

特集

選択還元型NO_x触媒における担体およびPt粒径の効果

田辺稔貴，後藤康友，畑中美穂，新庄博文

Supports and Particle Size Effects on Pt Catalysts for Selective NO_x Reduction

Toshitaka Tanabe, Yasutomo Gotoh, Miho Hatanaka, Hirofumi Shinjoh

要 旨

Pt担持触媒による酸素過剰雰囲気での選択的NO_x還元反応に対する担体効果およびPt粒径の効果について種々の炭化水素を還元剤として調べた。C₃H₆などのアルケン還元剤とした反応では、担持されたPtのうち金属状態のPtが活性点として重要であり、担持されたPtをより金属状態に保つSiO₂やzeoliteなどを担体として用いた触媒が高活性であることが明らかになった。また、n-C₆H₁₄などのアルカン還元剤とした反応では酸化物担体の酸点が反応に寄与していることが示唆され、zeoliteやγ-Al₂O₃など強い酸点を有する酸化物を担体に用いた触媒が高活性であることが明らかになった。NO_x還元活性に対する担持Ptの粒径効果は、用いる還元剤の種類によって異なり、アルケン還元剤とした反応では粒径が小さく高分散に担持されたPtが高活性であったが、アルカン還元剤とした反応ではNO_x還元活性に対して最適なPt粒径が存在することが明らかになった。

Abstract

Supports and Pt particle size effects were investigated on Pt catalysts for selective NO_x reduction with hydrocarbons in oxidizing atmosphere. Metallic Pt was found as the important active site of NO_x reduction with alkene. Pt catalysts supported on SiO₂ and zeolites have high activity for NO_x reduction with alkene since supported Pt on them remains as a metallic state even in oxidizing atmosphere. Pt catalysts supported on acidic oxides such as zeolite and γ-Al₂O₃ have high activity for NO_x reduction with alkane. This result indicates that the acidic sites in oxide supports should contribute to NO_x reduction by the activation of alkane.

As for the particle size effects, highly dispersed and small particle size Pt was active for NO_x reduction with alkene while the optimum Pt particle size existed for NO_x reduction with alkane. The Pt particle size effects on the NO_x reduction activity depends only on the type of hydrocarbons, and not on the number of carbons in them.

キーワード 担体効果，粒径効果，Pt触媒，NO_x還元，アルカン，アルケン

1. はじめに

地球温暖化の主な原因とされているCO₂の排出量削減や石油資源の有限性などの観点から、自動車の燃費の低減が求められている。希薄燃焼型ガ

ソリンエンジンやディーゼルエンジンは通常のガソリンエンジンに比べて燃費に優れているが、これらエンジンからの排気は酸素過剰雰囲気であり、通常の三元触媒システムによるNO_xの還元浄化が困難であるため、新たな排気浄化システムや触媒

が必要とされている。

Cu-ZSM-5は酸素過剰雰囲気における炭化水素による選択的NO_x還元触媒として高活性であることが知られている¹⁻³⁾。しかし自動車の排気浄化用触媒としての耐久性に乏しく、実用化は困難である^{4,5)}。一方、Pt担持触媒についても200 ~ 400 の範囲で炭化水素により選択的にNO_xを還元できることが明らかになっている⁶⁻⁸⁾。活性種であるPtは三元触媒にも用いられており、低温活性、耐久性などの面からCu-ZSM-5などの卑金属触媒と比較して優れた点が多い。

本研究では、Pt担持触媒の酸素過剰雰囲気におけるNO_x還元活性への担体およびPt粒径効果について各種炭化水素を用い検討した。

2. 実験方法

2.1 担体効果

2.1.1 触媒調製

Pt担持触媒の担体効果を調べるために種々の酸化担体を用い触媒を調製した。用いた酸化物は単独酸化物としてSiO₂, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, MgOを、複合酸化物としてmordenite, ZSM-5のzeolite, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgOを用いた。Ptの出発塩としてジニトロジアンミン白金を用い、通常の含浸担持法によってPtを担持した後、空気流通下で500 において3時間焼成し、Pt担持触媒を得た。なお、白金担持量は1wt%とした。

