

令和 4 年 10 月 25 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15092

研究課題名(和文)バナジウム-タングステン複合酸化物の合成と脱硝触媒への展開

研究課題名(英文)Synthesis of vanadium-tungsten complex oxides for deNOx catalysts

研究代表者

猪股 雄介 (Inomata, Yusuke)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教

研究者番号：40824024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：火力発電所等の定置ボイラーでは、アンモニアを還元剤とした、選択的触媒還元(NH₃-SCR)により窒素酸化物(NO_x)が除去される。煤塵や硫安・酸性硫安生成による活性低下の抑制を目指した排ガスパロセス後段での脱硝が求められているが、その実現には150℃程度の低温かつ水分存在下で動作する触媒材料が必須である。本研究では、V₂O₅にタングステンを原子状に添加することで、150℃以下の低温かつ水分共存下(~20 vol.%)で動作し触媒安定性を有するNH₃-SCR触媒を検討した。またoperando分光測定からタングステン添加の効果を明らかにし、反応機構を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の脱硝触媒はその動作に300℃以上の高温が必要であった。本研究では100-150℃程度の低温でも十分なNO転化率を得られる触媒材料を実現した。これにより、従来脱硝触媒材料劣化の点で課題のあった脱硝プロセスで、触媒材料の高寿命化から触媒交換コストの抑制が期待される。学術面では、低温脱硝に求められる触媒材料の性質を反応機構解析から明らかにしたことで、脱硝触媒材料の開発の指針を明確化できた。

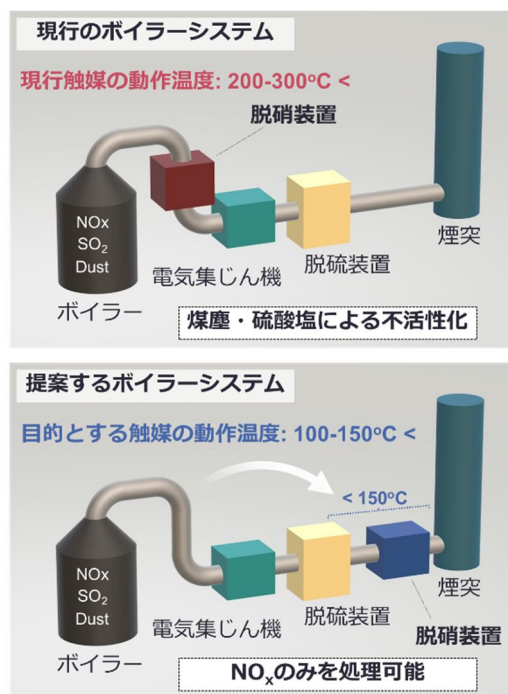
研究成果の概要(英文)：NH₃-SCR (selective catalytic reduction) is important process for conversion of harmful NO_x to harmless N₂ and H₂O. However, the negative effect of water is critical for low-temperature NH₃-SCR. In this work, we synthesized bulk W-substituted vanadium oxide catalysts for NH₃-SCR at a low temperature and in the presence of water. Vanadium sites were atomically substituted by tungsten for 3.5 mol% W-substituted vanadium oxide. The 3.5mol% W-substituted vanadium oxide showed >99% (dry) and ~93% (wet, 5-20 vol% water) NO conversion at 150°C (250 ppm NO, 250 ppm NH₃, 4% O₂). Lewis acid sites of W-substituted vanadium oxide were converted to Bronsted acid sites under a wet condition while the distribution of Bronsted and Lewis acid sites did not change without tungsten. The high redox ability and reactivity of Bronsted acid sites were observed for bulk W-substituted vanadium oxide at a low temperature in the presence of water, and thus the catalytic cycle was less affected by water vapor.

