

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02357

研究課題名（和文）低温・無触媒・無脱硝剤の革新的光脱硝装置の開発

研究課題名（英文）Development of innovative photochemical de-NO<sub>x</sub> at low temperature, no catalyst, and no de-NO<sub>x</sub> agent

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000 円

研究成果の概要（和文）：常温・無触媒・脱硝剤なしで、波長172 nmの真空紫外光（VUV）を一酸化窒素（NO）に照射し、NOを水溶性物質に転換する装置の開発を行った。実験室規模の光脱硝実験では、素反応メカニズムを解明した。また、ごみ焼却炉の実排ガスを用いて、大流量光脱硝実験を行った。スケールアップ装置の脱硝率は、ラボスケール装置よりも低い値を示した。これは、実排ガス中の高い水分濃度（30%程度）により、VUV照射によるオゾン生成が妨げられることでNOの酸化反応およびHNO<sub>3</sub>転換反応が進行しにくくなったためである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

紫外線（254 nm）による脱硝法の研究例はいくつかあるが、光子エネルギーが小さいため脱硝率が低く、実用に至らないことがわかっている。本研究は、光子エネルギーが高い172 nm紫外線を用いたところに独自性がある。また、低温・無触媒・脱硝剤なしの流通系反応場でNOをN<sub>2</sub>に90%以上転換できた実例はこれまでにないことから、創造性ある研究と言える。学術的観点では、本提案は気相光反応工学という新規な学術分野を開拓するものであり、学術的独自性・創造性が認められることから、推進すべき重要な研究課題であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We developed a photochemical reactor to convert NO to a water-soluble substance by irradiating vacuum ultraviolet (VUV) light of 172 nm wavelength at room temperature, without a catalyst or deNO<sub>x</sub> agent. The elementary reaction mechanism was elucidated in a laboratory-scale photochemical reactor. Large flow rate photochemical deNO<sub>x</sub> experiments were also conducted using actual exhaust gas from a waste incinerator. The deNO<sub>x</sub> rate of the scale-up system was lower than that of the lab-scale reactor. This is because the high moisture concentration (about 30%) in the actual exhaust gas prevented ozone formation by VUV irradiation, making it difficult for the NO oxidation reaction and HNO<sub>3</sub> conversion reaction to proceed.

研究分野：化学工学（環境エネルギー）

キーワード：真空紫外線 脱硝 一酸化窒素 オゾン 硝酸 エキシマランプ

### 1. 研究開始当初の背景

先進国の大気汚染が深刻になった1970年代、NO<sub>x</sub>除去(脱硝反応)に関する研究開発は国内外で積極的に行なわれ、1990年までには選択的触媒脱硝法(SCR)や選択的無触媒脱硝法(SNCR)が確立した。近年のNO<sub>x</sub>規制は対象がより広範囲かつ低濃度となり、2010年代は第2世代脱硝技術開発のステージにあると言える。特に船用ディーゼルエンジンは、排ガス温度が低いこと(150℃以下)、燃料中硫黄分が多く触媒を被毒するため無触媒が望まれること、脱硝剤であるNH<sub>3</sub>や尿素の供給・搭載はコスト増となることから、低温・無触媒・脱硝剤なしで機能する、これまでにない革新的な脱硝装置が切望されている。低温・無触媒・脱硝剤なしという脱硝法の開発は他に類がなく、本研究は学術的に独自性と創造性がある。

### 2. 研究の目的

波長172nmの真空紫外線(VUV)を模擬排ガス(NO/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの混合ガス)に照射すると、常温・無触媒・無脱硝剤で97%もの高脱硝率が得られることを見いだした。本研究は、その光脱硝反応メカニズムを完全に解明することを第一の目的とする。また、ベンチスケールの光脱硝装置を製作し、実際の燃焼排ガスをを用いて脱硝性能を検証し、実用性について検討することを第二の目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 光脱硝反応メカニズムの解明

図1に小型光反応器の概略図を示す。外径40mmのXeガス封入誘電体バリア放電方式のエキシマランプ(USHIO Inc.)をステンレス製の円筒形カバー(内径80mm、長さ100mm)内に同軸に配置した。ランプ表面とカバー内壁の間がガス流路であり、ガスが流路を通過する間にVUVが照射される。VUVは波長172nm、出力26mW/cm<sup>2</sup>である。反応前後のガス組成をガス分析計で測定した。モデルガスとして、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、Airの各ガスをマスフローコントローラーで流量を調整し、加湿条件の場合は加湿した後、光反応器に導入した。反応前後のガス組成は連続ガス分析計でNO/NO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>Oを測定した。

光脱硝反応メカニズムの解明は、仮定した複数の素反応を詳細化学反応解析ソフトウェア(ANSYS Chemkin)に構築してシミュレーションを行い、実験結果と比較した。

