

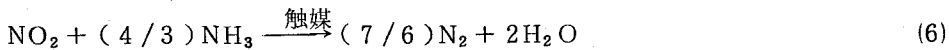
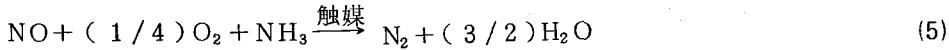
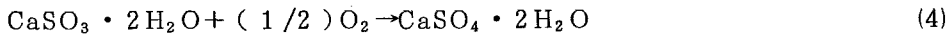
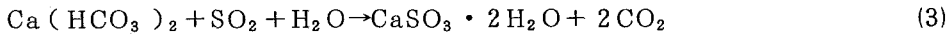
# 脱硫・脱硝と触媒

岡山大学工学部教授

笠岡成光

## はじめに

石炭・重油等の固定燃焼発生源からのSO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>)・NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>)の除去には周知のように、現在、企業では、おもに石灰スラリー湿式反応吸収法[ 50℃付近；式(1)~(4)]による脱硫，またNH<sub>3</sub>による乾式触媒還元法[ 350℃付近；式(5), (6)]による脱硝が実用されている場合が多い。



式(5), (6)の脱硝反応に対する触媒としては、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>)-TiO<sub>2</sub>系等が用いられている。一般に、省エネルギー等の面から脱硝後脱硫が行われている場合が多いことはいうまでもない。

水素(H<sub>2</sub>)+空気(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

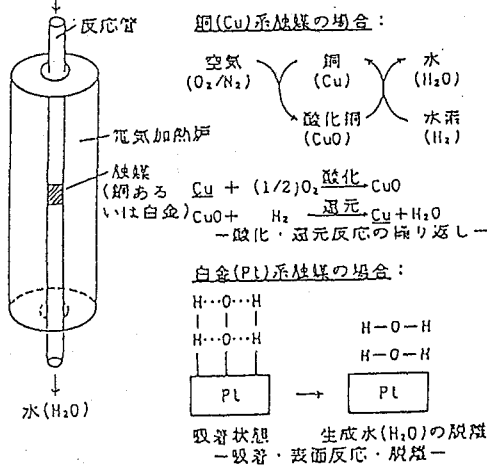


図1 水素(H<sub>2</sub>)の酸化反応[H<sub>2</sub>+(1/2)O<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O]に対する銅(Cu)および白金(Pt)の触媒作用

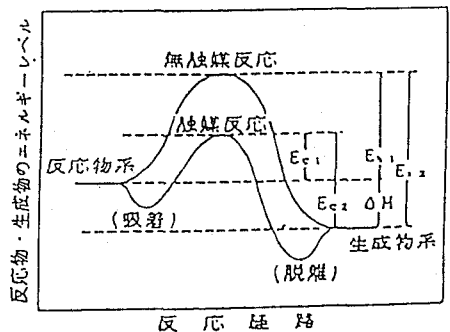


図2 無触媒反応と触媒反応の活性化エネルギー  
 -発熱反応の場合-  
 無触媒反応の場合の活性化エネルギー：E<sub>c1</sub>  
 触媒反応の場合の活性化エネルギー：E<sub>c2</sub>  
 ΔH：反応熱；ΔH=E<sub>c1</sub>-E<sub>c2</sub>=E<sub>c1</sub>-E<sub>c2</sub><0  
 h:homogeneous, c:catalytic

なお、製鉄焼結炉、セメント焼成炉、ガラス製造工業等における燃焼排煙ガス中には、アルカリ金属塩が含まれており、これらの塩が脱硝触媒と反応して複合酸化物を生成するなどして触媒劣化をもたらすという難点もある。

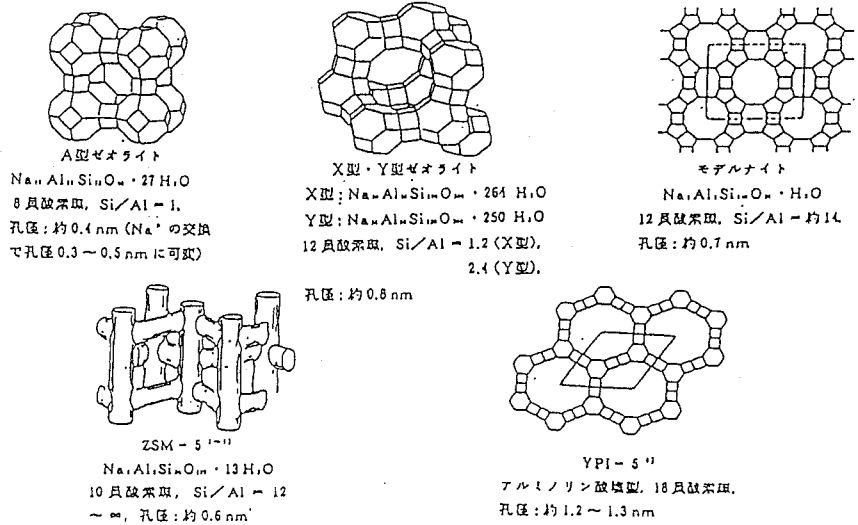


図3 代表的なゼオライト(触媒)の骨格構造あるいは断面図

ともかく、石炭焼きボイラー等の急増に伴って、 $\text{SO}_x \cdot \text{NO}_x$ の防除施設の簡略化・省エネルギーの面から、乾式脱硫プロセスへの転換、さらに、乾式同時脱硫・脱硝プロセスの確立が必要である。

以下、わずかなりとも、次世代における開発の一指針ともなればと筆者らの脱硫・脱硝研究の経過と成果、さらに問題点を紹介させていた

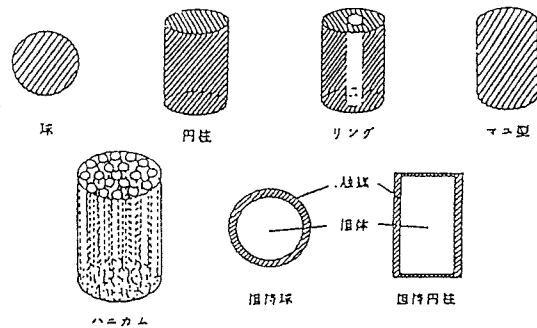


図4 代表的な担体形状と担持触媒

### 1 触媒とは

触媒とは、周知のように図1に例示したように、化学反応の進む速さを変え、自らは、反応の前後でなんら変化しない物質(固体、イオン、酵素、微生物等種々あり)

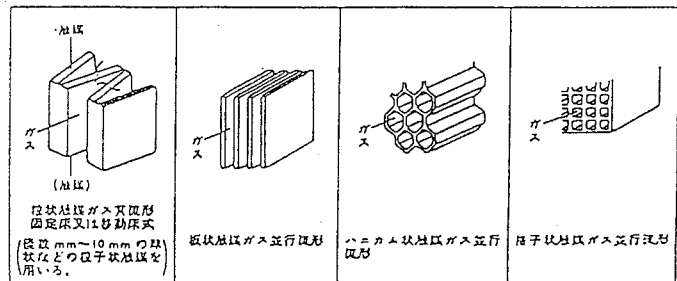


図5 触媒層の特殊な形状

のことで、一般には、化学反応を促進させるのに用いる。このことは、図2に示したように反応を促進させる(正)触媒は、化学反応の活性化エネルギー(化学反応を起こさせるために必要な最小のエネルギー)を低下させ( $E_{c1} \ll E_{h1}$ ), 化学反応を容易に起こさせる物質であるということができる。

