

氏名(本籍)	のぶ 信	かわ 川	たけし 健	(広島県)
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第3924号			
学位授与年月日	平成18年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理工学科学研究科			
学位論文題目	<b>Selective catalytic reduction of N<sub>2</sub>O with CH<sub>4</sub> over Fe-zeolite catalysts</b> <b>～ Reaction mechanism and active site structure ～</b> (地球温暖化物質・亜酸化窒素の選択還元除去触媒の研究 ～活性サイト構造と反応メカニズム～)			
主査	筑波大学教授	理学博士	国森公夫	
副査	筑波大学教授	博士(工学)	鈴木博章	
副査	筑波大学教授	工学博士	長崎幸夫	
副査	筑波大学助教授	博士(理学)	富重圭一	
副査	筑波大学助教授	理学博士	中村潤児	

### 論文の内容の要旨

本論文は、地球温暖化物質である亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) を、過剰酸素共存条件下、メタンを還元剤として選択的に還元除去する為の触媒やその反応機構について述べたものである。触媒としては、イオン交換法により調製した担持量の異なる鉄ゼオライト触媒を使用した。還元剤としてメタンを添加した場合、N<sub>2</sub>O 除去活性が急激に向上した。一般的には、メタンは不活性な還元剤であるが、鉄ゼオライト触媒による N<sub>2</sub>O 還元除去反応に対しては非常に高い活性を示した。特筆すべき点は N<sub>2</sub>O とメタンの反応選択性であり、過剰に酸素が共存する条件 (10%) でも N<sub>2</sub>O とメタンの反応が選択的に進行した。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO、H<sub>2</sub> などの還元剤と比較しても、メタンを還元剤とする本反応は活性、選択性の点から最も有効な触媒反応システムであり、本反応が N<sub>2</sub>O と CH<sub>4</sub> の特異な反応であることが明らかとなった。また、N<sub>2</sub>O 選択還元反応の触媒活性は鉄担持量に大きく依存し、Fe/Al > 0.10 では、鉄イオン当たりの活性が急激に増加した。鉄イオン種の局所構造解析 (EXAFS) の結果、鉄担持量の小さい触媒には鉄イオンモノマーが存在し、担持量の大きい触媒にはモノマー種に加えて鉄イオンダイマーが形成していることが明らかとなった。ダイマー種の形成により触媒特性も大きく変化しており、鉄ダイマーを含む触媒では、鉄イオンの還元が低温から開始しており、触媒の低温還元特性が向上した。また、鉄ダイマー上に吸着した酸素種はモノマー種よりもはるかに低温で脱離し、低温脱離酸素量と鉄イオン当たりの活性に非常に良い相関が見られた。以上の結果から、鉄イオンダイマー種が N<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 選択還元反応の活性種であることが明らかとなった。

赤外分光法を用いて鉄ゼオライト触媒による N<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 選択還元反応の反応機構を詳細に検討した。N<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 反応の反応中間体としてメトキシ、フォルメート種が観測された。これらの中間体は活性点である鉄イオン種上に存在しており、これらが鉄イオン種を強力に還元して鉄イオンの酸化還元反応を促進できることから、メタンが還元剤として有効に機能できることが示唆された。中間体と反応中に存在する O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O との反応速度を測定した結果、これらの中間体は N<sub>2</sub>O と優先的に反応した。また、本反応の活性サイトであ

る鉄ダイマー種上には  $N_2O$  のみが関与できる空きサイトが存在しており、このサイトはフレッシュな触媒、すなわち鉄が酸化された状態 ( $Fe^{3+}$ ) でも存在することが明らかとなった。

本反応は基本的に Redox 反応であり、還元された鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) が非常に高い触媒活性を持っている。通常、酸化状態の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ ) はあまり高い触媒活性を示さないが、ダイマー種を含む触媒では鉄イオンが還元されやすく、 $N_2O$  解離反応も促進されることから、鉄イオンダイマー種は  $N_2O$  選択還元反応の活性種であることが明らかになった。解離により生成した酸素種はその反応性から  $N_2O$  解離直後に生成する発生期酸素 ( $O^*(a)$ ) と空きサイトに吸着した吸着酸素種の2種類に分類できる。発生期酸素は共存するメタンと速やかに反応し、メトキシ中間体を生成した。これに対して吸着酸素種は反応性が極めて低く、メタンと直接反応せず、 $N_2O$  の解離反応も阻害することが明らかとなった。パルス反応の結果、本反応では  $N_2O$  とメタンの共存が必要不可欠であり、低温でメタンを容易に活性化する酸素種として、発生期酸素 ( $O^*(a)$ ) が重要であることが示唆された。以上の結果から、 $N_2O/CH_4$  選択還元反応の反応スキームを提案し、鉄ゼオライト触媒上では過剰酸素雰囲気中でも  $N_2O$  とメタンが選択的に反応するメカニズムを明らかにした。

本研究により、過剰酸素雰囲気下における  $N_2O$  選択還元除去触媒として鉄イオンダイマー種を含む Fe ゼオライト触媒が活性である事が明らかとなり、また、 $N_2O/CH_4$  選択還元反応の反応メカニズムを明らかにした。さらに、発生期の (エネルギー的にホットな) 酸素原子が直接反応に関与する新しい反応機構の可能性を示したと考える。

## 論文の結果の要旨

「酸素存在下での亜酸化窒素の選択還元」という実用的にも重要な反応を、様々な角度 (還元剤, Fe 活性種, 反応中間体, 反応機構, 活性酸素種) から深く掘り下げて検討を行っている。特に、メタンを還元剤として用いたことが本研究の特徴で、世界的にも深く掘り下げた研究は皆無である。信川氏は、この様々な観点から、世界的に権威のある専門誌に数多く投稿し、掲載されている。また、発生期の酸素の関与を含む反応機構は独創的であり、注目される新しい提案である。最近、信川氏の論文を引用しながら、その考えを支持する結果を示した論文が掲載され、世界的にも注目されている。公開発表では、審査委員から数多くの質問が活発になされたが、的確に受け答えがなされ、この研究に対する信川氏の達成度と熱意が感じられた。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。