

論 文

窒素非熱プラズマを用いた NOx 還元と吸着剤の再生

—ディーゼルエンジン排出ガス処理を目的とした各種反応器の性能比較—

吉 田 恵一郎*,¹, 大久保 雅 章*, 黒 木 智 之*, 山 本 俊 昭*

(2006 年 3 月 2 日受付, 2006 年 10 月 26 日受理)

NOx Reduction and Regeneration of Adsorbent
Using N₂ Nonthermal Plasma

—Comparison of Various Types of Reactors toward the Treatment of Diesel Engine Exhaust Gas—

Keiichiro YOSHIDA,*¹ Masaaki OKUBO,* Tomoyuki KUROKI* and Toshiaki YAMAMOTO*

(Received March 2, 2006; Accepted October 26, 2006)

Comparison of performance among various types of nonthermal plasma reactors was carried out in order to realize diesel emission aftertreatment system using our proposed nitrogen nonthermal plasma desorption. It was shown that the surface discharge reactor and the packed-bed reactor have higher NOx reduction capabilities than the pulse powered wire-cylinder reactor. It was suggested that low cost exhaust treatment system was possible by using AC power supply. It was also clarified that the pulse powered wire-cylinder reactor was the most effective reactor for regeneration of NO zeorite adsorbent of molecular sieve 13X.

1. はじめに

自動車、建設機械、発電機、船舶に広く使用されるディーゼルエンジンは高い熱効率のため、CO₂排出削減に効果的である。しかし、その排出ガス中に含まれる窒素酸化物（本論文では NOx = NO + NO₂ とする）は環境汚染の原因となる。したがって、NOx を無害な N₂ と O₂ に還元、分解する必要があるが、拡散燃焼エンジンの性質上、排出ガスに 10 %程度の酸素を含むため、還元反応は非常に困難である。現在、酸化触媒や排出ガス中で発生させた非熱プラズマ¹⁻⁸⁾を用いて、NO を NO₂ に酸化した後、尿素水、アンモニアや炭化水素を還元剤として添加し、還元触媒によって NO₂ を N₂ と O₂ に分解する選択触媒還元法 (SCR)⁹⁻¹⁴⁾ が研究されている。しかし、この手法は還元剤を搭載する必要があり、また、触媒劣化、アンモニウム微粒子発生や触媒重金属流出などの問題のため、完全に満足できる浄化手段ではない。

一方、窒素雰囲気で発生させた非熱プラズマ（窒素非熱

ラズマ）によって NOx を還元できることがわかっている。

著者らは、NOx 処理法として NOx を一旦、吸着剤に吸着させ、吸着剤の再生、脱着した NO の分解を窒素非熱プラズマによって行う方法を提案している¹⁵⁻¹⁸⁾。NOx を一旦吸着剤に吸着することで、濃縮された状態で NOx の化学反応を進められるため、消費エネルギーを節約できる。また、脱着に窒素非熱プラズマを使うことで吸着から還元までを单一の装置で実現できる。このことはすでに原理的に実現できることを報告している¹⁵⁻¹⁷⁾。この方法では、窒素雰囲気は PSA (圧力スイシング吸着) 装置やポリイミド選択透過膜などを用いて、作り出すことができるし、無触媒でアンモニアも使用しないので前記のような問題はない。

ただし、既報^{15, 17-18)}では、最も単純なワイヤー円筒型反応器と、高価なパルス電源を用いたパルスコロナ放電による NOx 還元を行っている。実用化のためには、異なる形態の反応器との比較や、より安価な AC 高圧電源を用いた実験結果が望まれる。そこで、本研究では、既報^{15, 17-18)}までで、性能の明らかなワイヤー円筒型反応器を基本とし、これに誘電体を配した反応器、および沿面放電型反応器の窒素雰囲気下での NOx 還元性能と吸着剤の再生性能を比較する。これによって、実用化、スケールアップのための基礎データの一つとする。

キーワード：窒素酸化物、一酸化窒素、窒素非熱プラズマ、低温プラズマ、吸着剤再生。

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

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, JAPAN.

¹ m07yoshi@me.osakafu-u.ac.jp

2. 実験装置および方法

2.1 各種反応器と印加電圧波形

図1 (a)～(c)にNOx還元に用いるプラズマ反応器を示す。図1 (a)はワイヤー円筒型反応器 (A～C)である。A～Cは外直径24 mm、内直径21.5 mmの石英管と $\phi 2$ mmのステンレス放電線、管表面に密着させたアルミ箔の対向電極となる。反応器Aの電極有効長 (L)は50 mm、Bは100 mmである。反応器Cは $L=50$ mmであり、内面に二酸化チタン (TiO_2)分散液 (石原産業製、 TiO_2 分散量0.2 wt%，ST-K211) 5 mLを塗布後、90 °Cで乾燥させて TiO_2 膜を形成する。 TiO_2 膜の厚さは約0.7 μm であった。反応器Cによって、薄い誘電体層による電荷の蓄積が性能に影響を及ぼすか、また何らかの触媒効果が見られるかを調べる。