研究分野：触媒材料

キーワード：脱硝 NO_x 酸化バナジウム 酸化タングステン 環境触媒 不均一触媒

1. 研究開始当初の背景

窒素酸化物 (NO_x) は化石燃料の燃焼により生成し光化学スモッグ等の原因物質となるが、石炭火力発電を用いる我が国にとってその放出の抑制が課題である。定置ボイラー用における脱硝プロセスではアンモニアを還元剤とした、選択的触媒還元 (NH₃-SCR) 法により NO_x を窒素および水へ変換する手法が採られる。一方、現在の市販触媒 (V₂O₅/WO₃/TiO₂) では、反応温度が 300°C 以上と高温を要する。したがって、火力発電所等の排ガスプロセスではボイラー直下に脱硝触媒を設置せざるを得なく (Figure 1、上図)、煤塵による触媒の物理的な閉塞、あるいは排ガスに含有する SO₂ とアンモニアとの反応による硫酸アンモニウム生成に起因した活性低下が課題となっている。そこで集じん・脱硫後の下流への脱硝触媒の設置により、NO_x のみの処理が可能と考えられるが (Figure 1、下図)、排ガス温度が 100-150°C に低下している領域のため、低温域 (100-150°C) で働く脱硝触媒が求められる。マンガン、クロム、銅などの金属酸化物が低温脱硝触媒の候補として挙げられているが、酸化バナジウム系触媒と比較し、N₂ 選択性の点で劣る。NH₃-SCR 触媒では、(1) 酸点 (プレステッド酸・ルイス酸) と (2) バナジウムの酸化還元サイクル (V⁵⁺ ↔ V⁴⁺) が触媒設計上で重要であり、両特性が触媒の反応速度を決定する。既報にて酸化バナジウム系触媒に関し、担持系酸化バナジウムと比較しバルク酸化バナジウムが速い酸化還元サイクルを進行させることが報告されている。一方、バルク V₂O₅ は層間がファンデルワールス力で弱く結びついている 2 次元シート構造の金属酸化物であるため、実触媒として用いる上で飛散性 (昇華性) の抑制が課題となる。酸化タングステン (WO₃) は 3 次元の配位環境をもち、またアンモニア吸着の酸点としての機能があるため、触媒安定性および活性向上の両者が期待できる。一方、タングステンおよびバナジウムの複合酸化物は単純な複合酸化物であるが、その結晶構造および物性の詳細検討はなされていない。



低温脱硝触媒の開発により、不活性化を抑制可能

Fig. 1. 現行および低温脱硝触媒の開発により期待されるボイラーシステム.

2. 研究の目的

100-150°C の低温域で動作する脱硝触媒の開発を目的とする。バルク酸化バナジウム触媒をベースとした高活性 NH₃-SCR 触媒を探索する。

3. 研究の方法

バルク酸化バナジウムに第 2 元素としてタングステンを導入し、NH₃-SCR 反応に対する触媒活性および安定性の向上を図る。バナジウム-タングステン複合酸化物の物性および構造を明らかにする。また反応機構を明らかにし、低温脱硝触媒に求められる性能を明確にする。

4. 研究成果

● W-V₂O₅ 触媒の合成法の確立とキャラクタリゼーション

メタバナジン酸アンモニウムとメタバナジン酸アンモニウムを前駆体としたシュウ酸塩法によって比表面積が約 40 m²/g のタングステン導入 V₂O₅ 触媒 (x mol% W 置換 V₂O₅ 触媒、xW-V₂O₅) を得ることができた。原子分解能 HAADF-STEM 測定から、V₂O₅ 上の W の状態の直接観察をおこなったところ 3.5W-V で V₂O₅ 格子中のバナジウムサイトの一部が原子状に W 原子で置換され、W が固溶していることが示唆された (Figure 2)。40W-V では W 原子の凝集部位が確認された。XRD 測定から 3.5 mol% までの W 導入触媒では、V₂O₅ のパターンのみが観測されたが、7 mol% 以上の W 導入では WO₃ に由来したブロードなピークが確認され、WO₃ 凝集相の生成が示された。また、V₂O₅ 格子の b 軸方向に対応する (010) ピークが高角側にシフトし、W 導入により b 軸方向への結合生成が示唆された。

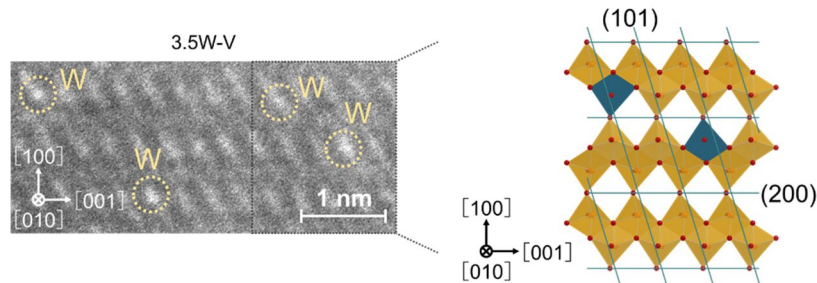


Fig. 2. 3.5W-V 触媒の原子分解能 HAADF-STEM 像と結晶構造.