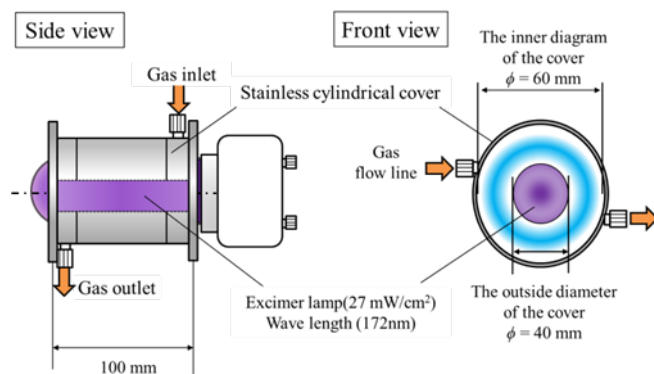


図1 小型光反応器の概要

#### (2) ベンチスケール光脱硝装置

図2にベンチスケール光脱硝装置の概略図を示す。光反応器中央に配置したXe封入誘電体バリア放電方式エキシマランプは、波長172nmのVUVを31mW/cm<sup>2</sup>で発生する。ランプ外径は20mmである。光反応器は、内径43mm、長さ847mmのステンレス製円筒形である。光反応器内に供給される燃焼排ガスは、ランプ表面とカバー内壁の間の流路を通る間、VUVが照射される。

燃焼炉排ガスをを用いた大流量脱硝実験の概要を図3に示す。誘引通風機(IDF)を用いて燃焼炉の煙道から排ガスを光脱硝器へ導入した。排ガスの流量調整はvalve1およびvalve3の開度調整により行い、排ガス流量は反応器入口に設置された熱線流速計(FM)で計測されるガス流速から算出した。実験条件は、排ガス流量90~560NL/min、温度155~170℃、NO濃度24.5~83.1ppmであった。

