

チタニア上でのアンモニア光酸化反応

(京大院工) D2 ^{やまろ せいじ} 山添 誠司

固定床流通型反応装置を用いると、TiO₂触媒上でアンモニアの窒素への光酸化反応(photo-SCO)が常温常圧で進行した。ESRから、この反応は、触媒表面上で光生成したNH₂ラジカルと酸素ラジカル種が反応することで進行することが明らかとなった。これらラジカル種、特にO₃アニオンラジカル種がアンモニア光酸化反応活性に大きく関与していることがわかった。さらに、FT-IRから中間対としてアンモニアが酸化されて生成したNO_x種が生成し、これがアンモニアと反応することで窒素が生成することが示唆された。

1. 緒言

現在、低温(423-453 K以下)でも反応が進行するアンモニア酸化反応系の構築が必要とされている¹⁾。我々はすでに、光触媒としてTiO₂を用い、紫外光照射することでphoto-SCOが常温常圧で進行することを報告した²⁾が、その反応機構については詳しく解明されていない。本発表ではphoto-SCOがどのような反応機構に従って進行しているのかを明らかにすることを目的とする。

2. 実験

TiO₂(参照触媒JRC-TIOシリーズ)を353 Kで2 h水化した。357 Kで蒸発乾固した試料を373 Kで1晩乾燥させ、673 Kで3 h焼成後、26-50 meshに整粒した。反応は固定床流通型反応装置で行った。反応ガスとしてNH₃: 1000 ppm, O₂: 2%, Ar: balanceの混合ガスを100 cm³/min (GHSV = 50,000 h⁻¹)で流通させ、反応管の側面より300 Wクセノンランプで光照射を行った。生成したN₂及びN₂OをTCD-GCによって分析した。また、反応中間体を捕捉するために、ESR, FT-IR測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 にGHSV = 8,000 h⁻¹におけるJRC-TIO-11を触媒として用いたアンモニア光酸化反応結果を示す。反応時間とともに窒素が生成し、反応2 h後に定常活性になった。NH₃添加率が100%, N₂選択率が88%と高活性、高選択的に進行した。この反応は72

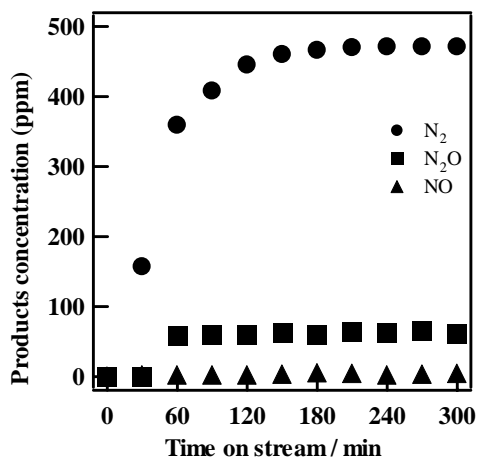


Fig. 1 Time course of the photo-SCO over JRC-TIO-11 at GHSV = 8,000 h⁻¹.

h後も失活することはなかった。副生成物は主にN₂Oであったが、NOの生成も確認された。このようにTiO₂触媒を用いるとアンモニア光酸化反応が高活性、高選択的に進行することがわかった。

我々はすでに、紫外光照射によりTiO₂に吸着したNH₃がNH₂ラジカルになることを報告した³⁾。アンモニア光酸化反応は、このNH₂ラジカルとTiO₂上で生成する酸素アニオンラジカルが反応することで進行することが予想された。前処理後のTiO₂に酸素を導入し、紫外光照射することにより、O₂, O₃アニオンラジカルが生成することをESRにより確認した。この状態で暗転にてNH₃を導入した後、紫外光照射を行ったところ、酸素アニオンラジカル種のシグナルは速やかに減少した。つまり、酸素アニオンラジカル種は、TiO₂上で光励起によって生じたNH₂ラジカルと反応したと考えられる。

FT-IRにより反応中に生成した触媒表面種を測定した。前処理後のTiO₂にNH₃とO₂を導入し、紫外光照射を行うと、時間の経過とともにNO_xが生成した。つまり、NH₃とO₂が反応することでNO_x種を生成することが示唆された。次に、TiO₂表面にNO_x種を吸着させ、そこにNH₃を導入したところ、NH₂NO_x種の生成を確認できた。さらに、紫外光照射すると、NH₂NO_x種のピークは消失するとともに、触媒表面に吸着していたNO_x種由来のピークは減少した。このとき、NH₃とNO_xからなるN₂が生成することをMASSにより確認した。つまり、触媒上面に吸着したNO_x種はNH₃と反応し、NH₂NO_x種を中間体としてN₂を生成したと考えられる。以上の結果から、Fig. 2のような反応機構を提唱する。

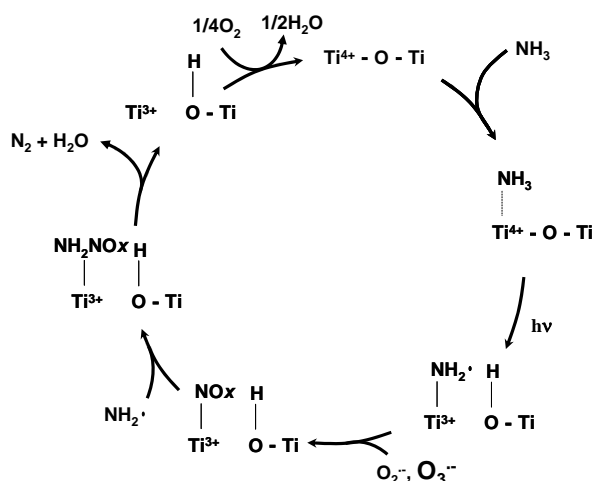


Fig. 2 TiO₂上でのphoto-SCO反応機構

- 1) L. Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *Appl. Catal. B*, 2003, **40**, 101.
- 2) 山添誠司, 奥村太朗, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 第94回触媒討論会, 講演番号4C11.
- 3) K. Teramura, T. Tanaka, T. Funabiki, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 1184.