

酸化鉄混合触媒上における 一酸化窒素と水素の反応

深川 勝之*

Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Hydrogen on Ferric Oxide added
another Metal Oxide

Masayuki Fukagawa

Abstract

The reaction of nitric oxide with hydrogen on ferric oxide added metal oxides has been investigated by using a conventional flow microreactor under atmospheric pressure. The reaction temperature was varied from 200°C to 500°C.

The raw material of base catalyst is ferrous sulfate or ferric nitrate. And the precipitant is sodium carbonate or sodium hydroxide.

The base which was prepared ferrous sulfate and sodium carbonate was the most active one. The metals added to the base is manganese, chromium, aluminum, molybdenum, tungsten.

The activity of catalysts added 1.5%, 3.5%, 7.5% of chromium and 3.5%, 7.5% of manganese was better than that of the base. Nitrogen oxide was nearly reduced to nitrogen or ammonia on them at over 400°C. More ammonia formed at 450°C.

On the other hand, the effect of reduction could not be recognized on the catalyst added other metal.

The decreasing of hydrogen mole ratio could inhibit the formation of ammonia and could increase the formation of nitrogen on the base added 7.5% of chromium.

1. はじめに

一酸化窒素を金属酸化物上で水素と反応させると、亜酸化チタン、窒素、アンモニアなどを生成することが知られている。¹⁾

一酸化窒素を水素により還元する金属酸化物は種々あるが^{1),2)}、安価でかなりの活性を有する鉄も注目されるべきである。

本研究では鉄塩より酸化鉄をえ、鉄塩の種類や沈殿剤の種類による活性の違いを調べた。また種々の金属酸化物を添加した場合の活性試験を行い、一酸化窒素の転化率および窒素、アンモニアの生成状況を調べた。

基剤の鉄塩には硝酸第二鉄および硫酸第一鉄を用いた。沈殿剤には炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを用いた。添加した金属はクロム、マンガン、アルミニウム、タングステン、モリブデンである。

また本研究の目的の一つは一酸化窒素をできるだけ窒素に転化させる条件を知ることである。この目的のため、アンモニアの生成を抑制する試験も行なった。

2. 触媒の調製

2.1 基剤の調製

原料塩の5%水溶液を80°Cに加熱し、よく攪拌しながら約1時間かけて、4%水酸化ナトリウムあるいは5%

*宇部工業高等専門学校工業化学科

Table 1 Preparing of the base for catalysts

No. of base	Raw material	Precipitant	Note
521-A	Fe(NO ₃) ₃	Na ₂ CO ₃	
521-B	Fe(NO ₃) ₃	NaOH	
521-C	FeSO ₄	Na ₂ CO ₃	
521-D	FeSO ₄	NaOH	
521-E	FeSO ₄	Na ₂ CO ₃	carrying O ₂
521-F	FeSO ₄	Na ₂ CO ₃	with H ₂ O ₂

炭酸ナトリウム溶液を滴下し、小過剰加えたのち、約2時間熟成した。調製した基剤を **Table 1** に示した。

表中、521-Eは酸素ガスを通じながら、521-Fは沈殿剤の中にあらかじめ過酸化水素を加えておいて沈殿させたものである。これは第一鉄イオンをできるだけ完全に第二鉄イオンにするためである。

2. 2 添加した金属塩の調製

添加する金属の塩には次のものを用いた。

クローム、マンガン、アルミニウム：硝酸塩

タングステン：タングステン酸アンモニウム

モリブデン：モリブデン酸アンモニウム

鉄：硫酸第一鉄

基剤に対する混合割合は原子比で、硫酸第一鉄の場合は0.1, 0.5%。他の場合は同じく1.5, 3.5, 7.5%としたが、別に根拠があるわけでもないのに、必ずしもこの比率にこだわらなかった。

2. 3 混合触媒の調製

各金属塩を2. 2で述べた割合になるように水に溶解し、2. 1で調製した基剤を加え、130°Cで乾燥したのち、約400°Cで1時間焼成した。

3. 分 析

残余の一酸化窒素はシリンダーで反応ガスを一定量採取し、空気酸化したのち、ザルツマン試薬を用いて発色させ、分光光度計で濃度を決定した。この分析法は化学量論的に不完全なので、実験ごとにブランクテストを行い補正した。

