NH₃/H₂/O₂/Ar 系高温気相反応における NH₃ 分解機構[†]

趙 哲石^{*}・松田仁樹・新井紀男・架谷昌信

名古屋大学工学部 分子化学工学科^{††}

H₂を含む高温気相反応におけるNH₃からのNO, N₂OおよびN₂の生成について、理論解析を行い、前報の流通式反応器による実験と比較した。計算は18個の化学種を含む56個の素反応について行い、実験との比較は、反応温度950~1350K, H₂濃度0~5.0%, O₂濃度0~3.0%の条件のもとで行った。

その結果、本実験の範囲において、次のような知見を得ることができた。

1. 本研究に用いた素反応モデルは、実験結果をよく説明することができた。
2. 反応温度あるいはH₂とO₂の濃度比が低い範囲において、N₂Oの選択率が高いが、反応温度の上昇とH₂濃度の増加により、その生成を抑制することが可能である。
3. 温度の制御によって、NOおよびN₂Oの生成を同時に抑制することは困難である。

緒 言

石炭などに含まれている揮発分窒素は、高温気相反応において、NH₃, HCNなどの中間生成体を経由して、NO_x, N₂ほかN₂Oに分解される¹⁾ことが認められ、その生成機構の解明が注目されている。その中、NH₃を含む高温気相系反応機構について、無触媒脱硝の視点から、いくつかの反応モデルが提案されている^{9,12)}が、これらのモデルによる計算結果と実験結果との一致は、いまだ十分とはいえない。また、これらのモデルでは、最近公害物質として注目されているN₂Oについてほとんど検討されていない。石炭燃焼場において、N₂Oを含む窒素酸化物生成の全容を解明するにあたって、H₂, H₂O, CO, CH₄などの共存成分の生成および分解とともに生じるH, O, OHなどのラジカルが、NH₃の分解に与える影響を検討することが重要であると思われる。特に、H₂は、

などの重要な素反応に関連しており、Millerら¹²⁾は、すでにNH₃による無触媒脱硝において、H₂を添加すると、NH₃とNOの有効反応温度域が低下すると指摘している。

著者ら¹⁷⁾は、前報において、管型反応器を用いたH₂を含む高温気相反応系の実験結果を報告したが、H₂の

添加によりNH₃の分解が促進されるほか、NH₃からのNOおよびN₂Oの生成がH₂とO₂の濃度比に関連する結果を得ている。

そこで、本研究は、前報に引き続き、H₂を含む高温気相反応におけるNH₃分解について、素反応モデルに基づいて、理論解析を行い、その結果を前報の実験結果と比較しつつ、NH₃, H₂およびO₂共存系において、N₂O生成を含むNH₃の分解過程について、検討を加えた。

1. 基礎方程式

いま、流通式管型反応器において、定常的に気相反応が生じている場合の各成分化学種の生成速度を理論的に求めるにあたり、以下の仮定をおく、1) 反応ガスの軸方向流は、ピストン流、2) 半径方向は完全混合、3) 反応ガスの軸方向温度分布は実測値を用い、半径方向は一様とする、4) 関与する化学種は、次の18種とする：H₂, O₂, H₂O, NH₃, N₂H, NH₂, NH, HNO, N, N₂, NO, NO₂, N₂O, H, O, OH, HO₂, Ar、5) すべての化学種は理想気体。

1)~5)の仮定に基づけば、着目の化学種の質量保存式は、

$$\rho u \frac{d[X_j]}{dz} = r_j \quad (1)$$

状態方程式は、

$$PM = \rho RT \quad (M = \sum x_j M_j) \quad (2)$$

ここに[X_j], M_jおよびx_jはそれぞれ化学種X_jの濃度、分子量およびモル分率を表す

境界条件：

$$z=0; [X_j] = [X_j]_0 \quad (X_j = \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{Ar})$$

$$[X_j] = 0 \quad (X_j \neq \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{Ar}) \quad (3)$$

