

# Alキレート化合物とZrアルコキシドより作製したアルミナ-ジルコニアの プロピレンによるNO選択還元活性

川端浩二\*・吉松英之\*・矢吹達美\*・尾坂明義\*\*・三浦嘉也\*\*\*

Selective reduction of nitrogen oxide with propylene on alumina-zirconia  
prepared from Al chelate compound and Zr alkoxide

Koji KAWABATA\*, Hideyuki YOSHIMATSU\*, Tatsumi YABUKI\*,  
Akiyoshi OSAKA\*\* and Yoshinari MIURA\*\*\*

(Received November 17, 1995)

**An alumina-zirconia (AZ) composite powder was prepared by thermal decomposition of the organic precursors, which were synthesized from ethyl acetoacetate aluminium diisopropylate and zirconium n-butoxide. Specific surface area of AZ was higher than that of alumina-zirconia (ALK) prepared from aluminium sec-butoxide and zirconium n-butoxide. True density of AZ was lower than that of ALK. Selective reduction of nitrogen oxide with propylene in oxygen-rich atmosphere on AZ was superior to that on ALK.**

**Key-words :** Al chelate compound, Zr alkoxide, alumina-zirconia, specific surface area, true density, selective reduction of nitrogen oxide

## 1. 緒言

燃焼反応により発生する窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) は、人体や地球環境に悪影響を及ぼす為、その削減が強く望まれている。燃焼排ガス中のNO<sub>x</sub>を除去する方法として、現在、アンモニアによる選択還元法及び三元触媒法が適用されているが、希薄燃焼方式ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどから発生する酸素を高濃度含む排ガスの処理にこれらの方法を適用することはかなり困難である [1]。なぜなら、酸素共存下では現行の三元触媒は全く活性を示さず、また、アンモニア選択還元法は原理的には可能だが、高価で危険な

---

\* 岡山県工業技術センター, 701-12 岡山市芳賀 5301

\*\* 岡山大学工学部生体機能応用工学科, 700 岡山市津島中 3-1-1

\*\*\* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700 岡山市津島中 2-1-1

\*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-12

\*\*Department of Bioengineering Science, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700

\*\*\*Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 2-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700

アンモニアを車載することは現実的には不可能であるからである。そこで、酸素を高濃度含む燃焼排ガス中のNO<sub>x</sub>除去法として、炭化水素によるNO<sub>x</sub>選択還元法が注目されており、活性を示す触媒としてゼオライト系やアルミナ系触媒が報告されている[2~7]。アルミナ系触媒は、ゼオライト系と比べて水蒸気雰囲気下での耐熱性が高いことから注目されており、金田一ら[3]はアルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物が、酸素過剰雰囲気下でのプロパンによるNO選択還元反応に対して高い活性を示すことを報告している。しかし、これらの報告は触媒活性に及ぼす金属酸化物の種類や組成の影響が中心で、触媒活性に及ぼす金属酸化物の調製方法や構造の影響についてはあまり検討されていない。

著者らは、先にAlキレート化合物とZrアルコキシドから合成したAl-Zr有機系前駆体の熱分解により調製したアルミナ-ジルコニア複合粉末(AZ)の性質を調べた結果、1400℃で焼成したAZにおいて、正方晶ZrO<sub>2</sub>粒子がアルミナマトリックス中にナノメートルスケールで均一に分散していることを見いだした[8]。そこで、本研究では、AZのNO選択還元触媒としての適用の可能性を検討することを目的とした。本報告では、アルミナ-ジルコニア粉末AZの比表面積、真密度などの性質を、AlアルコキシドとZrアルコキシドの共沈法により調製したアルミナ-ジルコニア粉末ALKと比較すると共に、AZとALKの酸素雰囲気下でのプロピレンによるNO選択還元活性を調べ、両者の違いについて検討した。

## 2. 実験方法

出発原料にはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート(ethyl acetoacetate aluminium diisopropylate, 川研ファインケミカル(株)製, ALCH)及びジルコニウムn-ブトキシド(第一稀元素化学工業(株)製, TBZR)を用いた。ALCHは、アルミニウムiso-プロポキシドの1つのiso-プロポキシ基に代わってエチルアセトアセテートがキレート化した化合物であり、そのため、1)アルミニウムiso-プロポキシドほど水との反応性が大きくない、2)水を加えることによりエチルアセトアセテートのキレート構造を保持したまま、ポリマー化する性質を有している[9]。ALCHとTBZRをモル比で8:1で配合し、その含量0.3molを3molのエタノール(試薬特級)中で混合した。混合液を30℃に保ち、蒸留水9molとエタノール3molの混合溶液を0.5ml・sec<sup>-1</sup>で滴下した後に攪拌してゲル状にし、50℃で12h常圧乾燥及び50℃で6h減圧乾燥して乾燥ゲル(Al-Zr有機系前駆体)を得た。この乾燥ゲルを大気雰囲気下において昇温速度5℃・min<sup>-1</sup>で所定温度(500~1000℃)まで加熱後、2h保持してアルミナ-ジルコニア粉末AZを得た。比較として、ALCHの代わりにアルミニウムsec-ブトキシド(東京化成工業(株)製, ASBD)を用いてASBD:TBZR=8:1(モル比)の割合でAZと同様の方法でアルミナ-ジルコニア粉末ALKを得た。この際、エタノールの代わりに2-プロパノール(試薬特級)を用いた。

