

7-2-2 アンモニアレス常温無触媒光脱硝装置の開発

(岐阜大) ○伊藤裕貴, 神原信志, (ウシオ電機) 菱沼宣是

Photochemical DeNO_x without Ammonia and Catalyst at Room Temperature

○Yuki ITO, Shinji KAMBARA (Gifu University), Nobuyuki HISHINUMA (Ushio Inc.)

SUMMARY

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 applied for photochemical reaction source. Using NO/O₂/N₂/H₂O gas mixture, the effects of humidity and oxygen concentrations on NO removal were investigated. An approximate 97.4% NO removal was attained at room temperature with at humidity = 4.19 %, $F = 1.0$ L/min, and O₂ = 8.28%.

[1] 緒言

種々の燃焼プロセスから排出される窒素酸化物 (NO_x) は, 国内外を問わずその排出規制 (濃度や対象設備) が強化・拡大されている。最近では, これまで規制のなかった船舶C重油ディーゼルエンジンやディーゼルエンジントラック, 廃棄物焼却炉等への NO_x 規制が世界的に計画されている。しかし, これらの設備は火力発電プロセスに比較して, 排ガス温度が低いこと (180°C以下), 触媒を被毒する硫黄分を多く含むことから, 低温・硫黄存在下で動作する革新的な脱硝法の開発が求められている。現在, 新しい触媒の研究開発が国内外で熱心になされているが, 未だ決定的な触媒は開発されていない¹⁾。

我々は, NO/N₂/H₂O/O₂ 混合ガスに波長 172 nm の真空紫外線(VUV)を照射すると, 光反応により常温無触媒かつ脱硝剤 (アンモニア) を用いずに NO を硝酸に転換し, 除去できることを見出した²⁾。本研究では, 種々のガス混合系で NO 除去実験を行ない, 反応メカニズムについて考察を行なった。

[2] 実験装置および実験条件

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。装置はモデルガス供給部(NO, Air, N₂), 加湿器, VUV 照射部 (光反応器), 連続ガス分析装置 (NO_x 計, N₂O 計, O₂ 計) から成っている。各ガスを混合器付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。光反応器の概略図を Fig. 2 に示

す。波長 172 nm, 出力 27 mW/cm², 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。光反応器内に導入されたガスは, 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。反応前後のガス組成はガス分析計で測定した。

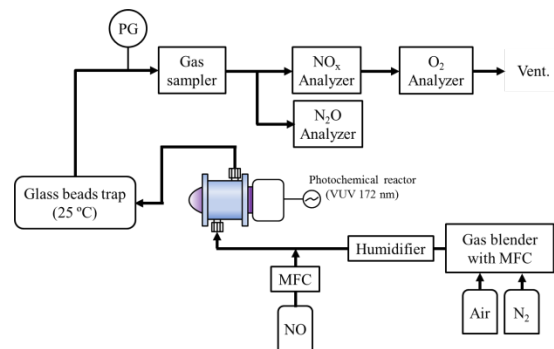


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

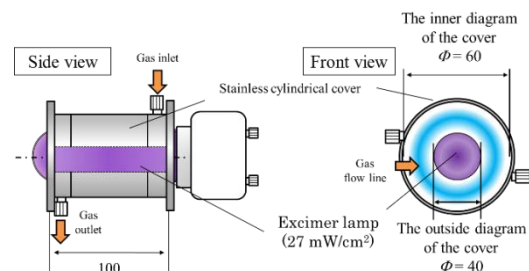


Fig. 2 Configuration of the photochemical reactor.

[3] 結果と考察

Fig.3は、4種類のモデルガス、すなわちNO/N₂、NO/O₂/N₂、NO/H₂O/N₂、NO/H₂O/O₂/N₂混合ガスについて、ガス中水分に対するNO除去率の変化を示した図である。モデルガス流量1.0 L/min、ガス温度20°C、NO初期濃度1500 ppm（船舶2ストロークディーゼルエンジン出口NO_x濃度を模擬）である。4種のモデルガスのうちNO/H₂O/O₂/N₂でH₂O 4.2%以上の時、最も高いNO除去率97.4%が得られた。

光反応器出口の低温部で回収した液体をイオンクロマトグラフで分析したところ、硝酸イオンのみ検知された。すなわち、NO/H₂O/O₂/N₂ガスの光反応生成物はHNO₃であることが確認された。

