

504
東京大学大学院

2006 年度修士論文

低温プラズマを用いた VOCs 分解技術に関する研究

～プラズマ化学反応制御の検討 及び

新規な VOCs 分解反応器の提案～

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻 環境プロセス工学分野

46872 新井 英敬

指導教官：柳沢 幸雄

目次

第1章 序論	1
1.1 VOCs と大気汚染	1
1.1.1 VOCs とは	1
1.1.2 日本国内の VOCs の主要排出源	1
1.1.3 VOCs による大気汚染のメカニズム	2
1.1.4 VOCs 排出に関する法的規制	2
1.1.5 VOCs 排出抑制技術	3
1.1.6 排出抑制技術に関する問題点	4
1.2 低温プラズマ	4
1.2.1 プラズマの定義	4
1.2.2 プラズマの種類	4
1.2.3 プラズマの化学反応	5
1.2.4 低温プラズマの環境対策技術への応用	6
1.2.5 低温プラズマの生成方式	7
1.2.6 VOCs 分解技術に適したプラズマ反応器	9
1.2.7 パックドベット型反応器による VOCs の分解	9
1.2.8 パックドベット反応器の課題	9
1.2.9 課題への取り組みの指針	10
1.3 本研究の目的	11
1.4 本研究の流れ	11
第2章 基礎検討	13
2.1 緒言	13
2.2 FT-IR を用いた反応生成物の定量	13
2.2.1 定量の原理	13
2.2.2 検量線の作成	14
第3章 プラズマの放電状態制御に関する実験	18
3.1 緒言	18
3.2 実験装置	18
3.3 パラメータの決定	19
3.4 実験手順	20
3.5 原料ガス流量の相違が与える影響の検討	20
3.5.1 実験条件	21
3.5.2 結果と考察	21
3.6 誘電体ペレットの比誘電率の相違が与える影響の検討	24
3.6.1 実験条件	24
3.6.2 結果と考察	24
3.7 交流電圧の周波数の相違が与える影響の検討	28

3.7.1	実験条件	28
3.7.2	結果と考察	28
3.8	原料ガス中でのオゾンの有無が与える影響の検討.	31
3.8.1	トルエン非混合系におけるオゾンの生成	31
3.8.2	プラズマ非生成時におけるオゾンの有無の影響	32
3.8.3	プラズマ生成時におけるオゾンの有無の影響	33
3.9	プラズマ生成時の放電電流測定による放電状態の把握	34
3.9.1	測定・解析手法に関する基礎検討	35
3.9.2	比誘電率の違いが放電電流に与える影響	37
3.9.3	周波数の違いが放電電流に与える影響	38
3.9.4	反応速度と放電電流分布との関連性	40
3.9.5	重畳放電について	40
3.10	まとめ	42
第4章	ガス組成制御に関する実験	44
4.1	緒言	44
4.2	実験装置	44
4.3	実験手順	44
4.4	原料ガス中初期トルエン濃度が反応速度に与える影響	45
4.4.1	実験条件	45
4.4.2	結果と考察	45
4.5	原料ガス中酸素濃度が反応速度に与える影響	49
4.5.1	実験条件	49
4.5.2	結果と考察	49
4.6	まとめ	52
第5章	膜分離技術を複合したパックドベット型プラズマ反応器モデル	53
5.1	緒言	53
5.2	膜分離複合型低温プラズマ反応器モデル	54
5.2.1	モデルの概要	54
5.2.2	モデルに関するパラメータ及び定数	54
5.2.3	物質収支計算式	57
5.2.4	計算結果と考察	58
5.3	まとめ	68
第6章	結論	70
6.1	本研究により得られた知見	70
6.2	今後の課題	70

謝辞

Appendix

第1章 序論

1.1 VOCs と大気汚染

1.1.1 VOCs とは

VOCs は揮発性有機化合物類 (Volatile Organic Compounds) の略称である。有機化合物とは炭素と水素を基本構成元素とする化合物であり、そのなかでも特に常温で液体・固体でありながら揮発性が高いものを VOCs と称する。具体的にはブタン (C_4H_{10}) ・ヘキサン (C_6H_{14}) などの脂肪族炭化水素、ベンゼン (C_6H_6) ・トルエン ($C_6H_5CH_3$) などの芳香族炭化水素や、ホルムアルデヒド ($HCHO$) などのカルボニル化合物、ジクロロメタン (CH_2Cl_2) のようなハロゲン化炭化水素が VOCs に含まれる。改正大気汚染防止法^[1]には「『揮発性有機化合物』とは、大気中に排出され、又は飛散したときに気体である有機化合物をいう。」と定められている。この定義に当てはまる有機化合物は多数存在するが、通常われわれが取り上げる VOCs は主に大気中で SPM (浮遊粒子状物質) の生成を促進したり、光化学反応を引き起こして光化学オキシダントを生成する、環境汚染因子としての有機化合物類が主である。

1.1.2 日本国内の VOCs の主要排出源

国連気象枠組変動条約における VOCs 排出報告 (Fig. 1.1)^[2]によると、日本国内の VOCs の年間排出量は 2000 年度で約 185 万トンであり、このうち 90% が固定発生源由来、さらには 50% 以上が塗装業と印刷業という溶剤を大量に使用するような産業からの排出となっている。また石油化学関連産業からの排出量も 10% を超えている。

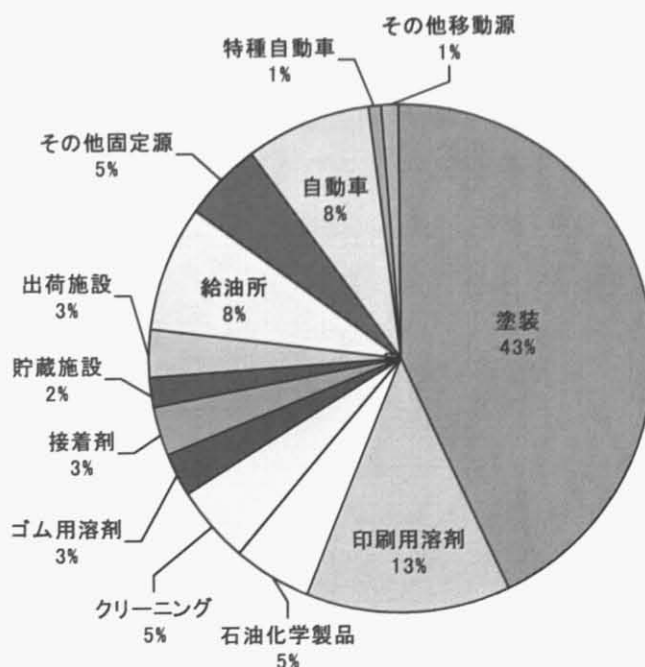


Fig1.1 The breakdown of VOCs emission in Japan (2000)

1.1.3 VOCs による大気汚染のメカニズム^[3]

前述した通り、VOCs は大気中での SPM や光化学オキシダント生成の要因とされている。ここでは VOCs が大気汚染物質を生み出すメカニズムについて簡単に説明する。

大気中には、光化学反応によって生じた酸化力の強いオゾンや OH ラジカルが存在するが、これが放散された VOCs を酸化することによって酸化物を生じる。この酸化物自体が二次有機粒子として凝集し SPM 化する。さらに酸化された VOCs は NO_x が共存する状態で紫外光などにより光化学反応によってアルデヒド類を生じる。このアルデヒド類や、それからさらに酸化反応によって生じるペルオキシアセチルニトレートが、いわゆる光化学オキシダントと呼ばれる化学物質である。

VOCs が大気汚染を引き起こす大きな要因であることに疑いの余地は無いが、SPM も光化学オキシダントも、大気中での VOCs や NO_x が複雑な反応を起こす中で生成するものであり、大気汚染による環境影響を抑止しするために、VOCs 及び NO_x の排出を抑制することは非常に重要な課題であると考えられる。

1.1.4 VOCs 排出抑制に関する法的規制^{[4][5]}

① 海外

海外での VOCs 排出抑制制度の整備は日本に比べて早く、VOCs が引き起こす大気汚染に関する意識の高さがうかがわれる。アメリカでは 1990 年に大気浄化法 (Clean Air Act) を改正し、VOC 使用施設に対して排出量を抑える技術基準を制定した。ヨーロッパでも、EU は 1999 年 VOC 規制の統一基準として、20℃において 0.01Kpa 以上の蒸気圧を有する全ての有機化合物について、2010 年度までに 1990 年度比で 60%の排出削減を行うという EU 指令を発令した。イギリスは 1990 年制定の環境保護法を改正し、2010 年度までに 1999 年度比で 30%削減という独自の方針を打ち出している。また、近隣のアジア諸国においても規制は徐々に整備されている。台湾は 1994 年に自動車表面塗装、1997 年に石油化学工業に関して EU と同基準の規制を行った。韓国は 1995 年に自動車の塗装に関し VOC 排出規制を公布している。

② 国内

1968 年に制定された大気汚染防止法は特定工場から発生する粉塵・ばい煙の排出を抑制する法律であったが、当時は VOCs に対する意識の高まりはあまりなかった上、VOCs への大気中への発生源が多岐にわたることからこれまで明確な大気への排出規制は行われていた。しかし、2002 年度の国内での光化学オキシダント濃度が大気環境基準を満たした調査地点が 0.5%となり、SPM 基準の達成率も 50%を下回ったことから、2010 年度を目標とした大気環境基準の達成が危ぶまれた。そこで、原因物質と考えられる VOCs の規制を盛り込んだ改正大気汚染防止法を 2004 年 5 月に公布し、2006 年 4 月より施行した。この中では削減目標として「2010 年までに 2000 年度比で 30%の VOCs 排出

削減」を掲げた。法律規制の対象は一定規模以上の工場であり、また業種によって排出規制濃度が細かく分類されている。目標の達成により、2010 年の SPM 基準達成率が 87.9%から 92.3%に改善され、光化学オキシダントは注意報レベルの発生状況が相当程度改善することが期待されている。

1.1.5 既存の VOCs 排出抑制技術^[6]

VOCs の排出抑制技術には大まかに分類して回収と除去があり、前者が主に吸着・吸収によって処理されるのに対し、後者は燃焼や分解によって処理を行う。

① 吸着回収法

VOCs は一般的に活性炭やゼオライトへの吸着保持量が大きい。このうち低濃度排ガスには固定槽吸着塔を用いることが、維持管理が容易で高い処理効率が期待できると考えられる。高濃度系では活性炭の吸着効率が短期間に低下するため、再生処理ができる吸着・脱着方式が有効である。

主要な吸着設備として最も単純かつ汎用性が広いのは粒状活性炭吸着と水蒸気脱着用スチームを用いた固定槽である。これに対し、より吸着速度が速いが処理効率が低下する可能性がある繊維状活性炭固定槽、加圧吸着・真空脱着の原理を用いた固定槽 PSA が存在する。さらには球状の活性炭を用いて流動層で連続的な吸着・脱着操作を行う設備や、ハニカムに活性炭やゼオライト、シリカゲルを担持させてこれを回転させ吸着、熱脱着を行うハニカム濃縮装置が実用化されている。

② 燃焼法

a. 直接燃焼法

VOCs は一般的に可燃性であるため、燃焼により容易に酸化分解される。燃焼法は高濃度の排ガス処理に適しており、直接燃焼法において燃焼炉の条件は 700～800℃で、ガスの滞留時間が 1 秒以上になるよう設定される。不完全燃焼を防ぐためには炉内部の温度を均一にすることが不可欠である。燃焼排ガスは熱交換器で熱回収された後に大気拡散される。欠点として非常にランニングコストが大きいことが挙げられる。

b. 蓄熱燃焼法

直接燃焼法では 50～60%と低い熱交換効率を 85～95%に引き上げるために、セラミック製や耐熱性の石材を「蓄熱体」として用いて、VOCs の燃焼に再利用する。直接燃焼法に比べて、自然濃度も低いことが利点ではあるが、装置が非常に大型化してしまうという短所を抱える。

c. 触媒燃焼法

触媒燃焼法は、燃焼炉の温度を 250～350℃と直接燃焼法に比べて低く設定でき、燃料使用量も少なく出来る。被処理ガスは前処理装置で有害金属・酸性ガス成分・粉塵などを除去した後、触媒塔で燃焼分解される。触媒には耐熱・多孔質ニッケル合金、活性アルミナ、ハニカム、石英ガラス繊維などが使用される。この際問題となるのが触媒被毒であり、タールや高分子物質の物理吸着による活性低下、ハロゲンガスによる化学的な被毒、硫黄、リン、ケイ素など、触媒表面の細孔をふさいで触媒表面積を減少させるものなどがある。

1.1.6 排出抑制技術に関する課題

1.1.4 で述べたように、法的に VOCs の排出濃度規制を受けているのは一部の大規模工業施設のみであり、その他の中小規模施設に関しては、自主的な排出抑制対策が求められている。しかし、VOCs の排出源として最も多くを占める塗装業は、その大半が中小規模の工業施設において行われているのが現状である。ところが、1.1.5 で紹介したような既存の排出抑制技術はいずれも装置の規模やランニングコストが大きく、中小規模の工業施設への設置には適していない場合が多い。こうしたことから中小規模工場での VOCs 排出抑制対策は遅れているのが現状である。

VOCs の排出抑制技術は、その排出ガスの風量や濃度域、施設規模などによって適しているものが異なる。その中でも、中小規模の塗装施設から排出されるような、数百 ppm 程度で、低風量ガスの VOCs の処理を行うのに適した技術が必要とされている。

その要求を満たすような技術として、低温プラズマを用いた VOCs 分解技術の研究開発が行われてきた。これは、空気雰囲気下にて常温常圧にてプラズマを発生させることで、VOCs の分子内の結合を切断し、酸化分解して CO₂、H₂O とし除去処理する手法で、小規模で低コストな装置を用いて高効率で VOCs の分解が可能であると考えられている。次項では、この低温プラズマについて詳細に述べる。

1.2 低温プラズマ

1.2.1 プラズマの定義

プラズマとは、気体分子が何らかの要因で電離し、その結果、自由に運動する正・負の荷電粒子が共存して電氣的に中性になっている状態を言う^[7]。Langmuir の定義によれば、「プラズマとは気体が電子とイオンに分離して、これらの密度が大体等しくなる」ような状態である。固体・液体・気体に次ぐ「物質の第四態」とも言われるが、気体に近いため、通常の気体との違いを明確にするために「電離気体」とも呼ばれる。

1.2.2 プラズマの種類

プラズマは自然のプラズマと人工的なプラズマに大別することが出来る。自然のプラズマとは、例えば雷やオーロラ、太陽のコロナなどがあてはまる。一方、人工的なプラ

プラズマのうち我々に最も身近なものは火炎プラズマである。例えばガスバーナで気体を加熱すると炎の周囲の気体分子が電離しプラズマ状態となる。また、科学技術として広く利用されているのが放電プラズマである。気体中の電極間に高電圧を印加すると、ある電圧値で絶縁破壊を引き起こす。これに伴う放電によってプラズマ状態が生じる。放電プラズマには低温弱电離プラズマと高温熱プラズマがある。

低温弱电離プラズマは主に低ガス圧下でのグロー放電によって生じるプラズマであり非熱平衡プラズマとも呼ばれる。プラズマの状態を左右する要因は電子密度と圧力であり、特に低温弱电離プラズマは、通常は大気圧よりも低い 100 [mmHg] 程度の圧力で生じることがわかっている。大気圧では気体の分子密度が高く分子運動の平均自由行程が小さくなるため、電子やイオンの持つエネルギー及び電離率は小さくなる^[8]。このため、電子のエネルギーを上げる手段として放電方式に様々な応用が試みられている。この時、電離した電子は数 eV (数万 K 相当) というエネルギーを持つが、電子密度が小さくなる ($10^{10} \sim 10^{11}$ 個/cm³) ためプラズマは非熱平衡状態となる。プラズマの温度は中性粒子 (ガス分子) 温度で定義されるため、室温とほぼ同じ (低温) である。

高温熱プラズマは主に高ガス圧下でのアーク放電によって生じる。熱プラズマ中では励起やイオン化した原子や分子、電離した電子が高密度となり、個々の速度論的温度がほぼ等しく熱平衡状態にある。このときプラズマ温度は電子温度 (電子の持つエネルギー) で定義され、数千～数万 K に達する。

1.2.3 プラズマと化学反応^{[7][9][10]}

放電によって電離した電子のエネルギーが小さい時、電界中では中性粒子 (ガス分子) への電子の弾性衝突が支配的となる。この時電子のエネルギーがガス分子へ伝わらないため化学反応は起こりにくい。電子が高エネルギーを持つとき、電子は中性粒子に非弾性衝突することで粒子を励起・解離または電離させる。これがさらに衝突を繰り返すことによって、プラズマ中には各種イオンやラジカル、振動・励起分子が存在するようになる。すなわち、高エネルギー電子の存在によってプラズマ中では様々な化学反応が起こる。

① 化学反応プロセス^[11]

