

機関番号：13901
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360356
 研究課題名(和文) 炭素質細孔構造内マイクロ波プラズマ非平衡反応による環境・エネルギープロセスの創成
 研究課題名(英文) Advanced Environment and Energy Processes by Non-Equilibrium Reaction in Microwave Plasma Induced in Micro Structure of Carbonaceous Porous Materials
 研究代表者：
 板谷 義紀 (YOSHINORI ITAYA)
 名古屋大学・工学研究科・准教授
 研究者番号：50176278

研究成果の概要(和文)：活性コークスなどの炭素質多孔体にマイクロ波を照射した場合、内部の微細構造と適度な導電性が細孔内での電子の放出作用に寄与して、大気圧プラズマが容易に生じることを見いだした。このときのプラズマによる反応活性と非平衡化を利用して、1) 炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマ発生挙動、2) 窒素酸化物のマイクロ波プラズマ還元反応およびプラズマ発光の分光学的計測、3) 芳香族炭化水素の分解反応試験を行った。その結果、アルゴンと窒素の2成分系プラズマの安定発生限界、窒素酸化物の無触媒・無還元剤脱硝効果、ベンゼンを模擬タール成分とする高い分解効果を定量的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It was discovered that microwave plasma was induced easily under atmospheric pressure by existence of carbonaceous porous materials like activated cokes. This phenomenon would be caused due that microstructure inside of the porous material and its appropriate property of conductivity contributed positively emission of electron in micro pores by microwave irradiation. The plasma induced by activated cokes in microwave irradiation may improve promisingly several reaction activities in a non-equilibrium state. In the present study, the following terms were performed fundamentally; 1) elucidation of the plasma emission behavior, 2) reduction reaction activity of nitrogen oxides in the microwave plasma and spectroscopic measurement of the plasma luminescence and 3) decomposition of aromatic compounds. The results reveal the stable formation region of plasma for 2-components gas of argon and nitrogen, non-catalytic de-NO_x effect using no reducing agent and high decomposition effect of benzene as a representative tar component.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：マイクロ波、プラズマ、環境、エネルギー、非平衡反応、脱硝、タール分解、活性コークス

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波は通常の熱伝導や対流加熱と異なり、内部の直接加熱による急速加熱が可

能なため、これまで民生用のみならず工業プロセスとしても、食品加熱・解凍・殺菌・乾燥をはじめとして、その他多くの乾燥熱源、

ゴム加熱・加硫，セラミック焼結など多岐にわたって利用されている¹⁾。マイクロ波の持つ量子エネルギーは周波数が数 100MHz～数 GHz 程度と，通常の分子振動エネルギーに比較して極めて低いにもかかわらず，最近では無機系や有機系反応速度の促進や活性化エネルギーの低下現象など，マイクロ波電界作用と考えられる非熱効果が観察され^{1,2)}，種々の反応系についてのマイクロ波効果が研究されている³⁾。一方，非平衡プラズマは一般に電子温度が中性粒子に比べて著しく高いため，エッチング，薄膜形成，固体表面改質，CVD など固体表面に対する加工用反応性プラズマとしての利用が図られている⁴⁾。気相反応に対してもプラズマで励起されたラジカル種の作用による反応活性化効果が研究されており，例えばメタンからエチレンやアセチレン生成のカップリング反応，メタンと炭酸ガスまたは水蒸気との改質反応などで高い収率が得られることが示されている^{5,7)}。また，石炭にプラズマを照射することにより，低温下でタールフリーの熱分解，ガス化の可能性が指摘されている⁸⁾。本研究者は，これらに関連する研究としてこれまでに以下のような研究を行ってきた。1) メタン-空気燃焼場にマイクロ波照射した場合，気体分子の振動モードが励起作用を受け，ガス輻射スペクトルが影響される⁹⁾。2) 塩化ビニルをマイクロ波照射した場合，熱分解温度より低温度で選択的な脱塩素分解が生じる¹⁰⁾。3) 樹脂塗膜や成形された粘土の乾燥に対して3次元熱・物質移動モデルに基づく解析と実験との両面からマイクロ波加熱による著しい乾燥時間の短縮効果を実証^{11,12)}。4) 木質バイオマス粉末の気流層高温ガス化により，高いガス化効率で熔融炭酸塩型燃料電池用の燃料合成が可能であるが¹³⁾，含有する不飽和炭化水素が微量でも Ni 触媒上への炭素生成の原因になる。5) 鉄担持三元触媒や尿素還元剤による脱硝機構の解明^{14,15)}。

以上の背景に基づき，炭素質多孔体にマイクロ波を照射することによりプラズマを誘起させ，このときの反応活性を利用した環境・エネルギープロセス技術を創成するための研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

活性コークスなどのような炭素質多孔体にマイクロ波を照射した場合，内部の細孔構造は複雑な形状を有しておりかつ導電性のため，微細孔空間や粒子間隙にプラズマが生じる。このときプラズマ誘起ラジカル注入に伴う反応の非平衡化が生じ，細孔内での気相反応，気相と細孔表面間の不均相反応，触媒反応活性などが著しく向上し，反応率の増大

が得られると考えられる。本研究では，このような機能に着目して，活性コークスを代表的な試料とする炭素質多孔体充填層にマイクロ波を照射しつつ，反応ガスを流通させて以下のような反応試験を実施し，反応活性の増大効果を反応動力学的に確認する。1) 炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマ発生挙動，2) 窒素酸化物のマイクロ波プラズマ還元反応およびプラズマ発光の分光学的計測，3) 芳香族炭化水素の分解反応。また，これらの機能性を利用して，燃焼ガス中の NO_x還元処理，バイオマスや石炭ガス化生成ガスに含まれるタール成分の分解処理など，環境・エネルギー関連プロセスへの応用の展望について検討する。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

実験装置の概略図を図1に示す。反応管は内径 28mm，長さ 750mm の石英ガラス製で，反応管上部から 400mm 下部に炭素質多孔体充填層を形成するための石英ガラス製多孔板が設置されている。マイクロ波照射システムは，東京電子(現 IDX)製のマグネトロン，アイソレーター，パワーモニター，チューナー，特殊キャビティー，パワーモニター，無反射ターミナルから構成されている。反応管は，炭素質多孔体充填部がマイクロ波照射を受けるように特殊キャビティー内に設置されている。マグネトロンで発振されたマイクロ波が特殊キャビティー部へ入射する強度と下流側に透過する強度を計測するために，パワーモニターを特殊キャビティー前後両側に設置した。また，特殊キャビティー下流側からの反射波によるマイクロ波の干渉で生じる電界強度の大きな分布を抑制するために，下流側に無反射ターミナルが設置されている。炭素質多孔体には，石炭由来の活性コークスをハンマーで粉碎した後，粒径が +1.0-3.2 mm となるよう篩いによって分級したものをを用いた。

(2) 炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマ発生挙動

流通ガスとしてアルゴンはプラズマが一般に発生しやすいのに対して，窒素は比較的プラズマが発生しにくい性質を有している。ここでは，活性コークス充填の場合について，マイクロ波誘起アルゴンプラズマ発生に与える窒素濃度の影響を検討した。

プラズマ発生限界は，活性コークス 10 g を充填した反応管にアルゴン 3.0 l/min を流通させ，マイクロ波(出力 120~430 W)を照射し，観察孔を通してプラズマの発生を確認しつつ，窒素を少量ずつ流入し，プラズマが消滅した時の窒素流量からプラズマ発生限界のマイクロ波強度と窒素濃度との関係を

の有無を問わずほとんどNOの分解は見受けられなかった。しかし、300℃以上でプラズマ発生している場合には、昇温に伴いNOの著しい分解が認められ、400℃以上では90%以上の分解率が得られた。一方、プラズマ発生がない場合には、マイクロ波照射に関係なく、500℃まではNO分解率が微増している程度で、90%以上の分解を得るためには600℃以上の高温が必要であった。これらの結果から、マイクロ波照射単独ではNO分解効果がほとんどなく、プラズマの反応活性化によりNO分解が進行したものと考えられる。ただし活性コークス充填層温度が高い場合には、炭素がNO還元として作用してNO分解が生じたものと考えられる。

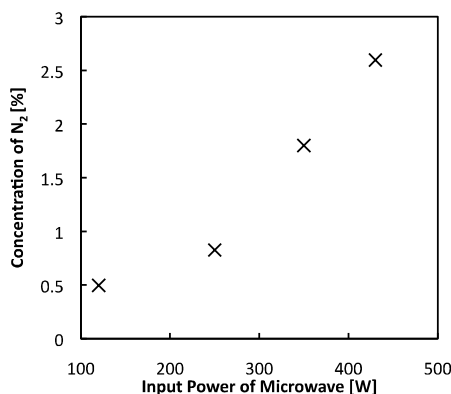


図2 活性コークス誘起マイクロ波アルゴンプラズマ発生限界に与える窒素濃度の影響

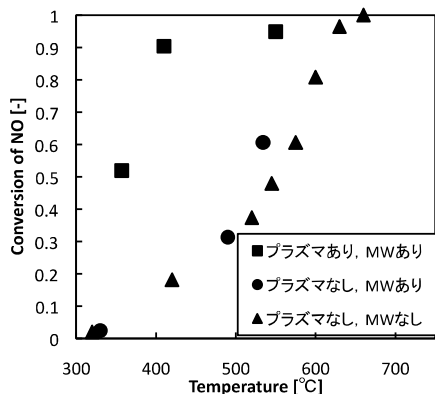


図3 NOの無触媒・無還元剤分解効果

上図ではマイクロ波プラズマによるNO分解効果を示したが、分解した一部がN₂O生成する可能性についても検証した。図4に、マイクロ波プラズマおよび活性コークスの熱的加熱によるNO分解に伴い生成する出口ガス中のN₂O濃度を示す。プラズマ発生ではN₂O濃度が1 ppm以下であるのに対して、プラズマ発生のない場合には、充填層温度の上昇に伴いN₂O濃度が増加する傾向にあり、600℃では2 ppm以上、700℃では、4 ppm以上の生成が見受けられた。このことから、

マイクロ波プラズマはNOの無触媒・無還元剤分解効果に加え、N₂O生成抑制作用も有することが明らかとなった。

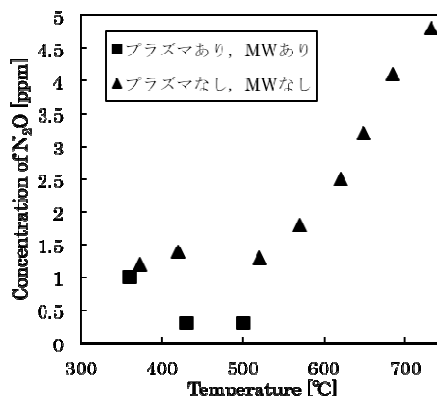


図4 NOからN₂Oへの転化特性

図5および6は、活性コークス充填層へマイクロ波照射することにより発生したアルゴンプラズマおよびこのプラズマ中で進行しているNO分解反応過程の発光スペクトルを示したものである。図5では450~300 nmの波長領域でアルゴンプラズマ発光ピークのみが観察されているが、NOの導入により複数の発光ピークが現れている。これらのピークはN₂の第2正帯によるものと考えられ、NOのプラズマ分解により、無触媒かつ無還元剤条件下でもN₂への還元反応が進行していることが示唆された。

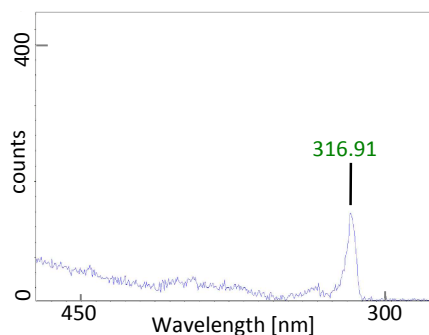


図5 アルゴンプラズマ発光スペクトル

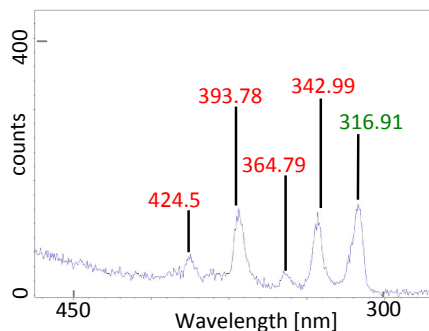


図6 アルゴンプラズマ中でのNO分解過程の発光スペクトル

(3) 芳香族炭化水素の分解反応

模擬タール成分としてベンゼンを用いたときのマイクロ波プラズマによる分解特性を明らかにするために、Ar と CO₂ の混合ガスをキャリアーガスとして、ベンゼン蒸気のプラズマ分解試験を行った。図 7 に、一例として CO₂/Ar = 0.5, ベンゼン濃度 3%, ガス流量 1 L/min のとき、プラズマによるベンゼン分解反応後の反応管出口ベンゼン濃度とそのときの反応率をマイクロ波出力に対して示す。マイクロ波出力の増大に伴いベンゼン濃度が低下して分解が進行し、1 kW では分解率 90%以上には達することが示された。ベンゼンのように比較的安定な芳香族炭化水素でも、マイクロ波プラズマの反応活性効果により CO₂ との反応で高いベンゼン分解が明らかとなり、タール成分に対しても有効性が期待される結果が得られた。

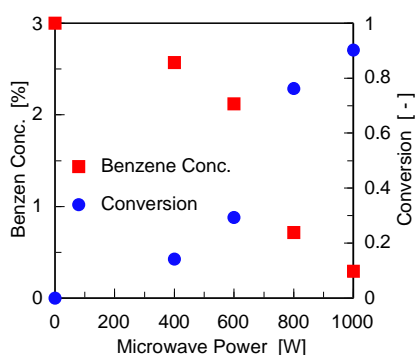


図 7 ベンゼン分解効果に与えるマイクロ波出力の影響

引用文献

1. 越島哲夫編：マイクロ波加熱技術集成，NTS (2004)
2. Gedyne, R. N. et al.: The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens, *Can. J. Chem.*, 66(1), 17-26 (1988)
3. Lidstrom, P. et al.: Microwave assisted organic synthesis - a review, *Tetrahedron*, 57, 9225-9283 (2001)
4. 電気学会編：プラズマ工学，電気学会 (1997)
5. Kado, S. et al.: Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature, *Fuel*, 82(18), 2291-2297 (2003)
6. Fan, W. Y. et al.: A diode laser and modeling study of mixed (CH₄-H₂-O₂) AC plasmas, *J. Phys. Chem. A*, 103(20), 4118-4128 (1999)
7. Kado, S. et al.: Low temperature reforming of methane to synthesis gas with direct current pulse discharge method, *Chem. Commun.*, 2001(5), 415-

416 (2001)

8. 岡崎健：NEDO 平成 18 年度クリーン・コール・テクノロジー推進事業報告書「革新的非平衡プラズマ-ラジカル系を用いた高効率石炭利用技術に関する調査」(2006)
9. E. F. Cabrido et al.: Determination of population inversion in microwave-enhanced combustion of methane-air mixture in ceramic burner, *J. Chem. Eng. Japan*, 34(1), 87-90 (2001)
10. Kobayashi, J. et al.: Selective dechlorination of polyvinyl chloride by microwave irradiation of PVC fluidized bed, *Thermal Science & Engineering*, 12(4), 123-124 (2004)
11. Y. Itaya et al.: Heat and mass transfer with polycondensation in resin film during drying, *Drying Technology* 17(10), 2169-2181 (1999)
12. Y. Itaya et al.: Internal heating effect and enhancement of drying of ceramics by microwave heating with dynamic control, *Transport in Porous Media*, 66(1-2), 29-42 (2006)
13. 朴桂林ら：木質バイオマス高温ガス変換燃料電池発電プロセスの研究開発，*化学工学論文集*, 30(4), 385-390 (2004)
14. Takei, M. et al.: NO reduction and the formation of nitrogen compounds over a metal-supported three-way catalyst, *Fuel*, 77(9/10), 1027-1031 (1998)
15. 大屋舗卓也ら：尿素を還元剤とする無触媒 NO 還元反応機構の数値計算による検討，*化学工学論文集*, 27(5), 616-623 (2001)

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 7 件)

- ① 田中良, 山本剛, 笹井亮, 板谷義紀: マイクロ波非平衡プラズマを用いた難分解性廃液の直接処理, *化学工学論文集*, 査読有, 36(6), 571-575 (2010)
- ② N. Kobayashi, M. Tanaka, G. Piao, J. Kobayashi, S. Hatano, Y. Itaya, S. Mori: High Temperature Air-Blown Woody Biomass Gasification Model for the Estimation of an Entrained Down-Flow Gasifier, *Waste Management*, 査読有, 29(1), 245-251 (2009)
- ③ Y. Itaya, K. Kawahara, C.W. Lee, J. Kobayashi, N. Kobayashi, S. Hatano and S. Mori: Dry Gas Cleaning Process

by Adsorption of H₂S into Activated Cokes in Gasification of Carbon Resources, Fuel, 査読有, 88(9), 1665-1672 (2009)

- ④ Uesugi, Y., Y. Itaya, T. Asotani, N. Kobayashi, J. Kobayashi, S. Hatano and S. Mori: Influence of Carbon Content and Particle Dispersion on Radiation Properties of Coal Chars, Fuel, 査読有, 87(4-5), 514-520 (2008)

[学会発表] (計6件)

- ① 板谷義紀, 小林信介, M. N. Hoda, 平松大輝: 活性コークスで誘起される大気圧マイクロ波プラズマによる脱硝特性, 日本伝熱学会東海支部平成 22 年度支部講演会, 1月21日, 名古屋工業大学, 名古屋 (2011)
- ② 田中良, 山本剛, 板谷義紀: 減圧下における液体噴霧燃焼および分解特性, 第48回燃焼シンポジウム, 12月2日, 福岡ガーデンパレス, 福岡 (2010)
- ③ 平松大輝, M. N. Hoda, 小林信介, 板谷義紀: 活性コークスで誘起される大気圧マイクロ波プラズマによる脱硝特性, 化学工学会第42回秋季大会, 9月8日, 同志社大学, 京都 (2010)

[その他]

ホームページ等

<http://kenpro.mynu.jp:8001/Profiles/0008/0000869/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板谷 義紀 (YOSHINORI ITAYA)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50176278

(2) 研究分担者

小林 信介 (NOBUSUKE KOBATASHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 30345920
羽多野 重信 (SHIGENOBU HATANO)
名古屋大学・大学院工学研究科・技術職員
研究者番号: 60422789

(3) 連携研究者

宮田 康史 (YASUSHI MIYATA)
名古屋市工業研究所・電子情報部・講師
研究者番号: 50446697