

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

最近の触媒劣化研究報告事例

触媒劣化機構の理解は、触媒開発・選定の上で重要な要素となる。ここでは、最近報告された触媒劣化に関する論文を紹介する。

1. カリウム塩含浸による Cu-SSZ-13 劣化 (NH₃-SCR 反応)

L. Liu らは、Cu-SSZ-13 へのカリウム塩含浸担持が NH₃-SCR 反応活性に及ぼす効果を報告している。カリウム塩には、K₂CO₃、K₂SO₄、K₃PO₄を用いている。Cu-SSZ-13 のイオン交換サイトに存在する Cu²⁺が K⁺で置き換わることにより、NH₃-SCR 活性サイトが減少する。これにより低温領域 (350℃以下) での NO_x 転化率が低下するとしている。低温領域での NO_x 転化率は、K₂CO₃ < K₂SO₄ < K₃PO₄ の序列であり、残存する Cu²⁺量もこの序列である。高温領域 (400℃以上) に着目すると K₂SO₄、K₃PO₄ を含浸担持した時の NO_x 転化率は、含浸しない Cu-SSZ-13 の NO_x 転化率に近い。一方、K₂CO₃ を含浸担持した Cu-SSZ-13 の NO_x 転化率は大きく低下した。K₂CO₃ を含浸担持した場合、ゼオライト上で CuCO₃ が形成する。CuCO₃ は焼成中に CuO_x クラスターとなる。CuO_x 上で NH₃ 酸化反応が進行するため、高温領域で NO_x 転化率が低下したとしている。なお、K₂SO₄、K₃PO₄ の含浸担持で形成する硫酸銅、リン酸銅は NH₃ 酸化反応に対する活性が低いために NO_x 転化率の低下は抑制されたとしている。 (Chem. Eng. J., in press)

2. Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒の劣化 (CO₂ からのメタノール合成)

CO₂ からのメタノール合成反応では、生成物として等量の H₂O が生成する。A. Prasnika らは、組成の異なるスチームおよび原料ガス流通下で Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒のエイジング処理を行うことにより、触媒劣化要因の検討を行っている。

スチームが共存することで Al₂O₃ シンタリング速度が速くなり、Al₂O₃ 表面が減少する。Cu の粒子径も同様の傾向であり、スチームにより Cu の粒子成長が生じる。Cu の粒子径成長は H₂O モル分率に対して依存性があり、次式で表すことが出来るとしている。

$$d_{Cu}/d_{Cu}^0 = (1 + ktx_{H_2O}^m)^{1/(n-1)}$$

ここで、 d_{Cu} 、 d_{Cu}^0 はそれぞれ時間 t における Cu の粒子径、初期粒径を表している。 x_{H_2O} は H₂O モル分率を示す。また、 n 値は文献から 8 としている。著者らが行った解析では、 k (成長速度定数) は 0.56 s^{-1} 、 m は 3 と得られたそうである。

ZnO の粒子径はスチームに加えて反応原料・生成物の影響を受ける。生成物 (CH₃OH, CO) の存在量が多い条件下でのエイジングでは、ZnO 相が Cu 粒子を覆い始める現象が確認されたそうである。

(Ind. Eng. Chem. Res., 58 (2019) 13021-13029)

文責 北海道大学 増田 隆夫