。Fe/ゼオライトの脱Alは、このフリーサイトや格子欠陥サイトから進行し、これがイオン交換Feの凝集を引き起こすと考えている。そこでこのフリーサイトを他の金属でイオン交換することで安定化し、Fe/ゼオライトの耐熱性を向上することを目的とした以下の検討を行った。CVD法で得たFe/BEA (Si/Al₂=

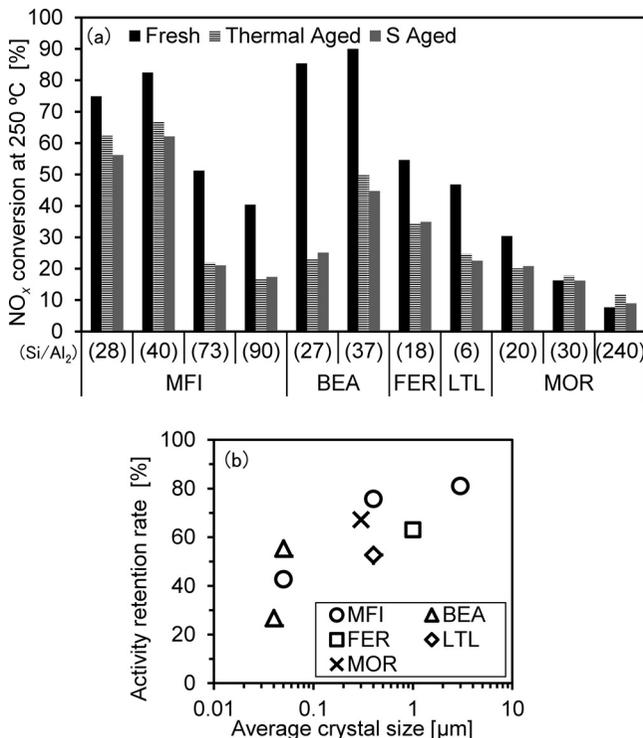


図4 (a) 初期, 700°C 耐熱試験後, および耐熱試験後に耐S試験を行った触媒のSCR反応での NO_x 浄化率, (b) 耐熱試験後の初期に対する活性維持率とゼオライト平均結晶子径との関係

37) を金属元素Mの塩が溶解した水溶液に投入し, 室温で12時間攪拌して逐次イオン交換させた。金属種Mとしてはアルカリ金属, アルカリ土類金属, 希土類金属を検討した。耐熱試験として, 700°Cで5時間水蒸気を含む空気を導入した。

図5aには, 各触媒のFeおよび金属Mの含有量を示す。逐次イオン交換によるFeの減少はわずかであり (10%未満), 一方元素Mの含有量はアルカリ金属>アルカリ土類金属>希土類金属の序列となり, 金属イオンの価数が小さいほど交換率が高かった。これは価数が高い金属イオンはイオン交換されにくいと考えられる¹⁴⁾。アルカリおよびアルカリ土類金属に関しては, イオン交換率が高いことから, フリーサイトのイオン交換に加えて既にイオン交換されていたFeを置換する逆イオン交換も進行したと考えられる。この逆交換されたFeは主にゼオライト骨格外で凝集してFe₂O₃として存在することがUV-Visの解析から確認されている¹³⁾。

図5bには耐熱試験後触媒のSCR活性を示す。アルカリおよびアルカリ土類金属を添加した触媒はい

ずれも添加なし触媒よりも活性が低かった。これらの触媒は初期でも低活性であったことから¹³⁾, 添加金属とFeとの逆イオン交換による活性Fe種の減少が主な要因と考えられる。一方, 希土類元素を添加した触媒では, 一部の元素で活性が添加なし触媒を上回った。興味深いことに, NO_x 浄化率は希土類金属イオンの3価のイオン半径に対して山型の関係を示し, これより最適な元素またはカチオンサイズが存在することが示唆された。

