

低温無触媒・アンモニアレス脱硝の光反応器の開発

Photochemical reactor for DeNO_x without ammonia at low temperature

○正 早川 幸男^{*1}, 若園 智仁^{*1}, 正 神原 信志^{*1}

Yukio HAYAKAWA^{*1}, Tomohito WAKAZONO^{*1}, Shinji KAMBARA

^{*1} 岐阜大学 Gfu University

NO_x emission control for ship exhausts had launched in 2016 by International Maritime Organization (IMO). Selective catalytic reduction (SCR), an efficient treatment technology, has been used world-wide for NO_x removal. However, a drawback of SCR systems in application to ship diesel engines is that they are particularly costly and the use of chemical agent such as urea of ammonia. Photochemical NO removal without reduction agent by vacuum ultraviolet irradiation (VUV) of a 172 nm wavelength is a promising technique. In this paper, Experiments of NO removal in a variety of gas mixing system were discussed for the reaction mechanism. The products of photochemical reaction were mainly N₂, and a little HNO₃, HNO₂ and NO₂. The products were controlled by the initial NO concentration and gas residence time. NO removal was increased in a decrease of initial NO concentration and an increase of the gas residence time. At the long residence time, N₂ yield was increased. In order to obtain higher HNO₃ yield, the shorter residence time was suitable.

Key Words : DeNO_x, SNCR, Photochemical reaction, Excimer lamp, Vacuum ultraviolet

1. 緒 言

窒素酸化物 (NO_x) の排出規制は年々厳しくなっている⁽¹⁾。特に、造船業界では2016年1月1日以降に起工する船舶に関して、国際海事機関 (IMO) の定める厳しいNO_x第三次規制が適用されるため、規制値を満たすNO_x処理技術が必要とされている⁽²⁾。現行のNO_x処理技術では選択的触媒還元法 (Selective Catalytic Reduction, SCR) が第三次規制をクリアするのに有効な技術である⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながら、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_x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。使用される触媒の使用温度範囲は200–450℃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℃以上である必要がある⁽⁵⁾。

船舶用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℃と低温であること、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船内に確保する必要がある⁽⁶⁾⁽⁷⁾。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、触媒および還元剤を必要としないコンパクトな脱硝装置の開発が望まれる。

新たなNO_x処理技術として、波長172nmの真空紫外線 (Vacuum Ultraviolet, VUV) を用いた低温無触媒・アンモニアレス脱硝法を開発している⁽⁸⁾。これまでの研究から200℃以下の低温雰囲気、無触媒かつ脱硝剤であるアンモニアを用いずNO_xをN₂およびHNO₃に転換可能であることが分かっている。

本研究では、波長172nmのVUVを、NO、O₂、H₂Oを含む模擬排気ガスに照射した際に起こる光脱硝反応メカニズムを明らかにするために、NO濃度、ガス滞留時間を変化させて、脱硝実験を行なった。

2. 実験方法および実験条件

図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, O₂, Ar), ガス加湿器, VUV 光反応器, HNO₃ 吸収塔, 連続ガス分析装置 (NO / NO₂ 計, N₂O 計) から構成されている。実験条件に関しては表1に記した。O₂/N₂ 系の模擬排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 ガスを混合して模擬排ガスを調製した。模擬排ガス中の湿度 (%) は, 加湿器を通過した段階で飽和水蒸気圧に達していると仮定して, Tetens の式より飽和水蒸気圧を算出し, 以下に示す式 (1) により算出した。

$$\text{Humidity(abs) [\%]} = \frac{\text{加湿器水温における飽和蒸気圧 [kPa]}}{\text{ガス全圧 [kPa]}} \times 100 \quad (1)$$

