NH₃ の NO 還元に対する 接触粒子の影響

—1981. 12. 21 受理—

北海道工業開発試験所 平間 利昌*, 河内山康司*
北海道大学 千葉 忠俊**, 小林 晴夫***

1. 緒 言

石炭の流動燃焼装置内で生成される NO_x に対しては、副生する NH₃ が重要な役割を果たしている。2 段燃焼法¹⁾²⁾は石炭中の窒素から生成する NH₃ による NO_x の還元反応を利用してその発生量を低減することをひとつの目的とした燃焼法である。この場合、NH₃ は酸化されて NO_x にもなるので、NO_x の低減に最適な燃焼条件が存在する。この最適条件に対する検討が実際の燃焼条件下³⁾、ならびに流通型反応器を用いたモデル実験(気相反応)³⁾⁴⁾により行われている。

流動層を上下2段に分割した2段流動層燃焼法⁵⁾⁶⁾は、2 段燃焼法と同様の NO_x 低減効果に加えて、上段層で捕捉した微粉チャーの NO_x 還元作用⁷⁾をも利用して NO_x の低減効果を高めることをねらっている。しかし、この装置では、前報⁸⁾で明らかにしたように下段で発生した NH₃ が粒子群が存在する上段層に流入するので、NO_x 制御のための最適操作条件の決定には気相だけではなく、粒子層の中での NO_x と NH₃ の反応を把握することが必要である。

そこで本研究では、石英製の流通型反応管により、NO の生成と還元に対する NH₃ の効果を、粒子がある場合とない場合の両条件下で検討した。両者を比較して気相反応と接触反応における反応機構の違いを明らかにするとともに、酸素と水素の共存の影響についても検討した。

2. 実 験

2.1 装置および方法

実験は流通法で行った。装置の概略を Fig. 1 に示す。ガスポンプには NO, NH₃ など、それぞれの反応ガスがアルゴンガスによって所定の濃度に希釈して封入されている。反応ガスはその流量と各反応ガス成分の

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

濃度を微量ガス流量調節計によって設定し、あらかじめ混合して反応管に送入した。反応管は管状電気炉内に設置され、反応管内の温度は管外壁に接触させた熱電対を使って制御した^{注)}。

反応管は石英ガラス製で、形状の異なる2種類を使用した。それぞれの反応管の形状と反応ガスを流通したときの温度分布測定例を Fig. 2 に示す。反応管Aは充填した接触粒子が落下しないように石英製のフィルターを付けてあり、このフィルターの下部約3cmまでのガス導入部の内径が反応管径と等しい。したがってこの反応管の場合、反応開始温度が低く、かつ反応速度が大きな反応系では、フィルターの下でも反応が進む可能性がある。反応管Bは笠岡⁹⁾と同様に、ガス導入部の管径を細くし、この領域での反応の寄与が小

注) 熱電対を反応管内に設置すると、反応ガスと熱電対の接触による影響が認められた。そこで、反応管外壁と管内の温度分布の関係をあらかじめ測定しておき、外壁温度により管内温度を制御した。

* 第3部 札幌市豊平区月寒東2条17丁目

** 工学部石炭系資源実験施設 札幌市北区北13条

*** 工学部合成化学工学科 札幌市北区北13条

Fig. 2 Dimension of reactors and temperature profiles

さくなるようにした。これら2つの反応管による結果を比較して、フィルター下での反応の寄与についても検討した。また、反応管およびフィルターとして使用した石英ガラスを粉碎した粒子(直径1~2.4mm)を充填して反応実験を行い、本実験の反応系では石英ガラスの接触による効果が無視できることをあらかじめ確認した。

反応管入口および出口で採取したガス中の NH₃ 濃度は、100ppm 以上の比較的高濃度域ではおもに中和滴定法 (JIS-K0099), 100ppm 以下の低濃度域では検知管 (ドレーゲル) で測定した。NO および NO_x (NO+NO₂) の濃度測定は化学発光測光法によった。

2.2 接触粒子と実験条件

同時脱硫の機能を持たせた流動燃焼法では、おもに石灰石と石炭灰粒子が流動化粒子になる。また、流動化媒体を必要とする場合には、安価で高温でも安定な珪砂が使用される例が多い。そこで、本研究では接触粒子として石灰石 (limestone : L), 太平洋炭の燃焼灰 (coal ash : CA) および珪砂 (silica sand : SS) を用いた。さらに、NO と NH₃ の反応に敏感に作用するといわれている酸化鉄の影響を調べる目的で赤泥 (red mud : RM) を用いた。それぞれの化学分析値と BET 法で測定した表面積を Table 1 に示す。

