
酸化鉄を用いた排煙脱硝触媒の特性および性能

Properties and Performances of Various Iron Oxide Catalysts for the Reduction of Nitric Oxide with NH₃

成瀬 義弘(Yoshihiro Naruse) 小笠原 武司(Takeshi Ogasawara) 畑 俊彦(Toshihiko Hata)

要旨：

製鉄所の廃酸処理工程の副生酸化鉄を排煙脱硝触媒に用いることを検討した。酸化鉄粒子の特性は従来法で測定し、活性試験は常圧流通報で 250° ～400°Cで行った。結果を次に示す。(1) 0.5t/cm² で成型した触媒の細孔容積, 平均細孔半径, 比表面積はそれぞれ 0.185～0.545cm³/g, 160～791 Å, 8.8～71.3m²/g であった。(2) 触媒の活性と比表面積には単純な関係は認められなかったが, ゲーサイト系の触媒では活性が比表面積にほぼ比例して減少した。(3) 触媒性能は硫酸第 2 鉄として存在すると考えられる硫酸根の初期含有量に依存した。(4) 2, 3 の酸化鉄は FeSO₄, V₂O₅ などを担持すれば担体としても用いる。担持した触媒では V₂O₅/Fe₂O₃ が最高の活性を示した。(5) NH₃ による NO の還元反応はほぼ 1 次反応で表され, 律速段階は触媒細孔内 NO の拡散過程であった。

Synopsis：

A study was made to apply iron oxides obtained as by-products in the treatment proceses of waste pickle liquor in steel works to catalysts for the reduction of nitric oxide with ammonia. The characteristics of various kinds of α -Fe₂O₃ particles were measured by conventional methods and the catalytic activity was tested by using a flow reactor (ID.: 26mm) under atmospheric pressure at 250° ～400°C. Pore volume, mean pore radius, and surface area of these catalysts (compacting pressure: 0.5t/cm²) ranged from 0.185～0.545cm³/g, 160～791 Å, and 8.8～71.3m²/g, respectively. There was no simple relationship between catalytic activity and surface area in these catalysts. However, when the catalysts were prepared from α -FeOOH, the catalytic activity decreased with an increase of the surface area. The activity and selectivity of these catalysts depended on the initial content of SO₄ which was considered to exist as iron (III) sulfate. A few kinds of α -Fe₂O₃ could be used as a catalyst support by supporting FeSO₄, V₂O₅ and so on. In these supportes catalysts, V₂O₅/Fe₂O₃ had the highest activity. The rate of NO reduction with NH₃ was roughly showed as a first order reaction with NO, and the rate-controlling step was the diffusion of the reactant through the catalyst pores.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

酸化鉄を用いた排煙脱硝触媒の特性および性能

Properties and Performances of Various Iron Oxide Catalysts for the Reduction of Nitric Oxide with NH_3

成瀬 義弘*

Yoshihiro Naruse

小笠原 武司**

Takeshi Ogasawara

畑 俊彦***

Toshihiko Hata

Synopsis:

A study was made to apply iron oxides obtained as by products in the treatment processes of waste pickle liquor in steel works to catalysts for the reduction of nitric oxide with ammonia.

The characteristics of various kinds of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles were measured by conventional methods and the catalytic activity was tested by using a flow reactor (I.D.: 26mm) under atmospheric pressure at $250^\circ \sim 400^\circ\text{C}$.

Pore volume, mean pore radius, and surface area of these catalysts (compacting pressure: $0.5\text{t}/\text{cm}^2$) ranged from $0.185 \sim 0.545\text{cm}^3/\text{g}$, $160 \sim 791 \text{ \AA}$, and $8.8 \sim 71.3\text{m}^2/\text{g}$, respectively. There was no simple relationship between catalytic activity and surface area in these catalysts. However, when the catalysts were prepared from $\alpha\text{-FeOOH}$, the catalytic activity decreased with an increase of the surface area. The activity and selectivity of these catalysts depended on the initial content of SO_4 which was considered to exist as iron (III) sulfate. A few kinds of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ could be used as a catalyst support by supporting FeSO_4 , V_2O_5 and so on. In these supported catalysts, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ had the highest activity. The rate of NO reduction with NH_3 was roughly showed as a first order reaction with NO, and the rate-controlling step was the diffusion of the reactant through the catalyst pores.

1. 緒 言

排煙脱硝技術の開発はメーカー、ユーザーのそれぞれの努力で着実に進んでいるが、なお多くの問題点が残されている。当社において採用しているプロセス¹⁾はアンモニアによる接触還元法であり、

現在最も有望と考えられている。本法では反応温度を $300^\circ \sim 400^\circ\text{C}$ に保つため排煙の加熱に膨大なエネルギーを要し²⁾、さらにプロセスの心臓部である触媒が一般に高価で、しかも排煙中の硫黄酸化物 (SO_x) やダストのため触媒の寿命が短い。

このような点を考慮し、筆者らは安価な触媒を開発するため、製鉄所で入手できる種々の粉粒体

* 技術本部脱硝技術開発班
 *** 技術研究所環境科学研究室室長
 (昭和53年1月30日原稿受付)

** 技術研究所環境科学研究室主任研究員

について検討³⁾し、廃酸処理工程で副生する酸化鉄がすぐれた脱硝触媒として利用できることを見いだした。本報では、これらの酸化鉄系触媒の粒子特性と反応性、酸化鉄を担体とする触媒の反応性、およびこれら触媒を用いた場合のNOのNH₃還元反応速度とその反応機構などについて報告する。なお、使用する数量記号の説明を一括して末尾に記す。

