

[Regular Paper]

Rh/SiO₂ Catalysts for Selective Reduction of NO with H₂
in the Presence of SO₂ and O₂Tomohiro YOSHINARI^{†1)}, Kazuhito SATO^{†1)}, Masaaki HANEDA^{†2)},
Yoshiaki KINTAICHI^{†2)}, and Hideaki HAMADA^{†2)*}^{†1)} Tsukuba Laboratory, Petroleum Energy Center, AIST Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN^{†2)} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received January 24, 2003)

Rh/SiO₂, as well as Ir/SiO₂, catalysts showed excellent activity for NO reduction with H₂ in the presence of O₂ and SO₂. In particular, the coexistence of O₂ and SO₂ was essential for NO reduction to occur. FT-IR measurements of the adsorbed species on Rh/SiO₂ catalyst indicated that NO adsorption was completely inhibited by SO₂ in the absence of O₂, but the adsorption of NO occurred on the vacant sites formed by the oxidation of SO₂ to SO₃ in the presence of O₂. NO reduction with H₂ probably proceeds *via* NH_x intermediate species as for NH₃-SCR. SiO₂ was the most effective support for rhodium. Other supports such as Al₂O₃ were not effective, possibly because activation of H₂ is hindered on more cationic rhodium (Rh^{δ+}) due to the presence of adsorbed SO₃ or NO₃ species on the supports.

Keywords

Nitrogen monoxide, Selective reduction, Hydrogen, Rhodium catalyst, Silica support, Sulfur dioxide

1. 緒 言

ディーゼルやリーンバーンエンジン排ガス中の NO_x 除去触媒技術として炭化水素による NO 選択還元反応が注目されている^{1,2)}。しかし、排ガス中に含まれる SO₂ によって触媒の活性低下が起るため、耐 SO_x 性の改善が重要な研究課題となっている。最近、炭化水素に代わる還元剤として、水素や一酸化炭素を利用する試みがある。上田ら³⁾は Pd/TiO₂ 触媒、町田ら⁴⁾は Pt/TiO₂-ZrO₂ 触媒上で水素による NO 還元を報告しているが、共存 SO₂ の影響については触れていない。また、小倉ら⁵⁾は担持イリジウム触媒上での CO による NO 還元を検討し、0.02% Ir/Silicate 触媒が共存 SO₂ の影響を受けないことを報告している。

我々は、先に、酸素存在下、Ir/SiO₂ 触媒上での水素、CO、C₃H₆ を還元剤とした NO 選択還元反応において共存 SO₂ の反応促進効果を見出した⁶⁾。その後、さらなる検討を進めた結果、他の担持金属触媒上でも同様の SO₂ の促進効果を認めた。本報では、Rh/SiO₂ 上の水素を還元剤とする NO 選択還元反応に対して、共存ガスの影響や触媒反応機構について詳細に検討した結果を報告する。

2. 実 験**2.1. 触媒調製**

担持ロジウム触媒は、市販の SiO₂ (富士シリシア化学、

Cariact G-10, 300 m²g⁻¹)、Al₂O₃ (水澤化学工業、GB-45, 190 m²g⁻¹)、TiO₂ (日揮化学、DS-56, 45 m²g⁻¹)、ZrO₂ (日揮化学、DS-55, 43 m²g⁻¹)、H-ZSM-5 (東ソー、HSZ-830NHA, SiO₂/Al₂O₃ = 29) を担体として、各種金属塩水溶液より含浸法で調製した。ロジウムの担持は、たとえば 0.5% 担持の場合、以下の手順で行った。硝酸ロジウム (Rh(NO₃)₃) 0.4132 g を含む水-エタノール (7/3) 混合液 70 ml を上記の担体 30 g にかくはんしながら加えた。その後、1 時間かくはんし、水アスピレーターにより溶液を除去した。さらに、120°C で一晚乾燥後、空気流中 600°C で 3 時間焼成することにより触媒試料を得た。触媒活性評価にあたっては、焼成した触媒を乳鉢で粉末にして用いた。

比較のために、他の担持金属触媒も、それぞれ [IrCl(NH₃)₅]Cl₂、RuCl₃·1.5H₂O、PtCl₄·5H₂O、Pd(NO₃)₂ 水溶液で同様な方法により担持し、乾燥後、焼成して調製した。得られた担持貴金属は X 線回折測定 (島津製作所、XD-D1) により結晶構造を測定し、Rh₂O₃、IrO₂、RuO₂、PtO、PdO となっていることを確認した。なお、金属担持量はロジウムの場合に 0.025~30% とした以外は 0.5% とした。

2.2. 触媒活性測定

NO_x 還元反応に対する触媒の活性評価は、常圧固定床流通式反応装置を用い、模擬排ガスとして NO_x (NO または NO₂): 0~1000 ppm, 還元剤 (水素または一酸化炭素, プロピレン等): 1000~12,000 ppm, O₂: 0~10%, SO₂: 0~150 ppm, H₂O: 0~10% の組成の混合ガス (バランスガス: He) を用いて行った。水は微量液層供給ポンプより導入した。反応条件は、触媒

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: h.hamada@aist.go.jp

Table 1 NO Reduction with H₂ over Various Metal Catalysts on Silica Supports

Catalyst (dispersion)	SO ₂ [ppm]	NO conv. to N ₂ (N ₂ O) [%]						H ₂ conv. [%]					
		150	200	300	400	500	600	150	200	300	400	500	600
		[°C]											
0.5% Ru/SiO ₂ (0.25)	0		0(0)	0(0)	1(0)	2(0)	1(0)		0	1	13	50	74
	20		0(2)	1(0)	2(0)	4(0)	2(0)		1	4	23	61	75
0.5% Pd/SiO ₂ (0.37)	0		13(5)	3(1)	0(1)	3(0)	5(1)		100	100	100	100	100
	20		1(0)	2(1)	1(1)	1(1)	1(1)		16	100	100	100	100
0.5% Pt/SiO ₂ (0.46)	0	16(34)	5(10)	1(2)	2(1)	2(1)	1(1)	77	100	100	100	100	100
	20	1(0)	1(0)	4(4)	5(3)	1(1)	1(1)	2	4	100	100	100	100
0.5% Rh/SiO ₂ (0.53)	0		3(0)	17(2)	10(1)	8(0)	6(1)		6	51	70	91	100
	20		5(1)	48(5)	52(1)	28(1)	10(1)		10	75	88	100	100
0.5% Ir/SiO ₂ (0.72)	0		0(0)	4(0)	11(2)	11(1)	14(0)		0	2	28	66	80
	20		5(4)	45(28)	35(8)	17(1)	12(1)		6	90	97	100	100

Reaction conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³.

量 0.04 g, ガス流量 90 cm³min⁻¹, 接触時間 (W/F) は 0.0267 g·s·cm⁻³である。反応温度は最高温度から 50~100℃ ごとに降温して、各温度における定常活性を評価した。

反応ガスの分析は、ガスクロマトグラフ (島津製作所, GC-8A) 2台と化学発光式 NO_x分析計 (島津製作所, NOA-7000) を用いて行った。各反応温度において、NO_x計により反応活性が安定していることを確かめた後、反応ガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフで定量を行った。定量は H₂, N₂, CO (カラム: MS-5A) および CO₂, N₂O (カラム: Porapack Q) について行い、NO_x還元活性は N₂ および N₂O の生成量、また還元剤の酸化活性は水素の場合は H₂ 減少量、炭化水素の場合には CO および CO₂ 生成量よりそれぞれ求めた。

2.3. FT-IR 分析

一部の試験では、赤外分光分析 (Nicolet, FT-IR 670) による反応出口ガスの組成分析および触媒表面吸着種の観察を行った。出口ガス組成はガスセル (Gemini Scientific Ltd., Long-Path Gas Cell, Mercury Model #0.14L/2 M) を使用して行い、ガス中の NO および NH₃ 量の定量を、NO は 1912 cm⁻¹, NH₃ は 966 cm⁻¹ の波数に現れるピーク強度をそれぞれ基準として、その強度の減少率から各濃度を求める手法で行った。

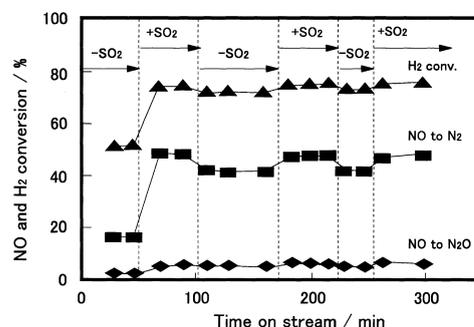
また、触媒表面吸着種の観察は拡散反射型セル (Spectra-Tech, Model#0030) を用いて以下の手順で行った。セル内に約 20 mg の触媒を充填し、400℃ で 30 分間 2% H₂/He ガスにて還元前処理を行う。その後、He ガスに交換して余剰の H₂ を追い出した後、所定温度 (40~400℃) に降温する。温度が一定になったことを確認した後、所定のガス成分を約 60 cm³ min⁻¹ のガス流速で順次導入し、約 30 分経過した後に吸着スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3.1. 触媒の NO 還元反応活性

3.1.1. 種々のシリカ担持貴金属触媒の水素による NO 選択還元活性

我々は、Ir/SiO₂ 上の水素による NO 選択還元反応に対して、共存 SO₂ が反応を促進することを既に報告した⁶⁾。Table 1 に、シリカ担持貴金属触媒を用いて酸素共存下での NO-H₂ 反応を、



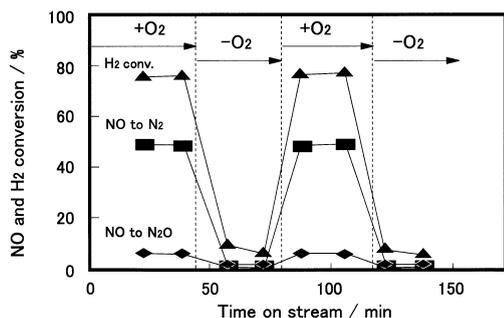
Conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³, 300℃. ■ NO conversion to N₂, ◆ NO conversion to N₂O, ▲ H₂ conversion.

Fig. 1 Response of NO and H₂ Conversion to the Intermittent Feed of SO₂ over 0.5% Rh/SiO₂ Catalyst in the Presence of 0.65% O₂

20 ppm SO₂ 共存および非共存下で行った結果を示す。CO 吸着から求めた金属分散度の測定結果も併せて表記した。Ru/SiO₂ 上では SO₂ の共存/非共存に拘わらず NO 還元はほとんど進まなかった。Pd/SiO₂ と Pt/SiO₂ では、SO₂ が存在しないと低温で NO 還元がわずかに進行したが、SO₂ 共存によって大きく阻害された。一方、Rh/SiO₂ および Ir/SiO₂ 触媒上では、SO₂ 非共存で NO 還元があまり進行しないが、SO₂ の存在によって NO 還元率と H₂ 酸化率が大きく向上し、SO₂ が NO 還元を促進することがわかる。還元生成物として N₂ のほかに N₂O が生成したが、その生成量は Rh/SiO₂ 触媒上よりも Ir/SiO₂ 触媒上で多くなった。