生成したアンモニアはホウ酸水溶液に吸収させたのち、中和滴定で濃度を測定した。

亜酸化窒素は空気酸化のとき、一酸化窒素とあわせて

酸化され二酸化窒素になり、一酸化窒素との合計で測定される。すなわち未反応ガスとして取り扱った。

4. 実験装置および実験方法

反応管はパイレックスガラス製、たて型固定床流通式のものを用いた。

反応温度は200°C~500°Cで50°Cごとに変化させた。精度は±1°Cである。

ガス流量は窒素 1500 ml/hr、一酸化窒素 50 ml/hr、水素 150 ml/hr で、空間速度は約17000である。

あらかじめ窒素で希釈された水素を1時間通じ前処理を行い、触媒を活性化した。活性試験は常圧下、触媒の初期活性期間で行ない、一度使用した触媒は必ず取り替えた。

5. 実験結果および考察

5. 1 基剤の活性試験

Table 1 の基剤について活性試験を行なった。結果を **Fig. 1** に示す。各基剤における一酸化窒素の転化率と反応温度との関係を見たものである。

いずれの基剤も著しく活性が増大するのは400°Cから450°Cにかけてである。すべての基剤が500°Cでほぼ100%反応した。活性が急激に増大する400°Cで各触媒を比較すると、原料塩と沈殿剤の違いから二つの傾向が得られた。すなわち、同じ沈殿剤で比べた場合硝酸第二鉄から調製したものよりも、硫酸第一鉄から調製したものの方が活性が優れていること。また、同じ原料で比べた場合、水酸化ナトリウムで沈殿させたものより炭酸ナトリウムで沈殿させたものの方が活性が優れている。このように硫酸第一鉄と炭酸ナトリウムから調製された521-Cがもっとも優れた活性を示した。

ところで、一般に硫黄は触媒毒になると言われているが、本実験のように硫酸塩から調製された触媒には必ず微量の硫黄を含むはずである。ところが **Fig. 1** の結果は、鉄触媒に対しては微量含まれるときは触媒毒とはならず、むしろ助触媒としての効果を期待させるものである。

Fig. 2 は一酸化窒素の転化反応の内容を窒素とアンモニアの生成状況で示したものである。窒素は200°C付近ですでに生成しているが、アンモニアは高温にならないと

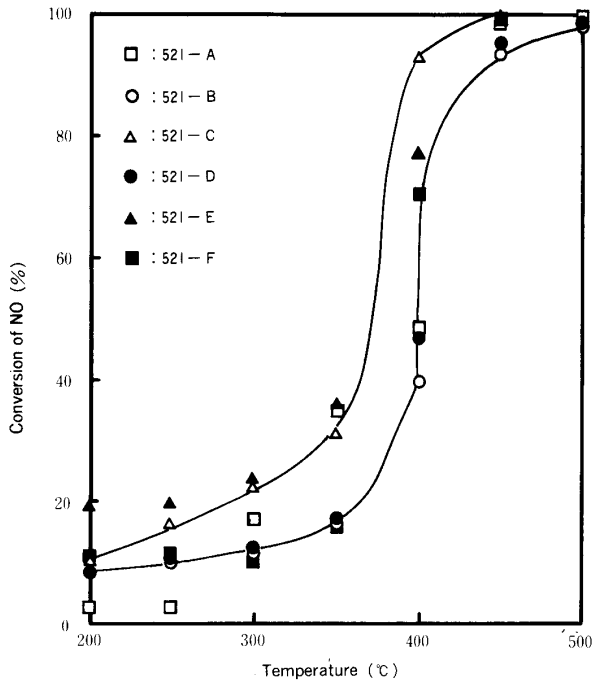


Fig.1 Relation between conversion of NO and temperature on base catalyst

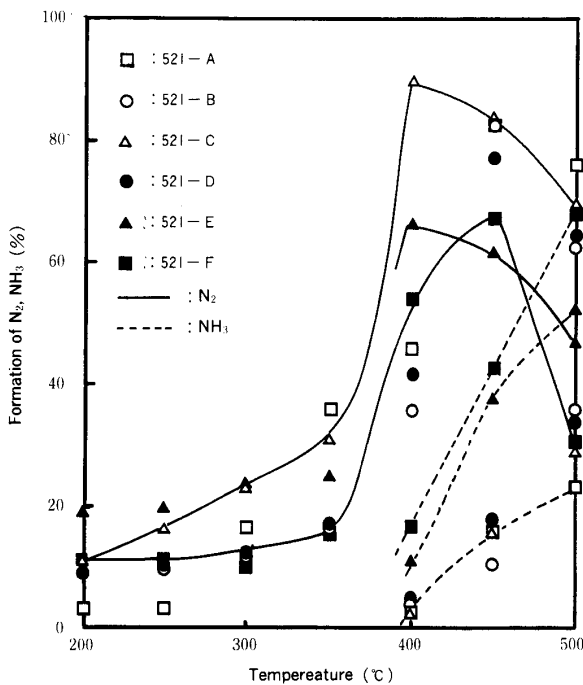
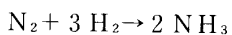


