

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

大気圧非平衡プラズマによる水素酸化における NOx 生成特性

Characteristics of NOx Formation in Hydrogen Oxidation by Atmospheric Non-equilibrium Plasma

神原 信志^{1*}・古谷野 文香¹・武山 彰宏¹・刑部 友敬²・隈部 和弘¹・守富 寛¹KAMBARA Shinji^{1*}, KOYANO Ayaka¹, TAKEYAMA Akihiro¹, OSAKABE Tomotaka², KUMABE Kazuhiro¹, and MORITOMI Hiroshi¹¹ 岐阜大学大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193, Japan² 小島プレス工業株式会社 〒471-8588 豊田市下市場町 3-30
Kojima Press Industry Co., Ltd., 3-30 Shimoichibacyo, Toyota, Aichi 471-8588, Japan

2013年2月23日受付; 2013年5月31日受理 / Received 23 February, 2013; Accepted 31 May, 2013

Abstract : The removal of hydrogen in the off-gas from fuel cells in a safe manner is desirable. Hydrogen oxidation by an atmospheric non-equilibrium plasma is a promising technique for the off-gas treatment. In the present research, characteristics of NOx formation in hydrogen oxidation by the pulsed plasma were investigated to determine an optimum oxidation condition in H₂/O₂/N₂ gas mixture. The applied voltage, repetition rate, gas flow rate, and equivalence ratio were varied. NOx concentrations generally increased with an increase in the energy density and with a decrease in the equivalence ratio. To understand the reaction mechanism of NOx formation in hydrogen oxidation, a reaction kinetic study was carried out. The chemistry was resolved into separate contributions from radiolysis processes and gas phase reactions. N radical generated by electron impact reactions in the pulsed plasma and molecular oxygen play an important role for NOx formation (N + O₂ → NO + O). At high equivalence ratios, NOx level was strongly reduced by gas phase reaction of N + NO → N₂ + O. It was found that the equivalence ratio was the most dominant factor to control NOx concentration in hydrogen oxidation by the pulsed plasma. An energy efficiency of 0.26 g-H₂/J and a NOx emission of 5 ppm was attained at an equivalence ratio of 2.0.

Key Words : Hydrogen, Oxidation, NOx, Plasma, Reaction mechanism

1. 緒言

燃料電池車 (Fuel Cell Vehicles: FCV) に用いられる固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、固体高分子膜を介してカソード側の空气中窒素がアノード側の水素に混入して発電効率を低下させることから、アノード側水素は間欠的にパージされる[1]。大気中にパージされる水素は、排水素または水素オフガスと呼ばれ、安全に処理することが求められている[2]。

定置型 PEFC では、白金を用いた触媒燃焼により水素オフガスを処理するシステムが確立している。しかし、FCV では触媒コストの問題から、無触媒で水素を安全に処理する技術が望まれている[3]。

無触媒かつ安全・安価な新しい水素オフガス処理法として、誘電体バリア放電で発生させた大気圧非平衡プラズマにより水素を酸化処理する方法を提案した[4]。この方法では、水素オフガスをプラズマに通過させた時に生じる水素ラジカルや酸素ラジカルの寄与により、化学反応速度の制約を越える反応が期待できる[5]。前報[4]では、H₂/O₂/Ar 混合ガスのプラズマによる水素酸化の基礎特性を調べ、FCV に適用可能な低消費電力で水素を酸化処理できることを実験的に示し、さらに気相反応シミュレーションにより水素酸化反応メカニズムを推定した。また、実際の水素オフガス組成である H₂/O₂/N₂ 混合ガスのプラズマによる水素酸化では、H₂/O₂/Ar 混合ガス酸化時に比較して、2 倍程度の消費電力で水素を完全に酸化できること、またその酸化反応メカニズムは H₂/O₂/Ar 混合ガスの場合と同じであることを示した[6]。

* Corresponding author. E-mail: kambara@gifu-u.ac.jp

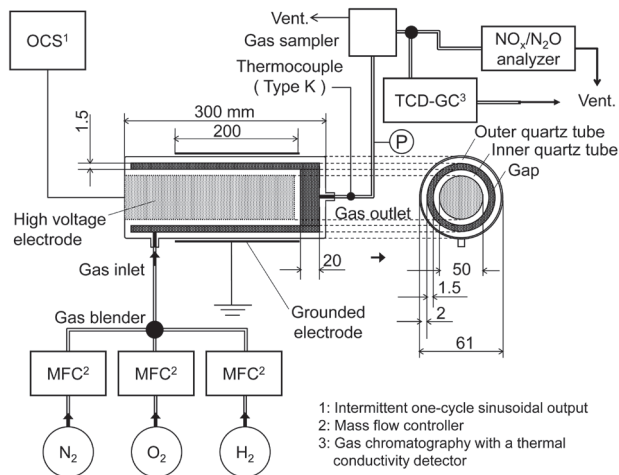


Fig.1 Experimental setup for hydrogen oxidation by atmospheric non-equilibrium plasma.

