

172 nm 真空紫外光照射によるアクロレインの分解過程

(九大院総理工¹, 九大先導研²) ○宮野 雅人¹, 川原 孝史¹, 田辺 竜一¹, 辻 正治²

1. 概要

アルデヒドや芳香族化合物に代表される揮発性有機化合物 (VOC) は、大気汚染を引き起こす浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因の一つであり、その分解・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法であるが、触媒を用いた方法はレアメタルを用いる場合が多く、コストや調達の問題点がある。また放電法では N_2 の開裂によって生じる N ラジカルが反応して、新たに有毒な NO_x やシアン化物が発生するという問題点がある。そこで本研究室では新たな VOC 除去法として、172 nm Xe_2 エキシマーランプ光を用いた無触媒 VOC 処理プロセスの開発研究を行ってきた。真空紫外光を用いた方法では N ラジカルを生成しないため、有毒な副生成物が発生しない。また酸素存在雰囲気下では O_3 や $O(^3P, ^1D)$ が発生し、それらが VOC を酸化し、除去することができる。当研究室ではアルデヒドの一つであるアクロレイン (C_2H_3CHO) を対象物質とする 172 nm 光照射による分解実験をヘッドオン型照射装置を用いて行ってきた。¹⁾今回、光と処理ガスとの接触面積を増やすことで分解効率の向上を目指したサイドオン型照射装置を試作し、アクロレインの高速分解処理を検討した。酸素活性種の発生に寄与すると考えられるガス中の酸素濃度とチャンバー内の反応領域の影響について検討した。

2. 実験方法

試作したサイドオン型 172 nm Xe_2 エキシマーランプ (入力電力 20 W、光強度 10 mW/cm^2) 照射装置の概略図を図 1 に示す。アクロレイン、窒素と酸素の混合ガスをチャンバー内に導入し閉鎖系で分解実験を行った。混合ガスに 172 nm 光を照射する前と一定時間照射後のアクロレインと生成物の濃度を FT-IR により測定した。またチャンバー内にステンレス製の板を入れることで、チャンバー内部の厚さを調節し、光源から底部までの距離を操作して実験を行った。

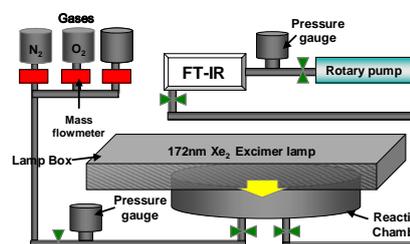


図 1. サイドオン型 172 nm 光分解装置

3. 結果と考察

3.1 サイドオン型、ヘッドオン型装置の比較

ヘッドオン型、サイドオン型実験装置を用いたアクロレイン (500 ppm) の光照射による分解実験結果を図 2 に示す。それぞれ酸素 20% (窒素 80%) 存在下で実験を行い、図 2 よりサイドオン型装置の方がヘッドオン型装置よりアクロレインの分解所要時間を約 1/14 に短縮可能なことが分かった。これは、ヘッドオン型装置の問題点であった光源からチャンバー端までの距離を短くし、かつ光の照射面積を広くすることで、反応域内で $O(^3P, ^1D)$ とアクロレインが反応する確率が増え、結果的に分解速度が向上したためと考えられる。

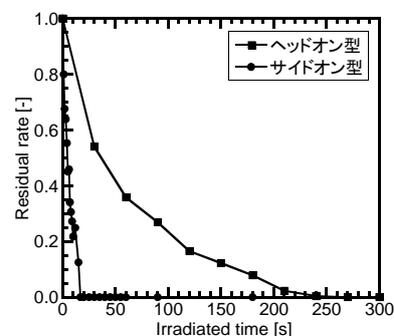
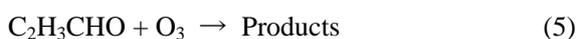
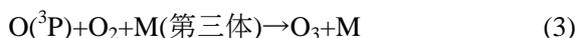
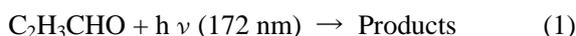


図 2. サイドオン、ヘッドオン型装置によるアクロレイン残存率の照射

3.2 アクロレインの光分解における照射依存性

酸素 20%存在下のアクロレイン (500 ppm)の光照射による分解実験において、反応物、生成物の照射時間依存性を図3に示す。酸素存在下、アクロレインは172 nm 光照射により CO, CO₂, HCHO, HCOOH, の分解生成物を生じる。CO, HCHO, HCOOH が中間体であり、最終的には CO₂になることが分かる。

本実験条件下でアクロレインの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。



3.3 アクロレインの光分解での酸素濃度依存性

図4はアクロレイン(500 ppm)の172 nm 光分解における酸素濃度依存性を1~20%で調べた結果である。各濃度共に残留率は照射時間につれて減少した。また酸素濃度が低くなるにつれて分解速度も向上した。酸素濃度が低い場合、光源近傍に存在する酸素分子密度が低く、172 nm 光が吸収される割合が減少し、透過距離が増加する。よってチャンバー内の広範囲で O(³P,¹D)が発生し、アクロレインと O(³P,¹D)の反応確率が増加したためと考えられる。

3.4 アクロレインの分解への光源からの距離依存性

酸素 20%存在下でのアクロレイン(500 ppm)分解実験におけるチャンバー厚さ依存性を0.5~3.0 cmで調べた。チャンバー厚さが短くなるにつれて分解速度は向上した。これは大気中での172 nmの光の透過距離が1~2cm程度であるため、チャンバー厚さが短い場合その範囲内に発生する O(³P,¹D)とアクロレインが反応する確率が高くなるためと考えられる。

4. まとめ

172 nm 光によるアクロレインの分解を研究した。今回サイドオン型装置を用いることで従来のヘッドオン型装置と比較してアクロレインの分解速度を著しく向上させることに成功した。また酸素存在下での172 nm 光照射による分解実験結果から、アクロレインの分解効率は酸素濃度に依存することが分かった。またチャンバー内反応域は光の透過条件によって決まりアクロレインの分解に影響することが確認できた。現在閉鎖系の反応に対する最適条件の探索を行っているが、実用化を想定してガスを流動させながら分解する高効率のプロセスの開発を試みる計画である。

1) 加茂直大、九大総理工・量子プロセス理工学専攻・修士論文 2009.

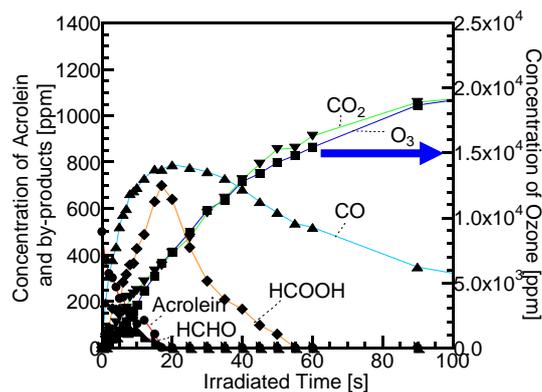


図3.アクロレインの光照射における反応物と生成物の濃度の照射時間依存性

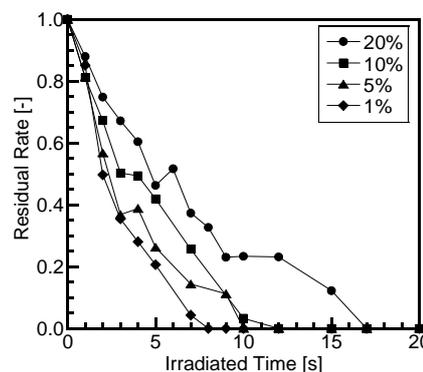


図4.アクロレインの分解の酸素濃度依存性