[Regular Paper]

FT-IR Spectroscopic Study of the Reaction Mechanism for
Selective Reduction of NO over Sol-gel Prepared
In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ CatalystsMasaaki HANEDA ^{†1)*}, Tomoko MORITA ^{†2)}, Yukinori NAGAO ^{†2)},
Yoshiaki KINTAICHI ^{†1)}, and Hideaki HAMADA ^{†2)}^{†1)} Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN^{†2)} Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, JAPAN

(Received October 31, 2003)

The catalytic activity of Ga₂O₃-Al₂O₃ for the selective reduction of NO with propene was inhibited by the presence of H₂O, whereas the catalytic activity of In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ was significantly promoted. Both Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ promoted the formation of NO₃⁻, acetate, formate, nitrile, isocyanate and amino species in the absence of H₂O in the reaction gas mixture under the reaction conditions. Adsorption of organic nitro compounds, which are possible intermediates in the NO reduction, onto Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ at the reaction temperature was detected as IR bands due to nitro, nitrite, carbonyl and isocyanate species, which were also observed in the NO reduction with propene. Surface NO₃⁻ species were highly reactive with propene, leading to the formation of the surface species of acetate, formate, isocyanate and amino species, as well as N₂ and CO₂. On the basis of these findings, the following reaction mechanism was proposed: organic nitro compounds are first produced through the reaction of NO₃⁻ formed by NO oxidation on the catalyst surface with propene, and then decomposed to -NCO species, and the surface -NH species generated by hydrolysis of the -NCO species react with NO_x species to produce N₂. Although the presence of H₂O suppressed the formation of NO₃⁻ species as the initial reaction intermediate on Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃, the formation and subsequent decomposition (hydrolysis) of the -NCO species was promoted by H₂O over In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃. Such contrasting behavior of the -NCO species is related to the different catalytic characteristics of Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ for NO reduction by propene in the presence of H₂O.

Keywords

Nitrogen monoxide, Selective reduction, Propene, Gallium oxide catalyst, Indium oxide catalyst, FT-IR

1. 緒 言

ディーゼルやリーンバーンエンジン排ガス中の NO_x 除去触媒技術として炭化水素による NO 選択還元反応が注目されている^{1,2)}。これまでに金属酸化物系³⁾、ゼオライト系⁴⁾、貴金属系⁵⁾など多数の触媒が NO 還元活性を示すことが報告されている。しかしながら、これらの触媒を実用化するためには触媒性能が不足しており、特に排ガス中に含まれる水蒸気や SO₂ による活性低下が著しい。そのため、耐水蒸気性能、耐 SO₂ 性能の向上が実用化に向けた重要な課題となっている。

一方、学術的には反応機構を解明する目的で、各素反応における活性評価⁶⁾や赤外吸収分光法 (IR) による吸着種の動的挙動の観察⁷⁾、さらには微量副生成物を分析し、その生成ルートから反応機構を推定する方法⁸⁾など多方面から様々な検討が行われている。反応機構に関してはいまだに多く議論があるもの

の、炭化水素の部分酸化体と NO_x (NO または NO₂) の反応で有機ニトロ・ニトリト化合物のような含窒素中間体が生成し、イソシアナート・アンモニアを経て N₂ へと還元される機構が多く触媒系で提案されており定説になりつつある⁹⁻¹³⁾。しかしながら、これまでの特に IR を用いた研究では水蒸気を含まない反応ガス条件で行われており、排ガス中に含まれる水蒸気の反応機構への影響に関してはほとんど検討されていない。これは多くの触媒が水蒸気により活性が低下するために検討する必要がなかったためと思われる。

我々は、先に、ゾルゲル法で調製した Ga₂O₃-Al₂O₃ に様々な第3成分を添加した触媒の NO 還元活性を測定し、In₂O₃ や SnO₂ を添加した触媒は水蒸気の共存により NO 還元活性が大幅に向上することを報告した^{14),15)}。In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒で特に顕著な水蒸気による活性向上が見られ、これは触媒表面を被覆する炭素種が水蒸気により除去されるためであると説明された。しかしながら、水蒸気は単に炭素種の除去にのみ作用しているのか、炭素種は反応に関与しないのか等の不明な点が多く、

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: m.haneda@aist.go.jp

Conditions: NO = 1000 ppm, C₃H₆ = 1000 ppm, O₂ = 10%, H₂O = 0 or 10%.

○: Al₂O₃, △, ▲: Ga₂O₃-Al₂O₃, □, ■: In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃. Open symbols (○, △, □) indicate the results obtained in the absence of H₂O, and the solid symbol (▲, ■) in the presence of H₂O.

Fig. 1 Catalytic Activity of Al₂O₃, Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ for the Selective Reduction of NO with C₃H₆ in the Presence and Absence of H₂O

水蒸気の効果をもより詳細に調べるためには反応機構を解明することが重要である。本研究では拡散反射赤外分光法を用いて、In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒上にプロピレンによる NO 選択還元反応中に生成する吸着種の挙動を水蒸気共存・非共存の条件で観察することにより、反応機構に及ぼす水蒸気の影響について検討した結果を報告する。

2. 実 験

Al₂O₃, Ga₂O₃-Al₂O₃, In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ はゾルゲル法により調製した。所定量のアルミニウムイソプロポキシドを 90℃ の熱水に投入して加水分解を行った後、少量の硝酸を滴下して小繊維状のペーマイトゾル粒子からなるクリアゾル¹⁶⁾を得た。Al₂O₃ はクリアゾルを減圧乾燥し、得られた粉末を空气中 120℃ で乾燥、空気気流中 600℃ で焼成することにより得た。Ga₂O₃-Al₂O₃, In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ は上記のクリアゾル溶液に、硝酸ガリウムと硝酸インジウムのエチレングリコール溶液を加え、90℃ で 1 時間かくはんした後、減圧乾燥、空气中 120℃ で乾燥、空気気流中 600℃ で焼成することにより得た。なお、Ga₂O₃ と In₂O₃ の担持量はそれぞれ 30 wt%, 5 wt% とした。

NO 還元反応は固定床流通式反応装置を用い、NO: 1000 ppm, プロピレン: 1000 ppm, O₂: 10%, H₂O: 0% または 10% の組成の混合ガス (バランスガス: He) を 60 cm³·min⁻¹ のガス流速で触媒 (0.2 g) 上に流通して行った。ガス成分の分析は、ガスクロマトグラフ (島津製作所, GC-8A) 2 台と化学発光式 NO_x 分析計 (島津製作所, NOA-305A) を用いて行った。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: ポラパック Q) について行い、触媒活性は NO の N₂ への転化率およびプロピレンの CO_x (CO + CO₂) への転化率で評価した。なお、ここで検討した触媒では N₂O の生成はほとんど認められなかった。

触媒表面吸着種の観察は、拡散反射型セル (Spectra Tech) を装備した赤外分光装置 (Nicolet NEXUS 670 FT-IR) を使用

して行った。セル内に約 20 mg の触媒を充填し、10% O₂/He ガス流通下、600℃ で 1 時間前処理を行った。同じガス雰囲気下で所定温度に降温した後、所定のガス成分 (NO: 1000 ppm, プロピレン: 1000 ppm, O₂: 10%, H₂O: 1%) を含む反応ガスを 60 cm³·min⁻¹ のガス流速で供給し、IR スペクトルを測定した。またニトロ化合物 (ニトロメタン, ニトロエタン, 2-ニトロプロパン) の吸着・分解により生成する表面吸着種の観察も行った。ニトロ化合物は 0℃ で He ガスをバブリングさせることにより供給した。

3. 結果および考察

3.1. 触媒の NO 還元反応活性

Fig. 1 に Al₂O₃, Ga₂O₃-Al₂O₃, In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ 触媒について水蒸気共存・非共存下で測定した NO 選択還元反応の結果を示す。これまでに報告してきたように^{17),18)}, Al₂O₃ に Ga₂O₃ を添加することにより測定を行った全温度域で NO 還元活性の大幅な向上が認められた。XRD (X-ray diffraction) および EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 測定から Ga イオンは Al₂O₃ 中に固溶して [Ga_xAl_(1-x)]₂O₃ (x < 1) で表される固溶体を形成し、これが反応初期の中間体である吸着 NO_x 種の生成を促進するために活性が向上したものと推定した^{17),18)}。また、In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ は Ga₂O₃-Al₂O₃ と比較して 400℃ 以下の温度域で高い NO 還元活性を示した。添加した In₂O₃ の役割については明らかとなっていないが、還元剤であるプロピレンの酸化活性化に寄与しているものと考えられる。反応ガスに 10% H₂O を共存させた場合、Fig. 1 から明らかなように Ga₂O₃-Al₂O₃ の NO 還元活性は大幅に低下したが、In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ では広い温度範囲で NO 還元活性が向上した。In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ の水蒸気による活性向上効果は触媒表面に生成した炭素種の除去によるものであることを報告したが¹⁴⁾, 触媒表面吸着種の挙動については明らかではない。以降、全く異なる水蒸気効果を示した Ga₂O₃-Al₂O₃ と In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ につい

The spectra were taken in flowing NO (1000 ppm)/O₂ (10%)/He, C₃H₆ (1000 ppm)/O₂ (10%)/He and NO (1000 ppm)/C₃H₆ (1000 ppm)/O₂ (10%)/He at 300°C for 60 min.

Fig. 2 FT-IR Spectra of Adsorbed Species on Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃

て、水蒸気共存・非共存下での触媒表面吸着種の挙動を IR により観察した。

3.2. 水蒸気非共存下での触媒表面吸着種の IR による観察

3.2.1. NO + O₂, C₃H₆ + O₂, NO + C₃H₆ + O₂ 反応

まず、水蒸気非共存下において種々の反応ガスを接触させることにより触媒表面に生成する吸着種を観察した。Fig. 2 に 300°C で測定した結果を示す。Ga₂O₃-Al₂O₃ と比較して In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ では吸着種の IR ピーク強度は強くなったが、吸着種に関しては両方の触媒で大きな違いは見られなかった。NO/O₂/He 流通下では bidentate-NO₃⁻ (1298 cm⁻¹, 1581 cm⁻¹)^{19,20}, monodentate-NO₃⁻ (1245 cm⁻¹, 1557 cm⁻¹)^{19,20} が生成し、C₃H₆/O₂/He 流通下では acetate (1590 cm⁻¹, 1462 cm⁻¹)^{21,22} および formate (2905, 1394, 1377 cm⁻¹)^{21,23} が生成した。NO/C₃H₆/O₂/He 条件では NO/O₂/He および C₃H₆/O₂/He の条件で観察されたピークが現れ、NO 選択還元反応中、触媒表面では NO₃⁻, acetate, formate が生成していることがわかった。

NO 選択還元反応中に生成する吸着種の挙動を調べるために、反応温度を 200~450°C の範囲で変化させて IR スペクトルの測定を行った。Figs. 3, 4 にそれぞれ Ga₂O₃-Al₂O₃ と In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ について測定した結果を示すが、両触媒についてほぼ同じ IR スペクトルが観察された。図から明らかなように、350°C 以下の温度域では NO/O₂/He および C₃H₆/O₂/He 流通下で観察されたピークに加えて、1665, 2187, 2230, 3387 cm⁻¹ 付近に新たなピークが観察された。

これまでに多くの触媒上で NO 選択還元反応中に生成する吸着種の同定が行われている。それらの文献によれば、2187 cm⁻¹ のピークはニトリル (-CN) に^{24,25}、2230 cm⁻¹ のピークはイソシアナート (-NCO) に帰属できる^{24~27}。3350~3400 cm⁻¹ 付近には ν (N-H) 伸縮振動による吸収ピークが現れるこ

Fig. 3 FT-IR Spectra of Adsorbed Species in Flowing NO (1000 ppm)/C₃H₆ (1000 ppm)/O₂ (10%)/He on Ga₂O₃-Al₂O₃ at Different Temperatures for 60 min

Fig. 4 FT-IR Spectra of Adsorbed Species in Flowing NO (1000 ppm)/C₃H₆ (1000 ppm)/O₂ (10%)/He on In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ at Different Temperatures for 60 min

とから²⁰、3387 cm⁻¹ のピークはアミノ基を含む化合物によるものであると推測される。Poignant ら⁹ は、Cu-ZSM-5 に NO/C₃H₆/O₂ を流通させると 3455, 3378, 1668 cm⁻¹ に特徴的な IR ピークが現れることを報告し、これらのピークをアクリルアミドによるものと帰属した。本研究においても 3387 cm⁻¹ のピークが現れた温度域では 1665 cm⁻¹ にピークが観察されていることから、3387, 1665 cm⁻¹ のピークはアクリルアミドの ν (NH) および ν (C=O) に帰属されるかもしれない。しかしながら、1660 cm⁻¹ 付近には有機ニトリト化合物の ν (NO) に起因するピークが現れるという報告もあり²⁸、1665 cm⁻¹ のピークの正確な同定は不明である。

我々はこれまでに Ga₂O₃-Al₂O₃ について NO 還元反応中に生成する吸着種の挙動と反応生成物の分析から、-NCO や -NH 化合物が N₂ 生成のための中間体であることを報告した¹³。本研究において、Ga₂O₃-Al₂O₃ と In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ の間で吸着種の違いは認められなかったことから (Figs. 3, 4), In₂O₃-