2.1.2 触媒活性

固定床流通式の反応装置を用い、ディーゼル排気を模擬したモデルガス (CO: 150ppm, HC: 3000ppmC, SO₂: 25ppm, NO: 230ppm, CO₂: 6.7%, O₂: 10%, H₂O: 5%, N₂: バランス) によって触媒活性を評価した。還元剤としてアルケンであるC₃H₆, およびアルカンであるn-C₆H₁₄を用いた。反応温度は120 ~ 500 とした。測定には粉末触媒を圧粉成形し、1~2mmのサイズに整粒したものをを用いた。活性評価に供する触媒量は2gとし、モデルガス流量は10l/min.とした。

2.1.3 キャラクターゼーション

Ptの分散性、酸素の昇温脱離、光電子分光(XPS), およびNH₃吸着熱の測定を行った。Ptの分散性測定は触媒学会推奨のCOパルス吸着法⁹⁾

により測定した。酸素の昇温脱離は500 での酸化前処理後、室温でO₂を飽和吸着させた。その後、Heガス中で室温から900°Cまで50°C/min.の昇温速度で昇温し、O₂の脱離プロファイルを質量分析器によって測定した。XPSはPHI-5500MC (アルバックファイ製, 光源AlKα: 1486.6eV, Base Pressure: 2 × 10⁻¹⁰Torr) を用いて測定を行った。NH₃吸着熱の測定には高温自動ガス吸着熱測定装置 (東京理工製) を用い200°Cで測定した。

2.2 粒径効果

2.2.1 触媒調製

触媒にはPt / SiO₂を用いた。Pt担持量はSiO₂担体120gにつき、Pt2gの割合で担持した。Pt粒径の変化は触媒を大気中で熱処理をすることによって行った。熱処理は500 , 600 , 800 , 1000 の4種類で行った。また、熱処理時間はいずれも5時間とした。

2.2.2 触媒活性

触媒活性の評価は2.1.2の項と同様の方法によって行った。還元剤としてアルケンであるC₃H₆, n-C₆H₁₂を、アルカンであるn-C₄H₁₀, n-C₆H₁₄を用いた。

2.2.3 Pt粒径

Pt粒径は主に粉末X線回折の結果から算出した。測定には理学電機製X線回折装置RAD-Bを用いた。線源はCu-Kαを用い、30kv-30mA, 走査速度2°/min.で測定を行った。Ptの(111)の回折線(2θ = 39.7°)の半値幅から式(1)に従いPt粒径を求めた¹⁰⁾。

$$L = \frac{1.5406 \times 0.89 \times 180}{(B - 0.116) \times \pi \times \cos \theta} \quad (1)$$

L: 粒径 ()

B: 半値幅 (°)

θ: 回折線の位置 (°)

なお、粉末X線回折によってPt回折線が観察されない程度に粒径が小さい場合はCO吸着量の測定から、式(2)にもとづいてPt粒径を求めた¹¹⁾。

$$L = \frac{f \times M}{\rho \times N_A \times \pi \times r^2 \times D} \quad (2)$$

f: 形状因子(球形 = 6)

M: 分子量(195)

ρ: 密度(21.4g/cm³)

N_A: アボガドロ数

r : 原子半径(1.3×10^{-8} cm)

D : 分散度

(Pt担持量に対するCO吸着量の比率)

3. 実験結果および考察

3.1 担体効果

Fig. 1に γ - Al_2O_3 を担体としたPt担持触媒の炭化水素による選択的 NO_x 還元反応でのHC, COおよび NO_x の転化率の温度依存性を示す。200 付近からCO, HCが酸化され, それと同時に200 ~ 400 の領域で NO_x が還元され, NO_x の転化率は250 付近で最大となった。この反応を種々の酸化担体を用いた触媒について測定し, 得られた最高 NO_x 転化率をFig. 2に示す。最高 NO_x 転化率は触媒担体の種類によって異なり, その序列は還元剤である炭化水素の種類によっても異なった。 C_3H_6 を還元剤とした場合には SiO_2 およびZSM-5, mordeniteのzeoliteを担体とした触媒が高活性であり, MgO , TiO_2 , γ - Al_2O_3 を担体とした触媒は比較的活性が低かった。 n - C_6H_{14} を還元剤とした場合は, zeolite, γ - Al_2O_3 を担体とした触媒が高活性であり, SiO_2 を担体とした触媒は逆に活性が低かった。

