

**B-0907 揮発性有機化合物の低温完全燃焼を実現する
新しい環境浄化触媒の開発
(FY2009-FY2011)**

研究開発代表者

大阪大学大学院工学研究科 教授 今中 信人

研究開発分担者

大阪大学大学院工学研究科 准教授 増井 敏行
講師 田村 真治

研究概要

VOC (Volatile Organic Compounds)

揮発性有機化合物の総称
人体及び環境に有害なものが多数存在

たとえば、トルエン

塗料や接着剤などの有機溶剤

作業・居住環境における悪臭だけでなく、
シックハウス症候群や化学物質過敏症などの
健康障害の原因物質
として問題

近年各国で規制が強化

トルエンが1位

(PRTR法に基づく環境中への排出および廃棄物としての移動量)

研究目的

- 工場などから排出される揮発性有機化合物(VOC)の総量削減を目的とし、現在、対応が困難な**中小企業での利用が期待できる新規なVOC浄化触媒を開発**する。
- 具体的には、当研究室で開発した触媒(Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃又はCeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃)を基材とし、触媒燃焼法による**トルエン、エチレン、アセトアルデヒド、酢酸エチル**の浄化活性を評価する。
- 研究終了時の達成目標として、150°C程度の浄化温度において、現状より大容量の排ガス中VOCの除去に適用でき、**できるだけ白金使用量を抑制した触媒の開発**を目指す。

研究成果

① VOCの低温完全燃焼を実現する新触媒

Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ 触媒

- ・ CeO₂-ZrO₂にSnO₂を固溶
- ・ 分散剤としてポリビニルピロリドンを使用
- ・ 比表面積の大きなγ-Al₂O₃を使用
- ・ Pt担持量の最適化



現状で**最も低温**における
VOCの**完全燃焼**を実現

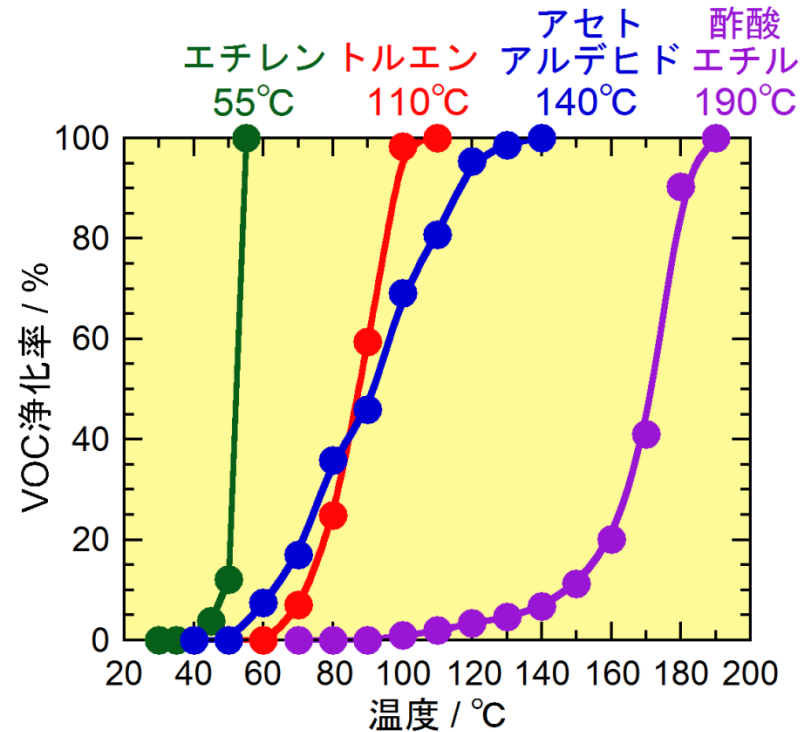
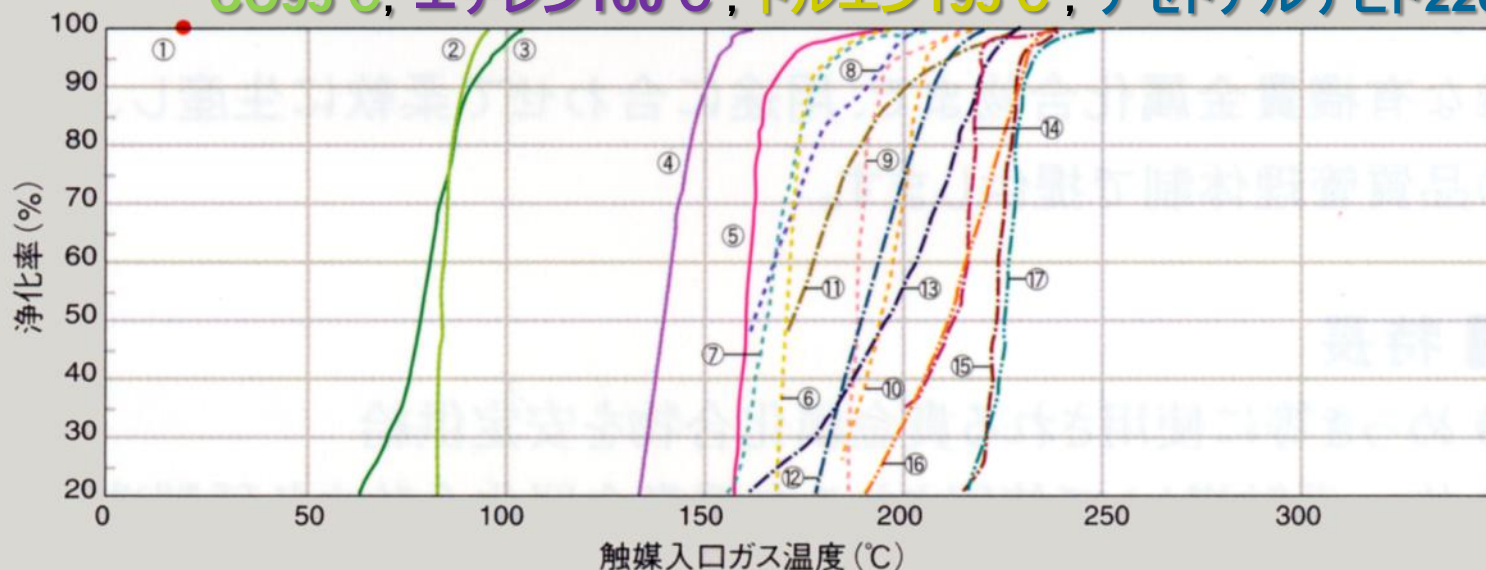


図1 10wt%Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ 触媒におけるVOC燃焼活性の温度依存性(空間速度:10,000 L kg⁻¹ h⁻¹)

メタルハニカム触媒の浄化特性

(Pt,Pd / Fe-Cr-Alメタルハニカム系)

CO95℃, エチレン160℃, トルエン195℃, アセトアルデヒド220℃



No.	凡例	物質名	化学式	濃度 (ppm)	空間速度 (h ⁻¹)
1	●	水素 (Dry)	H ₂	1%	60,000
2	—	一酸化炭素	CO	1,000	60,000
3	—	メチルアルコール (水蒸気7.4%)	CH ₃ OH	100	30,000
4	—	エチレン	C ₂ H ₄	5,000	60,000
5	—	シクロヘキサノン	C ₆ H ₁₀ O	550	60,000
6	---	トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	550	60,000
7	---	メチルエチルケトン (MEK)	C ₂ H ₅ COCH ₃	650	60,000
8	---	二硫化メチル (DMS) (水蒸気7.4%)	(CH ₃) ₂ S	10	30,000
9	---	キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	550	60,000

No.	凡例	物質名	化学式	濃度 (ppm)	空間速度 (h ⁻¹)
10	---	アンモニア (水蒸気7.4%)	NH ₃	300	30,000
11	---	トリメチルアミン (水蒸気7.4%)	(CH ₃) ₃ N	30	30,000
12	---	アセトアルデヒド (水蒸気7.4%)	CH ₃ CHO	140	30,000
13	---	エチルアルコール	C ₂ H ₅ OH	300	30,000
14	---	クレゾール+フェノール	CH ₃ C ₆ H ₄ OH + C ₆ H ₅ OH	660+440	60,000
15	---	トリエチルアミン	(C ₂ H ₅) ₃ N	300	30,000
16	---	酢酸 (水蒸気7.4%)	CH ₃ COOH	100	30,000
17	---	ジメチルホルムアルデヒド	HCON(CH ₃) ₂	740	60,000

空間速度: 1時間に触媒を通過したガス体積 ÷ 触媒体積

(田中貴金属工業 製品総合カタログ p.27 より)

研究成果

② Pt使用量を低減した触媒によるトルエンの完全燃焼

Pt/Co₃O₄/Ce_{0.62}Zr_{0.20}Sn_{0.18}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒

CeO₂-ZrO₂-SnO₂及びCo₃O₄の効果により

- ・低温域における活性の**向上**
- ・トルエン完全燃焼温度の**低下**



白金量の**低減**と
高い**浄化性能**の
両立を実現

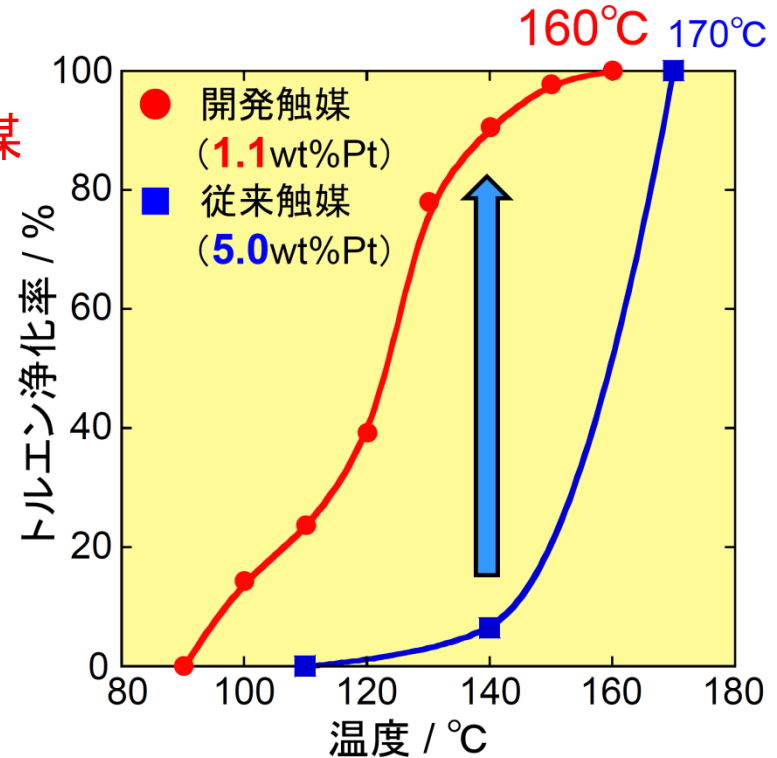


図2 1.1wt%Pt/10.8wt%Co₃O₄/16wt%Ce_{0.62}-Zr_{0.20}Sn_{0.18}O₂/γ-Al₂O₃及び5.0wt%Pt/γ-Al₂O₃触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性 (空間速度: 12,000 L kg⁻¹ h⁻¹)

研究成果

③ Ptフリー触媒によるトルエンの完全燃焼

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ 触媒

- ・ Ptなし
- ・ 優れた酸素放出能を有する
 $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ を担体を使用
- ・ 炭化水素やCOの酸化活性が高い
 Co_3O_4 を担持
- ・ Co_3O_4 担持量の最適化 (16.9 wt%)



白金フリーであるにも関わらず
高いトルエン浄化性能
を実現

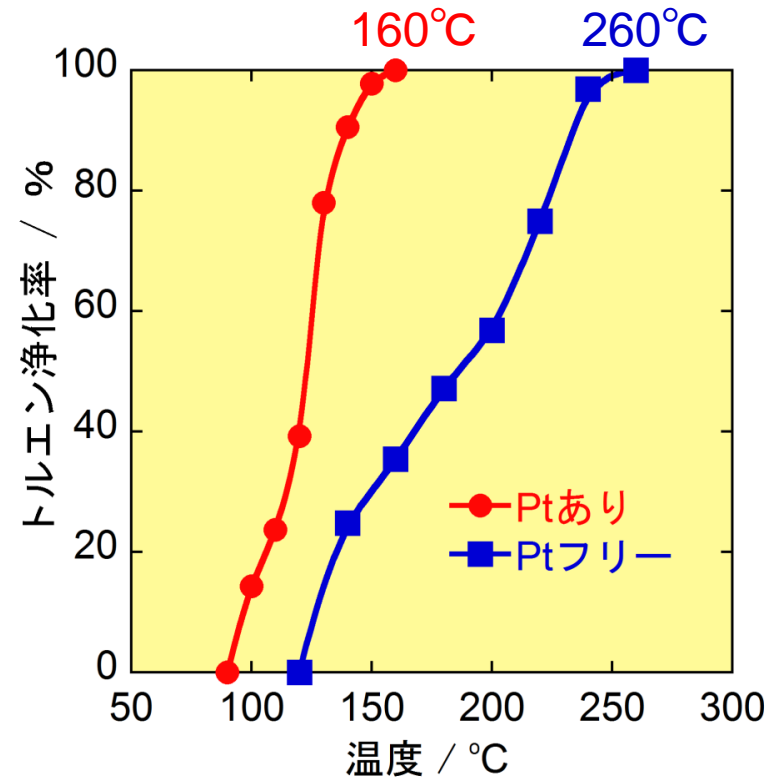


図3 1.1wt%Pt/10.8wt% Co_3O_4 /16wt% $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.20}\text{Sn}_{0.18}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び 16.9wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ 触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性 (空間速度: $12,000 \text{ L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

