

環境保全のための新規な触媒ならびに吸着剤の開発

持田, 勲

九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野

河野, 静夫

九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野

木佐森, 聖樹

九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野

<https://doi.org/10.15017/6575>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 4 (2), pp.75-80, 1991-03-30. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

環境保全のための新規な触媒ならびに吸着剤の開発

持田 勲・河野 静夫・木佐森 聖樹

(九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野)

Development of Novel Catalysts and Adsorbents for Environmental Protection

Isao MOCHIDA, Sizuo KAWANO and Seiki KISAMORI

High consumption of energy in the modern society provokes inevitably various environmental problems to be solved for better environment for human life. Protection technology has been developed since early 1970, however more consumption liberate more pollutants when the present technologies are applied. Higher efficiency and deeper elements are always requested. The laboratory of molecular assembles has been studying catalysts and adsorbents to solve some of the problems provoked by NO_x , SO_x , NH_3 and waste water. Activated carbon fiber, its further activated form with H_2SO_4 and Cupric ion, zeolites carrying iron-oxide cluster which have been studied in the laboratory are reviewed. Deep desulfication and denitrogenation of petroleum and coal liquid which are other targets of the laboratory are also reviewed, where two-step hydrotreatment has been proposed.

1. 環境保全技術開発の必要性

エネルギーを大量に消費して、豊富な商品を生み出す産業と快適な生活の享受からなる消費文明は、同時に大量の環境汚染物を排出する構造を内蔵している。情報化社会の発達は一と頃エネルギーや資源の消費を減ずることが期待されたが、情報の拡大は消費の一層の拡大をもたらした。約20年前に石油消費の大幅拡大による産業と生活の急速な成長は深刻な公害を先進工業国にもたらした。10カ年に渡る技術開発、その産業への取り込みに加えて、オイルショックによる石油消費および経済成長の停滞により、産業が排出する汚染物質は大幅に低減し、産業を抱える地域の公害問題は相当に解決された。

オイルショックから立ち直ると同時に、世界的な経済好況と東西イデオロギー冷戦の解消から、エネルギー消費は再び大幅に上昇しつつある。これによって微量汚染物の排出する機会が大幅に増加し、現行技術では汚染物の蓄積、増加に対処できない状況に変わり

つつある。また汚染発生源が広域化し、汚染物が地球全体に拡散する傾向が顕著となっている。

そこで環境保全のための技術の高度化が緊急の課題となっている。こうした背景から分子組織分野では微量排出物を効率よく高度に捕捉して無害化する触媒および吸着剤の開発に努力している。

環境汚染は各種の燃焼排ガス、生活排ガス、排水に含まれている SO_x , NO_x , 炭素, 悪臭, 水溶性毒物, 富栄養有機物によってもたらされるので、こうした汚染物の捕捉無害化が目的となる。

2. 燃料油の高度精製

自動車並びにコージェネレーション用小型ボイラーの大幅な増加が都市域の大気環境の汚染をひきおこしている。限られたスペースに在来の排煙処理を設置することは難しいので、新しい排煙技術の開発と並んで燃料燃焼サイドからのアプローチが必要となる。燃料中大幅な使用が予想される軽油の精製度を現行設備を使用し大幅なコスト上昇を回避しつつ、達成する技術

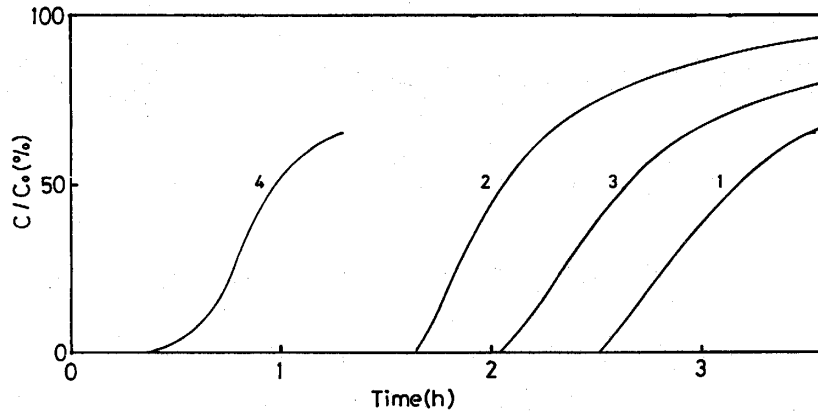


Fig. 1 Break-through curve of SO₂
1. FE-100, 2. FE-200, 3. FE-300, 4. G4-8(AC)

