

《解 説》

ゼオライトを用いたNO_x選択還元反応

余語克則*, 菊地 英一

* 早稲田大学理工学総合研究センター
早稲田大学理工学部応用化学科

種々の燃焼装置から発生する窒素酸化物 (NO_x) の新しい除去法として、炭化水素による選択還元法が近年注目を浴びている。これまでにゼオライトに種々の金属をイオン交換した触媒が本反応に活性を示すことが数多く報告され、その触媒特性は金属種、ゼオライトの種類により大きく異なることが知られている。しかし、本反応でのゼオライトの役割については詳細は明らかになっていない。

本稿では酸化物系触媒との差異、問題点を交えながら、ゼオライト触媒を用いた炭化水素によるNO_x還元反応の研究動向について解説し、ゼオライトの役割を考えてみた。

1. はじめに

近年、大気汚染に関する地球環境の大きな問題として酸性雨、フロン、CO₂による地球の温暖化等がクローズアップされてきた。種々の燃焼器から排出される窒素酸化物 (NO_x) は人体に有害であるばかりでなく酸性雨の原因等、大気汚染有害物質として、その除去が環境問題の重要課題となっている。

燃焼装置から発生したNO_xを低減する方法として現在、ガソリンエンジンの排ガスにはPt, Pd, Rhなどの貴金属を用いる三元触媒法が適用されている。また火力発電所の大型ボイラー等の排ガスにはV₂O₅/TiO₂などの酸化物系触媒によるアンモニア選択還元 (SCR) 法が実用化されている。

しかし高効率燃焼方式である希薄燃焼の排ガス、例えばガスタービンやディーゼルエンジン、あるいは希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガスは多量の酸素を含むため、非選択的還元法である三元触媒法が適用できない。また有毒なアンモニアを取り扱うSCR法の適用も技術的に限界があり、これらの排ガスの浄化は従来の触媒方式では現実的に困難である。従って、新たな触媒プロセスの開発が必要となる。

NOの除去反応としてはN₂とO₂への直接分解が還元剤を必要とせず最も理想的な反応であり、種々の触媒が検討されてきた。岩本ら¹⁾はCu/ZSM-5が高活性を示すことを報告したが、酸素による反応阻害が大きく実用化は困難である。これまで酸素過剰雰囲気下で作用するNOの選択的還元剤としてはNH₃だけが利用されてきたが、炭化水素も選択的還

元剤となり得ることが明らかにされ、新しいNO_x除去プロセスへの展開が注目されてきた。以下にこれらのNO_x除去反応に関する最近のゼオライト系触媒の研究動向について解説する。NOの直接分解に関しては他の総説^{2, 3)}に詳しく述べられているのでそちらを参照していただきたい。

2. なぜゼオライトなのか？

岩本ら⁴⁾がCu/ZSM-5で炭化水素による選択還元を報告したのが1990年であり、これを契機にゼオライト系触媒を中心に種々の研究機関、企業で研究が行われ、5年が経過した。その間、1994年の春の触媒討論会では総括討論が行われ、反応機構、及び実用化への課題が討論された⁵⁾。ゼオライト系触媒はアルミナ系と比較して活性が高いことが特徴的であるが耐水熱安定性、耐久性等が問題となることが指摘された。しかし、最近マツダからリーンバーンエンジン搭載のゼオライト触媒が実用化され、過酷な環境触媒としてゼオライトが利用できることも実証された。

ゼオライトはその構造的特徴から反応が限られた空間で起こりその空間を適切に設計することにより分子、原子レベルでの反応制御が可能であることから各種の環境触媒として応用が期待されている触媒材料である。実際に環境触媒では格段に優れていることが多いが、マイクロ細孔が実際にどのような役割を果たし得るのか、細孔内での吸着および移動現象の面からの吟味も必要である⁶⁾。

それ自体単独では活性を示さない金属酸化物でもゼオライトを担体として複合化させた場合に高活性を示すことがある。また、ゼオライトの種類によっても触媒性能が大幅に変わる。拡散等の物理的要因とイオン交換サイトに導入することによる電子状態等の変化も考えられる。しかしゼオライトの役割に関しては不明な点が多く、学術的な興味だけでなく今後の触媒開発のためにも解明が望まれている。

