

活性炭素繊維を用いる低温脱硝システムの開発

Development on Low Temperature DeNO_x System with Active Carbon Fiber

技術本部 安武昭典^{*1}
 原動機事業本部 金子祥三^{*2} 小林敬古^{*3}
 九州大学 持田 勲^{*4}
 大阪ガス株式会社 吉川正晃^{*5}

活性炭素繊維を用いると室温から 100℃ 程度で脱硝反応が進むことが確認され、従来適用が困難であった低温での排ガスの脱硝が期待されるようになった。本研究では、この活性炭素繊維の低温での十分な脱硝性能の発現、再生工程を加えることでの初期脱硝活性の維持による高脱硝率の実現及び金属酸化物を担持することで、100～150℃での脱硝活性の発現を見いだした。100℃以下の低温では、再生工程を併用することにより活性炭素繊維のみの活性で初期活性の 100%に近い脱硝性能を得ることができ、また、100～150℃では金属酸化物の担持により 80%以上の脱硝活性が得られた。

Once it was verified that the DeNO_x reaction occurred from room temperature to about 100℃ by using active carbon fiber, attempts were made to apply it to the DeNO_x process of low-temperature flue gases -- an application conventionally deemed difficult. We studied the specific activity and regeneration of active carbon fiber and DeNO_x activity at 100–150℃ using a supporting metal oxide. Initial DeNO_x activity of almost 100% was attained below 100℃ by combining regeneration without supporting metal oxide, and DeNO_x activity exceeding 80% at 100–150℃ with supporting metal oxide in the DeNO_x process.

1. ま え が き

環境問題への関心の高まりから従来困難視されてきた低温、低濃度 NO_x 条件下での脱硝反応についても解決が期待され始めている。持田らは、濃硫酸で処理した後、熱処理した活性炭素繊維がアンモニア吸着の後、NO を流通させると、脱硝反応を進めることを見いだした^{(1)～(7)}。当社は大阪ガス(株)と共に、この触媒作用を実用性のあるものにするため、実ガス模擬条件下での各種活性炭素繊維の脱硝活性の評価を進めるとともに、そのシステムを検討した。

本研究における活性炭素繊維は将来の大量生産が可能であるピッチ系とし、より簡単な処理として熱処理のみでの活性の発現、向上を検討した。

室温レベルでの低温脱硝活性はユニークな触媒反応であるが、さらに十分な活性を得るためには適宜再生工程を挿入することや、また、高水分濃度での対応や 100℃ 以上での使用条件への対応など実用性評価から金属酸化物の担持も含めた検討を進めた。

こうした触媒システムの改良や触媒の高活性化により、より実用性のある触媒システムの構築が期待できることが判明した。

2. 活性炭素繊維の特徴

活性炭素繊維 (ACF) は、従来の粒状活性炭と異なり、表 1 に示すように直径 10 μm 程度の繊維状であり、反応物質を含むガス等との有効な接触面となる外表面積が 200 倍以上大きい。

また、繊維の表面近傍には 20 Å 以下のミクロポアが直接開孔している。このため、粒状活性炭と比較し、吸・脱着速度が速く、吸着容量が大きい、などの特徴を持つ。また、軽量で成型加工の自由度が高く、炭粉の飛散がないことから、現在は主として家庭用浄水器に用いられている。

脱硝反応についても ACF と粒状活性炭とでは活性に差異が認められる。これはミクロポアの形態による差が大きいと考えている。

さらに、一般的に活性炭は炭素化合物であるため酸素存在下で加熱すると焼損する可能性からその対策なしには使用が制限されてきた。一部の検討で 450℃ 程度の加熱で損耗の観測もされてい

表 1 活性炭素繊維と粒状活性炭素の比較
Comparison between ACF and GAC

	活 性 炭 素 繊 維	粒 状 活 性 炭
寸 法	直径 10～20 μm の繊維状	粒径 1～3 mm
比表面積 (m ² /g)	700～2500	900～1200
外表面積 (m ² /g)	0.2～2.0	～0.001
細孔直径 (Å)	20 以下	—
細孔構造		

