

## 304 常温無触媒脱硝法の開発

### Development of non-catalytic de-NO<sub>x</sub> at room temperature

○学 早川 幸男 (岐阜大) 正 神原 信志 (岐阜大)  
外 菱沼 宣是 (ウシオ電機)

Yukio HAYAKAWA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.  
Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.  
Nobuyuki HISHINUMA, Ushio Inc., Ltd., 2-6-1 Oote-machi, Chiyoda-ku, Tokyo.

To remove nitric oxide (NO) in flue gases at low temperature, the selective non catalytic reduction (SNCR) by photochemical reaction was examined at room temperature. Vacuum ultraviolet irradiation of 172 nm was used as power source of photochemical reaction. Using NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> gas mixture, the effects of NH<sub>3</sub>/NO molar ratios (MR), valid number of photons, and oxygen concentrations on NO removal were investigated. An approximate 99% NO removal was attained at room temperature, however, N<sub>2</sub>O was generated from NH<sub>3</sub>. NO oxidation by VUV was examined to inhibit N<sub>2</sub>O generation under NO/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> system. Almost all NO was converted to HNO<sub>3</sub> at room temperature.

*Key Words:* DeNO<sub>x</sub>, SNCR, Excimer lamp

#### 1. 緒言

我々が主要なエネルギー源として使用している化石燃料の燃焼には様々な環境汚染物質の排出が伴う。その中には酸性雨や光化学スモッグの原因となる窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)も含まれている。NO<sub>x</sub> 排出に対する規制は近年強化されてきており、船舶に関しては段階的に強化されてきている。

火力発電所や焼却炉などの陸上の固定排出源に対する NO<sub>x</sub> 除去技術は様々な研究がされてきており、選択的触媒還元法(SCR)や選択無触媒還元法(SNCR)等の技術により確立されている。船舶に対する現状の規制値は、発電所などの固定排出源に対する規制値よりも緩く、現状では燃焼方法の改善などの前処理で対応している。しかしながら、2016 年に発行予定の新規制値に対応するためには、SCR 等の後処理技術を適用する必要がある。<sup>1)</sup>

現在固定排出源に適用されている SCR は燃焼排気ガス中にアンモニア、または尿素を還元剤として吹き込み、脱硝触媒上で NO<sub>x</sub> を選択的に反応させ、窒素と水に分解する脱硝方法である。使用される触媒活性は通常では 200–450 °C であるが、燃焼排気ガス中に含まれる硫黄分による触媒上への硫酸アンモニウムの堆積等の関係から 300 °C 以上である必要がある。しかし、480 °C 以上の高温にしてしまうと還元剤であるアンモニアが燃焼してしまうため、SCR の脱硝温度域は 300–450 °C に限定されてしまう。

船舶に搭載されているディーゼル機関から排出される排気ガスのガス温度が 180°C の低温であること、燃焼排気ガス中に燃料由来の硫黄分を多く含むことから、SCR の適用のためには再加熱設備及び、硫黄分による触媒被毒に対する対策及び、還元剤であるアンモニアや尿素の貯蔵スペースを確保する必要がある。しかしながら、船舶であり、余剰面積が限られることから、追加設備の増設は困難であるため、現状では船舶に SCR を適用することは困難であり、触媒を用いない SNCR の適用が望まれる。

当研究室では波長 172 nm の真空紫外線(Vacuum Ultra Violet ray: VUV)を燃焼排気ガスと脱硝剤を混合したガスに照射することで、脱硝可能温度域の引き下げに成功している。しかしながら、VUV を照射することで副生成物として N<sub>2</sub>O を生じてしまう問題を抱えている。

本研究では、SNCR の低温化技術として、VUV に着目した。波長 172 nm の VUV を NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 系に対して照射することで光反応メカニズムを解明し、N<sub>2</sub>O を生成せずに脱硝反応を促進させる新規デバイスの開発を目的としている。

