

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560297  
 研究課題名（和文） 大気圧非平衡プラズマによる有害ガス処理過程のモデリング手法の確立  
 研究課題名（英文） Modeling of Harmful Gas Treatment Using Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma  
 研究代表者  
 朽久保 文嘉（TOCHIKUBO FUMIYOSHI）  
 首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：90244417

研究成果の概要：低温で化学反応性に優れる大気圧非平衡プラズマは、有望な有害ガス処理技術である。本研究では、①大気圧非平衡プラズマ（特にストリーマ）の生成、②ラジカルを起点とした反応過程を反映したシミュレーションモデルを構築し、窒素酸化物除去過程に適用した。更に、大気圧非平衡プラズマと触媒を組み合わせたハイブリッド装置を対象に触媒反応のモデリングを行った。得られたシミュレーション結果より、反応過程の詳細を議論している。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：放電物理

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学／電気機器工学

キーワード：有害ガス処理，窒素酸化物除去，プラズマ化学反応，プラズマ促進触媒反応，放電シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

代表的な大気圧非平衡プラズマ源であるコロナ放電や誘電体バリア放電はストリーマと呼ばれる細い放電柱（半径 100  $\mu\text{m}$  程度）を伴う。ストリーマ内部は高密度プラズマ状態（プラズマ密度がおおよそ  $10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ）となり、ここでの電子衝突によってラジカルは主に生成される。大気圧非平衡プラズマを有害ガス処理に適用する場合、これらラジカルを起点とした化学反応を利用する。

大気圧非平衡プラズマを有害ガス処理に適用する上で課題となるのは、有害ガス処理

に対するエネルギー効率を改善すること（経済性）、および、副生成物が安定かつ無害であること（安全性）、の2点である。これらの課題解決には、(a)大気圧非平衡プラズマ（特にストリーマ）の生成過程、(b)ラジカルを起点とした化学反応過程、を正しく理解することが必須である。先に述べたように、ストリーマは局所的であり、また、ナノ秒のオーダーで進展するので、ストリーマ中の電界や電子密度を計測することは容易でない。また、大気圧下の反応過程は高速かつ複雑であり、リアクタ内の反応過程を実験的に追跡す

ることも困難である。このような状況下で、大気圧非平衡プラズマの物理・化学現象を適切にモデル化したシミュレーションは、上記(a)(b)を理解する上で極めて強力なツールであり、将来的には設計ツールにも成り得るポテンシャルを有する。

大気圧非平衡プラズマを用いた有害ガス処理における反応過程のシミュレーションは過去にも行われている。しかし、それらの多くはコロナ放電や誘電体バリア放電中に局在して形成されるストリーマを考慮しておらず、プラズマが空間で均一であるとして扱っている。また、実験結果とも十分には比較されておらず、その定量性には疑問が残る。すなわち、ストリーマを考慮し、更に、モデルの妥当性を十分に検証した上で、反応過程の詳細は議論されるべきである。

加えて、昨今、プラズマの低温での反応性と触媒の反応選択性の相乗効果を期待した、プラズマ-触媒ハイブリッドシステムが広く研究されている。しかしながら、プラズマが触媒に与える効果は不明であり、これらについてもシミュレーションに支援されることで展開が大きく広がる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ストリーマ生成を考慮した、大気圧非平衡プラズマによる有害ガス処理過程のモデリング手法の確立することである。具体的には以下の課題を設定する。

- (1) ストリーマ生成を考慮した大気圧非平衡プラズマによる有害ガス処理過程のモデル化を行い、その妥当性を検証する。ここでは、プラズマによる窒素酸化物除去過程を対象とする。
- (2) 炭化水素を用いた窒素酸化物の選択接触還元を対象として、触媒反応のシミュレーションを実施し、その検証を行う。更に、プラズマ-触媒ハイブリッドシステムについてもその検証を行う。
- (3) プラズマによる揮発性有機溶剤（特にベンゼン）を対象とし、上記で構築したモデルを適用する。

## 3. 研究の方法

本研究では、平行平板電極型の誘電体バリア放電による有害ガス処理過程をシミュレーションの対象とする。放電形成におけるストリーマ生成、ガス反応、その後の触媒反応の時間スケールの違いを考慮の上で、図1に示す階層構造のモデルを提案する。

