

## Cu ゼオライト系 NO<sub>x</sub>還元触媒の水熱劣化に関する研究 Study on Hydrothermal Degradation of a Cu/Zeolite NO<sub>x</sub> Reduction Catalyst

多井 豊<sup>a</sup>, 富田 衷子<sup>a</sup>, 大矢直樹<sup>b</sup>, 檜山好平<sup>c</sup>, 田中光太郎<sup>c</sup>  
Yutaka Tai<sup>a</sup>, Atsuko Tomita<sup>a</sup>, Naoki Ohya<sup>b</sup>, Kohei Hiyama<sup>c</sup>, Kotaro Tanaka<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(国研)産業技術総合研究所, <sup>b</sup>(株)本田技術研究所, <sup>c</sup>(大)茨城大学  
<sup>a</sup>AIST, <sup>b</sup>Honda Motor Co. Ltd., <sup>c</sup>Ibaraki University

ディーゼル NO<sub>x</sub> 選択還元触媒のひとつである、Cu/ZSM-5 触媒に関して、水熱劣化の程度による Cu の酸化・還元挙動の差異を明らかにする目的で、酸素流通下および不活性ガス雰囲気下における、Cu K 吸収端近傍の in-situ XAFS 昇温測定を行った。Fresh 触媒においては、不活性ガス中での熱処理により Cu の還元が顕著であったが、劣化が進むにつれて還元程度は減少し、また、還元温度も高温化することが分かった。

**キーワード：** NO<sub>x</sub>還元触媒、in-situ XAFS、水熱劣化

### 背景と研究目的：

我々はディーゼル自動車の選択還元触媒付きフィルター (SCR) での排ガス浄化過程における、熱および雰囲気による劣化過程のモデル化を目指し、模擬耐久条件に晒された触媒の反応性、構造や物性変化を評価している[1]。具体的には、SCR 触媒のひとつである、Cu/ZSM-5 触媒に関して、初期および水熱劣化後の各種反応速度、マクロ～メソ細孔容積や気孔率、及び比表面積、NH<sub>3</sub> 吸着サイト及びその量、ゼオライトの微構造、NO や NH<sub>3</sub> の吸着状態等の同定をおこなっている。本課題においては、水熱劣化の程度による Cu の酸化・還元挙動の差異を明らかにする目的で、酸素流通下および不活性ガス雰囲気下における、Cu K 吸収端近傍の in-situ XAFS 昇温測定を行った。

### 実験：

触媒試料として 3.6 wt%Cu/ZSM-5 を用いた。500°C で 2h 焼成したものを Fresh 触媒と定義し、O<sub>2</sub> 10 %, H<sub>2</sub>O 10 %, N<sub>2</sub> 80 % 雰囲気下において種々の温度、時間で水熱劣化させた触媒と比較した。乳鉢で触媒を粉砕した後、φ 10 mm のペレットに成形した。試料を透過型の in-situ セルにセットし、(I) 10%O<sub>2</sub>/He 中 300°C まで昇温[脱水処理]→室温まで降温 (II) He 中 600°C まで昇温[還元処理]させた場合の Cu K 吸収端近傍の XAFS の過渡応答を BL14B2 において観察した。QXAFS 測定は、Si(311) 分光結晶を用いたモノクロメーターを使用した。出口ガスは四重極質量分析計 (QMS) を用いて分析した。

### 結果および考察：

図 1 に Fresh 触媒 (500°C で 2h 仮焼) の脱水処理後 (b) と還元処理後 (a)、空气中 750°C で 30 h の熱処理で劣化させた試料の脱水処理後 (d) と還元処理後 (c) の XANES スペクトルを示す。いずれのスペクトルも室温に降温してから測定したものである。Fresh 触媒の脱水後のスペクトルには 2 価の Cu に特徴的なプリエッジが 8977 eV 付近に観測された[2]。これに対し、還元処理後試料では、このピークは観測されず、8983 eV 付近に Cu(I) 由来のピークが観測された[2]。この結果から、Fresh 触媒においては、還元処理により大部分の Cu が Cu(I) に還元されることが分かった。これに対し、劣化後の試料では、脱水処理後、還元処理後ともにスペクトル形状に大きな変化はなかった。Cu の大部分は 2 価の状態を保持していると考えられる。

図 2 (a) に Fresh 試料の還元処理中の昇温過程におけるスペクトル形状の変化を示す。等吸収点を維持しながら変化してゆくことから、Cu(I) と Cu(II) の二種類の酸化状態間で割合が変化するものと推定される。図 2 (b) には、Fresh および 2 種類の劣化試料 [I (750°C, 5 h 熱処理)、II (750°C, 30h

熱処理)のE0の温度変化を示す。各劣化状態でのXANESの立ち上がりの変化を明確化するため、E0はエッジジャンプの0.3となる場所に規定した。Fresh試料においては、300°C付近を境にE0が低エネルギー側に変化することから、急激に還元が進むことが分かる。これに対し、劣化後試料では、劣化の程度により還元温度が上昇し、E0シフトの程度も小さかった。750°C,30 h熱処理試料においては、E0は殆ど変化しなかった。Cuの酸化・還元性は、本触媒のNO<sub>x</sub>還元特性の主要な決定要因と考えられることから、劣化の程度との相関が得られたことは大変興味深い。

#### 今後の課題：

今回、劣化の程度の異なる数種の触媒について、不活性雰囲気でのCuの酸化・還元挙動を観測することが出来た。水熱劣化に起因するAlとCuの複合酸化物形成により、Cu(II)の安定化が起こり、反応に影響するとの報告が有り[3]、より詳細な議論のため、さらに劣化の程度を変化させた試料について、同様の測定を行うとともに、反応条件下での酸化・還元挙動の観察も行う必要がある。

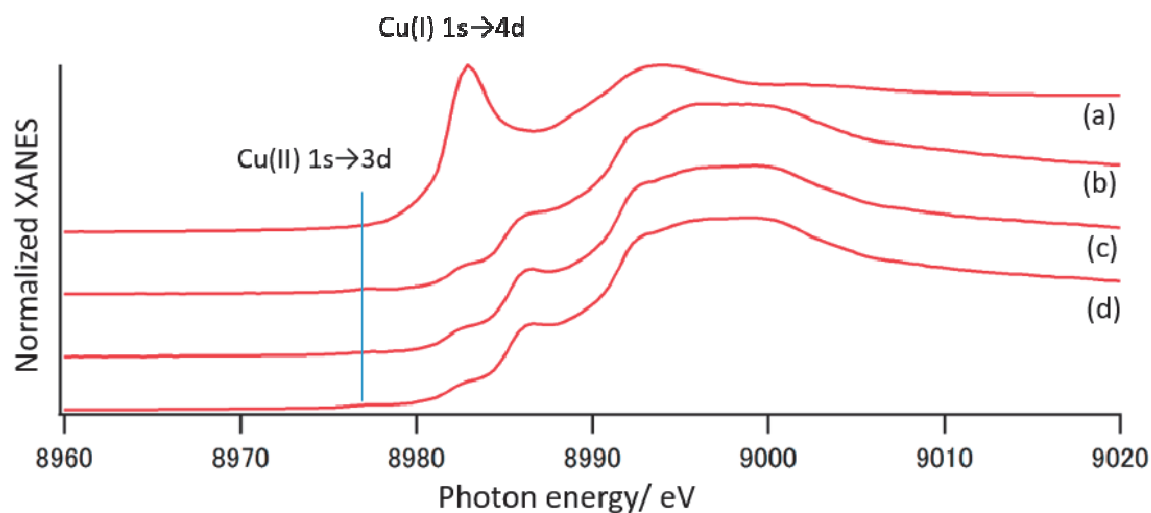


Fig.1 Cu/ZSM-5 触媒試料の XANES スペクトル (a) Fresh 試料還元処理後、(b) Fresh 試料脱水処理後、(c) 750°C, 2 h 熱処理試料還元処理後、(d) 750°C, 2 h 熱処理試料脱水処理後

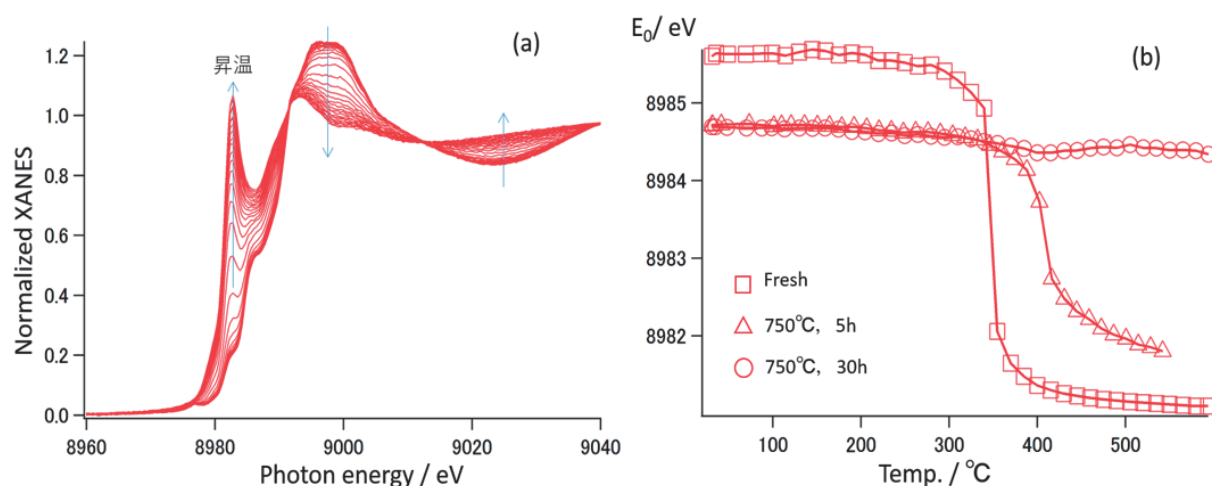


Fig.2 (a) Cu/ZSM-5 Fresh 試料の還元処理過程における XANES スペクトル変化 (b) 還元処理過程における各種処理試料の E0 の温度変化

#### 参考文献：

- [1] 檜山好平 他、日本機械学会 2016 年度年次大会要旨 G0700401.
- [2] K. C. C. Kharas, D. -J. Liu, H. J. Robota, *Catal. Today*. **26**, 129 (1995).
- [3] P. N. R. Vennestrom et al., *J. Catal.* 309, 477 (2014).