

ゾルゲル法による $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の調製と 炭化水素を還元剤とする NO 選択還元反応

羽田政明・小澤正邦

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Preparation of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Oxide by Sol-gel Method and Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons

Masaaki Haneda, Masakuni Ozawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Abstract

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel method ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(S)}$) exhibited excellent activity for the selective reduction of NO with propene, compared with Al_2O_3 , Ga_2O_3 and impregnated $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{(I)}$). X-ray diffraction (XRD) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(S)}$ revealed that a composite oxide in the form of $[\text{Ga}_x\text{Al}_{(1-x)}]_2\text{O}_3$ ($x < 1$) is uniformly formed by substitution of Ga^{3+} for Al^{3+} in the Al_2O_3 lattice. New reaction sites created by a synergistic effect between Ga and Al ions (represented by "Ga-Al sites") in a composite oxide $[\text{Ga}_x\text{Al}_{(1-x)}]_2\text{O}_3$ ($x < 1$) would be proposed to participate as catalytically active sites for NO reduction by propene. On the basis of the experimental results of kinetic studies, *in situ* diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and GC-MS analysis of minor by-products, the following reaction mechanism has been proposed; NO_x (NO_2^- and/or NO_3^-) species formed by $\text{NO} + \text{O}_2$ reaction on the catalyst surface reacts with C_3H_6 -derived species (probably, allyl species), leading to the formation of -CN and -NCO species via organic nitro compounds (R-NO_2). The -NCO species is hydrolyzed to compounds including amino groups (amines) with traces of water, and then amines react with NO_x adspecies and/or NO_2 to produce N_2 .

1. はじめに

燃料を燃焼することによってエネルギーや熱を取り出す種々のエンジンや燃焼装置からは、多くの大気汚染物質が発生する。これらの汚染物質のうち、炭化水素、一酸化炭素、粒子状物質などは燃料の不完全燃焼によって発生する還元性物質であり、完全燃焼によって基本的には低減が可能である。また、硫黄酸化物は燃料中の硫黄分が原因であるため、燃料の脱硫によって発生を抑えることができる。これに対して窒素酸化物 (NO_x) は、その発生の主原因がいわゆる thermal NO_x であるため、燃料の種類に関わらず燃焼装置に空気を供給する以上は必ず発生する可能性がある。さらに thermal NO_x が発生する窒素と酸素の反応は高温ほど進行するため、エンジンや燃焼器の効率を高くするほど多く発生するというジレンマを抱えている。燃料改質や燃焼改善で NO_x を低減することは非常に難しいことから、 NO_x の低減は現在の環境問題の中でも最重要な技術課題となっている。

NO_x を低減する方法としては排気ガス中に存在する NO_x を除去する技術がとくに重要である。これまでに触媒を用いる NO_x 除去技術が盛んに研究されてきており、ガソリン自動車においては三元触媒法が、ボイラーなどの大型固定発生源にはアンモニア選択還元法がすでに実用化されている。一方、近年主要な NO_x 排出源として問題視されているディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンの排気ガスは高濃度の酸素を含んでおり、三元触媒法が適用できない。酸化性物質である NO_x は還元反応により無害な窒素に転化されるため、高濃度 (10 ~ 15%) 酸素共存下で低濃度 (~ 1000ppm) の NO_x と選択的に反応できる還元剤の存在が必要不可欠である。アンモニアは NO_x を選択的に還元できる還元剤の代表例であるが、毒性ガスであることから自動車や小型エンジンに適用することは困難である。この点に関して、無毒で、分解してアンモニアを発生する尿素を還元剤とする選択還元法が、一部の固定発生源やディーゼル自動車で

実用化されている。しかし尿素供給インフラの構築、負荷変動への追従性、アンモニアリーク、コストなど、多くの技術的課題が残されている。したがって、実用化が期待できる最も理想的な NO_x 除去方法として、外部供給の必要がない燃料由来の還元剤を使用し、かつ高い耐久性を有する革新的な NO_x 除去触媒技術の開発が望まれている。

燃料由来の還元剤としては、炭化水素や CO、水素などが考えられるが、中でも炭化水素は排ガス中に含まれることや燃料を還元剤に使用できることから、炭化水素を還元剤とする NO 選択還元法は最も実用化に適した方法である。本反応は、1990 年に Held ら¹⁾ や Iwamoto ら²⁾ によって Cu-ZSM-5 が活性を示すことが最初に学術的に報告された比較的新しい反応系である。当初は Cu-ZSM-5 に特異の反応と考えられていたが、その後、Hamada ら^{3),4)} によってアルミナや H-ZSM-5 などの固体酸塩基を有する酸化物触媒でも反応が進行することが報告され、世界中の研究機関で精力的に研究が実施された。特にアルミナをベースとする触媒改良に関しては様々な添加元素が検討され、活性向上効果の高い添加元素として Co、Pt、Pd、Cu、Ag、Au などの 9 族～11 族の遷移金属元素や Ga、In、Sn などの 13 族、14 族の典型金属元素が報告されている⁵⁾⁻¹³⁾。Fig.1 にはこれまでに報告された触媒の活性をまとめるが¹⁴⁾、反応条件の違いは一切考慮しておらず、最大活性を与える温度に対する NO_x 最大転化率をプロットしたものである。図にはアルミナ系触媒に加えてゼオライト系の触媒の結果もまとめられているが、大きく貴金属系、ゼオライト系、酸化物系に分けることができる。貴金属系触媒が最も低温で還元活性を示すが、還元率はあまり高くない。ゼオライト系触媒は中程度の温度域で比較的高い活性を示す。酸化物系

触媒は最も高い温度域で活性を示し、活性はゼオライト系触媒と同程度である。このように非常に多くの触媒が報告されているが、1993 年に Miyadera ら^{9),15)} によって報告されたアルミナに Ag を担持した Ag/Al₂O₃ が、現在でもなお最も高活性な触媒として盛んに研究されている¹⁶⁾⁻²⁰⁾。

触媒性能を考える場合、NO 転化率はもちろんのこと、NO と還元剤の反応選択性が重要な因子の一つである。アルミナに添加することで NO 転化率を向上する金属成分は多数報告されているが、反応選択性も向上する金属成分はあまり多くはない。その中で Al と同族の元素である Ga を添加した Ga₂O₃/Al₂O₃ 触媒は、メタンを還元剤とする NO 選択還元反応において高い NO 転化率、高い反応選択性を示すことが報告されている^{21),22)}。アルミナに対して 30wt% まで酸化ガリウム (Ga₂O₃) を担持すると monolayer で分散することが Shimizu ら^{21),22)} によって報告されたが、活性点構造や反応機構に関しては明らかにされていない。

著者らはこれまでに TiO₂-ZrO₂ などの複合酸化物系触媒を中心に研究を実施し^{23),24)}、金属成分同士の均一な混合が高い NO 選択還元活性発現に重要であることを明らかにした。そこで金属成分の均一な複合化が可能で、複数の活性点の相乗効果の発現が期待できるゾルゲル法に着目し、Ga₂O₃-Al₂O₃ 複合酸化物触媒を調製した。その結果、ゾルゲル法で調製することにより Ga と Al の均一な固溶体が形成されること²⁵⁾⁻²⁸⁾、ゾルゲル法で調製した Ga₂O₃-Al₂O₃ 複合酸化物触媒が含浸法で調製した触媒と比較して高い NO 選択還元活性を示すこと²⁵⁾⁻²⁸⁾、さらに触媒毒となる硫黄酸化物 (SO₂) が共存する条件でも性能劣化のない高い耐久性を示す触媒であることを明らかにした^{25),29)}。本稿では、著者らが見出したゾルゲル法で

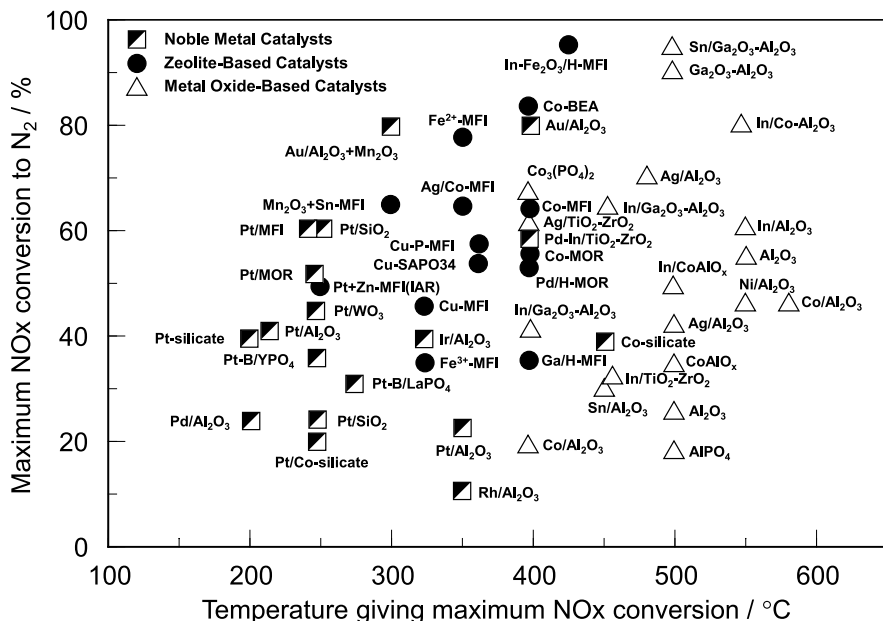


Fig. 1 Comparison of activity of various catalysts reported so far for the selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons.¹⁴⁾

調製した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物触媒の特異な NO 選択還元活性に関する研究の成果をまとめるとともに、*in situ* FT-IR による反応吸着種の動的挙動の観察や GC-MS による微量副生成物の分析に基づいた反応解析手法と提案された反応機構についても紹介する^{28),30),31)}。

2. $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の調製²⁵⁾⁻²⁸⁾

2.1 触媒調製

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ は含浸法およびゾルゲル法の二種類の方法で調製した。含浸法触媒は、アルミニウムイソプロポキシド (AIP) を熱水で加水分解し、空气中 600℃ で 5 時間焼成して調製した Al_2O_3 粉末に所定濃度の硝酸ガリウム水溶液を浸漬し、乾燥・空气中 600℃ で 5 時間焼成して調製した。 Ga_2O_3 担持率は 30wt% とした。ゾルゲル法触媒は、熱水で AIP を加水分解し、硝酸ガリウム/エチレングリコール溶液を加え、数時間熟成して得られたゾルを乾燥・空气中 600℃ で 5 時間焼成して調製した。 Ga_2O_3 担持率は 5 ~ 70wt% とした。また Ga_2O_3 は、硝酸ガリウム水溶液に尿素を混合し、90℃ での攪拌により生成した沈殿を乾燥・空气中 600℃ で 5 時間焼成して調製した。含浸法およびゾルゲル法により調製した触媒はそれぞれ $\text{Ga}_2\text{O}_3(y)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(y)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ と表記した。ここで “y” は Ga_2O_3 担持率 (wt%) を示す。

2.2 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒のキャラクタリゼーション

細孔分布測定装置 (BELSORP 28SA) を用いて窒素の吸着等温線を測定し、D-H (Dollimore-Heal) 法により細孔分布曲線を、BET 法により比表面積を算出した。触媒の結晶構造の同定は粉末 X 線回折装置 (XRD: X-ray diffraction, Mac Science M18XHF²², X 線源: Cu $K\alpha$, 測定条件: 40kV, 40mA) を用いて行った。また EXAFS 測定装置 (Rigakudenki, R-EXAFS2000, X 線源: Mo (単色光化に Ge(220) 単結晶を使用)、測定条件: 20kV, 100-300mA) を用いて Ga イオンの局所構造を測定した。SEM (Hitachi S-5000, 加速電圧: 15kV) および TEM (JEOL JEM-2000FX, 加速電圧: 200kV) により触媒粒子の形状観察を行った。XPS 分光分析装置 (VG Scientific ESCA-5500, X 線源: Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6\text{eV}$), 測定条件: 15kV, 20mA) を用いて触媒表面の Ga ($\text{Ga}2p$) と Al ($\text{Al}2p$) の化学状態を測定した。結合エネルギーはサンプル中に不純物として存在する炭素の結合エネルギー ($\text{C}1s$: 284.6eV) を用いて補正した。

2.3 含浸法調製触媒とゾルゲル法調製触媒の比較

Fig.2 に Al_2O_3 と含浸法およびゾルゲル法で調製した Ga_2O_3 担持率 30wt% の $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の細孔分布曲線を示す。Table 1 には各サンプルの BET 比表面積、平均細孔半径、細孔容積をまとめる。Table 1 から明らかなように、含浸法で調製した $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ の BET 比表

Table 1 BET surface area, mean pore radius and pore volume of Al_2O_3 , $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$, $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ and Ga_2O_3 .

Catalyst	BET surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Mean pore size / nm	Pore volume / $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$
Al_2O_3	205	2.3	0.25
$\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$	140	2.7	0.21
$\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	188	9.6	0.87
Ga_2O_3	16	4.2	0.06

面積は Al_2O_3 よりも小さい。これは、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ の平均細孔半径が Al_2O_3 と比較して大きくなっており (Fig.2(b))、また細孔容積も小さくなっていることから、 Al_2O_3 への Ga_2O_3 に担持による Al_2O_3 の細孔が閉塞されたためと考えられる。一方、ゾルゲル法で調製した $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ は Al_2O_3 と同程度の比較的高い BET 比表面積を有しており、さらに細孔分布曲線において明確なピークを示さない特異な細孔構造を持っていることがわかった (Fig.2(c))。

このような細孔構造の違いは粒子形状の違いに起因することが考えられることから、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ の SEM および TEM 観察を行った。Fig.3(a) に $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ の SEM 像を示すが、

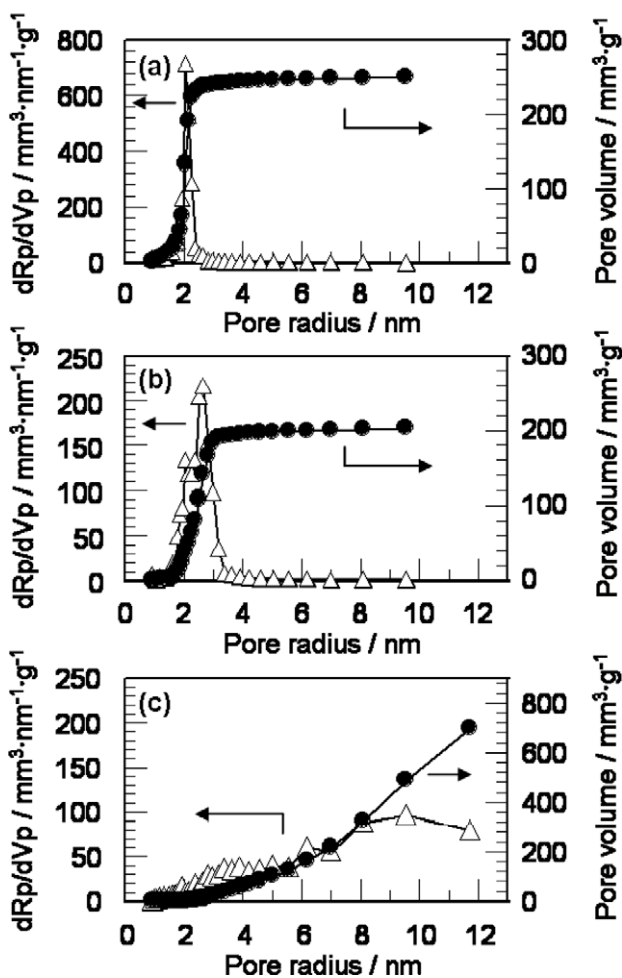


Fig. 2 Pore size distribution of (a) Al_2O_3 , (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ and (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$.

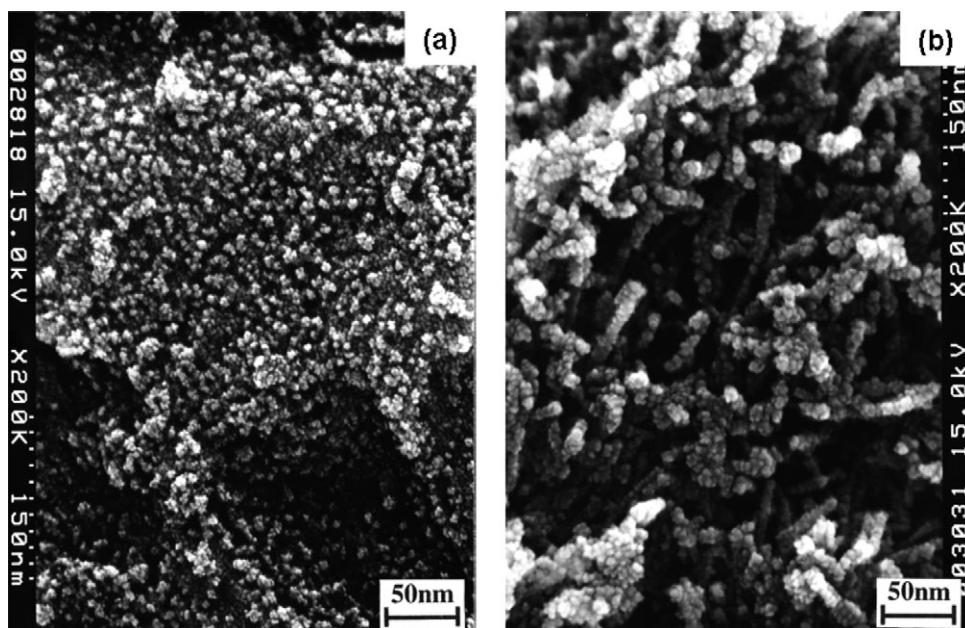


Fig. 3 SEM photographs of (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ and (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$.

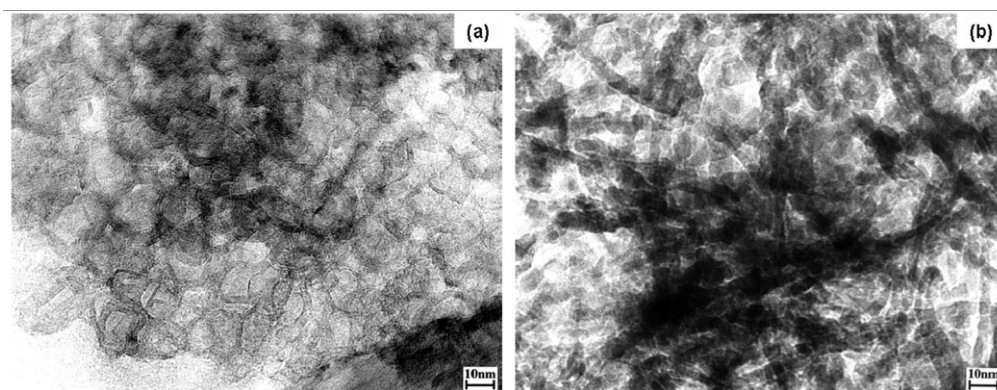


Fig. 4 TEM photographs of (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ and (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$.

Al_2O_3 と考えられる大きな粒子の表面に 10nm 程度の粒子が分散担持されている様子がわかる。さらに Fig.4(a) に示した TEM 像からも明らかなように、大きさが不均一な粒子が表面に一樣に分散している様子が観察された。観察された粒子の格子間隔は約 0.25nm と見積もられ、これは $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3(113)$ に帰属することができ、 Al_2O_3 の表面に Ga_2O_3 粒子が担持されていることが明らかとなった。一方、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ の粒子構造は、Fig.3(b) および Fig.4(b) から明らかなように $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ とは全く異なっており、繊維状粒子から構成されていることがわかった。細孔分布曲線において明確なピークを示さなかった原因として、このような繊維状粒子間の空隙が細孔として作用しているためと推察される。

次に調製した触媒の結晶構造を解析するために XRD 測定を行った。Fig.5 に調製した各サンプルの XRD パターンを示す。 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の XRD パターンとの比較から明らかなように、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ は $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に帰属される回折ピークが認められ (Fig.5(b))、 Ga_2O_3 と Al_2O_3 が別々の相で存在しているこ

とがわかった。これは上述した TEM 観察から得られた結果と一致している。一方、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とよく似た XRD パターンを示したが、詳細に比較すると、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$ 、 (440) に帰属される $2\theta = 45.5^\circ$ 、 66.5° のピークが低角度側にシフトしていることがわかった (Fig.5(c))。 Ga^{3+} のイオン半径 (0.062nm) は Al^{3+} のイオン半径 (0.051nm) よりも大きいことから、この結果は Ga^{3+} イオンが Al_2O_3 中に固溶していることを示唆しており、ゾルゲル法の特徴³²⁾であるゲル化の過程での Ga - O - Al 結合の生成によるものと考えられる。

2.4 ゾルゲル法調製触媒の構造解析

ゾルゲル法で調製した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ では固溶体の生成が示唆されたことから、その構造をより詳細に解析するために、 Ga_2O_3 担持率の異なるサンプルを調製し、細孔分布測定および XRD 測定を行った。Table 2 には Ga_2O_3 担持率を 5 ~ 70wt% まで変えた $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ の BET 比表面積、平均細孔半径、細孔容積をまとめる。BET 比表面積は Ga_2O_3 担持率が最も少ない 5wt% で最も

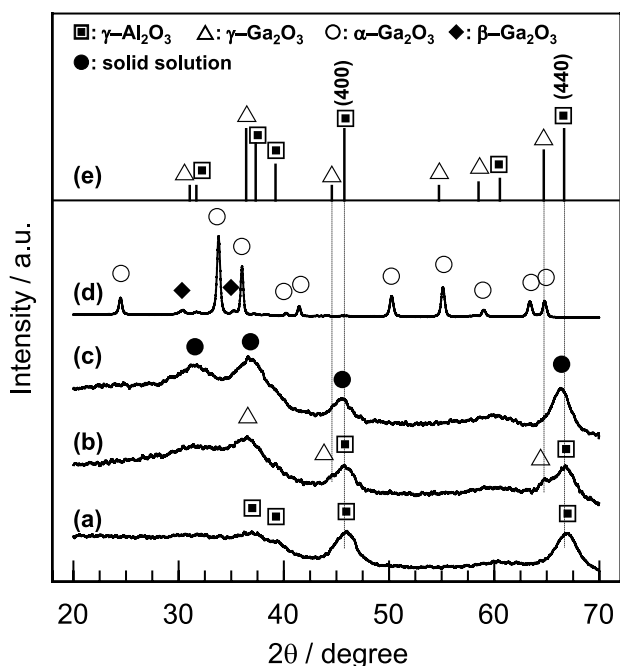


Fig. 5 XRD patterns of (a) Al_2O_3 , (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$, (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})$, (d) Ga_2O_3 and (e) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ from JCPDS data as reference (No. 10-425 and No. 10-426, respectively).

Table 2 BET surface area, mean pore radius and pore volume of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ with different Ga_2O_3 content.

Catalyst	Ga_2O_3 content / mol%	BET surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Mean pore size / nm	Pore volume / $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$
Al_2O_3	0	205	4.1	0.25
$\text{Ga}_2\text{O}_3(5)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	2.8	236	4.2	0.58
$\text{Ga}_2\text{O}_3(10)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	5.7	194	6.2	0.62
$\text{Ga}_2\text{O}_3(20)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	12	186	9.6	0.87
$\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	18.9	188	9.6	0.87
$\text{Ga}_2\text{O}_3(40)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	26.6	181	15.2	1.09
$\text{Ga}_2\text{O}_3(50)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	35.2	154	n.d.	0.77
$\text{Ga}_2\text{O}_3(60)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	44.9	129	n.d.	0.7
$\text{Ga}_2\text{O}_3(70)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	55.9	115	n.d.	0.54
Ga_2O_3	100	16	8.1	0.06

高くなり、 Ga_2O_3 担持率とともに単調に低下した。平均細孔半径は Ga_2O_3 担持率とともに大きくなり、 Ga_2O_3 担持率 50wt% 以上では細孔分布曲線において明確なピークは得られなかった。また細孔容積は Ga_2O_3 担持率が 40wt% のサンプルで最大値が得られた。

Fig.6 に Ga_2O_3 担持率が 10、30、50、70wt% の $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ の XRD パターンを示す。図から明らかなように $2\theta = 45.5^\circ$ 、 66.5° のピークは Ga_2O_3 担持率とともに徐々に低角度側にシフトすることがわかった。そこで $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(440)$ ($2\theta = 66.5^\circ$) のピーク位置から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子定数を算出し、Fig.7 に Ga_2O_3 担持率 (mol%) に対する変化をプロットした。格子定数は Ga_2O_3 担持率が 27mol% 付近 (40wt%) までは直線的に変化しており、比較的均一な Ga_2O_3 と Al_2O_3 の固溶体が形成していることが考えられる。

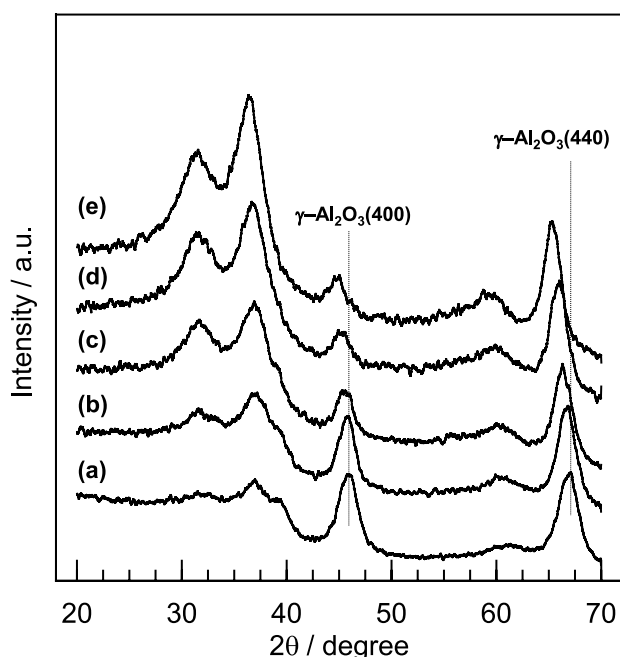


Fig. 6 XRD patterns of (a) Al_2O_3 , (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3(10)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$, (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$, (d) $\text{Ga}_2\text{O}_3(50)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ and (e) $\text{Ga}_2\text{O}_3(70)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$.

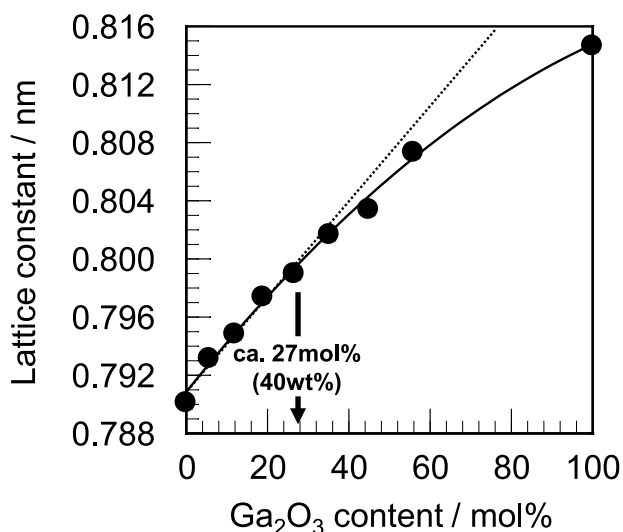


Fig. 7 Change in the lattice constant of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ with Ga_2O_3 content.

次に Ga イオンの局所構造を調べるために EXAFS スペクトルを測定した。Fig.8 には $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ と比較のため測定した Ga_2O_3 のフーリエ変換スペクトルを示す。 Ga_2O_3 では第一近接の Ga-O ピークと比較して、第2近接の Ga-Ga ピークが強い (Fig.8(a))。一方、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ では Ga_2O_3 担持率に関係なく、第2近接ピークの強度は弱く、また Ga_2O_3 のピークと比較して僅かにシフトしており (Fig.8(b)-(d))、XRD の結果と一致して Ga_2O_3 としては存在していないことが考えられる。Shimizu ら³³⁾ の報告によると $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ で観察された第2近接ピークは Ga-Al によるものと推察される。

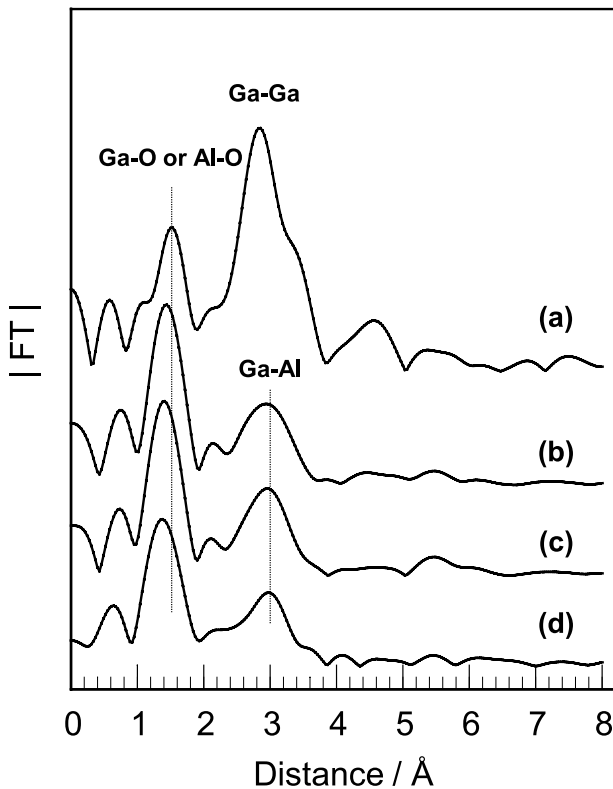


Fig. 8 Fourier transform of EXAFS spectra of (a) Ga₂O₃, (b) Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S), (c) Ga₂O₃(50)-Al₂O₃(S) and (d) Ga₂O₃(70)-Al₂O₃(S).

Hill ら³⁴⁾によって報告された Ga₂O₃-Al₂O₃ の状態図によると、Ga₂O₃ 含有量が 5 ~ 60mol% の領域で 600℃ では GaAlO₃ が安定に存在する。しかし XRD 測定の結果、GaAlO₃ に帰属されるピークは認められなかった。XRD および EXAFS の結果を考えると、[Ga_xAl_(1-x)]₂O₃ (x < 1) で表される単一組成の固溶体が形成しているものと推察される。

3. Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒上での炭化水素による NO 選択還元反応²⁵⁾⁻²⁸⁾

3.1 触媒活性の測定方法

NO 選択還元反応に対する触媒の活性評価は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒 (0.2g) は 600℃ で 1 時間、ヘリウム中で前処理を行った後、模擬排ガスとして、所定濃度の NO、プロピレン (C₃H₆)、酸素、硫酸化物 (SO₂)、水蒸気を含むヘリウム希釈の混合ガスを 66cm³ · min⁻¹ で流通下、600℃ から 250℃ まで 50℃ 間隔で反応温度を変化させて、各温度にて定常状態活性を測定した。各反応温度において、化学発光式 NO_x 分析計 (島津製作所、NOA-7000) により反応が定常状態に達したことを確認後、反応ガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-8A) で定量を行った。反応ガスの定量は N₂、CO (カラム: モレキュラーシーブ 5A) および CO₂、N₂O、C₃H₆ (カラム: Porapak Q) について行い、NO 還元活性は N₂ および N₂O の生成量、また C₃H₆ 酸化活性は CO₂ 生成量より求めた。なお本実験では N₂O への転化率は 1% 以下であった。

3.2 含浸法調製触媒とゾルゲル法調製触媒の比較

プロピレンによる NO 選択還元反応における水蒸気非共存下 (H₂O=0%) での Al₂O₃、Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I)、Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) および Ga₂O₃ の触媒活性を Fig.9 に示す。含浸法で調製した Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I) は Al₂O₃、Ga₂O₃ よりも高い活性を示し、Al₂O₃ に Ga₂O₃ を担持することにより高い活性が得られることがわかった。ただし、この場合の活性な温度域は変化していない。一方、ゾルゲル法で調製した Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) は含浸法で調製した触媒よりもかなり高い NO 還元活性を示し、活性を示す温度域も低下することがわかった。Fig.10 には水蒸気共存下 (H₂O=9.1%) での触媒活性をまとめる。

