

## 2D109 参照触媒を利用した触媒調製 —NO<sub>x</sub> 除去用アルミナ担持 酸化コバルト触媒の調製—

難波哲哉\*・上野晃史\*・羽田政明\*\*・浜田秀昭\*\*・三浦弘\*\*\*・角田範義\*\*\*\*・大船仁\*\*\*\*\*・宇田川康夫\*\*\*\*\*

\*静岡大学工学部 432-8561 浜松市城北 3-5-1

\*\*物質工学工業技術研究所 機能表面化学部 305 つくば市東 1-1

\*\*\*埼玉大学工学部 338 浦和市下大久保 225

\*\*\*\*豊橋技術科学大学工学部 441 豊橋市天白町雲雀ヶ丘 1-1

\*\*\*\*\*東北大学科学計測研究所 980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

ゾルゲル法で調製したアルミナ担持酸化コバルト触媒ではコバルトイオンが高分散しており、773K の焼成でも容易にアルミナ担体と反応してコバルトアルミネートを生成する。この高分散コバルトアルミネートが、プロパンを還元剤とする NO の接触還元反応の進行を促進する。一方、含浸法で調製した触媒ではコバルトイオンの凝縮が観察され、773K の焼成ではコバルトアルミネートが生成せず、NO 接触還元反応の進行が遅い。しかし、これを 1173K で焼成するとコバルトアルミネートの生成が観察され、同時に NO の接触還元反応が促進される。以上のことから、アルミナ担持酸化コバルト触媒の活性種はコバルトアルミネートであり、これを容易に生成するためには触媒前駆体中でコバルトイオンを高分散状態にすることが好ましいと結論した。

【討論したい事項】

① コバルトアルミネートが活性種であることの妥当性 ② 接触還元反応におけるコバルトアルミネート種の役割 ③ コバルトアルミネート中のコバルトイオンによる NO 吸着の可能性

### 1. 緒言

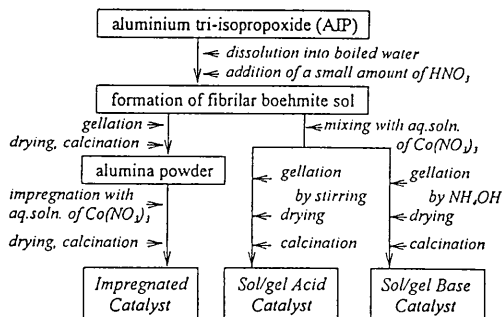
触媒では担持活性成分や担体などが同じであっても、その調製方法により、触媒活性や反応選択性が著しく異なることがある。その原因は活性成分の分散性の差、担体の物性の違い、あるいは担体と活性成分との相互作用の有無などである。これらの原因のうちどれが最も大きく寄与するかは個々の反応に依存するので、それぞれの反応について検討する必要がある。ここではプロピレンを還元剤とする NO の接触還元反応にアルミナ担持酸化コバルト触媒を用いた場合をモデルとして、触媒活性の発現に重要と思われる要因を解析した。

### 2. 実験と結果

#### 2.1 触媒調製法と細孔構造

酸化コバルト (CoO) としての担持量が 2 wt% となるように調節して、3 種類の方法によりアルミナ担持酸化コバルト触媒を調製した。それぞれの調製手順を表 1 に示したが、担体となるアルミナはいずれも、アルミニウムイソプロポキシド (AIP) から調製した。含浸法では AIP の加水分解により調製したアルミナ粉末を用い、これを硝酸コバルト水溶液中に浸漬して調製した。ゾルゲル法では AIP の加水分解で得られるペーマイトゾルに硝酸コバルト水溶液を混合し、酸または塩基でゲル化した。ここでは前者をゾルゲル酸法、後者をゾルゲル塩基法と呼ぶことにする。

Table 1 Preparation procedure of CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts



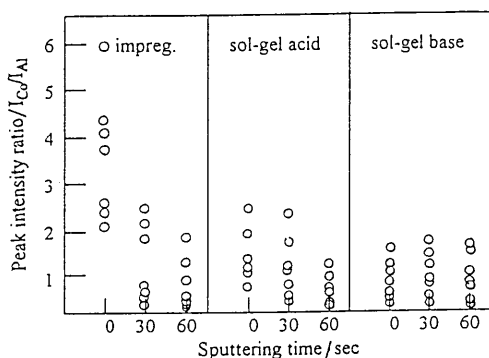
触媒は 773 K または 1073 K で 3 時間、空気中で焼成したのち各種の測定に用いた。調製後の触媒の物性を表 2 に示した。比表面積についてみると 3 種類の触媒間には大きな差異が観測されなかったが、細孔構造にはかなりの違いが観測された。すなわち、含浸法触媒やゾルゲル酸法の触媒では細孔径や細孔容積がほとんど同じであり、これらの値はゾルゲル塩基法の触媒に比べるとかなり小さいことが確認された。細孔径や細孔容積はアルミナ担体に由来する物性であり、含浸法やゾルゲル酸法では酸性状態でゲル化を行っているため、同じような細孔構造になったと考えている。つまり、酸性域でのゲル化により得られたアルミナは、塩基性域でのゲル化により得られたアルミナに比べると、細孔径、細孔容積ともに小さくなる。

Table 2 Physical properties of the catalysts prepared

catalyst	calcination temp (K)	surface area (m <sup>2</sup> /g)	mean pore radius (nm)	pore volume (ml/g)
impregn.	773	190	2.0	0.21
	1073	137	3.2	0.27
sol/gel acid	773	180	2.1	0.21
	1073	119	3.3	0.25
sol/gel base	773	200	4.0	0.42
	1073	148	4.7	0.42

## 2.2 コバルトイオンの分散性

773 K 焼成後の触媒を Ar スパッタしながら Auger 分析し、触媒粒の内部方向におけるコバルトイオンの分布状態を観測した。その結果を図 1 に示したが、含浸法触媒ではスパッタ時間の増大とともにコバルトイオンの濃度が著しく減少するのに対し、ゾルゲル法触媒では酸法でも塩基法でもコバルトイオンの濃度は大きく変動しない。このことより含浸法触媒ではコバルトイオンが触媒表面に濃縮し、比較的大きな酸化コバルト粒子となっていること、また、ゾルゲル法触媒ではいずれの方法でも、コバルトイオンが触媒粒内部にわたりほぼ均一に分布していることが確認できた。すなわち、含浸法触媒に比べるとゾルゲル法触媒ではより高分散状態でコバルトイオンを担持していると結論できる。

Fig.1 Depth profile of Co ions in CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

以上の測定より、本研究で調製した3種類のアルミナ担持酸化コバルト触媒の物性を比較すると次のようになる。ここで○印は、その物性が互いに良く似ていることを示している。

	細孔構造	コバルト分散性
含浸法触媒	○	
ゾルゲル酸触媒	○	○
ゾルゲル塩基触媒		○

## 2.3 プロピレンによる NO 接触還元反応

流通系反応装置を用いてプロピレンによる NO 接触還元反応を観測し、これらの触媒の活性を評価した。プロピレンによる NO 接触還元反応が触媒の細孔構造に敏感であれば

含浸法触媒とゾルゲル酸法触媒が高活性を示すであろうし、コバルトの分散性に依存するのであればゾルゲル法の両触媒が高い活性を示すであろう。これらの触媒の活性評価を通しプロピレンによる NO 接触還元反応に寄与する重要な因子を検討することができるはずである。

反応には 1000ppm の NO、300ppm のプロピレン、10%の酸素を混合したヘリウムを使用した。この混合ガスを WF=0.2 g/s/cm<sup>3</sup> で触媒層に導入し NO およびプロピレンの転化率を測定した。その結果を図 2 に示した。