模擬排ガスを VUV 光反応器へ導入し, VUV を照射した。VUV 光反応器は 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: 波長 172 nm, ランプ出力 27 mW/cm², ランプ外径 40 mm) をステンレス製円筒形カバー (内径 80 mm, 長さ 100 mm) の中心軸に据えた構造となっている。この光反応器の概略図は図2に示した。VUV 照射装置内に導入された模擬排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_x 計 (SICK), N₂O 計 (HORIBA, Ltd) にてガス組成の連続分析を行った。生成された NO₃⁻ イオンおよび NO₂⁻ イオンに関しては, 吸収塔において捕集した後, イオンクロマトグラフィにて吸収溶液中の NO₃⁻ イオンおよび NO₂⁻ の濃度計測を行い, 生成量の測定を行った。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。脱硝率はエキシマランプ点灯前後の NO 濃度をそれぞれ初期 NO 濃度([NO]in), 脱硝後 NO 濃度([NO]out)とし, 以下の式 (2) を用いて算出した。

$$\text{NO removal [\%]} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

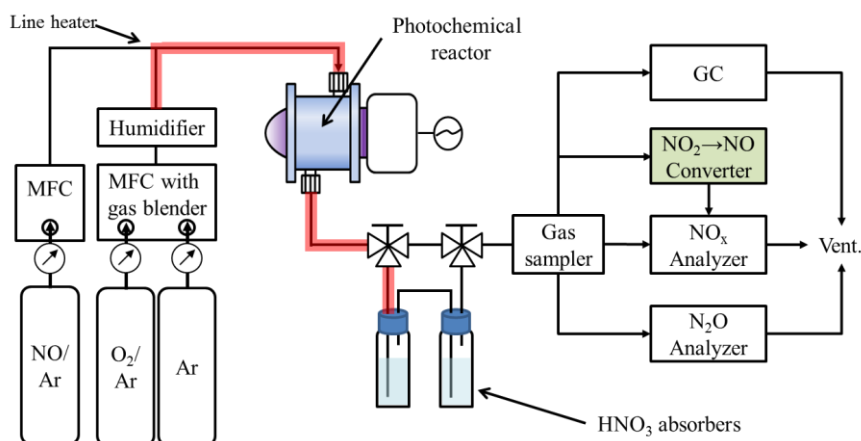


Fig. 1 Experimental setup for NO oxidation by VUV photochemical reactor.

Table 1 Experimental conditions for NO for NO oxidation experiments.

Wave length of VUV		[nm]	172
Excimer lamp power		[mW/cm ²]	27
Simulated gas	Flow rate	[L/min]	1.0–5.0
	NO conc.	[ppm]	0–800
	O ₂ conc.	[%]	5.0–15.0
	Humidity	[%]	5.0–50.0

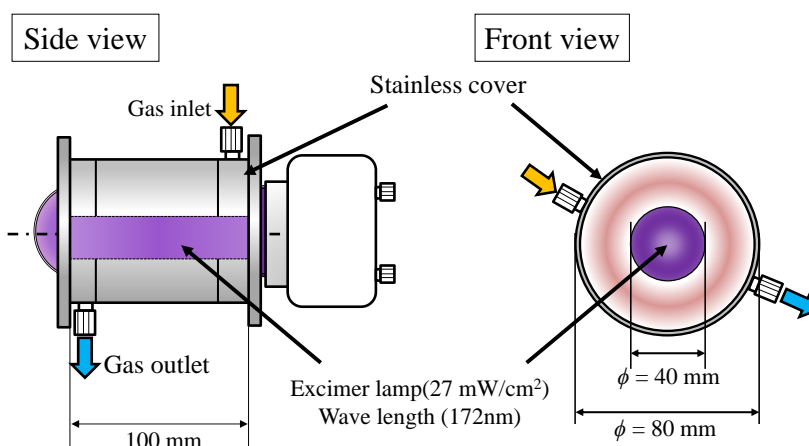


Fig. 2 The outline of VUV photochemical reactor.