希土類元素添加による耐熱性向上の要因を調べるため, 添加なし触媒と最も活性が高かったNd添加触媒について, ²⁷Al MAS NMR, FT-IR, UV-Vis, およびXRDによるキャラクタリゼーションを行った。一般にゼオライトの水熱劣化は骨格外への脱Al化によることが多いため, ²⁷Al MAS NMRスペクトルの50 ppm付近に現れる四配位Al由来の強度を初期と耐熱試験後と比較した (図6a)。耐熱試験による四配位Alの減少量は, Nd添加触媒の方が添加なし触媒よりも小さく, Nd添加により脱Al化が抑制されていた。また, ゼオラ

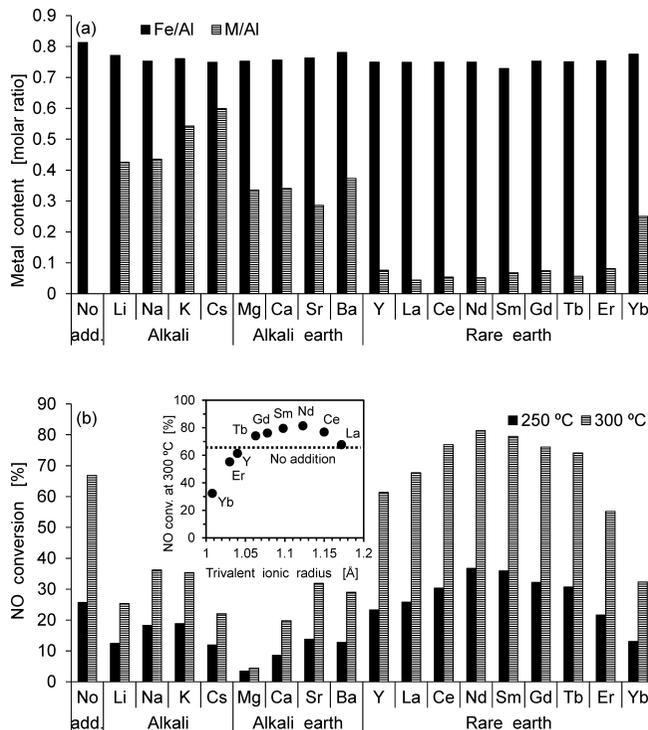


図5 (a) 金属M添加Fe/BEAのFeおよびMの含有量, (b) 耐熱試験後触媒のSCR反応でのNO_x浄化率(挿入図: NO_x浄化率と希土類金属イオン半径との関係)

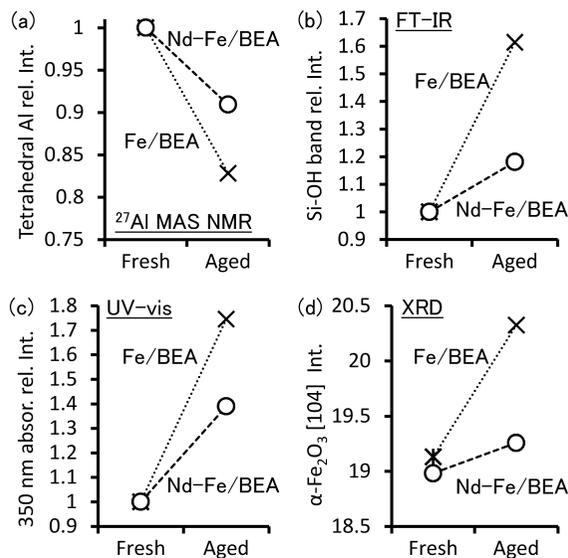


図6 Fe/BEAおよびNd添加触媒の初期および耐熱後の (a) ²⁷Al MAS NMRによる四配位Alピークの相対強度, (b) FT-IRによるSi-OHピークの相対強度, (c) UV-Visの350 nm吸収の相対強度, (d) XRDの33°での回折強度

