

銅イオン交換ゼオライト触媒による一酸化窒素の直接分解

Direct decomposition of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolite catalysts

代表研究者 北海道大学触媒化学研究センター教授 岩本 正 和
Prof., Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.
Masakazu IWAMOTO

協同研究者 北海道大学触媒化学研究センター助手 八尋 秀 典
Assist. Prof., Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.
Hidenori YAHIRO

Catalytic decomposition of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolite catalysts has been investigated as a new method for removal of NO. The copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite (Cu-ZSM-5) was the most active catalyst for NO decomposition. Repeated ion exchange of the ZSM-5 zeolite using aqueous copper(II) acetate solution or addition of ammonia into the aqueous copper(II) nitrate solution brought about the excess loading of copper ions above 100% of exchange level. The activity of the resulting zeolites increased with increasing exchange level and was significantly high even in the presence of oxygen and in the high GHSV region. It was clarified for Cu-ZSM-5 by using IR, ESR, phosphorescence, TPD, and CO adsorption measurements that (1) the Cu^{2+} ions exchanged into zeolite were reduced to Cu^+ and/or Cu^+-Cu^+ through evacuation at elevated temperature, (2) after exposure to oxygen at 773 K about 40% copper ions existed as Cu^+ ions in zeolite, and (3) the NO^- species adsorbed on Cu^+ is an intermediate in the NO decomposition and a redox cycle of $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ proceeds in the zeolite during the decomposition reaction.

研究目的

燃焼排ガス中の一酸化窒素(NO)の防除は、現在、重大かつ緊急の社会的課題である。NOの防除法としては、これまで種々の方法が検討され、中には接触還元法のようにすでに実用化されているものもある。しかし、特別の還元剤などを用いることなく、NOを触媒層に通すだけで窒素と酸素に分解する(接触分解)ことができれば、これは最も望ましいNO防除法となる。なぜなら、接触分解法は還元剤を使用せず経済的であるばかりでなく、装置、操作が非常に単純となることから、いろいろなNO発生源に対して簡便に適用できるようになるからである。しかし、これまで多くの研究者によってNO分解触媒の探索が行われたにもかかわらず、有効な触媒が見つからないま

まに今日に至っている。

これに対し申請者らは、最近、銅イオン交換ゼオライトがかなり高いNO分解活性を示し、触媒活性発現に銅イオン-ゼオライトの組合せが有効であることを見いだした。この触媒は酸素や水蒸気による毒作用を受けにくいので、更に活性を高めることができれば、実用化が可能となる。そこで本研究では、これまでの研究をさらに拡張し、研究経過の2項目について重点的に検討した。

研究経過

1. 高活性NO分解触媒の開発

① ゼオライトの構造、Si/Al比と接触分解活性との関連を明らかにした。

② 銅イオン交換方法と活性の関係を調べ、特に交換率向上を計った。

③ 酸素, 水, 炭酸ガス, SO_2 , 種々の炭化水素の共存下での接触分解能を検討し, これらのガスの共存の影響を測定した。

④ 反応温度を 673~973 K で変化させたときの活性, 寿命を測定した。また, 空間速度を 72000 h^{-1} 程度まで上げたときの活性についても検討した。

2. 触媒反応機構及び銅イオン状態の解明

① 同位体トレーサー法を IR 測定, 昇温脱離実験に適用し, 表面での反応機構を推定した。

② ESR, 燐光, 固体 NMR, 拡散反射 UV などにより, Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 の存在状態を検討した。

③ これらの検討を種々の交換率, ゼオライト構造について行い, ゼオライト構造によるイオン特性の変化, イオン交換サイトと交換率の関係, ゼオライト中での銅イオンの配位状態について知見を得た。

④ 接触分解反応の速度論的検討を行い, 上記の結果と併せて反応機構を考察した。

研究成果

1. 銅イオン交換ゼオライトによる NO の接触分解

1.1 銅イオン交換ゼオライト触媒の特性

はじめに, 銅イオン交換ゼオライト触媒の NO の分解特性について評価した。用いた銅イオン交換体は, Na 型のゼオライトを酢酸銅水溶液中でイオン交換することにより得た。ろ過-イオン交

換を繰り返すと(繰り返しイオン交換法), 化学量論(交換率 100%)以上の銅イオンを担持することができた。これは, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 状態でゼオライト中に担持されているためであろう。