低温プラズマでの化学反応の初期課程はその反応の時間スケールで 2 段階に分類される。第一段階は 10^{-8} s の時間スケールで、高速電子の非弾性衝突による気体分子のイオン化・励起・解離・光放出・電荷移動が生じる。第二段階は 10^{-3} s の時間スケールで、第一段階での反応生成物によるラジカル反応が生じる。こうしたプラズマ化学反応については、数値計算シミュレーションを用いてプロセスの解明を進めている研究が行われているが、第一段階の電子衝突が初期反応経路を強く支配するとこれまで考えられ、重要視されてきた。しかし近年では第二段階における低位励起分子も初期の化学反応に関

連していると考えられている。

② 反応機構研究の歴史と現在の傾向

初期のプラズマの化学反応理論は放射線化学者らによって提唱された。Lind はプラズマ反応の反応中間体として「クラスター」が存在するという「クラスター理論」を提示したが、反応の課程で「クラスター」が理論的に不可能なほど大きくなってしまおうという矛盾点が見つかり、理論は程なく破綻した^[17]。これに対し Eyring et al. は「ラジカル理論」を構築し^[18]、これが現代のプラズマ化学反応理論の基礎となっている。

現在のプラズマ化学反応プロセスの研究には大まかに二つの流れが存在すると考えられる。一方は、反応速度論に基づく反応機構の解明であり、もう一方は反応生成物分析に基づく反応経路の予測である。前者は電気系研究者に多いアプローチで、初期反応物に関してあらゆる反応を想定し反応経路のシミュレーションを行っている。また実測した反応速度のフィッティングから経路の決定を試みた例もある^[19]。後者は化学系研究者に多いアプローチで、反応生成物の定性・定量分析から実際に起きている反応機構を予測している。

いずれの手法も様々な反応経路を考えて検証していることに違いはないが、アプローチのずれがあることは否めず、統一された反応経路の解明手法は開発されていない。

③ 反応と放電プラズマの状態

Liu et al. は触媒パルスコロナ放電によるメタン（天然ガス）改質法において、アセチレンが低温域での非平衡ストリーマ放電によってのみ生成することに言及し、また温度上昇と共にストリーマ and/or グロー→アークと放電形態が変化し、それに伴って起こる反応も変わることを示唆した^[20]。この結果は、プラズマ中では放電状態の違いによって化学反応が異なっていることを示している。この研究のように放電プラズマの状態（物理的視点）と化学反応（化学的視点）を結び付けるような既往の研究はほとんど見られないが、放電状態を変化させることで化学反応を制御出来る可能性を示していると考えられる。

1.2.4 低温プラズマの環境対策技術への応用^[11]

化学技術としての大気圧下での低温プラズマの利用は古くから研究されていた。低温プラズマは一般的に低圧下で有利に生ずるが、処理物質が気体である場合これを低圧にするためのエネルギーや体積増加による処理量の増大が問題となるため、大気圧下で処理を行うことが求められてきた。

18 世紀末に放電によって炭化水素の分解が起きることが発見されたのを皮切りに、19 世紀半ばから 20 世紀にかけて、誘電体バリア放電によるオゾン発生器の開発や、電気集塵による硫酸ミスト除去技術の開発などが行われ、さらには低圧下での CVD 法など

に利用されてきた。一方、プラズマによる化学物質分解の研究も行われていたが、1950年以前は純ガスを用いた分解実験が主であった。

しかし、工業の急速な発展から環境問題が大きく顕在化してきた 1970 年以降になると、DC・AC コロナ放電による数百 ppmv レベルの大気汚染物質の除去についての研究が行われるようになった。例えば電気集塵機を応用しての NO_x の除去技術は、当初はエネルギー効率が課題となり技術開発は一旦頓挫したが、パルスによる放電法によって効率が大幅に改善され再度開発が進められるようになった^[16]。この時期を境にして低温プラズマの環境汚染物質分解技術としての利用が徐々に進んでいった。

U.S.EPA（合衆国環境保護局）は、大気中の希薄 VOCs の処理法として炭素吸着法・触媒除去法・燃焼法・低温プラズマ・熱プラズマを挙げ、これら各々の方法について、室温・大気圧・一定ガス流量（85m³/min）・一定濃度（100ppmv）の条件下でのトルエン分解について、エネルギー由来の 10 年平均のコスト試算を行った。その結果として、低温プラズマ（パックドベット反応器）を利用した場合に最も低コストで希薄トルエンを処理可能であることを示唆している^[10]。この結果が低温プラズマによる VOCs 処理の研究を促進するきっかけであったと考えられる。

また化学物質の分解以外にも、窒素固定・水素生成・メタノール合成・滅菌・炭化水素改質への利用が研究されている。さらに環境分析に用いられる API-MS（大気圧イオン化質量分析計）の原理として用いられている。

1.2.5 低温プラズマの生成方式

① 放電方式各論^[9]

ここでは、低温プラズマの生成方式について報告する。Fig. 1.2 に主要な低温プラズマ発生装置の簡易形状を示す^[17]。いずれの装置も円筒形であり、図は全て断面図である。基本的な放電形式は以下の 3 種類となる。

(a) コロナ放電（パルスコロナ放電）

電極の形状や配置によって、空間の一部に強い不平等電界を生じさせるとその部分から「コロナ」と呼ばれる部分放電が発生する。図(a)の反応器は内部の線状電極と外壁面の電極による同軸円筒型で、コロナは電界の強い中心軸から発生する。実際にはこうした線状電極ではなく、例えば平板電極の凹凸でも不平等電界は生じるため、一般にコロナ放電はガスに高電圧を印加するとごく簡単に発生する最も基本的な放電形態であると言える。コロナの中で

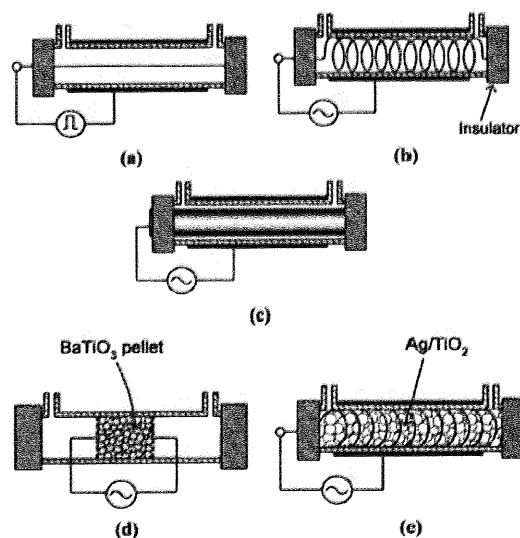


Fig.1.2 Schematic Drawing of Plasma Reactors^[11]

は電離によって大量の電子とカチオンが存在するため、大気圧下でプラズマを発生させる良い手段の一つであるが、狭い空間に起こす部分放電であるため大容積の気体を均等に処理するのには不便である。また、ストリーマと呼ばれる間欠的な放電が対向電極を損傷する欠点も存在する。そこで以下に述べるような形態への改良が進められたり、定常的な交流電圧ではなくパルス的に電圧をかけることで電極損傷を抑える手法が用いられている。

(b) 沿面放電

図(b)の反応器は(a)の内部電極を内壁に沿ったコイルに代えたものである。このとき本体の石英管自体が誘電体となる。この装置のように誘電体表面に細い電極を適当な間隔で取り付け、対向電極を誘電体中に埋め込むか反対側の側面に密着させて、電極間に交流電圧を印加すると、誘電体表面に沿って強い電界が誘起されて放電が発生する。これを沿面放電と呼ぶ。沿面放電により生成されたプラズマは広い空間に拡散するので、比較的大きい体積のプラズマを作ることが可能である。また、誘電体によりストリーマの生成を防ぐことが可能である。

(c) 無声（バリア）放電

図(c)は内部電極を太い円筒形とし、外部電極との間隙を数 mm 程度以下まで狭めている。ここで電極間に交流電圧を印加すると空隙に強い放電が発生する。これが無声放電、またはバリア放電と呼ばれる形式である。この場合もやはりガラスが誘電体となるが、これにより空隙に均一でかつ強力な電界が生じ、コロナ放電の過程を経て全面放電に至る。無声放電は古くからオゾンナイザーとして用いられており、沿面放電と同様にストリーマを防ぐことができる。また空隙を長くすることでより多量の大気汚染ガスの処理に用いることができると考えられている。

② 応用

図(d)と(e)は上記の技術を応用した反応器である。それぞれについて説明する。

(d)はパッキングベット型である。元々電気集塵機的一种として開発されたもので、電極間に球状誘電体ペレットを充填することから Packed-bed と呼ばれる。充填する誘電体の種類によって電圧印加時に電界方向に自然分極が起こる。また誘電体同士の接触点付近で強い放電が起こるのが特徴である。誘電体には BaTiO_3 が多く用いられている。この反応器はプラズマにより大量の気体を処理するために開発されており、他の反応器に比べて容器内での気体の滞留時間が長くなり、汚染物質の分解効率を高めることが期待される。

(e)は沿面放電型の応用である。 Ag/TiO_2 触媒を反応器に充填させており、プラズマによる直接的な分解だけではなく触媒表面上での酸化反応の促進により分解効率が向上

することが期待される。

1.2.6 VOCs 分解技術に適したプラズマ反応器

Fig. 1.2 の異なる放電方式の反応器について、ベンゼンを VOCs のモデルガスとして行われた分解性能比較^[17]では(e)が最も効率的にベンゼンの分解・酸化を行うことが出来、次いで(d)がよい結果を示した。また、(a)や(b)では分解生成物として粒径が 10 ～100 nm 程度のエアロゾルの生成が観測されたが、(d)及び(e)での生成は確認されなかった。ただし、湿度の高い環境では(d)の分解効率が顕著に落ちこみ、パックドベット型は湿気に敏感であることが示唆されている。

分解効率の面から述べるならば、(e)の沿面放電・触媒複合型が最適であるが、触媒の失活による効率の低下など、常に高い効率を保つことの困難さや、(d)のパックドベット型の他の技術との複合のしやすさを考慮した場合、一長一短であると言える。また、上記の結果は 1 種類の誘電体ペレットについてのみの結果であり、様々な誘電率のペレットを用いた場合との複合的な比較も必要であると考えられる。

1.2.7 パックドベット反応器による VOCs の分解

パックドベット反応器を用いた希薄 VOCs 分解の研究は、Yamamoto et al.^[18]がパルスコロナ放電反応器とパックドベット反応器による種々の VOCs 分解を行った報告が最初であるとされ、その後 Nunez et al.^[10]が初めてパックドベット反応器でのプラズマ生成時の放電電流の観測を行っている。この流れを受けて様々な研究者がパックドベット反応器による希薄 VOCs 分解の研究を推し進めてきた。例えば Ogata et al.^[19-23]は実用化を踏まえ、分解効率や分解生成物、副生成物に着目し、メタン分解に対する誘電体ペレットの格子酸素の効果や、ベンゼン分解に対する様々な初期条件の影響、多種の芳香族が混合された系での分解について多くの研究を行っている。また、Roland et al.^[24]も異なる誘電体ペレットを用いた場合の VOCs の酸化分解傾向を調査している。

1.2.8 パックドベット型反応器の課題

希薄 VOCs 分解技術としてパックドベット反応器を用いた場合の最大の課題は、分解物・生成物による環境汚染が懸念される点である。特に、除去対象ガスがほとんど空気であることからパックドベット反応器では副生成物として NO_x が生成する。この時、高い VOCs の分解効率を得ようとする NO_x を抑制することが困難となる^[20]。

一方、VOCs は CO 及び CO₂ へと酸化分解されるが、この CO は猛毒である。しかし、メタンのプラズマ分解においては CO と CO₂ は生成反応経路が異なる可能性が示唆されており^[19]、反応器の稼動条件を変えただけでは CO の生成選択性を下げることは困難であると考えられている。

以上のことから、環境対策技術としてパックドベット型低温プラズマ反応器を用いる

ためには、プラズマだけでは限界があり、他の技術との複合によって課題を克服していく必要があると考えられている。そこで新たに研究が進められたのが触媒との複合である。例えば PDC (Plasma Driven Catalyst) 反応器では反応器内に誘電体の代わりとして、または強誘電体と混合した触媒を充填する^[25-27]。この時触媒には TiO₂ などの酸化触媒が主に用いられる。この反応器ではプラズマ生成時に気相と触媒表面の反応が全て同時に起こると考えられるが、プラズマによる触媒表面への影響はまだ明らかになってはいない。

触媒を用いた場合、既存のプラズマ反応器と比較して VOCs の分解率がやや高くなり、NO_x や SPM、CO などの環境汚染物質の生成も抑制することが明らかになってきている。しかしこの利点に対し、触媒被毒によるメンテナンスの手間とコストが大きくなるなどの課題も挙げられる。さらに触媒については前述したような、プラズマと触媒表面の関係の調査や分解対象物質に適した触媒の選定が必要であるなど、明らかにすべき点は数多くある。

1.2.9 課題への取り組みの指針

低温プラズマはこれまで実用化を踏まえた環境対策技術として研究が進められてきたはずが、目的物質を分解除去する際の副生成物の総排出量や処理などの問題についてはまだ手付かず状態であることが、副生成物までに踏み込んだ議論が少ないことから窺える。例えばバックドベットでは、VOCs の処理に関する効率を重視する一方で、NO_x の生成を問題視してそれを低減しつつ VOCs の分解を行うという意識が必要である。

そこで、まず原点に立ち戻り「どうすればプラズマだけで NO_x を減らすことが可能か」を考えた。この時、NO_x 生成の一要因は雰囲気である窒素分子の三重結合がプラズマ中の荷電粒子により切断されることであると考えられる。極力この結合を切断せずに酸素、VOCs を選択的に分解するエネルギー領域にプラズマの放電状態を制御することで NO_x の生成抑制が可能になると考えられる。

この「放電状態を制御することでプラズマ化学反応が制御可能である」と言う理論は、1.2.3 の③で述べたように既に報告されているにも関わらずあまり認知されておらず、また検討がなされていない。これは、おそらく放電状態を捉える手法自体が確立されていないためであると考えられる。放電状態を表す指標としては、目視による観察での明るさや放電の形状の他、放電時の電流があると考えられる。Nunez et al.^[10] や Takaki et al.^[28] はプラズマ生成時の放電電流を測定しているが、この結果を詳細に解析することでプラズマの放電状態を捉える試みは行われていない。

そこで例えば誘電体の誘電率を変えるなど、放電状態を制御しようとした時、どのように放電状態が変わっていくのか、またそれがどのようにプラズマ化学反応に影響を及ぼすのかを捉えていく試みが必要だと考えられる。

もう一つの可能性として、そもそもプラズマによって NO_x が生成するのは窒素と酸素

が高濃度で共存しているからであり、理想的には希薄 VOCs を含む空気から VOCs だけを選択的に取り出してプラズマで分解できれば NO_x は生成しない。しかし、混合ガス中から希薄な VOCs だけをガスとして取り出すことは技術的に困難である。そのため、出来るだけ多くの VOCs を取り出し、かつ窒素や酸素をあまり多く取り出さないような分離技術を低温プラズマに複合出来れば、NO_x の低減につながると考えられる。

1.3 本研究の目的

本研究ではパックドベット型低温プラズマ反応器を用いた VOCs 分解技術の実用可能性を高めるため、VOCs 分解の高効率化と副生成物の NO_x 生成抑制を同時に達成することを目的とする。

1.4 本研究の流れ

VOCs のモデル物質としてはトルエンを選択した。まず、プラズマの放電状態の制御や処理すべきガス組成の制御を行うためのパラメータをいくつか挙げ、それらのパラメータの制御が直接的、または間接的にプラズマによる化学反応を制御しうるのかどうかを実験的に調べた。さらに、実験で用いたプラズマ反応器に混合ガスの膜分離技術を組み合わせた新規な反応器モデルを構築・提案し、シミュレーション計算によって上記の二種の制御を同時に達成するような操作条件を検討するとともに、低温プラズマ単独での分解実験結果と比較を行った。

参考文献

- [1] 大気汚染防止法の一部を改正する法律, 2004
- [2] 揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制について, VOC 排出抑制検討委員会, 2003
- [3] 炭化水素類に係わる科学的基礎情報調査, 三菱化学安全研究所
- [4] 北畠道治, 塗料の研究, No143, 41-49, 2005
- [5] 石丸泰ら, 大日本印刷技報 2005 年 6 月, 25-32, 2005
- [6] 福山丈二, ECO INDUSTRY, 10(1), 5-10, 2004
- [7] 早川保昌, 松本修, プラズマ化学とその応用, 裳華房, 1971
- [8] 小田哲治, 真空, 43(7), 707-716, 2000
- [9] 堤井信力, 小野茂, プラズマ気相反応工学, 内田老鶴圃, 2000
- [10] C.M. Nunez et al., *Air & Waste*, 43(Feb.), 242-247, 1993
- [11] H.H. Kim, *Plasma Process and Polymers*, 1(2), 91-110, 2004
- [12] S.O. Thompson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 553, 1958
- [13] D.P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, 61, 1453, 1957
- [14] GB Zhao et. al, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 43, 2315-2323, 2004
- [15] C.J. Liu, et al., *J. Catalysis*, 179, 326-334, 1998

