

β -アルミナ構造を利用した NO 選択還元反応

山 内 正 一
森 利 之
山 村 博

Design of Active Sites for the Selective Reduction of Nitrogen Oxide by Utilizing the Characteristic Structure of β -Alumina

Syoichi YAMAUCHI
Toshiyuki MORI
Hiroshi YAMAMURA

β -Alumina is a two-dimensional ion conductor and its carrier ions exist as monovalent and divalent cations in the conduction planes. With an aim to design active sites for the selective reduction of nitrogen oxide, the role of these cations in the conduction planes has been investigated systematically.

H- β -Alumina was found to produce the Erϕnsted-type active sites due to the protons present in the surface conduction planes and hence be much more active and selective for the reduction than alkaline and alkaline earth β -alumina. Our finding suggests a possibility to create active sites by utilizing the characteristic crystal structure of β -alumina

1. 緒 言

近年、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジン、コージェネレーションなどの酸素過剰雰囲気での NOx の除去法として、炭化水素による NOx 選択還元反応が

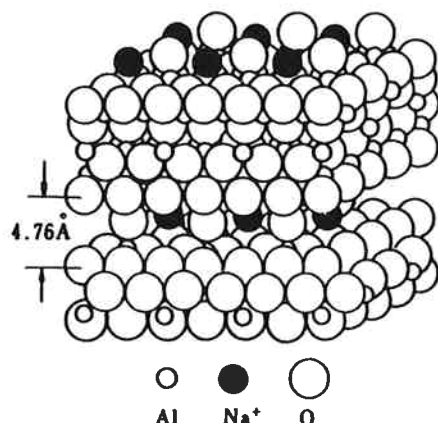


Fig. 1 Structure of Na- β -Alumina.⁹⁾

注目を集めている。¹⁾ この反応については Cu/ZSM-5 など、数多くの触媒が報告され、反応機構についても研究が盛んになされている。²⁾ しかしながら、実用の域には達せず、新たな触媒系や触媒設計法による取り組みが必要ではないかと思われる。

本研究では結晶構造の明確な化合物を用いて、活性サイトをデザインすることにより触媒反応を設計することを目指した。触媒として陽イオン伝導体である β -アルミナを用いた。 β -アルミナの結晶構造は Fig. 1 に示すようにアルミナのスピネルブロックと陽イオン伝導面が交互に重なった構造である。³⁾ この β -アルミナのイオン伝導面の陽イオン種をアルカリ、アルカリ土類、プロトンと変化させることによる触媒特性への効果を検討した。

2. 実験方法

2-1 β -アルミナの合成

Na- β -アルミナの調製はゾル・ゲル法により行っ

た。⁴⁾原料のアルコキシドはアルミニウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシドを用い、Na/Al のモル比が1/6になるように秤量し、これらの原料をトルエン/2-エトキシエタノール (3/1) に溶解し、アルコキシド濃度が 15 wt% になるようにした。このアルコキシド溶液を 80°C で還流した。次に蒸留水をトルエン/2-エトキシエタノール/エタノール (4/1/1) に混合し、6 wt% に希釈し、これを 1 ml/min の滴下速度でアルコキシド溶液に添加し、加水分解を行った。この溶液を蒸発乾固し、110°C で 12 hr 乾燥し、1200°C で 2 hr 焼成し、Na- β -アルミナを得た。K- β -アルミナは原料にカリウムエトキシドを用い、Na- β -アルミナと同様に調整した。

Mg、Ca、Ba、H型 β -アルミナは Na 型 β -アルミナを溶融塩によるイオン交換により調整した。⁵⁾ Mg、Ca、Ba、H型 β -アルミナは Na- β -アルミナとそれぞれの原料塩、Mg(NO₃)₂、CaCl₂、BaCl₂、NH₄NO₃ を交換カチオン/Na のモル比で10/1に混合し、それぞれの塩の融点より約 10°C 高い温度で N₂ 中、20 hr 保持し、その後、水洗、濾過、乾燥するサイクルを3回行い、最後に 650°C で1時間焼成した。それぞれの触媒は15~25メッシュに整粒し使用した。

