

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K16140

研究課題名(和文)  $\mu$ 波重畳無基材脱硫フィルターによるディーゼルエンジンのゼロエミッション化

研究課題名(英文) Development of zero-emission diesel by micro wave induced DeSOx filter

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：新規反応場の効果の検証ならびに、繊維状材料の新規合成法の確立による脱硫性能の向上の検討を実施した。脱硫だけでなく脱硝性能の発現の可能性を模擬排ガス中に窒素酸化物も導入して検討した。オゾン非導入時、脱硫性能は、窒素酸化物の硝酸塩化反応が阻害因子となり性能が低下した。それと同時に、脱硝性能も、硫黄酸化物の硫酸塩化に伴い阻害され性能が低下した。本結果より二酸化マンガンの脱硫脱硝性能はそれぞれの酸化物の塩化反応により阻害されることを明確にした。本フィルターにオゾンを導入し同様の検討を行った結果、オゾンによる酸化活性の向上に伴い、脱硫脱硝性能ともに向上し、特に脱硝性能は大きく向上したことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The potential study of novel plasma-assisted exhaust gas filter and synthesis of novel materials having low temperature activation by utilizing electron spinning method is investigated. In this year, gas purification performance including not only SOx but also NOx is evaluated to confirm the possibility of contemporaneous removal of SOx and NOx. The performance of DeSOx is reduced by NOx because of generation of nitrite. However, it is found that The performance of DeSOx and DeNOx is promoted by the existence of ozone which is generated by non thermal plasma. From this study, Plasma assist proves to be effective.

研究分野：化学工学

キーワード：大気圧非平衡プラズマ ゼロエミッションディーゼル

1. 研究開始当初の背景

理論熱効率が高いディーゼルエンジンは、熱効率の向上だけでなく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。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確立しており総排出量の削減が取り組まれているが、移動体などでの適用は体積的制限により困難であり、1000ppm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もの硫黄を排出し(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。移動体を想定した開発の特異点は、乾式のみ適用可、低温(約200~450)高空間速度(105h<sup>-1</sup>)条件で、硫黄酸化物を全量捕集可能な高反応速度を有する材料およびフィルター設計が必要な点である。金属酸化物硫酸塩化反応を利用した乾式法は除去密度が高く、移動体を想定した開発において有望である。金属酸化物の硫酸塩化反応について多くの反応速度論的研究が行われてきたが、貴金属触媒などを利用して低温活性を促進させる因子の改善が試行錯誤的に行われている(Asanuma et. al., JSRE20074077, 笠岡成光ら 化学工学論文集 8(4) (1982)pp.459-463)。しかし、排ガスは、温度の変動を伴う反応場であり、触媒の凝集劣化などにより低温高活性が厳しく、反応速度向上は熱的平衡状態では限界に近く、材料開発だけではなく熱平衡を打ち破る革新的なシステムが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、移動体への搭載を想定した乾式脱硫フィルターの低温浄化性能の向上を目的とする。大気圧非平衡プラズマを重畳させることで、低温脱硫性能の向上とともに脱硝機能も付与可能かを実験的に検討した。また、材料の高機能化を目指して、二酸化マンガンをナノオーダーで高分散化させる、ナノファイバー含有二酸化マンガンの合成法の検討も行った。

3. 研究の方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。本実験装置は、ガス制御部、温度を制御しSO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>を吸収させるMnO<sub>2</sub>フィルター、SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>濃度を計測する電気化学式ガスアナライザー、未吸収SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>を硫酸、硝酸として捕集する後処理部から構成されている。オゾン誘電体バリア放電装置を設置することにより生成させ導入したMnO<sub>2</sub>フィルターは、アルミナ製のハニカム基材(200mesh)に、比表面積300 m<sup>2</sup>/gのMnO<sub>2</sub>をパインダーとともに担持させ作製した。

