

## 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 N<sub>2</sub>O 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 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. Unfortunately, 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>. 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.

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 は化石燃料や廃棄物の燃焼、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. 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 (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、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。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<sup>4)</sup>。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、N<sub>2</sub>O分析計(HORIBA, VIA510)およびNOx/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。

$$([N_2O]_0 - [N_2O]_1) / [N_2O]_0 \times 100 \quad (1)$$

$[N_2O]_0$ はモデルガス中のN<sub>2</sub>O濃度 ppmv, dry,  $[N_2O]_1$ はDBD反応器出口ガス中のN<sub>2</sub>O濃度 ppmv, dryである。

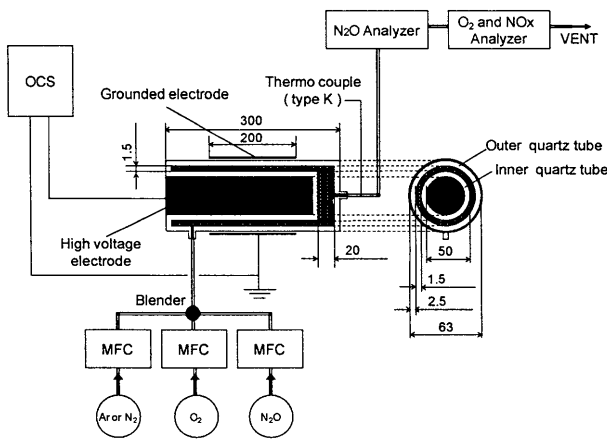


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 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、 $V_{pp}$ 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、 $V_{pp}$ 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。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、 $V_{pp}=7.0 - 14.0$  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、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。

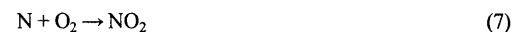
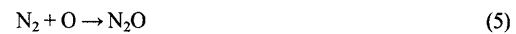
Fig.2のデータをもとに、Fig.3にはO<sub>2</sub>濃度が分解率に及ぼす影響について投入電力をパラメータとして示した。少しのO<sub>2</sub>が加わるだけでN<sub>2</sub>O分解率は急激に減少し、酸素濃度に大きく依存していることがわかる。O<sub>2</sub>存在下では印加電圧が高いために、電子平均エネルギーは9.8 - 10.3 eVであり、N<sub>2</sub>OのうちN=N結合の一部も解離すると考えられる。



また、O<sub>2</sub>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、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、NOx (NO+NO<sub>2</sub>)はこの系でのすべての実験条件で検出されなかった(NOx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<sub>2</sub>Oが再生成することがO<sub>2</sub>存在時N<sub>2</sub>O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。

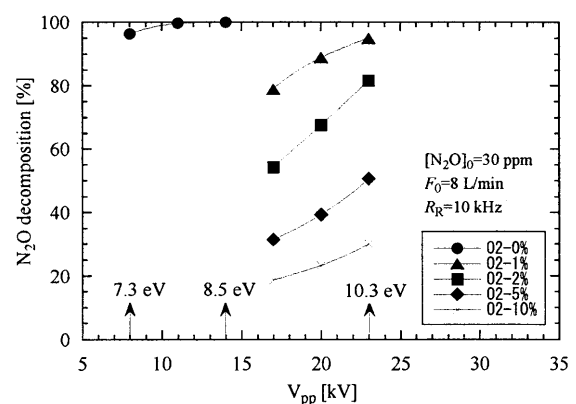


Fig.2 Characteristics of N<sub>2</sub>O decomposition by DBD.

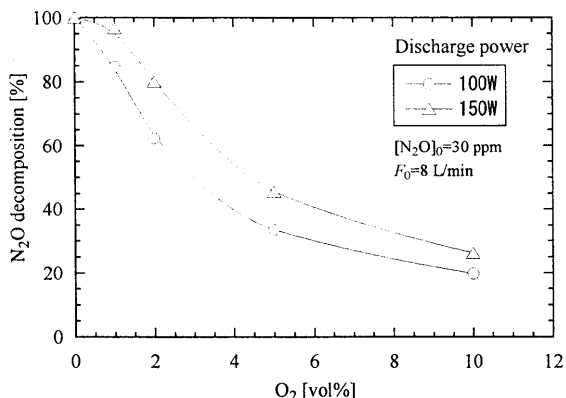


Fig.3 Effects of O<sub>2</sub> concentration and discharge power on N<sub>2</sub>O decomposition in N<sub>2</sub>O(30 ppm)-O<sub>2</sub>(0-10%)-Ar(balance) system.

Fig.4 に、O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>=0%の時、50W 以上ではいずれの流量においても N<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>=1%の時、ガス流量の増加に伴い N<sub>2</sub>O 分解率は減少する。これは、O<sub>2</sub>=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 N<sub>2</sub>O 再生成が原因であると考えられる。

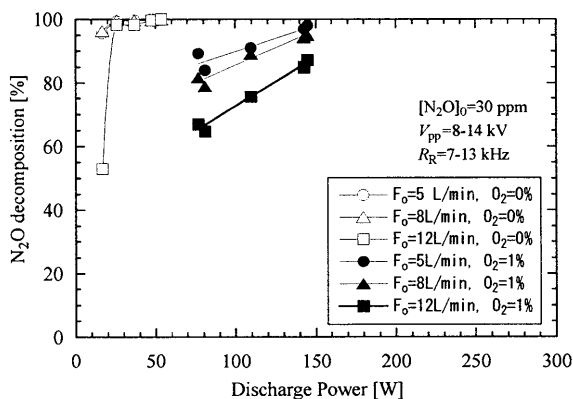


Fig.4 Effects of gas flow rate on N<sub>2</sub>O decomposition at O<sub>2</sub> concentration of 0% and 1%.

Fig.5 に O<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar 系における N<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 濃度でエネルギー効率に変化する可能性はあるが、本実験条件では N<sub>2</sub>O 分解率 100%を得ようとする場合 (O<sub>2</sub>=0%, 50W), 約 0.5 g-N<sub>2</sub>O/kWh であった。これを CO<sub>2</sub> 換算すると 155 g-CO<sub>2</sub>/kWh であり、大型火力発電所の CO<sub>2</sub> 排出量 975 g-CO<sub>2</sub>/kWh の約 16%の削減効果につながる。本実験は N<sub>2</sub>O が極めて希薄な条件を想定しているが、今後、N<sub>2</sub>O 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。

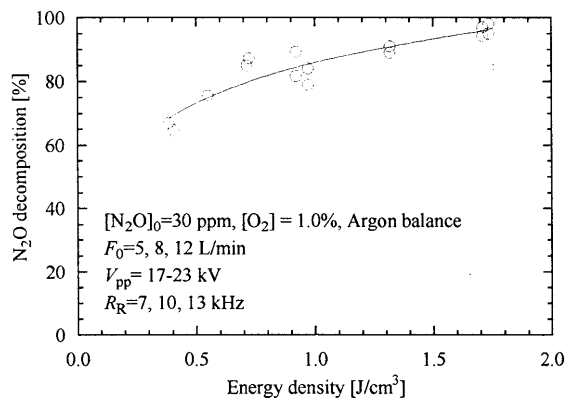


Fig.5 Effect of gas residence time on N<sub>2</sub>O decomposition.

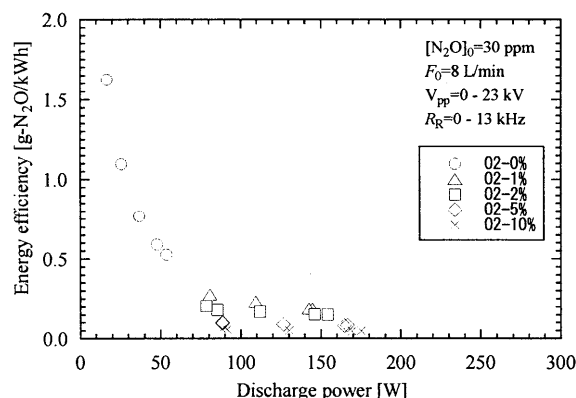


Fig.6 Energy efficiency of N<sub>2</sub>O decomposition by DBD direct treatment in N<sub>2</sub>O(30 ppm)-O<sub>2</sub>(0-10%)-Ar(balance) system.

### 3.2 N<sub>2</sub>O/Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系

N<sub>2</sub>O を除去すべき実際の排ガスは、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系である。ここでは、N<sub>2</sub>O/Ar ボンベに O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> を混合することで、N<sub>2</sub> リッチのモデルガスをつくり N<sub>2</sub>O 分解特性を調べた。ここでは、N<sub>2</sub> 濃度を 50%に固定し、O<sub>2</sub> 濃度を 0-20%に変化させた。結果を Fig.7 に示す。

O<sub>2</sub>=0%の場合は、V<sub>pp</sub>=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-N<sub>2</sub>O/kWh), O<sub>2</sub> 存在下では逆に N<sub>2</sub>O が増加する結果となった。これは高濃度の N<sub>2</sub>

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  $NO_x$  が生成したものと考える。

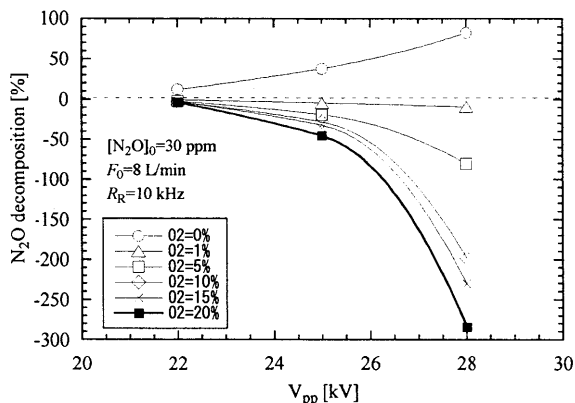


Fig.7 Characteristics of  $N_2O$  decomposition by DBD in the case of  $N_2O(30 \text{ ppm})-O_2(0-20\%)-N_2(50\%)-Ar(\text{balance})$  system.

### 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 70 W 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) によって行われた。ここに謝意を表する。

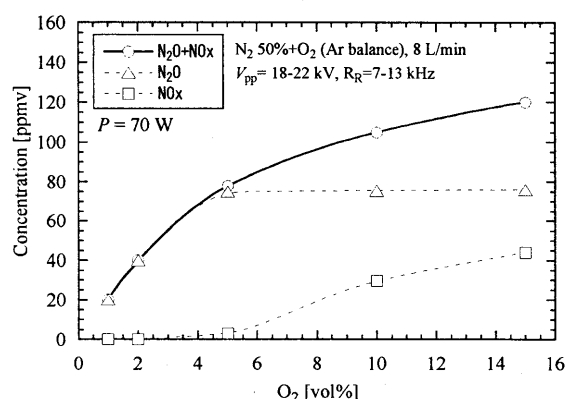


Fig.8 Formation of  $N_2O$  and  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ) by DBD in the case of  $O_2(0-15\%)-N_2(50\%)-Ar(\text{balance})$  system.

### 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.