銅イオン交換率 143% (2Na^+ と Cu^{2+} の交換が進むと仮定して計算)の銅イオン交換 ZSM-5 ゼオライト(以下 Cu-ZSM-5 と略)上での NO の分解反応の温度依存性を Fig. 1 に示す。低温(373~673 K)では N_2O の生成が確認され, 573 K 以上で N_2 が生成した。 N_2 への転化率は反応温度とともに増加し, 約 773 K で最大活性を示した後, 徐々に減少した。973 K で使用した触媒を再び 773 K で使用しても活性の低下は見られなかったことより, 高温での活性の低下は不可逆的な触媒劣化によるものではないと考えられる。この触媒を, 最高活性を示す温度で 30 時間連続使用しても活性に変化はなかった。図で NO の転化率, N_2 への転化率, O_2 への転化率が一致していないのは未反応の NO と分解生成物の O_2 が反応して NO_2 を生成するためである。

次に種々のゼオライト構造(ZSM-5, モルデナイト, フェリエライト, L)を持つ銅イオン交換体の分解活性を調べた。いずれの銅イオン交換体も活性を示すが, その程度はゼオライト構造によって大きく変化した。反応に用いた銅ゼオライトの活性の序列はおおむね, ZSM-5 > モルデナイト = フェリエライト > L であった。銅ゼオライト上の NO 不可逆吸着量から NO 吸着に有効な銅イオン量を測定したところ, 有効な銅イオン量/交換銅イオン量の比は, 活性の高い ZSM-5 で 94% と最も大きく, 活性が低い L 型で 40% と最も小さいことがわかった。

NO 分解活性のゼオライト構造依存性と TPD の結果から NO 吸着に有効な銅イオン 1 個当たりの活性を計算すると, Al 含有量が小さくなるに従い銅イオン 1 個当たりの活性が増加することがわかった。よって触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合はゼオライト構造および交換率によって決まり, 有効な銅イオン 1 個当たりの活性は Al 含有量によって制御されると考えられる。

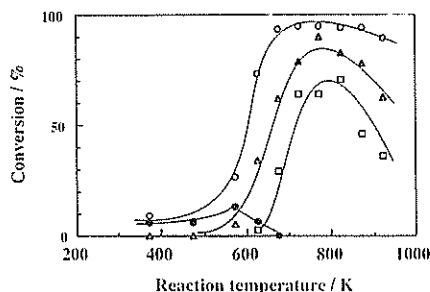


Fig. 1. Temperature dependence of conversion of NO (○) and into N_2 (△), O_2 (□), and N_2O (●) over Cu-ZSM-5 (exchange level; 143%) at $4.0 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $P_{\text{NO}}=1.0\%$.

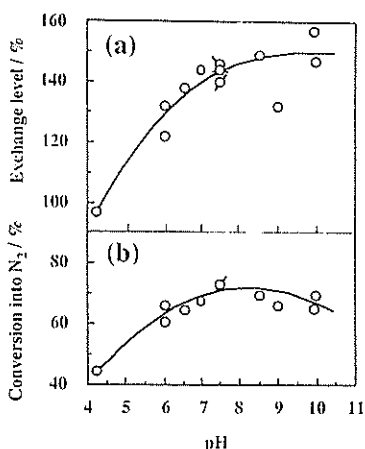


Fig. 2. Exchange level of Cu-ZSM-5 (a) and its catalytic activity (b) as a function of pH of aqueous copper(II) nitrate solution. The pH was varied by the addition of ammonia. The conditions for ion-exchange were the same as Table 1 except pH. The catalytic activities were measured at $P_{\text{NO}}=2.05\%$, catalyst weight=0.5 g, flow rate=60 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, and temp.=823 K. The strike-through symbols indicate different lots of catalysts.

1.2 調製法による分解活性向上の試み

上に述べたように 100% 以上の交換率を持つ Cu-ZSM-5 は高い触媒活性を示す。しかしながら、前節の繰り返しイオン交換法は多くの時間と労力を有するのが欠点である。これに対し、イオン交換操作時にアンモニア水などの塩基性化合物の水溶液で pH を調整すると 1 回の交換操作で化学量論以上の銅イオンをゼオライト中に担持できることがわかった。この結果を Table 1 にまとめた。エチレンジアミンを除きいずれの塩基性化合物の水溶液を添加しても、交換時の pH を 7.5 にすると、交換率は 120~150% となった。また、pH が 6.0 の時は約 100% であった。この結果は交換率向上には添加した塩基性化合物の種類よりも pH が重要な因子であることを示している。