本実験では、反応温度200℃、CO<sub>2</sub> 6.0 wt%、O<sub>2</sub> 10 wt%、SO<sub>2</sub> 500 ppmv、NO<sub>2</sub> 500 ppmv、MnO<sub>2</sub> 担持量 50 g/L を固定して、オゾンの有無がMnO<sub>2</sub>フィルターの吸収性能に与える影響を評価する。

MECNFの合成には静電紡糸法を利用した Fig.2 に静電紡糸法概略図を示す。シリンジから送液されるMECNFの前駆体である高分子溶液(インク)は高圧電圧を印加することで発生するクーロン力によりコレクター方向へ放出される。空気中で有機溶媒が蒸発することでインクが繊維化し、それに伴い、MnO<sub>2</sub>粒子が微粒子状態で分散される。その後、各試料のファイバー強度を上げるために安定化処理(200℃)を施した。静電紡糸法操作条件をTable1に、使用した薬品をTable2に示す。

また、脱硫性能の測定には熱重量天秤装置を使用した。反応温度はディーゼルエンジンの排ガス温度を想定し200℃とし、投入試料を2.0 mg、ガス流量を200 mL/min、SO<sub>2</sub>濃度は500 ppm(N<sub>2</sub>雰囲気)に設定した。

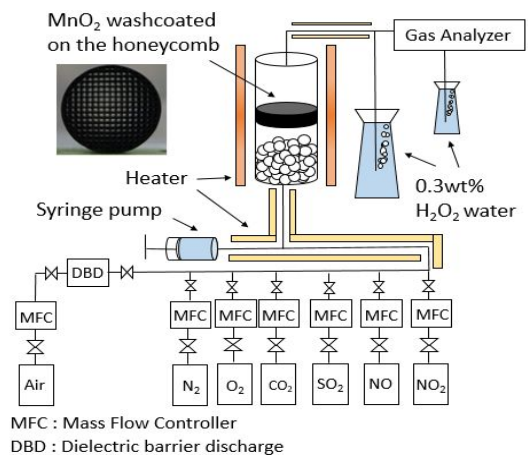


Fig. 1 Schematic drawing of desulfurization breakthrough characteristic measurement

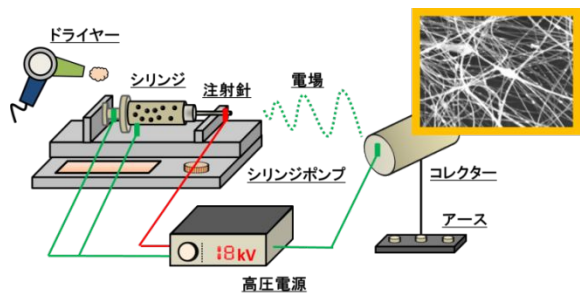


Fig. 2 Experimental set-up of synthesis of MnO<sub>2</sub> embedded C.F. by electro spinning method

Table 1 Synthesis conditions

印加電圧	注射針径	コレクター回転数
18kv	0.6mm	1500rpm
ドライヤー温度	注射針 距離(注射針径 コレクター)	
70	50μL/min	20cm

Table 2 Reagent for material synthesis

薬品名	略称	用途
ポリアクリロニトリル	PAN	高分子繊維前駆体
ジメチルホルムアミド	DMF	有機溶媒
高比表面積活性化二酸化マンガ	MnO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> 吸収材

#### 4. 研究成果

Fig. 3 に SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 捕集性能に与えるオゾンの影響の結果を示す. 横軸は MnO<sub>2</sub> フィルターに担持された MnO<sub>2</sub> 単位質量あたりの通過 SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 量, 縦軸は投入された SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 総量に対する MnO<sub>2</sub> フィルターでの吸収率を示す. Fig. 4 に通過 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 量毎の SO<sub>2</sub> 吸収量, NO<sub>2</sub> 吸収量を示す. Fig. 2 の結果より, SO<sub>2</sub> 吸収率が高いことに対し NO<sub>2</sub> 吸収率は低下が著しい事が分かる. さらに Fig. 3 の結果より, SO<sub>2</sub> 吸収量は著しく増加するが NO<sub>2</sub> 吸収量の増加は小さい事が分かる. これより, MnO<sub>2</sub> フィルターを用いての SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 除去においては硝酸塩化反応より硫酸塩化反応の方が生じやすく, 硫酸塩化により, NO<sub>2</sub> の粒子内の拡散を阻害し NO<sub>2</sub> 吸収率が低下したと考えられる.