これらの担体による触媒活性の違いを明らかにするために触媒のキャラクタリゼーションを行っ

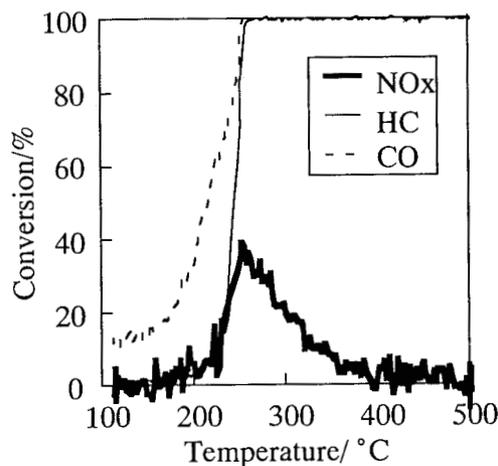


Fig. 1 The temperature dependencies of HC, CO and NO_x conversions on Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst in the simulated oxidizing exhaust gas reaction (HC= C_3H_6).

た。まず, 各触媒中のPtの分散性と最高 NO_x 転化率との関係を調べたが, Ptの分散性と最高 NO_x 転化率の間には明確な相関が見られず, 触媒活性の違いは主に担体の効果によるものと示唆された。Fig. 3に酸素の昇温脱離測定の結果を示す。酸素の脱離温度は担体の種類によって異なり,

$\text{SiO}_2 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{MgO}$

の順に高くなった。この序列は C_3H_6 を還元剤とした反応での NO_x 還元活性の序列と一致する。つまり酸素がより低温から脱離しやすく, 担持されたPtが還元されやすい触媒ほど C_3H_6 による NO_x 還元活性が高いことがわかった。以後, C_3H_6 を還元剤とした反応での NO_x 還元活性について考察する。Fig. 4にXPSの測定によって得られた担持金属の酸化状態について示す。担持されたPtは0価の金属状態, +2, +4価の酸化状態をとっており, そ

