

触媒燃焼による窒素酸化物の低減法

荒井 弘通*・町田 正人**

Hiromichi Arai Masato Machida

1. はじめに

燃焼器に関わる環境問題は1960年代にはすでに深刻化しており、特に、窒素酸化物(NO_x)の低減を目指して新しい燃焼技術の開発が積極的に行われてきた。触媒燃焼はそのような模索の中から生まれた、最も効率的な無公害燃焼法の1つである。触媒燃焼の原理についてはすでに多くの総説で詳述されている^{1)~5)}。広義には、触媒を用いた完全酸化反応全般を意味するが、ガスタービンなどの高温高付加燃焼には触媒表面反応によって安定化された気相希薄燃焼(Catalytically Stabilized Thermal Combustion)が重要な反応となる⁶⁾。 NO_x の発生は高温になるほど指数関数的に増加するため、触媒燃焼への期待はきわめて大きい。ここでは、高温燃焼反応で生成する NO_x の生成機構と触媒燃焼による NO_x 低減の機構や手法、問題点について従来の知見をまとめて述べる。

2. 燃焼における NO_x の生成と分解

2.1 燃焼における NO_x 発生

燃焼器から発生する窒素酸化物はおもに NO と NO_2 (5%以下)である。これらは高温下における窒素の酸化(Thermal NO 機構およびPrompt NO 機構)もしくは燃料中に含まれる窒素成分の酸化(Fuel NO 機構)によって発生する。 NO_x 生成におけるこれらの過程の寄与は燃焼器の設計、燃料中の窒素成分含有量、および燃焼条件によって異なる。気相反応による窒素分子ならびに燃料窒素成分からの NO_x 生成速度に関する知見は十分知られている。一方、触媒表面反応は燃料窒素成分の酸化速度に重要な影響を及ぼすにもかかわらず、触媒燃焼に用いるような固体触媒の表面における窒素成分の酸化還元速度論に関する知見はあま

りない。以下では主に気相反応での NO_x 生成機構について述べる^{2,3)}。

(1) Thermal NO

窒素成分を含まない燃料を希薄燃焼した場合、Zeldovich機構が支配的なThermal NO 生成経路となる。この反応は温度にきわめて敏感で、 NO 生成速度は 1500°C 以上の高温になると特に顕著となり、以後 40°C の温度上昇とともに NO_x 発生量は倍増する。Zeldovich機構のモデルは酸素による窒素の酸化であり、それは表1、1~3式のように示される。Thermal NO 発生成速度は最も高い活性化エネルギーを持つ1式の反応によって律速されている。また、酸素原子が関与している反応が反応律速となっているため、酸素過剰の排ガス中で生成され易い。

気相反応によるThermal NO の生成速度は近似的には次式で示される。

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2K_1[\text{N}_2][\text{O}]$$

K_1 : 表1、1式の平衡定数

この式は NO 生成速度が原子状酸素の濃度に直接、比例することを示している。この簡略化された反応速度式は、特に NO が平衡組成から離れたときに NO 濃度を見積るのに広く用いられている。

(2) Fuel NO

燃料中の窒素分(Fuel N)が燃焼して生成するFuel NO (表1、4~19式)は次のように考えられている。燃料中の窒素分はまず HCN に変換される。この反応速度はきわめて大きく、通常の火炎では測定できないほどのものである。このため、初期混合気には HCN が含まれると考えてよい。つぎに HCN は O 、 H 、 OH などの連鎖担体と反応する結果、 CN あるいは HNCO が形成される。 CN はさらに OH と反応し、 NCO となる。このようにして生成した HNCO あるいは NCO は高温で不安定であり、 H 原子との反応によりアミンが生成される。 NH_3 は主として連鎖担体との反応によ

