

7-2-2 K-Co₃O₄ 触媒による N₂O 分解における窒素と酸素および水の脱離過程

(京大院工) ○西山友基、吉野広晃、細川三郎、和田健司、井上正志

Desorption processes of N₂, O₂ and H₂O from K-Co₃O₄ catalyst during N₂O decomposition

○Tomoki NISHIYAMA, Hiroaki YOSHINO, Saburo HOSOKAWA, Kenji WADA,
Masashi INOUE (Grad. School of Eng., Kyoto Univ.)

SYNOPSIS

The desorption processes of N₂, O₂ and H₂O during N₂O decomposition were examined by means of the combination of transient and TPD methods. The results indicate that several kinds of active sites are formed by K-doping and the adsorption of H₂O on the Co²⁺ sites inhibits the catalytic activity.

1. 緒言

一酸化二窒素(N₂O)は地球温暖化係数(GWP)が高く、地球温暖化の原因物質の一つに挙げられている。我々はこれまでに、アルカリで修飾した Co₃O₄ 触媒が O₂ 共存下での N₂O 直接分解に高い活性を示すことを報告している[1]。しかし、反応ガス中に水が共存すると活性が大幅に低下する等の問題があり、本触媒の活性点と考えられる Co²⁺種の反応中の挙動は未だ十分に解明されていない。

そこで本研究では、N₂O 分解の反応機構を検討するために、K-Co₃O₄ 触媒からの窒素や酸素および水の脱離過程を過渡応答法および昇温脱離法によって詳細に検討した。

2. 実験

K-Co₃O₄ 触媒は、KNO₃ を K/Co mol 比が 0.02 となるように 80 °C 水浴上で炭酸コバルトに含浸担持し、400 °C で 4 h 焼成して調製した。

N₂O 除去反応試験は固定床流通反応装置を用い、触媒を 10–22 mesh に分級したのち反応管に入れ、5000 ppm N₂O、2% O₂、2.5% H₂O (He balance)の組成の反応ガスを W/F = 0.3 g·s·ml⁻¹ で流通させて行った。出口ガス組成を On-line micro gas chromatograph を用いて分析した。

過渡応答法および昇温脱離法では、反応管に入れた触媒を He 中 500 °C で前処理し、5000 ppm N₂O (He balance)の反応ガスを 50 °C、W/F = 0.3 g·s·ml⁻¹ で 100 分間供給したのち、He パージ(50 °C、60 min、W/F = 0.3 g·s·ml⁻¹)を行い、5 °C·min⁻¹ で昇温した。これらの過程における出口ガス組成を On-line micro gas chromatograph および Q-Mass を用いて分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、K-Co₃O₄ 触媒に N₂O を流通したとき、および N₂O の供給を止めたときの過渡応答と、その後の N₂O-昇温脱離プロファイルを示す。N₂O 供給開始直後に N₂ のみ顕著な生成がみられた。また、酸素の生成量は窒素の生成から遅れて徐々に増加し、一定時間後ほぼ量論比の N₂ と O₂ が定常的に生成した。

また、N₂O の供給を停止すると、N₂ の脱離が直ちに停止したのに対し、O₂ の脱離速度はゆるやかに減少した。その後、昇温すると 130 °C、280 °C、500 °C 付近に O₂ の脱離ピークが認められた。N₂O 導入時の非定常的な N₂ 生成量と He 切り替え後の酸素脱離量が量論比にほぼ等しいことから、急激な N₂ 生成をもたらす活性点には酸素が強吸着すると考えられる。一方、定常的な N₂O 分解に関与する活性点上では、N₂O 分解によって生成した表面酸素種が徐々に蓄積し、会合して分子状酸素として脱離すると推察される。

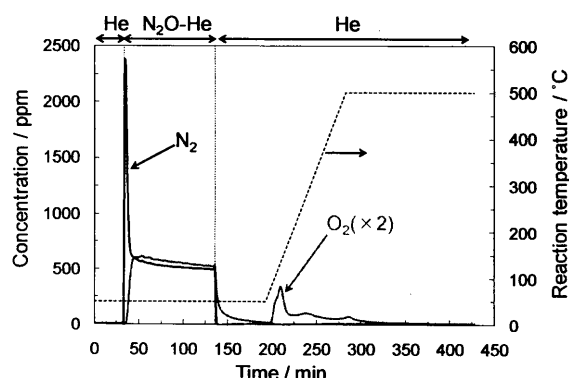


Fig. 1 N₂ (m/e=28) and O₂ (m/e=32) formation profiles of K-doped Co₃O₄ catalyst.

