

座 談 会

触媒学会創立50周年特別企画

deNOx 触媒座談会「この10年の発展と今後の展望」

会誌編集委員会

第73回触媒討論会（1994年4月）において、「シンポジウム：NOの選択還元—実用にとどこまで迫ったか、どうやって迫るか」が開催されたことは、記憶に留めておられる会員も多いことと思われます。第100回触媒討論会時のアンケート調査にもありましたように、この10年を振り返ると、NO選択還元除去触媒については、触媒討論会の中でも特別に際立って活発な議論・意見交換と目覚ましい発展があったことは疑いの余地がありません。シンポジウム後にどのように技術が変遷し成熟したか、実用に迫ったか、今後更に厳しい規制が予定されている中でどのような触媒技術が考えられるか、またこれらの研究を通じて触媒科学が今後どのように発展してゆくのかを、この節目に当たって総括してみたいと考えました。そこで、学会50周年特別企画記事として2007年12月、これまで本研究分野を推進してこられた先生方に一堂に会していただき、座談会を開催しました。

司会 まずご出席の先生方に自己紹介、特にご所属と現在の研究のメインテーマについてお話しいただきたく思います。

岩本 東京工業大学の岩本です。現在は、メゾ多孔体を使った新しい触媒反応系の開拓に注力しております。NOxは東工大に移ってから中断していましたが、昨年くらいからちょっと面白いことが見つかったので再開しているところです。

菊地 早稲田大学の菊地です。現在脱硝関係の仕事はしておりません。40年来ずっと水素製造に関する触媒と触媒プロセスを研究してきました。現在は、担体の格子酸素が関与するような触媒系で水素の製造反応、例えばスチームリフォーミングとか、COシフトなどを検討しております。酸素分子では格子酸素が反応中に入出入りする系はよく知られていますが、スチームでそういう系はあまり報告がされていません。

薩摩 名古屋大学工学研究科の薩摩です。NOxに関係したテーマとして、炭化水素選択還元（以下、SCR）では主に銀触媒を使った触媒反応、尿素脱硝ではアンモニアセンサーを手がけております。いずれについても、*in situ* IRによるメカニズムの解明という観点から研究を進めています。

浜田 産業技術総合研究所、新燃料自動車技術研究センターに属しております。私はもともと大学では有機化学を専攻していましたが、1980年代のC1プロジェクトから本格的に固体触媒の研究を始めました。C1が終わった後、何をするかということいろいろ考えて、次はNOだろうということで、NOxの研究に入りました。

松本 トヨタ自動車第一材料技術部に所属しております。私は、入社して数年は酸素センサーの開発をやってしま

た。当時は（昭和）53年規制に対応すべくという感じでやっていました。それから数年たってから触媒を始めて、ずっと自動車触媒の研究開発を進めています。今の最大の課題は、自動車が増える中で貴金属のできるだけ少ない触媒をつくっていくことと、ディーゼルに関してはまだNOxを解決していかねばということで、その辺を取り組んでいます。

大塚 大阪ガスエネルギー技術研究所の大塚でございます。私は93年に入社して触媒に携わるようになりましたので、まさに炭化水素SCRがどんどん活発になっていくというときで、その研究に入社直後から携わることができて、大変興奮して研究開発に当たっていたことを覚えております。それから10数年、今でもまだ細々とですが、選択還元については研究開発しております。燃料電池などを含めたエネルギーと環境にかかわる触媒技術全般担当しております。

仲辻 岡山大学の仲辻忠夫でございます。フィンランド国立技術研究センターから環境学研究科に移り、約2年弱たちます。日本の会社におりましたときにはチタニアベースのアンモニアSCR、とりわけ固定発生源の開発を20年近くやりました。一方、PECのシーズ研究でのNOの直接分解の研究を取っ掛かりとして、炭化水素SCR、さらに軽油を使った還元脱硝を、PECの補助金研究として10年近く行いました。私がフィンランドに移る直前には、NOx吸蔵方式の浄化技術というのが最もすぐれた技術で、フィンランドでは、それに代わる技術開発を集中的にやろうということで研究を始め、紆余曲折がありましたが、最終的に実用化に耐えうる技術として、本田技術研究所の方で実用化をしようとしているアンモニア貯蔵NOx還元触媒システムに至りました。

「deNOx触媒研究を開始したきっかけは？」

岩本 博士課程のときに昇温脱離法を使って酸素の吸脱着に関する基礎的な研究をやっていました。そのとき、銅イオン交換ゼオライトを扱っていたんですが、酸素が飛びやすいからNOxが分解できるなどとは全然思いつきもしないで、そのまま学位論文としてまとめました。赴任先の長崎大学では鹿川（修一）先生が金属酸化物とNOを反応させ硝酸塩として除去する研究をやっておられました。金属酸化物上でNOは最初は分解するのですが、生成した酸素が脱離しないため触媒サイクルにならないんですね。私が講師になって学生さんをつけていただいたとき、銅イオン交換ゼオライトは酸素がすごく飛びやすいから、NO分解が進むのではないかということをやってみたら、2、3年かかりましたけれども何とかうまくいくようになりました。それからNO直接分解を結構長いことやりました。

この触媒の活性は共存酸素があるとどうしても落ちてしまう。それを何とかしたいと思いました。最初から酸素中でNOの選択還元が起こるかもしれないなんて思ったわけではないのですが、いろいろな共存物質を入れてみました。実験しているうちに、炭化水素でNOを単純に還元すると500℃とか600℃とか結構高い温度が必要なのに、そこに酸素が共存すると還元温度が300℃近くまで低下することに気がきました。これが、炭化水素SCRのきっかけです。

いまやトヨタさんの吸蔵還元が主流になっていますが、理想はやっぱり分解だと思います。ただし、現時点で人類がNOの直接分解にいい触媒の候補を持っているかというところ、今のところないというのが本当だと思います。銅イオン交換ゼオライトとか、浜田先生の銀コバルトとか、それなりに活性が高いものはありますが、実用化にはまだまだ距離がある。次善の策あるいは三善の策くらいが実用化されているというのが現状なので、もっと頑張らなければと思っています。

ところで、ここにおられる方をはじめとしてたくさんの方々の



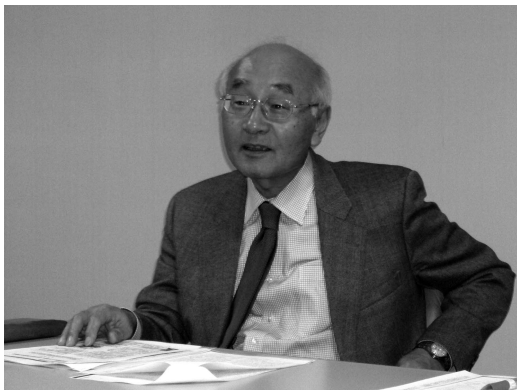
岩本正和（東工大）：Cuゼオライト系触媒を中心にしてNOx直接分解、HC-SCRを手がけたdeNOx触媒の草分け的存在。現在は、メゾ多孔体を使った新しい触媒反応系（含むdeNOx）の開拓に従事。

方々の努力で、炭化水素SCRではかなりいい触媒が見つかっています。貴金属だろうが普通の遷移金属だろうがそこそこ反応します。担体も別にゼオライトに限らない。酸化物でOKです。どんな組み合わせでもそこそこ触媒活性が出ます。つまり、この反応は誰かがやってみればすぐに見つかったはずと思えるほどやさしい反応です。それが、昭和48年規制が始まるころには見つからなくて、20年くらい経ってやっと見つかった。その当時、酸素があって炭化水素でNOを選択的に還元するのは無理だ、というのが常識になっていたのが盲点だったと思います。実験事実の裏打ちがない事柄を常識だと信じることの危険さを感じました。学生に「常識の非常識」という言葉を使って常識に縛られないことの大切さを講義するとともに、私自身の戒めとしています。

浜田 1986年頃、ディーゼル車からのNOxによる汚染が問題になり始めたこともあってNOx除去触媒の研究開発を始めました。具体的には、当時の環境庁の公害防止技術研究に応募して認められると同時に、資源エネルギー庁の仲介でPEC（石油産業活性化センター）の新シーズ研究というのがあり、そこに提案してコスモ石油と一緒に共同研究を始めることになりました。

