

学位論文題名

銅イオン交換ゼオライト及びアルミナ上での炭化水素による
NO選択還元機構に関する研究

学位論文内容の要旨

炭化水素によるNO選択還元反応が酸素過剰雰囲気下での新規な脱硝プロセスとして注目されている。これまでに種々の金属イオン交換ゼオライト、固体酸、貴金属触媒がこの反応に活性を示すことが報告されている。反応機構についても活発に議論が行われ、1) 酸素と炭化水素の反応により部分酸化中間体が生成し、中間体とNOの反応でN₂が生成する機構、2) NOとO₂の反応で生成したNO₂が炭化水素と反応しN₂を生成する機構、3) 炭化水素により還元された活性点上でNO分解反応が進行しN₂を生成する機構が提案されているが、その詳細についてはほとんど不明のままである。そこで、本研究では本反応に高い活性を示す銅イオン交換MFI型ゼオライト(Cu-MFI)およびAl₂O₃触媒上でのNO選択還元機構を速度論とパルス法で検討した。さらに、ゼオライト中の銅イオンの酸化還元特性をESRによって検討した。

第1章では、窒素酸化物に起因する環境問題の現状を概説し、種々の脱硝技術の概要と問題点について述べた。さらに、炭化水素によるNO選択還元反応に活性を示す触媒をまとめ、提案されている反応機構を紹介した。

第2章ではCu-MFI触媒とAl₂O₃触媒上での炭化水素によるNO選択還元反応を速度論的に検討し、Cu-MFI触媒上でのNO+O₂+C₂H₄反応とNO₂+O₂+C₂H₄反応のN₂生成速度式がそれぞれ $r_{N_2} = k P_{NO}^{2.0} P_{O_2}^{0.6} P_{C_2H_4}^{-1.0} \exp(-168000/RT)$ 、 $r_{N_2} = k P_{NO_2}^{1.0} P_{O_2}^{0.0} P_{C_2H_4}^{-1.0} \exp(-105000/RT)$ で示されることを明らかにした。両速度式のNOとO₂の反応次数、活性化エネルギーが異なることからNOとNO₂の還元機構あるいはN₂生成の律速段階は異なる結論した。一方、Al₂O₃触媒上でのNO+O₂+C₂H₄反応のN₂生成速度式はCu-MFI触媒系のN₂生成速度式とは異なる $r_{N_2} = k P_{NO}^{1.1} P_{O_2}^{0.5} P_{C_2H_4}^{0.1} \exp(-294000/RT)$ で示されたことから、Cu-MFIとAl₂O₃触媒上でのN₂生成機構あるいはN₂生成のための律速段階は大きく異なる結論した。

第3章では、Cu-MFI触媒上でのNO選択還元経路をパルス反応と昇温酸化反応により検討し、Cu-MFI触媒上でのNO選択還元反応がC₂H₄吸着種とNO+O₂混合ガスの反応で進行していること、触媒表面にはNO_xに活性、NO_xには不活性であるが

O₂に活性、さらにNO_xとO₂のいずれにも不活性な3種類の炭化水素種が存在することを明らかにした。また、前吸着C₂H₄にあらかじめO₂パルスを行いその後NOをパルスする実験を行ったところ、O₂をパルスしない反応系よりもN₂生成量が多かったことから、O₂とC₂H₄の反応によりNO還元に関与する中間体が生成することを結論した。これらの結果より、活性化された炭化水素中間体とNO_xが反応しN₂を生成する反応経路を提案した。

第4章では、NO_x還元に関与する中間体についての知見を得るため、種々の含酸素化合物と含窒素化合物のCu-MFI上での反応性を検討した。まず、含酸素化合物のN₂生成活性はC₂H₄よりも低かったため、吸着炭化水素種とO₂の反応で生成する還元活性種は含酸素化合物ではないと結論した。次に、含窒素化合物、特にニトロ化合物のN₂生成活性が高かったことから、活性炭化水素種とNO_xの反応で含窒素化合物が生成していると推定した。さらに、HNCOの反応性を検討したところ、-NCO種はO₂共存下でもNO_xと選択的に反応することを見いだした。これらの結果と第3章の結果を考え合わせ、O₂とC₂H₄の反応で生成した活性化炭化水素種がNO_xとの反応により含窒素化合物を生成し、この含窒素化合物がさらに酸素共存下でNO_xと反応し、-NCO種をへてN₂を生成する機構を提案した。

第5章では、Al₂O₃触媒のNO選択還元機構をパルス法で検討し、N₂はNO₂とC₂H₄の可逆吸着種同士の反応で生成すること、NO₂+C₂H₄反応中の触媒表面にはN:C:O=1:1:1の化合物が生成し、この化合物はO₂共存下NOと選択的に反応しN₂を与えることを明らかにした。

第6章では、MFI型ゼオライト中に存在する銅イオンの酸化還元特性をESRを用いて検討し、イオン交換直後のCu-MFI触媒に存在する銅イオンは[Cu²⁺OH⁻](H₂O)_xであること、この試料を773 Kで排気すると大部分のCu²⁺種がESR不活性なCu⁺種に変化することを明らかにした。また、Cu²⁺種には平面四配位のCu²⁺種(4種, β₁-β₄)と四角錐配位のCu²⁺種(1種, γ)が存在することを明らかにした。さらに、これらの試料を所定の温度で酸素処理した後、室温で排気、さらに773 Kで排気を行い、銅イオンが不可逆的な酸化を受ける温度がイオン交換率の増加とともに低温化すること、一方、可逆的な酸化により生成したCu²⁺種は室温排気により約半分が、773K排気ではほぼ全量がCu⁺へ還元されることを見いだした。各処理後の試料中のCu²⁺種の存在量を検討し、いずれの試料にもβ₁-β₄とγ種の5種類のCu²⁺種が存在するが、不可逆的な酸化を受けた試料ではβ₃の割合が高いことを見いだした。

第7章は総括で本研究の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 小 平 紘 平
副 査 教 授 服 部 英

学 位 論 文 題 名

銅イオン交換ゼオライト及びアルミナ上での炭化水素による NO選択還元機構に関する研究

本論文は新しい脱硝プロセスとして注目を集めている「炭化水素によるNOの選択還元反応」の反応機構を銅イオン交換ZSM-5型ゼオライト（以下、Cu-MFIと略記）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）上で検討し、炭化水素の活性化機構、酸素の役割等に関し新規な知見を得ている。その成果は以下の点に要約される。

①まず、Cu-MFI触媒と Al_2O_3 触媒上でのNO還元反応を速度論的に検討し、 $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ 系での N_2 生成速度式が両者で大きく異なることからCu-MFIと Al_2O_3 触媒上での N_2 生成機構あるいは N_2 生成のための律速段階が異なることを明らかにした。また、前者の触媒上では CO_2 生成速度式が N_2 生成速度式によく一致しており、炭化水素の酸化と N_2 生成が同一の律速段階を通して進行していることを考察した。

②次に、反応機構をさらに詳細に検討するため、両触媒上に吸着した種々の化合物の反応性をパルス法を用いて調べた。吸着ガスとしてはエチレン(C_2H_4)以外に種々の含酸素化合物、含窒素化合物を用いている。その結果、Cu-MFI触媒上には NO_x との反応に活性・不活性な2種の吸着 C_2H_4 種が存在し、後者の一部は酸素により前者に転化すること、活性な C_2H_4 吸着種は NO_x との反応により含窒素化合物を形成すること、 N_2 を与える最終中間体はイソシアネート種であること、等を結論した。一方、 Al_2O_3 上では可逆吸着種間で反応が進行することを明らかにした。

③最後に、ゼオライト中の銅イオンの存在状態をESR法によって調べ、 Cu^{2+} は平面四配位あるいは四角錐配位のいずれかの配位状態をとっており、真空前処理、酸化処理等に伴ってそれぞれの存在量に変化すること、還元再酸化特性はイオン交換率に大きく依存していること等を解明し、NO還元活性との関連を考察した。

以上、本論文はNO選択還元反応の機構を体系的に検討し、炭化水素類の反応挙動や銅イオンの存在状態について基礎的な新知見を得たものであり、触媒化学の進歩に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）を授与される資格あるものと認める。