

図 2.24 ブランク試験結果

処理実験におけるアセトン残存率及びCO<sub>2</sub>転化率の結果をそれぞれ図 2.25、2.26 に示す。

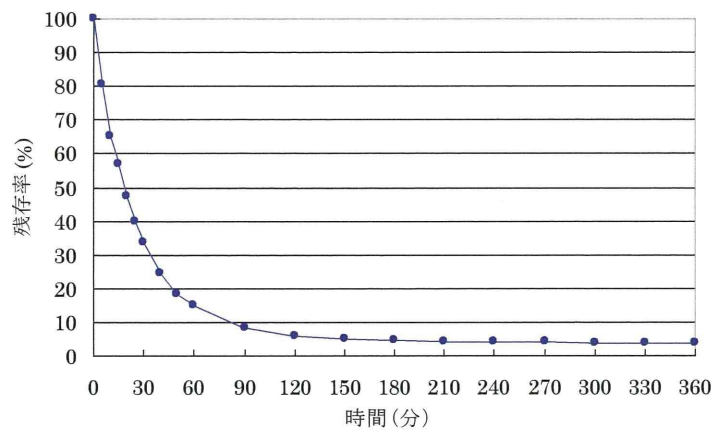


図 2.25 アセトン残存率

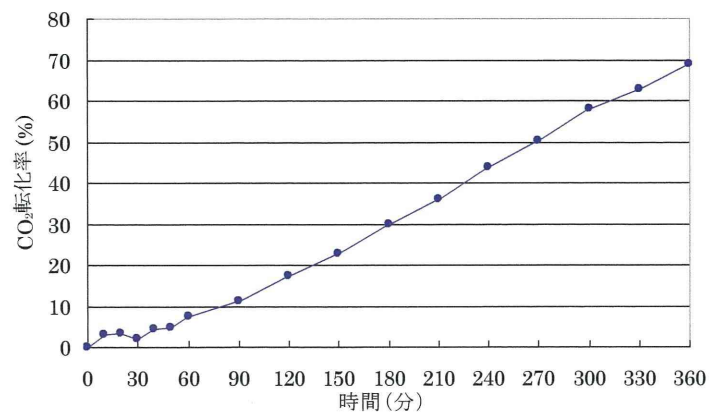


図 2.26 CO<sub>2</sub>転化率

## (6) 考察

図 2.24 より、6 時間での実験系からのアセトンの漏洩は 10%程度にとどまっており、処理実験の評価に大きな影響を与えることはないと判断した。なお、2.2.4(6)のブランク試験よりも漏洩が減少しているが、これは漏洩部位の改善を行ったことによる。石鹼水を用いた漏洩部位確認試験を行うと、シリンジ挿入によるチューブの穴からの漏洩があることが確認された。そのため、実験ごとにチューブは新しいものに交換することとし、ブランク試験を行った結果、漏洩が低減された。

図 2.25 より、管理濃度 (500 ppm) の 2 倍の初期濃度から処理実験を開始したところ、約 20 分の時点で管理濃度ラインを達成していた。アセトン残存率推移の傾向としては、始め急激な濃度の低下が起り、次第に濃度低下が緩やかになっていた。

さらに、約 150 分の時点で、管理濃度の 10 分の 1 までに気相濃度を低減できていた。一方、図 2.26 より、実験開始直後から安定的に  $\text{CO}_2$  転化率が増加しており、6 時間後には約 70%を達成していた。このことから、比較的早い段階では、主にシリカゲルの吸着の作用が大きく働き、気相中の濃度を低減させることができることに加え、光触媒の分解作用は継続して安定的に進み、時間をかければ  $\text{CO}_2$  まで完全分解を達成できると考えられる。これらの結果から、シリカゲル光触媒は、アセトンの処理に十分に有効であることが示された。

なお、この結果が有機溶剤の他の種類にも共通する傾向であるかどうかを調査する必要があると考え、5.2 では処理対象物質を変えて同様の実験を行い、検討する。

## 2.3.2 トルエン処理実験

### (1) 実験目的

2.3.1 でアセトン処理実験を行った結果、6 時間以内に管理濃度ラインを達成することができ、なおかつ高い完全分解率を示していた。そこで、作業場において最も多く使用される有機溶剤の一つであるトルエンを用いて処理実験を行い、シリカゲル光触媒が十分な除去性能を持っているか、さらに、2.3.1 の結果と比較し、同様の傾向を示すかどうかを調査する。

### (2) 実験方法

トルエン処理実験は、2.3.1(2)のアセトン処理実験と同様の手順で行った。

### (3) 実験条件

分解実験の条件、シリカゲル光触媒の条件、GC-2010、GC-2014 の実験条件をそれぞれ

れ表 2.31～2.34 に示す。なお、アセトンの初期濃度は管理濃度(20 ppm)の 10 倍の 200 ppm とした。

表 2.31 分解実験の条件

トルエン初期濃度	200 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.32 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

表 2.33 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150°C
試料導入部温度	180°C
検出器温度	180°C

表 2.34 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	70°C
試料導入部温度	80°C
検出器温度	150°C

#### (4) 評価方法

分解実験の結果考察においては、トルエンの濃度変化を示すトルエン残存率(%)、分解の度合いを示す CO<sub>2</sub> 転化率(%)を用いた。これらの値を算出する方法を式(2.10)、(2.11)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのトルエン濃度}}{\text{トルエン初期濃度}} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 実測値}}{\text{CO}_2 \text{ 理論値}} \times 100 \quad (2.11)$$

ただし、CO<sub>2</sub> 理論値は、気相中で減少したトルエンが全て二酸化炭素に完全分解された場合を想定し、式(2.12)で算出することとする。

$$\text{CO}_2 \text{ 理論値} = (\text{各測定時間での濃度} - \text{初期濃度}) \times 7 \quad (2.12)$$