2. 実験試料と実験方法

2.1 反応実験の装置と方法

脱硝の反応実験は常圧固定床流通系の装置で行った。実験装置の概略をFig. 1に示す。反応ガスはそれぞれ標準ガスボンベ②、③、⑤と研究室配管のN₂①、O₂④から供給し、ニードルバルブ⑥でガス流量を調整して混合ガスとし、予熱部をもつ反応管に送入した。反応管は内径26mmのガラス管で触媒充填部下部にラシヒリング(8mmφ)を充填し、ガスの混合、予熱に役立てた。

脱硝率 η_{NO} は触媒層入口側、出口側におけるNOの濃度 C_{NO}^{in} 、 C_{NO}^{out} から $\eta_{NO}(\%) = 100(C_{NO}^{in} - C_{NO}^{out})/C_{NO}^{in}$ として求めた。反応条件は主として反応温度が250~400°C、空間速度(SV)6000~18000 h⁻¹、ガス組成はNO(130~200ppm)-NH₃(130~

200ppm)-O₂(10~13.4%)-SO₂(0~200ppm)-H₂O(0~1.5%) N₂(バランス)であった。

2.2 実験試料

(1) 酸化鉄触媒

実験に用いた触媒をTable 1に一括して示す。No. 1~7が酸化鉄触媒で、いずれも製鉄所の廃酸処理工程で副生する酸化鉄と実験室で調製したゲーサイトを原料とするものである。ゲーサイトは400~500°Cで3h焼成した後0.5~3t/cm²(主として0.5t/cm²)で10mmφ×3~5mmに成型した。反応実験は粒径を2~4mm、または4~5mmに調整して行った。

(2) 担持触媒

Table 1のNo. 2(WKH)とNo. 7(N-1)を触媒担体として用い、これにFeSO₄·7H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、NH₄VO₃などを用いて担持触媒を調製した。FeSO₄、CuO、V₂O₅として2~11%を担持させた。担持触媒の調整フローをFig. 2に示す。

2.3 粒子特性の測定方法

原料酸化鉄またはゲーサイトの結晶微粒子の観

Table 1 Catalysts* used

No.	Symbol	Raw material
1	BC	Roasted α -Fe ₂ O ₃ obtained from FeCl ₃ in waste HCl
2	WKH	α -Fe ₂ O ₃ obtained from FeSO ₄ in waste H ₂ SO ₄ by a wet method
3	FRC	α -FeOOH obtained from FeSO ₄ in waste H ₂ SO ₄
4	S-2	α -FeOOH prepared from FeCl ₂ in the laboratory
5	1BF	α -FeOOH obtained from FeSO ₄ in waste H ₂ SO ₄ and washed with water one time
6	4BF	α -FeOOH obtained from FeSO ₄ in waste H ₂ SO ₄ and washed with water four times
7	N-1	α -FeOOH obtained by the same way as No. 6 but different in lot
8	FeSO ₄ /WKH	FeSO ₄ ·7H ₂ O and No. 2
9	FeSO ₄ /N-1	FeSO ₄ ·7H ₂ O and No. 7
10	CuO/N-1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O and No. 7
11	V ₂ O ₅ /N-1	NH ₄ VO ₃ and No. 7

*All catalysts were calcined at 400°C except No. 7~11 for 3h and pelleting pressure was 0.5t/cm²

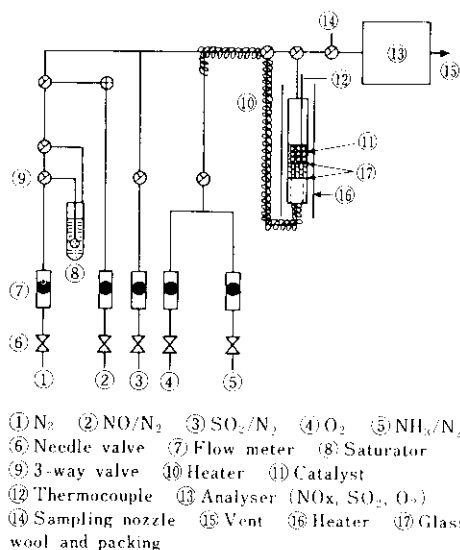


Fig. 1 Schema of the experimental apparatus

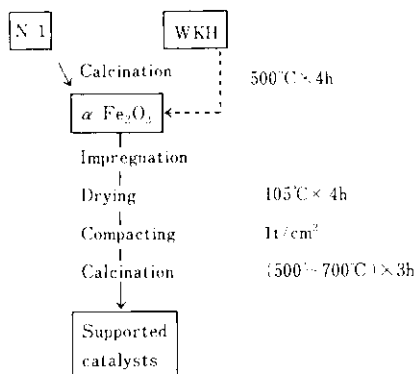


Fig. 2 Schematic diagram of the preparation of supported catalysts

察は電子顕微鏡で行った。粒子径の評価のために短径を a 、長径を ℓ とし、平均径と相当径を次のようにして求めた。便宜上、対象粒子個数 $n=30$ とし、 $\bar{a} = (\sum_{i=1}^n a_i)/n$ 、 $\bar{\ell} = (\sum_{i=1}^n \ell_i)/n$ 、相当径 $\bar{D} = (a\bar{\ell}/\pi)^{1/2}$ とした。