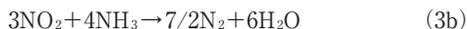
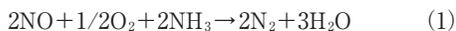
イトの脱Alが進行すると、末端シラノール (Si-OH) 基も増加するため、IR スペクトルの 3735 cm⁻¹ 付近の Si-OH 伸縮振動ピーク強度を初期と耐熱試験後で比較した (図 6b)。その結果、耐熱試験による末端シラノール基の増加は、Nd 添加触媒の方が小さかった。

脱Alが進行すると、イオン交換サイトに存在した Fe が Fe₂O₃ として凝集すると考えられる。そこで凝集した Fe₂O₃ を調べるため、UV-Vis スペクトルの 350 nm での吸収強度、および XRD スペクトルの 33° 付近の α-Fe₂O₃ による回折強度 (104 面) について、初期と耐熱試験後を比較した (図 6c, d)。その結果、Nd 添加触媒の方が添加なし触媒よりも Fe₂O₃ の形成が抑制されていた。

以上の結果から、一部の希土類金属の添加により耐熱試験後で高い活性を維持できた理由は、希土類金属の逐次イオン交換により脱Al量が抑制され、これにより活性種であるイオン交換 Fe が耐熱試験後においても多く存在できたためと推定した¹³⁾。なお、最適な希土類金属種が存在したのは、希土類イオンのカチオンサイズだけでなく、その塩基性やイオン交換量なども影響していると考えられ、さらなる解析による検証が必要である。

4. SCR 反応解析

SCR 反応は NO_x 中の NO₂ 比率が 0% の Standard SCR (式 1)、50% の Fast SCR (式 2)、および 100% の NO₂-SCR (式 3) の 3 種に分けられ、Fast SCR の反応速度が最も速いことが特徴である。



一方、エンジン排気中の NO_x の主成分は NO であるため、SCR 触媒の前段に NO を NO₂ に酸化する酸化触媒を配置して NO₂ 比率を増加させることで NO_x 浄化率を向上させる試みがなされている。しかしながら、NO 酸化活性は温度、ガス流量および反応ガス濃度に依存するうえ、触媒の劣化の度合いによっても変化する。したがって、NO₂ 比率を Fast SCR 条件である 50% につねに固定することは困難であり、2 項および 3 項で述べてきたように Standard SCR 活性の高い触媒が求められている。

また、エンジンの運転状況は逐一変化するため、尿素/NH₃ の供給は定常ではなく間欠的である。よって、還元剤供給/停止時の NO_x 浄化の過渡的な挙動の理解も不可欠である。そこで、イオン交換 Fe 上での Standard SCR 反応を理解するため、FT-IR による表面反応解析、NH₃ 供給停止時の過渡反応解析、および定常条件での反応速度解析の結果を 4.1~4.3 項で解説し、4.4 項では全 SCR 反応の反応機構について概説する。

4.1 In-situ FT-IR による表面反応解析

NH₃ と NO との反応である Standard SCR 反応を FT-IR により追跡した。NH₃ は NO に比べて吸着力が強いため、NH₃ と NO が共存する場合、触媒表面上には吸着 NH₃ のみが観測される^{15, 16)}。そこで、NH₃ を前吸着させた表面に NO と O₂ を導入して表面吸着種を追うことで、SCR 反応を解析した。CVD 法で調製した Fe/BEA に 150°C で NH₃ を飽和

