[Research Note]

Effect of Organics on Activity of Cu/ZSM-5 Catalyst for Selective Reduction of NO with NH₃Kunio SUZUKI^{†1)*}, Masaaki HANEDA^{†2)}, Motoi SASAKI^{†1)}, and Hideaki HAMADA^{†1)}^{†1)} Research Center for New Fuels and Vehicle Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN^{†2)} Ceramic Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

(Received June 28, 2010)

The effect of co-existing organics on the selective reduction of NO using ammonia as a reducing agent was investigated over Cu/ZSM-5 catalysts. Addition of organics in the feed gas resulted in deactivation of the catalysts. NH₃-SCR activity at 200°C decreased in the following order, acetaldehyde > *n*-decane > methyl decanoate, *p*-xylene > *m*-xylene. After oxidation of the deactivated catalysts in an oxygen flow at 500°C, the activity of the catalyst was recovered. Hence, the cause of the deactivation was considered to be a carbonaceous material deposited over the catalyst.

Keywords

Nitrogen oxide, Selective catalytic reduction, Ammonia, Organics, Copper catalyst, ZSM-5 support

1. 緒 言

アンモニアあるいは分解してアンモニアを生成する尿素水を用いて窒素酸化物を選択的に触媒還元する NH₃-SCR システムは、その高選択性によりディーゼル排ガスの浄化技術として注目されている。NH₃-SCR システム用の触媒は多数提案されており、固定発生源用として V₂O₅系触媒が用いられている。これに対し移動発生源であるディーゼル自動車に関しては、コンパクトで活性の高いゼオライトを用いた触媒系について多くの研究が行われてきた¹⁾。その中で銅イオン交換ゼオライトが低温活性を有するため多くの研究がなされている²⁾が、より一層の性能向上が必要である。

NH₃-SCR 触媒の活性低下の原因として、排ガス中に含まれる有機物質のコーキングにより触媒表面が被覆されるに伴う失活^{3),4)}、燃料あるいは潤滑油に含まれる S, P 等の触媒上への蓄積に伴う被毒⁵⁾、水熱条件下でのゼオライト骨格からの脱アルミニウム⁶⁾等が報告されている。

ディーゼルエンジンにおいては、エンジン始動時に未燃の有機物が排出ガス中に残存することがあるため、このような未燃あるいは部分酸化された有機物が NH₃-SCR 触媒上に堆積し、NO_x還元活性を低下させる可能性がある。また、石油資源の有限性、環境問題への対応等の観点からバイオディーゼル、GTL 油等の軽油代替燃料利用の促進が検討され、一部が実用化されている。これらの新燃料を用いた場合、ディーゼル排ガス中に含まれる有機物は軽油燃料の場合と異なることが知られてい

る⁷⁾。

NH₃-SCR 活性に対する共存有機物の影響は大きいと考えられるが、公表されたデータは少ない^{3),8),9)}。そこで、種々の有機物を模擬排ガス中に添加し、Cu/ZSM-5 の触媒活性への影響とその要因を詳細に評価した。有機物としては、軽油や新燃料のディーゼル排ガスを想定してアセトアルデヒド、*n*-デカン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、デカン酸メチルについて検討した。

2. 実 験

2.1. Cu/ZSM-5 触媒

使用したゼオライトは NH₄-ZSM-5 (HSZ-830NHA, 東ソー, SiO₂/Al₂O₃ = 14) であり、空気中 500°C で 5 時間焼成して H-ZSM-5 にした。これを 0.25 M (1 M = 1 mol·dm⁻³) 酢酸銅溶液中に分散させ 80°C で 24 時間還流・ろ過した後、蒸留水で水洗、110°C で乾燥した。最後に空気中 500°C で 5 時間焼成して Cu/ZSM-5 触媒を得た。ICP (inductively coupled plasma) で分析した触媒の銅担持量は 2.0 wt% であり、BET 比表面積は 320 m²/g であった。

2.2. 触媒活性試験

NO 選択還元触媒活性試験は、石英ガラス製反応管を用い常圧流通式反応装置により行った。Cu/ZSM-5 触媒 40 mg は粉末のまま充填し、石英ウールのプラグで固定した。触媒層の温度は石英硝子製のさや管に挿入した K 熱電対により測定した。基本的なガス組成は、NO 200 ppm, NH₃ 200 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, He バランスとし、全流量 90 ml/min で流通させた (SV 約 66,000 h⁻¹)。アセトアルデヒドは、He で希釈した混合ガスを供給した。その他の有機物 (*n*-デカン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、デカン酸メチル: いずれも東京化成製特級品) は He でのバブ

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: kuni.suzuki@aist.go.jp

Table 1 Effect of Preadsorbed Organics on the Activity of Cu/ZSM-5 Catalysts for NH₃-SCR of NO

Reaction temp. [°C]	100	125	150	200	250	300	400	Total CO _x ^{a)} (a.u.)
Preadsorbed organic	NO conversion [%]							
No organic	14	23	49	89	99	100	100	0
Acetaldehyde	12	21	45	90	99	100	100	23
<i>n</i> -Decane	12	21	45	89	100	100	100	10
<i>p</i> -Xylene	12	22	49	88	100	100	100	11
<i>m</i> -Xylene	15	23	48	89	98	100	100	0
Methyl decanoate	14	21	48	88	100	100	100	10

a) Summation of CO_x formed at all reaction temperatures during a reaction.

Preadsorption of organics was carried out by feeding a 100 ppm-C organic for 15 min at 100°C before the reaction.

Reaction temperature was raised from 100 to 400°C by 25°C step.

Feed: 90 ml/min (NO 200 ppm, NH₃ 200 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, He balance).

リングにより添加した。

前処理として触媒を He 気流中 500°C で 1 時間加熱した後、He 気流中で反応温度に設定した。有機物前吸着の効果調べる場合は、He で希釈した 100 ppm-C (C₁ 換算) の有機物を 100°C で 15 分間導入した後、有機物を含まない反応ガスに切り換えた。反応温度は 100°C から 400°C まで 25°C ステップで昇温し、設定温度に到達してから 15 分後に生成物を分析した。200°C、250°C での活性の経時変化は、有機物を連続的に添加しその影響を評価した。

N₂O、CO₂、N₂ および CO の濃度は Porapak Q および Molecular Sieve 5A カラムを備えたガスクロマトグラフ (島津 GC-8A, TC 検出器)、NO_x 濃度は化学発光法による NO_x 計 (島津 NOA-7000) により測定した。なお、分析の前に -40°C のトラップにより生成物から水分を除去した。また、触媒上に析出した炭素質量は元素分析計 (CE Instruments EA1110) にて測定した。

3. 結果と考察

3.1. 有機物前吸着が NH₃-SCR 活性に与える影響

Table 1 に、100°C で 15 分間各種有機物を前吸着させた場合の 100°C から 400°C までの昇温過程における NO 転化活性を示した。Table 1 から分かるように、有機物を前吸着させると、前吸着なしの場合に比べ低温域での NO 転化率はわずかに減少した。その程度は吸着させる有機物により若干異なり、アセトアルデヒド、*n*-デカンの場合に影響が大きかった。

100°C から 400°C までの各反応温度における CO_x 生成量の総和を Table 1 に示したが、CO_x のほとんどは CO₂ である。CO_x 生成量はアセトアルデヒドの場合が最も多く、*n*-デカン、*p*-キシレン、デカン酸メチルの場合はその半分程度であった。CO_x は 100°C での前処理中に吸着された炭素質が反応温度の上昇に伴い酸化されて生成したものと考えられる。*m*-キシレンの場合、CO_x の生成は認めらず、100°C での前吸着処理では吸着されなかった可能性がある。

3.2. 有機物連続添加が NH₃-SCR 活性に与える影響

Fig. 1 に 200°C における NO の NH₃ 選択還元反応の経時変化を示した。有機物無添加の場合には、5 時間反応後も活性はそれほど変わらなかった。これに対し有機物を添加すると時間とともに NO 転化活性が低下した。活性への影響は添加する有機物により異なり、活性低下の序列はアセトアルデヒド>*n*-デカ

(○) No organic, (■) Acetaldehyde, (▲) *n*-Decane, (▼) *p*-Xylene, (△) *m*-Xylene, (□) Methyl decanoate.

Feed: 90 ml/min (NO 200 ppm, NH₃ 200 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, 100 ppm-C organic, He balance).

Fig. 1 Effect of Addition of Organics on the Activity of the Cu/ZSM-5 Catalysts for NH₃-SCR of NO at 200°C

ン>*p*-キシレン、デカン酸メチル>*m*-キシレンであった。また、CO_x の生成量は、反応時間とともに多くなり、1 時間後にはほぼ一定となった。その生成量は、アセトアルデヒド>*n*-デカン>デカン酸メチル、*p*-キシレン、*m*-キシレンの順になっており、CO_x 生成量が多いほど活性劣化が大きくなる傾向が認められた。

Fig. 2 には 250°C における NO の NH₃ 選択還元反応の経時変

(○) No organic, (■) Acetaldehyde, (▲) *n*-Decane, (▼) *p*-Xylene, (△) *m*-Xylene, (□) Methyl decanoate.
Feed: 90 ml/min (NO 200 ppm, NH₃ 200 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, 100 ppm-C organic, He balance).

Fig. 2 Effect of Addition of Organics on the Activity of the Cu/ZSM-5 Catalysts for NH₃-SCR of NO at 250°C

化を示した。250°C の場合には200°C の場合と異なり、有機物を添加しても NO 転化活性はごくわずかに低下するのみで、経時変化も小さいことが分かる。これは、250°C 以上での有機物添加は NH₃ 選択還元活性にそれほど影響を与えないことを示している。有機物のなかで最も大きな影響を与えたのは、200°C の場合と異なり *n*-デカンであった。また、有機物添加直後から一定量の CO_x 生成が認められるのも200°C の場合と異なっている。アセトアルデヒド、*n*-デカンの場合、供給量のおよそ70%が CO_x となっているのに対し、*p*-キシレン、*m*-キシレンでは30%弱、デカン酸メチルでは20%程度である。アセトアルデヒド、*n*-デカンは Cu/ZSM-5 触媒上で酸化されやすいのに対し、*p*-キシレン、*m*-キシレン、デカン酸メチルは CO_x まで酸化されにくいとめと考えられる。

3.3. 活性劣化の要因

アセトアルデヒドを添加して200°C で4時間反応させ、10%酸素気流中500°C で1時間処理した後、有機物無添加、200°C で再度反応させた場合の NO 転化率の経時変化を Fig. 3 に示す。これよりアセトアルデヒド添加により失活した触媒を500°C で酸素処理すると活性が回復することが分かる。この事実は、触媒上への炭素質析出が活性劣化の主要原因であることを

Time course; 0-4 h: NH₃-SCR at 200°C with 100 ppm-C acetaldehyde, 4-5 h: Oxidation of the catalyst at 500°C in 10% O₂ flow, 5-9 h: NH₃-SCR at 200°C without organics.
Feed: 90 ml/min (NO 200 ppm, NH₃ 200 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, with or without 100 ppm-C acetaldehyde, He balance).

Fig. 3 Effect of O₂ Treatment at 500°C on the NH₃-SCR Activity of the Cu/ZSM-5 Catalyst

Table 2 Amount of Carbon Deposited over the Cu/ZSM-5 Catalysts after 5 h Reaction

Organic added	Amount of carbon deposit ^{a)} [wt%]
Acetoaldehyde	1.8
<i>n</i> -Decane	1.8
<i>p</i> -Xylene	1.4
<i>m</i> -Xylene	1.5
Methyl decanoate	1.5

a) Carbon content was determined by elemental analysis.

Reaction was carried out at 200°C for 5 h.

Feed: 90 ml/min (NO 200 ppm, NH₃ 200 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, 100 ppm-C organic, He balance).

示している。

有機物の共存による活性低下の要因をさらに探るため、触媒上への炭素質の析出について検討した。Table 2 に元素分析より求めた、200°C で5時間反応させた触媒への析出炭素量をまとめる。添加する有機物を変えた場合、析出炭素量はアセトアルデヒド、*n*-デカン>*m*-キシレン、デカン酸メチル>*p*-キシレンの順であり、NO 選択還元活性の劣化の序列と必ずしも一致していない。この事実は、200°C での有機物添加に伴う活性劣化は、炭素質析出量だけでなく炭素質の性状 (H/C 比、分子量分布等) にも依存していることを示唆している。

低温域における NH₃-SCR においては NO および NH₃ の吸着が重要な役割を果たしていることが知られている^{10),11)}。したがって、有機物を添加した場合の活性の低下は、主として析出炭素種により、NO および NH₃ の活性点へのアクセスが阻害されるためと考えられる。

有機物の種類によって触媒劣化の程度が異なることについては以下のように考えられる。アセトアルデヒド添加の場合に最も活性劣化が著しいのは、ゼオライト酸点においてアルドール縮合反応が起こり、他の有機物と比べ炭素質生成量が多いため

