(日本化学会誌, 1975, (8), p. 1410~1417)

一酸化炭素による酸化窒素の接触還元速度

(1975 年 1 月 8 日 受理)

笠岡 成光*・小林 東夫**・風 比佐志*・

井上 節夫***・妻木 尚武****・喜多村 常功*****

硫黄酸化物を含まない固定・移動燃焼発生源からの窒素酸化物の一酸化炭素による乾式還元浄化触媒の探索と操作条件の確立への資とするために、 CuO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 などの各種共沈酸化物と亜クロム酸銅（ガードラー製の G 13, G 22）のそれぞれ水素還元触媒上の酸化窒素の一酸化炭素による還元速度（ $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$ ）とその選択性などについて常圧流通法（反応管内径：12.0 mm）によって検討した。触媒は平均粒径 1.0 mm の酸化物（主として 250 mg）を 550°C で 1 時間、水素還元したのち、120~550°C（主として 550°C）、500 $\text{N}\cdot\text{cm}^3$ (1% NO 系)/min および 1000 $\text{N}\cdot\text{cm}^3$ (500 ppm NO 系)/min で操作した。その結果、水蒸気・酸素の共存下では、一般に、 CO の転化反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）につづいて、生成 H_2 と NO の反応（ $\text{NO} + 5/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）による NH_3 の副生をとめない、さらに CO の O_2 による酸化反応（ $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）が目的反応（ $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$ ）よりきわめて優勢であることなどの問題点を系統的かつ定量的に示すとともに、活性で、かつ NH_3 の副生を抑制し得る触媒として、5 mol % CuO -5 mol % Co_3O_4 -90 mol % MgO 、25 mol % CuO -25 mol % Co_3O_4 -50 mol % MgO 、25 mol % CuO -25 mol % Co_3O_4 -50 mol % Al_2O_3 系などを見だし、操作条件として、550°C 付近の高温域で、実在排ガス中の NO_x 組成の程度では、共存 O_2 に対し CO を、 $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の反応量論量の数パーセント程度の過剰を用い、接触時間を調節する（本実験の反応管径・触媒粒径では、標準状態基準の空間速度として、大略 40000 hr^{-1} 以下）ことが望ましいことなどを明らかにした。

1 緒 言

窒素酸化物・硫黄酸化物の同時乾式接触還元浄化〔たとえば、 $\text{NO}_x + x \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + x \text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_x + x \text{CO} \rightarrow 1/y \text{S}_y$ (硫黄) + $x \text{CO}_2$ 〕を目指し、検討を進めてきたが、 NO_x - SO_x - CO - O_2 - H_2O - CO_2 - N_2 系では、 H_2S 、 COS など有害ガスの副生をとまらうなど、現時点では、同時浄化は不能に近い^{1)~3)}。そこで、 SO_x を含まない固定・移動発生源からの燃焼排ガス中の NO_x の CO による還元浄化触媒と操作条件の確力の資とするために、各種の共沈酸化物を調製し、その水素還元触媒を用い、 NO - CO - N_2 系、 NO - CO - H_2O - N_2 系、 NO - CO - H_2O - O_2 - N_2 系の NO の CO による還元速度・選択性などについて系統的に検討し、活性で、かつ NH_3 の副生を極度に抑制し得る触媒を見だし、その操作条件を明らかにすることができた。これらの検討・考察結果について報告する。な

お、 NO の CO による還元に関する報告^{4)~7)}は見られるが、いずれも触媒ならびに酸素・水蒸気共存下での選択性・ NH_3 の副生などについて系統的かつ定量的に示されたものは見あたらない。

2 触 媒

触媒は、いずれも 10 wt% の硝酸塩混合水溶液を 7 wt% の Na_2CO_3 あるいは KOH 水溶液の量論量 10% 過剰液中に、強くかきまぜながら瞬時に注入して共沈（温度：70°C あるいは 100°C）させ、つづいて汙過・水洗・乾燥（110°C、25 時間）・焼成（精製空気流中、550°C、5 時間）して金属酸化物系に調製したものを -14/+20 メッシュ（平均粒径：1.0 mm）にふるいわけしたものをを用いた。また、ガードラー触媒の G 13（亜クロム酸銅）と G 22（バリウム亜クロム酸銅）は、精製空気流中、550°C、5 時間、焼成・破碎し、-14/+20 メッシュにふるいわけしたものをを用いた。なお、これらの触媒のマクロ物性（表面積、かさ密度）の大略値は既報¹⁾²⁾³⁾を参照されたい。

- 4) R. A. Baker, R. C. Ooerr, *Ind. Eng. Chem., Process Develop.*, 4, 188(1965).
- 5) M. Shelef, K. Otto, H. S. Gandhi, *J. Catal.*, 12, 361(1968).
- 6) G. L. Bauerle, G. R. Service, K. Nobe, *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop.*, 11, 54(1972).
- 7) J. W. London, A. T. Bell, *J. Catal.*, 31, 96(1973).
- 8) 笠岡成光, 妻木尚武, 喜多村常功, 日化, 1973, 1052.

* 岡山大学工学部合成化学教室, 700 岡山市津島

** 現在 岡山県消費生活センター, 700 岡山市表町

*** 現在 播磨化成工業株式会社, 675-23 加古川市野口町

**** 現在 和歌山工業高等専門学校, 649-15 御坊市名田町

***** 現在 出光興産株式会社千葉製油所, 299-01 市原市姉崎

1) 笠岡成光, 妻木尚武, 東風平 正, 日化, 1973, 413.

2) S. Kasaoka, H. Tsumaki, T. Kochihira, *Inter. Chem. Eng.*, 13, 762(1973).

3) 笠岡成光, 環境技術, 3, 243(1974); 化学工場, 18(9), 20(1974).