#### (5) 実験結果

ブランク試験結果を図 2.27 に示す。

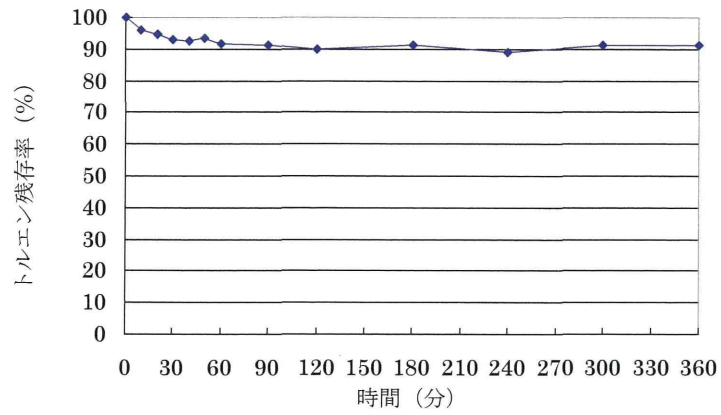


図 2.27 ブランク試験結果

処理実験におけるトルエン残存率及び CO<sub>2</sub> 転化率の結果をそれぞれ図 2.28、2.29 に示す。

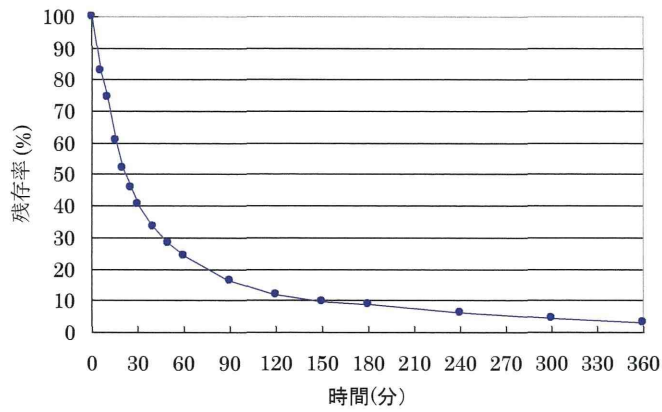


図 2.28 トルエン残存率

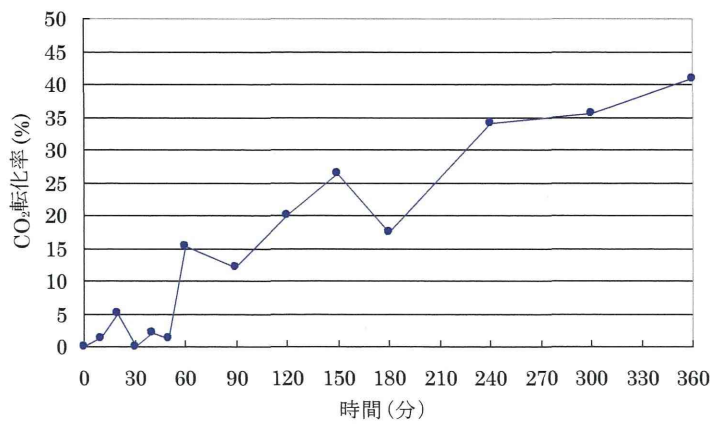


図 2.29 CO<sub>2</sub> 転化率

## (6) 考察

図 2.24 より、アセトンと同様、6 時間での実験系からのトルエンの漏洩は 10%程度にとどまっており、処理実験の評価に大きな影響を与えることはないと判断し、処理実験にうつった。

図 2.28 より、トルエンの気相濃度は、初期段階で急激な濃度変化を示し、次第に緩やかな濃度減少となっていた。管理濃度の 10 倍から実験を開始し、150 分の時点で管理濃度ラインを達成することができていた。

一方、CO<sub>2</sub> 転化率は、360 分で約 40%を達成することができていた。時間とともに CO<sub>2</sub> 転化率が安定的に増加していたことから、時間をかければトルエンを CO<sub>2</sub> にまで完全分解することができると考えられる。これらの結果より、シリカゲル光触媒は、アセトンに加え、トルエンの分解除去にも有効であることが示された。

### 2.3.3 濃度及び有機溶剤の種類による処理挙動の調査

#### (1) 実験目的

2.3.1 及び 2.3.2 の結果から、アセトンとトルエンの除去性能は類似した傾向を示すことがわかったが、初期濃度が異なるため、残存率や CO<sub>2</sub> 転化率の結果の数値を直接比較することはできない。

そこで、本実験では、アセトンとトルエンの有機溶剤を用い、初期濃度を統一した場合にどのような挙動の違いがあるのかを調査する。また、初期濃度を変えた場合の分解挙動の違いも合わせて調査した。

#### (2) 実験方法

トルエン、アセトン処理実験は、2.3.1(2)の処理実験と同様の手順で行った。

#### (3) 実験条件

分解実験の条件（分解対象による比較及び初期濃度による比較）、GC-2010、GC-2014 の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表 2.35～2.39 に示す。

表 2.35 分解実験の条件  
(分解対象による比較)

アセトン,トルエン初期濃度	200 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.36 分解実験の条件  
(初期濃度による比較)

アセトン初期濃度	200, 1000 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm <sup>2</sup>

表 2.37 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

表 2.38 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N <sub>2</sub>
カラム温度	70℃
試料導入部温度	80℃
検出器温度	150℃

表 2.39 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

#### (4) 評価方法

アセトン処理実験における、アセトン残存率 (%) は式 (2.7)、CO<sub>2</sub> 転化率は式 (2.8)、(2.9) を用いて算出する。

また、トルエン処理実験における、トルエン残存率 (%) は式 (2.10)、CO<sub>2</sub> 転化率は式 (2.11)、(2.12) を用いて算出する。

