

実施課題番号：2006B0162

実施課題名：メタンを還元剤とする NO_x 選択還元反応用 Pd-Pt/硫酸化ジルコニア触媒の担持金属の XAFS による状態解析

実験責任者：大阪ガス株式会社エネルギー技術研究所 大塚 浩文
共同実験者：株式会社K R I 中山 敏郎
株式会社K R I 湯浅 俊郎

使用ビームライン：BL01B1

1. 背景および利用目的

排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の除去技術として、三元触媒とアンモニアを用いる選択還元が既に確立されているが、前者は酸素過剰雰囲気では NO_x を除去できないため一般の燃焼排ガスには適用できず、後者は還元剤として有害なアンモニアを用いるため、厳密な制御が必須で小規模施設には向かない問題がある。炭化水素を還元剤とする NO_x 還元は、利便性・安全性が高く、とりわけメタンを還元剤とできれば、天然ガス系都市ガスを還元剤として用いることができ、小規模施設の NO_x 対策が大きく進むと期待される。この分野では 90 年代に Pd/ゼオライト系触媒を中心に活発な開発が行われてきたが、実用条件における耐久性が乏しいことから、実用化は進んでいない。著者らは、硫酸化ジルコニア (SZ) に Pd および Pt を担持した触媒を開発し、この触媒がメタンによる NO_x 選択還元反応に実用レベルの耐久性を示すことを明らかにしてきた。しかし、広範な普及を図るには、更なる活性向上が必要である。そこで、触媒改良に必要な知見を得るため、(1) 金属担持量が担持状態に及ぼす影響、(2) 反応条件に暴露することによる担持状態の変化、について Pd および Pt の XAFS により検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料

Pd-Pt/SZ 系 NO_x 還元触媒における担持量の最適値は Pd については 0.25~0.5wt%、Pt については 0.1wt%程度であることが分かっている[1]。また、担体である SZ に Fe を添加することにより、耐久性が大幅に向上することが分かっている[2]。そこで、Pd 担持量 0.25%、Pt 担持量 0.1%をベースに、担体に Fe を含まないものと 1.8wt%含むもの、Pd および Pt 担持量を 2 倍および 4 倍としたものを検討した (表 1)。調製法の詳細は既報[2]に示した。いずれの試料も乳鉢で粉碎した後、打錠成型器を用いて 15 mm φ x 3 mm 厚に成型したものを、乾燥空気流通下 400°C で 30 分の脱水処理を行ったのち、カプトン窓付のアルミ製セルに封入して測定に供した。

2. 2 触媒活性評価

触媒は、打錠成型して破碎し、篩い分けて粒径を約 1 mm に揃えた。この触媒の 4 ml を

SUS 製反応管に充填し、NO 0 または 180 ppm, CH₄ 2000 ppm, O₂ 9%, H₂O 9%, SO₂ 0.3 ppm、残部 He のガスを GHSV 15,000 h⁻¹ となる条件で流通し、触媒層温度 400, 450, 475, 500°C での NO-CH₄-O₂ 反応における NO_x 転化率およびメタン転化率並びに CH₄-O₂ 反応におけるメタン転化率を測定した(初期活性)。その後、触媒層温度を 500°C に保ち、NO-CH₄-O₂ 反応を 30 時間継続(耐久処理)した後、再び活性を測定した(耐久処理後活性)。

2. 3 XAFS 測定

Pd-K 端および Pt-L_{III} 端 XAFS スペクトルは、BL01B1 ステーションにおいて、Si(111) を分光結晶として用い、蛍光法により測定した。ただし標準試料は、透過法で測定した。検出器は、イオンチャンバーおよび 19 素子 SSD を用いた。

