

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289375

研究課題名(和文) 光反応による常温無触媒脱硝法の開発

研究課題名(英文) Development of SNCR by photochemical reaction at room temperature

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) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：ステンレス製円筒管の中心に、波長172nmのエキシマランプを配置した光反応管に模擬排ガスを流し、室温、無触媒かつ還元剤なしで脱硝挙動を調べた。脱硝率は、NO初期濃度、ガス滞留時間(SV)で大きく変化した。排ガス中水分濃度、酸素濃度もNO除去率に影響するが、実燃焼排ガス組成の範囲では大きな変化はなかった。共存ガスCO₂、CO、SO₂の影響はなかった。また温度の影響は見られなかった。光反応脱硝メカニズムの解明研究を行ない、素反応レベルで反応経路を明らかにした。ガス滞留時間が長いほど、NOはN₂まで還元されることがわかった。脱硝反応における中間生成物はHNO₃とNO₂であった。

研究成果の概要(英文)：Simulated flue gas was fed into a photochemical reactor with an excimer lamp generated 172 nm wavelength, which located at the center of the reactor. The de-NO_x behavior was examined without any catalyst and no reducing agent at the room temperature. The de-NO_x ratio was changed greatly with initial NO concentrations and gas residence time (SV). Although the partial pressure of water and the oxygen concentration slightly influence the de-NO_x ratio, the effects of CO₂, CO, SO₂, and gas temperatures on de-NO_x ratio were not affected. The mechanism of de-NO_x by photochemical reaction was examined by elementary reaction simulation. It was found that NO in the flue gas was reduced to molecular nitrogen at the long gas residence time. Co-products in the de-NO_x reaction were HNO₃ and NO₂.

研究分野：化学工学

キーワード：真空紫外線 光反応 無触媒脱硝

1. 研究開始当初の背景

種々の燃焼・製造プロセスから排出される窒素酸化物(NO_x)は、国際的にその排出規制が強化・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年代以降、脱硝に関する研究開発は国内外で積極的に行われてきた。現在、わが国では選択的触媒脱硝法(SCR)が主に火力発電プロセスに用いられている。今後、これまで NO_x 規制のなかった船舶ディーゼルエンジンや中小型ボイラ、および深刻な大気汚染環境にある中国での厳しい NO_x 規制が計画されている。しかし、例えば船舶や発電用ディーゼルエンジン排ガス、ガスエンジン(コジェネ)排ガス、トンネル排気などの設備は、排ガス温度が極めて低いこと(150以下)、一部の排ガスは触媒を被毒する硫黄分を多く含むことから、低温・硫黄存在下で機能する革新的な脱硝法の開発が切望されている。本研究では、常温・無触媒脱硝法の開発を課題とする。

2. 研究の目的

原理的には、 NH ラジカルの作用によって常温・無触媒で脱硝反応を起こすことができるが、実現した例はない。申請者らは常温・無触媒のラジカル反応場として、波長172nmの紫外線を利用した独創的な光反応場を創出し、高い脱硝率が得られることを世界で初めて実験的に示した。

本研究では、これまでの研究成果を進展させ、光反応場での反応速度およびそのメカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

以下の3つの研究課題の解明・確立に取り組み、実用の常温・無触媒脱硝装置を設計できるレベルまで達することを目標とする。

- (1) 光反応場での脱硝反応速度・光分解速度およびそれに及ぼす諸因子の影響
- (2) 光反応場での脱硝素反応メカニズム解明および反応モデルの構築
- (3) 光反応器の最適化およびスケールアップ法の確立

4. 研究成果

図1は2 inch SUS円筒管中心に直径20mm、長さ847mmのエキシマランプを配置して常温の模擬ガス $\text{NO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ガスを流し、管出口で $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}$ を測定する実験装置である。図2に重要な実験結果を示す。模擬ガスが、 NO のみ、 NO/O_2 混合ガス、 $\text{NO}/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスの場合の脱硝率(NO 濃度の減少率)は30~40%程度と低かったが、 $\text{NO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスでは水分4%以上で NO 除去率97%となった。

図3は、燃料をRPFとする実際の廃棄物焼却炉の排ガスの一部を図1の装置に流し、脱硝率を調べた結果である。初期 NO 濃度80ppm前後、 O_2 濃度12%である。SV値(排ガス流量 m^3/h / 反応管体積 m^3)の増加に対し、脱硝率は減少した。また、反応管を2 inchから3 inch

に変更したところ、異なる脱硝特性が得られた。3 inch管の場合、壁までの距離が2 inch管よりも長く壁近傍を流れる排ガスが光を吸収できなかったため、脱硝率が低下したと思われる。この実験では、SV値2000の時、脱硝率95%が得られた。また、この時 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{SO}_2$ ガスも共存しているが、脱硝率が低くなるようなことはなかった。

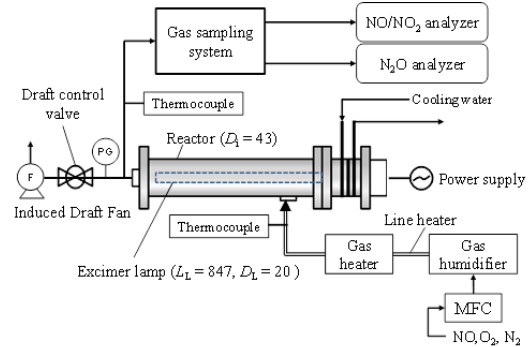


図1 光脱硝実験装置の概要

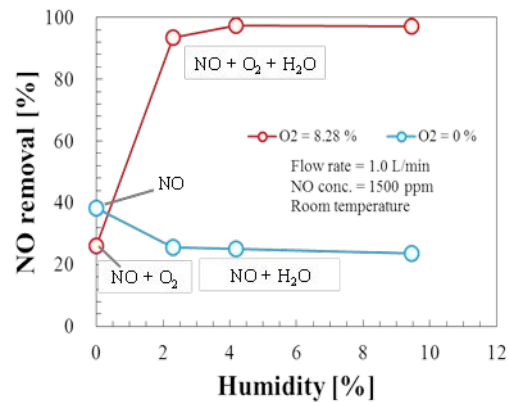


図2 4種の模擬ガスの脱硝率の比較

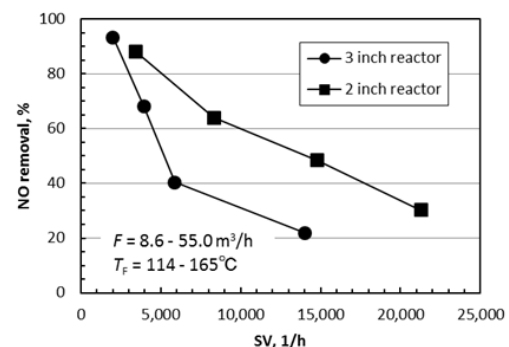


図3 実排ガスでの脱硝性能

図4は脱硝素反応メカニズムを解明するための小型光脱硝装置である。内径60mm、長さ100mmの円筒管内に外径40mmのエキシマランプを配置した。この装置に1.0~5.0 L/min (SV 380~2300)のArガススペースの模擬ガス各種を流し、 $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{N}_2$ を測定した(図5)。ここには示していないが、 NO 除去率は99.9%~64.0%であった。図5から、

光脱硝反応器のNO除去率が高いほどNOからN₂への還元率(=脱硝率)が高く、中間生成物であるNO₂とHNO₃の生成量が少ないことがわかる。

これら一連の研究から、光脱硝に関する素反応メカニズムを解明した(図6)。

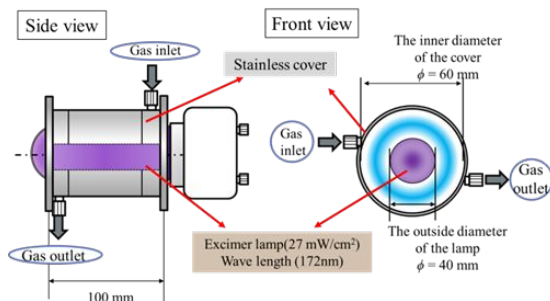


図4 脱硝メカニズム解明実験の装置

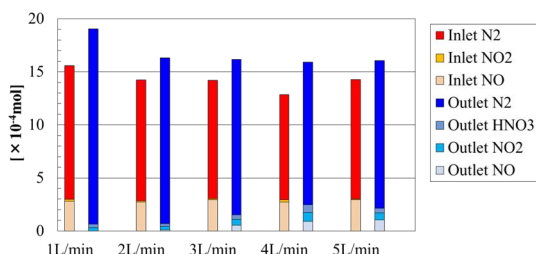


図5 ガス入口組成と出口組成の測定結果

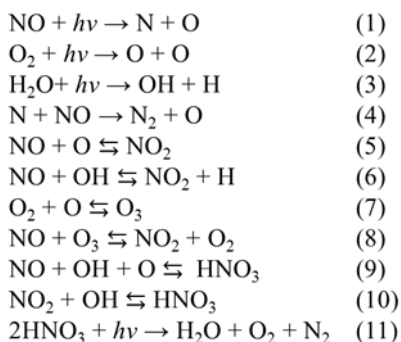
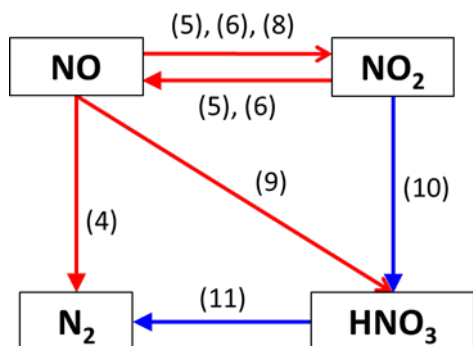


図6 光脱硝反応における素反応メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

1. 真空紫外線を利用する常温無触媒水素製造法の開発, 神原信志, ケミカルエンジニアリング, **61**(5), pp.338-343, 2016. 査読無.
2. グリーン&クリーンな光化学反応 - 環境・エネルギー分野への光化学反応の応用 -, 神原信志, 月刊化学, **72**(2), pp.66-67, 2016. 査読無.
3. 常温無触媒の脱硝・脱水銀光反応器の開発, 神原信志, 環境浄化技術, **14**(5), pp.66-71, 2015. 査読無.

〔学会発表〕(計 12件)

1. Characteristics of NO Oxidation by 172 nm VUV irradiation, S. Kambara, T. Wakazono, Proc. 23th Int. Conf. Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, and Soil, p.58, Clearwater (USA), 2017. 査読無.
2. Reaction Mechanism of NO Removal by 172 nm irradiation, S. Ebata, S. Kambara, Proc. 23th Int. Conf. Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, and Soil, p.59, Clearwater (USA), 2017. 査読無.
3. 光反応による窒素酸化物から硝酸への転換機構, 若園智仁, 江畑咲月, 早川幸男, 神原信志, 日本エネルギー学会第54回石炭科学会議発表論文集, No.1-9, 秋田 (2017). 査読無.
4. NO_x Removal by 172 nm VUV Irradiation at Room Temperature, S. Kambara, T. Kawaoka, M. Watanabe, The 11th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES2016.0589, 1-7, Lisbon (Portugal), 2016. 査読有.
5. 常温無触媒光脱硝の光反応機構の解明, 渡邊 桃子・若園智仁・神原 信志, 第54回燃焼シンポジウム講演論文集, B342, 仙台 (2016). 査読無.
6. Hydrogen energy storage system originated from nitrogen oxides in flue gas, M. Watanabe, S. Kambara, Proceedings of the 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES2015.1054, 1-6, Dubrovnik (Croatia), 2015. 査読有.
7. 常温無触媒脱硝法の開発, 早川幸男, 神原信志, 菱沼宣是, 日本機械学会第25回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.304, 東京 (2015). 査読無.
8. アンモニアレス常温無触媒光脱硝装置の開発, 伊藤裕貴, 神原信志, 菱沼宣是, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, Vol.24, pp.232-233 (2015). 査読無.
9. Removal of NO_x at Low Temperatures by Photochemical Reaction without Catalysis and Ammonia, Int. Workshop Env. & Eng. 2014, CD-ROM No.307, Y. HAYAKAWA,

S. NOMURA, T. KAWAOKA, A. TAKEYAMA, S. KAMBARA, 2014. 査読無.

10. 真空紫外線を用いた光反応脱硝法の開発, 早川幸男, 野村俊介, 神原信志, 菱沼宣是, 第 46 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, S313 (2014). 査読無.
11. 常温無触媒脱硝法の開発, 野村俊介, 武山彰宏, 早川幸男, 神原信志, 菱沼宣是, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, Vol.23, pp.264-265 (2014) 査読無.
12. 低温光脱硝反応器の開発, 神原信志, 野村俊介, 早川幸男, 伊藤裕貴, 菱沼宣是, 日本機械学会第 24 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.312, つくば (2014). 査読無.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 硝酸製造方法および硝酸製造装置
発明者: 神原信志, 菱沼宣是
権利者: 岐阜大学, ウシオ電機(株)
種類: 特許
番号: 特願 2015-030507
出願年月日: 2015 年 2 月 19 日
国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称: 硝酸製造方法および硝酸製造装置
発明者: 神原信志, 菱沼宣是
権利者: 岐阜大学, ウシオ電機(株)
種類: 特許
番号: 特許第 6188085 号
取得年月日: 2017 年 8 月 10 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://kambara.main.jp/2research/reserch2.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

(4) 研究協力者

なし