2-2 反応

反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。NOx 選択還元反応は典型的には NO (1200 ppm)、C₃H₆ (800 ppm)、O₂ (4%)、He パランスで 5000 ml/hr、触媒量 1 g で行った。C₃H₆ 酸化、および NO 酸化反応は C₃H₆ (800 ppm) or NO (1200 ppm)、O₂ (4%)、He パランスで 5000 ml/hr、触媒量 0.5 g で行った。反応ガスの分析は NOx については化学発光式 NOx 計で、CO₂、C₃H₆ は Porapak Q、CO は MS-5A カラムにより分離し、TCD ガスクロで行った。

2-3 キャラクターゼーション

触媒の結晶構造についてはX線回折を、触媒の酸性質については NH₃-TPD と吸着 NH₃-IR を、NOx の吸着挙動については NOx-TPD と吸着 NOx-IR により調べた。

NH₃-TPD は TCD 検出器を装備した汎用 TPD 装置により、室温から 700°C まで 10°C/min の速度で昇温することにより測定した。試料の前処理は 700°C、真空中、30 min、アンモニア吸着は 100°C、100 torr、30 min で行った。

吸着 NH₃-IR 測定は透過型の FT-IR 装置を用い、低温から所定の温度で 30 min 排気後、測定した。試料

の前処理は 450°C、真空中、30 min、アンモニア吸着は、25°C、116 torr、30 min で行った。

NOx-TPD は NOx 計を装備した流通式の装置により、50°C から 700°C まで 10°C/min の速度で昇温することにより測定した。試料の前処理は 700°C、He 流通中、1 hr、NOx の吸着は 100°C、NOx (4000 ppm)、1 hr 流通させることにより行った。

吸着 NOx-IR 測定は拡散反射型の FT-IR 装置を用い、低温から所定の温度で行った。試料の前処理は 700°C、N₂ 流通中、30 min、NOx 吸着は 100°C、NOx (4000 ppm)、30 min 流通させることにより行った。

3. 実験結果と考察

3-1 各種陽イオン型 β -アルミナでの NOx 選択還元反応

Fig. 2に各種陽イオン型 β -アルミナのX線回折パターンを示す。すべての β -アルミナでこの結晶構造に特有なイオン伝導面である (004) 面に相当する $2\theta=16$ 度付近の回折ピークが存在している。⁶⁾ また、Ca、Ba- β -アルミナでは (004) 面のピーク強度が弱くなっていることから、やや β 構造の破壊が起きていると思われる。

この各種 β -アルミナでの NOx 選択反応の結果を Fig. 3 に示す。どの触媒においても NO 転化率は反応温度とともに増加し、550°C で最大値をとった。NO 転化率は H 型でもっとも高く、その序列は H > K \geq Na \geq Mg > Ba > Ca となった。また、各触媒での NO の除去効率を表すために選択性を (NO 転化速度/C₃H₆ 転化速度) 比と定義し、比較した。Fig. 4 に各触媒での C₃H₆ 転化速度対 NO 転化速度のグラフを示す。選択性の序列も H (=1.2) > K = Na = Mg (=0.5)

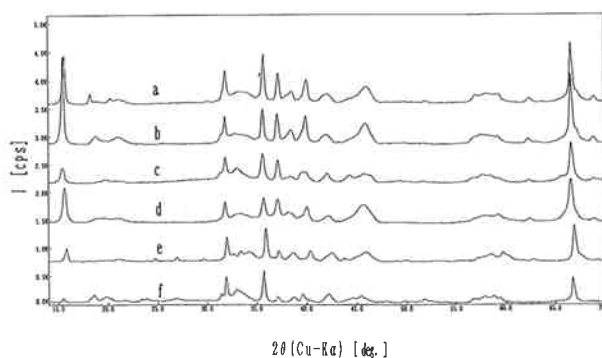


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Na- β -Alumina (a), H- β -Alumina (b), K- β -Alumina (c), Mg- β -Alumina (d), Ca- β -Alumina (e) and Ba- β -Alumina (f).