最初に研究対象としたのはNO直接分解です。この反応自体は古くから知られているのですが、活性の高い触媒がない。ただ、新しい触媒系として岩本先生の銅ゼオライトと、ペロプスカイトあたりが報告されてきましたので、もっといい触媒が見つかるのではないかとということでもいろいろやりました。二、三年悪戦苦闘しましたが、結果的には酸素が共存するとNO分解はほとんど進まなくなることがわかりました。1990年の1月25日、これは私の誕生日だったのでよく覚えているのですが、御園生（誠）先生の主催で「窒素酸化物低減のための触媒技術」というシンポジウムがあって、そこで直接分解の結果を発表しました。そのときちょうど、岩本先生が銅ゼオライトによる炭化水素SCRを発表されました。我々は早速、追試から始め、反応装置を整備して銅ゼオライトを作ってやってみると、確かに炭化水素で選択還元がいくことがわかりました。その後、銅の同じ族である銀を担持したゼオライトでやるとやはり反応しました。そのとき考えたのは、銀は金属触媒としてはあまり活性ではないということと、シンタリングが結構起こりやすいことでした。そこで、ひょっとして銀はなくても反応するのではないかと思い（活性を）確認したのがHZSM-5です。さらにHZSM-5は固体酸なので、ゼオライトではなく普通の固体酸でもいいのではないかとということで、酸化物系触媒を調べた結果アルミナ系を見出した、そういう経緯があります。

菊地 われわれのところで始めたのは、もう岩本先生や浜田先生が発表された後だったと思います。もともとは、東京ガスからの委託研究で始めました。だから、メタンでいくのが一番好ましかったのですが、当時、岩本先生も浜田先生もメタンじゃSCRはいかないと、選択性が悪い還元



菊地英一（早大）：困難と思われていたメタンによるSCR反応がガリウム系触媒上で進行することを示し、種々の還元剤の利用可能性の道を開いた。現在は水素に関連した触媒系の研究に従事。

剤に分類されていました。そういう事情があったので、最初からメタンをやったのじゃなくて、プロパンをやっていたんです。それで、岩本先生がやっていない元素を選んで活性・選択性をチェックしたのです。そうしたら、ガリウムでかなり選択的に反応しましたので、ひょっとするともっと軽い炭化水素でもいいのではないかとということでやったら、メタンも選択還元剤になることがわかりました。さらに、周期表でガリウムの下にあるインジウムでもやったわけです。インジウムはガリウムよりもさらに活性・選択性が優れていました。人がやったことをやるのはあまり好きじゃないですから見つかったようなものです。

大塚 80年代後半から、エネルギー利用効率の向上に貢献できるということで、ガスを使ったコジェネレーションの普及が始まりました。当時は三元触媒式でガスエンジンを使っていましたが、排ガス中の炭化水素分がメタンではなかなか反応しないため、三元触媒の改良研究をまず80年代後半からやっておりました。ガスエンジンの場合も自動車と同じように、希薄燃焼にした方が効率が上がられます。コジェネの場合で言うと、発電効率が上げられます。90年代半ばからガスエンジンの希薄燃焼化が進み、そのときにNO_xをどうするかという問題が出てきたところで炭化水素SCRに注目しました。

都市ガスに少しは入っているC₂・C₃で選択還元をやれたらと思いきや我々が取り組んだのがゼオライト系触媒でした。おそらく何百もの触媒をつくりました。アンモニアSCRは当初、かなり高かったついでに、かなり大規模でないとコジェネが経済的に全く成り立たなくなります。炭化水素SCRはそういう意味では安価にできると着目しました。流れとしては自動車とかなり近いと思います。

薩摩 能動的なきっかけではないのですが、1992年に丹羽（幹）先生が鳥取大学に移られました。このとき、ゼオライト上でのNO-アンモニア反応を研究していたM1を残して行ってしまったものですから、彼を引き受け、修士の残り1年炭化水素SCRを検討しようという形で始めました。その時点では、岩本先生のCuゼオライト、浜田先

生のアルミナ、菊地先生のGaゼオライトなどが全部出ていましたので触媒探しは諦めて、固体酸や交換イオンなどの各要素の効果を見きわめる形で進めていました。最初は、プロトン型、次にアルカリ型、続いてⅢ族のGa交換型を現在のスタッフの清水（研一）先生が学生のときに検討しました。最初Gaゼオライトを菊地先生の論文どおりに調製していたのですが、清水先生はそれが嫌で、もっとおもしろく展開したいと独自にアルミナを担体にして実験していました。2 wt%くらいのガリウムを担持してもなかなかうまくいかないのが、Gaがモノレイヤー相当の20 wt%くらいまで増やしたところ、今まで見られなかった高い活性が出るのがわかりました。調べると、Gaアルミネート中に4配位Gaができたとき活性が高いので、アルミナでもゼオライトと同じような効果を出せるのではということで、アルミナ系に注力しました。Cuアルミナでも同じような効果が出たので、それを展開していったというのが真相です。

仲辻 アンモニアSCRは固定発生源に非常に有効な還元方法ですが、それを例えば小規模のNO_x発生源に適用するのは不可能だろうと、新しい方法を模索していた時期かと思います。その中で、エンジンアウトの還元剤を使ってNO_x浄化するという方法が非常に有効であろうということで、炭化水素SCRというのがいつか非常に盛んに研究されたというきっかけだったと思っています。

我々の取り組み方としては、だれかがやったことはもうやっても仕方がないので、選択性を上げるためにはNO_xの吸着濃縮が非常に有効であろうと考え、材料の探索をいろいろやりました。その1つがセリア、それからペロブスカイトでした。それだけでは当然SCRはいかないので、炭化水素側の活性化剤として最も有効なゼオライトと物理混合した結果、非常にNO_x浄化率が上がることを見出しました。

ところが残念なことに、ゼオライトの水熱耐久性が非常に悪いため急速にNO_x浄化率が低下してしまいました。その次にアルミナ系で、軽油の還元剤を用いてNO_xをとることに着目して、ディーゼルのNO_x浄化を検討していた結果、アルデヒドが非常に有効であることがわかりました。エタノールとかメタノールなどの還元剤が結局はアルデヒドに転換されて選択性が上がってくるという見方をしています。アルデヒドを使うと、例えばNO_xとアルデヒドが1対1でも8割程度のNO_x浄化が得られました。その場合の触媒種としては銀系が一番いい。ただ銀系も、単にアルミナに担持しただけでは性能が出ず、アルミナ格子中に銀を挿入した銀アルミネートが良いと提案をしました。800℃の水熱下で格子内に挿入することにより、耐熱性もあるし水熱下で劣化するというのも全くない触媒を提案しました。

松本 私どもの研究開発のきっかけは、やはり必要性によるスタートだと思います。自動車の触媒が使われ出したのは1975年からで、炭化水素と一酸化炭素の規制に対応する

ために触媒を使ったのが最初です。その当時はNOxの規制がそんなに厳しくなく、エンジンを希薄燃焼側に寄せてやるとNOxが下がってきます。そのレベルで当初リーンバーンエンジンが出てきたこともあります。

77年にNOx規制が始まると、もう三元触媒しかNOxを退治できる手段がなかったものですから、リーンバーンエンジンはその時点で消え、すべて三元触媒になりました。もっとリーンにもっていくと良いのですが、それを自動車のエンジンとして使うにはまだまだ技術が成熟していませんでした。それが出てくるのが84年くらいでした。そこまでリーンバーンは足踏みしていましたが、その時点で我々も、リーンでNOxをとる触媒がないかと研究を考え始めました。必要性はあったのですが、何せシーズがなかったものですから、本格的に手がつけられていなかったわけです。

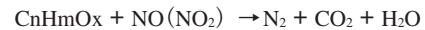
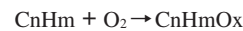
岩本先生が発表されたNO直接分解のCuZSM-5に着目して、先生にご指導いただきながら実際に自動車に使ってみると、ある程度NOxが除去できるというのがわかってきて、それを追求していくと炭化水素SCRが起こっているらしい。そこで本格的に我々も研究を始めたのです。ただ、ある条件では非常に活性が高いのですが、車全体として使おうとすると、一つは非常に流速の速いところではやはり活性が足りないところと、もう一つは耐久性の問題で、600℃まで温度が上昇するとゼオライトが壊れることもあり、実用面からすると非常に難しいと判断しました。貴金属を使ったゼオライトもトライしたのですが、ある程度の選択還元性を示すものの、N₂Oを副生したり活性温度範囲が非常に狭かったため、結局は炭化水素SCRは車では実用化できなかったという経緯です。

