



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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
Author(s)	八尋, 秀典
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4370号
Issue Date	1993-09-30
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3074875">https://doi.org/10.11501/3074875</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/49956">https://hdl.handle.net/2115/49956</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000269614.pdf



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

八尋秀典

①

博士論文

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

八尋 秀典

# 目 次

## 第 1 章 序 論

1.1	はじめに	2
1.2	窒素酸化物	2
1.2.1	NO <sub>x</sub> の種類と性質	2
1.2.2	窒素酸化物の生成機構	5
1.3	窒素酸化物による現在の問題	7
1.3.1	窒素酸化物の発生源, 発生量と化学変化	7
1.3.2	窒素酸化物が人体におよぼす害	9
1.3.3	酸性雨	10
1.4	現行のNO <sub>x</sub> の処理技術と開発動向	11
1.4.1	吸収, 吸着法	12
1.4.2	加速電子法	14
1.4.3	接触分解法	15
1.4.3.1	既往の研究	15
1.4.3.2	銅イオン交換ゼオライトによる 接触分解	19
1.4.4	選択還元法	23
1.4.4.1	アンモニアを用いる選択還元法	23
1.4.4.2	三元触媒法 (非選択還元法)	25
1.5	ゼオライトの特性と触媒あるいは機能性材料と しての応用	28
1.5.1	ゼオライトのイオン交換能	28
1.5.2	形状選択性	31
1.5.3	酸塩基特性	33
1.5.4	酸化, 還元特性	36
1.6	本研究の目的	37
	参考文献	39

## 第2章 ZSM-5ゼオライト中での銅イオンの 交換特性と交換機構の解明

2.1 緒言	44
2.1.1 ゼオライトのイオン交換	44
2.1.2 本章の目的	45
2.2 実験方法	45
2.2.1 銅イオン交換ゼオライトの調製	45
2.2.2 原子吸光光度法によるイオン交換率の決定	46
2.2.3 NO分解活性の評価	47
2.3 結果と考察	47
2.3.1 繰り返しイオン交換によって調製した銅イオン 交換ZSM-5ゼオライトのNO分解活性	47
2.3.2 塩基性化合物水溶液の添加による過剰銅イオン 交換ZSM-5触媒の調製とそのNO分解活性	49
2.3.3 ZSM-5ゼオライトでの銅イオン交換機構	55
2.4 本章の総括	66
参考文献	69

## 第3章 銅イオン交換ゼオライトによるNOの接触分解

3.1 緒言	71
3.1.1 NO分解に対する既往の研究	71
3.1.2 本章の目的	73
3.2 実験方法	73
3.2.1 触媒調製	73
3.2.2 NO分解反応試験	74
3.2.3 TPD測定	74
3.3 結果と考察	74
3.3.1 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒のNO分解特性	74
3.3.2 NO分圧, 接触時間依存性と共存ガスの影響	76

3.3.3 種々のゼオライト構造を持つゼオライトの NO分解活性	83
3.4 本章の総括	90
参考文献	93

#### 第4章 ゼオライト中に交換担持された銅イオンの 存在状態の解明

4.1 緒言	95
4.1.1 電子スピン共鳴法 (ESR)	95
4.1.1.1 ゼオライト中の銅イオンのESR	95
4.1.1.2 $\text{Cu}^{2+}$ と吸着種との相互作用	96
4.1.2 燐光分析法	97
4.1.3 昇温脱離 (TPD), 昇温還元 (TPR) 法	98
4.1.4 本章の目的	99
4.2 実験方法	99
4.2.1 触媒調製	99
4.2.2 電子スピン共鳴 (ESR) 測定	100
4.2.3 燐光測定	103
4.2.4 CO吸着測定	103
4.3 結果と考察	103
4.3.1 高温排気処理による銅イオンの還元	103
4.3.1.1 ESR測定	103
4.3.1.2 燐光測定	105
4.3.1.3 CO吸着測定	112
4.3.1.4 銅イオンの還元機構	112
4.3.2 773 K酸素処理後のゼオライト中の銅イオンの 状態	115
4.3.3 NO吸着および分解反応と $\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ のスペク トルの関連	122
4.4 本章の総括	124
参考文献	127

## 第5章 銅イオン交換ゼオライト上のNO吸着状態

5.1 緒言	130
5.1.1 金属イオンに配位したNO	130
5.1.1.1 錯体中の配位NO	130
5.1.1.2 ゼオライト中のイオンに吸着したNO	132
5.1.2 酸化物上の吸着NO	133
5.1.3 本章の目的	134
5.2 実験方法	134
5.2.1 触媒調製	134
5.2.2 IR測定	134
5.2.3 NO分解反応試験	136
5.3 結果と考察	136
5.3.1 銅イオン交換ゼオライト上の吸着NO種の帰属	136
5.3.2 NOの吸着の活性サイト	146
5.3.3 NO分解反応の反応機構の解明	148
5.4 本章の総括	158
参考文献	159

## 第6章 NOの炭化水素による選択還元反応

6.1 緒言	162
6.1.1 現行の接触還元法とその問題点	162
6.1.2 本章の目的	163
6.2 実験方法	163
6.2.1 触媒調製	163
6.2.2 NO選択還元反応	164
6.3 結果と考察	164
6.3.1 銅イオン交換ゼオライト上での酸素雰囲気下 における炭化水素によるNOの還元	164
6.3.2 H <sub>2</sub> OおよびSO <sub>2</sub> 共存下でのNOの選択還元	169
6.3.3 ゼオライト構造, イオン交換率, 金属	

イオン種による活性の変化	.....	176
6・3・4 選択的還元反応の機構	.....	180
6・4 本章の総括	.....	186
参考文献	.....	187

第7章 総括	..	188
--------	----	-----

謝 辞

1.1.1. 目的

本報告は、大気中の汚染物質の濃度を測定し、その変動を調査し、その原因を明らかにすることを目的とする。本報告は、大気中の汚染物質の濃度を測定し、その変動を調査し、その原因を明らかにすることを目的とする。

# 第 1 章 序 論

1.1.2. 研究の経緯

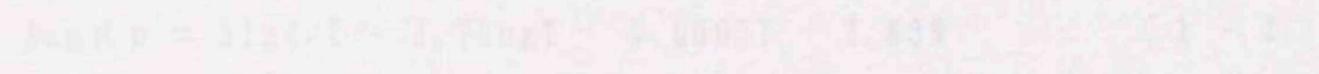
1.1.3. 研究の目的

一酸化炭素 (CO) は一酸化二酸素 (O<sub>2</sub>)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、四酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O) 及び二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) などの汚染物質がある。これらの化合物の濃度を測定し、その変動を調査し、その原因を明らかにすることを目的とする。これらの中で最も有害なものは、大気中に存在し、大気中で酸化される。

例えば、CO は以下の式に示すように、大気中で酸化される。



この反応は、大気中で起こる。CO は、大気中で酸化される。この反応は、大気中で起こる。CO は、大気中で酸化される。



この反応は、大気中で起こる。CO は、大気中で酸化される。この反応は、大気中で起こる。CO は、大気中で酸化される。

この反応は、大気中で起こる。CO は、大気中で酸化される。この反応は、大気中で起こる。CO は、大気中で酸化される。

## 1・1 はじめに

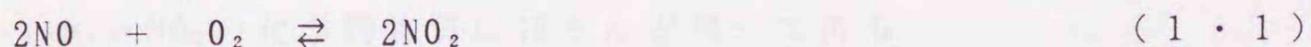
本研究では人体に有害であるばかりではなく、酸性雨の原因物質である窒素酸化物の接触除去を研究する。本章ではまず、窒素酸化物とは何か、人体あるいは地球環境に対してどのような害があるか、現行の対策・研究状況はどうか、について概説した後、本研究の目的について述べる。

## 1・2 窒素酸化物

### 1・2・1 NO<sub>x</sub>の種類と性質<sup>1, 2)</sup>

窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) には一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O), 一酸化窒素 (NO), 三酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>), 四酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) などの種類がある。これらの化合物の性質を表1-1のまとめた。これらの化合物は汚染大気中で相互に変換する。後でも述べるが、発生源から放出されるNO<sub>x</sub>の大部分はNOの形で存在し、大気中で酸化される。

例えば、NOは以下の式に従い、気相無触媒反応でNO<sub>2</sub>に酸化される。



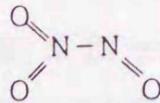
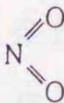
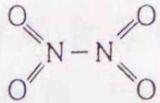
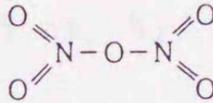
この反応の正反応速度は、 $k P^2_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}$ に従う。つまり、NO濃度が低くなると速度は急激に小さくなる。この反応の圧平衡定数、 $K_p$  (atm<sup>-1</sup>) は、

$$\log K_p = 5124/T - 1.71 \log T + 0.0005T - 2.839 \quad (1 \cdot 2)$$

である。例えば、3%または0.1%のNOを空気と混合した場合、平衡は室温ではいずれもNOのほぼ100%が、500℃ではそれぞれの濃度の15~16%がNO<sub>2</sub>に変換する。

N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の分解反応 (式 (1・4)) の平衡定数、 $K_p$  (Torr) は、

Table 1-1. Physical and chemical properties of NOx.

		m. p./°C	b. p./°C	
N <sub>2</sub> O	N=N=O	-91	-88	常温で安定。高温では酸化剤として作用し、金属や炭素と反応する。毒性、刺激性は弱く安全である。
NO	N=O	-164	-152	酸化剤、還元剤として働く。金属を高温で酸化して酸化物をつくり、炭素、リンもNO中で燃焼する。多くの金属とニトロシル錯体をつくる。常磁性体である。毒性が強く、生体内では、血液中に入り中枢神経系に影響を及ぼす。
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-101	3	気体は赤カッ色で液体および気体は青色である。気体では、1気圧、25°Cで10.5%がNOとNO <sub>2</sub> に解離している。水溶液中では硝酸とNOになる。
NO <sub>2</sub>		(液体、固体ではN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )		NO <sub>2</sub> の固体、液体、気体(常温)では、2分子会合してN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> として存在するが化学的性質はN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> と同様である。気体は赤カッ色。Cu, Co, Niなどは常温でNO <sub>2</sub> を吸収し、高温では酸化物となる。Hg, Pbとは常温で硝酸塩をつくる。水と反応して亜硝酸および硝酸をつくる。NO <sub>2</sub> は毒性が強く主に肺組織に障害を与え、呼吸器感染抵抗力の低下を引起す。
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		-11.2	21.1	
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		41	45	吸湿性で水に溶けて硝酸になる。常温でもゆっくりとNO <sub>2</sub> とO <sub>2</sub> に分解する。強い酸化剤でベンゼンをニトロ化する。

$$\ln K_p = 27.75 - 6870/T \quad (1 \cdot 3)$$

であり、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、20 Torrを室温で放置すると、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は30%残る。また、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とNO<sub>2</sub>の化学的性質はほとんど同一である。



N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は式(1・5)に示すように解離する。



上式の平衡定数K<sub>p</sub>(Torr)は

$$\ln K_p = 23.63 - 4877/T \quad (1 \cdot 6)$$

である。室温では、ほとんどの $N_2O_3$ が解離する。

速度論、平衡を考慮すると排ガス中の $NO_x$ が低濃度（100 ppm）で、高温（500 °C）の場合は、ほとんどがNOであり、 $NO_2$ 、 $N_2O_3$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ は少ない。濃度が高い場合は、大気中の酸素とNOが反応し $NO_2$ の割合が増す。したがって、排ガス中で問題の $NO_x$ としては、NO、 $NO_2$ を考えれば良い。

NOの分子軌道の形とエネルギー準位を図1-1に示す。1 $\sigma$ 、2 $\sigma$ の軌道は酸素原子、窒素原子の1s軌道であり、NO結合には直接関与しない。3 $\sigma$ に2電子、縮重している1 $\pi$ に2電子ずつ入り、これらはN-O結合に直接関与する結合性軌道である。4 $\sigma$ は酸素原子に、5 $\sigma$ は窒素原子に局在している非結合軌道である。NOの15個の電子のうち、最後の一つは反結合性軌道の2 $\pi$ に入っており、結果的にN-O結合は2.5重結合となる。 $N_2$ はNOの2 $\pi$ にある電子を一つ取り去った $NO^+$ と等電子構造であり、3重結合である。これに対応して、結合距離はNO: 0.115 nm,  $N_2$ : 0.110 nm, 結合エネルギーは、NO: 153 kcal mol<sup>-1</sup>,

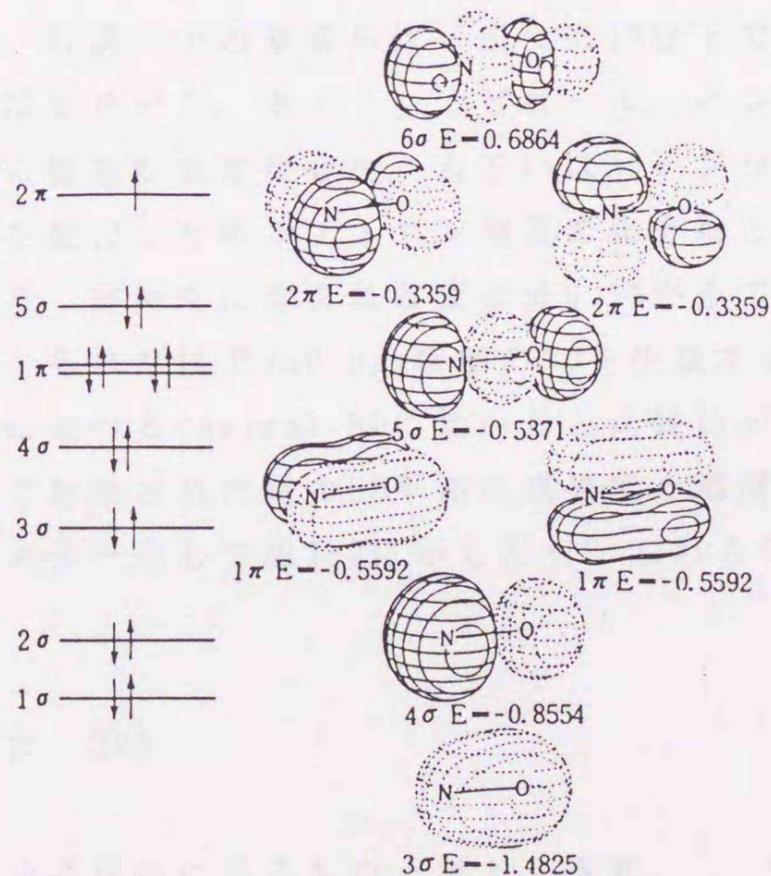


Fig. 1-1. Molecular orbital of NO.

$N_2$ : 225 kcal mol<sup>-1</sup>である。また、気体分子の赤外吸収波数は、NO : 1876 cm<sup>-1</sup>,  $N_2$ : 赤外不活性,  $NO^+$ は約2200 cm<sup>-1</sup>に吸収を示す。一方、 $O_2$ はNOより電子が1個多いため、 $NO^-$ と等電子構造になり、2重結合となっている。

### 1・2・2 窒素酸化物の生成機構

自然現象としてNOが発生するのは、窒素酸化物の土壌中におけるバクテリア分解によるものが多い。一方、人間活動によって発生する $NO_x$ の最大の原因は、燃焼過程にある。この場合、 $NO_x$ の大部分はNOとして発生する。燃焼機構でNOが発生する化学機構としては、燃料中に含まれる窒素分が燃焼過程で酸化されて生成する機構と空気中の窒素が燃焼中にその高温のため酸化される機構との二つがあげられる。前者の機構によって生成されるNOをfuel NO, 後者の機構によって生成されるNOをthermal NOという<sup>2)</sup>。

燃料(石油, 石炭)中の窒素分は一般に0.1%以下であり、石油中の化学的形態はピリジン, キノリン, ピロール, インドール, カルバゾールなどの塩基性窒素化合物, あるいはバナジウムやニッケルなどの重金属を配位したポルフィリン型窒素化合物として存在していると言われる。重油中に含まれる窒素分0.1%が全てNOに変化すると仮定すると、それだけで150 ppm程度のNOを生成することになるが、その程度は次に述べるthermal NOに比べると比較的少ない<sup>2)</sup>。

空気が高温で加熱された時のNO平衡生成濃度と温度との関係を酸素濃度をパラメータとして図1-2に示した<sup>3)</sup>。これらの値はNOの生成が



で示される二分子反応によるものと考え、次式

$$K_A = [NO]^2 [N_2]^{-1} [O_2]^{-1} = 21.9 \exp(-43400/RT) \quad (1 \cdot 8)$$

[ $K_A$ : 平衡定数, R: ガス定数, T: 絶対温度]

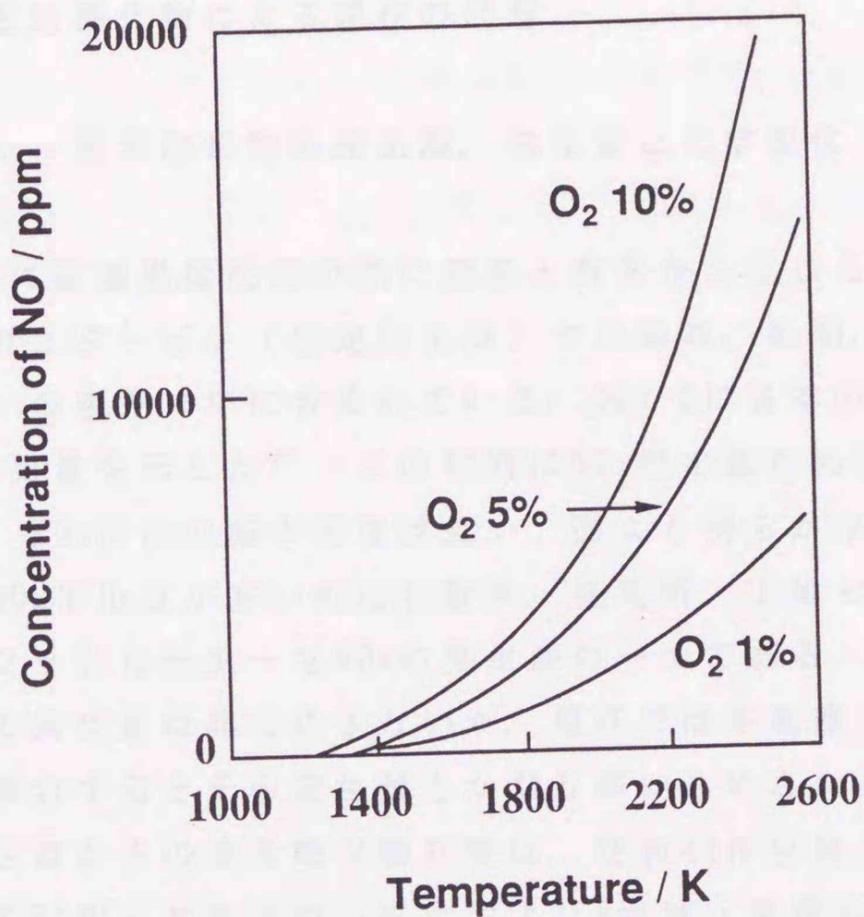


Fig. 1-2. Thermodynamics of the NO decomposition in the presence of oxygen.

を用いて求めた値で、温度あるいは酸素濃度が高くなるにつれて、平衡濃度が増大することがわかる。

thermal NOの生成機構としては、次式のようなZel'dovich機構が一般に知られている<sup>2)</sup>。



この反応は酸素分子が高温下で熱解離して開始するラジカル反応のため、燃焼温度の上昇に伴って指数関数的に発生量が増加する。

### 1・3 窒素酸化物による現在の問題

#### 1・3・1 窒素酸化物の発生源，発生量と化学変化

NO<sub>x</sub>は主に高温燃焼反応の際に窒素と酸素から生じるため，工場ボイラー，ガスタービン（固定発生源）や自動車，船舶，航空機（移動発生源）の排ガス中に含まれている．図1-3に日本の発生源別の全NO<sub>x</sub>の排出量を示した<sup>4)</sup>．この期間にSO<sub>x</sub>排出量が約50%になったのに比べて，NO<sub>x</sub>排出の減少速度は遅い．図より明らかなように，これらの中でNO<sub>x</sub>排出量が多いのは自動車，発電所，工場である．また，家庭用のファンヒーターもNO<sub>x</sub>の発生源の一つである．1台のファンヒーターの発生量は非常に少ないが，現在では各家庭に普及しているため，総合するとその発生量もかなり多いものといえよう．

固定発生源からの窒素酸化物対策は，昭和48年以降，5次にわたり，排出基準の強化と対象施設の拡大および3地域（東京都特別区等地域，横浜市等地域，大阪市等地域）での総量規制が実施されてきた．60年には小型ボイラーに対する規制，62年10月にはガスタービンとディーゼル機関に対する規制，平成2年11月にはガス機関とガソリン機

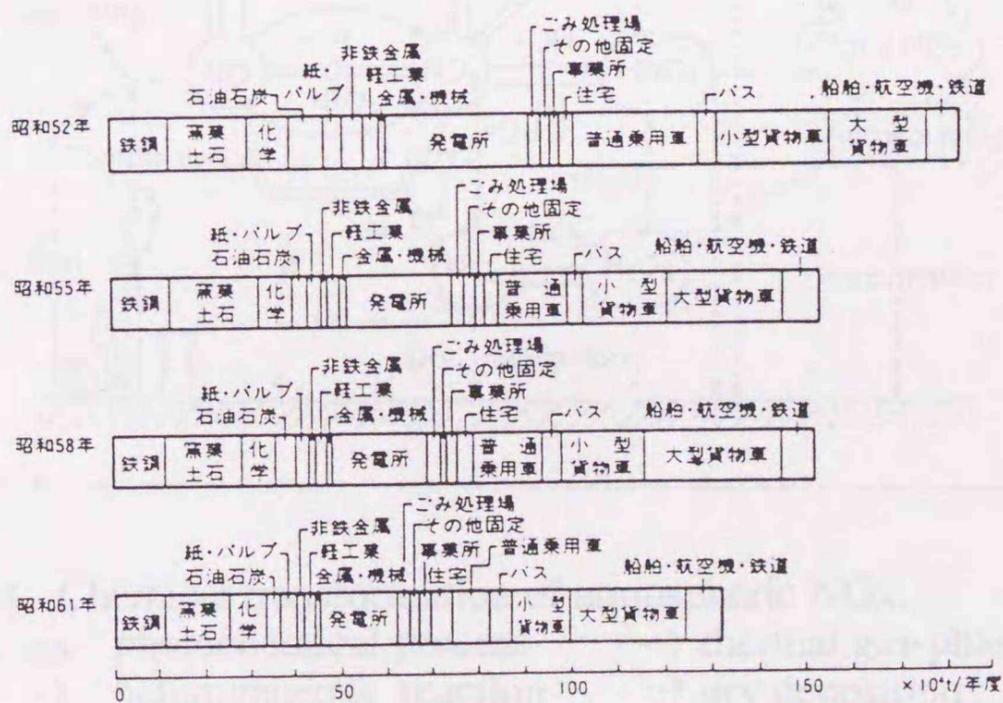


Fig. 1-3. Distribution of amount of NO exhausted.

関が規制対象になっている<sup>5)</sup>。

一方、大都市圏での窒素酸化物の排出源としては、上記の固定発生源（主に工場）とともに、自動車などの移動発生源の寄与も大きい<sup>2)</sup>。現行の米国基準が全ての車に採用されなければ、世界の自動車総数の増加によりNOxによる被害はますます大きくなると予測されている。移動発生源の中には人工NOx排出量の約1.5%であるが、航空機からのNOx排出も問題である<sup>6)</sup>。

このように発生したNOxがどのように化学変化するのかをまとめたのが図1-4である<sup>7)</sup>。図に示すようにNOが種々の化学反応の出発点となっている。いったん放出されたNOは、オゾン、OH、あるいはOH<sub>2</sub>ラジカルによってNO<sub>2</sub>やNO<sub>3</sub>などに酸化される。すなわち、基本的にはNOの防除がこのような種々のNOxによる被害を低下させることにつながる。図中で最近、最も問題となっているのが酸性雨である。これについては1・3・3節で述べる。

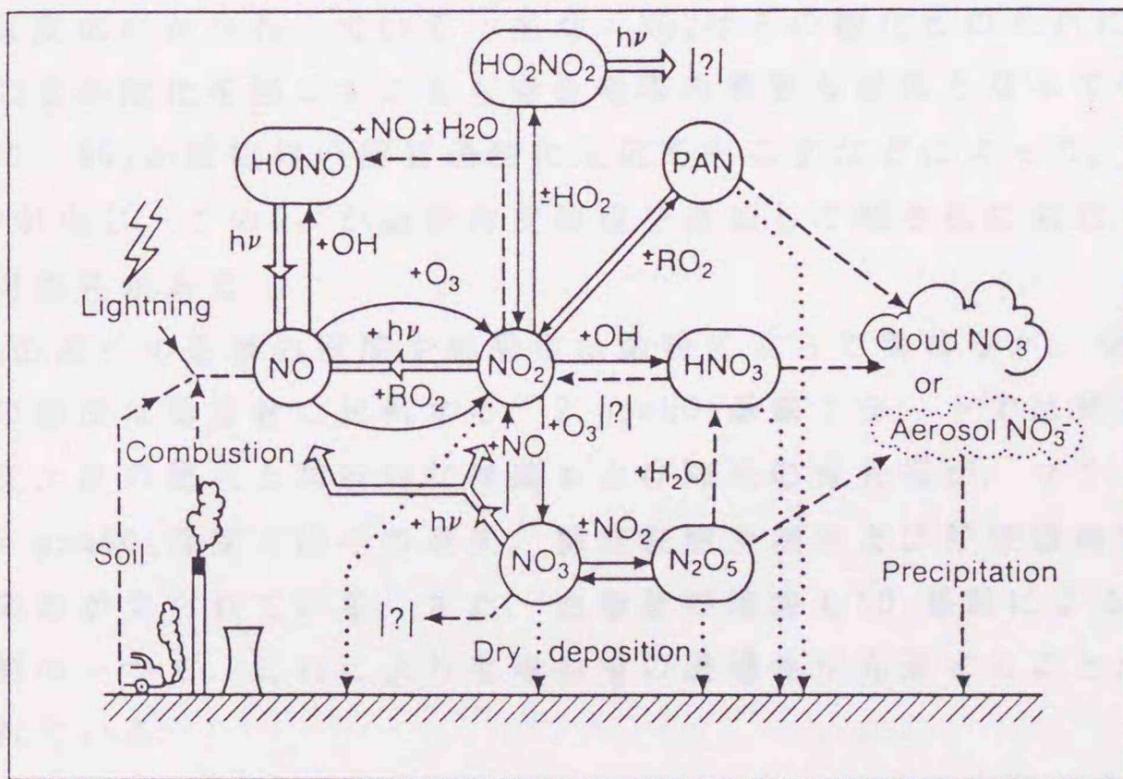


Fig. 1-4. Chemical transformation of atmospheric NOx.

⇒ photochemical process      → thermal gas-phase process  
 - - -> heterogeneous reaction      ⋯→ dry deposition

### 1・3・2 窒素酸化物が人体におよぼす害<sup>8)</sup>

大気中の窒素酸化物のうちで人の健康への影響と関連した重要なものはNOとNO<sub>2</sub>である。NO, NO<sub>2</sub>は正常呼吸では60-80%が、深呼吸では90%以上が体内に吸収される。NO<sub>x</sub>は水に難溶性のため、SO<sub>2</sub>とは異なり、上部気道で吸収されることなく、呼吸気道系の奥まで侵入して肺胞等に傷害を及ぼす。NO, NO<sub>2</sub>は肺胞まで到達しても毛細血管を介して血液中に移行する。移行したNO, NO<sub>2</sub>はヘモグロビンと反応してNO<sub>2</sub><sup>-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に変化して尿中に排泄される。

窒素酸化物の呼吸器に及ぼす影響として酸化力の強いNO<sub>2</sub>の酸化反応がある。一方、NOの呼吸器に及ぼす影響は非常に軽微であるが、混在するNO<sub>2</sub>の影響との区別が難しいためその評価は明確ではない。肺胞の表面はsurfactantと呼ばれる脂質でおおわれていることもあって、脂質過酸化反応が最も注目される。この過酸化脂質は鉄などの触媒により再び不安定で反応性の高いラジカル中間体に分解し、様々な反応にかかわっている。また、NO<sub>2</sub>はその酸化性のために生体内のSH基の酸化を起こすことも毒性発現の重要な要因となっている。さらに、NO<sub>2</sub>が肺組織の脂質過酸化反応を起こすなどによって、肺内でO<sub>2</sub><sup>-</sup>が生じ、このO<sub>2</sub><sup>-</sup>が血管内皮細胞を損傷して肺水腫に到たらしめる可能性がある。

NO<sub>2</sub>の肺への影響の程度や感受性は動物によって異なるが、受ける傷害の程度は暴露量に比例する。2 ppmNO<sub>2</sub>暴露でラットでは終末細気管支上皮の肥大と局所的な増殖および線毛の喪失等が、マウスでは0.5 ppmNO<sub>2</sub>暴露で線毛の喪失、肺胞細胞崩壊および呼吸器細気管支の閉塞が見られている。また、血管壁の障害もNO<sub>2</sub>暴露による重要な病態の一つで、これにより毛細血管の透過性が亢進することが報告されている。

さらにNO<sub>2</sub>が肺がんの発生を修飾すると考えられる間接的事実が指摘されている。以上のようにNO<sub>2</sub>が人体に及ぼす影響は極めて大きい。

1・3・3 酸性雨

大気中に放出された窒素酸化物と二酸化硫黄は図1-5の経路でそれぞれ硝酸、硫酸となって再び地球表面に降下する<sup>9)</sup>。これらの多くは雨の中に取り込まれる。清浄な環境においても、雨中は大気中の二酸化炭素(約350 ppm)を吸収し、水に溶けた二酸化炭素は水を電離して水素イオンと炭酸水素イオンを生じるために酸性(pH 5.6)となる。しかしながら、各地でこれより低いpHの雨水が観測されている。これはさきに述べた硝酸や硫酸が溶け込んだものであり、これを酸性雨と呼ぶ<sup>10)</sup>。

酸性雨の第一の原因物質は二酸化硫黄から反応して生成した硫酸であったが、近年、先に述べたようにその排出量の減少が著しいため、強い酸性度を有する雨水の場合は特に硝酸の寄与が高い<sup>10)</sup>。

わが国でも酸性雨は各地で観測されている。図1-6に降水雨のpHの平均値(硫酸イオン降下量、硝酸イオン降下量)の全国分布図を示す<sup>5)</sup>。pHの平均値は北海道、東北北部を除くとほぼ4.7程度である。特徴としては日本海側に硫酸イオンの降下量が多いことおよび首都圏で硝酸イオンの降下量が多いことが挙げられる。

これに対し、北米や北欧の酸性雨の平均pHは4.1-4.5とさらに低い。しかしながら、わが国の雨量が多い(例えば、日本の年間降水量1800 mmに対し、ドイツは800 mm)ことを考慮すると土壌への負荷量

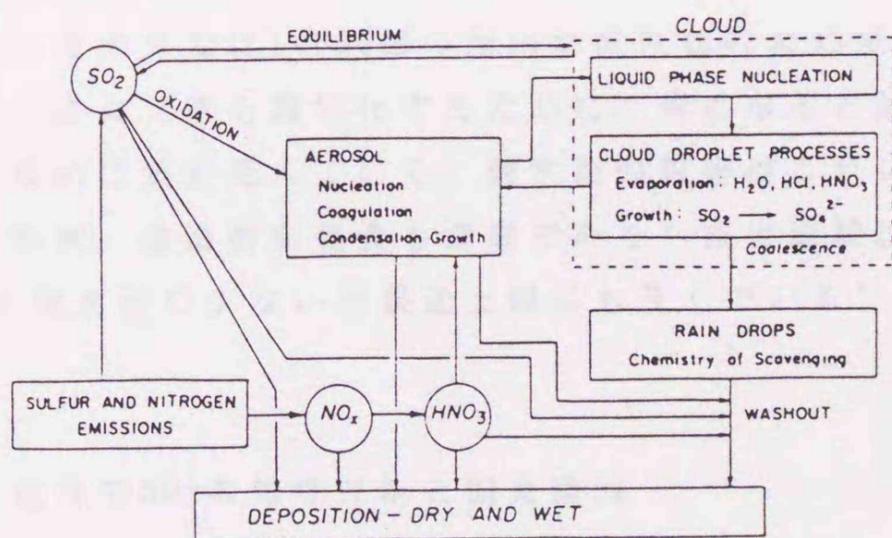


Fig. 1-5. Acid deposition.

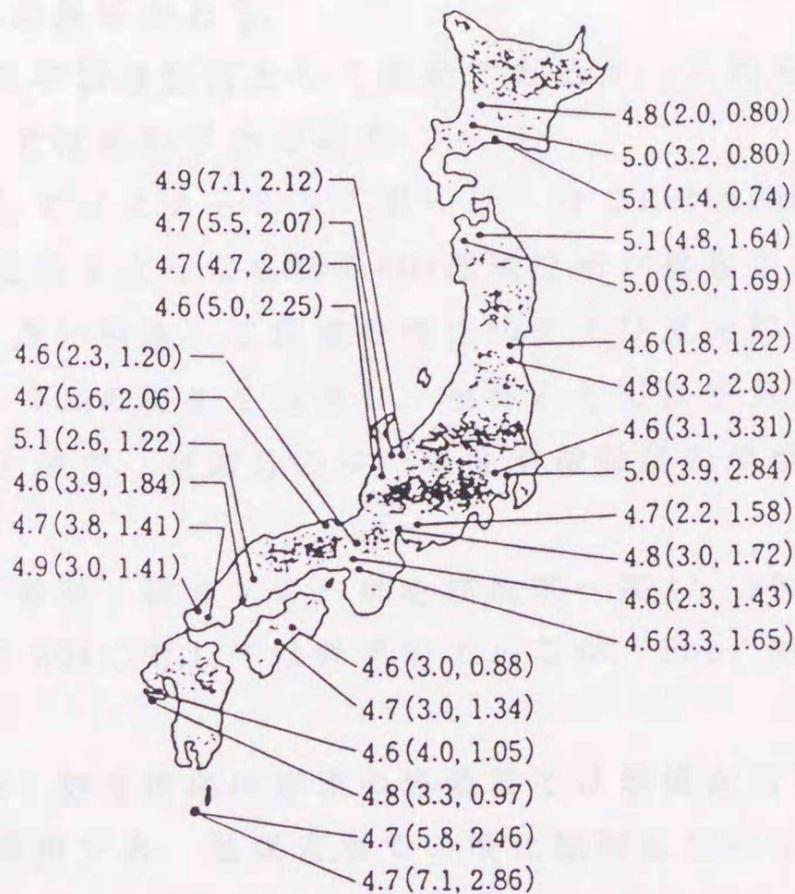


Fig. 1-6. pH in acid rain.  
(Amount of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Amount of  $\text{NO}_3^-$ )

に大差はなく，北米，北欧と同様に酸性雨の被害が顕在化する可能性は高い<sup>9)</sup>。

最後に酸性雨の環境への影響について簡単に触れる。酸性雨の影響は特に欧州と北米で深刻であり，旧西ドイツでは1986年に54%の樹木が枯れ，カナダでは14000個の湖沼が酸性化のため魚がすまなくなっている。また，雪も酸性化するために，春になると酸性化した雪解け水のために魚が死んでいく。酸性雨の被害はこれにとどまらずに，屋外彫刻，建造物の腐食も深刻であり，被害地域は $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ の人工発生源の少ない発展途上国にも及んでいる<sup>9)</sup>。

#### 1・4 現行の $\text{NO}_x$ の処理技術と開発動向

現行あるいは現在開発されている $\text{NO}_x$ の処理技術を大別すると，①燃料からの含窒素化合物の除去，②燃料燃焼中のthermal  $\text{NO}_x$ の低減，

③ NO<sub>x</sub>の後処理技術がある。

①は石油化学関連技術として重要であるが、これを成因とするNO<sub>x</sub>量は現在では極わずかである。

②に関連してガスタービン、ボイラー内でのthermal NO<sub>x</sub>の発生抑制には以下に示すような各種のNO<sub>x</sub>低減技術が提案されている<sup>11)</sup>。

(1)二段(多段)燃焼：二段階の酸化的および還元的雰囲気に分けて燃焼を行い、NO<sub>x</sub>の発生を低減し、全体としては空気比を等量となるようにする方法で、窒素分の多い重油や微粉炭の燃焼に実用化されている。

(2)排ガス再循環：排ガスの一部を燃焼部へ戻し、NO<sub>x</sub>発生量を抑える。Thermal NO<sub>x</sub>に対しては効果的であるが、Fuel NO<sub>x</sub>に対しては効果がない。

(3)触媒燃焼：触媒燃焼は従来の燃焼器では燃焼が困難な希薄な予混合気体にも適用でき、触媒表面での酸化燃焼反応の手助けでthermal NO<sub>x</sub>量の少ない低温で燃焼を維持できる。この方面の研究も現在精力的に実施されており、高表面積担体などが開発されている。

そのほか、炉内脱硝、水噴射・エマルジョン燃料、低NO<sub>x</sub>バーナー等が開発されている。また、自動車などのエンジンにおけるNO<sub>x</sub>の発生の低下も検討されているが、基本的には上記の固定発生源の連続燃焼と同じである。

③の排ガス中のNOを除去するために提案されている種々の方法を図1-7にまとめた<sup>12)</sup>。大きく分けて乾式法と湿式法があり、この中で現在、実用化されているのは乾式法の中の接触還元法だけである。接触還元法には選択還元法と非選択還元法があり、それぞれ工場ボイラーあるいは自動車エンジンに対して適用されている。以下、各除去法の現状について簡単に紹介する。

#### 1・4・1 吸収、吸着法

まず、湿式法による吸収法であるが、この方法ではNOをNO<sub>2</sub>に酸化し、続いてNO<sub>2</sub>をアルカリ性水溶液に吸収/溶解させる。酸化は気相の場合、O<sub>3</sub>あるいはClO<sub>2</sub>で、液相ではKMnO<sub>4</sub>、NaClO<sub>2</sub>あるいはHNO<sub>3</sub>を

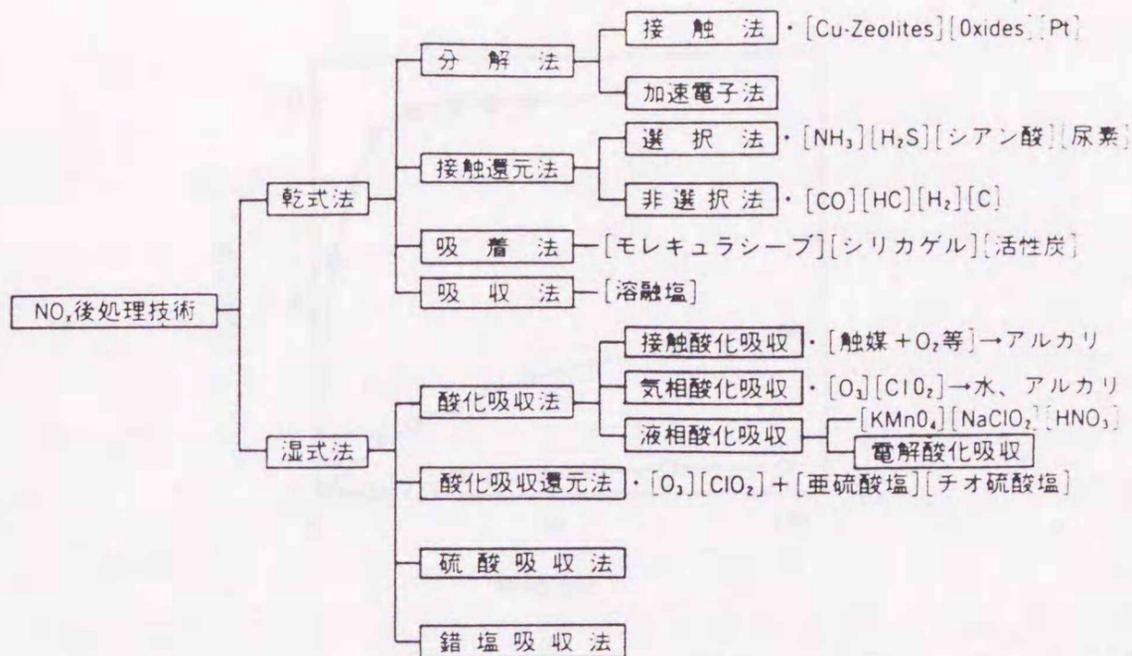


Fig. 1-7. Various process proposed for removing NO from exhaust stream.

用いて行う。

これらの方法に対し、戸嶋らは鉄(II)錯体含有高分子樹脂による吸着/脱着プロセスを提案している<sup>13)</sup>。彼らは、50 cm<sup>3</sup>の高分子樹脂を水中に分散すると、25 °Cで1000 ppmのNOを含むN<sub>2</sub>ガス6 cm<sup>3</sup>から78%のNOを吸着除去できるとしている。吸着は可逆的で加熱により容易に高濃度NOを補集することができる。

戸嶋らは上述した鉄(II)錯体を含有した高分子樹脂を用いる乾式の吸着法も提案している<sup>14)</sup>。調製法を工夫して得た高表面積の高分子樹脂吸着剤を用いることにより、図1-8に示すように1000 ppmのNOを含むN<sub>2</sub>ガス6 cm<sup>3</sup>から99%のNOを吸着除去できるとしている。

一方、吸収法に関してはこれまで熔融塩などが中心に検討されてきた。最近、300°Cにおいてバルク全体の銅イオン量に匹敵する大量のNOがYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>バルク内に吸収され、吸収されたNOが500 °Cで大部分NOのままで放出されることが報告されている<sup>15)</sup>。この酸化物にPdを添加するとNO吸収速度が非常に加速されることも確認されている。同様なNO吸収はSrFeO<sub>3-x</sub><sup>16)</sup>やBaO-CuO<sup>17)</sup>でも報告されている。また、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>のNO吸収は酸素存在下においても進行する。この報告は排ガスからのNOを吸収プロセスで除去できる可能性を示唆している。

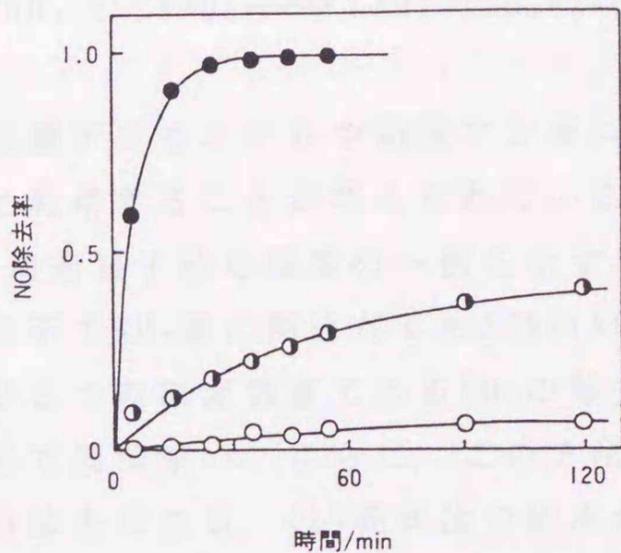
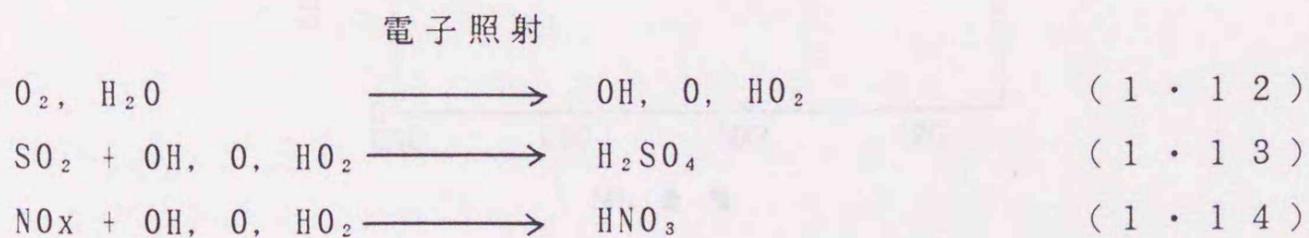


Fig. 1-8. Time course of conversion of NO over Fe-resin complex.  
Washing solvent : CH<sub>3</sub>OH (●), H<sub>2</sub>O (◐), none (○).

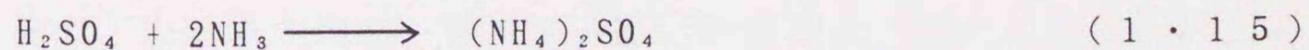
さらに低濃度NOガスを除去する方法としてPSA法 (Pressure Swing Adsorption) も開発されている<sup>18)</sup>. 吸着剤としては銅イオン交換ゼオライトが有効であることを報告している. この結果は本研究と非常に深いつながりがあると考えられ, 極めて興味深い.

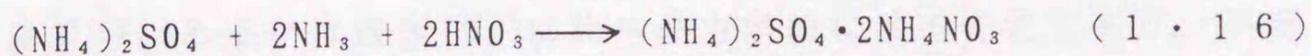
#### 1・4・2 加速電子法

NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oを含む排ガスに加速電子を照射すると, OH, O, HO<sub>2</sub>ラジカルが生成し, 以下に示すようにこれらのラジカルによりNO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>が酸化されて, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>が生成する.



排ガス中にNH<sub>3</sub>が共存すると,





上式に従って硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムが生成し、生成物は肥料として利用することが考えられている<sup>19)</sup>。

図1-9にこの加速電子法の結果の一例を示す<sup>19)</sup>。図より明らかのようにこの条件下でNH<sub>3</sub>量に関係なく約80%のNO<sub>x</sub>除去率を示す。また、酸性雨のもうひとつの原因物質であるSO<sub>2</sub>の除去率も80%以上であり、この方法は極めて興味深い。さらに、この方法の特徴は、(a)高濃度SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>を同時除去できる、(b)乾式法で排水がでない、(c)上述したように、副製品が肥料として利用でき廃棄物がでない、(d)設備構成が単純で、運転が極めて容易である、(e)建設コスト、運転コストが安い、ことがあげられる。

#### 1・4・3 接触分解法

##### 1・4・3・1 既往の研究

NO<sub>x</sub>の中で最も反応性の低いのが一酸化窒素(NO)である<sup>20)</sup>。NOは

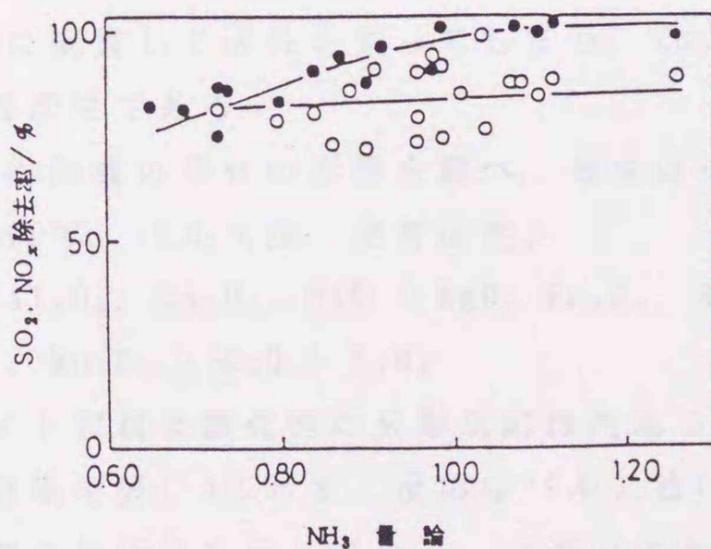


Fig. 1-9. Conversions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> as a function of the amount of NH<sub>3</sub>. Flow rate, 6600-8400 Nm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>; temp., 77-85 °C; SO<sub>2</sub>, 800-1600 ppm; NO<sub>x</sub>, 230-430 ppm.

窒素( $N_2$ )あるいは酸素( $O_2$ )に比べ熱力学的には不安定であり、平衡は $O_2$ 存在下においてさえ分解側に偏っている(図1-2)。しかしながら、 $N-O$ 間の結合は2.5重結合であり、その結合解離エネルギーは極めて大きく、切断は容易ではない。そこで触媒を用いたNO分解反応が研究されている。

NO分解反応は理想的なNO除去法をして注目され、種々の触媒上で反応が試みられてきた(表1-2)<sup>21)</sup>。これまでに報告されている触媒は、(1)酸化物、(2)担持金属、(3)金属イオン交換ゼオライトに大きく分けることができる。

Winter<sup>22)</sup>は40種の酸化物上でNOの分解反応を行っている。反応はNO分圧に対して1次であり、反応の律速段階は酸素の脱離による活性点( $R_2$ センター)の再生過程であると報告している。また、活性(823 K)は $IrO_2$ 、 $SrO$ が比較的高いことを示している。

Hamadaら<sup>23)</sup>は $Co_3O_4$ がNO分解に活性であることを明らかにした。さらに $Co_3O_4$ にAgを添加することで活性が向上することも報告されている。Ag- $Co_3O_4$ 触媒の773 Kでの $N_2$ への転化率は約30%である。

Shelefら<sup>24)</sup>は担持金属酸化物触媒について物質収支を明確にした上で、従来比較的高活性が高いと報告された担持化合物を中心に、再検討を行っている。その結果を表1-3に引用した。500 °Cでの分解活性を比較しているが、この中では $Co_3O_4$ が最も高い。しかし、 $Co_3O_4$ は高温では $CoO$ に変質して活性を失ってしまう。 $Co_3O_4$ を除けば担持Pt触媒が最も高活性である。

坂田ら<sup>25)</sup>はPt触媒の担体の影響を調べ、活性は次の順であることを報告した(600 °C, パルス法, 定常活性)。

$ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  >  $Al_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$  >  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO_2$ -  
 $Al_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Mn_2O_3$  >  $CuO$  >  $V_2O_5$

ペロブスカイト型複合酸化物の分解反応は内島ら<sup>26)</sup>によって始められた。その結果を表1-4に示す。反応はパルス法(600 °C)で行われ、表は定常状態での比活性を示している。一連の化合物の中では $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ が最大の比活性を与えた。これらのペロブスカイト酸化物では初めに高い活性を示すものもあるが、ほとんどがパルス回数と共に活性が低下し、10-30回のパルスで定常となる。ペロブスカイト酸化物で反応が進行することは興味深いが、活性はこれまで

Table 1-2. Various catalysts for NO decomposition.

Authors	Catalyst	Conditions and Comments
Green and Hinshelwood	Pt-wire	882-1450 °C, 100%NO, 200- 500Torr, inhibited by O <sub>2</sub>
Bachman and Taylor	Pt-(Rh)-wire	1210 °C, 100%NO, 200-500 Torr, inhibited by O <sub>2</sub>
Zawadski and Perlinsky	Pt-Rh-wire	860-1060 °C, 100%NO, 100Torr
Sakaida et al.	Pt-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	flow, 427-538 °C, 0.4%NO/N <sub>2</sub> , 1-15 atm
Shelef et al.	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	flow, 386-532 °C, 4-100%NO/He, 1atm
Amimazmi et al.	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	flow, 600-1000°C, 1-10% NO + 1-7% O <sub>2</sub> /He 1atm, effect of O <sub>2</sub>
Amimazmi and Boudart	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-foil	flow, 800-1000 °C, 2-10%NO/He, 1atm
Panhcaratnum et al.	Pt-wire	900-1200 °C, 100%NO, 400-2260Torr
Sakata et al.	Pt-M/support	pulse, effect of support
Wise and Frech	SiO <sub>2</sub>	
Frazer and Daniels	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO	flow
Taylor	Fe oxide, Cu-Cr oxide	
Yuan et al.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	
Sourirajan and Blumenthal	CuO/SiO <sub>2</sub>	
Yur'eva et al.	TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, MnO <sub>2</sub> , ZnO, CuO	
Wikstrom and Nobe	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> decomposition
Shelef et al.	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu, Co-(M)/support, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	flow
Winter	40 metal oxides	
Lawson	CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag/Ag <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> decomposition
Amimazmi et al.	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sc-ZrO <sub>2</sub> , Ca-ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	flow, (1-10%NO + 0-6%O <sub>2</sub> )/He effect of oxygen
Winter	40 metal oxides	circulation system, > 400 °C effect of oxygen
Pancharatnum et al.	Sc-stabilized ZrO <sub>2</sub>	electrochemical decomp.
Mori and Otake	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	920-1220K
Boreskov and Yur'eva	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, NiO-MgO	
Rebenstorf et al.	Cr(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)/SiO <sub>2</sub> (loading<2%)	flow, 100%NO, 10ml/h, 300-700°C activity order: Fe>Co>Ni conv.:75% (Fe/SiO <sub>2</sub> , 750 °C)
Meubus	BaO, SrO, CaO	flow, 0.5-2.5%NO/He, 650-850 °C activity order: BaO>SrO>CaO decomp.80% (on BaO) (0.6%NO/He, cont.time 1s) not inhibited by O <sub>2</sub>
Alkhozov et al.	NiO	NO <sub>2</sub> decomposition, 200-450 °C, rate: maxim. at 450 °C
Gur and Huggins	Sc-stabilized ZrO <sub>2</sub>	electrochemical decomp.
Edwards	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	flow, 0.2-1.2ppm NO/N <sub>2</sub> , 200-250 °C
Shin et al.	SrFeO <sub>3-x</sub> (Perovskite-type)	flow
Uchijima	Perovskite-type oxides	pulse
Yang and Li	Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	flow, 600-700 °C, comparison with Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Otsuka	Various metals and metal oxides	stoichiometric decomp.
Cheng et al.	NiTPP(Ni tetraphenylporphyrine)/support	2 x 10 <sup>5</sup> Pa, 250 °C
Tabata	Ba <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> (Perovskite-type)	flow, 51ppmNO + 8.1%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Shimada et al.	Y-Ba-Cu oxide, Y-Ba-Cu/MgO (Perovskite-type)	flow, 3%NO/He 20cm <sup>3</sup> /min, catalyst 0.5-2.5g, >600 °C, decomp. 73% (Y-Ba-Cu-O/MgO 2.5g, 800°C)
Teraoka et al.	La-Sr-Co(Mn,Fe,Cu) oxide	flow, 1%NO/He, >500 °C
Hamada et al.	Ag-Co oxide	flow, 2%NO/He

Table 1-3. NO decomposition on metal-supported alumina catalysts.

触媒	温度範囲 (°C)	活性化エネルギー (Kcal/mol)	反応次数 (温度°C)	分解速度 (500°C)*1 (10 <sup>-10</sup> mol/m <sup>2</sup> ·min)
Support A (85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5% SiO <sub>2</sub> )	548-716	25.9	0.8 (750)	2.67
29% Cu as CuO on SiO <sub>2</sub>	661-938	33.2	1.2 (501)	2.98
Co oxide on A (8.1% Co)	402-709	22.5	1.2 (654)	16.2
Co oxide on Linde Sieve 13 X (4.6% Co)	399-498	23.2		37.1
Cr doped Co oxide on A (9.77% Co)	419-752	17.0		37.6
Co oxide on A (10% Co)	434-585	14.2	0.75 (572)	45.4
Li doped Co oxide on A (9.0% Co)	443-761	19.4		47.2
Copper Chromite on A (2.46% Cu, 3.75% Cr)	424-737	14.4	1.09 (533)	48.7
Li doped Co oxide on A (7.64% Co)	440-740	18.1		55.0
Pt on A (3.22% Pt)	386-532	20.1	0.95 (504-532)	74.8
Copper Chromite on A (5.75% Cu, 4.96% Cr)	496-699	10.6	0.88 (579)	116
UOP Commercial Catalyst	393-761	13.2	0.3-0.45 (532-645)	147
Unsupported Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	279-368	28.3		954.20

\* 1. 1 atm. NOにおける値 (UOP commercial catalyst で 0.5 としたほかは、すべて NO の次数を 1 として推算した)

報告されている Pt 触媒より低い。同様な報告は寺岡ら<sup>27)</sup>によっても報告されている。

また、Shimadaら<sup>28)</sup>は高温超導伝体である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> にも活性があることを見いだした。この触媒は MgO を担体とするとさらに活性が向上する。また、彼らは YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 触媒の NO 分解のキーステップは Cu のレドックスであることを XPS 測定より明らかにしている。さらに Yasudaら<sup>29)</sup>によっても La<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CuO<sub>4</sub> も NO 分解反応に活性であることが報告された。

以上のようにたくさんの触媒がこれまでに開発されてきたが、① Pt 系およびペロブスカイト系酸化物は活性が発現する温度が高いため、ディーゼル排ガス用 NOx 触媒としてはまだ有効ではない、② Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高温での NO 直接分解用触媒として提案されているが、低温では吸着酸素によってその触媒活性が抑制される等、まだ解決しなけ

Table 1-4. Catalytic activity for NO decomposition over perovskite-type oxide catalysts.

触媒 *1	焼成温度 (°C)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	結晶構造 *2	触媒活性 (10 <sup>-2</sup> ml/m <sup>2</sup> ·min)
LaCoO <sub>3</sub>	(600 °C)	12.9	P+La+Co	6.6
	(850 °C)	2.5	P	12.5
	(1200 °C)	0.2	P	
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	(600 °C)	9.0	La+Co+P	6.2
	(700 °C)	8.6	La+Co+P	5.3
	(800 °C)	5.3	P	15.6
	(850 °C)	4.3	P	15.8
	(900 °C)	2.8	P	6.2
	(1200 °C)	0.2	P	
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	(600 °C)	29.6	La+Co+Ce+P	1.7
	(850 °C)	3.3	P+La+Ce+Co	8.3
La <sub>0.8</sub> Ag <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	(600 °C)	7.8	P+La+Ag+Co	4.2
	(850 °C)	1.4	P+La+Ag+Co	17.5
La <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>		1.8		10.8
La <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>		2.2		20.8
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>		5.2	P	3.3
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>		1.2		0
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>		6.6		4.2
LaNiO <sub>3</sub>	(900 °C)	2.3	P	7.5
LaCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>		3.7		10.8
LaCu <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>		1.5		17.5
LaCo <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>		4.8		7.5
Ba <sub>2</sub> CoMoO <sub>6</sub>		0.6	P+ Unident.	39.2
Ba <sub>2</sub> CoWO <sub>6</sub>		0.7	P+ Unident.	24.2

\* 1. ( ) 内は焼成温度。指定ないものは850 °C焼成。

\* 2. P: Perovskite, La: La<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Co: Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub>, Ce: Ce O<sub>2</sub>, Ag: Ag<sub>2</sub> O。

ればならない問題が残されている。

これに対し, Iwamotoら<sup>30)</sup>は金属イオン交換Y型ゼオライト上でのNO分解反応を調べ, 比較的低温で高い活性を示すことを見出した。この点については次節でさらに詳しく述べる。

#### 1・4・3・2 銅イオン交換ゼオライトによる接触分解

これまで検討されたきた銅系触媒, 例えばCuO/SiO<sub>2</sub> (シリカ担持触媒), Cu<sup>2+</sup>/SiO<sub>2</sub> (シリカの表面水酸基のイオン交換触媒)等は,

初めは分解活性を示すが、時間と共に活性が低下し、ついには活性を示さなくなるという欠点があった。これはNOの分解で生じた酸素が触媒中に取り込まれるためである。NOの接触分解に関する研究を始める前に、岩本らは金属イオン交換Y型ゼオライト上での酸素の吸脱着挙動を昇温脱離法によって調べ、図1-10に示した結果を得ている<sup>31, 32)</sup>。この図から銅イオン交換体が300-400 °Cで吸着酸素を容易に放出すること<sup>31)</sup>、一方、他の金属イオン交換体では300 °C付近にはほとんど脱離ピークを示さず、吸着酸素の放出に600 °C以上の高温が必要であること<sup>33)</sup>、が明らかである。ゼオライト中に交換されたCu<sup>2+</sup>が酸素中でも安定に存在でき、ほとんど凝集しないことを考え合わせ、このゼオライトのNO分解触媒としての利用を着想した<sup>30)</sup>。

図1-11に一例として73%交換Cu-ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50) 上でのNO分解反応の結果を示す<sup>34)</sup>。この触媒上のNO分解活性は反応時間とともに増加し、約6時間後に定常になる。図で、NOの転化率、N<sub>2</sub>および

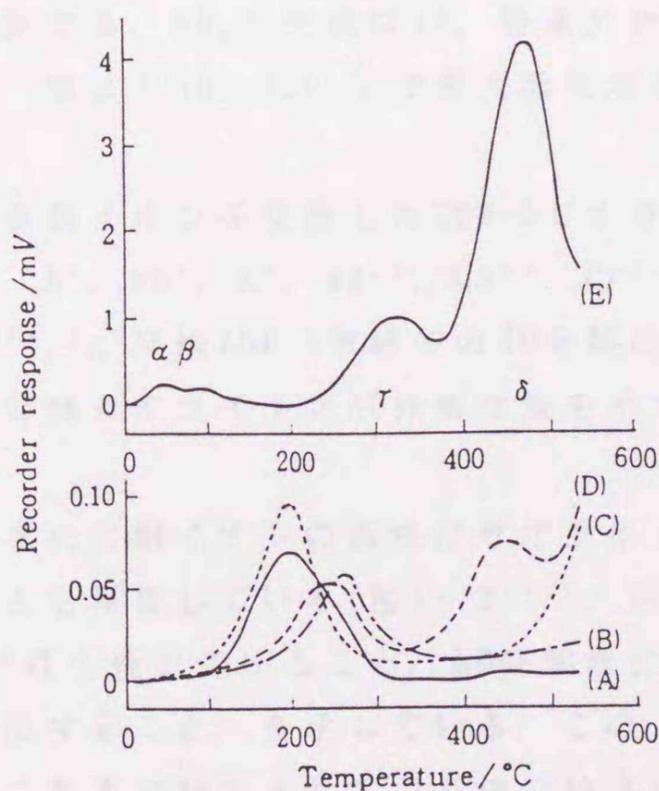


Fig. 1-10. TPD chromatograms of oxygen from several transition metal ion-exchanged Y zeolites; (A) Na<sup>+</sup>Y; (B) Ni<sup>2+</sup>Y; (C) Mn<sup>2+</sup>Y; (D) Co<sup>3+</sup>Y; (E) Cu<sup>2+</sup>Y.

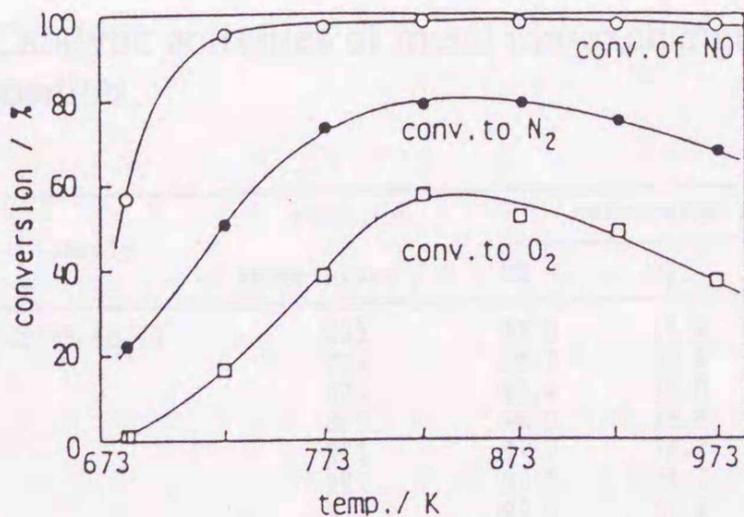


Fig. 1-11. Temperature dependence of catalytic activity of Cu-MFI for NO decomposition.  
 $P_{NO}=4.0\%$ ,  $W/F=4.0 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ , exchange level=73%.

$O_2$ への転化率が一致していないが、これは $NO_2$ の生成のためであるとしている。即ち、 $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ の反応で生成した $O_2$ がさらに未反応のNOと反応する( $NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2$ )ため見かけ上NOの除去率が増加し、 $O_2$ の生成率が減少する。 $NO_2$ の生成はIR、質量分析等によって確認されている。また、図より500-650 °Cで最大活性が得られることがわかる。

さらに種々の金属イオンを交換したZSM-5ゼオライトのNO分解反応も検討している。 $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ 交換ZSM-5触媒でのNO分解活性を調べ、 $Cu^{2+}$ および $Co^{3+}$ イオン交換ゼオライトがNO分解活性を示すことが報告された(表1-5)。

さらに、交換された銅イオンの活性はゼオライト構造によって大きく変化することも報告している(図1-12)<sup>34)</sup>。図の結果は $Cu^{2+}$ の担体としてZSM-5が最も優れていること、NO分解活性は銅イオン交換率の増加と共に増加すること、を示している。このように銅イオン交換ゼオライトはこれまで報告されている他の触媒に比べ、低温で分解反応が進行する触媒である。

Table 1-5. Catalytic activities of metal ion-exchanged MFI zeolites for NO decomposition.

sample	reaction temperature / K	conversion / %		
		NO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Cu <sup>2+</sup> -ZSM5-50-73	673	57.0	21.9	0
	723	94.7	50.4	16.3
	773	96.4	73.0	38.2
	823	98.0	78.6	57.3
	873	97.7	78.7	52.0
	923	97.2	74.7	48.4
	973	97.1	67.4	36.7
Co <sup>3+</sup> -ZSM5-50-80	673	0	0	0
	723	0	0	0
	773	0	0	0
	823	1.4	1.5	0
	873	5.0	2.9	0
	923	7.9	4.4	0
	973	3.8	2.6	0
Fe <sup>3+</sup> -ZSM5-50-80	825	0	0	0
Zn <sup>2+</sup> -ZSM5-50-80	823	0	0	0
Mg <sup>2+</sup> -ZSM5-50-80	823	0	0	0
Ca <sup>2+</sup> -ZSM5-50-80	823	0	0	0

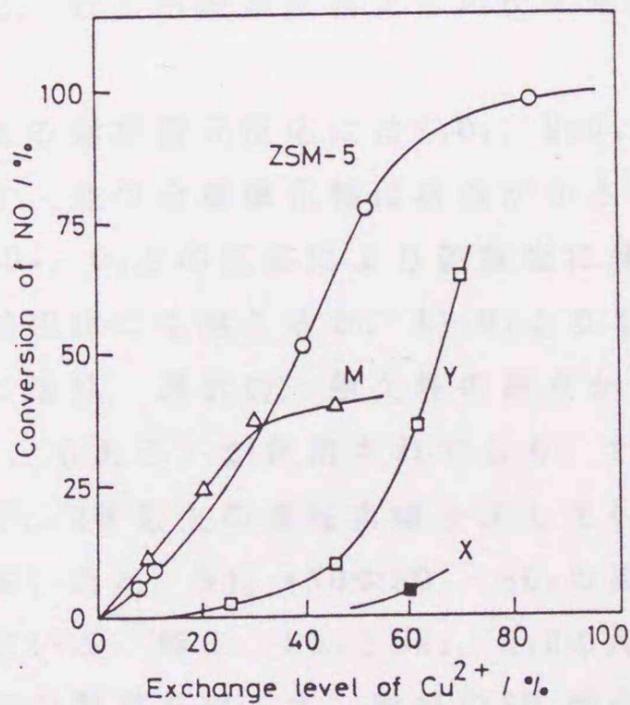
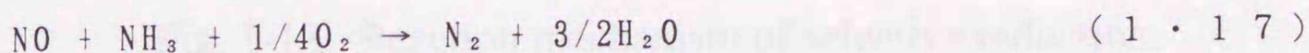


Fig. 1-12. Influence of the exchange level of copper (II) ions on the catalytic activity of the zeolite. Temp., 823 or 873 K; contact time, 4.0 g·s·cm<sup>-1</sup>; M, mordenite.

#### 1・4・4 選択還元法

##### 1・4・4・1 アンモニアを用いる選択還元法

固定発生源からの高濃度NO<sub>x</sub>の除去にはアンモニアによるNO選択還元プロセス（SCR法）が実用化されている<sup>35, 36</sup>。この反応は過剰の酸素が共存してもアンモニアはNO<sub>x</sub>と選択的に反応することが特徴である。次式で表されるアンモニア還元法は無触媒下でも可能であるが、脱硝率が低いため触媒法が主流であり、火力発電ボイラー、焼結炉、コークス炉などの排煙脱硝に実用化されている。



固定発生源から放出されるNO<sub>x</sub>濃度は対象とするプロセスによって大きく変化するが、通常の重油だきボイラーを想定すると、その排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度は通常数ppmであり、また、残存酸素濃度は数%である。アンモニア還元法は大過剰の酸素共存下でもアンモニアとNOとが選択的に反応し、むしろ酸素共存下での反応速度の方が大きいという特徴がある。

アンモニアによる選択還元反応にはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub>などが触媒活性を示す。他の金属酸化物は活性が小さいか、または排ガス中に共存するSO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>との反応により硫酸塩に変化して失活する。硫酸塩化の問題は担体にも起こるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりもTiO<sub>2</sub>が耐久性に富んでいる。一般に活性、選択性、耐久性の観点から、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>（Mo、Wを含むこともある）が使用されており、SO<sub>x</sub>、ダスト含有量の多い排ガス中で、2年以上の運転実績を示している。しかし、この触媒は酸化能が高いため、NH<sub>3</sub>→NOやSO<sub>2</sub>→SO<sub>3</sub>の副反応を併発するという問題をもっている。特に、SO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Oの反応で生成する酸性硫酸は、配管システムの閉塞を起こす。触媒のSO<sub>2</sub>酸化能を抑制するためには酸化物の添加が有効であり、特にGeO<sub>2</sub>の添加は脱硝率の増加とSO<sub>2</sub>転化率の減少に効果がある。

反応機構は触媒によって異なり、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒では図1-13のような経路が考えられている<sup>36</sup>。VはV<sup>4+</sup>-OH ⇌ V<sup>5+</sup>=Oという酸化還元

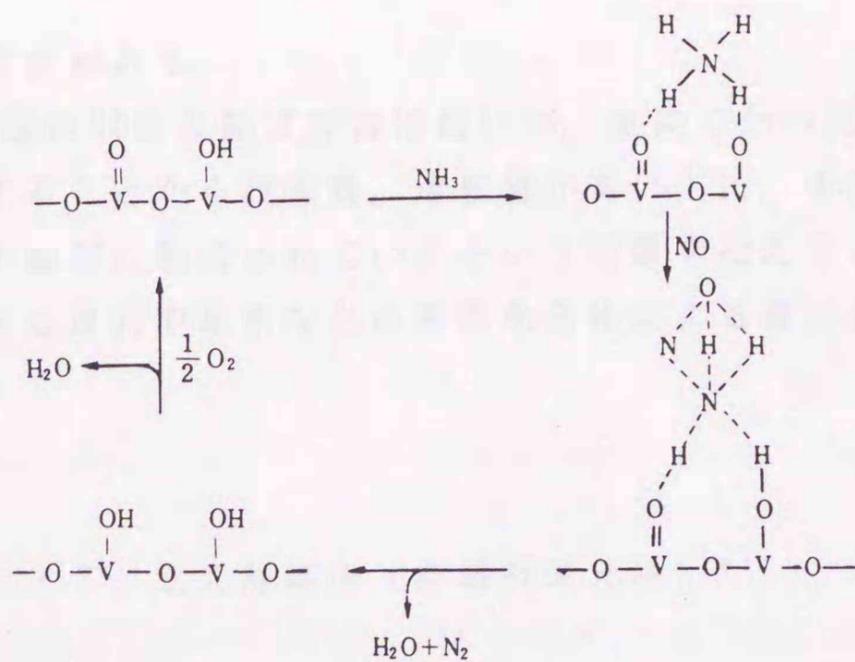
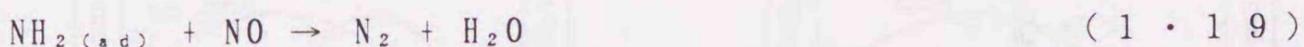
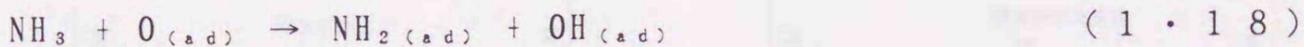


Fig. 1-13. Reaction mechanism of selective reduction.

サイクルを繰り返していることが報告されている。

一方、貴金属系触媒では、 $\text{NH}_3$ の酸化活性が高いことから判断して次式で示される機構が妥当であると考えられている。



SCR法はこれまで $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系触媒がほぼ唯一の触媒として用いられてきたが、最近ゼオライトモレキュラーシーブを用いるプロセスが実用化されている<sup>37)</sup>。これはドイツSteuler社が開発したもので1982年以来約100基がヨーロッパを中心に設置された。そのうち約半数がディーゼルエンジン用である。

$\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ 系の触媒に代えてゼオライト触媒を使用した場合、①適用温度範囲が300-480℃と広い、②還元剤として25%アンモニア水、純アンモニアガスのいずれも使用可能である、③触媒(モノリス型)は重金属を含まないセラミック製品であり、使用後も安全に処理できる、④ $\text{SO}_2$ の酸化活性がないので硫酸を生じない、⑤ $\text{NH}_3$ および $\text{NO}_x$ の貯蔵能力があり、これらの分圧変動に強い、⑥触媒の寿命が長

い、等の利点がある。

このSCR法のNO除去能は非常に高いが、危険でかつ高価なアンモニアを使用することから設備費、運転費が高い上に、未反応のアンモニア排出が厳密に規制されているという問題を抱えている。そこでチャーによる還元や尿素などの窒素化合物による還元が試みられている<sup>36)</sup>。

#### 1・4・4・2 三元触媒法（非選択還元法）<sup>38)</sup>

現在、自動車排ガス中の炭化水素、CO、NO<sub>x</sub>の三成分を同時に低減する三元触媒が採用されている。すなわち、炭化水素、COの酸化と同時にNO<sub>x</sub>を還元する機能を有する触媒である。このためには各成分の濃度がある範囲内で釣り合っていることが必要である。例えば、酸素過剰なときにはNO<sub>x</sub>の還元が不完全となり、反対に酸素不足の時にはCO、炭化水素の酸化が不完全となる。したがって、排ガス中の炭化水素、CO、NO<sub>x</sub>を同時に除去するためには、空気と燃料の重量比（空燃比A/F）を最適値に保つ必要がある。図1-14に上記三成分の排

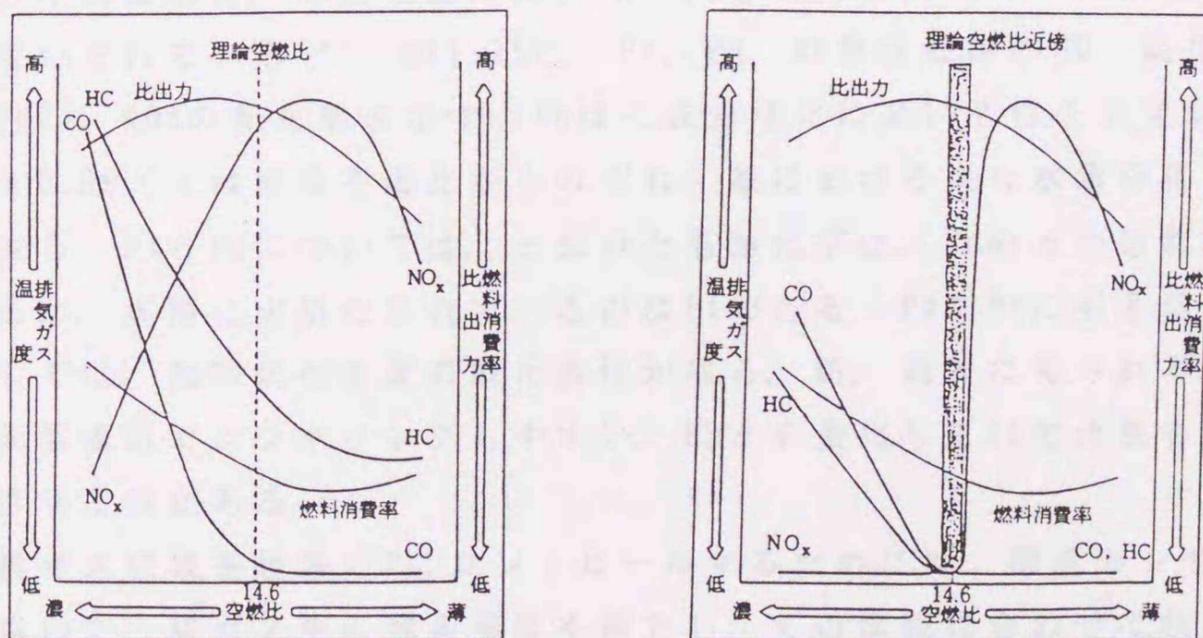


Fig. 1-14. Composition of exhaust gases from gasoline engines.  
(a) Without and (b) with three-way catalyst.

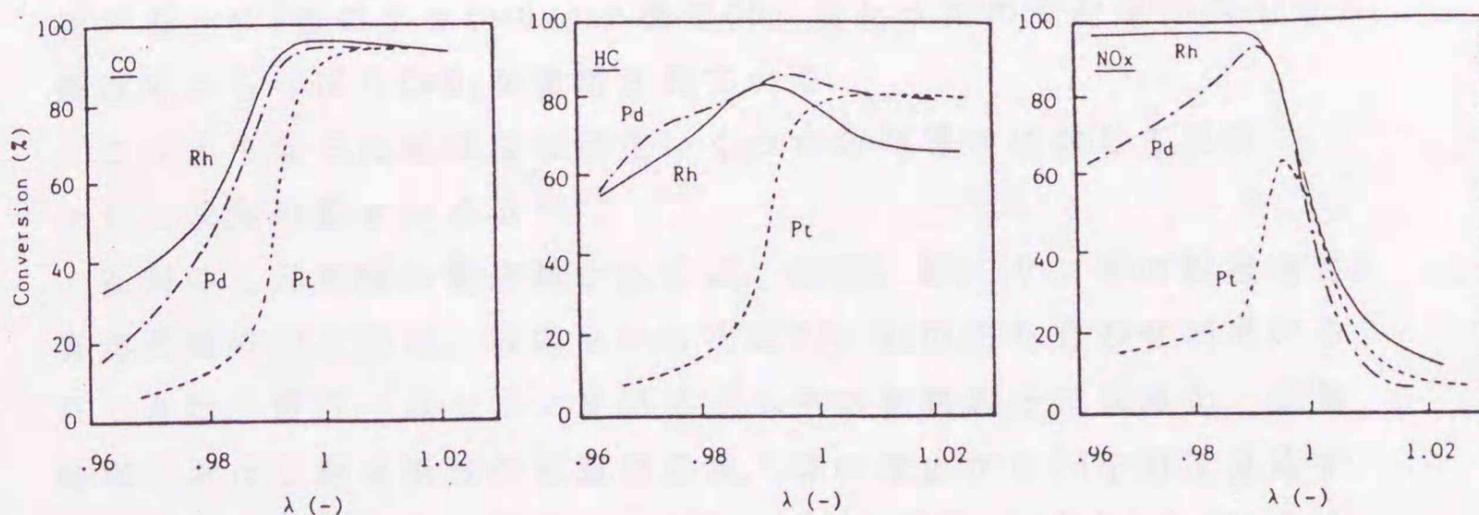


Fig. 1-15. Conversions of CO, hydrocarbon, and NOx as a function of  $\lambda$  over Pt, Pd, and Rh catalysts.  
Temp., 400 °C; GHSV, 122000 h<sup>-1</sup>.

出濃度および転化効率とA/Fの関係を示す。理論燃焼空燃比は14.7であるが、A/Fを $14.7 \pm 0.2$ に制御すれば、三成分全部を80%以上除去できる。この高浄化率を示す範囲はウィンドウと呼ばれ、この幅が広いほど、つまり理論空燃比からのずれが大きくても高浄化率を示す触媒が実用上望ましい。

触媒としては、酸素共存下でもNOx還元能が高いRhを必須成分とし、それに炭化水素、CO酸化能が高いPt、Pdを併用したPt-Pd-Rh系触媒が用いられている<sup>39)</sup>。図1-15に、Pt、Pd、Rh単独触媒のCO、炭化水素(HC)、NOxの転化率を示す。Rhは三成分浄化に高い活性を示すが、 $\lambda > 0.99$  ( $\lambda$ は理論空燃比からのずれ)域における炭化水素浄化率が劣る。PtとPdについては、三成分とも浄化率は、Pdの方が優れているが、実際に実用化されているのはPtである。PdがPtに劣る理由としては、飽和炭化水素の酸化活性が劣る、鉛、硫黄に毒される、還元雰囲気ですんタリングしやすい、Rhと合金化してRhの活性を低下させる等がある。

排ガス組成を理論A/Fにコントロールするためには、酸素センサーを用いて、排ガス中の酸素濃度を測定し、その情報に合わせて供給燃料を制御する必要がある。しかし実際には制御システム内での時間遅れがあるため、ガス組成は設定A/F値を中心にして周期的に変化しながら制御されている。そこで酸素過剰なら酸素を吸収し、酸素不足なら酸素を放出する能力を有する成分(Ce, Ni, Co, Fe)を添

加するとA/F値の小さいリッチ側でCO、炭化水素の転化率が向上する。最近ではもっぱらCeO<sub>2</sub>が使用されている。

このような三元触媒法も現在いくつかの問題点に対して見直し、そして改良の動きがある<sup>40)</sup>。

従来の三元触媒の貴金属としては、硫黄、鉛、リン等の耐被毒性、貴金属間の相互作用、等の点から主にPtとRhの組み合わせが用いられてきた。最近、ガソリン及びオイル中の被毒成分の低減化、低価格車における触媒価格の低減の追求、等の理由からPdを再度見直す研究が行われている。例えば、A/Fが幅広く変動(14.7±1.0)する場合には、Pt/Rh触媒よりPd触媒が優れていることが報告されている<sup>41)</sup>。この場合問題となるのが、リッチ側でPd触媒がPt触媒同様に炭化水素によって毒されることである。この問題もBa、La、Zrを添加することで解決できるとされている。しかしながら、Pt/Rh触媒に比べてNO除去活性が低いこと、使用条件が限定されること等の課題が残されており、現状ではPt/Rh触媒の性能に匹敵するレベルまでの改良には至っていない。

上述の貴金属の最適化の他に、触媒性能の改善を目的として、助触媒であるCeO<sub>2</sub>の最適化についても詳細な検討が加えられている。例えば、CeO<sub>2</sub>量には最適値が存在すること、およびCeO<sub>2</sub>をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層から分離した層へ担持することにより、CeO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>双方の熱安定性が向上し、従来の単一層担持触媒に比べ大幅な性能改善が行えたことなどが報告されている。

さらに、Ptのシタリング、Ptの表面移動、Rhの酸化により触媒が熱劣化するのを防ぐため、La、Zr等をCeO<sub>2</sub>に添加して高温耐久性を向上させる研究もある。

燃費規制強化法案に対して、リーンバーンシステムが注目されている。空燃比20での希薄燃焼技術は、すでに確立されていると言われているが、三元触媒によるリーンバーン域でのNO<sub>x</sub>の浄化は、酸素による触媒活性の低下のため不可能である。一方、NH<sub>3</sub>による選択還元プロセスを車載することもかなり困難である。触媒によるエミッション低減技術が確立されれば、リーンバーンシステムはすぐにも実用化が可能であり、研究の進展が待たれている。

## 1・5 ゼオライトの特性と触媒あるいは機能性材料としての応用

ゼオライトは、 $\text{SiO}_4$ 四面体とSiの代わりにAlを置換した $\text{AlO}_4$ 四面体を基本構成単位とする結晶性アルミノケイ酸塩であり、その四面体が4, 6, 8, 10または12個連結してできる環で構成された三次元骨格構造を持つ<sup>42)</sup>。これらの構造単位は更に種々の方法で組み合せて多様な空洞を生じる。即ち、構造単位の組み合わせ方の違いにより異なるゼオライトが形成される。現在までに100種以上の天然あるいは合成ゼオライトが見いだされている。表1-6にいくつかのゼオライトの構造特性についてまとめた<sup>43)</sup>。ゼオライトの場合、細孔構造、カチオン種、Si/Al比をコントロールすることにより、表面電場、イオン交換能、吸着能、触媒作用など種々の機能を制御できる。これまでにゼオライトに関して多くの物理的、化学的性質が明らかにされているが、ここでは本論文に密接な関係を持ついくつかの性質について概説する。

### 1・5・1 ゼオライトのイオン交換能

先に述べたようにゼオライトの構造の基本はいずれも $\text{SiO}_4$ 四面体構造である。この四面体が頂点共有で縮合し、それぞれのゼオライトに特有な構造が形成される。イオン交換能はこの $\text{SiO}_4$ の四面体の一部が $\text{AlO}_4$ の四面体で置き換えられるために発現する。すなわち、 $\text{Si}^{4+}$ を $\text{Al}^{3+}$ で置き換えると、+1価の電価が不足するから、これを補うために $\text{Na}^+$ などのカチオンがゼオライト構造中に導入されることになる。 $\text{Al}^{3+}$ 1個に対し $\text{Na}^+$ が1個導入されるので、ゼオライトのカチオン交換容量はAl/Siの原子比の大きいものほど大になる。これらのカチオンは、ゼオライトによってはカチオン種に制限はあるものの、他のカチオンと比較的容易に交換できる。例えば、Sherry<sup>44)</sup>は、X、Y型ゼオライトの交換選択性について調べ、低交換過程では $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ 、50%を越えると $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$  (X型)、 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$  (Y型)になると報告している。

図1-16に多用されているゼオライト、A型、フォージャサイト、モ

Table 1-6. Information of various zeolites.

名称	単位格子組成	結晶学的データ (nm)	網目構造の密度 (g/cc) a)	あき間の割合 b)	孔路系のタイプ <sup>c)</sup>	最大細孔口径 (nm)
ゼオライトA	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4)_n \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	(等軸, $\text{Fm}\bar{3}\text{c}(\text{Pm}\bar{3}\text{m})$ $a=2.46$ )	1.27	0.47	3	0.42
ゼオライトX	$\text{Na}_{86}(\text{Al}_6\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	(等軸, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ $a=2.502 \sim 2.486$ )	1.31	0.50	3	0.74
ゼオライトY	$\text{Na}_{86}(\text{Al}_6\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	(等軸, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ $a=2.485 \sim 2.461$ )	1.27	0.48	3	0.74
ゼオライトL	$\text{K}_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6}/\text{mmm}$ $a=1.84, c=0.75$ )	1.61	0.32	1	0.71
ゼオライト $\Omega$	$\text{Na}_{6.5}\text{TMA}_{1.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6}/\text{mmm}$ $a=1.815, c=0.759$ )	1.65	0.38	1	0.75
ZSM-5	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{56-n}\text{O}_{192}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}, (n < 27)$	(斜方, $\text{Pnma}$ $a=2.01, b=1.99, c=1.34$ )	1.79	0.29	2	0.54
シャバサイト	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	(三方, $\text{R}\bar{3}\text{m}$ $a=1.36, c=1.51$ )	1.45	0.47	3	$0.37 \times 0.42$
エリオナイト	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2(\text{Al}_9\text{Si}_{17}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6}_3/\text{mmc}$ $a=1.33, c=1.51$ )	1.51	0.35	3	$0.36 \times 0.52$
オフレタイト	$\text{KCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6m}2$ $a=1.33, c=0.76$ )	1.55	0.40	3	0.69
モルデナイト	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{36}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(斜方, $\text{Cmcm}$ $a=1.81, b=2.05, c=0.75$ )	1.70	0.28	2	$0.67 \times 0.70$
フェリエライト	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2(\text{Al}_5.5\text{Si}_{8.5}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	(斜方, $\text{Immm}$ $a=1.92, b=1.41, c=0.75$ )	1.76	0.28	2	$0.43 \times 0.55$
クライノイロライト	$\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(三斜, $\text{I}2/\text{m}$ $a=0.741, b=1.789, c=1.585, \beta=91^\circ 29'$ )	1.71	0.34	?	$0.44 \times 0.72$

a) 網目構造の密度 (df) は次式で求める,  $df = 1.66(59m + 60n)/V(\text{g/cc})$ , ただし  $m$  と  $n$  はそれぞれ単位格子中の Al と Si 原子の数,  $V$  は単位格子の体積 ( $\text{\AA}^3$ ). b) 十分に水和したゼオライトの結晶水の量から測定した値. c) 水和したゼオライトの結晶格子内を通過している孔路系のタイプ. 1.2 および 3 はそれぞれ一次元, 二次元および三次元的に孔路が交差していることを表わす (ただし 1 の場合は交差することはない).

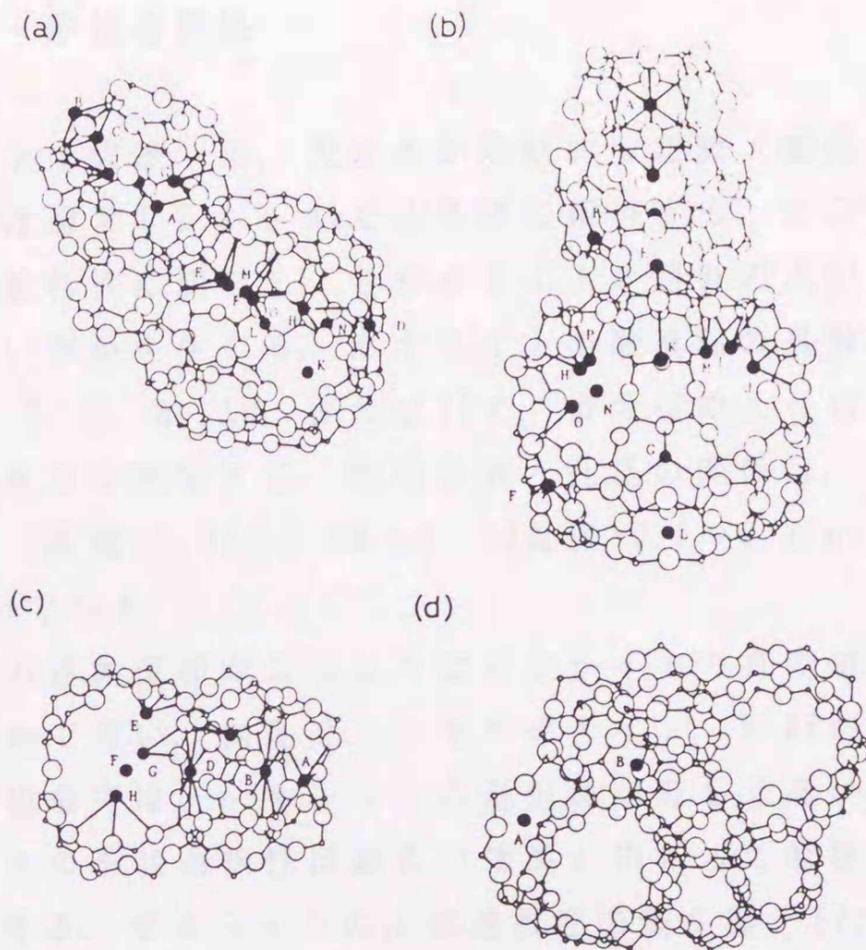


Fig. 1-16. Pore structure of zeolite.  
 (a) A, (b) faujasite, (c) mordenite, and (d) ZSM-5 type zeolites.  
 °, Si or Al; O, oxygen; ●, exchangeable site.

ルデナイト，ZSM-5型の空洞構造を示した<sup>45)</sup>。図中にはA, B, C…等によりイオン交換サイトが示されている。各構造体の中に多くのサイトが存在することが明らかである。フォージャサイトについて見ると、以前、Smithがその構造を体系化した時<sup>46)</sup>に交換サイトとして命名した $S_I \sim S_{III}$  (5種)以外にも多くのサイトがその後提案され、現在ではその数は16にもなっている。この中で主な交換サイトは六角柱部分の $S_I$  (図1-16のA),  $S_I'$  (C), ソーダライトとスーパーケージの間の出入口にある $S_{II}$  (G),  $S_{II}'$  (E), 四員環上の $S_{III}$  (H)である。これらの交換サイトに入った金属イオンの電子状態等については固体NMR等により検討されているが、まだ不明な部分が多い。本節では以下にイオン交換によって発現する種々の特性についてまとめる。

## 1・5・2 形状選択性

ゼオライトは位置、形、大きさが規則的な空隙（細孔）を持ち、その入口径は通常0.2-1.0 nmで分子径に相当する。この空隙がゼオライトの吸着特性に関与し、各ゼオライトが固有の入口径を有するため、ふるい作用を生じる。ゼオライトの酸素環の員数はその種類により、4, 5, 6, 8, 10, または12で、最大径の入り口が吸着できる分子の大きさを規定する。酸素の数と孔径の関係は、6員環：~0.22 nm, 8員環：0.31~0.44 nm, 10員環：0.5~0.7 nm, 12員環：0.9~1.0 nmである。

吸着分子の運動直径がこのようなゼオライトの有効細孔径以上なら吸着は極めて遅い。例えば、H-モルデナイト、H-ZSM-5へのキシレン異性化の吸着では、p-キシレンの選択性が著しく高い。このようなゼオライトの形状選択性は細孔の効果と相まって触媒特性に特異な機能を与える。ゼオライトの反応選択性の例を図1-17に示す<sup>43)</sup>。反応物の選択性Aは分枝した反応分子が細孔内を通過できず反応に関与しない場合、生成物の選択性Bは適当な径と形状を有する分子が生成しやすい場合で、遷移状態のCは中間体分子が細孔内で生成し得るかによる場合である。このような形状選択性は、アルコールの脱水、炭化水素の分解、キシレンの異性化などの多くの系で観察されている。

ゼオライト中の交換カチオンの種類によって、吸着特性を大きく変化させる検討もなされている。例としてO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>吸着特性を図1-18

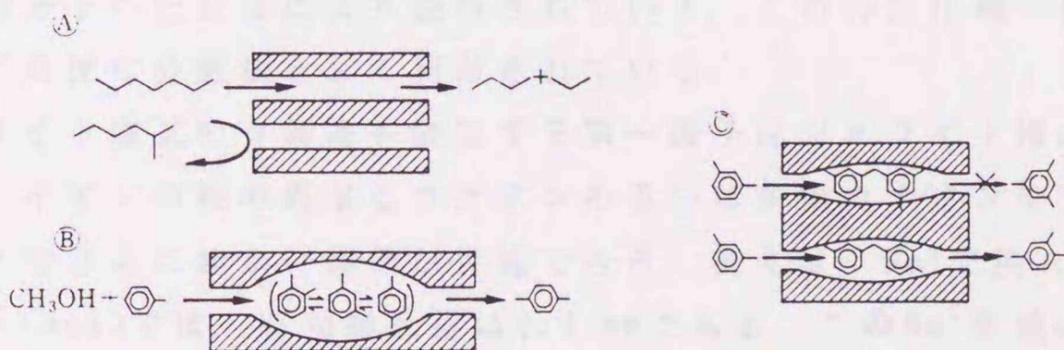


Fig. 1-17. Shape selectivity of zeolite.

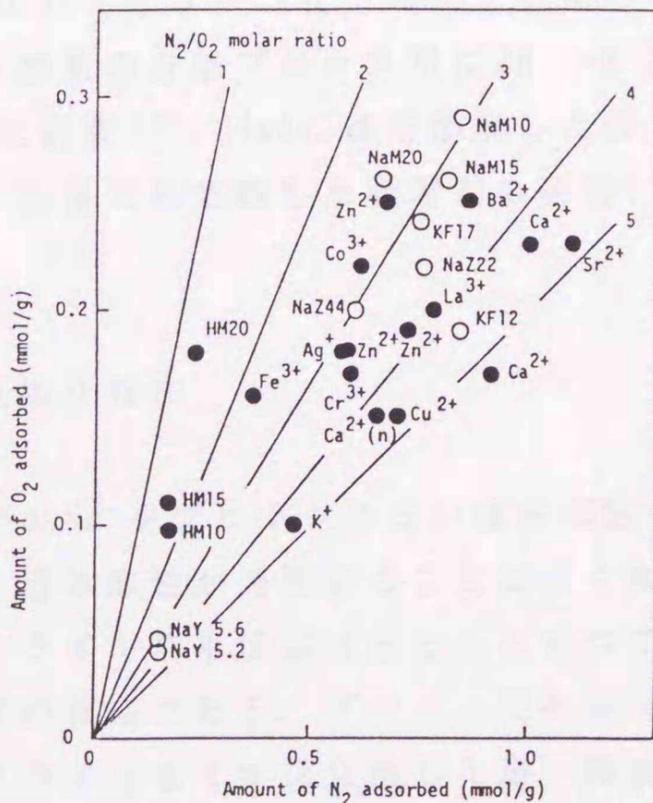


Fig. 1-18. Adsorption properties of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on various zeolites. Pressure, 0.2 atm.

に示した<sup>47)</sup>。図中の白丸は種々の構造のNa型あるいはK型ゼオライトの結果であり、黒丸はSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10のモルデナイトに種々のカチオンを交換した場合の結果である。ゼオライト構造によって吸着量は大きく変化するが、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の変化はそれほど大きくないこと、一方、カチオンを交換すると、特にプロトン型、アルカリ土類金属イオン型にすると、大幅にO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比が変わること、が明らかである。このような吸着特性の変化は細孔内の静電場強度の変化、金属イオンへの吸着分子の配位等により説明されている。この特性は種々のプロセスで簡便な分離法として利用されている。

ゼオライト細孔の有効径を決定する第一因子はゼオライト構造であるが、イオン半径の異なるカチオンあるいは多価カチオンを交換することでさらに細かい調節が可能である。例えば、Na<sup>+</sup>交換A型ゼオライト(NaA)では、有効細孔径は0.4 nmである。このNa<sup>+</sup>を他のカチオンで交換すると有効細孔径が変化し、Ca<sup>2+</sup>交換体(CaA)では0.5 nm、K<sup>+</sup>(KA)では0.3 nmとなる。このためCaAではNaAやKAでは吸着できなかった多くの直鎖パラフィンが吸着できるようになる。実際、

CaAはガソリンのハイオクタン化プロセスに用いられている。

また、窒素-酸素の分離プロセス用に $Zn^{2+}-K^+$ 交換A型ゼオライト(Zn-KA)を用いた研究<sup>48)</sup>、NaAに鉄を添加した後、部分的にカリウムイオン交換し、高温で熱処理した吸着剤の研究<sup>49)</sup>等がある。

### 1・5・3 酸塩基特性

ゼオライト中の $Na^+$ をプロトンあるいは多価陽イオンでイオン交換することにより固体酸性が発現することはよく知られている。工業的に重要なゼオライト利用反応はほとんどすべてこの固体酸性を利用した炭化水素の反応である。プロトン交換体は一般にアンモニウムイオンでゼオライトをイオン交換した後、焼成によってアンモニアを脱離させることで得られる。ZSM-5のように耐酸性が高いゼオライトの場合は、酸性水溶液中でのイオン交換によって直接調製することもできる。

ゼオライトは酸点としてブレンステッド酸点、ルイス酸点を持ち、交換後のゼオライトの処理温度でそれぞれの酸量が決まる。酸点の量は、 $NH_3$ の昇温脱離スペクトル<sup>50)</sup>、 $NH_3$ あるいはピリジンのIRスペクトルによって測定することができる<sup>51)</sup>。図1-19にアンモニウムイオン交換Y型ゼオライト( $NH_4Y$ )の処理温度とブレンステッド酸量、ルイス酸量の関係を示す<sup>52)</sup>。アンモニアの脱離にともなってブレンステッド酸が生じ、450℃以上の温度では水の脱離によりブレンステッド酸点がルイス酸点に変化していくことが明らかである。

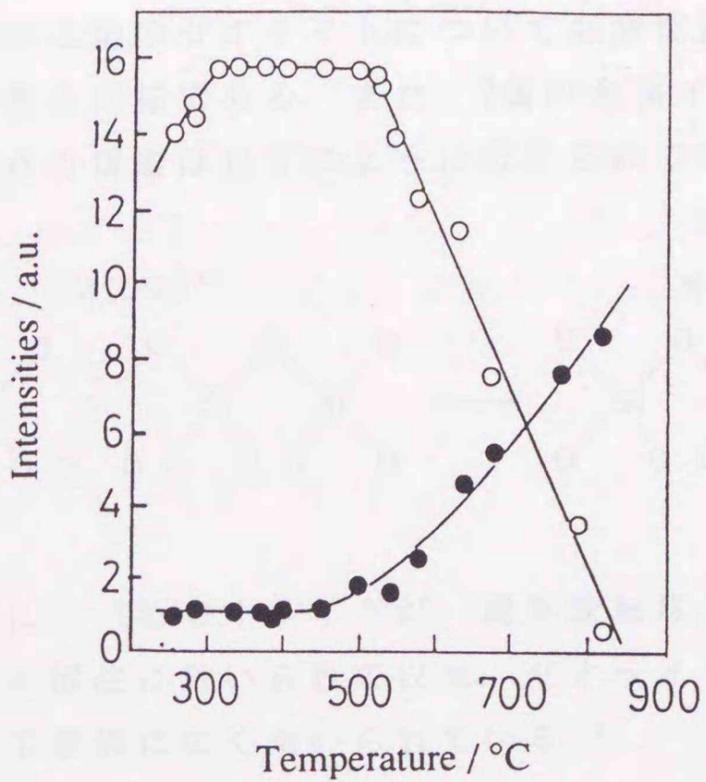
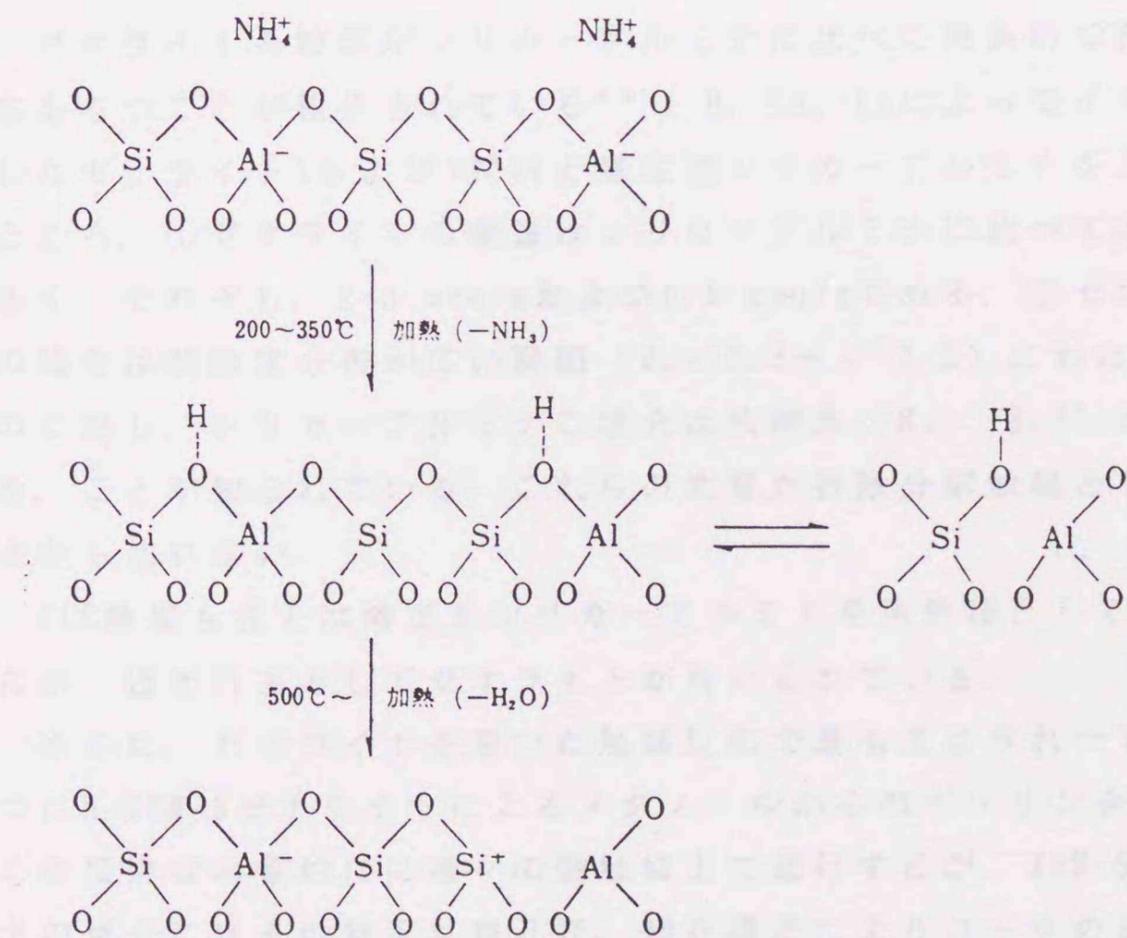


Fig. 1-19. Temperature dependence of intensities of IR bands. Catalyst,  $\text{NH}_4\text{Y}$ .  $\circ$ , Brønsted acid;  $\bullet$ , Lewis acid.

このような酸点の変化を以下にまとめた。





えられ、活性の急速な低下がおきないとされていた。これに対し、Sawaら<sup>53)</sup>は脱アルミニウムモルデナイトをさらにバリウムイオン交換するとメタノールからの炭化水素合成反応に対してZSM-5と同様に高活性、高寿命であることを示した。このことは、コーク析出が細孔構造よりも酸強度分布と大きく関係していることを示している。

#### 1・5・4 酸化、還元特性

ゼオライトは固体触媒反応で活性点として作用することの多い金属イオンを担持状態が比較的明確な状態で担持（イオン交換）できる。この分散担持された金属イオンの酸化還元特性や電子状態などが、溶液中はもちろん、他の担体とは大きく異なっていることが知られている。ここでは、銅イオン交換体を中心にして、その酸化還元特性、酸素吸脱着能、触媒への応用例を示す。

Minachevら<sup>54)</sup>はXPSによって種々のMNaYのH<sub>2</sub>あるいはCOによる還元特性を調べ、還元されやすさがAg>Pd>Zn>Cu>Ni>Pt≫Coの順になっていることを報告した。しかし、SuibとStucky<sup>55)</sup>はAugerスペクトルの測定から、還元序列はAg>Cu>Ni>Zn>Coであるとし、Minachevらの実験では脱水が不完全なためZn<sup>2+</sup>の還元特性が変化したのであろうとしている。これらの分光学的手法に対してH<sub>2</sub>を用いる昇温還元実験から還元性を測定する試みもなされている。Mahoneyら<sup>56)</sup>は昇温還元ピークが認められる温度の序列から、金属イオンはPd≫Cu>Fe>Ni>Cu>Zn>Mn>Coの順で還元され易いことを見出した。彼らの報告の中で水素消費量はほかの研究結果と矛盾する点が多いが、還元ピーク出現温度については妥当な結果である。Iwamotoら<sup>57)</sup>の同様な測定ではAg<sup>+</sup>≫Cu<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Cr<sup>3+</sup>≫Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>となっており、上記の序列と比較的よく一致している。

CuNaYにおけるCu<sup>2+</sup>イオンの還元、再酸化挙動は、吸着酸素や格子外酸素の生成、脱離との関連の下に詳しく検討されている<sup>58, 59)</sup>。H<sub>2</sub>による昇温還元実験において、CuNaY中の吸着酸素およびextra-framework oxygenは、それぞれ473 K付近および593 K付近で還元されることが、IRやESR、昇温脱離法を併用した実験によって結

論された<sup>5,8)</sup>。また、 $O_2$ による昇温再酸化実験において、extra-framework oxygenは543 K付近で再生された。これらの結果から  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ およびその逆反応は比較的容易であるのに対し、 $Cu^+ \rightarrow Cu^0$ はかなり困難であることがわかった。この還元特性は $SiO_2$ 上に担持された $Cu^{2+}$ とは全く異なっている。 $Cu/SiO_2$ の場合、 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ の還元反応が200~300 °Cで一段で進行し、 $Cu^+$ が安定に存在することはない<sup>6,9)</sup>。この相違が銅ゼオライトが多くの接触酸化反応のよい触媒となりえている理由の一つかも知れない。

#### 1・6 本研究の目的

人類が化石資源からエネルギーを取り出す過程において、高温燃焼反応は極めて広範囲に利用されている。ところが、このプロセスにおいて大量に発生する二酸化炭素および窒素酸化物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のは衆知の事実である。

排ガス中に含まれる $NO_x$ の大部分は一酸化窒素( $NO$ )である。 $NO$ はそれ自体が有害であるばかりでなく、酸性雨(霧, 雪)の原因になっており、その防除が急務となっている。現在、この問題への対策はある程度実施されており、還元剤を用いた脱硝技術が各所で適応されている。しかし、現行のプロセスには多くの問題が残されている。例えば、1・4節でも述べたように、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、三元触媒法では共存する酸素によって効率的な $NO$ の除去が困難である。そこで新しい $NO$ 除去プロセスの開発が望まれている。

これに対し、岩本らは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を報告した。しかしながら、この反応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、さらに高活性な新しい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 $NO$ 直接分解反応を確立することを目的として、銅イオン交換ゼオライト触媒上での $NO$ 分解反応、銅イオン交換挙動、銅イオンの状態解明、分解反応機構につい



参考文献

- 1) 奥原敏夫, 御園生誠, 表面, 28, 87 (1990).
- 2) 北野康, 松野武雄, "地球と環境の化学", 岩波書店, 1980.
- 3) 籐堂尚之, 触媒, 15, 182 (1973).
- 4) 外岡豊, 公害と対策, 26, 1403 (1990).
- 5) 指宿堯嗣, 電気情報通信学会誌, 75, 14 (1992).
- 6) 柳沢三郎, 柴田正夫, 古泉政市, 公害と対策, 26, 1389 (1990).
- 7) H. Bosch, F. Janssen, Catal. Today, 2, 369 (1987).
- 8) 嵯峨井勝, 3rd Forum in DOJIN, p.1 (1992).
- 9) 井川学, 第6回イオン交換セミナー講演予稿集, p.19 (1992).
- 10) J. H. Seinfeld, "Air Pollution", John Wiley & Sons, Inc., New York (1986).
- 11) 大内日出夫, 第7回環境触媒フォーラム講演資料, p.1 (1991).
- 12) 岩本正和, ゼオライト, 7, 9 (1990).
- 13) N. Toshima, H. Asanuma, H. Yamaguchi, H. Hirai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 563 (1989).
- 14) N. Toshima, H. Asanuma, H. Hirai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 893 (1989).
- 15) K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno, M. Misono, Chem. Lett., 1988, 799.
- 16) S. Shin, H. Arakawa, Y. Hatakeyama, K. Ogata, K. Shimomura, Mat. Res. Bull., 14, 633 (1979).
- 17) 町田正人, 安岡聖二, 江口浩一, 荒井弘通, "窒素酸化物低減のための触媒技術" p.41 (1990).
- 18) W-X. Chang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, M. Iwamoto, Chem. Lett., 1992, 851.
- 19) 青木慎治, 燃料協会誌, 69, 165 (1990).
- 20) A. Crucq, A. Frennet, "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, (1987).
- 21) M. Iwamoto, H. Hamada, Catal. Today, 10, 57 (1991).
- 22) E. R. S. Winter, J. Catal., 22, 158 (1971).

- 23) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. sasaki, T. Ito, Chem. Lett.,  
1990, 1069.
- 24) M. Shelef, J. T. Kummer, Chem. Eng., Prog. Symp. Ser., 67, 74  
(1971).
- 25) 坂田勘治, 内島俊雄, 米田幸夫, 日化誌, 1978, 791.
- 26) 内島俊雄, 表面, 18, 132 (1980).
- 27) 寺岡靖剛, 福田尚, 鹿川修一, 山添昇, 触媒, 31, 389 (1989).
- 28) H. Shimada, W. H. Hall, J. Phys. Chem., 94, 6145 (1990).
- 29) H. Yasuda, N. Mizuno, M. Misono, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,  
1990, 1094.
- 30) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, J. Chem. Soc.,  
Faraday Trans. 1, 77, 1629 (1981).
- 31) M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, T. Seiyama, J. Phys.  
Chem., 81, 622 (1977).
- 32) M. Iwamoto, M. Nakamura, H. Nagano, S. Kagawa, T. Seiyama, J.  
Phys. Chem., 86, 153 (1982).
- 33) M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, T. Seiyama, J. Chem. Soc.,  
Chem. Commun., 1976, 615.
- 34) M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa, "New Developments in  
Zeolite Science and Technology" ed. by Y. Murakami et al.,  
(Elsevier, Amsterdam, 1986) p. 943.
- 35) Catalyst Today, 4 (1989).
- 36) 服部英, 多田旭男, 菊池英一, 瀬川幸一, 射水雄三, "新しい触  
媒化学", 三共出版, 東京, p. 108 (1988).
- 37) M. Grove, W. Sturn, Ceram. Eng. Sci. Proc., 10, 325 (1989).
- 38) 小野哲嗣, 触媒, 19, 142 (1977).
- 39) 船曳正起, 山田貞二, 实用触媒の学理的基礎研究会第3回セミナ  
ー「環境浄化触媒の進展」要旨集, p. 15 (1989).
- 40) 千葉忠男, 自動車技術, 45, 27 (1991).
- 41) T. Sekiba, S. Kimura, H. Yamamoto, A. Okada, Abstracts of  
Intern. Forum on Environmental Catal. -'93, p. 57 (1993).
- 42) 原伸宜, 高橋浩編:"ゼオライト基礎と応用" (講談社, 1975).

- 43) 富永博夫, "ゼオライトの科学と応用", 講談社サイエンティフィック, 東京, p.128 (1987).
- 44) H. S. Sherry, J. Phys. Chem., 70, 1158 (1966); 72, 4086 (1968).
- 45) W. J. Mortier, "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites", (Butterworth, London, 1982).
- 46) J. V. Smith, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, 1976, pp.1-79.
- 47) M. Iwamoto, Y. Sado, S. Kagawa, "High Tech. Ceramics", ed. by P. Vincenzini, (Elsevier, New York, 1987) p.2227.
- 48) M. Iwamoto, K. Yamaguchi, Y. Akutagawa, S. Kagawa: J. Phys. Chem., 88, 4195 (1984).
- 49) 泉 順, 安武昭典, 大嶋一晃, 岩間直也, 船山保男, 板倉裕司, 触媒, 31, 397 (1989).
- 50) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3735 (1986).
- 51) 服部忠, 丹波幹, 宮本明, "触媒設計"化学工学協会編, (1981) p.102.
- 52) J. Ward, J. Catal. 9, 213(1976).
- 53) S. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, Chem. Lett., 1987, 1637.
- 54) Kh. M. Minachev, G. V. Antoshin, E. S. Shpiro, Yu. A. Yusifov, Proc. 6th Inter. Congr. Catal., 1976, p.621.
- 55) S. L. Suib, G. D. Stucky, J. Catal., 65, 179 (1980).
- 56) F. Mahoney, R. Rudham, J. V. Summers, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 75, 314 (1979).
- 57) M. Iwamoto, T. Hasuwa, H. Furukawa, S. Kagawa, J. Catal., 79, 291 (1983).
- 58) M. Iwamoto, S. Ohkura, S. Kagawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 842; M. Iwamoto, S. Ohura, H. Furukawa, H. Nagano, S. Kagawa, Chem. Lett., 1983 471.

- 59) P. A. Jacobs, M. Tielen, J. P. Linart, J. B. Uytterhoeven,  
H. Beyer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 72, 2793 (1976);  
S. J. Gentry, N. W. Hurst, A. Jonus, J. Chem. Soc., Faraday  
Trans. 1, 75, 1688 (1979); S. Tanabe, H. Matsumoto, Appl.  
Catal., 45, 27(1988).
- 60) S. J. Gentry, P. T. Walsh, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78,  
1515 (1982); M. Shimokawabe, N. Takezawa, H. Kobayashi,  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1337 (1983).

## 第 2 章 Z S M - 5 ゼオライト中 での銅イオンの交換特性 と交換機構の解明

## 2・1 緒言

### 2・1・1 ゼオライトのイオン交換

ゼオライトのイオン交換の研究はこれまでに盛んに行われてきたが、Townsendの指摘<sup>1)</sup>にもあるように、最近ではゼオライトの合成、構造、吸着、触媒に多くの注意が払われ、イオン交換そのものには関心が少ない。しかし、ゼオライトの機能の大部分は1・5節にも示したようにイオン交換によって達成されていることが多いのであるから、イオン交換の研究そのものも重要である。

ゼオライトは、 $\text{SiO}_4$ 四面体が連続して結合している中に、 $\text{AlO}_4$ 四面体が入り込んだ形をしているので、 $\text{AlO}_4$ （形式的には $\text{Al}^{3+}(\text{O}^{2-})_4$ と書ける）は負の電荷を持っている。これを中和するためにカチオンが常に存在することになる。このカチオンは他のカチオンと容易に交換できる。この性質を利用して、種々のカチオンをゼオライト中に導入することが可能である。導入されたカチオンにより、吸着剤あるいは触媒の活性点が形成される場合が多い。

各カチオンの交換の相対的な容易さ、すなわち選択性は、ゼオライトの細孔の大きさや形、イオンの位置によって異なる<sup>2)</sup>。1価のカチオンの選択性は、ゼオライトAでは、 $\text{Ag} > \text{Tl} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$ であり、ゼオライトXでは、 $\text{Ag} > \text{Tl} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ （40%以下のイオン交換率）であり、 $\text{Ag} > \text{Tl} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$ （50%以上の高交換率）である。ゼオライトYでは、交換率68%以下で、 $\text{Ti} > \text{Ag} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ であるとされている<sup>3)</sup>。ZSM-5では、 $\text{Cs} > (\text{H}_3\text{O}) > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Ag} > \text{Na} > \text{Li}$ の順となる<sup>4)</sup>。

一般に銅イオン交換ゼオライトは酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩を用いたイオン交換法により調製されている。また、銅-アンモニア錯体を合成して銅イオン交換を行った例もある<sup>5-7)</sup>。ところが、これらの報告は触媒調製の一手段として扱われており、イオン交換特性あるいは交換挙動についての詳細な検討は行われていない。

## 2・1・2 本章の目的

銅イオン交換ゼオライトのNO分解活性は第3章でも述べるように銅イオン交換率の増加とともに増加し、交換率が100%を超えてもさらに増加する。すなわち高いNO分解活性を得るためには、高いイオン交換率をもつ触媒の調製が必要である。本研究ではまず、イオン交換率が高い銅-ゼオライト触媒の調製を試みた。

酢酸銅水溶液を用いて銅イオン交換体を調製する操作を行っている中で、同一ゼオライトについて繰り返しイオン交換を行うと銅イオンの含有率が100%を超えることを見いだした。繰り返しイオン交換法は一般的な手法であるが<sup>8)</sup>、ここで化学量論以上の銅イオンを担持することができることは非常に興味深い。この方法を用いると銅イオン交換率0-160%の範囲で触媒を調製することができる。しかしながら、交換率150%程度の銅イオン交換体を調製するためには、イオン交換を3-4度繰り返す必要があり、繰り返しイオン交換法は多くの時間と労力を有する、目的の交換率を持つ触媒の調製が困難である、等の欠点がある。これに対し、イオン交換操作時にアンモニア水等の塩基性化合物の水溶液でpHを調整すると1回の交換操作で化学量論以上の銅イオンをゼオライト中に担持できることがわかった。

本章では繰り返しイオン交換あるいは塩基性化合物の添加によって銅イオン交換を行う時のイオン交換溶液のpH、添加化合物とイオン交換率の関係を調べ、ZSM-5ゼオライト中での銅イオン交換挙動について検討した。

## 2・2 実験方法

### 2・2・1 銅イオン交換ゼオライトの調製

本実験に用いたゼオライトは東ソー製のZSM-5ゼオライトである。銅イオン交換体は酢酸銅あるいは硝酸銅（硫酸銅）水溶液を用いてイオン交換法により調製した。本研究では、1. 繰り返しイオン交換法、2. 塩基性化合物水溶液の添加によるイオン交換法の2種の

方法で行った。その手順の詳細を以下に示す。なお、イオン交換挙動の解明においてはガラス製容器からのナトリウムイオンの溶出による実験誤差を防ぐため、全てポリプロピレンあるいはテフロン製の容器を使用した。

### 1. 繰り返しイオン交換法

- ① 約20 gのZSM-5ゼオライトを2 dm<sup>3</sup>のイオン交換水中で30分間攪拌し、一昼夜放置する。その後浮遊物を取り除く。
- ② ゼオライトをイオン交換水中で煮沸し、濾過。
- ③ 0.1N-NaNO<sub>3</sub>溶液中で一昼夜攪拌し、濾過。
- ④ 1 dm<sup>3</sup>の所定の濃度の酢酸銅（硝酸銅，硫酸銅）溶液中でゼオライトを攪拌（室温，一昼夜）。その後濾過。
- ⑤ ④を所定の回数繰り返す。
- ⑥ 383 Kで12時間乾燥。

### 2. 塩基性化合物の水溶液添加による調製法

- ① 約20 gのZSM-5ゼオライトを2 dm<sup>3</sup>のイオン交換水中で30分間攪拌し、一昼夜放置する。その後浮遊物を取り除く。
- ② ゼオライトをイオン交換水中で煮沸し、濾過。
- ③ 0.1N-NaNO<sub>3</sub>溶液中で一昼夜攪拌し、濾過。
- ④ 1 dm<sup>3</sup>の所定の濃度の酢酸銅（硝酸銅，硫酸銅）溶液中でゼオライトを攪拌（室温，一昼夜）。
- ⑤ 塩基性化合物を所定のpHになるまで滴下。その後、濾過。
- ⑥ 真空乾燥。

操作①～③はそれぞれ①ゼオライト中の不純物の除去，②ゼオライト細孔内に取り込まれている気体を取り除く，③ここまでの操作で溶出したナトリウムイオンを補う，ために行った。

### 2・2・2 原子吸光光度法によるイオン交換率の決定

得られた試料の銅イオン交換率は精秤した試料を9%のHF溶液に溶

解後、原子吸光光度法により求めた。イオン交換率は $^{29}\text{Si}$  MASNMRにより求められたAl量を基に以下の式より算出した。

$$(\text{イオン交換率}) = 2 \cdot (\text{Cu量}) / (\text{Al量}) \cdot 100 \quad (2 \cdot 1)$$

以後、試料はCu-MFI-112 (交換イオン-ゼオライト構造-交換率)と略記する。

### 2・2・3 NO分解活性の評価

NO分解反応は常圧固定床流通式装置を用いて行った。反応の前に触媒表面に付着している不純物を取り除くために、773 K、5時間、He気流中 ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) で前処理を行った。反応ガスとしてNO (4950 ppm)を用い、特に断らない限り、ガス流量  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。反応温度は773あるいは823 Kである。生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いた。カラムにはPorapak Q( $\text{N}_2\text{O}$ )とMolecular Sieve 5A ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , NO)を用いた。

## 2・3 結果と考察

### 2・3・1 繰り返しイオン交換によって調製した銅イオン交換ZSM-5ゼオライトのNO分解活性

表2-1にゼオライトの銅イオン交換の結果をまとめた。いずれの場合も1回のイオン交換時間は24時間であり、用いた母体ゼオライトの量は20 gである。まず、ZSM-5を硝酸銅水溶液 ( $12.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) でイオン交換すると2回目までは繰り返しの回数とともにイオン交換率は増加し、2回のイオン交換後交換率は95%に達した。3回目以降はイオン交換を繰り返しても交換率は増加しなかった。また、硝酸銅の水溶液の濃度を増加 ( $24.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) しても、交換率の顕著な向上は認められなかった。

Table 2-1. Copper ion-exchange under various conditions<sup>a</sup>).

Structure	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Copper salt used	Concentration of copper solution / mmol·dm <sup>-3</sup>	Repetition	Temp. / K	Exchange level of copper ion / %
ZSM-5	23.3	nitrate	12.0	1	343	78
			12.0	2	343	95
			12.0	3	343	105
			12.0	4	343	95
			12.0	5	343	102
			24.0	2	343	116
			15.2	1	r.t.	78
			30.5	1	r.t.	102
			30.5	2	r.t.	106
			30.5	3	r.t.	157
Ferrierite	16.8	nitrate	45.8	2	r.t.	137
			15.0	1	343	35
Mordenite	10.5	nitrate	15.0	2	343	65
			23.0	1	343	59
			23.0	2	343	67

a) Time, 24 h. Zeolite weight, 20 g.

一方、交換水溶液を酢酸銅に変えると繰り返しイオン交換でZSM-5中に100%を超える銅イオンを担持することができた(表2-1)。酢酸銅水溶液濃度が $30.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合、繰り返し回数1回では102%の交換率しか得られなかったが、交換を3回行うと157%の交換率が得られた。以上の結果から、硝酸銅水溶液は繰り返しイオン交換にそれほど有効ではないが、酢酸銅水溶液はこの方法に有効であることが結論される。交換率が見かけ上、100%を超えることはゼオライトの触媒調製の化学の分野で非常に興味深い結果であり、2・3・3節で詳細に検討した。

他のゼオライトを用いた場合はZSM-5とは異なり、交換はそれほど容易ではなかった。表2-1にフェリエライトとモルデナイトの結果を示しているが、ZSM-5のイオン交換と同一条件でイオン交換を繰り返し行っても交換率は約65%にすぎなかった。

本研究では交換温度によるイオン交換挙動の変化は認められなかった。しかし、363 Kでモルデナイトのイオン交換を繰り返し行い、交換回数15回で約200%の銅イオン交換率を達成している例<sup>9)</sup>もあり、更に検討が必要である。

次に酢酸銅水溶液を用いた繰り返しイオン交換によって調製した触媒のNO分解活性を調べ、その結果を表2-2に示した。表よりイオン交換率が増加するとNO分解活性が増加することが明らかである。すなわち、繰り返しイオン交換による高イオン交換率触媒の調製は、NO分解反応に高活性な触媒の開発に有効な手法であることがわかった。なお、交換率と活性の関係の詳細は第3章で述べる。

### 2・3・2 塩基性化合物水溶液の添加による過剰銅イオン交換ZSM-5触媒の調製とそのNO分解活性

前述したように通常のイオン交換では酢酸銅および硝酸銅いずれの場合も1回の交換操作(交換母液濃度約100%当量)で銅イオン交換率約80%の触媒しか得られなかった。しかし、塩基性化合物をイオン交換母液へ添加すると交換された銅イオンの量は大きく増加した。この結果を表2-3にまとめた。表より明らかのように塩基性化合物の水

Table 2-2. Catalytic activity of Cu-MFI.

Exchange level of copper ion / %	Conversion into N <sub>2</sub> / %
76	50
111	69
142	89

Condition ; Temp. 723 K, W/F=4.0 g·s·cm<sup>-3</sup>, P<sub>NO</sub>=1.0%

溶液の添加が銅イオン交換に有効であることがわかる。

表2-3より、エチレンジアミンを除き、いずれの塩基性化合物でも交換時のpHを7.5にすると、交換率は120-150%に達した。なお、pHが6.0の時は約100%であった。さらに硝酸銅水溶液と酢酸銅水溶液にアンモニアを添加した場合で比較すると、どちらの場合もアンモニアの添加によりpH=7.5に調整することで銅イオン交換率は140-150%に達した。これらの結果は交換率向上には添加した塩基性化合物の種類および用いた銅の塩の種類よりもpHが重要な因子であることを示している。なお、エチレンジアミンを用いた場合に、pH=7.5においても銅イオン交換率が140-150%に達しなかった理由として銅-エチレンジアミン錯体(分子径、約1.6 nm)がZSM-5ゼオライトの細孔(平均細孔径、0.54 nm)に比べて大きいため、細孔内に導入されなかったことが考えられる。

ゼオライトを懸濁した1 dm<sup>3</sup>の硝酸銅水溶液(12 mmol·dm<sup>-3</sup>)にアンモニア水(3 mol·dm<sup>-3</sup>)を添加してイオン交換を行なったときの溶液のpHと交換率の関係を図2-1(a)に示した。アンモニア無添加ではpH=4.22で交換率93%であったが、pH=10付近では交換率157%が達成された。このように交換率はpHの増加とともに増加し、pH=9.0以上で溶液中の銅イオンの全てがゼオライト中にとりこまれた。ゼオライトを用いない場合、酢酸銅水溶液にアンモニアを添加していくとpH=7.5付近でCu(OH)<sub>2</sub>の沈澱が生成するが<sup>10)</sup>、ゼオライトが存在すると沈澱の生成は認められなかった。そこでアンモニア添加量とpHの関係を調べ、図2-2に示した。pH=7-8で溶液の色が淡青色から濃青色に変化したことと図2-2とを考慮すると、アンモニアを2配位した銅-アンモニア錯体の形成が推測される。この錯体の残りの配位子はH<sub>2</sub>O、ゼオライト格子酸素、あるいは水酸基かもしれない。pH=9以上で溶液の色は深青色となり、このときは図2-2よりアンモニアを4配位した銅-アンモニア錯体の形成が考えられる。

図2-1(b)に触媒活性とpHの関係を示した。触媒活性はpHの増加ともなって増加し、pH=7.5-8.0で最大を示した後、それ以上pHが増加すると低下した。低pH域での活性の増加は銅イオン担持量の増加によるものである。XRD測定において、調製前後ではゼオライト構造の破壊はみられなかったため、pH=8以上での活性低下は銅イオンの

Table 2-3. Effect of addition of base on the ion-exchange level and catalytic activities of the resulting Cu-ZSM-5 zeolite.

Copper salt used <sup>a)</sup>	Additive	Concentration / mol dm <sup>-3</sup>	pH after addition <sup>b)</sup>	Ion-exchange level <sup>c)</sup> / %	Catalytic Activity <sup>d)</sup> / %	
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	None		5.9	90	n.m. <sup>e)</sup>	
	NH <sub>4</sub> OH	3.0	7.5	148	n.m. <sup>e)</sup>	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	None		4.2	84	20.9	
	NH <sub>4</sub> OH	3.0	7.5	140, 144, 146 <sup>f)</sup>	48.4 <sup>g)</sup>	
	KOH	3.0	7.9	122	2.1	
	NaOH	3.0	7.5	125	2.0	
	Mg(OH) <sub>2</sub>	S <sup>h)</sup>	5.8	101	32.4	
	Ca(OH) <sub>2</sub>	S <sup>h)</sup>	7.5	131	8.1	
	Ba(OH) <sub>2</sub>	S <sup>h)</sup>	7.6	137	10.9	
	Pyridine		1.2	6.4	103	9.3
	en <sup>i)</sup>		3.0	7.5	96	4.5

a) The initial amount of Cu<sup>2+</sup> in the solution was 1.50 equiv. to that of Na<sup>+</sup> in zeolites. b) After 24 h. c) The degree of ion-exchange was measured by atomic absorption spectroscopy after the zeolite obtained was dissolved in HF solution. d) The value is the conversion into N<sub>2</sub> under the following conditions; PNO=4950 ppm, catalyst weight=0.5 g, flow rate=60 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, temp=773 K. e) Not measured. f) In this case three experiments were performed. g) Catalytic activity of the 146% exchanged Cu-ZSM-5 zeolite. h) Saturated solution. i) Ethylenediamine.

