[Research Note]

Selective Catalytic Reduction of NO with Fatty Acid Methyl Ester as Reductant over Ag/Al₂O₃ Catalyst

Kunio SUZUKI*, Masaaki HANEDA, and Hideaki HAMADA

Research Center for New Fuels and Vehicle Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received July 31, 2008)

Selective reduction of NO using fatty acid methyl esters (FAMES) as the reducing agents was investigated over 3 wt% Ag/Al₂O₃ catalyst. NO reduction with C₆–C₁₄ saturated FAMES showed volcano-type temperature dependence, as NO reduction started at around 250°C, reached the maximum at around 400°C, and then decreased at higher temperatures. NO reduction efficiency increased slightly as the fatty acid chain length decreased. The efficiency of saturated FAME for selective catalytic reduction is superior to that of the corresponding unsaturated FAME. The catalysts showed stable activity at temperatures above 350°C, but deactivated with time due to coking below 300°C. The performance of selective NO reduction with saturated FAME was roughly equal to that with *n*-decane and *n*-hexadecane.

Keywords

Nitrogen oxide, Selective catalytic reduction, Fatty acid methyl ester, Silver alumina catalyst, Biodiesel fuel

1. 緒 言

最近 CO₂ などの温室効果ガスによる地球温暖化が大きな問題となりつつあるが、その観点からカーボンニュートラルとされているバイオ燃料が注目されている。バイオ燃料としては、バイオエタノールとバイオディーゼル (BDF) があるが、このうちバイオディーゼルではグリセリド (植物油等) 中のグリセリンをメタノールでエステル交換して得られる脂肪酸メチルエステル (FAME) が知られている。FAME は第一世代 BDF として、ヨーロッパや東南アジアにおいてディーゼル燃料として商業的に利用され始めている。我が国でも小規模ではあるが、地域社会において廃油を原料として得られる FAME がディーゼル燃料として利用されている。

ディーゼル燃料として 100%FAME を用いた場合の排出ガス中の CO や PM 等の量は軽油を燃料とした場合に比べ減少することが知られているが、NO_x についてはそれほど変わらず、場合によっては増加することもあり、排出ガスの後処理が必要である¹⁾。

ディーゼルエンジンの排出ガス中の NO_x 低減システムとしては、これまで尿素選択還元 (尿素 SCR) 触媒、NO_x 吸蔵還元 (NSR) 触媒が開発され、一部実用化されている。しかし、尿素 SCR 触媒では尿素水を供給するインフラの構築や新規触媒システム搭載に伴うコストの上昇が、また NSR 触媒においては触媒の SO₂ による劣化、触媒再生に伴う燃費悪化が指摘されている。これに対し、炭化水素を還元剤とする NO 選択還元

(HC-SCR) は、ディーゼルエンジン排ガス中の NO_x 低減のためにより理想的な方法と考えられる。しかしながら、HC-SCR において、NO_x 還元能は還元剤である炭化水素の性状に大きく依存すること、硫黄・析出炭素等による被毒、高温での耐熱性等の問題が指摘されている²⁾。

BDF を燃料とするディーゼルエンジンにおいても、選択還元剤として BDF そのものを用いることができれば排ガス浄化システムの経済性を高めることができる。しかしながら、BDF を選択還元剤とする NO 還元反応の研究例は極めて少なく、Arve らが BDF の構成成分であるラウリル酸メチルエステルおよびラウリル酸エチルエステルを還元剤として NO_x の選択還元反応を行い、*n*-オクタンと同程度の還元能があることを報告しているのみである³⁾。

そこで本研究においては、炭素鎖長や構造の異なる脂肪酸メチルエステルをモデル還元剤として触媒の NO 選択還元性能の評価を行った。HC-SCR 用触媒としては、これまでアルミナ系触媒^{4)~9)}、ゼオライト系触媒^{10),11)}、貴金属触媒^{12)~15)} 等、数多くの触媒が報告されてきたが、酸化物系触媒の中では、活性レベルから Ag/Al₂O₃ 触媒が有望な触媒の一つと考えられ¹⁶⁾、本研究では Ag/Al₂O₃ を取りあげた。