触媒の細孔容積、細孔分布、比表面積の測定には水銀圧入式ポロシメーター (Micrometrics, Model 913-1, 加圧能力 30 000 psia) を用いた。比表面積の測定には一部連続流通法による N_2 吸着法も用いた。また見掛密度は鉄鉱石の見掛密度測定法 (JIS M 8716) にしたがって測定した。実験に用いたポロシメーターで測定される細孔半径 r は原理的には約 30 Å までであるが、100 Å 以上のマクロ孔の測定に適している。比表面積の測定法は種々あるが、ここでは主としてポロシメーターで得られた水銀圧入曲線を求積して求めた。 $r > 100 \text{ Å}$ の細孔に対応する比表面積 S.A. は、25°C で水銀の接触角 $\theta = 130^\circ$ とすると次式で表される⁴⁾。

$$\text{S.A.} = 0.0225 \int_0^{V_v} P \, dV$$

ただし、 V_v : 細孔容積

P : 圧力

この方法は微細孔が発達した多孔体や複雑な細孔構造を持つ多孔体の場合には不適切で一般に大きな負の誤差を与えるが、酸化鉄粒子の場合はその大部分がマクロポーアなので、水銀ポロシメーターで得られる比表面積を近似的に触媒物性の一つとして用いた。

3. 実験結果

3.1 原料酸化鉄粒子と触媒粒子の特性

3.1.1 酸化鉄微粒子の結晶形と粒径

Table 1 に示した 7 種類の酸化鉄触媒の原料であるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、ゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) の結晶形と粒径を電子顕微鏡で観察した。これらの電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。No. 6, 7 は No. 5 と外形そのものは同じなので省略する。Photo. 1 (a), (b) に示すように焙焼酸化鉄 (BC) や湿式法で得たヘマタイト (WKH) は $0.1 \sim 0.2 \mu$ の粒状であり、その他のゲーサイト系のは針状あるいは棒状で、調製法によって種々の粒径のものが得られた。写真観察に基づいて 2.3 で述べた方法で粒径を評価し、その結果を Table 2 に示す。ゲーサイト系では $\ell/\bar{a} = 5.2 \sim 20$ であった。ま

Table 2 Crystallite shape and average size of some Fe_2O_3 particles

No.	Sign	Crystallite	$\bar{\ell} (\mu)^*$	$\bar{a} (\mu)^{**}$	$\bar{D} (\mu)^{***}$
1	BC	Granule	0.21	0.13	0.093
2	WKH	Granule	0.15	0.12	0.076
3	FRC	Needle	0.26	0.05	0.064
4	S-2	Needle	0.40	0.02	0.050
5	1BF	Needle	0.68	0.10	0.147

* $\bar{\ell} = (\sum \ell_i)/n$

** $\bar{a} = (\sum a_i)/n$

*** $\bar{D} = (a\bar{\ell}/\pi)^{1/2}$

$n=30$

Symbols, a and ℓ stand for short and long diameter respectively and were measured by electron microscopic observation.

たゲーサイトの場合、原料物質の種類、中和と酸化の条件、種品の有無、結品の熟成条件などによって生成するゲーサイトの粒径、性質などが異なることが知られている^{5,6)}。

3.1.2 酸化鉄触媒の粒子特性

先に述べたヘマタイトとゲーサイトを焼成 (400°C × 3h, N-1 は 500°C × 3h) 後 0.5 t/cm^2 で成型して得た触媒について、水銀ポロシメーターで測

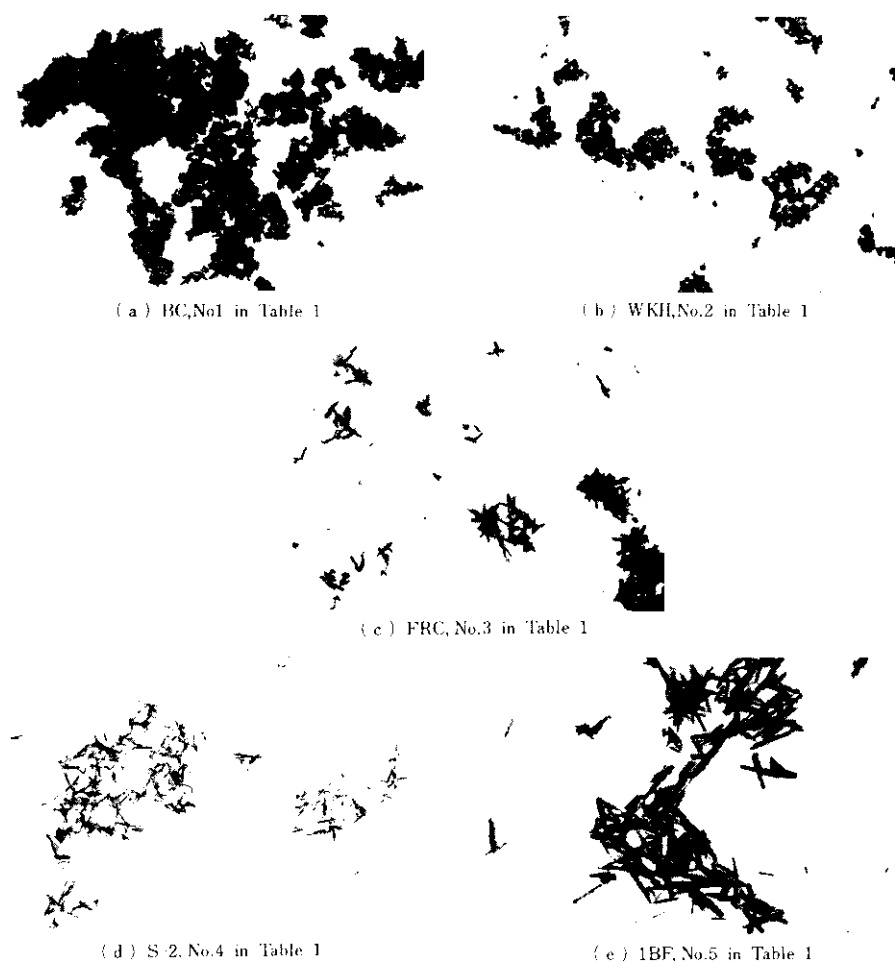


Photo. 1 Electron micrographs of various iron oxide particles

定した圧入曲線 (Penetration curve) を Fig.3に、細孔容積 V_v 、平均細孔半径 r 、比表面積などを Table 3に示す。Fig. 3, Table 3からわかるよう