乾燥ゲルの熱重量-示差熱分析(thermogravimetry, TG-differential thermal analysis, DTA)測定は、セイコー電子工業(株)製SSC5200H熱分析システムで、大気中雰囲気下で昇温速度5℃・min<sup>-1</sup>で行った。全自動窒素吸着装置(日本ベル(株)製, BELSORP28SA)を用いて窒素ガス吸脱着等温線を77Kで測定し、BET法により比表面積を求めた。X線回折(X-ray diffractometer, XRD)装置(理学電機(株)製RINT1000)を用いて結晶相の同定を行った。真密度はウルトラピクノメーター(ユアサアイオニクス(株)製, UPY-1)によりHeガス置換法で測定した。NO選択還元活性の測定は常圧固定床流通式反応装置を用い、NO濃度1000ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度1000ppm, O<sub>2</sub>濃度10%(N<sub>2</sub>バランス)の反応ガスを用いて反応温度200~600℃で行った。空間速度(space velocity, SV)は60000h<sup>-1</sup>で、試料は700℃で焼成したものを、重量は2gとした。ガスの分析には化学発光式NO<sub>x</sub>分析計を用いた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 熱分析及び比表面積

図1にAZ及びALK乾燥ゲルのTG測定の結果を示す。重量減少は100~300℃と300~450℃の2つの温度領域で確認された。AZ及びALK乾燥ゲル共に500℃までに重量減少はほぼ終わっており、500℃以上では重量変化がほとんど確認されないことから、500℃以上で焼成した試料は酸化物であると考えられる。1000℃における重量減少率は、AZ乾燥ゲルが56%でALK乾燥ゲルが32%であった。DTA測定では、ALK乾燥ゲルは100~400℃付近にブロードな発熱が見られるのに対し、AZ乾燥ゲルは200~300℃付近に大きな発熱と300~450℃付近にブロードな発熱が確認された。重量減少は、AZ及びALK乾燥ゲル共に発熱を伴うものであったことから、これらの重量減少は、有機物の燃焼によるものと思われる。100~300℃での重量減少は、乾燥ゲル中の水分やアルコールの脱離によるもの、及びゲル構造との相互作用が比較的弱い有機物の燃焼によるものと考えられる[10, 11]。300~450℃での重量減少は、ゲル構造と比較的強い相互作用をもつ有機物の燃焼によるものと考えられる[10, 11]。100~300℃及び300~450℃での重量減少は共にALK乾燥ゲルよりAZ乾燥ゲルの方が多くなった。ALK乾燥ゲルにおいてはゲル化の段階でアルコキシ基の多くは加水分解され、水酸基となるのに対し、AZ乾燥ゲルではゲル中にエチルアセトアセテート基が残存していると考えられる[9]。そのため、AZ乾燥ゲルはALK乾燥ゲルよりも高い重量減少を示したものである。AZ乾燥ゲルにはALK乾燥ゲルと比較して、多くの有機物が存在することが確認できた。

図2に500~1000℃で焼成した試料の比表面積を示す。AZの比表面積は500℃の時に440 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、700℃の時に340 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり900℃の時に250 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。ALKの比表面積は500℃の時に220 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、700℃の時に200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり900℃の時に150 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。AZとALK共に焼成温度の上昇と共に比表面積は減少していた。また、いずれの温度でも、AZの比表面積はALKと比較して大きくなった。AZの比表面積が高くなったのは、AZ乾燥ゲルの有機成分が燃焼脱離して細孔が生じた為と思われる。ALK乾燥ゲルでは、AZ乾燥ゲルと比較して有機成分が少ないことから、ALKの細孔の量も相対的に少なくなり、結果としてALKはAZよりも小さい比表面積となったと思われる。

### 3.2 結晶析出相及び真密度

500~1000℃で焼成した試料の結晶相の同定を行った結果、AZは900℃までは非晶質で、1000℃で正方晶 $\text{ZrO}_2$ が析出した。ALKは800℃までは非晶質で、900℃と1000℃では正方晶 $\text{ZrO}_2$ が析出した。正方晶 $\text{ZrO}_2$ の結晶析出温度は、AZは1000℃であるのに対して、ALKは900℃であり、AZの方がALKより高い

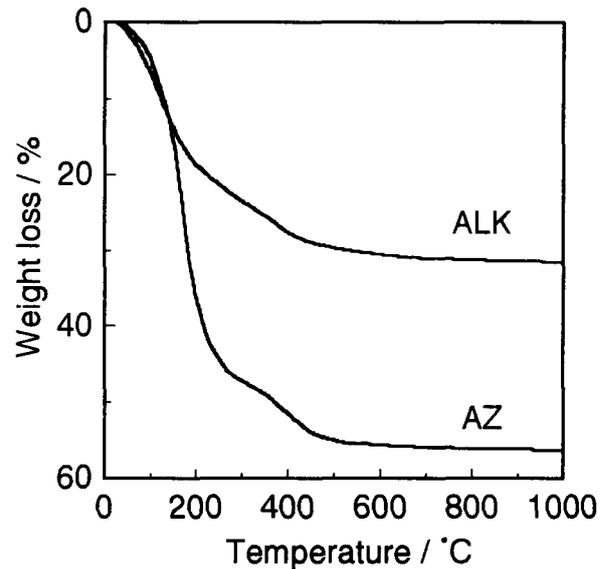


Fig.1. TG curves of the AZ and ALK dry gels. Heating:  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  in air.

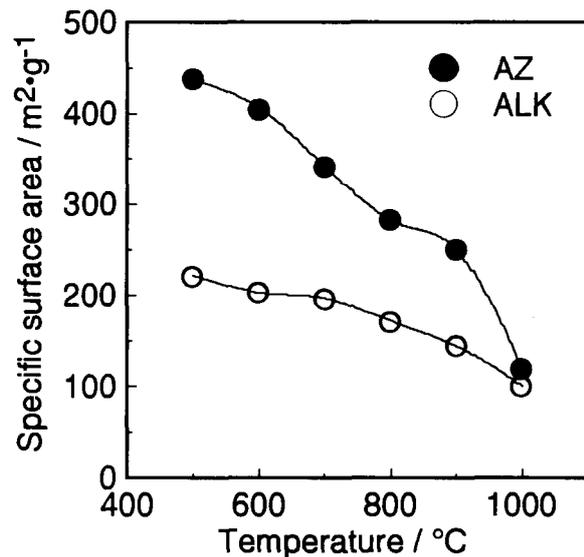


Fig.2. Change in the specific surface area with heating temperature for AZ and ALK. The heating rate is  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and the holding time is 2h.

温度で正方晶  $ZrO_2$  が析出しており、酸化物構造の違いが確認された。しかし、 $800^\circ C$  以下では AZ と ALK は共に非晶質であり、構造の違いについては XRD 測定からは分らなかった。

図 3 に  $500\sim 1000^\circ C$  で焼成した試料の真密度を示す。AZ の真密度は  $500^\circ C$  で  $3.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $700^\circ C$  で  $3.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  となり、 $900^\circ C$  では  $3.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  となった。ALK の真密度は  $500^\circ C$  で  $3.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $700^\circ C$  で  $3.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  となり、 $900^\circ C$  では  $3.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  となった。AZ と ALK の真密度は焼成温度の上昇と共に大きくなった。また、いずれの温度でも、AZ の真密度は ALK と比較して小さくなった。真密度は He ガス置換法により測定している為、ほとんど細孔の影響を受けることなく、酸化物自身の密度を表しており、真密度は酸化物構造に依存している値である。AZ と ALK は同じ組成であるので、真密度の違いは AZ と ALK の酸化物構造が異なっていることを示唆している。以上の結果より、AZ と ALK の酸化物構造の違いについて考える。アルミナ-ジルコニア系では、焼成過程において非晶

