

1 B 08  
(B 1)

# 水素添加による銀アルミナ触媒の 尿素・アンモニア脱硝活性の向上と作用機構

清水 研一・薩摩 篤

名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

尿素またはNH<sub>3</sub>によるNO選択還元に対するAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活性は水素添加により飛躍的に向上する。本系は高SV条件下、広い温度域で高い脱硝率を示し、高いN<sub>2</sub>選択率、耐SO<sub>2</sub>性を有することから、実用性の高いディーゼル脱硝プロセスである。速度論解析、ESR、in situ UV-visにより、本系における反応機構、活性種の構造を検討し、水素添加により生成するAg<sub>n</sub><sup>δ+</sup> clusterとO<sub>2</sub><sup>-</sup>を活性種とする促進機構を提案した。

[主張したい事項] (1) 本触媒系の極めて高い脱硝速度、N<sub>2</sub>選択率、耐久性、(2) 水素の役割の本質はAgのレドックスを通じて酸素分子を還元的に活性化させる点にある

## 1. 緒言

尿素によるNO選択還元(urea-SCR)によるディーゼル脱硝が実用化されている<sup>1)</sup>が、技術の普及には装置(触媒層、尿素タンク)の小型化が必須である。Urea-SCRシステムでは、固体酸を前段に備え尿素的加水分解によりNH<sub>3</sub>を生成させた後、NH<sub>3</sub>-SCR用触媒で脱硝を行う<sup>1-4)</sup>。Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の炭化水素脱硝(HC-SCR反応)<sup>4,8)</sup>及びNH<sub>3</sub>-SCR<sup>9,10)</sup>に対する活性は、水素の微量添加により著しく向上する。我々は<sup>6,7)</sup>、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でのH<sub>2</sub>-HC-SCR機構を詳細に検討し、水素効果の本質はAgのレドックスを媒介したO<sub>2</sub>の還元的活性化にあることを報告したが、NH<sub>3</sub>-SCRにおける水素の作用機構は不明な点が多い。本研究では、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が微量水素共存下でのurea-SCR(H<sub>2</sub>-urea-SCR)に対して極めて高い脱硝性能を示すことを見出した。また、H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCRをモデル反応とし、種々の分光法により本系における活性種構造と反応機構を決定し、水素の役割を議論する<sup>11)</sup>。

## 2. 実験

担持Ag触媒(Ag(*n*)/MO<sub>x</sub>, *n*=Ag含有率(wt%), MO<sub>x</sub>=担体酸化物)は担体に硝酸銀水溶液を含浸後、550°Cで焼成して調製した。各測定の前に再度550°CでO<sub>2</sub>(10%)処理を行った。反応はHe希釈した混合ガス(0.1% NO, 0.1% NH<sub>3</sub>(0.05% 尿素), 10% O<sub>2</sub>, 0.5% H<sub>2</sub>)を触媒(10-50 mg)に総流量=100 ml min<sup>-1</sup>で流通して行った。拡散反射UV-vis測定はin situセル(VHR-630, 日本分光)に触媒(50mg)を入れ、反応実験と同組成のガス流通下で測定した。ESRは流通系での前処理後、大気に曝さずに77 Kで測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 水素共存下の尿素SCR特性

各種Ag触媒によるurea-SCRに対するH<sub>2</sub>添加効果を検討したところ(Table 1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMFIゼオライトを担体とした場合に大幅にNO還元率が向上した。なかでもAg(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はH<sub>2</sub>-urea-SCRに最も高活性であり、300°CでのNO還元率は既存触媒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>担持チタニア)を上回った。Fig. 1に高SV条

件(SV=380,000h<sup>-1</sup>)でのAg(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の脱硝特性を示す。本触媒はH<sub>2</sub>-urea-SCRに対し広い温度域(300-500°C)で80%以上のNO除去率を示した。N<sub>2</sub>O生成は確認されず、NOが選択的にN<sub>2</sub>に還元された。Richterら<sup>9)</sup>が報告したように、Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCRにも高活性を示し、尿素を用いた場合より高いNO還元率を示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の固体酸は尿素的加水分解能を有することを考慮すると、H<sub>2</sub>-urea-SCRにおいて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面で生成したNH<sub>3</sub>を還元剤とするH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCRが進行していると考えられる。

Table 1 H<sub>2</sub> effects on NO conversion to N<sub>2</sub> in urea-SCR.

Catalyst	H <sub>2</sub> =0.5%	H <sub>2</sub> =0%
V(4)-W(10)/TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	29	29
Ag(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	90	0
Ag(3)/MFI <sup>b</sup>	61	18
Ag(3)/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	3	0
Ag(3)/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0	0

<sup>a</sup> T=300°C, GHSV=380,000 h<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> T=350°C, GHSV=75,000 h<sup>-1</sup>.

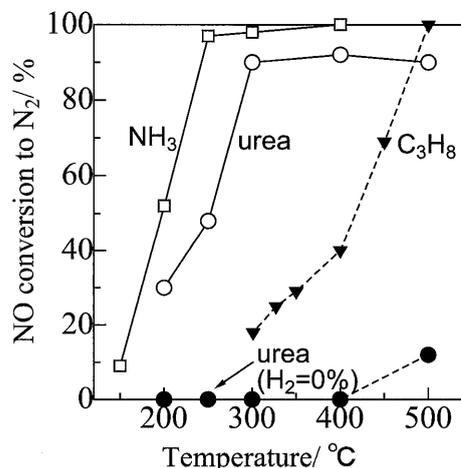


Fig. 1 SCR by various reductant with 0.5% H<sub>2</sub> over Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SV=380,000 h<sup>-1</sup>)

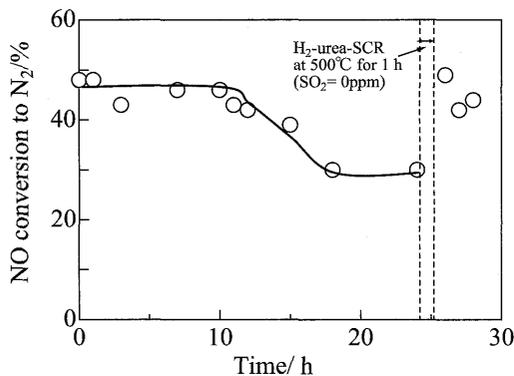


Fig. 2 H<sub>2</sub>-urea-SCR with 50ppm SO<sub>2</sub> by Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 250°C (GHSV= 380,000 h<sup>-1</sup>).

Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR においても高温領域(400°C以上)で NO 除去能を示すことから、エンジンの運転状態による還元剤の変更が可能である。例えば、エンジン起動時等に排ガス温度が低い場合は尿素を添加し、高温条件に移った時は排ガス中の未燃炭化水素を還元剤とすることで、通常の urea-SCR に比べて尿素消費量を低減することも可能となる。

低温(250°C)で SO<sub>2</sub>(50 ppm)共存下での H<sub>2</sub>-urea-SCR における経時変化を測定した (Fig. 2)。Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は非添加時の NO 除去率(48%)を 10h 維持した後、徐々に劣化したが、触媒を 500°C で H<sub>2</sub>-urea-SCR 条件に曝すことにより初期活性が回復した。SO<sub>2</sub> 共存下での urea-SCR 中に生成する(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が触媒毒となりうる<sup>3)</sup>ことから、上記結果は Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に蓄積した(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> による劣化と、その熱分解による活性の回復として理解できる。

### 3.2. 活性 Ag 種の構造

H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR をモデル反応とし、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ag=0~3wt%)における NO 還元活性と反応中の Ag 種の構造の関係を検討した(Fig. 3B)。NO 還元速度は、担持量の増加に伴い増加した。Ag=0.5~2 wt%の範囲で担持量に対して 2.7 次の依存性で速度が増加したことから、単核ではなく複核の Ag が活性種であることが示唆される。同一条件下における in situ UV-vis 測定を行った。

