低温脱硝触媒の開発*

榊 原 嘉 一** 橋 本 圭 司*** 木 藤 米 寛**
三 嶋 弘 次** 吉 井 隆 裕** 木 田 智 史**

Development of Low Temperature NOx Removal Catalyst

By Kaichi Sakakibara, Keigi Hashimoto, Shigehiro Kitou, Hirotsugu Mishima,
Takahiro Yoshii, Satoshi Kida

We have developed a novel catalyst for a selective catalytic reduction (SCR) of NOx with ammonia. The catalyst can be applied for a marine use. It is composed of the natural zeolites and the metal oxides, and its activity of NOx reduction is higher in a low temperature (150~250°C) than that of commercial SCR catalysts. In addition to this high activity, the oxidation activity of SO₂ is low, in comparison with the commercial one: little amount of ammonium sulfate forms. Therefore, the catalyst solves the problems of corrosion, plugging of a piping or a heat exchanger, and the catalytic activity-decrease to be due to a scaling of a ammonium sulfate on the catalytic surface.

1. はじめに

昨今、地球環境問題に対する関心が再び高まってきた。特に大気汚染関係では、(1)フロンによるオゾン層の破壊、(2)CO₂ガス等による地球環境温暖化、(3)NOx、SOxによる健康被害や酸性雨に注目が集まっている。これらの問題のうち、NOx、SOxによる大気汚染は、これまでもっぱら陸上の発生源について議論されてきた。しかし、最近船用機関の排気ガスについても規制が検討されつつある。船用機関の排気ガスのNOx、SOxのうち、SOxについては、費用がかかるが、供給する燃料中の硫黄分を低減する方法が最も現実的だと考えられる。それに対し、NOxは、その発生量の大部分が、燃焼時に空気中に含まれる窒素の酸化により生じるサー

マルNOxである。

そのため、燃料中の成分をコントロールする方法では低減することができない。現在、種々のNOx低減化法が提案されているが、その中でも、陸上の固定発生源用として、かなりの実績をもつ選択的触媒還元法(SCR法)が最も有望だと考えられる。しかし、同方法を船用機関排ガスに適用する場合、クリアすべき問題点が多々ある。例えば、①2サイクル機関における排気温度の低温度化、②排気ガスに含まれるSOxに起因する触媒の被毒、触媒反応器の後流にある過給機や熱交換器の腐食および閉塞、③装置全体の小型化、④還元剤のハンドリングや価格などである。今回はこれらの諸問題のうち①②を対象に低温度域での高い脱硝活性と低いSO₂酸化能をもつ触媒を開発したので、それについて報告する。

2. NOx低減化技術

本論に入る前に、現在、NOx低減化のために提案されている技術について少しふれてみたい。

*原稿受付 平成6年11月28日

平成6年春季学術講演(平成6年5月18日)

**正会員 株式会社タクマ

(大阪市北区堂島浜1丁目3番23号)

***大阪市立工業研究所(大阪市城東区森の宮1丁目6-50)

NO_xを低減させる方法としては大きく分けて、燃焼過程すなわちディーゼル機関本体で対策を講じて低減させる方法と、燃焼後の排ガスを処理する排ガス脱硝法の2つの方法がある。

次にそれらについて簡単に説明する。

2.1 ディーゼル機関本体での低減法 燃焼過程で対策を講じる方法としては、具体的に次の様な方法が検討されている。詳細は、既に報告されているので、ここでは項目を挙げるにとどめておく。

- (1) 燃焼噴霧時期遅延法
- (2) 水エマルジョン燃焼法
- (3) 排気再循環法 (EGR法)
- (4) 燃料噴射系および燃焼室の改善による方法 (多孔燃料噴射法等)

これらの技術を適宜組み合わせる事により約30%程度のNO_xが現段階でも削減可能であるが、さらに大幅なNO_x削減を目指すには、次に述べる排ガス脱硝法による排ガスの後処理が、実際的であると考えられる。

2.2 排ガス脱硝技術 現在までに提案されている排ガス脱硝技術を表1に示す。排ガス脱硝技術は乾式法と湿式法の2方式に大別することができる。乾式法には、主として(1)NO_xを直接N₂とO₂に分解する接触分解法 (直接分解法) と、(2)何らかの還元剤を用いてNO_xを還元し、N₂とO₂にする還元法 (無触媒脱硝法、非選択的接触還元法、選択的接触還元法) と(3)その他数種の処理法がある。また、湿式法には、NO_xを直接吸収液に吸収させたり、NO_xに酸化や錯塩化等の処理を施し、吸収されやすい物質に変換した後、吸収液に吸収させる方法がある。

表1 排ガス脱硝技術

このうち、実用化もしくは実用化に向けて開発中の排ガス脱硝技術の特徴と問題点を表2に示す。この中で、最も実績が多く、広く普及しているのがNH₃もしくは尿素水を還元剤として用いる選択的接触還元法 (Selective Catalytic Reduction, SCR法) である。

