

NO₂還元ハニカム触媒の開発

Development of NO₂ Denitration Honeycomb Catalysts

宮崎 繁文	株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング	新規事業部 部長
富田 宣子	株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング	新規事業部触媒グループ
福島 高夫	株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング	新規事業部触媒グループ
岡本 久夫	株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング	新規事業部 次長
高橋 克巳	技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部	主幹 工学博士

株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリングではオゾン分解触媒、メタン分解触媒、脱臭触媒や酸化反応を利用した触媒の開発・製造を行っている。近年では窒素酸化物の排出に対して規制が強化され、特にディーゼル車の排ガス処理用触媒が注目されている。窒素酸化物の主要な処理法に、アンモニア (NH₃) を還元剤として窒素酸化物 (NO, NO₂) を窒素 (N₂) に分解する選択触媒還元法 (SCR: Selective Catalytic Reduction) があり、ディーゼル車の排ガスのように NO₂ が主成分の場合は、反応速度が遅い還元反応になる。今回、NO₂ 主成分でも活性の高い Fe/ゼオライトを塗布したハニカム触媒を開発した。このハニカム触媒の高い活性や特徴を、従来の固定系の排ガス処理用の酸化チタン系ハニカム触媒と比較して紹介する。

IHI Aerospace Engineering (ISE) has been manufacturing catalysts used for ozone gas decomposition, methane oxidation and deodorizing. Recently, exhaust gas regulations for NO_x were tightened, so there is market demand for catalysts for denitration (DeNO_x). The main method for denitration is NH₃ SCR (Selective Catalytic Reduction). In the case of diesel vehicles, the NO₂ reduction reaction is slow because NO₂ is the main component of the exhaust gas. The highly reactive Fe-zeolite honeycomb catalyst for slow reactions developed by ISE and its precise characteristics will be introduced.

1. 緒言

近年の環境保全に対する関心の高まりに伴い、脱臭・消臭関連や車の排ガス処理関連で、高いレベルの規制が実施されるようになってきている。たとえば、脱臭・消臭分野では、悪臭防止法 (2011年改正)、食品リサイクル法 (2007年改正)、家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律 (2004年本格施行) などの法規制が次々と成立している。このため、脱臭・処理に対するニーズが高まってきている。

脱臭・消臭処理の方法には、①触媒を用いて燃焼酸化によって除去する方式②オゾンガスによって臭い成分を酸化除去する方法③活性炭素やゼオライトに臭い成分を物理吸着して除去する方法④酸・アルカリなどの化学薬品の分解作用によって臭気を除去する方法⑤微生物によって臭気を分解除去する生物脱臭法、などがある。IHIグループではオゾン空気清浄装置⁽¹⁾を始め、種々の脱臭・消臭装置やシステムを提供しており、その一翼を担う

株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング (ISE) は、①の触媒燃焼酸化方式によって環境空気の脱臭・浄化を行うハニカム触媒⁽²⁾を供給している。

一方、排ガス処理関連では、ディーゼル車の窒素酸化物に対して短期規制 (1993年)、長期規制 (1997年)、新短期規制 (2002年)、新長期規制 (2005年) と規制が強化され、さらに2014年まで毎年のように新規の規制が施行される予定^{(3)~(5)}で、対応が迫られている。

窒素酸化物の処理法では、アンモニア (NH₃) を還元剤として窒素酸化物 (NO, NO₂) を窒素 (N₂) に分解する選択触媒還元法 (SCR: Selective Catalytic Reduction) が主に用いられている。ボイラなどの固定発生源では、処理量の90%をアンモニアによるSCRが占めている⁽⁶⁾。この固定源のアンモニアSCRでは、IHIグループが**第1図**に示すボイラ用脱硝装置を、1979年 (昭和54年) に世界で最初に実用化した^{(7)。(8)}実績をもつ。その後、このプロセスは世界に広まった代表的な日本の技術の一つになった。



第 1 図 世界最初の大型油焼きボイラ用脱硝装置
(中国電力株式会社下松発電所三号ボイラ用,
1979年(昭和54年), 190万Nm³/h)

Fig. 1 The first denitration unit for large scale oil combustion boilers in the world, manufactured by IHI in 1979

移動体のディーゼル車の場合、第 2 図に示す尿素水を分解して生成するアンモニアを用いる SCR 装置⁽⁹⁾が 2004 年ごろから搭載されている。ディーゼル車のアンモニア SCR の脱硝装置の開発が、固定源の場合に比べて時間を要したのは、ガソリン車用の脱硝プロセス開発が優先されたこともあるが、次の 2 点の理由が考えられる。まず、ガス組成について、NO が主成分の固定源と違いディーゼル車の排ガスは還元しにくい NO₂ が主成分になりつつあること⁽¹⁰⁾、次に、使用温度範囲が固定源の 300 ~ 400℃ に比べて広いことなどがあり、新触媒開発が求められていた。なお 2005 年以降、燃料の低硫黄化 (10 ppm 以下) が実現したため⁽³⁾、硫黄に対する触媒の耐久性はあまり問われなくなっている。

今回、ディーゼル排ガス用 SCR 触媒として、ISE が高性能の Fe/ゼオライト系ハニカム触媒を開発したので報告する。



第 2 図 ディーゼル車搭載のアンモニア (尿素水分解) SCR 部 (中央部分) のカットモデル⁽⁹⁾

Fig. 2 Sample of a SCR denitration unit for diesel vehicles⁽⁹⁾

2. 実 験

2.1 触媒反応評価装置

触媒性能測定は第 3 図に示す常圧流通式触媒反応評価装置を用いた。触媒反応層の入口と出口で、NO₂ および NH₃ 濃度を検知管方式によって測定した。反応ガス供給系には水分添加システムも具備しており、水分の影響を調べることができる。