3. 実験結果および考察

3・1 VUV 照射による NO 除去率および NO 由来窒素化合物収率に対する初期 NO 濃度の影響

図 3 に模擬排ガスへ VUV を照射することにより得られる窒素化合物 (NO_3 , NO_2 , NO_2 ガス, N_2 ガス) の収率および NO 除去率に対する初期 NO 濃度の影響を示した. 初期 NO 濃度 300 ppm 以上の条件では, 初期 NO 濃度が増加するにつれて, NO 除去率が低下する傾向にあり, それに伴い全体収率も低下傾向を示した. これまでの研究により, 下記に示す式 (3) — (6) が VUV による NO の硝酸化反応に関与していることが明らかになっている⁽⁸⁾.



水分量および酸素濃度は一定であるので, 初期 NO 濃度が増加したことで, OH ラジカルおよび O ラジカルが欠乏し, NO 除去率が低下したと考えられる. また, NO_3 収率は初期 NO 濃度 300 ppm の時に最大となり, 初期 NO 濃度の増加に伴い, 低下していった. 一方で, NO_2 収率は初期 NO 濃度の増加に伴い, 上昇する傾向を示した. 初期 NO 濃度が増加により, 式 (3) の反応が促進されたことに起因すると考えられる. NO の VUV (172 nm) 光吸収係数が H_2O や O_2 のそれと比較すると小さいため, 式 (3) の反応は起こりにくい. しかし, NO 濃度が増加していくことで, 式 (3) の反応が促進され, N ラジカルが生成する. 生成した N ラジカルから下記に示す式 (7) の反応が起こり, NO_2 収率が増加したと推測される.



また, 初期 NO 濃度 200 ppm に関しては, NO 除去率は 95 % であるのに対して, 全体収率は 40 % 程度であった. この要因としては, 低 NO 濃度条件では NO_2 ガス, NO_3 , NO_2 以外の窒素化合物 (N_2) が生成しているため, NO 除去率と全体収率が大きく乖離していると考えられる. また, NO_2 ガス収率は初期 NO 濃度に関わらず, ほぼ一定の値であった.

3・2 VUV 照射による NO 除去率および NO 由来窒素化合物収率に対するガス滞留時間の影響

図 4 には N_2 を含む NO 由来の窒素化合物の収率および NO 除去率への模擬排ガス流量の影響を示した. すべての条件において, N_2 の生成が確認できた. 排ガス流量の増加 (ガス滞留時間の減少) に伴い, NO 除去率は低下した. これはガス滞留時間が減少したことで, 単位時間あたりの VUV 照射量が低下したことが原因と考えられ

る。NO 由来窒素化合物の収率に着目すると、排ガス流量の増加に伴い、NO₃収率、NO₂収率および NO₂ ガス収率が増加した。一方で、N₂ガス収率に着目すると、NO₃とは逆に排ガス流量の増加に伴い、N₂ガス収率は低下した。この挙動を利用すれば VUV による NO の硝酸化反応において、ガス滞留時間を制御することで NO₃と N₂ガスの生成を制御することが可能である。

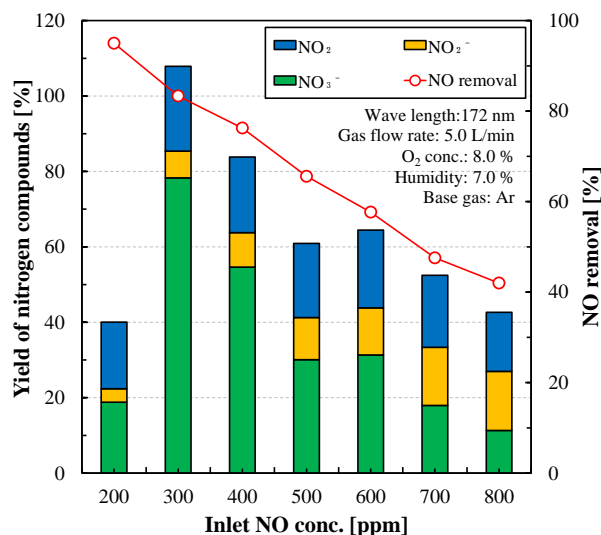


Fig. 3 NO removal and yield of nitrogen compound for inlet NO conc.