* 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻教授

** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻助手
〒816 春日市春日公園6-1

表1 燃焼反応において窒素成分の関与する反応²⁾

	反応式	速度定数 (cm ³ /mol·s)
Thermal NO機構		
1	N ₂ + O → NO + N	7.6 × 10 ¹³ exp (-75,500/RT)
2	N + O ₂ → NO + N	6.4 × 10 ⁹ T exp (-6,250/RT)
3	N + OH → NO + H	3 × 10 ¹³
Fuel NO機構		
4	Fuel N ◎◎ HCN	Fast
5	HCN + OH → CN + H ₂ O	2 × 10 ¹¹ T ^{0.534} exp (-4,600/RT)
6	HCN + H → CN + H ₂	2 × 10 ¹¹ T ^{0.69} exp (-18,400/RT)
7	HCN + O → CN + OH	1.4 × 10 ¹¹ T ^{0.68} exp (-16,900/RT)
8	CN + OH → NCO + H	5.6 × 10 ¹³
9	HCN + OH → HNCO + H	2 × 10 ¹¹
10	NCO + H → NH + CO	2 × 10 ¹³
11	HNCO + H → NH ₂ + CO	1 × 10 ¹³
12	NH ₂ + H → NH + H ₂	1.4 × 10 ¹¹ T ^{0.67} exp (-4,300/RT)
13	NH ₂ + O → NH + OH	9.2 × 10 ¹¹ T ^{0.5}
14	NH ₂ + OH → NH + H ₂ O	3 × 10 ¹⁰ T ^{0.68} exp (-1,300/RT)
15	NH + OH → N + H ₂ O	1.6 × 10 ¹² T ^{0.65} exp (-1,500/RT)
16	NH + O → N + OH	8.4 × 10 ¹² T ^{0.7} exp (-100/RT)
17	NH + H → N + H ₂	1 × 10 ¹² T ^{0.68} exp (-1,900/RT)
18	NH + O → NO + H	5 × 10 ¹¹ T ^{0.5} exp (-5,000/RT)
19	NH + OH → NO + H ₂	1.6 × 10 ¹² T ^{0.56} exp (-1,500/RT)
Prompt NO機構		
20	N ₂ + CH → HCN + N	4.0 × 10 ¹¹ exp (-13,600/RT)
21	N ₂ + C ₂ → 2CN	Unavailable
22	N ₂ + C → CN + N	Unavailable
NOの転化		
23	CH + NO → N + HCO	1 × 10 ¹⁴
24	CH + NO → HCN + O	1 × 10 ¹³
25	CH ₂ + NO → N + CH ₂ O	1.6 × 10 ¹² exp (-700/RT)
26	CH ₂ + NO → HCN + OH	Unavailable
N ₂ の生成		
27	NH + NO → N ₂ + OH	2.4 × 10 ¹²
28	NO + N → N ₂ + O	3.1 × 10 ⁹ exp (-300/RT)
29	NH + NH → N ₂ + H ₂	3.6 × 10 ¹¹ T ^{0.35} exp (-1,900/RT)
30	NH + N → N ₂ + H	6.3 × 10 ¹¹ T ^{0.5}

Rはcal/molとK, TはKで与えられる. molはg-molを示す.

りNHに変換され、さらにこのNHが最終的にNOとN原子となる。

(3) Prompt NO

Fenimoreにより最初に報告されたこの機構は、N₂と炭化水素ラジカル (CH, C₂, C) の反応によりCN, HCNが生成し、Fuel NOと同じ反応経路を通してNOとなる (表1, 20~22式)。この反応が併発するとZeldvich機構において平衡原子状酸素濃度から推定されるよりもはるかに高いNO生成速度が観察される。Prompt NOは炭化水素、水素もしくは一酸化炭素の希薄な火炎には現れないので、高いNO生成能は炭素もしくは炭化水素ラジカルが窒素分子を攻撃する

ことによって実現されると考えられた。Prompt NOの生成速度は等量比1.4付近で最大となる。

2.2 NO_xの転化反応

燃焼反応において生成するNOは同時に種々の経路を通してNもしくはHCNへと転化される。この結果、燃焼反応における窒素種の化学変化は図-1の模式的に示すネットワークを形成する。

(1) NOの転化

NOの転化による他の固定化窒素分子の生成は炭化水素ラジカルとの反応に起因している (表1, 23~26式)。NOの転化は競合する2つの過程によって進行する。一つはCH, CH₂との反応によりN原子へ還元さ

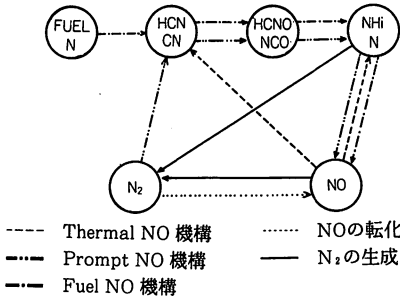


図-1 燃焼反応における窒素種の転化経路²⁾

れる過程, 他方はHCNに還元される過程である. このため, NOが還元されるか否かは空燃比や温度に依存する. 燃焼反応中に生成したNOは転化され再度, Fuel NO生成過程に加わることになる (図-1).