3. 炭化水素によるNO選択還元触媒の現状

岩本ら⁴⁾のCu/ZSM-5の報告を契機に、ゼオライト系触媒を中心として種々の触媒が検討され、本反応に活性を示す触媒が数多く報告されている^{7~14)}。表1にこれまでに報告された触媒の主なものを示した。これらの触媒の活性点についてはまだ十分には

解明されていないが、特にZSM-5を用いた研究例が多い。酸性の弱いY型ゼオライトは活性が低く、モルデナイトやZSM-5は比較的高活性を示すことが報告されている。

また、一般に遷移金属を担持した触媒¹⁵⁾は一般に活性が高いが、高酸素濃度下では炭化水素と酸素との反応が優先し、NOの還元に対する選択性は十分に高くなく、選択性を向上させる方策が必要である。これに対し、Gaイオン交換ZSM-5^{10,11)}やCeイオン交換ゼオライト¹⁴⁾が比較的高い選択性を有することが報告されている。また、H型ゼオライト⁸⁾、Al₂O₃⁹⁾等も本反応に対して比較的高い選択性を有することが報告されているが、これらの触媒は活性が低く高GHSV条件下ではNO転化率が低い。

また、Cu-SAPO¹⁶⁾、Co-silicate¹⁷⁾等は金属イオン交換ゼオライトよりも耐熱性が優れていることが報告されている。

共存水蒸気の影響に関してはFeでイオン交換したY型やモルデナイトは共存水蒸気の影響が大きいのが、ZSM-5ではほとんど影響を受けないという報告¹⁸⁾、およびCoでイオン交換したフェリエライトがメタンによる選択還元反応で水の影響がもっとも少ないとの報告がある^{19~21)}。

最近では、細孔内拡散の影響の観点からβ型ゼオライトの報告例が興味深い。大阪ガスの田畑らは種々のCoイオン交換ゼオライトでのプロパンによる還元反応について検討し、Co-βがCo-ZSM-5やCo-Mordeniteが急激な活性低下を示す条件でも安定な活性を示すことを報告している²²⁾。ZSM-5ではSO_xの存在や炭素析出等がある条件下ではマイクロ細孔内拡散律速になるため、細孔内拡散に有利なβが有効であると報告している。

また、最近Pd系触媒を用いたCH₄によるNO選択還元が多く発表されている^{23~25)}。丹羽らはPd-MordeniteをSiO₂モノレイヤーで外表面をコーティングする事で、水蒸気存在下でも高い活性を示すこと、還元反応の選択性が向上することを

表1 ゼオライト系触媒のNO_x選択還元に関するこれまでの報告

| 触媒 | 還元剤 | 研究グループ |
|---|--|------------------------------------|
| 単独成分のみ担持したもの | | |
| Cu-ZSM-5 | C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ | 岩本ら (北大) Heidら (Volkswagen) |
| H-zeolites (ZSM-5, mordenite, Y) | C ₃ H ₈ | 浜田ら (化技研・コスモ総研) |
| Cu-silicate | C ₃ H ₈ , C ₇ H ₁₆ | 乾ら (京大) |
| Fe-, Ga-silicate | C ₃ H ₆ | 菊地ら (早大) |
| Fe-HY | C ₃ H ₆ | 持田ら (九大) |
| Co-, Ag-, Zn-, Pt-, Fe-, ZSM-5 | C ₂ H ₄ | 岩本ら (北大) |
| Cr-, Mn-, Co-silicate | C ₁₆ H ₃₄ | 乾ら (京大) |
| Ce-Zeolites | C ₃ H ₆ | 御園生ら (東大) |
| Cu-SAPO-34 | C ₃ H ₆ | 滝田ら (大分大) |
| Ga-, In-zeolites (ZSM-5, ferreirite) | CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ | 菊地ら (早大) |
| Co-mordenite | CH ₄ | 高橋ら (東京ガス) |
| Co-ZSM-5, ferrierite | CH ₄ | Liら。 (Air Products & Chemicals) |
| Co-β | C ₃ H ₈ | 田畑ら (大阪ガス) |
| Pd/H-ZSM-5 | CH ₄ | 御園生ら (東大) |
| 2種類以上の成分の複合型 | | |
| (Cu,Zn)-, (Cu,Co)-, (Cu,Fe)- ZSM-5 | C ₂ H ₄ | 岩本ら (北大) |
| Perovskite/Ti-mordenite | C ₃ H ₆ | 中辻ら (Sakai Chemical) |
| Pt/Ir/Rh-Zeolites | 実排ガス (リーンバーン) | 小松ら (mazda) |
| Co/Pd-ZSM-5 | CH ₄ | 小林ら (東ソー・東京ガス) |
| Ir/In/H-ZSM-5 | CH ₄ | 菊地ら (早大) |

