

論 文

触媒を組み入れた低温プラズマ脱臭装置の アセトアルデヒド分解性能評価

吉田恵一郎^{*,1}, 上田 厚^{**}, 徳島一雄^{*}, 山田裕介^{**}, 小林哲彦^{**}

(2003年12月3日受付; 2004年1月28日受理)

Removal of Acetaldehyde by a Non-thermal Plasma Reactor with Metal Oxide Catalysts

Keiichiro YOSHIDA,^{*,1} Atsushi UEDA,^{**} Kazuo TOKUSHIMA,^{*} Yuusuke YAMADA^{**}
and Tetsuhiko KOBAYASHI^{**}

(Received December 3, 2003; Accepted January 28, 2004)

We have investigated to remove acetaldehyde using the non-thermal plasma reactor with metal oxide catalysts. The reactor consisted of the discharge electrode made of steel wool attaching to the metal oxide catalysts placed on a glass plate backed with a ground electrode. An impulse high voltage was applied. Combination of a non-thermal plasma with manganese oxide showed the best performance for the oxidative decomposition of acetaldehyde in metal oxide catalysts tested. Copper oxide catalyst gave a low performance for removal of acetaldehyde under a discharged condition. It was clearly demonstrated that the non-thermal plasma with metal oxide catalysts is a promising method for air purification at room temperature.

1. はじめに

近年、住宅内においては高気密・高断熱化のため、シックハウスの原因となる揮発性有機化合物（VOC）が室内環境を悪化させ、健康問題を引き起こしている¹⁾。また、一方では、より快適な住環境への要求から、悪臭除去の必要性が高まっている²⁾。たばこ臭やディーゼル臭の主要な成分であるアセトアルデヒドなどが代表的悪臭物質である。

ところで、低濃度で広い空間に拡散した物質を除去するためには多量の空気を処理装置で循環させなければならない。このような場合、数百°Cで浄化効果を発揮するような熱触媒

は不向きであり、現状では、吸着除去法を除けば低温熱触媒³⁾、光触媒や低温プラズマ⁴⁾などが用いられる。シックハウスや悪臭の原因となる居室内のガスは基本的にこのような低濃度／大空間を処理するケースに当たる。しかし、吸着剤は定期的に交換する必要があり、他の手法ではガス除去速度に問題があるなど、必ずしも満足な技術は確立されていない。そのような中で低温プラズマ反応器にシリカゲル、アルミナ、あるいは金属酸化物を添加した場合の触媒効果についても研究されている⁵⁻⁸⁾。これらは気中放電で生じる励起種によって触媒反応が活性化される現象を研究したものであり、それらの物質は一般に「プラズマ触媒」と呼ばれる。ところで、触媒を組み入れた低温プラズマ反応器を実用的な観点から見た場合、その排オゾン処理は、きわめて重要な問題となる。対策としてはオゾン分解触媒を後段に配置し、オゾン分解時に生じる原子状酸素を利用して未分解ガスを反応させるというものが考えられる。しかし、一般室内向けの使用では、浄化デバイスは省スペース、低コストであることが望まれるため、このような構成は不利である。そこで、オゾン分解作用を持つ物質を低温プラズマ反応器中に組み入れ、オゾン分解と共に、反応を促進する手段が有効である。このようにオゾン

キーワード: 触媒、プラズマ、アセトアルデヒド、脱臭、空気浄化。

* 株式会社デンソー冷暖房開発1部(448-8661 愛知県刈谷市昭和町1-1)

Air-Conditioning R&D Dept.1, DENSO CORP., 1-1 Showacho, Kariya 448-8661, Japan

** 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター生活環境系特別研究体 (563-8577 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31)

Department of Green Life Technology, Kansai Collaboration Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 31-8-1 Midorigaoka, Ikeda 563-8577, Japan

¹ KEIICHIRO_YOSIDA@denso.co.jp

分解作用も考慮して多種類の物質を同時に調査した例は我々の知る限りでは存在しないため、本研究を実施するに至った。

以上の経緯から、本報では試料物質が本来の意味で「プラズマ触媒」であるかという点は敢えて追求せず、吸着剤や酸化触媒として用いられる金属酸化物・複合酸化物を中心に放電との組合せ効果を比較した。