なお、実験条件は触媒層の温度範囲を 180 ~ 340℃ とした。ガス濃度条件は、空気ガス中で、NO₂ が 100 ppm、アンモニアが 100 ppm、水分 240 ppm、SV (Space Velocity : 空間速度) は 30 000 1/h を標準条件として、脱硝触媒反応に及ぼす影響を調べた。

2.2 ハニカム触媒の調製

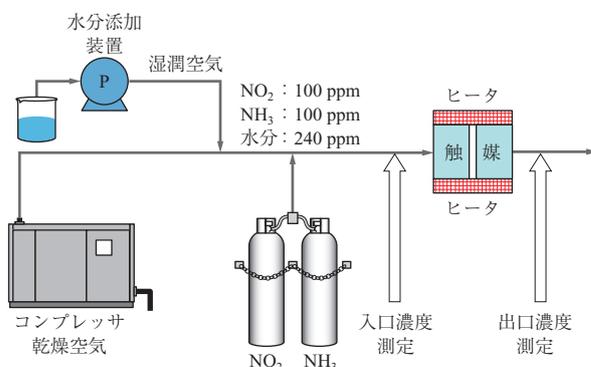
NH₃ を還元剤として NO₂, NO を N₂ に分解する SCR 反応には次の三つの反応があり、反応排ガスの組成に応じて、(1) 式、(2) 式そして (3) 式の反応が起こる。場合によっては副反応の (4) 式が併発する。



副反応



(1) 式は、NO が還元され N₂ に分解される反応で、Standard SCR 反応と呼ばれる。(2) 式は NO と NO₂ の濃度が近い場合で、Standard SCR に比べて反応速度が大きくなるので Fast SCR 反応と呼ばれる。さらに、NO₂ が NO より多い場合や NO₂ が 100% の場合には、(3) 式のように分解されるが、反応速度がかなり遅くなるので (Standard SCR の 1/4 程度)、Slow SCR 反応^{(11), (12)}



(注) P : ポンプ

第 3 図 触媒反応評価装置

Fig. 3 Experimental apparatus for evaluating catalytic activity

と呼ばれる。

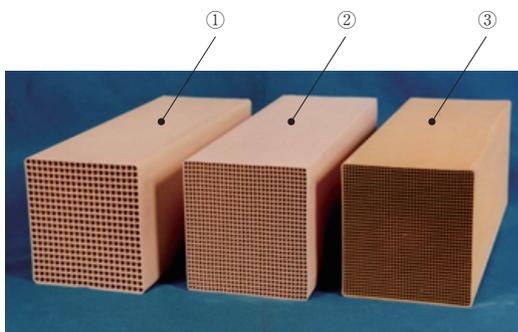
固定発生源の SCR 触媒は (1) 式の Standard SCR 反応が主反応で、使われる触媒は、酸化チタン (TiO_2) を主成分とし、活性成分の五酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化タングステン (WO_3) などが添加されている。

ディーゼル排ガスの場合は、 NO_2 の割合が大きく⁽¹⁰⁾ (3) 式の Slow SCR になる。このため、五酸化バナジウムより反応速度が大きく、かつ低温での活性を得るため、より活性の高い鉄 (Fe) や銅 (Cu) を選択した。また、排ガス中の SO_2 濃度が高い場合にも対応するため、 SO_2 が酸化しにくいゼオライトを担体を選び、Fe/ゼオライト、Cu/ゼオライトのハニカム触媒を調整した。

固定発生源用の酸化チタン系の触媒もハニカム形状であるが、長期 (昼夜連続運転で数年) の耐久性が求められるため、触媒成分でハニカムを形成している。第 4 図に当社が用いている酸化チタン系ハニカム触媒を示す。この形状・目ピッチ間隔が世界の酸化チタン系脱硝触媒の基準になった⁽¹³⁾。

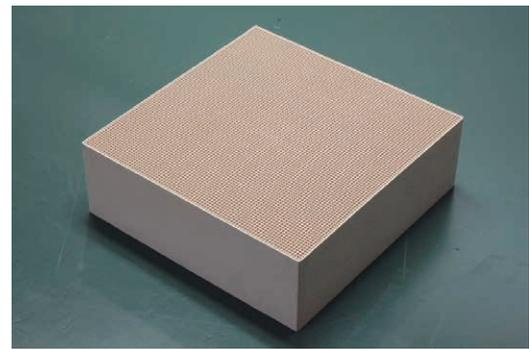
Fe/ゼオライト、Cu/ゼオライト触媒では、耐久時間が固定発生源用より短いので、コージェライトハニカムに Fe/ゼオライトまたは Cu/ゼオライトを塗布する方法を採用した。Fe/ゼオライトをコージェライトハニカム (200 cpi : 目ピッチ 1.8 mm) に塗布したハニカム触媒を第 5 図に示す。車載なので、目ピッチを酸化チタン系よりも細かくして、単位体積当たりの触媒表面積を高くすることによってコンパクト化を図った。

ハニカムに塗布する触媒粉は、Si/Al (けい素/アルミニウム) 比の異なる 2 種類のゼオライトを用いて、Fe イオンや Cu イオンでイオン交換したものを別途用意して



(注) ① : 石炭焼きボイラ用 (目ピッチ 7.5 mm)
 ② : 油焼きボイラ用 (目ピッチ 5.0 mm)
 ③ : ガス焼きボイラ用 (目ピッチ 3.75 mm)
 対象 : 脱硝触媒

第 4 図 酸化チタン系ハニカム触媒^{(8), (13)}
 Fig. 4 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ honeycomb catalyst for SCR denitration^{(8), (13)}



(注) 目ピッチ : 200 cpi

第 5 図 Fe/ゼオライト塗布ハニカム
 Fig. 5 Fe-zeolite on cordierite honeycomb

用いた。ここでは、Si/Al 比が大きいものをゼオライト a、Si/Al 比の小さいものをゼオライト b と呼ぶ。

ハニカム触媒の調製手順を、第 6 図に示す。まず NO_2 活性試験から最適活性の触媒粉を選定した。次に触媒粉を塗布するハニカムの選定、そして塗布するために用いるバインダ種を選定し、最後に触媒担持量の検討を経るという手順で行った。

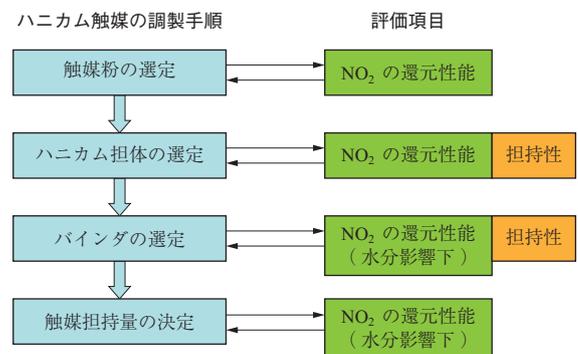
3. 結果および考察

3.1 触媒粉の選定

Fe 系は 2 種類のゼオライトに担持したもの、Cu 系は 1 種類のゼオライトに担持したものの合計 3 種類の触媒粉と、比較のための無担持のゼオライトを市販のコージェライトハニカム (200 cpi, $\phi 20 \times 50$ mm) に塗布し活性実験に供した。

本報告では、それぞれを次のように表記する。

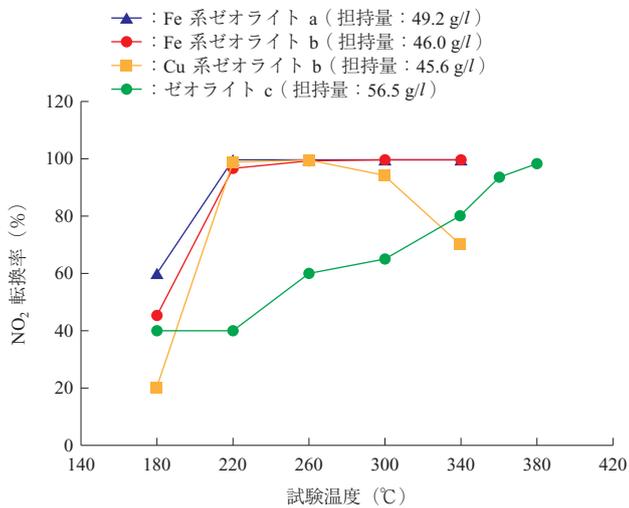
- ・ Fe 系ゼオライト a : ゼオライト a に Fe 錯体をイオン交換
- ・ Fe 系ゼオライト b : ゼオライト b に Fe 錯体をイオン交換



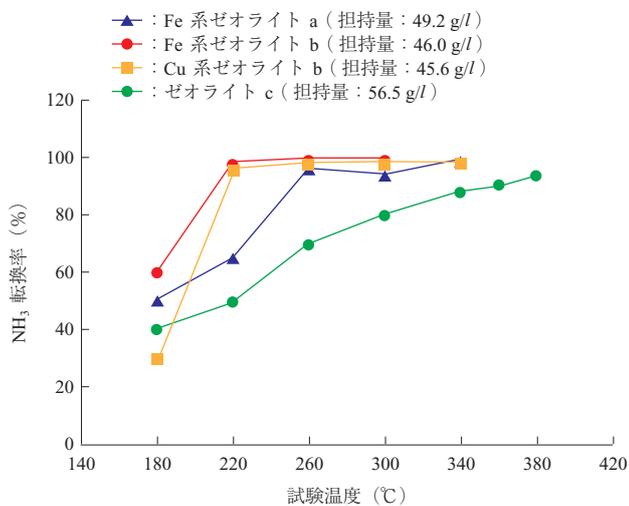
第 6 図 ハニカム触媒の調製手順
 Fig. 6 Preparation procedure for honeycomb catalysts

- ・ Cu 系ゼオライト b :ゼオライト b に Cu 錯体をイオン交換
- ・ ゼオライト c :ゼオライト a の無担持

標準条件の乾燥の場合で活性実験を行った。NO₂ 転換率（触媒分の選定）を第 7 図、NH₃ 転換率（触媒分の選定）を第 8 図に示す。無担持のゼオライト c に比べ、Fe 系ゼオライト a, b および Cu 系ゼオライト b は、高い活性を示し、どの触媒粉も 220℃ではほぼ 100%の NO₂ 転換率を示した。ただし Cu 系ゼオライト b は 300℃以上の高温領域で NO₂ 転換率の急激な低下が見られた。Fe 系ゼオライト b は 180～260℃の範囲で（NH₃ 転換率/NO₂ 転換率）の値が 1 に近く、アンモニアと効率的に反応していることを示唆している。この結果から触媒粉は Fe 系ゼオライト b を選定した。



第 7 図 NO₂ 転換率（触媒粉の選定）
Fig. 7 NO₂ conversions on zeolite catalyst



第 8 図 NH₃ 転換率（触媒粉の選定）
Fig. 8 NH₃ conversions on zeolite catalyst

なお、Slow SCR 反応の (3) 式に従えば、量論的には、NH₃ 転換率/NO₂ 転換率 = 1.33 で、実験結果の値 1 とはいかに離れている。これは、アンモニアを使わない反応が、その差分だけ起きているためと思われる。詳細は、以降で述べる 3.6 節で検討した。

