

一酸化窒素の接触還元反応

(その2)

深川 勝之*・亥川 繁好*

Catalytic Reduction of Nitric Oxide (part 2)

Masayuki FUKAGAWA and Shigeyoshi IGAWA

Abstract

The reaction of nitric oxide with ammonia over metal oxide catalysts supported on diatomaceous earth has been investigated by using a conventional flow microreactor under atmospheric pressure. The reaction temperature was varied from 200°C to 500°C

Generally the reaction temperature of nitric oxide with ammonia was higher than that of nitric oxide with hydrogen.

Every catalyst in this experiment was not activated sufficiently at the reaction of nitric oxide with hydrogen.

Copper was the best catalyst in this experiment.

Nitric oxide was almost reduced to nitrogen by ammonia at above 400°C over every catalyst.

1. ま え が き

先に水素ガスによる一酸化窒素の接触還元について報告したが¹⁾, 窒素ガスのみならず触媒によっては多量のアンモニアの生成をみた。

本報告は還元ガスとしてアンモニアを用い, 一酸化窒素の接触還元を試みたものである。

他の還元ガス(たとえば, 水素^{1),2),3),4)}や一酸化炭素⁵⁾等)が, 非選択的に反応するのに比較し, アンモニアは選択的に還元反応をおこすことが知られており⁵⁾, 他の還元ガスに見られない有利さを持っている。

アンモニアによる接触還元反応を金属酸化物上で行い金属酸化物触媒の活性の比較を行った。また, 水素で還元した場合との活性序列の異同等についても比較検討した。

2. 実 験

2.1 触媒の調製

白金およびパラジウムは, それぞれ塩化白金酸, 塩化パラジウムを用い, 白金およびパラジウム原子として,

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, 蒸発乾燥させたものを用いた。

銅, ニッケル, コバルト, マンガン, 鉄, クロームは各金属の硝酸塩の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滌させ, よく熟成させたのちろ過・乾燥し, 400°Cで2時間焼成したものをを用いた。

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。ガス貯槽の封液には, アンモニア以外は水を用い, ガスの送り出しはレベルタンクを上下することにより調節した。流量の決定はいずれもガラス製オリフィスを用い, 任意の流量で実験できるようになっている。精度は±0.5%であり, きわめて正確に流量を調節することができた。

