[Regular Paper]

Direct Decomposition of NO over Supported-alkaline Earth Metal Oxide Catalysts

Goro Tsuboi^{†2)}, Masaaki Haneda^{†1)*}, Yukinori Nagao^{†2)}, Yoshiaki Kintaichi^{†1)}, and Hideaki Hamada^{†1)}^{†1)} Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, 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 July 28, 2004)

NO decomposition over supported alkaline earth metal oxide catalysts was strongly dependent on the type of metal oxide support. Y_2O_3 was the most effective support. $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ showed the highest NO decomposition activity, which decreased in the order of $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Sr}/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Ca}/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Mg}/\text{Y}_2\text{O}_3 \sim \text{Y}_2\text{O}_3$. The catalytic activity of $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ for NO decomposition at 900°C gradually increased with reaction time. The activity enhancement was due to the decomposition of barium carbonate into barium oxide during the reaction. Barium carbonate was completely decomposed by reduction with H_2 at 900°C, resulting in significant enhancement of NO decomposition activity. The activity of $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ increased with higher barium loading up to 5 wt%, and then became constant. There was a strong relationship between NO conversion and the amount of NO adsorption on $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$, suggesting that NO adsorption sites are the reaction sites for NO decomposition. The relationship between the activity for 1-butene isomerization, which is an indicator for the basicity of $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ catalysts, and the activity for NO decomposition suggests direct participation of basic sites in the NO decomposition reaction over supported alkaline earth metal oxide catalysts.

Keywords

Nitrogen monoxide, Direct decomposition, Alkaline earth metal catalyst, Yttrium oxide support, Basic site

1. 緒 言

ボイラーやエンジンから排出される窒素酸化物 (NO_x) は、人体に有害で酸性雨の原因ともなっている大気汚染物質である。これまでに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既に実用化されている。最近、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、炭化水素類や水素、一酸化炭素などによる NO 選択還元反応が注目されている。以上の方法はすべて、NO を還元剤と反応させることで N_2 へ還元する接触還元法に分類される。

一方、還元法とは別に NO を直接 N_2 と O_2 へと分解する NO 直接分解法がある。この反応は還元剤が不要で、全ての NO_x 排出源に適用できる最も理想的な NO_x 除去方法である。NO 直接分解反応は熱力学的には 1000°C 以下の温度で十分に進行する反応であるが、N-O 間の結合エネルギーは極めて大きく、速度論的には NO は非常に安定な物質である。したがって、触媒の利用が有効であると期待される。実際、これまでに、貴金属¹⁾、金属酸化物²⁾、ペロブスカイト³⁾、銅イオン交換ゼオライト⁴⁾ など多くの触媒上で NO 直接分解反応が進行することが報告され

ている。金属酸化物の中では酸化コバルトが最も高い活性を示すことが知られているが⁵⁾、最近、我々は、酸化コバルト自体の NO 分解活性はほとんどないこと、酸化コバルトに微量のアルカリやアルカリ土類を添加すると大幅に NO 分解活性が向上すること、添加したアルカリやアルカリ土類上で NO 分解反応が進行することを明らかにした^{6,7)}。一般にアルカリやアルカリ土類は塩基性触媒として作用することが知られており、NO 直接分解反応においても触媒の塩基点が重要な役割を担っていることが推定される。

本研究では上記の仮説を検証することを目的として、塩基性酸化物として担持アルカリ土類酸化物について詳細な検討を行った。単独のアルカリ土類酸化物の NO 分解活性は Meubus⁸⁾ によって $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO}$ の順で低下することが最初に報告された。また担持アルカリ土類酸化物では、Vannice ら^{9),10)} や Xie ら¹¹⁾ によって $\text{Sr}/\text{La}_2\text{O}_3$ や $\text{Sr}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 Ba/MgO が NO 分解活性を示すことが報告されている。しかしながら、いずれも触媒の塩基性と NO 分解活性の相関性については全く検討されていない。本研究においては、担持アルカリ土類酸化物触媒の NO 分解特性と触媒の塩基性との相関性について詳細に検討したので、その結果を報告する。

* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 BET Surface Area of and NO Conversion on Metal Oxide and Supported Alkaline Earth Metal Oxide (10.9 wt%) Catalysts for NO Decomposition

	BET surface area [m ² ·g ⁻¹]	NO conversion to N ₂ [%]				
		700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
Y ₂ O ₃	18.9	2.7	3.4	4.7	7.0	8.7
MgO	32.0	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
La ₂ O ₃	7.5	≤ 1	≤ 1	≤ 1	1.8	3.5
Sm ₂ O ₃	8.0	2.8	4.7	7.2	10.8	13.9
Al ₂ O ₃	190	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
SiO ₂	286	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Ba/Y ₂ O ₃	13.8	4.4	7.6	15.7	21.1	41.0
Ba/MgO	9.4	8.4	11.0	12.2	13.0	35.5
Ba/La ₂ O ₃	6.4	≤ 1	≤ 1	≤ 1	1.7	21.5
Ba/Sm ₂ O ₃	12.8	5.6	7.1	14.5	13.6	36.1
Ba/Al ₂ O ₃	170	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Ba/SiO ₂	144	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Mg/Y ₂ O ₃		2.2	3.7	4.6	6.4	7.6
Ca/Y ₂ O ₃		2.8	4.5	6.6	10.7	15.1
Sr/Y ₂ O ₃	15.9	2.0	2.9	3.4	4.3	26.4

Reaction conditions: NO = 1000 ppm, W/F = 0.5 g·s·cm⁻³.

“≤ 1” means the values below identification limit by GC.

2. 実 験

2.1. 触媒調製

金属酸化物担体 (Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) は、各金属の硝酸塩水溶液 (0.4 mol/l) にその1.2倍当量の炭酸アンモニウム水溶液をゆっくりと滴下することにより沈殿を生成させ、この沈殿を洗浄、乾燥後、空気気流中400°Cで4時間焼成することにより調製した。上記の金属酸化物のほかに、SiO₂ (富士シリシア化学, Cariat G-10), Al₂O₃ (水澤化学工業, GB-45), MgO (触媒学会参照触媒 JRC-MGO4-500A) も担体として使用した。担持アルカリ土類酸化物触媒は、所定濃度のアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) 硝酸塩水溶液を金属酸化物担体に含浸後、乾燥・空気気流中700°Cで5時間焼成することにより調製した。アルカリ土類金属の担持量は、金属換算でバリウムは1~17 wt%, それ以外は10.9 wt% とした。

2.2. NO直接分解反応

NO直接分解反応は固定床流通反応装置を用い、1000 ppm NOを含むヘリウム希釈の反応ガスを30 cm³·min⁻¹のガス流速で触媒 (0.25 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, O₂ (カラム: モレキュラーシーブ 5A) および N₂O (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。

2.3. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒のキャラクタリゼーションとして、簡易型流通式表面積測定装置 (Micromeritics Flowsorb II 2300) による BET 比表面積測定、粉末 X線回折 (XRD: X-ray diffraction, Mac Science, M18XHF²²) による結晶構造の同定、パルス法による NO 吸着量の測定および FT-IR による吸着 NO_x 種の観察を行った。パル

ス法による NO 吸着量の測定は、所定量の触媒 (0.06 g) をヘリウム気流中、500°C で前処理後、室温まで冷却し、NO 吸着が認められなくなるまで NO パルスを導入することにより行った。吸着 NO_x 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。あらかじめ 900°C で水素還元処理を行った触媒試料 (20 mg) をセル内に充填し、600°C で1時間、ヘリウム気流中で前処理後、600°C で1000 ppm NO/He を流通下、IR スペクトルを測定した。

2.4. 1-ブテン異性化反応

塩基触媒モデル反応として1-ブテン異性化反応を閉鎖循環系反応装置を使用して行った。あらかじめ900°Cで水素還元処理を行った触媒 (0.03 g) をバイレックス製反応管に充填し、前処理として450°Cで1×10⁻³ Paの条件で1時間、真空排気処理を行った。その後、反応温度0°Cにおいて、93 kPaの1-ブテンを導入して反応を行った。反応ガスを適宜サンプリングし、ガスクロマトグラフ (島津製作所, GC-8A) を用いて1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン (カラム: VZ-7) の定量を行った。

3. 結果および考察

3.1. 担持アルカリ土類酸化物触媒のNO分解活性

まず、担持アルカリ土類酸化物触媒のNO分解活性に及ぼす担体の影響について検討した。Table 1には前処理を行っていない担持バリウム (10.9 wt%) 触媒について測定した結果を示す。担持バリウム触媒のNO分解活性は反応温度とともに高くなり、検討した温度範囲においては900°Cで最も高い活性が得られた。またTable 1から明らかなように、担持バリウム触媒のNO分解活性は金属酸化物担体に依存している。使用した金属酸化物の中ではY₂O₃が最も有効な担体であり、NO分解活性はBa/Y₂O₃>Ba/Sm₂O₃>Ba/MgO>Ba/La₂O₃≫Ba/Al₂O₃~Ba/SiO₂の順で低下した。Fig. 1にBa/Y₂O₃触媒上でのNO分解反応に

○: N₂ yield, ●: O₂ yield.

