

PAN-ACFおよびその硫酸賦活物の脱硝活性

藤津, 博
九州大学機能物質科学研究所

持田, 勲
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6520>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 1 (1), pp.97-109, 1987-12-28. 九州大学機能物質科学研
究所

バージョン :

権利関係 :

PAN-ACF およびその硫酸賦活物の脱硝活性

藤 津 博・持 田 勲

Catalytic activity of PAN-ACF and its activated form with sulfuric acid for the removal of NOx.

Hiroshi FUJITSU and Isao MOCHIDA

Remarkable catalytic performances of PAN-ACF (polyacrylonitrile derived active-carbon fiber) for the reduction of nitric oxide with ammonia are reviewed. The catalytic activity of PAN-ACF at 150°C was remarkably enhanced by the activation with sulfuric acid, depending on the kind of PAN-ACF, to be much larger than those of commercial active carbons. The activation with sulfuric acid was revealed to produce surface oxygen-functionalities which act as the active sites for nitric oxide and ammonia with the cooperation of nitrogen-functionality on the surface. PAN-ACF was also found to exhibit much more excellent desulfurization activity than that of active carbon around 140°C. By combining such high performances of PAN-ACF for de-NOx and de-SOx, possible prototypes for the simultaneous removal of NOx and SOx in the exhaust gas using PAN-ACF were proposed.

1. 緒 言

昭和40年代に大きな社会問題となった大気汚染は20年に亘る技術開発努力によって大幅に改善されてきている。しかし、一層の清浄化のためにはコストの低減、汚染源の資源化、さらには移動発生源に対して微塵除去を含む処理技術等のプロセスに基本的再構築が要求されている。大気清浄化に関する関心は中国などの技術発展途上国にとっては勿論のこと、酸性雨に悩む欧米先進国においても強く、次世代清浄化技術としての高効率プロセスに対する基本原理の展開が要求されている。そのひとつの方向が乾式同時脱硫・脱硝技術として集約されているといえよう。

著者らはこの7年間、活性炭による二酸化硫黄の酸化的吸着除去、および活性炭上での一酸化窒素(NO)のアンモニアによる還元無害化を基礎に、活性炭を用いる乾式同時脱硫・脱硝技術の開発を進めている¹⁻⁹⁾。活性炭は二酸化硫黄に対して優れた吸着能を示すことは既によく知られているが⁹⁻¹⁸⁾、吸着容量の大幅向上および一酸化窒素-アンモニア反応に対する触媒能付与が解決されるべき主要な課題である。これまでに、

各種炭素体を硫酸賦活(硫酸を含浸担時後、400~500°Cの高温で加熱処理)することにより、一酸化窒素-アンモニア反応に対する触媒能が顕著に増大すること^{1,4)}、ならびに硫酸賦活による触媒能の向上は用いる炭素体の種類に大きく依存することを見出した⁹⁾。この発見を基に Bergbau Forschung 社より活性コークス移動床からなる排煙同時脱硫脱硝装置のライセンスを導入した三井鉱山(株)と協同して、実用性の高い高性能活性コークスの調製に成功した。本コークスを使用する排煙浄化の商業プランの建設に至っている。この研究過程で、著者らはポリアクリロニトリルから調製した活性炭素繊維(東邦レーヨン社製 PAN-ACF)がNO還元反応に対して極めて高い活性を示すことを見出した^{2,3,5,7,8)}。

本報告では、過去3ヶ年本部門で明らかにしたPAN-ACFの脱硝性能の特徴を整理し、一層高性能な脱硫・脱硝用炭素材開発の可能性について考察する。こうした高性能化は小型さらには移動発生源からの排煙処理も経済的に可能とし、大気浄化を一層向上できると期待されている。さらにPAN-ACFの構造特徴と表面機能を発展させることにより、一層広い対象に應用できる高機能材としての展開も可能となろう。

受理日 昭和62年9月22日

2. PAN-ACFの製造法と特徴

PAN-ACFの製造法と化学構造の変化を図1に模式的に示す¹⁹⁾。

PAN-ACFは、ポリアクリロニトリル(PAN)を溶剤に溶解して凝固剤中に押し出す湿式、あるいは紡糸後溶剤を気化させる乾式により紡糸された後、耐炭化工程で空気中の酸素による加熱下での酸化脱水素反応により極めて安定なピリジンラダー高分子を形成する。その結果、その後の加熱による溶融性は消失し、繊維形状を維持した炭化が可能となり、炭素繊維が調製できる。耐炭化により安定化されたPAN繊維は、炭化後水蒸気により賦活されPAN-ACFが得られる。賦活条件により表面積が決定される。このようにして得られたPAN-ACFは、その構造中に含窒素環を含んでいることが化学的な特徴のひとつであり、後述のように石炭やタールあるいはヤシガラから製造される活性炭のN含量は低く、含窒素環構造は殆ど含まれない。PAN-ACFは約10 μ m径の繊維であり、表面に多数の4~5Åの狭い分布をもつマイクロポアが開孔しており、表面積は約1000m²に達し、しかも活性炭に比べ被吸着物質の接近が容易で吸着速度が速い特徴を有している²⁰⁾。これに加え、繊維であることから、フェルト等への成型性にも秀れ、フェルトは通気性に秀れると同時に除塵機能も持たせられることはその用途を広げるものと考えられる。

3. 脱硝反応および脱硫反応の実験法

3.1. 反応装置

脱硝反応は、高濃度NOを用いる反応は主に閉鎖循環系反応装置(内容積400ml)を、低濃度NOを用いる反応は固定床流通反応装置を用いて行ない、前者についてはガスクロマトグラフを用いた原料、生成物分析よりN₂生成初速度を、後者についてはNO_xメータによるNO分析よりNO転化率を夫々測定し、活性評価を行なった。代表的な反応条件は以下の通りである。

閉鎖循環系反応装置

NO-NH₃反応：触媒 1 g, 反応温度150°C, NOおよびNH₃初期圧24Torr

NO-C反応：触媒反応温度150°C, NO初期圧24 Torr

固定床流通反応装置

NO-NH₃反応：W/F = 2×10⁻²g・min・m⁻¹, 反応温度150°C, 反応ガス組成：NO = NH₃ = 400ppm, O₂ = 0 or 4%, Heバランス

NO-C反応：W/F = 2×10⁻²g・min・m⁻¹, 反応温度150°C 反応ガス組成 = NO = 400ppm, O₂ = 0 or 4%, Heバランス

