

常温無触媒光脱硝の光反応機構の解明

DeNO_x mechanism of non-catalytic photochemical reaction at room temperature渡邊 桃子^{1*}・若園 智仁¹・神原 信志¹WATANABE, Momoko^{1*}, WAKAZONO, Tomohito, KAMBARA, Shinji¹1 岐阜大学工学研究科環境エネルギーシステム専攻 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
Gifu University, Environmental & Renewable Energy Systems Division, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

Abstract: An innovative selective non-catalytic reduction reacting at a low temperature has been desired for waste incinerators and ship exhausts to observe strict NO_x regulation. Photochemical NO_x removal by vacuum ultraviolet irradiation of a 172 nm wavelength is a promising technique. The dominant reactions in the photochemical reactions were investigated in detail by the small-scale photochemical reactor using a model gas such as NO, NO-O₂, NO-H₂O, and NO-H₂O-O₂ system. In NO, NO-O₂, and NO-H₂O system, NO concentration was gradually decreased, while NO₂ was formed by oxidation of a part of NO. Contrary, in NO-H₂O-O₂ system, NO concentration was rapidly decreased, and NO₂ concentration was low levels. The reaction mechanism was parallel reactions of three paths including HNO₃ generation from NO, NO₂ generation from NO, and HNO₃ generation from NO₂.

Keywords: DeNO_x, Excimer lamp, Mechanism elucidation

1. 緒言

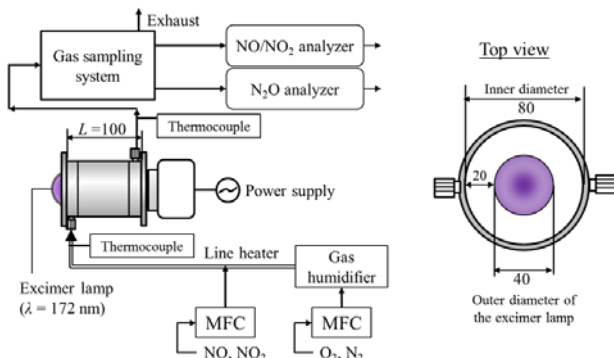
種々の燃焼プロセスから排出される窒素酸化物 (NO_x) は、国内外を問わずその排出規制 (濃度や対象設備) が強化・拡大されている。最近、船舶ディーゼルエンジンやディーゼルエンジントラック、廃棄物焼却炉等への NO_x 規制の強化が世界的に計画されている。しかし、これらの設備は火力発電プロセスに比較して、排ガス温度が低いこと (180℃以下)、触媒を被毒する硫黄分を多く含むことから、低温・硫黄存在下で動作する革新的な脱硝法の開発が求められている。現在、新しい触媒の研究開発が国内外で熱心になされているが、未だ決定的な触媒は開発されていない[1]。

我々はこれまで真空紫外線を用いて窒素酸化物を酸化処理する方法を開発してきた[2, 3]。しかし、この脱硝反応の詳しいメカニズムについては未解明である。本研究では、単純な反応系における真空紫外線での光反応の実験を行ない、反応メカニズムを考察した。

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, NO₂, Air, N₂)、加湿器、真空紫外線 (VUV) 光反応器、連続ガス分析装置 (NO/NO₂ 計, N₂O 計, O₂ 計) で構成されている。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。

外径 40 mm の Xe ガス封入誘電体バリア放電方式のエキシマランプ (USHIO Inc.) をステンレス製の円筒形カバー (内径 80 mm, 長さ 100 mm) 内に同軸に配置した。ランプ表面とカバー内壁の間がガス流路であり、ガスが流路を通過する間に VUV が照射される。VUV は波長 172 nm (出力 26 mW/cm²) である。

Fig. 1. Experimental setup for fundamental studies of deNO_x.

