

技術論文

誘電体バリア放電プラズマと触媒を組み合わせた エタノール分解技術の開発

Development of Ethanol Decomposition Technology Combining Dielectric Barrier Discharge Plasma and Catalysts



技術開発センター
第三開発室 技師
石田 卓也
Takuya Ishida

技術開発センター
第三開発室 リーダー
柏井 昌彦
Masahiko Kashiwai

技術開発センター
第三開発室
原田 知典
Tomonori Harada

要旨

病院や介護施設のように日常的にアルコールなどの薬剤を使用し、低濃度の VOC が滞留している空間においては、短時間で空間中の VOC を処理する技術が必要である。本論文では、大気圧低温プラズマによる低濃度 VOC の効率的な処理を目的として、バリア放電プラズマと触媒を組み合わせたプラズマリアクタによるエタノールの分解実験を行った。その結果、3 ppm のエタノールでは 97% の分解率を実現し、触媒を用いなかった場合に比べて二次生成物のオゾンとアセトアルデヒドの発生を低減した。さらにオゾン分解フィルターと組み合わせた装置により、オゾンとアセトアルデヒドの排出量を環境基準値以下に抑えることに成功した。この装置は多段化することによって大流量の処理にも対応できるため、実用的な VOC 分解処理装置として期待できる。

Abstract:

In spaces such as hospitals and nursing facilities where alcohol and other chemicals are used on a daily basis and where low concentrations of VOCs are present, technology is needed to treat VOCs in the space in a short time. In this paper, we conducted ethanol decomposition experiments using a discharge device that combines barrier discharge and a catalyst for the purpose of efficient treatment of low-concentration VOCs by atmospheric-pressure low-temperature plasma. As a result, under the conditions of ethanol concentration of 3 ppm, the decomposition rate of ethanol reached 97% or more, and the generation of by-products ozone and acetaldehyde was reduced compared to when no catalyst was used. Furthermore, by using a device combined with an ozone decomposition filter, we succeeded in keeping ozone and acetaldehyde emissions below environmental standards. This device can handle large flow rates by being multi-staged, so it is expected to be a practical VOCs decomposition device.

1. 緒言

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) は常温、常圧で揮発性を有する有機化合物の総

称であり、溶剤、金属洗浄剤、農薬、殺虫剤等、幅広い用途で使用されており、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどが代表的である。VOC は人体に対して有

害であり、室内空間ではシックハウス症候群等の健康被害が知られている。特に、病院や介護施設のように日常的にアルコールなどの薬剤を使用する空間では低濃度 VOC が滞留しており^{1,2)}、一般的には換気に対応されている。また、新型コロナウイルスの流行により、一般家庭でも消毒にエタノールなどの薬剤を使用する頻度が増えてきている。しかし、一般の空気清浄機では広い空間に対して短時間で処理する能力が不足しており、頻繁なフィルター交換や中間生成物の発生といった課題がある。特に消毒剤として多く使用されているエタノールは酸化分解されると中間生成物としてアセトアルデヒドが生成される。しかしながら、アセトアルデヒドは特定悪臭物質に含まれており、厚生労働省が定める室内濃度指針値は 30 ppb³⁾であるため、低濃度の VOC を 1Pass にて処理できる技術が求められており、大気圧低温プラズマが期待されている^{4,5)}。

プラズマによる VOC 分解は、プラズマ中で発生する活性種などによる化学反応を利用した分解技術である。特に空気中で反応を行う場合、空気中に含まれる窒素、酸素、水蒸気などから反応性の高い N、O、O₃、OH などの活性種が生成されることで反応が起こり、VOC の分解が行われる。ただし、O₃ は人体に有害な物質であるため、日本産業衛生学会により作業環境基準が定められており⁶⁾、装置から排出されるオゾン濃度は低く抑える必要がある。そこで筆者らは、プラズマと触媒を組み合わせることで、プラズマにより発生するオゾンと低減するとともにオゾン分解時に生じる活性酸素をガス分解に利用する技術⁷⁻⁹⁾を実用化するための装置開発を行っている。この技術を室内空間で使用する製品化を行うためには以下の性能を満足する必要がある。

- 1) 中間生成物の排出濃度が指針値以下
- 2) プラズマ放電により発生するオゾンの排出濃度が 0.1 ppm 以下

本稿では、誘電体バリア放電プラズマと触媒を組み合わせた技術により、空气中エタノールの分解実験を行った結果と、上記の条件を満足するための装置構成を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 プラズマリアクタの構成

電極形状を Fig.1、放電リアクタの構成を Fig.2 に示す。放電電極は量産性を考慮して、リジットプリント積層基板の製造技術を利用して製造した。誘電体には FR-4 (ガラスエポキシ樹脂)、導体には銅箔を使用し、両側バリア放電を発生させるため、誘電体が表面になるように製作した。導体は type A (1.5mm-1 本) と type B (1.5mm-2 本) の 2 種類を作成した。誘電体表面には MnO₂ と TiO₂ の複合触媒をコーティングした。電極間

距離が 1.5 mm となるように PTFE 製のスペーサーを使用し、電極を積層した。

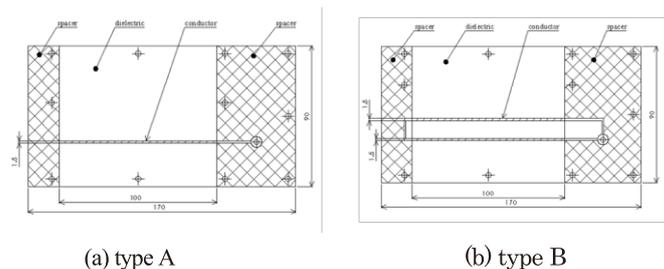


Fig.1 Types of electrode shapes for plasma reactors.

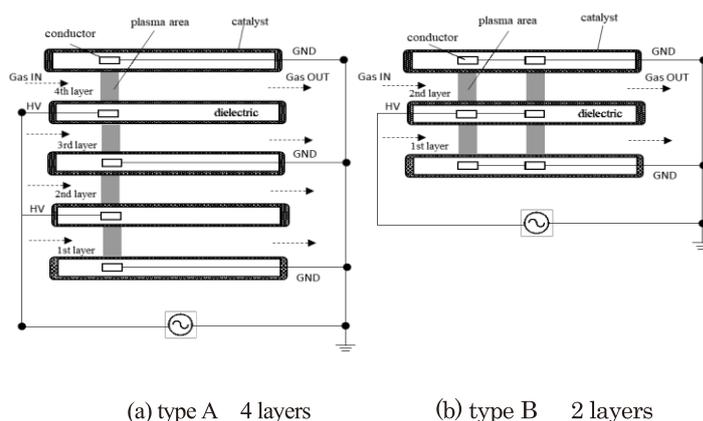


Fig.2 Setup of plasma reactor combined with catalyst.

2.2 プラズマリアクタのガス分解性能測定方法

Fig.3 に実験装置の概略図を示す。活性炭を通過した空気にバブリングして気化したエタノールを混合し、プラズマリアクタに導入した。

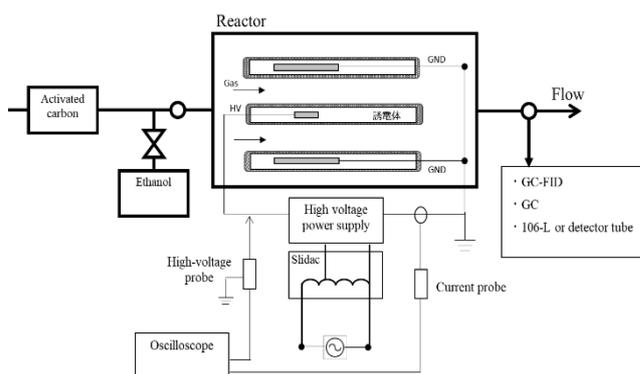


Fig.3 Schematic of experimental apparatus.

