

Catalytic CO oxidation for mitigating the environmental impact of the flue gas emitted from integrated steelworks

平, 健治

<https://hdl.handle.net/2324/2236277>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 平 健治

Name :

論文名 : Catalytic CO oxidation for mitigating the environmental impact of the flue gas
emitted from integrated steelworks
(製鉄排ガスの環境負荷低減に向けた CO 酸化プロセスの開発)

Title :

区 分 : 甲

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

高炉法による製鉄プロセスでは、焼結工程にて、鉄鉱石を利用しやすい形状に焼き固めて高炉へ投入している。焼結工程では、充填層内の燃焼を伝播させることで反応を進行させているが、層内の燃焼の一部が不完全燃焼となり、排ガス中に 1%程度の CO が残留している。これは、投入した化石燃料の化学エネルギーを 10%程度無駄にしていることに相当し、プロセス効率を高めるためには CO の排出量を抑えることが必要である。

CO の発生を抑制するためには、充填層内での燃焼のさせ方を変える必要がある。しかしながら、層内の燃焼の仕方は場所ごとに異なるため、燃焼条件がガスの発生に与える影響を議論するには、焼結層内部での燃焼の様子を詳細に調べる必要がある。そこで、焼結反応中に層内のガス組成変化をその場観察したところ、燃焼部下流側の O₂ 濃度が低い領域で、CO と環境規制物質である NO の発生量が多いことが確認された。この時、燃焼場の O₂ 濃度が低いことにより NO 発生が抑制されていると推定された。CO 発生量を抑制するには燃焼層内の O₂ 濃度を高めることが有効と考えられるが、それによって NO 発生量が増大することが懸念された。したがって、燃焼条件の変更によって大幅に CO 発生量を抑制することは難しいと結論した。

CO の発生そのものを抑えることは困難と考えられたので、排ガス中の CO を触媒酸化により除去することを検討した。焼結排ガスには脱硫処理を行った後でも 40ppm 程度の SO₂ が残留するため、排ガス中の CO の触媒酸化によって化学エネルギーを回収するには、SO_x 耐性の高い CO 酸化触媒が必要となる。そこで、耐 SO_x 耐性で知られる Pt/TiO₂ 触媒について、表面積、結晶相、および細孔構造の異なる触媒を調製し、250 °C で SO₂ および H₂O の存在下で CO 酸化反応を行った。その結果、細孔径 10 nm 以上の細孔比率が高い触媒は、250~300 °C の温度範囲で高い耐 SO_x 性を示すことが確認された。

触媒に対する SO₂ の影響をより詳細に調べるために、不純物として S を含まない純粋な TiO₂(P25) を用いて Pt/TiO₂ を調製し、SO₂ 効果についてさらに分析を行った。X 線光電子分光法と透過型電子顕微鏡の測定結果から、Pt の酸化状態と粒径の変化は触媒活性の原因ではないと結論した。一方、赤外分光測定の結果からは、TiO₂ 表面上に TiOSO₄ が生成することで、CO と H₂O の間の相互作用が弱まることが確認され、これによって、H₂O による CO 酸化反応の促進効果が消失し、触媒活性が低下することが確かめられた。

焼結機の点火バーナー付近のウィンドボックスでは、SO₂ の含まれない排ガスが 100 °C 以下で流れている。そこで、SO₂ を含まない排ガスを前提に、低温活性な CO 酸化触媒の開発を行った。ルチル型 TiO₂ を用いた Pt/TiO₂ が同条件で高い活性を示した。赤外分光測定によって CO の吸着状態を調べたところ、Pt²⁺ 上に吸着した不活性な CO が、水蒸気存在下では OH 基によって置き換えられていた。これにより水蒸気存在下で CO 酸化反応が促進されることが確かめられた。開発した Pt/TiO₂ 触媒は、Cu-Mn 混合酸化物や Pt/CeO₂ などの一般的な低温触媒と比較しても低温条件(70~130 °C)での触媒活性に優れることが確認された。

開発した Pt/TiO₂ 触媒の実機適用の可否を検証するために、数値シミュレーションにより、触媒床内の温度分布および CO 濃度の時間変化を計算した。その結果、実機相当の NO 200ppm 存在下であっても、排ガス温度 100 °C においては層厚 5mm の触媒層で CO を十分に酸化できることが確かめられた。