

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 17 日現在

機関番号：82101
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550142
 研究課題名（和文） 揮発性有機化合物の低濃度発生源におけるモニタリング方法と除去特性
 および評価
 研究課題名（英文） Monitoring and removal assessment of VOCs from a low concentration
 emission source
 研究代表者 川本 克也 (KAWAMOTO KATSUYA)
 独立行政法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・副センター長
 研究者番号：50257325

研究成果の概要（和文）：

揮発性有機化合物（VOC）含有空気試料に対する総括測定方法の開発と光触媒法の適用性評価を行った。VOC を吸着剤で捕集し、濃縮成分を FID 検出器で測定しトルエン換算で濃度表示する測定方法での吸着剤や採取条件等の最適化を図った。光触媒小規模試験装置を作成し、アルコール含有空気の処理で対供給比数%程度の濃度でアルデヒド化合物が生成する現象に関し、ガス空間速度、温度および共存炭化水素が生成に対する影響因子であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

Firstly, a new measurement method for VOCs in air was developed. Secondly, the photo-catalytic decomposition technique for the gaseous pollutants was examined for the VOC containing alcohol compounds and the formation of aldehydes from those. The measurement method employs adsorbent tube and the collected VOCs can be determined by FID, which results in the determination of VOCs in a comprehensive manner as a toluene concentration. The best available adsorbent and air collection conditions were experimentally investigated. In the experiment using small scale photo-catalytic equipments, gas space velocity, temperature and co-existing hydrocarbons were found to be the major influential factors on the formation of aldehydes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：揮発性有機化合物・アルデヒド化合物・光触媒分解・生成

1. 研究開始当初の背景

近年、廃プラスチックの素材リサイクルが進んでいるが、その中間処理工程において揮発性有機化合物（VOC）が排出され、それによって施設周辺の住民に健康上のリスクが

もたらされる可能性が危惧されている。そこで、本研究は、VOC を対象とし、比較的低濃度ではあるが多種類の化合物が排出される廃プラスチック類中間処理施設等において、VOC を簡便にモニタリングする手法の

開発が必要であること、さらに有効な新規対策技術の導入が待たれていることを背景に研究を行った。

2. 研究の目的

第一課題とした「VOCの総括的モニタリング方法の開発」については、総括的な測定機構と手順の確立によって、多成分の濃縮と総括測定が迅速・簡便に行えるモニタリング手法の開発を行うこととした。第二課題とした「VOC等に対する新規排出低減技術としての光触媒分解法の特性評価」については、実施での排気測定にもとづき、光触媒排気空气中アルコール類からアルデヒド類が生成する現象の機構と反応への影響因子を明らかにすることを目的とした。さらに、総合的に多数のVOC含有排気発生源への適正な対策について考察することとした。

3. 研究の方法

第一課題に関しては、実験室において、図1に示すような機器構成による開発試験を行った。比較的低濃度の空气中VOC成分を濃縮して測定するには、適切な吸着剤を充填した捕集管を用いることがもっとも効率的である。捕集後の分析工程は、溶媒の干渉を防ぐことや作業環境の安全性の面から、有機溶媒を用いた湿式ではなく、加熱による捕集成分の脱離が適当である。実験では、図のように、脱離成分をガスクロマトグラフ-質量分析計に導入して個別分析が適切に行えるかどうかを検討するとともに、総括的な検出器に導入することによって総括定量データを得ること、個別分析データと総括定量データの対応など、種々の側面から両者の結果および関係を解析することとした。

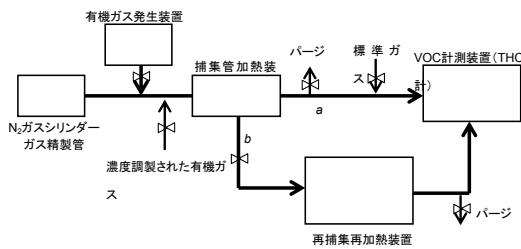


図1 VOC総括測定法試験の機器構成

第二課題に関しては、実際の廃プラスチック中間処理（資源化）施設において工程排気や敷地境界大気等の測定を行った上で、室内規模で光触媒反応装置を製作し、種々の実験検討を行った。用いた実験装置構成を図1に示す。光触媒には、上記実設備で用いられるものと同一の板状ハニカム構造の酸化チタン材料のものを、外光を遮光した環境下、