一方で, オゾンを加えると SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 吸収において 90%以上の吸収率をより長く維持することが可能であると分かった. 高い吸収率を維持できるのは, オゾンの酸化性によって SO<sub>2</sub> が SO<sub>3</sub> に変化し, 吸収反応を活性化させたものと考えられる. さらに Fig. 3 の結果より NO<sub>2</sub> 吸収においてはオゾンの影響は顕著であり, 反応序盤から吸収量がおよそ 2 倍に上がっている. これは酸化作用の強いオゾンが SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> と MnO<sub>2</sub> の硫酸塩化反応及び硝酸塩化反応を促進させているからであると考えられる. オゾン導入によって反応初期だけでなく, 終盤まで高い吸収率を維持することができる. そのため, MnO<sub>2</sub> の利用率が 100%を越え, 理論吸収量を超えている. 本吸収機構は硫酸塩化, 硝酸塩化反応を想定していたが, 単純な MnO<sub>2</sub> の吸収反応だけでなく, 還元脱硝のような反応が生じている可能性が示唆された. 今後, オゾン導入による反応機構を詳細にすることで, 同時脱硫脱硝システムの構築を目指していく.

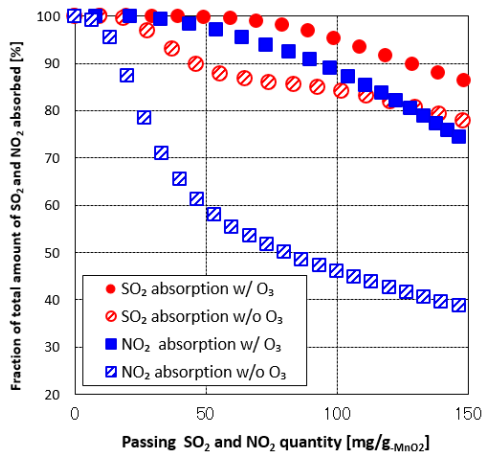


Fig. 3 Effect of ozone in SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> capture performance

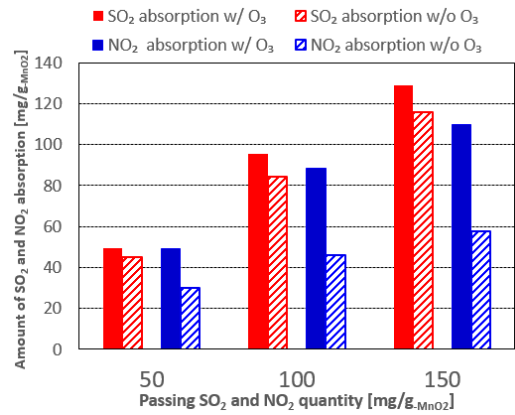


Fig. 4 Amount of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> absorption

Fig.5 に, インクに投入した MnO<sub>2</sub> 量と合成後の MECNF 内に占める MnO<sub>2</sub> 含有率の関係性について示す. 繊維径を決定する PAN と DMF の混合量を 2.0 g, 22.6 g と一定にしたため, 繊維径に大きな差異は観測されず, MnO<sub>2</sub> の含有が繊維径に影響を与えないことが分かった. また, Fig.2 より, 次第に含有率が増加する領域(領域 A)と次第に低下する領域(領域 B)が存在することが観察された. 領域 A ではインクに占める MnO<sub>2</sub> を増加させたことで, 含有率が増大した. 一方, 領域 B では MnO<sub>2</sub> がさらに増大したことで注射針から放出されるインクの比重が増大し, コレクターで捕集される前に MnO<sub>2</sub> 粒子がコレクターで捕集される前に落下したため減少したと考えられる.

次に, Fig.6 に高比表面積化された MnO<sub>2</sub> 粒子と CNF, MECNF の SO<sub>2</sub> 吸収性能の経時変化をそれぞれ示す. 縦軸は MnO<sub>2</sub> 単位質量当たりの SO<sub>2</sub> 吸収性能[mg-SO<sub>2</sub>/g-MnO<sub>2</sub>]を表す. Fig.3 より, CNF は SO<sub>2</sub> 吸収性能を示さなかった. これより, SO<sub>2</sub> を吸収したのは CNF ではなく, 含有させた MnO<sub>2</sub> により吸収されており, SO<sub>2</sub> の吸収機構は単体の MnO<sub>2</sub> 粒子と同じであると考えられる.

さらに, Fig.3 より全ての MECNF において MnO<sub>2</sub> 粒子よりも早い吸収速度を示した. これは, CNF に含有させることで MnO<sub>2</sub> 粒子の分散性が向上し, それに伴い, 吸収速度並びに吸収容量が増加したと考えられる.

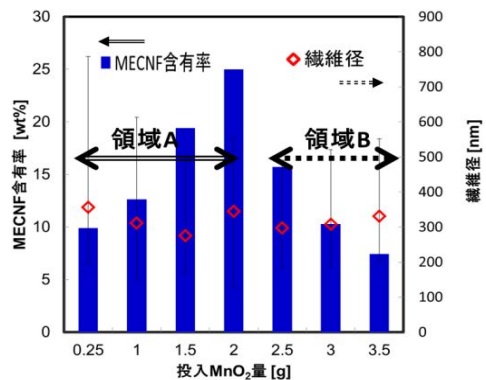


Fig.5 Relationship of input concentration and content rate

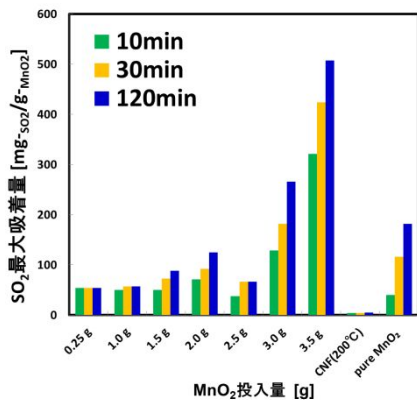


Fig.6 Temporal change in SO<sub>2</sub> absorption

## 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】Liu X., Osaka Y., Huang H., Li J., He Z., Yang X., Li S, Kobayashi N., “Development of compact MnO<sub>2</sub> filter for removal of SO<sub>2</sub> from diesel vehicle emission”, RSC Advance, accepted, 査読あり

【2】Liu X., Osaka Y., Huang H., Huhetaoli, Li J., Yang X., Li S, Kobayashi N., “Development of low-temperature desulfurization performance of a MnO<sub>2</sub>/AC composite for a combined SO<sub>2</sub> trap for diesel exhaust”, RSC Advance, No.6 pp 96367-96375, 2017, 査読あり

【3】Liu X., Osaka Y., Huang H., Kodama A., He Z., Huhetaoli, Yang X., Chen Y., “Development of high-performance SO<sub>2</sub> trap materials in the low-temperature region for diesel exhaust emission control” Separation and Purification Technology, 162, pp. 127-133, 2016, 査読あり

[学会発表](計 2 件)

【1】Y. Osaka, S. Kotani, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, Z. He ” Experimental investigation on water adsorption/desorption kinetics in

silica-gel layer enhanced thermal conductivity”, IMPRES2016, Oct. 23-26, Sicily, Italy

【2】X. Liu, Y. Osaka, H. Huang, Z. He, X. Yang, Huhetaoli, J. Li, “Development of low-temperature desulfurization performance of MnO<sub>2</sub>/AC composite for combined SO<sub>2</sub> trap from diesel exhaust”, ASCON-IEEChE 2016, Nov. 13-16, Hotel the new grand Yokohama, Yokohama, Japan

[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:

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 (Yugo Osaka)

金沢大学・理工研究域機械工学系・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：

(4)研究協力者

( )