ZSM-5 型ゼオライト充填カラムによる連続的 NO 酸化の特性評価

Characterization of continuous NO oxidation using ZSM-5 zeolite-packed columns

〇安田昌弘*, 中谷亮*, 堀江孝史*, 沖田愛利香*, 浅野真** *大阪公立大学大学院工学研究科 **公害防止機器研究所

論文要旨

窒素酸化物(NOx)は、大気中では主に NO と NO₂から成ります。それらの毒性のため、燃焼排気 ガスの NOx は、除去する必要があります。NOx を除去する方法の一つに水吸収がありますが、燃焼排 気ガスの NOx の大多数は十分に難溶性の NO です。NO₂は NO に対して高い水溶性を持っているので、 NO から NO₂への酸化は NOx 吸収効率を上昇させるために必要です。しかし、大気中の NO 酸化率は、 普通の処理時間と比較して全く遅いです。我々の研究室では、公害防止機器研究所の出す N114 である ZSM-5 ハイシリカゼオライトを用いると、大気中の酸素を使って NO 酸化を促進させる事ができます。 しかしながら、ハイシリカゼオライトを用いた NO 酸化反応の反応メカニズムは、まだはっきりしま せんでした。本研究では、連続 NO 酸化反応を解析し、破過曲線を分析することによって、NO 酸化メ カニズムを明らかにしました。

Nitrogen oxides (NOx) are mainly composed of NO and NO₂ in atmosphere. Because of their toxicity, NOx in combustion exhaust gas should be treated. One method of removing NOx is water absorption, but majority of the NOx in combustion exhaust gas is poorly water soluble NO. Since NO₂ has high water solubility against NO, oxidization from NO to NO₂ is required to increase NOx absorption efficiency. However, NO oxidation rate in atmosphere is quite slow compared to ordinary processing time.

In our laboratory, ZSM-5 type high-silica zeolite whose commercial name is N114 has properties as a catalyst for NO oxidation using oxygen in atmosphere. However, the reaction mechanism of NO oxidation reaction using high silica zeolite in the presence of oxygen have not yet been clarified. In this study, we investigated the continuous NO oxidation reaction and clarified the NO oxidation mechanism by analyzing the breakthrough curve. キーワード:窒素酸化物、一酸化窒素、酸化

1. はじめに

窒素酸化物(NOx)とは、物が高温で燃焼し際に、空気中の窒素(N₂)と酸素(O₂)が結びついて発生する、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)、亜酸化窒素(N₂O)およびその会合体の総称である。大気圧下では、NOx ガスは NO および NO₂から成ると言われており、NO₂は人の呼吸器へ悪影響を与えるため、厳しい排出規制がかけられている.ボイラーや焼却炉などの燃焼排ガスは、その発生量が莫大で、NO が 90%程度占める低濃度 NOx (200-1000ppm 程度)である¹⁾.

NOx 排出を抑制する方法として、水やアルカリ性水溶液を用いた吸収がある.特に、水吸収法は NOx を水に溶解させ、硝酸として資源回収できるメリットを有する.しかし、燃焼排ガス中の NOx の主 成分である NO の水への溶解度が低く、排気ガスの NOx 除去への水吸収法の適用には、NO を比較 的に水への溶解度が高い NO₂ へ酸化する必要がある.吸収液に酸化剤を加える液相酸化法では酸化 速度が遅いため、NO の気相酸化法が有効であると言われている²⁾.

NO の気相酸化の方法として、気相中の酸素を酸化剤とする方法がある.しかし、NO 濃度が 1000ppm 以下の様な低濃度の条件では、その NO 酸化速度は非常に遅い³⁾. NO/NOx 比の高い燃焼排ガス中の NO を、気相中の酸素を酸化剤として連続的に酸化するために、私の所属する研究室では、ゼオライ ト充填カラムに NO を流下させた時に、効率良く NO₂に酸化する NO 酸化触媒が見いだされ、触媒 の NO 吸着・酸化特性に関する研究が行われた⁴⁾.

これまでに、NOx吸着剤のスクリーニング⁵が行われ、NOを吸着する吸着剤としてY型ゼオライト, および NO2を吸着する吸着剤として ZSM-5型ゼオライトが得られた.また、アルミナの陽イオンを 水素型にした ZSM-5型のハイシリカゼオライト(商品名:N114)は、気相中の酸素を酸化剤として連続 的に NO を酸化する触媒としての機能を有することが明らかとなった⁴.しかしながら、操作・反応 条件が N114 を用いた NO 酸化に与える影響は体系化されておらず、その酸化機構は未だ明らかにさ れていない. そこで,本研究では, N114 上での NO 酸化の機構を明らかにすることを研究の目的に, 供給ガス温度や供給ガス組成, N114 充填カラムの平均滞留時間が, N114 上での NO 酸化に与える影 響を調べた.

2. 装置および実験方法

2.1 試料, ガスおよび分析装置

ハイシリカゼオライト N114 として, 公害防止機器研究所から提供を受けた. N114 は直径 1.6 mm, 長さ 5-10 mm の円柱状(Si/Al 比=10)に成形されたものを使用した.

20vol%の NO/N₂ ガスおよび NOx 分析計の校正用の 830ppm の NO/N₂ ガスは,住友精化から購入した. 1,5,10,21vol%の O₂/N₂ ガスは,砂金瓦斯工業から購入した. また,NOx の希釈に使用した純N₂ ガスは日本エア・リキードから購入した. 試料中に含まれる NO および NOx 濃度の測定には,化学発光式ポータブル分析器(BCL-611ASS;ベスト測器)を使用した.

2.2 N114 充填カラムを用いた NO 吸着・酸化

あらかじめ吸着ガスを除去するために、N114を500°Cに設定したマッフル炉(S-90; KDF)内で4時 間以上加熱し,密閉容器に保存した.内径60mm,高さ290mmのポリカーボネートプラスチック製 カラムに17.5から175gの加熱処理したN114を充填した.また、空気の整流のために17mmガラス 球でカラムの入口部分を満たして、N114充填カラムを作製した.20vol%のNO/N2ガスと小型空気圧 縮機(SRL-3.7 DA6;日立工機)から得た圧縮空気を、混合槽に電磁弁を介して定流量で供給し、混合 器を通してNOリッチなNOxを200-800ppm含む模擬排ガスを調製した.この模擬排ガスを、ダイ アフロムポンプ(APN-085V-1;イワキ)を用いて、6 dm³/minの流量でN114充填カラムに供給してNO 吸着・酸化実験を行った.この時、N114充填カラムを送風定温乾燥器(WFO-420;東京理化器械)内 に設置して温度調節し、供給ガスの温度は熱電対温度計で確認した.

模擬排ガスがN114充填カラムを通過する時間である平均滞留時間 t_{R} [sec]は $t_{R} = (L_{f} \times \varepsilon)/u$ より求めた. この時、 L_{f} は充填層の体積[m³]、 ε は N114 充填層の空隙率、uは模擬排ガスのガス流量[m³/sec] を表している. NO 酸化速度の測定では、模擬排ガスをカラムに供給し、出口 NOx 濃度および出口 NO 濃度が一定となった後、すなわち NOx が十分に N114 に吸着された状態での N114 充填カラムの NO 転化率 x_{NO} [%]および単位ゼオライト質量あたりの NO 酸化速度 $-n_{NO}$ [mol/(g-cat. sec)]を求めた.

2.3 異なる O2 濃度における NO 吸着・酸化

20vol%の NO/N₂ ガスを 1, 5, 10, 21vol%の O₂/N₂ ガス,もしくは純 N₂ ガスで希釈し,NOx 濃度が約 800ppm の模擬排ガスを調製した.調製した模擬排ガスを 2.2 項と同様の方法で N114 充填カラムに 供給し,NO 酸化速度および NOx 吸着量を算出した.

2.4 NO2吸着平衡の測定

1000ppmのNO₂/N₂ガスを純N₂,もしくは21vol%のO₂/N₂ガスで希釈して400-800ppmのNO₂を含 む混合ガスを調製した.調製したガスを5dm³のステンレス容器(DV-5; ADVANTEC)に充填した.そ の後,ステンレス容器内に加熱処理したN114を200mg加えて,33℃に設定した恒温槽内で24時間 静置した.N114が吸着平衡に達した後,ステンレス容器内のガスを,20dm³ガスパックに向けて10 dm³のN₂ガスで2回押し出すことで,4倍希釈の試

料ガスを採取した. その後, 試料ガスの NOx 濃度 および NO 濃度を測定し, 供給時の NO₂ 濃度と平衡 時の NO₂ 濃度の差から NO₂ 吸着量を算出した.

3. 結果と考察

3.1 N114 充填長が NO 転化率に与える影響

入口 O₂濃度が 21vol%, ガス温度が 25℃, NO/NOx 比が 0.8, 入口 NOx 濃度が 200ppm および 800ppm の NOx 模擬排ガスを N114 充填カラムに供給した. 充填 長を変えると実質の平均滞留時間が変化するため, NO 転化率に対する影響を調べた(図 1). NOx 濃度が高 い 800ppm の条件では, 平均滞留時間の増加に伴って NO 転化率が増加した. この NO 転化率の増加は, NO



がカラム内を通過する時間の増加,すなわち,反応時 間の増加に起因することが推察される.

NOx 濃度が 200ppm と低い条件でも、平均滞留時間 と共に NO 転化率が増加した. NOx 濃度が高い条件と 比較して、全体的に NO 転化率が低下したが、平均滞 留時間が 1.6 sec 付近で NO 転化率は 90%に達した. そ のため、低濃度における全体的な NO 転化率の減少は、 反応物である NO の濃度低下、すなわち、NO 酸化速 度の低下によるものと推察される.

N114の代わりに3mmのガラスビーズを用いた対照 実験で,長時間の平均滞留時間においてもNO転化率 に差が見られないことから,今回調査した平均滞留時 間内では,NOの気相酸化がほとんど起こらなかった.

既往の研究で、 O_2 による気相酸化における NO 酸化 速度について調査した結果、NO 転化率が 90%に達す るには、反応時間が 2.6×10^3 sec 程度必要となること が報告された³). そのため、N114 充填カラムは自発的 な気相酸化と比べて約 1/3000 に反応時間を短縮し、 NO 酸化触媒として十分な性能を発揮した.

3.2 NOx および NO の破過曲線の解析

入口 O2濃度が 21vol%, ガス温度が 25°C, NO/NOx 比が 0.8 の模擬排ガスを, N114 充填カラム(平均滞留 時間:0.93 sec)に供給した時の NOx および NO の破過 曲線を図 2 に示す. 出口 NOx 濃度は模擬排ガスの供 給開始から 1 hr後に一度なだらかとなり,その後,徐々 に増加して 6 hr で入口 NOx 濃度に近づいた. NOx 破 過曲線の傾きが変化した原因を調べるために,出口 NO 濃度の経時変化を測定した. その結果, 模擬排ガ

スの供給開始から1hr後まで破過した NOx のほとんどが NO であることが分かった.その後,出口 NOx 濃度と出口 NO 濃度に差が見られ,出口 NO 濃度は,その後徐々に低下して一定値に収束することが分か

った. NOx は, NO および NO2 の和であり, この出口 NOx 濃度と出口 NO 濃度の差は, NO が酸化された結果, 生成 した NO2濃度を示している.

模擬排ガスの供給開始後 1-6 hr に注目すると, NO2濃 _ 度が徐々に増加した. また, 出口 NOx 濃度が入口 NOx 濃度に達した後も, 出口 NO 濃度が一定値を維持したこ とから, 連続的に NO 酸化が起こることが確認された. この結果は NO 吸着, NO 酸化, NO2 脱着が N114 上で連 -

度が一致していることから、供給ガス中の NO₂は全て吸 着され、脱着しなかったと言える.以上の結果から、N114 上に存在する NO と NO₂が吸着するサイトは異なる可能 性が示唆された.

3.3 供給ガス中の O2 濃度が NO 酸化速度に与える影響

21%の NO ガスを, 0-21%の O₂/N₂ ボンベで希釈するこ とで NOx を含む模擬排ガスを調製し, N114 充填カラム に供給した時の NO 酸化速度を図 3 に示す.入口 O₂ 濃度 の増加に伴って NO 酸化速度は大幅に増加した. 同様の 実験において NOx 吸着量を算出した結果を表 1 に示す. こちらも,入口 O₂濃度の増加に伴い NOx 吸着量は大幅 に増加した.そのため,これらの結果から, N114 上にお ける NOx 吸着, NO 酸化には気相中の O₂濃度が大きく 影響を与えていることが分かった.



