有害大気汚染物質対策における低温プラズマ法の 応用と研究課題*

尾 形 敦^{*1}

(受理2002年11月25日, 掲載決定2003年3月1日)

Advanced Nonthermal Plasma Technology for the Removal of Dilute Volatile Organic Compounds

Atsushi OGATA

Institute for Environmental Management Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

(Received November 25, 2002, Accepted March 1, 2003)

1 は し め に

揮発性有機化合物が環境に与える影響が明らかになってくるとともに, これまで規制対象となっていなかった物質や排出原に対しても, 規制が求められることが予想される。その場合, これまで確立している焼却法, 触媒燃焼法, 吸着法等の技術だけでは対応できないケースも想定されるため, これらを代替あるいは補う技術の一つとして低温(非平衡)プラズマ法が注目されている¹⁻¹²⁾。既に, 臭気程度の低濃度(ppb)の化学物質に関しては, 低温プラズマ法を応用した技術が数多く実用化されているが, 数十から数百ppmの化学物質に対しては, 依然として電力効率や二次有害副生成物等の課題が残されており, 優れた方法が確立していない。

本稿では, 揮発性有機化合物(VOCs)対策にのみ解説の対象を絞り, はしめにこの対策技術として研究されている常温・常圧条件下で操作可能な低温プラズマ法を簡単に説明したのち, 当研究グループで行ってきたパノクトヘット式反応器を用いた芳香族炭化水素の分解反応の結果を中心に低温プラズマ反応の特徴と問題点, またこれを解決するための研究動向や方向性について紹介する。

2 各種低温プラズマ発生方式

低温プラズマ法の中でも常温・常圧下で用いることのできる手法は限られている。反応器や放電方式の違いにより, VOCs処理では主に沿面放電, 無声放電, パノクトヘット式放電, パルス放電等が用いられている。それらの放電方式の概要を以下に示す。なお, 同じ放電方式でも複数の構造の反応器が報告されており, この詳細については他の解説で紹介されているのでそちらを参照されたい¹⁰⁻¹⁷⁾。

- 沿面放電 セラミック中に埋め込まれた接地電極とセラミック上に配した線状電極間に数キロヘルツの高周波電圧を印加し放電させることにより, 線状電極の周囲のセラミック表面に沿ってプラズマを発生させる
- 無声放電 片側あるいは両側に適当な誘電体(ガラスなど)を挿入した電極間に高周波電圧を加え, プラズマを発生させる
- パノクトヘット式放電¹¹⁾ 強誘電体ベレノトを電極間に充填し, 交流高電圧を印加することにより, ベレノト間の空隙全体をプラズマ化させる
- パルス放電 反応器の形態よりも電源に特徴のある方法で, 電極間に立ち上がり時間数十ns, 持続時間1μs以下の直流パルス高電圧を印加することで放電電極からストリーマー放電を発生させ, 電極間の広い範囲をプラズマ化させる

* 平成14年10月18日 第43回真空に関する連合講演会で講演

*1 独立行政法人 産業技術総合研究所 環境管理研究部門 (〒305-8569 茨城県つくは市小野川16-1 つくはセンタ西)

Table 1 Reported decomposition rate of various volatile organic compounds by nonthermal plasma

Volatile organic compounds	Formula	Concentration	Decomposition rate
Methane	CH ₄	113–1000 ppm	15–90%
Methanol	CH ₃ OH	400 ppm	95%
Formaldehyde	HCHO	40–100 ppm	97%
Ethane	C ₂ H ₆	1000 ppm	51%
Ethylene	C ₂ H ₄	1000 ppm	96%
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	5–282 ppm	100%
Acetone	CH ₃ COCH ₃	100–20000 ppm	99%
2-Propanol	C ₃ H ₇ OH	100–1000 ppm	99%
Butane	C ₄ H ₁₀	1000 ppm	58–90%
Methylacetate	CH ₃ COOCH ₃	1000 ppm	50–95%
Methylethylketone	CH ₃ OC ₂ H ₅	113 ppm	85%
Ethylacetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1000 ppm	50–80%
Butylacetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉	1000 ppm	70%
Hexane	C ₆ H ₁₄	113 ppm	55%
cyclo-Hexane	C ₆ H ₁₂	113 ppm	65%
Hexene	C ₆ H ₁₂	113 ppm	95%
Benzene	C ₆ H ₆	10–650 ppm	98–100%
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	60–2000 ppm	36–100%
Xylene (o-, m-, p-)	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	2–200 ppm	100%
Ethyl benzene	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0.2 ppm	100%
Styrene	C ₆ H ₅ C ₂ H ₃	1000–5370 ppm	> 90%
Bromomethane	CH ₃ Br	1000 ppm	100%
Tetrachloromethane	CCl ₄	200–3000 ppm	60–100%
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	1000 ppm	60–99%
Chlorodifluoromethane	CHClF ₂	200 ppm	90%
Dichlorodifluoromethane	CCl ₂ F ₂	1000 ppm	90%
Chlorotrifluoromethane	CClF ₃	200 ppm	85%
Trifluoromethane	CHF ₃	200 ppm	80%
Tetrafluoromethane	CF ₄	1000 ppm	32–70%
Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	1000 ppm	99%
Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	450–1000 ppm	90%
Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	50–23000 ppm	90–100%
Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	100–1000 ppm	99%
Trichlorotrifluoroethane	C ₂ Cl ₃ F ₃	1000–10000 ppm	90–100%
Chloropentafluoroethane	C ₂ ClF ₅	200 ppm	100%
Hexafluoroethane	C ₂ F ₆	1750–3000 ppm	66%

3. 低温プラズマ法の課題と解決策の模索

先にあげた低温プラズマ法を用いて、様々な VOCs の分解反応が調べられており、Table 1 に示すように同手法はいずれに対しても高い分解能力を示すことが報告されている。しかし、この技術を実用化するためには、いくつかの課題を解決しなければならない。例えば、生成物に関しては、炭化水素の場合、ほとんどが CO と CO₂ へ酸化分解されるが、一部の反応器や酸素濃度の低い反応条件、あるいはハロゲンを含む VOCs の分解では反応器前後の炭素の物質収支が合わず、粒子状物質の生成、反応器内部へのタール付着、あるいは炭素析出が報告されている^{1,2)}。特に、ハロゲン系では、除去された VOCs から様々な有害生成物が発生する^{3,4,6-8)}。さらに、バックグラウンドガスに空気を用いているので、反応条件によっては O₂ と N₂ の放電副生物として NO_x、N₂O、O₃ が観測されている⁹⁾。現在、これらを解決するために様々な試みがなされており、その流れは以下の二つに大別できる。

3.1 プラズマ操作条件の最適化

一つは、反応器、電源、反応条件等のプラズマ操作条件の最適化である。これまでの報告では互いに反応条件（対象ガス、流速、共存ガスの影響など）が同じとは限らないため、それぞれの長所、短所を同一の基準で比較できるほどの情報は得られていない。特に、分解効率の向上に重点が置かれてきたため、副生成物、放電生成物についての解析が充分とは言えないケースもあり、単純に分解効率だけで環境対策技術としての有用性を判断できない状況にある。

このプラズマ操作条件の最適化が極めて重要であることを、最も系統的に調べられているパケットベッド反応器における実験結果を例に紹介する。

3.1.1 反応器に充填する誘電材料の違いによる影響⁹⁾

パケットベッド反応器 (Fig. 1(a): SUS) では、充填材料（組成、誘電率）あるいは印加する交流周波数を変えることによって、放電条件の制御が可能である。そこで、誘電率（比誘電率）が異なる種々の強誘電材料を反応器に充填し、ベンゼンの分解を行ったときの結果を Fig. 2 に示す。誘電率によって分解性能に大きな違いが表れていることがわかる。一般に、誘電率が高い誘電材料は低いものに比べ電力効率は高いが、一定（1,100）以上の誘電率を持つものではほぼ同じ（高い）電力効率が得られる。また、NO_x の発生については誘電率が高くなるほど多くなり、NO_x の抑制には低い誘電率の材料が適しているが、低くなりすぎると O₃ の発生を伴うことになる。

Fig. 1 Configuration of (a) SUS and (b) GL reactors packed with BaTiO₃ pellets.

3.1.2 反応器の構造（放電方式）の違いによる影響¹⁸⁾

次に、放電方式が反応特性に与える影響について、同じ反応条件で比較・検討を行った結果を紹介する。比較には、従来型のパケットベッド反応器 (SUS) と外部電極の内側にガラス管を挿入した構造の反応器 (Fig. 1 (b): GL) を用いた。どちらも強誘電体を充填しているが、後者では強誘電体の特性がほとんど活かされておらず、実質的には無声放電が生じている。この異なる放電方式の反応器を用いたベンゼンの分解率は、両反応器で 2 割程度の違いしかみられなかったが、生成物や放電副生成物については極めて対照的な結果が得られた。両反応器でベンゼンの分解を行ったときの O₃ と NO_x の発

Fig. 2 Effect of relative dielectric constant on the plasma system. The relationship between benzene conversion and applied electrical energy.

Fig. 3 Behavior of O_3 formation as a function of benzene conversion.

生挙動を Figs. 3 と 4 に示す。これらの図から明らかに、同じベンゼン分解率で比較すると前者では NO_x が多く発生し、 O_3 はほとんど検出されていない。一方、後者では NO_x はほとんど検出されないが、 O_3 の発生は極めて多い。さらに、酸化生成物に関しても前者では 98% 以上のベンゼンが CO と CO_2 に酸化されるが、後者では反応器前後の炭素の物質収支が取れておらず、炭素の析出や粒子状物質の生成が危惧されている。

3.1.3 研究の方向性

これまでに、最適な反応器およびその操作条件を得るに至っていないが、プラズマ操作因子によって反応器の

Fig. 4 Behavior of NO_x formation as a function of benzene conversion.

特性が大きく変わることを理解していただけたと思う。今後、反応系に適した放電方式を選択するためにも、パケットベッド式放電以外の沿面放電、無声放電、パルス放電、あるいはこれらを複合させた方式についてその特性を詳細に整理し、系統的に情報を蓄積していくことが必要不可欠である。

3.2 他の技術との複合化

プラズマ法の問題点を解決するもう一つの手法として、他の技術との組み合わせが試みられている。その中でも触媒との組み合わせが比較的良く調べられている。その組み合わせ法にも大きく一段式と多段式の二通りの方法があるが、ここではシステムをシンプルにするため一段で触媒法と組み合わせた事例を紹介する。ここで紹介するパケットベッド反応器は、他の反応器と比べて触媒との組み合わせが容易であることが知られている¹⁵⁾。

3.2.1 副生成物の発生抑制を目指して（低温プラズマと触媒の複合化）¹⁹⁾

パケットベッド反応器内に充填する強誘電体と触媒を物理的に混合することにより低温プラズマと触媒の複合化を行った¹⁹⁾。強誘電体のみで充填されている従来型反応器と触媒複合型反応器を用い、一定時間（30分間）の放電で生成した全 CO_x 量の相対比（従来型基準）、その中の CO_2 選択率、及び N_2O 量の相対比を Table 2 に示す。この結果、アルミナや触媒を複合させたほとんどの反応系で分解量（分解効率）が増加していることがわかる。また、 CO_2 選択率についてはアルミナを用いることで従来型よりも改善されるが、金属活性種を担持したものではさらにプラスの効果が認められた。同時に、放電副生成物の N_2O 発生も抑制され、 CO_2 選択率同様、触媒ごとにその効果が異なることも明らかになった。

Table 2 Products (byproducts) for the decomposition of benzene using the hybrid reactors at 6.0 W of input power for 30 min

Combined pellets with BaTiO ₃	Relative ratio of products ± 1 (Total amount of formation/mol)			CO ₂ Selectivity
	COx	N ₂ O	NOx	
None	1.0 (2.4×10^{-4})	1.0 (3.1×10^{-5})	1.0 (1.8×10^{-4})	67
Al ₂ O ₃	1.2	0.7	1.1	72–76
Ni/Al ₂ O ₃	1.2	0.7	—	78
Mo/Al ₂ O ₃	1.1	0.6	—	74
Rh/Al ₂ O ₃	1.1	0.7	—	75
Pt/Al ₂ O ₃	1.2	0.7	—	76
Pd/Al ₂ O ₃	1.0	0.7	—	76
Cu/Al ₂ O ₃	1.2	0.6	—	76
Ag/Al ₂ O ₃	1.2	0.6	—	76
Co/Al ₂ O ₃	1.1	0.7	—	78
MS-3A	2.1	1.1	0.8	63
MS-4A	1.7	1.0	0.6	61
MS-5A	1.7	1.0	0.6	63
MS-13X	1.4	0.9	0.6	74

3.2.2 電力効率の向上を目指して（低温プラズマと吸着剤の複合化）²⁰⁾

一方、VOCs 分解率は、反応ガス中に含まれる VOCs の濃度が低いほど高くなることが知られている。しかし、電力効率（単位当たりの投入エネルギー当たりに分解可能な VOCs 量）は逆に高濃度の方が高い⁹⁾。低濃度の VOCs を吸着剤等で濃縮することにより電力効率が向上することが期待されたので、触媒の代わりに吸着能力の高いゼオライト（モレキュラーシーブ：MS）を複合化したバクトベッド反応器で希薄濃度ベンゼンのプラズマ分解反応を行った²⁰⁾。反応に先だち、ゼオライトに気相ベンゼンを充分吸着させた後、放電を開始した。その結果、ゼオライトを用いた反応器で従来型よりも COx 生成量（ベンゼン分解量）が多く（Table 2）、その値は気相ベンゼンが全て分解酸化したときに生じる理論 COx 量を超えていることから、気相中だけでなくゼオライト上に濃縮されたベンゼンもプラズマ分解を受け、電力効率が向上することが明らかになった。同時に、窒素酸化物（NOx）の発生抑制も観測された。

3.2.3 研究の方向性

近年、この他にも一段式の複合化法では、光触媒では

知られている TiO₂ を組み合わせた反応器^{21–24)} や電極に異なる金属材料を用いた反応器²⁵⁾ でも VOCs 分解に対して触媒効果が発現することが報告されている。

一方、プラズマ反応器の前後に他の技術を組み合わせることとは比較的容易であるため多段式の方法も検討されている。例えば、上流側にプラズマ反応器（無声放電）をその下流に触媒層（常温）を配置することにより、システムの前段で主に高濃度の O₃ を発生させ、後段の触媒上でその O₃ の分解により生じる酸素活性種を利用して VOCs を分解する手法である^{26,27)}。この他に、NOx 処理の目的ではあるが、プラズマ反応器の下流にケミカルプロセスを組み合わせた方法（多段式）なども報告されている²⁸⁾。

これらの方法はそれぞれ一長一短があり、組み合わせ手法の優劣はつけがたいが、他の技術との組み合わせがプラズマ法の高度化に対し極めて重要であることがわかる。

4. おわりに

現在までに揮発性有機化合物対策における最適なプラズマ反応器及びその操作条件については明らかになっていないが、副反応を最小限に抑え、より望ましい生成物へ高い効率で酸化する技術を確立するためには、同じ反応条件の下、複数の手法でプラズマ反応を系統的に比較・検討し、それぞれの長所・短所を明白にしなければならぬ。特に、後半に紹介した他の技術との連携を考慮する上でも、それにあった操作条件等の設定は必要不可欠であろう。

最後に、本解説が実用化へ向けた低温プラズマ技術の開発に少しでもお役に立てれば幸いである。

〔文 献〕

- 1) T. Yamamoto, P. A. Lowless, M. K. Owen and D. S. Ensor: NATO ASI Series, **34, part B** (1993) 223.
- 2) C. N. Nunez, G. H. Ramsey, W. H. Ponder and J. H. Abott: Air & WASTE, **43** (1993) 242.
- 3) H. Kohno, A. A. Berezin, J. S. Chang, T. Yamamoto, A. Shibuya and S. Honda: IEEE Trans. Ind. Applcat., **34** (1998) 953.
- 4) S. Futamura and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Appl., **33** (1997) 447.
- 5) T. Yamamoto, K. Mizuno, I. Tamori, A. Ogata, M. Nifuku, M. Michalska and G. Prieto: IEEE Trans. Ind. Applcat., **32** (1996) 100.
- 6) T. Oda, R. Yamashita and T. Takahashi: IEEE Trans. Ind. Applcat., **32** (1996) 227.
- 7) T. Oda, R. Yamashita, K. Tanaka, T. Takahashi and S. Masuda: IEEE Trans. Ind. Applcat., **32** (1996) 1044.

- 8) T. Yamamoto, J. S. Chang, A. A. Berezin, H. Kohno, S. Honda and A. Shibuya: J. Adv. Oxid. Technol., **1** (1996) 67.
- 9) A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiya-
ma and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Applcat., **35**
(1999) 753.
- 10) 新版 静電気ハンドブック (静電気学会編), オ-
ム社, 東京, 1998, p. 28.
- 11) A. Mizuno, Y. Yamazaki, H. Ito and H. Yoshida:
IEEE Trans. Ind. Applicat., **28** (1992) 535.
- 12) 尾形 敦: 静電気学会誌, **24** (2000) 29.
- 13) 伊藤泰郎: 静電気学会誌, **21** (1997) 2.
- 14) 小田哲治: 静電気学会誌, **19** (1995) 283.
- 15) 水野 彰: 静電気学会誌, **19** (1995) 289.
- 16) 山本俊昭: 静電気学会誌, **19** (1995) 301.
- 17) R. Hackam and H. Akiyama: IEEE Trans. Dielectr.
Insul., **7** (2000) 654.
- 18) A. Ogata, K. Miyamae, K. Mizuno, S. Kushiya-
ma and M. Tezuka: Plasma Chem. Plasma Process., **22**
(2002) 537.
- 19) A. Ogata, K. Yamanouchi, K. Mizuno, K. Kushiya-
ma and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Applicat., **35**
(1999) 1289.
- 20) A. Ogata, D. Ito, K. Mizuno, S. Kushiya-
ma and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Applcat., **37** (2001) 959.
- 21) M. Kang, B.-J. Kim, S. M. Cho, C.-H. Chung,
B.-W. Kim, G. Y. Han and K. J. Yoon: J. Mol. Catal.
A, **180** (2002) 125.
- 22) T. Oda, T. Takahashi and S. Kohzuma: IEEE
Trans. Ind. Applicat., **37** (2001) 965.
- 23) 永長久寛, 梶島 一, 二タ村森: 静電気学会誌,
26 (2002) 228.
- 24) D. Li, D. Yakushiji, S. Kanazawa, T. Ohkubo and
Y. Nomoto: J. Electrostat., **55** (2002) 311.
- 25) X. Chen, J. Rozak, J.-C. Lin, S. L. Suib, Y. Hayashi
and H. Matsumoto: Appl. Catal. A, **219** (2001) 25.
- 26) K.-P. Francke, H. Miessner and R. Rudolph: Plasma
Chem. Plasma Process., **20** (2000) 393.
- 27) H. Einaga, T. Ibusuki and S. Futamura: IEEE
Trans. Ind. Applcat., **37** (2001) 1476.
- 28) T. Yamamoto, C. L. Yang, M. Beltran and Z.
Kravets: IEEE Trans. Ind. Applcat., **36** (2000) 923.