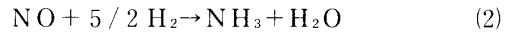
Fig.2 Relation between formation N₂ or NH₃ and temperature on base catalyst

生成しない。高温側では一酸化窒素の転化率は高くなるが、これは窒素の生成もさることながら、かなりの量のアンモニアの生成に支えられたものである。アンモニアの生成は



A

によるものではなく



である。

酸素ガスや過酸化水素など酸化剤で処理された521-E, 521-Fは他の基剤よりアンモニアの生成が極めて高いが、ここでは問題にしない。

5. 2 混合触媒の活性試験

混合触媒の活性は必ずしも算術的になるとは限らない。むしろ混合の割合により、活性が高くなったり低下したりする。したがって本実験では添加する金属の割合を変化させ、その効果を調べたものである。

基剤には最も高い活性が得られた。521-Cが選ばれるべきであるが、本実験では混合触媒の効果を見る必要から、521-Eを基剤として用いた。5. 1で述べたように基剤の活性は400°Cから著しくなるので、以降は300°Cから500°Cについて図示し議論する。

5. 2. 1 鉄-マンガン触媒

基剤に対して原子比でマンガンをも1.5, 2.5, 3.5, 7.5, 15, 25%の割合で添加した混合触媒の活性試験の結果をFig. 3およびFig. 4に示した。

縦軸、横軸ともにFig. 3はFig. 1とFig. 4はFig. 2と同様である。

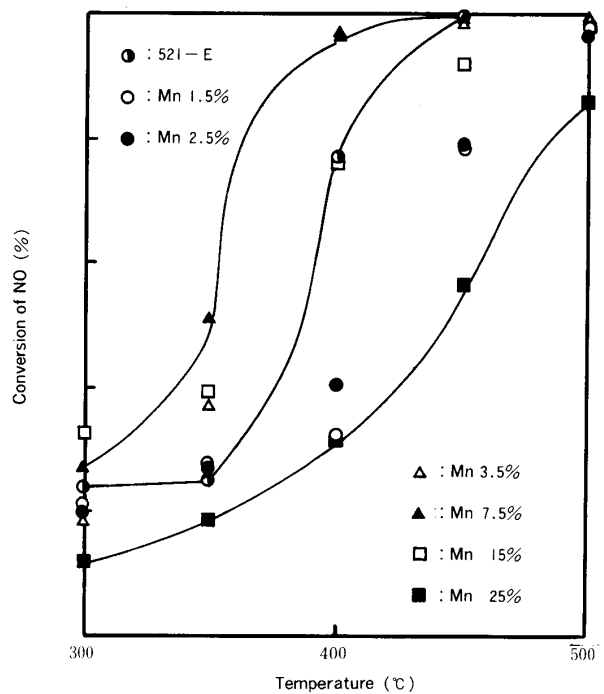


Fig.3 Relation between conversion of NO and temperature on base (521-E) added Manganese

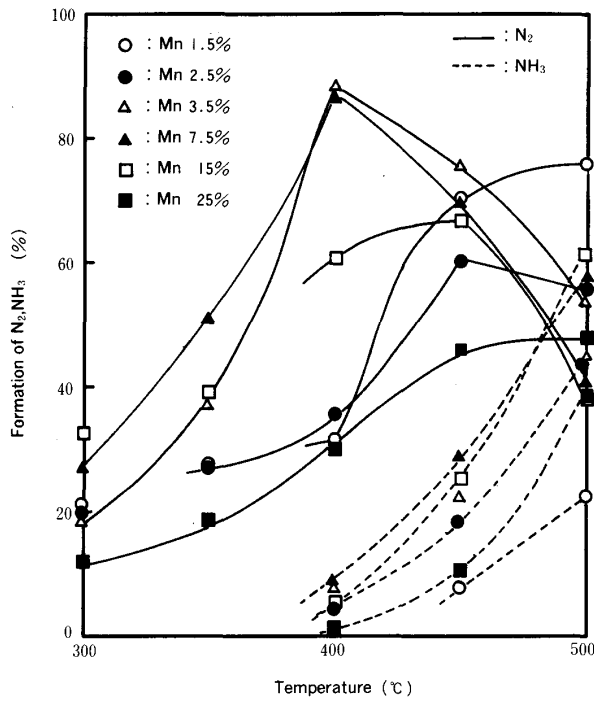


Fig.4 Relation between formation of N_2 or NH_3 and temperature on base(521-E) added manganese

この混合触媒は、3.5、7.5%添加したものが基剤よりも高い活性を示し、添加の効果が認められるが、その他のものについては活性がやや低下しており、添加の効果は認められなかった。

一酸化窒素の転化率が高いものは同時にアンモニアの生成も多くなっている。アンモニアの生成に関しては1.5%添加のものを除いて、活性が低下しているにもかかわらず、生成量が多い。このことは、マンガンを追加することにより、温度の上昇にともない、触媒への水素の吸着量が飛躍的に増大することを意味している。

5. 2. 2 鉄-クロム触媒

基剤に対して原子比でクロムを1.5、3.5、7.5%添加した混合触媒への活性試験の結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

一酸化窒素の転化率はいずれの場合にも基剤のみより高く (Fig. 5), クロムの添加は有力である。別の実験では、この一酸化窒素の接触還元において、クロムと鉄は同程度の活性を示した。したがってこの結果は興味をひくところである。

Fig. 5 はクロムの含有率が増すにつれて、活性が増大することを示している。したがってこの実験の範囲だけではクロム含有率の変化における活性の極大値を得

ておらず、極大値があるのかも不明である。

アンモニアの生成は350°Cですでに始まり、450°Cでは窒素の生成量とほぼ同量に達し、500°Cではアンモニアの生成量は窒素のそれをはるかに超える。このことは、鉄

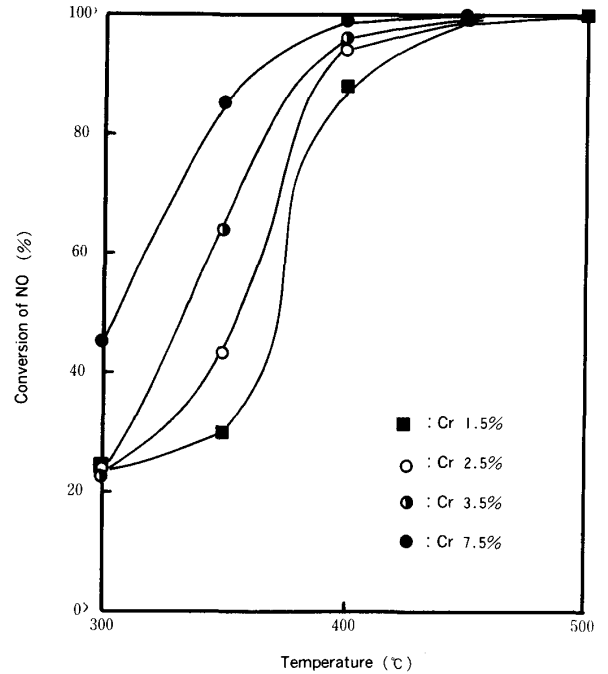


Fig.5 Relation between conversion of NO and temperature on base(521-E) added chromium

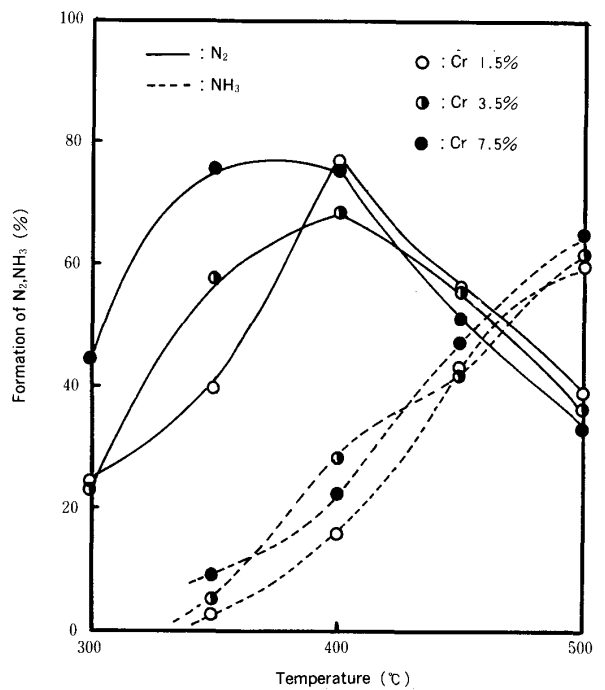


Fig.6 Relation between formation of N_2 or NH_3 and temperature on base (521-E) added chromium

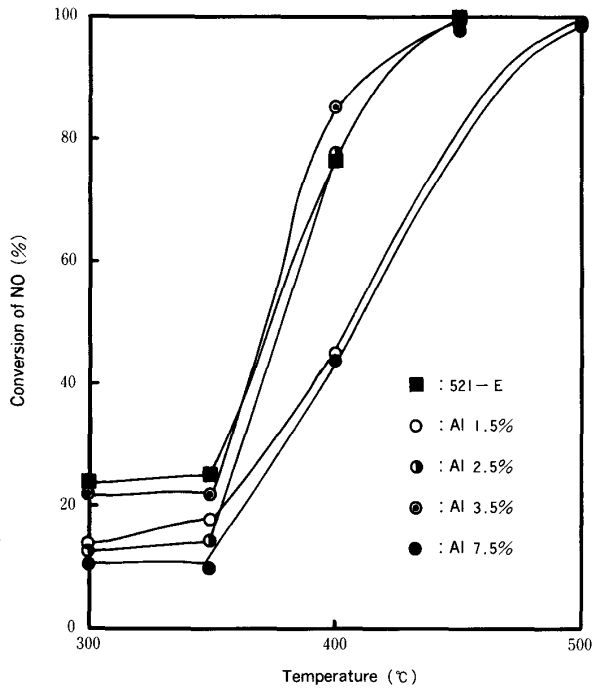


Fig.7 Relation between conversion of NO and temperature on base (521-E) added aluminum

とが知られて¹⁾いる。基剤に対し原子比でアルミニウム1.5, 2.5, 3.5, 7.5%を添加した混合触媒の活性試験の結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示した。

一酸化窒素の転化率は350°C以上では基剤とほぼ同程

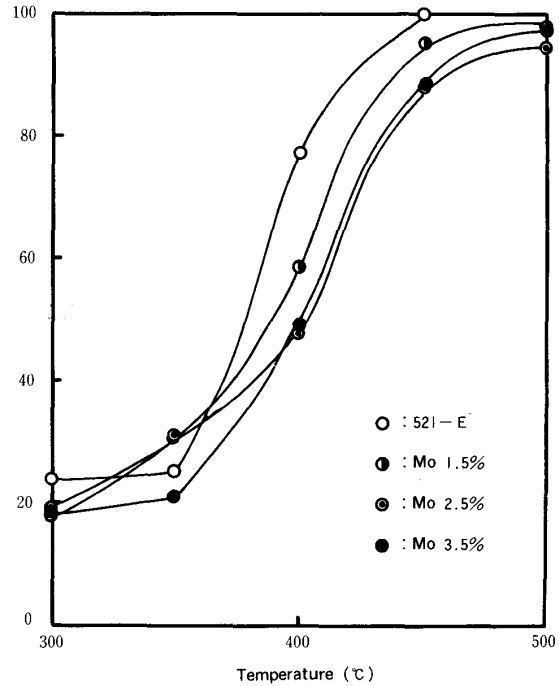


Fig.9 Relation between conversion of NO and temperature on base (521-E) added molybdenum

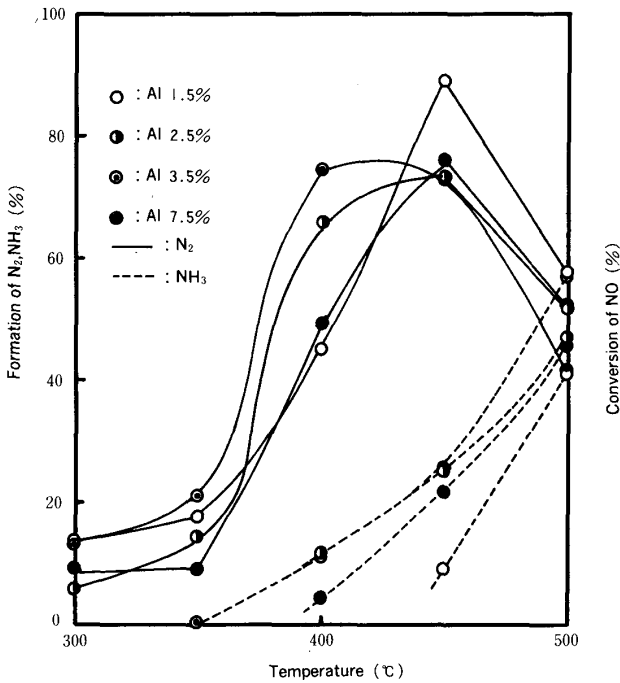


Fig.8 Relation between formation of N₂ or NH₃ and temperature on base (521-E) added aluminum