3. 実験結果

3. 1 触媒活性

表 2 に活性試験の結果を示す。Pd-Pt/SZ (触媒 A) は、初期は 450~500°C で約 50% の NO_x 転化率を示したが、耐久処理後は NO_x 転化率およびメタン転化率共に若干の低下が見られた。一方、CH₄-O₂ 反応のメタン転化率は、耐久処理後の方が高くなった。NO-CH₄-O₂ 反応のメタン転化率と、CH₄-O₂ 反応のメタン転化率を比較すると、NO の共存によりメタン転化率が向上することがわかる。これは、NO あるいは吸着 NO_x 種によるメタンの活性化を示唆するが、劣化後は NO 共存の有無によるメタン転化率の差が小さくなっており、NO_x 還元活性点の一部が単純酸化にのみ活性化されたことが推測される。Pd-Pt/Fe-SZ (触媒 B) では、耐久処理により、NO_x 転化率は向上し、メタン転化率は低下した。CH₄-O₂ 反応のメタン転化率も耐久処理後の方が低くなった。Pd および Pt 担持量を 2 倍とした触媒 C では、低温(400°C)では NO_x 還元活性は向上したものの、450°C 以上では、NO_x 還元活性は低下した。500°C の CH₄-O₂ 反応のメタン転化率が 75% 以上であることから、メタンによる NO_x 還元と競合するメタンの単純酸化も相当進行して、これにより NO_x 転化率が低下したと考えられる。Pd および Pt 担持量を 4 倍とした触媒 D では、CH₄-O₂ 反応のメタン転化率が 450°C でも 90% を超えており、専らメタンの単純酸化触媒として機能している。

3. 2 XAFS 測定

図 1 に Pd-K 端 XANES スペクトルを示す。吸収端エネルギー(エッジの midpoint とした)は、いずれの試料でも 24351.1~24352.1 eV の範囲にあり、Pd foil (24349.7 eV) および PdO (24351.7 eV) との比較から、いずれの試料でも Pd は陽イオン的な状態にあると考えられる。各試料間で、吸収端エネルギーについて明確な差異は見られなかった。しかし、吸収ピークの形状は、触媒 A~C が 24369~24370 eV で極大となるブロードなピークであったのに対し、触媒 D と試験後の触媒 A および B では、PdO と良く似た 24365 eV 付近で極大をとるピークとなった。この結果は、高担持量の試料や使用後の触媒では、PdO に近い担持状態が形成されることを示唆する。図 2 に Pd-K 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換を、

表3にカーブフィット結果を示す。試験前の触媒Bでは、第2近接のピークはほとんど観察されなかった。第1近接についてPd-0としてカーブフィットを行ったところ、Pd0とほぼ同じPd-0原子間距離が得られ、配位数はPd0の4よりやや小さい結果となった。担体上に配位不飽和サイトを残して高分散に担持された担持状態が推測される。試験後の触媒Bでは、0.3 nm付近にも明瞭なピークが観測された。第1近接をPd-0、第2、第3近接をPd-Pdとしてカーブフィットを行ったところ、第1近接(Pd-0)および第2、第3近接(Pd-Pd)ともPd0と非常に近い結果が得られた。ただし、配位数は特に第3近接でPd0に比べてかなり小さいことから、そのサイズはかなり小さいものと考えられ、Pdは、Pd0微結晶に近い形で凝集して存在していると考えられる。

Pt-L_{III}端 XANES スペクトル(図3)では、触媒A~Dと試験後の触媒AおよびBのいずれも、PtO₂・H₂Oに酷似したスペクトルとなり、いずれの試料でもPtはカチオンの状態が存在していることが分かった。触媒BのPt-L_{III}端 EXAFS フーリエ変換スペクトル(図4)では、試験後は、0.3 nm付近に第2近接によると見られるピークがわずかに見られたが、Pt-Ptとしてのカーブフィットで妥当な結果は得られなかった。

4. 考察

メタンを還元剤とするNO_x還元用Pdゼオライト触媒では、高分散なPdカチオンがNO_x還元の活性点となっており、凝集したPd0はメタンの単純酸化にのみ活性であることが、明らかにされている。NO_x還元活性および選択性の高い低担持量(0.25%Pd-0.1%Pt)の触媒では、少なくとも初期では、Pdは高分散に担持されていることがEXAFSスペクトルにより確認され、また専ら単純酸化触媒として機能するPd担持量が1wt%と高いものでは、XANESスペクトルでPd0と酷似したスペクトルを与えたことから、Pd-Pt/硫酸化ジルコニアでも、Pd/ゼオライト系と同様に高分散なPdカチオンがNO_x還元の活性点となっており、凝集Pd0はメタンの単純酸化にのみ活性であると考えられる。しかし、低担持量の触媒でも、活性試験後には、Pd0が出現した。既報のラマンスペクトルやNaCl溶出法の結果[2]を考え合わせても、反応条件で2000時間以上の高い耐久性を示したPd-Pt/Fe-SZでも、反応条件に暴露されたものでは、担持されたPdの相当部分がPd0として凝集していると考えられる。また、PdカチオンのPd0への凝集に対して、Feの添加の影響は明確には見られなかった。Feの添加による耐久性の向上は、Pdの分散度の維持よりは、凝集Pd0上のメタンの単純酸化の抑制によるものである可能性がある。