- [16] 水野彰, 静電気学会誌, 19(4), 289-295, 1995
- [17] H.H. Kim, et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.* Vol.41, No.1, 206-214, 2005
- [18] T. Yamamoto et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 28(3), 528-534, 1992
- [19] A. Ogata et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 18(3), 363-373, 1998
- [20] A. Ogata et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 35(4), 753-759, 1999
- [21] A. Ogata et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 20(4), 453-467, 2000
- [22] A. Ogata et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 22(4), 537-552, 2002
- [23] A. Ogata et al., *Applied Catalysis A : General*, 236, 9-15, 2002
- [24] U. Roland et al., *Catalysis Today*, 73, 315-323, 2002
- [25] H.H. Kim et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 35, 1306, 1999
- [26] C.L. Chang et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 25(3), 227-243, 2005
- [27] C.L. Chang, et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 25(6), 641-657, 2005
- [28] K. Takaki et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32(6), 528-534, 2004

第2章 基礎検討

2.1. 緒言

本研究では低温プラズマによる分解反応と生成反応について定性的・定量的の両面から評価を行う必要がある。一般的に気相中の物質の定性・定量には GC (ガスクロマトグラフィー) を用い、分析対象によって TCD (熱伝導検出器)、FID (水素炎イオン化検出器)、FPD (炎光光度検出器)、MS (質量分析器) などの検出器を使い分ける。本研究においては VOCs、CO_x、NO_x を同時に測定する必要があるため、GC を用いる場合は検出器や分離カラムをいくつも使い分けながら同時に測定を行えるような分析システムが必要となる。

しかし、プラズマによる副生成物としてオゾン (O₃) が生成すると、GC の分離カラム内において吸着剤表面でオゾンが VOCs や CO_x、NO_x と酸化反応を起こすため、定性物や定量された分析値が、純粋にプラズマ反応のみに拠る VOCs の分解量や、生成物及びその生成量を正確に反映しなくなるという問題が生じる。そこで、気相中の物質の定性・定量に関して、GC に代わる分析手法が必要となる。

本研究では、従来は主に定性法として用いられることが主流である FT-IR (フーリエ変換赤外分光計) を、気相中の物質の定性及び定量に用いることとした。これにより、プラズマ反応後の気相中の混合物について、多種同時かつリアルタイムで定性・定量を行うことが可能となる。そこで、混合物の定性・定量を行うための検量線を作成した。

2.2. FT-IR を用いた反応生成物の定量

2.2.1 定量の原理

FT-IR は、化学物質が吸収する赤外光波長がその化学物質ごとに異なることを利用して化学物質の定性を主に行うための装置であるが、定量を行うことも可能である。

FT-IR を用いた測定でわかるのは、対象物質の赤外光の吸収波長（もしくは波数）だけではなく、元々の赤外光の強度に対してどの程度の光を吸収したかという、いわゆる吸光度である。Lambert-Beer の法則によれば、吸光度を α 、気相透過前の光の強度を I_0 、透過後の光の強度を I 、試料層（気相の場合はガスセル）の厚さを L 、気相中の試料の分圧を p 、比例定数を k とおく時、以下の式が成り立つ。

$$\alpha = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = kLp$$

この時、気相中の試料の分圧、すなわち濃度は赤外光の吸光度に一次に比例している。従って、FT-IR で測定した対象物質の濃度を知るためには、その物質のある吸収波長における吸光度と物質の濃度の関係をあらかじめ調べて検量線を作成し、実測時にはそれに従って定量を行えばよいことになる。

しかしながら、物質の濃度域や選択した波長によっては上記の比例関係が成り立たな

くなる場合があること、複数の物質が混合している気相においては、他の物質のピークの影響が出ないように、その物質固有のピークをとる必要がある、などの問題点もある。特に、低濃度域ではそれほど問題とならない分子間相互作用による吸光度の変化が高濃度域で生じるため、低濃度域と高濃度域について一本の検量線で評価を行うのは難しい。カーブフィッティングにより、曲線的な検量線を用いて定量を行う手法も考えられているが、本来は Lambert-Beer の法則が直線関係を定めていることから、より精度の高い分析を行うためには、直線による検量線が必要である。この時、低濃度域と高濃度域について2本の検量線を使い分けることで、定量の精度を上げることが出来るのではないかと考えられる。

2.2.2 検量線の作成

本研究においては、トルエン、CO、CO₂、NO、NO₂の5種類の物質に関して検量線を作成することとした。

まず、それぞれの物質の赤外吸収スペクトルが互いに重なり合わないような波数領域を調べた。Fig.2.1、2.2 は、それぞれプラズマを発生させる前と発生させた後についての赤外吸収スペクトル、及びそのピークがあらわす物質を示したものである。このようにして、検量線に用いるための波数領域を選択し、このうち1本のピークを選んだ。

次に、各物質の標準ガスを用いて、既知の5～8点の濃度について FT-IR で検量線に用いる吸収スペクトルを測定した。濃度域は、以下に示したとおりである。トルエン以外の4種の物質については、低濃度域と高濃度域での検量線を作成するために、2種の濃度の標準ガスを用いて測定を行った。この時測定した各物質の濃度域と、定量に用いた赤外吸収スペクトルの波数を Table 2.1 に示した。

Table 2.1 Datas for calibration curve of FT-IR

Materials	Concentration [ppm]	Wave number [cm ⁻¹]
Toluene	10～208	1032
CO	15～150	2037
	100～1980	2073
CO ₂	15～150	2268
	100～2000	2277
NO	15～150	1900
	50～1000	1818
NO ₂	15～150	1642
	50～1000	808

そして、吸光度と濃度の関係をプロットし、直線検量線を作成した。この時、濃度域が異なる2本の検量線が重なるような濃度領域について、既知濃度ガスのデータの定量

を行ったところ誤差は最大でも 5 %程度となり、本研究において十分許容できる誤差範囲であると考えられた。また、検量線はいずれも R^2 値が 0.95 以上となり、極めて精度が高いとは言えないものの、精度良く測定可能な検量線を作成することができた。

また、低濃度域の検量線を用いてブランクを 5 点測定し、その標準偏差の 10 倍を定量下限値、3 倍を検出下限値と定めたところ、定量下限値はいずれの物質も 1 ppm 程度となり、以下ではこれを定量下限として物質の定量を行った。

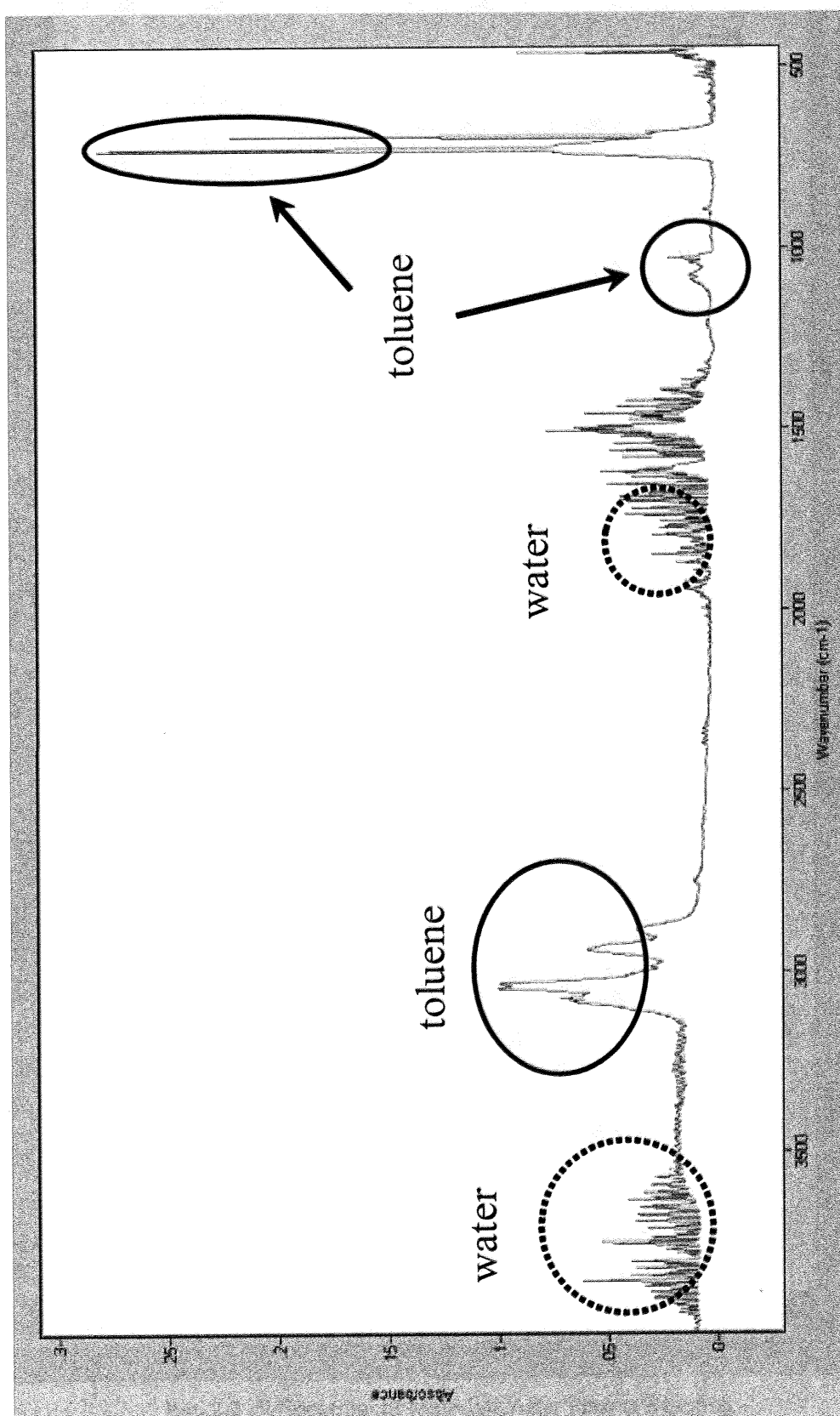


Fig. 2.1 IR Spectrum of Materials Before Plasma Reaction

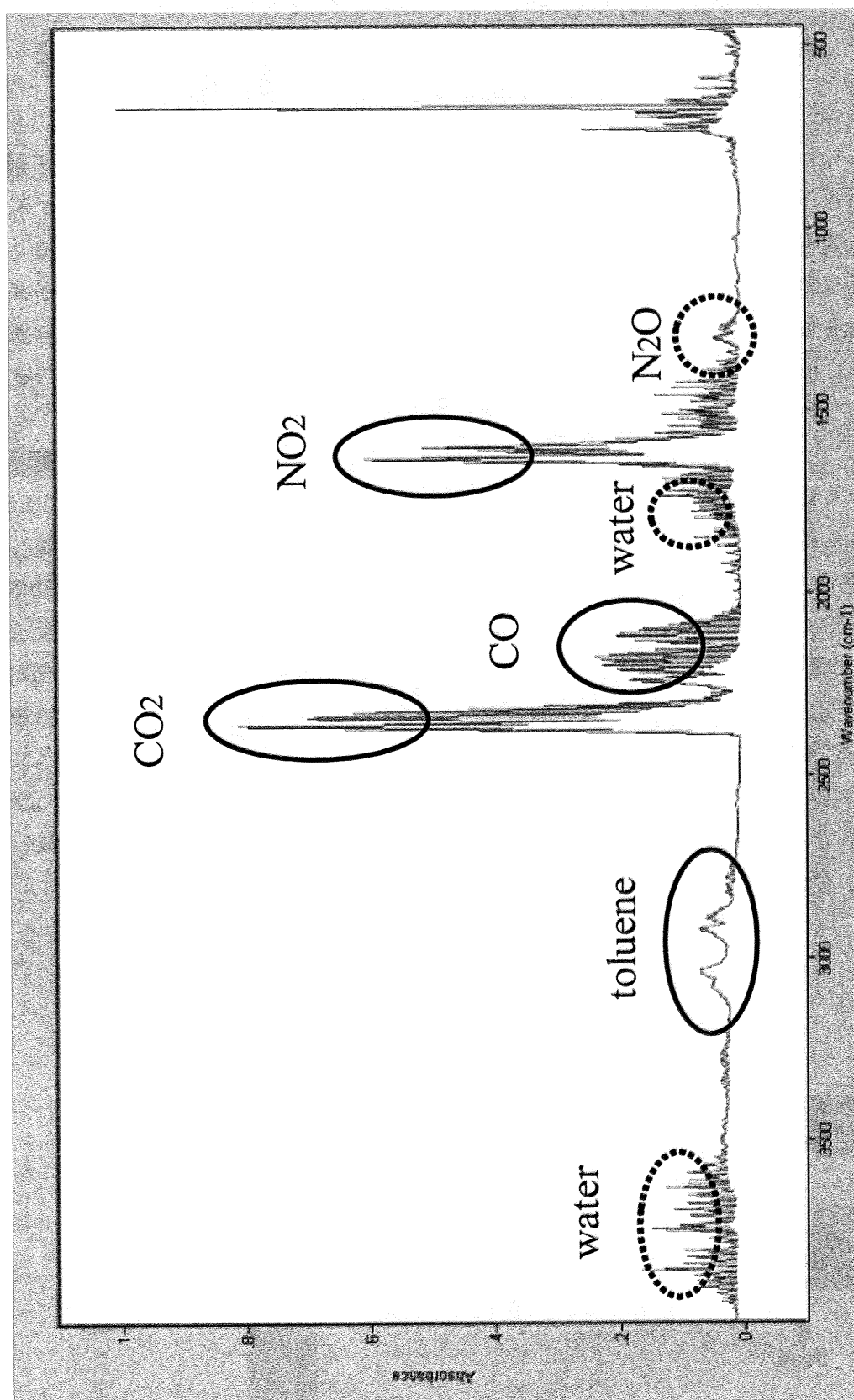


Fig. 2.2 IR Spectrum of Materials After Plasma Reaction

参考文献

- [1] 平石次郎, フーリエ変換赤外分光法, 学会出版センター, 1985

第3章 プラズマの放電状態制御に関する実験

3.1. 緒言

プラズマの放電状態を制御することによって選択的に NO_x の生成を抑制する方法が可能かどうかを、実験的に検討する必要がある。ここでは、プラズマの放電状態を変える可能性があるパラメータを決定し、それらがトルエンの分解速度や NO_x の生成速度に与える影響を検討した。さらに、それぞれのパラメータを変えた場合の放電電流の測定を行い、その分布の違いからプラズマの放電状態が実際に変化しているのかどうかを検討した。

3.2 実験装置

Fig. 3.1 に実験装置系の概略図を示す。実験装置は主に原料ガス供給部分とプラズマ反応器部分、測定部分で構成される。原料ガスは窒素・酸素・トルエンからなる。トルエンは 1.0 °C の恒温水槽において窒素でバブリングを行った。この時、蒸気圧を算出する Wagner の式^[1]を用いると 1.0 °C でのトルエンの蒸気圧は 9.6×10^{-3} [MPa] である。ボンベ圧は窒素が 0.4 [MPa]、酸素が 0.2 [MPa] で常に一定とし、原料ガス中の窒素・酸素の組成やトルエンの濃度は、マスフローコントローラー（コフロック株式会社製）を操作することで調整を行った。ガスの供給ラインはボンベ付近の高压部は SUS 管を用い、常圧部はテフロン管を用いた。