岩本 フォルクスワーゲンの研究者にお話を伺ったことがあるのですが、彼らも銅イオン交換ゼオライトでNOが分解できるという我々の発表を追試したそうです。そのとき、自動車会社ですから、触媒をいきなり実ガスに放り込んだそうです。その実験で確かに除去できることが確認できたので、新たに模擬ガスの実験装置を組み立てて研究を始めたところ、NO分解条件にセットしたときよりも実ガス組成の方が成績が良かった。なぜかという疑問を掘り下げてゆく中で、炭化水素SCRに独自に気づいたそうです。研究を始めた時は誰も炭化水素SCRが起こると思っていなかったのです。

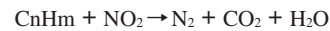
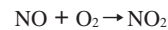
「様々な反応機構の提案」

岩本 当時3つの反応機構が提案されていました(Scheme)。それは今も変わっていないと思います。何か反応中間体があって、その反応中間体がNOと反応する。NO₂が主役である。あるいはNO分解後の残存酸素を除去するRedoxがある。この三つが提案されているのですが、そのうちどれか一つだけというわけではないと思います。

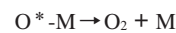
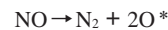
1) 炭化水素部分酸化中間体型



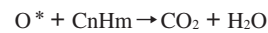
2) NO₂中間体型



3) 直接分解+触媒金属レドックス型



あるいは



O* : 表面残留酸素, M : 触媒表面金属

Scheme 提案されている3つのNOx還元機構

例えば、貴金属を使っている場合に直接分解が起きることは否定できません。一方、白金系触媒を使った場合に還元剤が違っているとN₂とN₂Oの比が違ってきます。これは、NOを還元する過程に還元剤が直接関係している証拠だろうと思っています。うまい還元剤さえあればN₂Oの副生の問題は解決できると思います。また、NOとNO₂と酸素を比べればNO₂が酸化剤として非常にいいことは否定できないのでNO₂の関与も無視できません。ですから、3つの機構は今でも生きていていると思っています。

薩摩 賛成です。本質的には同じような反応経路を通っていても、触媒によって吸着種などの見え方が違っていたので、当時諸説紛々だったように思います。例えば、ゼオライトですと炭化水素中間種はあまり見えないけれど、アルミナでは反応場が塩基性になるからアセートなどが見えやすくなる。また、元素によって反応のどのステップを促進するかが違ってきます。このため触媒によって実験結果が少しずつ異なるけれど、基本的にはこの3つの機構が複合して起こっていると思っています。

浜田 1番目と2番目の機構は似たところがありますね。含窒素中間体ができる機構です。3番目の機構というのは、主反応はNO分解で、その際、表面の酸素をとるために炭化水素が効いているという機構です。



薩摩 篤(名大): 分光学的手段を用いて、deNOx触媒反応のメカニズムの解明を進めるかたわら、銀アルミナ系触媒を見出す。現在も、学の立場から、deNOx触媒に留まらず、環境触媒全般に従事。

菊地 岩本先生の触媒の反応と我々のやっているメタンで選択的にいく反応は、当然反応機構が違うと思うのです。ガリウムゼオライトを使った場合、非常にきれいだったのは、メタンの燃焼が全然起こらない温度でNOが選択的に還元されることですね。燃焼が全く起こらない温度でNO₂を経由する還元反応の量論式が書けるのです。そのくらい選択的にいきますから、メタンの場合には間違いなく2番目の機構だと思っています。

大塚 都市ガスの中にはC1からC4くらいまでの飽和炭化水素しか入っていないわけですから、我々の場合は、これらを還元剤としてやりたい。メタンはさておいて、まずプロパンから検討を進めたわけです。銅系はドライ条件では非常によかったのですが、水蒸気が入ると選択性が低下しました。炭素鎖の短い飽和炭化水素では銅系は難しいなと、それからは周期表を全部埋めていくような、こんな金属は実際使えないだろうというのまで全部やりました。

コバルトがいいというのはAir ProductsのArmorがやっていました。コバルトは短い飽和炭化水素でも選択性がよかったです。あとはゼオライトの種類をいろいろ検討し、初期活性というよりむしろ耐久性の観点からベータゼオライトがよかったと判断されました。その理由は、SO_xにより細孔内の拡散が阻害される条件でも、ベータの三次元細孔構造が使えると考えております。

脱アルミ抑制効果などは検討していませんでした。SO_xのブロックに対して強いということで、ベータとZSM-5とモルデナイトを比較すると、モルデナイトは一瞬で、ZSM-5は徐々に悪くなるけれども、ベータは割と安定でした。拡散阻害がある中での拡散性の違いというふうに当時は判断していました。

岩本 今はもうトヨタの吸蔵還元触媒がほとんどのガソリン車に搭載されていますが、Cu-ZSM-5系は別のところの試験でちゃんと10万キロ耐久試験オーケーだったことがあります。大阪ガスの報告でなぜそんなに悪いのか不思議に感じていました。

大塚 我々の場合、還元剤がプロパンという比較的反応性に乏しい炭化水素で、細孔の中の方まで利用する必要があり、SO_xの影響がより深刻だったからかもしれませんね。

松本 (吸蔵還元法を見つけたきっかけは) 触媒の活性評価は普通、エンジンの条件を変えて、定常に達したら温度を変えて、どういう浄化率特性を示すかを見ます。これは、触媒屋の見方です。それだけでやっていたら吸蔵還元は見つからなかったと思いますね。車では最終的にエミッションを測ります。これは、主にエンジン屋の見方です。当時の我々の三元触媒にはランタンが含まれていて、その三元触媒をつけて測定をしたところ、よく見るとどうも加減速のときに定常では見えないようなNO_x浄化が見えたことがきっかけになります。それを追求し実際のモード運転時のNO_xがとれる特性を追求する開発で、吸蔵還元触媒ができたということです。最終的にはその耐久性が一番問題になります。耐久性を何とか当時のレベルで解決できたか

ら世に出せたと思っております。エンジン屋と触媒屋が一緒になって開発を進める良い面が出せたのだと思います。

定常状態じゃなく、非定常で見つけられたというのがやはり吸蔵還元のポイントだったと思うのです。リーンバーンといっても、リーン状態だけで走るわけではありません。加速する場合にはストイキオメトリーの燃焼をするなど、走行の場面に最適な燃焼するように制限されています。

リーンで走った後、加速でストイキになったときNO_xを浄化し、その次リーンになったときに、いきなり浄化率がゼロになるのではなくて、ある程度の時間おくれというのですか、ストイキの活性をある程度保つのが見つかったことがきっかけだと思います。

岩本 学会で松本さんがそういう講演をされていて、小さな変化に気づかれたことが一番大事な点ではないかと思っていました。ボーっと見ているとほとんど無視できる程度の現象ですね。それを拡大したら今の吸蔵還元につながったというお話には本当に感心しました。世界中の自動車メーカーが同じことをやっているはずなのに、誰も気づいていなかったわけですから。

松本 自動車のテールパイプから出てくるエミッションだけを見ていたら全然気づかないですね。過渡的なときに分析計で入ガスと出ガスをきちっと見て、そうしてやって初めて気がつくという部分。そういう実験をやっていたおかげだと思います。

仲辻 我々の方もその過渡的なNO_xレベルの変化を、ロジウム触媒を使って気がつきました。我々が作った触媒を欧州の自動車メーカーに送ってリッチ・リーンサイクルで評価してもらったのです。正直なところ、そんなに多く除去できるはずはないと考えていましたが、結構除去できることがわかり、これは何か起こっていると考えました。ベータゼオライトにロジウムを高分散担持して、リッチ・リーンサイクルで窒素の生成挙動を観察していますと、NO_x吸蔵型触媒はリッチ域で窒素が出てリーン域では全く出ないのですが、我々の触媒はリーン期に窒素を生成することを見つけました。これは吸蔵還元触媒とは全く違うメカニズムで進行していることに確信を持ちました。先ほどの3番目のメカニズムとある意味では同じだとも思いますが、過渡的にロジウム上でNO_xが分解され浄化される。周期を30秒とか1分弱と短くすれば十分に機能することがわかりました。ただ、それを実用的なレベルで評価すると、反応がほとんど進行しないことがわかりました。

