

論 文

酸化チタン触媒を用いるプラズマ駆動触媒反応によるベンゼン分解の最適化

金 賢夏^{*1}, 朴 正旭^{**}, 崔 琴纂^{**}, 呉 性旻^{*}, 尾形 敦^{*}, 二村 森^{*}

(2004 年 8 月 23 日受付; 2004 年 11 月 30 日受理)

Optimization of Plasma-Driven Catalysis for the Decomposition of Benzene Using Ag/TiO₂ CatalystHyun-Ha KIM^{*1}, Jeong-Uk PARK^{**}, Kum-Chan CHOI^{**}, Seung-Min OH^{*}, Atsushi OGATA^{*}, and Shigeru FUTAMURA^{*}

(Received August 23, 2004; Accepted November 30, 2004)

Decomposition of benzene was investigated using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO₂ catalyst. The influence of reaction temperature on the benzene decomposition and the yields of reaction products indicated that the formation/decomposition of formic acid (HCOOH) played an important role in the benzene decomposition using the PDC reactor. The presence of water vapor decreased the decomposition of benzene in the PDC reactor. Water vapor had no effect on the CO_x (CO+CO₂) selectivities. In contrast to the conventional plasma reactors (dielectric-barrier discharge and BaTiO₃ pellet packed plasma reactor), the PDC reactor showed extraordinary dependence to the oxygen partial pressure. Decomposition efficiency of benzene increased with increasing oxygen partial pressure, while no influence was observed with the DBD reactor and the BaTiO₃ pellet packed plasma reactor above 20%. Based on this highly oxygen partial pressure-dependent behavior of the PDC reactor, oxygen plasma was investigated as a method to regenerate adsorbent/catalyst. As a result, benzene was almost completely oxidized to CO₂.

1. はじめに

環境問題の多様化, 生活環境質に対する一般市民の関心, 規制対象物質の拡大, 排出基準の強化などが世界的トレンドとして広がりつつあり, 低コスト・高効率のニーズに対応できる高度の環境浄化技術の必要性が一段と強まっている。低温プラズマを用いる化学反応は常温・常圧下で動作すると共に反応速度が速いため, 流量変化などに柔軟に対応できる等の特徴を有しており, 環境浄化技術としての

応用研究も盛んに行われている^{1,2)}。実用化に向けた低温プラズマ技術の研究・開発に要求される技術的課題としてエネルギー効率の向上及び有害な二次生成物の低減が挙げられている。最近, 低温プラズマと触媒の組み合わせにより, 低温で動作しながら反応選択性を向上できる方法が注目を集めている。例えば, 窒素酸化物(NO_x)除去に関しては, 通常プラズマ単独では難しいとされてきた還元による NO_x 除去プロセスが可能となる^{3,4)}。揮発性有機物(VOC: volatile organic compound)除去への応用では, 分解効率の促進とともに望ましい生成物である CO₂ への選択性が向上できることが報告されている^{5,7)}。

著者らは, 酸化チタンと低温プラズマを 1 段に組み合わせた反応器を用いる VOC 分解技術の確立を目標に研究を進めてきた。この反応器は通常触媒活性のない低温領域でプラズマにより触媒反応を引き起こすということで, プラズマ駆動触媒反応 (以下 PDC: Plasma-Driven Catalysis) と称することとする。

VOC のモデルガスとしてベンゼンを用いた一連の研究から, 酸化チタンを用いる PDC 反応器は気相の均一反応を用いる従来の低温プラズマ単独法に比べてエネルギー

キーワード: 低温プラズマ, PDC, ベンゼン, 触媒, 酸素プラズマ

* 産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門 (茨城県つくば市小野川 16-1 産総研つくばセンター西サイト) National Institute of Industrial Science and Technology (AIST), Onogawa 16-1, Tsukuba 305-8569, Japan

** 東亜大学・地球環境工学部 (604-714 韓国釜山市沙下区下端洞 840)

Division of Earth & Environmental Engineering, Dong-A University, Hadan 840, Sahagu, Pusan 604-714, Korea