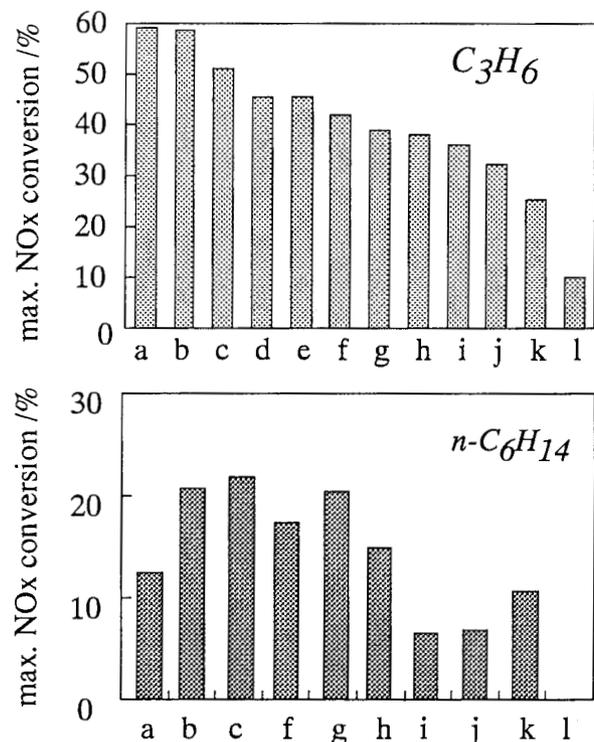


Fig. 2 The max. NO_x conversions on the various catalysts in the simulated oxidizing exhaust gas reaction. a) Pt/ SiO_2 , b) Pt/ZSM-5, c) Pt/mordenite, d) Pt/ Nb_2O_5 , e) Pt/ WO_3 , f) Pt/ ZrO_2 , g) Pt/ γ - Al_2O_3 , h) Pt/ SiO_2 - Al_2O_3 , i) Pt/ α - Al_2O_3 , j) Pt/ SiO_2 - MgO , k) Pt/ TiO_2 , l) Pt/ MgO

の割合は担体の種類によって異なっていた。SiO₂担体では0価の金属状態のPtの割合が多く、TiO₂担体では+2, +4価の酸化状態のPtを多く含んでいた。この結果から得られた担持Pt中の金属Ptの割合に対して触媒の最高NO_x転化率をプロットしたものをFig. 5に示す。金属Ptの割合が高い触媒ほど最高NO_x転化率が高くなる傾向が明らかになった。このことはC₃H₆での選択的NO_x還元反応において金属状態のPtが活性点として重要であるこ

とを示している。このような担持されたPtの状態の違いは酸化物担体と担持されたPtとの相互作用に由来する。Fig. 6に酸化物担体中の陽イオンの電気陰性度に対して最高NO_x転化率をプロットしたものを示す。陽イオンの電気陰性度が高くなるほどつまり、イオンの酸性度が高くなるほど最高NO_x転化率が高くなっているのがわかる。これは酸化物担体と担持Ptとの電子的な相互作用によって酸性度の高いイオンを含む酸化物担体上では担

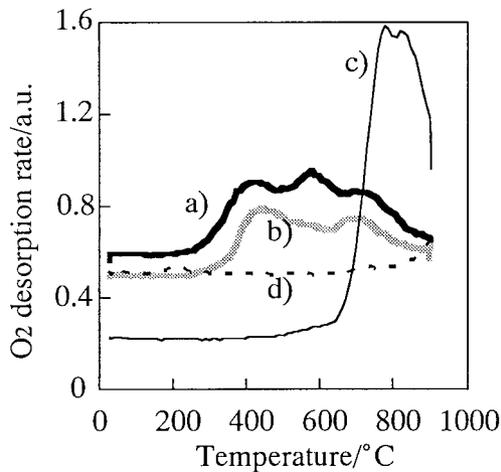


Fig. 3 O₂-TPD profile of the catalysts. a) Pt/SiO₂, b) Pt/ γ -Al₂O₃, c) Pt/TiO₂, d) Pt/MgO .

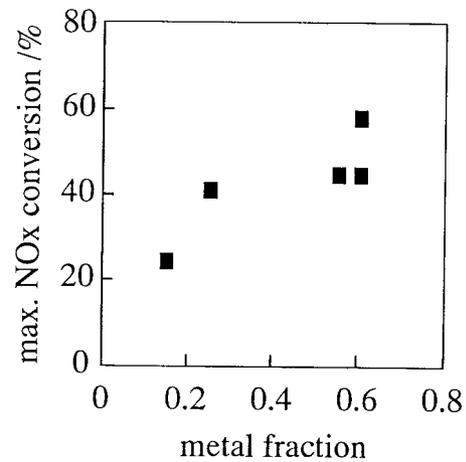


Fig. 5 The correlation between the metal fractions of Pt in the catalysts and max. NO_x conversions on them.

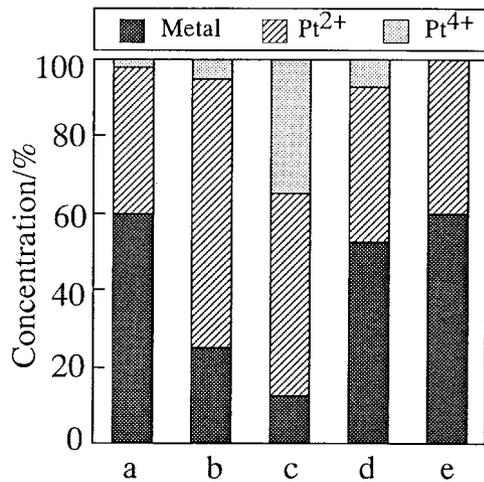


Fig. 4 The fraction of Pt⁰(metal), Pt²⁺ and Pt⁴⁺ in the catalysts determined by XPS measurement. a) Pt/SiO₂, b) Pt/ZrO₂, c) Pt/TiO₂, d) Pt/Nb₂O₅, e) Pt/WO₃.

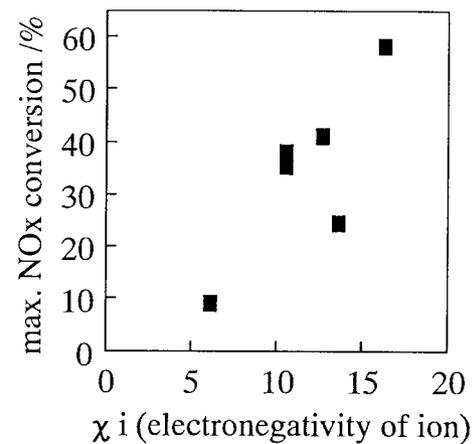


Fig. 6 The correlation between the electronegativity of cation in the support of the catalysts and the max. NO_x conversions on them. $\chi_i = (1+2z)\chi_0$, χ_0 : electronegativity of element, z: valence of ion.

持されたPtが金属状態に保たれ易いためと考えられる。

次に $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を還元剤とした反応での活性序列について考察する。Fig. 7に酸化物担体の NH_3 吸着熱の測定結果を示す。横軸は NH_3 の吸着量を対数軸で、縦軸は NH_3 の吸着熱をプロットしてある。測定した酸化物は大まかにわけて3群にわかれ、(1)酸量が多く、酸強度も高いzeolite系、(2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ など中間的な酸量で、中間的な酸強度の酸化物、(3) SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のようにほとんど酸性質を示さない酸化物に分けられることが明らかになった。 NH_3 の吸着熱が 80kJ/mol 以上のものを化学吸着とみなし、Fig. 8に各酸化物担体の NH_3 の化学吸着量を横軸に、その担体を用いた担持Pt触媒の最高 NO_x 転化率を縦軸にプロットしたものを示す。この結果から酸化物担体の酸量が多いほど $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を還元剤とした NO_x 転化率が高くなる傾向にあることが明らかになった。zeoliteや $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などに存在する酸点は炭化水素を活性化し異性化反応や脱水素反応などを起こすことが知られている。このことから、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ は酸化物担体の酸点によって活性化され、その後Pt上で NO_x を還元すると推論した。

以上述べたように、 C_3H_6 を還元剤とする反応で

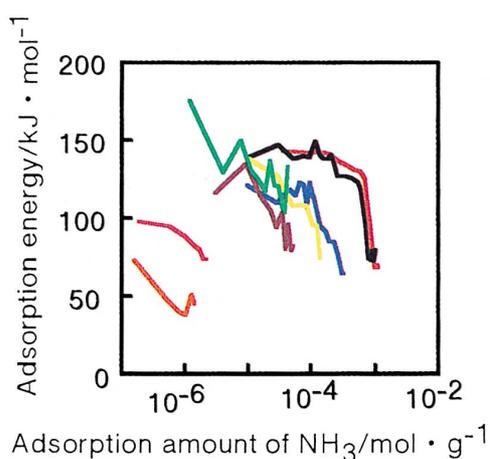


Fig. 7 Adsorption amount and adsorption energy of NH_3 on various supports oxide. — mordenite, — ZSM-5, — $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, — ZrO_2 , — SiO_2 , — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, — $\text{SiO}_2\text{-MgO}$