それを改善する一つの方法としてNO_xを吸着する材料を入れることを試みました。アルカリ化合物では低温側でほとんど機能しないことも研究の中で明らかとなっていましたので、その有力候補としてセリア系材料を選択しました。ただし、セリアの場合はアルカリ化合物に比べてNO_x吸着量が非常に少ない。それをいかに解決するか。吸着したNO_xをアンモニアに転換して、そのアンモニアを使って気相中のNO_xを還元するのであれば、NO_x吸蔵量は簡

単に言えば半分で済むわけです。そういうコンセプトで、セリアで十分に実用的なレベルまでNOxが除去できるところに至ったということです。

浜田 固体酸系の触媒の場合は、特にアルミナの場合、NOとNO₂の反応性に大きな差があります。NO₂でやるとすごく活性がいい。そうすると、そのNOからNO₂への酸化ステップを促進するものを添加すれば全体の活性が上がることになります。その考え方を実践した例は、御園生先生がNOをNO₂に酸化する働きのある酸化マンガンを物理混合して用いた二元系触媒です。アルミナ系単独の触媒でも、反応機構的に見れば、例えばコバルトの上でNOからNO₂が生成しアルミナの上で還元される機構で反応が進行していると思っています。

薩摩 94年のdeNOxシンポジウムの際に、Naゼオライト上にナイトレートが吸着して、温度に対する挙動が触媒活性と一緒にナイトレートが中間体だというポスター発表をしていました。そのとき難波（征太郎）先生が見に来られて、こんなものでは証明にならないと一喝されました。ちゃんと速度論をやらなければいけないと痛感しました。これが本格的に反応機構を始めたきっかけです。

岩本 そういう厳しいことを言ってくれる人が必要ですね。

「現状について」

薩摩 銀アルミナに対して水素添加すると活性が爆発的に上がる現象に関して開発秘話があります。これは当時東京ガス、現在成蹊大学の里川（重夫）さんが見つけられたものです。里川さんがどういうふう考えていたかというところ、まずガス屋だからメタンを使いたいと頭にありました。ところが、メタンだと煮ても焼いても活性が上がらなかった。だから、そのメタンを水素と炭素に分解してみたらどうだろうか。ちょうど実験室の横の方で燃料電池関係のリフォーミング反応をやっていたので、それで水素を遊び心でちょっと入れてみたのだそうです。そうしたら爆発的に活性が上がった。だから、ちょっとわき目を振って身近にあるものを取り込んだらうまくいったという例が、この銀アルミナの水素添加効果だそうです。

この銀アルミナの水素添加効果が実際に使えるかは、水素をどこから持ってくるかという問題があります。乾電池で動く水の電気分解キットから発生する水素でもNOx転化率向上の効果が見られたので、ある自動車会社に「これ使えませんか?」と尋ねたことがあります。でも、自動車屋さんには余分なデバイスをつけるのは好きではないらしく、このアイデアは却下。例えば水中の不純物でデバイスが故障したら駄目だから。

松本 尿素も問題があると思います。尿素水タンクを搭載するスペースの問題と、お客様に対して燃料以外のものがある一定の間隔で補充していただかなければいかんというのは、非常に大きな障害となります。

薩摩 銀は動きやすいので、長期間使用したとき、あるい

は様々なモードで車を運転したときに、どのようにシタリングするか予想がつかない面がありますね。今まで自動車触媒としてあまり使っていない元素なので、信頼性を考えるとやはり慎重にならざるを得ない。しかしヨーロッパではダイムラーやボルボなどが検討しています。もしかしたら、どこかが実用化するかもしれないですね。

浜田 1990年代、我々のグループはずっと炭化水素SCRの研究をしていまして、その間、メタノール還元剤とアルミナ触媒を使って、定置式ディーゼルエンジンの実証テストもやったことがありました。ただ、ディーゼル車への適用を考えると、特に最近エンジン性能が飛躍的に向上していることと、規制がどんどん厳しくなっていることがあって、触媒に対する要求がすごく大きくなってきています。そうすると、やはり炭化水素SCRでは難しいと次第に明らかになりました。我々のグループでは、何か新たな展開を図らなければいけないということで、別の還元剤をやってみることにしました。まず水素SCRをトライしてみました。その水素SCRについては、多分、一番最初にこの系での選択還元を報告されたのは豊田中研の横田さんのグループだったと思います。それ以来、白金とかパラジウムを使って水素SCRが進行することが報告されてきましたので、その段階で水素は選択還元剤として使えることが明らかになったと思います。我々は、ディーゼル排ガスを常に対象としておりましたので、酸素に加えてさらにSO₂を入れた条件で触媒活性を試験してみました。そうすると、白金とかパラジウムはSに弱いので失活してしまうのですが、イリジウムとロジウム系触媒はSO₂によってNO選択還元が促進され結構いい除去活性を示すことがわかりました。このSO₂の効果については、触媒活性種はイリジウム金属で、SO₂がその表面上で担体に硫黄とSO₃に不均化して、残った硫黄が表面の酸素を消費して脱離することにより、イリジウムを金属状態に保つ働きがあると推定しています。普通はSOxという酸化の働きがあるのですが、この場合はどうも還元する働きがあるらしいと今のところ結論しております。

それから、実用化という観点で言うと、水素はどうやっ



浜田秀昭（産総研）：炭化水素SCR研究の創成期に固体酸触媒を見出したことを皮切りに、現在まで官の立場より一貫してディーゼルNOxの研究に従事。

て作るか非常に問題になります。それに対して一酸化炭素というのは、自動車メーカーの人に聞くと、水素よりは発生は比較的簡単だということです。では一酸化炭素SCRもやってみようということで試験してみたところ、やっぱりイリジウム/シリカ系の触媒が結構いいことがわかりました。イリジウム触媒によるCO-SCRは菊地先生が既に報告されています。我々もいろいろな金属を試験してみたのですが、白金もだめ、パラジウムもだめ、ロジウムもだめでした。今のところ唯一イリジウムだけがCO-SCRに活性を示します。資源的には非常に問題のある金属ですが、基礎的には面白いのでこの研究を続けてきております。

ちょっと皮肉なことですが、軽油中の硫黄分が今どんどん下がっていますね。しかし、この触媒はSO₂があった方がいいので、困ったことになるわけです。そこでSO₂なしでやらなければいけないということで、いろいろな元素の添加を試してみた結果、タングステンやニオブを加えるとSO₂なしでもCO-SCRがうまくいくことがわかりました。現在、NEDOプロジェクトの中で何とか少しでも実用化できないかということを検討しております。ただ、やはり資源量のことがありますので、実用は難しいところもあるといった状況です。

一酸化炭素と水素の共存系での評価もやっています。触媒種によって共存の効果がすごく変わることがわかりました。ある場合は両方ともだめになってしまう。ある場合は相乗効果があるということで、いろいろ違いますね。

岩本 いろいろなことを考えると、本当はどこかでちょっと芽は出ているのですね。見直してみたら、10年前にこんなデータがあったよというのが結構あるのではないかと思います。

大塚 今のアンモニアSCRは70年代半ばに確立された技術ですが、尿素SCRが出るまではどっちかという大型火力発電所とかごみ焼却場くらいに限られていたのが、尿素SCRが出てきたことによってかなり小さいスケールのところまで適用されるようになってきています。実際コストもかなり下がってきており、尿素SCRはガスコジェネでもかなり使われているという現状になっています。

ただ、触媒の研究者の端くれとして見れば、チタニアバナジウムはこの30年間、本質的にそう変わっていません。30年前というのはかなり燃料中の硫黄分も高い時代でしたから、今の低硫黄燃料でこの触媒がベストなのかは考える余地があると思っています。

アンモニアや尿素のSCRが出てきたことによって、規模の小さい発生源にまで適用できるようになってきていますが、結局、固定発生源の場合は、適用下限より小さいところは燃焼改善だけで対応することが基本になっています。もっと小さいところまで適用できるような技術ということで、まだ炭化水素SCRの活躍できる場所はあると考えています。我々としてはメタンのような簡単に手に入る還元剤でNO_xが還元できれば、脱硝率は半分くらいでもよいから、まだまだ炭化水素SCRに取り組んでいただき



大塚浩文（大阪ガス）：固定発生源対策技術としてのdeNO_x触媒研究に従事。現在も燃料電池などを含めたエネルギーと環境にかかわる触媒技術全般を担当。

たいというのが正直なところ。NO_x除去率が80とか90%といった高い除去率が求められるところは、もう尿素SCRでいこうということになっています。もうちょっと規模の小さい発生源など、むしろNO_xを下げるのがまだできていない部分で、たとえ半分でも脱硝率が得られれば、それもそんなにコストをかけないでNO_xを半分に減らすことができれば、そういうところで活躍できる可能性はあると考えています。