脱硫反応は、固定床流通反応装置を用いて行ない、FPD型検出器により反応管出口のSO₂濃度を測定し

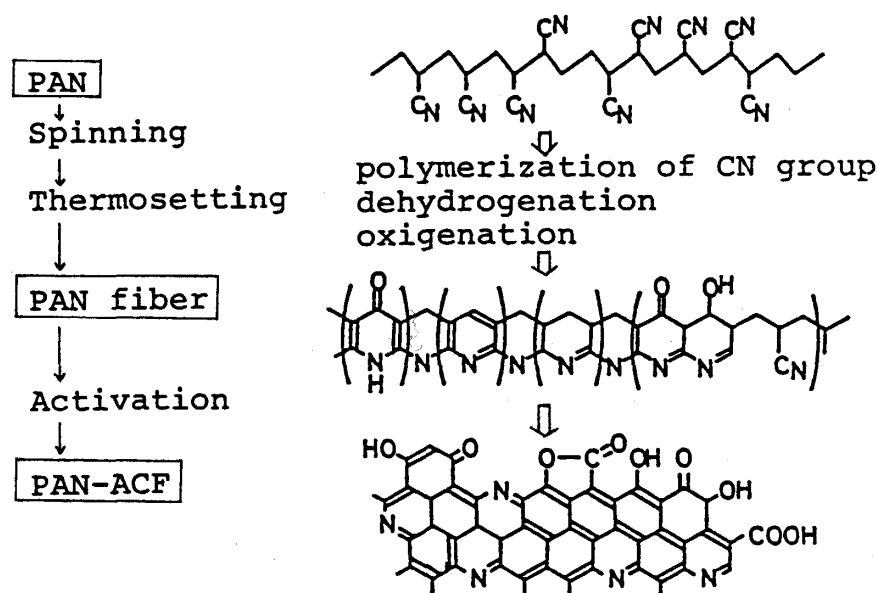


Fig.1 Preparation procedure of PAN-ACF

て脱硫性能を評価した。代表的な反応条件は、 $W/F = 2 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ 、反応温度 140°C 、反応ガス組成： $\text{SO}_2 = 1000 \text{ppm}$ 、 $\text{O}_2 = 5\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 10\%$ 、 N_2 バランスである。

アンモニアの吸着量測定は、定容吸着測定装置を用いて 150°C で行ない、1回目の測定後 $150^\circ\text{C} - 1 \text{h}$ の真空排気後2回目の測定を行ない、2回目の吸着量を可逆吸着量、1回目の吸着量と2回目のそれとの差を不可逆吸着量とした。

3.2. 硫酸賦活

硫酸賦活は、ACFに所定量の硫酸を含浸担持後、パイレックスガラス管中、 N_2 気流下処定の温度、時間で加熱処理することにより行なった。PAN-ACF-Aに3倍重量の硫酸を含浸担持し、 $400^\circ\text{C} - 4 \text{h}$ の加熱処理を行なった硫酸賦活品をA-3/400/4のように略記する。

4. 各種 PAN-ACF の脱硝性能

4.1. 高濃度 NO に対する脱硝活性 ($\text{NO}-\text{NH}_3$ 反応)^{2,5,8)}

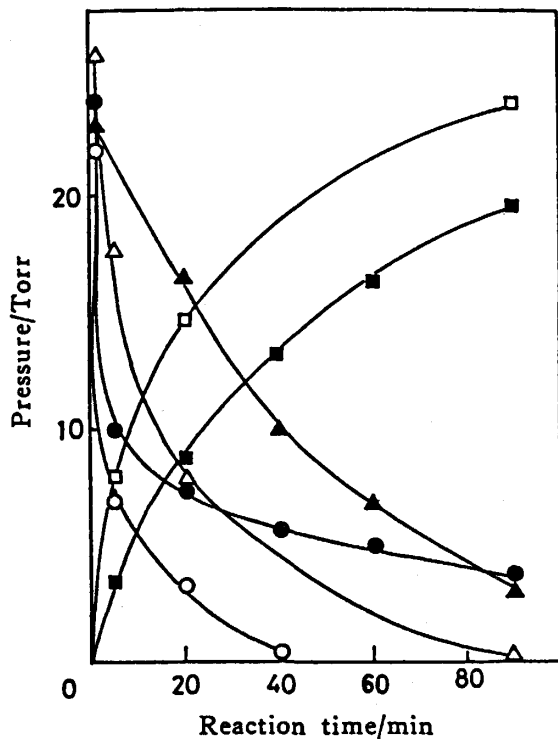


Fig.2 $\text{NO}-\text{NH}_3$ reaction over PAN-ACF-A and its activated form Filled: PAN-ACF-A
Open: A-3/400/4
●, ○: NH_3 , ▲, △: NO , ■, □: N_2
React. temp.: 150°C , ACF: 1g

150°C 、 $\text{NO} = \text{NH}_3 = 24 \text{Torr}$ の条件下、閉鎖循環系を用いて $\text{NO}-\text{NH}_3$ 反応を行なった場合のPAN-ACF-A上での反応プロフィールを図2に示す⁹⁾。NOは反応初期よりゆっくりと減少し、約150分後に消失する。一方 NH_3 の減少は初期に極めて速く、20分後からゆっくりとなる。これらの減少に伴ない N_2 はゆっくりと生成し、NO消失時には消失NOにほぼ対応する N_2 の生成が気相に認められた。表1に5種のPAN-ACF-A, B, C(市販), T, F(試作)の触媒活性を N_2 の初期生成速度で示す。活性はTが $38 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ と最も高く、Cが $2 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ と最も低く、 $\text{T} > \text{B} \sim \text{A} > \text{C}$ の順で低下した。比較のため市販活性炭ならびに市販活性コークスの活性を表1に掲げたが、いずれも $3 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ 以下の活性であり、PAN-ACFの活性はCを除きこれらより著しく高い。

硫酸賦活によりいずれのACFも活性が顕著に増加した。PAN-ACF-Aの硫酸賦活物(A-3/400/4, 3倍重量の硫酸を含浸担持後 400°C で4h加熱処理したものをこのように略記する)の反応プロフィールを図2に示した。原ACFに比べ、NOおよび NH_3 の減少は共に加速され、夫々90, 40分後には消失し、 N_2 生成も加速されることが判る。5種の原ACFの硫酸賦活物の活性を表1にまとめた。硫酸賦活による活性向上の程度ならびに最適賦活条件はACFの種類によってかなり異なる。Aの場合、A-1/400/4の活性は原ACFのその約2倍に増加する。硫酸担持量を300%に増やし、加熱処理温度を $400 \sim 600^\circ\text{C}$ と変化させると、活性は同温度の上昇とともに大幅に増加し、 450 および 500°C で N_2 生成速度は $49 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ の極大を示し、 500°C 以上に上げると徐々に減少して 600°C では原ACFの活性と同程度となった。

Bの場合、硫酸100%担持では活性増加は殆ど認められないが、300%担持とすると活性は顕著に増加し、加熱処理温度および時間によって変化するが、 400°C 、4時間の加熱処理(B-3/400/4)で極大値 $63 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ を示した。一方、Cでは硫酸300wt%担持、 $400^\circ\text{C} - 4$ 時間処理(C-3/400/4)で活性は15倍にも増大するものの $32 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ を示すにとどまった。

上記3種のACFに比べ、TおよびFではより少ない硫酸担持量200%で極大活性を示し、夫々T-2/400/4, F-2/400/4が $108, 104 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ とA-3/450/4, B-3/400/4の約2倍、C-3/400/4の3倍以上の顕著な高活性を示した。

これらACFに対して、市販の活性炭では、硫酸賦活

De-NOx activity of PAN-ACF and its activated form

Table 1. Reaction rates of NO-NH₃ and NO-carbon reactions and amounts of NH₃ adsorption over active carbon

	Adsorption ^{a)}		Reaction	
	NH ₃ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		NO-NH ₃ ^{b)}	NO-Carbon ^{c)}
	Rev.	Irrev.	($\mu\text{molN}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	($\mu\text{molN}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
Calgon	—	—	< 1	—
Calgon-1/400	—	—	3	—
Diahope	—	—	< 2	—
DA-1/400	—	—	3	—
BF	228	94	2	0.7
BF-1/400	—	—	16	—
PAN-ACF-A	276	85	19	0.54
A-1/400/4	—	—	39	—
A-3/400/4	848	272	44	3.8
A-3/450/4	—	—	49	4.2
A-3/500/4	625	147	49	5.9
A-3/550/4	451	138	26	3.2
A-3/600/4	459	134	17	2.8
PAN-ACF-B	272	63	21	1.4
B-1/400/4	—	—	21	—
B-3/400/2	—	—	47	—
B-3/400/3	—	—	48	—
B-3/400/4	924	290	63	8.2
B-3/400/5	—	—	59	—
B-3/400/7	—	—	51	—
B-3/450/4	531	232	47	9.8
B-3/500/4	504	219	49	3.0
B-3/550/4	460	183	30	—
PAN-ACF-C	254	89	2	1.0
C-1/400/4	—	—	14	—
C-3/400/4	888	335	32	2.7
PAN-ACF-T	630	32	38	1
T-1/400/4	—	—	99	—
T-2/400/4	710	45	108	28
T-3/400/4	—	—	93	—
T-5/450/4	—	—	65	—
PAN-ACF-F	621	52	35	—
F-1/400/4	—	—	85	—
F-2/400/4	717	65	104	26
F-3/400/4	—	—	83	—

a) Adsorption temp. 150°C.

b) NO-NH₃ = 24 Torr, Reaction temp. 150°C.

c) NO = 24 Torr, Reaction temp. 150°C.

により BF のみが 8 倍の活性増加を示したものの活性は C-3/400/4 の約 1/2 を示したに過ぎず、他の 2 種では殆ど硫酸賦活の効果は認められなかった。

以上の結果より、PAN-ACF 類が市販の活性炭とは比較にならぬくらい高活性であり、極めて興味深い材料といえよう。

4.2. PAN-ACF および硫酸賦活物の NO-NH₃ 反応繰り返し活性と高濃度に対する流通反応活性

閉鎖循環系を用いた NO-NH₃ 反応に対して最大活性を示した T-および F-2/400/4 について、150°C での 1 回目の反応後同温度で 1 h 真空排気し、引き続き

NO-NH₃反応を行なう操作を繰り返すと、初期活性が顕著に低下した。前者については2回目の反応で活性は40%に低下し、それ以降の反応の繰り返しではほぼ安定し、約35%の活性を示した。後者では2回目の反応で50%に低下した⁸⁾。

このような反応の繰り返しによる活性低下は、いずれの硫酸賦活 ACF についても認められ、工業材料としては短寿命であるので、固定床流通装置を用い、定常流通反応活性 (150°C, NO = NH₃ = 1%, He バラ

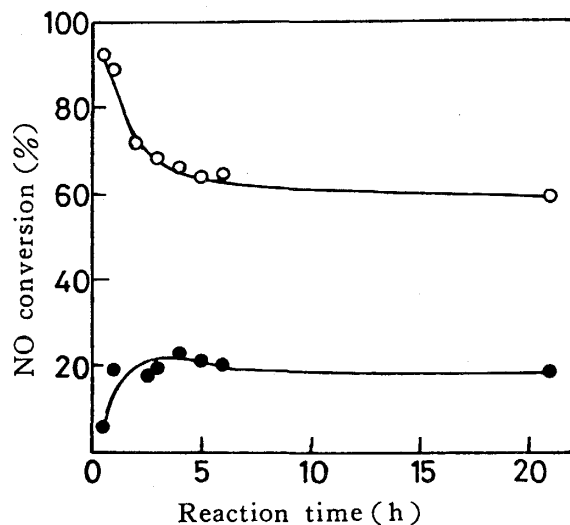


Fig.3 NO-NH₃ reaction profiles over PAN-ACF-B and its activated form
●: PAN-ACF-B
○: B-3/400/4
Cat.: 2g, W/F: 0.02, NO = NH₃ = 1%, React. temp: 150°C

ンス, $W/F = 2 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$) を調べた⁷⁾。結果を図3および表2に示す。B-3/400/4の初期活性は転化率約90%と極めて高いが、その後活性は徐々に低下し、5 hで約65%に、20h後で約60%転化率に低下したのち一定となる。これに対し、原 ACF-Bの初期活性は転化率5%と低いが、2 hで約20%に増加し、以後20 hにわたって同転化率を維持した。Aの硫酸賦活物もB-3/400/4と同様の活性低下を示した。一方、原 ACF-AはBと異なり反応初期活性は転化率60%と比較的高いが、20h後では約1/2に活性が低下した。一方、市販活性炭ダイアホープ (DA) は低活性であったが、硫酸賦活により初期活性は約65%転化率と顕著に増加した。その後活性は急激に低下し、20h後では約20%転化率を示すにとどまった。

このように活性炭は初期に高活性を示すものの活性低下が著しいため、移動床により賦活を繰り返しながら使用することで、現在のところ工業化されたが、簡便な固定床での利用を可能にするには、工夫が必要である。

4.3. モデル排ガスに対する PAN-ACF および硫酸賦活物の脱硝活性

実排ガスに近い NO 濃度でのモデル排ガス (NO = NH₃ = 400ppm, O₂ = 0 or 4%, He バランス, $W/F = 2 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$) に対する 150°C での PAN-ACF の脱硝活性を図4に示す⁷⁾。酸素が共存しない場合、Bの脱硝活性は転化率約12%と約20h ほぼ一定の値を示した。これに対して、B-3/400/4は、反応初期に転化率約40%を示すが、その後徐々に減少し、約10h 以

Table 2. Catalytic activities of active carbons and active carbons activated with H₂SO₄ for the reduction of NO with NH₃^{a)}

	NO conversion (%)			Selectivity (%)	
	30m	6h	20h	N ₂ O	N ₂
Diahope	5.4	4.3	6.4	0	100
Diahope-1/400/4 ^{b)}	64.2	16.7	18.0	0	100
PAN-ACF-A	61.8	24.0	31.6	0	100
A-1/400/4 ^{b)}	81.8	61.6	53.4	0	100
A-3/500/4	90.6	66.4	49.8	0	100
PAN-ACF-B	5.9	20.3	18.7	0	100
B-3/400/4	92.7	64.7	59.1	0	100
PAN-ACF-C	10.2	11.0	—	0	100

a) $W/F = 0.02$, NO = NH₃ = 1%, Flow rate = 100ml/min, React. temp. = 150°C.

b) Activated with H₂SO₄.

De-NOx activity of PAN-ACF and its activated form

後は約30%のほぼ一定の転化率を示した。DAの脱硝活性を図5に示す。酸素の不在条件では、反応初期に約3%の転化率を示したのみで約5h後には失活した。Bと同様硫酸賦活により活性は顕著に増大するが、反応初期で約15%、5h以後は約10%の転化率を示すにとどまった。

反応ガス中に酸素を4%添加した場合、図4、5に示すように、いずれの脱硝活性も大きく向上した。Bは約90%の定常活性を示し、B-3/400/4もほぼ同程度の高活性を示した。DAおよびDA-1/400/4も夫々約25、60%の定常転化率を示した。いずれの場合も活性低下

が殆ど認められず、酸素の顕著な共存効果が示唆される。反応ガス組成は保ったまま、W/Fを $2 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲で変えた場合のBおよび両硫酸賦活物の定常転化率を表3にまとめた。Bは $1 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ では $2 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ と同程度の活性を示したが、 $5 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ では45%転化率と活性が $\frac{1}{2}$ に低下した。これに対して、B-3/400/4は $5 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ でも73%と依然高活性を示し、これ以下のW/F値では転化率はW/Fにほぼ比例して減少するものの、 $W/F = 1 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ でも約20%の転化率を示した。一方、D-1/400/4の活性性はW/

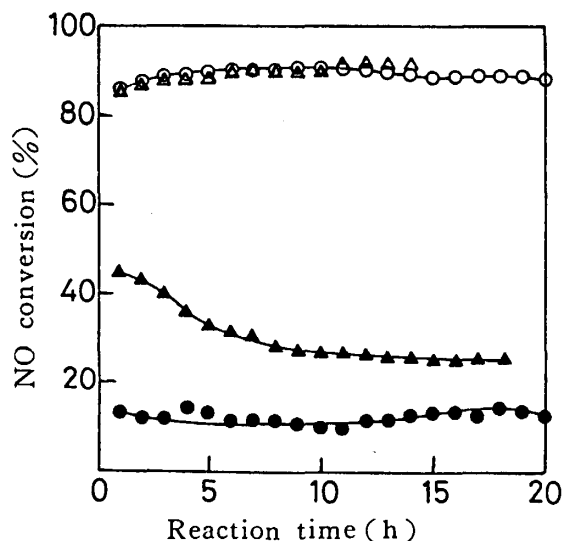


Fig. 4 Catalytic activities of PAN-ACF-B and B-3/400/4 at low concentrations of NO and NH₃^{a)}
 a) Cat.: 2g, W/F: 0.02, NO = NH₃ = 400ppm (O₂ = 4% at NO-NH₃-O₂ reaction), React. temp.: 150°C
 ○, ●: PAN-ACF-B; △, ▲: B-3/400/4
 Filled: NO-NH₃ reaction, Open: NO-NH₃-O₂ reaction

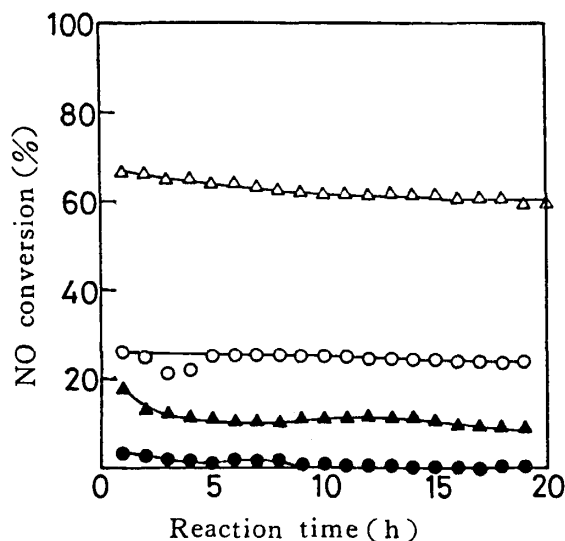


Fig. 5 Catalytic activities of Diahope (DA) and DA-1/400/4 at low concentrations of NO and NH₃^{a)}
 a) Cat.: 2g, W/F: 0.02, NO = NH₃ = 400ppm (O₂ = 4% at NO-NH₃-O₂ reaction), React. temp.: 150°C
 ○, D: DA ; △, ▲: DA-1/400/4
 Filled: NO-NH₃ reaction, Open: NO-NH₃-O₂ reaction

Table 3. Effects of W/F on the conversions of NO over activated PAN-ACF^{a)}

	NO conversion (%)				
	0.02	0.01	W/F 0.005	0.002	0.0001
PAN-ACF-B	93	90	45	—	—
B-3/400/4	93	91	73	34	22
Diahope-1/400/4	60	—	15	—	—

a) NO conversion at 15-20 h, NO = NH₃ = 400ppm, O₂ = 4% He balance, React. temp. = 150°C, Total flow rate = 100ml/min.

F = $5 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ で $2 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ の $\frac{1}{4}$ に低下した。これらいずれの反応でも触媒重量に変化は認められず、CO および CO_2 の生成も検出されなかった。

閉鎖循環系を用いた NO-NH₃ 反応において顕著な高活性を示した、T および F-2/400/4 も酸素共存のモ

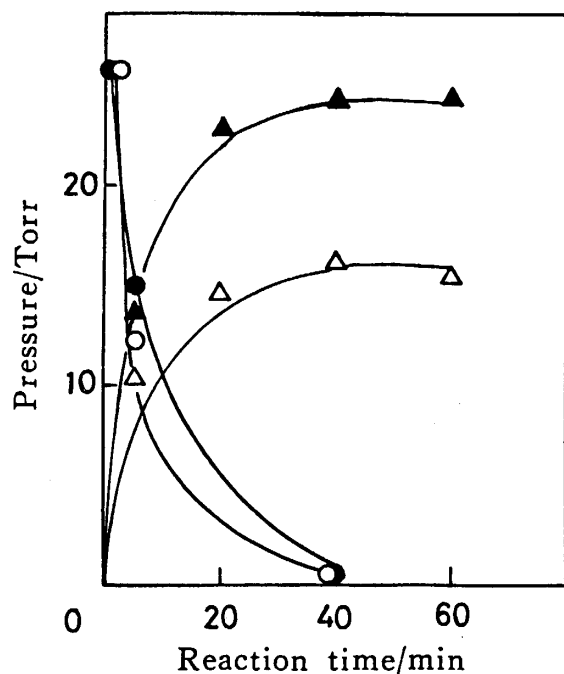


Fig.6 Reactivity of irreversibly adsorbed ammonia with NO on A-3/400/4

Filled: NO - NH₃ reaction (NO = 24 Torr, NH₃ = 240Torr)

Open: NO-irreversibly adsorbed NH₃ reaction (NO = 24Torr, NH₃ pressure at adsorption 240Torr)

●, ○: NO; ▲, △: N₂

デル排ガスに対して、W/F = $2 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ では B-3/400/4 に匹敵する高転化率を示したが、W/F = $1 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ では夫々70および80%の転化率を示したにとどまり、B-3/400/4 に比べ低活性であった⁸⁾。

このように、実排ガス濃度の NO に適当量の酸素を加えれば、固定床でも極めて高い活性が得られ、実用化に向けての研究が可能となった。

4.4. PAN-ACF のアンモニア吸着能および不可逆吸着アンモニアの反応性

原 ACF および硫酸賦活 ACF の 150°C における NH₃ の可逆ならびに不可逆吸着量を表 1 にまとめて示す^{5,8)}。T および F では、可逆吸着量は他の原 ACF 3 種に比べ 2 倍程多いが、不可逆吸着量は逆に $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{2}{3}$ とかなり少ない。硫酸賦活により A, B, C 3 種はいずれも、可逆、不可逆吸着量ともに 1.5 ~ 4 倍増大し、殊に不可逆吸着量が顕著に増大するのに対して、T, F では、いずれの吸着量も微増にとどまり、殊に不可逆吸着量は前 3 者の高 NO-NH₃ 反応活性を示した賦活物に比べ $\frac{1}{2}$ 程度と少ないことが注目される。

A-3/400/4 について NH₃ 吸着後、気相を排気して、不可逆吸着 NH₃ を ACF 上に残存させ、これに NO 24Torr を導入して反応させた場合の反応プロフィールを図 6 に示す⁹⁾。N₂ 生成の初期速度は $58 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ と NO-NH₃ 反応における N₂ 生成初速度 $71 \mu\text{mol N}_2 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ の約 75% に相当することから、NO-NH₃ 反応では反応の大部分が不可逆吸着量 NH₃ と NO との反応によって進行していることが示唆される。B-3/400/4 でも同様の結果が得られた。

4.5. PAN-ACF 上の NO-C 反応に対する活性

150°C で ACF と NO を反応させると、 $2\text{NO} + \text{C} \rightarrow$

Table 4. Reactivities of PAN-ACF-B and B-3/400/4 against NO at 150°C

	NO conversion (%)				
	1h	5h	10h	15h	20h
PAN-ACF-B ^{a)}	10	6	6	6	5
PAN-ACF-B ^{b)}	64	24	11	5	9
B-3/400/4 ^{a)}	15	11	7	8	8
B-3/400/4 ^{b)}	44	16	10	8	6

a) Cat.: 2g. NO = NH₃ = 400ppm, He balance, Total flow rate: 100ml/min.

b) Cat.: 2g. NO = NH₃ = 400ppm O₂ = 4% He balance, Total flow rate: 100ml/min.

$N_2 + CO_2$ (ad) or CO (ad) で示される NO-C 反応が進行し、 N_2 が生成する。生成する CO_2 あるいは CO は $150^\circ C$ の反応では ACF 上に残存し、気相には認められないが、反応温度を $350^\circ C$ とすると、 N_2 生成量に見合う生成が認められた。本反応に対する ACF の反応性を表 1 にまとめて示す^{2,5,8)}。通常の市販活性炭では、この反応は $150^\circ C$ ではほとんど進行しないが、原 PAN-ACF では反応性は低いものの進行し、硫酸賦活により反応性は顕著に増大し、殊に T および F-2/400/4 では $30 \mu mol N_2 g^{-1} min^{-1}$ に達する高反応性を示した。ACF の種類あるいは賦活条件による反応性増大の様相は、NO-NH₃ 反応に対する触媒活性の増大のそれと概ね一致しているものの、硫酸 300% を担持した A を $600^\circ C$ で処理しても、NO-NH₃ 反応に対する程には反応性が低下しないことが注目される。

一方、実排ガス濃度 (400ppm NO) での NO-C 反応を B および B-3/400/4 について調べた結果、モデル排ガスに対する脱硝活性の場合と同様、酸素添加による反応性の向上が認められた⁷⁾。結果を表 4 に示す。B の反応性は低く、反応初期に 10% 転化率を示すが、5 h 後では転化率は約 5% に低下し、20h までほぼ同転化率を維持した。B-3/400/4 は反応初期には 15% 転化率を示すものの徐々に低下し、20h 後には 8% となった。低 NO 濃度域では、高濃度条件下に比べ硫酸賦活による活性増加は低い。しかしながら、酸素を 4% 反応ガスに添加すると、両者共に反応性が顕著に増大した。B は初期 NO 転化率は 64% に達したが、反応時間の経過と共に急激に低下し、20h 後には酸素不在下の場合の約 2 倍の約 10% の転化率となった。B-3/400/4 の反応性も初期に転化率 44% と顕著に増加したが、B に比べ酸素添加による反応性向上の程度は小さく、10h 後には酸素を添加しない場合とほぼ同じ転化率に低下した。このような酸素の添加効果は、NO 活性化への酸素の関与を示唆する。一方、活性低下は、脱硝反応において NO 活性化点として作用すると考えられる高反応性点の損耗によると考えられ、B の反応性向上に、酸素による活性点の形成 (酸化) の寄与があるであろう。反応点の損耗から考えて、硫酸賦活により生成する B-3/400/4 上の活性点数はあまり多くないと推定される。

4.6. NO-NH₃ 反応の速度論

PAN-ACF-A および A-3/400/4 上での循環系を用いた NO-NH₃ 反応の N_2 生成速度の分圧依存性は、式 (1), (2) に示すようになり、硫酸賦活により NO, NH₃

に関する次数は夫々 1.1 から 0.97 への減少、0.3 から 0.7 への増大と次数が顕著に変化した⁵⁾。一方、高活性を示した T および T-2/400/4 については、式 (3), (4) に示すように、

$$V_A = k_1 P_{NO}^{1.2} P_{NH_3}^{0.3} \quad (1)$$

$$V_{A-3/400/4} = k_2 P_{NO}^{0.97} P_{NH_3}^{0.72} \quad (2)$$

$$V_T = k_3 P_{NO}^{1.1} P_{NH_3}^{0.4} \quad (3)$$

$$V_{T-2/400/4} = k_4 P_{NO}^{0.5} P_{NH_3}^{0.2} \quad (4)$$

$$\begin{cases} k_3 = 0.3 \mu mol/g \text{ min Torr}^{1.5} \\ k_4 = 11 \mu mol/g \text{ min Torr}^{0.7} \end{cases}$$

NO, NH₃ に関する次数は、それぞれ硫酸賦活により、1.1 から 0.5~0.2 と減少し、殊に NO に関する次数が大きく変化した⁸⁾。これらの結果は、硫酸賦活によって、活性点の性質の変化と同時に、速度定数の変化から活性点数の変化も起こっていることを示唆している。

一方、低濃度 NO のモデル排ガスに対する脱硝活性の分圧依存性は、共存酸素の有無により変化した⁷⁾。B-3/400/4 上での分圧依存性は式 (5), (6) に示すように、

$$V = k_5 P_{NO}^{0.97} P_{NH_3}^{0.36} \quad (O_2 \text{ 不在下}) \quad (5)$$

$$V' = k_6 P_{NO}^{0.61} P_{NH_3}^{0.13} \quad (O_2 \text{ 共存下}) \quad (6)$$

O₂ を添加することにより、NO, NH₃ に関する次数は、夫々 0.97 から 0.61 へ、0.36 から 0.13 へと顕著に減少した。酸素の反応への関与による反応機構の変化が示唆されよう。

4.7. PAN-ACF および硫酸賦活物のキャラクタリゼーション

表 5 に用いた PAN-ACF およびその硫酸賦活物の元素分析値を示す^{5,8)}。原 ACF は 2~14% と多量の N を含有しており、市販活性炭と比較すると N 含有率が高いことが重要な特徴の一つである。O 含有率は、T, F, C で 10% 程度と高いが、いずれの ACF も硫酸賦活により増大した。T および F ではその増加の程度が小さいが、A, B, C 3 種では 2~4 倍に顕著に増加した。

一方表面積は、 $T < F < A < B < C$ の順で C が最も大きい。NO-NH₃ 反応の活性序列とは必ずしも一致しない。硫酸賦活により表面積は 20~60% 増加するが、NO-NH₃ 反応に対する触媒活性の増加に比べ著しく小さいと考えられる。

硫酸賦活前後での PAN-ACF-A の表面上の O, N, S 原子の XPS 分析の結果を表 6 に示す⁵⁾。原 ACF の炭素原子に対する O, N, S の相対ピーク強度値は、夫々 10, 8, 0.3% でかなりの酸素量が認められる。N は元素分析値とほぼ一致している。A-3/400/4 では O

Table 5. Properties of PAN-ACF's and their activated forms.

