

308 大気圧非平衡プラズマにおける亜酸化窒素の分解特性

Characteristics of N₂O Decomposition by Atmospheric Non-equilibrium Plasma

○正 神原 信志 (岐阜大) 学 阿部 将典 (岐阜大) 学 古谷野 文香 (岐阜大)

Shinji KAMBARA, Gifu University, Graduate School, 1-1 Yanagido, Gifu, Japan

Masanori ABE, Gifu University

Ayaka Koyano, Gifu University

Fundamental characteristics of N₂O 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 N₂O–O₂–Ar system, an N₂O concentration of 30 ppm was completely decomposed by DBD at O₂ = 0%, but the rate of N₂O decomposition was decreased with increasing O₂ concentration. The energy efficiency was 0.5 g-N₂O/kWh. Unfortunately, in N₂O–O₂–N₂ system: N₂O in actual flue gas was not decomposed by DBD under excess O₂. Formation and decomposition mechanisms of N₂O were experimentally discussed. N₂O formation, N₂ + O → N₂O, is a dominant reaction below O₂ = 5% in nitrogen rich gas.

Key Words: Nitrous oxide, Non-equilibrium plasma, Decomposition, DBD

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 (N₂O)、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、CH₄, N₂O は CO₂ と同様に大気中濃度は増加しつつある¹⁾。特に N₂O 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。

N₂O 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 N₂O 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²⁾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³⁾などがある。しかし、N₂O 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 CO₂ 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 N₂O 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 N₂O 分解の諸特性を調べた。プラズマ条件 (印加電圧)、ガス組成 (N₂O/O₂/N₂/Ar)、ガス流量 (ガス滞留時間) を変化させて N₂O 分解率の変化を追跡した。

2. 実験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 (N₂O/O₂/N₂/Ar) 供給部、DBD 反応器、高電圧パルス電源、NOx/N₂O/O₂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、厚さ 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、N₂O/Ar = 30 ppm 固定として、O₂ 濃度を 0 – 15 % に変化させ、Ar バランスまたは N₂ 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、N₂O–O₂–Ar 系または N₂O/Ar–

O₂-N₂系でN₂O分解実験を行った。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⁾。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_{pp}は最大23 kV、周波数R_R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、N₂O分析計(HORIBA, VIA510)およびNO_x/O₂分析計(SHIMADZU NOA-7000)で連続測定した。

N₂O分解率%は次式で定義した。

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

[N₂O]₀はモデルガス中のN₂O濃度 ppmv, dry, [N₂O]_iはDBD反応器出口ガス中のN₂O濃度 ppmv, dryである。

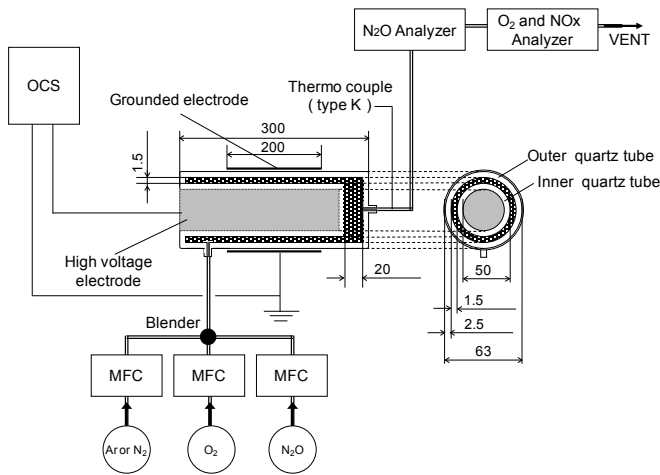


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

3. 実験結果および考察

3.1 N₂O-O₂-Ar系

N₂O-O₂-Ar系の実験では、DBDによるN₂O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N₂O分解率の変化をO₂濃度をパラメータとして示す。O₂=0%の時、11 kVの印加電圧でN₂Oは完全に分解した。O₂を加えるとプラズマの点灯開始電圧が高くなるため、V_{pp}は17 - 23 kVで実験を行った。O₂濃度の上昇は、N₂O分解率の低下を引き起こすが、V_{pp}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°C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_{pp}=7.0 kVの時、電子平均エネルギーは7.3 eVである。N₂O (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、O₂=0%の時、V_{pp}=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_{pp}=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、N₂O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。

Fig.2のデータをもとに、Fig.3にはO₂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O₂が加わるだけでN₂O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。O₂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、N₂OのうちN≡N結合の一部も解離すると考えられる。



また、O₂の解離エネルギーは5.12 eVであるから、



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、N₂Oが希薄なため(2)式で生成されるN₂、そのN₂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_x(NO+NO₂)はこの系でのすべての実験条件で検知されなかった(NO_xの測定下限0.25 ppm)。したがって、N₂O希薄条件下のこの系では、(5)の反応によりN₂Oが再生成することがO₂存在時N₂O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。

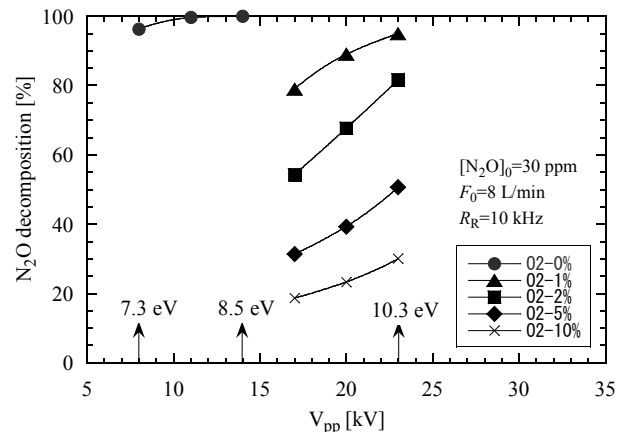


Fig.2 Characteristics of N₂O decomposition by DBD.

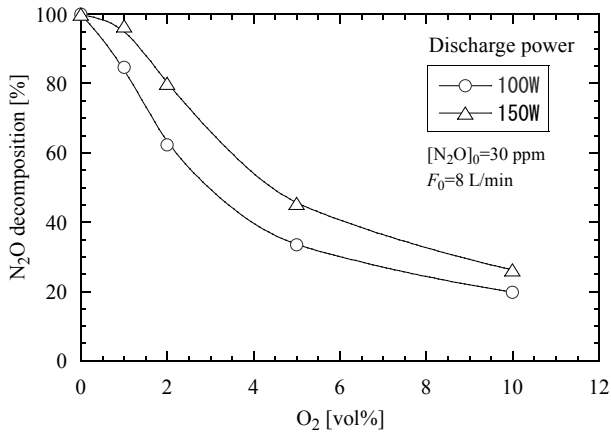


Fig.3 Effects of O₂ concentration and discharge power on N₂O decomposition in N₂O(30 ppm)-O₂(0-10%)-Ar(balance) system.

Fig.4 に、O₂ 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。O₂=0%の時、50W 以上ではいずれの流量においても N₂O 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、O₂=1%の時、ガス流量の増加に伴い N₂O 分解率は減少しする。これは、O₂=0%の時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 N₂O 再生成が原因であると考えられる。

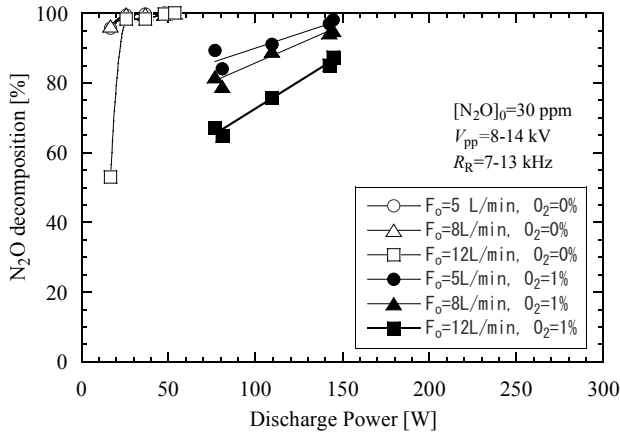


Fig.4 Effects of gas flow rate on N₂O decomposition at O₂ concentration of 0% and 1%.

Fig.5 に O₂ 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 cm³ 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、N₂O 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 N₂O-O₂-Ar 系における N₂O 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 N₂O 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 N₂O 分解率 100%を得ようとする場合 (O₂=0%, 50W), 約 0.5 g-N₂O/kWh であった。これを CO₂ 換算すると 155 g-CO₂/kWh であり、大型火力発電所の CO₂ 排出量 975 g-CO₂/kWh の約 16%の削減効果につながる。本実験は N₂O が極めて希薄な条件を想定しているが、今後、N₂O 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。

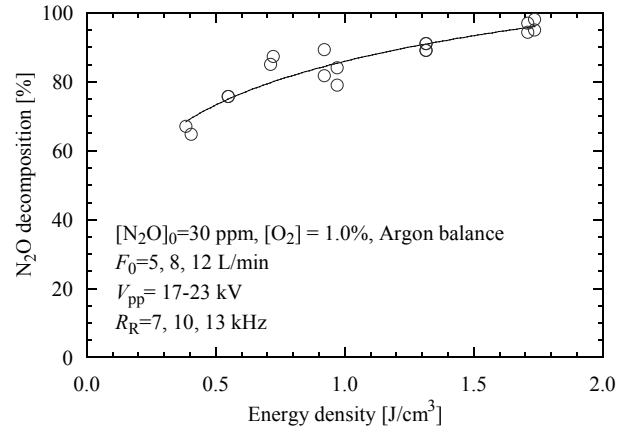


Fig.5 Effect of gas residence time on N₂O decomposition.

