

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550171

研究課題名(和文) DME還元剤による希薄燃焼排ガス中のNOx浄化に用いる高機能触媒の開発

研究課題名(英文) Development of high-performance catalyst using for the NOx purification of the exhaust gas with lean combustion by DME reductant

研究代表者

下川部 雅英 (Shimokawabe, Masahide)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・学術研究員

研究者番号：40125323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：NOxは地球環境汚染物質として削減・除去が必須である。ディーゼル車は高い熱効率、省エネルギー、低CO2排出量という点で優れているが、原理的に空気過剰の条件で運転され排気にはNOxと酸素を多く含むことになるため、ガソリン車のようにNOxを三元触媒で浄化することができない。ディーゼルNOxの後処理装置として尿素SCR装置が実用化されているが、問題点も多く未だ成熟した技術には達していない。

そこで本研究では、ジメチルエーテル(DME)を還元剤とした新規選択的還元法を開発し、現行の尿素SCR方式より利用しやすくかつ有効なNOx後処理法の確立を目指した結果、新たな処理システムになり得ることを示した。

研究成果の概要(英文)：NOx is one of the typical pollutants of the global environment, the reduction and removal of NOx is a very important problem. Diesel vehicles is known in the points as the high heat efficiency, the energy-saving and low CO2 emissions. Since diesel vehicle is operating at excess air condition, the exhaust will contain a large amount of NOx and oxygen, it is impossible to purify NOx by using of the three-way catalyst as gasoline vehicles. The urea SCR device has been put into practical use as a post-treatment device for diesel NOx. It does not reach the still consummate technology because it has been left many problems.

In this study, we developed a new selective reduction method using dimethyl ether (DME) as a reducing agent, which is easier to use than the current urea SCR system, and aimed at the establishment of effective NOx post-processing method. The results showed that this method can be a new processing system.

研究分野：触媒化学

キーワード：窒素酸化物浄化 ジメチルエーテル NO選択的還元 銀アルミナ触媒 ディーゼル排ガス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車から排出される NO<sub>x</sub> と CO<sub>2</sub> の削減に関しては多くの研究が報告されている。しかし、大都市部を中心として沿道 NO<sub>x</sub> 濃度の環境基準を達成できない地域が依然として多く、自動車排ガス中の NO<sub>x</sub> 低減対策は極めて重要且つ急務とされている。一方、地球温暖化防止対策として自動車の省エネルギー化を推進して CO<sub>2</sub> の排出量を削減することも強く求められている。高温燃焼時に発生しやすい NO<sub>x</sub> の低減対策とエンジンの燃焼効率を高めるための CO<sub>2</sub> の低減対策とは技術背反性の関係にあり、両者をともに大きく改善するためには解決すべき多くの問題を抱えている。例えば、燃費性能に優れた希薄燃焼エンジンは自動車から排出される CO<sub>2</sub> の低減に役立つが、希薄燃焼では排気が酸素過多となり、従来の三元触媒では NO<sub>x</sub> 低減ができない。同様に、ディーゼルエンジンでも空燃費が 20~40 にも達するので、これらのエンジンに対して尿素 SCR 法による NO<sub>x</sub> 低減システムが普及してきているが、尿素水の凍結や生成したアンモニアの漏洩の問題が残されており、技術的に改善の余地はまだ多いため全く新しい浄化方法の提案が待たれている。

(2) クリーン燃料としてジメチルエーテル(DME)が注目されている。DME は C-C 結合を持たず、S 成分も含まないため軽油と比較すると、燃焼時に PM や SO<sub>x</sub> を排出しない、CO<sub>2</sub> の排出が少ないなどの特徴があり、現在、DME を燃料としたディーゼルエンジンはコージェネレーションシステムの発電機動力として利用が検討されているが、この方法では依然として NO<sub>x</sub> が排出されるので、その除去に DME を還元剤に用いた選択還元法が提案されている。

本研究は、環境浄化に関する学会等でも多くの関心を寄せて頂いており、DME による NO 還元において最も実用化に近い触媒と考える。

## 2. 研究の目的

(1) 我々はこれ迄、DME を還元剤に用いた NO<sub>x</sub> の選択的還元剤に用いる触媒探索に取り組み、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がこの反応に最も有効であること明らかにしてきた①-④。本研究では、従来の三元触媒が機能しなかったディーゼルエンジンおよび希薄燃焼型のリーンバーンエンジンに応用可能で、現行の尿素 SCR よりも安全性、操作性などではるかに優れた特性をもつ新規 NO<sub>x</sub> 選択的還元触媒システムの開発と触媒の高機能化を目指した。

(2) 本研究で目指しているDMEを還元剤に用いた新規NO<sub>x</sub>選択的還元法は、まだ実用化されていないが、燃焼時にPMやSO<sub>x</sub>を排出せずCO<sub>2</sub>の排出が少ないためにクリーン燃料として注目されているジメチルエーテル(DME)

を新たにディーゼル燃料に用いることによって、軽油を燃料としたときの問題を一気に解決するとともに、燃料のごく一部のDMEを還元剤に用いるという特徴がある。したがって、将来燃料化が非常に期待されるDMEをNOの還元剤として用いることができれば、脱硝システムの低コスト化・小規模化が可能となり、現在用いられている脱硝システムに取って代わる可能性が非常に高いと期待される。

## 3. 研究の方法

### (1) 触媒調製

触媒担体には触媒学会参照触媒の ALO8 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および Al と種々の金属(Ga, In, La, Ce) の硝酸塩を蒸留水に溶かし、これをアンモニア水に加えることにより水酸化物の混合物を沈殿させたのち、空气中 500°C で 5 時間焼成して調製した金属酸化物(10mol %)修飾 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒は硝酸銀水溶液に担体を浸漬し溶媒を 50°C で加熱・除去したのち 50°C で一晚乾燥後空气中、500°C で 3 時間焼成して調製した。

### (2) 実験方法

#### ①DME による NO 還元

反応器はパイレックスガラス製(外形 12 mmφ)でその中央部に触媒を充填した。反応ガスおよび生成ガスの分析には3台のガスクロマトグラフおよび分光光度計(Hitachi U-1100)を用いた。ガスクロは Molecular Sieve 5A カラムで O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO を、Porapak Q カラムで N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, DME をそれぞれ分離し、無機ガスは TCD 検出器で CO, CO<sub>2</sub>, DME は FID 検出器で定量した。NO<sub>2</sub> の分析には分光光度計を用いた。NO 還元はつぎの条件で行った。触媒: 0.5 g, 全流量: 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (He balance), 反応ガス組成: NO:1000 ppm, DME: 1000 ppm, O<sub>2</sub>:10 %, 反応温度:150~500°C, SV=6000 h<sup>-1</sup>, W/F=0.3 g s cm<sup>-3</sup>。

#### ②触媒のキャラクタリゼーション

触媒表面の Ag の状態を検討するため、島津製作所製の自記分光光度計(UV-3100PC)を用いて UV-vis スペクトルの拡散反射測定を行った。また、触媒の構造を検討するため、日本電子(株)製の汎用 200kV 透過型電子顕微鏡 JEM-2000FX を用いて TEM 観察を行うとともに、JEOL 製の JDX-8020 を用いて X 線粉末回折測定を行った。さらにユアサイオニクス(株)製の NOVA 1000 を用いて BET3 点法により触媒の比表面積を測定した。

## 4. 研究成果

これ迄、DME を還元剤に用いた NO<sub>x</sub> の選択的還元剤に用いる触媒として Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も有効であること明らかにしてきた。本研究では、実用化にとって重要な低温度域活性の向上と高活性温度域の拡大を目指して、触媒の高機能化に関する様々な実験を行った。

### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持金属触媒の比較

岡崎ら⑤は5種の金属酸化物触媒(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて, NO: 500 ppm, DME: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 2%の条件でNOを還元した結果, 触媒学会参照触媒のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALO8)が著しく高い活性を示したと報告している。この結果に基づき本研究では, ALO8を担体に用いて種々の金属を1 wt.%担持した触媒でDME(3000 ppm)によるNO-SCR(NO 1000 ppm, O<sub>2</sub> 10%)を行った結果, 低温域の活性はIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が, 高温域の活性はGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が優れていた。NOx-SCRで重要なのは低温域で高い活性を示すことであるが, 唯一Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が250°Cで約50%のN<sub>2</sub>転化率を示したので, Agを含む貴金属類について改めて検討を行った。

図1は貴金属(Pd, Pt, Rh, Ag)を1 wt.%担持したMe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と担体のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いてDMEによるNO-SCRを行ったときのNO→(N<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O)転化率である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単独では350°C以上で高い活性を示し, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は300-350°CでのNO転化率が約90%以上で非常に高く, 250°Cにおいても60%の良好な転化率を示すほか, N<sub>2</sub>Oの生成が殆ど認められず, DME-SCRに対して最も良い触媒特性を示した。Ag以外の貴金属のPd, Rhでは低温域での活性は高いが, 多量(50%)のN<sub>2</sub>Oの生成が見られる上, 高温域では還元剤の消費が促進されNO還元活性は著しく低下した。

### (2) Ag 担持率の効果

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAg担持率を0.1~2 wt.%と変化させてNOからN<sub>2</sub>への転化率を検討した結果, 300°C以下の低温域では担持率が1 wt.%の触媒が最も良い活性を示した。一方, 2 wt.%のAg担持により活性は著しく低下したことから, Ag担持率は1 wt.%とした。

これまでの結果から, 担体, 担持金属, 担持率に関する情報は得られたが, 低温域活性, 高活性温度域の拡大を目指して, さらに触媒の改良を行った。

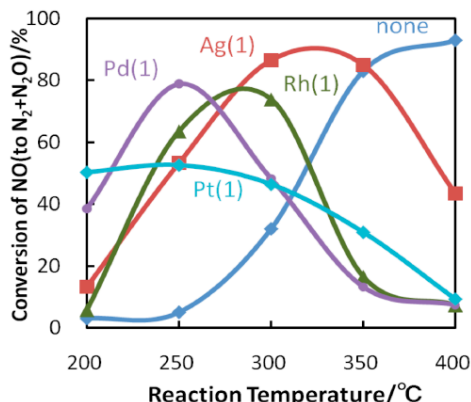


図1 DMEを用いたNO-SCRにおける貴金属担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるNO (to N<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O) 転化率

### (3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の修飾とNO還元活性

図2は, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ13族のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など4種の金属酸化物(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>)を10 mol%添加して修飾したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に1 wt.%のAgを担持したAg/(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)触媒によるNO転化率である。

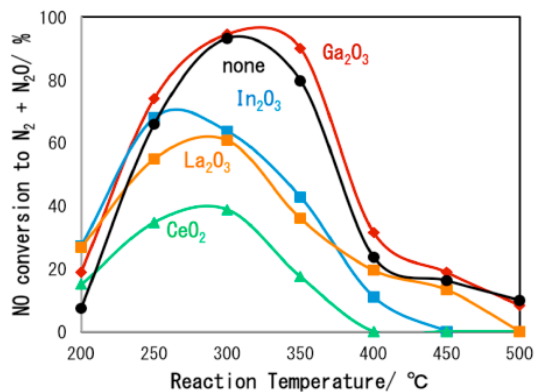


図2 Ag/(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のNO還元活性

この実験には, 共沈法で調製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担体に用いたが, DME-SCRに対してALO8よりも優れた触媒性能を示した。Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は200~400°Cのすべての温度域でNO還元活性がAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも上回った。また, 修飾効果が顕著だったGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加率(5, 10, 15, 20, 50, 100 mol%)を検討したところ, 10 mol%が最も優れていること, また, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による修飾によりN<sub>2</sub>選択率が向上することが分かった。

### (4) 微量貴金属を添加したMe-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のNO還元活性

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高機能化を目指すため, 種々の貴金属を0.15 wt.%添加した触媒のNO転化率を測定した(図3)。Rh添加触媒はAg単独触媒と比較して200~300°Cの低温域でのNO還元活性が10%以上向上し, Rhの添加が低温域でのNO還元非常に有効であった。また, Rhの添加率は, 0.15 wt.%のときが最も添加効果が高いことが分かった。

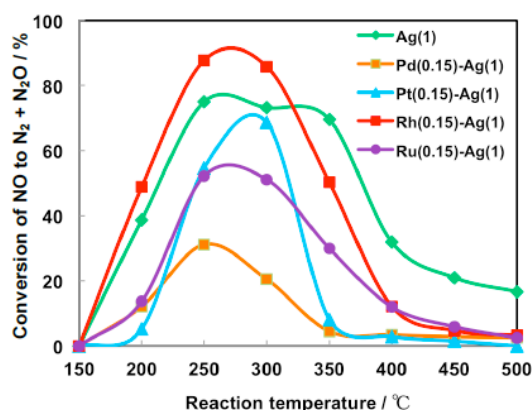


図3 Me-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のNO還元活性

(5) Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるNOの選択的還元機構

DMEによるNOの選択的還元は、NOの酸化によるNO<sub>2</sub>の生成と、DMEあるいはその加水分解で生じたCH<sub>3</sub>OHから生成したCH<sub>3</sub>O基と硝酸根の反応で生成したiso-cyanate(NCO)基などを経て反応が進行すると考えられている⑥。

Agの担持状態と活性の関係について検討するため、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および貴金属の添加により活性が大きく変化したRhとPd添加触媒についてNO-SCR反応前後のUV-visスペクトルを測定した。

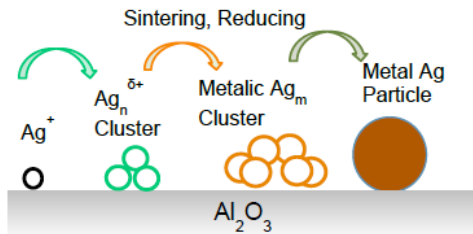


図4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAgの状態

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上のAgの状態は、図4に示したように、担体に高分散した孤立型Ag<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>がクラスター化したAg<sub>n</sub><sup>δ+</sup> (2 ≤ n ≤ 4) およびAg(金属)がクラスター化したAg<sub>m</sub> (3 ≤ m ≤ 8)、クラスターの凝集、還元がさらに進行した金属Ag粒子の状態が考えられる。

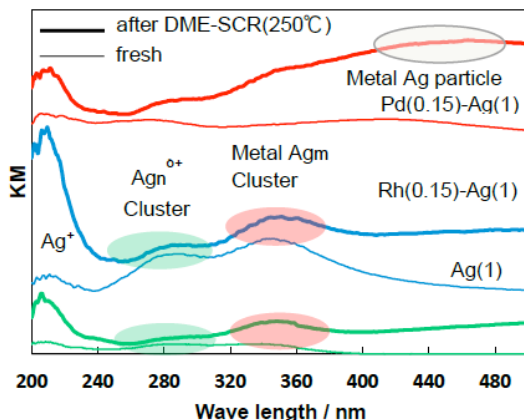


図5 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒のUV-visスペクトル

また、UV-visスペクトルは図5に示したように、孤立型Ag<sup>+</sup>、Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>、Ag<sub>m</sub>、金属Ag粒子の吸収がそれぞれ210 nm、260~300 nm、320~360 nm、430 nm付近に現れるとされている⑦。図5はそれぞれAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のUV-visスペクトルであり、各細線はNO還元反応に用いる前、太線は250℃で1h反応させた触媒の吸収スペクトルである。反応前はいずれにも孤立型Ag<sup>+</sup>イオンの吸収ピークが確認されたほか、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではAg<sub>n</sub><sup>δ+</sup>、Ag<sub>m</sub>クラスターの存在が認められ、とくにRh添

加系ではこれらのクラスターの存在が顕著であった。反応後もAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にはAg<sub>n</sub><sup>δ+</sup>、Ag<sub>m</sub>クラスターが認められ、Rh添加系ではより大きなピークとなったのに対し、Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では金属Ag粒子への成長が観察された。図3に示した様に、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較してRh-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のNO選択的還元活性が向上していることからAg<sub>n</sub><sup>δ+</sup>クラスター、金属Ag<sub>m</sub>クラスターが本反応における活性種であり、Pd添加触媒のNO還元活性が著しく低下した結果からAgの凝集、還元が進行し、金属Ag粒子まで成長するとNO還元反応への活性が消失すると結論した。

まとめ

DMEを還元剤としたNO<sub>x</sub>の選択的還元の研究は、最近の15年程の間に散見されるようになってきたが、NO<sub>x</sub>-SCR研究の主流になっているという状況には至っていない。触媒としては、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が有効であるとの報告が多くみられる。また、結果の項で述べたように、筆者らも、DME-SCRに用いる触媒の研究において、担体としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が優れた特性をもち単独でも高温域で高い活性を有すること、触媒金属成分としてはAgが低温域活性およびN<sub>2</sub>選択性とともに良好な活性を有することを示した。さらに、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の改良に関して、微量のRhの添加とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体へのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による修飾が低温域活性とN<sub>2</sub>選択性の向上に寄与することを示した。触媒活性の向上については、活性点と考えられるAg<sub>n</sub><sup>δ+</sup>クラスターとAg<sub>m</sub>クラスターの濃度を制御することが重要である。In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒においても、活性点のInクラスター(In<sup>3+</sup>)濃度をいかに制御するかが、高活性触媒を開発する上で最も重要と考えられている⑧。また、これらの活性サイトは触媒調製以外に、反応ガス中に少量のH<sub>2</sub>を添加することで増加するため⑨、反応ガスへの還元性ガスの添加も活性を増加させる上で有効であるとされている。

以上、本研究では、DME-SCRに用いる触媒の探索と高機能化に関する試みを行った。実機のディーゼルエンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>の浄化をDMEを還元剤に用いて行う研究はまだ殆ど行われてはおらず、浄化システムに関する具体的な提案もなされていないのが現状である⑩。しかしながら、NH<sub>3</sub>に匹敵する活性をDMEによって得られる触媒が開発されたなら、現行の尿素SCR方式より利用しやすく、かつ有効なNO<sub>x</sub>後処理法としてDME-SCR方式が広く採用される可能性はあると信じる。

## 参考文献

- ① M.Shimokawabe, A.Kuwana, S.Oku, K.Yoshida, M.Arai, Catal. Today, 164 (2011) 480-483.
- ② M.Shimokawabe, Y.Yamamura, K.Kamimura, Y.Yoshida, M.Arai, Proc.7th Internal. Conf. Environ. Catal., Lyon (2012)
- ③ K. Kamimura, M. Shimokawabe, Internal. J. Environ. Eng. Manage.,5 (2014) 1-11.
- ④ G. Shibata, K. Tanaka, Y. Chiba, H. Ogawa, M. Shimokawabe, Proc. 8th Internal. Symp., Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2012) 264-268.
- ⑤ 岡崎文保, 池本清司, 井上 智, 多日旭男, 三好康夫, 高木克彦, 触媒, 46 (2004) 400-403.
- ⑥ E. Ozensoy, D. Herling, Ja'nos Szanyi, Catal. Today, 136 (2008) 46-54
- ⑦ J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, J.Catal., 222 (2004) 368-376.
- ⑧ L. Ström, P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, H. Härelind, Appl. Catal. B, 181 (2016) 403-412.
- ⑨ K.-i. Shimizu, A. Satsuma, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 2259-2264.
- ⑩ 鉄道運輸機構 プレスリリース: 運輸分野の基礎的研究発表資料「ディーゼルエンジン排気の浄化装置に関する基礎的研究」(平成 24 年)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① K.Kamimura, M.Shimokawabe, SCR of NO by DME over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of Ga additives of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports on the catalytic performance and the surface structure of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, International Journal of Environmental Engineering and Management, 5(1) (2014) 1-11, 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① W.Tomishima, M.Shimokawabe, SCR of NO by DME over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of the noble metal additives on the catalytic activity and the state of Ag, 17<sup>th</sup> International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC17), Utrecht, The Netherlands (2015.7.13).
- ② K.Kamimura, M.Shimokawabe, SCR of NO by DME over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of Ga additives of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports on the catalytic performance and the surface structure of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, International Research Symposium

on Engineering and Technology (IRSET 2014), Kuala Lumpur, Malaysia (2014.11.8).

- ③ W.Tomishima, M.Shimokawabe, K.Kamimura, Y.Yamamura, M.Arai, SCR of NO by Dimethyl Ether (DME) over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Influence of Noble Metal Additives on Catalytic Performances, 44<sup>th</sup> World Chemistry Congress IUPAC 2013, Istanbul, Turkey (2013.8.13)
- ④ M.Shimokawabe, Y.Yamamura, K.Kamimura, Y.Yoshida, M.Arai, SCR of NO by DME over noble metal loaded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of preparation methods of catalysts, 7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis, Lyon, France (2012.9.4)
- ⑤ G.Shibata, K.Tanaka, Y.Chiba, H.Ogawa, M.Shimokawabe, NOx Reduction Characteristics of DME-SCR System for Diesel Engines, The 8th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA 2012), Fukuoka (2012.7.28)

[図書] (計 0 件)  
なし

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)  
なし

○取得状況 (計 0 件)  
なし

[その他]  
ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者  
下川部 雅英 (SHIMOKAWABE Masahide)  
北海道大学・大学院工学研究院・特任教授  
研究者番号: 4 0 1 2 5 3 2 3

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし

(4)研究協力者  
なし