の開発が世界的に追求されている。我が国の現行の軽油の硫黄含有率基準は0.2%であるが、これを早急に0.05%さらに0.01%に下げることが要求されている。一方軽油をジーゼル機関で燃焼すると、時として黒煙が発生することがよく知られている。環境浄化にはこの黒煙の低減も期待されている。これらの課題の燃料油側のアプローチは、高度脱硫及び完全水素化による芳香族化合物の消去である。

このための水素化処理反応を現行の圧力並びに生産性で進める反応並びに触媒の設計を目指している分子組織分野では、軽油中の難水素化芳香族化合物および難脱硫化合物がアルキル置換の3環性芳香族であることを同定し、それらの水素化および脱硫反応の設計を進めている。

従来軽油の水素化処理に利用されるニッケル-モリブデン/アルミナ触媒は、現行の反応条件では反応を繰り返しても芳香族の完全消去は困難である。一方純粋なモデル化合物を使用すれば貴金属触媒により完全水素化は可能であるが、軽油中の硫黄分のため貴金属触媒を利用することはできない。そこで軽油の高度脱硫、引き続き貴金属触媒による完全水素化を計画している。軽油の高度脱硫にはニッケル-モリブデン/アルミナ触媒とコバルト-モリブデン/アルミナ触媒を組み合わせることにより、高度脱硫が達成できることを見出し、現行の温度・接触時間で硫黄を0.05%に低減できる。今後は触媒の寿命を考慮し、反応の継続性を究明する予定である。しかしこのレベルに脱硫した後でも白金、パラジウムの貴金属触媒は急速に活性を失う。従ってある程度の耐硫黄性を有する高活性水素化触媒の開発が必要な課題である。Ruを含む多元素触媒が有効と思われる。

3. 排煙脱硫

発電所等の大型ボイラーが発生するSO_xに対しては、我国では酸化カルシウムによる湿式固定化が実用化され、広く採用され、我国の大気環境保全に貢献している。しかし、大量の水が必要なこと、硫黄は石膏の型でのみ捕捉されること、現行の反応温度では脱硫に先立って脱硝を行うことが要求されるが、硫安が生成し、流路の閉塞を誘因すること、処理後の排ガスの大気放出の際、再加熱が必要なことなどの欠点を持っており、より効率の高い乾式捕捉が期待される。

本分野では、乾式捕捉のうち、活性炭あるいは活性炭素繊維がSO₂を水蒸気存在下で吸着、あるいは酸化吸着することに着目し、高効率脱硫の開発を目指している。SO₂は活性炭上でSO₃(H₂SO₄)に酸化されて吸着されるが、加熱すると還元されてSO₂として濃縮回収される。この際、吸着能を再生すると同時に、(1)式による損耗炭素量を最小とすることが要求される。



本分野では、これまでに三井鉱山と協力して同社の製造した高強度の活性コークスを用いて、SO₂吸着のための活性コークス表面構造を明らかにした¹⁾。これらの研究に基づき、活性コークスを用いた乾式の排煙脱硫脱硝が実用化され、平成1年度燃料協会賞が授与された。

上述の研究結果に基づき、一層高い吸着能を持つ材料として、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維(PAN-ACF)に着目し、研究を進めた。図1に示すように、PAN-ACFは破過に至るまでのSO₂吸着量が、粒状の活性炭と比較して著しく大きいことを見出した²⁾。高温排気処理により、吸着量はさらに大幅に増大

することが判った³⁾。従って、吸着塔の大きさを1/3程度に縮小できる。しかし、PAN-ACFではSO₂を500°Cで回収した後の再生吸着量は、初期吸着量と比較して1/5と大幅に低下する。そこで再生の温度を800°Cに上昇、あるいは再生時のアンモニア還元処理を施すことによって、再生吸着能を初期吸着量の各々1/2, 1と向上できた。さらに、PAN-ACFの賦活度を変えて脱硫並びに再生能を調べたところ、賦活度をやや抑えたPAN-ACFは、脱硫能はやや低いものの、600°C再生により脱硫能を一定に維持することを見出し、実用化に向けて大きな進歩を遂げることができた。現在、電源開発、東邦レーヨンと協力して横須賀火力発電所内にパイロットプラントを設置し、実用化の研究を進めている。

ACFの吸着能は、高表面積と表面酸素官能基に基づくことが推定できるが、水蒸気存在下のSO₂吸着、酸化、捕捉のためには酸素官能基の種類と細孔構造が吸着容量に強く影響する。従って、これらの表面物性因子を吸着時に常に最良に維持することが大切である。これまでの研究でPAN-ACF、あるいは再生気体の選択によって、これが可能性があることを見出したことになる。酸素官能基のキャラクタリゼーションを、昇温脱離分析、FT-IR、固体NMRによって進めている。

4. 排煙脱硝

大型ボイラー排煙脱硝は、現在チタニアハニカム上に担持した酸化バナジウム触媒を用い、反応温度300~350°C、アンモニアを還元剤として実行されている。反応温度の低下による脱硫との調和、硫酸生成の抑制、さらには還元剤不用の脱硝反応の開発が期待されている。分子組織分野では、硫酸賦活したPAN-ACF、および活性炭、銅イオン担持PAN-ACF、鉄イオン導入ゼオライト、チタニア担持Co-フタロシアニンを用いた脱硝反応を究明している。

(1) 硫酸賦活 PAN-ACF

硫酸を含浸担持し、熱処理によりSO₂として放出させ、PAN-ACF表面に含酸素官能基を多数導入すると、アンモニア吸着能が顕著に増大すると同時にNOを酸素共存下吸着活性化し、約140°CでNOの還元反応が容易に進行する^{4,5)}。そこで現在、SO₂の吸着脱離回収と組み合わせた同時脱硫脱硝反応の実用化を進めている。

上述の事実は、炭素表面にNおよびO官能基の共存することが脱硝反応にとって有効であることを示唆す

る。換言すれば、炭素表面にNおよびO官能基を導入できれば、NO_x還元に対して高活性な炭素表面が創造できる。この視点から、炭素表面にアンモニアとの反応でN官能基を、硫酸との反応によりO官能基を導入して高い脱硝能を獲得することができた。さらにN含有率の高い炭素を探索あるいは調製することにより安価で高活性の活性炭を調製できよう。

(2) 銅(I価)担持 PAN-ACF

PAN-ACF上のN官能基によってCu(I)塩を高分散で担持でき、熱処理によって高分散のCu(I)が実現する。高分散したCu(I)はNOの活性化能、還元能を有し、N₂またはN₂Oに還元する。酸化された銅イオンはPAN-ACFに酸素をスピルオーバーして、Cu(I)に再び還元され、NO還元能を取り戻す。図2に銅塩、鉄塩を担持したPAN-ACFのNO還元能を示す。酢酸銅担持ACFの高い反応性が認められる⁶⁾。

PAN-ACF上の酸素は、反応温度が高ければCO₂として放出される。このような反応はPAN-ACFを還元剤とするNO還元反応ということができる。固体還元剤であるから操作性は良く、しかも少量で大量のNOを還元できる。排煙中にCOや未燃焼炭化水素が残存していれば還元剤として作用し脱硝を促進する。こうした反応の実用化を限定するのは排煙中の酸素である。1%以上の酸素を含む排煙では、酸素と炭素の反応が活発となり、NOも完全に還元されると同時に炭素の損耗が著しくなる。NOに対して選択的な触媒