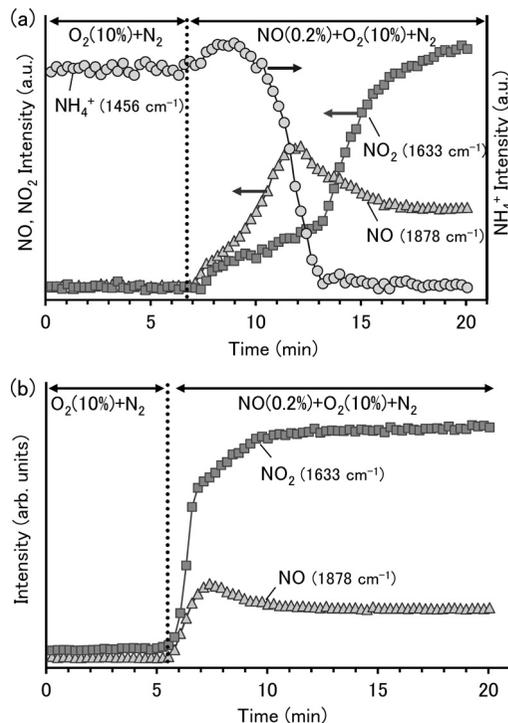


図7 (a) NH₃ 吸着あり、および(b) NH₃ 吸着なしの Fe/BEA へ NO+O₂ を 150°C で導入したときの in situ FT-IR 測定での NH₄⁺、NO および NO₂ 吸着種のピーク強度変化

吸着させ、その後 O_2 および NO を導入すると、吸着 NH_3 に帰属されるピーク (1456 cm^{-1}) が減少するとともに、 NO および NO_2 に帰属されるピーク ($1878, 1633\text{ cm}^{-1}$) が増加した (図 7a)。比較として、 NH_3 が吸着していない表面に NO と O_2 を導入した時のピーク強度の変化も調べた (図 7b)。 NH_3 が前吸着していない場合は NO_2 の強度が NO よりも大きく上回ったのに対し、 NH_3 前吸着時では、吸着 NH_3 が存在している間は NO の方が NO_2 よりも強度が大きかった。Standard SCR の反応機構は、 NO と O_2 から NO_2 が生成し、その NO_2 が NH_3 と反応する機構が推定されている^{17, 18)}。このことから反応の律速段階は NO 酸化による NO_2 生成過程であり、生成した NO_2 は速やかに消費されるため、結果として SCR 反応中は吸着 NO 量が吸着 NO_2 量よりも多くなったと考えられる。律速段階に関しては、SCR 活性と NO 酸化活性との相関性¹²⁾、および後述する (4.3 項) 反応速度解析¹⁸⁾でも同一の結論が導かれている。

4.2 NH_3 供給/停止時の過渡反応解析¹⁸⁾

Standard SCR のガス組成条件において、 NH_3 のみを停止し、再度供給した時の NO_x 浄化挙動を Fe/MFI 触媒を用いて調べた。ガス濃度は 0.038% NO , 0.04% NH_3 , 8% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O とし、入りガス温度は 250°C および 300°C で評価した。図 8a には NO_x 濃度および触媒床温度の変化を示す。 NH_3 停止状態から NH_3 を供給すると Standard SCR 反応が進行し、 NO_x 濃度が速やかに減少し、極小値をとった後、定常状態に達した。触媒床温度は、 NO_x 濃度が極小のときに最も上昇した。これは SCR の反応熱に加えてゼオライトへの NH_3 の吸着熱も発生したためと予想される。次に NH_3 の供給を停止すると、 NO_x 濃度は一時的に減少し、その後増加して入りガス濃度に戻った。一方、触媒床温度は上昇することなく経時的に低下した。これより、 NH_3 の供給/停止時の一時的な NO_x 濃度の減少は、触媒床温の増加だけでは説明できず、過渡的に NO_2 の吸着が進行した、もしくは SCR 反応が促進されたためと考えられる。

そこで NO_2 の吸着と SCR 反応の促進の影響を切り分けるため、反応で生成した N_2 量を定量する以下の試験を実施した。先ず気相に NH_3 が存在する

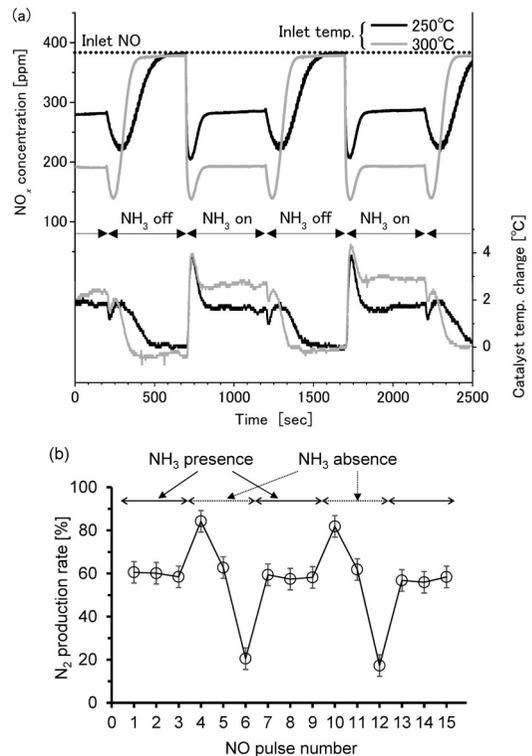


図8 (a) NH_3 供給/停止時の NO_x 濃度波形と触媒床温度変化, (b) NH_3 存在/非存在下での NO パルス導入時の N_2 生成率。反応条件は本文参照

条件下でパルス状の NO を Fe/MFI に導入し、この時生成した N_2 量を測定した。次に NH_3 の供給を停止し、気相に NH_3 が存在しない条件下で NO パルスを導入して生成 N_2 量を測定した (図 8b)。定常の供給ガスは 10% O_2/He であり、反応温度は 150°C とした。その結果、気相 NH_3 存在下よりも NH_3 非存在下の一回目パルス時の方が、生成 N_2 量が多かった。すなわち、図 8a の NH_3 停止直後に NO_x 濃度が減少した理由は、 NO_x の吸着ではなく、SCR 反応が促進されたためであることがわかった。

以上の結果から、気相中に存在する NH_3 は吸着 NH_3 と NO で進行する Standard SCR 反応を阻害するため、 NH_3 停止時に NO_x 浄化率が過渡的に向上することが明らかになった。

4.3 定常状態での反応速度解析¹⁸⁾

気相 NH_3 による SCR 反応の阻害をより定量的に理解するため、Fe/MFI を用いて NO , NH_3 および

O₂の入りガス濃度を変化させた時の、定常状態での反応速度を測定した。図9aは、200、250および300℃における、SCR反応速度の反応ガス濃度依存性である。両対数プロットの傾きが見かけの反応次数に相当し、NOは0.81~0.88次、O₂は0.29~0.34次、NH₃では-0.11~-0.21次となった。NH₃の次数が負であることから、NH₃は反応を阻害することがわかった。

