

ディーゼル NO_x 還元触媒として注目される Ag アルミナ触媒Shimizu Kenichi Satsuma Atsushi
清水 研一 薩摩 篤

Keyword

酸化窒素 (nitrogen oxides), 選択還元 (selective reduction), 銀触媒 (silver catalyst), ディーゼル排ガス (diesel exhaust)

日本で燃料電池自動車の研究開発が加熱する一方で、ヨーロッパを中心にクリーンディーゼル車の開発が着々と進行している。日本ではディーゼル乗用車を見かけることはほとんどなくなったが、実はディーゼル車の油井から走行まで (well-to-wheel) の総合エネルギー効率は、化石資源を使う限り水素製造・輸送を含めた燃料電池自動車のそれと同程度であり、ヨーロッパではディーゼル車が CO₂ 削減の本命と認識されている。実際、乗用車の新車登録台数を見てもディーゼル車が半数を超えている。また、植物油などを原料とするバイオディーゼル燃料の研究と試行も進められている。

ディーゼル車の課題

ただし、ディーゼル車は排ガス中に窒素酸化物 (NO_x, NO と NO₂) および粒子状物質 (particulate materials; PM) が含まれるため、ディーゼル車を普及させるにはこれら排ガス成分の浄化技術の確立が必須である。エンジン側ではすでに、(株)デンソーが開発したコモンレール・システムによる超高压および多段階の燃料噴射により、PM と NO_x 発生量の低減、静粛性、パワーアップが実現されており、これがヨーロッパでの飛躍的な普及促進につながっている。ただし、日米欧における排ガス規制強化をクリアするためには排気ガスの後処理技術が不可欠であり、現在研究開発がさかんに進められている。

排ガス処理で鍵となるのは触媒開発である。ガソリン自動車では排ガス中の未燃炭化水素、CO、NO の 3 成分を同時に処理する三元触媒 (Pt, Ph, Pd が活性成分) が用いられている。三元触媒は酸素が数%の濃度で働くが、ディーゼル排ガスのように酸素濃度が 10% 程度と高い雰囲気では未燃炭化水素と CO

の酸素による酸化が優先して起こってしまい、NO の窒素への還元が困難である。

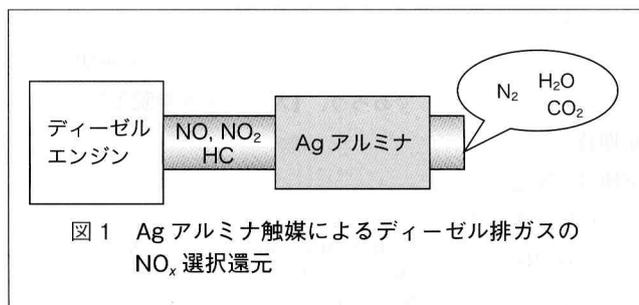
このためディーゼル排ガス専用の触媒技術として、現在①DPNR (diesel particulate-NO_x reduction system) 方式、②尿素選択還元方式、③炭化水素選択還元方式の三つが検討あるいは実用化されている。とくに炭化水素選択還元方式は、排ガス中の未燃炭化水素または燃料を用いて NO_x を窒素まで還元するため、インフラ整備などの問題が少ない理想的な方式とされている。

90 年代に国内外で多種多様な触媒が提案されたが、なかでも Ag アルミナ触媒は反応温度領域が広く、耐水熱性、熱的安定性などに優れることから¹⁾、NO_x 選択還元触媒の有力候補とされている (図 1)。すでに VOLVO 社からは実エンジンを用いたベンチテストの成績が報告されている²⁾。

水素添加による低温活性の劇的な向上

ディーゼルエンジンは排ガス温度がガソリンエンジンより低く、200 ~ 300 °C 程度の比較的低温でも触媒活性が求められる。従来、Ag アルミナ触媒の問題点は低温活性が低いことであつたが、微量の水素を添加することで低温活性が劇的に向上することが里川により見いだされた^{3,4)}。図 2 に示すようにプロパンを用いた NO 還元反応では、Ag アルミナは 300 °C 以下でまったく活性を示さないが、水素を少量 (0.5% 程度) 反応系内に添加すると NO 転化率が著しく向上する。興味深いことに、プロパンの存在しない条件で反応を行っても NO はほとんど還元されないことから、水素は還元剤としてではなく、Ag になんらかの作用を及ぼしてプロパンと NO との反応を促進する働きをしているものと推定される。

この水素添加効果は“hydrogen effect”と呼ばれ、DAIMLER CHRYSLER 社、VOLVO 社などを含むヨーロッパの研究グループでも追試されている。Burch らは還元剤にオクタンを使うと、0.72% の水素添加により 200 ~ 400 °C の広い温度範囲で 90% 以上のきわめて高い NO 還元率が得られることを報告している⁵⁾。水素を添加しなければ 400 °C 以下での NO 転化率は 10% 以下であったことから、水素添加効果がいかに劇的であるかがわかるであろう。



水素添加効果をめぐる議論

現在、触媒開発と並行して水素添加効果の機構解釈が議論の中心となっている。NO_x 選択還元反応は、NO から NO₂ への酸化と炭化水素還元剤のアセテートなどへの部分酸化を初期反応として逐次的に進行し(図3)^{6,7)}、とくに低温では炭化水素の部分酸化過程が律速となる。筆者らは、水素添加による NO 還元活性促進は Ag 表面での炭化水素の部分酸化速度の向上がおもな要因であることを明らかにしている⁸⁾。さらに水素共存下で Ag_n^{δ+} クラスタがアルミナ担体上に形成されることを見だし、これが水素添加効果の原因であると解釈している⁹⁾。