しかし、H₂/O₂/N₂ 混合ガスのプラズマによる水素酸化においては、N₂ と O₂ およびその反応中間体との反応により、窒素酸化物 (NO_x) が生成することが懸念される[7]. 本研究では、プラズマによる水素酸化における種々のパラメータ (印加電圧, 周波数, ガス流量, 当量比) が NO_x 生成に及ぼす影響を調べ、実用反応器の設計指針を得ることを目的とする。

2. 実験装置および実験条件

Fig.1 に実験装置の概略図を示す. 装置は、プラズマ反応器、模擬ガス調製部、ガス分析計、高周波電源 (OCS) から成っている. プラズマ反応器は、長さ 300 mm の石英製円筒二重管構造であり、外管 (外径 61 mm, 厚さ 2 mm) と内管 (外径 54 mm, 厚さ 2 mm) のギャップ 1.5 mm がガス流路である. 内管内側には高電圧電極 (SUS 製, 直径 50 mm, 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) を巻き付けた.

大気圧非平衡プラズマは、高周波パルス電源 (ハイデン研究所製 PHF-2K) を用いて発生させた. 高電圧を印加すると、プラズマは接地電極の長さでギャップ部に発生する. プラズマが発生する部分の体積は 53.2 cm³ である. 印加電圧 V_{pp} は正負のピーク-ピーク間電圧とした[4]. 高電圧プローブ (Tektronix, P6015A), 電流プローブ (Tektronix, P6021), デジタルオシロスコープ (Tektronix, TDS3034B) を用いて V_{pp} と電流を測定し、投入電力 P [W] を算出した. 模擬ガスをプラズマ反応器に流し、反応器出口ガスの酸素濃度が安定した後プラズマを点灯し、反応器出口ガス組成の経時変化を調べた.

模擬ガスは、水素、酸素、窒素それぞれの流量をガスブレンダー付マスフローコントローラ (KOFLOC 製 GB-3C) で調製した. 模擬ガス中の水素濃度は 2.0 vol% 一定とし、酸素濃度を 0.5 - 20 vol% に変化させた. このとき、当量

Table 1 Experimental conditions

Experimental condition	I	II
Hydrogen concentration [vol%]	2.0	2.0
Oxygen concentration [vol%]	1.0	0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 20
Total gas flow rate*, F [L/min]	4.0, 8.0, 12.0	8.0
Gas residence time* [sec]	0.27 - 0.80	0.40
Equivalence ratio, ϕ [-]	1.0	2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
Voltage, V_{pp} [kV]	25, 30, 32	30
Repetition rate, R_R [kHz]	7, 10, 15	10
Discharge power, P [W]	260 - 770	430 - 520

*Standard conditions for temperature of 293K and pressure of 0.1 MPa

比 $\phi = 0.05 - 2.0$ の範囲である. 実際の FCV 水素オフガスは高濃度水素 (30 - 95 vol%) であるが、水素ガス漏洩による危険性を考慮し、本実験では低濃度の水素を用いた.

反応器後部から排出されるガスの温度を K 熱電対で測定し、クーラー付ガスサンプラー (島津製作所製 CFP-8000) で冷却・除湿した後、キャピラリー式ガスクロマトグラフ (日本タイラン製 M200, 検出器 TCD) により、水素と酸素の濃度を 90 - 100 秒間隔で分析した. 分析条件は前報[4,6]と同じである. また、赤外分析計 (堀場製作所製 VIA-510) により、NO_x (NO+NO₂) および N₂O を連続分析した. プラズマ反応器内の圧力はガスサンプラーで調節し、101.4 kPa 一定とした.

実験条件を Table 1 に示す. Table 1 中、条件 I では模擬ガス流量 F , 印加電圧 V_{pp} , 周波数 R_R (1 s あたりのパルス繰り返し数) の変化が水素転換率 X_h や NO_x 濃度に及ぼす影響を調べた. 条件 II では当量比 ϕ の影響を調べた. Table 1 には、ガス滞留時間 (25 °C 基準) や投入電力の範囲も示してある.

X_h は (1) 式または (2) 式で定義した. すなわち、 $\phi \leq 1$ のときは、反応器入口の水素濃度 $[H_2]_{in}$ および出口濃度 $[H_2]_{out}$ を用いて (1) 式により X_h を算出した. $\phi > 1$ のときは、不足成分である酸素に着目し反応器入口酸素濃度 $[O_2]_{in}$ および出口濃度 $[O_2]_{out}$ を用いて (2) 式により X_h を算出した.

$$X_h = \frac{[H_2]_{in} - [H_2]_{out}}{[H_2]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_h = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

3. 実験結果および考察

3.1. 水素酸化と NOx 生成挙動

模擬ガス流量 F , 印加電圧 V_{pp} , 周波数 R_R , 当量比 ϕ を変化させた時の反応器出口の NO_x 濃度, 水素濃度, 酸素濃度, ガス温度の経時変化を Fig.2(a)-(f) に示す (プラズマ点灯開始時を 0 s とする).

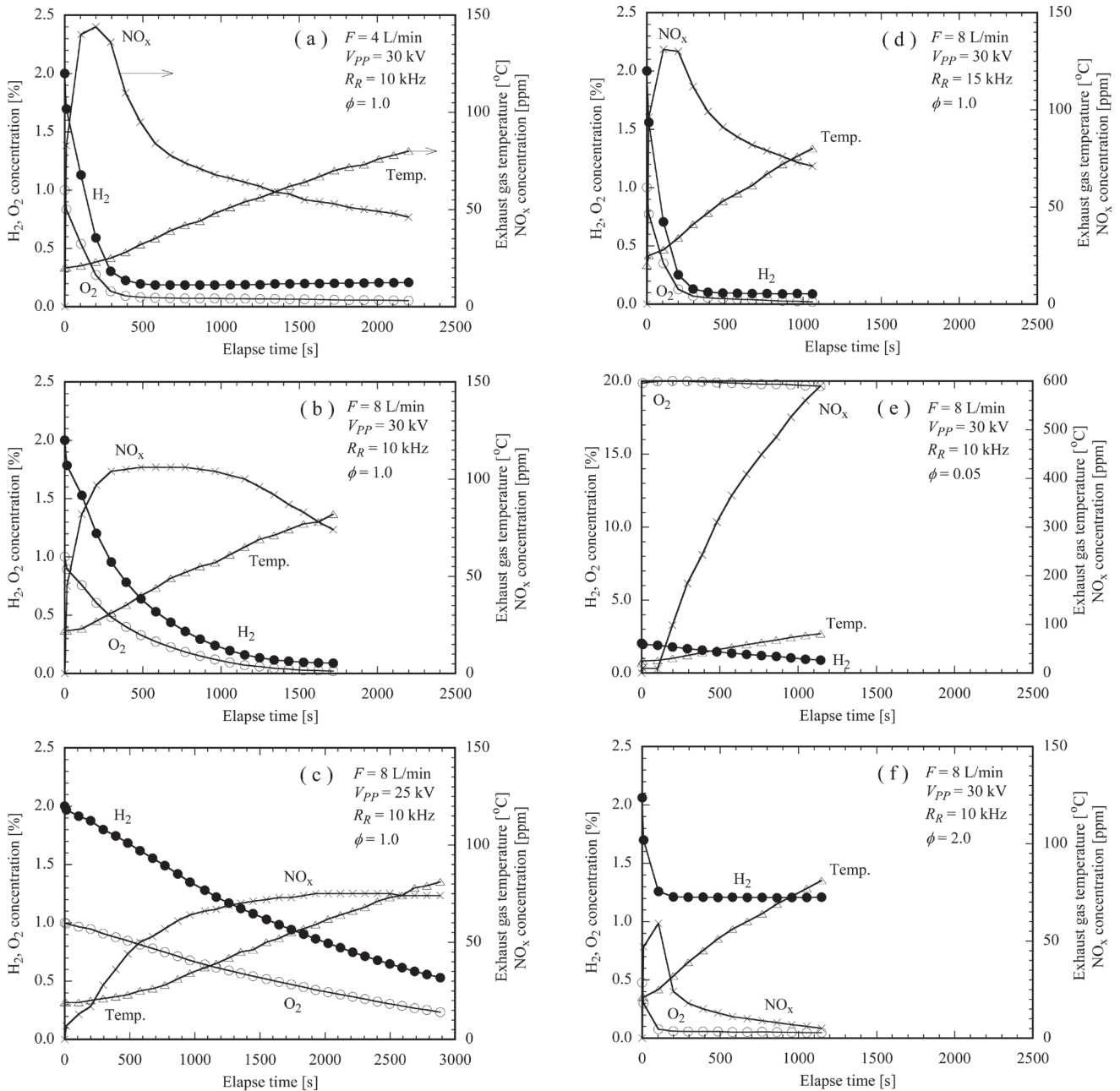


Fig.2 Variation in NO_x concentration, H₂ concentration, O₂ concentration, and gas temperature at reactor exit for various conditions: (a)-(b); effect of flow rate, (b)-(c); effect of applied voltage, (b)-(d); effect of repetition rate, (b)-(e)-(f); effect of equivalence ratio.