Fig. 1 Experimental flow sheet

1: NO gas (99.0%), 2: N₂ gas, 3: O₂ gas, 4: NH₃ gas, 5: CO gas (H₂SO₄+HCOOH), 6: H₂ gas, 7: H₂ gas holder, 8: CO gas holder, 9: O₂ absorber (Pyrogallol alkali-solution), 10: Conc. H₂SO₄, 11: Gas refiner (CaCl₂, sodalime, activated carbon, silicagel, P₂O₅, etc.), 12: Orifice flow meter, 13: Gas mixer, 14: Micro feeder (H₂O), 15: H₂O vaporizer, preheater, 16: Tubular reactor, 17: Catalyst bed, 18: Thermocouple, 19: Sodalime tube heated for removal of acid gas, 20: NH₃ absorber with water, 21: U-tube [Mg (ClO₄)₂, CaCl₂, sodalime], 22: Gas cooler, 23: NO analyzer

3 実験方法

実験は、図1に示したように、触媒固定層・常圧流通法により行なった。すなわち、硬質ガラス製反応管（内径：12.0 mm）の中央部に酸化物（主として 250 mg）を充填し、系内 N₂ で置換、電気炉を 550°C に調節、550°C で 1 時間、純水素（50 N・cm³/min）で触媒を還元し、系内の H₂ を N₂ で置換しながら所定の温度 120~550°C（主として 550°C）に設定し、1% NO-2% CO-残り N₂, 1% NO-2% CO-3.1~12.6% H₂O-残り N₂ などの高濃度 NO 系ガスを 500 N・cm³/min で、また、500 ppm NO-1.05~10% CO-0.5~2.5% O₂-10.4% H₂O-残り N₂ などの実在排ガス組成に近い低濃度 NO 系ガスを 1000 N・cm³/min で供給した。なお、NO は純度 99.0% (U. S. A. 製) のものを用い、高濃度で、かつ低温（室温）で O₂ と接触させると、かなり NO₂ に酸化されるので、NO をあらかじめ N₂ で希釈したのち O₂ と混合させた。CO ガスはギ酸を濃硫酸で分解し、精製したものを用いた。その他のガスは市販の高純度ボンベ入りのものを直接用いた。NO は化学発光方式の NO_x メーター（柳本製作所製の ECL 77 型）あるいはガス組成によっては CO₂, H₂O, NH₃ などの分析値（物質収支）から定量した。H₂O は過塩素酸マグネシウムによる吸収法で、CO₂ はソーダ石灰-過塩素酸マグネシウムによる吸収法で、また、NH₃ はソーダ石灰で CO₂ を除いたのち、水による吸収法（プロモクレゾール・メチルレッド混合指示薬-塩酸で滴定）で定量した。この場合、反応管出口ガスが低温になると、NH₃ は CO₂ や NO_x と、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム

Fig. 2 Effect of temperature on catalytic reduction of NO with CO

Reaction condition: 1% NO-2% CO-97% N₂, 500 N・cm³/min

Catalyst[0.25 g as oxides(Na₂CO₃, 70°C; Constituents; mol%) was reduced with H₂

○: 60 CuO-40 Cr₂O₃, ●: 5 CuO-95 MgO, ⊙: 50 CuO-50 Al₂O₃, ⊖: 50 CuO-50 Cr₂O₃, ⊕: 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO, △: G-13(Copper chromite), ▲: G-22(Barium-promoted copper chromite), ⊕: 50 CuO-50 MgO, ⊠: 50 Co₃O₄-50 Al₂O₃, ▣: 50 NiO-50 Al₂O₃, ▤: 50 Fe₂O₃-50 Cr₂O₃, □: 50 Fe₂O₃-50 Al₂O₃

やこれに類する塩を生成し、分析値に大きな誤差をもたらす危険があるので、これらの塩を析出させないように、200°C 付近以上にソーダ石灰吸収管を加熱保温した。その他、ガスクロマトグラフや赤外分光計などを併用し、生成ガスの分析検討を行なったが、本条件下の高濃度では、副生ガスは、ほとんど NH₃ のみであった。

4 実験結果ならびに考察

4.1 NO-CO-N₂ 系

H₂O, O₂ の共存しない NO-CO-N₂ の基本系における代表結果を図2および表1の一部に示す。すなわち、銅系がコバルト、ニッケル、鉄系のものより、はるかに高活性であることが知られ、担体としての Al₂O₃, MgO, CaO, Cr₂O₃ (Cr₂O₃ 以外は、それぞれの単独で、ほとんど活性を示さない) の相違は、見かけ上、顕著には認められない。

4.2 NO-CO-H₂O-N₂ 系

H₂O の共存により、ほとんどの触媒および本操作条件下で、NH₃ の生成をとまうことを知った。すなわち、CO の転化反応 (CO+H₂O→CO₂+H₂) によって生成した H₂ と NO が反応して (NO+5/2 H₂→NH₃+H₂O), NH₃ を生成することになる。そこで活性で NH₃ の副生を抑制し得る触媒の探索と操作条件の選定が必要となり、各種触媒を系統的に調製し、まず、分析精度をあげることなどのために、NO-CO-H₂O-N₂ の高濃度 NO 系で検討を行ない、代表結果 (550°C) を表1に総括して示した。すなわち、多くの触媒で NO 変換率 (NO→N₂+NH₃) 90% 以上得られるものの多かれ少なかれ NH₃ の副生をとまう。しかし、MgO,

Table 1 Total conversion of NO in NO-CO-N₂ and NO-CO-H₂O-N₂ reaction systems, and selectivity of NO to N₂ and NH₃ at 550°CTotal gas flow rate: 500 N·cm³/min

Catalyst (250 mg as oxides) was reduced with hydrogen.

