

真空紫外光による低温無触媒脱硝の素反応メカニズム

Chemical reaction mechanism of low temperature and non catalytic de-NO_x using vacuum ultra violet

神原 信志¹・江畑 咲月^{1*}・早川 幸男¹
 KAMBARA Sinji¹, EBATA Satsuki^{1*}, HAYAKAWA Yukio¹

¹ 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 : An innovative selective non-catalytic reduction reacting at a low temperature has been desired to meet strict NO_x regulation. Photochemical NO_x removal without reduction agent (NH₃) 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 model gas mixtures 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. Some elemental reactions on deNO_x by VUV irradiation were suggested by experimental results. The reaction mechanism were verified by elemental chemical reaction simulation using CHEMKIN. The simulation results were good agreement with the experimental results. The reaction rate constants and the reaction mechanism on deNO_x by VUV irradiation were elucidated.

Keywords : NO_x removal, Vacuum ultraviolet, Selective non-catalytic reduction

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が強化・拡大されている。最近、船舶ディーゼルエンジンや車用ディーゼルエンジンに NO_x 規制の強化がみられる。しかし、これらは排ガス温度が低いことから、触媒を用いる従来の脱硝技術 (SCR) は適さない。また、移動体では安全とコストの観点で還元剤 (NH₃ や尿素) を用いないことにニーズがある。すなわち、低温・無触媒・還元剤なしで動作する革新的な脱硝法が求められている。

当研究室では、革新的な脱硝法として波長 172 nm の真空紫外線 (VUV) を排ガスに照射する光脱硝装置を開発してきた[1]。NO/O₂/H₂O 共存ガスにおいて、VUV 照射によって低温・無触媒・還元剤なしで光脱硝反応が起こる事を明らかにしたが[2]、その反応メカニズムは解明されていない。本研究では、モデルガスを用いた光脱硝実験により各成分の光分解率を定量的に明らかにしたうえで、既存の脱硝反応モデル[3]を参考に光脱硝反応モデルを提案した。素反応シミュレーター ANSYS Chemkin-Pro を用いて、提案した光脱硝反応メカニズムを検証した。

2. 実験装置および実験条件

実験装置 (Fig.1) 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) で構成される。ランプ表面とカバー内壁の間がガス流路である。VUV は波長 172 nm (出力 26 mW/cm²) である。

希釈ガスを N₂ として NO, NO₂, H₂O, O₂ を様々に組合せた室温のモデル混合ガスを、流量 1.0-5.0 L/min で光反応器に供給し、NO 除去率に及ぼすガス滞留時間の影響を調べた。希釈ガス N₂ は 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。実験条件を Table 1 に示す。

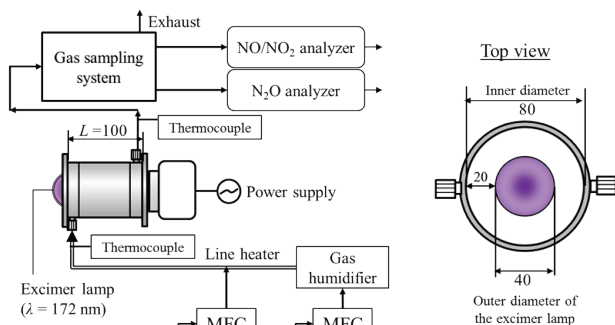


Fig. 1 Experimental apparatus

原料入口ガスの温度は常温であるが、ランプの発熱により加熱され、光反応器出口では 60°C 程度であった。NO 濃度は 200 - 900 ppm で変化させ、O₂ 濃度を 8.0%、水蒸気分圧を 7.0% で固定値とした。

Table 1 Experimental conditions.

Model gas	Flow rate	[L/min]	1 - 5
	O ₂ conc.	[%]	8.0
	NO conc.	[ppm]	200 - 900
	Humidity	[%]	7.0
Wave length		[nm]	172
Lamp power		[mW/cm ²]	27

3. 実験結果および考察

3-1. 光脱硝実験

Fig.2 は、NO-O₂-H₂O 混合ガスを用いた場合のガス滞留時間に対する NO 濃度と NO₂ 濃度の変化である。ガス滞留時間 (照射時間) の増加とともに NO は減少し、滞留時間 8 s でほぼ全てが除去された。NO₂ 生成は滞留時間 5 s 付近がピークとなったが、その後減少し、滞留時間 24 s 以上でほぼ消滅した。

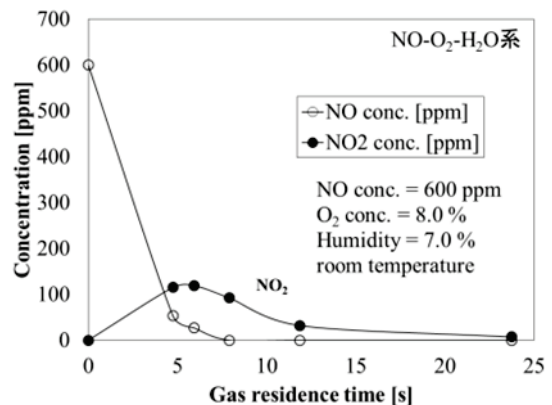


Fig.2 NO removal and NO₂ formation by VUV irradiation for NO-O₂-H₂O gas mixture

Fig.3 は、NO-O₂-H₂O 混合ガスを用いた場合の光脱硝装置出口のガス組成である。この実験では N₂ 濃度の測定のために希釈ガスとして Ar を用いている。ガス滞留時間が長い条件 (例えば流量 1.0 L/min) では NO 除去率 99% であり、そのうち 90% 程度が

N₂に、残りはHNO₃とNO₂に転換した。流量5.0 L/minでガス滞留時間が短い条件では、NO除去率48%であり、そのうち4%がN₂に、17%がHNO₃に、18%がNO₂に転換した。

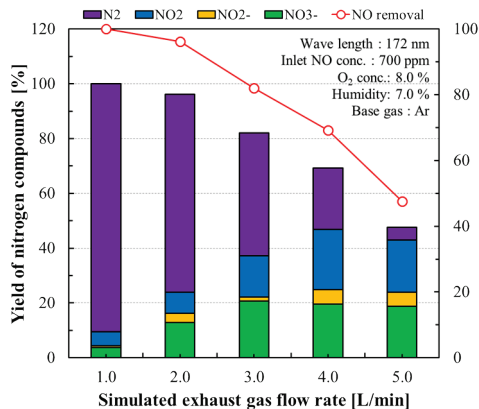


Fig.3 Gas composition at the reactor exit for different gas flow rate

3-2. 光脱硝反応メカニズム

Fig.2, 3と同様の実験をNO, NO₂, NO/O₂, NO/H₂O系それぞれについて行ない、NO除去率と生成物割合を調べ、以下のような光脱硝反応メカニズムを推定した。この素反応に加え、H, N, O系の脱硝反応に係わる基本的な素反応[3]を加え、光脱硝反応モデルとした。

A. Photochemical reactions:



B. Elemental reactions in gas phase:

B-1. Ozone formation



B-2. NO oxidation (NO₂ formation)



B-3. HNO₃ formation



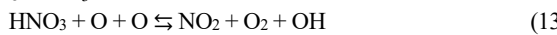
B-4. NO formation



B-5. N₂ generation



B-6. HNO₃ oxidation



シミュレーションには、詳細化学反応解析ソフトウェア(ANSYS chemkin 17.0)を使用した。反応器モデル、素反応メカニズム、反応条件を入力することで素反応シミュレーションが実行される。反応器モデルには、完全攪拌反応器モデル(PSR)を使用した。

CHEMKIN-PROでは反応速度を、修正アレニウス式を連立することにより計算を行う。

$$k = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (14)$$

A: 頻度因子 T: 温度 [K] β: 維持定数 [kg·kg⁻¹·s⁻¹]
E_a: 活性化エネルギー [J/mol] R: 気体定数 [J·mol⁻¹·K⁻¹]

CHEMKIN-PROで用いる素反応モデルには、A, β, E_aの反応パラメータを入力する必要がある。光反応ではE_a=0, k=Aとして定義する。しかし式(1), (2)のk=Aは未知である。

そこで実験データからH₂O, O₂光分解率を求めkを推算した。

滞留時間の関数としてkを与えて素反応シミュレーションを行ったところ、Fig.4に示すように実験結果と計算結果は良く一致し、推定した反応メカニズムは妥当であることがわかった。初期NO濃度が増加するにつれて、NO除去率は減少した。

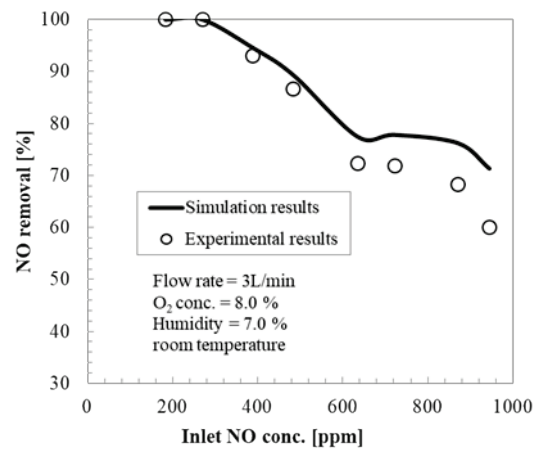


Fig.4 NO removal characteristics by VUV irradiation.
Plots: experimental results Line: Simulation result

初期NO濃度とHNO₃生成量の関係をFig.5に示す。初期NO濃度が500 ppm以上では、実験結果と計算結果はよく一致した。初期NO濃度が500 ppmのとき、HNO₃生成量は最大となった。

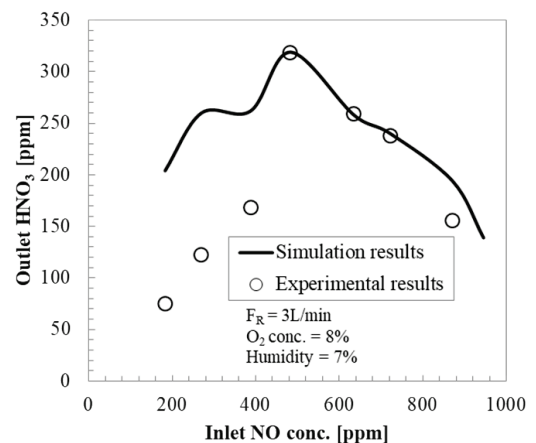


Fig.5 HNO₃ production characteristics by VUV irradiation.
Plots: experimental results Line: Simulation result

4. 結言

光脱硝反応機構を解明するため、実験と素反応シミュレーションを行った。光分解反応モデルを提案し、各模擬ガスの光分解率を実験結果から推定した。初期値に光分解率を入力し、NO-H₂O-O₂系で素反応シミュレーションを行った。NO除去率は実験結果とシミュレーション結果で概ね一致した。初期NO濃度が増加するにつれてNO除去率は減少した。HNO₃生成量は初期NO濃度が500 ppmで最大となった。

参考文献

1. Watanabe, M. et al., Proc. 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES2015.1054, 1-6, Dubrovnik (Croatia), 2015.
2. Hayakawa, Y. et al., International Workshop on Env. & Eng. 2014, Tsukuba, CD-ROM No.307, 2014.
3. Skreiberg, Ø. et al., Combust. Flame, 136:501-518 (2004).