図1 (b)の反応器D～Gは誘電体ペレットをワイヤー円筒型反応器A (外直径24 mm、内直径21.5 mm、 $L=50$ mm) 内に配したものである。D、Eはペレット充填型、F、Gは管内面にペレットをシリカ・ジルコニアペースト (東亞合成製、アロンセラミック E) を用いて、1層に固定しており、ペレットコート型と呼ぶ。反応器Dに充填するペレットは直径3 mmのチタン酸バリウム (富士チタン製、 $BaTiO_3$ 、比誘電率 $\epsilon_r=5,000$)、Eには直径3 mmの二酸化チタンペレット (エスワイエスマシナリー製、可視光用光触媒、 $\epsilon_r=70\sim100$) を充填する。ペレットコート型F、Gにはそれぞれ、直径3 mm、1 mmの $BaTiO_3$ ペレットを固定する。これは、ペレット充填型の欠点の一つとして従来から指摘されている圧力損失を低減する目的で作製した。

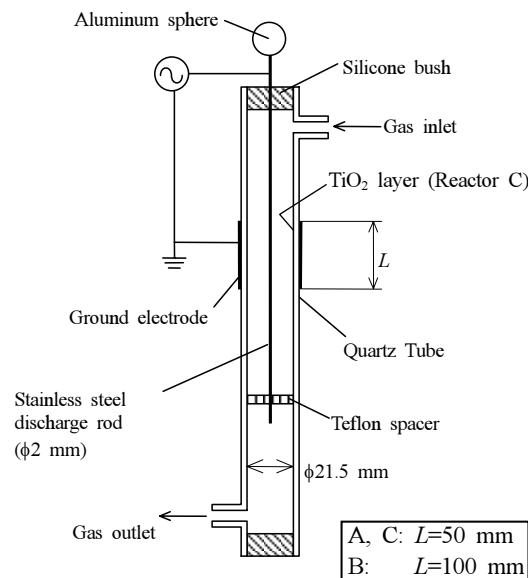


図1 (a) 反応器A～C (ワイヤー円筒型)
反応器Cのみ管内面に TiO_2 膜コーティング
Fig. 1 (a) Reactors A～C (Wire-cylinder type,
Reactor C has inner surface coated with TiO_2 film).

図1 (c)に示す反応器Hは沿面放電型反応器である。直径13 mm、長さ83 mmの放電素子 (増田研究所製、OC-002)が、内径17 mmのアルミニウム製容器に収納されており、反応ガスは容器内面と素子の隙間を通る。放電素子は下端が閉じられた内径8 mm、外径13 mmのアルミナセラミック管であり、管壁内部に高圧電極が埋設され、外表面に接地側の電極パターンが設けられている。窒素非熱プラズマは外表面で発生する。

図2 (a)～(c)に反応器に印加する高電圧波形を示す。図2 (a)は $L=50$ mmのワイヤー円筒型Aのみに印加するパルス波であり、高圧パルス電源 (増田研究所製、PPCP Pulser

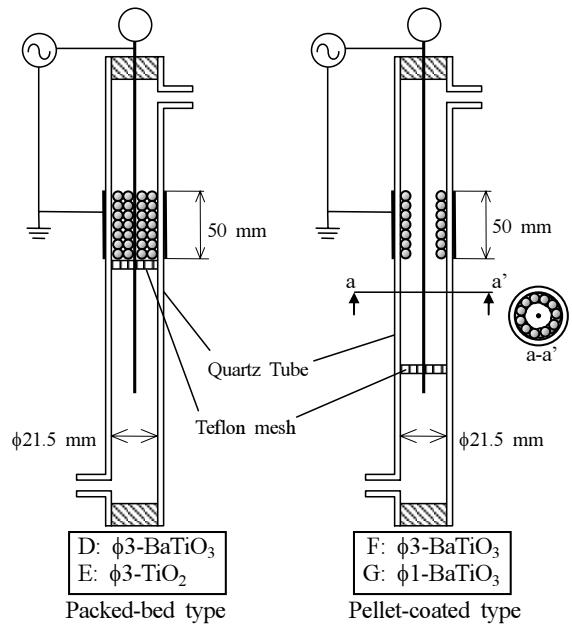


図1 (b) 反応器D～G (ペレット充填型、ペレットコート型)
Fig. 1 (b) Reactors D～G
(Packed-bed type and pellet-coated type).

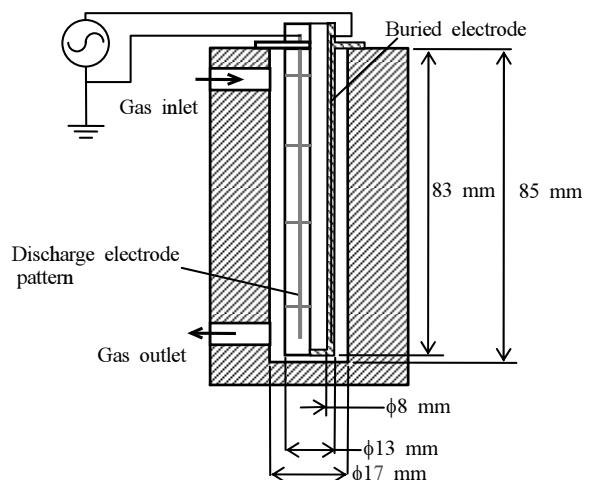
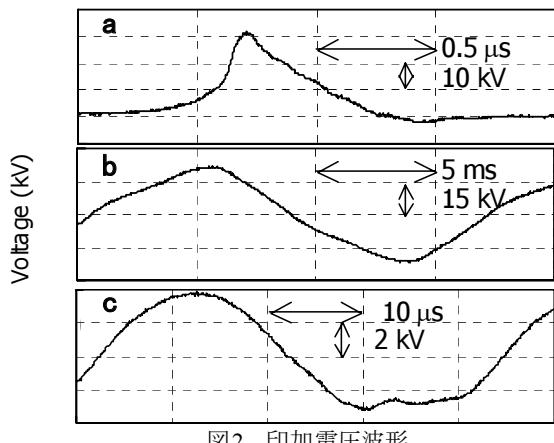


図1 (c) 反応器H (沿面放電型)
Fig. 1 (c) Reactor H (Surface discharge type).

SHC-30/1000)を用いて発生する。立ち上がり時間は約150 ns, ピーク電圧と繰り返し周波数はそれぞれ25~35 kV, 420 Hzである。図2 (b) は反応器A~Gに印加するAC60 Hz高電圧波形である。AC100 V一般電源をネオントランス(レシップ製, 100-B-15UHCS)で、20~30 kVに昇圧している。以下では、反応器Aにパルス波を印加した場合は‘A(パルス)’, AC60 Hzを印加した場合は単に‘A’と表記する。図2 (c) は沿面放電型反応器Hに印加されるAC12.5 kHz交流波形で、ピーク電圧は3~3.5 kVである。この波形は増田研究所製交流電源IP-0.1/8.5を用いて発生する。



(a: パルス波, b: AC60Hz, c: AC12.5 kHz)

Fig. 2 Applied voltage.

(a: Pulsed wave, b: AC60 Hz, c: AC12.5 kHz).

2.2 実験装置概略

NOx還元実験と吸着剤再生実験に共通する実験装置の概略を図3に示す。シリカゲルで乾燥させたコンプレッサーからの空気、あるいはN₂と2%の窒素希釈NOとをストップバルブ付マスフローコントローラを通して混合し、任意の濃度のNO希釈ガスを反応器に図3中aからbの向きに流すことができる。また、3方弁を図3の状態から反時計回りに回転させることによって、bからaの向きにガスを反応器に流通させることができる。後述するようにNO吸着剤から脱着されたガス濃度が、測定器の測定範囲を超える場合は、N₂で適宜希釈することができる。ガス分析器にはNOx測定器(堀場製作所製、化学発光式、PG-235)とN₂O測定器(堀場製作所製、非分散赤外線分析計、VIA-510)を用いる。

2.3 NOx還元実験の方法

ディーゼルエンジン排出ガス中のNOxは排出時点では大部分が一酸化窒素(NO)なので、本研究ではNOの還元実験を行う。2,000 ppmの窒素希釈NOを流量1 L/minで反応器に流通させ、下流側でNO, NOx, N₂O濃度を測定して窒素非熱プラズマの効果を把握する。また、TiO₂ペレットを充填した反応器Eの場合は、一定時間NO希釈ガスを放電なしで

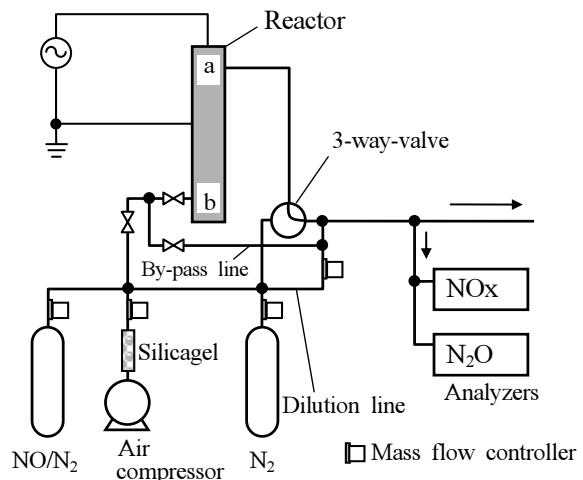


図3 実験装置の概略図
Fig. 3 Schematics of experimental setup.

反応器に流通させ、ペレットのNO吸着能力が無視できるこことを確認した後で電圧印加を行い、各成分の測定を行う。

2.4 NO吸着剤再生実験の方法

ワイヤー円筒型A(パルス)、ペレットコート型F、および沿面放電型HにNO吸着剤(メルク社製、モレキュラーシーブMS-13X、Φ1.7~2 mm球状ペレット)を充填して用いる。吸着時は反応器に図3中aからbの向きにガスを流す。吸着時のガスは乾燥空気と、2%の窒素希釈NOとを混合し、NOを500 ppm、O₂を21%として反応器に通す。流量は反応器に充填するMS-13Xの重量に対して0.36 L/min·g(SV=16,000 h⁻¹相当)とする。脱着時は3方弁を反時計回りに回転させ、吸着時とは逆方向(bからaの向き)に反応器にN₂を流す。流量は吸着時の1/2とする。同時に反応器に高電圧を印加して、窒素非熱プラズマを0.13~0.16 kWh/m³の電力で発生させ、吸着していたNOを脱着、還元して吸着剤を再生する。実験手順としては、まず吸着工程を30分間行い、次に12分間脱着、還元させる。再び、吸着工程に入り、一回目のNO濃度と比較し、再生効果を把握する。