3.1.2. Rh/SiO₂ 上での NO 選択還元に対する共存 SO₂ と酸素の影響

本報告は主に担持ロジウム触媒に着目し、NO 還元に対する共存 SO₂ の影響を詳細に調べた。Figs. 1 および 2 に、0.5% Rh/SiO₂ 触媒上で共存 SO₂ および酸素を ON/OFF した実験を行い、その応答性を調べた結果を示す。SO₂ を導入することによって NO 還元率は大きく向上することがわかるが、その後導入



Conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0 or 0.65%, SO₂ = 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³, 300°C.
 ■ NO conversion to N₂, ◆ NO conversion to N₂O, ▲ H₂ conversion.

Fig. 2 Response of NO and H₂ Conversion to the Intermittent Feed of O₂ over 0.5% Rh/SiO₂ Catalyst in the Presence of 20 ppm SO₂

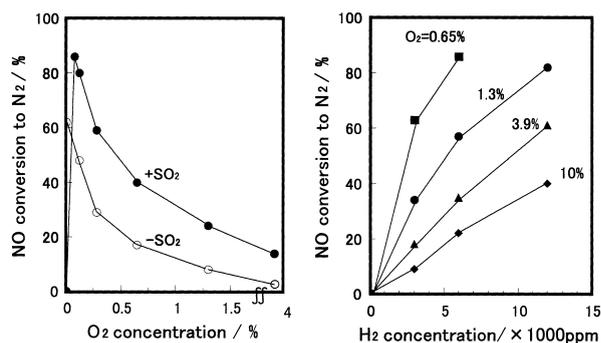
を停止しても NO 還元率は元に戻らず、若干低下するものの比較的高い活性レベルを維持する不可逆的な挙動を示した。SO₂に接することで触媒表面が初期と異なる状態になっていることが示唆される。一方、酸素に対する応答性はほぼ完全に可逆的であった。このように SO₂ と酸素の両者の共存が NO 還元不可逆であることが確認された。共存 SO₂ による NO 還元活性の向上は、筆者らの Ir/SiO₂ に関する報告のほかには、小倉らが 0.02% Ir/Silicate 触媒について、CO による NO 還元能が SO₂ の影響を受けないことを報告しているのみで、極めて興味深い。

3.1.3. 還元活性に及ぼす各反応ガス成分濃度の影響

Figs. 3 および 4 に、Rh/SiO₂ の NO 還元活性に及ぼす酸素、水素、SO₂ および水蒸気等の反応ガス成分について、濃度の影響を調べた結果を示す。

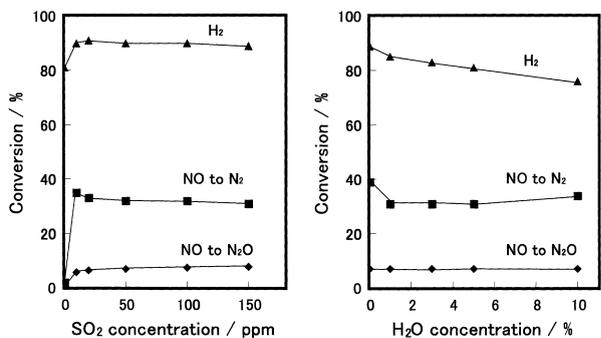
まず、酸素濃度の変化に対しては、NO の N₂ への還元率は SO₂ の共存/非共存に拘わらず酸素濃度が増加するにつれて低下した。調べた酸素濃度の範囲では、SO₂ 非共存時に比べて、共存した時に高い NO 還元率を与えた。しかしながら、1% 以下の低酸素濃度域での NO 還元率の挙動は大きく異なった。すなわち、SO₂ 非共存では酸素が存在しないときに最大の NO 還元率を与え、酸素濃度の増加とともに徐々に減少して、3.9% 酸素時には約 1% まで低下した。これに対して、SO₂ 共存では、前述したように酸素が存在しないとほとんど活性を示さず、また 3.9% 酸素時には約 12% まで低下したが、調べた中で最も低濃度な 0.078% 酸素時に最大転化率 88% を与えた。これらの事実は、水素による NO 還元反応に対して、前述したように共存 SO₂ の効果発現に酸素が不可欠であるが、一方では反応を阻害する物質として作用することを明示している。

一方、Fig. 3 の右に示すように、水素濃度の影響については、酸素に対する挙動とは全く逆の傾向を示し、水素濃度が増加するにつれて NO 還元率は増大した。水素濃度に対して反応次数はほぼ 1 次と試算された。これまで、酸素存在下では NO 還元剤として有効に機能しないといわれる水素が、1000 ppm NO に比べて大過剰な 10% 酸素雰囲気下であっても、還元剤として有効に、かつ選択的に NO と反応することを可能にする SO₂ の



Conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 0-12000 ppm, O₂ = 0-10%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³, 300°C.
 SO₂ conc.: ● 20 ppm, ○ 0 ppm. O₂ conc.: ■ 0.65%, ● 1.3%, ▲ 3.9%, ◆ 10%.

Fig. 3 Effect of O₂ and H₂ Concentration on NO Reduction with H₂ over 0.5% Rh/SiO₂ Catalyst in the Presence and Absence of SO₂



Conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 0-20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³, 300°C.
 ■ NO conversion to N₂, ◆ NO conversion to N₂O, ▲ H₂ conversion.

Fig. 4 Effect of SO₂ and H₂O Concentration on NO Reduction with H₂ over 0.5% Rh/SiO₂ Catalyst

役割が興味深い。

さらに、SO₂ および水蒸気の濃度の影響を調べてみると、Fig. 4 に示したように本触媒においてはこれら両成分の濃度を変化させても還元活性レベルはほぼ一定に推移し、ほとんど影響を与えないことがわかった。これまで脱硝触媒反応においては両成分が本反応を阻害するとの報告が多い中で、本 Rh/SiO₂ 触媒の高い耐 SO₂ 性および耐水蒸気性は大きい注目される。

3.1.4. 還元剤種の影響

水素による NO 還元反応において、共存 SO₂ が反応を促進する特異な作用を示したことから、さらに水素に代えて、一酸化炭素とプロピレンを還元剤に使用して、その影響を Ir/SiO₂ の場合と比較した。同時に、Rh/SiO₂ については NO を含まない還元剤の酸化反応に及ぼす影響も調べた。その結果を Table 2 に示す。

還元剤の反応性は、Rh/SiO₂ と Ir/SiO₂ で大きく異なり、

Table 2 Reactions over Rh or Ir Catalysts on Silica Supports

Catalyst	Reaction	NO conv. to N ₂ (N ₂ O) [%]					Reductant conv. [%]				
		200	300	400	500	600	200	300	400	500	600
0.5% Rh/SiO ₂	NO-CO-O ₂	0(0)	1(1)	2(2)	2(0)	1(0)	2	47	86	96	100
	NO-CO-O ₂ -SO ₂	0(0)	0(0)	3(1)	7(1)	2(0)	0	2	11	67	97
	CO-O ₂						15	98	100	100	100
	CO-O ₂ -SO ₂						13	50	73	82	91
	NO-C ₃ H ₆ -O ₂	1(0)	1(0)	16(7)	15(3)	6(1)	0	1	71	99	100
	NO-C ₃ H ₆ -O ₂ -SO ₂		1(0)	6(1)	10(2)	4(1)		0	21	48	96
	C ₃ H ₆ -O ₂						62	100	100	100	100
	C ₃ H ₆ -O ₂ -SO ₂						27	62	78	84	84
0.5% Ir/SiO ₂	NO-CO-O ₂		1(0)	23(4)	9(2)	3(0)		6	66	98	99
	NO-CO-O ₂ -SO ₂	0(1)	23(7)	49(9)	31(3)	4(1)	1	23	98	99	100
	NO-C ₃ H ₆ -O ₂		0(0)	1(0)	61(2)	91(1)		1	3	37	98
	NO-C ₃ H ₆ -O ₂ -SO ₂		2(2)	24(7)	74(5)	81(2)		1	27	76	100

Reaction conditions: NO = 0 or 1000 ppm, CO(C₃H₆) = 3000 (1000) ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³.

Ir/SiO₂は、先に報告したように、水素に限らず一酸化炭素やプロピレンを還元剤とした場合にも、SO₂の共存によって活性が向上したが、Rh/SiO₂は一酸化炭素やプロピレンを還元剤とした場合に、ほとんどその効果が認められなかった。還元剤の酸化率もSO₂共存によりIr上で増大したのに比べて、Rh上では減少した。また、共存SO₂の反応阻害は一酸化炭素やプロピレンの酸素酸化反応にも作用し、ともに酸化率が低下した。酸化率の低下は、SO₂ばかりではなく、NOの共存によっても起こることがNO-CO(C₃H₆)-O₂反応結果からわかるが、NOとSO₂の両者共存で酸化率はさらに低下する。Ir/SiO₂上では、この両者共存で増大するのに対して、Rh/SiO₂上で還元剤種の影響が著しい。活性金属種によって、このような還元剤の反応性に違いが生ずる現象については、なお不明な点が多く、詳細は明らかとなっていない。

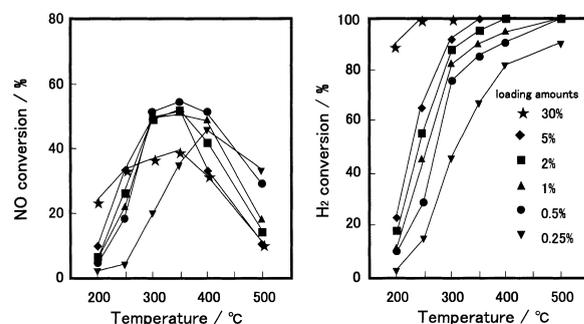
3.1.5. ロジウム担持量の影響

前節の検討で、Rh/SiO₂の水素によるNO選択還元反応が、SO₂と酸素の両者が共存することにより大幅な活性向上を認め、水蒸気共存下、高い空間速度条件においても高い還元活性を有する触媒となることがわかった。次に、ロジウム担持量の活性に及ぼす影響を調べた。Fig. 5は、20 ppm SO₂共存下、担持量を0.25~30%の範囲で変化させたときのNOおよび水素転化率の推移を示している。NO還元率の最大となる温度域は、高担持量になると低温側に移行する傾向を示したが、その活性レベルは30%の場合を除いてほぼ同一となり、約53%であった。水素酸化率も担持量の増加とともに増大した。高温においてNO還元率が低下するのは、副反応の水素の酸素酸化の割合が増加するためと考えられた。

3.1.6. ロジウム触媒の活性に与える担体種の影響

Rh/SiO₂が、NO還元還元剤として水素を使用したとき高活性を示すことは上述のとおりである。しかしながら、耐SO_x性を考慮した実ディーゼルやリーンバーン排気中NO_x除去触媒として、チタニアやアルミナ等の担体が使用され、既に実用化されている。

そこで、各種担体上に担持した5% Rh触媒を用いて、担体



Conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³. Rh loading amounts: ★ 30%, ◆ 5%, ■ 2%, ▲ 1%, ● 0.5%, ▼ 0.25%.

Fig. 5 Effect of Rh Loading on NO and H₂ Conversion over Rh/SiO₂ Catalysts

種の影響を比較評価した。触媒活性とCO吸着から求めた金属分散度の測定結果をTable 3に示す。Rh/SiO₂については酸素非共存下での結果も併せて表記した。SO₂が共存すると、シリカ以外の担体を用いた場合にもNO還元率の増加する傾向がわずかに認められたが、シリカほど顕著ではなかった。しかしながら、Rh/SiO₂触媒は酸素が存在しないと共存SO₂によってNO-H₂反応が大きく阻害された。担体種による顕著な差異として、水素酸化率がシリカの場合を除いてSO₂共存で低下することが挙げられる。

3.2. NO選択還元反応機構の解析

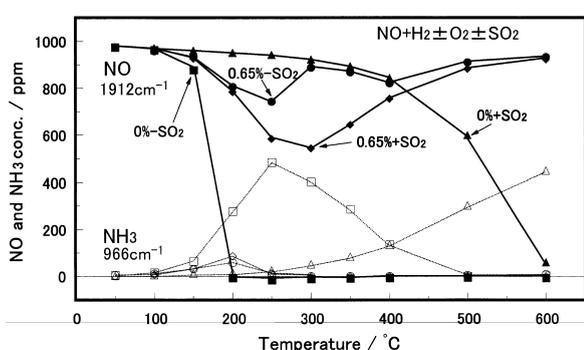
3.2.1. 反応出口ガスの赤外分光による分析

SO₂共存下での特異な触媒特性の要因を明らかにすることを目的として、赤外分光分析による反応出口ガスの組成分析を行った。その結果、ガス中に原料ガス成分以外にアンモニアが検出された。Fig. 6に、触媒として5% Rh/SiO₂を用い、NO-H₂、NO-H₂-SO₂、NO-H₂-O₂、およびNO-H₂-O₂-SO₂反応をそれぞれ

Table 3 NO Reduction with H₂ over 5% Rh on Various Supports

Catalyst (dispersion)	O ₂ [%]	SO ₂ [ppm]	NO conv. to N ₂ (N ₂ O) [%]					H ₂ conv. [%]				
			200	300	400	500	600 [°C]	200	300	400	500	600 [°C]
Rh/SiO ₂ (0.11)	0.65	0	2(1)	3(1)	5(0)	7(0)	8(0)	18	85	100	100	100
	0.65	20	6(3)	43(7)	33(3)	12(2)	11(1)	22	93	100	100	100
	0	0	79(0)	67(0)	83(0)	100(0)	100(0)	60	68	56	43	42
	0	20	0(0)	0(1)	1(2)	2(3)	11(3)	0	3	9	36	78
Rh/Al ₂ O ₃ (0.27)	0.65	0	1(1)	1(1)	1(0)	2(0)	16(0)	15	100	100	100	100
Rh/TiO ₂ (0.07)	0.65	0	1(0)	1(1)	1(0)	2(0)	2(0)	28	100	100	100	100
Rh/ZrO ₂ (0.08)	0.65	20	1(2)	7(11)	2(5)	1(4)	1(5)	4	85	100	100	100
Rh/ZSM-5 (Si/Al ₂ = 29)	0.65	0	1(1)	1(0)	2(0)	2(0)	2(0)	26	100	100	100	100
(0.12)	0.65	20	2(1)	6(4)	3(2)	2(1)	2(0)	9	50	100	100	100
(0.12)	0.65	20	2(2)	24(7)	10(2)	6(1)	4(1)	11	64	100	100	100

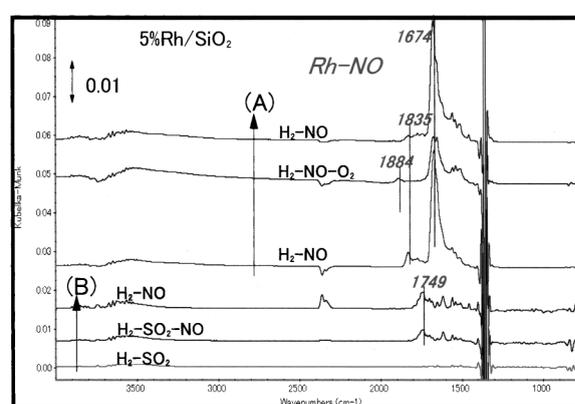
Reaction conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0 or 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³.



Conditions: NO = 970 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0 or 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³.
 NO (1912 cm⁻¹): ■ NO-H₂, ● NO-H₂-O₂, ▲ NO-H₂-SO₂, ◆ NO-H₂-O₂-SO₂.
 NH₃ (966 cm⁻¹): □ NO-H₂, ○ NO-H₂-O₂, △ NO-H₂-SO₂, ◇ NO-H₂-O₂-SO₂.

