

〈一般研究課題〉 メンブレン状アルミナ管を利用した吸着・
濃縮型高効率VOCプラズマ分解反応器の開発
助成研究者 豊橋技術科学大学 水嶋 生智



メンブレン状アルミナ管を利用した吸着・ 濃縮型高効率VOCプラズマ分解反応器の開発

水嶋 生智
(豊橋技術科学大学)

Development of an efficient VOC-decomposition plasma reactor using a membrane-like alumina tube as adsorbent and catalyst

Takanori Mizushima
(Toyohashi University of Technology)

Abstract

An efficient plasma reactor for decomposition of a low level of VOC was constructed by use of a membrane-like alumina (MA) tube as adsorbent and catalyst. The MA tube prepared by anodizing an aluminum tube at DC 100V using an oxalic acid solution had uniform pores through which gases can be transmitted from the outside of the tube to the inside. Immersing the MA in a boehmite sol resulted in a deposition of alumina, which increased the surface area and the adsorbed amount of methanol. This brought in an apparent increase in the degradation rate of methanol by plasma. The toluene adsorption capacity in the presence of water was improved by coating the MA with silica. The Pd-loaded silica/MA tube greatly enhanced the efficiency of the plasma decomposition of toluene.

1. はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) はヒトの健康への直接的な悪影響をもたらすだけでなく、大気汚染物質である浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質となる。わが国では平成18年からVOCの排出規制が施行されており、VOC処理装置の導入が進められている。

VOC排ガスの処理技術は、吸着や吸収を利用した回収法と直接燃焼、触媒燃焼、光触媒分解、プ

ラズマ分解などの酸化分解法に大別され、排出ガス処理量やVOC濃度などによって方式が決定される^{1,2)}。VOC濃度が数～数十ppmの低濃度域では活性炭などを用いた吸着法が適用されているが、吸着能力はしだいに低下するので、吸着剤の定期的な交換が必要となる。一方、酸化分解法はメンテナンスフリーで長時間使用できるといった利点があるが、低濃度VOCの分解のために常時運転することはエネルギー効率の点で好ましくない。これらの欠点を克服するには、両者の利点の組み合わせが有効である。すなわち、適当な吸着剤上にVOCを吸着・濃縮したのち、短時間の反応器稼動によって吸着VOCを一気に分解する方法である。酸化分解方式のうち、プラズマ法は電源のオン/オフにより直ちに反応を開始/停止できるので、この吸着・濃縮型分解システムに最も適している。しかしながら、市販されている吸着剤を反応器中に充填するとプラズマの発生が妨げられるので、プラズマ反応器用の新たな吸着剤を設計する必要がある。

我々は誘電体バリア放電型プラズマ反応器の効率を改善する目的で、図1に示すようにプラズマ中に設置可能なメンブレン状触媒管の開発を行ってきた^{3,4)}。これはアルミニウム管を陽極酸化して調製した多孔質メンブレン状アルミナ (MA) 管であり、大きさが均一で表面に垂直に成長した貫通孔を多数有している。気体分子は、触媒管外部から細孔を通過して内部に到達する間にプラズマによって励起され、触媒表面で反応する設計となっている。このMA管がプラズマ反応器の触媒として優れている点として、(1)プラズマの発生には影響がない、(2)反応器に導入された気体は細孔内を必ず通過することになるので、気体分子が触媒と接触する確率が高い、(3)金属や金属酸化物の微粒子を容易に析出させることが出来るので、反応に適した吸着剤や触媒活性成分を付与できる、等が挙げられる。この反応器で窒素と水素からのアンモニア合成を行ったところ、MA管の挿入によりアンモニア生成量が増加すること、Ru等の金属微粒子を担持すると収率がさらに増加することが明らかとなり、このMA管がプラズマ反応器の触媒として有効に機能することを確認できた。

