

氏 名	香 川 公 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1795 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Novel Porous Crystalline Catalysts for Catalytic Removal of NO Generated from Stationary Sources (固定発生源からのNO除去のための新規な多孔性結晶触媒に関する研 究) (主査) 論 文 調 査 委 員 教 授 植 村 榮 教 授 光 藤 武 明 教 授 吉 田 郷 弘

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、種々の多孔性結晶触媒を調製し、それらの物性と炭化水素共存下での脱硝反応特性について詳細な検討を行い、それらの高性能化についてまとめたものであって、序論と6章および結論からなっている。

序論では、一酸化窒素の固定発生源である火力発電用ボイラーにおける一酸化窒素除去技術に関して、現状と現在の問題点を要約し、炭化水素を用いた新たな脱硝触媒技術の動向と本技術の有効性、開発の必要性について述べている。

第1章では、排ガス浄化用脱硝触媒に要求される耐水熱性について、活性金属を結晶骨格中に取り込んだメタロシリケートと活性はあるが熱に弱い金属イオン交換H-ZSM-5とを比較検討している。強制劣化試験により、メタロシリケートの耐水熱性が金属イオン交換H-ZSM-5よりも優れており、排ガス浄化用脱硝触媒に適していると結論している。

第2章では、第1章におけるメタロシリケートの耐水熱性試験の結果、Coを結晶骨格中に取り込んでプロトン型にしたH-Co-シリケートは高温焼成に耐えるだけでなく、この処理によって触媒活性の向上が認められたので、その原因を検討している。その結果、焼成によるH-Co-シリケートの活性向上が、結晶骨格中からにじみ出て生成したCo酸化物クラスターによる炭化水素燃焼活性の向上に起因すること、また、この向上が結晶骨格中に存在するCoイオンによるNO分解を促進すると結論している。

第3章では、迅速結晶化法を用いて、高い耐熱性が確認されたゼオライトの一つであるSAPO-34の結晶骨格へ、Coイオンを取り込んだCoAPSO-34の合成を試み、Co含有量の異なるCoAPSO-34の合成に成功した結果について述べている。さらに、CoAPSO-34結晶の特性、結晶中のCoの状態とその脱硝触媒活性について検討した結果、CoAPSO-34結晶中のCoイオンはAlイオンと同型置換して結晶骨格内に4配位状態で存在し、その脱硝活性はCoAPSO-34中のCo濃度の増加に対応して向上できると結論している。

第4章では、迅速結晶化法により種々のGa-シリケートを合成し結晶中のGaの状態を詳しく調べた結果、H-Ga-シリケート中のほとんどのGaは4配位状態にあることを明らかにしている。さらに、メタン共存下でのH-Ga-シリケートの脱硝触媒活性との対応を検討した結果、H-Ga-シリケートは高温域でも構造が安定しておりGa種は酸化・還元を受けにくいので、反応性の乏しいメタンを用いるとき、高温域でNO除去活性が発揮され、その脱硝活性はH-Ga-シリケート中のGa濃度の増加に対応して向上すると結論している。

第5章では、第2章で、H-Co-シリケート結晶骨格中のCoイオンと結晶骨格からにじみ出して生成したCo酸化物クラスターが共存することによって、H-Co-シリケートの脱硝活性が向上することが見出されたため、結晶骨格内外にCo種を保持した触媒の調製を試みた結果をまとめている。結晶骨格中にCoイオンとAlイオンを共存させ、その上、Coイオンをイオン交換サイトにも取り込ませたCoイオン交換Co・Al-シリケートを、迅速結晶化法により結晶化させたCo・Al-シリケートに

Coイオン交換を施すことによってその調製に成功した。さらに、メタンを添加した場合のNO除去反応における脱硝触媒性能について検討した結果、この触媒では、イオン交換サイトのCoイオンが触媒表面でのメタンの燃焼を促進することによりNO分解反応が促進されると結論している。

第6章では、添加炭化水素としてメタンを選択した場合、低濃度で存在するNOの除去に対して高活性を示すPdとCo両者でイオン交換したH-ZSM-5の改善について述べている。この触媒では、高温反応温度域において脱硝活性の低下が起きるが、メタンの燃焼活性に着目してこの活性低下の防止を試みた結果、メタン燃焼活性の強いPdでイオン交換したH-ZSM-5を熱処理した後、さらにCoでイオン交換することによって改善できるという知見を得た。さらに、改善前後の触媒を適当な順序で2段充填して用いることによって、それぞれの反応特性を生かして本脱硝反応に有効な反応温度域を拡大できると結論している。

結論では、各章の結論を要約し、さらに、本研究の重要性と触媒の高性能化方法が述べられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、NOの固定発生源からの除去を目的として、種々の多孔性結晶触媒を調製し、それらの物性と炭化水素共存下での脱硝反応特性について詳細な検討を行い、脱硝触媒の高性能化についてまとめたものであって、得られた主な成果は次の通りである。

1. メタロシリケートと金属イオン交換H-ZSM-5の熱安定性について、強制劣化試験によって比較検討し、メタロシリケートの耐熱性と耐水熱性が金属イオン交換H-ZSM-5よりも優れていることを示した。加えて、H-Co-シリケートの脱硝性能が水熱処理によって向上することを見出した。
2. 水熱処理されたH-Co-シリケートの物性と反応特性を詳細に検討した結果、水熱処理によってCo酸化物が生成し、Co酸化物とCoイオンが近傍で存在することによって脱硝活性が向上することを見出した。
3. CoAPSO-34をCoの含有量を変えて合成すること、ならびに、その脱硝活性をCo濃度を増加することによって向上させることに成功した。
4. Ga濃度の異なるGa-シリケートを合成し、H-Ga-シリケート中のGa濃度を増加することによってH-Ga-シリケートの脱硝性能を向上させた。さらに、H-Ga-シリケート中のほとんどのGaが4配位状態にあることを示した。
5. Co-シリケートにAlを導入しイオン交換能を付加したCo・Al-シリケートの合成に成功した。さらに、反応性の乏しいメタンを用いた場合でも、Coイオン交換によってイオン交換Coと結晶骨格内Coの相互作用によって脱硝活性を著しく向上させることに成功した。
6. メタン共存下での脱硝触媒として高活性だが有効反応温度域の狭いPd、Coイオン交換H-ZSM-5の燃焼活性を、Pdの熱処理により緩和させ反応温度特性を変化させることに成功した。さらに、異なる温度特性を持つ触媒を適当な組み合わせで用いることにより、有効反応温度域を拡大させることに成功した。

以上要するに、本論文は、炭化水素脱硝触媒の高性能化方法を触媒工学的手法で開発したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年12月25日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。