No.	Catalyst (mol%)	Precipitant (Temp., °C)	1% NO-2% CO-97% N ₂		1% NO-2% CO-3.1% H ₂ O-93.9% N ₂			
					Conversion (%)		Selectivity	
			NO→N ₂	NO→N ₂ +NH ₃	CO→CO ₂	NO→N ₂	NO→NH ₃	NO→N ₂
1	5 CuO-95 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	30.2	21.3	17.6	16.7	4.6	78.2
2	5 CuO-95 Cr ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	87.4	64.6	53.3	39.4	25.3	60.9
3	5 CuO-95 CaO	Na ₂ CO ₃ (70)	87.6	33.8	17.4	30.6	3.2	90.6
4	5 CuO-95 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	98.8	97.3	87.4	71.7	25.6	73.3
5	2 CuO-98 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	97.4	100.0	85.0	76.8	23.2	76.8
6	50 CuO-50 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	92.4	100.0	90.7	51.4	42.6	51.4
7	50 CuO-50 ZnO	Na ₂ CO ₃ (70)	96.2	96.4	71.4	73.2	23.2	75.9
8	5 MnO ₂ -95 Al ₂ O ₃	KOH(100)	9.3	—	1.4	—	0.4	—
9	5 MnO ₂ -95 MgO	KOH(100)	63.9	55.3	44.5	45.2	10.0	81.8
10	5 Fe ₂ O ₃ -95 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	15.4	—	4.6	—	0.9	—
11	5 Fe ₂ O ₃ -95 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	98.6	79.7	79.7	23.9	55.9	29.9
12	5 Co ₃ O ₄ -95 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	5.8	2.5	1.3	2.5	0	—
13	5 Co ₃ O ₄ -95 CaO	Na ₂ CO ₃ (70)	66.2	18.0	20.1	3.8	14.2	21.1
14	5 Co ₃ O ₄ -95 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	91.3	65.2	37.6	44.0	21.2	67.5
15	50 Co ₃ O ₄ -50 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	95.1	23.8	20.7	14.8	9.0	62.3
16	5 NiO-95 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	5.9	—	3.8	—	4.4	—
17	5 NiO-95 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	39.2	9.7	20.2	4.8	4.9	49.7
18	5 Ag ₂ O-95 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	4.2	—	2.4	—	—	—
19	5 Ag ₂ O-95 Cr ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	91.3	82.2	64.7	49.7	32.5	60.4
20	5 CuO-5 Cr ₂ O ₃ -90 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	32.2	38.4	24.8	35.4	3.1	92.0
21	5 CuO-5 Cr ₂ O ₃ -90 CaO	Na ₂ CO ₃ (70)	97.2	86.1	73.5	60.0	26.1	69.7
22	5 CuO-5 Cr ₂ O ₃ -90 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	97.3	100.0	86.2	65.2	34.8	65.2
23	5 CuO-5 Ag ₂ O-90 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	49.7	19.3	20.1	12.0	7.4	61.8
24	5 CuO-5 Ag ₂ O-5 Cr ₂ O ₃ -85 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	46.5	30.6	20.0	26.1	4.5	85.3
25	5 CuO-5 MnO ₂ -90 Al ₂ O ₃	KOH(100)	85.9	87.7	62.9	68.0	19.7	77.5
26	5 CuO-5 MnO ₂ -90 CaO	KOH(100)	97.2	85.9	92.0	41.5	44.3	48.4
27	5 CuO-5 MnO ₂ -90 MgO	KOH(100)	97.1	100.0	87.8	54.5	45.5	54.5
28	5 CuO-5 NiO-90 Al ₂ O ₃	KOH(100)	91.3	62.7	64.7	58.8	3.9	93.8
29	5 CuO-5 NiO-90 MgO	KOH(100)	98.9	94.6	88.0	90.7	3.9	95.9
30	5 CuO-5 Fe ₂ O ₃ -90 MgO	KOH(100)	99.7	45.3	43.2	28.3	16.9	32.8
31	10 CuO-5 ZnO-85 Al ₂ O ₃	KOH(100)	93.1	82.7	67.7	58.7	24.0	70.9
32	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	95.0	71.0	38.0	66.8	4.2	94.1
33	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (100)	95.6	100.0	61.9	88.7	11.3	88.7
34	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 Al ₂ O ₃	KOH(70)	79.3	67.6	45.1	57.7	9.9	85.4
35	25 CuO-25 Co ₃ O ₄ -50 Al ₂ O ₃	KOH(100)	100.0	62.0	80.0	59.2	2.8	95.5
36	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 CaO	Na ₂ CO ₃ (70)	98.3	77.5	56.0	72.6	4.8	93.8
37	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 CaO	Na ₂ CO ₃ (100)	93.9	67.2	82.0	63.3	3.9	94.2
38	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 CaO	KOH(70)	97.4	91.2	82.5	88.6	2.6	97.1
39	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	98.9	98.3	79.2	96.6	1.7	98.2
40	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 MgO	Na ₂ CO ₃ (100)	99.7	96.9	85.7	96.5	0.5	99.5
41	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 MgO	KOH(100)	98.7	96.4	86.8	94.2	2.2	97.7
42	5 CuO-10 Co ₃ O ₄ -85 MgO	KOH(100)	98.4	99.8	86.0	98.0	1.8	98.2
43	5 CuO-5/3 Co ₃ O ₄ -280/3 MgO	KOH(100)	98.1	95.7	89.3	59.4	36.3	62.1
44	10 CuO-5 Co ₃ O ₄ -85 MgO	KOH(100)	98.4	99.0	81.5	87.5	11.5	88.3
45	25 CuO-25 Co ₃ O ₄ -50 MgO	KOH(100)	100.0	95.6	85.0	95.6	0.0	99.9
46	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -5 Al ₂ O ₃ -85 MgO	KOH(100)	100.0	100.0	87.9	98.1	1.9	98.1
47	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -45 Al ₂ O ₃ -45 MgO	KOH(100)	94.1	89.8	70.4	82.2	7.6	91.5
48	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -60 Al ₂ O ₃ -30 MgO	KOH(100)	91.6	92.1	67.6	85.5	6.6	85.5
49	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -5 MnO ₂ -85 MgO	KOH(100)	99.0	90.8	87.8	87.1	3.7	95.9
50	5 CuO-5 Co ₃ O ₄ -90 Cr ₂ O ₃	KOH(100)	95.6	98.9	70.8	64.6	34.3	65.3
51	25 CuO-25 Co ₃ O ₄ -50 Cr ₂ O ₃	KOH(100)	99.2	100.0	73.6	92.1	7.9	92.1
52	5 Fe ₂ O ₃ -5 Cr ₂ O ₃ -90 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	46.8	—	7.4	—	1.7	—
53	5 Fe ₂ O ₃ -5 Cr ₂ O ₃ -90 CaO	Na ₂ CO ₃ (70)	25.0	32.3	31.3	15.1	17.2	46.8
54	5 Fe ₂ O ₃ -5 Cr ₂ O ₃ -90 MgO	Na ₂ CO ₃ (70)	89.9	71.2	65.4	28.1	43.1	39.4
55	5 NiO-5 Cr ₂ O ₃ -90 Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ (70)	41.0	—	—	—	—	—
56	G-13 (Copper chromite)	—	84.7	76.0	50.6	57.8	18.2	76.0
57	G-22 (Barium-promoted copper chromite)	—	88.1	85.2	59.3	66.1	19.1	77.6

