

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-733

(P2007-733A)

(43) 公開日 平成19年1月11日(2007.1.11)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B01D 53/56</b> (2006.01)	B01D 53/34	129A 4D002
<b>B01D 53/81</b> (2006.01)	B01D 53/36	101Z 4D048
<b>B01D 53/94</b> (2006.01)	B01D 53/34	123D 4G066
<b>B01D 53/50</b> (2006.01)	B01D 53/34	120D 4G075
<b>B01D 53/72</b> (2006.01)	B01D 53/34	135A

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-181866 (P2005-181866)	(71) 出願人	505127721 公立大学法人大阪府立大学 大阪府堺市中区学園町1-1
(22) 出願日	平成17年6月22日 (2005.6.22)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	大久保 雅章 大阪府堺市学園町1-1号 公立大学法人 大阪府立大学内
		(72) 発明者	山本 俊昭 大阪府堺市学園町1-1号 公立大学法人 大阪府立大学内

最終頁に続く

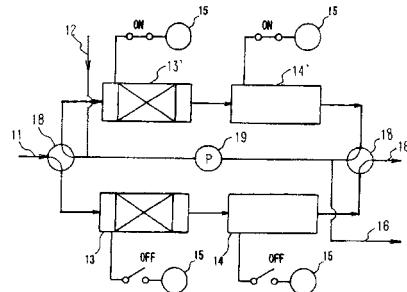
(54) 【発明の名称】ガス処理方法及び処理装置

## (57) 【要約】

【課題】トンネル等の換気ガスに含まれるNO<sub>x</sub>は極めて低濃度ではあるが人体や環境に悪影響を及ぼすことがあるため、当該物を処理する。

【解決手段】大気の一部分として捕集されたガス中の被処理成分を吸着剤13に吸着後、流路を切り替え、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスを吸着剤の存在する流路に流し、放電を発生させ窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤13'に印加し、被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生及び下流のプラズマリアクタ14'で窒素プラズマによる被処理成分除去を行う。

【選択図】図8



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

i) 大気の一部分として捕集されたガスを吸着剤と接触させることにより、当該ガス中のNOxを含む被処理成分を前記吸着剤に吸着させる工程と、

ii) 前記吸着剤に酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスの存在下で非熱プラズマを印加させることにより吸着剤からの前記被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生を行う工程と、

iii) iii) 工程で脱着された被処理成分を、下流に接続又は一体化又は離れた位置に配置された被処理成分除去プラズマリアクタ内に導き、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスの存在下で非熱プラズマを印加することによりNOxを含む被処理成分を分解処理する工程、

とからなるガス処理方法。

## 【請求項 2】

前記ガスが、トンネル内、地下駐車場内、屋内駐車場内、都市内幹線道路近傍のいずれから捕集された大気の一部分であることを特徴とする請求項1のガス処理方法。

## 【請求項 3】

前記ガスの被処理成分がNO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、揮発性有機化合物(VOC's)、ダイオキシン類に代表される環境汚染物質、炭化水素、CO、CO<sub>2</sub>及び水蒸気(H<sub>2</sub>O)から選ばれる少なくとも一つである請求項1又は2のいずれかに記載のガス処理方法。

## 【請求項 4】

前記酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスが、酸素透過膜、窒素透過膜、酸素吸着剤、窒素吸着剤のいずれかを備えた窒素ガス発生装置から排出されることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載のガス処理方法。

## 【請求項 5】

前記吸着剤内部、又はプラズマリアクタ内部、又はその下流のうち、少なくとも一個所に、触媒が配置されている請求項1又は2のいずれかに記載のガス処理方法。

## 【請求項 6】

請求項1に記載の方法を実施するための装置であつて、

大気の一部分として捕集されたガス中のNOxを含む被処理成分を吸着剤に吸着させる吸着部と、

酸素濃度10vol%以下で、純度90vol%以上の窒素ガスを供給するためのガス供給部と、前記窒素ガスの存在下で非熱プラズマを発生するためのプラズマ発生部と、

前記被処理成分除去プラズマリアクタ部、

とからなり、

前記吸着部に前記ガス供給部とプラズマ発生部が付設され、前記被処理成分除去プラズマリアクタ部は、吸着部の下流に接続又は一体化又は離れた位置に配置され且つ前記プラズマ発生部が付設されてなるガス処理装置。

## 【請求項 7】

前記ガスが、トンネル内、地下駐車場内、屋内駐車場内、都市内幹線道路近傍のいずれから捕集された大気の一部分であることを特徴とする請求項6のガス処理装置。

## 【請求項 8】

吸着部の吸着剤にプラズマを印加するリアクタと、前記被処理成分除去のためのプラズマリアクタとが、ガス流入口から排気口に向かい直列に配置された流路を複数準備し、切り替えできるように配置した請求項6又は7のいずれかに記載のガス処理装置。

## 【請求項 9】

前記流路の切り替え方式が、弁切り替え方式又は回転式ロータ方式である請求項8に記載のガス処理装置。

## 【請求項 10】

前記被処理成分の脱着、還元処理時の流路が、ガス循環式である請求6又は7のいずれ

10

20

30

40

50

かに記載のガス処理装置。

【請求項 1 1】

前記ガス処理装置に、大気圧以下あるいは大気圧以上にガス圧力を変化させて、吸着及び脱着を促進する排気装置をさらに備えた請求項 6 又は 7 のいずれかに記載のガス処理装置。

【請求項 1 2】

前記ガス処理装置に、当該ガス又は窒素ガスを加熱又は冷却して、吸着及び脱着を促進する装置をさらに備えた請求項 6 又は 7 のいずれかに記載のガス処理装置。

【請求項 1 3】

前記ガス処理装置に、酸素透過膜、窒素透過膜、酸素吸着剤、窒素吸着剤のいずれかを備えた窒素ガス発生装置をさらに備えた請求項 6 又は 7 のいずれかに記載のガス処理装置。

【請求項 1 4】

前記ガス処理装置に、ガス中に含まれる窒素酸化物をオゾンを用いて酸化する前処理装置をさらに備えた請求項 6 又は 7 のいずれかに記載のガス処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、例えば道路トンネル内等の換気施設において、大気ガス中における、NO<sub>x</sub>（窒素酸化物）などのガス処理方法及び処理装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

道路トンネル内等の換気施設は、トンネル等の利用者の安全性と快適性および円滑な交通を確保するうえで、最も基本的な施設の一部である。特に近年、道路トンネルの増加および長大化傾向に伴い、換気施設の計画、設計および運用は、道路トンネルの全体計画における初期の段階から慎重に検討されるべき事項として重要な位置を占めている。また、換気施設の機器などは、技術の進歩に伴い、性能および効率が向上してきている。さらに、自動車の大型化、エンジンの性能向上など道路トンネル等の換気施設をとりまく諸情勢が大きく変化してきている。

【0 0 0 3】

例えば、東京での首都高速中央環状新宿線が建設予定されており、その多くをトンネルが占めている。そのトンネル等の換気に NO<sub>x</sub>（窒素酸化物）を除去する脱硝装置が設置される提案がある。しかし今回、脱硝装置がトンネル等の換気所に設置されるのは初めてであり、多くの提案がある。

【0 0 0 4】

脱硝装置としては、活性炭による吸着式と吸収式がある。吸着式では活性炭の吸着できる NO<sub>2</sub>量には限界があるので半月に 1 回程度、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>（亜硫酸ナトリウム）が含まれた再生液と呼ばれる液体に活性炭を数十分浸漬する湿式処理が必要である。

【0 0 0 5】

もう一方の方式である吸収式はあらかじめ活性炭に KOH（水酸化カリウム）を含ませておく必要があり、これも半年から 1 年に 1 回程度の頻度で再生させなければならない。再生する場合は、工場に持ち帰り、再び NO<sub>2</sub>の除去ができるように再生する「持ち帰り方式」が経済性に優れているとしている。

【0 0 0 6】

従来火力発電所などの大型固定発生源からの排ガスに対して、集塵装置（粒子捕集）や脱硫装置（Desox）は比較的経済的な高性能除去技術を確立してきたが、従来式の選択触媒還元方式では、脱硝装置（DeNOx）には運転温度条件、除去効率、コスト面で大きな問題があった。本発明者は更に、大気圧非平衡低温プラズマ処理と化学反応プロセスを結合させ、プラズマによります NO を低電力で完全に酸化させ、生じた NO<sub>2</sub>を Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>により還元するハイブリッド法により、N<sub>2</sub>Oなどの副生成物の発生を抑制させつつ

10

20

30

40

50

、選択的触媒還元法の1/4以下のコストとなる高効率NO<sub>x</sub>除去法を開発した（特許文献1）。

【0007】

また、主としてディーゼルエンジンの排ガス処理を目的として、エンジンの排気ガス流路においてガス中の被処理成分を吸着剤に吸着後、窒素ガス又は低酸素ガスを吸着剤の存在する流路に流し、放電を発生させ前記窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤に印加し、被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生及び下流での窒素プラズマによる被処理成分を行う高効率NO<sub>x</sub>除去を開発した（特許文献2）。

【特許文献1】特開2000-117049号

【特許文献2】特願2003-361010号

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

道路トンネル等における換気の目的は、トンネル等利用者の安全で快適な通行を確保すること、およびトンネル内等における各種の管理業務のための環境を確保することである。このためには、自動車の排出ガス中に含まれる有害物質が利用者および保守作業員などに生理的な悪影響を与えないようにすること、および良好な視野環境を確保することである。

【0009】

自動車の排出ガス中に含まれる生理的な影響を及ぼす有害物質には、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）、炭化水素（HC）など多種類の成分があるが、一酸化炭素に対して必要とする換気量で換気を行えば、その他の有害成分は安全な濃度になるとしている。

【0010】

自動車の排出ガス中には、燃料である炭化水素の燃焼生成物として二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）および水分（H<sub>2</sub>O）が主成分として含まれるほか、複雑な燃焼過程における中間生成物、未燃焼成分、燃料に含まれる不純物の燃焼生成物、燃料および空気が高温・高圧下におかれるための反応生成物など極めて多種多様の成分が含まれる。

【0011】

これらのうち有害成分として問題となるものの内で、空気が高温・高圧下におかれるために窒素と酸素が反応して生じる窒素酸化物（NO<sub>x</sub>：NO、NO<sub>2</sub>など）および不純物からの生成物としての硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）などである。

【0012】

その中で、窒素酸化物の従来からの処理方式は、NO<sub>x</sub>を含む被処理成分を吸着剤に吸着させた後に化学処理を施して除去していたが、本発明は、非熱プラズマを吸着剤に印加して処理し、吸着剤に湿式処理などの複雑な化学処理をすることなく処理することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

主な第1の解決手段は、i) 大気の一部分として捕集されたガスを吸着剤と接触させることにより、当該ガス中のNO<sub>x</sub>を含む被処理成分を前記吸着剤に吸着させる工程と、

ii) 前記吸着剤に酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスの存在下で非熱プラズマを印加させることにより吸着剤からの前記被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生を行う工程と、

iii) iii) 工程で脱着された被処理成分を、下流に接続又は一体化又は離れた位置に配置された被処理成分除去プラズマリアクタ内に導き、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスの存在下で非熱プラズマを印加することによりNO<sub>x</sub>を含む被処理成分を分解処理する工程、

