

酸化鉄系燃焼触媒の ディーゼル排気ガス処理技術への応用

村井 啓一郎^{1*}, 東條 卓², 山口 喬史³, 森賀 俊広¹, 木戸口 善行⁴

Application of Iron Oxide Combustion Catalysts to After-Treatment System of Diesel Engine

by

Kei-ichiro MURAI, Suguru TOJO, Takafumi YAMAGUCHI, Toshihiro MORIGA
and Yoshiyuki KIDOGUCHI

Iron oxides which were supported on three kinds of alumina (γ -Al₂O₃, χ -Al₂O₃ and activated-Al₂O₃) were prepared for oxidation catalysts on an after-treatment system of diesel engine. In methane oxidation experiment, we found that the hematite (α -Fe₂O₃), which was synthesized from goethite (α -FeOOH), supported on χ -Al₂O₃ has the highest catalytic activity (over 70% in CH₄ conversion) at 227K than the other catalysts. Also in the redox reaction between NO_x and activated-carbon as substitute for soot, the catalyst supported on χ -Al₂O₃ showed the highest performance and CO gas was not observed in the products. It is concluded that in α -Fe₂O₃/ χ -Al₂O₃ catalyst, α -Fe₂O₃ exists mainly on the surface of the support, because of flatness of the surface of χ -Al₂O₃. On the other hand, in the case of α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst, as the surface of support, γ -Al₂O₃, is uneven, α -Fe₂O₃ do not partially exist on the surface but in the pores.

Key words: Iron oxide, Combustion Catalyst, Oxidation, Alumina Support

1. 緒言

近年欧米では低価格・低燃費化、さらには二酸化炭素

の排出量がガソリンエンジンに比べて少ないことにより、ディーゼル車の販売台数が急速に向上している。一方でディーゼル機関はNO_x (窒素酸化物) およびPM (浮

1 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門

Department of Advanced Materials, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima

2 徳島大学大学院工学研究科化学応用工学専攻

Course in Chemical Science and Technology, Graduate School of Engineering, The University of Tokushima

3 徳島大学大学院先端技術科学教育部環境創生工学専攻

College of Earth and Life Environmental Engineering, Graduate School of Advanced Technology and Science, The University of Tokushima

4 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部エネルギーシステム部門

Department of Energy System, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima

* E-mail: murai@chem.tokushima-u.ac.jp

遊粒子状物質)に代表される有害排気物質の低減が課題であり、エンジン本体の燃焼改善技術に加えて排気後処理システムの開発が、今後も厳しくなる国内自治体等の定める自動車排出ガス規制をクリアするために必要不可欠である。

酸化鉄触媒は元来、ゴミ焼却炉の燃焼室や集塵器手前までの適当な箇所に気流搬送で吹き込まれ、その酸化活性作用によりダイオキシン類の発生原因物質を燃焼分解し、ダイオキシン類の生成を根本的に抑制する効果が報告されており、ゴミ袋やレジ袋として成型加工され、利用されてきた。酸化鉄触媒のなかでも、針状あるいは笹の葉状の形態を有するゲーサイト (α -FeOOH) は、比表面積が大きく、人体あるいは生態系に及ぼす影響が少なく、安価であるため燃焼触媒として幅広く用いられている。われわれはこれまで、メタン酸化反応をモデルとして、ゲーサイトの触媒活性試験を行い、その反応メカニズムを結晶化学的に検討した結果、ゲーサイトが脱水反応によりヘマタイト (α -Fe₂O₃) に相転移し、このヘマタイトからマグネタイト (Fe₃O₄) への還元過程で放出される酸素によりメタンが酸化されること、ヘマタイト表面に生成したマグネタイトは周囲の酸素を取り込んで再びヘマタイトに戻るというサイクルが続くということを明らかにしている。

われわれはこの酸化鉄触媒が、自動車排ガス浄化触媒として一般的に用いられる Pb 系触媒などの貴金属触媒より低価格無害で、なおかつ硫黄被毒の影響の少ないことに着目した。ディーゼル排気の微粒子を効率よく無害化するための高周波バリア放電装置に付随させる燃焼触媒として、この酸化鉄触媒を利用、実用化させることを目的として開発を行っている。

本研究では、ゲーサイトを 3 種類のアルミナ担体 (γ -Al₂O₃、 χ -Al₂O₃、活性アルミナ) に担持させ、担体の違いによる触媒活性への影響を結晶化学的観点から考察した。

2. 実験方法

試料合成はまず、硫酸鉄水溶液に γ -Al₂O₃の前駆体としてペーサイト (AlOOH)、 χ -Al₂O₃の前駆体としてギブサイト (Al(OH)₃)、そして活性アルミナをそれぞれ加え、濾過鐘を用いて減圧した状態で5時間攪拌した。その後、硫酸鉄水溶液の3倍量のNaOH水溶液を加えて20時間攪拌し空気酸化させると茶色の沈殿物を得た。さらに蒸留水で濾液が中性になるまで洗浄しながら濾過し、550°Cで1時間焼成した。

酸化鉄触媒の活性を調べるため、排気ガス中の炭化水素のモデルとしてメタンを用い、完全酸化反応による活性試験を行った。Fig. 1に示した固定床流通式反応装置を使用し、メタン (2ml/min)、酸素 (12ml/min) およびヘリウム (46ml/min) を触媒に通し、400 °C から 700 °C の温度領域で反応させた。反応ガスと生成ガスの分析は、熱伝導度型検出器を装備したオンラインガスクロマトグラフと積分器を用いて行った。

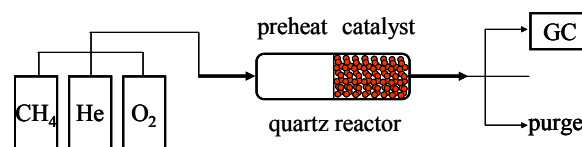


Fig.1 Schematic diagram of the fixed-bed continuous-flow quartz reactor.

PM 酸化活性試験は、プラズマ反応管、すす酸化炉などから成る排ガス後処理部のモデル装置を用いた。プラズマ反応管へ模擬排気ガスを導入し、プラズマ処理によりオゾン生成、NO から NO₂ への転換を行い、後段のすす酸化炉では NO₂ による、すすの代用物質である活性炭の酸化試験を行った。各種分析計により出口におけるガス成分の分析を行った。

また触媒の比表面積測定には BET 法、電子状態分析には XPS を用い、分析結果と活性との相関を考察した。

3. 結果と考察

Fig. 2 に χ -Al₂O₃ に酸化鉄を担持させた触媒と γ -Al₂O₃ との XRD パターンを示した。 χ -Al₂O₃ 担持酸化鉄触媒は χ -Al₂O₃ のピークをバックグラウンドとしてヘマタイト

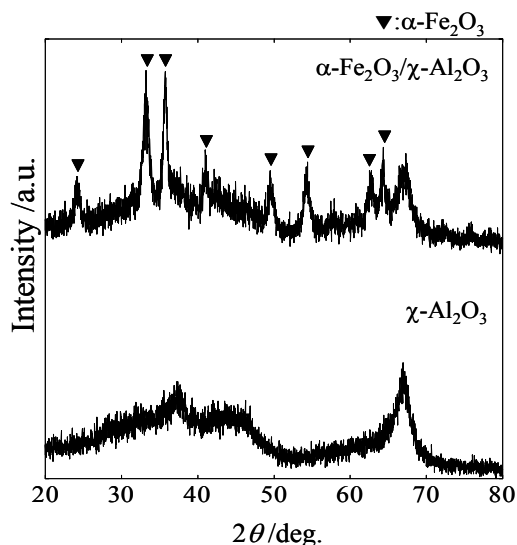


Fig.2 XRD patterns of α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃.

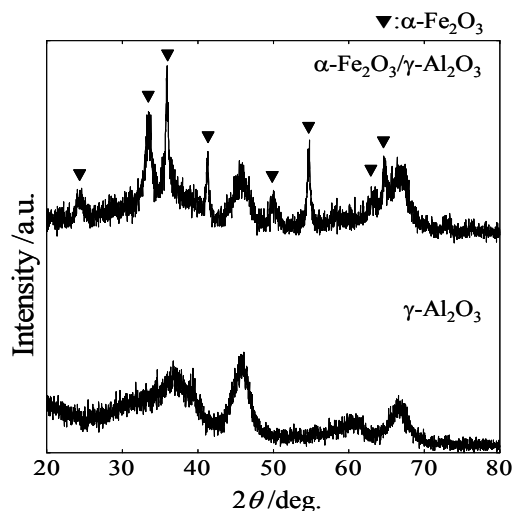


Fig.3 XRD patterns of α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃.

(α -Fe₂O₃) のピークが確認できた。 α -Fe₂O₃ のピークは市販のゲータイトを 500°C で焼成してできた α -Fe₂O₃ に比べブロードであった。

Fig.3 に γ -Al₂O₃ に酸化鉄を担持させた触媒と γ -Al₂O₃ の XRD パターンを示した。 γ -Al₂O₃ 担持酸化鉄触媒は γ -Al₂O₃ のピークをバックグラウンドとし α -Fe₂O₃ のピークが確認できた。その α -Fe₂O₃ のピークは γ -Al₂O₃ に α -Fe₂O₃ を担持させたものに比べ、全体的にシャープであった。

Fig.4 に 活性アルミナに酸化鉄を担持させた触媒と 活性アルミナの XRD パターンを示した。活性アルミナ担持酸化鉄触媒は 活性アルミナのピークをバックグラ

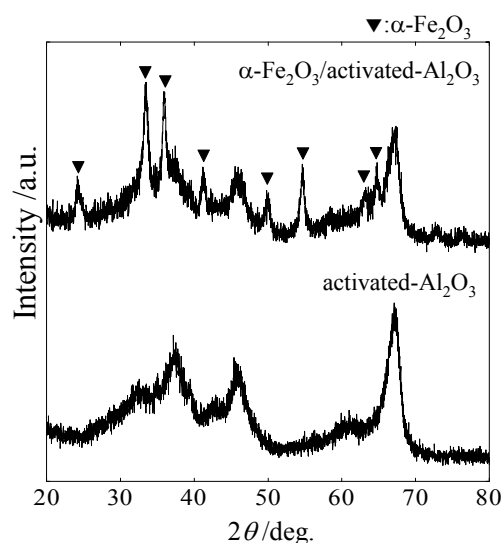


Fig.4 XRD patterns of α -Fe₂O₃/activated-Al₂O₃ and activated-Al₂O₃.

ドとし α -Fe₂O₃ のピークが確認できた。その α -Fe₂O₃ のピークは γ -Al₂O₃ に α -Fe₂O₃ を担持させたものに比べ全体的にブロードになっていた。また 活性アルミナの XRD パターンは γ -Al₂O₃ の XRD パターンと γ -Al₂O₃ の XRD パターンが混合された形の XRD パターンになっていることがわかる。

メタン酸化活性試験の結果を Fig.5 に示す。いずれの触媒も 400°C で酸化反応が始まり、600 °C でメタンの CO₂ 転化率がほぼ 100% になった。しかし 500°C でのメタン転化率には有意な差が見られ、 γ -Al₂O₃ を担体とし

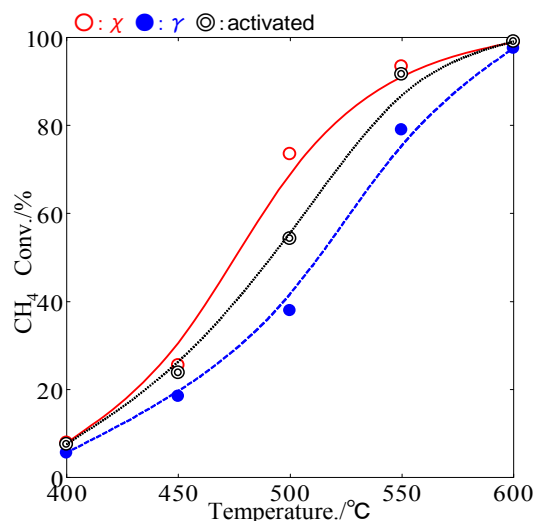


Fig. 5 Methane conversion over α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃/activated-Al₂O₃.

て用いた触媒が最も大きな値を示した。また PM 酸化活性炭試験では、 χ - Al_2O_3 担持触媒が 300°C 付近で活性炭が燃焼し始め、 γ - Al_2O_3 担持触媒および活性アルミナ担持触媒は 350°C 付近で燃焼反応が始まった。さらに χ - Al_2O_3 担持触媒は一定量の活性炭が燃え尽きる温度が他の2つの触媒に比べて低温側であることが明らかとなった。なお CO の発生量はいずれの触媒もほぼ 0 であった。上記 2 種類の活性炭試験の結果が示すとおり、同じ酸化鉄触媒でも担体の違いにより活性が異なり、その中でも χ - Al_2O_3 担持触媒が最も高活性であることが明らかとなった。

Fig.6 にアルミナ担体と触媒の比表面積を示す。アルミナ担体のみの比較において比表面積が最大となるのは γ - Al_2O_3 であるにもかかわらず、触媒では χ - Al_2O_3 に担持した試料が最大比表面積 (257 m^2/g) をもつことが明