[†] 1990年8月24日受理；化学工学会第22回秋季大会（東京，1989年10月）および第27回燃焼シンポジウム（福岡，1989年12月）にて一部発表

^{††} 〒464-01 名古屋市中千種区不老町

* 群馬大学工学部 建設工学科

Table 1 Elementary reactions and rate constants

				$k^+ = AT^n \exp(-E/RT)$			Ref.
Reaction				A [cm ³ /mol·s]	n	E [kJ/mol]	
1) H + O ₂ = OH + O				2.24E08	0.0	70.27	2
2) H ₂ + O = OH + H				1.80E04	1.0	36.95	12
3) H ₂ + OH = H ₂ O + H				2.19E07	0.0	21.60	6
4) H ₂ + M = H + H + M				2.23E06	0.5	387.40	11
5) O + O + M = O ₂ + M				1.90E07	0.0	-7.49	2
6) O + H + M = OH + M				1.00E10	0.0	0.0	6
7) OH + OH = H ₂ O + O				1.70E00	2.03	-11.44	12
8) OH + H + M = H ₂ O + M				7.50E17	-2.6	0.0	12
9) OH + O + M = HO ₂ + M				1.00E11	0.0	0.0	6
10) H + O ₂ + M = HO ₂ + M				1.50E09	0.0	-4.13	2
11) HO ₂ + H = H ₂ + O ₂				2.50E07	0.0	2.91	2
12) HO ₂ + H = H ₂ O + O				5.00E07	0.0	4.18	6
13) HO ₂ + H = OH + OH				2.50E08	0.0	7.98	2
14) HO ₂ + O = OH + O ₂				4.80E07	0.0	4.18	10
15) HO ₂ + OH = H ₂ O + O ₂				1.00E07	0.0	0.0	3
16) NH ₃ + M = NH ₂ + H + M				4.80E10	0.0	393.00	15
17) NH ₃ + O ₂ = NH ₂ + O ₂				1.00E06	0.0	257.20	8
18) NH ₃ + H = NH ₂ + H ₂				2.46E07	0.0	71.42	12
19) NH ₃ + O = NH ₂ + OH				2.19E07	0.0	37.40	9
20) NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O				2.04E00	2.04	2.37	13
21) NH ₂ + HNO = NH ₃ + NO				5.00E05	0.5	4.18	9
22) NH ₂ + NH ₂ = NH ₃ + NH				2.00E05	0.63	15.04	4
23) NH ₂ + H = NH + H ₂				1.90E07	0.0	0.0	9
24) NH ₂ + O = NH + OH				1.00E07	0.0	4.18	12
25) NH ₂ + O = HNO + H				1.00E05	0.0	0.0	7
26) NH ₂ + OH = NH + H ₂ O				6.00E06	0.0	0.0	9
27) NH ₂ + N = N ₂ + H + H				7.2E07	0.0	0.0	13
28) NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O				1.26E10	-1.25	0.0	9
29) NH + O ₂ = NO + OH				1.40E05	0.0	8.36	9
30) NH + O = NO + H				5.00E05	0.5	20.95	4
31) NH + OH = HNO + H				2.00E07	0.0	0.0	13
32) NH + NO = N ₂ + OH				1.00E07	0.0	0.0	7
33) NH + H = N + H ₂				5.00E07	0.0	8.37	9
34) NH + O = N + OH				1.00E06	0.5	0.42	4
35) NH + N = N ₂ + H				3.00E07	0.0	0.0	13
36) N + N + M = N ₂ + M				2.97E11	-0.99	0.0	5
37) NH + O ₂ = HNO + O				1.00E07	0.0	50.21	13
38) NH ₂ + O ₂ = HNO + OH				5.10E07	0.0	126.00	15
39) HNO + M = NO + H + M				1.50E10	0.0	203.68	13
40) HNO + H = NO + H ₂				5.00E06	0.0	0.0	12
41) HNO + OH = NO + H ₂ O				3.60E07	0.0	0.0	2
42) HNO + O = NO + OH				5.00E05	0.5	8.37	9
43) NH ₂ + NO = N ₂ H + OH				1.26E10	-1.25	0.0	9
44) N ₂ H + M = N ₂ + H + M				2.00E08	0.0	83.68	13
45) N ₂ H + H = N ₂ + H ₂				3.70E07	0.0	12.55	13
46) N ₂ H + O ₂ = N ₂ + HNO				2.00E06	0.0	37.65	9
47) N ₂ H + OH = N ₂ + H ₂ O				3.00E07	0.0	0.0	9
48) N ₂ H + NO = N ₂ + HNO				5.00E07	0.0	0.0	9
49) NO + HO ₂ = NO ₂ + OH				3.43E06	0.0	-1.08	12
50) NO ₂ + H = NO + OH				3.50E08	0.0	6.28	12
51) NO ₂ + O = NO + O ₂				1.00E07	0.0	2.51	12
52) NO + NH = N ₂ O + H				4.30E08	-0.5	0.0	13
53) NO + NH ₂ = N ₂ O + H ₂				5.00E07	0.0	103.01	16
54) N ₂ O + H = N ₂ + OH				7.59E07	0.0	63.60	13
55) N ₂ O + OH = N ₂ + HO ₂				6.00E05	0.0	41.84	9
56) N ₂ O + O = N ₂ + O ₂				1.00E08	0.0	118.0	13

