

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05581

研究課題名(和文) 大気圧非平衡プラズマ重畳ゼロエミッションフィルターが切り開く硫黄循環社会

研究課題名(英文) Construction of sulfur sustainable society opened up by atmospheric non-equilibrium plasma technology

研究代表者

大坂 侑吾 (Osaka, Yugo)

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：70586297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：エンジン排ガス中の硫黄酸化物の回収と窒素酸化物の浄化を同時に達成させるゼロエミッションフィルターの高性能化を目指した。低温高空間速度領域でのさらなる反応性の向上が小型高性能化の課題である。低温域での反応活性を高めるため、マンガン酸化物にセリウムを複合化させた新規金属酸化物を合成手法を確立し、本材料において浄化性能を低温域で活性化させることに成功した。また、小型化と高空間速度下での反応活性維持を目指して、無基材マンガン酸化物フィルターを創成し、高空間速度条件下においても反応活性を維持することを可能とするフィルター設計指針を獲得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ディーゼルエンジンの排ガスのゼロエミッション化と硫黄回収による硫黄循環社会構築を目指している。希薄燃焼の排ガスの特徴である酸化雰囲気中でのゼロエミッション化を可能とするゼロエミッションフィルターは、全海域上の大気環境の保全につながる社会的意義を有する。また、近年再生可能エネルギーから生成されたカーボンフリー燃料であるアンモニアを燃焼させた排ガス浄化にも課題として挙げられる微量の硫黄酸化物を浄化の可能性を見出した点が学術的意義として大きい点である。

研究成果の概要(英文)：The aim was to improve the performance of the zero-emission filter, which simultaneously achieves recovery of sulfur oxides and purification of nitrogen oxides in engine exhaust gas. Further improvement of reactivity in the low-temperature high-space-velocity region is an issue for miniaturization and high performance. In order to increase the reaction activity in the low temperature range, we established a method of synthesizing a new metal oxide by combining cerium with manganese oxide, and succeeded in activating the purification performance of this material in the low temperature range. A manganese oxide filter without base material was prepared to maintain reaction activity under high space velocity. We have obtained a filter design guideline that can maintain reaction activity even under high space velocity conditions.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼロエミッションフィルター 硫黄循環 超深度脱硫

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

硫黄酸化物 SO_x や窒素酸化物 NO_x は輸送機器，工場，火力発電所など燃焼技術によるエネルギー変換プロセスにおいて排出される。これらは肺気腫や酸性雨の原因となり，世界規模で排出抑制が進められる。その一方で次世代 2 次電池材料や工業製品の原料として需要は拡大している。本研究では，有害排出物とされている硫黄分を捕集，有価物に転換させ利用する硫黄循環プロセスの構築を目指す。

2. 研究の目的

排出源の中で，広範囲で排出されることから回収技術の確立に至っていない船舶などの移動体から排出するガス浄化に着目した。移動体上で浄化する技術には体積制限や水の使用制限など厳しい制約条件が存在し，既往技術の導入が困難である。そこで，金属酸化物の硫酸塩化，硝酸塩化反応に着目し，脱硫脱硝を同時に行うゼロエミッションフィルターの開発を目指す。金属酸化物はディーゼル排ガス温度域 (200 ~ 600) で吸収性能を有する二酸化マンガン (MnO_2) を高比表面積化させ，高い硫黄分吸収性能を実現させた活性化二酸化マンガン (HSSA MnO_2) をベースとした。既往研究において，ハニカム型アルミナ基材に HSSA MnO_2 を塗布した脱硫フィルターによる排ガス条件下での性能評価試験が実施された。しかし，基材の体積占有率の高さから，空間速度が増加し，目標体積には至らなかった。そこで，基材を用いず，HSSA MnO_2 のみでフィルターを成形させる無基材構造化フィルターを提案する。単位体積当たりの吸収剤担持量を増加させることで，プロセス設計工学の観点から，小型高性能化を目指す。本研究では， SO_x ， NO_x 共存下での脱硫脱硝性能特性を検討し，無基材フィルターによる小型ゼロエミッションフィルターの有効性を実験的に評価する。

3. 研究の方法

3.1 無基材構造化フィルターの作製法

広く利用されている押出成型法により無基材フィルターを作製した。HSSA MnO_2 に増粘剤と無機系接着剤を所定量，水とともに混合しペースト状にする。得られた材料を Fig.1 で示す金型を用いて押出成型を行う。フィルター成型後，乾燥，焼成工程を経て無基材構造化フィルターとした。

