硫酸で活性化したコークス上でのアンモニアによる 一酸化窒素の還元反応機構

(1984 年 8 月 6 日 受理)

持田 勲*・小垣美貴・藤津 博・小松原克展**・井田四郎**

活性コークスおよび硫酸で活性化した活性コークス上でのアンモニアによる一酸化窒素還元反応の速度論, これらガスの吸着, および吸着種の反応性を調べ, 反応機構を論じた。一酸化窒素に対する反応次数は, 原コークスでは一酸化窒素に対し 1.4 次, 硫酸活性化コークスでは 0.8 次, アンモニアに対しては両コークスとも 0.3~0.4 次であった。活性化による活性の増大は, アンモニア不可逆吸着量と対応しており, 不可逆吸着アンモニアの一酸化窒素に対する反応速度は一酸化窒素-アンモニアの速度と同程度であった。一方, 一酸化窒素はコークスに可逆吸着し, 硫酸活性化により, 吸着量およびコークスによる還元反応がわずかながら増大する。400~450°C の活性化によりコークスは最大活性を示すが, これ以上の温度で活性化すると, 活性と同時にアンモニア吸着量も減少した。一方, 600°C での活性化では, 一酸化窒素吸着量は増大する。この結果はアンモニアと一酸化窒素の吸着点が異なることを示唆している。これら実験結果から弱い酸化点に酸化吸着された一酸化窒素が, 酸性あるいは脱水素活性点に不可逆吸着したアンモニアと反応し, 亜硝酸アンモニウムあるいはアミノ一酸化窒素中間体を形成して, 窒素に還元されるものと考えられる。

1 緒 言

最近, 石炭火力発電所ボイラーなどから発生する排ガス中の SO_x を吸着により, NO_x をアンモニア還元により同時に除去する活性炭移動床プロセスが注目され, 二, 三の研究が報告されている^{1)~3)}。活性炭が, 二酸化硫黄を硫酸の形で吸着除去し(式(1)), 熱再生反応により, 濃縮二酸化硫黄として回収する過程(式(2))はすでによく知られているので, 活性炭の脱硝能を向上し, 脱硫能とバランスさせることが本プロセスの課題である。

著者らは, 活性コークスに硫酸を担持し, 熱処理して二酸化硫黄を回収することにより, 活性コークスのアンモニアによる一酸化窒素還元活性がいじめるしく増大することをすでに報告した⁴⁾。その結果は, (1) 硫酸担持量の増加により, 脱硝活性を増大できる。(2) 400~450°C の熱再生温度が最大活性を与える。

(3) くり返し反応により活性が低下するが, 再処理により活性が復元する。

と要約できる。

本報告では, アンモニア, 一酸化窒素分圧の活性におよぼす影響, アンモニア, 一酸化窒素の吸着量および吸着アンモニアの反応性を検討し, 反応の機構を議論した。

2 実 験

Bergbau Forschung 社製活性コークス (BF コークス) を 290 μm 以下に粉碎して使用した。5 g の活性コークスを 200 ml の硫酸水溶液 (0.26~0.51 mol·dm⁻³) に浸漬し, 一晚かきまぜたのち, ロータリーエバポレーターにより乾燥し, さらに窒素気流下で 350~600°C の温度で 4 時間熱再生, 活性化した。硫酸を活性炭に対する重量率 (純硫酸 (g)/活性コークス (g) × 100) で 100% 担持し, 350°C で熱再生したものを BF-100%-350°C と略記する。他も同様である。

反応は, ガラス管閉鎖循環型流通装置 (内容積 500 ml, 活性コークス 1 g) を用い, 反応温度 150°C とした。上記方法により活性化した活性コークスを反応容器に秤り, その熱再生温度と同じ温度で 1 時間, 真空排気し, 一酸化窒素, アンモニアを導入して反応を開始した。一酸化窒素, アンモニアの初期圧は通常それぞれ 20 Torr とした。原 BF コークスの場合は, 250°C で 1 時間真空排気した。ガスの分析は 1-ウンデカノールとモレキュラーシーブ 13 X のジュアルカラムを装備した TCD 型ガスクロマトグラフによった。活性コークスの活性は, 一酸化窒素-アンモニアによる生成物は窒素, 水であるので, 初期の窒素生成

九州大学生産科学研究所, 816 春日市春日公園

** 三井鉱山株式会社北九州事業所, 808 北九州市若松区響町

1) H. Jüntgen, *Carbon*, 15, 273(1977).