PAN-ACF	Ultimate analysis (wt%)					Surface area (m ² /g)
	C	H	N	Odifff	ash	
T	72	1.5	13.7	11.8	1.0	220
T-2/400/4	65	1.7	13.5	17.9	1.9	270
F	72	1.5	12.6	12.4	1.5	380
F-2/400/4	68	1.5	12.8	16.5	1.2	490
A	88	1.2	5.8	4.6	0.4	595
A-3/400/4	70	1.5	5.7	22.4	0.4	—
B	86	0.6	5.9	5.5	2.0	710
B-3/400/4	68	1.7	5.4	22.9	2.0	1120
C	85	0.9	2.3	10.4	1.4	1090
C-3/400/4	71	1.2	2.1	22.7	3.0	—
Calgon	93	1	1	.4		800
diahope	98	0.7	0.5	0.2		1230
BF	93	1.8	1.2	2.0		160~200

Table 6. Relative intensities of ESCA

	O1s/C1s	N1s/C1s	S2p/C1s
PAN-ACF-A	0.10	0.08	0.00 ₃
A-3/400/4	0.29	0.08	< 0.00 ₁
A-3/600/4	0.14	0.08	0.00 ₉

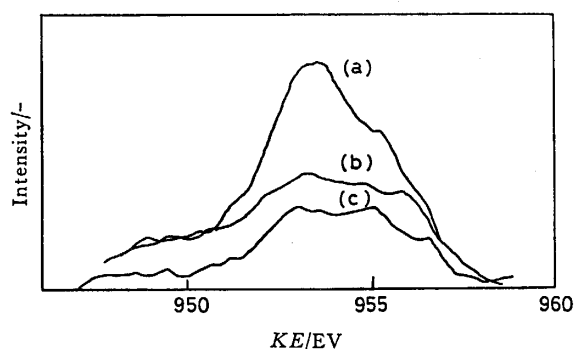


Fig.7 ESCA spectra of PAN-ACF-A and its activated forms

(a) A-3/400/4, (b) A-3/600/4, (c) PAN-ACF-A

が大幅に増大するものの、N、Sは殆ど変化しない。処理温度を600°Cに上げたA-3/600/4では、Oが顕著に減少する。Sが変化しないことは、担持した硫酸が熱処理時にほぼ完全に分解することを示している。図7にO_{1s}ピークのXPSパターンを示した。硫酸賦活の有無に拘らず、ACF表面のO_{1s}はKE = 950~957eV付近に分布しているが、活性の高いA-3/400/4では953eV

付近のピーク強度が顕著に大きい。これに対して、原ACF、A-3/600/4ではピーク強度が顕著に小さい。特に、953eV付近の減少が大きい。酸素種の同定は必ずしも確定していないが、低エネルギー側はC-O*-H、C-O*-C、高エネルギー側はC=O*とされている²¹⁾。

活性炭をヘリウムガス気流中で昇温加熱すると400°C付近から表面官能基、主に含酸素官能基の分解によるガス発生(CO, CO₂)が起る。この発生ガスの種類ならびに分解温度に対する発生ガス量の変化から表面構造が推定できる(昇温分解法: TPDE)²²⁾。図8に、PAN-ACF-BおよびB-3/400/4のTPDE曲線を示す⁸⁾。Bからは400°C付近からCOが徐々に発生し始め、830°Cで極大となりそれ以上の温度では徐々に減少する。Bでは、CO₂の発生量は極めてわずかであり、650°C付近に極大を示し950°C付近で発生が終了する。Bではこれら以外に、830°C付近からシアン化水素の発生が開始し、表面にピリジン環を形成せずに残存するシアノ基の存在が示される。これに対してB-3/400/4からは、Bに比べCO、CO₂ともに発生量が著しく増加した。CO、CO₂はともに400°C付近から生成し始め、650°C付近まではほぼ同量発生する。その後、前者は660°Cで極大を示した後720°C付近から再び発生量が増加して820°Cで最大発生量に達しその後減少したが、後者は660°Cでピークを示した後は減少し850°C付近で発生が終了した。AおよびA-3/400/4はBおよびB-3/400/4とほぼ同様のTPDE曲線を与えたのに対して、A-3/600/4はA-3/400/4と異なり、600°C以下では

CO, CO₂ともに発生は認められず, それ以上の温度でも CO₂の発生量は極めて少ない⁹⁾。CO の発生は600°C から徐々に増加し800°C で極大を示した後 A-3/400/4 と同様の発生曲線を示した。A-3/600/4は, NO-NH₃ 反応活性は A と同程度で A-3/400/4 に比べ著しく低い, NO-C 反応に対しては A よりは高く, B と同様であった。これより, 高温側の CO ピークを与える表面官能基が NO 活性化に関与している可能性が示唆される。

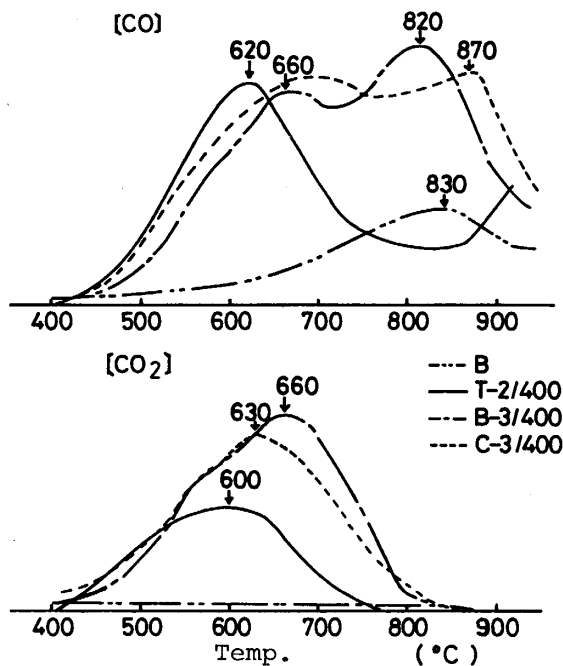


Fig.8 TPDE profiles of PAN-ACF and its activated forms

図8に, NO-NH₃ならびに NO-CO 反応に極めて高い触媒活性と反応性を示した T-2/400/4 および両反応に対して最も活性の低かった C-3/400/4 の TPDE 曲線を示した。T-2/400/4 では⁹⁾, CO₂発生は600°C にピークを示し, その発生量は B-3/400/4 に比べ約 $\frac{1}{2}$ で, 殊に600°C 以上での発生量が少ない。CO 発生は500°C 以上で CO₂発生を上回り, B-3/400/4 と同様に620°C 付近でピークを示すが, それ以上の温度で減少して820°C 付近で極小を示した後再び大きく増加し, B-3/400/4 とは高温側で大きく異なる発生曲線を示した。一方, C-3/400/4 は, CO₂発生量のピークが630°C とより低温側に, CO 発生量の高温側のピークが870°C とより高温側の存在する以外は B-3/400/4 とほぼ同様の CO, CO₂発生曲線を示した。

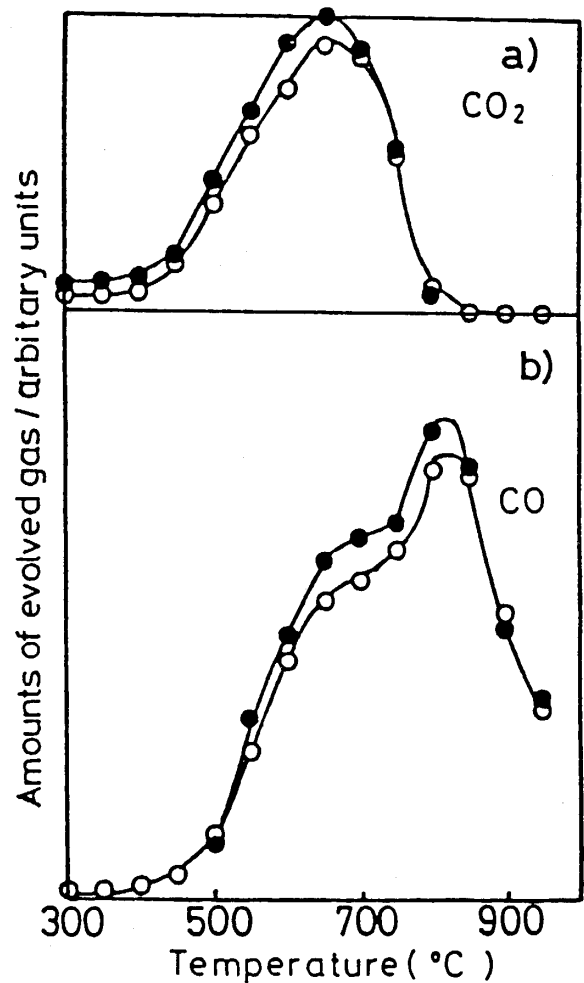


Fig.9 TPDE profiles of B-3/400/4 after reduction of NO with NH₃
a) CO₂, b) CO
Filled : NO-NH₃-O₂ reaction
Open : NO-NH₃ reaction