は金属状態のPtが、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を還元剤とする反応では酸化物担体上の酸点が活性点として重要であることが示唆された。このような炭化水素による反応の違いは炭化水素のPtへの吸着力の違いに由来すると考えられる。つまり、 C_3H_6 に代表されるアルケンは分子内の二重結合の存在によってPtに強く吸着し、活性化され酸化されると同時に NO_x を還元する。一方、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ に代表されるアルカンではPtへの吸着力が弱いためPtにほとんど吸着しないが、酸化物担体の酸点によって活性化されることによってPt上へ吸着しやすくなり、Pt上で NO_x と反応することによって NO_x を還元すると考えられる。以上の考察をもとにPt担持触媒上における炭化水素による NO_x 還元反応機構の推定図をFig. 9に示した。

3.2 粒径効果

Fig. 10, 11にそれぞれ C_3H_6 および $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を還元剤とした反応での各熱処理後の触媒の NO_x 還元活性の測定結果を示す。熱処理温度が高くなるにつれて、 C_3H_6 を還元剤とした反応では NO_x 還元活性が低下するのに対し、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を還元剤とした反応では NO_x 還元活性が高くなることになった。Fig. 12に各触媒中の担持Ptの粒径と最高 NO_x 転化率との関係を各還元剤についてまとめて

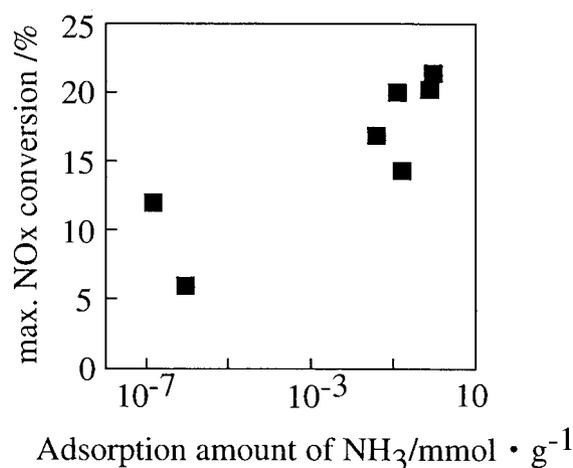


Fig. 8 The correlation between the adsorption amount of NH_3 (the adsorption energy above 80kJ/mol) and the max. NO_x conversions on the catalysts.

示す。Pt粒径が大きくなるにともなって、還元剤が C_3H_6 や $n-C_6H_{12}$ のアルケンの場合には最高 NO_x 転化率は単調に低下し、還元剤が $n-C_4H_{10}$ や $n-C_6H_{14}$

のアルカンの場合には最高 NO_x 転化率が高くなった。また、この傾向は炭素数6までの範囲で炭素数には依存せず、炭化水素の種類（不飽和結合の

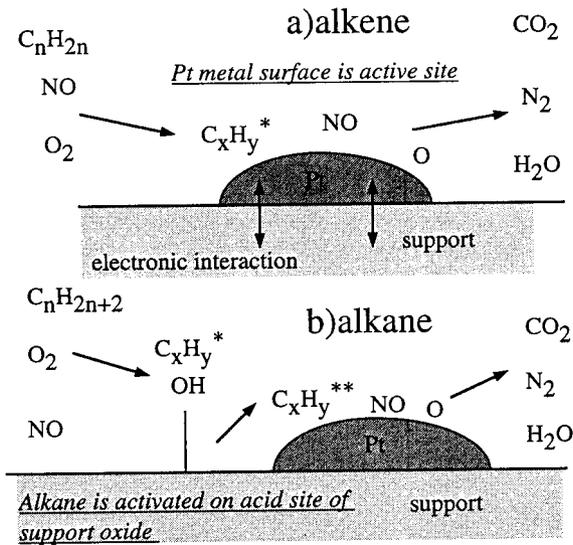


Fig. 9 The estimated reaction scheme of NO_x reduction by hydrocarbons on supported Pt catalysts.