さて、本稿で述べる $\text{SO}_x \cdot \text{NO}_x$ 除去の触媒は、そのほとんどがそれぞれ異なった特性をもつ金属酸化物、金属、複合金属酸化物等の多孔体である。このような固体触媒は、通常、主触媒と、これ

を助ける助触媒，それにこれらを保持・分散させ，有効な触媒表面に改質するのに役立つ担体とかならなりたっている。例えば，既述のように，NH<sub>3</sub>による脱硝（350℃付近）用の触媒では，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が主触媒，MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>)が助触媒，TiO<sub>2</sub>が担体である。なお，図3に示したような特殊な構造をしているものもある。これらの触媒はいろいろな方法で造られ，図4と図5に示したように成型あるいはさらに特殊な形状の触媒層にして利用される。触媒は，実用されるには，活性・選択性・耐久性の3つの要素が要求され，とくに寿命の長いこと（耐久性）が最も重要であることは周知のことである。

## 2 既往研究の様々

### 2.1 一酸化炭素(CO)による触媒還元脱硫・脱硝

[研究開始の頃(昭和46~48年)]

脱硫・脱硝研究の開始の頃は，還元ガスとしてCOを用い，触媒は，CuOを中心として数多くの触媒を調製し，検討した触媒の中では，CuO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のある組成のものが優れていた。しかし，現実のO<sub>2</sub>共存系では，反応時間の経過とともにいちじるしく触媒は劣化していった。

そこで，CuO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共沈触媒を予めH<sub>2</sub>で還元したCu-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の触媒の場合について，種々の反応現象について要説する。調製したほとんどの触媒は，表1に示したように，多種多様の反応が多かれ少かれ起こる。

すなわち，問題点を掲げると，

1) 脱硝活性が優れていると思われた触媒ほど，表1

中の式(3)のCOとO<sub>2</sub>の反応が速やかに起こり，CO

はこの反応でおもに消費されていき，かつ，脱硫・脱硝活性は低下していった。[このことは，最近，検討されているディーゼルエンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>(SO<sub>x</sub>)の還元剤としての炭化水素類(エチレン，プロピレン，等)の挙動とよく似ている。]

2) 生成ガス中のガス組成の経時変化を分析していくと，還元ガスとしてCOを用いたにもかかわらず，表1中に示したように，COS，H<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>S，NH<sub>3</sub>の生成を認め，とくに反応の後半で，生成NH<sub>3</sub>が脱硝に寄与しているように直感された。さらに，この場合の触媒自身の変質を予測し，表1の最下欄に付記したように，触媒は硫酸塩になっているのではないかと考えた。

表1 金属硫化物(金属)系触媒上のSO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>中のSO<sub>2</sub>・NO<sub>x</sub>のCOによる還元反応(550℃付近)に伴う種々の派生反応

見かけの反応式	
SO <sub>2</sub> + xCO = (1/y)S <sub>2</sub> + xCO <sub>2</sub>	(1)*
NO <sub>x</sub> + xCO = (1/2)N <sub>2</sub> + xCO <sub>2</sub>	(2)*
CO + (1/2)O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub>	(3)
SO <sub>2</sub> + (1/3)O <sub>2</sub> = SO <sub>3</sub>	(4)
NO + (1/2)O <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	(5)
CO + (1/y)S <sub>2</sub> = COS	(6)
CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	(7)
H <sub>2</sub> + (1/y)S <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> S	(8)
SO <sub>2</sub> + xH <sub>2</sub> = (1/y)S <sub>2</sub> + xH <sub>2</sub> O	(9)**
NO <sub>x</sub> + xH <sub>2</sub> = (1/2)N <sub>2</sub> + xH <sub>2</sub> O	(10)**
SO <sub>2</sub> + (x+1)H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> S + xH <sub>2</sub> O	(11)
NO <sub>x</sub> + [x+(3/2)]H <sub>2</sub> = NH <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	(12)
COS + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub>	(13)
SO <sub>2</sub> + xH <sub>2</sub> S = [(x+1)/y]S <sub>2</sub> + xH <sub>2</sub> O	(14)**
NO <sub>x</sub> + xH <sub>2</sub> S = (1/2)N <sub>2</sub> + (x/y)S <sub>2</sub> + xH <sub>2</sub> O	(15)**
NO <sub>x</sub> + [x+(3/2)]H <sub>2</sub> S = [x+(3/2)/y]S <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	(16)
NO + (1/4)O <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> = N <sub>2</sub> + (3/2)H <sub>2</sub> O	(17)
NO <sub>2</sub> + (4/3)NH <sub>3</sub> = (7/6)N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	(18)
触媒の経時変化： Cu-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → CuO-CoO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Cu <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -Co <sub>2</sub> S <sub>2</sub> → → CuSO <sub>4</sub> -CoSO <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [一部，Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 生成]	

\* 目的反応，\*\* 準目的反応

## 2. 2 金属硫酸塩系を触媒とするNH<sub>3</sub>による還元脱硝

そこで、いくつかの金属硫酸塩を触媒とし、NH<sub>3</sub>による脱硝にとりかかった。その結果、硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>)系と硫酸鉄[FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]系が優れていることを見いだした。その1例を図6に示す。すなわち、純α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒では、NH<sub>3</sub> + (5/4)O<sub>2</sub> → NO + (3/2)H<sub>2</sub>Oの反応によるNOの逆生成がいちじるしく起こることが知られた。しかし、この純α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に硫酸塩[この場合(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]を添加すると活性はかなり向上する。また、本実験でSO<sub>x</sub>を共存させると、純α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系でも反応経過とともに、SO<sub>x</sub>との反応によって、表面に微量、硫酸鉄を生成し、脱硝活性は徐々に向上していく。

## 2. 3 V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>系を触媒とするNH<sub>3</sub>による還元脱硝

既述のように、工業用脱硝触媒として、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>担持系触媒(350℃付近)が、おもに用いられている。そこで、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以外のバナジウム酸化物(V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系では、どのような活性を示すだろうかということで、表2中に1例を示したように、それぞれを調製した。その一連の調製過程でV<sub>2</sub>O<sub>x</sub>なる結晶性の鮮明な複合酸化物を見だし、これが低温で極めて活性であること、また、入口ガス組成がNO/NO<sub>2</sub>等モル系では、いずれの酸化バナジウムでも高い脱硝活性を示すことを知った。この1例を表2に示す。

表2 V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(単独)の低温触媒還元脱硝活性

触媒 (担体なし)	調製条件	脱硝活性(200℃における脱硝率[%])		
		NO系 <sup>1)</sup>	NO/NO <sub>2</sub> 等モル系 <sup>2)</sup>	NO <sub>2</sub> 系 <sup>3)</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> を空気流中、550℃、3h分解	13	63	4
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> をNO(500ppm)-NH <sub>3</sub> (667ppm)-N <sub>2</sub> 流中、400℃、3.5h分解	40	94	19
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> をNO(500ppm)-NH <sub>3</sub> (667ppm)-N <sub>2</sub> 流中、500℃、3h分解	4	83	16
V <sub>2</sub> O <sub>x</sub> *	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> をNO(500ppm)-NH <sub>3</sub> (667ppm)-O <sub>2</sub> (5%) -N <sub>2</sub> 流中、200℃、1.5h分解	70	97	30

