

排ガス浄化用低温脱硝触媒の開発

Development of Low-Temperature DeNOx Catalysts for Flue Gas Treatment

技術本部 澤田明宏*¹ 水流靖彦*²

田浦昌純*³ 野島 繁*⁴

菱日エンジニアリング株式会社 村上勇一郎*⁵

バナジウムとクロミア双方の特徴を生かした脱硝機能を発現させるべく、原子レベルで均質に混合可能な共沈法で触媒を調製した。触媒設計のため V_2O_5 - Cr_2O_3 系状態図を決定し、 $V_4Cr_2O_{13}$ 相の存在を明らかにするとともに、本相が低温で有効な活性相であることを見いだした。また、同様な考え方に基づき V_2O_5 - MoO_3 系触媒も調製した。いずれの触媒も 150℃ 付近で約 90% の高い脱硝率が得られた。これらの触媒はいずれも既存触媒と比較して、比表面積が大きく、また、高活性な $V_4Cr_2O_{13}$ 相や原子価を制御したバナジウムが高分散担持されていることから、より低温で高い活性が得られたものと考えられる。

Enhancing catalytic deNOx activity by combining V_2O_5 and Cr_2O_3 , we developed new catalysts by coprecipitation that involves mixing metal ions homogeneously at the atomic level. A phase diagram of V_2O_5 - Cr_2O_3 was determined to design catalysts. We found a $V_4Cr_2O_{13}$ phase that had high deNOx activity at low temperature. Based on these findings, we developed V_2O_5 - MoO_3 catalysts enabling high NOx conversion of 90% at 150°C. These catalysts have a larger surface area and an active $V_4Cr_2O_{13}$ phase or vanadium species with controlled valences well dispersed on the TiO_2 support. Higher activity for NOx conversion was obtained at a lower temperature compared to conventional catalysts.

1. はじめに

近年、環境保全の観点から、廃棄物焼却炉等からの燃焼排ガス中の窒素酸化物やダイオキシン排出抑制技術に高い関心が寄せられている。現在、廃棄物焼却炉では 150℃ のバグフィルタでダイオキシンや硫黄酸化物を除去した後、200℃ 以上に再加熱して脱硝を行っているが、150℃ 付近の低温で高性能の脱硝触媒が得られれば、再加熱が不要となり、排ガス処理システムを改善することができる。

従来、酸化物系脱硝触媒としては、バナジウム系 (V_2O_5/TiO_2) とクロミア系 (Cr_2O_3/TiO_2) が良く知られている。バナジウム系は、200℃ 以上では脱硝率は高く劣化は少ないが、それ以下の低温では脱硝率が低いという問題点がある。これに対しクロミア系は、低温では初期活性が高いが劣化が大きいという問題点がある⁽¹⁾⁽²⁾。そこで、バナジウムとクロミア双方の特徴を生かした触媒性能を発現させるべく触媒設計し、原子レベルで混合可能な共沈法により TiO_2 担持 V_2O_5 - Cr_2O_3 系触媒を調製した。また、モリブデナイトをバナジウムに固溶させることなどでバナジウムの原子価を制御した TiO_2 担持 V_2O_5 - MoO_3 系触媒を調製した。本報では、これらの触媒の触媒設計とキャラクター化及び低温脱硝性能について紹介する。

2. 触媒設計

触媒調製法として、原子レベルでの混合が可能な共沈法を採用した。共沈法は、活性体を触媒担体に高分散担持できることから、高比表面積で高活性な触媒を調製できることが期待される。

TiO_2 担持 V_2O_5 - Cr_2O_3 系触媒 (以下 VC 系と称す) では、共沈法を用いることにより、バナジウムとクロミアを均質に混合することが可能になると考えられる。また、状態図を決定して組成と生成する化合物及びそれらと脱硝活性との関係を検討し、活性相を明らかにすることにより、活性向上のための触媒組成の適正化に役立てた。

