

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-93222  
(P2015-93222A)

(43) 公開日 平成27年5月18日(2015.5.18)

(5) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B01D 53/56 (2006.01)</b>	B01D 53/34	129B 3K065
<b>F23J 7/00 (2006.01)</b>	F23C 99/00	317 3K078
<b>F23G 7/06 (2006.01)</b>	F23G 7/06	ZABJ 4D002

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-232870 (P2013-232870)  
 (22) 出願日 平成25年11月11日(2013.11.11)

特許法第30条第2項適用申請有り 開催日 平成25年11月2日 集会名 第24回 廃棄物資源循環学会研究発表会 開催場所 北海道大学工学部

(出願人による申告)平成17年度、独立行政法人科学技術振興機構、独創的シーズ展開事業「委託開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願」

(71) 出願人 304019399  
 国立大学法人岐阜大学  
 岐阜県岐阜市柳戸1番1

(71) 出願人 000253075  
 澤藤電機株式会社  
 群馬県太田市新田早川町3番地

(71) 出願人 392019857  
 株式会社アクトリー  
 石川県白山市水澄町375番地

(74) 代理人 110000659  
 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所

(72) 発明者 神原 信志  
 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

最終頁に続く

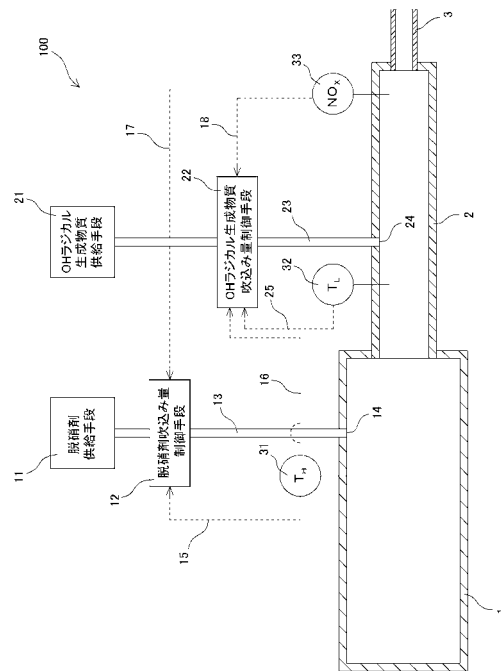
(54) 【発明の名称】 無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法

(57) 【要約】

【課題】触媒を用いることなく、より低温の反応温度域で、効率よく安定して脱硝を行う脱硝装置及び脱硝方法を適用する。

【解決手段】脱硝装置100は、燃焼室1と、燃焼室1内に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段11と、排気管2と、排気管2にOHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段21と、を備えている。脱硝剤供給手段11によって脱硝剤が燃焼室の排ガスに供給されて第一の脱硝反応工程が行われ、OHラジカル生成物質供給手段21によって、OHラジカル生成物質が排気管2の排ガスに供給されて第二の脱硝反応工程が行われる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置であって、  
 排ガスの脱硝処理が行われる燃焼室と、  
 前記燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、  
 前記燃焼室に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、  
 前記排気管にOHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段と、  
 を備えていることを特徴とする無触媒脱硝装置。

## 【請求項 2】

前記脱硝剤供給手段によって、脱硝剤が、前記燃焼室内の800以上の排ガスに供給され、  
 且つ前記OHラジカル生成物質供給手段によって、OHラジカル生成物質が、前記排気管内の500以上800以下の排ガスに供給されることを特徴とする請求項1記載の無触媒脱硝装置。 10

## 【請求項 3】

前記OHラジカル生成物質供給手段が、水素供給手段と、水素供給量制御手段とを備えており、OHラジカル生成物質として前記排気管に水素が供給されることを特徴とする請求項1又は2に記載の無触媒脱硝装置。

## 【請求項 4】

前記脱硝剤供給手段が脱硝剤としてアンモニア又は尿素を供給する手段であり、  
 前記水素供給手段が、前記脱硝剤供給手段から供給されるアンモニア又は尿素を原料として水素を生成する手段であることを特徴とする請求項3に記載の無触媒脱硝装置。 20

## 【請求項 5】

前記水素供給手段が、プラズマ反応器と、前記プラズマ反応器の内側に配置された状態で高電圧電源に接続されている高電圧電極と、前記プラズマ反応器の外側で前記高電圧電極と対向する位置に配置されている接地電極と、を備えており、  
 前記脱硝剤供給手段から供給されたアンモニア又は尿素を含むガスが、前記プラズマ反応器に導入されたとき、前記高電圧電源から供給される電力によって前記高電圧電極と前記接地電極との間で放電し、前記ガスに含まれるアンモニア又は尿素をプラズマとすることによって水素を生成し、生成された水素が前記排気管に導入されることを特徴とする請求項4記載の無触媒脱硝装置。 30

## 【請求項 6】

排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝方法であって、  
 800以上の排ガスに脱硝剤を供給して、第一の脱硝反応を行う第一の脱硝反応工程と、  
 前記第一の脱硝反応が行われた500以上800以下の排ガスにOHラジカル生成物質を供給して第二の脱硝反応を行う第二の脱硝反応工程と、  
 を備えていることを特徴とする無触媒脱硝方法。

## 【請求項 7】

前記第二の脱硝反応工程で供給する前記水素ガスの吹込み量を、前記第一の脱硝反応工程の温度と、前記第二の脱硝反応工程の温度と、排気される排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度と、によって制御することを特徴とする請求項6に記載の無触媒脱硝方法。 40

## 【請求項 8】

排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置であって、  
 燃焼室と、  
 前記燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、  
 脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、  
 OHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段と、  
 排気管の上流側に前記脱硝剤供給手段が連通している脱硝剤吹込み口と、  
 排気管の下流側に前記OHラジカル生成物質供給手段が連通しているOHラジカル生成 50

物質吹込み口と、

を備えていることを特徴とする無触媒脱硝装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法に関する。特に、排ガスに対して、脱硝剤とOHラジカル生成物質とを順次供給して窒素酸化物を効率よく安定して除去する無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法に関する。

【背景技術】

【0002】

廃棄物の焼却炉、エンジン、発電機等の排ガスに含まれる窒素酸化物（以下、NO<sub>x</sub>とも言う）は、大気汚染物質であるため、その排出量が厳しく規制されている。このため、焼却設備や内燃機関に脱硝手段を設けて排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度を低減することが、必須の技術となりつつある。

【0003】

窒素酸化物を含む排ガスを処理するために、アンモニアと触媒を用いる選択的触媒脱硝法（SCR法と呼ばれる）が実用化されている。SCR法は、400前後の温度の排ガスにアンモニアを吹込み、触媒上で窒素酸化物を窒素と水に還元する技術であり、脱硝率は80%以上と高く、国内では主に火力発電などの大型燃焼設備に採用されてきた。また、中小規模の燃焼炉においても窒素酸化物の濃度規制が厳しいところでは、現状SCR法が採用されている。しかし、通常のSCR法では、高価な触媒が使用されるために、設備全体が非常に高価なものとなっている。これに加えて、触媒自体の寿命や摩耗があり、使用中に補充や交換が必要となっている。触媒に要する初期投資と管理運用のコストが高額となることが、SCR法の大きな短所である。環境対策のための費用が十分に確保できない燃焼設備においては、触媒を用いない無触媒脱硝法（SNCR法と呼ばれる）の実用化が強く望まれている。

【0004】

特許文献1には、無触媒脱硝法の基本的な構成が開示されている。特許文献1が開示する無触媒脱硝法は、高温（800～1100）の燃焼炉内にアンモニアあるいはアンモニアを生成する物質（例えば尿素）から発生したアンモニアを注入する方法であり、次の反応式によって一酸化窒素（NO）は水と窒素に還元される。



【0005】

従来の無触媒脱硝法による脱硝特性の検証結果を図11に示す。脱硝反応は800～1100の温度範囲（以下、TWともいう）でおこり、特に900前後が好適な温度条件となっている。なお、図11で脱硝特性の指標として用いている脱硝率とは、NOが還元された割合であり、次式で定義される値である。

【0006】

$$(\text{NO}_0 - \text{NO}_1) / \text{NO}_0 \times 100 [\%] \quad (\text{式2})$$

ここで、NO<sub>0</sub>は燃焼排ガスに含まれる一酸化窒素の濃度（ppm, dry）であり、NO<sub>1</sub>は脱硝後の一酸化窒素の濃度（ppm, dry）である。

【0007】

無触媒脱硝法を実際の燃焼炉に適用する場合、上記開示に基づいて、排ガス温度が900になる領域にアンモニアを吹き込む方法がとられる。しかしながら、燃焼炉の排ガス温度は不安定であり、常に900に保つことが困難であること、また、燃焼炉とこれに連通する排気経路では、900の排ガスの滞留時間が0.3秒に満たないことが多いことから、無触媒脱硝法の実際の脱硝率は30%前後と低く、SCR法と比較して脱硝の効率が悪いことが問題となっている。このため、より低温でより効率よく脱硝を行うための研究が多く行われている。

【0008】

10

20

30

40

50

特許文献 2 には、過酸化水素を吹き込む方法によって T W を低温側に拡大する技術が開示されている。特許文献 3 には、電子ビームを利用する方法によって T W を低温側に拡大する技術が開示されている。特許文献 4 には、コロナ放電を利用する方法によって T W を低温側に拡大する技術が開示されている。特許文献 5 には、パルス放電を利用する方法によって T W を低温側に拡大する技術が開示されている。また発明者らは、従来よりもコスト及び性能面で優位性のある方法として、プラズマでアンモニアを改質して吹き込む装置及び方法を開発し、その技術の特許文献 6 及び 7 に開示している。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、従来の S N C R 法では、未だ脱硝率が 6 0 % 程度と低いことが指摘されている。また、脱硝率を向上させるために、注入するアンモニアを増加させた場合、未反応のアンモニアが大気中に排出される恐れが指摘されている。このため、より低温の反応温度域で、より効率よく、安定して脱硝を行う技術が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】米国特許第 3, 9 0 0, 5 5 4 号公報

【特許文献 2】特許第 3 5 5 8 7 3 7 号公報

【特許文献 3】特許第 3 3 6 1 2 0 0 号公報

【特許文献 4】特開平 1 0 - 2 3 5 1 3 7 号公報

【特許文献 5】特開平 1 0 - 1 1 8 4 4 8 号公報

20

【特許文献 6】特許第 3 8 2 6 0 8 5 号公報

【特許文献 7】特許第 4 0 9 6 0 6 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明はかかる実情に鑑みてなされものであって、その目的は、触媒を用いることなく排ガス中に含まれる窒素酸化物を高い割合で除去することのできる無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法を提供することにある。同時に、連続して稼働する焼却炉や内燃機関に適用することのできる、安定して稼働が可能な無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

請求項 1 にかかる発明は、窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置に関する。請求項 1 記載の無触媒脱硝装置は、排ガスの脱硝処理が行われる燃焼室と、燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、燃焼室に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、排気管に O H ラジカル生成物質を供給する O H ラジカル生成物質供給手段とを備えていることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

本発明の無触媒脱硝装置は、燃焼室において脱硝剤による脱硝を行い、さらに排気管に O H ラジカル生成物質を供給することで、排気管内で脱硝剤と O H ラジカルとの相乗効果によってさらに脱硝を進めることを可能とした装置である。

40

【 0 0 1 4 】

請求項 2 記載の無触媒脱硝装置は、脱硝剤供給手段によって、脱硝剤が、前記燃焼室内の 8 0 0 以上の排ガスに供給され、且つ O H ラジカル生成物質供給手段によって、O H ラジカル生成物質が、排気管内の 5 0 0 以上 8 0 0 以下の排ガスに供給されることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

発明者らは、鋭意検討した結果、8 0 0 以上の排ガスに脱硝剤を供給して脱硝を行ったのち、5 0 0 以上 8 0 0 以下となっている排ガスに更に O H ラジカル生成物質を添加することにより、脱硝剤と O H ラジカルとの優れた相乗効果が得られることを見出し、これを検証して本発明をなすにいたったものである。

50

## 【 0 0 1 6 】

請求項 3 記載の無触媒脱硝装置は、OHラジカル生成物質供給手段が、水素供給手段と水素供給量制御手段とを備えることにより、OHラジカル生成物質として排気管に水素を供給することを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

請求項 4 記載の無触媒脱硝装置は、脱硝剤供給手段が、脱硝剤としてアンモニア又は尿素を供給する手段であることを特徴とする。さらに、請求項 4 記載の脱硝装置は、水素供給手段が脱硝剤供給手段から供給されるアンモニア又は尿素を原料として、水素を生成して供給する手段とすることを特徴とする。

## 【 0 0 1 8 】

請求項 5 記載の無触媒脱硝装置の水素供給手段は、アンモニア又は尿素を原料として水素を生成して供給するために、以下の構成を備えることを特徴とする。本発明の水素供給手段は、プラズマ反応器と、プラズマ反応器の内側に配置された状態で高電圧電源に接続されている高電圧電極と、前記プラズマ反応器の外側で前記高電圧電極と対向する位置に配置されている接地電極と、を備えている。本発明の水素供給手段は、脱硝剤供給手段から供給されたアンモニア又は尿素を含むガスがプラズマ反応器に導入されたとき、高電圧電源から供給される電力によって高電圧電極と接地電極との間で放電し、ガスに含まれるアンモニア又は尿素をプラズマとすることによって水素を生成する。生成された水素は、排気管に導入される。

## 【 0 0 1 9 】

本発明は又、排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝方法を提供する。請求項 6 記載の無触媒脱硝方法は、800 以上の排ガスに脱硝剤を供給して、第一の脱硝反応を行う第一の脱硝反応工程と、この第一の脱硝反応が行われた500 以上800 以下の排ガスにOHラジカル生成物質を供給して第二の脱硝反応を行う第二の脱硝反応工程と、を備えていることを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

請求項 7 記載の脱硝方法は、第二の脱硝反応工程で供給する前記水素ガスの吹込み量と、前記第一の脱硝反応工程の温度と、前記第二の脱硝反応工程の温度と、排気される排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度と、によって制御することを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

請求項 8 記載の発明は、更なる無触媒脱硝装置に関する。本発明の無触媒脱硝装置は、排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝装置であって、燃焼室と、燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、OHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段と、排気管の上流側に前記脱硝剤供給手段が連通している脱硝剤吹込み口と、排気管の下流側に前記OHラジカル生成物質供給手段が連通しているOHラジカル生成物質吹込み口と、を備えていることを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 2 】

本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、触媒を利用することなく、効率よく排ガスの脱硝を行うことが可能となる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、従来のSNCR法による脱硝装置及び脱硝方法よりも有意に高い効率で、排ガスの脱硝を行うことが可能となる。従来のSNCR法による無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法の脱硝率が10～60%程度であるのに対して、本願の無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、最終的に98%の脱硝率を達成することができる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、従来のSNCR法による脱硝装置及び脱硝方法では800 以上の温度でしか実施できなかった脱硝工程を、500 以上で実施することが可能である。このため、稼働条件の制御が従来よりも容易であり

10

20

30

40

50

、安定して高効率の脱硝を行うことが可能となる。

【0025】

本発明において、OHラジカル生成物質としての水素を供給する手段もまた、触媒を使用せずに水素を生成することが可能であり、この結果従来よりも安価に装置を構成して、より低価格に脱硝を実施することができる。

【0026】

特に本発明の脱硝剤から水素を生成して供給する水素供給手段を用いることにより、管理に手間のかかる水素をポンペ等で保管する必要がなく、装置全体を簡略化することができる。

【0027】

本発明に係る無触媒脱硝方法によれば、第一の脱硝反応工程の温度と、第二の脱硝反応工程の温度と、排気される排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度によって、第二の脱硝反応工程で供給する水素ガスの最適な濃度を決定することが可能であり、安定して常に高い脱硝率を維持することのできる脱硝方法が提供される。

【0028】

本発明に係る無触媒脱硝装置によれば、上流側に脱硝剤を導入し、下流側にOHラジカル生成物質を導入することで、従来のSNCR法による脱硝装置よりも有意に高い効率で、排ガスの脱硝を行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】第一実施形態に従った脱硝装置100の構成を模式的に示すブロック図である。

【図2】第二実施形態に従った脱硝装置110の構成を模式的に示すブロック図である。

【図3】第三実施形態に従った脱硝装置120の構成を模式的に示すブロック図である。

【図4】第三実施形態の脱硝装置120が備えている水素供給手段の構成を模式的に示す縦方向断面図である。

【図5】変形例の脱硝装置130の構成を模式的に示すブロック図である。

【図6】第四実施形態の脱硝装置140の構成を模式的に示すブロック図である。

【図7】第五実施形態の脱硝装置150の構成を模式的に示すブロック図である。

【図8】実施例における水素流量と脱硝率の関係を示すグラフである。

【図9】実施例における排気管のガス温度に対する最適な $H_2 / NO$ 流量比を示すグラフである。

【図10】実施例における燃焼室温度及び排気管のガス温度を変化させた場合の最適な $H_2 / NO$ 流量比を示すグラフである。

【図11】従来例の無触媒脱硝法による脱硝率と反応温度の関係を示すグラフである。

【図12】従来例と実施例のそれぞれの脱硝装置の脱硝特性の比較図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、図面を参照しつつ、本発明に係る好適な無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法の実施形態について列記する。

【0031】

(第一実施形態)

図1は、本発明の第一実施形態である脱硝装置100の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置100は、排ガスの脱硝処理が行われる燃焼室1と、燃焼室1と排気口3との間に設けられる排気管2と、燃焼室1に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段11と、排気管2にOHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段21とを備えている。

【0032】

燃焼室1は、焼却炉では炉体に対応しており、内燃機関ではシリンダーに対応している、脱硝装置の構成要素である。燃焼室の内部では、燃料、廃棄物、その他可燃性の物質の燃焼が行われて、800以上の高温の排ガスが発生する。燃焼室1には、脱硝剤吹込み

10

20

30

40

50

口 1 4 が開口している。脱硝剤供給手段 1 1 と脱硝剤吹込み口 1 4 との間に脱硝剤供給経路 1 3 が設けられており、燃焼室 1 と脱硝剤供給手段 1 1 とは連通している。脱硝剤供給経路 1 3 上には脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 が設けられている。

【 0 0 3 3 】

高温の排ガスが燃焼室から出て排気されるときに経路上の、燃焼室 1 よりも下流側であって排気口 3 よりも上流側である位置に、排気管 2 が設けられている。排気管 2 は、焼却炉では煙道に対応している脱硝装置の構成要素である。本実施形態の排気管 2 は、冷却されて体積が減少した排ガスが好適に移動して排気されるように、燃焼室 1 よりもその断面積が小さくなるように構成されている。排気管 2 には、OHラジカル生成物質吹込み口 2 4 が開口している。OHラジカル生成物質供給手段 2 1 とOHラジカル生成物質吹込み口 2 4 との間にOHラジカル生成物質供給経路 2 3 が設けられており、排気管 2 とOHラジカル生成物質供給手段 2 1 とは連通している。OHラジカル生成物質供給経路 2 3 上にはOHラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 が設けられている。

10

【 0 0 3 4 】

燃焼室 1 には、温度計測手段 3 1 が設けられており、ここで計測された温度  $T_H$  は、通信線 1 5 によって脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 に送信されて、脱硝剤の供給量を決定する因子として利用される。温度計測手段 3 1 は、通信線 1 6 によってOHラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 とも通信可能となっており、温度  $T_H$  はOHラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 にも同時に送信されて、OHラジカル生成物質の供給量を決定する因子として利用される。排気管 2 には、温度計測手段 3 2 が設けられており、ここで計測された温度  $T_L$  は、通信線 2 5 によってOHラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 に送信されて、OHラジカル生成物質の供給量を決定する因子として利用される。温度計測手段 3 1, 3 2 としては、熱電対、レーザーを利用したセンサ等を使用することができる。

20

【 0 0 3 5 】

排気口 3 の近傍には、NOx濃度測定手段 3 3 が配置されており、この測定結果は、通信線 1 7 によって脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 に送信されて、脱硝剤の供給量を決定し制御するもう一つの因子として利用される。同様に、NOx濃度測定手段 3 3 の測定結果は、通信線 1 8 によってOHラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 に送信されて、OHラジカル生成物質の供給量を決定し制御するもう一つの因子として利用される。

【 0 0 3 6 】

OHラジカル吹込み量制御手段 2 2 はコンピュータを備えており、受信したNOx濃度と温度を所定の演算式に当てはめることで、OHラジカル生成物質の供給量を決定し、バルブ、弁等の開閉によってOHラジカル生成物質の吹込み量を制御する。同様に、脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 はコンピュータを備えており、受信したNOx濃度と温度とを所定の演算式に当てはめることで、脱硝剤の供給量を決定し、バルブ、弁等の開閉によって脱硝剤の吹込み量を制御する。

30

【 0 0 3 7 】

本実施形態において使用することが可能な脱硝剤は、尿素、アンモニア、ヒドラジン、アンモニウム塩である。燃焼室 1 内で、排ガスに含まれるNOxと脱硝剤供給手段 1 1 から脱硝剤吹込み口 1 4 を経て供給される脱硝剤とは、800 以上の温度条件下で、従来から知られている  $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$  (式 1) の化学反応を起こす。これが第一の脱硝反応工程である。なお、このとき反応温度が 1100 を超えると燃焼室 1 内のNOxの発生量が増加する傾向があるため、燃焼室 1 内の温度は 800 以上 1100 以下に維持されることが好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

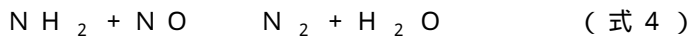
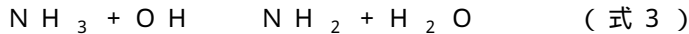
第一の脱硝反応が継続的におこっている排ガスは、燃焼室 1 から排気管 2 に移動する。排ガスは移動中に徐々に冷却されるため、排気管 2 では、その温度が 500 ~ 800 になっている。排気管内の排ガスに対して、OHラジカル生成物質供給手段 2 1 からOHラジカル生成物質が供給される。本実施形態において使用することが可能なOHラジカル生成物質は、水素、過酸化水素、炭化水素、水である。

50

## 【 0 0 3 9 】

燃焼室 1 から排気管 2 に移動した排ガスの中には、一酸化窒素とアンモニアと酸素とが含まれている。この排ガスは、500 以上の温度条件下で、OHラジカル生成物質から生成されたOHラジカルとの間で、以下の化学反応を起こす。これが第二の脱硝反応工程である。

## 【 0 0 4 0 】



## 【 0 0 4 1 】

すなわち、反応式の中の式 3 に示すとおり、OHラジカルは、第一の脱硝反応で残留している未反応のアンモニアと反応して、NH<sub>2</sub>ラジカルを生じる。このNH<sub>2</sub>ラジカルは一酸化窒素と反応して、一酸化窒素を無害なN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに還元する(式 4)。

10

## 【 0 0 4 2 】

反応温度が500 以上の条件下では、式 4 で示される反応に温度依存性はほとんど認められない。しかし、式 3 の反応速度は、低温になるほど遅くなる。そのため、排ガス温度が低い場合、脱硝率を高めるためにはOHラジカルを過剰に供給して式 3 の反応速度を上げる必要がある。言い換えれば、排気管 2 において排ガス温度が低温になるほどOHラジカルを多く供給する必要がある、排気管 2 における排ガス温度によって好適なOHラジカル供給量が存在することになる。

## 【 0 0 4 3 】

排気管 2 における第二の脱硝反応工程が終了した排ガスは、さらに排気口 3 に向かって移動し、排出される。本実施形態の脱硝装置 100 は、従来想定されていた温度条件よりも有意に低い500 以上の温度範囲であれば、OHラジカル生成物質を吹き込むことで脱硝反応を進めることが可能であり、従来よりも高い脱硝率を達成することができる。

20

## 【 0 0 4 4 】

(第二実施形態)

図 2 は、本発明の第二実施形態である脱硝装置 110 の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置 110 は、OHラジカル生成物質として水素を供給する。このため脱硝装置 110 は、OHラジカル生成物質供給手段として水素供給手段 21a を備えており、OHラジカル生成物質吹込み量制御手段として水素吹込み量制御手段 22a を備えている。その他の第一実施形態と同一の構成については、同一符号を付して重複説明を割愛する。

30

## 【 0 0 4 5 】

排気管 2 には、水素吹込み口であるOHラジカル生成物質吹込み口 24 が開口している。水素供給手段 21a とOHラジカル生成物質吹込み口 24 とは、水素供給経路 23a によって連通している。水素供給経路 23a 上には水素吹込み量制御手段 22a が設けられている。本実施形態の水素供給手段 21a には、水素ポンプ、又は軽油から水蒸気改質によって水素を生成する水素生成手段といった一般に知られている水素生成手段を適用することができる。

## 【 0 0 4 6 】

排気管に供給された水素は、以下の反応によってOHラジカルを生成する。



40

## 【 0 0 4 7 】

水素からOHラジカルを生成する上記式 5 の反応速度は、500 以上の温度条件下では、温度依存性はほとんど認められない。一方で、水素は、800 よりも高温の排ガスに供給されると、NO<sub>x</sub>を生成することが知られている。水素と排ガスの反応によるNO<sub>x</sub>の生成量は、温度の上昇と共に増加するため、本実施形態の脱硝装置 110 は、排気管 2 に導入される500 以上800 以下の排ガスに水素を供給することにより、より好適に脱硝率を向上させることが可能となる。

## 【 0 0 4 8 】

50



(第三実施形態)

図3は、本発明の第三実施形態である脱硝装置120の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置120は、脱硝剤供給手段11から水素供給手段21aに脱硝剤を供給する水素原料供給経路20を備えている。本実施形態の脱硝剤供給手段11は脱硝剤としてアンモニア又は尿素を供給する手段である。また水素供給手段21aは、脱硝剤供給手段11から供給されるアンモニアまたは尿素を分解して水素を生成し、排気管2に供給する。その他、第一実施形態及び第二実施形態と同一の構成については、同一符号を付して重複説明を割愛する。

【0049】

図4は、本実施形態の脱硝装置120において、アンモニア又は尿素から水素を生成するために、特に好適に用いられる水素供給手段21aの構成を示す縦方向断面図である。本実施形態の水素供給手段21aには、大気圧非平衡プラズマ反応器を用いて、常温大気圧下でアンモニアまたは尿素から水素を生成することができる。

【0050】

水素供給手段21aとして用いられるプラズマ反応器の一態様を以下に詳細に説明する。プラズマ反応器203は、石英製であり、円筒形に形成されている。プラズマ反応器203の中には、高電圧電極205が収容されている。高電圧電極205は、円筒形の水素分離膜212と、水素分離膜212の両端を支持する円盤状の支持体213とを備えている。高電圧電極205は、高電圧電源202に接続されており、高電圧が印加される。このときの高電圧電源は、高電圧パルス電源であることが好ましい。本実施態様において、水素分離膜212はパラジウム合金の薄膜で形成されている。プラズマ反応器203の内壁に対して水素分離膜212が同心円状に配置されるように、プラズマ反応器203と支持体213との間にはOリング214が嵌め合わされている。この結果、プラズマ反応器203の内壁と水素分離膜212との間の空間は、一定の間隔が維持された放電空間204が形成されている。また、水素分離膜212の内側には、水素分離膜212と支持体213とでとり囲まれて閉空間となっている内室206が形成されている。プラズマ反応器203の外側に接した状態で、水素分離膜212と対向するように、水素分離膜212と同心円状に接地電極207が配置されている。水素分離膜212と接地電極207が対向しており、且つその間に石英製のプラズマ反応器203が配置したことで、プラズマ反応器203は誘電体として機能して、水素分離膜212に高電圧を印加すると誘電体バリア放電を発生させることができる。

【0051】

水素原料供給経路20は脱硝剤供給手段11と放電空間204とを連通させており、脱硝剤供給手段11から供給された尿素又はアンモニアを含むガスを放電空間204に供給する。脱硝剤供給手段11は、プラズマ反応器203に供給するガスを保管するガスタンクと、電動弁等のバルブを含むガス混合手段と、供給されるガス圧及びガス組成を測定しつつその供給量を制御する制御手段とを備えている。脱硝剤供給手段11は、アンモニア100%のガスの他、尿素100%のガス、あるいは窒素等の不活性ガスとアンモニア又は尿素とを混合した混合ガスを供給することができる。

【0052】

高電圧電源202は、プラズマ反応器203の外部に設置されており、高電圧電極205に高電圧を印加する。本実施態様で特に高電圧パルス電源を用いた場合には、波形保持時間が極めて短い高電圧を印加できるために、電子エネルギー密度が高く、かつ消費電力を少なくすることができる。

【0053】

本実施形態の水素供給手段21aにおいて水素を生成する方法は、以下の第一から第四の生成工程を備えている。第一の生成工程は、脱硝剤供給手段11が水素原料供給経路20を経由して放電空間204に所定の流量でアンモニア又は尿素を含むガスを供給する工程である。第二の生成工程は、ガスの流量に基づいて、高電圧電源202の印加電圧と周波数とを調整する工程である。第三の生成工程は、高電圧電極205の水素分離膜212

10

20

30

40

50

と接地電極 207 との間で誘電体バリア放電を発生させて、放電空間 204 の中にアンモニア又は尿素の大気圧非平衡プラズマを発生させる工程である。第四の生成工程は、アンモニア又は尿素の大気圧非平衡プラズマから発生した水素ガスを、水素分離膜 212 を通過させて内室 206 に移動させることで分離する工程である。本実施形態のパラジウム合金の薄膜からなる水素分離膜 212 は、通常であれば、水素分離のために 400 - 500 の温度が必要である。しかしながら、本実施例のプラズマ反応器 203 では大気圧非平衡プラズマが発する約 10000 の高い電子温度によって水素分離が進行するため、外部から 400 - 500 の熱を供給しなくとも、水素分離膜 212 は水素分離を行うことができる。第四の工程における水素ガスの放電空間 204 から内室 206 への移動は、内室 206 に接続された水素経路 211 に図示されないポンプを設置して、内室 206 を陰圧にすることで行われる。

10

#### 【0054】

アンモニアの大気圧非平衡プラズマの中では、以下の式で表される反応が起きる。



ここで、式 6 はプラズマとなったアンモニアの分解状態を示しており、式 7 は水素ラジカル (H) の再結合による水素の生成を示しており、式 8 は窒素ラジカル (N) の再結合による窒素の生成を示しており、式 9 はアンモニアの再生成を示している。水素分離膜のない状態では、式 9 に示す様に一定の割合でアンモニアが再生成する。しかしながら本実施形態では、水素分離膜 212 によって生成された水素が迅速に水素分離膜 212 の内側の内室 206 に導入されるため、アンモニアの再生成がほとんど起こらず、最終的にアンモニアに含まれる水素は 100% 水素ガスとして取り出される。

20

#### 【0055】

本実施形態に示したような、プラズマ反応器を用いてアンモニア又は尿素から水素を生成して供給する脱硝装置によれば、非常に迅速に水素即ち OH ラジカル生成物質を提供することが可能となり、脱硝の条件制御は一層容易となる。

#### 【0056】

(第四実施形態)

図 6 は、本発明の第四実施形態である脱硝装置 140 の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置 140 は、脱硝剤供給手段 11 から脱硝剤を供給する脱硝剤吹込み口 26 が、排気管 2 に設けられていることを特徴とする。脱硝剤吹込み口 26 は、排気管 2 において、燃料室 1 と連通している位置の近傍であって、OH ラジカル生成物質吹込み口 24 よりも上流となる位置に設けられている。その他の構成は第一実施形態と同一であり、同一符号を付して重複説明を割愛する。

30

#### 【0057】

本実施形態において、脱硝剤は、燃焼室 1 からの排気管 2 に流入した直後の高温の排ガスに供給される。排ガスの温度は燃焼室 1 で制御されており、脱硝剤が供給される時の排気管 2 内の排ガスの温度は、800 以上に維持管理されていることが好ましい。脱硝剤が供給された排ガスは排気管 2 を移動する間に冷却されるが、その温度は OH ラジカル生成物質吹き込み口 24 付近では 500 以上 800 以下で維持されることが好ましい。

40

#### 【0058】

(第五実施形態)

図 7 に、第五実施形態に係る脱硝装置 150 を示す。脱硝装置 150 は、排気管 10b に、水素吹込み口と 24a と隣接する脱硝剤吹込み口 26 が設けられている。脱硝剤供給手段 11 から供給された脱硝剤は、脱硝剤供給経路 13 を経由して、脱硝剤吹込み口 26 から排気管 10b に供給される。水素吹込み口 24a と脱硝剤吹込み口 26 とが隣接していることから、脱硝剤と水素とは、排気管内のほぼ同一の位置に供給される。脱硝剤と水素とが供給される排ガスの温度は 800 以下であるが、500 以上の温度が維持され

50

る様に制御される。脱硝装置 150 のその他の構成要素は第二実施形態と同一であり、同一符号を付して重複説明を割愛する。

【0059】

以下に示す脱硝装置 150 を用いた脱硝方法の実施例では、脱硝装置 150 で行われる脱硝方法を「低温脱硝法」とも称する。低温脱硝法は、500 以上 800 以下の排ガスに、脱硝剤と水素とをほぼ同時に供給して脱硝反応を進めることを特徴とする。

【0060】

(その他の実施態様)

本発明の脱硝装置の個々の構成を一部変形させた形態について、以下に説明する。図 5 は、排気管を燃焼室と一体化させた燃焼室 1' を備えている変形例の脱硝装置 130 を模式的に示している。燃焼室 1' は、縦横のいずれか一方向により長く形成されており、排ガスが排気される排気口 3 が長手方向の一端部に設けられている。燃焼は排気口とは反対側となる他端部で行われ、発生した排ガスは、排気口 3 に向かって流れる。排ガスの流れの上流側に脱硝剤供給手段 11 が連通している脱硝剤吹込み口が設けられ、排ガスの流れの下流側に OH ラジカル生成物質供給手段に連通する OH ラジカル生成物質吹込み口が設けられる。

10

【0061】

また本発明の脱硝装置は、燃焼室 1 の外側と排気管 2 の外側にそれぞれ熱交換器を設け、これらの熱交換器内の熱媒体を循環させることによって、燃焼室 1 からの排熱を回収して排気管 2 に熱を供給し、排気管 2 の必要以上の温度低下を防止して、一層脱硝率を高めることができる。

20

【実施例】

【0062】

以下、本発明の実施形態に係る脱硝装置 110 と脱硝装置 150 とを用いた脱硝の具体的な実施例について、図面を参照しつつ説明する。

【0063】

(実施例 1)

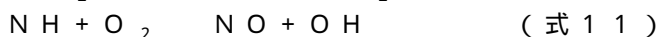
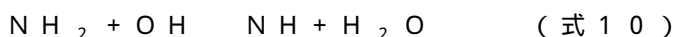
第二実施形態の脱硝装置 110 を用いて行った排ガスの脱硝処理について、図 8 から図 10 を参照して、詳細に説明する。図 8 は、燃焼室 1 の排ガスの温度が 860 , 排気管 2 の排ガスの温度を 750 となるように燃焼状態を制御して、排ガスの流量を 3000  $\text{cm}^3 / \text{min}$  に維持し、第一の脱硝反応工程において供給するアンモニアと排ガス中の一酸化窒素のモル比(以下、 $\text{NH}_3 / \text{NO}$ モル比、又は単に MR とも言う)を 1.0 に制御した場合において、水素ガスの吹込み量を変えて脱硝率の変化を調べた結果をグラフで示したものである。水素流量を増加させていくと、脱硝率は急激に増加し、最大値に達した後、緩やかに減少する。図 8 の条件では、水素流量 0.85  $\text{cm}^3 / \text{min}$  とした場合に脱硝率が最大となり、この水素流量が最適な条件であることが確認された。

30

【0064】

種々の検証の結果、水素流量を増加させすぎた場合に脱硝率が減少する原因は、過剰に生成した OH が、式 10 に示される反応により NH ラジカルを生成させ、その NH ラジカルが排ガス中の酸素と反応して式 11 に示される反応により一酸化窒素を再生成するためであることが判明した。

40



【0065】

上記知見に基づいて検討した結果、最大の脱硝率を得るためには、燃焼室の温度  $T_H$  及び排気管の温度  $T_L$  を測定し、この温度環境に基づいて、第二の脱硝反応工程で供給する水素流量を決定する必要があることが明らかとなった。これに加えて、最適な水素流量は排ガス中の一酸化窒素流量にも依存するため、排気口 3 付近の排ガス中の一酸化窒素濃度を測定し、計算された排ガス流量から一酸化窒素流量を求め、この流量を水素の供給量に反映させる必要がある。なお、第一の脱硝反応工程において供給するアンモニア流量は、

50

燃焼室の温度  $T_H$  及び排ガス中の一酸化窒素流量に基づいて簡単に設定することができる。

【0066】

図9に、脱硝装置110を用いて、燃焼室温度を860 となるように燃焼条件を制御し、第一の脱硝反応工程を  $MR = 1.0$  に設定した場合であって、排気管2のガス温度が変化した場合の、最大の脱硝率が得られる最適な水素流量を測定した。図9では、排気管2のガス温度  $T_L$  を953 Kから1073 K (680 ~ 800 )まで試験的に変化させた場合について、 $1/T_L \times 1000$  (横軸)の値に対する最適な  $H_2$  流量 /  $NO$  流量の値を示している。

【0067】

図9に示した検証結果より、燃焼室温度が860 の場合、最適な  $H_2$  流量 /  $NO$  流量比は次式によって導かれることが明らかとなった。

$$(\text{最適な } H_2 \text{ 流量} / \text{NO 流量比}) = a \times (1 / T_L \times 1000)^b \quad (\text{式 } 12)$$

ここで  $a$  と  $b$  は定数である。

【0068】

さらに、燃焼室温度と排気管のガス温度の両方を変化させて最適な  $H_2$  流量を実験的に検証した結果を図10に示す。図10は、燃焼室温度  $T_H$  ( ) に対する最適な  $H_2$  流量 /  $NO$  流量の比について、排気管のガス温度  $T_L$  を700 、750 、800 三水準で変化させた場合について計測した結果をまとめたものである。ここで、第一の脱硝反応工程の  $MR$  は、1.0に固定している。図10に示した検証の結果、燃焼室温度が高いほど、かつ排気管のガス温度が高いほど、最適な  $H_2$  流量 /  $NO$  流量の比は低くなり、最適な  $H_2$  流量は少なくなることが明らかとなった。また、図10に示した計測の結果は、上記式12の定数  $a$  を  $T_H$  と  $T_L$  の関数とすることで定式化できることが判明した。すなわち、

$$a = f(T_H, T_L) \quad (\text{式 } 13)$$

で、定式化が可能である。ここで、より詳細には、定数  $a$  は、

$$a = -c \times T_H + d \quad (\text{式 } 14)$$

の関係が成立する。ここで、

$$c = e \times T_L \quad (\text{式 } 15)$$

である ( $e$  は定数)。

【0069】

さらに、 $T_H$  830 の時には、定数  $a$  は、

$$a = f \times T_L \quad (\text{式 } 16)$$

と  $T_L$  の関数で表すことができる。図10に示す様に、燃焼室温度  $T_H$  が830 以下の場合、燃焼室温度  $T_H$  に対する最適な  $H_2$  /  $NO$  は一定となり、 $T_L$  のみで定数  $a$  の値を決定することができる。

【0070】

(従来例と実施例の脱硝率の対比)

ここでいう従来例とは、先行技術文献として挙げた特許文献1に開示されている無触媒脱硝法であって、高温の燃焼室内にアンモニアあるいはアンモニアを生成する物質(例えば尿素)から発生したアンモニアを注入する脱硝方法のことである。図11に、従来例の無触媒脱硝法による脱硝率と反応温度の関係を検証した結果を示している。

【0071】

図12に、従来例と、本発明に係る脱硝装置110及び脱硝装置150を用いた脱硝の実施例について、脱硝率を対比させたグラフを示す。このグラフにおいて、脱硝装置110を用いた脱硝方法は「二段脱硝法」として示している。また脱硝装置150を用いた脱硝方法は「低温脱硝法」として示している。今回の対比においては、燃焼室内の温度が860 となるように制御し、燃焼室に供給する  $NH_3$  /  $NO$  モル比を1.0で統一している。そのうえで、排気管内の温度を、700 、750 、800 の三水準で変化させ、さらに実施例においては水素流量を式12で計算される最適な  $H_2$  流量に調節して、実

10

20

30

40

50

験を行った。実験で測定された脱硝率の値の一覧表を、以下の表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

排気管 ガス温度 $T_L$ °C	水素流量 $\text{cm}^3/\text{min}$	従来例の 脱硝率	低温脱硝法 の脱硝率 %	二段脱硝法 の脱硝率 %
700	1.41	18.5	39.2	82.6
750	0.84	18.5	66.3	83.1
800	0.51	18.5	81.6	82.2

10

【 0 0 7 3 】

図 1 2 及び対応する表 1 に示したとおり、脱硝装置 1 1 0 を用いた二段脱硝法による脱硝率は、排気管のガス温度が 7 0 0 、 7 5 0 、 8 0 0 のいずれの場合においても、従来例及び脱硝装置 1 5 0 を用いた低温脱硝法による脱硝率を上回っており、安定して高い脱硝が実施可能であることが確認された。一方で、脱硝装置 1 5 0 を用いた低温脱硝法は、排気管のガス温度が高く維持されて、温度の高い排ガスに脱硝剤と水素が供給される場合には、二段脱硝法に相当する脱硝率が得られることが確認された。

20

【 0 0 7 4 】

燃焼室温度は  $T_H = 8 6 0$  とし、排気管の温度条件を 6 8 0 から 8 0 0 までの六水準で変化させて、従来例と、最適な水素流量を提供した二段脱硝法との間で比較検討した結果を表 2 に示す。上記の結果と同様に、本実施例の無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法は、従来法の無触媒脱硝法に比較して大幅に脱硝率を向上できることが確認された。

【 0 0 7 5 】

【 表 2 】

排気管 ガス温度 $T_L$ °C	水素流量 $\text{cm}^3/\text{min}$	従来例の 脱硝率 %	二段脱硝法 の脱硝率 %
680	1.84	18.5	82.1
700	1.41	18.5	82.6
720	1.24	18.5	83.0
750	0.84	18.5	83.1
770	0.74	18.5	83.1
800	0.51	18.5	82.2

30

40

50

## 【 0 0 7 6 】

本実施例で説明した無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法は、適宜変更が可能である。例えば、温度測定手段、窒素酸化物の濃度測定手段については、その構成は他の測定機器に代替が可能である。また脱硝剤とOHラジカル生成物質のそれぞれの吹込み量を制御する手段についても、脱硝剤とOHラジカル生成物質の供給手段に合わせて適宜変更が可能である。燃焼室と排気管の形状、連結方法、排気口の位置なども、無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法を適用する機器全体の配置と機能に応じて適宜変更が可能である。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 7 7 】

本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法は、焼却炉、燃焼炉、内燃機関等に適用可能である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 7 8 】

- 1, 1', 10 a 燃焼室
- 2, 10 b 排気管
- 3 排気口
- 100, 110, 120, 130, 140, 150 脱硝装置
- 11 脱硝剤供給手段
- 12 脱硝剤吹込み量制御手段
- 13 脱硝剤供給経路
- 14, 26 脱硝剤吹込み口
- 15, 16, 17, 18, 25 通信線
- 20 水素原料供給経路
- 21 OHラジカル生成物質供給手段
- 21 a 水素供給手段
- 22 OHラジカル生成物質吹込み量制御手段
- 22 a 水素吹込み量制御手段
- 23 OHラジカル生成物質供給経路
- 23 a 水素供給経路
- 24 OHラジカル生成物質吹込み口
- 24 a 水素吹込み口
- 31, 32 温度計測手段
- 33 NO<sub>x</sub>濃度測定手段
- 202 高電圧電源
- 203 プラズマ反応器
- 204 放電空間
- 205 高電圧電極
- 206 内室
- 207 接地電極
- 211 水素経路
- 212 水素分離膜
- 213 支持体
- 214 オリング

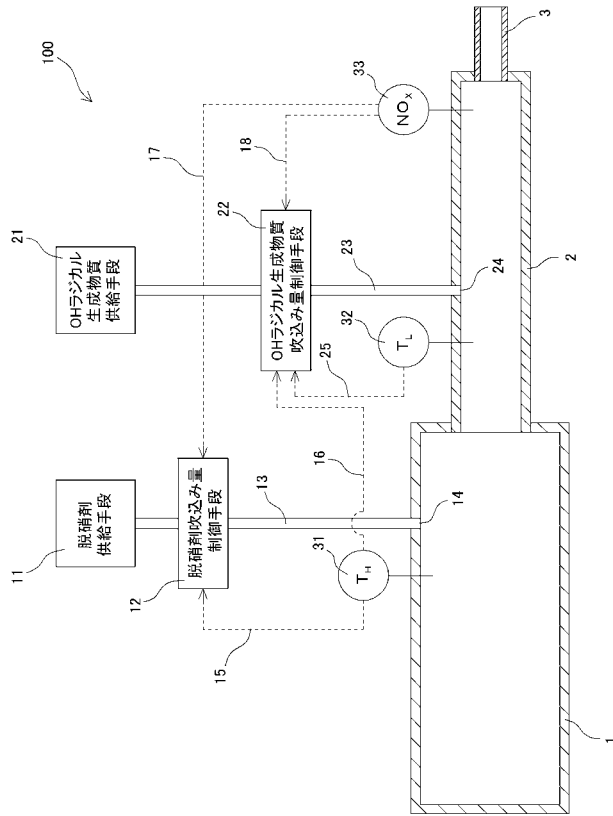
10

20

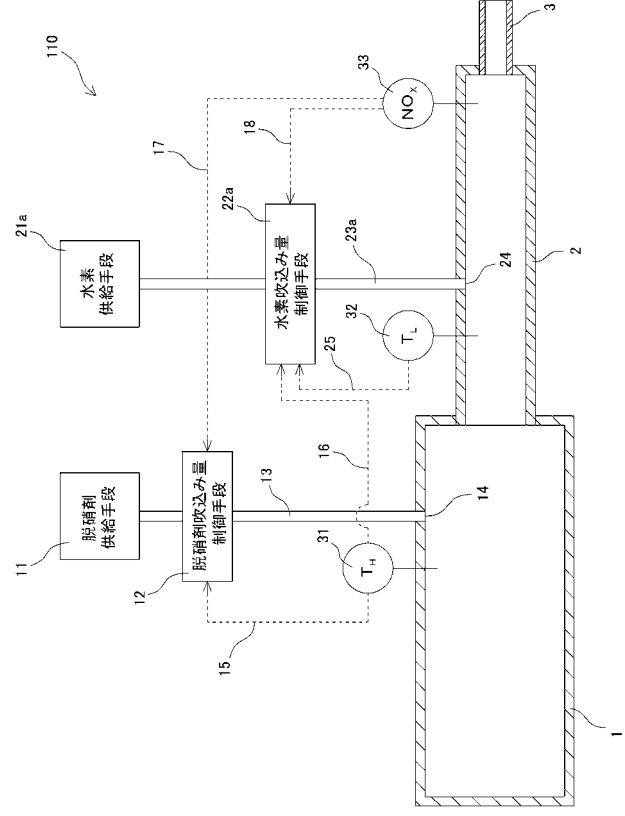
30

40

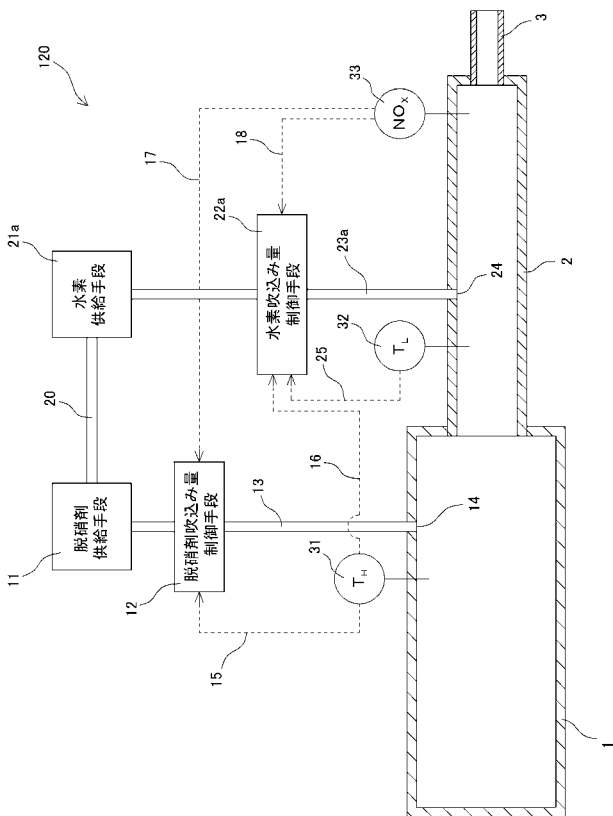
【図 1】



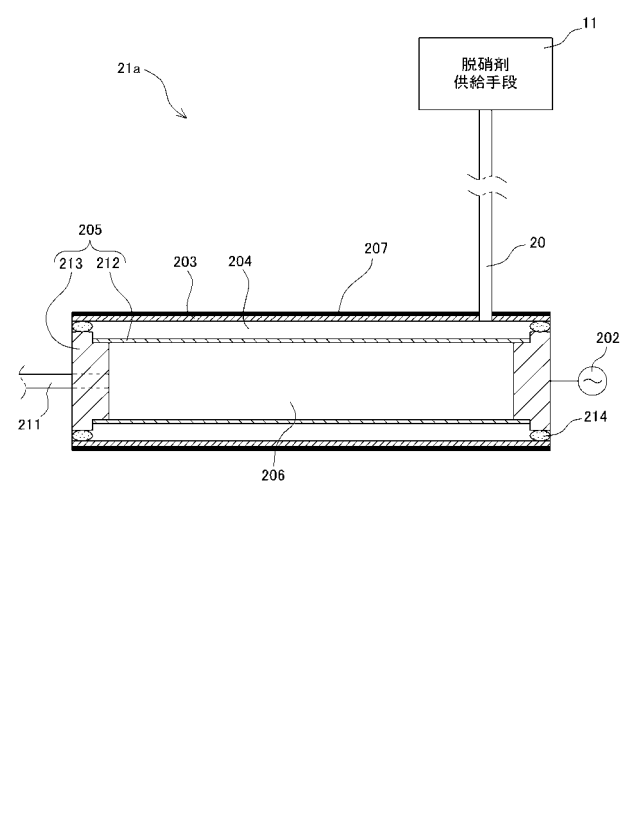
【図 2】



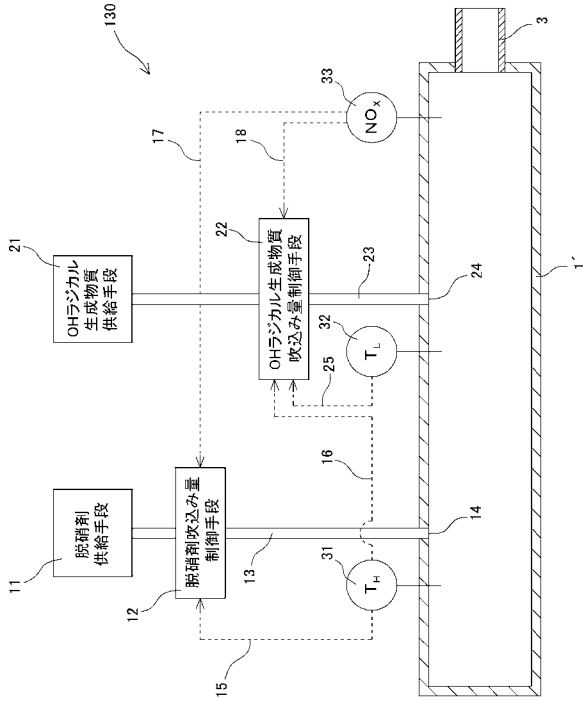
【図 3】



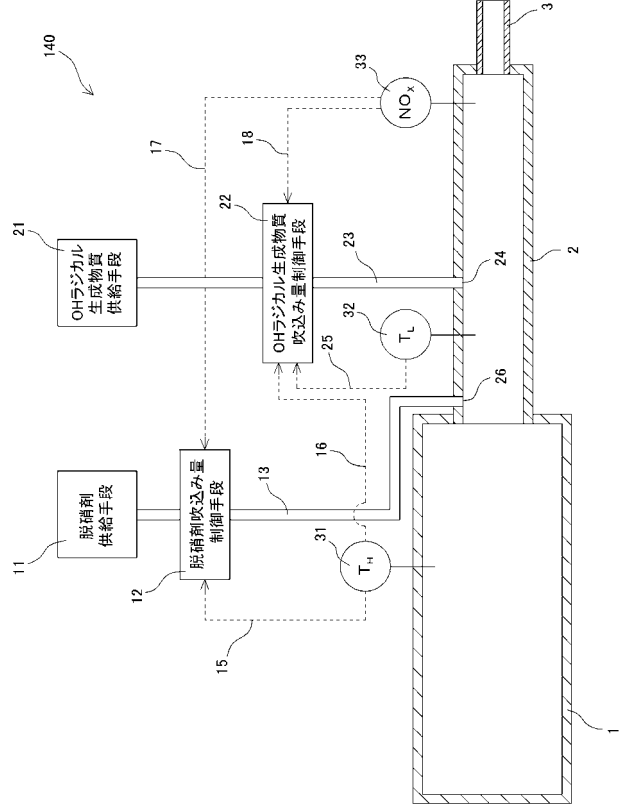
【図 4】



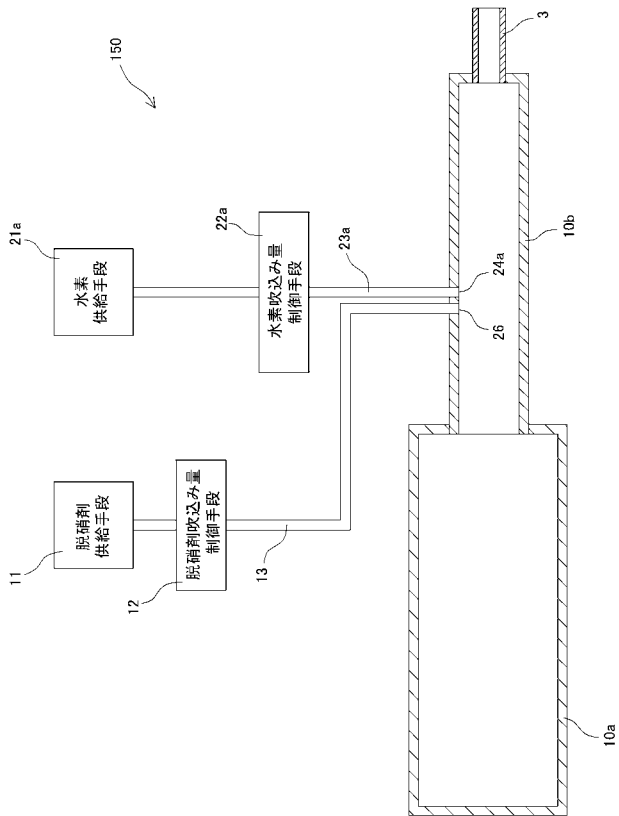
【図5】



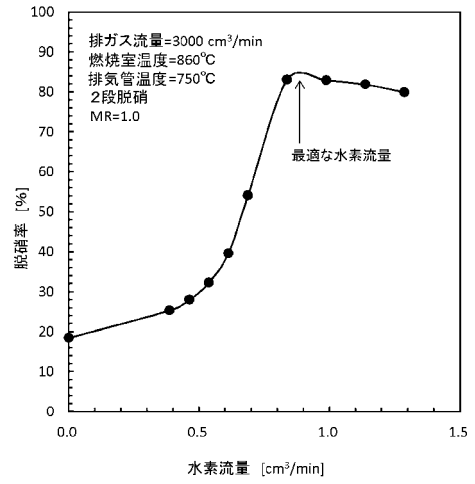
【図6】



【図7】

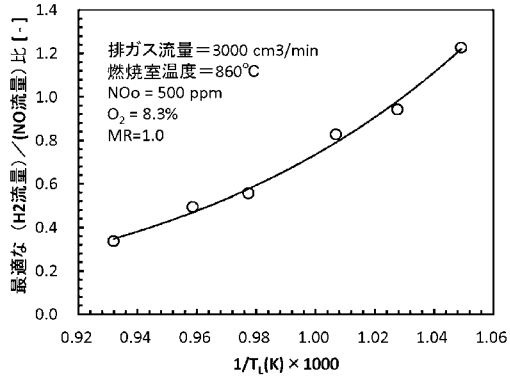


【図8】

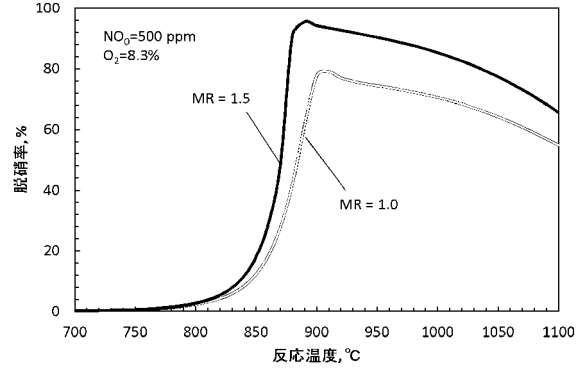




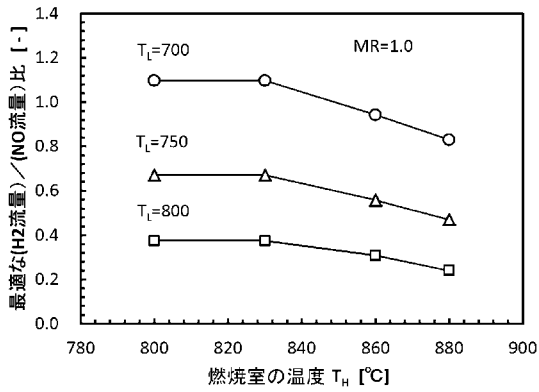
【 図 9 】



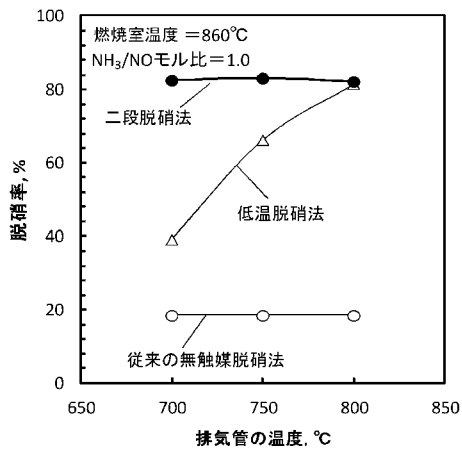
【 図 1 1 】



【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 友規

群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

(72)発明者 池田 達也

群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

(72)発明者 新井 翔

群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

(72)発明者 増井 芽

石川県白山市水澄町375番地 株式会社アクトリー内

Fターム(参考) 3K065 TA01 TB01 TB11 TC04 TC07 TC08 TC10 TF08

3K078 AA05 AA06 AA08 BA03 BA10 CA02

4D002 AA12 AC04 AC10 BA06 CA13 DA07 DA57 DA70 EA02 GA01

GA02 GA03 GB02 GB03 GB06