Fig. 6 Product Components of NO Reduction with H₂ over 0.5% Rh/SiO₂ Catalyst Analyzed by FT-IR

れ 50~600°C の温度域で行った時の出口ガスについて、IR ガスセルを使用して組成分析した時の未反応 NO と生成アンモニアの挙動を示す。アンモニアは、酸素の存在しない NO-H₂-SO₂ 反応で 400°C 以上の高温域に、また NO-H₂ 反応では 250°C 付近で最大となる中温域に、それぞれ 400 ppm を越えるかなり多量の排出を認めた。これに対して、酸素が存在する NO-H₂-O₂ や NO-H₂-O₂-SO₂ 反応系では、それぞれ 250°C 以下の低温域で微量のアンモニアが含まれることが確認された。SO₂ および酸素の共存する反応系では 200°C で約 85 ppm の排出が検出された。特に、未反応 NO が増加する、すなわち活性が低下する温度域でアンモニアの検出される挙動が興味深く、このような NO と NH₃ の両者の相対的な挙動は、水素を還元剤とする NO 選択還元反応が反応中間体としてアンモニアの関与する機構で進行することを示唆する。



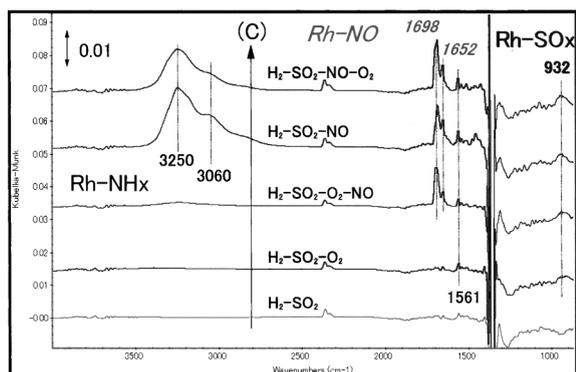
(A) in the absence of SO₂, (B) in the absence of O₂.
 Conditions: NO = 0 or 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0 or 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm.

Fig. 7 IR Spectra of Species Adsorbed on 5% Rh/SiO₂ Catalyst at 200°C

3.2.2. 触媒表面吸着種の FT-IR による観察

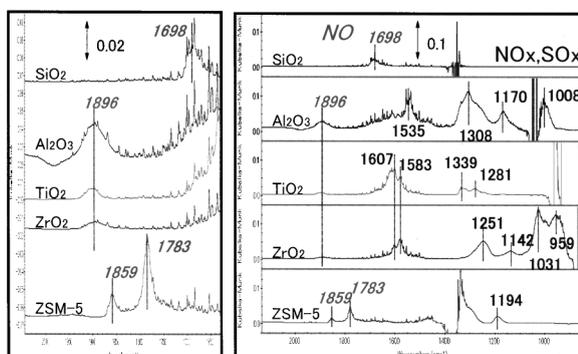
反応ガス中に含まれる種々のガス成分を順次導入して、生成する触媒表面吸着種の挙動を FT-IR により観察した。Fig. 7 に、酸素と SO₂ のどちらかが共存しない NO-H₂-O₂ 系 (A) と NO-H₂-SO₂ 系 (B) の場合を、また Fig. 8 には酸素と SO₂ が共存する NO-H₂-O₂-SO₂ 系 (C) の場合に得られた結果を示す。本測定では、図の下方から上方に向けてガス雰囲気を変化させており、スペクトルは各ガス成分雰囲気にしてから 30 分経過した時点でそれぞれ測定した。

SO₂ 非共存系 (A) においては、1674 cm⁻¹ に linear な Rh-NO 種⁷⁾ が観察され、その吸収は酸素導入で減少する挙動を示した。また、酸素非共存系 (B) では、NO より先に SO₂ を導入すると、NO 吸着種^{7,8)} が 1749 cm⁻¹ にわずかに観察される程度で、SO₂ が NO 吸着を阻害することがわかった。一方、両者共存系 (C) では、SO₂-O₂ 吸着後、NO を導入した時点で 1698 cm⁻¹ に



Conditions: NO = 0 or 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0 or 0.65%, SO₂ = 20 ppm.

Fig. 8 IR Spectra of Adsorbed Species on 5% Rh/SiO₂ Catalyst in the Presence of O₂ and SO₂ at 200°C

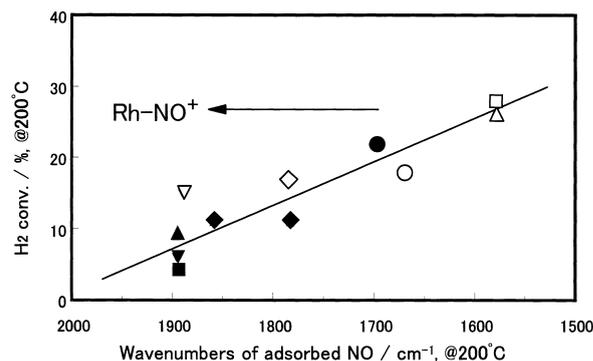


Conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 20 ppm.

Fig. 9 IR Spectra of Adsorbed Species on Various 5% Rh Catalysts Supported on Various Supports at 200°C

bent-type と考えられる NO 吸着種⁷⁾ が大きく観察され、SO₂-O₂ 両者の共存で NO の吸着量が増加することが確認された。SO₂ と酸素の導入時では 932 cm⁻¹ に Rh-SO₃ 種⁷⁾ も観測された。また、NO を導入した後に酸素を停止すると、NO 吸着量は減少し、新たに 3250 と 3060 cm⁻¹ にそれぞれ NH₂ および NH と考えられる NH_x 種⁷⁾ が出現した。続いて、再び酸素を導入すると NO 種が増加し、一方、NH_x 種は減少した。したがって、酸素は NH_x 種の反応促進に機能していることが考えられた。Rh-SO₂ 吸着種は、担体のシリカの乱反射域と吸収位置が重なるため確認できなかったが、シリカ単独では全く SO₃ 種が認められないことから、Rh 金属上に bridge-type で強く吸着した SO₂ が酸素によって Rh-SO₃ に変化することで Rh 上に新たな空き吸着サイトが生じ、そこに bent-type の NO 吸着が可能となつて、水素による還元反応が進むことが推定された。

次に、担体の効果を調べるため、Table 2 に記した担持ロジウム触媒上に 200°C で NO-H₂-O₂-SO₂ ガスを流した時の表面吸着種の吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 9 に示す。左辺



IR analysis conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 20 ppm, 200°C.

