

第4章 ガス組成制御に関する実験

4.1 緒言

低温プラズマによる反応の反応速度は、第3章で検討したプラズマの状態とともに VOCs を含むガスの組成によっても左右されると考えられる。ここでは原料ガスにおいて、分解対象物であるトルエンの初期濃度や、酸化反応を引き起こす要因となる酸素の濃度を制御することで、低温プラズマによる NO_x 生成を抑制しつつトル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討を行った。

4.2 実験装置

実験装置は、3章で用いたものと同じパックドベット型低温プラズマ反応器と実験装置系を用いた。但し、原料ガス中の窒素と酸素の組成は、GC-TCD（熱伝導検出器型ガスクロマトグラフィ）を用いて測定した。この時の分析条件を以下に示す。

- ・ GC-TCD : GC-8A (島津製作所製)
- ・ Column : Molecular Sieve 5A (GL Science 製)
- ・ Carrier Gas : Helium
- ・ Injection Temperature : 120 °C
- ・ Column Temperature : 50 °C
- ・ Current : 60 mA

4.3 実験手順

実験は、以下の通りの手順で行った。

- 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バージした。
- 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。
- ⑤ マスフローコントローラーを用いて酸素の流量を変え、FT-IR の出口でシリンジを用いてガスのサンプリングを行い、窒素と酸素の組成を GC-TCD で測定し目的の組成に定めた。
- ⑥ 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。
- ⑦ 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。
- ⑧ 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。

- ⑨ 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。
- ⑩ 5分間保持した後、FT-IR 及びオゾンメーターで反応ガス中の物質の測定を行った。また、オシロスコープによる電圧・電流データをコンピュータに取り込み、専用のソフトウェアにおいて V-Q Lissajous 法によって算出された消費電力を測定した。
- ⑪ 測定終了後交流電源を切り、ガスを流通させたまま 10 分間保持した。
- ⑫ ⑦～⑨を、印加電圧を 5 段階変化させて繰り返し行った。
- ⑬ ⑤～⑯を、トルエン濃度、酸素濃度をそれぞれ変えて繰り返し行った。

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

NO_x が高濃度で生成している要因として、トルエン濃度が窒素濃度に対して極めて小さいために、プラズマ中で分解されにくくなっている。その分のエネルギーが NO_x 生成を促進している可能性が考えられる。そこで、トルエン濃度を変化させることで、より NO_x の生成を抑制することが可能かどうか、実験による検討を行った。

4.4.1 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、400、600、800 [ppm]

原料ガス中雰囲気組成 : 窒素 80 %、酸素 20 %

4.4.2 結果と考察

まず、各初期トルエン濃度における出口での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 4.1 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, 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	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 4.2 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, 400 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coversion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	395	0	N/D	4	-	N/D	N/D	N/D	N/D
7.32	0.212	366	7.5	82	99	99.1	N/D	N/D	28	28
8.27	0.423	334	15.5	162	197	97.4	N/D	N/D	59	59
8.89	0.623	305	22.9	229	280	95.5	N/D	N/D	94	94
9.47	0.842	280	29.2	286	361	94.2	N/D	N/D	131	131
9.90	1.044	264	33.1	333	423	94.2	N/D	N/D	158	158

Table 4.3 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, 600 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coversion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	594	0	N/D	8	-	N/D	N/D	N/D	N/D
7.33	0.213	557	6.2	83	96	98.1	N/D	N/D	22	22
8.26	0.422	513	13.6	174	178	94.8	N/D	N/D	48	48
8.93	0.631	483	18.7	254	272	93.9	N/D	N/D	77	77
9.48	0.851	455	23.4	327	361	93.1	N/D	N/D	109	109
9.92	1.035	430	27.7	384	431	91.9	N/D	N/D	133	133

Table 4.4 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, 800 ppm)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Coversion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	790	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
7.38	0.209	748	5.3	91	90	97.9	N/D	N/D	23	23
8.30	0.420	711	10.1	192	182	96.7	N/D	N/D	47	47
8.92	0.622	674	14.8	286	275	95.4	N/D	N/D	71	71
9.47	0.825	635	19.7	370	368	93.7	N/D	N/D	97	97
9.91	1.040	606	23.3	445	457	93.0	N/D	N/D	120	120

この結果からは、トルエンが高濃度となるほど Conversion は低下する一方で、生成する NOx の濃度も低減されていることがわかる。そこでさらに、一定電力におけるトルエン分解速度及び NOx 生成速度とトルエン濃度の関係を示す。

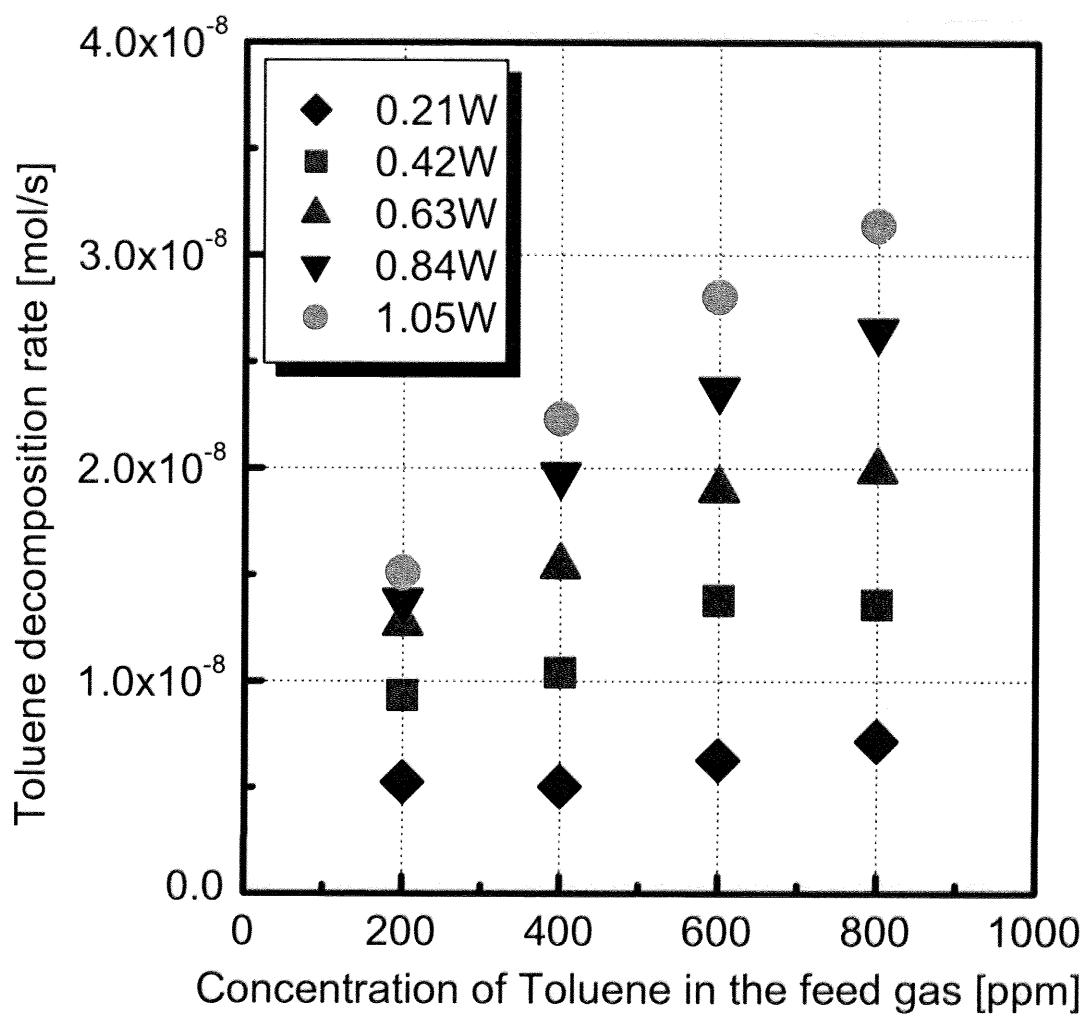


Fig. 4.1 Reaction Rate of Toluene By Concentration of Toluene

トルエン分解速度は、初期トルエン濃度が高濃度となるほど早くなる傾向が見られる。しかし、顕著にその傾向が見られているのは投入電力が大きくなっている領域であり、低い印加電圧の領域では初期トルエン濃度が高濃度であっても、大きく分解速度が向上している様子は無い。プラズマ気相反応では反応物の濃度、すなわち一定体積中の密度が高いほど、電子と分子の衝突確率が高くなることによって、反応性が増すと考えられるため、高濃度になるほど反応速度が向上しているのは妥当な結果であると言えるが、低電圧部では電子の移動そのものに限界が生じてしまっているために、反応速度が思ったより上がらない結果になっているのではないかと考えられる。

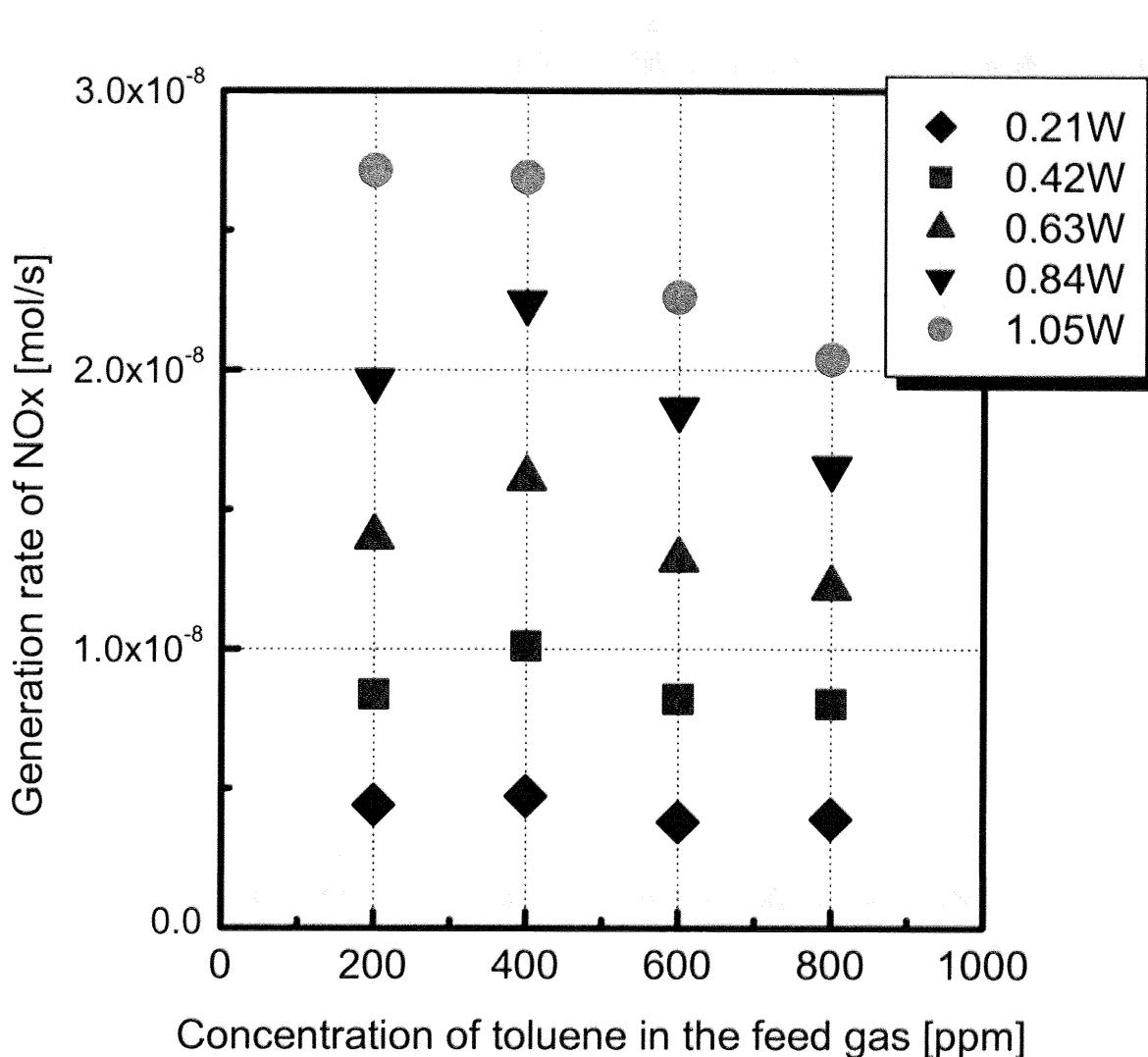


Fig. 4.2 Production Rate of NOx By Concentration of Toluene

NOx 生成速度は、投入電力が 0.63W 以下であったり、トルエン濃度が 400 ppm 程度以下であればほぼトルエンの濃度にはほぼ依存していない。しかし、トルエンが高濃度になり、かつ投入電力が大きくなると、顕著に生成速度は減少している。これは、トルエン濃度の増加に伴って、トルエンが分解されることによる炭素の酸化反応と窒素酸化物を生成する反応が競合し、結果として NOx の低減につながったと考えることができる。すなわち NOx の低減を達成する目的は、VOCs の濃度を変えることで達成できると考えられる。しかし、実際の反応経路は非常に複雑であるため、反応経路を追うことでこの仮説を立証するのは困難であると考えられる。また、Table 4.1～4.4 で示したように、トルエンの初期濃度が高い場合確かに NOx は低減するが、トルエンの Conversion も低く、実用段階で最終的な排出時のトルエン濃度を仮に 100ppm まで引き下げるすると、多段型での処理を余儀なくされると考えられる。そのため、トルエン濃度のみで NOx 低減を実現することは現実的な手段ではないと思われる。

4.5 原料ガス中酸素濃度が反応速度に与える影響

NO_x をガス中の反応物の量的制御を行うことで低減させる方法としては、前述したトルエン以外に、「酸素濃度」が考えられる。仮にプラズマによって窒素の三重結合が切断され、N ラジカルや元素状 N が生じたとしても、それを酸化する要因となる酸素そのものの量が制御されていれば、NO_x の生成を抑えることは可能であると考えられる。さらには、酸素濃度を変化させることで必然的に窒素濃度も変化するため、より NO_x の抑制に有効ではないかと考えられる。以上から、原料ガス中の酸素濃度を制御することで、プラズマ中のトルエン分解速度及び NO_x 生成速度への影響を調べた。

4.5.1 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]

原料ガス中酸素濃度 : 5.7、20.0、48.0、78.5、91.5 [%]

4.5.2 結果と考察

まず、各初期酸素濃度における出口での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。(20%の場合は Table 4.1 参照)

Table 4.5 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, O₂ 5.7%)

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	201	0	N/D	4	-	N/D	N/D	1	1
8.32	0.432	155	23.7	108	142	94.8	N/D	N/D	19	19
8.94	0.629	135	33.6	145	201	91.6	N/D	N/D	26	26
9.47	0.830	124	39.2	176	249	91.6	N/D	N/D	34	34

Table 4.6 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, O₂ 48.0%)

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	190	0	N/D	8	-	N/D	N/D	N/D	N/D
8.38	0.422	127	33.4	143	185	91.3	51	N/D	6	6
8.98	0.613	109	42.8	192	230	88.9	84	N/D	6	6
9.62	0.823	91	52.3	239	269	85.9	121	N/D	6	6

Table 4.7 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, O₂ 78.5%)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Covercion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	194	0	N/D	8	-	N/D	N/D	N/D	N/D
8.61	0.418	132	31.9	149	208	94.4	224	N/D	N/D	N/D
9.24	0.621	110	43.3	205	270	91.7	406	N/D	N/D	N/D
9.71	0.832	95	51.0	251	312	90.5	602	N/D	N/D	N/D

Table 4.8 Plasma Decomposition of Toluene (330S, 250 mL/min, 200Hz, O₂ 91.5%)

Voltage	Power	C ₇ H ₈	Covercion	CO	CO ₂	Mass Balance	O ₃	NO	NO ₂	NOx
[kV]	[W]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0	0	195	0	N/D	N/D	-	N/D	N/D	N/D	N/D
8.86	0.417	138	29.1	146	241	99.2	336	N/D	N/D	N/D
9.46	0.620	120	38.4	202	305	98.8	593	N/D	N/D	N/D
9.93	0.823	107	45.0	247	371	100.2	906	N/D	N/D	N/D

トルエンの Conversion に明確な差があるようには見られないが、生成される NOx の濃度は、酸素 20% の場合と比較して、酸素が高濃度側でも低濃度側でも減少している。また、酸素が高濃度となると、分解されたトルエンの CO、CO₂ への酸化が進みマスバランスがほぼ 100% に近くなっているが、プラズマによってオゾンが高濃度生成しているほか、3 章でも述べた N₂O₅ の生成が確認された。

さらに、酸素濃度に対するトルエン分解速度及び NOx 生成速度をグラフで示す。Fig. 4.3 からも見て取れるように、トルエン分解速度はこの領域での初期酸素濃度にはほぼ依存していないことが示唆された。一方で、Fig. 4.4 に示すように、NOx 生成速度は、Table での結果と同様に酸素濃度 20 % を境にしていずれも減少している。だが、高濃度側では前述したように他の窒素酸化物の生成が確認されていることから、真に NOx の低減をなし得る領域は、酸素濃度を 20 % より低く抑えた場合の領域であると考えられる。この時なぜ、炭素の酸化が窒素の酸化よりも優先されるのかについては、本研究において明らかにできなかったため、今後の課題として明らかにしていく必要がある。

以上のことから、原料ガス中の酸素濃度を 5 % 程度にまで引き下げることで、トルエンの分解を維持しつつ NOx の生成を抑制可能であることが明らかになり、酸素濃度の量的制御の有効性が確かめられた。

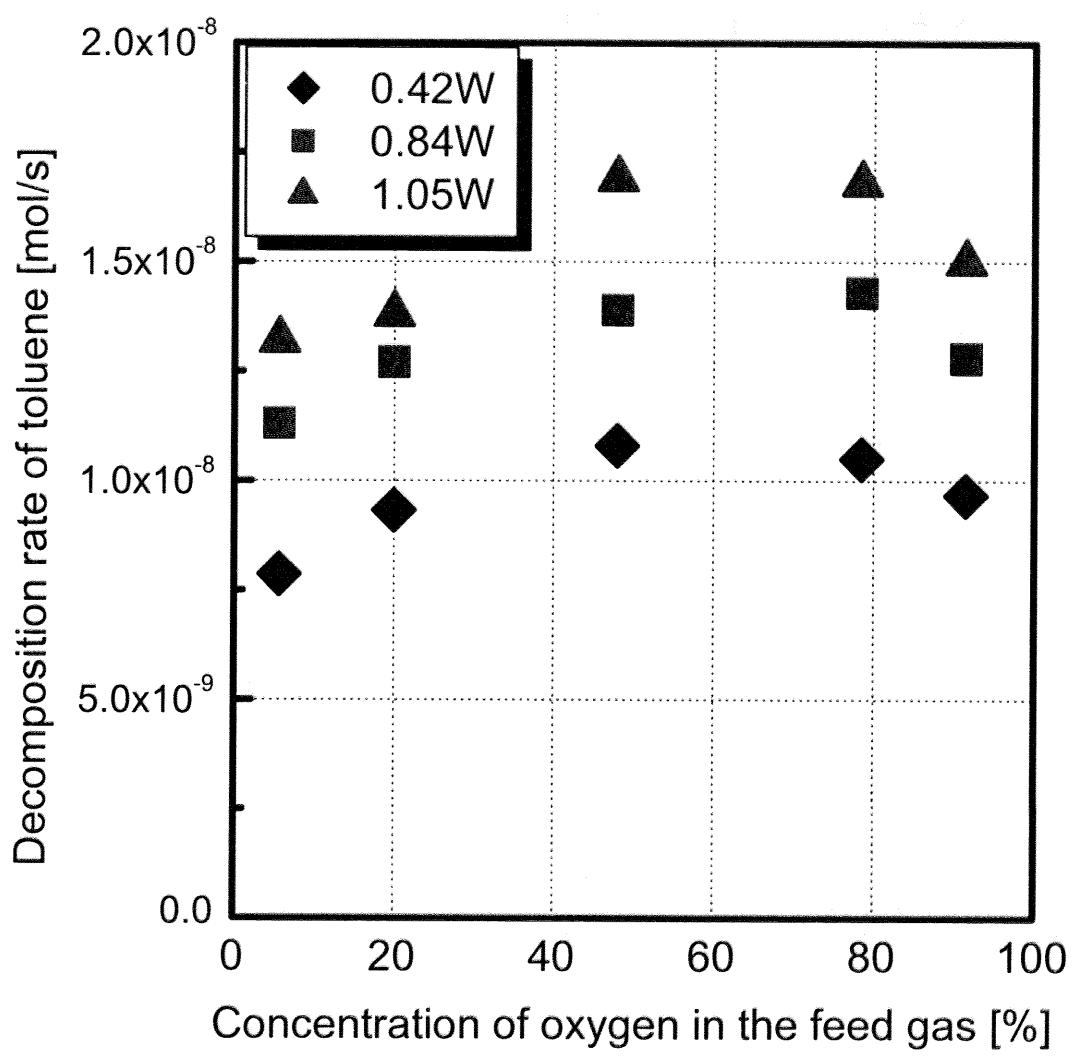


Fig. 4.3 Reaction Rate of Toluene By Concentration of Oxigen

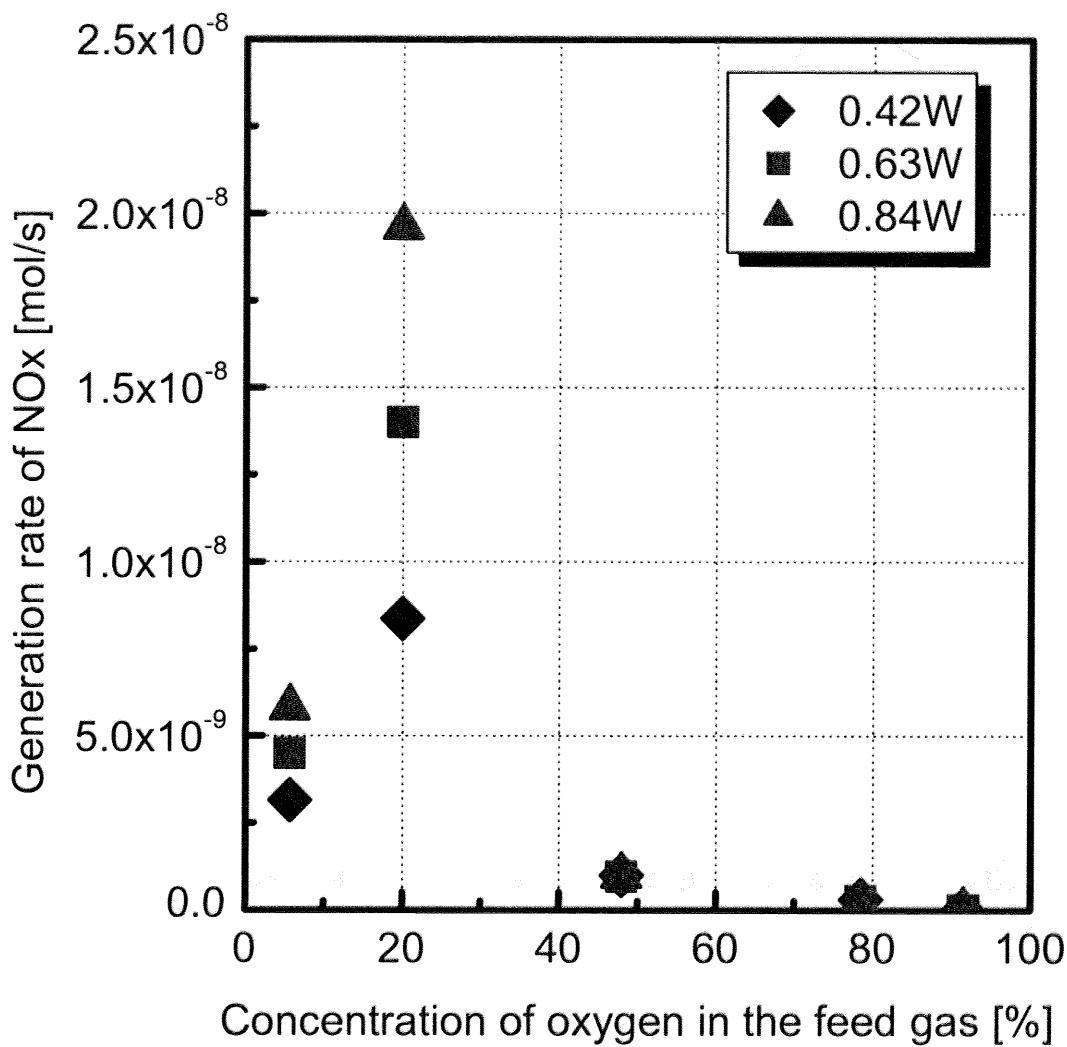


Fig. 4.4 Production Rate of NOx By Concentration of Oxigen

4.6 まとめ

本章では、低温プラズマによるトルエンの分解に関して、原料ガス中の初期トルエン濃度、及び初期酸素濃度を変化させることで、トルエンの分解速度と NOx の生成速度が受けた影響を実験的に調べた。

初期トルエン濃度は、高濃度となるほどトルエン分解速度の向上が見られたが、Conversion は悪化しており、分解効率としては低濃度域が適していることがわかった。この時、NOx 生成速度がトルエン濃度の影響を受けたのは、高濃度域でかつ電力が大きい領域だけであった。

初期酸素濃度は、トルエン分解速度にはほぼ影響を与えなかったが、酸素濃度が低濃度であるほど、NOx やその他の窒素酸化物の生成抑制が可能であることが明らかになった。

以上より、原料ガス中のトルエン濃度や酸素濃度を量的制御することによって、低温プラズマ中での NOx の生成を抑制しつつ、トルエン分解反応を促進するという手法が可能であることが明らかになった。

第5章 膜分離技術を複合したパックドベット型

低温プラズマ反応器モデル

5.1 緒言

ここまで、低温プラズマによるトルエンの分解に関して、比誘電率や周波数をパラメータとしたプラズマの放電状態の制御や、原料ガス中のトルエン及び酸素の濃度をパラメータとしたガス組成の制御を行うことで、NO_x 生成を抑制しつつトルエン分解を促進することが可能であることを、実験的に明らかにしてきた。しかし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_x の生成抑制には限界があることも改めて強く示唆された。そこで、「放電状態制御」と「ガス組成制御」を組み合わせることで、より NO_x の生成抑制に有効な反応器を提案することにした。

既往の研究では、ベンゼンなどの凝縮性の高い VOCs について、Vycor (Corning 製) という多孔質ガラスを用いて透過現象を調べた結果、VOCs が取り出しガスのヘリウムと比較して透過速度が速くなっていることが確認されている^[1]。Vycor は平均細孔径が 4 nm であり、ヘリウムや窒素、酸素などの気体分子の常温での平均自由行程と比べて小さい値である。そのため、これらの気体分子が Vycor の細孔を透過する場合は、いずれもクヌーセン拡散という透過現象を起こす。クヌーセン拡散とは膜で隔てられた空間での各物質の分圧の差、言い換えれば濃度勾配を駆動力とした透過現象である。ところが、ベンゼンなどの凝縮性の高い VOCs は透過する際 Vycor の細孔内表面に吸着することによって、表面拡散を生じて細孔内を移動していく。この結果として、クヌーセン拡散よりも速く細孔を透過していくと考えられている。VOCs 以外にも、地球温暖化物質である HFC134-a 及び SF₆ でも同様の効果が起きていることが確認されており^[2]、本研究で用いているトルエンについても同様に、窒素や酸素に比べてトルエンの透過速度が速くなることが考えられる。

もし、この膜を用いてトルエンを選択性に分離し、透過側で低温プラズマを発生することができれば、透過側からの排出ガス中に含まれるトルエンや NO_x の総量を現在よりさらに引き下げができる可能性がある。またこの時、透過せず原料ガスに残ったトルエンについても総量が下がる条件を調べ、仮に多段型反応器にてもより効率的に分解を進めることが可能な条件を見つけることが重要となる。

以上から、より NO_x 抑制に高い効果を示すような反応器を現在の反応器を元に設計した。そして、より低い NO_x 生成速度を達成しつつトルエン分解率や分解速度を高く維持するような操作条件を求める目的とし、計算によるシミュレーションを行った。

5.2 膜分離複合型低温プラズマ反応器モデル

5.2.1 モデルの概要

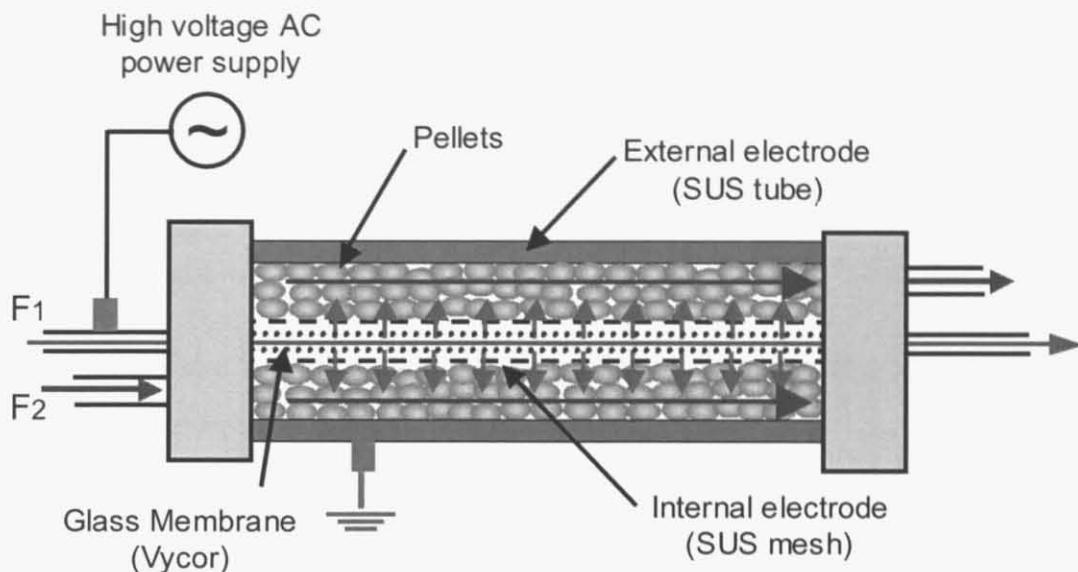


Fig. 5.1 Model of the new plasma reactor with membrane separation

Fig. 5.1 に、Fig. 3.2 で示した現在の反応器を元にして作成した、膜分離複合型低温プラズマ反応器モデルを示す。メッシュ状の内部電極のさらに内側に外径 10 mm、内径 8 mm の中空円筒状の多孔質膜を取り付け、希薄トルエンを含んだ空気は膜内部を通るものとする。これを一次側と呼ぶ。すると、膜の細孔を透過したガスは、メッシュ部分を通り、誘電体が充填された部分を通過してプラズマによって反応を生じる。膜の外側を透過側と呼び、ここには取り出しガスとして、反応に関わらないアルゴンを流すことにする。