Fig. 1 Catalytic Activity of 10.9 wt% Ba/Y₂O₃ for NO Decomposition

より生成したN₂とO₂の収率を示す。測定を行った全温度域においてO₂の生成が認められ、NO直接分解反応が触媒的に進行していることが分かった。また、O₂/N₂比は約0.65で1よりも小さくなったが、これは生成したO₂の一部がガスクロマトグラフのカラム内でNOと反応してしまったためである。

Table 1には各触媒のBET比表面積の結果も示すが、NO分解活性との間に相関性は認められない。また、金属酸化物担体のみの場合、Y₂O₃、Sm₂O₃およびLa₂O₃上ではNO分解反応が進行した。これは担体も何らかの形でNO分解反応に関与していることを示唆する結果であるが、バリウムを担持することでNO分解活性が大幅に向上していることから、NO分解反応は主にバリウム上で進行しているものと推定される。

次に、最も有効な担体であるY₂O₃に担持したアルカリ土類酸化物(10.9 wt%)触媒のNO分解活性を評価した。その結果もTable 1にまとめた。マグネシウムの担持は効果が見られなかったが、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの担持によりNO転化率は大きく向上した。検討した触媒の中ではBa/Y₂O₃が最も高い活性を示し、NO分解活性はBa/Y₂O₃>Sr/Y₂O₃>Ca/Y₂O₃>Mg/Y₂O₃~Y₂O₃の順で低下した。我々はこれまでに酸化コバルトへのアルカリ土類の添加効果を検討し、バリウムの添加が最も効果的であること、NO分解活性は担持されているアルカリ土類の分散性に依存することを明らかにした⁷⁾。Y₂O₃担体においても担持されているアルカリ土類の分散性が重要であることが推測される。以降、最も高い活性を示したBa/Y₂O₃について詳細に検討した。

3.2. Ba/Y₂O₃触媒のNO分解活性

3.2.1. 触媒前処理の影響

Fig. 2にBa/Y₂O₃触媒のNO分解反応の経時変化を示す。反応温度800°C、850°Cでは温度変化後、比較的短時間で定常活性を示した。一方、900°Cでは反応初期に高いNO転化率が得られたが、その後、徐々に低下した。初期の高いNO転化率が得られた際の窒素の物質収支は100%を大きく超えたところか

Fig. 2 Time Dependence of the Conversion of NO to N₂ (○), Nitrogen Balance (□) and Evolution CO₂ (▲) on 10.9 wt% Ba/Y₂O₃

ら、850°C以下で触媒に吸着したNO_x種の分解により一時的に高いNO転化率が得られたものと考えられる。900°Cでさらに反応を続けるとNO転化率は徐々に増加した後、定常活性を示した。

Fig. 2には反応中に触媒から脱離してくるCO₂の量もプロットしたが、CO₂脱離量は反応温度900°Cになると急激に増加し、その後、反応時間とともに徐々に減少した。これはY₂O₃上に担持されたバリウムは一部炭酸塩の状態が存在しており、900°Cでは炭酸塩が徐々に熱分解することを示唆している。また、900°Cでの定常活性はCO₂脱離がほとんど認められなくなった時点で得られたことから、炭酸塩の分解によりNO分解反応の活性点が生成しているものと推測される。事実、反応温度を再度850°Cにして測定した場合、NO転化率は昇温時に測定した値よりも高くなった(21%→37%)。

以上の結果より、Ba/Y₂O₃触媒が高いNO分解活性を発現するためには炭酸塩の分解が重要であると考えられる。そこで、この考察を検証するために、前処理で触媒中に残存する炭酸塩を分解した後、NO分解活性を評価した。炭酸塩の分解に関する報告はいくつかあるが、一般に炭酸塩の熱分解は1000°C以上の高温でないと起こらない。一方、Huangら¹²⁾は、La₂O₃表面に生成した炭酸塩種の除去方法を検討し、500°C以上で水素還元処理を行うと容易に炭酸塩種が分解することを報告した。そこで、本研究においても水素還元処理が有効であると考え、前処理として900°Cで水素還元処理を行った。前処理前後のBa/Y₂O₃触媒のXRDパターンをFig. 3に示す。前処理前(700°Cで空気焼成後)、炭酸バリウムに帰属されるピークが見られたが、900°Cでの水素還元処理を行うことによりピークは消失し、900°Cで水素還元処理が炭酸バリウムの分解に有効であることが分かった。また、前処理前に見られた酸化バリウムのピークも消失していることから、900°Cでの水素還元処理により酸化バリウム自体も高分散化したものと考えられる。

Fig. 4には900°Cで水素還元処理を行ったBa/Y₂O₃触媒と何も処理を行っていない触媒のNO分解活性を示す。明らかに水素還元処理を行った触媒の方が全温度域で高いNO分解活性を示しており、触媒に残存する炭酸塩が分解して活性種の酸化物

▲: BaCO₃, □: BaO.

Fig. 3 XRD Patterns of (a) Y₂O₃ and 10.9 wt% Ba/Y₂O₃ (b) before and (c) after H₂ Reduction at 900°C

○: fresh, ▲: after H₂ reduction at 900°C. Conditions: NO = 1000 ppm, W/F = 0.5 g·s·m⁻³.

Fig. 4 Effect of Pretreatment on the Catalytic Activity of 10.9 wt% Ba/Y₂O₃ for NO Decomposition

が生成することによりNO分解活性が向上したものと考えられる。900°CでのNO転化率も水素還元処理を行った触媒の方が高くなっているが、これはFig. 2からもわかるように、水素還元処理を行わないと900°Cで長時間反応を行っても炭酸塩の分解が完全には終了しないためと思われる。以降、NO分解活性は触媒を900°Cで水素還元処理を行った後に評価した。

3.2.2. バリウム担持量の影響

Fig. 5にバリウム担持量を0~17 wt%の範囲で変化させたときのBa/Y₂O₃触媒のNO分解活性を示す。Y₂O₃のみではほとん

○: Y₂O₃, ●: 1 wt% Ba/Y₂O₃, △: 3 wt% Ba/Y₂O₃, ▲: 5 wt% Ba/Y₂O₃, □: 10.9 wt% Ba/Y₂O₃, ◻: 17 wt% Ba/Y₂O₃. Conditions: NO = 1000 ppm, W/F = 0.5 g·s·m⁻³.

Fig. 5 Effect of Barium Content on the Catalytic Activity of Ba/Y₂O₃ after H₂ Reduction at 900°C for NO Decomposition

Fig. 6 Change in the BET Surface Area (▲) and Conversion of NO to N₂ at 900°C (○) over Ba/Y₂O₃ Treated with H₂ at 900°C as a Function of Barium Content

どNO分解反応は進行しないが、1 wt%のバリウムを担持するとNO分解活性は大きく向上し、NO転化率はバリウム担持量が5 wt%まで徐々に増加した。バリウム添加量を5 wt%以上にしても活性はそれ以上向上しなかった。

Fig. 6には900°CでのNO転化率とBET比表面積のバリウム担持量に対する変化を示す。上述のようにNO転化率はバリウム添加量とともに増加し、5 wt%以上ではほぼ同じNO転化率が得られた。一方、900°Cで水素還元処理後のBET比表面積はバリウム担持量とともに減少する傾向が見られ、NO転化率との相関性は見られなかった。Fig. 7には900°CでのNO転化率

Fig. 7 Change in the Amount of NO Adsorption (▲, △) and the Conversion of NO to N₂ at 900°C (○) over Ba/Y₂O₃ as a Function of Barium Content

とともにパルス法により求めたNO吸着量の測定結果を示す。明らかにNO転化率とNO吸着量との間にはよい相関性が見られ、NO吸着点がNO分解反応に関与している可能性を示唆している。また、Fig. 7には900°C還元処理を行っていない触媒のNO吸着量も示すが、どのバリウム担持量の触媒においてもNO吸着はほとんど起こらない。このことから、水素還元処理により炭酸塩が分解し、NO吸着サイトが生成するものと考えられる。

3.3. Ba/Y₂O₃触媒上での1-ブテン異性化反応

上述のようにNO吸着サイトがNO分解反応に何らかの形で関与していることが示唆された。金属酸化物表面へのNO吸着は、多くの場合、亜硝酸イオン(NO₂⁻)か硝酸イオン(NO₃⁻)の形で吸着することが知られており¹³⁾、塩基点が吸着サイトであるものと考えられる。そこで、触媒表面の塩基特性を評価するために酸塩基触媒反応のモデル反応である1-ブテン異性化反応¹⁴⁾を行った。1-ブテン異性化反応によりcis-2-ブテンとtrans-2-ブテンが生成するが、その生成比は使用する触媒により異なり、酸触媒ではcis/trans比が1~2、塩基触媒ではcis/trans比は20程度の高い値となる^{14),15)}。本研究で行ったBa/Y₂O₃触媒上での1-ブテン異性化反応において、Fig. 8(A)に示すようにcis/trans比は8~12の値になり、本触媒上には塩基点が主に存在していることが分かった。また、Fig. 8(A)から明らかなように、cis/trans比はわずかながらバリウム担持量とともに小さくなる傾向が見られた。これはバリウム担持量により塩基強度が異なることを示唆しており、低いバリウム担持量の触媒ほど、強い塩基性の割合が多いことが考えられる。

Fig. 8(B)に900°Cで水素還元処理を行ったBa/Y₂O₃触媒上での1-ブテン異性化反応の結果を示す。Y₂O₃単独では異性化反応はほとんど進行しなかったが、バリウムを担持することにより反応活性は向上し、バリウム担持率が10.9 wt%の時の最大活性が得られた。Fig. 9にはバリウム担持量に対する900°CでのNO転化率と1-ブテン異性化活性の変化を示す。Fig. 9から

○: Y₂O₃, ●: 1 wt% Ba/Y₂O₃, △: 3 wt% Ba/Y₂O₃, ▲: 5 wt% Ba/Y₂O₃, □: 10.9 wt% Ba/Y₂O₃, ■: 17 wt% Ba/Y₂O₃. Conditions: initial pressure of 1-butene = 93 kPa, catalyst weight = 0.03 g, temperature = 0°C.

Fig. 8 Time Dependence of (A) *cis/trans* Ratio of 2-Butene and (B) Yield of *cis*-2-Butene for Isomerization of 1-Butene over Ba/Y₂O₃ with Different Barium Contents

Fig. 9 Change in Yield of *cis*-2-Butene (▲) and Conversion of NO to N₂ at 900°C (○) over Ba/Y₂O₃ Pretreated with H₂ at 900°C as a Function of Barium Content

明らかなように、NO分解反応と1-ブテン異性化反応の活性の間には比較的良好な相関性が見られ、NO分解反応において塩基点が重要な役割を担っていることが推定される。しかしながら、バリウム担持率に対する両反応活性の関係が完全に一致していないことから、単なる塩基性ではなく、塩基強度やNO分解反応に特異的に作用する塩基点の存在など、解明しなければならない多くの要因が存在しているようである。

Fig. 10 Diffuse Reflectance FT-IR Spectra Recorded in Flowing 1000 ppm NO/He over (a) Y_2O_3 , (b) 5 wt% Ba/ Y_2O_3 , (c) 10.9 wt% Ba/ Y_2O_3 and (d) 17 wt% Ba/ Y_2O_3 at 600°C for 1 h

3.4. NO分解反応における塩基点の役割

我々はこれまでにアルカリやアルカリ土類を添加した酸化コバルト触媒について反応速度論的な検討を行い、添加したアルカリやアルカリ土類上に吸着 NO_2^- 種が生成し、これが中間体として関与する反応機構を提案した^{7),16)}。同様に、Xieら¹⁷⁾は *in-situ* ラマン分光法を用いて、Ba/MgO 上でのNO分解反応中にBa- NO_2 の生成を観察し、これが中間体として作用する反応機構を提案している。これらの反応機構は塩基点が反応活性点として作用することを示唆しており、本研究で検討したBa/ Y_2O_3 触媒上でのNO分解反応も同じ反応機構で進行していることが推定される。

そこで、Ba/ Y_2O_3 触媒上でのNO分解反応における塩基点の役割を明らかにするために、FT-IRにより反応条件下での吸着 NO_x 種の観察を行った。Fig. 10に600°Cで測定したFT-IRスペクトルを示す。NO分解活性の低い Y_2O_3 単独 (Fig. 10(a))では吸着 NO_x 種の生成は認められなかったが、Ba/ Y_2O_3 では1221 cm^{-1} 付近に吸着 NO_2^- 種に帰属¹³⁾できるピークが見られた。バリウムなどの塩基点上でのNO吸着挙動に関しては多くの報告があり、NOがBaOの塩基性格子酸素と相互作用することにより、酸素イオンからNOへ電子の移動が起こり、 NO_2^- や NO_3^- が生成すると考えられている^{18),19)}。本研究においても NO_2^- 種は同様の機構で起こっていると考えられ、 NO_2^- 種の生成にはバリウムの存在、つまり塩基点が必要であることが分かった。

また、吸着 NO_2^- 種のピーク強度はバリウム担持量とともに増大しており、これは塩基点の数およびNO分解活性 (Fig. 9)とよく一致している。以上の結果より、NO分解反応における塩基点の役割は反応中間体である吸着 NO_2^- 種の生成を促進することにあると考えられる。

4. まとめ

NO直接分解反応は塩基性酸化物である担持アルカリ土類酸化物触媒上で進行することを見出した。検討した触媒の中でBa/ Y_2O_3 が最も高いNO分解活性を示した。Ba/ Y_2O_3 のNO分解活性とNO吸着量および1-ブテン異性化活性との間に比較的良好な相関性が認められ、触媒の塩基点がNO分解反応において反応中間体である吸着 NO_2^- 種の生成に対して重要な役割を担っていることが考えられた。

References

- 1) Amirnazmi, A., Benson, J. E., Boudart, M., *J. Catal.*, **30**, 55 (1973).
- 2) Winter, E. R. S., *J. Catal.*, **22**, 158 (1971).
- 3) Uchijima, T., *Hyomen*, **18**, 132 (1980).
- 4) Iwamoto, M., Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S., Kagawa, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1272 (1986).
- 5) Borekov, G. K., *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 263 (1966).
- 6) Haneda, M., Kintaichi, Y., Bion, N., Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**, 473 (2003).
- 7) Haneda, M., Tsuboi, G., Nagao, Y., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Catal. Lett.*, **97**, 145 (2004).
- 8) Meubus, P., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 49 (1977).
- 9) Zhang, X. K., Walters, A. B., Vannice, M. A., *J. Catal.*, **155**, 290 (1995).
- 10) Vannice, M. A., Walters, A. B., Zhang, X., *J. Catal.*, **159**, 119 (1996).
- 11) Xie, S., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **188**, 24 (1999).
- 12) Huang, S.-J., Walters, A. B., Vannice, M. A., *J. Catal.*, **192**, 29 (2000).
- 13) Hadjiivanov, K. I., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **42**, 71 (2000).
- 14) Catalysis Society of Japan, "Characterization of Solid Catalysts," Kodansha Scientific, Tokyo (1985), p. 180-184. 触媒学会編, "固体触媒のキャラクタリゼーション," 講談社サイエンティフィク, 東京 (1985), p. 180-184.
- 15) Kabashima, H., Tsuji, H., Nakata, S., Tanaka, Y., Hattori, H., *Appl. Catal. A: General*, **194**, 227 (2000).
- 16) Haneda, M., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environ.*, in press.
- 17) Xie, S., Mestl, G., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10186 (1997).
- 18) Broqvist, P., Panas, I., Fridell, E., Persson, H., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 137 (2002).
- 19) Fanson, P. T., Horton, M. R., Delgass, W. N., Lauterbach, J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**, 393 (2003).

要 旨

担持アルカリ土類酸化物触媒上でのNO直接分解反応

坪井 吾朗^{†2)}, 羽田 政明^{†1)}, 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 環境化学技術研究部門, 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, 278-8510 千葉県野田市山崎2641

担持アルカリ土類酸化物触媒のNO分解活性は担体に大きく依存し、 Y_2O_3 が最も効果的な担体であった。また、検討した担持アルカリ土類酸化物触媒の中で $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ が最も高い活性を示し、NO分解活性は $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Sr}/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Ca}/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Mg}/\text{Y}_2\text{O}_3 \sim \text{Y}_2\text{O}_3$ の順で低下した。 $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ の900℃でのNO分解活性は反応時間とともに徐々に向上する傾向が認められ、これは反応中に炭酸バリウムが酸化バリウムに分解するためであることが分かった。炭酸バリウムの分解には900℃での水素還元処理が効果的であった。 $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ のNO分解活性はバリウム担持量が5

wt% まで徐々に増加し、それ以上の担持量では活性の向上は見られなかった。900℃での水素還元処理により $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 上にNO吸着サイトが生成し、NO分解活性とNO吸着量との間により相関性が認められた。 $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 触媒の塩基性を調べるために1-ブテン異性化活性を評価した結果、NO転化率との間に比較的良好な相関性が認められ、塩基点がNO分解反応の中間体である吸着 NO_2^- 種の生成に関与していることがFT-IR測定より推定された。

.....