2) K. Knoblauch, E. Richter, H. Jüntgen, *Fuel*, 60, 832 (1981).

3) 竹内成一, 藤井義昭, 厚美忠光, 石炭利用技術研究発表講演集 (第4回), 25(1981).

4) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, *Fuel*, 62, 867(1983).

速度をもって活性の尺度とした。

吸着は、定容型吸着装置を用い、吸着温度 150°C とした。所定の初期圧 (アンモニアの場合 200 Torr, 一酸化窒素は 150 Torr) でガスを導入後、アンモニアの場合は、18 時間後、一酸化窒素の場合は、1 時間後の圧力減少を測定し、結果を 1 回目の吸着とした。後で述べるように、一酸化窒素と活性コークスはきわめてゆるやかに反応するため、この反応を無視できるように 1 時間の測定値を採用したが、圧力変化からは、吸着はほぼ飽和している。1 回目の吸着量測定後、同温度で 1 時間真空排気後、1 回目と同条件で 2 回目の吸着量を測定した。1 回目と 2 回目の吸着量の差を不可逆吸着量、2 回目の吸着量を可逆吸着量とした。不可逆吸着アンモニアの反応性は吸着測定と同じ条件 (150°C) でアンモニアを吸着し、同温度で排気後、一酸化窒素を約 20 Torr 導入して、窒素の生成速度を調べた。

3 結 果

3.1 150°C における一酸化窒素のアンモニアによる還元

一酸化窒素/アンモニア混合比 1 のガス ($\text{NO}=\text{NH}_3 \approx 17 \text{ Torr}$) を原 BF コークスおよび BF-100%-400°C (硫酸担持 100%, 熱再生温度 400°C) 上で反応させたときの反応プロファイルを図 1 に、窒素生成速度を表 1 に示す。BF-100%-400°C は、原 BF コークスにくらべ図 1 に示すように一酸化窒素の還元もしくは窒素の生成に対していちじるしく大きな活性を示した。窒素の生成速度は原 BF コークス上では $2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であるのに対して、BF-100%-400°C の活性は $16 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ と約 8 倍になった。

この領域における反応速度の分圧依存性を調べた結果を図 2 に示す。原 BF コークス上では一酸化窒素に対して、1.4 次、アンモニアに対しては 0.39 次であるが、BF-100%-400°C 上では、一酸化窒素に対し、0.8 次、アンモニアに対して 0.34 次となった。すなわち硫酸で活性化することにより、アンモニアに対する次数はさほど変化しないが、一酸化窒素に対する次数は 1.4 から 0.8 へ低下した。

3.2 BF 活性コークスと一酸化窒素との反応

原 BF コークスおよび硫酸活性化コークスは、150°C でわずか

Fig. 1 NO-NH₃ reaction BF-original and BF-100%-400°C

●, ▲: NO, ●, ○: BF-original
○, △: N₂, ▲, △: BF-100%-400°C

Fig. 2 The dependence of the rate of N₂ formation on NO and NH₃ pressure

●: NH₃, ▲: NO

Fig. 3 NO reduction by BF-50%-350°C

React. temp.: 150°C

●: NO, ▲: N₂

ながら一酸化窒素と反応する。そのようすを図 3 に示す。反応を 1 日行なってみても生成物は窒素のみで、この反応の速度は表 1 に記したように、原 BF コークスで $0.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, BF-100%-400°C で $0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ と還元反応にくらべてきわめて遅い。なお、原 BF コークス上では一酸化二窒素の分解も一酸化二窒素のアンモニアによる還元反応もまったく進行しなかった。

3.3 アンモニア、一酸化窒素の吸着

表 1 に原 BF コークス、硫酸活性化コークス上のアンモニア、一酸化窒素の吸着量を示す。硫酸で活性化した BF-100%-400°C のアンモニアの可逆吸着量は原 BF コークスにくらべて、5.1 から 16.9 ml/g へ約 3 倍に、不可逆吸着量は 2.1 から 14.4 ml/g へ約 7 倍に増加した。とくに不可逆吸着量の増加が顕著である。一方、一酸化窒素の吸着量は約 2 倍に増加しているが、吸着の大部分はいずれも可逆吸着であった。図 4 の吸着プロファイルにみられるように BF-100%-400°C 上へのアンモニアの吸着はすみや

Fig. 4 NH_3 and NO adsorption profile on BF-100%-400°C

●, ○: NH_3 , ▲, △: NO
Closed: First adsorption
Open: Second adsorption

かで、1回目、2回目の吸着速度は、それぞれ $130, 94 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (吸着開始5分後の吸着量から計算)で、反応速度 $16 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (反応開始5分後の測定値から計算)にくらべてきわめて速い。同コークスへの一酸化窒素の場合は、吸着開始30秒後(使用したデジタルマノメーターの応答は10秒以内)の吸着速度は、1回目、2回目それぞれ $24, 22 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ で反応速度にくらべて、わずかに上回った。さらに30秒間、吸着量は増大するが、その速度は小さい。5分間に達成される一酸化窒素吸着量 ($30 \mu\text{mol/g}$)は同時間での反応一酸化窒素量 ($80 \mu\text{mol/g}$)よりもかなり小さい。少数の吸着点が反応活性点になっていることが示唆される。

3.4 不可逆吸着アンモニアの反応性

150°C で200 TorrのアンモニアをBF-100%-400°Cに吸着させたのち、気相のアンモニアを排気し、28 Torrの一酸化窒素を導入して、反応させた結果、および一酸化窒素(24 Torr)-アンモニア(200 Torr)混合気体を反応させた結果を図5に示す。

Fig. 5 Reduction of NO with adsorbed NH_3 on BF-100%-400°C

●, ○: $\text{NO-NH}_3(\text{ad})$ reaction
▲, △: NO-NH reaction
●, ▲: NO , ○, △: N_2

吸着アンモニアが一酸化窒素と反応して窒素を生成する速度は $32 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であり、一酸化窒素-アンモニアからの生成速度は $30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。つまり、吸着アンモニアの反応性がやや高い結果となっているが、アンモニア吸着が飽和に達する時間も考慮すれば、両反応速度はほぼ一致するといえよう。

4 議 論

活性コークスを硫酸で活性化すると、一酸化窒素-アンモニアに対する活性が顕著に増大した。コークス上の一酸化窒素-アンモニア反応機構については、硫酸活性化により生成する活性点についての議論は今後の脱硫・脱硝用活性コークスの開発にとって有効であろう。

一酸化窒素に関する反応次数は原コークス上では1.4次、BF-100%-400°C上では0.8次であった。原コークス上では一酸化窒

Table 1 The amounts of adsorption of NH_3 and NO and the rates of NO-NH_3 and NO-carbon reactions on the BF active coke and its activated form^{a)}

	Adsorption				Rates	
	$\text{NH}_3(\text{ml/g})^c$		$\text{NO}(\text{ml/g})^d$		$\text{NO-NH}_3/\text{C}$	NO-C
	Rev.	Irrev.	Rev.	Irrev.	$(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
BF-original ^{b)}	5.07	2.14	1.08	0.67	2	0.72
BF-100%-400°C	16.93	14.44	2.10	0.4	16	0.84
BF-50%-350°C	11.13	8.81	0.90	0.26	7.7	—
BF-50%-600°C	4.30	3.82	3.22	1.62	2.7	—

a) Adsorption and reaction temperatures are 150°C .

b) Active coke from Bergbau Forschung.

c) Adsorption time 18 h. Initial press. 200 Torr.

d) Adsorption time 1 h. Initial press. 150 Torr.