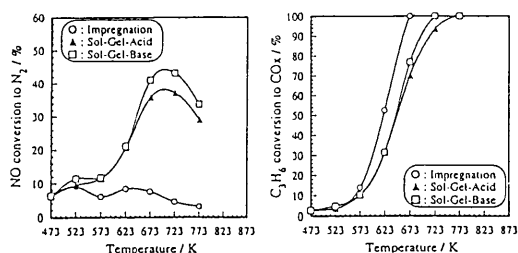


Fig.2 Conversion of NO and propylene on the catalysts

図 2 の結果より NO 還元活性についてみると、ゾルゲル法触媒がいずれもほぼ同様な活性であり、含浸法触媒よりも遥かに優れていることが分かった。すなわち、プロピレンによる NO 接触還元反応では、触媒の細孔構造よりもコバルトイオンの分散性の方がより大きな貢献をしていると考えられる。一方、プロピレンの燃焼活性については含浸法触媒がゾルゲル法触媒よりも低温燃焼に優れているが、このようなプロピレンの選択燃焼が NO 還元反応を抑制しているのであろう。

## 2.4 触媒中の酸化コバルトの構造

以上での実験でアルミナ担持酸化コバルト触媒では、その細孔構造よりもコバルトイオンの分散性の方が NO の接触還元反応により大きく貢献していることが判明した。コバルトイオンの分散性がどのようにして NO の接触還元反応に貢献するのであるか。この疑問を解明するため、773 K で焼成した各触媒中の酸化コバルトの結晶構造を検討した。どの触媒を用いても XRD による明確な回折ピークが得られなかったため、EXAFS によりコバルトイオン周囲の局所構造を観測した。図 3 に 773 K 焼成の各触媒について得られた EXAFS フーリエ変換パターンを示した。また、比較のためコバルトアルミネートと酸化コバルト (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) を用いて得られたフーリエ変換パターンも併せて示した。これらのフーリエ変換パターンでは位相補正を行っていないが、コバルト原子からの距離が 1~4Å の間に、コバルトアルミネートでは 2 本の、また Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では 3 本のピークが明瞭に観測される。図 3 ではゾルゲル塩基法で調製した触媒のフーリエ変換パターンを示していないが、これはゾルゲル酸法で調製した触媒のものと同じである。そして、これらのフーリエ変換パ

ターンは 1~4 Å に 2 本のピークを示し、ゾルゲル法触媒中の酸化コバルトはコバルトアルミネートとして存在していることを示唆している。1.5 Å 付近に観測される第一のピークはコバルトイオンを取り囲む 4 面体配位の酸素によるものであり、3.0 Å 近辺に観測されるピークはコバルトとアルミニウムとの結合に由来するものである。

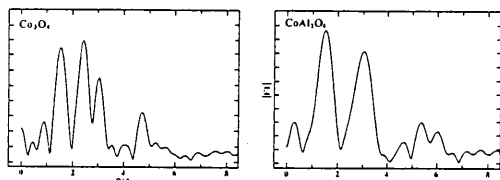


Fig.3a EXAFS Fourier pattern of standard CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(left) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(right) crystallites

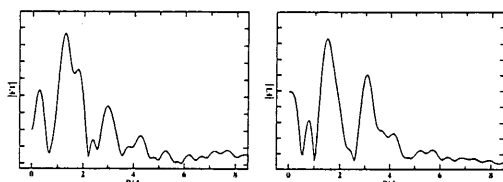


Fig.3b EXAFS Fourier pattern of impregnated(left) and sol/gel(right) catalysts calcined at 773 K

一方、773 K で焼成した含浸法触媒の EXAFS フーリエ変換パターンはコバルトアルミネートのものとも、また Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のものとも異なっている。EXAFS のデータからは両方が混合した状態になっているものとは考えられない。そこで XPS 観測を行い、コバルトイオンの電子状態について検討した。その結果を図 4 に示した。ここでも比較のため、標準試料としてのコバルトアルミネートと Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のスペクトルも併せて示してある。図 4 で Co 2P<sub>3/2</sub> に注目すると、コバルトアルミネートでは 282 eV に、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では 280 eV にピークが観測される。そして、773 K 焼成の含浸法触媒では Co 2P<sub>3/2</sub> に帰属されるピークは Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のものと同様の 280 eV

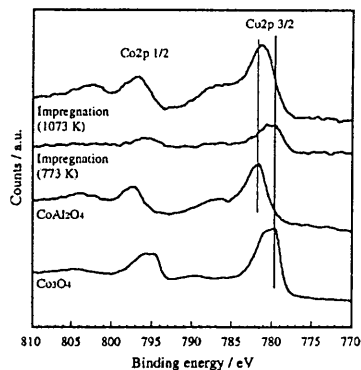


Fig.4 XPS spectra of standard Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and impregnated catalysts calcined at 773 and 1073 K

に観測された。このことから、773 K 焼成の含浸法触媒ではコバルトイオンは主に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> として存在し、これに少量のコバルトアルミネートが混在していると結論した。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の存在がプロピレンの選択燃焼を促進し、その結果 NO 還元反応が抑制されたのであろう。

## 2.5 高温焼成による含浸法触媒の構造変化と触媒活性

図 4 には 1073 K で焼成した含浸法触媒の XPS も示してある。1073 K 焼成の含浸法触媒では Co 2P<sub>3/2</sub> に帰属されるピークは 782 eV に観測される。このことは 1073 K の焼成により含浸法触媒中の酸化コバルトもコバルトアルミネートに変化したことを意味している。これを確認するため EXAFS を再び用い、1073 K で焼成した含浸法触媒中のコバルトイオン周囲の局所構造を観察した。その結果を図 5 に示した。

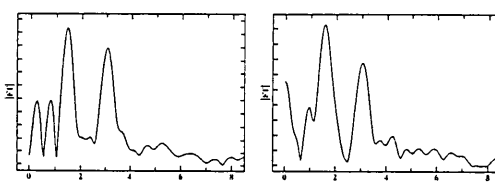


Fig.5 EXAFS Fourier pattern of impregnated(left) and sol/gel(right) catalysts calcined at 1073 K

図 5 には 1073 K で焼成したゾルゲル法触媒のフーリエ変換パターンも示してあるが、どちらも同じでコバルトアルミネートの生成を示唆している。即ち、含浸法触媒も 1073 K で焼成すると触媒中の酸化コバルトはアルミナ担体と反応してコバルトアルミネートに転化する。そこで 1073 K 焼成の触媒を用い、前述の条件下で NO の接触還元反応を試みた。その結果を図 6 に示した。これより 1073 K 焼成でコバルトアルミネートを生成した含浸法触媒は、すでにコバルトアルミネートが存在しているゾルゲル法触媒と同様に、優れた NO 還元活性を発現した。また、コバルトアルミネートが生成したためプロピレンの選択燃焼が抑制されていることも確認した。以上の実験結果はいずれもコバルトアルミネートが NO 接触還元反応の活性種であることを、強く示唆している。

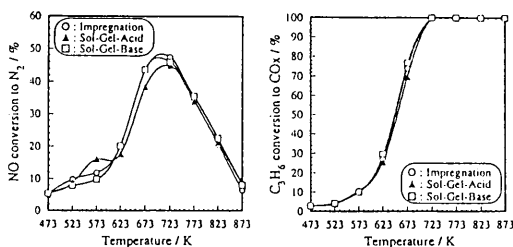
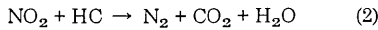
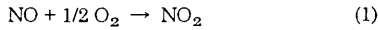


Fig.6 Conversion of NO and propylene on impregnated and sol/gel catalysts calcined at 1073 K

### 2.6 各触媒による NO の吸着

プロピレンなどの炭化水素による NO の接触還元反応は NO の酸化反応を経由して進行すると考えられている。すなわち、触媒表面では次のような素反応が進行する。



NO の酸化反応(1)が進行するためには、触媒表面への NO の吸着が不可欠となる。そこで、各触媒上での NO の吸着量をバルス法により測定した。測定結果を表 3 に示した。

Table 3 NO adsorption on CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

prep.method	CoO (%)	calcn.temp. (K)	NO ads. (cm <sup>3</sup> /g)	exposed Co (%)
impregn.	2	773	0.146	5.1
sol/gel(acid)	2	773	0.049	1.6
sol/gel(base)	2	773	0.047	1.6
impregn.	2	1073	0.067	2.2
sol/gel(acid)	2	1073	0.054	1.8
sol/gel(base)	2	1073	0.075	2.6