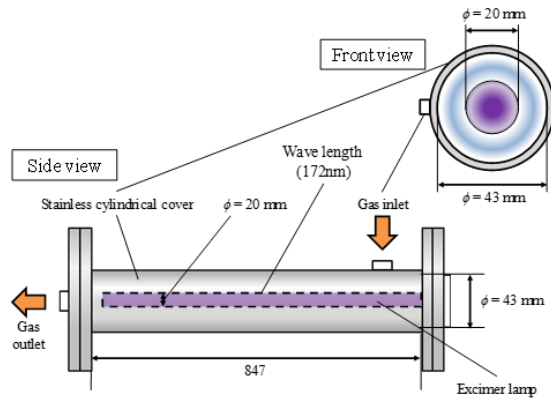


図2 ベンチスケール光脱硝装置の概要

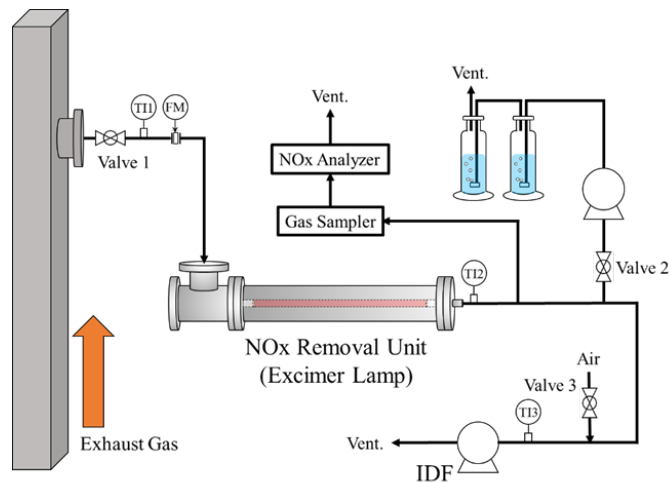


図3 ベンチスケール光脱硝検証試験装置の概要

#### 4. 研究成果

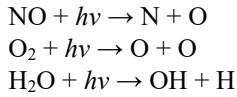
##### (1) 光脱硝反応メカニズムの解明

図1に示した小型光反応器での実験結果から、光脱硝反応における素反応を表1のように推定した。

表1 光脱硝に関わる素反応

No.	Reaction	A	$\beta$	Ea
1	$H + O_2 = O + OH$	5.10E+16	-0.82	16510
2	$H_2 + O = H + OH$	1.80E+10	1	8830
3	$H_2 + OH = H_2O + H$	1.20E+09	1.3	3630
4	$OH + OH = H_2O + O$	6.00E+08	1.3	0
5	$O_2 + M = O + O + M$	1.90E+11	0.5	95560
6	$NO + O + M = NO_2 + M$	7.50E+19	-1.41	0
7	$2NO_2 = 2NO + O_2$	1.60E+12	0	26123
8	$HNO_3 = NO_2 + OH$	6.90E+17	0	10888
9	$O_3 + M = O_2 + O + M$	4.00E+14	0	11400
10	$HNO + O = NO + OH$	1.00E+13	0	0
11	$NO + O_3 = NO_2 + O_2$	1.20E+12	0	1400
12	$HNO_3 + O = NO_3 + OH$	1.81E+07	0	0
13	$NO_2 + N = 2NO$	1.00E+12	0	0
14	$NH + O = NO + H$	9.20E+13	0	0
15	$N + O_2 = NO + O$	6.40E+09	1	6280
16	$N_2O + H = N_2 + OH$	3.30E+10	0	4729
17	$HNO_3 + H = NO_3 + OH$	3.40E+12	1.5	3888
18	$HNO_2 + NO_3 = HNO_3 + NO_2$	1.21E+09	0	0
19	$NO + HO_2 = HNO_3$	3.47E+12	0	-1361
20	$N_2O_5 + H_2O = HNO_3 + HNO_3$	2.01E-21	0	0

また、直接的な光反応として、以下の3つの反応を考慮した。



これらの光反応の反応速度パラメータ (表 1 に示す  $A, \beta, E_a$ ) は、実験により求めた。

図 4 に素反応シミュレーション結果と実験値の比較を示す。入口 NO 濃度が 300 ppm 以下程度の場合、脱硝率はほぼ 100% であり、それ以上の濃度で脱硝率は比例的に減少した。これは VUV から発生する光子数に関連する。素反応シミュレーションは実験結果とよく一致しており、表 1 および上記 3 つの光反応により、光脱硝反応メカニズムとして結論できる。

図 5 は脱硝率が高い時 (NO 濃度が低い時) の反応経路を示す。最終生成物は  $\text{N}_2$  であるが、中間生成物として  $\text{NO}_2, \text{HONO}, \text{HNO}_3$  が存在することがわかる。これを確認するため、生成ガス中の成分分析を行った (図 6)。素反応シミュレーションから予想されたように、脱硝率が高い時の主成分は  $\text{N}_2$  であるが、脱硝率が低くなるにつれ、 $\text{NO}_2, \text{HNO}_3$  が生じており、この観点でも提案した素反応メカニズムは支持できる。

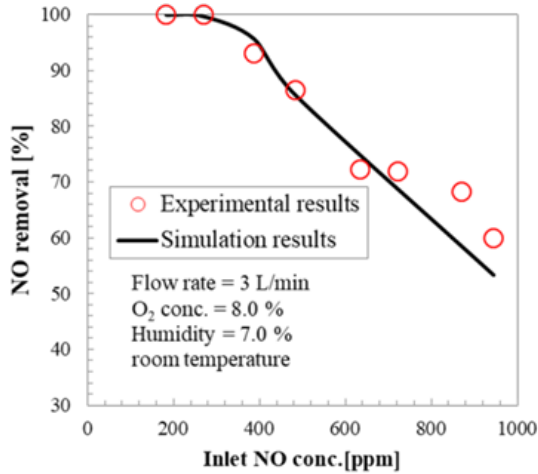


図 4 素反応シミュレーション結果と実験値の比較

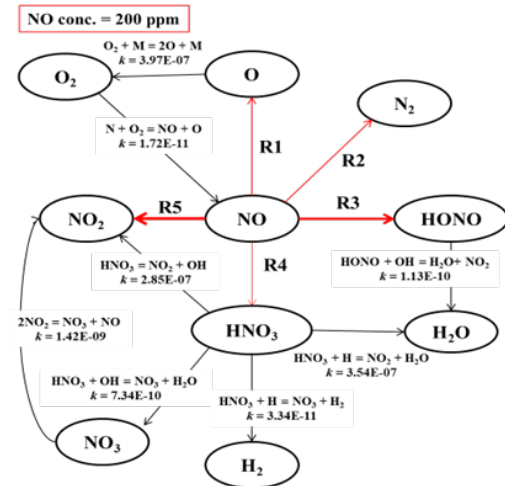


図 5 光脱硝反応経路

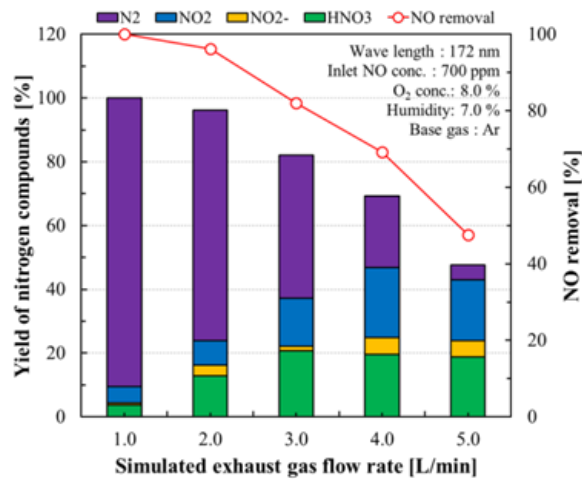


図 6 ガス流量を変化させた時の脱硝率と脱硝後ガス組成

## (2) ベンチスケール光脱硝装置

燃焼炉排ガスを用いた光脱硝実験結果を SV (比容積) と脱硝率の関係として図 7 に示す。光反応器 (図 2) は、2 インチ管と 3 インチ管、2 種類で試験を行った。また、比較のために模擬ガスをを用いた場合のデータもプロットしてある。SV の増加に伴い脱硝率は減少した。これは SV の増加につれ、単位体積あたりの光子数が低下するためである。また、2 インチ管よりも 3 インチ管の方が脱硝率は低くなった。これは、管半径方向への VUV の到達距離から説明できる。すなわち、VUV の到達距離 (本実験では 5 mm) より流路幅が大きいと、光子と排ガス中 NO 分子の衝突頻度が低くなり、脱硝率は低下すると考えられる。

光脱硝装置の実用性に関しては、SV = 10000 の時の脱硝率は 2 インチ管で約 80% であり、十分実用性があると評価できる。

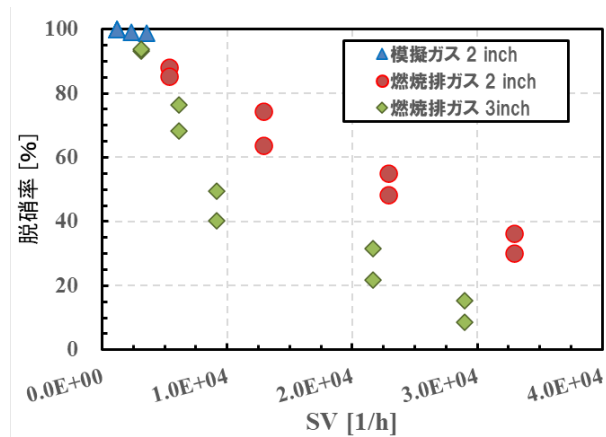


図7 実燃焼排ガスにおける光脱硝装置の性能

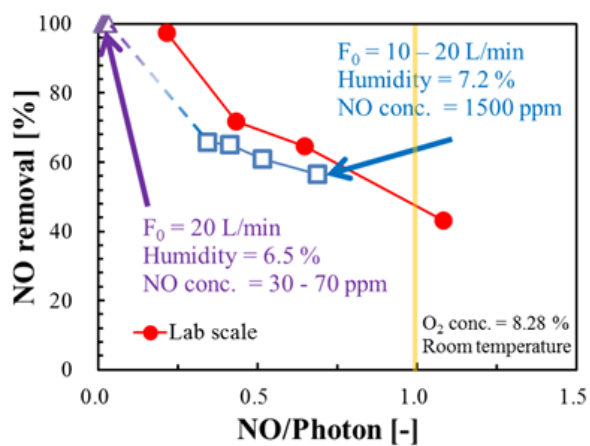


図8 NO分子数とフォトン数の比に対する脱硝率の変化

図8は、図中に示すガス条件で、図1の光反応器の脱硝率（赤プロット）と図2の光反応器の脱硝率（青プロットおよび紫プロット）をNO/Photon比に対しプロットした図である。エキシマランプから発生したフォトン数とNO分子数が同じ場合、NO/Photon = 1.0である。図8より、NO/Photon = 0.3までがほぼ100%の高い脱硝率を得るための条件であることがわかる。すなわち、NO/Photonを指標とすれば光脱硝装置を設計できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 丹羽 海斗
2. 発表標題 CO2ガス共存下におけるVUV光脱硝特性
3. 学会等名 日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野崎 吟菜
2. 発表標題 172nm紫外線による光脱硝反応メカニズムの解明
3. 学会等名 燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横井 秋乃
2. 発表標題 146 nmおよび172 nm真空紫外光を利用した新規CO2還元法の開発
3. 学会等名 化学工学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川和成
2. 発表標題 リアクターネットワークモデルによるNOx予測法の開発
3. 学会等名 環境工学総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 倉橋宏明
2. 発表標題 172nm光脱硝反応におけるメタンの効果
3. 学会等名 環境工学総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

真空紫外線で励起したアンモニアによる低温無触媒脱硝 <a href="http://kambara.main.jp/research/environmentally/research1/">http://kambara.main.jp/research/environmentally/research1/</a> 環境浄化技術 光反応による常温常圧無触媒脱硝 <a href="http://kambara.main.jp/2research/research2.html">http://kambara.main.jp/2research/research2.html</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------