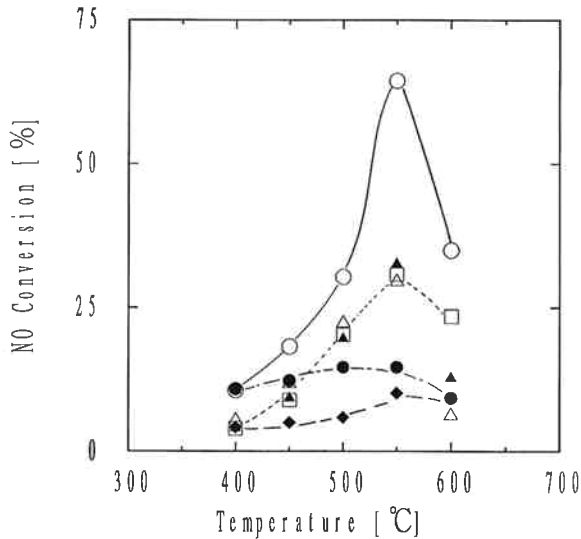


Fig. 3 Selective reduction of NO with C_3H_6 on Na- β -Alumina (Δ), H- β -Alumina (\circ), K- β -Alumina (\square), Mg- β -Alumina (\blacktriangle), Ca- β -Alumina (\blacklozenge) and Ba- β -Alumina (\bullet).

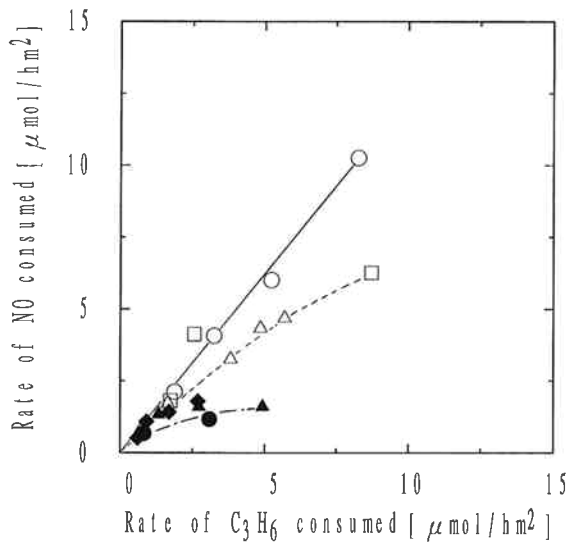


Fig. 4 Correlation between the rate of C_3H_6 consumed and the rate of NO consumed on Na- β -Alumina (Δ), H- β -Alumina (\circ), K- β -Alumina (\square), Mg- β -Alumina (\blacktriangle), Ca- β -Alumina (\blacklozenge) and Ba- β -Alumina (\bullet).

>Ca=Ba (=0)であった。転化率や選択性からH型 β -アルミナが他の β -アルミナに比べ、高活性・高選択性であることがわかった。また、Ca、Ba- β -アルミナはイオン交換過程での β 構造の崩壊や、残留塩素イオンによる表面の被毒のために低活性であったと考えられ、アルカリ・アルカリ土類型ではカチオンの種類による活性や選択性の差は顕著ではなかった。

3-2 H- β -アルミナの酸性質

H- β -アルミナと Na- β -アルミナの触媒特性の違いを比較、検討した。

Fig. 5 に NH_3 -TPD 測定の結果を示す。Na- β -アルミナでは 100~200°C 付近の物理吸着あるいは弱い吸着がほとんどで、酸点はほとんど存在していない。一方、H型は 200°C 以上の高温部でも脱離があり、酸点が発現していることがわかった。 NH_3 の吸着量はH- β -アルミナでは 20.9 $\mu\text{mol/g}$ 、Na- β -アルミナでは 4.5 $\mu\text{mol/g}$ であった。

次にH- β -アルミナで発現した酸点の種類を吸着 NH_3 -IR 測定で確認した。

アルモニアはブレンステッド酸点へは NH_4^+ の形態で吸着し、1440 cm^{-1} 付近に吸収を与え、ルイス酸点へは配位吸着し、1620 cm^{-1} 付近に吸収を与える。⁷⁾

