I-1-1 放電型光触媒脱臭装置の触媒担持体の開発

Development of Catalyst Filter

for the Deodorization Device with Plasma Activated Photocatalyst

○正 加藤 光章 (東芝) 正 川野 浩一郎 (東芝)
 相賀 史彦 (東芝) 平岡 佳子 (東芝)
 志村 尚彦 (東芝) 本田 智 (東芝)

Mitsuaki Kato, Toshiba Corporation, 1 Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku Kawasaki-shi, Kanagawa
 Koichiro Kawano, Toshiba Corporation, 1 Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku Kawasaki-shi, Kanagawa
 Fumihiko Aiga, Toshiba Corporation, 1 Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku Kawasaki-shi, Kanagawa
 Yoshiko S. Hiraoka, Toshiba Corporation, 1 Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku Kawasaki-shi, Kanagawa
 Naohiko Shimura, Toshiba Corporation, 1 Toshiba-cho, Fuchu-shi, Tokyo
 Satoru Honda, Toshiba Corporation, 33 Shinisogo-cho, Isogo-ku Yokohama-shi, Kanagawa

Photocatalyst deodorant equipment having discharging capability, which consist of electric discharging electrode and photo and ozonolysis catalyst supports with wide range of varying amount of catalyst, needs to be designed for low-pressure loss and thin shape in order to set it into air conditioner filter. The aim of this study is to carry out optimal designing of photocatalyst deodorant equipment by taking into account of the effect of filter shape, ozonolysis performance, gas species, variation of the amount of catalyst and ambient environment. Finally, prediction formulas for optimal pressure loss and permeability of object gases were proposed to optimize the design of photocatalyst deodorant equipment.

Key Words: Photocatalyst, Ozonolysis, Filter, Deodorization, Optimization

1. はじめに

快適でかつ健康的な室内空間を維持するために、室内循環型の吸着脱臭装置（脱臭機能付き空気清浄機など）が利用されている。

活性炭などの触媒を担持した脱臭担持体（フィルタ）は、活性炭上に臭気物質を蓄積することで、次第に吸着効果を失うため、定期的な交換を要する。本研究では、長期的に高い脱臭性能を維持できる、放電型光触媒脱臭装置⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾について検討する。

放電型光触媒装置の概要図を図1に示す。本装置は、主に放電電極、光触媒フィルタ、オゾン分解触媒フィルタによって構成される。電極間の放電から紫外線とオゾンが発生させ、次の3つの方法で臭い分子を除去する。1つめはオゾンの酸化力による、気相中での臭気物質の分解である。2つめは光触媒での吸着・分解である。紫外線を浴びた光触媒（酸化チタン）は、空気中の酸素と水から水酸基ラジカルやスーパーオキシドアニオンラジカルを生成し、その酸化力で光触媒表面に吸着した臭気物質を分解する。3つめは、オゾン分解触媒での吸着・分解である。オゾン分解触媒は、オゾンを酸素原子と酸素分子に分解することで、装置外部へのオゾンの排出を防ぐ。また、この時生成される酸素原子の酸化力で、オゾン分解触媒表面に吸着した臭気物質を分解する。

本装置においては、オゾン分解触媒フィルタが脱臭性能・圧損・サイズ与える影響は大きい。また、空調機器内部に組み込むため、低圧損、薄型であることも求められる。そこで、フィルタの形状、臭気物質の種類、触媒担持量のばらつき、及び、周囲環境を再現可能な圧損・臭気透過率予測式を用いて、オゾン分解触媒フィルタの設計手法を開発した。また、圧力損失・臭気透過率の目標値を達成する

フィルタの最適形状を求めた。

Fig. 1 Layout of deodorant equipment

2. 圧力損失予測

オゾン分解触媒フィルタの圧力損失は、フィルタ入口での流路断面積縮小に伴う急縮小圧力損失、フィルタ内部での管壁との摩擦による圧力損失、及び、フィルタ出口での流路断面積拡大に伴う急拡大圧力損失によって発生する。オゾン分解触媒の担持ムラによって、オゾン分解触媒フィルタの各孔の形状にはばらつきがあるが、ここでは全ての孔を図2に示す同一形状の六角形管とする。図中の L はフィルタ厚さ、 W はフィルタ短辺、 H はフィルタ長辺、 P はピッチ、 t は基材のアルミハニカム、及びそれに担持されるオゾン分解触媒を含む膜厚、 u_0 は孔内部の平均流速、 u_1 は空塔流速である。また、 d は水力等価直径、 A_0 は膜厚を除

六角形管の断面積、 A_1 は膜厚を含む六角形管の断面積、 s_0 は膜厚を除く六角形管の周長、 s_1 は膜厚を含む六角形管の周長、 ρ は密度、 μ は粘性係数、 ν は動粘性係数、 Re はレイノルズ数である。

Fig. 2 Layout of ozonolysis catalyst filter

フィルタを構成する六角形管内の助走区間を考慮した圧力損失係数 f_{app_hex} は、円管・六角形管・四角形管の発達層流における圧力損失係数 f_{cir} 、 f_{hex} 、 $f_{squ}^{(4)}$ の比率が、助走区間を含む流れにおいても維持されると考え、円管・四角形管の助走区間を含む圧力損失係数 f_{app_cir} 、 $f_{app_squ}^{(4)}$ に、それらの比率を適用することで導く。

$$f_{app_hex} = \frac{f_{hex} - f_{squ}}{f_{cir} - f_{squ}} (f_{app_cir} - f_{app_squ}) + f_{app_squ} \quad (1)$$

一方、フィルタ入口の圧力損失係数には式(2)を、出口の圧力損失係数には式(3)を用いる。

$$f_{shrink} = 0.5 \left(1 - \frac{A_0}{A_1} \right)^{3/4} \quad (2)$$

$$f_{expand} = \left(1 - \frac{A_0}{A_1} \right)^2 \quad (3)$$

オゾン分解触媒フィルタの圧力損失は、担持される触媒の膜厚によって変化する。触媒担持量と膜厚の関係を式(4)に示す。

$$M_{cat} = n \rho_{cat} L A_{cat} = n \rho_{cat} L \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \{ P - (t_{cat} + t_{alu}) \}^2 - (P - t_{alu})^2 \right] \quad (4)$$

ここで、 M_{cat} は触媒担持量、 n は孔数、 ρ_{cat} は触媒密度、 L はフィルタ厚さ、 A_{cat} は触媒部分の断面積、 P はピッチ、 t_{cat} は触媒膜厚、 t_{alu} は触媒を担持するアルミハニカムの膜厚である。 n はフィルタの孔数であり、式(5)で表せる。

$$n = WH \left(\frac{\sqrt{3}}{2} P^2 \right) \quad (5)$$

W はフィルタの短辺、 H は長辺である。この式で未知の値は ρ_{cat} 、 t_{alu} 、 t_{cat} の三つであり、アルミハニカムの膜厚 t_{alu} と触媒密度 ρ_{cat} が定まれば、触媒担持量 M_{cat} とフィルタ形状 n 、 L 、 P より触媒膜厚 t_{cat} が求められ、最終的に全体膜厚 $t_{all} (=t_{cat}+t_{alu})$ を導くことができる。

アルミ膜厚 t_{alu} は、アルミハニカムの重量と膜厚の関係式(6)より導く。

$$M_{alu} = n \rho_{alu} L A_{alu} = n \rho_{alu} L \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \{ P^2 - (P - t_{alu})^2 \} \right] \quad (6)$$

ここで、 M_{alu} はアルミハニカムの重量、 ρ_{alu} はアルミ密度、 A_{alu} はアルミハニカム部分の断面積である。

オゾン分解触媒を 151.0[kg/m³] 担持した断面 150mm×35mm、

厚さ 25mm のフィルタの、圧力損失の予測・実験結果を図 3 に示す。孔数が 1inch²(=6.45cm²)あたり 950 (図中の#950) と、750 (図中の#750) の 2 種類のフィルタを用いた。図 3 の横軸は空塔速度、左縦軸は圧力損失を表す。実験値に対する予測値の誤差率の最大値は#950 の場合は 9.7%、#750 の場合は 6.8%である。このことから、圧力損失予測式と担持量・膜厚間の予測式を併用することで、高精度な予測が可能であることがわかる。

Fig. 3 Pressure loss - comparison between experimental and simulation results

3. オゾン・臭気透過率予測

空気中の主要な成分と比較して、一般的な環境でのオゾン・臭気の濃度は十分に小さく、壁面での物質伝達量も十分に小さいため、熱伝達と物質伝達のアナロジーから⁽⁵⁾、文献⁽⁴⁾から得られるヌッセルト数をシャーウッド数として用いる。

フィルタを構成する六角形管の助走区間を考慮した物質伝達率 Sh_{mapp_squ} は、円管・六角形管・四角形管の発達層流におけるシャーウッド数 Sh_{mcir} 、 Sh_{mhex} 、 $Sh_{msqu}^{(4)}$ の比率が、助走区間を含む流れにおいても維持されると考え、円管・四角形管の助走区間を含むシャーウッド数 Sh_{mapp_cir} 、 $Sh_{mapp_squ}^{(4)}$ に、その比率を適用することで導く。

$$Sh_{mapp_hex} = \frac{Sh_{mhex} - Sh_{msqu}}{Sh_{mcir} - Sh_{mhex}} (Sh_{mapp_cir} - Sh_{mapp_squ}) \quad (7)$$

オゾン・臭気の密度 ρ ・粘性係数 μ ・拡散係数 D_{AB} は、気体分子運動論による物性推算法⁽⁶⁾を用いて表 2 の通り導出した。

Table. 1 Density, viscosity and diffusivity

Chemical species	ρ	μ	D_{AB}
	kg/m ³	μPa	cm ² /s
Ozone	1.962	239.6	0.181
Hydrogen sulfide	1.393	128.1	0.175
Ammonia	0.696	102.5	0.250
Toluene	3.767	73.6	0.085
Acetic ether	3.602	75.1	0.088
Methyl mercaptan	1.967	96.0	0.126
Nitrogen	1.145	176.2	-
Oxygen	1.308	204.7	-
Air	1.186	183.8	-

各化学種について、実験と予測を比較した結果を図 4 に示す。実験と予測は良く一致しており、空塔流速に対する

透過率の変化も良く捉えられている様子がわかる。

Fig. 4 Odorous substance permeability as a function of superficial velocity - comparison between experimental and simulation results: (■) Experiment, (□) Simulation

4. フィルタ形状の設計

オゾン分解触媒フィルタは、薄いほど低圧損、省スペース、低コストであるが、一方で、臭気透過率は増加してしまう。本節では、臭気透過率・圧力損失の目標値を達成する、最薄のフィルタ形状を最適設計した結果について述べる。対象としたフィルタは断面218mm×172mm、厚さ13mmである。触媒担持量は 100kg/m^3 、臭気はトルエンとした。圧力損失の目標値は 40Pa とし、臭気透過率の目標値は $1.5\text{m}^3/\text{min}$ では 5%、 $5.0\text{m}^3/\text{min}$ では 30%、 $8.0\text{m}^3/\text{min}$ では 60% とした。また、フィルタを構成する孔のピッチの探索範囲は 0.0~2.0mm、フィルタ厚さの探索範囲は 5.0~25.0mm とした。

図 5 に、流量 $1.5\text{m}^3/\text{min}$ でのピッチ・フィルタ厚さに対する圧力損失・オゾン透過率の関係を示す。横軸はピッチ、縦軸はフィルタ厚さであり、各曲線は透過率、または、圧力損失に対応するピッチとフィルタを表す。圧力損失が目標値以下となるのは、圧力損失曲線の下側のフィルタ厚さ、及び、右方のピッチ範囲である。臭気透過率が目標値以下となるのは、臭気透過率曲線より上方のフィルタ厚さ、及び、左方のピッチ範囲である。つまり、圧力損失曲線に左・上方から、透過率曲線に下・右方から囲まれる部分が、双方の目標値を同時に達成するピッチ・フィルタの範囲である。また、双方を満たす範囲の最下部が、探索範囲のなかで最もフィルタが薄い形状に対応する。図 5, 6, 7 から、 100kg/m^3 での最適値はフィルタ厚さ 5mm、ピッチ 0.29~0.57mm、流量 $5.0\text{m}^3/\text{min}$ での最適値はフィルタ厚さ 5mm、ピッチ 0.54mm である、流量 $8.0\text{m}^3/\text{min}$ での最適値はフィルタ厚さ 12.9mm、ピッチ 1.20mm である。

Fig. 5 Optimized filter pitch and thickness for odorous substance permeability and pressure loss ($1.5\text{m}^3/\text{min}$)

Fig. 6 Optimized filter pitch and thickness for odorous substance permeability and pressure loss ($5.0\text{m}^3/\text{min}$)

Fig. 7 Optimized filter pitch and thickness for odorous substance permeability and pressure loss ($8.0\text{m}^3/\text{min}$)

5. 触媒膜厚のばらつき

異なるオゾン分解触媒フィルタの間だけでなく、単一のフィルタ内にも触媒膜厚のばらつきが存在する。各孔の流量は、フィルタ前後の圧力損失を均一にするように流れる。流量分配の予測を簡易に行うため、以下の条件を課す⁽⁴⁾。

- 流体の物性値 ρ , μ , D_{AB} は一定 (温度変化は小さい) であり、各孔で同一とする。

- ・ 全ての孔は同じ長さ L を持つ。
- ・ 入口、出口部分の圧損は非常に小さく無視できる。
- ・ 流れは個々の孔で独立に発達する。

孔の形状の数を n , i 番目の形状の孔の数を N_{pi} とすると, i 番目の摩擦係数 $(fRe)_i$ に対する, 孔全体の実効的な摩擦係数 $(fRe)_e$ の関係は式(7)で表される。

$$\frac{1}{(fRe)_e} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{(fRe)_i} \left(\frac{d_i}{d} \right)^2 \left(\frac{N_{pi} A_{0,i}}{A_0} \right) \quad (8)$$

また, 全流量 Q に対する, i 番目の形状の孔を通過する流量 Q_i の関係は式(8)で求められる。

$$\frac{Q_i}{Q} = \left\{ \frac{(fRe)_e}{(fRe)_i} \right\} \left\{ \frac{d_i}{d} \right\} \left(\frac{A_{0,i}}{A_0} \right) \quad (9)$$

速度・濃度は助走区間を持つため, 次のように反復計算を行い, 圧損・透過率の収束解を得る。

- ① 一様な流れの分布を仮定し, 初期の Re_i , x_i^+ , $(fRe)_i$ を決定
- ② $(fRe)_e$ を式(7)より, 流れの分布を式(8)より計算
- ③ 計算結果を用いて, 新たな Re_i , x_i^+ , $(fRe)_i$ を計算
- ④ ②, ③を繰り返し, 収束解を得る
- ⑤ 収束解より x_i^{++} を計算
- ⑥ Sh_i を計算

なお, 無次元距離 x^+ は式(9), x^{++} は式(10)で表される。ここで, Sc はシュミット数である。

$$x^+ = \frac{L}{dRe} \quad (10)$$

$$x^{++} = \frac{L}{dReSc} \quad (11)$$

オゾン分解触媒フィルタ (#950) の実測結果について, 膜厚・ピッチとその度数分布の関係を図 8 に示す。この結果から, 膜厚・ピッチは比較的広範囲に, 正規分布に近い形で分布していることがわかる。

Fig. 8 Frequency distribution of film thickness

断面 218×172 , 厚さ 13mm , ピッチ 1.0mm , 触媒担持量 100kg/m^3 (膜厚: 0.0906mm) のフィルタに対して, 膜厚ばらつきによる圧力損失・トルエンの透過率への影響を評価した。標準偏差 σ_m は膜厚のばらつきが無い場合から ($\sigma_m=0.001\text{mm}$), 最小・最大値間に均一に分布する場合 ($\sigma_m=1.000\text{mm}$) まで選択した。

図 9 に流量 $5.0\text{m}^3/\text{min}$ での標準偏差に対する透過率と圧力損失の関係を, 表 1 に最小・最大値, 及び最小値から最大値への変化率を示す。全ての流量で, ばらつきが大きくなるにつれて圧力損失は低下し, 透過率は増加する。低流

量の $1.5\text{m}^3/\text{min}$ での透過率は 9.1% で比較的大きいが, それ以外ではほぼ一定である。このことから, 本パラメータの範囲では, 膜厚ばらつきの影響は比較的小さいことがわかる。

Fig. 9 Odorous substance permeability and Pressure loss as a function of standard deviation of film thickness

Table. 2 Odorous substance permeability and Pressure loss as a function of flow rate

Flow rate	Permeability			Pressure loss		
	Min	Max	Variability	Min	Max	Variability
m^3/min	%	%	%	Pa	Pa	%
1.5	7.410	8.086	9.116	7.405	7.500	1.284
5	38.344	38.700	0.929	28.401	28.687	1.007
8	51.173	51.381	0.405	50.313	50.763	0.895

6. 結論

本研究では, 放電型光触媒脱臭装置の性能に与える影響が大きいオゾン分解触媒担持体 (フィルタ) について, フィルタの形状, 臭気物質の種類, 触媒担持量のばらつき, 及び, 周囲環境を再現可能な圧損・臭気透過率予測式を用いて, オゾン分解触媒フィルタの設計手法を開発した。また, 圧力損失・臭気透過率の目標値を達成するフィルタについて, 最も薄型・低コストな最適形状を求めた。

文 献

- (1) 河村吉章, 服部隆雄, 放電型光触媒による環境浄化技術, 冷凍, 78(910), (2003), 640-642.
- (2) 土方恒夫, 中条克彦, 放電型光触媒による脱臭と有機物分解, 東芝レビュー, 61(10), (2006), 70-73.
- (3) 志村尚彦, 放電型光触媒による細菌処理, 電気学会誌, 131(11), (2011), 748-751.
- (4) R. K. Shah, A. L. London, Advances in Heat Transfer, Supplement 1, Laminar Flow Forced Convection in Ducts, Academic Press, New York, (1978).
- (5) 日本機械学会, 伝熱工学資料(改訂第 4 版), 丸善, (1959).
- (6) 大江, “物性推算法”, データブック出版社, (1986).