

酸化バリウム触媒を用いた窒素酸化物の直接分解除去に関する研究

研究代表者 群馬大学大学院理工学府 准教授 岩本 伸司

1. 緒言

窒素酸化物 (NO_x) は環境汚染物質の一つであり、固体触媒を用いた NO_x 排出低減技術は重要な研究課題となっている。既存の実用的脱硝技術であるアンモニア選択還元法や三元触媒排ガス浄化システムはすでに高度な技術レベルにあるが、大気汚染の状況は依然として年々悪化する傾向にあり、こうした状況の中、より効果的で新しい NO_x 除去法の開発が求められている。NO 直接分解反応 ($\text{NO} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 1/2\text{N}_2$) は、還元剤を使用せず、複雑な制御システムも不要なシンプルで理想的な脱硝法であり、古くから研究対象となっている¹⁻⁴⁾。しかしながら、N-O 間の結合が非常に強く、また反応により生成する酸素が触媒表面に吸着し触媒活性を抑制するなどの問題があり、実用的な触媒材料はこれまでに得られていない。我々は、これまでに蛍石型構造の Ce-Mn 酸化物固溶体や Ce-Fe 酸化物固溶体に酸化バリウムを担持した触媒が NO 直接分解に高い活性を示すことを見出している^{5,6)}。この触媒の物性について調べた結果、Mn イオンや Fe イオンが蛍石型構造のセリアの中に取り込まれることで生じる酸素欠陥が活性の向上に関連していること、また触媒表面の塩基特性が NO 直接分解活性と相関していることなどを見出している⁷⁻⁹⁾。一方、近年、Y と Ba の 2 成分を含む酸化物系触媒が NO 直接分解に高活性を示すことが報告されている^{10,11)}。この触媒には遷移金属が含まれていないためレドックス特性はほとんど示さないと考えられ、NO 分解活性発現のメカニズムや触媒活性サイトなど詳細については不明な点が多い。そこで本研究では種々の方法で Y と Ba を含む酸化物触媒を調製し、その NO 直接分解特性と物性を測定し、これらの関連性について調べた。

2. 実験操作

2-1. 試料調製

Y と Ba の 2 成分を含む酸化物触媒は、ソルボサーマル法、蒸発乾固法、固相法、含浸法により調製した。ソルボサーマル法では、所定量の酢酸バリウムと酢酸イットリウム四水和物を 1,4-ブタンジオール中に加え攪拌したのち、オートクレーブ中、300 °C で加熱し、得られた生成物を洗浄・乾燥したのち、高温で焼成して触媒とした。蒸発乾固法では、Ba と Y の酢酸塩あるいは硝酸塩を少量の水で溶解させたのちに加熱乾燥させ、その後、高温で焼成して触媒とした。固相法では、硝酸バリウムと硝酸イットリウム六水和物を所定の Ba/(Ba+Y)モルで混合したものを直接、高温で焼成して調製した。また、含浸法では、まず硝酸イットリウム水溶液にアンモニア水を加えて得られた沈殿を洗浄・乾燥したのち、400 °C で焼成した。得られた粉末を触媒担体とし、これに硝酸バリウム水溶液を加え、加熱乾燥したのち高温で焼成して触媒とし

た。触媒の物性は、XRD 測定、比表面積測定などを行い評価した。

2-2. NO 分解活性測定

NO 直接分解反応は、固定床流通反応装置を用いて行った。触媒 0.50 g を石英管に充填し、50 mL/min の流量で He ガスを流して系内を置換したのち、900 °C まで昇温した。その後、流通ガスを 50 mL/min の 1%NO/He バランスガスに切り替え、反応温度を 900 °C、800 °C、700 °C、600 °C と段階的に変化させたときの出口ガスをガスクロマトグラフで測定した。

3. 結果と考察

まず、ソルボサーマル法により調製した触媒の NO 直接分解活性について検討したが、活性の低い触媒しか得られなかった。試料を 800 °C で焼成したのち XRD 測定を行ったところ、 Y_2O_3 や Y-Ba の複合酸化物の他にシャープな $BaCO_3$ のピークが認められ、活性サイトとして重要な役割をしていると考えられる Ba 種を含む成分が高分散していないことが示唆された。試料を 1000 °C で焼成すると、 $BaCO_3$ のピークが小さくなり、さらに 1100 °C で焼成した試料では $BaCO_3$ のピークはみられなくなり、これら高温で焼成した試料では、NO 分解活性が顕著に向上した。

原料試薬として Y および Ba の酢酸塩を用い、蒸発乾固法により調製した触媒でも比較的低い活性しか示さなかった。これは触媒調製の過程で $BaCO_3$ が生成し、その後高温で焼成することで $BaCO_3$ は分解するものの比較的大きな BaO_x 種が生成するためと考えられる。

一方、Y および Ba の硝酸塩を原料として用い、蒸発乾固法あるいは固相法で調製した触媒は、比較的高い NO 分解活性を示した。図 1 には、固相法により調製した Y-Ba 酸化物触媒を用いたときの 900 °C での NO 分解活性を示す。触媒活性は、少量の Ba の添加により顕著に増大し、Ba/(Ba+Y) 比が 0.1 付近で高い活性を示した。また Ba/(Ba+Y) 比がこれより増えると、NO 分解活性は徐々に低下したが、0.4 付近でもうひとつの活性の極大がみられた。さらに Ba/(Ba+Y) 比が大きくなると徐々に活性が低下するものの、比較的広い組成の触媒で NO 直接分解活性が認められた。

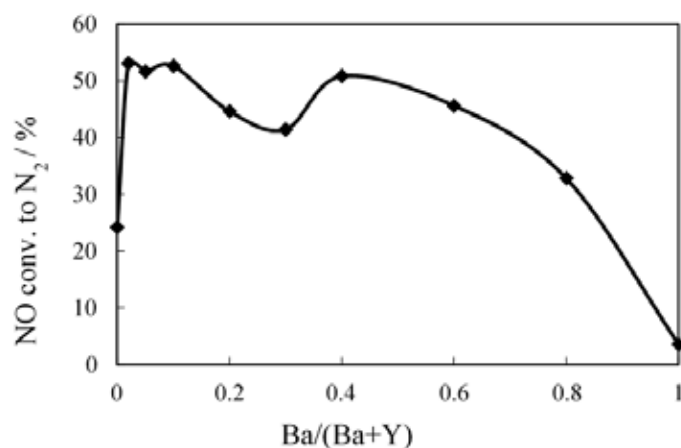


図 1. 固相法で調製した Ba-Y 酸化物触媒による NO 分解

図 2, 図 3 には, 固相法で調製した Ba/(Ba+Y)比が 0.05, 0.1 の触媒の NO 分解反応の結果を示す。Ba/(Ba+Y)比が 0.05 の触媒では, 900 °C で NO を流通させた後, 数十分してから NO 転化率が徐々に向上し, 定常状態になった。Ba/(Ba+Y)比が 0.10 の触媒でも NO 転化率は NO を流通後, 徐々に向上したが, 定常状態に達するまでの時間は短くなった。これらの結果は, 活性に関連する表面吸着種が次第に変化していることを示しており, この点については今後, さらに調べる必要があると思われる。

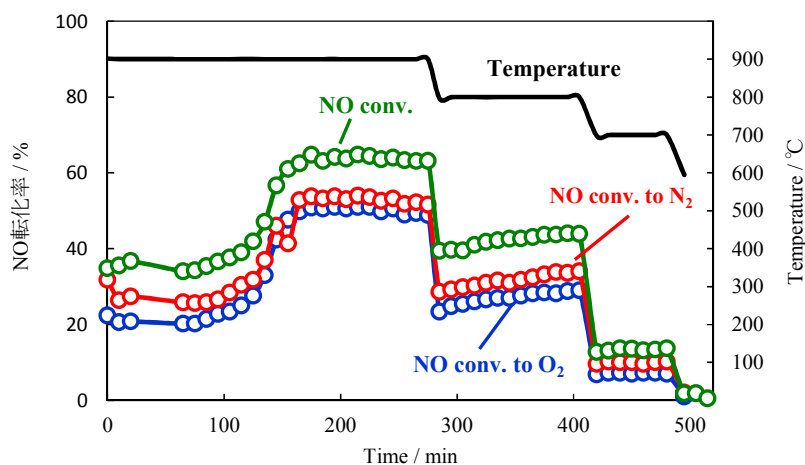


図 2. 固相法で調製した Ba-Y 酸化物による NO 分解反応結果 (触媒 : Ba/(Ba+Y) = 0.05)