Fig. 6 にH-、Na- β -アルミナでの吸着 NH_3 -IR 測定結果を示す。

H- β -アルミナでは 200°C 排気まで 1440 cm^{-1} 付近に吸着 NH_4^+ 種に帰属される吸収が存在し、300°C で消失した。この吸着 NH_4^+ 種の存在よりH型ではブレンステッド酸点が存在していることがわかった。また、1620 cm^{-1} 付近にも配位 NH_3 に帰属される吸収があり、わずかにルイス酸が存在していることがわかった。一方、Na型では室温では 1440 cm^{-1} 付近に吸収があるが、100°C 排気で消失し、この吸着は物理吸着でほとんど酸点が存在しないことがわかった。

イオン伝導面の Na イオンをプロトンに交換するこ

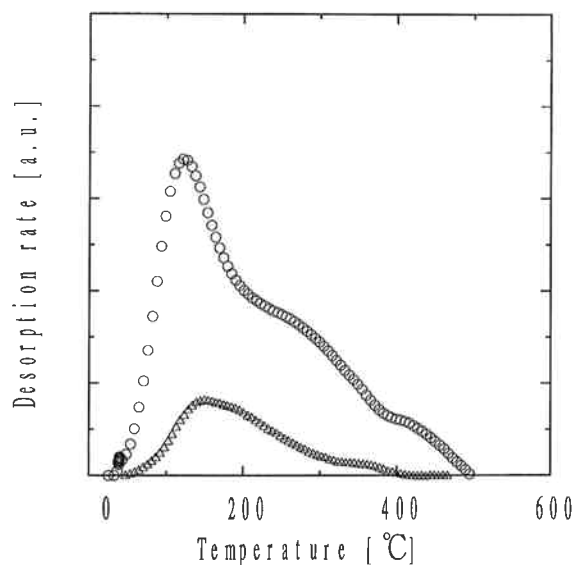


Fig. 5 TPD curves of NH_3 species adsorbed on H- β -Alumina (\circ) and Na- β -Alumina (Δ).

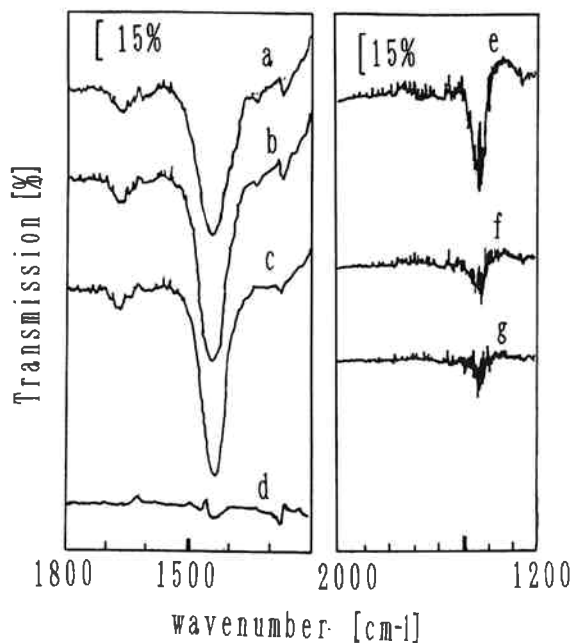


Fig. 6 IR spectra of NH_3 species adsorbed on H- β -Alumina at 303K (a), 373K (b), 473K (c) and 573K (d) and Na- β -Alumina at 303K (e), 373K (f) and 473K (g).

とにより酸点が発現すること、また、欠陥スピネル構造をもつ γ -アルミナではルイス酸点しか存在しないことより、H- β -アルミナではイオン伝導面に存在するプロトンがブレンステッド酸点の形成に関与していることがわかった。また、 NH_3 -TPD のアンモニアの脱離量（酸量）からイオン伝導面に存在するすべてのプロトンが酸点として働くのではなく、表面に露出したプロトンが酸点として働くことが示唆された。また、H- β -アルミナの若干量のルイス酸はアルミナのスピネルブロックに存在する配位不飽和なアルミニウムの位置に存在すると考えられる。