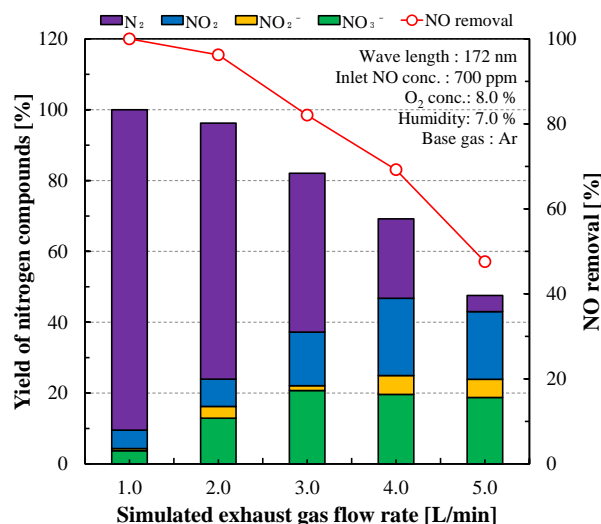


Fig. 4 NO removal and yield of nitrogen compound for simulated exhaust gas flow rate.

4. 結 言

VUV (波長 172 nm) を用いた低温無触媒・アンモニアレス脱硝法の反応メカニズムを解明するために、NO 濃度、模擬排ガス流量を変化させて NO 除去率および NO 由来窒素化合物の収率変化を調査した。NO 濃度を増加させるに従い、NO 除去率および NO 由来窒素化合物の収率は低下した。模擬排ガス流量を増加させると NO 除去率が低下した。短い滞留時間帯では HNO₃ および NO₂ が、長い滞留時間帯では N₂ が主に生成することが分かった。このことより滞留時間を制御することで HNO₃、NO₂ および N₂ の生成比を制御できることが判明した。

文 献

- (1) 松本 友宏, “NO_x 3 次規制に関する国際的動向 -IMO における議論”, マリンエンジニアリング, Vol. 48, No. 6 (2013), pp. 2-4.
- (2) 花本 健一, 五井 賢司, 谷本 寿人, “IMO NO_x Tier III 対応 SCR 装置”, マリンエンジニアリング, Vol. 51, No. 3 (2016), pp. 269-272.
- (3) Mingyu Guo, Zhenchao Fu, Degang Ma, Na Ji, ... Qingling Liu, “A Short Review of Treatment Methods of Marine Diesel Engine Exhaust Gases”, *Procedia Engineering*, Vol. 121 (2015), pp. 938-943.
- (4) 環境省, 窒素酸化物排出削減対策技術の導入に係るガイドライン (2010)
- (5) Yuanzhou Xi, Nathan A. Ottinger, Z. Gerald Liu, “New insights into sulfur poisoning on a vanadia SCR catalyst under simulated diesel engine operating conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 160-161 (2014), pp. 1-9.
- (6) 藤田 勝也, 野地 勝己, 若月 祐之, 三柳 晃洋, 平岡 直大, “船用低速ディーゼル機関対応型脱硝(SCR)装置の開発”, 三菱重工技報, Vol. 47, No. 3 (2010), pp. 76-80.
- (7) JI Jie, Chen Xiaoxia, Han Xuefeng, “Rapid Simulation and Visualization Analysis of Liquid Ammonia Tank Leakage Risk”, *Procedia Engineering*, Vol. 84 (2014), pp. 682-688.
- (8) 若園 智仁, 江畑 咲月, 早川 幸男, 神原 信志, “光反応による窒素酸化物から硝酸への転換機構”, 日本エネルギー学会第 54 回石炭科学会議発表論文集 (2017), No.1-9.