

学位論文題名

銅イオン交換ゼオライトを用いた一酸化窒素の
新しい接触除去法に関する研究

学位論文内容の要旨

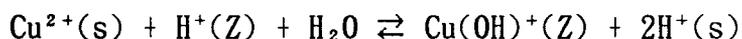
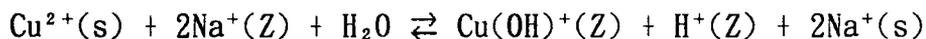
高温燃焼反応は人類が化石資源からエネルギーを取り出すための最も簡便な方法であり、種々のプロセスで広く利用されている。ところが、このプロセスにおいて発生する窒素酸化物(NO_x)が地球環境保全の立場から極めて重要な問題となっている。即ち、排ガス中に含まれる NO_x (大部分は一酸化窒素(NO))はそれ自体が有害であるばかりでなく、酸性雨の原因にもなっており、その防除が急務となっている。これまでもある程度の対策は実施されているが、現行のプロセスには多くの問題が残されている。例えば、アンモニア還元プロセスの場合、設備費が高い、高価なアンモニアを消費する、アンモニア自身が危険であり二次災害を引き起こす恐れがある、等の欠点がある。また、三元触媒法では過剰の酸素が共存すると脱硝効率が大きく低下するのが問題である。現在、新しい NO 除去プロセスの実現が望まれている。

これに対し、銅イオン交換ゼオライトが NO の直接分解反応に低温で活性を示すことが最近報告された。しかしながら、この反応の機構やゼオライト中の銅イオンの状態など未解明の部分が多く残されており、さらに高活性な触媒を開発する上で障害になっている。本研究では銅イオン交換ゼオライトの NO 直接分解反応を基礎的に解明し、触媒設計のための指針を確立することを目的として、銅イオンの交換挙動、銅イオンの存在状態の解明、分解反応の機構について検討した。また、本研究の遂行中に種々の触媒上で過剰酸素共存下、炭化水素による NO の選択還元が可能であることを見出したので、この新しい NO 除去法についても検討した。

第1章では、 NO の特性とそれによる被害、これまでに提案されている NO_x 除去法の特徴と問題点、及びゼオライトの基本的特性について述べた後、本研究の目的及び概要を述べた。

第2章では、 NO 分解反応に高活性な銅イオン交換ゼオライト触媒の調製と交換機

構について検討した。母体ゼオライトとしてZSM-5を用い、繰り返し銅イオン交換を行うと銅イオン交換率が100%を超える触媒が調製できることを見出した。また、交換母液に塩基性化合物、特に、アンモニアを添加すると1回のイオン交換で銅イオン交換率が100%を超える触媒が調製できることがわかった。調製された触媒の銅イオン交換率は交換母液のpHの増加と共に増加したが、NO分解活性はpH7.5で最大となった。さらに、NaとCuを定量し、ZSM-5ゼオライト中での銅イオン交換は以下の反応で進行すると結論した。



(sは溶液中、Zはゼオライト中を示す)

第3章では交換率、ゼオライト構造が異なる種々の銅イオン交換ゼオライトのNO分解活性について検討し、銅イオン交換ZSM-5の活性は銅イオン交換率が100%を超えても増加し、過剰に交換された銅イオンも反応に有効であること、ZSM-5構造をもつ触媒が最も高いNO分解活性を示すことを明らかにした。また、化学量論以上の銅イオンを担持したゼオライトは耐酸素性に優れていることがわかった。さらに、活性を支配する因子について検討を行い、触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合が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含有量が減少すると指数関数的に増加し、ゼオライト構造に依らないことを明らかにした。

第4章ではZSM-5中に交換担持された銅イオンの状態を電子スピン共鳴(ESR)、燐光、CO吸着により測定し、NO分解反応との関係を明らかにした。イオン交換直後の触媒を高温排気すると Cu^{2+} が Cu^+ (あるいは Cu^+-Cu^+)に還元されることが明らかとなった。また、NO分解活性と Cu^+ 量の間により相関が認められたこと、および、 Cu^+-Cu^+ が生成する温度で最も分解活性が高くなることから、高温排気時に Cu^+-Cu^+ のダイマーを形成する Cu^+ 種がNO分解反応の活性点の前駆体となっていることを結論した。

第5章では、第4章の結果を踏まえ、赤外分光法(IR)の測定結果に基づき、NO分解反応機構を提案した。銅イオン交換ZSM-5ゼオライトにNOを室温で吸着させると、 NO^+ 、 NO^- 、 $(\text{NO})_2^-$ のIR吸収バンドが確認された。その際、CO前吸着実験等から NO^+ は Cu^{2+} 上に、 NO^- および $(\text{NO})_2^-$ は Cu^+ 上に吸着したNO種であることを明らかにした。 NO^+ の吸収バンドの強度は時間と共に増加し、 NO^- および $(\text{NO})_2^-$ は時間と共に減少した。 NO^- および $(\text{NO})_2^-$ の減少速度は2次速度式で整理できること、 Cu^+ に選択的に吸着するCOを前吸着すると NO^- および $(\text{NO})_2^-$ は生成せず、気相に N_2 を生じないこと、及び第4章の結果から、銅イオン交換ZSM-5上のNO分解反応は、 $2\text{Cu}^+ + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{NO}^- + (\text{NO})_2^- \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{N}_2 + \text{O}_2$ で進行していると結論した。

第6章では銅イオン交換ゼオライトを用いた新しいNOの選択還元プロセスについ

て検討した。本触媒上で反応系に炭化水素と酸素が存在すると473-573 Kという低温でNO除去活性が飛躍的に向上することを明らかにした。本反応は耐SO₂性に優れ、NO分解反応とは対照的であった。また、NO除去活性とイオン交換率、ゼオライト構造、交換金属イオンとの関係を検討し、①活性は銅イオン交換率100%前後で最大を示すこと、②銅イオン交換体の場合、ZSM-5構造のゼオライトが高い活性を示すこと、③活性が発現する温度域は異なるが、銅イオン交換体以外にコバルト、銀、亜鉛イオンおよびプロトン交換体が高い活性を示すこと、を見出した。この反応はアンモニアを用いないNOの選択還元が可能であることを示しており、ディーゼルエンジンあるいは希薄燃焼方式のガソリンエンジン用脱硝触媒として今後の発展が期待される。

第7章は総括で、本研究を総括し、成果の要約を述べた。

学位論文審査の要旨

主査 教授 岩本正和
副査 教授 竹澤暢恒
副査 教授 稲垣道夫
副査 教授 瀬尾眞浩

学位論文題名

銅イオン交換ゼオライトを用いた一酸化窒素の新しい接触除去法に関する研究

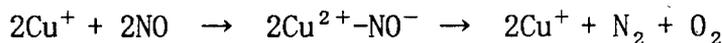
化石資源の燃焼は人類の生存のために必要不可欠なプロセスとして広く利用されている。ところが、このプロセスにおいて発生する窒素酸化物(NO_x)が深刻な地球環境問題を引き起こしている。即ち、高温燃焼中に空気中の窒素と酸素から生成する NO_x (大部分は一酸化窒素(NO))が、人体に有害であるのは勿論、酸性雨の原因にもなっており、その防除が急務となっている。この NO_x を除去するために幾つかの対策がとられているが、現行プロセスには多くの問題が残されている。例えば、アンモニア還元法の場合、設備費が高い、高価なアンモニアを消費する、アンモニア自身が危険であり二次災害を引き起こす恐れがある等の欠点がある。また、三元触媒法では排ガス中に過剰の酸素が共存すると脱硝効率が大きく低下するのが問題である。

これに対し、最近、銅イオン交換ゼオライトが NO の直接分解に低温で高い活性を示すことが報告された。本反応は NO を N_2 と O_2 に直接分解するものであり、除去プロセスとして最も優れた方法である。しかし、この反応の機構やゼオライト中の銅イオンの状態などはまだほとんど解明されていない。本研究では銅イオン交換ゼオライトの NO 直接分解反応を基礎的に解明し、触媒設計のための指針を確立することを目的として、銅イオンの交換挙動、銅イオンの存在状態の解明、分解反応の機構について検討している。また、本研究の遂行中に種々の触媒上で過剰酸素共存下、炭化水素による NO の選択還元が可能であることを見出し、この新しい NO 除去法についても検討している。

本論文ではまず、 NO 分解反応に高活性な銅イオン交換ゼオライト触媒の調製と交換機構について検討している。母体ゼオライトとしてZSM-5を用いると、繰り返し銅イオン交換により銅イオン交換率が100%を超える触媒が調製できること、交換母液にアンモニアを添加すると1回のイオン交換で銅イオン交換率が100%を超える触媒が調製できることを見出している。調製された触媒の銅イオン交換率は交換母液のpHの増加と共に増加するが、 NO 分解活性はpH7.5で最大となる事を明らかにしている。さらに、NaとCu量の定量的測定から、ZSM-5中での銅イオン交換機構を推定している。

次に、交換率、ゼオライト構造が異なる種々の銅イオン交換ゼオライトのNO分解活性について検討し、銅イオン交換ZSM-5の活性は銅イオン交換率が100%を超えても増加し、過剰に交換された銅イオンも反応に有効であること、ZSM-5構造をもつ触媒が最も高いNO分解活性を示すことを明らかにしている。化学量論以上の銅イオンを担持したゼオライトは耐酸素性に優れていることも見出している。また、活性を支配する因子について検討を行い、触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合が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含有量が減少すると指数関数的に増加することを明らかにしている。さらに、本研究ではZSM-5中に交換担持された銅イオンの状態を電子スピン共鳴、燐光、CO吸着により測定し、NO分解反応との関係を検討している。イオン交換直後の触媒を高温排気すると Cu^{2+} が Cu^+ に還元され、 Cu^+ 量とNO分解活性の間により相関が認められること、 Cu^+-Cu^+ が生成する温度で最も分解活性が高くなることを明らかにし、高温排気時に Cu^+-Cu^+ のダイマーを形成する Cu^+ 種がNO分解反応の活性点となっていることを結論している。

続いて、赤外分光法 (IR) によりNO分解機構を究明し、まず、NOは銅イオン交換ZSM-5ゼオライトに NO^+ 、 NO^- 、 $(\text{NO})_2^-$ の形で吸着し、 NO^+ は Cu^{2+} 上に、 NO^- および $(\text{NO})_2^-$ は Cu^+ 上に吸着していることを明らかにした。さらに、吸着時間と共に NO^- および $(\text{NO})_2^-$ の吸収バンドの強度が減少し、 NO^+ が増加すること、この時 N_2 が気相に生成することを見出している。 NO^- および $(\text{NO})_2^-$ の減少速度が2次速度式で整理できること、 Cu^+ に選択的に吸着するCOを前吸着させると、 NO^- および $(\text{NO})_2^-$ が生成せず、 N_2 も生じないこと、等を考えあわせ、銅イオン交換ZSM-5上でのNO分解は、



で進行しているとの結論を得ている。

最後に、銅イオン交換ゼオライト上で種々の共存ガスの影響を調べる過程で、炭化水素によるNOの選択還元反応を新たに見出している。即ち、本触媒上で炭化水素と酸素が共存すると473-573 Kという低温でNO除去活性が飛躍的に向上することを明らかにした。さらに、イオン交換率、ゼオライト構造、交換金属イオンのNO除去活性に対する効果を検討し、活性は銅イオン交換率100%前後で最大を示すこと、銅イオン交換体の場合、ZSM-5構造のゼオライトが高い活性を示すこと、活性が発現する温度域は異なるが、銅イオン以外にもコバルト、銀、亜鉛イオンおよびプロトン交換体が高い活性を示すこと、を見出した。この反応はディーゼルエンジンあるいは希薄燃焼方式のガソリンエンジン用脱硝触媒として今後の発展が期待されている。

以上、本論文はNOの新しい接触除去法として期待されている接触分解法および炭化水素による選択還元法について新知見を得たものであり、本論文の成果は環境化学、触媒化学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。