石灰石は 950℃, 酸素濃度 10% (残りはアルゴンガ

ス) の雰囲気中で5時間煅焼したものを実験試料とした。石炭灰は流動燃焼灰中の可燃分を 950℃ の電気炉内で完全に燃焼させたものである。さらに、赤泥はアルミニウム精錬後の残渣を 100 メッシュ以下に粉碎したのちに造粒した試料である。これらの粒子の粒径はすべて 0.5~1mm の範囲である。

反応実験は充填粒子なしの空塔 (以下、気相反応系とよぶ) および充填粒子存在下 (以下、接触反応系とよぶ) で行った。接触反応系では、通常の場合、粒子の充填層高 L_b を約 8cm とした。反応温度 T は流動燃焼における炉内温度 (800~950℃) を想定して、通常の場合 900℃ とし、反応ガスの流量は標準状態基準で毎分 1ℓ (1NL/min) とした。900℃, 1NL/min の条件で $L_b=8$ cm のときの空間時間 (みかけの反応時間) は約 0.3sec である。反応ガスの入口組成は NO が 300ppm, NH₃ が 500ppm を基準濃度とし、O₂ は 0~8%, H₂ は 0~1% の範囲とした。

3. 結 果

3.1 NH₃ の分解と NH₃ による NO 生成

反応管 A による気相反応系ならびに珪砂による接触反応系の場合の NH₃ の分解率 η_{NH_3} と NO 生成率に対する酸素濃度の影響を Fig. 3 に示す。気相反応系では酸素濃度 C_{O_2} が 0% の場合には NH₃ はまったく減少しないが、 C_{O_2} の増加とともに NH₃ が分解して減少する。しかし、NH₃ と O₂ による NO 生成反応は、気相反応系ではわずしか起こらない。さらに、ここでは示していないが、酸素がない場合の気相反応系では H₂ が共存しても NH₃ は分解しなかった。

これに対して、珪砂による接触反応系では O₂ がなくても NH₃ は分解し、O₂ 共存下では NH₃ 分解が促進される。さらに、NO 生成量も接触粒子によって増加する。このような、NH₃ と O₂ による NO 生成反応への接触効果は、Fig. 4 に示すように石灰石および赤泥粒子ではさらに顕著になり、充填層高 $L_b=0.5$ cm でも NH₃ から NO への転化率が約 80% にもなる。以

Table 1 Properties of solid particles

	chemical composition (wt%)					surface area (BET, m ² /g)
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
Lime-stone (L)	0.02	0.3	0.08	55.4	0.2	5.4
Red mud (RM)	37.0	16.0	23.0			1.8
Coal ash (CA)	6.0	49.9	32.3	8.3	1.1	1.3
Silica sand (SS)	0.8	87.2	3.7	5.2	0.8	<1

Fig. 3 Effect of O_2 concentration on NH_3 decomposition and NO formation (reactor A)

Fig. 4 Effect of O_2 concentration on NH_3 decomposition and NO formation in the catalytic system (reactor A)

上のよう、気相反応系と接触反応系では NH_3 の分解ならびに NH_3 と O_2 による NO 生成反応に大きな違いがあることが明らかである。

そこで、さらに NH_3 - O_2 に H_2 を加えて H_2 の効果を調べた。その結果、Fig. 5 に示すように、酸素がある場合の気相反応系では、 H_2 が NH_3 分解も NO 生成も促進するのに対し、接触反応系では NO 生成を抑制する。

3.2 NH_3 による NO の還元反応

Fig. 5 Effect of H_2 concentration on NH_3 decomposition and NO formation (reactor A)

Fig. 6 Effect of O_2 concentration on the NO- NH_3 reaction in the gas phase system (reactor A)

先に述べたように、気相反応系では O_2 がないと NH_3 が分解しない (Fig. 3) ので、NO の還元反応も進まないはずである。これを確認し、さらに O_2 の効果を調べた結果を Fig. 6 に示す。微量の O_2 があると、 NH_3 の分解がおり NO も急速に還元される。このような NO- NH_3 - O_2 系の反応に関しては、 H_2 共存系も含めて既に笠岡ら⁹⁾ および宮寺ら¹¹⁾ によって詳細に検討されており、笠岡ら⁹⁾ はこの反応系における O_2 の効果を次のように説明している。微量の O_2 があると

NH₃ の分解が起こり、NH₃ の分解によって生じたラジカルが NO を還元する。NO を還元して生じたラジカルがさらに NH₃ を分解するので、O₂ 共存下では NH₃ の分解と NO の還元が連鎖的に進行する。しかし、O₂ が増加すると NH₃ を分解して生成したラジカルが O₂ と反応して NO を生成するので、みかけの NO 還元率は次第に低下する。Fig. 6 に示した気相反応系の結果は、笠岡らと同様の傾向を示している。

これに対して、接触反応系の場合には Fig. 7 に示すように、気相反応系とは異なる傾向を示す。この場合、O₂ がなくても NH₃ の分解が起こり、生成したラジカルによって NO の還元反応も進行する。O₂ が共存すると、Fig. 4 に示したように珪砂以外の粒子では NH₃ と O₂ による NO 生成反応が NO 還元反応に比べて優勢になり、みかけ上、NO 濃度は増加する。珪砂の場合も O₂ なしで NH₃ を分解するので、他の粒子と同様に NO を還元するが、O₂ が存在しても O₂ と NH₃ による NO 生成量が他の粒子より著しく少ないので、みかけ上、NO は減少する。

Fig. 7 に示した石灰石および石灰灰による接触反応系で、CO₂ が約 0.5% 以上の場合には O₂ の増加とともに NO が NO₂ に転化しながら減少している。しかしながら、NO_x の総量も同時に減少していることから、気相における O₂ による NH₃ 分解を通じた NO 生成の抑制も寄与していると推察される。このように、本実験においては接触反応系の条件でも、反応条件によってはフィルター下を含めた気相反応が寄与している

Fig. 7 Effect of O₂ concentration on the NO-NH₃ reaction in the catalytic system (reactor A)

と考えられる。そこで、フィルター下での気相反応の寄与を調べるために、反応管Bを用いて Fig. 6, 7 と同様の実験を行った。その結果を石灰石ならびに空塔の場合について Fig. 8 に示す。

この実験では、石灰石の落下と噴流層 (Spouted bed) の形成を防止するために、直径約 5mm の石灰石を反応管底部に 1 個充填し、その上に石灰石粒子群を 8cm の高さに充填した。そして、反応管上部からの観察により、反応条件下で流動化が起こっていないことを確認した。Fig. 8 から、反応管Bによる気相反応では反応管Aの結果 (Fig. 6) に比べて NH₃ 分解率がわずかに低下するが、NO 排出量にはほとんど差が見られない。しかし、石灰石との接触反応系では反応管Bの NO の O₂ 増加にともなう減少割合が反応管Aの結果 (Fig. 7) に比べて小さくなり、NO_x は O₂ とともにわずかに増加している。この結果は、反応管Aによる NO-NH₃-O₂ の反応実験では、フィルター下での気相反応が寄与していることを示しているが、その度合は小さいことがわかる。

H₂ と O₂ が共存する場合の NO と NH₃ の反応 (反応管B) に関する結果を Fig. 9 に示す。気相反応系では、H₂ はみかけの NO 還元率を低下させるが、接触反応系では H₂ は NO を減少させる。しかし、H₂ は気相反応の速度を大きくする^{[10][11]} ので、H₂ 濃度の増加とともに、気相反応系と接触反応系における NO 排出量の差は小さくなる。

また、NO-NH₃-H₂ 系では、既に述べた結果から予

Fig. 8 Effect of O₂ concentration on the reaction of NO with NH₃ (reactor B)

Fig. 9 Effect of H_2 concentration on the reaction of NO , NH_3 and O_2 (reactor B)

Fig. 10 Effect of reaction temperature on NO decomposition and NH_3 formation (reactor A)

想されるように、気相反応系では NH_3 の分解も NO の還元も進まないが、接触反応系では NH_3 が分解し、 NO 還元反応も起こることがわかった。

3.3 NO と H_2 による NH_3 の生成反応

これまでの実験では、 NO は NH_3 だけによって還元されると考えてきたが、特に接触反応系では NO と H_2 の反応によって NH_3 が生成する反応も考えられ

