

一酸化窒素の接触還元反応

(その1)

深川勝之*・亥川繁好*

Catalytic Reduction of Nitric oxide

(Part 1)

Masayuki FUKAGAWA and Shigeyoshi IGAWA

Abstract

The reaction of nitric oxide with hydrogen over metal oxide catalysts supported on diamaceous earth has been investigated by using a conventional flow microreactor under atmospheric pressure. Reaction temperature was varied from 100°C to 500°C. At low temperatures the formation of nitrogen was observed and at high temperatures, the formation of ammonia.

Nitric oxide was almost reduced to ammonia or nitrogen at low temperatures over the catalysts such as platinum, palladium, copper and nickel, but was not easily reduced to ammonia or nitrogen over manganese, chromium and iron catalysts. The formation of ammonia over the catalysts except iron catalyst was observed in proportion to temperature rising. But only nitrogen was observed over iron catalyst even at high temperatures, for example 500°C.

1. ま え が き

窒素酸化物のうち、燃焼により生成するものは、大部分が一酸化窒素であり、固定発生源1500°Cで500~1000 ppm含まれているといわれている。大気汚染の一因となっている窒素酸化物の生成原因はこの一酸化窒素である。

一酸化窒素を除去する方法の一つに触媒を用いる方法が有望であり、現在多くの研究がなされ、不十分ながら一部では実用化されている。

一酸化窒素の還元剤として注目されているものに、一酸化炭素、炭化水素、アンモニア、水素等があるが、いずれの場合も触媒の活性、選択性あるいは反応の機構等が、まだ十分に解明されているとはいえない。また、温度との関係で論じられたものも少い。ここでは各種金属酸化物触媒上での一酸化窒素と水素の反応について、温度を変化させて実験を行い、活性の比較と温度依存性を

調べた。

2. 実 験

2.1 触媒の調製

Pt, Pd : Pt, Pd はそれぞれ塩化白金酸、塩化パラジウムを用い、Pt, Pd がケイソウ土の1%に相当する量を溶かし、これをケイソウ土に含浸させ、蒸発、乾燥させた。

Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Cr : 各金属の硝酸塩の10%水溶液に各金属酸化物に対して1対1になる量のケイソウ土を混ぜ、液温を80°Cに保ち、5%炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、完全に洗脱させ、よく熟成させたのち、ろ過、乾燥し400°Cで2時間焼成した。

