

## シリコアルミノホスフェートを用いた耐熱性 NO<sub>x</sub> 除去触媒の開発

Ion-exchanged silicoaluminophosphate as a refractory catalyst for NO<sub>x</sub> removal

代表研究者 大分大学工学部応用化学科助教授 石原達己  
Assoc. Prof., Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engng., Oita Univ.  
Tatsumi ISHIHARA

Selective reduction of nitrogen oxides under an oxidizing atmosphere with hydrocarbons has attracted attention as a new process for the removal of NO in the exhaust gas of diesel or lean-burn engines. Cu ion-exchanged ZSM-5 is highly active for the selective reduction of NO. However, sintering of aluminosilicate proceeds above 700°C, and consequently high catalytic activity for NO<sub>x</sub> reduction on Cu-ZSM-5 decreases extremely by heating above 700°C. The catalytic activity of Cu ion-exchanged SAPO for the selective reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> under an oxidizing atmosphere were investigated.

Although the temperature at which each Cu-SAPO attains maximum conversion into N<sub>2</sub>, is higher than that of Cu-ZSM-5 by about 50°C, the activity of Cu-SAPO for NO reduction is comparable to that of Cu-ZSM-5 except for SAPO-5. In particular, it was found that Cu-SAPO-34 exhibits higher activity for NO reduction than Cu-ZSM-5 over the entire temperature range examined. Heat resistance is another important characteristic for NO removing catalysts employed for internal-combustion engines. In the case of Cu-ZSM-5, calcinating at 700°C under wet air drastically decreases the activity. However, the extent of decrease in the activity of Cu-SAPO-34 for NO reduction was relatively small even after calcination at 800°C under wet air. This suggests that the heat resistance of Cu-SAPO-34 is higher than that of Cu-ZSM-5 under not only dry but also wet atmospheres. Effects of humidity on the NO<sub>x</sub> reduction activity was further studied by the addition of water in the feed gas. Coexistence of humidity in feed gas enhanced the NO conversion into N<sub>2</sub> in low temperature region but decreased in the high temperature region. As compared with the Cu-ZSM-5, Cu-SAPO-34 is also extremely active to NO reduction under wet atmosphere. In summary, Cu-SAPO-34 catalysts have a great possibility as a NO removal catalysts for the practical application.

### 研究目的

主に自動車などの内燃機関から発生する窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) は酸性雨の主要な原因物質として著しい環境破壊を引き起こすので、NO<sub>x</sub> を有効に分解する技術の開発は緊急に確立しなくてはならない課題である。現在、自動車などのガソリンエンジンでは主に三元触媒により、また大型のボイラーなどの燃焼機関では NH<sub>3</sub> を用いた選択還元により NO<sub>x</sub> の後処理が行われている。しかし、ディーゼルエンジンや現在開発中の希薄燃焼エンジンでは系に多量の酸素が共存し、上記した NO<sub>x</sub> の後処理技術の応用が困難である。そこで、新しい

NO<sub>x</sub> の除去技術として炭化水素を還元剤とする酸素共存下での NO<sub>x</sub> の選択還元反応が注目されている。特に近年、Cu でイオン交換された ZSM-5 型ゼオライトは炭化水素による NO<sub>x</sub> の選択還元反応に高い活性を有していることが報告され、Cu-ZSM-5 による NO の選択還元反応が精力的に検討されている。しかし、ゼオライトでは耐熱性が低く、700°C 以上での使用により結晶構造が崩れ、NO<sub>x</sub> 分解活性は著しく低下するので、自動車、タービンエンジンなどへの応用において、高い活性の維持が重要な課題となっている。シリコアルミノホスフェート (SAPO) はゼオライトと類

似した細孔構造を有しており、ゼオライトと同様に金属のイオン交換が可能である。さらに SAPO はゼオライトなどのアルミノシリケートに比べ優れた耐熱性を有しており、1200°C でも結晶構造は保たれる。そこで、本研究では種々の金属で SAPO をイオン交換し、実用に耐える新しい NO<sub>x</sub> の選択還元触媒の開発を目的とする。

#### 研究経過

特許に従い、SAPO-5, 11, 37 の合成を行い、不純物の無い SAPO の合成方法を検討した。その結果、シリカ源として 40 wt% 程度の濃度のコロイダルシリカを使用すると不純物のない SAPO を合成しやすいこと、また Al 源にテンプレート剤のアミンを混合する際に生成する粘性の高いゲルのかくはんを十分行う必要があること、さらにシリカ源を添加後のかくはんには 1 日以上をかけて十分行う必要があることなどが不純物の無い SAPO の合成には重要であることを明らかにした。次にアルミノホスフェート (ALPO) 格子中への Si の固溶状態を Si 含有量と酸量の関係から推定し、その結果を固体 NMR により確認した。Si は主に ALPO 格子中の P を置換し、Si の置換により新しい酸点が出現する。しかし、Si 含有量から予想される酸量に比べ、NH<sub>3</sub> の吸着量から測定した酸量は大きく異なった。ICP で求めた組成と測定した酸量から推定して SAPO-11 および SAPO-37 では Al が過剰に含有されているので、過剰の Al は Al<sup>3+</sup>H として酸点を生じると推定された。一方、SAPO-5 では Al の含有量が少なく、脱 Al を生じ、この結果、酸量は Si 量から推定される酸量より多くなると推定された。そこで、固体 NMR により Al の状態を分析した。その結果、SAPO-37 中では 4 配位の Al<sup>3+</sup> に加え、6 配位の Al<sup>3+</sup> の存在が認められ、組成と酸量から推定した Si の固溶状態が正しいことが確認された。一方、種々の温度で SAPO を焼成し、耐熱性を検討したところ、いずれの SAPO も 1000°C 焼成後には XRD パターンに変化は認められず、1100°C 焼成後、ピーク強度の低下が認められた。したがって、いずれの SAPO も極めて高い耐熱性を有しており、1100°C 程度までは安定に結晶構造

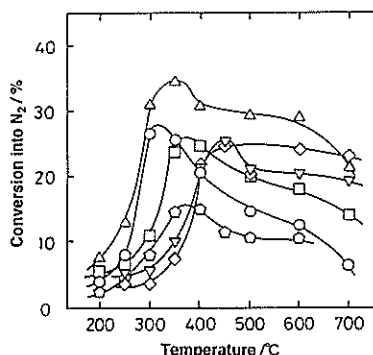


図1. Cuイオン交換 SAPO および種々のゼオライトにおける酸素過剰下での NO の選択還元反応

( $P_{\text{NO}}=5000$  ppm,  $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=1000$  ppm,  $P_{\text{O}_2}=5\%$ ,  $W/F=0.3$  gs  $\text{cm}^{-3}$ ). (Δ) SAPO-34; (□) SAPO-11; (○) SAPO-5; (○) ZSM-5; (◇) β; (▽) USY.

が維持されることがわかった。そこで、本研究では以上のような研究成果を受けて新たに SAPO-34 を合成し、SAPO-5, 11, 34, 37 を Cu でイオン交換した触媒について NO の選択還元活性を検討し、Cu-ZSM-5 の活性と比較した。

#### 研究成果

##### 1. 種々の金属でイオン交換した SAPO による NO 選択還元活性

Cu でイオン交換した種々の SAPO について酸素過剰存在下で、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> による NO の選択還元反応を行ったところ、SAPO-37 については耐熱性が十分ではなく、600°C 以上の焼成により結晶構造は崩壊した。そこで、SAPO-37 については詳細な検討は行わなかった。図1に本研究で検討した Cu-SAPO および Cu-ZSM-5 の NO 選択還元反応の温度依存性を示した。NO の選択還元反応は常圧固定床流通式反応装置を用い、He をキャリアーガスとして  $P_{\text{NO}}=5000$  ppm,  $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=1000$  ppm,  $P_{\text{O}_2}=5\%$  の組成のガスを  $W/F=0.3$  gs  $\text{cm}^{-3}$  で送入了。Cu-ZSM-5 は 300°C 付近で最も高い N<sub>2</sub> への転化率を示した後、反応温度の上昇とともに N<sub>2</sub> への転化率は低下した。一方、Cu-SAPO-5 の NO 選択還元活性はあまり高くなかった。しかし、Cu-SAPO-11 では Cu-ZSM-5 に匹敵する高い NO 還元活性を有しており、また Cu-

SAPO-34 では Cu-ZSM-5 に比べ、やや高い温度で  $N_2$  への転化率は高くなったが、すべての温度域で、Cu-ZSM-5 より高い  $N_2$  への還元活性を示した。また高い NO 還元活性は反応時間の経過とともに低下することはなく、かつ 600°C 程度の高い温度まで維持された。以上より SAPO-34 は NO の選択還元に対して優れた触媒活性を示すことがわかった。そこで、種々の金属で、SAPO-34 をイオン交換し、金属種の及ぼす影響について検討した。最も高い  $N_2$  への転化率はいずれの触媒においても 30% 程度とほぼ同じであったが、最高転化率を示す温度域はイオン交換金属種に強く依存した。Cu に比べ、Ni, Co, Ag でイオン交換した SAPO-34 では比較的高い温度域で、NO の還元活性は高くなり、Fe では Cu より低い、300°C 以下で高い  $N_2$  への転化率が得られることがわかった。しかし、Fe-SAPO-34 では高い活性の得られる温度域は狭く、Cu-SAPO-34 のような広い温度域にわたる高い活性は得られなかった。そこで、Cu-SAPO-34 についてさらに詳細に検討した。種々の Cu 担持量の Cu-SAPO-34 を調製し、NO の選択還元活性に及ぼす Cu 担持量の影響について検討した。その結果、Cu 担持量の増加とともに活性金属量が増加するので、NO の選択還元活性は増加し、Cu 担持量約 3 wt% において最も高い NO 還元活性が得られることがわかった。しかし、3 wt% 以上 Cu を担持すると NO の選択還元活性は Cu 担持量の増加とともに低下した。これは過剰に Cu を担持すると還元剤の  $C_3H_6$  の単純酸化反応が優先的に進行するためであり、Cu の担持量としては 3 wt% 程度が適していることを示している。一方、過剰に Cu を担持した Cu-SAPO-34 触媒では反応後、触媒の色が黒色に変化した。これは Cu が反応中に CuO に酸化されることを示唆しており、触媒の耐熱性から考えても過剰の Cu 担持は望ましくないことがわかった。次に、NO の選択還元活性に及ぼす NO,  $C_3H_6$ , および  $O_2$  濃度の影響を検討した。 $N_2$  への転化率は NO 濃度の低下とともに低下した。一方、NO 還元活性は  $C_3H_6$  濃度の増加とともに増加した。したがって高い NO 除去率を得るには

$C_3H_6/NO$  モル比を高くする必要があり、約 3 の時、ほぼ完全に NO を  $N_2$  へ還元除去できることがわかった。一方、 $O_2$  が全く存在しない条件では Cu-ZSM-5 の場合と同様に NO の選択還元反応は進行しなかった。しかし、 $O_2$  濃度の増加とともに NO 還元活性は増加し、 $O_2=2$  vol% 程度で最も高い NO の還元活性が得られた後、 $P_{O_2}$  濃度の増加とともに NO 還元活性は低下した。したがって、 $O_2$  濃度が 2% 程度になるような条件で最も高い NO 還元活性が得られることがわかった。

## 2. Cu-SAPO-34 の耐熱性および選択還元活性に及ぼす水蒸気の検討

内燃機関からの  $NO_x$  の除去では触媒の高い耐熱性が要求される。特に排気ガスのように水蒸気を含んだ雰囲気中で ZSM-5 を使用すると脱 Al を生じ、結晶構造が崩れるので、触媒活性は低下すると報告されている。そこで、高い NO 還元活性の得られる Cu-SAPO-34 について水蒸気存在下で焼成し、その耐熱性を検討し、Cu-ZSM-5 と比較した。水蒸気存在下での熱処理により Cu-SAPO-34 および Cu-ZSM-5 の活性はいずれも低下した。Cu-ZSM-5 では、加湿雰囲気下での熱処理による活性低下は 700°C においても顕著であり、800°C でほぼ消失するのに対し、Cu-SAPO-34 では活性低下は比較的少なく、800°C 焼成後も NO 還元活性を示した。したがって、加湿雰囲気下において ZSM-5 に比べ Cu-SAPO-34 は優れた耐熱性を有していると考えられる。そこで、さらに詳細な検討を目的に水蒸気による劣化の加速試験を行った。50 vol% の水蒸気を 500°C で 24 時間供給し、劣化試験前後の触媒の組成を EDX により分析した。Cu-ZSM-5 では多量の高温水蒸気の処理により脱 Al を生じ酸点が消失するので、Al および Cu が溶出し、Al および Cu の含有量は大きく低下したのに対し、Cu-SAPO-34 では劣化試験前後での触媒の組成および XRD パターンに変化はほとんど認められなかった。これは Cu-SAPO-34 が加湿雰囲気下においても十分高い耐熱性を有していることを示している。以上のように Cu-SAPO-34 は Cu-ZSM-5 に比べはるかに高い耐熱性を有していることがわかった。一

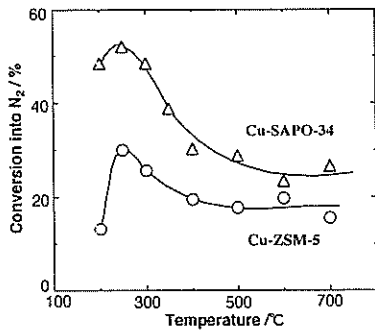


図2. 水蒸気共存下での Cu-SAPO-34 および Cu-ZSM-5 の NO の選択還元反応  
 $(P_{NO}=1000 \text{ ppm}, P_{C_3H_6}=1000 \text{ ppm}, P_{O_2}=5\%, P_{H_2O}=15\%, W/F=0.3 \text{ gs cm}^{-3})$ . ( $\Delta$ ) SAPO-34; ( $\circ$ ) ZSM-5.

方、内燃機関からの排気ガスのように系に多量の水蒸気が共存すると、水蒸気が触媒上に強吸着し、NO の選択還元活性は低下する。そこで、水蒸気の共存が、NO の選択還元活性に及ぼす影響について検討した (図2)。水蒸気が共存すると Cu-ZSM-5 および Cu-SAPO-34 はいずれも NO の  $N_2$  への還元活性が最も高くなる温度が低温側へシフトし、高温での NO 選択還元活性は低下した。しかし、図2に示すように加湿雰囲気下においても Cu-SAPO-34 は Cu-ZSM-5 とほぼ同じ NO の還元活性を示すことがわかる。しかし、図1に示した水蒸気の共存しない条件での NO 還元活性と比較すると Cu-SAPO-34 の方が水蒸気の共存により高温側における活性低下が大きく、低温域における活性の向上が大きい。これは SAPO-34 の方が ZSM-5 より形式上の酸点数が多いので、極性分子の水が吸着しやすいと考えられる。この結果、加湿雰囲気下の低温域では Cu-SAPO-34 の方が Cu-ZSM-5 よりはるかに高活性を示すことがわかった。以上より本研究により Cu-SAPO-34 は水蒸気共存下でも高い耐熱性を有するとともに、水蒸気共存下でも高い NO 選択還元活性を有するので、実用的な NO 選択還元触媒であることが明らかになった。

## 今後の課題と発展

以上の成果から Cu-SAPO-34 は炭化水素による NO の選択還元反応に対して極めて実用的な触媒材料であることがわかった。そこで、今後の研究課題として、①さらに実用的な反応条件下での耐久試験を行い、長期的な安定性を評価する。特に接触時間依存性を検討し、高 SV 条件下での活性を明らかにする。②本研究では未燃焼炭化水素として  $C_3H_6$  を用いてきたが、実排気ガスにはパラフィンや  $CH_4$  など低級炭化水素が多く含有されている。そこで、NO 選択還元活性に及ぼす炭化水素の種類の影響を明らかにする必要がある。また③本触媒をディーゼル機関の後処理触媒として応用するには優れた耐  $SO_x$  性が要求される。そこで、Cu-SAPO-34 について NO 還元活性に及ぼす  $SO_x$  の影響を検討し、ディーゼル機関への応用性を明らかにする。④本研究では SAPO-5, 11, 34, 37 について検討したが、まだ他に十数種類の SAPO が知られている。そこで、新しい結晶構造の SAPO を合成し、その触媒活性を評価することで、SAPO-34 以上に優れた触媒性能を示す SAPO 触媒が開発できると期待される。また、高活性な触媒の結晶構造の類似性を検討する。一方、⑤高活性触媒の開発には反応機構の開発が必要不可欠であり、過渡応答法、IR 法、ESR 法などの機器分析を用いた反応機構の解明を行う必要がある。今後、上記の研究課題についてさらに研究を進展させることで、現在、有効な除去法の無い、ディーゼル機関や希薄燃焼機関の排ガス浄化に有効な新しい  $NO_x$  選択還元触媒が開発できると期待される。

## 発表論文リスト

- 1) T. Ishihara, M. Kagawa, Y. Mizuhara, and Y. Takita: *Chem. Lett.*, 1992, 2119-2122 (1992).
- 2) 石原達己, 滝田祐作: ホスホラスター, 1993, No. 17, 9-14 (1993).
- 3) T. Ishihara, M. Kagawa, Y. Mizuhara, and Y. Takita: *Proceedings of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals*, Nagoya, 1993, p. 209.