

9. ベンゼン排出量低減に関する総合研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 指宿堯嗣

重点強化事項 大気環境

研究期間 平成 10 年度～平成 14 年度

研究予算総額 199,617 千円

研究の背景と目的

大気中のベンゼン濃度は環境基準値を超えており、ベンゼン排出量低減対策を確立することが緊急な課題となっている。ベンゼンの排出源は固定発生源、移動発生源と多岐にわたっているため、発生源の特性に合わせた各種対策技術を開発する必要がある。さらに、対策技術を有効に機能させるため、これら対策技術によって大気中ベンゼン濃度がどのように変化するかを明らかにする予測モデルを開発する必要もある。本研究は、ベンゼン排出対策技術及びこれら対策技術の有効性評価技術の開発を総合的に実施して、大気中のベンゼン濃度を低減できる技術の確立を図る。

研究の成果

本研究では、上記目的を達成するため、固定発生源から排出されるベンゼンを低減する固定発生源対策技術(低温プラズマ法及び光触媒法)、自動車から排出されるベンゼンを低減する移動発生源対策技術、ガソリン中のベンゼンを選択的に分離する技術とともにそのベンゼンを無害化しオクタン価の高い炭化水素へ変換する技術を開発する低ベンゼンガソリンの製造技術、ベンゼン排出を最小にするガソリン測定を検討する低ベンゼンガソリンの排ガス特性評価技術、並びに対策技術の適用によって生ずる環境への影響の評価、及び大気中ベンゼン濃度の予測モデル開発と対策有効性評価技術の開発を総合的に行った。

固定発生源対策技術

本研究課題では、実用的なベンゼン分解システムの構築を目的として、低温プラズマによるベンゼンの分解反応、低温プラズマと触媒・光触媒の複合効果について検討した。

酸化チタンによるベンゼンの光分解反応では、ベンゼン濃度の増加に伴いベンゼン分解反応速度は著しく低下し、触媒表面上の炭素析出物の生成挙動、分解挙動がベンゼン分解を支配する因子であることを明らかにした。また、加湿空気気流中での光照射により酸化チタンが再生できることを見出した。続いて酸化チタンの改質を試みた。種々の金属を酸化チタンに担持したところ銀を担持した酸化チタン触媒は定常状態のベンゼン分解速度が向上した。銀担持により炭素析出物生成量の生成を抑制するとともに、これらの CO_2 、 CO への分解を促進することを示した。酸化チタンは水蒸気共存下でほとんど CO 光酸化活性を示さないが、白金を担持することにより副生する CO を速やかに CO_2 に酸化するため、ベンゼンを 100% の選択率で CO_2 に分解できることが分かった。白金酸化チタンによる CO の光酸化反応では、白金の存在により CO が効率良く触媒表面に吸着すること、白金上に化学吸着した CO が酸素共存下の光照射により CO_2 に酸化されることを明らかにした。また、酸化チタンによるベンゼン分解反応速度の光強度依存性について検討した。ベンゼン分解速度は光強度の増加とともに増大し、0.7mW 以下の領域では光強度に対して 1 次、0.7～11.0mW の領域では 0.5 次に比例することが分かった(図 1)。これらの結果より、人工光源のみでなく太陽光を利用した光触媒分解システムの開発指針を示すことができた。

100～200 ppm のベンゼンは空気中、低温プラズマ中で酸化分解され、生成物として CO 、 CO_2 が得られた。低温プラズマのみで現行の排出基準値をクリアーすることが明らかとなった。エネルギーコスト