3.2 ハニカムの選定

触媒粉によっては、ハニカムの担持性が異なる。そこで、少ない含浸回数で効率良く塗布可能なハニカムを選定した。第 1 表に塗布性の差異を示す。触媒粉を水に溶かしたスラリーの塗布回数から触媒粉（Fe 系ゼオライト b）とハニカムとの相性を調べた。C 社のコージュライトハニカムが、15%濃度スラリー、20%濃度スラリーにおいて、最も少ない回数で所定量の塗布が可能であった。そこで、C 社のハニカムを選択した。なお、NO₂ 転換率において、3 社のハニカム間での相違は認められなかった。

3.3 NO₂ 分解反応に対する水分の影響

ディーゼル排ガス中には水分が含まれるため、乾燥空気の場合と水分 240 ppm を添加した場合の Fe 系ゼオライト b での比較を行った。結果を第 9 図に示す。水分添加によって 300℃以下の広い温度範囲で NO₂ 転換率が低下した。

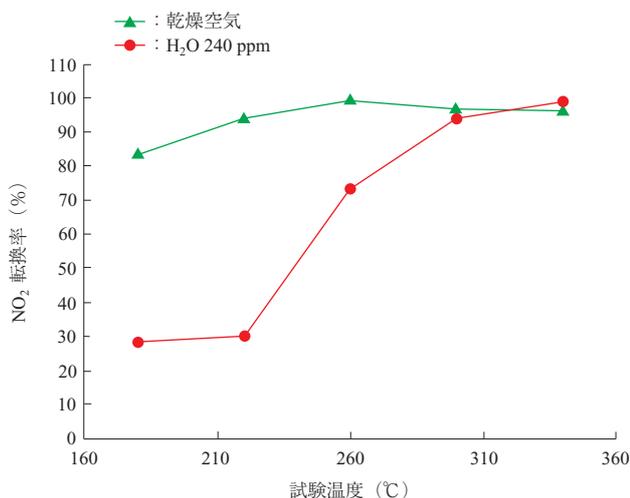
これは、触媒活性点への水と反応活性種の競争吸着が起るためと考えられ、水の吸着力の弱くなる 300℃まで反応を阻害・抑制しているものと思われる。NO₂ 分解反応において水分の考慮が必要であることが確認できた。

3.4 バインダの選定

コージュライトハニカムに触媒粉を塗布する場合、一般に塗布後の付着性を増すためバインダが用いられている。本研究でも第 2 表に示す 2 種類のバインダ（アルミナ系、シリカ系）について検討を行った。検討項目は触媒粉（Fe 系ゼオライト b）の担持量（担持性）、付着性（超音波の振とうによる剥落率から求める）および第 10 図に示す NO₂ 分解における活性、NO₂ 転換率などから総合的に評価した。なお、比較のためにバインダが無添加の場合も行った。

第 1 表 ハニカムの種類による触媒粉の塗布性 (200 cpi)
Table 1 Catalyst coating performance of various honeycomb supports (200 cpi)

スラリー濃度	項目	単位	A 社	B 社	C 社
15% 水溶液	塗布回数	回	10	4	4
	塗布量	g/l	46	49	47
20% 水溶液	塗布回数	回	5	2	1
	塗布量	g/l	-	43	51



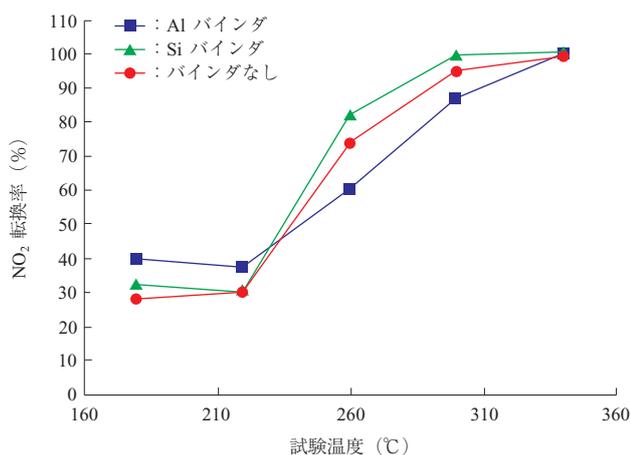
(注) ・SV : 30 000
 ・触媒粉 : Fe 系ゼオライト b
 ・ハニカム担体 : C 社
 ・担持量 : 51.4 g/l
 ・バインダ : 添加なし
 ・ハニカム触媒 : 1 段

第 9 図 NO₂ 分解反応への水分の影響
 Fig. 9 Effect of moisture on NO₂ SCR denitration

第 2 表 バインダの種類による触媒粉の担持性、超音波耐性

バインダ種類	なし	アルミナ系	シリカ系
担持量	○	△	○
超音波耐性	剥落率 (%)	5	1
	評価	×	○
性能試験評価	○	△	◎
総合評価	×	△	○

(注) ◎: 優良, ○: 良, △: 可, ×: 不可



(注) ・SV : 30 000
 ・触媒粉 : Fe 系ゼオライト b
 ・担体 : C 社
 ・担持量 : 51.4 g/l
 バインダ添加なし : 51.4 g/l
 Si バインダ 5% 添加 : 47.4 g/l
 Al バインダ 5% 添加 : 42.9 g/l
 ・水分付加 : H₂O 240 ppm
 ・ハニカム触媒 : 1 段

第 10 図 バインダの違いによる NO₂ 転換率への影響
 Fig. 10 Effect of binders on NO₂ conversion

第 2 表に示すように、シリカ系がどの評価項目も良く、総合評価が最も高くなった。そのため、バインダは Si 系バインダを選択した。

3.5 触媒担持量の検討

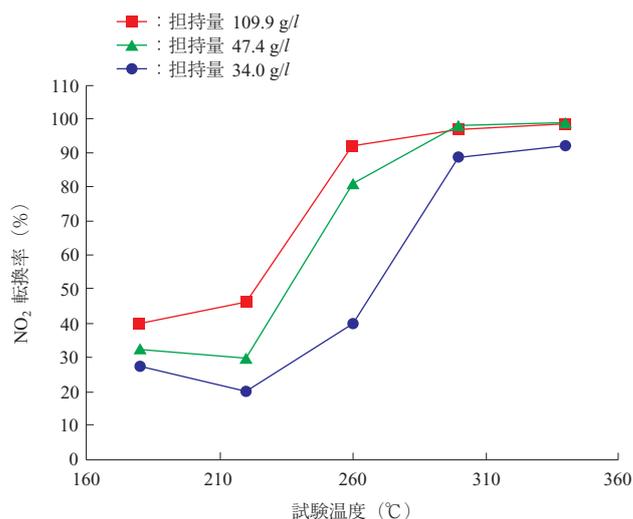
ハニカムへの触媒担持量を変えて NO₂ 分解反応への影響を調べた。触媒粉 (Fe 系ゼオライト b) の塗布量を 34.0, 47.4, 109.9 g/l としたものを試作し、その活性を比較した。結果を第 11 図に示す。

どの温度領域でも塗布量が増加するにつれて NO₂ 転換率の増加が認められる。たとえば塗布量が 34 g/l では 300°C 以上でも NO₂ 転換率が 90% 程度で頭打ちであるが、47, 110 g/l では、いずれもほぼ 100% になっており、塗布量による活性の違いがなくなっている。このことから、目標担持量を 50 g/l と設定した。

3.6 NH₃/NO₂ ガス組成比の触媒反応への影響

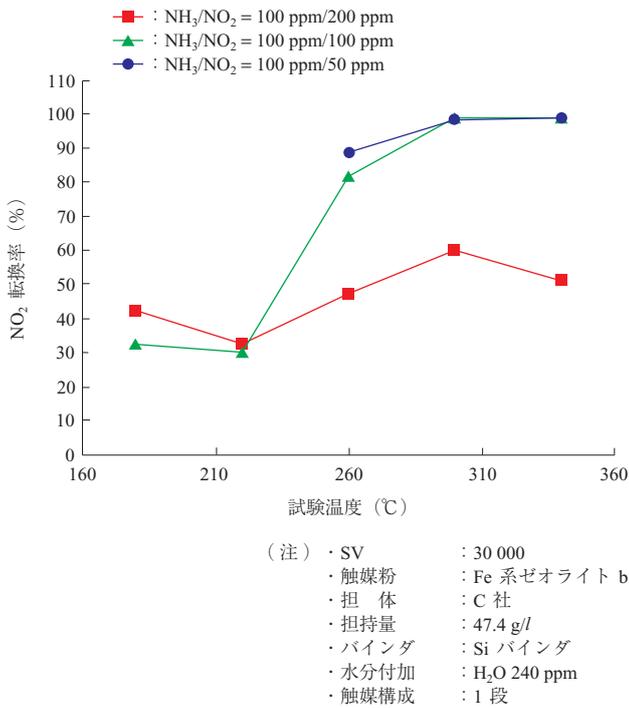
Fe 系ゼオライト b の触媒活性に及ぼす NH₃/NO₂ ガス組成比の影響を調べた。結果を第 12 図、第 13 図に示す。

反応器入口の NH₃ 濃度を 100 ppm と一定にし、NO₂ の濃度を NH₃/NO₂ = 100 ppm/50 ppm = 2, NH₃/NO₂ = 100 ppm/100 ppm = 1, NH₃/NO₂ = 100 ppm/200 ppm = 0.5 の 3 条件に変えて NO₂ 脱硝反応を行った。第 12 図、第 13 図から、NO₂ の反応量に対応する NH₃ の反応量の比 (NH₃/NO₂) が 1 以下で、反応温度と原料組成比によって

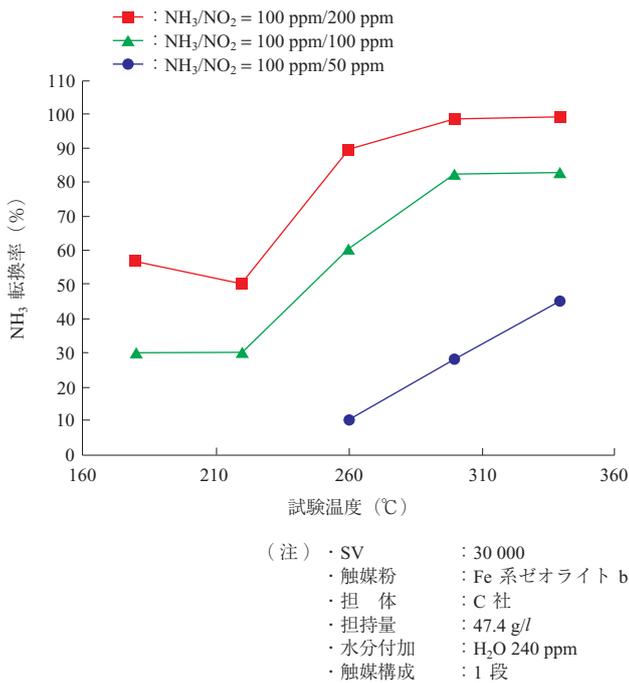


(注) ・SV : 30 000
 ・触媒粉 : Fe 系ゼオライト b
 ・担体 : C 社
 ・バインダ : Si バインダ
 ・水分付加 : H₂O 240 ppm
 ・ハニカム触媒 : 1 段

