(日本化学会誌, 1977, (5), p.619~628)

矩形パルス法による酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応機構の研究

(1976 年 12 月 21 日 受理)

宮 本 明・山 崎 裕・村 上 雄 一*

本研究において新たに開発した矩形パルス反応装置により 20 秒以上のパルス幅をもつ矩形パルスを発生することができた。そして、矩形パルス法により既往のパルス法の利点をそこなくパルス法の欠点が克服されることを V₂O₅ 触媒上での NO-NH₃ 反応について確認した。ついで、矩形パルス法による種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応, および NH₃ あるいは NO 単味と触媒との反応の結果を, IR, ESR, X 線回折などによる各触媒上の表面種 (V=O, V-OH, V-H, V⁴⁺) に関する知見と比較することにより酸化バナジウム触媒上での NH₃ 酸化サイト, NO 還元サイトおよび NO-NH₃ 反応機構について議論した。矩形パルス法により得られた種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の結果は実ガス反応条件下での流通法による NO-NH₃ 反応の結果とよく対応した。

1 緒 言

パルス反応法は迅速な活性試験が可能であること、流通法ではわからない触媒反応の非定常な挙動を把握できること、少量の試料での実験ができるため高価な試料を実験に供することができることなど、流通法にない種々の特徴をもつために固体触媒の探索において、また不均一系触媒作用の研究において幅広く利用されている^{1)~3)}。反面、とくにパルス幅が狭く、しかも触媒の吸着力が各反応物、生成物においてかなり異なるような場合には触媒層内での各成分の分離が起こり得ることが理論的にまた実験的に確認されており、興味ある現象ではあるが、パルス法による結果の流通法への適用という点では問題となっている。服部、村上はパルス法に初めてパルス幅の概念を導入し、パルス幅を広くすることによりこの問題が克服されることを理論的に明らかにした^{4)~6)}。また実験的にもパルス幅を拡げる方法の提案がなされている^{7)~9)}、いまだ十分であるとはいえないように思える。

さらに、通常のパルス法ではパルス形は誤差関数形になり各反応物、生成物の分圧が場所により異なる。このことはパルス法による実験結果の定量的な解釈を困難にしている。また、環境問題

の立場から注目されている NO の還元反応との関連においてはできるかぎりパルス内での NO 分圧が低くなることが望ましい。これらのパルス法の短所を上述の利点をそこなく克服できればパルス法の有用性が一層顕著になるものと期待されるが、本報ではこの目的のために矩形パルス法を提案するとともに、矩形パルスを用いて行なった種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応に対する研究結果について報告する。ここで、酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応を試験反応として選んだのは下記の理由に基づく。

まず酸化バナジウム触媒を選んだ理由は、酸化バナジウム触媒が NO-NH₃ 反応に対して高活性であることと多くの金属酸化物触媒の中で触媒構造がもっともよく明らかにされているのではないかと考えたためである。つまり、酸化バナジウム触媒は SO₂ および芳香族炭化水素酸化用触媒としての工業的重要性もあって触媒の構造、物性と触媒作用との関連について多くの研究がなされている^{10)~12)}。とくに V₂O₅ 触媒上の二重結合性酸素が接触酸化反応において果たす役割の重要性に関しては多くの報告において明らかにされている^{13)~14)}。さらに、最近、長谷川、河口らは V₂O₅ 触媒ばかりでなく V₂O₅ を種々の温度で H₂ 還元することにより調製した還元試料に関しても触媒の構造ならびに表面種を DPPH 法などにより明らかにしている¹⁵⁾。

* 名古屋大学工学部合成化学科, 464 名古屋市千種区不老町

- 1) J. B. Galeski, J. W. Hightower, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 151(1970).
- 2) 村上雄一, 触媒, **12**, 1(1970).
- 3) 化学工学協会編, 村上雄一, “測定技術 (化学工学の進歩 2)”, 日刊工業新聞社 (1968) 179.
- 4) T. Hattori, Y. Murakami, *J. Catal.*, **10**, 114(1968).
- 5) T. Hattori, Y. Murakami, *ibid.*, **12**, 166(1968).
- 6) T. Hattori, Y. Murakami, *ibid.*, **31**, 127(1973).
- 7) Y. Murakami, T. Hattori, T. Hattori, *ibid.*, **10**, 123(1968).
- 8) A. Verma, S. Kaliaguine, *ibid.*, **30**, 430(1973).
- 9) W. A. Blanton, Jr., C. H. Byers, R. P. Merrill, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 611(1968).

10) 河口武夫, 化学と工業, **13**, 811(1960).11) 吉田郷広, 触媒, **10**, 90(1968).

12) K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, “Proceedings 3rd Int. Congr. on Catalysis”, North-Holland, Pub. Co. (1965)p.282.

13) K. Tarama, S. Yoshida, S. Ishida, H. Kakioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2840(1969).14) K. Hirota, Y. Kera, S. Teratani, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3133(1968).

15) 長谷川貞夫, 宮沢典夫, 北壁幸子, 河口武夫, 日化, 1975, 246.

一方、 NO-NH_3 反応に着目した理由は NO-NH_3 反応が NO-H_2 反応および NO-CO 反応とともに光化学スモッグの主因と考えられている窒素酸化物の接触の除去プロセスにおいて重要な反応であることと、 NO-H_2 反応および NO-CO 反応が共存する O_2 ガスによりいちじるしく抑制されるのに対し NO-NH_3 反応は逆にむしろ O_2 添加により反応が添加前よりも促進されることがわかっており¹⁶⁾¹⁷⁾、触媒の酸化状態が NO-NH_3 反応にかなりの影響を与えるのか興味をもたれたことにある。実際に V_2O_5 触媒上において、実ガス条件に近いガス組成での NO-NH_3 反応について藤堂¹⁸⁾および Nobe ら¹⁹⁾は O_2 の共存により NO-NH_3 反応速度がかなり大きくなることを確認している。さらに、 NO-NH_3 反応の機構についても貴金属触媒^{20)~23)}、金属酸化物触媒^{24)~27)}およびゼオライト触媒^{28)~30)}についていくつかの研究が報告されており、それらの研究を参考にすることにより酸化バナジウム触媒の酸化状態が NO-NH_3 反応におよぼす影響についての実験結果から酸化バナジウム触媒上での NO-NH_3 反応の機構を考察することが容易になるであろうと考えた。

つまり、既往のパルス法の欠点が克服され、流通法との対応がより直接的になることが理論的に予想されている矩形パルス法の技術確立するとともに、矩形パルス法による NO-NH_3 反応の結果と実ガス条件下、流通法による NO-NH_3 反応の結果との比較を通して、実ガス反応条件下での NO-NH_3 反応の理解のために矩形パルス法が有用な手段となりうるかを検討することが、酸化バナジウム触媒上での NO-NH_3 反応機構の解明とあわせて、本研究における主要な課題である。

2 実 験

2.1 触 媒

メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) を 500°C 酸素気流中

- 16) M. Shelef, T. Kummer, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 67, (No. 115), 74 (1971).
- 17) 越後谷悦郎, 新山浩雄, 石油学会誌, 17, 386 (1974).
- 18) N. Todo, M. Kurita, H. Hagiwara, H. Ueno, T. Sato, Preprints of Papers for The Japan-USA Seminar on Catalytic NO_x Reactions, 3-1 (1975).
- 19) G. L. Bauerle, S. C. Wu, K. Nobe, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 14, 268 (1975).
- 20) K. Otto, M. Shelef, J. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, 74, 2690 (1970).
- 21) K. Otto, M. Shelef, J. T. Kummer, *ibid.*, 75, 875 (1971).
- 22) K. Otto, M. Shelef, *ibid.*, 76, 37 (1972).
- 23) K. Otto, M. Shelef, *Z. Phys. Chem.*, 85, 308 (1973).
- 24) 新山浩雄, 大川朝裕, 越後谷悦郎, 日化, 1975, 1871.
- 25) E. Echigoya, H. Niiyama, A. Ebitani, H. Iida, T. Ooka-wa, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, 17, 232 (1975).
- 26) E. Echigoya, H. Niiyama, A. Ebitani, K. Murata, Preprints of Papers for the Japan-USA Seminar on Catalytic NO_x Reactions, 10-1 (1975).
- 27) M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, 80, 430 (1976).
- 28) 荒川 剛, 滝田祐作, 山添 昇, 清山哲郎, 触媒, 18, 124 (1976).
- 29) T. Seiyama, T. Arakawa, T. Matsuda, N. Yamazoe, Preprints of Papers for the Japan-USA Seminar on Catalytic NO_x Reactions, 9-1 (1975).
- 30) K. A. Windhorst, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1407 (1975).

Fig. 1 Apparatus for rectangular pulse reaction technique

1: 200 cm³ Syringes for preparation and feed of sample gas, 2: 6-Way valve, 3: Capillary of stainless steel, 4: TCD for the detection of the shape of the pulse, 5: 6-Way valve, 6: Reactor, 7: Thermocouple, 8: Bubbler of liquid paraffin, 9: Tetraethylenepentamine column, 10: Silica gel column, 11: Molecular sieve-13X column, 12: TCD

で3時間加熱することにより得た酸化バナジウム(V) (V_2O_5) を触媒として用いた。なお、還元触媒は上で得た V_2O_5 をさらに、還元にとまう反応熱の除去を容易にするために、砂流動層に入れたガラス製反応管内で水素気流中 $200\sim 500^\circ\text{C}$ の間の所定温度で還元することにより調製した¹⁸⁾。水素還元にとまう触媒構造の変化を下記の方法により検討した。粉末X線回折法による結晶構造の変化は理学 D-3F 型X線回折装置により測定した。 V^{4+} イオンの挙動は JES ME 1X 型スペクトロメーターを使用し、Xバンドの ESR 法により室温で測定した。触媒構造の変化は JASCO IR-G 型赤外分光光度計で測定した。還元にとまう触媒の比表面積の変化は BET 法により求めた。なお、X線回折法による結晶構造と比表面積の測定結果については還元にとまう重量変化から計算した触媒組成とともに表 1 に掲げた。

2.2 試 料

NO (97.3%, 不純物; N_2 2%, N_2O 0.7%), NH_3 (99.9%) および Ar (99.99%, 内部標準として使用) は市販ボンベ入りのものをそのまま用いた。なお、キャリアガスとしての He 中の不純物 (O_2 , N_2 および H_2O) は 800°C 以上に加熱したチタンスポンジおよびモレキュラーシーブトラップにより除去した。

2.3 反応装置および操作

本研究に使用した矩形パルス反応装置を図 1 に示した。図 1 の装置は矩形パルスを発生させるために通常のパルス反応装置とくらべてつぎのような改良を加えている。すなわち、反応物ガスが少量ずつ試料供給用の六方コックの切り換えによってステンレススチール製のキャピラリー (長さ 50m, 内径 0.35 mm) を通してキャリアガスの主流に導入される。少量の試料ガスが大量のキャリアガスに希釈されるためにパルス内の各成分の分圧は低くなる。また、キャピラリーを通して試料が一定速度で少しずつ供給されるために幅の広い矩形パルスを得ることができる。矩形パルス内の反応物の分圧ならびにパルス幅は側流の流速および六方コックの切り換え時間を変えることにより別個に制御すること

Table 1 Structures of vanadium oxide catalysts prepared by the reduction of V₂O₅ in the stream of hydrogen gas

Sample	Reduction temp. (°C)	Composition	Crystal phase by X-ray	Surface area (m ² /g)
A	—	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	7.9
B	210	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	7.9
C	380	V ₂ O _{4.7}	V ₂ O ₅	16.3
D	410	V ₂ O _{4.6}	V ₂ O ₅	19.9
E	423	V ₂ O _{4.3}	V ₂ O ₅ +V ₆ O ₁₃	13.4
F	435	V ₂ O _{4.0}	V ₆ O ₁₃	15.5
G	491	V ₂ O _{3.1}	V ₂ O ₃	14.5

