

PETROTECH

ラジカル注入反応装置の開発

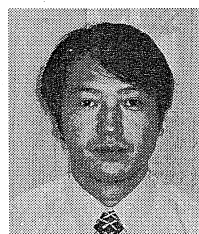
神 原 信 志

SEP. 2008 VOL. 31 NO. 9別刷

社団法人 石 油 学 会

ラジカル注入反応装置 の開発

神原 信志



Shinji KAMBARA

岐阜大学大学院工学研究
科環境エネルギーシステ
ム専攻准教授。群馬大学
大学院工学研究科生産工
学博士後期課程修了，博士（工学）。1986年出
光興産（株）入社，石炭利用技術の研究開発に従
事。2003年から現職。代表的な著書：『燃焼生
成物の発生と抑制技術』（共著，テクノシステ
ム）。趣味：スキー，ゴルフ，旅。連絡先：
501-1193 岐阜市柳戸 1-1（勤務先）/E-mail：
kambara@gifu-u.ac.jp

1 はじめに

地球温暖化問題をはじめとする環境問題への意識の高まりから，さまざまな種類の環境負荷物質について削減目標が立てられたり排出規制がなされている。今後も環境規制の対象化学物質や対象プロセスは増加すると予想される。

生産プロセスにおける環境対策は，たとえば窒素酸化物では触媒を用いた脱硝装置，ばいじんには電気集じん機など，排煙を後処理する化学的・機械的装置が設けられる。これらの環境対策装置は，エネルギー効率や生産コストに少なからず影響を与えること，環境規制の対象物質が追加されると新たな処理装置が必要となることから，より低コストで処理効率のよい装置の開発が望まれている。

本稿では，ラジカルを注入して効率よく反応を進行させ，乾式・無触媒で窒素酸化物を処理する装置を例に，新しい気相反応法を紹介する。

2 ラジカル

2.1 ラジカルの種類と反応性

一般に，反応活性の高い原子または分子をラジカルというが，正確には性質の異なる2種類のラジカルがある。1つは「励起」された高いエネルギー状態にある原子・分子であるが，このラジカルは発光して基底状態に戻るか，または電離に寄与したりし，いずれにしても，ごく短時間のうちに消滅するため化学反応の制御に用いることは困難である。

もう1つは，たとえば気相中の分子が熱や光などの作用で「解離」し，不対電子を持った状態となった原子・分子である。具体的には，一酸化窒素（NO）の解離エネルギーは6.5 eVであるから，NOに627.2 kJ/molのエネルギーを与えればN原子（Nラジカル）とO原子（Oラジカル）に解離する。このような不対電子を持つラジカルは，電子的に基底状態であり，反応相手の原子・分子と衝突しない限り消滅しないため化学反応に寄与することになる¹⁾。

通常，化学反応を進行させるには活性化エネルギーを与えることが必要であり，特に吸熱反応では大きな熱エネルギーを与えなければならない。そのエネルギーを少しでも低減するために触媒が用いられている。一方，ラジカルが関与する反応（ラジカル反応）では活性化エネルギーが非常に小さく，ラジカルが反応相手に衝突することで容易に反応が起こる。すなわち，少ないエネルギーでラジカルをつくり，かつ制御できれば，低コスト・高効率の反応装置の開発が可能となる。

2.2 ラジカルの生成法

ラジカルをつくりだすには，基本的に分子が解離するだけの大きなエネルギーを与えなければならない。たとえば前述のNO分子を熱的にNとOに完全に解離させようとするとき，1万°Cもの温度が必要となる。しかしながら，電子エネルギーで励起された分子や原子が衝突を繰り返すことによっても「解離」が起こり，この現象を利用することにより，低エネルギーでラジカルを生成することができる。その電子エネルギーは，マイ

クロ波や電子ビーム、放電などを利用することによって与えることができる。

放電によって電子エネルギーの高い状態のプラズマをつくり、プラズマ中でラジカル反応を行う方法は、さまざまな分野で研究開発が行われている²⁾。なかでも大気圧非平衡プラズマ（低温プラズマともいう）は、常圧で操作可能なこと、構造が簡単で材質も特別ではないこと、電子温度は高いがガス温度はあまり上昇しないため水冷を必要としないことなどから、反応器として有利な特性を持つ。

大気圧非平衡プラズマは、1対の電極間に誘電体を挟み交流電圧を印加することによって簡単に作り出すことができ、この放電形態を誘電体バリア放電（Dielectric Barrier Discharge：DBD）という。

2.3 DBD リアクター

DBDで大気圧非平衡プラズマを生成させる方法は種々あり、無声放電や沿面放電、パッドベッド放電、トレンチ型放電と呼ばれるものがあるが³⁾、ここでは無声放電によるDBDリアクター（ラジカル反応装置）を解説する。

図1に二重円管型のDBDリアクターを示す。二重管の材質は石英ガラスであり、これが誘電体（絶縁体）の役割を果たす。内管の内側にはSUS製の高電圧電極が差し込まれ、外管の外側には、接地電極として同じくSUS製の板が巻きつけられた構造となっている。

二重管のすき間（ギャップ）に反応ガスを流して、高電圧電極に交流電圧を印加するとプラズマが生成する。プラズマが点灯を始める電圧は、ギャップ長さやガス種によって異なるが、たとえば1.5 mmのギャップにアルゴンガスを流した場合、4 kV程度でプラズマが点灯する。

図2に印加電圧の波形例を示すが、DBDリアクターではこのような高周波のパルス電圧を使用する。この波形は、電圧 V_{pp} = 25 kV、パルス周波数 10 kHz、パルス幅 T_0 = 10 μ s を示している。

図1のリアクターで図2の電圧を印可した場合、プラズマの電子エネルギーは10.6 eV、電子温度は約8万2000 Kにも達し、さまざまな種類の分子を解離させるに十分なエネルギーを持つ。たとえば、反応ガスとして水素と酸素を図1のギャップに流した場合、 $H_2 + e \rightarrow H + H$ 、 $O_2 + e \rightarrow$

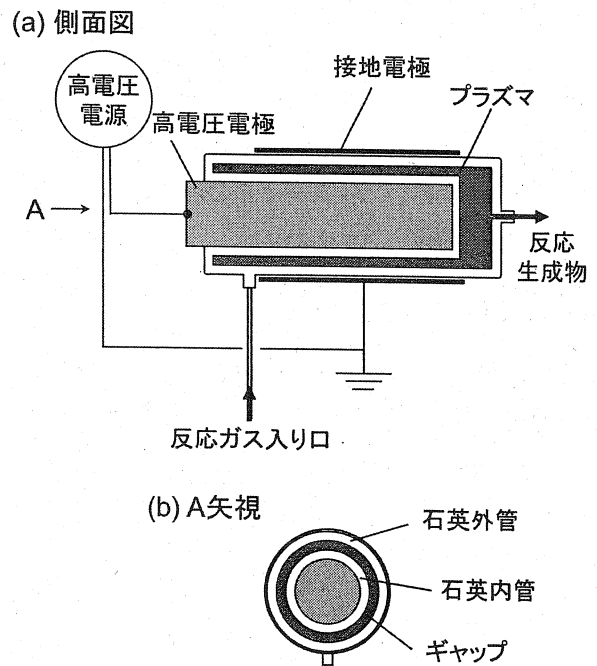


図1 二重円管型DBDリアクターの構造

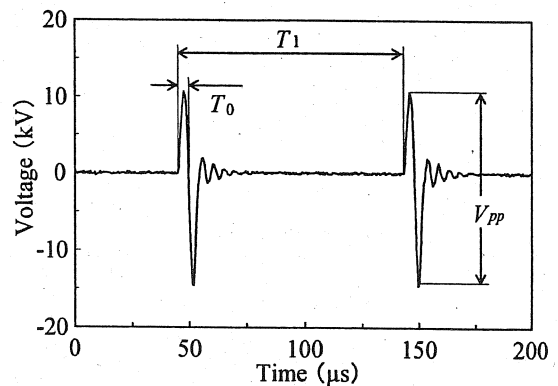


図2 高周波パルス高電圧電源の電圧波形

$O+O$ に解離し、通常では572°Cにならないと起こらない水素燃焼反応が、ラジカル反応によってわずか80°Cで起こるようになる⁴⁾。このほか、酸性化ガス（ NO_x 、 SO_x 、 H_2S 、 HCl など）や温暖化ガス、揮発性有機化合物、有害微量元素の環境負荷物質の酸化・還元処理反応にDBDリアクターの適用が検討されている。

このように、大気圧非平衡プラズマを用いれば、活性化エネルギーの小さいラジカル反応により化学平衡の制約を超えられる大きな利点がある。しかし、反応系によっては選択率が低くなることや反応ガス量の制約があること、高価な電気を使用するため必ずしもエネルギー効率が高いわけではないことなど、克服すべき課題も多い。

3 ラジカル注入反応装置の開発

3.1 反応装置の概念と利点

大気圧非平衡プラズマを利用する従来の反応装置は、図1に示したような装置で反応を行うものである。この場合、たとえば燃焼プロセスから排出される大量の排ガスに含まれる窒素酸化物を処理しようとするれば、DBDリアクターが消費する電力は非常に大きなものとなり実用性は低い。このようなDBDリアクターの弱点を克服するために、われわれはラジカル注入（インジェクション）法という新しい反応装置を考案した⁵⁾。

図3に脱硝反応を例としたラジカル注入反応装置の概念を示す。この装置では、排ガス全体をDBDリアクターで反応させるのではなく、窒素酸化物の還元剤であるアンモニアガスだけをDBDリアクターに通過させ、アンモニアラジカル(NH₂, NH, N)をつくりだし、それを排ガスに注入する方法としている。注入されたラジカルはNOと選択的に反応する。

脱硝反応は、 $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ なる総括反応で進行する。排ガス中のNO濃度を200 ppmとすれば、それを還元するアンモニア濃度も200 ppmであるから、単純計算では全排ガス量の0.02%の量のアンモニアをラジカル化すればよいことになり、従来法に比較してDBDリアクターの消費電力を大幅に低減できる。

3.2 ラジカル注入法による脱硝性能

図4にNH₃/NOモル比1.0、ギャップ長5.0 mm、排ガス中NO濃度500 ppm、排ガス温度400°Cの条件における印加電圧に対する脱硝率の変化特性を、排ガス中O₂濃度をパラメータとして示した。O₂=0%時を除き、いずれのO₂濃度の場合においても印加電圧4 kV付近で脱硝率は最大(90~99%)となり、以降次第に減少する特性が得られた。これは、印加電圧が4 kV付近のときに生成するアンモニアラジカル種(後述)が脱硝反応に極めて有効であることを示している。反応に最適な印加電圧が存在することはラジカル注入反応装置の特徴でもある。

図4では、印加電圧およびO₂濃度が増加するほど脱硝率が低下する特性もみられる。印加電圧が増加するとDBDの電子エネルギーと電子温度も増加し、アンモニア分子はNラジカルまで解

離するようになる。そのNラジカルは酸素と反応しNOを再生成するため、脱硝率は低下する。このように、ラジカル注入法ではDBDリアクターを電氣的に制御することにより生成するラジカル種を制御でき、その結果、反応生成物や収率もまた制御することが可能である。

図5は、DBDリアクターのエネルギー密度(ギャップ単位体積当たりの投入エネルギー)に

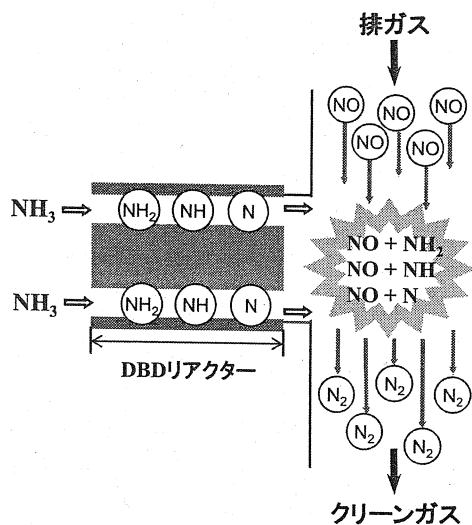


図3 ラジカル注入脱硝反応装置の概念

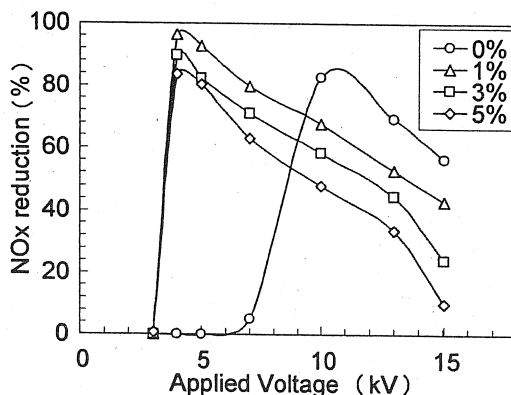


図4 ラジカル注入脱硝反応装置の脱硝性能

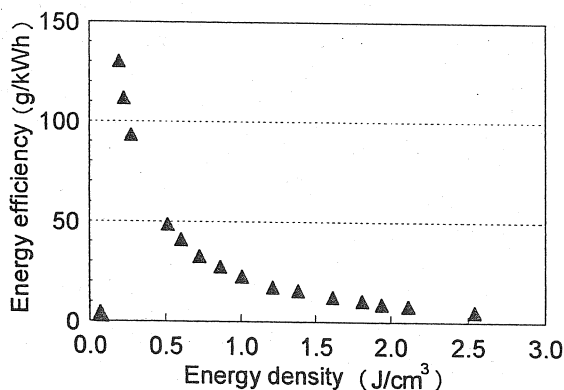
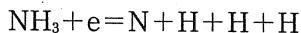
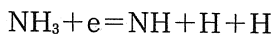
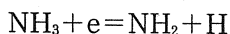


図5 ラジカル注入脱硝反応装置の脱硝性能

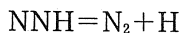
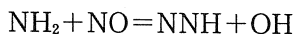
対するエネルギー効率（DBDリアクターに投入した単位電力当たり脱硝されたNOの重量）の変化を示した。最適条件においては、ラジカル注入法のエネルギー効率は約130 g-NO/kWhであり、この値は図1のような直接処理による方法（10 g-NO/kWh程度）や電子ビームによる方法（約50 g-NO/kWh）を大幅にしのご性能である。また、脱硝法の従来技術であるアンモニア接触還元法（SCR）のエネルギー効率は、触媒価格を電力換算した場合、約100 g-NO/kWhと見積もられるが、ラジカル注入法はそれよりも高性能である。

3.3 ラジカル脱硝反応

大気圧非平衡プラズマにアンモニアガスを通わせると、次のようなラジカルが生成する。これらのラジカルの生成割合はDBDのエネルギー密度に依存する。



生成したラジカルをNOを含む排煙に吹き込むと、NH₂ラジカルが主役となって次の脱硝反応を引き起こす。



さらに、この反応で生成したOHがプラズマで解離しなかったアンモニア分子に衝突し、次の反応によりNH₂ラジカルを生成させる。このラジカルがまた脱硝反応に寄与する。

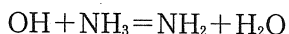


図6にこれらの反応経路を模式的に示す。注入したNH₂ラジカルが起因となってOHラジカルを生成し、それがまた反応場でNH₂ラジカルを生成するという「ラジカル連鎖反応」を形成していることがわかる。ラジカル注入脱硝反応では、このような連鎖反応によって高いエネルギー効率が得られている。

3.4 ラジカルの寿命

前述したように、励起された高エネルギー状態の原子・分子ラジカルの寿命は極めて短時間である。プラズマ内で解離によって生じたラジカルの寿命はそれに比較して長いですが、実際、本脱硝反応系ではどの程度の時間なのか調べた。

ラジカル寿命の測定にはICCDカメラを用い、

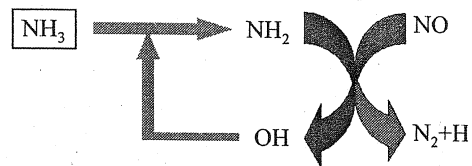


図6 ラジカル注入によるラジカル連鎖反応の主経路

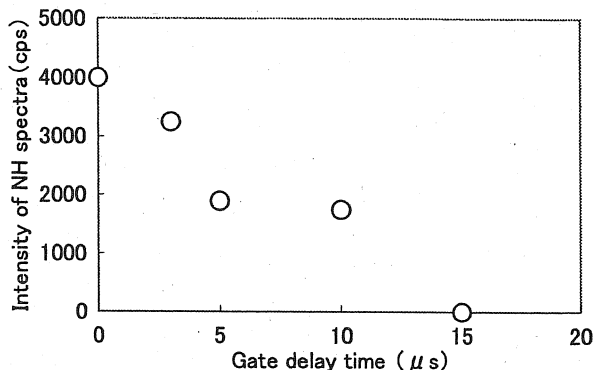


図7 脱硝反応なしの場合におけるNHラジカルの寿命

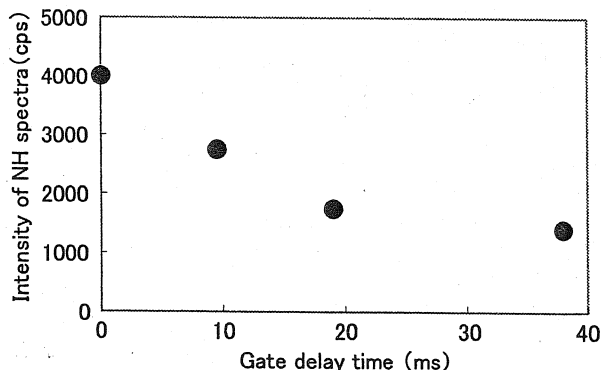
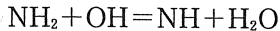


図8 脱硝反応場におけるNHラジカルの寿命

ラジカルの自発光強度変化を観測した。ラジカル脱硝反応に最も有効なNH₂は自発光強度が弱く検出が困難なため、比較的強度の高いNHラジカルを測定した。プラズマは図2に示した周波数で点灯と消灯を繰り返しているため、プラズマ点灯開始時間を基準にICCDカメラのシャッター開閉時間を順次遅らせていくことでラジカルの寿命を計測した。

まず、脱硝反応を起こさずに（排煙中にNOを混ぜずに）NHラジカルの寿命を計測した結果を図7に示す。DBDリアクター出口がt=0であるが、わずか15 μsでNHラジカルの寿命は尽きている。それに対し、脱硝反応時のNHラジカルは図8に示すように、約40 msたってもまだ観測されており、反応場にラジカルとして滞在していることがわかる。これはNH₂の連鎖反応に

付随して、以下の反応でNHラジカルが反応場で生成することによるものと考えている。



このように、プラズマで生成させたラジカルの寿命は短くても、いったん反応が起これば連鎖反応またはその生成物としてラジカルが生成し反応に寄与するという反応メカニズムこそラジカル注入反応装置の特徴である。

4 おわりに

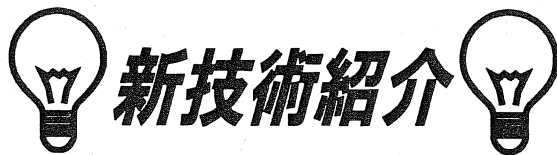
本稿では、大気圧非平衡プラズマでラジカルを生成し、それを反応場に注入することでラジカル連鎖反応により効率よく反応を進行させる方法について紹介した。現在、この反応法はさまざまな反応系に拡張しているところであり、たとえば乾式無触媒同時脱硫脱硝装置（特許第4096068号、

2008）は実用装置の開発段階に至っている。さらに、メタンのCO₂改質反応による合成ガス製造など、特にこれまで大きなエネルギーを必要としてきた反応系での研究を積極的に進めている。

なお、本稿に用いたデータは科学研究費補助金研究〔基盤研究（C）19510084〕によって行われた。ここに記し謝意を表する。

引用文献

- 1) 定方正毅, 川崎雅博, 化学工学, 54, (9), 635 (1990).
- 2) 水野彰, 静電気学会誌, 19, (4), 289 (1995).
- 3) Chang, J.C., 応用物理, 69, (3), 268 (2000).
- 4) 刑部友敬, 神原信志, 栗山諒二, 古谷野文香, 行村建, 守富寛, 日本燃焼学会誌, 50, (152), 136 (2008).
- 5) 神原信志, 排ガスの脱硝方法及びその装置, 特許第3826085号 (2006).



有機 EL ディスプレー

近年テレビやパソコンのディスプレイといえば薄型タイプが主流になり、なかでも液晶タイプのシェアが大きく伸びました。一方、次世代ディスプレイ技術の有力候補として、有機 EL (Electro-Luminescence) への注目度が高まっており、液晶と対比されることも多くなってきました。ここで、有機 EL の発光原理と利点を簡単に説明しましょう。

有機 EL は有機物からなる発光層を、2 枚の

電極（陰極と陽極）で挟む基本構造からなっています。両電極に電圧をかけると各電極から電子と正孔（ホール）が注入され、発光層で結合し、発光材料を形成する分子が励起されます。励起状態は高いエネルギー状態で不安定なため、光という形でエネルギーを放出し、分子は基底状態に戻ります。

このように有機 EL は自発光デバイスのため、ディスプレイとしての動画特性や視野角、色再現性などに関し、高い表示パフォーマンスが期待されます。また色調フィルターを通さない方法によれば、エネルギー変換効率はより向上し、低消費電力化が可能といわれています。

ちなみに近ごろ小型テレビや携帯電話への採用が増えつつあるので、実物を拝見したところたいへんきれいでした。テレビは価格面でまだ高根の花といった印象はありますが、各メーカーともコストダウン策を次々と打ち出しているようです。

近い将来の低価格化をぜひ期待したいですね。

（文責：D グループ編集委員）

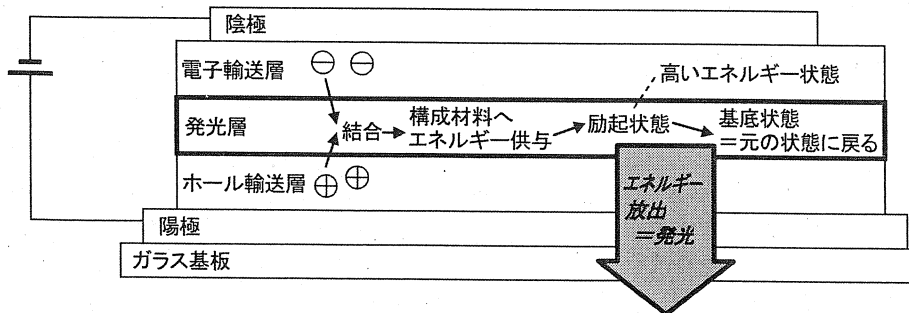


図 有機 EL の構造と発光メカニズム (イメージ)