質状態から各構成成分が凝集して結晶化するため、構成成分の結晶析出温度を比較することによって、成分の均一性を評価でき、結晶析出温度が高い方が非晶質の状態では各構成成分がより均一に複合化している [12] と考えられる。正方晶  $ZrO_2$  の結晶析出温度は、AZ の方が ALK よりも高く、このことは、非晶質の状態では AZ は ALK と比較してアルミナとジルコニア成分がより均一に複合化していることを示唆している。また、非晶質の真密度は、原子の充填状態に依存しており、ランダム性が高い原子配列では真密度が小さく、最密充填状態の原子配列に近づくにしたがい、真密度は大きくなる。図 3 で温度の上昇に伴い、真密度が大きくなったのは、原子がより最密充填（結晶化）する方向に再配列しているためであると思われる。AZ の真密度が ALK と比較して小さいことは、AZ の方が ALK より原子の配列のランダム性が高いことを示唆しており、この理由として、AZ の方がアルミナとジルコニア成分が均一に複合化しているためと推察できる。以上のように、正方晶  $ZrO_2$  の結晶析出温度や真密度の結果から、AZ の方が ALK よりもアルミナとジルコニア成分がより原子レベルで複合化していることが推察される。この理由については、まだ明確に説明できないものの、現段階では次のように考えている。ALK 乾燥ゲルは基本的には Al と Zr の水酸化物微粒子の混合物であるのに対し、AZ 乾燥ゲルは、ALCH と TBZR の反応により Al と Zr が 1 つの有機化合物構造体に含まれるような複合有機金属化合物を形成しているのではないかと考えている。そして、AZ は乾燥ゲル状態で Al と Zr が原子レベルで複合化している為、焼成後についても AZ は ALK よりもアルミナとジルコニア成分がより均一に複合化していると考えられる。

### 3.3 プロピレンによる NO 選択還元活性

図 4 (a) に AZ 及び ALK のプロピレンによる NO 選択還元活性を示す。共に  $400^\circ C$  以下では NO 転化率は 10% 以下であったが、 $400^\circ C$  以上で両者の活性に違いが見られ、ALK は  $550\sim 600^\circ C$  で 17% 程度の NO 転化率を示したのに対し、AZ は  $500\sim 600^\circ C$  で NO 転化率は 35% 程度となり、AZ は ALK と比較して高い活性を示した。NO 選択還元活性に及ぼす AZ と ALK との違いについて考える。図 4 (a) に示すように、AZ は ALK と比較して  $400^\circ C$  以上でより高い NO 選択還元活性を示した。図 2 より、AZ の比表面積は ALK と比較して大きくなっており、 $700^\circ C$  で焼成した試料を比較すると、AZ の比表面積は ALK の約 1.7 倍となる。NO 選択還元反応はガスが触媒表面に吸着して反応が進行するため、表面活性が同じであると仮定すると比表面積の増加により反応量は増加すると考えられる。ALK より比表面積が大きい AZ がより高い触媒活性を示していることから、触媒活性の違いの原因の 1 つは比表面積の影響であると考えられる。そこで、触媒活

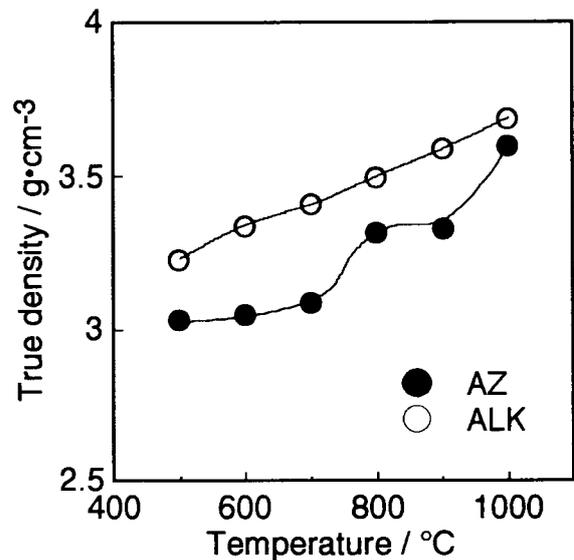


Fig.3. Change in the true density with heating temperature for AZ and ALK. The heating rate is  $5^\circ C\cdot\text{min}^{-1}$  and the holding time is 2h.

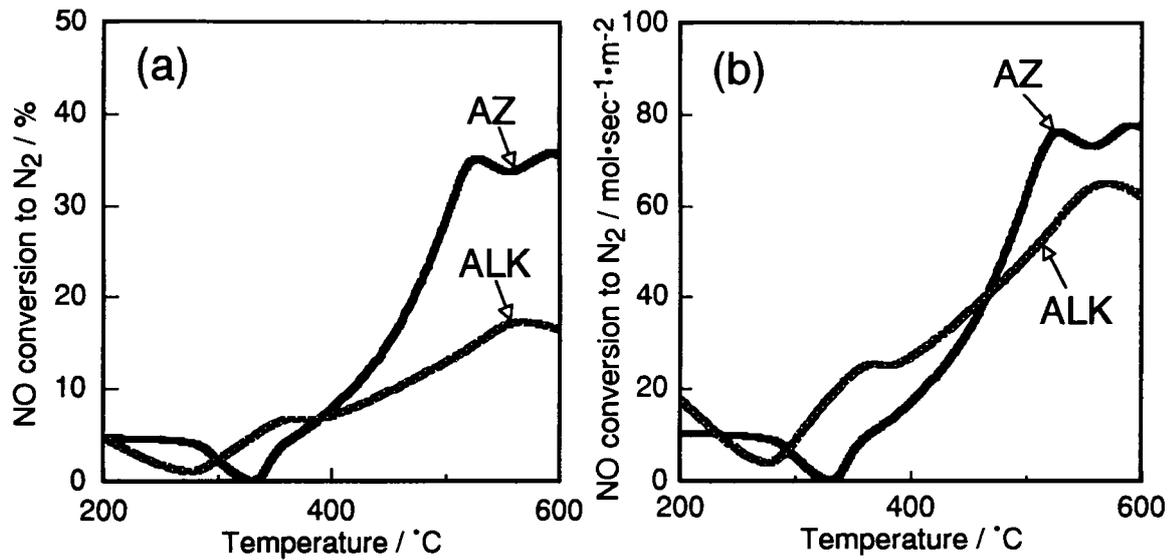


Fig.4. Reduction of NO by propylene over AZ and ALK heated at 700°C as a function of reaction temperature. Reaction conditions : SV=60000h<sup>-1</sup> ; feed concentrations : NO=1000ppm, O<sub>2</sub>=10%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000ppm, N<sub>2</sub>=balance, catalyst weight=2g.

性に及ぼす比表面積以外の影響について検討するため、アルミナ-ジルコニア単位表面積当たりの触媒活性を求め、その結果を図4 (b) に示す。この場合のAZの活性度は500~600°CでALKの約1.2倍であり、AZの触媒活性の高さは比表面積のみの影響ではないことが分かる。3.2よりAZとALKでは酸化物構造が異なっており、AZはALKと比較してアルミナとジルコニア成分がより均一に複合化していると考えられる。従って、図4 (b) の触媒活性の違いは、酸化物構造の違いによるものと推測される。現在までのデータだけでは、AZとALKとの相対的な比較のみで、AZの酸化物構造を十分明らかにすることができず、酸化物構造と触媒活性との関連についての考察も十分できなかったが、今後これらについて検討していく予定である。

#### 4. 結論

エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートとジルコニウムn-プトキシドより作製したアルミナ-ジルコニア粉末AZの性質及びプロピレンによるNO選択還元活性について調べ、アルミニウムsec-プトキシドとジルコニウムn-プトキシドより作製したアルミナ-ジルコニア粉末ALKと比較した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) AZの比表面積は、ALKと比較して大きくなった。また、AZ乾燥ゲルはALK乾燥ゲルと比較して、多くの有機物を含有していた。
- (2) AZとALKでは酸化物構造が異なっており、AZの方がALKよりアルミナとジルコニア成分がより原子レベルで複合化していた。
- (3) AZの酸素雰囲気下でのプロピレンによるNO選択還元活性は500~600°CでNO転化率35%程度を示し、AZはALKと比較して高いNO選択還元活性を示した。

#### 謝辞

本研究において、プロピレンによるNO選択還元活性の測定にご協力頂いた、株式会社日立製作所日立研究所の加藤明博士に深く感謝の意を表します。

- [1] 服部英, 多田旭男, 菊地英一, 瀬川幸一, 射水雄三, "新しい触媒化学", 三共出版 (1988) pp.108-112.
- [2] 岩本正和, 八尋秀典, 由宇喜裕, 春藤聖二, 水野哲孝, 触媒, 32, 430-433 (1990) .
- [3] Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki and T. Ito, *Catal. Lett.*, 6, 239-244 (1990).
- [4] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, *Appl. Catal.*, 64, L1-L4 (1990).
- [5] Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1295-1298 (1993).
- [6] E. Kikuchi, K. Yogo, S. Tanaka and M. Abe, *Chem. Lett.*, 1063-1066 (1991).
- [7] K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1025-1028 (1992).
- [8] H. Yoshimatsu, K. Kawabata, A. Osaka, Y. Miura and H. Kawasaki, *J. Mater. Sci.* 投稿中 .
- [9] "技術資料", 川研ファインケミカル (株) pp.7-17.
- [10] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annala and V. Komppa, *J. Mol. Catal.*, 91, 277-289 (1994).
- [11] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, Y. Kiyozumi, K. Maeda, A. Annala and V. Komppa, *J. Mater. Chem.*, 4, 585-589 (1994).
- [12] 鳥羽誠, 触媒, 36, 319-325 (1994) .