# 172 nm エキシマーランプによる NOx, SOx 除去に関する研究

# (九大院総理工)○川原 将史, 加茂 直大, 辻 正治

## 1. 緒言

発電所、自動車、工場などから排出される NOx、SOx による大気汚染は大きな問題であり、これらの有害物質を排ガスから取り除く方法が求められている。酸素を含む雰囲気下でもこれらの有害物質を同時低減できることが望ましい。

本研究室では最近  $N_2$ ,  $O_2$  共存下で大気汚染物質の除去が可能な光分解プロセスの開発研究を行っている。 $^{1/2}$  本研究では、排ガスに紫外線( $172~\rm nm$  光)を照射し、排ガス中に約  $10~\rm %含まれる酸素 (O_2)$  からオゾン $(O_3)$ やラジカルを生成させ、これらを NOx、SOx と反応させることで処理する実験を行った。この方法では、排ガス中の酸素からオゾンを生成させるので、尿素などの反応物を積載、補給する必要がない。また、オゾンは大気中で酸素に戻るので環境への影響が小さいと考えられる。さらに  $172~\rm nm$  光は排ガスの主成分である  $N_2$ には全く吸収されない。このため、 $N_2$ の分解は起こらず、放電による NOx 生成 $(N+O\rightarrow NO)$ のような問題は起こらない。一方  $172~\rm nm$  光は  $O_2$ 、NOx、SOx に吸収され、これらの選択的分解に寄与すると期待できる。

#### 2. 実験

実験装置図を図 1 に示す。 $NO_2$  /  $N_2$ , または  $NO_2$  /  $O_2$  /  $N_2$ 混合物を一定量反応セル内に導入し、系が大気圧を保つようにガスを流しながら、172 nm  $Xe_2$  エキシマーランプを照射した。 $NO_2$  /  $O_2$  /  $N_2$ 混合物中の  $N_2$ :  $O_2$  比は四重極質量分析計(QMS)で決定した。ランプ照射前後の  $NO_2$  濃度をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で測定し、 $NO_2$  の残留率と  $N_2$ ,  $O_2$ , 生成物の生成率および、 $O_3$  生成量を決定した。

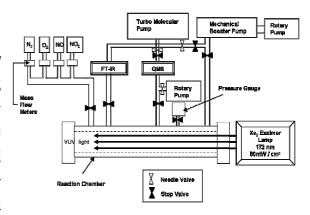


図 1. 実験装置図

### 3. 実験結果

#### 3.1 NO<sub>2</sub>処理

図 2 に流量 1 L/min において仮想排ガス雰囲気下(窒素 90 % + 酸素 10 %)で  $NO_2$  200 ppm を処理したときの実験結果を示す。ガスを光分解セルに導入後 1 分で 172 nm 光照射を開始、15 分で照射を停止している。この結果、照射から 1 分以内に  $NO_2$  は 100 %、 $N_2O_5$  と  $HNO_3$  に変換されることが分かった。酸素を含む雰囲気下では次の反応によりオゾンが

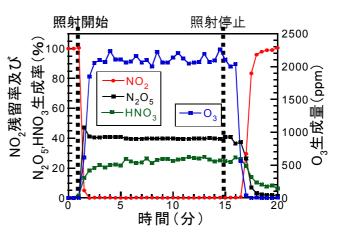


図2.流量1 L / minにおけるNO<sub>2</sub>(200 ppm)の処理効率 (窒素90 % + 酸素10 雰囲気)

生成する。

$$O_2 + h \nu \quad (172 \text{ nm}) \rightarrow O + O$$
 (1)

$$O + O_2 + M(第三体) \rightarrow O_3 + M$$
 (2)

このオゾンが次の反応を起こし、 $NO_2$  が  $N_2O_5$ 、 $HNO_3$ に変換されると考えられる。

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \tag{3}$$

$$NO_2 + NO_3 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$$
 (4)

$$N_2O_5 + H_2O(impurity) \rightarrow 2HNO_3$$
 (5)

## 3.2 SO<sub>2</sub>処理

図 3 に流量 1 L/min において仮想排ガス雰囲気下(窒素 90% + 酸素 10%)で  $SO_2$  200 ppm を処理したときの実験結果を示す。この結果、 $SO_2$ は 172 nm 光照射開始直後に最もよく減少させることができ、最大で 30%減少させることができ、最大で 30%減少させることが分かった。また雰囲気の酸素濃度が高いほど減少が進む傾向が見られ、酸素を 20%導入した場合では最大で 60%減少させることができた。FT-IR の分析結果から生成物は  $H_2SO_4$ 、 $SO_3$ であると考えられる

#### 3.3 NO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>処理

図 4 に流量 1 L /  $\min$  において仮想排ガス雰囲気下 (窒素 90% + 酸素 10%) で  $NO_2$  200 ppm と  $SO_2$  200 ppm を処理したときの実験結果を示す。  $NO_2$  については、 $NO_2$  単独での実験結果と

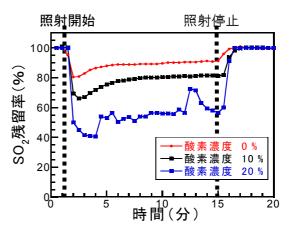


図3.流量1 L / minにおけるSO<sub>2</sub>(200 ppm)の処理効率

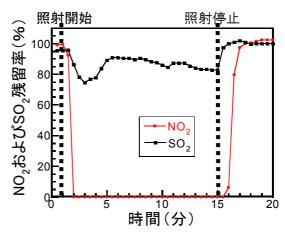


図4.流量1 L / minにおける

NO<sub>2</sub>(200 ppm) + SO<sub>2</sub>(200 ppm)の処理効率 (窒素90 % + 酸素10 雰囲気)

同じように 172 nm 光照射中は  $NO_2$ を完全に  $N_2O_5$ 、 $HNO_3$ に変換することが出来た。 $SO_2$ は  $SO_2$ 単独 での実験の結果よりも残留率が高くなったものの  $SO_2$ を減少させることはできた。照射直後に減少値が 最大となり、 $SO_2$ を約 25 %減少させることができた。

# 4. まとめ

(1)流量 1 L/min の仮想排ガス雰囲気下で  $NO_2$  200 ppm を 100 %、 $N_2O_5$  または  $HNO_3$  に変換できた。  $NO_2$  は水にほとんど溶けないため回収が困難だが  $N_2O_5$ 、 $HNO_3$  は水によく溶けるため容易に回収できる。 そのため真空紫外光照射下での  $O_3$  を用いた  $NO_2$  の分解は高価な触媒を使用しない  $NO_2$  除害プロセスとして 今後の実用化が期待できる。 (2)  $SO_2$  200 ppm 流量 1 L/min で酸素を 10%含む雰囲気下では最大 30 %、 酸素 20 %を含む雰囲気下では最大 60 %減少させることができた。  $(3)NO_2$ 、 $SO_2$  を混合した系でもこれ 5 2 つの物質を低減させることができた。

### 【参考文献】

- 1) M. Tsuji, J. Kumagae, T. Tsuji, and T. Hamagami, J. Hazardous Mater., 108, 189 (2004).
- 2) M. Tsuji, K. Noda, H. Sako, T. Hamagami, and T. Tsuji, Chem. Lett., 34, 496 (2005).
- 3) M. Tsuji, M. Kawahara, M. Senda, and K. Noda Chem. Lett., 36, 376 (2007).