VUV 脱硝の反応メカニズムを考察するために、Table 1 に示すように NO, NO₂, O₂, H₂O のガスを組み合わせて原料ガスとした。N₂ を希釈ガスとしたが、172 nm の光は吸収しないため本実験系

では不活性ガスである。原料ガスの流量を 1.0~5.0 L/min に変化させガス滞留時間の影響を調べた。原料入口ガスの温度は常温であるが、ランプ発熱により加熱され、光反応器出口では 60℃ 程度であった。NO 入口濃度 600 ppm, O₂ 濃度 8.0%, 水蒸気分圧 7.0% で固定とした。

Table 1 Gas system used for study of the reaction mechanism

Baseline gas: NO	Baseline gas: NO ₂
(a) NO	(e) NO ₂
(b) NO/O ₂	(f) NO ₂ /O ₂
(c) NO/H ₂ O	(g) NO ₂ /H ₂ O
(d) NO/O ₂ /H ₂ O	(h) NO ₂ /O ₂ /H ₂ O

3. 結果および考察

光反応の原理は、放射される光子 (フォトン) エネルギー E を物質が吸収し解離や再結合などの反応が起こることにある。

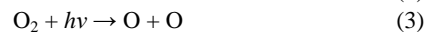
$$E = hc/\lambda \quad (1)$$

ここで、 h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)、 c は光の速さ ($2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$)、 λ は波長 (m) である。NO, NO₂, O₂, H₂O の 172 nm の吸光係数は比較的高いため光反応が進行する。

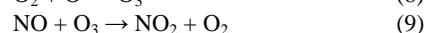
Fig.2(a)~(d)は、ガス滞留時間に対する NO および NO₂ の消滅・生成挙動を各ガス系 (Table 1 参照) について示した図である。Fig.2(a)は、NO の光反応は NO を減少させるが NO₂ を生成することを示している。しかし、NO の減少量に比べて NO₂ 生成量は少ない。これより、NO は 172 nm のフォトンエネルギーにより一部が解離し ((2)式), (5), (6)式の反応により N₂ と NO₂ を生成すると考えられる。

Fig.2(b), (c)の系においても同様に NO は減少し NO₂ が生成するが、Fig.2(a)と異なるのは滞留時間 5 s 程度で NO₂ 濃度が一定となる、すなわちこれらの系では NO₂ 生成速度が速いことが特徴的である。これは O₂ の解離・再結合で生成した O₃ ((3),(8)式) および H₂O の解離で生成した OH ((4)式) が NO を酸化させて迅速に NO₂ に転換していると考えられる。

Photochemical reactions:



Elemental reactions:



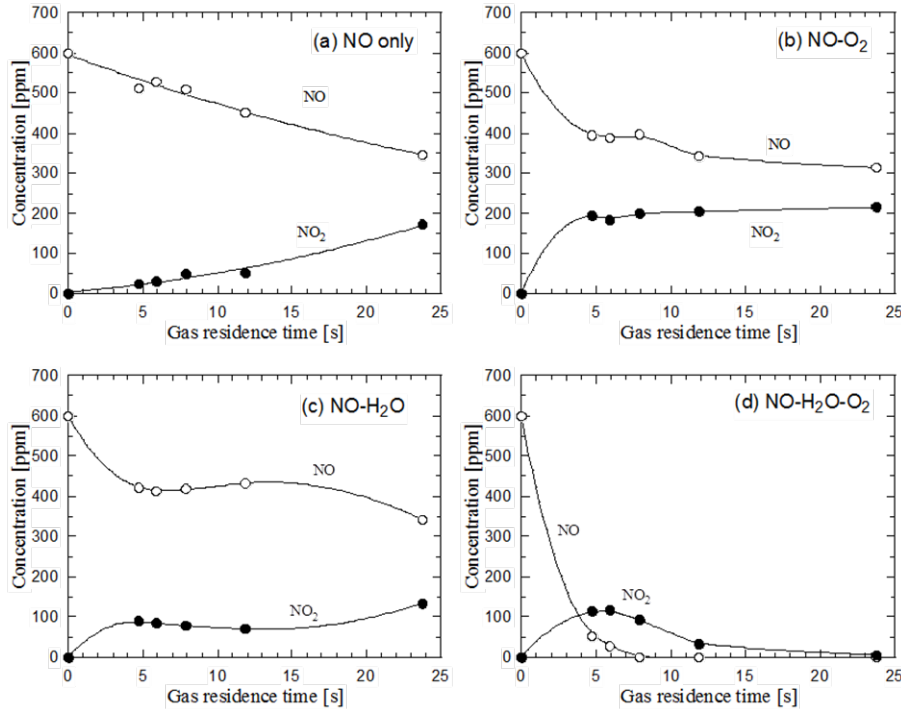


Fig.2 Fundamental studies of NO photochemical reactions using 172 nm VUV.

Fig.2 で最も特徴的な挙動を示したのは(d)NO-H₂O-O₂系である。この系ではNOは滞留時間 8 s 程度でほぼ全てが除去された。NO₂は一旦生成するものの滞留時間 12 s 以上では消滅に転じた。この系の反応経路としては、NO と H₂O と O₂ の 3 種のガスが共存することによって生じる(10)式の硝酸の生成が主であると考えられる。



ここで Fig.2(d)における NO₂ の特徴的なプロファイルを観察する。5 s 以下の短い滞留時間では(6), (7)式により NO₂ は生成するものの、それ以上の滞留時間ではNO₂は消滅した。Fig.3 は、NO₂ のみの光分解実験結果を NO₂ の減少量と NO の生成量の関係として示した図であるが、NO 生成量が NO₂ 減少量よりも多くなった。これは NO₂ の光分解 ((6)式の逆反応)のほか、NO の光分解で生じた N により NO₂ が生じた可能性がある。

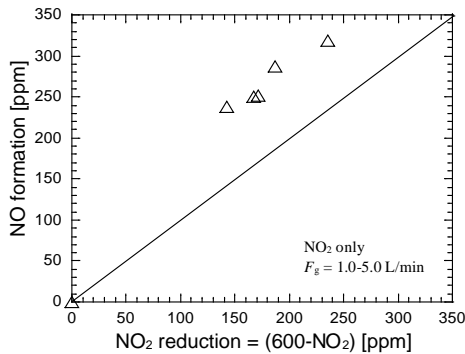


Fig.3 Relation between NO₂ reduction and NO formation.

Fig.4 は(h)NO₂-H₂O-O₂系での NO₂ 減少挙動である。NO₂ もまた H₂O と O₂ が共存することにより NO を再生成することなく消滅した。ただし、その反応速度は(d)NO-H₂O-O₂系よりも遅いことがわかる。この反応では、NO₂ からの硝酸生成反応を考えることができる。

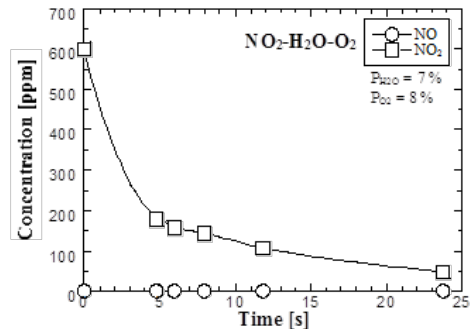
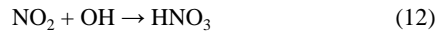


Fig. 4 Behavior of NO and NO₂ in (h)NO₂-H₂O-O₂ system.

4. 結言

VUV 脱硝においては、NO と H₂O と O₂ が共存することによって NO が HNO₃ として除去される反応経路が主である可能性が高い。この脱硝法は、低温、無触媒、還元剤無しで起こる特長を有する。

今後、反応物と生成物の物質収支をとり、反応速度を定量的に明らかにすることによって反応メカニズムを解明する予定である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費基盤研究(B)26289375 の助成を受けたものである。光反応器についてウシオ電機株式会社菱沼是直氏の多大な協力があつた。ここに謝意を表する。

参考文献

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. Hayakawa, Y. et al., International Workshop on Env. & Eng. 2014, Tsukuba, CD-ROM No.307, 2014.
3. Watanabe, M. et al., Proc. 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES2015.1054, 1-6, Dubrovnik (Croatia), 2015.