

# 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～

環境プロセス工学分野 46872 新井 英敬

## 1. 緒言

低温プラズマは空気中の希薄な VOCs を分解する手法として、従来型の対策技術とともに有力な手段のひとつに位置付けられており<sup>[1]</sup>、国内外で多くの研究者によって検討が進められている。プラズマとは、「正電荷を帯びた粒子と負電荷を帯びた電子とがほぼ同じ密度で、ほぼ電気的中性を保って分布している粒子集団」を指し、その電子温度は著しく高い。ただし、大気圧以下での放電によって得られるプラズマは電離度が小さく、結果としてガス温度が常温に保たれることから低温プラズマと呼ばれている<sup>[2]</sup>。このうちパケットベット型反応器による放電方式は他の低温プラズマ発生法に比べて VOCs 分解性能が高いと考えられている<sup>[3]</sup>が、NO<sub>x</sub> の副生が課題となっている<sup>[4]</sup>。NO<sub>x</sub> 生成は、反応雰囲気中の窒素と酸素が解離し相互に結合することに起因する。そのため、窒素を分解せずに、酸素及び VOCs を選択的に分解できるようにプラズマ化学反応を制御することで、NO<sub>x</sub> の発生を抑制できる可能性がある。

## 2. 本研究の目的

本研究は、パケットベット型低温プラズマ反応器を用いた VOCs 分解技術に関して、「放電状態制御」と「ガス組成制御」によってプラズマ化学反応を制御し、VOCs 分解の高効率化と副生成物である NO<sub>x</sub> の生成抑制を同時に達成することを目的とした。

## 3. 実験装置

Fig.1 に本研究で用いたパケットベット型プラズマ反応器の断面図を示す。反応器は同軸円筒型の押し出し流れ反応器であり、SUS 製の電極間に粒径 2mm の球状の誘電体ペレットを充填した構造をしている。ここに VOCs のモデル物質としてトルエンを含むガスを供給して交流電圧を印加することによって電極間にプラズマを生成させた。トルエンは 1.0 の恒温水槽中で窒素のバブリングにより濃度コントロールを行った。反応器には高電圧交流電源とオシロスコープを接続して印加電圧や放電電流を測定し、そこから消費電力を算出した。反応後のガスはオンラインで FT-IR に導入し、反応生成物の定性及び定量を行った。

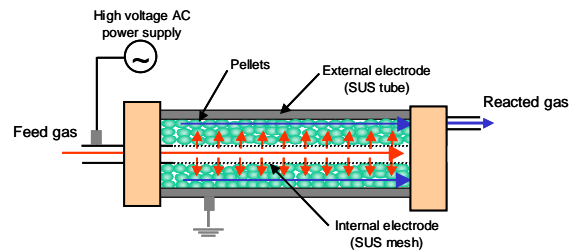


Fig.1 Packed-bed type nonthermal plasma reactor

## 4. プラズマの放電状態制御

まずプラズマの放電状態を変化させる目的で、投入電力、トルエンガス供給流量、誘電体ペレットの比誘電率、交流周波数の各種操作条件が、トルエン分解速度及び NO<sub>x</sub> 生成速度に与える影響を検討した。特に、放電状態の変化を確認するため、放電電流分布の測定、解析を行った。

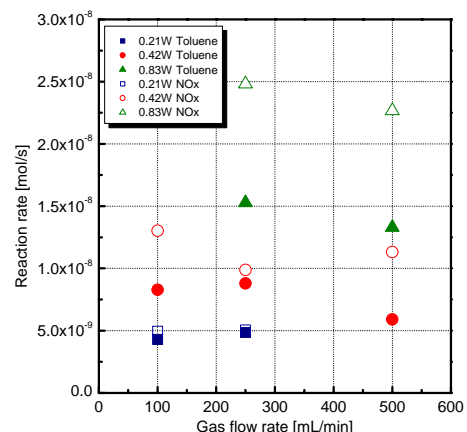


Fig.2 Reaction rate of toluene and NO<sub>x</sub> by gas flow rate

#### 4.1 ガス流量の影響

誘電率、周波数を一定条件とした場合、一定電力で導入ガス流量を 100 ~ 500 mL/min の間で変化させてもトルエン分解速度、NO<sub>x</sub> 生成速度に大きな差は見られなかった (Fig.2)。流量の影響が現れなかった要因としては、初期反応速度が非常に速く律速となっている可能性や、反応器内でチャネリングが生じている可能性が考えられる。

#### 4.2 誘電体の比誘電率の影響

誘電体ペレットは比誘電率 330 の SrTiO<sub>3</sub> (以下 330S)、870 の BaTiO<sub>3</sub> (以下 870B)、15000 の BaTiO<sub>3</sub> (以下 15000B) の 3 種を用いた。ガス流量、周波数を一定とした場合、低誘電率のペレットを用いる方が、トルエン分解速度に対して NO<sub>x</sub> 生成速度を小さく出来ることが明らかになった (Fig.3)。

#### 4.3 交流電圧の周波数の影響

誘電率、ガス流量を一定条件にし、周波数を 100 ~ 800 Hz の範囲で変化させると、低周波数の方が、投入電力の上昇に伴い NO<sub>x</sub> 生成速度に対するトルエン分解速度が向上することを見出した (Fig.4)。

#### 4.4 放電電流測定による放電状態の把握

プラズマ生成時には放電に伴う微弱なパルス電流のピークが観測される (Fig.5)。ここでは、一定電力において誘電率と周波数を変えた場合のパルス電流値の分布と放電頻度を調べることによって、放電状態の把握を行った。その結果、誘電体に 330S と 15000B を用いた場合は明確に分布が異なった (Fig.6)。同様に周波数を変えた場合にも、誘電率ほど顕著ではないものの分布に違いが生じた。この結果は比誘電率や周波数を変化させることでプラズマの放電状態が制御できることを示している。実際に、Fig.3 と 4 においてプラズマ化学反応の結果に違いが見られており、当初の「放電状態制御によるプラズマ化学反応の制御」が実証された。特にここでは、低誘電率かつ低周波数の操作条件においてトルエン分解促進と NO<sub>x</sub> 生成抑制が達成できることが明らかとなった。

### 5. ガス組成の制御

プラズマ化学反応の反応速度は、プラズマの放電状態とともにガス組成によっても左右されると考えられる。ここでは、誘電体、周波数、ガス流量を一定とし、初期トルエン濃度や酸素濃度を可変とした。その操作により、プラズマによる NO<sub>x</sub> 生成を抑制しつつトル

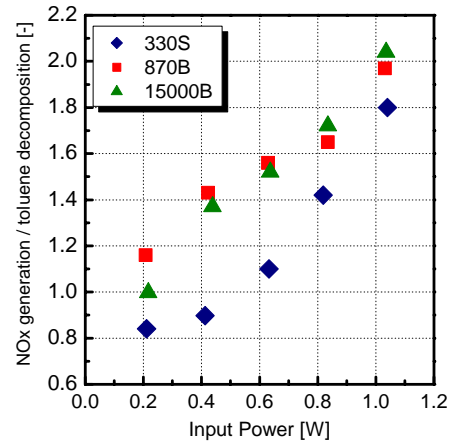


Fig.3 Ratio of reaction rate (NO<sub>x</sub> / toluene) by dielectrics

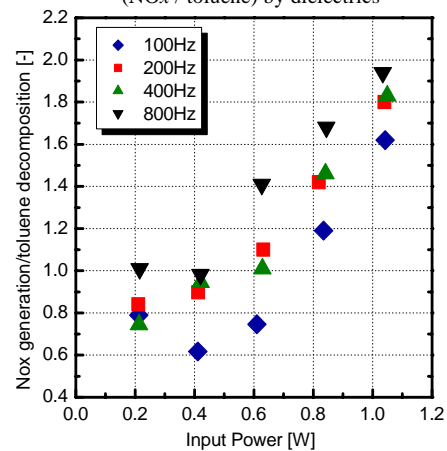


Fig.4 Ratio of reaction rate (NO<sub>x</sub> / toluene) by AC frequency

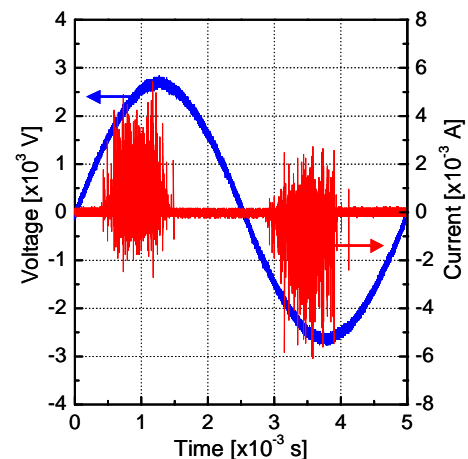


Fig.5 Waveform of voltage and the current in the plasma reactor

エン分解を向上させることが可能かどうかについて、実験による検証を行った。

### 5.1 トルエン濃度の影響

一定電力においてトルエン濃度を 200 ~ 800 ppm と変化させたとき、トルエン分解速度は高濃度となるほど増加した (Fig.7)。このとき、投入電力により分解速度の増加傾向は異なった。一方、NO<sub>x</sub> 生成速度は高濃度側で若干減少したが、大きな差は見られなかった。

### 5.2 酸素濃度の影響

酸素濃度を 5 ~ 95 % と変化させても、トルエン分解速度に大きな影響は見られなかった。一方、NO<sub>x</sub> 生成速度は反応ガス中の酸素含有量 20 % 付近を境に高濃度側、低濃度側共に減少した (Fig.8)。しかし、酸素 50%以上の領域では NO<sub>x</sub> 以外の窒素酸化物の生成が確認された。これらの結果より、酸素濃度を 5 % 以下にすることで、トルエン分解速度を維持しつつ NO<sub>x</sub> 生成を抑制できる可能性が示唆された。

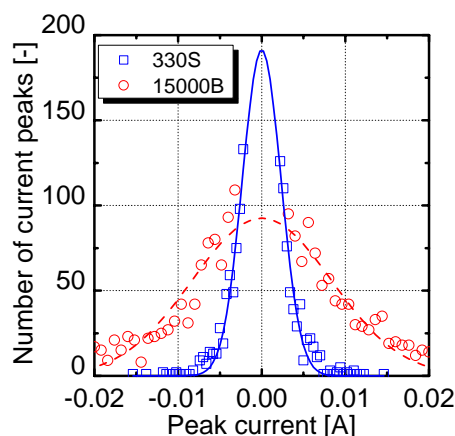


Fig.6 Distribution of discharge current

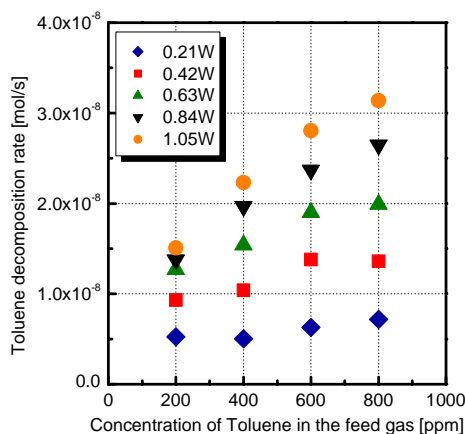


Fig.7 Decomposition rate of toluene by concentration of toluene in the

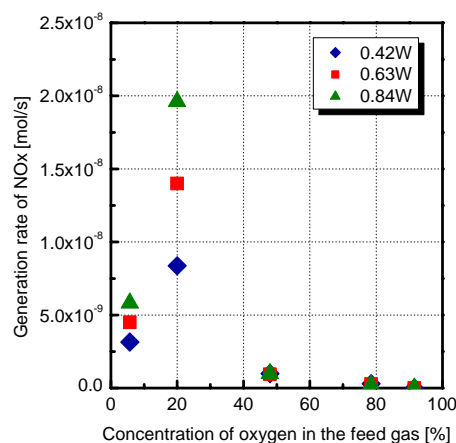


Fig.8 Generation rate of NO<sub>x</sub> by concentration of oxygen in the feed gas

## 6. 新規な VOCs 分解反応器モデルの提案とシミュレーション

### 6.1 モデルのコンセプト

以上の検討により放電状態制御とガス組成制御によるプラズマ化学反応の制御の可能性は強く示唆されたが、実用化を考えた場合、空気雰囲気下での低温プラズマのみによる NO<sub>x</sub> の生成抑制には限界がある。NO<sub>x</sub> は空気的主要組成である窒素と酸素から生成するため、希薄な VOCs を含む空気から VOCs を選択的に取り出し、低温プラズマにより連続的に分解処理することが出来れば、さらに NO<sub>x</sub> の低減が可能であると考えられる。

VOCs を選択的に取り出す手法としては多孔質ガラス膜があり、トルエンなどの凝縮性の高い VOCs は HFC-134a や SF<sub>6</sub><sup>[5]</sup> などと同様に、膜の細孔内への吸着と表面拡散によって、窒素や酸素に比べ速い膜透過速度を持つと考えられる。そこで、この膜による混合ガス分離技術と低温プラズマ反応器を複合させた新規な VOCs 分解反応器モデルを提案した。

### 6.2 シミュレーションの概要

Fig.9 に反応器モデルの概略図を示す。Fig.1 のパックドベット反応器を元とし、内部電

極のさらに内側に中空円筒状の多孔質ガラス膜を設置する。膜の内側（一次側）に希薄なトルエンを含む空気をガス流量  $F_1$  mL/min で流す。膜を透過した物質はメッシュ状の内部電極も透過して、誘電体ペレットを充填したプラズマ生成部（透過側）へ流れ込み、ここで電極間に高電圧を印加すると低温プラズマが生成し化学反応が起こる。この時、透過側には取り出しガスとしてアルゴンを  $F_2$  mL/min で流す。全体の物質収支は押し出し流れ反応器を仮定し算出した。トルエン以外の物質の膜透過速度はクヌーセン拡散を仮定して算出し、トルエンの透過速度は実験値を用いた。またプラズマによるトルエン分解速度・ $\text{NO}_x$  生成速度は、いずれも前述のトルエン分解実験の結果を基に算出した。充填する誘電体ペレットは 330S、印加する交流電圧の周波数は 200 Hz と仮定した。 $F_1$ 、 $F_2$  を主なパラメータとし、トルエン分解速度と  $\text{NO}_x$  生成速度、及びトルエン分解率の関係を調べた。

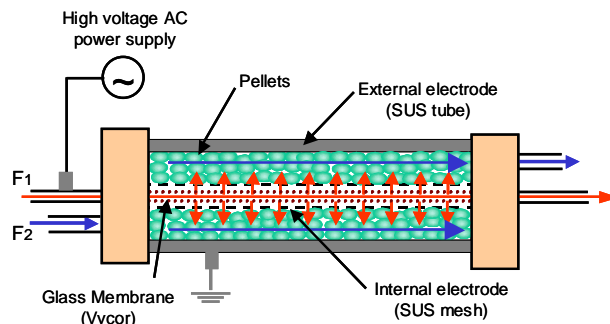


Fig.9 The model of new reactor for VOCs decomposition

### 6.3 計算結果

$\text{NO}_x$  の生成速度を下げるためには  $F_1$  を低い流量とし  $F_2$  を大流量とすれば良いが、この条件はトルエンの分解率や分解速度を低下させる (Fig.10)。この時ガス流量比  $F_2/F_1$  を 0.25 とし、さらに  $F_1$  をなるべく低くすることによって、トルエン分解反応を大きく抑えることなく、 $\text{NO}_x$  生成も抑制することが可能となった。

この結果を元に既存のパックドベット型低温プラズマ反応器における実験結果と同一の操作条件で比較すると、トルエン分解速度及び分解率はやや下がるが  $\text{NO}_x$  生成速度は数百分の1程度まで抑制された。この反応器を多段とすることで、トルエン分解性能を既存の反応器と同程度に維持し、かつ  $\text{NO}_x$  の抑制を行うことが可能である。

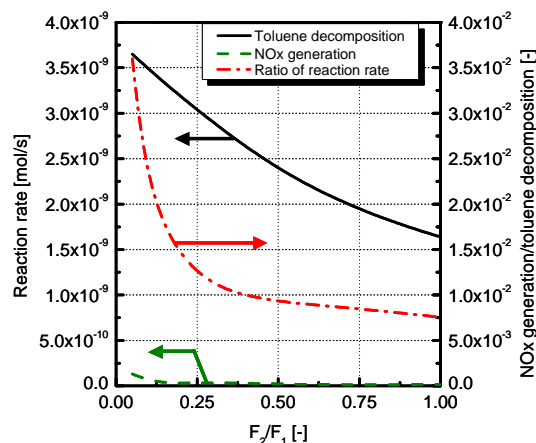


Fig.10 Change of reaction rate by the ratio of flow rate ( $F_1= 100$  mL/min, 0.42W, 200ppm)

### 7. 結言

パッドベット型低温プラズマ反応器を用いた VOCs の分解技術において、プラズマの放電状態制御や反応ガス組成の制御によって、 $\text{NO}_x$  の生成反応抑制と VOCs の分解反応向上を達成できることを証明した。さらに低温プラズマと膜分離技術の複合によって、低温プラズマのみの場合に比べ  $\text{NO}_x$  を大幅に低減出来る可能性をシミュレーションにより示した。今後はモデルとした反応器について実験室レベルでの検証実験を経て、実用化の可能性を模索していく必要がある。

**参考文献** [1] C. M. Nunez et al., *Air & Waste*, Vol. 43, 242-247, 1993 [2] プラズマ気相反応工学, 堤井信力ら, 内田老鶴圃, 2000 [3] H. H. Kim et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.41, No.1, 206-214, 2005 [4] A. Ogata et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.35, No.4, 753-759, 1999 [5] 塩尻一尋, 東京大学大学院修士論文, 2005