2.5 性能指標

NO希釈ガスの反応器通過によって減少したNOxの割合を示すNOx除去率(NOx removal efficiency)、NOが酸化して発生するNO₂量を示すNO₂生成率(NO₂ yield ratio)、および不完全な還元生成物N₂Oの発生量を示すN₂O生成率(N₂O yield ratio)を次式により定義する。

$$\text{NOx removal efficiency} (\%) = (1 - C_{\text{NOx-O}} / C_{\text{NO-I}}) \times 100$$

$$\text{NO}_2 \text{ yield ratio} (\%) = C_{\text{NO}_2\text{-O}} / C_{\text{NO-I}} \times 100$$

$$\text{N}_2\text{O} \text{ yield ratio} (\%) = 2 \times C_{\text{N}_2\text{O-O}} / C_{\text{NO-I}} \times 100$$

(C_{NOx-O}: 下流NOx濃度, C_{NO-I}: 上流NO濃度, C_{NO2-O}: 下流NO₂濃度, C_{N2O-O}: 下流N₂O濃度)

比エネルギー密度 (SED: Specific Energy Density) は以下のように定義する。

$$SED (\text{kWh/m}^3) = P (\text{W}) / Q (\text{L/min}) / 60$$

(P : discharge power, Q : gas flow rate)

ここで放電電力は、パルス電圧を印加した場合はプラズマ反応器の外面アルミ箔から接地に向かうリード線に取付けた電流プローブ (ピアソンエレクトリック社製, Current Monitor Model 2878) とオシロスコープ (横河電機製, DL1740) を用いて測定された電圧および放電電流から求める。印加電圧が AC の場合は対向電極と接地に向かうリード線の間に $0.047\sim0.47 \mu\text{F}$ のコンデンサーを接続し、リサーチュ法により電荷量の変化から、放電電流を算出して電力を求める。

3. 実験結果および考察

3.1 NOx還元実験

3.1.1 各反応器の印加電圧と放電電力の関係

結果を図4に示す。電極有効長 $L=50 \text{ mm}$ で、AC60Hzを印加した反応器 A, C~Gについて比較する。ペレット充填型 D (BaTiO_3) の放電電力が最も小さく、次にペレット充填型 E (TiO_2)、ワイヤー円筒型 A の順に電力が大きくなり、既報とも一致する¹⁸⁾。充填するペレットの誘電率が高いほど、放電電力は小さくなつた。反応器 A と TiO_2 膜をコーティングした反応器 C とでは差が見られず、薄い誘電体層の影響は現れなかつた。2種類のペレットコート型 F ($\phi 3 \text{ mm-BaTiO}_3$), G ($\phi 1 \text{ mm-BaTiO}_3$) の間には差が見られなかつた。中心の線電極と誘電体ペレット先端の距離は F の場合 6.8 mm , G の場合 9.3 mm であるが、この範囲では電極間距離の影響がなかつた。また、反応器 F, G の電圧に対する電力の上昇率は 25 kV 以上の範囲では反応器 A, C よりも大きかつた。

沿面放電型 H では、印加電圧に対して放電電力が急激に上昇している。これは印加電圧の周波数が高いことやアルミニナセラミックの誘電損失に関係していると思われる。今後、これらについては詳細に調べる必要がある。 $L=100 \text{ mm}$ である B の電力は $L=50 \text{ mm}$ の A の電力の約 2 倍となつており、電力が L に対してほぼ比例していた。また、A (パルス) の場合、A の場合に比べ、同一電圧でも大きい電力が投入された。

3.1.2 SED と除去された NOx 濃度の関係

図5は反応器を通すことによって還元され、減少した NOx 濃度と SED の関係を示す。ワイヤー円筒型 (A~C) の間では、除去性能はパルス波を印加した $L=50 \text{ mm}$ の反応器 A (パルス) で高く、反応器 C (TiO_2 膜コーティング)、反応器 A,

B に各々 AC60 Hz を印加した場合は低かつた。パルス波を印加した場合は管内が一様に発光し、広くストリーマが発生していたのに対し、AC60 Hz では強い発光が確認できなかつた。このため、管内で化学反応が生じる領域が AC60 Hz を印加した場合では小さく、性能が低いと考える。各反応器の描く曲線が必ず原点を通ることを考慮すると、A (パルス) の場合、除去 NOx 濃度は $0\sim1,400 \text{ ppm}$ の間では SED に対して比例していることがわかる。このことから、窒素非熱プラズマによる NOx 還元反応の濃度依存性は $600\sim2,000 \text{ ppm}$ の NOx 濃度範囲では低いことがわかつた。また、 $L=50 \text{ mm}$ である反応器 A と $L=100 \text{ mm}$ である反応器 B が同一曲線上にのことから、NOx 還元には滞留時間よりも SED の影響の方が大きいことがわかる。

