アルミナ系沈でん触媒による窒素酸化物 のアンモニア還元反応 (I)

銅-アルミナ触媒の触媒特性値と脱硝活性

—1976年11月27日受理—

東京大学 藤元 薫, 堀井典子, 鹿田 勉
富永博夫, 功刀泰碩

1. 緒 言

アンモニアによる還元反応は他の一酸化窒素の還元剤と異なり、酸素の存在下においても選択的に行なわれるため燃焼排ガスからの窒素酸化物を除去する方法として現在最も有力な方法の一つである¹⁾。上記反応においてアルミナ担持銅触媒は最も高活性な触媒の一つであり、多くの研究が行なわれている^{2)~5)}。その多くは実用化を目的としたものであり、各種条件下における脱硝性能については克明に報告されているが、触媒調製法と触媒物性および活性との関連についての詳細は報告は見られない。一方、酸化銅触媒上での一酸化窒素の吸着、アンモニアとの反応機構などの基礎的な研究報告はいくつかみられるが^{6)~8)}、それらの多くは特殊な条件下における測定結果であり、現実の燃焼排ガスの処理条件にはほど遠い。

本研究においては一酸化窒素のアンモニアによる還元分解に高活性を示した銅-アルミナ触媒の各種調製法およびその物性値とそれらの脱硝特性について報告する。

2. 実 験

2.1 反応, 操作および分析

反応は常圧の流通式反応装置を用いた。ガス分析には主としてガスクロマトグラフを用いたが、とくに窒素酸化物 (NO および NO₂) の分析には東芝ベックマン 951 型 NO/NO_x 分析計 (化学発光式) を用いた。また N₂O の分析は GC-MS によった。出口ガス中のアンモニアは 1N リン酸水溶液に吸収させたのちアンモニアイオン電極で測定した。反応装置のフローシートを Fig. 1 に示す。触媒を窒素気流中で 400℃ まで昇温したのち下記の標準組成のガスを 1l/min の流速で流し、出口ガス中の NO および NO+NO₂ 濃度を連続的にモニターする。反応管出口の窒素酸化物濃度は反応開始後 10~15 分で定常に達するが、さら

1. Silica-gel column 2. Flow meter
3. Injector 4. Evaporator
5. Temperature recorder
6. Temperature controller
7. Reactor 8. Ammonia absorber
9. NO, NO_x Analyzer

Fig. 1 Reaction apparatus of NO-NH₃ reaction

に約 2 時間同じ 400℃ で反応を継続したのち所定の反応条件に設定し、その条件において出口窒素酸化物濃度が定常に達したのち 30 分または 1 時間反応実験を行なって、その間の出口窒素酸化物濃度およびアンモニア濃度を測定した。また必要に応じて酸素および N₂O を分析した。

また触媒の活性テストのための標準条件は特にことわらない限り以下のとおりである。

触媒粒度: 20—40 メッシュ

空間速度: 20,000 hr⁻¹

NO 300ppm

NH₃ 450ppm

SO₂ 100ppm

O₂ 5%

H₂O 10%

残 N₂

実験を行なった結果反応温度 400℃ 以下では NO₂ の

2.2 試 料

反応に使用した NO, O₂, アンモニアなどはいずれも市販のボンベ充てん品を特に精製することなく使用した。水は脱イオン水を蒸発器に入れ、水蒸気として

共沈法

別沈法

含浸法

生成はほとんどみられず、また N₂O の生成も微量であったので NO 転化率で脱硝率を代表させた。

代表的な触媒調製法である共沈法 (co-precipitation method) についてその詳細を示すと次のとおりである。まず市販の含水水酸化アルミニウム Al(OH)₃・xH₂O (x=0.39 または酸化アルミニウム含有率 60%) 138.9g を水酸化ナトリウム水溶液 200cc (水酸化ナトリウム 130.8g 含有) に加熱溶解する。この過程で水酸化アルミニウムはアルミン酸ナトリウムとなる。

このアルミン酸ナトリウムのアルカリ性溶液に水を加えて全量を約 500cc とする。次に市販の硫酸銅 52.3g あるいは硝酸銅 50.6g を 62% の硝酸に溶解し、さらに水を加えて 500cc とする。この両者を約 5l の敷水を激しく攪拌している沈でん槽中に pH を 7~9 に保持しつつ約 30 分かけて滴下する。滴下の終了した生成液は硝酸または水酸化ナトリウムを用いて最終 pH 値を 8.0 とする。この液を室温で約 48 時間熟成する。この間にアルミナのゲル化が進行し、中和液はのり状となる。この中和液を連続遠心分離器に装入して水分を除去し、さらに多孔質フィルターで固形分を除去した水道水を約 2 時間で 100l 注入して生成ケーキを洗浄する。上記洗浄によって洗浄水中の硝酸イオンは 10ppm 以下となる。この洗浄済みケーキをステンレススティール製のバットに移し、空気循環式オー

反応器に供給した。

2.3 触 媒

触媒の調製は沈でん法および含浸法によった。触媒調製のフローシートを以下に示す。

ブン中、120℃ で約 48 時間乾燥する。得られた乾燥品を電気炉中に入れ、空气中室温から約 300℃/hr の速度で昇温し、500℃ で 3 時間保持する。より高温で焼成する場合にはその触媒をさらに所定温度で 3 時間焼成する。収率は 96~99% 程度である。

別沈法 (separated precipitation method) は、共沈法と同様な方法で水酸化アルミニウムを沈でんさせたのち、直ちに同一沈でん槽内で金属塩水溶液を希硝酸で中和する以外は共沈法と本質的に同じ方法であり、単位操作の条件は共沈法と全く同じである。

得られた触媒についての X 線回析, ESR シグナル, BET 表面積, 元素分析などの測定も行なった。

3. 結果と考察

3.1 触媒調製における化学的、物理的变化

前述の触媒調製工程において種々の物理的・化学的变化が認められる。それらの変化のうち重要なものについて説明する。

中和沈でん生成: まず中和反応においては, (2) アルミン酸ナトリウムの分解, (3) 金属塩の中和が進行する。

$$\text{NaAlO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 \quad (2)$$

る。(2) の反応は pH 8 においてはほぼ完全に進行すると

$$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad (3)$$

考えられるが(3)の反応は完全には進行しない。1M の硫酸銅水溶液を 1N の水酸化ナトリウムで滴定してその滴定曲線から pH 8 に到達するまでの水酸化ナトリ

ウムの消費量は(3)式の反応が完全に進行するとして計算される量の約 76% である。pH 8 において沈でん生成は事実上完了しているから生成した沈でんは水酸化銅, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, および塩基性硫酸銅, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, の混合物であり, 硫酸銅を硝酸に溶解したのち中和した場合には銅塩中の硫酸イオンは一部硝酸銅に置換されているであろうから沈でん中にはさらに塩基性硝酸銅, $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$, も混在しているであろう。

熟成, 洗浄: 熟成過程における主たる反応はアルミナゾルの脱水縮合によるアルミナヒドロゲルの生成である。これは外見的には沈でん液の粘度の上昇によって認められる。中和反応直後の沈でん液の粘度は低く, 水そのものとあまりかわからないが, 室温で一昼夜放置するととり状となりほとんど流動性を示さなくなる。また水洗過程においては中和反応の際生成した NaNO_3 , Na_2SO_4 などはほとんど除去されるが, 陰イオンは一部銅塩の形で沈でんしているため全て除去されず一部残留する。したがって最終的に得られた触媒中には銅イオンに対して 26mol% の硫酸イオンが存在する。

乾燥, 焼成: 洗浄, 脱水して得られたケーキは青白色で, 含水率 90% 以上であるが, 120°C で 2 昼夜乾燥すると脱水し容積, 重量とも著しく減少し, 含水率も約 25% となっている。また X 線的には無定形であって $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ で表示される乾燥ゲルである。しかしこの段階ではまだ細孔構造の本格的な形成は認められず, 500°C , 3 時間の空気焼成で得られる比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$ に対し, 乾燥ゲルの比表面積は 115m^2

/g である。なお乾燥ゲルの色調は淡青色であって, 水酸化銅を加熱した場合にみられるような脱水による黒変は認められない。乾燥ゲルは空气中で昇温すると Fig. 2 に示したように吸熱すると共に重量が減少し, 脱水が進行していることがわかる。そして 500°C までには重量減少は完了する。 500°C までに前述のように比表面積の急激な増大がみられるが, 焼成温度がそれ以上になると比表面積は逆に低下する。焼成によって得られた触媒は緑色であり(硝酸銅を原料としても, また硫酸銅を原料としても)単なるアルミナと酸化銅の物理的混合でないことは明らかである。アルミン酸銅の生成も考えられるが, 800°C 以下の焼成温度では X 線的には認め得なかった。しかし銅とアルミナの酸素がかなり強い相互作用をもっていることは明らかである。また ESR 測定では $g' = 2.059$, $g'' = 2.269$ にブロード ($\Delta H = 303$ ガウス) な Cu^{2+} のシグナルを与え, この値は脱硝反応の前後においてほとんど変化が認められなかった。一方触媒の粉末 X 線回折測定は $2\theta = 37.5^\circ$ および 45.3° ($\text{Cu K}\alpha$) にブロードな回折ピークを与え, アルミナの結晶形が γ 型であることを示した。

3.2 触媒物性

反応に使用した主な触媒の物性値を Table 1 に示す。この表において特徴的な事実(1)硝酸銅を原料として調製した触媒の比表面積は大きく, また細孔容積も大きい。(2)別沈法で調製した触媒は共沈法で調製した触媒に比べ比表面積は同程度であるが平均細孔径が大きい。(3)硫酸銅を原料として使用すると触媒中かなり硫酸イオンが存在する。(4)アルミナの結晶形態はいずれも γ 型である。

図 3 に反応に使用した触媒の細孔分布を示す。この図において特徴的な事実共沈法で調製した触媒に比較して別沈法で調製した触媒は細孔容積が大きく, また平均細孔径(微分細孔容積が最高値を示す孔径)が大きい方にシフトしていることである。

3.3 触媒調製法と物性および脱硝活性

3.3.1 銅原料の影響

Fig. 4 に硫酸銅および硝酸銅を原料とした触媒の標準条件下における活性を示す。図より明らかなごとく硝酸銅を原料とした場合は含浸法, 沈でん法いずれの調製でも活性に大きな差は無く, 約 350°C で最高の NO 除去率を与え, その値は約 90% である。さらに反応温度が高くなると除去率は低下する。一方硫酸銅を原料とした沈でん触媒は活性が高く, 300°C で NO 転化率 90% 以上となり, より高温の条件下でも転化

Rate: $20^\circ\text{C}/\text{min}$, in air
 CuSO_4 base, dried at 120°C for 48 hours

Fig. 2 Thermal analysis of precipitated copper-alumina catalysts

— : Catalyst No38, CuSO_4 base, CO-precipitation
 - - : Catalyst No39, CuSO_4 base, separated-precipitation
 - · - : Catalyst No37, CuNO_3 base, separated-precipitation

Fig. 3 Distributions of pore diameters of precipitated copper-alumina catalysts

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/5$

● CuSO_4 base, separated-precipitation

○ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ base, impregnation

⊙ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ base, CO-precipitation

Standard reaction condition

Fig. 4 Catalyst activities of copper-alumina catalysts

Table 1 Physical properties of copper-alumina catalysts

NO	copper source	method of preparation	calcination temperature (°C)	specific surface area (m^2/g)	sulfate ion concentration (wt%)	pore volume(cc/g) total $d < 200\text{\AA}$	
38	CuSO_4	co-precipitation	700	99	4.40	0.21	0.14
48	CuSO_4	separated-precipitation	700	99	4.20	0.41	0.33
71	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	separated-precipitation	700	170	0.0	0.54	0.28
101	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	impregnation	500	200	0.0	0.56	0.36

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/5$ weight ratio

率の低下は認められない。硝酸銅を原料とした触媒（焼成によりほとんど完全に CuO に変化していると考えられる）の活性が硫酸銅系触媒のそれに比較して低く、高温域で活性が低下する原因は Table 1 に示したように触媒中に SO_4^{2-} が存在することに基因するが、これに関しては後に詳しく説明する。