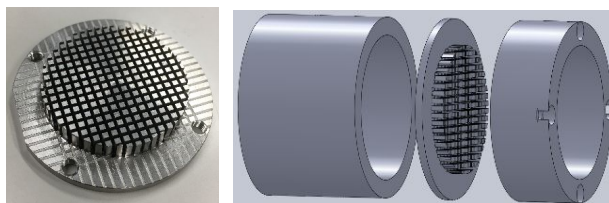


Fig.1 Metal mold for extrusion molding

3.2 ゼロエミッションフィルター評価試験

Fig.2 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_2 ， NO_x (本研究では NO ， NO_2 を指す) を吸収させる MnO_2 フィルターを設置する反応器， SO_2 ， NO ， NO_2 濃度を計測する電気化学式ガスアナライザー，未吸収を中和して無害化する後処理部から構成されている。反応温度は，排ガス低温領域を想定して 200 とした。模擬排ガス組成は SO_2 500 ppmv， NO 0-100-300-500 ppmv， NO_2 0-100-300-500 ppmv， H_2O 0-6 wt %， CO_2 6.0 wt %， O_2 10 wt %， N_2 Base を加えた模擬ディーゼル排ガスを使用している。空間速度を 1 セルあたり $40000 h^{-1}$ に固定して性能評価を実施した。

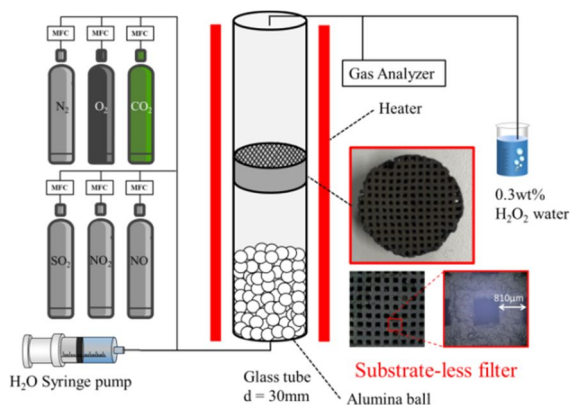


Fig.2 Schematic drawing of gas purification breakthrough characteristic measurement

4. 研究成果

無基材構造フィルターの脱硫,脱硝性能を実験的に検討した。NO_x源としてはSO₂,NO₂を用いた。Fig.3に無基材構造フィルターと既存のフィルターの性能比較を示す。縦軸第1軸は単位時間あたりのSO₂吸収率を表し,第2軸はフィルター前後のNO_x濃度比(1 - C_{NO_x,in}/C_{NO_x,out})を表す。

Fig.3より従来のフィルターに比べてSO₂,NO_x捕集性能が共に大きく向上したことが確認され,無基材構造化は脱硫,脱硝フィルターの小型化に向けて非常に高い優位性が示された。特にNO_x捕集性能は担持密度が増加したことに起因し,SO₂とNO_xの吸収反応が同時に進行可能となった。そのため,相互阻害性が薄れ,SO₂,NO_xともに浄化性能が向上したと考えられる。しかし,無基材構造フィルターの材料利用率はSO₂80%吸収時で1.9%(既存の基材フィルターは12%)と低いことが明らかとなった。これは,材料層内への拡散抵抗の大きさに起因していると考えられる。今後は,材料の壁厚さ,担持密度などが性能に与える影響を評価し,最適化することで,脱硫脱硝を同時に行える小型ゼロエミッションフィルターの実現が期待できる。

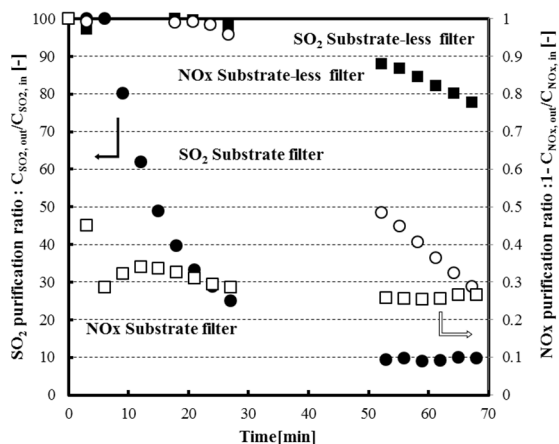


Fig.3 SO₂ and NO_x purification performance of the substrate-less MnO₂ filter

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 X.Li, L. Chen, Y. Osaka, Z. He, L. Deng, H. Huang	4. 巻 253
2. 論文標題 Preparation and desulfurization performance of various MnOx materials for ship exhaust emissions control	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 1, 8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2020.117182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------