

ゼオライト系触媒でのNO直接分解反応の理論的研究

¹東大院工○石田宗一郎¹, 山下晃一¹, 牛山浩¹

Theoretical study of direct decomposition of NO with zeolite catalyst

○Soichiro Ishida¹, Koichi Yamashita¹, Hiroshi Ushiyama¹¹Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Currently, NO_x reduction catalysts have been vigorously examined; three way catalyst is expensive due to its containing rare metals and selective catalytic reduction need urea as reductant. Zeolite catalysts are expected to have the catalytic activity of NO direct decomposition and to be applied to automotive catalysts, because of their low cost and unnecessary of reductants. Whether the activation sites of NO decomposition on Fe-zeolites are mononuclear sites or binuclear sites is still discussed. In our prior investigation, an assumed reaction mechanism with mononuclear site shows different rate-determining step from experimental results'. In this research a reaction mechanism with binuclear site is considered. To moderate the reaction in zeolite pore, the QM/MM method is used for the cluster models. Some adsorption structures have been found. We will discuss the reaction mechanism in detail.

【序】

現在自動車の窒素酸化物還元触媒としては主に三元触媒、NO_x 吸蔵還元触媒、尿素 SCR 触媒の三種類の触媒が用いられている。これらに代わる窒素酸化物還元法として、レアメタルを使わず、高酸素濃度下でも作用するNO直接還元法が期待されている。NO直接還元法は一酸化窒素を窒素と酸素に転換する方法であり、NO直接還元触媒としては白金やイリジウム等の貴金属や図1の様にCu-ゼオライトで活性が報告されている[1]。Cu-ゼオライトはNO直接還元反応の活性が報告されているが、水蒸気に弱いため自動車の窒素酸化物還元触媒としては使えない。一方N₂O分解反応の活性は報告されているFe-ゼオライトは水蒸気に強いのでNO直接還元触媒として期待されている。

当研究室の研究では一核でのN-downでのNO直接還元反応をCu-ゼオライトと2価のFe-ゼオライトと比較しており、Fe-ゼオライトの活性が低い理由はNOの吸着が非常に強く次の反応に移れないためと示唆している。また、3価のFe-ゼオライトはNOと吸着しないため、2.5価のFe-ゼオライトのモデルを製作し計算した所吸着が弱

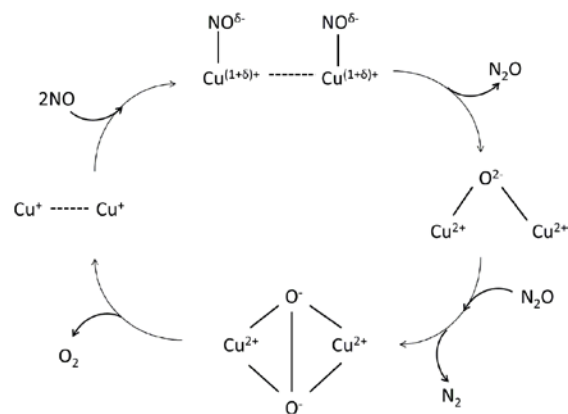


Fig. 1. The Catalytic Cycle of Cu-Zeolite. [1]

くなり、Fe 周辺の環境を変えることで NO 直接還元触媒としての活性が高くなる可能性が示唆された[2]。一核の Fe^{2+} サイトでの反応を速度論の観点も含めて研究した所、吸着した NO 2つが N_2O に組み変わる際の活性化エネルギーが一番大きくなり、実験で示唆される律速段階の O_2 脱離反応と異なるため、他の反応機構の存在が示唆された[3]。

【方法 (実験・理論)】

ZSM-5 ゼオライトの細孔中の二核の Fe^{2+} サイトでの NO 直接分解反応の反応機構を仮定し、その解明を目的とした。二核の反応サイトによる反応機構は Sajith[4]らの銅ゼオライトでの研究を参考にする。

ZSM-5 ゼオライトの細孔を切り取ったクラスターをモデルとする。置換する Al の数と位置、モデルのスピン核運動量は Mehmet[5]が Fe ゼオライトへの NO、CO の吸着を研究した際のモデルを参考にした。

モデルが大きく計算コストが高いため、量子力学(QM)レベルの計算精度と分子動力学(MM)レベルの計算を組み合わせる QM/MM 法を用いた。反応する N 及び O、反応サイトである Fe、Fe が載っている五員環 2つは DFT 法(汎関数:B3LYP、基底関数 6-31G(d,p))で、その他は UFF で計算した。

【結果・考察】

詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] 岩本正和, 八尋秀典, 由宇喜裕, 春藤聖二, 水野哲孝, 触媒, **32**, 430-433(1990).
- [2] 水上範貴, 東京大学修士論文(2015).
- [3] 石田宗一郎, 東京大学卒業論文(2016).
- [4] P. K. Sajith, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, *ACS Catal.* **4**, 2075-2085, (2014).
- [5] Mehmet Ferdi Fellah, *J.Phys.Chem.* **115**, 1940-1951, (2011).

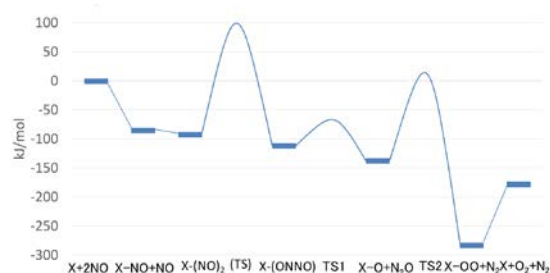


Fig. 2. The Energy Diagram of NO Decomposition on Single Fe^{2+} Site.[3]

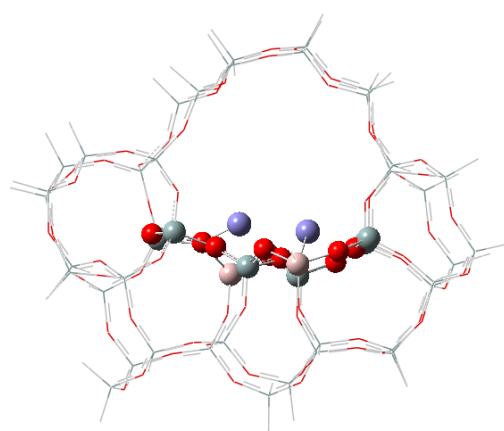


Fig. 3. The Model of Fe-Zeolite.