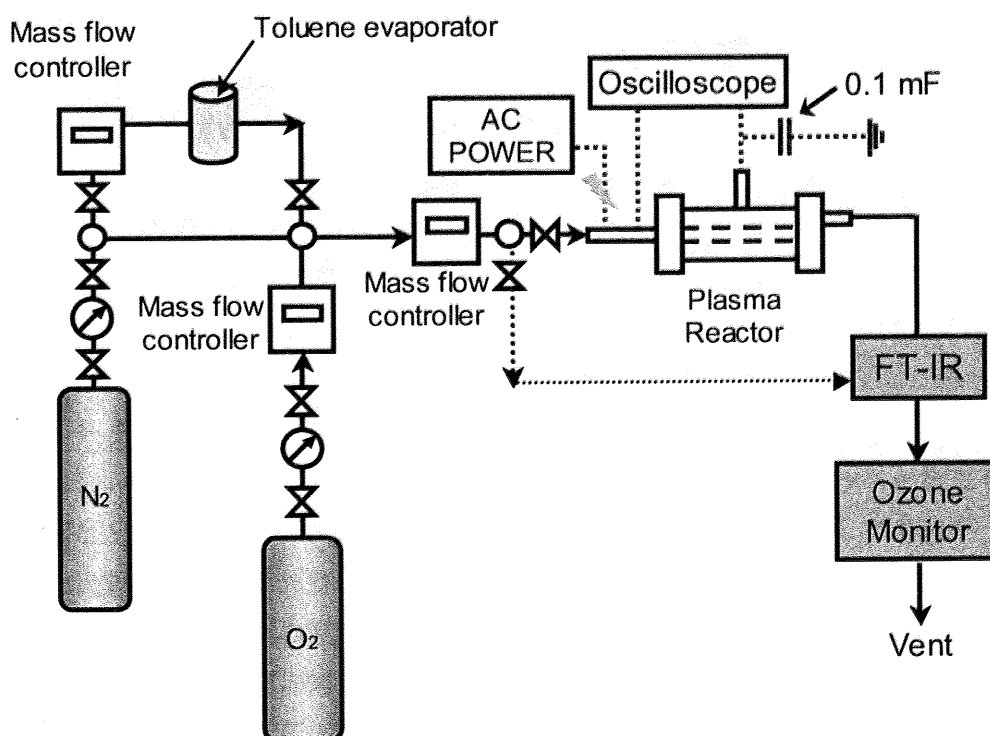


Fig.3.1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

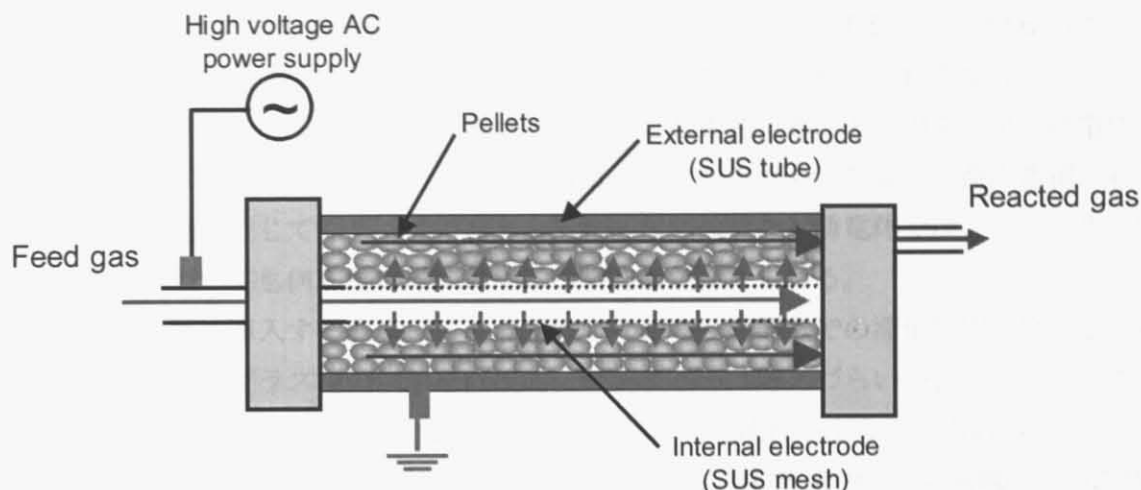


Fig. 3.2 Packed-Bed Type Non-thermal Plasma Reactor

Fig.3.2 に本研究で用いたパッキドベッド型低温プラズマ反応器の概略断面図を示す。反応器は同軸円筒型であり、反応器本体とガス流通管は SUS 製で、各々が外部電極及び内部電極となっている。内部電極部はメッシュ管である。電極間には球状の誘電体ペレットを充填し、ガスを流通させながら内部電極に接続した交流電源（Trek 社製, High Voltage AC/DC Generator PM04015）にて一定の電圧を印加することで、ペレット充填部分でプラズマを生成させた。原料ガスは図に示したように、内管からメッシュ部を透過してペレット充填部に入り、反応ガスとして取り出し管から FT-IR に直接導入した。また電極に高電圧プローブ（Tektronix 社製, P6015A）または電流プローブ（Pearson Electronics 社製, Current Monitor Model 2877）を取り付け、これをオシロスコープ（Tektronix 社製, TDS3052）と接続することで、プラズマ生成時の電圧変化、電流変化を測定した。さらにこのデータをコンピュータに取り込み、V-Q Lissajous program（Insight 社製, Ver. 1.72）によって消費電力を算出した。

トルエン、CO、CO₂、NO、NO₂ の定性・定量は第 2 章で述べたとおり FT-IR（Bio-Rad Laboratories 製, FTS135）を用いて行い、オゾン濃度の測定は UV オゾン検出計（荏原実業株式会社製, PG620）を用いた。

3.3 パラメータの決定

本実験系においてプラズマの状態変化に寄与する可能性があるパラメータを決定した。第 1 章で述べたとおり、プラズマ中ではイオン化した気体分子や飛び出した自由電子が電氣的に中性な状態で存在しており、化学物質の分解に寄与する荷電粒子の移動を表すと考えられるパラメータは放電時の電流値である。しかし実際の操作上で電流値を固有に変えることは出来ず、電流値は印加電圧を変化させると追従してくることがわかった。これはプラズマ生成を引き起こす電荷の運動が電場の強さ、すなわち印加電圧に依存していることと関係があるためと考えられる。同様に、交流電圧の周波数に関しても電場の正負方向を切り替える速度を定めるため、電荷の運動に何らかの影響を及ぼす可能性がある。

一方、電極間に充填する誘電体ペレットの真空の比誘電率を下げることでNO_xの生成量が減少する傾向があることが知られている^[2]が、その要因の考察はこれまでなされていない。本研究で用いている反応器はほぼコンデンサとして考えることが出来るが、誘電体の比誘電率が低下するとコンデンサの静電容量は小さくなるため、等量の電荷の蓄積に必要な印加電圧に差が生じてくる。このことから比誘電率の異なる誘電体ではプラズマ生成時の放電状態についても何らかの違いが生じる可能性が考えられる。

また、反応器に導入する原料ガスの流量はすなわち反応器内での滞留時間を定める。厳密には滞留時間がプラズマの状態を直接的に制御するとは考えづらいが、プラズマによるトルエンの分解速度やNO_xの生成速度に影響を及ぼす可能性が十分考えられる。

プラズマの状態制御に関する検討パラメータとして、「投入電力」「交流電圧の周波数」「誘電体の真空の比誘電率」「原料ガスの流量」を定めた。このうち「投入電力」を基本パラメータに設定し、残りの3種のパラメータを個々に変えることで各々の影響を検討することとした。

3.4 実験手順

以下の各実験における主な実験手順は以下の通りである。

- ① 反応器に誘電体ペレットを充填した。
- ② 窒素及び酸素を体積比 4 : 1 で混合した乾燥空気を反応器に通じ、15 分程度 8~10 [kVp-p]の電圧を印加してペレット及び反応器のエージングを行った。エージング後はそのまま 30 分間ガスを流し続けて反応器内をパージした。
- ③ バブリング装置側経路を閉じたまま恒温水槽を 1.0 °C に設定して 30 分保持した。
- ④ ガスの流通経路を反応管側から直接 FT-IR に導入する経路に切り替えた後、バブリング装置側を開放して窒素を流通させ、30 分保持した。
- ⑤ FT-IR でトルエン濃度を測定し、目的の濃度になるまでマスフローコントローラーでバブリング装置側のガス流量を調整した。
- ⑥ ガスの流通経路を反応管側に切り替え、15 分保持した後ブランクの測定を行った。
- ⑦ 交流電源において周波数を設定し、反応器に電圧を印加してプラズマを発生させた。
- ⑧ 5 分間保持した後、FT-IR 及びオゾン検出計で反応ガス中の物質の測定を行った。同時に電力の測定を行った。
- ⑨ 測定終了後電源のスイッチを切り、ガスを流通させたまま 10 分間保持した。
- ⑩ ⑦~⑨を、印加電圧を 5 段階変化させて繰り返し行った。

3.5 原料ガス流量の相違が与える影響の検討

ここでは投入電力と原料ガス流量以外のパラメータを一定とし、流量がトルエンの分解速度やNO_xの生成速度に与える影響を調べた。

3.5.1 実験条件

原料ガス流量：100、250、500 [mL/min]

誘電体ペレット：SrTiO₃ ($\epsilon = 330$ 、粒径 2 mm、以下 330S)

交流周波数：200 [Hz]

原料ガス中初期トルエン濃度：200 [ppm]

原料ガス中雰囲気組成：窒素 80 %、酸素 20 %

3.5.2 結果と考察

まず、各流量におけるトルエン濃度の変化と算出した Conversion、生成物濃度の変化、CO、CO₂ 濃度から算出したトルエン分解反応におけるマスバランスを示す。

Table 3.1 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 100 mL/min, 200Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	202	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
2.29	0.091	175	13.5	72	98	98.6	N/D	N/D	36	36
2.53	0.180	140	31.1	144	193	92.7	N/D	N/D	73	73
2.68	0.255	116	42.7	203	275	91.0	N/D	N/D	110	110
2.80	0.334	97	51.9	262	344	90.9	N/D	N/D	154	154
2.93	0.421	81	60.0	303	423	91.2	N/D	N/D	191	191

Table 3.2 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	202	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
2.62	0.215	174	14.1	76	100	98.3	N/D	N/D	30	30
2.95	0.419	150	25.6	136	184	97.1	N/D	N/D	58	58
3.19	0.630	128	36.6	183	249	94.0	N/D	N/D	97	97
3.39	0.848	112	44.4	210	301	91.8	N/D	N/D	146	146
3.55	1.049	104	48.7	239	344	92.5	N/D	N/D	182	182

Table 3.3 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 500 mL/min, 200Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	206	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
3.00	0.425	189	8.4	79	103	104.2	N/D	N/D	33	33
3.43	0.845	167	18.9	128	177	102.2	N/D	N/D	67	67
3.74	1.268	142	31.1	156	224	95.2	N/D	N/D	105	105
4.00	1.709	130	37.0	184	268	94.2	N/D	N/D	152	152
4.21	2.118	123	40.1	190	293	93.4	N/D	N/D	196	196

この結果からは、低流量であるほど印加電圧や消費電力が低いにもかかわらず、生成している NO_x の濃度はほぼ変わらず、一方でトルエンの Conversion が増加していることが見て取れる。また、CO、CO₂ 濃度から算出したマスバランスがいずれも 90%以上と高い値を示していることから、トルエンは分解されるとほぼ CO または CO₂ に酸化されることがわかった。

ここで上記結果より、反応器内の濃度変化 [mol/m³]にガス流量 [m³/s]を積算し、一定電圧におけるトルエンの分解速度 (Fig. 3.3)、及び NO_x の生成速度 (Fig. 3.4) を算出した。以下にその結果を示す。

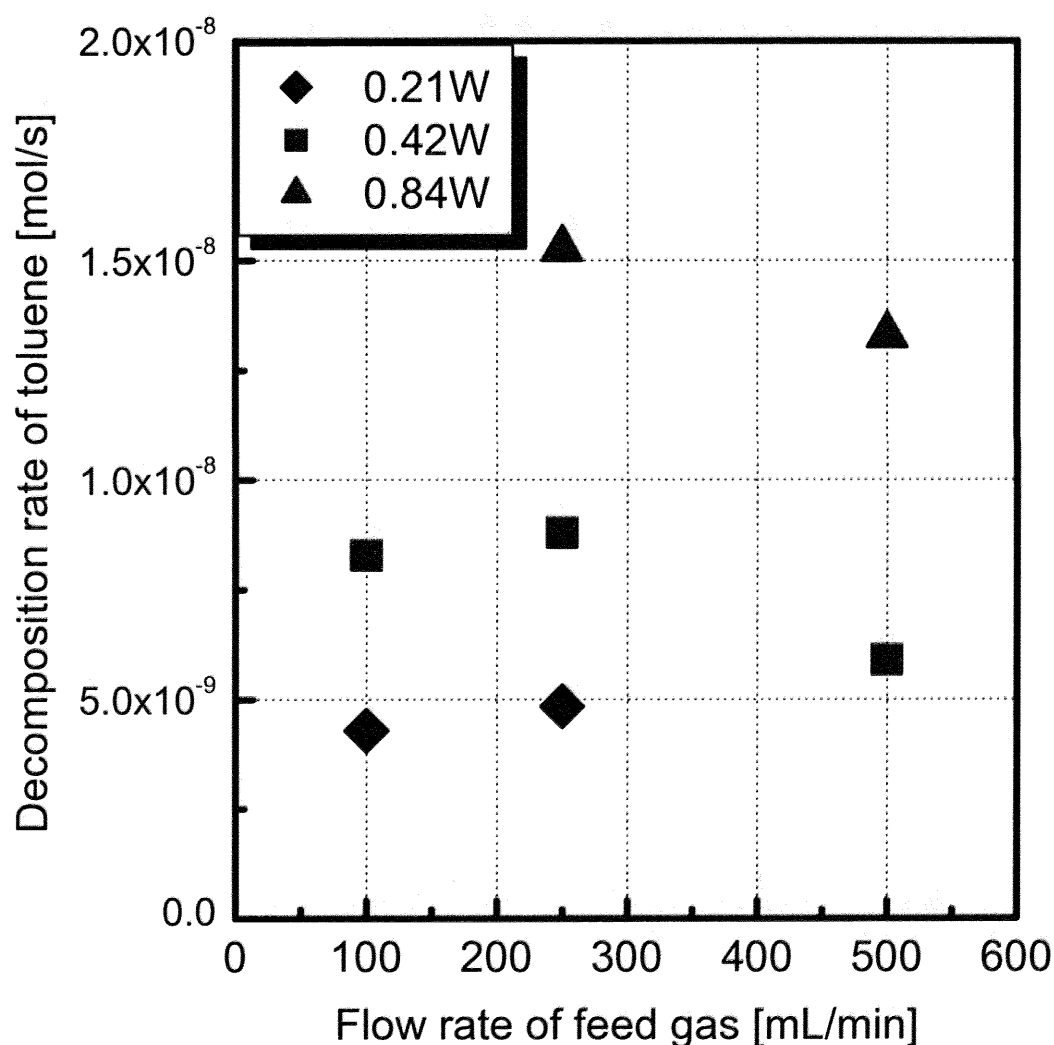


Fig. 3.3 Reaction Rate of Toluene By Flow Rate of Feed Gas

一定電圧において、トルエンの分解速度には若干のばらつきがあるものの、流速の変化によってオーダーが変わるなどの大きな変化は見られず、この結果からは流速の違いによって明確に反応速度が変わっているとは言い切れない。

一方 NO_x の生成速度についても同様にばらつきがあるもの、やはり流速が異なることで大きな変化を生じていると、この結果から結論付けることはできない。

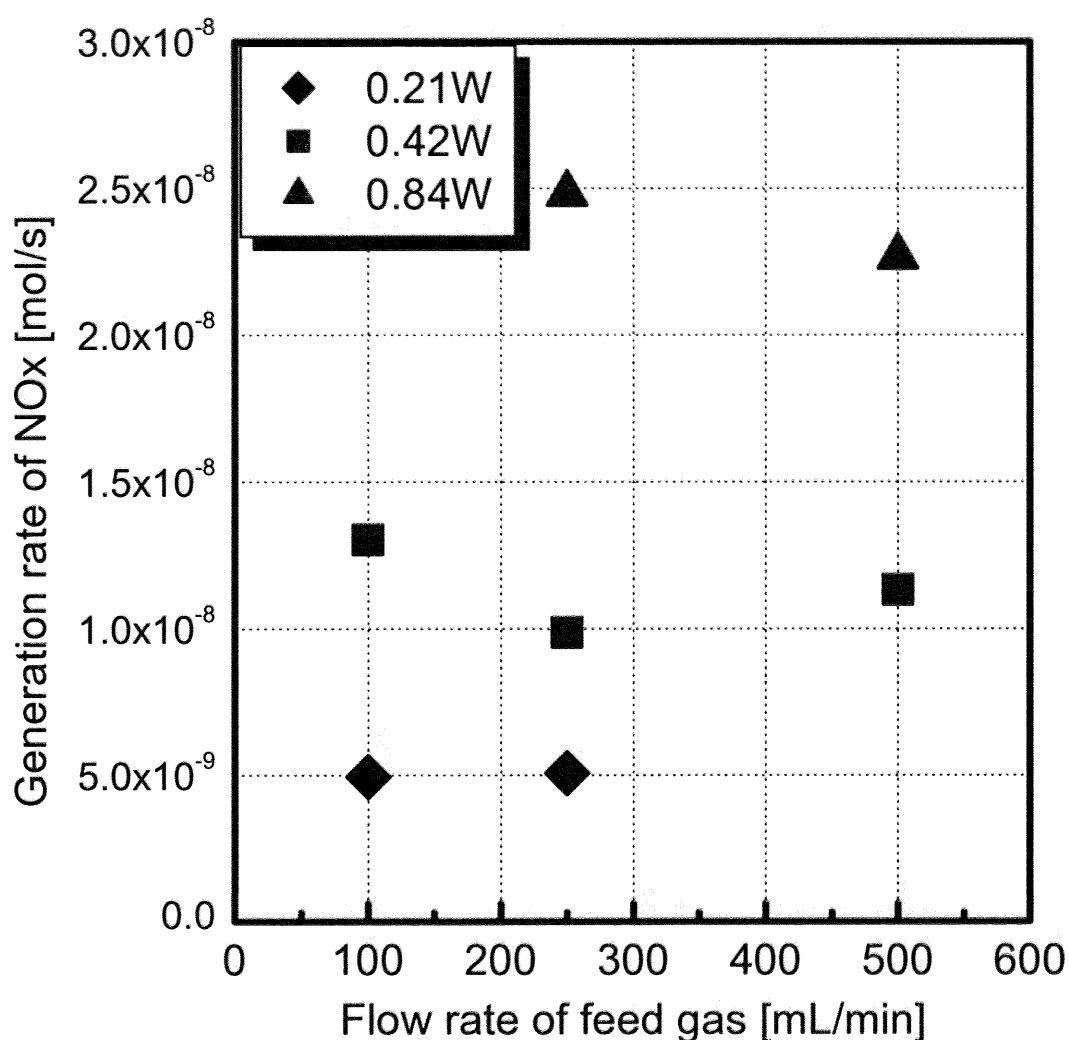


Fig. 3.4 Production Rate of NO_x By Flow Rate of Feed Gas

反応工学的見地からは、反応速度は反応器内での滞留時間、すなわちガス流量に依存すると考えられる。しかし本実験の結果からは、パックドベット型反応器でのプラズマ分解においては、ガス流量と反応速度の間の関連性が薄いことが示唆された。この要因については、以下の二つの仮説を挙げることが出来る。これらの仮説については、本研究を進める中ではその妥当性を確認することが出来なかったため、今後の研究における課題としたい。

（仮説 1）初期反応速度が滞留時間に対して極めて速い可能性がある。具体的には、原料ガスが反応器に入った瞬間にプラズマによってトルエンの分解と NO_x の生成が一気に進み、その後は反応器内で電氣的な平衡状態となって反応に関わる荷電粒子が減少し、反応がほとんど進行せず、結果的に入り口付近での反応が律速段階となっている、という可能性である。

（仮説 2）反応器内でガスのチャネリングが発生しており、反応する気体量が限定され

ているため、反応速度への流速の寄与が小さい可能性がある。一般的に充填層反応器でチャネリングが起こる場合は空隙率が高いことが原因である。本研究の場合、反応部に密に充填した粒径 2 mm の誘電体ペレットの空隙率は 40% であるが、反応器内でのプラズマの広がり方によってチャネリングの度合いは異なる可能性がある。

しかし、パッキドベット型反応器でのプラズマの生成では、球状の誘電体同士の接触点付近、及び球状誘電体の表面付近でプラズマの生成が起きると考えられている^[3]。仮にプラズマが反応器内でまんべんなく起きるとしても、反応に関わるのが誘電体の極めて近傍であるとする、その他の部分を通過する気体は反応せずに通過していくことになる。すなわち、パッキドベット反応器においては本質的にチャネリングが生じることが前提であるとすれば、反応速度が流量に依存しない結果は妥当であると考えられる。

3.6 誘電体ペレットの比誘電率の相違が与える影響の検討

ここでは投入電力及び誘電体の比誘電率以外のパラメータを一定とし、比誘電率がトルエンの分解速度や NO_x の生成速度、反応生成物に与える影響を調べた。

3.6.1 実験条件

原料ガス流量：250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S、BaTiO₃ ($\epsilon = 870$ 、粒径 2 mm、以下 870B)、
BaTiO₃ ($\epsilon = 15000$ 、粒径 2 mm、以下 15000B)

交流周波数：200 [Hz]

原料ガス中初期トルエン濃度：200 [ppm]

原料ガス中雰囲気組成：窒素 80 %、酸素 20 %

3.6.2 結果と考察

まず、各比誘電率における印加電圧と消費電力、トルエン濃度の変化と算出した Conversion、生成物濃度の変化、CO、CO₂ 濃度から算出したトルエン分解反応におけるマスバランスを示す。誘電体が 330S の場合は Table 3.2 と同様とした。

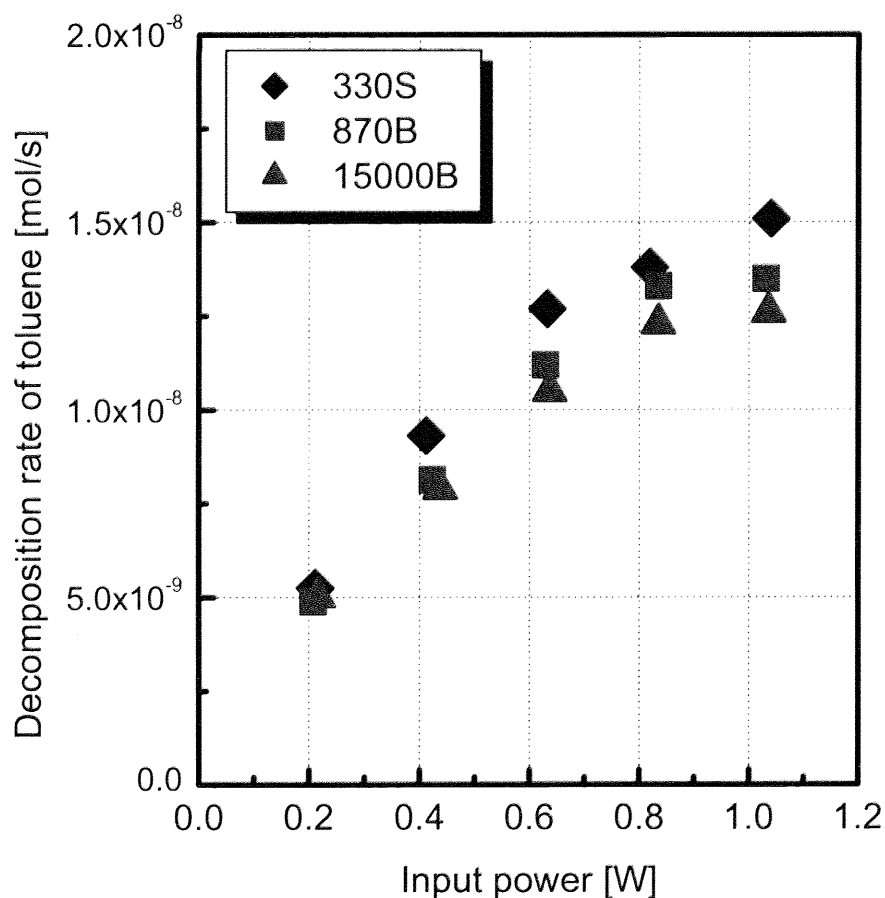
Table 3.4 Plasma Decomposition of Toluene (870B, 250 mL/min, 200Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NO _x
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	199	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
2.17	0.208	170	14.4	61	77	95.5	N/D	3	26	33
2.41	0.423	151	24.0	118	166	96.3	N/D	8	57	68
2.57	0.629	133	33.2	155	228	94.3	N/D	12	85	103
2.71	0.835	121	39.2	184	280	94.2	N/D	18	111	129
2.78	1.031	120	39.9	200	313	97.0	N/D	24	132	156

Table 3.5 Plasma Decomposition of Toluene (15000B, 250 mL/min, 200Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NO _x
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	204	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
1.67	0.217	174	14.4	65	73	95.2	N/D	11	18	29
1.75	0.438	157	22.8	120	154	96.5	N/D	27	36	63
1.81	0.637	142	30.4	157	211	95.4	N/D	41	53	94
1.85	0.835	132	35.3	183	254	95.3	N/D	55	69	124
1.88	1.036	130	36.2	208	295	99.1	N/D	69	82	151

充填するペレットが強誘電体となるほど低い印加電圧で同程度の電力消費値が得られていることがわかる。この結果は比誘電率がコンデンサの静電容量に比例するという理論に準じている。従ってこの時流れる電流値、すなわち電荷の移動量は強誘電体であるほど大きくなるため、既往の理論と同様、プラズマの強度は強誘電体であるほど強くなっていると考えられる。一方、同一電力で比較するとトルエンの Conversion は低誘電率であるほど徐々に向上している。また、NO_x の生成物組成が異なり、低誘電率で生成していない NO が強誘電体となるほど生成していることがわかる。

**Fig. 3.5** Reaction Rate of Toluene By Dielectrics

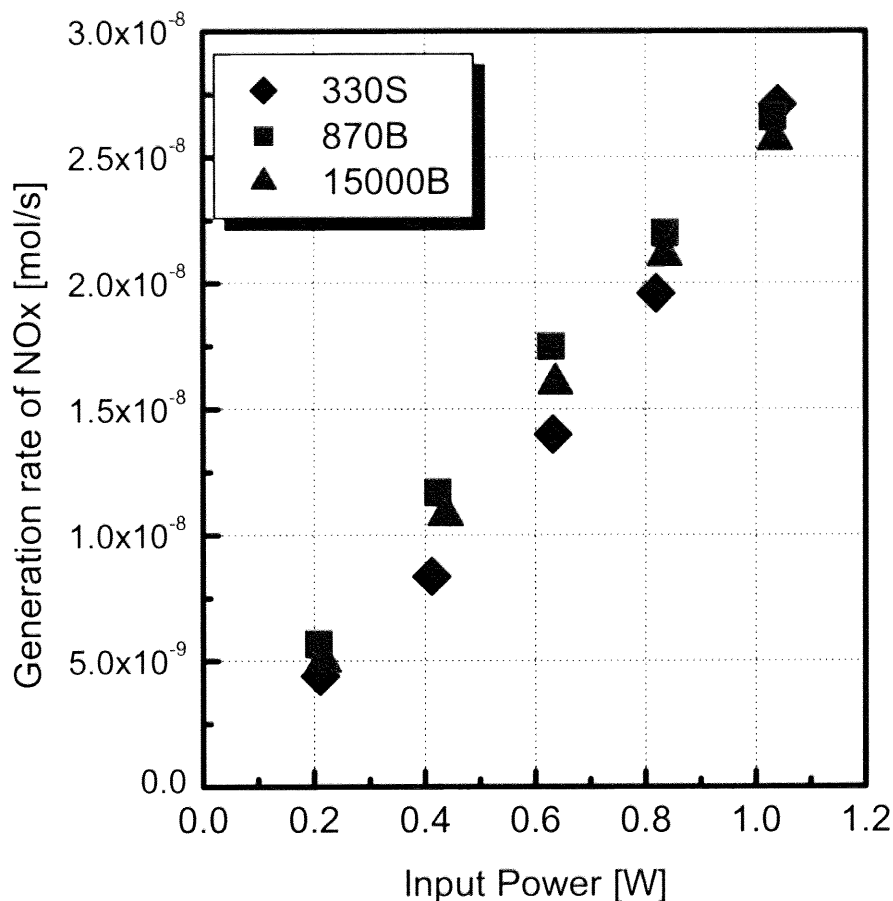


Fig. 3.6 Production Rate of NO_x By Dielectrics

次に、比誘電率ごとのトルエン分解速度（Fig.3.5）及び NO_x 生成速度（Fig.3.6）を示す。いずれの誘電体においても、トルエン分解速度は投入電力に対しほぼ直線的に増加していることがわかる。一定電力で見た場合、強誘電率のペレットがより速い分解速度を実現できる可能性がある。一方で NO_x 生成速度は電圧に対しやや二次関数的に増加する傾向にある。また、トルエン分解速度同様、一定電圧では強誘電体ほど NO_x の生成速度も増加する傾向にある。

そこで、各誘電体についてトルエン分解速度に対する NO_x 生成速度の比をとり、NO_x 生成を抑えつつトルエン分解を向上するような条件を調べた（Fig.3.7）。その結果、誘電率 330 の誘電体において、トルエン分解反応速度が NO_x の生成速度を上回る領域があることが確認された。また強誘電体であるほど、投入電力を上げていくとトルエンの分解速度に対し NO_x の生成速度が速く上昇していくことが確かめられた。

以上の結果からは、投入電力に関する選択性は悪化する一方で、トルエンの分解速度を維持しつつ副生成物である NO_x の抑制を達成するためには、低誘電率の誘電体を用いる方がより適しているという新たな理論を導くことができる。

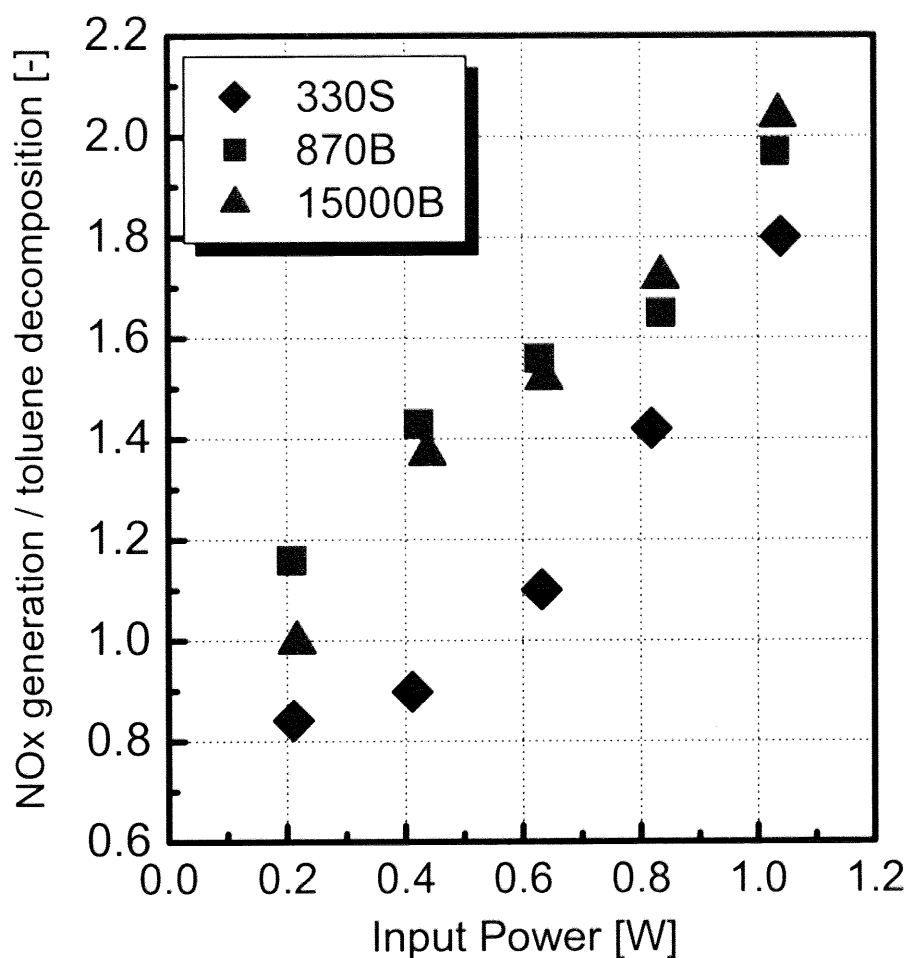


Fig. 3.7 Ratio of NO_x Production By Toluene Reduction

しかしその要因については、これらの結果からは明らかにはならない。そのため以下の仮説を立て、3.8 以降でその検討を行うことにした。

（仮説 1）反応経路上の要因が存在する。既往の研究より、低誘電率の誘電体を用いた場合、オゾンの生成が起きる可能性がある。本研究での実験ではトルエン分解時の生成物にオゾンは存在しないが、中間体としてプラズマ中でオゾンによるトルエン分解・酸化反応が促進されている可能性がある。

（仮説 2）異なる誘電率の誘電体を用いた場合、プラズマの放電状態が変化している。具体的には、プラズマの強度と分布が誘電率の相違により異なっており、誘電率を変えることでプラズマの状態を制御するという目的を達成することが可能である。この放電状態の違いを捉えるために、プラズマ生成に伴って観測される微弱放電電流の分布を観測することが必要である。

3.7 交流電圧の周波数の相違が与える影響の検討

ここでは投入電力及び交流周波数以外のパラメータを一定とし、周波数がトルエンの分解速度やNO_xの生成速度、反応生成物に与える影響を調べた。

3.7.1 実験条件

原料ガス流量：250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S

交流周波数：100、200、400、800 [Hz]

原料ガス中初期トルエン濃度：200 [ppm]

原料ガス中雰囲気組成：窒素 80 %、酸素 20 %

3.7.2 結果と考察

まず、各周波数における印加電圧と消費電力、トルエン濃度の変化と算出したConversion、生成物濃度の変化、CO、CO₂濃度から算出したトルエン分解反応におけるマスバランスを示す。周波数が200 [Hz]の場合はTable 3.2と同様とした。

Table 3.6 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 100Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NO _x
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	203	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
2.96	0.212	171	15.6	79	101	97.1	N/D	N/D	25	25
3.36	0.411	142	30.3	134	178	91.6	N/D	N/D	38	38
3.61	0.610	125	38.4	176	231	90.1	N/D	N/D	58	58
3.94	0.835	116	42.9	211	286	92.0	N/D	N/D	104	104
4.15	1.042	106	48.0	232	322	90.9	N/D	N/D	158	158

Table 3.7 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 400Hz, 200 ppm)