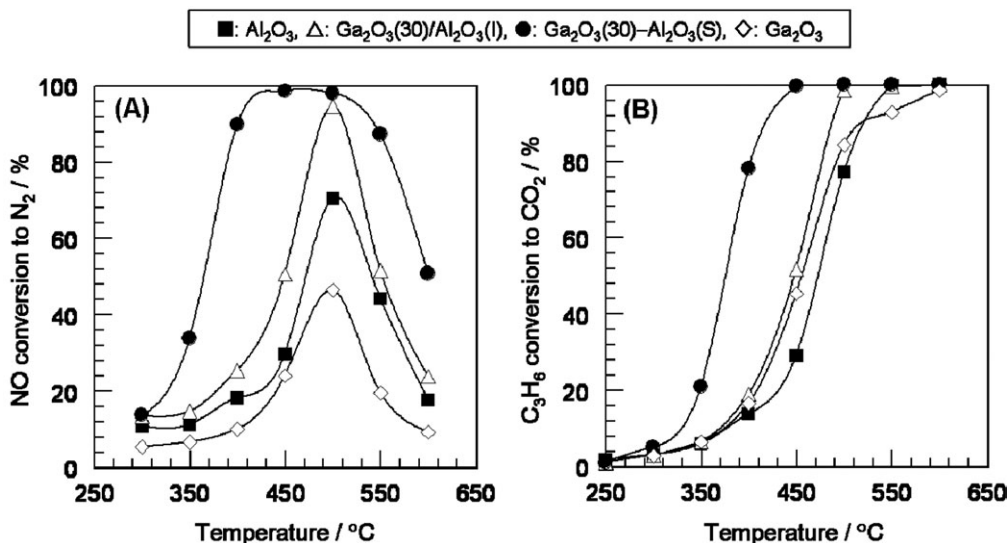


Fig. 9 Catalytic activity of Al₂O₃, Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I), Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) and Ga₂O₃ for the selective reduction of NO with C₃H₆ in the absence of H₂O. Conditions: NO=900ppm, C₃H₆=900ppm, O₂=10%, H₂O=0%, W/F=0.18 g·s·cm⁻³.

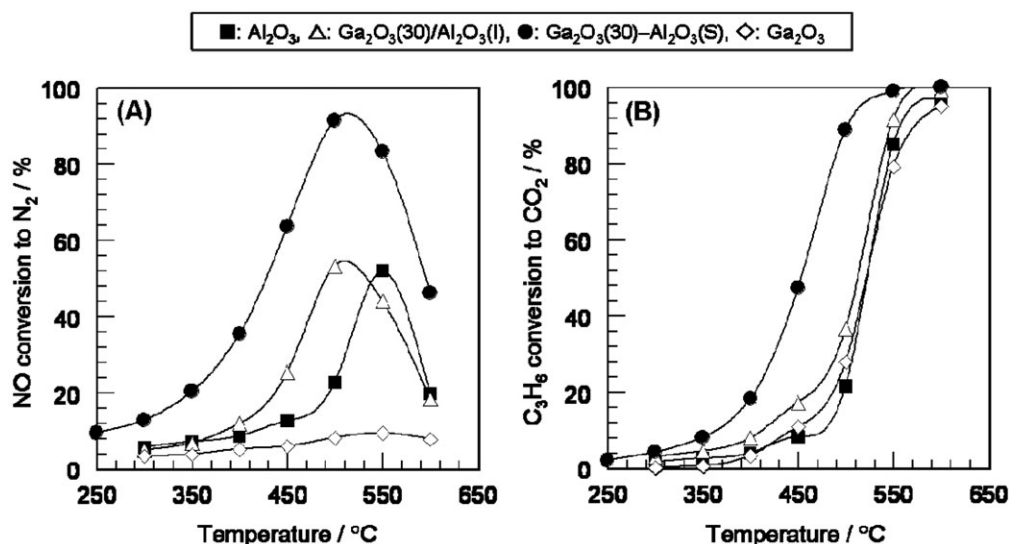


Fig. 10 Catalytic activity of Al₂O₃, Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I), Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) and Ga₂O₃ for the selective reduction of NO with C₃H₆ in the presence of H₂O. Conditions: NO=900ppm, C₃H₆=900ppm, O₂=10%, H₂O=9.1%, W/F=0.18 g·s·cm⁻³.

Fig.9 との比較から明らかなように、反応ガスに水蒸気を共存させることにより NO 還元活性、C₃H₆酸化活性は低下することがわかった。その中で、Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) は水蒸気共存による活性の低下は小さく、実排ガスに相当する条件でも高い NO 還元活性を示す優れた触媒であることがわかった。

そこでゾルゲル法で調製した触媒について、NO 還元活性に対する Ga₂O₃ 担持率の影響を調べた。水蒸気共存下での反応結果を Fig.11 に示す。NO 還元活性は Ga₂O₃ 担持率とともに増加し、特に顕著な活性向上が 400 ~ 500°C の温度域で見られた。しかし、50wt% 以上の Ga₂O₃ 担持率ではさらなる活性向上は認められず、70wt% まで担持率を高くすると低温度域の活性が低下した。

3.3 Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒の NO 還元活性に及ぼす共存 SO₂ の影響

ガソリン、軽油等の液体化石燃料には硫黄分が含まれており、それが燃焼器内で酸化されることで硫黄酸化物 (SO₂) が発生する。燃料中の硫黄分濃度は環境省の中央環境審議会の答申に基づき規制されており、現在はガソリン、軽油とも 10ppm 以下の濃度に抑えられている。しかし完全なサルファーフリーではなく、またエンジンオイルにも硫黄分が含まれていることから、排気ガス中には 1 ~ 2ppm 程度の SO₂ が必ず含まれる。SO₂ は触媒性能を劣化させる被毒物質であり、僅か数 ppm であっても触媒性能への影響は顕著であり、SO₂ 共存下においても性能劣化のない高い耐久性を示す触媒の開発が望まれている。

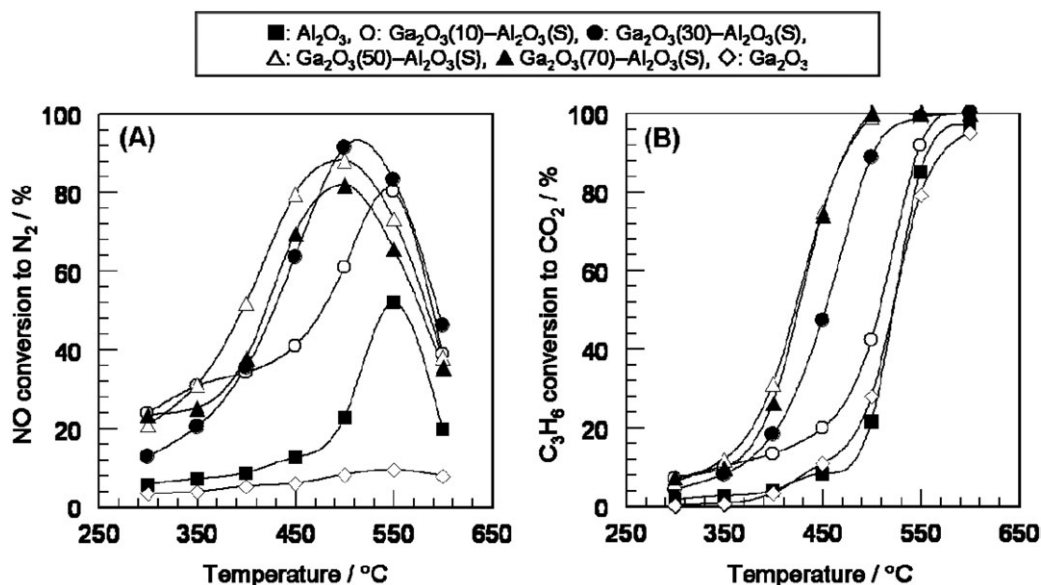


Fig. 11 Catalytic activity of Ga₂O₃-Al₂O₃(S) with different Ga₂O₃ content for the selective reduction of NO with C₃H₆ in the presence of H₂O. Reaction conditions are the same as for Fig.10.

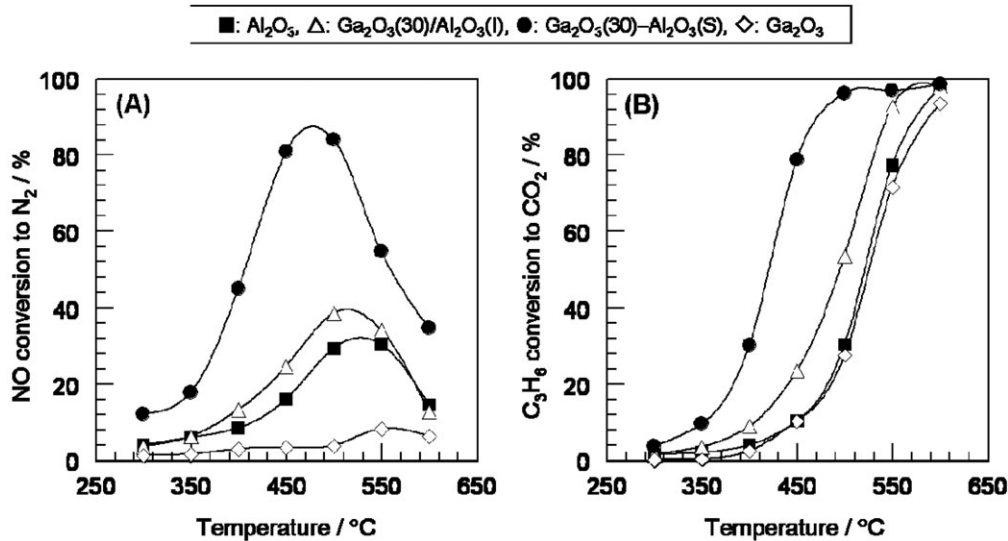


Fig. 12 Catalytic activity of Al₂O₃, Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I), Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) and Ga₂O₃ for the selective reduction of NO with C₃H₆ in the presence of H₂O and SO₂. Conditions: NO=900ppm, C₃H₆=900ppm, O₂=10%, SO₂=90ppm, H₂O=9.1%, W/F=0.18 g•s•cm⁻³.

Fig.12 には、含浸法およびゾルゲル法で調製した Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I)、Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) について、水蒸気共存下 (H₂O=9.1%) での NO 還元活性に及ぼす共存 SO₂ の影響を調べた結果を示す。ここでは触媒を加速劣化させるために SO₂ 濃度を 90ppm とした。Fig.10 に示した SO₂ 非共存下での反応結果との比較から明らかなように、Al₂O₃ および Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I) は SO₂ の共存により NO 還元活性、C₃H₆ 酸化活性とも大きく低下した。一方、Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) は 400 ~ 450°C の温度域で NO 還元活性が向上する傾向が認められた。さらに C₃H₆ 酸化活性も向上しており、共存 SO₂ が Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) の触媒活性を本質的に向上させていることが推察される。共存 SO₂ による活性向上効果は、アルミナに Ag を過剰担持 (10wt% 以上) した Ag/Al₂O₃ で報告されているが³⁵⁾、これは共存 SO₂ によって Ag の一部が硫酸塩化されることにより還元剤の酸素による酸化反応が抑制され、結果として NO と還元剤の反応選択性向上によって説明されている。本研究の Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) のように、共存 SO₂ によって本質的に触媒活性が向上する触媒系ははじめての報告である。

SO₂ 共存下での Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) の活性安定性を調べるため、450°C で約 50 時間、活性評価を行った。結果を Fig. 13 に示すが、反応初期の SO₂ 非共存下においては NO 転化率、C₃H₆ 転化率とも徐々に低下する傾向が見られたが、90ppm の SO₂ を導入することにより活性は徐々に向上し、約 20 時間にわたって安定した活性が得られた。Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) は水蒸気、SO₂ 共存下の実排ガス相当条件においても高い活性・高い耐久性を有する触媒であることが明らかとなった。

3.4 Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒の活性点構造

前項で記述したように、[Ga_xAl_(1-x)]₂O₃ (x < 1) で表さ

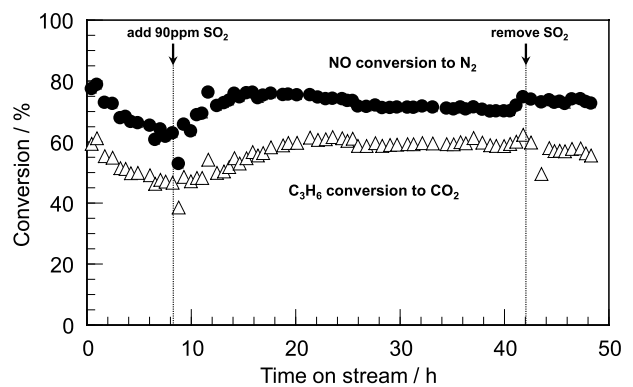


Fig. 13 Effect of SO₂ on the time course of NO conversion to N₂ and C₃H₆ conversion to CO₂ on Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) for the selective reduction of NO with C₃H₆ in the presence of H₂O. Conditions: NO=900ppm, C₃H₆=900ppm, O₂=10%, SO₂=0 or 90ppm, H₂O=9.1%, W/F=0.18 g•s•cm⁻³, T=450°C.

れる均一な固溶体で構成されるゾルゲル法で調製した Ga₂O₃-Al₂O₃(S) が高い NO 選択還元活性を示すことがわかった。しかしながら、触媒反応は触媒表面で進行するため、活性点構造を議論するためには触媒表面の状態を明らかにする必要がある。ガリウムを添加することにより NO 還元活性は大きく向上したことから、活性点にはガリウムが含まれることが考えられる。そこで、触媒表面に存在するガリウム種の化学状態を調べるために Ga₂O₃ 担持率が 30wt% の触媒について XPS 測定を行った。Table 3 に結果をまとめる。Al2p に対する Ga2p のピーク面積比は含浸法触媒の方がゾルゲル法触媒よりも高く、前者の触媒では多くの Ga₂O₃ が触媒表面に存在していることを示している。これは 2.3 項で記述した TEM 観察の結果 (Fig.4) ともよく一致している。

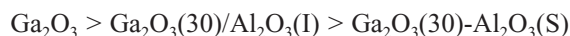
また Table 3 にはオージェパラメーターもまとめた。オージェパラメーターは結合エネルギーと運動エネル

Table 3 Summary of line energies obtained for Ga₂O₃, Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I) and Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S).

Catalyst	Peak area	Binding	Auger kinetic	Auger
	ratio Ga2p/Al2p	energy of Ga2p / eV	energy of Ga(MNN) / eV	parameter ^a / eV
Ga ₂ O ₃	---	1118.10	1063.00	2181.10
Ga ₂ O ₃ (30)/Al ₂ O ₃ (I)	0.189	1118.37	1061.99	2180.36
Ga ₂ O ₃ (30)-Al ₂ O ₃ (S)	0.147	1118.53	1061.62	2180.15

^a Auger parameters were estimated from the sum of binding energy of Ga2p and Auger kinetic energy of Ga(MNN).

ギーの和から求められ、目的元素周囲の状況により大きく変化することが知られている³⁶⁾。各触媒のオージェパラメーターを比較すると、



の順で低くなった。Wagnerら^{36),37)}は様々なアルミニウム含有化合物のオージェパラメーターを測定しており、彼らの報告によればアルミニウムのオージェパラメーターは、



の順で小さくなる。これは、Al³⁺イオンが周囲から強い相互作用を受けるほどその値は小さくなることを示している。したがって、ゾルゲル法触媒ではガリウムとアルミニウムの相互作用が、含浸法のそれと比較してかなり強いことが考えられる。これはXRDやEXAFSといったバルク構造の評価結果より得られた結論とも一致しており、ゾルゲル法触媒ではその表面も[Ga_xAl_(1-x)]₂O₃ (x < 1)で表される固溶状態となっているものと考えられる。

Table 4にはXPS測定で得られたAl2pに対するGa2pのピーク面積比から算出された表面Gaイオンの数 (mmol-Ga·g⁻¹)をまとめる。この値はShimizuら³³⁾によって報告されたXPS測定で評価されたGa2pとAl2pのピーク強度比 (I_{Ga}/I_{Al})とAl₂O₃表面に存在するGa種の被覆率との相関性を参考にして算出されたもので、Ga種の表面被覆率はGa₂O₃(30)/Al₂O₃(I)では“0.452”、Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S)では“0.357”と見積もられた。またAl₂O₃とGa₂O₃の表面Alイオン、表面Gaイオンの数は、γ-Al₂O₃とα-Ga₂O₃で報告されている表面密度の理論値 (Alイオン³⁸⁾: γ-Al₂O₃(111)について14.5nm⁻²、

Table 4 Reaction rates, specific activities and turnover frequencies (TOFs) of Al₂O₃, Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I), Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) and Ga₂O₃ for NO reduction to N₂ by C₃H₆ in the absence of H₂O at 450°C.

Catalyst	Number of surface Al or Ga ions / mmol·g ⁻¹	Reaction rate / mol·min ⁻¹ ·g ⁻¹	Specific activity / mol·min ⁻¹ ·m ⁻²	TOF / min ⁻¹
Al ₂ O ₃	4.94 ^a	3.04 × 10 ⁻⁶	1.48 × 10 ⁻⁸	0.62 × 10 ⁻³
Ga ₂ O ₃ (30)/Al ₂ O ₃ (I)	1.56 ^b	6.61 × 10 ⁻⁶	4.72 × 10 ⁻⁸	4.23 × 10 ⁻³
Ga ₂ O ₃ (30)-Al ₂ O ₃ (S)	1.23 ^b	1.86 × 10 ⁻⁵	9.89 × 10 ⁻⁸	1.51 × 10 ⁻²
Ga ₂ O ₃	0.42 ^b	1.75 × 10 ⁻⁶	9.72 × 10 ⁻⁸	4.18 × 10 ⁻³

Reaction conditions: NO=900ppm, C₃H₆=900ppm, O₂=10%, H₂O=0%, T=450°C, 66 cm³·min⁻¹.

^a Number of surface Al ions.

^b Number of surface Ga ions.

Gaイオン³⁹⁾: α-Ga₂O₃(001)について14.0nm⁻²より算出した。

Table 4には反応温度450°Cで測定したNO還元反応におけるN₂生成速度と比表面積で規格化したN₂生成速度(比活性)をまとめる。調製方法に関係なく、Ga₂O₃-Al₂O₃触媒はAl₂O₃よりも高い比活性を有しており、またゾルゲル法触媒は含浸法触媒よりも約2倍高い比活性を示した。これは含浸法触媒とゾルゲル法触媒中の活性点としての酸化ガリウムの存在状態の違いに起因するものと思われる。そこで、活性点構造に関する知見を得るために、表面Gaイオン数あたりのN₂生成速度(TOF: turnover frequency)を算出した。結果をTable 4にまとめるように、Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I)はGa₂O₃とほぼ同じTOFを示し、含浸法触媒の活性点はGa₂O₃であると考えられる。一方、Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S)のTOFは他の触媒と比較して高い値が得られており、XRD、EXAFS、XPSの結果を考慮に入れると、GaイオンとAlイオンの協奏効果によって創成された新しいサイト(Ga-Alサイト)が活性点として作用しているものと推察される。

4. ゾルゲル法で調製したGa₂O₃-Al₂O₃触媒上での炭化水素によるNO選択還元反応機構の提案^{26),28),30),31)}

4.1 速度論的検討

反応機構を考察するためには反応速度式を明らかにすることが重要である。反応速度は反応分子の分圧に依存することから、プロピレンによるNO選択還元反応の速度式は

$$r_{N_2} = kP_{NO}^{\alpha} P_{C_3H_6}^{\beta} P_{O_2}^{\gamma} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

と表すことができる。ここで求める必要があるパラメーターはNO、C₃H₆、O₂の濃度に対する反応次数(α、β、γ)と見かけの活性化エネルギー(E_a)である。反応次数は、対象とする反応分子の濃度を変化させたときの反応速度を求め、濃度に対する反応速度変化の傾きから算出する。ここでは、NO=200-1500ppm、C₃H₆=200-1500ppm、O₂=3-10%の濃度範囲において、NO転化率が25%以下(擬微分反応条件とするため)になるように触媒量を変化(0.01-0.2g)させて反応速度を測定した。なお標準のガス濃度は、NO=900ppm、C₃H₆=900ppm、O₂=10%、ガス流速=66cm³·min⁻¹とした。また見かけの活性化エネルギーは400-500°Cの温度範囲で得られた反応速度のアレーニウスプロットから算出した。

Table 5には反応温度450°CにおけるN₂生成速度に対する反応ガス濃度依存性(反応次数)および見かけの活性化エネルギーをまとめる。表から明らかのように、含浸法触媒、ゾルゲル法触媒とも同じ活性化エネルギーを示し、全体の反応ステップが類似していることが考えら

Table 5 Summary of kinetic parameters of NO reduction to N₂ by C₃H₆ at 450 °C over Ga₂O₃(30)/Al₂O₃(I) and Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S).

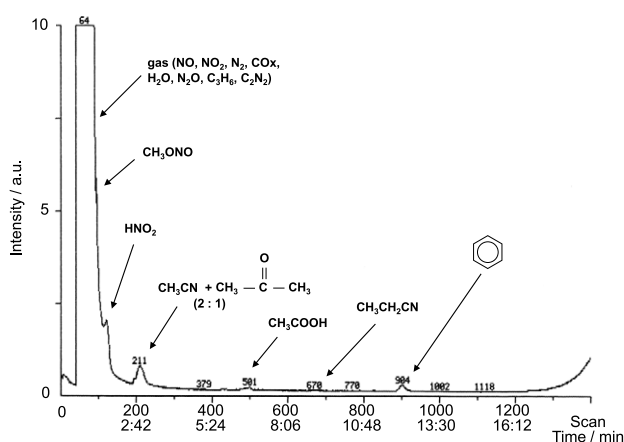
Catalyst	Reaction order with respect to			Activation energy (E _a) / kJ·mol ⁻¹
	NO	C ₃ H ₆	O ₂	
Ga ₂ O ₃ (30)/Al ₂ O ₃ (I)	0.3	0.3	0.6	92
Ga ₂ O ₃ (30)-Al ₂ O ₃ (S)	0.0	0.3	0.7	92

れる。一方、各反応ガスに対する反応次数を比較すると、C₃H₆、O₂ に対しては同じ反応次数が得られたのに対して、NO に対する反応次数は含浸法触媒が 0.4 次、ゾルゲル法触媒が 0 次となることがわかった。これはゾルゲル法触媒の表面には NO_x 種 (おそらくは NO₂) が多量に吸着しているのに対して、含浸法触媒では NO_x 種の吸着量が少ないことを示唆しており、吸着 NO_x 種が反応中間体として作用していることが推察される。

以降、高い NO 還元活性を示したゾルゲル法で調製した Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) について、プロピレンを還元剤とする NO 選択還元反応機構を提案するために行った検討結果を詳述する。

4.2 GC-MS による微量副生成物の分析

反応温度 400 °C で NO+C₃H₆+O₂ 反応中に生成する微量副生成物の分析を行った。反応は、NO=800ppm、C₃H₆=460ppm、O₂=4.5%、ガス流速=130cm³·min⁻¹、触媒量=15mg の条件で行い、液体窒素温度で 3 時間捕集した生成物を GC-MS (Incos 500 Finnigan、カラム: Chrompack capillary column AT-1) により分析した。得られた GC-MS クロマトグラムを Fig.14 に示す。図から明らかのように微量副生成物として、CH₃ONO、CH₃CN、アセトン、酢酸、亜硝酸 (HNO₂)、ベンゼンが認められた。ここで検出された化合物の濃度は反応温度が高くなるとともに大きく減少することが明らかとな

**Fig. 14** GC-MS chromatogram of minor products in the reaction of NO+C₃H₆+O₂ over Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) at 400 °C. Conditions: NO=800ppm, C₃H₆=460ppm, O₂=4.5%, H₂O=0%, W/F=0.09 g·s·cm⁻³.**Table 6** Summary of quantification analysis of minor products in NO+C₃H₆+O₂ over Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S)a.

	Reaction temperature / °C			
	450	425	400	375
NO conversion / %	40	24	19	11
C ₃ H ₆ conversion / %	89	55	33	22

Compounds	Concentration / ppm			
-CHO ^b	0.4	0.7	0.9	5.0
R-CN ^c	2.1	5.6	2.6	11
R'-NO _x ^d	0.9	2.3	3.7	8.5
C ₆ H ₆	0.5	6.8	3.5	5.3

^a Reaction conditions are the same as for Table 5.

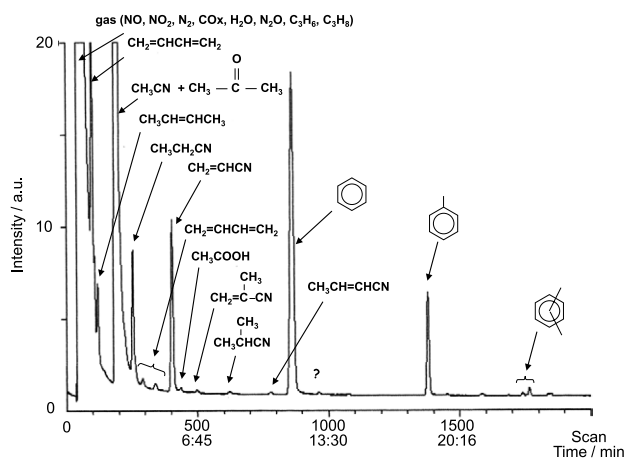
^b CHO for aldehyde and ketone compounds and acetic acid.

^c R-CN for nitrile compounds.

^d R'-NO_x for nitrite compounds.

り (Table 6)、これらの化合物はある中間体からの分解生成物であると推定される。

有機ニトロ化合物 (R-NO₂) が反応中間体として重要な役割を担うことがこれまでに指摘されている³⁸⁾⁻⁴³⁾。Chen ら³⁹⁾ は Fe-ZSM-5 上で 2-nitropropane の分解反応を行い、-CN 基を含む化合物が触媒表面上に析出することを報告している。本研究においても、NO+C₃H₆+O₂ 反応中に -CN 化合物が微量副生成物として検出されたことから、有機ニトロ化合物が -CN 化合物の前駆体になっているものと推定される。そこで反応温度 400 °C において 2-nitropropane+C₃H₆+O₂ 反応中に生成する化合物を GC-MS により分析した。Fig.15 に示すように、アセトンや酢酸に加えて様々な -CN 化合物の生成が認められた。その中で、NO+C₃H₆+O₂ 反応でも認められた CH₃CN の生成が顕著である。この結果より、2-nitropropane のような有機ニトロ化合物の酸化反応により -CN 化合物が生成されるものと考えられる。

**Fig. 15** GC-MS chromatogram of minor products in the reaction of 2-nitropropane+C₃H₆+O₂ over Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) at 400 °C. Conditions: 2-nitropropane=250ppm, C₃H₆=200ppm, O₂=4.5%, H₂O=0%, W/F=0.09 g·s·cm⁻³.

4.3 *in situ* FT-IR による反応吸着種の動的挙動4.3.1 NO+C₃H₆+O₂ 反応中に生成する表面吸着種の同定

プロピレンを還元剤とする NO 選択還元反応中に生成する吸着種の赤外吸収スペクトル (Nicolet 550 FT-IR spectrometer) は、拡散反射セル (Spectra Tech, 窓板材: KBr) を使用し、NO=1000ppm、C₃H₆=1000ppm、O₂=10% を含む Ar 希釈の混合ガス流通下 (25cm³・min⁻¹) で測定した。また、IR セル出口の反応ガスは質量分析計 (Balzers TCP 121) により on-line で分析した。

Fig.16 に NO+C₃H₆+O₂ 反応条件下で、反応温度を 250℃ から 450℃ まで変化させた場合の Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) 触媒上の吸着種の FT-IR スペクトルを示す。1800cm⁻¹ 以下において、250℃ では NO₃⁻ (1300cm⁻¹)^{44,45}、-ONO (1665cm⁻¹)⁴⁴⁻⁴⁶、acetate (1463cm⁻¹)^{47,48}、formate (1376, 1393cm⁻¹)^{47,49} のピークが認められたが、それらは反応温度とともに減少し、400℃ 以上では acetate の存在のみが認められた。一方、2000cm⁻¹ 以上の領域では、formate の ν(COO)、δ(CH)、ν(CH) による吸収ピーク (2906, 2941, 2998cm⁻¹) に加えて、-CN 種 (2186cm⁻¹)⁵⁰⁻⁵²、-NCO 種 (2232cm⁻¹)⁵¹⁻⁵⁴ の吸収ピークが反応温度 200℃ において観察された。しかし、その強度は反応温度とともに減少し、350℃ でそれらは完全に消失した。Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) 触媒の NO 還元活性は 350℃ 以上の温度で大きく増大することから (Fig.9)、-CN 種、-NCO 種が N₂ 生成に関与する中間体であると推定される。

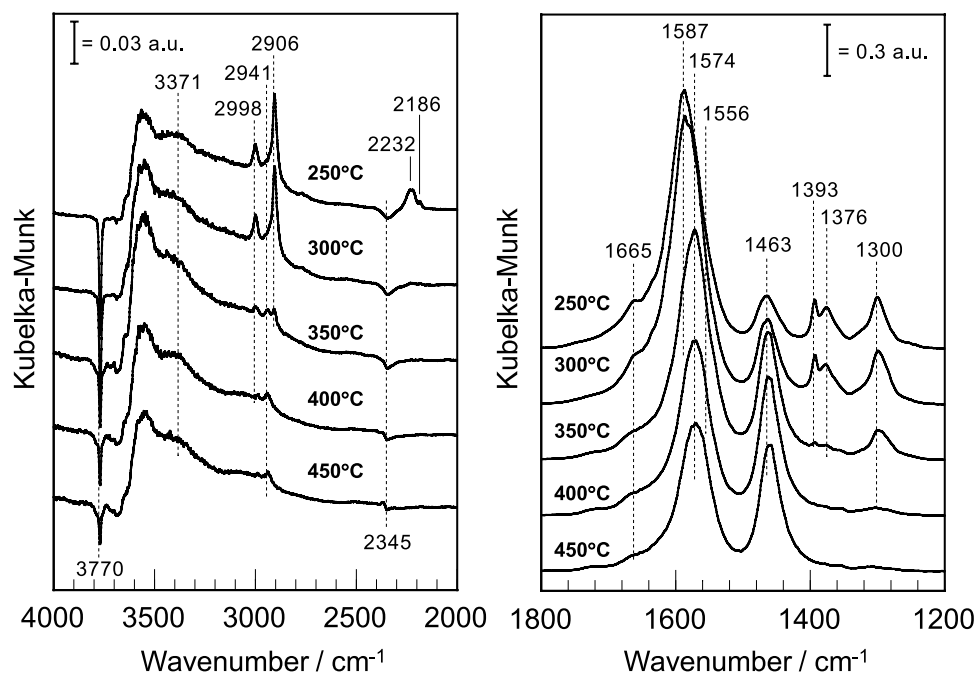


Fig. 16 Diffuse reflectance FT-IR spectra of adsorbed species in flowing NO(1000ppm)/C₃H₆(1000ppm)/O₂(10%)/Ar on Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) at different temperatures for 45min.

4.3.2 吸着 NO_x 種の反応性

4.1 項で詳述した速度論的検討の結果、反応中に Ga₂O₃-Al₂O₃(S) 上に生成する吸着 NO_x 種が NO 還元反応に重要な役割を担っていることが推察された。事実、Fig.16 から明らかなように NO+C₃H₆+O₂ 反応条件下で NO₃⁻ 種の生成が認められた。そこで、吸着 NO_x 種のプロピレンに対する反応性を調べるため、350℃ で NO+O₂ 流通により吸着 NO_x 種を生成させた後 (90min)、反応ガスを C₃H₆ もしくは C₃H₆+O₂ に切り替え、吸着 NO_x 種の

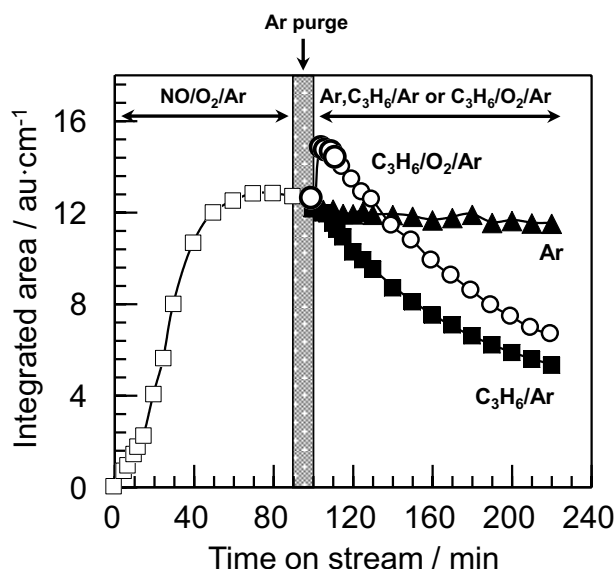


Fig. 17 Time dependence of the integrated area of the bands due to NO_x adspecies (1175-1335 cm⁻¹) formed on Ga₂O₃(30)-Al₂O₃(S) in flowing NO+O₂ at 350℃, followed by Ar purge for 10min and switching flowing gas to Ar, C₃H₆ and C₃H₆+O₂.

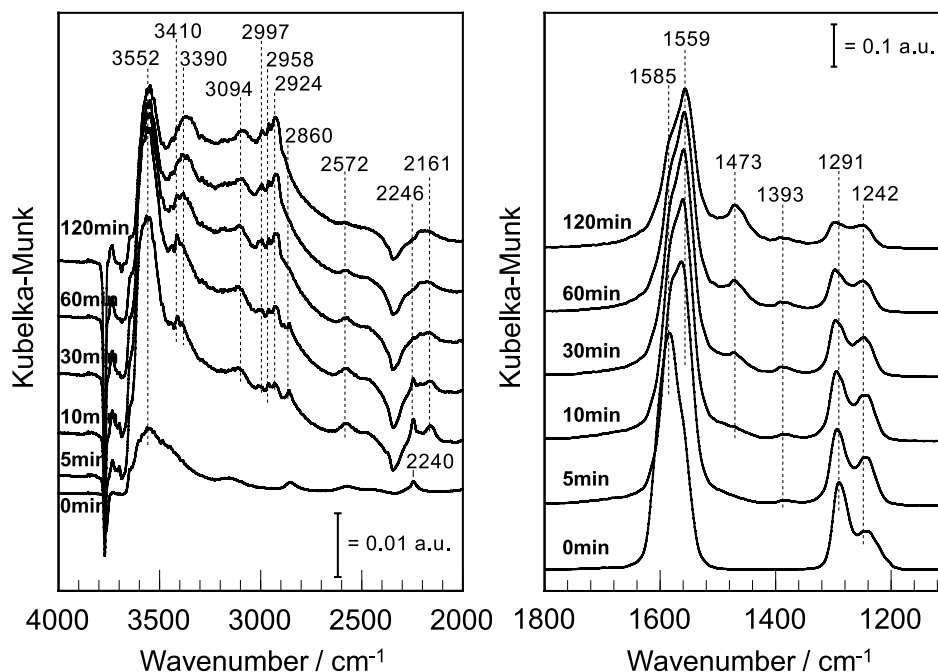


Fig. 18 Diffuse reflectance FT-IR spectra of adsorbed species on $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ at 350°C . The spectra were taken after flowing $\text{NO}+\text{O}_2$ for 90min, followed by Ar purge for 10min and switching to flowing C_3H_6 .

経時変化を IR で測定した。

Fig.17 に反応時間に対する吸着 NO_x 種の IR 吸収強度の変化を示す。 $\text{NO}+\text{O}_2$ 流通下では $1175\text{-}1335\text{cm}^{-1}$ および $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ に NO_2^- と NO_3^- (吸着 NO_x 種) に帰属される吸収ピークが速やかに現れ (図は省略)、その強度は反応時間とともに増加し、60分以降でほぼ一定になった (Fig.17 の左側)。反応ガスを C_3H_6 もしくは $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$ に切り替えた場合、吸着 NO_x 種の吸収強度は大きく減少した。吸着 NO_x 種の見かけの減少速度は酸素の有無に関わらずほぼ同程度であったことから、酸素は吸着 NO_x 種とプロピレンの反応にはほとんど関与しないことが考えられる。また、反応ガスを $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$ に切り替えた場合には吸着 NO_x 種の吸収強度の増加が見られた。これは NO_2^- の NO_3^- への酸化によるものと考えられるが、詳細は不明である。

Fig.18 には反応ガスを C_3H_6 に切り替えた場合の FT-IR スペクトルの時間変化を示す。 1800cm^{-1} 以下において吸着 NO_x 種の消費と acetate (1473cm^{-1}) および formate (1393cm^{-1}) の生成が同時に認められ、これらの吸収ピークは時間とともに徐々に増加した。一方、 2000cm^{-1} 以上の領域では、-CN 種 (2161cm^{-1}) と -NCO 種 (2246cm^{-1}) に帰属される吸収ピークが速やかに現れた。Fig.19 には -CN 種と -NCO 種の吸収強度の時間変化を示すが、-NCO 種の生成速度は -CN 種のそれと比較して非常に速く、その生成量は反応開始約 25 秒で最大に達した後、徐々に減少した。一方、-CN 種は約 60 秒の誘導期間を経て徐々に生成されることがわかった。Cu-ZSM-5 上では -CN 種の異性化反応により生成する -NC 種の酸化により -NCO 種が生成するステップが提案され

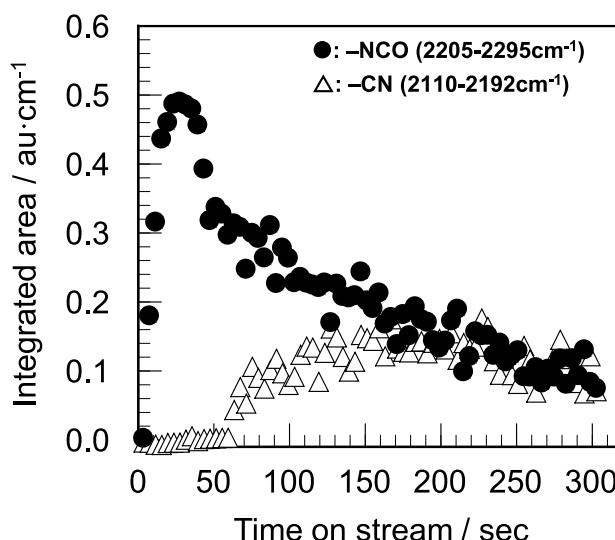


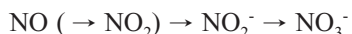
Fig. 19 Time dependence of the integrated area of the bands due to -CN ($2110\text{-}2192\text{cm}^{-1}$) and -NCO ($2205\text{-}2295\text{cm}^{-1}$) formed on $\text{Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ in flowing $\text{NO}+\text{O}_2$ at 350°C , followed by Ar purge for 10min and switching to flowing C_3H_6 .

ているが⁵⁵⁾、Fig.17の結果は $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 上ではそのような反応は起こっていないことを示唆している。GC-MSの結果と併せて考えると、-NCO種の生成はニトロ化合物の酸化・分解反応に由来するものと推定される。また Fig.18から明らかなように、吸着 NO_x 種とプロピレンの反応により、 $3390, 3410\text{cm}^{-1}$ にアミン由来の N-H 伸縮振動^{45),55),56)}に帰属される吸収ピークが現れた。これらの吸収ピークの強度は -CN 種、-NCO 種の減少とともに徐々に増加していることから、-CN 種と -NCO 種からアミンへの反応が触媒表面で起こっていると考えられ

る。

4.4 提案された反応機構

以上の結果より、ゾルゲル法で調製した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 上での NO 還元反応は、Fig.20 に示したようなステップで進行する反応機構が提案される。本反応の最初のステップは、 NO 酸化にともなう NO_2^- や NO_3^- のような吸着 NO_x 種の生成と考えられる。



このようにして生成した吸着 NO_x 種はプロピレンに対して非常に高い反応性を有する (Figs.17, 18)。Radtke ら⁵⁷⁾ はプロピレンからの水素引き抜きによる allyl 種の生成が反応開始時に起こると提案している。ここで、プロピレンが吸着 NO_x 種との反応により allyl 種へと活性化されると考えると、亜硝酸 (HNO_2) の生成が予測される。



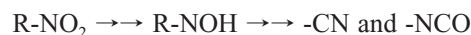
本研究において、GC-MS 分析の結果、 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 反応中に HNO_2 の生成が確認されたことから (Fig.14)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 上においても同様の反応が起こっているものと推定される。また、 NO 還元反応と 2-nitropropane 酸化反応の微量副生成物分布の比較から (Figs.14, 15)、有機ニトロ化合物を経由して NO 還元反応が進行していることが考えられる。これまでもニトロメタン^{38),40)} やニトロエタン⁴³⁾、ニトロプロパン^{39),41),42)} などの有機ニトロ化合物が反応中間体として作用する可能性が提案されている。有機ニトロ化合物の生成過程については詳細な議論はなされていないが、allyl

種と吸着 NO_x 種の反応により生成すると推察される。



有機ニトロ化合物は熱的に非常に不安定であり、Fe-ZSM-5 上では 200°C で $-\text{CN}$ 基を含む化合物に分解されることが報告されている³⁹⁾。2-nitropropane は acetone oxime へと容易に加水分解され、さらに acetone oxime から N_2O とアセトンが生成するスキームが Joubert ら⁴¹⁾ によって提案されている。また Sachtler ら^{58),59)} は nitropropane から acetone oxime が生成するスキームを提案している。

本研究においても、 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 反応中に $-\text{CN}$ 化合物の生成が GC-MS 分析 (Fig.14) および IR 測定 (Fig.16) において明らかになった。また、IR 測定では $-\text{NCO}$ 種の生成も認められた。 $-\text{CN}$ 種および $-\text{NCO}$ 種は有機ニトロ化合物から acetone oxime を経て生成されると考えられる。



これまでに $-\text{CN}$ 種や $-\text{NCO}$ 種が N_2 生成のための最終中間体であると提案されてきた⁶⁰⁾。しかし、これらの化合物は気相中や触媒表面に微量の水分が存在すると容易にアンモニアへと加水分解される。



本研究において、 NO_x 吸着種とプロピレンの反応により N-H 伸縮振動に帰属される吸収ピークが現れ (Fig.18)、吸着アミン種の生成が明らかとなった。

アンモニアは NO と選択的に反応する還元剤であることはよく知られている。したがって、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 上

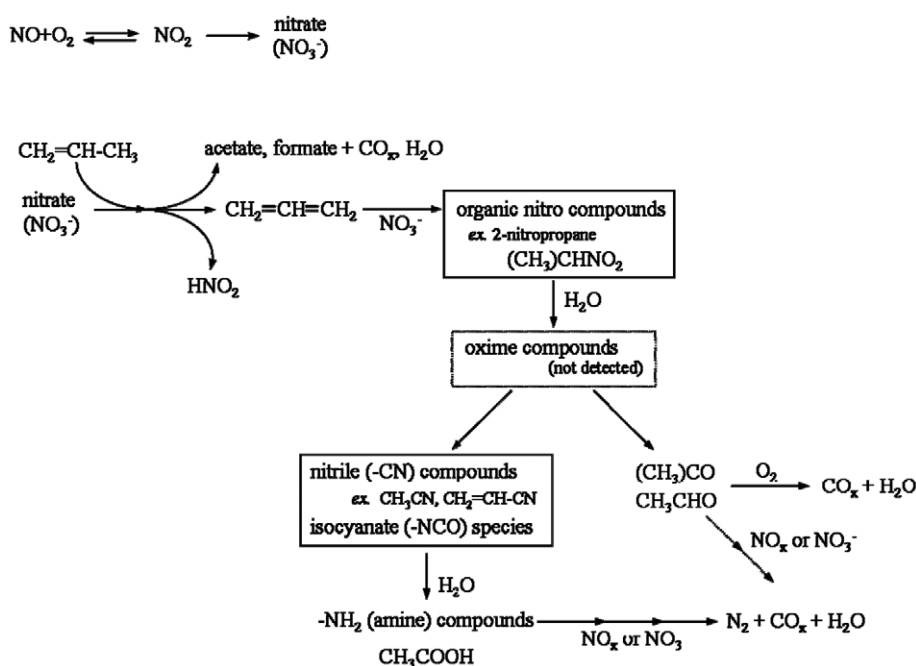


Fig. 20 Proposed reaction pathway of NO reduction by C_3H_6 over $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$.

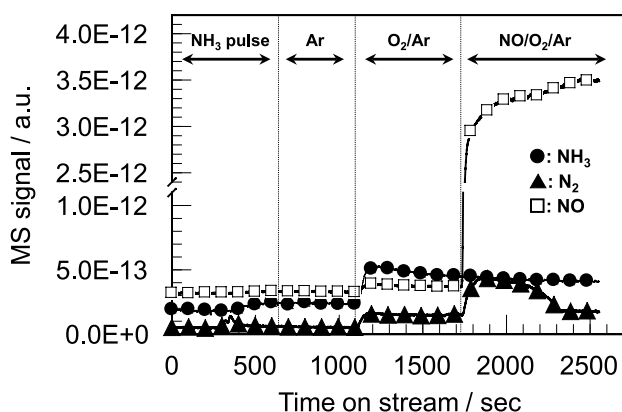


Fig. 21 MS profiles of NH₃ ($m/e=17$), N₂ ($m/e=28$) and NO ($m/e=30$) taken during the reaction of NH₃ adspecies with O₂(10%)/Ar or NO(1000ppm)/O₂(10%)/Ar at 350°C.

に生成した吸着アミン種は NO_x と反応して N₂ の生成に直接関与していることが推察できる。そこで吸着アミン種の NO との反応性を調べるため、反応温度 350°C でパルス法によりアンモニアを吸着させた後、O₂ および NO+O₂ 流通下での反応性を評価した。Fig.21 に出口ガスを質量分析計で測定した結果を示すが、O₂ 導入時でも僅かな N₂ 生成 ($M/e=28$) が見られたが、NO+O₂ を流通させることで N₂ 生成量は大幅に増加した。つまり、Ga₂O₃-Al₂O₃(S) 触媒の場合も、アンモニアは NO 還元のための有効な還元剤であることを示唆しており、プロピレンによる NO 選択還元反応において触媒表面に生成した吸着アミン種が N₂ 生成の最終中間体であると考えられる。



5. まとめ

ゾルゲル法で調製した Ga₂O₃-Al₂O₃(S) はプロピレンを還元剤とする NO 選択還元に対して水蒸気や SO₂ が共存する実排ガス相当条件でも高い NO 還元活性を示す。XRD、EXAFS による構造解析の結果、Ga₂O₃ と Al₂O₃ は [Ga_xAl_(1-x)]₂O₃ ($x < 1$) で表される単一組成の固溶体となっていることが明かとなった。Ga イオンと Al イオンが均一に分散することに創成された Ga-Al サイトが触媒反応活性点として作用することが推察された。速度論的検討、*in situ* FT-IR による反応吸着種の動的挙動の観察および GC-MS による微量副生成物分析の結果をもとに、(1) 吸着 NO_x 種の生成、(2) 吸着 NO_x 種とプロピレンの反応による有機ニトロ化合物中間体の生成、(3) 有機ニトロ化合物中間体の分解による -CN 種、-NCO 種の生成、(4) -CN 種、-NCO 種の加水分解により生成するアミン吸着種と NO_x の反応、を経由する反応機構を提案した。

6. おわりに

触媒の探索や改良は研究者の経験によるところが大きく、触媒開発には多大な労力が費やされてきた。最近では一度に多種類の触媒を作製し評価するコンビナトリアルな手法による開発が主流になりつつある。一方、触媒活性点構造や反応機構などの触媒作用の本質を解明し、それに基づいた触媒設計・触媒合成を行うことは、触媒研究の基礎として重要であるだけでなく、得られた知見は様々な触媒反応にも活用できることから実用的にも重要な研究である。本報文では、触媒作用の本質を理解するため手法として、*in situ* 条件で吸着種の挙動と生成物の分析を同時に行う *operand* 解析の有効性を紹介した。研究を実施していた当時 (1999 ~ 2000 年頃) は画期的な手法であったが、最近ではさらに複数の情報 (例えば触媒構造の変化など) を同時に得る解析方法も検討されている。遠くない将来、触媒作用の本質が完全に解明され、欲しい触媒機能を自由に設計できる日が来るかもしれない。

参考文献

- 1) W. Held, A. KÖnig, T. Richter, L. Puppe, SAE Paper, 900496 (1990).
- 2) 岩本正和・八尋秀典・田宇喜裕・春藤聖二・水野哲孝、触媒、32 (1990) 430.
- 3) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, Appl. Catal., 70 (1991) L15.
- 4) Y. Kintaichi, H. Hamada, T. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Catal. Lett., 6 (1990) 239.
- 5) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, Appl. Catal., 75 (1991) L1.
- 6) Y. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, Catal. Lett., 9 (1991) 91.
- 7) G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, Appl. Catal. B, 1 (1992) L15.
- 8) A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, Appl. Catal. B, 2 (1993) 71.
- 9) T. Miyadera, Y. Yoshida, Chem. Lett., 22 (1993) 1483.
- 10) R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, Appl. Catal. B, 4 (1994) 65.
- 11) H. Hamada, Catal.Today, 22 (1994) 21.
- 12) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Tabata, T. Yoshinari, H. Tsuchida, Catal. Today, 29 (1996) 53.
- 13) T. Maunula, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Hanaeda, K. Sato, H. Hamada, Appl. Catal. B, 15 (1998) 291.
- 14) M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 23.
- 15) T. Miyadera, Appl. Catal. B, 2 (1993) 199.
- 16) Jong H. Lee, Steven J. Schmiege, Se H. Oh, Appl. Catal. A 342 (2008) 78.
- 17) J.P. Breen, R. Burch, C.J. Hill, Catal. Today, 145 (2009) 34.
- 18) Li Zhang, Hong He, J. Catal., 268 (2009) 18.

- 19) N. Jagtap, S.B. Umbarkar, P. Miquel, P. Granger, M. K. Dongare, *Appl. Catal. B*, 90 (2009) 416.
- 20) H. Kannisto, H.H. Ingelsten, M. Skoglundh, *Top. Catal.*, 52 (2009) 1817.
- 21) K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996) 1827.
- 22) K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B*, 16 (1998) 319.
- 23) M. Haneda, Y. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 499.
- 24) Y. Kintaichi, M. Haneda, M. Inaba, H. Hamada, *Catal. Lett.*, 48 (1997) 121.
- 25) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada, *Chem. Lett.*, 27 (1998) 181.
- 26) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada, *J. Catal.*, 192 (2000) 137.
- 27) M. Haneda, Y. Kintaichi, T. Mizushima, N. Kakuta, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, 31 (2001) 81.
- 28) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Recent Res. Devel. Physical. Chem.*, 5 (2001) 15.
- 29) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, 31 (2001) 251.
- 30) M. Haneda, E. Joubert, J.-C. Ménézo, D. Duprez, J. Baribier, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, H. Hamada, *J. Mol. Catal. A*, 175 (2001) 179.
- 31) M. Haneda, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, D. Duprez, H. Hamada, *J. Catal.*, 206 (2002) 114.
- 32) A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 127.
- 33) K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1542.
- 34) V.G. Hill, R. Roy, E.F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 35 (1952) 135.
- 35) T. Zhu, J. Hao, W. Li, *Chem. Lett.*, 29 (2000) 478.
- 36) C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 466.
- 37) C.D. Wagner, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Tayler, *Appl. Surf. Sci.*, 9 (1981) 203.
- 38) C. Yokoyama, M. Misono, *J. Catal.*, 150 (1994) 9.
- 39) H.Y. Chen, T. Voskoboinikov, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 186 (1999) 91.
- 40) N.W. Hayse, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 343.
- 41) E. Joubert, T. Bertin, J.-C. Ménézo, J. Barbier, *Appl. Catal. B*, 23 (1999) L83.
- 42) M.D. Fokema, J.Y. Ying, *J. Catal.*, 192 (2000) 54.
- 43) T. Nanba, A. Obuchi, H. Izumi, Y. Sugiura, J. Xu, J. Uchisawa, S. Kushiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2001) 173.
- 44) K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 42 (2000) 71.
- 45) A.A. Davydov, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides", Wiley, New York, 1990.
- 46) T. Tanaka, T. Okuhara, M. Misono, *Appl. Catal. B*, 4 (1994) L1.
- 47) K. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) (1999).
- 48) J. Najbar, R.P. Eischens, "Proceedings of 9th International Congress on Catalysis, 1988" (Eds. by P.J. Phillips, M. Ternan), vol.3, p.1434, Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
- 49) C. Chauvin, J. Saussey, J.-C. Lavalley, H. Idriss, J. Hindermann, A. Kiennemann, P. Chaumette, P. Courty, *J. Catal.*, 121 (1990) 56.
- 50) G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, J. Skrzypek, *Appl. Catal. B*, 6 (1995) 311.
- 51) N. Bion, J. Saussey, C. Hedouin, T. Seguelong, M. Daturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 4811.
- 52) C. Li, K.A. Bethke, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 813.
- 53) Y. Ukisu, T. Miyadera, A. Abe, K. Yoshida, *Catal. Lett.*, 39 (1996) 265.
- 54) S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catal. Lett.*, 55 (1998) 211.
- 55) F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley, G. Mabilon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 89.
- 56) F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley, G. Mabilon, *Catal. Today*, 29 (1996) 93.
- 57) F. Radtke, R.A. Koeppel, E.G. Minardi, A. Baiker, *J. Catal.*, 167 (1997) 127.
- 58) B.J. Adelman, T. Beutel, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 11 (1996) L1.
- 59) T. Beutel, B. Adelman, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.*, 37 (1996) 125.
- 60) M. Iwamoto, H. Takeda, *Catal. Today*, 27 (1996) 71.