● W を導入した V₂O₅ 触媒の低温 NH₃-SCR 活性

150°C における NH₃-SCR 活性の W 量依存性を測定した (Figure 3)。タングステン無添加 (0W-V) では 82% (dry)、47% (10 vol% water) の NO 転化率で、水蒸気導入により活性が低下した。一方、3.5W-V は <99% (dry)、93% (10 vol% water) で最も高い NO 転化率を示し、水分の活性への影響は小さかった。NH₃-SCR 活性の反応温度依存性の結果から、低温域 (<150°C) で 3.5W-V は 0W-V (W なし) およびモデル触媒である V-W/TiO₂ より高い活性を示し (Figure 2b)、水分共存下 (10 vol.% water) での 80% 転化率温度 (T₈₀) は 135°C (3.5W-V)、178°C (0W-V)、236°C (V-W/TiO₂) であった。

また、W 有無による触媒安定性への影響を検討した。NH₃-SCR 試験前後での比表面積測定から、0W-V では比表面積が低下したが (41 m² g⁻¹ → 18 m² g⁻¹)、W 添加触媒では比表面積の値に変化が見られず (39 m² g⁻¹)、W 添加により水蒸気による触媒劣化が抑制された。

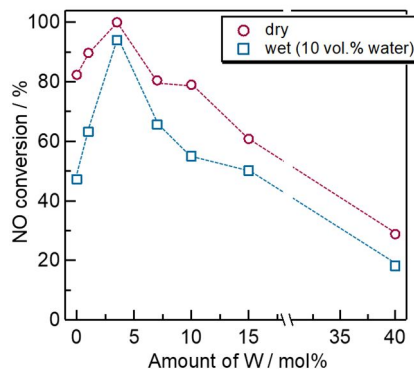


Fig. 3. NO 転化率の W 量依存性. Reaction conditions: cat. 0.375 g; 250 ppm NO, 250 ppm NH₃, 4 vol% O₂ and 0 or 10 vol% H₂O in Ar; flow rate, 250 mL min⁻¹; space velocity, 40000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

● Operando 分光測定による W サイトおよび V サイトの役割の解明

0W-V (W なし)、3.5W-V (W あり) および 40W-V (W 過剰) について Operando IR 測定から酸点の評価をおこなった。NH₃ 吸着直後、いずれの触媒でも Brønsted 酸点に吸着した NH₄⁺ および Lewis 酸点に吸着した NH₃ に由来する IR ピークが見られた。W 導入量の増大に従い両ピーク面積は増大し、W が酸点形成に寄与することがわかった。NH₃ 吸着後 500 ppm NO + 8% O₂/He を流通すると NH₄⁺ および NH₃ 種が消費され、3.5W-V が最も速い NH₃ の消費挙動を示した。また、マスペクトルの同時測定から、3.5W-V の N₂ 生成が最も多かった。0W-V、3.5W-V および 40W-V に 500 ppm NO + 500 ppm NH₃ を流通させ、operando UV 測定から反応サイクル中の還元過程を評価したところ、3.5W-V の V⁵⁺ → V⁴⁺ への還元量・N₂ 生成量が最大で、最も還元されやすいとわかった。以上より、V サイトはレドックス点、W サイトは酸点として働き (Figure 4)、W 導入量の増大につれ酸量は増えるが、40W-V では WO₃ 凝集相により隣接 W ユニットが増えレドックス能が低下し、3.5W-V が最も高い NH₃-SCR 活性を示すことが示唆された。

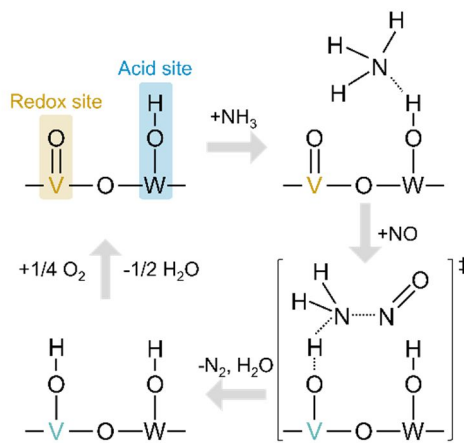


Fig. 4. パナジウムおよびタングステンの効果と予想される反応機構.

● 水分共存下での反応機構解析

0W-V、3.5W-V について 2 vol% 水分共存下での operando 測定から水蒸気雰囲気下での反応機構を解析した。乾燥雰囲気では NH₃ 吸着後、Brønsted 酸点 (NH₄⁺) および Lewis 酸点 (NH₃) に由来する IR ピークが確認されたが、水分共存下では Brønsted 酸点 (NH₄⁺) 由来の IR ピークが強く観測された。水分共存下 500 ppm NO + 8% O₂/He 流通では 0W-V の N₂ 生成量は低下したが、3.5W-V は乾燥雰囲気と同様の N₂ 生成量を示し、水分による阻害効果が小さいことがわかった。

水蒸気導入前後での NH_3 吸着後の Brønsted 酸点 (NH_4^+) および Lewis 酸点 (NH_3) の IR ピーク面積を比較したところ、3.5W-V では顕著な Lewis 酸 (NH_3) と減少 (1.21→0.27) と Brønsted 酸 (NH_4^+) の増大 (10.0→18.7) が確認された (Figure 5)。一方 0W-V ではピーク面積の変化は小さかった。W 無し V_2O_5 触媒では水吸着による反応基質の吸着阻害が起こるのに対し、W 添加触媒では Lewis 酸点に水分子が解離吸着して Brønsted 酸点が形成され、水分共存下でも高い NH_3 -SCR 活性を示すことが示唆された。

