— 論 文 —

(日本化学会誌, 1991, (4), p.269~274)

© 1991 The Chemical Society of Japan

ポリアクリロニトリル活性炭素繊維系 (PAN-ACF)

の排煙脱硫能

(1990年12月10日受理)

持田 勲*・益村 幸喜・平山 照夫
藤津 博[†]・河野 静夫・後藤 研

17種の活性炭素繊維(ACF)の排煙脱硫能を140°C固定床流通反応装置を用いて調べた結果、ポリアクリロニトリルから調製したPAN-ACF 2種、FE-300、-200、ことに、前者が他のACFの約20倍以上、脱硫用活性炭と比べても4倍以上のSO₂除去能性(破過にいたるまでの時間)を示すことを見いだした。反応条件の脱硫性能への影響ならびに吸着SO₂の脱離挙動より、性能はACFの有効吸着容量により決定され、SO₂はACF上で硫酸として保持されていると結論できる。ACF間の性状の比較および上記のSO₂吸着機構から、表面に適当な疎水性および酸化能を与える官能基構造、および速い吸着を許容する適切な細孔径を兼備した高表面積の実現が性能向上の重要な手がかりとなることが示唆された。

1 緒 言

石炭燃料の使用増大を含めた燃料の多様化に対応できるよう、一層高効率で経済的な(排煙脱硫脱硝プロセス)の開発が望まれている。従来、脱硫には湿式酸化吸収法(〜100°C)、脱硝にはアンモニアを還元剤とする接触還元法(〜400°C)が採用されてきた^{1)~3)}。このようなプロセスを改善する方向として、脱硫については水を使用しないコンパクトな乾式法、硫黄資源回収の柔軟性の向上が、脱硝については反応温度の低減および装置のコンパクト化が期待されている。活性炭は、SO₂を100°C前後で吸着し高温で脱離すること^{4)~13)}、NO_xを150°C付近でアンモニアによる還元ができること^{11,12)}が知られており、上述の目的に適した材料と考えられる。しかし、活性炭のSO₂吸着量、NO_x還元触能ともにあまり大きくなく、このため装置が大規模となる。最近、高

強度の活性炭を使用する排煙同時脱硫脱硝の実用プロセスが建設されたが、さらに活性の向上により装置の小型化が望まれている^{14)~16)}。

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を硫酸賦活することにより、NOのアンモニア還元に極めて高性能な脱硝触媒となることを見だし^{17)~21)}、従来の市販活性炭にくらべ脱硝反応器の規模を1/3以下に、反応温度についても100°C付近まで低下させることが可能であるとの、見通しを得た。

本研究では、PAN-ACFが粒状活性炭と異なる狭い細孔分布を有し脱硝反応でも認められた酸素、NOなどの酸化剤に対する優れた活性性能に着目し、その排煙脱硫性能を調べた。原料、調製法の異なる活性炭繊維(ACF)ならびに実用化されている脱硫用

- 10) I. Mochida, T. Hirayama, S. Kawano, H. Fujitsu, *Langmuir*, 投稿中。
- 11) K. Knoblauch, E. Richter, H. Juntgen, *Fuel*, **60**, 832 (1981)。
- 12) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, *Fuel*, **62**, 867(1983)。
- 13) I. Mochida, S. Hisatsune, H. Fujitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中。
- 14) H. Kuhl, E. Richter, K. Knoblauch, H. Juntgen, *Reprints Carbon*, **86**, 351(1986)。
- 15) 花田 剛, 渡部輝雄, 火力原子力発電, **40**, 37(1989)。
- 16) 持田 勲, 小垣美貴, 藤津 博, 小松原克展, 井田四郎, 日化, 1985, 26。
- 17) 小松原克展, 辻 和比古, 白石育夫, 井田四郎, 持田 勲, 燃協誌, **64**, 840(1985)。
- 18) Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu, I. Mochida, *Fuel*, **63**, 1738(1984)。
- 19) 持田 勲, 溝尻尚子, 藤津 博, 小松原克展, 井田四郎, 日化, 1985, 1676。
- 20) 持田 勲, 藤津 博, 白石育夫, 井田四郎, 日化, 1987, 797。
- 21) I. Mochida, S. Hisatsune, H. Fujitsu, *Fuel*, 投稿中。