と考えられる。*n*-デカン添加の場合も比較的活性劣化が大きい。これは、*n*-デカンは細長い分子であるため、ゼオライト細孔内に拡散し、酸点において炭素質が生成しやすいと思われる。生成した炭素質がNO、NH₃の細孔内への拡散抑制および活性点への吸着阻害をもたらし、NO転化活性が低下すると考えられる。

p-キシレン添加が*m*-キシレン添加に比較して活性低下が大きいのは、*p*-キシレンの場合はZSM-5の細孔内に拡散することができるが、*m*-キシレンの場合は細孔内に入ることができない分子ふるい効果によるものと推定される。すなわち、*p*-キシレンは細孔内においても炭素質の生成が進むのに対し、*m*-キシレンでは触媒外表面でしか炭素質生成が進行しないため細孔内のCu活性点が炭素質による被毒を受けにくくなっているためと考えられる。

デカン酸メチルを添加した場合の活性劣化が*n*-デカン添加の場合よりも小さいのは、デカン酸メチルはゼオライト細孔内に拡散しにくいこと、および分子内に存在する酸素のために炭素質生成が起こりにくいことと推察される。

4. まとめ

5種の有機物添加がCu/ZSM-5触媒のNH₃-SCR活性に与える影響を調べた。100℃で各種有機物を前吸着させた場合、低温域でのNH₃-SCR活性はわずかに低下し、その程度は添加する有機物により異なった。有機物を連続供給し200℃で反応を行うと触媒活性は時間とともに低下し、活性低下の大きさはアセトアルデヒド>*n*-デカン>*p*-キシレン、デカン酸メチル>*m*-キシレンの順であった。一方、反応温度250℃以上では、NH₃-SCR活性に与える添加有機物の影響は小さかった。有機物共

存下200℃での反応により活性劣化した触媒を500℃酸素気流中で処理することにより活性が回復することから、活性劣化の主たる原因は炭素質の吸着とそれに伴うNH₃およびNOの活性点へのアクセス阻害によるものと考えられる。添加する有機物により活性低下速度が異なるのは、炭素質の生成量および性状が添加する有機物により異なるためと推定される。

References

- 1) Grossale, A., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Weibel, M., *J. Catal.*, **256**, (2), 312 (2008).
- 2) Olsson, L., Sjoval, H., Blint, R. J., *Appl. Catal. B: Environmental*, **87**, (3-4), 200 (2009).
- 3) Nanba, T., Sultana, A., Masukawa, S., Haneda, M., Uchisawa, J., Obuchi, A., Hamada, H., *Top. Catal.*, **52**, (13-20), 1766 (2009).
- 4) van Kooten, W. E. J., Krijnsen, H. C., van den Bleek, C. M., Calis, H. P. A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **25**, (2-3), 125 (2000).
- 5) Silver, R. G., Stefanick, M. O., Todd, B. I., *Catal. Today*, **136**, (1-2), 28 (2008).
- 6) Park, J. H., Park, H. J., Baik, J. H., Nam, I. S., Shin, C. H., Lee, J. H., Cho, B. K., Oh, S. H., *J. Catal.*, **240**, (1), 47 (2006).
- 7) Yehliu, K., Boehman, A. L., Armas, O., *Fuel*, **89**, (2), 423 (2010).
- 8) Heo, I., Lee, Y., Nam, I.-S., Choung, J. W., Lee, J.-H., Kim, H.-J., *Microporous Mesoporous Mater.*, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.02.005 (2010).
- 9) Sultana, A., Nanba, T., Haneda, M., Hamada, H., *Catal. Commun.*, **10**, (14), 1859 (2009).
- 10) Choi, E. Y., Nam, I. S., Kim, Y. G., *J. Catal.*, **161**, (2), 597 (1996).
- 11) Sjoval, H., Blint, R. J., Olsson, L., *Appl. Catal. B: Environmental*, **92**, (1-2), 138 (2009).

要 旨

Cu/ZSM-5触媒によるNOのNH₃選択還元反応に与える共存有機物の影響

鈴木 邦夫^{†1)}, 羽田 政明^{†2)}, 佐々木 基^{†1)}, 浜田 秀昭^{†1)}

^{†1)} (独)産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1つくば中央第5

^{†2)} 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

ディーゼルエンジンからの排ガス中のNOを除去する方法として、NH₃を還元剤として利用する選択的接触還元反応に注目し、模擬排ガス中に5種の有機物を添加し、Cu/ZSM-5の触媒活性に与える影響を調べた。低温での有機物添加はNO還元活性を低下させた。活性への影響は添加する有機物により異なり、

反応温度200℃での活性劣化の大きさは、アセトアルデヒド>*n*-デカン>*p*-キシレン、デカン酸メチル>*m*-キシレンの順であった。失活した触媒を500℃で酸素処理することにより活性は回復しており、活性劣化の原因は触媒上への炭素質の析出のためと考えられる。