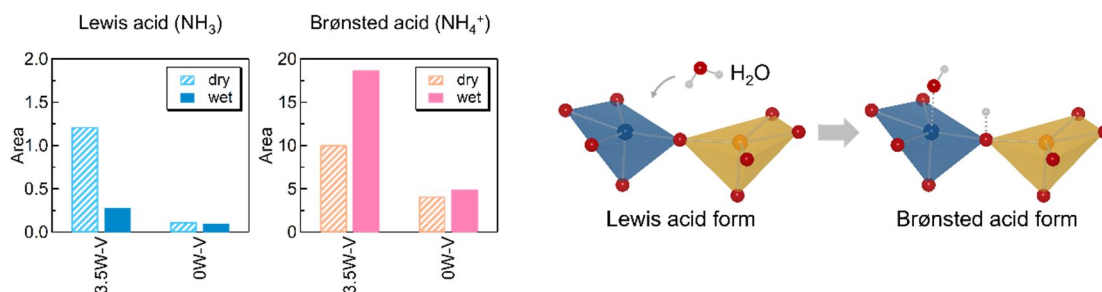


Fig. 5. 水蒸気添加前後での Lewis 酸点 (NH_3) および Brønsted 酸点 (NH_4^+) 量の変化と水分存在下での Brønsted 酸点発現機構.

● 総括

従来の脱硝触媒はその動作に 300°C 以上の高温が必要であったが、W-置換 V_2O_5 触媒により $100\text{-}150^\circ\text{C}$ 程度の低温でも十分な脱硝が可能であることが明らかになった。これにより、従来脱硝触媒材料劣化の点で課題のあった脱硝プロセスで、触媒材料の高寿命化から触媒交換コストの抑制が期待される。また operando 分光測定から W および V の効果を理想的なガス存在下だけでなく湿潤雰囲気という実環境に近い条件で明らかにしたことで、実触媒に求められる特性を明確化できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Inomata Yusuke, Hata Shinichi, Kiyonaga Eiji, Morita Keiichiro, Yoshida Kazuhiro, Haruta Masatake, Murayama Toru	4. 巻 376
2. 論文標題 Synthesis of bulk vanadium oxide with a large surface area using organic acids and its low-temperature NH ₃ -SCR activity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 188-196
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2020.06.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inomata Yusuke, Kubota Hiroe, Hata Shinichi, Kiyonaga Eiji, Morita Keiichiro, Yoshida Kazuhiro, Sakaguchi Norihito, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi, Ishikawa Satoshi, Ueda Wataru, Haruta Masatake, Murayama Toru	4. 巻 12
2. 論文標題 Bulk tungsten-substituted vanadium oxide for low-temperature NO _x removal in the presence of water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 557
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-20867-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 猪股 雄介・清永英嗣・盛田啓一郎・吉田和広・窪田 博愛・鳥屋尾 隆・清水 研一・春田 正毅・村山 徹
2. 発表標題 水分共存下にて高い低温脱硝作用を示すW添加V2O5触媒
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猪股 雄介・清永英嗣・盛田啓一郎・吉田和広・窪田 博愛・鳥屋尾 隆・清水 研一・春田 正毅・村山 徹
2. 発表標題 水蒸気存在下での低温脱硝を目指した タングステン添加酸化バナジウム触媒
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猪股 雄介・清永英嗣・盛田啓一郎・吉田和広・窪田 博愛・鳥屋尾 隆・清水 研一・春田 正毅・村山 徹
2. 発表標題 W置換V205触媒による低温・水蒸気雰囲気下でのNH3-SCRと反応機構解析
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計6件

産業財産権の名称 Combustion system	発明者 Eiji Kiyonaga, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US20220127991A1	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Combustion system	発明者 Eiji Kiyonaga, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US11434803B2	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Denitration catalyst, and production method therefor	発明者 Eiji Kiyonaga, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US20220176349A1	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Denitration catalyst and method for producing same	発明者 Eiji Kiyonaga, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US20220176350A1	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 COMBUSTION SYSTEM	発明者 Eiji Kiyonaga, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US20220170403A1	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 DENITRATION CATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME	発明者 Eiji Kiyonaga, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US20220168712A1	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

〔その他〕

EurekaAlert!

https://www.eurekaalert.org/pub_releases/2021-01/tmu-tvo012021.php

【研究発表】次世代NOx処理システムを開発 ～大気汚染問題に新たな道筋～

<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/30650.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------