図3 入口 O2濃度に対する NO 酸化速度

表1 入口 O ₂ 濃度に対する NOx 吸着量	
Inlet O ₂	NOx adsorption capacity
conc.	[mmol/g-cat.]
0	0.00533
1	0.0632
10	0.0865
21	0.178





3.4 Langmuir plot とNO2とO2の吸着平衡

 NO_2/N_2 , もしくは NO_2+O_2/N_2 ガスを充填したステン レス容器内に, N114 を静置した時の Langmuir plot を 図 4 に示す. 図より, NO_2/N_2 および NO_2+O_2/N_2 条件の Langmuir plot に関する決定係数が, それぞれ 0.975, 0.992 となった. そのため, 今回調査した NO_2 濃度範囲における N114 上での NO_2 の吸着は, Langmuir の吸着等温式に十分に相関できることが分か った. また, Langmuir plot の傾きは, NO_2/N_2 および NO_2+O_2/N_2 ガスの充填, どちらの条件においても差異 が見られなかった. そのため, 算出された NO_2 の最大 吸着量もそれぞれ 0.305 mmol/g-cat., 0.296 mmol/g-cat. と大きな差異は見られなかった. この結果から, O_2 の



有無にかかわらず, NO₂の吸着量はほとんど影響を受けないことが分かった. **3.3**項で NOx 吸着量が増加 したことから, NO の吸着には O₂が関与し, NO₂の吸着には O₂が関与しないことが推察される. 加えて, この結果から, NO と NO₂が吸着するサイトは異なることが強く示唆される.

3.5 NO 酸化に関する Arrhenius plot と見かけの活性化エネルギー

N114 充填カラムに異なる温度の模擬排ガスを供給し、その温度で反応させた時のN114上でのNO酸化 に関するArrhenius plot を図5に示す.図より、Arrhenius plot に関する決定係数が0.964となったことから、 N114上でのNO酸化はArrheniusの式に十分に相関できることが分かった.その傾きから見かけの活性化 エネルギーを算出した結果、-14.5 kJ/mol と負の値をとることが分かった.これは、温度の上昇に対して NO酸化速度が減少していくことを意味している.一般的に、反応速度や拡散速度は温度に対して正比例 する.そのため、N114上でのNO酸化速度の減少は、吸着平衡の影響を強く受けた結果、高温での吸着 量の減少に起因することが推察される.

3.6 NO 吸着·酸化の機構の推定

N114 上での NO 吸着・酸化の機構を推定して模式図にまとめた(図 6). NO および NO₂は異なる吸着サイトに吸着され, NO は O₂ と相互作用することで N114 上に吸着される. 吸着した NO は図 6 に示した様に N₂O₄ 遷移状態を経て, NO₂ 二分子となる. その後, NO および O₂が, 生成した NO₂ と交換されることで NO₂が脱着する. この NO 吸着・酸化が繰り返し行われる機構を推定した.

<u>4 結語</u>

ZSM-5型ハイシリカゼオライトの N114 を異なる平均滞留時間となる様に充填したカラムに,温度や組成が異なる NOx ガスを供給した時の NOx 吸脱着および NO 酸化について調査した.結果として,平均滞留時間が 1.6 sec 以上となる N114 充填カラムを作製することで NO 転化率が 90%に達し,気相酸化と比較して約 1/3000 に反応時間を短縮した.NO 吸着・酸化と同時に NO2の脱着が起こること,O2吸着の影響が異なることから,NO と NO2 が吸着するサイトは異なることが示唆された.

参考文献

1) 中島 泰知ら, 生活衛生, 17(2), 32-43(1973). 2) 江口 彌ら, 化学工学論文集, 15(6), 1115-1119(1989). 3) 佐俣 満夫ら, 横浜市公害研究所報, 13, 39-47(1989). 4) 大安 晃, 大阪府立大学修士論文(2017). 5) 奥井 元, 大阪府立大学卒業論文(2014).