第 11 図 触媒担持量の触媒活性に及ぼす影響
 Fig. 11 Effect of catalyst loads on NO₂ conversion



第 12 図 NH₃/NO₂ 比の触媒活性に及ぼす影響
Fig. 12 Effect of NH₃/NO₂ ratio on NO₂ conversion



第 13 図 NH₃/NO₂ 比のアンモニア転換率に及ぼす影響
Fig. 13 Effect of NH₃/NO₂ ratio on NH₃ conversion

微妙にその値が変わった。(3) 式の NH₃/NO₂ 化学量論比は 1.33 であり、実験結果と異なるため、この理由について検討する。

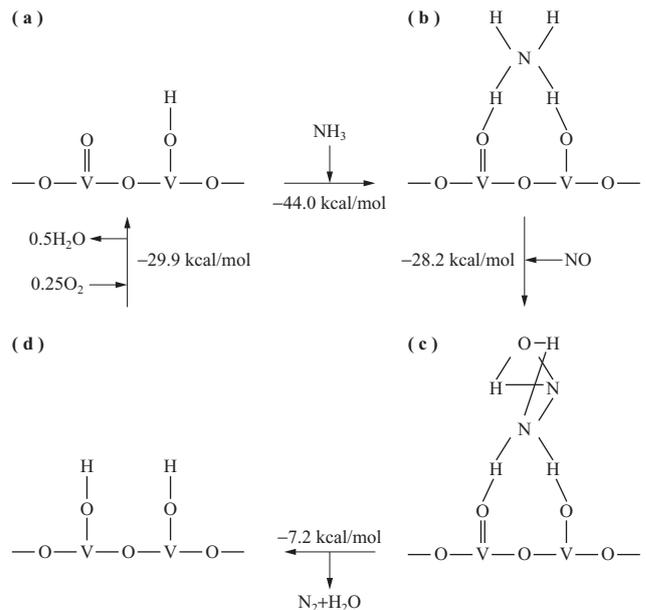
SCR 反応では、一般的にブレンシュテッド酸点にアンモニアが吸着して、その上に NO_x が吸着して還元されると考えられている。五酸化バナジウム/酸化チタン系での

Standard SCR 反応の具体的な反応機構^{(13), (14)} を第 14 図に示す。

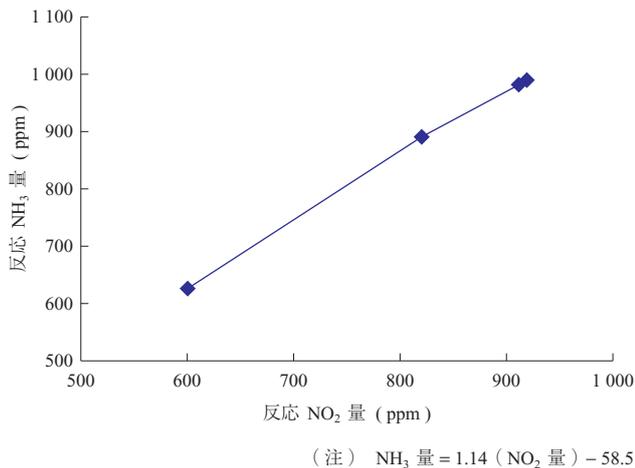
アンモニアの吸着 ((a) → (b)) が -44.0 kcal/mol で安定化エネルギーが大きいため吸着が起こりやすく、当社での研究でもリン酸などの酸の添加によって吸着、反応速度が加速されている⁽¹⁵⁾。一方、吸着した NO 分解 ((c) → (d)) は安定化エネルギーが -7.2 kcal/mol と小さく、起こりにくい素反応であることが分かる。さらに、第 14 図の反応機構では、NH₃ と NO が 1 対 1 で反応しており、通常の実験でも、ガス反応量は、反応式 (1) で示す量論比で進む結果が得られている。

このため、今回、第 12 図、第 13 図で (3) 式の量論比からずれるのは、ほかの反応が併発している可能性が考えられる。そこで、比較のため、Grossale ら⁽¹²⁾ の同じ Fe/ゼオライト触媒の報告データを用いて量論比とのずれについて検討した。反応系は、ガス組成が、NO₂ 1 000 ppm, NH₃ 1 000 ppm, 酸素 2%, 水分 1% で、250 ~ 325°C の反応温度範囲を選んだ。反応で消費した NO₂ 量 (ppm) と NH₃ 量 (ppm) の関係 (反応 NH₃/NO₂) を第 15 図に示す。

第 15 図に示すように傾きが 1.13 であり、この系でも (3) 式の量論比 1.33 からずれている。ただし、Grossale らの報告では、半分程度 N₂O が生成していることを報告している。NO₂ から N₂O を生成する反応は、次の (5) 式である。



第 14 図 Standard SCR 脱硝反応の反応機構
Fig. 14 Reaction mechanism for Standard SCR denitration on V₂O₅/TiO₂ catalysts



第 15 図 Grossale の Fe/ゼオライト系触媒の結果

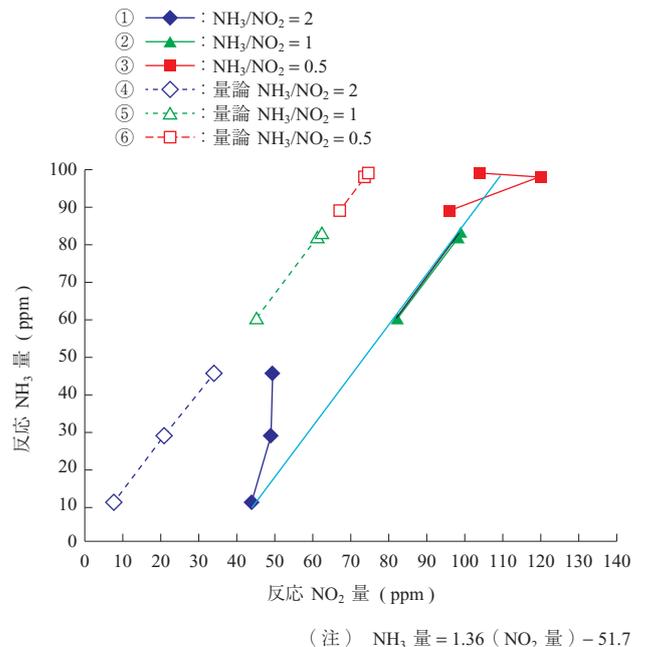
Fig. 15 Grossale's experimental results on NH₃ SCR using Fe-zeolite catalyst



(5) 式の NH₃/NO₂ 化学量論比は 1 である。(3) 式と (5) 式がほぼ半分ずつ起きているとすると、NH₃/NO₂ 化学量論比は (3) 式と (5) 式の平均値となり、第 15 図の傾きの値とほぼ一致する。Iwasaki⁽¹⁶⁾ も Fe/ゼオライト系の触媒で、ガス組成が、NO₂ 380 ppm, NH₃ 400 ppm, 8% O₂, 8% H₂O における、225 ~ 250℃ の反応温度範囲で、N₂O の選択率が 50% 程度と報告している。Devadasら⁽¹⁷⁾ も、N₂O が 6 ~ 7 割程度のデータを報告しており、一般的に Fe/ゼオライト系触媒での Slow SCR 反応の多くは、原料 NO₂ の半分は副反応生成物の N₂O になると思われる。

本研究の第 12 図、第 13 図における 260 ~ 350℃ の反応温度のデータについて第 15 図と同じように、反応 NO₂ 量 (ppm) と反応 NH₃ 量 (ppm) の関係を第 16 図に示す。第 16 図の符号①は反応器入口ガス濃度比 NH₃/NO₂ 比 = 2、符号②は NH₃/NO₂ 比 = 1、符号③は NH₃/NO₂ 比 = 0.5 の場合である。符号④~⑥は、NH₃ の反応量と (3) 式に従うとして求めた NO₂ の反応量との関係であるため、傾きは量論比の 1.33 を示す。図に示す符号①~③は実験結果を示す。

まず、入口ガス濃度比 NH₃/NO₂ = 1 の実験結果 (符号②) の場合は、量論 (符号⑤) にほとんど平行で、傾きが 1.36 である。これは、脱硝反応が、Grossale ら、Iwasaki の場合と異なり、(3) 式の Slow SCR 反応のみ起きていることを示している。副反応生成物の (5) 式がほとんど起きていないことは、この触媒の大きな特徴と思われる。



第 16 図 反応 NO₂ 量と反応 NH₃ 量との関係

Fig. 16 Relation of NH₃ consumption and NO₂ consumption

ただし、対応する量論 (符号⑤) から NO₂ 濃度で平行に 35 ppm 程度ずれており、NH₃ の反応を伴わない NO₂ が関与する反応が初期の段階で起こり、その後、(3) 式に従う脱硝反応が起こったものと推定される。NH₃ との反応を伴わないものとして、ゼオライト系触媒に見られる、NO₂ の吸蔵反応が考えられる。Grossale ら⁽¹²⁾ は Fe/ゼオライト系触媒表面に吸着して (6) 式のように NO₂ が亜硝酸イオン、硝酸イオンになる反応、さらに (7) 式が続き、吸着量の 1/3 が NO として脱離する反応を提案している。この (6) 式が起きたものと思われる。Iwasaki⁽¹⁶⁾ も Fe の活性点への NO₂ 吸着、吸着の一部が NO としての脱離する機構を提案しており、初期の NO₂ 吸着 (35 ppm 相当のシフト) を支持するものと思われる。



次に、NH₃/NO₂ = 2 の実験結果 (符号①) の場合は、NO₂ 反応量が 44 ppm (転換率 88%) の実験点は、NH₃/NO₂ = 1 の実験結果 (符号②) の延長線上にあるが、NO₂ の反応量が最大値の 50 ppm に近づくにつれて、その延長上から大きくずれている。これは、NH₃/NO₂ = 1 の場合に比べて、入口 NO₂ の量が半分であり、反応温度が高くなると、触媒層前部で NO₂ が脱硝反応でほとんどなくなり、触媒層後部で残った NH₃ の酸化反応が起きているためと思われる。事実、Grossale ら⁽¹²⁾ は Fe/ゼオライト

系触媒で吸着した NH₃ が O₂ と反応して N₂ と H₂O を生成する (8) 式が起きることを報告している。



このため、NH₃/NO₂ = 2 の場合も NO₂ の転換率が 88%程度までは (3) 式の反応に従う Slow SCR 反応のみが起きていると思われる。

さらに、NH₃/NO₂ = 0.5 の実験結果 (第 16 図の符号 ③) の場合は、少しデータが分散しているが、その平均的な値は NH₃/NO₂ = 1 の実験結果の延長線上に位置すると思われる。そのためガス組成比のずれによる影響はあるものの、ほぼ (3) 式の Slow SCR 反応式に従い、NH₃/NO₂ = 0.5 の場合も (5) 式のような副生成物 N₂O を生成していないものと思われる。