Fig. 1 Comparison between the calculated and the experimentals

Eq.(1)の r_j は着目化学種 x_j の関与する N 個の素反応を後述のTable 1を参照にして次のように表すと

次式で与えられる.

$$r_j = d[X_j]/d\theta = \sum_{i=1}^N \{k_i^+ [A_i][B_i][C_i] - k_i^- [D_i][E_i][F_j]\} \quad (4)$$

ここで、 $j=1, 2, \dots, 18$. k_i^+ および k_i^- は、それぞれ反応(R-i)の正方向および逆方向反応速度定数である. 数値計算にあたり、Eq.(4)は典型的なStiff問題で、計算は容易ではないが、Gear法に基づく時間刻み可変後進型積分法が本計算に最も適したものであった. 本研究では、既往の研究を参考にし、Table 1に示す18個の化学種を含む56個の素反応を採用した. 本計算に用いた逆方向速度定数は、JANAF熱化学表¹⁴⁾の平衡データとTable 1の正方向反応速度定数から算定した.

2. 実験結果と計算結果との比較

NH₃分解に伴うNO, N₂OおよびN₂生成に対するH₂, O₂および温度の影響を流通式管型反応器を用いて調べ

Fig. 2 Comparison between the calculated and the experimentals

た前報¹⁶⁾の実験結果と1.の方法で求めた計算結果との比較をFigs. 1, 2および3に示す.

計算は、上述の18個の化学種を含む56個の素反応について行い、実験との比較は、反応温度950~1350 K, H₂濃度0~5.0%, O₂濃度0~3.0%の条件のもとで行った. 図に示したように、Fig. 2において、本実験に用いたH₂とO₂の濃度比が低い範囲において、計算値と実測値は多少差はあるものの、実験と理論値の対応は良好と思われる. また、NH₃分解の主生成物はN₂であるが、NOに加えN₂Oが生成し、NO₂の生成はわずかである. 特にFig. 2において、H₂濃度約2000~5000ppm範囲において、NOおよびN₂O濃度はそれぞれ約120ppm, 35ppm (選択率はそれぞれ約12%, 8.0%)であったが、H₂濃度が約2.0%ところではそれらの濃度は約60ppm, 0.0ppm (選択率はそれぞれ約7.0%, 0.0%)まで低下しており、NOおよびN₂O生成は、H₂とO₂の濃度比に関連し、いずれもその比が低い領域において生成しやすいことを示す.

以上、NH₃/H₂/O₂/Ar系気相反応での実験と計算の良好な符合性を前提とし、T=1150K, H₂=3.0%, O₂=1.0%において、NH₃の分解過程に関する計算を行い、その結果をFig. 4にプロットした. 図に示したように、H₂OおよびOHラジカル濃度が一定の濃度まで増加すると、NH₃の分解が急速に進行し、反応時間が約5.0×10⁻³秒の

Fig. 3 Comparison between the calculated and the experimentals

ところでほぼ完全に分解される。NH₃は、まずH、OおよびOHラジカルとの反応によって、NH₂に酸化され、その一部がさらにNH、Nに酸化されることを示している。また、NOおよびN₂OはNHラジカル生成とほぼ同時に生成し、NH₃からのNOおよびN₂Oの生成がNHと密接に関連していることを示している。

前述したように、H₂を含む高温気相反応系において、NH₃分解からのNOおよびN₂Oの生成は、H、O、OH、NH₂、NH、Nなどの共存ラジカル濃度に依存するが、O₂、H₂および反応温度が上述のラジカル濃度変化に与える影響について以下に検討する。