ができる。得られた矩形パルスの形は熱伝導度検出器により検知される。

反応物および生成物の分析は、中間セル方式ガスクロマトグラフィーにより室温で行なった³¹⁾。NH₃ の分析にはダイフロン担持テトラエチレンペンタミンカラムを、N₂O の分析にはシリカゲルカラムを、Ar, N₂ および NO の分析にはモレキュラーシーブ 13X カラムをそれぞれ使用した。分離カラムを通ることによりもともと各成分は 70 秒程度の幅をもつから、矩形パルス法でも 70 秒以下のパルスであれば、その分離に支障はない。

3 結果と考察

3.1 矩形パルスの発生および NO-NH₃ 反応におけるパルス幅の影響

図 2 に示したように、本研究において使用した反応装置を用いることによりパルス幅が 20 秒以上の矩形パルスを得ることができた。図 2 をみるとパルスの両端において若干矩形パルスからのくずれが見られるが、これはパルス幅が 45 秒のとき 10% とそれほど大きくなく近似的に無視できる。パルス幅が 10 秒以下の場合にはかなりのくずれが見られる。なお参考までに通常のパルス法による入口波形も掲げたが、この場合にはパルス幅が狭く形も誤差関数形になっている。上に述べたように矩形パルスを発生させることができたわけであるが、もしパルスに含まれる反応物の量が通常のパルス法にくらべて多いとすれば触媒反応の非定常な挙動がみられるというパルス法の利点が減殺されることになる。しかし、本法においては注入反応物量を通常のパルス法における量よりも多くせずにパルス幅を拡げることができたから上のようなおそれはない。

このようにして確立された矩形パルス法をもとに V₂O₅ 触媒上、200°C での NO-NH₃ 反応に対するパルス幅の影響について検討した。結果を図 3 および図 4 に示した。生成物としては N₂ が選択的に得られた。図 3 を見ると、パルス幅が狭いところでは N₂ 収率が小さいのに対し、パルス幅が広くなるにつれて N₂ 収率は徐々に増加し 40 秒以上のパルス幅ではパルス幅によらずほぼ一定になっている。服部、村上はパルス反応法に関する理論的研究を行ない、パルス幅が狭いときには触媒層内での各反応物の吸着にともなう分離およびパルスの拡がりにより流通法（パルス幅が無限大）とは異なった結果が得られること、およびパルス幅が増加するにつれて徐々に流通法と類似の結果が得られることを示した³²⁾。図 3 に示した実験結果はこの理論的な推論と定性的に一致している。

Fig. 2 Shapes of pulses obtained by the ordinary pulse technique (1) and rectangular pulse technique (2)

Fig. 3 Effects of pulse width on the yield of N₂ in NO-NH₃ reaction on V₂O₅ catalyst at 200°C

Inlet pressure of NO=0.007 atm
Inlet pressure of NH₃=0.007 atm

つまり、図 3 においてパルス幅が狭いところでは反応物である NO と NH₃ の分離が触媒層内で起こり、NO と NH₃ との反応が起こりにくくなり N₂ 収率が低くなっているものと考えられる。パルス幅が広くなると反応物の分離の影響が相対的に小さくなり N₂ 収率が向上する。40 秒以上のパルス幅では分離の影響がほとんどなくなったために N₂ 収率が一定になったものと判断される。ところで、図 3 と図 4 を比較すると、入口での反応物の分圧が高くなるとパルス幅の影響が小さくなることがわかる。それゆえ、パルス幅を 40 秒以上にし、NO および NH₃ 入口分圧を 0.02 atm にするとパルス内での反応物の分離あるいは拡がりというパルス法の問題点は克服されるものと推定される。そこで、

31) Y. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32, 316(1959).

Fig. 4 Effects of pulse width on the yield of N_2 in $NO-NH_3$ reaction on V_2O_5 catalyst at $200^\circ C$

Inlet pressure of $NO=0.02$ atm
Inlet pressure of $NH_3=0.02$ atm

Fig. 5 Effects of reaction temperature on the conversions of NO (X_{NO}) and NH_3 (X_{NH_3}) in $NO-NH_3$ reaction on V_2O_5 catalyst

○: X_{NO} when the reaction temperature was raised.
●: X_{NO} when the reaction temperature was lowered.
△: X_{NH_3} when the reaction temperature was raised.
▲: X_{NH_3} when the reaction temperature was lowered.
Catalyst weight=0.1 g
Carrier gas flow rate=94.6 cm^3/min
Inlet pressure of $NH_3=0.022$ atm
Inlet pressure of $NO=0.022$ atm

以後の実験においてはパルス幅を43秒、 NO および NH_3 入口分圧を0.022 atmとして実験を行なった。なお、図3および図4において反応物のパルス回数による N_2 収率の変化はほとんど認められなかった。

3.2 種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上での $NO-NH_3$ 反応

V_2O_5 触媒上での $NO-NH_3$ 反応に対する反応温度の影響を図5に示した。なお、反応生成物としては N_2 と N_2O が認められた。図5をみると、反応温度を低温から高温に上昇していったときに測定した転化率とふたたび高温から低温に下げていったときに測定した転化率がよく一致していることがわかる。したがって、本研究における実験条件下では反応物パルスが触媒の酸化状態におよぼす影響はそれほど大きくはないといえる。他の酸化状態の触媒についても同様に昇温側の結果と降温側の結果はほぼ一致した。それゆえ、本研究において得た実験結果は $NO-NH_3$ 反応に対する酸化バナジウムの酸化状態の影響を十分に反映したも

Fig. 6 Effects of the oxidation states of vanadium oxides on the conversion of NO in $NO-NH_3$ reaction

Temperature($^\circ C$)—
○: 300, △: 400, □: 500
Catalyst weight=0.1 g
Carrier gas flow rate=94.6 cm^3/min
Inlet pressure of $NO=0.022$ atm
Inlet pressure of $NH_3=0.022$ atm

のであるといえる。ところで、図5をみると、 NH_3 転化率 (X_{NH_3}) は反応温度の上昇につれて単調に増加しているのに対し、 NO 転化率 (X_{NO}) は $380^\circ C$ 付近で最大値を示しており、それ以上の反応温度の上昇はむしろ NO 転化率を減少させている。Bauerle, Nobe らは V_2O_5/Al_2O_3 触媒上で希薄 NO ガスの NH_3 による還元反応を研究し、酸素共存下において NO 転化率が $400^\circ C$ 付近で最大値をとることを確認している¹⁰⁾、上述の実験結果は Bauerle, Nobe らによる結果との間に良好な相関性を示している。このことは、矩形パルス法による研究結果が希薄実用ガス条件下での NO の NH_3 による還元反応に対しても十分に有益な知見を与えるものであることを示唆している。

V_2O_5 よりも低い酸化状態にある触媒についても図5と同様な実験を行なった。結果を H_2 還元による重量減少から求めた触媒の組成に対して図6、7に示した。図6に示した $NO-NH_3$ 反応における NO 転化率に対する触媒の酸化状態の影響をみると、 $300^\circ C$ では酸化状態が高いほど NO 転化率が大きくなっているのに対し、 $400^\circ C$ あるいは $500^\circ C$ という高温では逆に触媒の還元が進むほど NO 転化率が大きくなっている。このように $NO-NH_3$ 反応に対する触媒の酸化状態の影響は大きい。同じことは図7に掲げた $NO-NH_3$ 反応における N_2 選択率の結果においても見られる。すなわち、低温 ($300^\circ C$) では、酸化状態が高い触媒上で N_2 選択率が高く触媒が還元されるにつれて N_2O の選択率が高くなるのに対し、高温 ($400, 500^\circ C$) では酸化状態が低いほど N_2 選択率が高くなっている。ところで、上述の実験結果は、低温では共存酸素が $NO-NH_3$ 反応に対していちじるしい促進効果をするのに対し、逆に高温では酸素の共存によって NO 転化率が酸素がないときよりも減少させられるという Bauerle, Nobe らによる実ガスに近い条件下での実験結果¹⁰⁾と調和している。

3.3 種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒と NH_3 との反応

上に述べたように酸化バナジウム触媒上での $NO-NH_3$ 反応は触媒の酸化状態によって、また反応温度によって特異的な挙動をすることがわかったが、これらの現象を把握するためには種々の

Fig. 7 Effects of the oxidation states of vanadium oxides on the selectivity of N₂ in NO-NH₃ reaction

Temperature(°C) —
 ○ : 300, △ : 400, □ : 500
 Catalyst weight=0.1g
 Carrier gas flow rate=94.6 cm³/min
 Inlet pressure of NO=0.022 atm
 Inlet pressure of NH₃=0.022 atm

Fig. 8 Effects of the oxidation states of vanadium oxides on the yields of N₂, N₂O and NO in the reaction of NH₃ with catalysts

● : Yield of N₂ at 500°C, ○ : Yield of N₂ at 400°C,
 ◎ : Yield of N₂ at 300°C, ▲ : Yield of N₂O at 500°C,
 △ : Yield of N₂O at 400°C, ■ : Yield of NO at 500°C
 Catalyst weight=0.1g
 Carrier gas flow rate=94.6 cm³/min
 Inlet pressure of NH₃=0.022 atm

酸化状態にある触媒と NH₃、あるいは NO 単体との反応のようすを知ることが重要であろう。本節では触媒と NH₃ との反応の結果についてふれる。結果を図 8 に示した。反応の結果 N₂, N₂O および NO が生成した。300°C では V₂O₅ および V₂O_{4.5} 触媒上でわずかに N₂ が生成しているだけである。400°C になると V₂O₅ および V₂O_{4.5} 触媒上での N₂ 生成がいちじるしく増加する。さらに、V₂O_{4.5} および V₂O₄ 触媒上でもかなり N₂ が生成するようになる。しかも V₂O₅ および V₂O_{4.5} 触媒上では N₂O がわずかに生成している。500°C になると V₂O₅ および V₂O_{4.5} 触媒上での N₂O 生成は一層顕著になり、NO もかなり生成している。V₂O_{4.5} 触媒上の N₂ 生成が多くなっていることも特徴的なことである。V₂O_{3.1} 触媒上ではいずれの温度においても触媒と NH₃ との間の反応はほとんど起こらず 500°C でわずかに N₂ が生成す

Fig. 9 Effects of the oxidation states of vanadium oxides on the conversion of NO in the reaction of NO with catalysts

Temperature(°C) —
 ○ : 300, △ : 400, □ : 500
 Catalyst weight=0.1g
 Carrier gas flow rate=94.6 cm³/min
 Inlet pressure of NO=0.022 atm

るのみである。

3.4 種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒と NO との反応

触媒と NO との反応の結果を図 9 に示した。反応生成物は N₂ のみであった。300°C ではほとんど NO の還元は起こっていない。V₂O_{3.1} 触媒上でわずかに N₂ が生成するのみである。400°C になると V₂O_{4.5} 触媒上でも NO の還元が起こるようになる。500°C まで反応温度が上昇すると V₂O₅ および V₂O_{4.5} 触媒上での N₂ 生成は非常に多くなる。さらに、V₂O_{4.5} 触媒上でも NO 還元がかなり進行する。いずれの反応温度でも V₂O₃ 触媒上では NO の還元が起こらなかった。ところで、高酸化状態にある触媒上では NO が酸化されて NO₂ が生成する可能性もあるが、反応前後での物質収支から判断するに限り (ほとんど 100%) NO が酸化されている形跡は認められなかった。なお、触媒と NO との反応の場合には、他の実験とくらべて反応にともなう経時変化が若干大きかったので、反応温度を低温から高温に上昇させていったときに測定した結果を図 9 に掲げた。

3.5 種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒の構造

上述の矩形パルス法による実験結果をもとに酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の機構を考えるためには種々の酸化状態にある触媒の構造、とくに表面種に関する知見が必要となる。水素還元による酸化バナジウムの表面状態の変化に関しては長谷川、河口らの詳細な研究があるが¹⁰⁾、水素還元による触媒構造の変化が還元における微妙な反応条件の相違により影響されるかもしれないことを考慮するとともに、長谷川、河口らの研究をはじめ既往の研究結果^{10)~14)}との照合を明確にするために還元触媒の構造を X 線回折法、IR 法、ESR 法で検討するとともに触媒表面積を BET 法により測定した。以下において順次それらの結果についてふれる。