Fe/ゼオライト系触媒は、活性発現が難しく、最近種々の調整法 (たとえば、CVD、液相イオン交換法、固相イオン交換法、含浸法) が試みられ、活性も調整法によって異なっていることが報告されている⁽¹⁸⁾。そのため、第 14 図のチタン系触媒と異なり、具体的な活性点構造や反応機構の解明がまだまだ不十分である⁽⁹⁾。本研究の Fe 系ゼオライト b の N₂O が生じず、選択的に N₂ に脱硝するのも、調整法 (Fe 錯体をイオン交換) や活性点の特徴と思われる。

なお本研究の Fe 系ゼオライト b は、SV 値・入口ガス濃度が微妙に異なるが、Grossale ら⁽¹²⁾、Iwasaki⁽¹⁶⁾ の触媒と同等かそれ以上の活性 (転換率) を示している。そのため、高活性で、NO₂ を選択的に N₂ に還元する高性能な触媒といえる。

4. 結 言

Fe 系ゼオライト b を塗布したハニカム触媒が、NO₂ のアンモニア SCR 反応において高い活性を示し、乾燥空気中では 220℃ 以上で、湿潤空気中でも 300℃ 以上で NO₂ 転換率がほぼ 100% 近くになることを見いだした。さらに、ほかの Fe/ゼオライト系触媒で起こる副生成物の N₂O がほとんど生成しない、高選択性の特徴を指摘した。そのため、ディーゼルエンジン排ガス処理用触媒としての高い可能性を確認できたと思われる。

今後、ディーゼル車搭載のためにバインダや触媒粉のハニカム塗布量の最適化をさらに進め、実用触媒として世の中へ提供していく所存である。

参 考 文 献

- (1) 株式会社 IHI シバウラ : (オンライン) 入手先 < <http://www.ih-shibaura.com/ozone/> > (参照 2013-11-11)
- (2) 株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング : (オンライン) 入手先 < <http://www.ih-ise.co.jp/product.html> > (参照 2013-11-11)
- (3) 草鹿 仁 : クリーン・ディーゼルエンジン技術と将来 JAMAGAJINE 一般社団法人日本自動車工業会 2012 年 3 月号 (オンライン) 入手先 < <http://www.jama.or.jp/lib/jamagazine/201203/03.html> > (参照 2013-11-11)
- (4) 国土交通省 : 新車に対する排出ガス規制について (オンライン) 入手先 < http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_tk10_000002.html > (参照 2013-11-11)
- (5) 自動車排ガス規制 (ウィキペディア) : (オンライン) 入手先 < <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%87%AA%E5%8B%95%E8%BB%8A%E6%8E%92%E5%87%BA%E3%82%AC%E3%82%B9%E8%A6%8F%E5%88%B6> > (参照 2013-11-11)
- (6) 環境省 : 排煙脱硝装置の設置 (オンライン) 入手先 < http://www.env.go.jp/policy/assess/4-2preservation/02_keyword/hozen03_f01.html > (参照 2013-11-11)
- (7) 妹尾順正, 飯山敬之, 鈴木哲夫 : IHI 排煙脱硝装置の最近の運用状況 石川島播磨技報 第 31 巻 第 5 号 1991 年 9 月 pp. 333 - 338
- (8) 小澤政弘, 妹尾順正, 幸村明憲, 植田容成 : 排煙脱硝装置の最新技術 石川島播磨技報 第 39 巻 第 6 号 1999 年 11 月 pp. 356 - 362
- (9) 一般社団法人触媒学会工業触媒研究会 : ディーゼル自動車用 NO_x 選択還元触媒 Industrial Catalyst News 第 31 号 2009 年 2 月
- (10) 公益財団法人東京都環境公社 : 最新大型ディーゼル車の排出ガス特性 (オンライン) 入手先 < http://www.tokyokankyo.jp/kankyoken_contents/research-meeting/h20-01/2003-gidosh.pdf > (参照 2013-11-11)
- (11) M. Koebel, G. Madia and M. Elsener : Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures Catalysis Today Vol. 73 (2002. 4) pp. 239 - 247

- (12) A. Grossale, I. Nova and E. Tronconi : Study of a Fe-zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment Catalysis Today Vol. 136 (2008. 7) pp. 18 - 27
- (13) 岩本正和監修, 加藤 明, 高橋克巳ほか共著 : 環境触媒ハンドブック 株式会社エヌ・ティー・エス 2001 年 11 月
- (14) X. Yin, H. Han and A. Miyamoto : Active Site and Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over V₂O₅ : A Periodic First-Principles Study Physical Chemistry Chemical Physics Vol. 2 (2000) pp. 4 243 - 4 248
- (15) H. Kamata, K. Takahashi and O. Ingermar : Kinetics of the selective Reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅ (WO₃)/TiO₂ Commercial SCR Catalyst Journal of Catalysis Vol. 185 (1999) pp. 106 - 113
- (16) M. Iwasaki : Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia : Fe/zeolite Catalyst Development and Reaction Analysis R&D Review of Toyota CRDL Vol. 42 No. 1 (2011. 3) pp. 21 - 32
- (17) M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, et.al : Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5 Applied Catalysis B:Environmental Vol. 67 (2006. 10) pp. 187 - 196
- (18) 岩崎正興 : NH₃ による NO_x 選択還元用 Fe/ゼオライト触媒 ゼオライト Vol. 29 No. 2 2012 年 pp. 43 - 53