

II-1 脱硝触媒の改良

ディーゼルエンジン排出ガスには酸素が10%以上含まれているため、ガソリンエンジン用三元触媒が使用できないことはよく知られており、1988年以降、酸素過剰排出ガス、すなわち、リーン燃焼排出ガスの後処理触媒の開発が盛んに行われた。しかしながら、脱硝活性、触媒寿命などに課題が残っており、実用化に至っていない。

本調査では、軽油燃料を還元剤とした脱硝触媒による後処理技術とEGRによる低減技術および両者の複合化について検討した。

開発した脱硝触媒のうち、軽油燃料を還元剤としたとき、脱硝率が高い触媒はCo系触媒とTi・Ag系触媒である。この両触媒の耐久性を調べた。

(1) ディーゼルエンジン排出ガスによる耐久試験

試験は、固定床流通式小型反応装置を用い、24時間連続運転した。軽油還元剤は触媒層の直前に定量ポンプで所定量を添加した。

脱硝触媒は、 γ -アルミナを担体とした金属担持触媒 (Co, Ti・Ag) を用いた。

ガス分析は、触媒反応器前後の NO_x を測定した。また試験途中に脱硝率の温度依存性も測定した。耐久試験条件は下記に示すとおりである。

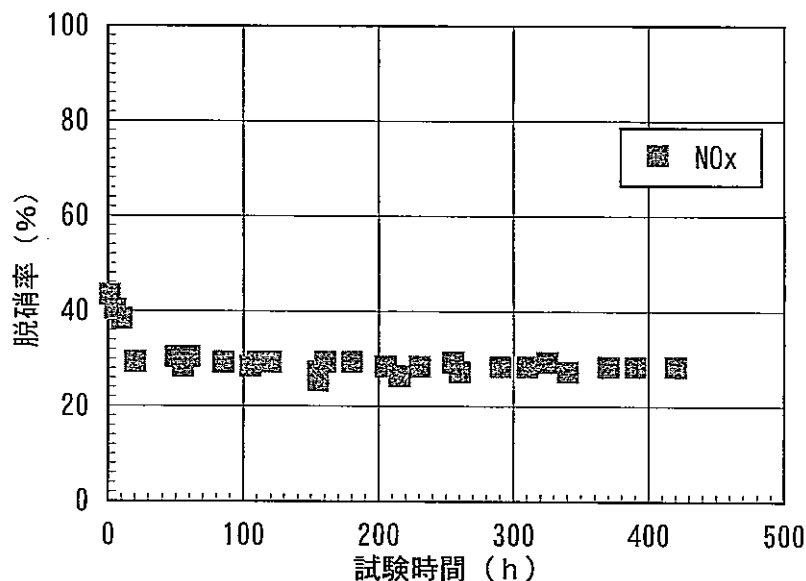
[ディーゼルエンジン排出ガスによる耐久試験条件]

空間速度 (SV)	: 20,000hr ⁻¹
触媒設定温度	: 450℃
NO濃度	: 1,100~1,300ppm
還元剤 (HC)	: 軽油 (S<0.05%)
HC/NO	: 2.8~3.2 (w/w)
触媒量	: 40cc

1. 開発触媒の性能

① 試験結果

耐久試験前に脱硝率の触媒設定温度依存性を350~500℃の範囲で調べたのち、触媒温度を450℃に設定し、



SV=20,000/h Temp=450℃ 還元剤 (HC) : 軽油 HC/NO=3 (w/w)

図1-1 エンジン排出ガスによるCo系触媒の耐久試験

耐久試験を開始した。

図1-1にCo系触媒の耐久試験における脱硝率の経時変化を示す。試験開始時の脱硝率は43%であったが、約20時間経過すると約30%まで低下した。しかし、その後の脱硝率はほぼ30%を保持し、420時間まで活性変化はみられなかったので試験を中止した。

図1-2に耐久試験途中に測定した脱硝率の温度依存性を示す。図に示すとおり、試験開始時の脱硝率は

400℃以下の活性が低く、400～500℃では40～45%を示した。100時間経過後では、500℃以下の脱硝率は10～20%と大幅に低下したが、逆に500℃以上の活性に増加傾向がみられた。このことから、Co系触媒は500℃以上の高温排出ガスに、すなわち、高負荷域に適していることがわかる。

同様に、図1-3にTi・Ag系触媒の耐久試験を示す。この触媒は、Co系触媒の問題点であった低温活性の

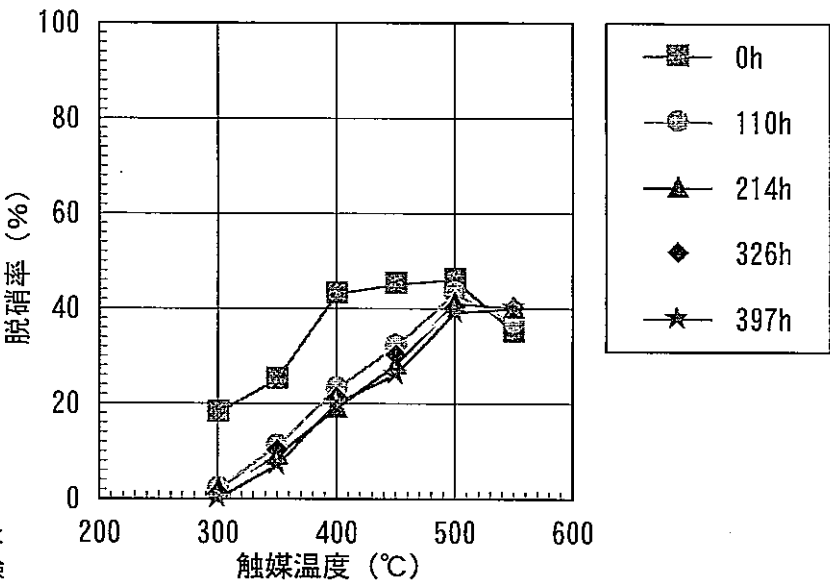
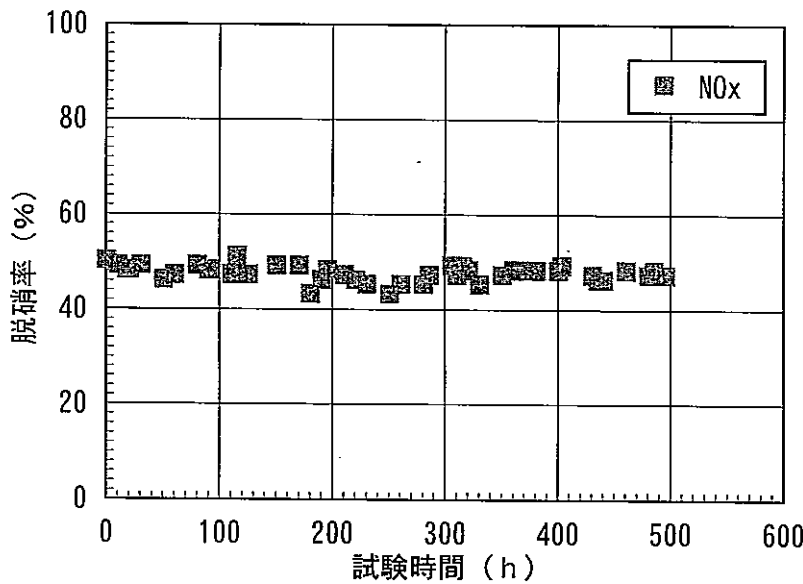