Fig. 5 FT-IR Spectra of the Surface Species Resulting from the Adsorption of (A) Nitromethane, (B) Nitroethane and (C) 2-Nitropropane on $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ at Different Temperatures for 20 min

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ においても -NCO や -NH 化合物が中間体として関与していることが考えられる。

3.2.2. ニトロ化合物の吸着

これまでに NO 選択還元反応機構に関する研究が盛んに行われているが、反応初期段階での中間体として有機ニトロ化合物の関与が様々な触媒系について提案されている^{11),29)~33)}。我々は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上でのプロピレンによる NO 選択還元反応により生成する微量副生成物がニトロ化合物の分解による副生成物と非常によく似ていることを明らかにし、ニトロ化合物が中間体である可能性を推定した³⁴⁾。そこで本研究では、代表的なニトロ化合物としてニトロメタン、ニトロエタン、2-ニトロプロパンの吸着・分解により生成する吸着種の IR スペクトルを測定した。

Fig. 5 にニトロ化合物を 100~300℃ の各温度で 20 分間流通させた際に生成した吸着種の IR スペクトルを示す。ニトロメタンを導入した場合 (Fig. 5(A))、100℃ では 1700~1500 cm^{-1} の領域にブロードなピークが見られたが、200℃ 以上では 1670 cm^{-1} および 1593 cm^{-1} 付近にそれぞれカルボニル基の ν (CO) およびニトロ基の ν (NO) に帰属できるピーク^{29),30)} が現れた。また特筆すべき点として、200℃ 以上の温度域では 2234 cm^{-1} に -NCO に帰属できる非常に強い IR ピークが現れた。この結果は、ニトロメタンは $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上で -NCO にまで容易に分解されることを示唆している。

ニトロエタン (Fig. 5(B))、2-ニトロプロパン (Fig. 5(C)) を導入した場合、有機鎖が異なるために ν (COO^-) や δ (CH) によるピークが現れる 1500~1300 cm^{-1} 付近のスペクトルが少し複雑になるものの、ニトロメタンの場合と同様に、 ν (NO)、 ν (ONO)、 -NCO に帰属できるピークがそれぞれ 1600 cm^{-1} 付近、1650 cm^{-1} 付近、2230 cm^{-1} 付近に観察された。しかしながら、 -NCO の IR ピーク強度はニトロ化合物により異なり、ピーク強度の違いからニトロ化合物の分解されやすさはニトロメタン>ニトロエタン>2-ニトロプロパンの順に低くなるようである。

□: Integrated area of the bands due to NO_3^- , ●: Yield of N_2 , ▲: Yield of CO_2 .

Fig. 6 Time Dependence of the Integrated Area of the Bands Due to NO_3^- (1175-1335 cm^{-1}) and the Yield of N_2 and N_2O Formed by the Reaction of NO_3^- with Propene on $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 300℃

$\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 反応で観察された IR スペクトル (Figs. 3, 4) と比較すると、ニトロ化合物の吸着・分解により現れたピークが $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 反応でも現れていることがわかる (たとえば、 -NCO : 2230 cm^{-1} , ν (NO): 1590 cm^{-1} など)。したがって、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上でプロピレンによる NO 選択還元反応において、反応初期の中間体としてニトロ化合物が生成していることが推定される。特に、 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 反応における -NCO の生成が低温である 200℃ において最も顕著であったことを考えると、反応性の高いニトロメタンが中間体であることが推測される。

3.2.3. 吸着 NO_x とプロピレンの反応

ニトロ化合物は NO_x とプロピレンが直接反応することにより生成されることが考えられる。我々は以前に速度論的な検討から、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上でプロピレンによる NO 選択還元反応は NO 濃度に対して 0 次依存することを報告している^{17),35)}。つまり、触媒表面には吸着 NO_x が多く存在していることを示唆している。事実、 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 反応中、触媒表面には NO_3^- が生成していることが Figs. 3, 4 の結果から明らかである。そこでニトロ化合物の生成ルートとして吸着 NO_x とプロピレンの反応を検討した。

測定手順として、まず 300℃ で $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ に $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ を 1 時間流通させて NO_3^- を生成させた後、ヘリウムでパージを行い、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$ にガスを切り替えた際に生成するガスをガスクロマトグラフにより定量分析を行った。結果を Fig. 6 に示す。生成ガスとして N_2 、 N_2O 、 CO 、 CO_2 が検出されたが、大部分が N_2 と CO_2 であった。 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$ 導入直後は N_2 と CO_2 の生成量はわずかであったが、時間とともに増大し、反応時間 20~30 分で最大となり、以降、単調に減少した。一方、図には NO_3^- の IR ピーク面積 (1175~1335 cm^{-1}) の経時変化も示すが、ピーク面積は時間とともに単調に減少している。

The spectra were taken in flowing NO (1000 ppm)/O₂ (10 %)/He at 200°C for 90 min, followed by He purge for 10 min and switching flowing gas to C₃H₆ (1000 ppm)/He.

