希土類酸化物添加パラジウム系触媒による 一酸化窒素還元反応¹⁾²⁾

(1985 年 7 月 22 日 受理)

村 木 秀 昭*・福 井 雅 幸・横 田 幸 治・藤 谷 義 保

自動車排気モデルガスを用い、Y を含めた全希土類酸化物 (16 種) を添加した Pd 触媒上での NO 還元反応について検討し、以下の結論を得た。

(1) Ce を除き、すべての希土類元素は NO 転化率を向上させる。とくに, La, Pr, Nd, Sm が初期ならびに耐久性に優れている。

(2) 希土類添加により H_2-O_2 反応よりも H_2-NO 反応選択性が向上する。

(3) 希土類添加により NO 吸着量が増加し, NO の解離温度が低下する。

1 緒 言

大気汚染防止のため、自動車排気の CO, 炭化水素および NO_x を低減するための規制が実施され、対策として触媒方式が有効であることが実証されている。触媒方式には 2 種類あり、一つは空気過剰下で CO と炭化水素を酸化する酸化触媒、もう一つは空気/燃料比 (空燃比) を酸素センサーにより理論値近傍に制御して、CO, 炭化水素および NO_x (3 成分) を同時に浄化する三元触媒である。

通常、触媒成分としては Pt, Pd, Rh などが使用され、とくに Rh は NO 還元能力が高いため、三元触媒には必須の成分と考えられている。しかし、Rh は資源的に希少かつ高価であり、使用量の節減が必要であるものの、実用触媒としての耐久性を考慮した場合、現状の担持量をより低下させることはきわめて困難である。

以上の背景から、著者らは Rh をまったく含まない三元触媒の開発をとおり、三元触媒の成分として Pd が有効であり³⁾⁴⁾、かつ、Pd に希土類元素 (以下希土類と略記する) を添加した触媒では NO 浄化活性が大幅に向上する⁵⁾ ことを見いだした。従来、三元触媒に希土類元素を添加した系としては Pt-Rh 触媒に酸化セリウムを添加したものが広く実用化されている。この場合、酸化セリウムの添加効果として“ウインド・ゲイト” (3 成分を同時に除

去可能である空燃比幅)⁶⁾ の拡大⁷⁾ が知られており、その主原因としては酸素の貯蔵効果が挙げられている。希土類添加の副次的作用としては (i) 活性アルミナ担体の安定化⁷⁾、(ii) 還元側 (酸素不足側) において水性ガスシフト反応を促進させ CO 浄化能を向上させる⁸⁾ ことなどが主張されている。

本報では Pd に Y を含めた希土類、16 種を添加した触媒を調製し、(1) エンジン排気を模擬したモデルガス中での NO の還元挙動を明らかにした内容とともに、(2) NO の還元反応の詳細を知るために、上記モデルガスから水素を除外したモデルガス系ならびに (3) $NO-O_2-H_2$ 系を用い、希土類添加に由来する NO の反応選択性の変化から NO 還元機構を明らかにした内容について述べる。

2 実 験

2.1 触 媒 調 製

担体としては希土類との固相反応を避けるために化学的に不活性である α -アルミナ (直径: 約 2 mm, BET 表面積: 11 m²/g, 見かけ密度: 0.79 g/cm³, 細孔容積: 0.52 ml/g) を選んだ。なお、 α -アルミナは δ -アルミナ (Rhône-Poulenc: SCS-79) を 1200°C 3 時間空気中で焼成したものである。

触媒成分の担持はすべて二段含浸法により行なった。まず、一段目に希土類担持量が希土類原子で 0.1 mol/l となるよう所定濃度の希土類硝酸塩 (信越化学製) 水溶液に担体を含浸し、110°C 12 時間乾燥後、空気気流中で 600°C 3 時間焼成した。つぎに、上記触媒を所定濃度の硝酸パラジウム (田中貴金属製) 水溶液に含浸したのち、上記と同様に乾燥・焼成し、Pd 担持量 1 g/l の Pd-希土類触媒を調製した。

2.2 NO 吸着量の測定

触媒の前処理ならびに方法は触媒学会の CO パルス法による

株式会社豊田中央研究所, 480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道

- 1) この報文を“自動車用三元触媒上での浄化反応 (第 3 報)”とする。
- 2) 前報 (第 2 報), 村木秀昭, 新庄博文, 藤谷義保, 日化, 1985, 1682.
- 3) K. Yokota, H. Muraki, Y. Fujitani, *Soc. Auto. Eng. Cong.*, 1985, paper No. 850129.
- 4) H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24, 43 (1985).
- 5) H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, *ibid.*, in press.

- 6) H. C. Yao, Y. F. Yu Yao, *J. Catal.*, 86, 254 (1984).
- 7) M. V. Ernest, J. M. Maselli, *U. S. P.*, 4, 170, 573 (1979).
- 8) G. Kim, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 21, 267 (1982).

Fig. 1 Temperature dependence of NO, CO, and HC conversions in simulated exhaust gas at stoichiometric point for fresh (a): Pd, (b): Pd-La, (c): Pd-Ce, and (d): Pd-Lu catalysts

○: NO, △: CO, □: Hydrocarbons

貴金属の分散度測定マニュアル⁹⁾に準じて行なった。

2.3 触媒活性評価装置と実験方法

触媒(耐久試験した触媒を含む)の活性評価は既報⁴⁾と同じ装置(固定床流通式)により行なった。触媒に供給する反応ガスはエンジン排気を模擬しかつ理論空燃比(化学当量点)となる2種の組成のものを用いた。すなわち, CO: 1.0%, H₂: 0.3%, C₃H₈: 333 ppm, NO: 0.1%, O₂: 0.75%, H₂O: 3%, CO₂: 12%, N₂ バランスと上記ガスの内で H₂ を CO で置き換えたものである。触媒の活性評価は昇温法により 100 から 400°C までの範囲で行なった(昇温速度: 3.5°C/min)。反応ガスの空間速度はすべて 30000 h⁻¹ とし, 触媒層から流出するガス組成を自動車用排気分析計(堀場製作所製, MEXA 8120)とガスクロマトグラフで分析し, 各成分の転化率を求めた。なお, 触媒の耐久試験条件としては, 触媒を 750°C のエンジン排気(理論空燃比)中, 空間速度 30000 h⁻¹ で 100 時間処理した。

2.4 NO の TPD (temperature-programmed desorption: 昇温脱離法) の測定

NO の TPD は He をキャリアーガスとして, 流通法で測定した。He はオキシトラップ (Alltech Associates, 製) を通したの

ち, 液体窒素温度のモレキュラーシーブトラップを通し精製して用いた。水素の精製は 200°C の Pt 触媒を通したのち, 液体窒素温度のモレキュラーシーブトラップを通し行なった。また NO は市販のボンベ (99.9%) をそのまま使用した。

1 ml の触媒を石英ガラス製の反応管に充填したのち, H₂ (50 ml/min) 中 500°C 1 時間還元処理後, He (44 ml/min) に切換, 同温度で 1 時間処理した。その後室温まで冷却し, 0.25 ml の NO ガスを 10 回注入し NO を触媒表面に飽和吸着させた。

TPD の測定は He (44 ml/min) を流した反応管を室温から 500°C まで速度 40°C/min で昇温し, 流出するガス組成を四極子質量分析計 (日本真空製, MSQ-300) により測定して行なった。

3 結果と考察

3.1 昇温反応実験

昇温過程 (100~400°C, 昇温速度 3.5°C/min) において, 希土類添加触媒 (耐久試験した触媒も含む) の CO, 炭化水素ならびに NO 転化率と反応選択性 (NO 転化率と O₂ 転化率との比) とを求め, Pd 単味触媒のそれと比較した結果を以下に述べる。

A. 触媒の初期活性

Pd 単味触媒および希土類添加触媒の CO, 炭化水素ならびに NO 転化率と反応温度との関係の例を図 1(a)~(d) に示した。

9) 触媒学会参照触媒委員会, 第 5 回参照触媒討論会資料, 1983, 2.

Fig. 2 Variation of maximum NO conversion for fresh Pd-rare earth catalysts below 300°C at stoichiometric point

Fig. 3 Relations between the O_2 conversion and the NO conversion at stoichiometric point for fresh (a) : Pd, (b) : Pd-La, (c) : Pd-Ce, and (d) : Pd-Lu catalysts

Pd 単体触媒 (図 1(a)) の NO 転化率は 230°C 近傍で極大値をもち、その後、わずかに低下し、300°C 付近より急上昇するのに対し、CO、炭化水素転化率は単調に増大する。NO 転化率に極大点が存在するのは Pd 触媒固有のものであり、他の貴金属触媒 (Pt, Rh, Ru, Ir) では認められないものである。また、Pd は他の貴金属にくらべ NO- H_2 反応に対する活性の高い¹⁰⁾ことも知られている。これらの事実から低温側で NO 転化率が向上する原

因としては反応系に含まれる H_2 に由来するものと考えられる。

Pd に La, Ce, Lu を添加した触媒 (図 1(b)~(d)) では Ce 添加触媒を除き、すべて低温側の NO 転化率が向上している。

図 2 は希土類添加触媒上での極大 NO 転化率の値を Pd 単体

10) T. P. Konylinski, B. W. Taylor, *J. Catal.*, **33**, 376 (1974).

触媒のそれと比較したものである。図から Y と Ce とを除き元素番号の増加とともに極大 NO 転化率はゆるやかに減少していくことがわかる。

つぎに、昇温過程を通じての NO 転化率と O₂ 転化率とをそれぞれ縦軸と横軸とに取った場合の結果を(図 3(a)~(d))に示した。この図は昇温時において、還元性物質(CO, H₂, C₃H₈)が酸化性物質である NO と O₂ とに対しどのような割合で反応するかを選択性を示している。自動車排気中の NO 濃度は O₂ 濃度より 1 ケタ小さいけれども、還元物質に対し NO と O₂ とが同じ酸化反応のしやすさをもつとすれば、NO 転化率と O₂ 転化率とは図 3 の対角線上にのる。したがって、対角線の上部では NO の反応のしやすさは O₂ のそれより大きく、NO の反応選択性が O₂ のそれよりも優れている。とくに、自動車触媒では広い温度範囲で使用されるため、この種の評価は重要である。図中の測定点は左から右にいくにしたがって反応温度が高くなっている。図から Ce(図 3(c))を除き、Pd 単味触媒(図 3(a))よりも NO 還元を選択性が改善されていることがわかる。図 3 において、対角線(破線)より上部にある NO の反応選択性の優れた部分の面積(S_{NO})とその逆の O₂ の反応選択性の優れた部分の面積(S_{O₂})との比を求め反応選択性の目安とした。これらの比を各希土類添加触媒に対してまとめ、Pd 単味触媒のそれと比較したものが図 4

Fig. 4 Variation of the area upper the diagonal line (S_{NO})/the area below the diagonal line (S_{O₂}) ratio in Fig. 3

である。図 4 から Ce を除いた希土類は NO 転化を助長し、とくに、La, Pr, Nd, Sm が優れていることがわかる。

B. 耐久試験した触媒の活性

エンジン排気中で耐久試験をした各触媒について前記と同様の評価を行なった。(図 5(a)~(d))に Pd 単味触媒と希土類(La, Ce, Lu)添加触媒との CO, 炭化水素, NO 転化率曲線を示した。耐久試験後の触媒は耐久試験前の触媒にくらべ反応開始温度は約

Fig. 5 Temperature dependence of NO, CO, and HC conversions in simulated exhaust gas at stoichiometric point for aged (a): Pd, (b): Pd-La, (c): Pd-Ce, and (d): Pd-Lu catalysts

○: NO, △: CO, □: Hydrocarbons

Fig. 6 Variation of maximum NO conversion for aged Pd-rare earth catalysts below 300°C at stoichiometric point

50°C 高温側にずれ、また、極大 NO 転化率を示す温度も約 40°C 高温側に移行した。NO 転化率の極大値を整理し図 6 に示した。図から Ce, Eu, Tm を除き、原子番号とともに NO 転化率はわずかに低減していくことがわかる。

つぎに、反応選択性を図 7(a)~(d) に、また、反応選択性の目安 ($S_{\text{NO}}/S_{\text{O}_2}$) を図 8 に示した。図 8 から耐久試験後においても La, Pr, Nd, Sm の添加により NO 還元を選択性が改善され

ることが明らかである。

3.2 H_2 を除いた反応系での NO 還元特性

低温側で極大 NO 転化率が出現する原因を明らかにするため、エンジン排気に類似したモデルガス組成から H_2 を除外し、化学当量点になるように CO を追加したガス系中での昇温実験を行った。図 9 に Pd と Pd-La 触媒の例を示したように、いずれの触媒も低温側での NO 転化率の極大値は出現せず、かつ、両者の活性はほとんど同等であった。

以上の事実から極大 NO 転化率の出現する理由としては、NO- H_2 反応の寄与が大きいことが挙げられる。

3.3 NO- H_2 反応選択性, NO の TPD ならびに吸着量

3.2 項の結果から、Pd に希土類を添加した場合の効果としては、NO- H_2 反応活性の向上が考えられる。一方、実験事実として、極大 NO 転化率を示す温度領域での炭化水素転化率は実質的にゼロであるため、反応ガス系中には過剰の O_2 を含んでいる。したがって、 H_2 は NO または O_2 と反応するはずである。本項では NO (0.3 vol%) - O_2 (0.15 vol%) / N_2 バランス系に対し H_2 (0~0.66 vol%) を添加し、 H_2 が NO あるいは O_2 と反応する割合を測定した結果について述べる。

図 10 は、Pd 単味触媒と Pd-La 触媒とを用い、反応温度 150°C における H_2 濃度と NO ならびに O_2 転化率との関係を示

Fig. 7 Relations between the O_2 conversion and NO conversion at stoichiometric point for aged (a): Pd, (b): Pd-La, (c): Pd-Ce, and (d): Pd-Lu catalysts

Fig. 8 Variation of the area upper the diagonal line (S_{NO})/the area below the diagonal line (S_{O_2}) ratio in Fig. 7

Fig. 9 Conversion efficiencies as a function of temperature in H_2 -free simulated exhaust gas at stoichiometric point for (a) : Pd and (b) : Pd-La catalysts

○ : NO, △ : CO, □ : Hydrocarbons

Fig. 10 Conversion curves of NO and O_2 for NO- O_2 - H_2 system over (a) : Pd and (b) : Pd-La catalysts at 150°C

○ : NO, ● : O_2

Table 1 Adsorption data of NO on Pd-rare earth catalysts

Rare Earth															
None	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
2.7	4.1	8.4	9.3	7.7	7.1	7.4	9.7	7.8	6.3	7.1	7.6	8.4	8.2	8.9	7.5
Amount of adsorbed NO : μ mol/g

Fig. 11 Comparison of the partitioning of H_2 between NO and O_2 over Pd and Pd-La catalysts at 150°C

○ : Pd-La, ● : Pd

したものである。なお、Pd-Ce 触媒ではまったく活性が認められなかった。図 10 から、Pd 単味触媒よりも La 添加触媒の方が活性の高いことが明らかである。Pd 単味触媒と Pd-La 触媒との NO 転化率と O_2 転化率との関係は図 11 のようであり、後者の方が NO- H_2 反応活性が大幅に改善されていることがわかる。

つぎに Pd 単味触媒、Pd-Nd 触媒ならびに Nd だけ担持した触媒の TPD スペクトルを図 12 に示した。脱離する化学種は NO, N_2O ならびに N_2 の 3 種であった。Pd-Nd と Nd 触媒は 200°C 付近と 400°C 以上に二つの NO 脱離ピークが認められる。また、Pd-Nd 触媒の N_2 と N_2O との脱離温度は Pd 単味触媒より低い。

以上のことは NO が希土類上に強く吸着していること、ならびに Pd に希土類を添加すると NO の解離が促進されることを示唆している。

表 1 にパルス法で求めた NO の吸着量を示した。表から Pd-希土類触媒は Pd 単味触媒より多量の NO を吸着することがわかる。

以上のことから、希土類添加による H_2 -NO 反応活性の向上する理由としては、(1) 触媒上の希土類が NO を選択的に吸着し、(2) 吸着 NO の解離を促進しているためと考えられる。

4 結 論

Pd に希土類を添加した三元触媒の NO 還元特性について、各種のモデルガス系を使用して系統的な実験を行ない以下の結論を得た。

1) 希土類のうち、とくに La, Pr, Nd, Sm を添加した触媒は初期ならびに耐久試験後において NO の低温活性が優れる。

2) 低温領域で出現する NO 転化率の極大値は NO- H_2 反応

Fig. 12 TPD spectra of NO, N_2 and N_2O , following NO adsorption on (a) : Pd-Nd, (b) : Pd, and (c) : Nd catalysts at 25°C

に由来している。

3) Ce を除き、希土類添加触媒では O_2 - H_2 反応よりも NO- H_2 反応の方が進行しやすい。

以上のように希土類添加 Pd 触媒での NO 還元特性が大幅に

改善される原因としては NO 吸着量の増加と NO 解離温度の低下とが挙げられる。

古屋大学工学部村上雄一教授に感謝いたします。

(1985 年 10 月, 第 56 回触媒討論(A)発表)

終りにあたり, 本研究に対し, 御指導と御助言をいただいた名

NO Reduction Activity of Pd Catalyst Modified with Rare Earth Oxides†

Hideaki MURAKI*, Masayuki FUKUI, Kohji YOKOTA and Yoshiyasu FUJITANI

*Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.; Nagakute-cho,
Aichi-gun, Aichi 480-11 Japan*

Reductions of NO over fresh and aged Pd-rare earth catalysts supported on α -Al₂O₃ were investigated through activity examination, TPD-, and adsorption-measurements of NO. Sixteen kinds of rare earths, including yttrium, were used and NO reducing activities were measured using a simulated exhaust gas under the stoichiometric conditions.

It was found that the NO conversion of Pd-rare earth catalysts at lower temperatures were better than that of nonmodified Pd catalyst (Figs. 1 and 5). Among the catalysts tested, La, Pr, Nd, and Sm were the most effective components (Figs. 4 and 8). Except for Ce, the Pd-rare earth catalysts had better activities and selectivities for the NO-H₂ reaction below 300°C than the Pd catalyst (Fig. 10) and H₂ reacted with NO more easily than with O₂ (Fig. 11). The reason why the Pd-rare earth catalysts had the excellent activity for NO reduction by H₂ is as follows: The amount of NO chemisorption on Pd-rare earth catalysts was higher than that on the Pd catalyst (Table 1) and also, the NO chemisorbed on Pd-rare earth catalysts were dissociated more easily than that on the Pd catalyst (Fig. 12).

† Study on Automotive Three-Way Catalyst. III.