そこで、触媒への酸素処理の影響を検討した。触媒を He 中で前処理後、50 °C で 2% O₂/He 気流中 1 時間保持し、He パージ後に、N₂O を供給した。この際の N₂ および O₂ の脱離挙動をそれぞれ Fig. 2(a), (b) に示す。Fig. 2(a)に見られるように、酸素処理を行うことによって N₂O 供給直後の急激な N₂ の生成はほとんど認められなくなり、酸素処理で、N₂O の非定常的な分解が進行する活性点に酸素が強吸着し、反応が阻害されたと推察される。また、Fig. 2(b)に示すように、酸素処理を行った触媒からは N₂O 供給開始直後から速やかに酸素が脱離した。定常的な活性を示す表面サイト上には酸素処理によって予め表面酸素種が形成されたため、N₂O 供給直後から分子状

酸素が脱離したと推察される。このように、 $\text{K-Co}_3\text{O}_4$ 触媒上には、非定常的 N_2O 分解と、定常的反応に關与する複數種の活性点が形成されていると考えられる。

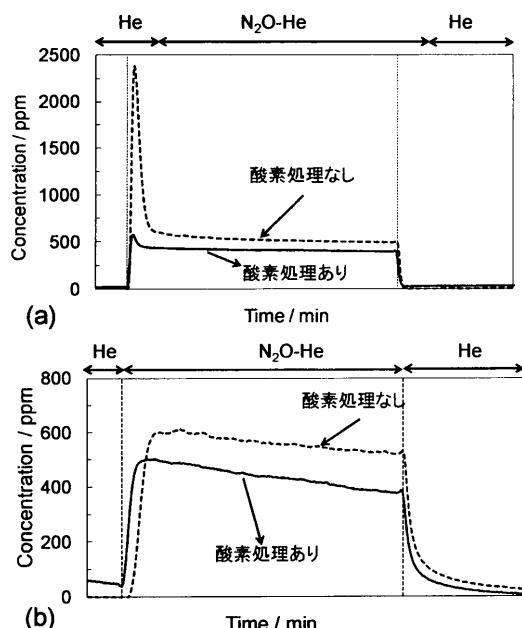


Fig. 2 (a) N_2 ($m/e=28$) and (b) O_2 ($m/e=32$) formation profiles of O_2 -treated K-doped Co_3O_4 catalyst.

次に、触媒の昇温段階で脱離する吸着種の影響を検討した。 $\text{K-Co}_3\text{O}_4$ 触媒に N_2O を流通後、He に切り替え、 250°C まで昇温し、再度 50°C まで降温し、 N_2O を再び供給した。この際の反応器出口ガスの分析結果を Fig. 3 に示す。 N_2O を再度供給した際にはほとんど N_2 および O_2 は生成せず、触媒の N_2O 分解活性が失われた。一方、Fig. 4 に示すように、一回目の N_2O 供給後に 500°C まで昇温し、さらに 50°C で再度 N_2O を供給した場合には、一回目と同等の N_2O 分解活性が示された。これらの結果から、 $250\sim 500^\circ\text{C}$ で脱離する表面吸着 H_2O が N_2O 分解を阻害する要因であると推察された。Fig. 3 に示した 250°C までの昇温過程において、表面酸素種が脱離した後の活性点に H_2O が拡散して強吸着し、触媒活性が失われた可能性が考えられる。