に、それぞれ細孔容積や平均細孔径は異なるがどの試料もかなり均一な細孔分布であることがわかる。S-2やFRCでは $r < 100 \text{ \AA}$ の細孔が若干存在

Table 3 Characteristics of catalyst particles

Catalyst		Pore volume (cm^3/g)	Mean pore radius ($\text{\AA}$)	Sp.surface area* (m^2/g)	App.density (g/cm^3)	NO conversion rate at 250°C ($\text{g}\cdot\text{mol}/\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$)
No.	Sign					
1	BC	0.350	609	11.5	1.79	2.92×10^{-5}
2	WKH	0.185	420	8.8	2.50	2.64×10^{-5}
3	FRC	0.595	391	30.4	1.25	3.48×10^{-5}
4	S-2	0.570	160	71.3	1.34	2.09×10^{-5}
5	1BF	0.427	791	10.8	1.45	4.31×10^{-5}
6	4BF	0.510	360	28.3	1.45	4.07×10^{-5}
7	N-1	0.508	383	27.0	1.34	3.52×10^{-5}

* Calculated by graphical integration of Penetration curves

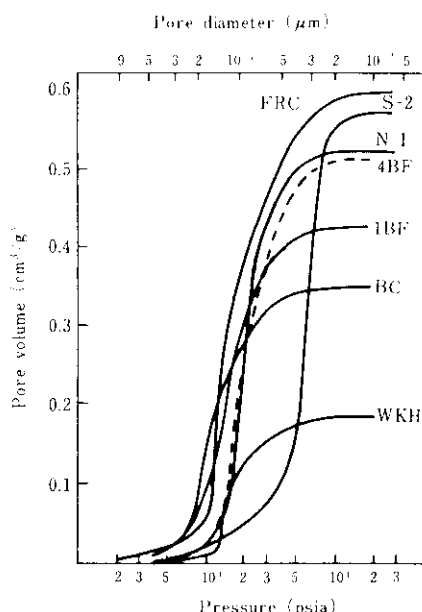


Fig. 3 Penetration curves of various iron oxide catalysts

するが、大部分は $r > 100 \text{ \AA}$ の細孔である。

細孔容積は WKH の 0.185 から FRC の 0.595 (cm^3/g) で $\text{FRC} > \text{S-2} > 4\text{BF} > \text{N-1} > 1\text{BF} > \text{BC} > \text{WKH}$ の順であり、比表面積は $8.8 \sim 71.3 (\text{m}^2/\text{g})$ で $\text{S-2} > \text{FRC} > 4\text{BF} > \text{N-1} > \text{BC} > 1\text{BF} > \text{WKH}$ の順であった。FRC と S-2 では細孔容積はあまり変わらないが、比表面積は S-2 の方が2倍以上大である。細孔容積や比表面積は粒子の大きさだけでなくその形や成形性に依存して変わるが、一般に原料微粒子径が小さいものほど細孔容積、比表面積が大きく、平均細孔半径は小さかった。

また 1BF と 4BF を比べると、4BF の方が比表面積が約3倍であるが細孔容積はそれほど違わない。両者は水洗回数が異なるだけなので、水洗によって可溶性の塩が溶出して比較的細かい細孔が増えたものと考えられる。

3.2 各種酸化鉄触媒による NO の NH_3 還元

3.2.1 脱硝活性

各種触媒の NH_3 による NO の接触還元性能の程度を調べるため、まず $\text{NO } 200\text{ppm}$ NH_3 200ppm O_2 10% N_2 バランス系で実験した。Fig. 4 (a), (b) にそれぞれヘマタイト、ゲーサイトを原料と

する酸化鉄触媒の温度・脱硝率の関係を触媒粒径 $4 \sim 5\text{mm}$, $\text{SV} = 6000\text{h}^{-1}$ の場合について示す。ヘマタイトを原料とする触媒ではいずれもそれほど活性は大きくなく、特に BC は高温側で脱硝率が低下した。 NH_3 の酸化による NO の生成反応と NO NH_3 間の反応が競合しており、高温側では酸化反応が優先することがわかる。Fig. 4 (b) からわかるようにゲーサイトを原料とする触媒においても種々の活性が見られ、高温側で NH_3 の酸化反応が著しく起こるものもあるが、1BF, 4BF, N-1 は比較的活性、選択性がよかった。 SO_2 を含む系の実験によると SO_2 が 200ppm 存在する場合は、FRC も 350°C において 69.1% の脱硝率を示した。他の触媒についても同様に SO_2 が共存すると高温側での脱硝率が向上した。 SO_2 が共存すると NH_3 の酸化反応が抑制されて脱硝反応の選択率が向上するものと考えられる。

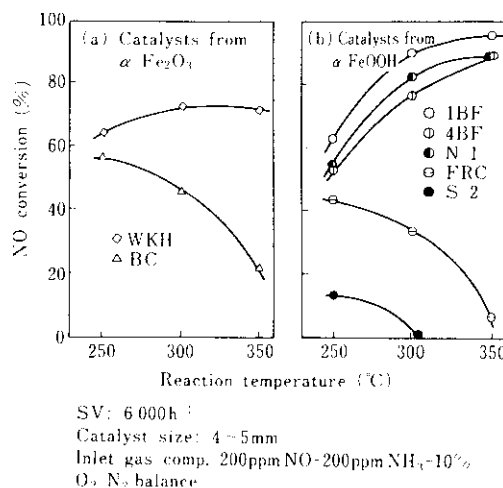


Fig. 4 Reduction of NO with NH_3 over various iron oxide catalysts

3.2.2 粒子特性と活性の関係

Table 3 に各触媒の粒子特性とともに 250°C における脱硝反応速度を示す。反応速度の序列は、 $1\text{BF} > 4\text{BF} > \text{N-1} > \text{FRC} > \text{BC} > \text{WKH} > \text{S-2}$ である。SV 基準では WKH の脱硝率が最も大きい、触媒重量基準では上記のような序列になる。

