



揮発性有機化合物の放電分解過程に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 林, 押忍 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00005103

氏名	はやし しのぶ 林 押 忍
学 位 論 文 題 目	揮発性有機化合物の放電分解過程に関する研究
論 文 審 査 委 員	主 査 教 授 佐 藤 孝 紀 教 授 伊 藤 秀 範 准教授 川 口 秀 樹

論文内容の要旨

光化学スモッグや浮遊粒子状物質の原因となる揮発性有機化合物（VOC）を放電プラズマを用いて分解する方法が注目されている。この方法では、放電中の高エネルギー粒子や活性種による分解反応が利用され、難分解性化学物質の処理にも適用できるなどの特長がある。大気への排出量が多い VOC であるトルエンおよびキシレンは、基本骨格に安定で付加反応を受けにくいベンゼン環を有しているが、ベンゼン環の結合エネルギーが 5.37eV 程度であるのに対して、放電プラズマの発生に不可欠な電離衝突に必要なエネルギーが概ね 10eV 以上であることを考慮すると、放電プラズマを用いることでベンゼン環を開裂させ、トルエンおよびキシレンを無毒あるいは低毒性の化学物質へ転化させることが可能である。

放電による VOC 分解において効率の向上は最も重要な課題のひとつであるが、加えて、安全性の保証も不可欠である。すなわち、VOC 分解で生じる中間生成物および最終生成物を詳細に分析するとともに有害物質が生成されないように放電をコントロールすることが必要である。しかし、これまでの VOC 分解に関する研究では、分解率や分解効率のみが議論され、分解過程に関する報告は極めて少ない。そこで本研究では、ベンゼン環を含む最も単純な構造を持ち、自動車や化学工場等の排ガスに含まれる発がん性物質であるベンゼンを分解対象とし、低気圧直流グロー放電による分解を行うとともに、そのときの分解生成物を詳細に分析し、それに基づいて分解過程の検討を行った。また、VOC の中で大気への排出量が多いトルエンおよびキシレンについても同様の検討を行った。

N_2 または Ar にベンゼンを混合したガス中で低気圧直流グロー放電を発生させ、そのときの放電中のガス組成を四重極質量分析計で分析し、ベンゼンおよび分解生

成物の分圧変化を求める。また、ベンゼンおよび分解生成物の分圧変化が注入エネルギーに対して記述されることを仮定したレート方程式を立て、その解を実測値にフィッティングさせることでレート係数を導出し、それに基づいてベンゼン分解過程の検討を行った。

質量分析によって特定された分解生成物のみを含むレート方程式解析では、実測値と一致する分圧変化は得られないが、ベンゼンのフラグメント（中間生成物）の生成を考慮することで、レート方程式解析の結果を実測値と一致させることができた。これより、ベンゼン分解反応は低気圧グロー放電中の質量分析測定では検出できないベンゼンフラグメントである中間生成物に分解され、その後、その中間生成物から C_2H_2 を経て H_2 および $HCN(N_2$ の場合のみ) に転化されることがわかった。また、トルエンおよびキシレンの分解過程も、ベンゼンの分解過程と同様にそれぞれのフラグメントと予想される中間生成物を経て C_2H_2 および CH_4 が生成されることがわかった。

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs), such as, toluene, xylene, etc., have been reported as source of suspended particulate matter and photo-chemical smog, so that the development of effective treatment techniques have been expected. Gas-cleanup techniques using discharge plasma have attracted attention, because high energy species like electrons, ions and excited molecules, the energy of which are higher than the dissociation energy of molecules forming VOCs, and chemically active species like radicals, ozone, etc. are produced in the plasma, and those can ignite the degradation of VOCs. Therefore, studies to increase the decomposition rate and efficiency of gas-cleanup techniques have been carried out. Although these two factors, namely, the decomposition rate and efficiency, are important for VOC treatment, it is also necessary to clarify the decomposition processes of the VOC, based on the detailed analyses of by-products, to control the plasma treatment of the VOC properly. Further, the decomposition processes of the VOC are discussed in a few papers as far as I know.

In this work, we focus on benzene, a pollutant in exhaust fumes of automobiles, chemical factories etc., having simple structure with an aromatic ring. The decomposition process of benzene in a low-pressure DC glow discharge in N_2 and Ar is examined from the partial pressure variations of gaseous products, and then similar examination has been carried out for toluene and xylene.

For benzene, the variations in the partial pressure of gaseous molecules

produced by the decomposition in a low pressure DC glow discharge in N_2 and Ar are measured by the mass spectrometry. Further, rate equations for the partial pressure variations with the electrical energy input, which consider possible reaction among the gaseous products, are proposed, and rate constants are determined by fitting the calculated partial pressure variations to the measured partial pressure variations. The partial pressure variations obtained by solving the rate equations considering only the products detected in the mass spectrometry do not agree with those measured. However, the partial pressure variations of the gaseous molecules obtained by solving rate equations added an intermediate from benzene agree well with those measured. The rate constants deduced here indicate that benzene is mainly decomposed into the intermediate, which is regarded as a fragment of benzene, the intermediate is decomposed into mainly C_2H_2 , and then C_2H_2 is converted into H_2 and HCN (only in N_2). Also, toluene and xylene found to be decomposed into intermediates, which are regarded as fragments of toluene and xylene, the intermediate is decomposed into C_2H_2 and CH_4 .

論文審査結果の要旨

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) は光化学スモッグや浮遊粒子状物質の原因となることが指摘されており、その処理が急務となっている。この論文では、VOC を含む気体中の放電プラズマを発生させることにより、放電プラズマ中に存在する電子、イオン、励起種などの高エネルギー種やラジカル等の活性種によって VOC を分解するプロセスについて詳細な検討を行った結果が述べられている。放電プラズマを用いて VOC を分解処理する研究はこれまでも行われているが、VOC 分解率や分解効率にのみ注目するものが多く、分解生成物の種類と量を詳細に調査したものはほとんどない。分解率および分解効率の向上は最重要課題のひとつではあるが、VOC を放電プラズマ処理したときの生成物の種類と量を明らかにすること、分解過程を解明し、生成物の種類と量を制御することも、VOC のプラズマ処理の実用化に向けて不可欠である。

この論文では、ベンゼン環を含む VOC の中でも最もシンプルな構造を持ち、自動車や化学工場等の排ガスに含まれる発がん性物質であるベンゼンを分解対象とし、窒素およびアルゴンガス中にベンゼンを混合したガス中で直流グロー放電を発生させてベンゼン分解を行い、ベンゼンと分解生成物の分圧 (濃度) 変化を詳細に測定するとともに、ベンゼンと分解生成物の分圧変化を投入エネルギーをパラメータとしたレート方程式を記述し、両者の対応から分解過程の検討が行われている。また、VOC の中で大気への排出量が多いトルエンおよびキシレンについても同様の検討

が行われている。その結果、ベンゼン、トルエン、キシレンの分解過程は、低気圧直流放電プラズマへの投入エネルギーの関数で記述されること、すなわち、VOCの分解とそれに引き継ぐフラグメントの分解過程が投入エネルギーで律速されることが、VOC濃度や雰囲気ガスの種類を変化させた場合の結果の分析から示された。また、レート方程式の係数（レート係数）値の検討から分解の主反応が明確化されるとともに、未検出の中間生成物（たとえばベンゼン環開裂物と予想されるもの）の存在が、ベンゼン、トルエン、キシレンの分解初期過程に不可欠であることがはじめて指摘された。

以上のように、この論文では、高電圧工学、特に、気体放電の環境応用技術の発展に寄与する重要な知見が示されていることから、博士（工学）の学位論文に値すると判断する。