Fig. 3A に Ag(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結果を例示する。O<sub>2</sub> 前処理中及び、H<sub>2</sub> 無しでの NH<sub>3</sub>-SCR 反応中には、Ag<sup>+</sup>種に帰属される吸収帯(ν<sub>max</sub>>35000 cm<sup>-1</sup>)<sup>8)</sup>のみが観測されたが、H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR 反応中では、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster (ν<sub>max</sub>=28600 cm<sup>-1</sup>)<sup>8)</sup>に帰属される吸収があらわれた。Ag=0~3wt%の各試料についても同様の測定を行い、差スペクトル(Fig. 3A, d)における吸収帯(ν<sub>max</sub>=28600 cm<sup>-1</sup>)の面積より、反応中の Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster の相対量を求め Ag 担持量に対してプロットした (Fig. 3B)。Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster 量は NO 還元速度と類似した担持量依存性を示した。NO 還元速度は Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster 量に対してほぼ直線的に増加した(Fig. 3C)。一方、H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR の定常状態に水素供給を停止すると、NO 転化率、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster の吸収強度は H<sub>2</sub> 添加前のレベルまで減少する。以上の結果は、H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR 反応中に Ag<sup>+</sup>種の水素還元で生成する Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster が本系における活性種であることを示唆している。

### 3.3. 水素の作用機構

Fig. 4 に Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での NH<sub>3</sub>-SCR 反応と NH<sub>3</sub>酸化反応のアレニウスプロットを示す。NH<sub>3</sub>-SCR における NO 還元速度は H<sub>2</sub> 添加により大幅に増大し、例えば 200°C における NO 還元速度は 600 倍となった。NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> 反応における NH<sub>3</sub> の N<sub>2</sub> と NO<sub>x</sub>

への転化速度を測定したところ、H<sub>2</sub> 添加により 400°C 以下での NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> 反応速度が増加し、活性化エネルギーは 165kJ/mol から 22 kJ/mol に減少した。水素が NH<sub>3</sub> の酸化的活性化を促進することがわかった。

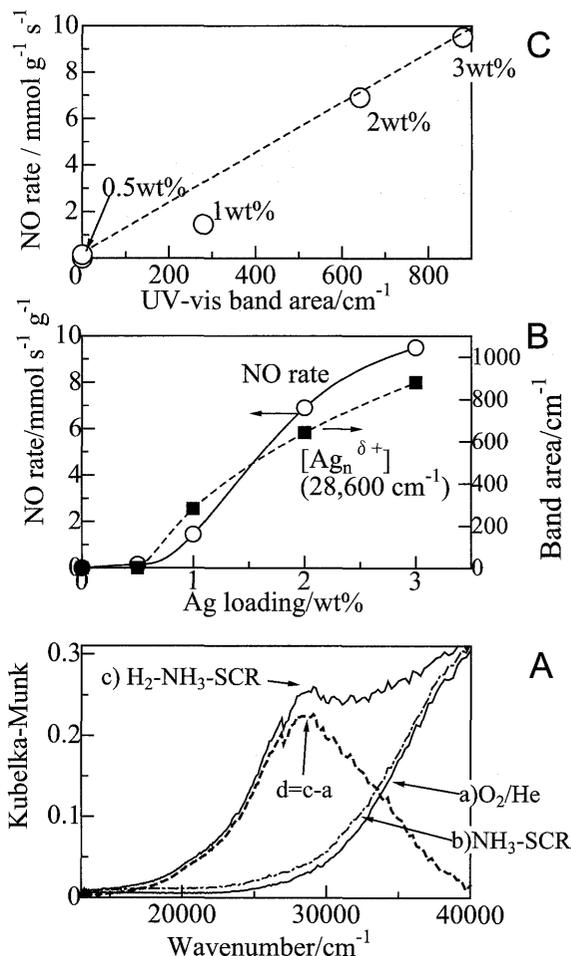


Fig. 3 (A) In-situ UV-vis spectra at 150°C for Ag(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (B) Relative amount of Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> during reaction vs Ag loading. (C) Rate vs relative amount of Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>.

