[一般論文]

選択的 NO_x 還元反応
—炭化水素酸化と NO_x 還元の関連—

佐々木基*, 浜田秀昭, 金田一嘉昭, 伊藤建彦

化学技術研究所[†], 305 茨城県つくば市東 1-1

(平成 4 年 6 月 19 日受理)

炭化水素による選択的 NO_x 還元反応の競争反応である炭化水素完全酸化反応を種々の NO_x 還元触媒について検討し、 NO_x 還元反応との関連を考察した。固体酸性で特徴づけられるアルミナ、H 型ゼオライト等の触媒では触媒の酸量と酸化活性に相関があった。これらの触媒は酸素の活性化能が弱いため、炭化水素の酸化が優先しては進行せず、酸点に吸着した炭化水素が酸化活性の高い NO_2 と選択的に反応すると推測される。一方、遷移金属担持触媒では酸素の活性化能が高く、活性化酸素などと炭化水素の反応が優先的に起こるため NO_x 還元の選択性が低いと考えられる。

1. 緒 言

近年、ディーゼル排ガス等の酸素過剰雰囲気下での NO_x の除去法として、炭化水素による NO_x 選択還元反応が注目されている。この反応と炭化水素の CO および CO_2 への酸化反応(完全酸化反応)が競争反応であることは容易に類推できるが、 NO_x 還元活性をもつ触媒として知られている H 型ゼオライト¹⁾、アルミナ²⁾、貴金属担持アルミナ^{3),4)}、金属イオン交換ゼオライト^{5),6)}、鉄シリケート⁷⁾等の間の酸化活性にはかなり差があり、炭化水素の酸素酸化と炭化水素による NO_x 還元反応の関係にはいまだ不明な点が多い。

著者らは、 C_3H_8 による NO 還元において、H 型ゼオライトやアルミナなどの比較的酸化活性の低い触媒と酸化活性の高い遷移金属を含む触媒とでは、 C_3H_8 の酸化挙動に差があり、前者では NO_2 、後者では触媒上で活性化された酸素が酸化剤として働いていると報告した⁸⁾。 NO 還元反応では触媒の酸化活性の有無により還元機構が異なると考えられるため、競争反応である酸化雰囲気での完全酸化反応を詳細に検討する必要がある。金属系触媒については火山型活性序列^{9),10)}や担持触媒に関する構造パラメーターによる整理¹¹⁾が知られているが、アルミナや H 型ゼオライトなどの酸化活性の低い触媒については詳細な検討例はない。

本研究では、 NO 選択還元活性をもつ種々の触媒について酸化雰囲気での炭化水素完全酸化反応を検討し、 NO 還元反応との関連について考察した。特に、酸化活性の低い触媒については、 NO 還元活性と関連があるとされる固体酸性との関係²⁾についても詳しく検討した。

2. 実 験

触媒としては前報と同様、H 型ゼオライト¹⁾、アルミナ²⁾、

シリカ²⁾、シリカアルミナ²⁾、金属イオン交換 ZSM-5⁸⁾ および白金担持アルミナ⁸⁾を用いた。炭化水素の酸化は常圧固定床流通式反応装置を用いて、触媒 1 g に炭化水素と酸素の混合ガス(ヘリウムバランス)を流速約 $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で流通させることにより行い、 CO 、 CO_2 および残存炭化水素をガスクロマトグラフィーにより分析定量した。なお、 W/F の影響の検討においては混合ガスの流速を $30 \sim 180 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲で変化させた。炭化水素としては $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 および C_2H_4 の 5 種類を用いた。また、 C_3H_8 による NO 還元反応は反応ガスに C_3H_8 、 NO 、酸素のヘリウムバランスガスを用い、そのほかは上記と同様の条件で分析を行った。

固体酸性測定のためのアンモニア昇温脱離はキャリアーガスとしてヘリウムを用いて、TCD 検出器を装備した汎用 TPD 装置により $373 \sim 973 \text{ K}$ まで 10 K/min の速度で昇温することにより測定した。試料はあらかじめ 973 K のヘリウム気流中で 1 時間乾燥し、 373 K で 10 分間 29% NH_3/He ガスを吸着させ、さらに 373 K で 30 分間ヘリウムパージを行ったのち測定を行った。

3. 結果と考察

NO 還元の有効な酸化活性の低い触媒について反応条件の変化と酸化活性の関係を調べるため、酸化雰囲気下で H-ZSM-5 を用い C_3H_8 の酸化を行った結果を Table 1 に示す。 C_3H_8 の反応率は酸素濃度増加により上昇するがその影響は小さく、 C_3H_8 濃度変化にはほとんど依存しない。一方、接触時間の減少は転化率を大きく低下させると同時に CO 生成の割合を増やしており、反応が逐次的に進行していることを示している。

つぎに、炭化水素の種類と酸化反応との関係を見るため $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 および C_2H_4 の酸素による酸化を行った。触媒としては酸化力が比較的弱いと思われる H 型ゼオライト、アルミナ、シリカおよび Na-ZSM-5 を用いた。結果を Fig. 1 に示す。これらの反応は C_3H_8 の酸化を除き 30

*連絡先

[†](現在)物質工学工業技術研究所

触媒討論会(A)(札幌, 1991 年 9 月 24 日)にて口頭発表。

Table 1 Effect of Contact Time, Oxygen Concentration and Propane Concentration on the Activity of H-ZSM-5 for Propane Oxidation ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34$) in Oxygen-rich Atmosphere

C_3H_8 [ppm]	O_2 [%]	W/F [$\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Conversion to CO , CO_2 or propane recovery [%]								
			873 K			773 K			673 K		
			C_3H_8	CO	CO_2	C_3H_8	CO	CO_2	C_3H_8	CO	CO_2
400	9	2.0	0	9	90	13	6	74	61	3	28
400	9	1.0	0	21	77	23	11	60	77	4	17
400	9	0.33	4	32	53	47	18	31	92	2	5
400	5	1.0	0	22	76	26	10	55	79	3	15
400	9	1.0	0	21	77	23	11	60	77	4	17
400	40	1.0	0	23	77	10	20	65	61	10	27
200	9	1.0	0	24	76	22	18	59	75	5	18
400	9	1.0	0	21	77	23	11	60	77	4	17
1,600	9	1.0	1	18	80	30	18	53	81	2	16

Reaction conditions: $\text{O}_2 = 9\%$, $W/F = 1 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$,
 (○) C_3H_8 (400 ppm), (●) C_3H_6 (400 ppm),
 (△) C_2H_6 (600 ppm), (▲) C_2H_4 (600 ppm).

Fig. 1 Conversion of Various Hydrocarbons over Solid Acid-type Catalysts

分以内に定常状態に達し、温度履歴による反応率の差はほとんど見られなかった。 C_3H_6 の酸化反応ではH型ゼオライトを触媒として用いた場合に限り激しいコーキングが起こった。この反応では酸化開始温度付近の低温でもほとんど気相に残留炭化水素が観測されず、昇温時に多量のCOおよび CO_2 の脱離

を認めた。そこで、H型ゼオライトによる C_3H_6 の酸化に限り C_3H_6 の転化率として降温条件で反応を行い安定した時点でのCOおよび CO_2 への転化率をとっている。そのほかのFig. 1にあげた反応での炭素収支はほぼ満足される結果となった。なお、 C_3H_8 と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の転化率の間に有為な差が認められなかったため、Fig. 1の中では同一の記号で表示した。

H型ゼオライトの中ではモルデナイト、ZSM-5の酸化活性がY型に比べて高い。また、同じZSM-5構造の中ではケイバン比が低いもの、すなわちアルミナ含量の高いものの酸化活性が高く、酸化活性はアルミナ含量とゼオライト構造の両者の影響を受けることを示している。Na-ZSM-5触媒は酸化活性が C_3H_6 を除いて元のH-ZSM-5と比べ低下した。 C_3H_6 の酸化ではH-ZSM-5とNa-ZSM-5の活性にはほとんど差がない。これは、コーキングによりH-ZSM-5の酸化活性点の一部がつぶされて見かけの酸化活性が低くなったのが原因だと推察される。典型元素の酸化物ではアルミナの酸化活性がシリカよりかなり高い。

これらの酸化活性の比較的低い触媒では、酸化のしやすさはガスの種類によってほぼ決まり、 $\text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_3\text{H}_8 \sim n\text{-C}_4\text{H}_{10} > \text{C}_2\text{H}_6$ の順になっている。気相での炭化水素と酸素の反応性の順序がこの順序と一致することから、これらの触媒による酸化では相手の炭化水素の反応性の影響が出にくい活性化酸素などの反応性の高い中間体の介在は考えにくい。

上記の触媒を含め酸化活性の低い触媒について酸量および酸強度を推定し酸化活性との関連の検討を行うために、シリカアルミナおよびH型ゼオライトについて NH_3 -TPDを測定した。結果をTable 2に示す。シリカアルミナの C_3H_8 酸化活性のアルミナ含量に対する挙動(Fig. 2)と NH_3 -TPDから求めた酸量を比較すると、アルミナ含量と酸化活性は直線関係にあり、またアンモニア脱離量はほぼアルミナ含量に対応している。シリカアルミナの酸点でアルミナ量に比例するのはルイス酸である¹²⁾ことが知られており、アルミナ系触媒においてはルイス酸量と酸化活性の相関が考えられる。一方、H型ゼオライトについてのアンモニア脱離量はアルミナ含量だけでなくその構造とも関係があるようで、特に523 K以下の脱離量は酸点からの脱離だけではなく、ゼオライト構造に起因する脱離が含まれていることが考えられる。酸性の指標となると考えられる523 K以上の脱離量はZSM-5、モルデナイトがY型に比べて多い。同じケイバン比のZSM-5では、ナトリウムでイ

Table 2 Amount of Desorbed Ammonia in the NH_3 -TPD Measurement on a Series of Silica-Alumina, H-form Zeolites and Na-ZSM-5

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Amount of desorbed NH_3 [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$] ($< 523 \text{ K}$) ($> 523 \text{ K}$) (total)		
SiO_2		0.02	0.00	0.02
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (15% Al_2O_3)		0.32	0.53	0.85
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (61% Al_2O_3)		0.60	0.61	1.21
Al_2O_3		1.14	1.89	3.03
H-ZSM-5	34	0.81	0.98	1.81
	167	0.36	0.61	0.97
H-USY	20	0.71	0.51	1.21
H-mordenite	20	0.76	0.65	1.41
Na-ZSM-5	34	0.43	0.26	0.69

Reaction conditions: $\text{O}_2 = 9\%$, $W/F = 1 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{C}_3\text{H}_8 = 400 \text{ ppm}$. recovery of C_3H_8 ($\square$) and conversion to CO ($\triangle$), CO_2 ($\circ$).

Fig. 2 Effect of Alumina Content for Propane Oxidation over Silica-Alumina Catalysts

Table 3 Catalytic Activities for the Selective NO Reduction by Propane over Solid Acid-type Catalysts
(Reaction conditions: $\text{O}_2 = 10\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 = 323 \text{ ppm}$, $\text{NO} = 1,079 \text{ ppm}$, catalyst weight = 1 g, gas flow rate = $62 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.)

Catalyst		Conversion of C_3H_8 to CO , CO_2 [%]								Conversion of NO , NO_2 to N_2 [%]			
		873 K		773 K		673 K		573 K		873 K	773 K	673 K	573 K
		CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	N_2	N_2	N_2	N_2
H-ZSM-5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34$	1	97	7	90	15	83	21	61	31	43	62	60
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 64$	0	100	4	95	20	78	13	58	25	38	56	49
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 167$	6	90	15	78	19	52	12	20	15	22	27	31
H-USY	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$	5	89	25	25	9	15			27	21	15	
H-mordenite	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$			1	103	4	98	5	71		48	65	58
Alumina		0	97	26	68	13	8			18	35	15	
Na-ZSM-5	$(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 + \text{NO}_2 (1,123 \text{ ppm}))^a$	0	100	5	94	26	38			22	36	33	
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34$	21	75	27	48	8	19	1	5	14	15	9	2

a) Reaction conditions: $\text{O}_2 = 10\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 = 323 \text{ ppm}$, $\text{NO}_2 = 1,123 \text{ ppm}$, catalyst weight = 1 g, gas flow rate = $62 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

オン交換すると酸量が減少する。**Fig. 1**の結果を考え合わせると、同じ構造のゼオライトではアルミナと同様に酸量と酸化活性の間の相関が示唆される。ただし、酸の種類については明らかではない。アルミナとH型ゼオライトを比較すると酸量はアルミナの方が多く、特に吸着性の高いオレフィンで酸化活性の差が大きい。したがって、単に酸量だけではなくゼオライト構造による吸着性の向上が酸化の一助となっていると考えることができる。

ところで、部分酸化反応は相¹³⁾により比較的酸化活性の低いV, Mo等の酸化物触媒の酸塩基性と酸化活性との関連が系統的に検討されている。この研究では、酸化されるガスの吸着活性化が触媒への電子供与により起こるため、触媒の酸性と酸化活性に相関があると考えられている。本研究においても酸量と触媒活性の間に同様の相関がみられ、酸化活性の低い触媒に関しては、炭化水素によるNO還元も含め類似の機構で炭化水素の酸化が進行している可能性がある。

Table 3に各種触媒の C_3H_8 を用いた場合のNO還元活性を示す。**Fig. 1**に示した C_3H_8 酸化活性と比較すると、例えば573 KにおいてH-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34$)によるプロパン転化率は10%に満たないのに対し、NOを1,000 ppm共存させた系では80%以上が CO_x に転化しているように、NO共存により酸化活性が上昇している。また**Fig. 1**において、酸化活性が高い触媒ほど**Table 3**のNO還元活性が高いという傾向が認められる。アルミナでも同様の結果となるが、 NO_2 が共存するとより酸化が促進されるという傾向がある。これは、アルミナはH型ゼオライトに比べ $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ の活性が低いことと関連があり⁸⁾、酸化反応が NO_2 により促進されていることを示している。また、炭化水素の種類としては酸化されやすさと同様の順列で NO_x 還元温度が決まる¹⁴⁾ため、酸素酸化と同様、炭化水素の吸着活性化が重要な要素になっていると考えられる。

したがって、これらの触媒による NO_x 還元反応の反応機構としては、酸点での酸化を考慮したEq. (1)が考えられる。炭化水素の酸点での吸着活性化とそれに引き続いて起こる NO_2 による部分酸化が反応の第一ステップであると考えられる。こ

これらの酸化活性の低い触媒による NO 還元反応では酸素の活性化が弱いと考えられるため、酸素よりも強い酸化剤であり NO の酸素酸化によって生成する NO₂ が共存すると選択的に活性化された炭化水素と反応すると予想される。また、NO 不存在下の酸化では Eq. (1) の NO₂ の代わりに O₂ が酸化剤となると考えられるが、酸素分子の酸化力が弱いので NO_x 還元より高温を必要とする。

つぎに、酸化活性の高い遷移金属を含む触媒による酸化および NO 還元について検討した。Pt/Al₂O₃, Cu, Co-ZSM-5 触媒の完全酸化活性を Fig. 3 に示す。Fig. 1 と比べ、いずれの触媒もはるかに高い酸化活性を全ての炭化水素に対して示す。また、酸化しやすいガスの種類に触媒固有の特徴が見られ、Pt/Al₂O₃ では C₂H₄ が C₃H₆ よりも低温で酸化され、Cu, Co-ZSM-5 では *n*-C₄H₁₀, C₃H₈, C₃H₆ および C₂H₄ がほぼ同等に酸化される。したがって、活性な遷移金属を有する触媒による酸化の機構は、酸化活性の低い触媒による酸化の機構とは大きく異なっていると推測される。これらの触媒での C₃H₈ による NO_x 還元における C₃H₈ 転化率は、Table 3 に示した酸化活性の低いアルミナ、H 型ゼオライト等とは異なり、NO 不存在下での酸化時の C₃H₈ 転化率とほとんど変わらない⁸⁾。したがって、この反応は Eq. (2) のように考えるとよく説明できる。

Reaction conditions: O₂=9%, W/F=1 g·s·cm⁻³,
 (○) C₃H₈(400 ppm), (●) C₃H₆(400 ppm),
 (△) C₂H₆(600 ppm), (▲) C₂H₄(600 ppm).

Fig. 3 Conversion of Various Hydrocarbons over Transition Metal Catalysts

NO_x の還元においては活性化された酸素と炭化水素との反応が早いので選択還元率は低いと考えられる。なお、このとき生成する oxygenate (C_xH_yO_z^{*}) の性質により NO_x 還元率が変わると考えられ¹⁵⁾、触媒の種類によって有効な還元剤の種類も変わる可能性がある。

ところで、Pt/Al₂O₃ では C₃H₆ および C₂H₄ の酸化において軽いコーキングを起こし、Cu, Co-ZSM-5 では *n*-C₄H₁₀, C₃H₈, C₃H₆ および C₂H₄ の酸化で激しいコーキングを起こした。Fig. 3 でのこれらの反応における転化率は、H 型ゼオライトによる C₃H₆ の酸化と同様の方法で測定した値である。活性な遷移金属は酸素の活性化だけではなくコーキング等にも関与しているようである。

触媒の酸化活性により NO_x 還元反応機構に差があることから、今後期待される NO 選択還元の低温活性の向上に関しては酸化活性の高い触媒の開発だけでなく、直鎖炭化水素に代わる還元性の高い還元剤の採用など反応系全体の見直しが必要であろう。

4. 結 言

炭化水素完全酸化反応を種々の NO_x 還元触媒について検討し、以下の結論を得た。

- 1) アルミナ、H 型ゼオライト等の固体酸性で特徴づけられる比較的酸化活性の低い触媒では酸化活性と酸性に相関があり、炭化水素の燃えやすさに C₃H₆ > C₂H₄ > C₃H₈ ~ *n*-C₄H₁₀ > C₂H₆ の順序があった。また、NO_x 共存により酸化率が向上し、酸化活性と NO_x 還元活性に相関がみられた。NO_x 共存系では酸化はほとんど NO₂ によって起こるが、NO_x 還元の副反応である酸素による oxygenate (C_xH_yO_z^{*}) の酸化が起こりにくいため、NO_x 還元選択率が高くなると予測された。
- 2) 酸化活性の高い遷移金属を含む触媒では、酸化は触媒を構成する遷移金属に依存した。また、NO_x 共存による酸化率の増大や NO_x 還元活性と酸化活性との相関はあまりないことが知られており、アルミナ、H 型ゼオライトとは異なり、NO_x 還元反応でも活性化酸素が反応に大きな影響を与えると予測された。

謝 辞

本研究において、アンモニア昇温脱離試験を行って頂いた(株)コスモ総合研究所 白石幸江氏に深く感謝いたします。

References

- 1) Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T., Tabata, M., *Appl. Catal.*, **64**, L1 (1990).
- 2) Kintaichi, Y., Hamada, H., Tabata, M., Sasaki, M., Ito, T., *Catal. Lett.*, **6**, 239 (1990).
- 3) Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T., Tabata, M., *Appl. Catal.*, **75**, L1 (1991).

- 4) Torikai, Y., Yahiro, H., Mizuno, N., Iwamoto, M., *Catal. Lett.*, **9**, 91 (1991).
- 5) Held, W., Koenig, A., Richter, T., Puppe, L., *SAE Paper*, 900406 (1990)
- 6) Iwamoto, M., Yahiro, H., Yu-u, Y., Shundo, S., Mizuno, N., *Appl. Catal.*, **69**, L15 (1991).
- 7) Kikuchi, E., Yogo, K., Tanaka, S., Abe, M., *Chem. Lett.*, 1063 (1991).
- 8) Sasaki, M., Hamada, H., Kintaichi, Y., Ito, T., *Catal. Lett.*, **15**, 297 (1992).
- 9) Golodets, G. I., "Studies in Surface Science and Catalysis", vol. 15, Elsevier, (1983), p. 209.
- 10) Seiyama, T., Kagawa, S., Kazihara, R., Tokunaga, H., *Shokubai*, **8**, (3), 306(1966).
- 11) Eds. by Oda, R., Makishima, S., Imoto, M., Sakai, W., Iwakura, Y., "Kindaikogyokagaku vol. 8 Syokubaikogyokagaku", Asakura shoten, Tokyo(1990), p. 55.
小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井渡, 岩倉義男編,
"近代工業化学, vol. 8, 触媒工業化学", 朝倉書店, 東京
(1971), p. 55.
- 12) Shiba, T., Sato, M., Hattori, H., Yoshida, K., *Shokubai*, **6**, (2), 80 (1964).
- 13) Al, M., *J. Catal.*, **40**, 203(1975).
- 14) Hamada, H., Kintaichi, Y., Tabata, M., Sasaki, M., Ito, T., *Shokubai*, **33**, (2), 59(1991).
- 15) Yu-u, Y., Torikai, Y., Sato, S., Hosose, H., Yahiro, H., Mizuno, N., Iwamoto, M., *Shokubai*, **33**, (2), 61(1991).

Summary

Relationship between Oxidation of Hydrocarbons and Reduction of NO_x in Catalytic Removal of NO_x

Motoi SASAKI, Hideaki HAMADA, Yoshiaki KINTAICHI, and Takehiko ITO

National Chemical Laboratory for Industry, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

Complete oxidation of hydrocarbons, which is a side reaction of selective reduction of NO_x by hydrocarbons over some catalysts for NO_x reduction, was investigated to consider the relation with NO_x reduction by hydrocarbons. In the case of solid acid-type catalysts such as alumina and H-zeolites, the oxidation activity of the catalyst increased with the acidity. Since the oxidation activity of these catalysts is not high, the

activated hydrocarbon absorbed on an acid site reacts with NO₂ selectively. On the other hand, the oxidation activity of transition metal catalysts is very high while selectivity of NO_x reduction by these catalysts is not high, because the reaction between activated oxygen and hydrocarbons proceeds the NO_x reduction by hydrocarbons.

Keywords

Acidity, Active site, Selective NO_x reduction, Hydrocarbon oxidation