図9に, 低濃度 NO の酸素を添加したモデル排ガスに対して高脱硝能を示した B-3/400/4 について反応ガス中への酸素添加の有無による反応後の TPDE 曲線の差を示す⁷⁾。酸素共存反応後では TPDE 曲線に反応前のそれと比べ変化が無いのに対して, 酸素不在反応後では反応前に比べ CO₂発生量が400~700°C で, CO 発生量が500~850°C で約6~8%程度減少した。

以上の結果から, PAN-ACF およびその硫酸賦活物の表面構造ならびに脱硝反応に対する活性点の構造は以下のように推定される。原 PAN-ACF 類は表面に含窒素縮合環構造に加え, TPDE で CO を生成する水酸基, エーテル基, カルボニル基を主とする含酸素官能基を有している。硫酸賦活により酸素含有量, 即ち含酸素官能基量が顕著に増大する。つまり, 比較的

温の400~750°CでCO₂とCOを発生するカルボン酸あるいは無水カルボン酸が新たに表面に形成されるとともに、高温でCOを発生する水酸基、エーテル基およびカルボニル基量が著しく増加したと考えられる。アンモニアを不可逆的に吸着することから、アンモニアに対する活性点は酸性を示すカルボキシル基、フェノール性水酸基あるいはその類縁構造と考えられ、賦活によるアンモニア吸着量の増加と対応している。一方、NOに対する活性点は、現段階では特定することができないが、NO-C反応に対するPAN-ACF類の市販活性炭に比べ著しく高い反応性も考慮すれば、表面含窒素構造に隣接する酸化性の含酸素官能基、例えばキノン基、であろう。各反応に対して特徴的な活性、反応性を示すB、B-3/400/4、T-2/400/4、C-3/400/4の各TPDE曲線は各反応に必須の共通点を必ずしも示さないことから、前述したように、活性点は表面含酸素官能基の一部であると考えられる。

4.8. 脱硝反応機構

高濃度NO-NH₃反応は主として不可逆吸着量NH₃とNO間の反応を経由して進行すると考えられる。各賦活ACF上の不可逆吸着量NH₃量(NH₃irr)ならびにNO-C反応に対する反応性(γ_{NO-C})をパラメーターとして反応速度を記述すると式(7)となる。両辺の対数をプロットすると図10のように概ね良好な関係が得ら

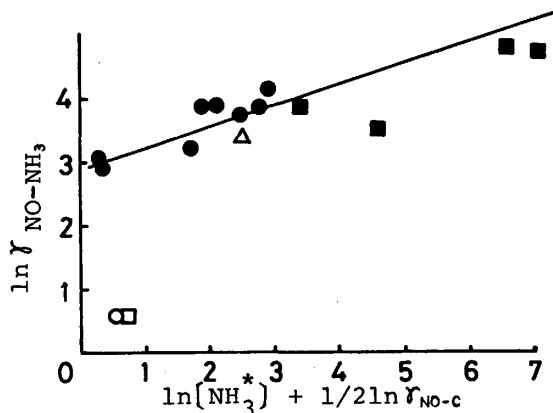


Fig.10 Relationship between the parameter for NH₃, NO activation and the rate of NO-NH₃ reaction
 ●: PAN-ACF-A, B and their activated forms,
 ○: BF active coke, □: PAN-ACF-C, △: C/3-400-4
 ■: PAN-ACF-T, F and their activated forms

れた。

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{NO-NH}_3} &= k_7 [\text{NH}_3^*] [\text{NO}^*] \\ &\propto [\text{NH}_3\text{irr}] \times (\gamma_{\text{NO-C}})^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

BFおよび原ACF-Cが相関からはずれているが、これらではNO-C反応性がある程度高いことから、NH₃活性化能が不充分であるためと考えられる。

一方、低濃度NO-NH₃反応は、酸素添加により著しい活性向上が起り、NO、NH₃に対する反応次数が顕著に減少することから、表面上に活性点-酸素-NOの錯合体が形成され、NH₃活性化にも酸素の寄与が加わり、この両者間で高速でNO還元が進行するものと考えられる。このように考えれば、高濃度NO-NH₃、酸素無添加低濃度NO-NH₃反応においては、主にNOによる活性点の損耗による活性低下が起るのに対して、酸素添加モデルガスの反応では活性低下が殆ど認められないことが説明できよう。

4.9. PAN-ACFのSO₂吸着除去能

SO₂1000ppmのモデル排ガス(O₂5%, H₂O10%, N₂バランス)に対して、140°C, W/F = 2 × 10⁻² g · min · m⁻¹の条件でPAN-ACFの破過開始時間は約8時間である。市販活性炭では破過が2時間で開始することと比較して約4倍の高いSO₂吸着除去能を示す。SO₂吸着除去に対してもPAN-ACFが高性能を示したことは興味深く、脱硝反応と同様、その表面含窒素官能基構造が重要であることが示唆された。今後、適当な表面処理を施すことにより脱硫性能の一層の向上が期待できる。つまり、PAN-ACFあるいはその賦活物の利用によって排煙中のNO_x, NO_xの同時除去が可能となる。

4.10. 排煙処理装置のプロトタイプ

以上のような市販活性炭に比べ著しく高い脱硝・脱硫性能を示したPAN-ACFおよびその硫酸賦活を用いて排煙処理装置を設計するとすれば図11のようになろう。装置は、固定床、移動床方式の選択および排煙処理量の規模によって3種類考えることができる。固定床方式では、図11-(a), (b)のように排煙は先ず脱硫反応塔で脱硫された後、後段の脱硝反応塔に入りここでNH₃を供給して脱硝された後外部へ放出される。排煙量が数万Nm³/h以上と大規模の場合は、脱硫塔を2塔以上並列に配置し、1つの反応塔の吸着除去容量が飽和する直前に流路を他の1塔に切り換え、飽和吸着に達した塔については吸着能再生を行なう方式となる。これに対して排煙量が1,000Nm³/h程度の中小規模の場合は、脱硫反応塔は1塔として、充填PAN-ACFを