研究成果

④ Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒によるCOの室温酸化

Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒

- 20°C (室温) でCOを完全酸化
- 水蒸気存在下では、5°C (室温) でCOを完全酸化 (世界初)
- 150時間連続使用しても、触媒活性は全く低下せず (高耐久性)



室温以下の温度における
CO完全燃焼を実現

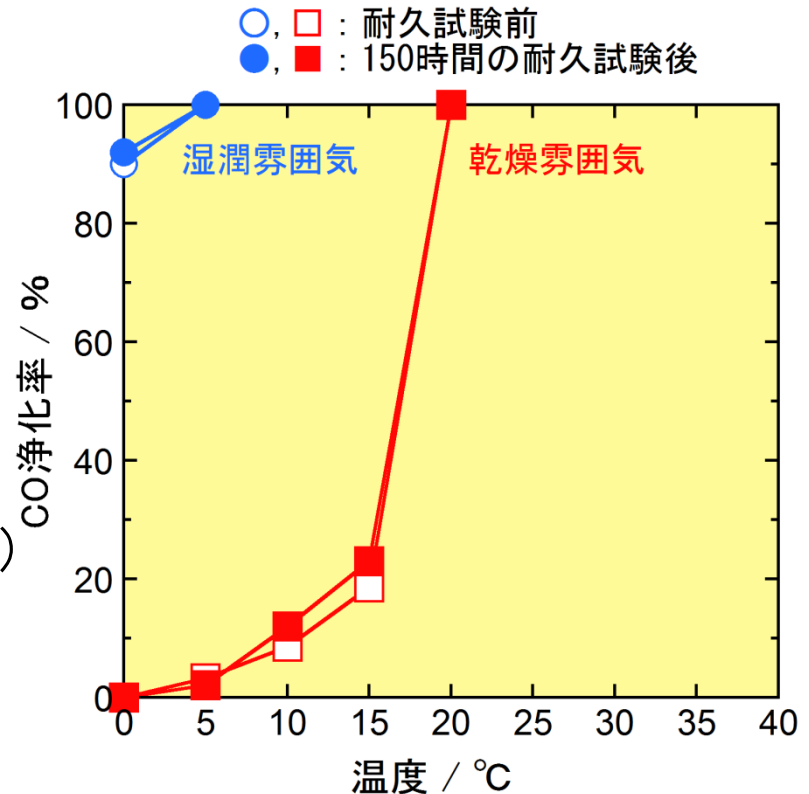


図4 10wt%Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒におけるCO燃焼活性の温度依存性 (空間速度: 20,000 L kg⁻¹ h⁻¹)

主要成果

(1) 科学的意義

- エチレン、トルエン、アセトアルデヒド、酢酸エチル等のVOCを低温で完全酸化できる新しい環境触媒を創成
エチレン: **55°C**、トルエン: **110°C**、アセトアルデヒド: **140°C**
酢酸エチル: **190°C**
- 白金使用量を低減させた、あるいは白金を使用しない触媒を開発
白金量を従来の1/5に低減したにも関わらず、従来触媒より低温におけるトルエンを完全燃焼を実現
- 一酸化炭素(CO)の室温における完全酸化を実現
水蒸気存在下で活性が向上 (**5°C**で完全酸化)
150時間の連続使用後も失活せず

(2) 環境政策への貢献

- 開発触媒を用いたVOC装置を試作し、実用化を目指している
- 開発触媒に関する特許を協力企業と共同出願

主要成果

(1) 科学的意義

- エチレン、トルエン、アセトアルデヒド、酢酸エチル等のVOCを低温で完全酸化できる新しい環境触媒を創成
エチレン：**55°C**、トルエン：**110°C**、アセトアルデヒド：**140°C**
酢酸エチル：**190°C**
- 白金使用量を低減させた、あるいは白金を使用しない触媒を開発
白金量を従来の1/5に低減したにも関わらず、従来触媒より低温におけるトルエンを完全燃焼を実現
- 一酸化炭素(CO)の室温における完全酸化を実現
水蒸気存在下で活性が向上(**5°C**で完全酸化)
150時間の連続使用後も失活せず

(2) 環境政策への貢献

- 開発触媒を用いたVOC装置を試作し、実用化を目指している
- 開発触媒に関する特許を協力企業と共同出願

主な発表論文

(1) 誌上発表 16 報

<論文(査読あり)> 9 報

*Chem. Commun., Chem. Rec., Func. Mater. Lett., Chem. Lett.,
J. Hazard. Mater., Mater. Res. Bull., Bull. Chem. Soc. Jpn.,
J. Mater. Sci., J. Mater. Chem.*

<その他誌上発表(査読なし)> 7 報

化学(3報), セラミックス, 化学工学誌, 触媒, 高压ガス

(2) 学会発表 32 件

国内 21 件、海外 11 件

fin