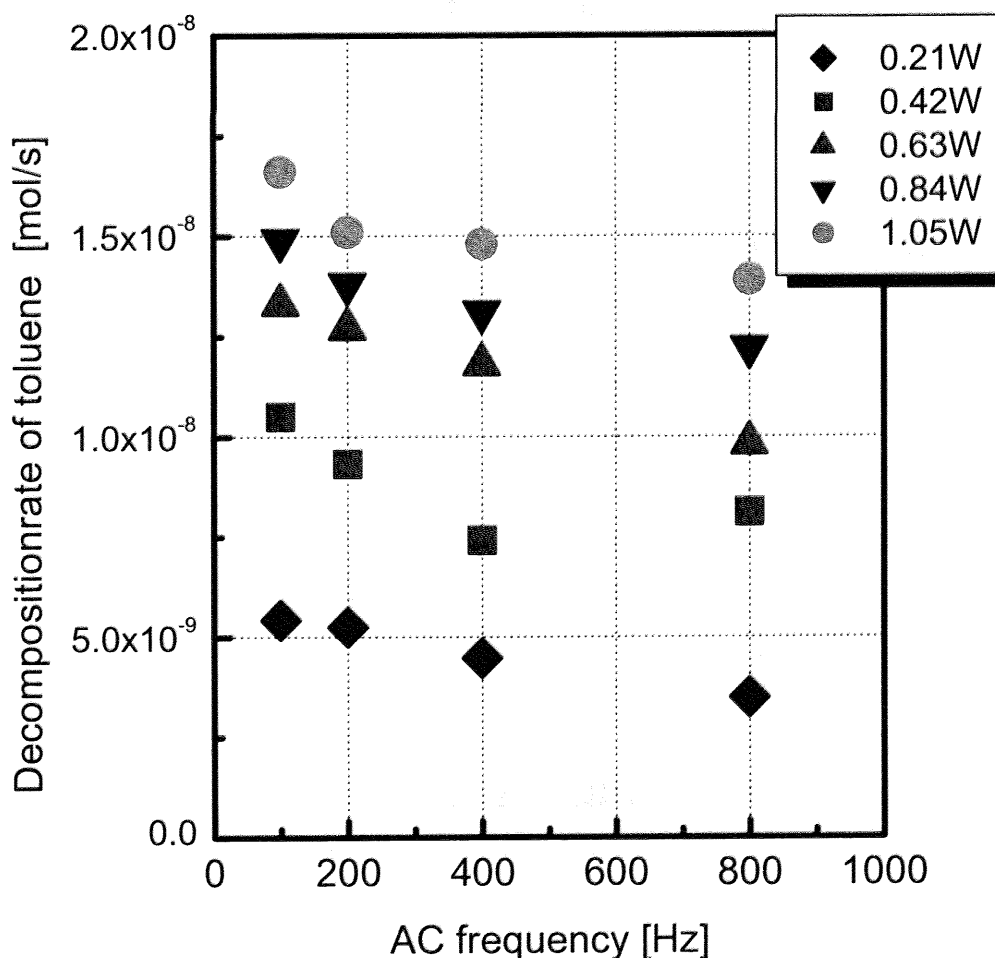
Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coverion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NO _x
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	198	0	N/D	N/D		N/D	N/D	N/D	N/D
2.31	0.213	172	13.2	50	70	95.4	N/D	N/D	20	20
2.58	0.421	154	22.0	105	148	96.3	N/D	N/D	41	41
2.76	0.629	129	35.0	143	209	90.4	N/D	N/D	70	70
2.91	0.841	121	38.8	178	263	93.0	N/D	N/D	112	112
3.04	1.049	111	43.8	201	303	92.6	N/D	N/D	158	158

Table 3.8 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 800Hz, 200 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Conversion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NO _x
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	193	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
2.11	0.215	173	10.6	51	67	98.1	N/D	N/D	21	21
2.34	0.420	146	24.6	104	144	93.7	N/D	N/D	47	47
2.49	0.627	136	29.8	142	204	95.7	N/D	N/D	81	81
2.61	0.844	122	36.9	169	254	94.4	N/D	N/D	120	120
2.69	1.034	112	42.1	186	293	93.3	N/D	N/D	158	158

周波数が高周波となるほど、一定の電力を与えるために必要な印加電圧は低下している。一方で同一電力においてトルエンの Conversion は高周波となるほど若干落ちる傾向がある。生成物組成や Mass Balance など高周波数により影響を受けている様子は観測されなかった。

次に一定電力における周波数とトルエン分解速度 (Fig.3.8)、NO_x 生成速度 (Fig.3.9) の関係を示す。

**Fig. 3.8** Reaction Rate of Toluene By Frequency

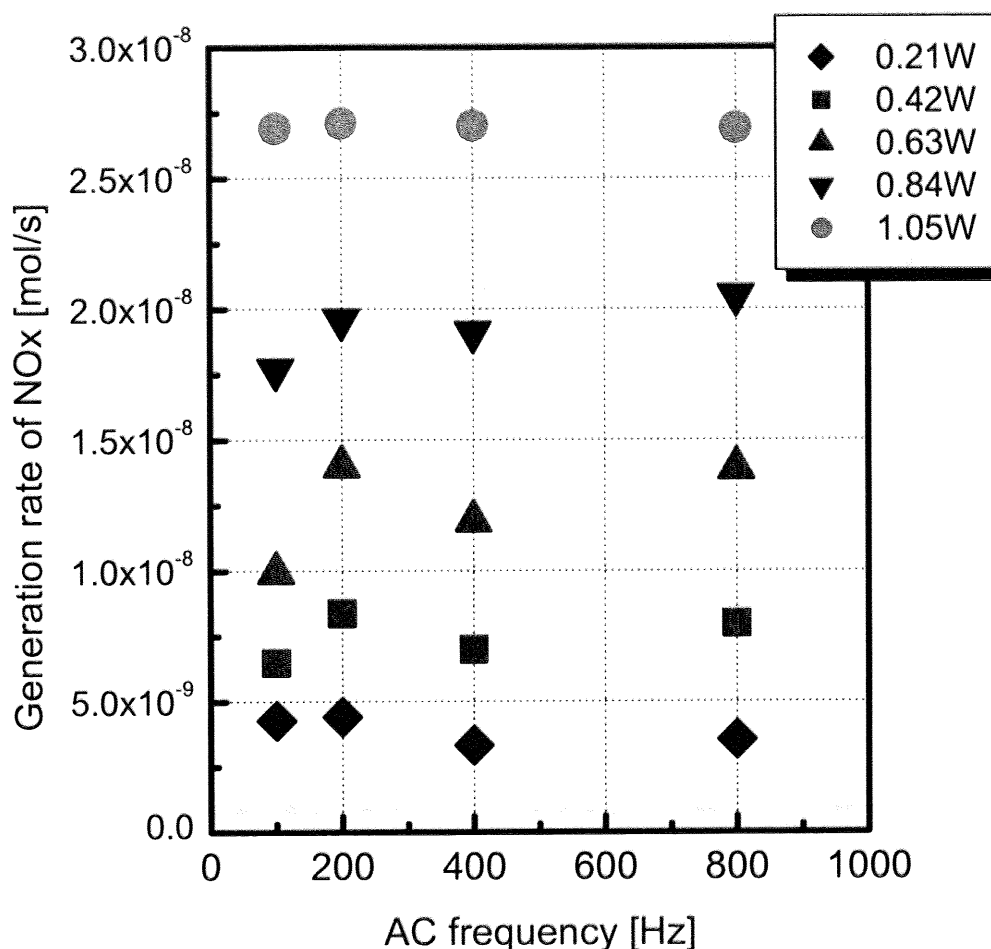


Fig. 3.9 Production Rate of NOx By Frequency

一定電力におけるトルエン分解速度は、周波数が高周波となるほど遅くなった。一方、NOx生成速度は100Hzの場合にやや遅くなり、高周波域では大きな差は見られなかった。この結果より、周波数を変えることでプラズマの状態を制御し、NOxの抑制とトルエン分解の向上を促す可能性が示唆された。そこでさらに、トルエンの反応速度に対するNOx生成速度の比を求め、NOx生成を抑制しつつトルエン分解を維持、向上させることが可能な条件を調べた (Fig.3.10)。その結果、低周波数であるほどNOxの生成速度に対しトルエンの分解速度が大きくなった。このことから、NOx生成を抑制しつつトルエン分解を促進するためには、低周波の交流電圧を印加する必要があると考えられる。この時、プラズマでの放電状態が周波数の変化とともにどのように変わっていくのかについて、誘電率の場合と同様にプラズマ生成時の微弱放電電流の強度や分布を検討することが必要であると考えられ、実験的に検討を行った。このことについても3.9で述べる。

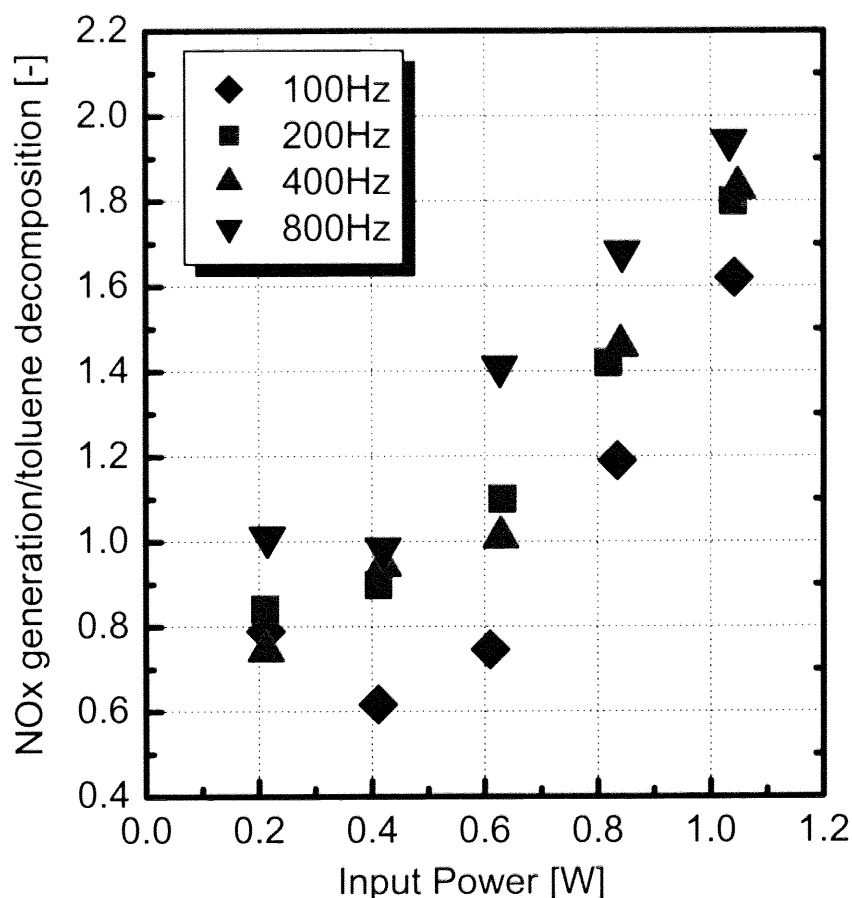


Fig. 3.10 Ratio of NO_x Production By Toluene Reduction

3.8 原料ガス中でのオゾンの有無が与える影響の検討

3.6 の仮説 1 で述べたとおり、低誘電率の誘電体（ここでは 330S）を用いた場合、NO_x を抑制しつつトルエン分解を促進できる要因として、誘電率 330 の誘電体ではオゾンが中間体としてプラズマによるトルエンの分解速度向上に寄与している可能性が考えられる。しかし、本実験においてトルエンが存在する状態ではオゾンは検出されていない。そこで、トルエン非存在下でのオゾンの生成を調べると共に、反応ガスに過剰にオゾンを加えた場合のトルエンの反応速度、NO_x の生成速度などを検討した。

3.8.1 トルエン非混合系におけるオゾンの生成

① 実験条件

原料ガス流量： 250 [mL/min]

誘電体ペレット： 330S

交流周波数： 200 [Hz]

原料ガス中雰囲気組成： 窒素 80 %、酸素 20 %

② 結果と考察

Table 3.9 に示すように、誘電体に 330S を用いて、トルエンを含まない Dry-Air のみでプラズマを生成させるとオゾンはある一定の印加電圧まで増加し、その後減少していく傾向が見られた。この時、NO_x の生成はほとんど確認できなかったが、FT-IR の赤外吸収スペクトルよりトルエン混合時には見られなかった N₂O₅ の生成が確認された。N₂O₅ は比較的低温では固体であり、32.4℃、1atm で昇華する性質を持つため、室温での本実験系においては生成量を定量することはできなかったが、トルエン存在下で多く定量されている NO₂ の窒素原子の酸化数が+4 であるのに対し、N₂O₅ は+5 となっており、より強く酸化がおきていることがわかる。このことはすなわち強力な酸化剤であるオゾンが過剰に存在している可能性を示唆しており、実際に定量された値より多くのオゾンが中間体として N₂O₅ の生成に使われた可能性があると考えられる。もし、トルエン存在下でオゾンがトルエンの酸化に強く関わっているならば、オゾンを過剰に加えた場合トルエンの分解速度は向上すると考えられる。そこで以下の実験を行った。

Table 3.9 Generation of Ozone (330S, 250 mL/min, 200Hz)

Voltage	Power	CO	CO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x
[kV]	[W]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
2.64	0.216	N/D	5	9	N/D	N/D	N/D
2.96	0.424	N/D	8	51	N/D	N/D	N/D
3.18	0.621	N/D	7	79	N/D	N/D	N/D
3.38	0.842	N/D	9	51	N/D	N/D	N/D
3.53	1.052	N/D	12	N/D	N/D	23	23

3.8.2 プラズマ非生成時におけるオゾンの有無の影響

① 実験条件

原料ガス流量： 250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S

原料ガス中初期トルエン濃度：200 [ppm]

原料ガス中オゾン濃度：75 [ppm]

原料ガス中雰囲気組成： 窒素 80 %、酸素 20 %

② 結果と考察

まずプラズマ非生成の状態で、気相中または誘電体ペレット表面でのオゾンによるトルエンの酸化分解反応が起きるかどうかを調べた。しかし、トルエン、オゾンとも濃度は一定のままであり、プラズマ非生成の状態の反応が起こらないことが確かめられた。

3.8.3 プラズマ生成時におけるオゾンの有無の影響

① 実験条件

原料ガス流量：250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S

交流周波数：200 [Hz]

原料ガス中初期トルエン濃度：200 [ppm]

原料ガス中オゾン濃度：75 [ppm] = 3.33×10^{-3} [mol/m³]

原料ガス中雰囲気組成：窒素 80 %、酸素 20 %

② 結果と考察

オゾンの混合の有無に対する、プラズマによるトルエンの分解速度 (Fig. 3.11) と NO_x の生成速度 (Fig. 3.12)、及びその時のオゾン濃度変化について示す。

オゾンが投入電力を大きくしていくと消費されていくのに対し、トルエンの分解速度にオゾンの有無による差は見られなかった。すなわち、オゾンはトルエンの分解促進に直接的に関与していない可能性が示唆された。