ワイヤー円筒型以外の反応器 (D~H) について比較を行う。SED が 0.1 kWh/m^3 以下の範囲では、沿面放電型 H、ペレット充填型 E (TiO_2)、ペレットコート型の F ($\phi 3 \text{ mm-BaTiO}_3$), G ($\phi 1 \text{ mm-BaTiO}_3$) の順に除去された NOx 濃

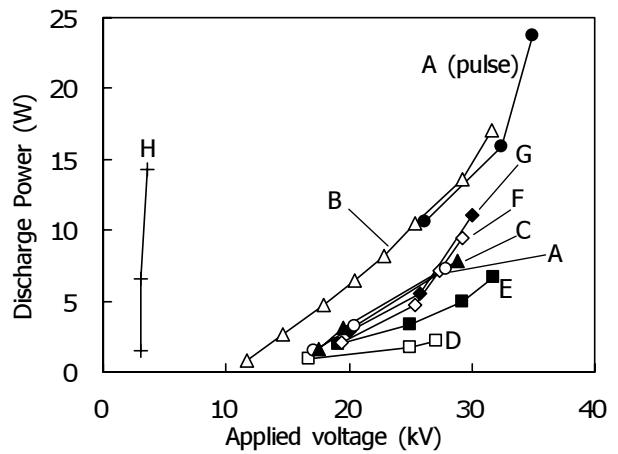


図4 印加電圧と放電電力の関係
Fig. 4 Discharge power versus applied voltage.

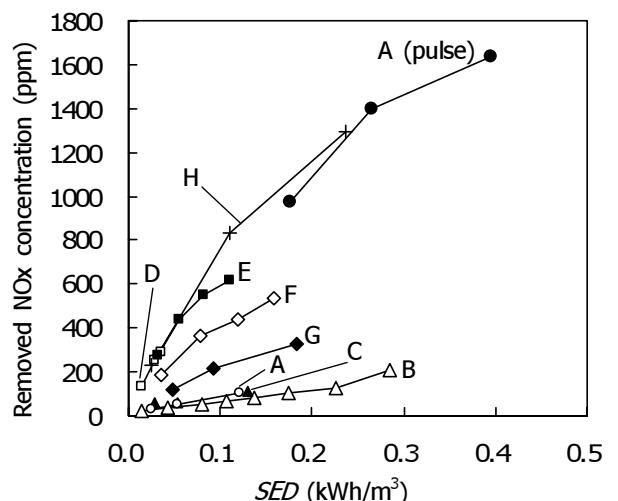


図5 SED と除去された NOx 濃度の関係
Fig. 5 Removed NOx concentration versus SED.

度が、高かった。SED が 0.05 kWh/m^3 以下の領域では、ペレット充填型 D (BaTiO_3)、沿面放電型 H、ペレット充填型 E (TiO_2) の 3 種類はほぼ同一曲線状に乗っていた。反応器 A よりもペレット充填型 D, E の除去性能が高いことについては、ペレット間のマイクロディスチャージが空間的に広く分布し、化学反応の生じる領域が広がることが理由と考えられる。また、反応器 A よりも F, G の性能が高いのは、石英管内面のペレット先端での電界集中によって、接地側からもストリーマが発生するためではないかと考える。ペレット先端の電界集中の寄与については $\phi 3 \text{ mm}$ のペレットを用いた反応器 F の方が、電界集中の生じにくい $\phi 1 \text{ mm}$ のペレットを用いた反応器 G よりも高性能であることからも裏付けられる。除去濃度曲線が、ワイヤー円筒型 (A~C) では直線的であるのに対し、D~H では上に凸であることについては、 BaTiO_3 やアルミナの熱損失が、高い放電電力で大きくなるためではないかと考える。SED = $0.2 \sim 0.3 \text{ kWh/m}^3$ の範囲で沿面放電型 H は、A (パルス) よりも多量の NOx を除去できた。反応器 H 以外は高圧電源の制約上、NOx 除去率は 30 % 以下となつた。

3.1.3 NOx 除去率と NO_2 生成率の関係

図 6 に図 5 と同一の条件での NOx 除去率と NO_2 生成率の関係を示す。まず、NOx 除去率 30% 以下の領域について見ると、ペレット充填型 E (TiO_2) 以外ではすべて、NOx 除去率とともに NO_2 生成率も上昇している。したがって、NOx の還元、分解で発生した O_2 が再び NO を酸化していることがわかる。反応器 E の場合は、 NO_2 生成率が 0 であった。 NO_2 は極性モーメントの大きい分子であり、吸着されやすい性質を持つので、 NO_2 は TiO_2 上に吸着され、下流に流出しないためではないかと考える。なお、反応器 D~G の BaTiO_3 ペレットが、 NO_2 を吸着しないことを確認している。最も NO_2 生成率が高いのは電極有効長 $L=100 \text{ mm}$ のワイヤー円筒型反応器 B であった。NOx 除去率が小さいため、測定誤差は大きいものの、反応器 B は $L=50 \text{ mm}$ のワイヤー円筒型 A よりも NO_2 生成率が高い傾向があり、滞留時間の影響が見られる。また、反応器 A と反応器 C (TiO_2 膜コーティング) の差ではなく、 TiO_2 膜の影響は見られなかった。反応器 C、ペレット充填型 D (BaTiO_3)、ペレットコート型 F, G の NO_2 生成率は同等であった。一方、NOx 除去率 40% 以上の領域を見ると、反応器 A (パルス)、沿面放電型 H の NO_2 生成率が、減少しており、 NO_2 の分解も十分にエネルギーを与えることで可能であることが示されている。

3.1.4 NOx 除去率と N_2O 生成率の関係

図 7 に図 5, 6 と同一条件での NOx 除去率と N_2O 生成率の関係を示す。図中右上端の図は NOx 除去率 12 % 以下、 N_2O

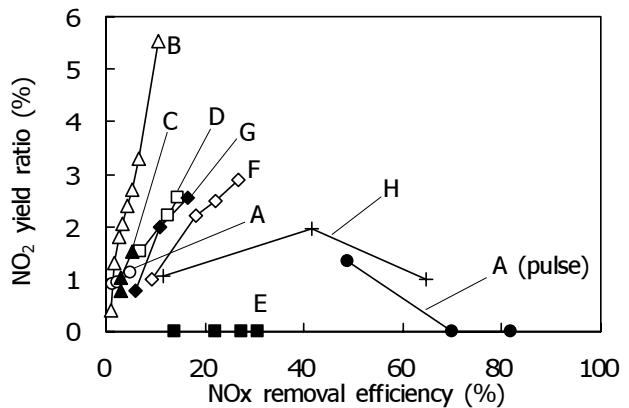


図 6 NOx 除去率と NO_2 生成率の関係
Fig. 6 NO₂ yield ratio versus NO_x removal efficiency.

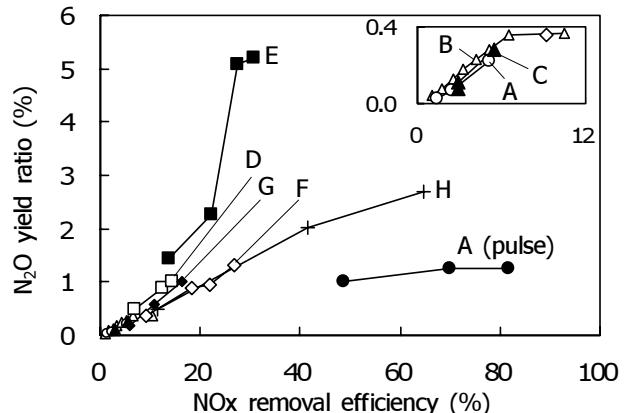


図 7 NOx 除去率と N_2O 生成率の関係
Fig. 7 N_2O yield ratio versus NO_x removal efficiency.

生成率 0.4 % 以下の領域を拡大したものである。 N_2O 生成率の場合は NOx 除去率の増加とともに単調に上昇する傾向が見られた。 N_2O は NO を分解する際の副生成物として生じることが、まず考えられる。NOx 除去率 40 % 以上の領域で、 NO_2 生成率の減少と N_2O 生成率の上昇が同時に生じていることから、 NO_2 の分解時に N_2O が生成する可能性もある。この中で、ペレット充填型 E (TiO_2) において特に高い N_2O 生成が見られたのは反応経路は不明であるが、何らかの触媒反応が生じている可能性がある。 TiO_2 膜をコーティングしたワイヤー円筒型反応器 C の NO_2 , N_2O 生成率、NO 除去率はすべて反応器 A と同等であり、ペレットのような触媒反応が見られなかった。これはペレットが多孔質であるのに対し、コーティング膜は平面であるため、表面積の差が原因と考える。2 種類のワイヤー円筒型 A ($L=50 \text{ mm}$) と B ($L=100 \text{ mm}$) の間には差がなく、滞留時間の影響は見られない。ペレット充填型 D (BaTiO_3)、ペレットコート型 F, G、沿面放電型 H の間では大きな差が見られない。一方、NOx 除去率 40 % 以上の領域を見ると、反応器 A (パルス) の N_2O 生成率は反応器 H のものよりも低く、パルスコロナ放電では N_2O 生成量が小さいことがわかった。

3.1.5 各種反応器のNOx還元エネルギー効率

NOx除去率と、NOx還元のエネルギー効率(単位放電電力量あたり分解されたNOxのNO₂換算質量)を図8に示す。また、反応器A～Cについては拡大して示す。NOx除去率60%以下の領域では沿面放電型Hのエネルギー効率が最も高いことが分かる。ただし、NOx除去率60%以上の領域では反応器A(パルス)との差が小さくなると考えられる。NOx除去率が15%以下の領域を見ると、ペレット充填型D、Eのエネルギー効率が最も高く、反応器Hと同等であるが、NOx除去率の増加とともに急激に低下した。ペレットコート型F、Gは反応器D、Eに次ぐエネルギー効率を示した。ワイヤー円筒型A～Cのエネルギー効率は全反応器中最も低かった。反応器Bのエネルギー効率の変化量はNOx除去率2～10%の範囲では小さく、反応器A、Cの結果はBの曲線上に乗っていた。NOx除去率2%以下の反応器A～Cのエネルギー効率はNOx除去率とともに急激に低下しているが、変化幅は2g(NO₂)/kWh程度と小さいため、今後より多くのデータを用いて誤差評価を行った上で考察したい。