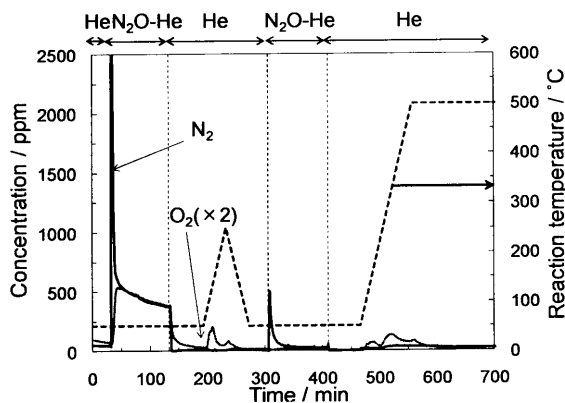


Fig. 3 N_2 ($m/e=28$) and O_2 ($m/e=32$) formation profiles of K-doped Co_3O_4 catalyst: Effects of the increase in the catalyst-bed temperature.

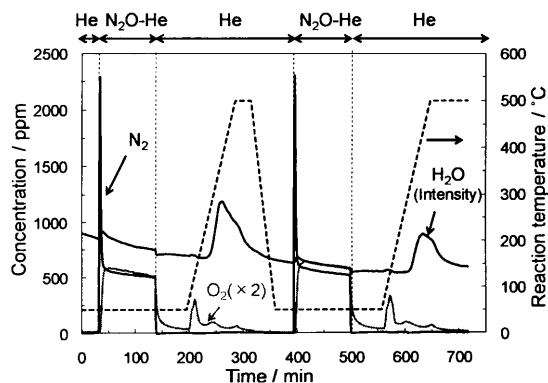


Fig. 4 N_2 ($m/e=28$), O_2 ($m/e=32$) and H_2O desorption profiles of K-doped Co_3O_4 catalyst.

当研究室では、 $\text{K-Co}_3\text{O}_4$ 触媒に $\text{Ni/Co mol 比} = 0.5$ の Ni を添加することにより水蒸気存在下で N_2O 分解活性が向上することを報告している[2]。そこで、 $\text{K-Co}_3\text{O}_4$ 触媒および $\text{K-Ni-Co}_3\text{O}_4$ 触媒の、吸着水の脱離挙動を比較したところ、Fig. 5 に示すように $\text{K-Ni-Co}_3\text{O}_4$ 触媒からは、より低温で吸着水が脱離した。これらの結果より、水蒸気存在下で高い N_2O 分解活性を安定して発現するためには、吸着水をより低温域で脱離できる触媒の設計が重要であることが示された。

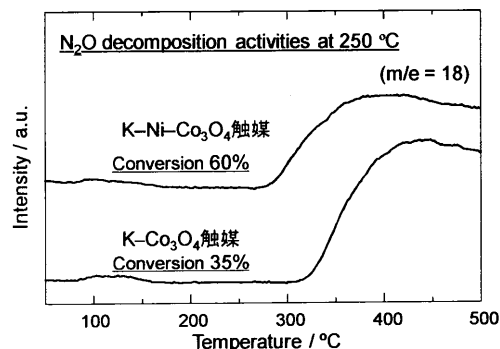


Fig. 5 H_2O -TPD profiles and N_2O decomposition activities at 250°C of K-doped Co_3O_4 catalyst and K-Ni-doped Co_3O_4 catalyst.

4. 結論

Co_3O_4 を K で修飾することによって、複數種の活性点が形成されることを見出した。これらは (1)酸素を強吸着し、 N_2O 導入初期の急激な分解に關与する活性点および、(2)原子状酸素が会合し、分子状酸素を速やかに放出することが可能な、定常的 N_2O 分解に關与する活性点に分類される。

また、酸素脱着後の活性点への H_2O の吸着によって触媒が失活すると推察された。よって、 $\text{K-Ni-Co}_3\text{O}_4$ 触媒のように低温で活性点上の水が脱着できる触媒の開発が重要である。

5. 参考文献

- [1] C. Ohnishi, K. Asano, S. Iwamoto, K. Chikama, M. Inoue, *Catal. Today*, **120** (2007) 145.
- [2] 吉野広晃, 大西千絵, 細川三郎, 和田健司, 井上正志, 第 18 回日本エネルギー学会大会講演予稿集 7-2-2(2009)