——一般論文——

MFI 型メタロシリケート担持 Cu 触媒を用いた NH₃ 酸化分解反応

(2000 年 6 月 23 日受理)

野島 繁*・飯田 耕三・小林 敬古†

MFI 型メタロシリケート担持 Cu 触媒を用いて NH₃ の酸化分解に関する検討を行った。本触媒は模擬排ガス中の NH₃ を反応温度 250–400 °C において選択的に N₂ へ転換することができる。本触媒を用いた NH₃ 酸化分解反応は触媒の酸量とりわけ強酸量が多いほど、さらに Cu 担持量が多いほど低温の NH₃ 酸化分解活性および N₂ 選択性に優れている。このことから、本触媒の活性点はメタロシリケート担体の強い酸性点に配位した Cu であることが示唆された。本触媒上における NH₃ 酸化分解反応機構を NH₃ 吸着昇温脱離法、NH₃-O₂ パルス反応法および赤外吸収スペクトル法により調べた。まず NH₃ が触媒上に吸着し、NH₄⁺ を形成する。次に O₂ が配位して酸化脱水反応により N₂ 結合種の中間体を形成し、さらに O₂ 配位による中間体の酸化脱水反応により N₂ が生成することが推定された。

1 緒 言

NH₃ は肥料、硝酸の製造原料、冷媒、複写機用現像剤および排ガス中の窒素酸化物除去用還元剤等において工業的に幅広い分野で使用されている。NH₃ は特異な刺激臭を有する気体であるため、極力排出を抑える必要があり、各種化学品製造工場においては不必要な NH₃ の処理が問題となっている。しかし、生物の腐敗で発生する NH₃、産業廃棄物として廃棄される NH₃、あるいは排ガス中の窒素酸化物の還元に用いられる NH₃ は未処理のまま大気放出されているのが現状である。

NH₃ の大気放出を防ぐ方法として触媒を用いて無害な窒素に酸化分解する方法が提案されている。これまで、酸化モリブデン、酸化銅等の遷移金属酸化物触媒^{1)–3)}および貴金属触媒⁴⁾⁵⁾等を用いた NH₃ 酸化分解反応試験が行われてきたが、低温活性や選択性等の触媒性能に関する検討は十分になされていない。これに対して、著者らはこれまで種々の NH₃ 酸化分解触媒の活性評価試験を行ったところ、MFI 構造を有するメタロシリケート担体に銅を担持した触媒(以下本触媒をメタロシリケート担持 Cu 触媒と記す)が 400 °C 以下において選択的に NH₃ を N₂ に転換できることを見いだした^{8)–10)}。

そこで、本報では選定したメタロシリケート担持 Cu 触媒を中心に NH₃ 酸化分解活性の特徴について述べるとともに、触媒の活性点や NH₃ 酸化分解の反応機構の検討結果について報告する。

2 実 験

2.1 触媒調製

基準触媒となるメタロシリケート担持 Cu 触媒は以下の方法にて調製した。

コロイドシリカに水、塩化鉄(Ⅲ)、塩化コバルト(Ⅱ)を添加して均一に混合した水溶液と、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを溶解させた水溶液を混合、攪拌した後、テトラプロピルアンモニウムブロミド(以下 TPABr と略記する)を溶解させた水溶液を添加し、以下のモル組成のゲル混合物を調製した。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, \text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 640,$$

$$\text{SiO}_2/\text{Co}_2\text{O}_3 = 1000$$

$$\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0.12, \text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.46,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 28,$$

上記ゲル混合物をオートクレーブ中で攪拌しながら、160 °C で 72 時間、自己圧力下で水熱合成を行った。水熱合成で得られた固形物は汙過、水洗し、110 °C で乾燥後に 500 °C で 5 時間焼成を行い、Na 型の MFI 型構造メタロシリケートを得た。ついで、4 M (1 M = 1 mol dm⁻³) 塩化アンモニウム水溶液によりイオン交換処理を 70 °C で 3 時間、2 回繰り返した後、水洗および乾燥後に 400 °C で 5 時間焼成を行い、H 型メタロシリケートを得た。さらに、この H 型メタロシリケートに塩化銅(Ⅱ)を含浸法にて Cu を 5 重量%担持し、蒸発乾固後に 500 °C で 5 時間焼成してメタロシリケート担持 Cu 触媒粉末を得た。次にこの触媒粉末にシリカゾル結合剤を添加してスラリー化し、400 cell/inch² のコーゼライト基材に表面積 1 m² 当たり 60 g 塗布してハニカム形状のメタロシリケート担持 Cu 触媒を調製した。