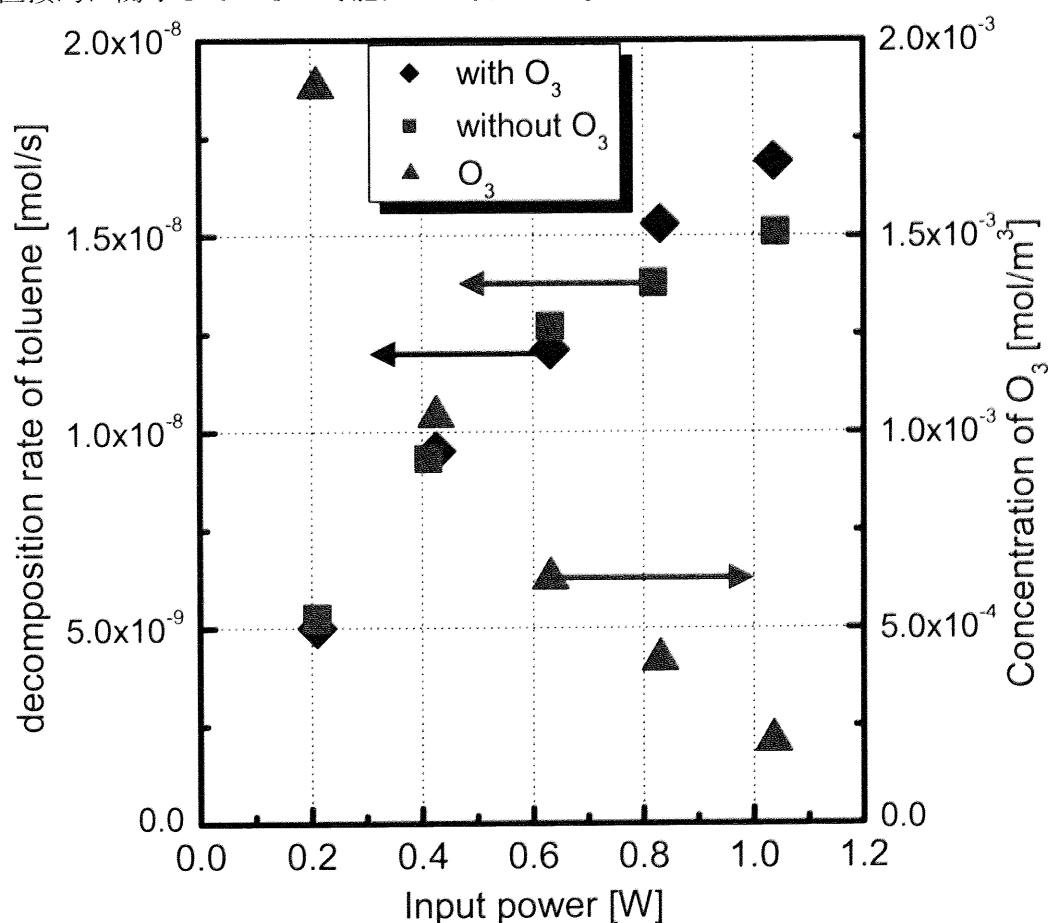


Fig. 3.11 Difference of Reaction Rate of Toluene related by existance of Ozone

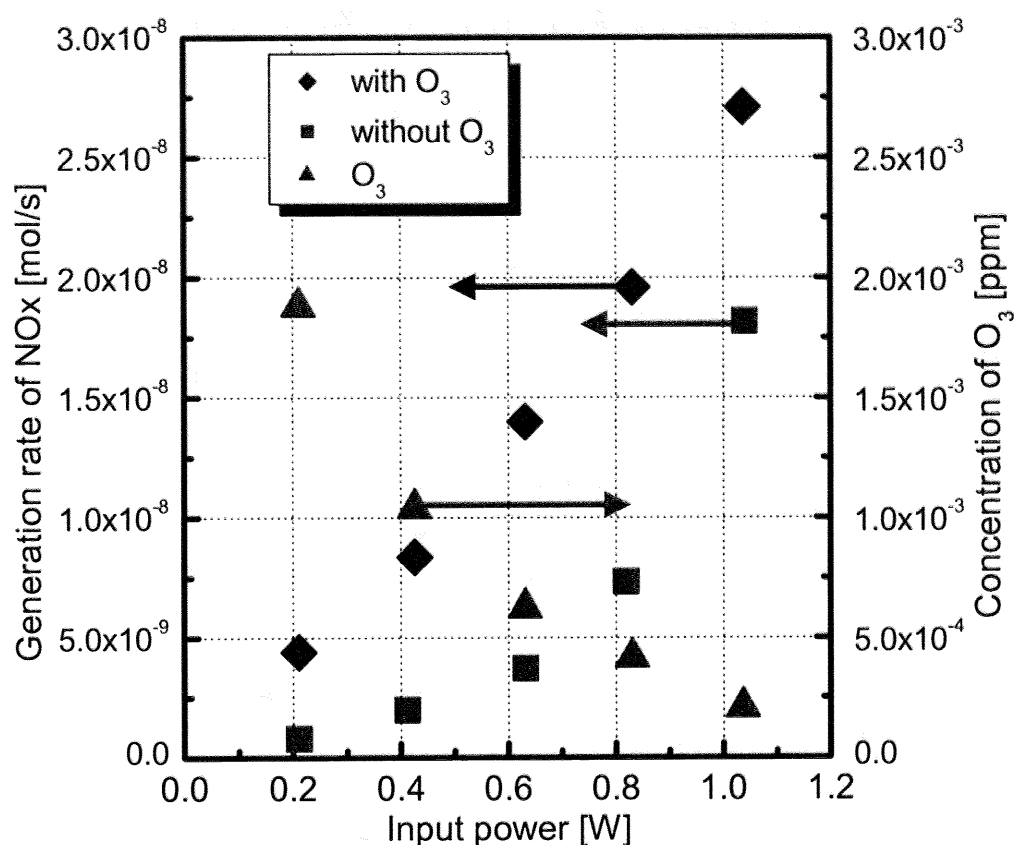


Fig. 3.12 Difference of Production Rate of NOx related by existence of Ozone

NOxの生成速度は、オゾンを通剰に混合すると明確に遅くなった。一方この時、空気のみでプラズマを発生させた場合と同様に、N₂O₅の生成が確認された。この事実より、オゾンはプラズマ中で生成する窒素酸化物の組成の決定に重要な役割を果たしていることが確認された。3.6において15000Bと330SでのNOxの組成比が異なり、330SでNOが生成していなかったにも関わらずNOx濃度自体にそれほど差が無かった要因も、オゾンによりNOが酸化を受けてほぼ全てNO₂として生成していたと考えるのが妥当であると考えられる。

結果として、プラズマ中においてオゾンは酸化剤としてNOx生成反応や、おそらくCOx生成反応に大きく寄与するものの、トルエンや窒素の分解そのものには寄与していないことが示唆され、3.6で述べた仮説1は否定された。

3.9 プラズマ生成時の放電電流測定による放電状態の把握

3.6及び3.7において、誘電体の比誘電率や交流電圧の周波数を変えることでプラズマの放電状態が変化し、結果としてトルエン分解速度やNOx生成速度に影響を及ぼしているという仮説が挙げられた。そこで、実際にプラズマ生成時の放電状態を把握することによって、比誘電率や周波数の影響が顕著に現れているのかどうかを確認する必要がある。前述のとおりプラズマ反応に大きく寄与するのは荷電粒子の運動であり、これはすなわち電流

であることから、放電時に観測される電流を解析することによって放電の状態を捉えることが出来るのではないかと考えられる。そこで、比誘電率と周波数をそれぞれ変えた場合の放電電流を観測し、その時の電流値分布について比較を行った。

3.9.1 測定・解析手法に関する基礎検討

プラズマ生成時の放電電流の測定にはオシロスコープのエンベロープモードを利用して、ナノ秒 (10^{-9} [s]) のオーダーでランダムに生じる放電電流のピークを捉えた。エンベロープモードは通常のサンプリングモードによる瞬間的な測定データの取得と異なり、あるポイントにおける測定ピーク値の最大値と最小値を記憶し、一定回数繰り返し測定を行うことによって、実際の波形を忠実に再現するモードであり、この時繰り返し測定の測定回数を設定することで、測定精度を調節することが出来る。例えばエンベロープモードで32回繰り返し測定した電圧と放電電流の状態は Fig.3.13 のようになる。

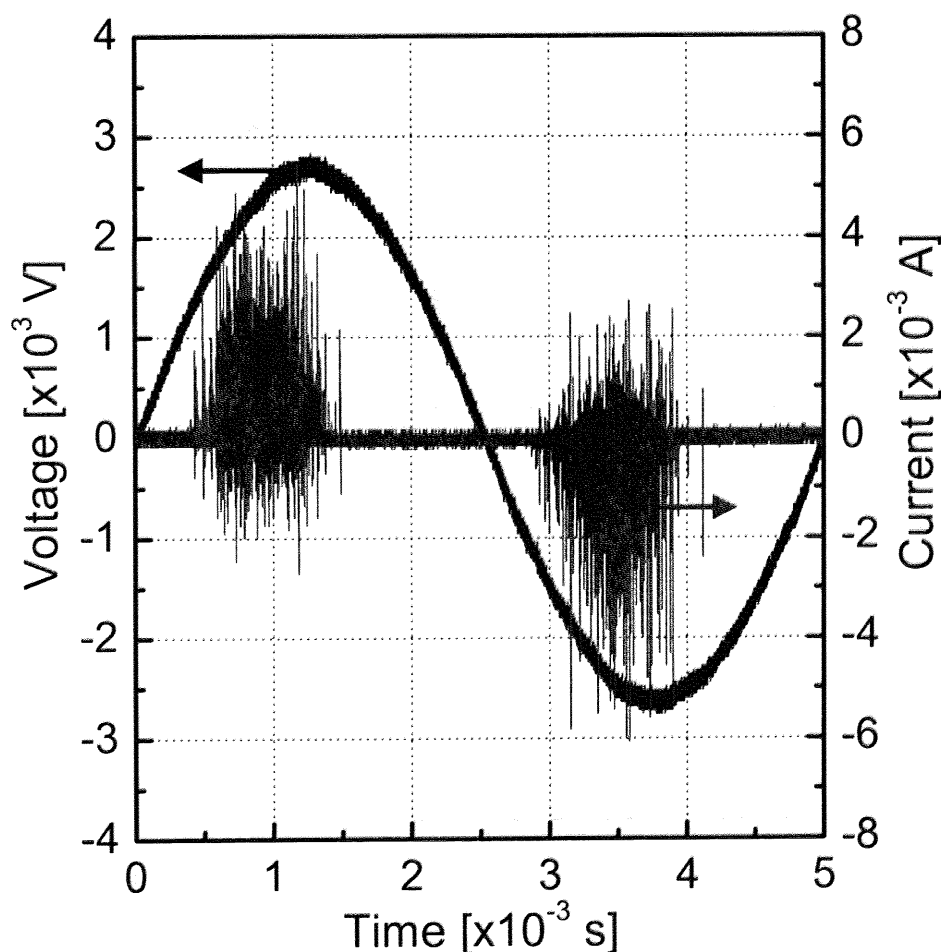


Fig. 3.13 Voltage and Current of Plasma Discharge

この時、繰り返し回数が多くなるほど、大きな電流のピークを忠実に捉えることが可能である反面ノイズが増える傾向がある。そこで、測定に適した繰り返し回数を定める

ために、同じ条件で繰り返し回数のみを変えて、得られた最大電流値と電流のピーク数の変化を調べた。電流のピーク数は、 1×10^4 個のデータポイントのうち、Fig. 3.13 にもあるような、0 [A] 付近の太いベースライン部分を取り除いたピークを放電電流であるとして、その数を算出した。

① 実験条件

原料ガス流量：250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S

交流周波数：200 [Hz]

印加交流電圧：3.48 [kV]

原料ガス中雰囲気組成：窒素 80 %、酸素 20 %

繰り返し測定回数：2、4、8、16、32、64、128、256 [回]

② 結果と考察

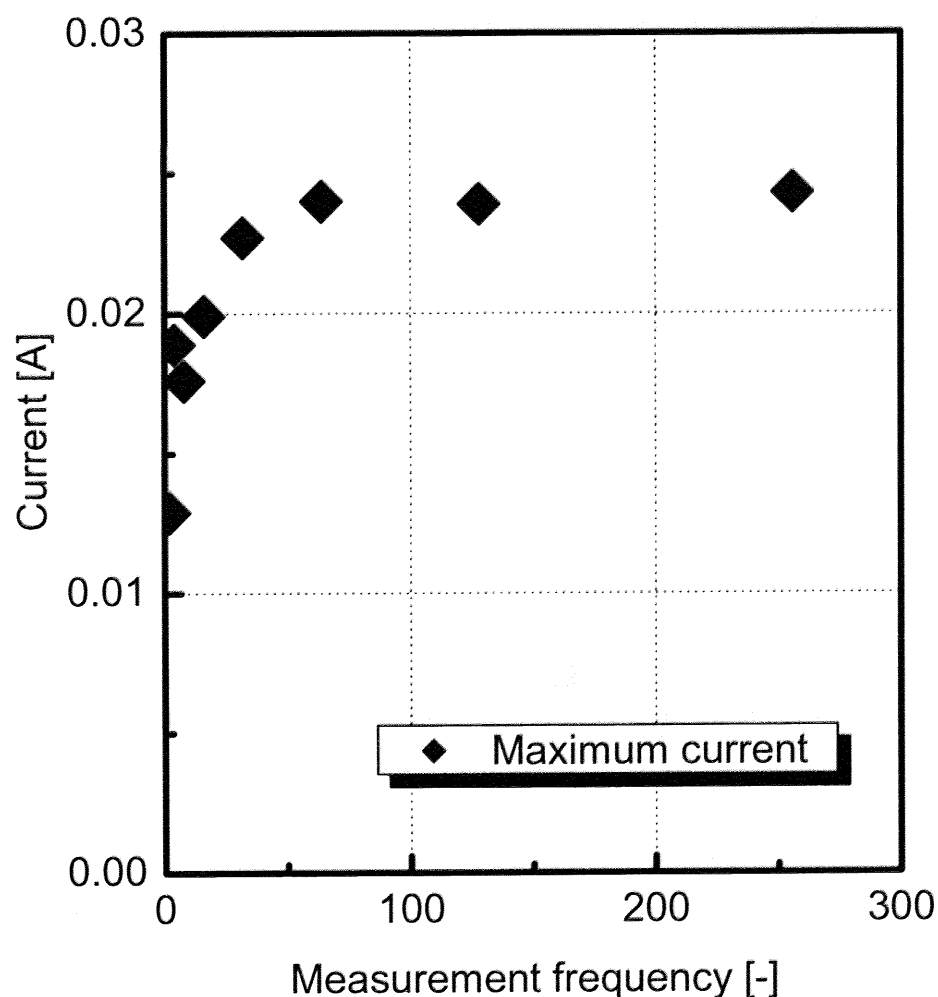


Fig. 3.14 Maximum Current by Measurement Frequency

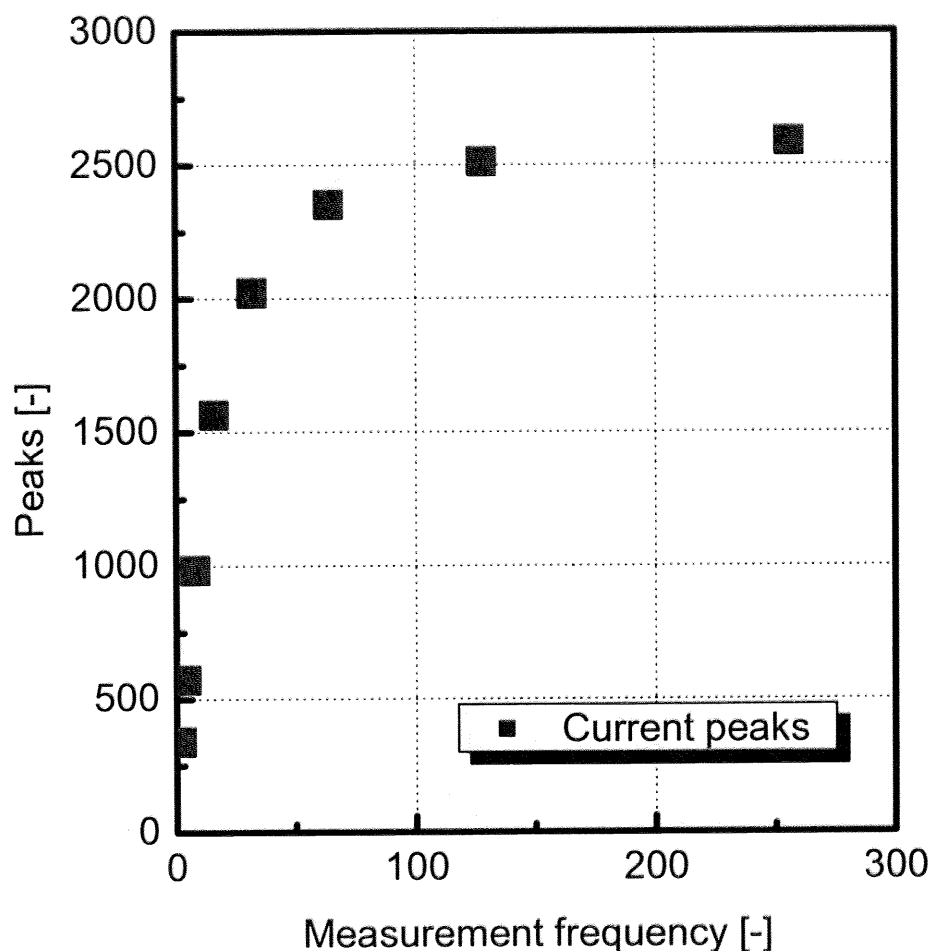


Fig. 3.15 Current Peaks by Measurement Frequency

Fig.3.14 に観測された電流の最大値、Fig.3.15 に電流のピーク数を示す。最大値は測定回数が 32 回以上となるとほぼ一定値を示し、ピーク数も測定回数が 32 回付近から収束する傾向が見られた。このことから、測定回数を 32 回とすることで、放電電流を過不足無く捉え、かつノイズの増加を抑えるような測定条件を達成できると考えられる。以上から、以降の繰り返し測定回数を 32 回と定めた。

3.9.2 比誘電率の違いが放電電流に与える影響

前述した測定条件を用いて、電力一定で比誘電率を変化させた場合におけるプラズマ生成時の放電電流のピーク分布を調べることで、放電状態の違いについて検討を行った。

① 実験条件

原料ガス流量：250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S、15000B

交流周波数：200 [Hz]

印加電圧：330S…3.13 [kV]、15000B…1.81 [kV]

消費電力：0.63 [W]

