

技 術 論 文

JIS 試験機を用いた多種ガス成分における分解挙動の解析 Analysis of Decomposition Behavior in Multi-gas Components Using JIS Type Tester



技術開発センター
事業化開発室 係長
藤井 恵理子
Eriko Fujii



技術開発センター
産業 R 戦略推進部 技術チーム長
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi



技術開発センター
事業化開発室 課長
博士(工学) 裴 銀榮
Eunyong Bae



技術開発センター
副センター長
博士(工学) 姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang

要 旨

弊社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)の成膜技術を確立して以来、光触媒抗菌タイルや空気浄化装置など様々な光触媒機能を付与した製品を開発してきた。溶射された光触媒コーティングは高い有機物分解効果と殺菌効果を示すことがこれまでの報告で知られており、今後の新たな光触媒関連製品の開発への応用が期待できる。製品化するにあたって、少しでも実環境に近い条件での性能を知ることや、より効果のある製品構造を推定することが重要になる。そのため、照度や流量による影響の評価を行う必要がある。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンを用いて、照度や流量がガスの分解性能に及ぼす異なる影響を報告する。また、混合ガスでの照度、流量一定値におけるガス分解性能影響についても報告する。

Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO₂) products, such as antibacterial tile and air purifier, since we had established the deposition technology of photocatalyst by a high-speed flame spraying method. The TiO₂ coatings by thermal spraying showed organic material decomposition and sterilization effect. Therefore, it can be expected to be applied to the development of the new photocatalyst related product. In order to develop the product, it is important to know the performance under conditions close to the real environment at least, and estimate the more effective product structure. Therefore, it is necessary to evaluate effects by irradiance and flow rate.

In this paper, we report the different effects of irradiance and flow rate on gas decomposition using acetaldehyde and toluene. In addition, we report the effect of performance on composite gas.

1. 緒言

酸化チタン(TiO₂)には光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の強いフリーラジカルを発生させる光触媒作用がある。その光触媒作用を利用して水や

空気中の有害物質が分解できるため、水処理や空気浄化、抗菌、脱臭分野に利用されている。

当社でも、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)皮膜を成膜する低温高速溶射技術を確立して

以来、空気清浄機（商品名：MaSSC クリーン）や抗菌タイル（商品名：MaSSC シールドタイル）など、様々な光触媒製品を商品化してきた¹⁾⁵⁾。また、更なる製品性能の向上のため、高い光触媒活性を有する酸化チタン粉末の開発も実施してきた⁶⁾。その光触媒材料の分解性能評価は、日本工業規格 JIS R 1701-2 : 2016 「ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第2部：アセトアルデヒドの除去性能」に基づいて行っている。製品化するにあたっては、少しでも実環境に近い条件での分解性能を把握することや、より分解性能の高い製品構造を設計することが重要である。そのため、照度や流量の影響を評価する必要がある。また、アセトアルデヒド以外のガスおよび混合ガスでの分解傾向も同様に明確にする必要がある。

そこで、同 JIS R 1701-2 「ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第3部：トルエンの除去性能」に基づいて、照度や流量の影響に関して評価を行う。今回の評価方法は、密閉空間内における流通式の試験方法であり、光触媒材料の気体のアセトアルデヒドおよびトルエンの除去性能を把握する上では、有効な評価方法である。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンを用いて、単ガスの分解性能の及ぼす照度や流量の影響を報告する。また、これらのガスを混合した場合の性能について報告する。

2. 実験方法

2.1 実験材料

試験ガスはアセトアルデヒドとトルエンを対象とした。それぞれの試薬から濃厚ガスを容量 50L のテドラバッグに準備した。光触媒材料である二酸化チタンは、MPT-623（石原産業（株）製）を用いた。試験片は、当社独自に空気清浄機用として開発したアルミ繊維フィルター（目付け量 1100 g/m²）に二酸化チタンスラリーを溶射して作製した。アセトアルデヒドの試験時は長さ 約 150 mm、幅 約 50 mm で両端 25mm を折り曲げ、橋状を用いた。トルエンの試験時は長さ 約 100 mm、幅 約 50 mm の板状を用いた。

2.2 実験装置

日本工業規格（JIS R1701-2）に規定される方法を基に照度および流量を変化させ、光触媒コートフィルターの性能評価を行った。Fig. 1 に評価装置の概略を示す。試験容器は、JIS 法に規定されている装置を用いた。光源は、紫外線 LED（波長 365 nm）が搭載された投光器（ナイトライド・セミコンダクター（株）製、NS365-FLB-60WR）を用いた。放射照度の調整は紫外線強度計（（株）トプコン製）により行った。試験ガスはエアポンプを用いて作製した高濃度ガスを供給し、別途作製した湿潤空気で希釈して、濃度が 10 ppm、相対湿度が 50%程度 の所定流量になるように調整した。

試験ガスの濃度測定は気体検知管（（株）ガステック製）で、二酸化炭素の濃度変化は NDIR センサ（非分散型赤外線吸収法）によって確認した。

2.3 ガスの除去性能算出方法

Fig. 2 に試験操作におけるガス濃度の測定方法の一例を示す。ガス供給濃度 [Gas]₀ から光照射の最後 1 時間中に測定した濃度の平均濃度 [Gas] を引いた時の供給濃度との割合をガスの除去性能 *R* とする。

$$R = ([\text{Gas}]_0 - [\text{Gas}]) / [\text{Gas}]_0 \times 100$$

アセトアルデヒド除去率を *R_A*、トルエン除去率を *R_T* とする。光照射の最後 1 時間中に測定した濃度の平均濃度 [CO₂] から光照射を停止し二酸化炭素安定から 30 分間の平均濃度 [CO₂]₀ を引いた時の供給ガスの炭化水素濃度 (ppmC) との割合を二酸化炭素転化率 *R_C* とする。係数 *a* は供給ガスの炭素数を示し、アセトアルデヒドは 2、トルエンは 7 である。

$$R_C = ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_0) / (a \times [\text{Gas}]_0) \times 100$$

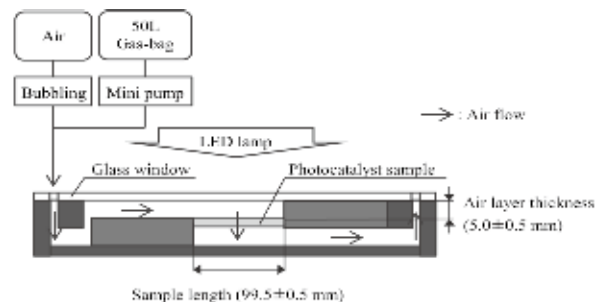


Fig.1 Illustration showing experimental setup for photocatalytic decomposition of acetaldehyde using a flow type reactor.

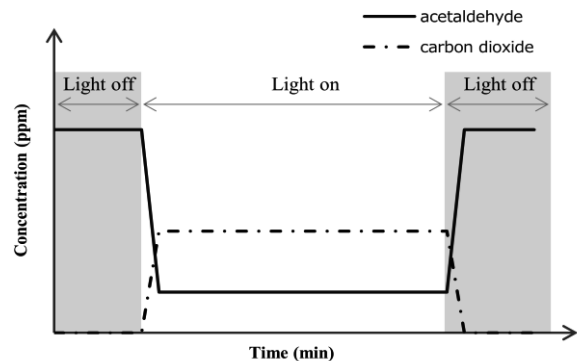


Fig.2 Measurement example of acetaldehyde concentration and carbon dioxide concentration in test operation.

2.4 実験内容

2.4.1 照度変化

試験装置の流量は 20 L/min とした。試験片面での放射照度が 2、7、39 mW/m² となるように設定し、各照度での除去性能を比較評価した。

2.4.2 流量変化

試験片面での放射照度は 7 mW/m² とし、流量はアセトアルデヒドが 20、40、60 L/min、トルエンが 1、20、

60 L/min となるように設定し、各流量での除去性能を比較評価した。

2.4.3 混合ガス

アセトアルデヒドとトルエンを混合させ、各 10 ppm ガス濃度に調整した。流量は 20 L/min、試験片面での放射照度は 7 mW/cm² とした。この時の除去性能を単ガスでの同条件と比較評価した。

3. 結果と考察

3.1 照度変化

アセトアルデヒドの除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率および二酸化炭素転化率を Table 1 に、出口ガスの成分構成を Fig.3 にそれぞれ示す。Table 1 より、39 mW/cm² ではアセトアルデヒド除去率が 60%で、二酸化炭素転化率が 52%であった。照度を低下させ、7 mW/cm² ではアセトアルデヒド除去率は変わらず 60%であったが、二酸化炭素転化率が 31%に低下した。さらに、2 mW/cm² ではアセトアルデヒド除去率が 40%、二酸化炭素転化率が 13%まで低下することが確認できた。Fig.3 より、固定された濃度および流量では、アセトアルデヒドの最大除去率が決まっており、照度を上げてそれ以上の分解は出来ないと考える。これは光触媒の吸着能力に起因しているためと考える。最大除去率以降は、中間生成物の分解が主になると考える。

Table 1 Degradation of acetaldehyde and production of carbon dioxide by irradiance