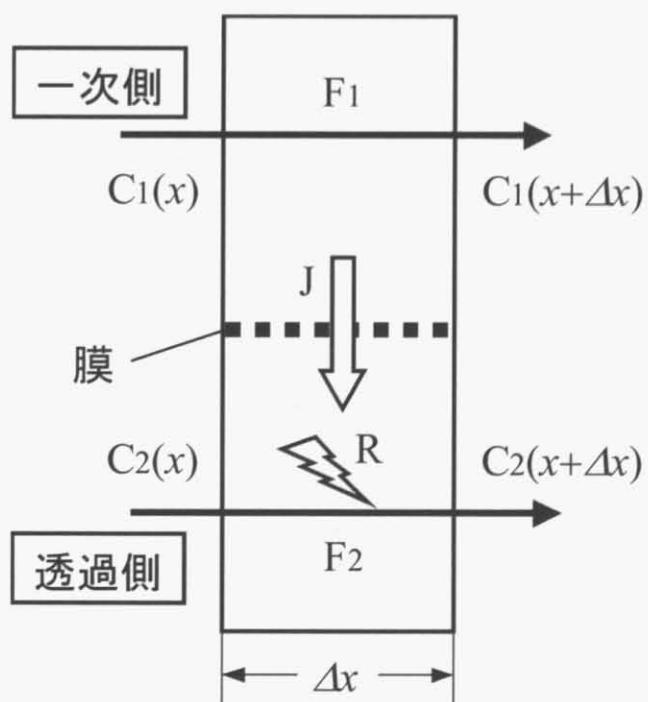


Fig. 5.2 Gas flow and material balance in the new reactor model

この反応器は押し出し流れ反応器（PFR）であると考えられるため、透過や反応がどこでも均一に起こっていると仮定するならば、この反応器の微小区間を取り出したときの物質収支はその区間内での完全混合を仮定して算出できる。そして、反応器の入口から出口まで、微小区間での物質収支を積算することによって、最終的な出口での物質の濃度や反応速度を定めることができる。この微小区間での物質収支を Fig. 5.2 のように定めた。

5.2.2 モデルにおけるパラメータの設定及び条件

ここで Fig. 5.2 に示した記号を含め、モデルにおける設定条件を定義する。

① 共通条件

ここではモデルの解釈を容易にするため、実験での検討項目を踏まえて以下のような共通条件でのトルエンのプラズマ分解を仮定する。

誘電体ペレット：330S

電源の交流周波数：200 [Hz]

希薄トルエンガス中雰囲気組成：窒素 80%、酸素 20 %

② ガス流量

F_1 [m³/s]：一次側希薄トルエンガス流量

F_2 [m³/s]：透過側取り出しガス流量

③ 各物質の濃度

$C_1(x)$ [mol/m³]：微小区間 Δx における一次側の物質の入口濃度

$C_2(x)$ [mol/m³]：微小区間 Δx における透過側の物質の入口濃度

$C_1(x+\Delta x)$ [mol/m³]：微小区間 Δx における一次側の物質の出口濃度

$C_2(x+\Delta x)$ [mol/m³]：微小区間 Δx における透過側の物質の出口濃度

④ 膜透過流束

微小区間におけるクヌーセン拡散での膜透過流速 J は以下の式で表される。

$$J = \alpha \frac{\varepsilon}{3\tau} v_T d \frac{C_1(x) - C_2(x)}{L} \quad [\text{mol}/\text{m}^2 \text{s}]$$

またこの時、熱運動速度 v_T は以下の式で表される。

$$v_T = \sqrt{\frac{8N_A k_T T}{\pi M}} \quad [\text{m}/\text{s}]$$

これらの値を決定する定数はそれぞれ以下の様に定義される。

$k_T = 1.38 \times 10^{-23}$ [m² kg/s² K]：ボルツマン定数

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ [-]：アボガドロ数

T = 298.15 [K] : 室温

M [kg] : 各分子 1 mol の重量

$$M(N_2) = 2.8 \times 10^{-2} [\text{kg}]$$

$$M(O_2) = 3.2 \times 10^{-2} [\text{kg}]$$

$$M(C_7H_8) = 9.2 \times 10^{-2} [\text{kg}]$$

$$M(NO_2) = 4.6 \times 10^{-2} [\text{kg}]$$

以上より熱運動速度は以下の様に求められる。

$$v_T(N_2) = 4.75 \times 10^2 [\text{m/s}]$$

$$v_T(O_2) = 4.44 \times 10^2 [\text{m/s}]$$

$$v_T(C_7H_8) = 2.62 \times 10^2 [\text{m/s}]$$

$$v_T(NO_2) = 3.70 \times 10^2 [\text{m/s}]$$

さらに、以下の定数を用いて透過流束の計算を行った。

$$L = 1.00 \times 10^{-3} [\text{m}] : Vycor の厚み$$

$$d = 4.00 \times 10^{-9} [\text{m}] : Vycor 平均細孔径$$

$$\tau = 7.21 : Vycor 細孔の平均屈曲係数^[2]$$

$$\epsilon = 0.28 : Vycor の空隙率$$

ここで、 α [-] は表面拡散による透過促進係数である。予備的実験として、本研究で用いている反応器に Vycor を膜として取り付け、窒素を取り出しガスとし、F₁、F₂ ともに 500 [mL/min] = 8.33 × 10⁻⁶ [m³/s]とした時のトルエンの透過量を測定したところ、200 [ppm]の初期濃度に対して 20 [ppm]の透過が得られた。その結果を 5.2.3 の(1)式に代入して比較を行い、トルエンの $\alpha = 350$ と定めた。またその他の物質については 1 とした。

⑤ 反応器スペック

$$l = 7.5 \times 10^{-2} [\text{m}] : 反応部全長$$

$$A = 1.01 \times 10^{-3} [\text{m}^2] : Plasma Side 断面積$$

$$S = \frac{\epsilon(5^2 - 4^2)\pi \times 75}{L\sqrt{\tau}} \times 10^{-9} = 2.21 \times 10^{-4} [\text{m}^2] : Vycor 総細孔断面積$$

(内径 4mm、外径 5mm)

Δx [m] : 微小区間長さ。本モデルでは反応器を 1×10^4 に分割し微小区間としたため、

$$\Delta x = 7.5 \times 10^{-6} [\text{m}] である。$$

$$\Delta S = S \times 1 \times 10^{-4} = 2.21 \times 10^{-8} [\text{m}^2] : 微小区間での Vycor 細孔平均断面積$$

⑥ 反応速度

R [mol/m³s] はプラズマによる反応速度を表す。この時、トルエンの反応速度はトルエン

濃度に、 NO_2 の生成速度は酸素濃度に一次で比例すると仮定して以下の様に定める。

$$R(\text{C}_7\text{H}_8) = -k(\text{C}_7\text{H}_8) C_2(x) \text{C}_7\text{H}_8$$

$$R(\text{NO}_2) = k(\text{NO}_2) C_2(x) \text{O}_2$$

ここで、比例定数 $k(\text{C}_7\text{H}_8)$ 及び $k(\text{NO}_2)$ は、第 4 章における初期トルエン濃度と分解速度の関係、及び初期酸素濃度と NO_x 生成速度の関係から算出した。この時、逆に酸素濃度は NO_2 の生成と分解されたトルエンに含まれていた炭素の酸化により、また窒素濃度は NO_2 の生成により減少すると考えた。

5.2.3 物質収支計算式

以上のパラメータを元に、反応器の微小区間における物質収支計算式を立式した。まず共通の物質収支式は

$$F_1 C_1(x) - J\Delta S = F_1 C_1(x + \Delta x) \cdots (1)$$

$$F_2 C_2(x) + J\Delta S + RA\Delta x = F_2 C_2(x + \Delta x) \cdots (2)$$

$$J\Delta S = \frac{\alpha \varepsilon v_T d\Delta S}{3\pi L} \{C_1(x) - C_2(x)\} = K \{C_1(x) - C_2(x)\} \cdots (3)$$

となる。K は前述した定数を用いて計算し、各物質において固有である。ここから、各々の物質について立式する。

① 窒素の場合

(2)において $R = 0$ と考えるため、上記 3 式をそれぞれ連立して以下の収支式が成り立つ。

$$(F_1 - K) C_1(x) + K C_2(x) = F_1 C_1(x + \Delta x)$$

$$(F_2 - K) C_2(x) + K C_1(x) = F_2 C_2(x + \Delta x)$$

この微小区間に於ける物質収支を積分することにより、反応器出口における濃度を算出することができる。実際にはこの 2 式について解析的に積分を行うことは困難であるため、ソフトウェアを用いて出口における濃度を算出した。

② トルエンの場合

(2)において R が自身の $C_2(x)$ に比例することから、以下のような収支式が成り立つ。

$$(F_1 - K) C_1(x) + K C_2(x) = F_1 C_1(x + \Delta x)$$

$$(F_2 - K - kA\Delta x) C_2(x) + K C_1(x) = F_2 C_2(x + \Delta x)$$

①と同様に、ソフトウェアを用いてこの微小区間に於ける積分を行った。

③ 酸素の場合

前述の通り、酸素濃度はプラズマによるトルエン分解速度に比例すると仮定する。この時、分解されたトルエンの炭素原子が全て酸化され、このうち CO と CO_2 が $1:1$ の割合で生成すると仮定したとき、1 mol のトルエン分解に対し 5.025 mol の酸素が必要となる。

また、1 mol の NO₂ 生成に対し 1 mol の酸素が必要となる。

$$(F_1 - K)C_1(x)O_2 + KC_2(x)O_2 = F_1 C_1(x + \Delta x)O_2$$

$$(F_2 - K)C_2(x)O_2 + KC_1(x)O_2 - 5.025 \times k(C_7H_8)A\Delta x C_2(x)C_7H_8$$

$$- k(NO_2)A\Delta x C_2(x)NO_2 = F_2 C_2(x + \Delta x)O_2$$

④ NO₂ の場合

前述の通り、生成速度は O₂ の濃度に比例すると仮定し、以下のような式を立式した。

$$(F_1 - K)C_1(x)NO_2 + KC_2(x)NO_2 = F_1 C_1(x + \Delta x)NO_2$$

$$(F_2 - K)C_2(x)NO_2 + KC_1(x)NO_2 + k(NO_2)A\Delta x C_2(x)O_2 = F_2 C_2(x + \Delta x)NO_2$$

5.2.4 計算結果と考察

① ガス流量変化に関する影響

前項で立式した物質収支について、以下の条件で F₁ 及び F₂ を変えて計算を繰り返した。その時のトルエン分解速度、トルエン分解率、NO_x 生成速度を算出した。

F₁ : 50、100、250 [mL / min] F₂ : 5 ~ 500 [mL/min]

投入電力 : 0.84 [W] 初期トルエン濃度 : 200 [ppm]

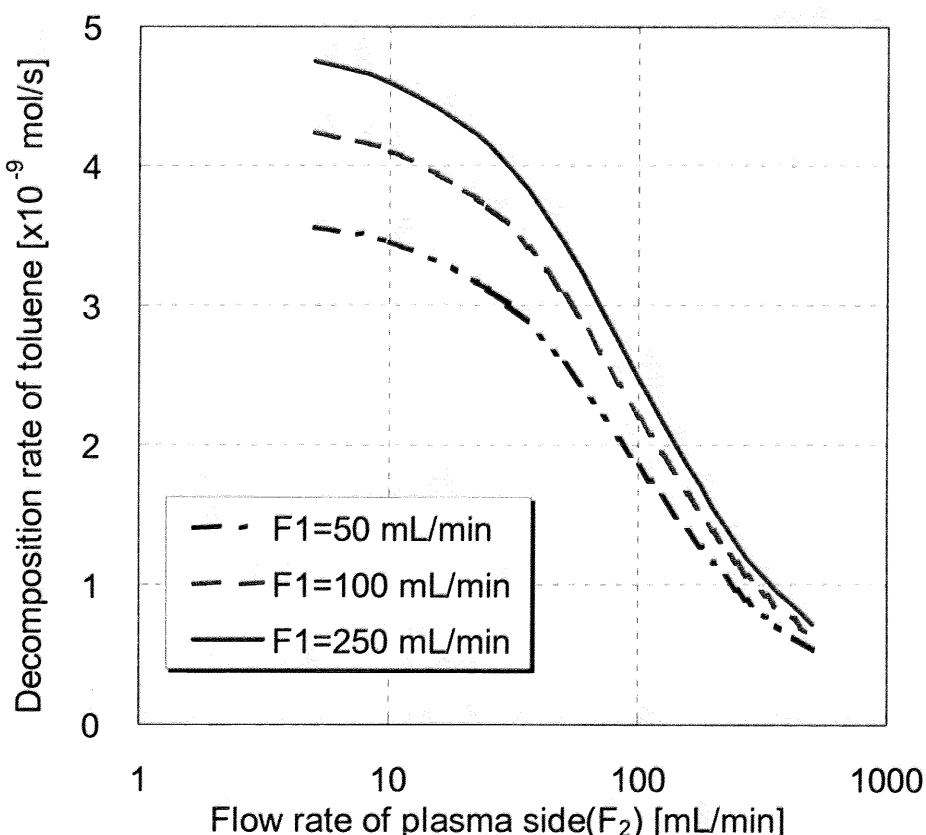


Fig.5.3 Decomposition rate of toluene by gas flow rates

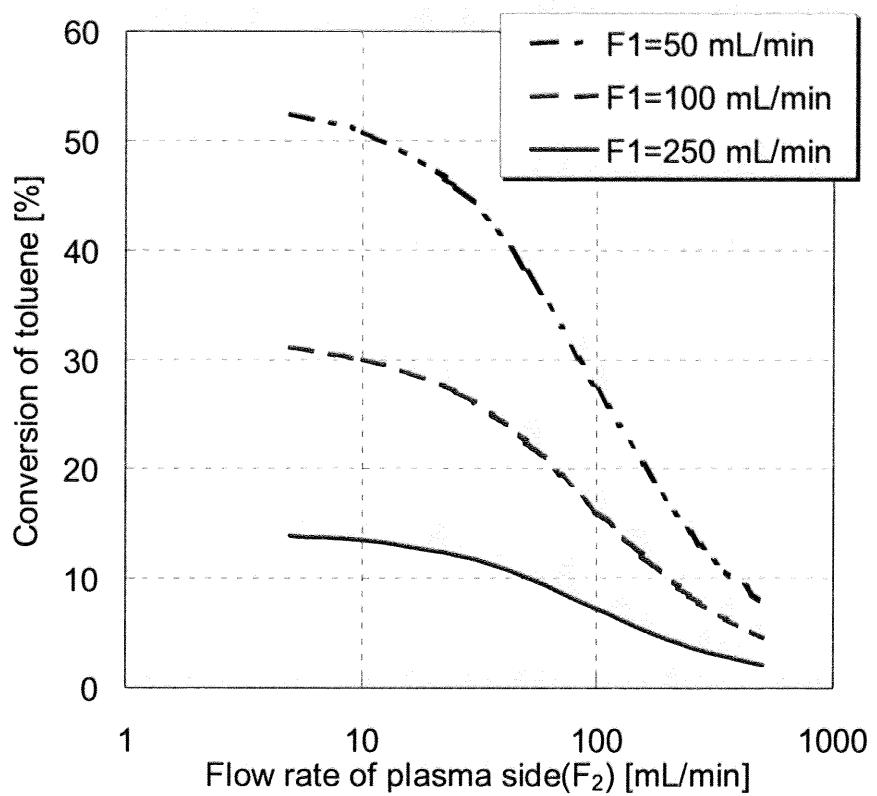


Fig.5.4 Conversion of toluene by gas flow rates

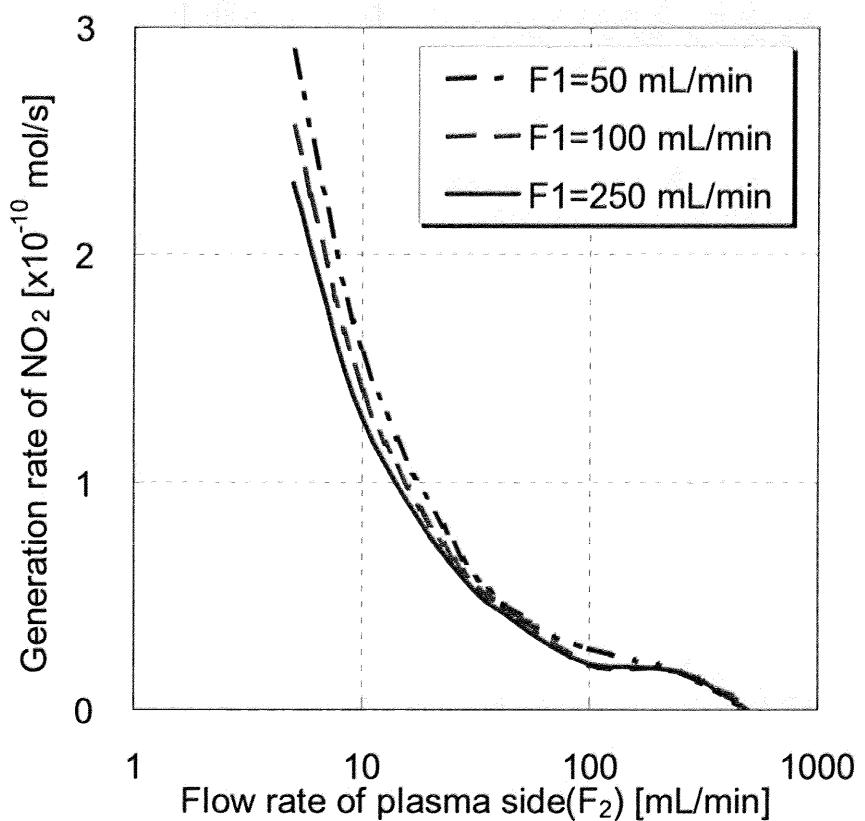


Fig.5.5 Generation rate of NOx by gas flow rates

Fig.5.3～5.5 に示すように、トルエン分解速度、トルエン分解率、NO_x 生成速度はいずれも F_1 一定の場合に F_2 の増加に伴って減少した。 F_2 一定の場合、トルエン分解速度は F_1 が大流量であるほど大きくなつたが、逆にトルエン分解率は F_1 が大流量となるほど低くなつた。これは即ち、 F_1 が大流量であるほど一定時間内に処理可能なトルエンの量は多くなるものの、処理すべきトルエンの分解効率は低下する。事実、ガス流量を変えた場合の一次側の反応器出口でのトルエン濃度は Fig.5.6 のように F_1 が大流量であるほど高濃度となつてしまふ。このため、 F_1 をなるべく小流量に抑えることによって、分解効率を上げる必要があると考えられる。

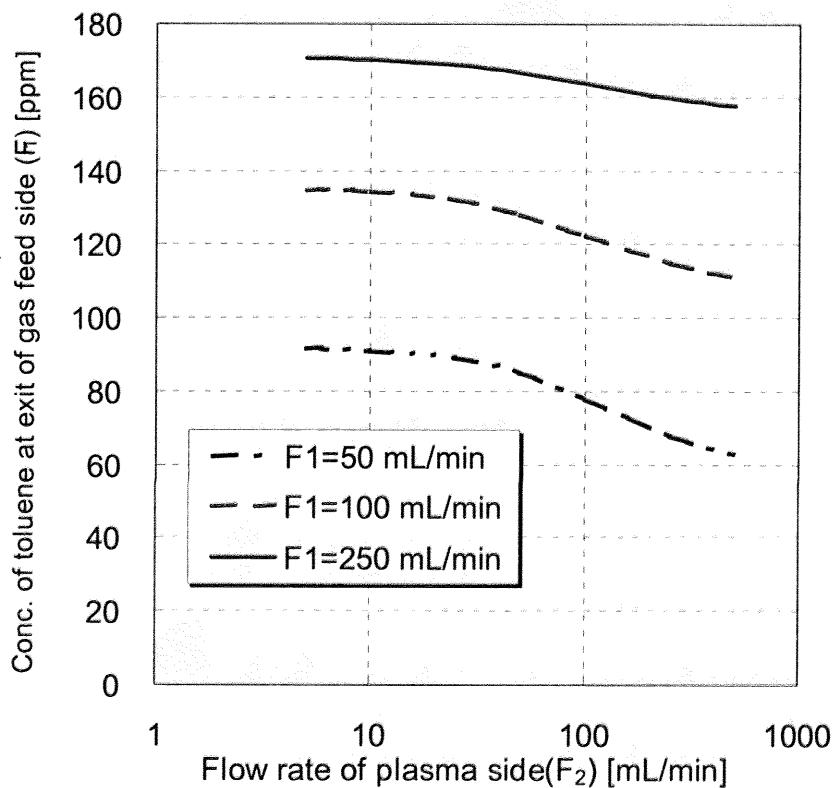


Fig.5.6 Concentration of toluene at exit of gas feed side (F_1)

一方、 F_2 一定の時、NO_x 生成速度は F_1 が大流量となるほどやや増加するが、それほど大きな差であるとは言えない。ここで、トルエン分解速度と NO_x 生成速度は F_2 に対して同じような傾向を取る事から、トルエン分解速度を高く維持しつつ、NO_x 生成速度を大きく下げる事が可能となるようなガス流量の条件を求めるに至った。

Fig.5.7 にガス流量比 F_2/F_1 に対して NO_x 生成速度/トルエン分解速度 の反応速度比をプロットしたグラフを示す。また Fig.5.8 に $F_1 = 250 \text{ mL/min}$ の場合のトルエン分解速度、NO_x 生成速度、及び生成速度比のグラフを示す。

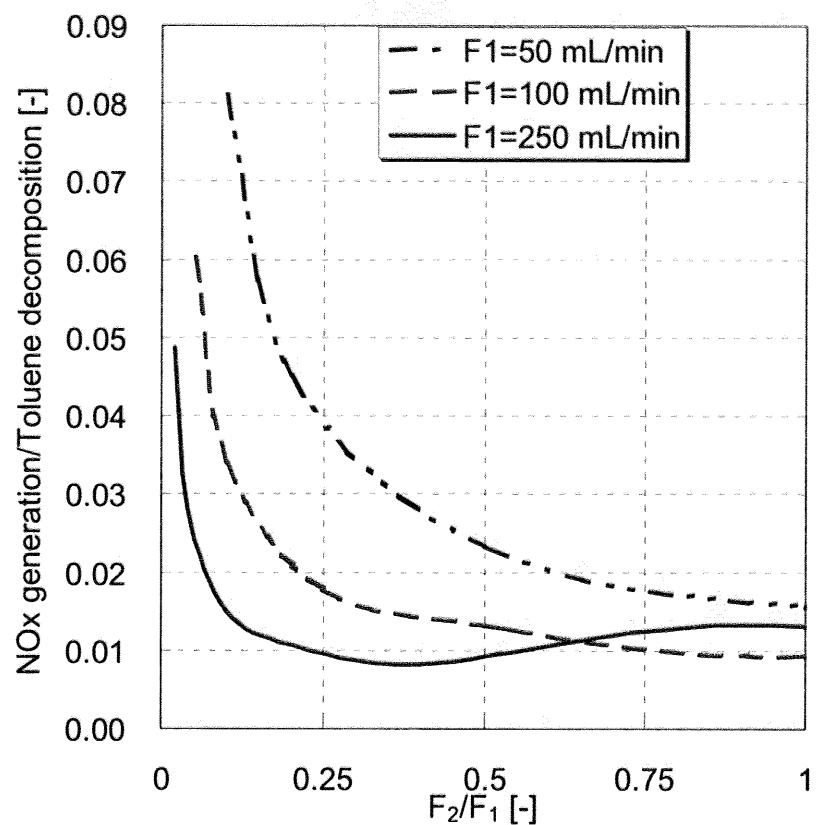


Fig.5.7 Ratio of the reaction rate by the ratio of gas flow rate

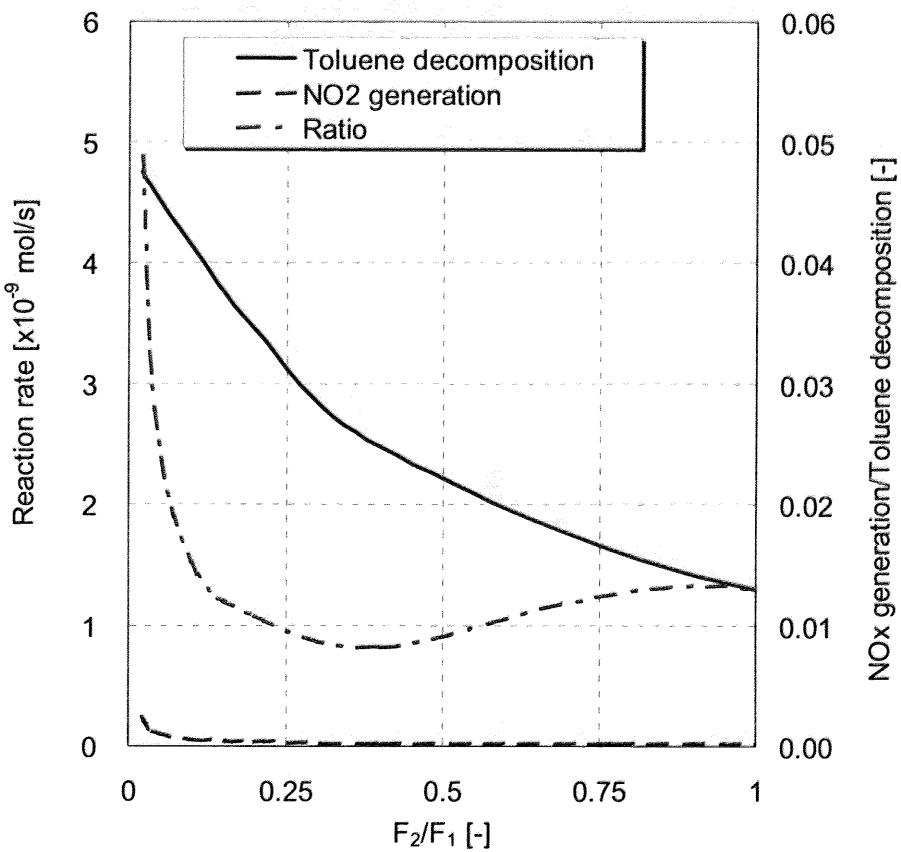


Fig.5.8 Reaction rate and ratio ($F_1 = 250 \text{ mL/min}$)

Fig.5.7 より、ガス流量比が $F_2/F_1=0.25$ 付近まで増加すると反応速度比は F_1 に関わらず、急激に減少しそれ以降はゆるやかに変化した。いずれの場合も、 NO_x 生成速度がトルエン分解速度の 1 %程度まで減少した。一方 Fig.5.8 が示す通り、流量比が増加するとトルエン分解速度も下がってしまうため、反応速度比を下げつつもトルエン分解速度を高く維持することが可能な流量比を選択する必要がある。この時、流量比を $F_2/F_1=0.25$ とすれば F_1 に関わらず、トルエン分解速度を大きく下げることなく NO_x 生成速度を低く抑えられていると判断した。

② 初期トルエン濃度の影響

以下の条件で初期トルエン濃度及び F_2 を変えて計算を繰り返した。その時のトルエン分解速度、 NO_x 生成速度を算出した。

$F_1 : 50 \text{ [mL / min]}$ $F_2 : 5 \sim 500 \text{ [mL/min]}$

投入電力 : 0.84 [W] 初期トルエン濃度 : 200 ~ 800 [ppm]

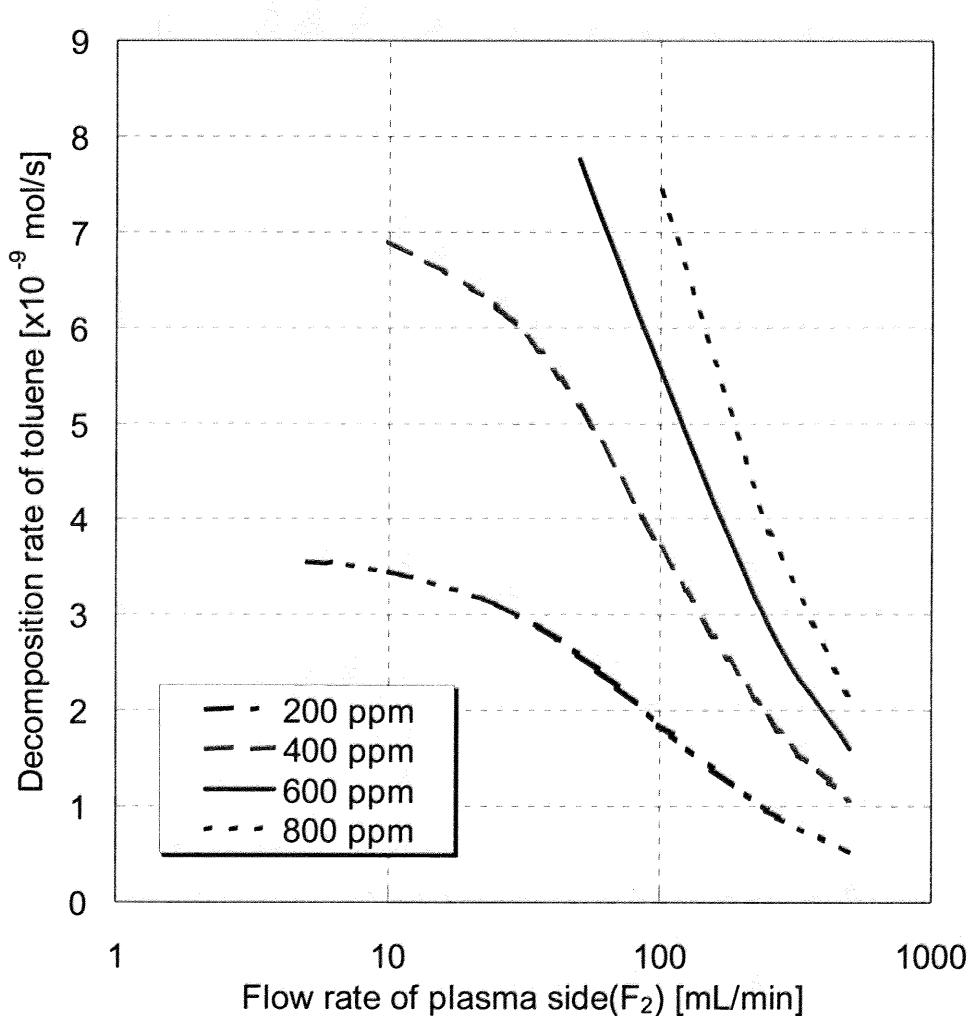


Fig.5.9 Decomposition rate of toluene by toluene concentration in the feed gas

F_2 及び初期トルエン濃度変化に対するトルエン分解速度を Fig.5.9 に示した。初期トルエン濃度が高濃度となるほどトルエン分解速度は増す傾向がある。しかし高濃度になるほど、 F_2 が小流量の領域で酸素が供給不足となることがわかった。この時の分解速度の計算結果は正しい値ではないため Fig.5.9 からは除いた。

無酸素下でのトルエンのプラズマ分解はシアンなどの有毒物質の生成を招くと考えられ、酸素不足の状況が生じることは極めて望ましくない。この結果は、この反応器モデルが高濃度のトルエン分解処理には適さない可能性を示唆していると考えられる。