No. 56, No. 57: Girdler's catalyst.

Fig. 3 Effect of precipitation condition of catalyst (5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO) and water vapor on reduction of NO with CO

Reaction conditions: 1% NO-2% CO-(3.1% H₂O)-N₂, 500 N·cm³/min, 550°C

Catalyst (0.25 g as oxides) was reduced with H₂.
○, ●: Na₂CO₃(70°C), △: Na₂CO₃(100°C), □: KOH (100°C), ●: 1% NO-2% CO-12.6% H₂O-N₂, ↓: Time of stop of H₂O supply.

Fig. 4 Effect of precipitation condition of catalyst (5 CuO-5 Co₃O₄-90 Al₂O₃) and water vapor on reduction of NO with CO

Reaction conditions: 1% NO-2% CO-(3.1% H₂O)-N₂, 500 N·cm³/min, 550°C

Catalyst (0.25 g as oxides) was reduced with H₂.
○: Na₂CO₃(70°C), △: Na₂CO₃(100°C), □: KOH(70°C), ↓: Time of stop of H₂O supply.

CaO, Al₂O₃ を担体とし、銅・コバルトを含む触媒が、とくに活性・選択性 (NO→N₂) とともにすぐれていること、そして NO→N₂ の選択性序列は、MgO>CaO>Al₂O₃ となることを知った。

4.2.1 触媒調製条件の影響：表 1 に示した結果などに基づいて選定した触媒について、その沈殿剤 (Na₂CO₃, KOH) と共沈温度 (70°C, 100°C) の影響を、NO 変換率、CO₂ 生成速度と CO の変換率を追跡して経時変化などを調べた代表結果を図 3~5 に示す。すなわち、図 3 の CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-MgO 系では、Na₂CO₃(70°C) のものが、若干低い活性を示す程度で、大略、いずれの沈殿条件によっても H₂O 分圧 (3.1~12.6%) の影響もあまりうけず、NO 変換率は 100% 近くに達し、経時変化はまったく

Fig. 5 Effect of precipitation condition of catalyst (5 CuO-5 Co₃O₄-90 CaO) and water vapor on reduction of NO with CO

Reaction conditions: 1% NO-2% CO-(3.1% H₂O)-N₂, 500 N·cm³/min, 550°C

Catalyst (0.25 g as oxides) was reduced with H₂.
○: Na₂CO₃(70°C), △: Na₂CO₃(100°C), □: KOH(70°C), ↓: Time of stop of H₂O supply.

認められなかった¹⁰⁾。図 4 の CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-Al₂O₃ 系では、Na₂CO₃(70°C), KOH(70°C) のものは劣化が認められたが、Na₂CO₃(100°C) のものは、NO 変換率は 100% 近くに達し、劣化は認められなかった¹⁰⁾。また、図 5 の CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-CaO 系では、Na₂CO₃(70°C) のものはいちじるしい劣化を示し、水蒸気の供給停止後も活性は復元しなかったが、Na₂CO₃(100°C), KOH(70°C) のものは、H₂O 分圧に関係なく NO 変換率は 100% 近くに達し、劣化は認められなかった¹⁰⁾。なお、Ca(OH)₂ は Mg(OH)₂ や Al(OH)₃ にくらべると、はるかに水溶性であるので、沈殿の水洗処理などで相当量の Ca(OH)₂ が溶出する懸念があり、所定の組成が得られにくく、CaO を含む触媒は本調製法では不適である。以上のように MgO 系が沈殿条件の影響を、ほとんどうけず、Al₂O₃ 系および CaO 系は、共沈温度の高い方が望ましいようであるが、沈殿条件の相違による微妙な活性変化の原因は明らかでない。ともかく、CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-MgO 系が、上述の結果からでは、すぐれていることが示唆される。そこで、つぎに CuO-Co₃O₄-MgO 系で、CuO と Co₃O₄ の組成を変えて検討した結果を表 1 の No. 41~44 に示したが、CuO に対し Co₃O₄ が少ない No. 43 および No. 44 では、NH₃ の副生量が大きく、選択性が低下していることが知られる。また、逆に、CuO に対し Co₃O₄ の多い No. 42 では、No. 41 の等モルの場合と大略、同程度である。これらのことから Co₃O₄ が CuO と等モルの場合あるいは Co₃O₄ が CuO より多い場合が NO→N₂ の選択性がすぐ

