

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K04943

研究課題名（和文）白金担持Co-Ce酸化物触媒による省エネ型VOC処理システムの開発

研究課題名（英文）Development of energy saving VOC treatment systems with a platinum-supported Co-Ce oxide catalyst

研究代表者

井上 研一郎（Kenichiro, Inoue）

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・研究開発本部機能化学材料技術部プロセス技術グループ・主任研究員

研究者番号：00620436

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：塗装や印刷の連続炉を想定した強制対流式恒温槽内で揮発した有機溶剤蒸気の、同一の槽内における触媒酸化を試みた。250℃において白金従来触媒では酢酸エステルが、Co-Ce酸化物触媒ではトルエンのほか、酢酸エステルの加水分解成分等が完全酸化されず残存した。また、これらの触媒では230℃において多環芳香族類の副生成が顕著に認められた。白金担持Co-Ce酸化物独自触媒によりトルエン、酢酸エステルの両方をほぼ完全酸化させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塗装や印刷の連続炉内で揮発した有機溶剤蒸気を同一の炉内で触媒処理するプロセスを提示した。Co-Ce酸化物と白金を独自の方法で組み合わせた触媒の、当該プロセスへの適用によって従来触媒では難しい、芳香族炭化水素類と酢酸エステルの混合蒸気の低温酸化を可能とした。触媒処理のための独立した加熱操作を必要としない、省エネ型処理システムの実用化につながる。

研究成果の概要（英文）：Organic solvent vapor volatilized in an oven (internal volume: 303 L) was treated in the same oven using a catalyst and the oven's own heat. At 250 deg-C, acetic esters in a commercial-grade Pt/Al2O3 catalyst and toluene (aromatic hydrocarbon) in a Co3O4-CeO2 catalyst were not completely oxidized and parts of them remained. Moreover, the Co3O4-CeO2 catalyst did not completely oxidize the by-products generated by the hydrolysis and oxidation of the acetic esters. In addition, polycyclic aromatics were generated at 230 deg-C in these catalysts. The organic solvent vapor was almost completely oxidized by using an original Pt/Co3O4-CeO2 catalyst.

研究分野：環境安全プロセス

キーワード：有機溶剤蒸気

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

塗装や印刷等の工場において発生する揮発性有機化合物(VOC)の蒸気の触媒処理には、通常 300~350 程度の温度が必要となる。独自に提案する $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ と白金を組み合わせた触媒を用いることにより、概ね 200~250 の低温で処理することに成功している。

塗装や印刷の乾燥・焼付炉内で揮発した有機溶剤の蒸気は、炉内の熱により酸化等が進み、新たな成分を生成させる。こうした成分によって構成される炉内蒸気に対する上記触媒の適用可能性の見通しがつけば、環境安全プロセスへの応用や汎用性の向上につなげられる。

2. 研究の目的

連続炉を想定した恒温槽内で揮発した有機溶剤の蒸気を同一の槽内においてその熱を利用し触媒酸化させる処理プロセスを提示する。

3. 研究の方法

内容積 303 L の強制対流式恒温槽内で気化した有機溶剤(トルエン、酢酸ブチル、またはシンナー)の蒸気を、槽内に設置した触媒層(固定床)に通過させ、槽内の熱を用いて酸化させた。触媒層には、ボール担体に担持した $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒、市販 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒のいずれかを充填した。比較のため、充填なしの条件でも試験した。触媒層通過後のガスをガスクロマトグラフ-質量分析計、揮発性有機化合物濃度計(水素炎イオン化型検出器付き)、二酸化炭素濃度計で分析した。実験・分析・解析条件、触媒作製方法等の詳細は文献[1-3]に記載している。

4. 研究成果

250 に保持した槽内において揮発したトルエンまたは酢酸ブチル蒸気を含むガスの触媒層通過後の成分をガスクロマトグラフィー-質量分析により調べた。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒ではトルエン(図 1-3a)が、市販 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では、酢酸ブチル(図 2-2e)が完全酸化されず残存した。

250 の槽内において空気中の水分により酢酸ブチルの加水分解が進み、ブタノールと酢酸を生成させた(図 2-4c,d)。さらに、ブタノールの酸化によりブタナールが生成した(図 2-4b)。酢酸や 250 で新たに生成した酢酸(2-ブテンル)(図 2-4d,f)は完全に触媒酸化されたが、ブタナールおよびブタノールは残存した(図 2-3b,c)。

トルエン等の芳香族炭化水素と酢酸エステルを同時に低温で酸化させるため、研究代表者らはこれまで $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ と白金の組み合わせについて検討してきた[3-5]。典型的な塩化白金酸原料では凝集が進み担持できなかったが、分散剤で保護された白金コロイド原料を用いることにより、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 上に白金を均一に担持させることができた(担持した白金の粒径は、市販の工業用 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の白金粒径よりも大きい(粒子の表面積が大きい)ことを確認している)。

作製した $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒を使用することにより、トルエン、酢酸ブチルの両方のピークが消失した(図 1-1, 図 2-1)。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒層通過後、明確に観察されたブタノール、ブタナールのピークもほぼ消失した。触媒充填なしの条件で通過したガスのトルエン、酢酸ブチル濃度と、 $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒層通過後のガスの二酸化炭素濃度を比較した結果、溶剤蒸気は同触媒によってほぼ完全酸化されることを確認した。さらに、溶剤酸化によるガス温度上昇と二酸化炭素生成との関係について解析した結果を文献[1]で報告している。

実際の工場、作業場での使用条件を考慮し、工業用シンナー(溶剤混合成分)蒸気の酸化特性を検討した。本実験で使用したシンナーにはおもに酢酸エチル(図 3-5h)、トルエン(j)、酢酸ブチル(k)、2-tert-ブチルオキシエタノール(l)、酢酸 3-メトキ

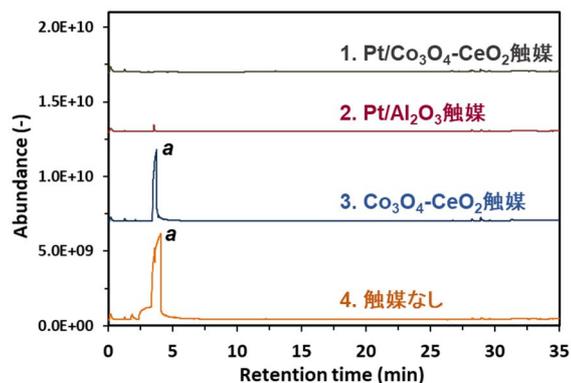


図 1 トルエン蒸気を含むガスの触媒層通過後の成分 (250)

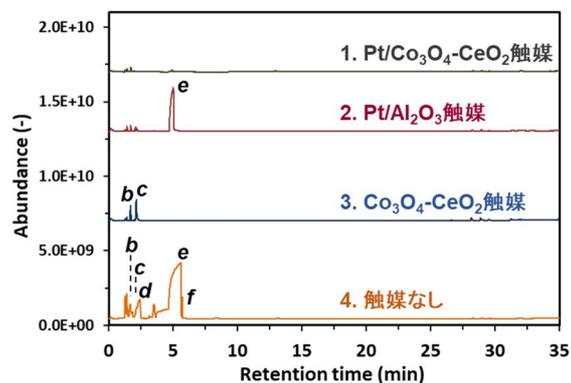


図 2 酢酸ブチル蒸気を含むガスの触媒層通過後の成分 (250)

シブチル(*n*)が含まれた(液体を分析)。

250 の槽内において揮発したシンナーを含むガスの触媒層通過後の成分を分析すると、ここでも市販 Pt/Al₂O₃ 触媒では、酢酸エチル(図 3-2*h*)、酢酸ブチル(*k*)が完全酸化されず残存し、Co₃O₄-CeO₂ 触媒ではおもにトルエンが残存した(図 3-3*j*)。