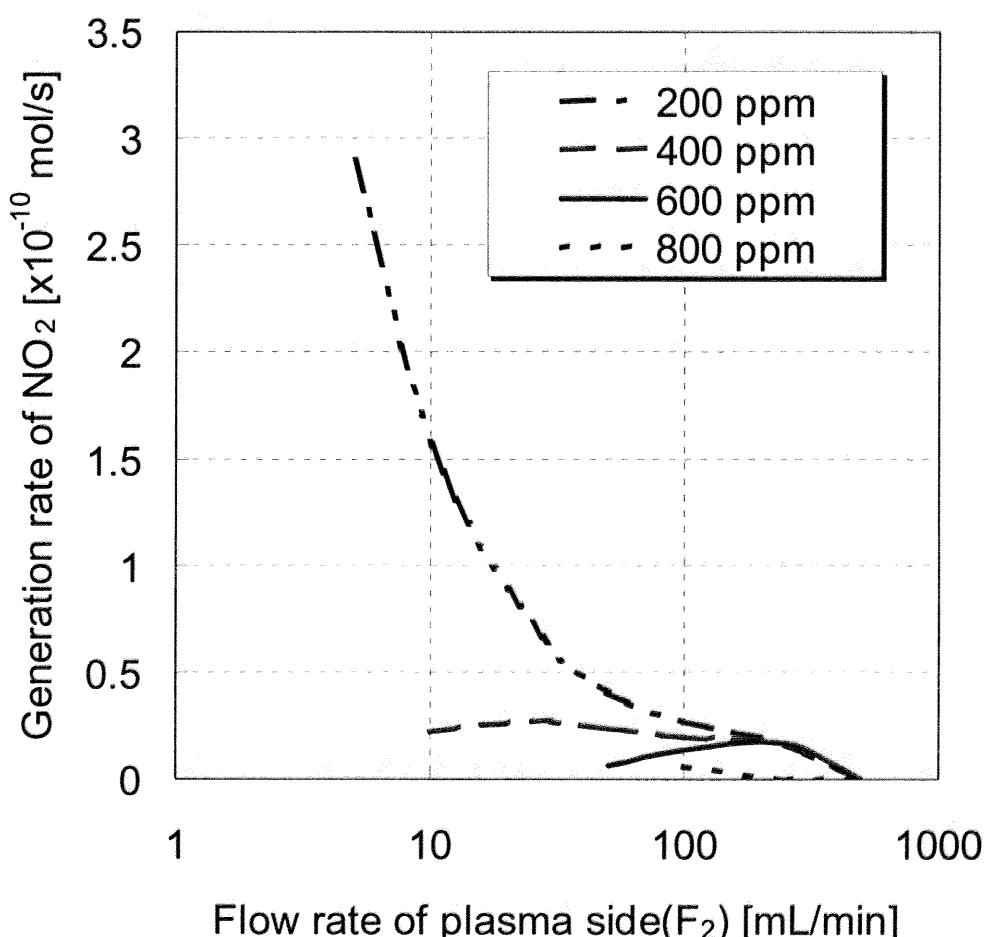


Fig.5.10 Generation rate of NO_x by toluene concentration in the feed gas

F_2 及び初期トルエン濃度に対する NO_x 生成速度を Fig.5.10 に示す。この場合も、計算上で酸素供給不足となる領域は除いている。初期トルエン濃度が高濃度となるほど NO_x 生成速度は減少する傾向にあるが、これは透過側の酸素濃度が大幅に下がるために、プラズマによる NO_x 生成反応がほとんど起こりえないからである。

③ 投入電力の影響

以下の条件で投入電力及び F_2 を変えて計算を繰り返した。その時のトルエン分解速度、

NO_x 生成速度を算出した。

F₁ : 50 [mL / min] F₂ : 5 ~ 500 [mL/min]

投入電力 : 0.42 ~ 0.84 [W] 初期トルエン濃度 : 200 [ppm]

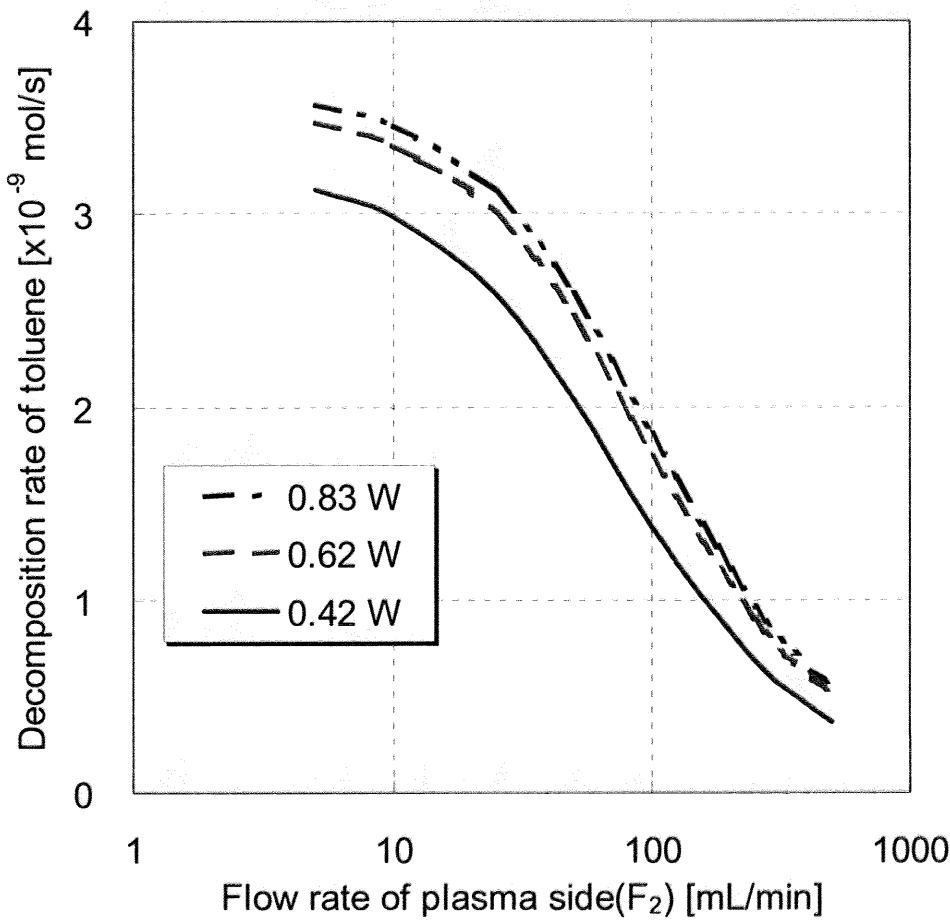


Fig.5.11 Decomposition rate of toluene by input power

F₂ 及び投入電力に対するトルエン分解速度を Fig.5.11 に示す。投入電力が増加するほどトルエン分解速度も増加している。これは低温プラズマのみでの実験結果と比較すると妥当な結果である。

同様に、F₂ 及び投入電力に対する NO_x 生成速度を Fig.5.12 に示す。投入電力が増加するほど NO_x 生成速度も増加しており、これも妥当な結果である。

トルエン分解速度と NO_x 生成速度が似た傾向を示すため、投入電力を変えることで NO_x 生成を抑制しつつトルエン分解を促進することが可能かどうかについて、流量比 F₂/F₁ に対して NO_x 生成速度/トルエン分解速度の比をとり検討を行った (Fig.5.13)。その結果、投入電力が増加すると反応速度比も大きくなり、NO_x 生成反応の選択性が大きくなることがわかった。これより、投入電力を変えることでは NO_x の生成を抑制できないことが示された。

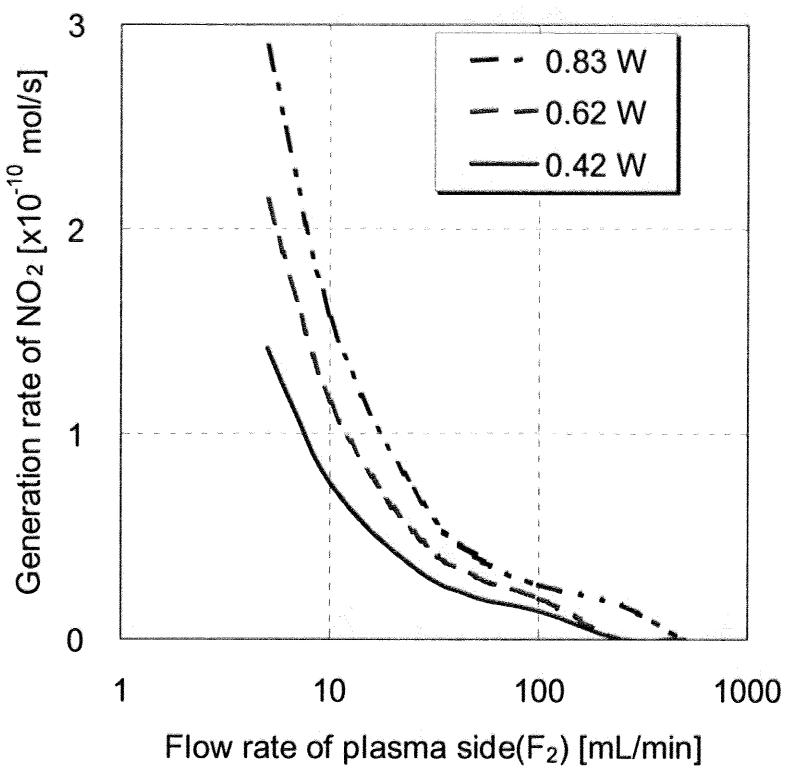


Fig.5.12 Generation rate of NO_x by input power

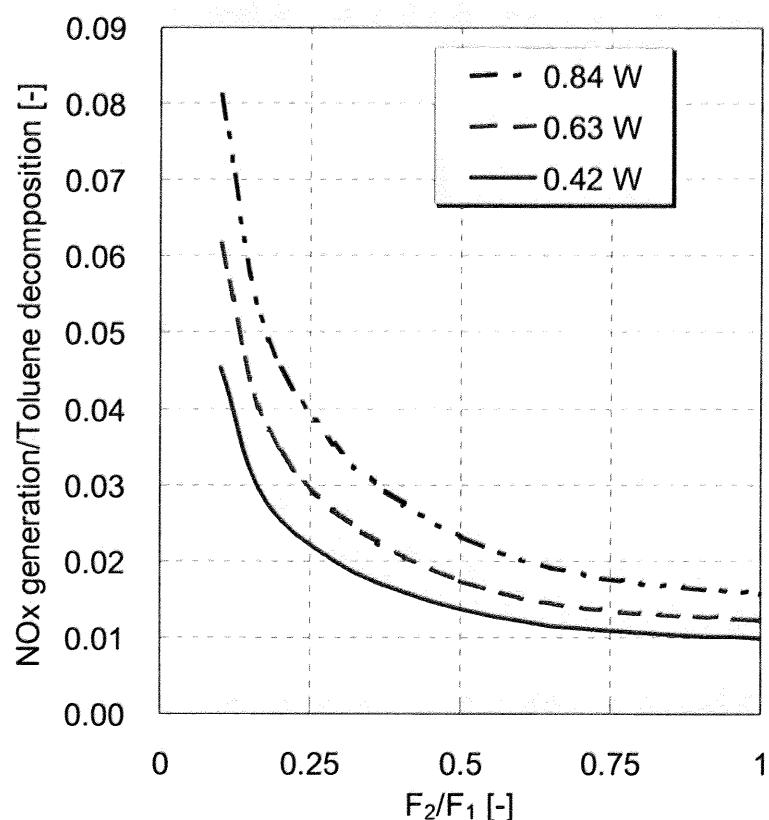


Fig.5.13 Ratio of reaction rate by input power

④ 既存のパックドベット型反応器との性能比較

以上の計算結果を、低温プラズマのみでトルエンを分解した際の実験結果と同一条件において比較した。Table 5.1, 5.2 に示すように反応器 1 台でのトルエンの分解速度や分解率は低温プラズマのみの方が数倍高いが、NO_x 生成速度は膜分離の複合によってプラズマのみの 1% 以下まで抑えられていることがわかった。この結果は、膜分離技術を複合した反応器モデルが NO_x 生成抑制の面で既存の低温プラズマ反応器に比べて大幅に優れていることを示している。この反応器モデル多段に組み合わせることで、トルエン分解率をプラズマのみの場合と同程度に維持し、かつ NO_x の発生を大幅に抑制可能となることが示唆された。

Table 5.1 Comparison with existing plasma reactor
(F₁ = 100 mL/min, F₂/F₁ = 0.25, 200 ppm, 0.42W)

	トルエン分解速度 [mol/s]	トルエン分解率 [%]	NO _x 生成速度 [mol/s]	出口NO _x 濃度 [ppm]
プラズマのみ(実験結果)	8.28E-09	60.0	1.30E-08	191
膜分離複合(計算結果)	3.04E-09	22.3	3.24E-11	2

Table 5.2 Comparison with existing plasma reactor
(F₁ = 250 mL/min, F₂/F₁ = 0.25, 200 ppm, 0.83W)

	トルエン分解速度 [mol/s]	トルエン分解率 [%]	NO _x 生成速度 [mol/s]	出口NO _x 濃度 [ppm]
プラズマのみ(実験結果)	1.53E-08	44.4	2.48E-08	146
膜分離複合(計算結果)	3.16E-09	9.3	3.43E-11	1

⑤ 取り出しガス組成の影響

本モデルではここまで取り出しガスに、プラズマ生成に良く用いられ、かつ反応に関わらない希ガスであるアルゴンを用いることとして検討を行ったが、実用化を考えた場合、アルゴンではない物質を用いる場合も考える必要がある。そこで、アルゴンの代替物質として、乾燥空気、酸素、窒素を用いる場合について、実験結果を基に計算を行った。

その結果、乾燥空気を用いた場合は低温プラズマのみの場合と比較して NO_x 低減効果が全く無かった。

純酸素を用いた場合は、NO₂ という形での NO_x 生成は無く、トルエン分解速度は若干低下した。ただしこの時、第 4 章で述べたように N₂O₅ の生成があると考えられる。

窒素を用いた場合は、アルゴンの場合と結果は変わらなかった。これは、実験結果を基にプラズマによる NO_x の生成が透過側の酸素濃度のみに比例すると仮定したためである。しかし、窒素濃度が高すぎる場合、トルエンの分解に於いてシアンの生成があることが知

られているため、これを雰囲気として用いることは望ましいとは言えない。

以上の結果より、取り出しガスはアルゴンなどの希ガスが最も適していると言える。

⑥ トルエンの膜透過速度の影響

本モデルではトルエンの膜透過速度を実験に基づき、クヌーセン拡散の350倍（透過係数 $\alpha = 350$ と定義する）と定めたが、本モデルをトルエン以外の物質に適用する場合は膜透過速度が異なる。そこで、仮に透過係数が変動した場合のトルエン分解速度及び NO_x 生成速度が受けける影響を検討した。

$F_1 : 50 \text{ [mL / min]}$ $F_2 : 5 \sim 500 \text{ [mL/min]}$

投入電力 : 0.84 [W] 初期トルエン濃度 : 200 [ppm]

