

ディーゼル車排ガス処理触媒に関する研究

DEVELOPMENT OF NO_x REMOVAL CATALYST FOR DIESEL VEHICLE EMISSION

名取 林太郎* 上村 芳三** 幡手 泰雄**

Rintaro NATORI, Yoshimitsu UEMURA and Yasuo HATATE

Reductive removal experiments of NO with NH₃ were carried out using supported Pt and Cu catalysts in a fixed bed reactor. The temperature range was 150-550°C. The catalysts were Pt/ZSM-5(50), Pt/ZSM-5(80), Pt/Al₂O₃, Cu/ZSM-5(50), Cu/ZSM-5(80) and Cu/Al₂O₃. The reaction results were compared with a vanadium catalyst, which is used for NO_x removal from flue gas. The Pt catalysts showed better conversions at lower temperature range compared with the vanadium catalysts regardless of the support type. The activity of the Cu catalysts strongly depended on the support type.

Keywords : Pt catalysts , Cu catalysts, vanadium catalysts, NO_x removal, fixed bed reactor

1. 緒言

1960年代、アメリカで光化学スモッグが問題になったことにより、自動車排ガス規制が始まった。自動車排ガスによる大気汚染は、これまでの排ガス規制の強化にもかかわらず、日米欧を問わず大きな問題となっている。日本での大気環境基準の達成度が低いNO_xと浮遊粒子状物質 (SPM) においては、ディーゼル車が大きな原因だと言われている。

ガソリン車に関する排気ガス問題は、三元触媒の開発によってほぼ解決された。しかし、ディーゼル車は排気ガス中に酸素を多く含むことが原因で、三元触媒によるNO除去ができなかった。従ってディーゼル車排ガス対策としては、主にディーゼルエンジンの燃焼改善技術による対応がなされてきたが、近年厳しくなる規制に対応しきれなくなりつつある。将来の厳しいディーゼル排ガス規制を達成するためには、後処理技術、特に排ガス触媒 (NO_x 除去触媒)

2002年8月31日受理

* 博士前期課程応用化学工学専攻

** 応用化学工学科

の適用が不可欠であり、自動車メーカ、触媒メーカの各社が競い合って開発を進めている状況である。

酸素共存下でNO_xを還元できる触媒としては、バナジウム系触媒が知られており、固定発生源から発生するNO_xの除去では威力を発揮している。しかしながら、このバナジウム系触媒を移動発生源の一つであるディーゼル車に適用することはいいアイデアとは見なされていない。その理由は、車の振動により触媒が磨耗し、大気中へバナジウムを含む粉塵が飛散する恐れが大きいからである。

そこで、本研究では、NH₃を還元剤とした、バナジウム系に替わる触媒の検討を目的とする。

2. 実験

2.1. 触媒調製

担持 Pt 触媒調製

ジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt50 g/l、20ml) に担体 (H-ZSM-5(50)、H-ZSM-5(80)、 γ -Al₂O₃) 10g を含浸(24時間)し、ろ過後、ウェットケーキを乾燥、500°Cで4時間焼成し、担持 Pt 触媒を調製し

た。触媒をペレット化、破碎、フルイ分けすることにより 80 から 400mesh の大きさに整えた。

担持 Cu 触媒調製

硝酸銅水溶液 (Cu(NO₃)₂ 0.1mol/l、20ml) に担体 (H-ZSM-5(50)、H-ZSM-5(80)、 γ -Al₂O₃) 10 g を含浸(24 時間攪拌)、蒸発乾固、540°C で 3 時間焼成を行い調製した。触媒をペレット化、破碎、フルイ分けすることにより 80 から 400mesh の大きさに整えた。

担体の物性は表 1 に示し、触媒別金属担持量を表 2、表 3 に示す。

固定発生源用のバナジウム系触媒 (V₂O₅/WO₃/TiO₂) も同じ大きさに整えて実験に用いた。

表 1 担体物性

担体	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	比表面積 (m ² /g)	会社名
H-ZSM-5(50)	55.8	436	PQ Corporation
H-ZSM-5(80)	82	453	PQ Corporation
γ -Al ₂ O ₃	-	200	PURAL

