

International Training Program イタリア パーリ大学 派遣報告

名城大学理工学研究科電気電子工学専攻 安藤 睦

International Training Program (ITP) 長期派遣プログラムに参加し、2012年11月19日から2013年2月24日までの約3ヶ月間、イタリアのパーリ大学 Fracassi 教授の研究グループにて研究を行いましたので、ここに報告致します。

研究について

(a) 研究テーマ

研究テーマは誘電体バリア放電と触媒システムを用いた揮発性有機化合物 (VOC; Volatile Organic Compounds) の削減である。VOC 削減の革新的技術の中でも、大気圧プラズマは低濃度 (一般に 1000 ppm) の汚染物質に対する最も有効な手法の一つであると知られている。[1] これらのプラズマは、VOC の酸化分解だけでなく、 SO_x や NO_x の削減にも用いられるが、完全な酸化分解への低い選択性、危険な副生成物の発生がこれらのプロセスの主要な欠点でもある。[2] これらの問題を克服するため、大気圧プラズマ処理は浄化装置[3]や触媒システム[2]などの除外装置と組み合わせで行われることがしばしばある。触媒システムは取り付け位置によって2つのタイプに分けることができる。

- 一段式プラズマ触媒法は、触媒がプラズマ領域内に挿入され、相互作用を生み出す。実際には、プラズマ内部の寿命の短い活性種は触媒の仕事効率を増加させ、活性金属の減少、酸化反応を促進する。プラズマ領域内に挿入した材料の存在が、電界強度を強め、また、触媒の吸着現象のために、汚染物質がプラズマ領域内にとどまる時間を増加させることができる。
- 二段式プラズマ触媒法は、一般に、触媒がプラズマ領域の下流に置かれる。放電時に発生する副生成物は、より低い温度で触媒による有機化合物のさらなる酸化に利用で

きる。これには、一般に、二種類の触媒が用いられ、一つは貴金属系、一つは酸化金属系である。これらは、高温で動作している場合、また有害な CO が含まれる場合でも、 CO_2 への分解の選択性を高める上で非常に効果的である。酸化金属系触媒は、貴金属系に対して効率はよくないが、材料価格は安く、より低い動作温度を有している。

本研究では、同軸形状のプラズマ源を用いた。触媒システムはプラズマ源の下流に配置して二段式とした。研究の対象とする VOC は、これまで調査が行われていない 2-ヘキサノンとした。2-ヘキサノンは、工場や有害廃棄物処理場からの排水、排気などに含まれる可能性がある汚染物質である。2-ヘキサノンによる人体への影響で重大なものとしては、神経系への影響、手足の皮膚への衰弱、痺れ、うずきなどが挙げられる。

(b) 実験

実験は、まず、プラズマ触媒システムにおいて、サポート触媒となる酸化 Mn 添加率の異なる触媒が削減効率に与える影響の調査から始めた。Mn のベース触媒としては $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。実験は以下の手順に従って行った。

- サンプル手順の最適化並びに装置の安定性及び測定の再現性の評価。
- 200 °C での触媒処理を継続中、空気と 2-ヘキサノンの混合気体のプラズマから得られた排気の分析。
- これらの結果と、既に得られた触媒なしでの結果との比較。

図 1 に実験装置の概略図を示す。VOC は容器内に入れられ、そこに空気を送って泡立てることににより揮発し、空気中に供給される。プラズマは、パルス状高電圧により発生する (V_{pp} : 17.0kV, デューティサイクル: 20%, t_{ON} : 1.17ms)。

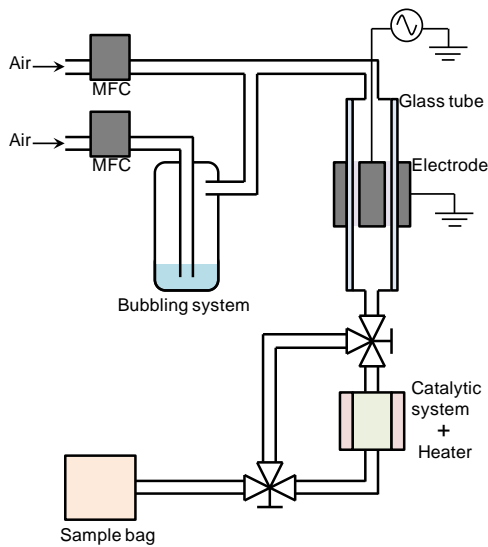


Figure 1. Schematic of experimental setup.

メインの空気と VOC を含む空気を合わせた総ガス流量は 1000 sccm である。触媒システムは 200 °C に加熱する。プラズマのパワーはおよそ 4.5 W である。

排気はサンプルバッグにて回収され、標準化用試料 (C₆F₁₄) を注入する。集めたサンプルに含まれる、分解されずに残った VOC や有機化合物の副生成物は GC-MS により分析して定量する。有機化合物の定量は、対象の物質のピークエリア面積を標準化試料のピークエリア面積で割ることで行われる。対象物質の絶対的定量には検量線を用いる。また、あらかじめ較正を行った計測機器を用いることで [CO], [CO₂], [O₃], [NO], [NO₂] については直接定量が可能である。

GC-MS より得られた曲線は、注入した量 (mmol) に対する相対ピークエリア面積 (対象物質のピークエリア面積を標準化試料のピークエリア面積で割った値) で構成される。検量線における対象物質の注入 mmol を ppm_v へ変換するためには、次式を用いて、

$$\text{ppm}_v = \frac{\text{mmol} \times 10^{-3} \times R \times T}{V_{\text{inj}}} \times 10^6$$

となる。T は 273.15 K, V_{inj} は 1 ml である。

また、相対ピークエリア面積を ppm_v へ変換した後、2-ヘキサノンの減少率は以下の式を用いて計算される。

$$\text{Depletion}[\%] = \frac{\text{ppm}_{\text{OFF}} - \text{ppm}_{\text{ON}}}{\text{ppm}_{\text{OFF}}} \times 100$$

すべての対象物質に対して、検出された炭素の全 ppm_v は、すべての有機炭素を足し合わせた数以上になり平衡であるため対象物質の炭素原子数に掛けられる。計測した CO と CO₂ の ppm_v も同様に炭素平衡度を計算するために加算される。

$$\text{Carbon } \square \text{ balance} = \frac{C_{\text{theoretical}} - C_{\text{measured}}}{C_{\text{theoretical}}} \times 100$$

図 2 は、空気のみを流してプラズマ処理した場合に、排気中に含まれる O₃ と NO₂ の濃度である。また、いずれの場合でも NO の濃度は非常に低くなった。触媒を用いない場合、O₃ と NO₂ の濃度は非常に大きく、プラズマにより多量に生成されていることが伺える。この現象は、O₃ による NO の高速酸化によって説明できる。触媒システムがプラズマの下流に位置する場合に関しては、これらの化学種の劇的な減少が確認できた。もっとも顕著な減少が見られたのは 5 % の Mn を添加した場合で、O₃, NO₂ ともにほぼ完全になくなっている。

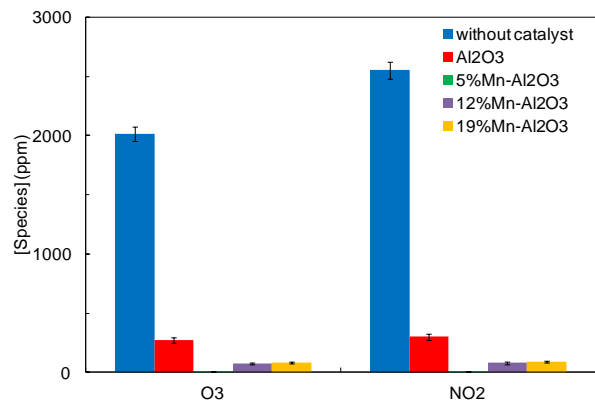


Figure 2. Byproducts in exhaust (Air plasma).

200 ppm の 2-ヘキサノンを空気流へ混入した場合、プラズマ領域で形成された有機ラジカルは O₃ と NO₂ の濃度を減少させることができる。この場合にも、NO 濃度は非常に低い。表 1, 2 に示すように、O₃, NO₂ のいずれもほぼすべての条件で空気の場合と比べて低い値となる。また、触媒の存在は、特に Mn を添加した場合に、O₃ と NO₂

の濃度を非常に低いレベルまで減少させることにより、システムのパフォーマンスをさらに向上させる。5%のMnを添加したAl₂O₃は、空気のみ、空気+VOCのいずれでもO₃、NO₂濃度の高い削減機能がみられた。

表3は、各条件における2-ヘキサノンの減少率である。触媒の使用によりVOCの減少率が向上するのは明白である。減少率に関して、各種のMn添加触媒毎に大きな差はない。しかし、予期しない吸着と放出の事象を無視することはできない。これらの事象は減少率に影響を与えるため、さらなる調査により明らかにする必要がある。

図3は、定量した副生成物のうち有機化合物について示す。触媒の存在は、削減効率の向上だけでなく、排気中のアセトンや蟻酸などの化学種の削減にもつながる。特にMn添加のAl₂O₃では、これらの副生成物の量は非常に少ない。プラズマ+Al₂O₃の場合、排気中のアセトンの濃度は、他の条件のそれと比較して高い値を示す。このような結果になったのは、アセトンが2-ヘキサノンの分解の第1段階であること、また、Al₂O₃がアセトンに対してこれを酸化させるに十分な効率を持っていないためではないかと考えられる。一方、触媒は、硝酸メチルと酢酸についてはあまり効果が見られない。

Table 1. O₃ concentrations.

Catalyst	O ₃ [ppm]	
	Air	Air+2-hexanone
Without catalyst	2012 ± 61	1150 ± 18
Al ₂ O ₃	273 ± 24	96 ± 37
5%Mn- Al ₂ O ₃	8 ± 1	Not detected
12%Mn- Al ₂ O ₃	76 ± 10	Not detected
19%Mn- Al ₂ O ₃	81 ± 7	Not detected

Table 2. NO₂ concentration.

Catalyst	NO ₂ [ppm]	
	Air	Air+2-hexanone
Without catalyst	2551 ± 73	1232 ± 58
Al ₂ O ₃	303 ± 28	109 ± 16
5%Mn- Al ₂ O ₃	8 ± 1	31 ± 1
12%Mn- Al ₂ O ₃	81 ± 11	6 ± 1
19%Mn- Al ₂ O ₃	90 ± 6	7 ± 3

Table 3. Depletion of 2-hexanone.

Catalyst	Depletion [%]
Without catalyst	82 ± 2
Al ₂ O ₃	94 ± 1
5%Mn- Al ₂ O ₃	96 ± 1
12%Mn- Al ₂ O ₃	96 ± 1
19%Mn- Al ₂ O ₃	94 ± 1

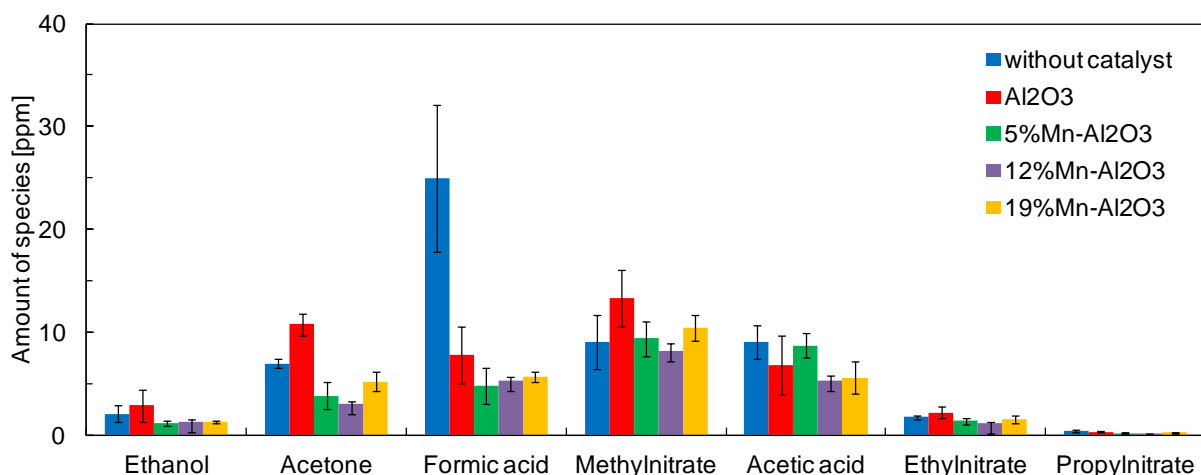


Figure 3. Organic compounds in exhaust.

図4, 5は, プラズマ処理した VOC と空気の混合気体の排気中に含まれる CO 及び CO₂ の計測結果である. CO と CO₂ の発生量は, 触媒を用いた場合で大きくなる. 吸着と解離は, 反応中に O₃ と NO_x のような化学種を含み, 炭素酸化物への2-ヘキサノンの酸化を進行させることができる. CO と CO₂ の総量は, すべての種類の触媒でおおよそ同じであるが, Mn を 5, 12 % 添加した Al₂O₃ においては, CO₂ の割合が CO に対して大きい. 従って, Mn の添加率が少ないほど CO₂ の選択性は高くなると考えられる. この効果は, VOC 削減において触媒機能の向上に有効であると確認されている触媒担体中の Mn の高分散化が原因の可能性もある. 触媒の詳しい評価は, この仮定を検証するのに必要である.

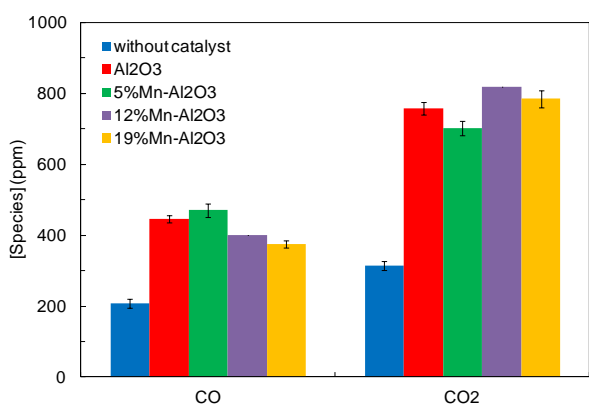


Figure 4. CO and CO₂.

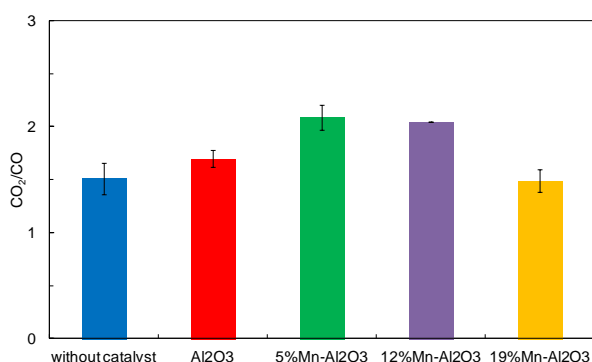


Figure 5. CO₂/CO ratio.

生活について

バーリの空港に到着したのは11月19日の午後9時40分ごろで, そこから約10 kmほど離れた宿泊場所へ車で10~15分ほどかけて移動した. 私が滞在したのは「CampusX」という長期滞在者向けの宿泊施設で, ランドリールームが利用できるほかに, ベッドシーツとタオルの交換サービスが受けられ, また, 施設内にはレストランも営業していた.

バーリ大学は宿泊施設から徒歩で20分ほどのところにあり, シャトルバスによる無料の送迎サービスを利用することもできる. 大学からさらに10分ほど歩くと繁華街に行くことができる. イタリアでは, 夜遅くまで商店が営業しており, 午後8時を過ぎてもたくさんの人が出歩いていた.

食事については, 昼食は主に大学周辺にある商店で購入した. € 3,00程度で十分な量の食事を購入することができた. また, 昼食の後はいつも大学内のパール(イタリア式の喫茶店のようなもの)へ行って, エスプレッソコーヒーを飲んだが, その価格は, 1杯あたり€ 0,50と驚くべき安さであった.

まとめ

今回の派遣においては, 誘電体バリア放電と触媒システムを用いた VOC 削減について研究を行った. 用いた触媒は異なる Mn 添加率のγ-Al₂O₃である.

二段式プラズマ-触媒法は, 排気中の残留2-ヘキサノンや O₃, NO_x, 有機化合物などの副生成物を減少させることができた. 最も効果があったのは Mn を 5% 添加した場合で, O₃, NO_x ともに大きく削減した.

最後に, このような素晴らしい機会を与えてくださった堀勝教授, 豊田浩孝教授, Fracassi 教授, そして, この度の ITP 長期派遣プログラムに携わり支援して下さったすべての方々に心より感謝申し上げます.