Fig. 2(a) にアンモニア水を添加してイオン交換を行ったときの溶液の pH と交換率の関係を示した。交換率は pH の増加とともに増加し、pH 9.0 以上で溶液中の銅イオンのすべてがゼオライト中に取り込まれた。触媒活性と pH の関係を Fig. 2

(b) に示した。触媒活性は pH の増加に伴って増加し、pH 7.5~8.0 で最大を示した後、それ以上 pH が増加すると低下した。低 pH 域での活性の増加は銅イオン担持量の増加によるものである。XRD 測定によると、調製前後ではゼオライト構造の破壊はみられなかったので pH 8 以上での活性低下は銅イオンの担持状態の変化によるものかも知れない。pH 7.5 で調製した触媒の NO, N_2 , O_2 への転化率はそれぞれ 80, 72, 60% であり、30 時間後でも活性低下はみられなかった。

アンモニア以外の塩基性化合物添加系の触媒活性を Table 1 に併せて示した。アンモニアと Mg(OH)₂ 添加を除いて、他の塩基性化合物を添加すると無添加の時よりも活性が低下した。ゼオライトに吸着したアンモニアは 573-773 K で脱離することはよく知られている。したがって 773 K での反応時にはアンモニアはゼオライト中には存在しないが、他のアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンはゼオライト中に残存する。

以上のことからアンモニア水による pH 制御が、活性向上の点で銅イオンをゼオライト中に担持するには最も適していることがわかった。

1.3 NO 分圧、接触時間依存性と共存ガスの影響

NO の転化率の NO 分圧および接触時間依存性を Fig. 3 に示した。触媒活性は NO 分圧および接触時間の増加とともに増加した。接触時間 4.0 g s cm^{-3} 以上では NO 濃度 0.2~1.5% においてさえ転化率 88~96% を示した。接触時間 0.2 g s cm^{-3} (GHSV=9000 h^{-1}) で NO 転化率 40~60%, 0.025 g s cm^{-3} (GHSV=72000 h^{-1}) で 13~25% と接触時間を低下させても、かなり高い転化率が得られた。このように本触媒は他の NO 分解触媒に比べて大きな GHSV でも高い NO 分解率を示し、NO 接触分解触媒として極めて優れた触媒であることがわかった。

次に CO_2 , H_2O , SO_2 , O_2 の共存ガスの影響について検討した。 CO_2 の共存は NO 分解活性には何の影響も与えなかった。 H_2O はある程度活性を減少させたが、その活性低下は H_2O 分圧に依存しており、可逆的であった。 SO_2 共存は 773 K では

Table 1. Effect of addition of base on the ion-exchange level and catalytic activities of the resulting Cu-ZSM-5 zeolite

Copper salt used ^{a)}	Additive	Concentration (mol dm ⁻³)	pH after addition ^{b)}	Ion-exchange level ^{c)} (%)	Catalytic activity ^{d)} (%)
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	None		5.9	90	n.m. ^{e)}
	NH ₄ OH	3.0	7.5	148	n.m. ^{e)}
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	None		4.2	84	20.9
	NH ₄ OH	3.0	7.5	140, 144, 146 ^{f)}	48.4 ^{g)}
	KOH	3.0	7.9	122	2.1
	NaOH	3.0	7.5	125	2.0
	Mg(OH) ₂	S ^{h)}	5.8	101	32.4
	Ca(OH) ₂	S ^{h)}	7.5	131	8.1
	Ba(OH) ₂	S ^{h)}	7.6	137	10.9
	Pyridine en ⁱ⁾	1.2	6.4	103	9.3
	3.0	7.5	96	4.5	

^{a)} The initial amount of Cu²⁺ in the solution was 1.50 equiv. to that of Na⁺ in zeolites.

^{b)} After 24 h.

^{c)} The degree of ion-exchange was measured by atomic absorption spectroscopy after the zeolite obtained was dissolved HF in solution.

^{d)} The value is the conversion into N₂ under the following conditions; P_{NO}=4950 ppm, catalyst weight=0.5 g, flow rate=60 cm³ min⁻¹, temp=773 K.

^{e)} Not measured.

^{f)} In this case three experiments were performed.

^{g)} Catalytic activity of the 146% exchanged Cu-ZSM-5 zeolite.

^{h)} Saturated solution.

ⁱ⁾ Ethylenediamine.

