

酸化バナジウムを用いた低温(200 °C以下)におけるNOのNH₃-SCR

¹首都大, ²市立山口東理大工, ³中国電力

○秦慎一^{1,2}, 猪股雄介¹, 美濃真¹, 清永英嗣³, 盛田啓一郎³, 吉田和広³, 春田正毅¹, 村山徹¹

Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ on vanadium oxide

○Shinichi Hata^{1,2}, Yusuke Inomata¹, Makoto Mino¹, Eiji Kiyonaga³, Keiichiro Morita³, Kazuhiro Yoshida³, Masatake Haruta¹, Toru Murayama¹

¹ Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, Japan

² Department of Applied Chemistry, Sanyo-Onoda City University, Japan

³The Chugoku Electric Power Co., Inc., Japan

【Abstract】 NO_x cause various environmental problems such as photochemical smog, acid rain, ozone depletion and greenhouse effects, so its regulation has been becoming more stringent all over the countries. The DeNO_x catalyst (such as V₂O₅/TiO₂) have been commercially used for decades in the temperature range between 300-400 °C, the reaction temperature necessary for removing NO is high-temperature. When selective catalytic reduction of NO with NH₃ (NO-SCR) at low-temperature is realized, the catalyst life becomes long and time necessary for replacement is lost, so that the exhaust gas treatment system can be improved. In this study, we demonstrate the highly selective and efficient NO-SCR using pure V₂O₅ catalyst under moderate conditions. The new catalyst was fabricated to have a large surface area by calcination of ammonium metavanadate precursor with oxalic acid, showed a 90% N₂ selectivity for the NO-SCR at 150 °C.

【序】 NOは自動車の排ガスや工場設備などから発生する大気汚染物質である。その有用な浄化方法として、NH₃によりNOをN₂に転換するNH₃-SCRが一般的に知られている。定置用ボイラーの脱硝に使用されている触媒には、V₂O₅/TiO₂やWO₃/TiO₂などが挙げられるが、一般に300~400 °C程度の温度域で高い脱硝率が得られる。もし低温領域(200 °C以下)でNOのNH₃-SCRを行うことができた場合、長期的に触媒交換なく運用可能な排ガス処理システムを実現できる。つまり、プラント設計の自由度を高めると同時に現行の処理システムのランニングコストの大幅な削減につながるものと期待され、その触媒開発が強く求められている^{1,2)}。本研究では、最適な低温脱硝触媒を作製することを目的とし、作製条件が異なる種々の酸化バナジウム触媒を調製した。また、作製触媒のNOのNH₃-SCRにおける触媒試験を行い、その触媒構造・表面特性を調べることを目的とした。

【実験方法】 酸化バナジウム触媒はNH₄VO₃を原料として熱分解法、Sol-gel法によって調製した。熱分解法では、焼成炉にてNH₄VO₃を空气中300 °C, 400 °C, 500 °Cで焼成しV₂O_{5-x}(x: 熱分解温度)を得た。一方、Sol-gel法では、NH₄VO₃をシュウ酸水溶液に溶解させた後、水を蒸発させ、一晚乾燥した。得られた粉末試料を空气中下300

°C で焼成し、目的の $V_2O_5(V_2O_5_oxa)$ を作製した。NH₃-SCR 測定は、固定床流通式反応装置を用い、反応ガス組成は 250 ppm NO, 250 ppm NH₃, 4% O₂, Ar(balance) で、全流量を 250 mL/min とした。触媒量は 0.375 g, 反応温度は 100–200 °C で行った。NO, NO₂, NH₃, N₂O 濃度は Jasco FT-IR-4700 にて分析した。

【結果・考察】 得られた触媒の結晶相を XRD 測定により調べたところ、いずれも斜方晶 V_2O_5 であることがわかった。Fig. 1 に V_2O_5 触媒を用いた NH₃-SCR 活性の温度依存性を示す。熱分解法で調製された $V_2O_5_x$ では、反応温度の上昇と共に NO 転化率が増加した。各反応温度においても触媒の N₂ 選択率は、ほぼ 100% であった。また、触媒調製時における NH₄VO₃ の熱分解温度が低くなるにつれて触媒の NO 転化率は向上し、 $V_2O_5_300$ で最も高い活性を示すことが明らかとなった。Fig. 2 に触媒の比表面積と NH₃-TPD の関係を示す。比表面積が大きい触媒ほど NH₃ 脱離量が多い傾向が示された。つまり、比表面積の拡大による触媒表面の酸点の増加が触媒活性に寄与していることが明らかとなった。以上の結果、バルクの V_2O_5 触媒を使用した低温 NH₃-SCR 活性には比表面積が起因し、触媒調製時の熱分解温度が低いほど転化率が向上した。

一方、比表面積の大きい V_2O_5 を調製するために、シュウ酸を用いた Sol-gel 法により $V_2O_5_oxa$ を調製した。N₂ 吸脱着等温線測定の結果より、その比表面積は 42 m²g⁻¹ であり、熱分解法で調製した V_2O_5 の 2 倍近い比表面積を有していることが明らかとなった。 $V_2O_5_SG$ を用いて触媒試験したところ、NH₄VO₃ を熱分解した V_2O_5 よりも活性が向上し、150 °C において 93% の NO 転化率を示した。当日は、この触媒を用いて反応速度論的検討を行った結果と合わせ、その反応メカニズムについて詳細な議論を行う予定である。

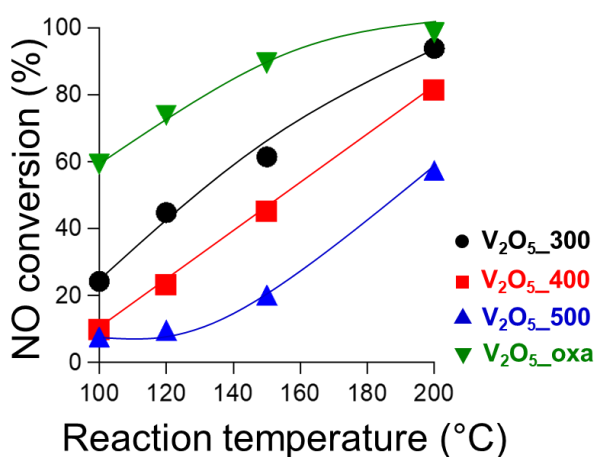


Fig. 1. Dependence of NO conversion on reaction temperature in SCR of NO with NH₃ using various catalyst.

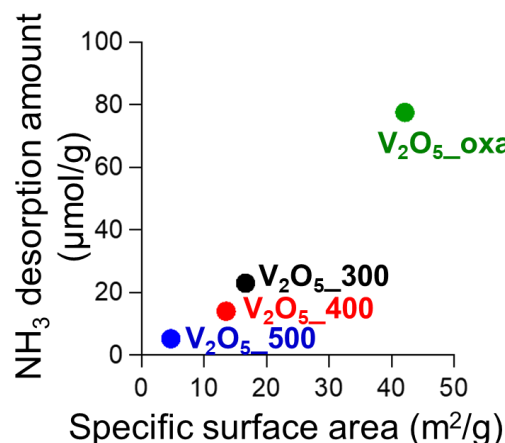


Fig. 2. Plots of ammonia adsorption amount vs. specific surface area derived from the experimental results.

【参考文献】

- [1] G. Qi *et al.* *Appl. Catal. B*, **44**, 217 (2003)
- [2] P. R. Ettireddy *et al.* *Appl. Catal. B*, **76**, 123 (2003)