

## 《解説》

## 一酸化窒素の接触分解とゼオライト

北海道大学触媒化学研究センター 岩本正和

## 1. はじめに

最近、新聞、雑誌、テレビ等で報道されているように、大気汚染や酸性雨は地球規模で広がっており、生態系に重要な影響を与えている。自動車のエンジンや工場ボイラー等の高温熱源から排出されるガス中にはCO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、炭化水素、イオウ酸化物、スス等が含まれており、いずれの排出物も地球環境を変化させるという意味で大きな問題である。SO<sub>x</sub>を減少させるためには燃料中から硫黄分を除去する必要がある。一方、NO<sub>x</sub>は燃焼反応の際にN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>から生じるので、NO<sub>x</sub>の生じにくい燃焼法を開発するか、排ガス処理によって対処するかのいずれかの対策をとらなければならない。本稿では排ガス処理について述べる。この場合、NO<sub>x</sub>の中で最も反応性に乏しいNOの除去が問題となる<sup>1)</sup>。

図1に示したようにNOはN<sub>2</sub>あるいはO<sub>2</sub>に比べて低温では熱力学的に不安定であり、平衡はO<sub>2</sub>存在下においてさえ、NO分解側にかたよっている。従って、NOの接触分解は排ガスからNOを除去するための最も簡便で、安価なプロセスといえる。しか

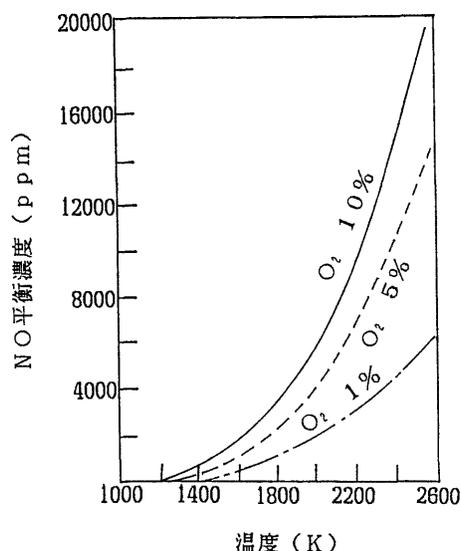


図1 NO分解反応の熱力学的性質

しながら、この反応に活性な触媒はこれまで見い出されていなかった。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<sup>2)</sup>。これらの触媒を使用する場合、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。本稿ではまずNO<sub>x</sub>除去プロセスの現状及び問題点についてまとめ、次に筆者らの検討している接触分解プロセスについて紹介したい。なお、現段階でゼオライト系分解触媒についてのデータを公表しているのはほとんど筆者らのグループだけ（他のグループの結果は3.3節を参照されたい）であるので、本稿の内容が他の総説<sup>3)</sup>と一部重複するのは御了承いただきたい。

## 2. NO除去プロセスの現状と問題点

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2にまとめた。この中で接触分解触媒の種類、活性については3.3節で述べる。加速電子法では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。加速電子がO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oと衝突すると、OH、O、HO<sub>2</sub>等のラジカルが生じ、これによってSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>がH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>あるいはHNO<sub>3</sub>に酸化される。排ガス中にNH<sub>3</sub>が添加されていると、アンモニウム塩が生じる。

接触還元においては選択還元と非選択還元法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用されている。この方法については他に多くの本<sup>1,4)</sup>、総説があるので本稿では割愛し、ここではこの方法がかかえている問題点についてのみ概観する。

(1) 固定発生源で現在用いられているプロセス、即ちV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系触媒上でのNH<sub>3</sub>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上に、未反応NH<sub>3</sub>の排出が厳密に



図2 NOの後処理技術概要

規制されている。このため小型ボイラー等への適用が困難な面がある。

(2) Pt-Pd-Rh系触媒はガソリンエンジン用として多用されているが、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、等の制限がある。従って、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等に多用され、さらに最近ではコジェネ等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、CO、HC<sub>x</sub>の排出が少ないという点で優れているが、かなりの量のすす、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>を排出する欠点がある。この排気ガスは5-15%の未反応酸素を含むため、現行の貴金属系触媒は使用できず、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点をかかえたままであることがわかる。

次に最近、注目されている吸着法、吸収法について若干紹介する。後者の方法はこれまで溶融塩等を中心に研究されてきた。これに対し、大量のNOがO<sub>2</sub>存在下においてさえYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.88</sub>に吸収されること、吸収されたNOは773Kにおいて大部分NOのまま放出されることが最近報告された<sup>5)</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。一方、湿式法ではまず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>を使って行われる。これらの従来からの方法に対し、豊島ら<sup>6)</sup>は鉄(II)錯体含有高分子樹脂による吸着/脱離プロセスを提案している。彼らの方法によると50cm<sup>3</sup>の高分子樹脂を水中に分散した場合、298Kで1000ppmのNOを含むN<sub>2</sub>ガス6dm<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を捕集することができる。これらの二つの報告は排ガスからNOを吸収プロセスで除去できる可能性を示唆しており、興味深い。

### 3. 銅イオン交換ゼオライトによるNOの接触分解

#### 3.1 種々のゼオライトの分解活性

これまで検討されてきた銅系触媒、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、ついに活性を示さなくなるという欠点があった。これは第1節で述べたように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、筆者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3に示した結果を得ていた<sup>7,8)</sup>。銅イオン交換体が300-400℃で吸着酸素を容易に放出すること<sup>7)</sup>、一方、他の金属イオン交換体では300℃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℃以上の高温が必要であること<sup>9)</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

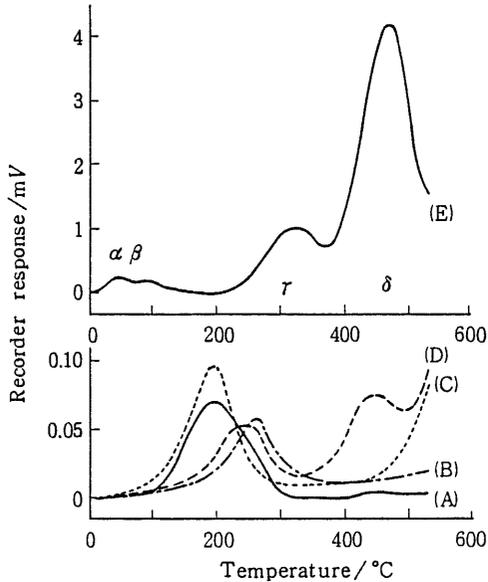


図3 種々の遷移金属イオン交換Y型ゼオライトからの酸素の昇温脱離曲線

A : NaY, B : NiNaY, C : MnNaY, D : CoNaY,  
E : CuNaY

イトのNO分解触媒としての利用を着想<sup>10)</sup>、現在のCu-ZSM-5(以下Cu-Zと略記する)の発見に至った<sup>11)</sup>。

73%交換Cu-ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ )上でのNO分解反応の結果を例として図4に示した<sup>11)</sup>。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が、これは $\text{NO}_2$ の生成のためである。即ち、 $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ の反応で生成した $\text{O}_2$ がさらに未反応のNOと反応する( $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ )ため見かけ上NOの除去率が増加し、 $\text{O}_2$ の生成率が減少する。 $\text{NO}_2$ の生成はIR、質量分析等によって確認している(ガスクロでは検出できない)。

図より500-650°Cで最大活性が得られることがわかる(反応条件及び触媒によって、最大活性温度は変化する)。700°Cで使用した触媒を再度550°Cで使用しても活性の低下は認められなかったため、図4の高温での活性低下は触媒劣化のためではない。

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した(図5)<sup>11)</sup>。図5の結果は $\text{Cu}^{2+}$ の担体としてZSM-5が最も優れていることを示している。ゼオライト構造と活性の関連を究明するため、銅ゼオライト上のNO不可逆吸着量を昇温脱離法によって測定し、NO吸着に有効な銅イオン量を間接的に測定したところ、モルデナイトでは交換銅

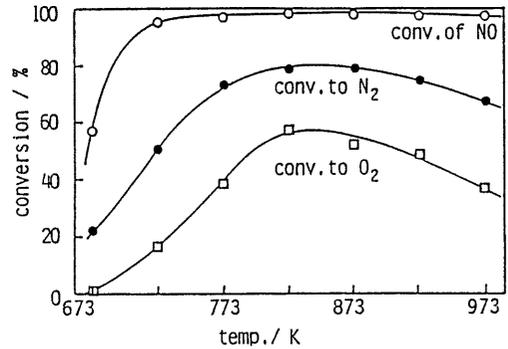


図4 73%交換Cu-ZSM-5上でのNOの接触分解

$P_{\text{NO}}=4.0\%$ , 30 ml/min, Cat.=1.0 g

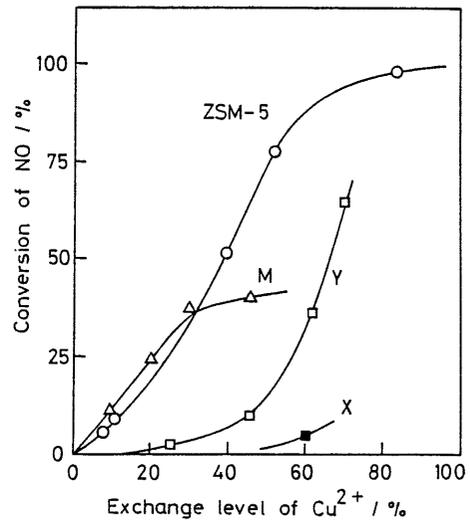


図5 銅イオン交換率とNO分解活性の関連

M : モルデナイト型

イオンの40-50%が、ZSM-5では85-95%が吸着サイトとして作用していることが明らかとなった(この数字は交換率、 $\text{Si}/\text{Al}$ 比によって変化する)。NO吸着に有効な銅イオン1個当りの活性をAl含有量に対してプロットすると、図6のようになった。この結果と、NOの吸着実験、IR、ESR等の実験結果を考え合わせて、現在のところ、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個当りの活性は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって制御されるのであろうと考えている<sup>12)</sup>。しかし、なぜZSM-5構造が活性化に適しているのかについてはさらに検討が必要であろう。

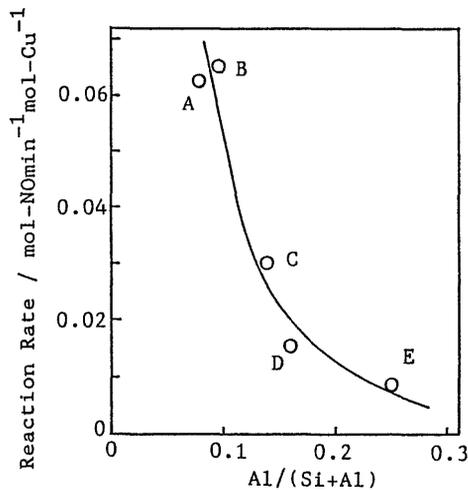


図6 ゼオライト骨格中のアルミニウム量と、NO吸着が可能なCuイオン1個当りの触媒活性の関係

A: ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.3$ ), 交換率122%,  
 B: モルデナイト(18.9), 87%, C: フェリエライト(12.3), 64%,  
 D: モルデナイト(10.5), 72%,  
 E: L型(6.0), 39%

ところで、Cu-ZSM-5の場合、600℃以上では活性が500℃の場合ほど高くないという弱点がある。ゼオライト構造と活性の関係を検討している中で、600℃以上ではモルデナイトあるいはフェリエライトの方がZSM-5よりも活性が高いことがわかった<sup>12)</sup>。これらのゼオライトを母体とすることにより600-700℃での活性に優れた触媒を開発できるかもしれない。

### 3.2 Cu-ZSM-5の分解活性の向上

前節までに、Cu-ZSM-5の基本的な特性について述べてきた。次に、触媒活性の向上について検討した結果を述べる。我々は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操作を行うと、銅イオンの含有率が100%を越えることを見出した( $2\text{Na}^+$ と $\text{Cu}^{2+}$ の交換が進むと仮定して計算)。イオン交換率が100%を越えることそのものが極めて興味深い現象であり、今後の検討課題であるが、ここではこのようにして調製されたCu-ZSM-5がNOの接触分解に高い活性を示し、その活性が交換率とともに増加することに注目したい(図7)<sup>13)</sup>。

図から銅イオン交換率が40-50%以上になると触媒活性が急激に増加し、100%以上の交換率でも

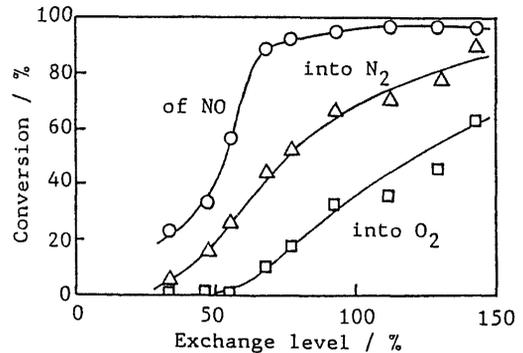


図7 銅イオン交換率と分解活性の関係

$T=723\text{K}$ ,  $W/F=4.0\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $P_{\text{NO}}=1.0\%$

活性向上が続くことがわかる。この特異的な相関曲線については現在二つの考え方が可能である。即ち、第一に、ZSM-5中には少なくとも2種のイオン交換サイトが存在するとされていること(X線解析)<sup>14)</sup>、本研究で用いたCu-ZSM-5中に少なくとも3種の $\text{Cu}^{2+}$ が存在していること(ESR)<sup>15)</sup>を考え合わせ、初期にイオン交換される銅イオンはそれほど分解活性が高くなく、後に交換されるものほど活性点として有効に作用しているとする考え方である。もう一つは、NOの分解活性は2個以上の銅イオンの協奏作用によって発現し、交換率がある程度高くならなければ活性が発現しないとする考え方である。現時点ではいずれの解釈が正しいかは不明である。

上に述べたように100%以上の交換率のCu-ZSM-5が高い触媒活性を示すことが明らかとなったが、上記の交換方法は多くの時間と労力を要するのが欠点である。この点を改良するためにイオン交換操作時に母液にアンモニア水を滴下し、pH調整を行ったところ、図7と同様の結果がきわめて容易に達成できることがわかった。結果を図8に示している<sup>16)</sup>。

横軸はイオン交換時の水溶液のpHである。イオン交換率は交換時のpHが高いほど増大すること、一方、触媒活性はpH=7.5-8.0付近で最大になること、が明らかである。本法によって調製したCu-ZSM-5も以前の触媒と同様、その活性は長時間持続した。今後、銅イオンの存在状態、アンモニアの添加効果の原因について検討しなければならないが、触媒調製法を工夫することにより、高活性化が計ることが明らかとなった。

高活性化の試みの一つとして、二種の金属イオンの共存効果についても検討した。Y型ゼオライトの

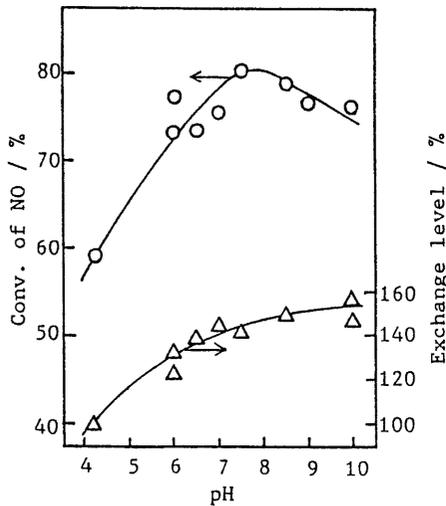


図8 銅イオン交換時の溶液の pH とイオン交換率, NO 分解活性の関係

$T=823\text{K}$ ,  $W/F=1.0\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $P_{\text{NO}}=2.05\%$ , イオン交換時の母液は 150% 交換相当の銅イオンを含む

場合 Cu イオンの他に Co あるいは Ni イオンが共存すると分解活性が向上した<sup>17)</sup>。さらに、銅イオン交換 Y 型ゼオライトを高温処理すると活性が約 2 倍に増加した<sup>17)</sup>。

本触媒系が実用化されるためにはまだ多くの問題があるが、ここでは NO 分圧依存性、接触時間依存性 (あるいは GHSV 依存性)、酸素の共存効果等について紹介する<sup>12)</sup>。

図 9 に示したように NO の転化率は NO 分圧及び接触時間の減少と共にゆるやかに減少したが、接触時間  $0.2\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\text{GHSV}=9000\text{h}^{-1}$ ) で NO 転化率 40–60%,  $0.025\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\text{GHSV}=72000\text{h}^{-1}$ ) 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 (3.3 節) 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。

次に触媒毒である酸素の存在下での NO 分解特性について検討した。Cu-Z-89 (交換率 89%) と、Cu-Z-122 の触媒活性は共存酸素のない状態ではそれほど大きな差はなかった (図 7 参照) が、酸素共存下では大きく異なっていた。Cu-Z-89 では 3 vol% の酸素

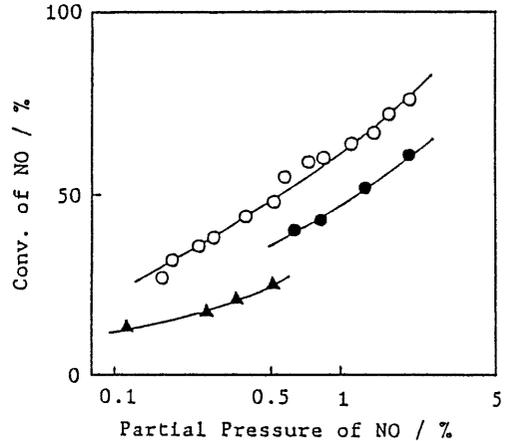


図9 NO 転化率の NO 分圧, 接触時間依存性  
122% 交換 Cu-ZSM-5,  $T=753\text{K}$ ,  $W/F=1.0\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  (○), 0.2 (●), 0.025 (▲)

の添加によって NO の最大転化率が 47% から 5% へ大きく低下した ( $P_{\text{NO}}=5120\text{ppm}$ ,  $W/F=1.0\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。一方、Cu-Z-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過ぎなかった。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。このように本触媒系は酸素共存により NO の分解活性が低下するが、交換率の大きな触媒ほど酸素による活性低下を受けにくいことが明らかになった。高交換率化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結論される。

高濃度の  $\text{SO}_2$  存在下では分解活性は全くなってしまう。これは Cu に対する  $\text{SO}_2$  吸着力が NO よりも強いためであろう。

### 3.3 NO 分解触媒の活性比較

本節では最近報告されている接触分解触媒の活性を比較してみたい。浜田らの結果<sup>18)</sup>を表 1 に示して

表 1 NO 分解活性<sup>18)</sup>

(NO 濃度 3.13%, 流速  $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  での  $\text{N}_2$  への分解率 (%))

触媒\反応温度	773 K	873 K	973 K	1073 K
$\text{Co}_3\text{O}_4$ (3 g)	6.2	26	53	
$\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ (1 g)	30	41		
$\text{BaFeO}_{3-x}$ (3 g)		0.6	5	18
$\text{YBaCuO}/\text{MgO}$ (0.5 g)	5 <sup>a)</sup>	7 <sup>a)</sup>	18 <sup>a)</sup>	40 <sup>a)</sup>
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.4 g)	12	33	56	
$\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ (1 g)	39 <sup>b)</sup>			

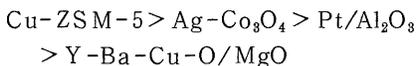
a) NO 濃度 3%, 流速  $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  (文献<sup>19)</sup> の図より読み取り)

b) Cu-ZSM-5 のみ NO 濃度 2300 ppm で実験

いる(Cu-ZSM-5の結果も彼らの追試結果である)。表の中には浜田らの報告の後、島田らによって報告されたY-Ba-Cu系ペロブスカイトの結果<sup>19)</sup>もあわせて示している。

酸化物系では $\text{Co}_3\text{O}_4$ 系およびペロブスカイト系が有効である。前者の場合、Agの添加によって分解活性が向上するばかりでなく排ガス中に共存す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は内島らによって始められた<sup>20)</sup>。彼らは $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ が最も高い分解活性を示すことを報告したが、現在ではY-Ba-Cu系ペロブスカイトがより高い触媒活性を示すこと、更なる活性はMgO担持によって向上すること<sup>19)</sup>が知られている。島田らはXPSの測定から $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ の還元再酸化サイクルが触媒サイクルを形成し、ペロブスカイト構造がそのサイクルを容易にしていることを考察している。

Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、500℃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500℃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。500℃での活性の順は



である。但し、700℃以上の高温になると既に述べたようにCu-ゼオライト系は活性が低下するので、使用温度によってこの序列は変化する。

#### 4. Cu-ZSM-5上でのNOの吸着状態および反応機構

次に、銅イオン交換ゼオライト触媒上でのNOの吸着状態、さらにはNO分解の反応機構について検討した結果を紹介する<sup>21)</sup>。

IR測定用試料には直径20mmのウェハーを用い、専用のサンプルホルダーに設置した。前処理として試料を真空中500℃まで昇温、500℃で30分間排気、30分間酸素処理(100 Torr)、再び排気した後室温まで真空中冷却した。IR測定は日本分光製IR-810を用い、室温で行った。

##### 4.1 銅イオン交換ゼオライト上の吸着NO種

まず、種々の交換率のCu-Z触媒についてNO吸着後のIRスペクトルを測定した。図10に例として<sup>14</sup>NO吸着(18.2 Torr)後のCu-Z-81のIRスペクトルを示した。2400-1600  $\text{cm}^{-1}$ の間に7つの吸収

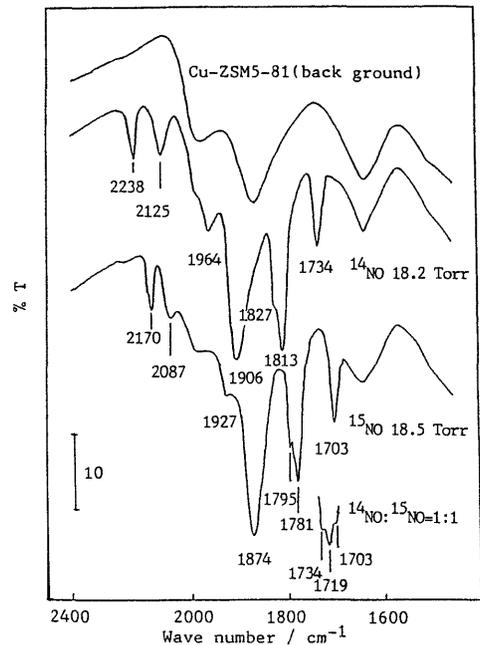


図10 81%交換Cu-ZSM-5上に吸着したNOのIRスペクトル(室温)

ピークが確認できる。1600  $\text{cm}^{-1}$ 以下にも吸収バンドは存在していたが、ゼオライト構造の強い吸収のためにはっきりと確認できなかった。これらの吸収帯の帰属は<sup>15</sup>NOを用いた同位体トレーサー法により行った。Cu-Z-81に<sup>15</sup>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。これらのピークの位置はN-O振動子を仮定して計算した値とよく一致した。中性のNO分子の吸収は気体状態(123 K)で1876  $\text{cm}^{-1}$ にある<sup>22)</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。

<sup>14</sup>NO導入後に確認された1734  $\text{cm}^{-1}$ のピークは<sup>15</sup>NO導入後に1703  $\text{cm}^{-1}$ にシフトした。また、<sup>14</sup>NO + <sup>15</sup>NO(1:1)導入後には1734, 1719, 1703  $\text{cm}^{-1}$ の3つの吸収ピークが現れ、その強度比は1:2:1であった。これらのことからCu-(<sup>14</sup>NO)(<sup>15</sup>NO)型のジニトロシル吸着種の存在が考えられた。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数側に現れる<sup>22)</sup>ことから、<sup>14</sup>NO吸着後の1827, 1734  $\text{cm}^{-1}$ はそれぞれ対称、非対称伸縮振動と同定される。この帰属に基づく<sup>14</sup>NO + <sup>15</sup>NO吸着時には1827  $\text{cm}^{-1}$ (<sup>14</sup>NO)と1795  $\text{cm}^{-1}$ (<sup>15</sup>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は確認できなかった。

この帰属を更に確かめるため、 $1827\text{ cm}^{-1}$ の対称伸縮振動のピーク面積と $1734\text{ cm}^{-1}$ の非対称伸縮振動のピーク面積の関係を調べた。図11に明らかのように銅イオン交換率、NO分圧によらずピーク面積は一定であった。このことは $1827\text{ cm}^{-1}$ と $1734\text{ cm}^{-1}$ を同一吸着種の対称、非対称に帰属したことが正しかったこと、この2分子間の角度は交換率、吸着NO分圧によらず一定であることを示している。twin型の吸着種のON-Cu-NOの角度( $2\theta$ )は非対称伸縮振動の吸光度( $I_{\text{asym}}$ )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>23)</sup>。

$$2\theta = 2 \arctan (I_{\text{asym}} / I_{\text{sym}})^{0.5}$$

図11の $I_{\text{asym}}/I_{\text{sym}} = 1.6$ から $2\theta = 103.3^\circ$ と求められた。

$^{14}\text{NO}$ 吸着後の $1813\text{ cm}^{-1}$ のピークは金属酸化物上の吸着種<sup>24)</sup>との対応から、single型の $\text{NO}^-$ に帰属できる。4.2節で述べるように、 $\text{NO}^-$ と上記の $(\text{NO})_2$ 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から、twin型 $(\text{NO})_2$ は $\text{NO}^-$ と同様アニオン性を帯びており $(\text{NO})_2^-$ となっていると考えられる。

$1906\text{ cm}^{-1}$ の吸着ピークは $\text{Cu-NO}^+$ に帰属される。一方、 $1964\text{ cm}^{-1}$ のピークは $(\text{Cu})_n\text{-NO}^+$ かもしれない。また、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ ガスをそれぞれCu-

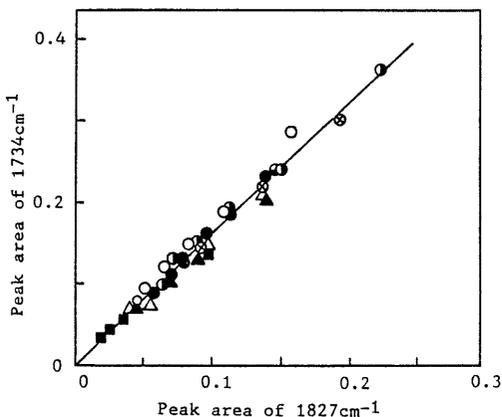


図11 ジニトロシル( $\text{NO})_2^-$ 吸着種のIR吸光強度

112%交換ZSM-5: ○  $P_{\text{NO}} = 14.1\text{ Torr}$ , ● 81.2, ● 39.9, ● 40.1, ⊗ 39.4, 93%交換: △ 77.2, ▲ 40.0, 48%交換: ■ 39.9

Z-81に吸着させると、 $2238$ 、 $2125\text{ cm}^{-1}$ に吸収が現れたので、図10の $2238$ 、 $2125\text{ cm}^{-1}$ のピークはそれぞれNOから生じた $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ によるものであると考えた。

#### 4.2 NO吸着に対する活性サイト

図12にCu-Z-112上での $1827$ 、 $1733\text{ cm}^{-1}$ の対称、非対称 $(\text{NO})_2^-$ 伸縮振動及び $1814\text{ cm}^{-1}$ の $\text{NO}^-$ の伸縮振動の吸光度と吸着NO分圧の関係を示す。図には吸着時間5分での測定値をプロットしている。twin型の吸着種は吸着NO圧の増加にともなって増加し、逆にsingle型の吸着種は減少した。ところが、single型、twin型の吸光度の合計はNO分圧に無関係に一定であった。従って、 $\text{NO}^-$ と $(\text{NO})_2^-$ の吸着活性点は同一で、低圧では $\text{NO}^-$ が、高圧では $(\text{NO})_2^-$ が主吸着種となっていることが結論される。

次に、 $\text{NO}^-$ 、 $(\text{NO})_2^-$ の吸着活性点について検討した。NO吸着状態は前処理条件によって大きく変化することがわかった。500°Cで排気後、酸素中で冷却した後にNOを導入すると、Cu- $\text{NO}^+$ の吸収ピークは現れたが、Cu- $\text{NO}^-$ およびCu- $(\text{NO})_2^-$ はほとんど認められなかった。同一試料を高温で排気後、真空中冷却するとCu- $\text{NO}^-$ およびCu- $(\text{NO})_2^-$ が現れた。このことよりCu- $\text{NO}^-$ およびCu- $(\text{NO})_2^-$ の出現には高温処理を必要とすることが明らかである。そこで高温処理に伴う銅イオン状態の変化を分光学的手法により検討した。高温処理すると $\text{Cu}^{2+}$

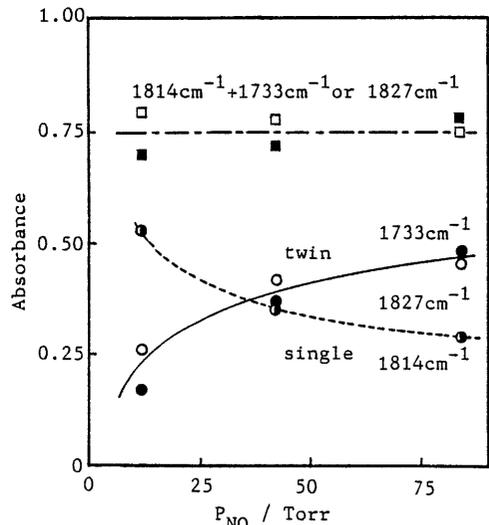


図12  $\text{NO}^-$  ( $1814\text{ cm}^{-1}$ )と $(\text{NO})_2^-$  ( $1827$ 、 $1733\text{ cm}^{-1}$ )の吸光度のNO分圧依存性

の ESR スペクトル強度が減少し<sup>15)</sup>,  $\text{Cu}^+$  の燐光スペクトルが現れること<sup>26)</sup>が確認された。さらに,  $\text{Cu}^+$  に選択的に吸着するとされている  $\text{CO}$  を前吸着させて, その後  $\text{NO}$  を導入すると,  $\text{Cu}^+-\text{CO}$  ( $2154\text{ cm}^{-1}$ ) と  $\text{NO}^+$  ( $1906\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収ピークは認められたが,  $\text{NO}^-$ ,  $(\text{NO})_2^-$ , 反応生成物の  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  のピークはまったく現れなかった。これらの結果は, ZSM-5 中の  $\text{Cu}$  は高温処理時に  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  の還元を受けること, 生成した  $\text{Cu}^+$  がニトロシル吸着種の吸着活性点となっていること, ニトロシル吸着種が生成した場合にのみ  $\text{NO}$  の分解反応が進行すること, を示している。

4.3 NO分解反応の反応機構

Cu-Z-81 上の  $\text{NO}$  吸着種の吸光度は室温において時間とともに変化した。図 13 に結果の一例を示したが, 矢印は時間に対する透過率の変化の方向を示している。ニトロシル型の吸着種は時間と共に減少していくのに対し, ニトロソニウム型の吸着種及び分解生成物である  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  は時間と共に増加した。

このような  $\text{NO}$  吸着種の時間変化と対応させるため, 室温での  $\text{NO}$  流通実験を行った。He 流通下で  $500^\circ\text{C}$ , 1 時間前処理した Cu-Z-130 (1.0 g) に室温で He +  $\text{NO}$  (1.0%) 混合ガスを  $15\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  の速度で流したときの反応管出口でのガス濃度分布を図 14 に示した。 $\text{NO}$  流通開始後すぐに  $\text{N}_2$  が, 次いで  $\text{N}_2\text{O}$  が生成している。

一方,  $\text{NO}$  は 60 分までは全く検出されないが, 60 分以降は徐々に増加し, 300 分程度で入口濃度にはほぼ等しくなった。これらの結果は活性化された

Cu-ZSM-5 上では室温においてさえ  $\text{NO}$  の分解反応が進行することを示している。室温での  $\text{N}_2$  の生成速度が時間と共に減少しているのは  $\text{NO}$  分解の活性サイトが生成酸素により被毒されているためであろう。

$\text{NO}^-$ ,  $(\text{NO})_2^-$  吸着種の減少速度は図 15 に示すように 2 次反応速度式で整理することができた。反応の速度定数は twin 型の吸着種の方が single 型の吸着種よりわずかに大きかった。この結果は連続流通反応器において  $\text{NO}$  の接触分解が  $\text{NO}$  の分圧に関して 1.6-2.2 次反応であることとよい一致を示した。

さらに, twin, single 型の  $\text{NO}^-$  吸着種と銅イオンの結合は非常に弱く, 室温での短い排気により容易に脱離すること,  $\text{Cu}^+-\text{CO}$  の生成後室温で  $\text{NO}$  を導入しても  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  の生成は認められず  $\text{NO}^+$  が中間体とは考えられないこと, を考え合わせると, ニ

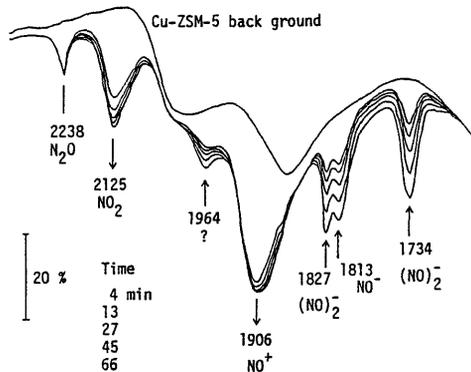


図 13 81% 交換 Cu-ZSM-5 上に吸着した  $\text{NO}$  の IR スペクトルの時間変化  
 $P_{\text{NO}}=42\text{ Torr}$ , 矢印は変化の方向を示す

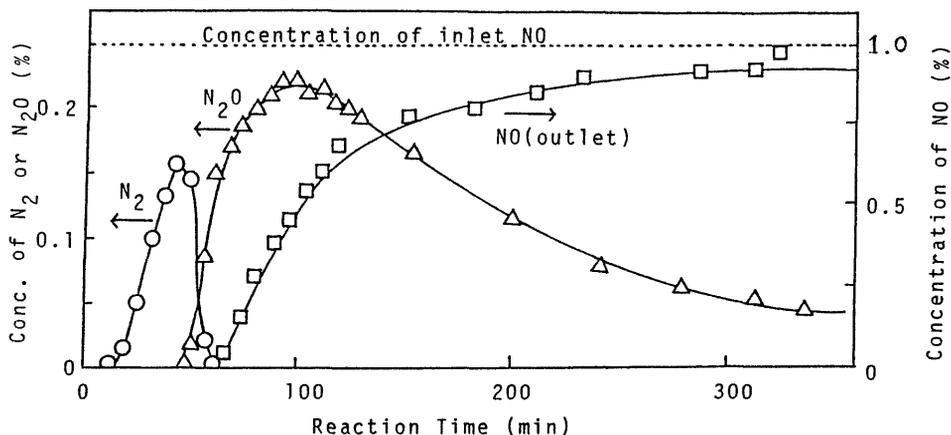


図 14 室温で  $\text{NO}$  を流したときの反応管出口での生成物分布  
 $P_{\text{NO}}=1.0\%$ ,  $W/F=4.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T=298\text{ K}$

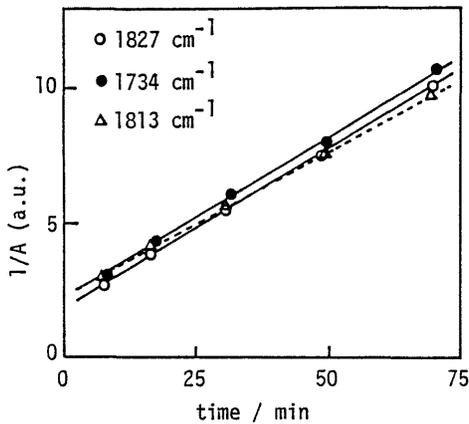
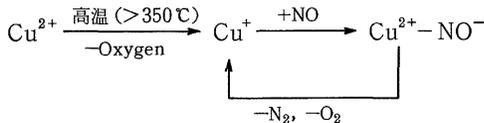


図15  $\text{NO}^-$ ,  $(\text{NO})_2^-$ の吸光度と吸着時間の関係

2次速度式プロット,  $1/A = 1/A_0 + kt$

トシリオンがNO分解の中間体であると結論される。

室温においては生成した酸素が活性点( $\text{Cu}^+$ )を被毒するが、高温においては生成酸素がゼオライト表面から容易に脱離し、活性サイトが再生されるため接触分解サイクルが可能となる。結局、銅イオン交換ゼオライト上でのNO分解反応は以下のサイクルで進んでいると現段階では考えている。



## 5. おわりに

以上、Cu-ZSM-5の触媒作用を中心にNO接触分解反応の概要を述べてきた。なぜ銅イオン-ゼオライトという組み合わせが特異的にNOの分解に活性を示すのかについてはまだ不明の部分が多いが、現在のところ、以下の要因が組み合わされているために一酸化窒素の接触分解活性が発現するのであろうと考えている。

(1) ゼオライトのイオン交換特性のために銅イオンが細孔内に分散担持される。

(2) このイオンはゼオライトの特異な細孔構造のため凝集しにくい。

(3) 反応生成物である酸素は酸化物形成による安定化を受けることなく(触媒活性点を被毒することなく)、反応系外に脱離する。

(4) 昇温還元実験から明らかのように、ゼオライ

ト上での銅イオンの酸化還元特性が溶液中はもちろん、 $\text{SiO}_2$ 上とも大きく異なり、 $\text{Cu}^+$ が比較的安定に存在できる<sup>26)</sup>。

(5) ゼオライト中で還元再酸化サイクルが容易かつ可逆的に進行するのがほぼ銅イオンだけである(貴金属イオンはメタルまで還元され、凝集しやすい。他の金属イオンは $\text{Cu}^{2+}$ ほど還元されやすい)。

以上、本稿がNO分解反応の更なる進展、ひいては触媒化学の発展に少しでも資するところがあれば幸いである。これまで、半ばあきらめられていたNOの直接分解がとにかくも可能になったのであるから、今後の研究の進展を持ちたい。

## 引用文献

- 1) Crucq, A., Frennet, A., "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, 1987.
- 2) Hightower, J. W., Van Leirsburg, D. A., "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Ed. by Klimish, R. L., Larson, J. G., Plenum, London, 1975, p. 63. Harrison, B., Wyatt, M., Gough, K. G., "Catalysis", Vol. 5, Royal Society of Chemistry, 1982, pp. 127-171.
- 3) 岩本正和, ペトロテック, **12**, 888 (1989).
- 4) Taylor, K. C., "Catalysis", Ed. by Anderson, J. R., Boudart, M., Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 119-170.
- 5) Tabata, K., Fukuda, H., Kohiki, S., Mizuno, N., Misono, M., Chem. Lett., 799 (1988).
- 6) Toshima, N., Asanuma, H., Yamaguchi, K., Hirai, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 563 (1989).
- 7) Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N., Seiyama, T., J. Phys. Chem., **81**, 622 (1977).
- 8) Iwamoto, M., Nakamura, M., Nagano, H., Kagawa, S., J. Phys. Chem., **86**, 153 (1982).
- 9) Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N., Seiyama, T., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 615 (1976).
- 10) Iwamoto, M., Yokoo, S., Sakai, K., Kagawa, S., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **77**, 1629 (1981).
- 11) Iwamoto, M., Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S., Kagawa, S., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1272 (1986). Iwamoto, M., Furukawa, H., Kagawa, S., "New Developments in Zeolite Science Technology", Ed. by Murakami, Y., Iijima, A., Ward, J. W., Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 943.
- 12) Iwamoto, M., Yahiro, H., Tada, K., "Successful Design of Catalysts", Ed. by Inui, T., Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 219.
- 13) Iwamoto, M., Yahiro, H., Mine, Y., Kagawa, S., Chem. Lett., 213 (1989).
- 14) Mortier, W. J., "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolite", Butterworth, London, 1982, p. 53.
- 15) 伴野, 八尋, 岩本, 日化第58春季年会11E35

- (1989).
- 16) 岩本, 八尋, 触媒, **31**, 112 (1989).
- 17) Iwamoto, M., Yahiro, H., Kutuno, T., Bunyu, S., Kagawa, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 583 (1989).
- 18) 浜田, 川原, 金田一, 伊藤, 日化第 56 春季年会, **NA 39** (1988).
- 19) Shimada, H., Miyama, S., Kuroda, H., *Chem. Lett.*, 1797 (1988).
- 20) 内島, 表面, **18**, 132 (1987).
- 21) 岩本, 八尋, 触媒, **31**, 385 (1989).
- 22) Dinerman, C. E., Ewing, G. E., *J. Chem. Phys.*, **53**, 626 (1970).
- 23) Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1980, p. 697.
- 24) 荒井弘通, 表面, **14**, 434 (1976).
- 25) 岩本, 八尋, 峰, 鹿川, 第 4 回ゼオライト研究会予稿, p. 14 (1988).
- 26) Iwamoto, M., Ohura, S., Kagawa, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 842 (1981). Iwamoto, M., Nagano, H., Furukawa, H., Kagawa, S., *Chem. Lett.*, 471 (1983).