る。そこで、接触反応系でこの反応を行い、気相反応系での結果と比較してみた。接触反応系での結果を Fig.10 に示す。気相反応系でのこれと同一条件下での結果は省略したが、 NH_3 はまったく検出されなかった。接触反応系では仮に NH_3 が生成しても Fig. 4 に示したように、生成した NH_3 が粒子層で容易に分解するので層高を 0.5cm と十分に小さくして実験した。 CO_2 が 0% および 0.1% の接触反応系では NO が NH_3 に転化しており、0.5% になると NH_3 は検出されない。他の粒子の場合にも NO と H_2 による NH_3 の生成反応が起こることが確認された。

4. 考 察

4.1 反応モデル

これまでに述べた実験結果に基づいて、 NO と NH_3 の反応径路を模式的に整理すると、気相反応系および接触反応系についてそれぞれ Fig.11 のようになる。また、 O_2 ならびに H_2 共存の影響は Table 2 のように整理され、Fig.11 に含まれる各反応の起こる条件は Fig. 12 のように表される。

気相反応系における NO と NH_3 の反応機構は、先に述べたように笠岡ら⁹⁾¹⁰⁾と同様に整理され、 NH_3 の分解と NO の還元に対して O_2 の存在が不可欠である。接触反応系では O_2 がなくても NH_3 分解と NO 還元が進行し、Fig.11 の I' の径路のように気相反応系では認められなかった反応も進む。また、気相反応系では NH_3 と O_2 による NO 生成反応があまり進まないが、接触反応系ではこの NO 生成反応が非常に速くなるので、 O_2 共存下での NH_3 による NO 還元反応は著しく阻害される。

4.2 装置設計との関連

以上の結果、 NO と NH_3 の反応に対する接触粒子の効果が明らかになった。2 段流動層型の燃焼装置の特に上段層では、 H_2 欠乏状態で NH_3 と O_2 が反応するので、ここで示した接触粒子の効果を十分に考慮しなければならない。

たとえば著者らは、前報⁸⁾で 2 段流動層燃焼における NO_x と NH_3 の発生量を測定し、総空気比を一定にした場合、一次空気比が大きいほど下段層で発生する NH_3 が少なくなり、上段層での NO_x 還元量が多くなることを示した。そして、上段層でのこの NO_x 還元反応には NH_3 よりも上段層に滞在するチャーの方が作用していると推論した。本結果に基づいて考察すれば、粒子層(珪砂+石炭灰)を形成している上段層では、接触粒子が NH_3 による NO_x の還元反応を妨害していることは明らかであり、前報の推論が支持さ

Table 2 Relation between observed findings and reaction model shown in Fig. 11

reaction system				observed reactions	reactions in Fig. 11	related figures
NH ₃	NO	O ₂	H ₂	NH ₃ decomposition	NO reduction	
(without catalyst)						
○						3
○		○		○	*	I, II, III
○			○			
○		○	○	○	*	I, II, III
○	○					6
○	○	○		○	○	I, II, III
○	○		○			
○	○	○	○	○	○, *	I, II, III
(with catalyst)						
○				○		II
○		○		○	*	I, II, III
○		○	○	○	*	I, II, III
○	○			○	○	II, III
○	○	○		○	○, *	I, II, III
○	○		○	○	○	I', II, III
○	○	○	○	○	○, *	I, II, III
	○		○	**	○	I', II, III

* net NO formation

** NH₃ formation

Fig. 11 Assumed reaction model

Fig. 12 Necessary conditions for each reaction

れる。

同じく前報において、上段のフリーボード部への NH₃ 吹き込みによって NO_x を還元する場合、上段

層に粒子があれば粒子がない場合に比べて NO_x 還元に必要な NH₃ 吹き込み量が多くなることを示した。これは、上段層に粒子があればフリーボード内により多く飛散する粒子の接触効果によって NH₃ 分解や NO 生成反応が促進され、その結果、みかけの NO_x 還元率が低下するためと考えられる。

このように、NH₃ と O₂ が共存する系では、本研究で使用したような種類の粒子の存在は、NO_x の低減にとって望ましくないといえる。したがって、多段流動層型では、上段層に NH₃ が流入しないような装置設計（たとえば下段層のフリーボード高さを高くし、下段の残余酸素濃度を適切に制御して、NO_x の生成なしで NH₃ を十分に分解する）、あるいは酸素なしで NH₃ と NO_x を同時に分解・還元する粒子層を設置すること、などが NO_x 発生量の低減にとって有効と考えられる。

本研究では、粒子の化学組成や物性などが Fig. 11 に示した各反応におよぼす影響や反応速度を定量的に把握するには到っていない。石灰石などとは異なって、酸素共存下でも NH₃ による NO_x の還元を促進する

ような粒子の探索¹²⁾を含め、今後の研究が必要である。

5. 結 論

石炭の流動燃焼装置内での NO_x の生成と還元に対する NH_3 の効果、ならびにこれに対する接触粒子の効果を検討する目的で、石英製の流通型反応器により NH_3 の分解および NO と NH_3 の反応に関する実験を行った。

気相反応系では、酸素なしでは NH_3 の分解も NO の還元も起こらないが、接触粒子存在下の接触反応系では酸素なしでも NH_3 の分解と NO の還元が起こるなど、両反応系では明らかな違いが認められた。実験結果に基づいて、接触反応系の反応モデルを提案するとともに、 NO と NH_3 の反応におよぼす酸素と水素の効果を定性的に整理した。

特に 2 段流動層型の燃焼装置で低 NO_x 化を実現するためには、上段層の粒子群の効果を十分に考慮した装置設計が必要であることを指摘した。

〔謝辞〕 本研究にあたり、特に懇切な御議論をいただきました名古屋大学工学部鉄鋼工学科の堀尾正靱先生に心からお礼申し上げます。また、貴重な示唆をいただきました岡山大学工学部化学工学科の坂田祐作先生ならびに笹岡英司先生に謝意を表します。

文 献

1) Y. Okada, J. Tatebayashi and R. Yamamura,

72th Annual Meeting of the AIChE, San Francisco, USA (1979)

- 2) T. Furusawa, T. Honda, J. Takano and D. Kunii, *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 377 (1978)
- 3) 笠岡成光, 笹岡英司, 生駒宗久, 日化, **1980**(8) p. 1274
- 4) 笠岡成光, 笹岡英司, 生駒宗久, 日化, **1980**(8) p. 1282
- 5) T. Hirama, M. Tomita, T. Adachi, H. Yamaguchi and M. Horio, *Env. Sci. & Tech.*, **14**, 955 & 960 (1980)
- 6) 国井大蔵, 古澤健彦, 巫光彩, 化学工学協会第13回秋季大会要旨集, SJ 201 (1979, 名古屋)
- 7) D. Kunii, T. Furusawa and T. Wu, "Fluidization", Ed. by J. R. Grace and J. M. Matsen, Plenum Press, p. 175 (1980)
- 8) 平間利昌, 安達富雄, 富田稔, 高松勝彦, 千葉忠俊, 小林晴夫, 燃協誌, **59**, 833 (1980)
- 9) 笠岡成光, 笹岡英司, 長広盛彦, 川上喜好, 日化, **1979** (1), p. 138
- 10) 笠岡成光, 笹岡英司, 長広盛彦, 日化, **1979**(5), p. 668
- 11) 宮寺達雄, 河合操, 燃協誌, **56**, 751 (1977)
- 12) 森田義郎, 池田浩, 近藤喜則, 中里隆一, 菊地英一, 燃協誌, **59**, 416 (1980)

The Effects of NH₃ on NO Reduction in Homogeneous or Heterogeneous Reaction System

Toshimasa HIRAMA, Yasushi KOCHIYAMA, Tadatoshi CHIBA*
and Haruo KOBAYASHI**

(Gov. Industrial Development Lab., Hokkaido, *Coal
Research Institute, Hokkaido University and **Dept. of
Chem. Process Eng., Hokkaido University)

SYNOPSIS:—The effect of NH₃ on NO reduction and formation was experimentally investigated using a homogeneous (gas phase reaction) or heterogeneous (with solid particles) tubular reactor.

Without oxygen, neither NH₃ decomposition nor NO reduction by NH₃ was observed in homogeneous systems, whereas both reactions significantly did occur in heterogeneous systems. The formation of NO from NH₃ with oxygen was remarkably promoted in the heterogeneous systems than in the homogeneous systems.

A model for NO-NH₃ reaction in the heterogeneous system was proposed based on the present results. For the reduction of NO emission from a two-stage fluidized bed combustor, the catalytic effect of solid particles in the upper bed was evaluated on the basis of the present model and the previous experimental data.