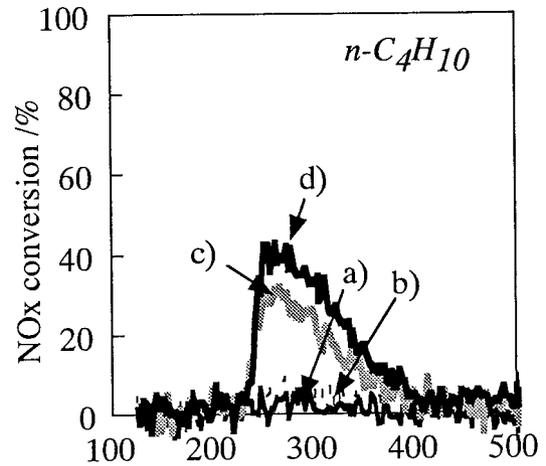


Fig. 11 The temperature dependencies of NO_x conversions on Pt/ SiO_2 catalysts calcined at various temperature : a) 500°C, b) 600°C, c) 800°C, d) 1000°C. $n-C_4H_{10}$ was used as reductant.

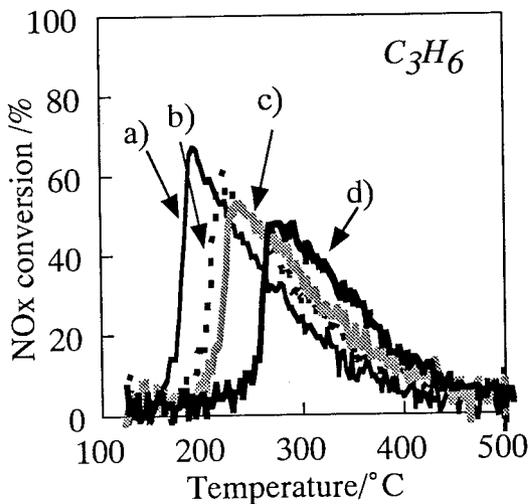


Fig. 10 The temperature dependencies of NO_x conversions on Pt/ SiO_2 catalysts calcined at various temperature : a) 500°C, b) 600°C, c) 800°C, d) 1000°C. C_3H_6 was used as reductant.

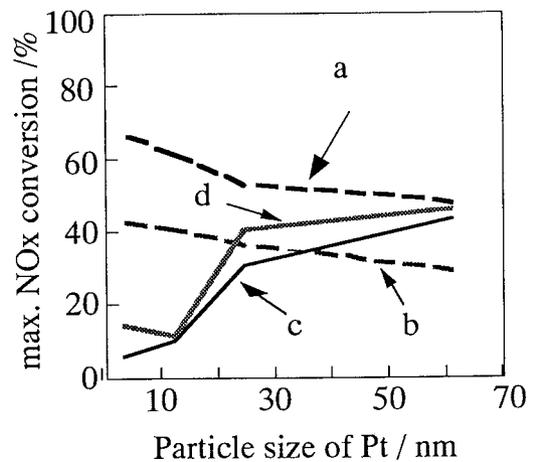


Fig. 12 Pt Particle size dependencies of max. NO_x conversions on Pt/ SiO_2 catalysts in the simulated oxidizing exhaust gas reaction with various hydrocarbons : a) C_3H_6 , b) $n-C_6H_{12}$, c) $n-C_4H_{10}$, d) $n-C_6H_{14}$ as reductant.

有無)にのみ依存した。

触媒活性の粒径効果を議論する場合、活性点一個当たり、1秒間に反応する割合を表す値である、比活性 (TOF: turn over frequency) を用いることが多い^{1,2)}。簡単な考察から、全反応速度とTOFおよび粒径との関係について以下の式が得られる。

$$A = \frac{\text{TOF} \times B}{r}$$

A: 全反応速度 (mol · s⁻¹)

TOF: turn over frequency(s⁻¹)

B: 定数 (mol · m)

r: 金属粒径(m)

したがってTOFが粒径に依存しない場合、触媒活性は粒径の増大に伴って単調に低下する。今回得られた結果から、上式を用いて最高NO_x転化率に対するTOFを計算した結果をTable 1に示す。還元剤がC₃H₆、n-C₄H₁₀いずれの場合も粒成長とともにTOFが増大している。粒径が3nmから62nmへと約20倍増大する間に、C₃H₆を還元剤とした反応のTOFが約13倍増加したのに対し、n-C₄H₁₀を還元剤とした場合はTOFが約140倍増大しているのがわかる。このようにアルカンを還元剤とした場合は、NO_x還元反応のTOFの粒径依存性がかなり大きいことがわかった。TOFが粒径に大きく依存する原因としては、表面原子の配位構造が粒径によって異なる、表面に露出する表面の種類が粒径によって変化する、あるいは、金属粒子の電子状態が粒径によって変化する、などの効果が原因と考えられているが^{1,2)}、不均一触媒反応では同一の反応、触媒に対しても、反応条件 (ガス組成、温度、空間速度など) などの違いにより得られている結果が異なる場合も多く、一般的な解を得るのが困難なことが多い。

Table 1 TOF(turn over frequency/s⁻¹) of NO_x reduction with C₃H₆ and n-C₄H₁₀ on Pt/SiO₂ catalysts.

Pt particle size/nm	TOF(C ₃ H ₆)	TOF(C ₄ H ₁₀)
3	1.2 × 10 ⁻²	1.1 × 10 ⁻³
62	1.6 × 10 ⁻¹	1.5 × 10 ⁻¹

今回の結果については現在のところ、粒径によるNO_x還元活性の変化を説明できる機構は明らかになっておらず、炭化水素の吸着性に着目した反応解析、触媒物性の検討から明らかすることが今後の課題として残されている。

4. まとめ

酸素過剰雰囲気での選択的NO_x還元反応での触媒担体およびPt粒径の効果を調べた結果、アルケンを還元剤とした反応では高分散でかつ金属状態のPtを含む触媒が、アルカンを還元剤とした反応では強い酸点を多く有する酸化担体を用い、反応条件に最適な粒径のPtを含む触媒が高いNO_x還元活性を有することが明らかになった。

参考文献

- 1) Held, W., et. al., SAE Tech. pap. Ser, No.900496, (1990)
- 2) 岩本, ほか: 触媒, 32(1990), 430
- 3) 村木, ほか, 特開昭 63-100919
- 4) Tanabe, T., et al.: Appl. Catal. B, 6(1995), 145
- 5) Matsumoto, S., et al.: Catal. Today, 22(1994), 127
- 6) Zhang, G., et al.: Appl. Catal. B, 1(1992), L15
- 7) Hirabayashi, H., et al.: Chem. Lett., (1992), 2235
- 8) Obuchi, A., et al.: Appl. Catal. B, 2(1993), 71
- 9) 参照, "触媒を用いた測定法の標準化, 2.COパルス法による金属表面積測定法": 触媒, (1986), 28~41
- 10) 触媒講座3固体触媒のキャラクタリゼーション, 触媒学会編, (1985), 120, 講談社
- 11) 触媒講座5触媒設計, 触媒学会編, (1985), 141, 講談社
- 12) Che, M., Bennett, C. O.: Advances In Catalysis No.36, Ed. by D. Eley, (1989), 55, Academic Press

著者紹介



田辺稔貴 Toshitaka Tanabe

生年: 1966年。

所属: 触媒反応研究室。

分野: 排気浄化用触媒に関する研究・開発。

学会等: 日本化学会会員。



後藤康友 Yasutomoto Goto

生年: 1970年。

所属: 第2特別研究室。

分野: 無機多孔体の合成および応用。

学会等: ゼオライト学会会員。



畑中美穂 Miho Hatanaka

生年：1967年。

所属：触媒材料研究室。

分野：排気浄化用触媒に関する研究。

学会等：日本化学会会員。



新庄博文 Hirofumi Shinjoh

生年：1955年。

所属：触媒反応研究室。

分野：自動車排気浄化触媒の研究・開発。

学会等：日本化学会，化学工学会，日本機械学会会員。

1995年日本機械学会技術賞受賞。