

## ノ ー ト

## 非平衡プラズマを用いた NO の脱着・再生に関する研究

山本俊昭<sup>\*,1</sup>, 大久保雅章<sup>\*,2</sup>, 藤本真徳<sup>\*</sup>

(2000年2月7日受付, 2000年3月23日受理)

## Desorption and Regeneration of NO Using Non-equilibrium Plasma

Toshiaki YAMAMOTO<sup>\*,1</sup> Masaaki OKUBO<sup>\*,2</sup> and Masanori FUJIMOTO<sup>\*</sup>

(Received February 7, 2000; Accepted March 23, 2000)

The gas flow rate for hazardous air pollutant emissions is generally high and their concentrations are low (in ppm levels). When those flue gases are treated, the size of the equipment becomes large, resulting in the high operating cost. The objective of this study is to convert the high-flow rate and low concentration gas to the low flow rate and high concentration gas by utilizing the new technique, plasma desorption. In this paper we focused on NO and CO<sub>2</sub>. We confirmed that NO was desorbed from the outer shell of the pellets and its effectiveness is even more significant for high concentrated NO.

## 1. はじめに

有害大気汚染物質を含む排ガス濃度は通常 ppm オーダーと低く, 排ガス量は非常に大きい。本研究は, このような低濃度大容量排ガスを長時間ペレットに吸着させ, 非平衡プラズマによって短時間で脱着させることにより高濃度小容量排ガスに変換することを目的とする。これにより処理装置の縮小, 電力の低減をはかれ経済的かつ効率的な排ガス処理システムを構築できる。すでにプラズマ脱着を用いてメチルエチルケトン (MEK) の脱着・再生を報告したが<sup>1)</sup>, 本研究では処理の困難な NO に焦点を絞り, NO の吸着・脱着・再生プロセスの基礎特性を検討した。

## 2. 実験方法

2%NO と Dry Air をマスフローコントローラを用いて流量を調節しながら混合し, 直径 20mm のバリア式プラズマリアクタ内に充てんされた各種モレキュラーシーブ (MS) に数十分間吸着させた。その後, プラズマを発生させ吸収した NO を脱着させた。電源には, 60Hz のネオントランス AC 電源を使用し, その印加電圧は電圧プローブで測定した。各種ガス濃度はガス分析器 (堀場製作所,

VIA-510, PG-235) により測定した。

## 3. 実験結果と考察

3.1 NO, CO<sub>2</sub> の吸着特性

MEK の脱着で用いた多孔質のアルミナ, また, 多孔質のチタン酸バリウムに NO, CO<sub>2</sub> の吸着を試みたが, どちらもほとんど吸着は起こらなかった。この場合, 多孔質の孔径が NO, CO<sub>2</sub> の分子径 (3~4 Å) に比べ十分大きいため, 分子と孔内部の固体壁面の衝突回数が少なく吸着量が少ないと考えられる。次に NO 濃度を 1,000ppm, CO<sub>2</sub> の濃度を大気レベルの 370~430ppm と設定し, リアクターに充てんした MS-3A, 4A, 5A, 13X (孔径: 3 Å, 4 Å, 5 Å, 10 Å) をそれぞれ用いて吸着の特性を調べた。その結果, NO, CO<sub>2</sub> の吸着量は 3A < 4A < 5A < 13X となった。これは, MS が均一な孔径を持つ格子状の物質であるため,

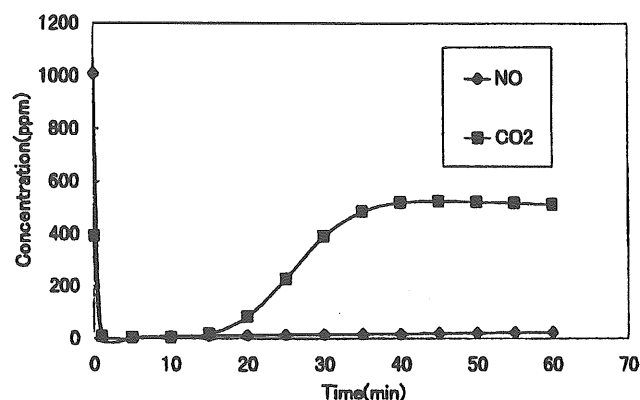


図1 NO と CO<sub>2</sub> に対する MS-13X の吸着特性  
Fig. 1. Adsorption characteristic of MS-13X for NO and CO<sub>2</sub>

キーワード: 充てん層プラズマリアクター, 非平衡プラズマ, NO<sub>x</sub>, 脱着, 再生

\* 大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻(599-8531 堺市学園町 1-1)

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai, 599-8531, Japan

<sup>1</sup> yamamoto@energy.osakafu-u.ac.jp

<sup>2</sup> mokubo@energy.osakafu-u.ac.jp

孔径よりも大きい分子は吸着できないことによる<sup>2)</sup>。

図1にMS-13XへのNO, CO<sub>2</sub>の吸着特性を示す。初めにNO, CO<sub>2</sub>とも固体壁面へ吸着し始め、やがてMSの中心部から格子間の隙間を利用したNO分子同士の吸着が始まる<sup>3)</sup>。CO<sub>2</sub>の吸着は固体壁面が埋め尽くされると同時に飽和するが、NOは固体壁面への吸着が終わった後も、隙間を利用したNO分子同士の吸着を継続する。

### 3.2 NO, CO<sub>2</sub>の脱着特性

NO濃度を4,000ppm, CO<sub>2</sub>濃度を大気レベルの370~430ppm, 流量を2.0L/minと, リアクターに充填したMS-13X(15cm<sup>3</sup>)にそれぞれ30分, 60分間吸着させた。次に, 空気を1.2L/minで流しながらV<sub>p</sub>=9kVの電圧をかけた時の脱着の様子を60分間吸着させた場合について図2に示す。

図2に示されるように, プラズマによる励起状態後, すぐCO<sub>2</sub>が脱着し始め, 次いで数分後NO<sub>x</sub>の脱着が確認できた。NO<sub>x</sub>の脱着量は30分間吸着させた場合に比べ60分

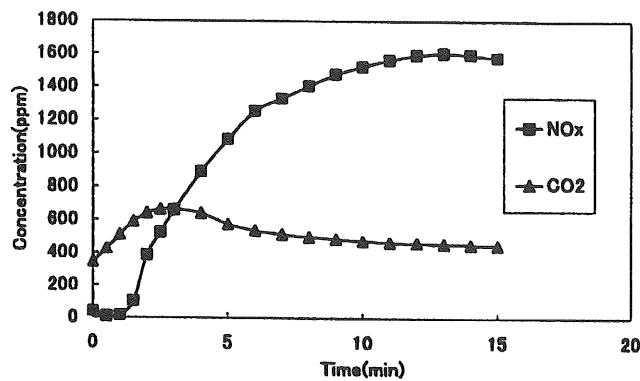


図2 60分間吸着させたMS-13Xに対するプラズマ脱着 (流量=1.2 L/min, V<sub>p</sub>=9 kV)

Fig.2 Plasma Desorption for 60 min adsorbed MS-13X (Flow rate=1.2 L/min, V<sub>p</sub>=9 kV)

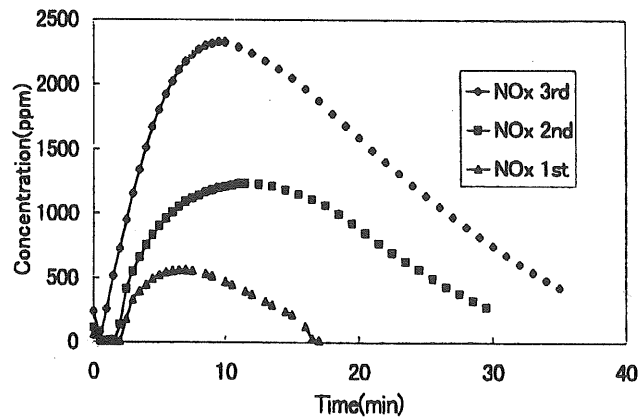


図3 MS-13Xの再生特性 (流量=1.2 L/min, V<sub>p</sub>=10 kV)

Fig.3 Regeneration for MS-13X (Flow rate=1.2 L/min, V<sub>p</sub>=10 kV)

間吸着させた場合の方が多かった。脱着までに要する時間も60分間吸着させた場合の方が短かった。次に, 同条件下で電圧を上げV<sub>p</sub>=10kVとし実験を行った。その結果, NOの脱着が始まるまでに要する時間が短くなり, NOの脱着量も多くなった。これは, 電圧を上げることによりMS中心部に近いNOの吸着層まで影響が及ぶため, 脱着が始まるまでの時間が短くなり, またその量が多くなったと考えられる。

### 3.3 再生特性

NO濃度を4000ppm, 流量2.0 L/minとし, MS-13X(15cm<sup>3</sup>)に30分間吸着させた。そこにV<sub>p</sub>=10kVの電圧をかけ1回目の脱着を試みた。つぎに, 同じ条件で30分間吸着させV<sub>p</sub>=10kVをかけ2回目の脱着を試みた。さらに, 30分間吸着させV<sub>p</sub>=10kVの電圧をかけ3回目の脱着を試みた。その様子を図3に示す。

図3に示すように, 回数を重ねるごとに明らかに脱着量が多くなった。脱着効率に差がでたのは, 脱着の際, プラズマの効力の及ばなかったMSの中心部分に吸着したNOが残ったままであるため, 次の吸着はそれを覆うように表面付近に吸着する。このため, 2回目, 3回目の吸着ではプラズマの効力が及ぶ表面付近に吸着するため, 脱着効率が良くなったと考えられる。

### 3.4 副生成物とNO<sub>2</sub>の形成

ガス分析器で測定された生成物は, NO, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>Oの5つであるが, CO, N<sub>2</sub>Oはほとんど検知されなかった。また, NOに関する脱着の絶対量をNO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)濃度で表してきたが, NOが脱着する際ベレット部以外の空間における無声放電によるプラズマにより酸化され, 一部NO<sub>2</sub>になったためである。これにより脱着とケミカルプロセスによる完全NO<sub>x</sub>除去<sup>4)</sup>が実現できる可能性がある。

## 4. おわりに

MS-13Xを用いたプラズマリアクタにより, NOの吸着およびプラズマ脱着の形態を明らかにした。電圧を増加させるとプラズマの影響の及ぶ範囲が表面から内部へ広がり脱着量が増え, また, 脱着・吸着を繰り返すと, 脱着の効率が向上した。

### 参考文献

- 1) T. Yamamoto and C.L. Yang: *Proc. the 1998 IEEE-IAS Soc.* (1998) 1767
- 2) 竹内 節: 吸着の化学, p.102, 産業図書 (1995)
- 3) 金子克美: 現代化学 (1987.12) 22
- 4) T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa and K. Kitaura: *Conf. Rec. the 1999 IEEE Ind. Appl. Soc.*, 3 (1999) 1495

ノート

## メタン選択酸化に対するパルス放電繰り返し回数の影響

姚 水 良\*, 欧 陽 峰\*, 中 山 明\*, 鈴木 栄 二\*,<sup>1</sup>  
奥 本 衛\*\*, 水 野 彰\*\*

(2000年3月16日受付, 2000年4月11日受理)

## Influences of Frequency on Methane Selective Oxidation in a Pulsed Plasma

Shuiliang YAO,\* Feng OUYANG,\* Akira NAKAYAMA,\*  
Eiji SUZUKI,<sup>1</sup> Mamoru OKUMOTO\*\* and Akira MIZUNO\*\*

(Received Received March 16, 2000; Accepted April 11, 2000)

Methane selective oxidation was studied at various frequencies in a pulsed plasma. A streamer discharge was formed after a corona discharge. Methane is selectively oxidized mainly to  $C_2H_4$ , CO, and  $H_2$ . The influence of frequency on discharge characteristics and methane oxidation was investigated.

## 1. はじめに

パルス放電を用いてメタンの選択酸化からメタノール, エチレンなどの生産, 或いはメタンガスの改質が可能であることが報告されている<sup>1-3)</sup>. パルス放電でのメタン選択酸化は室温, 常圧で行われるという利点を持つが, 電気エネルギーの効率が低いため, 工業化までは様々な改善が必要とされている. 放電に使われるエネルギーは  $\int VIdt$  で計算される. 従って電気エネルギー効率の改善には放電電圧の低減が有効である. しかし, 我々の研究においてメタンの選択酸化には, 電極間に誘電体を挟む構造の放電管による弱い放電がメタノール生成に有利であることが明らかになったが (姚ら, 投稿中), このような放電管でパルス放電を維持するためには電極間に高い電圧を印加する必要があり, 電気エネルギー効率を改善することは困難である.

パルス放電では電圧を印加すると, コロナ放電が先に発生し, その後ストリーマー放電が発生するものと考えられ

る. コロナ放電においては, 放電空間に放電によって発生する正イオンが残留する. これらの正イオンが陰極に到達すると二次電子を放出し, 次のストリーマー放電の種電子となる. このことから, パルス繰り返し回数を増加させることで, ストリーマー放電の形成が更に容易になると予想される. そこで, 本研究ではパルス電圧の繰り返し回数を変化させて, 繰り返し回数がパルス放電とメタン酸化にどのような影響を及ぼすかを明らかにした.

## 2. 実験装置

パルス電源などの装置構成を図1に示す. 放電電圧は直流電源 (DC) の入力電圧を変えることによって制御した. パルス電圧の発生と繰り返し回数の調整には水素サイラトロンを用いた. 実験は常圧, 常温の条件下で行われた.

## 3. 実験結果および考察

## 3.1 パルス繰り返し回数による放電電圧と電流波形の変化

直流電源の入力電圧を固定してパルス繰り返し回数と放電電圧, 放電電流波形の関係を調べた. その結果を図2に示す. パルス繰り返し回数の増加に従い, 電圧波形がシャープになることがわかった. また, 繰り返し回数が6 kPPS の場合に放電反応管に印加する電圧のピーク値が低下したことが確認された. 電流波形に関しては, 陰極電流の場合に低い繰り返し回数で数 A の電流 (コロナ放電) が流れた後, 20-30A 前後の大電流 (ストリーマー放電) が流れることが分かる. 陽極電流の場合にも同様の現象が

キーワード: メタン酸化, エチレン合成, パルス放電, 繰り返し回数

\* 地球環境産業技術研究機構環境触媒研究室 (619-0292 京都府相楽郡木津町木津川台 9-2)

Catalysis Science Laboratory, Research Institute of Innovative Technology for the Earth, 9-2 Kizugawadai, Kizu-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0292, Japan

\*\* 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

<sup>1</sup> esuzuki@rite.or.jp