

令和元年5月28日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14471

研究課題名(和文) 燃線電極を用いた触媒搭載型大気圧低温プラズマ反応器によるVOCの酸化分解

研究課題名(英文) Oxidative degradation of VOC using a non-thermal plasma reactor with twisted wire electrodes and honeycomb catalyst

研究代表者

中川 浩行 (Nakagawa, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40263115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：効率の高いVOC処理技術として、燃線を電極に用いた大気圧プラズマ反応器を提案した。この反応器は、プラズマとの接触効率を高めるため、燃線電極が二重管の内管と外管の間に螺旋状に設置されている。トルエンの分解率、無機ガス収率、オゾン生成濃度は、処理ガスあたりのエネルギー投入量が同じであればほぼ同じであることがわかった。既往の研究と分解特性を比較したところ、エネルギー投入量あたりの分解率が非常に高く、効率の高い反応器であることが示された。プラズマ発生部の後流の内管部にハニカム触媒を搭載することにより、生成したオゾンを分解するとともにトルエンおよびその分解生成物の酸化分解を促進できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃線を電極とすることで、1.7～2.3 kVという通常の電極よりも非常に低い電圧でプラズマ発生を可能とし、トルエンの酸化分解に成功した。これは、狭いギャップ長でありながら、ガス中のトルエン分子が発生したプラズマと効率よく接触できる構造であることを明らかにした。トルエンの分解特性は、処理ガス体積に対するエネルギー投入量というエネルギー密度によって整理できることを見出し、プラズマリアクターの設計指針を得た。また、螺旋状とすることで、エネルギー密度を自由に変えることができるため、電極の大型化も可能であり、新たな電極形状のプラズマリアクターとして有望である。

研究成果の概要(英文)：A novel non-thermal plasma reactor with twisted wire electrodes is presented for efficient treatment technique of VOC. Spiral twisted wire electrodes are placed between inside and outside tubes to enhance the contact with gaseous species. It was found that energy density, which is energy input for unit volume of gas, determine the toluene degradation rate, inorganic gas yield, and generation of ozone. Efficiency of this reactor is also found to be much higher than those of previous works from the kinetic analysis. Oxidation of toluene and its degradation products could be successfully enhanced as well as the decomposition of ozone generated in the reactor by combining with a honeycomb catalyst set in the down-stream.

研究分野：反応工学

キーワード：大気圧低温プラズマ反応器 トルエン ハニカム触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気圧下において電子のみが高温で分子が低温である熱的非平衡状態である大気圧低温プラズマは、室温付近で反応活性が高いプラズマを発生させることができる。そのため、VOCの新しい処理技術として期待されており、多くの先行研究がある。しかしながら、プラズマ処理だけでVOCを完全に分解するには多量のエネルギー投入が必要であることが課題としてあげられている。さらに、電極には平板型や同軸円筒型がよく用いられているが、電極の大型化が困難である。省エネルギー化に関しては触媒との併用が考えられ、効率よく触媒との併用が可能で、かつ電極の大型化も容易なこれまでにない新しい電極形状の大気圧プラズマ反応器の開発が望まれている。

2. 研究の目的

被覆銅線をより合わせた電極を用いて、触媒との併用が可能となる反応器を製作し、効率よくVOCを完全に分解する手法を開発することを目的とする。発生したプラズマと効率よくガスと接触させ、かつ大型化が容易な構造として二重管の内管と外管の間に電極を螺旋状に配置する反応器を採用し、その有効性を検討する。

3. 研究の方法

(1) 反応器と実験装置

図1に反応器と実験装置の概要を示す。反応器はパイレックス製の二重管(外管内径12 mm, 内管内径6 mm)であり、互いに燃った二本の被覆銅線(銅線 $\phi = 0.26$ mm, PTFE被覆0.15 mm)電極を内管の外側に螺旋状に設置した。この燃線電極は0.1 mm以下の極小なギャップであり、電極長を変えることで電極面積を容易に変更できることが特長である。トルエンをマイクロフィーダでキャリアガスのHe/O₂(79:21)に供給し40°Cに保ったリアクターへ送った。出口ガス中のトルエン、CO_x(CO, CO₂)はGCで、O₃はKI法で定量した。電極端に高周波電圧を印加し、誘電体バリア放電を利用してプラズマを発生させた。消費電力(W)はオシロスコープから得られた波形より、リサージュ図を作成し、その面積より推算した。

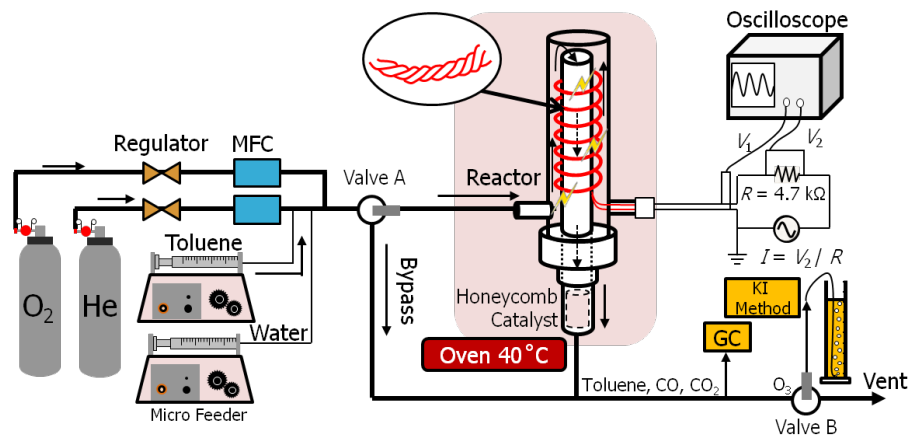


図1 反応器および実験装置の概略図

(2) ハニカム触媒

本研究ではMn担持Y型ゼオライト(Mn-Y)を低圧力損失であるコージェライトハニカムに固定化し、これを触媒とした。すなわち、イオン交換法で調製したMn-Y粒子を水中に分散させスラリー化し、ハニカムの孔へ流し内外壁に付着させ、500°C空気下で4 h焼成した。ハニカム触媒はリアクター内管に設置し、トルエンを含んだガスはプラズマ部を通過後、触媒部を通過する。

4. 研究成果

(1) 反応条件がトルエンの分解率と無機ガス収率に及ぼす影響

分解性能を表す指標としては、トルエンの分解率 X に加えて無機ガス収率 Y_{COx} (トルエン中の炭素原子がCOおよびCO₂に転換した割合)を算出した。無機化率は、トルエンが分解されても有機物として存在しているなら、VOCとしての有害性を有するため、評価の対象とした。反応条件として、プラズマ発生時の消費電力 E_c 、処理ガス流量 Q 、周波数 f を検討対象とした。

$Q=126.6 \sim 379.8$ mL/min, $L=10 \sim 30$ cm, $V=1.7 \sim 2.3$ kV, $C_{A0}=200$ ppm, $f=10$ kHzの条件でトルエン分解実験を行い、 X を測定したところ、 L に対して単調に増加し、 Q に対して単調に減少した。この時、オゾンの発生も見られた。 L は E_c と密接に関係しており、 L が増加すると E_c も増加する。トルエンの分解挙動に対して E_c が密接に関係していると考えられたので、次式で表されるエネルギー密度 E_d を導入する。

$$E_d = E_c / Q \quad (4.1)$$

E_d は処理ガス 1 L あたりに投入するエネルギー量を示し, [J/L] の単位で表される。図 2 は E_d に対してトルエン分解率, オゾン生成濃度 C_{O_3} , Y_{CO_x} をプロットしたものである。 X , Y_{CO_x} が E_d の増加に伴い増加し, またこのとき C_{O_3} も増加している。電極長さや印加電圧, さらには処理ガス流量による違いがほとんど見られないことから, エネルギー密度 E_d が同じであればトルエンの分解挙動は電極長さ, 印加電圧, 処理ガス流量に依らないことが示された。すなわち, 処理ガス 1 L あたりに投入するエネルギーが出口におけるトルエン濃度や CO_x 濃度やオゾン濃度が決定すると言える。また, このときの CO_x 内訳はすべて CO であり, CO_2 の生成は確認されなかった。VOC の処理手法としては, 二酸化炭素まで完全に酸化分解することが望まれるが, プラズマ単独では難しいことがわかった。

次に周波数の影響について検討した。 $L = 10 \sim 30$ cm, $V = 1.7 \sim 2.3$ kV, $Q = 126.6 \sim 379.8$ mL/min, $C_{A0} = 200$ ppm, $v = 0$ vol% の条件下で, 周波数を $f = 5 \sim 15$ kHz としてトルエン分解実験を行い, その結果を図 3 に示す。全ての結果は先に定義したエネルギー密度 E_d で整理を行った。

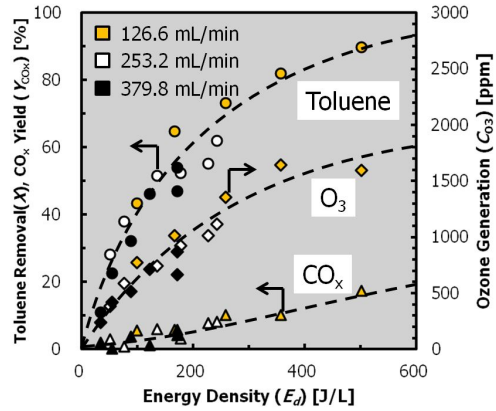


図 2 E_d がトルエン分解率, オゾン生成濃度, 無機ガス収率に及ぼす影響

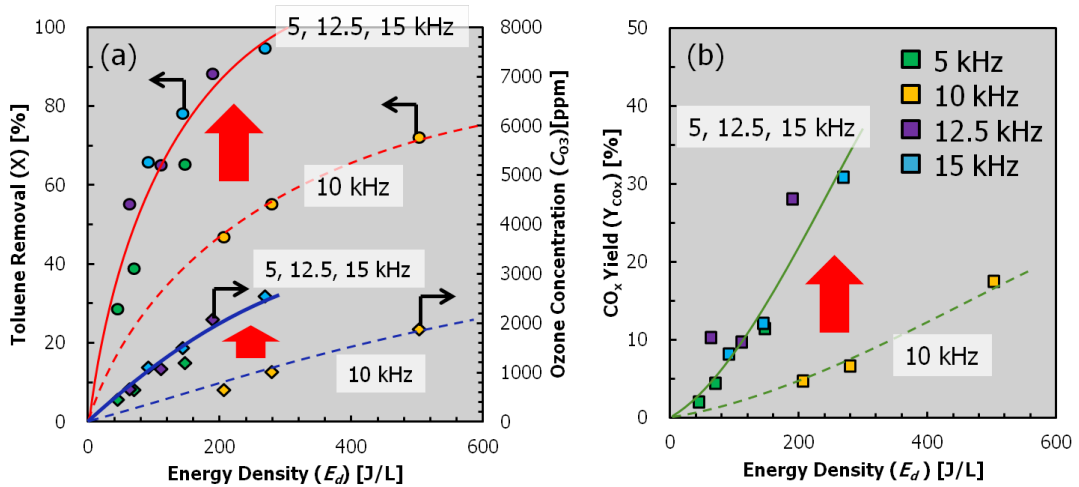


図 3 周波数の影響 : (a) 分解率 X とオゾン生成量 C_{O_3} , (b) CO_x 収率 Y_{CO_x}

結果を見ると, 5, 12.5, 15 kHz においては, 10 kHz と比較し分解率 X , オゾン生成量 C_{O_3} , CO_x 収率 Y_{CO_x} がそれぞれ顕著に向上していることがわかる。10 kHz のとき, これらの値が同時に低下していることから, 何らかの要因により電極間における電界強度が低下し, 全体としての効率が低下していると推察される。これは今後の検討課題である。

(2) 反応器の性能評価

反応器の性能評価法として, 以下で定義されるようなエネルギー定数 k を用いる方法が Hyun-Ha¹⁾らによって提案されている。

$$-\ln(1-X) = k E_d \quad (4-2)$$

この関係式が成り立つことは, 様々な研究において²⁻⁴⁾ 示されており, VOC の分解における実験式として知られている。また Rosocha⁵⁾ や Rudolph⁶⁾ はプラズマによる VOC の分解反応に対して(4-3) (4-4) (4-5) の様な簡易なモデルを構築し, (4-6), (4-7) の微分方程式を解くことで(4-2) の関係式を導き出している。

$$\text{Air} + \text{discharge} \rightarrow \text{R} \quad (4-3)$$

$$R + S \quad \text{IP (rate constant } k_s) \quad (4-4)$$

$$R + \text{air} \quad \text{products (radical lifetime } \tau_R) \quad (4-5)$$

ここで、R は酸化活性種、S は分解対象 VOC、IP は中間生成物を表す。

$$dS / dt = -k_s S R \quad (4-6)$$

$$dR / dt = Q(E) - R / \tau_R - k_s S R - k R IP \quad (4-7)$$

ここで、 S, R, IP はそれぞれ VOC、酸化活性種、中間生成物の濃度を表す。 $Q(E)$ はラジカル生成速度を表し、 $Q(E) = G_R E / \tau$ と定義される。 G_R はラジカル生成効率定数、 E はエネルギー密度、 τ は滞留時間を示す。また、 k はラジカルと中間生成物の反応速度定数である。

(4-6)、(4-7) を解く際は、(4-7) について定常状態近似が用いられ、また分解の初期状態を想定して $IP = 0$ としている。本研究において提案した反応器の性能評価を行う。Rosocha⁵⁾ や Rudolph⁶⁾ により提案されている(4-2)式から得られるエネルギー定数 k [L/J] を用いて比較する。ここで X は分解率[-]、 E_d はエネルギー密度[J/L] を示す。本研究と既往の研究におけるトルエン分解結果を(4-2)の関係式に当てはめ、 $-\ln(1-X)$ を E_d に対してプロットしたところ、図 4 の結果が得られた。良好な直線関係が得られていることから、(3-3)の関係式が適用できると判断できる。これらの直線の傾きからエネルギー定数 k を求め、それを比較した結果を表 1 に示す。

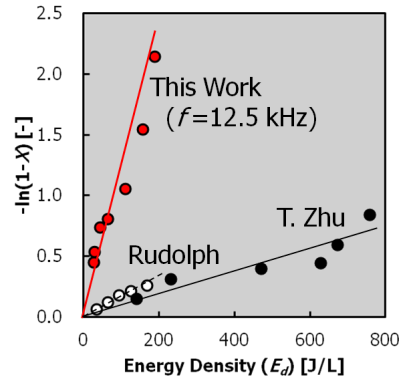


図 4 E_d vs $-\ln(1-X)$ プロット

表 1 性能評価結果

電極形状	ギャップ長	印加電圧 [kV]	C_{A0} [ppm]	$k \times 10^4$ [L/J]	参照
撚線	< 0.1 mm	1.7 ~ 2.3	200	114	This Work
同軸円筒	2 mm	~ 15	192	15	6)
同軸円筒	15.8 mm	~ 100	160	9	7)

表 1 より本反応器における k は既往の研究と比べ、非常に高い値を示している。また本反応器の印加電圧の操作範囲は、1.7 ~ 2.3 kV と既往の研究と比べ、1 桁以上も小さい。これらの結果は、本反応器のギャップ長が非常に小さいことから、放電時の電界強度が高くなったこと、また低い印加電圧で放電開始電界強度まで高めることができたことによると考えられる。したがって、これらの結果は本反応器における微小ギャップ長の効果が反映されていることが示唆された。

(3) ハニカム触媒の併用

ここでは、プラズマによって発生したオゾンをも有効活用するため、プラズマ発生部後流の内管にハニカム触媒を設置し、その効果について検討を行う。実験条件としては、 $f=12.5$ kHz、 $E_d=0 \sim 200$ J/L、 $C_{A0}=200$ ppm、 $Q=0.1$ L/min と設定した。使用するハニカム触媒は、Mn-Y 固定化量が $w=50.9$ mg のものを用いた。トルエンの分解結果を図 5 に示す。

青色の線がトルエン分解率 X を表し、緑色が CO_x 収率 Y_{CO_x} を表す。ハニカム触媒の併用により、 $E_d=50$ J/L において分解率が 55% からほぼ 100% に大きく向上している。また、 CO_x 収率についても、触媒を併用することで大きく向上している。さらに詳細に触媒併用の効果を検討するため、 $E_d=150$ J/L としたときの X 、CO および CO_2 収率、オゾンの生成濃度を図 6 に示した。

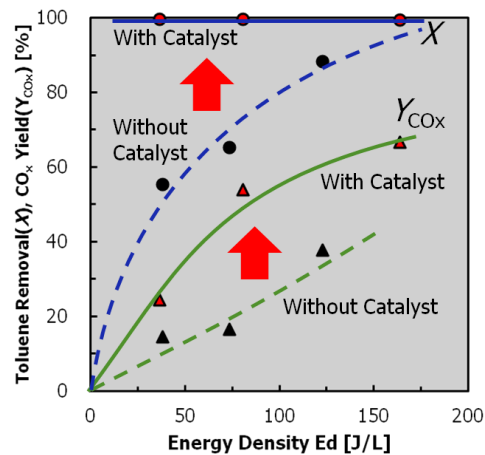


図 5 ハニカム触媒搭載時のトルエン分解率と無機ガス収率

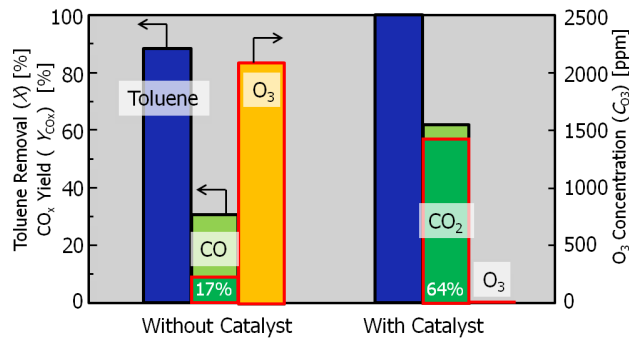


図6 八ニカム触媒併用の効果(E_d 150 J/L)

CO_xの内訳を見ると、COの割合が大きく減少しCO₂の炭素基準収率が17%から64%まで顕著に向上していることがわかる。これと同時にオゾンが触媒によりほぼ全量分解されている。プラズマ発生部での挙動は全く同じであることから、触媒表面でオゾンが分解することにより、活性な酸化活性種が生成し、トルエンおよび分解生成物の酸化分解がさらに促進されて無機化が進行していることが示された。

4.4 まとめ

燃線を電極に用いた新たな大気圧プラズマ反応器を試作し、トルエンの酸化分解を行った。燃線電極はプラズマと処理ガスの接触効率を高めるため、二重管の内管と外管の間に螺旋状に設置している。トルエンの分解率、無機ガス収率、オゾン生成濃度は、処理ガスあたりのエネルギー投入量(エネルギー密度)が同じであればほぼ同じであることがわかった。既往の研究と分解特性を比較したところ、エネルギー投入量当たりの分解率が非常に高く、効率の良い反応器であることが示された。プラズマ発生部の後流の内管部に八ニカム触媒を搭載することにより、生成したオゾンを分解するとともにトルエンおよびその分解生成物の酸化分解を促進できることがわかった。

引用文献

- 1) H.H. Kim *et al*, "Comparative Assessment of Different Nonthermal Plasma Reactors on Energy Efficiency and Aerosol Formation From the Decomposition of Gas-Phase Benzene", *IEEE Transaction on Industry Applications* **41**, 206-214 (2005)
- 2) M. C. Hsiao *et al*, "Effect of Gas temperature on pulsed corona discharge processing of Acetone, Benzene, and Ethylene," *J. Adv. Oxid. Technol* **2**, 306-311 (1997)
- 3) B. M. Penetrantewr *et al*, "Electron beam and pulsed corona processing of carbon tetrachloride in atmospheric pressure gas streams," *Phys. Lett. A* **209**, 69-77 (1995)
- 4) K. Yan *et al*, "From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator," *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 107-137 (2001)
- 5) L. A. Rosocha, *et al*, "Treatment of hazardous organic waste using silent discharge plasmas", *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, B. M. Penetrante and S. E. Schulthesis, Eds. Berlin, Germany: Springer-Verlag, pt. B, 281-308. (1993)
- 6) R. Rudolph *et al*, "Concentration Dependence of VOC Decomposition by Dielectric Barrier Discharge", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **22**, 401-412 (2001)
- 7) T. Zhu *et al*, "VOCs Decomposition via Modified Ferroelectric Packed Bed Dielectric Barrier Discharge Plasma", *IEEE Transaction on Plasma Science* **39**, 1695-1699 (2011)

5. 主な発表論文等

[学会発表](計1件)

加藤睦史, 中川浩行, 大気圧プラズマリアクターを用いたトルエンの酸化分解, 化学工学会第48回秋季大会, 講演番号 H205 (2016)

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名: 酒井 道

ローマ字氏名: Sakai Osamu

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。