#### 2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に本実験で使用した実験装置の概略図を示す。実験装置はモデルガス供給部(NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)、VUV 照射部(光反応器)、連続ガス分析装置(NO<sub>x</sub> 計, N<sub>2</sub>O 計, O<sub>2</sub> 計)から成っている。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 系の模擬排気ガスを混合器付マスフローコントローラー

において流量を制御し、その後加湿器にて水分付加を行い、その後 NO ガスを混合してモデルガスを調製する。調製されたモデルガスは VUV 照射装置として波長 172 nm 出力 27 mW/cm<sup>2</sup>、ランプ外径 40 mm の Xe 封入誘電体バリア放電方式エキシマランプ(ウシオ電機製)を内径 60 mm、長さ 100 mm のステンレス製円筒形カバーの中心軸に据えた光反応器に導入した。この VUV 照射装置の概略図を Fig. 2 に示した。VUV 照射装置内に導入されたモデルガスはランプ表面とカバー内壁の間の流路を通るまでの間に VUV が照射される。VUV を照射することで光反応を起こしたガスを NO<sub>x</sub> 計、N<sub>2</sub>O 計(HORIBA VIA-510)にてガス組成の連続分析を行った。また脱硝実験中の反応器内圧力はポンプ付きガスサンプラーの吸引力を調整することで大気圧(±0.1 kPa)となるように圧力計を用いて管理した。

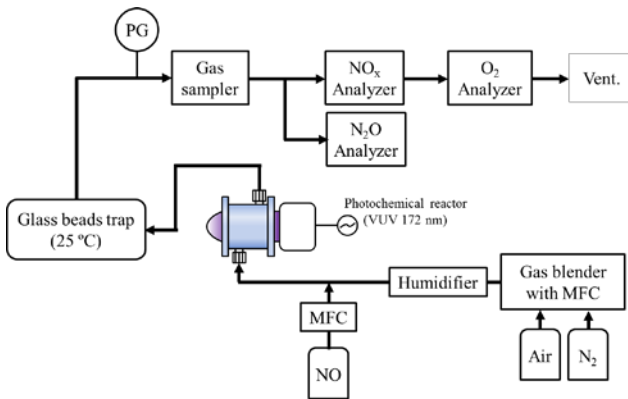


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

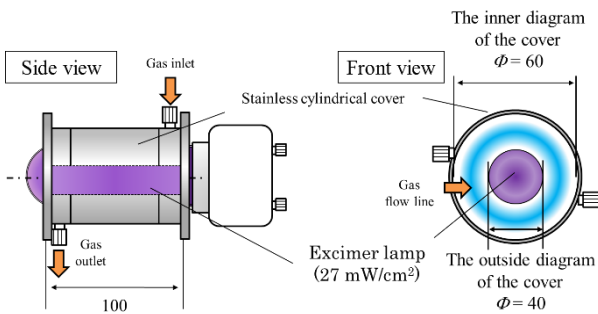


Fig. 2 Configuration of the photochemical reactor.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 NO/O<sub>2</sub>系に対する VUV 光反応実験

Fig. 3 に実験結果を示す。酸素の有無に関わらず、VUV による NO の分解が確認された。反応に寄与している化学種から NO/O<sub>2</sub>系における脱硝経路として VUV 照射による NO の直接光分解経路および NO 分解の際に生じた N ラジカルが別の NO 分子と反応することで N<sub>2</sub>O を生成する経路が考えられ

る。得られた NO 分解率から、分解された NO が全量 N<sub>2</sub>O に変化したと仮定した場合に得られる理論 N<sub>2</sub>O 生成量を算出し、実際に得られた N<sub>2</sub>O 生成量と比較をしたところ、全ての条件において、実際に得られた N<sub>2</sub>O 生成量の方が小さくなった。このことから、NO の VUV による光分解では N<sub>2</sub>O 以外の物質も生成されていると考えられる。考えられる物質として、NO の光分解により生じたラジカル同士の反応により生成される N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 等が考えられる。また、各条件の理論 N<sub>2</sub>O 生成量と実際の N<sub>2</sub>O 生成量の差を取ったところ、モデルガス総流量の増加に伴い、理論 N<sub>2</sub>O 生成量と実際の N<sub>2</sub>O 生成量の差が大きくなっていった。このことから、NO の光分解により生じた N ラジカルによる N<sub>2</sub>O 生成反応は滞留時間を短くすることで抑制できると考えられる。

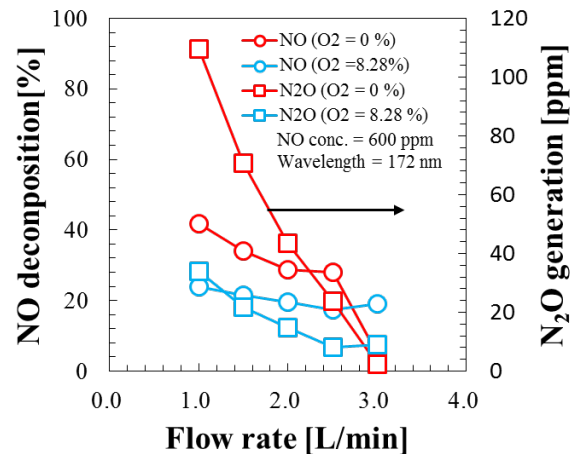
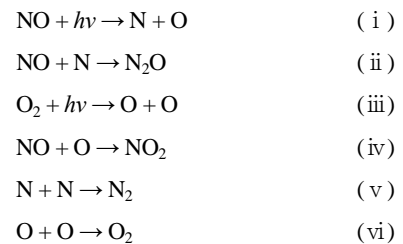


Fig. 3 Influence of VUV irradiation on NO and NO/O<sub>2</sub>.

有酸素条件における NO 分解率が無酸素条件よりも低下したのは O<sub>2</sub> が NO に対し過剰に存在し、波長 172 nm の VUV に対して非常に高い吸収係数を示す O<sub>2</sub> が NO に対して過剰に存在したため、VUV が O<sub>2</sub> に優先的に吸収されてしまったことが原因と考えられる。また、今回使用した NO<sub>x</sub> 計は NO<sub>2</sub> も検知してしまうため、Fig. 3 からは断定は出来ないが酸素条件下では酸素由来の O ラジカルにより NO が酸化され、NO<sub>2</sub> を生成していると考えられる。以上のことから、NO/O<sub>2</sub>系では以下の(i)～(vi)式の反応が起きていると考えられる。



NO/O<sub>2</sub>系において、NO が酸化されて NO<sub>2</sub> を生成しているという推測から、反応系に H<sub>2</sub>O を加えることで NO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> とし、生成された NO<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>O により HNO<sub>3</sub> に転化させることで脱硝を行う可能性を見出した。

### 3.2 VUV による NO の硝酸化脱硝実験

Fig. 4 に硝酸化脱硝実験の実験結果を示す。モデルガス総流量 1.0 L/min の条件において脱硝率 97.4 % という極めて高い脱硝率を達成することが確認された。また、この時生成された N<sub>2</sub>O は 2.7 ppm であり、NH<sub>3</sub> を用いた VUV 無触媒脱硝と比較して非常に少ない。このことから、NO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 系において常温常圧条件下において N<sub>2</sub>O 生成を抑えつつ、高効率な無触媒脱硝が可能であることが確認できた。また、

ここで確認された N<sub>2</sub>O は存在している化学種から、NO の光分解により生じた N ラジカルが別の NO と反応することで生じたものと考えられる。NO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 系の脱硝反応において N<sub>2</sub>O 生成量が少なくなった要因として、光吸収係数と濃度の差が挙げられる。H<sub>2</sub>O 及び O<sub>2</sub> は波長 172 nm の VUV に対して NO よりも非常に高い光吸収係数を示す。さらに H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> は共に NO に対して過剰に存在しているので、VUV による NO の光分解反応が阻害されたため、N<sub>2</sub>O 生成量が低くなったと考えられる。

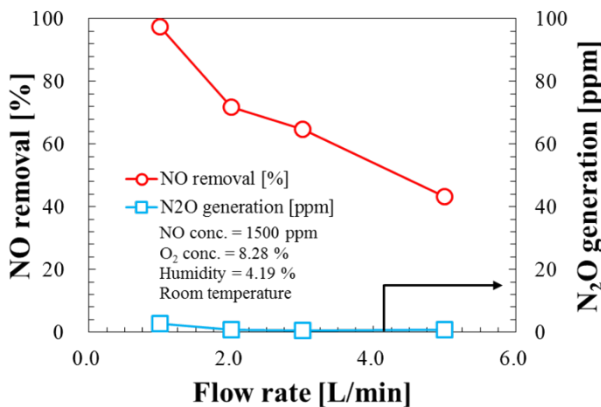


Fig.4. Influence of flow rate on nitration by VUV.

### 3.3 硝酸化脱硝反応メカニズム考察

Fig. 5 に NO/H<sub>2</sub>O 系および NO/O<sub>2</sub> 系での真空紫外線照射実験結果を示す。NO/H<sub>2</sub>O 系、NO/O<sub>2</sub> 系共に脱硝率は低く、加水酸素条件(NO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 系)となることで脱硝率が大きく向上した。このことから、NO 硝酸化脱硝における反応では H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> の両方が強く反応に寄与していることが分かる。また、NO/H<sub>2</sub>O 系および NO/O<sub>2</sub> 系において、NO の直接光分解時よりも脱硝率が低くなった。この理由として、NO/H<sub>2</sub>O 系では H<sub>2</sub>O、NO/O<sub>2</sub> 系では O<sub>2</sub> が VUV を優先的に吸収し NO の直接

光分解を阻害したことによるものだと考えられる。このことから、H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> が共存している条件にて NO の直接光分解が抑制され、NO の硝酸化脱硝反応が起こることが判明した。以上の結果より、NO 硝酸化脱硝では以下の式のような反応が進行していると推測される。

VUV によるラジカル生成反応



生成ラジカル種による NO の硝酸化反応

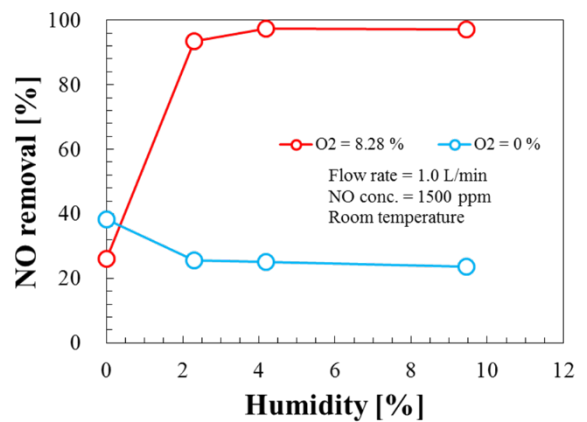
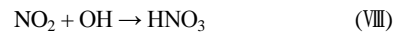


Fig. 5 Influence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on nitration by VUV.

## 4. 結言

NO/O<sub>2</sub>系に対し VUV を照射することで VUV による NO の直接光分解がおこる事が確認された。NO の光分解における生成物は N<sub>2</sub>O であることが判明した。H<sub>2</sub>O を系内に添加した NO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 系に VUV を照射することで NO を HNO<sub>3</sub> に転換して回収できる硝酸化脱硝が可能であることが明らかになった。NO 硝酸化脱硝では流量 1.0 L/min、酸素濃度 8.28 %、VUV 波長 172 nm、水分量 4.19% の時、最大脱硝率 97.4 % の高い脱硝率を得られた。また、この時、N<sub>2</sub>O は生成されておらず、N<sub>2</sub>O 生成を抑えた常温常圧高効率無触媒脱硝法を開発出来た。NO 硝酸化脱硝では H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> の両方が脱硝反応に大きく寄与していることが判明した。

参考文献

- 1) 社団法人 日本船舶工業会, 『欧州における極低排出で効率的な船用エンジンに関する開発動向調査』, 2012