

氏 名	笹 岡 英 司 ささ おか えい じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1179号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	窒素酸化物のアンモニアによる還元反応および関連反応に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 多羅間公雄 教 授 鍵 谷 勤 教 授 武 上 善 信

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はボイラーなど固定発生源からの排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) をアンモニアにより還元除去する方法を確立するために行なった研究の結果をまとめたもので緒論および2編6章と総括からなっている。

緒論では NO_x を除去することの意義とアンモニア還元法の現況について説明し、この研究の目的を述べている。

第1編は触媒を用いる接触還元について研究した部分で、第1章では硫黄酸化物 (SO_x) 共存下における種々の触媒の NO_x 還元活性と耐 SO_x 性について詳細に研究し、銅、鉄の硫酸塩系および酸化バナジウム系触媒が優れた性能を示すことを明らかにしている。

第2章では、まず実用可能な触媒主として遷移金属酸化物系触媒について NO_x 組成と還元速度の関係、 NO_x 還元反応と関連する反応 ($\text{NH}_3\text{-O}_2$, NO-O_2 , NO_2 分解の各反応) に対する触媒活性などを詳細に検討し、いずれの触媒においても NO_x 還元反応では触媒層入口で、 NO と NO_2 が1:1の割合を保ち、しかも NO_x と等モルの NH_3 が反応する条件で最高活性が発揮されることを見出し、これが反応条件設定の有効な目安となることを示している。つぎに酸化バナジウム系触媒の活性種について研究し、IR スペクトルで 990 cm^{-1} にピークを有する $\text{V}^{4+}=0$ の吸収を示すものが還元活性が高いことを明らかにし、触媒調製のために有意義な指針を与えている。また金属イオン交換Y型ゼオライト触媒についても NH_3 吸着量と還元活性との関連について研究し、特に銅イオン(II)交換ゼオライト触媒が 200°C 付近の低温度から活性を示し、 NH_4^+ が直接 NO の還元反応に関与していることを明らかにしている。

さて低温度で接触還元を行なうためにはあらかじめ SO_x を除去することが望ましいが、第3章では固体吸着剤による SO_x の吸着除去に関して研究しており、吸着剤として活性炭系、ゼオライト系吸着剤について SO_2 吸着能を工学的モデルで比較し、吸着速度、吸着機構の解析を通じて両者の吸着特性を検討し、ゼオライト系吸着剤は優れた吸着能を示し、しかも吸着速度の温度依存性は小であるが、水蒸気あるいは酸性ガスの影響を受け易い欠点を有する。一方活性炭系吸着剤は吸着量は前者に劣るが、 SO_2 酸化性

能を有し、また耐酸性であることから実用上優れていることを明らかにした。

第4章は液体-固形間反応の速度解析モデルを従来の球以外に円柱、リング状成型物に拡張し、金属塩溶液の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体への吸着担持実験ならびに逆の溶解、抽出実験の結果に適用してその有用性を示し、実用担持触媒の調製、劣化触媒の再生等に有益な指針を提供している。

第2編は触媒を用いないで高温における $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ の反応により NO_x を還元除去する方法について研究した部分であり、第1章では1000℃付近で反応温度、反応時間を比較的正確に設定しうる特殊な反応管を用いて $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ 系ならびに $\text{NH}_3\text{-O}_2$ 系の両反応の速度測定を流通法で行ない、両反応の類似性を明らかにし、 NO の N_2 への還元が NH_3 の酸化脱水素により生成する NH ラジカルと NO の反応過程によって起るとする反応機構によって、すべての実験結果が矛盾なく説明しうることを示している。

第2章では $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ 系に H_2 を添加してその影響について検討を加え、 H_2 の添加により NO の還元開始温度を低下させ、また残留未反応 NH_3 を減少させうることを見出している。

総括は以上の結果の概要を述べたものである。

論文審査の結果の要旨

排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を除去するいわゆる脱硝は環境保全の上で極めて重要であるが、本論文は固定発生源からの排ガス中の NO_x を NH_3 により還元除去する方法に関連して、接触還元法の触媒の探求とその作用機構の究明を行なうとともに、触媒を用いないで高温において NO_x を還元除去するための反応過程についても基礎的研究を行なったもので、えられた主な成果はつぎのとおりである。

1. 硫黄酸化物 (SO_x)、水蒸気などを含有する排ガスからの NO_x の還元除去において、銅、鉄の硫酸塩系触媒および酸化バナジウム系触媒が優れた還元活性と耐硫黄性とを有することを明らかにし、それぞれの触媒系についてその作用機構を解明して、最適反応条件決定のための有効な指針を与えた。

2. エネルギー節約の立場から低温において脱硝活性を発揮する触媒の探求を行ない、銅-ゼオライト系触媒が200℃付近で高活性を示すことを見出した。また低温における脱硝を行なうにはあらかじめ SO_x の除去を行なうことが望まれるが、 SO_x の固体吸着剤として活性炭およびゼオライトの吸着特性について比較検討を加え、実用上活性炭が優れていることを明らかにした。

3. 流体-固体間反応の速度解析法を球から円柱、リング状成型物などに拡張適用して、実用担持触媒の調製ならびに劣化触媒の再生に有益なる示唆を与えた。

4. 触媒を用いないで、高温で脱硝を行なう方法に関連して、 $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ 系、 $\text{NH}_3\text{-O}_2$ 系の反応の速度特性を詳細に研究し、 NO の還元が NH_3 の酸化脱水素により生成する NH ラジカルと NO の反応によって起るとする反応機構の妥当性を示し、この反応系に H_2 を添加することにより、低 O_2 濃度における反応速度を促進し、未反応 NH_3 量を減少させうるという実用上重要な事実を見出した。

以上要するに本論文は NO_x の NH_3 による接触還元ならびに無触媒高温還元に関連して詳細な基礎実験を行ない、新触媒の開発、最適反応条件の決定など多くの新知見を加え、排ガス脱硝法の実用化に有効なる示唆を与えたもので、工業上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。