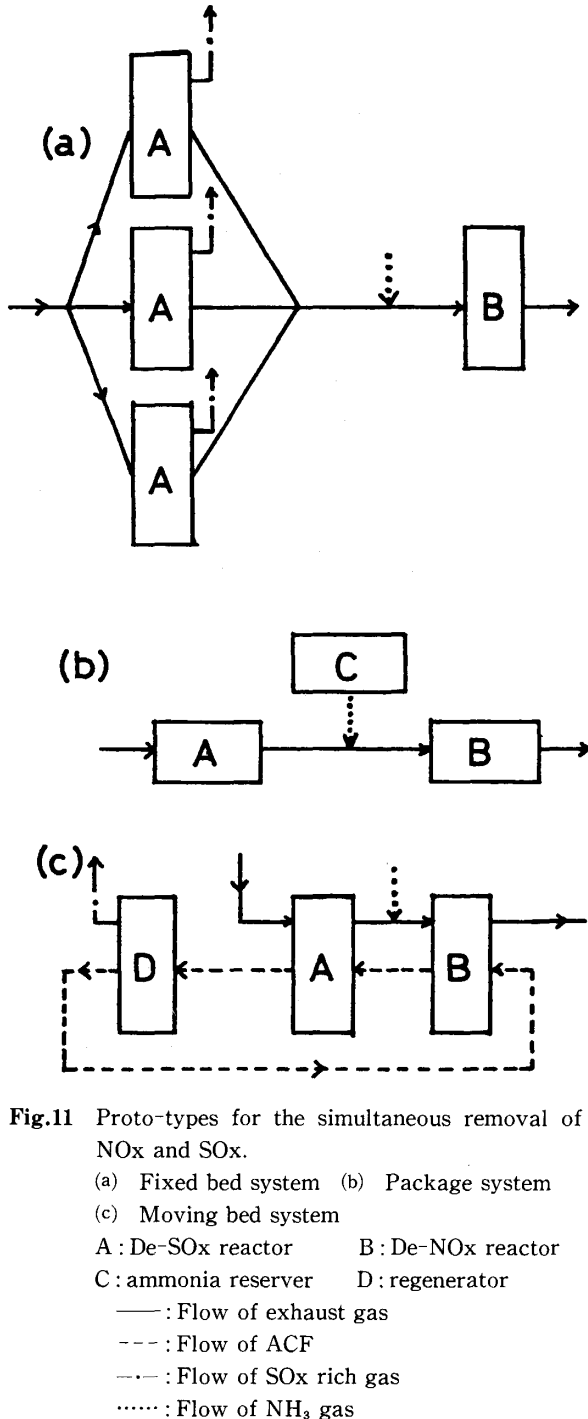


Fig.11 Proto-types for the simultaneous removal of NOx and SOx.

(a) Fixed bed system (b) Package system
(c) Moving bed system

A: De-SOx reactor B: De-NOx reactor
C: ammonia reserver D: regenerator

—: Flow of exhaust gas
---: Flow of ACF
····: Flow of SOx rich gas
·····: Flow of NH₃ gas

パッケージ化し、半量を半月程度で詰め替える小型パッケージ方式が可能となる。この場合には、PAN-ACF パッケージは別途再生処理することになる。更に、中小規模装置では脱硝用アンモニア供給塔を設け、金属塩或は PAN-ACF の NH₃ 吸蔵能を利用し、これも一種のパッケージとすることができよう。本パッケージ方式を採用し、排煙量 1,000Nm³/h, NOx 500

ppm, NOx 500ppm の排煙に対して脱硫率 100%, 脱硝率 90% を達成するために必要な充填剤量を概算で見積ると、脱硫用に PAN-ACF を、脱硝用に B-3/400/4 を用いた場合には、夫々 4 ~ 6 t, 0.2t となり、市販活性炭を用いた場合に比べ、ACF の崇密度を考慮しても脱硫塔を 1/2 以下、脱硝塔を 1/2 以下にすることが可能である。アンモニアを使用しない脱硝として NO-C 反応を利用することもできる。

移動床方式とした場合は、図 11-(c) のように、PAN-ACF を脱硫→再生→脱硝→脱硫のように 3 塔の間を移動させることにより同時脱硫・脱硝が達成できる⁹⁾。この方式の場合には、移動に伴う PAN-ACF の粉化が問題となろう。本方式のメリットは、脱硫能の再生処理が硫酸賦活に相当することから、操業開始後は脱硫塔に原 ACF を補充することにより、脱硫・脱硝性能を高レベルに維持することが容易であることと、反応塔を 3 塔のみで済ますことができる点である。

5. 今後の発展

本部門の最近の成果に基づき、PAN-ACF が優れた SO₂ 吸着材、NO 還元触媒であることを紹介した。しかし、現段階では、高性能 ACF でも活性点は表面含酸素官能基の一部であり、その構造も必ずしも明らかでない。従って、活性点の構造を明らかにして、その表面濃度を向上できる方策を採る努力により、一層高性能な同時脱硫・脱硝用 PAN-ACF の製造が可能と考えている。その結果、自動車等移動発生源への搭載も可能となろう。

こうした高性能 PAN-ACF あるいはその誘導品は、さらに高範囲の触媒あるいは触媒担体、ガス分離精製基材、生体反応培地としても特徴的な材料となることが期待できる。一方、PAN-ACF をターゲットにピッチ系活性炭素繊維の表面改質も可能である。このように、活性炭素繊維は、製造、利用の面でさらに発展できる潜在的可能性を有しており、機能物質科学研究所における研究対象のひとつとして育成したいと考えている。

文 献

- 1) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, *Fuel*, **62**, 867 (1983).
- 2) Y. Komatsubara, S. Ida, H. Futitsu, I. Mochida, *Fuel*, **63**, 1738 (1984).
- 3) I. Mochida, M. Ogaki, H. Futitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, *Fuel*, **64**, 1054 (1985).

- 4) 持田勲, 小垣美貴, 藤津博, 小松原克展, 井田四郎, 日化, **1985**, 680.
- 5) 持田勲, 溝尻尚子, 藤津博, 小松原克展, 井田四郎, 日化, **1985**, 1676.
- 6) 小松原克展, 辻和比古, 白石育美, 井田四郎, 持田勲, 燃協誌, **64**, 840 (1985).
- 7) 持田勲, 藤津博, 白石育夫, 井田四郎, 日化, **1987**, 797.
- 8) H. Fujitsu, T. Mizoshiri, I. Shiraishi, I. Mochida, Fuel, in press.
- 9) 片桐景, 稲住近, 竹原善一郎, 吉沢四郎, 日化, **1975**, 1471.
- 10) 片桐景, 清野学, 竹原善一郎, 吉沢四郎, 日化, **1975**, 1705.
- 11) 黒沢春雄, 浦野紘平, 清浦雷作, 工化, **74**, 1791(1971).
- 12) 黒沢春雄, 浦野紘平, 清浦雷作, 工化, **74**, 1796(1971).
- 13) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, Bull. Tpn. Petrol. Inst., **14**, 1 (1972).
- 14) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, S. Inoue, Bull. Jpn. Petrol. Inst., **14**, 135 (1972).
- 15) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, Bull. Jpn. Petrol. Inst., **14**, 141 (1972).
- 16) Y. Kamino, K. Yasuda, S. Inoue, S. Onitsuka, Bull. Jpn. Petrol. Inst., **14**, 147(1972).
- 17) 山本協子, 関道治, 工化, **74**, 147 (1971).
- 18) 山本協子, 金子克弘, 関道治, 工化, **74**, 1582(1971).
- 19) 持田勲, 光本要三, 表面, **25**, 131 (1987).
- 20) 進戸規文, 田井和夫, 松村雄次, ケミカルエンジニアリング, **1987**, 28.
- 21) 中山陽一, 高萩隆行, 添田辰美, 石谷炯, 中山克郎, Polym. Preprints Jpn., **31**, 812 (1982).
- 22) 触媒学会編, 触媒工学講座, 第3巻, 講談社(1985) p.145.