



# 小型自動車等機械振興補助事業

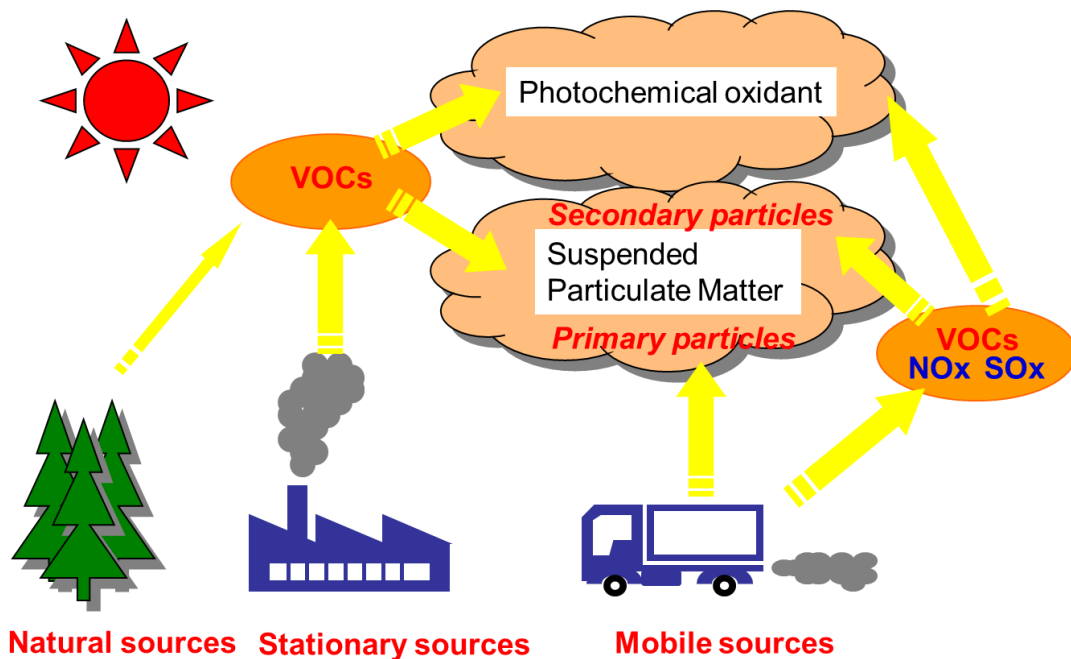
## 2020年度 産業環境保全のための次世代型 空気質制御技術の開発 補助事業

### 報告書

JKA Social Action  
競輪とオートレースの補助事業



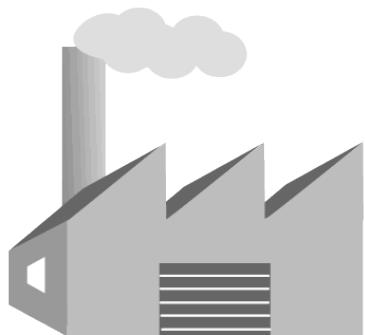
## 大気汚染- 健康被害と気候変動の要因



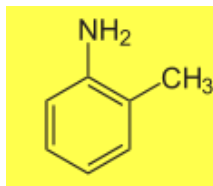
大気汚染により毎年4.2億人が命を失っている

世界の人口の91%がWHOのガイドラインを超える環境で生活している

- ✓揮発性有機化合物（VOCs）による大気汚染は依然として深刻な環境課題
- ✓工場内での有機化合物被曝による作業者の疾病発現が社会問題



o-トルイジン



## 胆管がん 原因2物質と推定 労災認定 吸引量カギ

### ■報告書のポイント

- ◆空気中濃度150ppm以上の1,2ジクロロプロパンが400ppm以上のジクロロメタンを長期間、吸い込むと胆管がんを発症し得ると推定できる。
- ◆SANYO社の16人全員が、高濃度の1,2ジクロロプロパンに3年8カ月～13年2カ月さらされたことが原因で発症した蓋然（がいぜん）性が極めて高い。
- ◆SANYO社の発症リスクは男性平均の1225.4倍。平均36歳で発症、37歳で死亡。通常は死亡者の99.1%は50歳以上。
- 厚生労働省の対応
- ◆SANYO社の16人を3月中に労災認定するよう、大阪労働局に指示。2月に請求した1人についても認定に向けた調査を急ぐ。他社の47人の検討を始める。
- ◆労災請求の時効が進む起算点は3月15日とする。
- ◆来年1月に特定化学物質障害予防規則などを改正。

胆管がんになった印刷会社の従業員らから労災請求が相次いでいる問題で、厚生労働省の専門家検討会が14日まとめた報告書は、二つの化学物質が原因である可能性を指摘した。大阪の会社の申請者16人が認定される。今後の認定を検討する場合でも、二つの物質をどの程度吸い込んだかが焦点になる。▼社会面II会社の対応に憤り

報告書が原因としたのは、印刷機のインクをふき取る洗浄剤に含まれる「1,2ジクロロプロパン」と「ジクロロメタン」。長期間、高濃度の環境下で作業させられた場合に、胆管がんになる可能性があるとされた。濃度が高くなる、化学物質を分解する体内の仕組みが変わり、発がん性物

厚生労働省は18日、染料や顔料のもとを製造する事業場で5人が膀胱がんを発症したと発表した。発がん性がある「オルトトルイジン」を含む複数の化学物質を扱っていた事業場で、働いていた約40人のうち40～50代の男性4人と退職し

た1人が、昨年从今年にかけ相次いで膀胱がんを発症した。国は原因の特定を急ぎつつ、業界団体に対して対策をとるよう要請した。▼33面II「訴え無視された」

厚労省は事業場名を公表していない。関係者によると、がんの発症者が出たのは、化学製品をつくる企業の北陸地方の工場だ。厚労省によると、現職で発症した人の就労歴は18～24年。退職した40代の男性1人も発症した。死亡者はいないが、発症者が労災保険を請求する動きが出ている。

発症者は「芳香族アミン」に分類される五つの化学物質を反応させたり、生成物

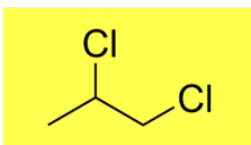
## 化学工場5人膀胱がん 約40人勤務 発がん性含む物質扱う

を乾かしたりする作業をしていた。オルトトルイジンは発がん性を指摘されており、事業者には法令で、物質を密閉して使うことなどが求められている。この企業の担当者は「マスクで防護をしている」と話した。物質のうち、オルトトルイジンなどを年1ト以上扱う事業場は国に届け出る必要がある。経済産業省によると、2013年には全国の31事業場が届け出た。従業員数は多いところで1500人近くいた。厚労省は31事業場について調べるという。（末崎毅、北川恵）

デジタル版に詳細

- ✓現状の技術は
- ・吸着法
- ・燃焼法
- 多大なコスト

1,2-ジクロロプロパン



新規な次世代型VOC処理技術の開発により  
工場などの作業空間における汚染物質被曝を防止

# 空気質制御技術

## 分離プロセス

- ・吸着
- ・濃縮

## 分解プロセス

### ・高温プロセス

- ・燃焼法
- ・蓄熱燃焼法

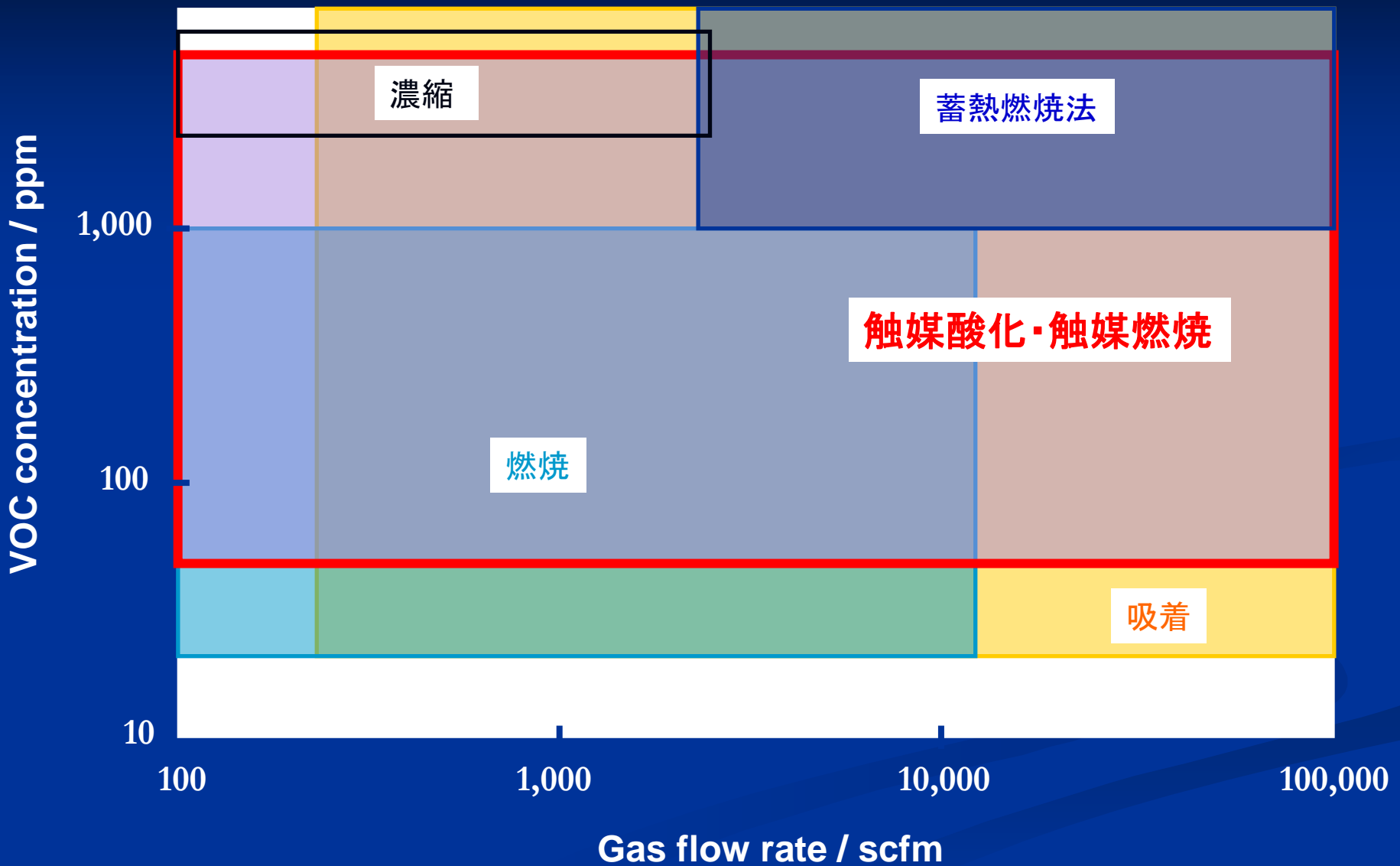
(非接触プロセス)

### ・触媒酸化法

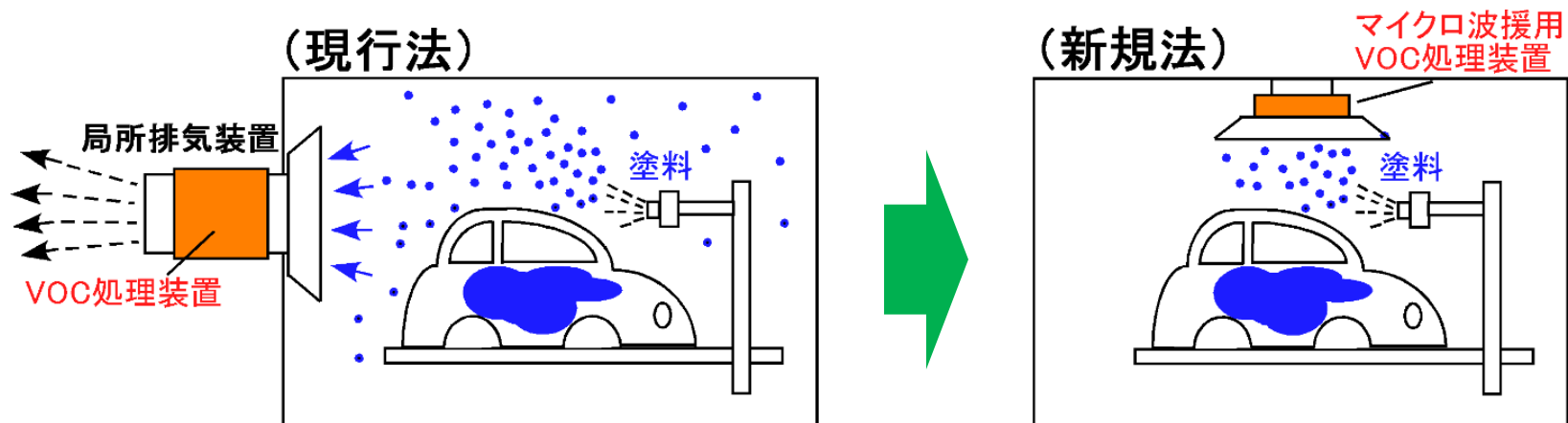
### ・低温プロセス

- ・光触媒酸化法 (PCO) (接触プロセス)
- ・オゾン酸化触媒法
- ・非平衡プラズマ (NTP) (非接触プロセス)

# VOC 制御技術の適用範囲



## 本研究で開発するVOC浄化システム



- ・ 汚染された空気を外部に排気して処理
- ・ 作業者の汚染物質被曝は不可避

作業環境を保全しつつ汚染物質の大気への排出を抑制

✓工場内に高効率リアクタを配置し、作業環境の保全と大気汚染の防止を両立

✓マイクロ波を利用することにより、低温、低濃度のVOCを速やかに分解除去

## マイクロ波加熱法の優位性

	本研究	類似技術	従来技術	
	<b>マイクロ波加熱法</b> <b>(本研究の開発技術)</b>	マイクロ波加熱法 (既成)	触媒燃焼法	吸着法
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>触媒材料にマイクロ波を照射することにより加熱し、触媒酸化を促進</li> <li>吸着材との併用によりVOCを濃縮、分解効率の向上</li> </ul>	同左	<ul style="list-style-type: none"> <li>触媒を300°C以上に加熱し、VOCを酸化分解する</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>活性炭などの吸着剤によりVOCを吸着・除去する</li> </ul>
技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mn、Cu、Niなどの安価な遷移金属を主成分とした複合金属酸化物を触媒とする</li> <li>活性炭を吸着剤として用いる</li> </ul> <b>◎エネルギー効率</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>貴金属を触媒とする</li> <li>ゼオライトを吸着剤として用いる</li> </ul> <b>△エネルギー効率</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pt、Pdなどの貴金属を触媒とし、バーナーで燃焼</li> </ul> <b>×エネルギー効率</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>吸着剤の交換と後処理が必要</li> </ul> <b>×エネルギー効率</b>
適用性	<ul style="list-style-type: none"> <li>室温付近、低濃度のVOC処理に有効</li> <li>中流量排ガス(10-30 m<sup>3</sup>/min)に適用</li> <li>VOC以外の汚染物質(バイオエ アロゾル)に適用可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>室温付近、低濃度のVOC処理に有効</li> <li>大流量排ガス(100-150 m<sup>3</sup>/min)に適用</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>高濃度のVOC処理に有効</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>高濃度のVOC処理に有効</li> </ul>
操作性	<ul style="list-style-type: none"> <li>温度、圧力操作が不要であるため、従来技術よりサイズが1/2~1/5のリアクタを作製可能</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>温度操作が必要であり、装置の小型化が難しい</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>吸着剤の交換、後処理工程が必要</li> </ul>
安全性	<ul style="list-style-type: none"> <li>VOCをCO<sub>2</sub>に分解することができ、これ以外の副生成物は抑制できる</li> <li>マイクロ波の漏えいを防げば安全性の高い技術</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>完全にCO<sub>2</sub>まで酸化分解可能</li> </ul>	

✓マイクロ波を利用することにより、低温、低濃度のVOC除去に有効な高効率リアクタを設計可能

## 研究内容・研究計画

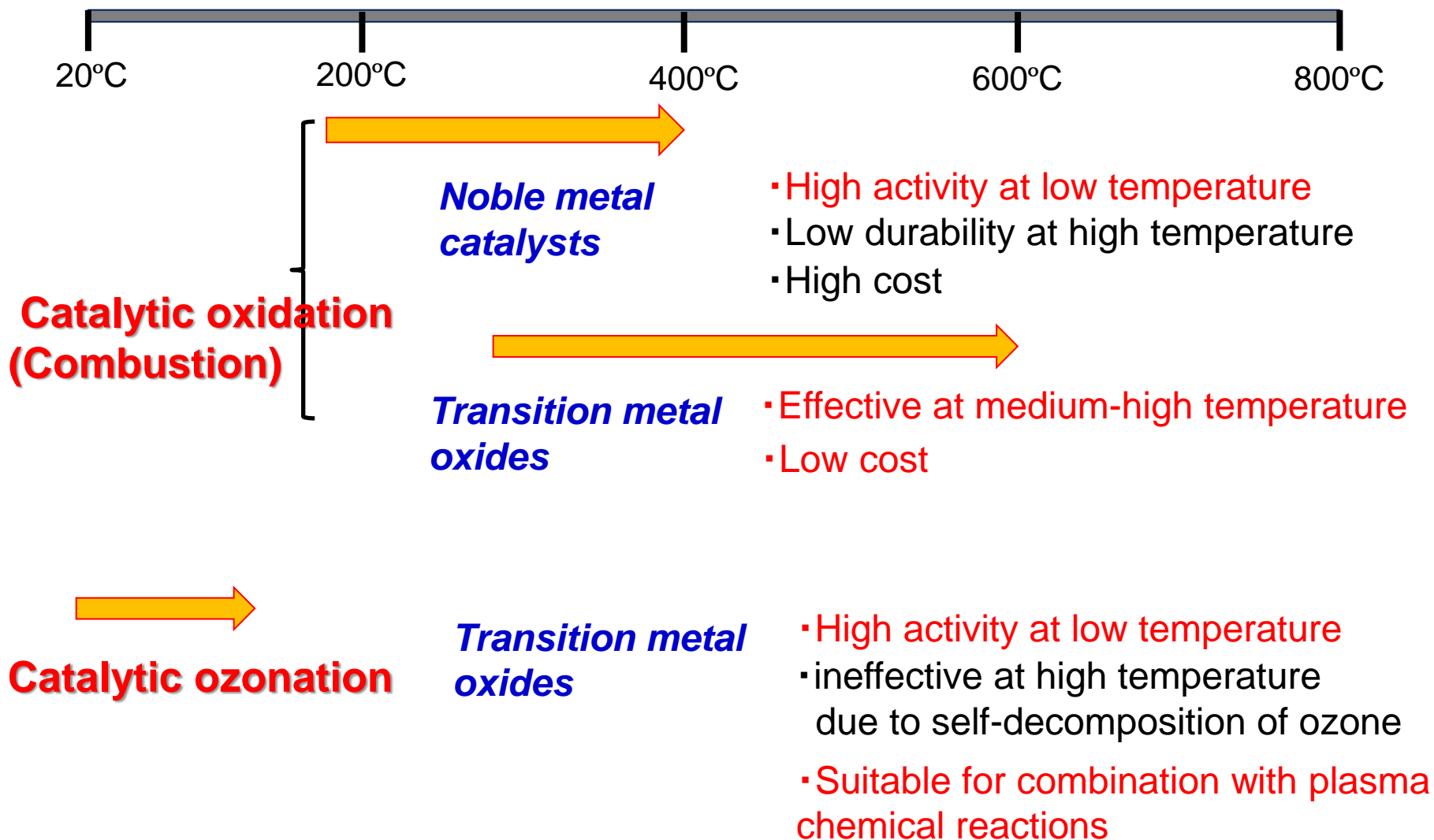
実施項目・マイルストーン	2020年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(1) マイクロ波加熱下での触媒の昇温特性と酸化特性の向上 ・ 触媒昇温特性の検討 ・ 触媒酸化特性の検討	←→											
(2) マイクロ波照射下での吸着剤の昇温特性とVOC吸脱着特性の検討 ・ 炭素材料の昇温特性とVOC吸脱着特性の検討 ・ MOF材料の昇温特性とVOC吸脱着特性の検討	←→											
(3) VOC処理システムの開発と実証試験 半導体型マイクロ波リアクタの設計 触媒-吸着材料のタンデム化 マイクロ波加熱吸着-触媒システムの開発	←→						←→			←→		

## 最終目標

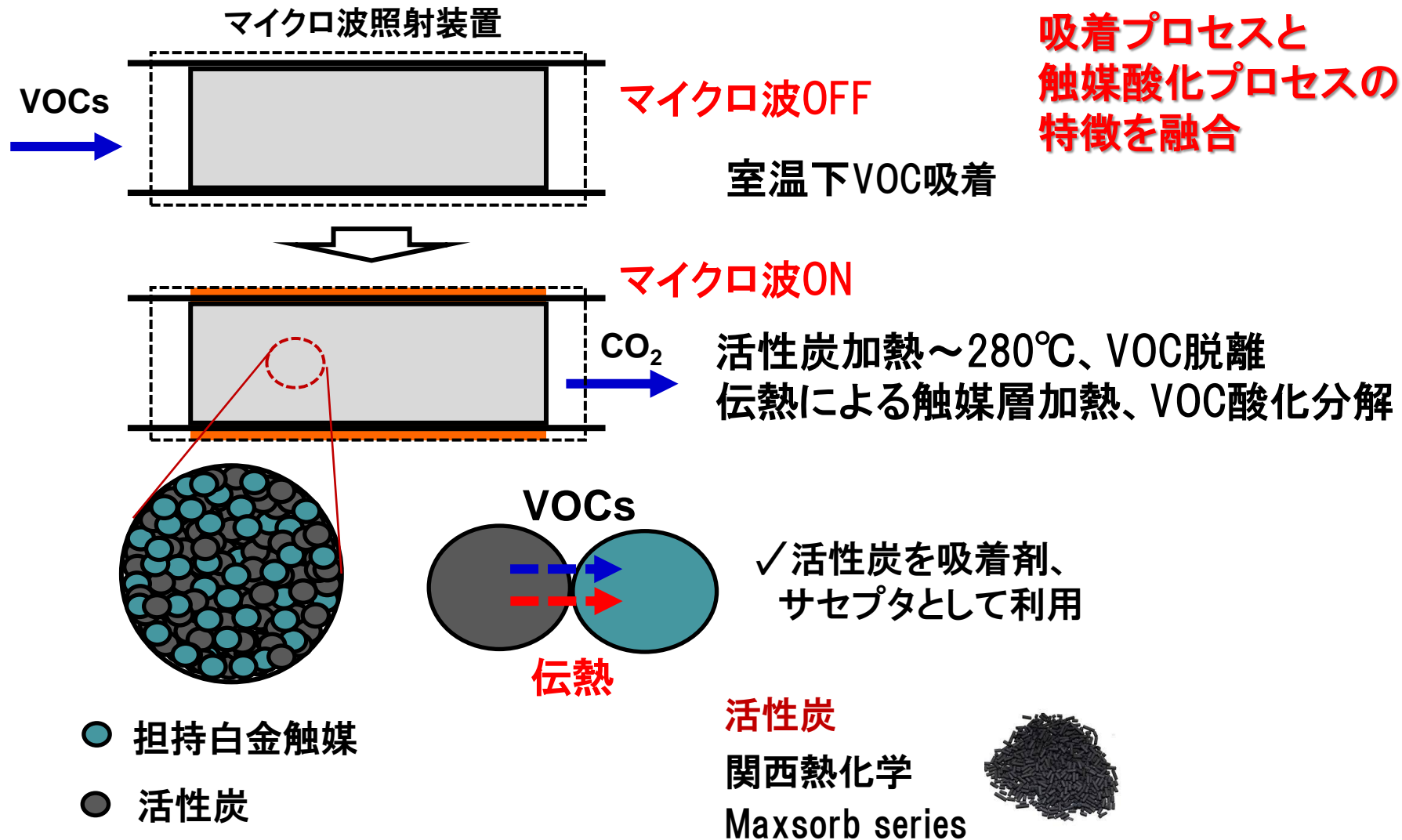
- ✓排风量10-30 m<sup>3</sup>/min、VOC濃度500 ppm以下の排ガスについて、VOC処理効率0.2 kWh/(m<sup>3</sup>/min)以上を達成



## Reaction temperature and optimized catalysts for VOC oxidation

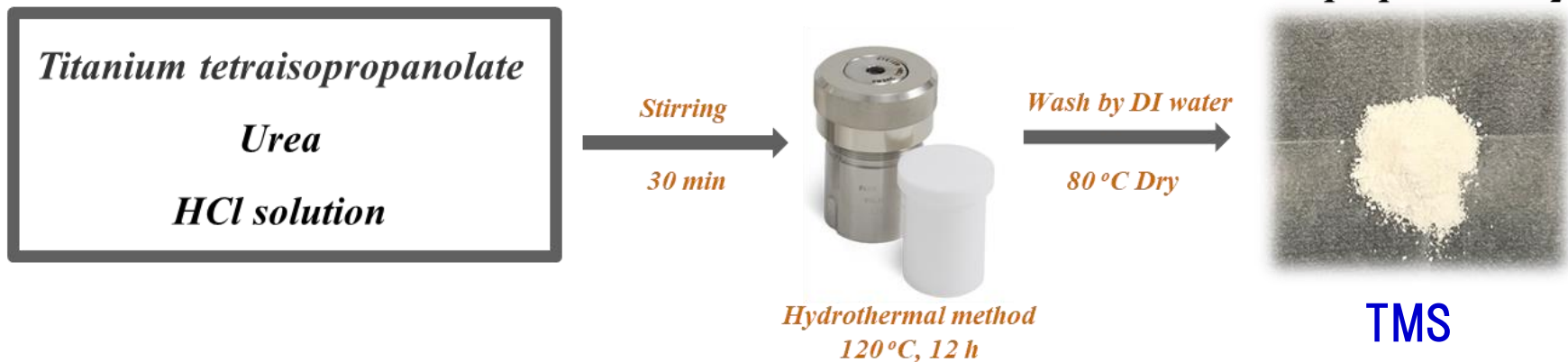


# マイクロ波を利用した吸脱着-酸化分解プロセス

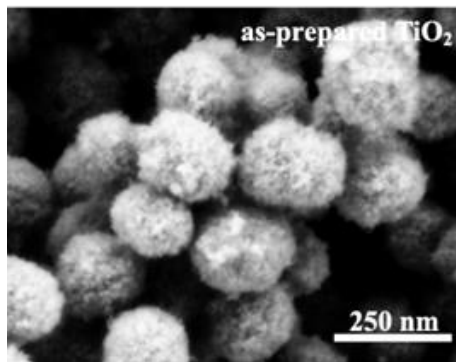


# Design and Synthesis of Pt/TiO<sub>2</sub> microsphere

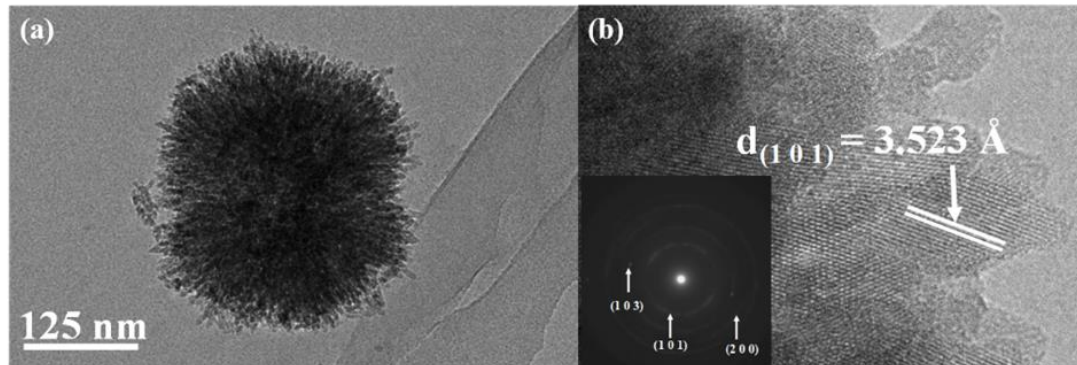
## Synthesis of TiO<sub>2</sub>



### TEM

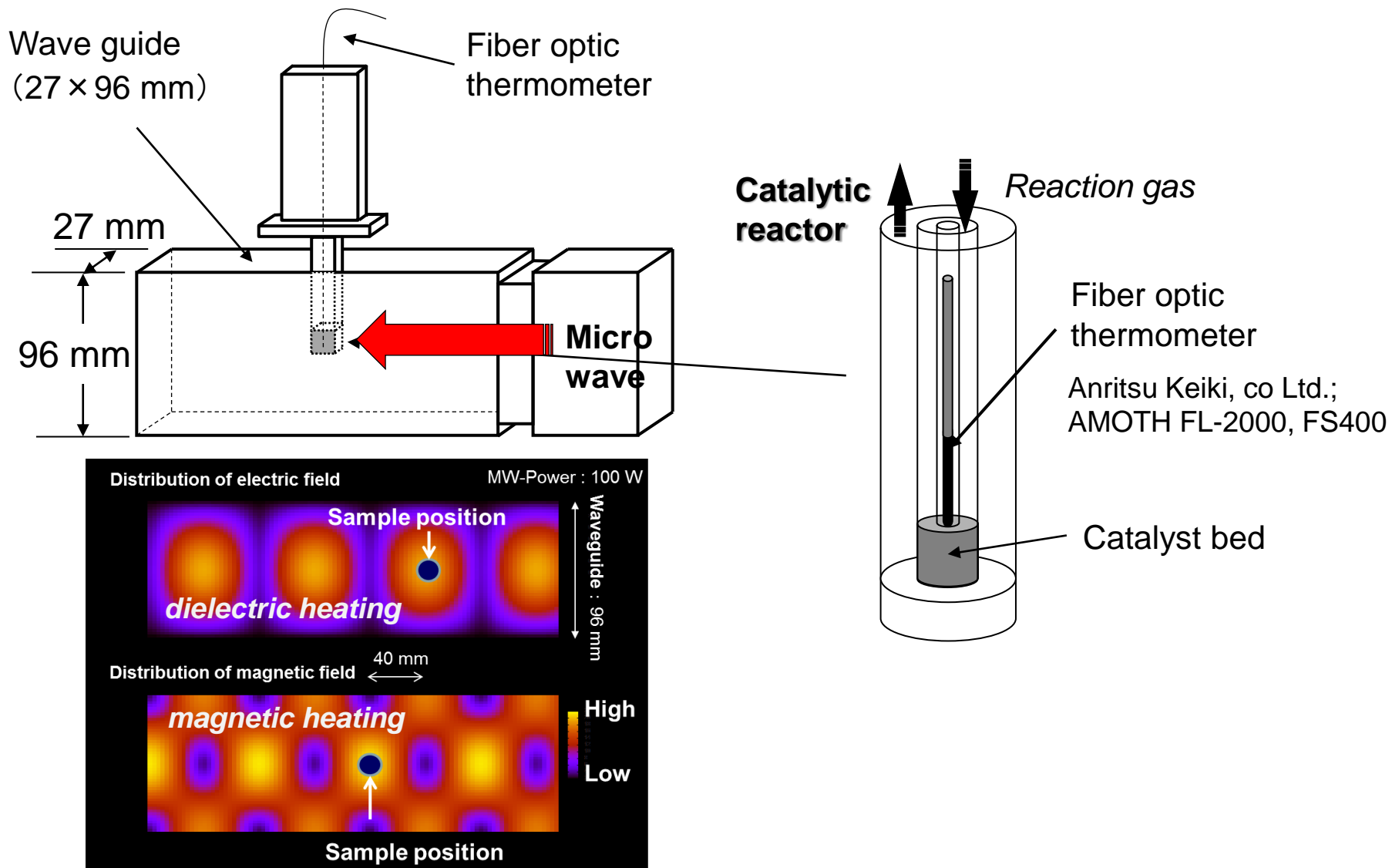


### SEM

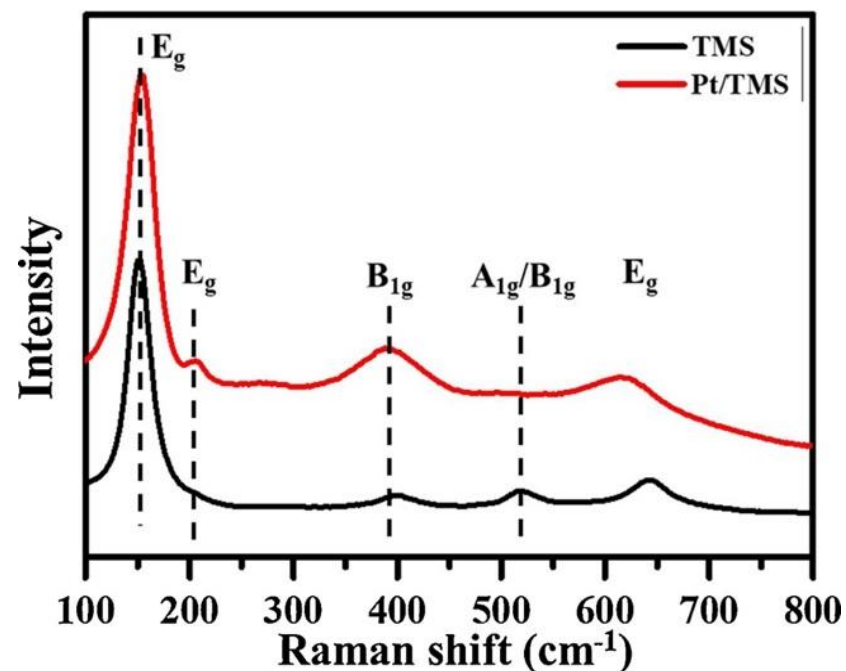
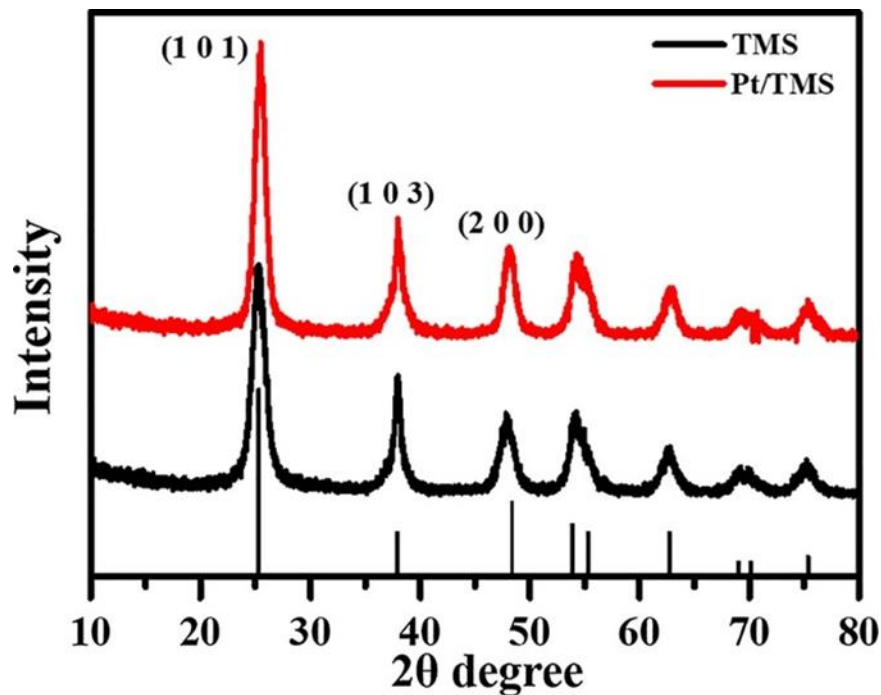


✓TiO<sub>2</sub>ミク로스フィアはPt担持触媒として有効

# Microwave heating apparatus



## X-ray diffraction Pattern (XRD) and Raman

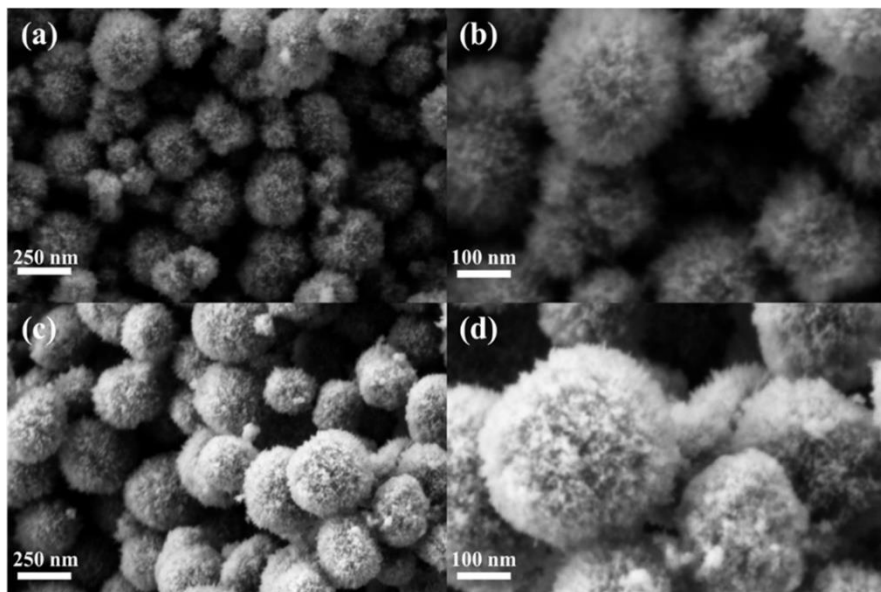


X-ray diffraction (XRD) patterns and Raman shift of pristine TMS and Pt/TMS.

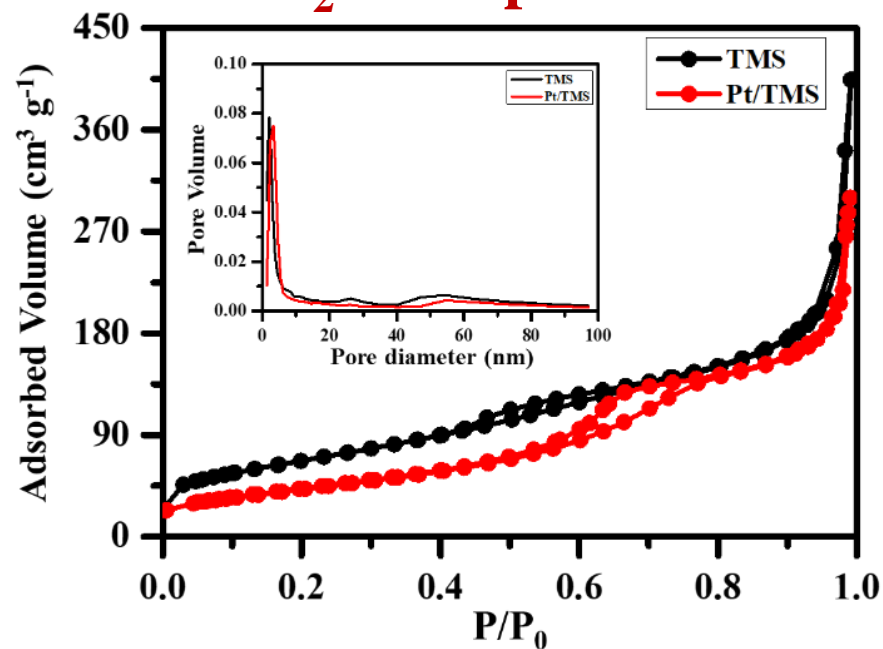
✓Pt担持前後でTiO<sub>2</sub>の構造変化なし

## Characterization of Pt/TiO<sub>2</sub> microsphere

### SEM



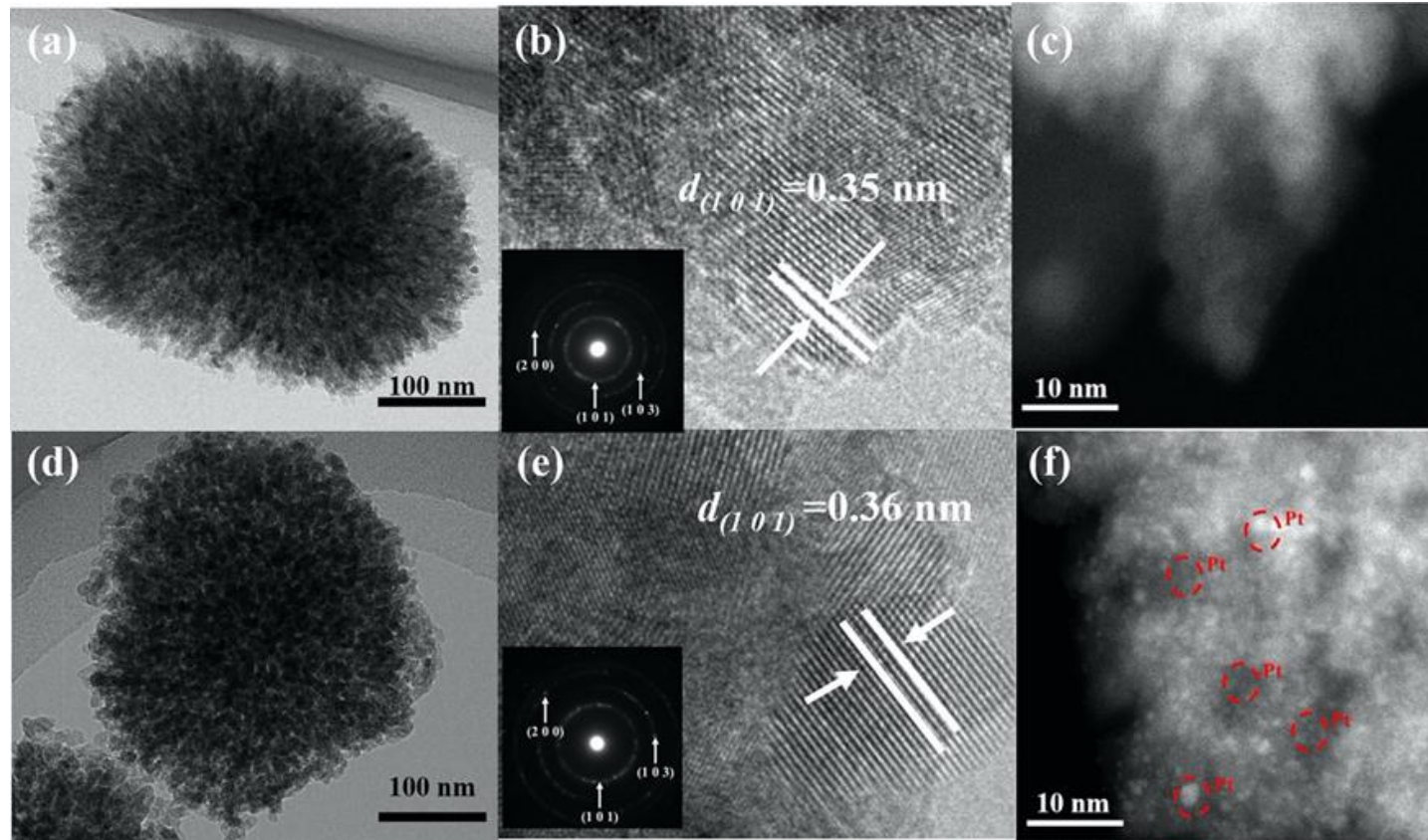
### N<sub>2</sub> adsorption



SEM images of (a-b) pristine TMS and (c-d) Pt/TMS.

✓Pt担持前後でTiO<sub>2</sub>の形態に変化みられない

✓Pt担持、加熱処理によりTiO<sub>2</sub>の表面積が238から137 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>に変化

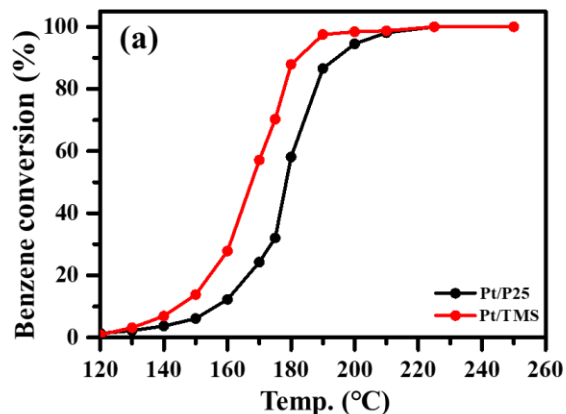
**TEM**

HRTEM and HAADF-STEM images of (a-c) pristine TMS and (d-f) Pt/TMS.

✓Pt粒子径: 2.5 nm程度

✓TiO<sub>2</sub>粒子の構造変化なし

# Catalytic oxidation of benzene with Pt/TiO<sub>2</sub> microsphere

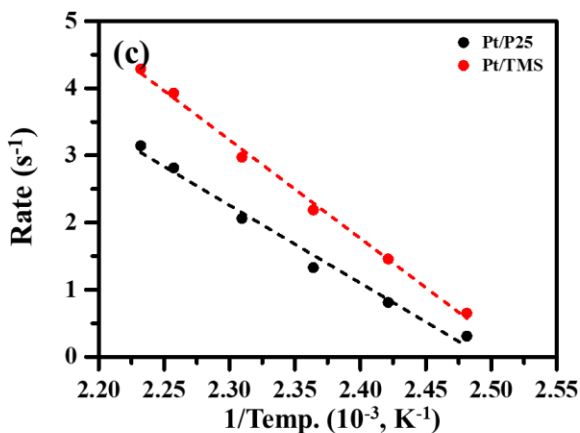
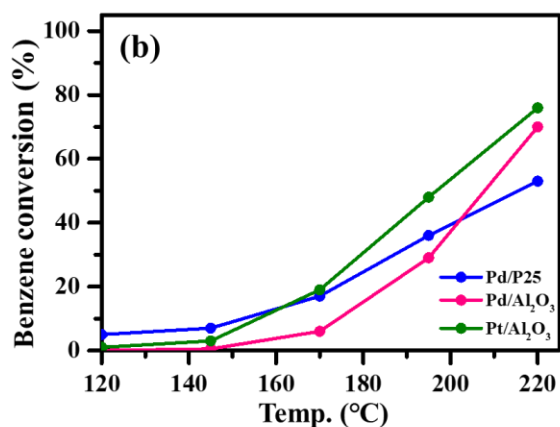


電気炉加熱

✓活性化エネルギー

Pt/TMS: 122.0 kJ/mol

Pt/P25: 96.2 kJ/mol



Catalytic oxidation of benzene with supported metal catalysts under normal outer heating. Catalyst weight 0.10 g, benzene 400 ppm, O<sub>2</sub> 20 %, N<sub>2</sub>-balance, gas flow rate 100 mL/min; WHSV = 60,000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. (a) Comparison of Pt/TMS and Pt/P25. (b) Comparison of supported metal catalysts. (c) Arrhenius plots for benzene oxidation with Pt/TMS and Pt/P25.



## Heating property of Pt/TiO<sub>2</sub> microsphere under Microwave irradiation

### H<sub>2</sub>-TPR

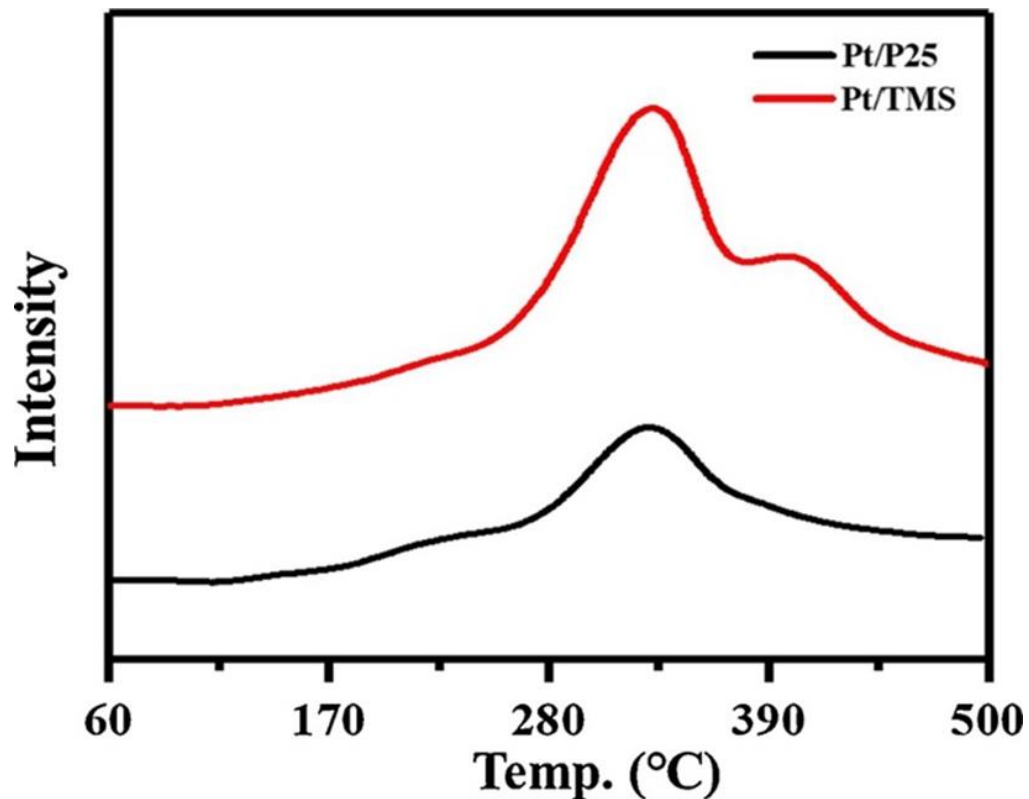
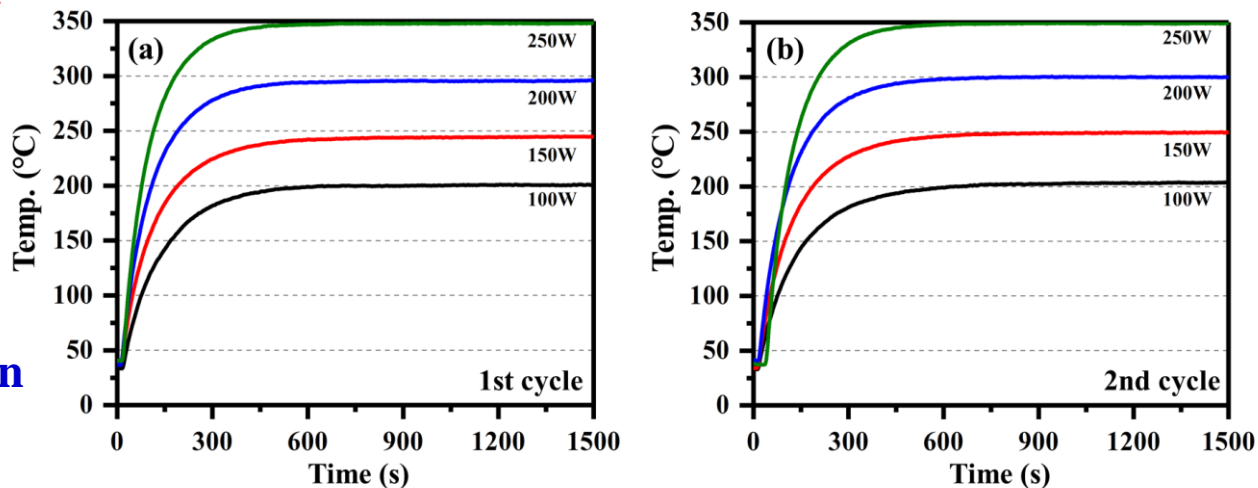


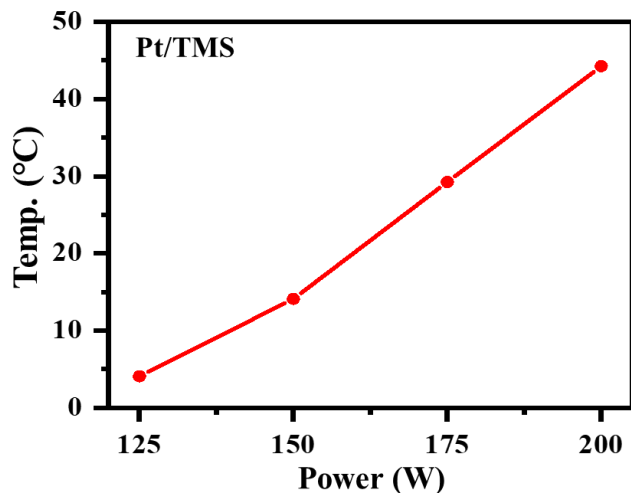
Figure. H<sub>2</sub>-TPR profiles of Pt/TMS and Pt/P25. Catalyst 0.030 g, gas composition 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-balance, flow rate 30 mL/min, heating rate 5 °C/min.

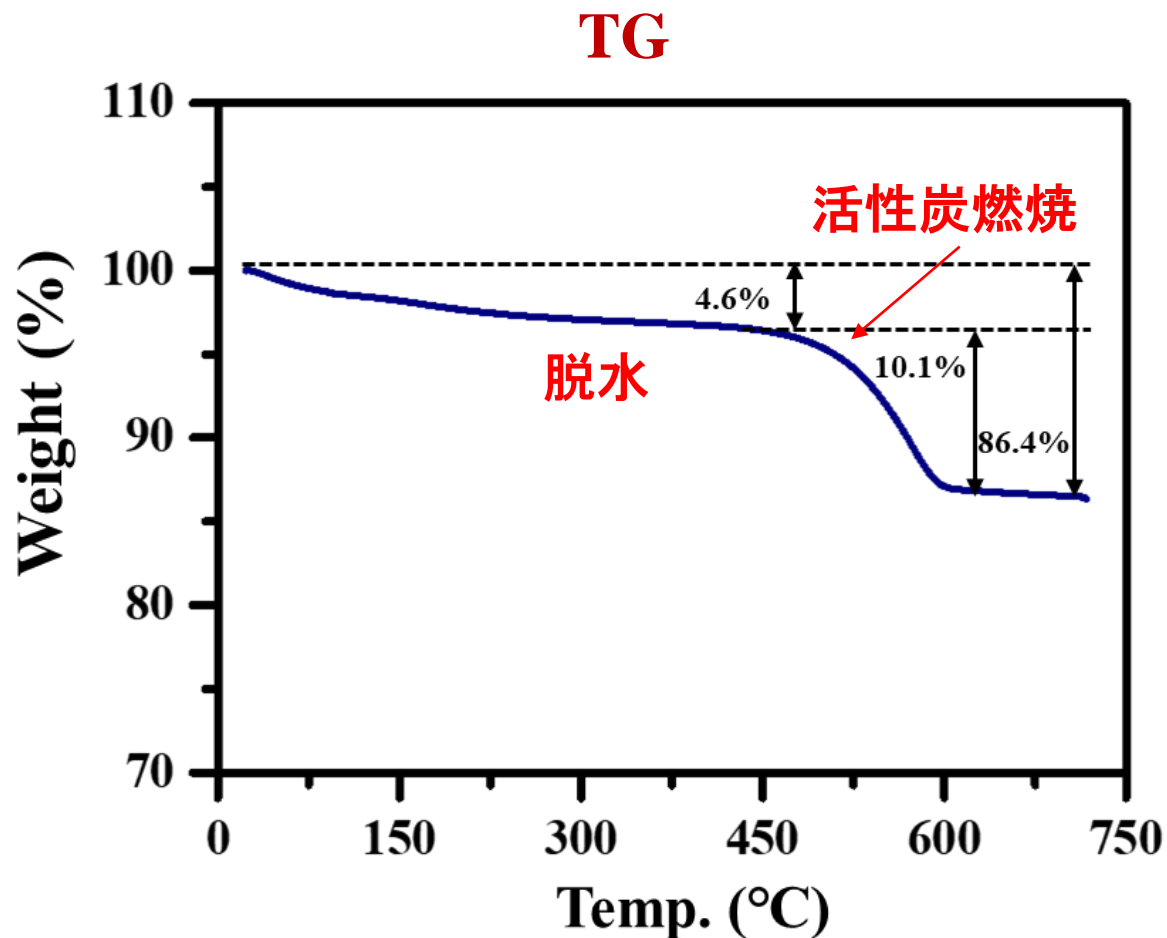
## Heating property of active carbon and Pt/TiO<sub>2</sub> microsphere under Microwave irradiation

active carbon



Time course plot for temperature under microwave irradiation. (a) The first cycle; (b) the second cycle. Sample weight 0.10 g.



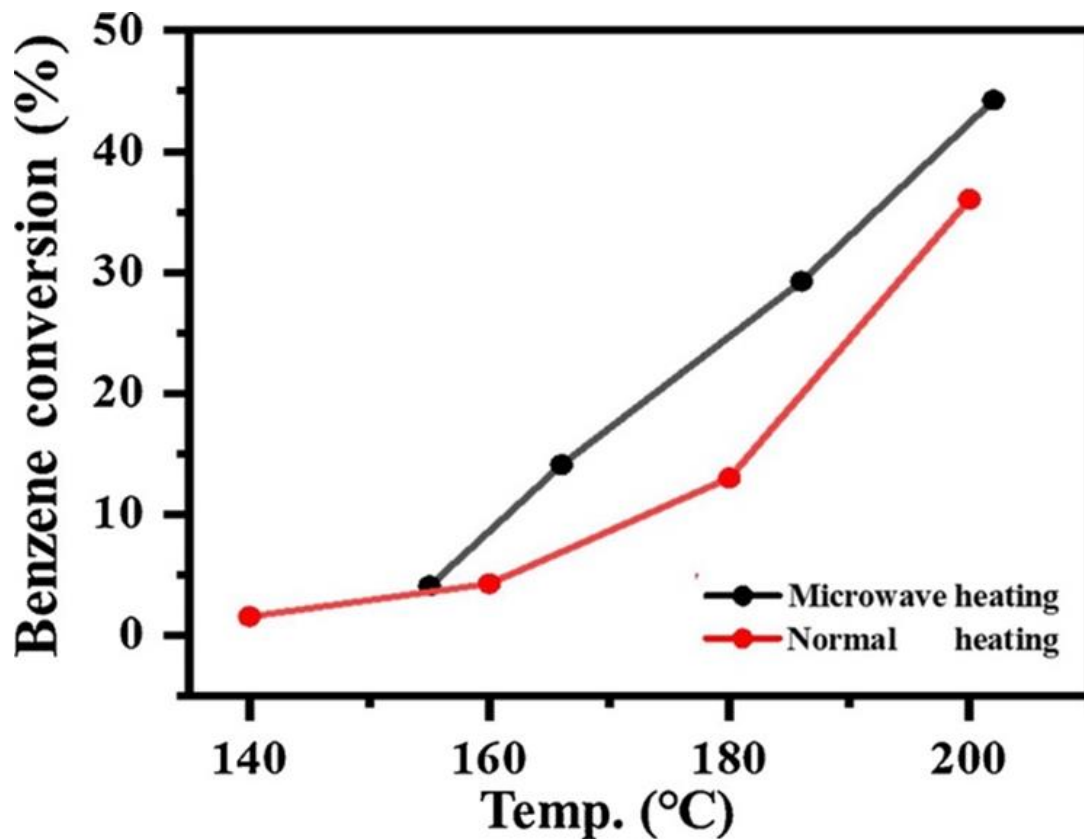


300°C以下では  
活性炭の燃焼反応  
は起こらない

TG-DTA profile for the mixture of Pt/TMS and active carbon.

Pt/TMS 0.025g-active carbon 0.075 g

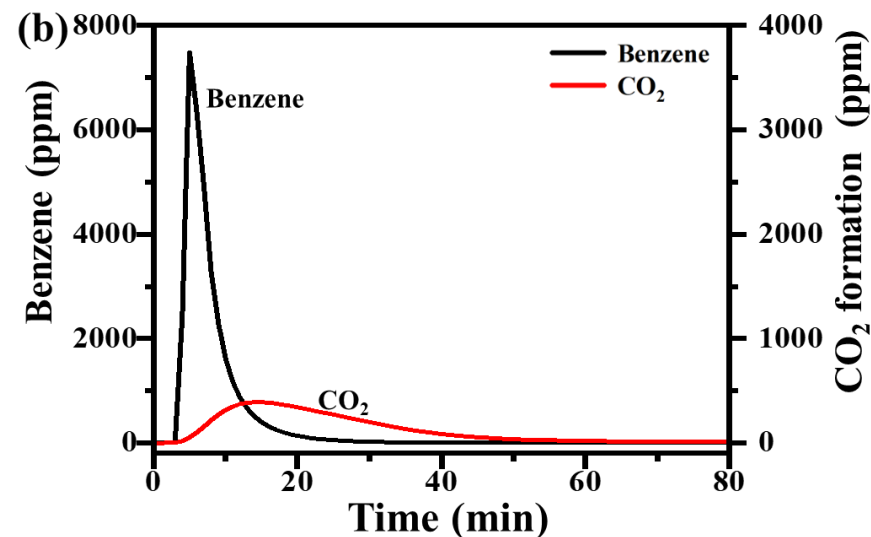
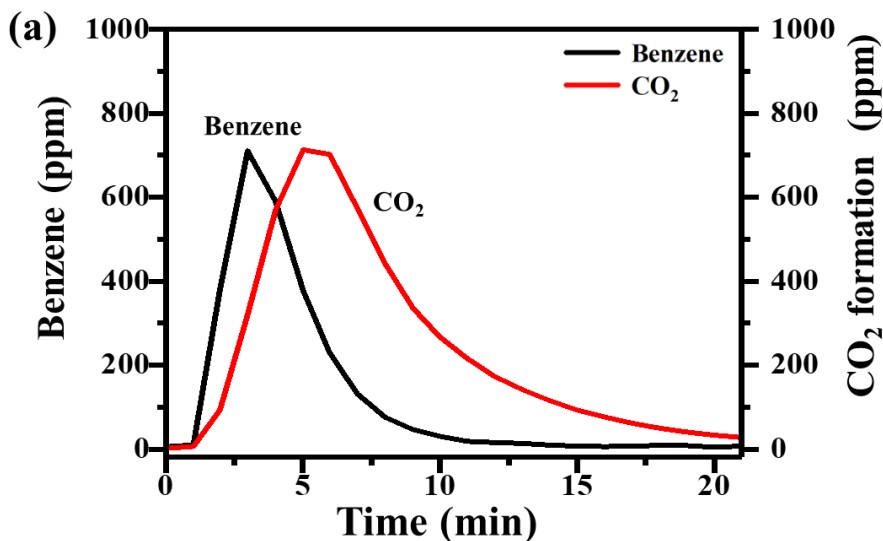
## Catalytic oxidation of benzene under microwave heating



Effect of microwave power on benzene oxidation with Pt/TMS-active carbon mixed catalyst with a mixing ratio of 1 to 3. Catalyst weight 0.10 g, benzene 400 ppm, O<sub>2</sub> 20 %, N<sub>2</sub>-balance, gas flow rate 100 mL min<sup>-1</sup>; WHSV=60,000mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Pt/TMS 0.025g-active carbon 0.075 g

## Microwave heating benzene oxidation



Catalytic oxidation of benzene pre-adsorbed on the Pt/TMS-active carbon mixed catalyst. Adsorption-desorption and catalytic oxidation. Microwave power 200 W, gas composition 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-balance, gas flow rate 100mL/min. Pre-adsorption of benzene 400ppm in 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balance at room temperature for 10 min (a) and 90 min (b).

Pt/TMS 0.025g-active carbon 0.075 g

✓ 伝熱によるPt/TMSの昇温とベンゼンの酸化が進行

✓ 活性炭に吸着したベンゼンがすべて脱離もしくはCO<sub>2</sub>に酸化分解

## 結論

本研究では高い活性を有する Pt/TiO<sub>2</sub> ミクロスフィア触媒を開発するとともに、活性炭との複合化による 吸着-マイクロ波加熱プロセスへの適用性について検討した。

✓階層構造を有するTiO<sub>2</sub> ミクロスフィアは高表面積を有し、Ptを高分散担持できる担体であることがわかった。

✓Pt/TiO<sub>2</sub>ミクロスフィアと活性炭の複合化によりベンゼンを室温で吸着させた後、マイクロ波照射により昇温脱着、触媒酸化によりCO<sub>2</sub>まで酸化分解できることを示した。

✓ゼオライトとCu-Mn複合酸化物の複合化により同様にベンゼンの吸脱着酸化プロセスを構築できることを示した。

## 将来展開・波及効果

### ①局所排気装置の大幅なコストダウン

- ✓局所排気装置の大幅なコストダウンにより、企業への導入が進む。
  - ✓工場、事業所における作業環境を保全し、化学物質による作業者の疾病を防止
- 安心・安全な社会の構築と企業の収益改善

### ②アジア諸国でのVOC処理システムの普及と環境産業の推進

- ✓日本の新しい環境技術として、アジア圏に展開できる。
  - ✓中国、インド、東南アジアにおける大気環境を改善
- 地球環境保全への貢献と日本環境産業の振興

### ③バイオエアロゾル、殺菌、ウィルス除去への応用

- ✓バイオエアロゾル除去に応用し、病院や介護施設での空気清浄技術を開発できる。
- 安心・安全な社会の構築