

(様式 2)

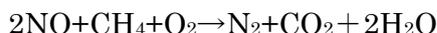
## 学位論文の概要及び要旨

氏 名 吉本 亮介 印

題 目 担持パラジウム触媒による水蒸気存在下でのNOの選択的還元

### 学位論文の概要及び要旨

自動車などからの排ガス中には窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) が含まれており、酸性雨などの原因物質となるため無害化する必要がある。この処理法として、炭化水素を還元剤に用いて窒素酸化物を無害な窒素に還元する方法があり、この反応に効果的な触媒を探索した。初めに天然ガスの主成分であり、資源が豊富にあるメタンを還元剤として NO<sub>x</sub> の還元反応を行った。



触媒には実用条件に近い水蒸気存在下でも活性を示す Pd 触媒に着目した。Pd 触媒では、活性種である PdO を分散させるために酸性質を有した担体が重要であると報告されている。そこでゼオライト担体がこれまで研究されてきたが、Pd/ゼオライトは水蒸気存在下でゼオライトの酸点が失われてしまうため活性が低下するという問題がある。そこで、ゼオライトに変わる担体を探索した。

さまざまなモノレイヤー酸化物上に担持した Pd 触媒で NO 還元反応を行ったところ、Pd/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が高活性を示した。この触媒では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に WO<sub>3</sub> を担持することで強いブレンステッド酸が生じ、この酸点上に PdO が高分散することにより活性を示す。また、本触媒は水蒸気存在下でも活性を示した。これは水蒸気によってルイス酸がブレンステッド酸に変わり、増加したブレンステッド酸点上に PdO が分散されたためと考えられる。しかし、活性は時間とともに徐々に低下した。これは PdO が時間とともに徐々にシンタリングしたためと考えられる。

次に、Pd の担体としてヘテロポリ酸に着目した。ヘテロポリ酸 (HPW) は水蒸気下でも安定に存在でき、Pd を分散させるのに必要な強いブレンステッド酸を有している。またヘテロポリ酸は NO を吸着する特徴もあるため、従来にはない触媒活性を期待した。Pd/HPW/SiO<sub>2</sub> 触媒でメタンを還元剤とした NO 還元反応を行ったところ、従来活性を示さないような低温 (573 K) で最大活性を示した。ゼオライト担体上で Pd は 623 K まで PdO に酸化されないが、ヘテロポリ酸上では 473 K という低温でも Pd がブレンステッド酸上で容易に酸化され PdO となって分散するため、低温で活性を

示したと考えられる。さらに、NOの吸着、活性化もこのような温度で起こるため活性を示したと考えられる。また水蒸気を導入し反応を行ったところ、活性は向上し長時間安定していた。これは水蒸気が存在するとH<sub>2</sub>Oとの置換により起こるヘテロポリ酸へのNOの吸着が促進されるためと考えられる。また触媒の三つの成分(Pd, HPW, SiO<sub>2</sub>)はそれぞれ重要であり、SiO<sub>2</sub>はHPWの分散、HPWはNOの吸着およびPdOの分散、PdOはメタンの活性化に効いていると推察できる。

Pd/HPW/SiO<sub>2</sub>触媒はメタンによるNO還元反応において水蒸気下でも長時間低温活性を示すことがわかったが、まだその活性は低い。そこで、他の炭化水素還元剤について検討した。その結果、芳香族炭化水素を還元剤に使用することで活性が高くなることがわかった。芳香族炭化水素の中でトルエンは自動車のエンジン始動(コールドスタート)時の排気ガス中に多く含まれている。このトルエンを還元剤に利用することを考えてトルエン還元剤でのNO還元反応を検討した。またトルエンを吸着し活性化させる目的から、トルエンの吸着剤として研究されているゼオライトをPd/HPW/SiO<sub>2</sub>触媒に物理混合して反応を行った。その結果、ゼオライトを混合することでPd/HPW/SiO<sub>2</sub>触媒の活性が向上し、中でもNa-ZSM-5を混合することで最も活性が向上した。また本混合触媒は水蒸気下でも耐久性があることがわかった。

Fig. 1に示すように、両者を物理混合することでヘテロポリ酸側からゼオライト側に活性種であるPdが移動し、ゼオライト上に吸着したトルエンがこのPdによって活性化され中間体を形成することが混合触媒で活性が向上した要因と考えられる。またヘテロポリ酸にはNOを吸着し活性化することがわかっているため、この両者の複合効果によって、混合触媒でNO還元活性が改良されたと考えられる。

混合したゼオライトの中でNa-ZSM-5が効果的であった理由を調べるためにトルエンの昇温脱離実験を行った。トルエンはNa上にNaの量と同じ量だけ強く吸着し、その吸着強度はMOR > MFI > BEA > FAUの序列であった。この序列はH型ゼオライトでのアンモニア吸着熱の序列と同じであり、吸着種の吸着強度はゼオライトの構造によって決まっていると考えられる。また、MFI構造を持つゼオライト(ZSM-5)上でトルエンはNO還元活性を示した温度付近で多くのトルエンを放出していることがわかった。そのため、多くのトルエンを吸着し、反応温度でトルエンを放出するNa-ZSM-5が混合したゼオライトの中で最適であったと考えられる。

以上の結果より、本研究で耐水性・耐久性に優れた高活性の触媒(Pd/HPW/SiO<sub>2</sub>+Na-ZSM-5)を設計できたとと言える。

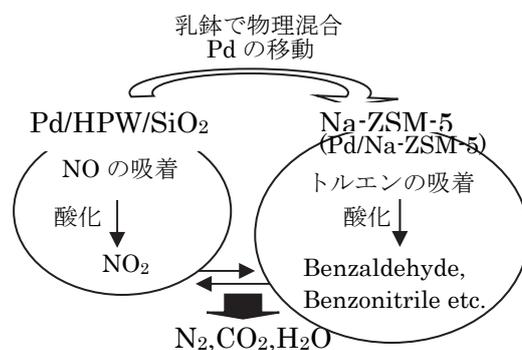


Fig. 1 混合触媒でのNO還元反応機構