次に、SCR反応の律速段階を吸着NOとO原子か

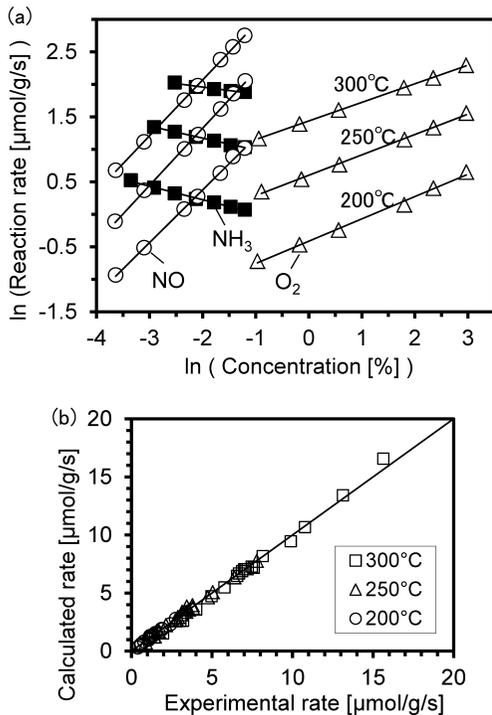


図9 (a) Standard SCR反応速度と反応ガス濃度の両対数プロット、(b) 実験値と計算結果との相関性。計算モデルは表1を参照

らNO₂が生成する過程であると想定し、Langmuir-Hinshelwoodタイプの反応式で測定データを最小二乗フィットした。実験値と計算値の関係を図9bに示す。両者は直線的な相関関係を示し、NO₂生成過程を律速段階とした本モデルの妥当性を確認した。見積られた各反応の速度パラメータを表1に示す。NH₃の吸着平衡定数(K₂)はNOの吸着平衡定数(K₁)よりも大きいことから、NH₃の吸着はNOの吸着よりも強いことが示唆された。これは、Standard SCR反応条件下ではNH₃が主な吸着種であるというFT-IRの結果^{15, 16)}とも良く一致する。また、この強いNH₃吸着が、律速段階であるNO酸化過程を阻害しているといえる。律速段階の速度定数k₁は温度とともに増加し、温度変化から見積もられた活性化エネルギーは68 kJ/molであった。

4.4 SCR反応機構¹⁹⁾

図10aは、Fe/MFI触媒の温度およびNO₂/NO_x比率をパラメータとしたときのNO_x転化率である。入りガスのNO_x濃度は380 ppm、NH₃/NO_x比は1.05に固定している。NO₂/NO_x比として0%がStandard SCR、50%がFast SCR、100%がNO₂-SCRに相当する。低温域での活性を比較すると、活性序列はFast SCR > NO₂-SCR > Standard SCRであった。一方、高温域ではNO₂-SCR条件でのNO_x転化率が80%程度で頭打ちになっている。その理由は、入りガスのNH₃/NO_x比が1.05であるのに対し、消費するNH₃とNO_xの比率は4/3(≒1.33)であるためである(式3b参照)。すなわち還元剤であるNH₃がすべて消費され、残存したNO_xが浄化されないためである。図10bは副生成したN₂O濃度である。N₂Oは主にNO₂-SCR条件で生成し、250℃付近で

表1 Langmuir-Hinshelwoodモデルで最小二乗フィットしたStandard SCR反応速度式の各種速度パラメータ

Temp.	k ₁ ^a [μmol g ⁻¹ s ⁻¹]	K ₁ ^b [atm ⁻¹]	K ₂ ^c [atm ⁻¹]	K ₃ ^d [atm ⁻¹]
200℃	38	106	238	3.2
250℃	217	33	145	5.7
300℃	799	15	44	7.4

^aNO_{ad} + O_{ad} → NO_{2ad}

^bNO + * ↔ NO_{ad}

^cNH₃ + * ↔ NH_{3ad}

^dO₂ + 2*^r ↔ 2O_{ad}

$$r_{st} = \frac{k_1 K_1 P_{NO} \sqrt{K_3 P_{O_2}}}{(1 + K_1 P_{NO} + K_2 P_{NH_3}) (1 + \sqrt{K_3 P_{O_2}})}$$

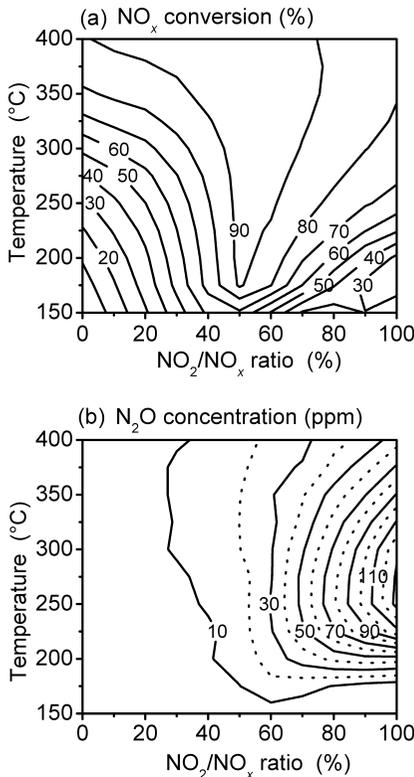


図10 温度およびNO₂/NO_x比率を変えた条件で反応を行った場合の(a) NO_x浄化率, および(b) N₂O生成量。触媒: 750°Cで耐熱処理したFe/MFI, NO_x濃度: 380 ppm, NH₃/NO_x: 1.05, 空間速度: 3.1×10⁵ h⁻¹