松本 現在私たちは、吸蔵還元触媒をディーゼル用に修正・改良しています。低温側で活性の高い金属を入れています。大きなトラック系になってくると、尿素SCRも視野に入ってくると思いますが、小さな乗用車系まで尿素タンクを入れないといけないことになると、かなりの障害があります。吸蔵還元触媒そのものにしても、もっと浄化率を上げてエミッションを少なくするという要請は当然あります。

菊地 大塚さんのお話で、バナジウム系触媒の担体でチタニアを使うというのは、もともと硫酸アルミができるから担体としてアルミナは使えないところからスタートしているのですよね。

仲辻 逆にSO₂があることによってチタニアの固体酸性が上がるので、チタニアがベストであると落ちついたんですね。

菊地 燃料中の硫黄分が減ってきた場合には、何かもっといい触媒が出る可能性はあるんですか。

仲辻 Sがなくてもバナジウムの場合は結構性能が出ますね。バナジウムの低担持量の場合は、クリーンなLNGの燃焼ボイラーの排ガスの処理などでは、もともとあったチタニア中にあったSが抜けて、それで性能が落ちてくる。それを補うために、バナジウム高担持量のものを使うのです。そういう意味では、バナジウム・チタニア系というのは変わらないと思います。

岩本 ただ、日産ディーゼルがやっておられるように尿素SCRでは鉄ベータ型になっていますから、車載系では全然違う触媒システムが適用される可能性がありますよね。

仲辻 私はないと思います。それに、非常に小型の場合は別ですけども、大型の火力発電所のボイラーは変わらな

いですね。

菊地 アンモニアSCRはもうやることがないかと思ってはいたけれど、燃料の事情とかいろいろ変わってくると、さらに高性能な触媒の研究というのは可能かもしれないですね。

岩本 ディーゼル排ガス処理では低温化が問題じゃないですか。

仲辻 バナジウムでは結構低温性能が出るのですよね。もちろん150℃くらいは必要ですが、200℃くらいあれば十分出ます。ごみの焼却炉の排ガスの温度というのは200℃下回っているのですが、それでもバナジウム系で十分走っています。

岩本 吸蔵還元はNOが硝酸塩とか亜硝酸塩になる無機固相反応ですね。ディーゼル排ガスの150から200℃という低温でこのような固相反応が可能かどうか。

松本 200℃はかなり厳しい領域になりますよね。

岩本 吸着だけだと、表面積で稼いでしばらく持たせることはできても、本質的に無機固相反応だからアイドリング時とかはちょっときついなと思いついていました。

松本 その部分もありますし、もっと問題なのは、その還元のための活性ですね。だから、ディーゼルは非常に難しい。

岩本 おっしゃるように、触媒再生のための700℃という温度はディーゼル排ガスでは達成できない温度ですから、わざわざ何か噴射するか、外部から加熱するかどちらかです。吸蔵還元はすごくいい方法なのですが、ディーゼルに適用するとなったら、クリアしなければいけないことが結構多いかなと思います。

松本 温度を上げるためには余分な燃焼をさせるモードが必要ですので、そこを改良する要請はありますね。吸蔵だけでなく還元しないとまたサイクルが回りませんので。

仲辻 (*in situ*アンモニアSCRに関して) さっきもちょっと申し上げましたように、もともとはロジウムをベースに考えていました。ロジウムベータで過渡的に還元剤がない条件で窒素を生成する。そういうことをベースにして、吸着剤としてセリアを使い、さらに白金アルミナを使うシステムで三元系触媒を、リッチ・リーンサイクルでまず試験をしました。この触媒でも、リッチ期後にリーン期で窒素が出てくるのが確認され、さっきのNO_x吸蔵触媒とは全く違うという方式がとれそうだと考えました。しかし、実際の浄化性能としてはまだまだレベルが低かった。セリアはアルカリ金属化合物に比べるとNO_x吸蔵量は少ないので、それを補う1つの方法として酸素貯蔵機能(OSC)を使って、ある程度酸素を吸蔵しながらリーン域でのロジウム上のNO還元を保持できないかというようなことを考えてみました。

ところが、OSCの酸素バルク全体を考えてみたところで、機能するはずがない。それからNO_x吸着容量という点から考えてもシステムとしてうまくいきそうにないということで、次に考えたのが、アンモニアを排ガス中の



仲辻忠夫(岡山大): 固定発生源から自動車まで、国内外の会社、大学、国立研究機関において様々なタイプのdeNO_x触媒の研究に従事。近年では、アンモニア吸着NO_x還元触媒システムを提案する。

NO_xから作り、それを貯めて、それを使って気相のNO_xを還元する方式です。そうすると、セリアの足らないNO_x吸着能でも何とか回るのではないかと考えました。

もう一つは、NO_x吸着量を高める方法として、セリアベースでいろいろな化合物の探索をしました。それから、アンモニアを吸蔵する固体酸についても、チタニアとかジルコニアなどの固体酸系のものを探しました。結局、最終的にはゼオライトになりました。それは、ゼオライトのアンモニア吸蔵量が固体酸の酸化物に比べると数倍大きいということからです。さらに、NOをNO₂にすることによって吸着量を増やす、そのための材料として白金も入れる。その3つの材料を最初は物理混合したのですが、そうすると、せっかく貯めて出したアンモニアが白金上でNO_xに変換してしまい、N₂Oも結構できることが分かりました。そこで、分離/二層化をしました。下層部に白金を担持したOSC材料で、上層部にアンモニアを吸蔵してアンモニアSCRを進行させるような材料を適当なバランスで配置することで、この問題は解消されました。

アルカリ金属化合物を使っていないので、低温側でかなり性能が出ます。200℃でも、アメリカの新規制を達成できるレベルまでNO_xは除去できることが初期的には確認できました。耐久性の問題は我々の方ではどうしようもないので、自動車メーカーの方で検討され、ある時点で我々の手を離れて自動車メーカーで量産化における技術開発を現在も進めておられるということです。先ほど薩摩先生から、水素はどこから得られるのかというコメントがありましたが、ここでは水素はオンサイトでつくっています。一酸化炭素と水を使って、シフト反応で水素をつくる。確かに、200℃以下の低温側で非常にできにくい。それが250℃くらいになると、我々がやっていた触媒系ではある程度水素ができて、それでアンモニアができることを確認しました。その後、開発が継続され、より低温側でこの反応が起こる触媒が多分できていると思います。

岩本 吸蔵還元触媒でもリッチパルスをふいた瞬間は結構アンモニアが出ますよね。現象的には、それとは関係ある

んですか。

仲辻 現象的には確かに似ています。しかし残念ながら、吸蔵触媒ではアンモニアを使えない。貯まらないのです。それともう一つ違うのは、非常に強いリッチであればNOx吸蔵触媒もアンモニアができるのですが、緩いリッチだとできないですね。それと、窒素の生成パターンが全然違います。我々の触媒系では、リーンで窒素が連続的にできます。NOx吸蔵システムではリッチの一瞬にできるだけです。もちろん、後ろにゼオライトを備えて、リーンになってそれを利用してNOxを除去することも考えられますけれど、NOx吸蔵触媒の場合は、基本的には前でNOxをとってしまっています。後ろへは流れて来ないんですね。NOx吸蔵還元でもアンモニアは発生しますが、それを見ながらアンモニアを利用しなかったわけですね。それはアンモニアを意識的に使ったという、さっきのNOx吸蔵触媒の話じゃないですけども、私たちはアンモニア発生に注目し、それを意識的に使ったわけです。

「貴金属使用量低減について」

松本 車1台当たりの貴金属使用量からするとディーゼル車は多いです。だから、ディーゼル車が増えると貴金属使用量という問題点は大きくなってしまいます。いまのディーゼル車に使っている貴金属を減らしていくことは大きな課題だと思います。もちろんガソリン車も当然ですが、ディーゼル車の場合には酸化触媒の機能ももちろんありますし、NOx吸蔵還元のための貴金属も必要になってきます。アンモニアSCRでも使うようですから、こういった貴金属の使用量を減らして、あわよくば代替をというニーズは強いと思います。

薩摩 銀が使えたら、資源量も豊富ですし価格も安いのですが、実際に使うかどうかは自動車屋さんの事情にもよりますよね。

松本 そうですね。やはり触媒を使うからには、活性はもちろんですが、自動車で使われる条件で十分な耐久性を持っているとか、有害な物質を排出しないとか、その証明は、特に新規材料を導入する場合は大変だと思いますね。