*1 長崎研究所化学研究室主務

*2 原動機技術センターボイラ技術部長

*3 原動機技術センターボイラ技術部主査

*4 機能物質科学研究所教授 工博

*5 応用研究所エネルギー変換・貯蔵技術開発チームリーダー

る。

一方、活性炭素繊維については、その不融化処理の過程も含め、低揮発分の脱離及び表面の酸化被膜形成が十分に進んでおり、自己燃焼性のない形となっている。

また、今回の対象が最高 200℃ ということも含め最終的に検証は残るものの、一応使用可能と考え以降の検討を進めた。

3. 低温脱硝触媒システム

ピッチ系 AFC ではあらかじめ硝酸処理することなしに熱処理することのみで、室温程度の低温で脱硝活性が発現することが報告されていることから⁽⁸⁾、大阪ガス(株)で調製された熱処理 ACF について、その基礎活性の評価とシステムの検討を実施した。

3.1 基礎特性評価

九州大学での基礎研究において、ピッチ系 ACF を用いると熱処理のみで低温での脱硝活性が得られることが判明している⁽⁸⁾。

その基礎研究結果から、ピッチ系 ACF として大阪ガス(株)製を選定し最適な熱処理条件を施した。そこで、この熱処理 ACF を触媒とし当社所有のマイクロ試験装置にてその活性を評価した⁽⁹⁾。評価条件を表 2 に示す。

ここで反応温度は室温を代表する 20℃ とし、NO 濃度は従来の研究が少ない低濃度の 10 ppm とした。アンモニアについては、基礎試験の観点から 2 倍量の 20 ppm を用いた。NO の還元反応の把握のためにバランスガスには He を用い、反応後の窒素生成量の測定が可能のように配慮した。試験結果を図 1 に、各時点での代表的ガス組成を表 3 に示す。

反応初期はほぼ 100 % の脱硝率を示し、以降 170 時間まで脱硝活性が 65 % 以上に維持され室温付近でも脱硝が進行していることが確認された。

ガス組成の分析から NO の反応と等量の窒素が検出され、NO が窒素まで還元されていることが示された。また併せて実施した赤外分光法による分析から、亜酸化窒素は検出されず本反応の進行が支持された。

本反応は試験開始初期には NO の吸着が支配的で、見掛けの脱硝反応率はほぼ 100 % に近い値も示す。

一方、図 2 に示すように、基礎試験から乾燥条件下では NO の吸着量の多い低温の脱硝率が高く、湿り条件下では水分と NO の吸着性の相関から最適温度が存在するような温度に対する特異な依存性、水分による活性低下が認められる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。この結果が示すように、反応には NO の吸着が大きく影響することが推定される。

図 3 にベンチ試験装置の概要、また試験条件は前述の表 2 に示

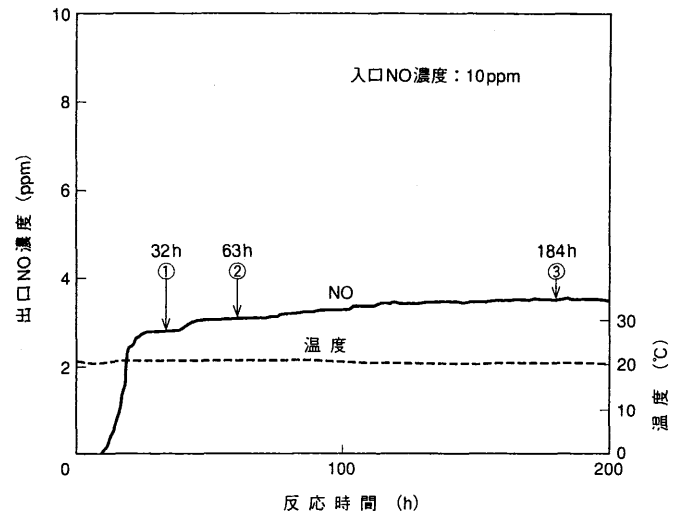


図 1 マイクロ試験結果 脱硝率の時間変化を示し、初期反応率の高さを示す。
Test results of micro test apparatus

表 3 反応ガス組成
Gas concentration

計測点	入口 NO 濃度 (ppm)	入口 NH ₃ 濃度 (ppm)	出口 NO 濃度 (ppm)	出口 N ₂ 濃度 (ppm)	NO 濃度差 (ppm)
①	10	20	2.8	7	7.2
②	10	20	3.1	7	6.9
③	10	20	3.5	6	6.5

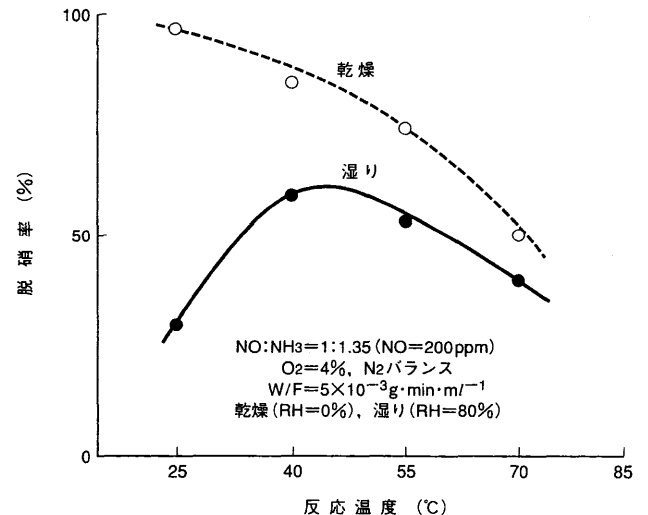


図 2 活性炭素繊維の反応温度と脱硝率の関係 乾燥条件と湿り条件での脱硝率の温度特性を示す。
NO conversion over ACF in dry and wet air

表 2 試験条件
Experimental conditions

	マイクロ試験装置	ベンチ試験装置
反応塔内径 (mm)	φ 12	φ 90
触媒量 (g)	2	760
W/F (g·min/m ²)	0.001	0.001
反応温度 (°C)	20	室温
バランスガス	He	空気
NO (ppm)	10	10
NH ₃ (ppm)	20	20
O ₂ (%)	10	20
H ₂ O (%)	1.1	大気雰囲気

す。ここでは、より実装置に近いガス流速での評価を行った。

その結果、外気温、水分濃度は外気吸入により変動しているものの反応初期は、ほぼ 100 % の NO の除去率を示していることは注目すべきことである。

3.2 システムの検討

このように活性炭素繊維を用いる低温脱硝反応は従来にないユニークな活性を示すが、定常的な活性が低いこと、水分の影響を受けやすいことなどから、一般的な排ガスの脱硝に用いるためには相当の活性向上か触媒量の増量が必要と考えられた。そこで前述の結果のように反応初期の活性はほぼ 100 % に近いので、数時

