

ディーゼル排ガス中の窒素酸化物除去のための新しい 触媒技術の開発

Development of novel catalytic process for removal of NO_x from diesel emission

- | | | |
|-------|--|-------|
| 代表研究者 | 北海道大学触媒化学研究センター教授
Prof., Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.
Masakazu IWAMOTO | 岩本 正和 |
| 協同研究者 | 北海道大学触媒化学研究センター助教授
Assoc. Prof., Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.
Noritaka MIZUNO | 水野 哲孝 |
| | 北海道大学触媒化学研究センター助手
Assist. Prof., Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.
Hidenori YAHIRO | 八尋 秀典 |
| | 東京大学工学部合成化学科教授
Prof., Faculty of Engineering, The University of Tokyo
Makoto MISONO | 御園生 誠 |
| | 上智大学理工学部化学科教授
Prof., Faculty of Sci. and Tech., Sophia Univ.
Koh-ichi SEGAWA | 瀬川 幸一 |
| | 東京工業大学理学部化学科教授
Prof., Dept. of Chem., Tokyo Institute of Tech.
Tatsuaki YASHIMA | 八嶋 建明 |

Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon in the presence of O₂ and SO₂ on metal ion-exchanged zeolites and metal oxides has been investigated as a new method for removal of NO. On copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite (Cu-MFI), the reaction proceeds even in the oxidizing atmosphere. Addition of oxygen to the reactant stream is necessary to achieve the selective reduction of NO. The increment of concentration of hydrocarbon increased the conversion into N₂ and expanded the active temperature region. Transition metal ions, novel metal ions, and proton-exchanged zeolites showed the catalytic activity for this reaction. Among the catalysts tested, copper and platinum ion-exchanged zeolites were the most active even at temperature as low as 473-573 K and at high space velocity. Particularly, platinum-zeolites have the high durability to water and sulfur dioxide. As for alumina-based catalysts, the addition of Cu, Co, Fe, or Cr on alumina catalysts resulted in the enhancement of original catalytic activity at low temperature. It was clarified for Cu-MFI by using the kinetics, in-situ infrared, and the gas phase analysis that under the reaction conditions isocyanate species (NCO) are formed on the copper ion or the zeolite framework as an intermediate and that NO is more reactive to NCO than O₂.

研究目的

種々の燃焼機関から排出される窒素酸化物(NO_x)が硫黄酸化物とともに酸性雨、大気汚染等の環境破壊を引き起こしていることは衆知の事実である。現在、これらの NO_x を除去するために工場ボイラーなどの固定発生源ではアンモニア選択還元法(SCR法)が実施されている。また、ガソリンエンジンの場合、理論空燃比で燃焼させるエンジン制御技術と三元触媒プロセスの組み合わせにより、 NO_x 排出量の約9割が除去されている。

一方、ディーゼルエンジンや希薄燃焼式ガソリンエンジンでは燃焼が空気大過剰下で行われるため、排ガス中の残存酸素濃度が高く、上記の三元触媒は全く NO_x 除去活性を示さない。また、SCR法は原理的にはディーゼルにも適用可能であるが、取扱いが困難であること、高価な NH_3 を用いること、設備費が高いこと、未反応の NH_3 を排出しない新たな制御技術の開発が必要であること、自動車や小型コジェネでは車載性や設置が大問題であること、などのために現時点では適用はほとんど不可能とされている。

これに対し、申請者らは貴財団一般(B)助成研究において独自に銅イオン交換ゼオライトがエチレンやプロピレンなどの還元ガスが共存すると、酸素共存下でも極めて高いNO選択還元能を示すことを見いだした。そこで、本研究では、本反応をさらに拡張し、酸素および硫黄酸化物共存下でのNOの選択還元がオレフィン、パラフィンなどの炭化水素によって可能な新プロセスを開発することを目的とした。また、本プロセスのディーゼル排ガスへの適用も試みた。

研究経過

1. 銅ゼオライトの高機能下および実用化に必要なデータの確立

(1) 酸素、水、炭酸ガス、 SO_2 、還元ガスの共存下での銅ゼオライト触媒の選択還元能を検討し、これらのガスの共存効果を測定した。

(2) 活性の反応温度、空間速度、反応時間依存性を測定して反応特性を解明した。

(3) これらの検討を種々の交換率、構造の銅ゼオライトについて行い、ゼオライト構造による触

媒活性の変化、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) 銅ゼオライトを実排ガスに応用し、実用化への可能性について検討した。

2. 触媒反応機構及び銅イオン状態の解明

(1) 反応のNO、酸素、炭化水素分圧依存性を測定して速度論的な検討を行った。

(2) 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。

(3) 流通系および閉鎖循環系でのin situ IR測定を行い、反応中間体の同定を試みた。

3. 新しいNO選択還元触媒の開発

(1) 他の金属イオン交換体の活性を測定し、金属イオン種による特性の変化を明確にした。

(2) 銅ゼオライトの活性が高温で低下するので、高温でNO選択還元の高い触媒活性を示す酸化物系あるいは複合酸化物系の開発を試みた。

研究成果

1. 銅イオン交換ゼオライト上での炭化水素によるNOの選択還元反応

申請者らは銅イオン交換ZSM-5ゼオライト(Cu-MFI)上で、酸素と炭化水素が共存すると、473-573 Kという低温でNOの選択還元が高効率で定常的に進行することを見いだした。NO+ O_2 +還元ガス反応の温度依存性の例をFig. 1に示す。Fig. 1(a)から、NO(1000 ppm)+ O_2 (1.0%)+ C_3H_6 (166 ppm)の場合、 N_2 への転化率の最大値が30%にも達することがわかる。この結果は同一条件下で酸素が共存しない場合に N_2 への転化率がわずか0.9%であったことと対照的である。還元ガスが C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 の場合も類似の現象が認められた。 N_2 への転化率が最大となる温度は C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_8 でそれぞれ523, 598, 548-673, 573 Kであり、それ以上の温度ではNO除去率は低下した。 CH_4 、 C_2H_6 はほとんど反応を促進しなかった。