と NOx の副生を抑えるためには、低温プラズマによるベンゼン分解において投入電力密度の低い条件で高い分解率を得ることが必要となる。そこで反応系内に活性酸素種が高濃度に生成する無声放電型反応器(SDR)を用いて触媒や光触媒との複合化について検討した。MnO₂、TiO₂、TiO₂-SiO₂をSDRと複合化した場合、投入電力密度の増加と共にベンゼン分解率が增大した。MnO₂複合系では時間の経過と共に分解率が増加して、定常状態では無触媒時と比べて50%程度高い分解率が得られた(図2)。MnO₂は系中で発生するオゾンの分解活性も示したことから、そのオゾン分解で生成した酸素原子が触媒表面上でベンゼンの酸化分解を促進したものと考えられる。加湿条件下では90%以上のCO₂選択率が得られた。これに対して、TiO₂系の触媒を複合化した場合は同様のベンゼン分解促進効果が認められたものの、オゾン分解に対する触媒活性が認められなかった。通常の光触媒酸化機構でベンゼン分解が促進されたものと考えられる。低温プラズマ触媒・光触媒系がベンゼンの酸化分解に有効であることが確認された。

移動発生源対策

移動発生源対策としては、大気中ベンゼン濃度に寄与率が大きいガソリン自動車における低減対策、すなわち三元触媒及びリーナーン触媒を対象とした。まず、市販ガソリン車の三元触媒について金属組成とベンゼン分解活性について調査した(一部の結果を表1に示す)。リーナーン触媒車の一部にIr触媒が、三元触媒車の一部にPd/Rh系が使用されていたが、そのほかはPt/Rh系かPt/Pd/Rh系であった。特に、超-低排出ガス認定車では、三元触媒が2段に使用されていた。性能が高い三元触媒を開発するため、各種触媒金属(Pt、Pd、Rh、Ir)と8種類の担体を組み合わせた触媒を調製し、ベンゼン分解活性を測定した。その結果、担体の変更の効果より触媒金属の変更の方が効果が大きいこと、その中でもPtとPdの触媒燃焼開始温度が低いこと、Ir担持触媒ではN₂Oの生成がないこと、Ir/Na-ZSM-5のNO転化率が高いことを明らかにした。さらに、低温始動時のベンゼン排出を抑制する炭化水素(HC)吸着システムを設計する目的で、上記の試作触媒を用いてベンゼン吸着特性を測定した。その結果、ベンゼン吸着能は触媒金属ではなくほとんど担体で決定され、Na-モルデナイトとNa-ZSM-5の吸着能が高いことがわかった。これら担体の吸着能を改善するため、シリカ/アルミナ比を変えてベンゼン吸着能を測定した結果、いずれの担体もシリカ/アルミナ比が小さくなると吸着能が高くなること、さらにZSM-5ではNa型よりH型の方が高い吸着能を示すことを明らかにした(表2)。

低ベンゼンガソリン製造技術

本研究では、現行の主にスルホランを用いる溶剤抽出法より経済的な分離プロセスを開発するため、(1)スルホラン等ベンゼン抽出溶剤を保持した有機ゲル膜による分離と(2)置換型シクロデキストリン(CD)を用いる液液抽出分離について検討した。膜分離では、ベンゼン抽出溶剤(6種)及び他の成分の組成、膜厚等を変えて有機ゲル膜を作成し、液液透析実験(常温常圧)によってベンゼン透過選択性及び透過速度を評価した。ベンゼン-シクロヘキサン2成分系で比較的高い分離係数が得られた膜でも、さらにn-ペンタン、3-メチルペンタン及びn-ヘキサンを加えた5成分混合物ではベンゼン透過選択性がかなり低下した。次に、液液透析実験で透過速度は他のものに比べて約100分の1小さいが高いベンゼン透過選択性を示した膜について、より薄い膜を作成し、浸透気化膜分離法によって検討した。結局ベンゼン透過選択性と透過速度が相反する関係にあり、実用に適した分離膜は得られなかった。一方、置換型CD水溶液による液液抽出では、まず上記の5成分混合物でもベンゼンを高選択的に抽出できるCDを見出し、次にそれを用いて、様々なガソリン基材の中でベンゼン含有量の最も大きいリフォメートの抽出実験を行った。20wt%のヒドロキシプロピル-β-CD水溶液150mlでリフォメート100mlからの液液抽出を12回繰り返した後得られた抽出残油(ラフィネート)と原料リフォメートの性状を表3に示した。この結果は、本抽出法が実際の試料油のベンゼン低減に有効であることを示している。

ベンゼンを無害化し、ベンゼンを一定以上のオクタン価を有するメチルシクロペンタンへ変換するため、ベンゼンの水素異性化能の高い超強酸触媒の開発を目指した。還元されたタングステンジルコニア(W

Z)が高い水素異性化能を持つことを見だし、これと酸点との関係を調べた。その結果、WZが高い水素異性化能を示すのはブレンステッド酸点が増加するためであり(表 4)、硫酸根ジルコニアのように高い酸性度を持つことは必要ないことを明らかにした。

低ベンゼンガソリンの排ガス特性評価技術

ガソリン自動車から排出されるベンゼン量をガソリン組成との関係で検討するため、ベースガソリン(BG)にベンゼン(B)を3vol%、9vol%、トルエン(T)及びキシレン(X)を9vol%、並びにBTXを3vol%ずつ添加した試製ガソリンを調製して、10・15モード及び11モードでベンゼン排出量を含めた排ガス特性を測定した。その結果、10・15モードでは、超-低排出ガス認定車(UA)のような厳しい排出ガス規制に適合したガソリン車ではベンゼン排出量がかなり小さいこと、排ガス中のBTXそれぞれの排出量は燃料中の相当するBTX量との正の相関が高いこと、車によっては燃料中のTXから排ガス中のBが生成される寄与が大きいことを明らかにした。一方、11モード(表 5)でもUA認定車のベンゼン排出量が小さく、排ガス中のベンゼンは燃料中のベンゼンから生成される割合が高いが、TとXからも生成される和居合いが大きいことが明らかとなった。このことから、ガソリン中のベンゼン含有量なくしもベンゼン排出量を0にすることはできなく、ガソリン中のTとX量の低減も必要であることがわかった。

大気中ベンゼン濃度予測モデルの開発と対策有効性評価

本課題では、(1)ベンゼンの発生源の状況を把握すること、(2)工場等建て屋近傍の拡散について明らかとすること、(3)発生源モデルを作成し、気象・物質輸送モデルと合わせて長期平均濃度の計算を行い、実測と比較すること、(4)これらに基づいて対策の効果について評価すること、の4点について研究を行った。

(1)では、ベンゼンの発生源について、平成12年度を基準年として固定発生源、移動発生源データを整理した(図 3)。また移動発生源からのベンゼン発生量を推定するため、つくば市内においてベンゼン濃度の計測と交通量との関係を調べ、大型車・小型車の排出係数を推定した。さらに固定発生源については気温によるベンゼンの蒸気圧の変化を考慮して季節別の変化も求めた。(2)については、風洞実験データをもとに工場近傍における簡易型拡散モデルを開発した。(3)についてはNIRE-MMを基にして、気象庁RSM(Regional Spectrum Model)の予報データを外部境界条件としたメソスケールモデルに改良して年間の気象と物質輸送が計算できるようにした。この際、モデルの水平拡散係数に改良を行った。濃度計算は平成12年度について行い、同年度の環境省の測定結果と比較した。さらに濃度計算を移動発生源と固定発生源について別々に行うことによって、どちらの削減効果が有効であるかが判断できるようにした。

研究のまとめ

固定発生源対策では、光触媒や低温プラズマ分解反応系が希薄ベンゼンの分解に有効であることが示された。ベンゼンを含む大容量排ガスの分解処理には、それぞれのリアクタを複合化あるいはモジュール化することで対応できるものと考えられる。三元触媒とHC吸着システムについて、触媒組成及び担体について基本的データを得たことにより、自動車から排出されるベンゼン量を低減できる触媒を設計できるようになった。低ベンゼンガソリンの製造技術では、シクロデキストリンを用いる液液抽出法ではほとんどの操作が常温で行えるので、省エネルギー的な低ベンゼンガソリン製造プロセスを提供できることが期待される。超強酸触媒の開発では、酸性度の強さではなく酸点の数が水素異性化能を高めることを明らかにした。排ガス中のベンゼンは主にガソリン中のベンゼンから生成されるが、それ以外のトルエン及びキシレンから生成される場合があることを明らかにした。では、大気中のベンゼン濃度を予測するモデルを開発したので、対策の有効性の評価ができるようになった。この成果の一部は経済産業省低煙源工場拡散モデルMETI-LISに取り入れられている。