2.2 実験装置

反応装置には石英ガラス製たて型固定床流通式のものを用いた。実験装置の略図を図1に示す。ガス貯槽の封

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

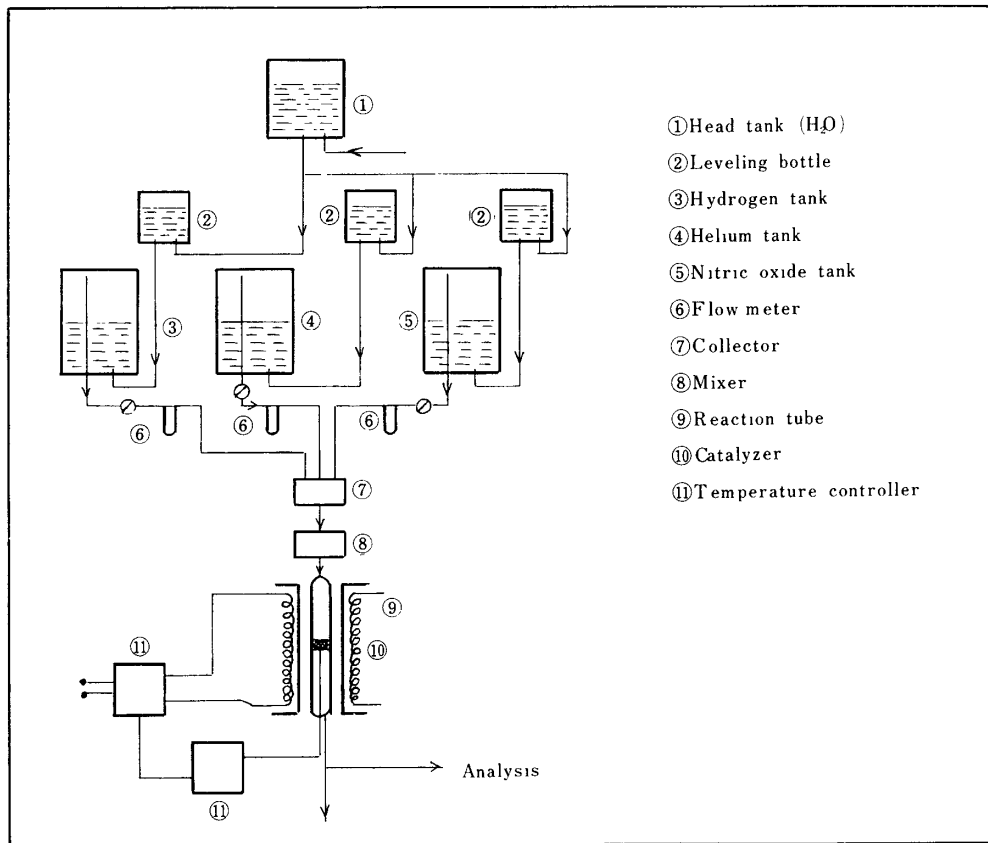


Fig. 1 Experimental apparatus

液には水を用い、ガスの送り出しはレベルビンタンクを上下することにより調節した。流量の決定はガラス製オリフイスを用い任意の流量で実験できるようになっており、精度は±0.5%であり、きわめて正確に流量を調整することができた。各流量計を通ったガスは集合器に入り、混合器を経て反応管に入る。反応管の温度調節は2系列で行い、微量調節を可能にした。反応管中の触媒温度の精度は±1°Cであった。

2.3 分析

分析すべき成分は反応ガス中の一酸化窒素、生成ガス中のアンモニア、窒素であるが、一酸化窒素およびアンモニアについて分析を行なった。窒素ガスは窒素原子の収支からもとめた。なお、亜酸化窒素については、生成してはならないものとして、一酸化窒素に含めた。したがって亜酸化窒素が生成したかどうかについては不明である。

一酸化窒素は反応生成ガスをシリンダーで一定体積採取し、希薄な過酸化水素水溶液で二酸化窒素に酸化し、ヤコブス・ホックアイザー法で吸光度を測定して濃度を決定した。アンモニアは反応生成ガスをホウ酸水溶液に吸収させ、硫酸規定液で滴定した。亜酸化窒素は過酸化水素に

対しては一酸化窒素と同じ挙動を示すので問題はない。

3. 実験の結果と考察

3.1 触媒の活性処理

一酸化窒素の分解反応はきわめて遅く、われわれが調製した触媒もそのままのかたちでは、白金、パラジウム以外は一酸化窒素に対してまったく不活性であった。そこで熱天秤でおおよその還元温度を決定し、その温度で各触媒0.5gをあらかじめ、0.5l/hrの水素を1時間通じ、還元した。それぞれの還元温度は、銅200°C、マンガン400°C、鉄、クローム、ニッケルは450°Cであった。

このようにして得られた触媒は一酸化窒素に対して十分な活性を示した。

3.2 転化率・生成率と温度

触媒0.5gをあらかじめ水素で1時間還元したのち温度を100°Cに下げ、順次50°Cずつ上昇させ、500°Cまで反応させた。反応ガス組成は一酸化窒素と水素の比を1対9とした。希釈ガスにはヘリウムを用いた。流量は1100ml/hrである。各触媒における一酸化窒素の変化の

様子を窒素, アンモニアへの転化率として表わしたものが図2~10である。

担体に用いたケイソウ土(図2)は活性が弱く, 少量の窒素を生成するのみである。温度による窒素の量変化は少く, 温度依存性は認められない。

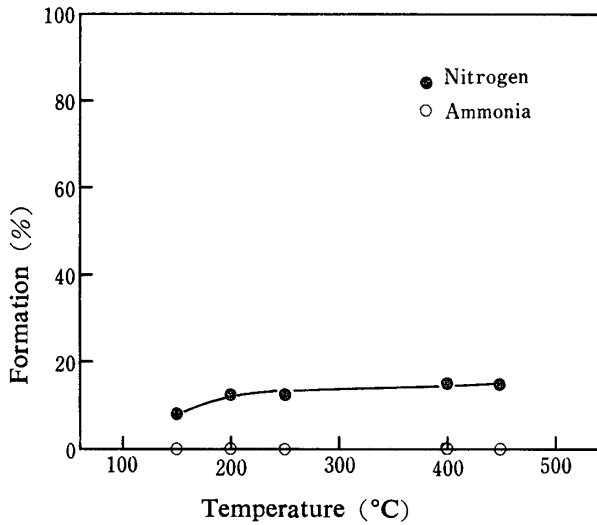


Fig. 2 Relation between formation of nitrogen or ammonia and temperature over diatomaceous earth. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