図1-2 エンジン排出ガスによるCo系触媒の耐久試験前後の温度依存性

SV=20,000/h Temp=300～550℃ NO=1100～1300ppm 還元剤(HC):軽油
HC/NO=3 (w/w)



SV=20,000/h Temp=450℃ NO=1100～1300ppm 還元剤(HC):軽油
HC/NO=3 (w/w)

図1-3 エンジン排出ガスによるTi-Ag系触媒の耐久試験

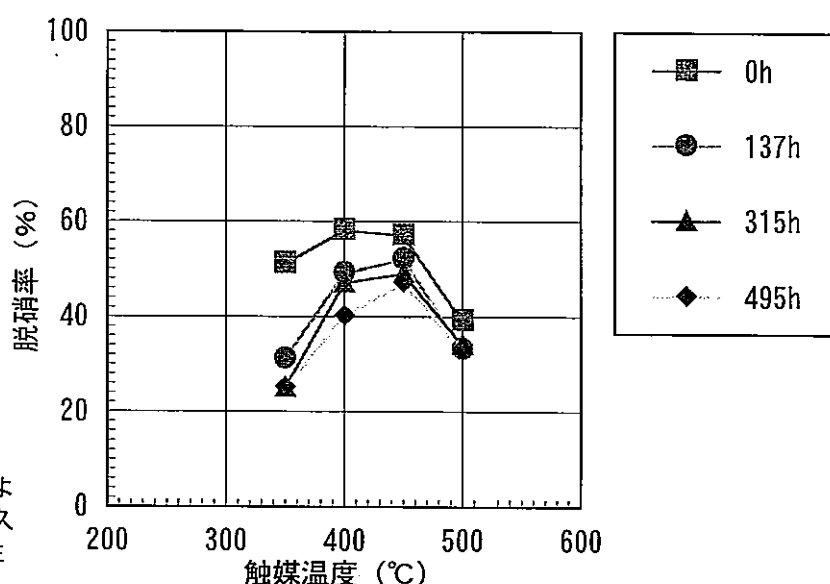


図 1-4 エンジン排出ガスによるTi-Ag系触媒の耐久試験前後の温度依存性

SV=20,000/h Temp=300~550°C NO=1100~1300ppm 還元剤(HC):軽油
HC/NO=3 (w/w)

低下とSO₂影響による活性低下の防止を意識して開発した。図に示したとおり、試験開始前の脱硝率は57~58%と高かったが、時間経過にしたがって、活性挙動が安定し、ほぼ50%前後の脱硝率を500時間まで保持した。図1-4に耐久試験途中の脱硝率の温度依存性を示す。図に示すとおり、450°C以下の初期脱硝率は50~60%と高く、低温活性が向上したようにみられたが、137時間経過の脱硝率をみると、400°Cでは約50%の活性を保持していたが、それ以下の温度では大幅に低下した。さらに、300, 500時間と試験を継続しても大幅な活性低下がみられなかった、一方、450°Cの脱硝率をみると、初期脱硝率は高かったが、100時間以後は試験終了時(500時間)まで約50%の脱硝率を維持したことがわかった。

また500°Cの脱硝率は、400~450°Cの活性よりも低い、その活性は長時間にわたり安定していた。

以上、2種類の触媒について、触媒の温度特性と耐久性(触媒寿命)を調べた結果、両者は軽油を還元剤に用いても高い脱硝活性を示した。

そのうち、Co系触媒は高温型触媒に属し、高負荷運転の排出ガスに有効であるが、低中負荷運転には不適合であることがわかった。

一方、Ti・Ag系触媒は中高負荷運転の排出ガスに有効であったが、低負荷の脱硝性能に課題があった。

2. 触媒性能改良の試み

触媒開発は低温活性の改善とSO₂劣化防止を中心に実施した結果、脱硝率は40%以上(SV=20000/h, 450°C)と高く、またSO₂共存下でも活性低下を5%以内に抑えることができた。しかし、本複合脱硝システムでは、高EGR率で運転すると排気温度が高温側に移行し、特に高負荷域では500°C以上に達する。そこで、高温排気でも高活性を示す触媒が要求される。

触媒改良は現脱硝触媒を基本に行った。

(1) 触媒改良(金属の複合化)

脱硝率40~50%の性能を維持しつつ、触媒温度を上げることを目的に、触媒金属の複合化を試みた。

①試験方法

表1-1に示す周期律表の太字で示した金属を1種類または2種類を添加した触媒を調製し、性能試験を行った。

触媒は、触媒金属として硝酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩を用い、アルミナ担体に担持して調製した。

触媒性能は、模擬排出ガスによる脱硝率の温度依存

表 1-1 触媒の改良に用いた金属種

族	I b	II a	III b	IV a	IV b	V b	VI a	VII a	VIII
周期									
3	Cu	Mg	Al						
4	Ag			Ti			Cr	Mn	Fe Co Ni
5				Zr	Sn		Mo		Ru Rh Pd
6									Pt

性を調べ、設定目標値に達した触媒について耐久試験を行って評価した。

(設定目標値)

SV : 20,000hr⁻¹

還元剤 : 低イオウ軽油 (S<0.05%)

温度範囲 : 500℃以上

脱硝率 : 50時間耐久後の活性が40～50%

(試験条件)

SV : 20,000hr⁻¹

触媒温度 : 300～600℃

NO濃度 : 1000ppm

水分濃度 : 7%

SO₂濃度 : 15ppm

還元剤 : 軽油

HC/NO比 : 2～3 (w/w)

触媒量 : 40cc

表 1-2 改良触媒の目標達成

触媒種	達 成
Co	◎
Ni	◎
Mg-Ag	◎
Mg-Co	×
Ti-Ni	×
Ti-Ag-Ni	◎
Zr-Ag	◎
Zr-Co	×
Mo-Co	×
Sn-Ag	×

耐久試験は触媒設定温度450℃で50時間行った。なお、他の条件は上記を同様である。

②試験結果

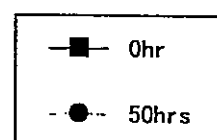
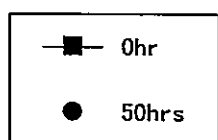
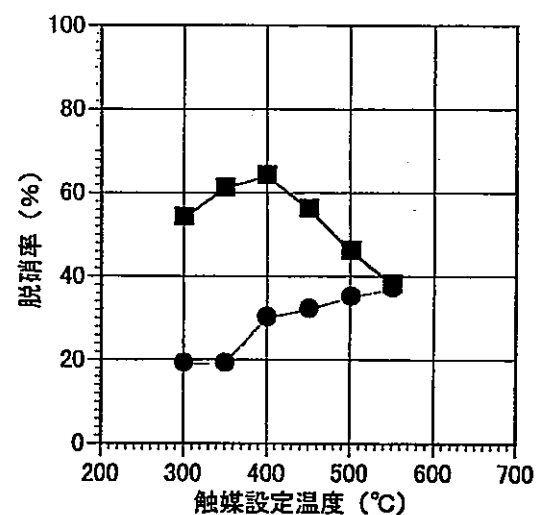
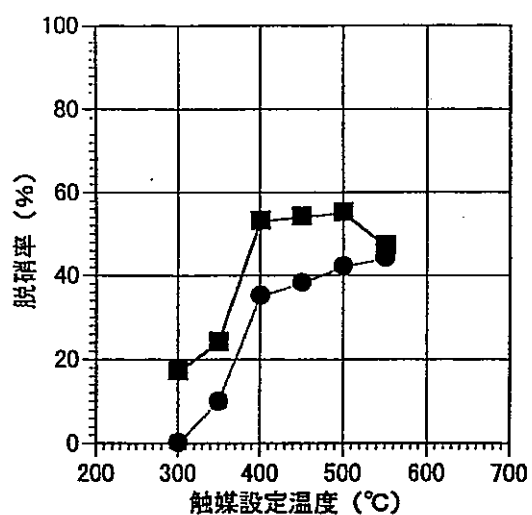
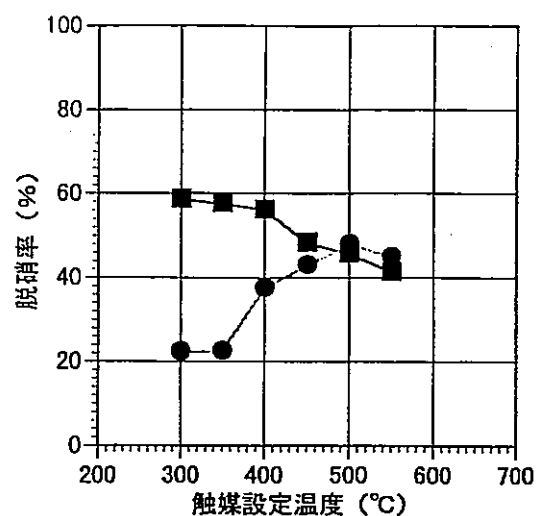
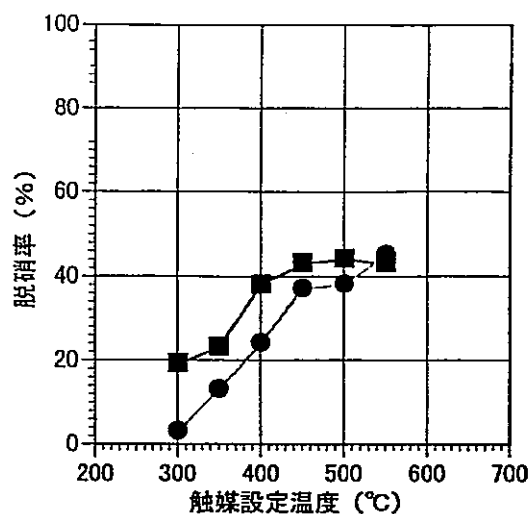
軽油還元剤による脱硝率の温度依存性を測定し、その結果を表 1-2 に示す。表は500℃以上における初期脱硝率が設定目標値に達していた触媒に◎印を付けて示した。表に示したとおり、5種類の触媒が目標値を達成した。

◎印の触媒は引き続いて50時間の耐久性試験を行った。図 1-5 にCo系触媒とNi系触媒における軽油還元剤の、50時間耐久性試験前後の脱硝率変化を示す。Ni系触媒の初期脱硝率は高いが、50時間耐久試験後では低温になるに従って脱硝率が低下した。

一方、Co系触媒はNi系触媒ほど初期活性は高くはなかったが、50時間後の脱硝率が高温になっても変わらなかった。また両触媒とも550℃ではほぼ初期脱硝率を維持していた。

2種類の金属元素を担持した触媒として、図 1-6 にMg-Ag系触媒とZr-Ag系触媒の結果を示す。Mg-Ag系触媒の脱硝率は、図で明らかなとおり、初期脱硝率は400℃以下で高かったが、高温になるに従って低下した。50時間後の脱硝率は逆に高温になるに従って高く、450℃以上では40～50%の脱硝率であった。

Zr-Ag系触媒の初期脱硝率は、300～450℃で約60%程度の活性を示したが、それ以上の温度では急激に低下した。50時間耐久試験後の脱硝率は、高活性を示した温度域(300～450℃)の脱硝率が大幅に低下した。

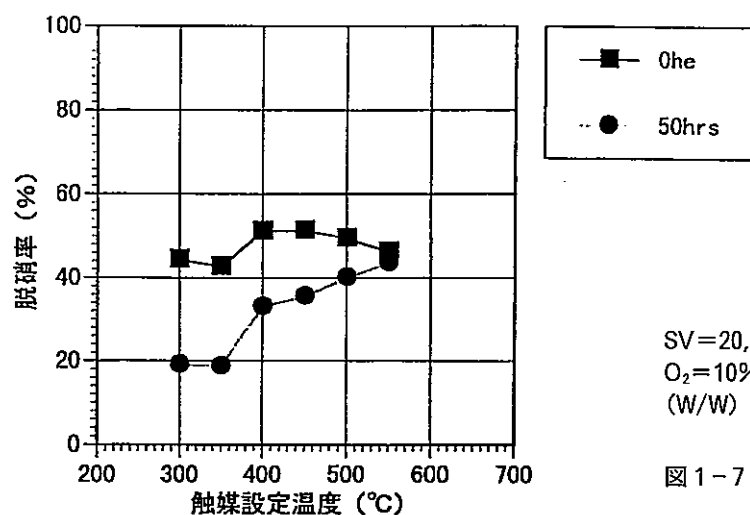


SV=20,000/h, Temp=300~600°C, NO=1,000ppm,
O₂=10%, H₂O=7%, SO₂=15ppm, HC/NO=3
(W/W) Cat=40

SV=20,000/h, Temp=300~600°C, NO=1,000ppm,
O₂=10%, H₂O=7%, SO₂=15ppm, HC/NO=3
(W/W) Cat=40

図1-5 改良触媒による耐久試験前後の温度依存性
(上: Co系, 下: Ni系, 還元剤は軽油)

図1-6 改良触媒による耐久試験前後の温度依存性
(上: Mg-Ag系, 下: Zr-Ag系, 還元剤は軽油)



SV=20,000/h, Temp=300~600°C, NO=1,000ppm,
O₂=10%, H₂O=7%, SO₂=15ppm, HC/NO=3
(W/W) Cat=40

図 1-7 改良触媒による耐久試験前後の温度依存性
(Ti-Ag-Ni系, 還元剤は軽油)

図 1-7 に Ti-Ag-Ni 系触媒の脱硝率変化を示す。この触媒の脱硝率は Mg-Ag 触媒および Zr-Ag 触媒とはほぼ同挙動を示し、初期脱硝率は高いが、50 時間後は大きく低下した。

表 1-2 に示した×印の 5 種類の触媒には 2 つの特徴があった。Mg-Co 触媒、Ti-Ni 触媒および Mo-Co 触媒の各触媒系は軽油還元剤での脱硝率が全体的に低かったが、触媒温度を上げると脱硝率は 30% (550°C のとき) ぐらいまで増加した。また、Zr-Co 触媒と Sn-Ag 触媒は 300~400°C において脱硝率の極大を示し、それ以上の触媒温度では約 10% 程度の活性しか示さなかった。