2.1 酸素濃度の影響

Figs. 5および6は、NH₃分解に及ぼすO₂濃度の影響をH、O、OH、NH₂、NH、Nラジカル濃度変化から検討した結果である。図に示したように、O₂濃度が1.0%から2.5%へ増加するに伴い、H、OおよびOHラジカルの生成がともに促進されるが、NH₃の分解に重要な0~5.0×10⁻³秒範囲において、HおよびOラジカル濃度は高く、OHラジカルは低い濃度を示す。これは主に反応(1)の促進によりOおよびOHラジカルの生成速度が促進されるが、反応(3)の反応速度が反応(1)および(2)の速度を上回った結果であり、NH₃の分解反応において、OHラジカルの競合性がHおよびOラジカルより小さい原因にもなる。

Fig. 4 Time-histories of all components during gas-phase reaction of NH₃/H₂/O₂/Ar system

Fig. 5 Effect of initial concentration of O₂ on formation of O, H and OH radicals

このようなH、OおよびOHラジカルの挙動の変化に対して、NH₃→NH₂→NH→Nの分解過程が促進される。NH₃→NH₂反応過程において、上述のように、反応(3)

Fig. 6 Effect of initial concentration of O_2 on formation of NH_2 , NH and N radicals

の反応速度が大きいことから NH_2 と OH ラジカルの反応は進行しにくい、反応 (20) の正反応速度定数が反応 (18) と反応 (19) の正反応速度定数よりかなり大きいことから、結果的には反応 (20) の寄与が大きいと思われる。 $NH_2 \rightarrow NH \rightarrow N$ 反応過程においては、 NH_2 と OH ラジカルの正反応速度定数が H および O ラジカルとの反応速度定数より小さく、また、 NH と H および O ラジカルとの反応速度が速いことから、 $NH_2 \rightarrow NH$ 反応の逆反応も進行しにくいことと、 NH_3 との反応において、 OH ラジカルの競合性が H および O より低いことを併せて考えると、反応 (23), (24), (33) および (34) の寄与が大きいと推測できる。なお、 O_2 濃度の増加に伴い N ラジカル濃度が増加したが、これは主に (33) および (34) による N ラジカル生成速度が反応 (27) および (35) による N ラジカル消費速度を上回る結果であると推測できる。

Fig. 7 Effect of initial concentration of H_2 on formation of O , H and OH radicals

2.2 水素濃度の影響

Figs. 7 および 8 は $NH_3/H_2/O_2/Ar$ 系高温気相反応での H_2 濃度を上述のラジカル濃度変化から検討した結果である。図にしたように、 H_2 濃度が 1.0% から 3.0% に増加するに伴い、 H , O および OH ラジカルの生成が促進され、それらの最大濃度も増加する。しかし、 O および OH の最大濃度がわずかに増加しないのに対して、 H 濃度は約 4 倍に増加しており、反応後期において、それらのラジカル濃度分布も H_2 濃度が 1.0% 時の $[OH] > [O] > [H]$ から 3.0% 時の $[H] > [OH] > [O]$ に変化しており、 H ラジカル濃度変化が特に大きいことを示す。これは主に H_2 濃度の増加に伴い、反応 (2) および (3) の促進により O および OH ラジカルの消費速度が促進されるに対して、 H ラジカルの生成速度が大きく促進された結果によるものと思われる。

このような H , O および OH ラジカルの反応挙動の変化に伴い、反応初期、 NH_3 からの NH_2 , NH および N ラジ

Fig. 8 Effect of initial concentration of H₂ on formation of NH₂, NH and N radicals

カルの生成速度が促進されるが、NH₂ および NH の分解速度は、反応時間の経過につれ、低下する傾向を示す。これは主に反応 (2) および (3) の促進により、H ラジカルが NH₃ 分解に対する寄与は増加するが、O および OH ラジカルの NH₃ の分解に対する寄与は逆に低下した結果であると思われる。

2.3 温度の影響

Fig. 9 は、NH₃ 濃度 1000ppm、H₂ 濃度 3.0%、O₂ 濃度 2.5% のもとで反応温度を約 950~1350 K 範囲で変化させ、反応時間が 0.5 秒時の NO および N₂O の濃度変化を調べた実験結果を計算結果と比較した。図に示したように、NO および N₂O の実験結果と計算結果を比べると、多少の差は見受けられるものの、傾向的には両者は良く一致していると思われる。また、NO および N₂O の温度依存性を検討すると、N₂O の選択率は、実験および計算とも反応温度が約 1000K のところで最大値を示しており、大きな温度依存性を示している。反応温度約 1000K 以下では、NO および N₂O の選択率は、狭い温度範囲において、温度の上昇とともに急激な増加を示すが、反応温度が約 1000K より高温領域においては、NO の選択率はさらに

