

活性炭素繊維を用いた天然ガスボイラー起動時排煙脱硝

円城寺, 隆志
九州大学大学院総合理工学研究科

白濱, 升章
九州大学機能物質科学研究所

光来, 要三
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/10.15017/7949>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 15 (2), pp.189-195, 2001-12-14. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：



活性炭素繊維を用いた天然ガスボイラー起動時排煙脱硝

田城寺 隆志*・白濱 升章
光来 要三・持田 勲

NO_x Removal by Activated Carbon Fiber at Low Temperature for Start-up of Natural Gas Boiler

Takashi ENJOJI, Noriaki SHIRAHAMA,
Yozo KORAI and Isao MOCHIDA

Removal of 25ppm NO was examined in humid air over pitch and polyacrylonitrile (PAN) based activated carbon fibers (ACF) at a temperature range of 30-150°C using NH₃ as a reductant, to develop a deNO_x process for the start-up of a natural gas boiler where the selective catalytic reduction of NO usually does not work because of the low temperature of flue gas. Marked adsorption and reduction of NO were found to take place at 30-150°C by W/F:5.0×10⁻³g·min/ml over PAN-ACF FE300 heated at 800°C. Heat-treatment at this high temperature was very effective to increase the activity of PAN-ACF, which was found to be much more than the activity of pitch based ACF of larger surface area in the whole range of the reaction temperature. Thus, PAN-ACF-H800 allowed to the complete NO removal, while the temperature was raised from 30 to 150°C for 2hr, which is equivalent to typical start-up conditions. Repeated use of the PAN-ACF-H800 was attempted after regeneration of the activity at 30°C.

1. 緒言

大気汚染物質の発生源は、火力発電所、ボイラー、加熱炉などの固定発生源と、自動車、船舶、飛行機などの移動発生源に大別される。我が国は 1967 年に公害対策基本法(1993 年に環境基本法へと発展)を制定し、これに基づいて発生源からの排出規制を行ってきた。固定発生源では、発生源の種類、規模、排出口の高さ、地域などによって、きめ細かく排出基準を定めるとともに、逐次これを強化して、環境基準の達成を目指している。このような発生源対策によって、大気環境はひとりの危機的な状態を脱したが、大都市域や交通量の多い道路沿道では窒素酸化物と浮遊粒子状物質を中心に、依然として環境基準が達成されていない。

多くの大気汚染物質は化石燃料の燃焼過程で発生する。炭化水素や一酸化炭素は不完全燃焼により、硫黄酸化物

(SO_x)は燃料中に含まれる硫黄分から生成する。石油や石炭は産地によって硫黄含有量が異なることから、硫黄分の少ない石油・石炭を使用することや、脱硫処理を施した石炭や石油を使用することで発生する SO_x 量を減少することができる。しかしながら、窒素酸化物(NO_x)は燃料中の窒素分の燃焼(Fuel NO_x)による発生に加えて、燃焼空気中の窒素が高温で酸化されることによっても生成するからである(Thermal NO_x)。NO_xの直接分解(例えば 2NO → N₂+O₂)は平衡論的には可能であり、そのための触媒の研究もされているが、実用化にはまだ遠い^{(1),(2)}。

燃焼施設からの NO_x 排出抑制には、五酸化バナジウムを担持した二酸化チタンのハニカム状触媒を用いたアンモニアによる NO の選択還元が採用されている。排ガス中の NO_x 濃度は通常数百 ppm 程度であり、一方残存酸素濃度は数%である。このため CO、H₂、炭化水素など、燃料中の還元剤を利用した NO の除去法の適用が困難である。これらの還元剤は NO よりむしろ酸素と優先的に反応してしまう⁽²⁾ためである。アンモニアは大過剰の酸素共存下でも NO と選択的に反応し、

受理日 2001 年 12 月 14 日

*九州大学大学院総合理工学研究科

Table 1 Some properties of Pitch and PAN based ACF

ACFs	Elemental analysis [wt.%]					Surface area [m ² /g]
	C	H	N	O(diff.)	Ash	
OG20A	90.79	0.73	0.38	8.11	0	1730
OG20A-H400	91.99	0.69	0.32	7.00	0	1830
OG20A-H600	92.19	0.70	0.35	6.77	0	1850
OG20A-H800	95.80	0.77	0.32	3.12	0	1760
OG20A-H1000	96.52	0.50	0.41	2.58	0	1220
FE300	81.41	1.19	4.07	10.16	3.19	820
FE300-H400	78.46	2.17	3.67	13.02	2.69	820
FE300-H600	81.64	1.64	3.74	9.96	3.03	820
FE300-H800	82.47	1.47	3.68	9.16	3.22	760
FE300-H1000	89.58	0.73	2.33	4.11	3.26	550