\* V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (x>7), V<sub>2</sub>O<sub>13</sub>あるいはV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・6V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と推測されるV<sup>5+</sup>とV<sup>3+</sup>の混在複合酸化物  
 脱硝条件0.7mm径、空間速度1.2×10<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>、200℃、入口ガス組成(1)~(3))  
 1) 470ppmNO-30ppmNO<sub>2</sub>-667ppmNH<sub>3</sub>-5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>  
 2) 220ppmNO-28ppmNO<sub>2</sub>-667ppmNH<sub>3</sub>-5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>  
 3) 480ppmNO-20ppmNO<sub>2</sub>-667ppmNH<sub>3</sub>-5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

## 2. 4 各種金属酸化物のTiO<sub>2</sub>担持物を触媒とするNH<sub>3</sub>による還元脱硝

さきに(表2で)、入口ガス組成として、NO/NO<sub>2</sub>等モル系がいちじるしく脱硝反応が向上することが知られたので、ちなみに、それまでに検討した金属酸化物系の脱硝活性を調べてみた。その代表結果を表3に示す。すなわち、いずれの金属酸化物系も入口ガス組成がNO/NO<sub>2</sub>等モル系の場合には、高い脱硝活性を示すという興味ある現象が確認された。

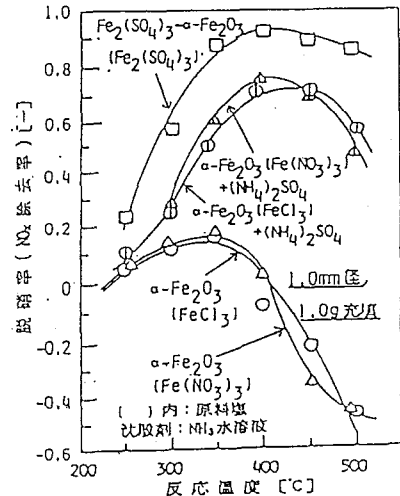
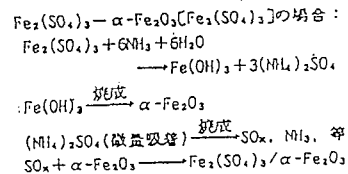


図6 NH<sub>3</sub>による還元脱硝に対するFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒活性  
 反応条件: 500ppmNO-500ppmNH<sub>3</sub>  
 -5%O<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>, 1000cc/min



2. 5. Cu(II)イオン交換Y型ゼオライトを触媒とするNH<sub>3</sub>による低温還元脱硝

ハロゲン

(Br, Cl)化金属 (Cu, Ce, Fe, Mn, V) -担体 (活性炭,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>)系で、とくにNH<sub>4</sub>Br-CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-活性炭系が低温脱硝活性に優れているとの報告 (藤堂ら: Chem. Lett., 1976, 897, 関ら: 日化第37春季年会予稿集 I, 305, 306, 1978)があり、筆者らは、表4に示したハロゲン-ゼオライト系触媒を調製し、これらの脱硝活性を測定してみた

表3 各種金属酸化物のTiO<sub>2</sub>担持触媒の脱硝活性

No.	触媒 [10wt%M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> ]	原料塩	調製触媒の表面積 [m <sup>2</sup> /g]	脱硝活性(350°Cにおける脱硝率[%])	
				NO系 <sup>1)</sup>	NO/NO <sub>2</sub> 等モル系 <sup>2)</sup>
1	TiO <sub>2</sub> (担体: アナターズ型)	TiO(OH) <sub>2</sub> ヒドロゲル (300°C, 3h分解)	85	23(500°C)	49(500°C)
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	VOSO <sub>4</sub>	40	95	98
3	WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub>	90	16	37
4	MoO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	110	60	69
5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	65	60	84
6	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	37	91
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	64	89
8	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	4	60
9	NiO-TiO <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60	2	54
10	CuO-TiO <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	34	67
11	ZrO-TiO <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	35	56	76

\* 原料塩の5wt%水溶液(10wt%担持相当量を含む)中(ロータリーエボレーター内)にTiO<sub>2</sub>を含浸担持(室温下, 25h)、減圧乾燥(40°C)、空気乾燥(110°C, 25h)、空気流中、550°Cで5h焼成脱硝条件[1.0mm径, 空間速度1.1×10<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, 350°C, 入口ガス組成(1), (2)]:

- 1) 470ppmNO-30ppmNO<sub>2</sub>-667ppmNH<sub>3</sub>-5%O<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>
- 2) 260ppmNO-240ppmNO<sub>2</sub>-667ppmNH<sub>3</sub>-5%O<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>

告 (藤堂ら: Chem. Lett.,

1976, 897, 関ら: 日化

第37春季年会予稿集 I,

305, 306, 1978)があり、

筆者らは、表4に示した

ハロゲン-ゼオライト系

触媒を調製し、これらの

脱硝活性を測定してみた

(図7)。すなわち、活性炭にNH<sub>4</sub>Brあるいは

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をそれぞれ単独に担持させたものの脱硝活性

は低いが、両者を同時に担持させたNH<sub>4</sub>Br活性炭

系の活性はいちじるしく向上する。しかし、筆者ら

が担体として活性炭の代わりにイオン交換Y型ゼオラ

イト[Cu(II)-NaY]にNH<sub>4</sub>Br, HBr, NH<sub>4</sub>Iを担

持させたものは、他のどれよりも低温で高脱硝活性

を示す。なお、NH<sub>4</sub>I担持系は、見かけ上、初期活

性は高いが、125°C付近以下の低温でも反応時間の

経過とともに分解による劣化現象が認められた。と

表4・1 基体触媒物質

基本物質	調製法	CuあるいはV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 [wt%]	かさ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	表面積 [m <sup>2</sup> /g]
Cu(II)-NaY	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 水溶液, イオン交換(pH:6)	6.4	0.54	390
Cu(II)-NaX	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> 水溶液, イオン交換(pH:11)	7.0	0.53	340
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> をNH <sub>3</sub> 水溶液で溶解担持	10	0.75	32
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -活性炭	"	10	0.40	740

NaY(X): Y(X)型ゼオライト

表4・2 ハロゲン化アンモニウム塩系触媒

No.	触媒	ハロゲン化アンモニウム添加量	
		[mmol/g]	[wt%]
1	NH <sub>4</sub> Br-Cu(II)-NaY	1.8	15
2	NH <sub>4</sub> I-Cu(II)-NaY	"	21
3	NH <sub>4</sub> Cl-Cu(II)-NaY	"	9
4	HBr-Cu(II)-NaY	"	13
5	NH <sub>4</sub> Br-Cu(II)-NaX	"	15
6	NH <sub>4</sub> I-Cu(II)-NaX	"	21
7	NH <sub>4</sub> Cl-Cu(II)-NaX	"	9
8	NH <sub>4</sub> Br-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	1.0	10
9	NH <sub>4</sub> I-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	0.7	10
10	NH <sub>4</sub> Br-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -活性炭	1.0	10

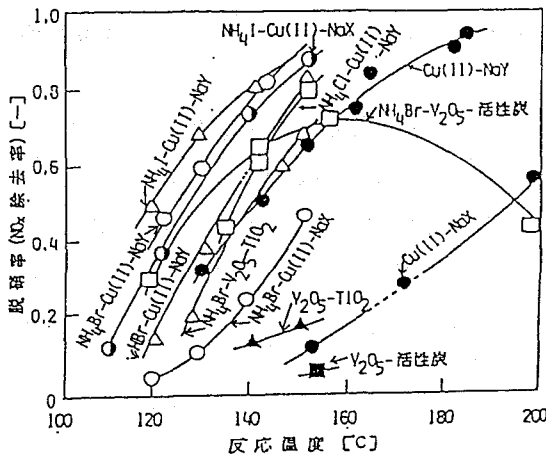


図7 NH<sub>4</sub>Br-Cu(II)-NaY(NaX)ゼオライト、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>等各種触媒の脱硝活性  
 触媒：1.0mm<sup>3</sup> 1.5m<sup>2</sup>充填  
 470ppmNO-30ppmNO<sub>2</sub>-667ppmNH<sub>3</sub>-5%O<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>, 1000ccN/min; 空間速度4×10<sup>4</sup>h<sup>-1</sup>

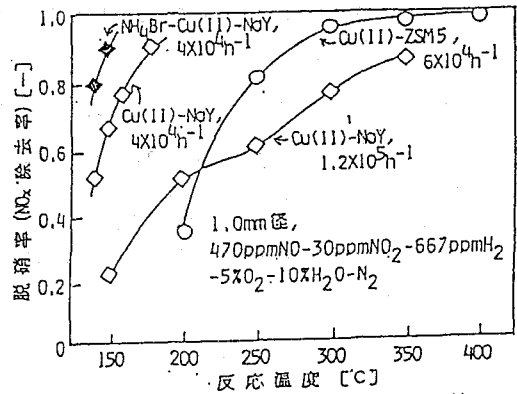


図8 NaYとZSM5系ゼオライトの脱硝活性の比較

もかく、NH<sub>4</sub>Br/(Cu(II)-NaY)は、SO<sub>x</sub>非共存系では活性・安定性に最も優れ、140℃付近以下でも空間速度をより小さくすれば、100%近い脱硝が可能となる。図8は、ちなみに別途研究で調製したZSM5(米国モービル社特許)をCu(II)イオン交換したCu(II)-ZSM5との脱硝活性を比較したものであり、空間速度が異なったデータであるので、正確には対比できないが、Cu(II)-NaY系の方がかなり活性のようである。

## 2.6 見かけの触媒還元脱硝機構

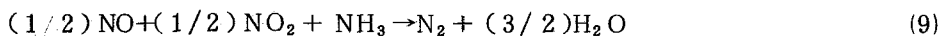
既述のFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>系、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系、V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>系、NH<sub>4</sub>Br-Cu(II)-NaY系、等の代表触媒による、入口NO/NO<sub>2</sub>モル比の種々異なるNO<sub>x</sub>の還元反応を、NH<sub>3</sub>のO<sub>2</sub>による酸化[NH<sub>3</sub>+(5/4)O<sub>2</sub>→NO+(3/2)H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>+(3/4)O<sub>2</sub>→(1/2)N<sub>2</sub>+(3/2)H<sub>2</sub>O]のほとんど起こらない温度域(350℃付近以下)におけるNO<sub>x</sub>の還元反応に対するO<sub>2</sub>の寄与の仕方、所要O<sub>2</sub>量ならびに所要NH<sub>3</sub>量の量論関係の定量的検討結果(データ割愛)から、つぎのような結論が得られた。

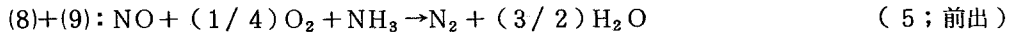
- 1) 既述のようにNO/NO<sub>2</sub>等モル共存系のNH<sub>3</sub>による還元速度がいちじるしく大きくなり、見かけの量論反応式は、次式で表わされる。



NOとNO<sub>2</sub>の入口NO<sub>x</sub>組成のいかんにかかわらず、見かけ上、NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)と等モルのNH<sub>3</sub>との反応によってNO<sub>x</sub>の還元反応が進行する。

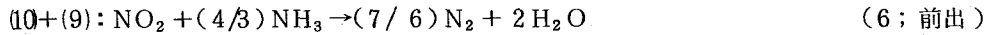
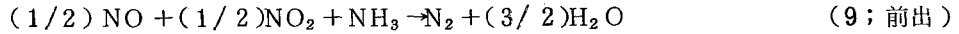
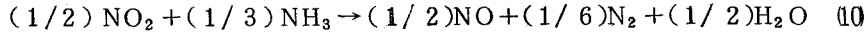
- 2) NOの還元反応は、O<sub>2</sub>の共存がなければN<sub>2</sub>への還元は進行しない。すなわち、NOがO<sub>2</sub>で酸化されてNO<sub>2</sub>を生成し、触媒表面上でNO/NO<sub>2</sub>等モルを形成した時点で速やかに進行する。この場合の見かけの量論反応式は、





式(5)で表わされる。

3)  $\text{NO}_2$  の還元反応は、 $\text{NO}_2$  が  $\text{NH}_3$  によって還元され  $\text{NO}$  となり [式(10)], 触媒表面上で  $\text{NO}/\text{NO}_2$  等モルを形成した時点で速やかに進行する。この場合の量論反応式は、



式(6)で表わされる。

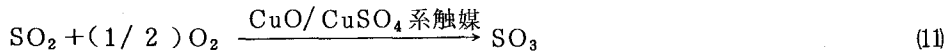
さて、表 2, 3 にも示したように、入口  $\text{NO}_x$  組成が  $\text{NO}/\text{NO}_2$  等モル付近で最大脱硝率を示し、 $\text{NO}$  の還元反応は  $\text{O}_2$  の共存がなければ進行しないが、 $\text{NO}_2$  の共存量によって多かれ少かれ進行する。すなわち、入口  $\text{NO}_x$  濃度が  $\text{NO} > \text{NO}_2$  の場合には、共存  $\text{O}_2$  は  $\text{NO}$  の一部を酸化して触媒表面上の  $\text{NO}_2/\text{NO}$  モル比を入口モル比より大きく、脱硝速度の増大をもたらす。また、入口  $\text{NO}_x$  組成が  $\text{NO} < \text{NO}_2$  の場合には、共存  $\text{O}_2$  によって  $\text{NO}_2/\text{NO}$  モル比は触媒表面上の方が気相よりも大きくなり、脱硝速度は低下する。なお、この場合、共存  $\text{O}_2$  の影響は、ほとんど認められない。このことは、入口  $\text{NO}_x$  濃度が  $\text{NO} < \text{NO}_2$  系では、 $\text{NO}$  の還元に必要な  $\text{NO}_2$  は十分に存在し、還元反応が起こるためには、もともと  $\text{O}_2$  共存の必要はなく、しかも  $\text{O}_2$  共存の場合にも  $\text{NO}$  の  $\text{NO}_2$  への酸化速度に比べて、 $\text{NO}/\text{NO}_2$  等モル系の還元速度が大きいことを示す。

以上、総括すると、 $\text{NO}_x$  の  $\text{NH}_3$  による還元反応で必要とされる  $\text{O}_2$  量は、 $\text{NO}_x$  を  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の等モルで共存させる量で十分であるということ、さらに入口組成のいかんにかかわらず、触媒表面上では  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  が等モルで、 $\text{NO}_x$  と等モルの  $\text{NH}_3$  と反応している [式(9)]ということになる。

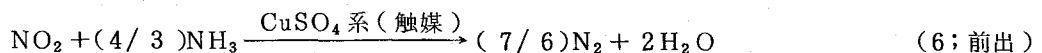
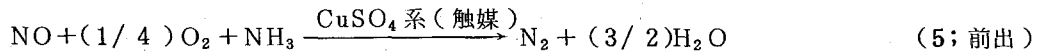
### 3 高温乾式同時脱硫・脱硝

(硫酸銅化法：操作温度  $350^\circ\text{C}$  付近)

$\text{SO}_x$  と  $\text{CuO}$  との  $\text{CuSO}_4$  化による脱硫 [式(11), (12)] と、この場合生成する



$\text{CuSO}_4$  系を触媒とする  $\text{NH}_3$  による還元脱硝 [式(5), (6)] を  $350^\circ\text{C}$  付近で同時に行う



(図 9, 10)。この場合の複合機能触媒として、 $30\text{mol}\% \text{CuO} - 20\text{mol}\% \text{SiO}_2 - 50\text{mol}\% \text{TiO}_2$  等の共沈酸化物および  $30\text{wt}\% \text{CuO} / (10\text{mol}\% \text{ZrO}_2 - 90\text{mol}\% \text{TiO}_2)$  担持触媒を見いだしている(図 11)。さて、本法の成否は、生成  $\text{CuSO}_4$  系をもとの  $\text{CuO}$  系に再生し、繰り返し連続使用(移

動層方式)が可能であるかどうかにかかっており、これまで種々検討した結果、再生法として、生成CuSO<sub>4</sub>系を350℃~400℃付近でNH<sub>3</sub>(5~20%) - H<sub>2</sub>O(10~15%) - N<sub>2</sub>混合ガス流中で、まず、銅窒化物(Cu<sub>3</sub>N)系まで還元し、このCu<sub>3</sub>N系を250~350℃でO<sub>2</sub>(5%) - H<sub>2</sub>O(5~10%) - N<sub>2</sub>混合ガス流中でCuO系に酸化するという方法を見

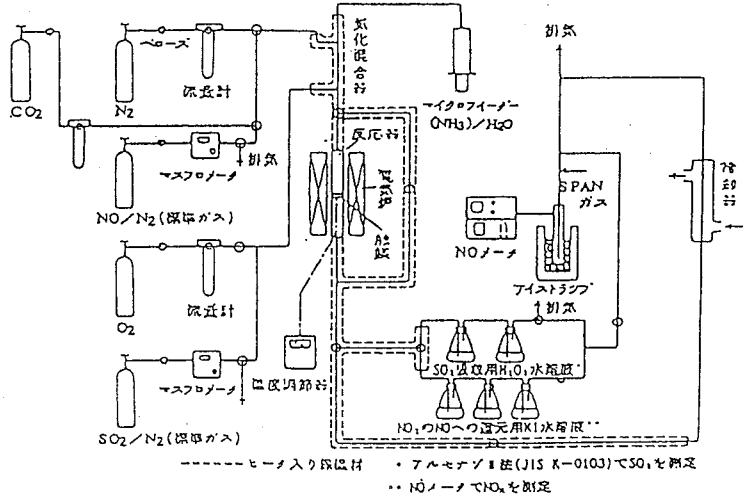


図9 乾式同時脱硫・脱硝実験装置のフローシート

いだしている。なお、本法が350℃の温度を必要とするのは、実用されているV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>系触媒(350℃付近)還元脱硝の場合と同様に、より低温化していくと(NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>が生成し、触媒表面に堆積・溶融して被覆し、反応時間の経過とともに触媒劣化を抑制することによるが、むしろ、CuSO<sub>4</sub>化反応が遅くなり、脱硫能が低下するからである。なお、図9は、本実験のフローシートの概略であるが、他のデータに対する実験装置も大同小異である。

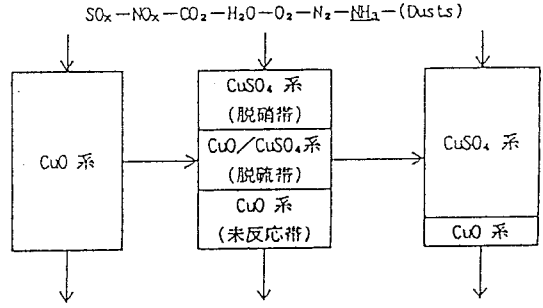


図10 触媒固定層内の脱硫・脱硝帯の変化

#### 4 低温乾式同時脱硫・脱硝 (アンモニウム塩化法: 操作温度130℃付近)

SO<sub>x</sub>のNH<sub>3</sub>とのアンモニウム塩化による脱硫 [式(11), (13),

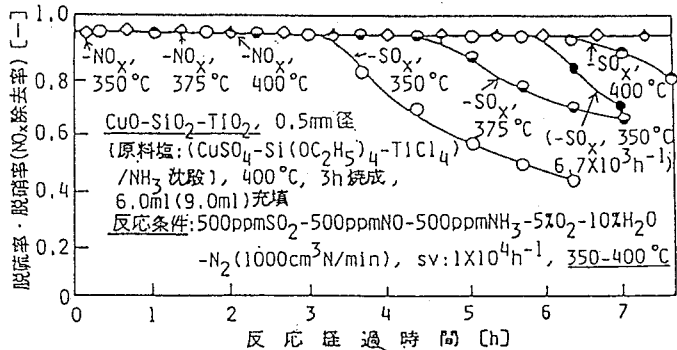
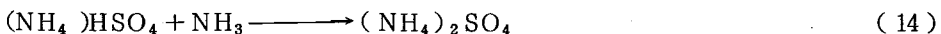
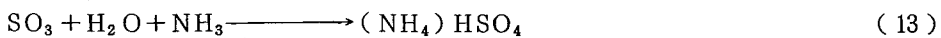
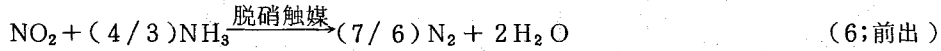
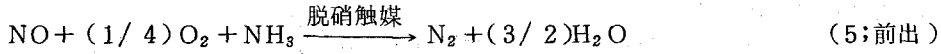


図11 30mol%CuO-20mol%SiO<sub>2</sub>-50mol%TiO<sub>2</sub>共沈触媒上のNH<sub>3</sub>による同時脱硫・脱硝活性におよぼす反応温度の影響

(14)と、NH<sub>3</sub>による還元脱硝 [式(5), (6)] を130℃付近で同時に行う(図9)。この場合の複合機





能触媒として、 $\text{V}_2\text{O}_x$  (5 wt%;  $\text{V}_2\text{O}_5$  としての含量) /  $\text{TiO}_2$  担持触媒 ( $\text{V}_2\text{O}_x$  : 既述, 表 2), 10~30 mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 90~70mol%  $\text{TiO}_2$  共沈酸化物および  $\text{V}_2\text{O}_x$  (5 wt%) / (10mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 90mol%  $\text{TiO}_2$ )

担持触媒を見いだしている (図12~14)。さて, 本法の成否も再生性にかかっており, 触媒表面に堆積するアンモニウム塩を如何にして除去しうるかどうかということである (あとで詳述)。

図12から,  $\text{V}_2\text{O}_x$  / ( $\text{TiO}_2$  / AC), 担体  $\text{TiO}_2$  / AC (活性炭) で, AC含量が多くなるに伴って脱硫活性は向上 (脱硝活性は低下) するのに対して, 逆に AC 含