BC や WKH のような酸化鉄を原料とする触媒では比表面積が大きい方が活性も大きい、ゲー

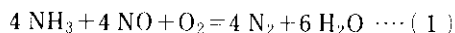
サイト系触媒では比表面積が小さい方がむしろ活性が大であった。ゲーサイト系触媒のうちで細孔半径が小さく比表面積の大きいものは、高温側で NH_3 の酸化反応の活性が大で NH_3 による NO の N_2 還元への選択率が悪かった。

以上のように、酸化鉄系の触媒においても原料、調整法の違いによって活性、選択性が著しく異なる。この原因の一つとして試料中に存在する SO_4 の影響が考えられる。すなわち、硫酸鉄から得られたゲーサイトを原料とする触媒 (FRC は除く) の活性は、ほかの塩 (FeCl_2 , FeCl_3) から得られた酸化鉄触媒より大で、また同一の廃酸処理工程で得られたゲーサイトを原料とする酸化鉄触媒でもゲーサイトの洗浄回数 (4 BF は 4 回, 1 BF は 1 回) によって活性が異なった。Table 1 の No. 5 ~ 7 で、二、三の成分の分析結果を Table 4 に示す。S に顕著な差がある。T.Fe は約 65% で、Fe (II) はいずれも 0.1% 以下である。Table 4 から S は大部分 SO_4 として存在し、1 BF は 4 BF の約 3 倍の SO_4 を含んでいることがわかる。しかも NH_4 、Fe (II) は微量なので SO_4 は大部分 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ のような硫酸鉄として存在するものと考えられる。硫酸鉄 (II, III) を活性アルミナなどに担持した触媒が高活性であることが報告⁷⁾されており、1 BF や 4 BF が他の酸化鉄触媒に比べて高活性であるのは硫酸鉄の効果によるところが大であると考えられる。また 1 BF をさらに水洗して得た 4 BF は、比表面積が増加したにもかかわらず活性は 1 BF よりもむしろ低いのもこの理由によるものであり、

NH_3 による NO の還元反応では、触媒の比表面積の大きさはそれほど重要ではないと考えられる。

3・2・3 脱硝反応の速度

NH_3 による NO の還元反応は次の化学量論式に従うものと考えられている⁸⁻¹⁰⁾。



実際の排煙中には O_2 のほかに SO_2 、 H_2O 、 CO_2 などが含まれており、 SO_2 、 H_2O は反応速度に影響する。しかし一般にこれらの成分の濃度依存性は小さい¹¹⁾。

N-1 触媒で触媒量 W_g 、 NO 供給速度 $F_{\text{NO}} \text{ ml/min}$ とするとき、 $W/F_{\text{NO}} = 16.25 \sim 41.80 \text{ (g} \cdot \text{min/ml)}$ の条件で、かつ NH_3 の副反応が起こりにくいと考えられる $260 \sim 350^\circ\text{C}$ の領域で、 $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{O}_2$ 、 SO_2 、 N_2 系ガス中の NH_3 による NO の還元率を測定した。この結果を反応速度が NO の一次式で表されるとし、押し出し流れを仮定したとき得られる関係式

$$k(W/F_{\text{NO}}) = -\ln(1-x) \cdots \cdots (2)$$

にしたがってプロットすると Fig. 5 のようにほぼ直線関係が得られる。このように、時間因子として W/F_{NO} (または SV^{-1}) をとれば脱硝反応速度は NO 濃度に関する 1 次式で表される。

実際には NH_3 濃度にも依存するはずであるが、 NH_3 は触媒表面に多量吸着するようで、たとえば定常反応中に NH_3 の供給を停止してもしばらくは NO が吸着 NH_3 と反応する。このことから NH_3 が NO に対して (1) 式の化学量論量以上に存在す

Table 4 Analytical results of sulfur and ammonium in iron oxide catalysts prepared from goethite

Sample	S (%)	SO_4 (%)	NH_4 ($\mu\text{g/g}$)
1BF	1.34	3.99	0.55
1BF calcined at 500 °C for 3h	1.35	3.94	0.02
4BF	0.49	1.47	0.02
4BF calcined at 500 °C for 3h	0.55	1.64	0.02
N-1	0.55	1.63	0.03
N-1 calcined at 500 °C for 3h	0.60	1.76	0.02

All the samples contain Fe (II) less than 0.1%

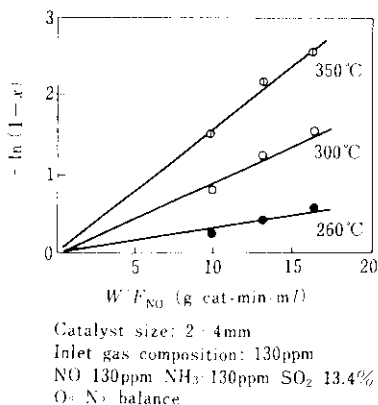


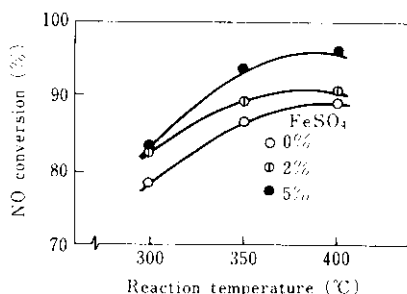
Fig. 5 The plot of first order reaction of NO with NH_3 over an iron oxide catalyst