ペレットコート型F、Gのエネルギー効率が反応器A～Cよりも高かったことから石英管内面に固定した誘電体ペレットは一定の効果を持つことがわかる。反応器Dの値は、電源と反応器のインピーダンス整合上の制約で大電力が投入できず、除去率20%以下となつたことを考えると、現時点でも実用上有効なものは沿面放電型Hである。いずれにしても、NOxの窒素非熱プラズマによる還元には必ずしも既報のパルスコロナ放電を使う必要が無いことがわかる。反応器によるNO₂、N₂O生成率、NOx除去率の違いについては今後、数値計算などを行い、現象を解明していく予定である。

3.2 NO吸着剤再生実験

図9に下流側NO濃度の推移を示す。1回目の吸着工程の濃度推移は3種類の反応器で等しくなるはずであるが、反応

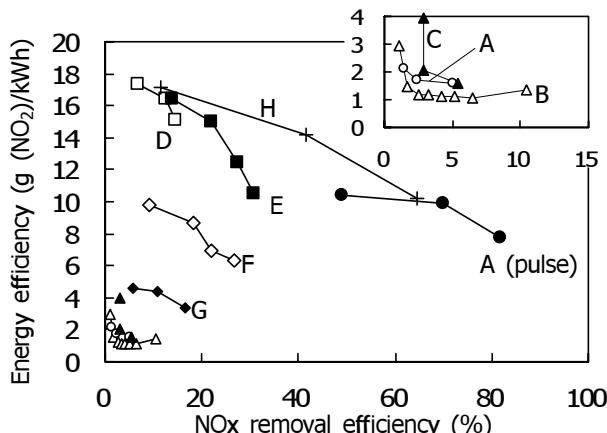


図8 NOx除去率とエネルギー効率の関係

Fig. 8 Energy efficiency versus NOx removal efficiency.

器A(パルス)のみ低濃度となっていた。反応器A(パルス)ではMS-13Xペレットを充填する空間が充分に広く、最密充填となり、ガスとペレットが充分に接触するためと考えられる。一方、ペレットコート型Fでは石英管内面に接着したBaTiO₃ペレットによる凹凸のため、沿面放電型Hでは沿面放電素子とアルミ製容器内面との隙間が狭いため、最密充填にはならず、ガスとMS-13Xの接触が充分ではないと考えられる。

ワイヤー円筒型反応器AのMS-13Xの充填量は10.4gであった。吸着ガス、脱着用N₂流量、放電電力はそれぞれ4.0L/min, 2.0L/min, 36W(パルス波, 31kV, SED=0.14kWh/m³)とした。再生工程の脱着NO濃度はピーク値3,340ppmと最も高くなった。2回目の吸着工程で、下流NO濃度が1回目の終了時より低くなっていることから、反応器A(パルス)は充分な再生能力を持つことがわかる。

ペレットコート型F(Φ3mm-BaTiO₃)のMS-13X充填量は5.2gであった。吸着ガス、脱着用N₂流量、放電電力と充填量との量的関係をA(パルス)と同等にし、それぞれ2.0L/min, 1.0L/min, 19W(39kV, SED=0.14kWh/m³)とした。再生工程のピーク濃度は550ppmであり、パルス波印加の場合よりも低い値となった。また、2回目の吸着工程は、1回目の終了時同等の下流NO濃度から開始されており、再生性能が低かった。

沿面放電型HではMS-13Xの充填量は3.6gとなり、吸着ガス、脱着用N₂流量、放電電力はそれぞれ1.4L/min, 0.7L/min, 12W(3.5kV, SED=0.13kWh/m³)である。放電時の流出NOピーク濃度は74ppmで3種類の内、最も低かった。2回

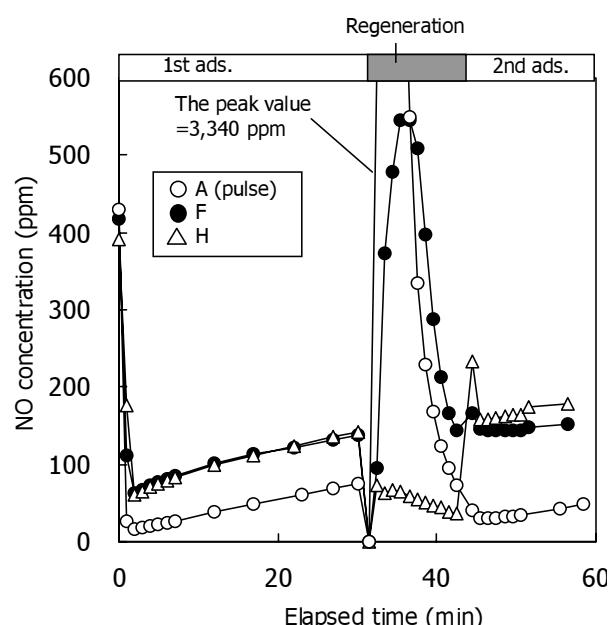


図9 プラズマ脱着によるMS-13Xの再生効果

Fig. 9 Regeneration of MS-13X by plasma desorption.