むしろ NO の還元速度は酸素共存下で大きい。このようなアンモニアによる還元は NO の選択的還元法 (SCR) といわれ、大規模排ガス脱硝法として 250~400℃ で操作されている。

一方、電力の需要に適合させて稼働できる液化天然ガス (LNG) 複合発電は熱効率も高く、二酸化炭素の排出量が少なく、SO_x の生成も無い。しかし、高温空気燃焼時には約 30ppm の NO_x が発生するため、SCR が設置されている。天然ガスボイラーにおいても、起動時から NO が生成するが、排ガス温度が低いために SCR 脱硝プロセスは作動しない。SCR 作動開始後排ガス温度が SCR 入口約 400℃、煙突入口で約 150℃ に達する迄、NO は処理されることなく放出されている。起動時の煙道ガスの煙突入口温度および NO_x、O₂、H₂O 濃度は火入れ直後で 25℃、25ppm、4vol.%、10vol.% で、2 時間後の定常運転到達時には入口温度は 120℃ になる。先に述べたように LNG 発電は起動・停止が多いことを特徴としていることから、起動時 NO の排出は将来的には無視できない課題である。

筆者らは活性炭素繊維 (ACF) が室温~150℃ の温度域で SO_x、NO_x 除去触媒として特異な活性を示すことを報告してきた^{(3),(4)}。SO_x の連続硫酸回収型除去プロセスは現在実証段階にある⁽⁵⁾。

本研究では、Pitch 系およびポリアクリロニトリル (PAN) 系活性炭素繊維の、起動時煙道ガス中の NO のアンモニア還元除去に対する活性を報告する。起動時の煙道ガスを模擬するために煙道ガスモデル中 NO の還元をアンモニアによる活性炭素繊維の活性を調べ、30~150℃ の間の定常および昇温過程 (1~2 時間) で究明した。さらに NO 除去中には NO の吸着も進行するので、使用済み活性炭素繊維の再生についても調べた。

2. 実験装置および実験方法

2.1 試料

Pitch 系活性炭素繊維 (OG-20A) および PAN 系活性炭素繊維 (FE300) はそれぞれ大阪ガス株式会社および東邦レー

ヨン株式会社より提供された。ACF はアルゴンガス流通下、400、600、800、1000 および 1100℃ で焼成した。実験に使用した Pitch および PAN 系 ACF の元素分析および表面積を Table 1 に示す。

2.2 NO-NH₃ 反応

Fig. 1 に示す固定床流通式反応装置を用いた。ガラス製反応管 (内径 10mm) の中に ACF (0.5~1.0g) を充填し、NO: 25ppm、NH₃: 25ppm、O₂: 4vol.%、H₂O: 0~10vol.% のモデルガスを流通させた。反応管の入口および出口中の NO 濃度は NO_x 自動計測器 (ECL-77A 型、柳本製作所製) で連続計測し、これより NO 転化率を算定した。

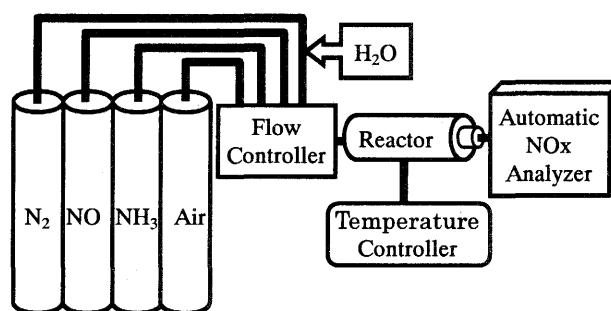


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

3. 実験結果および考察

3.1 使用した活性炭素繊維の特徴

Table 1 に示すように PAN 系活性炭素繊維は Pitch 系活性炭素繊維よりも酸素および窒素含有量が多い。いずれの ACF も 800℃ 以上の焼成によって黒鉛化が進行し、表面積が徐々に低下し始める。

3.2 Pitch 系 ACF-OG-20A の脱硝能

OG-20A および 400、600、800、1000℃ にて 1 時間焼成した OG-20A-H400、-H600、-H800、-H1000 0.5g、H₂O=10vol.%、反応温度 100℃ の時、反応器出口のガス組成を Fig. 2 に示す。