3. 新型脱硝触媒

3.1 開発の目的 当社が、今回新型の脱硝触媒を開発する際に、問題としたものは次の2点である。第1は、近年、船用2サイクル機関では、排気温度が低くなってきており、低温で活性の高い触媒が求められているという点である。また船用ディーゼル機関の排ガス中には、陸上で使用されている一般のディーゼル機関の排ガスに比べ、高濃度のSO_xが含まれており、これによる触媒の被毒や触媒反応器後流の熱交換器や過給機の腐食や閉塞が問題になるというのが第2である。これらの問題を解決するために、低温で脱硝活性が高く、かつSO_xによる問題が生じにくい触媒の開発を目的とした。

3.2 触媒の組成形状 今回開発した触媒は、現在一般に用いられているチタン-バナジウム系触媒ではなく、ゼオライトを主成分とし、さらに数種の金属酸化物を混合もしくは担持したハニカム型触媒である。ハニカムの形状は処理対象ガスの性状により種々であるが、典型的なものは開孔部が5mmの正方形、壁厚が1mmで断面形状が150mmの正方形、長さが300mmである。

3.3 脱硝性能 模擬排ガス及び実排ガスをを用いて、今回開発した触媒 (以下T触媒と略する) の脱硝活性を測定した。

なお、比較対象として、市販のゼオライト系触媒 (S触媒) と一社のチタン-バナジウム系触媒 (V触媒) も同条件で活性を測定した。

3.3.1 模擬排ガス 模擬排ガスをを用いて脱硝活性テストを行った。テスト装置のフローシートを図1に示す。また、ガス組成・測定条件については表3、4に示す。ガス中のNO_x濃度はヤナコ製NO_x分析計を用いて化学発光法により測定した。また、脱硝率は、次式により求めた。

$$\text{脱硝率}(\%) = \frac{\text{反応器入口NO}_x\text{濃度(ppm)} - \text{反応器出口NO}_x\text{濃度(ppm)}}{\text{反応器入口NO}_x\text{濃度}} \times 100$$

表 2 排ガス脱硝技術の特徴と問題点

技 術 の 名 称	内 容	特 徴	問 題 点
(1) 接触分解法 (直接分解法)	NOx を触媒により直接 N_2 と O_2 に分解する。	還元剤の必要がなく最も理想的な脱硝法である。	・ NH_3 高濃度下で実用性のある触媒が未開発である。 ・ 毒物 (H_2O , SOx 等) の存在下で活性が低下する。
(2) 還元法 ①無触媒還元法 ②非選択的触媒還元法 ③選択的接触還元法 (SCR 法) a. NH_3 による還元法 b. 分解時に NH_3 を生ずる化合物を還元剤として用いる方法	炉内又は煙道に直接 NH_3 を吹き込み還元する。 NH_3 以外の還元剤 (炭化水素, CO 等) を添加し, 触媒により還元する。 NH_3 を添加し, 触媒により NOx を還元する。 還元剤の熱分解により発生する NH_3 と触媒により NOx を還元する。 (例 尿素, メラミン, シアヌル酸)	・ 高価な触媒が必要である。 ・ 装置が簡易である。 排ガスに含まれる炭化水素や CO が還元剤として利用可能である。 ・ O_2 濃度が高くても NOx を還元できる。 ・ 除去率が高い。	・ NH_3 の取扱いに難点がある。 ・ NH_3 の燃焼によるロスが多い ・ 除去率がやや低い ・ O_2 濃度が高いと還元剤が先に酸化されてしまい脱硝率が低下する。 ・ 毒物 (H_2O , SOx 等) の存在下で活性が低下する。 ・ 小型装置では困難である。 ・ NH_3 の取扱いに難点がある。 ・ 300~450℃の排ガス温度が必要である。 ・ 尿素, メラミン, シアヌル酸の分解条件が必要である。 ・ 300~450℃の排ガス温度が必要である。
(3) その他の方法 ①吸着法 ②電子線照射法	NO を吸着性の高い NO_2 に酸化して吸着除去する。 NOx に電子線を照射し, NH_3 と反応させて硝安にして除去する。	還元剤や触媒が必要である。 ・ 高価な触媒が必要である。 ・ 除去率が高い。 ・ 生成物は肥料として利用できる。	・ 吸着剤の後処理が必要である。 ・ 酸化剤として O_3 等を用いればコスト高となり, 触媒で酸化すれば高温の排ガスが必要である。 ・ 選択接触還元法と同じく NH_3 の取扱いと小型装置への適用に難点がある。 ・ 処理コストが高い。
(4) 湿式法 ①酸化吸収法 ②錯塩吸収法	酸化剤あるいは触媒を用いて NO を溶解度の高い酸化物とし水・アルカリに吸収させる。 Fe (II) -EDTA の水溶液を用い NO を錯体として除去する。	NOx , SOx 同時除去が可能である。 ・ 酸化剤が必要である。 ・ NOx , SOx 同時除去が可能である。	吸収液の再生・後処理に問題がある。 ・ 吸収液の再生・後処理に問題がある。