とかなるガス処理方法である。

【0014】

20

30

40

50

主な第2の解決手段は、第1の解決手段に記載の方法を実施するための装置であって、大気の一部分として捕集されたガス中のNOxを含む被処理成分を吸着剤に吸着させる

吸着部と、酸素濃度10vol%以下で、純度90vol%以上の窒素ガスを供給するためのガス供給部と、前記窒素ガスの存在下で非熱プラズマを発生するためのプラズマ発生部と、前記被処理成分除去プラズマリアクタ部、

とからなり、前記吸着部に前記ガス供給部とプラズマ発生部が付設され、前記被処理成分除去プラズマリアクタ部は、吸着部の下流に接続又は一体化又は離れた位置に配置され且つ前記プラズマ発生部が付設されてなるガス処理装置である。

#### 【0015】

本発明のガス処理方法及び処理装置においては、非熱プラズマを吸着剤に印加し、被処理成分の脱着処理と吸着剤の再生処理をした後、下流または個別に例え工場におかれた装置により窒素プラズマによる被処理成分の除去を行うことが好ましい。

#### 【0016】

本発明は、トンネル内、地下駐車場内、屋内駐車場内、都市内幹線道路近傍から捕集された大気の一部分に含まれる窒素酸化物(NOx)などの被処理成分を吸着剤に吸着(吸収とも言う)させ、被処理成分の脱着(脱離とも言う)を、窒素ガスを主成分とするプラズマにより急速かつ高効率に行う。これにより被処理成分を高濃度化すると同時に、吸着剤の再生を行うガス処理方法、ならびにその下流でさらに、窒素ガスを主成分とするプラズマにより、排気ガスに含まれる窒素酸化物(NOx)などの被処理成分を高効率に除去して大気中に排出する排気ガス処理方法、ならびに以上の技術を利用し、吸着剤の切り替え、排気ガスの循環処理を行い、高効率、省エネルギーなガス処理方法と装置を提供し、地球環境の保全に資するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

前述したように、本発明のガス処理方法及び装置は、吸着材に吸着したNO<sub>2</sub>等を化学的に処理して化学物質を処分するのではなく、電気的に処理して気体にして分解処理して大気に放出することにより、残留物質が残らない方式を提供できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

本発明において用いる「非熱プラズマ」とは、ガス温度が通常の気体の燃焼温度(700~1000程度より相当低い電離状態のプラズマをいい、通常300以下)のプラズマをいう。特に好ましい条件は、温度:100以下、圧力:大気圧程度、相対湿度:60%以下、印加電圧:1~50kV、ピーク電流1~100Aの範囲である。

#### 【0019】

以下、図面を参照して、本発明の排気ガス処理装置の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、発明者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

#### 【0020】

本発明では、大気の一部分に含まれるNOxなどの被処理成分を吸着剤に吸収させ、吸着後、被処理成分の脱着を窒素を主成分とするプラズマにより高効率に行い、吸着剤の再生を行い、被処理成分を高濃度化し、さらにその下流で、窒素を主成分とするプラズマにより排気ガス中の被処理成分を高効率に除去して大気中に排出するガス処理方法(第1の解決手段の発明)、及び、以上の技術を応用し、吸着剤の切り替え、ガスの再循環を行うことでガス処理を高効率、省エネルギーに行うガス処理装置(第2の解決手段の発明)に関する。

#### 【0021】

図1は、本発明の吸着脱着によるガス処理方法の一実施形態を模式的に示す、吸着脱着によるガス処理リアクタの一例模式図で、導電性または絶縁性管1の反応器の左の供給口4より流入したガスa中の被処理成分を、反応器の内部に設置した吸着剤5に長時間吸着

10

20

30

40

50

除去させる。吸着後、供給口 4 よりガス a と同じ供給方法でもまた別途供給方法でもよいが、窒素ガスを流入させ、窒素ガスの存在下で、反応器の内部に設置した放電線 6 と反応器の外側周囲に設置した網電極 8 間に電源 9 から電源ケーブル 2、3 により高電圧パルス電圧を印加する。これによりプラズマを発生させ、吸着剤 5 にプラズマを印加し、排気ガスの短時間脱着及び吸着剤の再生を行う。処理されたガス b は排出口 10 より排出される。

## 【0022】

吸着剤は被処理成分を有効に吸収し、脱着可能であれば種類を問わないが、平均細孔直径 0.1~5 nm、より好ましくは 1~3 nm のゼオライト、活性炭、更にアルミナ、コージエライト、ポリエステル繊維を好適例として挙げることができる。また、導電性はできるだけ低いことが望ましく、誘電率は高い方がプラズマが発生できるためより好ましい。また形状は、ペレット状もしくは流動圧力損失を少なくするためにハニカム状のものとすることが好ましい。

## 【0023】

図 2 は、本発明のプラズマによるガス中の被処理成分処理方法の一実施形態を模式的に示し、脱着させた被処理成分を窒素プラズマで分解するためのプラズマリアクタの模式図であり、図 1 のリアクタ及びその下流に位置する図 2 のリアクタにより、第 1 の解決手段の発明の一例が構成される。図 1 と同一の符号は同一物を示すので説明を省略する。ただし、図 2 のガス a は図 1 の脱着ガス又は窒素ガスを含むガスを示し、図 2 のガス b は被処理成分除去後の処理されたガスである。図 2 では左上より流入した被処理成分を含む脱着ガス a を、放電線 6 と網電極 8 間に高電圧パルス電圧を印加し、プラズマを発生させ、被処理成分の除去処理を行う。排気ガス中の被処理成分（脱着ガス a）が一酸化窒素（NO）である場合には、窒素プラズマにより形成された窒素ラジカルと高速電子による反応により、発生する NO をほぼ 100% 還元できる。

## 【0024】

図 3 は、吸着脱着によるガス処理リアクタの他の実施形態の模式的一例で、絶縁性管 1 の反応器の左の供給口 4 より流入したガス a 中の被処理成分を、反応器の内部に設置した吸着剤 5 に長時間吸着除去させる。吸着後、供給口 4 より窒素ガスを流入させ、窒素ガスの存在下で、反応器の内部に設置した針電極 7 と吸着剤 5 の端面に設置した網電極 8 間に電源 9 から電源ケーブル 2、3 により高電圧パルス電圧を印加する。これによりプラズマを発生させ、吸着剤 5 にプラズマを印加し、排気ガスの短時間脱着及び吸着剤の再生を行う。処理されたガス b は排出口 10 より排出される。

## 【0025】

図 4 は脱着させた被処理成分を窒素プラズマで分解するためのプラズマリアクタの他の実施例の模式図であり、例えば図 3 のリアクタ及びその下流に位置する図 4 のリアクタにより、第 1 の解決手段の発明の別の一例が構成される。図 3 と同一の符号は同一物を示すので説明を省略する。図 4 では左より流入した被処理成分を含む脱着ガス a を、窒素ガスの存在下で、針電極 7 と網電極 8 間に高電圧パルス電圧を印加し、プラズマを発生させ、被処理成分の除去処理を行う。

## 【0026】

本発明では前記排気ガスの主な被処理成分が、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、VOC's、HC、H<sub>2</sub>O のいずれかであることを主に想定しているが、吸着剤を適切に選定すれば、ダイオキシン類に代表される環境汚染物質、炭化水素、CO、CO<sub>2</sub> 及び水蒸気 (H<sub>2</sub>O)、他のガスに対しても有効である。

## 【0027】

前記被処理成分除去プラズマリアクタで発生させるプラズマの種類は特に限定されないが、難分解性のガス (CO<sub>2</sub> など) に関しては 1000 K 程度の高温 (熱、高温、サーマル) 非平衡プラズマを使用するのが有効である。これ以上のガス温度ではエネルギー効率の低下は避けられない。その他、前記プラズマを印加する工程は、交流又は直流電圧によるパルス放電方式、無声放電方式、コロナ放電方式、沿面放電方式、バリア放電方式、ハニカム放電方式、ペレット充填層放電方式、アーク放電方式、誘導結合型放電方式、容量結合

10

20

30

40

50

型放電方式、マイクロ波励起放電方式、レーザ誘起放電方式、電子線誘起放電方式、粒子線誘起放電方式、又はこれらの結合方式が使用できる。

【0028】

なお、本発明で使用されるプラズマリアクタと電源は、図1～4の構造に限定されるものではなく、プラズマを印加する各方式に従って、それに適した、考え得る種々の方式を採用することができる。

【0029】

前記吸着剤リアクタ内部、又は被処理成分除去プラズマリアクタ内部、又はその下流のうち、少なくとも一個所に、還元を活性化するため触媒を配置することもできる。なお、触媒は、本処理装置の性能を向上させる補助的な手段であり、不可欠なものではない。

ここに使用する触媒としては、例えば、5酸化バナジウム、酸化銅、ならびにZSM-5と称される化合物の銅、又はガリウム化合物(CuZSM-5、又は、GaZSM-5)が挙げられる。触媒は吸着剤又はプラズマリアクタの内部又は表面に担持され、担持方法は特に限定されない。例えば、吸着剤がセラミックスで形成されたハニカム構造体である場合、その内部又は表面に担持することができる。被処理成分除去プラズマリアクタ内部には、セラミックスのハニカム構造体に担持させた触媒を配置してもよい。

【0030】

図5は、第2の解決手段の発明の実施形態の一例である。第1の解決手段の発明に基づく、(ガス中被処理成分の吸着部を構成する)吸着剤リアクタ13及び被処理成分除去プラズマリアクタ14がガス流入口から排気口に向かい直列に配置された流路を複数準備し、切り替えできるように配置する。処理対象ガス11を上流より導入し、その中のNOxなどの被処理成分を吸着剤リアクタ13内の吸着剤に吸着させる。その後、図6に示すように流路の切り替えを行い、処理対象ガス11を別の吸着剤で処理する一方、窒素ガス供給部から純度90vol%以上の窒素ガス12を吸着後の吸着剤に流し、プラズマ電源15のON/OFFを切り替えることで脱着、再生させる。脱着後の吸着剤は新たに排気ガスの吸着に利用する。放出されたNOxなどの被処理成分は高濃度化され、下流に配置された被処理成分除去プラズマリアクタ14を用いて低いエネルギーで除去処理され、浄化排気ガスとして排気される。以上の方により、排出ガス16は常に浄化された状態に保たれる。尚、13、14は、リアクタであるが、それぞれプラズマ発生部である。

【0031】

なお、吸着剤リアクタ13と被処理成分除去プラズマリアクタ14は一体化されていても良い。また、離れた位置にあってもよい。すなわち吸着剤に被処理成分を吸着させ、取り出し運搬し、別の場所でプラズマを印加して無害化処理を行ってもよい。

【0032】

また、処理対象とする大気の一部分として捕集されたガスは、トンネル内、地下駐車場内、屋内駐車場内、都市内幹線道路近傍のいずれから捕集された大気の一部分であることが好ましい。これらのガス中には10ppm以下程度の低濃度NOxを有害成分として含み、環境汚染、健康被害の原因となっている。

【0033】

前記流路の切り替え方式は、図5、図6に示したような、弁切り替え方式あるいは図7に示すような、回転式吸着剤ロータ17を用いた切り替え方式でもよい。ロータ17の回転体に四分割のチャンバーを形成し、各チャンバーに吸着剤を挿入し、被処理成分を含むガス11を各吸着剤にて吸着させ、一方向に回転させて、別途窒素ガス12を前記吸着剤リアクタ13に流入させてプラズマを印加し、被処理成分を脱着させて、被処理成分除去プラズマリアクタ14にて処理する。この回転体を用いれば、コンパクトにすることができるし、また、流路切り替えも容易になる。なお、図7は図5、図6と同一の符号は同一物を示すので説明を省略する。

【0034】

図8は被処理成分除去時の流路が、ガス循環式であるような第2の解決手段の発明の実施形態の一例である。処理対象ガス11を上流より導入し、その中のNOxなどの被処理成

10

20

30

40

50

分を四方向弁18で2個の吸着剤13に吸着させる。吸着後、四方向弁18で流路の切り替えを行い、純度90vol%以上の窒素ガス12をポンプ19を用いて、吸着後の吸着剤13'に流し、プラズマ電源15をONすることで、吸着剤を脱着、再生させる。脱着後の吸着剤13'は新たに排気ガスの吸着に利用する。排気ガス16は常に浄化された状態で排出される。14, 14'は、被処理成分除去プラズマリアクタである。

【0035】

図9は吸着剤と被処理成分除去時の流路が、単一であるような第2の解決手段の発明の実施形態の一例である。処理対象ガス11を上流より導入し、オゾン前処理装置38と微粒子捕集装置39で前処理を行い、その中のNOxなどの被処理成分を吸着剤5に吸着させる。吸着後、窒素ガス供給部として、純度90vol%以上の窒素ガスで酸素吸着剤を備えた窒素ガス発生装置37及び窒素噴出ノズル42により、吸着後の吸着剤5に流し、プラズマ電源15をONすることで、そして、針電極7と網電極8の間にプラズマ(プラズマ発生部)を形成し、吸着剤を脱着、再生、脱着したNOなどの被処理成分を浄化する。浄化は主として針電極7と吸着剤5の間の空間で起こるので、吸着剤の厚さと電極間隔を適切に調整する必要がある。ガスはガス処理装置ダクト41の排出口10からファン40により排出される。これによって、排気ガス16は常に浄化された状態に保たれる。

【0036】

なお、排気ガス処理装置自体に、ガス圧力を変化させて大気圧以下あるいは以上に変化させて、吸着及び脱着を促進することのできる排気装置を備えることができる。また、窒素ガスを加熱又は冷却して、吸着及び脱着を促進することのできる装置をさらに備えることができる。

【0037】

プラズマ処理は排気ガス中の酸素濃度などに敏感に依存するので、排気ガス流路中に、酸素濃度センサなどのガス濃度を制御するためのセンサを備えることが望ましい。その計測結果によりプラズマを制御する。

【0038】

吸着剤、被処理成分除去プラズマリアクタの目づまりを防ぐため、エアロゾル又は微粒子フィルタ等を、処理装置内に備えることが望ましい。ただし、静電捕集、フィルタなどの効果により吸着剤、プラズマリアクタがその性能を持つ場合は兼用することもできる。

【0039】

脱着、プラズマ反応は湿度、温度に依存するので、排気ガス又は窒素ガスの除湿、加熱及び冷却手段を処理装置内に備えることが望ましい。その構造として一般的なミストトラップや、電気ヒーターによる加熱、プロアによる空気冷却があげられる。

【0040】

なおガス処理装置に、酸素透過膜、窒素透過膜、酸素吸着剤、窒素吸着剤のいずれかを備えることが望ましい。これらの装置は一般的に市販されているが、大気より酸素と窒素を分離して、処理に必要な高純度の窒素ガスを容易に発生することができる。

また、ガス処理装置に、ガス中に含まれる窒素酸化物をオゾンを用いて酸化する前処理装置をさらに備えることが好ましい。活性炭など吸着剤の種類によっては、分子径の大きいNO<sub>2</sub>をNOより高効率に吸着できるものがあり、オゾンによりガス中のNOをNO<sub>2</sub>に酸化して、吸着効率を高めることができる。

【0041】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0042】

本実施例の実験装置の概略図を図10に示す。乾燥窒素ガス(純度99%、以下窒素と呼ぶ)20、乾燥空気(以下空気と呼ぶ)21、乾燥窒素希釈2%NOガス(以下NOと呼ぶ)22を混合して、3台のマスフローコントローラ23で所定の流量及び酸素、窒素、NO濃度に調整し、混合したモデル排気ガスを通過させ、未使用のゼオライト吸着剤ペレット

10

20

30

40

50

(MS-13X、MerckKGaA社製)を充填した吸着剤リアクタ25内に流し、吸着させた。その後、窒素又は空気を流しながら吸着剤リアクタ25にパルス高電圧電源27により電圧を印加して、非熱プラズマを発生させ、吸着したNOを脱着させた。さらに、下流の被処理成分除去プラズマリアクタ26に脱着したNOを導入し、プラズマ印加による被処理成分除去を行った。

#### 【0043】

吸着剤リアクタ25の外形は図1に示したものと同様な管状(材質:石英)で、内直径20mm、外直径26mm、石英管全長450mm、ペレット及び銅網電極の長さは56mmであった。また被処理成分除去プラズマリアクタ26の外形は図2に示したものと同様な管状(材質:石英)で、内直径20mm、外直径26mm、石英管全長450mm、銅網電極の長さは260mmであった。

#### 【0044】

NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、O<sub>2</sub>の濃度は、ガス分析器(堀場製作所製、PG-235)28を用いて測定した。処理後のガスは排気路29から排気した。30はオシロスコープであり電流、高電圧、プローブにより波形を記録する。

#### 【0045】

プラズマ電源にはIGBTパルス高電圧電源27(増田研究所製、PPCP Pulsar SMC-30/1000)を使用した。図11にその回路図を示す。図11において、31は直流電源であり、交流200V、最大7Aまでの出力が可能である。32はゲート駆動回路、33は高電圧タンクであり、C0、C1はコンデンサである。IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)により1.5~1.9kVの電圧がスイッチングされる。34はパルストラnsであり、その比率は1:20とした。35は磁気パルス圧縮手段である。36は高電圧出力であり、周波数は9Hz~1kHz、ピーク電圧は35kVである。

#### 【0046】

プラズマリアクタへの印加電圧、電流、瞬時電力の波形をオシロスコープ30(横河電機社製DL1740)と高電圧プローブ、電流プローブ(Sony Tektronix社製、P6015A及びP6021)で測定し、瞬時電力の積分値から消費電力を求めた。

#### 【0047】

吸着プロセスでは、空気とNOを混合して10ppmに調整したガスを流量2.0L/minで600分間、吸着剤リアクタ25内のMS-13Xに吸着させた。10ppmの濃度は自動車トンネル換気所内のNO<sub>x</sub>濃度を想定している。MS-13Xの質量は11.000gとした。吸着剤リアクタ25、下流の被処理成分除去プラズマリアクタ26の電源はいずれもOFFである。NOの排気の濃度を図12に示す。吸着は500分程度でほぼ飽和している。

#### 【0048】

飽和吸着後、プラズマによる脱着プロセスは、純度99%の窒素2.0L/minのプラズマを流して行った。パルス高電圧の周波数は420Hz、ピーク電圧32.4kV、平均消費電力9.2Wである。図12の600分以降がその結果を表す。この場合、脱着率を求めるため吸着剤リアクタ25のみONにしており、下流の被処理成分除去プラズマリアクタ26の電源はOFFで、被成分処理は行っていない。なお、図12ではNOだけでなくNO<sub>x</sub>(=NO+NO<sub>2</sub>で定義する)の濃度も併記した。

#### 【0049】

図12から窒素プラズマ脱着により、初めに10ppmと低濃度のNO<sub>x</sub>が、140ppmに高濃度化され、短時間に大量に脱着されていることがわかる。なお、NO<sub>x</sub>の吸着量は7.4mL、脱着量は6.7mLであり、吸着したNOの91%が脱着し、吸着剤からほとんどのNO<sub>x</sub>が脱着できた。残り9%は窒素プラズマによりN<sub>2</sub>に還元されたものが大半と考えられる。

#### 【0050】

なお、プラズマリアクタの種類によっては、ガス中の酸素と窒素の反応により、100程度の低温でも、NO<sub>x</sub>が新たに発生する場合もあることが知られているが、今回使用したプラズマリアクタでは、NOの吸着を行わない場合には、NO<sub>x</sub>の排出は起こらないことを、あらかじめ確認している。すなわち、図12のプラズマ印加時のNO<sub>x</sub>は脱着により発生し

10

20

30

40

50

たものと確認した。

【0051】

図13に酸素濃度を変えた合成空気(窒素+酸素)により吸着剤リアクタ25で脱着したNOxを下流の被処理成分除去プラズマリアクタ26で処理した場合の各成分の残存率を示す。この場合、吸着剤リアクタ25、下流の被処理成分除去プラズマリアクタ26の電源は両方ONにしている。リアクタ26の実験条件は、電源の周波数420Hz、V=30kV、Q=2.0L/min、プラズマ電力28Wである。

【0052】

図13より、酸素濃度が0%の時には、ほぼ0%のNOx残存率、言い換えると100%のNOx除去が達成できているが、酸素濃度が増加するにつれてNOx又はNO残存量は増加し、NO<sub>2</sub>あるいは図には示していないが少量のHNO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、N<sub>2</sub>O等に変換される割合が大きくなる。酸素濃度が6%以上で10%に近づくとNOの減少量の大部分はNO<sub>2</sub>等に変換され、実質的な公害の処理はほとんど行われていない。

【0053】

以上から、酸素を少なくとも10%含むガス、あるいは純度90%以下の窒素ガスでは、NOxの有効な除去はプラズマのみでは困難なことがわかる。

【0054】

そもそも大気には、その中に約20%の酸素がもともと含まれているので、以上の結果から大気の一部を捕集し、プラズマを印加するだけでは、NOxの処理は困難である。被処理成分を一度吸着させて、酸素濃度10%以下(好ましくは2%以下)の窒素で脱着、処理する本発明の優位性はこの点にある。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明の吸着脱着によるガス処理方法の一実施形態を模式的に示す模式図である。

【図2】本発明のプラズマによるガス中の被処理成分処理方法の一実施形態を模式的に示す模式図である。

【図3】本発明の吸着脱着によるガス処理方法の別の実施形態を模式的に示す模式図である。

【図4】本発明のプラズマによるガス中の被処理成分処理方法の別の実施形態を模式的に示す模式図である。

【図5】本発明のガス処理装置の一実施形態を模式的に示す模式図である。

【図6】本発明のガス処理装置の一実施形態における排気ガスと窒素ガスが切り替えられた状態を模式的に示す模式図である。

【図7】本発明の排気ガス処理装置の別の実施形態におけるハニカム吸着剤ロータを備えた状態の模式図である。

【図8】本発明の排気ガス処理装置の別の実施形態における排気ガス循環処理装置を備えた状態の模式図である。

【図9】本発明の排気ガス処理装置の別の実施形態におけるオゾン酸化装置、微粒子捕集装置を備えた状態の模式図である。

【図10】本発明の実施例における排気ガス処理方法の各種測定を行うための全体概要構成図である。

【図11】本発明の実施例におけるプラズマ印加用電源の回路図の概要図である。

【図12】本発明の実施例における吸着時及び脱着時での排気口の、NOとNOxの濃度と経過時間の関係を示すグラフである。

【図13】本発明の実施例におけるプラズマ処理を行った際の、酸素濃度とNOx、NO、NO<sub>2</sub>各成分の残存率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

【0056】

1 導電性又は絶縁性管

10

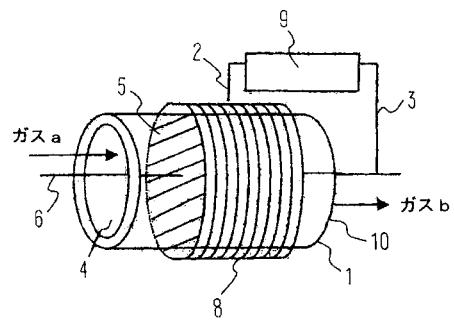
20

40

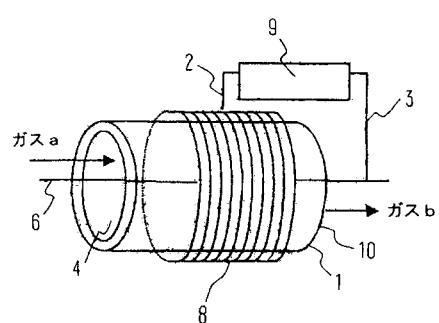
50

2 , 3	電源ケーブル	
4	供給口	
5	吸着剤	
6	放電線	
7	針電極	
8	網電極	
9	プラズマ電源	
1 0	排出口	
1 1	処理対象ガス	
1 2	窒素ガス	10
1 3 , 1 3 '	吸着剤リアクタ	
1 4 , 1 4 '	被処理成分除去プラズマリアクタ	
1 5	プラズマ電源	
1 6	浄化排気ガス	
1 7	回転式吸着剤ロータ	
1 8	四方向弁	
1 9	ポンプ	
2 0	乾燥窒素ガス	
2 1	乾燥空気	
2 2	乾燥窒素希釈2%NOガス	20
2 3	マスフローコントローラ	
2 5	吸着剤リアクタ	
2 6	被処理成分除去プラズマリアクタ	
2 7	パルス高電圧電源	
2 8	ガス分析器	
2 9	ガス排気路	
3 0	オシロスコープ	
3 1	直流電源	
3 2	ゲート駆動回路	
3 3	高電圧タンク	30
3 4	パルストランス	
3 5	磁気パルス圧縮手段	
3 6	高電圧出力	
3 7	窒素ガス発生装置	
3 8	オゾン前処理装置	
3 9	微粒子捕集装置	
4 0	ファン	
4 1	ダクト	
4 2	窒素噴出ノズル	