九州大学機能物質科学研究所, 816 春日市春日公園 6-1

- 1) 笹岡成光, 笹岡英司, 岩崎秀人, 燃協誌, **68**, 45(1989)。
- 2) 関 道治, 活性炭基礎と応用, 炭素材料学会編, 講談社サイエンティフィック (1975) p.218 参照。
- 3) H. Juntgen and H. Kull, "Chemistry and Physics of Carbon," P. L. Wilker Jr. Ed., Dekker (1989) p. 145 および引用文献参照。
- 4) 小松原克展, 白石育夫, 矢野光義, 井田四郎, 燃協誌, **64**, 255(1985)。
- 5) 小松原克展, 辻 和比古, 井田四郎, 燃協誌, **64**, 339 (1985)。
- 6) H. Fujitsu, I. Mochida, G. J. Petty, D. A. Allardice, *Fuel*, 投稿中。
- 7) K. H. van Heek, H. Juntgen, *Ber. der Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1223(1986)。
- 8) 小室武勇, 五味憲一, 嵐 紀夫, 菱沼孝夫, 神田 修, 黒田 博, 燃協誌, **64**, 264(1986)。
- 9) 五味憲一, 小室武勇, 嵐 紀夫, 菱沼孝夫, 神田 修, 黒田 博, 燃協誌, **64**, 760(1985)。

活性コークスと性能を比較し、その特徴を明らかにし、同時に性能を支配する因子を考慮して、一層の性能向上の指針を得ることを目的とした。

2 実 験

試料：用いた 17 種の ACF および活性コークスの性状を表 1 にまとめて示す。

脱硫反応：脱硫試験は固定床流通反応装置を用いて行った。

ACF および活性コークスはガラス製反応管に極力密になるよう充填して、反応前に 150°C で 1 時間、N₂ 気流中で前処理した後反応に供した。反応ガスは、所定濃度のガスを混合して反応管に供給し、出口ガス中の SO₂ 濃度を測定した。SO₂ の分析は FPD 型検出器を用いて、あらかじめ SO₂ の検量線を作成し、脱硫試験中の SO₂ 濃度を求めた。脱硫試験の代表的な反応条件は以下の通りである。

反応温度 100~180°C, SO₂ 1000 ppm, O₂ 1~3%

H₂O 1~10%, N₂ Balance

吸着 SO₂ の脱離測定：上記の条件下で脱硫反応を所定時間行った後、N₂ をキャリアガスとして所定の温度に段階的に昇温し、出口ガス中の SO₂ 濃度を FPD 検出器でモニターしながら H₂O₂ 水溶液で脱離 SO₂ を捕捉した。捕捉した SO₂ は硫酸として中和滴定し、各温度での脱離 SO₂ 量を測定した。

昇温脱離 (TPD) は脱硫反応に供した試料を 0.3 g 用い、He キャリヤガス中、H. R=10 k/min で 1000°C まで昇温し、脱離ガスは四重極質量分析計を用いて分析した。

3 結 果

3.1 脱硫性能の評価基準

図 1 に PAN-ACF 2 種 (FE-300 および FE-200) の、140°C, W/F=5×10⁻³ g・min・ml⁻¹ SO₂ 1000 ppm, O₂ 1000 ppm, O₂ 5%, H₂O 10%, N₂ バランスの反応条件での脱硫性能を SO₂ 破過曲線で比較した。FE-200 では 0.5 時間で出口ガス中に SO₂

Fig. 1 Desulfurization activities of FE-200 and FE-300

Reaction temp 140°C, W/F=5×10⁻³ g・min・ml⁻¹
SO₂=1000 ppm, O₂=5%, H₂O=10%, N₂ balance
1: FE-200, 2: FE-300