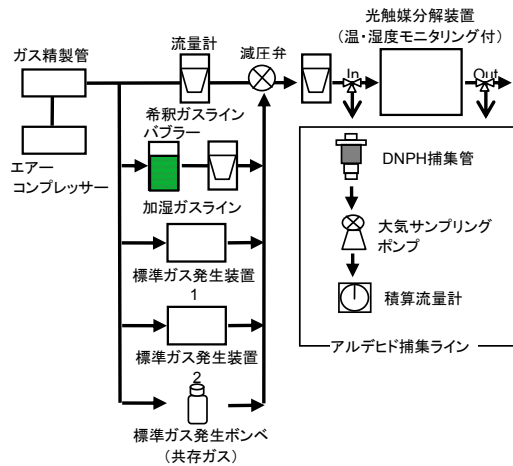


図2 光触媒反応実験装置の構成

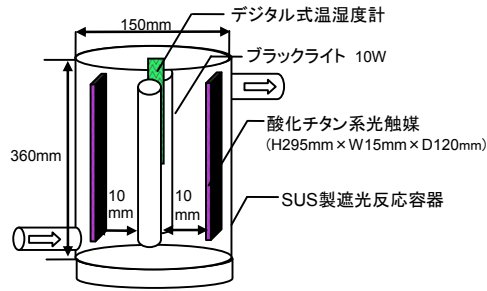


図3 光触媒分解装置の概略

2本のブラックライトを照射することで光触媒分解反応を行った（図2および3）。試料空気は室内圧縮空気をガス精製管に通した後、250 mL/min～10 L/minの広い範囲で供給した（ガス空間速度(SV)：105～74,510 h⁻¹）。

実験は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの生成前駆体と考えられるメタノール、エタノールを標準ガス発生装置を用いて発生させ、こえを加湿および希釈して所定濃度の空気試料を調製した。サンプリングは、反応装置の前後においてアルデヒド用捕集管により捕集し、アセトニトリルで溶出後、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。結果について、生成物質としてのアルデヒドA(mol)の反応物質アルコールB(mol)に対する物質量の比率を生成率x(%)=(A/B)×100として整理した。

4. 研究成果

(1)VOCの総括的モニタリング方法の開発

実施での測定から得られた結果は次のようであった。測定されたVOCは、半揮発性化合物とされる多環芳香族化合物を含めて30種以上にわたったが、工程からの排気、光触媒分解設備および活性炭吸着設備処理後（大気排出口）の3つの採取ポイントにおいて、総じて濃度は低かった。図4に一部のVOCについて示すように、比較的高濃度で測定されたのは、アセトン、トルエン、アセト

化学物質	S _A	S _B	S _C
ベンゼン	10	12	5.5
トルエン	51	240	36
キシレン	16	13	7.3
エチルベンゼン	7.8	8.2	3.9
ホルムアルデヒド	33	130	120
アセトアルデヒド	38	250	250
フェノール	4.9	18	<0.20
アセトン	75	57	60
ナフタレン	4.1	0.32	0.18

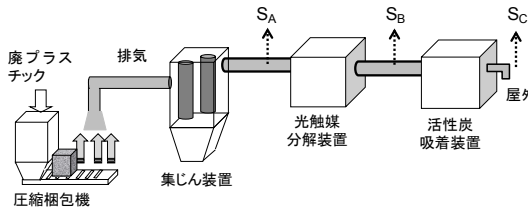


図4 廃プラスチック類の中間処理施設の構成と排気中化学物質濃度測定例（濃度の単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。S_A~S_Cはサンプリングか所）

アルデヒド等であった。ここで、光触媒処理の前後でアルデヒド化合物の濃度が増加していることが注目される。このとき、メタノールが S_A のポイントで $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 測定されたことから、アルコールの酸化反応生成物としてアルデヒドが生成したものと考えられ、光触媒反応に関する基礎特性試験を行った。