Irradiance (mW/cm ²)	R _A (%)	R _C (%)
2	40	13
7	60	31
39	60	52

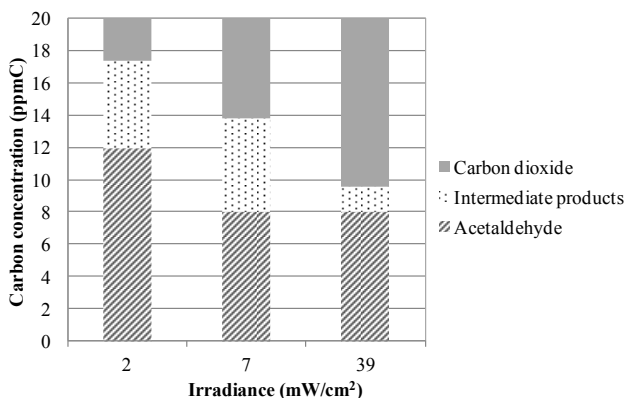


Fig. 3 Component composition at reactor outlet of acetaldehyde test by irradiance.

トルエンの除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率および二酸化炭素転化率を Table 2 に、出口ガスの成分構成を Fig.4 にそれぞれ示す。Table 2 より、トルエン除去率は照度に関わらず数%程度であった。また、二酸化炭素転化率はほぼ 0%であった。中間生

成物の存在が考えられること (Fig.4) から、光触媒の表面上に中間生成物が発生し、光触媒の表面を覆ってしまっているために、流入されてくるトルエンガスの分解ができなくなったものと推測される。

Table 2 Degradation of toluene and production of carbon dioxide by irradiance

Irradiance (mW/cm ²)	R _T (%)	R _C (%)
2	-6	2
7	8	0
39	3	1

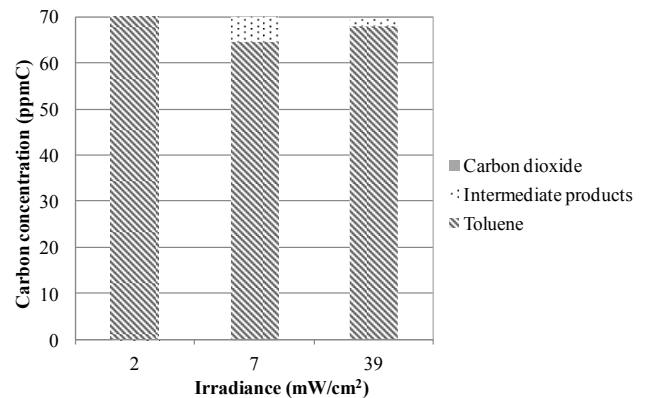


Fig. 4 Component composition at reactor outlet of toluene test by irradiance.

3.2 流量変化

アセトアルデヒドの除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率および二酸化炭素転化率を Table 3 に、出口ガスの成分構成を Fig.5 にそれぞれ示す。Table 3 より、20~40 L/min ではアセトアルデヒド除去率が 60%から 20%に、二酸化炭素転化率は 31%から 7%に低下した。40~60 L/min ではアセトアルデヒド除去率および二酸化炭素転化率はほぼ変化しなかった。Fig.5 から分かるように、流量の増加に伴い、アセトアルデヒド除去率は低くなる傾向を示した。これは、光触媒への吸着効率が低下すること、短時間での分解処理量が増えることが主な原因であると考えられる。また、二酸化炭素の転化濃度および中間生成物の濃度は流量に依存せず、同割合 (1 : 1 程度) の炭素濃度になっている。これは、固定した一定の照度での分解力では、流量における光触媒の吸着能力が除去率に起因すると考えられる。

Table 3 Degradation of acetaldehyde and production of carbon dioxide by flow volume

Flow volume (L/min)	R _A (%)	R _C (%)
20	60	31
40	20	7
60	20	8

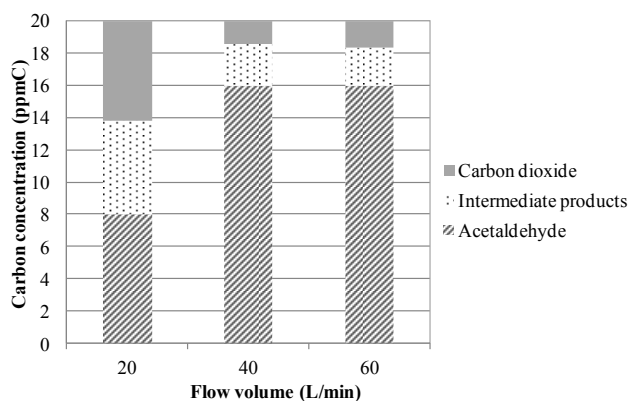


Fig. 5 Component composition at reactor outlet of acetaldehyde test by flow volume.

トルエンの除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率および二酸化炭素転化率を Table 4 に、出口ガスの成分構成を Fig.6 にそれぞれ示す。Table 4 より、低流量 (1 L/min) では、トルエン除去率は 14%、二酸化炭素転化率は 12%であった。分解されたトルエンのすべてではないが、一部は完全分解まで進んだものと推測できる。しかし、流量の増加に伴い、トルエン除去率が低くなる上に、二酸化炭素の転化率は 0%となった。中間生成物の存在が考えられること (Fig.6) から、短時間での分解処理量が多くなると、すぐに中間生成物が光触媒表面を覆ってしまい、流入されてくるトルエンガスの分解が難しいためと考えられる。

Table 4 Degradation of toluene and production of carbon dioxide by flow volume

Flow volume (L/min)	R_T (%)	R_C (%)
1	14	12
20	8	0
60	7	-1

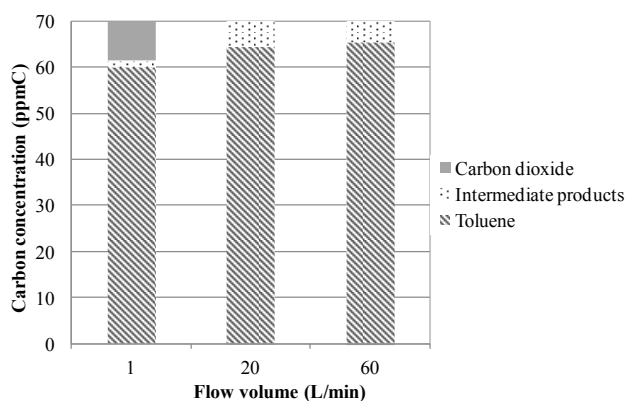


Fig. 6 Component composition at reactor outlet of toluene test by flow volume.

3.3 混合ガス

アセトアルデヒドとトルエンの混合ガスに対する除去性能評価試験の結果として、単ガスの時と混合ガスの時の各々の出口ガスの成分構成を Table 5 に示す。アセトアルデヒドの単ガスでは高い分解力を示していた

が、混合ガスになると、著しく除去率が低下している。トルエンに関しては、単ガスでも混合ガスでも同様な結果となっている。これは、難分解であるトルエンによる中間生成物が光触媒の表面を覆ってしまい、易分解なアセトアルデヒドの分解をも妨げていることが主な原因として考えられる。

Table 5 Component composition of gas at reactor outlet of by testing acetaldehyde and toluene

Test gas type	Total hydrocarbon concentration (ppmC)			
	Acetaldehyde	Toluene	Carbon dioxide	Intermediate product
Acetaldehyde	8	—	6	6
Toluene	—	65	0	6
Acetaldehyde +Toluene	17	63	3	7

4. 結言

アセトアルデヒドの分解性能について調査した結果、照度は完全分解の量に大きく影響しており、照度が高いほど完全分解しやすい傾向を示していることが確認できた。流量はアセトアルデヒドの除去率に影響を与えており、流量が少ないほどアセトアルデヒドを吸着分解しやすい傾向を示した。

トルエンに関しては、時間の経過によって光触媒表面を中間生成物が覆うことにより、トルエンの分解を妨げていることが確認できた。流量が少ない場合は、二酸化炭素の発生が確認できたことから、光触媒との接触効率を上げ、分解の機会を増やすことでトルエン分解の可能性を見出した。

アセトアルデヒドとトルエンを混合したガスに対しては、難分解であるトルエンの影響を大きく受け、易分解なアセトアルデヒドの分解を妨げる結果を示した。

光触媒製品の性能向上に向けて、トルエンのような難分解性ガスをいかに効率よく完全分解できる条件に設定できるかが大きな課題になってくる。今後は、光触媒の接触回数を増加させる (多層構造にする)、または、短波長を利用して分解しやすいガス成分に変えるなど装置構造的にも分解力を上げる研究開発を進めていく予定である。

参考文献

- 樋口友彦, 原賀久人: フジコー技報 15 (2007) 68
- 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平: フジコー技報 16 (2008) 54
- 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之: フジコー技報 17 (2009) 49
- 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裴銀榮, 山本清司: フジコー技報 19 (2011) 49
- 高島伽央里, 山本清司, 藤井恵理子, 樋口友彦: フジコー技報 25 (2017) 62
- 裴銀榮, 樋口友彦, 姜孝京, 杉野佑太: フジコー技報 25 (2017) 50