報告しているが、その効果は不明であり今後の研究成果が待たれる²⁵⁾。

4. NO選択還元反応機構

炭化水素によるNOの還元反応機構に関しては種々の説が提案されており^{26~48)}、現在活発に議論がなされているが、これまでに解決されていない問題点としてゼオライトの役割以外にも反応中間体の性質や酸素、炭化水素の役割があげられる。研究者によって触媒、反応条件、あるいは還元剤の種類が異なっているが、以下の3つに大別される。

- (1) 炭化水素と酸素の反応による部分酸化中間体の生成
- (2) NOと酸素の反応によるNO₂中間体の生成
- (3) 炭化水素により還元された触媒表面上でNOが直接分解^{36~38)}

Cu-ZSM-5を用いた研究例が最も多い。岩本ら³²⁾はCu/ZSM-5上でのC₂H₄によるNO還元反応について検討し、C₂H₄酸化活性発現温度とNO還元活性発現温度が一致することから、炭化水素が酸素により活性化されて生成する部分酸化中間体がNOと反応する説を提唱している。また、Keith Hallらは酸素の主な役割は活性サイト(Cu¹⁺)を安定化させることで、ゼオライト酸点が炭化水素の吸着サイトと考えられている⁴³⁾。一方、Sachtlerらは酸素の役割は被毒物質である炭素の析出を抑制することであると報告している⁴⁴⁾。Choら^{42, 48)}、およびBurchら^{37, 38)}はNOの直接分解が主経路であると提唱しているがAnsellら⁴⁵⁾はこの可能性を否定しており、析出した炭素が反応中間体で、NO還元を促進しているとしている。

これに対し、プロトン型ZSM-5やAl₂O₃等の燃焼活性の低い触媒では、酸性が本反応に対応しており、NOと酸素の反応により生成したNO₂が炭化水素と反応することにより還元反応が進行する説⁹⁾が提案されている。

また、反応中間体に関する研究例はUkisuら⁴⁶⁾のCu/Cs/Al₂O₃上で-NCOが中間体であるとの報告を契機に種々の研究が行われ、ゼオライト系でも同様に岩本ら³²⁾は部分酸化中間体とNOから生成したイソシアネート(-NCO)からN₂が生成することをIR測定の結果をもとに提案しているが、イソシアネートはNO_xとの反応性が低く、中間体ではないとの報告もある⁴¹⁾。

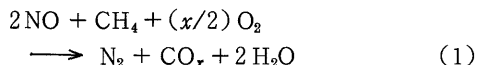
我々³³⁾は過渡応答法の結果から、Fe-silicate上

でC₂H₆とNOより生成した含窒素中間体中の窒素原子と気相のNO_xの窒素原子とから窒素分子が生成する機構を提案している。また御園生ら³⁴⁾はCe/ZSM-5上でニトロ、ニトリト化合物が吸着種として存在することをIRにより観測しており、含窒素酸化物の分解によりNO還元が進行することを示唆している。

5. メタンによるNO選択還元反応機構とゼオライトの役割

5.1 In/H-ZSM-5上での還元反応機構

これまでに本反応には種々の低級炭化水素が有効であること⁴⁹⁾、アルコール類も還元剤となり得ること⁵⁰⁾が明らかにされている。当初、炭化水素でもCH₄、C₂H₆、あるいは一般的還元剤であるCO、H₂はNOとの反応性が低く、選択的還元剤とはならないとされてきた。しかし最近になってCH₄によるNO還元反応に対しGa^{10, 11)}、Co⁵¹⁾、Mn⁵²⁾、Ni⁵²⁾、In⁵³⁾、Pd²⁸⁾等のイオンで交換したZSM-5が高い活性を示し、選択的反応が可能となることが見いだされてきた。なかでもGaおよびIn/H-ZSM-5は極めて高選択的にNO還元を促進し、NOとCH₄が2:1で量論的に反応が起こる。



CH₄による選択還元はこれまで困難と考えられ、あまり検討されていなかった。しかし都市ガス(天然ガス)を燃料としたガスエンジン・コージェネレーション・システムの排ガス中の未燃炭化水素は主にCH₄であるため、その処理プロセスへの適用が期待されている。また、CH₄はあらゆる燃焼排ガスに含まれるので、これを還元剤として利用できる触媒の開発は有意義である。

以下に、最も単純な炭化水素であるCH₄による還元反応に選択的なIn/H-ZSM-5触媒について、その作用機構について少し詳しく述べる。図1に示すように、酸素が存在しない場合NOとCH₄の反応は全く起こらないことから、本反応には酸素の存在が不可欠であることがわかる。また、400℃以下ではCH₄の燃焼はほとんど進行せず、酸素によるCH₄の活性化が初期段階とは考えにくい。これらのことから本反応にはNOと酸素から生成したNO₂が関与すると考えられる。

そこでIn/H-ZSM-5上でのNOとNO₂の反応性について比較すると、図2に示すように高GHSV条件下ではNO₂系に比べてNO系の方がN₂への転化率が

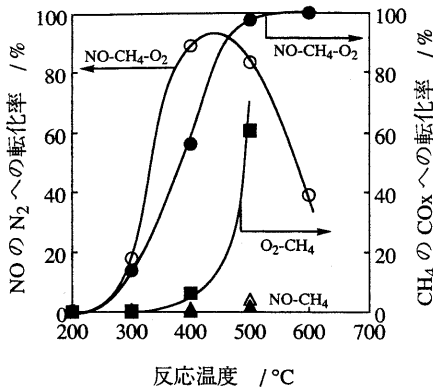


図1 4.2 wt% In/H-ZSM-5 上での NO, CH₄, 及び O₂ の反応
NO-CH₄-O₂ (○, ●), NO-CH₄ (△, ▲), CH₄-O₂ (■). NO, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%; 流速, 100 cm³・min⁻¹; 触媒重量, 0.5 g.

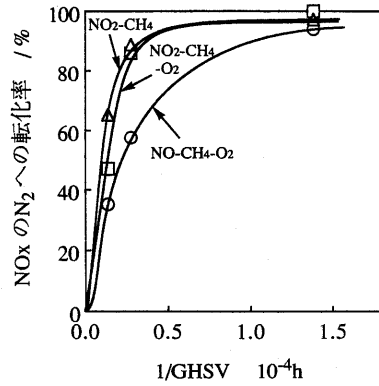
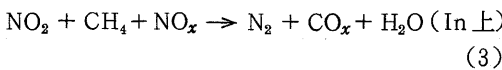
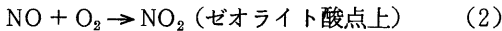


図2 NO_x 転化率の空間速度依存性

○, NO, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%;
△, NO₂, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 0%;
□, NO₂, 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%;
流速, 50-100 cm³・min⁻¹; 触媒重量, 0.025-0.5g;
反応温度, 400°C; 触媒, 4.2wt% In/H-ZSM-5.

低いことがわかる。また、NO₂系では酸素が存在しなくてもこの条件下では差異がみられなかった。したがって酸素の役割はNOの酸化によるNO₂の生成であり、本反応系での第一段階はNO₂の生成といえる。また、後述するようにNOのNO₂への酸化活性はゼオライトの固体酸性とよい相関があり、NO₂の生成に対するゼオライト酸点の関与が明らかである。また、NO₂-CH₄反応に対する活性はIn交換率に伴い増加することから、本触媒上での反応は以下に示すように2段階で進行すると考えられる。



すなわちInの役割はNO₂とCH₄との反応の促進であると考えられる。また本反応にはInをイオン交換したZSM-5が高活性を示し、Al₂O₃に担持した場合やGa₂O₃、In₂O₃単独酸化物では活性も選択性も低い。これは、Al₂O₃に担持されたIn₂O₃等比べてGa及びInカチオンの配位不飽和度が大きいためと考えられる。また、In₂O₃をH-ZSM-5と物理混合し熱処理を加えるとイオン交換により調製し

たものに匹敵する高いNO転化率を示す⁵⁴)。このような挙動はAl₂O₃やNa型ZSM-5との物理混合ではみられない。従って、図3に示すようなIn₂O₃とH-ZSM-5のプロトン間の熱による固相交換反応により本反応の活性点が形成されているものと考えられる。同様の挙動がCuOをZSM-5に担持した場合にも報告されている⁵⁵)。

このような活性種がゼオライト細孔内で安定に存在しうることは宮本らのMD計算結果でも支持されている⁵⁶)。イオン交換されたGaやInはCH₄を室温でも解離吸着しうるが解離吸着酸素は存在しないことが報告されており^{57,58})、このような活性点の性質が高選択性の因子であると考えられる。

一方、LiらはZSM-5の細孔容積はGaをイオン交換担持してもほとんど変化がないことを報告しており、Gaはイオン交換されておらず、高分散に担持された酸化物とプロトンとのsynergy effectで反応が進行すると結論している⁵⁹)。

また、御園生らはPd-ZSM-5がCH₄によるNO還元の有効であることを報告している⁶⁰)。Pdをプロトン型ZSM-5に担持した場合には高い活性を示

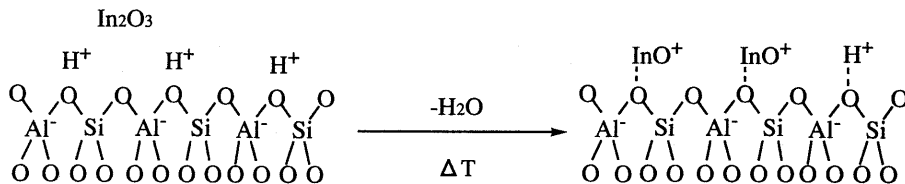


図3 In₂O₃とゼオライト酸点との固相イオン交換反応

すがNa型に担持した場合にはほとんど活性を示さないこと、及びこれらの触媒上ではNO酸化活性やCH₄の燃焼活性にほとんど差がないことから(3)式で示したNO₂とCH₄の反応にPdとゼオライトのブレンステッド酸点の共存が不可欠であると結論している。

5.2 ゼオライト上でのNO酸化反応

金属カチオンを交換したゼオライトでの酸点の役割は不明な点が多いが、我々は種々のプロトン型ゼオライトでもメタンによる還元反応が選択的に進行することを報告している⁶¹⁾。低酸性のAl₂O₃やUSYではN₂はほとんど生成せずNOの酸化も起こらない。従って本反応にはゼオライトの固体酸性が関与していると考えられる。また、Na型はNOの反応にはほとんど活性を示さないが、Na-ZSM-5のプロトン交換率の増大とともにNO₂への転化率は向上する(図4)⁶²⁾。従ってNOのNO₂への酸化反応にはゼオライトの酸点が関与するものと考えられる。

ゼオライト上でのNOの酸化反応に関しては過去にBrandinら^{62~64)}がmordenite触媒を用いて検討

を行っており、以下のスキームに示すとおり、ルイス酸点上で活性化された酸素と気相のNOとの反応でNO₂を生成する機構を提唱している。

これに対し最近、Halaszら⁶⁵⁾はH-ZSM-5とLiでイオン交換したZSM-5の比較を行い、両者のルイス酸の量に変化はないがNO酸化活性が大きく異なることからNOの酸化反応にはブレンステッド酸点が関与していると報告している。

B酸かL酸いずれにせよ、ゼオライト酸点上でNO酸化反応が進行するが、これ以外の役割はまだ明確ではない。上述したように^{59, 60)}もNO₂とCH₄の反応への関与も考えられる。

6. 機能複合化による性能の向上

これまでいろいろな触媒が報告されてきたが、一種類の金属種を用いたのでは活性・選択性ともに充分な触媒はあまり報告例がない。従って、異種の金属の複合化が必要不可欠である。

近年、マツダからPt-Rh-Ir-Zeoliteがリーンバーンガソリンエンジン用の排ガス浄化触媒として実用化されている⁶⁶⁾。Pt, Rh, Irを複合する事で、これらの貴金属粒子のシンタリングが抑制され、NO吸着能が向上すること、また、ゼオライトは還元剤である炭化水素の吸着能が優れていることから、両機能の複合化により還元雰囲気下において高濃度のNOが反応場に存在し得るために、高いNO浄化活性が得られるとしている。

また、我々はIn/H-ZSM-5へのIrの添加による触媒性能の向上を報告した⁶⁷⁾。In/H-ZSM-5上での第1段階のNO酸化反応は水蒸気共存下では大きく阻害される。一方、第2段階のNO₂とCH₄との反応は比較的阻害を受けにくい。図6に示すように水蒸気存在下でもNOの酸化反応を促進するため、PtあるいはIrをIn/H-ZSM-5に添加するとNOの反応においても高い活性が得られることが明らかとなった。また最近では、これらの触媒は低濃度の

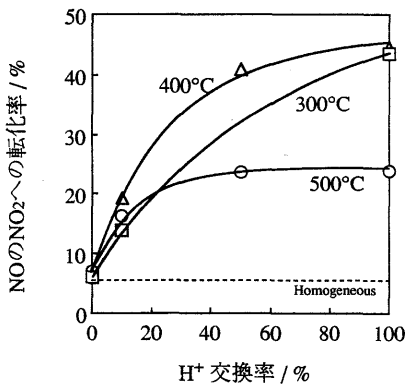


図4 H/Na-ZSM-5上でのNO酸化反応におけるプロトン交換率の影響

NO, 1000 ppm; O₂, 10%; 全流量, 100 cm³・min⁻¹; 触媒重量, 0.1g. ○, 500°C; △, 400°C; □, 300°C.

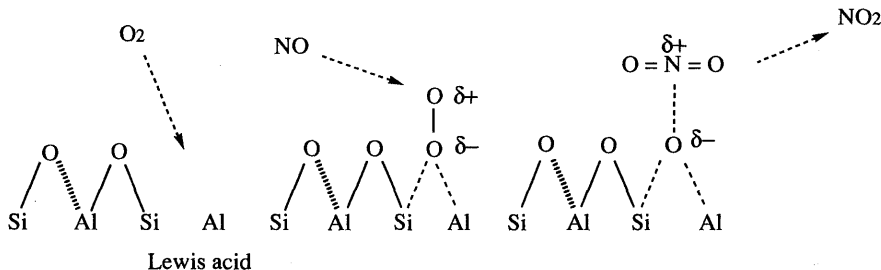


図5 H-mordenite上でのNO酸化反応機構⁶⁴⁾

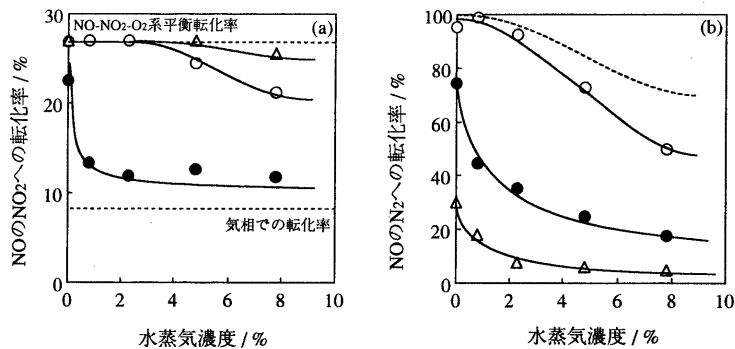


図6 In/H-ZSM-5 (●), Pt (1 wt%)/H-ZSM-5 (△), Pt (1 wt%)/In/H-ZSM-5 (○) 上での NO 酸化反応 (a) および CH₄ による NO 還元反応に対する共存水蒸気の影響 (b)

(a) NO, 1000 ppm; O₂, 10%.

(b) NO (or NO₂), 1000 ppm; CH₄, 1000 ppm; O₂, 10%.

全流量, 100 cm³・min⁻¹. 触媒重量, 0.25 g. 反応温度, 500 °C.

図(b)中の点線: In/H-ZSM-5 上での NO₂-CH₄-O₂-H₂O 反応の転化率.

NO_x の除去反応に有効であり, 特に Ir/In/H-ZSM-5 触媒が極めて高い触媒活性を示し, その効果は NO_x (特に NO₂) の強吸着特性と関連すると考えられる。

このような機能複合化による高活性化の例として, Ce/ZSM-5 への Mn₂O₃ の物理混合および²⁶⁾ Co-ZSM-5 への Pd の添加による活性の向上がある。Co/Pd-ZSM-5 も実排ガス条件における 100 ppm 程度の低濃度の NO_x の除去に有効であることが報告されており⁶⁸⁾, Ir/In/H-ZSM-5 と同様の複合効果が考えられる。

7. まとめ

炭化水素による NO_x の選択還元活性を示す触媒系が最近数多く見いだされ, ゼオライトを用いてリーンバーンエンジンでの実用化もできた。しかしディーゼルエンジンや, コージェネレーションシステムへの実用化に向けては, まだいくつかの課題が解決されねばならない。環境触媒は過酷な条件で使用されるがために高い性能が要求される。極低濃度の反応物質を選択的に反応させるには極めて巧妙に設計された触媒が要求されるであろうし, そのためには分子・原子レベルでの活性点や反応機構の解明も必要である。複数の触媒性能の複合化や, 光や電気などの物理的機能との複合化も有効となりうるであろう。ゼオライトはこのような観点から有効な触媒材料であると考えられる。

本稿作成にあたり, 協力して頂いた大学院修士課

程岡崎尚彦君に感謝致します。

参考文献

- 1) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1272.
- 2) 岩本正和, ゼオライト, **7**, 9 (1990).
- 3) M. Shelef, *Chem. Rev.*, **95**, 209 (1995).
- 4) 岩本, 八尋, 由宇, 春藤, 水野, 触媒, **32**, 430 (1990).
- 5) 難波, 丹羽, 触媒, **36**, 289 (1994).
- 6) 新山浩雄, 安田弘之, 御園生 誠, *PETROTECH*, **16**, 502 (1993).
- 7) E. Kikuchi, K. Yogo, S. Tanaka, and M. Abe, *Chem. Lett.*, **1991**, 1063.
- 8) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.*, **64**, L1 (1990).
- 9) Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, and T. Ito, *Catal. Lett.*, **6**, 239 (1990).
- 10) K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki, and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **1992**, 1025.
- 11) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **1993**, 229.
- 12) S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, **70**, L1 (1991).
- 13) H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1992**, 2235.
- 14) M. Misono, K. Kondo, *Chem. Lett.*, **1991**, 1001.
- 15) 菊地英一, 余語克則, 触媒, **35**, 530 (1993).
- 16) T. Ishihara, M. Kagawa, F. Hadama, Y. Takita, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1493 (1994).
- 17) S. Iwamoto, S. Kon, S. Yoshida, T. Inui, in "Proceedings, International Forum on Environmental Catalysis '95", Japan, P-56 (1995).
- 18) 渡辺克哉, 功力竜介, 瀬川幸一, 第8回ゼオライト研究発表会, C8(1992).
- 19) Y. Li, J. Battavio, J. N. Armor, *Catal. Lett.*, **142**,

- 561 (1993).
- 20) Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, **150**, 376 (1994).
- 21) Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, **150**, 388 (1994).
- 22) 田畑 健, 瀬瀬三佳子, 大塚浩文, 岡田 治, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi, 第76回触媒討論会(A), 4B17(1995).
- 23) Y. Nishizaka, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1993**, 1295.
- 24) 高橋 容, 山関憲一, 内田 洋, 第67回日本化学会春期年会, 1L629(1994).
- 25) 鈴木真希, 丹羽 幹, 第76回触媒討論会(A), 4B28(1995).
- 26) 横山, 御園生, 触媒, **36**, 163 (1994).
- 27) 水野, 岡崎, 射水, 多田, 日化第63春講演予稿集1, 1F539(1992).
- 28) A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, M. Nakamura, and H. Ohuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 247.
- 29) Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, and K. Yoshida, *Catal. Lett.*, **11**, 177 (1991).
- 30) M. Iwamoto, H. Yahiro, and N. Mizuno, Proc. 9th Int. Zeolite Conf., p. 397, Montreal (1992).
- 31) M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, and T. Ito, *Catal. Lett.*, **15**, 297 (1992).
- 32) 八尋, 由宇, 武田, 水野, 岩本, 触媒, **35**, 130(1993).
- 33) K. Yogo, E. Kikuchi, T. Ono, M. Ogura, ACS Symposium Series **587**, "Reduction of Nitrogen Oxide Emissions" Chapter 10, p. 123-131, ed. U. S. Ozkan, S. K. Agarwal, G. Marcelin, ACS, (1995).
- 34) 横山, 安田, 御園生, 触媒, **35**, 122 (1993).
- 35) 余語, 井原, 梅野, 寺崎, 渡辺, 菊地, 触媒, **35**, 126 (1993).
- 36) T. Inui, S. Iwamoto, S. Kojo, and T. Yoshida, *Catal. Lett.*, **13**, 87 (1992).
- 37) R. Burch, S. Scire, *Appl. Catal. B*, **3**, 295 (1994).
- 38) R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker, *Appl. Catal. B*, **4**, 65 (1994).
- 39) A. D. Cowan, R. Dumpelmann, N. W. Cant, *J. Catal.*, **151**, 356 (1995).
- 40) R. Dumpelmann, N. W. Cant, D. L. Primm, *Appl. Catal. B*, **6**, L291 (1995).
- 41) I. C. Hwang, D. H. Kim, S. I. Woo, Proceedings of the 5th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Korea, 65 (1995).
- 42) B. K. Cho, *J. Catal.*, **155**, 184 (1995).
- 43) J. O. Petunchi, W. K. Hall, *Appl. Catal. B*, **2**, L17 (1993).
- 44) J. L. d'Itri, M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, **2**, L7 (1993).
- 45) G. P. Ansell, A. F. Diwell, S. E. Golunski, J. W. Hayes, R. R. Rajaram, T. J. Truex, A. P. Waker, *Appl. Catal. B*, **2**, 81 (1993).
- 46) Y. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **9**, 91 (1991).
- 47) Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, K. Yoshida, *Appl. Catal. B*, **2**, 147 (1993).
- 48) B. K. Cho, *J. Catal.*, **142**, 418 (1993).
- 49) M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
- 50) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and T. Yoshinari, *Appl. Catal. A*, **88**, L1 (1992).
- 51) Y. Li, and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **1**, L31 (1992).
- 52) Y. Li, and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **2**, 239 (1993).
- 53) K. Yogo, E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, "Zeolites and related microporous materials: State of the art 1994", p. 1547, Elsevier (1994).
- 54) 余語克則, 寺崎郁恵, 後藤康仁, 菊地英一, 第10回ゼオライト研究発表会, B12(1994).
- 55) 横田幸治, 木村希夫, 土井晴夫, 関沢和彦, 第61回日本化学会春期年会, 3H204(1991).
- 56) E. Broclawic, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrivel, A. Miyamoto, *Shokubai (Catalyst)*, **37**, 171 (1995).
- 57) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Catal. Lett.*, **25**, 393 (1994).
- 58) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Appl. Catal. B*, **6**, 225 (1995).
- 59) Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, **145**, 1 (1994).
- 60) Y. Nishizaka, M. Misono, **1994**, 2237.
- 61) K. Yogo, M. Umeno, H. Watanabe, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **19**, 131 (1993).
- 62) C. U. I. Odenbrand, L. A. H. Andersson, J. G. M. Brandin, S. Jaras, *Catal. Today*, **4**, 155 (1989).
- 63) L. A. H. Andersson, J. G. M. Brandin, C. U. I. Odenbrand, *Catal. Today*, **4**, 173 (1989).
- 64) J. G. M. Brandin, L. A. H. Andersson, C. U. I. Odenbrand, *Catal. Today*, **4**, 187 (1989).
- 65) I. Halasz, A. Brenner, K. Y. S. Ng, *Catal Lett.*, **34**, 151 (1995).
- 66) A. Takami, T. Takemoto, H. Iwakuni, M. Shigetsu, K. Komatsu, in "Proceedings, International Forum on Environmental Catalysis '95", Japan, O-08 (1995).
- 67) E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiromoto, K. Yogo, *Catal. Today*, in press.
- 68) 小林 涉, 河合良昭, 中野雅雄, 関沢和彦, 棚沢 聡, 芳賀研一, 瀬尾智之, 第74回触媒討論会(A), 4A04 (1994).

Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons
on Zeolite Catalysts

Katsunori YOGO* and Eiichi KIKUCHI

*Advanced Research Center for Science and Engineering,
Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169

The reduction of nitrogen oxides (NO_x) to molecular nitrogen is an important task for environmental chemistry. Recently, selective catalytic reduction (SCR) of NO by hydrocarbons in oxygen-rich atmosphere has attracted considerable attention as a new type of reaction alternative for traditional NH_3 -SCR process. This reaction was reported to proceed on various cation-exchanged zeolites, metallosilicates, Al_2O_3 , and SiO_2 - Al_2O_3 , when hydrocarbons were used as reductant. These studies showed that oxygen was a necessary component for this reaction system. The recent progress of the zeolite catalysts for selective reduction of NO by hydrocarbons were reviewed.

Key words: Selective reduction, Nitrogen oxides, Zeolite, Hydrocarbons.