¹ hyun-ha.kim@aist.go.jp

一効率が4倍以上高く、 CO_2 への選択性向上、ナノサイズのエアロゾルのような有害な二次副生成物が生成しないこと等を明らかにした⁸⁾。また、酸化チタンに担持する金属触媒としては白金より銀触媒が有効であること⁹⁾、銀触媒の作用はベンゼン分解に直接関与するより、反応中間体の分解を促進するとともに CO_2 への選択率を向上させる効果があること等を報告した¹⁰⁾。プラズマを印加しない熱触媒反応によるベンゼン分解は 200°C 以上を必要とする。PDC反応器に充填した Ag/TiO_2 触媒の活性には熱またはプラズマ中の励起窒素分子に由来する紫外線の影響は少ないことも報告した。

反応動力学においてもPDC反応器は従来のプラズマ反応器とは明らかに異なる挙動を示す。従来のプラズマ反応器では比投入エネルギーに対するガス濃度減少は1次反応で表すことができる^{11, 12)}。一方、PDC反応器におけるVOC分解特性は比投入エネルギーのみの関数であり、ガスの初期濃度に対しては0次反応である。このような0次反応は、通常の気相反応系では観測されない不均一系反応(ここでは触媒反応)の特異的挙動であるため、PDC反応器ではプラズマにより活性化された触媒表面上で起こる触媒反応が重要であることを意味している。

一方、PDC反応器では空気中の窒素と酸素から N_2O と NO_2 などの窒素酸化物を生成する。 N_2O は比投入エネルギーに対して直線的増加を示すが、 NO_2 は2次関数的に増加する。したがって、PDC反応器に印加できる最大エネルギーは、ガスの分解率と同時に窒素酸化物の生成量を考慮して決める必要がある。

このPDCシステムを用いるVOC分解技術はまだ最適化されているとはいえず、更なる検討を必要とする。本研究では、反応温度、水分濃度、酸素分圧などの諸パラメータについて検討し、PDC反応器によるVOCs分解システムの最適化に必要なデータの収集を行った。また、酸素濃度依存性の結果に基づいて、酸素プラズマを利用する触媒層の再生技術について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 実験装置及び高電圧計測

本研究で使用したPDC反応器は、沿面放電型の反応器に Ag/TiO_2 触媒を充填したものである。誘電体としては有効長200mm、内径13mmの石英管を用いた。石英管の内壁面にはコイル状の電極を設置し、高電圧電極とした。誘電体と接地電極の間に隙間が存在すると部分放電が生じ、化学反応に全く寄与しない反応器の外側でプラズマが発生するためエネルギー効率の低下をもたらす¹⁰⁾。ここでは、石英管の外側に銀ペーストを塗布することにより、

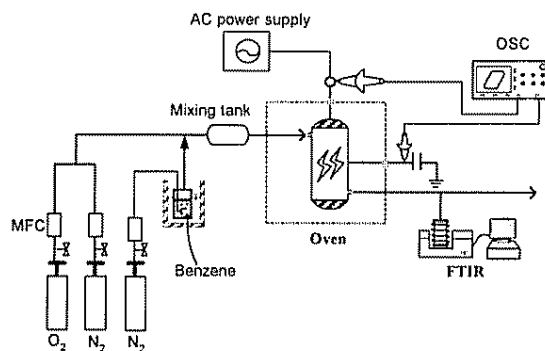


図1 実験装置の構成図

Fig. 1 Experimental set-up.

