

## 活性炭素繊維を用いるディーゼルエンジン排ガス浄化に関する研究

Study on cleaning of exhausted gas from diesel engine by using active carbon fibers

- 代表研究者 九州大学機能物質科学研究所教授 持田 勲  
Prof., Inst. of Advanced Material Study, Kyushu Univ.  
Isao MOCHIDA
- 協同研究者 九州大学機能物質科学研究所助教授 藤津 博  
Assoc. Prof., Inst. of Advanced Material Study, Kyushu Univ.  
Hiroshi FUJITSU
- 九州大学機能物質科学研究所助手 河野 静夫  
Res. Assoc., Inst. of Advanced Material Study, Kyushu Univ.  
Shizuo KAWANO
- 九州大学機能物質科学研究所助手 光来 要三  
Res. Assoc., Inst. of Advanced Material Study, Kyushu Univ.  
YOZO KORAI
- 九州大学機能物質科学研究所助手 坂西 欣也  
Res. Assoc., Inst. of Advanced Material Study, Kyushu Univ.  
Kin-ya SAKANISHI

Cleaning of exhausted gas from diesel engine by using active carbon fibers, origin of carbon particulates as well as deep upgrading of diesel fuel were studied.

Analyses of SOF included in the particulates and diesel fuel revealed that carbon particulates come principally from aromatics in the fuel. Deep upgrading of diesel fuel to remove sulfur and aromatics in the fuel was performed by using Ni-Mo and noble metal catalysts successively under relatively mild conditions. Sulfur content of 0.03% and complete hydrogenation of the aromatics were attained by a series of catalyses.

Carbon black as a model for the particulates was completely, catalytically, repeatedly burnt around 550°C by using mixed carbonates of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

PAN-ACFs exhibited remarkable de- $\text{SO}_x$  capacities at 100°C by heat-treating at higher temperatures (600~800°C). Less activated PAN-ACF exhibited stable de- $\text{SO}_x$  capacities after regeneration at a moderate temperature. The best ACF exhibited a stable capacity of 8 wt% S/g.

Further activation with sulfuric acid provided marked enhancement of de- $\text{NO}_x$  activity for the reduction of NO with ammonia at room temperature as well as 150°C. A pitch-based ACF was revealed to show remarkable catalytic activities in the presence of steam even at room temperature. Metal salt supported PAN-ACF was also investigated for surveying the possibility for the catalytic reduction of NO with the ACF by itself.

Based on these results, possible methods using package-type ACF for cleaning of the exhausted gas are proposed.

### 研究目的

我が国の産業立地による大気汚染はほぼ防除可

能な状況に達している。今後の大気環境改善は、都市における民生機器から発生する排ガス処理の

強化により達成できる。しかし、民生機器からの排ガスは不安定であり、かつその浄化処理は簡便かつ効率的でなければならない。その技術開発には斬新な発想が不可欠である。対象となる民生機器は多種にわたるが、範囲・規模の大きさ、技術開発の効果から考えて、自動車排ガスの浄化が最も重要である。就中ジーゼルエンジン排ガスの浄化技術は、先進工業国で強く期待されているところであり、我が国の先端産業の世界的責任において、早急に解決すべき課題である。この課題は、燃料油、エンジン、排ガス処理の三工程の要素についてより優れた技術を開発すると同時に総合高効率の観点からも解決が当然目指されるべきである。

著者は、活性炭素繊維 (ACF) の特異な構造、特に表面構造に注目して、触媒・吸着機能を研究し、その排ガスに対する脱硫・脱硝・脱塵能が優れていることを見だし、火力発電排ガスの乾式処理に有効であることを実証している。そこで、本研究では、活性炭素繊維パッケージによるジーゼルエンジン排ガス中の  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、煤塵などの除去無害化の装置開発のための基礎化学の確立を目的とした。

#### 研究経過

昭和 63 年度より、ジーゼルエンジン排ガスの特徴である黒煙生成要因の究明と排ガス浄化法の検討を中心に、3 年計画で研究を開始した。黒煙生成要因の一つであることが明らかとなった燃料油の芳香族成分の完全水素化ならびに  $\text{SO}_x$  源となる硫黄化合物の深度除去法の開発を次年度以降検討し、成果を得ることができた。一方、黒煙パティキュレートの低温完全燃焼法の検討も次年度より行い、後述のように一つの可能性を提示した。排ガス中の  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  の除去については、前者は高吸着除去容量で繰り返し使用による性能低下のない ACF の開発を、後者についてはアンモニアあるいは ACF 自身を還元剤とする高性能品の開発を目標として、表面構造修飾の観点から 3 年間を通じて検討した。

#### 研究成果

##### (1) 排ガス中の黒煙のキャラクタリゼーション

日産自動車(株)研究所より提供を受けた黒煙 (パティキュレート) を用い、有機溶媒抽出により溶剤可溶油分 (SOF) 量を調べた結果、ジクロロメタン、THF のいずれに対しても可溶分が約 20% 含有され、ベンゼン可溶分も 13 wt% 含有されていることが明らかとなった。ジクロロメタン可溶分は、ガスクロマトグラフィーより、主として 3~4 環の芳香族化合物から成ることが判明した。ジーゼル燃料が主としてパラフィンから成り、潤滑油が主として芳香族から成っており、SOF の分子量分布と沸点分布との類似性から、従来後者がパティキュレートの主原因とされている。しかし、後述のようにジーゼル燃料も約 30% の芳香族を含有し、それらが主として 1~3 環芳香族と微量の 4 環芳香族とから構成されること、ならびに燃焼・炭化の過程で環化・芳香族化縮合が進行することを考えれば、潤滑油に比較して圧倒的多量消費される燃料油がむしろ主原因と考えるのが妥当と思われる。20% もの多量の SOF が含有されることは、これまでのカーボンブラックの研究例から考えて、パティキュレートの生成がかなり低温 (1000°C 以下) で起こるか、あるいは、生成パティキュレートが芳香族蒸気と接触する部分があることを示唆する。

##### (2) ジーゼル燃料油のキャラクタリゼーションと含有芳香族の深度水素化ならびに深度脱硫

ジーゼル燃料油をカラムクロマトグラフィーで分画し、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR およびガスクロマトグラフィーで分析した結果、脂肪族成分 70% に加えて芳香族成分が約 30% 含有されることが明らかとなった。同成分は、FD-MS および吸収スペクトル分析より、主として 1~3 環の芳香族より成ることが判明した。Fig. 1 に同成分中に特に多く含有される化合物群を示す。

このように多量に含有される芳香族化合物は不完全燃焼時にパティキュレートを生成する可能性が極めて高いことから、芳香族濃縮成分について

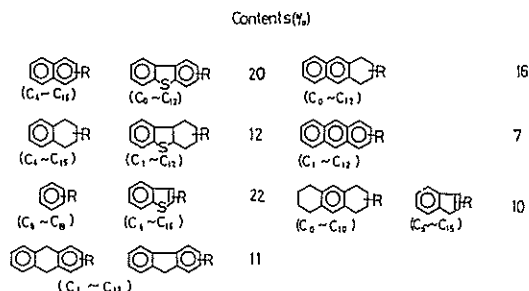


Fig. 1. Main compounds included in the aromatic fraction of diesel fuel.

接触水素化による飽和炭化水素への転換について検討した。Ni-Mo 触媒を用いて 300°C-140 atm の高温・高水素圧下で繰り返し水素化を行った結果、1 回の反応で芳香族の約 50% が完全水素化され、以後反応を繰り返すことにより試料の芳香族炭素分率 ( $f_a$ ) が原試料の 0.59 から 6 回反応後での 0.03 まで単調に減少したが、それ以上反応を繰り返しても  $f_a$  の減少は認められなかった。 $f_a = 0.03$  の試料も依然 11.4% の芳香族成分が残留しており、同成分中にはアルキル置換オクタヒドロアントラセン類およびアルキル多置換テトラリン類が 30% 以上含有されている。

Ni-Mo 触媒ではジーゼル燃料油中の芳香族の完全水素化は極めて困難であることから、高水素化活性を示す貴金属触媒を用いる必要がある。しかし、ジーゼル燃料油は貴金属触媒の毒である硫黄を 0.7 wt% 含有しており、水素化前に脱硫する必要がある。このため、高深度脱硫予備処理を検討した。触媒として Ni-Mo 触媒を用い (対試料油重量比 0.05~0.10)、320°C-50 atm-1.5 h の条件で 4 回繰り返し処理を施すと硫黄含量は 0.04% となり、芳香族含量もわずかに減少し 22.8% になった。同温度で反応水素圧を 170 atm とし、3 h の反応を 3 回繰り返すと硫黄含量と芳香族含量はそれぞれ 0.07 および 10% に減少した。反応温度を 400°C と高温にすると、反応水素圧 170 atm あるいは 50 atm の 3 h の反応を 1 回行うのみで硫黄含量は 0.03% まで減少した。しかし、芳香族含量は 14 あるいは 30% を示し、芳香族水素化の程度は小さい。得られた試料油を

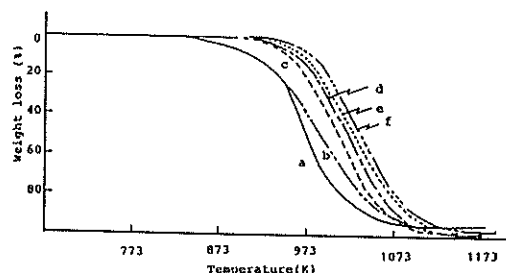


Fig. 2. Weight loss profiles of the particulate and carbon black.

20% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> flow, 400 ml/min; heating rate, 10 K/min.

a — particulate (PK); b ---- PK, SOF free; c ---- #5; d ---- #20; e ..... KCB, SRF; f ---- GPF, FEF #10.

Pd/C 触媒でさらに水素化した結果、320°C脱硫を施した試料は、300°C-40 atm あるいは 140 atm の条件での反応により芳香族含量がそれぞれ 2.5 および 0.9% 以下に低減され、ほぼ完全水素化が達成できた。400°C-170 atm で脱硫した試料の芳香族含量は 200°C-40 atm-2 h の反応で 0.5% に低減されたが、400°C-50 atm 処理の油は難水素化合物を含有するため 8.2% までしか減少しなかった。前 3 者の水素化後の油中に残存する芳香族成分はアルキル置換ビフェニル型化合物から成ることを明らかにした。

以上のように、ジーゼル燃料油中の硫黄化合物と芳香族成分とが、Ni-Mo 触媒による中低温-低水素圧条件下の脱硫予備処理と引き続き Pd/C 触媒による水素化処理によりほぼ完全に除去できることが明らかとなった。排煙中のパーティキュレートおよび SO<sub>x</sub> の低減の観点からも燃料油の高度精製が最も効果的であり、以上の成果はそれが実現可能であることを示すものと考えられよう。

### (3) パティキュレートの低温完全燃焼法の開発

パーティキュレート低減あるいは除去法としては、前述の燃料油の精製と排ガス中からの捕捉燃焼が挙げられる。ACF は数 μm の粒子に対して極めて高い捕捉除去率を示すが、パーティキュレートに対しても高い除去率が期待できるものの、捕捉により繊維間の空隙が閉塞する可能性がある。

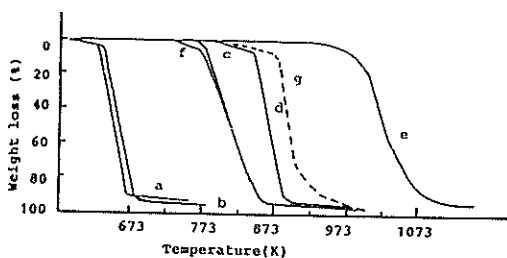


Fig. 3. Activity of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the catalytic combustion of carbon black. 20%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  flow, 400 ml/min; heating rate, 10 K/min; loading level of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wt%): (a) 10; (b) 5; (c) 2; (d) 1 on KB; (e) KB alone; (f) 2 on CB-#5; (g) combustion of KB on  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ .

ACF の中高温での耐酸化性を考慮すると捕捉パティキュレートの燃焼についても困難が予想される。そこで、ハニカム状セラミックフィルターなどでパティキュレートを捕捉し、触媒燃焼による低温完全燃焼させることを想定し、カーボンブラックをパティキュレートのモデルとして用い、検討を行った。

微量天秤 (Cahn RG) を用い、酸素 20% 含有窒素気流中、昇温速度 10 K/min で測定した各試料の重量減少曲線を Fig. 2 に示す。パティキュレートの重量減少は 550°C から始まり、680°C 以上で急激となり、800°C で燃焼が完了する。SOF 除去パティキュレートも、690°C 以上の温度域で弱干減少速度が遅くなることを除き、パティキュレート自体と大差ない挙動を示した。モデルとして用いた 6 種のカーボンブラックの重量減少は種類によらずほぼ 640°C から開始し、690~740°C の温度域で急激となり、820~850°C で完結した。このように、パティキュレートの反応性はカーボンブラックよりわずかに高いものの、完全燃焼には 800°C 付近の高温が必要であることが明らかとなった。

炭素質のガス化および燃焼の触媒として知られる炭酸ナトリウムを水溶液からケッチェンブラックに含浸担持して、燃焼促進効果を調べた。結果を Fig. 3 に示す。0.1 wt% の添加では、燃焼開始および完了温度はそれぞれ 620 および 700°C と

わずかに促進効果が認められた。添加量を 1, 2, 5 wt% と増すと、両温度は顕著に低下し、5 wt% 添加ではそれぞれ 350 および 400°C と無添加に比べいずれも 300°C 以上低下した。しかし、5 wt% 以上の添加ではそれ以上の促進効果はほとんど認められない。炭酸カリウムも同程度の燃焼促進効果を示した。ナトリウム、カリウム塩のアニオン種を水酸イオン、酢酸イオンと変えても促進効果に有意の差は認められなかった。これらに対して、カルシウム塩の促進効果はごくわずかであった。他のカーボンブラックについても全く同様のナトリウム、カリウム塩添加効果が認められた。

水以外の含水有機溶媒への溶解度が炭酸塩などに比べ高く、融点も 318°C と低い水酸化ナトリウムを用いて高分散化による添加量の低減を検討した。しかし、混ねい法と、カーボンブラックに対するぬれ性向上を意図した含水エタノールおよび含水 THF 溶液からの含浸担持法とで差が認められなかった。

次に、担体上に燃焼触媒を塗布あるいは担持した場合の予備実験として、以下の検討を行った。200 mg の粗粒状あるいは微粉砕した炭酸ナトリウム上にケッチェンブラック 10 mg を置いた場合と両者を粉砕混合した場合を比較した結果、燃焼開始温度がそれぞれ 680, 640, および 530°C となり、触媒とカーボンとの良好な接触が低温燃焼には不可欠であることが確認された。ドロマイト粉体上に 20 wt% 炭酸ナトリウムを含浸担持したケッチェンブラックを置き、いったん燃焼を完結させた後、同量のケッチェンブラックを再度置いて燃焼を試みたが、促進効果は全く認められず、燃焼後ドロマイト上に残存するナトリウム塩との良好な接触は得られなかった。そこで、燃焼触媒能は低いが、618°C と比較的低融点の炭酸リチウムを炭酸ナトリウムと同等混合し、溶融した前者への後者の溶解あるいは少なくとも後者の移動性の向上を期待してケッチェンブラックの繰り返し燃焼を調べた。燃焼開始温度は 1 回目の 620°C から反応の繰り返しにより低下して 4 回目で 590°C となるが、終了温度は 700°C と一定

Table 1. Properties of ACFs

|           | Ultimate analysis (wt%) |     |      |      |     | Surface area                      |
|-----------|-------------------------|-----|------|------|-----|-----------------------------------|
|           | C                       | H   | N    | O    | Ash | (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
| FE-100    | 77                      | 1.8 | 9.7  | 11.0 | 0.1 | 440                               |
| FE-200    | 76                      | 1.7 | 5.8  | 16.7 | 0.2 | 700                               |
| FE-300    | 78                      | 1.4 | 4.5  | 16.0 | 0.3 | 800                               |
| FE-380    | 72                      | 1.5 | 12.6 | 12.4 | 1.5 | 380                               |
| FE-170    | 72                      | 1.5 | 13.7 | 11.8 | 1.0 | 220                               |
| PitchACF  | 89                      | 1.0 | —    | 9.5  | 0.4 | 2000                              |
| Yashigara | 92                      | 0.6 | 0.2  | 5.6  | 1.2 | 1200                              |

であった。この促進効果は炭酸ナトリウム 0.1 wt% 含浸担持の場合のそれに相当するが、繰り返し使用な系が得られたことにより、上記予想が支持された。この結果に基づき、さらに低融点の触媒として、溶融塩として知られる融点 390°C のリチウム、ナトリウム、カリウム炭酸塩の混合物 (37, 39, 24 mol% 組成) を検討した。燃焼は、550°C から開始して約 630°C で急激となり、700°C で完了し、繰り返し反応を行っても促進効果は一定であった。この促進効果は 1 wt% 添加炭酸ナトリウムのそれに相当する。また、反応温度を 550°C と一定に保った場合には、燃焼は 45 分以内で完結し、繰り返し反応においても良好な再現性が得られた。この 550°C という温度は、本触媒の融点よりはかなり高温であるが、無触媒の特に燃焼完了温度に比べ顕著に低い。パティキュレートの反応性がカーボンブラックのそれに比べやや高いことから、その燃焼温度を 550°C よりさらに低温にすることも期待できよう。

以上のように適切な形状の担体表面に溶融炭酸塩を付着させることにより、飛来するパティキュレートを比較的低温で接触的に燃焼除去することが可能であると考えられる。

#### (4) ACF を用いる排出 SO<sub>x</sub> の捕捉

固定床流通反応装置を用い、排ガスのモデルガスとして、SO<sub>2</sub> = 1000 ppm, O<sub>2</sub> = 5%, H<sub>2</sub>O = 10%, N<sub>2</sub> バランスの組成のガスを触媒充填層を W/F = 5 × 10<sup>-3</sup> g · min · ml<sup>-1</sup> で流通させ、出口ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度を FPD 型ガスクロマトグラフで連続測定して、各種 ACF の性能評価を行った。Table 1 にポリアクリロニトリル系 ACF (PAN-

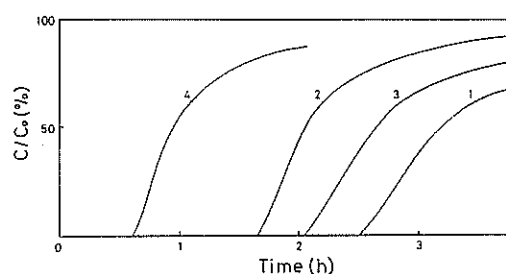


Fig. 4. Break-through curve of SO<sub>2</sub> over PAN-ACF.  
100°C; SO<sub>2</sub> = 1000 ppm; O<sub>2</sub> = 5%; H<sub>2</sub>O = 10%;  
He balance, W/F = 5 × 10<sup>-3</sup> g · imin · ml<sup>-1</sup>.  
1, FE-100; 2, FE-200; 3, FE-300; 4, FE-400.

ACF) 4 種の性状を、Fig. 4 にこれらの 150°C 予備処理後の 100°C における SO<sub>2</sub> 破過曲線を示す。脱硫性能は、実用上の観点から、SO<sub>2</sub> 100% 除去の容量に対応する破過開始までの時間 T<sub>0</sub> をもって評価した。PAN-ACF 4 種のうち、最も賦活度の低い FE-100 が T<sub>0</sub> = 2.5 h で最も高性能であり、FE-300 を除き、賦活度の高い試料ほど性能が低い傾向が認められ、FE-400 は T<sub>0</sub> = 0.7 h と FE-100 の 30% の性能しか示さなかった。セルロース系とピッチ系 ACF ならびに市販粒状活性炭は、T<sub>0</sub> がいずれも 0.1 h 以下で極めて低い性能しか示さなかった。PAN-ACF では、T<sub>0</sub> が SO<sub>2</sub> 濃度に逆比例し、低濃度 SO<sub>2</sub> に対しても完全捕捉ができる。また、PAN-ACF の表面積は賦活度が高いほど大きく、他の ACF も大表面積を有することから、脱硫性能は表面積との相関はなく、ACF 表面の化学構造の重要性が示唆される。

PAN-ACF 表面には多量の含酸素官能基が存在し、構造の違いあるいはその結合部位の構造の

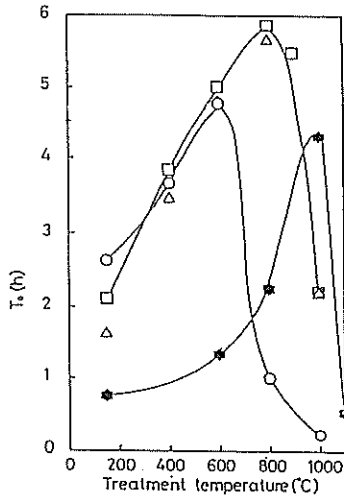


Fig. 5. Effect of evacuation treatment on de-SO<sub>2</sub> activities of PAN-ACF.  
React. temp., 100°C; W/F  $5 \times 10^{-3}$  g·min/ml.  
○, FE-100; △, FE-200; □, FE-300; ★, FE-400.

違いにより熱分解温度が異なることに着目し、加熱焼成による表面化学構造の修飾を行い、脱硫性能に及ぼす影響を検討した。PAN-ACF 4種の脱硫性能と加熱焼成温度との関係を Fig. 5 に示す。いずれの試料でも、脱硫性能は焼成温度の上昇に伴い増加した。FE-100では、600°C 焼成により  $T_0$  は 4.5 h となり、150°C 予備処理に比べ 1.6 倍の性能となったが、600°C 以上の焼成温度ではかえって性能は急激に低下した。中度賦活品の FE-200 および FE-300 では、800°C 焼成により  $T_0$  が 150°C 予備処理の場合に比べ 2.4~3 倍の 6 h と顕著に増加した。しかし、それ以上の高温焼成では FE-100 同様  $T_0$  は急激に低下した。FE-400 の脱硫性能の向上は 600°C 焼成までは小さいが、それ以上の焼成温度で顕著に増加し、1000°C 付近で最大値の  $T_0=4.2$  h に達した。このように、高温での予備焼成により、最適焼成温度に差はあるものの、いずれの PAN-ACF についても大幅な脱硫性能の向上を達成することができた。

高温焼成 PAN-ACF 中最高性能を示した 800°C 焼成 FE-300 を用いて、反応条件の脱硫性能に及ぼす影響を調べた。脱硫反応温度については、低温度  $T_0$  が増加し 70°C では 8 h となるが、

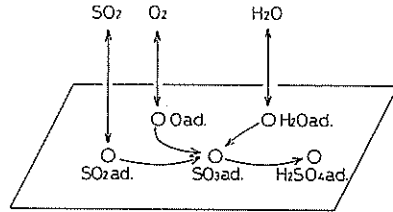


Fig. 6. A possible mechanism of de-SO<sub>x</sub> reaction over PAN-ACF.

140°C, 200°C と温度を上げると  $T_0$  は 5.0, 4.3 h と低下する。 $T_0$  の SO<sub>2</sub> 濃度に対する負の依存性と併せ、本反応が反応速度支配というよりはむしろ吸着容量支配で進行していることが示唆される。水蒸気濃度の影響を調べた結果、同濃度 0 の場合は 10% 添加の場合に比べ  $T_0$  は 1/7 以下と極めて低い性能となるが、1% 共存させると 10% 添加の 70% の性能を示し、10% までは濃度の増加に伴い  $T_0$  が徐々に増加するが、10% 以上の濃度では  $T_0$  の変化は認められなかった。また、SO<sub>2</sub> のみを流通させた場合の  $T_0$  はわずかに 0.3 h と SO<sub>2</sub> 吸着量は極めて少ないが、O<sub>2</sub> を 5% 添加した場合は  $T_0$  が 0.8 h に増加し、さらに水蒸気を 10% 共存させると上記のように  $T_0$  が 6 h と顕著に増加することが明らかとなった。O<sub>2</sub> 濃度の影響については、1% 以上の添加では  $T_0$  への影響は小さい。

これらの結果から、PAN-ACF とその高温焼成品上での脱硫反応は Fig. 6 に示す過程で進行すると考えられる。SO<sub>2</sub> は ACF 上の SO<sub>2</sub> 吸着点に吸着し、表面上に吸着した酸素により酸化点上で酸化されて SO<sub>3</sub> として吸着し、さらに吸着水により水和されて硫酸となり、硫酸保持点へ移動すると同時に酸化点が解放され、接触的に反応が進行する。いずれの ACF でも  $T_0$  までは流入 SO<sub>2</sub> が全量吸着除去されることから、SO<sub>2</sub> から SO<sub>3</sub> への酸化および生成 SO<sub>3</sub> の硫酸への水和の両反応速度は極めて速いと考えられる。脱硫性能は、各ステップの活性点数により決定されることになるが、事実、FE-300 の SO<sub>2</sub> 単独吸着量と SO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 共存下での SO<sub>3</sub> への酸化吸着量は 800°C 焼成により 150°C 予備処理の場合のそれぞれ 1.5 お

よび2倍に増加することが確認された。

FE-300の高温焼成による性状変化を調べた。400℃以上の焼成で酸素含有量が徐々に減少し、900℃以上では酸素ならびに窒素含有量と表面積が激減した。Fig. 4に示した $T_0$ と焼成温度との関係と比較すると、性能向上は部分的な酸素含有量の減少と、また、800℃以上での $T_0$ の激減は酸素、窒素両含有量および表面積の激減と対応する。極めて窒素含有量の少ないフェノール系ならびにピッチ系ACFの低性能と併せ、表面含窒素官能基の脱硫反応へ重要な寄与が示唆される。また、表面含酸素基の減少による疎水性の向上が脱硫性能向上に寄与していると考えられる。

#### (5) ACFの脱硫性能の再生

SO<sub>2</sub>破過が開始したACFは、吸着した硫酸を加熱によりSO<sub>2</sub>として脱離させて脱硫性能の再生を行わなければならない。硫酸のSO<sub>2</sub>への転換は、ACF自体の炭素による還元反応で進行するため、ACF表面は酸化されて主としてCO<sub>2</sub>を発生すると同時に表面化学構造が変化することになる。したがって、再生条件の選択が重要になる。

高温焼成PAN-ACFについて、SO<sub>2</sub>破過開始後窒素ガスを流通させ、加熱による再生を検討した。FE-300 800℃焼成品について、400℃-1hの再生後、100℃での脱硫反応を行うサイクルを繰り返して $T_0$ の変化を調べた。 $T_0$ は繰り返し使用により急激に低下して、4回目の再生後には初期値の15%となり、その後は一定値を示した。4回再生による試料の重量減少は16%であった。再生温度を焼成温度と同じ800℃として同様の繰り返し使用を行うと、 $T_0$ の低下は400℃再生に比べ改善されるが、5回再生後の $T_0$ は初期値の50%となり、その後は一定の $T_0$ が得られた。この間の重量減少は7回使用で33%であった。400℃再生を7回行った試料では、昇温分解により400~900℃で多量のCO発生が認められたが、800℃再生品ではCOはほとんど発生しない。これより、400℃再生による著しい性能低下は表面含酸素基の増加によることが示唆されるので、定常性能となった400℃再生品に400℃-1hのアンモニア流通処理を施すと性能は初期値の

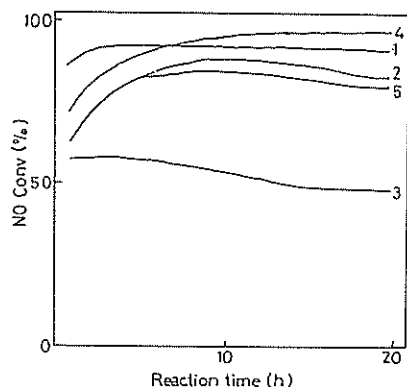


Fig. 7. De-NO<sub>x</sub> reaction profile over PAN-ACF and its activated form.

NO=NH<sub>3</sub>=400 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He balance, W/F=1×10<sup>-2</sup> g·min·m<sup>-1</sup>.

1, FE-200, FE-200-3 150℃; 2, FE-200-3 100℃; 3, FE-300 150℃; 4, FE-300-3 150℃; 5, FE-300-3 100℃.

40%まで回復した。

FE-200の800℃焼成品について同様な検討を行った結果、400℃再生では、FE-300 800℃焼成品と同様、繰り返し使用により性能は著しく低下したが、800℃再生では初期性能の70%の安定した定常性能を維持することができた。しかしながら、再生による試料の損耗は7回再生後で34%と大きい。初期性能は前2者に比べ約70%と低いFE-100 600℃焼成品は、前2者と異なり、400℃再生による性能低下はほとんど認められず、繰り返し使用に安定した性能を示した。

FE-300およびFE-200の800℃焼成800℃再生品のSO<sub>2</sub>単独吸着およびSO<sub>2</sub>酸化吸着性能はいずれも再生前に比べ増加することから、両者の性能低下はSO<sub>3</sub>水和点あるいは硫酸保持点の減少によると考えられ、再生による表面化学構造の変化による表面疎水性の最適状態からの変化が示唆される。一方、低賦活度品FE-100の600℃焼成品では、再生により表面が酸化されても、CO<sub>2</sub>としての脱離と表面含酸素基再生とがバランスして性能が変化しないものと推定される。

#### (6) 排ガス中NO<sub>x</sub>のACFによる無害化

賦活度の異なるPAN-ACF、高表面積ピッチ系ACFおよびヤシガラ炭について硫酸賦活による

表面修飾を施し、脱硝性能の検討を行った。反応は、固定床流通式反応装置を用い、150°Cでモデル排ガスとして  $\text{NO}=\text{NH}_3=400$  ppm,  $\text{O}_2=5\%$ , He バランスの組成のガスを  $W/F=1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$  で流通させて行い、脱硝率は出口ガス中の NO 濃度を  $\text{NO}_x$  メーターで連続分析して求めた。Fig. 7 に脱硝活性のプロフィールを示す。FE-200 は、反応開始後 2 h までは NO 転化率が増加し、それ以降は転化率 92% を維持したが、FE-300 では転化率が時間とともに徐々に低下して 15 h 以降で約 50% を維持した。両者について、硫酸を 3 倍重量含浸して 400°C-4 h 加熱処理を行う硫酸賦活を施すと（それぞれ FE-200-3, FE-300-3 と略記する）、FE-200-3 は未処理品と同活性を 20 h 以上維持した。FE-300-3 は、反応開始後 1 h での転化率は 72% であるが、反応時間の経過とともに転化率が向上し、15 h 以降は 97% と極めて高い性能を示した。これら 2 者に対して、賦活度の異なる PAN-ACF はいずれも FE-300 と同程度の性能を示したが、硫酸賦活を施しても 20 h 後の転化率は 70~80% を示すにとどまった。高表面積ピッチ系 ACF およびヤシガラ炭は、硫酸賦活により性能は向上するものの FE-300 以下の性能しか示さなかった。

高性能を示した FE-300-3 および FE-200-3 は  $W/F$  を  $5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$  と  $1/2$  にしてもそれぞれ 80, 73% の転化率を示したが、FE-200 は 45% しか示さず、硫酸賦活品の高性能が明らかとなった。しかし、両賦活品とも  $W/F$  を更に  $2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$  とすると転化率は約 30% に低下した。また、両者は 100°C でも約 80% 転化率を示したが、 $W/F$  を  $1/2$  とすると 55% 転化率を示すにとどまった。

以上のように、硫酸賦活による ACF の脱硝性能向上が明らかとなったので、PAN-ACF 以外の ACF の低賦活度品について再度検討を行った。その結果、低賦活度ピッチ系 ACF (OG-5A) が上記の硫酸賦活により PAN-ACF を凌駕する性能を示すことを見いだした。Fig. 8 に  $W/F=2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$  で  $\text{NO}=\text{NH}_3=400$  ppm, 空気バランスの組成のガスを流通した場合の反応温度

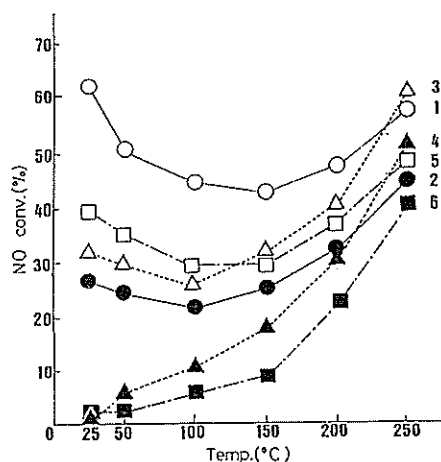


Fig. 8. NO conversion in dry and wet air at several temperatures over reactivated ACFs.  $\text{NO}:\text{NH}_3=1:1$  (400 ppm);  $W/F=2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ ; reaction time=15 h. Dry air (rh=0%): open, Wet air (rh=100%): closed; 1, 2: OG-5A-3, 3, 4: FE-200-3, 5, 6: ACN-210-20-3.

と NO 定常転化率の関係を示す。OG-5A-3 は常温で約 60% 転化率を示し、反応温度の上昇とともに転化率が低下し、150°C で最小の 45% を示すが、150°C 以上では再び上昇した。これに対して、FE-200-3 は、150°C で 35% 転化率を示すが、100°C を最小値とする逆山型の転化率の反応温度依存性を示した。実排ガス中には多量の水蒸気が存在することから、室温での飽和水蒸気圧分の水を添加した結果、OG-5A-3 では全反応温度域で転化率がおおむね半減したが、20% 以上の転化率を維持した。一方、FE-200-3 では、常温での転化率はゼロとなるが、反応温度の上昇に伴い活性低下は改善され、100°C で 12%, 150°C では 18% 転化率を示した。フェノール樹脂系 ACF (ACN-210-20-3) も硫酸賦活により高活性を発現したが、水蒸気添加により活性が著しく低下し、150°C 以下では FE-200-3 の  $1/2$  の性能を示すのみであった。

このような硫酸賦活による高脱硝性能の発現は、表面含酸素基の生成により、酸性基および酸化性基によるそれぞれアンモニアおよび NO と



Table 2. Weight loss of PAN-ACF and concentration of CO<sub>2</sub> produced

| Catalyst                             | NO Conversion (%) <sup>a)</sup> | CO <sub>2</sub> (ppm) <sup>a)</sup> | Weight loss (wt%) <sup>a)</sup> |
|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| None                                 | 3                               | —                                   | 1                               |
| FeCl <sub>3</sub>                    | 15                              | —                                   | 50                              |
| FeCl <sub>3</sub> -NbCl <sub>5</sub> | 30                              | —                                   | 50                              |
| CuCl <sub>2</sub>                    | 82                              | 9000                                | 38                              |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 90                              | 7800                                | —                               |
| Cu(OAc) <sub>3</sub>                 | 100                             | 7500                                | 30                              |

Reaction conditions: 250°C, W/F=1/50 g·min/ml, NO=500 ppm, O<sub>2</sub>=5%, in He.

<sup>a)</sup> At 20 h after the reaction started.

酸素の活性化能が賦与されたためと考えられる。共存水蒸気による性能低下は、表面に吸着した水により主に NO の活性点への接近が阻害されるためと考えられる。疎水性はフェノール樹脂系< PAN 系< ピッチ系の順であることから、活性低下度もこの序列と一致し、水の影響が理解できよう。

自動車でのアンモニア貯蔵器の設置は問題となることが予想されるので、アンモニア以外の還元剤も検討する必要がある。そこで ACF 自体を還元剤とする脱硝法について検討した。各種 ACF 単独では 350°C でも脱硝活性が低いことから、金属塩を FE-200 に 5 wt% 担持し、250°C で NO =500 ppm, O<sub>2</sub>=5%, He バランスの組成のガスを流通させて性能を検討した。Table 2 に示すように、特に銅塩担持が有効で、酢酸銅担持では転化率 100% を示した。反応中、NO による以上に共存 O<sub>2</sub> による ACF の燃焼が進行したが、酢酸銅担持物が CO<sub>2</sub> 生成量ならびに ACF 重量減が最小であった。酢酸銅担持物の活性と CO<sub>2</sub> 生成量は反応温度および酸素分圧に強く依存した。反応温度を 230, 200°C へと下げると転化率、CO<sub>2</sub> 生成量はそれぞれ 70, 30% 以下および 2000, 1000 ppm となった。250°C で O<sub>2</sub>=1% を加えると転化率は 50% と低下するが、CO<sub>2</sub> 生成量も 1000 ppm 以下と著しく減少した。排ガス中に含有されるとされる CO およびプロピレンを 250°C でそれぞれ 600, 130 ppm 添加すると、NO 転化率はいずれの場合も無添加の場合のそれぞれ 75 および 25% に低減できた。したがって、特にプロピレンが共存する場合は ACF の損耗を大幅に抑

制できることが明らかとなった。ESR 測定から、銅塩は銅 (I) に還元されていることが明らかとなったが、銅 (I) により NO が活性化され ACF との反応が促進されたとして、銅塩担持の効果が理解できる。酢酸銅は ACF 上に最もよく分散して高活性を与えたと考えられる。

#### (7) 成果のまとめ

ジーゼルエンジン排ガスの浄化には、総合的見地からは、燃料油の高度精製が第一に挙げられよう。本研究で明らかになったように、現行プロセス運転条件を大幅に変更することなく、燃料油中の硫黄含量を 0.03% に低減し、芳香族成分もほぼ完全に水素化することが可能であり、これにより排ガス中の SO<sub>x</sub> ならびにパティキュレートの顕著な低減が可能となろう。また、これにより、脱硫ならびにパティキュレート捕捉燃焼の負担を大幅に軽減できよう。

パティキュレートの捕捉燃焼は、ハニカム状セラミックの壁面に熔融炭酸塩を添着すれば依然高温ではあるが、550°C 付近で完全燃焼除去が可能であることを提示できた。

脱硫触媒としては、パッケージ型式での使用を考慮すれば、再生温度 400°C で性能低下のほとんどない FE-100 600°C 焼成品が最適である。100°C の条件下、100 g の ACF で 0.7% S 含有油では約 1.4l, 0.03 S 含有油では 32.4l を処理できる。また、脱硝触媒としては、OG-5A-3 が水蒸気共存下でも高活性を示し、100°C 付近での活性も大きく、W/F=1×10<sup>-2</sup> g·min·ml<sup>-1</sup> (SV~2000) 付近の接触時間であれば 100°C で NO と当量のアンモニアを供給することにより 100%

脱硝が可能となる。アンモニアの供給に問題がある場合は、脱硫後に排ガスを 250°C 付近に加温する必要があるが、銅塩担持 ACF を用いる ACF 自体による脱硝の可能性についても検討の価値があろう。

#### 今後の課題と発展

今後の課題としては、まず第一に、燃料油の高度精製に不可欠な高性能触媒の開発が挙げられよう。現行プロセスを大幅に変更することなく高度精製を可能とする技術開発は急務である。パティキュレートの捕捉除去法、排ガス浄化触媒の開発に対しても、高度精製がそれらに対する負担を軽減する鍵となろう。

第二は、脱硫・脱硝用 ACF のいっそうの高性能化である。活性点構造の正確な把握とそれに基づく活性点の表面濃度増加法の開発が望まれる。

これらの課題について、本研究で得られた基礎に立って、実用化に向けさらに研究を推進する考えである。

謝 辞 3 年間にわたり、本研究に強力な支援を戴いた(財)日産科学振興財団に深く感謝致します。

#### 発表論文

坂西欣也, 安部 聡, 持田 勲, ディーゼル軽油の高度水素化精製 (第 1 報) ディーゼル軽油の Ni-Mo 触

媒による繰り返し水素化, 燃協誌, 印刷中.

坂西欣也, 安部 聡, 持田 勲, ディーゼル軽油の高度水素化精製 (第 2 報) 高深度脱硫ディーゼル軽油の貴金属触媒による完全水素化, 燃協誌, 印刷中.

K. Sakanishi, M. Ando, S. Abe and I. Mochida, Extensive desulfurization of Diesel fuel through catalytic two-stage hydrotreatment, 燃協誌, 印刷中.

I. Machida, Y-Z. Gao and H. Fujitsu, Catalytic combustion of carbon black as model of carbon particulates exhausted from diesel engine, 石油誌, 34, 178 (1991).

持田 勲, 河野静夫, 木佐森聖樹, 環境保全のための新規な触媒ならびに吸着剤の開発, 九州大学機能物質科学研究所報告, 4, 75 (1991).

持田 勲, 益村幸喜, 平山照夫, 藤村 博, 河野静夫, 後藤 研, ポリアクリロニトリル活性炭素繊維 (PAN-ACF) の排煙脱硫能, 日主化学会誌, 269 (1991).

I. Mochida, T. Hirayama, S. Kisamori, S. Kawano and H. Fujitsu, Marked increase of SO<sub>2</sub> removal ability of PAN-ACF by heat-treatment at elevated temperatures, *Langmuir*, 印刷中.

持田 勲, 河野静夫, 前田豊広, アンモニア吸着除去用硫酸賦活活性炭素繊維の NO による室温再生, 日本化学会誌, 印刷中.

持田 勲, 河野静夫, 藤津 博, 前田豊広, 湿空气中 NO によるピッチ系 ACF のアンモニア吸着能の室温再生, 日本化学会誌, 印刷中.

持田 勲, 孫 彦妮, 藤津 博, 木佐森聖樹, 河野静夫, 金属担持活性炭素繊維による一酸化窒素還元, 日本化学会誌, 885 (1991).