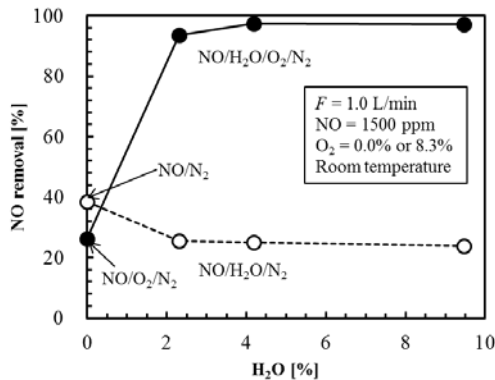


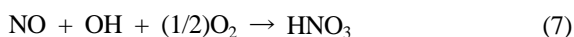
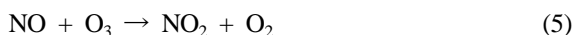
Fig.3 NO removal of gas mixture by VUV irradiation.

さて、VUVの光子エネルギー(フォトンエネルギー)Eは(1)式で与えられ、波長が短いほど増大する。

$$E = hc/\lambda \quad (1)$$

ここでhはプランク定数(6.626×10⁻³⁴J·s)、cは光の速さ(2.998×10⁸ m/s)、λは波長(m)である。

ガス中のNO、H₂O、O₂は172 nmの波長を吸収し、室温でも種々の反応が起こる。例えば、(2)と(3)式の光分解反応や(4)式の反応によりOHラジカルやO₃を生成する。これより、NO/H₂O/O₂/N₂における光反応は、以下の反応を推定することができる。



また、NO/N₂系においても38.3%のNO除去率が得られており、(9)式に示したNOの光分解反応を起こしたものと考えられる。



NO/O₂/N₂ガスの場合(O₂濃度8.3%)、(9)式の反応も起こるものの、(5)式によるNO₂生成も起こるためNO除去率は26.1%に低下したと考えられる。同様に、NO/H₂O/N₂ガスの場合、(9)式の反応も起こるが(6)式によるNO₂生成も起こるため、脱硝率は25%程度と低くなったと考えられる。すなわち、NO、H₂O、O₂の3成分が共存する時、高いNO除去率(硝酸化率)が得られることが明らかとなった。

Fig.4は、酸素濃度および水分が異なるO₂/H₂O/N₂ガスを光反応器に供給した時のO₃生成濃度の変化を示した図である。特に水分0%の乾燥ガスの生成O₃濃度は高かった。酸素濃度が低く、水分が多いほど生成O₃濃度は減少した。これより、Fig.3のNO除去率が高い条件でのO₃濃度は350 ppm程度であったと推定できる。Fig.3でのNO初期濃度は1500 ppmであり、生成するO₃よりも大過剰であるから、量論的にみればNO/H₂O/O₂/N₂ガスの硝酸化反応は、(7)式が支配的であると考えられる。

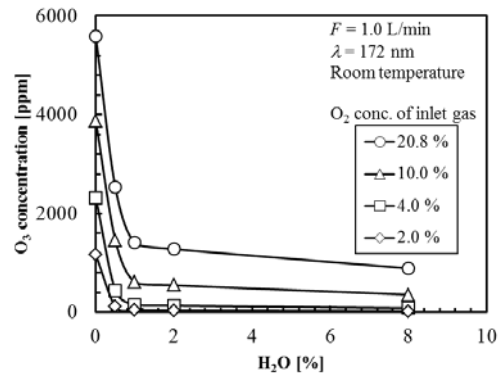


Fig.4 O₃ generation in O₂/H₂O/N₂ gas mixture.

[4] 結言

172 nm VUVをNOを含む混合ガスに照射すると、NOはHNO₃に転換する。特に、NO、H₂O、O₂の3成分が共存する時、高いNO除去率(硝酸化率)97.4%が得られることが明らかとなった。実験結果から概略の反応経路が考察された。

【引用文献】1) 日本船用工業会、『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. 2) 武山彰宏, 神原信志ら, 日本機械学会論文集B編, 79(801), pp.64-68, 2013.

【謝辞】本研究は科学研究費補助金(基盤研究(B)26289375)によって実施された。ここに記し謝意を表す。