

論 文

オゾン-触媒複合系における VOC 分解に有効な活性酸素種の検討

齋藤圭市^{***}, 尾形 敦^{*1}, 金賢 夏^{*}, 二村 森^{*}, 有谷博文^{**}, 永長久寛^{***}

(2007年10月9日受付; 2007年12月24日受理)

Reactivity of Oxygen Species on an Ozonolysis Catalyst for VOC Decomposition with Ozone

Keiichi SAITO^{* **}, Atsushi OGATA^{*1}, Hyun-Ha KIM^{*}, Shigeru FUTAMURA^{*},
Hirofumi ARITANI^{**} and Hisahiro EINAGA^{***}

(Received October 9, 2007; Accepted December 24, 2007)

In the catalyzed decomposition of VOCs, it was known that reactivity was enhanced by the combination with ozone at low temperature. We carried out the decomposition of toluene and dichloromethane on a Ba-CuO-Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst by ozone in a range of 100 to 400°C. In order to clarify the role of ozone and other oxygen species, we investigated three types of oxidation methods, i.e., by gas phase ozone alone (R1), the catalyst alone (R2), and the catalyst with ozone (R3). The performance in the gas phase ozone was equal to or higher than that on the catalyst alone. However, it was shown that the performance on the catalyst was enhanced with ozone in a range of 100 to 200°C. In other words, the active oxygen species on the catalyst derived from ozone, O_{ads}, were effective for VOCs decomposition even at low temperature. The utilization factor of ozone for VOCs, which is defined as a ratio of removed VOC and consumed ozone, was investigated in R3. The lower the reaction temperature, the higher the utilization factor was. It seems that O_{ads} was consumed for not only the removal of VOC but also the recombination into oxygen at high temperature.

1. はじめに

揮発性有機化合物（VOC）は、光化学オキシダントや浮遊粒子物質の原因の一つと考えられており、日本国内では平成18年から規制及び自主的取り組みによる排出抑制対策が推進されることとなった（ベストミックス）¹⁾。VOC 対策とし

キーワード: オゾン, 触媒, 活性酸素種, 挥発性有機化合物, VOC

* 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門(305-8569
茨城県つくば市小野川16-1)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

** 埼玉工業大学工学部(369-0293 埼玉県深谷市普済寺1690)

Saitama Institute of Technology, 1690 Fusaiji, Fukaya, Saitama 369-0293, Japan

*** 九州大学大学院総合理工学研究院(816-8580 福岡県春日市春日公園6-1)

Kyushu University, 6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

¹atsushi-ogata@aist.go.jp

すでに、燃焼法、吸着法、生物処理法等の技術が開発され、実際、多くの導入実績がある。このうち、直接（蓄熱）燃焼法や触媒酸化法は、規制対象となっている高濃度 VOC 対策技術として、既に大規模発生源に導入が進んでいる。しかし、中小事業所では、設置場所や設置後のコスト面で適当な技術がないことから、対策が遅れている。これらを背景に、中小事業所を対象とした光触媒、低温プラズマ、オゾンなどを利用した新たな促進酸化技術が検討されている²⁾。

低温プラズマ法は、低濃度の揮発性有機物質に対して、従来型の分解法よりもコストを低く抑えられ、多くの化学物質を分解できる方法として知られている。特に、分解能力を高めるために触媒との複合化が進められ、相乗効果について多くの報告がなされている³⁾。

相乗効果は、プラズマによる発光、オゾン生成、触媒の活性化などに起因すると考えられている⁴⁾。その中でも、オゾン触媒分解法で知られるように⁵⁾、共存させる触媒に適当なオゾン分解能があり、かつプラズマ反応器内で充分なオゾン

が得られる場合、オゾンが VOC 分解に果たす役割は極めて重要となる。実際に、Gervasini らは、アクリロニトリル、メタノール、ステレン、トルエン、1,2-ジクロロエタン、塩化ビニル^{6,7)}を対象にプラズマ分解を試みており、プラズマ反応器とその後段に Ba-CuO-Cr₂O₃/Al₂O₃触媒を配することによって(二段式)、さらに高い VOC 分解効率が得られるなどを報告している。彼らは前段のプラズマ分解に加えて、後段ではオゾンにより未分解 VOC ならびに分解副生成物の酸化反応がさらに加速すると考えている。しかし、反応中のオゾン濃度変化については検討されておらず、VOC 分解に対する実際のオゾンの貢献度、すなわち気相や固体表面でのオゾンの有効利用率などはわかっていない。