図 1 模擬排ガス活性測定装置

表 3 模擬排ガス

成 分	濃 度
O_2	8.0%
H_2O	4.0%
SO_2	200ppm
NO	1,000ppm
NH_3	1,000ppm
He	Balance

表 4 模擬排ガス活性測定条件

S V	3,000h ⁻¹
温 度	50~500℃
W / F	1.0g · s · cm ⁻³
触媒形式	粉 末 状
NOx 測定法	ケミルミ法 (ヤナコ ECL-77A)

測定結果を図2に示す。図より、T触媒は200～500℃の温度範囲において高い脱硝活性を持っていることがわかる。一方、S触媒に200℃前後の低温域での活性がやや劣り、またV触媒については、測定温度範囲全体において低い活性しか得られなかった。

3.3.2 実排ガス 次にディーゼルエンジン（水冷型4サイクル2800cc、燃料：A重油）の実排ガスについても同様に脱硝活性テストを行った。

図2 模擬排ガスにおける脱硝活性

テスト装置のフローシートを図3に示す。ガス組成を表5に、活性測定条件を表6に示す。但し、本テストでは、ディーゼルエンジン排ガス中のNO_x濃度が約200ppmと低かったため、NOポンプよりNOガスを排ガスに添加し、NO_x濃度を1000ppmとしている。なお、脱硝率は前出の模擬排ガスの場合と同じ式により求めた。測定結果を図4に示す。図から明らかなようにT触媒は、同様のゼオライト触媒であるS触媒に比べ、200～400℃すべての温度領域で脱硝活性が上回っていた。

図4 実排ガスにおける脱硝活性

図3 実排ガス活性測定装置

表5 実排ガス組成

成分	濃度
O ₂	10.0%
H ₂ O	8.0%
CO ₂	8.0%
SO ₂	100ppm
NO	1,000ppm
NH ₃	1,000ppm

表6 実排ガス活性測定条件

S V	3,000h ⁻¹
温度	200～400℃
W/F	1.0g・s・cm ⁻³
触媒形式	ハニカム
NO _x 測定法	ケミルミ法 (ヤナコ ECL-77A)

3.4 SO₂の酸化活性 アンモニア(NH₃)

を用いた従来のTiO₂-V₂O₅系のSCR法ではNO_xの還元が行われると同時に排ガス中のSO₂と次のような副反応が起こる。

つまり、排ガス中のSO_xの主成分であるSO₂が触媒により酸化され、生じたSO₃が(NH₄)HSO₄(酸性硫酸)や(NH₄)₂SO₄(硫酸)を生成する。これらの反応生成物により、触媒細孔の閉塞による脱硝活性低下や、反応器後流の熱交換器や過給機の腐食や閉塞を引き起こすと考えられている。そこで、各種脱硝触媒についてSO₂酸化活性を測定した。

テスト装置は先に用いた模擬排ガス脱硝活性測定装置(図1)を流用した。ガス組成、測定条件を表7, 8に示す。SO₂の測定は、堀場製作所製汎用ガス分析計ユニットVIA-510, SO₂タイプ(非分散形赤外線分析計)により行った。また、SO₂酸化活性はSO₂転換率(%)で表し、その算出は次式に従って求めた。

$$\text{SO}_2 \text{ 転換率}(\%) =$$

$$\frac{\text{測定装置入口SO}_2\text{濃度(ppm)} - \text{測定装置出口SO}_2\text{濃度(ppm)}}{\text{測定装置入口SO}_2\text{濃度(ppm)}} \times 100$$

測定結果を図5に示す。図より、すべての温度域においてT触媒・S触媒(ゼオライト系触媒)共にSO₂酸化活性がV触媒(チタン-バナジウム系触媒)より低いことがわかる。

つまり、SO₂の酸化により生じた酸性硫酸や硫酸によると考えられる触媒の被毒等の問題がゼオライト系触媒を用いることにより軽減されると予想できる。

表7 ガス組成

成分	濃度
SO ₂	1,000ppm
O ₂	15.0%
H ₂ O	9.0%
He	Balance

表8 SO₂酸化活性測定条件

S V	7,000h ⁻¹
温度	150~500℃
W/F	0.4g・s・cm ⁻³
触媒形式	粉末状
NO _x 測定法	非分散形赤外線吸収法

図5 SO₂酸化能活性

4. おわりに

以上、今回当社で開発したT触媒(ゼオライト系)の特長について報告した。総括すると次の通りである。

- (1) 今後2サイクル船用機関で問題になるであろう低温度域での脱硝活性が他の触媒に比べて高く、必要触媒容積が少なくて済む。
- (2) SO₂酸化能が低いので、SO₂の酸化により生じたSO₃と還元剤であるアンモニア(NH₃)とによる生成物が原因と考えられる触媒の被毒や、触媒反応器後流における腐食や閉塞の問題が発生しにくい。

現在、この触媒では陸上のテスト(4サイクルエンジン・A重油)のみであり、今後実機でのテストを行いたいと考えている。