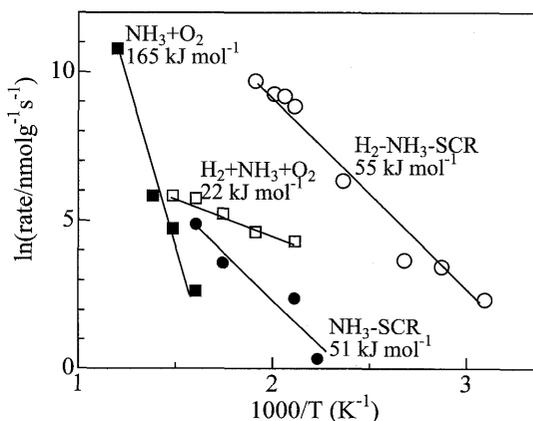


Fig. 4 Arrhenius plots for various reactions by Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

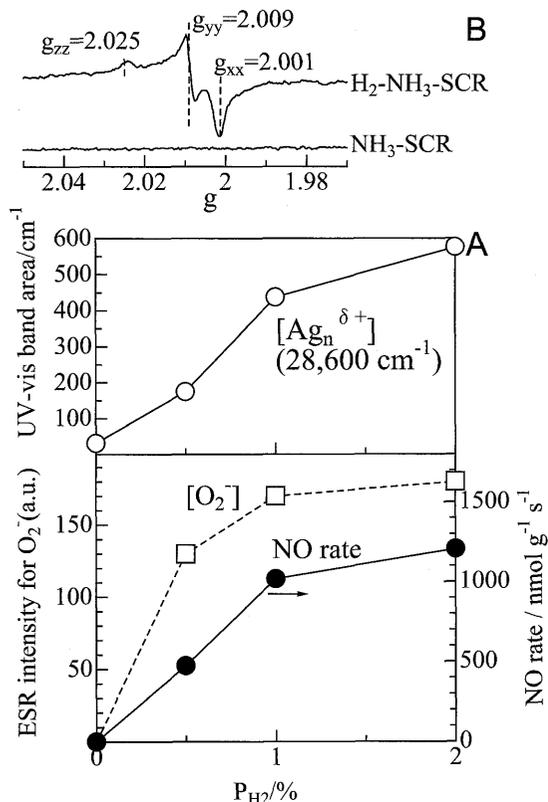


Fig. 5 (A) Rate and relative amounts of  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  and  $\text{O}_2^-$  on  $\text{Ag}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs  $P_{\text{H}_2}$  (150°C). (B) ESR spectra (77 K).

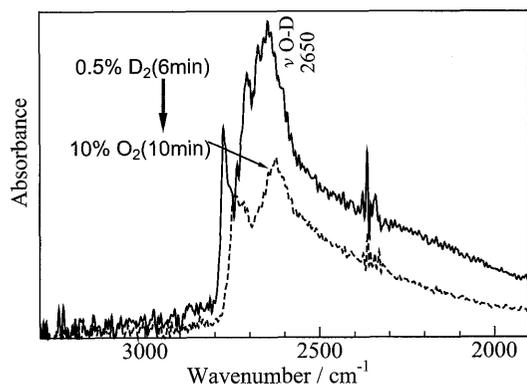


Fig. 6 IR spectra of  $\text{D}_2\text{O}$ -pretreated  $\text{Ag}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$  at 300°C.

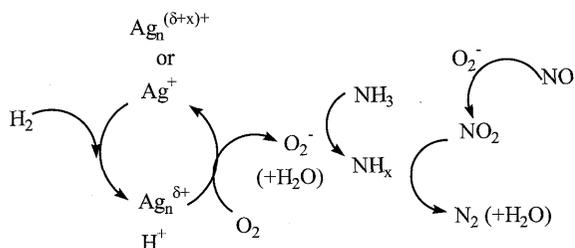


Fig. 7 Mechanism of  $\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$  on  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

反応中の活性酸素種を検討するために、ESR 測定を行った。Fig. 5B に、NH<sub>3</sub>-SCR または H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR 反応条件下(150°C)に