Fig. 9 Effect of temperature on formation of NO and N₂O

増加する傾向を示すに対して、N₂O の選択率は逆に低下しており、それらの温度依存性は、逆の傾向を示す。すなわち、これらの結果より、NO および N₂O の生成を単に温度の調整によってともに抑制するのは困難であることが分かった。

Figs. 10 および 11 は、NH₃ 濃度 1000ppm、H₂ 濃度 3.0%、O₂ 濃度 2.5% のもとで、反応温度 1000K および 1200K の時、ラジカル濃度変化を調べた結果である。図に示したように、反応温度 1000K において、H、O および OH ラジカル濃度はいずれも低く、それらの反応速度も遅いが、反応温度が 1000K から 1200K に上昇するにつれ、それらのラジカル生成および消費速度も促進されるが、NH₃ の分解に重要な反応時間 0~1.0×10⁻³ 秒範囲において、OH ラジカル濃度は H および O ラジカル濃度より低い、これは反応 (1) の活性化エネルギーが大きいことから、この温度範囲において、反応 (1) の反応速度がまだ低く、反応 (3) による OH ラジカル消費速度が反応 (1) および (2) による OH ラジカル生成速度より優勢になるためと推測できる。このような H、O および OH ラジカルの反応挙動の変化に対して、NH₂→NH→N の反応過程が促進されるが、その原因は Fig. 6 と同じように解釈できる。また、反応温度 1200K において、N₂O 濃度の計算値が反応温度約 1000K 時の 18ppm から 1ppm まで低下したのは、主に H および O ラジカル濃度の増加による反応 (52)、(33) および (34) の競合反応および反応 (54) が促進された結果であると思われる。

Fig.10 Effect of temperature on formation of O, H and OH radicals

Fig.11 Effect of temperature on formation of NH_2 , NH and N radicals

3. NH_3 の分解機構

以上のように、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系高温気相反応において、 O_2, H_2 および反応温度が、反応中生じるラジカル濃度に対する影響を検討することによって、 NH_3 分解からの $\text{NO}, \text{N}_2\text{O}$ および N_2 生成について、次のような知見を得ることができた。まず、 NH_3 は主に OH ラジカルによって、 NH_2 に酸化される。生成された NH_2 の一部分は主に反応 (23) および (24) によって、 NH に転化され、その一部分は反応 (33) および (34) によって、さらに N に転化する。

NH_3 からの N_2 の生成において、反応 (33), (34) および (27) による寄与が大きいが、 H_2 と O_2 濃度比が小さい範囲においては、反応 (28) と (43) の寄与が増加する。 NH_3 からの NO の生成は、反応 (37) により制限されるが、反応 (31) による寄与も無視できない。 N_2O は、主に反応 (52) および (53) により生成されると思われるが、反応 (53) は活性化エネルギーが大きく、本実験の範囲では、その寄与は小さいと思われる。生成された N_2O は、主に

Fig.12 Schematic illustration of important reaction paths among the mechanisms of Table 1

(54), (55) および (56) によって分解されると思われるが、反応 (56) は、活性化エネルギーが大きいため、本研究の温度範囲において、その寄与は小さく、また、反応 (55) の速度定数が反応 (54) の速度定数よりかなり小さいので、 N_2O は主に反応 (54) によって、分解されると思われる。以上の結果より、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系において、 NH_3 からの $\text{NO}, \text{N}_2\text{O}$ および N_2 の生成過程を Fig. 12 のように略図で示すことができる。

結 言

H₂を含む高温気相反応におけるNH₃の分解機構を明らかにするため、流通式管型反応器を用いて、NH₃/H₂/O₂/Ar系高温気相反応実験を行い、その結果を素反応モデルによって解析した。O₂、H₂濃度および反応温度が、本反応系で生じるO、H、OH、NH₂、NH、Nなどラジカル濃度に及ぼす影響を検討することによって、次のような知見を得ることができた。

1. 本研究に用いた素反応モデルは実験結果をよく説明することができた。

2. 反応温度あるいはH₂とO₂の濃度比が低い範囲において、N₂Oの選択率が高いが、反応温度の上昇とH₂濃度の増加により、その生成を抑制することが可能である。

3. 反応温度の制御のみによって、NOおよびN₂Oの生成をともに抑制することは困難である。

Nomenclature

k	= reaction rate constant	[cm ³ /mol·s]
M	= molecular weight	[g/mol]
P	= pressure	[Pa]
R	= gas constant	[kJ/mol·K, cm ³ ·Pa/mol·K]
r_j	= reaction rate of j -component	[mol/cm ³ ·s]
T	= temperature	[K]
u	= linear velocity of reactant gas	[cm/s]
x_j	= concentration j -component	[mol/cm ³]
x_j	= mole fraction of j -component	[-]
z	= distance from the entrance of reactor	[cm]
θ	= reaction time	[s]
ρ	= density of reactant gas	[g/cm ³]

Literature cited

- 1) Aho, M.J. and J.T. Rantanen: *Fuel*, **68**, 586 (1989)
- 2) Baulch, D.L., D.D. Drysdale, D.G. Horne and A.C. Lloyd: "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Vols. 1, 2 and 3, Butterworths, London (1972-1976)
- 3) Browne, W.G., D.R. White and G.R. Smookler: *Proc. 12th Symp. on Combust.*, 557 (1970)
- 4) Bahn, G.S.: "Reaction Rate Complication for the N-O-H System", Gordon and Berach, New York (1968)
- 5) Balch, D.L., D.D. Drysdale and D.G. Horne: *Proc. 14th Symp. on Combust.*, 107 (1974)
- 6) Chigier, N.A.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **10**, 1 (1984)
- 7) Duxbury, J. and N.H. Pratt: *Proc. 15th Symp. on Combust.*, 843 (1974)
- 8) Fujii, N., H. Miyama, M. Koshi and T. Asaba: *Proc. 18th Symp. on Combust.*, 873 (1980)
- 9) Kimball-linne, M.A. and R.K. Hanson: *Combust. and Flame*, **64**, 337 (1986)
- 10) Llyod, A.C.: *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 169 (1974)
- 11) Myerson, A.L. and W.S. Watt: *J. Chem. Phys.*, **49**, 425 (1968)
- 12) Miller, J.A., M.C. Branch and R.J. Kee: *Combust. and Flame*, **43**, 81 (1981)
- 13) Miller, J.A. and R.J. Kee: *Combust. and Flame*, **65**, 177 (1986)
- 14) Stull, D.R. and H. Prophet: JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, U.S. Dept of Commerce (NSRDSNBS37)
- 15) Yoshikawa, N., S. Nagano and K. Ohtake: *Trans. JSME. B.*, **50-452**, 1095 (1984)
- 16) Yoshiwara, F. and S. Ikegami: *Proc. 26th Symp. on Combust.*, 70 (1988)
- 17) Zhe Shi, Z., N. Arai, M. Hasatani: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 1180 (1990)

Mechanism of NH_3 Oxidation in $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ Gas System

Zhe Shi Zhao*, Hitoki Matsuda, Norio Arai
and Masanobu Hasatani

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Key Words : Mechanism, Gas Phase Formation, Elementary Reactions, Inhibited, Enhanced, Tubular-Flow Reaction

The gas-phase formation of NO , N_2O and N_2 through NH_3 in a mixture of NH_3 , H_2 , O_2 and Ar was analysed theoretically and the results were compared with experimental data obtained in a tubular-flow reactor.

Theoretical calculations were carried out on the basis of 56 elementary reactions involving 18 chemical species, and comparisons with the experimentals were made in the temperature range of 950 to 1350 K and for a composition of reactant gases at the inlet of : $[\text{NH}_3]=1000$ ppm, $[\text{H}_2]=0-5.0\%$, $[\text{O}_2]=0-3.0\%$.

It was revealed within the range of the present experimental conditions that: 1) the experimental trends were confirmed to be in close agreement with the calculated results for the proposed reaction model; 2) the selectivity N_2O was high at low reaction temperatures and low H_2/O_2 ratios in the gas phase, and decreased with increasing H_2/O_2 ratios and reaction temperatures; and 3) it is difficult to inhibit the formation rates of NO and N_2O simultaneously by controlling reaction temperature.

* Dept. of Civil Eng., Gunma Univ.

~~~~~