

# 大気圧非平衡プラズマにおける亜酸化窒素の分解処理

神原 信志\* 岩田 豊広 今枝 和也 古谷野 文香 守富 寛 (岐阜大学)

Characteristics of N<sub>2</sub>O Decomposition by Atmospheric Non-equilibrium Plasma  
Shinji KAMBARA\*, Toyohiro IWATA, Kazuya IMAEDA, Ayaka KOYANO,  
Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

Fundamental characteristics of N<sub>2</sub>O decomposition by atmospheric non-equilibrium plasma were investigated to reduce greenhouse effects under an atmospheric temperature without catalysts. A pulsed dielectric barrier discharge (DBD) with a one-cycle sinusoidal-wave power source was employed. Plasma conditions (applied voltages and its repetition rates), gas composition, and gas flow rate were varied. In N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar system, an N<sub>2</sub>O concentration of 30 ppm was completely decomposed by DBD at O<sub>2</sub> = 0%, but the rate of N<sub>2</sub>O decomposition was decreased with increasing O<sub>2</sub> concentration. The energy efficiency was 0.5 g-N<sub>2</sub>O/kWh. While, in N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system, N<sub>2</sub>O in actual flue gas was not decomposed by DBD under excess O<sub>2</sub> atmosphere. Formation and decomposition mechanisms of N<sub>2</sub>O were experimentally discussed. N<sub>2</sub>O formation, N<sub>2</sub> + O → N<sub>2</sub>O, is a dominant reaction below O<sub>2</sub> = 5% in nitrogen rich gas.

キーワード：誘電体バリア放電, N<sub>2</sub>O 分解, ラジカル, 酸化

(Keywords: Dielectric barrier discharge, N<sub>2</sub>O decomposition, radicals, oxidation)

## 1. 緒言

地球温暖化を加速する温室効果ガスには、二酸化炭素のほかにメタン、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O)、クロロフルオロカーボン類 (CFCs) がある。モントリオール議定書で生産が規制された CFCs 大気中濃度は減少しつつあるが、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O は CO<sub>2</sub> と同様に大気中濃度は増加しつつある<sup>(1)</sup>。特に N<sub>2</sub>O は温室効果 (赤外線吸収効果) だけではなく、CFCs のようにオゾン層破壊を引き起こす物質であり (温暖化係数約 300)、その排出濃度低減あるいは分解処理方法の開発が急がれている。

N<sub>2</sub>O は化石燃焼や廃棄物の燃焼、化学品製造工場、あるいは医療用麻酔の余剰ガスが主な排出源となっている。排ガス中 N<sub>2</sub>O の除去技術としては、ガス温度が 1000℃以上となるよう再燃焼する技術<sup>(2)</sup>やゼオライト系触媒により 300℃付近で 70%程度分解する技術<sup>(3)</sup>などがある。しかし、N<sub>2</sub>O が含まれる排ガスが大気温度付近の場合、再燃焼に必要な燃料や燃焼に伴って発生する CO<sub>2</sub> を考慮すると、除去効率や温室ガス削減効果は低下する。また触媒を使用するとしても 90%以上の高分解率は困難である。

大気圧非平衡プラズマ (Dielectric Barrier Discharge: DBD) は、燃焼による高温反応に比較すると、極めて容易に大きな電子エネルギーを得ることができるため、種々の

物質の反応や変換に利用されている。ただし、駆動エネルギーは高級なエネルギーである電気を使用するため、エネルギー効率には十分考慮する必要がある。

本研究は、大気温度で排出される排ガス中に含まれる N<sub>2</sub>O の高効率分解法を確立することを目的に、その第一段階として大気圧非平衡プラズマによる N<sub>2</sub>O 分解の諸特性を調べた。プラズマ条件 (印加電圧)、ガス組成 (N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar)、ガス流量 (ガス滞留時間) を変化させて N<sub>2</sub>O 分解率の変化を追跡した。

## 2. 装置および実験方法

Fig.1 に実験装置の概要を示す。実験装置は、モデルガス (N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar) 供給部、DBD 反応器、高電圧パルス電源、NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 測定装置よりなっている。DBD 反応器は長さ 300 mm の石英製円筒二重管構造である。内管内側には高電圧電極 (SUS 製 直径 50mm, 長さ 275 mm) を挿入し、外管外周に接地電極 (SUS 製、厚 0.2 mm, 長さ 200 mm, パンチングメタル) を巻き付けた。外管と内管のすきま (ギャップ長) は 1.5 mm である。

モデルガス組成は、N<sub>2</sub>O/Ar = 30 ppm 固定として、O<sub>2</sub> 濃度を 0 - 15 % に変化させ、Ar バランスまたは N<sub>2</sub> バランスとしてマスフローコントローラーつきガスブレンダーで調整・混合した。すなわち、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar 系または N<sub>2</sub>O/Ar

—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>系でN<sub>2</sub>O分解実験を行った。総流量は、8.0 L/minを標準ケースとし、5.0–12.0 L/minの間で変化させた。モデルガスはDBD反応器ギャップ部に供給した。

DBDは高周波電源(ハイデン研究所製 PHF-2K)を用いて発生させた。電源波形および特性はすでに報告したものと同一である(4, 5)。波形の測定には、高電圧プローブ(Tektronix, P6015A)とオシロスコープ(Tektronix, TDS3034B)を用いた。印加電圧V<sub>pp</sub>は最大23 kV、周波数f<sub>R</sub>は10 kHzを標準ケースとして7–13 kVに変化させた。

ガス組成の変化は、DBD反応器出口でK熱電対によりガス温度を測定した後、N<sub>2</sub>O分析計(HORIBA, VIA510)およびNO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>分析計(SHIMAZU NOA-7000)で連続測定した。

N<sub>2</sub>O分解率は次式で定義した。

$$\frac{[N_2O]_0 - [N_2O]_1}{[N_2O]_0} \times 100 \quad (1)$$

[N<sub>2</sub>O]<sub>0</sub>はモデルガス中のN<sub>2</sub>O濃度 ppmv, dry, [N<sub>2</sub>O]<sub>1</sub>はDBD反応器出口ガス中のN<sub>2</sub>O濃度 ppmv, dryである。

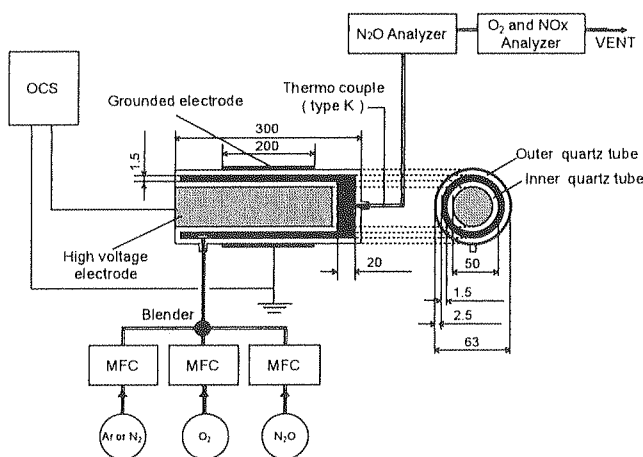


図1 DBD亜酸化窒素分解実験装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 3. 実験結果

#### (3.1) N<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>–Ar系

N<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>–Ar系の実験では、DBDによるN<sub>2</sub>O分解の基礎的な特性を明らかにできる。

Fig.2に印加電圧に対するN<sub>2</sub>O分解率の変化をO<sub>2</sub>濃度をパラメータとして示す。O<sub>2</sub>=0%の時、11 kVの印加電圧でN<sub>2</sub>Oは完全に分解した。O<sub>2</sub>を加えるとプラズマの点灯開始電圧が高くなるため、V<sub>pp</sub>は17–23 kVで実験を行った。O<sub>2</sub>濃度の上昇は、N<sub>2</sub>O分解率の低下を引き起こすが、V<sub>pp</sub>を増加させると分解率は比例的に増加した。ガス温度はジュール熱により50–100℃に上昇した。