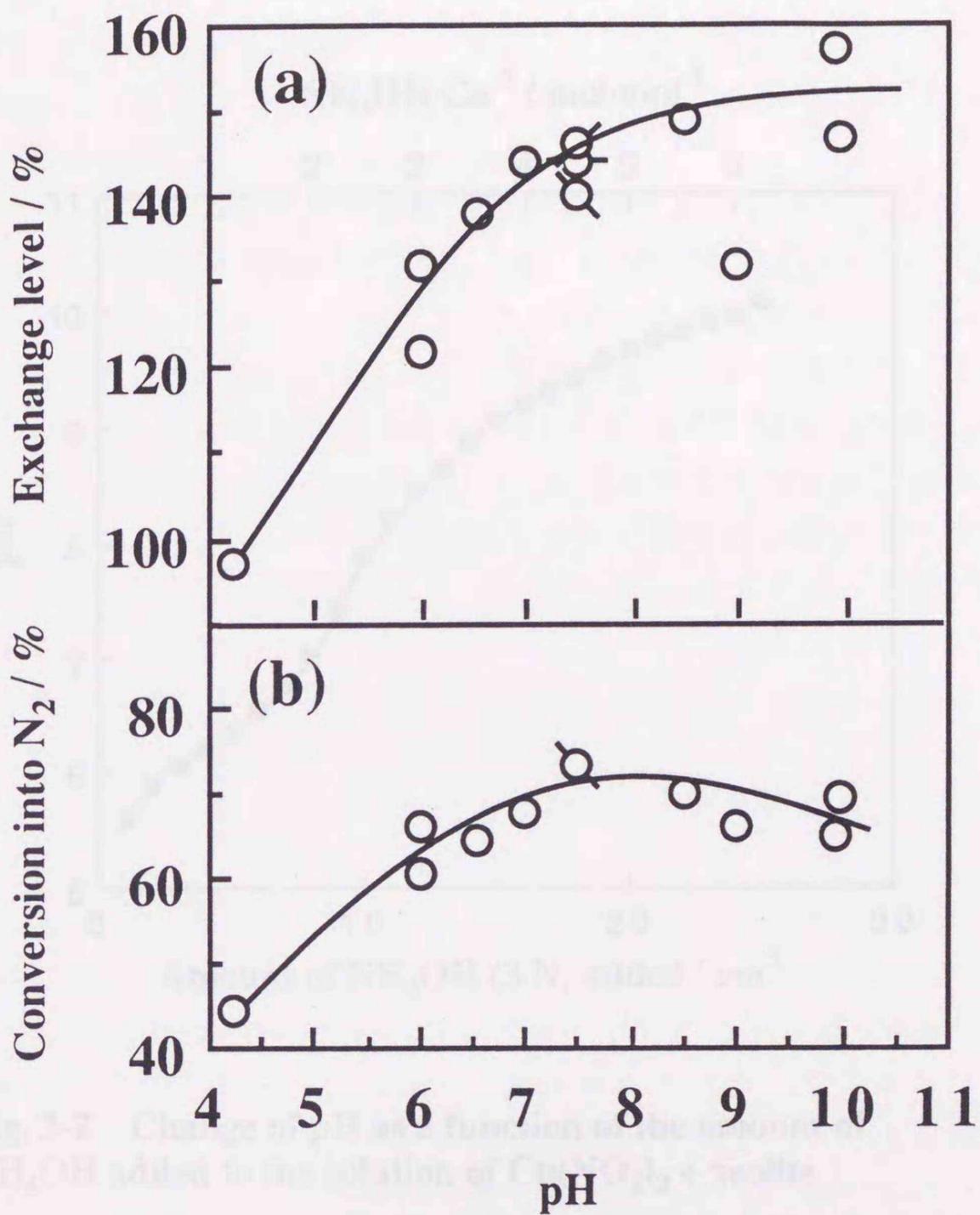


Fig. 2-1 Exchange level of Cu-ZSM-5 (a) and its catalytic activity (b) as a function of pH of aqueous copper ( II ) nitrate solution.

The pH was varied by the addition of ammonia. The conditions for ion-exchange were the same as Table 2-3 except pH. The catalytic activities were measured at PNO=2.05%, catalyst weight=0.5 g, flow rate=60 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, and temp.=823 K. The strike-through symbols indicate different lots of catalysts.

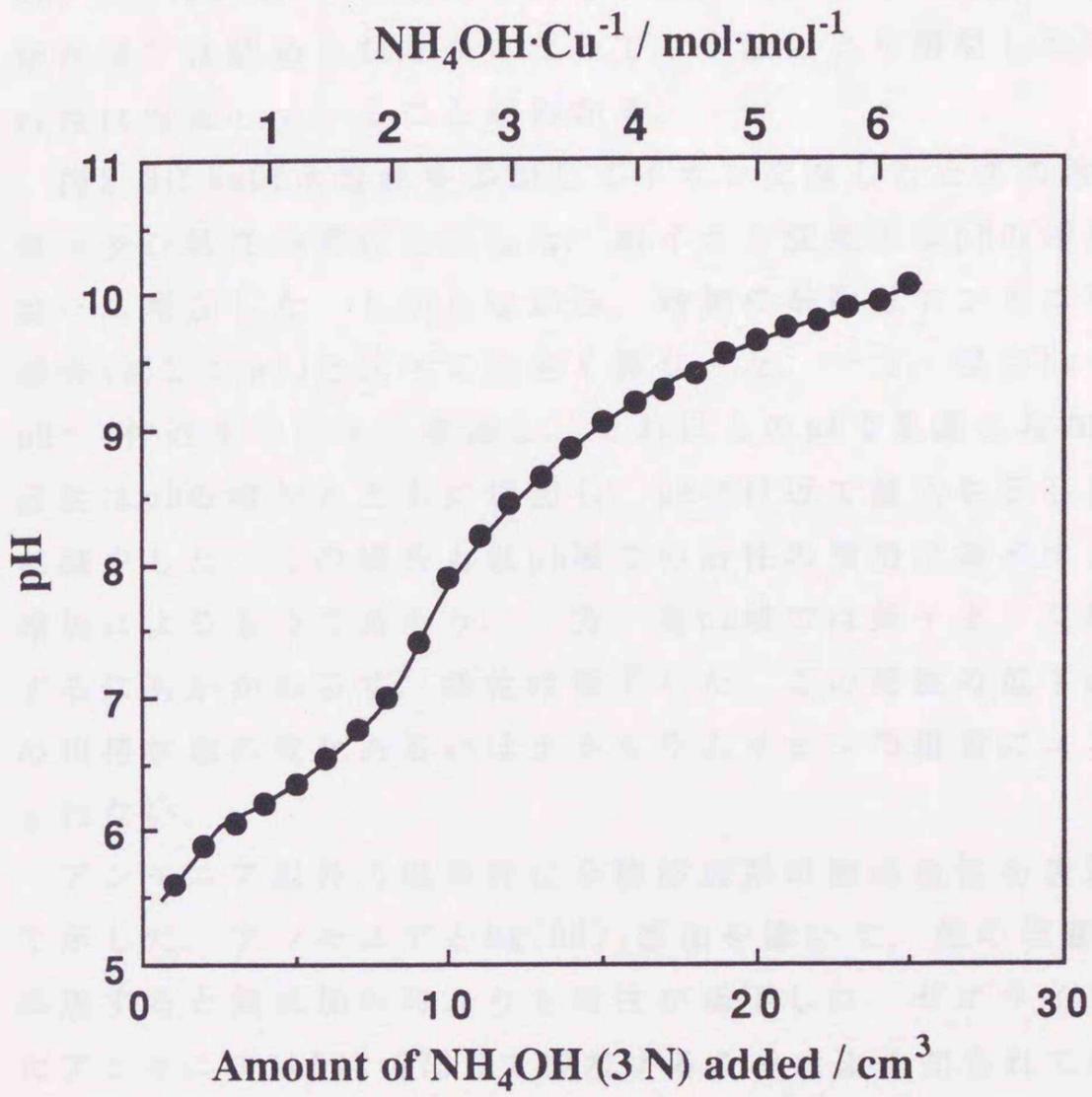


Fig. 2-2 Change of pH as a function of the amount of NH<sub>4</sub>OH added to the solution of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + zeolite.

担持状態の変化によるものかも知れない。pH=7.5で調製した触媒のNO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>への転化率はそれぞれ80, 72, 60%であり, 30時間後でも活性低下は認められなかったので, 本法により調製したCu-ZSM-5の活性は安定していることがわかる。

図2-3にNaOH水溶液を添加してイオン交換したときの溶液のpHと交換率及び活性の関係を示した。銅イオン交換率はpHの増加とともに徐々に増加した。しかしながら, 増加の挙動はアンモニア添加時の場合(図2-1(a))と比べて大きく異なった。一方, 残存Naイオン量はpH=6付近まで徐々に増加し, それ以上のpHで急激に増加した。触媒活性はpHの増加とともに増加し, pH=6付近で最大を示した後, 急激に減少した。この場合も低pH域での活性の増加は銅イオン担持量の増加によるものであろう。一方, 高pH域では銅イオン交換率が増加するにもかかわらず, 活性は低下した。この活性の低下は銅イオンの担持状態の変化あるいはナトリウムイオンの阻害によるものかもしれない。

アンモニア以外の塩基性化合物添加系の触媒活性を表2-1に合わせて示した。アンモニアとMg(OH)<sub>2</sub>添加を除いて, 他の塩基性化合物を添加すると無添加の時よりも活性が低下した。ゼオライトに吸着したアンモニアは573-773 Kで脱離することはよく知られている<sup>11, 12)</sup>。773 Kでの反応時にはアンモニアはゼオライト中には存在しないが, 他のアルカリ金属, アルカリ土類金属イオンはゼオライト中に残存するため, これらの添加系では活性が低下していると考えられる。従って, 活性向上を計るため銅イオンをゼオライト中に過剰に担持するにはアンモニア水によるpH制御が最も適していることがわかった。

### 2・3・3 ZSM-5ゼオライトでの銅イオン交換機構

まず, <sup>29</sup>Siおよび<sup>27</sup>Al MASNMRによって本研究に用いたZSM-5ゼオライトの組成を決定した。図2-4にZSM-5ゼオライトの<sup>29</sup>Si MASNMR(図2-4a)と<sup>27</sup>Al MASNMR(図2-4b)スペクトルを示した。MASNMRではSiの周りに存在するAlの数によって化学シフトが変化することが知

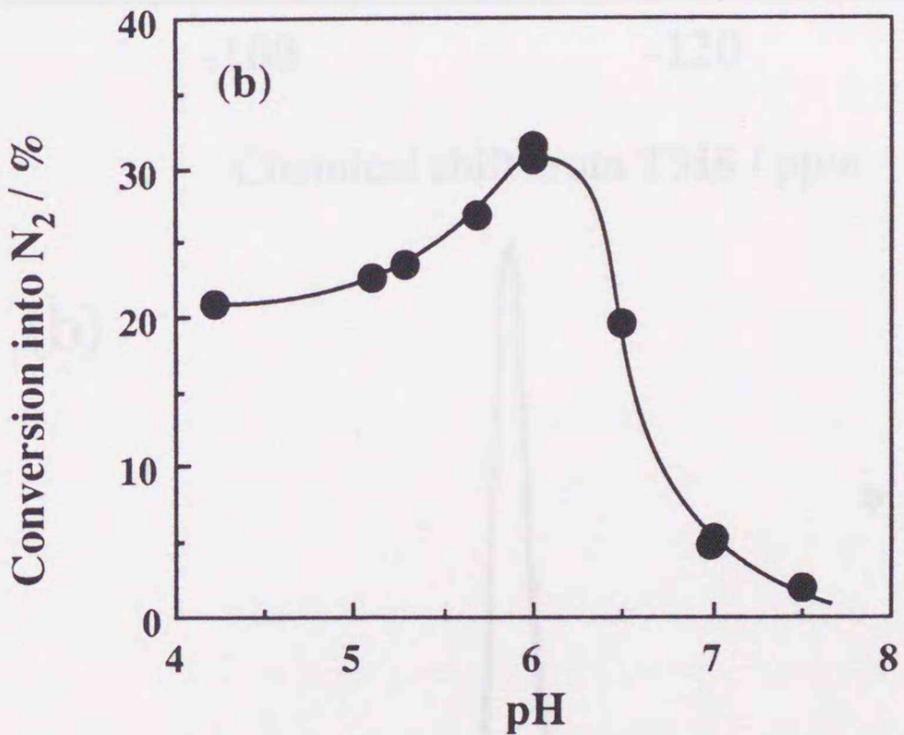
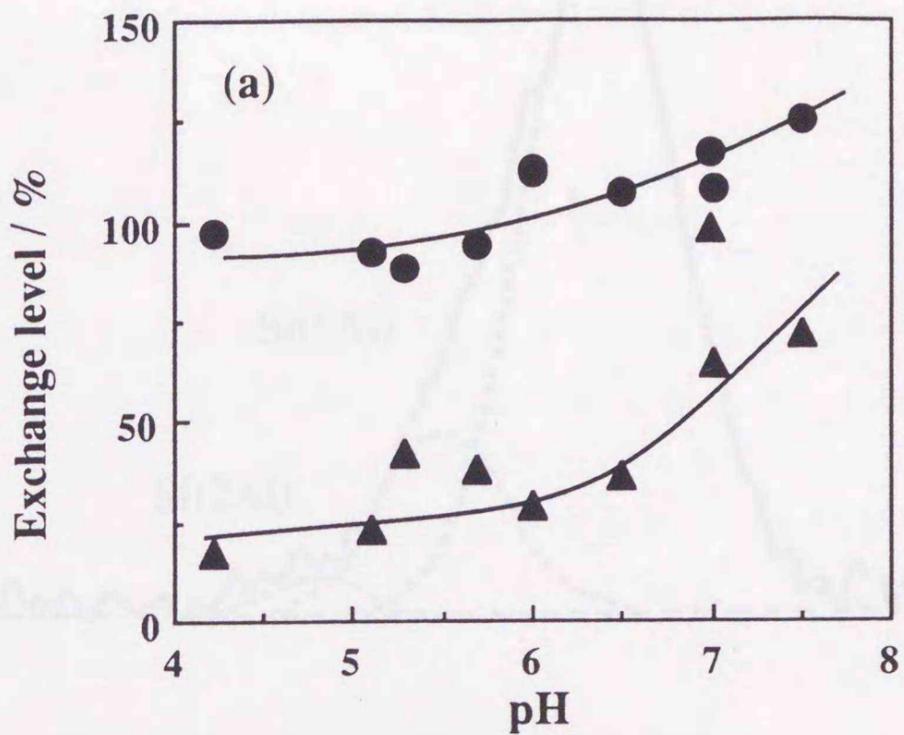


Fig. 2-3 Exchange level of (a) copper ion (●) and sodium ion (▲) and (b) its catalytic activity as a function of pH of aqueous copper (II) nitrate solution.

The pH was varied by the addition of NaOH. The conditions for ion-exchange except of pH and the catalytic activities were the same as Fig. 2-1.

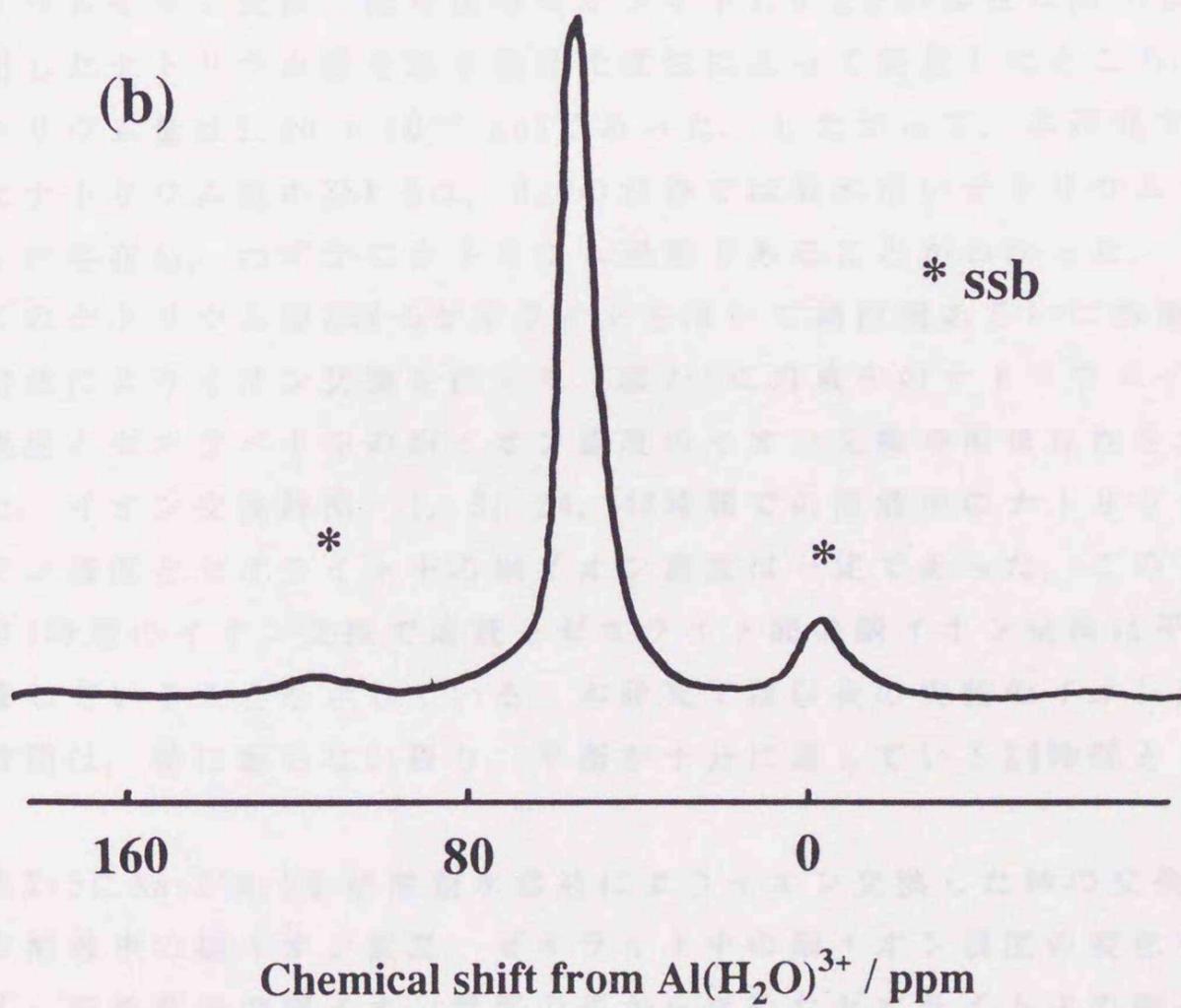
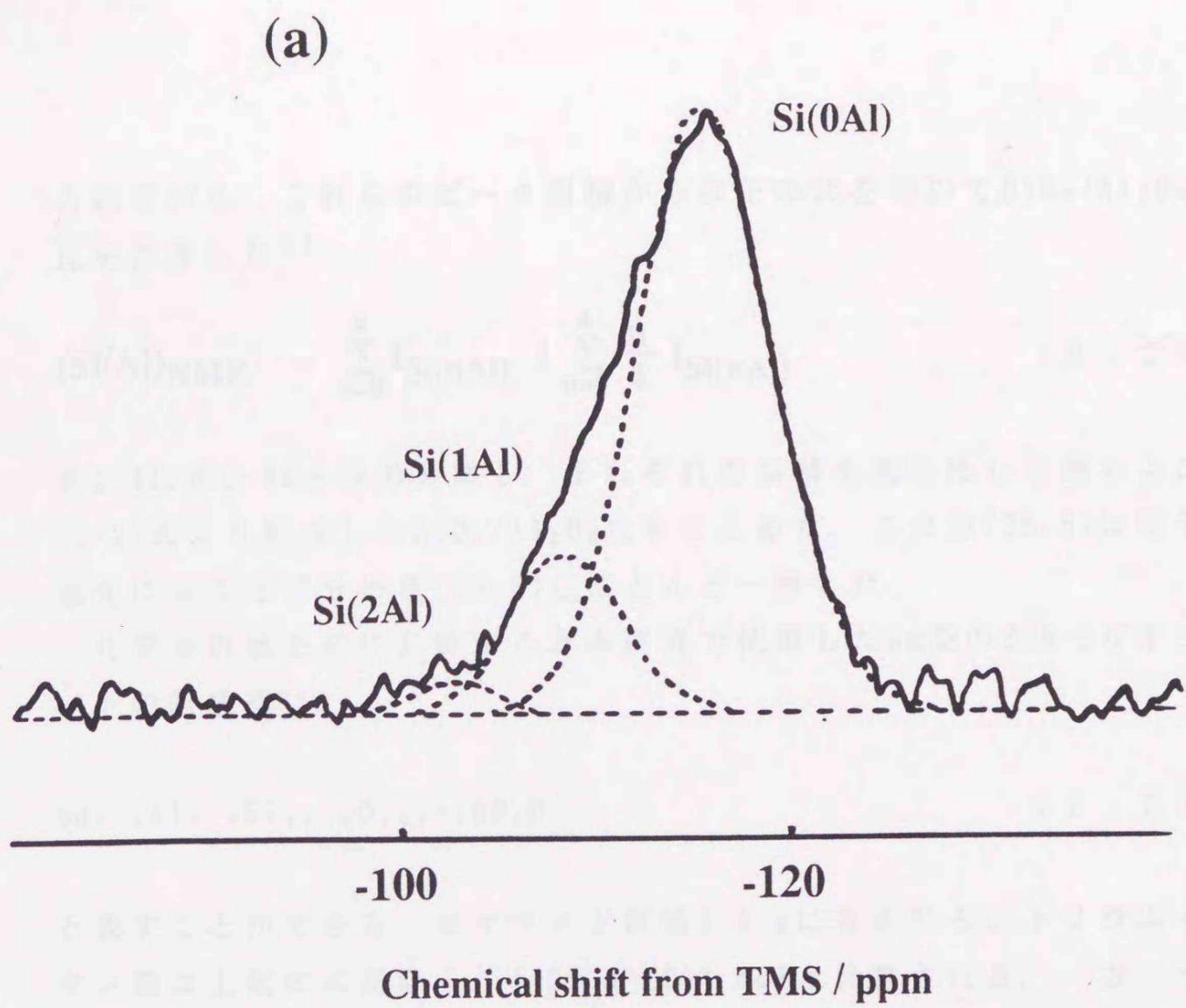


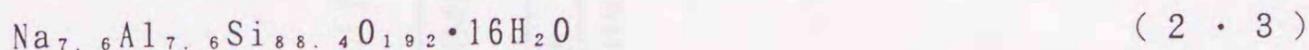
Fig. 2-4  $^{29}\text{Si}$ (a) and  $^{27}\text{Al}$ (b) MASNMR spectra of the MFI zeolite.

られている。これらのピーク面積から以下の式を用いて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を計算した<sup>13)</sup>。

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (2 \cdot 2)$$

表2-4に図2-4aを波形分離し、それぞれの面積を規格化した値および(2・2)式より計算した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比をまとめた。この値(25.5)は原子吸光による化学分析値(23.3)とほとんど一致した。

化学分析値を基に計算すると本研究で使用したNa型のZSM-5ゼオライトの組成式は、



と表すことができる。ゼオライト試料1.0 gに含まれるナトリウムイオン量は上記の式量から、 $1.22 \times 10^{-3}$  molと計算される。一方、ナトリウムイオン交換、洗浄後のゼオライト1.0 gをHF溶液に溶かして、溶出したナトリウム量を原子吸光光度法によって定量したところ、ナトリウム量は $1.40 \times 10^{-3}$  molであった。したがって、本研究で用いたナトリウム型のZSM-5は、 $\text{H}_2\text{O}$ の洗浄では取れないナトリウムイオンが存在し、わずかにナトリウム過剰であることがわかった。

このナトリウム型ZSM-5ゼオライトを用いて硝酸銅あるいは酢酸銅水溶液によりイオン交換を行った。図2-5に溶液中のナトリウムイオン濃度とゼオライト中の銅イオン濃度のイオン交換時間依存性を示した。イオン交換時間、1, 5, 24, 48時間での溶液中のナトリウムイオン濃度とゼオライト中の銅イオン濃度は一定であった。このことは1時間のイオン交換で溶液-ゼオライト間の銅イオン交換は平衡に達していることを示している。本研究では以後の実験のイオン交換時間は、特に断らない限り、平衡が十分に達している24時間とした。

表2-5にNa-ZSM-5を硝酸銅水溶液によりイオン交換した時の交換前後の溶液中の銅イオン濃度、ゼオライト中の銅イオン濃度の変化を示す。交換前後の銅イオン濃度の差から求めたゼオライト中の銅イオン濃度と調製後のゼオライトをHF水溶液で溶かして測定した銅イ

Table 2-4.  $^{29}\text{Si}$  MASNMR peak area ratio and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of MFI zeolite.

Normalized peak area				(Si/Al <sub>2</sub> ) <sup>NMR</sup> <sup>a)</sup>	(Si/Al <sub>2</sub> ) <sup>chem</sup> <sup>b)</sup>
Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
-	-	5.5	20.9	73.6	23.3

a) Si/Al<sub>2</sub> atomic ratio of the MFI zeolitic framework determined from the  $^{29}\text{Si}$  MASNMR spectrum.

b) Obtained by the chemical analysis.

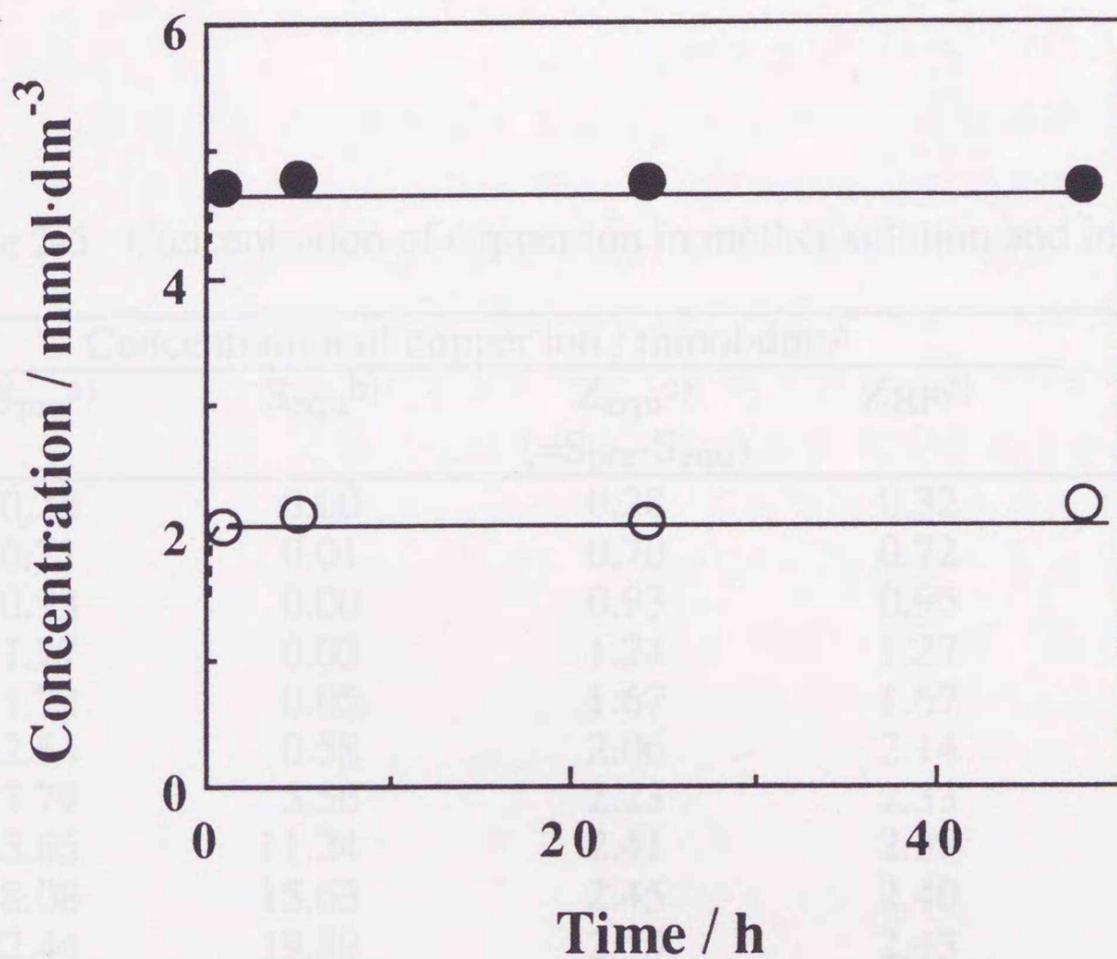


Fig. 2-5 Time course of ion-exchange using aqueous copper ( II ) acetate solution. The ion-exchange was carried out at room temperature.

●, the amounts of sodium ion released from Na-MFI.  
○, decrement in concentration of copper ion in copper acetate solution.

Table 2-5. Concentration of copper ion in mother solution and in zeolite.

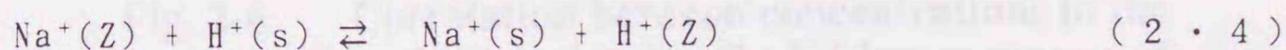
Concentration of copper ion / mmol·dm <sup>-3</sup>				
S <sub>pre</sub> <sup>a)</sup>	S <sub>equ</sub> <sup>b)</sup>	Z <sub>equ</sub> <sup>c)</sup> (=S <sub>pre</sub> -S <sub>equ</sub> )	Z <sub>HF</sub> <sup>d)</sup>	Z <sub>equ</sub> -Z <sub>HF</sub>
0.28	0.00	0.28	0.32	-0.04
0.71	0.01	0.70	0.72	-0.02
0.93	0.00	0.93	0.95	-0.02
1.27	0.03	1.24	1.27	-0.03
1.72	0.05	1.67	1.67	0.00
2.64	0.58	2.06	2.14	-0.08
7.79	5.56	2.23	2.33	-0.10
13.65	11.24	2.41	2.39	0.02
18.08	15.63	2.45	2.40	0.05
22.44	19.89	2.55	2.43	0.12
26.56	24.32	2.24	2.46	0.22

a) Concentration of copper ion in the copper acetate solution before ion exchange. b) Concentration of copper ion in the copper acetate solution after ion exchange. c) Concentration of copper ion exchanged into zeolite, estimated by S<sub>pre</sub>-S<sub>equ</sub>. d) Concentration of copper ion estimated after the zeolite was solved in HF solution.

オン濃度とよく一致していることを確認した(表2-5)。同様な測定をナトリウムイオンについても行い、よく一致していることを確認した。

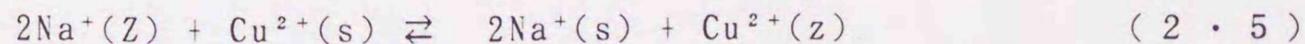
図2-6にゼオライト中の銅イオン濃度と溶液中の銅イオンの平衡濃度との関係を示す。硫酸銅水溶液を用いた実験結果は硝酸銅水溶液を用いた実験結果とほとんど同じであるのでここでは省く。2 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ までの低濃度付近では硝酸銅水溶液、酢酸銅水溶液ともにほとんど全量ゼオライト中に担持されることがわかった。この結果はZSM-5ゼオライト中のイオン交換サイトと銅イオンが強い親和性を持つことを示唆する。2 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ 以上では交換挙動は硝酸塩水溶液と酢酸塩水溶液では異なった。硝酸銅による交換では溶液濃度を増しても銅イオン交換率は約100%(2.44 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ )で頭打ちになるが、酢酸銅による交換では交換溶液の銅イオン濃度を増せば、担持されにくくはなるものの、銅イオン交換率は137%まで増加した。

図2-7にNa-ZSM-5から放出されたナトリウム量とゼオライト中に交換された銅イオン量の関係を示した。脱イオン水中にNa-ZSM-5を投入したとき、僅かのナトリウムイオンがゼオライトから溶出した。これは以下の式に従って、ゼオライト中のナトリウムイオンと水溶液中のプロトンがイオン交換したと考えられる。



(Z:ゼオライト, s:水溶液中を表す。)

溶液中の銅イオンの減少量が2.4 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$  (イオン交換率で約100%に相当する)に達するまで、溶液中に溶出したナトリウムイオンの濃度は直線的に増加した。硝酸銅水溶液あるいは硫酸銅水溶液を用いた場合、直線の傾きは2.0であったので、2個のナトリウムイオンと1個の銅イオンが以下の式に従って交換していると考えられる。



一方、酢酸銅水溶液の場合、その傾きは1.7であった。この場合、交換された銅イオン量が2.4 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ に達した時にほとんどのナトリ

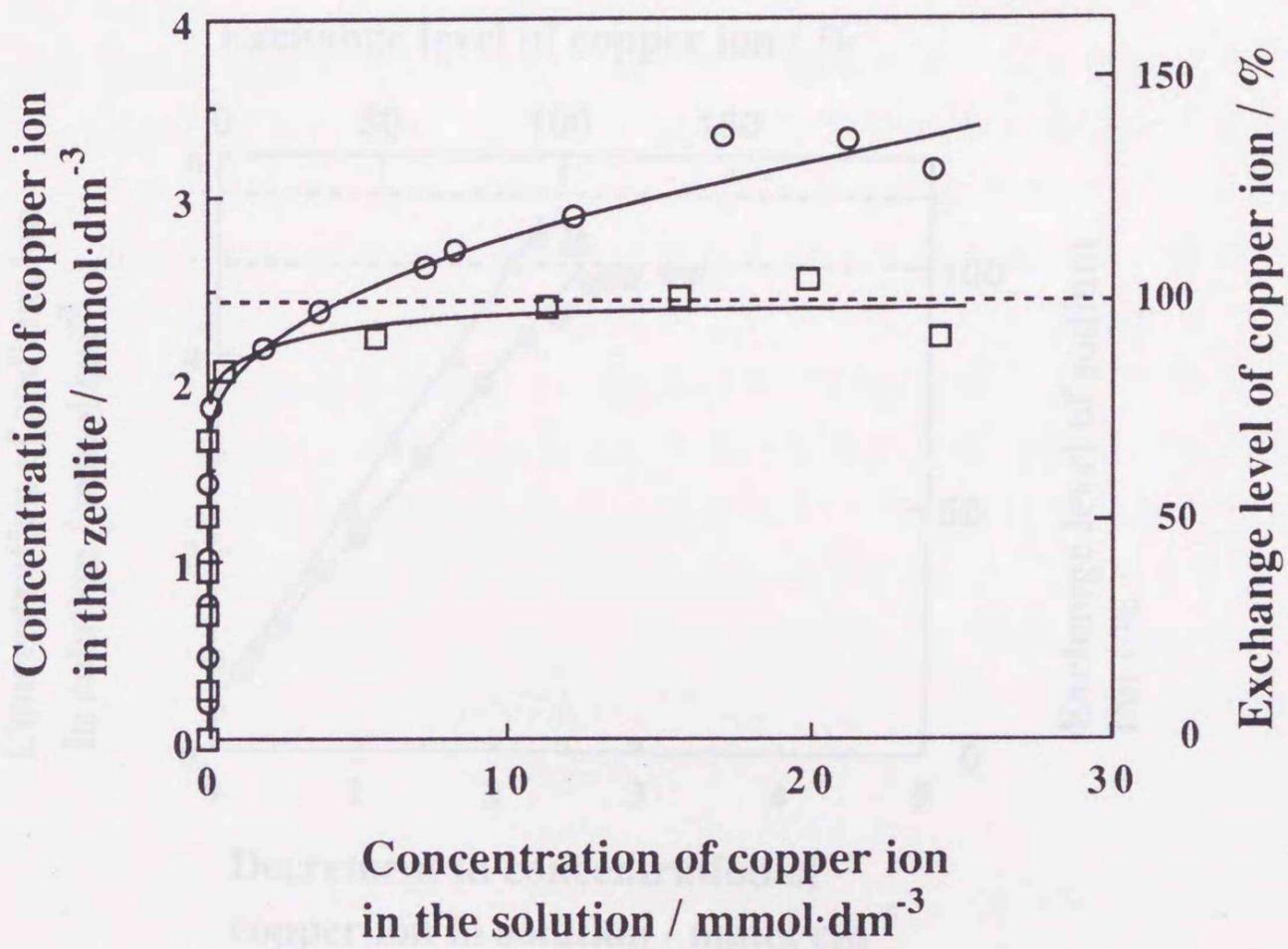


Fig. 2-6 Correlation between concentrations in the zeolite and in the solution for Cu-Na ion exchange of MFI zeolite.

O, copper acetate; □, copper nitrate.

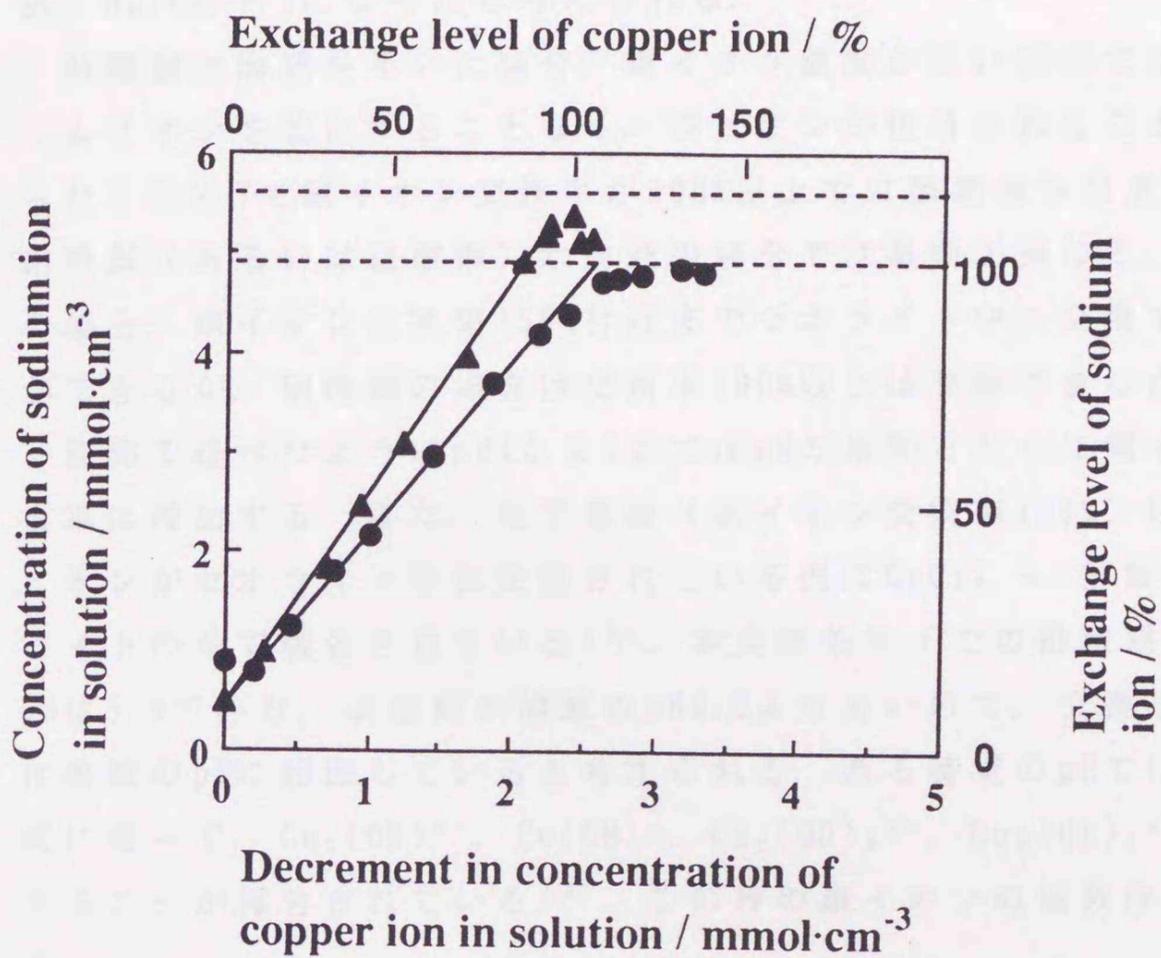
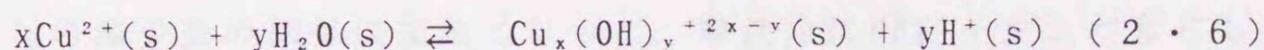


Fig. 2-7 Correlation between the amounts of sodium ion released from Na-MFI and copper ion loaded on the zeolite. ●, copper acetate ; ▲, copper nitrate.

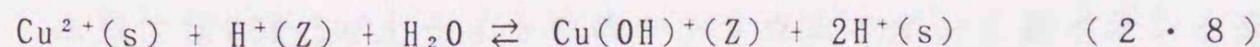
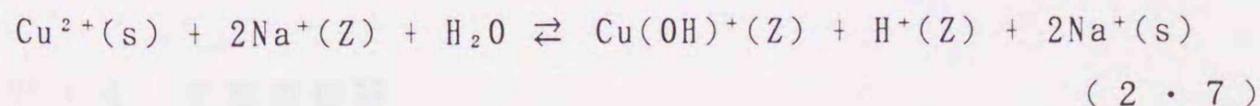
ウムイオンがゼオライトから溶出した。即ち、Na基準の交換率が100%になった時にCu基準の交換率も100%に達した。式(2.4)でゼオライト中に交換担持された $H^+(Z)$ が再び銅イオンとの交換に関与するため、 $Na/Cu=1.7$ になったと考えられる。

酢酸銅水溶液を用いた場合、銅イオン濃度が高い領域ではナトリウムイオンを放出することなく、銅イオンが担持されることがわかった。図2-7で銅イオン交換率が100%以上では酢酸銅水溶液の場合と硝酸銅（あるいは硫酸銅）水溶液の場合では挙動が異なる。酢酸銅の場合、銅イオン交換率150%付近までゼオライト中に交換することができるが、硝酸銅の場合は交換率100%以上は交換できなかった。

前節で述べたようにpH4から9まではpHの増加とともに銅イオン交換率は増加する。また、化学量論（銅イオン交換率100%）以上の銅イオンがゼオライト中に交換されている例は $CuCl_2 +$  酢酸とYゼオライトの系で報告されている<sup>14)</sup>。本実験条件下での酢酸銅水溶液のpHは5.9であり、硝酸銅水溶液のpH4.2より高いので、交換挙動の差は溶液のpHに起因していると考えられる。ある特定のpHでは以下の式に従って、 $Cu_2(OH)^{3+}$ 、 $Cu(OH)^+$ 、 $Cu_2(OH)_2^{2+}$ 、 $Cu_3(OH)_2^{4+}$ が生成することが報告されている<sup>15)</sup>。この時の銅イオンの価数は2価である。



このような $H_2O$ と多価のカチオンから水酸化物とプロトンを得る反応はUytterhoeven<sup>14, 16)</sup>らによっても報告されている。図2-6および図2-7と以上の結果からZSM-5の銅イオンの交換機構は以下の反応によって進行していると推測した。

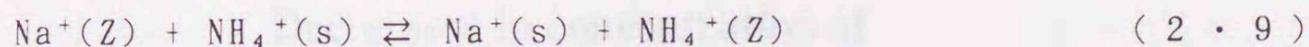


100%あるいはそれ以下の交換率では式(2.7)に従って銅イオン1個と

2個のナトリウムイオンとが交換する。この時、 $H_2O$ の分解もともな  
って、ゼオライト中に $Cu(OH)^+$ と $H^+$ が交換される。酢酸銅水溶液中で  
は式(2.4)に従って生成した $H^+$ の一部も式(2.7)に寄与する。式(2.8)  
の反応は銅イオン交換率100%以上で起こる。ここではナトリウムイ  
オンを放出せずに銅イオンが担持される。硝酸銅水溶液や硫酸銅水  
溶液などpHが低い場合、すなわち $H^+$ 濃度が高い場合は式(2.8)の反応  
は進行しない。

以上の結果から化学量論以上の銅イオンの担持は $Cu(OH)^+$ と $H^+$ の交  
換によって生じると結論される。

最後に、図2-7と類似の実験をアンモニア添加系でも行った。その  
結果を図2-8に示す。アンモニア無添加系と同様に交換母液中に銅イ  
オンが存在しない状態(銅イオンの減少量=0)でもナトリウムイオ  
ンが溶出した。その量はアンモニア無添加系に比べて若干多い。ZS  
M-5の場合、 $Na^+$ より $NH_4^+$ の方が交換されやすいことは既に報告され  
ている<sup>4)</sup>。よって、ここでは式(2.4)の他に以下の式に従ってナトリ  
ウムイオンが放出されると考えられる。



アンモニアを添加した系では溶出ナトリウム濃度と溶液中の銅イオ  
ンの減少量の関係は曲線になった。溶液中に $NH_4^+$ イオンが存在して  
いるので平衡関係はさらに複雑になっているが、本質的には式(2.7)  
および式(2.8)で交換が進行しているものと考えられる。

図2-8よりアンモニア添加系では容易に全量の銅イオンを交換する  
ことができる。これはアンモニア添加によって溶液中の $OH^-$ 濃度が増  
加し、式(2.8)の平衡を右に偏らせるためと考えられる。

## 2.4 本章の総括

本章ではZSM-5ゼオライト中のナトリウムイオンと銅イオンを交換  
する方法および交換機構について検討し、以下の知見を得た。

(1) 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

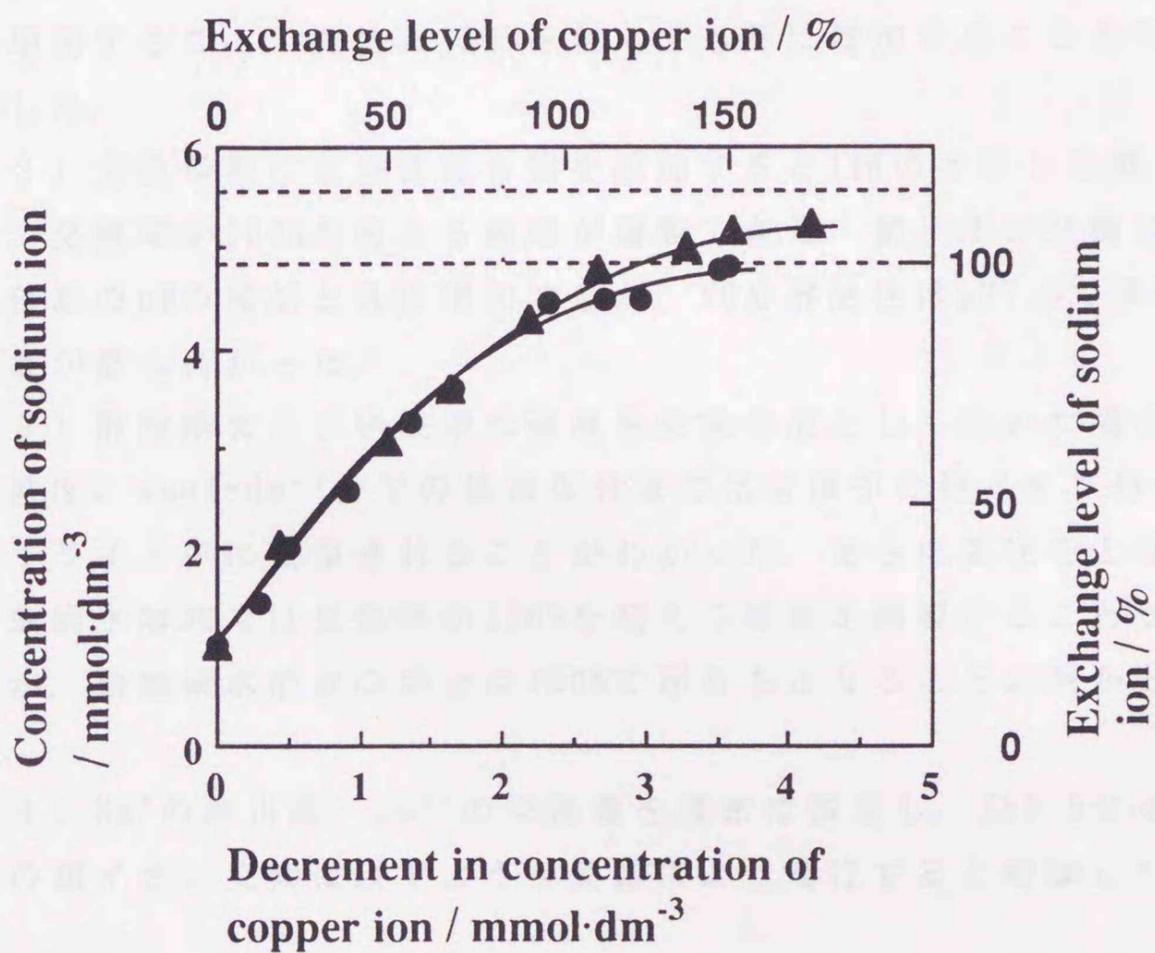


Fig. 2-8 Correlation between the amounts of sodium ion released from Na-MFI and copper ion loaded on the zeolite.  $\text{NH}_4\text{OH}$  was added to the solution until pH was 7.5. The ion-exchange was performed at room temperature.

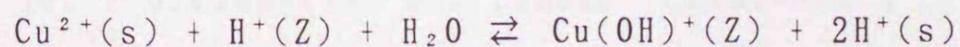
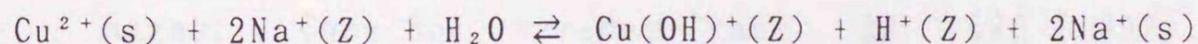
●, copper acetate +  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; ▲, copper nitrate +  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

行くと銅イオン交換率が100%を超える触媒が調製できた。繰り返し交換法は酢酸銅水溶液を用いた場合に有効であったが、硝酸銅水溶液の場合はそれほど効果がなかった。また、繰り返しイオン交換で調製した銅イオン交換ZSM-5触媒のNO分解活性は交換率の増加とともに増加すること、交換率100%を超えても更に増加することを明らかにした。

(2) 交換母液に塩基性化合物を添加すると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た。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で調製した触媒が最も高かった。

(3) 酢酸銅および硝酸銅水溶液を交換母液として用いた場合、溶液濃度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ までの低濃度付近では溶液中の銅イオンの全量がゼオライト中に交換されることがわかった。さらに濃度を上げると酢酸銅水溶液では交換率が100%を超える触媒を調製することができるが、硝酸銅水溶液の場合は100%で頭打ちとなることが明らかとなった。

(4)  $\text{Na}^+$ の溶出量、 $\text{Cu}^{2+}$ の交換量を精密に測定し、ZSM-5ゼオライトの銅イオン交換は以下のような反応により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)

本反応の進行は溶液のpHによって大きく影響され、pHが低い場合は、下の式は進行しない。

参考文献

- 1) R. P. Townsend, "New Developments in Zeolite Science and Technology", eds. by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward (Kodansha, Tokyo, 1983) p. 273.
- 2) H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.*, 70, 1158 (1966); 72, 4086 (1968).
- 3) P. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", (Wiley-Interscience, 1974) p. 529.
- 4) P. Chu, F. G. Dwyer, *ACS Symp. Ser.*, 218, 59 (1983).
- 5) E. E. Miro, E. A. Lombardo, J. O. Petunchi, *J. Catal.*, 104, 176 (1987).
- 6) T. Seiyama, T. Arakawa, T. Matsuda, Y. Takita, N. Yamazoe, *J. Catal.*, 48, 1 (1977).
- 7) 笠岡成光, 笹岡英司, 白神隆, 小野泰貴, *日本化学会誌*, 1978, 438.
- 8) 尾崎 萃, "触媒調製化学" (講談社サイエンティフィック、東京, 1980) p. 67.
- 9) Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, M. Nagao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 1583 (1992).
- 10) F. G. Ciapetta, C. J. Plank, "Catalysis I", ed. by P. H. Emmett, (Peinhold Publishing, New York, 1954), p. 315.
- 11) C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Miwa, Y. Murakami, *J. Catal.*, 85, 362 (1984).
- 12) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3735 (1986).
- 13) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.*, 95, 257 (1983).
- 14) R. A. Schoonheydt, L. J. Vondamme, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, 43, 292 (1976).
- 15) H. Otaki, *Inorg. Chem.*, 7, 1205 (1968).
- 16) P. A. Jacobs, W. Wilde, R. A. Schoonheydt, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 72, 1221 (1976).

### 第3章 銅イオン交換ゼオライト によるNOの接触分解

### 3・1 緒 言

#### 3・1・1 NO分解に対する既往の研究

第1章に示したように、NOは $N_2$ あるいは $O_2$ に比べて低温では熱力学的に不安定であり、1200 K以下では平衡は $O_2$ 存在下においてさえ、NO分解側に偏っている。すなわち、NOの直接分解反応( $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ )は熱力学的には1273 K以下で十分可能であり、排ガスからNOを除去するための最も簡便で、安価な理想的プロセスである。しかしながら、この反応に活性な触媒はこれまで見いだされていなかった。これは種々の金属、金属酸化物の分解活性が、NO分解によって生成した酸素、あるいは排ガス中に残存している酸素によって被毒されるためである。

したがって、これらの触媒を使用する際、表面に吸着した酸素を除去し活性を持続させるため、高温脱気処理や還元剤を必要とすることになる。このため、現時点では還元剤を用いる接触還元プロセスが次善の策として実用化されている。

最近、再びNO除去に対する関心が深まり、NO分解触媒が活発に研究されてきている。表3-1に最近報告されている接触分解触媒の活性を比較した<sup>1)</sup>。酸化物系では $Co_3O_4$ 系およびペロブスカイト酸化物系が有効である。前者の場合、Agの添加で分解活性が向上するばかりでなく、排ガス中に含まれる酸素の被毒を受けにくくなることが報告されている。一方、ペロブスカイトに関する研究において、現在ではY-Ba-Cu系ペロブスカイトがより高い活性を示すこと、更にその活性はMgOに担持されることによって向上することが知られている。 $Co_3O_4$ 、Ag- $Co_3O_4$ 、BaFeO<sub>3-x</sub>、YBaCuO/MgOについては1・4・3節を参照していただきたい。

Pt/ $Al_2O_3$ が高温で分解活性をもつことは以前から知られていたが、773 K程度で活性が低いのが欠点である。これらの酸化物、金属系触媒に対し、Cu-ZSM-5は773 Kという低温で、希薄なNOの分解に対し高い分解活性を示していることがわかる。773 Kでの活性の序列は、Cu-ZSM-5 >> Ag- $Co_3O_4$  > Pt/ $Al_2O_3$  > YBaCuO/MgOである。ただし、使用温度によってこの序列は変化する。

Table 3-1. Comparison of the conversions into N<sub>2</sub> of various catalysts for NO decomposition.

Catalyst	Weight /g	P <sub>NO</sub> /%	Flow rate /cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	Reaction temperature / K			
				773	873	973	1073
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	3.13	30	6.2	26	53	
Ag-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	3.13	30	30	41		
BaFeO <sub>3-x</sub>	3	3.13	30			5	18
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> /MgO	0.5	3.00	20	5	7	18	40
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	1	1.00	15			45	72
La <sub>1.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CuO <sub>4</sub>	1	3.13	30				40
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	3.13	30	12	33	56	
Cu-ZSM-5	1	0.23	30	39			

このように銅イオン交換ZSM-5ゼオライトが比較的低温で高い活性を示すことは明らかであるが、その活性の特徴についてはほとんど報告されていない。

### 3・1・2 本章の目的

第2章で述べたように繰り返しイオン交換あるいはアンモニア添加によるイオン交換すると、ゼオライト中に化学量論以上の銅イオンを交換担持することができた。本章ではこれまで報告されている触媒よりもさらに高活性な触媒を開発することを目的として、銅イオン交換ゼオライト、特に化学量論以上の銅イオンを交換した銅イオン交換ZSM-5ゼオライトのNO分解活性について検討を行った。また、その触媒のNO濃度、空間速度依存性及び共存ガスの影響についても検討した。さらに、ゼオライト構造と活性の関係から活性を決定する因子についても明らかにした。

### 3・2 実験方法

#### 3・2・1 触媒調製

母体ゼオライトには東ソー製のZSM-5ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.3$ )、モルデナイト (10.5, 18.9)、フェリエライト (12.3)、L (6.0) を用いた。試料はそれぞれMFI, MOR, FER, LTLと略す。触媒は繰り返しイオン交換法あるいはアンモニア添加によるイオン交換法により調製した。なお、イオン交換の詳細については第2章で述べたのでここでは割愛する。以後、試料はCu-MFI-112 (交換イオン-ゼオライト構造-交換率) と略記する。

### 3・2・2 NO分解反応試験

NO分解反応は常圧固定床流通式装置を用いて行った。反応前に触媒表面に付着している不純物を取り除くために、773 K、5時間、He気流中 ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) で前処理を行った。反応ガスとしてNO(0.2-2.0 vol%)+Heを用い、特に断らない限り、ガス流量  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  とした。反応温度は373-973 Kである。生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いた。カラムにはPorapak Q( $\text{N}_2\text{O}$ )とMolecular Sieve 5A ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , NO)を用いた。

### 3・2・3 TPD測定

TPD測定は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。通常のNO分解反応を行った後、触媒を323 KまでHe中で冷却し、60分間NO (2.05%) +Heを導入した。その後、再びHeガスを  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  で導入した。試料を毎分4.17 Kで973 Kまで昇温し、脱離ガスをガスクロマトグラフを用いて分析した。

## 3・3 結果と考察

### 3・3・1 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒のNO分解特性

化学量論 (銅イオン交換率100%以上) 以上の銅イオン交換率を持つ銅イオン交換ZSM-5ゼオライトのNO分解反応について評価した。図3-1にCu-MFI-112の723 KにおけるNO分解活性の経時変化を示した。NOの転化率および $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ への転化率は反応時間3時間まで徐々に増加し、その後一定となった。30時間連続使用しても活性に変化はなく、触媒の劣化は認められなかった。定常状態でNOの転化率、 $\text{N}_2$ および $\text{O}_2$ への転化率はそれぞれ95, 75, 55%であった。図でNOの転化率、 $\text{N}_2$ への転化率、 $\text{O}_2$ への転化率が一致していないのは未反応のNOと分解生成物の $\text{O}_2$ とが反応して $\text{NO}_2$ を生成するためであることをIRや質量

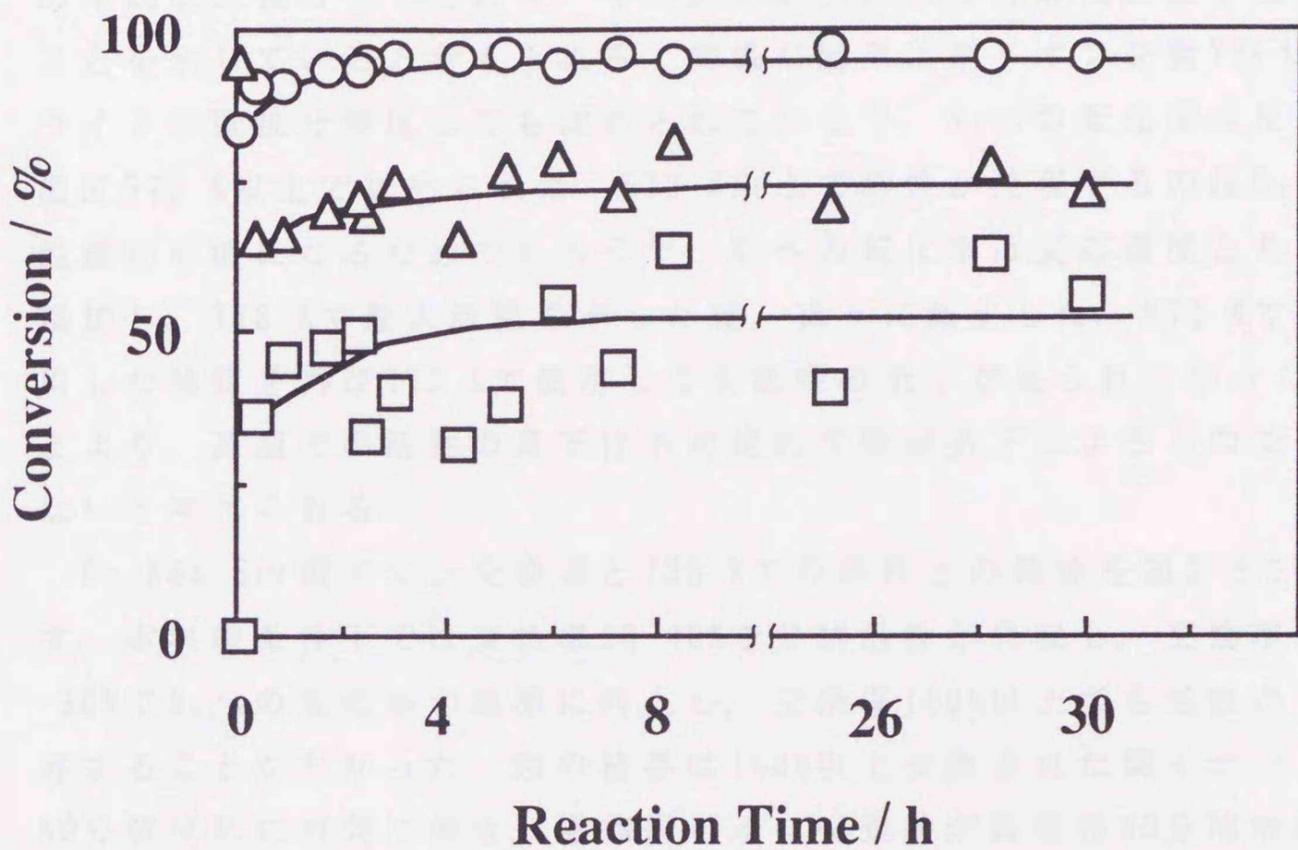


Fig. 3-1 Time course of NO decomposition over Cu-MFI-112 at  $4.0 \text{ g s cm}^{-3}$ ,  $P_{\text{NO}}=1.0\%$ , and temperature= $723 \text{ K}$ .  $\circ$ ,  $\Delta$ , and  $\square$  correspond to conversions of NO, into  $\text{N}_2$ , and  $\text{O}_2$ , respectively.

分析によって確認した。同様の結論はLiら<sup>2)</sup>によっても報告されている。

図3-2にCu-MFI-143上でのNOの分解反応の温度依存性を示す。623 K以下で少量のN<sub>2</sub>Oの生成が確認された。このことはN<sub>2</sub>OがNO分解反応の中間生成物の一つであり、その分解速度がNOの分解速度より速いことを示していると考えられる。同様な結果は銅イオン交換Y型ゼオライトの直接分解反応でも認められている<sup>3)</sup>。N<sub>2</sub>への転化率は反応温度573 K以上で認められた。573 K以上で活性が発現するのはO<sub>2</sub>の脱離が可能になるためであろう<sup>4)</sup>。N<sub>2</sub>への転化率は反応温度と共に増加し、773 Kで最大活性を示した後、徐々に減少した。973 Kで使用した触媒を再び773 Kで使用しても活性の低下が見られなかったことより、高温での活性の低下は不可逆的な触媒劣下によるものではないと考えられる。

Cu-ZSM-5の銅イオン交換率と723 Kでの活性との関係を図3-3に示す。本実験条件下では交換率30-40%で分解活性が発現し、交換率80-90%でN<sub>2</sub>への転化率が急激に向上し、交換率100%以上でも活性が上昇することがわかった。図の結果は100%以上交換された銅イオンもNO分解反応に有効に働き、過剰銅イオン交換法が高活性NO分解触媒を開発する上で、非常に有効な手段であることを示している。

### 3・3・2 NO分圧、接触時間依存性と共存ガスの影響

NOの転化率のNO分圧および接触時間依存性を図3-4に示した。触媒活性はNO分圧および接触時間の増加と共に増加した。接触時間4.0 g s cm<sup>-3</sup>ではNO濃度0.2-1.5%においてさえ転化率88-96%を示した。接触時間0.2 g s cm<sup>-3</sup>(GHSV=9000 h<sup>-1</sup>)でNO転化率40-60%、0.025 g s cm<sup>-3</sup>(GHSV=72000 h<sup>-1</sup>)で13-25%と接触時間を低下させても、かなり高い転化率が得られた。このように本触媒は他のNO分解触媒に比べて大きなGHSVでも高いNO分解率を示し、NO接触分解触媒として極めて優れた触媒であることがわかった。

図3-4をもとにNO分解反応(ここではN<sub>2</sub>への転化速度とする)のNO分圧に対する依存性を計算したところ、反応速度はNO分圧に対し

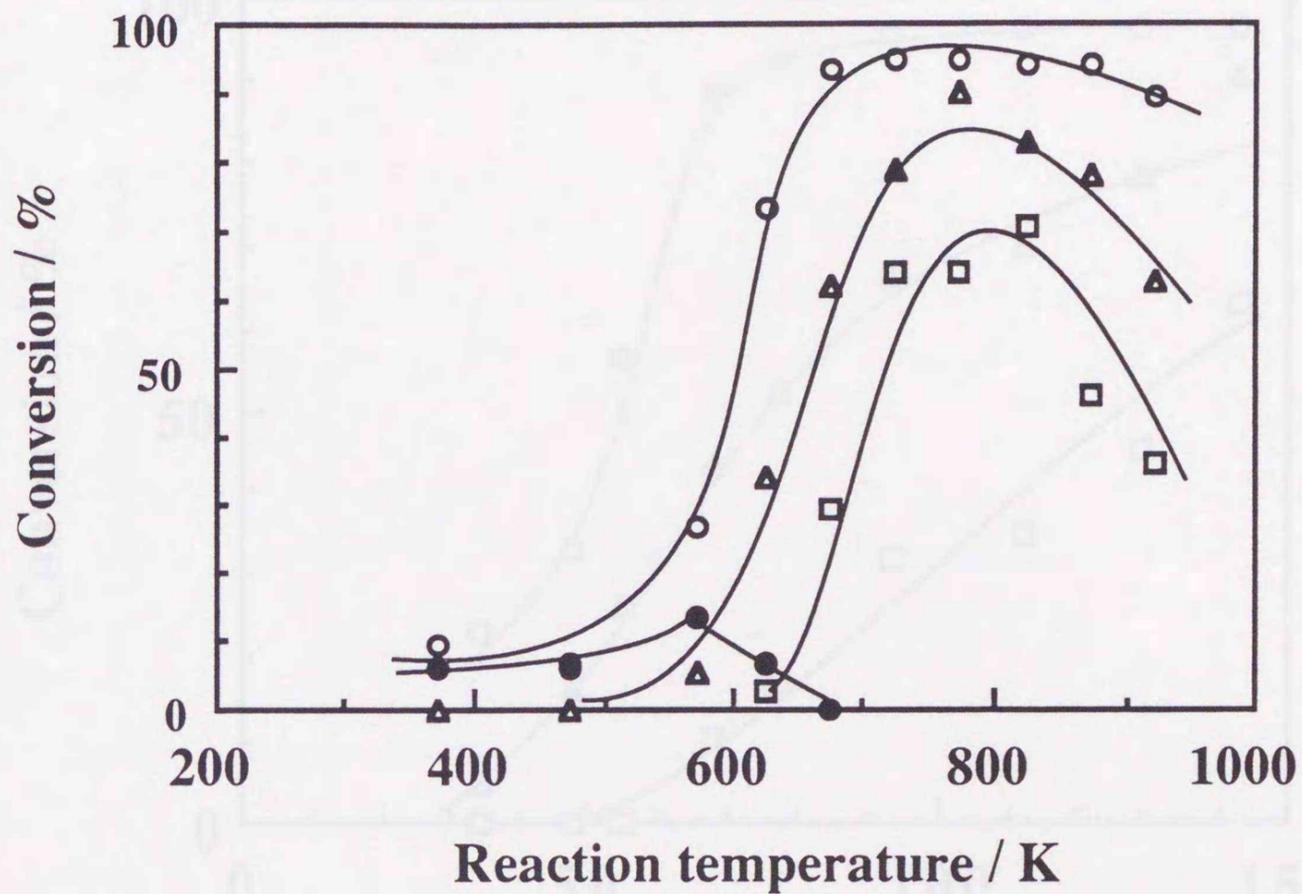


Fig. 3-2 Temperature dependence of conversion of NO (○) and into N<sub>2</sub> (△), O<sub>2</sub> (□), and N<sub>2</sub>O (●) over Cu-MFI-143 at 4.0 g s cm<sup>-3</sup> and P<sub>NO</sub>=1.0%.

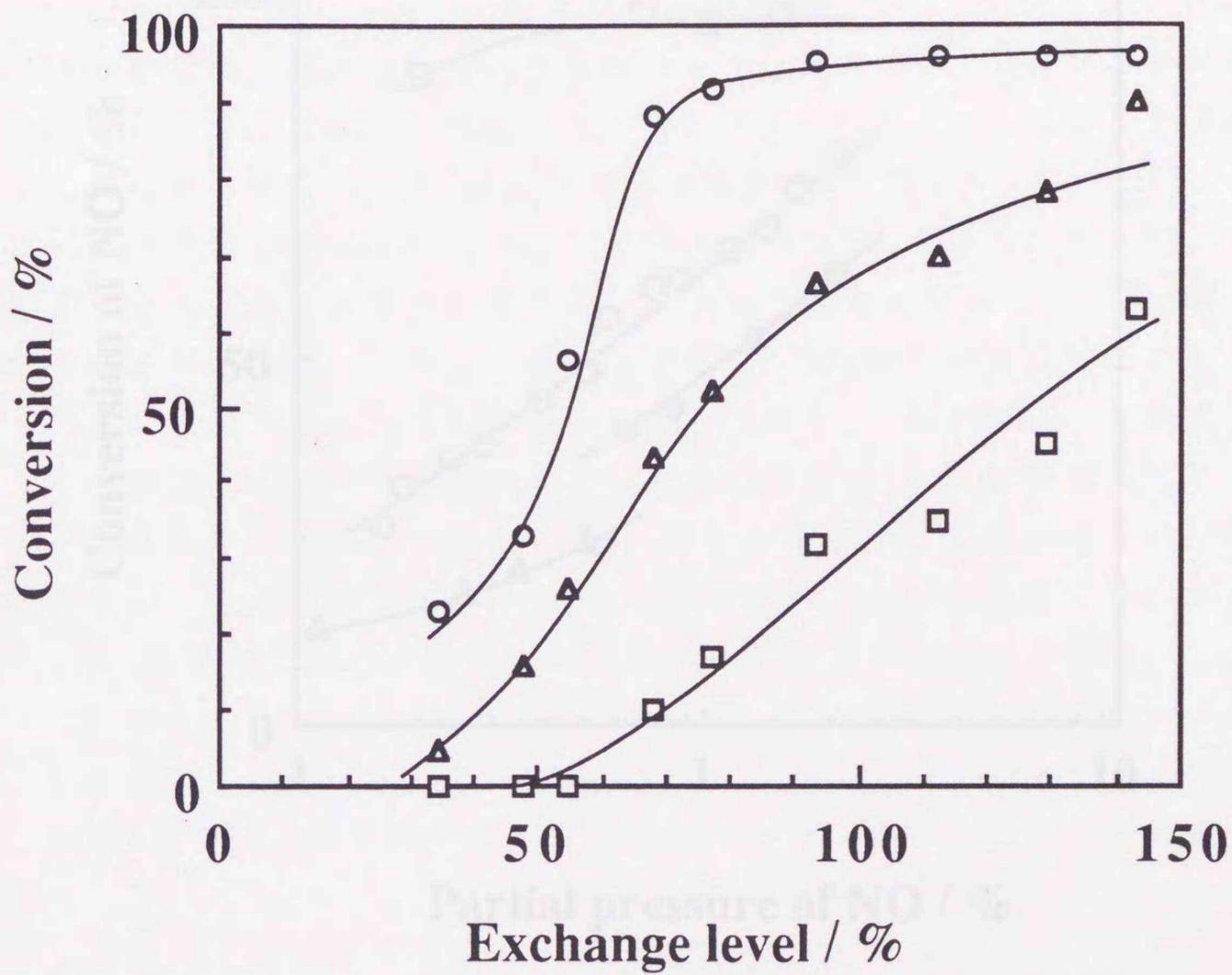


Fig. 3-3 Correlation between exchange levels of copper ions and the conversions of NO (○) and into N<sub>2</sub> (Δ) and O<sub>2</sub> (□). Temperature=723 K. W/F=4.0 g s cm<sup>-3</sup>. P<sub>NO</sub>=1.0%.

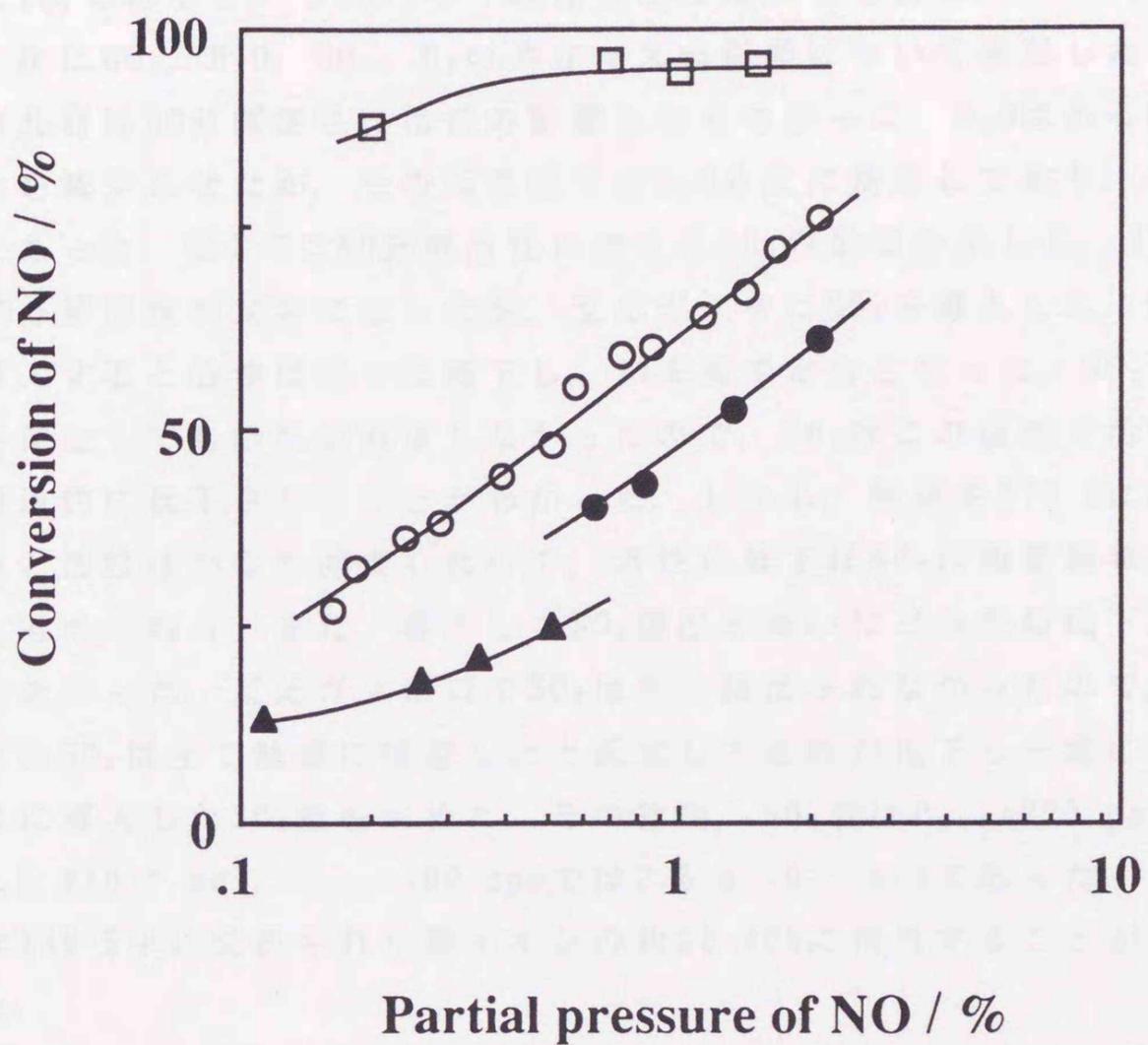


Fig. 3-4 Dependence of the degree of conversion of NO on partial pressure of NO and contact time. (□) 723 K and 4.0 g s cm<sup>-3</sup>. Catalyst; Cu-MFI-112. (○) 753 K and 1.0 g s cm<sup>-3</sup>, (●) 753 and 0.2, (▲) 753 and 0.025. Catalyst; Cu-MFI-122.

て1.2から1.5次に比例することがわかった。この値は転化率が非常に高いところで計算されているため正確ではないが、NO分圧に対して1次であるというHallら<sup>5)</sup>の報告とほぼ同じである。

次にCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の共存ガスの影響について検討した。CO<sub>2</sub>の共存はNO分解活性には何の影響も与えなかった。H<sub>2</sub>Oはある程度活性を減少させたが、その活性低下はH<sub>2</sub>O分圧に依存しており、可逆的であった。図3-5にNO分解活性に対するSO<sub>2</sub>の影響を示した。773 KでNO分解活性が定常になった後、反応ガス中にSO<sub>2</sub>を導入した。SO<sub>2</sub>を導入すると活性は徐々に低下し、1%未満で定常となった。SO<sub>2</sub>の導入を停止しても活性が回復しなかったため、SO<sub>2</sub>はこの温度で活性を不可逆的に低下させることがわかった。しかし、触媒を973 Kに昇温すると活性はかなり回復したため、活性の低下はSO<sub>2</sub>の吸着被毒によると考えられる。また、導入したSO<sub>2</sub>濃度が高いほど活性の低下速度は大きかった。反応ガス出口でSO<sub>2</sub>は全く検出されなかったため、導入したSO<sub>2</sub>は全て触媒に吸着したと仮定して活性が低下し一定になるまでに導入したSO<sub>2</sub>量を求めた。その結果、SO<sub>2</sub>量は $P_{SO_2}=220$  ppmでは $3.5 \times 10^{-4}$  mol,  $P_{SO_2}=100$  ppmでは $2.6 \times 10^{-4}$  molであった。この量はZSM-5中に交換された銅イオンの約30-40%に相当することがわかった。

最後に、酸素の存在下でのNO分解特性について検討した。Cu-MFI-89, Cu-MFI-122の触媒活性に対する酸素の影響を図3-6に示した。両者の触媒活性は酸素非共存下ではそれほど大きな差はないが、酸素共存下では大きく異なっていた。Cu-MFI-89では3 vol%の酸素の添加によってNO( $P_{NO}=5000$  ppm)の最大転化率は47%から5%へ大きく減少した。一方、Cu-MFI-122では、8 vol%の酸素を添加してもNOの転化率は55%から40%にわずかに低下したにすぎなかった。いずれの場合も触媒活性の経時劣化は認められなかった。このように交換率の増加は活性を向上させるだけでなく、耐酸素性も改善することがわかった。これに対し、NO濃度が1000 ppmまで低下するとCu-MFI-150の活性(N<sub>2</sub>への転化率)は1%酸素の存在により23%から2%(773 K)まで低下した。このことは本触媒の耐酸素性がNO濃度に依存することを示している。

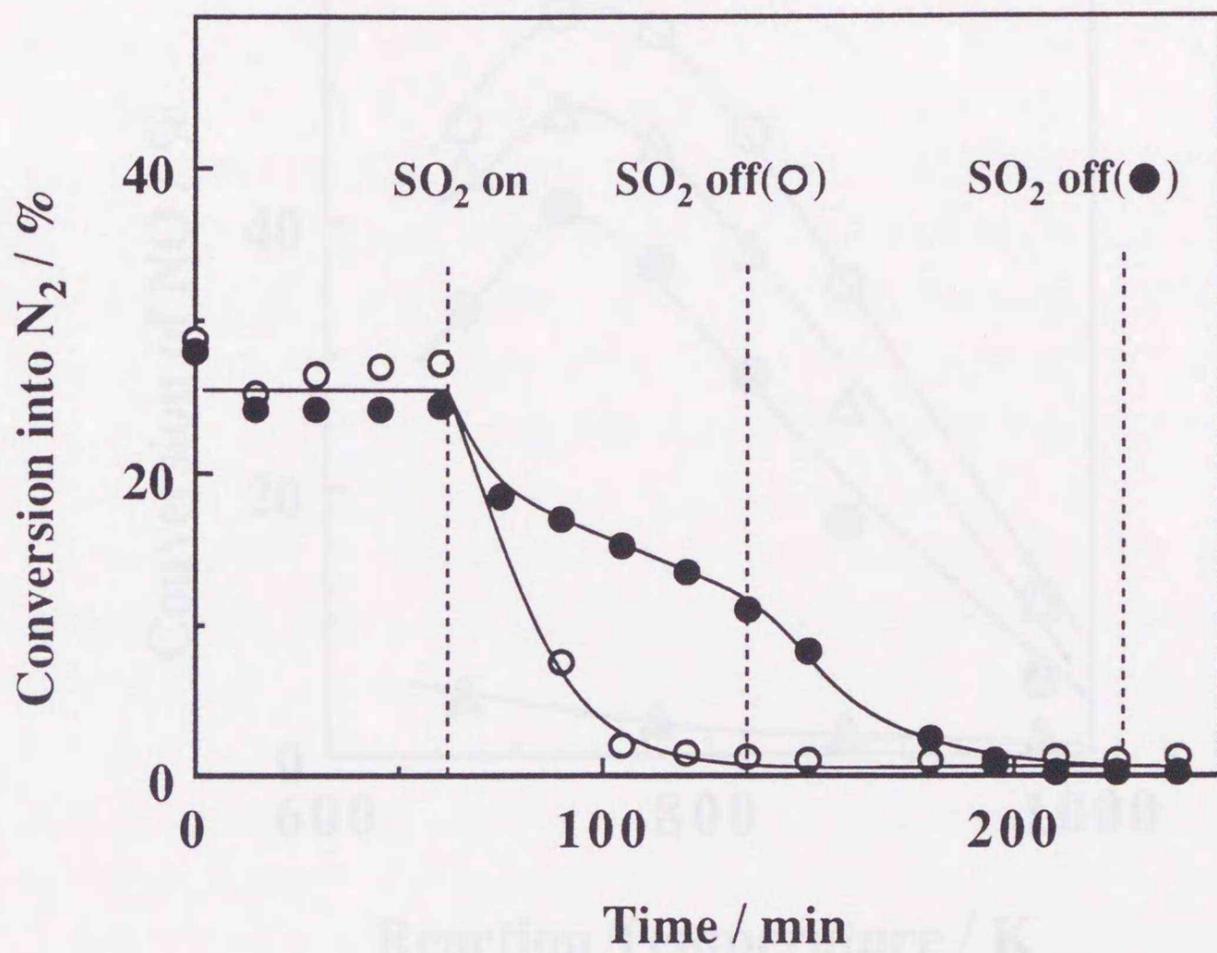


Fig. 3-5 Effect of SO<sub>2</sub> on the catalytic activities of Cu-MFI-149 at 773 K. (O) P<sub>NO</sub>=5200 ppm, P<sub>SO<sub>2</sub></sub>=220 ppm, W/F=0.1 g s cm<sup>-3</sup>. (●) P<sub>NO</sub>=5700 ppm, P<sub>SO<sub>2</sub></sub>=100 ppm, W/F=0.1 g s cm<sup>-3</sup>.

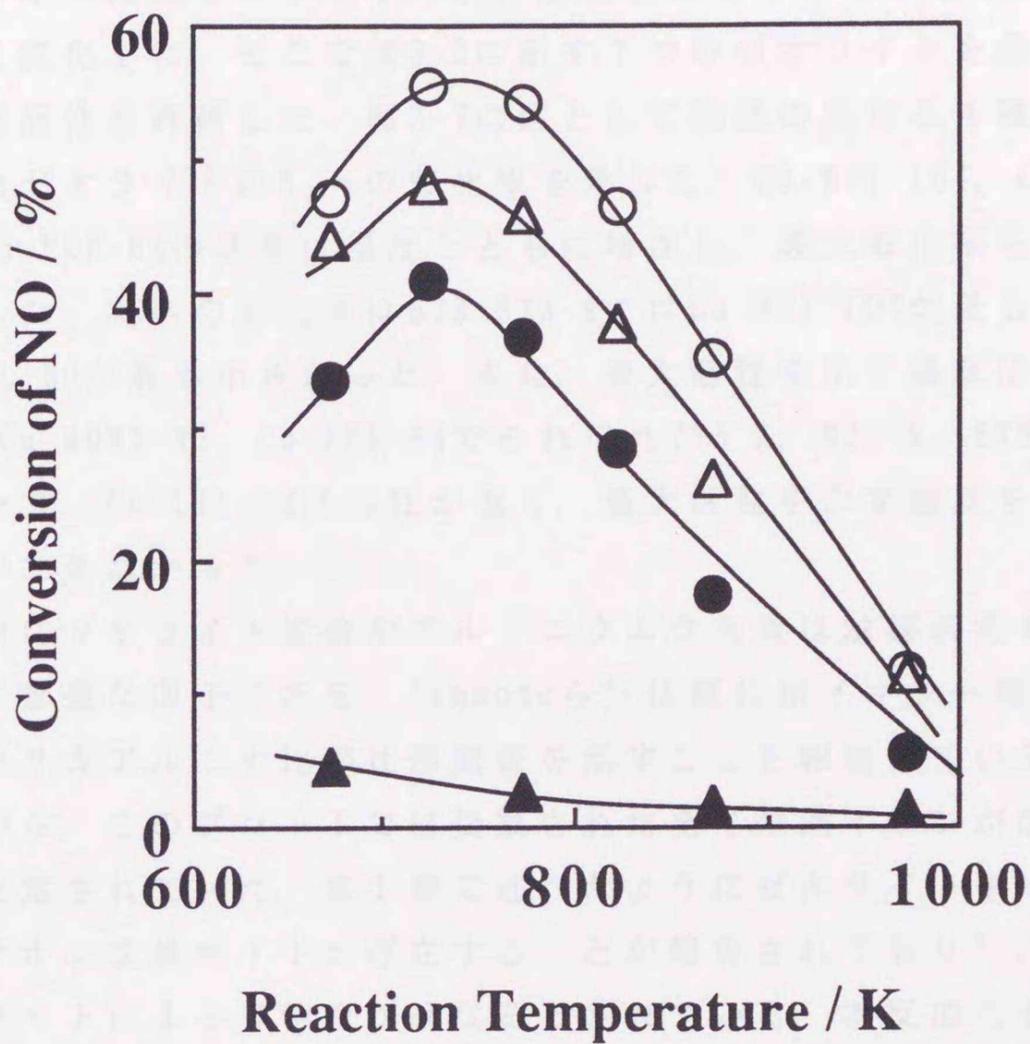


Fig. 3-6 Catalytic activities of Cu-MFI-122 and -89.

● and ○ corresponded to the activities of Cu-MFI-122 at PO<sub>2</sub> of 8 vol% and 0 vol%, respectively. ▲ and Δ corresponded to the activities of Cu-MFI-89 at PO<sub>2</sub> of 3 vol% and 0 vol%, respectively.

### 3・3・3 種々のゼオライト構造を持つゼオライトのNO分解活性

銅イオン交換ゼオライトのNO分解活性はゼオライト構造によって大きく変化した。そこで表3-2に示す7つのゼオライトを用いて、その触媒活性を評価した。図3-7に例として構造の異なる4種の銅イオン交換ゼオライトの $N_2$ への転化率を示した。Cu-MFI-104, Cu-MOR1-87, Cu-FER-64の活性は温度とともに増加し、最大転化率を示した後、減少した。 $N_2$ への転化率は673-873 KではCu-MFI-104が最も大きく、Cu-LTL-39が最も小さかった。また、最大活性を示す温度はCu-MFI-104, Cu-MOR1-87, Cu-FER-64でそれぞれ773 K, 823 K, 873 Kであった。一方、Cu-LTL-39は活性が低く、最大活性を示す温度を決定することができなかった。

一般にゼオライト構造やアルミニウム含有量は触媒活性を制御するのに重要な因子である。Iwamotoら<sup>6)</sup>は既に銅イオン一個当りの活性とシリカアルミナ比が比例関係を示すことを報告している。しかしながら、このプロットでは交換された全ての銅イオンが活性であると仮定されていた。第1章で述べたようにゼオライト中には複数のカチオン交換サイトが存在することが報告されており<sup>7)</sup>、一般に交換サイトによって特性が異なるとされている。本反応においても全ての銅イオンが活性点であるとは考えにくい。ここではNO吸着できる銅イオン量を定量して、有効な銅イオン一個当りの活性の変化を検討した。

後に述べる第5章の反応機構の検討において、MFIゼオライト中でCuイオンは大部分 $Cu^{2+}$ あるいは $Cu^+$ として存在し、この触媒上でNOは $Cu^{2+}$ 上に $NO^+$ として吸着すること、 $Cu^+$ には当初 $NO^-$ が吸着するが、 $NO^-$ は速やかに分解し、生成した酸素により $Cu^+$ が $Cu^{2+}$ に酸化され、結局 $Cu^{2+}$ に $NO^+$ が吸着して安定化すること(室温)、を明らかにした。これらの結果は $NO^+$ 種の定量分析を行なうことでNOの吸着に活性な銅イオン量を定量できることを示している。この量はゼオライト構造及びAl含有量と活性の関係を考えるためのよりよい因子となると考えられる。本研究ではTPD測定によりその量を求めた。

図3-8にCu-MFI-104のTPDスペクトルを示した。Cu-MFI-104では脱離種としてNO,  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$ が観察された。母体ゼオライト(Na-MFI

Table 3-2 Catalyst Information

Catalyst	Zeolite Structure	Al/(Si+Al)	Cu/Al
Cu-MFI-104	ZSM-5	0.076	0.52
Cu-MFI-95	ZSM-5	0.076	0.48
Cu-MFI-76	ZSM-5	0.076	0.38
Cu-MOR1-87	Mordenite	0.096	0.44
Cu-MOR2-72	Mordenite	0.160	0.36
Cu-FER-64	Ferrierite	0.138	0.32
Cu-LTL-39	L	0.250	0.20
Na-MFI-100	ZSM-5	0.076	-



Fig. 3-7 Temperature dependence of conversion of NO on Cu ion-exchanged zeolites at 1.0 g/cm<sup>3</sup> and PNO=2.05%. (○) Cu-MFI-104, (□) Cu-FER-76, (△) Cu-MOR1-87, (◇) Cu-LTL-39, (×) Na-MFI-100.

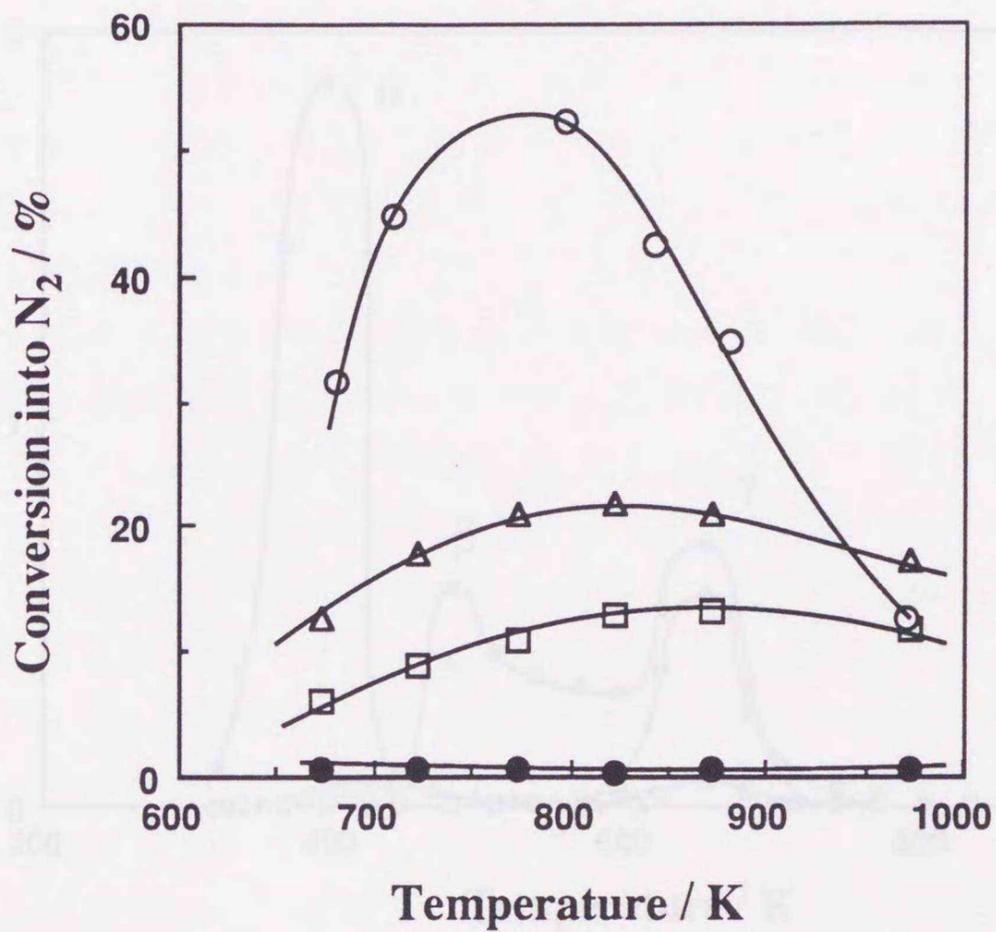


Fig. 3-7 Temperature dependence of conversion of N<sub>2</sub> over various copper ion-exchanged zeolites at 1.0 g s cm<sup>-3</sup> and P<sub>NO</sub>=2.05%. O; Cu-MFI-104, □; Cu-FER-76, Δ; Cu-MOR1-87, ●; Cu-LTL-39.

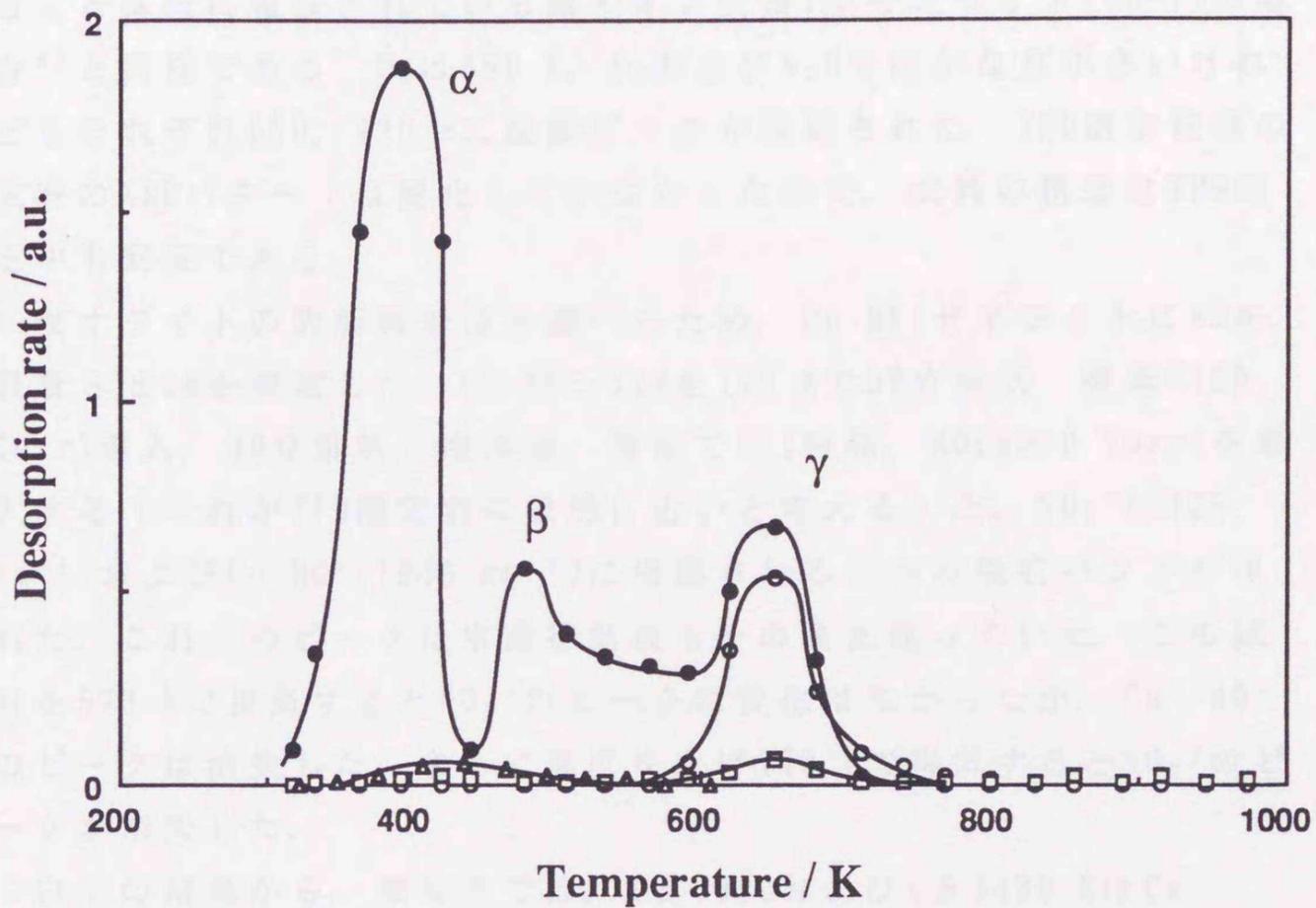


Fig. 3-8 TPD profile of NO adsorbed on Cu-MFI-104 at room temperature. ●, NO; ○, O<sub>2</sub>; □, N<sub>2</sub>; and △, N<sub>2</sub>O.

-100)を用いたNOのTPD実験ではこれらの脱離ピークは非常に小さく無視しうる量であったので、これらの脱離種のほとんどは銅イオンとなんらかの相互作用をしていたと考えられる。NOの脱離ピークは400( $\alpha$ ), 480( $\beta$ ), 650( $\gamma$ ) Kに現れた。3種の脱離ピークが存在することは既に報告されている銅イオン交換Y型ゼオライト(Cu-Y)の場合<sup>8)</sup>と同様である。O<sub>2</sub>は650 K, N<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>Oではかなり小さいけれどもそれぞれ650, 420 Kに脱離ピークが確認された。TPD測定前後の試料のXRDパターンは変化していなかったため、試料の構造はTPD測定中も安定である。

ゼオライトの表面吸着種を調べるため、Cu-MFIゼオライトにNOを吸着させIRを測定した。Cu-MFI-112を773 Kで30分排気、酸素(100 Torr)導入、30分排気、冷却後、室温で約1時間、NO(40.0 Torr)を導入する(これがTPD測定前の状態に近いと考える)と、NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(2125 cm<sup>-1</sup>)およびCu-NO<sup>+</sup>(1906 cm<sup>-1</sup>)に帰属される二つの吸収バンドが現れた。これらのピークは室温排気後もそのまま残っていた。この試料を573 Kで排気するとNO<sub>2</sub><sup>+</sup>のピークに変化はなかったが、Cu<sup>+</sup>-NO<sup>+</sup>のピークは消失した。さらに温度を上げ773 Kで排気するとNO<sub>2</sub><sup>+</sup>のピークが消失した。

以上の結果から、現時点では、( $\alpha$ )390および( $\beta$ )480 KはCu<sup>+</sup>-NO<sup>+</sup>であり、( $\gamma$ )650 KはNO<sub>2</sub>が分解して放出したNOによるものであると考えられる。

種々の構造および銅イオン交換率を持つゼオライトについてNOのTPD実験を行った。図3-9に結果のいくつかをまとめた。脱離量には差があるものの、どの銅イオン交換体でも380-400 Kに大きな脱離ピーク、480 K付近にショルダー及び650-680 Kに小さな脱離ピークが現れた。表3-3にNOの脱離ピーク( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )の温度と $\alpha$ と $\beta$ のピーク面積の和から求めたNO脱離量をまとめた。Cu-MFIの銅イオン交換率が異なる試料では交換率が増加するとNO脱離量は増加した。それ以外の試料では脱離NO量は担持された銅イオン量およびAl含有量に単純には依存していなかった。種々のゼオライトに関して交換された銅イオンに対する吸着したNO量の比を計算し、表3-3に示した。交換された全銅イオンに対する吸着したNO量の比の序列はCu-MFI-104=Cu-MFI-95=Cu-MFI-76=Cu-MOR2-72>Cu-FER-64>Cu-MOR1-87>Cu-

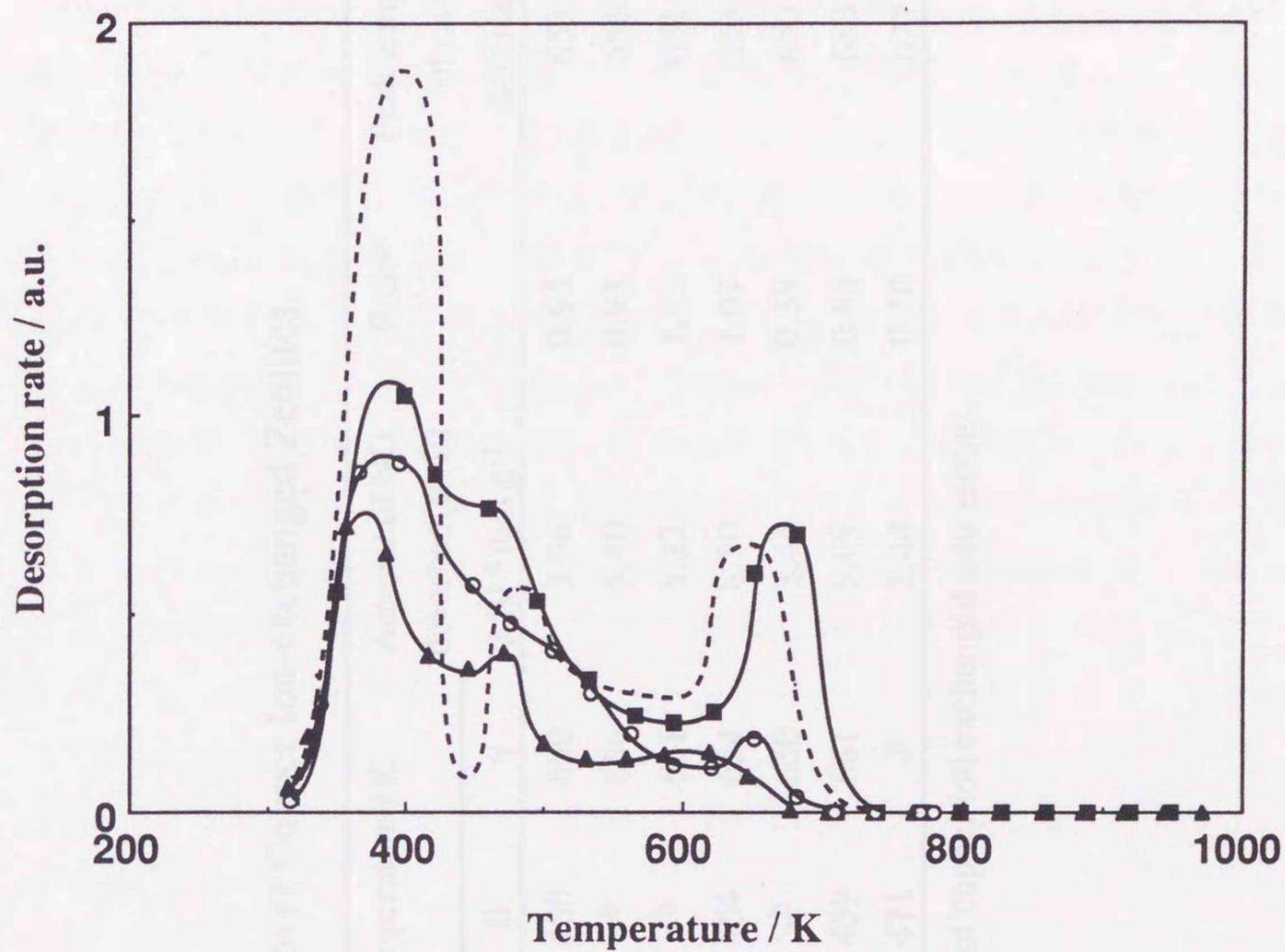


Fig. 3-9 TPD chromatograms of NO from Cu-MFI-104(.....), Cu-MOR1-87(O), Cu-FER-64(■), and Cu-LTL-39(▲).

Table 3-3 Results of TPD Experiment over Copper Ion-exchanged Zeolites.

Catalyst	Cu loaded / $10^{-4}$ mol $g^{-1}$	Peak temperature / K			Amount of NO desorbed( $\alpha+\beta$ ) / $10^{-4}$ mol $g^{-1}$	Ratio <sup>a</sup>	Peak temperature of oxygen desorbed / K
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$			
Cu-MFI-104	6.36	394	480	650	5.96	0.94	653
Cu-MFI-95	5.80	398	- <sup>b</sup>	656	5.40	0.93	656
Cu-MFI-76	4.64	398	- <sup>b</sup>	651	5.22	1.13	651
Cu-MOR2-72	7.96	398	454	654	8.50	1.07	653
Cu-MOR1-87	5.86	394	- <sup>b</sup>	650	3.46	0.59	650
Cu-FER-64	5.98	398	459	681	5.08	0.85	683
Cu-LTL-39	6.04	385	471	- <sup>b</sup>	2.44	0.40	677

<sup>a</sup> The ratio of the amount of NO desorbed to that of copper ion exchanged into zeolite.

<sup>b</sup> Not identified.

LTL-39であった。この結果から、NO吸着に有効な銅イオン量/交換銅イオン量の比はゼオライト構造によって異なり、ZSM-5で約90%と最も大きく、L型で約40%と最も小さいことがわかった。

次に図3-7に示したN<sub>2</sub>の転化率の最大値とNO吸着に有効な銅イオン量から有効な銅イオン1個当りの反応速度(TOF)を計算し、Al含有量に対してプロットした。結果を図3-10に示す。TOFはAl含有量に依存し、Al含有量が小さなCu-MFIでTOFが最も大きい。図3-10に示すようにAl含有量が異なるモルデナイトでも同様な相関が得られた。さらに、Al含有量が同じであるCu-MFI-104, -95, -76でのTOFを比較すると、 $5.56 \times 10^{-3}$ ,  $4.55 \times 10^{-3}$ ,  $4.59 \times 10^{-3}$  mol-N<sub>2</sub>min<sup>-1</sup>(mol-Cu)<sup>-1</sup>と近い値を示した(この時の反応条件はW/F=1.0 g s cm<sup>-3</sup>, P<sub>NO</sub>=0.512%)。この結果からNO分解反応のTOFはゼオライト構造や銅イオン交換率にはあまり依存せず、Al含有量で制御できることがわかった。

以上の結果から触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合は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個あたりの活性はAl含有量によって制御されることが結論される。

銅ゼオライトは他の酸化物に比べて低温で酸素を放出するため、NO分解活性を示すことがIwamotoら<sup>3)</sup>によって報告されている。そこで図3-8のO<sub>2</sub>のTPDに注目し、活性との関係を最後に議論する。分解活性を示さないNa-MFI-100では全く酸素の脱離ピークが確認されなかったのに対し、各銅イオン交換体では図3-8に示すように650 K付近に酸素の脱離ピークが確認された。種々の銅イオン交換体の酸素の脱離が最大となる温度を表3-3にまとめた。脱離酸素温度は母体ゼオライト構造によって変化し、酸素脱離温度の序列は、MFI(651-656 K)=MOR(650-653 K)<LTL(677 K)≤FER(683 K)であった。よって、図3-7においてフェリエライトの最高活性温度が最も高温側に現れるのは、酸素の脱離温度が高いためであると考えられる。

### 3・4 本章の総括

本章では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、以下の知見を得た。

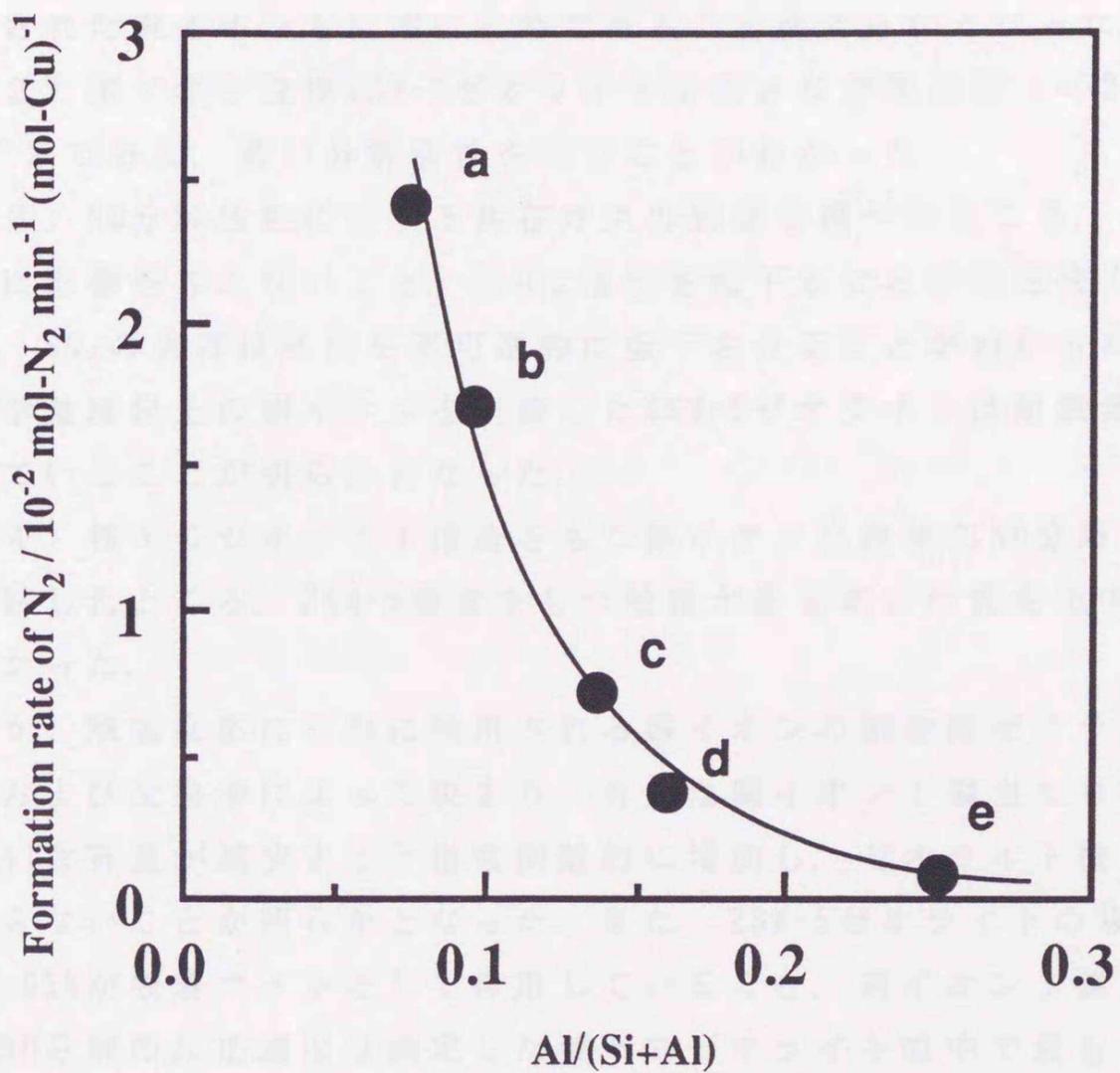


Fig. 3-10 Correlation between the Al content of each parent zeolite and the catalytic activity per copper ion accessible to NO. a, Cu-MFI-104; b, Cu-MOR1-87; c, Cu-FER-64; d, Cu-MOR2-72; e, Cu-LTL-39.

(1) 銅イオン交換ZSM-5ゼオライトはNO分解活性は反応温度573 K以上で認められ、反応温度とともに増加し、773 Kで最大となった。また、活性は銅イオン交換率が100%を超えても増加し、100%以上交換された銅イオンも反応に有効であることが明らかとなった。

(2) 銅イオン交換ZSM-5ゼオライトは大きな空間速度 ( $=72000 \text{ h}^{-1}$ ) でさえ、高い分解活性を示すことがわかった。

(3) NO分解活性に対する共存ガスの影響を調べたところ、 $\text{CO}_2$ は活性に影響を与えないこと、 $\text{H}_2\text{O}$ は活性を低下させるが可逆的であること、 $\text{SO}_2$ の共存は活性を不可逆的に低下させることがわかった。また、化学量論以上の銅イオンを担持したZSM-5ゼオライトは耐酸素性に優れていることが明らかとなった。

(4) 種々のゼオライト構造をもつ銅イオン交換体のNO分解反応を検討したところ、ZSM-5構造をもつ触媒が最も高い活性を示すことがわかった。

(5) 触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合は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、ゼオライト構造には依らないことが明らかとなった。また、ZSM-5ゼオライトの場合、85-95%が吸着サイトとして作用していること、銅イオン1個当たりのNO分解の反応速度は測定した種々のゼオライトの中で最も大きいことがわかった。

参考文献

- 1) M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 60, 327 (1990).
- 2) Y. Li, W. K. Hall, J. Phys. Chem., 94, 6145 (1990).
- 3) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 1629 (1981).
- 4) M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, T. Seiyama, J. Phys. Chem., 81, 622 (1977).
- 5) Y. Li, W. K. Hall, J. Catal., 129, 202 (1991).
- 6) M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Elsevier, Amsterdam, (1986) p. 943.
- 7) W. J. Mortier, "Complication of Extra Framework Sites in Zeolite", Butterworth, 1982.
- 8) S. Kagawa, H. Furukawa, M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 7, 1406 (1980).

## 第4章 ゼオライト中に交換担持された銅イオンの存在状態の解明

## 4・1 緒言

ゼオライトは固体触媒反応で活性点として作用することの多い金属イオンを比較的明確な状態で担持（イオン交換）できる。この分散担持された金属イオンの酸化還元特性や電子状態などが、溶液中はもちろん、他の担体とは大きく異なっていることが知られている。特に銅イオンに関しては古くから研究されている。本節ではこれらの研究の概略を説明手段により分類して述べる。

### 4・1・1 電子スピン共鳴法（ESR）

#### 4・1・1・1 ゼオライト中の銅イオンのESR

2価の銅イオンは3d軌道に不対電子を持ちESR活性であるため、ESRによるゼオライト中の銅イオンの状態の解明は古くから検討されている。

Y型ゼオライト中の $\text{Cu}^{2+}$ はイオン交換後に水和状態で存在することがESRスペクトルから確認された<sup>1, 2)</sup>。また、ESRパラメータとゼオライトの幾何学的制限（大きさ）を考慮して、 $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ はゼオライトのスーパーケージに位置していると結論されている<sup>2)</sup>。高温排気すると、 $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ が分解すると同時に、 $\text{Cu}^{2+}$ はスーパーケージからソーダライト内のI'に移動し、hexagonal prismの3個の酸素及び脱水過程で分解した水から生じた格子外酸素に配位して $C_{3v}$ 対称の結晶場をうけて安定化する<sup>1)</sup>。しかし、この構造は、ESRスペクトルが室温でも観測されること、正方対称場の $\text{Cu}^{2+}$ のスペクトルに近いことから、さらにゆがんだ構造をとっていることが予想されている<sup>1)</sup>。

交換 $\text{Cu}^{2+}$ 量を増していくと $\text{Cu}^{2+}$ 間に双極子-双極子相互作用の生じたいわゆる三重項状態のESRスペクトルが観測されるようになる<sup>3)</sup>。二つの $\text{Cu}^{2+}$ が互いに数オングストロームの距離に近づくと、それぞれ二重に縮重していた準位が、それらの間に交換相互作用が働き、スピンの平行( $S=1$ )になる場合と、反平行( $S=0$ )になる場合に分裂する。そのときの固有値は $M_s=+1, 0, -1$ (三重項)及び $M_s=0$ (一重項)であ

る。さらに双極子相互作用が働くと、三重項状態はさらに分裂する。そして外部磁場が加わると $M_s = \pm 1$ 及び $M_s = \pm 2$ の遷移によるESR吸収が期待される。又磁場の強さが零の時にも三重項状態のエネルギー準位に分裂が起り(零磁場分裂)、三重項スペクトルの解析からその大きさが求まることが知られている。

ZSM-5ゼオライト中の銅イオンのESR測定に関する報告もいくつかある<sup>4-7)</sup>。Kucherovら<sup>4)</sup>はZSM-5中の $\text{Cu}^{2+}$ は2種の状態(ピラミッド型五配位と平面四配位)で存在すること、473-573 Kの熱処理でESRのシグナル強度が減少することを報告した。Sendodaら<sup>5)</sup>は室温でCu-ZSM-5を排気すると2種の $\text{Cu}^{2+}$ が存在するが、高温で排気すると2種の内の1つがさらに分離して、合計3種になることを明らかにした。同様な結果はGiamelloら<sup>7)</sup>によっても報告されている。

#### 4・1・1・2 $\text{Cu}^{2+}$ と吸着種との相互作用

NOは安定ラジカルで、 $2\pi$ 分子であるため、縮退がとけないかぎりESRシグナルは観測されない。室温で約2/3気圧のNOとともに封じられた $\text{Na}^+ - Y$ や $\text{Ba}^{2+} - Y$ では白色でESRシグナルも観測されないが77 Kに冷却すると試料は赤紫色となり幅広の強いESRシグナルが現れる。この着色とシグナルはNO分子に由来する<sup>8)</sup>。

Kasaiら<sup>8)</sup>は不均化で生成した $\text{N}_2\text{O}_3$ は $\text{NO}^+$ と $\text{NO}_2^-$ に解離すること、これらカチオンおよびアニオンが適当に分布することにより結晶場の均一化がもたらされることを提案した。したがって、NO処理における基本的なステップは下記の電子移行反応である。



NOのイオン化ポテンシャルは9.25 eVであり、 $\text{NO}_2$ の電子親和力は約3.8 eVである。この反応は大きな吸熱反応であるが、反応生成物のカチオンとアニオンがゼオライト中に入ることによる骨格の安定化でこの吸熱性が相殺されることが推定された。

$\text{Cu}^{2+} - Y$ はCOで還元され $\text{Cu}^+$ になること、NOを導入すると $[\text{Cu}^+\text{NO}]$ 錯

体が生成することが報告されている<sup>9)</sup>。NOの対電子は、g値、A値から算出した核のhyperfineの構造解析から、Cu<sup>+</sup>上の3d<sub>z<sup>2</sup></sub>と4s軌道に20%存在し、NOは3d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道軸に平衡して存在することが推定されている<sup>10)</sup>。この錯体は不安定で-125 °C以上では存在しない。また、Cu<sup>2+</sup>-YにNOを導入すると、NOはCu<sup>2+</sup>を還元し、1918 cm<sup>-1</sup>の赤外吸収に特徴的な[Cu<sup>+</sup>NO]<sup>2+</sup>錯体（反磁性）を生成する。このようにNOはCu<sup>2+</sup>を還元するが、昇温排気で配位したNOを取り除くと元のCu<sup>2+</sup>のもどる<sup>9)</sup>。最近、Giamelloら<sup>7)</sup>はCu<sup>2+</sup>交換ZSM-5ゼオライトにNOを導入して、上記のY型の場合と同様な[Cu<sup>+</sup>NO]錯体を見い出している。

金属イオンが対電子をもつ常磁性種で、その近傍に核スピンをもつ原子がある場合、イオンに対するこれらの原子配置は、パルスESR法的一种である電子スピンエコー法（ESE）で得られる電子スピンエコー信号にあらわれる“核変調効果”から決定できる<sup>11)</sup>。この方法による研究はKevanら<sup>7, 12, 13)</sup>によって精力的に行われている。彼らはCuNa-AゼオライトのCu<sup>2+</sup>に配位した重水のDによる核変調効果をESEによって調べ、Cu<sup>2+</sup>は格子酸素3個とスーパーケージ内の水3分子を配位していることを結論している。また、この方法を用いれば重水素エチレンや重水素メタノールの銅イオンへの配位状態を調べることができる。さらに、ゼオライト中のAlとCu<sup>2+</sup>との核変調効果を調べることで、ゼオライト中のどの交換サイトに銅イオンが存在するのかを推定することもできる。

最近では銅イオン交換ZSM-5ゼオライトについても検討を行っている<sup>7)</sup>。その結果、Cu<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>は二つのゼオライトチャンネルが交差しているところに位置していること、脱水したCu<sup>2+</sup>はメインチャンネルに存在せずに極性のある吸着種（水、アンモニア、ピリジン、アルコール）が近づくとメインチャンネルまで移動して吸着すること、さらに脱水したCu<sup>2+</sup>はAlとの相互作用が少なく、AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>の近くには存在しないこと、を報告している。

#### 4・1・2 燐光分析法

分子が光を吸収すると電子的に励起され、一定の時間が経つとエ

エネルギーを失って基底状態に戻る。その際、発光を伴うものが蛍光と燐光である。蛍光はスピン多重度が同じ準位で放射遷移するものをいい、燐光はスピン多重度が異なる準位間（励起三重項状態から基底一重項状態）で遷移するものをいう<sup>14)</sup>。燐光の場合はスピンを変換する必要があるので、放射過程の速度は蛍光に比べて遅い。

$3d^{10}$ 電子配置をもつ $Cu^+$ は基底状態から電子が励起され励起一重項状態( $3d^9 4s^1$ )になり、励起一重項状態からスピンを逆転して励起三重項状態に変化する。そして再び基底状態に戻る際に燐光を発する。すなわち、 $Cu^+$ のみが銅イオンの中で燐光活性である。

ゼオライト中の銅イオンの燐光スペクトルはMaxwellら<sup>15)</sup>によって報告された。彼らは銅イオン交換Y型ゼオライトを $NH_3$ あるいはCOで還元して77 Kで燐光を測定すると $Cu^+$ に帰属されるピークが現れることを見出した。さらにY型ゼオライト中の銅イオンについてはKlierら<sup>16, 17)</sup>によってさらに詳細に検討された。水素によって還元された銅イオンの発光は $^3D_3 \rightarrow ^1S_0$ のスピン禁制遷移によるものであることを報告した。また、彼らはCOを吸着させると発光波長がいくつか存在することから、COを吸着するとサイト間を $Cu^+$ が移動すると推定している。また、最近では $Cu^+-Na^+-\beta$ -アルミナ中の銅イオンの状態も燐光により検討されている<sup>18)</sup>。

#### 4・1・3 昇温脱離 (TPD), 昇温還元 (TPR) 法

昇温脱離法および昇温還元法は銅イオンが配位する吸着酸素の挙動を調べるのに最も有効な方法である。第1章でも述べたようにゼオライト中の $Cu^{2+}$ イオンの還元、再酸化挙動は、吸着酸素や格子外酸素の生成、脱離との関連の下に詳しく検討されている。

Iwamotoら<sup>19)</sup>は銅イオン交換Y型ゼオライトからの酸素の昇温脱離を測定し、ゼオライトのスーパーケージ中に格子外酸素を架橋した $Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}$ が存在することを報告した。さらに、 $H_2$ による昇温還元実験において、 $CuNaY$ 中の吸着酸素および格子外酸素は、それぞれ473 K付近および593 K付近で還元されることを見出した。同様な結果はConesaら<sup>20)</sup>やTanabeら<sup>21)</sup>によっても報告されている。また、

Conesaら<sup>20)</sup>は銅イオンの交換量が増加すると $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ 量も増加することを見い出している。また、 $\text{O}_2$ による昇温再酸化実験において、格子外酸素は543 K付近で再生された。これらの結果から $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ およびその逆反応は比較的容易であるのに対し、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ はかなり困難であることが考えられている。

上記の報告はほとんどがY型の例であり、他の構造のゼオライトの報告はない。最近、Sachtlerら<sup>22)</sup>は昇温脱離、昇温還元法より過剰にイオン交換した銅イオン交換ZSM-5ゼオライトの酸化還元機構を報告した。その中で773 Kで酸素処理をすると $\text{CuO}$ と $(\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu})^{2+}$ が存在することを明らかにした。また、彼らは還元あるいは高温He処理により $(\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu})^{2+}$ は $2\text{Cu}^+$ となることも報告している。

#### 4・1・4 本章の目的

ここまで述べてきたように銅イオン交換Y型ゼオライトの銅イオンの状態についてはたくさんの報告がある。しかしながら、化学量論以上交換された銅イオン交換ZSM-5ゼオライト中の銅イオンの状態および銅イオンとNO分解活性との関連についてはこれまでに全く報告されていない。銅イオン交換Y型ゼオライトのNO分解活性が低いことを考えれば、化学量論以上交換された銅イオン交換ZSM-5ゼオライト中の銅イオンの状態は大きく異なることが予想される。

そこで、本研究ではゼオライト中に交換された銅イオンの存在状態及び酸化還元特性を、電子スピン共鳴法(ESR)、燐光等の分光学的手法で究明し、ゼオライト構造中の銅イオン状態とNO分解活性との関連について検討した。

#### 4・2 実験方法

##### 4・2・1 触媒調製

触媒には、主に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.3$ のZSM-5ゼオライトを用い、銅イ

オン交換体は第2章で述べた方法により酢酸銅水溶液から調製した。銅イオン交換率が100%を越える触媒を調製するためにイオン交換を繰り返し行った。調製した試料の銅イオン交換率は原子吸光光度法により決定した。以後、試料はCu-MFI-112（交換イオン—ゼオライト構造—イオン交換率）と略記する。

種々の分光光学手法により銅イオンの状態を測定する前に以下の前処理を行った。

#### 前処理 1 (Pretreatment 1)

未使用の試料をゆっくりと773 Kまで昇温し、30分排気後、室温まで冷却。

#### 前処理 2 (Pretreatment 2)

未使用の試料をゆっくりと773 Kまで昇温し、773 Kで30分排気、その後30分間酸素処理(100 Torr)、30分排気後真空中で室温まで冷却。

#### 前処理 3 (Pretreatment 3)

未使用の試料をゆっくりと773 Kまで昇温し、773 Kで30分排気、30分酸素処理(100 Torr)、再び30分排気後、室温まで酸素中(100 Torr)で冷却。

### 4・2・2 電子スピン共鳴(ESR)測定

自作した直径5 mmの石英製のサンプルホルダー（図4-1a）に精秤した触媒（0.25-0.5 g）を入れ、上記4・2・1の種々の前処理を行った。前処理は図4-2に示す定容型真空装置を用いた。電子スピン共鳴（ESR）測定は日本電子製JES-FE1XGを用いて、室温で測定した。g値はD P P H標準（ $g = 2.0036$ ）を用いて計算した。検出された2価の銅イオンの絶対量は硫酸銅の量の相対強度比から見積もった。

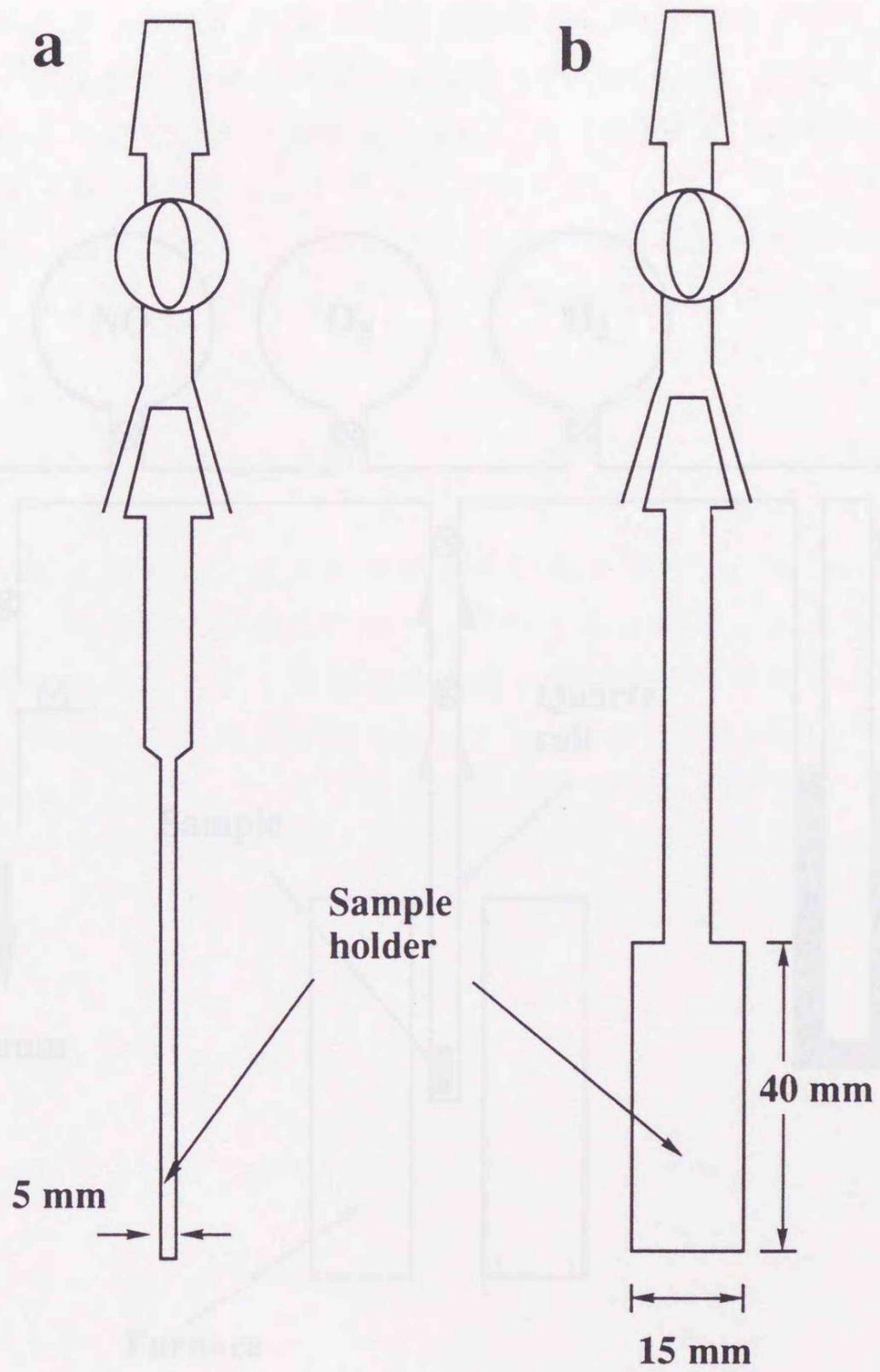


Fig. 4-1 Quartz cells for (a) ESR and (b) phosphorescence measurements.

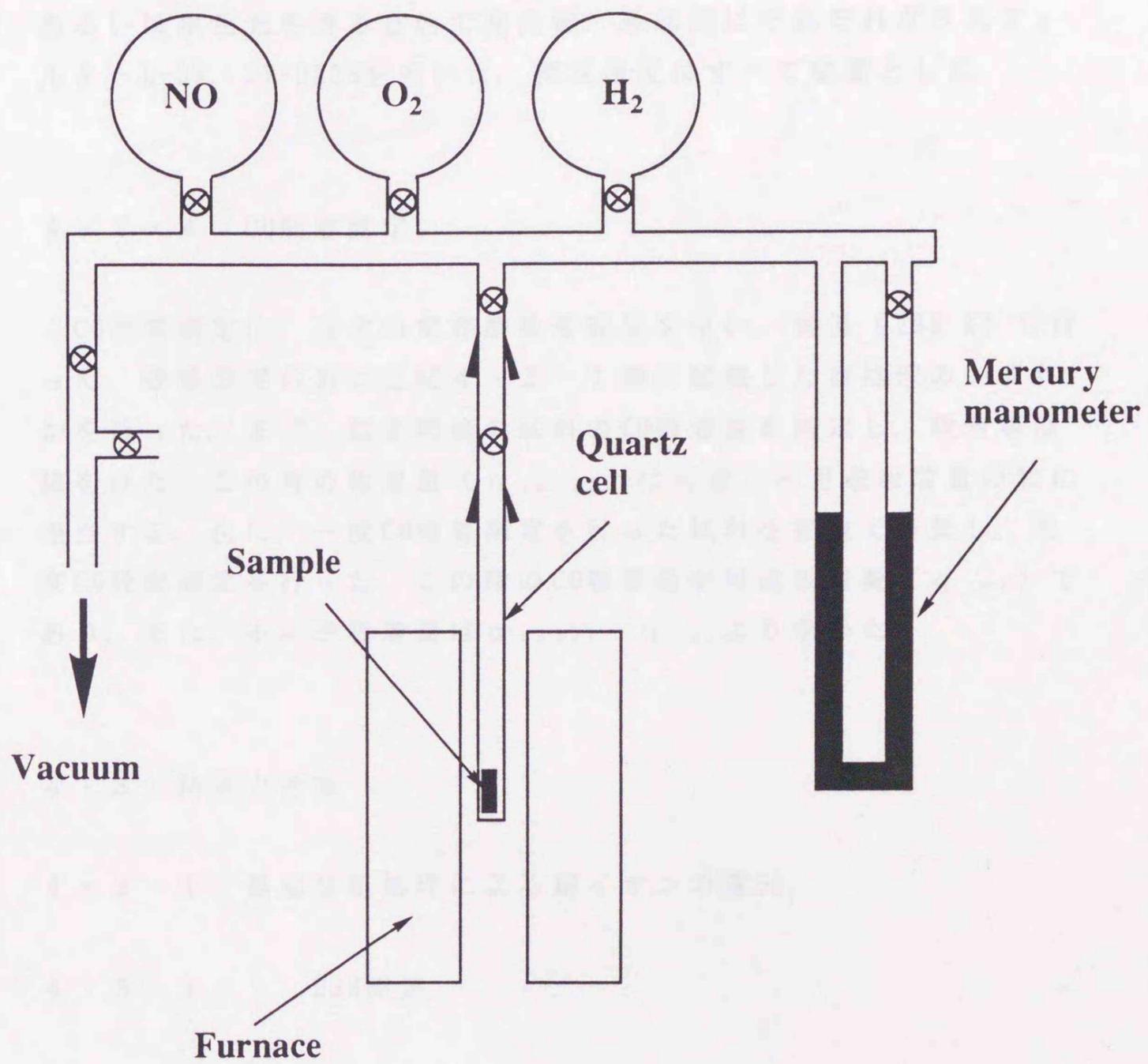


Fig. 4-2 Schematic view of vacuum system.

#### 4・2・3 燐光測定

燐光スペクトルの測定には日立分光蛍光光度計(650-10S)を用いた。真空排気や種々の雰囲気調整の可能な厚さ4 mmの石英製セルを自作し(図4-1b), 触媒約2 gを入れ, ESR測定と同様な定容型真空装置(図4-2)を用いて前処理を行った。また, 一定領域の波長の光あるいは単色光を得る目的で発光側, 励起側にそれぞれガラスフィルターL-39, UV-D333を用いた。測定温度はすべて室温とした。

#### 4・2・4 CO吸着測定

CO吸着測定は, 通常のだ容型吸着装置を用い, 室温(298 K)で行った。吸着測定の前に上記4・2・1節に記載した前処理のいずれかを行った。まず, 前処理後の試料のCO吸着量を測定し, 吸着等温線を得た。この時の吸着量( $q_{total}$ )は可逆と不可逆吸着量の和に相当する。次に, 一度CO吸着測定を行った試料を室温で排気し, 再度CO吸着測定を行った。この時のCO吸着量が可逆吸着量( $q_{rev}$ )であり, また, 不可逆吸着量は $q_{total} - q_{rev}$ より求めた。

### 4・3 結果と考察

#### 4・3・1 高温排気処理による銅イオンの還元

##### 4・3・1・1 ESR測定

イオン交換直後のCu-MFI触媒中の銅イオンのESRを測定した。図4-3にイオン交換直後, 373, 573, 773 K排気後のCu-MFI-78のESRスペクトルを示す。図4-3Aに示すようにイオン交換直後の室温排気のみESRスペクトル(ここではシグナルQと呼ぶ。 $g_{||}=2.37$ ,  $A_{||}=125\sim 130$  G,  $g_{\perp}=2.10$ )は等方的でブロードであった。Cu-MFI-8のような低交換率の試料では平行成分に超微細構造(hfs)が確認された。し

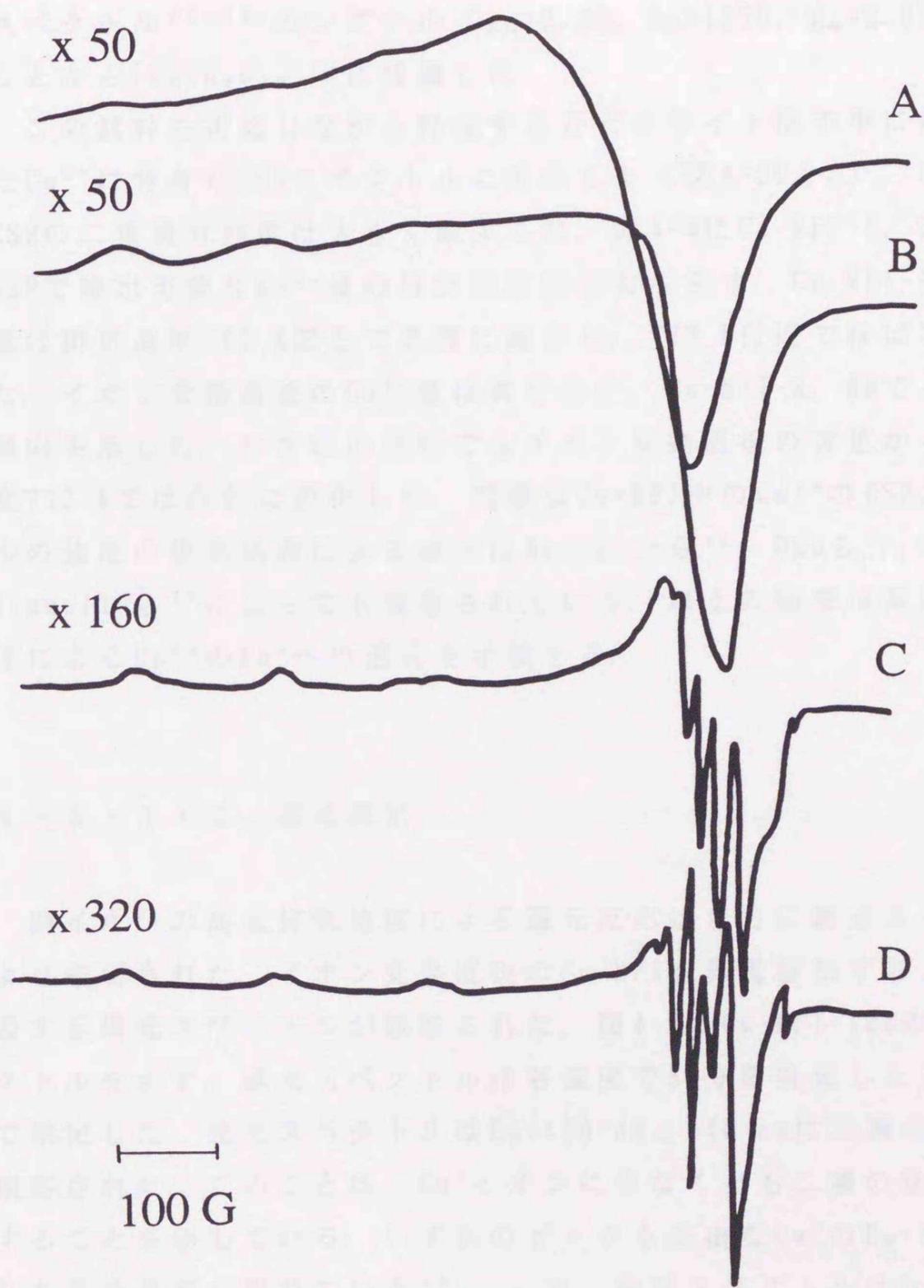


Fig. 4-3 Effect of the evacuation temperature on the ESR spectra of Cu-MFI-78.

Evacuation temperature; A, room temperature; B, 373 K; C, 573 K; D, 773 K.

かしながら、高交換率になると、シグナルの線幅が広くなり分解能を妨げブロードになった。どのスペクトルにおいても垂直成分のhfsは観測されなかった。このイオン交換直後の等方的でブロードなESRシグナルは銅イオン交換Y型ゼオライト中の水和銅イオンのESRスペクトル<sup>20, 23)</sup>のシグナル( $g_{\parallel}=2.38$ ,  $A_{\parallel}=135\text{G}$ ,  $g_{\perp}=2.05$ )に近いことから $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に帰属した。

この試料を排気しながら昇温するとゼオライト格子中に担持された $\text{Cu}^{2+}$ に特有なESRスペクトルに変化した(図4-3CとD)。その際、ESRの二重積分強度は大きく減少した。図4-4にCu-MFI-8, 69, 92のESRで検出可能な $\text{Cu}^{2+}$ 量の排気温度依存性を示す。Cu-MFI-92の $\text{Cu}^{2+}$ 量は排気温度400 K以上で急激に減少し、773 K付近でほぼ零になった。イオン交換直後の $\text{Cu}^{2+}$ 量は異なるが、Cu-MFI-8, 69でも同様な傾向を示した。いずれの試料でもイオン交換直後の青色から排気温度773 Kでは白色に変化した。同様なCu-MFI中の $\text{Cu}^{2+}$ のESRスペクトルの強度の排気処理による減少はAndersonら<sup>8)</sup>, Onoら<sup>6)</sup>, Giamelloら<sup>7)</sup>によっても報告されている。以上の結果は高温排気処理による $\text{Cu}^{2+}$ の $\text{Cu}^+$ への還元を示唆する。

#### 4・3・1・2 燐光測定

銅イオンの高温排気処理による還元反応はさらに燐光スペクトルより確認された。イオン交換直後のCu-MFIを昇温排気すると $\text{Cu}^+$ に起因する燐光スペクトルが観察された。図4-5にCu-MFI-138の発光スペクトルを示す。燐光スペクトルは各温度で30分間排気した後、室温で測定した。発光スペクトルは $E_M=480\text{ nm}$ と $540\text{ nm}$ に二種のピークが観察された。このことは $\text{Cu}^+$ イオンに少なくとも二種の状態が存在することを示している。いずれのピークも自由な $\text{Cu}^+$ の $E_M=456\text{ nm}$ よりも長波長側に現れている<sup>16)</sup>。一方、励起スペクトルはいずれのピークも $E_x=280\text{ nm}$ で極大を示した。この値は $\text{Cu}^+$ のイオン結晶中での値(例えば、 $\text{CuCl}:E_x=372\text{ nm}$ ,  $\text{CuBr}:E_x=395\text{ nm}$ )に比べてかなり高エネルギー側にシフトしており、NaIやLiI中にドーパされた $\text{Cu}^+$ の $E_x$ (それぞれ $257\text{ nm}$ ,  $245\text{ nm}$ )にかなり近い<sup>16)</sup>。 $E_M$ の長波長側への

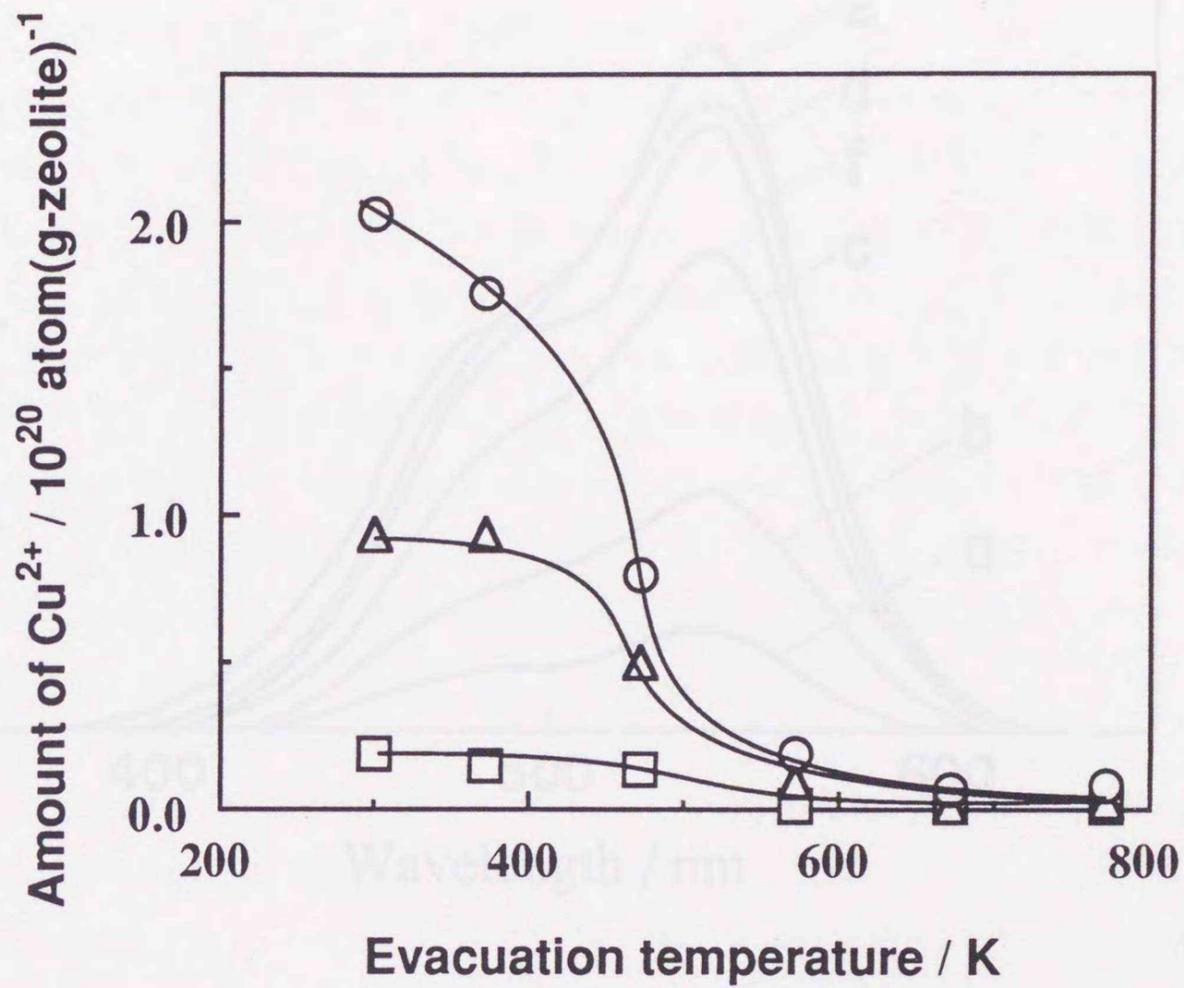


Fig. 4-4 Evacuation temperature dependence of the intensity of ESR signal.

○, Cu-MFI-92; △, Cu-MFI-69; □, Cu-MFI-8.

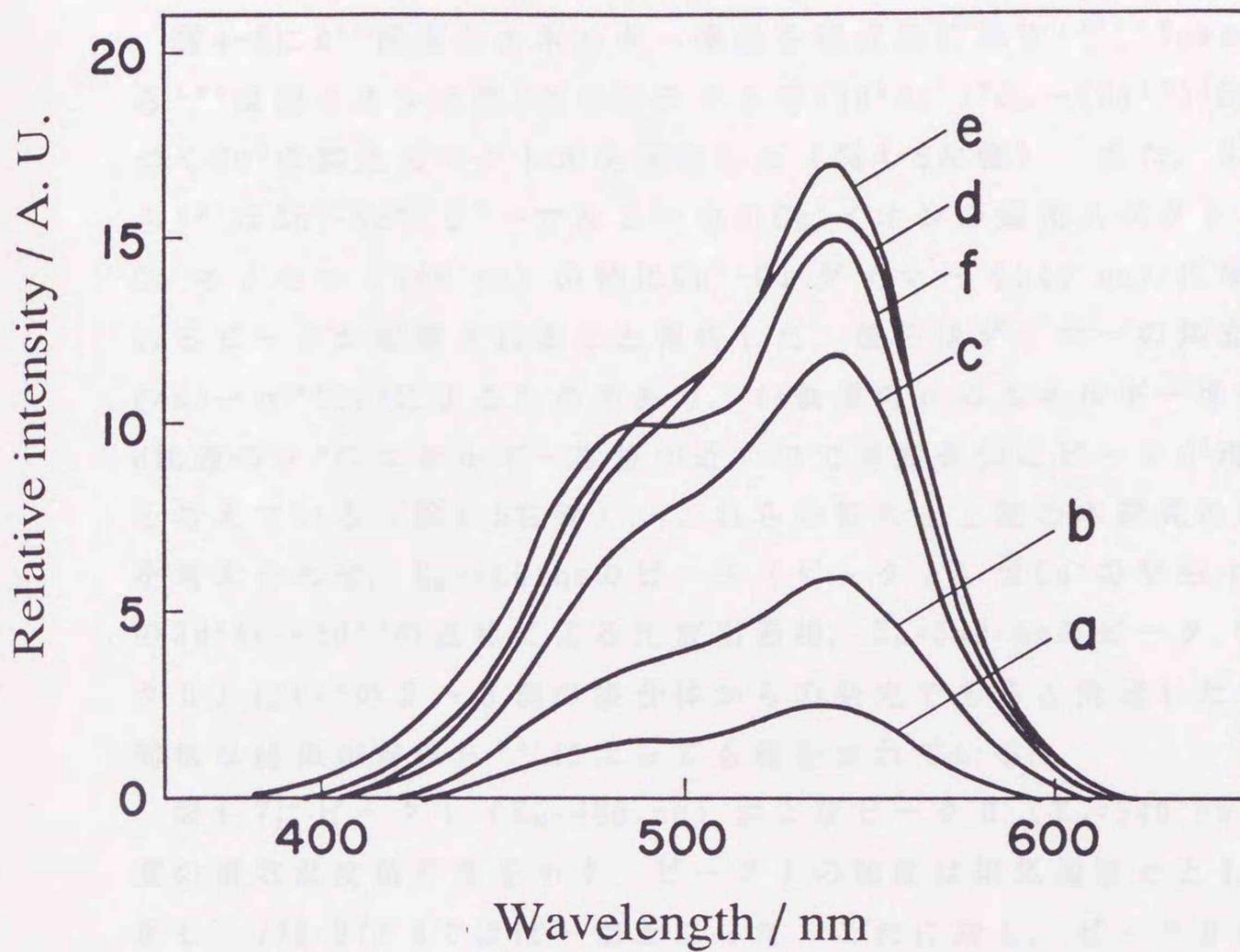


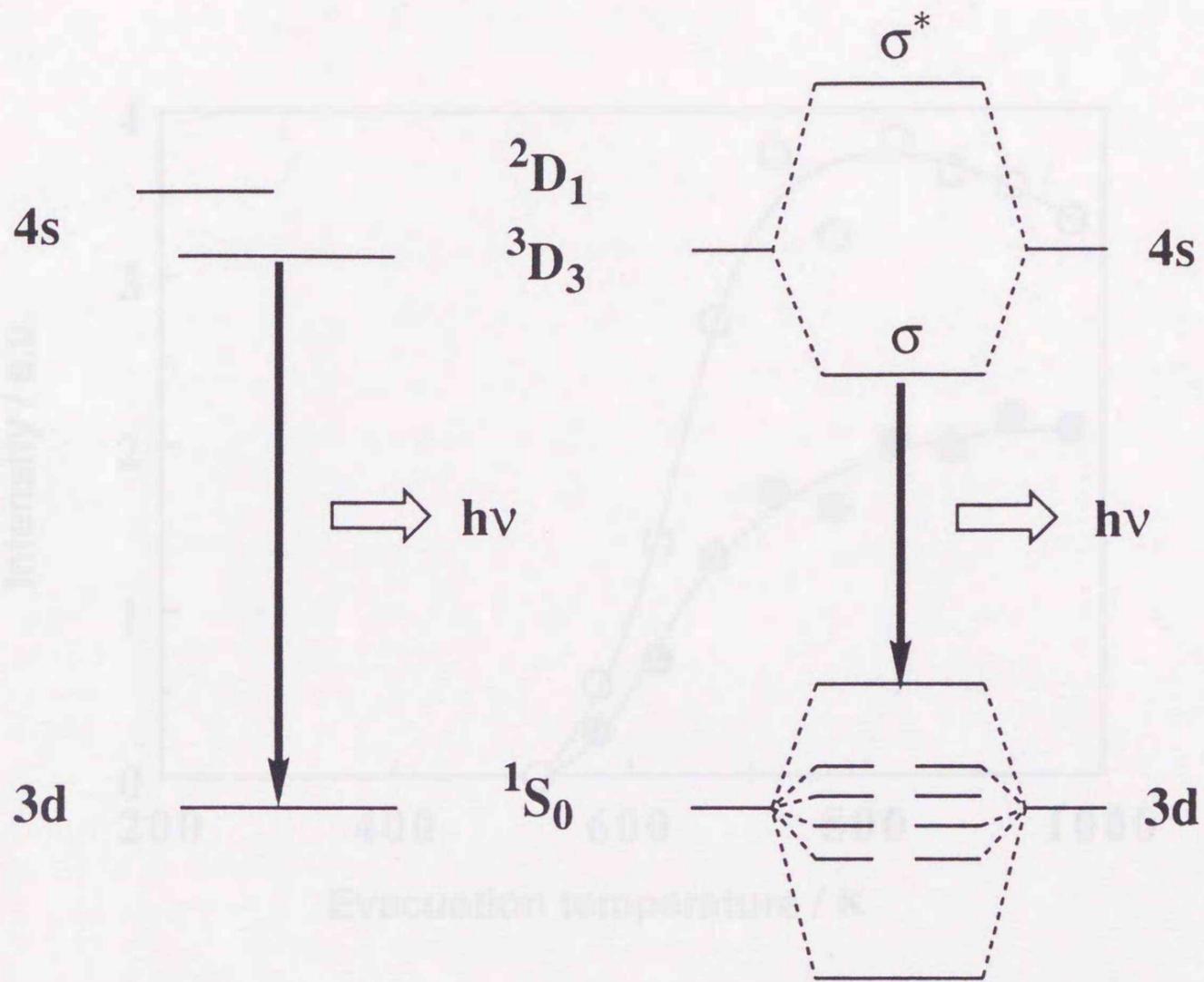
Fig. 4-5 Phosphorescence spectra of Cu-MFI-138.  
 Evacuation temperature; a, 573; b, 623; c, 673;  
 d, 723; e, 823; f, 973 K. Ex=280 nm.

シフト, 及び  $E_x$  の短波長側へのシフトは ZSM-5 中に生成した  $\text{Cu}^+$  とゼオライト格子酸素の核間距離がかなり小さいことを示していると考えられる.

図 4-6 に  $d^{10}$  配置のエネルギー準位を模式的に示す<sup>18)</sup>. Texter ら<sup>16)</sup> は銅イオン交換 Y 型ゼオライトで  $(3d^9 4s^1)^3D_3 \rightarrow (3d^{10})^1S_0$  に基づく  $\text{Cu}^+$  の燐光スペクトルを報告した (図 4-6 左側). また, Barrie ら<sup>18)</sup> は  $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+ - \beta''$  - アルミナ中の  $\text{Cu}^+$  イオンの燐光スペクトルに  $\text{Cu}^+$  モノマー (440 nm) の他に  $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$  ダイマー (540 nm) に帰属されるピークが観察されること報告した. 彼らはダイマーの燐光は  $\sigma(4s) \rightarrow \sigma^*(3d)$  によるものであり, 4s 軌道の  $\sigma$  のエネルギー準位と 3d 軌道の  $\sigma^*$  のエネルギー準位が近いので高波長側にピークが現れたと考えている (図 4-6 右側). これらの報告と上記の本研究の結果とを考え合わせ,  $E_M = 480$  nm のピーク (ピーク I) は  $\text{Cu}^+$  の単独イオンの  $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$  の遷移による光放出過程,  $E_M = 540$  nm のピーク (ピーク II) は  $\text{Cu}^+$  の 2 ~ 3 個の集合体からの発光であると推定した. 最近, 同様な結果が安保ら<sup>24)</sup> によっても報告されている.

図 4-7 にピーク I ( $E_M = 480$  nm) およびピーク II ( $E_M = 540$  nm) の強度の排気温度依存性を示す. ピーク I の強度は排気温度とともに増加し, 773-973 K でほぼ一定となった. これに対し, ピーク II は 823 K 排気で極大となった後, 823 K 以上の排気で減少した. 燐光スペクトルから排気温度 773 K まで増加するとピーク I およびピーク II ともに徐々に増加したことは排気温度の増加とともに  $\text{Cu}^+$  が増加することを示している. すなわち, この結果は Cu-MFI 中の  $\text{Cu}^{2+}$  は高温排気処理により  $\text{Cu}^+$  に還元されることを示すものであり, 先の ESR の結果と一致する.

773 K 排気後の燐光強度の銅イオン交換率依存性を図 4-8 に示した. ピーク I は Cu-MFI-35 で認められ, 交換率の増加とともに徐々に増加した. 一方, ピーク II は Cu-MFI-35, 48 ではほとんど認められない. しかしながら, このピークは交換率 80% 以上で急激に増加した. 例えば, 交換率 35% の試料ではピーク I と II の強度比は 9 : 1 であったが, 130% 交換体では I : II  $\approx$  1 : 3 であった. 従って, 銅イオン交換率が低い場合はピーク I が主であるが, 交換率が高くなると, ピーク II が増加することが明らかとなった.



Monomer

Dimer

Fig. 4-6 Schematic molecular orbital diagram.

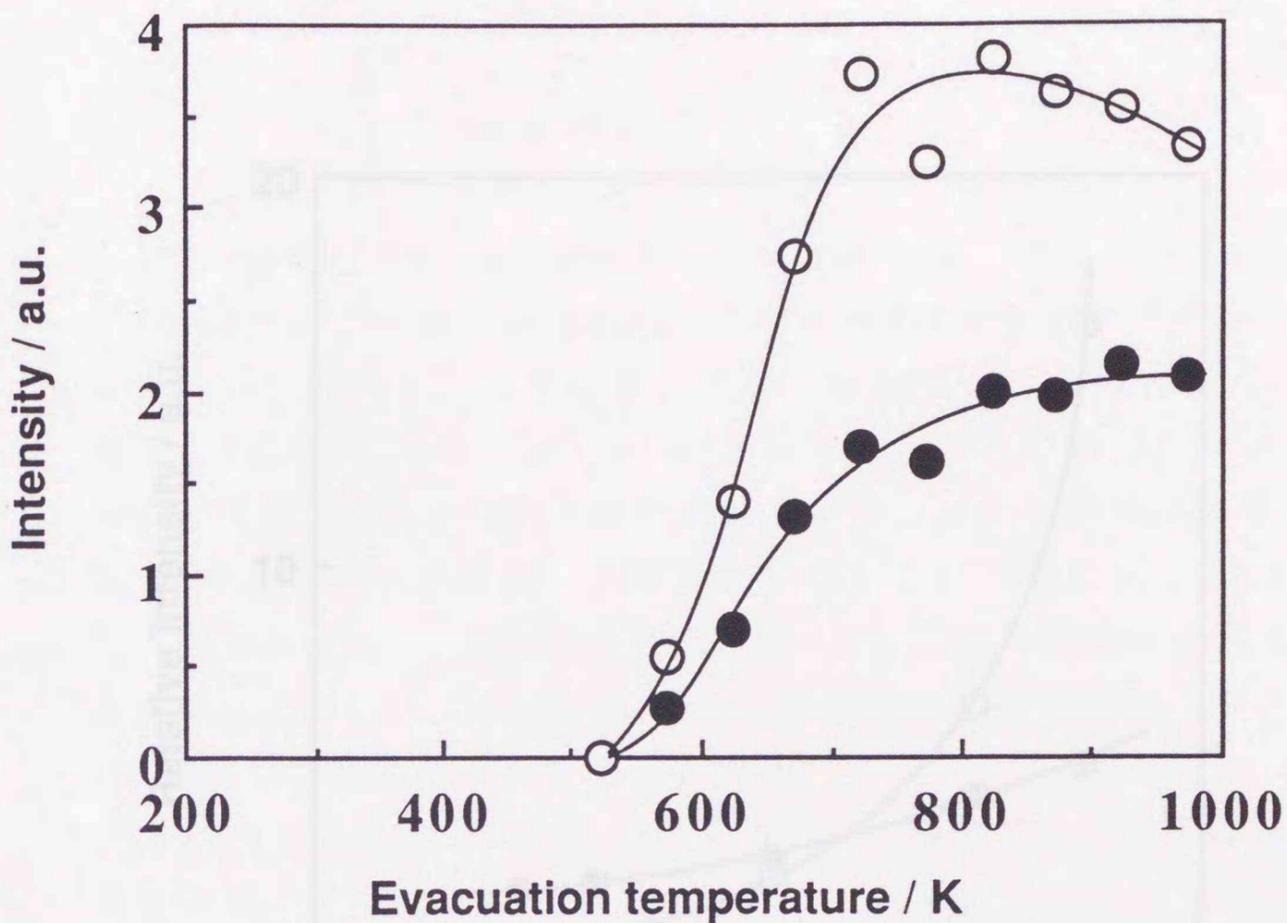


Fig. 4-7 Relative intensities of phosphorescence peaks at (●)480 and (○)540 nm as a function of evacuation temperature.

Catalyst, Cu-MFI-138. Ex=280 nm.

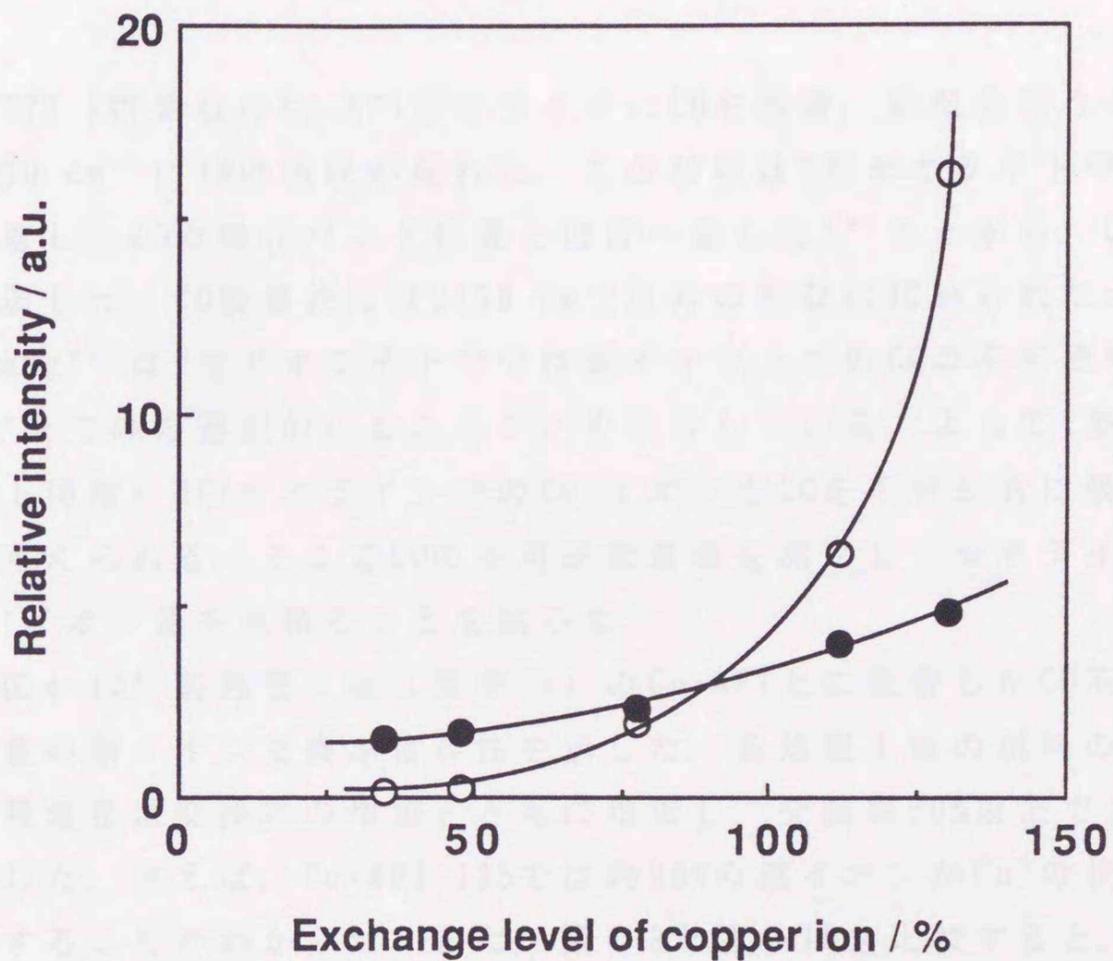


Fig. 4-8 Relative intensities of phosphorescence peaks at (●)480 and (○)540 nm after evacuation at 773 K as a function of exchange level of copper ion. Ex=280 nm.

同様な燐光測定をCu-YおよびCu/SiO<sub>2</sub>についても行った。結果を図4-9に示す。Cu-YではピークIは現れたが、ピークIIは非常に小さい。また、Cu/SiO<sub>2</sub>ではピークIIはほとんど現れなかった。ピークIは担体に依らず生成するが、ピークIIの生成はCu-ZSM-5触媒で特異的であることが明らかである。

#### 4・3・1・3 CO吸着測定

773 K排気後のCu-MFIゼオライトにCOを吸着、排気を行うと、2150 cm<sup>-1</sup>にIRの吸収が現れた。この吸収はY型ゼオライト中のCu<sup>+</sup>に吸着したCOの吸収バンド位置とほぼ一致した<sup>25)</sup>ことから、Cu<sup>+</sup>-COに帰属した。CO吸着後には2150 cm<sup>-1</sup>以外の吸収は認められなかった。Huang<sup>25)</sup>はY型ゼオライト中では銅イオン上でのCOの不可逆吸着がCu<sup>+</sup>上でのみ選択的に起こることを報告している。よってY型ゼオライト同様にMFIゼオライト中のCu<sup>+</sup>イオンもCOを不可逆的に吸着すると考えられる。そこでCOの不可逆吸着量を測定してゼオライト中のCu<sup>+</sup>イオン量を見積ることを試みた。

図4-10に前処理1後(図中○)のCu-MFI上に吸着したCO不可逆吸着量の銅イオン交換率依存性を示した。前処理1後の試料のCO不可逆吸着量は交換率の増加とともに増加し、交換率50%以上で急激に増加した。例えば、Cu-MFI-135では約90%の銅イオンがCu<sup>+</sup>の状態で存在することがわかった。また、図4-8と図4-10を比較すると、燐光スペクトルのE<sub>M</sub>=540 nmのピーク強度が急激に増加する交換率でCO不可逆吸着量も増加している。このようにCO吸着測定も上記のESRのシグナル強度および燐光スペクトル強度の銅イオン交換率依存性と矛盾しない。すなわち、CO吸着測定も773 Kでの排気によってゼオライト中の銅イオンが還元されていることを支持する。

#### 4・3・1・4 銅イオンの還元機構

上記のESR、燐光、CO吸着測定と第2章のイオン交換機構の検討か

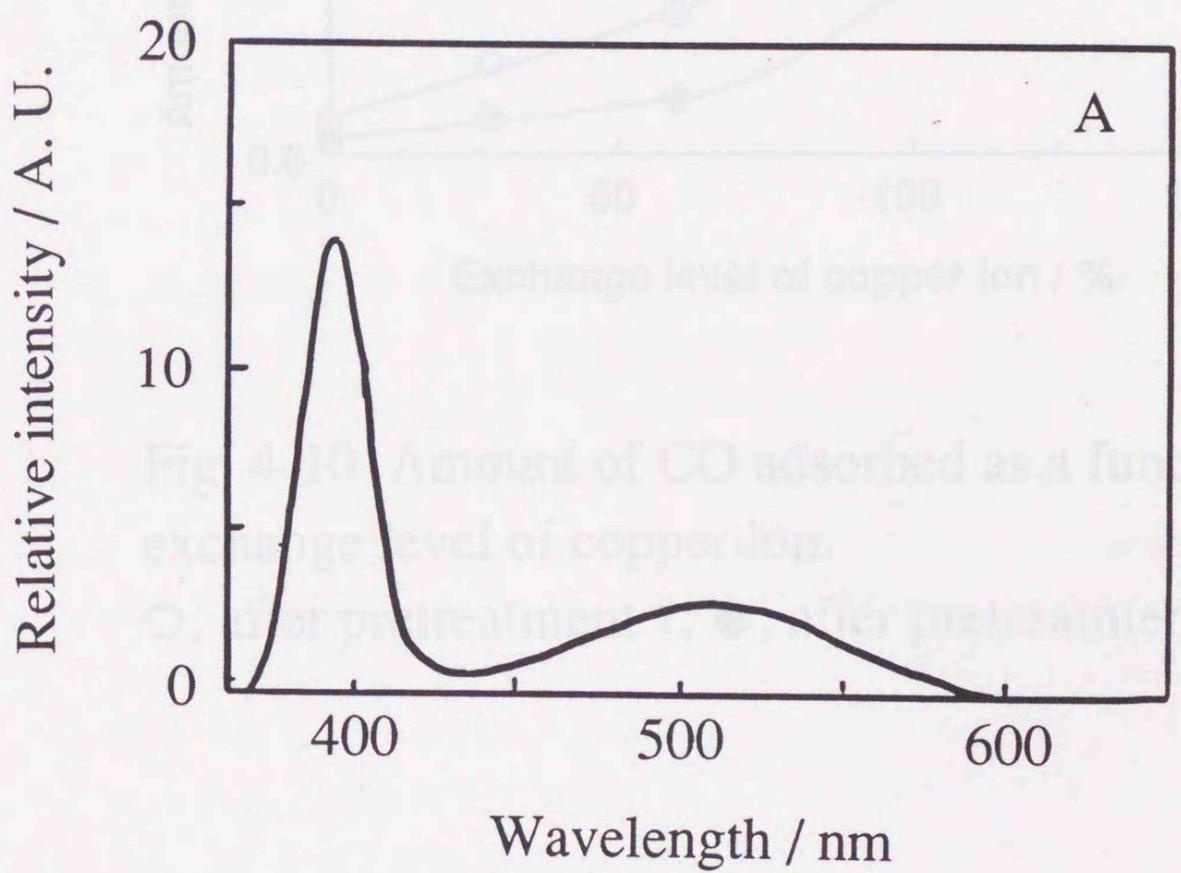
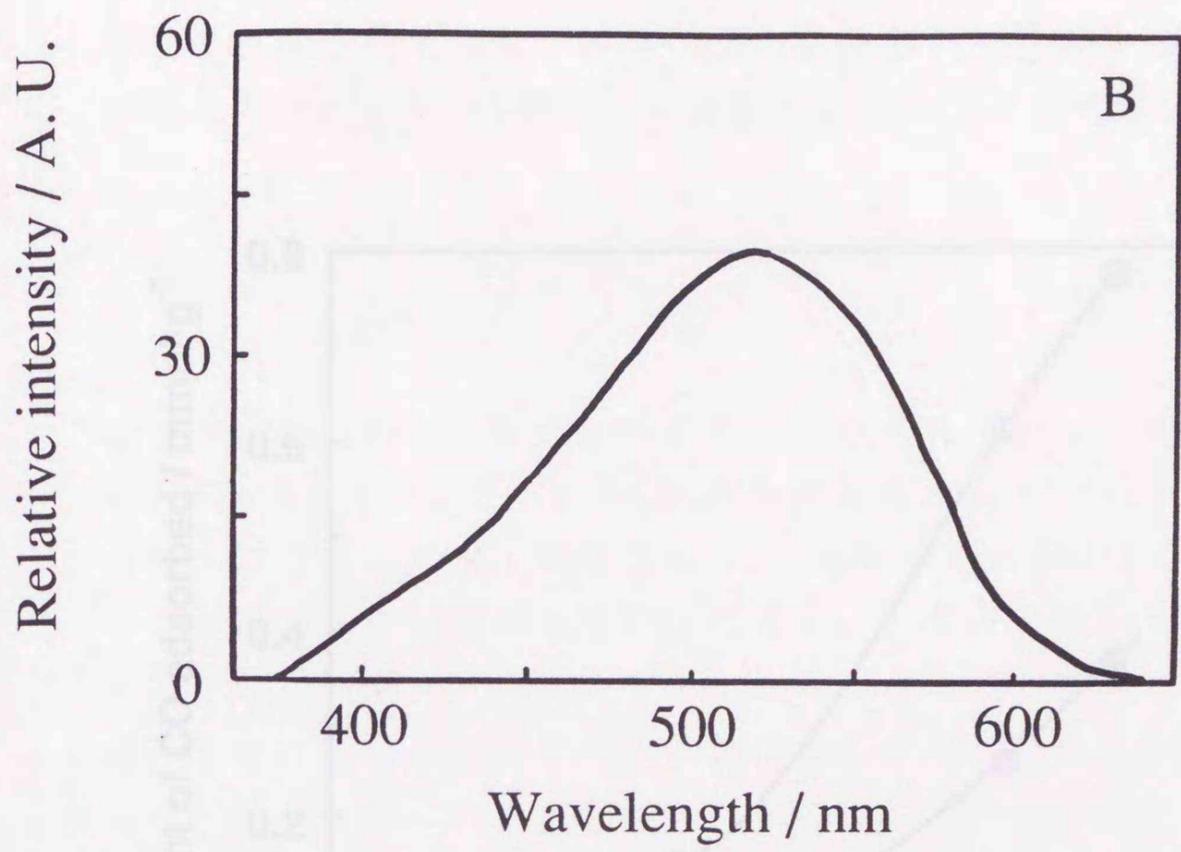


Fig. 4-9 Phosphorescence spectra of (A)Cu-Y-76 and (B)Cu/SiO<sub>2</sub> after evacuation at 773 K.

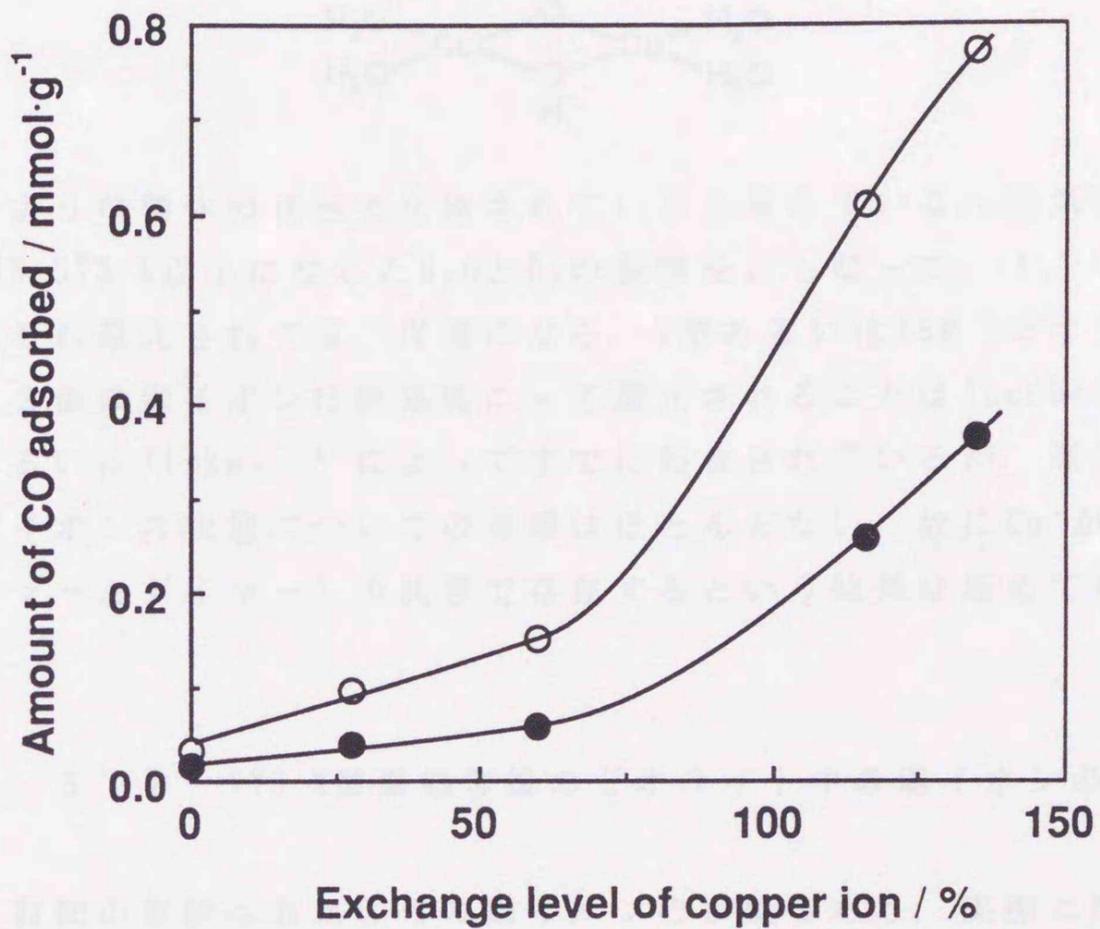
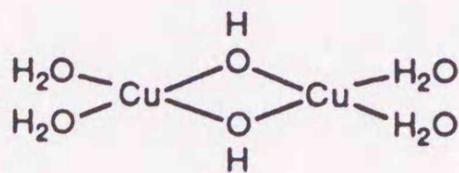


Fig. 4-10 Amount of CO adsorbed as a function of exchange level of copper ion.

○, after pretreatment 1; ●, after pretreatment 2.

ら、排気処理による銅イオンの還元過程をまとめる（スキーム4-1）。既に第2章で述べたように過剰な銅イオンを担持したZSM-5ゼオライト中には $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})^-]^+(I)$ の状態では交換されていると考えられる。銅イオンは1核ではなく多核(II)で交換されていてもよいだろう。実際、Kurodaら<sup>26)</sup>は銅イオン交換モルデナイト中には

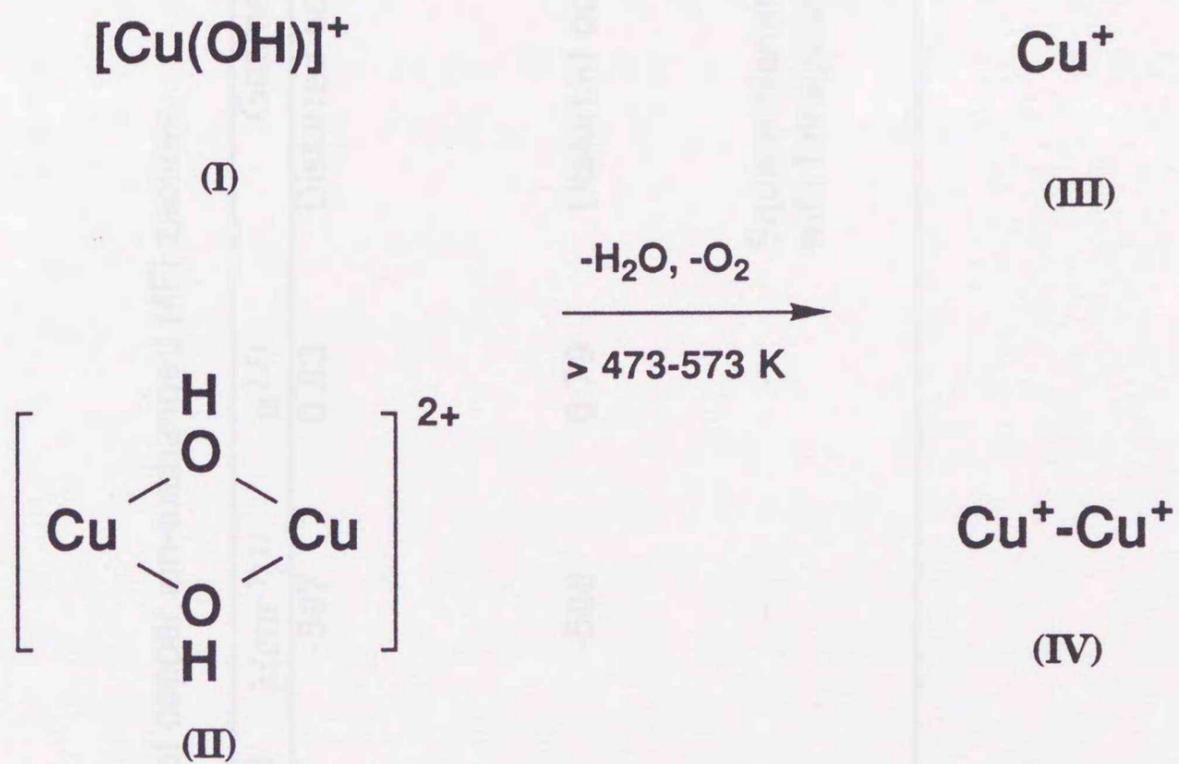


のような錯体の状態で交換されていると考えている。排気温度が473-573 K以上になると $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{O}_2$ の脱離をともなって、I, II種はそれぞれ還元されてIII, IV種になる。Y型あるいはZSM-5ゼオライト中の2価の銅イオンは熱処理によって還元されることはJacobsら<sup>27, 28)</sup>あるいはJirkaら<sup>29)</sup>によってすでに報告されているが、還元された銅イオンの状態についての情報はほとんどない。故に $\text{Cu}^+$ が2種（モノマーとダイマー）の状態で存在するという結果は極めて興味深い。

#### 4・3・2 773 K酸素処理後のゼオライト中の銅イオンの状態

前節の実験は前処理時の銅イオンの挙動であり、実際にNO分解反応に使用しているときの状態には対応していない。そこで、773 Kで排気処理後、酸素処理（前処理2）を行った銅イオン交換ZSM-5ゼオライトのESR測定、燐光測定、CO吸着測定を行った。

まず、Cu-MFI-78試料に酸素（100 Torr）を行い、再び排気して室温でESR測定を行った。この時 $\text{Cu}^{2+}$ に特有なESRシグナルが確認された。その時の $g$ ,  $A$ 値を表4-1にまとめた。異なった配位状態の $\text{Cu}^{2+}$ に帰属される三種のESRシグナル（ $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ）が得られた。この結果はこれまで報告されている結果<sup>5-8)</sup>と非常によく一致した。このように、773 Kで排気処理後、100 Torrの酸素を導入、排気後に室温まで冷却した時の銅イオンの状態は前節と大きく異なった。 $\alpha$ ,  $\beta$ は $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$ であり、 $A_{\parallel}$ も大きく、正方晶系八面体構造をとっていると考えられる。 $\gamma$ は $\alpha$ ,  $\beta$ と比べて、 $g_{\parallel}$ が大きくなり、 $A_{\parallel}$ が小



Scheme 4-1. Reduction of copper ion into MFI zeolite.

Table 4-1 ESR parameters of copper ion-exchanged MFI zeolites.

	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (gauss)	$A_{\perp}$ (gauss)	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	$\alpha^{2,2)}$	Geometry	Ref.
$\alpha$	2.31	2.06	161	18	-597	0.83	Distorted octahedral	This study
	2.31	2.05	152	unknown				4)
	2.31	2.04	165	25				5)
	2.31	2.05	172	unknown				6)
	2.31	2.04	157	26				7)
$\beta$	2.27	2.05	164	24	-508	0.79	Distorted octahedral	This study
	2.27	2.05	182	28				4)
	2.27	2.07	181	14				5)
	2.27	2.07	173	14				7)
$\gamma$	2.33	unknown	136	unknown	-	-	Square planar symmetry with tetragonal distortion	This study
	2.33	2.07	154	17				4)
	2.30	2.05	163	26				7)

1) Spin-orbital coupling constant.

2) Density of unpaired electron.

さいので平面四配位構造が四面体的に歪んでいると考えられる。

$\text{Cu}^{2+}$ は $d^9$ 電子配置であり、不対電子を1個持つ常磁性イオンである。また、正八面体型錯体では不対電子が占める軌道は $d_{x^2-y^2}$ もしくは $d_{z^2}$ である。実際の錯体では配位構造に何らかの歪がかかり対称性が低下し、ひずんだ八面体型錯体や平面四角形型錯体では $d_{x^2-y^2}$ が最高エネルギー準位となる。そこで $d_{x^2-y^2}$ 基底に基づき、以下の式よりスピン軌道結合定数( $\lambda$ )を計算した<sup>30)</sup>。

$$g_{\parallel} = g_e - 8\lambda / \Delta E_1 \quad (4 \cdot 2)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2\lambda / \Delta E_2 \quad (4 \cdot 3)$$

ここで $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ はそれぞれ $d_{x^2-y^2} \longleftrightarrow d_{xy}$ および $d_{x^2-y^2} \longleftrightarrow d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$ の $d \longleftrightarrow d$ 遷移のエネルギーであり、鹿川ら<sup>31)</sup>の拡散反射UVスペクトルのデータより、 $\Delta E_1 = 650 \text{ nm}$ ,  $\Delta E_2 = 500 \text{ nm}$ を用いた。その結果、 $\alpha$ と $\beta$ でそれぞれ $-597$ ,  $-508 \text{ cm}^{-1}$ となった。これらの値は $\text{Cu}^{2+}$ の自由イオンの $\lambda (-828 \text{ cm}^{-1})$ <sup>30)</sup>より小さい。

一方、スペクトルの $g$ 値および $A$ 値から $\text{Cu}^{2+}$ 上の不対電子密度( $\alpha^2$ )を以下の式に従って計算することができる<sup>32)</sup>。ただし、この式は $\text{Cu}^{2+}$ 錯体の配位構造が比較的高い正方平面性であるという仮定のもとでのみ用いることができる。

$$\alpha^2 = [(A_{\parallel}/P) + (g_{\parallel} - g_e) + 3/7(g_{\perp} - g_e) + 0.016] / (4/7 + k_0) \quad (4 \cdot 4)$$

ここで $P = 0.036$ ,  $g_e = 2.0023$ ,  $k_0 = 0.43$ を用いた<sup>32)</sup>。 $\alpha^2$ の値は $\alpha$ ,  $\beta$ でそれぞれ $0.83$ ,  $0.79$ であった。 $\alpha^2$ の値が $0.5$ であれば $\text{Cu}^{2+}$ と配位子(この場合、酸素)間の結合は共有性を示し、 $1.0$ であればイオン性である。よって、 $\alpha$ ,  $\beta$ が約 $0.8$ であることは、配位酸素との間の結合が $100\%$ イオンの性であるわけではないことを示しており、 $\lambda$ からの推定と一致する。ここで得た不対電子密度とほぼ同じ不対電子密度(約 $0.75$ )がNiculaら<sup>1)</sup>によって銅イオン交換Y型ゼオライトのESR測定から得られている。

次に前処理2後のゼオライト中の $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ 量をESRおよびCO吸着測定より見積もった。図4-11(○, ●)にESRで検出可能な $\text{Cu}^{2+}$ 量の

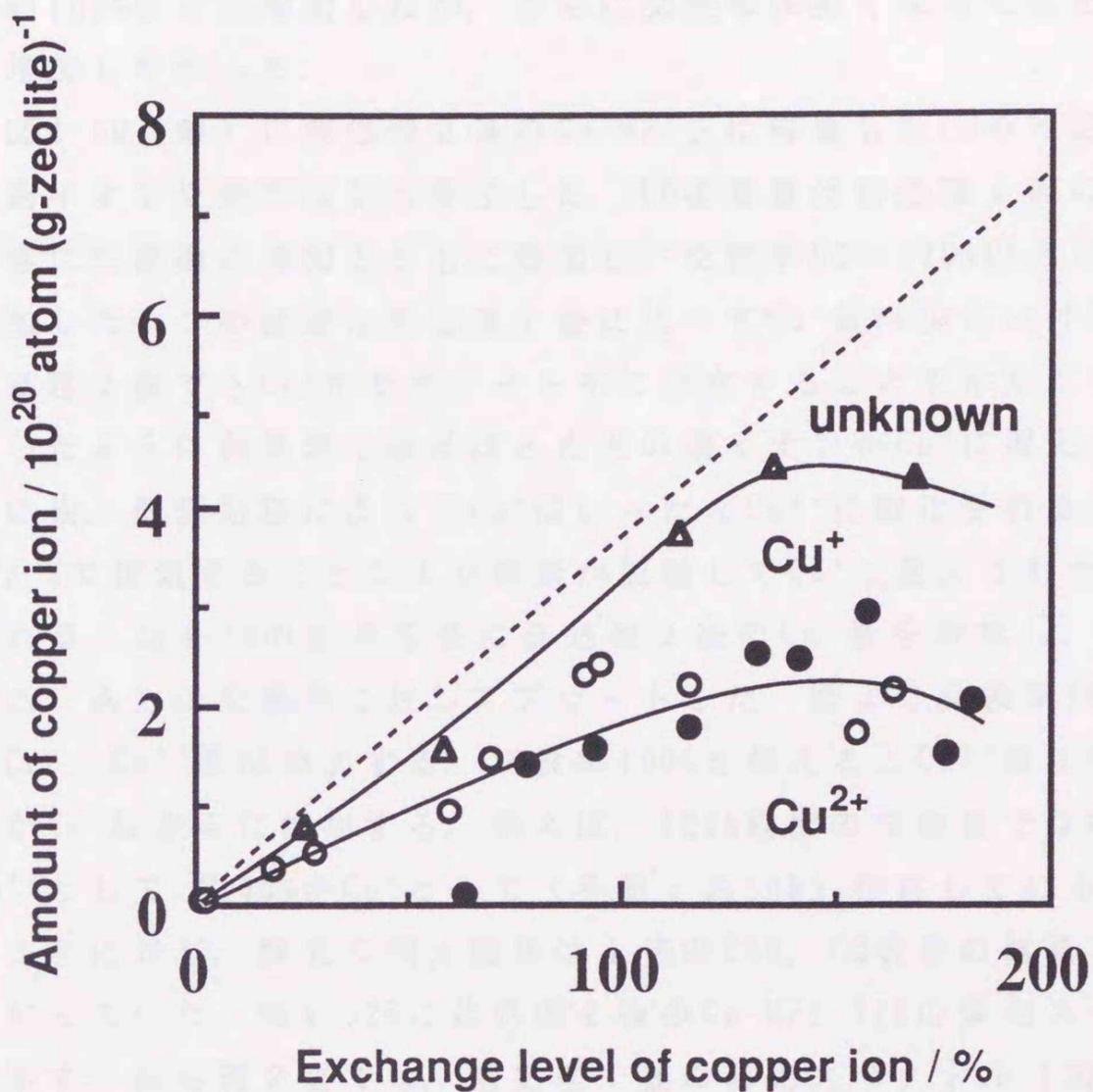


Fig. 4-11 Distribution of copper ions in Cu-MFI as a function of exchange level after pretreatment 2. Amounts of  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) and  $\text{Cu}^+$  ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) were estimated by ESR and CO adsorption measurements. The dashed line indicates the amount of total copper ions in Cu-MFI.  $\circ$ ,  $\Delta$ ; ion exchange was repeated using aqueous copper(II) acetate solution.  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ; ion exchange by addition of ammonia into aqueous copper(II) nitrate solution.

銅イオン交換率依存性を示した。ESRで検出される銅イオン量は交換率約100%までは増加したが、さらに交換率が高くなってもそれ以上は増加しなかった。

図4-10(●)に前処理2後のCu-MFI上に吸着したCO不可逆吸着量の銅イオン交換率依存性を示した。CO吸着量は前処理1後の試料と同様に交換率の増加とともに増加し、交換率80~100%以上で急激に増加した。この結果は前処理1後に比べてCu<sup>+</sup>量は少ないけれども、前処理2後でもCu<sup>+</sup>がゼオライト中に存在することを示している。前述したように前処理1後はほとんどの銅イオンがCu<sup>+</sup>に還元される。その後、酸素処理によってCu<sup>+</sup>はいったんCu<sup>2+</sup>に酸化されるが、再び773 Kで排気することにより酸素が脱離してCu<sup>+</sup>に還元されたと考えられる。図4-10の結果を基に前処理2後のCu<sup>+</sup>量を計算し、図4-11(△, ▲)に交換率に対してプロットした。図より交換率100%まではCu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>量は増加する。交換率100%を超えるとCu<sup>2+</sup>量は増加しないがCu<sup>+</sup>はさらに増加する。例えば、120%程度の交換体では約50%がCu<sup>2+</sup>として、約40%がCu<sup>+</sup>として(不明:約10%)存在している。

これに対し、燐光の測定結果は上述のESR, CO吸着の結果とかなり異なっていた。図4-12Bに前処理2後のCu-MFI-116の燐光スペクトルを示す。前処理2後では、前処理1後の燐光スペクトル(図4-12A)と類似のスペクトルが得られたが、その強度は1/1000程度に過ぎず、大きく減少した。この試料を423-473 Kで水素還元すると(図4-12C), ピークIとピークIIがある程度は再現したが、その強度は図4-12Aの1/5-1/20に過ぎなかった。結局、前処理2を受けたCu-MFI中にCu<sup>+</sup>がかなりの量存在していることがESRあるいはCO吸着実験から強く示唆されるにもかかわらず、燐光スペクトルはほとんど得られなかった。

ESR, CO吸着, 燐光の結果をすべて説明できる表面活性点モデルはまだないが、例えば、次のように考えることは可能かもしれない。前処理1のよって生成したCu<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>は前処理2によって(Cu-O-Cu)<sup>2+</sup>に酸化される。この錯合体中の電荷は形式的にはCu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup>と書けるが、実際は電荷の均等化によってCu<sup>+</sup>にかなり近い状態となっている可能性がある。即ち、燐光は出ないが、CO吸着では実質的にCu<sup>+</sup>として働く状態にあるのかもしれない。もう一つの考え方は、Cu<sup>+</sup>イオンとまわりの格子酸素との何らかの相互作用により、消光さ

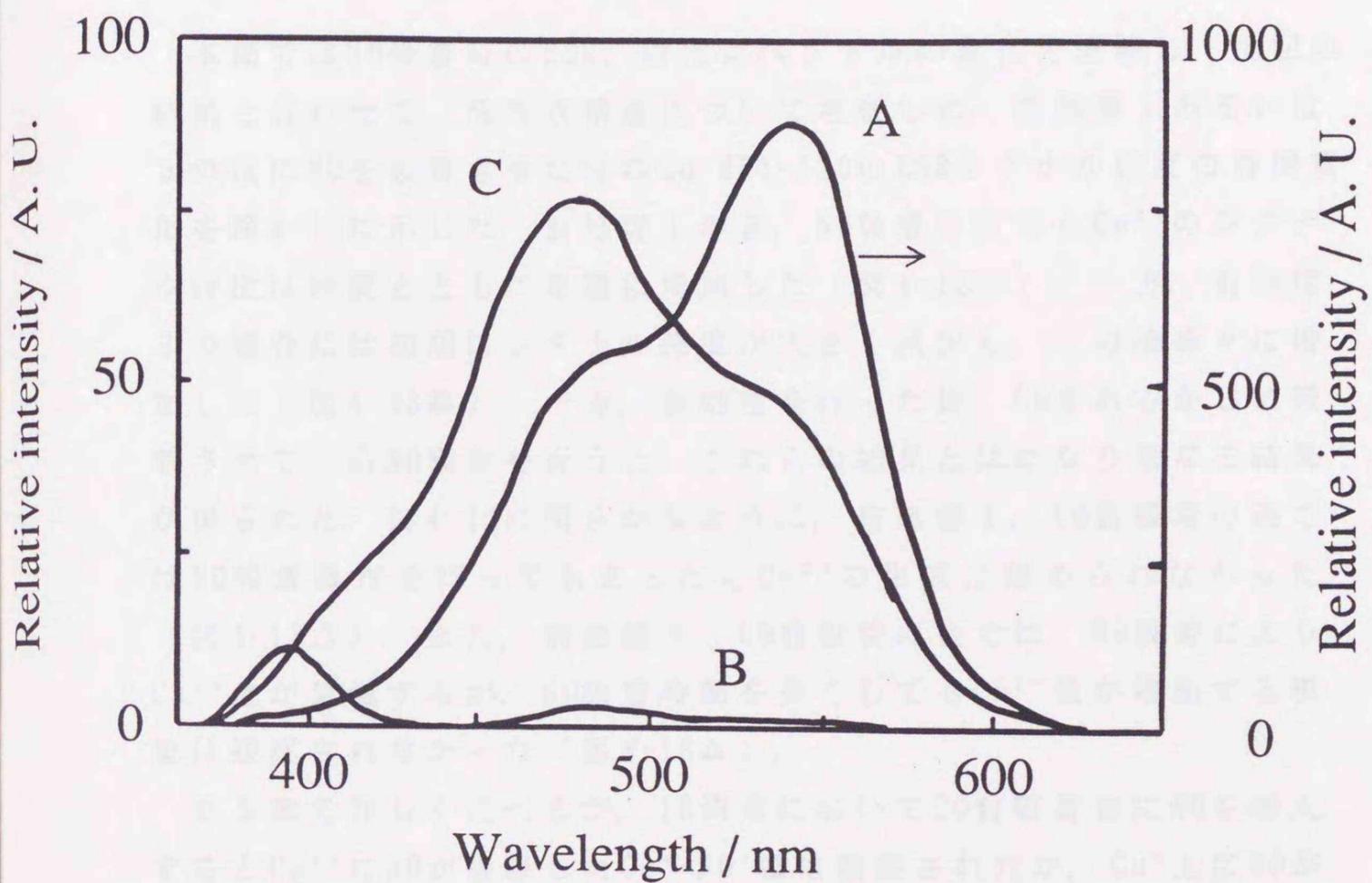


Fig. 4-12 Phosphorescence spectra of Cu-MFI-116.

A, after pretreatment 1; B, after pretreatment 2; C, after B following hydrogen (100 Torr) treatment at 773 K for 30 min. Ex=280 nm.

ため、上のような結果が得られるとするものである。

#### 4・3・3 NO吸着および分解反応と $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ のスペクトルの関連

本節ではNO吸着時のESR、燐光スペクトルの変化を追跡し、上記の結果と合わせて、活性点構造について考察した。前処理1あるいは3の後にNOを吸着させた時のCu-MFI-120のESRシグナル強度の時間変化を図4-13に示した。前処理1の後、NO吸着を行うと $\text{Cu}^{2+}$ のシグナル強度は時間とともに単調に増加した(図4-13○)。一方、前処理3の場合には初期にシグナル強度が大きく減少し、その後徐々に増加した(図4-13●)。一方、前処理を行った後、COをあらかじめ吸着させてからNO吸着を行うと、これらの結果とはかなり異なる結果が得られた。図4-13に明らかのように、前処理1、CO前吸着の後ではNO吸着操作を行ってもまったく $\text{Cu}^{2+}$ の生成は認められなかった(図4-13△)。また、前処理3、CO前吸着の後では、NO吸着により $\text{Cu}^{2+}$ 量が急減するが、NO吸着時間を長くしても $\text{Cu}^{2+}$ 量が増加する現象は観察されなかった(図4-13▲)。

第5章で詳しく述べるが、IR測定においてCO前吸着後にNOを導入すると $\text{Cu}^{2+}$ にNOが吸着した $\text{Cu}^+-\text{NO}^+$ 種は観察されたが、 $\text{Cu}^+$ 上にNOが吸着した $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}^-$ 種は観察されなかった。また、前処理1あるいは3の後、NOを導入すると、 $\text{Cu}^+$ の燐光スペクトルは直ちに消失した。これらの結果を考え合わせると、図4-13のシグナル強度の変化は以下のように説明される。NOを導入すると、ESR活性な $\text{Cu}^{2+}$ にNOが吸着して $\text{Cu}^+-\text{NO}^+$ 種を生成する。これはESR不活性であるため、シグナル強度は減少する。NO分解活性点である $\text{Cu}^+$ においてはNOの吸着により分解反応の中間体である $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}^-$ が生成する。この $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}^-$ は室温においても分解し、生成した酸素によって $\text{Cu}^+$ は $\text{Cu}^{2+}$ に酸化される。このため $\text{Cu}^{2+}$ のシグナル強度は徐々に増加する。これに対し、COが前吸着していると、 $\text{NO}^-$ の吸着が起こらないため分解反応が進行せず、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ の酸化が起こらない。

Cu-MFIのNO分解活性は交換率約50%以上で急激に高くなり、100%以上でも活性増加が続くことを第3章で既に報告した。そこで、CO吸

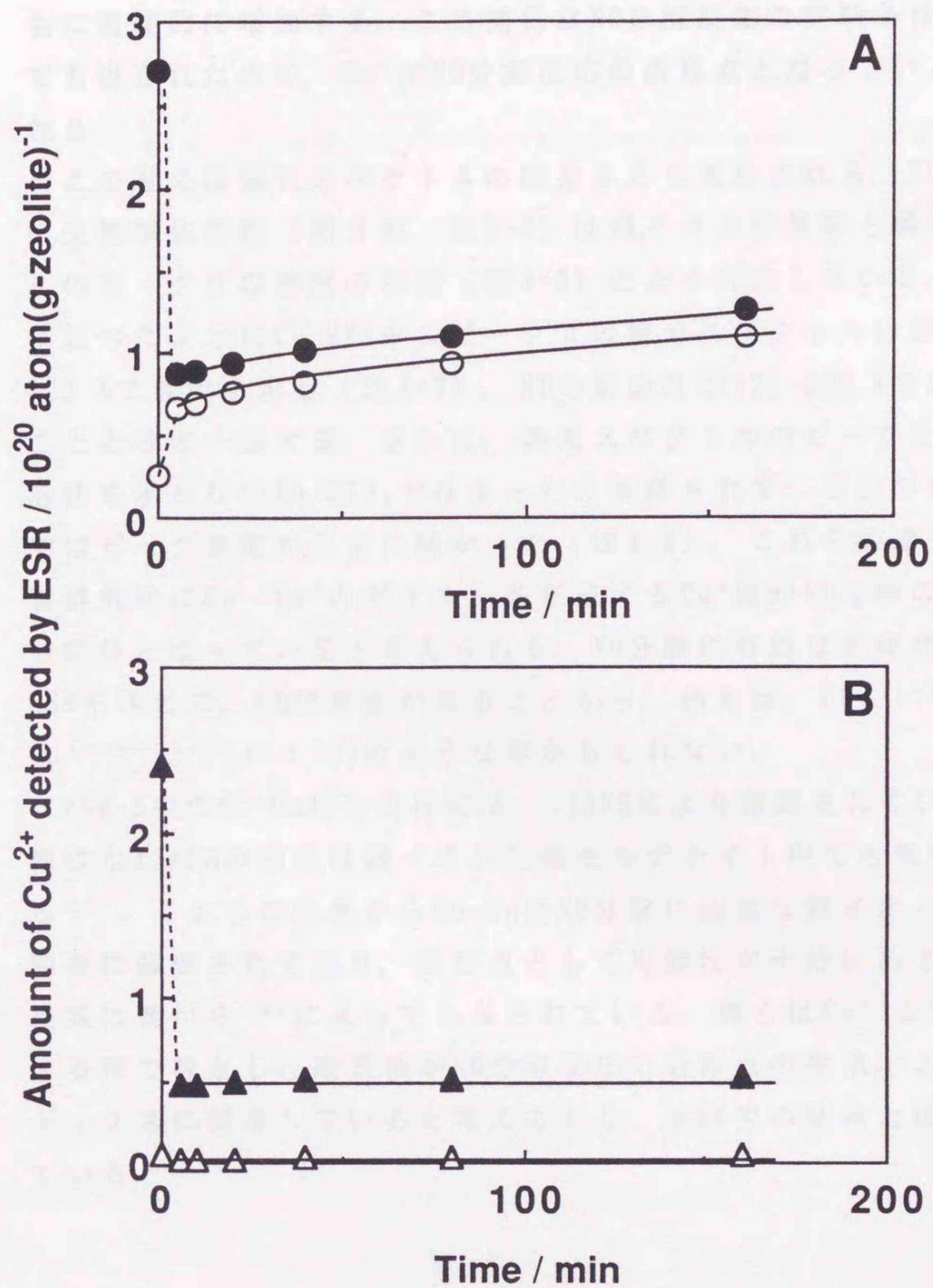


Fig. 4-13 Time course of the amount of  $\text{Cu}^{2+}$  detected by ESR in  $\text{NO}$  (100 Torr) on  $\text{Cu-MFI-120}$ .

○, just after pretreatment 1; ●, just after pretreatment 3; △, after pretreatment 1 following preadsorption of  $\text{CO}$  (100 Torr); ▲, after pretreatment 3 following preadsorption of  $\text{CO}$  (100 Torr).

着測定から求めたゼオライト中の $\text{Cu}^+$ 量とNO分解活性の関係を図4-14に示した。図より明らかのように $\text{N}_2$ への転化率は $\text{Cu}^+$ 量の増加とともに直線的に増加する。この関係はNO分解反応の実験条件が異なっても得られたので、 $\text{Cu}^+$ がNO分解反応の活性点となっていると考えられる。

この考えは燐光スペクトルの結果からも支持される。NO分解反応の交換率依存性（第3章，図3-3）は銅イオン交換率と燐光スペクトルのピークIIの強度の相関（図4-8）とよく対応している。また，既に述べたようにCu-MFI中のピークIIの燐光スペクトルは排気温度823 Kで最大を示し（図4-7），NO分解活性が723-823 Kで最高になることとほぼ一致する。さらに，燐光スペクトルのピークIIはNO分解活性を示さないCu/SiO<sub>2</sub>ではまったく観察されず，活性の低いY型等ではピーク強度が非常に弱かった（図4-8）。これらの結果から，高温排気時に $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ のダイマーを形成する $\text{Cu}^+$ 種がNO分解の活性点の前駆体となっていると考えられる。NO分解に有効な触媒活性点はESR不活性で，CO吸着能があることから，例えば， $[\text{Cu}^{(1+\delta)+}-\text{O}^{2\delta-}-\text{Cu}^{(1+\delta+)}]^{2+}$ （ $1 < \delta < 2$ ）のような形かもしれない。

ZSM-5中のCu-Cu結合の存在は，EXAFSにより確認されている<sup>33)</sup>。同様なEXAFSの結果は銅イオン交換モルデナイト中でも観察されている<sup>26)</sup>。これらの結果からCu-CuはNO分解に活性な銅イオン交換体に顕著に観察されており，活性点として可能性が十分にある。類似の提案は鹿川ら<sup>34)</sup>によってもなされている。彼らは $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Cu}^+$ を架橋する形で吸着した酸素種がNO分解反応の活性点の生成および銅のレドックスに関連していると考えており，本研究の結論とほぼ一致している。

#### 4・4 本章の総括

本章ではESR，燐光，CO吸着測定から，MFI型のゼオライト中の銅イオンの状態について検討し，以下の知見を得た。

(1) イオン交換直後のゼオライト中の銅イオンは $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の状態ではイオン交換される。この銅イオンは高温排気により還元さ

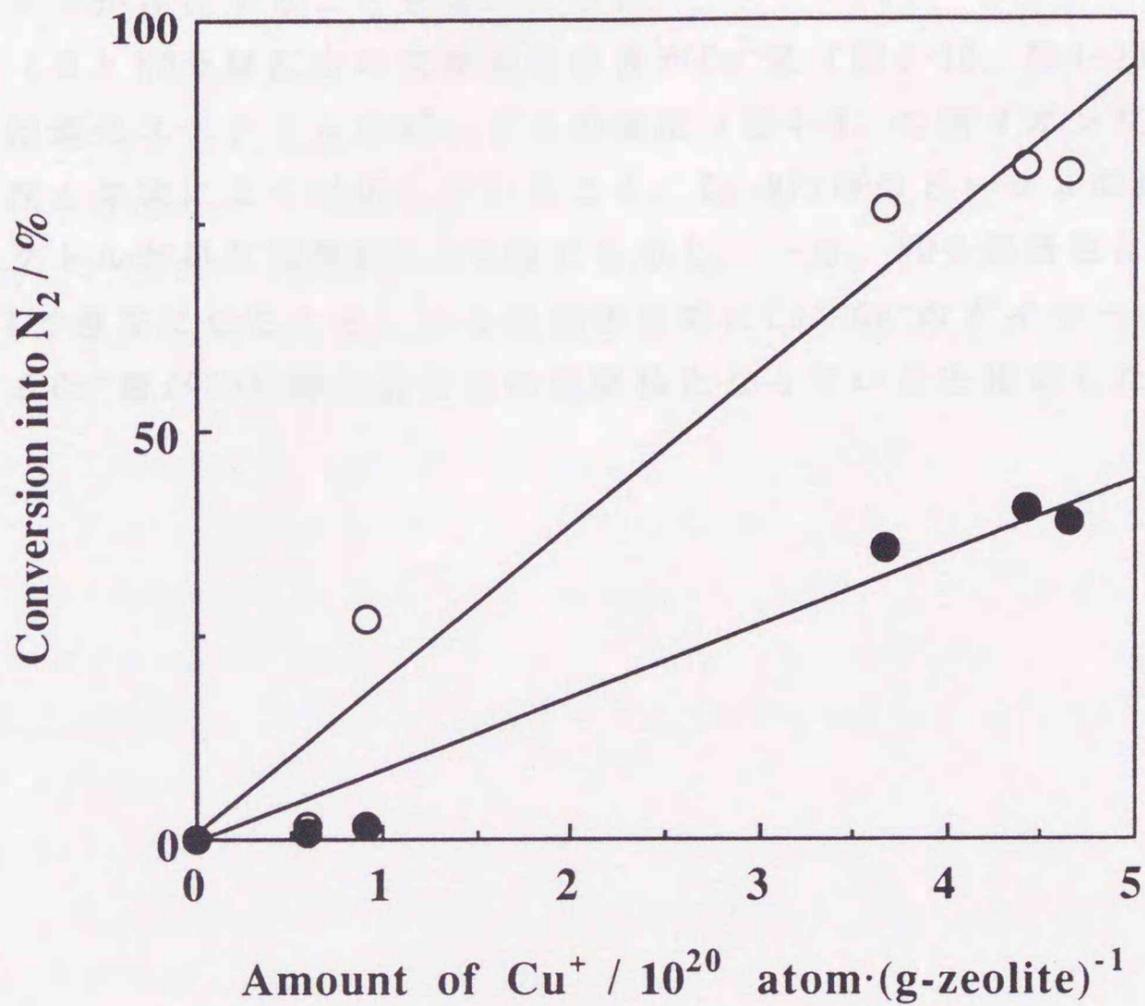


Fig. 4-14 Correlation between the amount of Cu<sup>+</sup> and the conversion into N<sub>2</sub>. The amount of Cu<sup>+</sup> was estimated by CO-adsorption measurement.

●, P<sub>NO</sub>=0.5%, W/F=0.5 g·s·cm<sup>-3</sup>, temp.= 773 K.

○, P<sub>NO</sub>=1.0%, W/F=4.0 g·s·cm<sup>-3</sup>, temp.= 723 K.

れ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ となる.

(2) 773 K酸素処理後の銅イオン交換体中には少なくとも3種の異なった配位状態を持つ2価の銅イオンが存在する. また, CO吸着測定から773 Kで排気, 酸素(100 Torr)処理, 再び排気後でも1価の銅イオンが存在することを見いだした.

(3) NO分解反応の交換率依存性が $\text{Cu}^+$ 量(図4-10, 図4-11)あるいは燐光スペクトルのピークIIの強度(図4-8)の銅イオン交換率依存性と非常によく対応していること, Cu-MFI中のピークIIの燐光スペクトルが排気温度823 Kで最大を示し, 一方, NO分解活性は723-823 Kで最高になること, から高温排気時に $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ のダイマーを形成する $\text{Cu}^+$ 種がNO分解の活性点の前駆体となっていると推定した.

参考文献

- 1) A. Nicula, D. Stamires, J. Turkevich, J. Chem. Phys., 42, 3684 (1965).
- 2) J. T. Richardson, J. Catal., 9, 178 (1967).
- 3) C. C. Chao, J. H. Lunsford, J. Chem. Phys., 75, 2980 (1972).
- 4) A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, D. A. Kondrat'ev, T. N. Bondarenko, A. M. Rubinstein, Kh. M. Minachev, Zeolites, 5, 320 (1985).
- 5) Y. Sendoda, Y. Ono, Zeolites, 6, 209 (1986).
- 6) M. W. Anderson, L. Kevan, J. Phys. Chem., 91, 4174 (1987).
- 7) E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, J. Catal., 136, 510 (1992).
- 8) P. H. Kasai, R. J. Bishop, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 5560 (1972).
- 9) P. H. Kasai, R. J. Bishop, Jr., J. Phys. Chem., 77, 2308 (1973).
- 10) C. C. Chao, J. H. Lunsford, J. Chem. Phys., 76, 1546 (1972).
- 11) 市川恒樹, 触媒, 23, 415 (1981).
- 12) T. Ichikawa, L. Kevan, J. Am. Chem. Soc., 102, 2650 (1980).
- 13) M. Narayana, L. Kevan, J. Am. Chem. Soc., 103, 5729 (1981).
- 14) 西川泰治, 平木敬三, "蛍光・りん光分析法", 共立出版, 東京 (1984).
- 15) I. E. Maxwell, E. Drent, J. Catal., 41, 412 (1976).
- 16) J. Texter, D. H. Strome, R. G. Herman, K. Klier, J. Phys. Chem., 81, 333 (1977).
- 17) D. H. Stome, K. Klier, J. Phys. Chem., 84, 981 (1980).
- 18) J. D. Barrie, B. Dunn, G. Hollingsworth, J. I. Zink, J. Phys. Chem., 93, 109 (1989).
- 19) M. Iwamoto, S. Ohkura, S. Kagawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 842; M. Iwamoto, S. Ohura, H. Furukawa, H. Nagano, S. Kagawa, Chem. Lett., 1983 471.
- 20) J. C. Conesa, J. Soria, J. Chem. Soc., Faraday Tans. 1, 75, 406 (1979).

- 21) S. Tanabe, H. Matsumoto, *Appl. Catal.*, 45, 27(1988).
- 22) J. Sarkany, J. L. d'Itri, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, 16, 241 (1992).
- 23) R. G. Herman, D. R. Flentge, *J. Phys. Chem.*, 82, 721 (1978).
- 24) 安保, 塩谷, 野村, E. Giamello, C. Morterra, G. Centi, *M. Chem. 触媒*, 34, 65 (1992).
- 25) Y. Y. Huang, *J. Catal.*, 30, 187 (1973).
- 26) Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Morikawa, T. Morimoto, M. Nagao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 1583 (1992).
- 27) P. A. Jacobs, W. DeWilde, R. Schoonheydt, J. B. Uytterhoeven, H. Beyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 72, 1221 (1976).
- 28) P. A. Jacobs, H. Beyer, *J. Phys. Chem.*, 83, 1174 (1979).
- 29) I. Jirka, V. Bosacek, *Zeolites*, 11, 77 (1991).
- 30) 石津和彦, " 实用ESR入門", 講談社サイエンティフィック, 東京 (1981) p. 76.
- 31) 寺岡, 多井, 古川, 鹿川, 第4回ゼオライト研究発表会, A19 (1988).
- 32) D. Kivelson, R. Neiman, *J. Chem. Phys.*, 35, 149 (1961).
- 33) H. Hamada, N. Matsubayashi, H. Shimada, Y. Kintaichi, T. Ito, A. Nishijima, *Catal. Lett.*, 5, 189 (1990).
- 34) 寺岡, 多井, 古川, 鹿川, 朝倉, 岩澤, *触媒*, 32, 426 (1990).

# 第 5 章 銅イオン交換ゼオライト 上の NO 吸着状態および NO 分解反応機構



銅イオン交換ゼオライトの吸着状態を調べ、その結果を以下に示す。

Fig. 5-1 は、NO の吸着状態を示す X 線回折の強度を示し、NO の吸着量が増えるに従って、NO の吸着状態が変化している。図中の曲線は、吸着量の増加に伴って、NO の吸着状態が変化していることを示している。このことから、NO の吸着状態は、吸着量の増加に伴って、NO の吸着状態が変化していることがわかる。

Fig. 5-2 は、NO の吸着状態を示す X 線回折の強度を示し、NO の吸着量が増えるに従って、NO の吸着状態が変化している。図中の曲線は、吸着量の増加に伴って、NO の吸着状態が変化していることを示している。このことから、NO の吸着状態は、吸着量の増加に伴って、NO の吸着状態が変化していることがわかる。

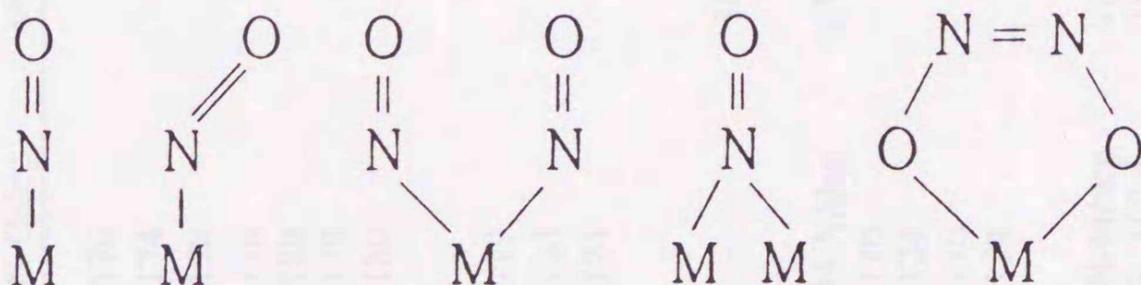
Fig. 5-3 は、NO の吸着状態を示す X 線回折の強度を示し、NO の吸着量が増えるに従って、NO の吸着状態が変化している。図中の曲線は、吸着量の増加に伴って、NO の吸着状態が変化していることを示している。このことから、NO の吸着状態は、吸着量の増加に伴って、NO の吸着状態が変化していることがわかる。

5・1 緒言

5・1・1 金属イオンに配位したNO

5・1・1・1 錯体中の配位NO

NOを配位子とする錯体にはこれまでに多くの種類が知られているが、NOの結合形式は以下のlinear, bent, dinitrosil, bridge, hyponitriteに分類できる<sup>1-3)</sup>。



linear bent dinitrosil bridge hyponitrite

種々のタイプの配位NOのIR吸収波数を表5-1にまとめた<sup>4)</sup>。

linear型では、NOの結合様式はlinear型COと類似しており、NOからのσ供与と金属からの逆供与からなっている。逆供与の程度は金属の酸化状態、錯体の電荷、配位子によって異なる。このため、linear型でも、吸収波数の範囲は広い。一般的にはlinear型のN-Oの伸縮振動はbent型より大きいがanionicな錯体で見られるように非常に小さくなる場合もある。従って、linear型が常にNO<sup>+</sup>になっている訳ではないが、金属からの逆供与が少ないときには、NOはNO<sup>+</sup>となっており、1880 cm<sup>-1</sup>以上に吸収を持つ。

COの場合とは異なり、NOではbent型が存在する。例えば、[Ir(NO)(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>中のIr-N-Oの角度は124度である<sup>5)</sup>。表5-1に示すようにbent型のM-Nの結合距離はlinear型よりも長くなっている。bent型NOは1600-1700 cm<sup>-1</sup>に吸収を持ち、NOはNO<sup>-</sup>になっていると考えられている。

[RuCl(NO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体中のNOの赤外吸収波数は1845 cm<sup>-1</sup>と1687 cm<sup>-1</sup>に確認され、これらはそれぞれlinear型とbent型に帰属さ

Table 5-1. IR bands of NO in various metal complexes.

Complex	M-N/nm	$\angle$ M-N-O/deg	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$
(linear)			
$[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$	0.171	176	1660
$[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$	0.166	174	1700
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	0.163	178	1939
$\text{Ru}(\text{NO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$	0.179	176	1640
$\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$	0.180	180	1763
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$	0.174	179	1756
$\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$	0.167	180	1615
(bent)			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{2+}$	0.187	119	1620
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]^{+}$	0.197	124	1680
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO})\text{Cl}]^{+}$	0.182	124	1611
(linear and bent)			
$\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2^{+}$	0.174	-	1845, 1687
(dinitrosil)			
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$	M-N/nm 0.167	$\angle$ N-M-N/deg 116	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$ 1881, 1771
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$	0.165	124	1714, 1674
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$	0.173	110	1859, 1790
$[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^{+}$	0.177	154	1760, 1715
(bridge)			
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2$	M-N/nm 0.199-0.205	$\angle$ M-N-M/deg 101.3, 102.5	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$ 1517, 1500
$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2$			1503, 1484

れている<sup>6)</sup>.

二つのNOを同時に配位している錯体, dinitrosil錯体 (linear型) では表5-1に示すように約1850  $\text{cm}^{-1}$ と1750  $\text{cm}^{-1}$  対の吸収を持つ. これは二つのNOのそれぞれ非対称, 対称伸縮振動に基づく吸収である.

Bridge型NOの例として,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2$ などが構造解析されている<sup>7)</sup>. 吸収波数は約1500  $\text{cm}^{-1}$ と低波数であるのが特徴である.

$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{O}_2)]$ の $\text{N}_2\text{O}_2$ は, hyponitrite型配位子となっていることが解明されている. また,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$ の二量体は, hyponitrite型のNOを持っており, 1046と932  $\text{cm}^{-1}$ と低波数に吸収がある<sup>8)</sup>.

#### 5・1・1・2 ゼオライト中のイオンに吸着したNO

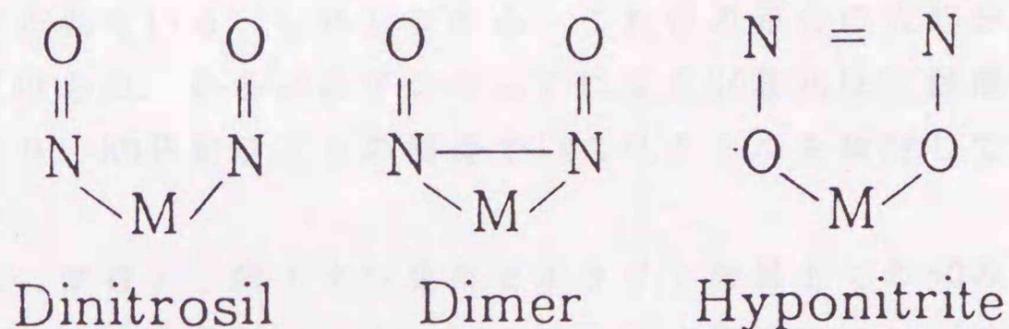
Rh-Yゼオライト上では, dinitrosil型に吸着したNOが1860, 1780  $\text{cm}^{-1}$  対の吸収を与える<sup>10)</sup>.  $^{14}\text{NO}$ と $^{15}\text{NO}$ の混合物を吸着させると, 上記の吸収の他に $(^{15}\text{NO})_2$ に基づく1825, 1764  $\text{cm}^{-1}$ ,  $(^{14}\text{NO}^{15}\text{NO})$ に基づく1843, 1759  $\text{cm}^{-1}$ が現れ, dinitrosil型を支持している. 同様な報告はCo-Yゼオライトでも観察されている<sup>11)</sup>. また, Cr-Yゼオライトの場合もNOはdinitrosilと考えられる.  $\text{Cr}^{3+}$ と $\text{Cr}^{2+}$ 上のNOは, 吸収波数に大きな差はないと報告されている<sup>12)</sup>.

Fe-Yゼオライトの場合,  $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})_2$ 種は1917, 1815  $\text{cm}^{-1}$ に吸収を与える<sup>13)</sup>. 排気によってNOの一つが脱離し $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})$ となり, これは1767  $\text{cm}^{-1}$ に吸収を与える. Fe-Yゼオライトに吸着したNOの昇温脱離では, NOのみが脱離し $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ などの分解生成物は認められていない.

水和したCu-YゼオライトにNOを吸着させると, 1915  $\text{cm}^{-1}$ に吸収を与え, これは $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ に同定されている<sup>14)</sup>. 一方, 高温排気したCu-Yゼオライトでは $\text{Cu}^{2+} + \text{NO} \rightarrow \text{Cu}^+ \text{-NO}^+$ の電荷移動がおこることがESRから推定された<sup>15)</sup>. Cu-Yゼオライトを酸素処理して $\text{Cu}^{2+}$ とし, NOを吸着させると1900  $\text{cm}^{-1}$ に, CO還元で $\text{Cu}^+$ にすると1740  $\text{cm}^{-1}$ に,  $\text{H}_2$ 還元で $\text{Cu}^0$ とすると1820  $\text{cm}^{-1}$ の吸収を与えるると報告されている<sup>16)</sup>.

5・1・2 酸化物上の吸着NO

NOは $\text{Fe}^{2+}(\text{FeO})$ には強く吸着するが、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ へのNOの吸着は弱い<sup>17)</sup>。この場合、逆供与の大きい方が吸着が強いと考えられている。酸化物上でNOは対になって吸着する傾向があるが、その構造には次の型が提案されている。



Zecchinaら<sup>18)</sup>は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 上のNO吸着種はdinitrosil型と同定している。 $\text{Cr}^{2+}(\text{NO})_2$ は1865, 1748  $\text{cm}^{-1}$ に、 $\text{Cr}^{3+}(\text{NO})_2$ は1880, 1755  $\text{cm}^{-1}$ にIR吸収を与える。また、同時に現れた1800  $\text{cm}^{-1}$ の吸収は、 $\text{O}_2$ を前吸着させても変化せず、配位不飽和度の小さいCrイオン上に吸着したNOによるものと考えている。Kuglerら<sup>19)</sup>は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の吸着NOは1875, 1745  $\text{cm}^{-1}$ に吸収を示すが、吸収強度は1745  $\text{cm}^{-1}$ の方が約10倍大きいことを示している。Arマトリックス中のcis- $\text{N}_2\text{O}_2$ ダイマーの吸収強度が上の値に近いことから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 上のNOはダイマー種に帰属されている。

上記以外でも多数の酸化物上のNO吸着種が検討されている。MgO上にNOを吸着させると $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ が生成すると報告されている<sup>20)</sup>。同様の帰属はNiO-MgO, CoO-MgOでも報告されている<sup>21)</sup>。ペロブスカイト型の $\text{CaMO}_3$  (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)にNOを吸着させるとbridgeあるいはbidentateのnitrate( $\text{NO}_3$ )<sup>-</sup>に同定される吸収が確認されている<sup>22)</sup>。山添ら<sup>23)</sup>は、 $\text{SnO}_2$ 上に吸着したNOのTPDを検討し、還元表面ではSn-N=Oからの脱離が473, 553 Kに、酸化表面ではSn-O-N=Oからの脱離が653 Kに見られることを報告している。

### 5・1・3 本章の目的

第3章で示したように、銅イオン交換ゼオライトはNO分解反応に特異的に高い触媒活性を示す。この触媒上でのNOの吸着状態、NOと銅イオンとの相互作用、反応機構を究明することはさらに高活性なNO分解触媒を開発する上で極めて重要なことである。

触媒上に吸着したNOのIRによる研究は既に述べたようにこれまで数多く行われている。しかしながら、これらの報告の大部分はNO吸着状態そのもの、あるいはアンモニアによるNO還元反応機構を取り扱っており、NO分解反応との関連でIRスペクトルを検討している報告はない。

本研究では種々の銅イオン交換ゼオライト触媒上でのNOの吸着状態をIRによって解明し、さらにNO分解の反応機構について検討した。

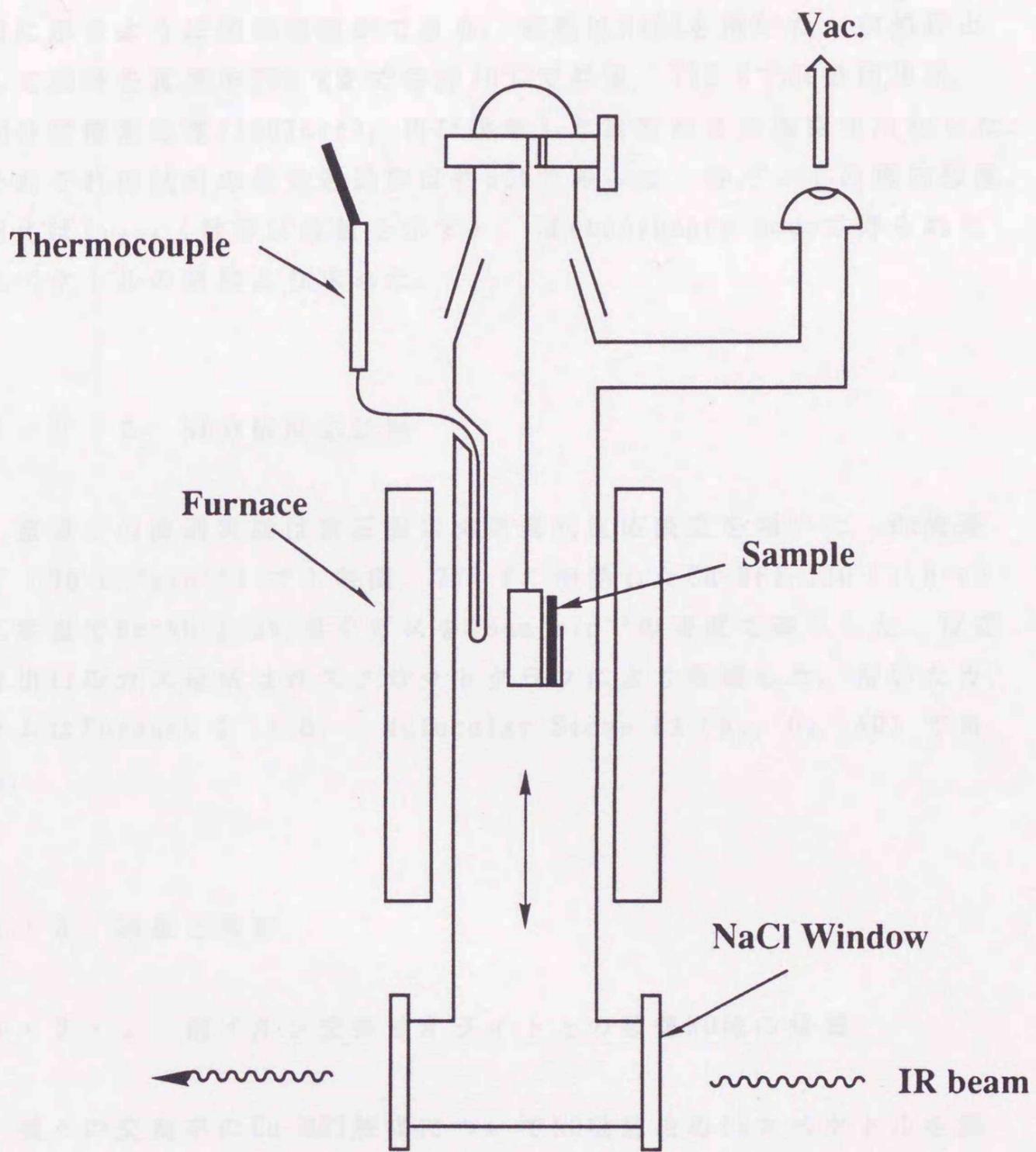
## 5・2 実験方法

### 5・2・1 触媒調製

触媒には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.3$ のZSM-5ゼオライトを用い、銅イオン交換体は第2章で述べた方法により酢酸銅水溶液から調製した。銅イオン交換率が100%を越える触媒を調製するためにイオン交換を繰り返した。調製した試料の銅イオン交換率は原子吸光光度法により決定した。以後、試料はCu-MFI-112（交換イオン-ゼオライト構造-イオン交換率）と略記する。

### 5・2・2 IR測定

IR測定はIR-810（日本分光製）を用い、測定条件は4000-400  $\text{cm}^{-1}$ 、分解能 2  $\text{cm}^{-1}$ 、測定温度 室温とした。試料として30分、300  $\text{kgcm}^{-2}$ の圧力で作製した直径 20 mmのウェハ-（10-15  $\text{mg cm}^{-2}$ ）を用いた。ウェハ-は専用のサンプルホルダーに置き、図5-1に示し



**Fig. 5-1. Schematic view of IR cell.**

た測定用セル中に設置した。測定用のセルは死容積 $310\text{ cm}^3$ であり、図に示すように加熱処理ができる。窓板はNaClを用いた。前処理として試料を真空中 $773\text{ K}$ まで毎分 $10^\circ\text{C}$ で昇温、 $773\text{ K}$ で30分間排気、30分間酸素処理(100Torr)、再び排気した後室温まで真空中冷却した。それぞれの試料の最大透過率は約50%であった。各バンドの相対強度、例えば $I_{1906}$  (数字は波数を示す)、はAbsorbance modeで得られたスペクトルの面積より求めた。

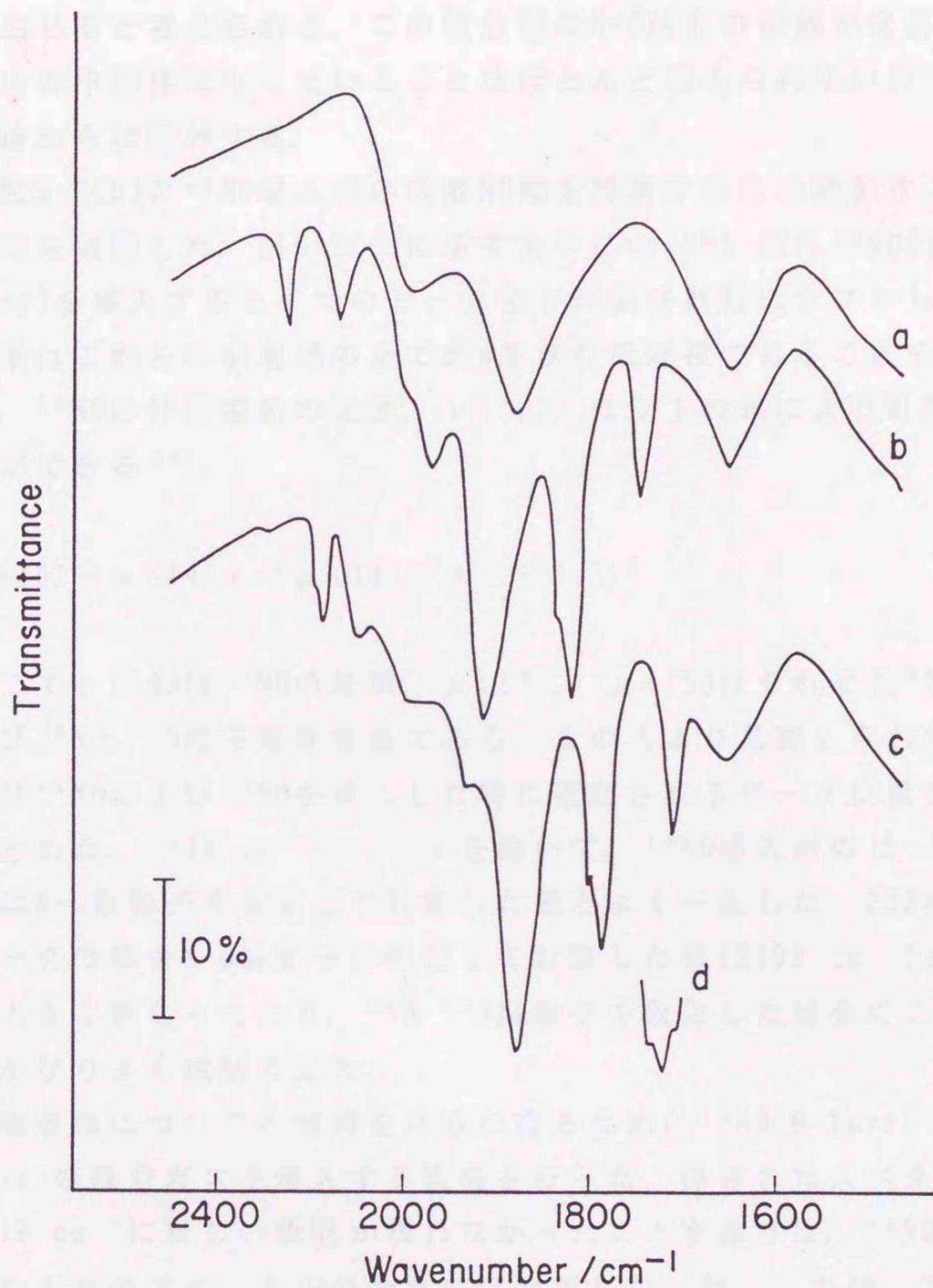
### 5・2・3 NO分解反応試験

室温での流通実験は常圧固定床流通式反応装置を用いた。He流通下( $30\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ )で1時間、 $773\text{ K}$ に加熱したCu-MFI-130(1.0 g)に室温でHe+NO(1.0%)混合ガスを $15\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ の速度で導入した。反応管出口のガス組成はガスクロマトグラフにより確認した。用いたカラムはPorapak Q( $\text{N}_2\text{O}$ )とMolecular Sieve 5A( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , NO)である。

### 5・3 結果と考察

#### 5・3・1 銅イオン交換ゼオライト上の吸着NO種の帰属

種々の交換率のCu-MFI触媒についてNO吸着後のIRスペクトルを測定した。図5-2に例としてCu-MFI-81触媒の結果を示す。図5-2(a)は前処理後のバックグラウンドスペクトルである。 $^{14}\text{NO}$ (18.2Torr)を導入すると図5-2(b)に示すように $2500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ の間に7つの吸収ピーク； $2238$ ,  $2125$ ,  $1964$ ,  $1906$ ,  $1827$ ,  $1813$ ,  $1734\text{ cm}^{-1}$ が確認できた。 $1500\text{ cm}^{-1}$ 以下にも吸収ピークが存在したが、ゼオライトおよびNaClの強い吸収のため正確には測定できなかった。これまで報告されている結果<sup>11-14, 24)</sup>に基づくと、この波数範囲に現れる吸収は負電荷をもつ $\text{NO}_2$ あるいは $\text{NO}_3$ 種であると考えられる。これらの吸着種はNOの不均化反応( $3\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$ )あるいは $\text{NO}_2$ と酸素原子の反応



**Fig. 5-2. Infrared spectra of Cu-MFI-81.**

(a) Background spectrum. (b) Exposure to  $^{14}\text{NO}$  (18.2 Torr). (c) Exposure to  $^{15}\text{NO}$  (18.5 Torr). (d) Exposure to  $^{14}\text{NO}$  (9.0 Torr)+ $^{15}\text{NO}$  (9.0 Torr).

で生じると考えられる。この吸着種のN-O結合の解離が容易で、分解反応の中間体になっていることはほとんど考えられないので以後の議論からは除外する。

図5-2(b)の $^{14}\text{NO}$ 導入後の吸着NO種を帰属するため同位体トレーサー法を適用した。図5-2(c)に示すようにCu-MFI-81に $^{15}\text{NO}$ (18.5 Torr)を導入すると7つのピーク全てが低波数側にシフトした。この結果はこれらの吸着種の全てがNを含む吸着種であることを示している。 $^{15}\text{NO}$ の伸縮振動の波数、 $\nu(15)$ 、は以下の式により計算することができる<sup>25)</sup>。

$$\nu(15) = \nu(14) \cdot (\mu(14) / \mu(15))^{0.5} \quad (5 \cdot 1)$$

ここで $\nu(14)$ は $^{14}\text{NO}$ の波数、 $\mu(14)$ 、 $\mu(15)$ はそれぞれ $^{14}\text{N}$ と $^{16}\text{O}$ および $^{15}\text{N}$ と $^{16}\text{O}$ 間の換算質量である。この式より見積もられた波数および $^{14}\text{NO}$ および $^{15}\text{NO}$ を導入した時に確認されるピーク位置を表5-2にまとめた。2238  $\text{cm}^{-1}$ のバンドを除いて、 $^{15}\text{NO}$ 導入後のピークの観測値はN-O振動子を仮定して計算した値とよく一致した。2238  $\text{cm}^{-1}$ のピークの場合N-O振動子を仮定して計算した値(2198  $\text{cm}^{-1}$ )と実測値は大きく異なっており、 $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ 振動子を仮定した場合にこのシフトをかなりよく説明できた。

吸着種についての情報をさらに得るために $^{14}\text{NO}$ (9 Torr)+ $^{15}\text{NO}$ (9 Torr)の混合ガスを導入する実験を行った。得られたスペクトルは1719  $\text{cm}^{-1}$ に新しい吸収が現れなかったことを除けば、 $^{14}\text{NO}$ と $^{15}\text{NO}$ のそれぞれのスペクトルの合計にほぼ等しかった。この時、図5-2(d)に示したように、1734, 1719, 1703  $\text{cm}^{-1}$ の3つの吸収ピークの強度比は1 : 2 : 1であった。この結果はCu-( $^{14}\text{NO}$ )( $^{15}\text{NO}$ )型のdinitrosil吸着種の存在を示していると考えられる。そこで種々の銅イオン交換率、NO分圧で1827と1734  $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度を測定し、その関係を図5-3にプロットした。1827  $\text{cm}^{-1}$ のピーク面積と1734  $\text{cm}^{-1}$ のピーク面積の比は銅イオン交換率、NO分圧によらず常に一定であることがわかる。従って、1827  $\text{cm}^{-1}$ と1734  $\text{cm}^{-1}$ の吸収は同一吸着種に起因していることが結論される。

twin型( $\text{NO}$ )<sub>2</sub>種においては非対称伸縮振動は対称伸縮振動より低波

Table 5-2 Infrared Bands of NO Adsorbed on Cu-MFI-81 and Their Assignments.

Frequencies / cm <sup>-1</sup>			Assignment
Observed in Fig. 5-2b.	Observed in Fig. 5-2c	Calculated by eq. (5-1)	
2238	2170	2198 (2162)*	v(N <sub>2</sub> O)
2125	2087	2087	v(NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
1964	1927	1929	v(NO) <sup>+</sup> adsorbed on (Cu) <sub>n</sub>
1906	1874	1872	v(NO) <sup>+</sup>
1827	1795	1794	symmetric v(NO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
1813	1781	1781	v(NO) <sup>-</sup>
1734	1703	1703	asymmetric v(NO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>

\*The value was calculated by assuming that the band is assigned to <sup>15</sup>N-<sup>15</sup>N stretching vibration.

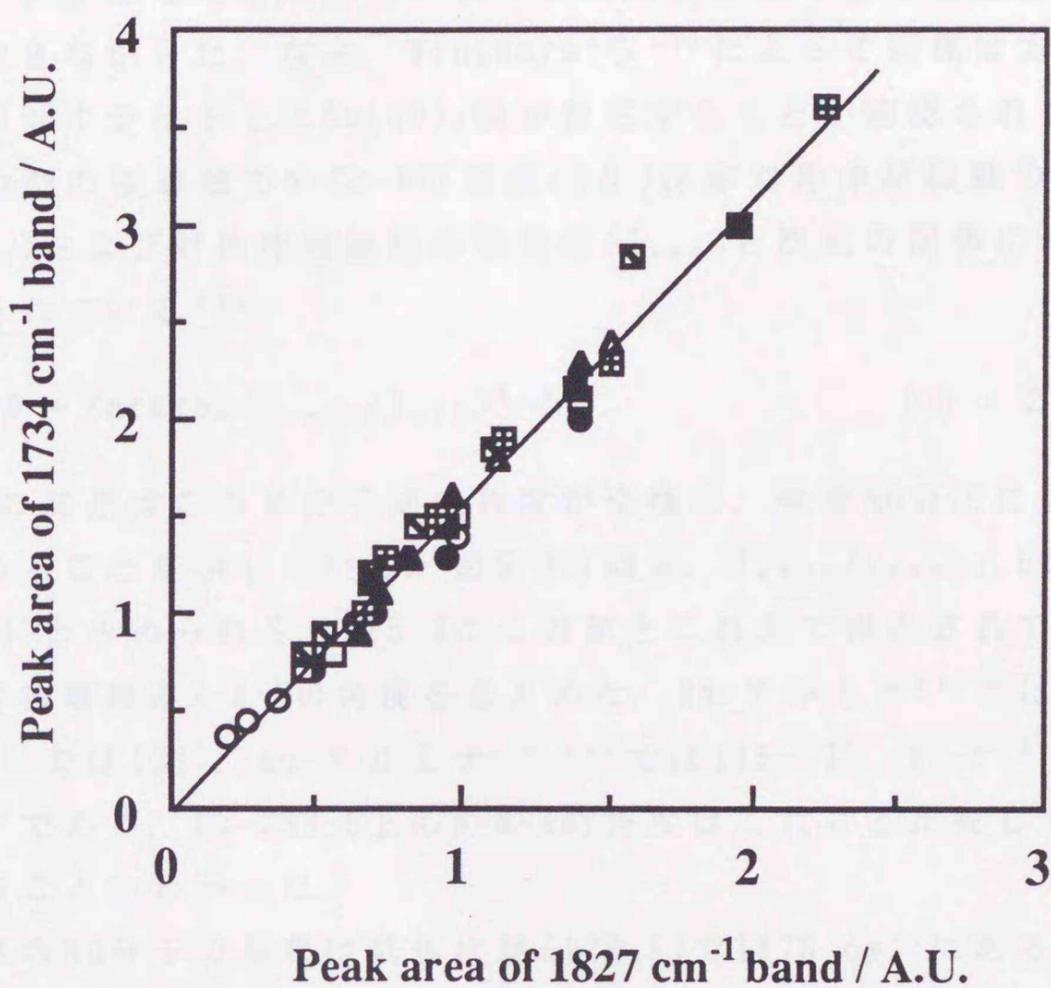


Fig. 5-3. Correlation between peak areas of 1827 and 1734 cm<sup>-1</sup> bands.

Cu-MFI-122: ○ , PNO=141.1 Torr; ● , 81.2 Torr; □ , 39.9 Torr; ■ , 40.1 Torr; and △ , 39.4 Torr.

Cu-MFI-93: ▲ , 77.2 Torr; and ◻ , 40.0 Torr.

Cu-MFI-48: ◻ , 39.9 Torr.

数側に現れる<sup>26)</sup>ことから、 $^{14}\text{NO}$ 吸着後の $1827\text{ cm}^{-1}$ 、 $1734\text{ cm}^{-1}$ をそれぞれ対称、非対称伸縮振動に帰属した。この帰属に基づく $^{14}\text{NO}$  +  $^{15}\text{NO}$ 吸着時には $1827\text{ cm}^{-1}$ ( $^{14}\text{NO}$ )と $1795\text{ cm}^{-1}$ ( $^{15}\text{NO}$ )の間にも新しいピークが現れるはずであるが、この領域にはすでに $1813\text{ cm}^{-1}$ ( $^{14}\text{NO}$ )にピークがあるため、新しいピークの出現をはっきりと確認することはできなかった。なお、Windhorstら<sup>11)</sup>によって同様な方法によりY型ゼオライト上に $\text{Co}(\text{NO})_2$ 種が存在することが確認されている。

twin型の吸着種のN-Cu-Nの角度( $2\theta$ )は非対称伸縮振動の吸光度( $I_{\text{a.sym}}$ )および対称伸縮振動の吸光度( $I_{\text{sym}}$ )と次式の関係にあることが知られている<sup>27)</sup>。

$$2\theta = 2\arctan(I_{\text{a.sym}}/I_{\text{sym}})^{0.5} \quad (5 \cdot 2)$$

図5-3の結果はこの2分子間の角度が交換率、吸着NO分圧によらず一定であることを示している。図5-3の傾き、 $I_{\text{a.sym}}/I_{\text{sym}}=1.6$ から $2\theta=103.3^\circ$ と求められる。表5-3にこの値とこれまで報告されているtwin型吸着種のN-M-Nの角度をまとめた。Rh-アルミナ<sup>28)</sup>では $120^\circ$ 、Co-Y<sup>11)</sup>では $123^\circ$ 、Mo-アルミナ<sup>29, 30)</sup>では $116-97^\circ$ 、Rh-Y<sup>10, 31)</sup>では $94-96^\circ$ であり、Cu-ZSM-5上のN-M-Nの角度はこれらと比較して中程度であることがわかった。

中性のNO分子の吸収は気体状態(123 K)で $1876\text{ cm}^{-1}$ にあると報告されている<sup>26)</sup>ので、これより低波数側の $1827$ 、 $1813$ 、及び $1734\text{ cm}^{-1}$ の吸収スペクトルはニトロシルイオン( $\text{NO}^-$ )の伸縮振動、また、 $1964$ 、 $1906\text{ cm}^{-1}$ の吸収スペクトルはニトロソニウムイオン( $\text{NO}^+$ )の伸縮振動と推定される。 $^{14}\text{NO}$ 吸着後の $1813\text{ cm}^{-1}$ のピークは金属酸化物上の吸着種<sup>33)</sup>との対応から、single型の $\text{NO}^-$ に帰属できる。

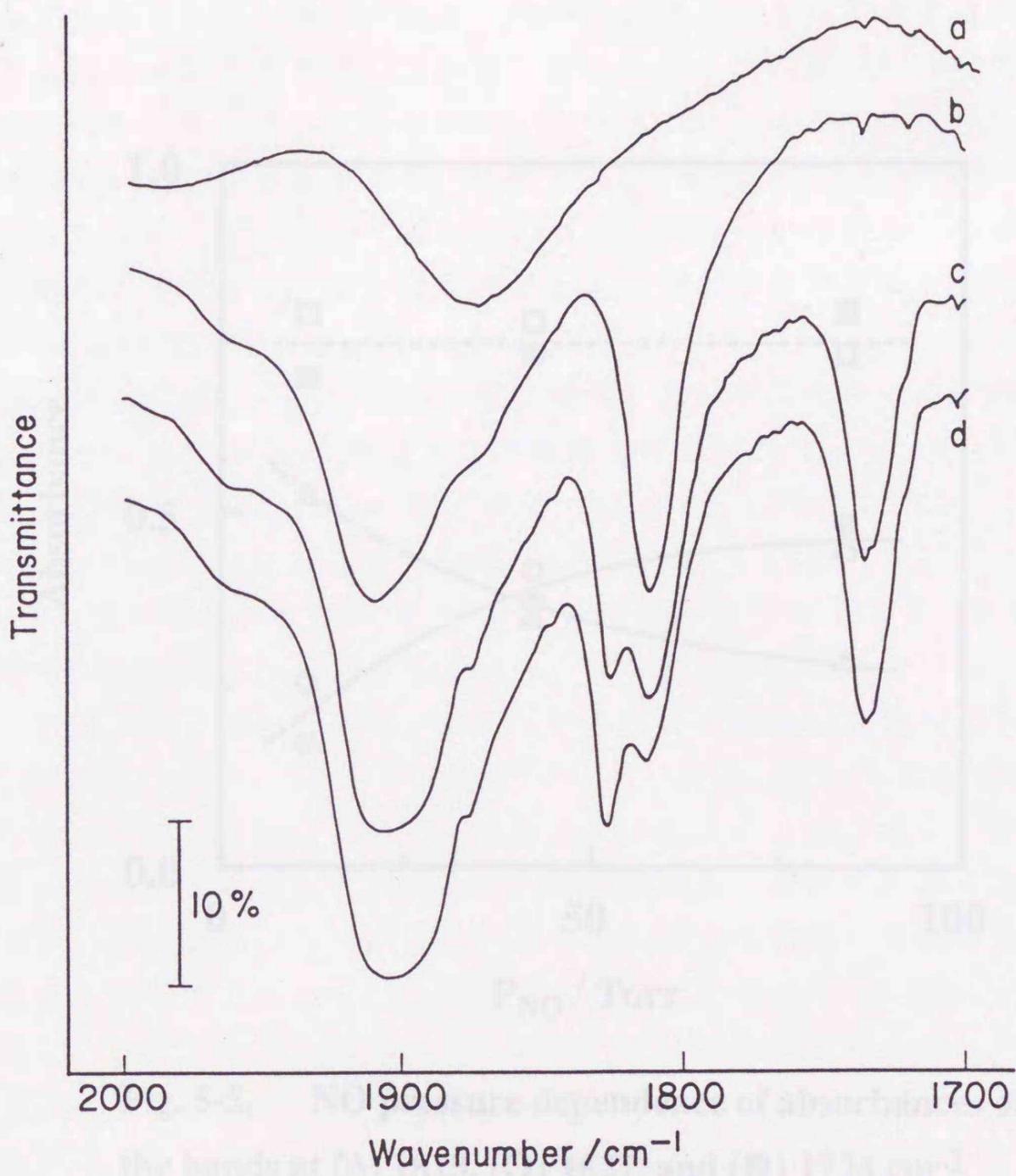
次に図5-4にIRピークのNO分圧依存性を示す。 $1827$ と $1734\text{ cm}^{-1}$ のバンドはNO圧 $1.3\text{ Torr}$ では確認されないが、それ以上圧力が増加すると現れた。これとは対照的に $1813\text{ cm}^{-1}$ のバンド強度は圧力の増加とともに減少した。 $1906\text{ cm}^{-1}$ のバンドはNO圧の増加とともに増加した。

図5-4をもとに $I_{1827}$ 、 $I_{1813}$ 、 $I_{1734}$ のNO分圧依存性を図5-5にまとめた。 $I_{1827}$ と $I_{1734}$ はNO分圧の増加とともに増加し、一方、 $I_{1813}$ は減少した。ところが、 $I_{1813}$ と $I_{1734}$ (あるいは $I_{1813}$ と $I_{1827}$ )の合

Table 5-3. Infrared Frequencies and Calculated Bond Angles for Dinitrosyl Species Adsorbed on Various Supports.

Dinitrosyl Species	$\nu_{\text{sym}}$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{asym}}$ cm <sup>-1</sup>	$\angle \text{N-M-N}$ deg.	ref.
Cu(NO) <sub>2</sub> /ZSM-5 Zeolite	1827	1734	103	This work
Rh(NO) <sub>2</sub> /Y Zeolite	1860	1780	94 <sup>a</sup>	10
	1848	1771	96 <sup>a</sup>	31
Fe(NO) <sub>2</sub> /Y Zeolite	1917	1815	145 <sup>a</sup>	13
Co(NO) <sub>2</sub> /Y Zeolite	1910	1830	123	11
Co(NO) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )/Y Zeolite	1880	1800	123	11
Rh(NO) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1825	1743	120	28
Mo(NO) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1817	1713	104	29
	1810	1710	102-97	32
	1807	1700	116-105	30
Cr <sup>III</sup> (NO) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	1875	1745	135.2	33

a) Calculated from the published spectra.



**Fig.5-4.** Infrared spectra after addition of <sup>14</sup>NO for 5 min at pressure of (a) 0.0 (background), (b) 1.3, (c) 39.9, and (d) 81.2 Torr on Cu-MFI-112.

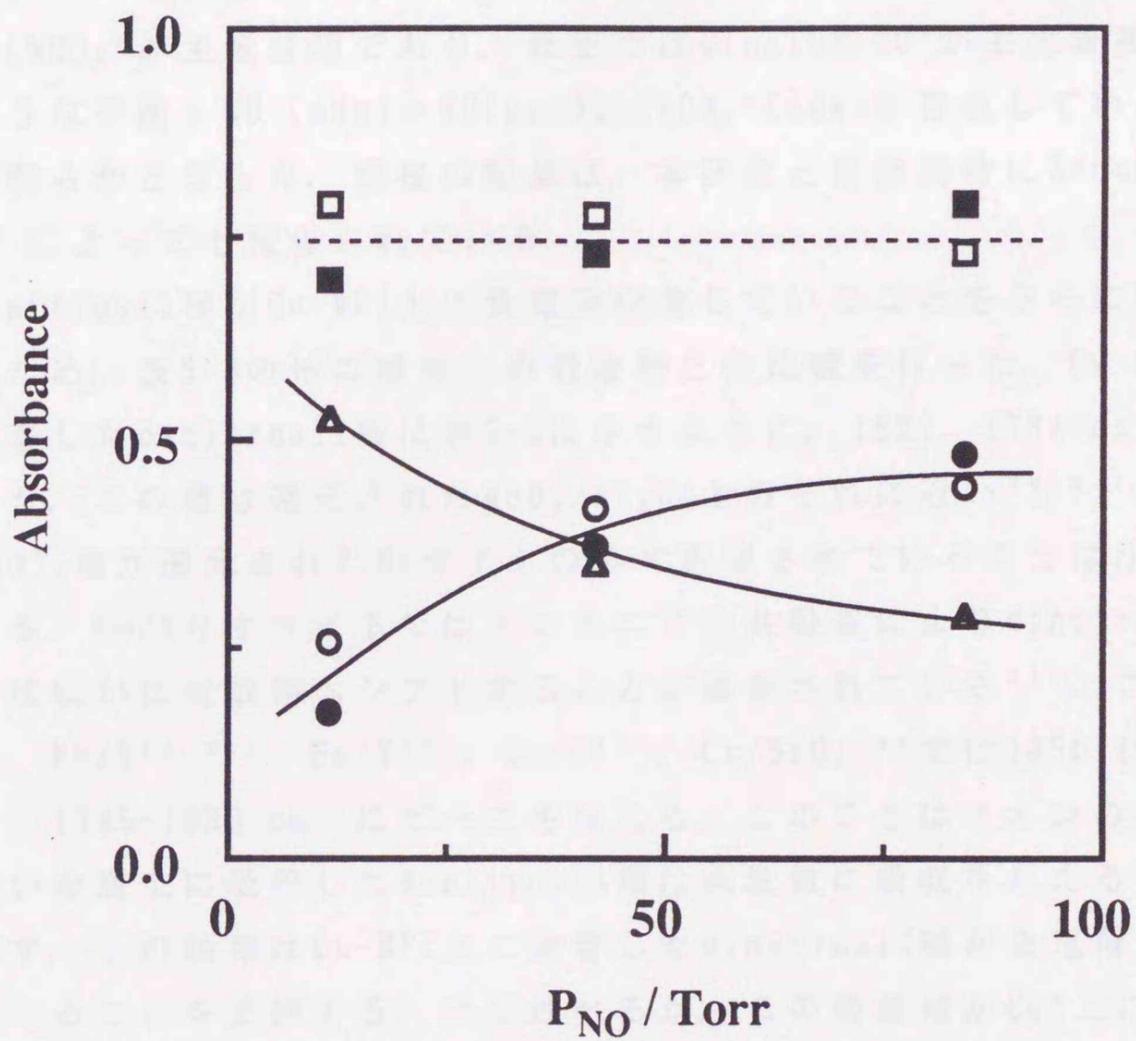


Fig. 5-5. NO pressure dependence of absorbances of the bands at ( $\Delta$ ) 1813, ( $\circ$ ) 1827, and ( $\bullet$ ) 1734  $cm^{-1}$ .

$\square$ ,  $\blacksquare$ , and the dashed line indicate the sums of  $\Delta$  and  $\circ$ ,  $\Delta$  and  $\bullet$ , and solid lines, respectively. Catalyst, Cu-MFI-112.

計はNO圧に関係なく一定であった。この結果はNO<sup>-</sup>と上記の(NO)<sub>2</sub>吸着種は吸着活性点が同一であり、NOの圧力によってその吸着量が相補的に変化することを示している。すなわち、twin型(NO)<sub>2</sub>はNO<sup>-</sup>と同様アニオン性を帯びており(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>となっていること、さらに、高圧で(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>が主吸着種であり、低圧ではsingle型NO<sup>-</sup>が主吸着種であるような平衡：NO<sup>-</sup>(ads)+NO(gas)⇌(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads)が存在していることが明らかとなった。同様の結果は、本研究とほぼ同時にZecchenaら<sup>34)</sup>によっても報告されている。

dinitrosil種がCu-MFI上に負電荷吸着していることをさらに確かめるため、表5-3の他の触媒上の吸着種との比較を行った。Cu-MFI上に吸着したdinitrosil種は表5-3に示すように、1827, 1734 cm<sup>-1</sup>に現れた。この値は還元されたMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のそれに近い<sup>29, 30)</sup>。この(NO)<sub>2</sub>種が還元されたMoサイトのみで確認されていることは注目し値する。Co/Yゼオライトではアンモニアの共吸着によりdinitrosil種の吸収が低波数側へシフトすることが報告されている<sup>11)</sup>。これに対し、Rh/Y<sup>10, 31)</sup>, Fe/Y<sup>13)</sup>, Co/Y<sup>11)</sup>, Cr/SiO<sub>2</sub><sup>19)</sup>では1850-1920 cm<sup>-1</sup>, 1745-1830 cm<sup>-1</sup>にピークを与える。このことはイオンの価数が高い金属上に吸着したdinitrosil種は高波数に吸収を与えることを示す。この結果はCu-MFI上に吸着したdinitrosil種が負電荷吸着していることを支持する。後で述べるが、この吸着種がCu<sup>+</sup>上のみ生成し、Cu<sup>2+</sup>上には生成しないことも、この同定を支持している。

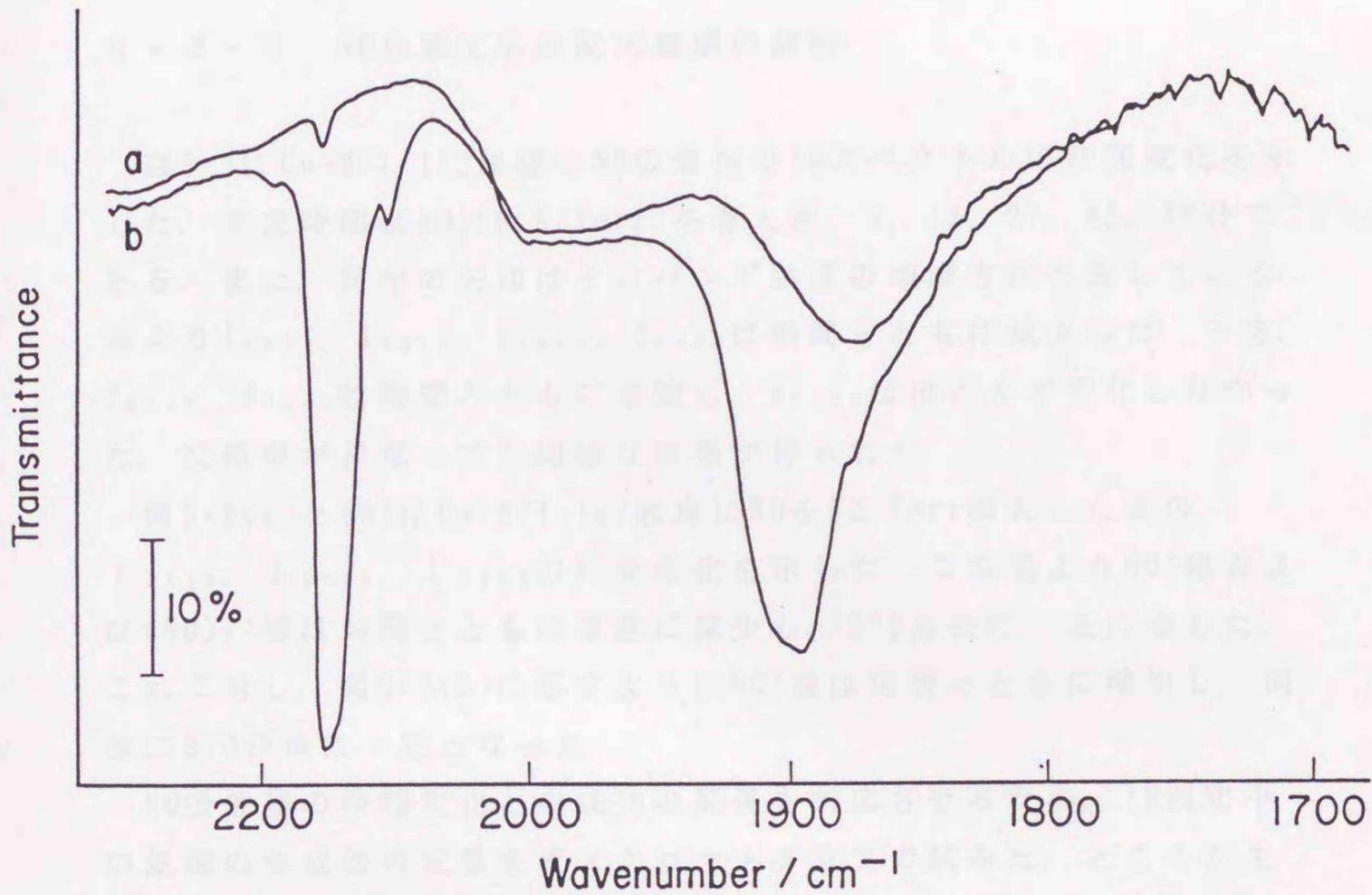
最後に残りの吸収ピークの帰属を行った。Naccacheら<sup>24)</sup>によって報告されているCu-Y上へのNO吸着実験に基づいて、1906 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークはCu-NO<sup>+</sup>に帰属できる。この帰属はKassaiら<sup>15)</sup>のESR実験からも裏付けられる。また、N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>ガスをそれぞれCu-MFI-81に吸着させると、2238, 2125 cm<sup>-1</sup>に吸収が現れたので、図5-2(b)の2238, 2125 cm<sup>-1</sup>のピークはそれぞれNOから生じたN<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>によるものであると考えられる。N<sub>2</sub>OとNO<sub>2</sub><sup>+</sup>の生成はChaoら<sup>35)</sup>によっても確認されている。1964 cm<sup>-1</sup>のピークは1906 cm<sup>-1</sup> (NO<sup>+</sup>) より高波数側に現れるので、(Cu)<sup>m+</sup><sub>n</sub>-NO<sup>+</sup>かもしれない<sup>36)</sup>。

### 5・3・2 NOの吸着の活性サイト

Na-MFI-100にNOを導入しても、図5-2(b)に見られる7つのピークはどれも観察されなかった。このことは図5-2(b)の各吸着種の吸着活性点はゼオライト中に交換された銅イオンであること、あるいは銅イオンの作用により生成した反応生成物がIRピークを与えていることを示している。

まず、NO吸着前のCu-MFIの処理によるNO吸着状態の変化を調べた。標準処理の後、773 Kから室温まで酸素中(100 Torr)で冷却した。その後、 $^{14}\text{NO}$ を導入すると $1906\text{ cm}^{-1}$ のピークは現れたが、2238, 2125, 1964, 1827, 1813,  $1734\text{ cm}^{-1}$ は観察されなかった。同じ試料を再び773 Kで排気処理を行った後、室温で $^{14}\text{NO}$ を導入すると、1827, 1813,  $1734\text{ cm}^{-1}$ のバンドが現れた。すなわち、前処理後の試料を酸素雰囲気下で室温まで冷却し、NOを導入すると $\text{NO}^+$ ( $1906\text{ cm}^{-1}$ )に帰属されるバンドは確認されるが、 $\text{NO}^-$ ( $1813\text{ cm}^{-1}$ )あるいは $(\text{NO})_2^-$ (1827,  $1734\text{ cm}^{-1}$ )に帰属されるバンドは殆ど観察されなかった。これは酸素処理によりNOの負電荷吸着点が消失したことを示している。酸素処理後の試料では次節で述べるような吸着種の時間変化も観察されなかった。一方、前処理後真空中で冷却すると $\text{NO}^-$ および $(\text{NO})_2^-$ のバンドが現れる。このことは負電荷吸着NO種を生成させるためには高温での排気処理が必要なことを示している。Cu-MFIに吸着した酸素は573 K以上で脱離すること(第3章)を考え合わせると、NOの負電荷吸着活性点の生成には銅イオン交換ゼオライトからの酸素の脱離が必要であると考えられる。

次に、 $\text{Cu}^+$ に選択的に吸着するCOを前吸着させた後、Cu-MFI-130上でのNO吸着測定を行った。図5-6にCOを121.5 Torr導入した後、さらに $^{14}\text{NO}$ を36.8 Torr導入した時のIRスペクトルを示す。2154と $1896\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収が現れたが、1827, 1813,  $1734\text{ cm}^{-1}$ には吸収が観測されなかった。2154  $\text{cm}^{-1}$ のバンドは第4章でも述べたとおり、 $\text{Cu}^+$ 上に吸着したCOによるものである<sup>37)</sup>。また、 $1896\text{ cm}^{-1}$ の強いバンドはCu- $\text{NO}^+$ 種であると考えられる。このバンドが $1906\text{ cm}^{-1}$ より僅かに低波数側にシフトしているのは、銅-CO間の何らかの相互作用によるものかもしれない。同様なシフトはコバルト-シリカ触媒でも観



**Fig. 5-6. Infrared spectra of Cu-MFI-130.**

**(a) Background spectrum. (b) Adsorption of <sup>14</sup>NO (36.8**

**Torr) after the preadsorption of CO (121.5 Torr).**

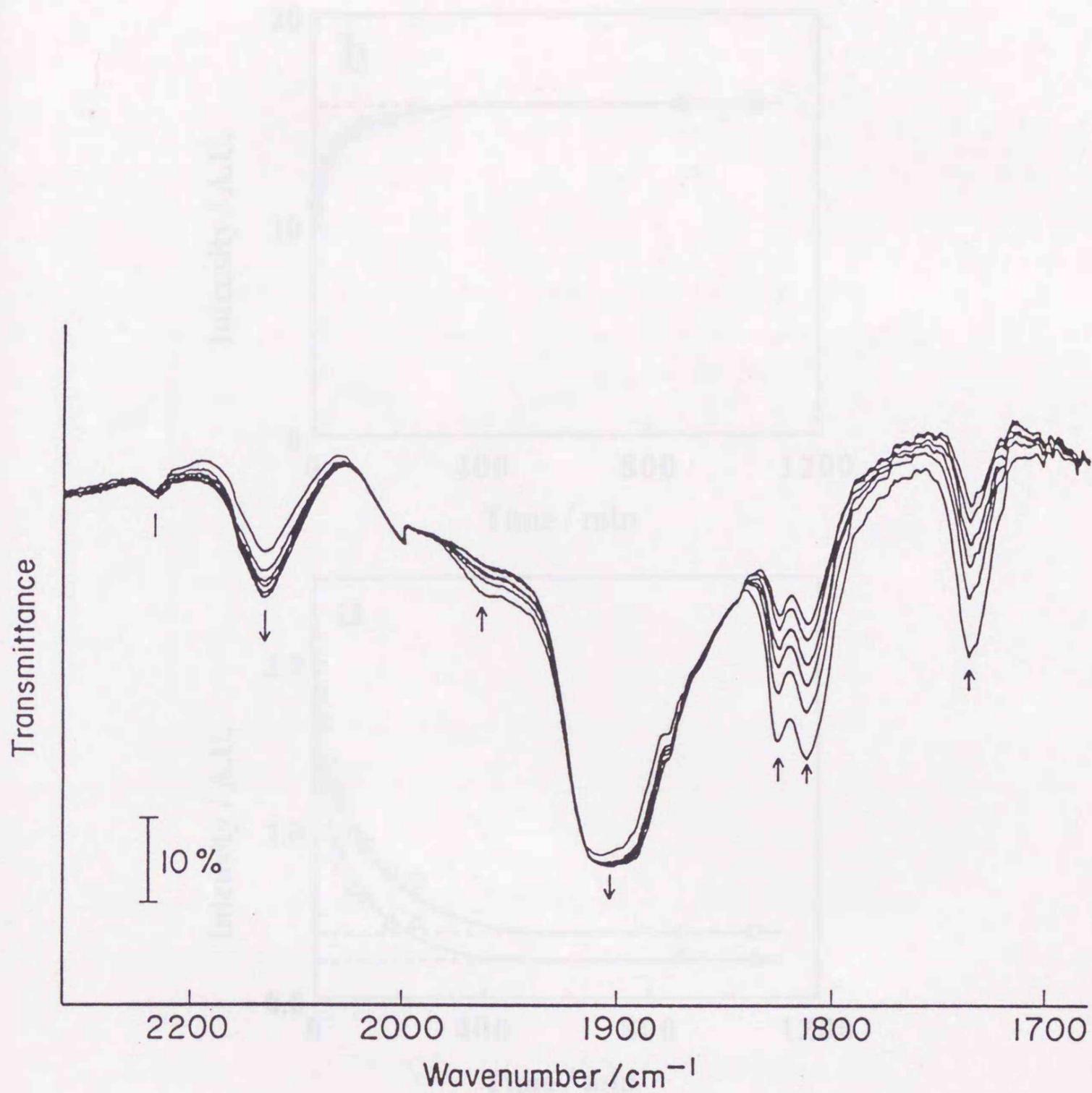
察されている<sup>38)</sup>。COの前吸着後のNO吸着実験ではニトロシル種および $N_2O$ 、 $NO_2$ の吸着ピークは確認されなかった。これらの結果から、ニトロシル種は $Cu^+$ 上で生成し、 $NO^+$ はCO吸着の影響を受けない $Cu^{2+}$ 上に吸着していることが結論された。

### 5・3・3 NO分解反応の反応機構の解明

図5-7にCu-MFI-112触媒のNO吸着後のIRスペクトルの時間変化を示した。測定時間はNO(39.9 Torr)を導入後、4、13、27、45、66分である。また、図中の矢印はそのバンド強度の増減方向を表している。図より $I_{1827}$ 、 $I_{1813}$ 、 $I_{1964}$ 、 $I_{1734}$ は時間とともに減少した。一方、 $I_{2125}$ 、 $I_{1904}$ は時間とともに増加し、 $I_{2223}$ はほとんど変化しなかった。交換率が異なっても同様な結果が得られた。

図5-8(a)と(b)はCu-MFI-157触媒にNOを52 Torr導入した後の $I_{1813}$ 、 $I_{1734}$ 、 $I_{1906}$ の時間変化を示した。この図より $NO^-$ 種および $(NO)_2^-$ 種は時間とともに急激に減少し、870分後に一定に達した。これに対し、図5-8(b)に示すように $NO^+$ 種は時間とともに増加し、同様に870分後に一定となった。

NO吸着種の時間変化と生成物の関係を対応させるため、IR測定中の気相の生成物の定量をガスクロマトグラフで試みた。ところが生成物が極微量であるため定量は困難であった。そこで、室温でNO流通実験を行った。図5-9にCu-MFI-130上に室温でNOを導入した時の生成物分布を示した。NO流通開始直後はNOおよび生成物が全く検出されなかった。このことは全てのNOおよび反応生成物がゼオライト上に吸着していることを示す。導入から約12分後に $N_2$ が検出され始めた。45分後に $N_2$ の生成量は最大となり、60分後には検出されなくなった。また、45分後には $N_2O$ が生成し始め、約100分後に最大となった後、減少した。一方、NOは60分までは全く検出されず、その後徐々に増加し、300分程度経過後に入口濃度とほぼ等しくなった。生成した $N_2$ および $N_2O$ の量をピーク面積から求めると、それぞれ0.02、0.46 mol/mol-Cuであった。これに対し、酸素処理およびCOの前吸着を行った試料の流通実験では、 $N_2$ および $N_2O$ の生成はほとんど認めら



**Fig. 5-7.** Infrared spectra of Cu-MFI-112 after the addition of NO (39.9 Torr) for 4, 13, 27, 45, and 66 min. The upward and downward arrows indicate decrease and increase in the peak intensities with time, respectively.

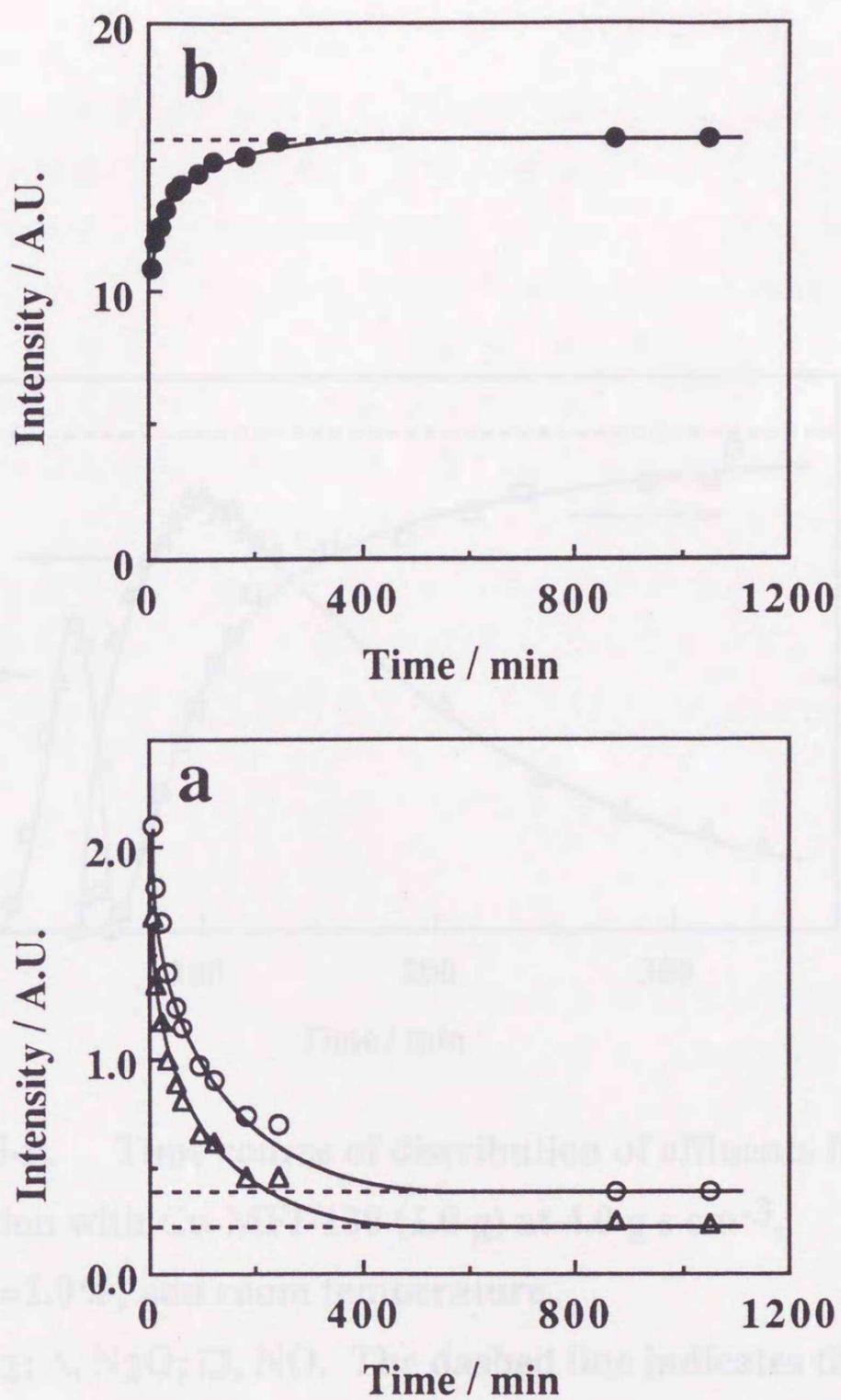


Fig. 5-8. Time dependence of intensity of the bands at (a, ○) 1813, (a, Δ) 1734, and (b, ●) 1906  $\text{cm}^{-1}$  after the introduction of 52 Torr of NO. Catalyst, Cu-MFI-157.

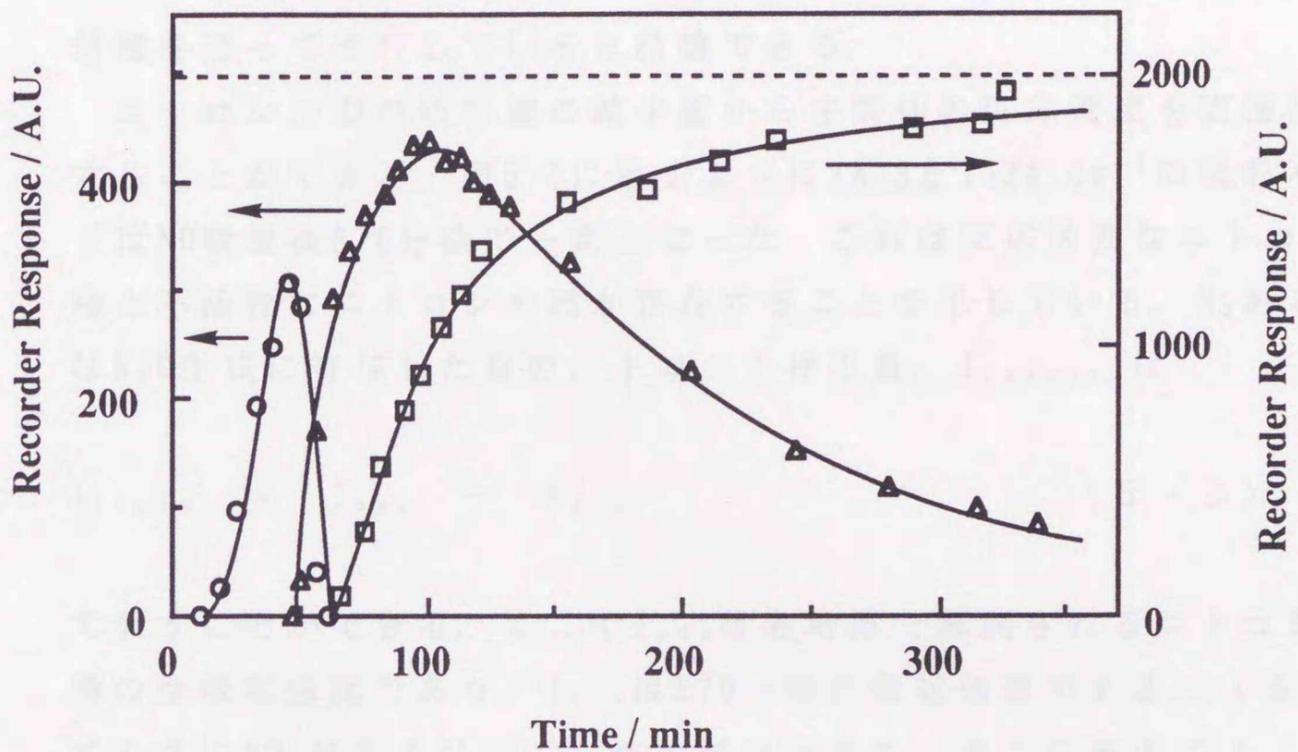


Fig. 5-9. Time course of distribution of effluents from reaction with Cu-MFI-130 (1.0 g) at  $4.0 \text{ g s cm}^{-3}$ ,  $\text{PNO}=1.0\%$ , and room temperature.  $\circ$ ,  $\text{N}_2$ ;  $\Delta$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ;  $\square$ ,  $\text{NO}$ . The dashed line indicates the concentration of  $\text{NO}$  at the inlet of reactor.

れなかった。

上記の流通試験で $N_2$ あるいは $N_2O$ が生成していることは、室温においても分解反応が進行していることを示している。また、酸素処理した触媒あるいはCO吸着した触媒では $N_2$ 、 $N_2O$ がほとんど生成しなかったことと、これら触媒上ではニトロシル型の吸着種が存在しなかったことを考え合わせると、 $N_2$ あるいは $N_2O$ 生成はニトロシル型の吸着種を通して進行していると結論できる。

ニトロシル型の吸着種の減少量から中間体の反応速度を直接計算することができる。図5-8に示すように1813と1734  $cm^{-1}$ の吸収バンドはNO吸着後870分後に一定となった。これは反応活性なニトロシル種と不活性なニトロシル種が存在することを示している。 $N_2$ あるいは $N_2O$ 生成に寄与した真のニトロシル種の量、 $I_{react}$ 、は

$$I_{react} = I_{obs} - I_{fin} \quad (5 \cdot 3)$$

で表すことができる。ここで $I_{obs}$ は各時点で観測されるニトロシル種の全吸収強度であり、 $I_{fin}$ は870分後の吸収強度である。(5・3)式を基に $NO^-$ 種および $(NO)_2^-$ 種の減少速度を一次反応速度式((5・4)式)あるいは二次反応速度式((5・5)式)でプロットした。その結果を図5-10に示す。

$$\ln I_{react} = \ln I_0 - kt \quad (5 \cdot 4)$$

$$1/I_{react} = 1/I_0 + kt \quad (5 \cdot 5)$$

ここで $t$ は吸着時間、 $I_0$ は $t=0$ での吸収強度、 $k$ は反応定数である。図5-10(b)では良好な直線関係が認められた。図5-10(a)では認められない。このことはニトロシル吸着種の減少速度は二次反応速度式で整理できること、分解反応が分子内反応ではなく、隣接したニトロシル種同士の分子間反応で進行していることを示唆している。

$t=0$ における1813  $cm^{-1}$ と1734  $cm^{-1}$ のバンド強度の合計( $I_0^*$ )は銅イオン交換率に依存した。その依存性を図5-11(a)に示す。 $I_0^*$ は図5-10(b)の値を外挿して求めた。 $I_0^*$ は低交換率では僅かに増加し、交換率30-50%では急激に増加した。さらに交換率が増加しても $I_0^*$ は

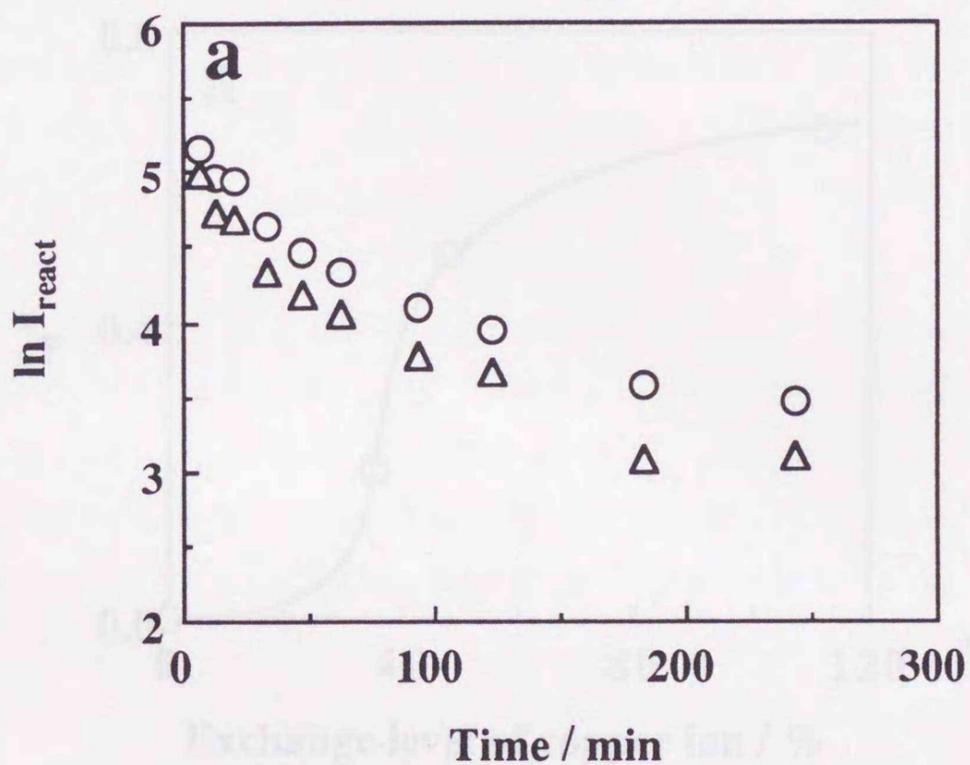
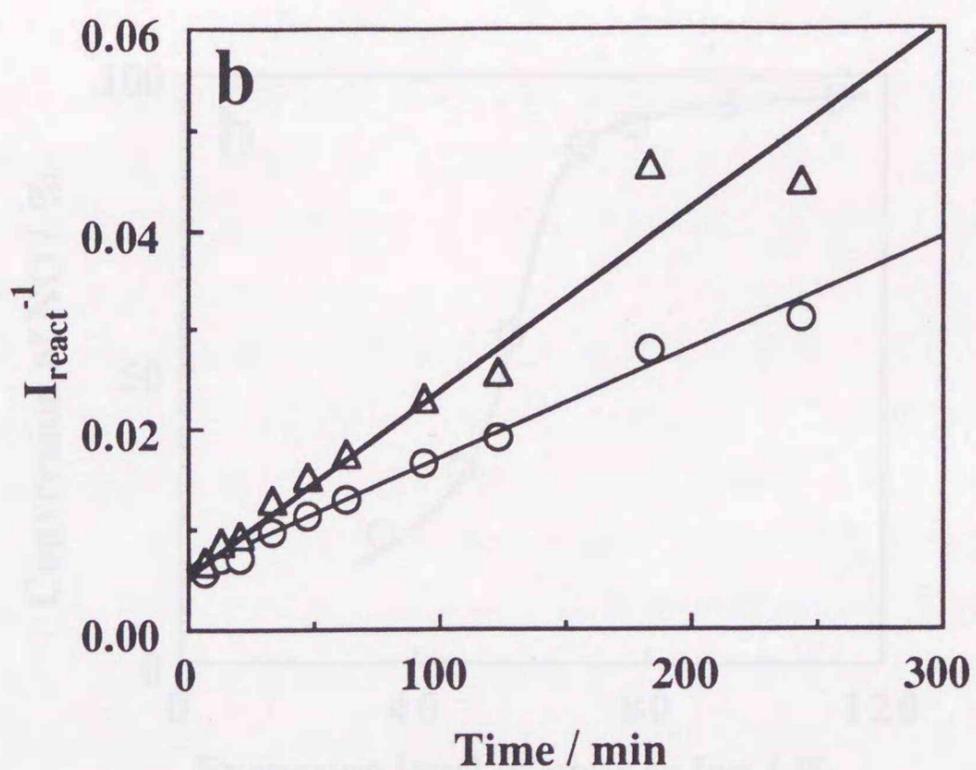


Fig. 5-10. (a) First-order and (b) second-order plots of the disappearance of  $I_{\text{react}}$ .  $\circ$ , 1813;  $\Delta$ , 1734  $\text{cm}^{-1}$ . PNO=52 Torr. Catalyst, Cu-MFI-157.

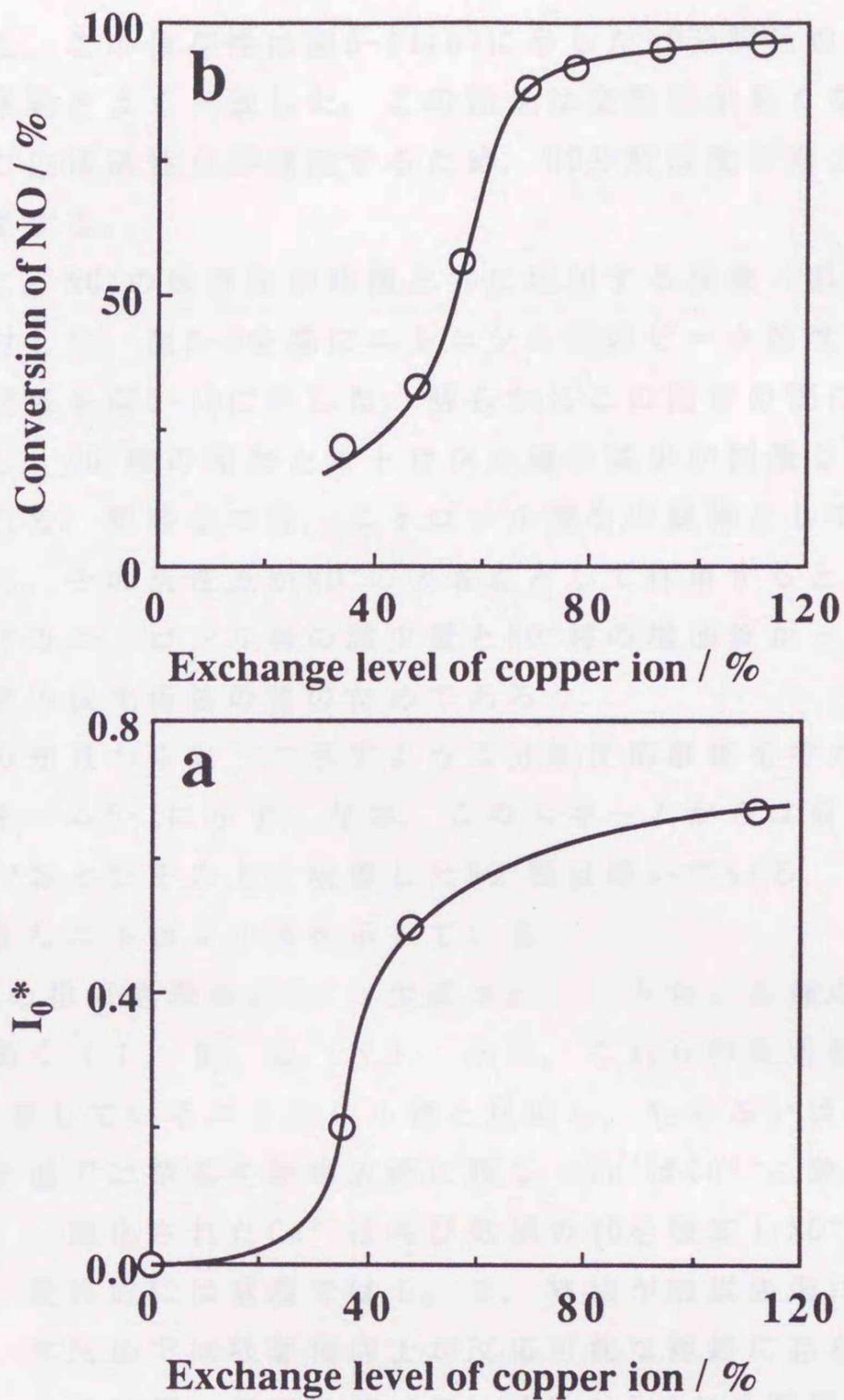


Fig. 5-11. (a)  $I_0^*$  and (b) conversion of NO as a function of exchange level of copper ions.

(a)  $P_{NO}=40$  Torr. (b) Temperature = 723 K.  $W/F = 4.0$   $g \cdot s \cdot cm^{-3}$ .  $P_{NO}=1.0$  %.

増加した。この依存性は図5-11(b)に示したNO分解活性の銅イオン交換率の挙動とよく一致した。この結果は交換率が高くなるとニトロシル種の生成活性点が増加するため、NO分解活性が向上していることを示唆する。

最後に、NO<sup>+</sup>の吸着量が時間と共に増加する現象（図5-7, 8）について検討した。図5-8を基にニトロシル種のピーク強度の和とNO<sup>+</sup>種の量の関係を図5-12に示した。明らかにこの両者の間には直線関係が存在し、NO<sup>+</sup>種の増加とニトロシル種の減少が関連していることが示唆される。現時点では、ニトロシル種を中間体としてNO分解が起こった後、その活性点がNO<sup>+</sup>の吸着点として作用すると考えている。図5-12でのニトロシル種の減少量とNO<sup>+</sup>種の増加量が一致していないのは両者の吸光係数の差のためであろう。

以上の知見から以下に示すような分解反応機構を考えた。反応機構をスキーム5-1に示す。なお、このスキームからは前処理後に存在するCu<sup>2+</sup>およびその上に吸着したNO<sup>+</sup>種は除いている。また、I, IIは不活性なニトロシル種を示している。

773 Kの排気処理後にCu<sup>+</sup>が生成され、ニトロシル種の吸着活性点として働く（I, II, III, IV）。次に、これらの吸着種は近接したCu<sup>+</sup>に吸着しているニトロシル種と反応し、N<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>Oを与える。この時室温では酸素を触媒表面に残し、Cu<sup>+</sup>はCu<sup>2+</sup>に酸化される（V, VI, VII）。酸化されたCu<sup>2+</sup>は再び気相のNOを吸着しNO<sup>+</sup>種を形成する（VII）。最終的には室温ではI, II, VII種が触媒表面に残ると考えられる。本反応では吸着種同士が反応可能な距離に存在する必要がある。これは第4章でも述べているCu<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>が分解反応の前駆体であるという結果を考えれば納得できる。

室温では図5-10に示したようにN<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>Oの生成は時間とともに減少していく。これは表面反応により生成した酸素の残存のためNO分解の活性サイトが減少するためであると考えられる。生成した酸素は573 K以上で脱離する。つまり、高温においては酸素脱離により活性サイトが再生されるため、触媒分解サイクルが可能となる。実際、NO分解活性は図3-2に示すように573 K以上で発現する。

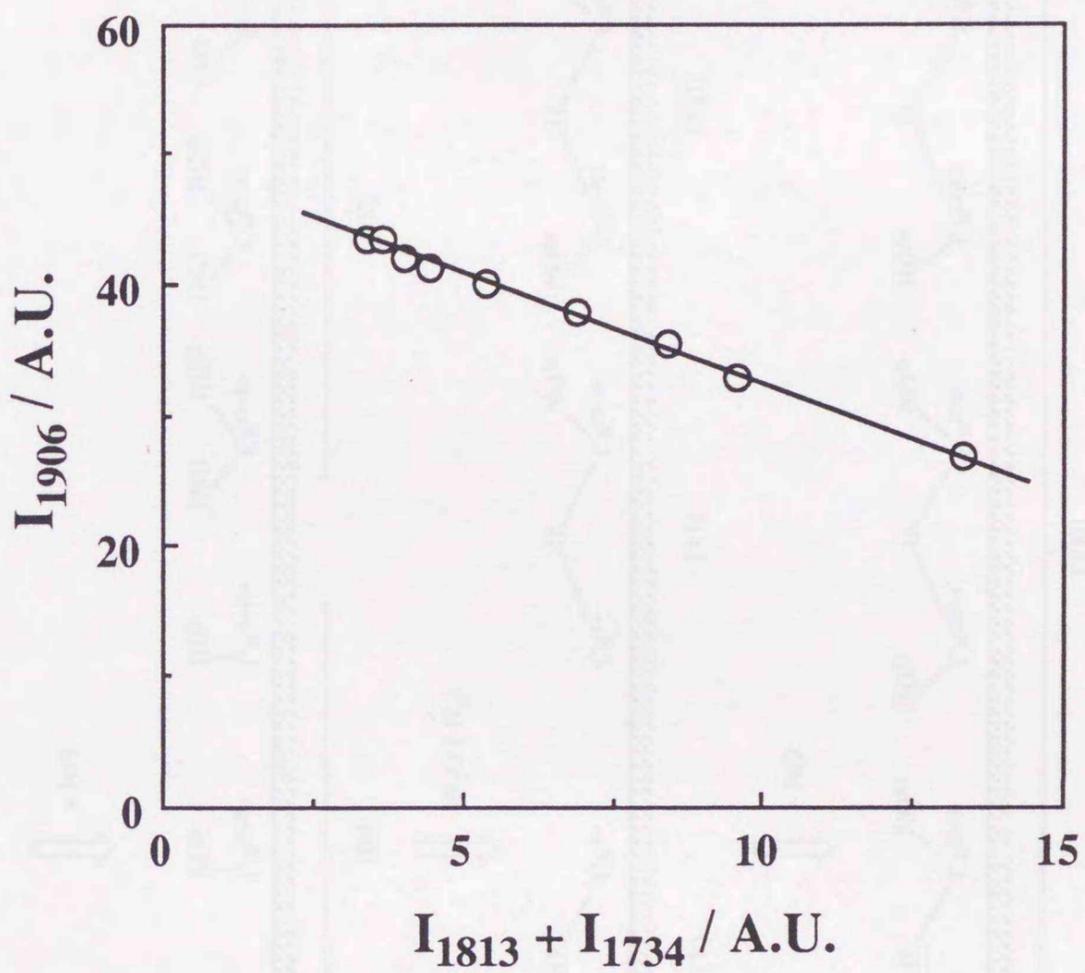
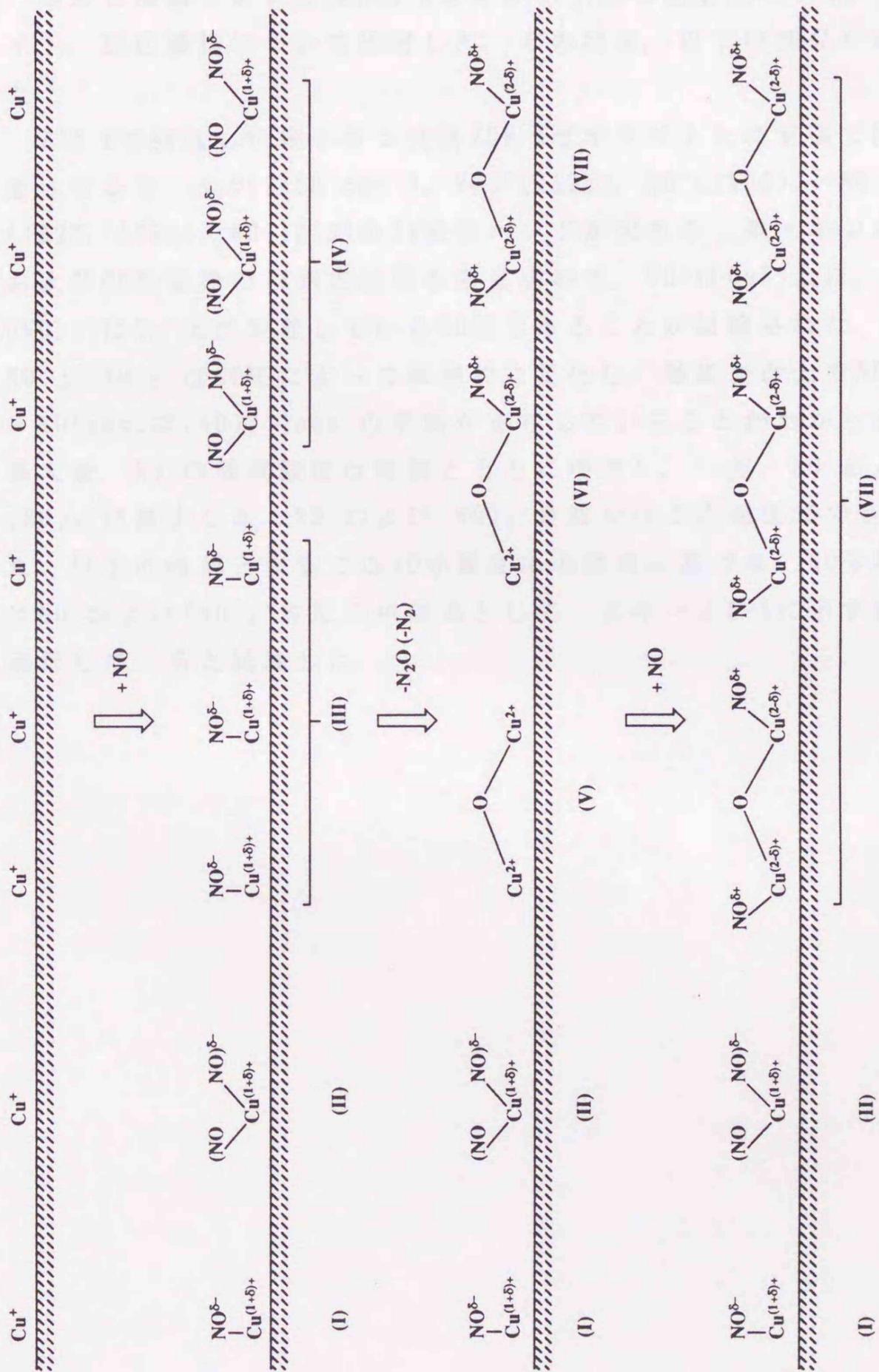


Fig. 5-12. Correlation between  $I_{1906}$  and  $I_{1813} + I_{1734}$ . PNO=52 Torr. Catalyst, Cu-MFI-157.



Scheme 5-1. Surface reaction mechanism.

#### 5・4 本章の総括

本章では銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上の吸着NOの状態，吸着サイト，反応機構について検討した。その結果，以下の知見が得られた。

773 Kで排気した銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上に室温でNOを吸着させると， $N_2O(2238\text{ cm}^{-1})$ ， $NO_2^+(2125)$ ， $NO^+(1906)$ ， $(NO)_2^-$  (1827, 1734)， $NO(1813)$ のIR吸収バンドが現れる。銅イオンの状態およびCO吸着後のIR測定結果を考え合わせ， $NO^+$ は $Cu^{2+}$ 上に， $NO^-$ ， $(NO)_2^-$ は $Cu^+$ 上に吸着しているNO種であることが結論された。また， $NO^-$ と $(NO)_2^-$ はNO圧によって相補的に変化し，触媒表面上で $NO^-(ads) + NO(gas) \rightleftharpoons (NO)_2^-(ads)$ の平衡が存在していることがわかった。NO導入後， $NO^+$ の吸収強度は時間とともに増加し，一方， $NO^-$ および $(NO)_2^-$ は減少した。 $NO^-$ および $(NO)_2^-$ の減少は2次速度式で整理できた。以上の結果と室温でのNO分解反応の結果に基づき，NO分解反応は $NO^-$ および $(NO)_2^-$ を反応中間体として，スキーム5-1に示す経路で進行していると結論した。

参考文献

- 1) R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.*, 28, 79 (1979).
- 2) R. Eisenberg, C. D. Meyer, *ACC. Chem.*, 8, 26 (1975).
- 3) J. H. Enemark, R. D. Felthan, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 339 (1974).
- 4) 奥原敏夫, 御園生誠, *表面*, 28, 87 (1990).
- 5) D. J. Hodgson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 7, 2345 (1968).
- 6) C. G. Pierport, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 11, 1088 (1972).
- 7) J. R. Norton, J. P. Collman, G. Delcetti, W. T. Robinson, *Inorg. Chem.*, 11, 382 (1972).
- 8) S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, A. Pickard, P. R. Raithby, G. M. Sheldrich, C. I. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 354.
- 9) B. F. Hoskins, F. D. Whillans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 69.
- 10) T. Iizuka, J. H. Lunsford, *J. Mol. Catal.*, 8, 391 (1980).
- 11) K. A. Windhorst, J. H. Lunshord, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1407, (1975).
- 12) B. Wichterlova, Z. Traruzkova, J. Novakova, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79, 1573, (1983).
- 13) K. Segawa, Y. Chen, J. E. Kubsh, W. N. Delgass, J. A. Dumesic, W. K. Hall, *J. Catal.*, 76, 112 (1982).
- 14) P. H. Kasai, J. R. Bishop Jr., D. Mcleod Jr., *J. Phys. Chem.*, 82, 279 (1978).
- 15) P. H. Kasai, R. J. Bishop Jr., *J. Phys. Chem.*, 77, 2308 (1973).
- 16) Y. A. Kokhov, A. A. Davydov, *Kinet. Katal.*, 1239 (1978).
- 17) S. Yuen, Y. Chen, J. E. Kubsh, J. A. Dumesic, N. Tropsoe, H. Tropsoe, H. Tropsoe, *J. Phys. Chem.*, 86, 3022 (1982).
- 18) A. Zecchina, E. Garrone, G. Ghoti, S. Coluccia, *J. Phys. Chem.*, 79, 972 (1975).
- 19) E. L. Kuger, R. J. Kodes, J. W. Gryder, *J. Catal.*, 36, 142 (1975).

- 20) L. Cerruti, E. Modone, E. Guglielminotti, E. Borello,  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1., 70, 729 (1974).
- 21) A. Zecchina, F. S. Stone, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74,  
2278 (1978).
- 22) J. M. D. Tascon, L. G. Tejuca, C. H. Rochester, J. Catal., 95,  
558 (1985).
- 23) 玉置純, 秋山守人, 徐超男, 三浦則雄, 山添昇, 触媒, 31,  
393 (1989).
- 24) C. Naccache, M. Che, Y. B. Taarit, Chem. Phys. Lett., 13,  
109 (1972).
- 25) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and  
Coordination Compounds", 3rd ed. John Wiley & Sons: New  
York, p. 9 (1978).
- 26) C. E. Dinerman, G. E. Ewing, J. Chem. Phys., 53, 626 (1970).
- 27) A. F. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry",  
4th ed. John Wiley & Sons: New York, p. 697 (1980).
- 28) J. Liang, H. P. Wang, L. D. Spicer, J. Phys. Chem., 89, 5840  
(1985).
- 29) J. Valyon, K. W. Hall, J. Catal., 84, 216 (1983).
- 30) C. L. O'Young, C. H. Yang, S. J. DeCanio, M. S. Patel, D. A. Storm,  
J. Catal., 113, 307 (1988).
- 31) H. Arai, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 507 (1980).
- 32) C. V. Caceres, J. L. G. Fierro, A. Lopez Agudo, M. N. Blance,  
H. J. Thomas, J. Catal., 95, 501 (1985).
- 33) 荒井弘通, 表面, 14, 434 (1976).
- 34) G. Spoto, S. Brodiga, D. Scarano, A. Zecchina, Catal. Lett.,  
13, 39 (1992).
- 35) C. C. Chao, J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc., 93, 71 (1971).
- 36) Y. A. Lokhov, A. A. Davydov, React. Kinet. Catal. Lett., 3,  
39 (1975).
- 37) Y. Y. Huang, J. Am. Chem. Soc., 95, 6636 (1973).
- 38) H. Niiyama, E. Echigoya, J. Catal., 38, 238 (1975).

## 第6章 NOの炭化水素による 選択還元反応

## 6・1 緒言

### 6・1・1 現行の接触還元法とその問題点

前章までに銅イオン交換ZSM-5ゼオライトがNOの接触分解反応 ( $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ ) に高い活性を示すことを報告した。Cu-ZSM-5は浜田らによって追試確認されている<sup>1)</sup>ように、現時点で最も活性の高いNO分解触媒であるが、酸素及び硫黄酸化物の共存により活性が著しく低下する欠点がある。この傾向は銅イオン交換ゼオライトに限らず、これまで研究されてきたすべての触媒に対しても同じである。これが、NO分解反応が理想的な反応であるにもかかわらず実用化に至っていない理由である。このため、現在では還元剤を使用した接触還元プロセスが次善の策として実用化されている。接触還元においてはアンモニアによる選択還元法 (SCR) と非選択還元法 (三元触媒) がそれぞれ工場ボイラーあるいは自動車エンジンに対して適応されている。

NO接触還元法の詳細は既に第1章で述べたのでここでは割愛するが、現在でも以下のような問題点が未解決のまま残っている<sup>2)</sup>。

(1)固定発生源に対する現行プロセス、すなわち $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ 系触媒上での $\text{NH}_3$ による選択的還元プロセスにおいては設備費、運転費、が高いという問題がある。また、未反応 $\text{NH}_3$ の排出が厳密に規制されているため小型ボイラーなどへの適用が困難な面がある。

(2)Pt-Pd-Rh系触媒 (三元触媒) はガソリンエンジンに用いられているが、その使用が無鉛ガソリンに限られること、空燃費を特定範囲に制御する必要があること、などの制限がある。したがって、現状のままでは現在開発中の希薄燃焼方式の新エンジン (未利用酸素がかなり含まれている) には対応できない。

(3)ディーゼルエンジンは商用車などに多用され、さらに最近ではコジェネ (電熱併給) などへの使用が普及しつつある。ディーゼルエンジンはガソリンエンジンに比べて燃料消費が少なく、 $\text{CO}_x$ 、 $\text{HC}$ の排出が少ないという点で優れているが、かなりの量のスス、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ を排出するという欠点がある。この排気ガスは5~15%の未反応の酸素を含むため、現行の貴金属触媒は使用できず、ディーゼルエンジ

ン排ガス浄化対策は全くとられていない。

以上、現在かなりのプロセスで用いられている触媒還元法も多く  
の問題をかかえたままである。

## 6・1・2 本章の目的

自動車のエンジンや工場のボイラーから排出されるガスはNOxの他にCO, CO<sub>2</sub>, 炭化水素, 硫黄酸化物, H<sub>2</sub>O, すず等を含んでいる。これらのいくつかは触媒にとって好ましいガスではない。そこで本研究では銅イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒上でのNO接触分解反応の各種共存ガスの効果を定量的に検討し、これらの被毒ガスの影響を緩和する方法の開発を試みた。その研究の過程で、O<sub>2</sub>と炭化水素系の還元剤が共存すると523-673 Kという低温で、NOの選択還元が効率的に進行すること、反応の進行にはO<sub>2</sub>の共存が不可欠であること、この反応はSO<sub>2</sub>存在下においてさえ定常的に進行することを見出した。本章ではこれらの結果についてまとめる。この反応はほぼ同時期にHeldら<sup>3)</sup>によっても報告されている。その後、プロトン交換ゼオライト<sup>4)</sup>、セリウム交換ゼオライト<sup>5)</sup>、アルミナ<sup>6)</sup>、鉄シリケート<sup>7)</sup>も本反応に活性であることが報告されている。酸素存在下でのNOの選択還元はアンモニアでのみ可能であるという従来の定説を大きく変えるものであり、極めて興味ある結果と考えられる。本法を更に拡張できれば、ディーゼルエンジン、希薄燃焼方式ガソリンエンジン等の排ガス浄化が可能になると期待される。

## 6・2 実験方法

### 6・2・1 触媒調製

本研究で用いた金属イオン交換ゼオライト触媒は、酢酸および硝酸塩水溶液によるイオン交換によって調製した。母体ゼオライトにはZSM-5(MFI)、フェリエライト(FER)、モルデナイト(MOR)、L型(LT

L), Y型(FAU)を使用した。それぞれの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は23.3, 12.3, 18.9, 6.0, 5.6である。調製した試料の金属イオン交換率は原子吸光光度法により求めた。以後、試料はM-MFI-100(交換イオン-ゼオライト構造-イオン交換率)と略記する。

## 6・2・2 NO選択還元反応

NO選択還元活性の測定は常圧固定床流通式反応装置を用い、反応温度473-973 K, NO濃度500-1000 ppmで行った。触媒はHe中で773 K, 4時間加熱した後、反応に供した。共存ガスとしては $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 還元ガス( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ )を用いた。本研究ではディーゼルおよびガソリンエンジン排ガス中に多量に含まれる $\text{C}_2\text{H}_4$ を主に使用した。活性は全て $\text{N}_2$ への転化率で評価した。

## 6・3 結果と考察

### 6・3・1 銅イオン交換ゼオライト上での酸素雰囲気下における炭化水素によるNOの還元

Cu-MFIゼオライト上で酸素と炭化水素が共存すると、573 Kという低温でNOの選択還元が高効率で触媒的に進行することを見いだした。図6-1に $\text{NO} + \text{O}_2 +$ 還元ガス反応の温度依存性を示す。図から $P_{\text{O}_2} = 1.0\%$ ,  $P_{\text{NO}} = 1000$  ppm,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 166$  ppm, 反応温度=598 Kの場合、 $\text{N}_2$ への転化率が30%にも達することがわかる。この結果は同一条件下(573 K)で $P_{\text{O}_2} = 0\%$ の場合(図6-1(a))に $\text{N}_2$ への転化率がわずか0.9%であったことと対照的である。還元ガス種によってNO除去活性がどのように変化するかを図6-2に示す。触媒はCu-MFI-152である。還元ガスが $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ の場合も同様に $\text{N}_2$ 生成活性が認められた。いずれの還元剤でも500-600 Kで $\text{N}_2$ への転化率が20-40%に達することがわかる。 $\text{N}_2$ への転化率が最大となる温度は $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ でそれぞれ523, 598, 548-673, 573 Kであり、それ以上

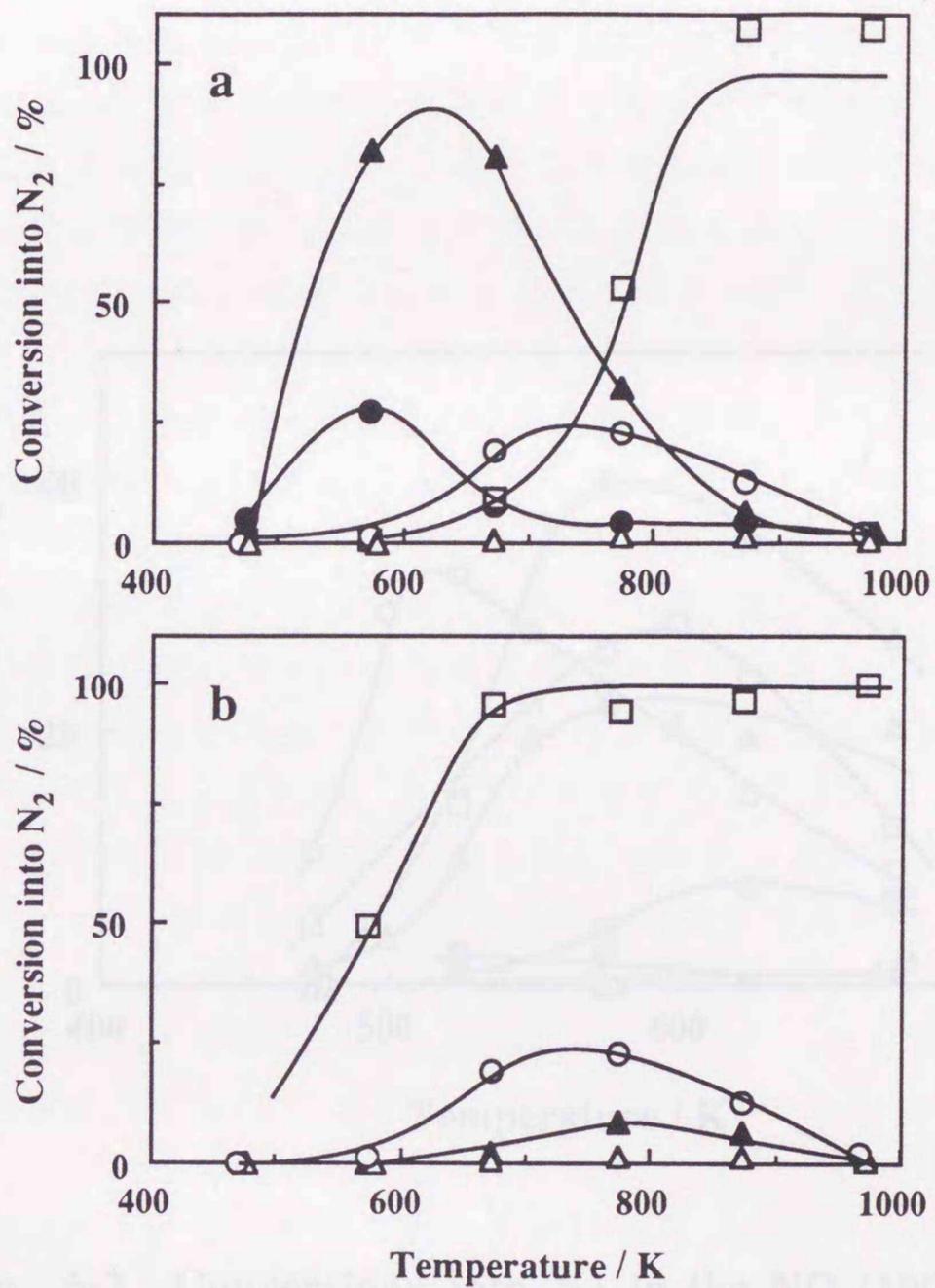


Fig. 6-1. Temperature dependence of catalytic activity for removal of NO over Cu-MFI-152 in various conditions ( $W/F=0.3 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). (a) ○, NO(1000 ppm); △, NO(1000 ppm)+O<sub>2</sub>(1.0%); □, NO(1000 ppm) +C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(166 ppm); ●, NO(1000 ppm)+O<sub>2</sub>(1.0%)+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(166 ppm); ▲, NO(1000 ppm)+O<sub>2</sub>(1.0%)+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(1000 ppm). (b) ○, NO(1000 ppm); △, NO(1000 ppm)+O<sub>2</sub>(1.0%); □, NO(1000 ppm) +CO(1000 ppm); ▲, NO(1000 ppm)+O<sub>2</sub>(1.0%)+CO(1000 ppm).

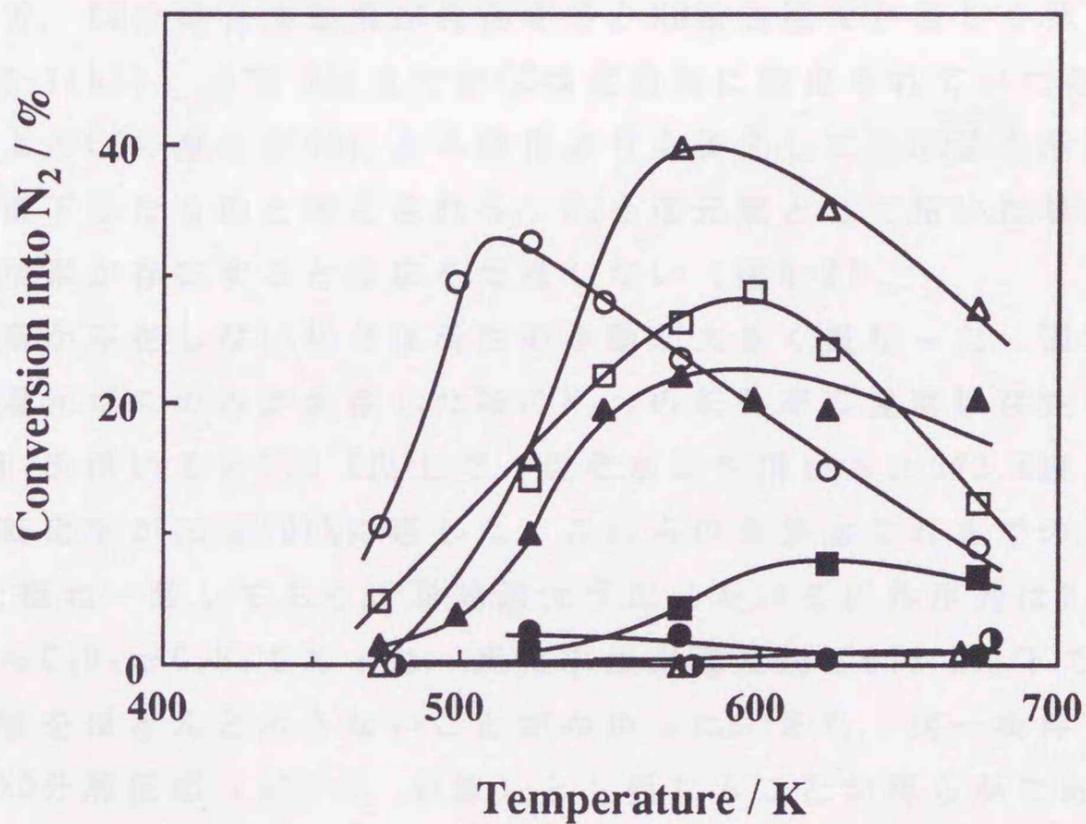


Fig. 6-2. Conversions into N<sub>2</sub> in the NO (1000 ppm)+O<sub>2</sub>+reducing gas systems.

Δ, H<sub>2</sub> (1000 ppm); ●, CO (1000 ppm); PO<sub>2</sub>=1.0%; W/F=0.3 g·s·cm<sup>-3</sup>; catalyst, Cu-MFI-152. ●, CH<sub>4</sub> (250 ppm); ■, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (250 ppm); ▲, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (250 ppm); ○, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (250 ppm); □, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (250 ppm); Δ, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (250ppm); PO<sub>2</sub>=2.0%; W/F=0.2 g·s·cm<sup>-3</sup>; catalyst, Cu-MFI-137.

の温度ではNO除去率は低下した。673 Kの活性試験後に再び523 Kで測定しても、NO除去活性が再現したので高温での活性の低下は触媒の劣化によるものではないことが明らかである。高温では酸素による炭化水素の酸化が高速で進行するためであろう。これに対し、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ はNO還元反応をほとんど促進しなかった。

一方、COの場合は酸素が共存するとNO除去活性が著しく低下した（図6-1(b)）。573 K以上ではCOは定量的に酸化されていたので、酸素によるCOの酸化がNOによる酸化よりも優先して、NO除去活性が著しく低下したものと考えられる。 $\text{H}_2$ を還元剤として用いた場合も同様に酸素が存在すると反応を促進しない（図6-2）。

酸素が存在しない場合は活性の挙動が大きく異なった。図6-3に種々の還元ガスのみが共存した時の $\text{N}_2$ への転化率の温度依存性を示す。CO、 $\text{H}_2$ を用いると673 K以上で、炭化水素を用いると873 K以上で $\text{N}_2$ への転化率がほぼ100%に達した。これらの結果はこれまでの報告<sup>9)</sup>と概ね一致しており、単純還元反応における活性序列は $\text{H}_2 \approx \text{CO} > \text{C}_3\text{H}_8 \approx \text{C}_3\text{H}_6 \approx \text{C}_2\text{H}_4$ であった。炭化水素系還元剤は673 K以下ではNO還元活性をほとんど示さないことがわかった。また、同一条件下の単純なNO分解反応（図6-3、点線）とも異なることが明らかである。

以上、Cu-MFIを用いると酸素共存下で炭化水素によるNOの選択還元が可能なこと、その反応は $\text{O}_2$ の共存により促進されること、これらの特性はある特定の温度領域（以後、ウィンドウと呼ぶことにする）でのみ認められることが明らかになった。そこで、 $\text{N}_2$ への転化率の $\text{C}_3\text{H}_6$ 濃度依存性、 $\text{O}_2$ 濃度依存性を詳細に検討した。 $\text{C}_3\text{H}_6$ 濃度が高くなるとNO除去率は単調に増加し、ウィンドウが広がることがわかった。図6-1(a)に $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = P_{\text{NO}} = 1000 \text{ ppm}$ の時の結果を示した。573-673 Kで $\text{N}_2$ への転化率が80%程度にも達することが明らかである。

銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上での酸素共存によるNO分解活性の変化は第3章で詳しく述べた。NO濃度が高い（2.05%）場合、酸素が共存してもそれほど分解率は減少しなかったが、NO濃度が低い（1000 ppm）場合は、 $\text{O}_2$ が共存するとNOの分解活性が大きく低下した。例えば、773 Kで酸素分圧が0から3%まで増加すると $\text{N}_2$ への転化率は23%から1.2%まで低下した。同様の結果は浜田ら<sup>8)</sup>によっても報告されている。

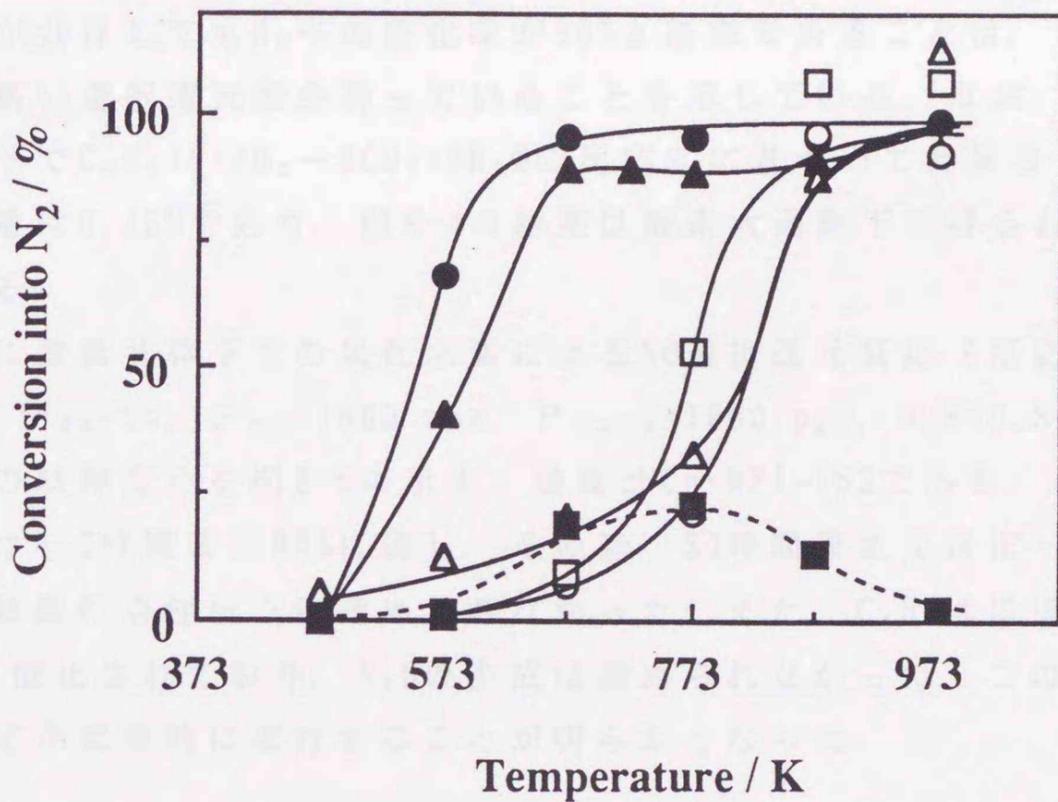


Fig. 6-3. Temperature dependence of conversions into N<sub>2</sub> in NO+reducing gas systems over Cu-MFI-152.

W/F=0.3 g·s·cm<sup>-3</sup>, P<sub>NO</sub>=1000 ppm, Reductant: ●, H<sub>2</sub>(1000 ppm); ▲, CO(1000 ppm); ○, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(250ppm); □, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(166ppm); △, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(166ppm); ■, none.

図6-4に反応の酸素濃度依存性を示した。O<sub>2</sub>濃度の増加とともにN<sub>2</sub>への転化率は増加し、P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.8~2.0%で最大となった。さらにO<sub>2</sub>濃度が増加するとNO除去率は低下した。従って、本反応の進行には酸素の共存が不可欠であること、一方、大過剰の酸素はNO除去率を低下させることがわかった。しかし、P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10%とNOの100倍の濃度の酸素が共存してもN<sub>2</sub>への転化率が50%と高率であることは、この触媒系が高い選択還元能を持っていることを示している。なお、本実験条件下でC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+9/2O<sub>2</sub>→3CO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>Oの反応式に基づいて計算される必要酸素量は0.45%であり、図6-4の結果は酸素大過剰下で得られたものである。

最後に酸素共存下での炭化水素によるNO選択還元反応（反応温度573 K, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5%, P<sub>NO</sub>=1000 ppm, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>=1000 ppm, W/F=0.3 g s cm<sup>-3</sup>）の経時変化を図6-5に示す。触媒はCu-MFI-152である。N<sub>2</sub>への転化率は4-5時間後に60%に達し、その後、30時間後までほぼ一定であり、触媒の活性低下は認められなかった。また、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>はほぼ完全にCO<sub>2</sub>に酸化されており、N<sub>2</sub>Oの生成は認められなかった。このように本反応が定常的に進行することが明らかとなった。

### 6・3・2 H<sub>2</sub>OおよびSO<sub>2</sub>共存下でのNOの選択還元

ディーゼル排ガス中にはSO<sub>2</sub>が存在する。そこで、まず酸素の共存しないNO+還元ガス系について実験した。NO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の場合の773 KでのN<sub>2</sub>への転化率は約50%であった（図6-3）が、SO<sub>2</sub>（200 ppm）を添加すると、約8%に減少した。還元ガスなしの場合に完全に触媒活性が消失したことと比べると、ある程度耐SO<sub>2</sub>性が生じていることが明らかである。

次に、NO+O<sub>2</sub>+還元ガス系について実験を行った。SO<sub>2</sub>をNO+O<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>系に導入した時、N<sub>2</sub>への転化率は若干減少したが、導入20分後に定常となった。この触媒は220分の連続測定において活性の低下は認められなかった。図6-6に濃度比C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO=2/1でSO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>を共存させたときのNO除去活性を示す。573 Kまで活性はほとんど無いが、673 K以上で活性が急激に増加し、773 Kで最高活性（N<sub>2</sub>への転化率

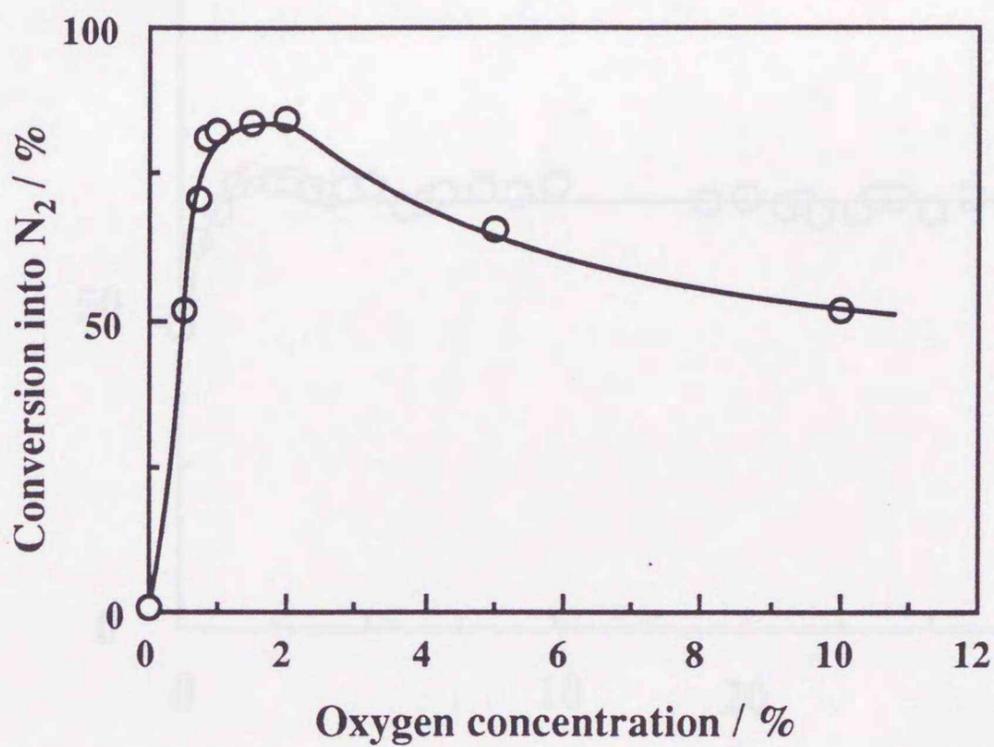
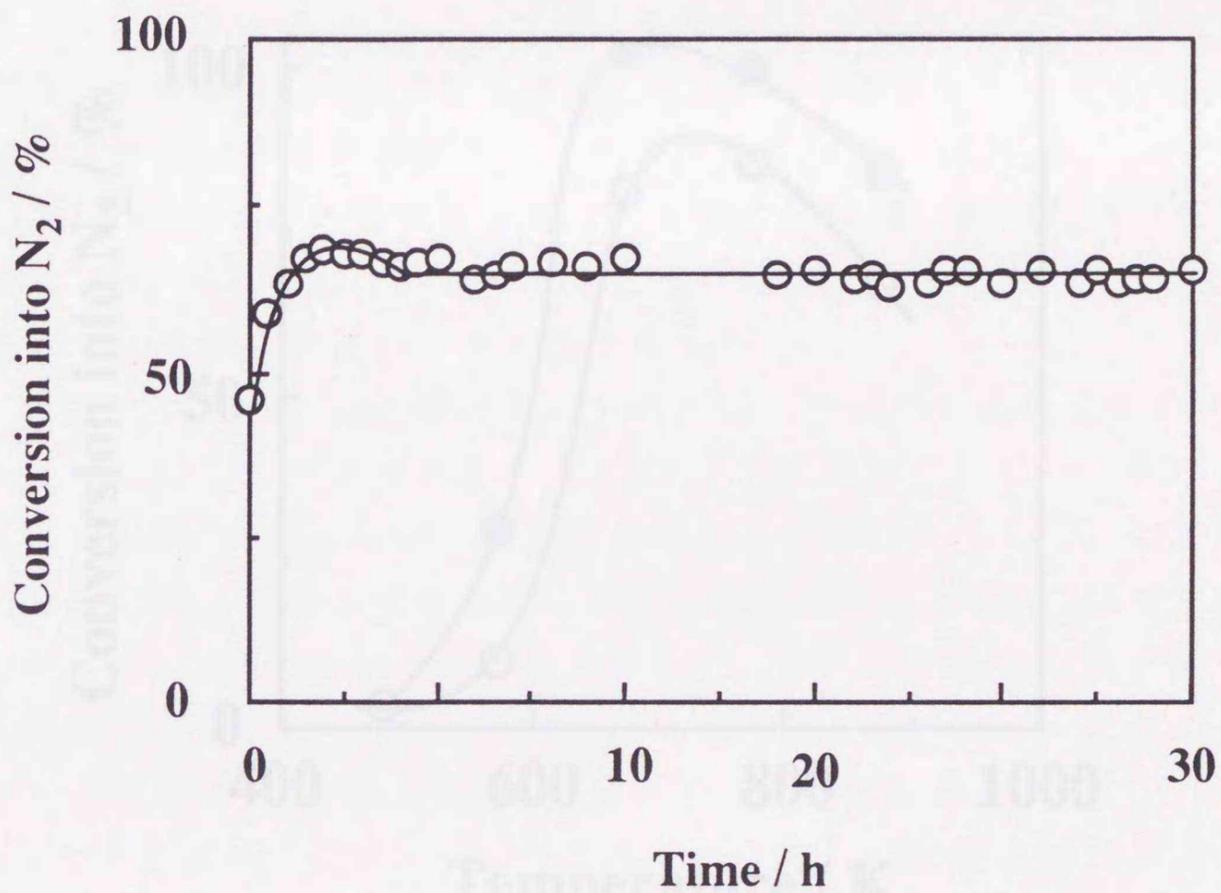


Fig.6-4. Conversion into N<sub>2</sub> as a function of oxygen concentration over Cu-MFI-152. W/F = 0.3 g·s·cm<sup>-3</sup>, temp. = 573 K, P<sub>NO</sub> = 1000 ppm, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 1000 ppm.



**Fig. 6-5** Time course of conversion into N<sub>2</sub> over Cu-MFI-152 at P<sub>NO</sub>=1000 ppm, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>=1000 ppm, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5%, and Temperature, 573 K.

○, P<sub>NO</sub> = 500 ppm; P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.0%; P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 800 ppm;

W/F = 0.1 g × cm<sup>-2</sup>; catalyst, Cu-MFI-152.

○, P<sub>NO</sub> = 800 ppm; P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.0%; P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 1000 ppm;

P<sub>NO<sub>2</sub></sub> = 300 ppm; W/F = 0.1 g × cm<sup>-2</sup>; catalyst, Cu-MFI-

149.

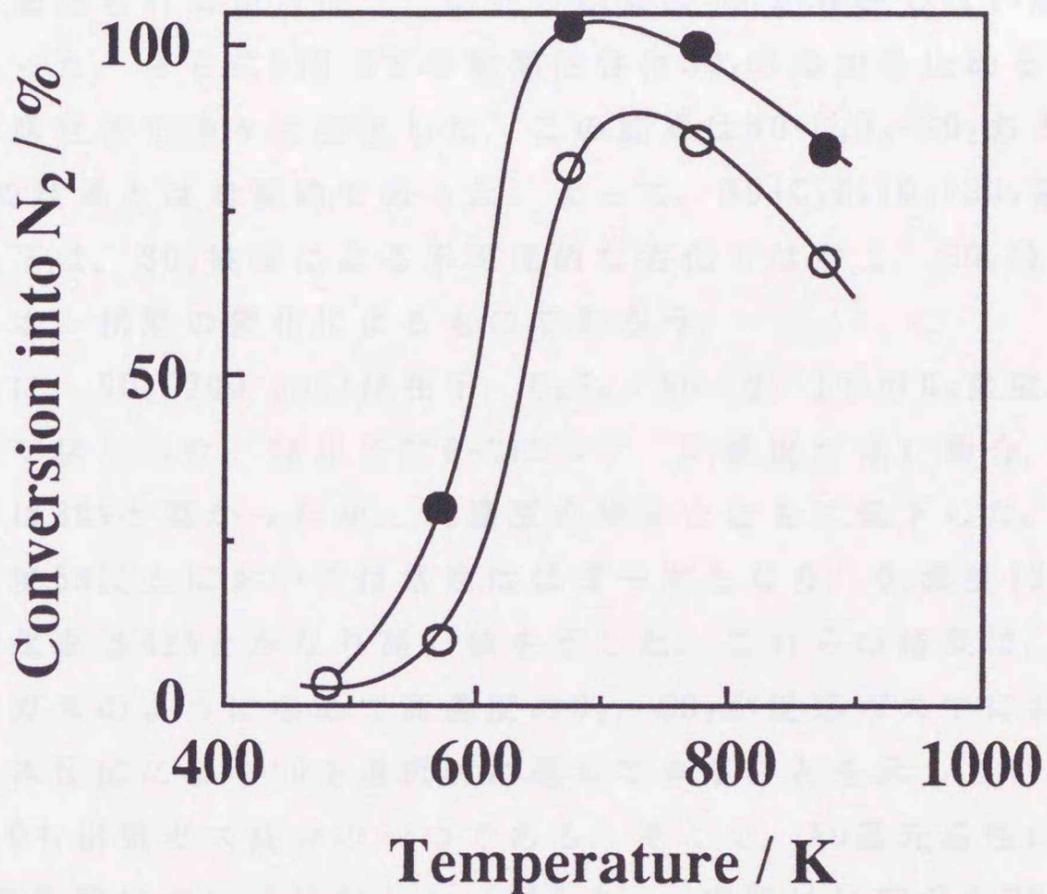


Fig. 6-6. Conversion into N<sub>2</sub> in NO+O<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> system with or without SO<sub>2</sub>.

●, P<sub>NO</sub> = 500 ppm; P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.0%; P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 990 ppm;

W/F = 0.1 g·s·cm<sup>-3</sup>; catalyst, Cu-MFI-137.

○, P<sub>NO</sub> = 530 ppm; P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.0%; P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 1000 ppm;

P<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 300 ppm; W/F = 0.1 g·s·cm<sup>-3</sup>; catalyst, Cu-MFI-

149.

86%)を示した。図6-6には $\text{SO}_2$ が存在しない系での活性(●)も同時に示した。これらの比較から、 $\text{O}_2$ と還元ガスが共存すると $\text{SO}_2$ 存在下でも $\text{NO}$ の $\text{N}_2$ への転化が可能であることがわかる。

$\text{SO}_2$ 存在下において673 K以下で $\text{C}_3\text{H}_6$ は定量的に $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ に酸化された。773 K以上では $\text{C}_3\text{H}_6$ は $\text{CO}_2$ に酸化された。また、全温度域で $\text{N}_2\text{O}$ は全く認められなかった。これらの結果は $\text{SO}_2$ が存在しない場合も同じであった。さらに573 Kでの触媒活性は $\text{SO}_2$ の添加を止めると $\text{SO}_2$ 無添加の活性まで徐々に回復した。この結果は $\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6+\text{SO}_2$ あるいは $\text{NO}+\text{SO}_2$ の結果とは対照的であった。よって、 $\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2+\text{SO}_2$ 系での活性の低下は、 $\text{SO}_2$ 被毒による不可逆的な劣化ではなく、 $\text{SO}_2$ 吸着による銅イオン状態の変化によるものであろう。

次に、 $\text{SO}_2$ (200 ppm)存在下、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}=2/1$ での $\text{O}_2$ 濃度依存性について検討した。結果を図6-7に示す。 $\text{O}_2$ 濃度が低い場合、 $\text{N}_2$ への転化率は86%と高かったが、 $\text{O}_2$ 濃度の増加とともに低下した。しかし、 $\text{O}_2$ 濃度5%以上においては活性はほぼ一定となり、 $\text{O}_2$ 濃度12%でも $\text{N}_2$ への転化率は42%とかなり高い値を示した。これらの結果は、ディーゼル排ガスのように極めて高濃度の $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ が反応ガス中に共存していても本反応により $\text{NO}$ を選択的に還元できることを示している。

$\text{H}_2\text{O}$ も排気ガス成分の一つである。そこで、 $\text{NO}$ 還元活性におよぼす $\text{H}_2\text{O}$ の影響について検討した(図6-8)。実験は反応温度773 K、 $\text{O}_2$ 濃度1%、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}=2/1$ 、 $\text{SO}_2$ 濃度200 ppmの条件で行った。 $\text{H}_2\text{O}$ (3.9%)を導入すると、すぐに活性は低下したが、 $\text{N}_2$ への転化率が約40%でほぼ一定となった。 $\text{H}_2\text{O}$ の導入を止めると、以前とほぼ同じレベル( $\text{N}_2$ への転化率75%)に戻った。このように $\text{H}_2\text{O}$ の存在は活性を低下させるものの、その影響は可逆的であった。しかしながら、水蒸気分圧が高いガスに高温で長時間さらすと、活性が不可逆的に低下する欠点があり<sup>11)</sup>、今後の検討課題である。

以上、ディーゼル排ガス中に含まれる $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ は $\text{NO}$ の除去活性を低下させるが、それらの共存下でも炭化水素による選択還元は可能であることが明らかとなった。

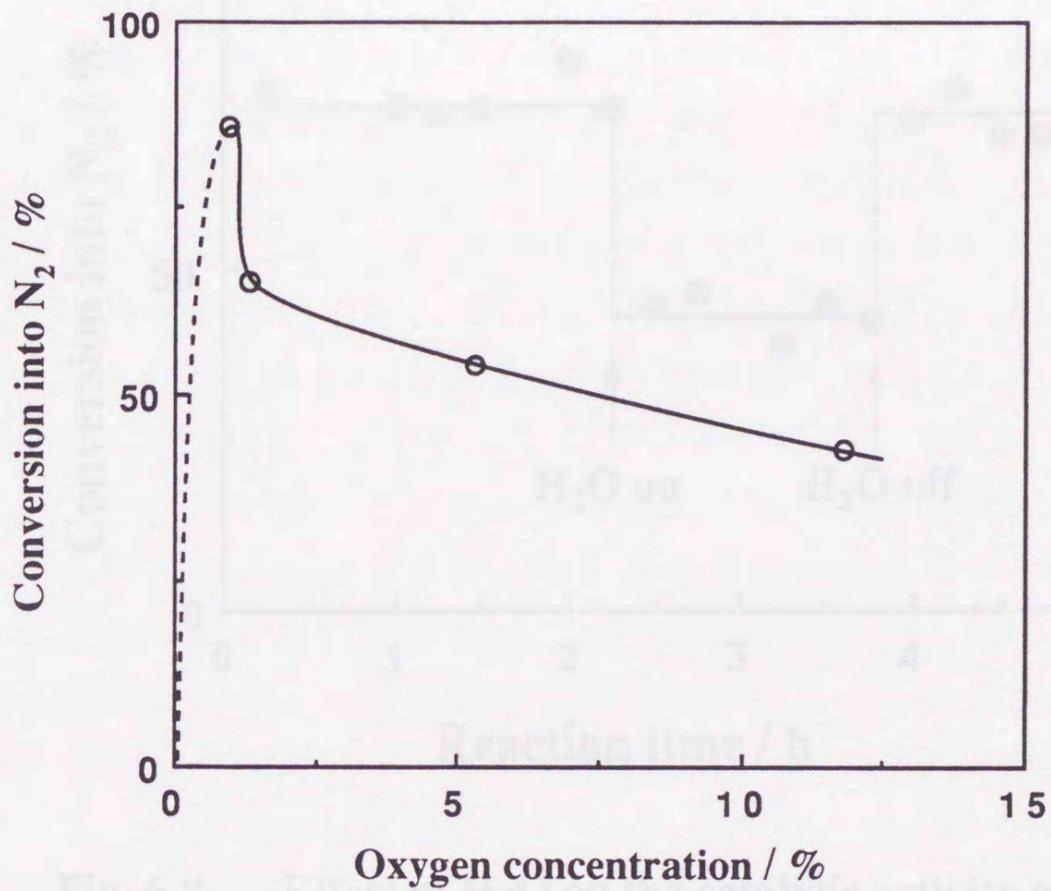


Fig.6-7. Conversion into N<sub>2</sub> as a function of oxygen concentration over Cu-MFI-149. W/F = 0.1 g·s·cm<sup>-3</sup>, temp. = 773 K, P<sub>NO</sub> = 500 ppm, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 900 ppm, P<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 200 ppm.

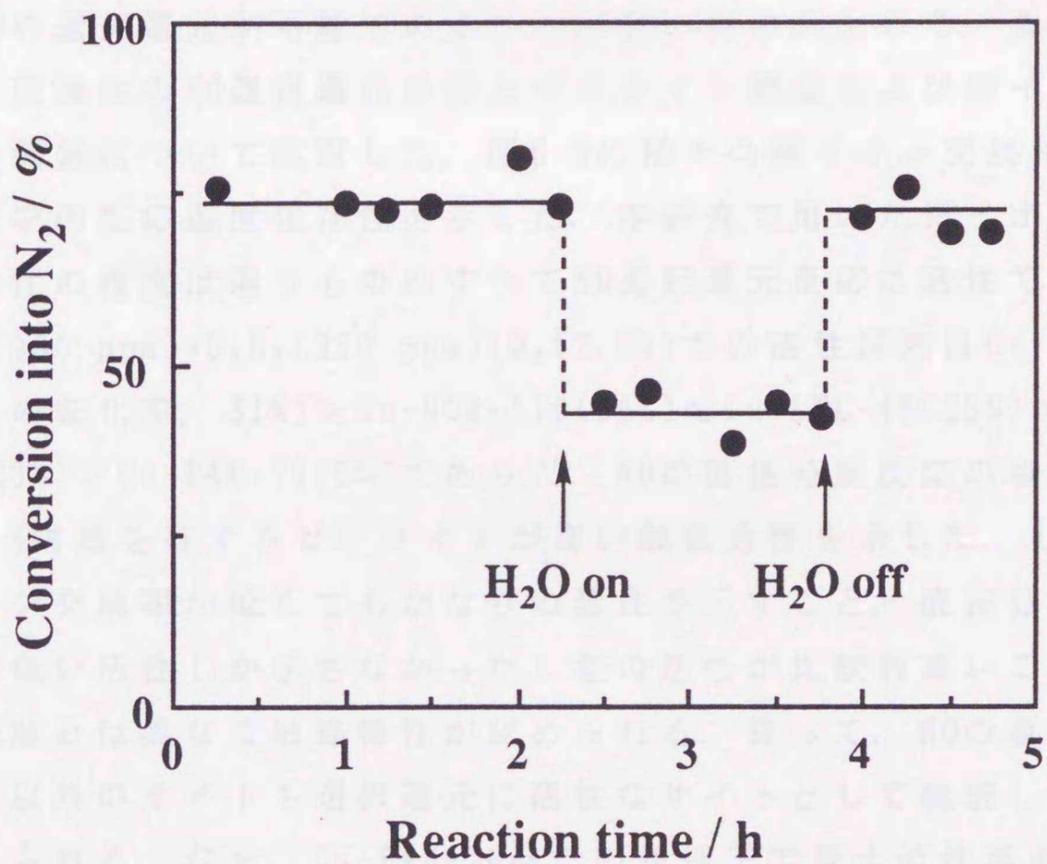


Fig. 6-8. Effect of H<sub>2</sub>O on the catalytic activity of Cu-MFI-157 for the selective reduction of NO.

P<sub>NO</sub> = 600 ppm; P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.5%; P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 940 ppm; P<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 250 ppm; P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 3.9%; W/F = 0.1 g·s·cm<sup>-3</sup>; temp. = 773 K.

### 6・3・3 ゼオライト構造，イオン交換率，金属イオン種による活性の変化

上記の検討より，銅イオン交換ZSM-5ゼオライト上で炭化水素によるNOの選択還元が可能であることが見いだされたので，まず，銅イオン交換体のNO選択還元活性とゼオライト構造および銅イオン交換率の関係について検討した．図6-9に種々の銅イオン交換体の $N_2$ への転化率の反応温度依存性を示した．本研究で用いた銅イオン交換体は活性の程度は違うもののすべてNO選択還元反応に活性であった．NO(1000 ppm)+ $C_2H_4$ (250 ppm)+ $O_2$ (2.0%)での活性序列はCu-MFI-60( $N_2$ への転化率，31%)>Cu-MOR-110(26%) $\approx$ Cu-LTL-48(25%)>Cu-FER-76(23%)>Cu-FAU-76(5%)であった．NOの直接分解反応の場合と同様ZSM-5構造を有するゼオライトが高い触媒活性を示した．しかし，銅イオン交換率が低くてもかなりの活性を示すこと，直接分解では極めて低い活性しか示さなかったL型の活性が比較的高いこと等，直接分解とは異なる触媒特性が認められる．従って，NOの直接分解活性点以外のサイトも選択還元に関与する活性なサイトとして機能していると考えられる．なお，Cu-FAU-76はこの条件下で最大活性温度が598 Kにあり，その時の $N_2$ への転化率は17.8%であった．

最も活性が高かった銅イオン交換ZSM-5ゼオライトを用いてNO還元活性の交換率依存性を調べた．結果を図6-10に示した． $N_2$ への転化率は交換率80-100%までは銅イオン交換率の増加と共に増加し，それ以上ではわずかに減少した．これは40%以下の低交換率のCu-MFIがNO直接分解に活性を示さないことと対照的であり，NO分解とNO還元では反応機構が異なっていると考えられる．

次に，種々のカチオン交換MFIゼオライト上でのNO還元反応について検討した．Na-MFI-100はNO(1000 ppm)+ $C_2H_4$ (250 ppm)+ $O_2$ (2.0%)反応に対して，523-773 Kの範囲でほとんどNO除去活性を示さなかった．これに対し，他のカチオンを交換すると活性が発現した．表6-1に種々の金属イオン交換ゼオライトのNO選択還元の反応結果を示す．本実験条件下ではアルカリ金属(Na)，アルカリ土類金属(Ca)交換体はほとんど活性を示さなかった．また， $Cr^{3+}$ ， $Fe^{3+}$ ， $Ni^{2+}$ の遷移金属イオン交換体，希土類金属イオン(La)の活性もそれほど高く

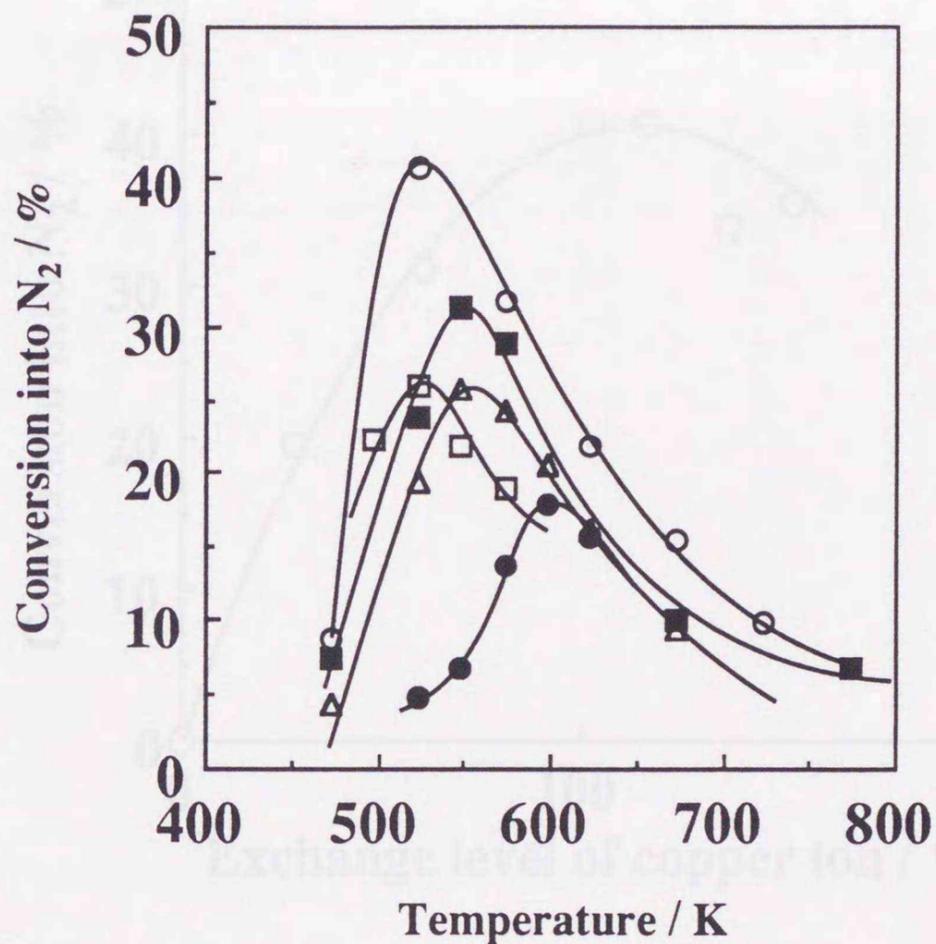


Fig. 6-9. Dependence of the catalytic activity of copper ion-exchanged zeolites on the framework structures of zeolites. Catalyst weight, 0.5 g; NO, 1000 ppm; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 250 ppm; O<sub>2</sub>, 2%; total flow rate, 150 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. ○, Cu-MFI-102; □, Cu-MOR-110; △, Cu-FER-76; ■, Cu-LTL-48; ●, Cu-Y-76.

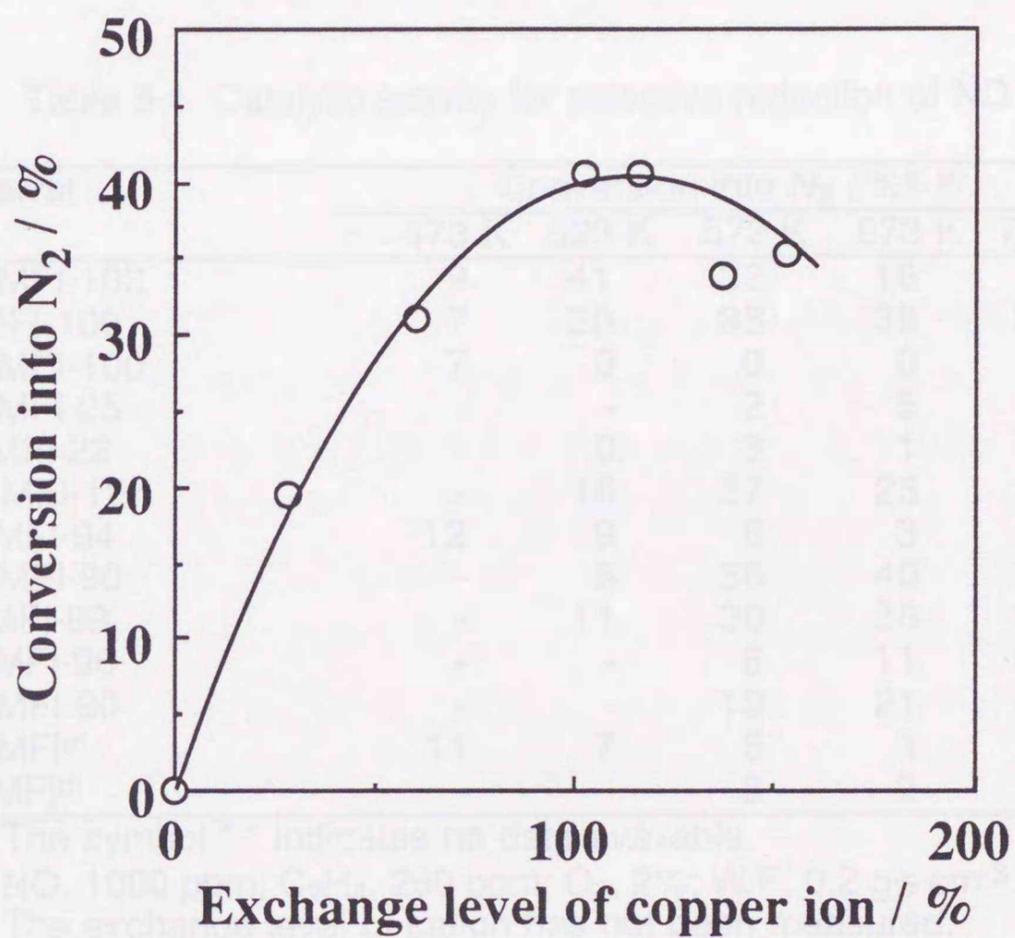


Fig.6-10. Dependence of the catalytic activity of copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite on the exchange level of copper ion. Catalyst weight; 0.5 g. NO (1000 ppm), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (250 ppm), and O<sub>2</sub> (2%). Total flow rate, 150 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

Table 6-1 Catalytic activity for selective reduction of NO

Catalyst	Conversion into N <sub>2</sub> / % <sup>a, b)</sup>				
	473 K	523 K	573 K	673 K	773 K
Cu-MFI-102	9	41	32	16	-
H-MFI-100	7	20	33	39	33
Na-MFI-100	7	0	0	0	0
Ca-MFI-25	-	-	2	5	10
Cr-MFI-22	-	0	3	1	2
Mn-MFI-127	-	16	27	23	17
Fe-MFI-94	12	9	6	3	3
Co-MFI-90	-	6	36	40	25
Ni-MFI-99	-	11	30	38	21
Zn-MFI-96	-	-	6	11	25
Ag-MFI-90	-	-	13	21	47
Pd-MFI <sup>c)</sup>	11	7	5	3	-
La-MFI <sup>c)</sup>	-	-	2	2	11

a) The symbol "-" indicates no data available.

b) NO, 1000 ppm; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 250 ppm; O<sub>2</sub>, 2%; W/F, 0.2 g·s·cm<sup>-3</sup>.

c) The exchange level of cation has not been measured.

なかった。これに対し、 $\text{Cu}^{2+}$ 等では高い活性が認められた。図6-11にCu-, Co-, H-, Ag-, Zn-イオン交換体の活性の温度依存性をまとめた。N<sub>2</sub>への転化率の最大値はほぼ同等であるが、活性を示す温度域がカチオン種により大きく異なることが明らかである。最高活性を示す温度の序列はCu-MFI-102(523 K) < Co-MFI-90(623 K) < H-MFI-100(673 K) < Ag-MFI-90(723-873 K) < Zn-MFI-96(873 K)であった。この結果は銅イオン交換体が最も低温で活性であること、カチオン種を選ぶことにより活性温度域を制御することが可能なことを示している。

最後にCu-MFI-105とH-MFI-100およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のNO除去活性を比較した。図6-11に各触媒の温度依存性を示しているが、Cu-MFIが573 K以下で最も高活性であることがわかる。さらにCu-MFI, H-MFI, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の空間速度(GHSV)依存性をそれぞれの最高の活性温度573, 723, 773 K( $P_{\text{NO}}=1000$  ppm,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=1000$  ppm,  $P_{\text{O}_2}=2.0\%$ )で測定し、結果を図6-12に示した。H-MFI及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高GHSV(>10000 h<sup>-1</sup>)で活性が大きく低下するのに対し、Cu-MFIは高GHSV下でも低温で極めて高いNO除去活性を示すことが明らかである。

以上の結果とディーゼルエンジンの排ガス温度が主に473-673 Kであることを考え合わせると、現時点では銅イオン交換ZSM-5ゼオライトがディーゼルエンジン排ガス処理のための最良の触媒候補の一つであると考えられる。

#### 6・3・4 選択的還元反応の機構

Cu-ZSM-5上でのNO除去活性が還元ガス種によって変化することは6・3・1節で述べた。還元ガスがC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の場合、反応は促進されるが、H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はほとんど反応を促進しなかった。従って、酸素共存下でのNOの選択還元反応に有効な炭化水素はC<sub>2</sub>以上のオレフィン、C<sub>3</sub>以上のパラフィンであり、特定の表面中間体がNO選択還元にも有効に働いていると考えられる。ただし、最近、Ga-ZSM-5を触媒とすると、CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が有効な還元剤になりうるということが報告されており<sup>12)</sup>、更に検討が必要である。

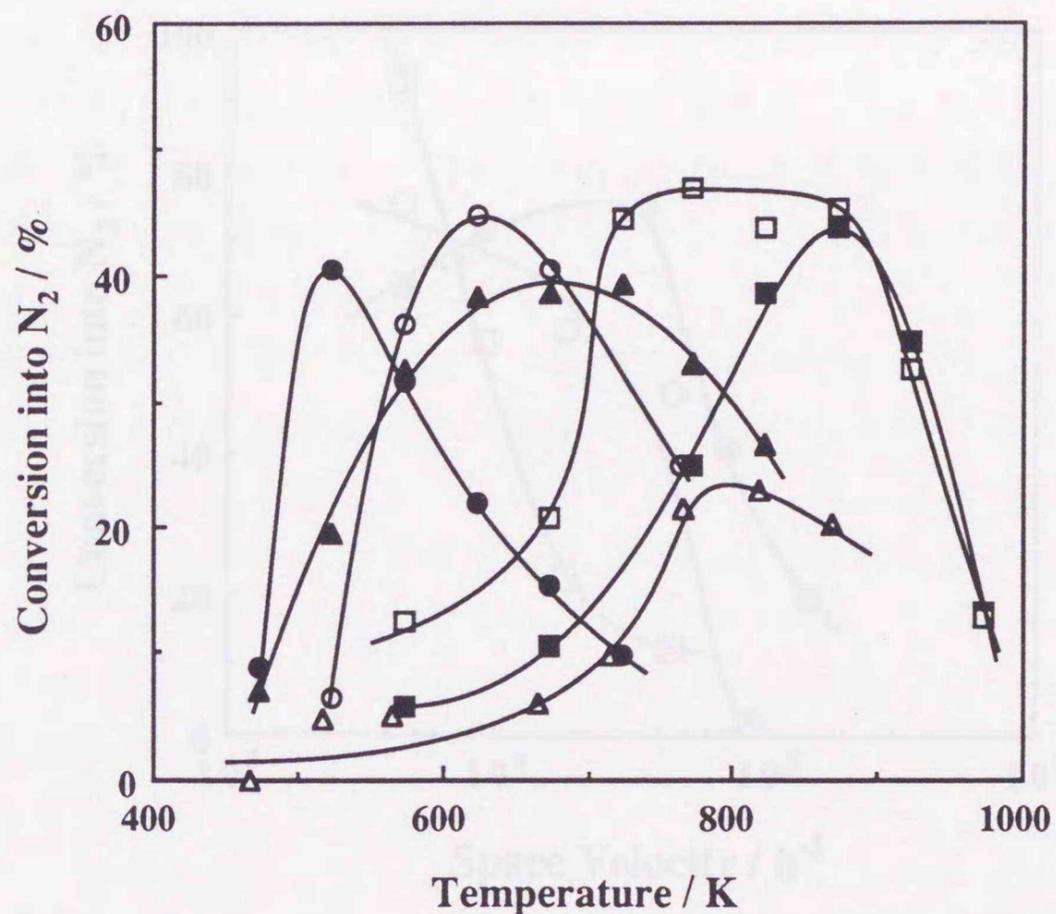


Fig. 6-11. Temperature dependence of the catalytic activities of various cation-exchanged ZSM-5 zeolites and alumina. Catalyst weight, 0.5 g. NO (1000 ppm), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (250 ppm), and O<sub>2</sub> (2%). Total flow rate, 150 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. ●, Cu-MFI-102; ○, Co-MFI-90; ■, Zn-MFI-96; ▲, H-MFI-100; □, Ag-MFI-90; Δ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

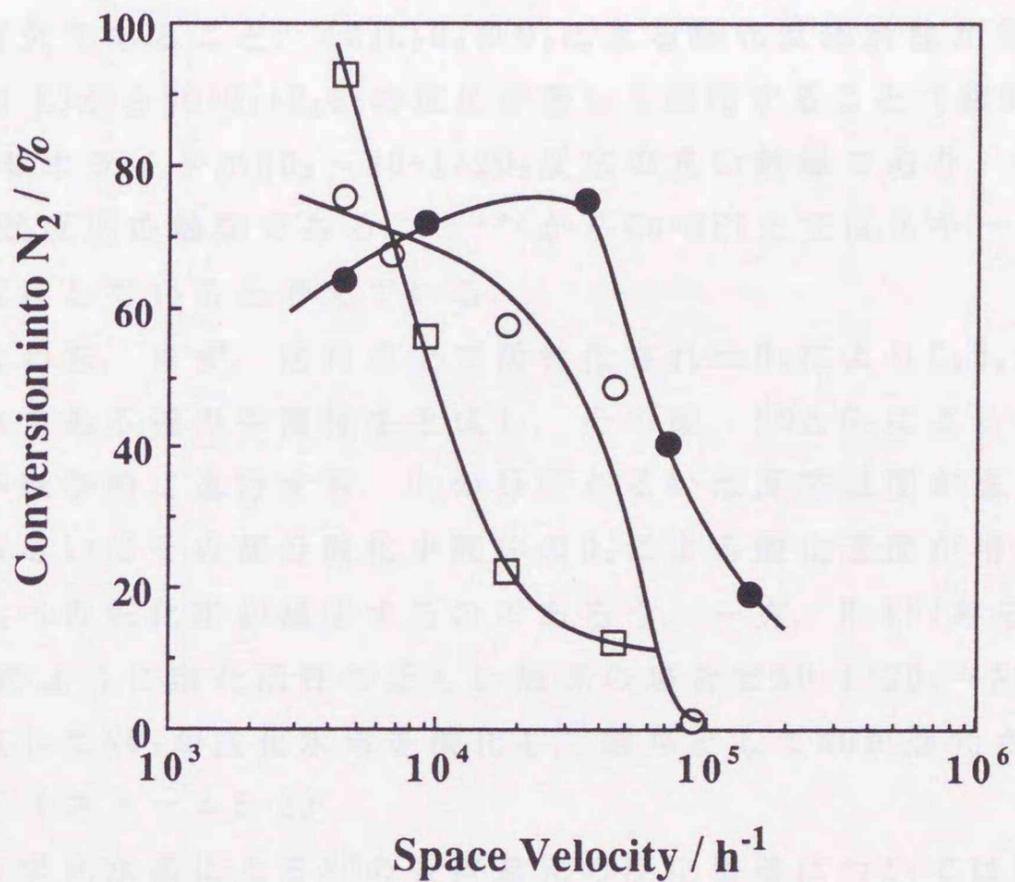


Fig. 6-12 Correlation between the catalytic activities and space velocity. Catalyst weight; 0.025-1.0 g. Total flow rate, 80-200 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. NO (1000 ppm), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1000 ppm), and O<sub>2</sub> (2%). ●, Cu-MFI-105 (573 K); ○, H-MFI-100(723 K); □, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(773 K).

図6-13にCu-MFI上での $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ および $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ の反応結果を示した。473 K以下では $\text{NO}_2$ 系が、それ以上では $\text{NO}$ 系の方が $\text{N}_2$ 生成量が多くなっている。この結果は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上では $\text{NO}_2$ の方が反応性が高いという結果<sup>13)</sup>と大きく異なっている。現時点では、(1) $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$ 中に酸素が共存しなければ、低温活性が現れず、反応には酸素が不可欠であること、(2) $\text{C}_2\text{H}_4$ の $\text{O}_2$ による酸化反応活性が発現する温度(473 K)から $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ の反応が著しく進行すること(図6-14)、(3)銅ゼオライトが $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ 反応の良い触媒であり、一方、H-MFIは逆反応の触媒であること<sup>14)</sup>からCu-MFI上ではスキーム6-1で反応が進行していると考えている。

すなわち、まず、活性点上で活性化された $\text{O}_2$ により $\text{C}_2\text{H}_4$ が部分酸化されてある種の間体を生成し、その後、 $\text{NO}$ と $\text{O}_2$ による中間体の酸化が競争的に進行する。 $\text{O}_2$ の分圧あるいは反応温度が高すぎると、 $\text{C}_2\text{H}_4$ あるいはその部分酸化中間体の $\text{O}_2$ による酸化速度が増加するため、 $\text{N}_2$ への転化率が減少するのであろう。一方、H-MFIあるいは $\text{Al}_2\text{O}_3$ のように酸化活性の乏しい触媒の場合は $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ によって生成した $\text{NO}_2$ が炭化水素を酸化し、結果として $\text{NO}$ が還元されるのであろう(スキーム6-2)。

この炭化水素による $\text{NO}$ の選択還元反応機構については現時点では確立した見解はない。これまでに報告されている機構として、本研究でも提案している $\text{O}_2$ (触媒によっては $\text{NO}_2$ )によって、炭化水素の部分反応中間体( $\text{C}_x\text{H}_y(\text{O})(\text{N})$ )が生成し、その中間体と $\text{NO}$ (あるいは $\text{NO}_2$ )の反応によって $\text{N}_2$ が生成する機構(銅イオン交換ゼオライトの場合、炭化水素の部分酸化物と銅イオンに吸着した $\text{NO}$ との反応<sup>15)</sup>、また、CuおよびCsを担持したアルミナ触媒の場合、イソシアネート基を中間体とする反応<sup>16)</sup>が報告されている)、 $\text{NO}$ 分解により生じた表面残存酸素を炭化水素が除去する機構(微視的連続反応)<sup>17)</sup>、あるいは触媒表面に残留している炭素種による反応<sup>18)</sup>等があり、これからの研究が期待される。

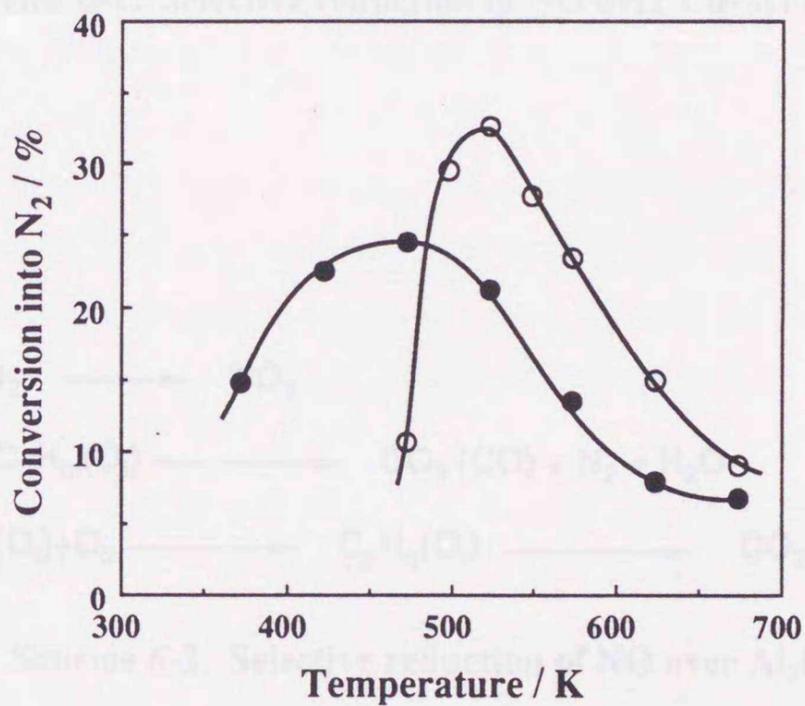
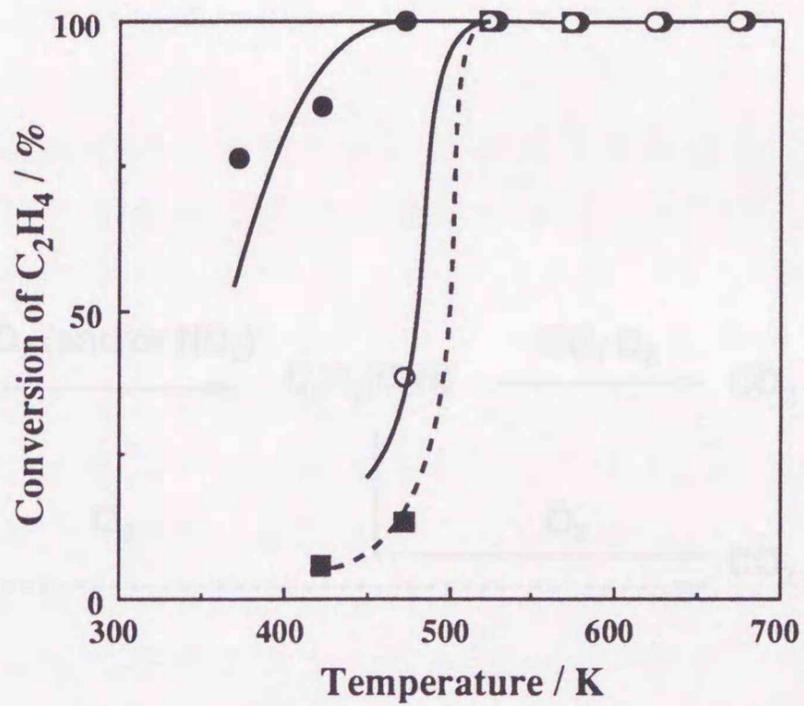
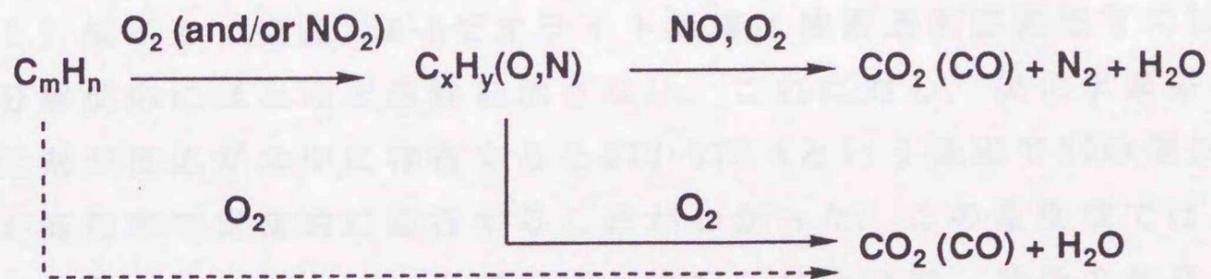
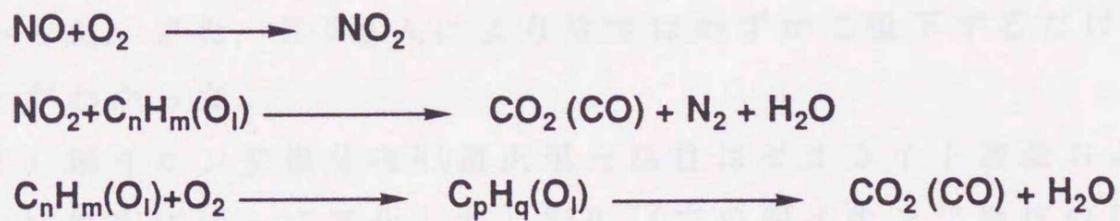


Fig. 6-13 Change in conversions into N<sub>2</sub> and of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the systems, NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>. Catalyst, Cu-MFI-137; catalyst weight, 0.5 g; total flow rate, 150 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. ○, NO(1000 ppm) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (250 ppm) + O<sub>2</sub> (2%); ●, NO<sub>2</sub>(1000 ppm) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (250 ppm)+O<sub>2</sub> (2%); ■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(250 ppm)+O<sub>2</sub> (2%).



Scheme 6-1. Selective reduction of NO over Cu-MFI zeolites.



Scheme 6-2. Selective reduction of NO over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 6・4 本章の総括

本章では主にNO分解反応に活性な銅イオン交換ZSM-5ゼオライトを用いて酸素過剰雰囲気下での炭化水素によるNO選択還元反応を検討し、以下の知見を得た。

(1) 銅イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒は酸素過剰雰囲気下ではNO分解反応にほとんど活性を示さない。これに対し、炭化水素系の還元剤が反応ガス中に存在すると473-573 Kという低温でNOの選択還元が高效率で定常的に進行することがわかった。この温度域では酸素が共存しない場合、 $N_2$ 生成反応が進行しないので、酸素の共存が本反応の進行に不可欠なことがわかった。また、活性の炭化水素および酸素濃度依存性の測定から、 $C_3H_6$ 濃度が高くなるとNO除去率は単調に増加すること、また、 $O_2$ 濃度には最適値が存在することを明らかにした。

(2) 排ガス中に存在する $SO_2$ 、 $H_2O$ の影響を調べるため、 $SO_2$ 、 $H_2O$ 存在下での反応を行った。 $SO_2$ 無添加系に比べ、 $SO_2$ 共存下での活性はわずかに低下するが、 $SO_2$ 存在下でもNOの除去が可能であることがわかった。また、 $H_2O$ 導入により活性はわずかに低下するだけであることがわかった。

(3) 銅イオン交換体のNO選択還元活性はゼオライト構造およびイオン交換率によって変化した。250 °Cでの銅イオン交換体の活性序列がZSM-5>モルデナイト=L型>フェリエライト>Y型であること、銅イオン交換ZSM-5ゼオライトでは $N_2$ への転化率が交換率80-100%までは銅イオン交換率の増加とともに増加するが、それ以上ではわずかに減少することを明らかにした。

また、種々のカチオン交換ゼオライト上でのNO還元反応について検討し、Cu、Co、H、Ag、Zn交換体が高い活性を示すこと、活性を示す温度域がカチオン種により大きく異なることを見いだした。

(4) 種々の還元剤による活性の違い、 $NO_2$ 系との比較実験等から現時点では、酸素によって部分酸化された中間体が生成し、その中間体とNOが反応することでNO選択還元反応が進行していると推定した。

参考文献

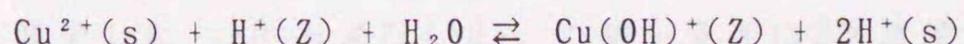
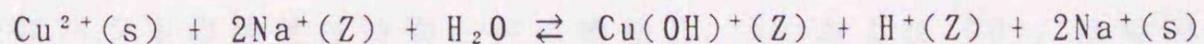
- 1) 浜田, 川原, 金田一, 伊藤, 日化第56春季年会, 1VA39 (1988).
- 2) 岩本正和, 化学, 45, 97 (1990).
- 3) W.Held, A.Konig, T.Richter, L.Puppe, SAE Paper 900496 (Feb., 1990).
- 4) H.Hamada, Y.Kintaichi, M.Sasaki, T.Ito, M.Tabata, Appl. Catal., 64, L1 (1990).
- 5) M.Misono, K.Kondo, Chem.Lett., 1991, 1001.
- 6) Y.Kintaichi, H.Hamada, M.Tabata, M.Sasaki, T.Ito, Catal. Lett., 6, 239 (1990).
- 7) E.Kikuchi, K.Yogo, S.Tanaka, M.Abe, Chem.Lett., 1991, 1063.
- 8) 浜田, 金田一, 佐々木, 伊藤, 窒素酸化物低減のための触媒技術, 31 (1990).
- 9) J.W.Ault, R.J.Ayen, AIChE J., 17, 265 (1971).
- 10) 笠岡, 妻木, 喜多村, 日化, 1973, 1052.
- 11) 笠原, 関沢, 木村, 日化第61春季年会, 3H203 (1991).
- 12) 菊池英一, 第10回環境触媒フォーラム研究発表会, p.1(1992).
- 13) M.Sasaki, H.Hamada, Y.Kintaichi, T.Ito, Catal. Lett., 15, 297 (1992).
- 14) J.G.M.Brandin, L.A.H.Andersson, C.U.I.Odenbrand, Catal. Today, 4, 187 (1989).
- 15) 土井晴夫, 横田幸治, セラミックス, 26, 617 (1991).
- 16) Y.Ukisu, S.Sato, G.Muramatsu, K.Yoshida, Catal. Lett., 11, 177 (1991).
- 17) 乾, 古城, 吉田, 柴田, 岩本, 触媒, 33, 77 (1991).
- 18) A.Obuchi, A.Ogata, K.Mizuno, A.Ohi, M.Nakamura, H.Ohuchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 247.

## 第7章 総括

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( $\text{NO}_x$ )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 $\text{NO}_x$  (大部分は一酸化窒素( $\text{NO}$ ))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おり、新しい $\text{NO}$ 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 $\text{NO}$ 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 $\text{NO}$ 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、以下の点を明らかにした。

第2章では、 $\text{NO}$ 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、 $\text{NO}$ 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。NO分解活性に対する共存ガスの影響を調べたところ、CO<sub>2</sub>は活性に影響を与えないこと、H<sub>2</sub>Oは活性を低下させるが可逆的であること、SO<sub>2</sub>の共存は活性を不可逆的に低下させることがわかった。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<sup>2+</sup>がCu<sup>+</sup>(あるいはCu<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>)に還元されることが明らかとなった。また、NO分解活性の交換率依存性がCu<sup>+</sup>量あるいはCu<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>量の銅イオン交換率依存性と非常によく対応していること、および、Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>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<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>のダイマーを形成するCu<sup>+</sup>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<sup>+</sup>、NO<sup>-</sup>、(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>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<sup>+</sup>はCu<sup>2+</sup>上に、NO<sup>-</sup>および(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>はCu<sup>+</sup>上に吸着したNO種であることを明らかにした。NO<sup>-</sup>と(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>はNO圧によって相補的に変化し、触媒表面上でNO<sup>-</sup>(ads)+NO(gas)⇌(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads)の平衡が存在していることがわかった。NO<sup>+</sup>の吸収バンドの強度は時間と共に増加し、NO<sup>-</sup>および(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>は時間と共に減少した。NO<sup>-</sup>および(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>の減少速度は2次速度式で整理できること、Cu<sup>+</sup>に選択的に吸着するCOを前吸着するとNO<sup>-</sup>および(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup>は生成せず、気相にN<sub>2</sub>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。

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除去法について第6章で検討した。銅イオン交換ゼオライト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SO<sub>2</sub>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。

以上、本論文にまとめた銅イオン交換ゼオライトの新しいNO接触除去法に関する研究の成果は、触媒化学だけではなくゼオライトの化学の発展に大いに役立つものと期待される。また、現在、特に問題となっている地球環境保全に関しても貢献することができれば幸いである。

## 謝 辞

本研究の全てにおいて、終始懇切なご指導を賜りました北海道大学触媒化学研究センター 岩本正和教授に心から厚く御礼申し上げます。

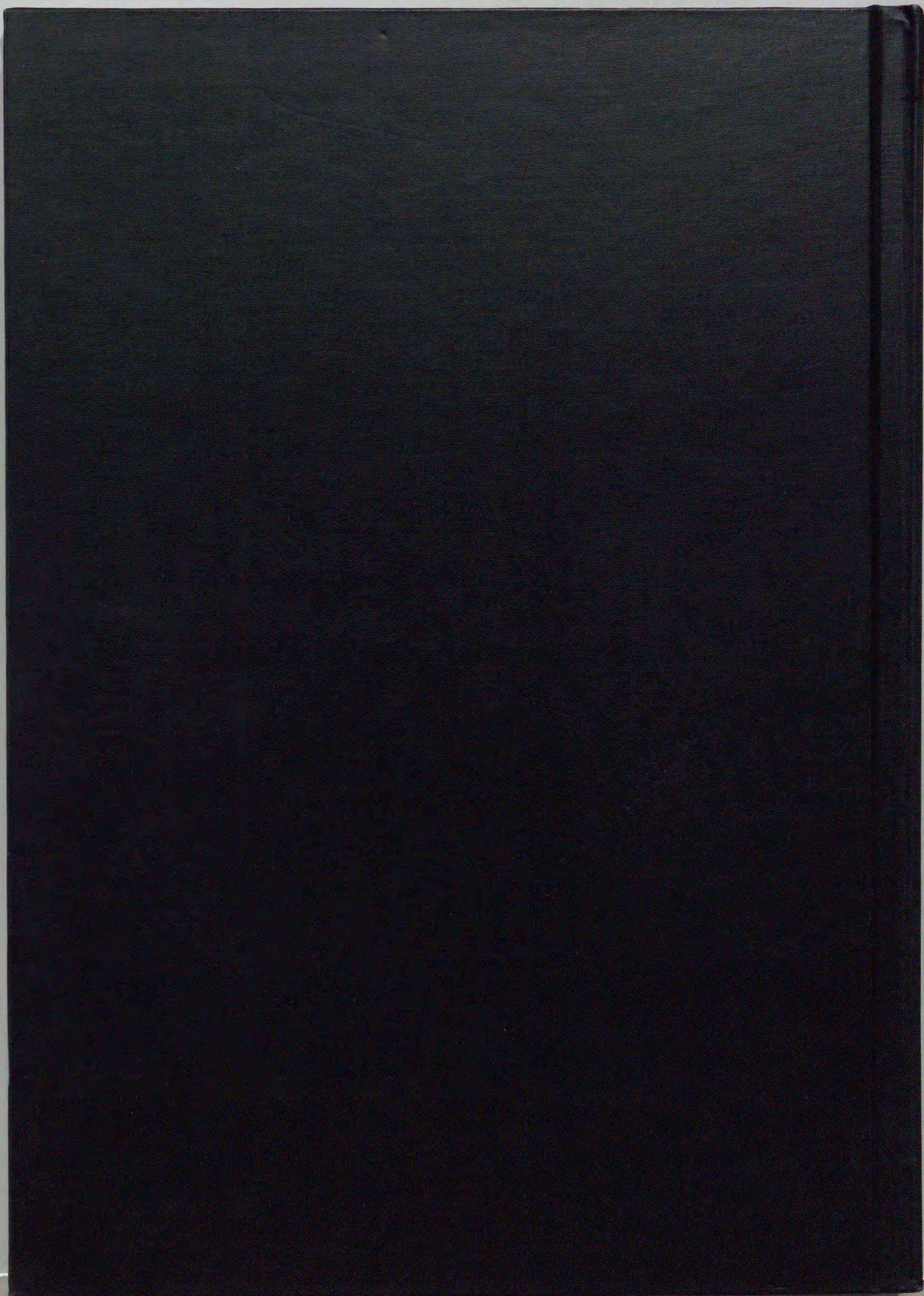
本論文の審査にあたり、北海道大学工学部 竹澤暢恒教授、瀬尾眞浩教授、稲垣道夫教授の諸先生方に有益なご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本論文の一部は長崎大学工学部 鹿川修一教授、古川博志技官との共同研究の成果をまとめたものであります。ここに心より感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、ご助言を頂いた北海道大学触媒化学研究センター水野哲孝助教授に御礼申し上げます。

平成5年4月

八尋 秀典

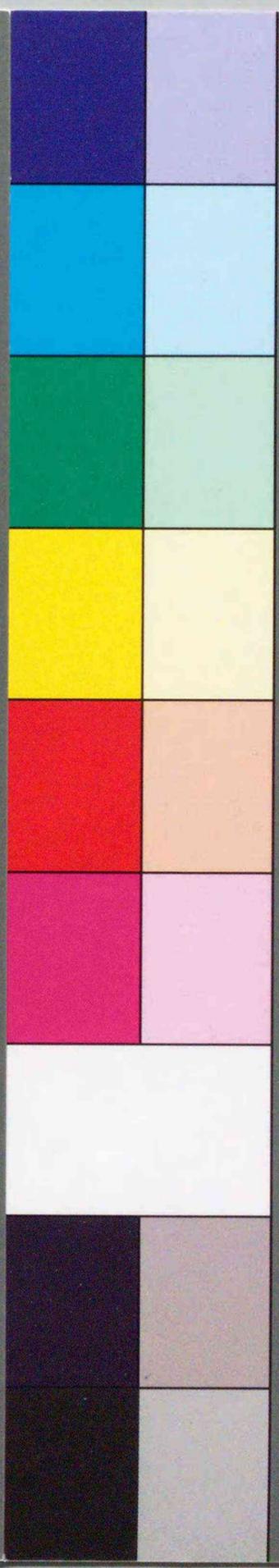


Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
Centimetres 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

### KODAK Color Control Patches

© The Tiffen Company, 2000

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



### Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**Kodak**  
LICENSED PRODUCT