Reduction conditions: NO = 1000 ppm, H₂ = 3000 ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³, 200°C.

NO-H₂-O₂-SO₂: ● SiO₂, ▼ Al₂O₃, ■ TiO₂, ▲ ZrO₂, ◆ ZSM-5.

NO-H₂-O₂: ○ SiO₂, ▽ Al₂O₃, □ TiO₂, △ ZrO₂, ◇ ZSM-5.

Fig. 10 Relationship between H₂ Conversion and Wavenumber of Adsorbed NO during Reduction with H₂ over Various 5% Rh Catalysts

には 1650~2000 cm⁻¹ の波数域についてスペクトルの感度を高めて表示した。NO の吸収ピーク位置は 1896~1698 cm⁻¹ の範囲に現れ、その位置が担体種によって異なることがわかった。また、NO_x 種⁷⁾ や SO₃ 種⁷⁾ と考えられる吸着種がシリカ以外の担体上に観察された。

上記の結果と NO-O₂-H₂ 系より得られた IR 吸収挙動を併せて、NO 選択還元活性と NO 種の吸収波数の関係を調べてみると、水素転化率について Fig. 10 のように整理され、吸着 NO 種が低波数域に位置するほど水素化活性が高くなる相関性を示した。シリカ以外の担体に担持したロジウム触媒では、SO₂ 共存下で水素の転化率が低下し、水素の活性化を SO₂ が阻害していることから、これら担体上で効果が発揮されないのは、担体上に吸着する NO₃ や SO₃ 等の強いアニオン種によって、0 価のロジウム金属の電子状態がよりカチオン性 (Rh⁶⁺) を強めることとなり、水素の活性化が阻害されるためと推察した。

3.2.3. NO₂ 還元反応に及ぼす共存 SO₂ の影響

これまで、還元剤を用いた NO 選択還元反応に関して、種々の機構が提唱されている。アルミナ系触媒の炭化水素による NO 選択還元反応については、NO₂ 生成が反応の第一ステップとして考えられている。そこで、本触媒系の反応パスを確認するために、別な実験として、水素等による NO₂ 還元反応を 0.5% Rh/SiO₂ 上で評価した。

Table 4 に、水素、一酸化炭素、プロピレンによる NO₂ 選択還元反応をそれぞれ行い、共存 SO₂ の還元活性に及ぼす影響を調べた結果を示す。まず、水素還元剤の場合は、NO₂ 還元に対して、共存 SO₂ は NO 還元の場合と同様に、還元活性を増加させる反応促進効果を示した。しかし、前記の Table 1 の NO 還元と比べて活性の増加は小さく、調べた温度範囲では約半分程度の活性向上しか示さないことがわかった。NO₂ の N₂O への転化もほぼ同程度に低下し、触媒の選択性を表す N₂O/(N₂ +

Table 4 NO₂ Reduction with Various Reductants over 0.5% Rh/SiO₂ Catalyst

Reactions	NO ₂ conv. to N ₂ (N ₂ O) [%]					Reductant conv. [%]				
	200	300	400	500	600 [°C]	200	300	400	500	600 [°C]
NO ₂ -H ₂ -O ₂	2(0)	4(0)	2(0)	1(0)	1(1)	9	54	100	100	100
NO ₂ -H ₂ -O ₂ -SO ₂	3(0)	23(2)	35(1)	22(0)	7(0)	11	74	96	100	100
NO ₂ -CO-O ₂	2(0)	2(0)	1(0)	1(0)	1(0)	2	35	100	100	100
NO ₂ -CO-O ₂ -SO ₂	0(0)	0(0)	1(0)	1(0)	0(0)	1	6	25	65	100
NO ₂ -C ₃ H ₆ -O ₂	0(0)	2(0)	17(5)	21(1)	4(0)	0	1	74	97	98
NO ₂ -C ₃ H ₆ -O ₂ -SO ₂	0(0)	0(0)	1(1)	2(1)	3(1)	0	0	8	27	72

Reaction conditions: NO₂ = 997 ppm, H₂(CO, C₃H₆) = 3000 (3000, 1000) ppm, O₂ = 0.65%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 10%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³.

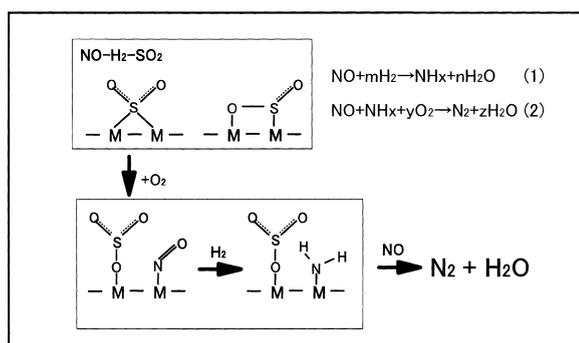


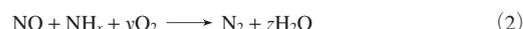
Fig. 11 Proposed Reaction Scheme for NO Reduction with H₂ over Rh/SiO₂ Catalyst in the Presence of O₂ and SO₂

N₂O) 比にも差は認められない。また、水素酸化率も NO₂ 還元では SO₂ が共存することで増加する傾向を示したが、酸化率は NO 還元とほぼ同程度であった。

さらに、NO 還元の不活性であった一酸化炭素やプロピレンを還元剤として NO₂ 還元活性を調べてみたが、NO₂ に代えても低活性であった。共存 SO₂ はさらに活性を低下させるばかりで、反応阻害のみに作用した。アルミナ系触媒上の炭化水素による NO 選択還元について NO₂ 生成の重要性が指摘されているが、本反応においては NO を NO₂ とすることで触媒の活性は明らかに低下しており、NO₂ を経る経路で進行するとは考えにくい。それよりも、還元剤として機能する水素が NO₂ 水素化反応で逆に消費されるために還元率が低下する、と考えられた。

3.2.4. 推定反応機構

これまでに得られた結果をもとに、水素還元剤による NO 選択還元反応については、Fig. 11 に示す反応機構で進行すると考察した。酸素が存在しない系では活性金属すなわち Rh 金属に SO₂ が優先して吸着されるために、NO 吸着が阻害されて反応は進行しない。しかし、酸素存在下では SO₂ が酸化されて SO₃ となるため、NO は bent-type の吸着が可能となる。続いて、水素化されて反応中間体として NH_x (NH₂ あるいは NH) 種を生成 (Eq. (1)) し、最終的にアンモニア SCR (NO-NH₃-O₂) 反応^{9)~12)} と同様な機構を経て N₂ が生成 (Eq. (2)) されると考えた。



NO に代えて NO₂ 還元について調べてみると、NO 還元比べて低活性となったことから NO₂ を経由していないと判断された。一部反応出口ガスにアンモニアが検出される現象も、NO-H₂-O₂-SO₂ 反応が類似の機構を経て進行していると考えられると理解できる。

4. 結 論

担持ロジウム触媒の水素による NO 選択還元活性は SO₂ の共存により向上し、SO₂ 共存下では、担体の中でシリカが最も高い NO 還元活性を示すことを見出した。この時の SO₂ の効果発現には酸素が必要不可欠の成分であり、ロジウム上の SO₂ 吸着種が酸素によって SO₃ 種になり NO 吸着のサイトができることが NO 還元が進む要因であると推定された。さらに、シリカ以外の担体で効果が発現しないことについては、シリカ以外の担体上に多量の吸着 SO₃ 種が存在し、その影響でロジウムがカチオニックになって水素の活性化が抑えられるためであると考えられた。

謝 辞

本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構の委託による(財)石油産業活性化センターの「石油精製汚染物質低減等技術開発」事業の一環として行われたものである。

References

- 1) Iwamoto, M., Yahiro, H., *Catal. Today*, **22**, 5 (1994).
- 2) Hamada, H., *Catal. Today*, **22**, 21 (1994).
- 3) Ueda, A., Nakao, T., Azuma, M., Kobayashi, T., *Catal. Today*, **45**, 135 (1998).
- 4) Machida, M., Ikeda, S., Kurogi, D., Kijima, T., *Appl. Catal., B*, **35**, 107 (2001).
- 5) Ogura, M., Kawamura, A., Matsukata, M., Kikuchi, E., *Chem. Lett.*, **2000**, 146.
- 6) Yoshinari, T., Sato, K., Haneda, M., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Catal. Commun.*, **2**, 155 (2001).
- 7) Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 5th Edition, John Wiley & Sons, New York (1997).
- 8) Nakata, T., Matsushima, S., *J. Phys. Chem.*, **72**, 458 (1968).
- 9) Markvart, M., Pour, J. V., *J. Catal.*, **7**, 279 (1967).
- 10) Otto, K., Shelef, J. M., Kummer, T., *J. Phys. Chem.*, **75**, 875

- (1971).
 11) Sasaoka, N., Yamanaka, T., Sasaoka, A., *Nenryo Kyokaiishi (J. Fuel Soc. Jpn.)*, **56**, 834 (1977).
 12) Yoshida, S., Ueda, A., Tarama, K., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **18**, 283 (1979).

要 旨

酸素および二酸化硫黄共存下の水素による NO 選択還元反応に対する Rh/SiO₂ 触媒の活性

吉成 知博^{†1)}, 佐藤 一仁^{†1)}, 羽田 政明^{†2)}, 金田一 嘉昭^{†2)}, 浜田 秀昭^{†2)}

^{†1)} (財)石油産業活性化センター つくば研究室, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研つくば中央第 5 内

^{†2)} 産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研つくば中央第 5

酸素存在下, Rh/SiO₂ 触媒上での水素による NO 選択還元反応において, 共存 SO₂ は反応を促進する効果を示した。SO₂ は酸素が存在しない場合には触媒を被毒し, また SO₂ が存在しないと酸素は NO 還元を阻害した。FT-IR による触媒吸着種の観察から, 酸素非存在下では SO₂ が優先して吸着し NO 吸着を阻害するのに対して, 酸素存在下では SO₃ が Rh 上に形成されることで NO 吸着が可能となり, アンモニア脱硝と類似の

NH_x 中間体を経て反応が進行すると推察した。ロジウム の担体としてはシリカが最も有効であった。シリカ以外の担体上で効果が発揮されないのは, 担体上に吸着する NO₃ あるいは SO₃ 等の強いアニオン種によって, ロジウム金属の電子状態がよりカチオン性 (Rh^{δ+}) を強めることで, 水素の活性化が阻害されるためと推察した。