

平成 26 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656480

研究課題名(和文)真空紫外線による常温無触媒脱硝法の開発

研究課題名(英文)No catalytic deNOx at room temperature by vacuum ultra violet

研究代表者

神原 信志(Kambara, Shinji)

岐阜大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80362177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：室温・無触媒の新しい脱硝装置を開発した。この装置は、船舶や発電用ディーゼルエンジンの窒素酸化物低減に有効である。窒素酸化物と水蒸気を含む排ガスに、波長172 nmの紫外線を照射すると、窒素酸化物は容易に硝酸に転換することを明らかにした。これは、紫外線によって生じるOラジカルやOHラジカルによって窒素酸化物が酸化されるためである。

研究成果の概要(英文)：A no catalytic deNOx reactor at room temperature was developed, which is available for diesel engine exhaust gases from ship or power generation. A xenon excimer lamp emitting wavelength of 172 nm (vacuum ultraviolet; VUV) was employed as the excitation source of the exhaust gases. Nitrogen oxide (NOx) was converted to HNO₃ by irradiation of the VUV. Dominant chemical species of NOx oxidation were O and OH generated by VUV irradiation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：脱硝 光反応 真空紫外線 ラジカル

1. 研究開始当初の背景

種々の燃焼プロセスから排出される窒素酸化物 (NO_x) は、国内外を問わずその排出規制 (濃度や対象設備) が強化・拡大されている。先進国で大気汚染が深刻になり始めた 1970 年代以来、脱硝に関する研究や実用装置開発は、非常に多く行われてきた。現在では、選択的触媒脱硝法 (SCR) または選択的無触媒脱硝法 (SNCR) が主に火力発電プロセスに用いられている。

最近では、これまで規制のなかった船舶 C 重油ディーゼルエンジンやディーゼルエンジントラック、廃棄物焼却炉等への NO_x 規制が世界的に計画されている。しかし、これらの設備は火力発電プロセスに比較して、排ガス温度が極めて低いこと (150°C 以下)、触媒を被毒する硫黄分を多く含むことから、低温・硫黄存在下で動作する革新的な脱硝法の開発が求められている。現在、新しい触媒の研究開発が国内外で熱心になされているが、未だ決定的な触媒は開発されていない。

一方、申請者は触媒を用いずに低温脱硝する新しい反応法の研究開発を行ってきた。すなわち、大気圧プラズマまたは波長 172 nm の真空紫外線でアンモニアガスを励起してラジカル種をつくり、それを排ガスに吹き込んで無触媒脱硝を行なう反応法である。この方法では、従来の SNCR の反応温度下限 800°C を 600°C まで低温化できたが、さらなる低温化が必要である。

これまでの研究で、NH₃ 励起化学種が脱硝反応の低温化に大きく寄与することを確認した。励起化学種が生成するその場で NO と反応させれば、より低温で脱硝反応が起こるとの考えから、NH₃ を混合した排ガスに真空紫外光を直接照射する反応法を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、触媒 (レアメタル) を用いない低温脱硝法の開発に挑戦する。すなわち、アンモニアから生成する励起化学種が脱硝反応の低温化に大きく寄与する原理を利用して、NO を含むモデル排ガスに波長 172 nm の真空紫外線 (VUV) を直接照射する、革新的な低温無触媒脱硝法の開発を目的とする。

3. 研究の方法

実験装置 (Fig.1) は、模擬ガス (NO/O₂/N₂) 供給部、脱硝剤 (NH₃) 供給部、光反応器、副生成物捕集部、連続式ガス分析装置から成る。

模擬ガスと脱硝剤流量をガス混合器付マスフローコントローラーで流量制御し、Xe ガス封入誘電体バリア放電方式エキシマランプを中心軸に配置した円筒型の自作光反応器に導入した。光反応器を通過した混合ガスは、ガラスビーズトラップで副生成物を、吸着剤で未反応 NH₃ を除去した後、一部のガスがガスサンプラーにより分析計に導かれる。

る。

光反応器の詳細を Fig.2 に示す。外径 40 mm、長さ 100 mm のエキシマランプの周囲に、内径 80 mm のアルミ製円筒カバーを配置し、ランプ表面とカバー内面の間を混合ガスが流れる。エキシマランプからは、波長 172 nm のほぼ単一波長の紫外光が 26 mW/cm² の出力で放射される。混合ガスは、円筒流路内を流れる間、紫外光が照射される。