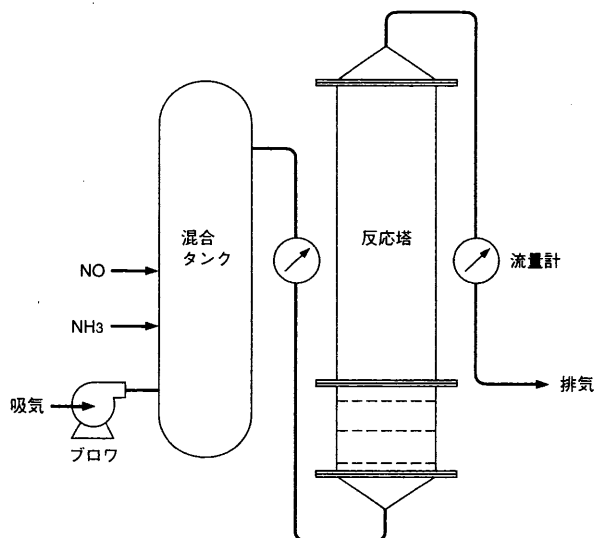
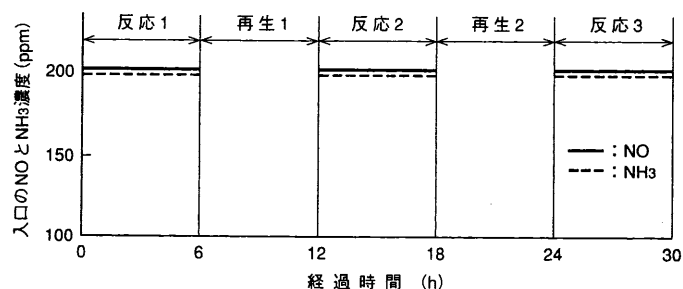


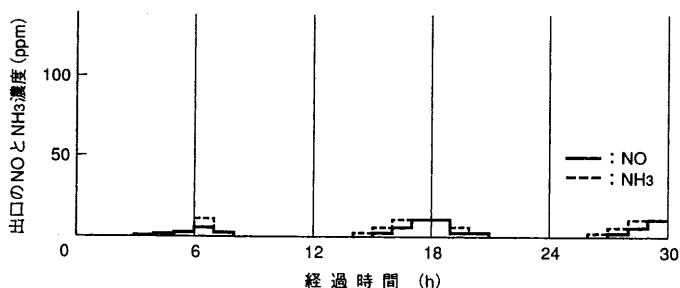
図3 ベンチ試験装置 ベンチ試験で使用する装置の概要を示す。
Schematic diagram of bench scale test apparatus

間以内の処理を繰返す対象について、このシステムの利用を検討した。その結果例を図4に示す⁽¹²⁾。

このケースでは、6時間反応させた後、6時間NOを含まないガスで再生させる方法である。見掛けは吸着再生法に類似するが、再生排ガスにもNOが少量しか含まれないこと、別途実施した試験から反応時間が200時間以上に累積しても反応活性の維持が認められることから、初期反応活性が再生操作で維持されていることが示唆された。さらに同時に添加したNH₃は反応時はもちろん、NOと同様に再生時にもほとんどリークしていないことが分か



(a) 入口の濃度パターン



(b) 出口の濃度パターン

反応(1回目, 2回目, 3回目)
NO:NH₃=1:1 (NO=200ppm), O₂=4.0%, N₂バランス
W/F=3.0×10⁻²g・min・m⁻¹, 湿り(RH=80%), 温度: 25℃
再生(1回目, 2回目)
He+空気, W/F=3.0×10⁻²g・min・m⁻¹, 湿り(RH=80%, 25℃), 温度: 30℃

図4 反応-再生工程でのNOとNH₃の流出量 反応と再生を切替えて脱硝していく場合NOとNH₃の流出量はごくわずかである。
Breakthrough profiles of NO and NH₃ over ACF during NO-NH₃ reaction

る。この反応には処理ガスの温度より若干高い温度の再生ガスや、乾燥空気を用いる再生の効果が大きいことなどから、反応時に共吸着された水分の脱離が吸着したNOとアンモニアの反応を促進する効果を有すると推論した。

また、別の試験結果⁽¹²⁾から再生ガス中にアンモニアを添加しても温度、湿度の制御がない場合、再生効果に負の影響を示すことも考え合えると、吸着状態でNO、アンモニアの反応に気相の余剰のアンモニアは関与が低いと考えられる。また、図4では反応時間と再生時間を同一にし、ガス量も同一にしているが再生時間を延長しそれに合わせてガス量を低減しても同様の効果が認められた。

こうした試験結果から図5に示すように、ある一定期間排ガスを処理し再生時間がとれる対象ガスや複数系列の処理装置を用いるシステムを設計できることが分かった。

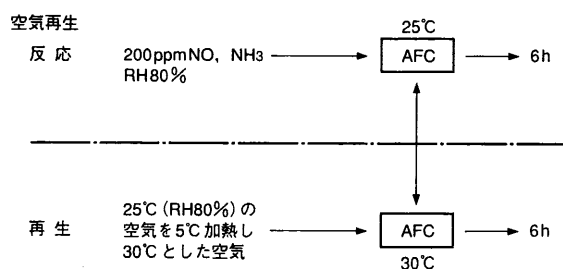


図5 反応と再生による低温脱硝システム 反応と再生を交互に行い初期反応活性を維持させる。
Low temperature DeNOx system with periodical reaction and regeneration

4. 金属担持型低温脱硝触媒システム⁽¹³⁾

常温付近から100℃までの低温脱硝には、前述のようなシステムの検討を行うことで熱処理ACFのみの触媒化で対応が可能であることが示された。一方、100~200℃の温度域でも環境からの要求は現状の排ガス脱硝触媒の適用が難しいため必要性が大きい。

そこで、コージェネレーション排ガス等に代表される排ガス組成について脱硝性を検討した。

4.1 基礎特性試験

室温程度の低温脱硝を対象とした熱処理ACFでは、水分共存下で水分の共吸着が主な原因で脱硝活性が頭打ちとなっていることが判明している。

一方、一般の排ガスは大気排出前で100~200℃、水分濃度も8%程度が見込まれる。

そこで反応活性点をACF表面の官能基のみに求めるのではなく、金属酸化物の付加による活性向上を検討した。基礎試験では、金属を鉄、マンガン及びコバルトとし、これらの酸化物をACFに担持後、アンモニアを還元剤として脱硝試験を行った。

また、この金属酸化物について各種担体への担持効果を試験した。担体はACF、粒状活性炭(GAC)及びアルミナとした。その結果を図6に示す。通常の排煙脱硝に使用される酸化バナジウム触媒も比較参照のため用いた。試験条件はNOを200ppmとしアンモニアを等量、酸素10.5%、水分8%とした。また、反応温度は50, 100及び150℃とした。

50℃では、いずれも脱硝活性が低いACF、GACは30~50%の脱硝率を示している。

一方、従来の酸化バナジウム系の触媒はほとんど活性を示さな

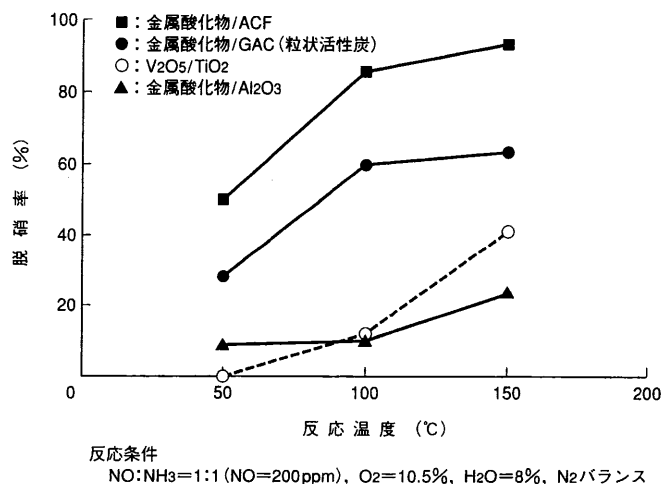


図6 金属酸化物担持での脱硝活性比較 ACFに金属酸化物を担持したとき高い脱硝活性が得られる。
Comparison between other supports and catalyst

い、100°Cでは、ACFへの担持では85%程度の活性を示す一方、他の担体では活性は低くとどまっている。反応温度を150°Cとすると従来の触媒も活性を呈し始めるが、ACFが最も高い活性を示すことに変わりない。このことはACFの高表面積性及び外表面に直結するマイクロ孔が影響していることが想定される。

4.2 システム検討

この金属担持型のACF触媒は、100°C以上で他の触媒に比べ高い脱硝性能を有することが示された。現状、各種排ガスにおいて従来の脱硝触媒が作動しにくい200°C以下で脱硝が求められる状況

は依然として多い。

特に熱回収にも重点をおいたコージェネレーション排ガスや、焼却炉排ガスの場合には、脱硝が施される温度が低く、通常の脱硝システムを適用するためには効率の低下や、再加熱等の付加装置が必要になるなど適用が困難になるケースが多いため、このような条件での今回の触媒の優位性が確認された。

5. 技術課題と今後の展望

本研究において、ACFを触媒とすることで、室温から150°Cまでの脱硝活性を見いだすことができた。

今後、実ガス条件での長期確認試験等を実施して実用化を図っていく所存である。

また、従来の触媒系では達成が困難であった低温での脱硝にめどが立ってきたことから、沿道排ガスなどこれから検討がなされていくような特殊環境への適用の検証を加え、実用化を目指していきたい。

6. む す び

環境問題は、今後更にクローズアップされてくるものと思われる。特に、技術的に解決が困難であった条件下での浄化技術の実現が急がれるものと考えている。

そのような観点から、従来では脱硝が困難と考えられる室温レベルから150°C程度の温度範囲での脱硝の可能性が示されたことは意義あることと考えている。

当社は今後関係先との協力により、本触媒の実用化に努力していきたい。

参 考 文 献

- (1) Mochida, I. et al., Reduction of nitric oxide with activated PAN Fibers, *Fuel*, 64, (1985), 1054
- (2) 持田ほか, アンモニアによる一酸化窒素の還元における活性炭およびPAN-ACFの触媒活性, *日本化学会誌* (1987) p. 797
- (3) 持田ほか, NOによるNH₃除去用硫酸賦活活性炭繊維の室温再生, *日本化学会誌* (1991) p.1 177
- (4) 持田ほか, 湿空气中NOによるピッチ系活性炭繊維ACFのアンモニア吸着能の室温再生性, *日本化学会誌* (1991) p.1 598
- (5) Mochida, I. et al., Capture of Ammonia by Active Carbon Fibers Further Activated with Sulfuric Acid, *I & EC Research*, 30 (1991), 2322
- (6) 持田ほか, 硫酸再賦活活性炭繊維による湿空气中NOの室温アンモニア還元, *日本化学会誌* (1992) p.275
- (7) Mochida, I. et al., Reduction of NO at Very Low Concentration in Air with NH₃ at Room Temperature over a Series of Calcined Pitch Based Active Carbon Fibers, *Chemistry Letters*, 1995, 385
- (8) Mochida, I. et al., Reduction of NO of Very Low Concentration in Air with NH₃ at Room Temperature over Calcined Active Carbon Fibers, *Energy & Fuels*, 1995, 9, 659
- (9) 安武ほか, 大表面積多孔質体の触媒としての利用, 第78回触媒討論会, 1996
- (10) Mochida, I. et al., Initial Period of NO-NH₃ Reaction over a Heat-treated Pitch Based Active Carbon Fiber, *Energy & Fuels*, 1997, 11, 307
- (11) Mochida, I. et al., A Kinetic Study on Reduction of NO of Low Concentration in Air with NH₃ at Room Temperature over Pitch Based Active Carbon Fibers of the Largest Active, *Langmuir*, 1997, 13, 5316
- (12) Mochida, I. et al., Regeneration of Initial Activity of a Pitch Based ACF NO-NH₃ Reaction at Ambient Temperature, *Fuel* in press
- (13) Yoshikawa, M. et al., Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by Metal Oxides Supported on Active Carbon Fibers, *Applied Catalysis*, 173(2) (1998) p. 239