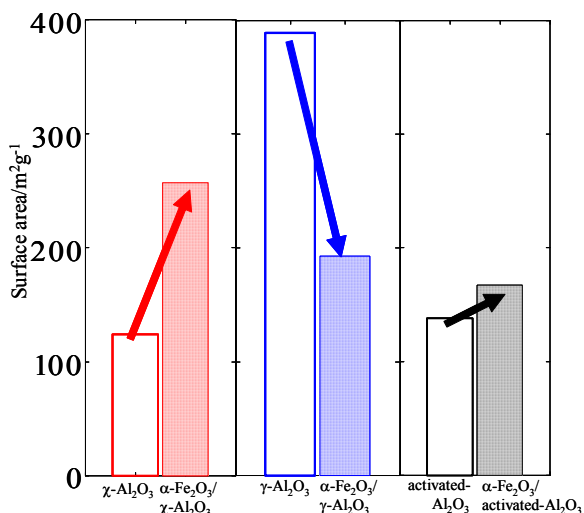


Fig. 6 Surface areas of supports and supported catalysts.

Table 1 Crystallite size of α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\chi$ - Al_2O_3 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 and α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{activated-}\text{Al}_2\text{O}_3$

Miller indices	α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\chi$ - Al_2O_3 Crystallite size(Å)	α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 Crystallite size(Å)	α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{activated-}\text{Al}_2\text{O}_3$ Crystallite size(Å)
(012)	96	70	92
(104)	85	89	95
(110)	150	220	130
(113)	110	230	105
(116)	90	200	100

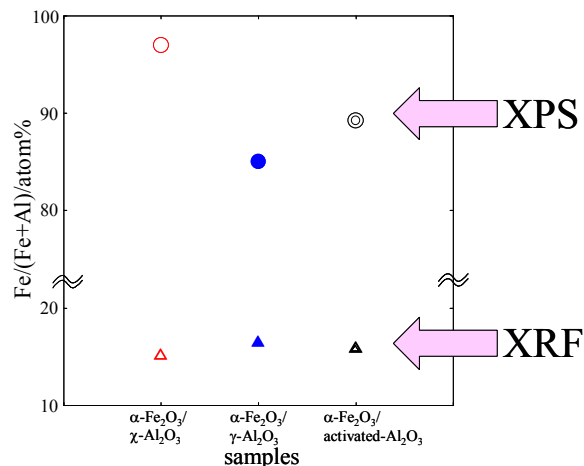


Fig. 7 Fe2p peak area ratio Fe/(Fe+Al) as a function of the catalysts and content of α - Fe_2O_3 to the entire catalysts measured by XRF.

らかとなった。細孔径に対する細孔容積比の比較においても、 γ - Al_2O_3 が最も大きな値を示したが、触媒を担持することにより χ - Al_2O_3 担持触媒が最大の値をとった。この原因は XPS および XRF 測定の結果 (Fig.7) から推測することができる。Fig.7 は、XPS のピーク面積より求めたそれぞれの触媒表面の Al 元素に対する Fe 元素の割合と XRF で求めた触媒全体の α - Fe_2O_3 の担持率を示している。 χ - Al_2O_3 担持酸化鉄触媒は触媒表面の鉄元素の割合が最も多く 97atom%となり、細孔容積の小さい試料から順に触媒表面の鉄元素の割合が多いことが実験結果より明らかとなった。これは担体の細孔の内部に酸化鉄触媒(α - Fe_2O_3)の一部が侵入していることを意味している。そのため凹凸の少ない χ - Al_2O_3 表面に α - Fe_2O_3 が高分散状態で担持されており、一方細孔の多い γ - Al_2O_3 で

は細孔内部に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が入り込んでいると考えられる。これは触媒表面の酸化鉄量が少なく低活性の原因になると考えられるだけでなく、触媒合成時に内部は十分に酸化されなかった可能性がある。これらは XRD 測定結果より見積もられた結晶子サイズの値 (Table1) から裏付けられ、活性試験の結果もこれを支持している。

4. まとめ

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ に酸化鉄を担持させると比表面積が約 2 倍になったが、その一方、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に酸化鉄を担持させると比表面積が 1/2 倍になった。 $\text{activated-Al}_2\text{O}_3$ については酸化鉄を担持させても大きな違いはみられなかった。その結果、メタン酸化活性試験および NO_2 のレドックス反応において $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持酸化鉄触媒が最も高い活性を示すことが明らかとなった。細孔径分布、触媒表面の酸化鉄量の結果より $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持酸化鉄触媒については、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の細孔に鉄粒子が入り込んでおり、そのために試料作成時に内部の鉄粒子に十分な酸素が運ばれずゲータイトを経由せずにヘマタイトになったために Table1 の結果が示すように結晶子が大きくなり酸化活性が低下したことが原因であると考えられる。

5. 謝辞

本研究は、平成 18 年度徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部研究プロジェクトにより行われた。ここに記して感謝の意を示す。