3.5.1 触媒の X 線回折：表 1 には X 線回折法により決定された結晶構造を H₂ による還元温度および触媒組成に対して示した。還元温度が 410°C 以下では V₂O₅ 相しか確認できなかった。また、491°C の還元温度では V₂O₄ 相がみられた。これらの結果

Fig. 10 IR spectra of the vanadium oxide catalysts with various oxidation states

は長谷川, 河口らによる研究結果¹⁵⁾と一致している。ただし, 本研究では 423°C では V_2O_5 相と V_6O_{13} 相が, 435°C では V_6O_{13} 相が確認されたが, 彼らによる研究では V_6O_{13} 相は見いだされなかったということであり, この点では相違が見られた。

3.5.2 触媒の IR スペクトル: 種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒の IR スペクトルを KBr 錠剤法により測定した。結果を図 10 に掲げた。試料 A (V_2O_5) においては 1020 cm^{-1} および 825 cm^{-1} 付近に二つの吸収が見られる。1020 cm^{-1} 付近の吸収は二重結合性酸素 ($V=O$) に帰属されている¹¹⁾⁻¹⁸⁾。一方, 825 cm^{-1} 付近の吸収は格子振動の倍音か $V=O$ 結合の伸縮振動と格子振動の結合した吸収¹¹⁾あるいは $V-O-V$ による吸収¹⁵⁾に帰属されるものと考えられているが, ここでは後で述べる理由により $V=O$ 結合の伸縮振動と格子振動の結合した吸収であるという説を採用する。試料 F ($V_2O_{4.6}$) と試料 G ($V_2O_{3.1}$) においては 990 cm^{-1} 付近に中心があるピークが見られる。これらのピークは, Frederickson および Hansen²²⁾による V_2O_4 および V_2O_3 のスペクトルにおいても, また長谷川, 河口らによる研究においても見られる。

試料 F および G の IR スペクトルにおいても一つ注目されることは試料 A においてみられた 825 cm^{-1} 付近の吸収が存在しないことである。このことは 825 cm^{-1} 付近の吸収を $V=O$ 結合の伸縮振動と格子振動の結合した吸収に帰属することと調和している。そこで, 触媒の還元にとともなる $V=O$ 結合の量の変化のようすをみるために図 10 から求めた 1020 cm^{-1} における吸収 (A_{1020}), 990 cm^{-1} における吸収 (A_{990}) および 825 cm^{-1} における吸収 (A_{825}) をもとに $A_{1020}/(A_{1020}+A_{990})$ および $A_{825}/(A_{825}+A_{990})$ を計算し, 種々の酸化状態にある触媒上の $V=O$ 量を表示する尺度とした。結果を図 11 に示す。

図 11 からわかるように, $A_{1020}/(A_{1020}+A_{990})$ および $A_{825}/(A_{825}+A_{990})$ の値は V_2O_5 のときに一番大きく, 触媒が還元されるにつれて直線的に減少し, いずれも $V_2O_{4.0}$ で 0 に達してい

Fig. 11 Effects of the oxidation states of vanadium oxides on the relative intensities of IR peaks

○: $A_{1020}/(A_{1020}+A_{990})$
△: $A_{825}/(A_{825}+A_{990})$

Fig. 12 Effects of the oxidation states of vanadium oxides on the relative intensity of ESR signals at $g=1.96$

る。 $V_2O_{4.0}$ と $V_2O_{3.1}$ の間では 0 のままである。これらの結果は, $V=O$ 結合の量が V_2O_5 と $V_2O_{4.0}$ の間で触媒が還元されるにつれて触媒組成とともに直線的に減少し, $V_2O_{4.0}$ と $V_2O_{3.1}$ 触媒では $V=O$ 量がほとんどないのではないかとを示している。さらに, 図 11 を見て指摘できることは $A_{1020}/(A_{1020}+A_{990})$ と $A_{825}/(A_{825}+A_{990})$ とが触媒組成に対して同様な挙動をしていることである。このことは, 825 cm^{-1} 付近の吸収を $V=O$ 伸縮振動と格子振動が結合した吸収に帰属することの妥当性を支持しているように思える。

3.5.3 ESR による V^{4+} イオン量の変化の測定: 試料 G ($V_2O_{3.1}$) を除くすべての試料について V^{4+} イオンに帰属する ESR シグナル ($g=1.96$) が観測できた。 $V_2O_{3.1}$ 触媒については電気伝導度の増加のために ESR スペクトルを測定することができなかった。図 12 には $g=1.96$ の ESR シグナルの相対強度の測定結果を触媒組成に対して示した。 V_2O_5 触媒では V^{4+} イオンの量はほとんど皆無であるが, 触媒が還元されるにつれて V^{4+} イオン量は急激に増加し $V_2O_{4.0}$ なる状態において最大値をとっている。さらに還元をするとふたたび V^{4+} イオン量は減少している。前に述べたように, $V_2O_{3.1}$ なる試料に関しては V^{4+} イオン量を測定できなかったが, 図 12 の曲線の外挿値から判断すると, $V_2O_{3.1}$ 触媒における V^{4+} イオン量は非常に少ないものと考えられる。長谷川, 河口らは種々の温度で V_2O_5 を水素還元して得た

触媒の ESR スペクトルを測定し, 約 425°C 以下の還元温度では還元温度が高くなるにつれて V⁴⁺ イオン量が増加するのに対し, 425°C 以上では還元温度が高くなるにしたがって逆に V⁴⁺ イオン量が減少することを見だしているが, 上述の実験結果は長谷川, 河口らの結果¹⁵⁾とよく一致している。

3.5.4 触媒の表面積: BET 法により測定した種々の酸化状態にある触媒の比表面積を表 1 に掲げた。表からわかるように, V₂O₅ 触媒が水素還元されるにつれて V₂O_{4.6} の組成までは表面積はかなり増加している。それ以上還元すると表面積はわずかに減少するが, ほぼ一定値となる。この結果は, V₂O₅ よりも V₂O₄ の方が比表面積がかなり大きいという多羅間ら³³⁾の実験結果と一致している。

3.6 酸化バナジウム触媒上での NH₃ 酸化サイト

長谷川, 河口らは種々の温度で水素還元した酸化バナジウム触媒上の表面積として V=O, V-OH, V-H および V₂H₂ 種が存在することを推論しているが¹⁵⁾, これらの中で, V=O および V-OH 種は NH₃ 酸化反応のサイトになり得るものと考えられる。

まず, V=O 種による NH₃ 酸化反応について検討する。図 8 と図 11 から図 13 が得られる。図 13 の横軸は, 3.5.2 において詳述したように, 触媒上の V=O 量に比例するものと考えられる。一方, 縦軸は種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒と NH₃ との反応における各生成物の収率である。したがって, 図 13 の結果は V=O 種が NH₃ 酸化反応においていかなる寄与をするかを示しているといえよう。図 13 からわかるように, 300°C での N₂ 収率, 400°C および 500°C での N₂O 収率さらに 500°C での NO 収率は近似的に A₁₀₂₀/(A₁₀₂₀+A₉₉₀), つまり V=O 量とともに増加している。しかも, V=O 種が存在しないところではこれらの収率は 0 になっている。これらのことは V=O 種が, (1), (2), (3) 式のように, 300°C での N₂ 生成反応, 400°C および 500°C での N₂O 生成反応, および 500°C での NO 生成反応において重要な役割を果たしていることを示している。

一方, 400°C および 500°C での N₂ 収率に着目すると, 図 13 に示したように, V=O 種が存在しないと考えられるような触媒上³⁴⁾でも N₂ 収率は 0 にならずかなりの値を示している。このことは, (1) 式で表わされるような V=O 種による反応では説明できず, (4) 式に示すように V-OH 種による NH₃ の酸化反応も起こりうることを意味している。

ここで, V-OH 種の存在は長谷川, 河口らにより確認されている。

なお, (1)~(4) 式は V=O 種あるいは V-OH 種が NH₃ 酸

Fig. 13 Relations between the relative intensity of IR peaks of V=O species and the yields of N₂, N₂O and NO in the reaction of NH₃

●: Yield of N₂ at 500°C, ○: Yield of N₂ at 400°C,
◐: Yield of N₂ at 300°C, ▲: Yield of N₂O at 500°C,
△: Yield of N₂O at 400°C, ■: Yield of NO at 500°C

化反応のサイトになりうることを示したのであり, これらの表面積による NH₃ 酸化反応機構の詳細にはふれていない。ただし, 各種金属酸化物触媒上での NH₃ 酸化反応経路に関する研究から NO が NH₃ 酸化反応の気相中間体として重要な役割を果たすことがわかっているから³⁵⁾, 少なくとも V=O 上で (1), (2) 式により生成する N₂, N₂O の一部は (3) で生成した NO がさらに NH₃ と反応することにより生じているものと考えられる。

3.7 酸化バナジウム触媒上での NO 還元サイト

酸化バナジウム触媒上にある V⁴⁺ イオン, V-OH 種および V-H 種³⁶⁾が NO の還元サイトになりうる可能性があるものと考えられる。まず, V⁴⁺ イオンが NO の還元サイトになりうるかどうかを検討する。図 12 に示したように, 触媒上の V⁴⁺ イオン量は V₂O_{4.7}, V₂O_{4.6} および V₂O_{4.5} 触媒上で多く, V₂O_{4.4} および V₂O_{4.1} 触媒上では少ない。一方, 触媒の NO 還元能は, 図 9 に示したように, V₂O_{4.7}, V₂O_{4.6} および V₂O_{4.5} 触媒上ではほとんどなく, V₂O_{4.4} および V₂O_{4.1} 触媒上で高くなっている。したがって, V⁴⁺ イオンは NO の還元サイトとしては作用しないものと判断される。

つぎに V-OH 種について検討する。長谷川, 河口らによれば¹⁵⁾, V-OH 種は V₂O₅ を 400°C 以下の温度において 1 時間水素還元することにより調製した触媒上において存在するから, V₂O_{4.7} および V₂O_{4.6} 触媒上にはかなりの V-OH 種が存在するものと考えられる。一方, 図 9 に示したように, V₂O_{4.7} および V₂O_{4.6} 触媒より NO はほとんど還元されない。したがって, (5), (6) 式で表わされる V-OH 種による NO の還元反応はそれほどすみやかに起こりにくいものと推論される。

35) 村上雄一, 小崎幸雄, 本川正明, 大蔵芳樹, 宮本 明, 日化, 1977, 612.

36) 長谷川, 河口らは V-H 種と V₂H₂ 種とを区別して考えているが¹⁵⁾, ここでは, これらの二つの種をあわせて V-H 種と呼ぶことにする。

33) 多羅間公雄, 寺西士一郎, 安井昭夫, 日化, 82, 438(1961).

34) A₁₀₂₀/(A₁₀₂₀+A₉₉₀)=0 なる触媒, 具体的には V₂O_{4.4} 触媒。

V-H 種による NO 還元について検討する。長谷川、河口らによれば V-H 種は V_2O_5 を 425°C 以上で水素還元して得た触媒上で多量に存在するというのであるから、 $V_2O_{4.0}$ および $V_2O_{3.1}$ 触媒上には V-H 種がかなり存在するものと考えられる。一方、図 9 を見ると 400°C および 500°C において、NO は $V_2O_{4.0}$ および $V_2O_{3.1}$ 触媒によりかなり還元されていることがわかる。したがって、これらの触媒上では(7)、(8)式で表わされるような反応が起こっているものと考えられる。

ところで、図 9 においては NO と触媒との反応により N_2 がほぼ選択的に得られたから、(7)式よりは(8)式の方が起こりやすいといえる。ただし、この場合も NH_3 酸化反応の場合と同様に、(7)あるいは(8)式は、V-H が NO の還元サイトになり得ることを示しているものであり、V-H による NO の還元機構の詳細に関しては今後の検討課題である。