が検出され始めるいわゆる破過が開始し、1.2 時間で SO₂ 濃度 50% (50%破過) に達した後、緩やかな上昇を示し、5 時間ではほぼ 100% に達した。これに対して、FE-300 では、破過は 0.7 時間で開始し、FE-200 と同様 50% 破過までは、出口ガス SO₂ 濃度が比較的急速に増大するものの、それ以降の増加は遅く、4.5 時間で約 70% 破過に達した。ACF の脱硫性能の評価基準としては、SO₂ 100% 吸着除去容量と SO₂ 飽和吸着量の 2 種が考えられる。前者は破過開始時間 T₀ を、後者の目安として、50% 破過時間 T₅₀ を採用した。実際の脱硫プロセスでは、出口ガス濃度を基準とすることもありうるが、後続の脱硝工程において、アンモニアを導入するので硫酸アンモニウムが生成しないことが要求されるので、T₀ が現実的な基準とされている。

3.2 各種 ACF の脱硫性能

図 2 に FE-300 の、W/F を変えた場合の SO₂ 破過曲線を示

Table 1 Properties of ACF

ACF	Ultimate analysis (wt%)					Surface area (m ² /g)	Remarks (source)
	C	H	N	Odif.	Ash		
FE-300	85	0.9	2.3			910	PAN
FE-200	86	0.6	5.9	5.5	2.0	760	"
ACN-209-10	91	1.2	0.4			600	Phenol resin
-210-15	93	0.9	0.2			1500	"
-210-20	95	1.1	0.1	4.3	0.1	2000	"
-509-10	92	0.9	0.1	7.0	Trace	600	"
-509-15	92	0.9	0.1			1500	"
-509-20	96	1.2	0.01	2.6	Trace	2000	"
CNF-1500-125	89	1.3	0.6			1500	Cellulose
KF-1500	86	1.5	1.5	10.5	1.0	1500	"
F-15	89	1.2	0.4	8.8	0.6	1550	Vinylon
-20	95	0.9	0.3			2000	"
RA 50820-A	68	1.5	0.4	11.5	18.6	1500	Pitch
-B	69	0.9	0.4	6.6	22.9	1500	"
RA-2028-1000	76	2.9	0.4	21.1	Trace	1000	"
RMS-10265 (A-10)	73	3.1	0.3			1000	"
-10265 (A-15)	71	3.5	0.1			1500	"
Active coke	78	1.2	1.2	9.3	10.8	250	Coal

Fig. 2 Effects of contact time (W/F) on the desulfurization activity of FE-300

Reaction temp 140°C, W/F (g·min·ml) : 1. 5×10^{-3} , 2. 1×10^{-2} , 3. 2×10^{-2}

4. 4×10^{-2}

SO₂=1000 ppm, O₂=5%, H₂O=10%, N₂ balance

Fig. 3 Dependencies of T_0 and T_{50} on W/F FE-300

Reaction temp 140°C

SO₂=1000 ppm, O₂=5%, H₂O=10%, N₂ balance

す。 T_0 , T_{50} は W/F の増加にともない増加し、図 3 に示すようにいずれも W/F に約 1 次の依存性を示した。

用いた ACF および活性炭上での各 W/F における T_0 , T_{50} を表 2 にまとめて示す。W/F= 5×10^{-3} g·min·ml⁻¹ では、PAN-ACF 以外の ACF はいずれについてもほとんどガス流通開始直後から破過が開始しており、KF-1500 が T_{50} =0.8 時間を示したことを除き、極めて低い脱硫性能しか認められない。W/F を 8 倍の 4×10^{-2} g·min·ml⁻¹ にしても、表 2 中、ACN-509-10, KF-15, A-10 について示したように、 T_{50} は比較的長くなるものの、 T_0 の増加はわずかで、同条件での FE-300 にくらべいずれの試料でも T_0 で 1/20 以下、 T_{50} で 1/3 以下の性能しか示さなかった。活性炭も W/F= 2×10^{-2} g·min·ml⁻¹ の