(2) N₂の生成

この過程にはNH₃あるいはN原子との反応によりN₂に還元される経路 (表1, 27, 28式) とNH₃がNH₃あるいはNと反応してN₂が生成される経路 (29, 30式) とがある. 分子状窒素は一般的には, NOとNH₃種あるいはN原子との反応によって生成すると考えられている (表1, 27~28式). それに加えて, アミン種同士もしくはアミン種とN原子との反応によるN₂生成も起こる.

3. 燃焼触媒によるNO_x低減

3.1 Thermal NO_xの低減

窒素成分を含まない燃料を希薄燃焼領域で燃焼させた場合, NO_xのほとんどはZeldvich機構によって生ずる. この反応は温度に強く依存しており, Thermal NO_xは1500℃以上の高温でのみ顕著に現れるため, NO_x抑制は単に燃焼温度を下げることによって効果的に達せられる. 図-2に燃焼器におけるNO_xおよびCO発生量を比較して示した. 従来の燃焼器においては燃料希薄, 予混合, 予備気化のための一次燃焼域を設けることによってThermal NO_x発生量を低減させてい

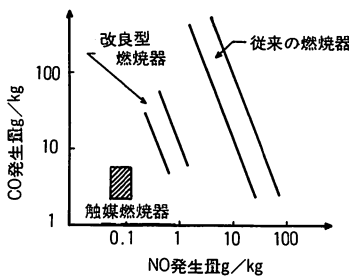
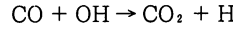


図-2 燃焼器におけるNOとCOの発生量²⁾

るが, これらの方法は燃焼の安定性に欠ける場合がある. その上, 燃焼温度を低下させると次式で示されるCOのCO₂への気相酸化反応が温度低下とともに減少するため, 一酸化炭素や未燃成分の濃度が上昇する.



すなわち, 通常の火炎燃焼器ではNO_xとCOの発生量を同時に低減し, かつ安定な燃焼を実現することが困難である (図-2).

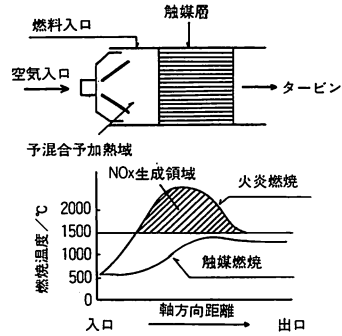


図-3 火炎燃焼器と触媒燃焼器の温度プロファイル³⁾

触媒燃焼と火炎燃焼の温度プロファイルを図-3に比較した. 触媒燃焼がNO_x抑制に有効である最大の理由は非常に希薄な燃料混合物 (空燃比0.1~0.4) を安定かつ高効率に燃焼でき, 燃焼温度の極大がThermal NO_x生成が顕著になる温度に比べて低い点にある. 触媒燃焼器では空気と十分に予混合, 予加熱された燃料の酸化反応が触媒表面で開始する. 触媒は通常, 多数の小さく均一で平衡なチャンネルを持っているモノリスに担持されているので, その断面におけるガスの温度はほぼ一定で, 下流側ほど一定の率で温度が上昇する. 反応温度は表面触媒反応によって上昇し, ついには気相反応を開始し, 転化率100%に達する. 耐熱性の高い触媒層での表面反応は燃焼過程を安定化かつ促進する. 触媒燃焼を用いることによって1~2桁のNO_x濃度の低減が可能である. 燃焼域に局部的に燃料濃度が高い部分ができるとPrompt NO機構によるNO_x生成が起こり得る. また, 当然ながら触媒燃焼の場合でも反応温度が1500℃以上になればThermal NO_xの生成が起こる (図-4)²⁾.

触媒燃焼では燃焼温度を1400℃以下にすることによってNO_x発生量を抑制できるが, 触媒の耐熱性は重要な問題である. 著者ら³⁾は高い耐熱性を有する燃焼触媒, ヘキサアルミネートを開発し, その高温燃焼特性やNO_x生成を検討した. 表2にヘキサアルミネート触媒の触媒特性を高活性な酸化触媒として知られるペロブ

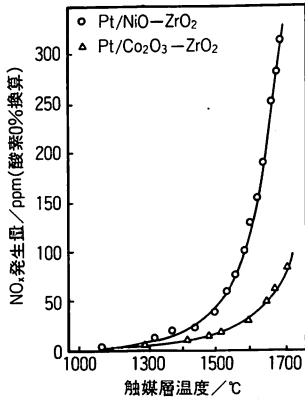
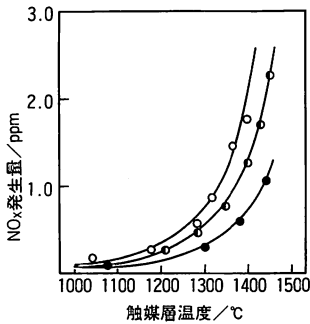


図-4 貴金属触媒を用いた触媒燃焼における Thermal NO_xの発生



- : La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, ○ : La_{0.6}Sr_{0.2}CoO₃
- : Ba_{0.8}K_{0.2}MnAl₁₁O_{19-α}

反応条件：メタン2 vol%, 空気98 vol%, S.V.=48000h⁻¹

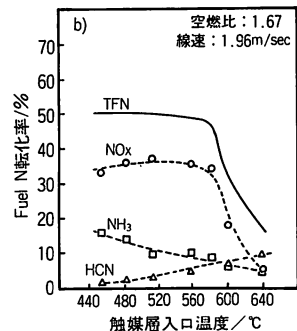
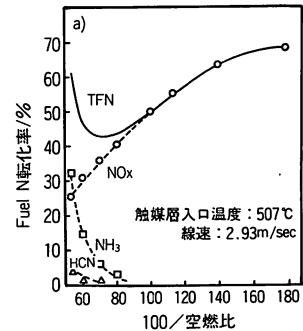
図-5 ヘキサアルミネートおよびペロブスカイト系触媒を用いた触媒燃焼における Thermal NO_x生成量

スカイト型酸化物と比較して示した。ヘキサアルミネート触媒のメタン酸化活性はペロブスカイト型酸化物に比べて低いが、1300°C焼成後も20m²/g以上の高い反応表面積を示す。図-5に種々の触媒を用いたメタン燃焼反応における Thermal NO_x発生量を示す。ヘキサアルミネート触媒は1000°C以上の高温反応においても良好な耐熱性と燃焼活性を維持し、Thermal NO_xの抑制に有効であった。一方、ペロブスカイト酸化物

触媒は高活性ではあるが耐熱性には乏しく、低表面積化や担体との固相反応が原因で1000°C以上で失活した。耐熱性の低い触媒では触媒層もしくはその下流における気相反応で Thermal NO_xを多量に生成する可能性がある。

3.2 Fuel NO_xの低減

Fuel NO_xの生成量は量論組成の場合を除く全ての空燃比において気相反応に比べて触媒燃焼の方が非常に低い。例えば、Pt触媒を用いた希薄領域での触媒燃焼の場合(空燃比0.75)、Fuel Nは40%近くNO_xへ転化する。気相反応の場合、空燃比0.8~1.0において、90%以上のFuel NがNO_xへと転化する。このように触媒燃焼器におけるFuel Nの転化は表面反応によ



TFN: NO, HCN, NH₃の合計モル数

図-6 Cr₂O₃-Co₃O₄系触媒を用いた窒素含有燃料の触媒燃焼における a) 空燃比および b) 触媒層入口温度の影響

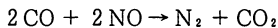
表2 ヘキサアルミネートおよびペロブスカイト触媒の表面積およびメタン酸化活性

触媒組成	結晶相	表面積/m ² ·g	T _{10%} /°C ^{a)}	T _{90%} /°C ^{a)}	焼成温度/°C
Ba _{0.8} K _{0.2} MnAl ₁₁ O _{19-α}	Hexaaluminate	23.3	505	700	1300
LaCoO ₃	Perovskite	3.0	430	660	850
La _{0.6} Sr _{0.2} CoO ₃	Perovskite	4.7	420	690	850
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	Perovskite	3.3	390	690	850

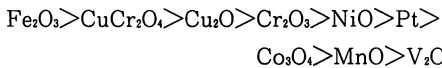
a) メタン転化率が10%もしくは90%に達する温度

反応条件：メタン1 vol%, 空気99 vol%, S.V.=48000h⁻¹

影響を受ける。Prasadら⁹⁾の報告によるとアンモニアを含むプロパンを $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4$ 系複合酸化物触媒上で燃焼させた場合、 NO_x 発生量は空燃比および温度によって顕著に変化する。図-6は燃料中の窒素成分の転化率に与える空燃比および触媒層入口温度の影響を示す。希薄燃焼領域では NO_x が主生成物であるのに対して燃料濃度が増加すると酸素の不足にともなって NO_x 生成量は低下し、代わって NH_3 や HCN など還元性生成物が現れる。また、触媒層入口温度が 600°C 以上では、 NO 、 NH_3 、 HCN が激減し、80%以上のFuel Nが N_2 に転化する。COが炭化水素の気相燃焼の中間体である限り、Fuel NO_x 制御は次式で示すCO-NO反応に起因すると考えられている。

