

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18510067
 研究課題名 (和文) ジメチルエーテル燃料大型ディーゼルエンジン用
 新規排ガス浄化触媒の開発
 研究課題名 (英文) Development of new exhaust gas purification catalyst for dimethyl
 ether fuel large-scale diesel engine
 研究代表者
 岡崎 文保 (OKAZAKI NORIYASU)
 北見工業大学・工学部・准教授
 研究者番号：10213927

研究成果の概要：ジメチルエーテルを還元剤に用いた NO 選択接触還元反応において、金属酸化物の中ではアルミナが最も高い活性を示した。さらに、シリカを修飾したり、コバルトを添加すると活性は向上した。各素反応を検討した結果、NO 酸化および DME 加水分解を促進させると SCR 活性が向上することがわかった。また、酸化セリウムをシリカ上に高分散させアルミナと物理混合すると SCR 活性が再現性良く向上することがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	630,000	4,230,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術，環境材料

キーワード：環境技術，公害防止，コジェネレーション，触媒・化学プロセス

1. 研究開始当初の背景

ジメチルエーテル (DME) はセタン価が高いのでディーゼルエンジン燃料に適しており、そのうえ燃焼時に黒煙を発生しない特長があるので分散型発電，低公害自動車等への利用が期待されている。しかし，DME を空気燃焼するとサーマルNO_xが発生するため，今後の厳しい規制に適合する NO_x 低減技術開発が焦点の急となっている。

火力発電所などの大型 NO_x 固定発生源では NH₃ による NO_x の選択接触還元 (NH₃-SCR) 方式が定着しており，DME を燃料とするディーゼルエンジン排出 NO_x 浄

化に NH₃-SCR を適用することは技術的に容易である。しかし NH₃ は高価であり，その有毒性を考慮した特別な貯蔵施設 (+製造装置) が必要なのでほとんど検討されていない。炭化水素系燃料 (HC) やメタノールを還元剤とする NO_x 選択接触還元方式 (HC-SCR, CH₃OH-SCR) においても別途，それらを用意する必要があるので研究開発が進展しない。これに対し，DME ディーゼルエンジンの燃料すなわち DME の数%を NO_x の還元剤とする DME-SCR は前記のような問題点をもたず有利である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上記 DME-SCR 技術の有望性に着目し、始めに DME-SCR の基礎技術を検討し、その結果を元に大型ディーゼルエンジン用新規脱硝触媒を開発する設計指針を得る事である。

3. 研究の方法

3.1 触媒

Al_2O_3 は住友化学製の AKP-G015 を、 CeO_2 は JRC-CEO-2 を、 SiO_2 は JRC-SIO-8 を使用した。その他の酸化物は市販品を用いた。各種酸化物はそれぞれ整粒した後、 500°C ないし 800°C 、4 h 空气中で焼成した。金属担持触媒は各種金属硝酸塩水溶液を用いてそれぞれの担体に含浸法により担持した。その後、 500°C 、4 h 空气中で仮焼、整粒した後、 800°C 、4 h 空气中で焼成した。物理混合法による $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ は CeO_2 と Al_2O_3 をそれぞれ所定量秤量し、試料瓶 (容量 4 ml) 中で振り混ぜて調製した。 $\text{Ce/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ は Ce 担持率が 1 ~ 10 wt% 相当になるよう Ce/SiO_2 と Al_2O_3 をそれぞれ所定量秤量し、 $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ と同様に調製した。

3.2 反応

触媒反応は常圧固定床流通型反応装置を用い、触媒重量 = 0.4 g、 $W/F = 0.18 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ の条件で行った。反応ガス組成は $\text{NO} = 1000 \text{ ppm}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4 = 500 \text{ ppm}$ or $\text{DME} = 500 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 = 2\%$ or 10% 、He バランスとし、総ガス流量 = $130 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用した。

4. 研究成果

4.1 DME-SCR 用模擬ガスにおける無触媒反応

DME は含酸素化合物なので無触媒燃焼 (熱分解) を起こしやすいと予想される。

$\text{NO}(500\text{ppm}) + \text{O}_2$

$(13\%) + \text{DME}(2000\text{ppm}) + \text{H}_2\text{O}(10\%)$ の模擬ガスを用い実験した結果、DME は 350°C で 75% が他の物質に転化していることがわかった。これは炭化水素 (HC) のそれよりも 300°C も低温であった。

4.2 アルミナ触媒の DME-SCR 活性と主要な反応経路

種々の金属酸化物触媒の DME-SCR 活性を調べたところ、アルミナが最も高い活性を示すことがわかった (図 1)。HC-SCR ではアルミナの N_2 生成活性がその調製方法によって著しく異なり、金属を添加したのちにもその特徴が反映される。そこで種々のアルミナ触媒の DME-SCR 活性を比較した結果、アルミナの種類により活性が異なることがわかった (図 2)。アルミナの組成分析の結果、不純物の少ないアルミナが高い活性を示すこと、Na, S が含まれると活性が著しく低下

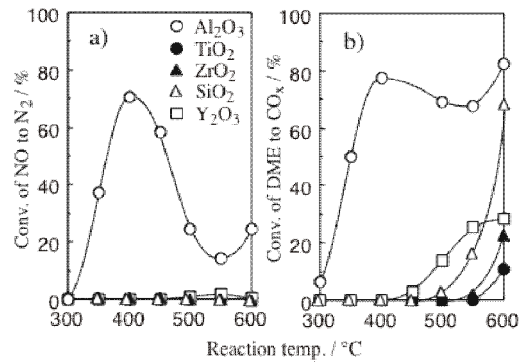


図 1 種々の金属酸化物触媒の DME-SCR 活性

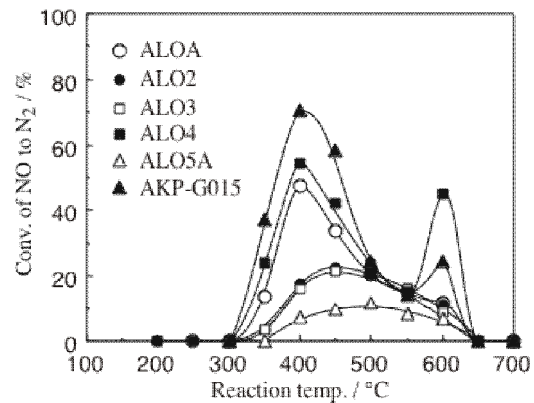


図 2 各種アルミナ触媒の DME-SCR 活性

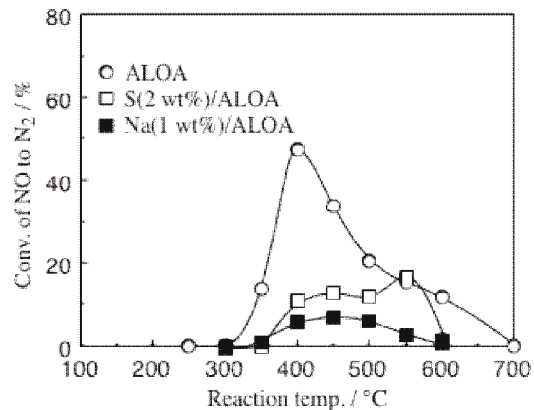


図 3 不純物アルミナ触媒の DME-SCR 活性

すること、を見出した (図 3)。

一般にアルミナ上の $\text{C}_2\text{H}_4\text{-SCR-NO}$ は、 $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \cdots (1)$ 、 $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_x + \text{H}_2\text{O} \cdots (2)$ のように反応が進行すると考えられている。その為、HC-SCR では NO よりも NO_2 の方が N_2 に還元されやすかった。そこで DME-SCR についても同様の検討を行った結果、HC-SCR より顕著ではないが同様の傾向を示し、 NO の NO_2 への酸化反応が DME-SCR にとって必要な要素反応とな

っていることがわかった。

一方、還元剤である DME は水共存下でメタノールに加水分解され、反応に寄与していることが、FT-IR を使用した触媒表面吸着種の検討結果よりわかった。

4.3 温度ウインドウの低温側へのシフト、拡大の検討

アルミナは、種々の金属酸化物触媒の中でも最も高い DME-SCR 活性を示す。しかし NO 酸化活性はあまり高くないため、種々の金属酸化物と組み合わせて温度ウインドウの低温側へのシフトを図った。

始めにアルミナの表面性質を変え、より DME を加水分解しメタノールを生成させるべく、アルコキシシランを用いてアルミナ表面に SiO_x を堆積させた触媒を調製し活性を評価した。その結果、アルミナを修飾した触媒は、400°C 以上でアルミナより活性が高くなり、温度ウインドウを拡大する事が出来た (図 4)。NH₃-TPD の結果、アルミナの表面酸性が増加していることが明らかとなった。その為、有効な還元剤であるメタノール生成が進行したためと考えられる。

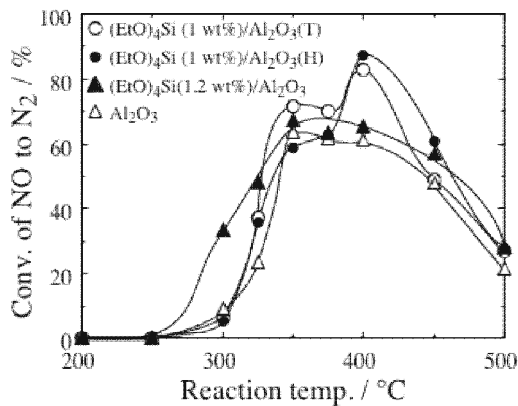


図 4 アルコキシシラン修飾アルミナ触媒の DME-SCR 活性

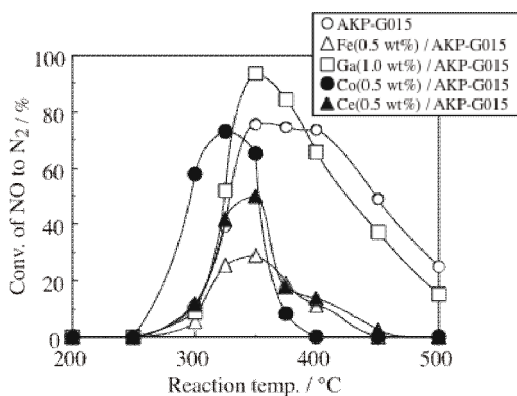


図 5 各種アルミナ触媒の DME-SCR 活性

次に、NO 酸化を促進することで温度ウイ

ンドウの低温側へのシフトを試み、NO 酸化活性の高い金属をアルミナに添加してその活性を評価した。貴金属担持アルミナ触媒では Rh を担持したものがアルミナより高い活性を示し、Pt, Pd では活性は低下した。卑金属では Fe, Co, Zn, Ce を担持したものがアルミナより高い活性を示した (図 5)。

4.4 触媒充填様式の検討

NO の NO₂ への酸化反応が DME-SCR にとって必要な要素反応であることから、アルミナと酸化セリウムを併用して触媒充填様式の検討を行った。酸化セリウムを前段に、アルミナを後段に配置した場合、DME-SCR 活性は著しく低下した。逆にアルミナを前段に配置した場合、DME-SCR 活性はアルミナ単独と大きな差はなかった。

酸化セリウムはアルミナに比べて酸化活性が高いことが知られている。そこで、SCR の各素反応について検討したところ、NO 酸化は C₂H₄ 酸化よりも低温で起こり、アルミナより高い活性を示した (図 6)。

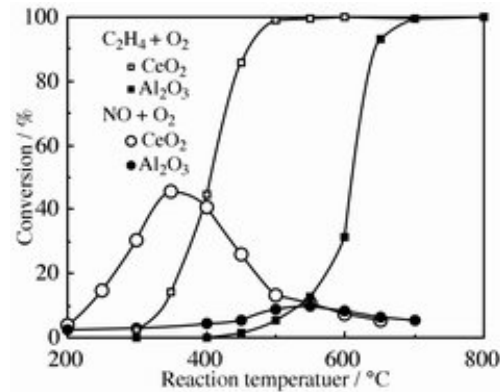


図 6 各素反応に対する活性

そこで、アルミナと酸化セリウムを物理混合した結果、含浸法で調製した触媒に比べて DME-SCR 活性は大きく向上した。しかし、触媒活性の再現性はあまりなかった。つぎに活性の再現性の向上を目指し、アルミナを 16~30mesh、酸化セリウムを 30~42 mesh に整粒した後、手動混合し反応を行ったが、SCR 活性の再現性の向上は見られなかった。そこで含浸法で調製した Ce(5 wt%)/SiO₂ および Ce(20 wt%)/SiO₂ を用いてアルミナに対して Ce 換算で 1 wt% 添加し手動混合し C₂H₄-SCR-NO を行った結果、CeO₂-Al₂O₃ 手動混合と比べて再現性が向上した。

つぎに、Ce/SiO₂ とアルミナを用いて Ce 添加率 (1~10 wt%) の手動混合触媒の C₂H₄-SCR-NO を行った結果、Ce 添加率 1 wt% では反応温度 550°C における NO 転化率はアルミナの 40% から 45% に向上した。また、Ce 添加率 3 wt% および 5 wt% では反応温度 500°C で NO 転化率 40% と低温側にシフトし、

10 wt%にすると活性は低下した(図7)。したがって5 wt%までが最適添加量と考えられる。各素反応を検討した結果, Ce を添加すると素反応(1)が促進されたため, SCR 活性が向上することがわかった。

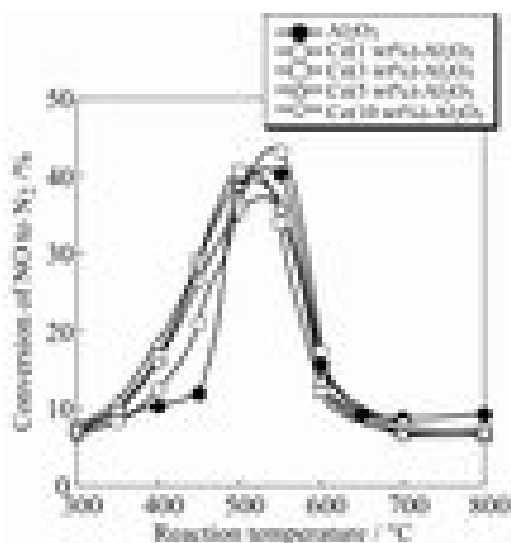


図7 アルミナ-酸化セリウム物理混合触媒の活性

4.5 前処理触媒の検討

排ガス中にシリンダー潤滑剤などの添加剤あるいはその熱分解成分が混入する可能性を考慮し, DME-SCR 触媒の前段に前処理触媒(ガード層)を設けて, その特性を検討した。ガード層にシリカを用いた結果, DME-SCR 活性にほとんど影響を及ぼさなかったが, アルミナを用いた場合, DME-SCR 活性の温度ウインドウが少し拡大した。これは, 前処理触媒上で DME の加水分解によるメタノール生成が起こる為である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計5件)

①太田隆士, 出口大佑, 岡崎文保, 「炭化水素を還元剤に用いた NO 選択接触還元反応—セリア-アルミナ物理混合触媒の評価—」, 第103回触媒討論会 A, 平成21年3月

②出口大佑, 太田隆士, 岡崎文保, 「炭化水素を還元剤に用いた NO 選択接触還元反応—セリア-アルミナ物理混合触媒の活性—」, 第102回触媒討論会 A, 平成20年9月

③千葉将貴, 半谷博満, 岡崎文保, 「DME を還

元剤に用いた NO 選択接触還元反応—酸化ガリウム-アルミナ系触媒の活性—」, 第102回触媒討論会 A, 平成20年9月

④藤井義猛, 原田良平, 岡崎文保, 「DME を還元剤に用いた NO 選択接触還元反応—シリカ修飾アルミナ触媒の表面吸着種と脱硝活性の検討—」, 第102回触媒討論会 A, 平成20年9月

⑤安間淳司, 出口大佑, 岡崎文保, 多田旭男, 「炭化水素を還元剤に用いた NO 選択接触還元反応—酸化セリウムの活性—」, 第101回触媒討論会 A, 平成20年3月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 文保 (OKAZAKI NORIYASU)
北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 10213927

(2) 研究分担者

多田 旭男 (TADA AKIO)
北見工業大学・工学部・特任教授
研究者番号: 60001327