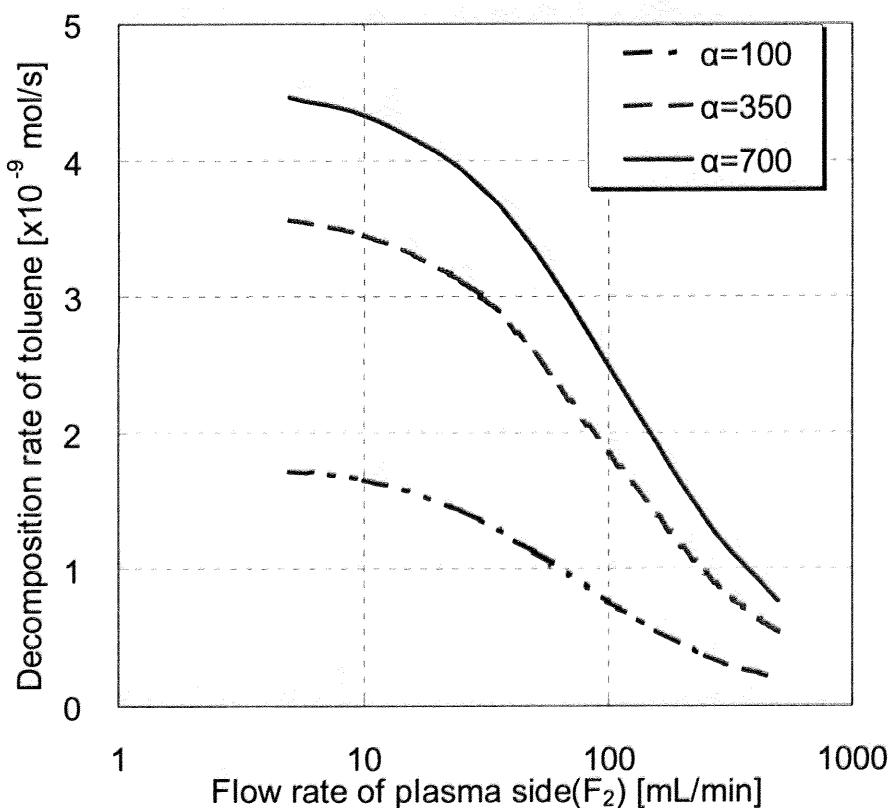


Fig.5.14 Decomposition rate of toluene by permeability coefficient

F_2 と透過係数を変化させた場合のトルエン分解速度を Fig.5.14 に示す。トルエン分解速度は、透過係数が大きくなるほど増加した。

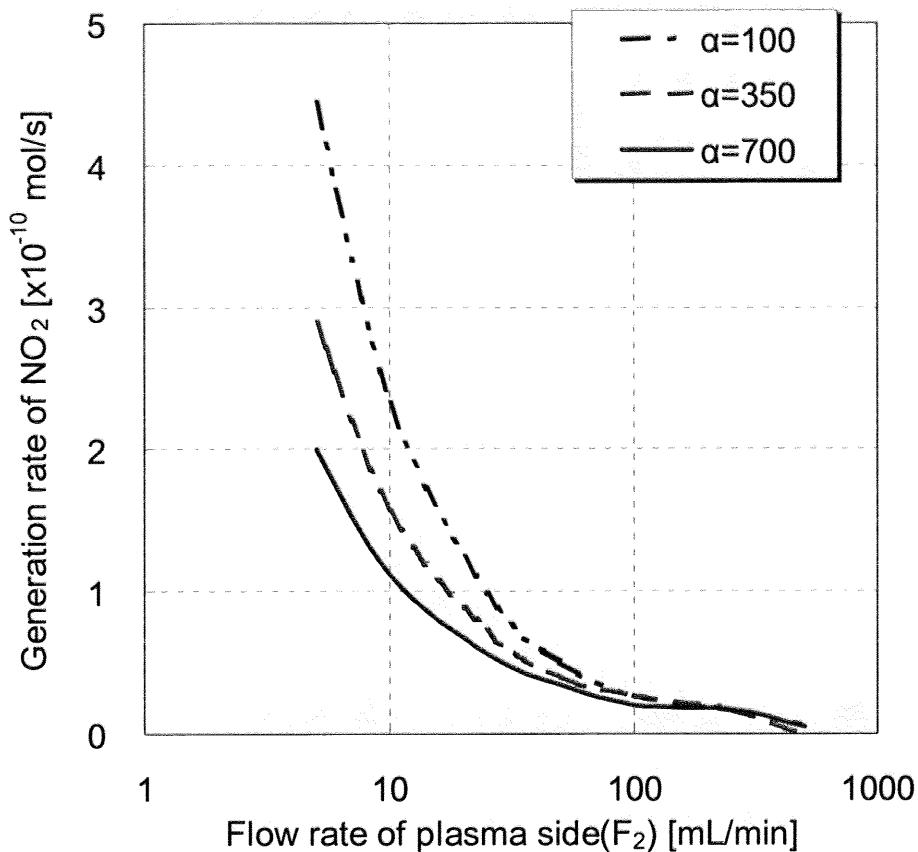


Fig.5.15 Generation rate of NO_2 by permeability coefficient

F_2 と透過係数を変化させた場合の NO_x 生成速度を Fig.5.15 に示す。 NO_x 生成速度は、透過係数が大きくなるほど減少した。

以上より、透過係数が大きい VOCs をこの反応器に適用することで、VOCs 分解効率が上がり、かつ NO_x を一層抑制できる可能性が示唆された。

5.3 まとめ

本章では、低温プラズマによるトルエンの分解について、プラズマの放電状態制御とガス組成制御を同時に行う手法として、膜分離と低温プラズマを組み合わせた新規な流通型反応器のモデルを構築した。

その上で、ガス流量をパラメータとした時の、トルエン分解を促進し、かつ NO_x 生成を抑制しうる操作条件について検討した。

その結果、一次側の希薄トルエンガス流量と透過側の取り出しガス流量の比を 4 : 1 とすることによって、プラズマによるトルエン分解速度をあまり下げることなく、 NO_x 生成速度をトルエン分解速度の数%に下げることが可能であることがわかった。また一次側流量を低くすることでトルエン分解率が上げることが可能であることがわかった。

初期トルエン濃度が高いガスはこの反応器で処理には適さない。すなわち比較的トルエンが低濃度のガスに特化した分解反応器を設計することが出来た。

既存のパックドベット型低温プラズマ反応器と同一の操作条件で比較すると、トルエン分解性能の面では劣るが NO_x 生成は大幅に抑制できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] 山崎ら, 化学工学論文集, Vol.15, No.5, 996-1005, 1989
- [2] 塩尻一尋, 東京大学大学院修士論文, 2005

第6章 結論

6.1 本研究により得られた知見

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 分解技術について、トルエンを VOCs のモデル物質とし、副生成物である NOx の生成反応の抑制とトルエン分解反応の向上を同時に達成可能な手法として、プラズマの放電状態の制御と、反応ガス組成の制御について検討を行った。

反応器において、投入電力や誘電体の比誘電率、及び周波数を制御することによって、NOx の生成速度やトルエンの分解速度を制御可能であった。そこでこの時の放電状態を、放電電流を測定することによって観測し、これらのパラメータによりプラズマの放電状態の制御が行われていることを示した。

プラズマの放電状態を一定とした場合、反応ガス中のトルエンや窒素、酸素の組成を制御することによって、NOx の生成速度やトルエンの分解速度を制御可能であることを明らかにした。

放電状態の制御と反応物の量的制御を同時に達成可能な手法として、多孔質ガラスによる膜分離と低温プラズマを組み合わせた新規な反応器をモデルとして構築した。

モデルを用いて計算によるシミュレーションを行い、提案した反応器が本研究で用いた既存のパックドベット型反応器と比較して、NOx の生成抑制に優れていることを示した。

以上のまとめとして、NOx を抑制し、かつ VOCs の分解を進めることができ、環境技術としてより最適なパックドベット型プラズマ反応器を作り出せる可能性を提示した。

6.2 今後の課題

本研究では、トルエンをモデル物質としたプラズマ分解について検討したが、緒言でも述べたとおり VOCs は多岐にわたるため、それぞれの物質に関してのプラズマ分解による特性は異なる可能性があり、他の VOCs についての検討も今後必要であると考えられる。

膜分離を複合した反応器についてはモデルによって最適化できる可能性を示したが、実験による結果との比較までには至らず、仮定の部分がブラックボックスになってしまったことは否めない。今後実験により検討を行うことで、その性能を示す必要があると考えられる。

今回モデルとして提案したこの反応器を実用化する上でのコストやエネルギー消費、環

境負荷の面では、既存の技術との比較を行うことは出来なかった。低温プラズマによる VOCs 処理技術が真に環境技術として適しているかどうかを、今後 LCA によって明らかにする必要があると考えられる。

Appendix

1. 第 7 回静電気学会春季講演会講演要旨
2. ACS the 232nd National meeting & Exposition 講演要旨
3. 第 38 回化学工学会秋季大会講演要旨
4. 第 72 回化学工学会年会講演要旨

トルエンプラズマ分解反応における パックトベッド反応器内の誘電体ペレットの効果

*産総研, **東大新領域

○新井英敬***, 尾形 敦*, 山崎章弘*, 金 賢夏*, 二タ村 森*, 柳沢幸雄**

*茨城県つくば市小野川 16-1 **東京都文京区本郷 7-3-1

Effect and Role of Ferroelectric Pellets Packed in a Plasma Reactor on Toluene decomposition

○Hidetaka ARAI***, Atsushi OGATA*, Akihiro YAMASAKI*, Hyun-Ha KIM*,
Shigeru FUTAMURA*, and Yukio YANAGISAWA**

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

**Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo

The effect and role of SrTiO_3 pellets on toluene decomposition were investigated using a packed-bed plasma reactor. It was found that SrTiO_3 ($\epsilon = 330$) was more effective material than BaTiO_3 ($\epsilon = 15000$ and 870) for the improvement of toluene removal and the suppression of NO_x formation. From the distribution of products and behavior of O_3 , it was suggested that the enhancement effect occurred from superimposing plasma discharge, i.e., discharge at contact point of pellets and surface discharge on the pellets.

1. 緒言

大気汚染防止法の改正により、揮発性有機化合物(VOCs)の排出抑制対策技術の重要性が増している。これらの候補の一つとして低温プラズマ法が検討されている。その中でも強誘電体ペレット(BaTiO_3)を用いたパックトベッド型プラズマ反応器は、多くの VOC に対し高い分解能力を持つことが知られている[1]が、副生する窒素酸化物(NO_x)の抑制が課題になっている。本報告では、同プラズマ反応器における NO_x の発生を極力抑えることを目的とし、これまで NO_x の発生が少ないと考えられてきた低い誘電率のペレットに着目した。トルエン分解をモデル反応に、生成する CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 の選択率や低い誘電率のペレットで観測される O_3 の挙動を詳細に検討することで、高い誘電率のペレットとの違いを明らかにするとともに、それがどの様な特性に起因しているのか考察を行った。

2. 実験方法

2.1 実験系

反応器(Fig.1)は内径 48 mm、長さ 140 mm のステ

ンレス管と、外径 28 mm のステンレスメッシュ管を電極とした同軸円筒型のものに各種誘電体を充填して用いた。反応は、トルエン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 200 ppm を含む乾燥空気(Dry-Air: N_2 80%, O_2 20%)を 250 mL/min で反応器に導入し、両極に 100~800 Hz の AC 高電圧を印加した。

誘電体は BaTiO_3 (誘電率 $\epsilon = 15000$ 、粒径 $\phi = 3\text{mm}$ 、以下 15000B)、 BaTiO_3 ($\epsilon = 870$ 、 $\phi = 2\text{mm}$ 、以下 870B)、 SrTiO_3 ($\epsilon = 330$ 、 $\phi = 2\text{mm}$ 、以下 330S)の3種のペレットを用いた。

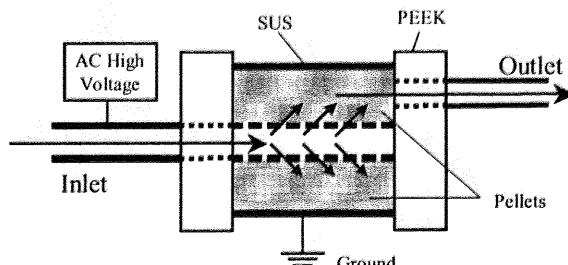


Fig.1 Configuration of Plasma Reactor

2.2 分析系

反応器の放電電力[W]は V-Q Lissajous 法により算出し、導入ガス流量[L/s]で除することにより比投入エ

エネルギー[J/L]で示した。

$C_6H_5CH_3$, CO, CO_2 , NO, NO_2 の分析には FT-IR を用い、 O_3 濃度の分析にはオゾンモニタを用いた。また、プラズマ分解反応の特性を示すパラメータとして、反応器前後の $C_6H_5CH_3$ 濃度の差から転化率を、反応後の CO 及び CO_2 量と $C_6H_5CH_3$ 量から CO_x への酸化率(OR)と炭素換算の物質収支(MB)を算出した。OR の定義式は以下のように定めた。

$$OR[\%] = \frac{([CO] + [CO_2]) \times 100}{([C_6H_5CH_3]_{first} - [C_6H_5CH_3]_{last}) \times 7}$$

3. 結果と考察

3.1 誘電率の効果 a. 転化率への影響

これまでに、誘電率 1100 以上のペレットとそれ以下のペレットでは、ベンゼン(C_6H_6) 分解に対する反応特性に大きな違いが表れることがわかっている。^[1] ここでは $C_6H_5CH_3$ を対象に、低い誘電率のペレットを用いたときの反応特性について検討を行った(Fig.2)。一定の比投入エネルギーで比較すると、誘電体に 330S を使用した場合は 870B に対し転化率が約 30% 向上しており、誘電率が低いほど転化率は増加した。 C_6H_6 では、一定電力において比誘電率が高いほど転化率が増加するという結果が得られている。対象物質、反応器の構造、電源周波数の相違はあるものの、以前の結果が一次側電力に基づく結果であるのに対し今回は放電電力で比較したため、個々の反応器と電源のマッチングを原因とする電力ロスの差が影響している可能性がある。

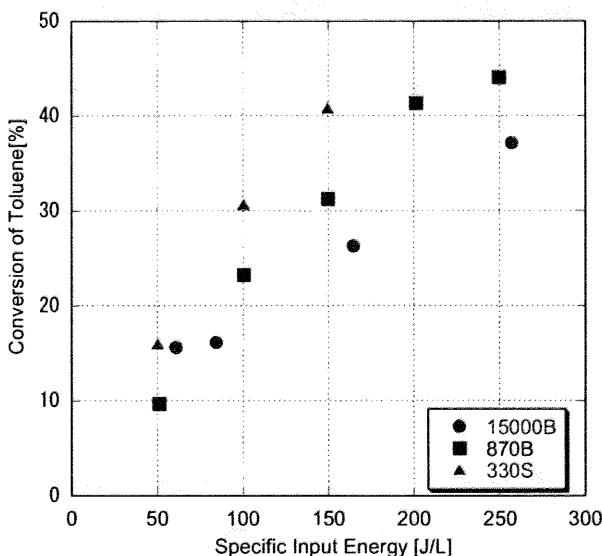


Fig.2 Conversion of Toluene depending on Dielectrics

3.2 誘電率の効果 b. 生成物分布

Table 1 に、約 150 J/L の比投入エネルギーにおける生成物の濃度、及び酸化率(OR)を示す。

330Sにおいて、OR は良くないものの CO, CO_2 の正味の生成量は 15000B よりも多く、870B と比較しても同程度以上である。OR の低い原因としては、無声放電や沿面放電で報告されているような固体表面上への炭素等の析出や粒子状物質の生成の可能性を指摘できる。 NO_x については、いずれも 100ppm 程度以下の量が検出されている。

Table 1 Effect of Dielectrics for Products (150J/L)

Dielectrics	Voltage [kVp-p]	MB [%]	COx [ppm]	OR [%]	NO [ppm]	NO_x [ppm]
15000B	3.9	98.3	356.9	93.7	28.3	54.8
870B	8.1	96.6	389.6	89.1	6.4	101.8
330S	10.2	88.8	403.8	72.5	N/D	74.2

O_3 については、いずれの誘電体を用いた場合も検出限界以下であった。但し、 C_6H_6 の分解を行った過去の研究では、低い誘電率のペレットを用いた場合には O_3 が検出されている^[1]ことから、 $C_6H_5CH_3$ 分解においても O_3 の発生とそれに関連する反応の可能性が考えられる。

以上のことから、誘電率の違いが $C_6H_5CH_3$ 転化率だけでなく、放電生成物の選択性、生成量に影響を与えることが明らかになった。 NO_x の発生を抑制しながら $C_6H_5CH_3$ 転化率を向上させるためには、誘電率の低い 330S のペレットが効果的であると判断した。

3.3 AC 電源の交流周波数の影響

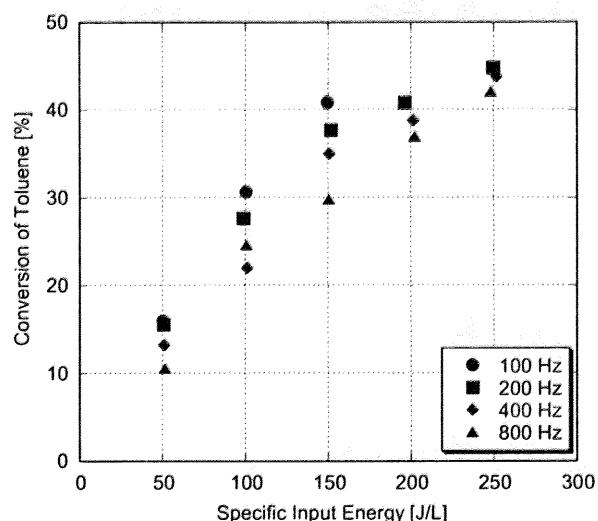


Fig.3 Conversion of Toluene depending on Frequency

誘電体に 330S のペレットを用いて、電源周波数が $C_6H_5CH_3$ 転化率や生成物分布に与える影響を検討した。

Fig.3 に放電電力を一定にし、電源周波数のみを変化させたときの $C_6H_5CH_3$ 分解反応へ与える影響を示す。放電電力が大きい場合には差は見られないが、比投入エネルギーが 150 J/L では周波数が高くなると転化率が低下していく傾向にあった。

Table 2 には 150 J/L でプラズマ分解を行った時の生成物に対する周波数依存性を示す。この時、同じ比投入エネルギーを与えるために必要な電圧 (Peak to Peak) は周波数が高くなる程、低い値を示した。

OR は 100 Hz の場合が最も悪く、800Hz の場合が最も良くなり、他の周波数ではほぼ同程度であった。NO₂ 生成量は周波数によらずほぼ同程度であった。また、NO 及び O₃ については全ての周波数で検出下限以下となり生成を確認できなかった。

Table 2 Effect of Frequency for Products (150 J/L)

Frequency [Hz]	Voltage [kVp-p]	MB [%]	COx [ppm]	OR [%]	CO_2/CO_x	NO ₂ [ppm]
100	10.20	88.8	403.8	72.5	59.3	74.2
200	8.85	93.7	435.3	83.4	52.0	81.9
400	7.80	93.8	398.7	82.3	52.4	74.7
800	7.03	98.4	381.7	94.7	53.3	81.4

以上の結果より $C_6H_5CH_3$ の分解効率を向上するためにはより低周波を選択すべきだが、周波数を低くするとより高い電圧が必要になること、転化率が 100 Hz と比較して遜色なく OR が比較的高いことから、以下では 200 Hz の周波数で実験を行った。

3.4 O₃についての知見

C_6H_6 分解では微量の O₃ 発生が報告されている。そこで、ここでは $C_6H_5CH_3$ が共存しない条件で放電生成物の発生挙動を調べた。Dry-Air のみを反応器に導入しプラズマを発生させた際の O₃ 濃度を Fig.4 に示す。

O₃ 濃度は一定の電力密度までは増加していくが、150 J/L を超えると減少し、250 J/L では検出できなくなった。同時に NO_x について調べたところ、200 J/L 付近までは NO、NO₂ は検出下限以下であった。また N₂O の生成量が $C_6H_5CH_3$ 存在下と比較して増加していた。

誘電率の高いペレットを用いると O₃ の生成が起こらないことが知られている。すなわちオゾン酸化触媒法のように、SrTiO₃ 上で O₃ が $C_6H_5CH_3$ の分解に寄与

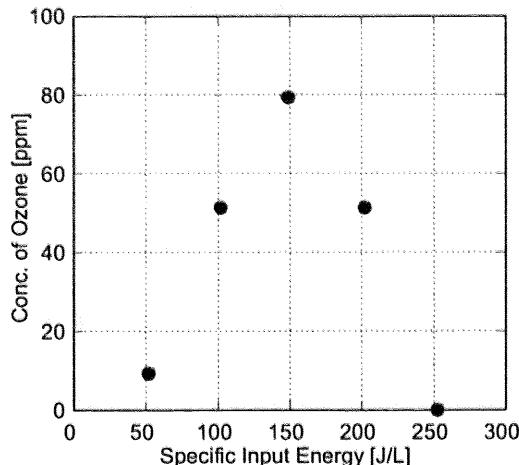


Fig. 4 Concentration of Ozone in Dry-air Plasma

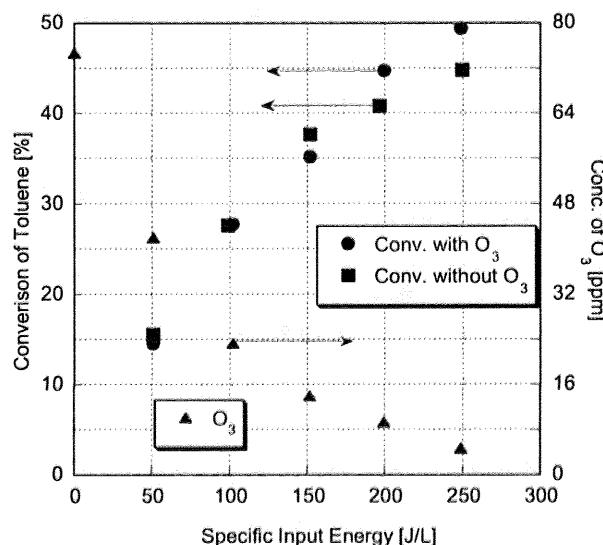


Fig. 5 Conversion of Toluene and Concentration of Ozone

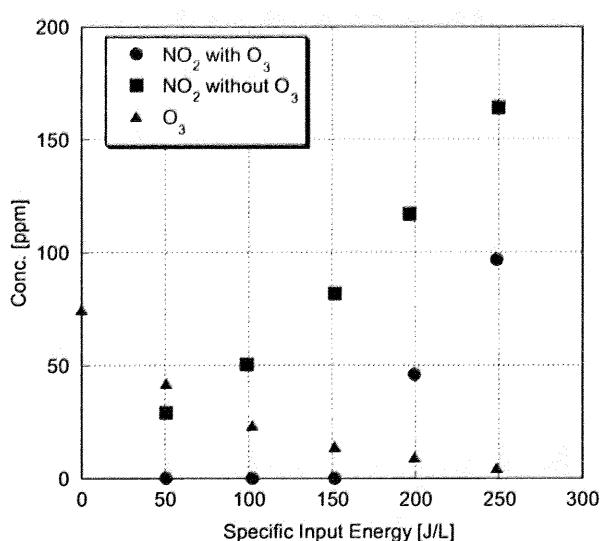


Fig. 6 Concentration of NO₂ and Concentration of Ozone

している可能性が考えられた。この反応の有無を検証するため、反応ガス中に 75 ppm の O₃を混合して C₆H₅CH₃とともに反応器に導入したが反応は起こらなかった。

SrTiO₃によるオゾン触媒分解の可能性が否定されたことから、この条件でさらに反応器に電圧を印加し、プラズマ雰囲気下における O₃の効果を検討した。Fig.5,6 に初期添加 O₃の有無による C₆H₅CH₃の転化率と NO_x濃度をそれぞれ示す。放電電力が増加するにしたがって O₃濃度は減少しているが必ずしも C₆H₅CH₃の転化率の向上に結びついていない。しかし、生成物分布を見たところ O₃存在下では CO の濃度に若干の増加が見られた。(Fig.7)

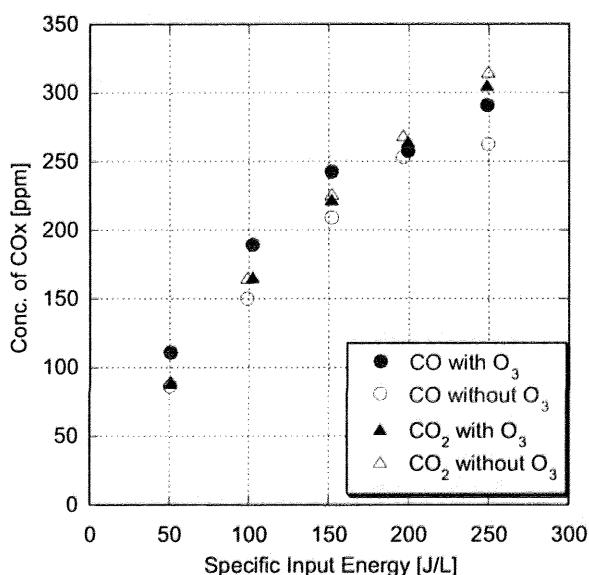


Fig.7 Effect of Ozone for Concentration of COx

NO_xについては、O₃が多く存在している間は N₂O₅の生成が見られる一方で NO₂は検出下限以下となり、O₃濃度が低下すると NO₂が検出された。N₂O₅は 32.4°C, 1atmにおいて昇華するため粒子状物質として存在する可能性もある。今回は N₂O₅に関する定量的な議論はできないが、O₃の存在が NO_xの生成物分布に影響を与える可能性が指摘できる。

3.5 低い誘電率を持つペレットの特徴

Table 3 Qualitative Effect for Products of Discharge

	MB	NO _x	O ₃	放電電圧
15000PB	○	多	無	低
330PB	△	中～多	無(有)	中
沿面放電	×	少	多	中～高
無声放電	×	少	多	高

ここで誘電率の違いが MB、放電生成物に与える影響を定性的に整理したものを Table 3 に示す。これまでに報告されている沿面放電、無声放電の特徴も附記した。

誘電率の低いペレットを用いたときの特徴は、ちょうど誘電率の高いペレットの特徴と沿面放電や無声放電の特徴の中間的な挙動を示している。誘電率の低い誘電体においては誘電分極のしにくさから、一定のエネルギーを投入する場合により高電圧の印加を要求される。野村ら[2]は電極間に誘電体ペレットを挟み高電圧を印加すると無声放電の他、ペレット上に沿面放電が生じる可能性(重畠)を指摘している。通常強誘電体を充填したパックトベッド型反応器では、印加する電圧が低いので無声放電が生じると考えにくい。しかし、Table 3 の結果を総合的に判断すると低い誘電率のペレットを用いた場合、誘電体の接触点近傍での放電と誘電体表面での沿面放電の重畠を引き起こしている可能性が指摘できる。すなわち、330S の C₆H₅CH₃転化率の向上はこの重畠効果によるものと考えることができる

4. まとめ

本研究において、以下の知見が得られた。

- 1) パックトベッド型低温プラズマ反応器によるトルエンの分解において、転化率の向上と NO_xの生成抑制には誘電率 $\epsilon = 330$ の SrTiO₃ペレットが有効であることが明らかになった。
- 2) ペレットに SrTiO₃を用いてトルエンのプラズマ分解を行う場合、O₃は生成する窒素酸化物の分布に大きく影響を及ぼすと考えられる。また、O₃は反応の第一ステップに影響を与えないが、後続の中間生成物の酸化等に寄与する可能性が示唆された。
- 3) 誘電率の低いペレットを用いることによって、ペレットの接触点近傍での放電だけでなく、ペレット表面での沿面放電との重畠によって、C₆H₅CH₃ 分解率(転化率)が向上したものと思われる。

参考文献

- [1] A.Ogata et al., IEEE Trans. Ind. Appl., 35(4), 753-759, 1999
- [2] 野村ら, 電気学会論文集 A, 120(2), 186-191, 2000

EFFECT OF THE DIELECTRIC PELLETS IN A PACKED-BED TYPE PLASMA REACTOR ON TOLUENE DECOMPOSITION

Hidetaka ARAI*, Atsushi OGATA**,
Akihiro YAMASAKI**, Hyun-Ha KIM**,
Shigeru FUTAMURA**, and Yukio YANAGISAWA*

*Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo
**National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. Introduction

Air pollution control law of Japan has been revised in 2004 to enforce the emission reduction of volatile organic compounds (VOCs) from stationary sources aiming at least 30 % reduction of the VOCs emission by the year of 2010 compared with the base case of 2000. Development of an effective recovery and decomposition methods for VOCs is required to realize the emission reduction. Nonthermal plasma method, especially packed-bed type plasma reactors filled with ferroelectric pellets such as BaTiO₃ (1), showed high decomposition performances for various VOCs, and has been recognized as one of promising methods for the VOCs decomposition. However, generation of nitrogen oxides (NO_x) as discharge products in the plasma reactors would be a big problem for the practical usage. One possible way to reduce the NO_x generation may be used the ceramic pellets with a lower relative dielectric constant in the packed-bed type plasma reactor. In this work, we investigated the decomposition of toluene by the plasma reactor packed with different types of dielectric pellets, and the effects of the relative dielectric constant on the toluene decomposition performances as well as the NO_x generation were elucidated based on the experimental results. In addition, the effect of the AC frequency and the role of ozone on the toluene decomposition will be discussed.

2. Experimental

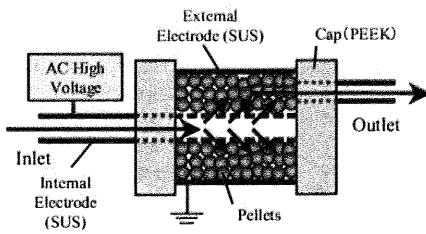


Fig.1 Schematic drawing for the packed-bed type plasma reactor

A schematic drawing for the plasma reactor used in this study is shown in Fig. 1. The reactor was a coaxial cylindrical type with 140 mm length; the outer tube was made of SUS with the inner diameter of 48 mm, into which a SUS mesh tube with the outer diameter of 28 mm was inserted. Dielectric pellets were filled in the space between two tubes. Three types of dielectric pellets were tested in this study; i.e., 15000B (BaTiO₃; relative dielectric constant: $\epsilon = 15000$, particle diameter = 3 mm), 870B (BaTiO₃; $\epsilon = 870$, diameter = 2 mm), and 330S (SrTiO₃; $\epsilon = 330$, diameter = 2 mm). The feed gas, toluene, accompanied with a dry-air flow, was introduced to the space between two tubes of the plasma reactor. Toluene was accompanied in the feed gas by the bubbling method, and the concentration of toluene was adjusted 200 ppm by controlling the bubbling temperature and the rates of the bubbling flow. The total flow rate of the feed gas was fixed at 250 mL/min. A high voltage of AC with the frequency of 100 ~ 800 Hz was applied between two tubes of the reactor, and plasma is generated in the space between

them. The outlet of the reactor was connected to the gas analysis unit, where the concentrations of toluene, its reaction products and discharge products, such as CO, CO₂, NO and NO₂, were measured by an FT-IR. The concentration of ozone was measured by a UV adsorption-type ozone monitor. The discharge power in the reactor was calculated by the V-Q Lissajous method.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of the dielectric materials on the toluene decomposition

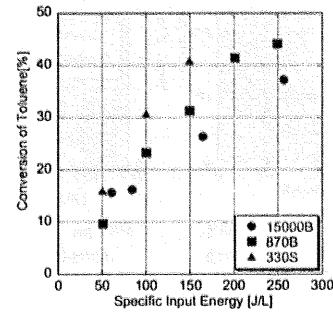


Fig.2 Effect of dielectrics on the conversion of toluene.

Figure 2 shows the conversion of toluene as a function of specific input energy for various packing materials. The conversion of toluene is defined as the ratio of the toluene concentration in the reacted gas to that in the feed gas. The specific input energy (SIE: J/L) was defined as the electrical discharge power divided by the gas flow rate. The conversion of toluene increased with an increase in the SIE for each packing material. The lower the relative dielectric constant was, the higher the conversion was.

Table 1 Effect of dielectrics on the products (150 J/L)

Packing pellets	Voltage [kVp-p]	Conv. [%]	MB [%]	COx [ppm]	OR [%]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
15000B	3.9	26.3	98.3	357	93.7	28	55
870B	8.1	31.3	96.6	390	89.1	6	102
330S	10.2	40.8	88.8	404	72.5	N/D	74

The concentrations of CO_x, NO and NO₂ in the reacted gas, the oxidation ratio (OR) and the material balance (MB) of carbon are shown in Table 1. The oxidation ratio (OR) of carbon calculated by the following equation,

$$OR[\%] = \frac{([CO] + [CO_2]) \times 100}{([C_6H_5CH_3]_{first} - [C_6H_5CH_3]_{last}) \times 7}$$

The SIE was fixed at 150 J/L for all the cases in Table 1. The concentration of NO_x was equal to or less than ca. 110 ppm. Ozone was below the detection limit for all the cases studied.

From the above results, it was demonstrated that the dielectric material 330S, among three materials used in this study, might be most advantageous from both points of the toluene conversion and NO_x reduction. Unless otherwise stated, the following results are of 330S pellets.

3.2 Effect of the AC frequency on the toluene conversion

Figure 3 shows the effect of the AC frequency on the toluene decomposition. Higher toluene conversion was observed under a lower AC frequency for a given SIE. On the other hand, no remarkable effect of the frequency was found on the NO₂ generation as shown in Table 2.

The concentrations of NO and O₃ were below the detection limit for all the frequency conditions studied. Thus, a lower AC frequency was more desirable to realize a higher toluene conversion. However, a higher voltage was required to realize a specified value of the SIE when the frequency was reduced. 200 Hz frequency may be most appropriate since the decomposition performance at 100 Hz is similar to that at 200 Hz.

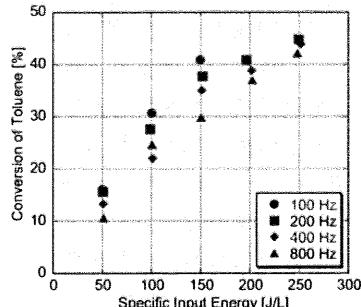


Fig.3 Effect of the AC frequency on the conversion of toluene.

Table 2 Effect of frequency on the products (150 J/L)

Frequency [Hz]	Voltage [kVp-p]	Conv. [%]	MB [%]	CO _x [ppm]	OR [%]	CO ₂ /CO _x [%]	NO ₂ [ppm]
100	10.2	40.8	88.8	404	72.5	59.3	74
200	8.9	37.7	93.7	435	83.4	52.0	82
400	7.8	35.0	93.8	399	82.3	52.4	75
800	7.0	29.8	98.4	382	94.7	53.3	81

3.3 Role of ozone in the reactor

It can be presumed that ozone would be involved in the decomposition because ozone generation was reported in the literature for the C₆H₆ decomposition process in a similar type of packed-bed plasma reactor (1). To confirm the ozone generation in the present system, the plasma discharge of dry-air without toluene were conducted. As a result, ozone generation was observed as shown in Fig. 4, where its concentration was increased with the SIE up to 150 J/L, decreased after that, and no ozone generation was detected when the SIE was 250 J/L. Therefore, ozone would be generated in the present system, but the generated ozone would be almost completely consumed for some reactions. The oxidation of toluene by ozone may occur on the surface of the packed pellets as a catalyst even at the room temperature.

To confirm the possibility of such catalytic reaction, ozone (75 ppm) was accompanied in the feed gas with toluene, and introduced to the reactor without plasma generation. However, no reaction of toluene was detected.

No remarkable effect of ozone addition in the feed flow on the toluene conversion was also observed with the plasma generation as shown in Fig. 5, although the accompanied ozone concentration was decreased with an increase in toluene conversion with increasing SIE. Fig. 6 shows the concentrations of NO₂ with and without ozone addition in the feed. When ozone was accompanied in the feed gas, the concentration of NO₂ was lower than the case

without ozone addition. In particular, when the SIE was lower than 150 J/L, the concentration of NO₂ was below the detection limit. Note generation of N₂O₅ was observed when the NO₂ concentration was low. These results suggest that ozone would affect more on the NO_x production in the plasma reactor at higher specific energy.

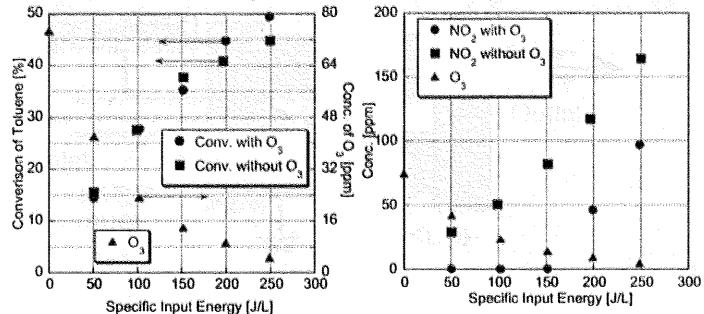


Fig.5 Effect of ozone on the conversion of toluene in plasma.

Fig.6 Effect of ozone on the generation of NO₂ in plasma.

3.4 Discharge characteristics with the packing pellets with a lower relative dielectric constant

Generally, it is known that ozone generation occurs but NO_x generation is suppressed in the silent discharge and surface discharge plasma reactors. The experimental results in the packed-bed type plasma reactor with 330S pellets showed both the characteristics of the conventional ferroelectric packed-bed plasma reactor and the silent/surface discharge plasma reactors. We speculated that a superimposed discharge process, comprised of surface discharge on the pellets and the micro discharge at the contact point of the pellets, occurs when the pellets with lower relative dielectric constant were used. Additional discharge process may be the reason for the higher decomposition rate of toluene.

The superimposed discharge processes have been suggested by Nomura et al. (2), when a higher voltage was applied. When the dielectric pellets with a lower relative dielectric constant were used in the plasma reactor, a higher voltage should be applied to achieve a specified energy compared to the case with higher relative dielectric constant. This high voltage may induce the superimposed discharge process on the surface of the pellet and the micro discharge at the contact point of the pellets.

4. Conclusions

From the above results, the following conclusions can be drawn.

- 1) The pellets of SrTiO₃ with the lower relative dielectric constant ($\epsilon = 330$) showed the highest conversion of toluene and the lowest NO_x generation.
- 2) The lower AC frequency resulted in a higher toluene conversion while the NO_x generation was unaffected by the frequency.
- 3) Ozone would be generated in the plasma reactor packed with the SrTiO₃ pellets, and it would more significantly affect the NO_x generation.
- 4) A superimposed discharge process may occur when the pellets of SrTiO₃ were used, resulted in the higher decomposition rate of toluene.

References

- (1) A.Ogata et al., IEEE Trans. Ind. Appl., 35(4), 753-759, 1999.
- (2) T.Nomura et al., Trans. IEE Jpn., A-120(2), 186-191, 2000.

低温プラズマ法を利用した VOCs 分解技術の最適化

(東大新領域) ○ (学) 新井英敬*, (産総研) 尾形敦, (正) 山崎章弘,
金賢夏, 二タ村森, (東大新領域) (正) 柳沢幸雄

1. 緒言

揮発性有機化合物類(VOCs)の分解手法の一つとして、低温(非平衡)プラズマを用いる方法が提案されている。その中でも、反応容器内に誘電体ペレットを充填するパックトベッド型のプラズマ反応器は、他のプラズマ反応器と比較して VOCs に対する分解効率が良いことが知られている^[1]。しかしながら、分解反応と同時に副生成物として高濃度の NOx が生成するという問題があり、実用化のネックとなっている。高い VOCs 分解効率を保ちつつ NOx の生成を抑制するためには、プラズマによる反応場に反応選択性を付与することが必要になる。NOx 生成のためには N₂ 及び O₂ の結合が切断される必要があるが、これらの結合エネルギーは VOCs 中の結合エネルギーよりも大きい。したがって、プラズマ反応場のエネルギーを制御することで高い VOCs 分解効率を保ちつつ NOx 生成を抑制できるものと考えられる。

本研究では、プラズマの反応場のエネルギーを制御する方法として投入したエネルギーに加えて充填誘電体の誘電率に着目した。VOCs のモデル物質としてトルエンの分解反応を取り上げ、反応に及ぼす上のような操作条件の影響を実験的に検討し、パックトベッド型プラズマ反応器による VOCs 分解手法の最適化を試みた。

2. 実験

Fig. 1 に実験で用いたパックドベット型反応器の概念図を示す。反応器はステンレス製の 2 重管構造で、内管はメッシュ状となっている。反応ガスは内管から供給され、メッシュを通して外管との間隙部分に流れる。間隙部分には誘電体ペレットが充填され、両管を電極として交流高電圧を印加することでプラズマが発生する。誘電体にはいずれも粒径が 2 mm で比誘電率が 330 の SrTiO₃、870 の BaTiO₃、15000 の BaTiO₃ の 3 種を用いた。反応物質であるトルエンは、液体を N₂ でバブリングした後に O₂ と混合して原料ガスとした。反応後のガスは FT-IR 及びオゾン濃度計に直接導入し、反応生成物の定性、定量を行った。放電消費電力は V-Q Lissajous 法により測定を行い、ガス流速で除した比投入エネルギー (Specific Input Energy) [J/L] によって表現した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に各種誘電体を用いた場合の比投入エネルギーに対するトルエンの分解率の結果を示した。誘電体を固定した場合、NOx 生成速度、トルエン分解率はともに比投入エネルギーの増加に対してほぼ直線的に増加した。一方、同一の比投入エネルギーで比較した場合、低い比

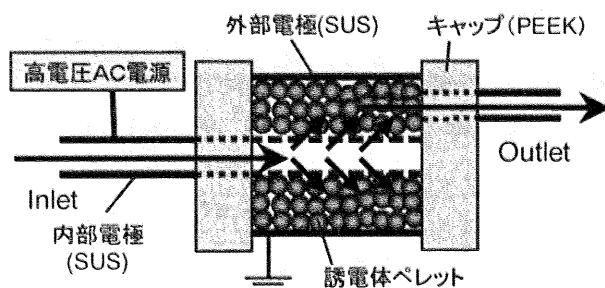


Fig.1 Schematic drawing for the packed-bed type plasma reactor.

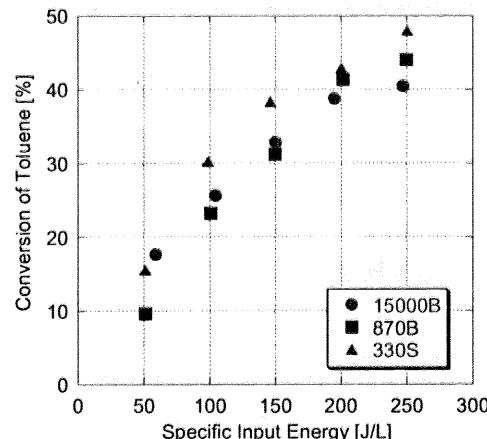


Fig.2 Effect of dielectrics on the conversion of toluene. (200Hz)

投入エネルギーの範囲では比誘電率 15000 の誘電体を用いた場合に最もトルエン分解率が高くなつたが、高い比投入エネルギーの場合には比誘電率 330 の誘電体を用いた場合の分解率が最も高い値を示した。一方、NOx 生成速度は低誘電率の誘電体を用いるほど小さくなつた。結果的に、低誘電率の誘電体を用いることで、高いトルエン分解率を保ちつつ NOx 生成量を低減できる可能性が示された。

またこの時のプラズマの放電状態を捉えるため、プラズマ生成時の微弱放電電流を測定した。その結果、低誘電率の誘電体を用いた場合、高誘電率の誘電体の場合に比べて最大、平均電流値は小さくなつたが、放電頻度は高くなつた。このことは、低誘電率の誘電体を用いた場合、プラズマが低エネルギー密度かつ広範囲に分布していることを示唆するものである。このようなプラズマ放電状態が、トルエンの分解速度を保ちつつ NOx 生成速度を低減し得る原因であるものと考えられた。

参考文献

- [1] H.H.Kim et al., IEEE Trans. Ind. Appl., 41(1), 206-214, 2005

*e-mail : hidetaka.arai@yy.t.u-tokyo.ac.jp

低温プラズマと膜分離の複合による新規な VOCs 分解反応器モデルの構築

(東大院新領域)○(学)新井英敬*, (産総研)(正)山崎章弘, 尾形敦, (東大院新領域)(正)柳沢幸雄

1. 緒言

我々はこれまでパックドベット型低温プラズマ反応器を用いて、VOCs の分解性能向上と副生成物の NOx の低減を試みてきた[1]。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可能であるような反応器があれば、VOCs の分解性能向上と NOx 生成抑制を同時に達成できると考えた。

VOCs を選択的に取り出す手法としては多孔質ガラス膜を考えた。この膜によって混合ガスを分離する際、フロンや SF₆ は細孔内での吸着と表面拡散によって、窒素に比べ速い膜透過速度を持つ[2]。ベンゼンなど凝縮性の高い VOCs はフロンや SF₆ と同様に表面拡散により膜を透過すると考えられ、この膜は窒素や酸素に対して VOCs を選択的に透過させることができるのではないかと考えられる。

本研究では、多孔質ガラス膜による混合ガス分離技術をパックドベット反応器に複合した、新規な VOCs 分解反応器を提案し、シミュレーション計算によって VOCs 処理総量の増加と NOx 生成量削減を達成し得る操作条件について検討を行った。

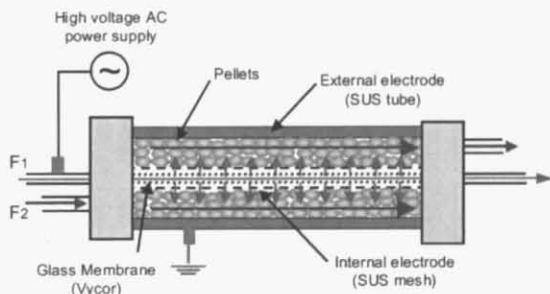


Fig.1 複合反応器モデル

2. モデルの概要

Fig.1 に本研究で用いた反応器モデルを示す。反応器は同軸円筒型で、誘電体として比誘電率 330 の SrTiO₃ ペレットを SUS 製の電極間に充填し、ここに高電圧を印加することによってプラズマが生成するものとした。内部電極はメッシュで、その内側に中空円筒状の多孔質ガラス膜を設置した。膜内部（一次側）に希薄トルエンを含む乾燥空気を流すと、窒素・酸素に対してトルエンが選択的に多くプラズマ生成部（透過側）に透過してプラズマで分解され、同時に透過した窒素と酸素からはプラズマにより NO₂ が生成するものとした。透過側には取出しガスとして Ar を流すものとした。反応器での物質収支は Plug Flow Reactor を仮定して算出した。トルエン以外の物質についてはクヌーセン拡散により多孔質膜を透過するとして透過 Flux を算出し、

トルエンの透過 Flux は実測値を用いた。低温プラズマによるトルエン分解速度はトルエン濃度に、NO₂ 生成速度は酸素濃度にそれぞれ一次で比例するとした。一次側流量 F₁ は 50, 100, 250 mL/min、透過側流量 F₂ は 5~500 mL/min で変化させた。

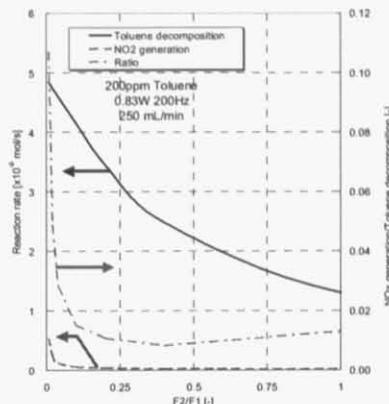


Fig.2 流量比に対する反応速度及び比の変化

3. 結果及び考察

以下、反応器全体でのトルエン分解量をトルエン分解速度、NO₂ 生成量を NO₂ 生成速度と定義する。Fig.2 は、流量比 F₂/F₁ に対してトルエン分解速度、NO₂ 生成速度及び反応速度比をプロットしたものである。F₂/F₁ が大きくなるとトルエン分解速度、NO₂ 生成速度、反応速度比はいずれも減少した。F₂/F₁ が 0.25 以下の範囲で反応速度比が急激に減少しているのは、F₂/F₁ の増加に伴い、NO₂ 生成速度がトルエン分解速度に対し圧倒的に早く減少しているためである。そこで、F₂/F₁ を 0.25 付近に定めることによって、トルエン分解速度をあまり下げる事なく、NO₂ 生成速度を大幅に低減することが可能であることがわかった。

次に、プラズマのみの実験結果を比較した。トルエンの供給流量 250 mL/min、投入電力 0.83 W の条件では、トルエン分解速度はプラズマのみの方が 3 倍程度大きくなつたが、この時 NO₂ 生成速度は膜分離を用いると約 40 分の 1 に減少した。このことから、本反応器モデルが通常のパックドベット型低温プラズマ反応器と比べて、大幅に NO₂ 抑制が可能であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] 新井ら, 化学工学会第 38 回秋季大会講演要旨集, 2006
[2] K. Shiojiri et al., *J. Membr. Sci.*, 282, 442-449, 2006

*e-mail : hidetaka.arai@yy.t.u-tokyo.ac.jp