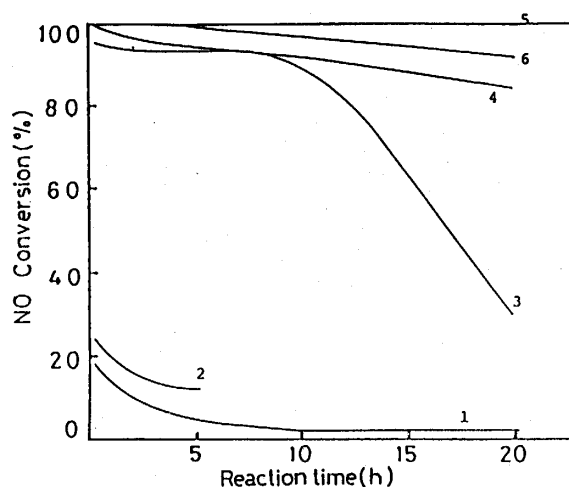


Fig. 2 NO Reduction over several metallic salts supported on PAN-ACF in the presence of Oxygen.

React. temp.: 250°C. W/F=2×10⁻²g·min·ml⁻¹

NO=500ppm, O₂=5%, in He

1: No salts, 2: FeCl₃, 3: FeCl₃-NbCl₅, 4: CuCl₂

5: Cu(OAc)₂, 6: Cu(NO₃)₂

種の探索が課題である。

一方、排煙中に還元剤が残存していれば、炭素の燃焼を抑制できることから、燃焼管理により上述の課題の一部が解決できることを見出している。

(3) ゼオライト触媒

FCC触媒としてエポックを築いたゼオライト触媒は細孔により高い形状選択性の酸触媒として広く利用されている。その発展としてMobilによって発明されたZSM-5によるメタノールからガソリン、低級パラフィンから芳香族化合物合成は触媒化学の大きな収穫である。

著者らは交換によりゼオライト骨格に遷移金属イオンを導入し、その触媒機能に注目してきた⁷⁾。その応用としてNO-NH₃によるNO無害化反応に対する高い活性が認められた⁸⁾。最近になって岩本らはCuイオン交換したZSM-5がNOのN₂、O₂への分解反応が進行することを報告し、注目を集めた⁹⁾。しかし、酸素存在下では反応は阻害され実用化には至っていない。最近⁽²⁾で述べたような排ガス中に存在する還元剤の作用が注目されている。

こうした背景において、本研究分野では酸化鉄クラスターをゼオライト骨格のアルミニウム原子と置換する新しいタイプの遷移金属含有ゼオライトに注目し、NOの分解あるいは還元活性に注目してその触媒能を調べている¹⁰⁾。

酸化鉄クラスター-Yゼオライト(FeO-Y)は不活性ガス雰囲気中の加熱により、還元サイトFe²⁺が生成し、NOをN₂に還元できる。還元サイトの消失とともにNO還元も停止する。この際ターンオーバーはゼオライト上の全鉄原子に対して0.11である。再び熱処理すれば還元能は回復する。H₂Sを還元剤として熱処理するとターンオーバーは0.68に増加する。反応ガス中に酸素を共存させると、還元サイトは消失し、NO還元能は示さない。

上述したように、燃焼排ガス中には多くの場合NOと同程度の未燃焼還元ガスが共存している。そこで、CO、プロピレンを共存させてNO還元を試みた。その結果、Fe-Yゼオライト上で酸素が共存しなければNO+CO、NO+プロピレン反応が進行し、NOをN₂へ還元できた。5%の酸素が存在するとCOはO₂によって酸化され、NOの還元は殆ど進行しない。これに対してプロピレンではNO転化率は、酸素が共存しない時に比較して低下するもののNOを還元し、転化率は20時間に渡って変化しない。燃焼制御による

燃焼排ガス中の還元性ガスの濃度を制御するか、燃料を微量燃焼排ガスに混入する等によって脱硝が進められる。さらに、ゼオライト骨格に埋め込む金属種あるいは金属種の組合せによる酸素共存下でのNO分解反応も可能と思われる。

(4) フタロシアニン

本分野では、硫酸チタニルから調製したTiO₂上にCo-テトラフェニルポルフィリンを担持すると、TiO₂からポルフィリンへ電荷移動の結果生成するアニオンラジカルがCO、NO、O₂、H₂を活性化し、150°CでNOの還元、分解、COの酸化が十分に進行することを見だし、報告している。排ガス処理触媒として極めて興味深い。この反応温度では、分解反応によって生成した酸素は反応中TiO₂上に留まり、NOに対してターンオーバー数12で反応が停止する。排気処理の還元によって活性は回復するものの、定期的に反応を進めるためには、さらに工夫が必要である。反応ガス中に酸素を共存させるとポルフィリンが反応して壊れてしまう^{11,12)}。

フタロシアニンはポルフィリンに類似した大環状錯体であり、酸素に対してより安定で、ポルフィリン同様のNO還元活性を有している。しかし無置換フタロシアニンは難溶であり、TiO₂への担持が容易でない。

そこで、Coフタロシアニン環にOPr、t-Bu基を導入し、ベンゼンへの溶解性を付与し、TiO₂へ担持した。それぞれcatalyst(I)およびcatalyst(II)とする。そ

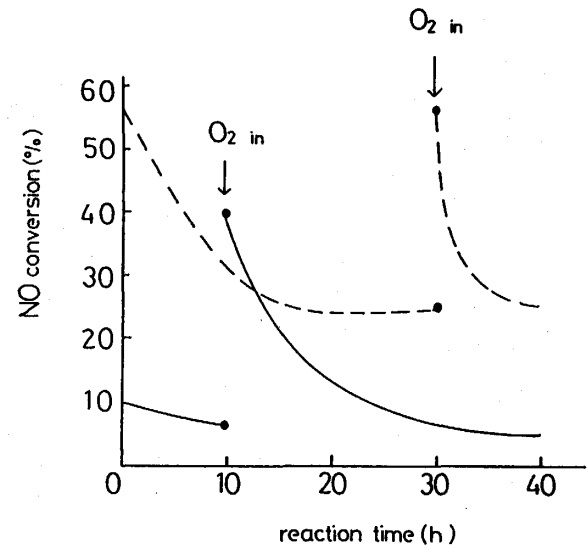


Fig. 3 Profiles of NO decomposition reaction over the catalysts (I) and (II). Temp.: 423 K, W/F=3.3×10⁻²g·min·ml⁻¹ NO=500 ppm, O₂=0 or 5%, He balance —: catalyst (I), ·····: catalyst (II)

の結果, Co-ポルフィリン同様, アニオンラジカルを生成し, 図3に示すように250°C, 500ppmのNOに対して定常的に分解活性を示した。反応ガスに酸素を導入すると, CO₂の発生とともにNO転化率が著しく向上するが, その後低下し, 酸素導入前の水準に復し, 以後定常となる¹³⁾。

置換基が燃焼し無置換フトロシアニンが生成し, 酸素共存下でNOを分解するものと推定できる。酸素共存下NOを定常的に, しかも250°Cの低温で分解できる最初の触媒として期待できる。

5. 排煙中の微粒炭素の触媒燃焼

ジーゼル車から排出される黒煙は, 多環芳香族化合物を含有する一種のカーボンブラックである。不完全燃焼排ガスの悪臭とともにきわめて不快な排出物である。これらの排出物を捕捉燃焼する触媒の開発が本研究の目標である。

分子組織分野ではこれら排出物を燃焼する触媒を石炭のガス化, 溶融塩燃料電池の触媒として利用されているアルカリ金属に注目した。カーボンブラックに水酸化物あるいは炭酸塩のナトリウムあるいはカリウムを担持すれば, その濃度に応じて空气中350~600°Cで燃焼できることは予想した通りである。ここで, これら触媒と炭素との接触が燃焼を支配することは容易に想像でき, 単純な混合では低温での燃焼は進行しない。排ガスに混入して次々と排出される炭素粒子と触媒との良好な接触をいかに保つかが本研究の課題である。そこでリチウム, ナトリウム, カリウムの炭酸塩を混合すると, 共融化合物が形成され, その溶融温度が400°Cに低下することに注目し, この共融化合物をアルミナ粒あるいは白金皿に保持することによって約

500°Cで繰り返し供給される炭素粒子の触媒燃焼が可能であることを見出した¹⁴⁾。

実用化に向けては, 共融化合物の担持法と排ガス中の炭素粒子が共融化合物浴に衝突できるような流路設計が研究の対象となる。

6. 活性炭素繊維による悪臭除去

過密な生命活動は多くの悪臭を生み, 人間に不快感を与える。都市生活にとって悪臭の除去は快適な生活の保証である。

活性炭, 活性炭素繊維は1000m²/g以上の大きな表面積を持ち, 種々の物質を吸着除去して, 精製浄化に利用される。しかし吸着現象を大表面積故の物理吸着のみに依存したのでは, その効用は限定される。炭素表面の官能基を制御導入して吸着の選択性, 吸着量の向上, 使用条件の拡大を計ることによって, 用途を広げることができる。

アンモニアに代表されるアミン類は塩基性の化合物であるが, 活性炭の吸着は大きくないことが知られている。しかし, 活性炭への酸性の付与によって吸着能の向上が期待できる。硫酸を添着した活性炭は2%程度のNH₃を吸着できる固体化された酸として市販されている。しかし水蒸気の凝縮による硫酸漏出, 容器の腐食, 再生が不能などの欠点を有している。その他にも種々の固体酸が知られているが, 吸着容量が小さく, かつ再生に高温を要する。

そこで本分野では活性炭素繊維(ACF)を用いる脱硝において, 硫酸を担持, 熱処理したACFは表面に多量のカルボキシル基が生成し, アンモニアを吸着できることを見出した。図4にアンモニア吸着の破過の様子を示した¹⁵⁾。PAN-ACFを硫酸賦活することによって

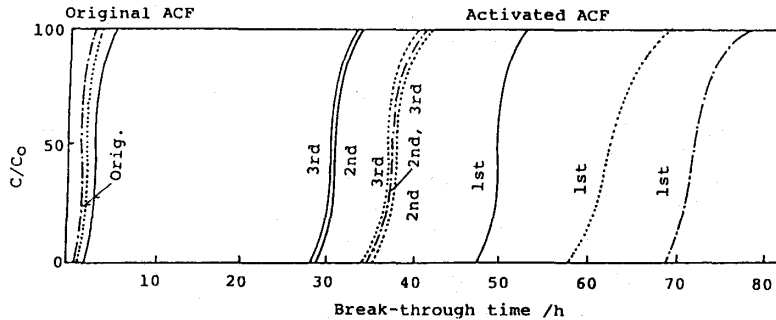


Fig. 4 Break-through profiles of ammonia on ACFs and activated ones.

Adsorption; at room temperature

NH₃ = 100ppm, W/F = 5 × 10⁻³ g · min · ml⁻¹

Regeneration; 185°C, carrier gas: He = 100ml · min⁻¹

— PAN-FE-200, OG-5A, - · - · - ACN-210-20

よって、破過までの時間が著しく延長することが認められた。そこで、表面カルボキシル基数を最大にする硫酸担持、熱処理条件を探索し、3~4 wt%のアンモニアを吸着できる硫酸賦活活性炭素繊維を調製した。同繊維に185°Cで空気を流通させることにより、高濃度のアンモニアを放出して再生できることから繰り返し利用が可能である。カルボキシル基数は添着硫酸量の向上と、炭素表面の酸化の徹底と生成カルボキシル基の保持との調和によって最大にできる。

さらに室温での再生の方法を探索している。

7. 排水浄化

産業のプロセスの変化、文明生活の拡大はしばしば排水量の増大と質的劣化をもたらす。本分野では石炭を乾留してコークスを製造する際の必要乾留温度を低減して、省エネルギーコークス製造技術の開発に努力しているが、乾留温度の低下は石炭乾留放出水（相当量のアンモニアを含むことから安水と呼ばれる）中の有機物として、高分子量多価フェノール、および低分解の SCN^- 、 CN^- が大幅に増大して現行の安水処理では浄化がむずかしくなることが予想できる。

そこで安水の高効率処理を目的に活性汚泥処理を次のような角度から研究している。

- ① 低温乾留安水中の有機成分とくに生分解の困難な有機物の同定¹⁶⁾
- ② 活性汚泥処理の実施限界の把握
- ③ 活性汚泥の生物相捕捉と馴養による機能強化
- ④ 脱安など化学的事前処理の強化による事前分解、毒物除去
- ⑤ 汚泥生物相の炭素表面担持による生存条件の改善と浄化力の強化

これらの低温乾留安水の活性汚泥処理の運転法、馴養による汚泥生物の強化、毒物除去法などについて成果を挙げつつある。

8. 結 語

文明の発達人類に快適な生活の享受を許容すると同時に、多種多量の排出物を生み出し、生活環境の劣化をもたらした。従って文明はこうした排出物を最小にすると同時に排出されるものの捕捉無害化あるいは回収資源化を計ることが大切である。とくにこの地球上に50億の人類が生活し、有限な資源を徐々に消費し尽くしていく現在では、この排出物管理がきわめて重要な技術であり、その高度化のため新しい発想による

基礎研究が必要である。この観点から分子組織では新規な触媒、吸着剤の開発とその利用技術の基礎を研究し、活性炭、活性炭素繊維、ゼオライト、大環状金属錯体/チタニア担体複合体、活性汚泥に着目し、その構造ならびに表面の修飾により、従来困難とされていた環境浄化を可能にする基本発想を提案してきた。こうした課題は今後さらに深刻化するもので、一層の高度浄化、省エネルギー、省資源さらには資源化が要求される。新しい機能の発現、誘導、強化を繰り返すことにより、目的に向かってアプローチできよう。

9. 参考文献

- 1) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara and S. Ida, *Fuel*, **62**, 867 (1983)
- 2) 持田勲, 益村幸喜, 平山照夫, 河野静夫, 藤津博, 日化印刷中
- 3) T. Hirayama, S. Kawano, S. Kisamori, H. Fujitsu, and I. Mochida, *Langmuir*, 投稿中
- 4) Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu, and I. Mochida, *Fuel*, **63**, 1738 (1984)
- 5) 持田勲, 排煙同時脱硫脱硝小型パッケージ装置の開発研究 昭和60年度民間等との共同研究成果報告書, 3
- 6) 持田勲, 孫彦妮, 藤津博, 木佐森聖樹, 河野静夫, 日化投稿中
- 7) 持田勲, 安田憲明, 藤津博 第6回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 25
- 8) 山添昇, 排煙同時脱硫脱硝小型パッケージ装置の開発研究 昭和60年度民間等との共同研究成果報告書, 53
- 9) M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 943 (1986).
- 10) 日高節夫, 飯野明, 山添昇, 仁田健次, 前田米蔵, 実測武治, *日化*, **9**, 1659 (1987)
- 11) I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, K. Takeshita, K. Tsuji, Y. Sagara, and A. Ohyoshi *J. Catal.* **77**, 519 (1982)
- 12) I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, and K. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 166 (1982)
- 13) I. Mochida, T. Sakakihara, H. Fujitsu, *Chem. Lett.*, 159 (1991)
- 14) 持田勲, 高元哲, 藤津博, 石油学会誌印刷中
- 15) I. Mochida, S. Kawano, and H. Fujitsu, *Chem. Lett.*, 1627 (1990)
- 16) 持田勲, 松原茂晴, 前田恵子, 井藤康雄, 江藤昭男, 富久龍彦, 白石直典, 竹下健次郎, 柳勝美, 燃料協会誌印刷中