図2に水素共存下での Ag アルミナの紫外可視スペクトルを示す。300～400 nm に観察される吸収は、8 個程度の Ag が凝集した Ag_n^{δ+} クラスタに帰属され、水素による Ag の還元と NO および酸素による酸化がバランスして生じたものである。Ag_n^{δ+} クラスタの形成は水素の共存/非共存に応答して可逆的であり、NO 還元活性の向上と対応する。Sazama らも自家製の *in situ* 紫外可視スペクトル装置で追試を行い、水素共存反応中での Ag_n^{δ+} クラスタ形成を確認した¹⁰⁾。ただし、Ag_n^{δ+} クラスタ形成と NO 転化率の応答に時間的なズレがあったことから、Ag_n^{δ+} クラスタ形成と活性促進は容易に結びつか

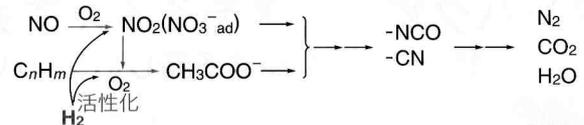
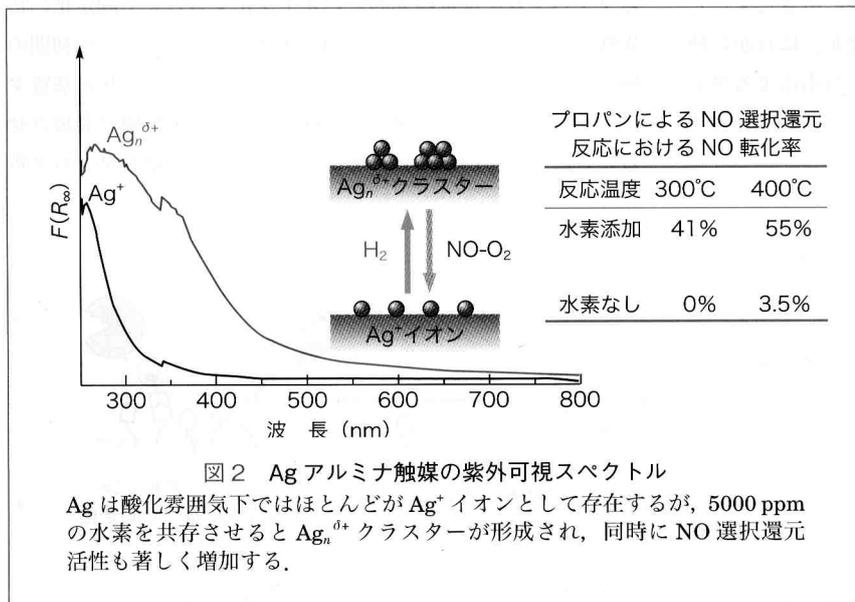


図3 Ag アルミナ触媒表面での NO 選択還元の前反応機構

ないとしている。

また、Breen らの X 線吸収微細構造解析では、Ag アルミナ表面での Ag_n^{δ+} クラスタ (n は約 3) の形成が確認されたものの、水素添加による構造変化はわずかであり、水素添加効果は Ag の構造変化によるものではなく化学的な効果だとしている¹¹⁾。では化学的な効果とはなんだろうか？ Sazama らは過酸化水素を共存させたときに、水素添加効果と同様に NO 還元活性が向上することを見だし、水素添加効果の直接的な要因はヒドロキシラジカルの生成による NO 酸化反応や炭化水素還元剤の部分酸化反応の促進にあるとしている¹²⁾。

議論は発散しつつあったが、最近 Kondratenko らが興味深い報告をしている。彼らは水素還元された Ag 表面では O₂ と NO の解離促進により活性な酸素種が生成することを示した¹³⁾。ここで Ag_n^{δ+} クラスタを部分的に還元された Ag 凝集種であると解釈すれば、各研究者が断片的に観察している現象が「水素添加 → 部分還元した Ag_n^{δ+} クラスタの形成 → 吸着酸素の活性化 → NO および炭化水素酸化の促進 → NO 還元活性の向上」のような一連の因果関係として説明できそうである。

実際のディーゼル乗用車に水素ポンベや過酸化水素を積むことは、いかに触媒活性が高くなるからといっても実用化は無理であろう。しかしながら、水素添加効果の機構解明はディーゼル排ガス浄化技術の大幅な進展に寄与し、クリーンディーゼル車の開発を促進させるものと期待される。

【名古屋大学大学院工学研究科】

- 1) T. Miyadera, *Appl. Catal. B*, **2**, 199 (1993). 2) K. Eränen, L.-E. Lindfors, A. Niemi, P. Elfving, L. Cider, *SAE paper*, 2000-01-2813 (2000). 3) S. Satokawa, *Chem. Lett.*, **2000**, 194. 4) S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B*, **42**, 179 (2003). 5) R. Burch, J. P. Breen, C. J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eränen, F. Klingstedt, L.-E. Lindfors, *Top. Catal.*, **30/31**, 19 (2004). 6) A. Satsuma, K. Shimizu, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **29**, 71 (2003). 7) Y. H. Yeom, M. Li., W. M. H. Sachtler, E. Weitz, *J. Catal.*, **238**, 100 (2006). 8) J. Shibata, K. Shimizu, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2154 (2003). 9) A. Satsuma, J. Shibata, A. Wada, Y. Shinozaki, T. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 239 (2003). 10) P. Sazama, L. Čapek, H. Drobná, Z. Sobalík, J. Dědeček, K. Arve, B. Wichterlová, *J. Catal.*, **232**, 302 (2005). 11) J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C. J. Hill, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4805 (2005). 12) P. Sazama, B. Wichterlova, *Chem. Commun.*, **2005**, 4810. 13) E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Richter, R. Fricke, *J. Catal.*, **239**, 23 (2006).