Fig. 7 FT-IR Spectra of Adsorbed Species on In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ at 200°C

Ga₂O₃-Al₂O₃についても同様の検討を行い、**Fig. 6**と全く同じ結果を既に報告しており、NO₃⁻とプロピレンの反応により何らかの中間体の生成が起こっているものと推定した¹³⁾。In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃の場合も同様に、NO₃⁻とプロピレンの反応により何らかの中間体が生成し、それが分解してN₂へと還元されているものと推定できる。

本実験においてIRスペクトルの測定も同時に行ったが、NO₃⁻とプロピレンの反応生成物としてacetateとformate以外の吸着種は見られなかった。これは反応温度が高いために生成した中間体がただちに分解してしまうためと考えられる。そこで200°Cで同様の実験を行い、C₃H₆/He導入直後のIRスペクトルを測定した。結果を**Fig. 7**に示す。2000 cm⁻¹以下のIRスペクトルを見ると、C₃H₆/Heの導入によりNO₂⁻、NO₃⁻に帰属できる1233 cm⁻¹、1314 cm⁻¹のピークは減少し、同時に1377、1459、1549、1600、1690 cm⁻¹のピークが現れ、時間とともに増大した。これらのピークはプロピレンの部分酸化体であるアクリレート(CH₂=CH-COO⁻)^{9),36)}に帰属されるものであり、含窒素化合物に関するピークは見られなかった。

一方、2000 cm⁻¹以上の領域を見ると、C₃H₆/He導入直後に2184 cm⁻¹と2146 cm⁻¹にピークが現れた。2184 cm⁻¹のピークは-CNによるものであり、ピーク強度は反応時間とともに徐々に増大した。一方、2146 cm⁻¹のピークは反応時間とともに徐々に減少し、新たに2230 cm⁻¹に-NCOによるピークが現れた。したがって、2146 cm⁻¹のピークは-NCOの前駆体であることが推定される。-NCOはフルミナート(-CNO)の異性化により生成することが理論計算より報告されている³⁷⁾。また、遷移金属に配位した-CNOは2200~2100 cm⁻¹にν(CN)のピークを与えることから³⁸⁾、2146 cm⁻¹のピークは-CNOによるものであると考えられる。-CNOはニトロ化合物からオキシム化合物を経て生成されるルートが有機化学反応の観点から報告

されている³⁹⁾。本実験において吸着NO_xとプロピレンの反応からニトロ化合物を直接観察することはできなかったが、-CNO、-NCOの生成ルートを考慮するとニトロ化合物が生成しているものと考えられる。

また、3387 cm⁻¹にν(NH)に帰属できるピークがC₃H₆/He導入により現れた。このピークは反応時間30分までは増大したが、60分後にはほぼ消失した。-NCOは反応系に水蒸気が存在すると容易に-NH化合物へと加水分解される⁴⁰⁾。反応初期にはプロピレンとNO₃⁻の反応により生成したH₂Oが十分に存在するために-NCOの加水分解が進行するが、徐々にH₂Oが減少するために-NCOの生成は持続するものの加水分解が進行しなくなり、ν(NH)のピークが消失したものと考えられる。

3.2.4. 推定される反応機構

以上の結果をもとに、Ga₂O₃-Al₂O₃¹³⁾とIn₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃上のプロピレンによるNO選択還元反応については、下記に示す反応機構で進行すると考察した。

まず、触媒表面でNOがO₂により酸化されてNO₃⁻が生成する(Eq. (1))。また、副反応としてプロピレンの酸素酸化も進行する(Eq. (2))。続いて、NO₃⁻とプロピレンの反応により有機ニトロ中間体が生成し(Eq. (3))、それが-CN、-CNOに分解され、また-CNOは-NCOへと異性化される(Eq. (4))。生成した-NCOは反応ガス中に含まれる水蒸気あるいは触媒表面に存在するOH基によりアクリルアミドに代表されるアミノ基を含む化合物に加水分解され(Eq. (5))、さらにNO_xと反応することによりN₂へと還元される(Eq. (6))。NO₃⁻とプロピレンの反応において(**Fig. 6**)、N₂およびCO₂の生成が反応開始20~30分後に最大となったこと、ニトロ化合物は容易に-NCOへと分解されること(**Fig. 5**)を考えると、NO₃⁻とプロピレンの反応(Eq. (3))が律速段階であると推測される。