金属触媒(図3~10)は温度の上昇とともに良く反応し, その生成状況からみて, 担体の影響は考えなくてよい。金属触媒は鉄(図10)を除いて, いずれも低温で窒素を生成し, 温度の上昇とともにアンモニアを生成した。このことは, 最初に窒素ガスが次の反応

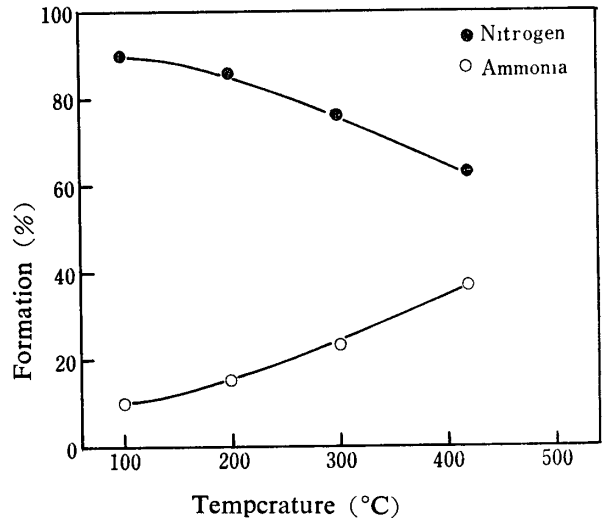


Fig. 4 Relation between formation of nitrogen or ammonia and temperature over palladium. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

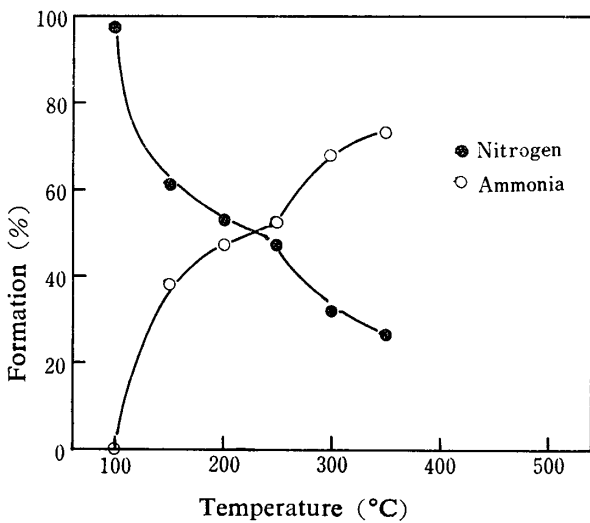


Fig. 3 Relation between formation of nitrogen or ammonia and temperature over platinum. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

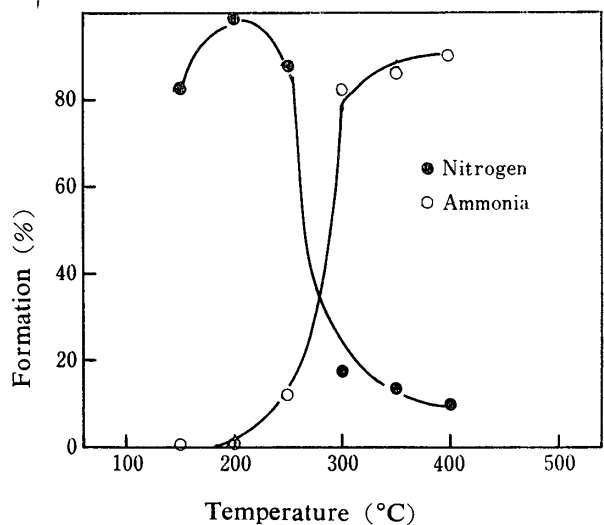
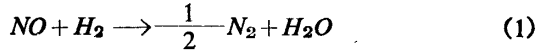


Fig. 5 Relation between formation of nitrogen or ammonia on copper and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

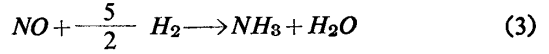


により生成し、それまで押えられていた次の反応が温度



の上昇につれて推進され、アンモニアを生成するとも考えられるが、次の実験により否定された。すなわち、窒素と水素を10対1に混合し、各触媒に450°Cで通じたところ、いずれもアンモニアの生成はまったく認められな
いか、あるいは1%以下の生成率であった。したがって

アンモニアの生成反応は次のように考えられるべきであろう。



このことは(1), (2), (3)の反応の K_p がそれぞれ 常温で 1.7×10^{58} , 1.2×10^8 , 2.2×10^{66} であることからもうな
ずける。

比較的低温で窒素を生成し、温度の上昇とともにアンモニアを生成するという一つの説明は次のようなもので

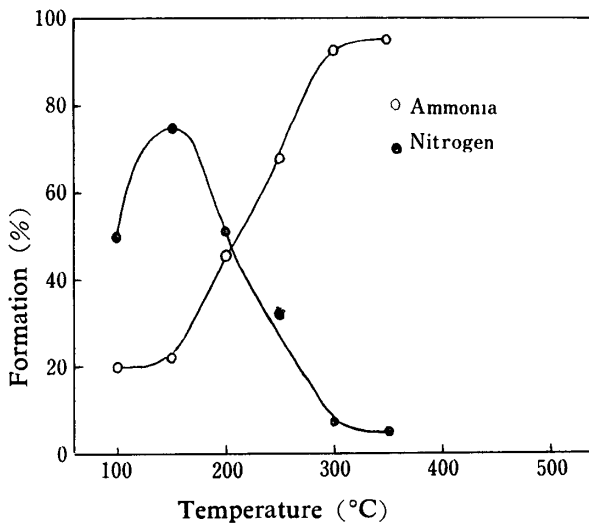


Fig. 6 Relation between formation of nitrogen or ammonia over nickel and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

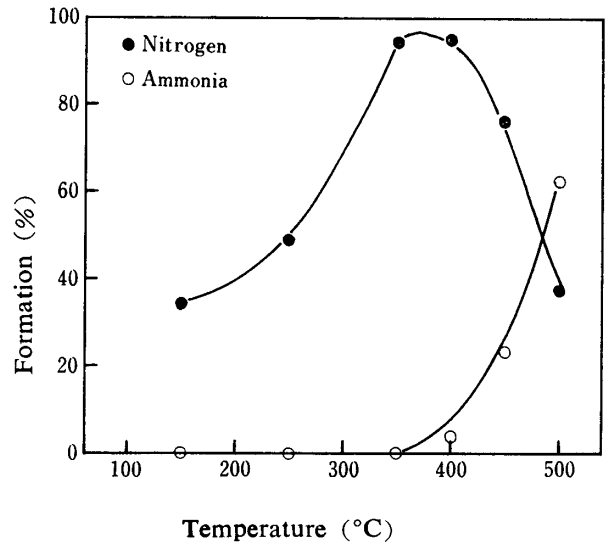


Fig. 8 Relation between formation of nitrogen or ammonia over manganese and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

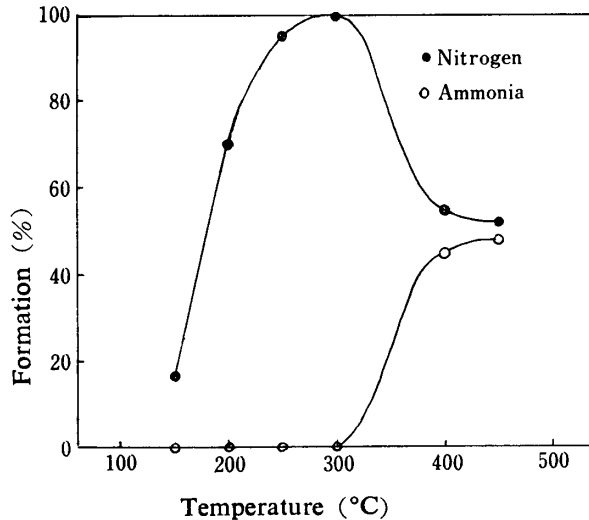


Fig. 7 Relation between formation of nitrogen or ammonia over cobalt and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