どの条件においても、時間の経過にしたがって水素濃度と酸素濃度は減少し、排ガス温度は上昇した。時間の経過とともに濃度に変化する原因は、投入した電力で発生するジュール熱により反応器内ガス温度が上昇し、水素の酸化速度が徐々に速くなるためである[6]。反応器内のガス温度は、Fig.2で示した温度よりも300°C程度高いと推定される[5]。

一方、NO_xの生成挙動は実験条件によって大きく異なった。例えばFig.2(a), (b), (d), (f)では、プラズマ点灯直後、NO_xが急激に生成しピーク濃度に達した後、減少に転じた。またFig.2(c), (e)では、NO_x濃度は時間の経過とともに増加した。

Fig.3は、Fig.2(a), (c), (d), (f)で示した結果をO₂濃度とNO_x濃度の関係として示した図である。この図ではO₂濃度が高い方から低い方に向かって水素酸化反応が進行している。どの条件においてもO₂濃度1.0–0.5%付近の間でNO_xは急激に増加したが、O₂濃度が0.15%程度以下になるとNO_x濃度は急激に減少する様子がわかる。

N₂とO₂の混合ガスを大気圧プラズマに通過させると、O₃とNO_xが生成することは良く知られている[8]。また、O₂を含まないNO/N₂混合ガスを大気圧プラズマに通過させると、NOは分解しN₂とO₂に変換されることも知られている[9]。これらより、本実験でのNO_x生成挙動は次の

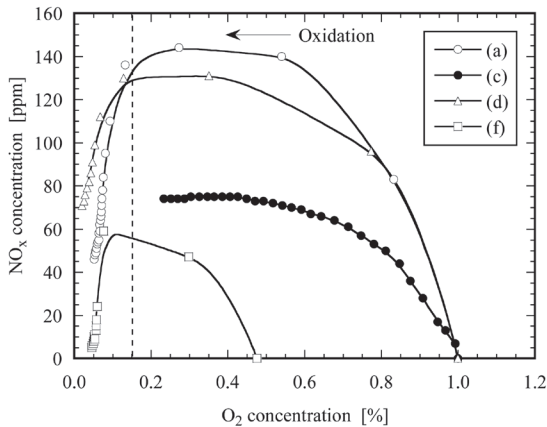


Fig.3 Behavior of NOx concentration and O₂ concentration during hydrogen oxidation by the pulsed plasma.

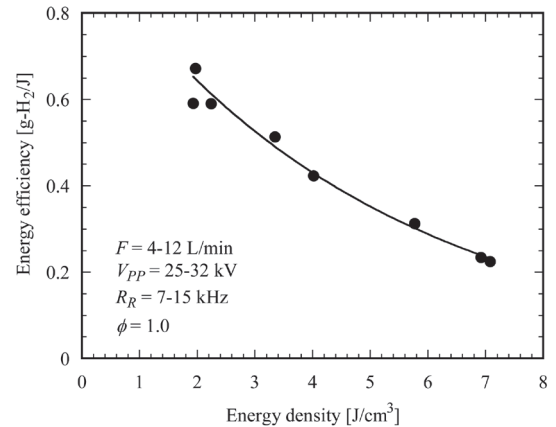


Fig.4 Relation between energy density and energy efficiency of hydrogen oxidation by the pulsed plasma.

ように考えることができる。

- 1) Fig.2(a), (b), (d), (f) の条件においては, プラズマ点灯後, 酸素濃度が高い間は NOx が生成するが, 水素酸化反応が進み酸素濃度が低くなると NOx が分解され, 濃度は減少する。
- 2) Fig.2(c), (e) の条件においては, 水素の酸化速度が遅く, 酸素濃度が高い状態が維持されるため, NOx は生成し続ける。

3.2. NOx 生成に及ぼす流量, 印加電圧, 周波数の影響

模擬ガス流量 F , 印加電圧 V_{pp} , 周波数 R_R を変化させると, プラズマへの投入電力が変化するため, 水素の酸化速度は変化し NOx 濃度に影響を及ぼすと考えられる. F, V_{pp}, R_R の 3 つの因子の影響は, エネルギー密度 E_p [J/cm³] で代表できることがわかっている[6]. E_p は, V_{pp} と R_R で決まる投入電力 P と模擬ガスの体積流量 V [cm³/s] から (3) 式で算出され, 単位ガス体積に与えられる電力として定義される。

$$E_p = \frac{P}{V} \quad (3)$$

また, E_p は水素酸化のエネルギー効率 η [g-H₂/J] と良い相関を示すことがわかっているが[6], 本実験においても同様の結果が得られた (Fig.4). なお, η は水素の重量基準供給速度 W [g-H₂/s] から次式で定義される. ここでの X_h は, Fig.2 で水素濃度が一定となった時の値を用いる。

$$\eta = \frac{W(X_h/100)}{P} \quad (4)$$

Fig.5 は, $\phi = 1.0$ 一定のもと F, V_{pp}, R_R を変化させた時の E_p に対する NOx 濃度の変化を示した (Table 1 条件 I). 同図には E_p に対する X_h の変化も示してある. これより, E_p の増加にしたがって X_h は増加し NOx 濃度はわずかに減少する傾向にあること, X_h が 100% に達した後は ($E_p = 5.8$ J/cm³),

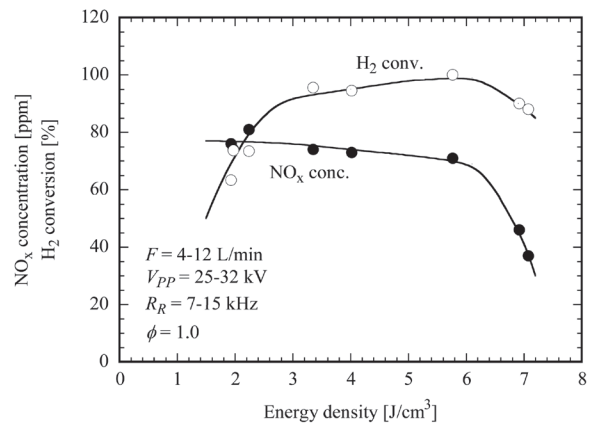


Fig.5 Influence of energy density on NOx concentration and hydrogen conversion at a fixed equivalence ratio.

X_h と NOx 濃度はともに減少することがわかる. $E_p = 5.8$ J/cm³ までは, E_p の増加によって水素酸化速度は速くなるため (Fig.2 では (c), (b), (d) の順に E_p が高い), それに対応して O₂ 消費速度も速くなり NOx 濃度が減少したと考えられる. $E_p = 5.8$ J/cm³ 以上では, 水素の酸化で生成した H₂O が高い E_p により分解され, H₂ が再生成して X_h は低下するものの (Fig.2(a) において H₂ 濃度の増加が見られる), 高い E_p と低濃度の O₂ のもとで NOx の分解が進み, 濃度が急激に減少したと考えられる。

しかしながら, E_p を大きく変化させても NOx 濃度を十分に低減することはできず, E_p によって NOx 濃度を十分に低くすることは困難であることがわかる。

3.3. NOx 生成に及ぼす当量比の影響

Fig.6 は $E_p = 3.4$ J/cm³ 一定のもと ϕ を変化させた時の NOx 濃度と η の変化である (Table 1 条件 II). ϕ を増加させると NOx 濃度は急激に減少し, $\phi = 2.0$ (H₂ 過剰) ではわずか 5 ppm となった. この時 $X_h = 99.5\%$ であるが, 酸化される水素量は $\phi = 1.0$ の時に比較して半分であるため, その

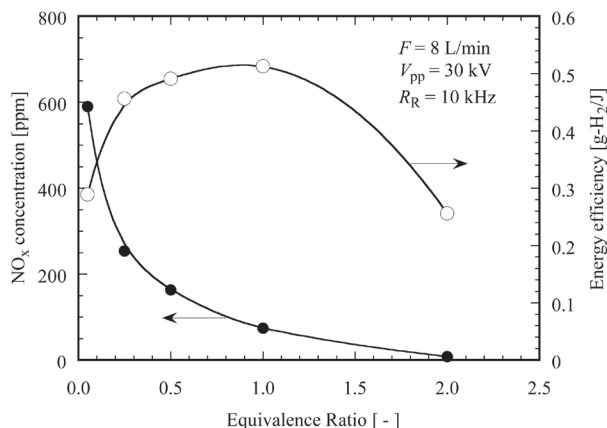


Fig.6 Influence of equivalence ratio on NOx concentration and energy efficiency at a fixed energy density ($E_p = 3.4 \text{ J/cm}^3$).

エネルギー効率は $0.26 \text{ g-H}_2/\text{J}$ と低い。

ϕ が小さいとき, Fig.2(e) からわかるように水素の酸化速度は遅くなるうえ, 高い O_2 濃度のもとで高濃度の NO_x が生成したと考えられる。一方, ϕ が大きいときは, Fig.2(f) にみられるように水素の酸化速度が速くなり, 低濃度 O_2 雰囲気では NO_x の分解が進み, その濃度は極めて低くなったと考えられる。

Fig.6 より, 大気圧プラズマによる水素酸化において NO_x 生成を抑制するには, ϕ を制御すれば良いことがわかる。

4. NO_x 生成・消滅反応機構

大気圧プラズマを用いた水素酸化における NO_x 生成・消滅メカニズムを解明することは, 実用の反応器設計に有効である。前報[4,6]では, プラズマ内の電子衝突反応によって生成する反応中間体 (H ラジカルや O ラジカル) の濃度を Penetrante [10]の手法で推定し, それをガス組成の初期値として反応解析を行った。しかし, この方法では水素酸化挙動の傾向を概ね把握できるものの, 水素転換率の計算値は実験結果と大きく異なった。

本報では, プラズマ特有の反応である電子衝突反応やイオン解離反応, 中性粒子解離・再結合反応などを組み込んだ反応モデルを新たに構築し, 検証を行なった後, NO_x 生成・消滅反応メカニズムを考察した。

4.1. 反応モデル

反応解析には, 詳細化学反応解析支援ソフトウェア CHEMKIN-PRO に含まれるプラズマ完全混合反応器モデル (Plasma Perfectly Stirred Reactor model) [11]を用いた。この反応器モデルには, プラズマ特有の素反応式を組み込むことができる。

さて Fig.2 でわかるように, 本実験では水素や酸素濃度が経時変化する。そこで, 本反応解析においては水素濃度が一定となる定常状態での反応を解析することとした。

Fig.1 に示した反応器内のガス流れを考慮すると, プラグ流反応器モデルが適当であるが, 定常状態の反応解析の場合は, プラズマ完全混合反応器モデルが妥当である[12]。

反応モデルとして, 以下に説明する種々の反応式を組み合わせた合計 276 本の素反応からなるモデルを構築した。特に, 水素酸化反応モデルと NO_x 生成・消滅反応モデルにおいては, 複数提案されているモデル (水素酸化については[13-19], NO_x 生成・消滅については [20-25]) を比較・検討し, 本反応系に最適なモデルを選択した。反応モデルは以下の反応式から成る。

- 1) Yang による H_2 の電子衝突反応式[26].
- 2) Meeks による O_2 の電子衝突反応, イオン反応, 中性粒子反応[11,27].
- 3) Starik and Titova による $\text{H}/\text{N}/\text{O}$ 系での O_2 の電子衝突反応, イオン反応, 中性粒子反応[28].
- 4) Li による H/O 系での水素気相酸化反応[13].
- 5) Glarborg らによる $\text{H}/\text{N}/\text{O}$ 系での NO_x 生成・消滅気相反応[20,21].

また, (5) 式に示す N_2 の電子衝突解離反応については, Morgan and Penetrante [29]の手法により, アレニウス式 ($k = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E_a/RT)$) の反応速度パラメータを次のように推定した[30].



ここで, k は反応速度定数 [$\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$], A は頻度因子, T は温度[K], β は修正係数[-], E_a は活性化エネルギー [cal/mol], R は気体定数 [$\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$]である。

なお, 276 本の素反応式には以下に示す分子, イオン, 電子, 励起種が含まれる。

$\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}, \text{OH}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_4, \text{N}_2\text{O}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{NNH}, \text{N}_2\text{H}_2, \text{HNO}, \text{HONO}, \text{H}_2\text{NO}, \text{HNO}_2, \text{HNO}_3, \text{O}_3, \text{O}^-, \text{O}^+, \text{O}^*, \text{O}^{2+}, \text{H}^+, \text{H}^{2+}, \text{H}^*, \text{NO}^+, \text{O}^{2-}, \text{N}^+, \text{N}^{2+}, \text{NO}^{2-}, \text{NO}^{2+}, \text{H}_2\text{O}^+, \text{NH}_3^+, \text{NO}_3^+, \text{O}_3^+, \text{OH}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{NH}_4^+, e$.

4.2. NO_x 生成・消滅の反応経路

F, ϕ 一定のもと, 投入電力 P (すなわち V_{pp} と R_R) を変化させた時の水素転換率 X_h の計算結果を Fig.7 に示す。同図には実験結果もプロットした。 P が増加すると X_h も増加し, 計算結果は実験結果と良く一致した。

Fig.8 は F, P 一定のもと, ϕ の変化に対する NO_x および N_2O 濃度変化について計算値と測定値を比較した図である。詳細にみると, NO_x 濃度の計算値は低当量比側で実験値よりも高い結果となり, 一方, N_2O 濃度の計算値は実験値よりも低い結果となったが, 概ね両者の傾向を計算によって表現できていることがわかる。

Table 2 には, 電子衝突反応, 水素酸化反応, $\text{NO}_x, \text{N}_2\text{O}$ 生成・消滅反応について, 反応速度の大きい支配的な反応

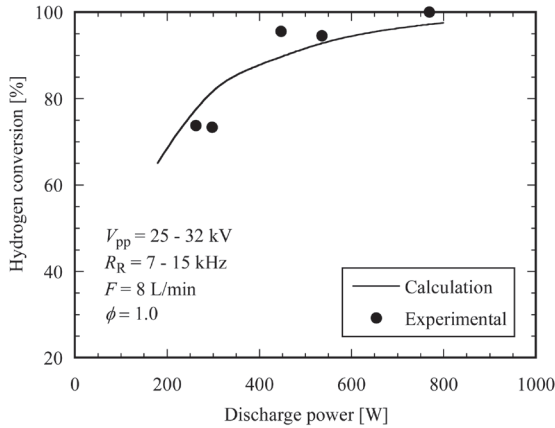


Fig.7 Comparison between calculation results of hydrogen conversion (line) and experimental results (plots).