含浸法触媒では 1073 K で焼成することにより 773 K 焼成のものに比べると、NO の吸着量が半分以下に減少した。これは含浸触媒中の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> がコバルトアルミネートに転化したためである。一方、ゾルゲル触媒では 1073 K 焼成により NO 吸着量も若干増加している。一般に、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は NO を吸着するがコバルトアルミネートは NO 吸着に不活性であると報告されている。<sup>1)</sup> しかし、本実験ではコバルトアルミネートが活性成分となっている含浸法触媒 (1073 K 焼成) やゾルゲル触媒でも NO の吸着が観測された。この吸着 NO を通して NO<sub>2</sub> への酸化が進行していると考えている。表 3 には 1 分子の NO が 1 原子のコバルトに吸着すると仮定し

て計算した、NO 吸着に関与したコバルトイオンの割合も示してある。これによると、全コバルトイオン中のわずか 2% 程度しか NO 還元反応に寄与していないと結論できる。

### 3. 考察と結論

なぜ、コバルトアルミネートが NO 吸着に不活性と報告されているのか。その原因はコバルトアルミネートが持つスピネル構造にある。そこでは酸素を 4 配位した Co<sup>2+</sup> と 6 配位した Al<sup>3+</sup> が存在し、Al<sup>3+</sup> イオンのみが結晶表面に露出している。したがって、Co<sup>2+</sup> は Al<sup>3+</sup> に遮蔽され結晶の内部のみ存在することとなり、NO 吸着に寄与できないからである。<sup>1)</sup> しかし、このようなスピネルも高温処理を施すと Al<sup>3+</sup> の一部が Co<sup>2+</sup> の一部と置換し、いわゆる逆スピネル構造となる。逆スピネル構造では Al<sup>3+</sup> と置換した Co<sup>2+</sup> は結晶の表面に位置することとなり、NO 吸着に活性を示すという。<sup>2)</sup> 本実験でも高温 (1073 K) 焼成したゾルゲル触媒の方が NO 吸着量が若干増加している。現時点で実験的な証拠はないが、NO 還元反応の活性種は、逆スピネル構造を持ったコバルトアルミネートであるとも考えられる。

以上の結果から、次のようなことが結論できた。

- 1: 酸化コバルトを高分散した触媒では低温焼成においてもコバルトアルミネートが容易に生成する。
- 2: 焼成により生成したコバルトアルミネートが NO 還元反応の活性種である。
- 3: しかし、NO 還元に寄与するコバルトイオンは、触媒中の全コバルトイオンのわずか 2% 程度である。

- 1) H.C.Yao and M.Shelef, *J.Phys.Chem.*, 78, 2490 (1974).
- 2) H.Topsoe, B.S.Clausen, R.Candia and J.A.Nielsen, *J.Phys.Chem.*, 85, 3868 (1981).

### Catalyst Preparation using Reference Catalysts -Preparation of Alumina-supported Cobalt Oxide Catalysts for NO Reduction-

Testuya Nanba\*, Akifumi Ueno\*, Masaaki Haneda\*\*, Hideaki Hamada\*\*, Hiroshi Miura\*\*\*, Noriyoshi Kakuta\*\*\*\*, Hitoshi Ofune\*\*\*\*\*, Yasuo Udagawa\*\*\*\*\* (\* Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, \*\* National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305, \*\*\* Faculty of Engineering, Saitama University, Urawa, Saitama 338, \*\*\*\* Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi 441, \*\*\*\*\* Institute of Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-77)

The catalysts prepared by sol/gel method, followed by calcination at 773 K, exhibited a significant activity for SCR of NO with propene as a reductant. The catalysts prepared by impregnation showed a poor activity when it was calcined at 773 K, but exhibited an enhanced activity when calcined at 1073 K. This is attributed to the tiny CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystallites formed during calcination of the catalysts at 1073 K. While in the sol/gel catalysts, finely-divided CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystallites were formed during calcination even at 773 K because of the high dispersion of Co ions in alumina support. Thus, the active species of alumina-supported cobalt oxide catalysts for SCR of NO with propene were concluded to be tiny CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystallites dispersed on alumina.

Key words, SCR of NO, alumina-supported cobalt oxide, cobalt aluminate, sol/gel method, calcination temperature