Ag(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を曝した後、反応ガス存在下で冷却した試料の ESR スペクトルを示す。H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR 反応後の場合のみ O<sub>2</sub><sup>-</sup>ラジカルに帰属されるシグナル<sup>12)</sup>が観測された。O<sub>2</sub><sup>-</sup>は H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 処理後の Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上にも生成する<sup>7)</sup>。一方、酸化前処理後の Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 0.5% H<sub>2</sub>/He を流通させると、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster の UV-vis 吸収が現れ、その強度は O<sub>2</sub> 流通下で減少する<sup>7)</sup>。IR 測定(Fig. 6)より、D<sub>2</sub>O 処理(550°C)後の Ag(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に D<sub>2</sub> を流通させると酸性 OD 基の吸収(2650 cm<sup>-1</sup>)が生じ、その強度は O<sub>2</sub> 流通下で減少した。以上の事実は、Ag<sup>+</sup>と H<sub>2</sub>の反応により生成する Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster とプロトンが O<sub>2</sub>を還元し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>中間体を経て Ag<sup>+</sup>と水を生じることを示唆する。

H<sub>2</sub>分圧=0~2%における H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR 反応(150°C)後の ESR 測定より O<sub>2</sub><sup>-</sup>のシグナル強度を求め、O<sub>2</sub><sup>-</sup>の相対量を H<sub>2</sub>分圧に対してプロットした (Fig. 5A)。一方、反応実験及び in situ UV-vis より同様の H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR 条件下における NO 還元速度、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster 量の H<sub>2</sub>分圧依存性を検討した結果も Fig. 5A に示す。NO 還元速度、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster 量、O<sub>2</sub><sup>-</sup>量は H<sub>2</sub>分圧に伴い増加した。この結果は、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster と、O<sub>2</sub><sup>-</sup>が H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-SCR における重要な活性種であることを示している。

NH<sub>3</sub>の酸化的脱水素により生成する NH<sub>x</sub>(x≤2)種が種々の触媒上での NH<sub>3</sub>-SCR における中間体とされること<sup>3,10)</sup>も併せて考えると、Fig. 7 のような触媒サイクルが提案できる。Ag<sup>+</sup>の水素還元により生成する Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> cluster とプロトンが、O<sub>2</sub>を O<sub>2</sub><sup>-</sup>に活性化し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>が NH<sub>3</sub>の NH<sub>x</sub>への脱水素を促進することにより、結果的に NH<sub>3</sub>-SCR 反応が促進される。Urea-SCR における水素による促進効果も NH<sub>3</sub>-SCR と同様の機構で理解できるであろう。

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上での H<sub>2</sub>-urea-SCR は高 SV 条件下、広い温度域で高い脱硝率を示し、N<sub>2</sub>O の生成も無く、SO<sub>2</sub> 共存条件下での活性低下も小さいことから、実用性の高い新規ディーゼル脱硝プロセスである。NH<sub>3</sub>-SCR(urea-SCR)系における、水素の促進効果の本質は、HC-SCR における作用機構<sup>7)</sup>と同様に Ag のレドックスを媒介とした O<sub>2</sub>の還元的活性化にあることが明らかとなった。

#### 4. 文献

- 1) 平田公信, 触媒, 48, 593 (2006).
- 2) M. Koebel, G. Madia, M. Elsener, Catal. Today, 73, 237 (2002).
- 3) V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today, 46, 233 (1998).
- 4) F. Klingstedt, K. Arve, K. Eranen, D. Murzin, Acc. Chem. Res. 39, 273 (2006).
- 5) S. Satokawa, Chem. Lett., (2000) 194.
- 6) K. Shimizu, A. Satsuma Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 2677 (2006).
- 7) K. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, A. Satsuma, J. Phys. Chem. C, 111, 950 (2007).
- 8) P. Sazama, L. Capek, H. Drobná, Z. Sobalík, J. Dedecek, K. Arve, B. Wichterlova, J. Catal., 232, 302 (2005).
- 9) M. Richter, R. Fricke, R. Eckelt, Catal. Lett., 94, 115 (2004).
- 10) E. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Richter, R. Fricke, J. Catal., 239, 23 (2006).
- 11) K. Shimizu, A. Satsuma, J. Phys. Chem. C, (2007), in press.
- 12) M. Che and A. J. Tench, Adv. Catal., 32, 1 (1983).