量が少なくなるに伴って脱硝活性は向上 (脱硫活性は低下) するが,  $\text{TiO}_2$  (70wt%) / AC (30wt%) (図12の交点における組成) が適しているといえる。高い脱硫活性を示す AC 含量の多い場合には,  $\text{SO}_2$  の  $\text{SO}_3$  への酸化速度が大きくなり,  $\text{NH}_3$  は  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  化 (脱硫) により多く消費され,  $\text{NO}_x$  の還元 (脱硝) の方にあまり消費されないことになる。低い脱硫活性を示す  $\text{TiO}_2$  含量の多い場合には,  $\text{NH}_3$  の消費の状態は逆になる。反応温度を 130℃ より高く (例えば 150℃) とすると, 脱硝率は向上するが, 脱硫率は低下する。なお, 本反応条件 (用いた  $\text{NH}_3$  量は最少量\*) 下では脱

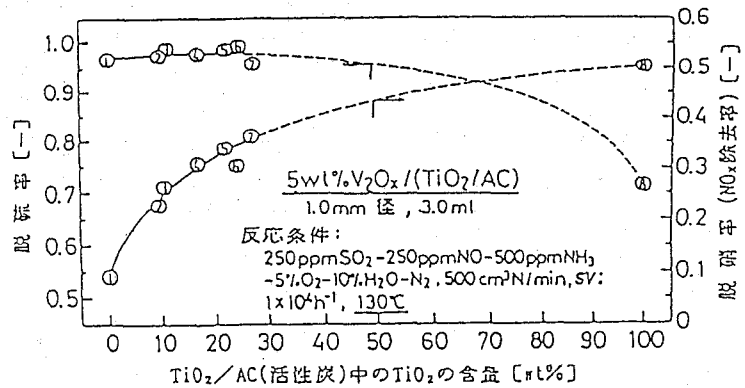


図12  $\text{V}_2\text{O}_x$  / ( $\text{TiO}_2$  / AC) 担持触媒の同時脱硫・脱硝活性 (3時間後) におよぼす担体 ( $\text{TiO}_2$  / AC) 組成の影響

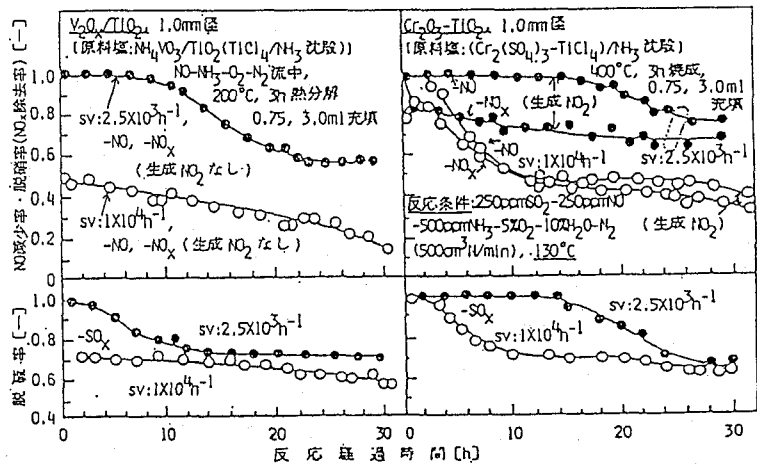


図13 5wt%  $\text{V}_2\text{O}_x$  担持触媒と 30mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 70mol%  $\text{TiO}_2$  共沈酸化物上の  $\text{NH}_3$  による同時脱硫・脱硝活性の比較とその空間速度の影響

\* 入口ガスが 250ppm  $\text{SO}_2$  - 250ppm  $\text{NO}$  -  $\text{CO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$  の場合,  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  化に対して 250ppm  $\text{NH}_3$  [式(13), (14)], 脱硝に対して 250ppm  $\text{NH}_3$  [式(5)]; 計 500ppm  $\text{NH}_3$ , また,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  化に対して 500ppm  $\text{NH}_3$  [式(13), (14)], 脱硝に対して 250ppm  $\text{NH}_3$  [式(5)], 計 750ppm がそれぞれ所要 (理論)  $\text{NH}_3$  量である。

硝率は低いが、 $\text{NH}_3$  量を増やし、空間速度をより小さくすると、脱硝率も100%近くまで向上する。図13は、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  触媒と  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  触媒の脱硫・脱硝活性と空間速度の影響を示したもので、図14は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  系触媒の脱硫・脱硝活性におよぼす入口  $\text{NH}_3$  濃度と出口  $\text{NH}_3$  濃度の影響を示したものである。すなわち、 $\text{NH}_3$  の供給量が不足気味の場合、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  触媒では、 $\text{NO}_2$  の生成は認められないが、

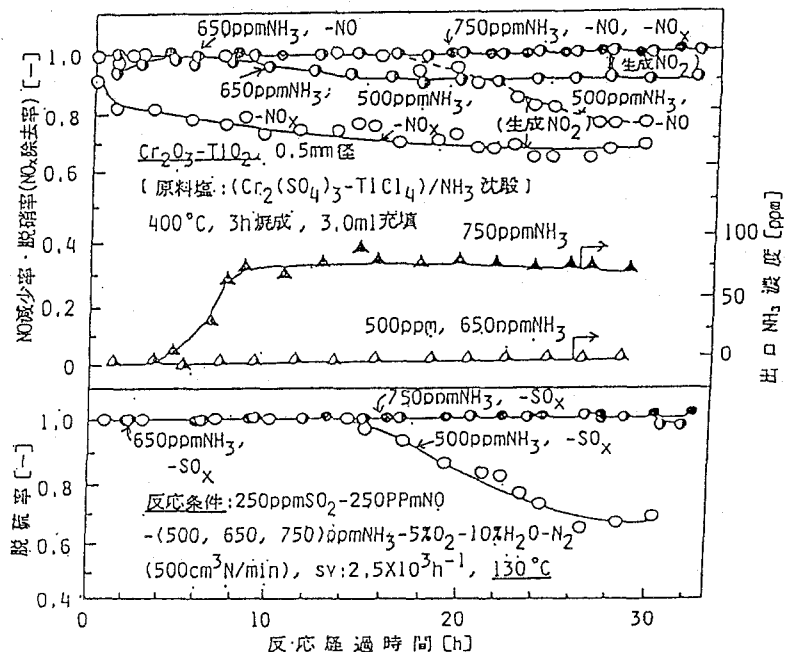


図14 30mol% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -70mol% $\text{TiO}_2$ 共沈触媒上の $\text{NH}_3$ による同時脱硫・脱硝活性と入口・出口 $\text{NH}_3$ 濃度の関係

$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  触媒の場合、 $\text{NO}_2$  が生成して問題である(後述)。しかし、 $\text{NH}_3$  供給量を過剰にしすぎると、余剰の $\text{NH}_3$  が排出し、問題であるので至適な $\text{NH}_3$  供給量を選定する必要がある。

さて、本法の場合も触媒の繰り返し再生連続使用が可能でなければならない。すなわち、触媒表面に著量の $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  が堆積してくると拡散が抑制され、見かけ上、触媒劣化をもたらすことになる。そこで、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  担持触媒の場合、脱硫・脱硝反応後、触媒をそのまま水洗すると、水溶液が酸性となり、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を微量ながら溶解するおそれがあるので、実験終了後、触媒を $\text{NH}_3$  (0.5%) -  $\text{O}_2$  (5%) -  $\text{N}_2$  混合ガス流中、130℃(反応温度)から100℃付近まで降温(約30分)しながら、生成アンモニウム塩中の $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  化後、水洗・乾燥(110℃, 25h)法で検討し[S分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (肥料)としてほとんど回収可能]、良好な再生性を認めている。他方、 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  共沈触媒の場合、 $\text{N}_2$  流中、130℃(反応温度)から500℃付近まで定速昇温(20℃/min)処理し、500℃付近で1h保持し、続いて $\text{O}_2$  (5%) -  $\text{N}_2$  混合ガス流中、約30分間処理する方法で良好な再生性を認めている。この熱分解法を $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  触媒の場合には適用できない。 $\text{V}_2\text{O}_5$  が高温域で $\text{V}_2\text{O}_5$  に変質し低温活性は消失してしまうからである。なお、この熱分解法では、アンモニウム塩は $\text{SO}_x$  と $\text{NH}_3$  に分解し、肥料 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  としての有効利用の回収はできない。

#### 4. 1 $V_2O_x/TiO_2$ 担持触媒の反応特性

図15から、つぎのようなことが知られる。

- 1)  $O_2$  の共存がなくても反応初期では、触媒表面酸素の寄与で脱硝反応がわずか起こる〔領域(I)〕。
- 2)  $O_2$  を共存させると、脱硝反応は急激に起こるようになる〔領域(II)〕。
- 3)  $SO_2/O_2$  の両方を共存させても脱硝活性は領域(II)の場合と変わらない〔領域(III)〕。
- 4) 気相中の $O_2$ を $SO_2$ 共存の有無に関係なく触媒表面に取り込む。
- 5) 全領域〔(I)~(III)〕で $NO_2$ の生成は認められない。

#### 4. 2 $Cr_2O_3-TiO_2$ 共沈触媒の反応特性

図16から、つぎのようなことが知られる。

- 1)  $O_2$  の共存がなくても反応初期では、触媒表面酸素の寄与で脱硝反応がいちじるしく起こるが、表面酸素の消費とともに脱硝活性は急激に低下していく〔領域(I)〕。
- 2)  $O_2$  を共存させても脱硝活性は回復しない。すなわち、気相からの $O_2$ を触媒表面に取り込めない〔領域(II)〕。
- 3)  $SO_2/O_2$  の両方を共存させると、脱硝活性は急激に回復する〔領域(III)〕。
- 4)  $NH_3$  が不足気味の場合、 $NO_2$ の生成が多かれ少かれ認められる。

#### 4. 3 $V_2O_x/(TiO_2, AC, MxOy-TiO_2)$ の脱硫・脱硝活性

脱硫・脱硝活性のより向上化を目指して、 $V_2O_x$ の担体種を変えて検討した結果(図17)、既述の両代表触媒の $V_2O_x/TiO_2$ と $Cr_2O_3-TiO_2$ の組み合わせによる $V_2O_x/(Cr_2O_3-TiO_2)$ 触媒が脱硫・脱硝活性ともかなり向上することが知られた。なお、検討した触媒の脱硫・脱硝活性序列を示すと、

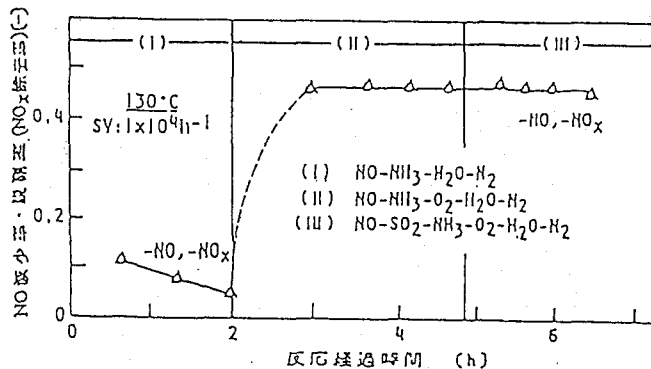


図15  $V_2O_x(5wt\%)/TiO_2$ 担持触媒の脱硝活性におよぼす共存 $O_2$ および $SO_2/O_2$ の影響  
 $NO: 250ppm, NH_3: 500ppm, H_2O: 10\%, O_2: 5\%$   
 $SO_2: 250ppm, N_2: バランスガス$

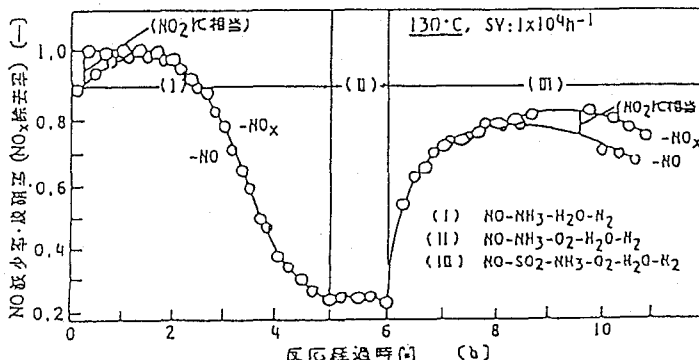
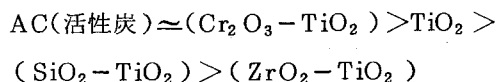
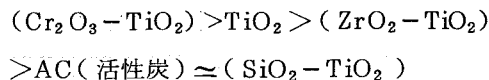


図16  $Cr_2O_3(30mol\%)-TiO_2(70mol\%)$ 共沈触媒の脱硝活性におよぼす共存 $O_2$ および $SO_2/O_2$ の影響  
 $NO: 250ppm, NH_3: 500ppm, H_2O: 10\%, O_2: 5\%$   
 $SO_2: 250ppm, N_2: バランスガス$

見かけの脱硫活性序列：



見かけの脱硝活性序列：



### おわりに

以上、昭和46年来、現時点までの筆者らの脱硫・脱硝と触媒に関する基礎研究の経過と結果の概要を紹介させていただいた。

とくに、低温乾式同時脱硫・脱硝（アンモニウム塩化法）の実用プロセスにおける燃料中の硫黄分と用いたNH<sub>3</sub>の有効利用[肥料（アンモニウム塩：(NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>，(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）化]

を想定すると、触媒再生に湿式工程が絡んでくるので、再生（アンモニウム塩回収）繰り返し連続使用が可能となるかどうかの問題が懸念される。もっとも触媒層を図5に示したようにハニカム型あるいは格子型にすることによって、アンモニウム塩の多くは、触媒層内を通過して捕集（回収）可能と思われるが、触媒細孔内に生成したアンモニウム塩の除去（回収）に水洗法しか考えられない。

さて、燃焼生成ガス中のCO<sub>2</sub>等[CH<sub>4</sub>，N<sub>2</sub>O，C<sub>a</sub>F<sub>b</sub>Cl<sub>c</sub>（フロン類），C<sub>a</sub>F<sub>b</sub>Cl<sub>c</sub>Br<sub>d</sub>（ハロン類），O<sub>3</sub>，等]による地球温暖化（温室効果）現象ならびにフロン・ハロン類による成層圏オゾン層破壊（オゾンホール）現象とともに、本稿の内容と係わる酸性雨（霧・雲；SO<sub>x</sub>・NO<sub>x</sub>に起因するH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，HNO<sub>3</sub>，等）現象に対する次世代における地球環境問題として、汚染物質の排出制御・防除対策は、人類ならびに生態系に係わる国際的な命題であり、とくにわが国等の開発先進国は、緊密な連携のもと、今から対策を講じ、発展途上国への技術等の移転・支援を進めていく責務がある。

以上のように、CO<sub>2</sub>，SO<sub>x</sub>，NO<sub>x</sub>等の問題を抜きにできないエネルギー（燃料）の利用と開発は、極めて難しい課題であり、今後、種々の面で不可欠となるH<sub>2</sub>の経済的・大量生産技術とともにエネルギーのリサイクル（とくにCO<sub>2</sub>）利用技術の確立が次世代への使命である。

以下、ご参考のために、本稿に関連する実験等に用いた単独担体（表5）ならびに既往のおもな研究報告、等を掲げておく。

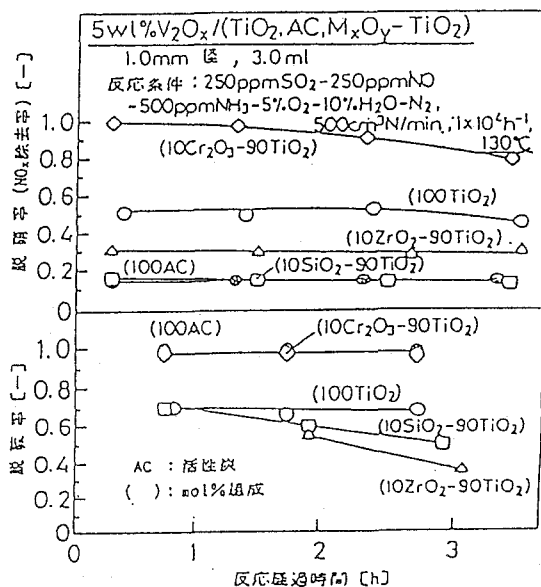


図17 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>担持触媒の同時脱硫・脱硝活性におよぼす担体第2成分(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，SiO<sub>2</sub>，TiO<sub>2</sub>)添加の形勢

表5 各種触媒担体のマクロ物性

担体	原料塩	調製法	焼成温度 (°C) ; 空気流中 3h	充填密度 (g/cm <sup>3</sup> )	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r, θ, α)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; (N)	NH <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550 (r)	0.61	350	
	"	"	1150 (α)	0.78	60	
	"	"	550(3h)+1150(3h) (α)	0.75	50	
	"	"	550(3h)+1150(3h)+1300(3h) (α)	1.13	4	
	"	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550 (r)	0.68	260	
	"	"	900 (r)	0.64	130	
	"	"	1050 (θ)	0.78	70	
	"	"	1150 (α)	1.05	7	
	"	"	550(3h)+1150(3h) (α)	1.08	10	
	"	"	550(3h)+1150(3h)+1300(3h) (α)	1.13	4	
	"	Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ; (Org.)	加水分解(30°C)	550 (r)	0.50	350
	"	"	"	900 (r)	0.47	130
	"	"	"	1050 (θ)	0.52	80
	"	"	"	1150 (α)	0.62	15
	"	"	"	550(3h)+1150(3h) (α)	0.64	8
"	"	"	550(3h)+1150(3h)+1300(3h) (α)	0.75	6	
AlCl <sub>3</sub> ; (Cl)	NH <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	"	550 (r)	0.67	240	
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; (S)	"	550 (r)	0.76	240	
CaO	Ca(OH) <sub>2</sub> ; (OH)	熱分解	650(N <sub>2</sub> 流中 3h)	0.93	20	
	"	"	650(3h)+1150(3h); (r)	1.25	13	
CeO <sub>2</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; (N)	NH <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550	1.93	65	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; (N)	"	550(1/2流中 3h)	1.39	55	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; (N)	"	550	0.66	70	
	"	"	550(3h)+1150(3h)	2.89	1	
MgO	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (N)	"	550	0.41	190	
	"	"	1150	0.56	60	
	"	"	550(3h)+1150(3h)	0.51	70	
	Mg(OH) <sub>2</sub> ; (OH)	熱分解	1150(N <sub>2</sub> 流中 3h)	0.91	6	
	MgCl <sub>2</sub> ; (Cl)	NH <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550	0.38	180	
MgSO <sub>4</sub> ; (S)	"	550	0.38	200		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	市販試薬 ; (Cm.)	熱処理	550	1.61	7	
SiO <sub>2</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ; (Org.)	加水分解(30°C)	550	0.43	600	
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> ; (Cl)	NH <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550	1.01	70	
	"	"	550(3h)+1150(3h)	2.02	1	
	"	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550	0.98	30	
	"	"	550(3h)+1150(3h)	2.11	1	
	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ; (Org.)	加水分解(30°C)	550	0.91	100	
"	"	"	550(3h)+800(3h)	1.68	1	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	市販試薬 ; (Cm.)	熱処理	550	1.54	10	
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (N)	NH <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550	1.14	7	
ZrO <sub>2</sub>	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (N)	"	550	1.25	80	
	"	"	1150	2.46	2	
	ZrOCl <sub>2</sub> ; (Cl)	"	550	1.22	60	
	"	"	1150	2.33	3	
	"	"	550(3h)+1150(3h)	2.19	5	
	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (N)	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> aq. による沈殿 (30°C)	550	1.81	35	
ZrOCl <sub>2</sub> ; (Cl)	"	550	1.72	50		

N : 硝酸塩, Cl : 塩化物, S : 硫酸塩, OH : 水酸化物, Org. : 有機塩(アルコキシド), Cm. : 市販試薬

\* 沈殿法では、原料塩(10wt%水溶液)を理論量の10%過剰のアルカリ沈殿剤(7wt%水溶液)中に、室温(30°C)・常圧下、瞬時に注入・沈殿、ろ過・水洗浄・乾燥(110°C, 25h)・焼成して調製。また、加水分解法では、室温(30°C)・常圧下、約40時間処理し、上記と同様に、ろ過・水洗浄・乾燥・焼成して調製。

## 文 献

- 笠岡, 山中徹, 笹岡英司: 「各種金属酸化物-TiO<sub>2</sub>担持触媒におけるNO, NO<sub>2</sub>, NO-NO<sub>2</sub>等モル共存系のNH<sub>3</sub>による還元速度」, 燃料協会誌, 56, 834~840(1977)。
- 笠岡, 笹岡英司, 山中徹, 小野貢: 「アンモニアによる窒素酸化物の接触還元における入口NO/NO<sub>2</sub>共存モル比の影響と酸素の役割」, 日本化学会誌, 874~881(1978)。
- 笠岡, 笹岡英司, 小野泰貴, 志水修三, 上甲勲: 「銅イオン交換Y型ゼオライト触媒上のアンモニアによる低温還元脱硝反応とアンモニア吸着種の関係」, 環境技術, 8, 392~398(1979)
- 笠岡, 笹岡英司: 「アンモニアによる低温還元脱硝に対する高活性酸化バナジウム触媒の開発」環境技術, 8, 676~684(1979), 「アンモニアによる高活性な低温還元脱硝触媒の開発—主にNH<sub>4</sub>Br-Cu(II)-NaYゼオライト触媒とその作用機構」, 同, 8, 1047-1059(1979)。
- 笠岡, 笹岡英司, 難波寛行: 「アンモニアによる還元脱硝におけるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒のアルカリ塩付着による劣化機構の解明およびその再生法」, 日本化学会誌, 488~494(1984)。
- 笠岡, 難波寛行: 「アンモニアによる還元脱硝におけるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒の活性におよぼすアルカリ土類金属塩付着の影響」, 燃料協会誌, 63, 403~412(1984)。
- 笠岡: 「触媒還元脱硝と無触媒還元脱硝」, 化学工業(化学工業社発行), 32, 1235~1242(1981), 33, 87~91, 184~191(1982)。
- 笠岡: 「乾式高温・低温同時脱硫・脱硝複合機能触媒とプロセス」, 硫酸と工業, 40, 85~95(1987)。
- 笠岡: 「触媒(多孔性セラミックスの開発と応用II(シーエムシー社発行))」, 164~185(1991)。