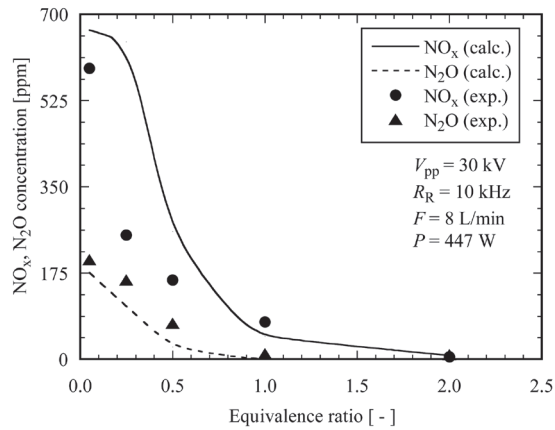
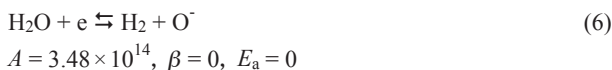


Fig.8 Influence of equivalence ratio on NOx concentration and energy efficiency at a fixed energy density ($E_p = 3.4 \text{ J/cm}^3$).

式をまとめた。また Fig.9 には、これらの反応をフロー図としてまとめた。これらの図表から、大気圧プラズマによる水素酸化における NOx 生成・消滅の反応経路は、以下のようにまとめられる。

水素酸化の主な反応経路は、電子衝突反応 (Table 2 中 R1 の反応) で生じた H ラジカルが O₂ との反応で生じる HO₂ を経由する反応である (R5, R6)。P を増加させると、H ラジカル濃度が増加して水素酸化速度が速くなり、水素転換率は増加する。さらに P を増加させると、H₂O への電子衝突反応、



によって水素が再生成し、水素転換率は減少に転じる (Fig.5)。

NOx 生成の主な反応経路は、電子衝突反応 R3 で生成した N ラジカルと O₂ との反応 R9 である。これより、酸素濃度が高いほど (当量比が低いほど) R9 の速度は速くなり

Table 2 Dominant reactions of NOx formation in hydrogen oxidation by pulsed plasma. $k = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E_a/RT)$. In electron impact reactions, T is electron temperature.

No.	Reaction	A	β	E_a	Ref.
Electron impact reactions					
R1	$e + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	1.02E+16	0	119940	[26]
R2	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	2.72E+11	0.9	51069	[11]
R3	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	4.30E+14	0	130521	estimate
Hydrogen oxidation					
R4	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	2.10E+18	-1	0	[13]
R5	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	2.50E+14	0	1900	[13]
R6	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	5.00E+13	0	1000	[13]
R7	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	7.50E+23	-2.6	0	[13]
R8	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.20E+09	1.3	3630	[13]
NO formation					
R9	$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	6.40E+09	1	3000	[21]
R10	$\text{NO}_2 + \text{N} = \text{NO} + \text{NO}$	1.00E+12	0	0	[21]
R11	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	3.90E+12	0	8000	[21]
NO ₂ formation					
R12	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	2.10E+12	0	-480	[21]
R13	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{M}$	7.50E+19	-1.41	0	[21]
N ₂ O formation					
R14	$\text{NO}_2 + \text{N} = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	8.40E+11	0	0	[21]
NO and N ₂ O decomposition					
R15	$\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	3.30E+12	0.3	1000	[21]
R16	$\text{N}_2\text{O} + e = \text{N}_2 + \text{O}^-$	1.20E+15	0	0	[28]

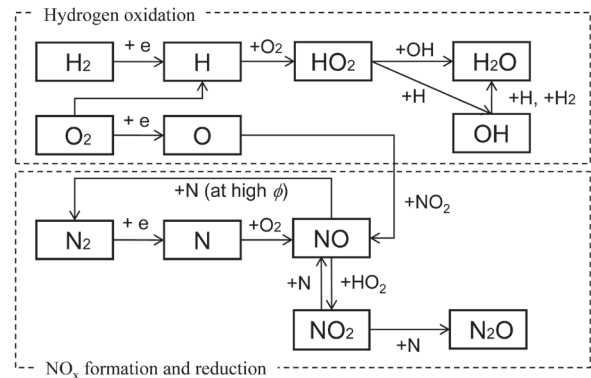


Fig.9 A reaction flow diagram of NOx formation in hydrogen oxidation by pulsed plasma.

NOx 濃度は高くなる。当量比が高くなると、N ラジカルと NO の反応 R15 が支配的になり、NO は N₂ に転換し、NOx 濃度は低くなる (Fig.8)。

N₂O は、NO の酸化で生じた NO₂ を経由して N ラジカルとの反応 R14 で生成するが、酸素濃度の低下にともなって NO および NO₂ 濃度が減少するため、N₂O の生成も抑制される (Fig.8)。

5. 結言

H₂/O₂/N₂ 混合ガス中の水素を大気圧プラズマで酸化した時の NOx 生成挙動を調べた。水素濃度 2.0 vol% 一定のもと、ガス流量 (4 - 12 L/min)、印加電圧 (25 - 32 kV)、周波数 (7 - 15 kHz)、当量比 (0.05 - 2.0) を変化させてプラズマ

反応器出口のNO_x濃度を測定した。

ガス流量, 印加電圧, 周波数の影響は, エネルギー密度 E_p で評価できる。 E_p が高くなるにつれて NO_x 濃度は緩やかに減少したが, $E_p = 5.8 \text{ J/cm}^3$ 以上では急激な減少がみられた。しかし E_p によって NO_x 濃度を十分に低減することはできなかった。当量比 ϕ は NO_x 濃度に大きな影響を及ぼし, $\phi = 2.0$ の時, NO_x 濃度は 5 ppm に抑制できた。

電子衝突反応, イオン解離反応, 中性粒子反応, 水素酸化反応, NO_x 生成・消滅反応を考慮した 276 本の素反応からなる反応モデルを構築し, プラズマ完全混合反応器モデルにより水素酸化および NO_x 生成の反応経路を考察した。水素転換率, NO_x 濃度および N₂O 濃度の計算結果と実験結果は概ね一致した。NO_x 生成の主な反応経路は, プラズマで生成した N ラジカルと O₂ との反応であり, ϕ が小さいほど NO_x 濃度は高くなる。 $\phi = 2.0$ の時, N ラジカルと NO の反応によって NO は N₂ に転換するため, NO_x 濃度は低くなることがわかった。

これらから, 実用の大気圧プラズマ反応器の設計においては, 反応器内の当量比を制御可能な構造, すなわち空気を多段で注入する反応器を考えることができる。

References

- Matsuda, S. and Tanaka, K., *J. Jpn Inst. Energy* (in Japanese) 85: 738-744 (2006).
- Kambara, S., *Chemical Engineering* (in Japanese) 53: 715-719 (2008).
- Mitsuishi, H., *Jidousya-gijyutsu* (in Japanese) 27: 287-292 (2005).
- Osakabe, T., Kambara, S., Kuriyama, R., Koyano, A., Yukimura, K., Moritomi, H., *J. Combust. Society Jpn.* (in Japanese) 50, 136-144 (2008).
- Nozaki, T., Okazaki, K., *J. Jpn. Inst. Energy* (in Japanese) 84: 462-467 (2005).
- Kambara, S., Kuriyama, R., Osakabe, T., Yukimura, K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 6792-6799 (2008).
- Kambara, S., *J. Fuel Cell Technology* (in Japanese) 8(3): 102-106 (2009).
- Christof, H., Gerhard, P. J., *Ozone Sci. Eng.*, 27(1): 59-68 (2005).
- Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E., Wallman, P. H., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 23:679-687 (1995).
- Penetrante, B. M., *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Springer-Verlag, Berlin GDR, 65-99 (1993).
- Meeks, E., Ho, P., *Thin Solid Film*, 365: 334-347 (2000).
- Li, R., Liu, X., *Chem. Eng. Sci.* 55: 2481-2489 (2000).
- Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Dryer, F., *Int. J. Chem. Kinetics*. 36: 566-575 (2004).
- Miller, J. A., Bowman, C. T., *Prog. Energy Combust. Sci.* 15: 287-338 (1989).
- Yetter, R. A., Dryer, F. L., Rabitz, H., *Combust. Sci. Tech.* 79: 97-128 (1991).
- Mueller, M. A., Kim, T. J., Yetter, R., Dryer, F., *Int. J. Chem. Kinetics*. 31: 113-125 (1999).
- O'Conaire, M., Curran, H. J., Simmie, J. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., *Int. J. Chem. Kinetics*. 36: 603-622 (2004).
- Del Álamo, G., Williams, F. A., Sánchez, A. L., *Combust. Sci. Technol.* 176: 1599-1626 (2004).
- Davis, S., Joshi, A., Wang, H., Egolfopoulos, F., *Proc. Combust. Inst.* 30: 1283-1292 (2005).
- Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A., *Combust. Flame*, 115:1-27 (1998).
- Skreiberg, Ø., Kilpinen, P., Glarborg, P., *Combust. Flame*, 136:501-518 (2004).
- Miller, J.A., Bowman, C.T., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15: 287-337 (1989).
- Lindstedt, R.P., Lockwood, F.C., Selim, M.A., *Combust. Sci. Technol.*, 99: 253-276 (1994).
- Dagaut, P., Nicolle, A., *Proc. Combust. Inst.*, 30: 1211-1218 (2005).
- GRI Mech <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/>.
- Yang, Y., *Plasma Chem. and Plasma Process.*, 23(2): 327-346 (2003).
- Meeks, E., Larson, R.S., Ho, P., Han, S.M., Edelberg, E., Aydil, E., Apblett, C., *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(A):544-549 (1998).
- Starik, A.M., Titova, N.S., *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 38(3):253-268 (2002).
- Morgan, W.L., Penetrante, B.M., *Comput. Phys. Commun.*, 58(1-2):127-152 (1990).
- T. Nozaki, Doctoral Thesis, Tokyo Institute of Technology, pp.80-96 (2003).