ただし, アンモニアの送り出しは水封ができないのでアンモニアボンベから直接送り出した。

アンモニアの流量調節は, 流動パラフィンの静圧を変化させ, その内部を通過させながら, 一方をブローオフ

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

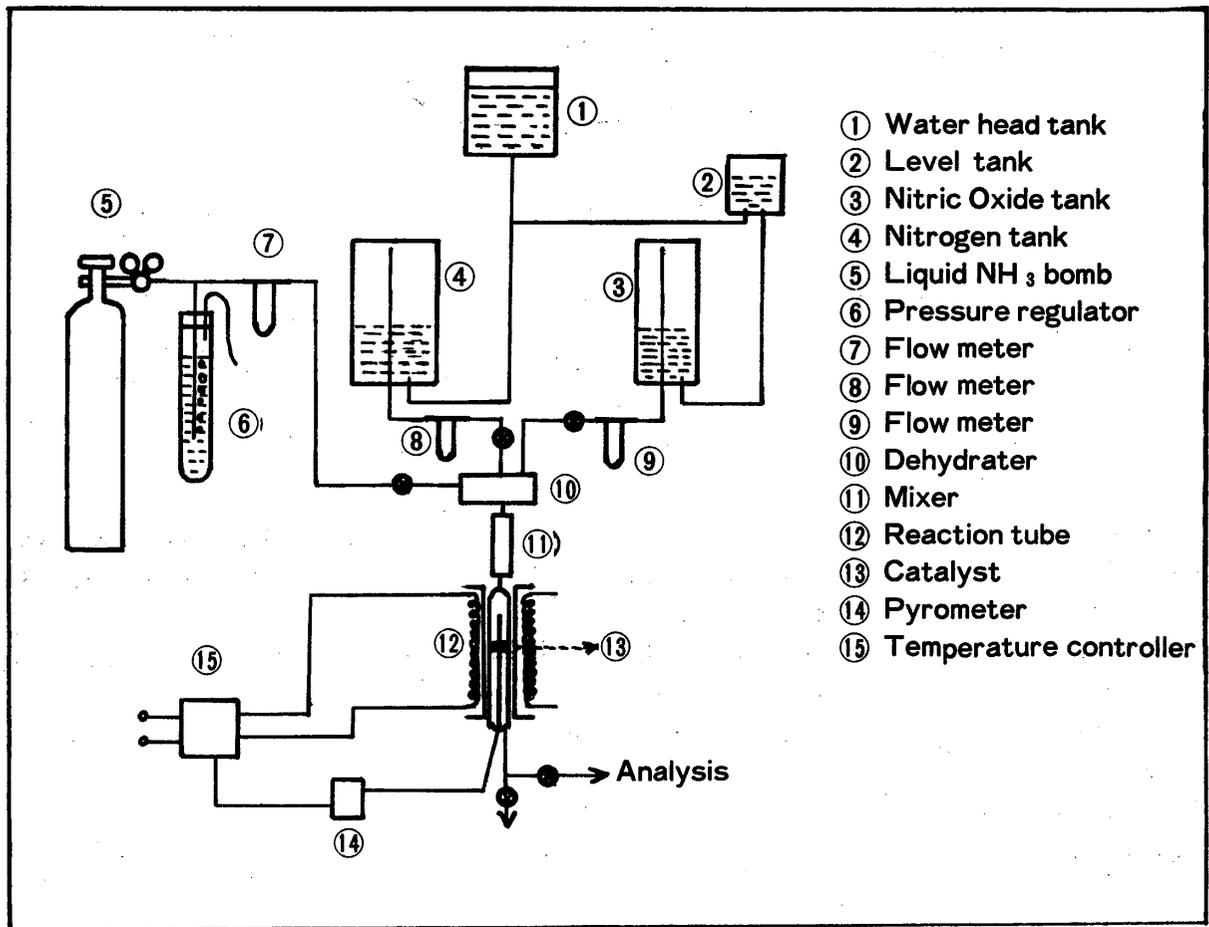


Fig. 1 Experimental apparatus

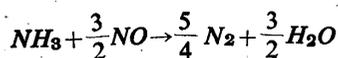
することにより所定の流量を得ることができた。

なお、水封したガスは水蒸気をとめない。凝縮水が生じた場合、アンモニアの流量にわずかながら影響を与えるので、一酸化窒素と窒素を乾燥させたのちアンモニアと混合させた。

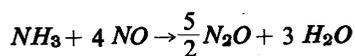
反応管の温度調節は2系列で行い、微量調節を可能にした。反応管中の触媒温度は±1°で調節できた。

2・3 分析

分析すべき成分は、アンモニア、一酸化窒素および窒素であるが、次の反応式にしたがって反応するものとして一酸化窒素のみを分析の対象とした。



亜酸化窒素の生成も次式により考えられるが



発生してはならないものとして一酸化窒素に含めて分析した。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、過酸化水素を含んだ吸収液に吸収し酸化させ、ヤコブス・ホッケイザー法で濃度を決定した。

亜酸化窒素がもし生成しても化学的には、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 触媒の前処理

一酸化窒素とアンモニアは触媒がなくても、温度をあげてやれば、いくらかは反応する。本実験でも、200°Cで3.5%、500°Cで11.6%の一酸化窒素転化率が得られた。しかし金属酸化物と接触させることによりさらによく反応する。

金属酸化物はそのままでは十分な活性を示さないが、稀釈ガス（窒素）とアンモニアの混合ガスを400°C 1時

間流して前処理を行なった金属酸化物は十分な活性を示した。

3・2 転化率と温度

触媒 0.1g 充填した反応管に、あらかじめ 400°C 1 時間、稀釈ガスとアンモニアの混合ガスを通し、前処理したのち、温度を 200°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アンモニアの比が 1 対 9 である。稀釈ガスには窒素を用いた。全流量は 2300ml/hr である。

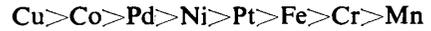
担体に用いたケイソウ土の活性については、水素還元の場合でも 450°C で 10% 前後（一酸化窒素の転化率として）しか反応しないことがわかっているの、特に調べることはしなかった。

稀釈ガスに窒素を用いたが、何ら差し支えないし、実際的である。

各金属酸化物触媒上におけるアンモニアと一酸化窒素の反応の変化の様子を横軸に温度、縦軸に一酸化窒素の転化率をとり、図 2 に示す。図 3 は水素を還元ガスに用

いた場合の変化を示したものである。

図 2 に見られるようにアンモニアを還元ガスに用いた場合の活性序列は



のようになった。

水素を還元ガスに用いた場合の活性序列は、図 3 のように



である。

白金、パラジウム、ニッケルは水素の吸着に優れているので、水素を還元ガスに用いた場合、かなりの低温活性を示すと考えられるのではあるが、アンモニアに対しては著しい低温活性を示さず、むしろこれらのものは比較的高温活性となっている。

図 3 に見られる通り、水素還元の場合、低温活性のグループ、高温活性のグループ、その中間のものというふうな特徴のある結果が得られているが、アンモニア還元の場合には、特にグループわけができるものとはな