Table 2 Desulfurization activity of ACF

ACF	T_0/T_{50} (h)			
	W/F (g·min·ml ⁻¹)			
	5×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}
FE-300	0.7/2.2	2.7/4.5	7.8/13.0	20/28.7
FE-200	0.5/1.2	1.7/2.5		
ACN-209-10	<0.1			
-210-15	<0.1			
-210-20	<0.1			
-509-15	<0.1			0.4/6.4
-509-20	<0.1			
CNF-1500-125	<0.1/<0.2			
KF-1500	<0.1/0.8			
F-15	<0.1			0.6/9.6
-20	<0.1			
RA-50280-A	<0.1			
-B	<0.1			
RA-2028-1000	<0.1			
A-10	<0.1			1/9
-15	<0.1			
Active coke			2.0/10.0	

条件での T_0 , T_{50} はそれぞれ 2 および 10 時間にとどまり、 T_{50} は同条件での FE-300 の 80% 弱であるものの、 T_0 は 1/4 程度の性能であった。

以上のように、PAN-ACF の FE-200, 特に FE-300 が他の ACF および市販活性炭にくらべ高い脱硫性能を示す。

3.3 FE-300 の脱硫性能におよぼす反応条件の影響

用いた試料中最高の性能を示した FE-300 について、反応条件の脱硫性能におよぼす影響を調べた。

図 4 に T_0 , T_{50} の SO₂ 濃度依存性を示す。 T_0 , T_{50} のいずれも SO₂ 濃度に約 -1 次となった。

図 5 および図 6 にそれぞれ水および O₂ 濃度の影響を示した。水が反応ガス中に存在しないと、SO₂ 除去能は極端に低下するが、5% あるいは 10% を添加した時には脱硫能に差がほとんど認められない。

一方、O₂ についても、その濃度が 1~5% の間では、正の依存性が認められるものの、脱硫能の変化は小さい。これらの結果か

ら、水および O_2 は脱硫反応進行に必須ではあるものの、約 1% 存在すれば、その濃度の影響は小さい。

図 7 に、脱硫能の反応温度による変化を示す。反応温度が $120^\circ C$ では $140^\circ C$ の場合とほぼ同等の脱硫能が認められたが、酸化反応速度の向上が期待されるより高温の $180^\circ C$ では、かえって脱硫能は低下した。反応温度を $100^\circ C$ とすると T_0 、 T_{50} は $140^\circ C$ でのそれらの約 2 倍と、大幅な脱硫能の向上が認められた。 $100^\circ C$ の低温での脱硫が高効率で進行することは興味深い。

3.4 吸着 SO_2 の脱離挙動

FE-300 上に $140^\circ C$ で 1000 ppm SO_2 の脱硫を約 20 時間行った後、段階的に昇温した場合の各温度で脱離する SO_2 量を図 8 に示す。吸着 SO_2 は $140^\circ C$ で反応ガスを N_2 キャリヤーに切り替えた後もわずかに脱離するが、その量はごくわずかである。温度を 140 から $250^\circ C$ に昇温すると、昇温開始直後から脱離が急速に開始し、 $140^\circ C$ での脱硫量の 75% に達した。脱離温度を

Fig. 4 Dependencies of T_0 and T_{50} on the concentration of SO_2

FE-300, Reaction temp $140^\circ C$,
 $W/F = 1 \times 10^{-2} g \cdot min \cdot ml^{-1}$
 $O_2 = 5\%$, $H_2O = 10\%$, N_2 balance

Fig. 6 Effects of the concentration of O_2 on desulfurization activity of FE-300

Reaction temp $140^\circ C$, $W/F = 1 \times 10^{-2} g \cdot min \cdot ml^{-1}$
 $SO_2 = 1000$ ppm, $H_2O = 10\%$, N_2 balance
 O_2 : 1. 1%, 2. 2%, 3. 5%

Fig. 7 Dependency of desulfurization activity of FE-300 on the reaction temperature

$W/F = 1 \times 10^{-2} g \cdot min \cdot ml^{-1}$
 $SO_2 = 1000$ ppm, $O_2 = 5\%$, $H_2O = 10\%$, N_2 balance
 Reaction temp: 1. $100^\circ C$, 2. $120^\circ C$, 3. $140^\circ C$, 4. $180^\circ C$

Fig. 5 Effects of the concentration of H_2O on the desulfurization activity of FE-300

Reaction temp $140^\circ C$, $W/F = 1 \times 10^{-2} g \cdot min \cdot ml^{-1}$
 $SO_2 = 1000$ ppm, $O_2 = 5\%$, N_2 balance
 H_2O : 1. 0%, 2. 5%, 3. 10%

Fig. 8 Desorption of SO_2 (H_2SO_4) adsorbed on FE-300 temperature was increased stepwisely to 140, 250, 300, 350, and 400°C and was held at each temperature for 1 h

Fig. 9 TPD profile of FE-300 after desulfurization

(A) After desulfurization,

(B) Before desulfurization

Desulfurization: 140°C, $\text{SO}_2=1000$ ppm, $\text{O}_2=5\%$,

$\text{H}_2\text{O}=10\%$, N_2 balance, $\text{W/F}=1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$, 12 h

TPD: Heating rate = $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

300, 350°C へ上昇させると, SO_2 はさらにそれぞれ 16%, 6% 脱離し, 350°C までに吸着 SO_2 の大部分が脱離した。400°C に脱離温度を上げると残りの約 3% が脱離した。

FE-300 を用いて 140°C, $\text{W/F}=1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ の条件で 15 時間脱硫を行った後, 400°C まで昇温して SO_2 を脱離させ, 再び同条件で行うと T_0 , T_{50} はそれぞれ 1 回目にくらべ約 70 および 80% に低下した。この時, SO_2 はほぼ完全に脱離していると考えられることから, 脱離により ACF 表面構造の変化が示唆される。同条件で 1 回脱離操作を行った FE-300 について TPD

を測定した。結果を反応前の FE-300 のそれと比較して図 9 に示す。250°C での保持時間が 10 分と短いため, 250°C までの脱離 SO_2 量が図 8 の場合にくらべ少ない点と 400~600°C でのわずかな SO_2 脱離を除き, 図 8 とほぼ同様の SO_2 脱離が認められた。 SO_2 の約 1/4 の CO_2 と微量の CO の生成が認められた。400°C 以上の温度で CO_2 および CO の発生が顕著となり, 1000°C までに未使用の FE-300 の TPD と比較して, CO_2 は約 4 倍, CO は約 2 倍発生した。これから SO_2 は硫酸として ACF 上に吸着し, 脱離の際 ACF により還元されて SO_2 として脱離し, SO_2 1 分子当たり 1 原子の酸素が ACF と反応して表面に残り, 約 40% が 400°C までに, 残りの約 60% が 400°C 以上で CO_2 , CO として発生することになる。

4 考 察

17 種の ACF の脱硫能を調べた結果, PAN-ACF の FE-200, -300, ことに後者が高い脱硫能を示すことが明らかとなった。FE-300 の性能は, PAN 系以外の ACF の約 20 倍, 脱硫用活性炭の約 4 倍に相当する。この両 ACF の表面構造の特徴は現段階では明らかでないが, 前者が 2~5% と高い素素含有率を示すこと, 大表面積の ACF が必ずしも高性能を示すとは言えないことから, ACF の脱硫能発現に対して表面の化学構造 (官能基の種類と量) が重要な因子のひとつであることが示唆されよう。

FE-300 において, T_0 および T_{50} の両者が W/F ならびに SO_2 濃度に対してそれぞれ 1 次ならびに -1 次の依存性を示し, T_0 および T_{50} までの吸着 SO_2 量は W/F ならびに SO_2 濃度によらずほぼ一定であったことから, 脱硫反応は SO_2 の酸化を含む反応速度により律せられるのではなく, ACF の吸着容量により決定されと考えられる。 T_0 ならび T_{50} が反応温度が低いほど増加したこともこれを支持しよう。

これに対して PAN-ACF 以外の ACF では, 表 2 に示したように W/F に対する T_0 , T_{50} の依存性が大きく, 調べた W/F の範囲では SO_2 の酸化を含む反応律速で進行していると考えられる。表 1 に示したように PAN-ACF が平均細孔径が 20 Å 以下と小さいことから, 細孔径も主な支配要因のもう一つであることが示唆されよう。ここで ACF では繊維表面に細孔が直接開孔しているため吸着分子の吸着サイトへの接近が容易といわれている²²⁾が, この表面に開孔した細孔の分布の寄与を考える必要がある。

FE-300 の吸着 SO_2 脱離は結果として粒状活性炭について従来提唱されているように⁴⁻¹³⁾ SO_2 の酸化により生成する硫酸の吸着という形をとっているが, 吸着によって排ガスから SO_2 が除去され, 吸着 SO_2 が徐々に SO_3 に酸化され, 硫酸の型となるものと思われる。この SO_3 への酸化に水, 酸素が関与すると思われる。

脱硫能が, 酸素ならびに水不在下では SO_2 脱離が顕著となり低下するものの, 1% 程度共存すればこれらの濃度にわずかに依存性を示すのみであったことは, 両者の硫酸生成反応への関与を示し, 上記機構を支持しよう。 SO_2 酸化-硫酸形成反応点は SO_2 , O_2 および適量の水の接近が容易で, かつ生成硫酸が速やかに反

22) 進戸規文, 田中和夫, 松村雄次, ケミカルエンジニアリング, 1987, 28.

応点から移動し、次の SO_2 を迎えらるる適度の疎水性を有する細孔内に分布していることが、高脱硫能発現に重要と考えられる。以上のように、ACF の表面疎水性、細孔径、表面官能機構

造、ならびにこれら表面特性を適度に備えた大表面積が吸着容量の主な支配因子であることが示唆されたが、これらの因子の調節により吸着容量の一層の向上が期待できよう。

Removal of SO_x in Flue Gas by Polyacrylonitrile Based Active Carbon Fiber (PAN-ACF)

Isao MOCHIDA*, Yuki Yoshi MASUMURA, Teruo HIRAYAMA,
Hiroshi FUJITSU, Sizuo KAWANO and Ken GOTOH

*Institute of Advanced Material Study, Kyushu University ;
Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan*

Desulfurization capacities of 17 kinds of active carbon fibers (ACF) made from polyacrylonitrile (PAN), phenol resin, cellulose and pitch were studied by measuring the adsorption of SO_2 (1000 ppm) in a model flue gas (O_2 5%, H_2O 10% and N_2) at 100~180°C using a flow reactor with a fixed chopped fiber bed. Two kinds of PAN-ACF, FE-300 and FE-200, exhibited the highest activities among ACFs when the periods until the SO_2 break-through were compared. FE-300 could adsorb 7×10^{-3} mol of SO_2/g ACF before its break-through which is 20 times those of other ACFs. The influences of adsorption condition (such as concentrations of components in the flue gas, W/F and adsorption temperature) on the capacity and desorption profiles of adsorbed SO_2 suggest that SO_2 is adsorbed as sulfuric acid after the oxidation on ACF and that the adsorption capacity of ACF determines its capacity through the rapid adsorption of SO_2 into the pores on the fibrous surface where SO_2 is early oxidized into H_2SO_4 . Surface functional groups of ACF as well as its pore size distribution may define its adsorption capacity in the presence of H_2O .

~~~~~