3.3.2 担持操作の影響

Fig. 5 に担持方法の影響を示す。含浸法で硫酸銅を原料として担持酸化銅の調製は不可能であり、実験を行っていない。硫酸銅系においては共沈触媒は 250°C で比較的高い NO 除去率 (80%) を与えるが、 300°C 以上でも 90~95% である。それに対して別沈触媒は 300°C 以上で 99.0~99.8% の NO 除去率を

与える。触媒中の SO_4^{2-} 濃度はいずれの触媒でも 4 wt% 前後で大差なく、また比表面積もほぼ等しいので、その主原因は細孔構造にあるものと考えられる。すなわち Fig. 3 より明らかなように共沈触媒では細孔分布関数の最高値が $40\text{\AA}$ 近辺にあり、 $80\text{\AA}$ 以上の径をもつ細孔はほとんど存在しない。一方別沈触媒では分布の最高値は $110\text{\AA}$ 付近にありしかもほとんどの細孔の径は $60\text{\AA}$ — $160\text{\AA}$ の範囲内にある。本触媒反応のごとく速度が非常に大きな反応においては全反応過程における律速段階が触媒表面における反応ではなく、反応原料あるいは反応生成物の細孔内拡散の段階になる可能性がある。いま細孔の半径を r_p とすれば細孔内の一断面における物質の拡散速度は(4)式で示さ

CuSO₄ base, Cu O/Al₂O₃=1/5

○ Co-precipitation

● Separated-precipitation

Standard reaction condition

Fig. 5 Catalyst activities v.s. preparation Method

れる。

$$V = \pi r_p^2 D (d^2c/dx^2) \quad (4)$$

ここで V は拡散速度, D は拡散係数, C は注目成分の濃度, x は触媒外表面からの距離である。また直径が数十 Å の細孔内における拡散は Knudsen 拡散となり, その拡散係数 D は $\alpha r_p (T/M)^{1/2}$ で示される。ここで T は温度, M は拡散物質の分子量である。したがって (4) 式は (5) 式で示されることになる。

$$V = \alpha \pi r_p^2 (d^2c/dx^2) (T/M)^{1/2} \quad (5)$$

もし平均径として共沈触媒 40 Å, 別沈触媒 110 Å を採用すれば共沈触媒内での拡散の速度は別沈触媒内での拡散速度の約 1/20 となり極端に小さい。したがって拡散過程が律速となる可能性は大きい。もし拡散過程が律速であればみかけの反応速度は $R \propto T^{1/2}$ となり, 300°C—400°C の範囲では温度の影響は著しく小さいことになり, Fig. 5 の結果と定性的に一致する。

3.3.3 酸化銅含有率と触媒活性

Fig. 6 に酸化銅含有率と触媒活性の関係を示す。図より NO 除去活性は酸化銅含有率 10—50 wt% の範囲内において大幅な変化は認められない。しかし同図中は線で示したように酸化銅含有率の増大と共に比表面積は急激に低下する。これは酸化銅含有率の増大に伴う比表面積の低下による活性の低下を酸化銅量の増大によって補償しているためと考えられる。

3.3.4 触媒の焼成温度と物理構造, 活性の変化

沈でん触媒は空气中で煅焼し, 含水アルミナを γ -

CuSO₄ base, Co-precipitation

700°C, 3hr calcination

○ Reaction temperature 300°C

● Reaction temperature 250°C

Standard reaction condition

Fig. 6 Catalyst activities and specific surface area as a function of Cu O content

○ Reaction temperature 300°C

● Reaction temperature 250°C

Standard reaction condition

Fig. 7 Catalyst activities as a function of calcination temperature

アルミナに変換して初めて活性が発現する。煅焼の温度を変化させると触媒の活性は Fig. 7 に示すように変化する。脱水が完結する 500°C では活性は比較的低く, 700°C 煅焼で最高活性を示し, それ以上の温度では活性は明らかに低下する。触媒の比表面積は Fig. 8 (a) に示したように煅焼温度の上昇と共に直線的に低下するので 500°C→700°C での活性上昇の原因は明らかでない。ただし触媒の色調が緑色から黒緑色に変化することから酸化銅-アルミナ錯体が一部分解して酸化銅の微結晶が生成している可能性もある。高温煅焼による活性の低下は比表面積の低下 (これは γ -アルミ

Fig. 8 Effects of calcination temperature on the physical properties of catalysts

ナ結晶子の生長による。Fig. 8 参照)と不活性とされているアルミン酸銅の生成に基づくものと考えられる。

3.3.5 触触の SO₂ による予備処理と触触活性の変化

燃焼排ガス中には一般に数十～数百 ppm の SO₂ が含有されており、貴金属触媒上での NO-NH₃ 反応に対して顕著な被毒物質になることが知られている。一方銅-アルミナ触媒では SO₂ の存在は本反応にとってむしろ好ましく、場合によっては SO₂ を含有するガスで予備処理することによって触媒の性能が向上するケースも報告されている⁹⁾。沈でん銅-アルミナ触媒について SO₂ による予備処理の効果を検討した。Fig. 9 に NO-NH₃-O₂-H₂O 反応を 350°C で硫酸イオンを含まない触媒を用いて行ない、反応が定常に達したの

Fig. 9 Responses of outlet NO concentration to SO₂ feed and feed cut

Catalyst : CuO/Al₂O₃=1/5, Cu(NO₃)₂ base
 ● Before SO₂ treatment
 ○ After SO₂ treatment
 Standard reaction condition (except SO₂=O)

Fig. 10 Effect of SO₂ treatment on the catalyst activities of NO-NH₃ reaction

ち 1000ppm の SO₂ を反応ガス中に添加した場合の反応器出口 NO 濃度の時間変化を示す。図より明らかなように SO₂ 添加直後出口 NO 濃度は若干上昇するが、それ以後は急激に低下し、約 60 分後には 2.5 ppm まで低下し定常に達する。3 時間 SO₂ の添加を続けたのちその添加を停止し、SO₂ free の状態で反応を継続しても出口 NO 濃度の上昇はほとんど認められない。すなわち SO₂ による処理によって脱硝活性は非可逆的に改善されていることがわかる。また触媒の硫酸イオン濃度は 0 から 0.34wt% まで増加していた。SO₂ による処理の前および後の触媒の SO₂ free の条件における脱硝活性を Fig. 10 に示す。図より明らかなように未処理の触媒では 350—400°C で高々約 50% の NO 転化率が得られたのに対して、SO₂ 処理を行なった触媒では 300—400°C で NO 転化率 99% 以上、250°C においても 95% の転化率を示している。

これらの事実から、気相中に SO₂ が存在すると反応条件下において SO₄²⁻ として触媒上に固定され、(この事実は高安らによってもすでに報告されている) そのため触媒の性能が改善されるものとも考えられる。事実硫酸イオンを 4.20wt% 含有する触媒で上記と同様に SO₂ の添加効果を測定すると、SO₂ の含有率は 4.20wt% から 4.45wt% に増加したが SO₂ の添加の有無による出口 NO 濃度の変化はほとんど認められなかった (Fig. 9, 点線)。硫酸イオンの固定による触媒性能の改善の原因は低温における水の被毒

Table 2 Catalyst activities of Al_2O_3 -Cu O-metal oxide catalysts

Catalyst*1	NO conversion (mol %)			
	400°C	350°C	300°C	250°C
Al_2O_3 -CuO*2	99.6	99.4	98.9	63.2
Al_2O_3 -CuO-NiO	100.0	100.0	99.9	66.0
Al_2O_3 -CuO-MnO ₂	99.9	100.0	91.8	60.0
Al_2O_3 -CuO-MgO	100.0	100.0	94.5	55.0
Al_2O_3 -CuO-ZnO	100.0	99.9	93.3	69.3
Al_2O_3 -CuO-TiO ₂	100.0	99.9	89.3	53.3
Al_2O_3 -CuO-Cr ₂ O ₃	99.8	100.0	95.3	62.7
Al_2O_3 -CuO-MoO ₃	100.0	100.0	94.1	65.0
Al_2O_3 -CuO-WO ₃	100.0	100.0	93.7	70.0
Al_2O_3 -CuO-CeO ₂	100.0	99.9	88.3	56.7
Al_2O_3 -CuO-CoO	99.9	99.9	91.0	61.7

reaction condition : NO 300ppm, NH₃ 450ppm, SO₂ 100ppm O₂ 5%, H₂O 10%, N₂ balance
SV. 20000 hr⁻¹

*1 Al_2O_3 : CuO : MO_x = 5 : 1 : 0.2 (weight ratio)

*2 metal oxide sources : CuSO₄, NiSO₄, MnSO₄, MgSO₄, ZnSO₄, Ti (SO₄)₂, CrSO₄,
(NH₄)₂MoO₄, H₂WO₄, Ce(SO₄)₂, CoSO₄

作用の軽減と高温におけるアンモニアの酸化分解の抑制に基づくものであるが、これらに関しては第Ⅱ報で詳細に検討する。

3.4 銅系二元触媒の活性

銅触媒上での NO-NH₃ 反応において Ni 酸化物などの第二成分を添加するとその活性の向上に有効であることが報告されている。そこでこの沈でん銅-アルミナ触媒においても第二成分の添加効果を検討した。触媒製造法は主として添加用金属の硫酸塩を硫酸銅と共に所定量硝酸に溶解し、前述した方法と同一の方法で沈でん操作を行ない、洗浄、乾燥、焼成して触媒とした。組成が Al_2O_3 : CuO : MO_x = 5 : 1 : 0.2 (重量比) となるよう原料を仕込んだ。結果を Table 2 に示す。表より判断する限り試験成分で明確な促進作用を示したものは認められず、ほとんどの成分は反応を抑制した。ニッケルには若干の促進作用があるかも知れない。

4. ま と め

以上 NO のアンモニア還元反応において高活性を示した沈でん銅-アルミナ触媒の調製法と得られる触媒の諸特性の詳細について検討した。また触媒の SO₂ による予備処理が、触媒そのものおよびその脱硝活性におよぼす影響についても明らかにした。それらの結果から、銅-アルミナ触媒は 100Å 前後の比較的大き

な細孔構造が発達し、また一部が硫酸塩化されている場合に優れた脱硝活性を示すことが明らかとなった。

謝 辞

本研究は工業技術院を通して環境庁の研究調査委託費より資金援助を受けた。ここで関係者の方々に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 福崎, 燃協誌, **55**, 92 (1976)
稲葉, 同誌, **55**, 99 (1976)
- 2) 藤堂, 栗田, 萩原, 上野, 佐藤, 日化第30春季年会予稿集 (I), 285 (1974)
- 3) 林, 村上, 第33回触媒討論会予稿集, 134 (1973)
- 4) 所松, 中村, 新山, 越後谷, 日化第34春季年会予稿集 (I), 103 (1976)
- 5) 高安, 神崎, 安念, 高野, 森田, 燃協誌, **54**, 95 (1975)
- 6) K. Otto, M. Shelef, & J. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2690 (1970)
- 7) K. Otto, M. Shelef, & J. T. Kummee, *J. Phys. Chem.*, **75**, 875 (1971)
- 8) K. Otto, & M. Shelef, *J. Phys. Chem.*, **76**, 37 (1972)
- 9) 藤堂, 栗田, 萩原, 上野, 佐藤, 第35回触媒討論会予稿集, 108 (1974)

Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Precipitated Alumina Base Catalysts (I)

—Physical Properties and Catalytic Activities of Precipitated Copper-Alumina Catalysts—

bx Kaoru Fujimoto, Noriko Horii, Tsutomu Shikada,
Hiro-o Tominaga and Taiseki Kunugi
(Faculty of Engineering, University of Tokyo)

SYNOPSIS:—It was found that copper-alumina catalysts prepared by a precipitation method had high activities for the reduction of nitric oxide by ammonia. The relationships between the method of preparation and the catalytic properties including activity were studied. A catalyst prepared from copper sulfate as a raw material retained several weight percent of sulfate anion and gave the NO conversion of more than 99% at temperatures higher than 300°C and at space velocity of 20,000 hr⁻¹.

The catalyst prepared by the co-precipitation has very small pores and it was suggested that the rate of reaction was determined by the diffusion of reactants or products within these pores. The catalyst prepared by a separated precipitation method had larger pores with a mean diameter of about 110 Å and thus the reaction rate was estimated to be determined by the surface reaction even at higher temperature. By treating sulfate free catalyst with SO₂ under the reaction condition, sulfate ion was incorporated on to the catalyst and it exhibited the catalytic properties similar to that of the catalyst made from copper sulfate.