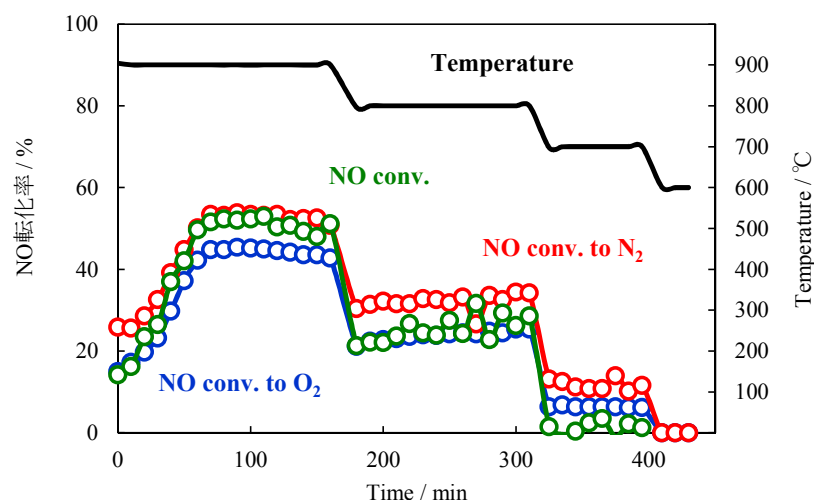


図 3. 固相法で調製した Ba-Y 酸化物による NO 分解反応結果
(触媒 : Ba/(Ba+Y) = 0.1)

図 4 には固相法で調製した Ba-Y 酸化物触媒の反応前後の XRD 測定結果を示す。Ba/(Ba+Y)モル比が 0.05 あるいは 0.1 の触媒では、反応前後、いずれも Y_2O_3 のシャープなピークがみられ、Ba を含む結晶相に由来するピークはわずかにしか認められなかった。 Y_2O_3 のみからなる触媒でも 25%程度の NO 分解活性を示すが、少量の Ba を含む触媒では NO 分解活性が顕著に向上しており、これらの触媒では Y_2O_3 上に担持された高分散状態の BaO_x 種が反応に寄与しているものと考えられる。一方、Ba/(Ba+Y)モル比が 0.6, 0.8 の触媒の場合、反応前では、 $BaCO_3$ 、種々の Ba と Y の複合酸化物、 BaO_2 などの結晶相が含まれていることが確認されたが、NO 分解反応後では XRD パターンが大きく変化し、 BaY_2O_4 、 $Ba_2Y_2O_5$ 、 $Ba_3Y_4O_9$ 、 $Ba_4Y_2O_7$ などが生成していた。これらの相の回折ピークはいずれも弱く、また 2 つの触媒の結晶構造が著しく異なることから特定の Ba-Y 複合酸化物が NO 分解に特異的に高活性を示すのではないものと考えられる。これらの触媒はいずれも Ba 成分に富んだ組成であるが XRD では、Ba を多く含む結晶相のピーク強度が比較的弱く、試料中には、Ba を含む成分が結晶性の低い状態で存在していると考えられる。このような Ba 種が活性に寄与しているために、広い Ba-Y 組成比の触媒で比較的高い NO 分解活性を示したものと考えられる。

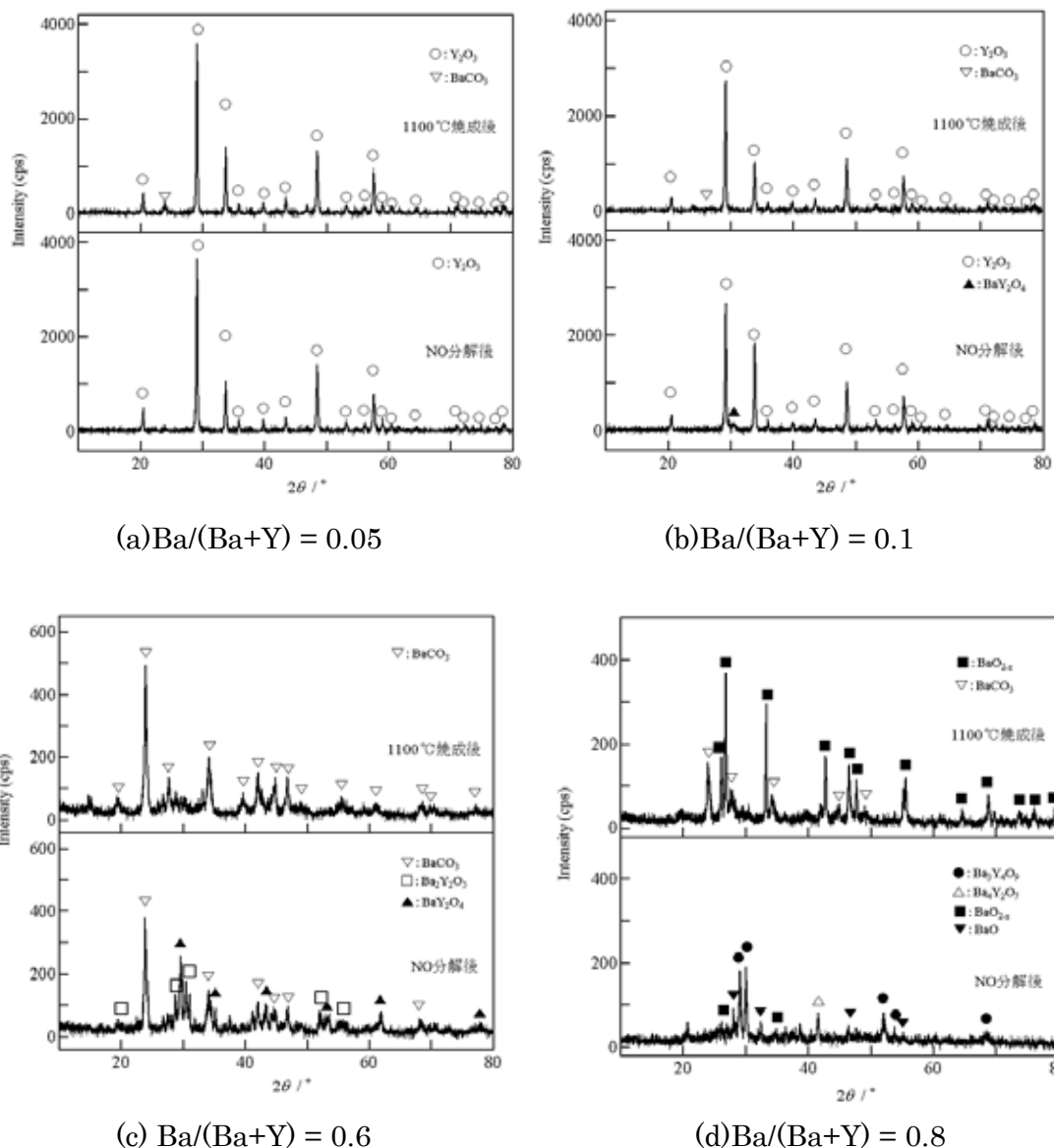


図 4. 固相法で調製した Ba-Y 酸化物触媒の XRD 測定結果

図 5, 図 6 には, 含浸法で調製した $Ba/(Ba+Y)$ 比が 0.06 および 0.15 の触媒を用いたときの NO 分解反応結果を示す。これらの触媒では, 反応ガスを流通させた直後から高い活性が認められ, 70%を超える高い NO 転化率が得られた。反応温度を下げると, 活性は徐々に低下したが, 700 °C でも比較的高い転化率を維持し, 固相法で調製した試料よりも高活性を示した。

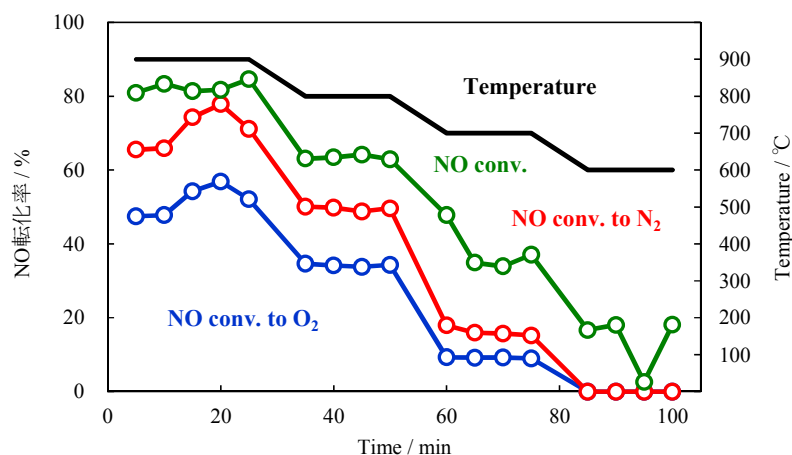


図 5. 含浸法で調製した Ba-Y 酸化物による NO 分解反応結果
(触媒 : Ba/(Ba+Y) = 0.06)

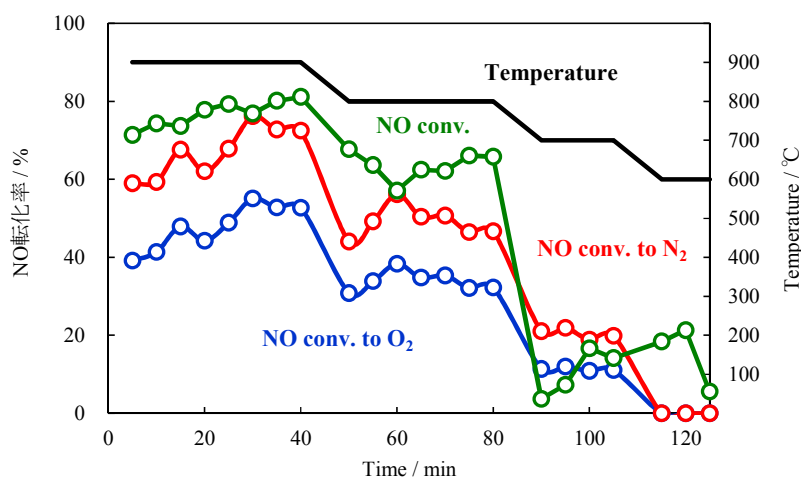


図 6. 含浸法で調製した Ba-Y 酸化物による NO 分解反応結果
(触媒 : Ba/(Ba+Y) = 0.15)

図 7 には、含浸法で調製した Ba-Y 酸化物触媒の反応前後の XRD 測定結果を示す。Ba/(Ba+Y)モル比が 0.05 あるいは 0.1 の触媒では、反応前後、いずれも Y_2O_3 のシャープなピークがみられ、Ba を含む結晶相に由来するピークはわずかにしか認められなかった。また、Ba/(Ba+Y)比が 0.58 の試料でも Y_2O_3 の回折ピークが顕著にみられ、Ba を含む結晶相のピークはわずかにしかみられなかった。さらに Ba 成分の多い試料 (Ba/(Ba+Y)比 = 0.77) では、反応後、 BaY_2O_4 に加え、 Y_2O_3 の回折ピークが確認された。触媒組成を考慮すると、いずれの試料においても Ba を含有する結晶相による回折ピークが弱く、試料中には結晶性の低い Ba 種が含まれているものと考えられる。本触媒系においてはこのような Ba 種が NO 分解反応に寄与していると考えられる。

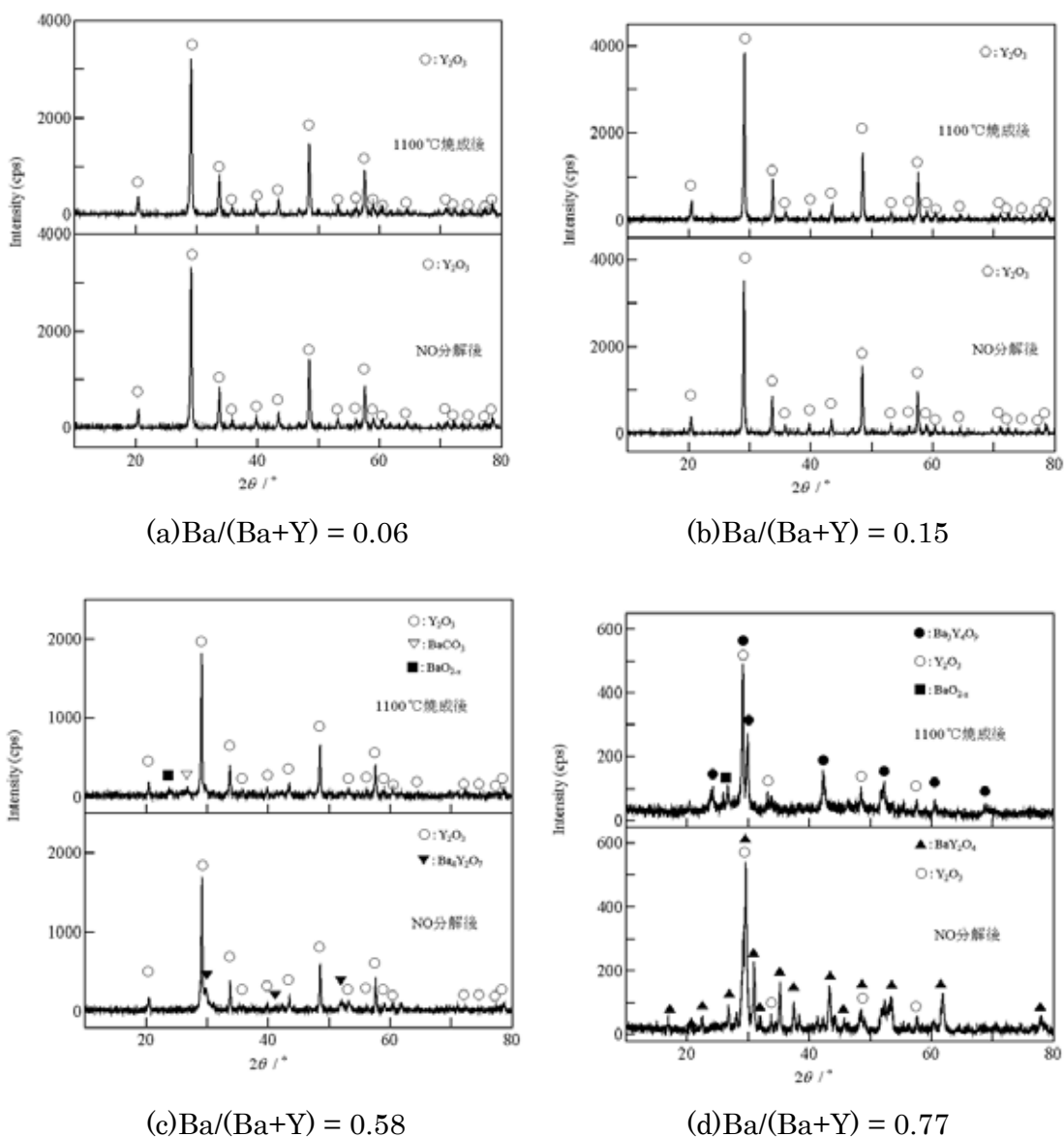


図 7. 含浸法で調製した Ba-Y 酸化物触媒の XRD 測定結果

4. 結言

種々の方法で Ba-Y 酸化物触媒を調製し、その NO 直接分解に対する活性を調べた結果、硝酸塩を原料に用いて固相法で調製した触媒や含浸法で調製した触媒が高い触媒活性を示した。反応後の試料について XRD 測定を行った結果、いずれの試料でも、結晶性の低い Ba 成分の存在が示唆され、これが、NO 分解反応に寄与しているものと考えられる。今後、活性サイトについてさらに調べるとともにより低温で高活性を示す触媒材料について引き続き検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2014 年度・技術研究助成を受けて行われました。ここに記して深く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) J. Hightower, “*The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*”, R. M. Klimisch, J. G. Larson, Eds., Plenum Press, New York, 1975, p. 63.
- 2) A. Amirnazmi, J. E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.*, 30 (1973) 55.
- 3) M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3827.
- 4) 浜田秀昭, ペトロテック, 18 (1995) 848.
- 5) S. Iwamoto, R. Takahashi, M. Inoue, *Appl. Catal. B: Environmental*, 70 (2007) 146.
- 6) W.-J. Hong, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Lett.*, 135 (2010) 190.
- 7) W.-J. Hong, S. Iwamoto, S. Hosokawa, K. Wada, H. Kanai, M. Inoue, *J. Catal.*, 277 (2011) 208.
- 8) W.-J. Hong, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Today*, 164 (2011) 489.
- 9) W.-J. Hong, M. Ueda, S. Iwamoto, S. Hosokawa, K. Wada, H. Kanai, H. Deguchi, M. Inoue, *Appl. Catal. B: Environmental*, 106 (2011) 142.
- 10) G. Tsuboi, M. Haneda, Y. Nagano, Y. Kintaichi, H. Hamada, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 48 (2005) 53.
- 11) K. Goto, H. Matsumoto, T. Ishihara, *Topics Catal.*, 52 (2009) 1776.