最大となった。

Standard SCR反応の律速段階は、前述したようにNOからNO₂への酸化過程である。また、NOの酸化活性はイオン交換Fe量と相関することから、イオン交換Fe上でNOの酸化反応が進行すると推定されている¹²⁾。Fast SCR反応は、イオン交換Fe上でのNO₃⁻種のNOによるNO₂への還元過程が律速段階であることが明らかになっている^{18, 20)}。一方、NO₂-SCR条件ではNO₂とNH₃から硝酸アンモニウムが生成し、200~300°Cではその分解によりN₂Oが生成する。N₂Oは最大で50%の生成選択率を示す(式3b参照)。より高温(>250°C)になると、N₂Oの分解やNH₃による還元反応が進行し、N₂への選択性が向上する(図10b)²¹⁾。また、より低温域(<180°C)では硝酸アンモニウムの触媒上への堆積や触媒からの放出が起ることがわかっている²²⁾。したがって反応機構は図11のように推定される。図中には、各SCR反応の律速段階、および活性が発現する温度域も示した。

5. おわりに

自動車からの排ガスに対する規制は、ディーゼルエンジンに限らず、今後増々厳しい基準となることが予想されている⁴⁾。触媒に要求される条件(活性温度域、耐久条件など)は、エンジン仕様や触媒の

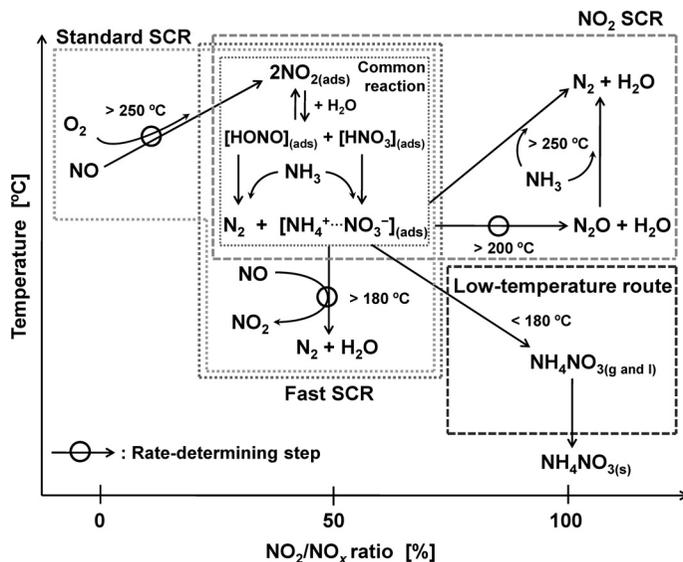


図11 推定されているStandard SCR, Fast SCRおよびNO₂-SCRの反応機構¹⁹⁾

搭載位置を含む触媒システム構成、およびその制御方法で変化するため、最適な触媒種も異なると考えられる。今回解説したFe/ゼオライトは尿素/NH₃-SCRにおいて有望な触媒の一つではあるが、その他にもCu/ゼオライト²³⁻²⁶や非ゼオライト系の触媒²⁷⁻²⁹など様々な材料が提案されている。特に最近では、CHA型ゼオライト(SSZ-13やSAPO-34など)にCuをイオン交換担持した触媒が高い初期活性と耐熱性を有することが報告されている²³⁻²⁵。このように、今後もゼオライトが排ガス浄化触媒の開発へ果たす役割は大きいと予想され、課題を解決する新規なゼオライトの創出と基礎物性の理解に期待している。また、著者らもこれらの技術を活かして自動車排ガスのさらなるクリーン化を実現することで、社会に貢献できればと考えている。