素-アンモニア反応が遅いため、一酸化窒素-炭素反応の寄与が無視できないことから、一酸化窒素-アンモニア反応は一酸化窒素に対し一次、一酸化窒素-炭素反応は二次として、表1に示したこれら反応速度から、各反応の寄与を考慮すれば、次式のように、1.4 次が導出される。

$$1 \times \left(\frac{2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} - 0.72 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} \right) + 2 \times \left(\frac{0.72 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} \right) \approx 1.4$$

これに対して、BF-100%-400°C では、一酸化窒素-アンモニア反応速度が顕著に増大し、一酸化窒素-炭素反応が無視できる。したがって吸着アンモニアにより還元されるとして、次数 0.8 次が理解できる。

一酸化窒素の両コークスに対する吸着はいずれも大部分可逆で、硫酸活性化により、吸着量は約 2 倍に増加している。しかし、吸着速度と還元速度を比較すれば、吸着量のうち、反応に参与するものは吸着の速い一部にかぎられており、かなり強く吸着した一酸化炭素が反応に参与すると考えれば、1 より小さな次数が説明できる。一方、一酸化窒素-炭素反応速度も硫酸によりわずかながら増大していることを考えると、活性化コークス上の活性点の一酸化窒素に対する活性化の寄与も無視することはできない。一酸化窒素とは対照的に、一酸化二窒素は熱力学的には不安定であるにもかかわらず、これらコークスにはほとんど吸着せず、コークスあるいはアンモニアによっても還元されないことは機構上示唆的である。浦野ら⁵⁾は酸素および水蒸気存在で、一酸化窒素が活性炭に吸着されると報告している。硫酸活性化コークス上では、一酸化窒素は酸素なしでも吸着するので、二酸化硫黄同様⁶⁾、含酸素官能基に酸化吸着され、活性化されていると考えられよう。

他方、アンモニアの吸着は図4にみられるように、コークス上で、一酸化窒素-アンモニア反応にくらべてかなり速く進行し、かつ不可逆吸着量の割合が大きいため、その吸着は強く、反応次数が 0.34~0.39 次になったのであろう。不可逆吸着したアンモニアは図5に示したように、気相の一酸化窒素と反応し、窒素分子を与える。窒素生成速度は対応する一酸化窒素-アンモニア反応の速度に匹敵することから、不可逆吸着アンモニアが本反応に参与しているといえる。硫酸活性化した PAN-ACF (Polyacrylonitrile-based Active Carbon Fiber) についても、150°C での反応速度は本実験の活性コークスに比較して、約 3 倍であるが、同様の一致が認められる⁷⁾。

図6にここで調べた種々のコークスのアンモニア不可逆吸着量とアンモニア還元による窒素生成速度とを比較した。ばらつきは認められるものの、単調な関係が認められる。

アンモニア不可逆吸着量の増加は、硫酸活性化による酸性点の増加に対応しよう。硫酸活性化により、生成する酸性点は硫酸自身ならびに酸化により生成する含酸素官能基が考えられるが、硫

Fig. 6 Relationship between the amount of irreversibly adsorbed NH₃ and the rate of N₂ formation

1. BF-original
2. BF-50%-600°C
3. BF-50%-350°C
4. BF-100%-400°C

酸の沸点以上、含酸素官能基分解以下の温度で触媒活性が最大であることから、吸着点は含酸素官能基であることが示唆される⁸⁾。ここで、アンモニア、一酸化窒素の吸着点はいずれも含酸素官能基を仮定しているが、600°C の熱処理では、アンモニアの吸着が減少し、一酸化窒素の吸着は逆に増加することから、異なった酸素基を想定すべきであろう。

これらのことからつぎのような、機構が提案できる。

ここで NO(ad) は一酸化窒素の可逆吸着状態を示す。Zawadzki⁹⁾は硝酸によって酸化された炭素表面でアンモニアはカルボキシル基とアミド(もしくはイミド)を形成すると報告している。田丸ら¹⁰⁾¹¹⁾は五酸化バナジウム触媒上での NO-NH₃-O₂ 反応では、NH₃ は NH₄⁺ として、NO は NO₂ として酸化吸着されていると推定している ((3), (5)式に相当)。

一方、金属酸化物あるいは貴金属上で、アンモニアはアミノ型で活性化吸着¹²⁾されているとの提案もある:

- 8) 白石育夫, 辻 和比古, 井田四郎, 第 20 回石炭学会議発表論文集, p.165(1983).
- 9) J. Zawadzki, *Carbon*, **19**, 19(1983).
- 10) M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, **80**, 430(1976).
- 11) M. Takagi, K. Kunimori, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, The Japan-U.S.A. Seminar on Catalytic NO_x Reactions, 17-1, Susono, Japan, Nov. (1975).
- 12) K. Otto, M. Shelef, J. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2690(1970).

5) 浦野紘平, 谷川 昇, 増田俊男, 小林義隆, 日化, 1978, 303.

6) 山本協子, 関 道治, 工化, **74**, 1576(1971); 山本協子, 金子克弘, 関 道治, 工化, **74**, 1582(1971).

7) Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu, I. Mochida, *Fuel*, **63**, 1738(1984).

現段階ではいずれの寄与が正しいかは判定できない。ところで、このような金属系触媒の場合、通常低温での水素による還元では一酸化二窒素を生成しやすいとされているが¹³⁾、本実験の場合、一酸化二窒素の還元はまったく進行しないので、その関与は考えられない。

活性コークスの活性は、反応をくり返すと低下する。これは生

成した水の吸着、あるいは含酸素官能基の分解によると推定されるが、この活性炭を用いる脱硫および脱硝プロセスでは、硫酸の吸着、脱離回収をくり返すので、プロセス内で脱硝活性はたもたれると期待できる。

- 13) 村上雄一, 林 邦明, 安田孝司, 伊藤 崇, 南 充, 宮本明, 日化, 1977, 173.

Mechanism in the Reduction of Nitrogen Monoxide with Ammonia on the Coke Activated with Sulfuric Acid

Isao MOCHIDA*, Miki OGAKI, Hiroshi FUJITSU, Yoshinobu KOMATSUBARA** and Shiro IDA**

Research Institute of Industrial Science, Kyushu University; Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan

** *Mitsui Mining Co., Ltd.; Hibiki, Wakamatsu, Kitakyushu-shi 808 Japan*

The reduction of nitrogen monoxide with ammonia over the coke activated with sulfuric acid was studied to elucidate the reaction mechanism and the active sites on the coke. The reaction orders in nitrogen monoxide were 1.4 and 0.8 on the original and activated cokes, respectively, whereas orders in ammonia were 0.3~0.4 on both cokes. The activation with sulfuric acid increased the amount of irreversibly adsorbed ammonia. Reactivity of the irreversibly adsorbed ammonia on the coke with the nitrogen monoxide was comparable to that in the catalytic reduction, suggesting an important contribution of the adsorbed ammonia to the reaction. The adsorption of nitrogen monoxide was reversible. Both the amount of adsorbed nitrogen monoxide and its reduction reactivity with the coke were slightly enhanced by the activation with sulfuric acid. The heat-treatment at 400~450°C provided the highest activity for the reaction. The heat-treatment at 600°C increased the amount of adsorbed nitrogen monoxide, whereas decreased both the activity of the reaction and the amount of adsorbed ammonia, suggesting that adsorption sites for nitrogen monoxide and ammonia are different. Based on these results, it was assumed that the reduction of nitrogen monoxide with ammonia on the coke activated with sulfuric acid is a reaction between ammonia adsorbed on the acidic or dehydrogenative site, and nitrogen monoxide adsorbed on the oxidative site.