#### (5) 実験結果

##### 1) 分解対象による比較

処理実験におけるトルエン・アセトン残存率及び CO<sub>2</sub> 転化率の結果をそれぞれ図 2.30、2.31 に示す。

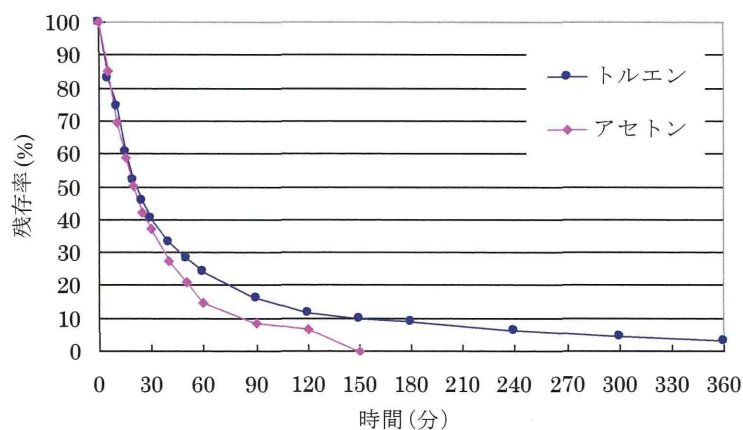


図 2.30 トルエン・アセトン残存率

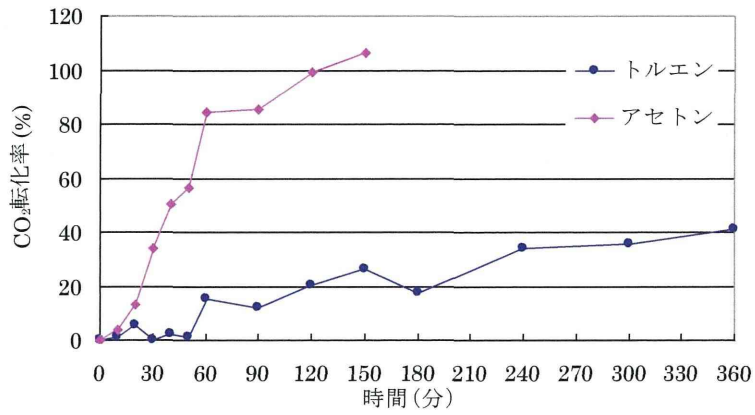


図 2.31 CO<sub>2</sub> 転化率

2) 初期濃度による比較

処理実験におけるアセトン濃度、アセトン残存率及びCO<sub>2</sub>転化率の結果をそれぞれ図 2.32 ~2.34 に示す。

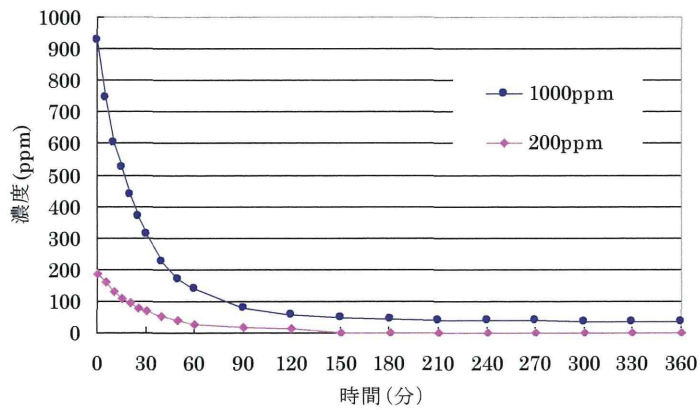


図 2.32 アセトン濃度

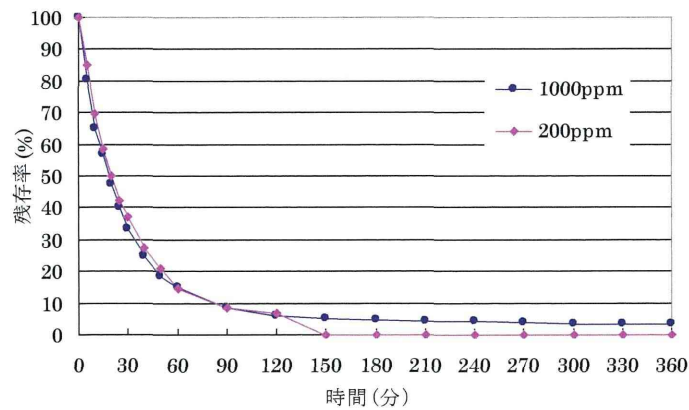


図 2.33 アセトン残存率

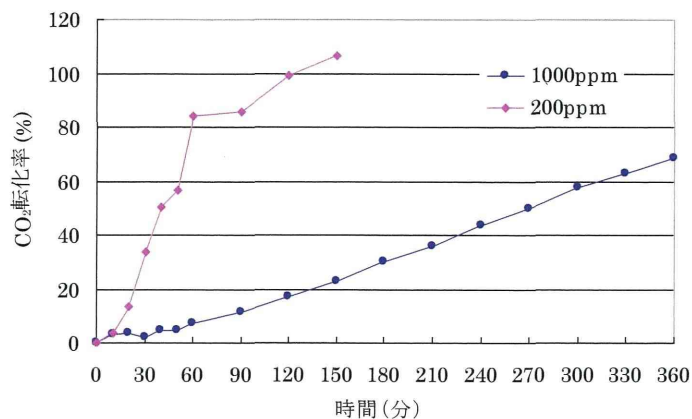


図 2.34 CO<sub>2</sub> 転化率

(5) 考察

1) 分解対象による比較

図 2.30 より、トルエン、アセトンに共通する傾向として、初期は急激に濃度低下が起こり、次第にゆるやかに低下していた。実験開始から 30 分の間では、トルエンとアセトンの残存率の推移はほぼ一致していたが、30 分以降は、アセトンの方が残存率の低下速度が速い、すなわち除去速度が速いという結果であった。アセトンに関しては、150 分以降は定量下限以下の濃度であった。

また、図 2.31 より、トルエンよりもアセトンの場合のほうが CO<sub>2</sub> 転化率のグラフの傾きが大きかったことから、アセトンではより速く完全分解が進んでいるということがわかった。アセトンに関しては、150 分の時点で残存率が 0%、CO<sub>2</sub> 転化率が 100%であったことから、全てのアセトン分子が CO<sub>2</sub> まで完全分解されたことになる。

アセトンの方が、除去速度が速く、完全分解率も高かった理由としては、吸着、分解共に効率が大きかったからだと考える。トルエンとアセトンの構造はそれぞれ、図 2.35、2.36 に示す通りであり、アセトンの方が、極性が大きい。このため、シリカゲルの吸着を担うシラノール基との親和性がトルエンよりも大きく、吸着速度が速かったのだと考えられる。また、分解に関してだが、トルエンは非常に安定な構造であるベンゼン環を有しており、活性酸素による攻撃を受けにくいため、分解速度が遅かったのだと考えられる。

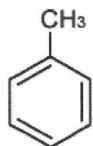


図 2.35 トルエンの構造

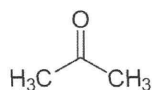


図 2.36 アセトンの構造



## 2) 初期濃度による比較

図 2.32 の濃度の推移のグラフを残存率に換算した図 2.33 より、初期濃度 200、1000 ppm どちらの場合の残存率推移もほぼ一致していた。このことから、1000 ppm までの濃度範囲内では、吸着容量を超えることなく、アセトン分子のシリカゲル光触媒への衝突頻度に依存しているのではないかと考えられる。

