

技術論文

TiO₂光触媒より生成した活性化中間体の酢酸分解挙動

Acetic Acid Decomposition Behaviors of Active Intermediates Produced by TiO₂ Photocatalyst



技術開発センター
事業化開発室 係長
張 文皓
Wenhao Zhang

技術開発センター
事業化開発室 室長
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

技術開発センター
マスク事業開発推進室リーダー
原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター
事業化開発室 係長
藤井 恵理子
Eriko Fujii

要 旨

TiO₂光触媒によって生成された活性化中間体（主要成分はOHラジカル等）とオゾン水について、酢酸分解性能比較試験を行った。ガスクロマトグラフ(GC)より酢酸の経時濃度の定量測定を行い、時間と酢酸残存率の関係を調査した。OHラジカル等TiO₂光触媒より生成した活性化中間体を利用した結果、オゾン水では難分解な酢酸等有機物質の酸化分解処理が確認でき、今後の有機化合物水溶液の酸化分解処理法として期待できる。

Synopsis:

Acetic acid decomposition performance comparative experiment in water environment is conducted with ozone water and active intermediates(OH radical et al.) generated by TiO₂ photocatalyst. Acetic acid concentration over time is measured by gas chromatograph (GC). The date of relationship between time and acetic acid residual rate is obtained. Active intermediates such as OH radical et al. generated by TiO₂ photocatalyst is expected to be applied to oxidative decomposition treatment of organic compounds. As a kind of difficult oxidative decomposition organic compound by ozone water with conventional method, acetic acid could be treated through oxidative decomposition by OH radical.

1. 緒言

当社はOHラジカル（ヒドロキシルラジカル、 $\cdot\text{OH}$ ）等TiO₂光触媒によって生成した活性化中間体¹⁾²⁾の酸化分解反応挙動に対する研究成果を事業化への応用を目的に、オゾン水では分解困難な有機化合物の酸化分解処理分野に注目している。

酢酸は低分子構造であり、オゾン反応速度定数が極端に低いため、代表的なオゾン難分解有機化合物と知られている³⁾⁵⁾。実際には、オゾンと反応しない酢酸³⁾の処理に対応するため、OHラジカル等TiO₂光触媒より生成した活性化中間体によるオゾンの分解試験を行った。酢酸水溶液をOHラジカル反応装置¹⁾⁶⁾の中で循環し、ガスクロマトグラフ(GC)によって酢酸の水溶液中の経時濃度変化を測定し、時間と酢酸残存率

との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試験装置

循環式光触媒OHラジカル反応試験装置システムで本試験を行った。試験装置システム構造をFig.1で示す。オゾン水発生装置（エコデザイン株式会社製：ED-OW-7）を空気流量0.5L/min、圧力0.2MPa、イオン交換水流量0.7L/minで設定し、出口側オゾン水のオゾン濃度は約0.5±0.1ppmの条件で試験確認を行った。Fig.2で示すように、OHラジカル反応タンク内部に設置された石英ガラス水槽の中に、TiO₂光触媒をコーティングしたガラス板があり、石英ガラス水槽の外側に185nmUV低圧水銀ランプ（株式会社栗原工業製：

25-8UV-LAMP) 8本と遮光タンクカバーを設置されている。UVランプは専用外部電源を使用した。酢酸水溶液の酢酸濃度範囲は50~150ppm、試験液量は約15Lになる。酢酸水溶液は液タンクから送液ポンプによって吸引され、オゾン水発生装置へ導入される。オゾンと酢酸が混合された水溶液はOHラジカル反応タンクの中で、UVと光触媒効果によってOHラジカル等活性化中間体が生成され、酢酸の酸化分解を行う。

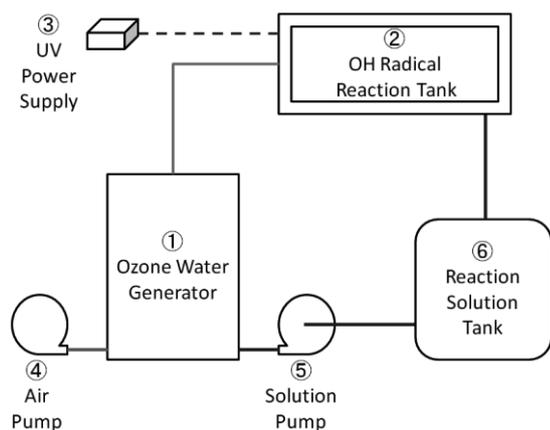


Fig.1 Construction of experimental device system

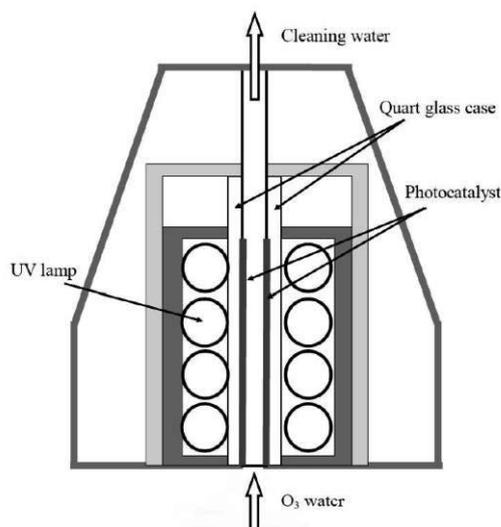


Fig.2 Construction of OH radical reaction tank

2.2 試験方法

本試験は①自然減衰、②オゾン水、③活性化中間体(OHラジカル)の三条件で行った。各条件の詳細設定の内容をTable 1に示す。サンプル採集時間の間隔は1hr、試験時間は-1hr~7hrでサンプル採集測定を行った。-1hrから0hrまでは試験容器への酢酸の物理吸着を行い、初期濃度の安定化を行った。各条件項目をONにした時点を0hrとする。酢酸の経時濃度変化の平均値を測定するため、自然減衰とオゾン水による分解試験

条件の試験実施回数は4回、OHラジカル等活性化中間体による分解試験条件の試験実施回数は5回で行った。

本試験中の各装置の発熱によって、溶液が温度上昇する現象があり、試験条件の改善対策として、温度コントロールシステム(冷却器)を使用した。試験中のタンク内部の溶液温度変化範囲は $30 \pm 5^\circ\text{C}$ とした。

Table1 Experimental condition setting

Device	Natural attenuation	Ozone water	Active intermediates
Ozone water generator	OFF	ON	ON
UV power supply	OFF	OFF	ON
TiO ₂ photocatalyst	ON	ON	ON

2.3 酢酸濃度測定方法

ガスクロマトグラフ GC2014 (株式会社島津製作所)によって酢酸水溶液の酢酸経時濃度の定量測定を行った。ガスクロマトグラフの装置仕様と分析条件設定をTable 2に示す。マイクロシリンジ(10 μl)によってサンプルを液タンクから採集後、ガスクロマトグラフへ注入した。サンプル注入量は1 μl とした。コンタミネーションの影響の確認と除去のため、カラム昇温条件は最終240 $^\circ\text{C}$ まで昇温し、10min エージング後、分析を終了した。

Table2 Conditions of gas chromatography analysis

Device specification	Shimadzu GC2014
Detector	FID
Column	FFAP+H ₃ PO ₄ 0.3+0.3% Graphite Carbon 60/80
Column temperature condition setting	80 $^\circ\text{C}$ \Rightarrow 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ \Rightarrow 240 $^\circ\text{C}$,10min
Sample injection volume	1 μl
Acetic acid retention time	4.26min
Carrier gas	Helium gas (He)

3. 実験結果及び考察

3.1 時間と酢酸残存率

3.1.1 自然減衰試験結果

酢酸水溶液を1時間程度、試験装置のシステム中で循環すると、システム中の酢酸水溶液の酢酸濃度は安定化できる。Fig.3 で示すように、安定した酢酸濃度を100%と設定すると、安定前の濃度は約110%となっていた。約10%減衰した原因は反応装置の壁面に酢酸が吸着されたことによるものと考えられる。

3.1.2 オゾン水試験結果

循環運転を行い、酢酸濃度が安定化した時点からオゾン水発生装置をONに設定し、7時間までの運転で1時間ごとに測定を行った結果、酢酸濃度は約110%まで回復した現象がある。この現象が発生した原因は、オゾン水が酢酸のイオン化を促進し、装置壁面に吸着された酢酸を再度溶解したことによるものと推定している。現時点では、オゾン水に対する酢酸のイオン化促進のメカニズムは解明されていない。

3.1.3 活性化中間体(光触媒)試験結果

循環運転を行い、酢酸濃度を安定化した時点からオゾン水発生装置とUVランプ電源をONに設定し、7時間運転で測定を行った結果、酢酸濃度は約92%まで減少した。試験終了後、1時間と16時間で酢酸濃度を確認したところ、濃度の上昇回復現象は確認されなかった。減少した濃度分の酢酸はOHラジカル等活性化中間体によって酸化分解されたと考えられる。

循環式TiO₂光触媒OHラジカル反応試験装置システム中に、酢酸水溶液15L、酢酸濃度範囲50~150ppm、流量0.7L/minの条件で酢酸を酸化分解処理する場合、酢酸分解速度は約1mg/L・hrという結果となった。

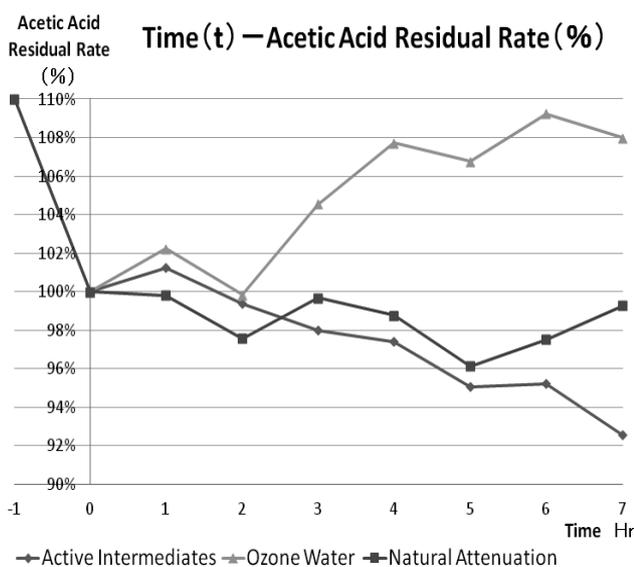


Fig.3 Time(t) - Acetic Acid Residual Rate (%)

3.2 OHラジカルによる酢酸酸化分解メカニズム

酢酸とOHラジカルの酸化分解反応は酸化剤のOHラジカルの提供量により、完全分解と不完全分解両方が推定される。両方式の反応式は以下の通りである。



Fig.4 に示すように、不完全分解での中間生成物のC₂H₂O₂は複数の分子構造が存在する。今後、各分子構造のC₂H₂O₂を同定・定量分析を行い、OHラジカルによる酢酸酸化分解メカニズムの解明を実施する予定である。

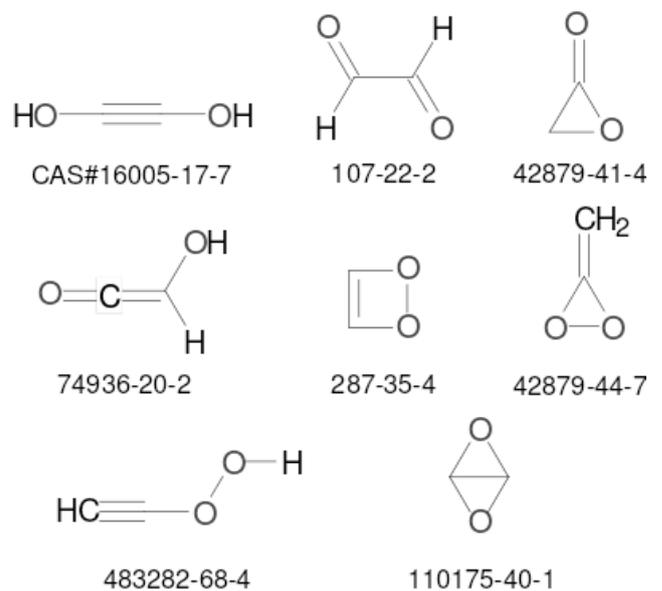


Fig.4 C₂H₂O₂ Molecular Formula⁸⁾

4. 結論

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

- 1) OHラジカル等活性化中間体によって、酢酸が酸化分解されることが確認された。OHラジカルによる酢酸の酸化分解メカニズムは解明されていない。循環式TiO₂光触媒OHラジカル反応試験装置システム中に、酢酸水溶液15L、酢酸濃度範囲50~150ppm、流量0.7L/minの条件で酢酸を酸化分解処理する場合、酢酸分解率は約1mg/L・hrとなった。
- 2) 循環式TiO₂光触媒OHラジカル反応試験装置システムは、オゾン水では難分解な有機化合物水溶液の酸化分解処理法として利用できる。
- 3) TiO₂光触媒によって生成したOHラジカル等活性化中間体の酸化分解能力の測定・評価方法の一つとして、酢酸の分解試験方法を確立した。

参考文献

- 1) Seiichi Ishikawa et al., : Identification and cleaning effect of active intermediates in the O₃/ultraviolet ray/supersonic wave multiple reaction using a low-temperature sprayed TiO₂ photocatalyst ,Sustain. Environ. Res., 25(6), 323-329 (2015)
- 2) Sen Li, Seiichi Ishikawa et al., : Production of active intermediates and decomposition behaviors of organic compounds in the ultraviolet ray/ supersonic wave reactions with TiO₂ photocatalyst , Sustain. Environ. Res., 25(2), 67-72 (2015)
- 3) 中山繁樹: 関西オゾン技術研究会技術ノート No.1オゾンとOHラジカル (その1) OHラジカル
- 4) 中山繁樹: 関西オゾン技術研究会技術ノート No.43 オゾンの反応(4) 反応速度定数
- 5) 飯島 崇文、牧瀬 竜太郎、村田 隆昭 : 難分解性有害有機物処理への適用を目指すOHラジカル発生装置、東芝レビューVol.61 No.8 (2006)
- 6) Seiichi Ishikawa, Sen Li, Wenhao Zhang et al., : Photo-decomposition of volatile organic compound using nano-reaction field separation TiO₂ photocatalyst, Sustain. Environ. Res., 24(1), 59-64 (2014)
- 7) 中山繁樹: 関西オゾン技術研究会技術ノート No.20 水中オゾンの濃度減衰 (半減期) の実測値
- 8) <https://en.wikipedia.org/wiki/C2H2O2>
- 9) 第6版 電気化学便覧