一方、還元ガスがCO、 H_2 の場合、酸素が共存するとNO除去活性が著しく低下した(Fig. 1(b))。573 K以上ではCO、 H_2 ともに定量的に酸化されていたので、これらのガスでは酸素酸化がNOに

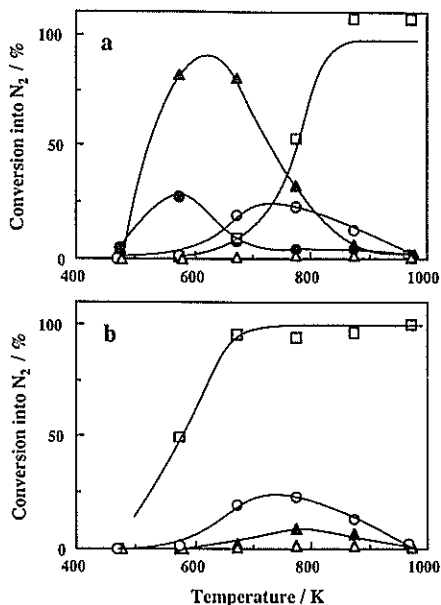


Fig. 1. Temperature dependence of catalytic activity for removal of NO over Cu-MFI-152 in various conditions ($W/F=0.3 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$).

a: ○, NO(1000 ppm); △, NO(1000 ppm)+ O_2 (1.0%); □, NO(1000 ppm)+ C_3H_6 (166 ppm); ●, NO(1000 ppm)+ O_2 (1.0%)+ C_3H_6 (166 ppm); ▲, NO(1000 ppm)+ O_2 (1.0%)+ C_3H_6 (1000 ppm).

b: ○, NO(1000 ppm); △, NO(1000 ppm)+ O_2 (1.0%); □, NO(1000 ppm)+CO(1000 ppm); ▲, NO(1000 ppm)+ O_2 (1.0%)+CO(1000 ppm).

よる酸化よりも優先し、NO除去活性が著しく低下したものと考えられる。

以上、Cu-MFIを用いると酸素共存下で炭化水素によるNOの選択還元が可能で、その反応は O_2 の共存により促進されること、これらの特性はある特定の温度領域(以後、ウィンドウと呼ぶことにする)でのみ認められることが明らかになった。そこで、 N_2 への転化率の C_3H_6 濃度依存性、 O_2 濃度依存性を詳細に検討した。 C_3H_6 濃度が高くなるとNO除去率は単調に増加し、ウィンドウが広がることがわかった。Fig. 1(a)に C_3H_6 が1000 ppmの時の結果を示した。573–673 Kで N_2 への転化率が80%程度にも達することが明らかである。また、活性は O_2 濃度にも依存し、 O_2 濃度の増加とともに N_2 への転化率は増加し、

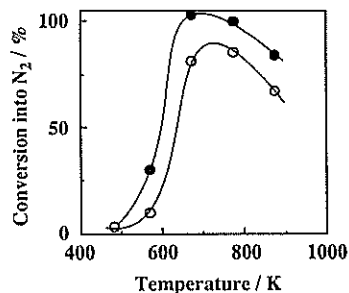


Fig. 2. Conversions into N_2 in NO(500 ppm)+ O_2 (1%)+ C_3H_6 (1000 ppm) system (○) with or (●) without SO_2 (300 ppm). $W/F=0.3 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$; catalyst, Cu-MFI-137.

O_2 濃度0.8–2.0%で最大となった。さらに O_2 濃度が増加するとNO除去率は低下した。したがって、本反応の進行には酸素の共存が不可欠であること、一方、大過剰の酸素はNO除去率を低下させることが明らかである。しかし、 O_2 濃度10%とNOの100倍の濃度の酸素が共存しても N_2 への転化率が50%と高率であることは、この触媒系が高い選択還元能を持っていることを示している。

ディーゼル排ガス中には SO_2 、 H_2O が存在するため、これらのガスが活性にどのように影響するのかを調べた。Fig. 2にNO(500 ppm)+ C_3H_6 (1000 ppm)+ O_2 (1.0%)に SO_2 (300 ppm)を添加した時のCu-MFIのNO除去率を示した。 SO_2 無添加系に比べ活性はわずかに低下するが、 O_2 と還元ガスが共存すると、 SO_2 在存下でもNOの除去が可能であることがわかる。

さらに、排気ガス成分の一つである H_2O の影響についても検討した。実験は反応温度773 K、 O_2 濃度1%、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}=2/1$ 、 SO_2 濃度200 ppmの条件で行った。 H_2O (3.9%)を導入し始めると、すぐに活性は低下したが、 N_2 への転化率が約40%でほぼ一定となった。 H_2O の導入を止めると、以前と同じレベル(N_2 への転化率75%)に戻った。このようにこの触媒系は SO_2 、 H_2O が存在しても高いNO除去率を示すことが明らかとなった。

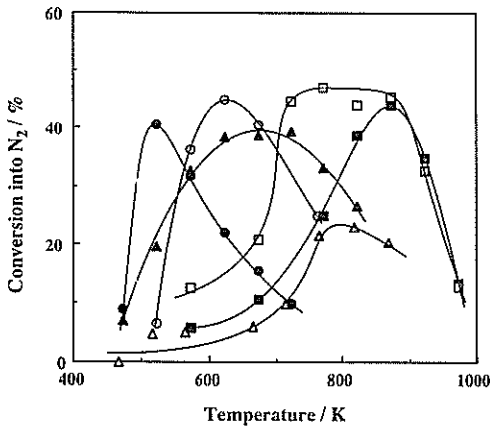


Fig. 3. Temperature dependence of the catalytic activities of various cation-exchanged MFI zeolites and alumina. Catalyst weight, 0.5 g; NO, 1000 ppm; C₂H₄, 250 ppm; O₂, 2%; total flow rate, 150 cm³·min⁻¹. ●, Cu-MFI-102; ○, Co-MFI-90; ■, Zn-MFI-96; ▲, H-MFI-100; □, Ag-MFI-90; △, Al₂O₃.

2. 種々の金属イオン交換ゼオライトのNO選択還元活性

ゼオライト構造, イオン交換率, 交換イオン種による活性の変化

N₂ への転化率とゼオライト構造および銅イオン交換率の関係を調べた。523 K での活性序列は ZSM-5 > モルデナイト > L 型 > フェリエライト > Y 型であった。NO の直接分解反応の場合と同様 ZSM-5 構造を有するゼオライトが高い触媒活性を示した。また, N₂ への転化率の交換率依存性を検討し, N₂ への転化率は交換率 80-100% までは銅イオン交換率の増加とともに増加し, それ以上ではわずかに減少することがわかった。

次に種々のカチオン交換ゼオライト上での NO 還元反応について検討した。Na-MFI-100 (数値は交換率を表す) は NO(1000 ppm) + C₂H₄(250 ppm) + O₂(2.0%) 反応に対して, 523-773 K の範囲でほとんど NO 除去活性を示さなかった。これに対し, 他のカチオンを交換すると活性が発現した。Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ 交換体の活性はそれほど高くなかったが, Cu²⁺ などでは高い活性が認められた。後者の結果を Fig. 3 にまとめた。N₂ への転化率の最大値はほぼ同等であるが, 活性を示す温

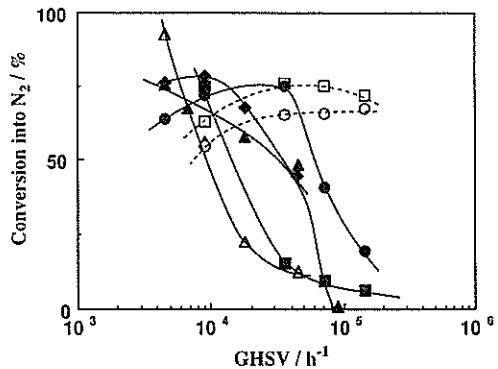


Fig. 4. Correlation between the catalytic activities and space velocity. Cat. weight, 0.025-1.0 g; total flow rate, 80-200 cm³·min⁻¹; NO, 1000 ppm, O₂; 2.0%; C₂H₄, 1000 ppm. ●, Cu-MFI-105(573 K); ○, Cu-MFI-105(623 K); ■, Co-MFI-94(623 K); □, Co-MFI-94(723 K); ▲, H-MFI-100(723 K); ◆, Cu/Al₂O₃(773 K); △, Al₂O₃(773 K).

度域がカチオン種により大きく異なることが明らかである。最高活性を示す温度の序列は Cu-MFI-102(523 K) < Co-MFI-90(623 K) < H-MFI-100(673 K) < Ag-MFI-90(723-873 K) < Zn-MFI-96(873 K) であった。この結果は銅イオン交換体が最も低温で活性であること, カチオン種を選ぶことにより活性温度域を制御することが可能なことを示している。

空間速度依存性

Fig. 4 に Cu-MFI-105, Co-MFI-94, H-MFI-100, Cu(0.2 wt%)/Al₂O₃ および Al₂O₃ 触媒の NO 除去活性の空間速度依存性を示した。Cu-MFI-105, Co-MFI-94, H-MFI-100, Cu(0.2 wt%)/Al₂O₃, Al₂O₃ の GHSV 依存性は SV=9000 h⁻¹ でそれぞれの触媒が最高の活性を示した温度 573 (Cu-MFI-105), 623 (Co-MFI-94), 723 (H-MFI-100), 773 (Cu(0.2 wt%)/Al₂O₃), 773 K (Al₂O₃) で測定した。H-MFI-100 および Al₂O₃ は GHSV の増加にともなって, 活性が大きく低下した。一方, 銅を交換 (Cu-MFI-105) あるいは担持 (Cu(0.2 wt%)/Al₂O₃) すると高 GHSV での活性が向上した。このように金属の添加は耐 GHSV 性の改良に有効であることがわかった。同様な活性向上効果は鉄-ゼオライト系, コバルト-ゼオライト系お

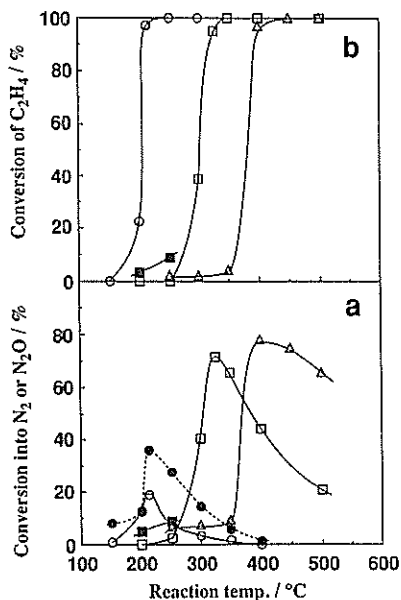


Fig. 5. Catalytic activities of various metal ion-exchanged zeolites. NO, 1000 ppm; C₂H₄, 1000 ppm, O₂, 2%; GHSV, 72000 h⁻¹. Conversion into N₂: ○, Pt-MFI-97; ■, Fe-MOR-71; □, Cu-MFI-105; △, Co-MFI-94. Conversion into N₂O: ●, Pt-MFI-97.

よび Cu(3.3 wt%)/SiO₂-Al₂O₃ の触媒でも認められた。次に空間速度の温度依存性を調べ、例として Cu-MFI-105 および Co-MFI-94 の結果を Fig. 4 に示した。図に示したように反応温度 573 K では Cu-MFI-105 の NO 除去率は GHSV 50000 h⁻¹ 以上で急激に低下するのに対し、反応温度 623 K では GHSV = 144000 h⁻¹ においても 65% 前後の高い反応率を維持した。類似の結果は Co-MFI-94 でも認められた。

最後に実排ガス (NO 濃度 1000 ppm, 還元ガス濃度 (Cl 換算) 250 ppm, 酸素濃度 10%) を用いて、空間速度の影響を調べた。Cu(0.2 wt%)/Al₂O₃ では 5000 h⁻¹ から浄化率が低下するのに対して、Cu-MFI-104 では 20000 h⁻¹ まで活性の低下は見られず、100000 h⁻¹ の高い GHSV においても 20% 程度の NO_x の低減が可能であることがわかった。ただし、モデルガスによる実験の結果と比較して、実排ガスで若干性能が低下していた。これは実排ガス中に存在する高濃度の H₂O,

SO₂ あるいは O₂ のためかもしれない。以上、Cu-MFI-104 は実際のディーゼル排ガス中の NO_x 除去に対して優れた活性を示すことがわかった。

低温活性触媒の開発

Fig. 5(a) に Pt-MFI-97, Fe-MOR-71, Cu-MFI-105, Co-MFI-94 触媒の GHSV 72000 h⁻¹ での N₂ への転化率の反応温度依存性を示す。Cu-MFI-105, Co-MFI-94 は反応温度 573-773 K で高い活性を示した。Pt-MFI-97 の活性が最大となる温度は、他の触媒に比較して最も低温 (485 K) で認められた。Pt-MFI-97 の場合、N₂ への転化率の最大値は Cu-MFI-105 や Co-MFI-94 に比べ低いが、473 K 付近での低温活性は Fe-MOR や Cu-MFI よりも高い。この結果は、Pt-MFI-97 が低温かつ高 GHSV 下で優れた NO 除去触媒であることを示している。Pt-MFI の場合、N₂ だけでなく N₂O への生成量が非常に多かった。例えば、反応温度 485 K において N₂ (18%) とともに 36% の N₂O が生成した。これは Fe-MOR (N₂O への最高転化率 2.9% (523 K)), Cu-MFI (2.8% (623 K)) では N₂O がほとんど生成しないことと対照的であった。

Fig. 5(b) に種々の触媒上での C₂H₄ の転化率の反応温度依存性を示す。Pt-MFI は他の触媒に比べて最も低温で C₂H₄ の転化率が 100% となった。Pt-MFI の反応生成物は N₂, N₂O, CO₂ であり、CO は全温度域で生成しなかった。Pt-MFI の C₂H₄ 酸化活性が高いため、NO 選択還元反応が低温で進行すると考えられる。Pt-MFI の活性は反応初期にはかなり変化し、約 15 時間後に定常となった。反応前後の Pt-MFI-97 の X 線回折の結果から、交換された Pt イオンの一部 (または全部) は本反応中に還元され、金属状態で担持されていることが明らかとなった。

次に、H₂O 共存下での NO 選択還元活性を Pt-MFI-97, Fe-MOR-71, Cu-MFI-105 について検討した (Fig. 6)。図には N₂ への転化率の経時変化を示す。Pt-MFI-97 上での N₂ および C₂H₄ の転化率は 8.6% の H₂O を導入しても変化しなかった。しかし N₂O への転化率は H₂O 導入により低下した。一方、485 K での Cu-MFI-105 の N₂ への転

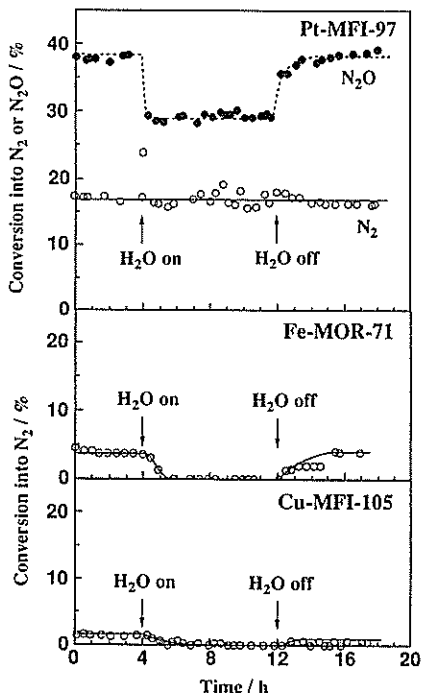


Fig. 6. Effect of water vapor (8.6 vol%) on the catalytic activities. NO, 1000 ppm; C₂H₄, 1000 ppm; O₂, 2%; GHSV, 72000 h⁻¹; reaction temp., 485 K.

化率は H₂O を導入すると 1.5% から 0% へ低下した。同様な活性の低下は、Fe-MOR-71 でも認められた。

Pt-MFI-97 触媒の NO 除去率の SO₂ 共存に対する変化も調べた。SO₂ が共存した場合、N₂、N₂O とともに 523 K 以下の低温での生成量は低下するが、最高転化率は SO₂ が共存しない場合とほぼ同じであった。また、N₂ 生成に活性な温度幅がかなり広がった。この特性は Cu-MFI で SO₂ 共存により全温度域で活性が低下したとかなり異なっている。Pt-MFI の場合、SO₂ の共存により C₂H₄ 燃焼活性が低下していたので、SO₂ 共存時に NO 還元には有効な活性種が増えているのかもしれない。

以上の結果より、Pt-MFI 触媒は低温、水蒸気および SO₂ 共存下においても優れた触媒活性を示すことがわかった。

3. 酸化物系触媒の高活性化の試み

Al₂O₃ 単独でも反応温度 (773 K) が高ければ NO 除去活性が発現する (Fig. 3)。本研究では Al₂O₃ の高活性化および低温作動化の試みとして、金属酸化物担持触媒の NO 除去活性を調べた。金属換算で 0.2 wt% を担持した Al₂O₃ 触媒の NO(1000 ppm)+C₂H₄(250 ppm)+O₂(2.0%) 系での NO 除去活性を検討した。0.2 wt% とごく少量の金属酸化物を添加しただけでも Al₂O₃ の活性は大きく変化し、その効果は以下の 3 群に大別できた。

- (1) 低温で活性を増加 Cu, Co, Fe, Cr
- (2) 活性にほとんど影響なし Ni, Mn, Zn, V
- (3) 活性を低下 Ag, Ca, K

(1) のグループの金属はどれも低温での活性を向上させ、さらに、Cu, Co は最大活性も向上させることがわかった。活性を示す温度域は担持金属種に依存し、その序列は Fe (活性が最大を示す温度, 673 K)=Cr(673 K)<Cu(723 K)<Co(773 K)≤Ni(773–823 K)≤Mn(823 K)=V(823 K)=Zn(823 K)=K(823 K)=none(823 K)<Ag(873 K)=Ca(873 K) であった。

Cu/Al₂O₃ の活性は銅の担持量に依存した。723 K での活性は Cu の担持量の増加とともに増加し、担持量 0.3 wt% で最大を示した (Al₂O₃ のみの約 3 倍の活性) 後、それ以上担持すると低下した。このような銅担持の効果は Al₂O₃ 以外の SiO₂-Al₂O₃ でも認められ、銅が酸素共存下での C₂H₄ による NO の除去反応を促進することが結論された。

4. 選択還元反応の機構

速度論的検討

Cu-MFI-105 上で NO+O₂+C₂H₄ 反応、NO₂+O₂+C₂H₄ 反応、O₂+C₂H₄ 反応の速度論的検討を行った。NO+O₂+C₂H₄ と NO₂+O₂+C₂H₄ 反応の生成物は N₂、N₂O、CO₂、H₂O であり、O₂+C₂H₄ 反応では CO₂、H₂O であった。Table 1 に結果をまとめた。N₂O 生成反応の分圧依存性、活性化エネルギーが N₂ 生成反応のそれと異なることから、N₂O 生成経路は N₂ 生成経路と異なることが示唆される。

Table 1. Rate equations and activation energies for the several reactions on Cu-MFI-105

System	Product	$r = kP_{\text{NO}_x}^l P_{\text{O}_2}^m P_{\text{HC}}^n$			$E_a /$ kJ·mol ⁻¹
		l	m	n	
NO-O ₂ -C ₂ H ₄ ^{a)}	N ₂	2.10	0.63	-0.99	168
	CO	—	—	—	
	CO ₂	2.03	0.71	-1.03	175
	N ₂ O	0.87	0.01	-0.61	86
NO ₂ -O ₂ -C ₂ H ₄ ^{b)}	N ₂	1.02	0.02	-0.96	105
	CO	0.97	0.02	-0.98	69
	CO ₂	1.10	0.15	-0.98	144
	N ₂ O	0.02	0.01	-0.13	152
O ₂ -C ₂ H ₄ ^{c)}	CO ₂	—	0.51	0.06	247

^{a)} NO(1000-1400 ppm), O₂(1.5-3.0%), C₂H₄(1000-1600 ppm); temp., 553-613 K; cat. weight, 0.015 g; total flow rate, 300 cm³·min⁻¹.

^{b)} NO₂(800-1400 ppm), O₂(1.5-3.0%), C₂H₄(1000-1600 ppm); temp., 563-613 K; cat. weight, 0.015 g; total flow rate, 300 cm³·min⁻¹.

^{c)} O₂(1.5-3.0%), C₂H₄(1000-1600 ppm); temp., 523-593 K; cat. weight, 0.015 g; total flow rate, 300 cm³·min⁻¹.

次に、積分式反応器での NO + O₂ + C₂H₄ と NO₂ + O₂ + C₂H₄ 反応の結果を Fig. 7 に示した。図には C₂H₄ の転化率も併せて示している。473 K 以下では NO₂ 系が、それ以上では NO 系の方が N₂ 生成量が多くなっている。したがって、NO + O₂ + C₂H₄ 反応と NO₂ + O₂ + C₂H₄ 反応における N₂ 生成経路が 473 K 以上では異なっていると考えられる。また、図より Cu-MFI 上での O₂ による C₂H₄ の酸化反応活性は NO + O₂ + C₂H₄ 系での酸化活性とほぼ等しいことが明らかである。これらの結果より本触媒反応系 (NO + O₂ + C₂H₄) ではまず C₂H₄ の O₂ (あるいは NO₂) による酸化反応が進行し、酸化がさらに進行する過程で NO が消費され、N₂ に還元されると考えられる。最近、含酸素有機化合物も還元剤として有効であることが報告されているので、含酸素化合物が中間体かもしれない。

IR による反応中間体の検討

Cu-MFI 触媒は 523-623 K で NO 選択還元活性を示す。そこで閉鎖型循環式反応装置を用い、573 K で種々のガスを触媒上に導入した時の気相生成物と IR スペクトルの変化を測定した。所定の前処理を行った試料上に、573 K で 30 分間 C₃H₆ (20 Torr) を導入後、気相を排気し、さらに

NO (100 Torr) を導入すると、気相に N₂, N₂O, CO, CO₂ の生成が認められた (Fig. 8)。これらの生成物は導入時間とともに増加し、N₂ 生成量は 602 分後に 5.2 Torr に達した。これに対し、C₃H₆ を前吸着させなかった場合の N₂ 生成量は 645 分後でも 0.8 Torr にすぎなかった。この結果は吸着した C₃H₆ と NO の反応により大部分の N₂ が生成していることを示している。また、NO 雰囲気中での N₂ と CO₂ の生成挙動はほぼ一致しており、これらの生成物が同一中間体から生成していることが示唆される。

気相 NO を排気後、O₂ を導入すると N₂ および CO₂ が生成した (Fig. 8)。したがって、吸着中間体と O₂ の反応により N₂ が生成する経路が存在することが明らかである。また、この時の CO₂ 生成量が極めて多く、N₂ 生成に関与しない吸着炭素種がかなり存在することも明らかである。

上記実験中の IR スペクトルを Fig. 9 に示す。C₃H₆ の吸着後、2961, 2869 cm⁻¹(νCH₃), 2924 cm⁻¹(νCH₂), 1450, 1382 cm⁻¹(δCH₃) に C₃H₆ の不可逆吸着種による吸収が観察された (Fig. 9a)。これに NO(100 Torr) を導入すると吸着 C₃H₆ の吸収は減少した。983 分後に気相を排気すると、それまで気相 N₂O (生成物) の吸収に重なって

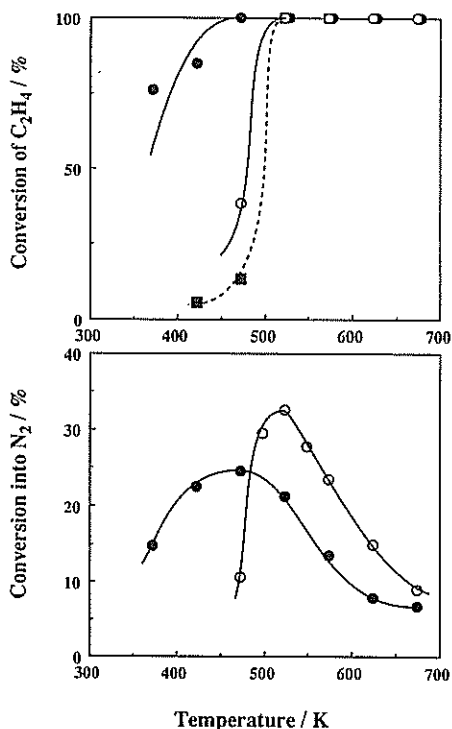


Fig. 7. Change in conversions into N_2 in the systems, $NO + C_2H_4 + O_2$, $NO_2 + C_2H_4 + O_2$, and $C_2H_4 + O_2$. Catalyst, Cu-MFI-137; catalyst weight, 0.5 g; total flow rate, $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
 ○, $NO(1000 \text{ ppm}) + C_2H_4(250 \text{ ppm}) + O_2(2\%)$; ●, $NO_2(1000 \text{ ppm}) + C_2H_4(250 \text{ ppm}) + O_2(2\%)$; ■, $C_2H_4(250 \text{ ppm}) + O_2(2\%)$.

た $2251, 2165, 1665 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が新たに認められた (Fig. 9b)。この触媒上に O_2 を導入するとこれらの吸収は著しく減少した (Fig. 9c)。なお、 2251 cm^{-1} の吸収は測定温度によって変化し、室温では 2264 cm^{-1} に現れた。

次に、上記実験で認められた $2251, 2165 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を帰属するため同位体 (^{15}NO および $CH_2^{13}CHCH_3$) を用いて実験を行った。 ^{15}NO を導入したとき 2251 cm^{-1} の吸収は 2219 cm^{-1} にシフトした。また、 $CH_2^{13}CHCH_3$ を前吸着した Cu-MFI に ^{14}NO を 100 Torr 導入すると 2251 cm^{-1} と 2201 cm^{-1} に強度比 2:1 で IR 吸収が現れた。これらの結果は 2251 cm^{-1} の吸収は含窒素、含炭素化合物による吸収であること、前吸

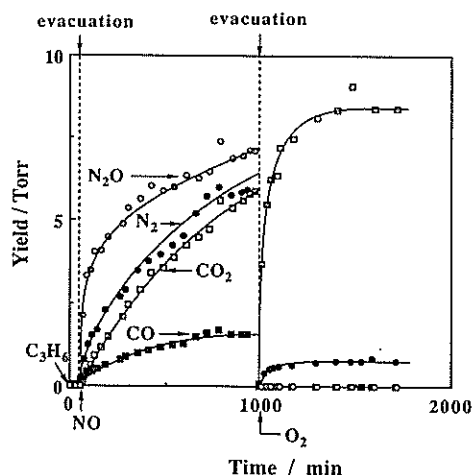


Fig. 8. Changes in amounts of $N_2, N_2O, CO,$ and CO_2 produced, $C_3H_6, 20 \text{ Torr}; NO, 100 \text{ Torr}; O_2, 100 \text{ Torr}$. Catalyst, Cu-MFI-110; temp., 573 K ; catalyst weight, 0.07 g.

収した C_3H_6 中の 3 個の炭素は均等に関与していることを示している。ただし、現段階では単純に C-N, C-O, あるいは N-O 振動子を仮定した場合の計算結果と実測の波数シフトが一致しなかった。これに対し、 2165 cm^{-1} の吸収は ^{15}NO を導入したとき 2128 cm^{-1} にシフトした。この場合、C-N 振動子を仮定した計算結果に一致したのでシアノ基 (-CN) に基づく吸収であると結論した。

Cu-MFI-110 に室温で HNCO を導入したところ、 2251 と 2189 cm^{-1} に 2 本の吸収が現れた。一方、H-MFI-110 への吸着では 2251 cm^{-1} の吸収のみが認められ、 2189 cm^{-1} の吸収は現れなかった。後に述べる反応性の検討結果と併せて、 2189 cm^{-1} の吸収が Cu イオン上に吸着した NCO 種 (Cu-NCO) であり、 2251 cm^{-1} の吸収はゼオライト骨格 (例えば Al イオン) 上に吸着した NCO 種 (Z-NCO) であると結論した。

選択還元反応の中間体として NCO が関与している可能性が示唆されたので、この吸着種と NO あるいは O_2 との反応を調べた。 573 K で HNCO を吸着後、 373 K で $NO(14 \text{ Torr})$ あるいは $O_2(6.5 \text{ Torr})$ を導入すると、Cu-NCO, Z-NCO の吸収強度は減少し、それに伴って気相に N_2, CO_2 が生成した。したがって、吸着 NCO と NO (あるい

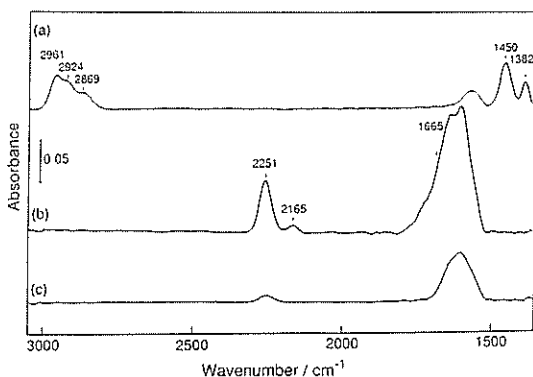
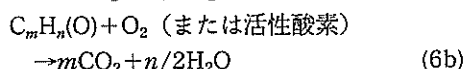
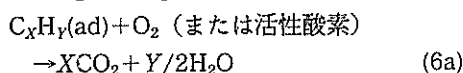
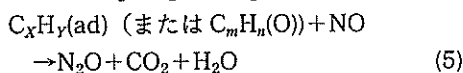
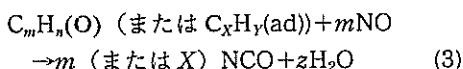
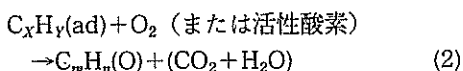
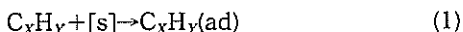


Fig. 9. IR spectra of Cu-MFI-110 evacuated after the following treatment at 573 K. (a) C₃H₆, 20 Torr; 30 min. (b) NO, 100 Torr; 908 min. (c) O₂, 100 Torr; 729 min.

は O₂ の反応により N₂ が生成することが明らかである。この時の見かけの反応速度比（吸収強度の減少速度比）は Cu-NCO（反応ガス, NO）: Cu-NCO(O₂): Z-NCO(NO): Z-NCO(O₂)=441:115:60:1 であり, Cu-NCO が Z-NCO より 8-100 倍反応性が高いこと, NCO は O₂ よりも NO の方と反応しやすいことが結論された。

反応機構

以上の結果とこれまでの実験結果から現時点では Cu-MFI 上での NO の還元機構は以下のように考えている。



まず, 炭化水素が酸素により酸化され含酸素化合物を生成する（あるいは銅上に活性化吸着する）。この活性中間体が気相の NO と反応して NCO 種

を生成する（式 (3)）。NO が存在する場合は式 (4a) で, O₂ のみが存在する場合は式 (4b) で N₂ が生成する。温度による反応次数の変化から低温では炭化水素の酸化あるいは活性化が, 高温では式 (4) がそれぞれ律速になっていると考えられる。また, N₂O は上式とは異なった経路（式 (5)）で生成する。式 (6a), (6b) は副反応であり, 選択性を悪化させる。

今後の課題と発展

従来, 酸化雰囲気下での NO の選択還元はアンモニアでのみ可能であるとされていた。例えば, 三元触媒 (Pt-Pd-Pb) はわずか 0.5 vol% の酸素が共存しただけで NO 除去率がほぼ 0 まで低下することが知られている。これに対し, 本研究において, 触媒を選べば炭化水素でも同様の反応が可能であることが明らかになった。高価で危険なアンモニアの代わりに炭化水素（燃焼排ガス中の残存炭化水素あるいは極微量添加された燃料）を還元剤とすることができれば, これまでの排ガス処理プロセスを一変させることができると期待される。

今後の検討すべき課題としては,

- (1) 活性, 選択性の向上, 特に活性温度領域（ウィンドウ）の拡大,
- (2) 寿命, 特に耐熱性, 耐水性の向上,
- (3) 選択還元機構の解明,

などが挙げられる。実用化を考えた場合, 担持方法, 種々の物質に対する耐毒性, などとも問題となろう。

謝辞 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。

発表論文リスト

- 1) 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).
- 2) M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, and N. Mizuno: Influence of Sulfur Dioxide on Catalytic Removal of Nitric Oxide over Copper Ion-exchanged ZSM-5 Zeolite, *Appl.*

- Catal.*, **69**, L15 (1991).
- 3) S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto: Cu-ZSM-5 Zeolite as Highly Active Catalyst for Removal of Nitrogen Monoxide from Emission of Diesel Engines, *Appl. Catal.*, **70**, L1 (1991).
 - 4) M. Iwamoto and H. Hamada: Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
 - 5) M. Iwamoto, N. Mizuno, and H. Yahiro: Removal of Nitrogen Monoxide over Copper Ion-exchanged Zeolite Catalyst, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **34**, 375 (1991).
 - 6) M. Iwamoto: Copper Ion-exchanged Zeolites as Active Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 327 (1991).
 - 7) 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*, **1991**, 574.
 - 8) M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, and T. Yoshioka: "Ion exchange Properties of Copper with Sodium on ZSM-5 Zeolite and Application of Resulting Cu-ZSM-5 as NO Decomposition Catalyst," *New Developments in Ion Exchange*, Kodansha, Tokyo (1991), p. 407.
 - 9) 由宇喜裕, 鳥養祐二, 佐藤信也, 細瀬泰伸, 八尋秀典, 水野哲孝, 岩本正和: 一酸化窒素の炭化水素による選択還元反応, *触媒*, **33**, 61 (1991).
 - 10) 佐藤信也, 細瀬泰伸, 張文祥, 八尋秀典, 水野哲孝, 岩本正和, 小林雅律, 金野満, 近久武美, 村山正: 銅ゼオライト触媒によるNO_x除去法の開発ディーゼル排ガス中でのNO選択還元反応特性と高機能化, *触媒*, **33**, 448 (1991).
 - 11) 岩本正和, 水野哲孝, 八尋秀典: ディーゼル排ガス中の新しい接触除去法の開発, *公害と対策*, **1991**, 217 (1991).
 - 12) 岩本正和, 水野哲孝, 八尋秀典: 一酸化窒素の新しい除去法の開発, *化学工学シンポジウムシリーズ*, **28**, 180 (1991).
 - 13) 岩本正和: 触媒による窒素酸化学の低減, *自動車技術*, **45**, 34 (1991).
 - 14) M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa: Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process. 2. Infrared Study on Surface Reaction of Nitrogen Monoxide Adsorbed on Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360 (1992).
 - 15) S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto: Iron Ion-exchanged Zeolite: the Most Active Catalyst at 473 K for Selective Reduction of Nitrogen Monoxide by Ethene in Oxidizing Atmosphere, *Catal. Lett.*, **12**, 193 (1992).
 - 16) H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto: High Catalytic Activity of Platinum-ZSM-5 Zeolite below 500 K in Water Vapor for Reduction of Nitrogen Monoxide, *Chem. Lett.*, **1991**, 2235 (1992).
 - 17) M. Konno, T. Chikahisa, T. Murayama, and M. Iwamoto: Catalytic Reduction of NO_x in Actual Diesel Engine Exhaust, *SAE Paper*, **920091**, 1 (1992).
 - 18) W. X. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, and M. Iwamoto: Adsorption-Desorption Properties of Nitrogen Monoxide on Metal Ion-exchanged Zeolites, *Chem. Lett.*, **1992**, 851.
 - 19) 張文祥, 八尋秀典, 水野哲孝, 泉順, 岩本正和: 金属イオン交換ゼオライトの一酸化窒素吸着特性と圧力スイング吸着除去法への応用, *触媒*, **34**, 61 (1991).
 - 20) M. Iwamoto and N. Mizuno: NO_x Emission Control in Oxygen-rich Exhaust through Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbon, *J. Automobile Eng.*, **207**, 23-33 (1993).
 - 21) 岩本正和, 八尋秀典: 一酸化窒素の新しい接触除去プロセス, *化学*, **48**, 214 (1993).
 - 22) M. Iwamoto, H. Yahiro, and N. Mizuno: Selective Reduction of NO by Hydrocarbon in O₂ on Metal Ion-exchanged Zeolite Catalyst, *Proc. 9th Int. Zeolite Conference II*, Butterworth-Heinemann, Stoneham (1993), p. 397.
 - 23) M. Iwamoto, N. Mizuno, and H. Yahiro: Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbon Oxidizing Atmosphere, *New Frontiers in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam (1993), p. 1285.
 - 24) W. X. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, and M. Iwamoto: Silver Ion-exchanged Zeolites as Highly Effective Adsorbents for Removal of NO_x by Pressure Swing Adsorption, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1197 (1993).
 - 25) 八尋秀典, 由宇喜裕, 武田博嗣, 水野哲孝, 岩本正和: 銅イオン交換ゼオライト触媒上でのNO選択還元反応機構, *触媒*, **35**, 130 (1993).
 - 26) W. X. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, and M. Iwamoto: Removal of Nitrogen Monoxide on Copper Ion-exchanged Zeolites by Pressure Swing Adsorption, *Langmuir*, **9**, 2337 (1993).