Fig.2の横軸には、ガス物性と印加電圧から計算したDBDの電子平均エネルギーを示した。V<sub>pp</sub>=7.0 kVの時、電子平

均エネルギーは7.3 eVである。N<sub>2</sub>O (N=N=O)のうちN=Oの解離エネルギーは6.50 eV、N=Nの解離エネルギーは9.76 eVであることを考えると、O<sub>2</sub>=0%の時、V<sub>pp</sub>=7.0–14.0 kVではN=N=Oのうち選択的にN=O結合の解離がプラズマによって起こり、



となったものと考えられる。Fig.2でわかるようにV<sub>pp</sub>=11.0 kV以上では分解率が100%に達していることから、(2)の反応の逆反応速度は、N<sub>2</sub>O濃度が希薄である(30 ppm)ことも手伝って、十分遅いものと推定される。

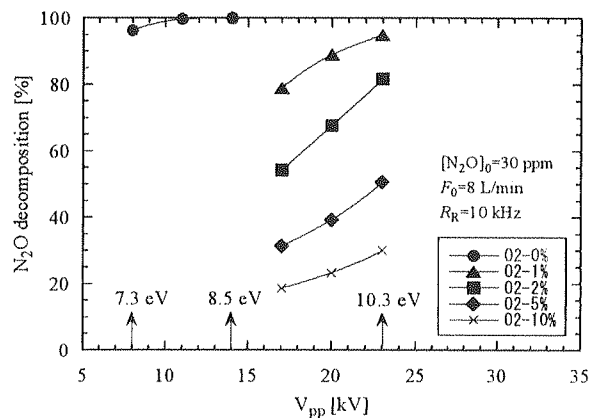
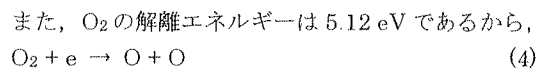


図2 DBDによる亜酸化窒素分解の基礎特性

Fig.2 Characteristics of N<sub>2</sub>O decomposition by DBD.

Fig.2のデータをもとに、Fig.3にはO<sub>2</sub>濃度が分解率に及ぼす影響について投入電力をパラメータとして示した。少しのO<sub>2</sub>が加わるだけでN<sub>2</sub>O分解率は急激に減少し、酸素濃度に大きく依存していることがわかる。O<sub>2</sub>存在下では印加電圧が高いために、電子平均エネルギーは9.8–10.3 eVであり、N<sub>2</sub>OのうちN≡N結合の一部も解離すると考えられる。



により、NやOラジカルがプラズマ内に存在することで、



なる反応が起きる可能性がある。ただし、N<sub>2</sub>Oが希薄なため(2)式で生成されるN<sub>2</sub>、そのN<sub>2</sub>から生成されるNラジカルも希薄であり、(5)–(7)の反応速度は酸素濃度に大きく依存する結果となったものと考えられる。尚、NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)はこの系でのすべての実験条件で検知されなかった(NO<sub>x</sub>の測定下限0.25 ppm)。したがって、N<sub>2</sub>O希

薄条件下のこの系では、(5)の反応により  $N_2O$  が再生成することが  $O_2$  存在時  $N_2O$  分解率低下の主要因であると考えられる。この点は、今後、素反応速度解析により定量的に確認する予定である。

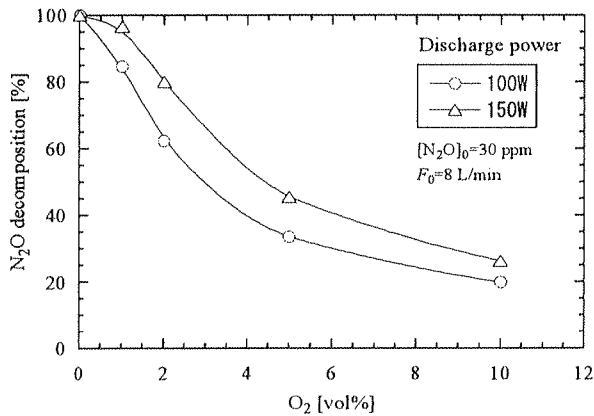


図3 亜酸化窒素分解率に及ぼす酸素濃度の影響

Fig.3 Effects of  $O_2$  concentration and discharge power on  $N_2O$  decomposition in  $N_2O - O_2 - Ar$  system.

Fig.4 に、 $O_2$  濃度 0, 1%の時のモデルガス流量 (5-12 L/min) の影響を示した。 $O_2=0\%$ の時、50W 以上ではいずれの流量においても  $N_2O$  分解率は 100%であり、(2)の反応が極めて迅速に起こっているものと考えられる。尚、標準状態での DBD 領域 (接地電極の領域) のガス滞留時間は、0.27 - 0.64 s である。一方、 $O_2=1\%$ の時、ガス流量の増加に伴い  $N_2O$  分解率は減少しする。これは、 $O_2=0\%$ の結果を考慮すると、滞留時間の減少による(2)式の反応率の低下というよりも、酸素の体積流量の増加による(5)式の  $N_2O$  再生成が原因であると考えられる。

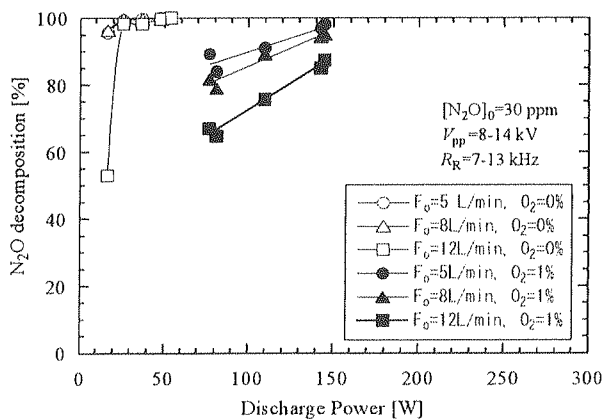


図4 亜酸化窒素分解率に及ぼすガス流量の影響

Fig.4 Effects of gas flow rate on  $N_2O$  decomposition at  $O_2$  concentration of 0% and 1%.

Fig.5 に  $O_2$  濃度 0, 1%の時のガス流量 (滞留時間) と投入電力 (印加電圧, 周波数) の影響をエネルギー密度 (反応

器容積  $1\text{ cm}^3$  あたりに投入したエネルギー) で整理した図を示す。酸素濃度が一定であれば、 $N_2O$  分解率はエネルギー密度でほぼ決定されることがわかった。

Fig.6 は  $N_2O - O_2 - Ar$  系における  $N_2O$  分解のエネルギー効率の変化を投入エネルギーに対してプロットした図である。初期  $N_2O$  濃度でエネルギー効率は変化する可能性はあるが、本実験条件では  $N_2O$  分解率 100%を得ようとする場合 ( $O_2=0\%$ , 50W), 約  $0.5\text{ g}\cdot N_2O/kWh$  であった。これを  $CO_2$  換算すると  $155\text{ g}\cdot CO_2/kWh$  であり、大型火力発電所の  $CO_2$  排出量  $975\text{ g}\cdot CO_2/kWh$  の約 16%の削減効果につながる。本実験は  $N_2O$  が極めて希薄な条件を想定しているが、今後、 $N_2O$  濃度がエネルギー効率に影響するか、確認する予定である。

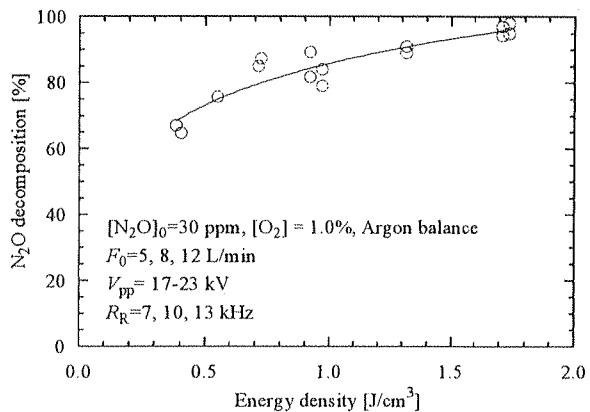


図5 亜酸化窒素分解率とエネルギー密度の関係

Fig.5 Effect of gas residence time on  $N_2O$  decomposition.

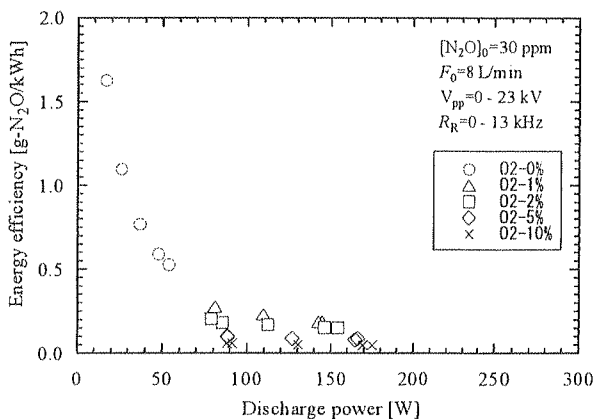


図6 亜酸化窒素分解のエネルギー効率

Fig.6 Energy efficiency of  $N_2O$  decomposition by DBD direct treatment in  $N_2O(30\text{ ppm})-O_2(0-10\%) - Ar(\text{balance})$  system.

### (3.2) $N_2O/Ar-O_2-N_2$ 系

$N_2O$  を除去すべき実際の排ガスは、 $N_2O - O_2 - N_2$  系である。ここでは、 $N_2O/Ar$  ボンベに  $O_2$  および  $N_2$  を混合することで、 $N_2$  リッチのモデルガスをつくり  $N_2O$  分解特性を調べ

た。ここでは、 $N_2$ 濃度を50%に固定し、 $O_2$ 濃度を0-20%に変化させた。結果をFig.7に示す。

$O_2=0\%$ の場合は、 $V_{pp}=28\text{ kV}$ で82.3%の分解率が得られたが(この時のエネルギー効率は、 $0.2\text{ g}\cdot N_2O/kWh$ )、 $O_2$ 存在下では逆に $N_2O$ が増加する結果となった。これは高濃度の $N_2$ と $O_2$ が共存することによって、(5)式の反応が進んだ結果と思われる。また、 $V_{pp}=28\text{ kV}$ では10-30 ppmの $NO_x$ の生成がみられた。この場合、(6)および(7)の反応により $NO_x$ が生成したものとする。

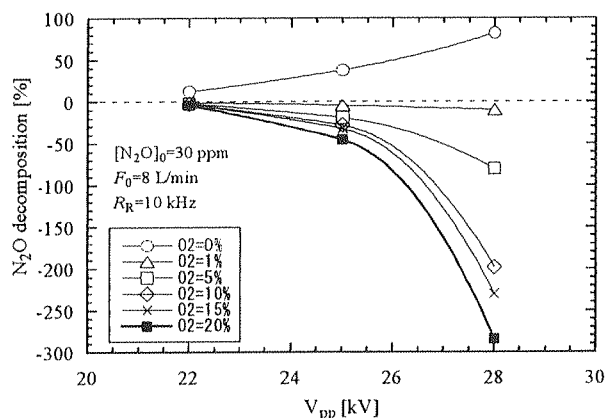


図7  $O_2-N_2$ 共存下での $N_2O$ 分解・生成特性

Fig.7 Characteristics of  $N_2O$  decomposition by DBD in the case of  $N_2O(30\text{ ppm})-O_2(0-20\%)-N_2(50\%)-Ar(\text{balance})$  system.

### (3.3) $O_2-N_2-Ar$ 系

$N_2O-O_2-N_2$ 系での $N_2O$ と $NO_x$ の生成挙動を調べるために、 $O_2-N_2-Ar$ 系ガスをプラズマ処理した。このモデルガスでは、 $N_2$ 濃度を50%に固定し、 $O_2$ 濃度を0-15%に変化させ、Fig.7の条件に対応するように設定した。

Fig.8は、投入電力70W一定の時の酸素濃度に対する $N_2O$ 生成濃度、 $NO_x$ 生成濃度および $N_2O+NO_x$ 合計濃度の変化である。 $O_2=5\%$ 以下では $NO_x$ は生成せず、 $N_2O$ のみが生成した。したがって、この条件では(5)式の反応が主である。 $O_2=5\%$ 以上では $N_2O$ 濃度は一定となり、かわって $NO_x$ 生成濃度が増加した。この場合、(5)式の反応のあとに逐次的に(6)または(7)の反応が起きていることが予想できる。合計濃度は、酸素濃度の増加につれて増加する挙動を示す。

ここでFig.7の挙動を考察する。 $O_2=1\%$ の場合、 $N_2O$ は20 ppm生成する(Fig.8)。Fig.7において、 $O_2=1\%$ の時の $N_2O$ 分解率はほぼ0%であるが、これは $N_2O$ に全く何も起こらなかったからではなく、 $N_2O$ 初期濃度30 ppmのうち20 ppmが分解されて20 ppmの $N_2O$ が新たに生成したというふうに理解できる。また、Fig.7の $V_{pp}=28\text{ kV}$ 、 $O_2=15\%$ では、ちょうど初期濃度30 ppmと生成した70 ppmの合計値の100 ppmとなっていることから、この条件では分解反応は全く起こらず、生成反応だけが起きていると理解す

ることができる。

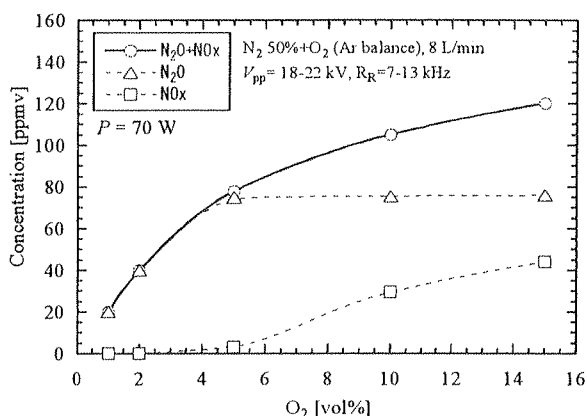


図8  $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ の生成特性

Fig.8 Formation of  $N_2O$  and  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ) by DBD in the case of  $O_2(0-15\%)-N_2(50\%)-Ar(\text{balance})$  system.

## 4. 結言

排ガスに含まれる $N_2O$ を大気温度・無触媒で高効率に分解し、温暖化ガスの削減法を確立することを目的に、大気圧非平衡プラズマによる $N_2O$ 分解の基本特性を調べた。プラズマ条件(印加電圧)、ガス組成( $N_2O/O_2/N_2/Ar$ )、ガス流量(ガス滞留時間)を変化させて $N_2O$ 分解率の変化を調べた。

$N_2O-O_2-Ar$ 系でのDBD分解実験では、 $O_2=0\%$ 、投入電力50Wの時、 $N_2O$ は100%分解された。この時のエネルギー効率は、約 $0.5\text{ g}\cdot N_2O/kWh$ であった。 $O_2$ 濃度が増加すると $N_2O$ 分解率は減少した。 $N_2O/Ar-O_2-N_2$ 系では、 $O_2=0\%$ 、投入電力100Wの時、 $N_2O$ は82%分解された。この時のエネルギー効率は、約 $0.2\text{ g}\cdot N_2O/kWh$ であった。この系では、 $O_2$ 濃度の増加にともなって $N_2O$ が生成し、 $O_2=1\%$ 以上では初期濃度よりも高くなった。

パーセントオーダーの窒素および酸素が存在する時の $N_2O$ 生成挙動を $O_2-N_2-Ar$ 系のDBD反応実験により考察した。 $O_2=5\%$ 以下では $N_2O$ のみが生成し、それ以上の酸素濃度では $NO_x$ も生成した。この反応は逐次的に起こることが予想された。

## 文 献

- (1) 気候変動監視レポート2007, 気象庁(2007)64.
- (2) 三菱重工株式会社, 特許公報第2744666号(1998).
- (3) 三菱重工株式会社, 特許公報第2895245号(1999).
- (4) S.Kambara, R.Kuriyama, T.Osakabe, K.Yukimura, Int.J.Hydrogen Energy 33(2008)6792.
- (5) S.Kambara, Y.Kumano, H.Moritomi, I.Nagao, K.Yamamoto, K.Yukimura, T.Maruyama; Jpn. J. Appl. Phys., 44, Part 1(2005)1427.