

## No. 7-3-2 真空紫外線による常温無触媒脱硝反応の開発

(岐阜大学) ◦野村俊介, 神原信志, 武山明宏 (ウシオ電機) 菱沼宣是 (アクトリー) 増井 芽

Development of non-catalytic DeNO<sub>x</sub> reaction at room temperature by vacuum ultraviolet.

(Gifu University) ◦Syunsuke NOMURA, Shinji KAMBARA, Akihiro TAKEYAMA,  
(USHIO Inc.) Nobuyuki HISHINUMA, (ACTREE Co.) Megumi MASUI

### SYNOPSIS

To remove nitric oxide (NO) in low temperature flue gases, the selective non catalytic reduction (SNCR) by photochemical reaction was examined at room temperature. A xenon excimer lamp emitting wavelength of 172 nm and 190 nm (i.e., vacuum ultraviolet; VUV) was employed as the excitation source for NO removal in 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 ( $M_R$ ), gas flow rate (gas residence time), and oxygen concentrations on NO removal were investigated. An approximate 98% NO removal was attained at room temperature with an  $M_R = 1.5$ ,  $F = 1.0$  L/min. and 8.3% O<sub>2</sub>.

### 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<sub>x</sub>) は、世界的にその排出規制 (濃度と対象設備) が強化・拡大されている。新しい NO<sub>x</sub> 排出規制として、船舶ディーゼルエンジン排ガスへの適用が予定されており、何らかの排ガス処理対策を行わねばならない。

この排ガスは 180℃以下の低温であること、触媒を被毒する硫黄酸化物を高濃度で含むことから、従来技術である SCR の適用は困難であり、無触媒・低温で脱硝する新規な反応法の開発が求められている。

我々は、NO/NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 共存ガスに真空紫外線 (VUV) を照射すると、無触媒・室温で光反応による脱硝が起こることを見いだした。本研究では、光反応による脱硝に及ぼす NH<sub>3</sub>/NO モル比 ( $M_R$ )、ガス流量 (ガス滞留時間)、ランプ波長の影響を調べた。また、反応メカニズムを検討するために、NO の光分解実験を行なった。さらに脱硝で生成した副生成物を調べた。

### 2 実験装置・方法

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。装置は、模擬ガス供給部、VUV 照射部 (光反応器)、副生成物捕集部、連続式ガス分析装置から成っている。

模擬ガス (NO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>) を混合器付マスフローコントローラー (KOFLOC MODEL 8500) で流量制御し、Xe ガス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) を中心軸に配置した円筒型の光反応器に導入した。反応前後のガス組成は、赤外線式 NO<sub>x</sub> 計

(HORIBA VIA-510)、赤外線式 N<sub>2</sub>O 計 (HORIBA VIA-510)、ジルコニア式 O<sub>2</sub> 計 (SHIMADZU NOA-7000) を用いて連続分析した。

Table 1 に実験条件を示す。光脱硝実験では、NH<sub>3</sub>/NO モル比、模擬ガス流量、紫外線波長をそれぞれ変化させた。また、NO 分解実験では、NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスを用い、酸素濃度と波長を変化させて分解率の変化を調べた。

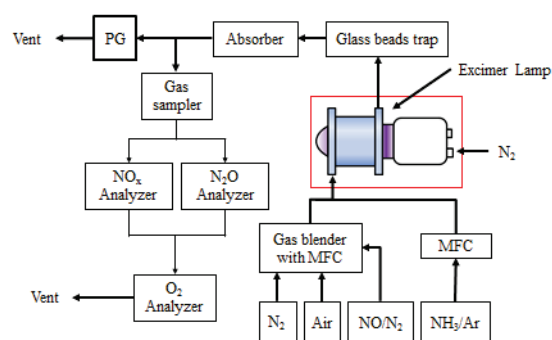


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions.

	Unit	Value
Flow rate	L/min	1.0 - 3.0
NO conc.	ppm	1245, 1500
NH <sub>3</sub> conc.	ppm	0 - 1802
O <sub>2</sub>	%	0, 8.28
Wavelength	nm	172, 190

### 3 実験結果

#### (3.1) 脱硝特性

Fig. 2 に、 $O_2$  濃度 8.3 %、模擬ガス流量  $F = 1.0 - 3.0$  L/min、 $M_R = 1.0 - 1.5$  の範囲で変化させ、波長 172 nm または 190 nm の真空紫外光で光反応させた時の脱硝率の変化を示す。

模擬ガス流量を増加させると、光反応器内のガス滞留時間が減少するため、脱硝率は比例的に減少した。脱硝率には波長も影響し、172 nm の方が 190 nm よりも脱硝率が高かった。 $NH_3$  の光吸収係数は、190 nm の方が大きい、172 nm のエキシマランプの光エネルギー（フォトン）は 190 nm よりも高いため、このような結果となったものと考えられる。また、 $M_R$  の増加は、脱硝率を増加させた。 $F = 1.0$ ,  $M_R = 1.5$ 、波長 172 nm の時、最大脱硝率は 97.8 % を得た。

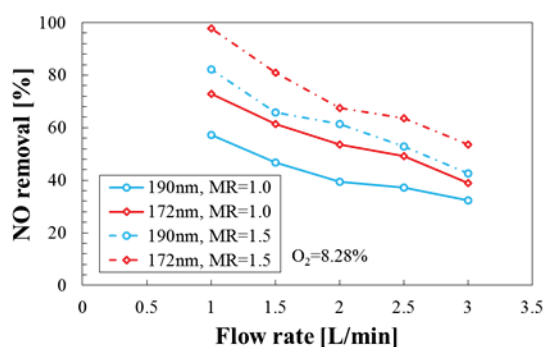


Fig. 2 DeNOx characteristics by VUV irradiation.

#### (3.2) NO の光分解

光脱硝反応の反応メカニズムを検討するために、NO の光分解実験を  $O_2 = 0, 8.3\%$  とし、ガス流量および波長を変化させて行なった (Fig. 3)。

$O_2 = 0\%$  の時、NO 分解率は 172 nm で 42–30%、190 nm で 18–10% であり、VUV 照射により NO が直接分解する反応経路があることがわかった。

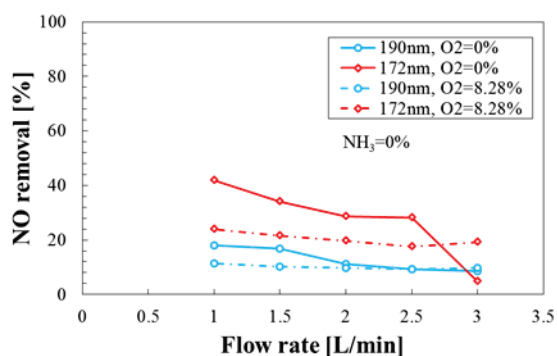


Fig. 3 Effect of  $O_2$  and wavelength on NO decomposition.

$O_2 = 8.3\%$  の時は、NO 分解率は減少し、172 nm、190

nm それぞれで 23–20%、12–10% であった。 $O_2$  に VUV を照射するとオゾン ( $O_3$ ) が生成することは良く知られている。また、 $O_3$  は室温でも NO を容易に酸化し、 $NO_2$  を生成することも知られている。すなわち、 $O_2 = 0\%$  と 8.3% の時の NO 分解率の差は、NO が  $NO_2$  に転換した割合と考えることができる。

また、Fig. 3 における流量に対する NO 分解率の減少量と Fig. 2 におけるそれを比較すると、Fig. 3 の減少量は非常に少ないことがわかる。これは、NO の光分解速度が非常に速いためと考えられる。すなわち、Fig. 2 で示した結果は、VUV 照射により励起した  $NH_3$  活性種（例えば  $NH_2, NH, H$ ）との反応が律速であると推定される。

#### (3.3) 副生成物の分析

Fig. 2 で示した条件で光脱硝を行なうと、光反応器内面に副生成物である白色の微粒子が付着し、時間が経過すると光反応器出口から排出された。この副生成物をガラスビーズトラップで捕集し、示差熱・熱重量同時測定装置 (SHIMADZU DTG-60/60H) で熱分析を行なった (Fig. 4 B)。反応物の化学種から副生成物は硝酸アンモニウムと推定されるため、その熱分析結果 (文献値, Fig. 4 A) と比較した。

Fig. 4 A と B を比較すると両者は一致し、副生成物は硝酸アンモニウムであることがわかった。

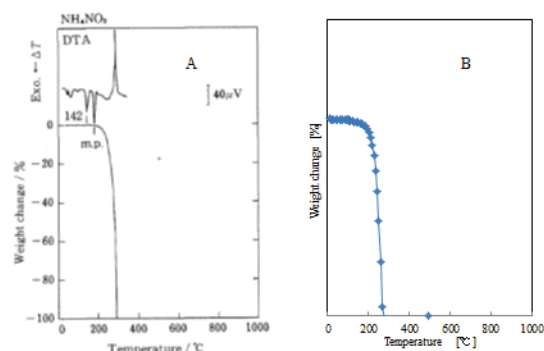


Fig. 4 Thermal analysis of co-products. A: Literature data, B: this work

### 4 結論

波長 172 nm と 190 nm の真空紫外線を  $NO/O_2/N_2/NH_3$  に照射した時の脱硝率の変化を調べた。脱硝率は、ガス流量の増加により減少し、 $NH_3/NO$  比の増加により増加した。172 nm の方が脱硝率は高かった。波長 172 nm、ガス流量 1.0 L/min、 $NH_3/NO$  比 1.5 の時、最大脱硝率 97.8% を無触媒・室温で得た。この光脱硝反応で生成する副生成物は、硝酸アンモニウムであることがわかった。