2. 実 験**2.1. Ag/Al₂O₃ 触媒**

Ag/Al₂O₃ 触媒は含浸法により調製した。所定濃度の硝酸銀水溶液中にペーマイト (PURAL SCF, SASOL 社製, 550°C, 3 時間焼成後で BET 比表面積 250 m²/g) を加え、80°C で 5 時間含浸した。水洗・過剰し、120°C で一昼夜乾燥した後、空気中 600°C で 4 時間焼成した。担持量は銀を 3 wt% とした。焼成後

* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 Fatty Acid Methyl Esters and Alkanes Used as Reductants

Hydrocarbon	Designation	Feed [C-ppm] ^{a)}
Caproic acid methyl ester	C(6:0)ME	3800
Caprylic acid methyl ester	C(8:0)ME	3900
Capric acid methyl ester	C(10:0)ME	4000
Lauric acid methyl ester	C(12:0)ME	4200
Myristic acid methyl ester	C(14:0)ME	3900
Undecanoic acid methyl ester	C(11:0)ME	4100
10-Undecenic acid methyl ester	C(11:1)ME	4200
Hexadecane	C16HC	4300
Decane	C10HC	4000

a) Concentration based on C-atom.

の触媒の BET 比表面積は 220 m²/g であった。また、調製した触媒を X 線回折法により調べたところ、Ag あるいは Ag₂O に帰属される回折ピークは認められず、Ag は均一に分散していると考えられる。

2.2. 脂肪酸メチルエステルおよび直鎖アルカン

還元剤として用いた脂肪酸メチルエステル (FAME)、および比較として用いた直鎖アルkanはすべて東京化成製で、特級品または標準品をそのまま用いた。以下脂肪酸の鎖長を n 、脂肪酸中の 2 重結合の数を m とした場合の FAME を C(n : m)ME と略す。Table 1 に、用いた FAME および直鎖アルkanの種類と次節で述べる活性試験におけるフィード量をまとめた。

2.3. 活性試験

NO 選択還元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。Ag/Al₂O₃ 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鞘管に挿入した K 熱電対により測定した。基本的なガス組成は、NO 500 ppm、O₂ 10 vol%，H₂O 6 vol%，He バランスとし、全流量 90 ml/min で流通させた。還元剤としての FAME や直鎖アルkanは、シリンジポンプを用いて 19 μ l/h で供給した。Table 1 からわかるように C1/N (原子数ベースでみた原料ガス中の C と N の比) は 7.6~8.6 となった。触媒は、反応前処理として酸素 10% を含む He 気流中 600℃ で 0.5 時間加熱した。反応温度は 600℃ から 150℃ まで 50 ないしは 25℃ ごとに降温し、各設定温度に到達してから 15 分後に生成物を分析した。

N₂O、CO₂、N₂ および CO の濃度は PorapakQ および Molecular Sieve5A 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 0℃ と -40℃ のトラップにより生成物から水分を除去した。

3. 結果と考察

3.1. 炭素鎖長の異なる直鎖飽和脂肪酸のメチルエステルを還元剤とする反応

Figs. 1a, 1b に、炭素鎖長が 6~14 の直鎖飽和脂肪酸のメチルエステルを還元剤とする NO 選択還元反応における NO の N₂ への転化率および還元剤の CO_x (CO+CO₂) への転化率の反応温度依存性を示した。N₂O への選択率は供給 NO に対し最大 3%、N₂ への選択率の 1/16 以下であり N₂ に比べて少量しか生成しなかった。N₂ への転化率はいずれの FAME においても

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, FAME 19 μ l/h, He balance.

Fig. 1a Reduction of NO to N₂ over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst Using Various FAMES as a Reductant

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, FAME 19 μ l/h, He balance.

Fig. 1b Oxidation of FAMES to (CO + CO₂) over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst Using Various FAMES as a Reductant

火山型の温度依存性を示した。NO 選択還元は 250℃ 前後から始まり、N₂ への転化率は 400℃ で最大値をとり、70~75% に達した。それ以上の温度では N₂ への転化率は温度が高くなるとともに減少し、600℃ で 10% 程度となった。詳細に見ると 400℃ 以下の低温領域において C(6:0)ME の還元性能が最も高く、脂肪酸の炭素鎖長が短いほど N₂ への転化率が高くなる傾向が認められる (Fig. 1a)。また、400℃ 前後における FAME の酸化率は脂肪酸の炭素鎖長が短いほど高くなる傾向が認められた (Fig. 1b)。

NO の還元の始まる温度および NO 転化率のピーク温度は FAME の酸化反応と密接な関係がある。NO の還元反応は、FAME の酸化開始温度と同様でおよそ 250℃ から始まっている。NO の転化率は CO_x への転化率の上昇とともに高くなり、FAME のほとんどが酸化された時に最大値を示した。ピーク温度より高温において N₂ への転化率が減少するのは、FAME が酸素により非選択的に CO₂ へと酸化されるようになり、選択

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, FAME 19 μl/h, He balance.

Fig. 2a Reduction of NO to N₂ over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst Using C(11:0)ME or C(11:1)ME as a Reductant

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, FAME 19 μl/h, He balance.

Fig. 2b Oxidation of FAME to (CO + CO₂) over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst Using C(11:0)ME or C(11:1)ME as a Reductant

還元への寄与が減少するためと考えられる。

飽和の鎖状炭化水素を還元剤とする NO 還元反応においては、炭化水素の鎖長が長いほど N₂ への転化率が高くなるが、これは鎖長が長くなると吸着エンタルピーが大きくなることおよび CH 結合の強さが弱くなるためと考えられている¹⁷⁾。これに対し、FAME を還元剤とした場合、N₂ および CO_x への転化率は、脂肪酸の炭素鎖長による大きな変化は認められない。これは、炭素鎖の鎖長範囲が異なること、および FAME の部分酸化反応に与える影響は、鎖長よりもカルボキシル基の効果の方が大きいと考えられる。

3.2. FAME 中の不飽和結合の影響

Figs. 2a および 2b に、ウンデカン酸メチルエステル C(11:0) ME および 10-ウンデセン酸メチルエステル C(11:1) ME を還元剤として用いた場合の N₂ および CO_x への転化率の反応温度依存性をまとめた。NO の N₂ への転化率が最大となる温度はいずれも 425℃ と同じであるが、N₂ への転化率は全温度範囲

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, C(10:0)ME 19 μl/h, He balance.

Fig. 3 Time Dependence of NO Conversion to N₂ for SCR of NO with C(10:0)ME over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst at Various Temperatures

にわたり不飽和結合を有する C(11:1) ME の方が低かった。一方、FAME の CO_x への転化率は、300～500℃ において C(11:0) ME の方が C(11:1) ME に比べて高く、C(11:0) ME がより酸化されやすいことがわかる。したがって、同一鎖長の FAME を還元剤として用いる場合、不飽和の FAME よりも飽和の FAME の方が選択還元剤として優れているといえる。

C₂, C₃ 等の軽質炭化水素による選択的 NO_x 還元反応においては、飽和化合物より不飽和化合物の方が高い NO 選択還元能を示すことが知られており¹⁸⁾、本実験結果とは異なる。これは、軽質炭化水素においては、より反応性が高く吸着量の多い不飽和炭化水素の還元能が飽和炭化水素に比べ高くなるためと考えられている。C₁₁ 以上の炭化水素においても、反応性そのものは不飽和結合を有する方が高いと考えられる。しかし、C₁₁ 以上の炭化水素は軽質炭化水素に比べ吸着量が多く、吸着に伴う NO 還元反応の抑制が起こり、その効果は不飽和結合を有する化合物の方が大きいと推察される。さらに、高温域においては、二重結合を有する C(11:1) ME が一部酸化重合して重質の炭素種が生成し、触媒表面がこの炭素種で覆われるために C(11:0) ME に比べ NO 還元能が低くなると考えられるが、詳細については今後の検討が必要である。

3.3. 活性の経時変化

Fig. 3 に反応温度 350, 300, 275℃ における C(10:0) ME を還元剤とする NO の選択還元反応の経時変化を示した。350℃ における N₂ への転化率は 52% 程度で 4 時間の反応時間内においてはほぼ一定である。反応温度 300℃ での N₂ への転化率は、31% から 4 時間で 23% まで徐々に低下した。また、275℃ における N₂ への転化率は、初期の 17% が 4 時間後には 3% と活性劣化が起きている。したがって、FAME を還元剤とする NO 選択還元反応において、300℃ 以下の反応温度では Ag/Al₂O₃ 触媒は短時間で活性劣化することがわかる。

劣化した触媒はいずれも 10% 酸素気流中で 600℃ にて加熱すると活性が回復することから、低温での活性劣化は主として触媒上への炭素質の吸着のためと考えられる。

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, reductant 19 μl/h, He balance.

Fig. 4a Reduction of NO to N₂ over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst

3.4. 直鎖アルカンとの比較

Figs. 4a, 4b に C(10:0)ME, ヘキサデカン, デカンを還元剤とした場合の N₂ および CO_x への転化率の温度依存性をまとめた。

ヘキサデカン, デカンの NO 選択還元能は C(10:0)ME と同程度であり, 400°C で最大活性を与える火山型の反応温度依存性を有している。詳細にみると 400°C 以下での NO 選択還元能はデカン, C(10:0)ME, ヘキサデカンの順に低下している。これは, 触媒への吸着量がデカン, C(10:0)ME, ヘキサデカンの順に多くなり, 吸着量の増加に伴い NO 選択還元反応が抑制されるためと考えられる。400°C 以上では C(10:0)ME の還元能が最も低い, これは含酸素化合物である C(10:0)ME は高温域において直鎖アルカンに比べ非選択酸化されやすいためと推定される。C(10:0)ME の CO_x への酸化反応が直鎖のアルカンに比べてより低温から進行している (**Fig. 4b**) こともこの推察を支持している。

上述したように C(10:0)ME の NO 還元能は, ヘキサデカン, デカンと同程度であり低温での活性は十分とはいえない。したがって, 100%FAME を使用するディーゼルエンジンにおいて, NO 選択還元反応の還元剤として FAME を使用するためには Ag/Al₂O₃ 触媒よりも高性能な触媒系を開発する必要がある。

4. まとめ

Ag/Al₂O₃ を触媒として, FAME を還元剤とする NO 選択還元反応を調べた結果, 以下のことが明らかになった。

(1) 炭素数が 6~14 の飽和の FAME を用いた場合の NO 選択還元活性は, すべて火山型の温度依存性を示した。NO 還元は約 250°C から進行し始め, N₂ への還元率は 400°C で最大値を示した後, 温度が高くなるとともに低下した。脂肪酸の炭素鎖長が短いほど FAME の酸化率が高くなるとともに NO 還元の開始温度が低くなる傾向がみられた。

(2) 不飽和の FAME (C(10:1)ME) は, 炭素鎖長の同じ飽和の FAME (C(10:0)ME) に比べ NO 還元開始温度は変わらないが, NO 還元能が低い。これは, 不飽和の FAME およびその反応物は飽和の FAME に比して触媒上に強く吸着されるた

Feed 90 ml/min. NO 500 ppm, O₂ 10%, H₂O 6%, reductant 19 μl/h, He balance.

Fig. 4b Oxidation of Reductants to (CO + CO₂) over 3 wt% Ag/Al₂O₃ Catalyst

め, NO の選択還元反応が抑制されるためと考えられる。

(3) FAME を還元剤とする NO 選択還元反応において, Ag/Al₂O₃ 触媒は反応温度 350°C 以上では安定した活性を示した。しかし, 300°C 以下の反応温度では, 触媒への炭素質吸着による活性劣化が進行した。

(4) 飽和の FAME は, 低温域においてデカンやヘキサデカンと同程度の NO 還元性能を示した。

References

- 1) Tsolakis, A., Megaritis, A., Wyszynski, M. L., Theinnoi, K., *Energy*, **32**, (11), 2072 (2007).
- 2) Nakatsuji, T., Yasukawa, R., Tabata, K., Ueda, K., Niwa, M., *Appl. Catal. B: Environment*, **17**, (4), 333 (1998).
- 3) Arve, K., Eranen, K., Snare, M., Klingstedt, F., Murzin, D. Y., *Topics Catal.*, **42-43**, (1-4), 399 (2007).
- 4) Haneda, M., Kintaichi, Y., Shimada, H., Hamada, H., *J. Catal.*, **192**, (1), 137 (2000).
- 5) Shimizu, K., Satsuma, A., Hattori, T., *Appl. Catal. B: Environment*, **16**, (4), 319 (1998).
- 6) Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorphongpaiboon, P., Osuwan, S., *Appl. Catal. A: General*, **183**, (1), 121 (1999).
- 7) Bethke, K. A., Kung, H. H., *J. Catal.*, **172**, (1), 93 (1997).
- 8) Maunula, T., Ahola, J., Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environment*, **26**, (3), 173 (2000).
- 9) Kung, M. C., Kung, H. H., *J. Catal.*, **128**, (1), 287 (1991).
- 10) Resini, C., Montanari, T., Nappi, L., Bagnasco, G., Turco, M., Busca, G., Bregani, F., Notaro, M., Rocchini, G., *J. Catal.*, **214**, (2), 179 (2003).
- 11) De Lucas, A., Valverde, J. L., Dorado, F., Romero, A., Asencio, I., *J. Mole. Catal. A*, **225**, (1), 47 (2005).
- 12) Sultana, A., Haneda, M., Fujitani, T., Hamada, H., *Micropor. and Mesopor. Mat.*, **111**, (1-3), 488 (2008).
- 13) Obuchi, A., Ohi, A., Nakamura, M., Ogata, A., Mizuno, K., Ohuchi, H., *Appl. Catal. B: Environment*, **2**, (1), 71 (1993).
- 14) Efthimiadis, E. A., Liota, G. D., Christoforou, S. C., Vasalos, I. A., *Catal. Today*, **40**, (1), 15 (1998).
- 15) Fujii, R., Seki, M., Shinoda, J., Okazaki, N., Tada, A., *Chem. Lett.*, **32**, (8), 764 (2003).
- 16) Houel, V., Millington, P., Rajaram, R., Tsolakis, A., *Appl. Catal. B: Environment*, **73**, (1-2), 203 (2007).

- 17) Shibata, J., Shimizu, K., Satsuma, A., Hattori, T., *Appl. Catal. B: Environment*, **37**, (3), 197 (2002).
 18) Iliopoulou, E. F., Evdou, A. P., Lemonidou, A. A., Vasalos, I. A., *Appl. Catal. A: General*, **274**, (1-2), 179 (2004).

.....

要 旨

脂肪酸メチルエステルを還元剤とする Ag/Al₂O₃ 触媒による選択的 NO 還元反応

鈴木 邦夫, 羽田 政明, 浜田 秀昭

(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 中央第5

バイオディーゼルを燃料とする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、バイオディーゼルそのものを還元剤として利用する選択的接触還元反応に注目し、Ag/Al₂O₃ を触媒としてバイオディーゼルの構成成分である脂肪酸メチルエステル (FAME) を還元剤とする NO の選択的接触還元反応を検討した。飽和脂肪酸の炭素鎖長が 6 ~ 14 の FAME を用いた場合、NO 選択還元は約 250℃ から始まり、400℃ で還元率が最大となった後、温度が高くなるとともに低下した。

脂肪酸の炭素鎖長が短いほど、低温域での FAME の酸化率は高くなり、NO 還元の開始温度が低くなる傾向が認められた。一方、不飽和の FAME は、炭素鎖長の同じ飽和の FAME に比べ 250 ~ 600℃ の温度領域で NO 還元能が低かった。NO 選択還元活性は反応温度 350℃ 以上では安定していたが、それ以下の低温においては炭素質吸着に伴う活性劣化が認められた。また、FAME はデカンやヘキサデカンと同程度の NO 還元性能を示した。

.....