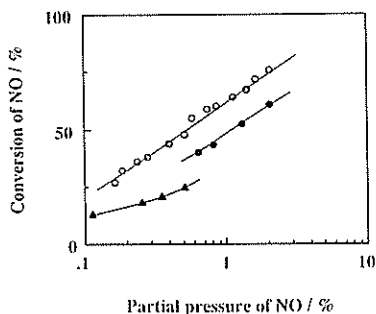


Fig. 3. Dependence of the degree of conversion of NO on partial pressure of NO and contact time. (○) 753 K and 1.0 g·s·cm⁻³, (●) 753 and 0.2, (▲) 753 and 0.025. Catalyst; Cu-ZSM-5 (exchange level; 122 %).

活性を不可逆的に低下させた。SO₂分圧によらず、吸着SO₂量/Cu量≈2/5に達したときに、活性は完全に消失した。しかし、触媒を973 Kに昇温すると活性はかなり回復したので、活性の消失はSO₂の吸着被毒によると考えられる。

最後に、酸素の存在下でのNO分解特性について検討した。イオン交換率89%、122%のCu-ZSM-5（それぞれCu-ZSM-5-89, Cu-ZSM-5-122と略）の触媒活性は酸素非共存下ではそれほど大きな差はないが、酸素共存下では大きく異なっていた。Cu-ZSM-5-89では3 vol%の酸素の添加によってNO (P_{NO}=5000 ppm)の最大転化率は47%から5%へ大きく減少した。一方、Cu-ZSM-5-122では、8 vol%の酸素を添加してもNOの転化率は55%から40%にわずかに低下したにすぎなかった。いずれの場合も触媒活性の経時劣化は認められなかった。このように高交換率化は活性を向上させるだけでなく、耐酸素性も改善することがわかった。これに対し、NO濃度が1000 ppmまで低下すると銅イオン交換率150%のCu-ZSM-5のN₂への転化率は酸素(1%)の存在により23%から2% (773 K)まで低下した。このことは本触媒の耐酸素性がNO濃度に依存することを示している。

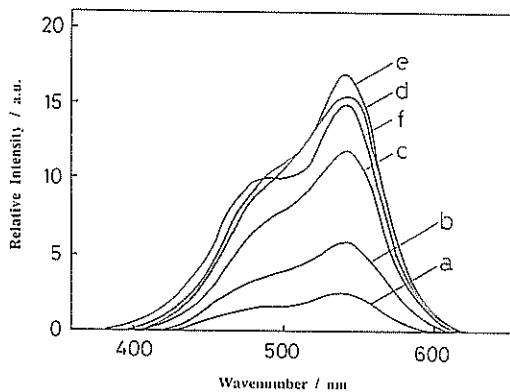


Fig. 4. Phosphorescence spectra over Cu-ZSM-5 (exchange level; 138%) after evacuation at (a) 573 K, (b) 623 K, (c) 673 K, (d) 723 K, (e) 823 K, and (f) 973 K. ($E_x=280$ nm).

2. ゼオライト中に交換担持された銅イオンの状態

2.1 イオン交換直後の Cu-ZSM-5 ゼオライトを昇温排気した時の電子スピン共鳴 (ESR) および燐光スペクトルの変化

繰り返しイオン交換法で調製した Cu-ZSM-5 の場合、イオン交換直後は Cu^{2+} の水和錯体に帰属される ESR スペクトルが認められた。この試料を排気しながら昇温すると、ゼオライト格子中に担持された Cu^{2+} の ESR スペクトルに変化した。その際、排気温度の上昇とともに ESR シグナル強度が徐々に減少し、773 K 付近ではほぼ零になった。この時の試料は白色であった。

一方、ESR と同じ処理を行った Cu-ZSM-5 には Cu^+ に起因する燐光スペクトルが観察された。例として Cu-ZSM-5 (交換率 138%) の燐光スペクトルを Fig. 4 に示した。燐光スペクトルは各温度で 30 分間排気した後室温で測定した。図から明らかなように $E_M=480$ nm と 540 nm に 2 種の発光が観察され、 Cu^+ イオンに少なくとも 2 種の状態が存在することがわかった。 $\text{Cu}^+-\text{Na}^+-\beta''$ -アルミナ中の Cu^+ イオンの燐光スペクトルの報告を考え併せ、 $E_M=480$ nm のピーク (ピーク I) は Cu^+ の単独イオン、 $E_M=540$ nm のピーク (ピーク II) は Cu^+ の 2~3 個の集合体からの発光であると推定した。ここではこれらを Cu^+ モ

ノマー、 Cu^+ ダイマーと呼ぶことにする。

Fig. 4 に明らかなようにピーク I の強度は排気温度とともに増加し、773~973 K (Fig. 4(d)~(f)) ではほぼ一定となった。これに対しピーク II は 823 K 排気 (Fig. 4(e)) で極大となった後、973 K 排気 (Fig. 4(f)) で減少した。さらに銅イオン交換率と 773 K 排気後の燐光強度の関連について検討し、ピーク I は低交換率から観測されるが、ピーク II は低交換率試料では極めて弱く、高交換率で急激に増加することがわかった。したがって、銅イオン交換率が低い場合は Cu^+ モノマーが主であるが、交換率が高くなると、 Cu^+ ダイマーが増加することが明らかとなった。

2.2 773 K での酸素処理などにより安定化した Cu-ZSM-5 中の Cu^{2+} 、 Cu^+ の存在状態と NO 分解活性

前節の実験は前処理時の銅イオンの挙動であり、実際に NO 分解反応に使用している時の状態には対応していない。そこで、773 K で酸素処理をした後の Cu-ZSM-5 の ESR を測定した。3 種の異なった ESR スペクトルが得られた。このことはこの処理後に Cu^{2+} が少なくとも 3 種の配位状態で存在することを示す。

硫酸銅結晶を標準試料として、ESR で検出可能な Cu^{2+} の量を定量した。773 K で排気、酸素処理 (100 Torr)、排気後真空中冷却 (前処理 2 とする) 後の結果を Fig. 5 に示した。図より、アンモニア添加、無添加の調製法による違いはないことが明らかである。ESR で検出される銅イオン量 (Cu^{2+}) は交換率約 100% までは増加したが、さらに交換率が高くなってそれ以上は増加しなかった。一方、CO 吸着測定から CO 吸着可能な銅イオン (Cu^+) を定量した。結果を Fig. 5 (斜線の領域) に示している。 Cu^+ 量は交換率 80~100% で大きく増加することがわかる。

Cu-ZSM-5 の NO 分解活性は既に報告したように交換率 50% 以上で急激に高くなり 100% 以上でも活性増加は続く。この結果は銅イオン交換率と燐光スペクトルのピーク II の強度との相関、あるいは CO 吸着量から測定した Cu^+ 量 (Fig. 5) と非常によく対応している。また、Cu-ZSM-5 中

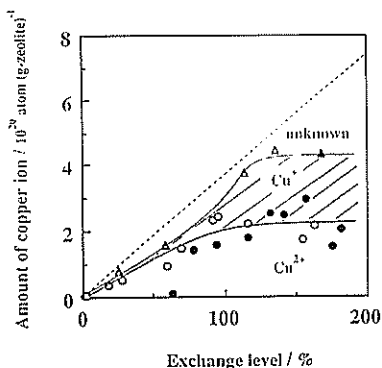


Fig. 5. Distribution of copper ions in Cu-ZSM-5 as a function of exchange level after oxygen treatment at 773 K. Amounts of Cu^{2+} (○, ●) and Cu^+ (△, ▲) were estimated by ESR and CO adsorption measurements, respectively. The dashed line indicates the amount of total copper ions in Cu-ZSM-5. ○, △: Repeated ion exchange using aqueous copper(II) acetate solution. ●, ▲: Ion exchange by addition of ammonia into aqueous copper(II) nitrate solution.

のピーク II の燐光スペクトルは排気温度 823 K で最大を示し (Fig. 4(e)), NO 分解活性が 723 ~ 823 K で最高になること (Fig. 1) と良く一致する。さらに燐光スペクトルのピーク II は Cu-ZSM-5 の高交換体で特徴的に認められ, Cu/SiO₂ (NO 分解活性を示さない) では全く観察されず, Y 型 (活性が低い) などではピーク強度が非常に弱かった。これらの結果から, 高温排気時に Cu^+-Cu^+ のダイマーを形成する Cu^+ 種が NO 分解の活性点の前駆体となっていることが考えられる。

3. 銅イオン交換ゼオライト触媒上での NO の吸着状態と NO 分解の反応機構の検討

3.1 銅イオン交換ゼオライト上の吸着 NO 種

種々の交換率の Cu-ZSM-5 触媒について NO 吸着後の IR スペクトルを測定した。Fig. 6(b) に例として前処理 2 後に ¹⁴NO 吸着 (18.2 Torr, 5 分後) した時の Cu-ZSM-5 (交換率 81%) の IR スペクトルを示した。2400 ~ 1600 cm⁻¹ の間に七つの吸収ピークが確認できた。これらの吸収帯の帰属は ¹⁵NO を用いた同位体トレーサー法により行った。Cu-ZSM-5 に ¹⁵NO (18.5 Torr) を導入

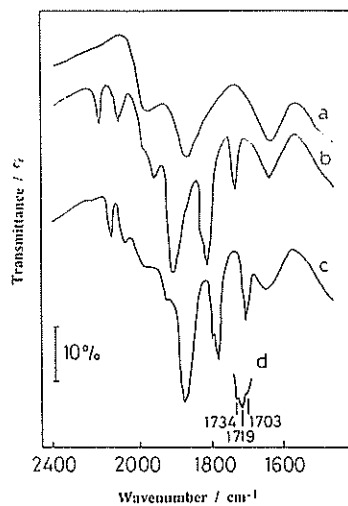


Fig. 6. Infrared spectra observed at room temperature over Cu-ZSM-5 (exchange level; 81%). (a) Background spectrum. (b) Exposure to ¹⁴NO (18.2 Torr). (c) Exposure to ¹⁵NO (18.5 Torr). (d) Exposure to ¹⁴NO (9 Torr) + ¹⁵NO (9 Torr).

すると七つのピークすべてが低波数側にシフトした (Fig. 6(c)). これらのピークの位置は N-O 振動子を仮定して計算した値と良く一致した。中性の NO 分子の吸収は気体状態 (123 K) で 1876 cm⁻¹ があると報告されているので, これより低波数側の 1827, 1813, および 1734 cm⁻¹ の吸収スペクトルはニトロシルイオン (NO^-) の伸縮振動, また, 1964, 1906 cm⁻¹ の吸収スペクトルはニトロソニウムイオン (NO^+) の伸縮振動と推定される。

¹⁴NO 導入後に確認された 1734 cm⁻¹ のピークは ¹⁵NO 導入後に 1703 cm⁻¹ にシフトした。また, ¹⁴NO + ¹⁵NO (1:1) 導入後 (Fig. 6(d)) には 1734, 1719, 1703 cm⁻¹ の三つの吸収ピークが現れ, その強度比は 1:2:1 であった。これらのことから Cu-(¹⁴NO)(¹⁵NO) 型のジニトロシル吸着種の存在が考えられる。twin 型 (NO)₂ 種においては非対称伸縮振動は対称伸縮振動より低波数側に現れることから, ¹⁴NO 吸着時の 1827 cm⁻¹, 1734 cm⁻¹ はそれぞれ対称, 非対称伸縮振動と同定される。また, この帰属をさらに確かめるため,

1827 cm^{-1} の対称伸縮振動のピーク面積と 1734 cm^{-1} の非対称伸縮振動のピーク面積の関係を調べたところ、銅イオン交換率、NO 分圧によらずピーク面積は一定であった。このことは 1827 cm^{-1} と 1734 cm^{-1} の帰属の妥当性、さらにこの 2 分子間の角度が交換率、吸着 NO 分圧によらず一定であることを示している。twin 型の吸着種の N-Cu-N の角度 (2θ) は非対称伸縮振動の吸光度 (I_{asym}) および対称伸縮振動の吸光度 (I_{sym}) と $2\theta = 2 \arctan (I_{\text{asym}}/I_{\text{sym}})^{0.5}$ の関係にあり、 $I_{\text{asym}}/I_{\text{sym}} = 1.6$ であるので、 $2\theta = 103.3^\circ$ と求められた。

^{14}NO 吸着後の 1813 cm^{-1} のピークは金属酸化物上の吸着種との対応から、single 型の NO^- に帰属できる。3.2 で述べるように、 NO^- と上記の $(\text{NO})_2$ 吸着種は吸着活性点が同一であり、NO の圧力によってその吸着量が相補的に変化することから、twin 型 $(\text{NO})_2$ は NO^- と同様アニオン性を帯びており $(\text{NO})_2^-$ となっていると考えられる。1906 cm^{-1} の吸収ピークは Cu-NO^+ に帰属される。一方、1964 cm^{-1} のピークは $(\text{Cu})_n\text{-NO}^+$ かもしれない。また、 N_2O 、 NO_2 ガスを Cu-ZSM-5 に吸着したときの IR スペクトルから、Fig. 6(b) の 2238、2125 cm^{-1} のピークはそれぞれ NO が反応して生成した N_2O 、 NO_2 によるものであると

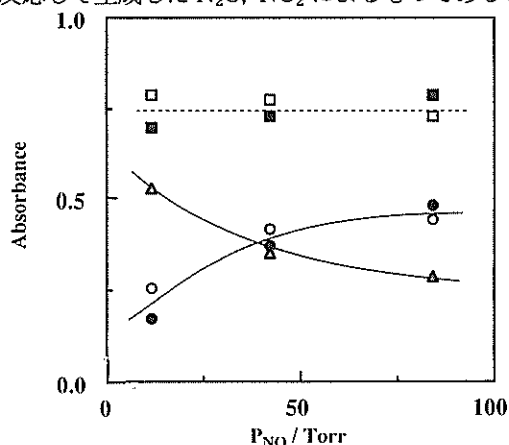


Fig. 7. NO pressure dependence of absorbances of the bands at (Δ) 1813, (\circ) 1827, and (\bullet) 1734 cm^{-1} . \square , \blacksquare , and the dashed line indicate the sums of Δ and \circ , Δ and \bullet , and solid lines, respectively. Catalyst, Cu-ZSM-5 (exchange level; 112%).

考えた。

3.2 NO の吸着の活性サイト

Fig. 7 に Cu-ZSM-5 (交換率 112%) 上での 1827、1734 cm^{-1} の対称、非対称 $(\text{NO})_2^-$ の伸縮振動および 1813 cm^{-1} の NO^- の伸縮振動の吸光度と吸着 NO 分圧の関係を示す。図には吸着時間 5 分での測定値をプロットしている。twin 型の吸着種は吸着 NO 圧の増加に伴って増加し、逆に single 型の吸着種は減少した。ところが、single 型、twin 型の吸光度の合計は NO 分圧に無関係に一定であった。したがって、 NO^- と $(\text{NO})_2^-$ の吸着活性点は同一で、低圧では NO^- が、高圧では $(\text{NO})_2^-$ が主吸着種となっていることが結論される。

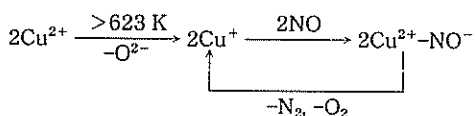
次に、 NO^- 、 $(\text{NO})_2^-$ の吸着活性点について検討した。NO 吸着状態は前処理条件により大きく変化することがわかった。773 K で排気し、酸素中で冷却した後に NO を導入すると、 Cu-NO^+ の吸収ピークは現れたが、 Cu-NO^- および $\text{Cu-}(\text{NO})_2^-$ はほとんど確認されなかった。同一試料を高温で排気後、真空中冷却すると Cu-NO^- および $\text{Cu-}(\text{NO})_2^-$ が現れた。このことより Cu-NO^- および $\text{Cu-}(\text{NO})_2^-$ の出現には高温処理を必要とすることが明らかである。2.でも述べたように ESR スペクトル及び燐光スペクトルから高温処理すると Cu^{2+} は Cu^+ に還元される。さらに、 Cu^+ に選択的に吸着するとされている CO を前吸着 (121.5 Torr) させて、その後 NO (36.8 Torr) を導入すると、 NO^+ (1906 cm^{-1}) と $\text{Cu}^+\text{-CO}$ (2150 cm^{-1}) の吸収ピークは認められたが、 NO^- 、 $(\text{NO})_2^-$ 、反応生成物の N_2O 、 NO_2 のピークは全く現れなかった。これらの結果は、高温処理時に還元されて生成した Cu^+ がニトロシル吸着種の吸着活性点となっていること、ニトロシル吸着種が生成しない場合は NO の分解反応が進行しないこと、を示している。

3.3 NO 分解反応の反応機構の解明

Cu-ZSM-5 (交換率 112%) 上の NO 吸着種は室温において時間とともに変化した。例えば Fig. 6(b) の赤外スペクトル測定においてニトロシル型の吸着種は時間とともに減少していくのに対

し、ニトロソニウム型の吸着種および分解生成物である NO_2 , N_2O は時間とともに増加した。twin, single 型の NO^- 吸着種と銅イオンの結合は非常に弱く、室温での短時間排気により容易に脱離すること、 Cu^+-CO の生成後 NO を導入しても N_2 , N_2O の生成は認められず NO^+ が中間体としては考えられないこと、と室温での NO 流通実験の結果を考え合わせると、ニトロシルイオンが NO 分解の中間体であると結論される。

室温においては生成した酸素が活性点 (Cu^+) を不活性化するが、高温においては生成酸素がゼオライト表面から容易に脱離し、活性サイトが再生されるため触媒分解サイクルが可能となる。結局、现阶段では銅イオン交換ゼオライト上での NO 分解反応は以下のサイクルで進んでいると考えられる。



今後の課題と発展

以上、本研究により、① NO の直接分解触媒として銅イオン交換 ZSM-5 が極めて優れていること、② NO 吸着形態は主に $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}^-$, $\text{Cu}^{2+}-\text{(NO)}_2$, Cu^+-NO^+ の 3 種であり、前 2 者により分解が進行すること、③ 高温での前処理後、 Cu は Cu^{2+} , Cu^+ などとして存在し、いずれも吸着活性点となりうること、などが明らかとなった。

実用化に結び付ける際に解決しなければならない点は以下に示すようにまだいくつかあるが、それぞれの対策は現時点で次のように考えている。

(1) 寿命。実験室段階では長時間の使用でも活性の低下は全く観測されておらず、寿命に関しては問題はないと考えられる。ただし、ゼオライト構造の破壊を伴う 1073 K 以上での長時間活性については今後検討しなければならない。

(2) 使用形態。本触媒を実際に使用する場合、ハニカム型で使用する事が望ましいが、ゼオライトをコーゼライトなどの担体に担持する技術はまだ検討されていない。しかし、ペーサイトなどのアルミナ系の焼結剤を使うことにより可能と

なると考えている。

(3) ディーゼル排ガス中での活性。本触媒系の活性は酸素雰囲気下で低下する。しかしながら、最近、ある種の炭化水素が共存すると、高濃度酸素および SO_2 共存下でも低温 (523~623 K) で NO を除去できることを見いだした。この結果は、これまで不可能とされてきたディーゼルエンジンや希薄燃焼方式のガソリンエンジンの排ガス浄化を可能にすると大いに期待される。

最後に本研究は日産科学振興財団のご援助により実施した。ここに記し、感謝いたします。

発表論文

- 1) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa: Excessively copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. *Chem. Lett.*, 213 (1989).
- 2) M. Iwamoto, H. Yahiro, T. Kutsuno, S. Bunyu and S. Kagawa: Enhancement of catalytic activity of copper ion-exchanged Y type zeolites for the decomposition of nitrogen monoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 583 (1989).
- 3) M. Iwamoto, H. Yahiro and K. Tanda: Catalytic decomposition of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolites. Influence of zeolite structure and aluminum content on the catalytic activity. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 44, 219 (1989).
- 4) M. Iwamoto: Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. *Phys. Chem., Symp. Solid Surf. & Catal.*, 1989 Internl. Chem. Cong. Pac. Basin Soc., 1989.
- 5) 岩本正和, 八尋秀典: 一酸化窒素の直接分解。触媒, 31, 112 (1989).
- 6) 岩本正和, 八尋秀典, 峰 義博, 古川博志, 鹿川修一: Cu-ZSM-5 触媒上での NO の分解反応機構。触媒, 31, 385 (1989).
- 7) 岩本正和: 窒素酸化物の接触反応による分解。ペテロテック, 12, 888 (1989).
- 8) M. Iwamoto: Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 54, 121 (1990).
- 9) M. Iwamoto: Copper ion-exchanged zeolites as active catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. *Inter. Symp. Chem. Microporous Crystals*, Tokyo, June 26~29, 1990.
- 10) M. Iwamoto: Removal of Nitrogen Monoxide through Catalytic Decomposition. In "Global Environment and Energy Issues", ed. by T. Seiyama, Electrochem. Soc. Jpn., Fukuoka, 1990.

p. 237.

- 11) M. Iwamoto: Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through catalytic decomposition. *Memoirs Fac. Eng. Miyazaki Univ.*, **19**, 1 (1990).
- 12) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Torikai, T. Yoshiooka and N. Mizuno: Novel preparation method of highly copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites and their catalytic activities for NO decomposition. *Chem. Lett.*, 1967 (1990).
- 13) 岩本正和: 銅イオン交換ゼオライトによるNOの直接分解. *化学工業*, **2**, 130 (1990).
- 14) 岩本正和, 八尋秀典, 大柴 薫, 伴野靖幸, 岡本史人: ゼオライト中に交換担持された銅イオンの

状態とNO分解反応との関連. *触媒*, **32**, 91 (1990).

- 15) 岩本正和: 一酸化窒素の直接分解とゼオライト. *ゼオライト*, **7**, 9 (1990).
- 16) 岩本正和, 八尋秀典, 水野哲孝: 銅ゼオライト触媒による一酸化窒素の除去. *日本化学会誌*, 574 (1991).
- 17) M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno Y. Mine and S. Kagawa: Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3727 (1991).