図 2.32 から、初期濃度 1000 ppm の場合、50 分の時点で 200 ppm になっているが、この 50 分時点以降の  $\text{CO}_2$  転化率の傾きと、初期濃度 200 ppm で開始した場合の  $\text{CO}_2$  転化率の傾きは一致していなかった。このことから、シリカゲル光触媒の分解挙動は、気相濃度だけで決定されるものではないということが示唆された。

一般に、吸着現象が起こっている場合、界面濃度はバルク濃度よりも大きくなることが知られている。また、過去の研究から、光触媒の分解率は、高濃度ほど下がるということが知られている。よって、気相濃度よりも高い濃度でシリカゲル表面にはアセトン分子が存在しており、光触媒による分解率が下がったのだと考えられる。

この結果は逆に、シリカゲル光触媒の分解が界面濃度に影響されることを裏付けており、吸着が起こってから分解されるというルートが存在を示唆している。ゆえに、このことから、吸着サイトと分解サイトが一致しており、吸着と分解が別々に機能することなく、相乗作用を生み出すことに成功していると考えられる。

図 2.37 に、シリカゲル光触媒による有機溶剤処理曲線を示す。2.3.1~2.3.3 の結果から得られた知見として、シリカゲル光触媒は、初期段階では、分解も起こっているものの、シリカゲルの吸着作用が主な要因となって、気相中の有機溶剤の濃度を一気に低減させる（図 2.37①、図 2.38(a)）。その後、時間をかけて  $\text{CO}_2$  まで完全分解を達成すると同時に、濃度減少における分解の割合が大きくなっていくということもわかった（図 2.37②、図 2.38(b)）。

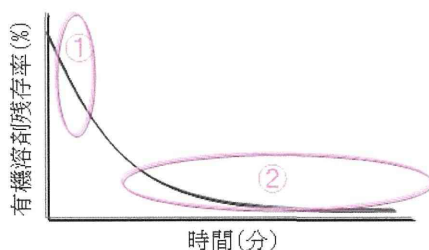
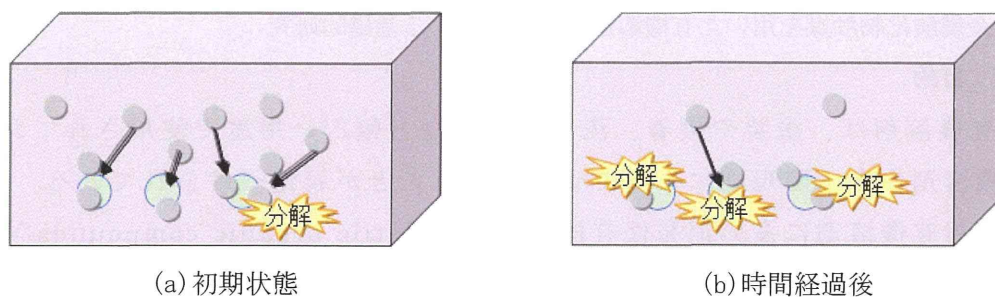


図 2.37 シリカゲル光触媒による有機溶剤処理曲線



(a) 初期状態 (b) 時間経過後

図 2.38 シリカゲル光触媒の有機溶剤除去メカニズム

シリカゲル光触媒を装置化して現場適用する際のシステムの提案として、工場の稼働中は、主にシリカゲルの吸着作用により、ウエス入れ内の気相濃度を管理濃度ラインにまで低減して作業員への曝露を防ぎ、作業終了後から翌日の工場始動までの間に光触媒の分解作用により  $\text{CO}_2$  まで無害化するという、シリカゲルと光触媒の利点を生かしたシステムの構築を目指したい。

### 3. 金属酸化物触媒を用いた有機溶剤の分解に関する基礎的研究

#### 3.1 目的

有機溶剤は、塗装や接着、洗浄、印刷など幅広い用途で使用されており、有機溶剤中毒予防規則によって管理を行うことが義務づけられている。特に、工業用有機溶剤に多い揮発性有機化合物(volatile organic compounds:VOC)は、常温でも蒸気となって環境中に拡散し、作業場中に滞留しやすい。そのため、有機溶剤を作業環境中から除去・低減させるために、全体換気や局所排気装置を用いた対策が行われている。しかし、平成 24 年に有機溶剤中毒予防規則の改正があり、その結果、一定の要件下で局所排気装置等以外の発散防止抑制措置の導入が可能となった。これにより、有機溶剤の分解による新しい処理装置の開発が期待されている。ここで、代表的な有機溶剤の分解処理法としては直接燃焼法があるが、高温であるためランニングコストが高く、大規模な装置を要するといった問題がある。

そこで本研究では、中小規模の工場に対しても導入が可能な有機溶剤分解装置の開発を目的に、低温での処理及び装置の小型化が可能な触媒燃焼法による工業用有機溶剤の分解の可能性について検討を試みた。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 触媒

本研究室において、これまで各種金属酸化物触媒を用いて各種有機溶剤を分解し、有用な触媒に関する検討を行った結果、有機溶剤の分解に有用な金属酸化物触媒として  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_3$  触媒を使用した。

触媒作製に用いた試薬を表 3.1 に示す。

表 3.1 触媒作製に用いた試薬

作製触媒	使用試薬	メーカー
$\text{TiO}_2$	酸化チタン (ST-01)	石原産業製
$\text{ZrO}_2$	硝酸ジルコニル二水和物	和光純薬製
$\text{MoO}_3$	七モリブデン酸六アンモニウム	関東化学製

また、触媒作製の手順は以下の通りである。

- ① 蒸発皿に試薬を量り取る。(表 3.1 参照)

- ② 純水を適量加えて、塊が残らないようにガラス棒で45分間攪拌する。
- ③ 120℃に設定した恒温槽に、触媒を入れ2時間乾燥させる。
- ④ 600℃に設定した電気炉に、乾燥させた触媒を入れ2時間焼成する。
- ⑤ 焼成した触媒を粉碎し、ふるいで1000~2000 $\mu$ mに粒度調整する。

### 3.2.2 実験装置

実験装置概略図を図3.1に示す。反応管として内径 $16.5\pm 0.5$ mm、肉厚 $1.5\pm 0.4$ mm、長さ1000mmの耐熱性の透明石英ガラス管を用い、その中に下部から石英ウール、触媒8g、石英ウールの順に充填し、触媒が中央部にくるように調整した。続いて、この反応管を長さ約35cmの縦状温度制御装置付きドラム型ヒーター(中村科学器械工業株式会社製)に挿入し、固定した。