Ptについては、担持量や活性試験前後で明確な差異は見られず、カチオンの状態で高分散に担持されていることが分かった。

5. まとめ

Pd-Pt/SZ系NO_x還元触媒におけるPdの担持状態は、NO_x還元を高活性を示すPd担持量0.5wt%以下の低担持量では、少なくとも初期には孤立高分散担持されていること、NO_x還元活性が低く専ら単純酸化に活性を示す高担持量(1wt%)のものでは、PdはPd0として凝集していること、低担持量のものでも、試験後には少なくとも一部は、Pd0を形成してい

ることが明らかになった。硫酸化ジルコニアへのFe添加は、初期でも使用後でもPdの担持状態に明確な差異を及ぼさなかったことから、Feの添加による耐久性向上はPdの担持状態の維持によるものではなく、別の要因、例えば凝集Pd0上のメタンの単純酸化の抑制によると考えられる。Ptの担持状態は、いずれの試料でも陽イオンの高分散な状態にあり、使用条件における変化は小さかった。

また、本研究を通じて、重元素を主成分とする担体（2wt%程度のHfを含むZrO₂担体）に0.1~0.5wt%程度という低濃度で担持されたPdおよびPtという厳しい条件であってもエネルギー分解型の検知器を用いた蛍光法測定によれば、十分解析に耐えるXANESおよびEXAFSスペクトルの測定が可能であることが確認された。多様な添加成分を含む実用触媒の解析、特に微量の助触媒成分の状態解析への展開も期待できる。

(参考文献)

[1] 大塚、第88回触媒討論会討論会A予稿集、3A31 (2001).

[2] H. Ohtsuka, Catal. Lett. 87 (2003) 179.

表1 検討した触媒

	Pd wt%	Pt wt%	Fe wt%
A	0.25	0.1	0
B	0.25	0.1	1.8
C	0.5	0.2	1.8
D	1	0.4	1.8

表2 触媒活性

反応条件			温度(°C)				
			400	450	475	500	
A	初期	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	21	46	49	46
			CH ₄ 転化率(%)	16	45	62	79
	-----	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	4	12	31	58
	耐久	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	14	42	47	38
			CH ₄ 転化率(%)	9	32	54	75
処理後	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	4	17	40	67	
B	初期	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	16	36	41	49
			CH ₄ 転化率(%)	9	34	51	68
	-----	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	7	18	32	50
	耐久	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	12	46	63	68
			CH ₄ 転化率(%)	8	23	37	55
処理後	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	3	14	27	44	
C	初期	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	25	37	39	37
			CH ₄ 転化率(%)	21	56	76	89
	-----	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	8	31	57	79
	耐久	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	14	39	52	53
			CH ₄ 転化率(%)	17	46	67	83
処理後	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	7	32	56	76	
D	初期	NO-CH ₄ -O ₂	NO _x 転化率(%)	17	20	16	12
			CH ₄ 転化率(%)	36	80	93	98
	-----	CH ₄ -O ₂	CH ₄ 転化率(%)	22	72	91	97