総括的測定方法の開発においては、まず VOC に対する最適な捕集用吸着剤を選定するため、代表的な VOC であるベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベンゼン (BTEX) を対象に検討した。その結果、汎用的な有機ポリマー系吸着剤である TenaxTA においては、供給した BTEX 量の回収率は 48%にとどまった。TenaxTA の後段に炭素系吸着剤である Carboxen1000 を用いた場合には 98%という高い回収率を得ることができた。しかし、この場合、吸着剤から被吸着物質を脱離する際の脱離クロマトグラムが、TenaxTA 層と Carboxen1000 層で吸着されたと思われる物質が分かれて脱離し、ピークのテーリングが生じた。吸着剤に炭素系吸着剤で吸着力が中程度の CarbotrapB を用いた場合と TenaxTA-CarbotrapB の組合せとした吸着管の回収率はいずれも 90%以上となり、良好なピーク形状を得ることができた。実際の試料サンプリングでは対象となる VOC の蒸気圧の範囲が広いことから、異なる物理化学的性質の吸着剤を組み合わせの方が適用範囲が広いことも必要な条件であり、TenaxTA および CarbotrapB の二層式捕集管を総括的測定法における標準的吸着剤として採用することとした。

次に、できるだけ低濃度まで定量を可能とするには、できるだけ大量にサンプリングすることが望ましい。BTEX を低濃度で混合する試料空気を用いた破過容量の試験から、最

大 200 L のサンプリングにおいても回収率は 99%となった。また、検出限界は $0.021 \mu\text{g}$ 、定量下限濃度は $0.064 \mu\text{g}$ と算出された。いま、サンプリング量を 200 L と仮定すると、上記結果から導かれる検出限界と定量下限はそれぞれ総括的濃度として $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ および $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と算出された。室内空気質の指針にある TVOC の測定方法において望まれる検出下限値 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を満足する測定法であることが示された。

次に、実際の空気試料で避けられない事項に共存化合物の影響がある。そこで、アセトンをモデル化合物に用いて測定への影響を試験した。BTEX の中で最も低沸点でありかつアセトンと蒸気圧値に近いベンゼンを用い、対温度脱離プロファイルを測定した。その結果、TenaxTA-CarbotrapB 吸着剤を用いた場合、両化合物の脱離温度にはあまり違いがなく、ピークの重なりが生じることとなった。そこで、吸着力の強い Carboxen1000 を吸着剤として用いると、脱離温度プロファイルは異なることがわかった。以上より、共存物質を除去し、特定の VOC 成分群のみを選択的に測定する場合には、選定した吸着剤以外の材料を用いることも必要な場合があると考えられた。

総括的測定法によって測定された総括的な定量値と、ガスクロマトグラフ-質量分析法による個別測定の結果から算出される積算値として総括的定量値との差異を検討した。図 5 に示すように、濃度水準の違いのよらず両者の差異は 10%以内となった。また BTEX に対して共存物質としてアセトンが共存したと想定した際の多段階加熱脱離分析系での差異は共存物質が存在しない系より 5%程高い値となったが、最大でも 15%以内となり、残留した共存物質の分析結果に与える影響は実用上許容範囲であることが確認された。

以上の結果から、実際の低濃度複合 VOC 含有空気測定において、総括的に VOC 濃度を評価する本測定法の有用性が示された。今後は、実際の操業施設等で適用データを蓄積することが望まれる。

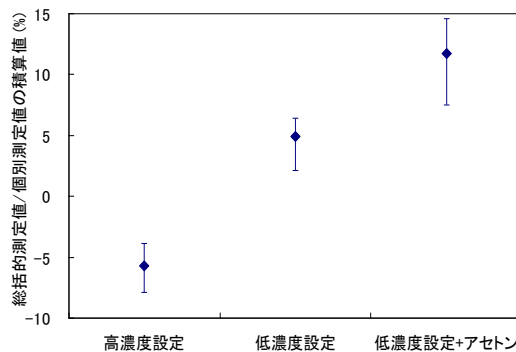


図5 総括的測定法の定量値と個別 VOC 積算値からの算出値との比較 (n=3)

(2) VOC 等に対する新規排出低減技術としての光触媒分解法の特性評価

実施で測定されたアルコール類の酸化によるアルデヒド生成を再現するため、メタノールおよびエタノールを低濃度で含む空気試料を調製し、用いた光触媒分解実験を行った。その結果、光触媒反応器通過後の試料について、メタノール、エタノール含有時にそれぞれ高速液体クロマトグラム上にホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのピークが認められた。

