

低温無触媒脱硝の反応機構

Reaction mechanism of low temperature selective non-catalytic reduction (LSNCR)-

河岡 瞳子<sup>1</sup>・辻 陽平<sup>1</sup>・神原 信志<sup>1</sup>  
 KAWAOKA, Toko<sup>1</sup>, TSUJI, Yohei<sup>1</sup>, KAMBARA, Shinji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 岐阜大学 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1  
 Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu, 501-1193, Japan

**Abstract:** Selective non-catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by activated ammonia injection has been developed to expand the narrow temperature window for deNO<sub>x</sub>. A temperature window enlargement of 150 °C was achieved at the lower boundary of the window using activated ammonia injection. Hydrogen is activated ammonia species play an important role in the expansion of the reaction temperature range. The purpose of this research is to consider deNO<sub>x</sub> reaction mechanism at the low temperature selective non-catalytic reduction (LSNCR) by the elementary reaction simulation. OH and NH<sub>2</sub> radicals generating from the hydrogen has revealed that contribute to the LSNCR.

**Keywords:** DeNO<sub>x</sub>, LSNCR, Hydrogen, Reaction mechanism

1. 緒言

最近、廃棄物焼却炉などの中小規模の燃焼設備でも厳しいNO<sub>x</sub>濃度規制が地域協定等で実施されるようになり、脱硝設備の設置が必要となってきている。中小規模の燃焼炉では設置面積や設備コストの面で、無触媒脱硝法(SNCR)が望まれている。しかし、SNCRにおける反応温度範囲は850-1175°C(Temperature window という)の高温域にあり<sup>[1]</sup>、中小規模の燃焼炉や焼却炉では高温域での反応時間を十分確保できず脱硝率が低下するという問題がある。また、焼却炉では炉出口にSNCR装置を設置するのが望ましいが、炉出口温度は750°C程度であり、SNCRを適用することができない。これらの課題の解決には、Temperature windowを低温側に拡大する方策が必要である。

著者らは、NH<sub>3</sub>を大気圧プラズマ(誘電体バリア放電:DBD)で励起し、それを排ガスに吹き込むと、Temperature windowが低温側に150 °C拡大することを見いだした<sup>[2-3]</sup>。すなわち、DBDで改質したアンモニアを用いれば(改質アンモニア脱硝法という)、中小規模の燃焼炉や焼却炉用のSNCRを確立できる可能性がある。

これまでの研究より、アンモニアをDBDで改質した時に生成する主な化学種はH<sub>2</sub>であることを実験的に明らかにした<sup>[4]</sup>。本研究では、H<sub>2</sub>添加時の無触媒脱硝の低温化の反応メカニズムについて、素反応シミュレーションにより反応経路を検討した。

2. 実験装置および条件

2.1 低温無触媒脱硝実験

装置は、モデルガス供給系、水素ガス供給系、予熱部、ガス混合室、反応部、ゴールドファーネス、NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>Oガス分析装置より構成されている(Fig.1)。ゴールドファーネスは、予熱部と反応部をそれぞれ独立に温度制御できる。

ガスブレンダー付きマスフローコントローラーで酸素濃度(8.2%一定)とNO濃度(200, 500 ppm)、NH<sub>3</sub>濃度(160-500 ppm)、総流量(3.0 L/min一定)を調整したガスを予熱部側から供給した。

次に水素ガス(0-500 ppm)をガス混合部に供給し、モデルガスと混合することで反応部における脱硝率を調べた。反応部温度は600-750 °Cに変化させた。系内の圧力は調圧バルブで大気圧付近(103.1±0.1 kPa)に制御した。

脱硝率は、反応部温度500 °CにおけるNOの濃度([NO]<sub>in</sub>)と各実験条件における出口ガス中のNOの濃度([NO]<sub>out</sub>)をNO<sub>x</sub>計で測定することによって次式で求めた。

$$\text{NO removal\%} = ([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}) / [\text{NO}]_{\text{in}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

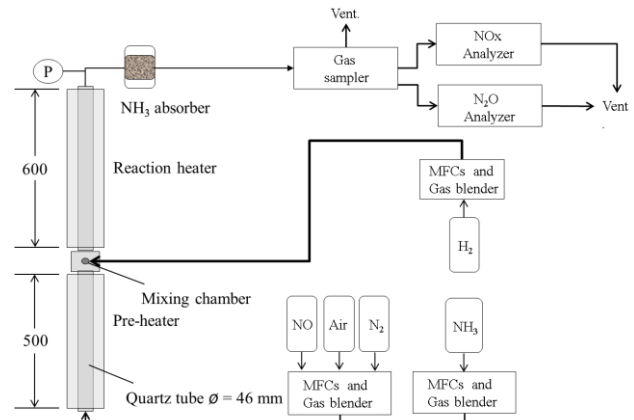


Fig. 1 A schematic diagram of experimental apparatus.

2.2 素反応シミュレーション

ソルバーとして汎用の化学反応解析ソフトウェアANSYS Chemkin17.0を使用した。気相反応モデルは、NO<sub>x</sub>生成・消滅反応モデル<sup>[5]</sup>を用いて素反応シミュレーションを行った。

反応器モデルはPlug Flow Reactor (PFR)を用い、初期条件としてNH<sub>3</sub>濃度、模擬排ガス濃度、流量、温度を与え、また、混合部では水素濃度、温度、水素流量を与え脱硝率をシミュレーションした。ここで、反応管温度は反応管の内部が一定ではない点と壁面温度が中心部温度よりも高くなる点を考慮し、実際の実験温度よりも50°C高く設定をした。

Fig.2に実験結果とANSYS Chemkin17.0を用いてシミュレーションを行った結果の比較を示す。各温度、実験値と計算値で似た挙動を得ることができたため、これ以降この計算結果をもとに反応機構等の検討を行っていく。

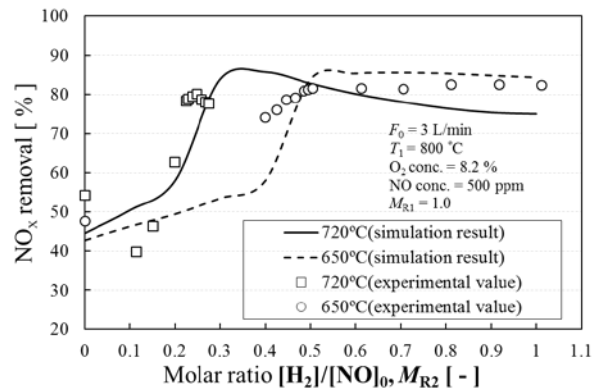


Fig.2 Comparison between experimental results and simulation.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 NH<sub>2</sub>ラジカルとOHラジカルの生成

ここでは、H<sub>2</sub>を添加した時のNH<sub>2</sub>生成速度への影響について検討した。Fig.3に(a)Thermal脱硝法、(b)H<sub>2</sub>添加脱硝法におけるNH<sub>2</sub>生成に関与する主な素反応および反応速度を示す。

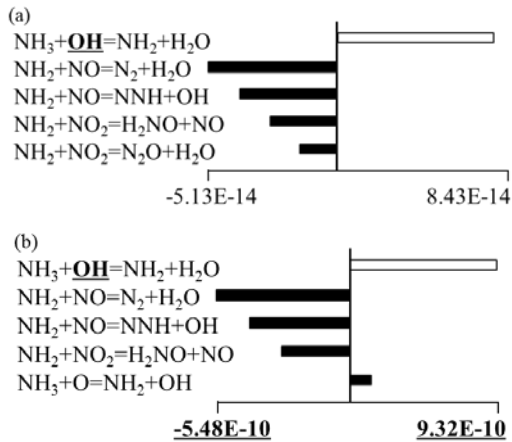


Fig.3 Absolute elemental reaction rate of NH<sub>2</sub> production  
(a) Thermal deNO<sub>x</sub> (b) DeNO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub> addition

どちらの脱硝法においてもNH<sub>2</sub>生成に関与する主な素反応はあまり変化がないことが分かった。しかし、H<sub>2</sub>を添加することにより、NH<sub>2</sub>生成の反応速度は添加していないときに比べ10<sup>4</sup>ほど速くなった。また、NH<sub>2</sub>生成にはOHラジカルが大きく関わっていることもわかった。OHラジカルの生成の反応速度についてThermal脱硝法とH<sub>2</sub>添加脱硝法で比較を行うと、Thermal脱硝法では、以下の3つの素反応がOH生成の主な反応経路であった。

- (1) H<sub>2</sub>O+O=2OH  $k = 5.17E-13$
- (2) HONO+OH+NO  $k = 4.60E-13$
- (3) O+H<sub>2</sub>=OH+H  $k = 1.72E-15$

また、H<sub>2</sub>添加脱硝法におけるOH生成の主な素反応は以下の3つであった。

- (4) NH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O=NH<sub>3</sub>+OH  $k = 4.78E-11$
- (5) H<sub>2</sub>O+H=OH+H<sub>2</sub>  $k = 4.46E-11$
- (6) O+H<sub>2</sub>=OH+H  $k = 4.46E-11$

したがって、Thermal脱硝法とH<sub>2</sub>添加脱硝法ではOH生成に関する反応経路が異なることが明らかとなった。H<sub>2</sub>添加脱硝法の方がOH生成の反応速度は10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup>速くなる結果となった。つまり、H<sub>2</sub>を添加することで、NH<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの生成量が増え、反応(4)によりOHの生成が促進される。OHの生成量が増えると、NH<sub>2</sub>の生成量も増え、脱硝反応の低温化と脱硝率の向上につながると考えられる。

#### 3.2 脱硝反応の経時変化

次に脱硝反応の経過を検討した。Fig.4は、反応器入口から出口までの反応器長さに対する脱硝率の変化である。

(Distance = 0 mmが水素添加位置である)。Thermal脱硝法では、反応器長さに対して比例的に脱硝率が増加していくのに対して、H<sub>2</sub>添加脱硝法では反応器入口近傍で急激に脱硝反応が起こり100 mm以降は一定となった。両者の反応プロファイルには大きな違いがあることが分かった。

さらに、H<sub>2</sub>添加脱硝法での反応時間における脱硝率への影響を検討するために、反応時間ごとに脱硝に寄与する反応の反応速度について調査した。反応時間が短いとき、OHおよびNH<sub>2</sub>生成の反応速度は以下の通りであった。

- (7) O+H<sub>2</sub>=OH+H  $k = 2.84E-10$
- (8) NH<sub>3</sub>+OH=NH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O  $k = 5.32E-9$

また、反応時間が長いとき、OHおよびNH<sub>2</sub>生成の反応速度は以下の通りであった。

- (9) O+H<sub>2</sub>=OH+H  $k = 8.23E-14$

- (10) NH<sub>3</sub>+OH=NH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O  $k = 1.81E-10$

よって、反応時間が短いときの方が、OHおよびNH<sub>2</sub>生成の反応速度が速いことが分かり、さらに、OHラジカル生成の反応速度が10<sup>4</sup>ほど速くなることが分かった。

また、反応時間が短いときのほうが残量アンモニアや水素の量は多いため、アンモニアからNH<sub>2</sub>ラジカルが生成する反応の反応速度が速くなるため、脱硝が促進されると考えられる。

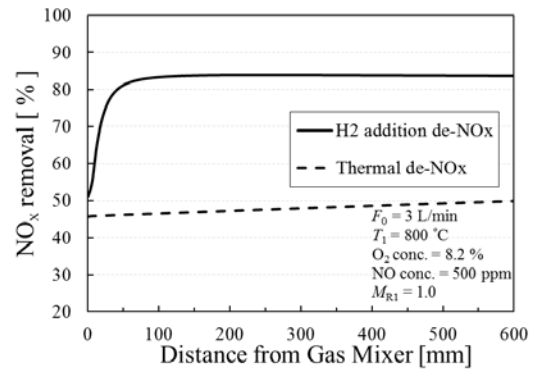


Fig.4 Variation in NO<sub>x</sub> removal the distance from mixing chamber.

Fig.5は全反応器長さに対するNH<sub>3</sub>とNH<sub>2</sub>ラジカルのモル分率の変化である(Distance = 500 mmが水素添加位置である)。温度は800°Cであるため、水素添加前であっても脱硝反応は起こっており、NH<sub>3</sub>モル分率は少しずつ減少している。水素が添加されるとほぼ同時にNH<sub>3</sub>はNH<sub>2</sub>ラジカルに転換し、そのNH<sub>2</sub>ラジカルは短い反応時間で脱硝反応に使われ、脱硝率の向上に寄与することがわかった。

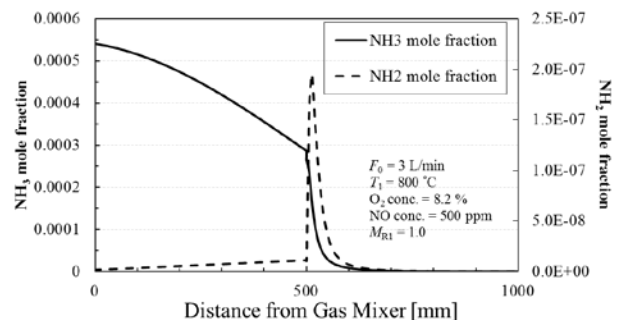


Fig.5 Variation in NH<sub>3</sub> and NH<sub>2</sub> mole fraction with distance.

#### 4. 結言

大気圧プラズマでアンモニアを改質し、それを炉内に吹き込むと従来の無触媒脱硝の反応温度域が低温化する反応機構を解明するため、水素添加時の脱硝反応経路を素反応シミュレーションで詳細に検討した。

無触媒脱硝法において水素を添加すると、OHラジカルの生成速度および生成濃度は増加し、ひいてはNH<sub>2</sub>の生成も増加することが分かった。NH<sub>2</sub>の増加は、脱硝反応温度の低温化と脱硝率向上に寄与することがわかった。これらに関する素反応を明らかにした。

#### 参考文献

1. Lyon R.K., US. Patent 3900554, 1975.
2. Kambara, S., Kumano, Y., Moritomi, H., Nagao, I., Yamamoto, K., Yukimura, K., Maruyama, T., Japan Journal Applied Physics, 44, (2005) 1427.
3. Kambara, S., Kumano, Y., Yukimura, K., IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 16, (2009) 778.
4. 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富 寛, 日本機械学会論文集 B 編, 78(789), (2012), 1042.
5. Skreiberg, Ø. et al., Combust. Flame, 136:501-518 (2004).