試料ガスはテドラーバッグから、小型ポンプにより装置の上部から通気され、分解後ガスは屋外に排気されるようになっている。

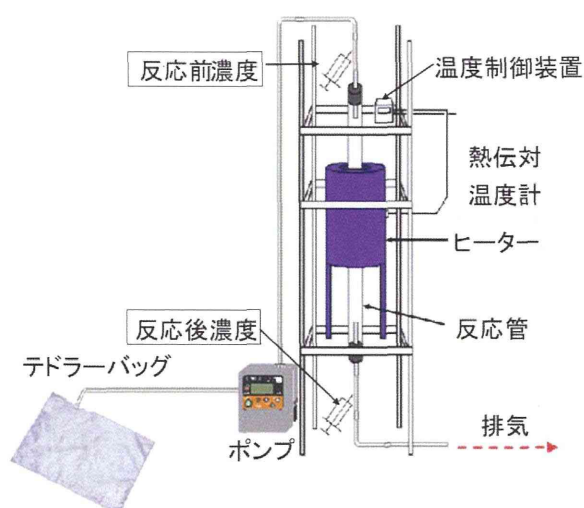


図 3.1 実験装置概略図

### 3.2.3 対象有機溶剤

本研究において、使用した有機溶剤は、2-ブタノール、イソブチルアルコール、ノルマルヘキサン、テトラヒドロフラン、メタノール、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルムである。

### 3.2.4 分解実験

前項に示した有機溶剤について、それぞれテドラーバッグ内に管理濃度の約 10 倍の濃度の蒸気を作製し、反応管内の触媒をヒーターで 550°C に加熱させた後、ポンプで 1.0L/min の流量で反応管に流通させる。そして、反応管内で分解後のガスを採取し GC/FID で 5 分おきに分析した。実験時間は 60 分間とし、分解率は式(1)により算出した。

$$\text{分解率(\%)} = \frac{\text{供給ガス濃度} - \text{採取ガス濃度}}{\text{供給ガス濃度}} \times 100 \quad (1)$$

また、難分解性である塩素系有機溶剤である 5 物質に関してはどこまで分解しているかを確認するために、分解後ガスのメタナイザー付 GC/FID による CO<sub>2</sub> 転化率測定と GC/MS による分解後ガスの定性分析を行った。CO<sub>2</sub> 転化率は式(2)により算出した。

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率(\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 濃度の測定値}}{\text{完全酸化時の CO}_2 \text{ 濃度の理論値}} \quad (2)$$

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 分解実験結果

各種有機溶剤の分解実験の結果を図 3.2、図 3.3 に示す。それぞれ 60 分間にわたり高い分解率が得られ、それぞれ管理濃度の約 1/10 倍の濃度までの分解を確認した。

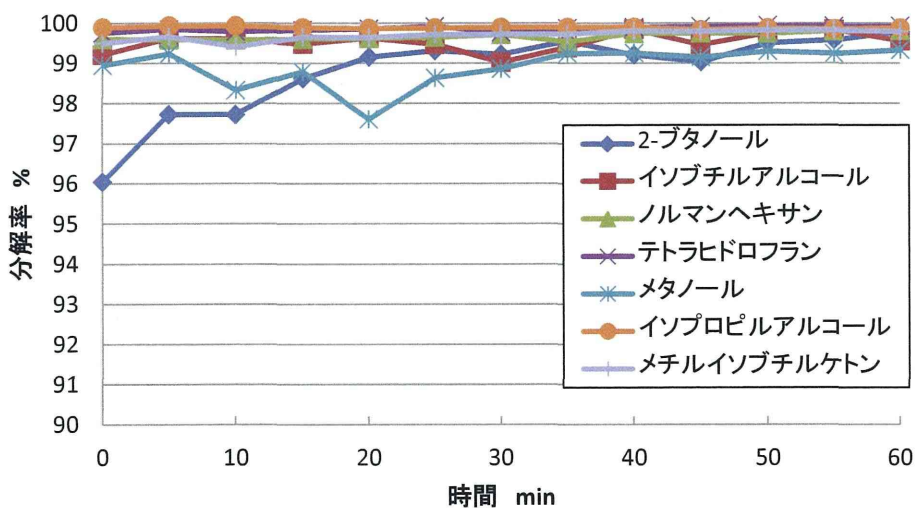


図 3.2 各種有機溶剤の分解率①

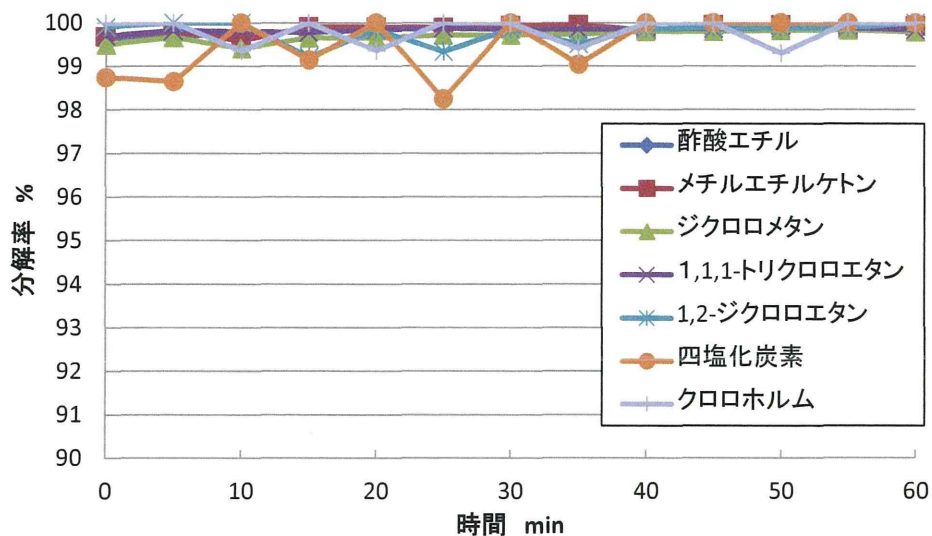


図 3.3 各種有機溶剤の分解率②

### 3.3.2 分解状況の確認実験結果

#### (1) メタナイザー付 GC/FID による CO<sub>2</sub> 転化率測定

塩素系有機溶剤 5 物質の本研究法による分解の際の CO<sub>2</sub> 転化率の結果を図 3.4 と表 3.2 に示す。この結果から、四塩化炭素、クロロホルムについては本法により、ほぼ CO<sub>2</sub> にまで分解していると考えられた。一方、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタンについては CO<sub>2</sub> 転化率が低く、完全分解していないことが考えられた。また、四塩化炭素、クロロホルムの CO<sub>2</sub> 転化率が 100%以上になってしまったのは、作製したガス中の CO<sub>2</sub> 濃度が完全に均一ではなかったために誤差が出てしまったことが原因であると考えられる。

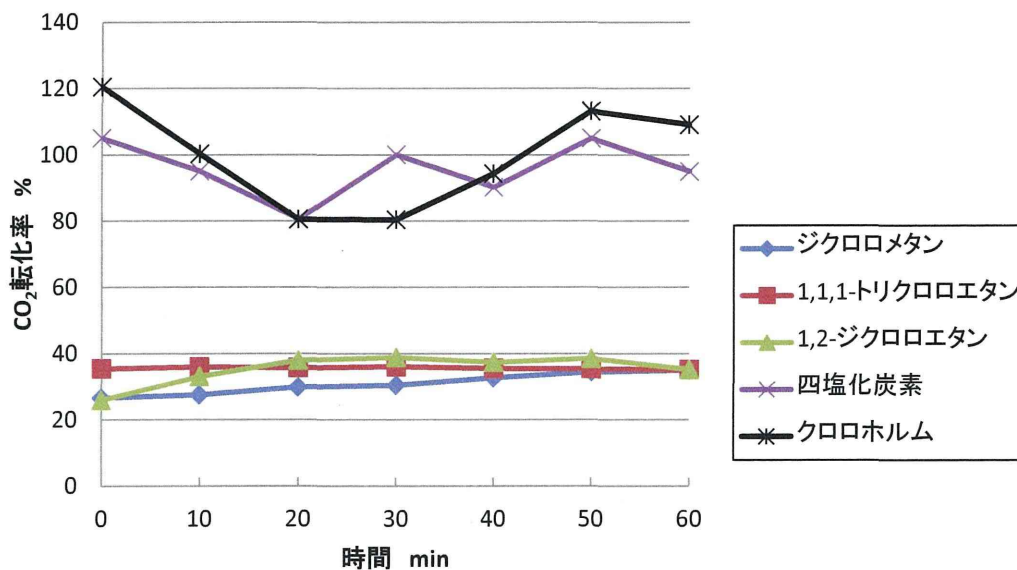


図 3.4 塩素系有機溶剤の CO<sub>2</sub> 転化率

表 3.2 塩素系有機溶剤の CO<sub>2</sub> 転化率

溶剤名	CO <sub>2</sub> 転化率 %
ジクロロメタン	31.0
1,1,1 - トリクロロエタン	35.8
1,2 - ジクロロエタン	36.6
四塩化炭素	97.6
クロロホルム	99.7

## (2) GC/MS による分解後ガスの定性分析

塩素系有機溶剤 5 物質の本研究法による分解後ガスの定性分析の結果を図 3.5～図 3.9 に示す。また、分析に際して、捕集剤として TENAX TA を使用し、加熱脱着装置付 GC/MS を用いた。

この結果から、ジクロロメタン、1,1,1 - トリクロロエタン、1,2 - ジクロロエタンに関しては分解生成物の発生が確認された。また、四塩化炭素、クロロホルムに関しては分解後ガスの定性分析結果はテドラーバッグ内にもともと入っていた物質のみ確認され、分解生成物と考えられる物質は確認されなかった。

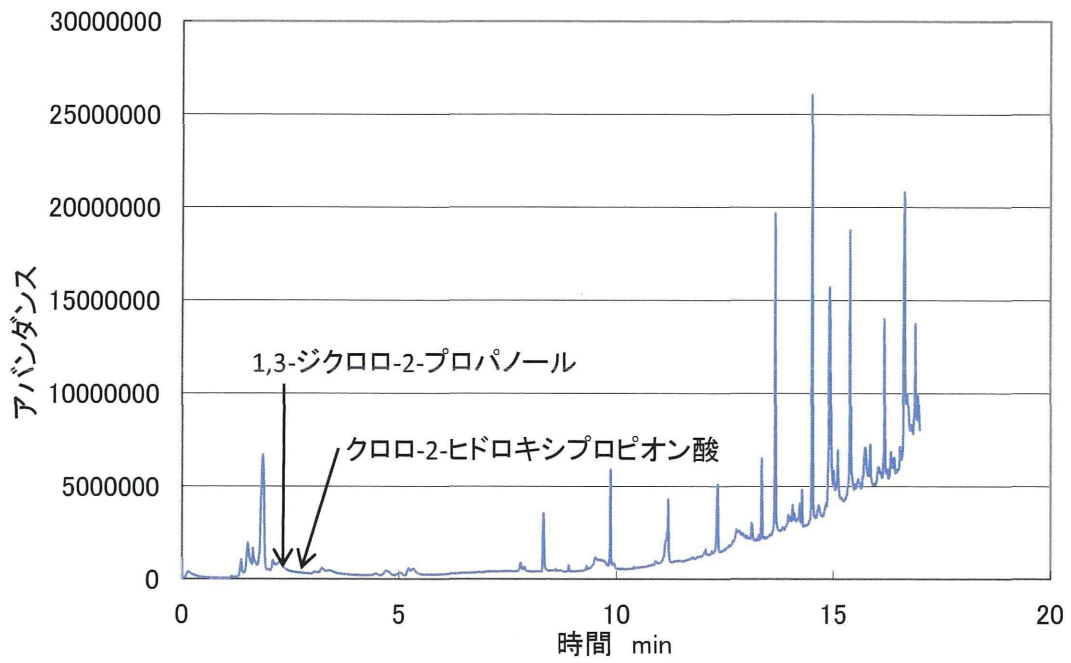


図 3.5 分解後ガス定性分析結果(ジクロロメタン)