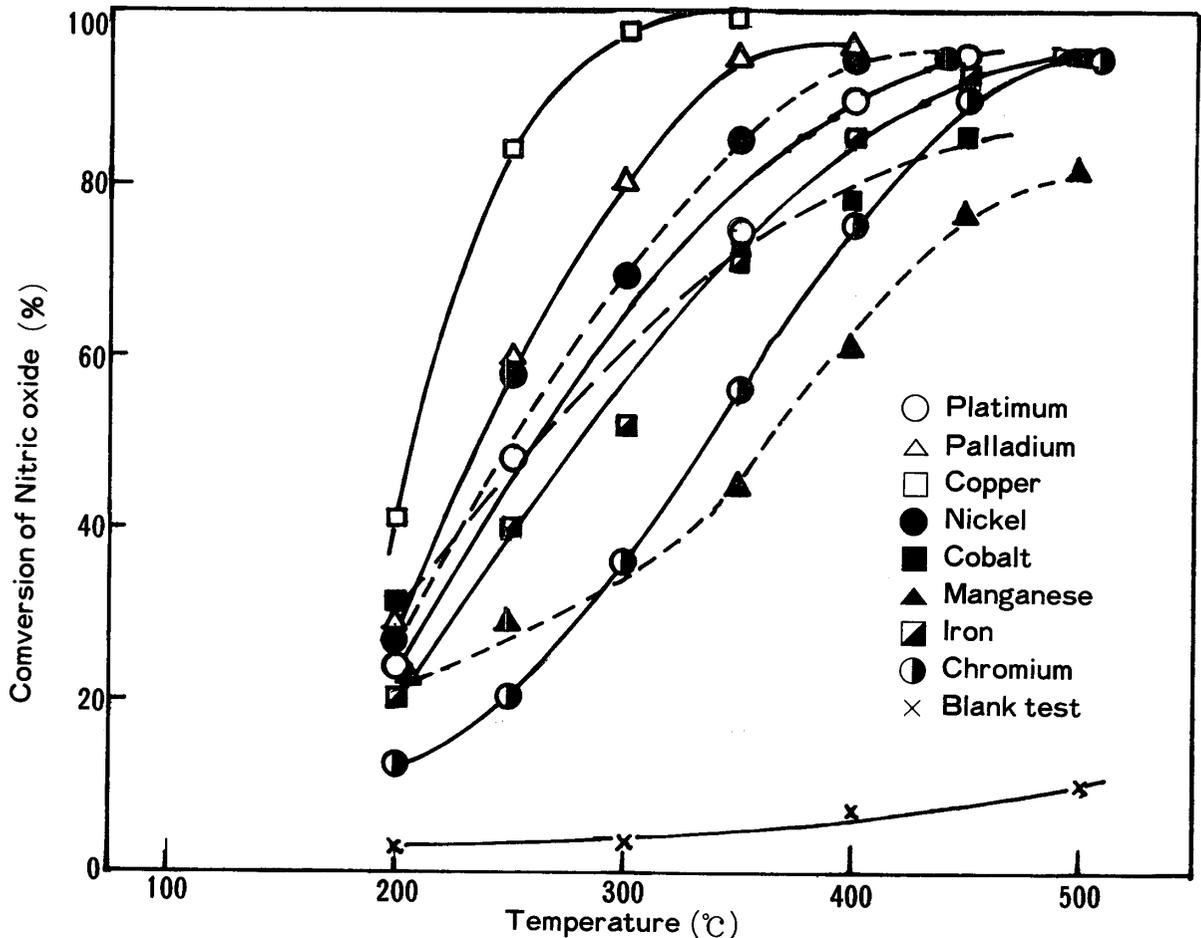


Fig. 2 Relation between conversion of nitric oxide and temperature
Reaction mole ratio NO : NH₃ = 1 : 9 Specific velocity 23000 hr⁻¹

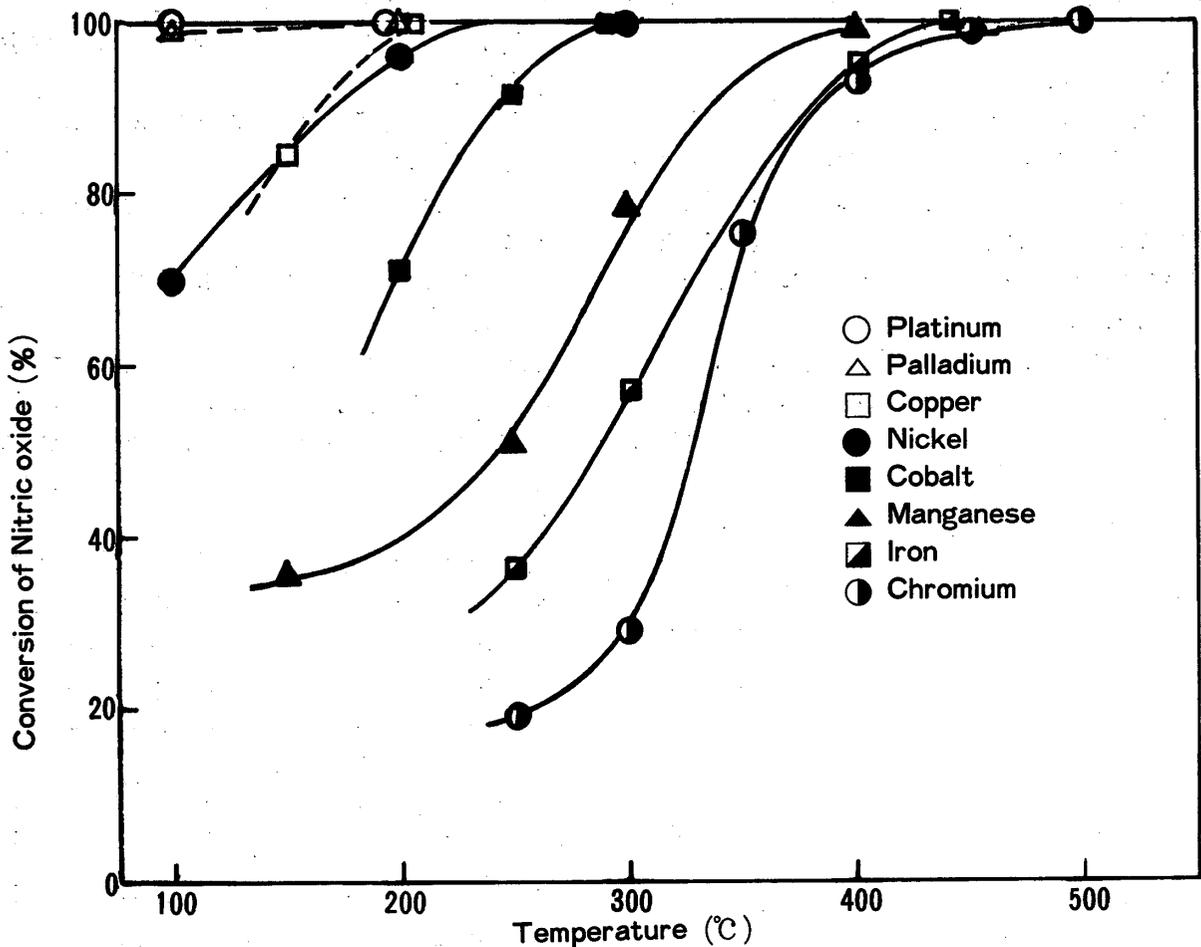


Fig. 3 Relation between conversion of nitric oxide and temperature
Reaction mole ratio $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 9$ Specific velocity 27500 hr^{-1}

いない。これは水素に対する吸着力に大きな差がある、すなわち白金やパラジウム等のように特に吸着力に優れているものがあると同時に、鉄、クローム、マンガン等のように吸着力にさほどすぐれていないものがあるからであろう。アンモニア還元の場合には、対象とした金属の中に、特にアンモニアに対する吸着力に優れたものがないということを示唆するものであろう。

銅が比較的低温活性であるという報告もある⁴⁾が、本実験でも同じ結果が得られた。

4. むすび

水素で一酸化窒素を接触還元させる場合には、水素は一酸化窒素と選択的に反応しないために、酸素あるいは一酸化炭素等が共存する場合には、多量の水素を必要としかつ多くの触媒は副反応として、アンモニアを生成するのに対して、還元ガスとしてアンモニアを用いた場合には一酸化窒素と選択的に反応するので必要量だけ用い

れば良いという利点がある。

このような観点から水素の場合と同じ金属酸化物を用い、アンモニアで接触還元の実験を行なった結果

(1) 全体としてアンモニアを用いた場合の方がやや高温活性であること

(2) 水素を用いた場合の白金、パラジウムのような低温活性を示すものはこの実験では見つからなかったこと

(3) 水素の場合と活性序列が異なっていること

(4) 銅がもっとも活性が高く、また安価な鉄も 400°C 以上では十分な活性を示すこと

等の結果が得られたので、とりあえず報告したものである。しかし、亜酸化窒素が生成した場合の処理の問題、硫黄化合物等による被毒の問題や助触媒による反応速度を速めることなど今後に残された数多くの点については今後続報として順次報告してゆく予定である。

参 考 文 献

- 1) 深川, 亥川: 宇部工業高等専門学校研究報告 1977
第23号 P 63—68
- 2) 越俊谷, 新山, 蛭谷: 日本化学会誌 1974 (2)
P 222—226
- 3) 笠岡, 山中: 日本化学会誌 1977 (6) P 907—914
- 4) 藤田, 松浦, 田村, 大島, 伊藤, 根岸: 日本化学会
誌 1977 (5) P 722—728
- 5) 村上, 小崎, 木川, 大藪, 宮本: 日本化学会誌
1977 (5) P 612—618

(昭和52年9月5日受理)