未処理 ACF および H400 では初期に出口 NO_x 濃度を零とする完全脱硝域は殆ど認められず、反応開始直後から NO 転化率が急速に低下し、20 分で活性は消失する。600℃以上の焼成により、焼成温度の上昇と共に、完全脱硝域が認められ、

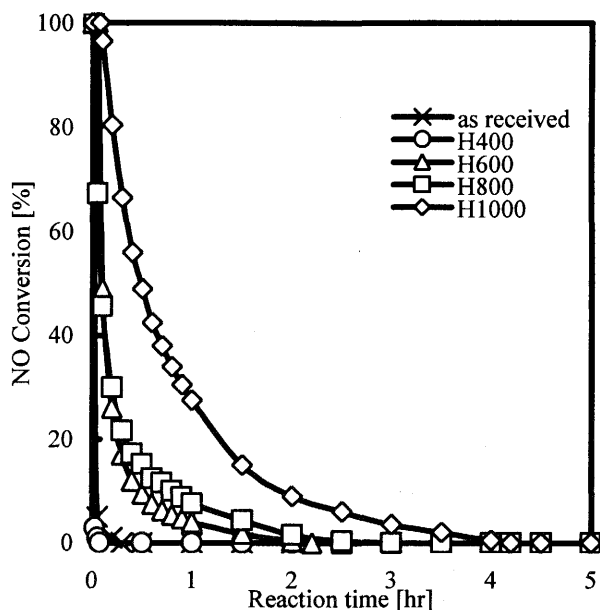


Fig. 2 Influences of the calcination temperature on NO conversion over Pitch based ACF-OG-20A series at 100°C
NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.5g, O₂=4%, N₂ balance, Humidity=10vol.%, W/F=5 × 10⁻³g·min/ml

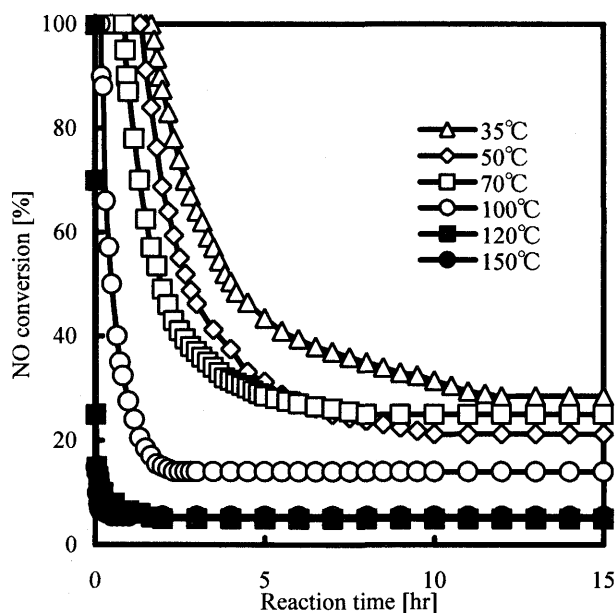


Fig. 3 Profiles of NO conversion at a number of reaction temperatures over Pitch based ACF-OG-20A-H1100
NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.5g, O₂=4%, N₂ balance, Dry(r.h.=0%), W/F=5 × 10⁻³g·min/ml

活性が無くなる迄の時間も延長された。最も活性が高かった OG-20A-H1000 は、0.5 時間の完全脱硝を実現、1 時間後の転化率は 27%で、5 時間後に活性が零になった。

OG-20A-H1100 0.5g に、35~150℃の乾燥モデルガス 15 時間流通した時の NO 転化率を Fig. 3 に示した。35℃において乾燥ガスに対する NO 還元活性は高く、反応初期 3 時間、NO は完全除去され、その後 NO の破過が徐々に増加し、12 時間後の定常転化率は 30%であった。反応温度の上昇と共に初期完全除去時間と定常転化率は減少した。100℃と 150℃における完全除去時間はそれぞれ 30 分と 0 分であり、定常転化率はそれぞれ 15%と 7%であった。

3. 3 PAN 系 ACF-FE-300 の脱硝能

PAN-ACF-FE300 を 400、600、800、1000℃、1 時間焼成した FE300-H400、-H600、-H800、-H1000 0.5g の 30~150℃における加湿条件での反応結果を Fig. 4 に示す。100℃の反応において未焼成 ACF では完全脱硝域が殆ど認められなかったが、焼成温度を 400、600、800℃と上昇させると、完全脱硝域が増大する。H800 は約 1 時間の完全脱硝を示した。その後徐々に NO 転化率は低下し、3 時間後に 50%の転化率を示した。焼成温度を 1000℃とすると、800℃焼成に比べ、活性が著しく低下した。

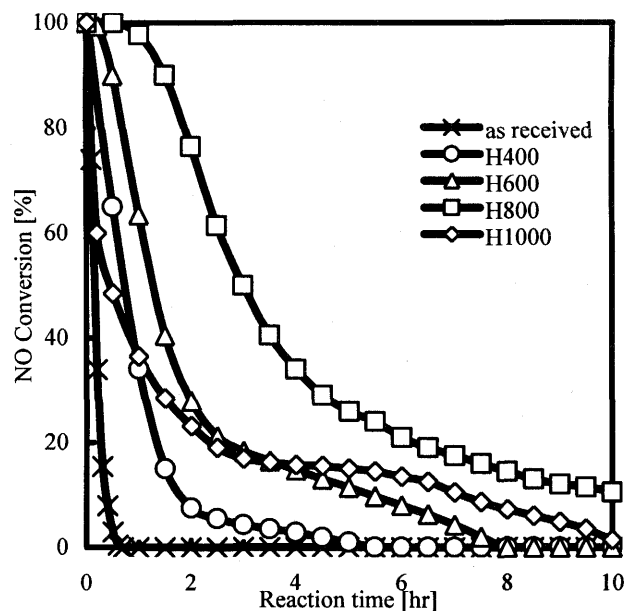


Fig. 4 Influences of the calcination temperature on NO conversion over PAN based ACF-FE300 series at 100°C
NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.5g, O₂=4%, N₂ balance, Humidity=10vol.%, W/F=5 × 10⁻³g·min/ml

FE300 および FE300-H800 0.5g について、30~150℃水分含有量 5vol.%のモデルガス流通下における NO 転化率を Fig. 5 に示した。FE300 は反応温度に依らず完全除去時間、定常転化率共に低く、有効な脱硝活性は確認できなかった。

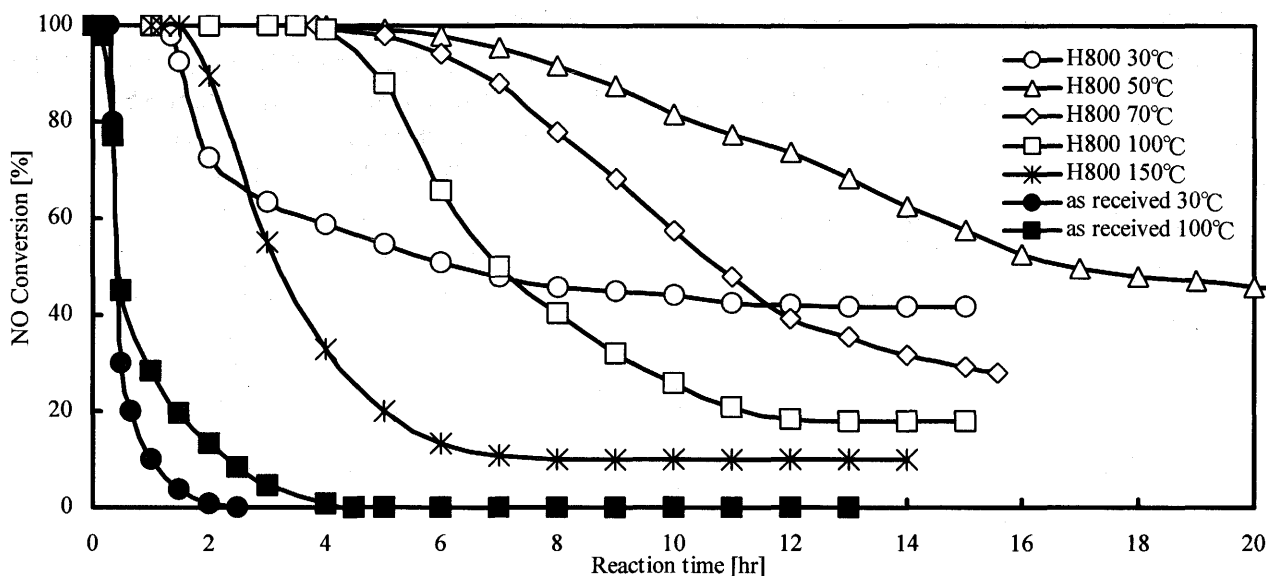


Fig. 5 Profiles of NO conversion at several reaction temperatures over as-received and heat-treated

PAN based ACF-FE300-H80

NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.5g, O₂=4%, N₂ balance, Humidity=5vol.%, W/F=5 × 10⁻³g·min/ml

FE300-H800は、30°Cにおいて完全除去時間2時間を示し、7時間後の転化率は50%、定常転化率は45%であった。50°Cでは4時間の完全除去時間、12時間後の転化率、74%を示した。50°C以上では、反応温度の上昇と共に完全除去域が減少し、転化率は低下したが、すべての反応温度において最大高活性を示した。800°C焼成はPAN-ACFのNO-NH₃脱硝反応活性向上の有効な手段である。

FE300-H800 0.5g、100°C、種々の湿度におけるNO-NH₃反応結果をFig. 6に示す。水分0vol.%の時、最も活性が高く、5時間の完全脱硝時間域が得られたが、湿度の上昇と共に活性が低下した。しかし、湿度10vol.%でも完全脱硝域が0.5時間あり、活性は時間と共に減少するものの、10時間後以降の定常脱硝率10%を示すことから起動時脱硝には有用な材料と判断できる。

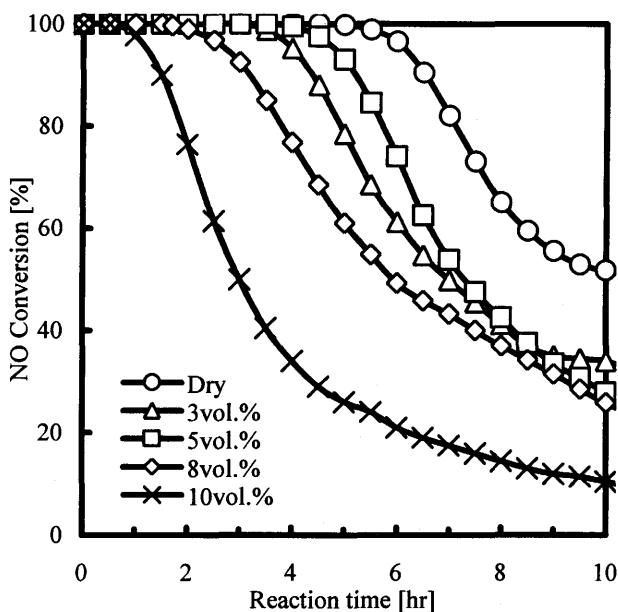


Fig. 6 Profiles of NO conversion at several reaction humidities over PAN based ACF-FE300-H800 at 100°C

NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.5g, O₂=4%, N₂ balance, W/F=5 × 10⁻³g·min/ml

3. 4 昇温過程におけるFE300およびFE300-H800を用いた脱硝

30~150°Cまで段階的に昇温反応した時の、FE300およびFE300-H800上でのNO=25ppm、NH₃=25ppm、H₂O=10vol.%のNO転化率をFig. 7に示す。FE300 0.5gは30°Cで10分間の完全脱硝域を示す。その後、NO転化率は急速に減少し、30分で定常転化率30%を示し始めるが、昇温により再びNO転化率は急速に減少し、50°Cに達した時のNO転化率は10%である。その後、僅かに増大し定常転化率15%を示す。70°Cに上昇すると、NO転化率は急減し0%となる。FE300-H800 0.5gは、150°C迄の昇温過程150分間、完全脱硝が続いた。150°Cに到達すると転化率は急速に減少した。排ガスが室温から150°Cに加熱される間、NOのゼロエミッションが継続できた。FE300-H800を0.3gに減らすと、100°C迄の昇温過程100分間は完全脱硝が達成できた。100°Cでは80%の定常転化率を示すが、さらに150°Cに昇温すると活性はなくなる。

30~150°Cの間連続昇温した過程でのNO-NH₃反応の結果と、先に使用したFE300-H800を30°Cにて5時間再生した後、再び昇温過程脱硝に用いた時のNO転化率をFig. 8に示す。初回使用時は60~80°Cの間に最大約4%のNOが破過するが、80~110°Cの間は完全脱硝域が認められた。110°C

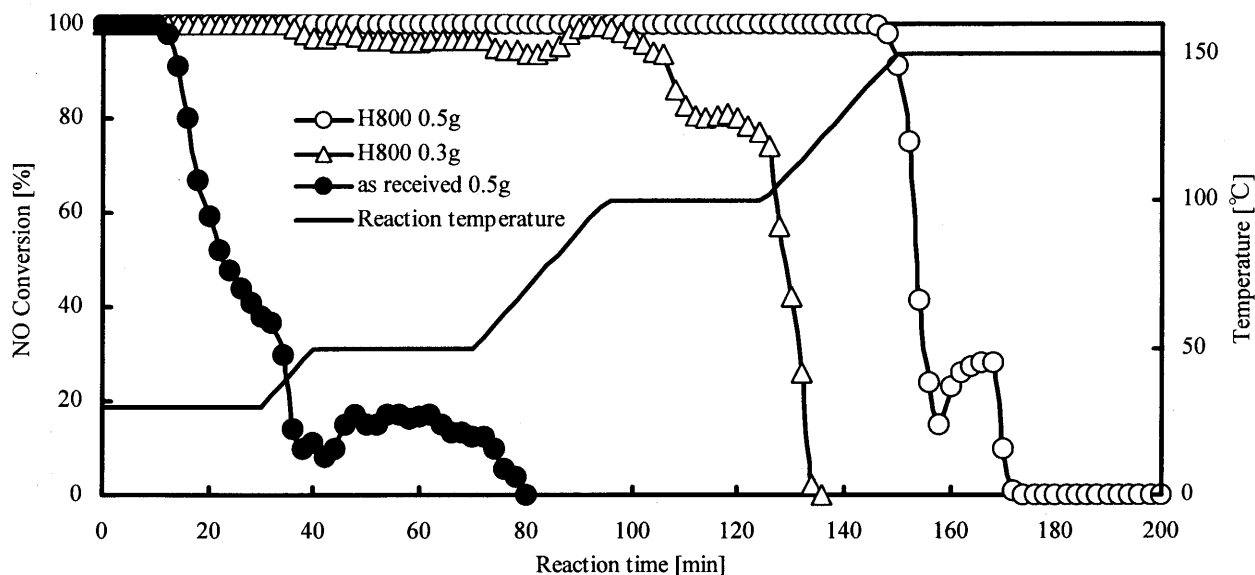


Fig. 7 Profiles of NO conversion at programmed reaction temperature over as-received and heat-treated PAN based ACF-FE300-H80

NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.3~0.5g, O₂=4%, N₂ balance, Humidity=10vol.%, W/F=3~5×10⁻³g·min/ml

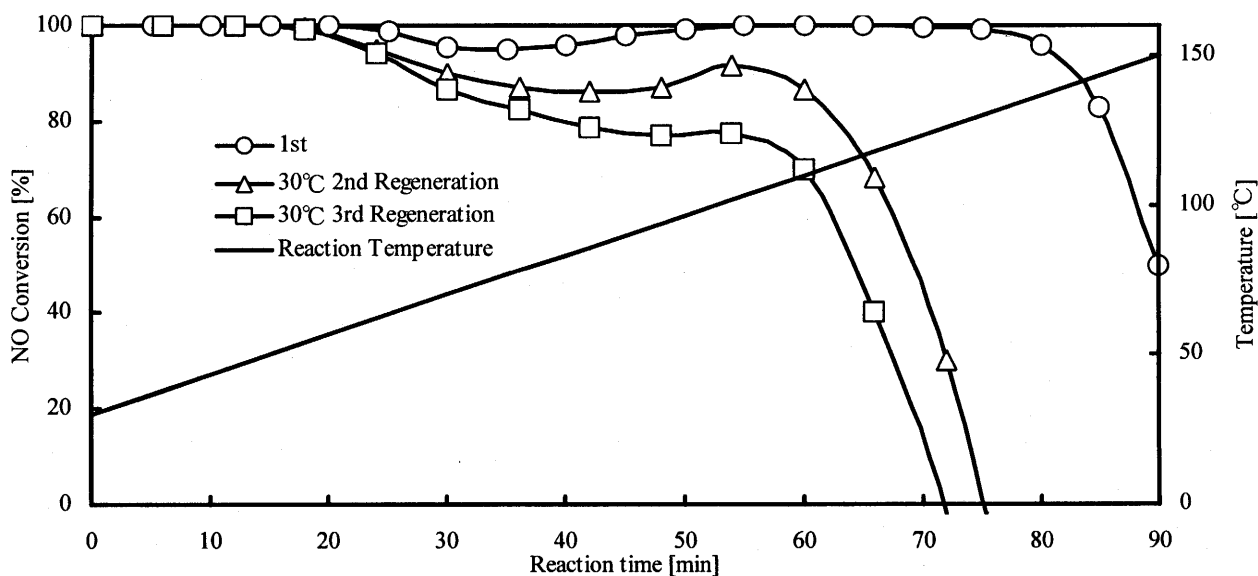


Fig. 8 Profiles of NO conversion at a linear temperature increase over PAN based ACF-FE300-H80 and over regenerated ACF-FE300-H80 at 30°C

NO:NH₃=1:1(NO=25ppm), W=0.5g, O₂=4%, N₂ balance, Humidity=10vol.%, W/F=5×10⁻³g·min/ml

Regeneration condition : Dry air flow of 100ml/min at 30°C for 5hr

以上ではNO転化率は徐々に低下し、150°Cに到達するとNO転化率は50%に低下した。この条件でも起動時のNO除去は充分と言えよう。モデルガスの水分含有量が46°Cで過飽和であるため、反応初期には水分がACF上に凝縮する。凝縮した水分に溶解してNO_xが昇温過程で排出される。60~80°CにおけるわずかなNO排出の出現はこのためであろう。再生FE300-H80はNO転換率が低下し130°Cまでに完全に破過した。しかし、3回目使用FE300-H80は2回目ほどの著しい活性の低下は認められず、活性がほぼ定常になったといえる。30°Cの低温再生においても充分再生可能である。再生条件

の詳細な検討は今後の課題である。

3.5 脱硝反応後 FE300-H80 からの脱離 NO

30~100°CでのNO-NH₃反応に使用したFE300およびFE300-H80の乾燥空気流通下におけるNO昇温脱離(TPD)プロファイルを図9に示す。NO-NH₃反応活性が低かったFE300ではNO脱離が見られず、そのNO吸着能が低いことを示している。一方、30°CのNO-NH₃反応に使用したFE300-H80は50°C付近よりNOの脱離が始まり、130°Cにおいて200ppmのNO脱離が認められた。更に400°C迄加熱すると、NO脱離は徐々に減少した。400°C迄の脱離NO量は

$1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/g} \cdot \text{ACF}$ であった。50℃の NO-NH₃ 反応に使用した FE300-H800 は、100℃において 280ppm の NO が脱離した。350℃迄の脱離 NO 量は $2.79 \times 10^{-2} \text{ mol/g} \cdot \text{ACF}$ であった。FE300-H800 を用いた 30 および 50℃における NO-NH₃ 反応において $9.7 \times 10^{-2} \text{ mol/g} \cdot \text{ACF}$ および $3.1 \times 10^{-1} \text{ mol/g} \cdot \text{ACF}$ の NO が除去されたので、除去された NO うち還元された NO は 30℃で 87.6%、50℃で 91%である。また、空気流通下 200℃以下での空気流通により吸着された NO のほぼすべてが脱離し、NO-NH₃ 反応に使用した活性炭素繊維の再生が工業的に十分可能である。

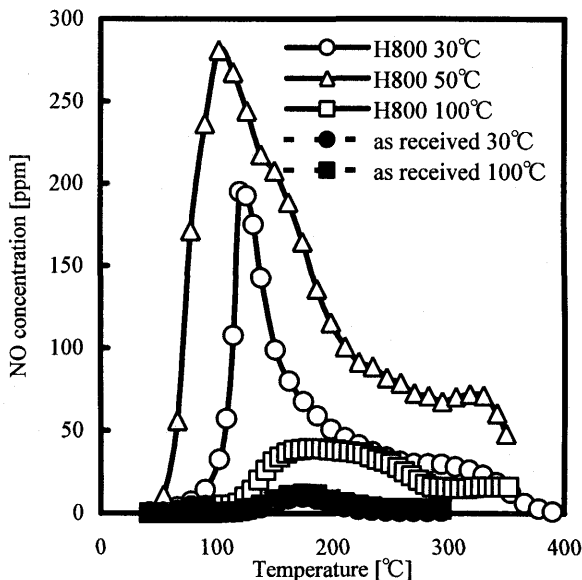


Fig. 9 Profiles of desorbed NO from TPD 2°C/min under air flow 100ml/min

4. 議 論

本研究において、800℃で焼成した PAN 系 ACF を用いることによって、25ppm の NO を含む湿度 10vol.% の排ガスを 30~150℃の昇温過程の 1~2 時間、アンモニア 25ppm を添加して完全に除去できることを示すことができた。実装置では SCR の稼働により排ガス温度の上昇と共に NO 排出濃度は少なくなるので、高温で ACF が処理すべき NO 濃度は本研究の値より小さい。従って、本研究は天然ガス燃焼ガスタービンの起動時ゼロエミッションを達成できる可能性を示している。