ガス中雰囲気組成： 窒素 80 %、酸素 20 %

② 結果と考察

各誘電体を用いた時の放電電流値に対するピーク数の分布を Fig.3.16 に示す。

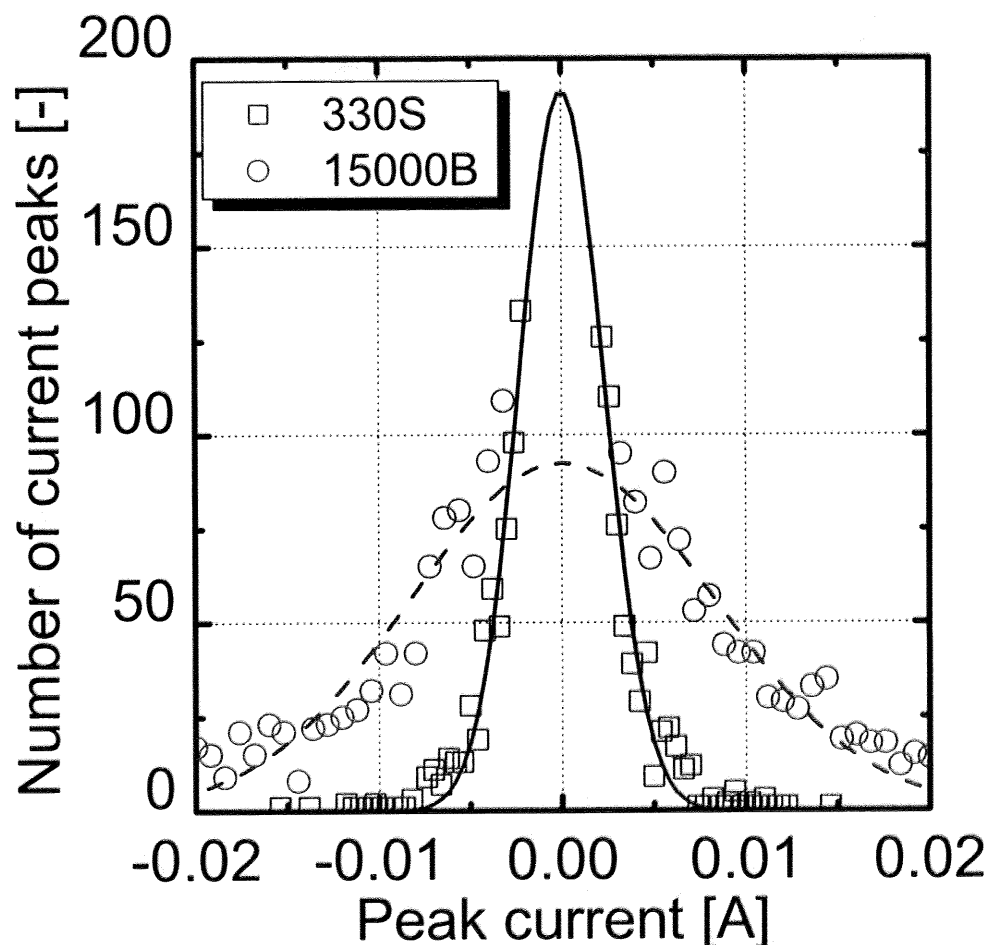


Fig. 3.16 Distribution of Current of Discharge related by Dielectrics

グラフから明らかなように、330S を用いた場合は電流値のばらつきが小さく、低い電流値を持つピークが多く検出されているのに対し、15000B を用いた場合は電流値のばらつきが大きく、強い電流値を持つピークも存在する。この結果は、比誘電率の違いによって、放電時の荷電粒子の移動の状態が大きく異なっていることを示唆しており、すなわちプラズマ生成時の放電状態に明確な違いがあることを表していると考えられる。

3.9.3 周波数の違いが放電電流に与える影響

比誘電率の場合と同様に、投入電力一定で比誘電率を変化させた場合におけるプラズマ生成時の放電電流のピーク分布を調べることで、放電状態の違いについて検討を行った。

① 実験条件

原料ガス流量：250 [mL/min]

誘電体ペレット：330S

交流周波数：100、800 [Hz]

印加電圧：100Hz・・・2.49 [kV]、800Hz・・・3.61 [kV]

消費電力：0.63 [W]

ガス中雰囲気組成：窒素 80 %、酸素 20 %

② 結果と考察

各周波数についての放電電流値に対するピーク数の分布を Fig. 3.17 に示す。

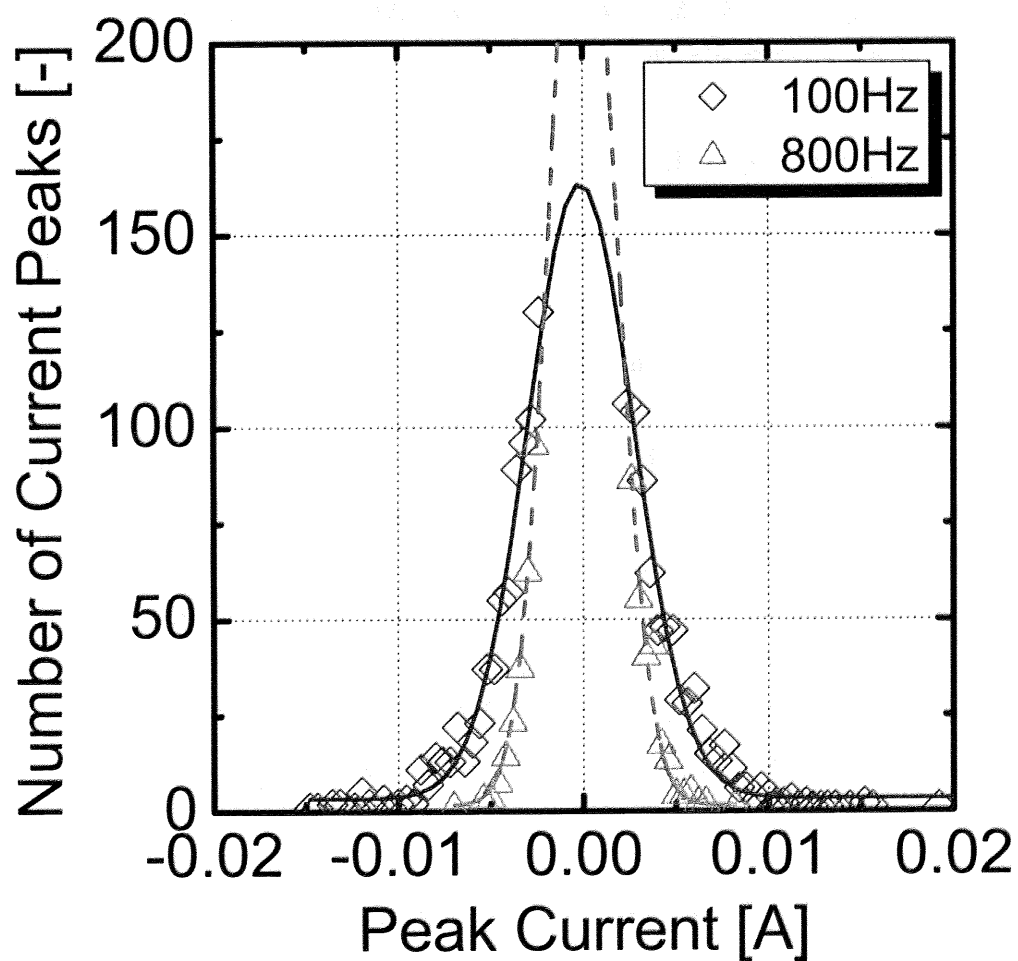


Fig. 3.17 Distribution of Current of Discharge related by Frequency

電力が一定の場合、低周波となるほど強い放電電流ピークが観測されている。しかし、比誘電率を変えた場合と比べると強度分布の広がり大きくなく、周波数の変化が放電電流分布に与える影響は比誘電率に比べて小さいと考えられる。

3.9.4 反応速度と放電電流分布との関連性

ここでは、放電電流の測定結果と、トルエン分解速度及び NO_x 生成速度の関連性を考える。前述したようにトルエン分解速度は、誘電体の比誘電率が 330 と低い場合に、また交流周波数が 100Hz と低い場合に大きくなった。また NO_x 生成速度は、比誘電率が 330 の場合に小さくなり、周波数については大きな差を認めることができなかった。この結果と放電電流分布とを比較した。

誘電率を変えた場合、低い誘電率ではトルエン分解速度が増加する一方で NO_x 生成速度は減少し、また放電電流は低い誘電率であるとき弱い放電の頻度が大きい。NO_x 生成反応の選択性が下がった要因としては、分子の解離を担うプラズマ中での電子の運動エネルギーが低くなった結果、プラズマによる N₂ の分解が起きにくくなり、その分トルエンの分解が進んだ可能性が大きいと考えられる。放電電流の強度自体が直接プラズマ中での電子の運動エネルギーを表すわけではなく、定量的な議論は難しいが、強度分布が大きく異なることは明確である。このことから誘電体の比誘電率を変えることで放電状態が大きく異なることと、プラズマ化学反応における反応選択性が変わるものの間に関連性があることが示唆された。

交流周波数を変えた場合、低い周波数ではトルエン分解速度が増加する一方で NO_x 生成速度は周波数の影響がほぼ見られず、また放電電流は低周波であるほど強い放電の頻度がやや大きい。この場合のトルエン分解速度の結果は比誘電率を変えた場合の結果と相反している。しかし、NO_x 生成速度に着目すると、周波数を変えた場合の放電電流強度の領域では NO_x 生成速度に影響を与えるほどの放電状態の変化が生じていない可能性が示唆される。しかし、その領域でのトルエン分解速度の増加は、電流強度が強くなるほどプラズマ中の電子のエネルギーが徐々に増加することによって説明できると考えられる。以上のことを考えると、誘電率と周波数に関して、放電状態とプラズマ化学反応の関連性の傾向が各々異なっていることは妥当であると考えられる。

では、例えば誘電率を変えた場合の放電状態がどのように変化するのだろうか。その仮説として「重畳放電」^[3]という現象を挙げるができる。この現象を次に説明する。

3.9.5 重畳放電について

重畳放電とは数種類の放電形式が組み合わせて組み合わさっている状態を指す。パッドベット型反応器内での放電の重畳についての概念図を Fig. 3.18 に示す。

図の上下は電極であり、球体は誘電体ペレットである。この時、15000B のような強誘電体を用いた場合、左図のように各誘電体の接触点付近で強いパルス的な放電が起こり、これがプラズマ生成を引き起こすと考えられる。しかし 330S のような低誘電率の誘電体を用いた場合、右図のように接触点付近の放電だけでなく、誘電体の表面において広がるような沿面放電が重畳して生じる可能性が考えられる。そうした可能性を挙げる根拠としては、今回得られたように 330S ではそれほど強くない電流が観測されるような

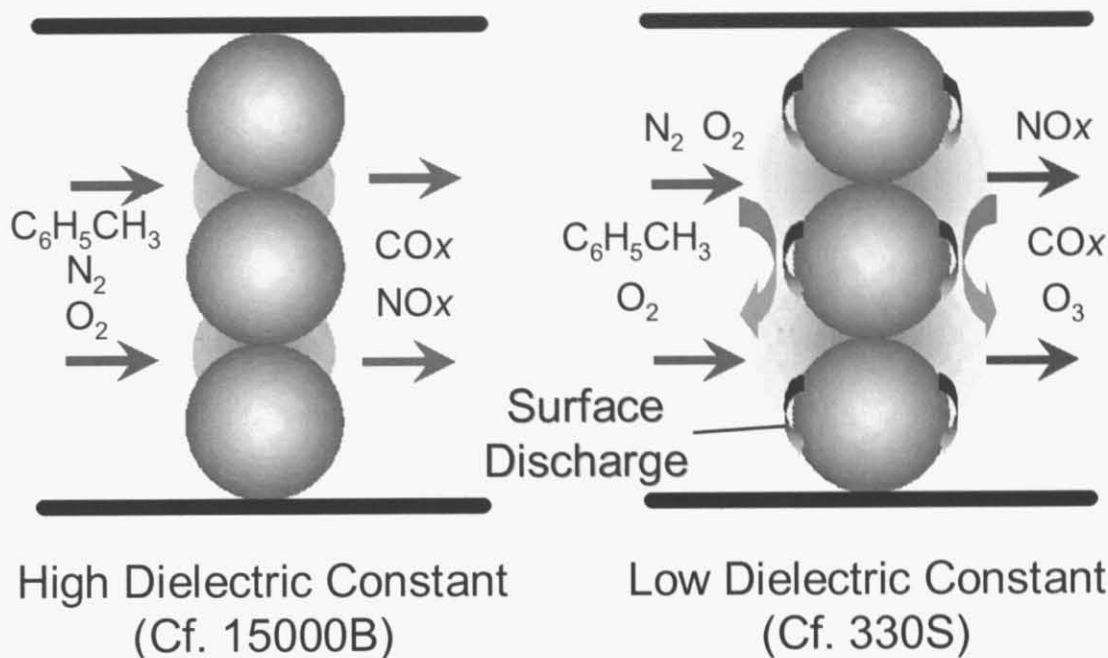


Fig. 3.18 Superposition State of Discharge nearby Dielectrics pellets

放電の頻度がより多くなること、空気中で放電した場合に強誘電体では生じないオゾンが 330S では生じたこと（3.8 において検証）がある。沿面放電による VOCs の分解ではオゾンの生成があることが確かめられており、330S を用いたパックドベット型放電で沿面放電が起きているならばオゾンの生成があることは十分考えられる。

そこで、比誘電率の異なる誘電体を用いた場合、実際に放電状態がどのように変化して見えるかを、目視により確認しようと試みた。Fig.3.19 に示したような、電極間に誘電体ペレットを充填した装置に窒素を流し、電圧を印加して放電状態を撮影した。Fig.3.20 に 330S、Fig.3.21 に 15000B での放電の様子を示す。残念ながら、目視では両者の大きな違いは捉えられず、特に 330S の誘電体で沿面放電が生じているような様子をはっきり捉えることはできなかった。

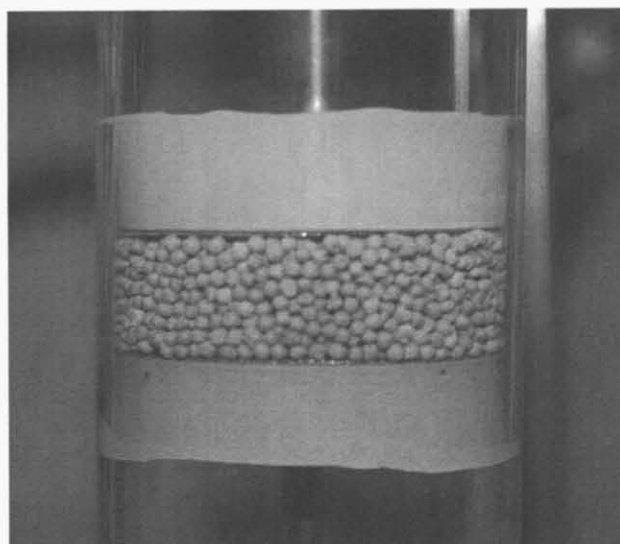


Fig.3.19 Photo of the packed-bed plasma reactor

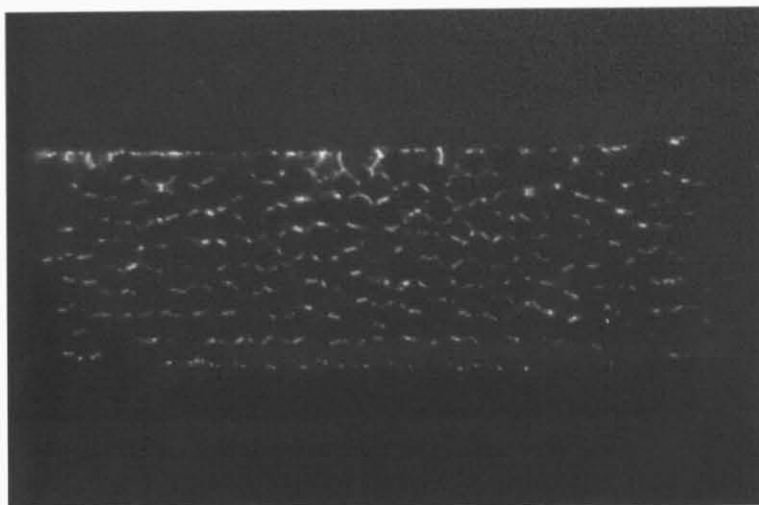


Fig.3.20 Photo of the discharge of plasma with 330S



Fig.3.21 Photo of the discharge of plasma with 15000B

重畳放電が生じていることは本研究では実証できなかったが、上記のような事実を重ねることでの放電状態の推定は、プラズマによる気相反応について考える上で必要であり、今後この仮説を実証する手段の開発が望まれる。

3.10 まとめ

本章では、プラズマの放電状態を制御しうるパラメータが、プラズマ中でのトルエン分解速度や NOx 生成速度に与える影響を検討した。

その結果、原料ガス流量は反応速度に影響を与えないものの、誘電体の比誘電率及び交流電圧の周波数は反応速度に影響を与え、誘電率 330 の SrTiO₃ を用いた場合や、周波数が 100 [Hz] の場合に、NOx 生成速度を抑えつつトルエン分解速度を向上しうる結果となった。

比誘電率を変えた場合の反応速度の変化について、オゾンによる反応経路の違いが引き起こした可能性を検討したところ、トルエン分解速度に対するオゾンの影響は確認できなかったが、NOx の組成への影響が見られた。

放電時の微弱電流の分布を測定することで、比誘電率や周波数の放電状態への影響を観測しようと試みた。その結果、周波数は放電頻度にのみ影響を与えたが、比誘電率は電流強度と放電頻度のいずれをも変化させ、比誘電率に違いが放電状態の違いを引き起こしていることを示唆した。

これらの結果を総合して考察し、誘電体に 330S を用いた場合では重畳放電が生じているという仮説を推定したが、実証するには至らなかった。

参考文献

- [1] 化学便覧基礎編, 丸善
- [2] A. Ogata et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.35, No.4, 753-759, 1999
- [3] 野村ら, 電気学会論文集 A, 120(2), 186-191, 2000