VOC の分解または生成反応に対する各種因子の影響は、以下のものであった。図 6 は、

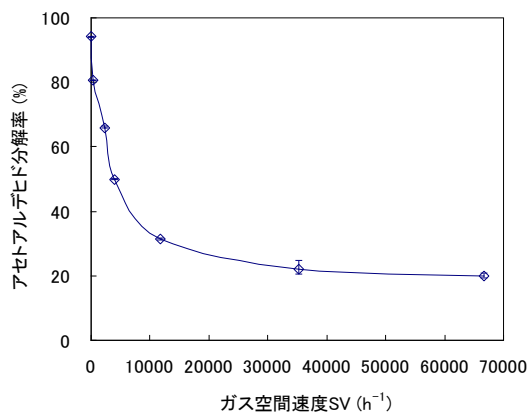


図 6 光触媒プロセスによるアセトアルデヒド分解への SV の影響

アセトアルデヒドを含む空気試料（化合物濃度：300～400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を光触媒反応装置に通じた場合の SV の条件による分解率の違いである（温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ）。これより、光触媒プロセスによる分解率は、SV の減少にともなって大幅に向上することがわかった。分解率は反応装置の構造にも依存すると思われるが、実設備では SV が数万 h^{-1} の条件で運転されることが多いことを考えると、光触媒装置の適用上考慮すべき事項と考えられる。

メタノール含有空気を用いて、ホルムアルデヒドの生成を試験した結果を図 7 に示す。

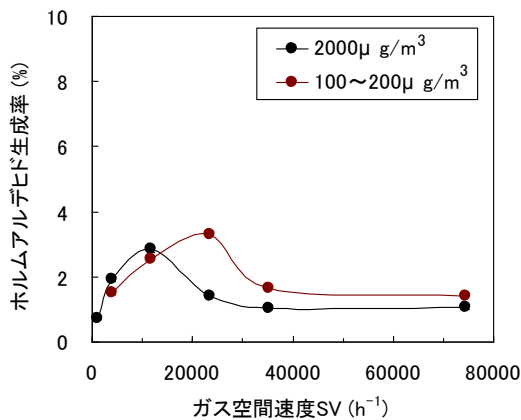


図 7 光触媒プロセスによるメタノールからのホルムアルデヒド生成における供給濃度および SV の影響

これより、導入空気試料中のアルコール濃度に対し、生成率は 4% 程度以下であること、生成率の高い SV 条件が存在し、濃度の低い方がやや低 SV で生成率の極大があるものの、大きな影響はみられなかった。

反応温度に対して、ホルムアルデヒド生成率は図 8 に示すように変化した。温度条件が

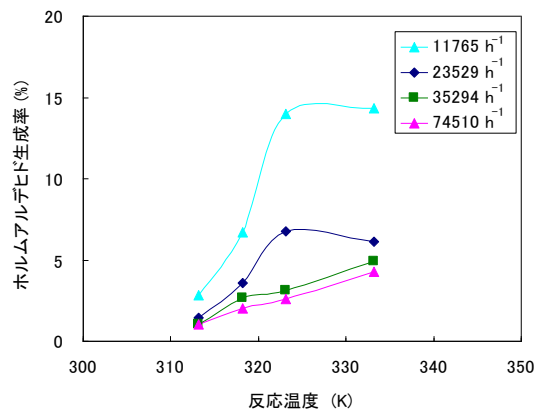


図 8 光触媒プロセスによるホルムアルデヒド生成への温度の影響

高くなるのにしたが、生成率は増大を示した。すなわち、温度は重要な影響因子である。その程度は、一方の因子である SV 値が 10,000～25,000 h^{-1} の範囲すなわち、反応相内の滞留時間が長い条件で顕著であったが、試験を行った温度でもっとも高い 60 $^{\circ}\text{C}$ (333 K) の場合には、SV 10,000～25,000 h^{-1} の条件での増大はみられなかった。