薩摩 低温で使えれば銀は可能性があります。水素を入れると200℃くらいから活性が立ち上がりますので、そういう意味では有望だと思いますね。

仲辻 ゼオライトについてはいろいろな耐久試験をやりました。その結果、やはり劣化はある程度避けられない。ただ、ディーゼルエンジンはどんどん進化しており、熱効率がまだまだ上がりそうです。そうなると、排ガスの温度がさらにまた下がってくることから、ゼオライトでもある程度使える目処は立ったと考えました。我々が開発した触媒については、ゼオライトについても水熱耐久性の高い材料開発が進んでいますので、大丈夫でしょう。

岩本 私どものメゾポーラスシリカのターゲットはディーゼル排ガスです。この排ガス処理を考えたとき一番効率がいいのは、やはり燃料を還元剤にすることです。私たちが

考えているのは、燃料そのものではなく、エンジンの中で生成した還元剤を使うことです。今のディーゼルエンジンでは1回の爆発行程で5回くらい燃料を噴射する場合があります。最後の5回目はほとんど膨張工程に入ってから噴いています。そうしますと、その噴くタイミングでどういう炭化水素を出すかコントロールできます。先ほどから話題になっている水素も結構できます。燃料中の炭化水素分子をどのくらいの大きさを切断するかもコントロールできます。だから、エンジンの排気ガスの温度が低い場合は反応性が高いエチレンとかプロピレン、高速運転で排気ガスが400℃くらいになるときはそんなに切らずにちょっと難燃性にするとちょうど良い還元剤になる。だから、炭化水素種をうまくコントロールするとディーゼル排ガスのNOx除去ができると思っています。それともう一つ、私たちが今調製しているシリカメゾ多孔体は、600℃に何とか耐えられるようになってきました。ということで、2年ほど前に研究を再開しました。

浜田 ディーゼルの場合、排ガスが低温であることが非常に大きいと思います。自動車会社の人の話では、排気ガス温度が150℃とか100℃とかになってくるとのこと。普通の触媒だとかなり難しいのではないのでしょうか。NOxの反応でクリアできるのは、水素を使った選択還元くらいで、そのほかで考えるとかなり難しく、そこが一番大きいターゲットになるのではないかと思います。

岩本 私も低温が大問題だと思います。150℃程度で何とか安定して動いてくださいと言われても触媒屋としては「ええ!？」という感じですよ。なぜかという、200℃より低温だとNO₂がうまくできないのです。平衡的には低温程有利ですが、実用的な生成速度が出ない。

仲辻 その領域は触媒では無理でしょう。低温側ではそういう触媒的なサイクルではなくて、吸着・吸蔵サイクル除去メカニズムをベースとして使うべきですね。ある程度温度が上がった時点で、例えばそこに吸着したものを使って触媒メカニズムで浄化をする方式をとらざるを得ないと思いますね。

浜田 あと一つは、ディーゼルの場合には燃費とNOxのトレードオフがあります。燃費をいくら悪化させてもいいというのだったら、多分可能と思いますが、燃費のペナルティーを受けずにNOxを減らすというのはかなり難しい。特に、NO還元にはやはり何らかの還元剤が必要ですよ。還元剤をどうやってつくるかというのは非常に大きな問題ですね。

岩本 私が先ほど説明したのは、「燃料を1%使わせてください」ということです。何にもなしで「どうにかしてくれ!」と言われても、「そんなものない!!」とお答えするしかない。

松本 ないと言っていいのですか?冒頭、NO分解がやっぱり……。

岩本 もちろんプラズマ等の他の手段の助けを借りて分解することも一つの方法です。しかし、これは燃料のエネル

ギーを電気等に変換して使っているという意味でやはりエネルギーを消費していますので、純粋な接触分解ではないでしょう。

浜田 今の段階ではNO分解は酸素阻害が激しいので、触媒だけでは多分難しいと思います。そのあたりを何かシステムの工夫してクリアできないかなという気はするのですが、すけれども。

松本 触媒だけではなかなか難しいでしょう。先ほどの低温の話も同じだと思いますが、触媒だけでやれる部分とそうでない部分が当然あると思いますので、そうでない部分をどうやって見つけていくかというのも、触媒分野の知恵で何か出てくればいいと思います。

仲辻 エンジン屋側から言わせると、「NOxも出ないし、パティキュレートも出ないような燃焼ができるんですよ」とのことです。「触媒なんて要らない」と。

松本 ある運転領域ではですね、それでは車にならないので。

浜田 昔、我々がNOx研究を始めたころにもディーゼルNOxが問題になっていて、そのときから触媒がないと多分うまくいかないだろうと言われていました。その後エンジンが改良されて、結局触媒なしでうまくいきました。今の状況でもやはり触媒なしだとポスト新長期を達成するのは無理だと言われていますが、エンジンの方が改良していますから、本当にNOx触媒を使えることになるのかは心配なところですが、やっぱり頑張らないといけないという印象を持っています。

松本 触媒開発がどこまでいくかということに大きくかかっている、三元触媒だって開発されたからガソリン車の現状になったわけですね。もし三元触媒ができていなかったらどうなったかということですね。エンジン改良できるところに落ちついていたでしょう。ディーゼルもそのNOxを解決できないいい触媒ができたなら、当然使うようになると思いますね。

菊地 今の三元触媒には成分がどのくらい入っていますか。

松本 そんなに多くはありません。貴金属として使われているのは3種類だけです。白金とパラジウム、ロジウムしか使われておりません。いろいろなその組み合わせがありますが、ロジウムは必須に入っていると思います。白金かパラジウムか、両方使うかは使い方によって場合があると思います。あと、酸化物で使われているのは、アルミナがメイン材料だと思います。あとセリア、その添加物としてのジルコニアとかランタナとかがあります。

菊地 石油化学などで工業化されたプロセスの触媒は、そんな単純なものはないですね。非常に複雑なたくさんの成分からなっています。SOHIO触媒なんて30種類くらい成分が入っていて、寿命が安定したものができている。そういう意味からいくと、ゼオライトに何か金属をくっつけただけではとても実用化は難しい気がする。使える触媒というのは、そのくらい性能アップを繰り返してよくなって



松本伸一（トヨタ自動車）：自動車排ガスに対するdeNOx触媒の第一人者。リーンバーンエンジン用の吸蔵還元法を実用化し、現在もディーゼル排ガス用触媒の研究に従事。

きていると思いますね。三元触媒も実用化されているのは、それなりにいろいろ成分を検討された結果じゃないかと思うのですが。

松本 成分は当然いろいろ検討しますが、最終的に製品として出すときに、それが使える元素か使えない元素かというところで縛りがあると思うのです。そういう意味で、今現在そんなに多くの元素を入れているわけじゃないのです。むしろ、今言ったような単純な材料系でいかに工夫するかということが重要かと。その辺が一般の工業触媒と自動車触媒の違う部分かという気がしますね。

大塚（固定発生源deNOx触媒の課題について）尿素脱硝の登場で規模が小さいところまで使えるようになったのは大変進歩だったのですが、今使えているところよりもっと下まで、今はまだ燃焼の改善だけでやっているところにもやはり触媒の力を発揮できるようにしていければと思います。そういう用途では、脱硝率80、90%といった性能は必要ありません。

菊地 小規模燃焼機器用の脱硝触媒には、現在は規制はないのですか。

大塚 国の大気汚染防止法による規制に加えて、東京とか大阪ですと地方自治体がそれぞれ条例で基準を定めています。国の規制よりもちょっと小さいものまで対象になります。例えばガスエンジンのコジェネで言えば、国による規制は、重油換算35リットル/時以上が対象ですから、110キロワットくらいですが、東京は重油換算5リットル/時、大阪は重油換算10リットル/時以上で対象となります。家庭や商店で使われる中小規模の機器などには、規制はありませんが、業界団体で自主基準を定めているものも多くあります。ただし、そういう小さいものは、今はもっぱら燃焼改善で対応しています。炭化水素SCRが、メタンのようなもので簡単にできれば還元剤を供給する必要がないですし、定置式の場合は、条件的には非常に安定しているケースが多いですから、まだまだ炭化水素SCRの余地があると考えています。

岩本 三元触媒から始まった自動車触媒の歴史の中で、わかっていないことがたくさんあるのではないかという気が

します。例えば反応機構、たくさんの方がやっておられて、それなりにわかってきたこともあります。例えば担体とか還元剤が変わったときに N_2 と N_2O の比が変わる。これがどうしてかとかいうところまで説明がいない。それから、白金を例にしますと、活性点になっている白金の必要最小限あるいは最適な径がどのくらいかというのも結構わかっていないのではないのでしょうか。モデル触媒の検討で、白金粒子の径によって活性が大きく変わることがサイエンスだったかネイチャーに出て結構話題を呼びましたが、自動車触媒でも本当にそうか、誰もわかっていない。実用触媒としては大きく進歩しているけれど、本当にはわかっていないことが結構たくさんあるのではないかという気がしています。

松本 そういうところをわからせれば、もっと改良の指針が出てくるということですね。

「まとめ：deNOx触媒研究が触媒科学に与えた影響について」

松本 実際に使われているところで、どういう触媒が要求されているのかがわかると思います。だから我々としては、エンジン排ガスをきれいにするというのですから、エンジンの進歩とか使われ方がどう変わっていくとか、そういうところをきちっととらえて、それを触媒の言葉に置き直して触媒を開発していくことに尽きると思います。

それから、三元触媒一つにしてもわかっていないことがまだまだ多いと思います。そのわかっていないことを明らかにして、そこを追求していくというのも、もう一つのアプローチとしては必要であると思います。

大塚 企業における触媒研究の方法に与えた影響という意味で言うと、触媒のキャラクタリゼーションが重要であることが、企業における触媒の開発の中でも認識されたことだと思います。炭化水素SCRで使われた触媒系というのが、分光学的なキャラクタリゼーションに向けた系が多かったと思います。とにかく活性試験やってよかったらいいや、と言っていたのが、企業の研究といえども触媒のキャラクタリゼーションをきちんとやらないとだめですね、ということが十分理解されて、企業における触媒開発研究でもいろいろな分光学的な手法を駆使するようなことが進んだと考えています。

仲辻 いろいろな立場の中で研究をしてきたわけですが、その中で特に感じているのは、触媒というのは定常的な状態が保たれるということではなくて、過渡的にいろいろ変化をする。実際のオペレーションにおいても、過渡的な条件でいろいろ条件変動、反応条件が変動する。そういう中で、どういう触媒をつくり上げていくのか。触媒としてどういう状態にいるのか。要するにキャラクタリゼーションをすること。そういったことが今後非常に重要になってくるのではないかと考えています。

それともう一つは、触媒化学的にいろいろな提案がなされていると思うんですが、それをいろいろ組み合わせて、

システマティックに何か技術を開発するというのも、今後の一つの方向として出てくるのではないかと思っています。

浜田 長い間NOx触媒の研究をやってきて一番感じているのは、実用化というのはなかなか大変だということです。触媒単独の性能だけを上げて実用化するのはかなり難しいと思います。ハードシステムとの連携とか、あるいは他の機能との組み合わせとか、相当考えていかないと、今後の実用化には結びつかないと思います。

私の所属する研究センターでは触媒の開発だけではなくて、触媒を使うリアクターを工夫して、何とかいい性能が出せないか検討しています。具体的には、反応熱をうまく回収するシステムを構築しようとしているのですが、このように触媒以外の考えを入れていかないとなかなか難しいと思います。

薩摩 皆さんが様々な試みをしたから、その波及効果はすごく大きかったと思います。例えばキャラクタリゼーション。岩澤先生が示されたようなD-XAFSやQ-XAFSによるセリア-ジルコニアの挙動解析など、高速な自動車触媒のダイナミクスを観察できる手法が進歩している。また材料では、例えばダイハツのインテリジェント触媒がSuzukiカップリングに有効なことがケンブリッジのグループから報告されています。このように、deNOx触媒の研究から派生して、材料やキャラクタリゼーションが別のところでまた新しい芽を出している事例があります。そういう点で触媒の発展全体に与えた影響も非常に大きいと思います。

菊地 deNOx触媒研究は、触媒学会として非常にたくさんの方が取り組みましたよね。その結果として、御園生先生を領域代表にして重点領域研究が立ち上がりました。あれが触媒学会にとって非常にプラスになったと思います。いろいろな分野の人が加わって、基礎から応用まで、それからいろいろな観点から特殊反応場を見ていこうと、一大集団としてディスカッションでき、いろいろな分野の学問を取り込みました。この効果は非常に大きかったのではないかと。それはこのdeNOx触媒研究に随分生かされていると思います。またぜひああいうものを触媒学会でやってほしいです。

岩本 私はNOx研究をずっとやっていましたが、しばらく止めて最近再開したので、皆さんと見方が違うところがあるかもしれません。今日のお話を伺っていて、いよいよその感を強くしました。研究というのは1歩ずつしか進まないんだということを本当に感じました。例えば、最初に浜田先生が自己紹介のときにおっしゃった、まず銅ゼオライトの再現性を検討され、銀を検討され、ゼオライト単独に移られ、さらに他の酸性化合物に注目された話とかが良い例です。還元剤で言いますと、私たちはメタンはだめだと言っていたのに、メタンもいい系があることが見つかった。そのうち水素も良い場合があることが見つかった。1段ずつしか上がれないのです。また、今や世界中で使われている吸蔵還元触媒ですが、私自身はこれもやはり炭化

水素SCRの一種だろうと思っています。酸化と還元タイミングをうまく切り分けたところがミソですね。

繰り返しになりますが、やはり気づくこと、常識にとらわれないことが大事なのではないでしょうか。セリアは、最初は酸素を出したり入れたりする機能が活性向上に有効ということでしたが、よくよく調べてみると、酸化条件下で白金粒子径を細かくしているなど、全く別の役割が見つかってきました。この結果で、人類は階段をまた一段上がることができました。常識にとらわれないでいろいろ調べていると、面白いことが次々に出てくるなど感じています。このような考え方、研究のスタイル、研究成果は触媒の世界に大きな影響を与えたと思います。自動車触媒は触媒の年間売り上げの約半分を占めます。実業でも学問分野でも非常に大きな役割を果たしていると思います。

私が東工大に移ったときにNOx研究をやめたのは、正直なところ、研究を続けるためのアイデアがなかった。ずるずるやっても仕方がないと思って、ばさっとやめてしまいました。メゾ多孔体の研究をやっている間に、これだったらまたNOxに戻っても少しは新規性を出せるかもしれないと考えたときに再開しました。ですから、ある課題からちょっと離れてみるのも大事ではないかと今は感じています。

司会 今日は本当にいいお話が聞けたと思います。今日知り得た考え方を今後はどう伝えてつなげていくか、我々の重要な仕事だと思います。本当にありがとうございました。

誌上コメント

deNOx 触媒研究で学んだことと今後への期待

御園生 誠 (製品評価技術基盤機構)

80年代は、企業における日本の触媒技術が実を結び世界のトップになった時期だったが、新触媒開発に対する社会の要請の方は、化学産業とともに低迷し、触媒研究者は、飛躍のための方向性を模索していたように思う。私自身は、触媒設計と環境触媒で回生を試みた。後者は、社会に対し触媒の有用性を知らしめるのに好適であろうと考えた。ちなみに、「環境触媒」は、80年代後半に「環境保全触媒」に代えて私が提案した名称である(少なくとも前例は知らない)。1990年、NO除去触媒シンポジウムを発展させた環境触媒フォーラムを有志と立ち上げたが、deNOx触媒はその主要テーマであった。今回の座談会に参加の方々や故乾教授ほかと熱い議論をしたことを懐かしく思い出す。

当時、岩本Cuゼオライト触媒によるNO分解が基礎・応用面で注目されていた。酸素共存下でNOの触媒的分解が難しい理由は、NOがO₂との競争吸着に負けて吸着できないことと、生成する酸素の触媒からの脱離が非常に難しいことの二つであるが、岩本触媒は後者の問題にブレイクスルーをもたらした。残念ながら前者は解決できなかった

のだが、この触媒を実排ガスに適用すると、NO分解ではなく、炭化水素によるNO還元が起って有効になることが分かって研究が急速に活発になった(炭化水素による還元のことは、複数の自動車会社から80年代後半に聞いたが、誰が発見者なのかは知らない)。

我々のグループも炭化水素によるNO還元にもまもなく参入し、20年近く研究を継続した。象をなでる群盲の一人だったと実感するのだが、その間に学んだことは、まず、この反応が還元剤、触媒、反応条件で大きく変化する大変複雑な触媒反応で、環境触媒の特徴をほぼ全て持つことであった。さらに具体的に例をあげると二つある。第一は、NOの還元反応なのに、いったん酸化して反応性(吸着力)の高いNO₂(あるいはその類縁物質)にすることの重要性である。浜田さんたちが最初に示したことだが、我々は結果的にこれを展開することになった。すなわち、NOのNO₂への酸化段階と後続するNO₂と炭化水素(ないしその派生物)との2段階にわけ、二元機能触媒に活路を求めた。炭化水素の側もしつこく調べ、シアン、ニトロ化合物などの生成を見出した。いずれにせよ、多元機能の立場での触媒設計は有効であると今も考えている。

二つめは、環境触媒の耐久性、つまり、ゼオライト骨格とAlの水熱安定性である。ガソリン自動車排ガスの場合、これが解決できず実用に至らなかった。我々は、定置発生源を念頭においたPd触媒、メタン、NO、酸素の系で、耐久性の問題を痛切に経験した。Pd-ZSM-5は、プロトン酸性が高くPd分散度がよいと特異的に高活性で、高温でも活性は全く安定していた。ところが、水蒸気が共存するとPdが凝集し触媒が急速に劣化してしまった。ここで定年となったのだが、多孔質材料の水熱安定性やローカルな化学的性質には、チャレンジすべき多くの面白い課題があると感じた。

さて、今後の展開であるが、環境触媒には、まだまだ大きな夢を持っていいと考える。触媒には得手不得手があるので、何が出来るかよく考える必要はあるだろうが、ニーズは高いままである。例えば、ディーゼル排ガスの処理技術は、今後有無を云わせず開発を要求してくるに違いない。ぜひ、触媒学会あげて対応し答を出して欲しいものである。今回の座談会にもヒントがあるように思う。

deNOx 触媒座談会記事を読んで

難波征太郎 (早大ナノプロセス研究所)

今回の座談会の記事を読んで、14年前の触媒討論会を思い出した。平成6年4月に工学院大学で開催された第73回触媒討論会では、2件のR&D講演、「窒素酸化物の低減」と「R&D」の平行セッション、およびシンポジウム「NOの選択的還元—実用はどこまで追ったか、どうやって追れるか」が行われた。「窒素酸化物の低減」のセッションでは13件の口頭発表と9件のポスター発表が18の研究グループによりなされた。これは18以上のグループがNOx関連の研究を行っていたと言うことであり、C1化学

以来の大人気のテーマであった。シンポジウムでは、(東大工)御園生、(トヨタ自動車)松本、(大阪ガス)岡田、(北大触媒セ)岩本(敬称略、所属は当時のもの)による4件の講演と、筆者と丹羽先生の司会による総括討論が行われた。このテーマに関する研究を行っていない二人が司会者に指名されたのは若干不思議であったが、公平な討論を心がけようとした討論会委員長のお考えだったと推察される。

総括討論では、筆者が前半の「炭化水素選択還元反応の反応機構」を主に担当し、丹羽先生は後半の「実用化の条件と今後の課題」を主に担当した。当時の反応機構は十人十色であり、討論は百家争鳴状態であった。しかし総括討論の報告(難波, 丹羽:触媒, 36, 289 (1994))にあるように、ほとんどの機構は、①炭化水素の部分酸化中間体がNOと反応する、②NOの酸化により生じるNO₂が炭化水素と反応する、③反応は触媒金属のレドックスにより進行する、の三つに大別された。14年経過した現在でもこの三つのキーワードすべてが健在であることが座談会で指摘されている。しかし、反応機構に関する研究は著しく進歩しており、以前に比べて理解の程度ははるかに深くなっていることが分かる。また14年前にはなかった「吸蔵還元」という手法は、今日の進歩を如実に表しているといえよう。以前に比べれば研究グループは半減したと思うが、実力派揃いであり、ディーゼルエンジン排気ガスの浄化のための優れた環境触媒の出現も間近のような気がする。

座談会の印象

丹羽 幹 (鳥取大工)

岩本先生, 才気煥発。まことに貴重なコメントばかりで、読んでいて面白いより、ありがたく感じる。また、たいへんにいろいろなことを詳しくご存知ですね。いかにも、さまざまな情報が入りやすいお立場とわかります。

薩摩先生, なかなか的確なコメント感心しました。もともとIR測定に強い上に、これをKineticsで理解するという大変に優れた研究方法が使われています。

松本さん, トヨタはこういう人を持っているからいいものができるのでしょうか。非常に論理的な考察がなされています。また、金属とディーゼルを狙ってやられていることは良くわかりました。しかし、自動車のエンジンの開発は目を見張るものがあります。触媒が車でどう使われるか、それはエンジンの開発と密接に関連しますね。もっとも的確な判断をできる立場ですから、有利です。

浜田さん, もっとも多いデータにもとづいた正確な議論には圧倒されます。これだけ誠実に進められた方も他にはいません。Sに関する議論などは、勉強不足のわたしに大変参考になりました。最後に自動車のほうで触媒が使われるかどうか心配されていますが、お立場はわかりますが、きれいな排ガスしか出なくなったら、それはそれでよいと思います。

仲辻さん, この方が学会に来られないというのはまったく寂しいことですね。これだけの経験と知識をこの分野で持っている人はそれほど多くないはず。提案された触媒系は、今まで聞いていませんでした。面白いですが、かなり複雑な印象です。また中でゼオライトの耐水熱性のことをいっていますが、うまくいっているのですしたら、本当に負けました。うちの研究室の学生が二人フィンランドで仲辻さんのお手伝いをしていたというのに、彼らはまじめにも、何も私には教えてくれなかった。

大塚さん, 別の分野でご活躍の特徴があります。汎用性の高いものを狙ってやっておられるところは非常に参考になりました。NO_xの触媒が使われるところは他にもたくさんあり、車だけではないと痛感させられた。

私の場合、冒頭にもある討論会のシンポジウムを難波先生と司会をしたことがきっかけになり、NO_xの研究をやりました。もともと触媒燃焼の研究をしていましたし、ゼオライトの酸点に強い興味がありましたので、Pd/zeoliteでメタンを還元剤とする研究をしました。とくに水による活性低下の抑制というのを目標としましたが、一言で言うとうまくいかなかったですね。PdOのような孤立種がHZSM-5のBrønsted酸点上で安定化し、これが選択反応の活性種ですが、この酸点というのがいかにも特殊で、いまだに正体不明です。PdをWO₃/ZrO₂に担持すると水につよい触媒となり、ヘテロポリ酸に担持すると200°C程度の低温でもNOの還元活性をもち、おもしろいですが、いずれも十分な活性となりませんでした。今回の対談でもつくづく思います。こういう環境触媒の場合、実際に使われているところの状況を知らないやっていると無駄になります。反対に、いろいろとわかっていけばそれなりの使い道もあるということです。だから、今回のような情報のやり取りは本当に貴重です。触媒学会としてもこういう機会をもっとふやしていくと、学校、会社のどちらにとっても刺激になります。これは、久々の大ヒットです。

(参考) 窒素酸化物除去触媒に関する記事

- 1) 「NO_x除去技術の最近の進歩」岩本正和・水野哲孝, 触媒, 32 (7), 462 (1990)
- 2) 「炭化水素類を用いるNO_xの選択的接触除去技術の進歩」浜田秀昭, 触媒, 33 (5), 320 (1991)
- 3) 「NO_x除去触媒の最近の進歩」菊地英一・余語克則, 触媒, 35 (8), 530 (1993)
- 4) 「総括討論から診た触媒討論会シンポジウム『NOの選択還元—実用にとどこまで迫ったか、どうやって迫るか』」難波征太郎・丹羽幹, 触媒, 36 (4), 289 (1994)
- 5) 「ゼオライト触媒によるNO_x除去」岩本正和, 触媒, 37 (8), 614 (1995)
- 6) 特集「最新NO除去触媒の実用化研究」, 触媒, 39 (3) (1997)
- 7) 特集「最近の自動車排ガス処理技術」, 触媒, 45 (3), (2003)
- 8) 「インテリジェント触媒—不老不死の賢者の自動車触媒—」田中裕久・上西真里, 触媒, 45 (4), 282 (2003)
- 9) 「自動車排気用Pt触媒の粒成長抑制機構と再分散」長井康貴, 触媒, 49 (7), 591 (2007)
- 10) 「環境浄化触媒—90年代から現在そして未来」薩摩篤, 触媒, 50 (1), 25 (2008)