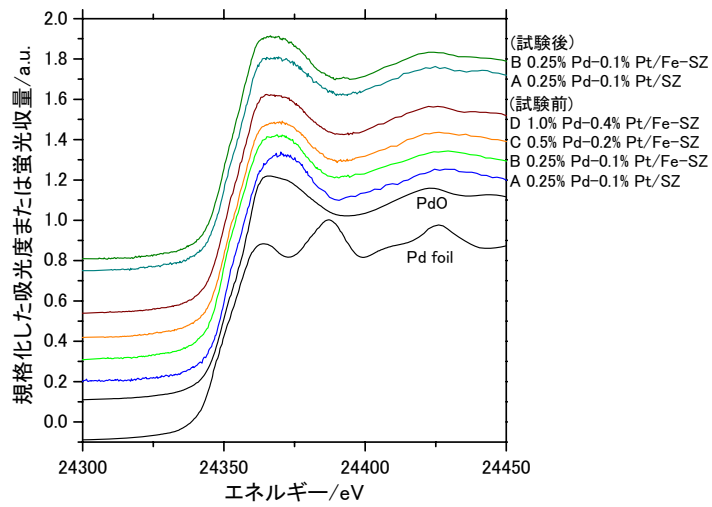


図1 Pd-K 端 XANES スペクトル

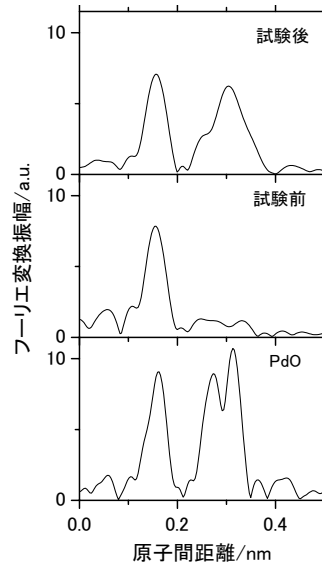


図2 0.25% Pd-0.1% Pt/Fe-SZ(触媒 B) のPd-K 端 EXAFS フーリエ変換

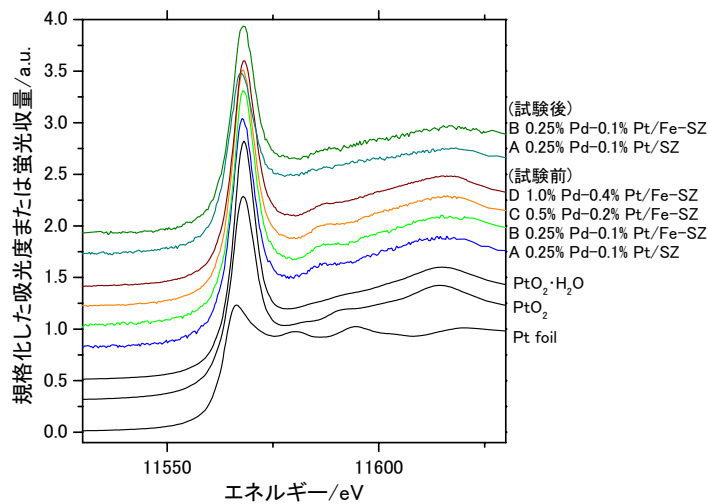


図3 Pt-L_{III}端 XANES スペクトル

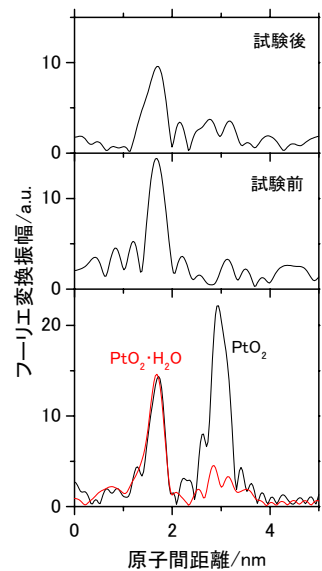


図4 0.25% Pd-0.1% Pt/Fe-SZ(触媒 B) のPt-L_{III}端 EXAFS フーリエ変換

表3 Pd-K EXAFS カーブフィット結果

試料	散乱原子	配位数	距離 (nm)	DW因子 (nm)	ΔE_0 (eV)
触媒B (試験前)	O	2.85	0.203	0.005	8.2
触媒B (試験後)	O	2.94	0.204	0.005	8.8
	Pd	2.89	0.306	0.007	0.4
	Pd	2.55	0.349	0.004	3.1
PdO	O	(4)	0.205	0.006	9.4
	Pd	(4)	0.304	0.008	-6.0
	Pd	(8)	0.343	0.008	-4.4
Pd foil	Pd	(12)	0.274	0.008	-3.9

表4 Pt-L_{III} EXAFS カーブフィット結果

試料	散乱原子	配位数	距離 (nm)	DW因子 (nm)	ΔE_0 (eV)
触媒B (試験前)	O	4.40	0.203	0.004	21.4
触媒B (試験後)	O	3.79	0.201	0.006	19.0
PtO ₂ ·H ₂ O	O	5.48	0.202	0.006	20.1
Pt foil	Pt	(12)	0.276	0.007	6.2
	Pt	(6)	0.393	0.008	8.1