

学位論文題名

Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide with Hydrocarbons over Alumina-Based Catalysts

(アルミナ系触媒を用いた炭化水素による NO 選択還元反応に関する研究)

学位論文内容の要旨

窒素酸化物による大気汚染は地球規模の環境問題であり、その主因は自動車等の移動発生源からの NO_x 発生量の増加にある。現在、三元触媒による NO_x 選択還元法が、ガソリンエンジン自動車からの排ガス浄化に適応されているが、経済性に優れるディーゼルエンジンに適した排気ガス浄化法がなく、そのため新規 NO_x 除去法の開発が切望されている。最近、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 NO_x 除去法として大変注目されている。そこで本研究では酸化物のなかで、安価で耐熱性に優れ、それ自身高い脱硝活性を示し、担体としても利用できるアルミナに着目し、アルミナ系触媒の NO 選択還元反応について検討した。

第1章は、本論文の序論であり、地球環境問題に関し、その社会的経緯から窒素酸化物の人体への影響、発生源、現行の窒素酸化物除去技術を解説し、新規な窒素酸化物の除去法である炭化水素による NO 選択還元反応を概説した。

第2章では、炭化水素による NO 選択還元反応に活性な触媒の特徴を明らかにするため、13種類の金属酸化物の、酸素過剰雰囲気下におけるエチレンによる NO 選択還元反応、および、関連反応 (NO+O₂ 反応, C₂H₄+O₂ 反応, NO₂+C₂H₄ 反応および NO+C₂H₄ 反応) の触媒活性を測定した。13種類の金属酸化物の中で、アルミナが NO 選択還元反応に最も高い活性を示した。続いて ZrO₂, SnO₂, MgO, CaO, Y₂O₃ および TiO₂ が活性を示した。NO 選択還元反応に活性な触媒の特徴は、NO+O₂→NO₂ 反応および NO₂+C₂H₄→N₂ 反応の両方に高い活性を示し、C₂H₄+O₂→CO_x 反応に低活性であることを明らかにした。

第3章では、種々の市販 Al₂O₃ の NO 選択還元活性を測定し、NO 選択還元活性はアルミナ試料によって著しく異なることを見いだした。試料によって活性が異なるのは、比表面積、細孔構造の違いではなく、含有不純物 (SO₄²⁻, Na⁺ 等) の種類・濃度が異なるためであることを明らかにした。含有不純物が少ないアルミナほど活性が高いことがわかった。

第4章では、アルミナに含有するナトリウムおよび硫黄が NO 選択還元活性を抑制する機構を解明するために、ナトリウムおよび硫黄の含量の異なるアルミナについて、

三つの関連反応の活性を測定した。ナトリウムの添加は、 $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 反応と $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$ 反応を抑制し、望ましくない副反応である $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_x$ 反応と $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NO}$ 反応を促進した。硫黄の添加は、 $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$ 反応にはあまり影響を与えなかったが、 $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 反応を抑制した。また、ナトリウム添加の場合と同様に、 $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NO}$ 反応を起こした。アルミナに含まれる微量のナトリウムと硫黄が、 NO 選択還元反応を構成する各反応に与える影響を明らかにした。

第5章では、コバルト添加アルミナの最適調製条件を求めるとともに、活性に関わるコバルト種を明らかにするため、コバルト添加量、コバルト出発塩の種類、および、触媒焼成温度の異なるコバルト添加アルミナを調製し、触媒活性とコバルトの状態を検討した。その結果、コバルト出発塩の種類とその添加量によらず、最適焼成温度は 800°C であること、この焼成温度ではアルミナが γ 型の構造を保持したまま、アルミナ上でコバルトアルミネートの生成が十分に進行し、酸化コバルトの生成量が最小となることを明らかにした。これは γ -アルミナの NO 還元活性を向上させる活性なコバルト種はコバルトアルミネートであることを示すとともに、酸化コバルトの存在は活性を低下させることを明らかにした。

第6章では、コバルト添加アルミナの活性点について検討した。はじめにコバルトアルミネート (CoAl_2O_4)、酸化コバルト (Co_3O_4) とアルミナ (Al_2O_3) の役割を明確にするために、純粋な CoAl_2O_4 および Co_3O_4 、 CoAl_2O_4 と Al_2O_3 の物理的混合触媒、および Co_3O_4 を特殊処理により取り除いたコバルト添加アルミナを調製し、エチレンによる NO 選択還元反応、 $\text{NO} + \text{O}_2$ 反応および $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ 反応に対する活性を測定した。 CoAl_2O_4 は Al_2O_3 よりエチレンによる NO 選択還元反応の開始反応である $\text{NO} + \text{O}_2$ 反応に対して高活性を示すが、望ましくない反応である $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ 反応には Co_3O_4 より低活性であった。酸化コバルトは、 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ 反応に高活性を示し、これが存在するとエチレンの浪費を招き、エチレンによる NO 選択還元活性は低下することが分かった。アルミナは、 $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NO}$ 反応に対しては、コバルトアルミネートや酸化コバルトより高活性を示した。また、 CoAl_2O_4 と Al_2O_3 の物理的混合触媒は、良く混合するほどエチレンによる NO 選択還元反応に対して活性が高くなることを示した。これらの結果より、活性の高い触媒は、コバルトアルミネートと γ -アルミナから構成されており、二つの成分の接触界面が大きい触媒であると結論した。エチレンによる NO 選択還元反応は、まず、コバルトアルミネート上で $\text{NO} + \text{O}_2$ 反応が起こり、生成した NO_2 が接触界面を通して γ -アルミナに移り、そこで $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$ 反応が起こることによって達成することを明らかにした。

第7章では、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 助 教 授 下 川 部 雅 英
副 査 教 授 岩 本 正 和 (東京工業大学総合理工学研究科)
副 査 教 授 奥 原 敏 夫 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide with Hydrocarbons over Alumina-Based Catalysts

(アルミナ系触媒を用いた炭化水素による NO 選択還元反応に関する研究)

窒素酸化物による大気汚染は地球規模の環境問題であり、その主因は自動車等の移動発生源からの NO_x 発生量の増加にある。現在、三元触媒による NO_x 選択還元法がガソリンエンジン自動車からの排ガス浄化に適応されているが、ディーゼルエンジンから排出されるガスの浄化に適した方法がなく、そのため、酸素過剰雰囲気下で用いることのできる新規 NO_x 除去法の開発が切望されている。最近、炭化水素を還元剤として用いる NO 選択還元反応が、酸素過剰雰囲気下で有効に働く NO_x 除去法として注目されている。本研究では、アルミナ系の触媒をもちいて高活性な触媒を開発するために、アルミナ単独の触媒特性とコバルトを添加したアルミナの触媒作用と触媒活性点の形成を解明するための基礎的な研究を展開した。以下に主な成果とそれに対する評価を記す。

1 炭化水素による NO 選択還元反応に活性な触媒の特徴を明らかにするため、13種類の金属酸化物の、酸素過剰雰囲気下におけるエチレンによる NO 選択還元反応、および、関連反応 (NO+O₂ 反応、C₂H₄+O₂ 反応、NO₂+C₂H₄ 反応および NO+C₂H₄ 反応) の触媒活性を測定した。13種類の金属酸化物の中で、アルミナが NO 選択還元反応に最も高い活性を示した。NO 選択還元反応に活性な触媒の特徴は、NO+O₂→NO₂ 反応および NO₂+C₂H₄→N₂ 反応の両方に高い活性を示し、C₂H₄+O₂→CO_x 反応に低活性であることを明らかにした。ここで得られた知見は、性能の高い触媒を開発するときの指針をあたえるものである。

2 アルミナに微量含まれている Na と S が触媒活性に与える影響を検討し、Na は NO+O₂

$\rightarrow\text{NO}_2$ 反応と $\text{NO}_2+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{N}_2$ 反応を抑制し、望ましくない副反応である $\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_x$ 反応と $\text{NO}_2+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{NO}$ 反応を促進することを見だし、S は $\text{NO}_2+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{N}_2$ 反応にはあまり影響を与えなかったが、 $\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow\text{NO}_2$ 反応を抑制することを見だした。ここで得られた知見は、触媒調製法の指針を与える。

3 アルミナにコバルトを添加すると触媒活性が飛躍的に向上することを見だし、コバルト添加アルミナ触媒を調製するときの、コバルト添加量、コバルト出発塩の種類、および、触媒焼成温度について、最適調製条件を求めた。最適調製条件では、アルミナが γ 型の構造を保持したまま、アルミナ上でコバルトアルミネートの生成が最大になることを明らかにした。ここで得られた触媒活性点生成に関する知見は、実用触媒開発に新たな指針を与える。

4 コバルト添加アルミナ触媒の活性点について検討した。はじめにコバルトアルミネート (CoAl_2O_4)、酸化コバルト (Co_3O_4) とアルミナ (Al_2O_3) の役割を明確にするために、純粋な CoAl_2O_4 および Co_3O_4 、 CoAl_2O_4 と Al_2O_3 の物理的混合触媒、および、 Co_3O_4 を特殊処理により取り除いたコバルト添加アルミナを調製し、それぞれの触媒能を評価した。活性の高い触媒はコバルトアルミネートと γ -アルミナから構成されており、二つの成分の接触界面が大きい触媒であると結論した。エチレンによる NO 選択還元反応は、まず、コバルトアルミネート上で $\text{NO}+\text{O}_2$ 反応が起こり、生成した NO_2 が接触界面を通して γ -アルミナに移り、そこで $\text{NO}_2+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{N}_2$ 反応が起こることによって達成することを明らかにした。ここで得られた知見は、触媒化学の進歩に貢献する。

これを要するに、著者は、酸素過剰下における NO の除去に用いられる触媒について、触媒の作用機構、触媒調製条件、活性点構造について新知見を得たものであり、触媒工学と環境科学に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。