れば、反応は見掛け上 NO 濃度のみに依存する速度式で表されるものと考えられる。ほかの脱硝触媒についても、厳密には NO に関して 1 次ではないが、ほぼ 1 次式で速度データが整理できることが示されている¹¹⁾。

3.3 担持触媒による NO の NH₃ 還元

3.3.1 湿式法によるヘマタイト (WKH) を担体とする触媒

WKH は Fig. 4 からわかるように比較的活性が大である。比表面積は担体として十分とは言えないかも知れないが、FeSO₄ を担持することによってその効果を検討した。Fig. 6 に FeSO₄ を 2.5% 担持した場合の温度-脱硝率の関係を示す。350℃での脱硝率はほぼ担持量と直線関係にあり、 $\eta_{NO} = 85 + 1.7 (\% \text{FeSO}_4)$ であった。



SV: 6000h⁻¹
Catalyst size: 4-5mm
Inlet gas comp. 130ppm NO-130ppm NH₃
130ppm SO₂ 13.4% O₂ N₂ balance

Fig. 6 Reduction of NO with NH₃ over supported catalysts using WKH as a support

3.3.2 ゲーサイト系酸化鉄 (N-1) を担体とする触媒

N-1 に FeSO₄、CuO をそれぞれ 2% 担持した触媒の温度-脱硝率の関係を SV = 6000h⁻¹、触媒粒径 4~5mm の場合について Fig. 7 に示す。FeSO₄ を担持した触媒では高温側で脱硝率が低下することはないが、CuO を担持した触媒では 350℃を越えたとかえって脱硝率が低下した。

さらに高活性な触媒を得るために、三検討した結果、V₂O₅ を担持するとより高活性な触媒が得られた。NH₄VO₃ を用いて 2~11% V₂O₅ として

担持させたが、5% 以上では活性の差は少なかった。11% V₂O₅/N-1 を 2~4mm に調整し、SV = 18000h⁻¹ で測定した温度-脱硝率の関係について触媒の焼成温度をパラメーターとして Fig. 8 に示す。触媒の強度は焼成温度の上昇とともに増加したが、活性は 600℃焼成 > 500℃焼成 > 700℃焼成の順であり、特に V₂O₅ の融点 (690℃) を越える 700℃で焼成したものは極端に劣化した。またこれらの触媒の比表面積 (N₂ 吸着法) はそれぞれ 24.0、13.6、3.7m²/g であった。さらに本触媒では H₂O を 1.5% 共存させて活性試験を行ったが、H₂O の影響はかなり大きく、たとえば 300~350℃では H₂O 非共存の場合に比べて 11~13% 脱硝率

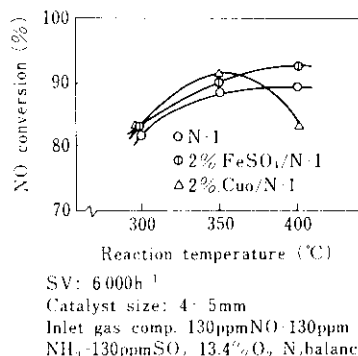
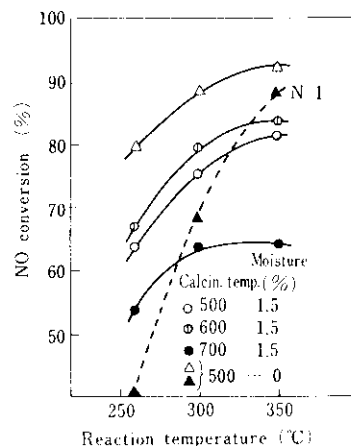


Fig. 7 Reduction of NO with NH₃ over supported catalysts using N-1 as a support



S.V.: 18000h⁻¹
Catalyst size: 2-4mm
Inlet gas composition: 130ppm NO 130ppm NH₃ 130ppm SO₂ 13.4% O₂ 0 or 1.5% H₂O N₂ balance

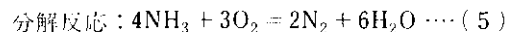
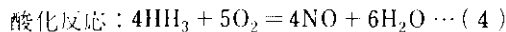
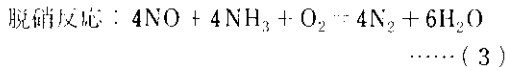
Fig. 8 Reduction of NO with NH₃ over V₂O₅/N-1 catalyst

が低かった。

4. 考 察

4.1 酸化鉄触媒の特性と反応性

O_2 共存下での NO と NH_3 の反応は、総括反応として次のように表される。



(4) 式は硝酸製造過程における基本反応で、多くの触媒で高温側で NO の N_2 への反応率が低下するのはこの反応のためである。この反応は一般には 350°C 程度以下では起こりにくいとされているが、今回検討した鉄系触媒、特に焙焼酸化鉄やゲーサイト系の結晶粒子の小さいものでは 300°C ぐらいからこの反応が顕著であった (Fig. 4 参照)。 SO_2 が共存する場合は高温側で NO 変化率が増大したが、これは SO_2 の吸着および一部触媒表面が硫酸塩化することによって活性な吸着酸素濃度が減少し、(4) 式の反応が抑制されるためと考えられる。

以上のように酸化鉄を主成分とする触媒であっても、その粒子特性 ($\bar{D}$, S.A., τ) や不純物 (SO_4) の有無によって大きく脱硝反応の活性、選択性が異なる。(4) 式の反応が無視できると考えられる 250°C での η_{NO} と触媒の特性との相関を示したのが Fig. 9 である。初期 SO_4 含有量と原料微粒子径 $\bar{D}$ の増加にともなって活性が増し、比表面積の大きいものはかえって脱硝活性が低い。ゲーサイト系の酸化鉄触媒では η_{NO} はほぼその比表面積に比例して減少した。このことは NH_3 による NO の還元反応は十分速いため、比表面積の大きさそのものはあまり重要ではなく、むしろ細孔径および活性点の性質が重要であることを示しており、1BF と 4BF の差にそのことが顕著に見いだせる。

4.2 担持 V_2O_5 触媒の調製条件と活性

比較的低温域においても活性が大であった V_2O_5 系触媒について、その調製条件 (焼成温度、成型圧) を変えて触媒の強度と活性の変化を調べた。活性の比較は、実用的には SV 基準の反応率また

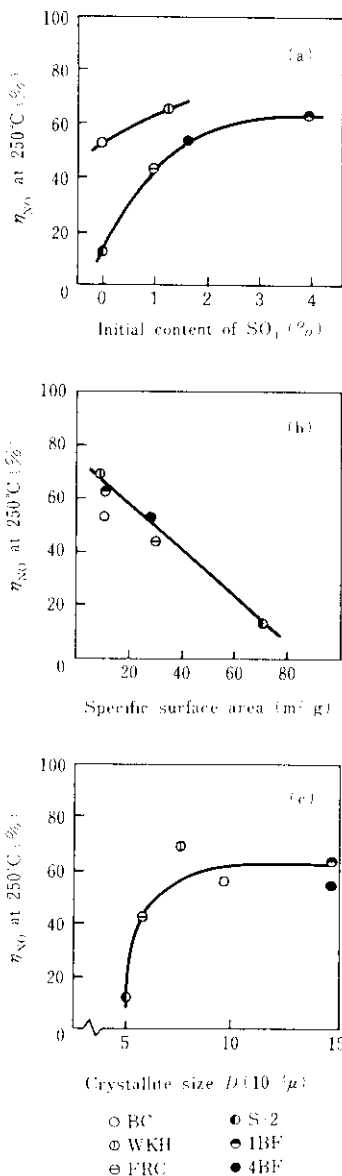


Fig. 9 Correlation of catalyst activity with catalyst characteristics

は速度定数の大小で行ってもよいが、このような同一系統の触媒で成型条件などが異なる触媒の本質的な活性を比較する場合には、(2) による触媒単位重量あたりの速度定数 k で比較するのが望ましい。Fig. 10 に 300°C での k 値と触媒の調製条件の関係を示す。 600°C で焼成したものが最も高活性であった。触媒の強度は焼成温度、成型圧が高いほど大きくなったが、活性は V_2O_5 の融点 (690°C) を越える温度で焼成すると極端に低下した。1 ~

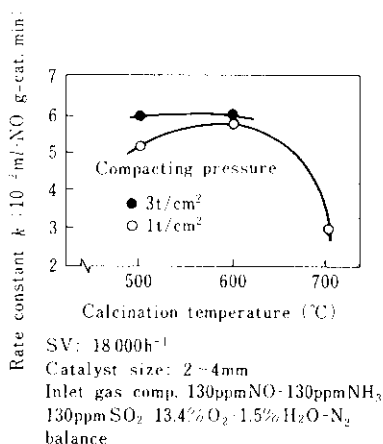


Fig. 10 Effect of preparation conditions of V_2O_5/Fe_2O_3 catalyst on the reaction rate constant at 300°C

3 t/cm² の範囲では成型圧の効果は比較的小であった。

4・3 反応速度と反応機構

4・3・1 速度式と反応率

実験室における触媒試験と実装置やテスト反応器における反応操作では、一般に異なった触媒粒径や空間速度で行われることが多く、またある条件で得た反応率からほかの条件の場合の反応率を予想することは、実験結果の比較やスケールアップの検討に必要である。

3・2・3 で述べたように、酸化鉄触媒では O₂ 存在下では NH₃ による NO の還元速度は見掛け NO 濃度 C_{NO} に比例する。総括反応速度 r_a は

$$r_a = k C_{NO} \quad (6)$$

と表される。触媒 W に対し、反応管内のガス流れを押し出し流れモデルで近似すると次式が成立する。

$$W/F_{NO} = \int_0^x \frac{dx}{r_a} \quad (7)$$

前出の (2) 式は (6)、(7) 式より得られたものである。また SV 表示では

$$k' = -SV \ln(1-x) \quad (8)$$

ただし $k' = \gamma k$ となる。(7) 式より同一粒径の触媒については次式が成立する。

$$\eta_{NO} = 1 - \exp(-k'/SV) \quad (9)$$

また、ほかの温度においては

$$k' = A \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

によって実験的に A 、 E_a を決定すれば、(9) 式より η_{NO} が求められる。

4・3・2 総括反応速度と粒径、空間速度および反応率

一般に固体触媒反応では反応の律速段階によって次の三つの典型に分類される¹²⁾。

- (1) 外部境界拡散支配の場合 $r_a \propto (d_p)^{-1.5}$
- (2) 細孔内拡散支配の場合 $r_a \propto (d_p)^{-1}$
- (3) 化学反応支配の場合 $r_a \propto (d_p)^0$

一般には (2) と (3) の中間の場合が多い。筆者らは経験上、NH₃還元脱硝反応においては多くの触媒について、総括反応速度が触媒粒径にほぼ逆比例することに気づいた。前述のように、脱硝反応速度は NO に濃度の 1 次式で表されるので、反応速度が触媒粒径に逆比例すると仮定すると $k' = k(d_p)^{-1}$ であり、(8) 式より (11) 式が成立する。

$$-SV \ln(1-x) = K(d_p)^{-1} \quad (11)$$

ゲーサイト系酸化鉄触媒について (11) 式にしたがってプロットすると、Fig. 11 のように原点を通る直線関係が得られた。したがって、本触媒での NO の NH₃ による還元反応は化学反応そのものがきわめて速いため、少なくとも 3 mm 以上の粒径では細孔内拡散支配で進行すると考えられる。金枝ら¹⁰⁾はもっと高活性な触媒について反応工学的

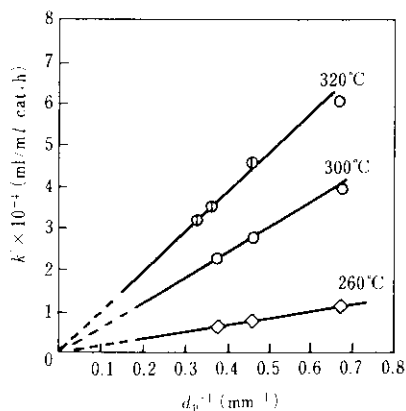


Fig. 11 The relationship between catalyst size and rate constant

検討を行い、粒径 1 mm においても触媒有効係数 $E_f = 0.23$ 程度で、 $E_f = 1.0$ となるのは粒径が 0.15 mm 以下の場合であると述べている。

以上の考察から、2 組の粒径 ($d_{p1}, d_{p2}; n = \frac{d_{p1}}{d_{p2}}$) と SV ($SV_1, SV_2; m = \frac{SV_1}{SV_2}$) での脱硝率 η_1, η_2 は次のようになる。

$$\eta_2 = 1 - \exp(-k_2/SV_2) = 1 - (1 - \eta_1)^{m/n}$$

$$\therefore \ln(1 - \eta_2)/\ln(1 - \eta_1) = \frac{m}{n} \quad \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式によって任意の d_{p1}, SV_1 において求めた脱硝率 η_1 から他の条件における脱硝率 η_2 が求められる。

5. 結 言

製鉄所の廃酸処理工程で副生する酸化鉄を脱硝触媒として利用することを検討し、次のような知見を得た。

- (1) 酸化鉄微粒子 ($D = 0.05 \sim 0.15 \mu$) の成型体 (0.5 t/cm^2) の細孔容積は $0.185 \sim 0.595 (\text{cm}^3/\text{g})$ 、平均細孔半径は $160 \sim 791 \text{ \AA}$ 、比表面積は $8.8 \sim 71.3 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。
- (2) これらの酸化鉄触媒では比表面積と触媒活性の間に単純な関係はないが、ゲーサイト系触媒では 250°C での活性は比表面積に比例して減少した。
- (3) 酸化鉄中に含まれている硫酸根は硫酸鉄(III)として存在すると考えられ、触媒の活性、選択性を高めていると考えられた。
- (4) 二、三の酸化鉄は $\text{FeSO}_4, \text{V}_2\text{O}_5$ などを担持することによって担体としても有効であった。
- (5) NH_3 による NO の還元反応はほぼ NO 濃度の 1 次式で表され、総括反応の律速段階は NO の触媒細孔内拡散過程であった。

今回は酸化鉄触媒の脱硝基本特性に重点をおいてまとめた。触媒粒子特性と SO_x との反応性、さらに触媒劣化との関連、ダストの触媒への影響など実ガスによるテストを中心とした内容は、今後折をみて報告したいと考えている。

最後に、この研究を行うにあたって酸化鉄試料や一部技術資料を提供された川鉄化学(株)技術開発部の各位に感謝の意を表します。

記 号 説 明

- a : 結晶粒子の短径 (μ)
- A : 頻度因子 (h^{-1})
- C_{NO} : NO 濃度 (ppm), in, out は入口, 出口を表す。
- D : 結晶粒子の相当径 (μ) $D = (a/\pi)^{1/2}$
- d_p : 触媒粒径 (mm)
- E_a : 活性化エネルギー (kcal/mol)
- E_f : 触媒有効係数
- F_{NO} : NO 供給速度 (ml/min)
- k, k' : 速度定数それぞれ ($\text{ml/g} \cdot \text{min}$), (h^{-1}) or (min^{-1})
- K : 定数
- L : 結晶粒子の長径 (μ)
- m, n : 定数
- P : 圧力 (psi)
- r_a : 総括反応速度 ($\text{ml/g} \cdot \text{min}$)
- r : 触媒細孔半径 ($\text{\AA}$)
- R : ガス定数 1.99 cal/Kmol
- S.A.: 触媒の比表面積 (m^2/g)
- SV: 空間速度 (h^{-1})
- T : 絶対温度 (K)
- V_p : 触媒細孔容積 (cm^3/g)
- W : 触媒重量 (g)
- x : 反応率
- γ : 触媒充填密度 (g/ml) or (t/m^3)
- η : 脱硝率 (%) or dimensionless

参 考 文 献

- 1) 長井, 原田, 大島, 竹原: 日本鉄鋼協会第 94 回秋季講演大会講演概要集, 63 (1977) 11, 91
- 2) 黒沢: PPM, 7 (1976) 7, 76
- 3) 特開昭 53 87971, 53 113291
- 4) Hillar, M. Rootare: J. Phys. Chem., 71 (1967) 8, 2733
- 5) 高田: 化学工業, 26 (1976) 11, 1145
- 6) 安藤: 粉体および粉末冶金, 13 (1966) 1, 577
- 7) 笠岡, 笹岡: 日本化学会誌, (1975) 9, 1619
- 8) 大里, 中村, 落合, 松岡: 日化第 36 春季年会講演予稿集, (1977), 3 142
- 9) 朝鍋: 化学工学協会第 42 年会講演予稿集, (1977), G309

- 10) 笠岡、山中、篠岡：同上，(1977)，G102
- 11) 金枝、津田、市田、松岡：同上，(1977)，G308
- 12) 笠岡：化学工学協会化学機械技術講演会資料，(1976)