反応前後のガス組成は、赤外線式 NO_x 計、赤外線式 N₂O 計、ジルコニア式 O₂ 計を用いて連続分析した。

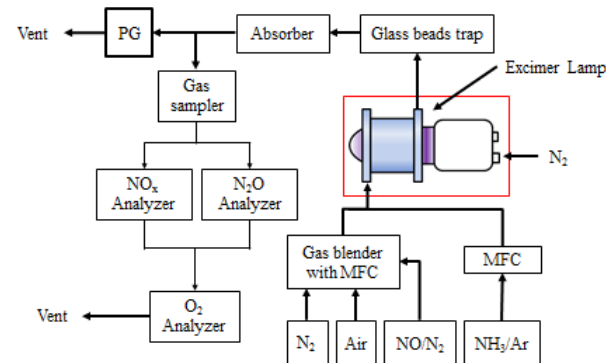


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

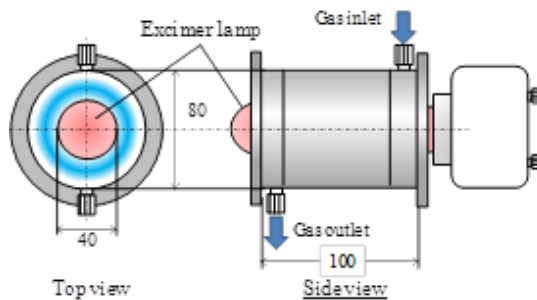


Fig. 2. Configuration of the photochemical reactor.

光脱硝反応実験では、NO 初期濃度 (NO_{IN}) 600 ppm、O₂ 濃度 8.28% に固定し、混合ガス流量 (1.0–3.0 L/min) と NH₃/NO モル比 (1.0–3.0) を変化させ、脱硝率の変化を追跡した。なお、脱硝率 (NO removal %) は次式で定義した。

$$\text{NO removal \%} = (\text{NO}_{\text{IN}} - \text{NO}_{\text{OUT}}) / (\text{NO}_{\text{IN}}) \times 100 \quad (1)$$

NO_{OUT} は光反応器出口の NO_x (NO+NO₂) 濃度である。

4. 研究成果

4.1 混合ガス流量の影響

Fig. 3 に、混合ガス流量 $F = 1.0 - 3.0$ L/min の時の脱硝率の変化を、NH₃/NO モル比 $MR = 1.0, 1.5$ の条件について示す。光反応器を利用すると、室温・無触媒で脱硝反応が起こることがわかる。 $F = 1.0$ L/min、 $MR = 1.0$ では脱硝率 72.8% を得た。また、 F を増加させると、脱硝率は指数関数的に減少した。

これまで、無触媒の脱硝反応 (SNCR) で

は 800°C前後が低温側の限界, また触媒を用いる脱硝反応 (SCR) では約 350°Cが低温側の限界であった. これらと比較すると, 室温・無触媒での脱硝法を見いだしたことは革新的であると言える.

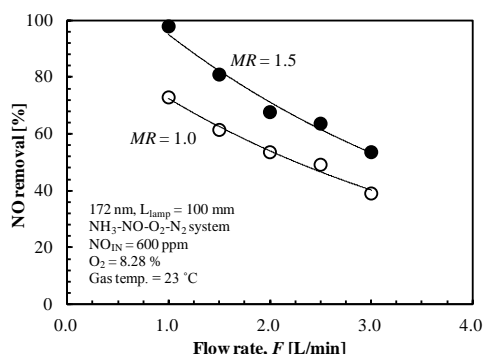
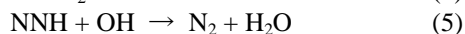
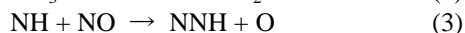


Fig. 3 DeNOx characteristics by VUV irradiation.

室温・無触媒での脱硝反応メカニズムとしては, 脱硝剤である NH_3 が紫外線を吸収し, 分解することで(2)式のように NH ラジカルを生成し, (3)–(5)式のラジカル脱硝反応を引き起こしたものと考える. これらの反応は活性化エネルギーが 0 であり, 室温で反応が進行する.



流量 F を増加させると, 脱硝率は減少する. これは NH_3 ガスの滞留時間の減少によって (2)式で生成する NH ラジカル濃度が減少することが原因であると考えられる.

4.2 モル比の影響

Fig.4 は, $MR = 1.0-3.0$ に変化させた時の脱硝率の変化を混合ガス流量 F をパラメータとして示した図である. MR を増加させると脱硝率も増加し, $F = 1.0, MR = 2.0$ の時, 最大脱硝率 99.3 % を得た. MR の増加は, (2)式における NH ラジカル濃度を増加させるため, 脱硝率をも増加させたと考えられる.

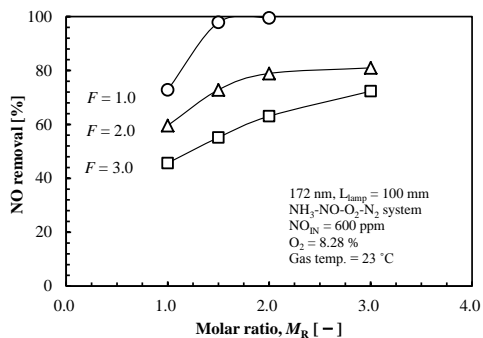


Fig.4 Effect of MR on deNOx% by 172 nm VUV.

ここで, 最大脱硝時のエネルギー効率 (消費電力 1 kWh あたりの NO 除去重量) を考える. Fig.2 で示した反応器の消費電力は 90 W であるから,

$$(1.0 [\text{L}/\text{min}] \times 60 [\text{min}/\text{h}] \times 600 [\text{ppm}] \times 10^{-6} / 22.4 [\text{L}/\text{mol}] \times 30 [\text{g}/\text{mol}] \times 0.993) / (90/1000) \text{ kW} = 0.53 \text{ g-NO}/\text{kWh}$$

となる. この値は, 光脱硝反応法を実用化するためには, さらなる改良が必要であることを示している.

4.3 固体副生成物

光脱硝実験を行なうと, 光反応器出口に白色の固体微粒子が副生成物として捕集された. この副生成物の組成を特定するために, 微粒子を収集し示差熱・熱重量同時測定装置で熱分析を行なった (Fig.5). 反応物の化学種から副生成物は硝酸アンモニウムと推定されるため, その熱分析結果 (文献値, Fig. 5 A) と比較した. Fig. 5 A と B は完全に一致し, 副生成物は硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) であると同定された.

硝酸アンモニウムは, NH_3 と硝酸 (HNO_3) の気相反応で容易に生成することが知られている. したがって, 本脱硝反応には(2)–(5)式の反応に加え, HNO_3 と NH_4NO_3 が生成する以下の反応経路も考慮する必要がある.

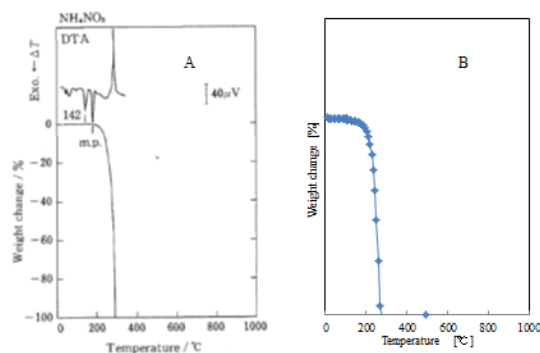
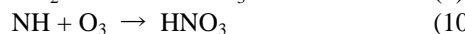
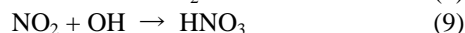
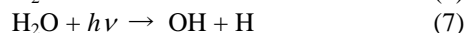


Fig. 5 TGA and DTA analysis for co-products. (A: Literature data, B: this work)

4.4 ガス副生成物

172 nm VUV によって, 室温・無触媒での脱硝反応を確認したが, 同時に亜酸化窒素 (N_2O) の副生成も確認された. Fig.6 は F に対する N_2O 生成濃度の変化を $MR = 1.0, 1.5$ について示した図であるが, 約 40–170 ppm もの N_2O 生成濃度が観測された. N_2O は温暖化ガスであり, 抑制されるべき物質である.

