

2P014

172 nm Xe₂エキシマーランプによるベンゼンの分解過程に関する研究
 (九州大院・総理工*, 九州大・先導研**) ◦川原 孝史*, 宮野 雅人*, 加茂 直大*, 辻 正治**

【概要】

揮発性有機化合物 (VOC) は光化学オキシダントの原因物質で、分解・除去に関する研究が活発に行われている。主な処理法は高温での触媒分解や放電プラズマによる分解の研究であるが、運転コストやNO_xの発生など課題も多い。本研究では大気圧・室温で作動し、装置がコンパクトで運転コストも安く触媒を必要としない Xe₂ エキシマーランプを用いベンゼンの分解処理について研究し、分解機構を考察した。

【実験方法】

172 nm Xe₂ エキシマーランプ実験装置図を Fig. 1 に示す。C₆H₆+N₂+O₂ 混合物をチャンバー内に導入し閉鎖系とフロー系で分解実験を行った。N₂:O₂比は四重極質量分析計(QMS)で決定した。混合ガスに 172 nm 光を照射する前と一定時間照射後の C₆H₆ と生成物の濃度を FT-IR によって測定した。Xe₂ エキシマーランプは入力電力 20 W 光強度 50 mW/cm² のものを用いた。

【結果と考察】

(a)172nm 光/O/O₃ 分解(閉鎖系)

窒素 80%+酸素 20%のときのベンゼン (1000 ppm) の 172nm 光/O/O₃ 分解の照射前と 1 分後と 20 分後の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。光照射後 C₆H₆ のピークが減少し、分解生成物である CO, CO₂, HCOOH のピークが観測された。Fig.3 は同じ条件で C₆H₆ 初期濃度 1000 ppm で窒素 80%+酸素 20%のときのそれぞれの濃度の時間依存性を示している。Fig.3 から CO、HCOOH が中間体であり、最終的には CO₂ と H₂O になる。

分解に寄与可能なものは、直接的な VUV 光分解反応(1)以外に(2),(3)の反応で生じる O(¹D)と O(³P)、O₃ との反応(4),(5)もある。

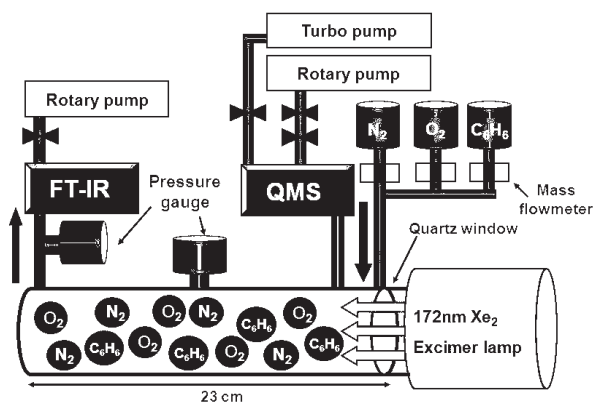
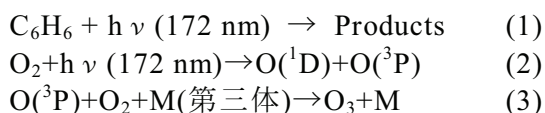


Fig.1 実験装置図

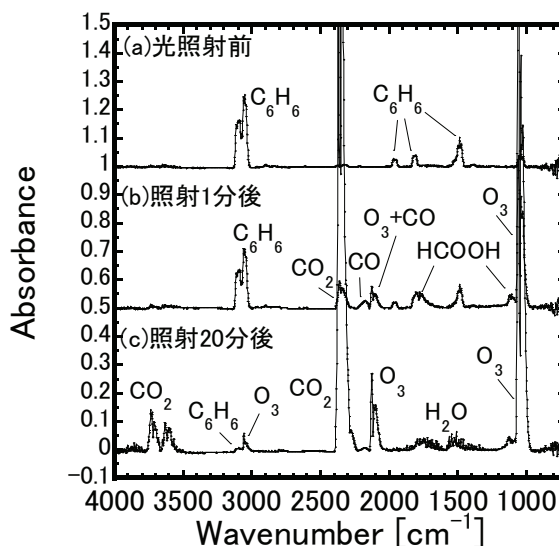


Fig.2. ベンゼンの 172 nm 光/O/O₃ による分解の IR スペクトル

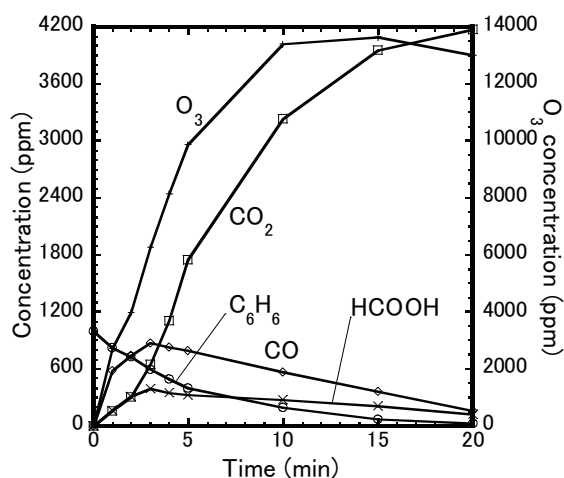
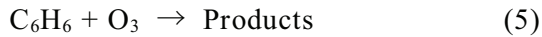
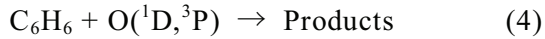


Fig.3 ベンゼンの 172 nm 光/O/O₃ による分解の濃度時間依存性



この中で大気中での 172 nm の光の透過性は 1~2 cm 程度であるので O_3 以外はランプ照射窓付近で反応に寄与する。酸素存在下ではベンゼンより高濃度の酸素が 172 nm 光をほとんど吸収するので $\text{O}({}^1\text{D}, {}^3\text{P})$ と O_3 による分解が主反応である。

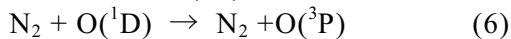
(b) オゾン分解(閉鎖系)

Fig.4 はオゾン約 1.3% にベンゼン 1000 ppm を導入したときのベンゼンのオゾン分解のグラフである。

Fig.4 よりベンゼンのオゾン分解速度は、172nm 光/ O/O_3 分解と比べて非常に遅く、またオゾンの反応で CO , CO_2 , HCOOH が生成するが HCOOH の CO_2 への分解速度や CO の CO_2 への酸化は遅いことが分かった。オゾンの寄与は小さいことが分かった。

(c) $\text{O}({}^1\text{D})$ 分解(閉鎖系)

Fig.5 はベンゼン 400 ppm で酸素 10% のときの光/ O/O_3 分解の 5 分後の値をプロットしたものである。ベンゼンと酸素濃度は一定に保ちつつ、第三体である N_2 の量だけを減らして実験を行った。式(2)で生成する $\text{O}({}^1\text{D})$ の N_2 との衝突緩和(6)を抑制することで、 $\text{O}({}^1\text{D})$ の寄与を検討した。



ベンゼンの残留率は全圧が低下しても減少する傾向が認められなかったので、 $\text{O}({}^1\text{D})$ の寄与は小さい。

(d) 172nm 光/ O/O_3 分解(フロー系)

Fig.6 はベンゼン 200 ppm で酸素 20%、流量 1000 mL/min のときの光/ O/O_3 分解のフロー系の値をプロットしたものである。約 1 割のベンゼンが分解し、閉鎖系と同様に CO_2 , CO , HCOOH , O_3 が発生した。

【結論】

上記の結果から VUV 光、 O_3 、 $\text{O}({}^1\text{D})$ 、 $\text{O}({}^3\text{P})$ の分解寄与種の中で $\text{O}({}^3\text{P})$ がベンゼン分解の主な活性種であることが示唆された。

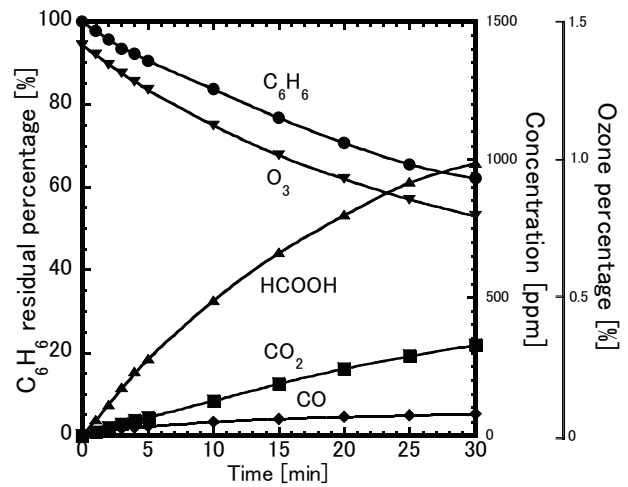


Fig.4 ベンゼンのオゾン分解

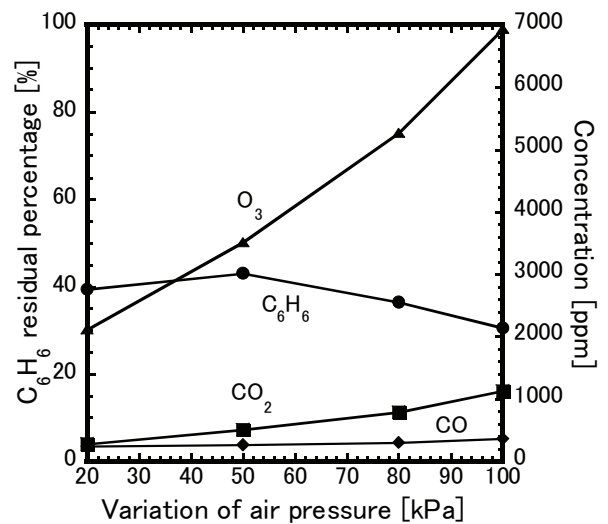


Fig.5 ベンゼン分解の圧力依存性

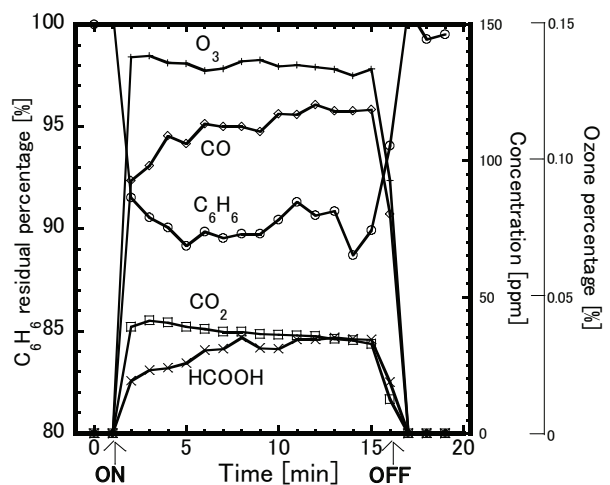


Fig.6 ベンゼンの 172 nm 光/ O/O_3 による分解(フロー系)