3.8 酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の機構

図 6 に示したように、NO-NH₃ 反応における NO 転化率は触媒の酸化状態によって、また反応温度によって複雑な挙動を呈している。そこで、まず高酸化状態にある触媒上での NO-NH₃ 反応の結果について考える。前に述べたように、 V_2O_5 、 $V_2O_{4.7}$ および $V_2O_{4.0}$ のような触媒上には V=O 種および V-OH 種が多量にあるものと考えられるが、これらの表面種は高温 (400 および 500°C) では(1)~(4)式に示したように NH_3 を N_2 、 N_2O および NO に酸化することができる。それゆえ、高温での NO-NH₃ 反応においては、NO と反応しうる NH_3 量が減少し、その分だけ NO 転化率が小さくなるはずである。図 5 に示した実験結果はこの推論と一致している。すなわち、図 5 において、 400°C および 500°C では NH_3 転化率はほとんど 100% に達しているのに対し、NO 転化率は反応温度の上昇とともにむしろ減少している。一方、低温 (300°C) では、図 8 に示したように高酸化状態にある触媒による NH_3 酸化反応はほとんど起こっていない。したがって、図 6 における 300°C での NO-NH₃ 反応の結果に対する NH_3 酸化反応の影響はほとんど無視できるものと考えられる。

つぎに $V_2O_{4.0}$ および $V_2O_{3.1}$ 触媒のような低酸化状態にある触媒上での NO-NH₃ 反応の結果について考える。前節でふれたように、 $V_2O_{4.0}$ および $V_2O_{3.1}$ 触媒上の V-H 種は高温 (400 および 500°C) において、図 9 に示したように、(8)式により NO を容易に還元しうる。したがって、 $V_2O_{4.0}$ および $V_2O_{3.1}$ 触媒上、 400°C および 500°C での NO-NH₃ 反応における高い NO 転化率には V-H と NO との反応がかなり寄与しているものと思われる。図 9 からわかるように、 300°C では触媒による NO の還元はほとんど起こらないので、図 6 における 300°C での NO-NH₃ 反応の結果には NO 還元反応の影響は大きくないものと考えられる。以上の結果から、酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応に対する触媒の酸化状態の影響をみる場合には、 300°C での NO-NH₃ 反応の結果に着目すべきであることがわかる。

図 11 と図 6 から 300°C での NO-NH₃ 反応における NO 転化率

Fig.14 Relation between the relative intensity of IR peaks of V=O species and the conversion of NO in NO-NH₃ reaction at 300°C

と触媒上の V=O 種の量の関係を得ることができる。結果を図 14 に示した。図 14 の横軸、 $A_{1020}/(A_{1020}+A_{990})$ は 3.5.2 で述べたように触媒上の V=O 種の量の尺度になりうる。図 14 からわかるように、触媒上の V=O 量が増加するにつれて NO-NH₃ 反応における NO 転化率は比例的に増加している。それゆえ、酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応において V=O 種が重要な役割を果たしていることは明らかである。越後谷らにより提出された酸化クロム触媒上での NO-NH₃ 反応の機構を参考にすると²⁰⁾、V=O 種の上での NO-NH₃ 反応の機構として次式が得られる。

(9)式によれば、V=O 種の上での NO-NH₃ 反応からは N_2 が選択的に生成することになるが、図 7 に示した実験結果はこの推論と一致している。

ところで、図 14 を見ると V=O 量が 0 のところでも NO-NH₃ 反応における NO 転化率は 0 にならず有限の値を示している。このことは、(9)式の機構だけでは説明できず他の反応機構の存在を示唆している。酸化クロム触媒上での NO-NH₃ 反応機構に対する越後谷らの研究²⁰⁾、および貴金属触媒上での NO-NH₃ 反応機構に対する Otto, Shelef らの研究²⁰⁾⁻²³⁾などを参考にすると、V=O 量が 0 なる触媒上での NO-NH₃ 反応はつぎのような機構のくり返しにより進行しているものと考えられる。

ここで、越後谷らによる酸化クロム触媒上での NO-NH₃ 反応の結果²⁵⁾と本研究における結果を比較することにより、酸化クロムと酸化バナジウムの NO-NH₃ 反応に対する触媒作用の相違について若干の検討を行なう。酸化クロムと酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の結果におけるもっとも大きな相違は、V₂O₅ 触媒上では NO-NH₃ 反応における N₂ 選択率がほとんど 100% であるのに対し、酸化クロムについては高酸化状態にある触媒上でもかなりの量の N₂O が生成することである。越後谷らは高酸化状態にある酸化クロム触媒上での N₂O 生成機構として次式を与えている²⁵⁾。

すなわち、表面 Cr-OH 種による NO の還元反応である。一方、V₂O₅ 触媒上では、3.7 において述べたように、(5)および(6)式で表わされる V-OH による NO の還元反応は起こりにくかった。それゆえ、V₂O₅ 触媒上の NO-NH₃ 反応の過程においても、酸化クロム触媒上の(18)式のような反応は起こりにくいものと推論される。このように、越後谷らの研究を参考にすると、V₂O₅ 触媒と Cr₂O₃ 触媒上での NO-NH₃ 反応における N₂O 選択率の相違は V-OH と Cr-OH の NO 還元力の相違として理解されるように思われる。

以上、種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の機構について越後谷らおよび Otto, Shelef らの研究を参考にしながら検討してきたが、田丸らは IR セルを備えた閉鎖循環法反応装置を用いて V₂O₅ 触媒上で NH₃ は NH₄⁺ として吸着することおよび NH₄⁺ は NO と O₂ との反応により生じた吸着 NO₂ とすみやかに反応しうること示した²⁷⁾。それゆえ、上の機構においてもとくに(9)、(10)式の反応では NH₄⁺ を含む機構を考える方が妥当であるかもしれないが、(9)、(10)式はわずかな変更を加えるだけで NH₄⁺ を含む機構になる。さらに田丸らは、NO-NH₃ 反応に対する共存酸素の促進効果は O₂ が NO を酸化して V₂O₅ 触媒上で NH₄⁺ と容易に反応する NO₂ を生成させることに基づいていると結論している²⁷⁾。

しかし、希薄 NO ガス条件下での流通法による NO-NH₃ 反応に対する共存酸素の促進効果にかぎっているならば、つぎの理由により本研究において明らかとなった酸化バナジウム触媒の酸化状態の影響の方が大きいように思える。すなわち、NO 濃度が低くしかも滞留時間が閉鎖循環系にくらべて非常に短い実ガス反応条件下では気相での NO の O₂ による酸化²⁷⁾はほとんど起こらないことが計算により確認されたのに対し、後で述べるように矩形パルス法により得られた種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の結果は実ガス反応条件下での NO-NH₃ 反応の結果とかなりよく対応しているからである。ただし、田丸らは気相酸素が存在しない場合には酸化バナジウム触媒上への NO の吸着は起こりにくいと報告している²⁷⁾、(9)、(10)式において NO と酸化バナジウム触媒上の V=O あるいは V-OH 種との相互作用はそれほど強くはないものと判断される。いずれにしても、詳細な反応機構については今後の検討課題である。

ところで、上述の機構をみると V=O 種の関与する反応((1)、(2)、(3)、(9)式)において V=O 種が消失する反応はあるが、V=O 種が再生される機構は存在しないことがわかる。したがって、NO-NH₃ 反応物パルスにより V=O 種はつねに失われることになる。このことは、V₂O₅ 触媒上で NO-NH₃ 反応物パルスの回数による NO 転化率の変化がほとんど認められなかったという実験結果と一見矛盾しているようにみえるが、V₂O₅ のバルク中にある酸素は容易に表面に拡散しうることがわかっているから²⁸⁾、表面で失われた V=O 種が、パルスとパルスの間で内部から補給されると考えれば説明できる。実際に、バルク中の酸素量は NO-NH₃ 反応物パルスにより失われると考えられる酸素量よりもかなり多いことが計算により確認された。

このように、種々の酸化状態にある酸化バナジウム触媒上の NO-NH₃ 反応の矩形パルス法による研究により、酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応の機構についていくつかの新しい知見が得られたが、触媒上の V=O 種の量が NO-NH₃ 反応物パルスによりつねに減らされているという非定常的な挙動は矩形パルス法による研究結果を定常的な流通法条件下での NO-NH₃ 反応に適用することを困難視させるかもしれない。しかし、以下に述べる理由により矩形パルス法による NO-NH₃ 反応機構に関する知見は希薄ガス条件下での流通法による NO-NH₃ 反応についても十分に有益な情報を与えうるものと考えられる。すなわち、Bauerle ら¹⁹⁾および藤堂ら¹⁸⁾により希薄ガス条件下、酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃ 反応において気相における酸素の共存が NO-NH₃ 反応の挙動に大きな影響をおよぼすことが明らかにされているが、O₂ が共存するときの NO-NH₃ 反応においてはつぎのような V=O 種の再生が起こりうるので、触媒は高酸化状態にたもたれているものと考えられる。

一方、O₂ が共存しないときの NO-NH₃ 反応においては、このような V=O 種の再生は起こらないから触媒は低酸化状態 (V₂O₄) にある²⁹⁾。したがって、矩形パルス法による知見が流通法にも適用できるならば、流通法による酸素共存下での NO-NH₃ 反応の結果は矩形パルス法による高酸化状態にある触媒上の NO-NH₃ 反応の結果と類似的であり、逆に酸素が共存しない条件下での流通法による NO-NH₃ 反応の結果は矩形パルス法による低酸化状態にある触媒上での NO-NH₃ 反応の結果と似ているはずである。事実、前に述べたように図 5、6 および 7 の結果は Bauerle ら¹⁹⁾および藤堂ら¹⁸⁾による実ガス条件下での流通法による NO-NH₃ 反応の結果と傾向がかなりよく一致している。

それゆえ、希薄 NO ガス条件下での NO-NH₃ 反応に対する共存酸素の促進効果には触媒の酸化状態、つまり触媒上の V=O 種が重要な寄与をしているものと判断される。さらに、矩形パルス法による NO-NH₃ 反応の結果と実ガス反応条件下での NO-NH₃ 反応の結果との対応は、希薄 NO ガス条件下での NO の還元反応を理解する上において矩形パルス法が有用な手段となりうるこ

37) 気相での NO の O₂ による酸化反応は NO 濃度に 2 次、O₂ 濃度に 1 次の 3 次反応である。
足田 強, “窒素酸化物防止技術”, 化学工業社(1973) p. 31.

38) G. K. Boreskov, *Adv. Catal.*, 15, 285(1964).

39) 村上雄一, 林 邦明, 安田孝司, 伊東 崇, 南 充, 宮本 明, 日化, 1977, 173.

とを示唆している。

本研究は文部省科学研究費補助金（環境保全のための化学反応
の制御）によって行なった。

（1976年8月，日本化学会第35秋季年会連合討論会（触媒討論
会A）講演）

Mechanism of NO-NH₃ Reaction on Vanadium Oxide Catalyst by Rectangular Pulse Reaction Technique

Akira MIYAMOTO, Yutaka YAMAZAKI and Yuichi MURAKAMI

*Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya
University; Furo-cho, Nagoya-shi 464 Japan*

Ordinary pulse reaction technique has been improved without the loss of the merits of pulse technique. A rectangular pulse (the width of which is more than 20 sec) was produced by using a rectangular pulse reaction apparatus developed in the present work. This technique has been applied to the NO-NH₃ reaction on vanadium oxide catalysts with various oxidation states. In order to investigate the NH₃ oxidation sites, the NO reduction sites and the mechanism of NO-NH₃ reaction on vanadium oxide catalysts, results of NO-NH₃ reaction and of the reaction of NH₃ or NO over vanadium oxide catalysts with various oxidation states have been compared with the quantities of surface species such as V=O, V-OH, V-H and V⁴⁺ examined by IR, ESR, and X-ray diffraction. The rectangular pulse technique was found to give useful information to the analysis of the NO-NH₃ reaction under the dilute gas condition in the industrial NO removal process.