表 2 担持 Pt 触媒別金属担持量

触媒	担持量 (wt%)
Pt/ZSM-5(50)	7.9
Pt/ZSM-5(80)	6.4
Pt/Al ₂ O ₃	7.4

表 3 担持 Cu 触媒別金属担持量

触媒	担持量 (wt%)
Cu/ZSM-5(50)	12.2
Cu/ZSM-5(80)	11.7
Cu/Al ₂ O ₃	12.0

2.2.NO 接触還元実験

図 1 に示す固定床流通式反応装置を用いて NO 接触還元実験を行なった。触媒一層の場合 SV=15000 h⁻¹、触媒二層の場合 SV=7500 h⁻¹ で混合ガス 200 [cc-NTP/min] を表 4 で示す条件で流した。ガス組

成は NO=250ppm、NH₃=250ppm、O₂=10%、SO₂=50ppm とし N₂ バランスとした。触媒量は、触媒一層の場合 0.25 g、触媒二層の場合 0.25 g ずつ反応器内に充填した。実験温度範囲は 150°C から 550°C であった。NO 転化率は、入口と出口の NO 濃度を NO_x メータにより測定し、次の式より算出した。

$$\text{転化率} = \frac{\text{NO入口濃度} - \text{NO出口濃度}}{\text{NO入口濃度}} \times 100$$

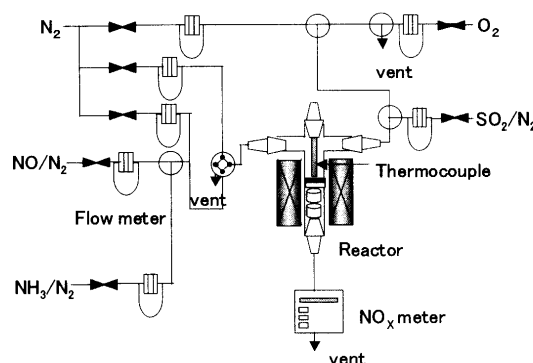


図 1 固定床流通式反応装置図

表 4 反応ガス流量

	N ₂	NO/ N ₂ (5090 ppm)	NH ₃ / N ₂ (5030 ppm)	O ₂	SO ₂ / N ₂ (199.8 ppm)
SO ₂ (無)	170	10	10	10	0
SO ₂ (有)	120	10	10	10	50

[cc-NTP/min]

3.結果と考察

3.1.担持 Pt 触媒による NO 除去実験

図 2 及び 3 は担持 Pt 触媒による NO 除去実験結果である。図 3 は、SO₂ を混入したものである。これらから次のことがわかった。

- 1) 主に 200 から 250°C 付近で転化率のピークを示す。
- 2) 低温域で V₂O₅/WO₃/TiO₂ より優れている。
- 3) SO₂ を混入すると、低温域、特に 150°C 付近での

転化率の低下が見られた。

- 4) 低温から高温への昇温時、高温から低温への降温時、どちらからでもほぼ同じ転化率を示した。

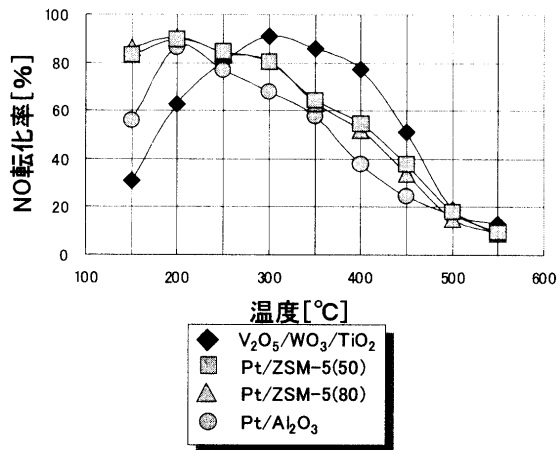


図 2 担持 Pt 触媒による NO 除去実験結果

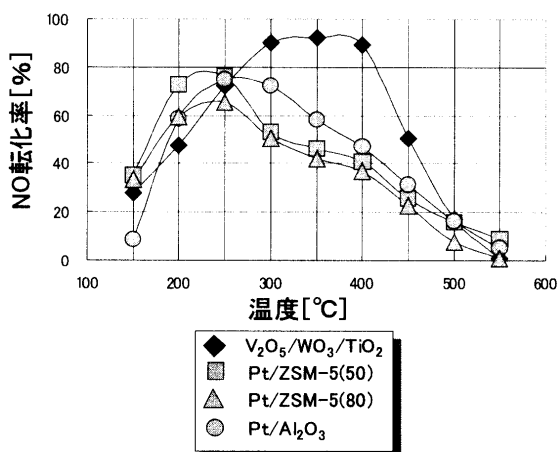


図 3 担持 Pt 触媒による NO 除去実験結果
(SO₂50ppm)

3.2.担持 Cu 触媒による NO 除去実験

図 4 及び 5 は、担持 Cu 触媒による NO 除去実験結果である。図 5 は、SO₂ を混入したものである。これらから次のことがわかった。

- 1) H-ZSM-5 (50)、H-ZSM-5 (80) を担体として用いたとき、350°C 付近でピークを示し、高温における働きは V₂O₅/WO₃/TiO₂ より優れていることが示された。
- 2) γ-Al₂O₃ を担体として用いたとき、250°C 付近でピークを示し、低温で V₂O₅/WO₃/TiO₂ より優れていることが示された。
- 3) SO₂ を混入すると、全温度範囲で転化率が減少

する影響が見られた。

- 4) 低温から高温への昇温時、高温から低温降温時、どちらからでもほぼ同じ転化率を示した。

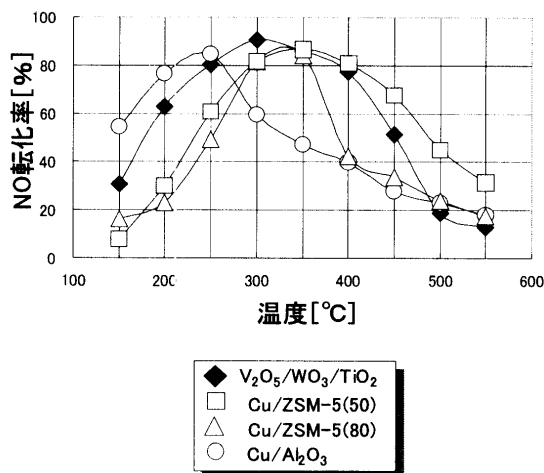


図 4 担持 Cu 触媒による NO 除去実験結果

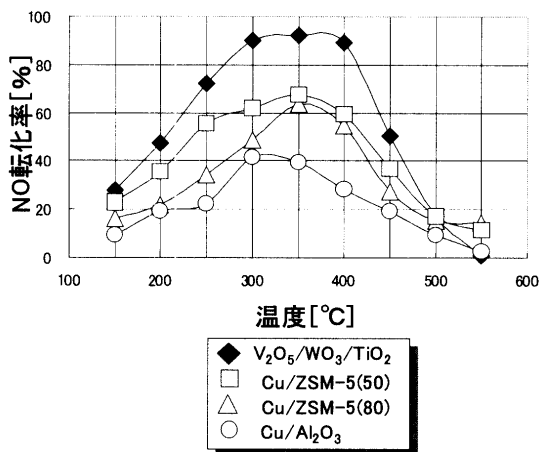


図 5 担持 Cu 触媒による NO 除去実験結果
(SO₂50ppm)

3.3.触媒二層充填実験

担持 Pt 触媒及び担持 Cu 触媒のうち一番良い転化率を示した触媒を組み合わせ、除去実験を行なった。担持 Pt/ZSM-5(80)、担持 Cu 触媒からは Cu/ZSM-5(50) を選択した。結果を図 6 及び 7 に示す。図 7 は、SO₂ を混入したものである。これらからつぎのことがわかった。

- 1) それぞれの触媒の特徴がでている波形型の転化率の変化がみられた。
- 2) 低温域と高温域での改善された様子が見られたが、中温域では単独の時と比べて変化が見られなかった。

3) SO₂ を混入すると組み合わせによる利点が無くなり、担持 Pt 触媒単独のときとほぼ同じ様子を示した。

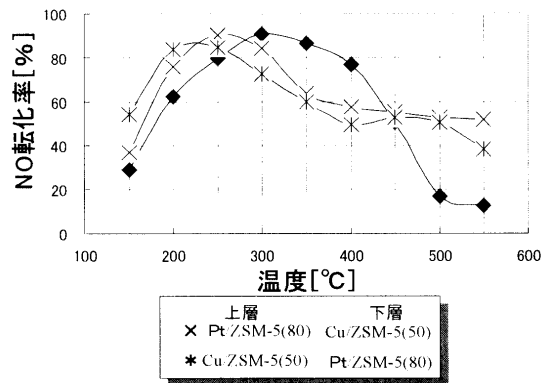


図 6 触媒二層充填による NO 除去実験結果

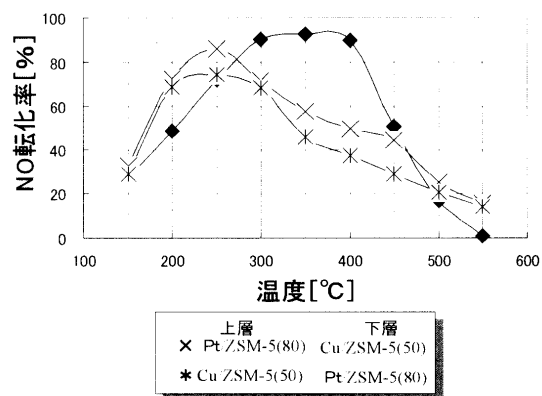


図 7 触媒二層充填による NO 除去実験結果 (SO₂50ppm)

4. 結言

- 1) 担持 Pt 触媒は、低温域活性を示すが、高温域ではバナジウム系触媒ほどの活性を示さなかった。
- 2) 担持 Cu 触媒は、高温域活性を示すが、低温域ではバナジウム系触媒ほどの活性を示さなかった。
- 3) 担持 Pt 触媒、担持 Cu 触媒 SO₂ を混入すると、それぞれの活性域での影響が大きく転化率が低下した。
- 4) 両触媒とも高温から低温への昇温時、低温から高温への降温時、どちらからでも、ほぼ同じ転化率を示した。
- 5) 二層充填にすると Pt、Cu それぞれの特徴が足し合わされた転化率パターンを示した。
- 6) SO₂ を混入すると二層充填の利点が無くなり、担持 Pt 触媒とほぼ同じ転化率の変化を示した。

7) 二層触媒でも低温から高温への昇温時、高温から低温降温時、どちらもほぼ同じ転化率を示した。

引用文献

- 1) 植草泰治, 植田隆広, 原真治, 尿素還元型 NO_x 触媒の性能について, 社団法人自動車技術会学術講演会前刷集, No.68, 9 (2001).
- 2) 尾山宏次, 自動車用排ガス触媒に及ぼす軽油硫黄分の影響と技術的課題, 日本エネルギー学会誌, 78(6), 382 (1999).
- 3) 平田敏之, ディーゼルエンジン排気脱硝技術の動向, 触媒, 43(4), 282 (2001).
- 4) 小渕存, 櫛山暁, 資源と環境, 16(1), 17 (1997).
- 5) 中村知雄, 東京工業大学大学院理工学研究科平成 10 年度修士論文 (1999).