エタノールの濃度測定は GC-FID (GC-2014、島津製作所製)、中間生成物のアセトアルデヒドの測定は SGC (SGEA-P3、Nissha FIS 製)、オゾン濃度の測定は 106-L (2B Technologies 製) とガス検知管 (ガステック製) を使用した。高圧電源には 100 V/60 Hz 入力において出力電圧 20 kV_{p-p}/出力周波数 5 kHz となるように調整した電源を用いた。出力電圧を 18~22 kV_{p-p} に可変でき

るように入力側にスライダックを用いた。出力電圧の測定には高電圧プローブ (HV-P30A、IWATSU 製)、出力電流の測定には電流プローブ (CT6700、HIOKI 製) を用い、波形をオシロスコープ (DS-5624A、IWATSU 製) で測定した。

2.3 製品化試作の装置構成とガス分解性能測定方法

装置構成の概略図を Fig.4、プラズマリアクタ構成を Fig.5 に示す。気体の導入側から、プレフィルター、準 HEPA フィルター、プラズマユニット、オゾン除去フィルター、ファンの順番に配置した。準 HEPA フィルターはプラズマユニットへの塵などの侵入を防ぐために $0.3 \mu\text{m}$ の粒子に対して 95%以上の捕集率を有するフィルターを選定した。プラズマユニットは type B 電極を電極間距離 1.5 mm で 6 層積層した。オゾン除去フィルターは酸化マンガンに触媒主成分としたハニカム状フィルターとした。ファンは PWM コントローラーによって回転数制御できるようにし、風量が $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$ になるように調整した。高電圧電源は $100 \text{ V}/60 \text{ Hz}$ 入力で出力電圧 $22 \text{ kV}_{\text{p-p}}$ /出力周波数 5 kHz となるように設計したものを使用した。

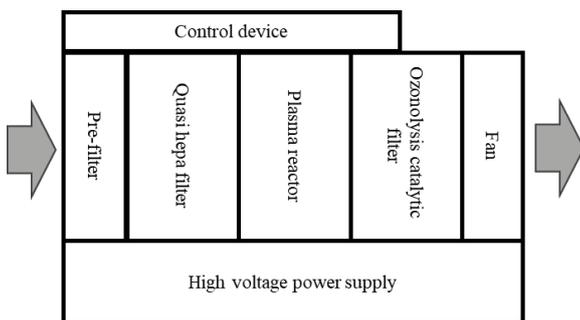


Fig.4 Schematic diagram of equipment configuration.

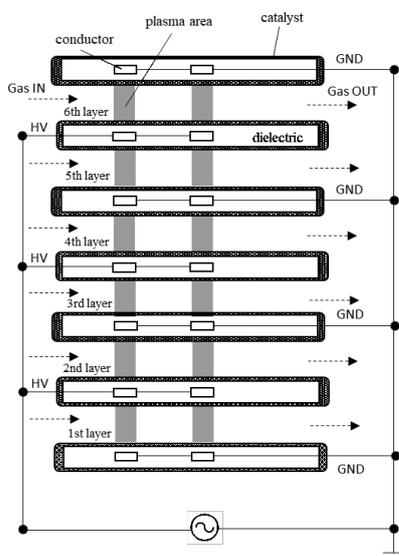


Fig.5 Setup of plasma reactor combined with catalyst.

3. 実験条件・結果及び考察

3.1 触媒の有無によるエタノール分解性能の比較

試験条件を Table 1 に示す。

Table 1 Test conditions

Types of electrode shapes	Type A
Number of layers	4
Catalyst	Coated / Uncoated
Applied voltage	$18\sim 22 \text{ kV}_{\text{p-p}}$
Air volume	$0.06 \text{ m}^3/\text{min}$
Ethanol concentration	3 ppm

印加電圧および複合触媒の有無によるエタノール分解率の関係を Fig.6 に示す。この試験系では印加電圧 $18 \text{ kV}_{\text{p-p}}$ 以上で安定した誘電体バリア放電が維持された。触媒コートを用いない条件では、エタノールの分解率は $64\sim 72\%$ であった。 2 kV 昇圧するごとにエタノール分解率が約 4% ずつ向上する傾向が見られた。このことは、昇圧によって誘電体表面の放電密度が増加し、オゾンや他の活性種の発生を促したことを示していると考えられる。一方、触媒コートを用いた条件では、 $18\sim 22 \text{ kV}_{\text{p-p}}$ の範囲でエタノール分解率が 95%以上となり、ほとんどのエタノールが 1 Pass で分解することができた。以上より、触媒コートと誘電体バリア放電の組み合わせはエタノールの 1 Pass 分解という観点では有用である事が実験的に明らかとなった。

次に、エタノール分解時の二次生成物の測定を行った。Fig.7 にエタノール分解時のアセトアルデヒドとオゾンの発生濃度を示す。触媒コートを用いない条件では、印加電圧に比例してアセトアルデヒドとオゾン濃度が上昇した。 $22 \text{ kV}_{\text{p-p}}$ ではアセトアルデヒドが 955 ppb 、オゾンが 205 ppm 発生しており、室内濃度指針値を大きく上回る数値となった。

一方、触媒コートを用いた条件では、 $22 \text{ kV}_{\text{p-p}}$ でアセトアルデヒドが 260 ppb 、オゾンが 18 ppm の発生となり、触媒を用いない場合と比べて大幅に低減した。これは、触媒とオゾンが反応することで活性酸素が生成され、これによってアセトアルデヒドの酸化分解が促進されたものと考えられる。印加電圧を増加させることでアセトアルデヒドとオゾンの発生濃度が低下したことから、触媒を用いた場合は昇圧することで二次生成物のさらなる低減が見込めると考えられる。よって、エタノールの分解において、アセトアルデヒドとオゾンの発生量を低減するためには触媒コートが有効である事が明らかとなった。

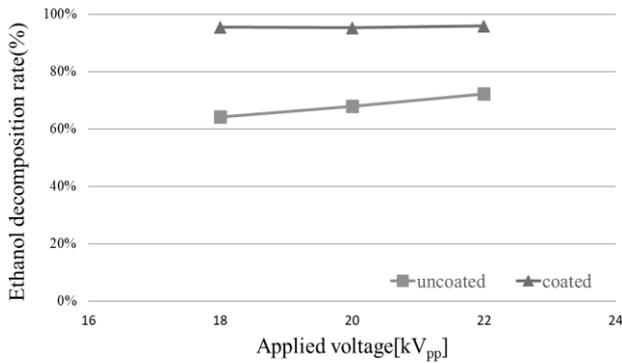


Fig.6 Comparison of ethanol decomposition performance between with and without coating.

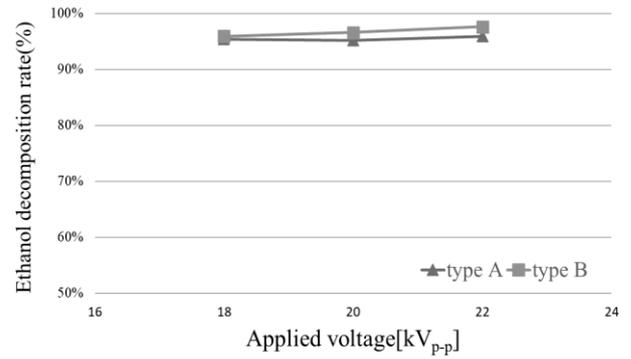


Fig.8 Comparison of ethanol decomposition performance between type A and type B.

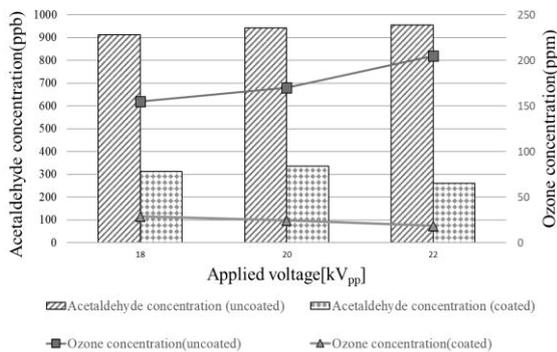


Fig.7 Acetaldehyde and ozone concentrations during ethanol decomposition.

3.2 導体の形状とエタノール分解性能の関係

導体 type A の試験結果を踏まえ、エタノール分解とアセトアルデヒド分解性能向上を目的として、2本目のプラズマ発生部を type A の風下に追加した type B の電極を作成し、試験条件 Table 2 にてエタノール分解試験を実施した。導体 type A と type B におけるエタノール分解率と印加電圧の関係を Fig.8 に示す。積層数については、高圧電源の容量を考慮し放電面積の合計が一致するように設定した。type B でのエタノール分解率は 22kV_{pp} 条件で 97%に達した。type A に比べて 0.5~1.7%程度の向上となった。これは1本目のプラズマ発生部で大部分のエタノールが分解するため、2本目のプラズマ発生部では極低濃度の処理となり、エタノールと活性種との接触率が低下したためと考えられる。

Table 2 Test conditions

Types of electrode shapes	Type A	Type B
Number of layers	4	2
Catalyst	Coated	
Applied voltage	18~22 kV _{pp}	
Air volume	0.06 m ³ /min	0.03 m ³ /min
Ethanol concentration	3 ppm	

Fig.9 にエタノール分解時のアセトアルデヒドとオゾンの発生濃度を示す。type B で 20 kV_{pp}、22 kV_{pp} と印加電圧を増加させるにつれて、アセトアルデヒド濃度が下がっていることから、プラズマ発生部の追加は中間生成物の分解にも効果があることが確認された。以上の結果から、エタノールを分解し、中間生成物であるアセトアルデヒドの発生を低減させるためにはプラズマ発生部の拡張が有効であることがわかる。

一方で、type A と比べて type B のオゾン発生濃度は 2~3 倍に増加した。室内濃度指針値を達成するためには、アセトアルデヒド分解のために放電部を増やす必要があるが、同時に排出オゾン濃度が増加することが課題となる。そこで、次項ではプラズマリアクタの後段にオゾン分解フィルターを使用することでオゾンの処理を行う構成を検討した。

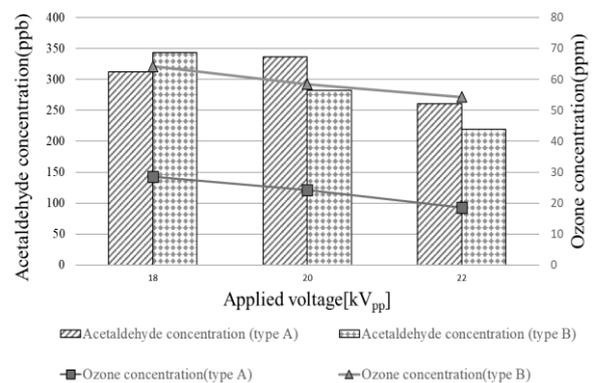


Fig.9 Acetaldehyde and ozone concentrations during ethanol decomposition.

3.3 装置によるエタノール分解性能

前節までの試験結果を踏まえ、製品化を視野に入れて 2.3 節に示した装置を作成した。オゾンの排出濃度基準 0.1ppm 以下を満たすため、プラズマユニット後段には酸化マンガンを触媒主成分としたオゾン分解フィルターを配置した。本装置にて 1Pass でのエタノール分解試験を実施した条件を Table 3 に示す。

Table 3 Test conditions

Types of electrode shapes	Type B
Number of layers	6
Catalyst	Coated
Applied voltage	22kV _{pp}
Air volume	0.1 m ³ /min
Ethanol concentration	5~35 ppm

プラズマリアクタ出口でのエタノール分解率と装置出口でのオゾン濃度、アセトアルデヒド濃度の結果を Fig.10 に示す。この試験濃度範囲 (5~35 ppm) では、プラズマリアクタの出口でエタノールの分解率が95%を超え、装置の出口では検出限界 (<0.1 ppm) 以下までエタノールが分解された。オゾン濃度については、エタノール低濃度域 (5~10 ppm) で試験した際にプラズマユニットの出口で4 ppm程度の値となることもあったが、後段のオゾン除去フィルターによって、実験を行ったすべての条件で装置出口のオゾン濃度が15 ppb以下となった。

これにより、開発目標値の0.1 ppm (= 100 ppb) を実現する事ができた。中間生成物のアセトアルデヒドはエタノール濃度の増加に伴って増加し、プラズマリアクタ出口では最大約300 ppbに達した。しかし、オゾン除去フィルターを通過した装置出口では5~20 ppb程度となり、目標値の30 ppbを下回った。オゾン除去フィルターを用いない3.1~3.3項の結果と異なることから、オゾン除去フィルターによってオゾンが分解される際に発生する活性種⁹⁾によって、アセトアルデヒドが分解されたと考えられる。

以上のように、オゾン除去フィルターはオゾン排出量だけでなく二次生成物の排出量低減にも寄与し、高濃度のオゾンが発生させる大気圧プラズマ放電と組み合わせることで高いガス分解性能が得られる事が明らかとなった。

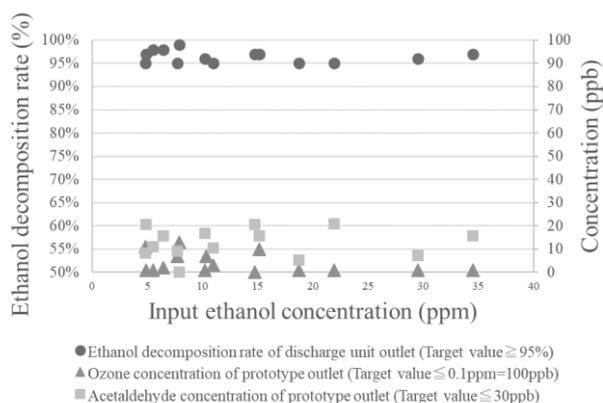


Fig.10 Ethanol decomposition result of the prototype.

4. 結論

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 触媒を用いない誘電体バリア放電プラズマではエタノール分解率は64~72%であったが、誘電体表面にMnO₂とTiO₂の複合触媒をコーティングすることでエタノール分解率が95%以上に向上した。
- 2) 誘電体表面の触媒はプラズマにより発生するオゾン濃度を低減するとともに、エタノールやアセトアルデヒドの酸化を促進し、アセトアルデヒドの発生量の低減についても効果を示した。
- 3) プラズマリアクタの後段にオゾン分解フィルターを搭載することでオゾン分解の際に発生する活性種を利用して、プラズマにより発生する二次生成物の処理が可能となった。
- 4) 以上により、排出ガスが室内濃度指針値を満たす製品化の可能性が示された。

本研究では平行平板を利用したプラズマリアクタとしたため、要求される気体の処理量に応じて積層数を変えることが可能である。ただし、本稿では述べていないが、処理量の増加には必要なエネルギー量も増加するため、これに対応した高電圧電源が必要となり、装置の大型化や安全設計などの検討が求められる。また、今回の試験で使用した電極は連続運転による表面劣化が発生し、発火に至る事もあった。製品化を行うためには、誘電体材料の検討が重要な課題である。今後は、製品化に向けたこれらの課題解決と、エタノール以外のVOCガスの分解実験を行っていく予定である。

謝辞

本論文の執筆にあたり、東京工業大学の沖野晃俊准教授に多くのご指導・ご助言を賜りました。心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 朴俊錫ら：空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集、C-10 (2002) pp.149-152
- 2) 西村直也ら：空気調和・衛生工学会 論文集、37、185 (2012) pp.11-18
- 3) 厚生労働省：“室内空气中化学物質の室内濃度指針値について” 厚生労働省ホームページ
https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tc3866&dataType=1&pageNo=1
- 4) 久保隆之ら：廃棄物資源循環学会論文誌、26 (2015) pp.128-136
- 5) Mao Xu *et al.*, Plasma, 6, 2 (2023) pp.212-224

- 6) 日本産業衛生学会：産衛誌、64、5 (2022) pp.253-285
- 7) 尾形敦：エアロゾル研究、21、3 (2006) pp.215-219
- 8) 吉田恵一郎ら：静電気学会誌、28、2 (2004) pp.138-142
- 9) 永長久寛：フジコー技報、27 (2019) pp.6-10