誘電体と接地電極間の空隙が極力少ない構造とした。プラズマ反応器はオープンの中に設置し温度を調節した。酸化チタン(TiO_2)の結晶構造は光触媒として活性の高いアナターゼ型である。酸化チタンの比表面積及びペレットの平均直径はそれぞれ $62\text{m}^2/\text{g}$ と 1.8mm である。銀触媒は含浸法により担持した。本研究で使用した Ag/TiO_2 触媒の銀担持量は1.0 wt%である。気相中のベンゼン濃度は、一定の温度に保たれた液体ベンゼンに窒素ガスをバブリングすることにより調節した。マスフローコントローラにより流量調節したテストガスは酸素と窒素の混合比8:2の模擬空気であり、ガス総流量は $4.0\text{L}/\text{min}$ とした。この条件で触媒層における空間速度はおよそ 22000h^{-1} であった。酸素分圧を変えた実験では、比較のため無声放電(以下DBD)反応器及び BaTiO_3 ($\epsilon_r=10000$)充填層反応器も使用した。DBD反応器はガラス管(有効長300mm、内径33mm)の内側にステンレス管を挿入し、ギャップを3mmとした。充填層反応器はギャップ20mmのメッシュ電極間に誘電率10000の BaTiO_3 ペレットを充填したものである。

AC高電圧は、ファンクションジェネレーター(Tektronix, AGF 310)と高電圧アンプ(Trek 20/20B)により発生させた。放電電力の計測には、V-Qリサーチ法を用いた¹³⁾。PDC反応器の接地側に直列に挿入したコンデンサー(100nF)の電荷量(Q)と印加電圧(V)の波形からパソコン上でデータ解析ソフト(Origin ver7.5)で得られたリサーチ図形の面積から放電電力を求めた。波形は64回の積算値を用いた。処理ガスの単位流量当たり投入したエネルギーとして定義される比投入エネルギーは、式(1)に示したように、放電電力(P_{dis} ; watt)とガス流量(Q; L/min)から次のように求めた。

$$\text{SIE (J/L)} = \frac{P_{\text{dis}}}{Q} \times 60 \quad (1)$$

2.2 ガス分析及びデータ評価

ガスの分析には、光路長6.4mのガスセルを装備した

FTIR (Perkin Elmer, Spectrum One)を用い、ベンゼン及び反応生成物の定性・定量分析を行った。実験では、Time-base ソフトを用いて2分間隔で5個のスペクトルを積算した波形を連続測定するとともに、各成分の特定の吸収波数に対して求めた検量線により、濃度変化をモニターしながら実験を行った。セル内部への生成物の吸着及び堆積を防ぐために、外部ヒーターによりセル全体を70°Cに加熱した。

プラズマ反応器を通過した反応ガスをFTIRで分析したところ、主な生成物としてはCO₂、CO、蟻酸(HCOOH)が確認されたため、炭素収支は分解したベンゼン濃度とこれらの生成物の総量から次のように求めた。

$$\text{Carbon balance}(\%) = \frac{[\text{CO}_2] + [\text{CO}] + [\text{HCOOH}]}{6([\text{Benzene}]_0 - [\text{Benzene}])} \times 100 \quad (2)$$

CO₂の収率、CO₂選択性下記の関係式より求めた。

$$Y_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]}{6([\text{Benzene}]_0 - [\text{Benzene}])} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]} \times 100 \quad (4)$$

水分濃度は露点計(General Eastern Co., HYGRO-M4)により計測した。ベンゼンのような露点の高いガスの共存による分析結果への影響を排除するため、露点の計測時にはベンゼンのバブリングを止めた条件で行った。

3. 結果と考察

3.1. 反応温度の影響

図2にはPDC反応器を用いた100ppmのベンゼン分解反応に及ぼす温度の影響を示す。Ag/TiO₂触媒における熱触媒反応によるベンゼン分解は200°C以上を必要とするため、本実験領域では熱触媒反応の影響は無視できる。室温及び50°Cでは、ベンゼンの分解率は反応時間とともに若干低下する傾向が得られた。100°Cでは生成物の収率が安定しており、ベンゼン分解率も最も高い。逆に、温度が150°Cに上昇するとベンゼン分解率は低下した。この原因としては、PDC反応器における表面反応の重要性から、温度上昇による触媒表面への吸着力が低下し表面反応に関わるベンゼンの量が減少したことが考えられる。図3にはベンゼン分解から生成するHCOOHの生成量に及ぼす反応温度の影響を示す。HCOOHの収率は反応温度が低いほど顕著であり、温度上昇とともに減少し、150°Cでは全く生成しなかった。100°Cの場合、比投入エネルギーが低い時のみ少量観察されたが、比投入エネルギーの増加につれ検出下限まで急減した。HCOOHはPDC反応器で分解されやすく、主にCO₂を生成することから、ベンゼン分解及びCO₂生成に重要な中間体であると考えられる。

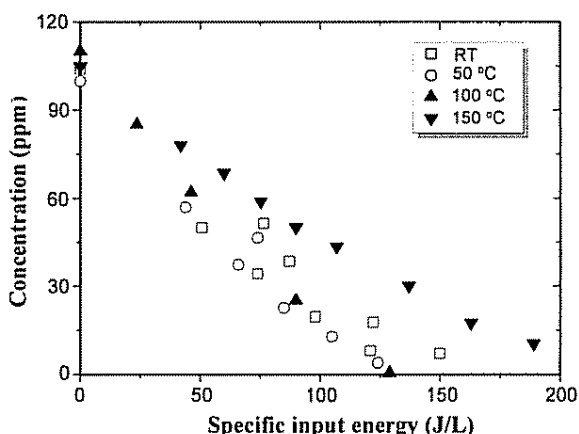


図2 PDC 反応器によるベンゼン分解における温度の影響 (乾燥空気)

Fig. 2. Influence of reaction temperature on benzene decomposition using the PDC reactor (dry air).

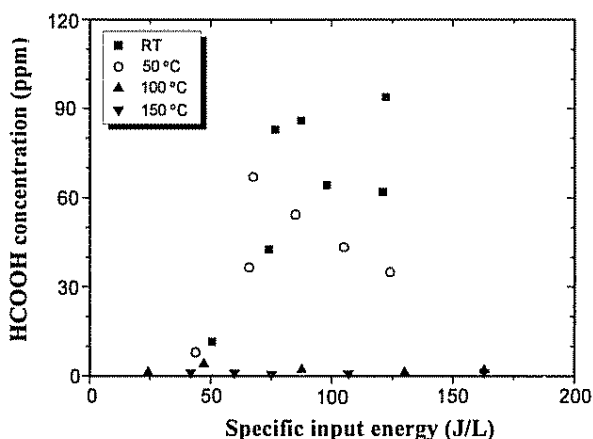


図3 ベンゼン分解からの蟻酸生成における温度の影響

Fig. 3. Influence of reaction temperature on the formation of formic acid from benzene decomposition.

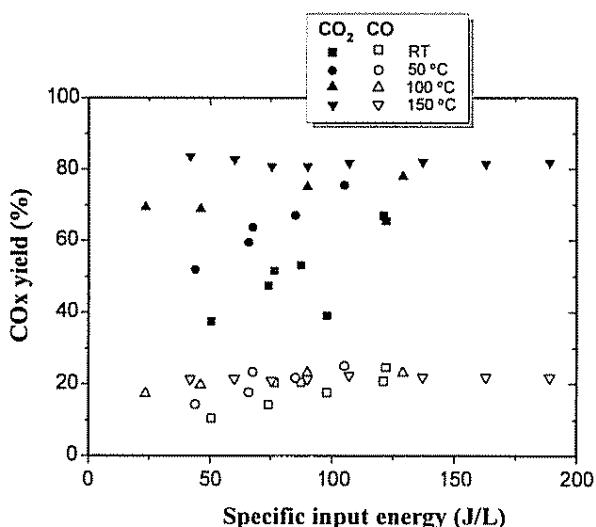


図4 CO及びCO₂収率に及ぼす温度の影響

Fig. 4. Yields of CO₂ and CO for the different reaction temperature.

図4には温度が CO_2 及び CO の収率に及ぼす影響を示す。 CO の収率に対しては、顕著な温度の影響は認められなかった。しかし、 CO_2 の収率は温度増加につれて高くなる傾向が得られた。 HCOOH の生成傾向と CO_2 収率の間には相関関係が認められた。温度 50°C 以下では、 HCOOH の生成量が多い反面 CO_2 の収率は低下した。温度 100°C 以上では、 HCOOH の分解が促進されるため、 CO_2 の収率も向上したと考えられる。以上のベンゼン分解における反応温度の特性から、ベンゼンの分解過程における HCOOH の役割が非常に重要であることが示唆された。ベンゼンの分解率及び生成物の分布に及ぼす影響から、PDC反応器の最適動作温度は 100°C 付近であることが明らかとなった。

3.2 水分の影響

図5に、PDC反応器を用いたベンゼン分解反応における水分濃度の影響を示す。ベンゼン分解率はドライ条件下で一番高く、水分濃度の増加に伴い低下した。図6に、水分濃度が CO_2 及び CO の収率に与える影響を示す。 CO 収率については、水分添加による影響は観測されず、ほぼ同様の結果が得られた。酸化チタンの活性化に紫外線を用いる従来の光触媒プロセスでは、共存する水分から生成する OH ラジカルが酸化分解に大きく寄与していることが知られている^{14,16)}。したがって、酸化チタン触媒の活性を維持するためにも適度の水分添加が必要であると考えられている¹⁷⁾。しかし、PDC反応器では水分の添加が酸化分解反応を促進するよりも、分解反応を阻止する傾向を示した。この結果は、PDC反応器におけるベンゼン分解反応では OH ラジカルの寄与は少ないことを示している。実際に、ドライ条件で150時間以上触媒活性低下は起こらず、初期活性が維持されることも確認している。

3.3 酸素分圧がベンゼン分解に及ぼす影響

図7に、プラズマ反応器を用いたベンゼン分解反応における酸素分圧の影響を示す。比較のため、 BaTiO_3 充填層反応器及びDBD反応器の結果も同図にプロットした。 BaTiO_3 充填層反応器では、酸素分圧の増加によるベンゼン分解率への影響は認められなかった。DBD反応器では、酸素分圧が20%以下になるとベンゼンの分解率が向上する傾向を示したが、酸素分圧20%以上では酸素分圧の変化による分解率への影響は認められなかった。しかし、PDC反応器の場合は、他のプラズマ反応器に比べ酸素分圧依存性について明らかに異なる傾向を示し、酸素分圧の増加につれてベンゼンの分解率も大きく向上した。

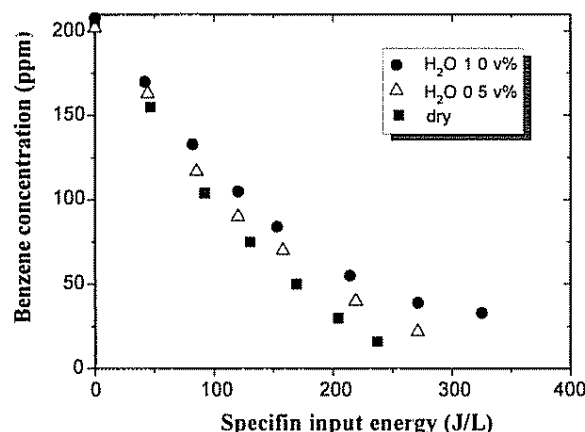


図5 水分濃度がベンゼン分解に及ぼす影響

Fig. 5. Effect of water vapor on the benzene decomposition. (1.0wt% Ag/TiO₂, GHSV = 22000h⁻¹)

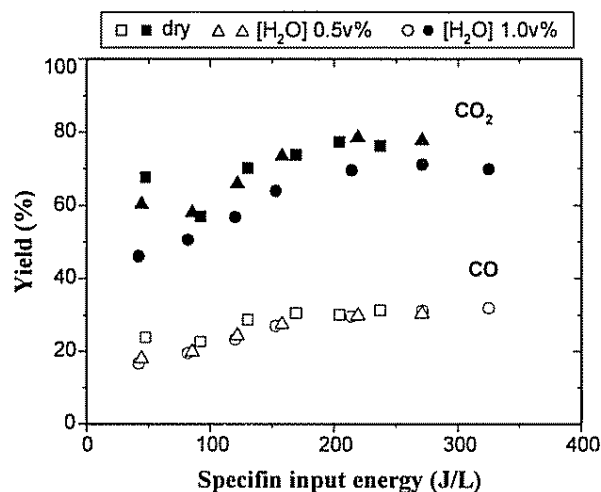


図6 水分濃度が CO 及び CO_2 収率に及ぼす影響

Fig. 6. Effect of water vapor on the yields of CO_2 and CO .

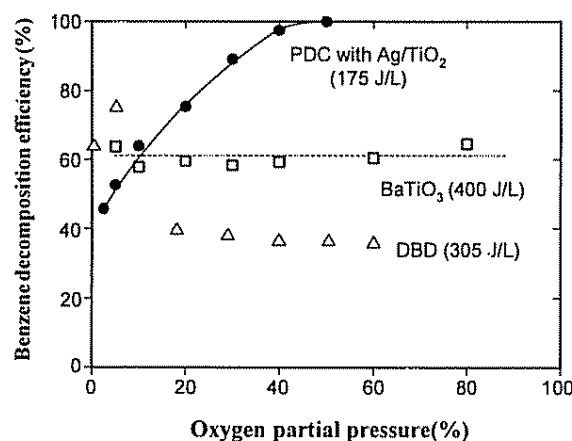


図7 酸素分圧がベンゼン分解に及ぼす影響

Fig. 7. Effect of oxygen partial pressure on the benzene decomposition ($[\text{Benzene}]_0 = 200 \text{ ppm}$).

Agはオゾンの分解に有効であるため、オゾンからより活性の高い酸素原子を生成し、ベンゼン分解を促進する可

能がある。しかし、Ag を担持しない酸化チタンのみの実験でも同様の結果が得られたため、Ag 触媒よりは酸化チタンと酸素の相互作用が重要であると考えられる。

図 8 に、COx 収率に対する反応ガス中の酸素分圧の影響を示す。ベンゼンの分解率と同様に DBD 反応器及び BaTiO₃ ペレット充填層反応器では、COx 収率における酸素分圧の影響は認められなかった。一方、PDC 反応器では、酸素分圧が増加するとベンゼンの分解率が向上するだけでなく CO 収率は低下し CO₂ 収率が増加した。例えば、酸素分圧 2.5% で 60.3% であった CO₂ 収率が、酸素分圧 50% では 81% まで向上していることが分かる。

一般にプラズマ反応器では、酸素分圧を高くすると酸素ラジカル及びオゾンの生成量が増加する。ベンゼンはオゾンとの反応性が非常に低いため、DBD 反応器の結果が示すように酸素分圧の影響が無いと考えられる。また、酸素分圧依存性が全くない BaTiO₃ 充填層反応器の結果からは、オゾンの分解から生成する酸素原子がベンゼンの分解を促進する効果は大きくないと推察できる。酸素分圧が高くなるほど PDC 反応器の活性が高くなる原因はまだ不明であるが、酸素と酸化チタン表面間の作用が考えられる。例えば、酸素分子は酸化チタン表面の伝導帯の電子をトラップし、電子-正孔の再結合を抑制する。ここで生じる表面 O₂⁻ ラジカルが表面に吸着されたベンゼン及び反応中間体と直接反応したり¹⁸⁾、正孔との反応を通じて O_{sur} または O_{sur}⁻ などのより活性の高い活性種を生成し反応を促進する可能性がある。



酸素と酸化チタンの相互作用の詳細については今後詳しく調査を行う予定である。

3.4 酸素プラズマを用いる吸着ベンゼンの完全酸化

ベンゼン分解における PDC 反応器の酸素濃度への強い依存性に着目し、酸素プラズマを用いる吸着剤・触媒の再生法について検討を行った。図 9 に吸着と再生の 2 サイクルで構成されるシステムの概念図を示す。Ag/TiO₂ 触媒を充填した反応器を 2 本並列に設置し、吸着と酸素プラズマによる再生を交互に行う。触媒層がベンゼンの吸着破過に到達すると、ガス流路を切り替え、他の触媒層による吸着を続ける一方、飽和吸着になった触媒層は酸素でパージした後ガス流量を閉じた閉鎖系で、酸素プラズマを印加し吸着ベンゼンの分解及び吸着剤・触媒の再生を行う。吸着と再生の繰り返し運転という点では従来の吸着システム