以上、5 種類の触媒 (◎印) を 3 グループ (A, B, C) に分け、本システム用触媒としての可能性を検討すると、可能性大 (A) の触媒は CO と Mg-Ag 触媒が有望であり、Co 触媒は 50 時間後の脱硝率が 450°C 以上で 38~44% と目標値に近く、また初期脱硝率と比べても活性低下が小さく、耐久性もあった。

Mg-Ag 触媒は、Ag 触媒の酸化能を抑制する目的で Mg を添加した触媒である。この触媒での軽油還元剤の脱硝率は 400°C 以下で高い性能を示したが、この温度域では NO_x の吸着能が大きいいため、見掛け上高い脱硝率になったと考えられる。ただし、450°C 以上では 50 時間耐久試験後でも活性低下が起こらず、逆に初期脱硝率より高い活性を示した。

可能性中 (B) の触媒は、さらに改良することにより目標値を達成し得るものという位置づけであり、Ni および Ti-Ag-Ni 系触媒の 2 種類が該当する。両触媒

の 400°C 以上の初期脱硝率をみると、温度による活性変動が少なく、安定した性能を示していたが、50 時間後の脱硝率は初期に対して約 10% 低下した。ただし、550°C ではほぼ初期脱硝率と同等であった。脱硝率低下の要因として、これまでの知見から排出ガス中の SO₂ が大きく影響していると思われた。

可能性小 (C) の Zr-Ag 系触媒の初期脱硝率は低温域で高活性を示したが、高温になると、脱硝率が低下した。また 50 時間後の脱硝率をみると、550°C の脱硝率を除き、全温度域で脱硝率が低下し、SO₂ の影響を強く受けていた。

(2) 触媒改良 (高温活性への改善)

本改良は、ニオブ (Nb) と Ag, Co を組み合わせた触媒について検討した。Nb 系触媒は、耐水性に優れており、アルミナ担体に五塩化ニオブ (NbCl₅)、または酸化ニオブ (Nb₂O₅) を担持したもの、または担体として用いた場合の脱硝触媒を検討した。

① 試験方法

a. Nb-アルミナ系触媒の調製

NbCl₅, Nb₂O₅ は水に溶解しないため、シュウ酸水溶液中に Nb 基準で 0.01M~0.04M として溶解し、シュウ酸錯体の形態でアルミナ担体に担持した。この Nb-アルミナ触媒に Co または Ag を担持して、Nb-Co 系触媒と Nb-Ag 系触媒を調製した。またアルミナの塩素有無の影響を調べるため、参照触媒として、0.05M の塩酸で処理したアルミナにコバルトまたは銀を担持し

た触媒も調製した。

表1-3に調製した触媒種とその触媒の金属担持量を示す。なお、()内はNbまたは担持時のHCl濃度を表わす。

b. 脱硝活性試験

エンジン排出ガス用小型反応試験装置を用い、脱硝率の温度依存性を500℃における耐久性試験を行った。なお、参照触媒としてNbを担持していないCo系触媒あるいはAg系触媒を使用し、脱硝率と劣化挙動についてNb担持触媒との比較を行った。

エンジン排出ガス組成は、 $\text{NO}_x=1200\text{ppm}$ 、 $\text{O}_2=8\%$ 、 $\text{CO}_2=9\%$ 、 $\text{CO}=200\text{ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O}=8\%$ 、 $\text{SO}_2=15\text{ppm}$ であった。脱硝活性試験条件と耐久性試験条件を下記に示す。

(脱硝活性試験条件)

SV = 20,000/hr
触媒温度 = 350~600℃
還元剤 = 軽油
軽油/NO比 = 3 wt

(耐久性試験条件)

SV = 20,000/hr
触媒温度 = 500℃
還元剤 = 軽油
軽油/NO比 = 3 wt

②試験結果

a. Ag-Nb系触媒

図1-8にAg-Nb系触媒の脱硝率の温度依存性を示す。最も高い脱硝率を示したのは NbCl_5 を担持したAg-Nb Cl_5 (0.01M) 触媒とAg-Nb Cl_5 (0.03M) 触媒であり、Ag系触媒に比べて500℃での脱硝率は7~9%高くなった。一方 Nb_2O_5 を担持した触媒は、逆に脱硝率は低下した。 NbCl_5 を担持した場合、脱硝率が向上したのに対し、 Nb_2O_5 を担持したものは脱硝率が低下したことから、この脱硝率の向上は塩素によるものと推察される。そこでHCl処理した触媒の脱硝率を調べたところ、Ag-HCl (0.05M) 触媒はAg系触媒とほぼ同等活性であり、Ag-Nb Cl_5 (0.01M) 触媒にはおよばなかった。よって NbCl_5 担持の効果はNbと塩素の両方の効果と考えられた。

表1-3 触媒種と金属担持量

触媒種	担持量(wt%)			
	Nb	Cl	CO	Ag
Ag-アルミナ	—	—	—	1.96
Ag-Nb Cl_5 (0.03M)アルミナ	0.88	0.42	—	1.67
Ag-Nb Cl_5 (0.01M)アルミナ	0.33	0.32	—	1.66
Ag-Nb $_2\text{O}_5$ (0.03M)アルミナ	0.57	—	—	1.10
Ag-Nb $_2\text{O}_5$ (0.01M)アルミナ	0.44	—	—	1.14
Ag-HCl(0.05M)アルミナ	—	0.35	—	1.97
Co-アルミナ	—	—	1.23	—
Co-Nb Cl_5 (0.04M)アルミナ	1.20	0.30	0.73	—
Co-Nb Cl_5 (0.03M)アルミナ	1.06	0.25	0.81	—
Co-Nb Cl_5 (0.01M)アルミナ	0.35	0.22	0.88	—
Co-Nb $_2\text{O}_5$ (0.03M)アルミナ	0.63	—	0.99	—
Co-Nb $_2\text{O}_5$ (0.01M)アルミナ	0.47	—	1.00	—
Co-HCl(0.05M)アルミナ	—	0.22	0.90	—

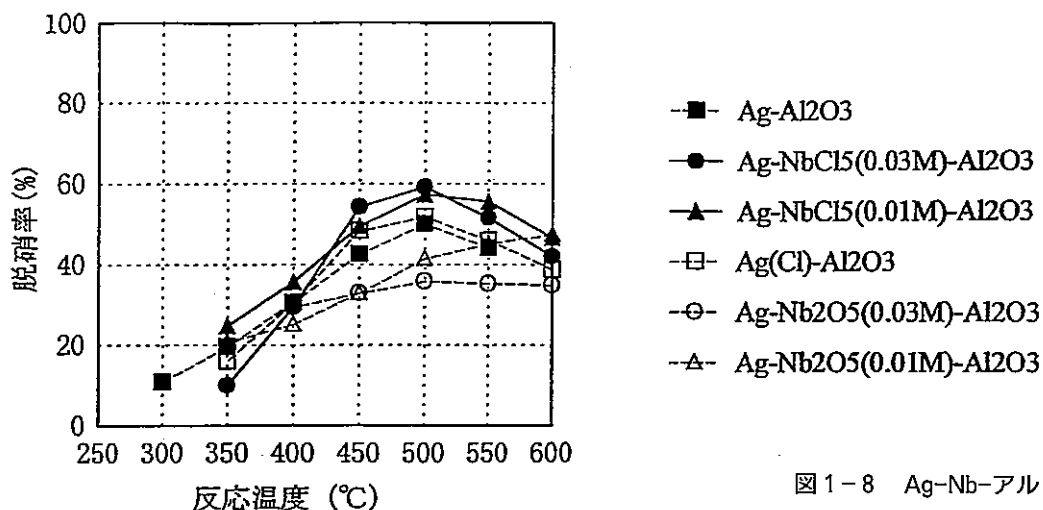


図 1-8 Ag-Nb-アルミナ触媒の活性

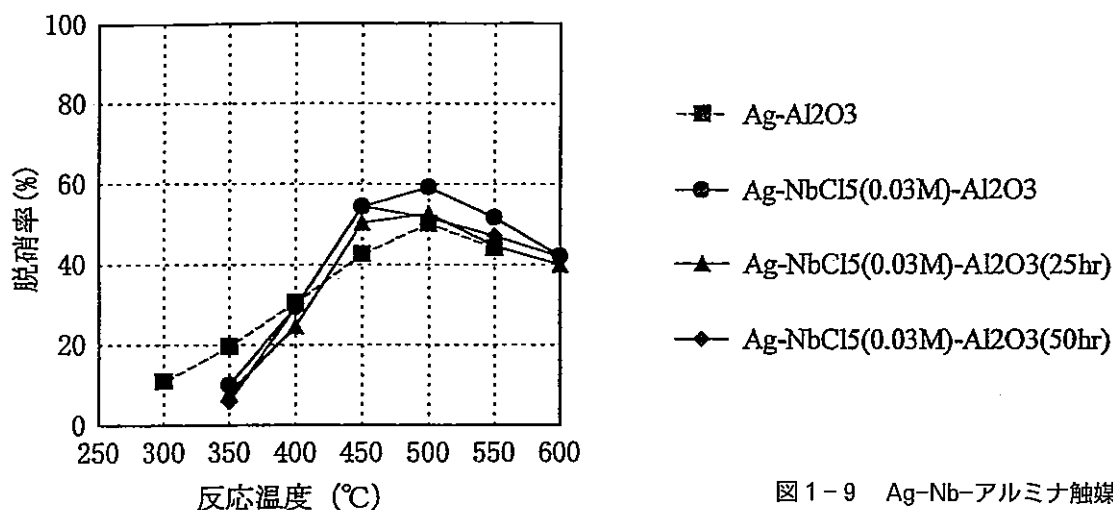


図 1-9 Ag-Nb-アルミナ触媒の耐久性

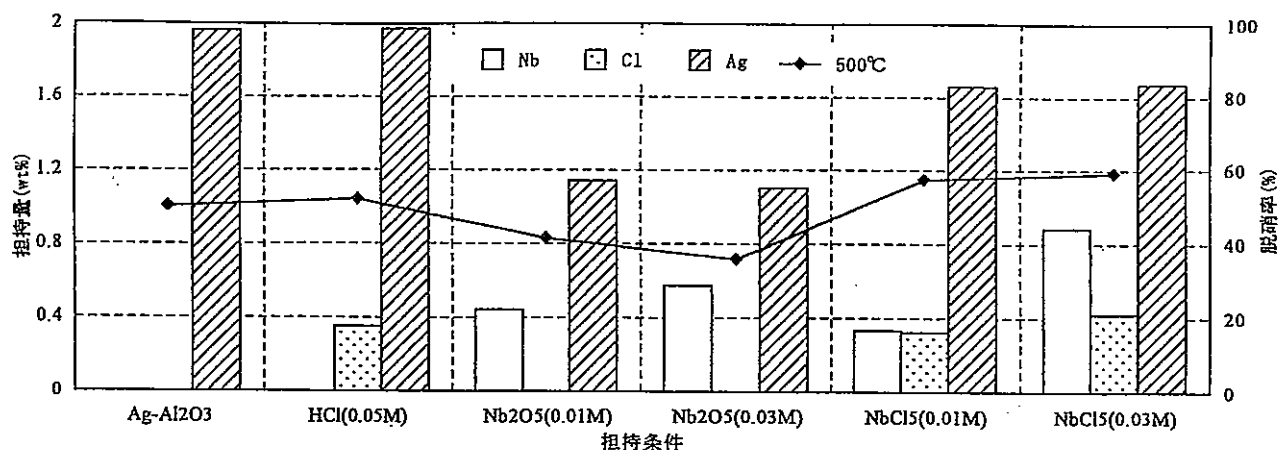


図 1-10 Ag-Nb-アルミナ触媒の担持量と脱硝率の関係

- Co-Al₂O₃
- Co-NbCl₅(0.04M)-Al₂O₃
- ▲ Co-NbCl₅(0.03M)-Al₂O₃
- ▼ Co-NbCl₅(0.01M)-Al₂O₃
- Co(Cl)-Al₂O₃
- Co-Nb₂O₅(0.03M)-Al₂O₃
- △ Co-Nb₂O₅(0.01M)-Al₂O₃

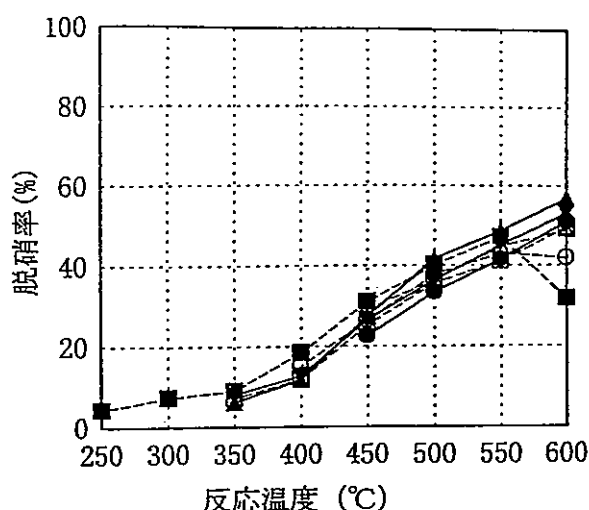


図 1-11 Co-Nb-アルミナ触媒の活性

図 1-9 に耐久性試験結果を示す。NbCl₅を担持したものは劣化の程度が小さく、50時間後でもAg系触媒の初期脱硝率より高かった。

Ag系触媒が最も高い活性を示した500°Cの脱硝率と各元素の担持量の関係を図 1-10 に示す。Ag担持量は、Nb担持条件によって3つに大別され、それに伴い脱硝率も変化した。

以上の結果、Nbを担持しない場合は、Ag系触媒およびAg-HCl (0.05M) 触媒はNbを含まず、この場合のAg担持量は1.96~1.97wt%と最も多くなった。また脱硝率はNbCl₅を担持したものとNb₂O₅を担持したものの中間であった。