Fig.3 と Fig.6 を比較すると, 脱硝率が高いほど N_2O の生成濃度も高いことがわかる. し

たがって、脱硝反応を支配する NH ラジカルを出発物質として N₂O が生成する可能性が考えられる。

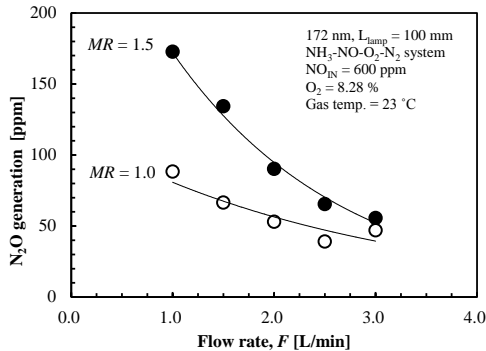
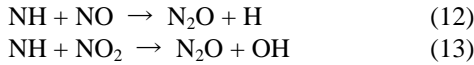


Fig.6 N₂O co-prdution by VUV deNOx.

4.5 新たな脱硝法の開発

脱硝剤を NH₃ とし、172 nm の VUV を排ガスに照射すると、エネルギー効率は低いながらも室温・無触媒で高い脱硝率を得ることができたが、N₂O の副生成という、排ガス処理プロセスとしては致命的な欠点を併せ持つことが明らかとなった。N₂O の副生成は、NH₃ が 172 nm VUV を吸収して生じる NH ラジカルが出発物質である。これより、NH₃ を用いない、さらに革新的な脱硝法を開発する考えに至った。

NH₃ なしの脱硝法においては、Fig.5 の反応で考察した(6)–(9)に示される「NO を HNO₃ に転換する反応」が活用できそうである。そこで、①NO/O₂/N₂、②NO/O₂/H₂O/N₂ の模擬ガスを用いて、Fig.1 に示した実験装置で脱硝実験を行なった。

Fig.7 に水蒸気濃度 (H₂O%) に対する脱硝率 (正確には硝酸化率) の変化を、①および②の系について示した。これより、H₂O = 4% 以上で 97.3% の室温・無触媒脱硝が可能であることが明らかとなった。NH₃ を用いないで脱硝が可能であるということは、船舶などの移動体を含む様々な燃焼プロセスに有利な脱硝法と言える。今後、本反応における機構解明に取り組む計画である。

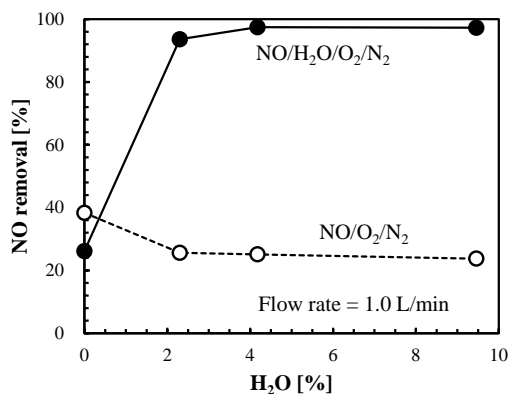


Fig.7 NO removal by NO oxidation using VUV.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

①武山彰宏, 神原信志, 近藤光浩, 菱沼宣是, 増井 芽, 村田 豊, 守富 寛, 真空紫外線で励起したアンモニアによる無触媒脱硝, 日本機械学会論文集 B 編, **79**(801), pp.64-68, 2013. 査読有

〔学会発表〕 (計 3 件)

①野村俊介, 神原信志, 武山彰宏, 菱沼宣是, 増井 芽, 真空紫外線による常温無触媒脱硝法の開発, 日本エネルギー学会第 22 回大会発表論文集, pp.280-281, 2013.7.29, 東京.

②近藤光浩, 武山彰宏, 神原信志, 菱沼宣是, 増井 芽, 隈部和弘, 守富寛, 172nm VUV を用いた SNCR 法の開発, 化学工学会第 44 回秋季大会研究発表講演要旨集, M313, 2012.8.19, 仙台.

③武山彰宏, 神原信志, 近藤光浩, 菱沼宣是, 増井 芽, 村田豊, 守富寛, 真空紫外線で励起したアンモニアによる無触媒脱硝法の開発, 日本機械学会第 22 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.306, 2012.7.3, 仙台.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ガス処理方法およびガス処理装置
 発明者: 神原信志, 菱沼宣是, 増井 芽
 権利者: 国立大学法人岐阜大学, ウシオ電機株式会社, 株式会社アクトリー
 種類: 特許
 番号: 特願 2012-163232, 特開 2014-18784
 出願年月日: 2012 年 7 月 24 日
 国内外の別: 国内および国外 (PCT)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
<http://kambara.main.jp/2research/reserchh2.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神原 信志 (KAMBARA, Shinji)
 岐阜大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 80362177

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし