

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25740031

研究課題名(和文) 大気圧プラズマを併用したゼロエミッションディーゼル用低温作動脱硫フィルターの開発

研究課題名(英文) Development of low temperature driven DeSOx filter induced atmospheric non-equilibrium plasma for the zero emission diesel

研究代表者

大坂 侑吾 (Osaka, Yugo)

金沢大学・機械工学系・助教

研究者番号：70586297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ディーゼルエンジンのゼロエミッション化を目指して、大気圧非平衡プラズマ重畳による低温脱硫性能の発現ならびに無基材脱硫フィルターによる小型化を提案した。大気圧非平衡プラズマ重畳効果の明確化のため、バリア放電によるオゾン生成が脱硫性能を向上させることを明らかにした。また、無基材脱硫フィルターにより、これまでの既存フィルターより5倍程度の小型化を達成した。しかし、フィルター合成時の熱負荷によって材料利用率が低下し、熱負荷の軽減によりさらなる小型化が達成可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric non-equilibrium plasma induced substrate-less DeSOx filter is proposed for improvement of low temperature activation in dry desulfurization. It was clear that low temperature desulfurization performance is improved by the generation of ozone applied barrier discharge plasma. However, in detail of mechanism why SO₂ absorption performance is improved by generation of ozone is not proclaimed. In our future work, clarification of this mechanism must be investigated. Miniaturization is achieved by substrate-less MnO₂ DeSOx filter in according to remove honeycomb substrate which is occupied about half volume of DeSOx filter in comparison with conventional MnO₂ DeSOx filter supported on honeycomb substrate. Its volume became 5 times smaller than conventional filter. However, this result falls short of expectations because of heat degradation of MnO₂. So, more small filter can be achieved by improvement of heat treatment.

研究分野：化学工学

キーワード：大気圧非平衡プラズマ重畳効果 乾式脱硫フィルターの小型化 無基材脱硫フィルターの有用性

1. 研究開始当初の背景

石炭や重油だけでなく、バイオマスや代替燃料(アンモニア、水素など)様々な燃料を燃焼させることが可能なディーゼルエンジンは、熱効率の向上だけでなく環境保全の観点からゼロエミッション化が求められる。排ガス成分の中で硫黄酸化物は、人体、環境への影響の他、排ガスにおけるPM(粒子状物質)の発生要因や、窒素酸化物除去触媒の浄化性能を著しく低下させる問題点も確認されている。また近年ではPM2.5の主成分であることも明らかとなってきた。石炭火力発電所などの大規模定置施設には湿式脱硫技術が適しており総排出量の削減が取り組まれているが、中小規模低地施設や、移動体などでの適用は体積的制限により困難であり、1000 ppm以上の硫黄分を含む重油を主に使用する外航船などの大型船舶エンジンにおいては、一回の航海で4tもの硫黄が排出されており(8万kWクラス20日間航海)、致死量を超える硫黄酸化物が未浄化のまま大気圏へ放出されているのが現状である。硫黄酸化物は有害ではあるが、硫黄酸化物から生成される硫酸や硫黄は農工業的利用価値が高い。また硫黄分は近年中国の砂漠緑化計画で多量需要が見込める肥料の主成分であり、資源としての利用価値は高い。そのため、大気に排出されると有害な硫黄酸化物を捕集回収し、集約させ再資源化させることが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、現状、未処理で排出されている中小火力発電所や、船舶などから排出される硫黄酸化物を捕集回収し、再資源化させることで環境保全と経済性を両立させる硫黄循環システム(図1参照)を提案し、その構築を目指す。窒素酸化物の除去阻害およびPMの発生要因である硫黄酸化物を捕集することでディーゼルエンジンのゼロエミッション化ならびに、捕集された硫黄酸化物を再資源化させることで事業性を成立させる。

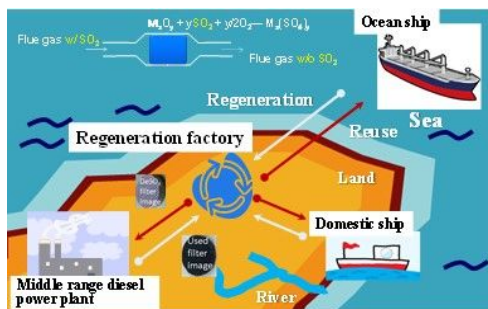


図1 脱硫フィルターを基軸とした硫黄循環システム

無価値資源(エンジン排ガス中の二酸化硫黄)を有価値資源へと転換させることで、循環型社会の構築への一助となることを目指す。この硫黄循環システムを構築するための基幹技術として、移動体などへの搭載を想定した脱硫フィルターの開発が最重要項目で

ある。しかし、移動体搭載を想定した脱硫フィルターの開発は排ガス温度が低いこと、体積制限が厳しいことから実現に至っていない。そこで、硫黄循環ならびにゼロエミッションディーゼルの構築のため、大気圧非平衡プラズマを重畳させ酸素をより活性の高いオゾンに転換させ、低温での脱硫性能の発現を目指す。また、体積の約6割を占める基材を取り除いて脱硫剤のみでフィルターを作成することでこれまでにない小型低温活性を有する脱硫フィルターの開発を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、大気圧非平衡プラズマ重畳効果を検討するため、大気圧バリアー放電装置により発生したオゾンの効果が脱硫性能に与える影響評価と、無基材脱硫フィルターによる、小型脱硫フィルターの設計指針の獲得の2点について検討を行った。図2に実験装置の概略図を示す。本実験装置は、模擬ディーゼル燃焼排ガスを生成するガス制御部、温度を制御しSO₂を吸収させる脱硫反応部、脱硫フィルター通過後SO₂濃度を電気化学式SO₂アナライザーにより計測する計測部、フィルター通過後の未反応SO₂を捕集する後処理部から構成されている。模擬排ガス条件はSO₂ 100-200 ppm, O₂ 0-10 wt%, CO₂ 6wt%, N₂ Base, 総流量 2.0Lとした。脱硫フィルターは大気圧非平衡プラズマ重畳実験では、炭酸カリウム K₂CO₃ (K₂CO₃+0.5O₂+SO₂→K₂SO₄+CO₂)をアルミナハニカム基材に担持させた脱硫フィルターを作成した。また無基材脱硫フィルター試験では、MnO₂(300 m²/g, MnO₂+SO₂→MnSO₄)と数種類のバインダーをともに混合、プレスし、CNCフライス用いてハニカム形状に加工後、焼成し作製した。比較対象としてアルミナ製ハニカム基材にMnO₂を担持させた既存の脱硫フィルターを使用した。

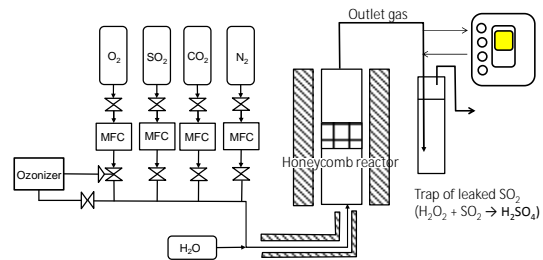


図2 脱硫評価装置概略図

4. 研究成果

4-1 大気圧非平衡プラズマ重畳効果

図3に炭酸カリウム脱硫フィルターの脱硫性能に与える酸素および水蒸気の影響を記す。炭酸カリウムの硫酸塩化反応において、酸素の存在は、硫酸塩を形成するうえでは、重要な役割を担う。本結果より、酸素の存在により、脱硫性能が大きく向上することが明らかとなった。これは、炭酸塩の亜硫酸塩化速度より硫酸塩化速度が大きいためだと考えられる。しかし、過剰な酸素濃度の投入により、

さらなる性能向上はみられず、酸素濃度が脱硫性能に与える効果には、ある一定濃度で飽和に達することが明らかとなった。また、反応式では影響はみられないが、水蒸気の導入により、脱硫反応が向上することも明らかとなった。これは、水蒸気の存在により、気相中の二酸化硫黄が水蒸気と吸収材表面で硫酸に反応し、硫酸を介して硫酸塩化反応が生じたためだと推測される。しかし、本研究の結果だけでは、水蒸気の影響に関しては未知の部分が多く、今後さらに検討することで影響を定性的に評価していく。

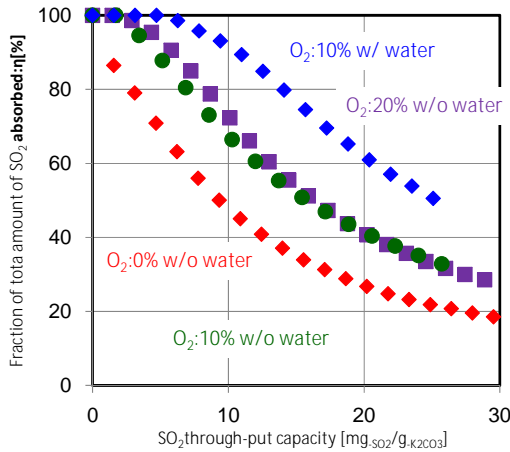


図3 K_2CO_3 の硫酸塩化反応に与える酸素、水蒸気濃度の影響

図4に大気圧非平衡プラズマ重畳の効果を示す。本結果は、水蒸気、酸素ともに添加した状態で、大気圧バリア放電により酸素をオゾンに活性化させ影響を評価した。結果より、オゾンの投入により、脱硫性能は大きく向上した。これは、酸素濃度や水蒸気濃度の増加では達成しえない性能である。オゾンの濃度は1000ppm程度と酸素濃度と比較して非常に小さいが効果が大きいことが明らかとなった。

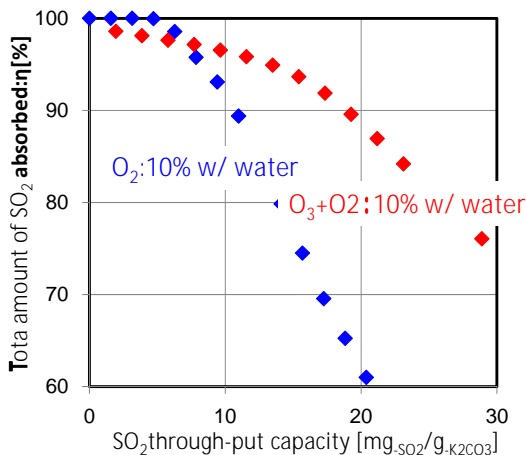


図4 K_2CO_3 の硫酸塩化反応に与える非平衡プラズマ重畳効果

これは、オゾンの添加により、気相中の二酸化硫黄が三酸化硫黄に酸化されたことによ

り、酸化活性が向上し、亜硫酸塩を介さずに直接、硫酸塩を形成することが可能になったためだと考えられる。今後、反応面放電面一体型脱硫装置によって、さらなる脱硫性能の低温高性能化を目指す。

4-2 無基材脱硫フィルターによる小型化

Fig.2に無基材脱硫フィルターと既存の脱硫フィルターの脱硫性能を比較した結果を示す。無基材脱硫フィルターの担持量は600 g/L、既存のものは50 g/Lである。無基材脱硫フィルターは、プレスをしているため、既存のものに比べ担持密度を非常に高くすることができる。実験温度は200℃、空間速度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ で行なった。縦軸は投入されたSO2総量に対する脱硫フィルターの吸収率を、横軸は反応時間を示している。吸収率90%の時点で無基材脱硫フィルターは、既存の脱硫フィルターの約5倍の性能を示している。これより、無基材化は脱硫フィルターの小型化に対して非常に高い優位性を有することが明らかとなった。無基材脱硫フィルターは、既存のものに比べ担持量を増加させることができるため、性能が向上したと考えられる。既存のものに比べ無基材化したものは担持密度が非常に高く、脱硫フィルターの強度を確保するために、フィルター壁厚も厚くなっている。そのため、密度、壁厚の増加が脱硫性能に与える影響を明らかにしていく。また、既存の脱硫フィルターでは脱硫性能が大きく低下する高空間度速度条件下での、無基材脱硫フィルターの脱硫性能を明らかにしていく。

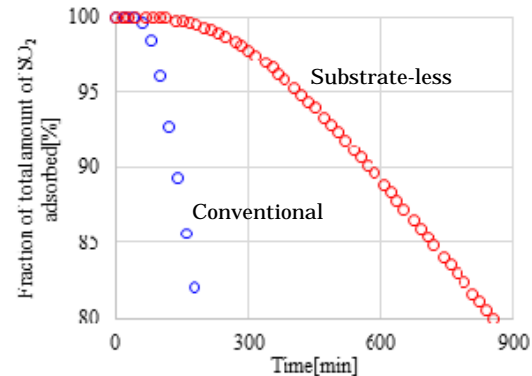


図5 無基材脱硫フィルターのSO2吸収特性

無基材脱硫フィルターの担持密度は、プレス圧力に依存しており、任意の密度の脱硫フィルターを作製することができる。本実験では、担持密度を低くし、密度が脱硫性能に与える影響を確認した。実験温度は200℃、空間速度は $5.0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ である。担持密度は、20 kNでプレスした $960 \text{ kg-MnO}_2/\text{m}^3\text{-filter}$ 、手の力でプレスした $270 \text{ kg-MnO}_2/\text{m}^3\text{-filter}$ の2条件で行なった。結果を図6に示す。縦軸は投入されたSO2総量に対する脱硫フィルターの吸収率を、横軸はMnO2単位質量当りの通過SO2量となっている。図6より、密度は無基材脱硫フィルターの性能に影響を与えないことが明らか

となった。これより、担持密度を大きくすることで、さらなる脱硫フィルターの性能向上が見込め、脱硫フィルターの小型化が可能になると考えられる。また、既存の脱硫フィルターに比べ、壁厚が厚くなっているため、EDX を用いて元素分析を行い、その影響を調査した。図7に結果を示す。元素分布を可視化しS元素の分布を確認した。無基材脱硫フィルターの高さ方向の中心部、フィルター層内部へ反応が進行しているか確認した。図7より、S元素の分布に偏りが無いことから、層内部へ反応は進行していることが確認できる。これより、壁厚が脱硫性能に与える影響は小さいと考えられる。

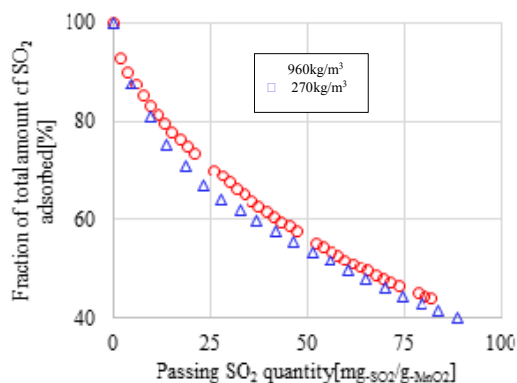


図6 担持密度が脱硫性能に与える影響

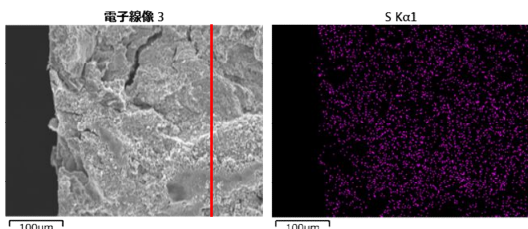


図7 脱硫剤断面のSEM画像およびSマップ

図8に空間速度別の脱硫フィルター利用率と比較した図結果を示す。無基材脱硫フィルターと既存のものを、空間速度1.0, 2.0, 5.0 × 10⁻⁴ h⁻¹の三条件で実験を行い比較した。縦軸は脱硫フィルター積算吸収率90%時点での利用率、横軸は空間速度を示している。空間速度が大きくなるにつれ、フィルター利用率が大きく低下していることから、無基材脱硫フィルターは空間速度の影響を大きく受けることが明らかとなった。また、無基材脱硫フィルターは、既存のものに比べ、脱硫性能は大きく向上したが、フィルター利用率は大きく低下している。どの空間速度においても、無基材脱硫フィルターの利用率は、既存のフィルターの約1/3となっている。高空間速度条件下での性能向上のためには、無基材脱硫フィルターの形状を変更して、高空間速度条件下での高性能化が必要と考えられる。

無基材脱硫フィルター作製過程での影響を明

らかにするため、粉末試料をXRDで測定した。測定したのは、MnO₂(300 m²/g)、MnO₂とバインダーを混合したもの、CNCフライスを用いて加工したあとのもの、高温で加熱したMnO₂(300 m²/g)である。これらはすべて、すり鉢を用いて粉末状にしている。Fig.6にXRDの結果を示す。加工後の試料は加熱後の試料で見られる35°付近でピークが発生している。MnO₂(300 m²/g)は加熱することで、結晶構造が変化し、脱硫性能が低下することが既往研究より明らかとなっている。これより、CNCフライスによる加工で起きる摩擦熱により、材料が劣化し、無基材脱硫フィルターの性能低下が起きたと考えられる。今後、脱硫フィルターの更なる性能向上を目指すには、作製過程で熱が発生しないようにし、材料劣化が起きないようにする必要がある。

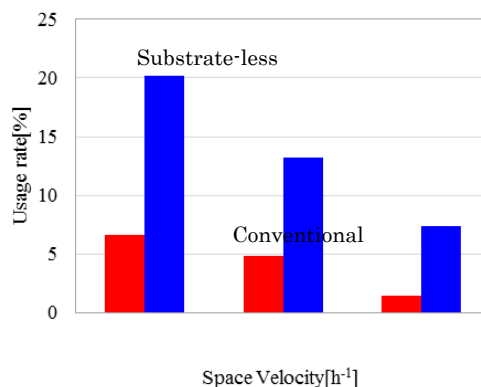


図8 脱硫剤利用率に与える空間速度の影響

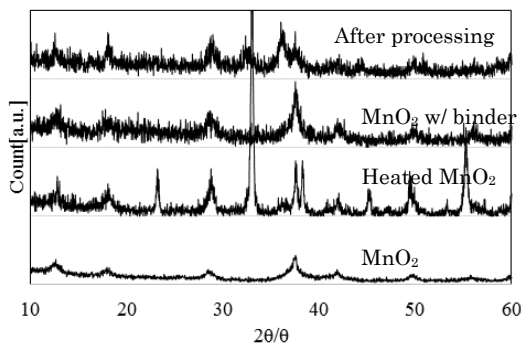


図9 脱硫剤のXRD解析結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

[1] Y. Osaka, S. Kurahara, N. Kobayashi, M. Hasatani, and A. Matsuyama, Study on the SO₂ Absorption Behavior of Composite Materials for DeSO_x Filter from Diesel Exhaust, 査読有, Heat transfer engineering, 35(13) pp. 325-332 (2014)

[2] Y. Osaka, F. Takahashi, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, Z. He and Huhetaoli,

“ Development of SO2 Absorption Materials Having Low Temperature Activity by Base Adducted Complex Method ”, 査読有, Advanced Materials Research 960 pp 65-68 (2014)

[3] Y. Osaka, K. Yamada, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, Z. He, “ Study on the Optimized Design of DeSOX Filter Operating at Low Temperature in Diesel Exhaust ”, 査読有, J. Chem. Eng. Japan,, 47(7), pp. 555-560 (2014)

〔学会発表〕(計 8 件)

[1] K. Dodo, Y. Osaka, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, X. Liu, ” Experimental Investigation on SO2 Purification Performance of Dry-DeSOx Filter for Optimizing Filter Design ”, 10th International Conference on Separation Science and Technology, DP-18, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan Oct. 30 - Nov. 1 (2014)

[2] Y. Osaka, A. Kodama, Study on the optimized design of DeSOX filter operating at low temperature diesel exhaust, International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013), September, 2013, Fukuoka, Japan, pp.489-494

[3] Y. Osaka, A. Kodama, “ Study on the Optimized Design of DeSOX Filter Operating at Low Temperature Diesel Exhaust ”, International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013), September, 2013, Fukuoka, Japan, pp.489-494

他国内学会 5 件発表

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大坂侑吾 (Osaka Yugo)

金沢大学・機械工学系・助教

研究者番号：70586297

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：