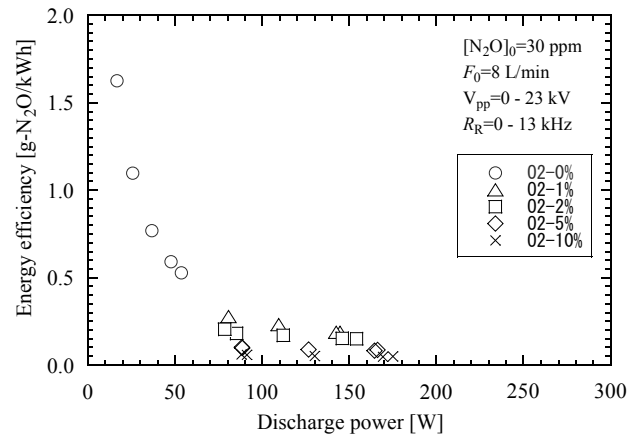


Fig.6 Energy efficiency of N₂O decomposition by DBD direct treatment in N₂O(30 ppm)-O₂(0-10%)-Ar(balance) system.

3.2 N₂O/Ar-O₂-N₂系

N₂O を除去すべき実際の排ガスは、N₂O-O₂-N₂系である。ここでは、N₂O/Ar ボンベに O₂ および N₂ を混合することで、N₂ リッチのモデルガスをつくり N₂O 分解特性を調べた。ここでは、N₂ 濃度を 50%に固定し、O₂ 濃度を 0-20%に変化させた。結果を Fig.7 に示す。

O₂=0%の場合は、V_{pp}=28 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 g-N₂O/kWh), O₂ 存在下では逆に N₂O が増加する結果となった。これは高濃度の N₂

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、 $V_{pp}=28$ 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。

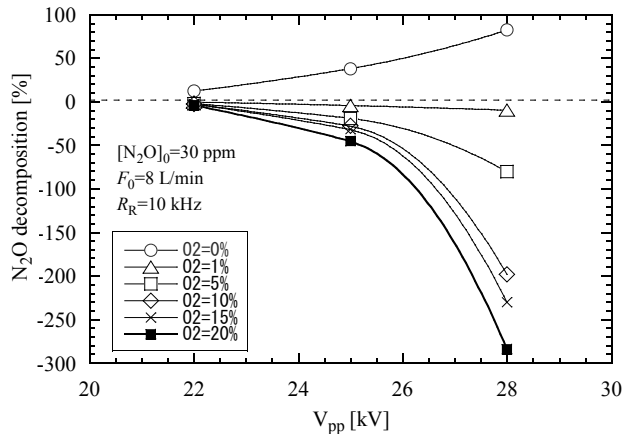


Fig.7 Characteristics of N_2O decomposition by DBD in the case of $N_2O(30 \text{ ppm})-O_2(0-20\%)-N_2(50\%)-Ar(\text{balance})$ system.

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 $V_{pp}=28$ 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。

4. 結論

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 g- 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 g- 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。

謝辞 本実験の一部は岩田豊広君 (現 NGK フィルティック) によって行なわれた。ここに謝意を表す。

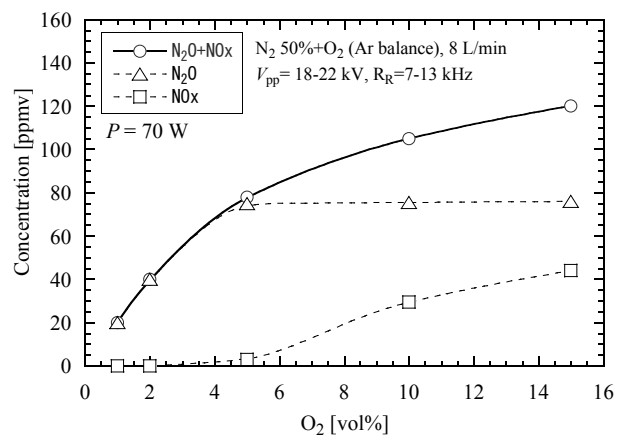


Fig.8 Formation of N_2O and NO_x ($NO+NO_2$) by DBD in the case of $O_2(0-15\%)-N_2(50\%)-Ar(\text{balance})$ system.

参考文献

- 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 I (2005) 1427.