今回、我々は VOC 分解におけるオゾンの効果、特にオゾンの濃度変化に着目し、多くの VOC 分解に有効であることが知られている Ba-CuO-Cr₂O₃/Al₂O₃触媒を用いて、トルエンとジクロロメタンの分解反応を行った。同時に、オゾン一触媒複合系で反応に関与すると考えられる気相中の活性酸素種と固体表面上の活性酸素種を分類し、100~400°Cの各温度領域における(1) 気相オゾン、(2) 熱的に活性化した固体触媒表面、並びに(3) オゾンから生じた固体表面上の酸素活性種が、VOC 分解に果たす役割について検討を行った。

2. 実験

気相オゾンによる熱分解法(R1)、従来型(熱)触媒分解法(R2)、オゾン触媒分解法(R3)の流路図をFig.1に示す。

R1 では、VOC と N₂を混合させたガスに、プラズマ反応器

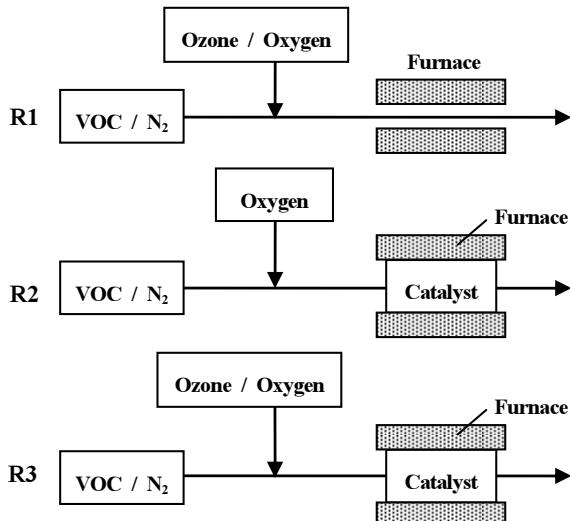


図 1 VOC の気相オゾン分解 (R1), 触媒分解 (R2), オゾン触媒分解 (R3) 法の流路図

Fig.1 Flow chart of VOC decomposition: (R1) ozonolysis, (R2) catalysis, and (R3) ozonolysis assisted by catalyst.

内で発生させたオゾン (O₃) を 100°Cのオーブン内で混合させ、さらに温度コントロールされた空筒の石英製反応器に導入した (200 ppm-VOC, 1600 ppm-O₃, 20 %O₂, N₂バランス)。R2 では、VOC と N₂の混合ガスに、酸素を 100°Cのオーブン内で混合させ、触媒反応器に導入した (200 ppm-VOC, 20 %O₂, N₂バランス)。R3 では、VOC と N₂を混合させたガスに、酸素をプラズマ反応器内で発生させたオゾンを 100°Cのオーブン内で混合させ、触媒反応器に導入した。

ガス分析は、2.4m 長光路セル (Infrared Analysis 社製) を備えた FT-IR (BioRad 社製 : FTS-135)を用い、オンラインで定性・定量を行った。赤外スペクトルは、分解能 0.5 cm⁻¹、積算回数 64 回で測定した。トルエン、ジクロロメタンを気相オゾンによって反応温度 350°Cで分解を試みたときに得られた赤外スペクトルを Fig.2 の(a)と(b)にそれぞれ示す。トルエン、ジクロロメタン、CO, CO₂, ギ酸 (HCOOH), ホスゲン (COCl₂) の定量分析には、主に 729 cm⁻¹, 1268 cm⁻¹, 2103 cm⁻¹, 2274 cm⁻¹,

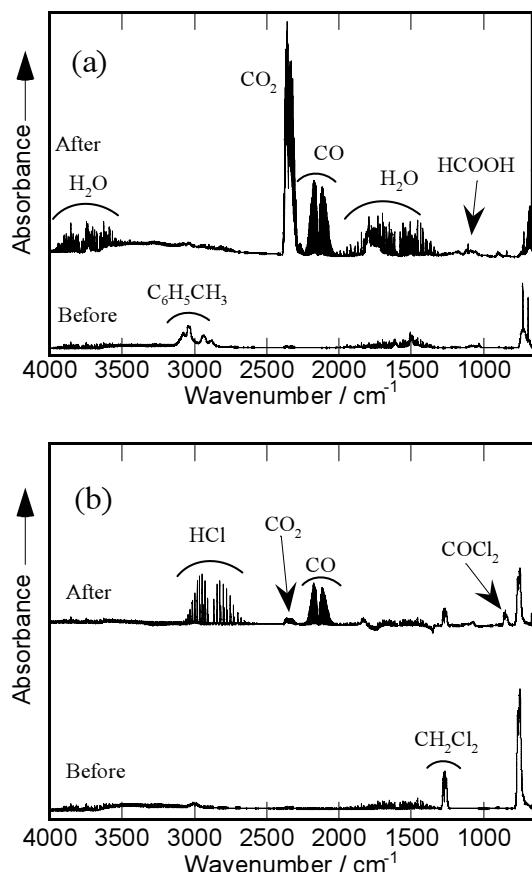


図2 反応温度 350°CでのVOCの気相オゾン分解法による反応前後の赤外スペクトル：(a)トルエン、(b)ジクロロメタン

Fig.2 Infrared spectra on the decomposition of (a) toluene and (b) dichloromethane by R1 method.

表1 各種手法によるトルエン及びジクロロメタン分解後の生成物分布と炭素の物質収支

Table 1 Selectivity of products and material balance of carbon in three reaction systems

Temp. / °C	Toluene			Dichloromethane			
	CO	Selectivity in products / %	Material Balance / %	CO	Selectivity in products / %	Material Balance / %	
	CO ₂	HCOOH		CO ₂	COCl ₂		
R1	100°C	0	78	22	15	—	—
	200°C	32	56	12	48	—	—
	300°C	51	45	4	73	100	<1
	350°C	49	49	2	79	92	86
R2	100°C	—	—	—	—	—	—
	200°C	0	100	0	13	—	—
	300°C	0	100	0	120	5	95
	400°C	0	100	0	106	3	96
R3	100°C	16	83	1	81	59	38
	200°C	12	88	0	88	44	56
	300°C	1	99	0	100	18	83
	400°C	1	99	0	102	11	89

1103 cm⁻¹, 860 cm⁻¹の吸収ピークを用いた。なお、COCl₂は標準ガスによる検量線が得られないため、データベース (Infrared Analysis 社製 : QA-SOFT) を用いて定量を行った。オゾンは紫外線吸収式オゾン濃度計(荏原実業社製 : モデル HARE PG640)を用いて定量を行った。サンプリングは触媒反応器を100°Cから400°Cまで任意の反応温度に設定し、30分経過したのち行った。したがって、いずれも初期活性値を示す。

トルエンは5°Cに保持した液体試薬(和光純薬、特級)をN₂でバーリングさせ発生させた。ジクロロメタンはN₂との混合ガス(高千穂化学工業, CH₂Cl₂=1,060 ppm)を用いた。これらをさらにN₂とO₂(およびO₃)で希釈し、全流量が500 cm³/minになるよう調製した。

オゾンは、小田らによって提案されているコイル型沿面放電型プラズマ反応器により発生させた⁸⁾。反応器は、石英管の外周に塗布した銀ペーストを接地極に、内壁にコイル状に密着させた白金ワイヤー(0.4 mm)を放電極とした構造になっている。純酸素(高千穂化学)100 mL/minをプラズマ反応器に流通し、交流高電圧(8.3 kV、周波数1 kHz)を印加することにより、8,000 ppmのオゾンを得た。混合ガスの組成は前述の通り。

触媒は、エヌ・イー・ケムキャット社製、Cu-1230E(組成比: Ba=5.4%, Cu=23.2%, Cr=21.9%)を用い、予め150°Cのオーブンで充分乾燥させた後、反応に供した。なお、同触媒の表面積は、ベルソープ社製の吸着装置(BELSORP 18)を用い、BET法により125 m²/gと求められた。

3. 結果と考察

3.1 トルエン(C₆H₅CH₃: TOL)の分解

Fig.3に各種分解法(R1, R2, R3)を用いた場合の100~400°CにおけるC₆H₅CH₃の分解挙動を示す。100~150°CではR1とR2で分解率にほとんど差が見られず、175~300°CではR1の方がR2よりもやや高い分解率を示した。しかし、R2は350°C以上でR1を上回り、ほぼ100%の分解率が得られた。一方、R3では100°Cにおいても50%の分解率を示し、常にR2, R3よりも高い分解性能を示すことがわかった。

主生成物とその選択率をTable 1に示す。表中の選択率は、[各生成物量]/[検出された全生成物量]の比率として表す。

R1ではCO₂への選択率が350°Cで50%程度なのに対し、R2では200°C以上の温度でほぼ100%に達した。R2では炭素の物質収支が100%を超える結果も得られており、これらは触媒上に吸着したC₆H₅CH₃またはその中間体が分解・脱離したものに起因すると考えられる。R3では、100°Cにおいて既に

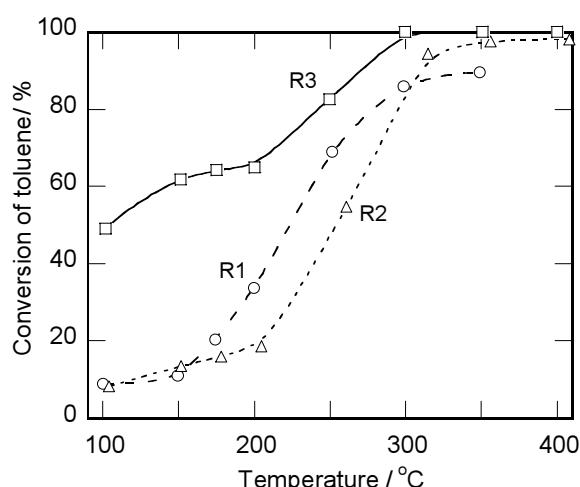


図3 各温度におけるトルエンの分解挙動：(R1) 気相オゾンによる熱分解法、(R2) 触媒分解法、(R3) オゾン触媒分解法。

Fig.3 Conversion of toluene as a function of temperature: (R1) ozonolysis, (R2) catalysis, and (R3) ozonolysis assisted by catalyst.

CO₂選択率は83%に達しており、さらに温度上昇と共に選択率の向上がみられた。

一方、R1でHCOOHの生成がみられたが、R2、R3ではほとんど観測されなかった。

3.2 ジクロロメタン(CH₂Cl₂ : DCM)の分解

Fig.4に各種分解法(R1, R2, R3)を用いた場合の100~400°Cの温度領域におけるCH₂Cl₂の分解挙動を示す。R1では250°C以下でCH₂Cl₂はほとんど分解しなかった。しかし、300°Cを超えるとCH₂Cl₂は急激に分解し始め、350°Cで分解率は55%に達した。R2でも200°C以下ではほとんど分解しなかったが、250°C以上では温度上昇とともに分解率が向上し、400°Cで55%の分解率が得られた。R3では、100°Cにおいても20%程度の分解率が得られ、温度上昇とともに緩やかに分解率が増大し、300°Cでは40%に達した。さらにそれ以上の温度では、急激に分解率が増大し、400°Cにおいて分解率は84%に達した。

主生成物であるCOとCO₂の選択率をTable 1に示す。R1では、生成物のほとんどがCOであった。これと対照的に、R2ではほとんどがCO₂に分解・酸化された。物質収支も100%を超える値を示していることから、CH₂Cl₂の場合もC₆H₅CH₃と同様に触媒に吸着していたCH₂Cl₂、あるいはその反応中間体が温度の上昇と共に分解・脱離してきたものと考えられる。R3では、100°CにおいてCO₂選択率は38%であったが、温度の上昇と共に向上した。

なお、COCl₂がR1で300°Cのときに観測されたが、触媒を用いること(R2, R3)で、この生成を抑制できることが明ら

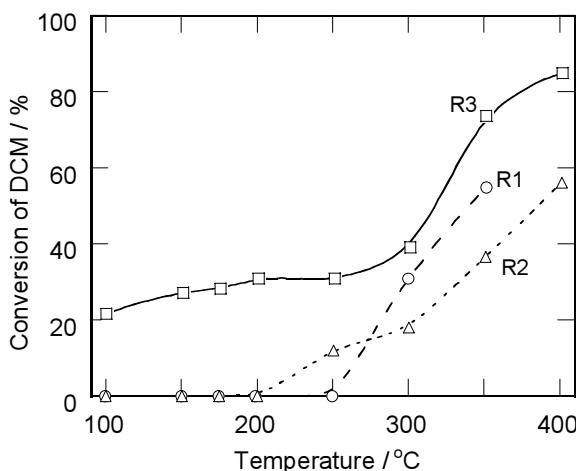


図4 各温度におけるDCMの分解挙動:(R1) 気相オゾンによる熱分解法, (R2) 触媒分解法, (R3) オゾン触媒分解法。

Fig.4 Conversion of DCM as a function of temperature: (R1) ozonolysis, (R2) catalysis, and (R3) ozonolysis assisted by catalyst.

かになった。また、いずれの系でも300°C以上でHClが観測された(Fig.2(b))。

3.3 活性酸素種の検討

以上の反応結果、並びに以下で示すO₃濃度変化の結果をもとに、各反応系におけるVOC分解に対する各種活性酸素種の反応性について検討を行った。

3.3.1 気相中の活性酸素種

まず、R1とR3における気相O₃の濃度の変化から、これらの反応系における活性酸素種の反応特性を調べた。Fig.5とFig.6にR1とR3におけるVOC(C₆H₅CH₃, CH₂Cl₂)分解時、並びにVOC非存在下での気相中のO₃濃度を示す。

Fig.5より、共存するC₆H₅CH₃やCH₂Cl₂によって、気相O₃の減少傾向が異なることがわかる。後者ではその傾向が気相O₃の熱分解とほぼ一致しているのに対し、前者ではそれよりも低い温度でO₃が消費されていることがわかる。250°C以下の温度領域において、C₆H₅CH₃は分解しCH₂Cl₂はほとんど分解していないことから、気相VOCに対する直接的なO₃の反応性の違いが確認できた。C₆H₅CH₃は、100°Cにおいても分解が起こっていることから、気相O₃との直接的な反応が示唆される。これに対して、CH₂Cl₂の場合、気相中のO₃分解(O₃ → O₂ + O[·]_{gas})が急激に促進される250°C以上の温度域で反応が始まっていることから、O[·]_{gas}との反応が主反応と考えられる。事実、O[·]_{gas}とCH₂Cl₂との反応速度定数は、この温度以上で大きくなることが知られている⁹⁾。以上のことから、C₆H₅CH₃の場合、200°C以下の主な活性酸素種は気相O₃そのものと考える

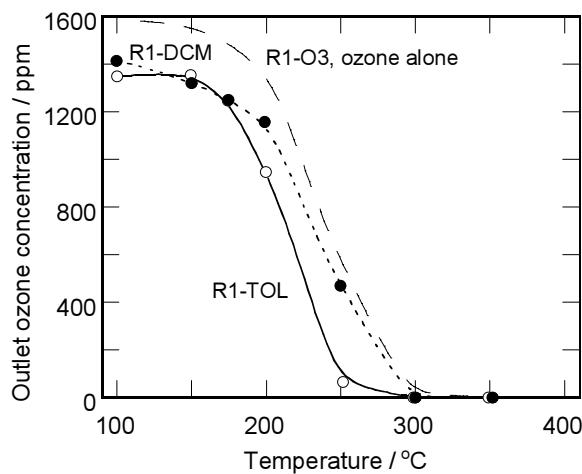


図5 VOC一気相オゾン分解法における反応温度と気相オゾン濃度の関係:(R1-TOL)トルエン, (R1-DCM)ジクロロメタン, (R1-O3) VOCなし

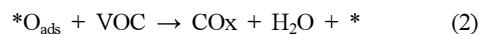
Fig.5 Ozone concentration in the downstream as a function of temperature on pyrolysis of ozone (R1-O3), and on ozonolysis of (R1-TOL) toluene and (R1-DCM) dichloromethane (R1-O3)

ことができ、250°C以上になるとO₃の熱分解から生じた原子状酸素(O_{·gas})がC₆H₅CH₃のみならずCH₂Cl₂の分解を促進すると考えられた。

3.3.2 固体表面上の活性酸素種

いずれの温度域でもR3はR1やR2よりも高い分解活性を示した。高温域(250°C以上)ではO₃の熱分解が促進されるため、R3においても前節同様の気相中の活性酸素種が反応に寄与している可能性がある。そこで、その影響が少なく触媒の効果がわかりやすい100~250°Cの低温域について、はじめに検討を行った。

オゾン触媒分解法の反応機構として一般的な「固体触媒上のO₃から生じた*O_{ads}がVOCを分解する」反応機構に基づいて考察を行った⁵⁾。Fig.6からも明らかなように、O₃分解が低温域から始まっており、*O_{ads}の生成が期待される。



* : 触媒活性点, *O_{ads} : 触媒上に生じた活性酸素

Fig.7に気相O₃が共存する系における、触媒の有・無の違い、VOCの違いによるO₃消費量とVOC分解量の関係を示す。比較のため、気相O₃によるC₆H₅CH₃の分解の結果もプロットした。C₆H₅CH₃の分解量は消費されるO₃量と良い相関があることがわかる。ただし、前節で述べたように気相O₃によるCH₂Cl₂の分解は起こらない。一方、R3もVOCの種類に依らず良い相関が見られることがわかる。ただし、その傾き(O₃

消費量に対するVOC分解量の関係)はR1とは明らかに異なっており、R3においてO₃から得られた触媒上の*O_{ads}の働きを特徴づけるものになっている。ただし、次節で考察するが、消費された多くのO₃は必ずしもVOC分解に用いられていないことも明らかになった。

R2の熱触媒系では、格子酸素あるいは気相O₂由来の活性酸素種が触媒上で酸化反応を促進すると考えられる。しかし、Fig.3とFig.4より、ほとんどの温度領域で、R2はR1より分解活性が低い。本実験条件ではVOCの分解に有効な活性酸素種が触媒だけでは充分得られないか、その反応性がO₃やO_{·gas}よりも低いことを示している。

次に、R3の250°C以上における反応活性の向上効果について検討を行った。C₆H₅CH₃, CH₂Cl₂とも、低温域の分解活性に加え、R1とR2の影響を強く受けているように見える。Fig.3とFig.4の反応温度に対する分解活性は250°C前後を境に発現しており、相乗効果がどちらの影響によるものかは単純に判断できない。しかし、R1はCO選択率が高く、R2はCO₂選択率が高いという生成物分布に特徴的な違いがある。R3の生成物中の選択率から判断すると、R2の関与が強く示唆された。いずれにせよR3の300°C以上の反応にはCO酸化反応も含め、格子酸素あるいは気相O₂由来の活性酸素種の関与があることは確かである。

3.4 R3のオゾン利用効率向上のための指針

R3はVOC分解に有効であることが示されたが、O₃の利用効率が低いため、さらに性能を高められる可能性がある。これらが低い理由としては、触媒によるO₃からO₂への反応、

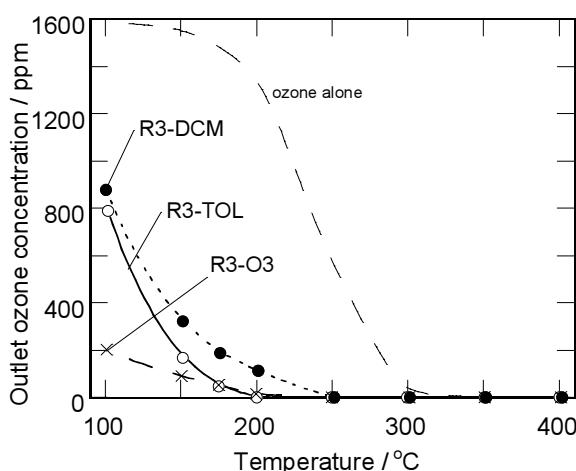


図 6 VOC-オゾン触媒分解法における反応温度と気相オゾン濃度の関係：(R3-TOL) トルエン、(R3-DCM) ジクロロメタン、(R3-O3) VOCなし。

Fig. 6 Ozone concentration in the downstream as a function of temperature on ozonolysis assisted by catalyst of (R3-TOL) toluene and (R3-DCM) dichloromethane, and on (R3-O3) the decomposition of ozone by the catalyst.

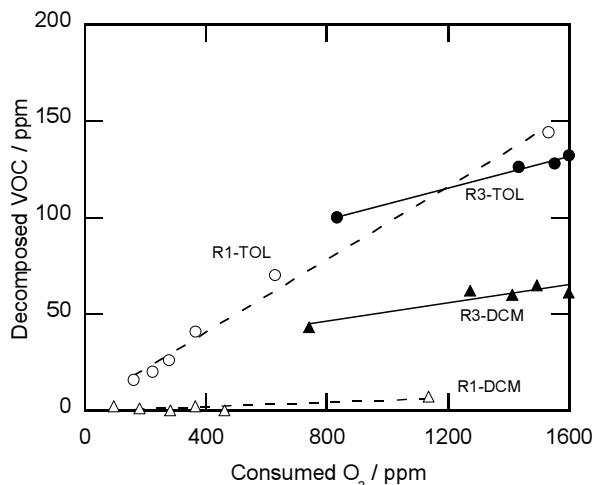


図 7 R1とR3におけるオゾン消費量とVOC分解量の関係(100~250°C)

Fig.7 Relationship between decomposed VOC and consumed ozone on R1 and R3 (100 to 250°C).

すなわち VOC 分解に寄与しない $*\text{O}_{\text{ads}}$ (O_3 吸着サイト) が存在することを指摘できる。



実際に、Fig.6 の 100°Cのデータからも VOC が存在する方が、 O_3 の分解が抑制されていることがわかつており、これらは VOC の吸着サイトと O_3 の吸着サイトが競合するため、 O_3 の分解が抑えられることを示唆している。

Fig.7 において、 O_3 消費量の小さい実験結果は低温側で得られたものを反映していることから、反応温度が低温になるとほど O_3 利用効率が高いことが明らかになった。ただし、Table.1 でも明らかなように、温度が低くなると反応前後の炭素の物質収支や CO_2 選択率が低下する可能性があるため、R3 では VOC の種類ごとに温度設定の最適化が必要になると考えられる。

4. まとめ

気相オゾンは 100~400°Cの温度域で $\text{Ba-CuO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒と同等かそれ以上の分解能力を示した。一方、気相オゾンと触媒を組み合わせた複合系では、それらよりもさらに高

い VOC 分解活性を示した。また、触媒上で得られた活性酸素種($*\text{O}_{\text{ads}}$)は、気相オゾンやオゾンからの熱分解により生じた原子状酸素 ($\text{O}^{\cdot}_{\text{gas}}$) よりも、より低い温度で VOC 分解反応に有効であることが明らかになった。さらに、同触媒を用いてオゾン利用効率を上げるためには、反応温度を低くすることが有効であることを指摘した。

参考文献

- 1) 環境白書 平成 18 年度版 環境省
- 2) 金賢夏, 永長久寛, 尾形敦: 環境管理, **40** (2004) 1109
- 3) C. M. Nunez, G. H. Ramsey, W.H. Ponder, J. H. Abbott, L.E. Hamel and P.H. Kariher: Air Waste, **43** (1993) 242
- 4) 尾形敦: エアロゾル研究, **21** (2006) 215
- 5) 永長久寛: クリーンテクノロジー, **16** (2006) 6
- 6) A. Gervasini, G. C. Vezzoli and V. Ragaini: Catal. Today, **29** (1996) 449
- 7) A. Gervasini and V. Ragaini: Catal. Today, **60** (2000) 129
- 8) T. Oda, T. Takahashi, K. Tada: IEEE Trans. Ind. Appl., **35**(1999) 373
- 9) J. T. Herron: J. Phys. Chem. Ref., Data, **17** (1988) 967