図 9 には、40～60 $^{\circ}\text{C}$ におけるホルムアルデヒドの生成率に対する SV の影響を示した。

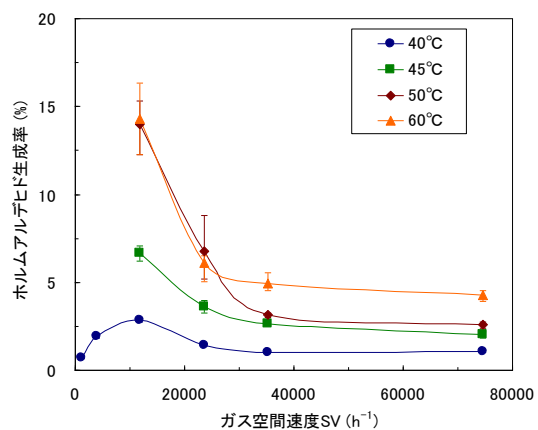


図 9 光触媒プロセスによるメタノールからのホルムアルデヒド生成における温度および SV の影響

これより、SV によるホルムアルデヒド生成率への影響は、概ね 10,000～35,000 h^{-1} の範囲では SV が小さくなるのにもない生成率は大きくなっていることが示される。また、その度合いは温度の高い条件で大きい。一方、

SV 10,000 以下の範囲では、温度 40°Cでのデータのみであるが、SV が小さくなる、すなわち滞留時間が長くなるとともに生成率が減少することがわかる。これは、アルコール分解の中間体としてのアルデヒド化合物がさらに酸化を受けて分解反応が卓越する条件となることが要因と考えられる。

メタノール、エタノールいずれを反応物質に用いた場合においても、対応するアルデヒド化合物の生成率を増加させる共存物質が存在した。検討した物質の中でフェノールはメタノールからのホルムアルデヒド生成に関して有意な影響を与える結果は得られなかった。しかし、アセトンおよびエチレンが含まれる場合、2水準のSV条件で、アルデヒド生成率が若干大きくなることが示された。

以上より、アルデヒドのようなアルコールの酸化経路における反応中間体については、設備の運転条件と各種反応物質の分解挙動によって影響される。このような中間生成物を抑制するには、対象とするVOC含有排気の性状を詳細に把握し、運転操作条件の適用について慎重に検討する必要がある。また、後段において活性炭吸着設備のように、選択性の比較的小さい総合除去プロセスを設ける場合も多くあることから、必ずしも光触媒プロセスの分解能を最大限に高める必要はないと思われるが、活性炭吸着処理においても除去効率の低い成分もあることから、総合的な処理システムの設計と構築が必要である。

なお、廃プラスチック中間処理施設から周辺の一般大気環境に排出されるVOCは、これまでのように最大で数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ といった濃度で排出される可能性はあるが、排出後の大気中での拡散およびOHラジカル等による分解によって、一般大気中濃度はかなり低くなり、地域のバックグラウンドとして存在するVOC濃度に対する付加濃度はきわめて小さい。しかし、一方で、このようなVOCの排出が地域での環境問題とされる事例も少数ながら存在する。VOCの排出と地域の環境問題に関して、基礎となるデータの蓄積は強く求められる現状にある。本研究がこのようなデータとなるならば幸いである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計3件)

①元木 俊幸, 川本克也, 廃プラスチック類中間処理施設から排出されるVOC類の光触媒分解装置による処理特性, 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2012年10月22日, 仙台国際センター

②元木俊幸, 川本克也, 廃プラスチック類中間処理施設から排出される各種有機化合物とその処理特性, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2011年11月3日, 東洋大学

③川本克也, 元木俊幸, 廃プラスチック中間処理プロセスから排出される低濃度有機汚染物質とその処理特性, 第20回環境化学討論会, 2011年7月16日, 熊本県立大学

[図書] (計2件)

①小池文人, 金子信博, 松田裕之, 茂岡忠義編著, 東海大学出版会, 生態系の暮らし方アジア視点の環境リスク-マネジメント, 2012年, pp.31-33(トピック2 廃棄物リサイクルの未知の課題:プラスチックを例に, 川本克也)

②武田信夫監修 藤吉秀昭 他編, 丸善, 廃棄物安全処理・リサイクルハンドブック, 2010年, pp.276-287 (6.3 環境影響, 川本克也)

[その他]

公害等調整委員会専門委員として、寝屋川市における廃棄物処理施設からの大気汚染による健康被害原因裁定事件に関する専門的事項の調査に従事した。

6. 研究組織

(1)研究代表者

川本克也 (KAWAMOTO KATSUYA)

独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター 副センター長

研究者番号: 50257325

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし