

学 位 論 文 題 名

銀／アルミナ系触媒を用いた炭化水素及び アルコール類による NO_x の選択還元の研究

学位論文内容の要旨

近年ディーゼル自動車等から排出される NO_xが都市部の道路沿いにおいて深刻な汚染をもたらしており、公害防止の観点から問題になっている。その解決策として、ディーゼルエンジン排ガス等、酸素を過剰に含む排ガス中の NO_xを炭化水素を用いて選択的に還元除去できる触媒の開発が注目を集めている。炭化水素を還元剤に用いた NO_x選択還元には Cu-ZSM-5等のゼオライト系触媒が高活性であることが知られているが、ゼオライト系触媒は水分存在下で活性が低下したり、高温で構造破壊が起こって活性が低下したりすることが分かってきた。本研究では、実用化の場合に問題になる触媒の安定性を考慮して、耐熱性が高く、構造安定性に優れているアルミナを担体に用いた触媒上で炭化水素、アルコール等による NO_xの接触還元を行い、酸素過剰の条件で、銀／アルミナ系触媒が NO_x除去に対して極めて高い特性を示すことを明らかにした。

本論文は以下の7章からなる。

第1章では、炭化水素やアルコール類を還元剤に用いた NO_xの選択接触還元に関する既往の研究について概説し、本研究の目的と構成について述べた。

第2章では、各種の金属をアルミナに担持した触媒についてプロピレンを還元剤に用いて NO_x還元活性を測定した結果について述べた。Cu、V、Crなどを担持した触媒は酸素によるプロピレンの酸化活性が高いために NO_xの選択還元活性が低いこと、Ga、Zn担持触媒やアルミナ自身は水分を添加していない条件下では高活性だが水分によって急激に活性が低下すること、Sn、In、Ag担持触媒は水分を添加した条件下でも比較的活性が高いことを示した。さらに、In/Al₂O₃、Sn/Al₂O₃では、プロピレンの反応が SO₂によって抑制されるのに対して、Ag/Al₂O₃は深刻な SO₂の影響を受けず、むしろ低温においては SO₂によってプロピレンの反応が促進され、NO_x除去率も向上することを明らかにした。

第3章では、銀触媒について担体の種類の影響を検討し、アルミナ担持触媒が最も活性が高いことを示した。さらに Ag/Al₂O₃触媒に対する銀担持量及び添加物の影響、Ag/Al₂O₃触媒上での NO_xの還元反応に対する炭化水素種の影響等を明らかにした。

第4章では、Ag/Al₂O₃触媒反応系で、含酸素化合物を還元剤に用いた場合の NO_x除去特性を調べ、アセトン、2-プロパノール、エタノールが炭化水素類よりはるかに高い NO_x除去性能を示すことを明らかにした。これらの含酸素化合物は、水分を10%添加した条件下でも NO_x除去性能が低下せず、低温域ではむしろ水分存在下の方が性能が高いことを示した。2-プロパノールは SO₂存在下で容易に脱水反応を受けてプロピレンに変化するため、SO₂の存在下ではエタノールより NO_x除去性能が低くなることを見出した。エタノールが最

も高いNO_x除去特性を示すことが明らかになったので、エタノールを用い、NO_x除去に対する触媒の銀担持量、空間速度、エタノール濃度等の影響を詳細に検討した。その結果、銀担持量2.0-2.4wt%、空間速度38,000/h程度以下、エタノール/NO_xのモル比1.25以上で高いNO_x除去率が得られることが明らかになった。

また、Ag/Al₂O₃触媒を用いてエタノールでNO_xを還元した場合の生成物の分析を行い、N₂の他にN₂O、CH₃CN、NH₃、HCNと、少量のシアン酸、シアン酸アンモニウム（および/または尿素）等の含窒素化合物が副生することを明らかにした。さらに、CH₃CN、NH₃、HCN等をモデル化合物として用いた反応実験を行って副生物の生成機構について検討した。その結果、CH₃CNの生成にはNH₃ + CH₃CHO + O₂ → CH₃CNの反応が関与していることを明らかにした。一方、HCNは、CH₃CNやNH₃の関与する反応では生成せず、C₂H₅OHやCH₃CHOによるNOの直接還元によって生成していることを見出した。また、NH₃の生成ルートの一つとしてHCNの加水分解反応があることを明らかにした。NH₃、CH₃CN、HCNはAg/Al₂O₃上でNO_xを還元できること、特にCH₃CN、HCNは効率的にNO_xをN₂へ還元できることを示した。さらに、これらの反応に対する水分の影響についても明らかにした。

第5章では、排煙脱硝プロセスとしてAg/Al₂O₃触媒-エタノール法を実際に適用する場合に問題になると思われる、CH₃CN、NH₃、HCN、CH₃CHO、CO等の有害副生物をチタニア担持触媒を用いて処理することを検討した。貴金属触媒は、含窒素化合物を除去する活性は高いが、含窒素化合物を酸化してNO_xを再生しやすいことを見出した。また、V、W触媒はNH₃によるNO_xの選択還元には高活性であるが、CH₃CN、HCNを利用してNO_xをN₂へ選択還元する能力やCH₃CN、HCNを除去する活性が非常に低いことを示した。さらに、V/TiO₂、W/TiO₂上でのNH₃によるNO_xのN₂への選択還元反応は、CH₃CHOが共存すると著しく阻害されるとともに、CH₃CN、HCNが副生することを明らかにした。一方、CuSO₄/TiO₂はNH₃、CH₃CN、HCNを除去する活性も高く、これらを利用してNO_xをN₂へ還元する活性も有する優れた触媒であることを示した。

CH₃CHOの処理に関しては、水分添加のない系ではPt/TiO₂、Pd/TiO₂、CuSO₄/TiO₂が低温まで高い除去活性を示すこと、水分を10%添加した系ではPd/TiO₂、CuSO₄/TiO₂の活性が低下するがPt/TiO₂は高い活性を維持することを明らかにした。COの処理に関しては、Pt/TiO₂、Pd/TiO₂が水分存在下でも低温まで高い活性を有することを示した。

第6章では、Ag/Al₂O₃と副生物処理用のチタニア担持触媒を組み合わせた複合触媒がエタノールを用いたNO_x還元にどのような性能を発揮するかを調べた。二成分系複合触媒Ag/Al₂O₃+CuSO₄/TiO₂を使用した場合には、NH₃、CH₃CN、HCNの濃度が著しく低下するとともに、これらの含窒素化合物が低温域でNO_xの還元に寄与するためN₂への転化率もAg/Al₂O₃単独の場合より高くなることを明らかにした。Ag/Al₂O₃+CuSO₄/TiO₂にPt/TiO₂を付加するとCOやCH₃CHO、および含窒素化合物の排出濃度はさらに低下し、350℃以上では完全に消失した。三成分系複合触媒Ag/Al₂O₃+CuSO₄/TiO₂+Pt/TiO₂は、水分が10%存在する条件下でもエタノールを用いてNO_xをN₂へ還元する性能が高く、有害な副生物の排出も抑制できる優れた触媒系であることを明らかにした。

第7章では本研究の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 竹 澤 暢 恒

副 査 教 授 伊 藤 博 徳

副 査 教 授 服 部 英

副 査 教 授 岩 本 正 和

学 位 論 文 題 名

銀／アルミナ系触媒を用いた炭化水素及び アルコール類による NO_x の選択還元の研究

近年ディーゼル自動車等から排出されるNO_xが都市部の道路沿いにおいて深刻な汚染をもたらしており、公害防止の観点から問題になっている。その解決策として、ディーゼルエンジン排ガス等、酸素を過剰に含む排ガス中のNO_xを炭化水素を用いて選択的に還元除去する触媒の開発が注目を集めている。炭化水素を還元剤に用いた NO_x選択還元には Cu-ZSM-5等のゼオライト系触媒が高活性であることが知られているが、この触媒は水分存在下で活性が低下したり、高温で構造破壊が起こり活性が低下することが指摘されている。本研究は、耐熱性がより高く、構造安定性に優れているアルミナを担体に用い、酸素過剰の条件下でNO_xを高効率で還元除去する触媒の開発を目的としたもので、銀／アルミナ系触媒が、炭化水素、アルコール等によるNO_xの接触還元に対して、極めて高い特性を示すことを明らかにしている。

本論文は以下の7章から構成されている。

第1章では、炭化水素やアルコール類を還元剤に用いた NO_xの選択接触還元に関する既往の研究について概説し、本研究の目的と構成について述べている。

第2章では、各種の金属をアルミナに担持した触媒について、プロピレンを還元剤に用い、NO_x還元を行った結果について述べている。Cu、V、Crなどを担持した触媒では、酸素によるプロピレンの酸化活性が高いために NO_xの選択還元活性が低いこと、Ga、Zn担持触媒やアルミナ自身は高い NO_x還元活性を示すが、水分添加により、活性が急激に低下すること、Sn、In、Ag担持触媒は、水分存在下でも、活性が高いこと、特にAg/Al₂O₃は、深刻なSO₂の影響を受けず、むしろ低温においては、SO₂存在によってNO_x除去率が向上することを明らかにしている。

第3章では、銀触媒について担体の種類の影響を検討し、アルミナ担持触媒が最も活性が高いことを示している。さらにAg/Al₂O₃触媒に対する銀担持量及び添加物の影響、Ag/Al₂O₃触媒上でのNO_xの還元反応に対する炭化水素種の影響等を明らかにしている。

第4章では、Ag/Al₂O₃触媒上、種々の含酸素化合物を用いて NO_x の還元除去を行い、

アセトン、2-プロパノールおよびエタノールを用いると、炭化水素類よりもはるかに高いNO_x除去率が得られることを明らかにしている。また、これらの含酸素化合物との反応では、水分を添加した条件でも、NO_x除去率は低下せず、低温域では、むしろ向上することを見い出している。また、エタノールによるNO_x除去においては、SO₂存在下においても活性低下が少ないことを明らかにしている。これらの結果をもとに、エタノールを還元剤として用い、NO_x除去に対する銀担持量、空間速度、エタノール濃度等の影響を詳細に検討し、広い操作条件下において高いNO_x除去率が得られることを明らかにしている。

また、生成物を詳細に分析し、Ag/Al₂O₃触媒上、エタノールによるNO_x還元において、N₂のほか、N₂O、CH₃CN、NH₃、HCNなどの含窒素化合物が副生することを見い出し、これらの副生物の生成機構を明らかにしている。

第5章では、排煙脱硝プロセスとしてAg/Al₂O₃触媒-エタノール法を実際に適用する場合に問題になる、CH₃CN、NH₃、HCN、CH₃CHO、CO等の有害副生物を、種々のチタニア担持触媒により処理することを検討している。貴金属触媒は、含窒素化合物を除去する活性は高いが、酸素存在下において、含窒素化合物を酸化し、NO_xを再生することを見い出した。また、V、W系触媒はNH₃によるNO_xの選択還元には高活性であるが、CH₃CHOが共存すると活性は著しく低下すること、また、他の含窒素化合物の還元除去に対しても、極めて低い活性を示すことを示した。これに対して、CuSO₄/TiO₂は、NH₃、CH₃CN、HCNを高効率で除去することができる優れた触媒であることを明らかにしている。

CH₃CHOの処理に関しては、水分を添加しない系ではPt/TiO₂、Pd/TiO₂、CuSO₄/TiO₂が低温においても高い除去活性を示すこと、なかでも、Pt/TiO₂は、水分存在下においても、高い活性を維持することを明らかにしている。COの処理に関しては、Pt/TiO₂、Pd/TiO₂が水分存在下でも低温まで高い除去特性を示すことを見い出している。

第6章では、Ag/Al₂O₃と副生物処理用のチタニア担持触媒を組み合わせた複合触媒系を用いて、エタノールによるNO_xの接触還元を行った結果について述べている。Ag/Al₂O₃にCuSO₄/TiO₂を連結した触媒系を用いると、NH₃、CH₃CN、HCNの濃度が著しく低下し、また、N₂への転化率もAg/Al₂O₃単独の場合より高くなることを見い出している。この系にPt/TiO₂を連結させると、COやCH₃CHO、および含窒素化合物の濃度は、さらに低下し、350℃以上ではこれらの化合物の生成が全く認められなくなることを見い出している。また、このような複合触媒系では、水分存在下においても、NO_xは、高選択的にN₂へ変換し、有害な副生物の排出も抑制されることを明かにしている。

第7章では本研究の総括を述べている。

これを要するに著者は、酸素存在下、炭化水素およびアルコールによるNO_xの還元除去において高い除去特性を示す銀/アルミナ系触媒を見い出し、これをもとに、Ag/Al₂O₃、CuSO₄/TiO₂、およびPt/TiO₂を組合わせた複合触媒系を構築することによって、NO_xを高効率でN₂に還元除去できることを示したものであり、環境触媒化学および反応工学に対して貢献するところ大なるものがある。

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。