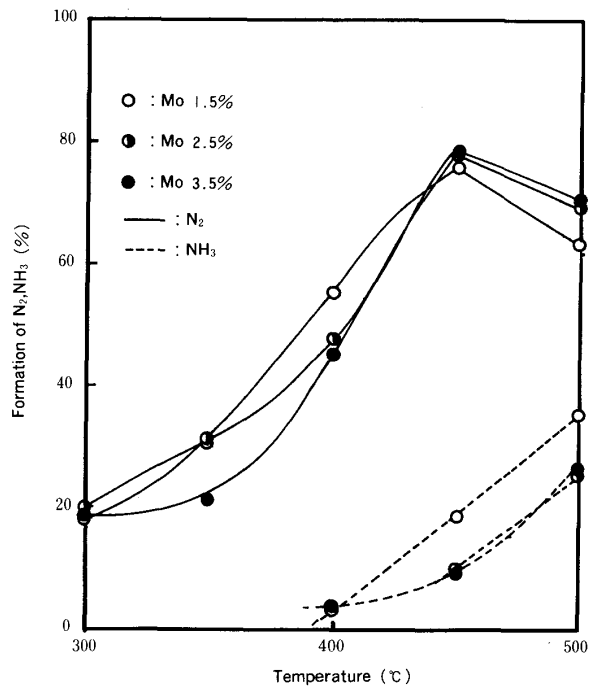


Fig.10 Relation between formation of N₂ or NH₃ and temperature on base (521-E) added molybdenum

一マンガン触媒よりも、もっと水素の吸着が著しいことを示している (Fig. 6).

5. 2. 3 鉄-アルミニウム触媒

この反応におけるアルミニウムの活性は鉄より低いこ

度であり、アルミニウム添加の効果は認められない。300°C以下では基剤よりも相当活性が低下するようである (Fig. 7)。

アンモニアの生成状況を見ると、基剤に比べやや生成が抑制され、その分だけ窒素への転化率が高くなっているのが特徴である (Fig. 8)。

5. 2. 4 鉄-モリブデン触媒

鉄-モリブデン触媒の活性試験の結果を Fig.9 および Fig.10 に示した。原子比でもモリブデン1.5, 2.5, 3.5%の3種類の混合触媒について試験した。

一酸化窒素の転化率はモリブデンを添加することにより、全て低下しており (Fig. 9), アンモニアの生成量も少ない (Fig. 10)。しかしアンモニアの生成が抑制され、窒素の生成量がかなり多いことが注目される。

5. 2. 5 鉄-タングステン触媒

基剤に対し原子比でタングステン1.5, 2.5, 3.5, 7.5%を添加した混合触媒の活性試験の結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示した。

タングスランを添加した場合、添加量が増大するにしたがって、活性は低下した (Fig. 11)。窒素、アンモニアの生成率 (Fig. 12) も低下した。タングステンはこの範囲では全く効果が認められなかった。

5. 3 混合触媒の活性序列

以上の試験結果は、あたかもアンモニアの生成が一酸化窒素に還元され、その窒素がさらに水素により還元される径路をとるように見えるが、この径路はすでに否定されている²⁾。直接、反応(2)によりアンモニアは生成する。

この反応に対して高活性を示す触媒(例えば白金やニッケル)は水素を非常によく吸着し活性化する。これが一酸化窒素と反応するのである。

本実験の結果は、反応の径路は異なるにもかかわらず、一酸化窒素と水素の反応が、いずれの触媒も低温側で窒素、高温側で新たにアンモニアを生成するというものであった。このことは触媒への水素の吸着量と密接な関係を思わせるものである。水素の吸着量が増大すれば反応(2)の速度を増大せしめ、アンモニアの生成をうながすものと考えられる。したがって混合触媒の活性序列は水素の吸着量に比例する、すなわちアンモニアの生成量に比例するというのも一つの考え方であろう。この点から見