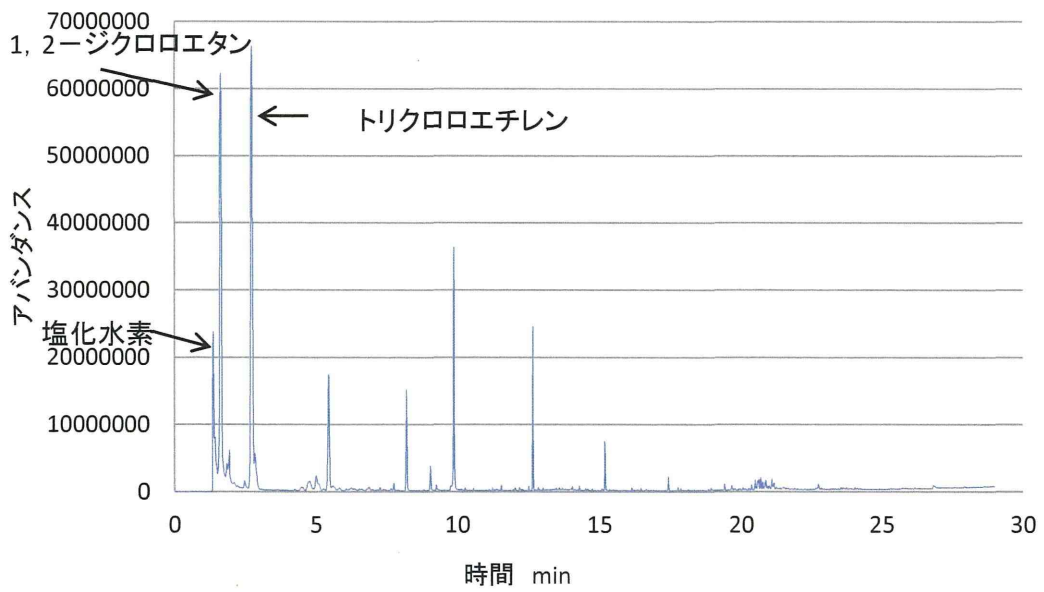


図 3.6 分解後ガス定性分析結果(1,1,1-トリクロロエタン)



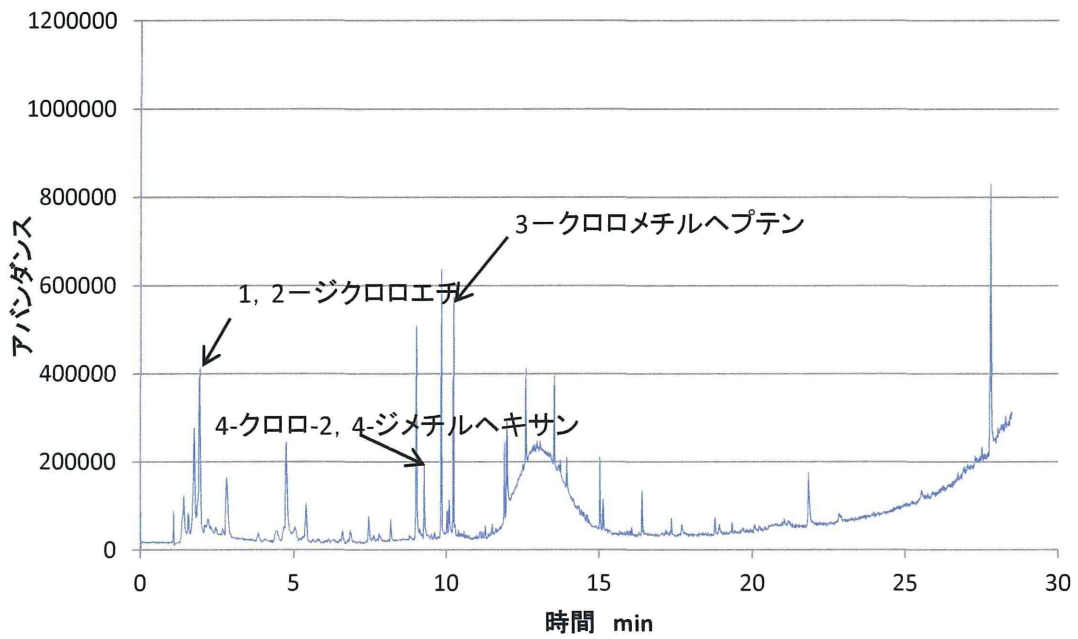


図 3.7 分解後ガス定性分析結果(1,2 - ジクロロエタン)

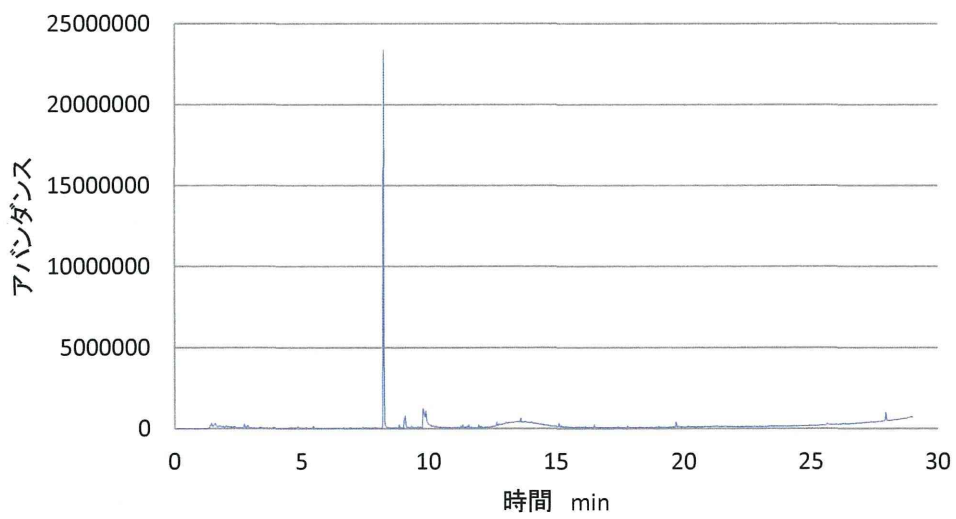


図 3.8 分解後ガス定性分析結果(四塩化炭素)

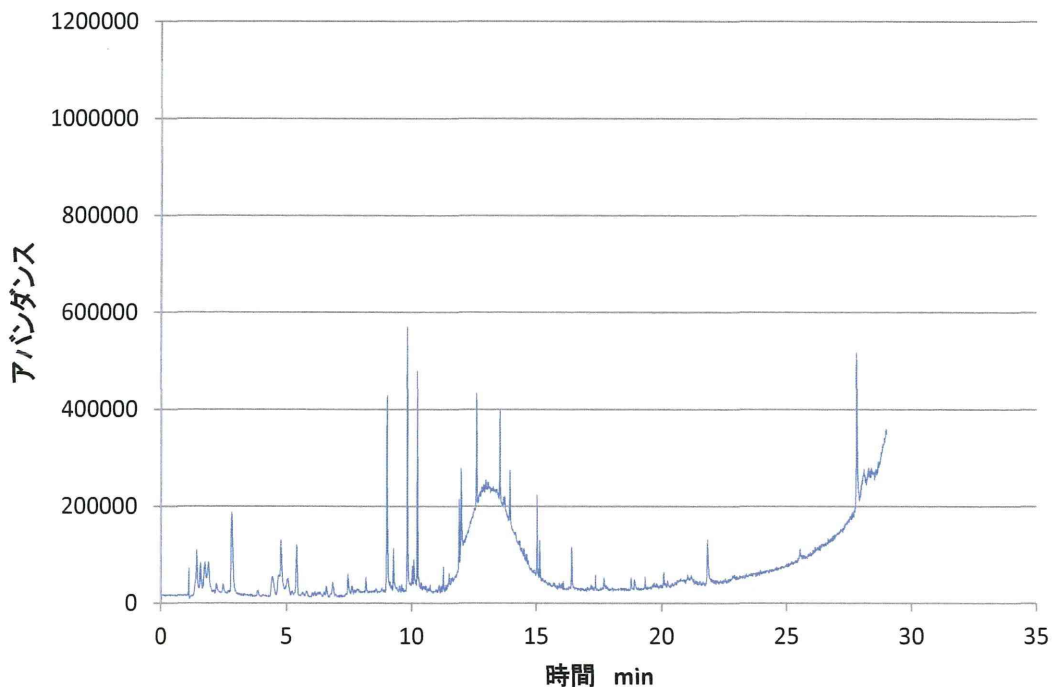


図 3.9 分解後ガス定性分析結果(クロロホルム)

### 3.4 考察

今回対象とした有機溶剤はどの物質も 100%近く分解されたが、塩素系有機溶剤については図 3.4 と表 3.2 の CO<sub>2</sub> 転化率測定結果から、完全分解している物質としていない物質があることがわかった。この差異は分解実験の際の有機溶剤の初期濃度に依存していることが考えられる。表 3.3 に CO<sub>2</sub> 転化率と初期濃度の関係を示す。

表 3.3 CO<sub>2</sub> 転化率と初期濃度の関係①

溶剤名	CO <sub>2</sub> 転化率 %	初期濃度 ppm
ジクロロメタン	31.0	500
1,1,1 - トリクロロエタン	35.8	2000
1,2 - ジクロロエタン	36.6	100
四塩化炭素	97.6	50
クロロホルム	99.7	30

表 3.3 から、高い CO<sub>2</sub> 転化率が得られ完全分解した四塩化炭素、クロロホルムはその他の 3 物質よりも初期濃度が低いことがわかる。よって、初期濃度が低いと分解が容易であ

り完全分解に至りやすいと考えられる。そこで、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタンの3物質の初期濃度を50ppmに下げて、同様のCO<sub>2</sub>転化率測定を行った結果を図3.10、表3.4に示す。

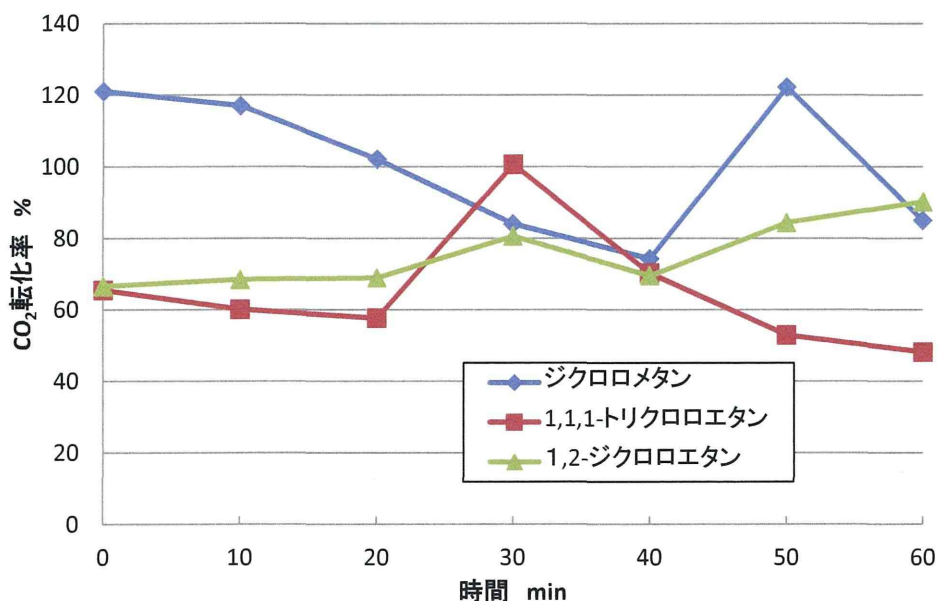


図 3.10 CO<sub>2</sub> 転化率測定結果(初期濃度 50ppm)

表 3.4 CO<sub>2</sub> 転化率と初期濃度の関係②

溶剤名	CO <sub>2</sub> 転化率 %	初期濃度 ppm
ジクロロメタン	101	50
1,1,1-トリクロロエタン	65.1	50
1,2-ジクロロエタン	75.6	50

この結果から、初期濃度を下げるとCO<sub>2</sub>転化率が向上し、初期濃度が低ければ分解性能が向上することが考えられた。また、初期濃度50ppmでもジクロロメタンは高い分解率が得られ完全分解したと考えられるが、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタンはCO<sub>2</sub>転化率が低く、完全分解しなかったと考えられる。ここで、高いCO<sub>2</sub>転化率が得られた四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタンはメタン構造であり、低いCO<sub>2</sub>転化率が得られた1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタンはエタン構造である。従って、この2つの構造の差異であるC-C結合が分解性能に影響したと考えられる。また、CO<sub>2</sub>転化率が100%以上になってしまった原因は、3.2(1)で述べた誤差と同様であると考えられる。

### 3.5. 結言

今回、対象とした有機溶剤について管理濃度の 10 倍の濃度を約 1/10 倍の濃度まで分解し、塩素系有機溶剤に対する分解性能は物質の構造に依存することが考えられた。

触媒燃焼法は分解開始から安定して効率よく有機溶剤を分解できることから局排等に代わる効果が期待できると考えられる。本研究では各種有機溶剤の分解処理に有用であることを示し、多種多様な有機溶剤が存在する作業環境現場への分解装置の実用化に対して新しい知見を与えることに寄与することは大きいと考える。