また、メタロシリケート担体の SiO₂/Al₂O₃ モル比の影響とし

三菱重工業株式会社広島研究所, 733-8553 広島市西区観音新町 4-6-22

† 三菱重工業株式会社原動機事業本部, 220-0012 横浜市西区みなとみらい 3-3-1

て、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ のモル組成を有する Na 型の MFI 型構造メタロシリケートを用いて、上記と同様の方法にてハニカム形状メタロシリケート担持 Cu 触媒を調製した。さらに、メタロシリケート担持 Cu 触媒の Cu 担持量の影響を検討するため、H 型メタロシリケートに含浸法で Cu を 3 重量%, 1 重量%担持して、上記と同様の方法にてハニカム形状メタロシリケート担持 Cu 触媒を調製した。

一方、比較触媒として γ -アルミナ(触媒化成株製 ACP-1)担体を用いて、硝酸パラジウム(II)で Pd を 1 重量%, 塩化銅(II)で Cu を 5 重量%, 含浸法により担持して、上記と同様の方法にてハニカム形状アルミナ担持触媒を調製した。

2.2 触媒活性評価

触媒活性評価は固定床流通式反応装置を用いて、ハニカム形状触媒 13.5 cm^3 に対して、ガス組成として NH_3 20 ppm, O_2 14.7 %, CO_2 7 %, H_2O 6 %, N_2 バランスを用い、温度 250–450 °C, ガス空間速度(GHSV) 16300 h^{-1} の条件にて行った。未反応 NH_3 と副生 NO_x 濃度の分析はイオンクロマト法と化学発光式 NO_x 計を用いて、さらに、 N_2O 濃度の分析は ECD 検出器を有したガスクロマトグラフを用いて行った。なお、 NH_3 分解率および N_2 選択率は下記の定義式にて算出した。

$$\text{NH}_3 \text{ 分解率} = (1 - \frac{\text{出口ガス NH}_3 \text{ 濃度}}{\text{入口ガス NH}_3 \text{ 濃度}}) \times 100$$

$$\text{N}_2 \text{ 選択率} = (1 - \frac{\text{生成した NO}_x \text{ 濃度}}{\text{反応した NH}_3 \text{ 濃度}}) \times 100$$

2.3 パルス反応器を用いた触媒物性評価

触媒の CO 吸着量、酸性質測定、 NH_3 酸化分解機構、 NH_3 -TPD 試験の検討は石英製パルス反応器に粉末試料を充填し、前処理として He または Ar キャリヤーガスを流量 45 mL/min で 450 °C, 30 分間パージした後、各々以下に記す触媒物性評価試験を行った。

CO 吸着量測定は Cu^+ の分散度を測定する方法として広く用いられており¹¹⁾¹²⁾, メタロシリケート担体のイオン交換サイトに担持された Cu 量の指標として測定を行った。測定は試料 5 mg を前処理した後、吸着温度 30 °C でパルス量 0.54 mL の 5 % CO/Ar バランスガスを試料に対して 5 回繰り返してパルス供給した。触媒の CO 吸着量は未吸着 CO 量を熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラムで分析することにより求めた。

触媒の酸性質測定はピリジンの昇温脱離(以下 TPD と略記する)試験により行った。TPD 試験は試料 12.5 mg を前処理した後、吸着温度 150 °C でパルス量 $0.2 \mu\text{L}$ のピリジンを試料に対し

て 5 回繰り返してパルス供給した。昇温速度 30 K/min で 150 °C から 750 °C まで昇温し、脱離するピリジン量を水素炎イオン検出器で測定し、ピリジンの昇温脱離量(以下 Py-TPD 量と略記する)を求めた。なお、ここで Py-TPD 量は全酸量を示し、450 °C 以上の Py-TPD 量(以下高温 Py-TPD 量と略記する)は強酸量を示す¹³⁾。