10) これは還元温度が 550°C で反応経過時間が 10 時間足らずの間のことであり、経時変化が認められなかったからといって、長期に定常活性をたもつとはかぎらない。厳密には操作条件(還元温度、空間速度など)を変え、できるかぎり NO の低い変換率のところまで長期に検討しなければならないことはいうまでもない。ただ、この場合、SO₂ が共存しておらないので、触媒自身の硫酸塩化などによる変質・劣化⁹⁾は起こらないので、初期劣化はあってもある時間を経過すると定常にいたる可能性は予測される。

れているものと結論される。

4.2.2 選択性と温度依存性：コバルトを含む触媒が NH_3 の副生をいじめるしく抑制することを知ったので、さらにコバルト有

Fig. 6 Effect of temperature on each reaction in NO-CO-H₂O-N₂ system over 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO catalyst

Reaction condition : 1% NO-2% CO-3.1% H₂O-93.9% N₂, 500 N·cm³/min

Catalyst (0.25 g as oxides; Na₂CO₃, 70°C) was reduced with H₂.

○ : CO → CO₂ (CO + NO → CO₂ + 1/2 N₂, CO + H₂O → CO₂ + H₂)

△ : H₂O → H₂ (CO + H₂O → CO₂ + H₂)

● : NO → N₂ (NO + CO → 1/2 N₂ + CO₂)

● : NO → NH₃ (NO + 5/2 H₂ → NH₃ + H₂O)

Fig. 7 Effect of temperature on each reaction in NO-CO-H₂O-N₂ system over 50 CuO-50 MgO catalyst

Reaction conditions : 1% NO-2% CO-3.1% H₂O-93.9% N₂, 500 N·cm³/min

Catalyst (0.25 g as oxides; Na₂CO₃, 70°C) was reduced with H₂.

○ : CO → CO₂ (CO + NO → CO₂ + 1/2 N₂, CO + H₂O → CO₂ + H₂)

△ : H₂O → H₂ (CO + H₂O → CO₂ + H₂)

● : NO → N₂ (NO + CO → 1/2 N₂ + CO₂)

● : NO → NH₃ (NO + 5/2 H₂ → NH₃ + H₂O)

Fig. 8 Effect of cobalt on decomposition of NH₃

Reaction conditions : 0.67% NH₃-99.33% N₂, 500 N·cm³/min

Catalyst (0.25 g as oxides; Na₂CO₃, 70°C) was reduced with H₂.

● : 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO, ▲ : 5 CuO-5 Co₃O₄-90 Al₂O₃,

■ : 5 CuO-5 Co₃O₄-90 Cr₂O₃, □ : 5 CuO-95 Cr₂O₃,

○ : 5 CuO-95 MgO, △ : 5 CuO-95 Al₂O₃

Fig. 9 Examinations of side reactions in NO-CO-O₂-H₂O-N₂ system over 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO catalyst

Total flow rate : 500 N·cm³/min

Catalyst (0.25 g as oxides; Na₂CO₃, 70°C) was reduced with H₂.

Inlet concentration :

○ : 2% CO-0.5% O₂-N₂ (CO + 1/2 O₂ → CO₂)

● : 1% NO-2% CO-N₂ (NO + CO → 1/2 N₂ + CO₂)

□ : 1% NO-2% H₂-N₂ (NO + H₂ → 1/2 N₂ + H₂O)

△ : 2% CO-3.1% H₂O-N₂ (CO + H₂O → CO₂ + H₂)

無の影響を明らかにするために、 $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-Co}_3\text{O}_4(\text{Co})\text{-MgO}$ 系と $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-MgO}$ 系の両触媒によって $\text{NO-CO-H}_2\text{O-N}_2$ 系で起こる反応の温度依存性を検討し、その代表結果を図 6, 7 に示す。すなわち、両図を対比すると、 400°C 付近以下の低温域では、両触媒とも類似の傾向を示し、 NH_3 の副生は大きく、 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ の反応と $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_3$ の反応は、ほぼ並行に起こるが、 400°C 以上では、 $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-Co}_3\text{O}_4(\text{Co})\text{-MgO}$ 系では、 NH_3 生成量は $300\sim 400^\circ\text{C}$ におけるピークのあと、急激に減少し、 550°C 付近で、ほとんど無視し得る程度になるのに対して、 $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-MgO}$ 系では、高温ほど NH_3 生成は増大することが知られた。これらのことは、図 8 に示したコバルトの NH_3 分解活性の検討結果からも肯かれる。

4.2.3 各種反応の個別的検討：各反応の温度依存性を検討した代表結果を図 9 に示す。すなわち図 6 の $\text{NO-CO-H}_2\text{O-N}_2$ 系の場合と対比すると、 $\text{NO}+\text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2+\text{CO}_2$ の目的反応に対する H_2O 共存の影響は、 $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-Co}_3\text{O}_4(\text{Co})\text{-MgO}$ 系の場合、あまり認められない。しかし抑制されているのは、他の多くの触媒の場合に見られる水蒸気吸着のためと考えられる。また、 NO 存在下で $\text{CO}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2+\text{H}_2$ の反応が、かなり促進されることが知られ、これが著量の NH_3 の副生をもたらすことになる。すなわち、生成 H_2 が NO と、 $\text{NO}+\text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ や $\text{NO}+5/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$ の反応を起こし、平衡的に CO 転化反応を促進するからであると考えられる。 $\text{NO}+\text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ の反応速度は、本触媒系の場合、 $\text{NO}+\text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2+\text{CO}_2$ のその大略 $1/4\sim 1/5$ 程度である。なお、後で述べるように、問題となる $\text{CO}+1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の反応は、 $\text{CO}+\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2+1/2 \text{N}_2$ の反応より、はるかに優勢で、ガス組成とくに CO/O_2 モル比によって、 NO に対する CO の不足をもたらすことが示唆される。

つぎに、 $\text{NO-CO-H}_2\text{O-N}_2$ 系と $\text{NO-H}_2\text{-N}_2$ 系における NH_3 の生成の温度依存性を検討した代表結果を図 10 に示す。すなわち、全温度域で $\text{NO-H}_2\text{-N}_2$ 系の方が NH_3 の生成は少なく、また、いずれの系でも 400°C 付近以上では、 NH_3 の生成は減少し、 550°C 付近で無視し得る程度になる。これはすでに述べたように高温下でコバルトの NH_3 分解活性が増大するからである。ここで、 $\text{NO-CO-H}_2\text{O-N}_2$ 系では、 200°C 付近以下の低温域でも NH_3 がいじりく生成するのに対して $\text{NO-H}_2\text{-N}_2$ 系では $250\sim 300^\circ\text{C}$ 付近まで NH_3 の生成が認められないことは、水素の関与する過程が異なるので、両者の場合の触媒表面での水素状態の相違によるものと推測される。

4.3 $\text{NO-CO-H}_2\text{O-O}_2\text{-N}_2$ 系

上に述べた検討結果に基づいて、実在排ガス組成に近い、 H_2O 、 O_2 共存の低 NO 濃度系に対し、 CO 、 O_2 濃度、温度、触媒時間 (SV) などの選択性におよぼす影響を検討し、 NH_3 の副生を抑制し、定常操作の可能な触媒と反応条件を、より明確にすることができた。

なお、以下の検討で、 O_2 濃度の比較的低いのは、 O_2 濃度が高くなると、 $\text{CO}+1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の顕著な反応熱 (たとえば、 550°C では -67.73 kcal/mol) のため、温度制御がむずかしく、再現性・精度あるデータが得られにくいためである。

4.3.1 選択性と温度依存性：選択性の検討にさきだち、 $\text{NO-CO-H}_2\text{O-O}_2\text{-N}_2$ 系における既述の代表触媒の経時変化を検討したが、 $25 \text{ CuO-}25 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}50 \text{ MgO}$ (あるいは $50 \text{ Al}_2\text{O}_3$) 触媒では、

Fig. 10 Temperature dependency of selectivity of NO reduction to N_2+NH_3 and NH_3 over $5 \text{ CuO-}5 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}90 \text{ MgO}$ catalyst

Total flow rate: $500 \text{ N}\cdot\text{cm}^3/\text{min}$

Catalyst (0.25 g as oxides; Na_2CO_3 , 70°C) was reduced with H_2 .

○, ●: $1\% \text{ NO-}2\% \text{ CO-}3.1\% \text{ H}_2\text{O-N}_2$

△, ▲: $1\% \text{ NO-}2\% \text{ H}_2\text{-N}_2$

○, △: $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2+\text{NH}_3$,

●, ▲: $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_3$

Fig. 11 Temperature dependency of selectivity of NO reduction with CO to N_2 over different catalysts

Reaction condition: $500 \text{ ppm NO-}10\% \text{ CO-}2.5\% \text{ O}_2\text{-}10.4\% \text{ H}_2\text{O-N}_2$, $1000 \text{ N}\cdot\text{cm}^3/\text{min}$

Catalyst (0.25 g as oxide) was reduced with H_2 .

▲: $25 \text{ CuO-}50 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}50 \text{ MgO}$ (KOH, 100°C)

△: $25 \text{ CuO-}25 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}50 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (KOH, 100°C)

●: $5 \text{ CuO-}5 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}90 \text{ MgO}$ (KOH, 100°C)

○: $50 \text{ CuO-}50 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (Na_2CO_3 , 70°C)

▲: $25 \text{ CuO-}25 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}50 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (KOH, 100°C)

■: $5 \text{ CuO-}5 \text{ NiO-}90 \text{ MgO}$ (KOH, 100°C)

●: $50 \text{ CuO-}50 \text{ MgO}$ (Na_2CO_3 , 70°C)

□: $5 \text{ CuO-}5 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}90 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (KOH, 100°C)

ほとんど経時変化は認められず、 $5 \text{ CuO-}5 \text{ Co}_3\text{O}_4\text{-}90 \text{ MgO}$ 触媒では、反応初期に若干劣化は認められたが、数時間後、ほぼ定常活性に近づいた。さて、選択性についての代表結果を図 11 に示

Table 2 Effect of partial pressure of CO and O₂ in NO (500 ppm)-CO-O₂-H₂O (10%)-N₂ reaction system on selectivity to N₂

—Case of approximately 100% NO removal at 550°C—

Inlet concentration (%)		Selectivity to N ₂ (%)			
O ₂ (%)	CO (%)	Excess of stoichiometric requirement in CO+1/2 O ₂ → CO ₂ (%)	5CuO-5Co ₃ O ₄ -90 MgO (mol%) (SV = 170000 hr ⁻¹)	25 CuO-25 Co ₃ O ₄ -50 MgO (mol%) (SV = 160000 hr ⁻¹)	25 CuO-25 Co ₃ O ₄ -50 Al ₂ O ₃ (mol%) (SV = 180000 hr ⁻¹)
2.5	10	100	68.7	85.1	77.8
	6.25	25	76.2	94.0	92.7
	5.25	5	80.9	89.4	93.0
1.0	4.0	100	33.9	51.3	71.9
	2.5	25	48.5	74.6	77.3
	2.1	5	74.6	81.3	84.9
0.5	2.0	100	23.5	45.6	57.0
	1.25	25	36.8	63.3	81.6
	1.05	5	44.5	78.2	67.8

す。すなわち、いずれの触媒においても、300°C 付近以上で NO 変換率は、90% 以上に達するが、NO → N₂ の選択性は顕著に低下しており、とくに 5 CuO-5 Co₃O₄-90 Cr₂O₃ 触媒では、全温度域で、NO のほとんどが NH₃ に変換される。

4.3.2 選択性とガス組成：既述(図9)のように、CO+1/2 O₂ → CO₂ の反応が CO+NO → CO₂+1/2 N₂ の反応より、はるかに優勢であるので、CO/O₂ モル比が NO 変換に対して、きわめて重要な因子となる。そこで、まず数種の触媒について、500 ppm NO-CO-2.5% O₂-10.4% H₂O-N₂ 系(550°C)で、CO/O₂ モル比を変えて検討したところ、CO が O₂ に対し CO+1/2 O₂ → CO₂ の反応量論量の 0.5~1% 程度の過剰の場合、NO 変換率は急激に低下することを確認したので、以下、CO の O₂ に対する過剰率を 5~100% の範囲で検討した。表2はこれらの代表結果で、NO 変換率は、いずれも 100% 近い場合である。すなわち、いずれの O₂ 濃度においても、CO 過剰率が小さいほど、NO → N₂ の選択率は増大すること、また、CO 過剰率が同じ場合には、O₂ 濃度が大きいほど、NO → N₂ の選択率は大きくなる傾向にあることが知られる。

4.3.3 選択性と接触時間：すでに述べたように、NO → N₂ の選択率は、O₂ 共存により、一般に低下した。これは主として NH₃+5/4 O₂ → NO+3/2 H₂O の反応が一部、起こるためと考えられる(本反応は、個別に確認している)。そこで、触媒充テン量(0.10~1.00 g; SV=40000~425000 hr⁻¹)を変えて接触時間の選択性におよぼす影響を検討した。これらの代表結果を図12に示す(550°Cでは、NO 変換率は、いずれも 100% に近い)。すなわち、CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-MgO 系触媒では、触媒時間が長くなると(SV が小さくなると)、NO → N₂ の選択率は向上する。これは SV を相対的に小さくすることによって、すでに述べたように NH₃ の分解を起こさせること、さらに一部、NO+2/3 NH₃ → 5/6 N₂+H₂O の反応も起こっていることを意味している。

5 総 括

以上の結果を総括すると、上に述べた CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-MgO 系あるいは CuO(Cu)-Co₃O₄(Co)-Al₂O₃ 系触媒を用い、実在排ガス中の O₂ に対し、CO+1/2 O₂ → CO₂ の反応量論量の数%

Fig. 12 Effect of space velocity on selectivity of NO reduction with CO to N₂ over CuO-Co₃O₄-MgO and CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ catalysts

Reaction conditions: 500 ppm NO-10% CO-2.5% O₂-10.4% H₂O-N₂, 1000 N·cm³/min

Catalyst was reduced with H₂.

- : 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO (KOH, 100°C), 0.1 g, SV=425000 hr⁻¹
- : 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO (KOH, 100°C), 0.25 g, SV=170000 hr⁻¹
- : 5 CuO-5 Co₃O₄-90 MgO (KOH, 100°C), 1.00 g, SV=42500 hr⁻¹
- △: 25 CuO-25 Co₃O₄-50 Al₂O₃ (KOH, 100°C), 0.25 g, SV=180000 hr⁻¹
- ▲: 25 CuO-25 Co₃O₄-50 Al₂O₃ (KOH, 100°C), 1.00 g, SV=45000 hr⁻¹
- : 25 CuO-25 Co₃O₄-50 MgO (KOH, 100°C), 0.25 g, SV=160000 hr⁻¹
- : 25 CuO-25 Co₃O₄-50 MgO (KOH, 100°C), 1.00 g, SV=40000 hr⁻¹

過剰の CO になるようにし、550°C 付近で SV をある範囲(本実験の反応管径(12.0 mm)や触媒粒径(1.0 mm)のもとでは、SV は約 40000 hr⁻¹ 以下)に、あるいは 550°C 以下でも、さらに SV を小さくすることによって、NH₃ の副生を無視し得る程度に抑制し、100% 近い脱硝率を得ることができるという結論が得られた。なお、触媒寸法が 5~10 mm 程度の実用成型触媒で、かつ大型反応器になると、触媒外部物質移動抵抗や触媒細孔内拡散抵抗が増大するので、100% 近い脱硝率を得るには、さらに SV をかなり小さくする必要のあることはいうまでもない。また、この場合、CO+1/2 O₂ → CO₂ の反応熱(表3)は、きわめて大きいので、O₂ 混在量の大きい場合には、著量の CO を必要とするばかりでなく、温度制御の困難さや暴走反応の危険性が予測されるので注意を要する。

さて、NO_x-CO-H₂O-O₂-N₂ 系のように SO_x を含まない系においても、目的反応 NO_x+x CO → 1/2 N₂+x CO₂ のほかに、種々の副反応が触媒や操作条件の相違によって多かれ少なかれ派生することを知ったので、推測される反応をも含めて、ちなみに熱力学的数値(各成分ガスの標準生成熱、エントロピー、定圧比熱の温度依存式)から導出したこれらの反応熱、反応平衡定数の厳密

Table 3 Estimated values of equilibrium constant, K and heat of reaction, ΔH in $\text{NO}_x\text{-CO-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-N}_2$ reaction system

No.	Reaction equation	ΔH (kcal/mol)		K	
		25°C	550°C	25°C	550°C
1	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	-89.23	-89.35	1.68×10^{60}	2.80×10^{18}
2	$\text{NO}_2 + 2 \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$	-143.55	-143.52	1.44×10^{88}	1.21×10^{92}
3	$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	-54.12	-54.05	8.56×10^{98}	4.44×10^{19}
4	$\text{NO} + 1/2 \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + 1/2 \text{CO}_2$	-45.67	-45.67	4.27×10^{28}	1.71×10^7
5	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	-87.12	-87.49	1.55×10^{63}	2.63×10^{22}
6	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-9.83	-8.80	9.75×10^4	3.33
7	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-79.4	-80.56		8.40×10^{17}
8	$\text{NO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-123.69	-125.69	1.51×10^{81}	1.14×10^{81}
9	$\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-44.29	-45.13	8.78×10^{83}	1.36×10^{19}
10	$\text{NO} + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-40.76	-41.72	1.37×10^{26}	9.35×10^6
11	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-77.29	-78.57	1.59×10^{68}	8.08×10^{21}
12	$\text{NO} + 5/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-90.44	-93.48	1.92×10^{14}	2.10×10^{16}
13	$\text{NO}_2 + 7/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-134.73	-138.61	1.24×10^{92}	2.87×10^{28}
14	$\text{N}_2\text{O} + 4 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-99.37	-104.41	1.08×10^{64}	5.07×10^{16}
15	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-72.04	-71.94	1.96×10^{63}	4.56×10^{17}
16	$\text{NO}_2 + 4/3 \text{NH}_3 \rightarrow 7/6 \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-108.97	-108.46	1.97×10^{85}	3.32×10^{94}
17	$\text{NO}_2 + 2/5 \text{NH}_3 \rightarrow 7/5 \text{NO} + 3/5 \text{H}_2\text{O}$	-8.11	-7.74	4.82×10^{19}	1.01×10^7
18	$\text{NO} + 1/4 \text{NH}_3 \rightarrow 5/8 \text{N}_2\text{O} + 3/8 \text{H}_2\text{O}$	-28.334	-28.22	1.35×10^{13}	7.63×10^4
19	$\text{N}_2\text{O} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 4/3 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-69.93	-69.95	1.81×10^{66}	4.38×10^{23}
20	$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	-13.51	-13.80	1.28×10^6	5.08×10^{-1}
21	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-67.63	-67.73	1.09×10^{46}	2.31×10^{18}
22	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-57.80	-58.73	1.12×10^{40}	6.94×10^{12}
23	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-54.06	-53.85	9.38×10^{41}	6.02×10^{14}
24	$\text{NH}_3 + 7/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-67.57	-67.65	1.20×10^{48}	3.07×10^{16}
25	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-65.915	-65.66	1.21×10^{46}	2.14×10^{17}
26	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-75.66	-75.48	1.44×10^{57}	7.30×10^{21}
27	$\text{NH}_3 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$	+11.04	+12.92	1.22×10^{-3}	3.99×10^3
28	$\text{CO} \rightarrow 1/2 \text{C} + 1/2 \text{CO}_2$	-20.605	-20.59	3.12×10^{10}	6.56

推算式からの算出値の一例を表3に総括して示した。すなわち、おもな副反応である CO の O_2 による酸化や CO の転化はもちろん、 $\text{NO}_x + (x+3/2) \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + x \text{H}_2\text{O}$ の反応なども、平衡論

的にも十分起こる可能性のあることを示している。

(1972年7月, 化学工学協会岡山大会: 1973年4月, 同第38年会; 1974年8月, 同秋田大会講演発表)

Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide

Sigeaki KASAOKA, Haruo KOBAYASHI, Hisashi NAGI, Setsuo INOUE,
Hisatake TSUMAKI and Tsunenori KITAMURA

School of Engineering, Okayama University;
Tsushima, Okayama-shi 700 Japan

The catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide ($\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$) was studied using a flow reactor (inside diameter: 12.0 mm) under atmospheric pressure and at 120~550°C (mainly 550°C). The catalysts used were about sixty kinds of coprecipitated metal oxides, Girdler's copper chromite, G-13 and barium-promoted copper chromite, G-22 (average diameter: 1.0 mm). They were reduced with hydrogen at 550°C. Inlet gas concentration was 500 ppm, 1% NO -1.05~10% CO -0~2.5% O_2 -10.4% H_2O -remaining N_2 , and the total gas flow rate was 500 or 1000 Ncm^3/min for 250 mg of oxide catalyst.

In the presence of H_2O and O_2 , NH_3 was considerably formed by the side reactions, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ and $\text{NO} + 5/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, and also the rate of $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ reaction was higher than that of $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$ reaction over almost all catalysts.

Based on the above results, the active catalysts and the reaction conditions to retard markedly the occurrence of NH_3 and to make the steady operation possible were found. These catalysts were 5 mol % CuO -5 mol % Co_3O_4 -90 mol % MgO , 25 mol % CuO -25 mol % Co_3O_4 -50 mol % MgO , 25 mol % CuO -25 mol % Co_3O_4 -50 mol % Al_2O_3 and etc. The desirable condition for the system containing several hundred ppm of NO was to use more CO by several % than the stoichiometric requirement for $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ reaction, to keep the operation temperature at around 550°C, and to adjust the appropriate space velocity (At the lower space velocity below about 40000 hr^{-1} , the amount of NH_3 formed became negligible).