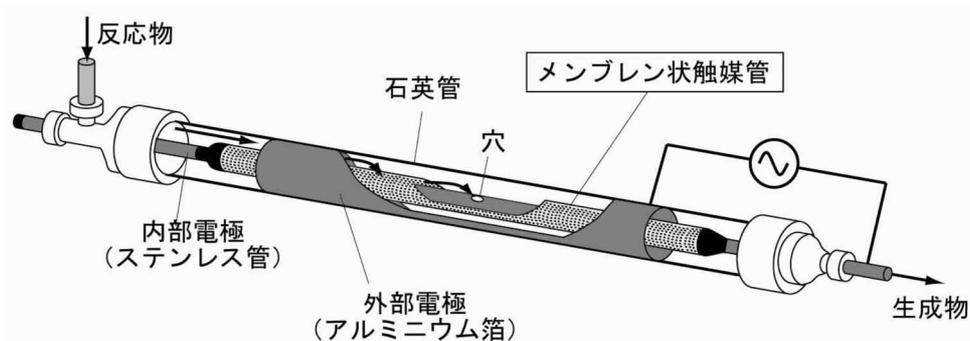


図1 メンブレン状触媒管を備えたプラズマ触媒反応器

本研究では、このMA管を吸着剤として活用し、吸着・濃縮型高効率VOCプラズマ分解反応器の構築を試みた。すなわち、図2に示すように、プラズマオフで空気を流通させてその中に存在する低濃度VOCをMA表面に吸着・濃縮し、短時間のプラズマ照射によって吸着したVOC分子を一気に酸化・分解して吸着剤表面を清浄とし、再びVOCが吸着できる状態に再生する。連続的にプラズマを発生させる方式に比べ、電力消費量を大幅に削減できると期待される。本研究では、VOCとしてメタノールとトルエンに着目し、これらに対する吸着特性を改善するためのMA管の表面改質技術の確立とVOCプラズマ反応試験におけるその効果の評価を行った。

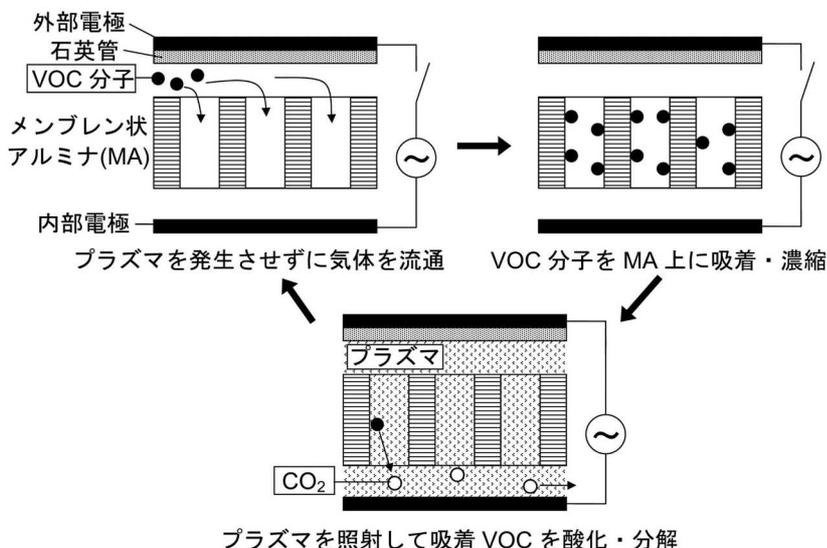


図2 メンブレン状アルミナ管を利用した吸着・濃縮型VOCプラズマ分解反応器の概念図

2. 実験方法

2.1 メンブレン状触媒管の作製

MA管はアルミニウム管の陽極酸化により作製した。手順を図3に示す。外径5 mm、厚さ0.25 mm、長さ125 mmのアルミニウム管の内部に1wt% シュウ酸溶液を注入しながら、管内に通した炭素棒を陰極、アルミニウム管を陽極として直流100Vを10時間印加し、管内表面に多孔質酸化層を形成した。外周に残っているアルミニウムを15 wt% 塩酸 - 0.1 mol/dm³ 塩化銅(II) 溶液で溶解除去したのち、25wt% リン酸溶液中に90分間浸漬してバリア層を溶解し、孔を貫通させた。水洗後、100℃で乾燥し、空气中、500℃で4時間焼成してMA管を得た。

本研究では、VOC吸着特性を高めるため、MA管表面へのアルミナまたはシリカのコーティングを試みた。アルミニウムイソプロポキシドを80℃の水に添加して調製したペーマイトゾル、または珪酸エチルを加水分解・縮重合して得られたシリカゾルにMA管を浸漬し、乾燥した。この操作を数回繰り返したのち、空气中、500℃で4時間焼成して、アルミナまたは

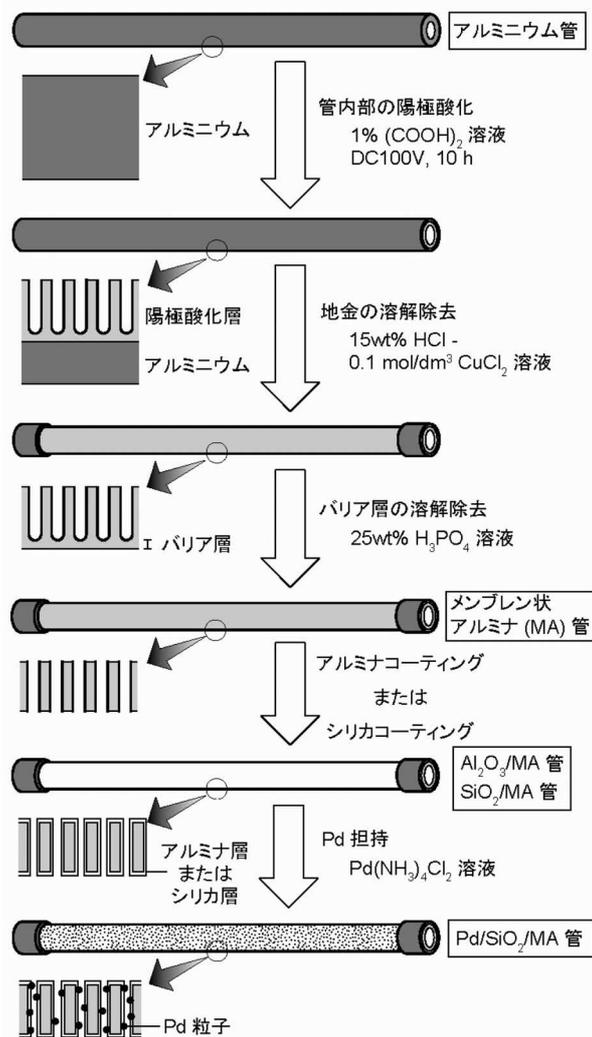


図3 メンブレン状触媒管の作製手順

シリカコーティングMA管を得た。これらをそれぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3(n)/\text{MA}$ 、 $\text{SiO}_2(n)/\text{MA}$ (n はコーティング回数) と表記する。

また、VOC分解効率をさらに高めるため、触媒成分としてPd微粒子をMA管表面に析出させた。1wt% $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液にMAまたは SiO_2/MA 管を10分間浸漬し、乾燥後、空气中、 500°C で4時間焼成した。

2.2 キャラクターゼーション

MA管の表面をFE-SEM（日立S-4800、加速電圧10 kV）で観察した。また、試料を真空ライン中に充填し、 300°C で1時間真空排気したのち、液体窒素温度における窒素吸着量を測定してBET法により表面積を見積もった。

メタノール、トルエン、および水に対する吸着特性を昇温脱離（TPD）法で評価した。試料を真空中、 300°C で前処理したのち、室温でメタノール、トルエン、またはトルエン+水の蒸気を導入した。これをTPD装置に接続し、室温で3時間真空排気したのち、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温しながら脱離するメタノール、トルエン、および水を四重極型質量分析計で検出した。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MA}$ については定容法によりメタノール吸着量を測定した。同じ条件で前処理したのち、一定量のメタノール蒸気を導入し、圧力変化から吸着量を見積もった。

2.3 メタノールおよびトルエンのプラズマ酸化分解反応

図1のようにMA管を装着したプラズマ反応器を容積が約 500 cm^3 のガラス製閉鎖循環式反応装置に接続し、1 vol%のメタノール蒸気または250 ppmのトルエン蒸気を含む空気を1気圧導入した。これをポンプで循環させながら交流3.5 kVを印加してプラズマを一定時間発生させ、10分後に系内のメタノールまたはトルエンをガスクロで定量した。

3. 結果と考察

3.1 メタノールのプラズマ分解反応におけるMA管の効果

3.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MA}$ 管の構造と表面特性

MA管および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MA}$ 管のSEM像を図4に示す。シュウ酸溶液中、直流100Vで陽極酸化し、外周を溶解して作製したMA管には約120 nmの貫通した細孔が多数存在することが確認された。膜厚は約 $100\mu\text{m}$ であった。これをパーマイトゾルに1度浸漬すると ($\text{Al}_2\text{O}_3(1)/\text{MA}$)、表面にアルミナが析出して細孔の一部を塞いでいる様子が窺える。2度目の浸漬後 ($\text{Al}_2\text{O}_3(2)/\text{MA}$) には半分程度の細孔がアルミナで覆われていた。いずれも管断面には大きな変化が見られないので、アルミナはMA管の表面付近にのみ析出したことがわかる。

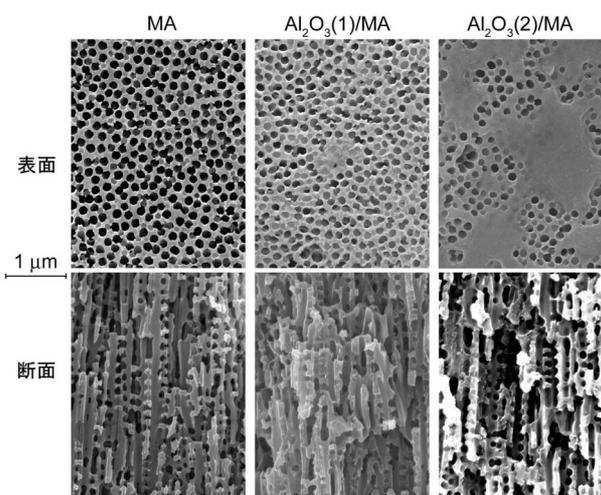


図4 MA管および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MA}$ 管のSEM像

表1 MAおよびAl₂O₃/MAの表面積とメタノール吸着量

試料	表面積		メタノール吸着量*1
	m ² /g	m ² /tube	×10 ⁵ mol/tube
MA	20	6	2.5
Al ₂ O ₃ (1)/MA	30	9	4.7
Al ₂ O ₃ (2)/MA	44	13	7.9

*1 温度 30℃、平衡圧約 6 kPa

表1にMAおよびAl₂O₃/MAの表面積と30℃、約6 kPaにおけるメタノール吸着量を示す。アルミナコーティングによって表面積は増加し、それにもなつてメタノール吸着量も増加した。また、図5に示したTPDスペクトルにおいて、メタノールの脱離温度には変化がないものの、脱離量は表面積の順で増加し、その増加率は定容法で見積もった吸着量の増加とほぼ一致することが確認された。

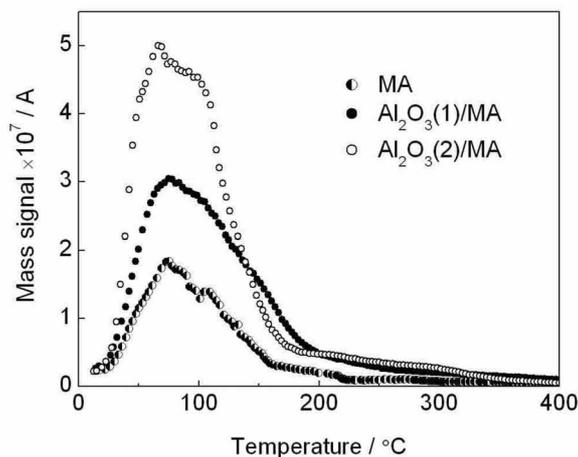


図5 MAおよびAl₂O₃/MAからのメタノール昇温脱離スペクトル

3.1.2 メタノールプラズマ分解反応

メタノール/空気に1分間のプラズマ照射を4回繰り返したときのメタノール濃度の変化を図6に示す。いずれの場合もプラズマ照射回数にほぼ比例してメタノール濃度が減少した。1度のプラズマ照射によるメタノール濃度の減少率は未装着、MA、Al₂O₃(2)/MAでそれぞれ6.3、7.5、10.7%/dischargeとなり、大きな表面積を有するMA管の装着によりメタノールの分解率が向上することが明らかとなった。これはMA管表面にメタノールが吸着・濃縮されることで、1度のプラズマ照射で分解されるメタノール量が増加したためと考えられ、MA管の有効性を示唆している。

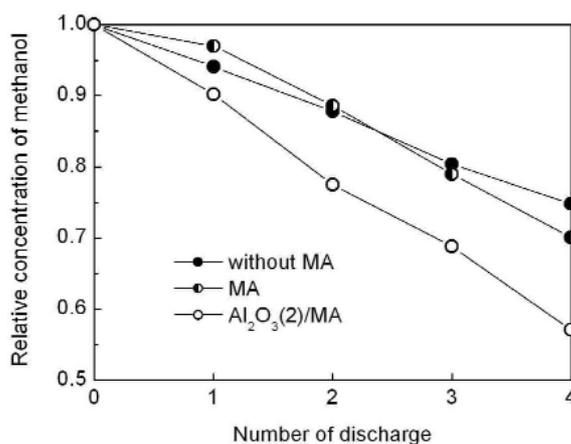


図6 プラズマ照射回数にともなうメタノール濃度の変化

3.2 トルエンのプラズマ分解反応におけるMA管の効果

3.2.1 MAおよびAl₂O₃/MAのトルエン吸着特性

図7にMAおよびAl₂O₃(1)/MA管に吸着したトルエンおよび水のTPDスペクトルを示す。図中の黒塗りシンボルはトルエンのみ、白抜きシンボルはトルエン+水の蒸気を導入したときの結果である。真空中で前処理したのち、水を含まないトルエン蒸気にさらした場合でも、触媒

からの水の脱離が認められた。MA管のTPDスペクトルから、相対的に少量ではあるが、MA管がトルエン吸着能を有することが示された。しかし、水蒸気が共存すると、トルエンの吸着量が減少して代わりに水の吸着量が増加した。また、アルミナコーティングによりトルエン吸着量は増加するものの、やはり水によって阻害されることがわかった。これはアルミナが水を強く吸着するサイトを有し、親水性を示すためである⁹⁾。通常、空気中にはVOCよりもはるかに大量の水蒸気が存在するので、VOC吸着剤として利用するには疎水性の物質でMA表面を修飾する必要がある。

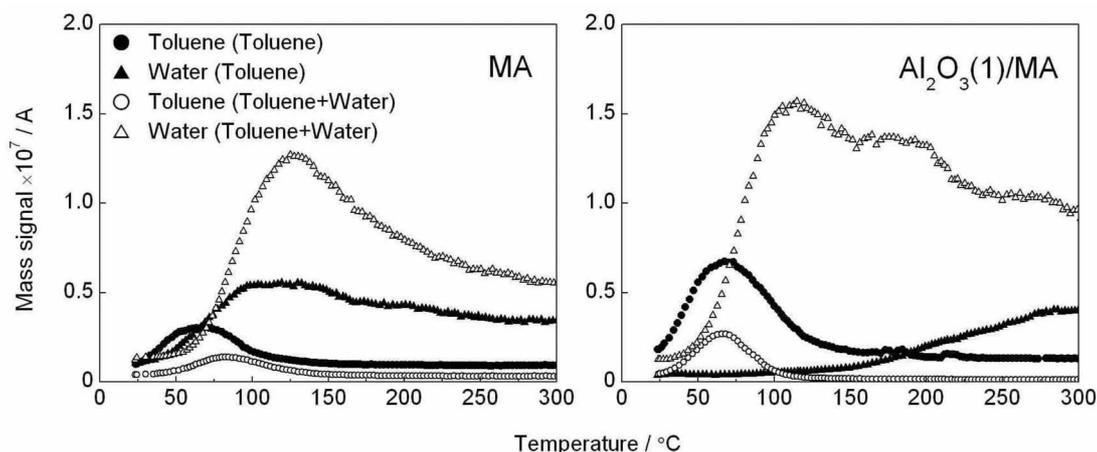


図7 MAおよびAl₂O₃(1)/MAからのトルエン昇温脱離スペクトル

3.2.2 SiO₂/MA管の作製とキャラクタリゼーション

上述の理由から、アルミナよりも疎水的であるシリカをMA上にコーティングしたSiO₂/MA管の作製を試みた。シリカゾルに1~20回浸漬したのち500℃で焼成したMA管のSEM写真を図8に示す。コーティング2回ではほとんど変化が見られないが、5回では一部の細孔の閉塞が認められ、10回では開口率が半分程度となった。20回になるとMA管表面がほぼ完全にシリカで覆われ、断面への析出も見受けられる。表2に示すように、表面積はシリカコーティング回数とともに増加する傾向が認められる。細孔の開口率と表面積を考慮し、シリカのコーティング回数を5回に設定した。

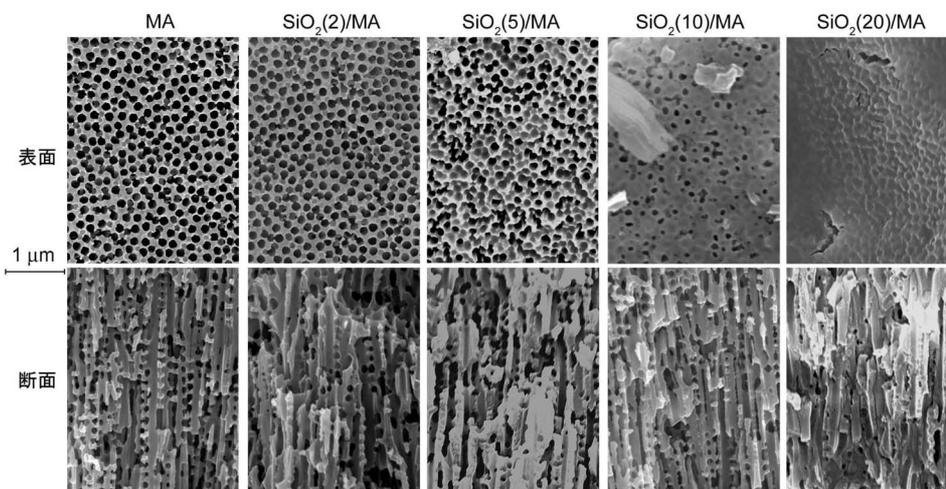


図8 MA管およびSiO₂/MA管のSEM像

表2 SiO₂/MAの表面積

試料	表面積	
	m ² /g	m ² /tube
MA	20	6
SiO ₂ (2)/MA	29	9
SiO ₂ (5)/MA	49	15
SiO ₂ (10)/MA	47	14
SiO ₂ (20)/MA	94	28

真空中で加熱前処理したMAまたはSiO₂(5)/MA管にトルエンまたはトルエン+水の蒸気を導入し、真空中で昇温したときに試料から放出されたトルエンおよび水のTPDスペクトルを図9に示す。シリカコーティングによってトルエンの吸着量は飛躍的に増加した。水の共存下では、水の吸着量が大幅に増加するとともにトルエンの脱離温度が全体的に20~30℃低温化した。トルエン吸着量の減少は見られなかった。

VOC分解効率を増加させる目的で触媒成分としてPdを担持したMA管とSiO₂(5)/MA管についても同様のTPD測定を行った。結果を図10に示す。図9のMAと比べると、Pd/MAから放

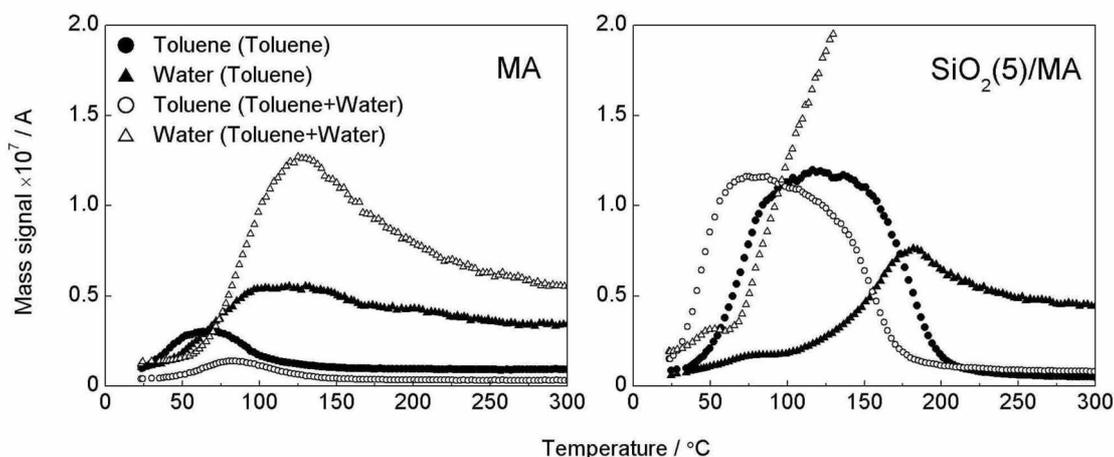


図9 MAおよびSiO₂/MAからのトルエン昇温脱離スペクトル

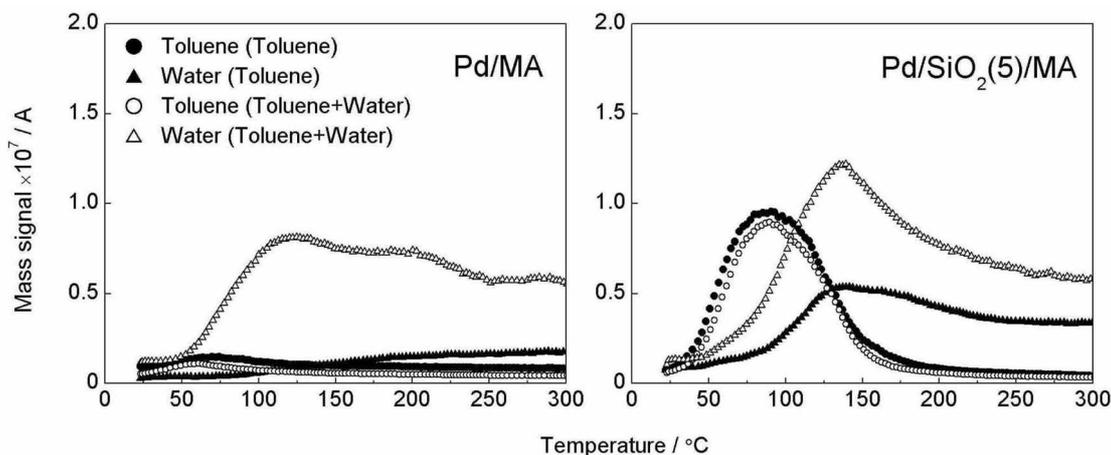


図10 Pd/MAおよびPd/SiO₂(5)/MAからのトルエン昇温脱離スペクトル

出されるトルエンおよび水は大幅に減少している。これはPdの析出にともなう表面積の減少に起因すると考えられる。SiO₂(5)/MAでも同様な傾向が見られ、Pdの担持によりトルエン吸着量は4割程度減少したが、水蒸気の有無による差異はなかった。以上の結果より、シリカコーティングによる表面積と疎水性の増加により、トルエン吸着特性が大幅に改善されたと結論される。

3.2.3 トルエンプラズマ分解反応

約250 ppmのトルエンを含む空気を閉鎖循環反応装置に導入し、10分ごとに5秒間のプラズマ照射を行ったときのトルエン濃度の変化を図11に示す。MA管未装着でも、5秒間のプラズマ照射1回で平均12%程度の高いトルエン分解率が得られたのは、反応装置内の気体の循環速度が速かったためと推察される。今回の反応条件ではMAやSiO₂/MAを装着してもトルエン分解率は改善されなかった。TPDで確認されたように、トルエン分子はこれらの表面に吸着・濃縮されているが、プラズマ照射時間が5秒と短かったため、吸着VOCが分解されず、そのまま脱離したことが一因と考えられる。しかしMAやSiO₂/MAにPdを担持すると、トルエン分解率は大幅に増加した。特に比較的多くのトルエン分子を吸着するSiO₂/MAでは分解効率が約1.8倍にもなり、Pdが吸着トルエンの分解を促進することが確認された。

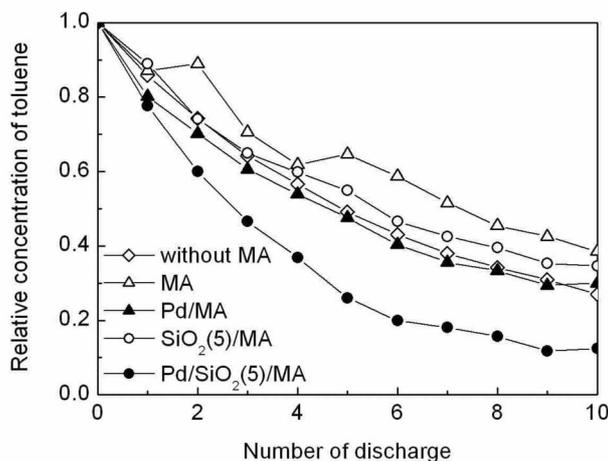


図11 プラズマ照射回数にともなうトルエン濃度の変化

以上のように、トルエン分子はこれらの表面に吸着・濃縮されているが、プラズマ照射時間が5秒と短かったため、吸着VOCが分解されず、そのまま脱離したことが一因と考えられる。しかしMAやSiO₂/MAにPdを担持すると、トルエン分解率は大幅に増加した。特に比較的多くのトルエン分子を吸着するSiO₂/MAでは分解効率が約1.8倍にもなり、Pdが吸着トルエンの分解を促進することが確認された。

以上のように、MA管にはさまざまな表面修飾が可能であるから、目的の反応に合わせた吸着性能あるいは触媒機能を付与することができ、プラズマ反応器の効率改善に有望な材料であると言える。今後、MA管の表面を修飾する物質や方法、反応器の運転条件などを最適化して、特に室内のような低濃度のVOC対策に向けた高効率プラズマ分解システムの構築を目指したい。

参考文献

- (1) 柄原義久, 化学装置 51, 46 (2009).
- (2) 早川晃, 配管技術 51, 1 (2009).
- (3) T. Mizushima, K. Matsumoto, J. Sugoh, H. Ohkita, N. Kakuta, *Appl. Catal. A: General* 265, 53 (2004).
- (4) T. Mizushima, K. Matsumoto, H. Ohkita, N. Kakuta, *Plasma Chem. Plasma Process.* 27, 1 (2007).
- (5) 竹内雅人, 安保重一, 表面科学 30, 148(2009).