2. 実験

2.1 実験装置

図1に実験装置全体を示す。982 ppm 窒素ベースのアセトアルデヒドボンベからのガスを酸素／窒素混合気(混合比 1:4, 湿分なし)にて 100 ppm まで希釈した。これによって酸素濃度は約 18%となるが、大気との違いは無視した。総流量は 400 ml/min とした。ガス濃度の測定はアセトアルデヒド、酢酸、オゾンについて行い、アセトアルデヒド、酢酸については INNOVA Air Tech 社製の光音響マルチガスモニタ(PAS ; Photo-acoustic Spectroscopy)を用い、オゾンには検知管 18M(ガステック社製)を用いた。PAS は測定ガスの赤外吸収スペクトルに相当する赤外線を断続的に与え、それに呼応する熱膨張を音波として検出する原理を用いており、測定波長は 3571 nm, 8217 nm である。

用いた反応器は図2のようにアクリル樹脂製の容器の中に放電極と接地電極を組込んだ物である。放電極は密度 33 g/L

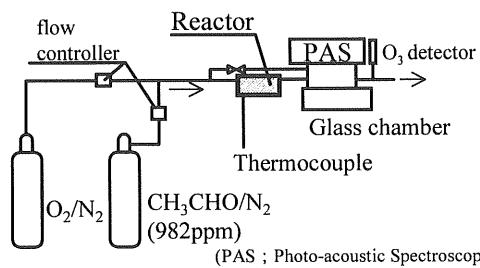


図1 装置全体

Fig.1 Experimental apparatus.

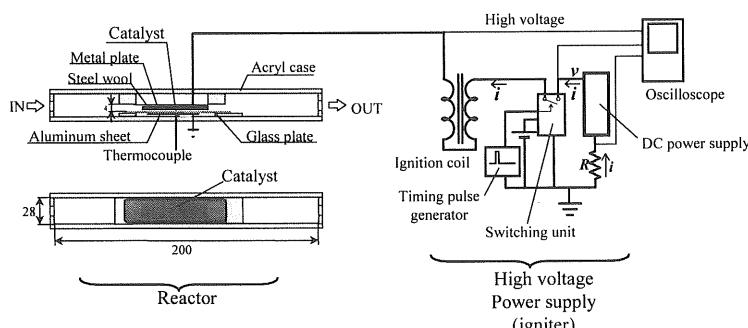


図2 反応器と高圧電源

Fig.2 Reactor and Power supply.

のスチールワールとし、厚さ 0.8 mm 頭微鏡用スライドグラス上面に接触している。また、スライドグラス下面にアルミニ箔を取り付け、接地電極とした。接地電極の温度は熱電対によって測定し、触媒の反応温度とした。触媒は 35 mg をスライドグラス上面に薄く固定する。固定にはすり潰した粉末状試料を脱イオン水でスラリーとし、塗布した後、250 °Cで 2h 乾燥する手法を探った。触媒は放電極のスチールワールに接触しておりコロナ放電はごく近傍で生じる。

高圧電源にはデンソーメーカー製イグナイタを用いた(図2)。この回路ではタイミングパルスが ON のときのみ、スイッチング回路が閉じて、定電圧電源から電流が流れ、コイルにエネルギーが蓄えられる。タイミングパルスが OFFになると、逆起電力が発生するとともに蓄積されたエネルギーが解放される仕組みになっている。電圧波形は図3 のようにピークで -6 kV, パルス幅約 0.2 msec で繰り返し周波数は 240 Hz とした。

2.2 実験手順

反応器にアセトアルデヒド希釈ガスを流通させ、下流側でガス濃度を測定する。アセトアルデヒド濃度を上流側で $C_i(al)$ 、下流で $C_o(al)$ 、下流側の酢酸濃度を $C_o(ac)$ とおき

$$\text{アセトアルデヒド除去率} \eta = 1 - C_o(al)/C_i(al)$$

$$\text{酢酸流出率} \eta_{ac} = C_o(ac)/C_i(al)$$

と定義する。

放電極にて消費される電力 W については、図2に示した DC 電源の反応器接続時の消費電力 W_c 、非接続時の消費電力 W_n を算出し、

$$W = W_c - W_n$$

と定義した。 W_c , W_n は印加電圧 240 Hz 時における、1 パルス分のエネルギー積分値

$$\int ivdt \quad (v: \text{電源電圧}, i: \text{電流電流})$$

を 240 倍して求めた。

流通させるガスと装置雰囲気は 25 °Cとした。この温度においては試料の初期吸着能力が大きく、結果への影響が

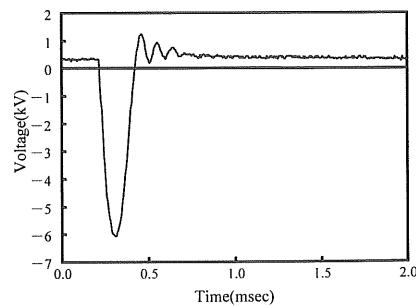


図3 印加電圧波形

Fig.3 Waveform of the applied voltage.

無視できないので、反応器への流通開始後、初期吸着によるアセトアルデヒド除去能力が $\eta \leq 0.05$ となる時点までは放電を行わないこととした。これによって、実験結果への試料初期吸着の影響を一定とした。

2.3 試料

試料はシリカゲル、モレキュラーシーブ 13X, 5A, 4A, 3A(ユニオン昭和)、カーボンブラック(Vulcan XR-72)、モンモリロナイト(クニミネ工業 KUNIPIA-G)、活性アルミニウム(住友化学工業 KC-501)、二酸化チタン(日本エアロジル P25)、酸化亜鉛の他、今回調製した試料としてマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅およびこれらの複合酸化物とした。複合酸化物については2元素の複合で、原子数比はニッケルと鉄について1:2とした他はすべて1:1とした。以下、便宜上複合酸化物は'元素記号-元素記号'のように表記する。

調製手順としては金属の硝酸塩水溶液を50℃にて炭酸ナトリウムで中和し、水酸化物として沈殿させ、沈殿物を水洗、乾燥後、400℃で3h焼成して酸化物とした。

3. 実験結果および議論

3.1 測定値の経時変化

3.1.1 無触媒時

放電時のスライドグラス温度は26~27℃となり、流通ガス温度に対して1~2℃の上昇が見られた。触媒使用時もこの範囲であった。また、反応器下流でオゾン濃度はアセトアルデヒド流通時110~125 ppm、400 ml/minのO₂/N₂のみでは140~148 ppmであった。

η 、 η_{ac} 経時変化を図4に示す。同一密度のスチールウール放電極4検体にわたり η は0.10~0.11の間にあった。また、 η_{ac} は約0.02となり、酢酸の生成が見られた。この除去率の内、オゾンによるアセトアルデヒド酸化分を把握するため、オゾン濃度140 ppmを含むO₂/N₂をあらかじめ調製してから、アセトアルデヒドを反応器内にて混合したが、 $\eta=0$ であった。よって、図4の結果は低温プラズマの作用によるもの

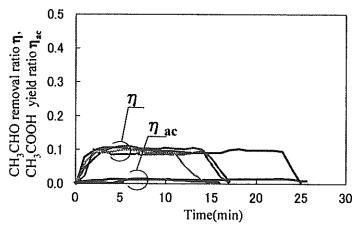


図4 CH₃CHO除去率 η 、CH₃COOH生成率 η_{ac} の経時変化(触媒なし)

Fig.4 CH₃CHO removal ratio η ,
CH₃COOH yield ratio η_{ac} (non catalyst).

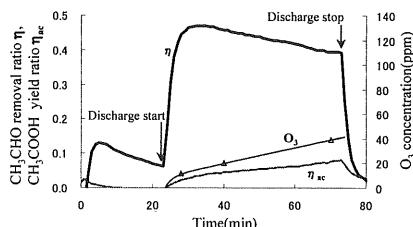


図5 CH₃CHO除去率 η 、CH₃COOH生成率 η_{ac} 、O₃濃度の経時変化(触媒; Mn-Co)

Fig.5 CH₃CHO removal ratio η ,
CH₃COOH yield ratio η_{ac} ,
O₃ concentration(Catalyst; Mn-Co).

と考えられる。オゾン濃度がアセトアルデヒドの存在によって低減した点については、オゾン生成以前の原子状酸素が酸化反応に消費されたものと考える。

3.1.2 触媒併用時

試料物質併用時の η 、 η_{ac} 、オゾン濃度の経時変化としてMn-Co、酸化銅、シリカゲル、モレキュラーシーブ 5A, 13Xのものを代表として取上げ、図5~9に示す。

まず、Mn-Co(図5)について記す。放電を開始する前の吸着除去能力は初期値で $\eta=0.14$ となった。測定開始から0.14に達するまでに約5分経過しているのは配管系へのガス吸脱着による測定値の遅延と考える。その後、除去率 η は飽和吸着に近づくため低下するが、 $\eta \leq 0.05$ となった時点で放電を開始すると顕著に上昇し、ピーク値で0.47となった。図5~9から分かるように放電時の η はMn-Coにおいて最高であった。低温プラズマのみで $\eta \sim 0.1$ 、アセトアルデヒド吸着の寄与分 ≤ 0.05 であることから、 $\eta=0.15$ より大きい部分は低温プラズマとMn-Coの相乗効果であると言える。酢酸生成率 η_{ac} については経時的に上昇し、放電終了時0.18となった。この値は放電のみの場合の0.02よりも明らかに高く、Mn-Coの触媒作用の結果と考えてよい。

酸化銅(図6)は本実験では吸着による除去能力が低かった。放電時の値はピークで0.13となるものの、その後、放電のみでの値0.1よりむしろ低くなかった。このことと酢酸生成率 η_{ac} が放電のみでの値以下であることから、本実験の反応器では酸化銅の触媒能力が有効に作用していないと言える。

モレキュラーシーブ 5A(図7)と13X(図8)とでは13Xが顕著に吸着除去能力を持っていた。これは細孔径の差異(5Å, 10Å)に起因すると言える。放電時の η は5Aで0.14、13Xで0.21であるから13Xでは放電との相乗効果が見られた。 η_{ac} は放電時、漸増するため、酢酸が生成されていることがわかるが、Mn-Coほど顕著ではない。この原因についてはモレキュラーシーブ上の反応がMn-Coと異なる可能性・酢酸の極性が強いためにモレキュラーシーブ上に蓄積され、下流に流出し

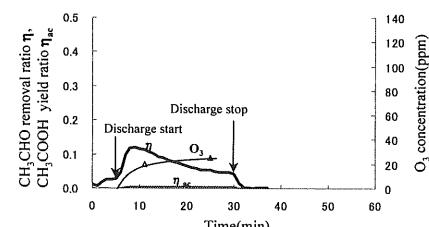


図6 CH₃CHO除去率 η 、CH₃COOH生成率 η_{ac} 、O₃濃度の経時変化(触媒; CuO)

Fig.6 CH₃CHO removal ratio η ,
CH₃COOH yield ratio η_{ac} ,
O₃ concentration(Catalyst; CuO).

ない可能性が考えられる。酸化副生物の特定は今後の研究課題である。放電を終了した後、13Xにおいては、吸着飽和に達するのに20 min以上必要とした。これは配管系への吸脱着による測定値変化の遅延を考慮しても有意に大きい値であり、吸着能力が低温プラズマによって回復したと考えられる。

シリカゲルの場合（図9）は測定試料中、吸着除去能力が $\eta=0.42$ と最大であった。放電時はピーク値0.15で0.1に漸近した。放電開始直前の吸着除去能力は $\eta=0.05$ であるから、放電時はシリカゲルの吸着除去と低温プラズマによる除去とが加算的に作用している。酢酸の生成率 η_{ac} も0.02と放電のみの値と同等であるため、相乗効果は小さかったと考えられる。この結果は⁵⁾において報告されているシリカゲルの触媒効果、あるいは放電によるオゾン生成量がある種のシリカゲルによって増加するとした⁹⁾結果と矛盾するが、これについては細孔径分布や放電のエネルギーの大小などの検討が必要と考える。放電を終了した後の η はモレキュラーシーブの場合と同様、ゆっくりと低下しており、吸着力の回復が見られる。

流出オゾン濃度を放電開始後5 minにて比較すると、Mn-Coで12 ppm、酸化銅については20 ppmとなり、触媒を用いない場合に比べ、顕著に低濃度化した。他方、シリカゲル、モレキュラーシーブ5A、13Xについてはそれぞれ、110、97、97 ppmであり、低濃度化効果は低かった。以上から、酸化銅以外ではオゾン濃度低減効果と η の大小がほぼ一致していることが分かった。

なお、 η やオゾンの低減効果は放電時、程度の差はあるものの一般に経時に低下した。オゾン低減効果の低下については試料物質が過酸化状態になり、オゾンや活性酸素を取り込む能力が低下したことを示すと考えられる。また、 η の低下についてはこの他に酢酸等酸化副生物が試料上に蓄積し、吸着サイトを塞いで反応を阻害したことも考えられる。

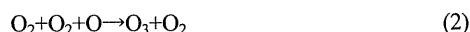
3.2 流出オゾン濃度と放電時 η の関係

本研究の最終目的は触媒によって低温プラズマ反応器の効果を高めることと排出オゾンの低減である。そこで、図10

に排出オゾン濃度と放電時の η ピーカー値を放電極にて消費された電力Wで除した値 η/W との関係を表す。ここで、Wは触媒のない場合を含め、全試料にわたって、ほぼ $1.1 \pm 0.1 [W]$ の範囲にあった。また、接地側ガラス下面の温度上昇は最大2°Cであった。もし、Wがすべてオーム損であったならば、流通気体による冷却を考慮しても最低約15°Cの温度上昇が見込まれるから、Wは大部分、気体放電にて消費された電力を表していると考えられる。

図中で各試料は低オゾン濃度・高 η/W の系列と低オゾン濃度・低 η/W の系列に大別されることがわかる。前者の系列は低温プラズマの効果を増加させているといえるが、元素としてマンガン、鉄を含む物が多く、すでに記したMn-Coが属する。後者には銅、銀を含む物が多く見られる。カーボンブラック、モンモリロナイトも同じ系列となる。また、活性アルミニナは、これらの系列とは離れた領域にプロットされ、相対的に高オゾンであった。

アセトアルデヒド酸化の促進メカニズムについて考察する。まず、温度上昇が1~2°Cであったことから、熱エネルギーによる酸化触媒反応は無視できると考える。低温プラズマ反応器では種々の活性種が生じ、対象ガス分子を分解するが⁴⁾、乾燥空気中の放電で最も活性の高い解離酸素に着目し、コロナ放電中に解離酸素・酸素の関与する反応を記すと



となる¹⁰⁾。これらの反応と、触媒によってオゾン濃度が低減されるという事実を考慮すると、触媒による酸化促進作用とはアセトアルデヒド吸着作用と酸素原子を何らかの形でトラップする作用、あるいはオゾン脱臭触媒のように触媒上に吸着したオゾンを分解することによって酸素原子を生成する

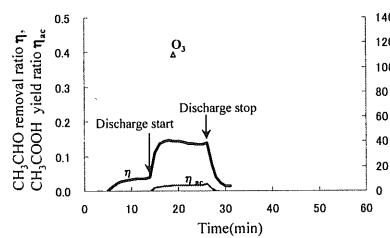


図7 CH₃CHO除去率 η , CH₃COOH生成率 η_{ac} , O₃濃度の経時変化(触媒; モレキュラーシーブ5A)

Fig.7 CH₃CHO removal ratio η ,
CH₃COOH yield ratio η_{ac} ,

O₃ concentration (Catalyst; molecular sieve 5A).

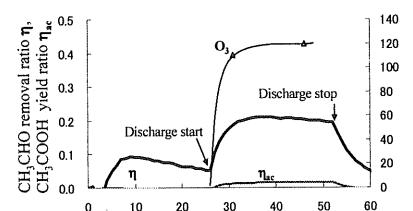


図8 CH₃CHO除去率 η , CH₃COOH生成率 η_{ac} , O₃濃度の経時変化(触媒; モレキュラーシーブ13X)

Fig.8 CH₃CHO removal ratio η ,

CH₃COOH yield ratio η_{ac} ,

O₃ concentration(Catalyst; molecular sieve 13X).

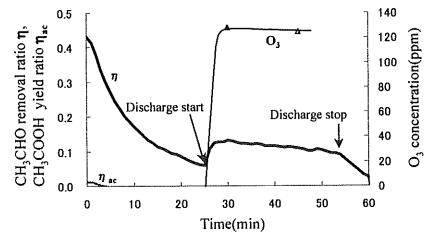


図9 CH₃CHO除去率 η , CH₃COOH生成率 η_{ac} , O₃濃度の経時変化(触媒; シリカゲル)

Fig.9 CH₃CHO removal ratio η ,

CH₃COOH yield ratio η_{ac} ,

O₃ concentration (Catalyst; silicagel).

作用¹¹⁾から成り立ち、アセトアルデヒドと酸素活性種との接触確率を高めることではないかと考えられる。このような作用では放電下で生成したオゾンは低減されるはずである。よって、少なくとも図10の低オゾン・高η/Wの系列ではにおいてはこのような反応が生じていると考えられる。

一方、低オゾン・低η/W系列については断定を避けるが、酸素種が触媒物質を優先的に酸化し、アセトアルデヒドの酸化がなされていないのではないかと考える。活性炭について $O_3 + C \rightarrow CO + O_2$ の反応が存在することが知られているため¹¹⁾、少なくとも同じく高比表面積の無定形炭素であるカーボンブラックについては、このような反応によって試料物質自身の優先的酸化が生じていると考える。コロナ放電の形態が、高ηの系列と異なり、十分に酸素解離がなされずに酸化反応が起らざるという可能性が残されているが、放電电流のパルス波形が Mn-Co と CuO、カーボンブラックで顕著に異なるという結果は現在のところ、得られていない。この点については今後の検討課題としたい。

活性アルミナについて、Muhammad 等の報告によればアルミナの種類によって電極中でオゾン生成量が増加するものと減少するものが、存在することが報告されている。報告の中で、オゾンの増加にはマクロ孔における酸素原子 O + 吸着酸素分子 $O_2 \rightarrow O_3$ のような反応が寄与し、減少についてはミクロ孔でのオゾン分解が働くと考察している⁸⁾。このことを考慮すると本実験の活性アルミナではオゾンを低減する反応だけでなく、オゾン生成反応も生じ、その結果、他の系列に比べて排出オゾンが多くなったという考えも成り立つ。これについては細孔径分布の検討を行い、確認して行きたい。

シリカゲルやモレキュラーシーブ 5A ではηもオゾン低減効果とともに低く、本反応器では放電や化学反応に与える影響

が小さかったことを示している。その他、金属酸化物 Ni-Fe(ニッケルフェライト)に熱触媒として用いられる白金、パラジウム、金³⁾を酸化物に対し 10wt%担持して用いたが、金は低オゾン化、パラジウムは高η/W化に効果が見られ、白金ではオゾン・η/Wともに増加した。

4. 結論

- ① 低温プラズマ反応器のアセトアルデヒド除去性能を高め、排出オゾンを低減する手法として、反応器中に金属酸化物を配する検討を行った。多種類の物質を比較した結果、効果のある代表的物質はマンガン、鉄、コバルトを含む複合酸化物、モレキュラーシーブ 13X であった。これによって、低温プラズマ反応器とオゾン分解手段を一体化し、小型化できる可能性が見出された。
- ② 各試料はオゾン低減効果・酸化促進効果がともに大きいもの、オゾン低減効果は大きいが、促進効果が低いものに大別された。前者にはマンガン・鉄を含む酸化物が多く、後者は銅・銀を含む酸化物、カーボンブラック、モンモリロナイトであった。

参考文献

- 1) 小峯裕己：においの研究，30(1999)1
- 2) 松井静子：においの研究，26(1995)289
- 3) S. Tsubota, A. Ueda, H. Sakurai, T. Kobayashi and M. Haruta: Env. Cat.(1994)420
- 4) Y. Matsui, M. Hashimoto, A. Sakaguchi, K. Takashima, and A. Mizuno: IEEE Trans. Ind. Applicat., 37(2001)480
- 5) F. Holzer, U. Roland and F.-D. Kopinke: Appl. Catal. B, 38(2002)163
- 6) 木佐貴善行、吉田雅弘、高橋和則、桂進司、水野彰、李成華、洪寧基、姜光玉：静電気学会誌，24(2000) 153
- 7) 尾形 敦：静電気学会誌，24(2000)29
- 8) A.M. Muhammad and X.-Z. Jiang: J. Env. Sci., 12(2000)7
- 9) Krzysztof Schmidt-Szalowski :Ozone Sci. Eng., 18(1996)41
- 10) 山部長兵衛：新版オゾン利用の新技術，p.23，サンユース書房 (1995)
- 11) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用，p.26，光琳(1996)
- 12) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用，p.267，光琳(1996)

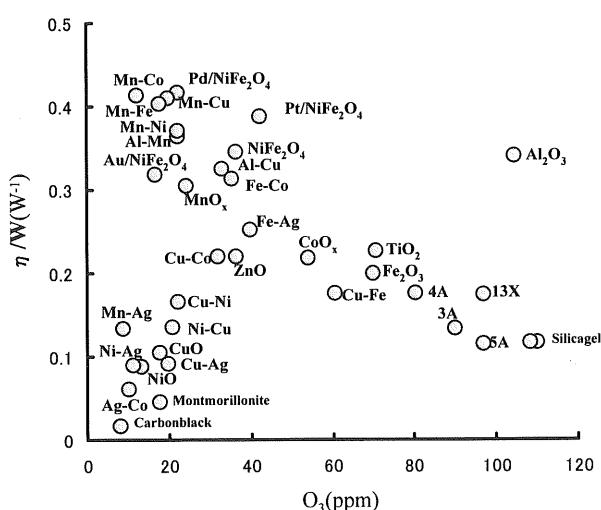


図10 排出O₃濃度 vs CH₃CHO除去率η

Fig.10 O₃ concentration vs CH₃CHO removal ratio η.