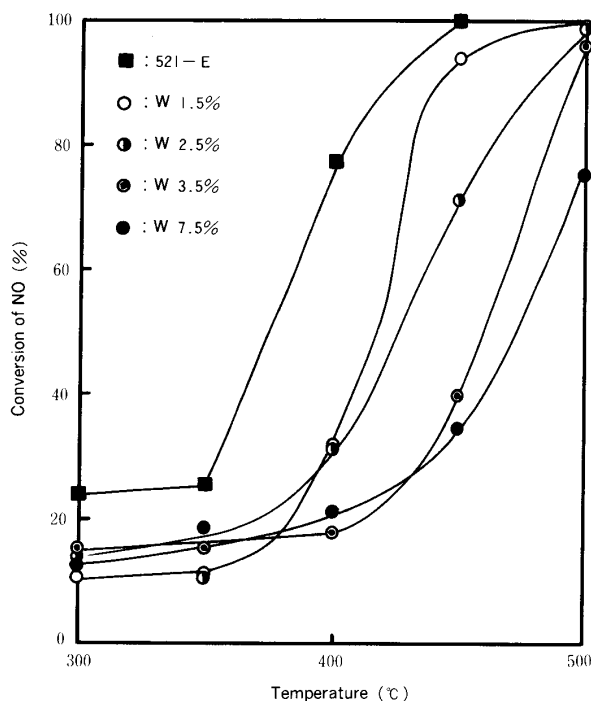


Fig.11 Relation between conversion of NO and temperature on base(521-E) added tungsten

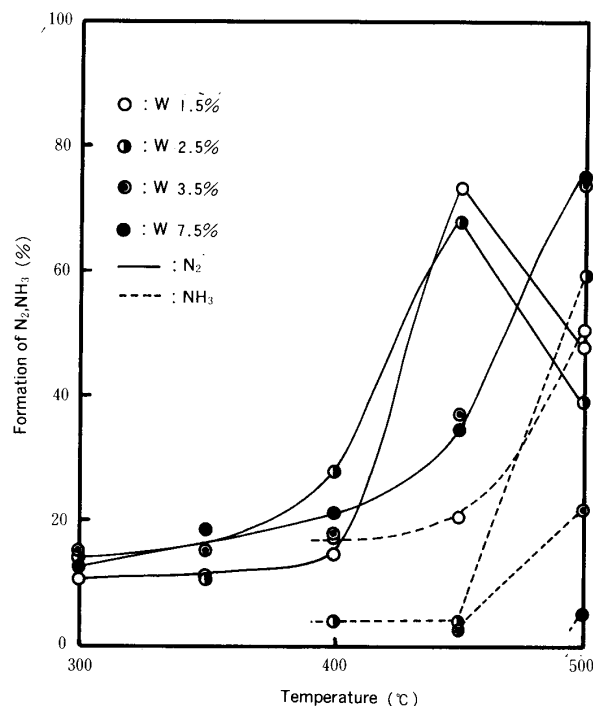


Fig.12 Relation between formation of N₂ or NH₃ and temperature on base(521-E) added tungsten

ると、鉄-クロム触媒が最も高活性であり、順に、鉄-マンガン、鉄-アルミニウム、鉄-モリブデン、鉄-タングステンの序列となる。しかし触媒により選択的に窒素へ還元することも考えられる。例えば鉄-モリブデン

触媒の一酸化窒素の転化率は鉄-タングステン触媒よりも高いが、アンモニアの生成は少い。この点をもっと調べられなければならない。

5. 4 アンモニア抑制の条件

水素による一酸化窒素の還元は、他の還元剤（例えばアンモニアなど）を使用する場合の目安となるものである。水素を還元剤に用いた場合には複数の生成物（窒素、アンモニア）を得たが、アンモニアの生成を抑え窒素の生成量を増大させることも重要である。

前記活性試験で議論したように、クローム、マンガンを追加した触媒は高い活性を示したが、アンモニアの生成も多くなるため、窒素の生成量はさほど多くはならなかった。逆にモリブデンを追加したものは、アンモニアの生成が抑制されたのに対し、窒素の生成量はかなり多かった。しかしこれも基剤に比べて活性が低下している点において不十分である。水素の吸着量がアンモニア生成に重要な役割を果たすとすれば、水素の量を変化させることにより、アンモニアの生成率も当然変化するはずである。前記活性試験は、一酸化窒素の水素のモル比を1対3の割合で反応されたものである。水素のモル比を減ずることにより、アンモニアの生成率を低下させることができると考え次の実験を行った。

最も高い活性の得られた、鉄・クローム(クローム7.5%)

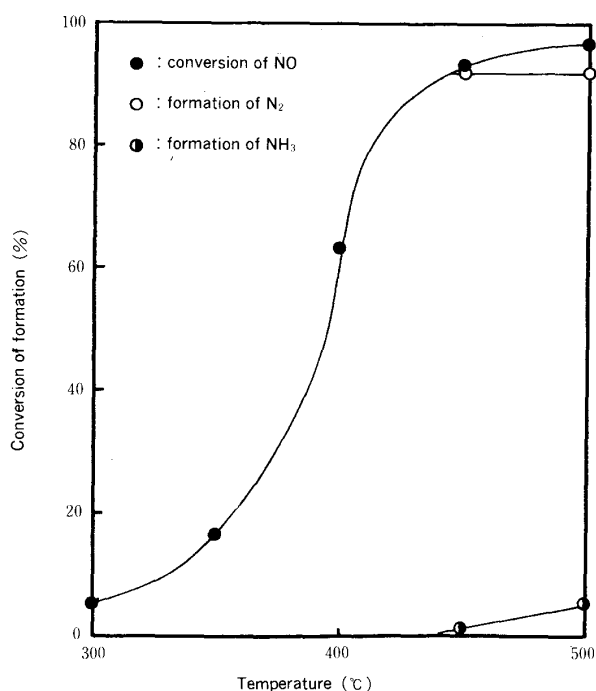


Fig.13 Relation between reactivity of NO with H₂ and temperature on base(521-E) added 7.5%

触媒を用い、反応式(1)にしたがい、一酸化窒素と水素のモル比を1対1にして活性試験を行なった。結果を Fig. 13 に示す。図から明らかなように、一酸化窒素の転化率は水素の減少の影響を受けて、やや下がったものの、アンモニアの生成は450°Cにしてようやく認められ、500°Cでもごくわずかであった。窒素の生成率は逆に非常に高くなり、450°Cで90%を越え、500°Cにおいて減少しなかった。この結果は、アンモニアの生成率の低い他の触媒の窒素の生成率よりもはるかに高いものであった。

水素の量は反応(1)からもわかるように、これ以上減ずることはできない。窒素の生成率をさらに増大させるためには、クロームの添加する割合を変化させ、さらに高活性の触媒を見つけることにより可能かもしれない。基剤に521-Cを用いればもっと高活性のものが期待できるが、本実験では行っていない。

6. ま と め

1) 本実験は基剤に鉄を用い、種々の金属を追加して一酸化窒素を水素で還元したものであるが、基剤としては、原料塩に硫酸第一鉄、沈殿剤に炭酸ナトリウムを用いたものが最も高い活性を示した。

2) 金属を追加することにより、基剤よりも高い活性が得られたものは、クロームを追加したもの全て、マンガンの3.5, 7.5%を追加したものであった。これらは400°C以上でほぼ100%反応した。反面、多量のアンモニアも生成した。

3) 最も高い活性を示したものは、クロームを7.5%添加したものであるが、添加の割合による活性の極大値がクロームの場合あるのかどうかは本実験の範囲では明らかにできなかった。今後の課題である。

4) アルミニウム、モリブデン、タングステンを添加したものはいずれも活性の増大に対しては、効果がなかったが、モリブデンは窒素の生成量に比較して、アンモニアの生成が抑制されており注目される。

5) 水素のモル比を一酸化窒素に対して限界の1対1まで減ずることにより、アンモニアの生成を抑制し、同時に窒素の生成率を増大させることができた。

6) 実験5・1で521-Cが最大の活性を示したが、硫黄の影響について、521-Fに硫酸第一鉄を追加して活性試験を行なったところ、硫酸第一鉄の添加量を増加させると活性が低下した。硫黄の含有量を決定していないので本報告では省略したが、もし、極微量のイオウが触媒毒としてではなく、助触媒としての役割を果たすとすれば興味あるところである。

謝 辞

本研究は昭和52年度卒業生の池田利文，岡崎洋之両君の実験に負うところが大きであった。また今は本校を退職された亥川繁好氏の献身的な御協力があったのもであった。ここに心からの感謝の意を表わす。

文 献

- 1) 越後谷，新山，蛭谷：日本化学会誌1974(2) P 222～226
- 2) 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

(昭和57年 9 月16日 受理)