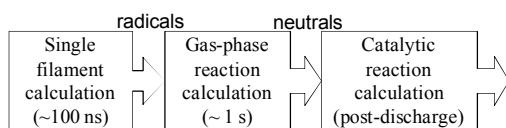


図1 計算モデルの構造

### (1) 誘電体バリア放電中のストリーマ形成

平行平板型誘電体バリア放電中のストリーマの形成過程を軸対称3次元の流体モデルによって計算する。陰極直前に配した偶存電子を起点として放電の進展を模擬し、電子なだれから陰極向けストリーマに転換されたものを誘電体バリア放電として判断する。これらストリーマの生成/消失過程、及び、このときのイオンやラジカルの生成量を評価する。

### (2) 気相中の反応シミュレーション

レート方程式を用いて気相中の反応シミュレーションを行う。このとき、前述の誘電体バリア放電でのイオン/ラジカル生成量を入力エネルギーの関数として取りこむことにより、比投入エネルギー（投入電力をガス流量で割ったもの）をパラメータとして反応過程を評価する。

### (3) 触媒反応のシミュレーション

気相と触媒表面の間でのガス分子の輸送を考慮の上、気相中、及び、触媒表面での質量保存式から触媒反応の過程を評価する。特に、本研究では、ガンマアルミナ触媒上での、炭化水素を還元剤とした窒素酸化物の選択接触還元過程を模擬した。

## 4. 研究成果

### (1) 誘電体バリア放電中のストリーマ形成

平行平板型誘電体バリア放電中に生成するシングルストリーマを、ガスの組成、ガス温度（室温～573 K）をパラメータとして、シミュレーションによって模擬した。ガス温度をパラメータとしているのは、実際の燃焼排ガスの処理を視野に入れているためである。図2は423 KのN<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(15%)中における中心軸上の電子密度の進展を示したものである。陰極前面に配した偶存電子を起点として電子なだれが陽極に向かって成長し、Meekの条件を満たすような荷電粒子密度が得ら

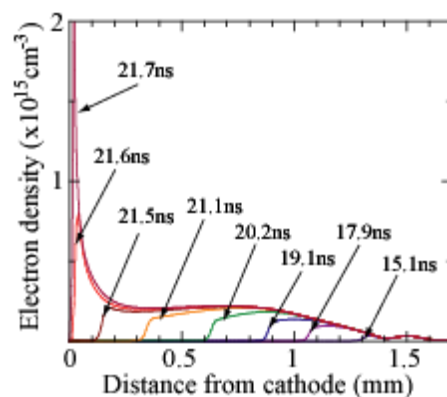


図2 陰極向けストリーマの計算結果の例。

(ギャップ長 1.7 mm, ガス 1 気圧の

N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(15%), ガス温度 423 K)

れたときに陰極向けストリーマの形成と進展が確認された。電子なだれから陰極向けストリーマへの転換に必要な荷電粒子密度は  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、陰極向けストリーマ成長時には  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  のオーダーまで増加する。以後、誘電体上への電荷蓄積とともにギャップ間の電圧が減少して放電は停止される。また、このときのストリーマの半径は  $100 \mu\text{m}$  程度であった。これらの特性は、実験結果より認識されている事実、過去に実施された誘電体バリア放電内のストリーマの計算結果と一致する。

ストリーマ形成／進展に際して生成されるイオンやラジカルの量を計算した。図3に計算例を示す。本計算では約  $21 \text{ ns}$  で陰極向けストリーマが陰極に到達しているが、ラジカル種はそれ以降に主に生成されていることが確認できる。このような物理的特性は、プラズマ化学反応を簡易にモデル化する上で重要である。

ギャップ長や印加電圧といったパラメータを変えることで、誘電体バリア放電の詳細な物理過程を調べた。工業用オゾナイザでは極短ギャップ ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) が採用されており、どのような物理的作用が働いているかは学術的に興味深い。また、近年、 $dV/dt$  の大きなパルス電圧の印加が大気圧プラズマで広く適用されているが、絶縁破壊電圧よりも高い電圧印加は  $dV/dt$  の大きなパルス電圧印加に相当する。ギャップ長に関しては Meek の条件と関連し、即ち、短ギャップにするほど絶縁破壊に必要な電界が高くなることが明らかとなった。したがって、より高電界下でラジカル生成を行いたい場合は短ギャップが望ましい。また、高電圧を印加した際、Meek の条件が満たされた時点で陰極向けストリーマが形成され、同時に陽極向けストリーマも進展を開始した。陰極向けストリーマのみからなる放電に比べ、大電流、高電力密度となる。

以上、本研究では、誘電体バリア放電中のストリーマ形成過程の詳細を数値シミュレーションによって実施した。このようなシミ

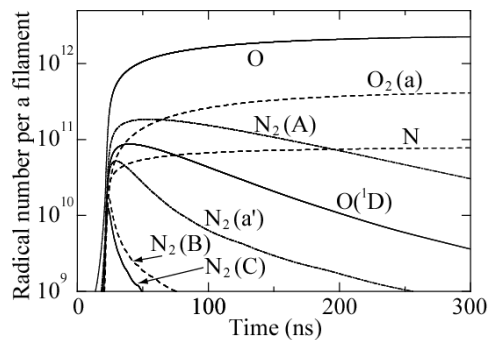


図3 誘電体バリア放電内でのストリーマ成長に伴うラジカル生成量。(図2と同条件)

ュレーションは本研究が最初ではない。しかし、様々なガス温度やギャップ長、印加電圧で適用した事例はなかった。全体を通じて、誘電体バリア放電の絶縁破壊の条件として Meek の条件が適当であることを確認した。また、陰極向けストリーマが陰極到達後に主にラジカル生成が行われることを示した。

## (2) 気相中の反応シミュレーション

リアクタへのガスの流入と流出、誘電体バリア放電によって生成されるイオンやラジカル、これらを起点とした化学反応を考慮し、レート方程式による気相反応のシミュレーションを行った。誘電体バリア放電によって生成されるイオンやラジカルの量は前述の(1)で記した計算結果を用いている。ここでは、排ガス中の窒素酸化物除去を対象とした  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6$  中での  $\text{NO}_x$  除去の結果を示す。ガス温度や比投入エネルギー、ガス組成をパラメータとして広範な条件下での検証を行ったが、本研究の手法は実験で得られた結果と定量的に良い一致を示し、手法の妥当性が示された。また、これらの計算結果をもとに、プラズマ内部での詳細な反応経路を検討し、各種条件下での支配的な反応についても定量的に特定している。図4は計算結果の一例であり、 $\text{C}_3\text{H}_6$  の添加に伴い、 $\text{NO}$  の主反応が  $\text{C}_3\text{H}_6$  を起点としたラジカルに変化する様子が定量的に理解される。

以上、前述の誘電体バリア放電のシミュレーション結果を用いたレート方程式の計算により、広範囲の外部パラメータの下、実験結果を定量的に再現できることを示した。これは、本研究で提案するモデリング手法の妥当性を支持するものであり、同手法を用いたガス処理等の設計も可能である。なお、揮発性有機溶剤としてベンゼンの除去過程についてもシミュレーションを実施する計画であったが、ベンゼンの反応過程、特に、ベン

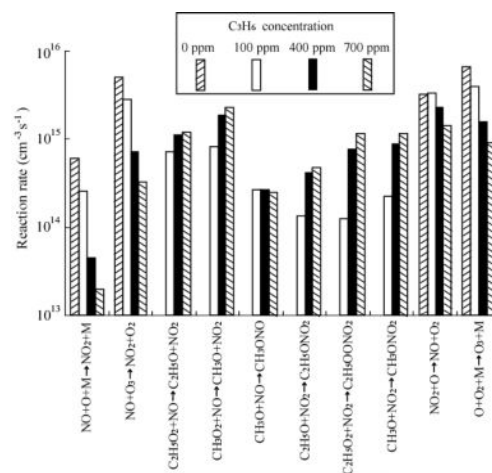


図4  $\text{N}_2/\text{O}_2(15\%)/\text{NO}(200\text{ppm})/\text{C}_3\text{H}_6$  中のプラズマ処理における支配的な反応。(ガス温度は  $423 \text{ K}$ 、比投入エネルギーは  $6 \text{ kWh/Nm}^3$ )

ゼン環の開環とそれ以降の反応素過程が十分ではなく、シミュレーションの実施に至らなかった。より広範な反応素過程の調査が不可欠である。

### (3) 触媒反応のシミュレーション

ガンマアルミナ触媒上での、炭化水素を還元剤とした窒素酸化物の選択接触還元過程をシミュレーションによって模擬した。必要な反応は参考文献 (B.Westerberg et al., Chem. Eng. J. Vol. 92 (2003) p. 27) から引用した。図5は計算結果の例であり、触媒温度に対するNOx除去特性が得られている。

図1に基づき、プラズマ反応から触媒反応までを推定するのは本研究が初めてである。ただし、触媒反応の素過程に不明な点が多く、計算結果の精度向上にはこれらのデータが不可欠である。特に、プラズマ中で生成されたラジカルの触媒反応に対する影響評価は極めて重要であり、今後、第一原理計算や分子動力学法などを用いた取り扱いが必要である。

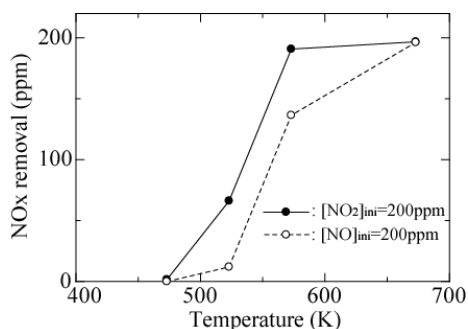


図5 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(15%)/NOx(200ppm)/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(700ppm) 中での選択接触還元におけるNOx除去特性。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① F. Tochikubo, “Modeling for Plasma-Enhanced Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides”, Thin Solid Films, 掲載決定, 2009, 査読有
- ② 吉澤速人, 朽久保文嘉, 内田諭, 渡辺恒雄, 「プラズマと還元触媒を併用したNOx処理における反応生成物」, 電気学会論文誌A, 127巻, pp. 193-198, 2007, 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① 朽久保文嘉, 「シミュレーションから高気圧プラズマの何が予測できるか」, 平成21年電気学会全国大会, 2009年3月18日, 北海道大学(札幌)
- ② 朽久保文嘉, 内田諭, 「放電基礎過程からみた大気圧非平衡プラズマ」, プラズマ科

学シンポジウム2009/第26回プラズマプロセス研究会, 2009年2月4日, 名古屋大学(名古屋)

- ③ F. Tochikubo, “Modeling for Plasma-Enhanced Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides”, 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, 2008年10月9日, 黄山(中国)
- ④ F. Tochikubo, “Numerical Simulation of Plasma-Assisted Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides”, 11th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, 2008年9月11日, オレロン島(フランス)
- ⑤ 朽久保文嘉, 「大気圧パルス放電における物理・化学と環境浄化技術への応用」, 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008年9月3日, 中部大学(春日井)
- ⑥ 吉澤速人, 朽久保文嘉, 内田諭, 渡辺恒雄, 「プラズマ促進選択接触還元法によるNOx除去における触媒配置の検討」, 平成20年電気学会全国大会, 2008年3月19日, 福岡工業大学(福岡)
- ⑦ 細見佳彦, 朽久保文嘉, 「プラズマ促進選択接触還元によるNOx除去のための触媒反応のモデリング」, 平成20年電気学会全国大会, 2008年3月19日, 福岡工業大学(福岡)
- ⑧ H. Yoshizawa, F. Tochikubo, S. Uchida and T. Watanabe, “Influence of Reaction Temperature on NOx Removal Property by Plasma-Assisted Selective Catalytic Reduction with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellet”, 2007 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering, 2007年11月16日, 芝浦工業大学(東京)
- ⑨ F. Tochikubo, “Numerical Simulation of Reaction Processes in Flue Gas Treatment Using Dielectric Barrier Discharge”, 第20回プラズマ材料科学シンポジウム, 2007年6月21日, 名古屋大学(名古屋)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

朽久保 文嘉 (TOCHIKUBO FUMIYOSHI)  
 首都大学東京・大学院理工学研究科・  
 准教授  
 研究者番号：90244417

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし