

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360123

研究課題名(和文)放電プラズマアシストによる窒素酸化物の低温還元プロセス

研究課題名(英文)DeNOx process using plasma-assisted catalytic reaction

研究代表者

高島 和則 (Takashima, Kazunori)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60303707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円、(間接経費) 4,020,000円

研究成果の概要(和文)：ディーゼル排ガス中のNOx除去装置の小型高効率化を目指した、新規放電プラズマ支援アンモニアSCR反応装置およびアンモニア車載合成法に関する研究を行った。
前者ではハニカム触媒の細長い空間にプラズマを発生させる方法の開発を行い、触媒表面をプラズマに曝露することによって触媒のみでは活性が得られない低温度領域での活性を向上させることが可能であることを示した。
後者ではプラズマによる尿素の直接分解を利用してアンモニアを生成することができることを示した。また、排ガス中に含まれる成分である窒素と水を原料としてプラズマ化学反応によりアンモニアを合成する基礎的検討を行い、アンモニアの生成を確認した。

研究成果の概要(英文)：Fundamental study on novel plasma-assisted ammonia-SCR system and feasibility study on on-board ammonia production using discharge plasma were carried out aiming for compact and effective deNOx system for diesel exhaust from mobile source.

With respect to the plasma-assisted SCR system, method to generate discharge plasma inside honeycomb catalyst was newly developed. The combination of discharge plasma and ammonia-SCR catalyst resulted in high deNOx characteristics at low temperatures where the catalyst cannot be activated thermally.

As for plasma assisted production of ammonia, we demonstrated that ammonia was produced from urea powder by means of intense discharge plasma. It was also found that ammonia can be generated from nitrogen and water with the help of discharge plasma.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：プラズマ ガス処理 NOx

1. 研究開始当初の背景

ディーゼルエンジンは他の内燃機関に比べて熱効率が高いため CO₂ 発生量が少ない。またバイオ燃料等の多様な燃料に対応できる特徴も有していることから、持続性の高い動力源としてみますます重要な役割を担うことが期待されている。しかしながらガソリンエンジンと比較して排ガス中に含まれる微粒子や窒素酸化物(NO_x)の濃度が高く、排ガスの浄化が喫緊の課題となっている。

微粒子の除去に関しては、機械的フィルタを用いる従来法に対して圧力損失を大きく低減させるため、電気集塵技術を用いた方法の研究が盛んに行われている。一方 NO_x に関しては、アンモニアを還元剤とする接触還元法 (NH₃-SCR 法) が最も有力視されている。これは火力発電所、製鉄所、化学プラントなどの固定施設の大容量ボイラーから排出される燃焼ガス中の NO_x 除去法として実用化されている技術である。ディーゼル自動車等の排ガスに処理への適用例としてはトラックやバス等の大型ディーゼルエンジンに採用されているものがあるが、低温での NO_x 除去性能が十分ではなく、広く応用されるためには下記のような問題を克服する必要がある。

(i)排ガス中に含まれる粒子状物質によって触媒が被毒を受けるため、微粒子除去装置を含めて小型化、軽量化する必要がある。(ii)一般的に、ディーゼル排ガスは上記のような大容量ボイラーの排ガスと比較して温度が低く触媒の活性が低いため、低温動作する触媒の開発が必要である。(iii)アンモニアを車載することは困難であるので、アンモニアの車上合成あるいは代替還元剤の開発が必要である。

2. 研究の目的

そこで本研究では触媒単体では活性を持たない温度領域において、触媒表面を放電プラズマで励起することにより触媒を活性化する方法の基礎的な検討を行う。熱による励起においてはボルツマン分布によって定まるごく少数の高エネルギー粒子のみが触媒の活性化に寄与しているにすぎないが、非平衡な放電プラズマを用いることで豊富に存在する数 eV 以上のエネルギーを持つ電子が触媒の励起に有効に利用できれば、圧倒的に低いエネルギーコストで排ガスおよび触媒の温度を上昇させることと等価の状況を作り出すことができると考えた。またプラズマの立場から考えると、プラズマと触媒を併用することによってプラズマプロセスが本質的に持つ低い選択性という問題を解消することが可能になると考えられる。

そのためには触媒と放電プラズマを効率的に接触させることが必要不可欠であるが、この観点からの研究は申請者らの基礎的な検討を除いてほとんど前例がない。本研究では申請者らが世界に先駆けて開発したス

ライド放電の手法を用いて、自動車排ガス処理で一般的に使われている八ニカム形状の触媒の内部に放電プラズマを発生する方法を開発し、新しいプラズマ触媒反応スキームの原理的検証を行おうとするものである。

3. 研究の方法

(1) スライド放電を利用した八ニカム触媒の活性化

自動車排ガス処理に用いられる八ニカム触媒表面上に放電プラズマを発生させるため、スライド放電を応用する手法の開発を行った。図1にスライド放電発生原理を示す。スライド放電発生装置は通常3電極構造が用いられる。端部が重なるように板状の絶縁体の両面に配置された電極に交流高電圧を印加することによって電極端部に局在した沿面放電が発生する。沿面放電を用いた種放電発生用の電極から離れた位置に第3の電極が配置されており、直流高電圧を印加することによって沿面放電電極との間に電界が生じ、この引出し電界によって沿面放電が進展する。スライド放電は種放電により誘電体上に蓄積した電荷が引き出し電界によって絶縁体表面上を移動する現象であると解釈されており、通常の沿面放電と比較して進展距離の拡大と放電の安定性が高いことが特徴である。

つぎに、細長い空間を有する八ニカム触媒内にスライド放電を発生させるための検討を行った。図2にスライド放電を利用した八ニカム触媒用放電装置の概略図を示す。種放電には SiO₂ を主成分とするセラミック内部に一方の電極を埋め込んだ板状の沿面放電発生装置を用いた。沿面放電発生装置には貫通穴が開いており、ガスを流通させることができる。埋め込み電極と貫通穴周辺の電極に交流電圧を印加することで沿面放電を発生させることができる。沿面放電発生装置に接触させて八ニカム触媒を模擬したガラスキャピラリー (長さ 25mm) を配置した。ガラスキャピラリーの他端には引き出し電界印加用

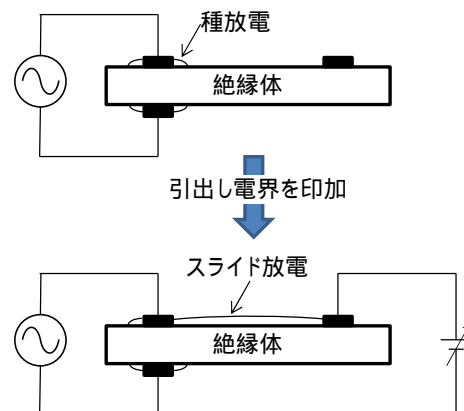


図1: スライド放電の発生原理

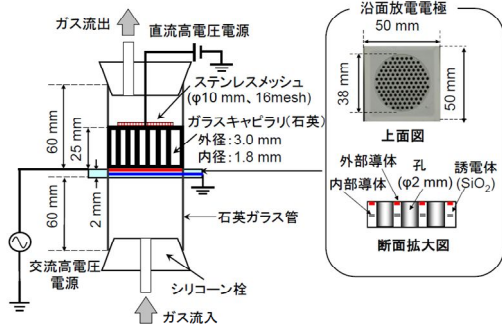


図 2: スライド放電を用いたハニカム触媒用放電装置

の網状電極を配置した。ディーゼル実排ガスを模擬して、流通させるガスの温度および湿度を変化させてスライド放電の特性を実験的に調べた。

(2) アンモニア車上用合成法の検討

アンモニアは毒性が高く車載することができないため、既存のシステムでは尿素水を排ガス中に噴霧することにより熱分解・加水分解によってアンモニアを発生させている。しかしながら、排ガス温度が低い軽負荷時のアンモニア生成効率は低く、触媒活性の低さも相まって総合的な NO_x 除去特性は十分なものとは言えないのが現状である。また、尿素水を用いるため、寒冷地での凍結の問題やデッドスペース・デッドウエイトの問題がある。そこで、本研究では放電プラズマを用いた尿素からのアンモニアの直接合成プロセスの検討を行った。

図 3 に実験系の概略図を示す。強誘電体を充填したバリア放電装置に尿素粉末を充填した反応器を用いた。交流高電圧の印加によって強誘電体の接点付近に誘起される非常に強い放電を利用して尿素の直接分解が可能であることを期待した。アンモニア生成効率の最適条件を探索するため、誘電率の異なる強誘電体ペレット、背景ガスの種類と流量、水分添加の影響を実験的に調べた。

排ガス中には水分が含まれているので、N₂ と H₂O を原料としてアンモニアを合成することが可能であれば、無補給の車上アンモニア合成系を構築することができる。本研究で

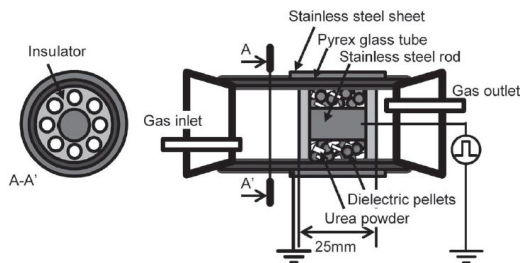
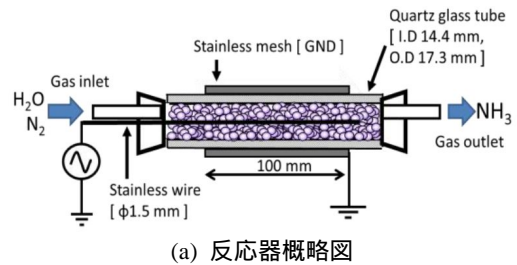
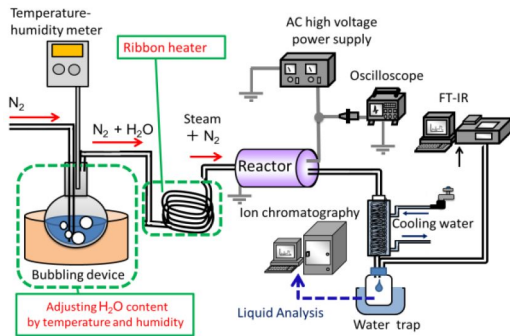


図 3: 放電プラズマを用いた尿素からのアンモニアの直接合成実験装置



(a) 反応器概略図



(b) 実験系

図 4: N₂-H₂O からのプラズマ誘起触媒反応によるアンモニア合成実験装置

はこの feasibility study を行った。図 4 に実験系の概略図を示す。水のバブリングによって水分を添加した窒素をサンプルガスとして触媒を充填したバリア放電装置に導入し、ガス中および凝縮水中の生成物の分析を行った。

4. 研究成果

(1) スライド放電を利用したハニカム触媒の活性化

スライド放電の発生は種放電の強度と引き出し電界の強度に影響を受ける種放電発生用の交流高電圧の値とを固定し、引き出し電界用の直流電圧を 0 から増加させるとある値でハニカム構造内にスライド放電が開始し、電流及び発光が観測される。更に引き出し電界を強めていくとスパーク放電に至る。図 5 にガス温度を変化させた場合のスライド放電開始電圧とスパーク転移電圧の変化を表す。交流電圧値は 12kV_{p-p}, 1kHz で固定とし、乾燥空気を 5L/min で供給しながら実験を行った。スライド放電開始電圧、スパーク転移

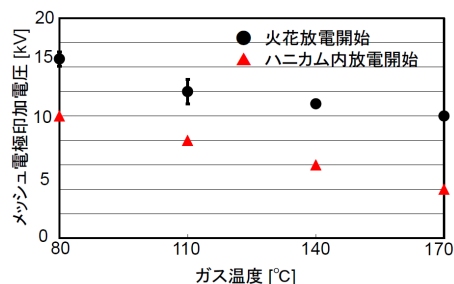


図 5: スライド放電生成に及ぼすガス温度の影響

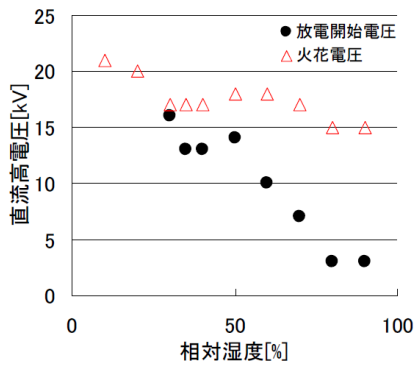
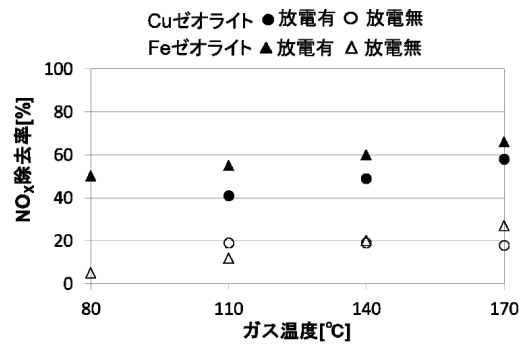


図6 スライド放電生成に及ぼす水分濃度の影響

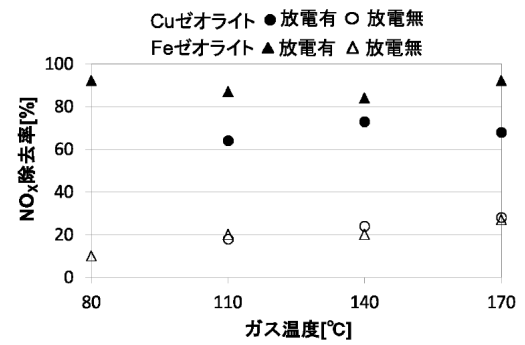
電圧のいずれもガス温度の上昇に伴って低下した。直流電圧値が放電開始電圧以上かつスパーク転移電圧以下のとき、スライド放電を安定に発生させることができる。したがって、この電圧の差は放電の安定度を決定するが、実験結果はガス温度が80 から170 の範囲ではスライド放電の安定性はほとんど影響を受けないと考えられる。

次に、スライド放電の発生が湿度によってどのような影響を受けるかを調べた。図6に湿度とスライド放電開始電圧、スパーク転移電圧との関係を示す。実験は室温で行い、水分濃度は室温における相対湿度で表した。その他の実験条件は前述のものと同様である。スライド放電開始電圧、スパーク転移電圧のいずれも水分濃度と共に低下した。相対湿度30%以下では安定なスライド放電を発生させることはできなかったが、それ以上の水分濃度ではスライド放電の安定性が増加する結果が得られた。このことは水分を含んでいるディーゼル排ガス等の燃焼排ガス中ではスライド放電の発生がより容易になることを表している。

微細空間に放電を発生させる手法の有効性が模擬触媒を用いた実験系において確かめられたので、実際のディーゼル排ガス処理に用いられているSCR触媒と本手法を併用して低温度領域でのNOx除去特性を調べた。その結果を図7に示す。触媒には高温下での活性が確認されているCuおよびFeを担持したゼオライトを用いた。いずれの触媒も触媒単独ではNOx除去率は170においても20%程度、80では殆ど0%となり、活性がほとんど見られない結果となった。一方放電を併用することによってNOx除去率の大幅な向上が見られた。特にFe担持ゼオライトを用いた場合は活性が高く、80の低温においても50%程度のNOx除去率を得ることができた。さらに、本システムを3段カスケード接続した場合のNOx除去率を図7(b)に示す。触媒のみの場合は、多段接続によるNOx除去率向上はほとんど見られなかったが、プラズマを併用した場合は最大で90%程度と非常に高い除去率が得られた。



(a) 1 段



(b) 3 段

図7 放電プラズマSCR触媒を併用したNOx除去

(2) アンモニア車乗合成法の検討

プラズマ分解による尿素の直接分解を利用したアンモニア生成の実験結果を図8に示す。誘電率の異なる3種類の誘電体ペレット(Al_2O_3 ($\epsilon_r \sim 10$), TiO_2 ($\epsilon_r \sim 100$), $BaTiO_3$ ($\epsilon_r \sim 1000$))を用いた。 $BaTiO_3$ を用いた場合はアンモニアの生成が見られなかったが、 Al_2O_3 および TiO_2 を用いた場合は実験開始と同時にアンモニアの生成が開始し、約15min後に最大値を示し、その後減少した。充填剤の誘電率が高い方が投入電力が高くなり、プラズマの強度および反応器温度は高くなるが、アンモニア生成量は $BaTiO_3$ が最も小さくなり、何らかの触媒反応が関与している可能性が示唆された。背景ガスを N_2 とした場合もAirとした場合もほとんど同じアンモニア発生量

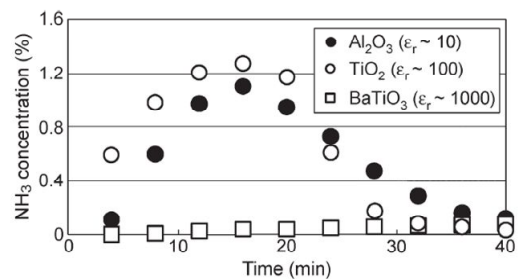


図8 プラズマによる尿素からのアンモニア直接合成

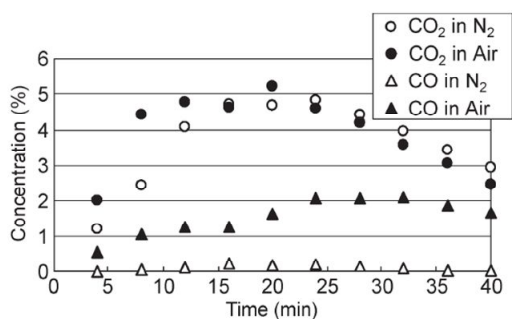
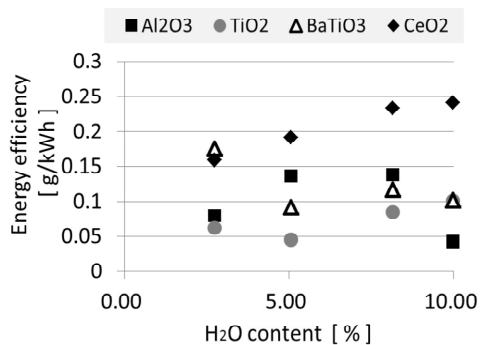


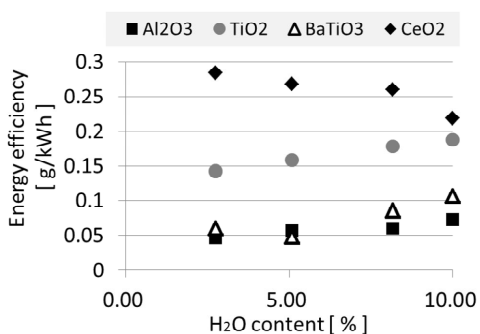
図9 プラズマによる尿素からのアンモニア直接合成に伴う副生成物

となった。またガス流量（滞留時間）を増加させた場合、発生するアンモニアの濃度が低くなるが、トータルの発生量はほぼ同じであった。これらの結果は、背景ガスが O₂ を含んでいる場合でも発生したアンモニアのプラズマによる分解は顕著でないことを示唆している。図9に副生成物の分析結果を示す。CO₂の生成量はキャリアガスが N₂ の場合も Air の場合もほぼ同程度であったが、背景ガスが Air の場合 CO の生成がほとんど見られなかった。より強い還元雰囲気中での反応の方が CO 生成量が少ないことは特徴的である。

プラズマ触媒反応による N₂ と H₂O からのアンモニア合成の結果を図 10 に示す。触媒として、Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, CeO₂ を用い、



(a) CO 添加なし



(b) 1000ppm--CO 添加

図10 プラズマ触媒反応による N₂ と H₂O からのアンモニア合成

水分濃度を変化させながら H₂ 生成効率を調べた。原料ガスが N₂ と H₂O のみの場合、CeO₂ を用いた場合は水分濃度の増加に対してアンモニア生成効率が増加した。一方、Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃ に対しては水分濃度とアンモニア生成効率との間に有意な関係は見られなかった。原料ガスに 1000ppm の CO を添加した場合は、前述の結果とは逆に水分濃度の増加に伴いアンモニア生成効率が減少した。Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃ に対しては水分濃度の増加に伴いアンモニア生成効率が増加し、CeO₂ と逆の傾向を示した。

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 6 件)

- [1] G. Prieto, K. Takashima, A. Mizuno, O. Prieto, and C. R. Gay, "Dielectric barrier discharge for ammonia production," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, pp. 337-353 (2013)
- [2] K. Takashima, T. Suzuki, Y. Nomura, Y. Hinata, H. Hayashi, H. Kurita, and A. Mizuno, "Honeycomb Discharge Generated with a Single High Voltage Power Supply for Activating Catalyst," *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, vol. 7, pp. 142-147 (2013)
- [3] J. Jolibois, K. Takashima, G. Touchard, and A. Mizuno, "NO_x Removal Using a Non-thermal Surface Plasma Discharge Powered by a Modulated Voltage," *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, vol. 6, pp. 74-80 (2012)
- [4] J. Jolibois, K. Takashima, and A. Mizuno, "Application of a non-thermal surface plasma discharge in wet condition for gas exhaust treatment: NO_x removal," *Journal of Electrostatics*, vol. 70, pp. 300-308 (2012)
- [5] J. Jolibois, K. Takashima, and A. Mizuno, "NO_x removal using a wet type plasma reactor based on a three-electrode device," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 301, 012011 (2011)
- [6] J. Jolibois, K. Takashima, and A. Mizuno, "Effects of a transmission line on the properties of a surface discharge based on a segmented ground electrode design," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 301, 012021 (2011)

[学会発表](計 14 件)

- [1] 日向雄一, 鈴木智也, 林秀明, 栗田弘史, 高島和則, 水野彰, "多段式八ニカム内放電反応器を用いたディーゼルエンジン排ガス処理", 第 37 回静電気学会全国大

- 会, pp.145-146, 千葉 (2013)
- [2] J. Jolibois, K. Takashima and A. Mizuno, "Effect of Floating Electrodes on the Properties of a Surface Discharge", 8th International Symposium on Non Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy ISNTP-8, S1-O3, France (2012)
- [3] J. Jolibois, K. Takashima, and A. Mizuno, "NOx removal using a wet type plasma reactor based on a non-thermal surface plasma discharge", The 8th Conference of the French Society of Electrostatics (SFE), O16, France (2012)
- [4] J. Jolibois, K. Takashima, and A. Mizuno, "NOx reduction using surface discharge with a material variation of floating electrode", International Symposium on Electrohydrodynamics, ISEHD 2012, pp.185-190, Poland (2012)
- [5] T. Suzuki, H. Hayashi, H. Kurita, K. Takashima, and A. Mizuno, "Development of honeycomb discharge for catalyst activation", Plasma Conference 2011, Japan (2011)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://ens.tut.ac.jp/electrostatics/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

高島和則 (TAKASHIMA Kazunori)

豊橋技術科学大学・環境・生命工学系・准教授

研究者番号：60303707

(2)研究分担者

水野彰 (MIZUNO Akira)
豊橋技術科学大学・環境・生命工学系・教授

研究者番号：20144199

(3)連携研究者

()

研究者番号：