

Fe-ZSM-5 触媒を用いた炭化水素による N₂O の選択的還元に関する研究

学位論文内容の要旨

地球温暖化は年々深刻さを増しており環境問題のなかでも緊急に解決すべき課題となっている。N₂O は温室効果ガスの一つと考えられ、その温室効果は CO₂ の約 300 倍とも言われている。また、N₂O はオゾン層破壊の主な原因物質でもあるため、N₂O 除去技術の開発は重要な課題の一つである。N₂O の除去方法には、触媒を用いる方法が有効であり、接触分解と接触還元に大別される。このうち、N₂O 還元は N₂O 分解に比べ低温で N₂O を除去できるため、多くの研究者らによって、種々の還元剤および触媒系が提案されてきた。還元剤では、H₂ や CO、NH₃ や種々の炭化水素が提案されているが、H₂ や CO は O₂ との反応性が高いため、O₂ 存在下では N₂O との反応選択性が低い。また、NH₃ は固定発生源の NO_x の還元剤として用いられるが、高価であるうえ毒性が高く取り扱いが難しいという欠点がある。これに対し、炭化水素は毒性が低いため取り扱い易く、反応条件次第では、排ガス中の未燃炭化水素を利用したり、天然ガスなど安価なものをを用いることにより、様々な施設で実用化が期待される。これまで、炭化水素による N₂O 接触還元に関して、種々の還元剤および触媒系が報告されているが、炭化水素の N₂O 還元特性を詳細に比較・検討した例は少なく、反応機構についても不明な点が多い。

そこで、本研究では、炭化水素による N₂O 接触還元に着目し、種々の炭化水素および触媒について N₂O 還元活性を系統的に比較して、炭化水素の N₂O 還元特性を詳細に検討した。さらに、各種の物理的および化学的手法を用いて触媒のキャラクタリゼーションを行い、活性サイトおよび反応機構を考察した。

炭化水素による N₂O 接触還元 to 有効な触媒を明らかにするため、種々の担持金属触媒の活性を比較した。CH₄ による N₂O 接触還元 (N₂O-CH₄ 還元) に対する種々の ZSM-5 担持金属触媒の活性を比較した結果、触媒活性の序列が Fe ≒ Pt ≒ Pd > Cu > Ni > Co > Rh > 他の触媒 となることが分かった。一般に、N₂O が含まれる排ガス中には O₂ も存在することから、活性に対する O₂ の影響を検討したところ、O₂ 存在下では活性序列が Fe ≫ Pd, Cu > 他の触媒 となることが分かった。また、O₂ の存在によりほとんどの触媒の活性が著しく低下する中で、Fe-ZSM-5 のみが活性低下はみられず特異的に高い活性を示すことを見出した。その理由として、Pd や Pt では還元剤である CH₄ が O₂ と反応するのに

対し、Fe では CH_4 は O_2 とは反応せず N_2O と選択的に反応するためと結論した。さらに、触媒としての有効性が明らかとなった Fe を、ZSM-5 のほか Mordenite, Ferrierite, Y-zeolite のゼオライトおよび ZrO_2 や Al_2O_3 に担持した Fe 触媒の、 N_2O - CH_4 還元に対する活性を比較した。さらに、活性に対する触媒調製法および Fe 担持量の影響を検討した。その結果、活性の序列は $\text{ZSM-5} > \text{Mordenite} > \text{Ferrierite} >> \text{Y-zeolite} \approx \text{ZrO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、本研究に用いた触媒のうち最も高活性な触媒は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.8$ で Na 型 ZSM-5 を担体に用い、イオン交換法で調製した Fe-ZSM-5 であることを明らかにした。

Fe-ZSM-5 が高い活性を示す理由を明らかにするため、キャラクタリゼーションにより触媒の Fe 種の化学状態および分散状態を検討し、触媒活性との関係を考察した。その結果、イオン交換法で調製した触媒には Fe が 4 配位の孤立型 Fe^{3+} 種として高分散に担持されていること、また、この Fe^{3+} 種が N_2O - CH_4 還元の活性サイトであることを明らかにした。さらに、キャラクタリゼーションの結果および反応中に触媒に形成される化学種を検討した結果に基づいて反応機構を考察した。その結果、 Fe^{3+} 種に N_2O が接触し、 N_2 が生成するとともに活性な表面酸素種 ($\alpha\text{-O}^*$) が形成されることを見出した。さらに、 $\alpha\text{-O}^*$ と CH_4 の反応性を検討し、 N_2O - CH_4 還元は、 N_2O と孤立型 Fe^{3+} との接触によって $\alpha\text{-O}^*$ が形成したのち、 $\alpha\text{-O}^*$ と CH_4 との反応によって CO 、 CO_2 が逐次的に生成して進行すると結論した。

上記で、最も高い活性を示した Fe-ZSM-5 を用い、種々の炭化水素 (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) の N_2O 還元特性を比較し、反応過程において触媒に析出する炭素種の析出挙動を検討して、炭化水素の還元活性との関係を考察した。その結果、 C_2 , C_3 の炭化水素を用いた場合、反応時間とともに活性が低下するが、 O_2 を導入すると、 C_3H_6 の場合を除き、高い N_2O 転化率が定常的に得られることを見出した。この活性低下は、反応過程で触媒に 2 種の炭素種 ($\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$) が蓄積し、なかでも $\text{C}\alpha$ が活性サイトである Fe に析出することにより N_2 生成が阻害されるためであることを明らかにした。一方、 $\text{C}\beta$ は担体に析出する炭素種であり、活性には影響しないことが分かった。また、 O_2 の導入により活性が安定化したのは、これら炭素種が O_2 によって酸化除去されたためであることを明らかにした。 C_2 , C_3 の炭化水素の場合に対し、 CH_4 の場合、 O_2 の有無によらず炭素種が析出せず高い N_2O 還元活性が定常的に得られることを明らかにした。さらに、炭素種の析出挙動の違いから本研究で用いた炭化水素を、1. CH_4 (O_2 の有無によらず炭素種が殆ど析出しない)、2. C_2H_4 , C_2H_6 および C_3H_8 (高濃度 O_2 の存在下で炭素種が殆ど析出しない)、3. C_3H_6 (高濃度 O_2 の存在下でも $\text{C}\beta$ が蓄積する) の 3 つのグループに分け、 N_2O 還元の反応機構をそれぞれ考察した。

以上、炭化水素による N_2O 接触還元に関し、種々の触媒活性を比較・検討した結果、低シリカアルミナ比の Na-ZSM-5 を担体に用い、イオン交換法で調製した Fe-ZSM-5 が最も有効な触媒であると結論した。また、還元剤では、種々の炭化水素の N_2O 還元特性を詳細に比較検討した結果、安価な CH_4 は、 N_2O を選択的に還元する優れた還元剤であり、様々な N_2O 排出源、特に固定排出源に応用が可能であると結論した。また、 C_2 , C_3 の炭化水素でも、 O_2 の導入により CH_4 に匹敵する性能が得られることから、自動車のような移動発生源など、排ガス中に O_2 が含まれる系では、未燃の炭化水素を利用することも有効であると結論した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 荒 井 正 彦

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 篠 原 邦 夫

副 査 助 教 授 下 川 部 雅 英

学 位 論 文 題 名

Fe-ZSM-5 触媒を用いた炭化水素による

N₂O の選択的還元に関する研究

環境問題の中で緊急に解決すべき課題のひとつとして地球温暖化がある。温室効果ガスとして CO₂ が良く知られているが、N₂O は CO₂ の約 300 倍の効果を持つ温室効果ガスであり、オゾン層破壊の主な原因物質でもあるため、N₂O 除去技術の開発は重要な課題となっている。有効な N₂O 除去方法として触媒を用いる接触分解と接触還元があり、前者に比し後者は低温で N₂O を除去できるため、種々の還元剤および触媒系が提案されて来た。還元剤として H₂ や CO, NH₃, 種々の炭化水素が提案されているが、H₂ や CO は O₂ との反応性が高いため、O₂ 存在下では N₂O との反応選択性が低い。また、NH₃ は固定発生源の NO_x の還元剤として用いられるが、高価であるうえ毒性が高く取り扱いが難しいという欠点がある。これに対し、炭化水素は毒性が低いため取り扱い易く、排ガス中の未燃炭化水素や天然ガスなど安価なものを用いることにより、様々な施設で実用化が期待される。これまで、炭化水素による N₂O 接触還元に関して、個々の還元剤および触媒について研究結果は報告されているが、系統的に炭化水素の N₂O 還元特性を詳細に比較・検討した例は見られず、反応機構についても不明な点が多い。このような状況を踏まえて本研究は計画・実行されたものであり、N₂O 接触還元の有効な触媒と炭化水素を見出してその原因を明らかにするとともに反応機構を考察し提案している。

本研究では先ず炭化水素による N₂O 接触還元の有効な触媒を明らかにするため、CH₄ による N₂O 接触還元 (N₂O-CH₄ 還元) に対する種々の ZSM-5 担持金属触媒の活性を比較し、活性序列が Fe ≒ Pt ≒ Pd > Cu > Ni > Co > Rh > となることを示した。一般に N₂O が含まれる排ガス中には O₂ も存在することからその影響を検討したところ、O₂ 存在下の活性序列は Fe >> Pd, Cu > となった。O₂ の存在によりほとんどの触媒の活性が著しく低下する中で、Fe-ZSM-5 のみが特異的に高い活性を示した。これは、Pd や Pt では還元剤である CH₄ が O₂ と反応するのにに対し、Fe では CH₄ は O₂ とは反応せず N₂O と選択的に反応するためであることを明らかにした。次に、触媒として最も有効な Fe について ZSM-5 のほか Mordenite, Ferrierite, Y-zeolite

のゼオライトおよび ZrO_2 や Al_2O_3 などの担体効果、触媒調製法、及び Fe 担持量の影響を検討した。その結果、活性序列は $\text{ZSM-5} > \text{Mordenite} > \text{Ferrierite} \gg \text{Y-zeolite} \approx \text{ZrO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、最も高活性な触媒は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.8$ で Na 型 ZSM-5 を担体に用い、イオン交換法で調製した Fe-ZSM-5 であることを見出した。

次に、Fe-ZSM-5 が高活性である原因を明らかにするため、各種の物理化学的手法により触媒の Fe 種の化学状態および分散状態を検討し、触媒活性との関係を考察した。その結果、イオン交換法で調製した触媒には Fe が 4 配位の孤立型 Fe^{3+} 種として高分散に担持されていること、この Fe^{3+} 種が $\text{N}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 還元活性サイトであることを明らかにした。触媒の特性評価結果及び反応中に触媒に形成される化学種を検討した結果、 Fe^{3+} 種に N_2O が接触して N_2 が生成するとともに活性な表面酸素種 ($\alpha\text{-O}^*$) が形成されることを明らかにし、 $\text{N}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 還元はこの $\alpha\text{-O}^*$ と CH_4 との反応によって CO , CO_2 が逐次的に生成して進行する反応機構を提案した。

更に、最も高活性な Fe-ZSM-5 を用いて種々の炭化水素 (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) の N_2O 還元特性を比較し、反応過程において触媒に析出する炭素種の析出挙動を検討して、炭化水素の還元活性との関係を考察した。その結果、 C_2 , C_3 の炭化水素を用いた場合、反応時間とともに活性が低下するが、 O_2 を導入すると、 C_3H_6 の場合を除き、高い N_2O 転化率が定常的に得られることが分った。この活性低下は、反応過程で触媒に 2 種の炭素種 ($\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$) が蓄積し、なかでも $\text{C}\alpha$ が活性サイトである Fe に析出することにより N_2 生成が阻害されること、 $\text{C}\beta$ は担体に析出する炭素種であり活性には影響しないこと、 O_2 の導入により活性が安定化するのはいずれの炭素種が O_2 によって酸化除去されるためであることを明らかにした。 C_2 , C_3 の炭化水素に比較して CH_4 の場合、 O_2 の有無によらず炭素種が析出せず高い N_2O 還元活性が定常的に得られる。炭素種の析出挙動の違いから本研究で用いた炭化水素を、グループ 1. CH_4 (O_2 の有無によらず炭素種が殆ど析出しない)、同 2. C_2H_4 , C_2H_6 および C_3H_8 (高濃度 O_2 の存在下で炭素種が殆ど析出しない)、同 3. C_3H_6 (高濃度 O_2 の存在下でも $\text{C}\beta$ が蓄積する) に分け、 N_2O 還元の反応機構をそれぞれ考察した。

以上の結果から、炭化水素による N_2O 接触還元に対して、低シリカアルミナ比の Na-ZSM-5 を担体にイオン交換法で Fe を担持した Fe-ZSM-5 が最も有効な触媒である。還元剤では、安価な CH_4 が N_2O を選択的に還元する優れた還元剤であり、様々な N_2O 排出源、特に固定排出源に応用が可能であると期待される。また、 C_2 , C_3 の炭化水素でも、 O_2 の導入により CH_4 に匹敵する性能が得られることから、自動車のような移動発生源など、排ガス中に O_2 が含まれる系では、未燃の炭化水素を利用することも有効であると言える。

これを要するに、著者は炭化水素による N_2O 接触還元について、複数の炭化水素の還元特性とこれに有効な触媒活性点を明らかにして、有効な触媒と炭化水素を見出すとともに反応機構に関する新たな知見を得たものであり、地球環境保全の観点から重要な N_2O 除去技術に対して有用な触媒系の開発に大きく貢献するものである。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があるものと認める。