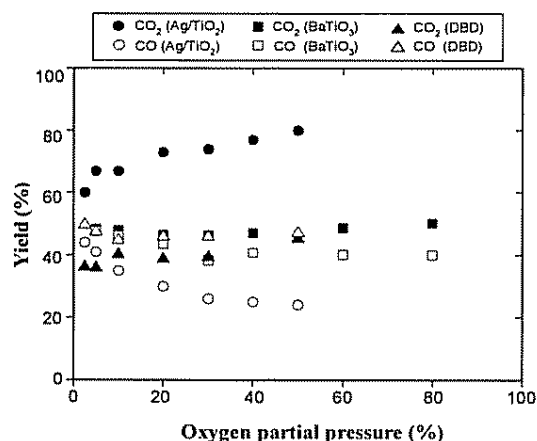


図 8 酸素分圧が CO 及び CO₂ 収率に及ぼす影響

Fig 8 Effect of oxygen partial pressure on the yields of CO₂ and CO. (1.0wt% Ag/TiO₂)

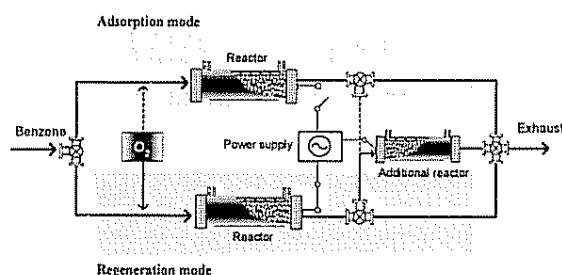


図 9 酸素プラズマを用いる触媒再生システム

Fig 9 Schematic diagram of the oxygen plasma regeneration system for catalyst.

と似ているが、再生と吸着されたガスの分解を低温で同時に達成できることは従来の吸着技術と区別される本システムの大きい特徴である。ここでは、再生時の生成物同定のため、酸素ガスを流しながら実験を行った。流通条件下でプラズマを印加した直後はプラズマ脱着により高濃度ベンゼンが排出されるため¹⁹⁾、本実験では、反応器の後段にもう一つ PDC 反応器を設けて再生を行った。実際には触媒層を酸素で置換した後バッチ式で再生することを想定しているため、下流の反応器は不要となる。

図 10 に、ベンゼンの吸着と酸素プラズマによる触媒再生を 7 回繰り返した結果を示す。1 回目は 28W で 40 分間再生を行ったが、その他は平均放電電力 35W で 30 分間再生を行った。飽和吸着に達した触媒層を酸素ガスに切り替え、プラズマを印加した直後に 12000ppm 程度の非常に高濃度の CO₂ ピークが現れた。後段の PDC 反応器がない条件では 2000ppm のベンゼンのピークが観測されていることからプラズマ脱着による高濃度ベンゼンは、後段のプラズマ反応器で分解していることがわかる。一方、酸素プラズマによる吸着ベンゼンの分解・再生では、CO は

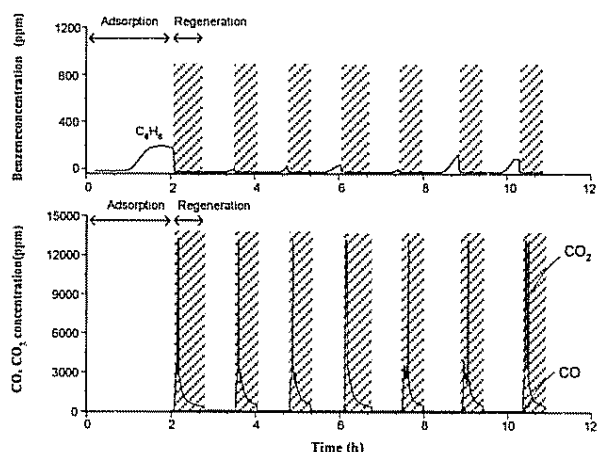


図 10 ベンゼン吸着及び酸素プラズマによる吸着ベンゼンの酸化分解

Fig. 10. Adsorption and total oxidation of adsorbed benzene using oxygen plasma.

ほとんど生成せず、ベンゼンを完全に CO_2 まで分解できた。また、酸素プラズマを用いるため、窒素酸化物の問題も解決できる。

4. まとめ

プラズマ駆動触媒反応器を用いる気相ベンゼン分解に及ぼす諸パラメータについて検討を行い、ベンゼンを完全に CO_2 まで分解できる最適分解条件を提案した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) ベンゼンの分解率及び生成物の収率の結果から、PDC 反応器は 100°C が最適動作温度である。HCOOH はベンゼン分解における重要な中間体であるとともに、ベンゼン分解の最適化に非常に重要なパラメータであることが明らかになった。
- 2) PDC 反応器では水分添加によりベンゼンの分解率が低下した。また、水分添加による CO 収率の改善は認められなかった。これより PDC 反応器を用いるベンゼンの分解では OH ラジカルの寄与は少ないと考えられた。
- 3) 酸素分圧に対する PDC 反応器の挙動は、従来のプラズマ反応器とは大きく異なる傾向を示し、酸素濃度の増加に伴いベンゼン分解率及び CO_2 収率が向上する。
- 4) 飽和吸着に達した触媒を酸素プラズマにより分解・再生することにより、窒素酸化物生成を抑制しながら、ベンゼンを完全に CO_2 まで酸化することができた。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金（若手研究 A）の助成を受けて行われたものであり、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) A. Mizuno, J. S. Clements and R. H. Davis: IEEE Trans. Ind. Applicat., **22** (1986) 516
- 2) S. Masuda, S. Hosokawa, X. Tu, K. Sakakibara, S. Kitoh and S. Sakai: IEEE Trans. Ind. Applicat., **29** (1993) 781
- 3) I. Hammer: Plasma Sources Sci. Technol., **11** (2002) 1
- 4) H. H. Kim, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno: J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 604
- 5) A. Ogata, D. Ito, K. Mizuno, S. Kushiya, A. Gal and T. Yamamoto: Appl. Catal. A: General, **236** (2002) 9
- 6) A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiya and H. H. Kim: Appl. Catal. B: Environ., **46** (2003) 87
- 7) S. Futamura, H. Einaga, H. Kabashima and Y. H. Lee: Catal. Today, **89** (2004) 89
- 8) H. H. Kim, H. Kobara, A. Ogata and S. Futamura: IEEE Trans. Ind. Applicat., (in press)
- 9) H. H. Kim, Y. H. Lee, A. Ogata and S. Futamura: Catal. Commun., **4** (2003) 347
- 10) H. H. Kim, S. M. Oh, A. Ogata and S. Futamura: Catal. Lett., **96** (2004) 189
- 11) L. A. Rosocha, G. K. Anderson, L. A. Bechtold, J. J. Coogan, H. G. Heck, M. Kang, W. H. McCulla, R. A. Tennant and P. J. Wantuck: "Treatment of hazardous organic waste using silent discharge plasmas", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, B. M. Penetrante and S. E. Schultheis, Springer-Verlag, New York (1993)
- 12) H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno: J. Electrostat., **55** (2002) 25
- 13) I. C. Manley: Trans. Electrochem. Soc., **84** (1943) 83
- 14) J. Peral, X. Domenech and D. F. Ollis: J. Chem. Technol. Biotechnol., **70** (1997) 117
- 15) Y. Luo and D. F. Ollis: J. Catal., **163** (1996) 1
- 16) H. Einaga, S. Futamura and I. Ibusuki: Environ. Sci. Technol., **35** (2001) 1880
- 17) G. B. Raupp and C. T. Junio: Applied Surface Sci., **72** (1993) 321
- 18) M. A. Fox and M. T. Dulay: Chem. Rev., **93** (1993) 341
- 19) M. Okubo, G. Tanioka, T. Kuroki and T. Yamamoto: IEEE Trans. Ind. Applicat., **38** (2002) 1196