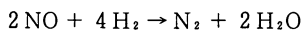


遷移金属酸化物触媒によって促進されるNO-CO反応は、NOとCOを同時に低減できる点で注目された。たとえば、Shelfら¹⁰⁾は数々の金属酸化物をアルミナに担持した触媒がCO-NO反応に高活性を示すことを示している。これらの触媒の活性の序列は



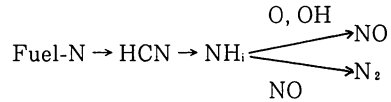
の順になる。 Fe_2O_3 および Cr_2O_3 のみはCO- O_2 反応よりもCO-NO反応においてより高い活性を示した。しかしながら、CO-NO- O_2 混合物において低温下でCOとNOの若干の反応を認めているが773K以上では殆ど無視できる。酸素存在下、高温においてNO-COの不均一反応に高選択性を示す触媒は認められていない。このため、NO-CO反応を触媒燃焼器におけるFuel NO_x 抑制への応用には疑問が残る。むしろ、触媒によって影響を受ける気相反応が支配的な因子となると指摘されている。

Sadatakaら¹¹⁾はステンレススチール触媒を多段燃焼器に導入し、燃料過剰燃焼ガス中において有効な、 NO_x 制御用触媒となることを示している。ここでは次式で示すNO- H_2 反応がNO低減に重要な反応となっている。



熱処理に伴うステンレススチールの活性化はNi-richな表面相の形成に起因するという。触媒活性は合金中のNi含有量の増加とともに増加し、純粋なNiが最も高い活性を示した。しかしながら、速度データによると反応温度は物質移動によって決められる値に比べるとはるかに高いことが明らかになった。その原因として触媒によって誘発された気相均一反応が高転化率の

寄与が示唆されている。触媒によって気相にNHおよび NH_2 ラジカルが形成することが考えられる。特に還元雰囲気において気相NHラジカル種が形成され易いと考えられる。



不均一表面反応によって誘発される気相反応のFuel Nの N_2 への転換における有効性を明らかにし、Fuel NO_x 抑制のためのより選択的な燃焼触媒を開発するには、燃焼器における軸方向の距離の関数として、境界層の化学反応をさらに詳細に解明する必要がある。

4. まとめ

窒素酸化物抑制の観点から従来の触媒燃焼に関する研究をまとめてみた。触媒燃焼法はThermal NO_x のみならずFuel NO_x の低減にも有効である点は興味深い。しかしながら、窒素酸化物の低減に対する触媒作用に関しては未だ詳細に解明されておらず、特に気相反応に比べて表面反応の知見が十分でない。その上、高温触媒燃焼では表面反応と気相反応の間に相互作用が存在し、現象は一層複雑となる。無公害燃焼の特徴を十分生かした触媒材料の開発を実現するには窒素酸化物の生成、分解を含めた触媒燃焼機構の解明が強く望まれる。

参考文献

- 1) D.L. Trimm, Appl. Catal., 7, 249 (1983).
- 2) R. Prasad, L.A. Kennedy, and E. Ruckenstein, Catal. Rev., 26, 1 (1984).
- 3) L.D. Pfefferle and W.C. Pfefferle, Catal. Rev., 29, 219 (1987).
- 4) 福澤, 石原, エネルギーと資源, 2, 424 (1981).
- 5) 荒井, 表面, 24, 658 (1986).
- 6) S.M. DeCorso, S. Mumford, R.V. Carruba, R.M. Heck J. Eng. Power, 99, 159 (1973).
- 7) W.V. Krill, J.P. Kesselring, Presented at 3rd Workshop on Catalytic Combustion, Asheville, North Carolina, Oct. 3-4, 1978.
- 8) 町田, 川崎, 江口, 荒井, 日本化学会誌, 1988, 2010 (1988).
- 9) R. Prasad, L.A. Kennedy, and E. Ruckenstein, Combust. Sci. Technol., 27, 45 (1981).
- 10) M. Shelf, K. Otto, and H. Gandhi, J. Catal., 12, 361 (1968).
- 11) M. Sadaoka, S. Komiyama, and T. Sakai, Combust. Sci. Tech., 44, 195 (1985).