目の吸着工程の NO 濃度は最も高く、MS-13X の再生効果は低かった。

図 5 からわかるように、 0.14 kWh/m^3 の SED での NOx 還元性能は反応器 H で最も高かったにもかかわらず、吸着剤の再生効果は最も低かった。また、NOx 還元性能が同一 SED で同等である F と A (パルス) の再生効果も異なっていた。これらの結果と、再生効果が高いものは MS-13X から脱着する NO 濃度も高いことを考えると、NO は吸着された状態ではプラズマによる分解が出来ないと考えられる。反応器 A (パルス) の NO 脱着能力が、最も高いことから、パルスコロナ放電では脱着に必要な準安定な分子や荷電粒子、高速の電子が生じやすいことが考えられる。また、NO 脱着への熱エネルギーの寄与などについてもワイヤー円筒型と誘電体を用いた反応器の場合とでは異なる可能性もある。これら、プラズマによる脱着現象の解明は本稿の範囲を超えるため、今後数值シミュレーションなどを通して解明していきたい。

4. まとめ

- (1) 沿面放電型反応器 H は NOx 除去率 60 %以下の領域でパルス波を印加したワイヤー円筒型反応器よりも窒素非熱プラズマによる NOx 還元のエネルギー効率が高かった。
- (2) AC60 Hz 高電圧を印加した場合、NOx 還元のエネルギー効率は NOx 除去率 20 %以下の領域で直径 3 mm の TiO_2 ペレットを充填した反応器 E において最も高った。
- (3) NOx 還元性能は AC60 Hz を印加したワイヤー円筒型反応器 A, B で最も低かったが、反応器の内面に直径 3 mm あるいは 1 mm の BaTiO_3 ペレットを一層に接着することで、向上させることができた。
- (4) TiO_2 ペレットを充填した反応器では触媒作用によって N_2O の生成量が増加した。
- (5) MS-13X の NO 吸着力再生効果はパルス波を印加したワイヤー円筒型反応器 A において最も高かった。

謝辞

実験に協力いただいた山田英明、春名俊治両氏に感謝する。本研究はH17年度科研費補助金の助成を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) T. Yamamoto, B. S. Rajanikanth, M. Okubo, T. Kuroki and M. Nishino: IEEE Trans. Ind. Appl., **39** (2003) 2719
- 2) 藤島英勝、黒木智之、大久保雅章、山本俊昭：日本機械学会論文集（B編），**70** (2004) 817
- 3) T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa and K. Kitaura: IEEE Trans. Ind. Appl., **37** (2001) 1492
- 4) 山本俊昭、大久保雅章、宮下高幸、北浦浩一：日本機械学会論文集（B編），**67** (2001) 2891
- 5) T. Yamamoto, M. Okubo, T. Nagaoka and K. Hayakawa: IEEE Trans. Ind. Appl., **38** (2002) 1168
- 6) T. Kuroki, M. Takahashi, M. Okubo and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Appl., **38** (2002) 1204
- 7) Y. Matsui, S. Sato, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno: SAE paper, 2003-01-1185
- 8) 松井良彦、稻葉光人、高島和則、桂進司、水野彰：静電気学会誌，**28** (2004) 35
- 9) C. H. F. Peden, S. E. Barlow, J. W. Hoard, J. H. Kwak, M. L. Balmer, A. G. Panov, S. J. Schmieg, J. Szanyi and R. G. Tonkyn: Proceedings of DEER (2003) 1
- 10) A. C. Ebeling, A. G. Panov, D. E. McCready and M. L. Balmer: SAE paper, 2001-01-3571
- 11) K. G. Rappé, C. L. Aardahl, C. F. Habegar, D. N. Tran, M. A. Delgado, L. -Q. Wang, P. W. Park and M. L. Balmer: SAE paper, 2001-01-3570
- 12) P. W. Park, J. E. Rockwood, C. L. Boyer, C. S. Ragle, M. L. Balmer, C. L. Aardahl, C. F. Habeger, K. G. Rappé and D. N. Tran: SAE paper, 2001-01-3569
- 13) A. G. Panov, R. G. Tonkyn, M. L. Balmer, C. H. F. Peden, A. Malkin and J. W. Hoard: SAE paper, 2001-3513
- 14) J. W. Hoard and A. Panov: SAE paper, 2001-01-3512
- 15) T. Yamamoto, G. Tanioka, M. Okubo and T. Kuroki: Proceedings of IEEE-IAS Annual Meeting, Seattle (2004) 587
- 16) M. Okubo, M. Inoue, T. Kuroki and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Appl., Jul/Aug., **41-4** (2005) 891
- 17) M. Okubo, M. Inoue, T. Kuroki and T. Yamamoto: Proceedings of IEEE-ESA Joint Symposium on Electrostatics-International Symposium on Electrostatics and Atmospheric Pressure Plasma Applications, Tokyo (2004) 387
- 18) M. Okubo, N. Arita, T. Kuroki and T. Yamamoto: Conference Record of IEEE/IAS Annual Meeting, Hong Kong (2005) 8