3.3. 水蒸気共存下でのIRスペクトルの観察

まず、反応の初期ステップであるNO+O₂反応(Eq. (1))と副反応であるC₃H₆+O₂反応(Eq. (2))に対する共存水蒸気の影響を調べた。NO還元活性に対して水蒸気の影響が最も顕著に見られた350°C(**Fig. 1**)でIRスペクトルを測定した。結果を**Fig. 8**に示す。水蒸気共存下においてもNO₃⁻あるいはacetateの生成がそれぞれNO+O₂反応、C₃H₆+O₂反応で認められたが、それらのピーク強度は水蒸気非共存下で観察されたものよりもかなり弱い。特に、水蒸気共存によりNO還元活性が大幅に向上したIn₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃についてもNO₃⁻の生成が水蒸気により抑制されたということは、NO酸化によるNO₃⁻生成ステップ(Eq. (1))は水蒸気共存する条件において律速段階ではないと推定される。

続いて、水蒸気共存下でNO+C₃H₆+O₂反応中に生成する吸着種を200~400°Cの温度範囲で観察した。Ga₂O₃-Al₂O₃およびIn₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃について測定した結果を**Fig. 9**に示すが、両触媒についてほぼ同じIRスペクトルが観察された。水

Fig. 8 FT-IR Spectra of Adsorbed Species Formed during NO + O₂ and C₃H₆ + O₂ Reactions on Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ in the Presence and Absence of 1% H₂O at 350°C for 60 min

Fig. 9 FT-IR Spectra of Adsorbed Species in Flowing NO (1000 ppm)/C₃H₆ (1000 ppm)/O₂ (10%)/H₂O (1%)/He on Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ at Different Temperatures for 60 min

蒸気非共存下での結果 (Figs. 3, 4) と比較すると、明らかにスペクトルの特徴が異なっており、生成している吸着種が異なることを示唆している。400°C では acetate (1576 cm⁻¹, 1461 cm⁻¹) のみの生成が見られたが、350°C 以下では 1329, 1395, 1461, 1576, 1645 cm⁻¹ にピークが観察された。これらのピークは V₂O₅/TiO₂ 上に生成したアクリレート (CH₂=CH-COO⁻) の文献データ³⁶⁾ と一致しており、水蒸気共存下ではプロピレンの部分酸化によりアクリレートが生成しているものと考えられる。一方、水蒸気非共存下においてもアクリレートが生成していることが推測できるが、Figs. 3, 4 に示した IR スペクトルではその存在が確認できず、生成したアクリレートはただちに酸化もしくは NO₃⁻ と反応しているものと考えられる。

Fig. 10 Time Dependence of the Integrated Area of the Bands Due to Isocyanate (2313-2147 cm⁻¹) Species Formed during the Reaction of NO (1000 ppm) + C₃H₆ (1000 ppm) + O₂ (10%) at 300°C for 120 min, Followed by Introducing 1% H₂O on Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃

水蒸気共存下においてもプロピレンによる NO 選択還元反応は 3.2.4. 項で考察した反応機構により進行していると考えられる。反応中間体であるニトロ化合物の生成 (Eq. (3)) を考えた場合、NO₃⁻ とプロピレンが直接反応するよりも、アクリレートのような部分酸化体との反応の方が容易に起こることが予測できる。しかしながら、Fig. 9 から明らかなようにニトロ化合物の生成を示唆する IR ピークは認められなかった。これはニトロ化合物の生成量が微量であるか、あるいは生成してもすぐに分解してしまうためと考えられる。もしも、後者の考えのようにニトロ化合物の分解が起こっているなら、分解生成物である -NCO のピークが観察されるはずである (Eq. (4))。しかしながら、水蒸気共存下では -NCO のピークは全く認められなかった。これは -NCO の高い加水分解特性によるものであろう (Eq. (5))。

以上のように、水蒸気により活性が向上した In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ と活性が低下した Ga₂O₃-Al₂O₃ について、定常状態で生成している触媒表面吸着種に大きな違いは見られず、これらの結果からでは触媒特性の違いを説明できない。そこで、NO/C₃H₆/O₂/He 流通下で水蒸気を導入した直後の非定常状態での IR スペクトルを測定し、吸着種の動的挙動の観察を行った。実験は、300°C で NO/C₃H₆/O₂/He を 120 分間流通させた後、ここに 1% H₂O を導入し IR スペクトルの経時変化を観察した。その結果、NO/C₃H₆/O₂/He 流通下で観察された NO₃⁻, acetate, formate の吸着種は H₂O 導入直後においても全く変化は見られなかったが、-NCO のピークは H₂O 導入によりただちに消失した。Fig. 10 に -NCO のピーク面積の経時変化を示す。H₂O 導入直後の部分を拡大すると、Ga₂O₃-Al₂O₃ では H₂O

導入によりただちに -NCO はゼロになったが, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では H_2O 導入直後には -NCO が増加し, その後, 徐々に減少する傾向を示した。これは $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合は, -NCO の生成が H_2O により促進され, また同時に -NCO の加水分解も促進されることを示唆している。つまり, 反応の最終ステップである Eq. (4) と Eq. (5) が促進される。一方, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では -NCO の加水分解 (Eq. (5)) のみが大きく促進される。

以上の結果は, 水蒸気共存下の反応における律速段階は -NCO の生成ステップ (Eq. (4)) であることを示唆している。 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合, 水蒸気の共存により -NCO 生成までの全てのステップ (Eqs. (1)~(4)) が大きく抑制され, 結果として水蒸気による活性低下が起こる。一方, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ においても Eqs. (1)~(3) のステップが水蒸気により抑制されるものの, 水蒸気が触媒表面からの析出炭素種の除去を促進し¹⁴⁾, 反応活性点の数が増えることから, Eqs. (1)~(3) の反応速度は水蒸気共存により見かけ上速くなり, その結果, 律速段階である -NCO の生成が促進され, 水蒸気により活性が向上したものと考えられる。

4. 結 論

プロピレンによる NO 選択還元反応において $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ は水蒸気により活性が低下したが, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の NO 還元活性は向上した。反応吸着種の IR 測定から, NO_3^- とプロピレンの反応により生成した有機ニトロ中間体が -NCO へと分解され, -NCO の加水分解により生成した -NH 化合物と NO_x との反応により N_2 へ還元される反応機構を推定した。 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では共存水蒸気により -NCO の生成が促進されたが, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では抑制された。これが水蒸気により異なる触媒特性が得られた要因であると推定した。

References

- 1) Kašper, J., Fornasiero, P., Hickey, N., *Catal. Today*, **77**, 419 (2003).
- 2) Burch, R., Breen, J. P., Meunier, F. C., *Appl. Catal. B: Environment.*, **39**, 283 (2002).
- 3) Hamada, H., *Catal. Today*, **22**, 21 (1994).
- 4) Iwamoto, M., Yahiro, H., *Catal. Today*, **22**, 5 (1994).
- 5) Obuchi, A., Ohi, A., Nakamura, M., Ogata, A., Mizuno, K., Ohuchi, H., *Appl. Catal. B: Environment.*, **2**, 71 (1993).
- 6) Yokoyama, C., Misono, M., *J. Catal.*, **150**, 9 (1994).
- 7) Satsuma, A., Shimizu, K., *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **29**, 71 (2003).
- 8) Gaudin, C., Duprez, D., Mabilon, G., Prigent, M., *J. Catal.*, **160**, 10 (1996).
- 9) Poignant, F., Freysz, J. L., Daturi, M., Saussey, J., *Catal. Today*, **70**, 197 (2001).
- 10) Shimizu, K., Okada, F., Nakamura, Y., Satsuma, A., Hattori, T., *J. Catal.*, **195**, 151 (2000).
- 11) Chen, H.-Y., Voskoboinikov, T., Sachtler, W. M. H., *J. Catal.*, **186**, 91 (1999).
- 12) Obuchi, A., Wögerbauer, C., Köppel, R., Baiker, A., *Appl. Catal. B: Environment.*, **19**, 9 (1998).
- 13) Haneda, M., Bion, N., Daturi, M., Saussey, J., Lavalley, J.-C., Duprez, D., Hamada, H., *J. Catal.*, **206**, 114 (2002).
- 14) Haneda, M., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Catal. Lett.*, **55**, 47 (1998).
- 15) Haneda, M., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environment.*, **20**, 289 (1999).
- 16) Ishikawa, T., Kobayashi, D., Ushijima, M., Ohashi, R., Kakuta, N., Ueno, A., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **34**, (6), 477 (1991).
- 17) Haneda, M., Kintaichi, Y., Shimada, H., Hamada, H., *J. Catal.*, **192**, 137 (2000).
- 18) Haneda, M., Kintaichi, Y., Mizushima, T., Kakuta, N., Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environment.*, **31**, 81 (2001).
- 19) Hadjiivanov, K. I., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **42**, 71 (2000).
- 20) Davydov, A. A., "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides," Wiley, New York (1990).
- 21) Shimizu, K., Kawabata, H., Satsuma, A., Hattori, T., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5240 (1999).
- 22) Najbar, J., Eischens, R. P., Proceeding of 9th International Congress on Catalysis, 1988, eds. by Phillips, M. J., Ternan, M., Vol. 3, p. 1434, Chem. Institute of Canada, Ottawa (1988).
- 23) Chauvin, C., Saussey, J., Lavalley, J. C., Idriss, H., Hindermann, J., Kiennemann, A., Chaumette, P., Courty, P., *J. Catal.*, **121**, 56 (1990).
- 24) Bion, N., Saussey, J., Hedouin, C., Seguelong, T., Daturi, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4811 (2001).
- 25) Bamwenda, G. R., Ogata, A., Obuchi, A., Oi, J., Mizuno, K., Skrzypek, J., *Appl. Catal. B: Environment.*, **6**, 311 (1995).
- 26) Ukisu, Y., Miyadera, T., Abe, A., Yoshida, K., *Catal. Lett.*, **39**, 265 (1996).
- 27) Kameoka, S., Chafik, T., Ukisu, Y., Miyadera, T., *Catal. Lett.*, **55**, 211 (1998).
- 28) Tanaka, T., Okuhara, T., Misono, M., *Appl. Catal. B: Environment.*, **4**, L1 (1994).
- 29) Yamaguchi, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3581 (1997).
- 30) Kameoka, S., Chafik, T., Ukisu, Y., Miyadera, T., *Catal. Lett.*, **51**, 11 (1998).
- 31) Joubert, E., Menezo, J. C., Duprez, D., Barbier, J., *Top. Catal.*, **16/17**, 225 (2001).
- 32) Zuzaniuk, V., Meunier, F. C., Ross, J. R. H., *J. Catal.*, **202**, 340 (2001).
- 33) Nanba, T., Obuchi, A., Sugiura, Y., Kouno, C., Uchisawa, J., Kushiya, S., *J. Catal.*, **211**, 53 (2002).
- 34) Haneda, M., Joubert, E., Ménéz, J. C., Duprez, D., Barbier, J., Bion, N., Daturi, M., Saussey, J., Lavalley, J. C., Hamada, H., *J. Mol. Catal. A*, **175**, 179 (2001).
- 35) Haneda, M., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Catal. Today*, **64**, 391 (1999).
- 36) Escribano, V. S., Busca, G., Lorenzelli, V., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8939 (1990).
- 37) Poppinger, D., Radom, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3674 (1978).
- 38) Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 5th Edition, John Wiley & Sons, New York (1997).
- 39) Grundmann, C., Dean, J. M., *J. Org. Chem.*, **30**, 2809 (1965).
- 40) Cant, N. W., Chambers, D. C., Cowan, A. D., Liu, I. O. Y., Satsuma, A., *Top. Catal.*, **10**, 13 (2000).

要 旨

ゾルゲル法調製 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上での NO 選択還元反応機構の FT-IR による検討羽田 政明^{†1)}, 森田 智子^{†2)}, 長尾 幸徳^{†2)}, 金田一 嘉昭^{†1)}, 浜田 秀昭^{†1)}^{†1)} 産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5^{†2)} 東京理科大学理工学部, 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ のプロピレンによる NO 選択還元反応は水蒸気の共存により抑制されたが, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では大きく促進された。FT-IR による表面吸着種の観察から, 水蒸気非共存下において, NO_3^- , acetate, formate, ニトリル ($-\text{CN}$), イソシアナート ($-\text{NCO}$), アミノ ($-\text{NH}$) の生成が認められた。ニトロ化合物の吸着および NO_3^- とプロピレンの反応により生成する吸着種の挙動観察から, NO 酸化を経て生成した NO_3^- と

プロピレンの反応により生成した有機ニトロ中間体が $-\text{NCO}$ へと分解され, $-\text{NCO}$ の加水分解により生成した $-\text{NH}$ 化合物と NO_x との反応により N_2 へ還元される反応機構を推定した。水蒸気の共存により, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ とともに反応初期の中間体である NO_3^- の生成が抑制されたが, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では $-\text{NCO}$ の生成・分解が促進された。これが水蒸気による異なる触媒特性の要因と推察した。

.....