この除去反応は NO のアンモニアによる還元および NO の酸化吸着から成り立っており、30℃の低温では ACF 上への NO の酸化吸着の寄与が大きく、50℃では ACF 上への NO 吸着とその NH₃ による還元反応が併行し、100℃以上では還元反応が主となる。ACF を再度利用するためには、吸着 NO (NO₂ の型で吸着している) を除去する必要があるが、空気流通による、その一部を吸着したアンモニアで還元脱硝することが可能である。200℃迄の昇温で NO を脱離可能であることから、ACF

の再生・再利用は可能である。100℃以上で脱離してくる NO を SCR に逆送することによって還元が可能であるので、SCR 稼働中に ACF の再生は達成できる。吸着 NO₂ が NO として脱離すると、ACF 上に酸素官能基が生成することも考えられ、活性低下の原因となるので、吸着 NO₂ が脱離しない温度で還元することが望ましい。

本研究において ACF の活性について

- ①高温焼成による活性向上
- ②PAN 系 ACF の Pitch 系 ACF より高い活性が認められた。

前者については SO₂ の酸化においても認められているが、ACF 表面へキサゴナル面の酸素基の脱離、黒鉛化の進行によってへキサゴン上に酸素活性化サイトの導入、疎水性の向上により水阻害の抑制ができたと考えられる^{(6),(7)}。これらの効果はアンモニアが容易に吸着する低温での還元あるいは NO の酸化吸着および水分の吸着妨害の抑制に特に有効である。従って、起動初期の温度 30~100℃間の脱硝には焼成の効果が大きく、NO ゼロエミッションに大きく貢献する。一方、100℃以上の反応では水分の阻害は低下し、逆にアンモニアの ACF への吸着が難しくなり、NO の吸着、酸化吸着の寄与は低下する^{(8),(9)}。このため、アンモニアを吸着できる酸性官能基が ACF の活性に重要な寄与をする。従って、起動時脱硝についても 100~150℃の脱硝能を向上させるためには、より多くの酸性官能基を導入する ACF の焼成条件さらには再賦活条件を考慮する必要があると言えよう⁽¹⁰⁾。

起動時アンモニア脱硝に応用した PAN 系 ACF は Pitch 系 ACF より高活性であり、SO₂ の硫酸回収法脱硫とは明らかに異なっている。脱硫の場合、SO₂ の吸着酸化過程は速く、SO₃ の水合、H₂SO₄ の流出過程が律速となっているのに対して、NO-NH₃ 反応において、NO の酸化吸着では ACF の表面繊維活性化が最も重要な過程と推測される。N 原子を含む小さなへキサゴナル平面に含酸素基の除去によって生成する酸素活性化あるいは NO 酸化吸着点の活性が大きいことがその要因と考えられる。N を表面に含む Pitch 系 ACF の調製が検討に値しよう。

文 献

- (1) Iwamoto, M., Yokoo and S., Kagawa, S., *J. Chem.Soc. Farad. Trans. 1*, **77** (1981), 1629.
- (2) M.Shelef, J.T.Kummer, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **67** (1971) 74.
- (3) Mochida, I., Kuroda, K., Kawano, S., Matsumura, Y. and Yoshikawa, M., *Fuel*, **76** (1997) 533.
- (4) Mochida, I., Kawano, S., Hironaka, M., Kawabuchi, Y., Korai, Y., Matsumura, Y. and Yoshikawa, M., *Langmuir*, **13** (1997) 5316.
- (5) Mochida I., Korai, Y., Shirahama, N., Kawano, S., Hada, T., Seo, Y., Yoshikawa, M. and Yasutake, A., *Carbon*, **38**

(2000) 227.

- (6) Kaneko, K., Yamaguchi, K., Ishi, C., Ozeki, S., Hagiwara, S. and Suzuki, T., *Chem. Phys. Let.*, **75** (1991) 176.
- (7) Mochida, I., Kuroda, K., Kawabuchi, Y., Kawano, S., Matsumura, Y. and Yoshikawa, M., *Chemistry Letters*, (1996) 541.
- (8) J.B.Donett, The Chemical Reactivity of Carbons, *Carbon*, **6**, (1968), 161.
- (9) J.Zawadzki [Ed. P.A.Thrower], Chemistry and Physics on Carbon, **21**, (1988), New York, 255.
- (10) 持田 勲、河野 静夫、藤津 博、前田 豊広, *日本化学会誌*, **3** (1992) 275.