謝 辞

本研究に関わった(株)豊田中央研究所の関係者に感謝いたします。

文 献

- 1) H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **42**, 73 (1998).
- 2) K. A. Dubkov, N. S. Ovanesyan, A. A. Shteinman, E. V. Starokon, G. I. Panov, *J. Catal.*, **207**, 341 (2002).
- 3) A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramírez, R. A. Sheldon, *J. Catal.*, **195**, 287 (2000).
- 4) T. V. Johnson, *Int. J. Engine Res.*, **10**, 275 (2009).
- 5) M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, *J. Catal.*, **260**, 205 (2008).
- 6) G. Delahay, D. Valade, A. Guzman-Vargas, B. Coq, *Appl. Catal. B: Environ.*, **55**, 149 (2005).
- 7) R. Q. Long, R. T. Yang, *Catal. Lett.*, **74**, 201 (2001).
- 8) P. K. Roy, G. D. Pirngruber, *J. Catal.*, **227**, 164 (2004).
- 9) Z. X. Gao, S. Qi, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environ.*, **33**, 9 (2001).
- 10) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *J. Catal.*, **273**, 29 (2010).
- 11) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2365 (2010).
- 12) M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B: Environ.*, **102**, 302 (2011).
- 13) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Chem. Commun.*, **47**, 3966 (2011).
- 14) A. V. Kucherov, C. P. Hubbard, T. N. Kucherova, M. Shelef, *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 285 (1996).
- 15) R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **194**, 80 (2000).
- 16) Q. Sun, Z. X. Gao, B. Wen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, **78**, 1 (2002).
- 17) H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.*, **235**, 241 (2002).
- 18) M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. A: Gen.*, **366**, 84 (2009).
- 19) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. A: Gen.*, **390**, 71 (2010).
- 20) A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.*, **256**, 312 (2008).
- 21) A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Lett.*, **130**, 525 (2009).
- 22) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, *Appl. Catal. B: Environ.*, **70**, 80 (2007).
- 23) J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.*, **275**, 187 (2010).
- 24) D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **102**, 441 (2011).
- 25) S. T. Korhonen, D. W. Fickel, R. F. Lobo, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *Chem. Commun.*, **47**, 800 (2011).
- 26) A. Lorena Picone, S. J. Warrender, A. M. Z. Slawin, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, S. P. Thompson, L. Gaberova, P. L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M. B. Park, S. K. Sung, I.-S. Nam, S. B. Hong, *Microporous Mesoporous Mater.*, **146**, 36 (2011).
- 27) L. Chen, J. Li, M. Ge, R. Zhu, *Catal. Today*, **153**, 77 (2010).
- 28) F. Liu, H. He, C. Zhang, Z. Feng, L. Zheng, Y. Xie, T. Hu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 408 (2010).
- 29) Z. Si, D. Weng, X. Wu, J. Li, G. Li, *J. Catal.*, **271**, 43 (2010).

Fe/zeolite Catalysts for NO_x Selective Catalytic Reduction by NH₃

Masaoki Iwasaki

TOYOTA Central R&D Laboratories, Inc.

Development and characterization of Fe/zeolites for NH₃ selective catalytic reduction (NH₃-SCR) of NO_x emitted from diesel vehicles were conducted. The NO_x reduction activity of fresh samples was dependent on the Fe loading method and the type of zeolite (pore structures and Si/Al₂ ratios). A major factor affecting fresh activity was the number of ion-exchanged Fe sites which can be quantified using temperature-programmed desorption of NO₂. A hydrothermal stability was improved by using larger zeolite crystal size and by sequential ion-exchange of rare earth metals. It was because dealumination which leads to a loss of the ion-exchange Fe was inhibited. Standard SCR (NO₂/NO_x=0%) reaction was investigated by means of *in situ* FT-IR, transient and steady-state reaction studies. The rate-determining step is the oxidation of NO to NO₂, and this step is inhibited by coexisting gaseous NH₃. Finally, overall SCR scheme including Fast SCR (NO₂/NO_x=50%) and NO₂-SCR (NO₂/NO_x=100%) was presented as a function of the NO₂/NO_x ratio and temperature.

Key words: Iron, Zeolite, Nitric oxide, Ammonia, Selective Catalytic Reduction

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.