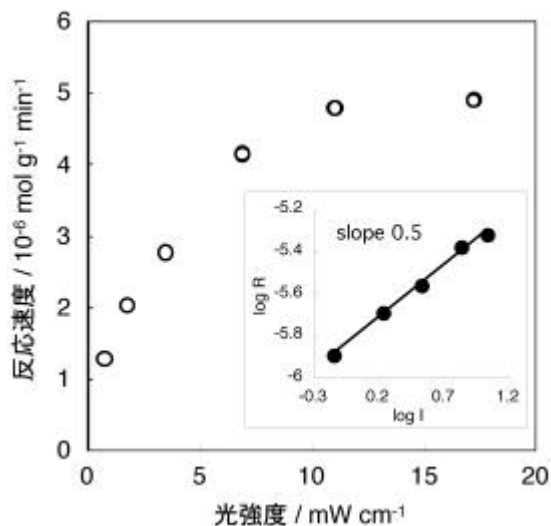


図1 酸化チタンによるベンゼン光分解反応の光強度依存性

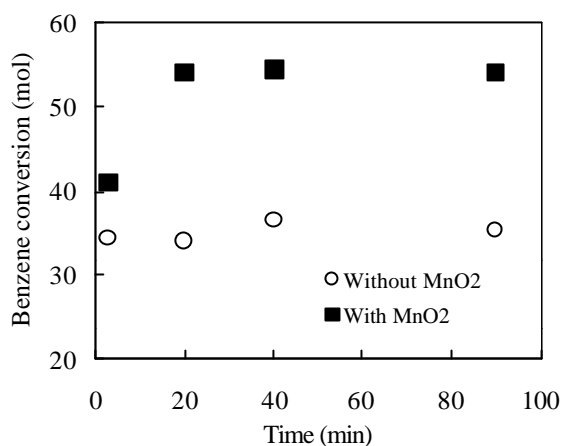


図2 ベンゼン分解率に及ぼす SDR と MnO₂ の複合効果
ベンゼン 100 ppm、空気、ガス流速 100 mL/min.

表1 市販ガソリン車に装着されている触媒の金属組成

Sample Purchase year Discrimination	I (2001) HK	J1 (2001) UA	J2 (2001) UA	K (2001) GA	L (2001) GD	M1 (2002) UA	M2 (2002) UA	N1 (2002) UA	N2 (2002) UA	O1 (2002) UA	O2 (2002) UA
Pt (wt%)	< MLD	0.052	0.11	0.23	< MLD	0.42	0.11	0.24	0.17	0.22	0.17
Rh (wt%)	0.047	0.018	0.037	0.049	0.027	0.085	0.039	0.072	0.037	0.061	0.032
Pd (wt%)	0.78	0.15	0.26	< MLD	0.13	<0.003	0.43	<0.003	<0.003	0.01	<0.003
Ce (wt%)	5.0	2.6	2.3	4.1	2.3	6.9	1.7	4.8	5.9	4.0	4.8
Ba (wt%)	3.2	1.2	1.2	0.005	0.43	0.04	0.93	0.005	0.004	0.004	0.004
Zr (wt%)	3.9	1.9	2.0	0.83	3.4	11.2	6.5	3.8	4.6	3.1	3.8
La (wt%)	0.75	0.47	0.46	1.9	0.07	0.48	0.14	0.44	0.49	0.40	0.42
Ti (wt%)	0.04	0.28	0.18	0.31	0.06	0.17	0.19	0.26	0.20	0.04	0.22
Mg (wt%)	4.5	4.5	4.4	6.1	6.2	4.3	4.5	5.1	4.8	5.4	5.3

*:MLD: 検出限界(金属によって 0.001 ~ 0.01wt%の範囲で異なる。)
HK: 昭和 53 年規制 + 平成 10 年アイドリング規制適合ハイブリッド乗用車
UA: 平成 12 年規制 75%低減レベル適合ガソリン乗用車
GA: 平成 6 年規制適合ガソリン中量車
GD: 平成 10 年規制適合ガソリン軽貨物車

表2 シリカ/アルミナ比を変化させた場合のベンゼン吸着特性

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Water condition	Loading weight (g)	Benzene supply time (min)	Amount of benzene (mg/g ¹)			Combustion temperature (°C)	
					Adsorption	Desorption	Combustion	Initial ²⁾	Maximum ³⁾
Na-ZSM-5(820)	23.8	Dry	0.3	70	9.260	5.563	3.697	169.1	401.4
		Wet	0.3	30	0.383	0.030	0.353	254.7	285.4
H-ZSM-5(820)	23.8	Dry	0.3	70	10.967	0.000	10.967	117.8	381.4
		Wet	0.3	30	0.640	0.000	0.640	147.4	225.4
H-ZSM-5(870)	200	Dry	0.3	70	5.893	0.000	5.893	168.3	402.1
		Wet	0.3	40	0.603	0.023	0.580	132.5	230.0
H-ZSM-5(890)	1800	Dry	0.3	80	1.723	0.000	1.723	204.6	390.5
		Wet	0.3	30	0.527	0.000	0.527	163.4	277.0
Na-mordenite(600)	10.5	Dry	0.3	80	18.180	1.097	17.083	138.0	404.2
		Wet	0.3	40	0.353	0.000	0.353	312.7	317.9
Na-mordenite(660)	33.1	Dry	0.3	60	15.363	0.080	15.283	122.4	402.6
		Wet	0.3	40	1.623	0.833	0.800	157.9	256.2
Na-mordenite(690)	224	Dry	0.3	50	7.797	0.000	7.797	173.3	401.6
		Wet	0.3	40	0.627	0.000	0.627	174.2	309.1

1) Benzeneweight (mg)/ catalytweight (g)
2) Temperature exceeding 5ppm of CO₂ concentration
3) Temperature of maximum concentration of CO₂

表3 リフォームとラフィネートの性状

		リフォーム	ラフィネート
密度	[g/cm ³ , 15°C]	0.8007	0.8066
蒸気(リッド)	[kPa]	51.0	42.0
硫黄	[wt%]	<0.001	<0.0001
元素分			
C	[wt%]	89.0	88.5
H	[wt%]	10.6	11.1
N	[wt%]	<0.1	<0.1
O	[wt%]	0.3	0.3
組成分 (SOA)			
飽和	[vol%]	33.3	31.3
オレフィン	[vol%]	2.1	2.7
芳香族	[vol%]	64.6	66.0
ベンゼン	[vol%]	4.9	2.9
トルエン	[vol%]	16.0	15.6
キシレン	[vol%]	17.5	26.1

表4 タングステンジルコニア上のブレンスデッド酸点数とルイス酸点数

	(mmol/g)	
	Brönsted acid sites	Lewis acid site
Sulfated Zirconia	0.08	0.37
Evacuated 16.6-WZ	0.07	-
Reduced 16.6-WZ	0.20	-

表5 11モードにおけるガソリン中のBTX量と排ガス中のBTX排出量との関係

Test car	Exhaust mass emission (µg/km)	Coefficient of regression formula				Regression coefficient
		Fuel benzene (FB, wt%) (a1)	Fuel toluene (FT, wt%) (a2)	Fuel xylene (FX, wt%) (a3)	Intercept (b)	
NO2	Benzene (EB)	9.098	3.330	7.966	30.51	0.928
	Toluene (ET)	0.276	18.735	20.221	-71.06	0.952
	Xylene (EX)	-0.148	2.301	24.546	-31.68	0.993
A01	Benzene (EB)	129.871	23.752	-0.049	183.032	0.999
	Toluene (ET)	26.503	270.973	30.678	-365.216	0.980
	Xylene (EX)	-9.105	3.555	174.363	549.357	0.992
K00	Benzene (EB)	75.315	34.401	14.800	-179.431	0.990
	Toluene (ET)	-25.104	103.680	8.961	551.213	0.793
	Xylene (EX)	-4.631	-0.663	174.973	120.856	0.999

Regression formula : EB, ET or EX = a1*FB + a2*FT + a3*FX + b

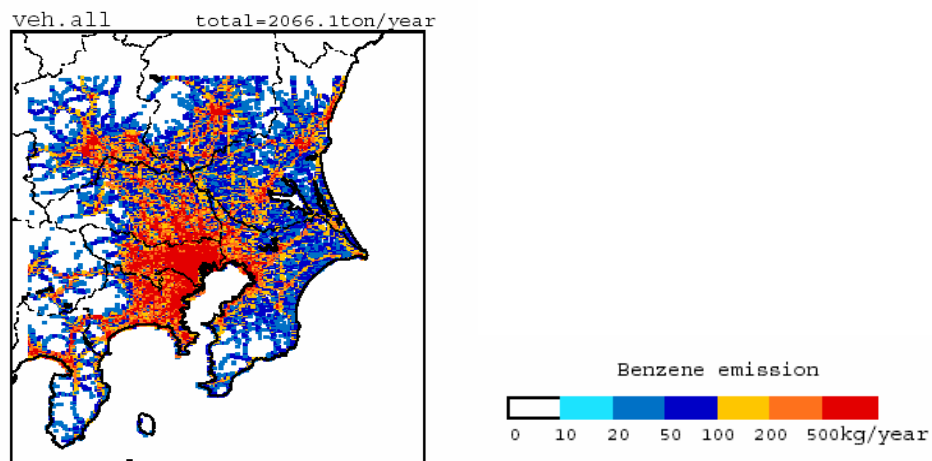


図3 関東地区の自動車から発生するベンゼン量の分布(年間値)

研究発表

発表題名	掲載法 / 学会等	発表年月	発表者
(誌上発表) ・ Performance Evaluation of a Hybrid System Comprising Silent Discharge Plasma and Manganese Oxide Catalysts for Benzene Decomposition	IEEE Trans. Ind. Applicat., 37, pp. 1476-1482	2001	永長、二夕村、指宿
・ Involvement of Catalyst Materials in Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants	Cat. Today, 72, pp. 259-265	2002	二夕村、永長他
・ Catalytic activity for synthesis of isomerized products from benzene over platinum-supported sulfated zirconia	Applied Catalysis A:General, 206, pp.79-86	2001	清水他
・ 吉門洋, 水野建樹, 2000: 一定周期の間欠的測定から算定される年平均濃度の特性(NO2に関して)	大気環境学会誌, 36, 368-376.	2001	吉門他
・ 他 15 件			
(口頭発表) ・ Photocatalytic Oxidation of Benzene in Air	2003 International Solar Energy Conference ハワイ	平成 15 年 3 月	永長、二夕村、指宿
・ シクロデキストリン水溶液を用いるベンゼンの選択的分離(3)	石油学会第 52 回研究発表会, 東京	平成 15 年 5 月	上榎他
・ 環境におけるベンゼンの測定とシミュレーション	産総研環境管理部門研究発表会	平成 15 年 1 月	近藤・吉門
・ 他 20 件			

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	公告番号	公告期日	登録番号
・ ガス気流中に含まれる有機化合物の分解除去方法	平 11-148743 号 (平成 11 年 5 月 27 日)			
・ ガス気流中に含まれる有機化合物の分解除去方法	2001-20311 号 (平成 12 年 1 月 28 日)			
・ 芳香族炭化水素化合物の分離法及び分離剤	2002-103662 (平成 14 年 4 月 5 日)			