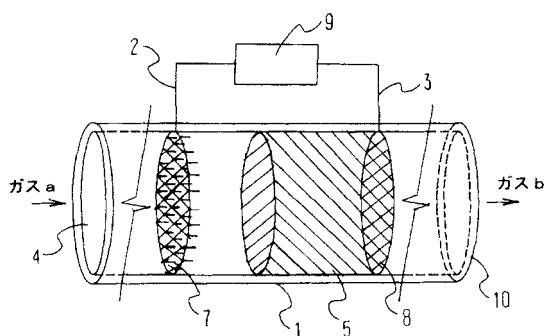
【図1】



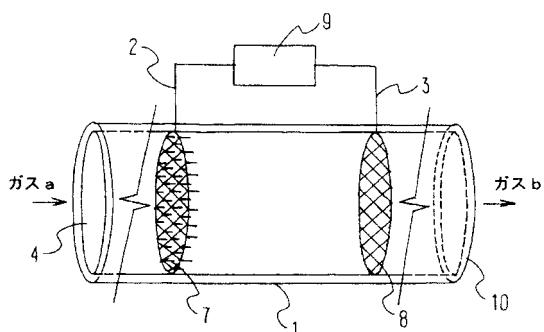
【図2】



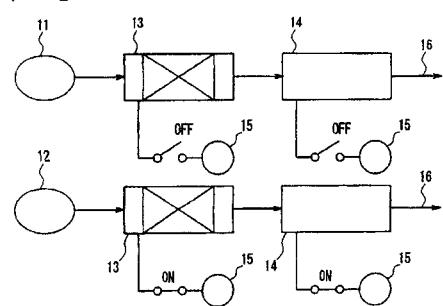
【図3】



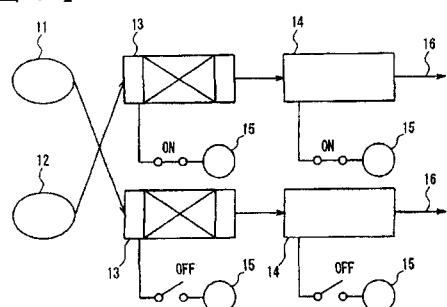
【図4】



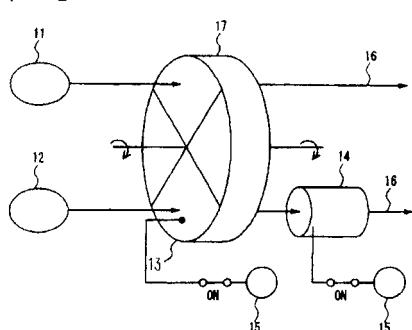
【図5】



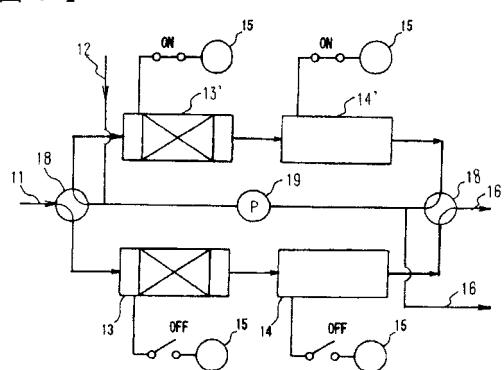
【図6】



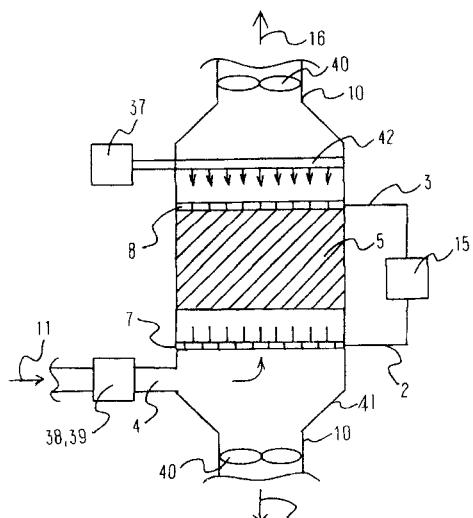
【図7】



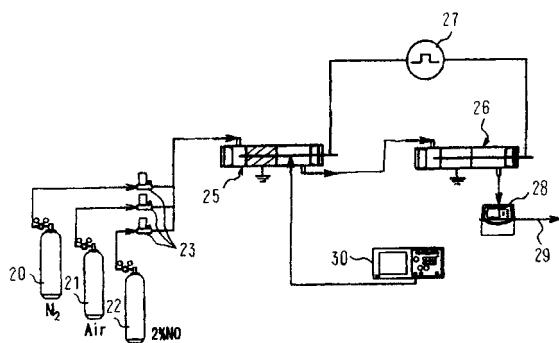
【図8】



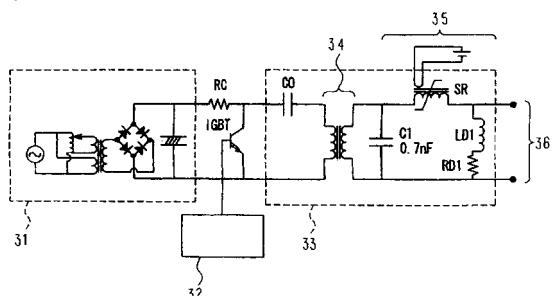
【図9】



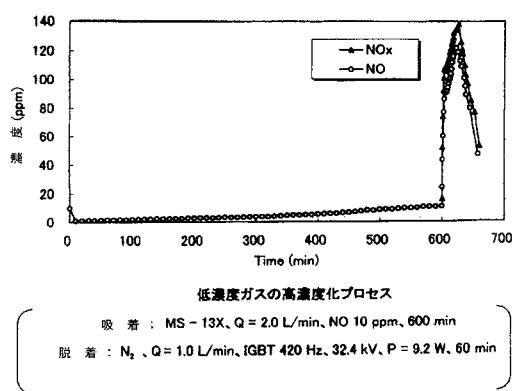
【図10】



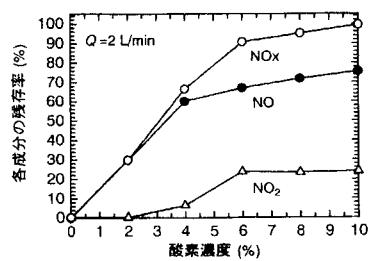
【 义 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 53/62</b> (2006.01)	B 0 1 D 53/34	1 3 5 Z
<b>B 0 1 D 53/70</b> (2006.01)	B 0 1 D 53/34	1 3 4 E
<b>B 0 1 J 20/34</b> (2006.01)	B 0 1 D 53/34	1 2 9 Z
<b>B 0 1 J 19/08</b> (2006.01)	B 0 1 J 20/34	Z A B E
	B 0 1 J 20/34	F
	B 0 1 J 19/08	E

F ターム(参考) 4D002 AA02 AA08 AA09 AA12 AA21 AA40 AC10 BA04 BA06 BA07  
BA12 BA13 CA05 CA07 CA13 DA41 DA45 DA46 DA47 DA51  
DA70 EA02 EA04 EA07 GA01 GB08  
4D048 AA02 AA06 AA11 AA13 AA18 AA23 AA30 AB06 AC07 BD02  
CC25 CC27 CC52 CD08 CD10 EA03 EA04  
4G066 AA05B AA20B AA61B AA66B AC23B BA07 CA23 CA28 CA33 CA35  
CA51 CA56 DA02 DA03 GA06 GA14 GA16 GA35 GA40  
4G075 AA03 AA23 AA37 BA05 BA06 BB04 CA47 CA54 CA62 DA02  
DA18 EB21 ED01