また、 NH_3 酸化分解機構の検討は NH_3 と O_2 の繰り返しパルス反応試験および NH_3 -TPD 試験により行った。 NH_3 と O_2 の繰り返しパルス反応試験は試料 50 mg を前処理した後、300 °C に試料を保持し、パルス量 0.54 mL の純 O_2 と純 NH_3 を 5 分間隔で繰り返し 5 回パルス供給した。

NH_3 -TPD 試験は試料 5 mg を前処理した後、引き続き 1 % O_2/He バランスガスを 450 °C, 30 分間供給し、そのまま 50 °C まで降温した後に He キャリヤーガスに切り替えた。次に、パルス量 0.54 mL の純 NH_3 を繰り返し 5 回パルス供給し、その後 He キャリヤーガスにて 30 分間パージした後、昇温速度 5 K/min で 50 °C から 600 °C へ昇温し、脱離生成物の分析を行った。

なお、 NH_3 と O_2 のパルス反応試験および NH_3 -TPD 試験のいずれにおいても、脱離および反応生成物の O_2 , NH_3 , N_2 , H_2O および NO の分析を四重極質量分析計により行った。

2.4 赤外吸収スペクトル測定

メタロシリケート担持 Cu 触媒上における反応中間体の同定は拡散反射装置を組み合わせた日本電子製赤外分光装置 FT-IR 8100A を用いて行った。赤外吸収スペクトル測定は以下の手順にて行った。まず、試料 50 mg をセルに充填し、前処理を He 気流中、400 °C で 30 分間行った後、30 °C まで降温し、2000 ppm NH_3/He バランスガスを試料に 20 mL/min で 30 分間供給した。次に、He パージを 30 分間行った後、1 % O_2/He バランスガスを 20 mL/min で供給し、 10 K/min で昇温させた。昇温に伴う触媒吸着種のスペクトル変化を観測することにより、 NH_3 酸化分解の反応機構解析を行った。

3 結 果

3.1 各種触媒の NH_3 酸化分解反応

活性評価試験に供した触媒を Table 1 に示す。Fig. 1 にメタロシリケート担持 Cu 触媒(サンプル 1), アルミナ担持 Cu 触媒(サンプル 6)およびアルミナ担持 Pd 触媒(サンプル 7)の NH_3 酸化分解試験結果を示す。反応温度と NH_3 分解率および N_2 選択率の関係より、メタロシリケート担持 Cu 触媒の NH_3 酸化分解反応は 250 °C 以上にて顕著に起こり、300 °C 以上で NH_3 分解率は

Table 1 Characterization and NH_3 oxidation activities of various catalysts

Sample No.	Active metal /content wt%	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio	Amount of Py-TPD/ mmol g^{-1}		Amount of CO adsorption / mmol g^{-1}	NH_3 oxidation activity	
			Total	above 450 °C		NH_3 conversion at 300 °C/%	N_2 selectivity at 400 °C/%
1	Cu/5	30	0.44	0.21	0.38	100	95
2	Cu/5	60	0.23	0.13	0.20	90	91
3	Cu/5	100	0.15	0.08	0.12	70	85
4	Cu/3	30	0.45	0.23	0.15	80	95
5	Cu/1	30	0.46	0.25	0.06	10	95
6	Cu/5	alumina	0.13	0	0.03	70	5
7	Pd/1	alumina	0.13	0	—	100	0

Fig. 1 NH₃ conversion and N₂ selectivity over various catalysts.NH₃: 20 ppm, O₂: 14.7%, CO₂: 7%, H₂O: 6%, N₂: balance, GHSV: 16300 h⁻¹.○: Cu-metallosilicate (Sample 1), ◇: CuO-Al₂O₃ (Sample 6), △: Pd-Al₂O₃ (Sample 7).

ほとんど100%となった。また、N₂選択率は350℃までほとんど100%であり、400℃以上においてNO_xの副生がわずかに認められ、N₂選択率が低下した。

一方、アルミナ担持 Cu 触媒の NH₃ 酸化分解反応はメタロシリケート担持 Cu 触媒に比べ、約 50℃以上高温において見られ、350℃付近で NH₃ 分解率が 90% となった。また、N₂ 選択率は 250℃付近で 90% であるが、高温になるほど N₂ 選択性が低下し、350℃では 30% まで低下した。さらに、アルミナ担持 Pd 触媒の NH₃ 酸化分解反応はメタロシリケート担持 Cu 触媒と同様に 250℃以上で顕著に起こり、300℃以上で NH₃ 分解率がほとんど 100% となった。ところが、N₂ 選択率はメタロシリケート担持 Cu 触媒に比べ低く、300℃で約 15%、350℃で約 5% となり、分解生成物はほとんど NO_x となった。なお、3 種いずれの触媒においても N₂O の副生は認められなかった。

ここで、上記 3 種触媒の活性の差異について触媒の酸性質に関して検討を行うため、ピリジンの TPD 試験を行った。Fig. 2 に示すピリジンの TPD スペクトルより、低温の NH₃ 分解活性および N₂ 選択性に優れたメタロシリケート担持 Cu 触媒(サンプル 1)では 250℃と 600℃付近に脱離ピークが認められた。これに対して、アルミナ担持 Cu 触媒(サンプル 6)とアルミナ担持 Pd 触媒(サンプル 7)の全酸量はメタロシリケート担持 Cu 触媒より少なく、さらに 250℃付近にのみ脱離ピークが認められた。すなわち、TPD スペクトルより全酸量および強酸量とも多いメタロシリケート担体のほうがアルミナ担体よりも、低温の NH₃ 分解活性および N₂ 選択性に優れることがわかった。なお、アルミナ担持 Pd 触媒は Pd の持つ酸化分解能力により低温での NH₃ 分解活性に優れ、酸化能が強すぎるため NH₃ はほとんど NO_x まで変化する結果となった。

以上、触媒種の活性比較において、メタロシリケート担持 Cu 触媒は 250℃付近から 400℃付近の範囲で NH₃ を選択的に N₂ に転換できることから、他の触媒に比べ N₂ 選択性に優れた NH₃

Fig. 2 Pyridine TPD spectra of various catalysts.

—: Sample 1 (Cu-metallosilicate),: Sample 6 (CuO-Al₂O₃), - · - ·: Sample 7 (Pd-Al₂O₃).

酸化分解触媒であることがわかった。

3.2 メタロシリケート担持 Cu 触媒の組成の影響

3.1 に記す活性評価試験において高性能を示したメタロシリケート担持 Cu 触媒を用いて、メタロシリケートを構成する SiO₂/Al₂O₃ 比の影響および Cu 担持量の影響を検討した。

Fig. 3 に SiO₂/Al₂O₃ 比の異なる 3 種のメタロシリケート担持 Cu 触媒の NH₃ 酸化分解試験結果を示す。反応温度と NH₃ 分解率および N₂ 選択率との関係より、3 種触媒において SiO₂/Al₂O₃ 比が小さい触媒ほど低温における NH₃ 分解率は高く、300℃における NH₃ 分解率はメタロシリケートの SiO₂/Al₂O₃ = 30 (サンプル 1) で 100%、60 (サンプル 2) で 90%、100 (サンプル 3) で 70% となった。さらに、N₂ 選択率は 400℃以上において相違が認められ、SiO₂/Al₂O₃ 比が小さいほど高い N₂ 選択率を有すること

Fig. 3 Effects of SiO₂/Al₂O₃ molar ratio for Cu-metallosilicate catalysts.

NH₃: 20 ppm, O₂: 14.7%, CO₂: 7 %, H₂O: 6 %, N₂: balance, GHSV: 16300 h⁻¹.

SiO₂/Al₂O₃ molar ratio: ○; 30 (Sample 1), △; 60 (Sample 2), ◇; 100 (Sample 3).

Fig. 4 Effects of Cu content for metallosilicate catalysts.

NH₃: 20 ppm, O₂: 14.7%, CO₂: 7 %, H₂O: 6 %, N₂: balance, GHSV: 16300 h⁻¹.

Cu content: ○; 5 wt% (Sample 1), △; 3 wt% (Sample 4), ◇; 1 wt% (Sample 5).