このようにイオン伝導面のカチオンの種類によりH型で酸という性質が発現するようにイオン伝導面の性質を変えることができる。

3-3 NO_x 吸着特性

NO_x の触媒上への吸着特性を NO_x-TPD、吸着 NO_x-IR により調べた。

NO_x-TPD の結果を Fig. 7、Fig. 8 に示す。NO、NO₂-TPD いずれにおいてもH- β -アルミナでは 200°C と 450°C に2つの脱離ピークをもち、Na- β -アルミナでは 200°C、450°C、600°C に3つの脱離ピークがあった。いずれの触媒でも NO₂-TPD の方が NO_x 脱離量が非常に多く、H- β -アルミナでは 450°C のピーク

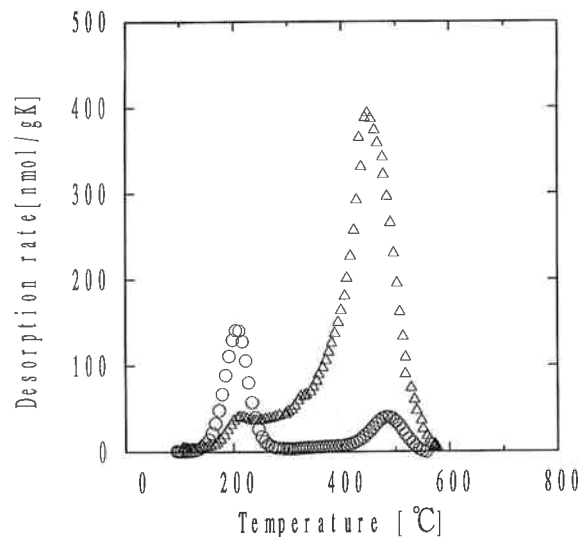


Fig. 7 TPD curves of NO_x species adsorbed on H- β -Alumina by introduction of NO at 373K (○) and NO₂ at 373K (△)

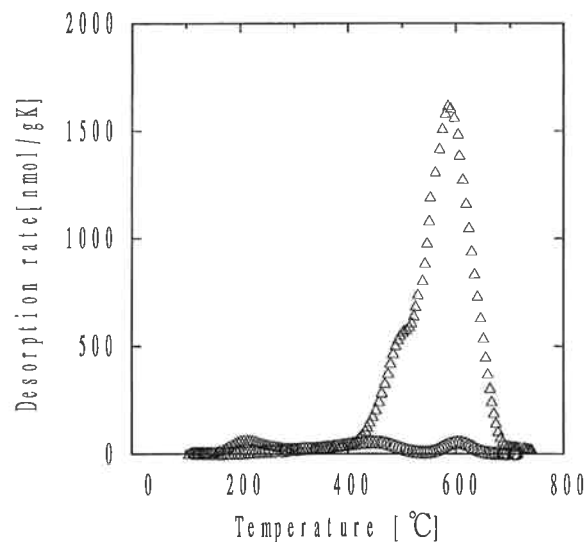


Fig. 8 TPD curves of NO_x species adsorbed on Na- β -Alumina by introduction of NO at 373K (○) and NO₂ at 373K (△)

が、また、Na- β -アルミナでは 600°C のピークが特徴的であった。

また、吸着 NO_x-IR の結果を Fig. 9、10 に示す。それぞれの触媒での温度による吸着種の変化は NO_x-TPD の結果とほぼ一致した。Fig. 9 に示すようにH- β -アルミナにおいては 1350 cm⁻¹ と 1640 cm⁻¹ 付近に NO₃⁻ 種に由来する吸収⁸⁾ が見られる。また、同時に 3515 cm⁻¹ と 3740 cm⁻¹ 付近の OH バンドの吸収が減少した。このことから NO₃⁻ 種の生成に OH 基が関与していると推測される。

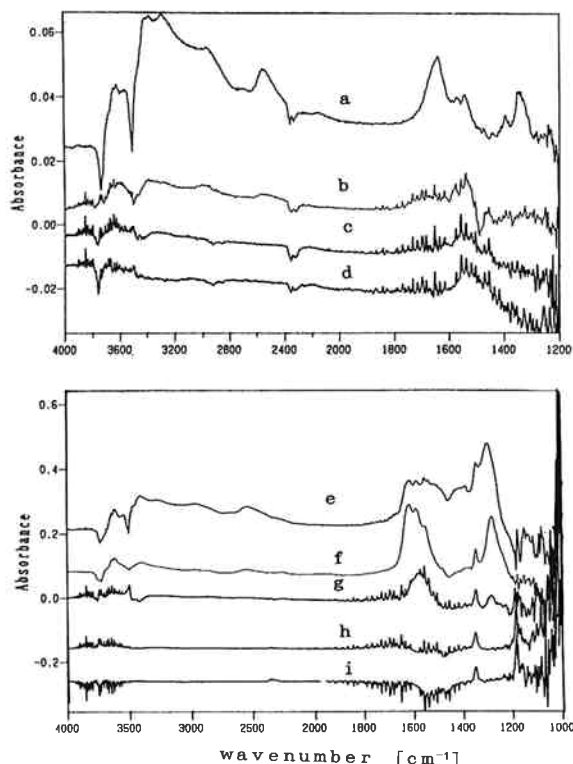


Fig. 9 IR spectra of NO_x species adsorbed on H- β -Alumina at 303K(a), 473K (b), 723K (c) and 873K (d) by introduction of NO at 303K and spectra at 303K (e), 473K (f), 673K (g), 723(h) and 873K (i) by introduction of NO₂ at 303K.

Na- β -アルミナにおいては Fig. 8 に示すように吸着 NO-IR では 1260 cm⁻¹、1350 cm⁻¹ と 1600 cm⁻¹ 付近に NO₃⁻ 種の吸収が見られる。一方、吸着 NO₂-IR では 1400 cm⁻¹ 付近に NO₂ 種による強い吸収⁹⁾ と 1380 cm⁻¹ と 1620 cm⁻¹ に NO₃⁻ 種の吸収が見られた。NO₃⁻ 種の吸収は 450°C で消滅し、NO₂ による吸収は 550°C まで強く残った。

以上のことより NO_x 種の吸着挙動は H- β -アルミナでは NO₂ がイオン伝導面の O-H⁺ を利用して NO₃⁻ として吸着し、450°C で脱離することがわかった。

また、Na- β -アルミナでは主に NO₂ がイオン伝導面の Na イオンに NO₂ として強く吸着し、600°C で脱離することがわかった。このようにイオン伝導面のカチオンにより NO_x との吸着挙動は異なり、アルカリやアルカリ土類金属カチオンでは NO_x と強い吸着を形成する。一方、H- β -アルミナは NO₃⁻ という比較的弱い吸着種を作る。この吸着挙動の違いが NO 還元反応の反応性の違いの一因であると考えられる。

3-4 H- β -アルミナでの反応機構

Table 1 に C₃H₆ と NO 単独での酸化活性を示す。C₃

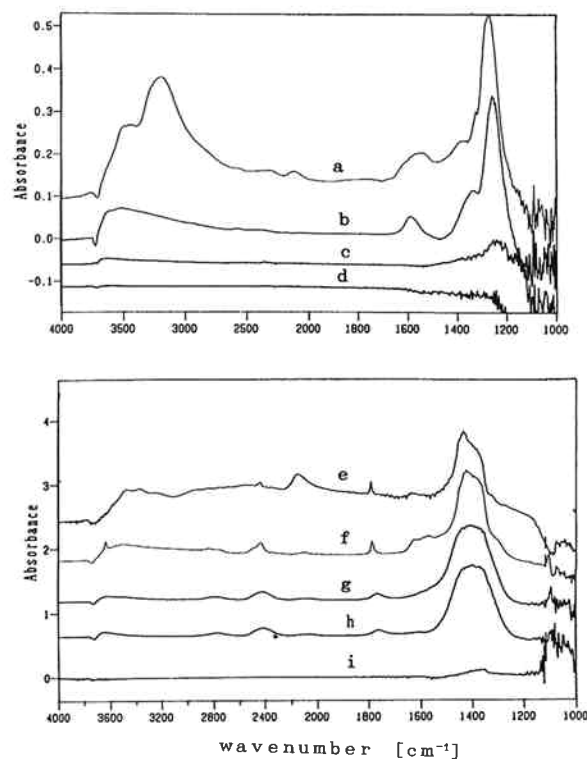


Fig. 10 IR spectra of NO_x species adsorbed on Na- β -Alumina at 303K (a), 473K (b), 723K (c) and 873K (d) by introduction of NO at 303K and spectra at 303K (e), 473K (f), 723K (g), 823 (h) and 973K (i) by introduction of NO₂ at 303K.

H₆ 酸化反応は H- β -アルミナでは 350°C から開始し、Na- β -アルミナでは 500°C から開始すること、また、NO 酸化反応でも H- β -アルミナの方が活性が高いことがわかった。このように C₃H₆、NO 双方の酸化に対して H- β -アルミナの酸点が効果的に働くことがわかった。

一方、H- β -アルミナでの実際の NO_x 選択還元反応での C₃H₆ の反応性は NO_x 種の表面からの脱離の完了する 550°C 付近まで、単独での反応の時に比べ低い。

Table 1 からも、酸点という 1 種類のサイトで NO と C₃H₆ の酸化が活性化される。このため低温では NO の酸化により生成した NO₂ が触媒表面に NO₃⁻ として吸着し、C₃H₆ の反応が阻害される。しかし、高温になると触媒表面の NO₃⁻ が脱離しはじめ、酸点が露出する。その酸点により C₃H₆ は活性化され、NO の酸化により生じた NO₂ と反応し、NO の還元を行うと推測する。

4. ま と め

プロトン、アルカリ、アルカリ土類金属カチオン型 β -アルミナを用いて NO 選択還元反応を行った。各種 β -

Table 1 Oxidation of C₃H₆ and NO on H-, Na-β-Alumina

C ₃ H ₆ +O ₂ Reaction		Conversion of C ₃ H ₆ [%]						
Temperature [°C]	350	400	450	500	550	600	650	
H-β-Al ₂ O ₃ *	9.1	31.6	65.8	78.5	82.6	90.9		
Na-β-Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	9.7	20.6	51.1	82.0	

NO+O ₂ Reaction		Conversion of NO [%]						
Temperature [°C]	250	300	350	400	450	500	550	600
H-β-Al ₂ O ₃	12.1	15.2	18.2	22.0	23.5	19.7	15.9	13.6
Na-β-Al ₂ O ₃	12.8	—	12.0	12.0	14.3	17.3	15.8	13.5
Blank test	12.1	—	12.1	13.5	13.6	13.6	13.6	13.5

W/F=4.8 gh/mol *W/F=2.4 gh/mol

アルミナの中でプロトン型が他のカチオン型に比べ、高活性、高選択性であった。H-β-アルミナはイオン伝導面に存在するプロトンイオンによりブレンステッド酸点が発現すること、そしてその酸点が NO、C₃H₆ 酸化の活性サイトを形成し、活性向上に寄与していることがわかった。

このようにβ-アルミナ構造を利用し、イオン伝導面の性質を変化させることで目的反応のための活性サイトを創出することができた。

参 考 文 献

- 1) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo and N. Mizuno, *Appl. Catal.*, **69**, L15 (1991).
- 2) 岩本正和、触媒、**36**, 155 (1994).
- 3) C. A. Beevers and M. A. S. Ross, *Z. Krist.*, **97A**, 59 (1937).
- 4) 寺部一弥、山口 周、今井淳夫、井口義章、日本セラミック協会誌、**99**, 567-573 (1991).
- 5) A. Petric, J. Kirchnerova, C. W. Bale and A. D. Pelton, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **135**, 497-504 (1989).
- 6) J. Shen, S. A. Howard, J. Lin and P. D. Owanby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 52-55 (1992).
- 7) J. E. Mapes and R. P. Eishens, *J. Phy. Chem.*, **58**, 809 (1954).
- 8) 荒井弘通、表面、**14**, 427-444 (1976).
- 9) 喜多英明、魚崎浩平、電気化学の基礎、**27** (1983).



著 者

氏名 山内正一
Syoichi YAMAUCHI
入社 平成5年4月1日
所属 筑波研究所
研究員



著 者

氏名 森利之
Toshiyuki MORI
入社 昭和61年4月1日
所属 筑波研究所
副主任研究員



著 者

氏名 山村博
Hiroshi YAMAMURA
入社 昭和61年4月1日
所属 東京研究センター
事務部長