NbCl₅担持を担持した場合は、最も脱硝率が高く、Ag-NbCl触媒はNbを担持しないときよりAg担持量が低く1.66~1.67wt%となった。

Nb₂O₅担持を担持した場合は、最も脱硝率は低く、Ag-Nb₂O₅触媒はNbCl₅担持を担持したときよりさらにAg担持量が低く1.10~1.14wt%となった。

b. Co-Nb系触媒

図 1-11 にCo-Nb触媒の温度依存性の結果を示す。550°C以下の脱硝率にはほとんど差がみられないが、600°Cでは各触媒の脱硝率に差がみられた。最も高い脱硝率を示したのはAgの場合と同様NbCl₅を0.03M担持した触媒 (Co-NbCl₅ (0.03M)) であった。またCo-HCl触媒とCo-Nb₂O₅ (0.01M) 触媒はほぼ同等の脱硝率を示しが、NbCl₅担持した場合に比べ脱硝率はや

や低かった。Co系触媒の600°Cの脱硝率は最も低くなった。

600°Cで最も高い活性を示したCo-NbCl₅ (0.03M) 触媒について35時間後の活性を調べた結果を図 1-12 に示す。やや劣化がみられるものの、600°Cで52%の脱硝率を維持していた。

また、600°Cでの脱硝率と各元素の担持量の関係を図 1-13 に示す。Co担持量は3つに大別され、それに伴い脱硝率も変化した。

○Co系触媒では、600°Cでの脱硝率が最も低かった触媒は担持量が最も多く1.23wt%であった。

○Nb₂O₅触媒およびHCl含浸触媒は、600°Cでの脱硝率が中程度だった。Nb₂O₅-触媒、HCl含浸触媒のCo担持量は、0.90~1.00wt%であった。

○NbCl₅触媒は、600°Cでの脱硝率が最も高かったCo-NbCl₅-触媒のCo担持量は、最も低く0.73~0.88wt%であった。

以上の結果は、Co担持量が少ない方が600°Cでの脱硝率が高くなる可能性があることを示している。そこでCo担持量を減らし、Nbを含まないCo系触媒を調製し、600°Cにおける脱硝率を調べた。その結果を図 1-14 に示す。Co担持量のほぼ等しい (約0.7wt%) Co触媒 (図中左から2番目のカラム) と、Co-NbCl₅-触媒 (図中左から5番目のカラム) の600°Cでの脱硝率を比較すると48.4%と50.9%となり、わずかながらCo-NbCl₅-触媒の方が脱硝率は高かった。またCo担持量が0.64wt%と、さらに少ないCo触媒 (図中左から

- Co-Al₂O₃
- Co-Al₂O₃(25hr)
- ▲ Co-NbCl₅(0.03M)-Al₂O₃
- ▼ Co-NbCl₅(0.03M)-Al₂O₃(35hr)

図 1-12 Co-Nb-アルミナ触媒の耐久性

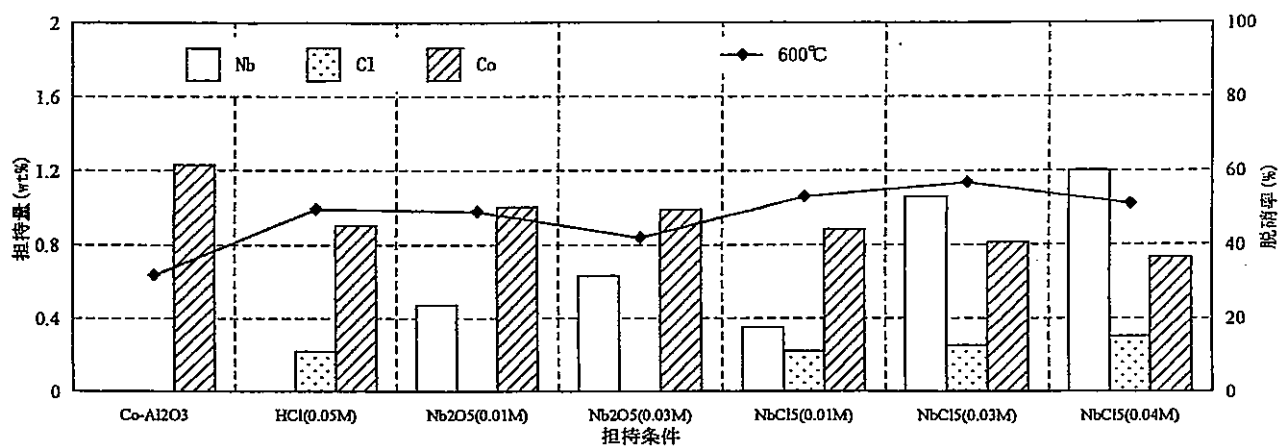
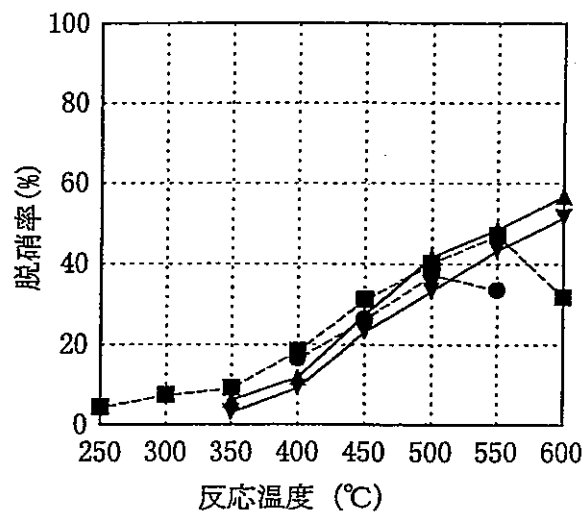


図 1-13 Co-Nb-アルミナ触媒の担持量と脱硝率の関係 (その 1)

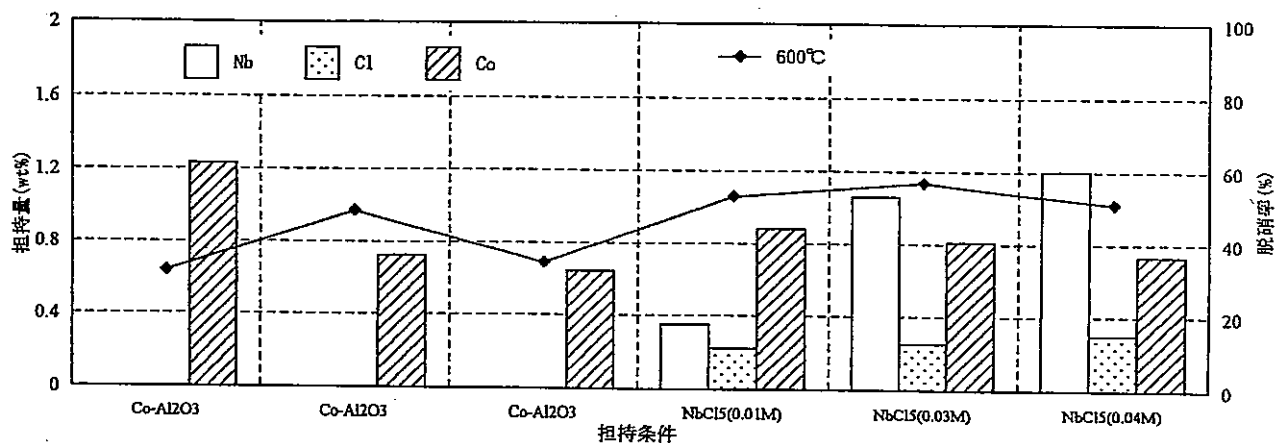


図 1-14 Co-Nb-アルミナ触媒の担持量と脱硝率の関係 (その 2)

3 番目のカラム) では脱硝率が34.2%と低くなった。

③Co-Nb-触媒のディーゼル11, 12 (D11, 12) モード試験

Ag系触媒やCo系触媒は600℃以上の高温で550℃の場合に比べ、脱硝率が減少する傾向がみられる。これに対しCo-NbCl₅-触媒は600℃の脱硝率が高い。よって排出ガス温度の高いエンジン11, 12モードでも脱硝率を維持できると考え、エンジン11, 12モードの排出ガスを使用して脱硝率の温度依存性を調べた。

(試験条件)

エンジン運転モード：11,12モード

排ガス組成：

11モード：NO_x：800ppm, O₂：4.5%, CO：300ppm, CO₂：11%, SO₂：12ppm

12モード：NO_x：600ppm, O₂：7.5%, CO：100ppm, CO₂：9%, SO₂：10ppm

SV = 20,000/hr

触媒温度 = 500～700℃

還元剤 = 軽油

軽油/NO比 = 3 wt

試験結果を図1-15に示す。600℃以上ではCo触媒より、Co-NbCl₅ (0.03M) -触媒の方がエンジン11, 12モードのいずれのモードでも脱硝率が高くなりCo-NbCl₅-触媒の高温での優位性が確認された。またいずれの触媒でも600℃以上では、酸素濃度の低い11モードの方が12モードに比べ脱硝率が高くなった。

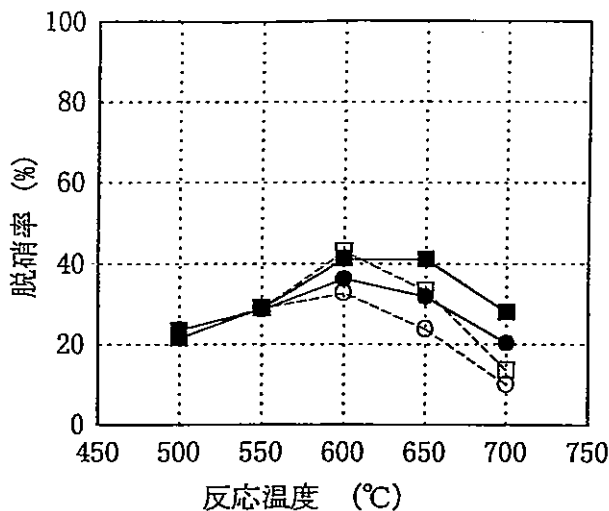
(3) 脱硝触媒の高温活性化と作用温度範囲の拡大

前節までの試験において、400℃前後の脱硝率が低いか、または活性低下しやすいことが明らかになり、中高温型触媒のみで対応するのは困難であった。そこで、300～550℃の排気温度でも高脱硝が得られる触媒反応器として、中低温型触媒 (Ag系触媒) と高温型触媒 (Co系触媒) を組み合わせた複合触媒反応層を検討した。

①試験方法

触媒反応層に充填する中低温型触媒として、低中温活性と耐SO₂性を目的に開発した触媒のうちAg系触媒を、高温型触媒としてCo系触媒を用いた。

触媒反応層の組み合わせ条件は、



11モード：NO_x=800ppm, O₂=4.5%, CO=300ppm, CO₂=11%, SO₂=12ppm

12モード：NO_x=600ppm, O₂=7.5%, CO=100ppm, CO₂=9%, SO₂=10ppm

□ Co-Al₂O₃, 11モード

■ Co-NbCl₅ (0.03M)-Al₂O₃, 11モード

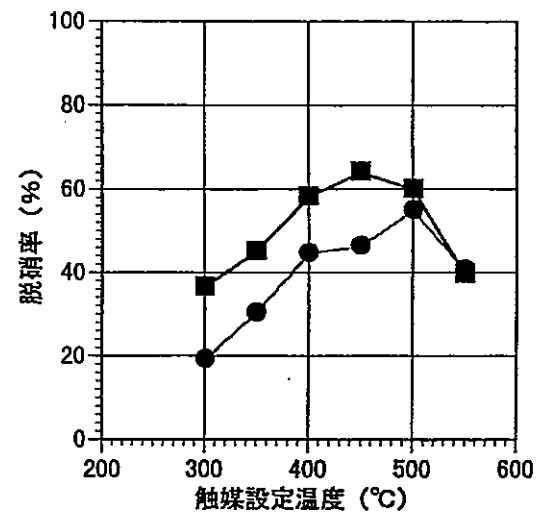
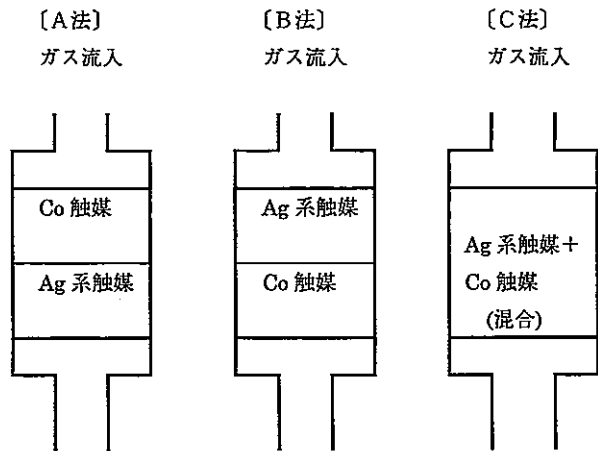
○ Co-Al₂O₃, 12モード

● Co-NbCl₅ (0.03M)-Al₂O₃, 12モード

図1-15 Co-Nb-アルミナ触媒のD-11, 12モードでの脱硝率

- A法：ガス流入口に対してCo系触媒-Ag系触媒の順に充填した場合
- B法：ガス流入口に対してAg系触媒-Co系触媒の順に充填した場合
- C法：Ag系触媒とCo系触媒を等量混合して充填した場合

の3充填法について試験を行った。充填した反応層の略図は下記に示す。なお、A法とB法は触媒充填比を変えた試験も行った。
性能試験は、模擬およびエンジン排出ガスによる脱硝率の温度依存性と50時間耐久性を行った。活性試験条件は前節と同様である。



②試験結果

a. A法触媒層による脱硝性能

Co系触媒：Ag系触媒の充填比を50：50の触媒層について、エンジン排出ガスによる脱硝率の温度依存性と50時間耐久試験後の脱硝率変化を図1-16に示す。図に示したとおり、初期脱硝率は、高い活性を示し、そのうえ高温側に移行していたが、500℃以上で急激に低下する挙動を示した。50時間後の脱硝率は、いずれの温度でも活性低下が認められたが、400～500℃の脱硝率は40％以上を維持していた。

b. B法触媒層による脱硝性能

A法と逆に低中温型（Ag系触媒）、高温型（Co系触媒）の順に充填したB法では、図1-17に示すように、前項（A法）と比較して、耐久性試験前の脱硝率は全般に低く、特に高温域の活性が低かった。その要因として、触媒温度の上昇に伴って、軽油還元剤が反応層の前半（中低温型触媒）で消費されたため、後半部の触媒に還元剤が有効に作用しなかったことが考えられた。また50時間後の脱硝率をみると、400℃以下で活性低下が顕著であった。

c. C法触媒層による脱硝性能

A法とB法は触媒を層状に充填したのに対し、C法では等量の触媒をあらかじめ物理混合し、充填した反応器である。図1-18に脱硝率変化を示す。試験前の脱硝率が40～50％と高く、また作用温度範囲（Window幅）も300～550℃と広がった。50時間耐久試験後の脱硝率をみても、確かに活性低下が起こって

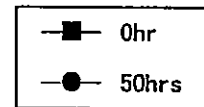


図1-16 A法による耐久試験前後の脱硝率の温度依存性

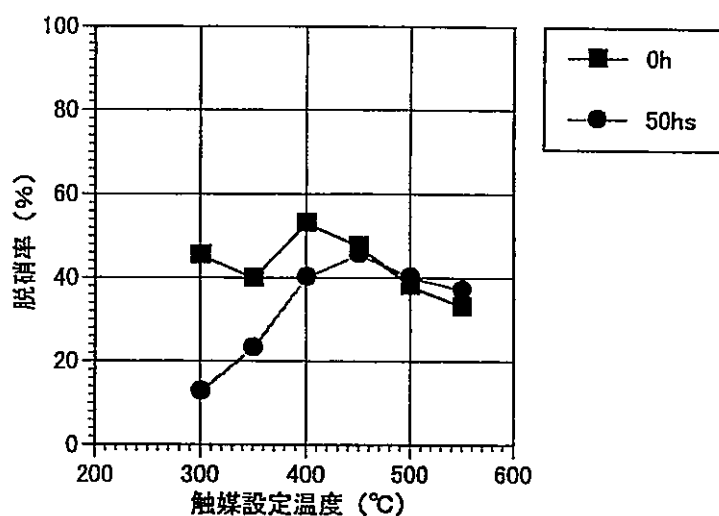


図 1-17 B法による耐久試験前後の脱硝率の温度依存性

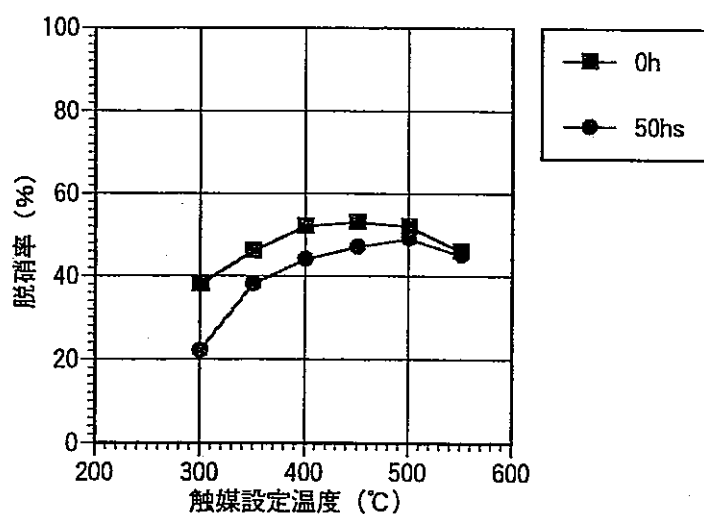


図 1-18 C法による耐久試験前後の脱硝率の温度依存性

いたが、その低下率はごくわずかであり、300℃では20%の活性低下であったが、350℃以上では42～50%の一定した脱硝率を示した。

以上のことから、触媒作用温度を300～500℃の範囲で、かつ、軽油還元剤の脱硝率が40～50%を維持できる触媒または触媒層の検討を行った。

高温型触媒単独では中低温での脱硝率が低く、作用範囲も狭く、また中低温型触媒単独では逆に500℃以上で脱硝率が低下する傾向を示した。これらの問題点を改善するために、同一触媒上で触媒金属の多重担持法より、再現性や排出ガス雰囲気による調製の簡便性などを考慮すると、本方法の利点は大きいと思われた。触媒を充填する場合、ガス流入口に対して中低温型触媒、高温型触媒の順またはその逆、また両者の量比の

変えるなど、いずれの方法が最も有効的であるかを検証する必要があった。

A法とB法の脱硝性能を比較すると、A法は初期活性と耐久後の活性が高く、また活性低下も小さくB法より有利であった。その要因は添加した還元剤の利用度によるものと思われた。すなわち、B法では、中低温型Ag系触媒がCo触媒より酸化能が大きいため、450℃以上では大部分の還元剤が消費され、Co触媒に供給されなかったことにより、脱硝反応が進行しなかったものと考えられた。

C法は2種類の触媒を等量混合した触媒層であり、触媒粒径が2～3mmであったために充填が不均一になりやすかったが、350℃以上での脱硝率は目標値を達成した。

(4) 脱硝触媒の選定

触媒金属の複合化、高温型触媒への改良および異なる触媒を組み合わせる充填方法等を検討したが、1種類の触媒で広い温度範囲をカバーすることは難しく、特に、400℃以下の排ガス処理は非常に難しいと思われた。その中でもTi・Ag系触媒は、400℃近傍の脱硝活性が高く、また耐久性も高く、有望な触媒であった。そこで、350～400℃以下の排出ガス温度、すなわち、中低負荷域では、触媒以外の低減技術で、それ以外の負荷域では脱硝触媒でNO_x低減を行えば、全運転領域でNO_x排出低減を行うことができると考えられる。

Ⅱ-2 複合脱硝システムの 基本理念の検討

1. EGRによるNO_x低減

排出ガス中のNO_x低減対策の一つとして、排出ガス再循環法（Exhaust Gas Recirculation, EGR）があり、ガソリンおよび小型ディーゼルエンジンに既に適用されているが、大型ディーゼルエンジンではまだ実用化されていない。そこで、その理由を調査し、触媒脱硝法との併用システムの可能性を検討した。

(1) EGRの必要性

排出ガスの規制強化が予定されているディーゼルエンジンでは、相反する排出挙動をもつNO_xと粒子状物質（PM）を燃焼技術によって同時に低減することがきわめて困難とされている。

NO_x低減技術としては、従来から燃料噴射時期の遅延によって燃焼温度を抑制する方法が最も簡便な手段として使われてきたが、この方法は、混合気の形成の遅れから燃焼自体の遅れを生じるため、自ずと限界がある。

このような弊害を改善するために、

- ・吸気スワールの適正化
- ・燃料噴射の高圧化と噴射系の改良
- ・燃焼室形状の改良

等を複合的に組み合わせることにより、燃焼の促進が図られたが、これらは逆にNO_xを増加させる原因ともなり、噴射時期の再調整が必要とされる。

今後、排出規制を達成するには、噴射時期の遅延技術のみではNO_x低減が不十分であり、大幅なNO_x低減が可能な排気再循環法（EGR：Exhaust Gas Recirculation）が有望視されている。