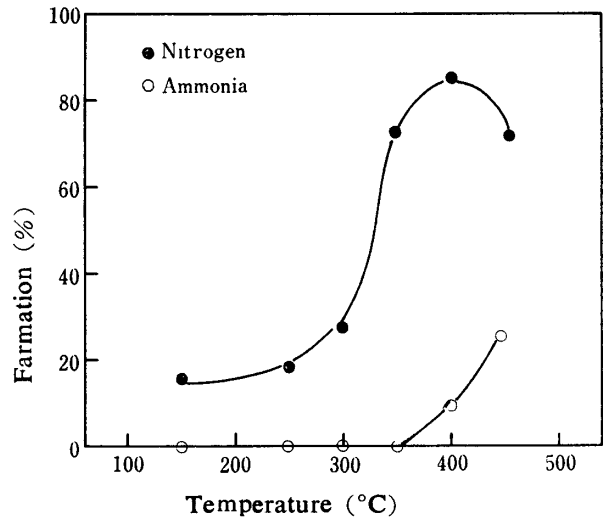


Fig. 9 Relation between formation of nitrogen or ammonia over chromium and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

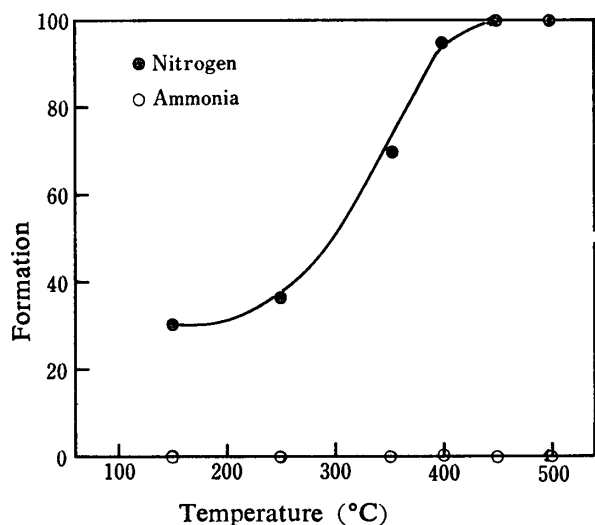


Fig. 10 Relation between formation of nitrogen or ammonia over iron and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

ある。

低温では水素にくらべ一酸化窒素の触媒表面への吸着がすぐれるが、温度の上昇にともない、水素の吸着速度が一酸化窒素にくらべ、はるかに大きくなるために反応(3)が主力になると考えることができる。

次に反応の選択性の問題であるが、鉄以外の金属の場合は、アンモニアの生成反応を選択的に行なうのか、それとも窒素の生成反応を選択的に行なうのかという方向から選択性を論ずることは、この場合適切ではない。一酸化窒素と水素の吸着量の比が温度により、大きく異なるためとした方がわかりやすい。すなわち、触媒の種類により選択性が異なるのではなく、温度の変化によって生成物が異なる(図3~9)のである。触媒の種類により、アンモニアが生成する温度に差があるのはいうまでもない。

鉄がアンモニアを生成しない、という点については他の金属とは異なった性質を持つことを示唆している。こ

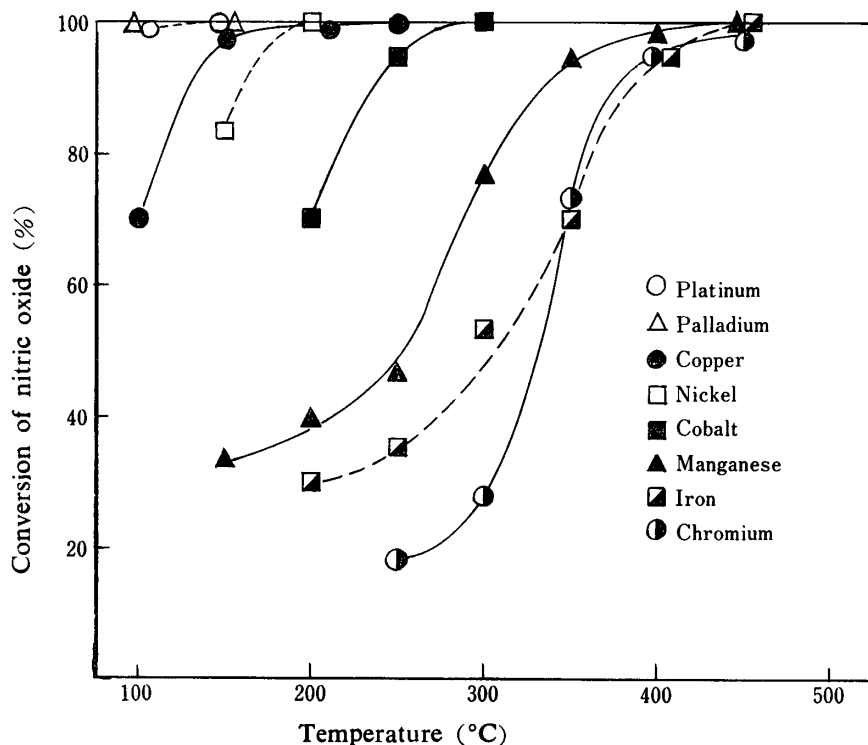


Fig. 11 Relation between conversion of nitric oxide and temperature. Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$ Specific velocity 2750hr^{-1}

の実験からだけでは断言できないが、鉄が窒素生成反応を選択的に行なうという報告と一致した結果を得た。

図11は一酸化窒素の転化率と温度の関係を示したものである。低温でも十分に活性を示すものと、高温でようやく活性を示すものとに分類される。白金、パラジウ

ム、銅、ニッケルは低温でもよく反応しているが、マンガ、鉄、クロームは比較的高温にならないと活性を示さない。コバルトは両者の中間の活性を示す。触媒の活性序列は、図11に見られるように、



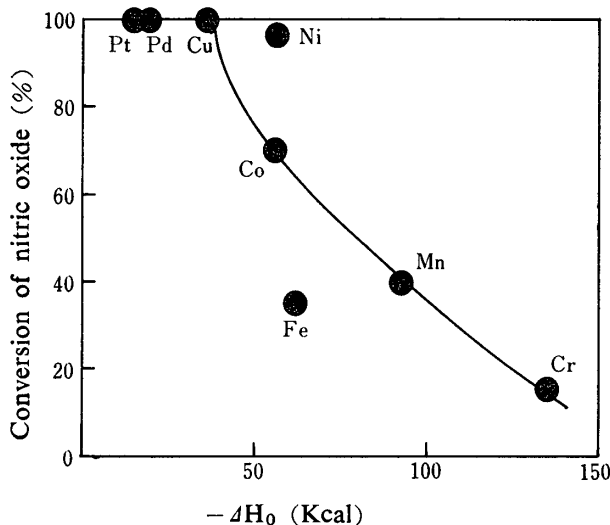


Fig. 12 Relation between conversion of nitric oxide and heat of formaton of metal oxide.

Reaction temperature : 200°C.

Reactant mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$

Specific velocity : 2750 hr^{-1}

であった。

3・3 転化率と生成熱

一酸化窒素と水素の反応において、還元表面がたえず再生され、そのため反応が持続すると考えるならば、この還元されやすさということも触媒の活性因子の一つとして考えられるし、そのような提案も多く見られる。この観点から、 $-\Delta H_0$ に対して、200°C における一酸化窒素の転化率をプロットしてみると、図12のよう

になる。横軸 ΔH_0 は金属触媒の還元状態から酸化状態へ移る場合の生成熱であり、酸素数のもっとも少ない金属酸化物の生成熱を割り当てた。したがって金属1グラム原子に対して酸素1グラム原子の割合となる。結果は予想通りの傾向を示した。ただ、鉄が若干はずれていることは、鉄が窒素生成反応を選択的に行なうことと合わせて考えると興味ある現象である。

4. む す び

一酸化窒素を水素で接触還元すると、主としてアンモニアと窒素になる。鉄以外はいずれも低温で窒素を、温度の上昇にともないアンモニアを生成することがわかった。窒素を生成するのか、アンモニアを生成するのかという触媒による選択性はなく、生成物の違いは主として温度によるものである。鉄については他の触媒に比べて、窒素の選択率がきわめて高く窒素生成反応を選択的に行なうことを思わせた。しかしこのことを確実に説明するには、さらに種々の実験を待たなければならない。反応の径路については今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 越後谷, 新山・蛭谷: 日本化学会誌, 1974, (2), p. 222—226
- 2) M. Shelef and J. T. Kummer: Air pollution Handbook 1971, Vol. 67, p. 74—91

(昭和51年9月1日受理)