TiO_2 担持 V_2O_5 - MoO_3 系触媒 (以下 VM 系と称す) では、モリブデナイトをバナジウムに固溶させること及び共沈法の原料に 3 価のバナジウム化合物である VCl_3 を用い、熱処理によりバナジウムの価数を制御する共沈及び原子価制御法⁽³⁾⁽⁴⁾で調製することにより活性相を高分散させ、触媒の性能向上を図った。

3. 実験方法

V_2O_5 - Cr_2O_3 系状態図の作成に用いた酸化物微粒子は V イオン及び Cr イオンを含む水溶液にアンモニア水を滴下し、得られた沈殿物を水洗、乾燥し、大気中 500℃ で 2 h 熱処理した。酸化物の結晶構造は X 線回折 (XRD) で、変態温度は示差熱分析 (DTA) により昇温速度 5℃/min で分析した。また、各結晶相の存在割合はリートベルト解析により決定した。

触媒は Ti, V, Cr, Mo 等の金属イオンを含む水溶液にアンモニア水を滴下し得られた沈殿物を水洗及び乾燥し、大気中 300~600℃ で 2 h 熱処理した後、粉砕及び分級し、平均粒径 1 mm の試料を調製した。調製した触媒の組成を表 1 に示す。触媒のキャラクター化として、ガス吸着試験 (BET 法) による比表面積の測定、X 線光電子分光装置 (XPS) によるバナジウム及びクロムの原子価の分析及び広域 X 線吸収

*1 基盤技術研究所機能物質研究室

*4 広島研究所物質工学研究室主席

三菱重工技報 Vol. 38 No. 5 (2001-9)

*2 基盤技術研究所材料研究室

*5 研究開発室主管 理博

*3 基盤技術研究所反応工学研究室主席 理博

表1 触媒の組成と性状
Composition and characteristics of catalysts

No.	組成 (wt%)	活性体中の Cr ₂ O ₃ 量 (mol%)	熱処理温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	V ⁿ⁺ 存在割合(%)			Cr ⁿ⁺ 存在割合(%)	
					V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ³⁺	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺
VC1	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -2% Cr ₂ O ₃	18	400	200	78.5	11.7	9.8	58.8	41.2
VC2	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -3% Cr ₂ O ₃	27	400	207	85.1	9.6	5.3	64.0	36.0
VC3	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -3.4% Cr ₂ O ₃	30	400	216	82.1	10.3	7.6	68.8	31.2
VC4	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -4% Cr ₂ O ₃	33	400	209	70.1	18.6	11.3	71.8	28.2
VC5	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -9% Cr ₂ O ₃	52	400	449	94.9	2.6	2.5	74.5	25.5
VM1	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -0.5% MoO ₃	—	300	274	63.4	22.4	14.2	—	—
VM2	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -0.5% MoO ₃	—	400	164	72.3	16.1	11.6	—	—
VM3	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -0.5% MoO ₃	—	500	98.5	78.2	12.6	9.2	—	—
VM4	TiO ₂ -9.5% V ₂ O ₅ -0.5% MoO ₃	—	600	1.9	88.1	3.3	8.6	—	—

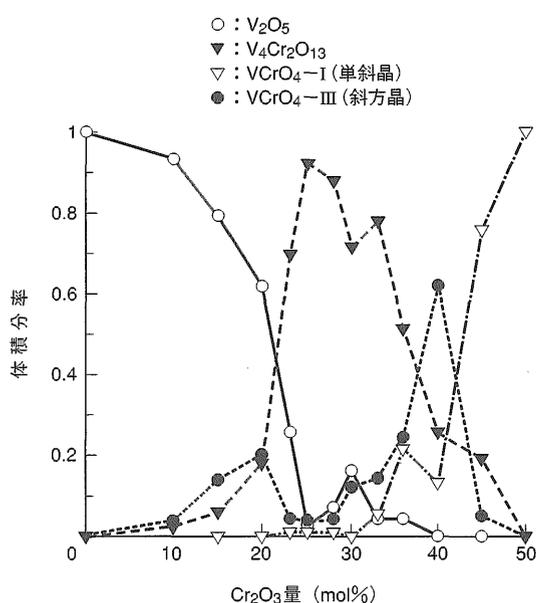


図1 V₂O₅-Cr₂O₃系における各酸化物の存在割合
V₄Cr₂O₁₃相はCr₂O₃量25~33 mol%組成で存在する不定比化合物であると考えられる。
Volume fraction of each oxide in V₂O₅-Cr₂O₃ system

微細構造(EXAF)による触媒の表面構造解析を行った。触媒の活性評価は、NO、NH₃100 ppm、O₂、CO₂10%、H₂O 20%、N₂バランスのガスを供給し、触媒層温度130~180°C、空間速度5000 h⁻¹の条件で行った。NO_x濃度分析には化学発光式NO_x計を用いた。脱硝試験は100 h程度行い、初期活性の経時変化を調べた。

4. 結果及び考察

4.1 V₂O₅-Cr₂O₃系状態図の検討

これまで(V₂O₅)_{1-x}(Cr₂O₃)_x系で化合物が存在する組成と温度領域の情報、すなわち状態図は未確定であった。XRDにより詳細に調べた結果、本系にはV₄Cr₂O₁₃(単斜晶)、VCrO₄-I(単斜晶)、VCrO₄-III(斜方晶)、V₂O₅(斜方晶)の4種の化合物が存在することが明らかとなった。500°C、2 h熱処理した(V₂O₅)_{1-x}(Cr₂O₃)_x系酸化物のX線回折図形

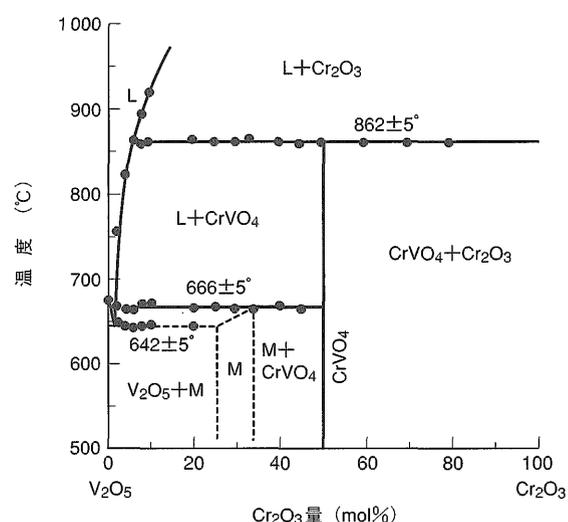


図2 V₂O₅-Cr₂O₃系状態図 Lは液相、MはV₄Cr₂O₁₃相を示し、点線は準安定な相平衡を示す。
Phase diagram of V₂O₅-Cr₂O₃ system determined in this work

をリートベルト法により解析して求めた各化合物の体積分率を図1に示す。V₄Cr₂O₁₃相はCr₂O₃量25~33 mol%組成で存在することが明らかとなり、不定比化合物である可能性が考えられた。作成したV₂O₅-Cr₂O₃系状態図を図2に示す。ここで点線は準安定な相平衡である⁽⁶⁾。V₄Cr₂O₁₃(図2ではM相と略記)は単斜晶である⁽⁶⁾が、詳細な結晶構造や空間群は不明であったので、V₄Cr₂O₁₃の結晶構造をXRD図形から解析し、その結晶構造の候補(単斜晶で空間群P2₁/C)を図3のように決定した。この結晶構造の特徴はc軸方向にCr層-O層-V層-O層と順次並んでおり、V₂O₅やVCrO₄の構造とは異なっている。V₄Cr₂O₁₃化合物の不定比性と結晶構造については、更に詳細に検討する必要がある。

4.2 生成する化合物と脱硝活性の関係

4.2.1 V₂O₅-Cr₂O₃系触媒

共沈法により調製したVC系触媒の脱硝反応速度定数を130°Cで測定し、活性体中のCr₂O₃量との相関性を調べた。得られた結果を図4に示す。反応速度定数k(NO_xの分解速度を表す指数)はCr₂O₃量27~33 mol%の範囲で高くなり、30 mol

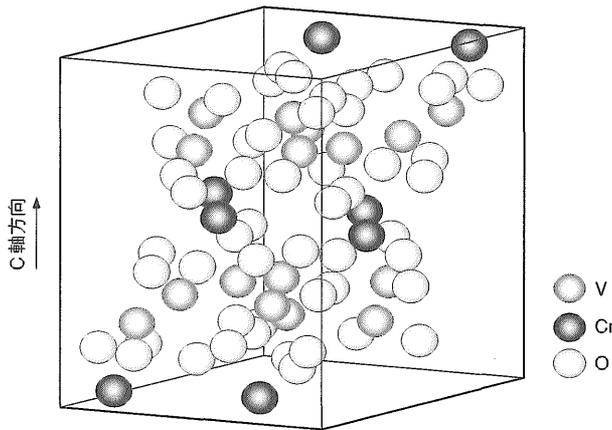


図3 $V_4Cr_2O_{13}$ 複合酸化物の結晶構造 (単斜晶) この結晶構造はc軸方向にCr層-O層-V層-O層と順次並んでいるという特徴を有する。
Crystal structure of $V_4Cr_2O_{13}$ mixed oxide (monoclinic)

%のとき最大となった。図2に示した状態図から、この範囲は $V_4Cr_2O_{13}$ 相が生成する組成であり、 $V_4Cr_2O_{13}$ が高活性相であると考えられる。

アンモニア脱硝反応における V_2O_5/TiO_2 系触媒の活性点としては、これまで $V=O$ の不飽和配位した5価のバナジウムイオンであることが知られている⁽⁶⁾。そこでVC系についても活性点を調べる目的で、XPSによりバナジウムとクロムの原子価を分析した⁽⁶⁾。XPSで決定した混合原子価状態を表1に示す。 V^{5+} は Cr_2O_3 量とともに増加し、 Cr_2O_3 量30 mol%を超えると減少する傾向がある。50 mol%では再び増加し、ほぼ100%となる。30 mol%組成近くで V^{5+} 量が多いことはk値の組成依存性とよく対応しており、 V_2O_5/TiO_2 系触媒同様 $V=O$ が活性点であると考えられる。50 mol%組成では V^{5+} 量が多いが、これは図1より $VCrO_4-I$ 結晶中のバナジウムに相当するため、活性が低くなるものと考えられる。また、 Cr^{6+} 量とk値には相関がないことから、 Cr^{6+} は必ずしも触媒活性点と直接結び付かない可能性がある。

4.2.2 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒

共沈法により調製したVM系触媒では、 MoO_3 量が増加すると V^{5+} 量が減少し、 V_2O_5 に対する MoO_3 置換量5%組成近くで脱硝活性が最も高くなることが明らかになったので、以下 MoO_3 量5%の触媒で試験を行った。各触媒の比表面積を表1に示す。熱処理温度が300~500℃では、比表面積は100~300 m^2/g と従来の含浸法で調製した V_2O_5/TiO_2 触媒(10~30 m^2/g 程度)より大きな値となった。熱処理温度600℃では比表面積が1.9 m^2/g まで急激に低下した。VM系触媒(VM1)の微細構造をEXAFSにより解析した結果、層間のV-O結合(結合距離2.83 Å)が観測されないことやV-V配位数が小さいことから、バナジウムはモノレイヤーで高分散に担持されていると考えられる。VM系触媒についてもXPSによりバナジウムの原子価を分析し、結果を表1に示す。 V^{5+} は熱処理温度の上昇とともに増加した。図5に130℃で測定したk値と熱処理温度の関係を示す。k値は熱処理温度の上昇とともに高くなり、500℃で最大となった後、600℃では急激

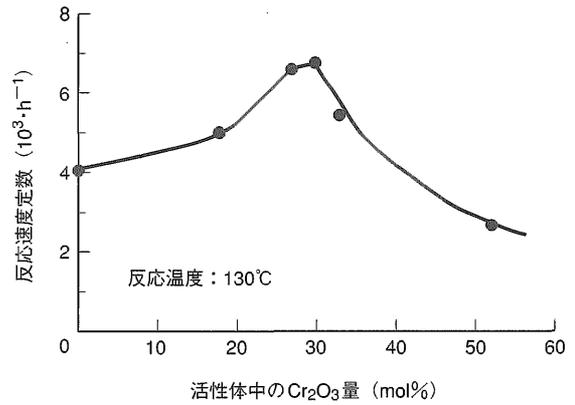


図4 活性体中の Cr_2O_3 量とVC系触媒の脱硝反応の速度定数との関係 反応速度定数は Cr_2O_3 量27~33 mol%の範囲で高くなり、30 mol%のとき最大となった。
Rate constant of $TiO_2-V_2O_5-Cr_2O_3$ catalyst as a function of Cr_2O_3 content in the active phase

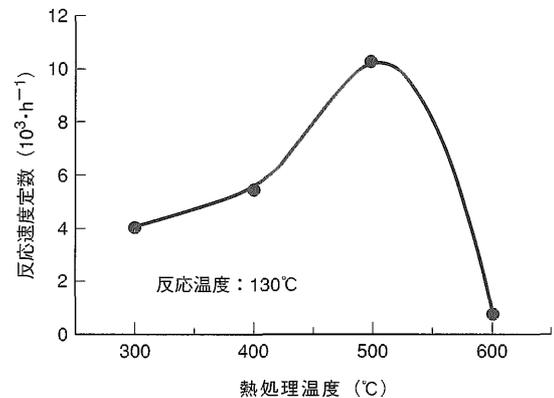


図5 VM系触媒の熱処理温度と脱硝反応速度定数の関係 反応速度定数は熱処理温度の上昇とともに高くなり、500℃で最大となった。
Dependence of heat treatment temperature on rate constant of $TiO_2-V_2O_5-MoO_3$ catalyst

に低下した。600℃では比表面積が極端に低下したため、k値が低下したと考えられる。一方、300℃から500℃の範囲では比表面積が低下したにもかかわらずk値が向上している。この範囲では V^{5+} の量が増加していることから、VM系触媒においても V^{5+} 量が多いほどk値が大きくなる傾向があり、 V_2O_5/TiO_2 触媒と同様に $V=O$ が活性点である可能性がある。

4.3 低温脱硝性能

図6に共沈法により調製したVC系(VC3)及びVM系(VM3)触媒の脱硝率の温度依存性を示す。いずれの触媒も100 h程度の初期活性において経時劣化は認められなかった。あわせて従来品である含浸法により調製したバナジウム系触媒の脱硝率も示す。180℃での脱硝率はいずれもほぼ同等であるが、温度が低下するにしたがって含浸法で調製した触媒は脱硝率が大きく低下するのに対し、共沈法で調製した触媒は、150℃で約90%、130℃で75~85%と低温でも高い脱硝活性を示した。低温での脱硝活性が向上した原因については、VC系では共沈法により高活性な $V_4Cr_2O_{13}$ 複合酸化物を高分散に

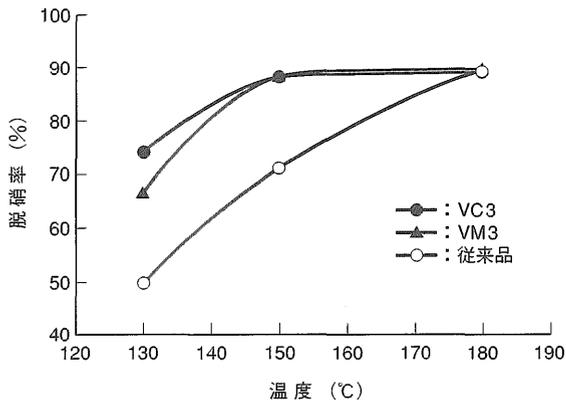


図6 脱硝率の温度依存性 共沈法で調製した触媒は、150℃で約90%、130℃で75~85%と低温でも高い脱硝活性を示した。
Dependence of NOx conversion on reaction temperature

TiO₂に担持することができたことが、また、VM系では共沈法で調製することで、従来より高比表面積で、かつ原子価を制御したバナジウムが高分散に担持されていることが考えられる。

5. 応 用

現在、本触媒の廃棄物焼却炉への適用を図るため、図7に示すソリッド型ハニカム品 (□70 mm, L 400 mm, ピッチ5 mm, 壁厚1 mm) を用いて、数千 h の実ガス暴露試験を実施中である。また、その他の応用先として、排ガス規制が厳しくなりつつあるディーゼル製品への適用の可能性について検討する予定であるが、ここでは燃料中に含まれるS分等に対する耐被毒性が課題となる。

また、均質混合が可能な触媒調製法の選定や状態図を用いて活性相を決定するという触媒設計手法は、脱硝触媒以外の新規触媒の創製にも応用展開を図る。

6. ま と め

150℃付近の低温で使用できる脱硝触媒の開発を目的に触媒設計し、当社独自の方法でV₂O₅-Cr₂O₃系及びV₂O₅-MoO₃系触媒を調製し、以下の結果を得た。

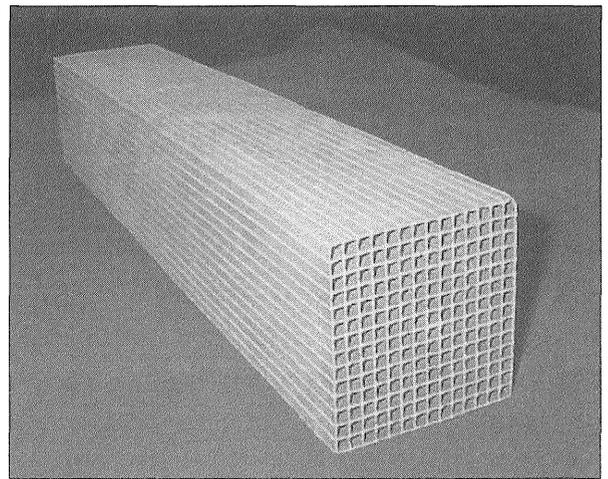


図7 低温脱硝用ハニカム触媒 □70 mm, L 400 mm, ピッチ5 mm, 壁厚1 mmのハニカム触媒外観を示す。
Honeycomb catalyst for NOx reduction at low temperature.

- (1) 共沈法により調製した触媒は、含浸法より高い比表面積を有し、かつ活性相が触媒担体にモノレイヤーで高分散担持されている。
- (2) 本法で調製したV₂O₅-Cr₂O₃系、V₂O₅-MoO₃系触媒の脱硝率は、空間速度5000 h⁻¹において150℃で約90%、130℃で75~85%と低温でも高い脱硝性能を有する。

参 考 文 献

- (1) 飯田, 排煙脱硝技術の現状と今後の動向, 触媒 Vol. 35 (1993) p.272
- (2) 笠岡ほか, 低温脱硝型脱硝触媒 Cr₂O₃-TiO₂上の表面酸素の反応特性, 触媒 Vol.28 (1987) p.562
- (3) 村上ほか, 共沈及び原子価制御法により調製したチタニア担持バナジウム系触媒の性質, 触媒 Vol.41 (1999) p.90
- (4) 村上ほか, 脱硝触媒及びその製造方法, 特開平11-165068
- (5) 村上ほか, V₂O₅-Cr₂O₃系状態図とチタニア担持バナジウム系脱硝触媒の性質, 触媒 Vol.42 (2000) p.139
- (6) 高木ほか, V₂O₅系触媒によるNOxのNH₃還元反応機構, 触媒 Vol.18 (1976) p.127