

## (33) 副生酸化鉄の粒子特性と脱硝性能

(鉄系脱硝触媒の製造とその特性試験—第1報)

川崎製鉄(株) 技術研究所 ○成瀬義弘 小笠原武司

畑 俊彦 岸 高 寿

1. 緒言: 焼結炉排煙などのようなダーティーガスの $\text{NH}_3$ 還元脱硝の考え方として次の2つがある。(1) 除塵を強化して触媒層の閉塞を回避し、かつ触媒寿命を延す。(2) 寿命が問題にならない安価な触媒を移動層反応器で使用する。後者の一環として、製鉄所の鋼板酸洗工程で副生する酸化鉄を脱硝触媒として用いることを検討した。本報では酸化鉄の粒子特性と触媒性能について報告する。

2. 実験: 使用した触媒の原料は主として酸洗工程で副生する酸化鉄で、その主なものを表1に示す。S-2は実験室で合成したものである。ゲーサイトは400~500℃で3h焼成後、ヘマタイトはそのままで0.5~3.0 t/cm<sup>3</sup> (主として0.5 t/cm<sup>3</sup>)で成型

した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を担体とする触媒を2,3調製した。触媒の活性試験は固定床流通系反応装置を用い、内径が26mmの反応管で触媒粒径1.5~4.5mm, SV6000~30000 h<sup>-1</sup>で行なった。粒子特性を調べるため、電顕による観察, Hgポロシメータによる細孔特性の測定,  $\text{N}_2$ 吸着法による比表面積の測定などを行なった。

3. 結果: ①原料酸化鉄の粒子特性と活性 表1のBCとWKHはヘマタイトでいずれも粒径0.1~0.2μの粒

触媒記号	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	平均細孔半径 $\bar{r}$ (Å)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)*	見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	反応速度(250℃) (mol/g-cat.h)
BC	0.350	609	11.5	1.79	2.92×10 <sup>-5</sup>
WKH	0.185	420	8.8	2.50	2.64 "
FRC	0.595	391	30.4	1.25	3.48 "
S-2	0.570	160	71.3	1.34	2.09 "
1BF	0.427	791	10.8	1.45	4.31 "
4BF	0.510	360	28.3	1.45	4.07 "
N-1	0.508	383	27.0	1.34	3.52 "

状酸化鉄で、その他ゲーサイト系のもは針状結晶であり、調製法により種々の粒径のものが得られた。成型触媒に調製したときの触媒の粒子特性と250℃でのNO還元速度を表1に併記した。 $\text{NH}_3$ によるNO還元反応に対する活性は原料酸化鉄の出発物質や調製条件などにより大きく変化した。原料酸化鉄の結晶粒径が小さいものは300℃以上で $\text{NH}_3$ 酸化反応の活性が大きかったが、 $\text{SO}_2$ 存在下では高温側でも脱硝率が增大した。廃硫酸中の鉄塩を原料としたゲーサイト系触媒が比較的脱硝性能が良好であった。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中に存在する硫酸塩が触媒活性に寄与していると考えられ、硫酸根を含むゲーサイトを水洗すると比表面積は増大したが、活性はかえって低下した。②反応速度と反応機構  $\text{NH}_3$ によるNOの還元反応は $\text{O}_2$ の存在により著しく促進され、一般に次式にしたがって進行すると考えられている<sup>1)</sup>  $\text{NO} + \text{NH}_3 + \frac{1}{4}\text{O}_2 = \text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  (1)  $\text{O}_2$ 存在下で $\text{NH}_3$ がNOに対して1:1以上存在する場合、 $\text{NH}_3$ の触媒表面への吸着は非常に強いと考えられ、 $\text{NO}-\text{NH}_3$ の反応はみかけ上擬一次反応で整理された。したがって、 $k' = -(SV) \ln(1-x)$  (2) が成立する。

また、触媒粒径の総括反応速度への影響を調べた結果、図1のように総括反応の速度定数 $k'$ は触媒粒径 $dp$ に逆比例し、 $\text{NH}_3$ によるNO還元速度は本触媒では粒径1.5mm以上で、260~320℃で細孔内拡散律速であることがわかった。③担持触媒 WKH, N-1に $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ などを担持した触媒はいずれも活性の向上が認められた。 $\text{V}_2\text{O}_5$ を担持すると低温活性が改善された。

4. 結言: 副生酸化鉄を原料とする鉄系脱硝触媒は原料の種類や調製条件によって著しくその活性を異にし、一般に廃硫酸中の鉄塩を出発物質として比較的大きなゲーサイト結晶にしたものが活性、選択性が良好であった。

<文献> 1) 笠岡ら: 日化, 1978, 874

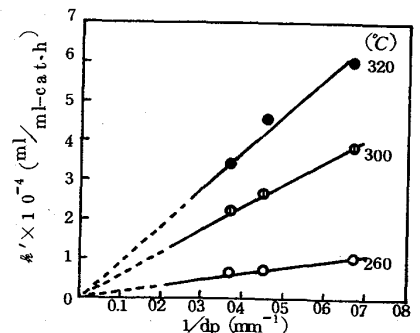


図1 反応速度定数と触媒粒径の関係