がわかった。

また, Fig. 4 に Cu 担持量の異なる 3 種のメタロシリケート担持 Cu 触媒の NH₃ 酸化分解試験結果を示す。反応温度と NH₃ 分解率および N₂ 選択率の関係より, Cu 担持量が多いほど低温での NH₃ 酸化分解活性が向上し, 300 °C における NH₃ 分解率は Cu 担持量が 5 重量% (サンプル 1) で 100%, 3 重量% (サンプル 4) で 70%, 1 重量% (サンプル 5) で 10% となった。なお, N₂ 選択率は 3 種触媒ともほぼ同一となった。

3.3 メタロシリケート担持 Cu 触媒の活性と物性との関係

3.1, 3.2 に示す活性評価結果より, 触媒による NH₃ 酸化分解活性を支配する因子として, NH₃ を吸着する酸性点と吸着 NH₃

を酸化分解する活性金属の組み合わせによると考えられる。そこで, 試作担持 Cu 触媒の物性評価結果として活性金属担持量, 酸量および強酸量, CO 吸着量, さらに活性評価結果として 300 °C における NH₃ 分解率, 400 °C における N₂ 選択率を Table 1 に示す。

Cu を 5 重量% 担持した触媒の強酸量である高温 Py-TPD 量と NH₃ 酸化分解活性の関係を Fig. 5 に示す。本結果より, 強酸量が増大するほど 400 °C における N₂ 選択率は大きく向上した。このことは, Cu 触媒で酸化分解した NH₃ を N₂ へ転換させるには触媒の強酸点が有効に作用していることを示唆している。またこれらの触媒の 300 °C における NH₃ 分解率はすべて 70% 以上であ

り, 強酸量が多いほど NH₃ 分解率も高くなった。

次に, メタロシリケート担持触媒の CO 吸着量と NH₃ 酸化分解活性との関係を Fig. 6 に示す。本結果より, CO 吸着量が多くなるほど 300 °C における NH₃ 分解率は高くなった。このことは, メタロシリケート担体のイオン交換サイト上に担持された Cu 量が多いほど, NH₃ 分解活性が高いことを示している。また, 400 °C における N₂ 選択率はメタロシリケートの SiO₂/Al₂O₃ 比が同一のものは CO 吸着量に依存せず一定であるが, SiO₂/Al₂O₃ 比が大きくなるほど N₂ 選択率はわずかに低下した。このこと

は, メタロシリケート担体のイオン交換サイト外に担持された Cu 量が多いほど, 転化した NH₃ が NO_x として排出される割合が多いことを示している。

3.4 NH₃-O₂ パルス反応試験

メタロシリケート担持 Cu 触媒上における NH₃ 酸化分解機構を検討するため, 原料ガスである NH₃ と O₂ を繰り返しパルス供給し, 吸着および反応生成物の挙動を観察した。Fig. 7 は前処理後にサンプル 1 の触媒粉末を 300 °C に保ち, まず NH₃ を繰り返し

Fig. 5 Relationship between amount of Py-TPD above 450 °C and NH₃ selective oxidation activity.
Reaction temperature: 300 °C (NH₃ conversion), 400 °C (N₂ selectivity).
Cu content: 5 wt%.

Fig. 6 Relationship between amount of CO adsorption and NH₃ selective oxidation activity of Cu-metallosilicate catalysts.
Reaction temperature: 300 °C (NH₃ conversion), 400 °C (N₂ selectivity).
SiO₂/Al₂O₃ molar ratio: ○, △; 30, ●, ▲; 60, ●, ▲; 100.

Fig. 7 NH₃, O₂ pulse treatment reaction on Cu-metallosilicate catalysts.
Pulse conditions: 0.54 mL NH₃, O₂, He carrier: 45 mL/min, 300 °C

返し 5 回パルス供給し、次に O_2 を繰り返し 5 回パルス供給し、再び NH_3 を繰り返し 5 回パルス供給した際の未吸着原料および反応生成物の分析を行ったものである。

その結果、まず NH_3 を繰り返しパルス供給すると、 NH_3 は 1 回目に触媒上に約 0.25 mmol/g 吸着し、2 回目以降の吸着量は徐々に少なくなった。なお、いずれの NH_3 パルスの場合も N_2 の

生成は認められなかった。次に、 NH_3 を吸着した触媒に O_2 を繰り返しパルス供給すると、1 回目に N_2 は約 0.35 mmol/g 生成し、2 回目以降の N_2 生成量は徐々に少なくなった。また、5 回の O_2 パルスで発生した全 N_2 量は 5 回の NH_3 パルスで吸着した全 NH_3 量の約 1/2 となった。さらに、 O_2 パルス供給のあとに再び NH_3 を繰り返しパルス供給すると、 NH_3 の吸着は認められるものの、 N_2 はあまり生成しないことがわかった。すなわち、本繰り返しパルス反応試験より、 NH_3 の酸化分解反応は、まず NH_3 が触媒上に吸着し、次に吸着 NH_3 上に O_2 が配位することにより N_2 が生成すると推定される。

3.5 NH_3 -TPD 分析

O_2 処理後に NH_3 を吸着させて昇温脱離試験を行い、昇温に伴う脱離生成物の分析を行った。昇温に伴う脱離生成物のクロマトグラムを Fig. 8 に示す。50 °C から 300 °C の昇温において、 m/e 16 に相当する NH_3 が 150 °C 付近と 280 °C 付近において脱離ピークが認められた。この 150 °C の脱離ピークは触媒の弱酸点に吸着した NH_3 であり、280 °C の脱離ピークは触媒の強酸点に吸着した NH_3 であると考えられる。また、300 °C から 450 °C の昇温においては、 NH_3 脱離量の減少に伴い、 m/e 28 に相当する N_2 と m/e 18 に相当する H_2O の生成が顕著になった。この現象は触媒に強く吸着した NH_3 と O_2 との反応により、 N_2 と H_2O が生成することを示している。さらに 450 °C から 600 °C の昇温において、 N_2 と H_2O 脱離量の減少に伴い、 m/e 30 に相当する NO の生成がわずかに認められた。なお、この TPD スペクトルにおいても、 N_2O や NO_2 のほかの副生物は確認できなかった。

3.6 赤外吸収スペクトル分析

NH_3 を吸着させたメタロシリケート担持 Cu 触媒に O_2 を流通させて、昇温に伴う触媒上の吸着種の赤外吸収スペクトル変化を

Fig. 8 NH_3 -TPD spectra on Cu-metallosilicate catalysts. Pretreatment: Continuous flow conditions; 1 % O_2 /He gas, 450 °C, 30 min. NH_3 pulse conditions; 0.54 mL, 30 °C, 5 times. TPD conditions: He gas; 45 mL/min, 50 °C $\xrightarrow{5\text{ K/min}}$ 600 °C.

Fig. 9 FT-IR spectra of adsorbed species on Cu-metallosilicate.

(a): NH_3 treatment at 30 °C, (b): O_2 exposure at 100 °C, (c): O_2 exposure at 200 °C, (d): O_2 exposure at 300 °C, (e): O_2 exposure at 400 °C.

Fig. 10 Mechanism of NH₃-O₂ reaction over Cu-metallosilicate.

Fig. 9 に示す。まず、前処理後に 30 °C で NH₃ を吸着させると、3 種類の NH₃ の吸着種が観測された。各々 1620 cm⁻¹ は分子状の NH₃, 1475 cm⁻¹ は触媒の Brønsted 酸点に吸着した NH₄⁺, 1275 cm⁻¹ は Cu と錯体を形成した [Cu(NH₃)₄]²⁺ であると帰属される¹⁴⁾。次に、NH₃ を吸着させた触媒に O₂/He ガスを導入しながら加熱すると、100 °C において 1475 cm⁻¹ の吸収ピーク変化はあまりなく、1620 cm⁻¹ と 1275 cm⁻¹ の吸収ピーク強度が減少した。また 200 °C 付近まで昇温するとほとんど 1620 cm⁻¹ と 1275 cm⁻¹ のピークが消失し、一方新たに 2200 cm⁻¹ 付近に吸収ピークが出現した。さらに、300 °C 付近では 1475 cm⁻¹ の吸収ピークも弱くなり、新たに 2257 cm⁻¹ に吸収ピークの存在が認められた。これらの 2200 cm⁻¹ と 2257 cm⁻¹ の吸収ピークは NH₄⁺ 基が O₂ との酸化脱水反応で生じた N₂ 結合種であると考えられる¹⁵⁾。2200 cm⁻¹, 2257 cm⁻¹ の吸収ピークは 300 °C 付近で最大強度を有し、Fig. 1 に記す NH₃ の N₂ への選択酸化活性に対応していることから、N₂ 結合種が NH₃ 酸化分解の反応中間体と考えられる。なお、400 °C 加熱においては 2257 cm⁻¹ にわずかに吸収ピークが認められる程度であり、ほとんどの吸着種はこの温度域では分解または脱離することがわかった。

4 考 察

4.1 メタロシリケート担持 Cu 触媒の活性点解析

Fig. 3 の試験結果より、Cu を 5 重量% 担持した触媒では、SiO₂/Al₂O₃ 比が小さなメタロシリケート担体の方が低温における NH₃ 分解率および高温における N₂ 選択率とも優れていることから、NH₃ を吸着する酸点の量が多いほど NH₃ 酸化分解活性は高くなると考えられる。とりわけ、メタロシリケート担持 Cu 触媒はアルミナ担持 Cu 触媒に比べ断然 N₂ 選択性が優れている理由として、メタロシリケート担体が有する強い酸点が NH₃ の N₂ への選択酸化反応に寄与していると考えられる。また、Fig. 4 の試験結果より、SiO₂/Al₂O₃ = 30 のメタロシリケートでは Cu 担持量が多いほど高活性となることから、吸着する NH₃ を酸化分解する活性金属イオンが多いほど高性能になると考えられる。以上のことより、メタロシリケート担持 Cu 触媒の NH₃ 酸化分解における反応活性点は NH₃ を強く吸着する強酸点とメタロシリケートのイオン交換サイトに配置した Cu⁺ であると推定される。

4.2 NH₃ 酸化分解の反応機構解析

Fig. 1 に記す NH₃ 酸化分解試験結果と Fig. 8 に記す NH₃-TPD 試験結果から、メタロシリケート担持 Cu 触媒上における NH₃ 酸化分解機構の検討を行った。

一般に、NH₃ 酸化分解は以下の (1) 式に示す直接反応方式、および (2) 式と (3) 式の逐次反応方式が考えられる。

すなわち、NH₃ 分解による N₂ 生成機構は、Fig. 8 に記す昇温脱離生成物のスペクトルより、250–400 °C においては NO の生成脱離が認められないことから、上記 (1) 式に示すように、NH₃ が分解して直接 N₂ が生成するものと予想される。さらに、400 °C 以上にて、NO の副生がわずかに生じるのは、上記 (1) 式以外に副反応として (2) 式がわずかに併発するものと考えられる。

さらに、これまでのメタロシリケート担持 Cu 触媒の反応特性試験結果において、

① Fig. 5 に記す高温 Py-TPD 量と NH₃ 酸化分解活性および Fig. 6 に記す CO 吸着量と NH₃ 酸化分解活性の関係より、強酸点上に配位した Cu が NH₃ の酸化分解反応の活性点であること

② Fig. 8 に記す NH₃-O₂ パルス反応より、NH₃ 酸化分解反応は、まず触媒上に NH₃ が吸着し、その後吸着 NH₃ 上に O₂ が配位して進行すること

③ Fig. 9 に記す赤外吸収スペクトルより、N₂ 結合種が反応中間体として存在が認められたこと

から下記の NH₃ 酸化分解の反応機構を推測した。Fig. 10 に推定した NH₃ 酸化分解の反応機構モデルを示す。まず、メタロシリケート担持 Cu 触媒上の強酸点に NH₃ が吸着して、NH₄⁺ を形成する。次に O₂ が吸着し、Cu の酸化脱水作用により反応中間体の N₂ 結合種を形成する。さらに、中間体に O₂ が吸着し、酸化脱水反応により N₂ と H₂O が生成し、活性な初期状態に戻る反応機構モデルを考える。

以上の検討結果より、メタロシリケート担持 Cu 触媒上における NH₃ 酸化分解反応 (NH₃-O₂ 反応) は V₂O₅-TiO₂ 触媒上における NH₃-SCR 反応 (NH₃-NO-O₂ 反応) と同様に¹⁶⁾、NH₃ の触媒への吸着から反応が開始する Rideal 型反応にて進行するものと考えられる。

5 ま と め

有害な NH₃ を無害な N₂ に転換する NH₃ 酸化分解反応について、メタロシリケート担持 Cu 触媒を中心に触媒の活性点解析および反応機構解析等を検討した結果、以下の知見を得ることができた。

(1) 各種触媒金属および担体の中で、低温での NH₃ 酸化分解活性および N₂ 選択性に優れた触媒としてメタロシリケート担持

Cu 触媒を見いだした。

(2) メタロシリケート担持 Cu 触媒は強酸点の近傍上に配位した Cu^+ が多いほど 300 °C 以下の NH_3 分解活性および 400 °C 以上の N_2 選択性に優れる。

(3) メタロシリケート担持 Cu 触媒上における NH_3 酸化分解の反応機構は、まず NH_3 が触媒に吸着し NH_4^+ を形成し、次に O_2 が配位して酸化脱水反応により N_2 に変換する。

(4) NH_3 酸化分解における反応中間体は N_2 結合種であると考えられる。

上記検討結果より、メタロシリケート担持 Cu 触媒は NH_3 を N_2 に変換する触媒として有望であることが明らかになった。

- 1) M. de Boer, H. M. Huisman, R. J. M. Mos, R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Catal. Today*, **17**, 189 (1993).
- 2) S. Ramash, M. S. Hedge, *J. Catal.*, **135**, 335 (1992).
- 3) J. J. P. Biermann, F. J. J. G. Janssen, *Appl. Catal. A Gen.*, **111**, 99 (1994).

- 4) 大西隆一郎, 鈴木聡雄, 市川 勝, 第 82 回触媒討論会 (A) 講演要旨集, 3D417, 123 (1998).
- 5) 長井康貴, 新庄博文, 曾根川英夫, 横田幸治, 第 82 回触媒討論会 (A) 講演要旨集, 3D418, 124 (1998).
- 6) 野島 繁, 飯田耕三, 小林敬古, 日化, **1999**, 655.
- 7) 野島 繁, 飯田耕三, 小林敬古, 日化, **2000**, 179.
- 8) 特開平 6-335618.
- 9) 特開平 8-89758.
- 10) 特開平 7-325658.
- 11) 今井哲也, 触媒, **34**, 317 (1989).
- 12) G. E. Parris, K. Klier, *J. Catal.*, **97**, 374 (1986).
- 13) 今井哲也, 藤田 浩, 飯田耕三, 横山成男, 触媒, **25**, 97 (1983).
- 14) M. R. Basila, T. R. Kantner, *J. Phys. Chem.*, **71**, 467 (1967).
- 15) S. Kagami, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 29 (1984).
- 16) M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, **62**, 140 (1980).

Selective Oxidation of NH_3 to N_2 over Cu Catalysts Supported on MFI-type Metallosilicate

Shigeru NOJIMA*, Kozo IIDA and Norihisa KOBAYASHI†

Hiroshima R & D Center, Mitsubishi Heavy Industries LTD; 4-6-22 Kanonshin-machi,
Nishi-ku, Hiroshima-shi 733-8553 Japan

*Power Systems Headquarters, Mitsubishi Heavy Industries LTD; 3-3-1 Minatomirai,
Nishi-ku, Yokohama-shi 220-0012 Japan

Copper catalysts supported on MFI-type metallosilicate were prepared and their activities for selective oxidation of NH_3 were examined. Among the catalysts tested in this study, copper catalysts supported on MFI-type metallosilicate showed the highest activity. This catalyst selectively converted NH_3 to N_2 at 250–400 °C in the presence of excess oxygen.

The characterization of acidity and the effect of copper content revealed that active site of the catalyst in selective oxidation of NH_3 was the copper supported on the strong acidic site of metallosilicate. From NH_3 -TPD, NH_3 - O_2 pulse reaction and FT-IR measurements, amino groups formed on the catalyst surface were found to be intermediates of the NH_3 selective oxidation. The following mechanism for the selective oxidation of NH_3 was suggested; NH_3 is first adsorbed on the Brønsted acid site of metallosilicate and then converted to NH_4^+ . Secondly, dinitrogen group intermediate is formed by the oxidative dehydration of NH_4^+ . Finally, dinitrogen group intermediate is dehydrated oxidatively to N_2 .

~~~~~