触媒充填なしの条件で通過した成分には、酢酸エステルの加水分解成分としての酢酸(図 3-4*i*)、トルエンの酸化成分と考えられるベンズアルデヒド(*m*)も観察されたが、これらのピークは 2-*tert*-ブチルオキシエタノール(*l*)、酢酸 3-メトキシブチル(*n*)とともに触媒層通過後にほぼ消失した。

Co₃O₄-CeO₂ 触媒層通過後のガス中には、前述と同様、加水分解成分およびその酸化成分であるエタノール(図 3-3*g*)、ブタノール(*h*)、ブタノール(*i*)が明確に検出され(図 3 の全イオンクロマトグラム中のピーク *g*, *h*'はそれぞれ複数の成分が重なっている)、完全酸化されていないことがわかった。Pt/Co₃O₄-CeO₂ 触媒層の通過により、すべての成分がほぼ完全酸化されることを確認した。

槽温度 200 で Pt/Co₃O₄-CeO₂ 触媒、Co₃O₄-CeO₂ 触媒を用いてシンナーを酸化させると、表面で炭素析出が進むことを使用後の触媒の示差熱分析の結果[2]から明らかにしている。一方、Pt/Al₂O₃ 触媒では析出は認められなかった[2]が 230 での酸化により多環芳香族類の副生成が顕著に認められた(図 4-2 の全イオンクロマトグラム中 26 ~ 35 分の領域)。Co₃O₄-CeO₂ 触媒でも多環芳香族類の副生成が認められた。これらの成分は蒸気圧が低いことから、表面への凝集が進み、触媒性能を劣化させる。Pt/Co₃O₄-CeO₂ 触媒ではこれらの成分がほぼ副生成することなく、酸化させることができた。

以上に記述した結果のほか、基礎活性評価、塗装ブース吹き付け排ガスを利用した処理性能評価等の結果に関し、文献[3-6]で公表を行っている。

文献

- [1] K. Inoue, Catalytic Oxidation Process and Thermal Characteristics of Toluene and Butyl Acetate Vapor in an Oven, J. Curr. Sci. Technol., 14, Article 17 1-9 (2024)
- [2] K. Inoue, Catalytic Treatment of Organic Solvent Vapor in a Baking Oven, Chem. Eng. Technol., 45, 198-203 (2022)
- [3] K. Inoue, S. Somekawa, H. Fujiwara, Y. Kawami, Catalytic oxidation of organic solvent vapour with Pt/Co₃O₄-CeO₂ supported on a honeycomb carrier, Can. J. Chem. Eng., 99, 571-577 (2021)
- [4] K. Inoue, S. Somekawa, Oxidation of toluene by Pt/Co₃O₄-CeO₂ catalyst prepared from pulverized cerium oxide, J. Curr. Sci. Technol., 9, 59-65 (2019)
- [5] K. Inoue, S. Somekawa, Treatment of Volatile Organic Compounds with a Pt/Co₃O₄-CeO₂ Catalyst, Chem. Eng. Technol., 42, 257-260 (2019) [Top Downloaded Paper 2018-2019]
- [6] K. Inoue, S. Somekawa, T. Shinoda, H. Fujiwara, Y. Kawami, Regeneration of Co₃O₄-CeO₂ catalyst used for odor elimination in an offset printing factory, J. Curr. Sci. Technol., 8, 51-55 (2018)

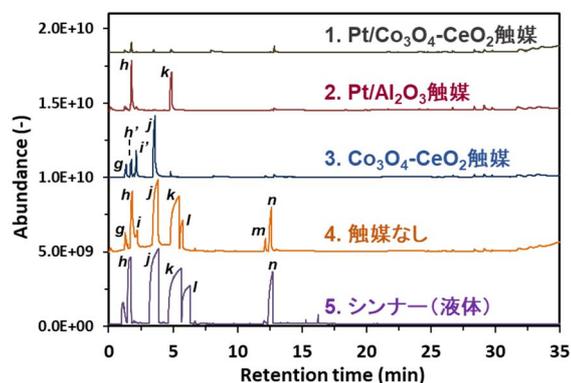


図3 シンナー蒸気を含むガスの触媒層通過後の成分 (250) およびシンナー(液体)の成分

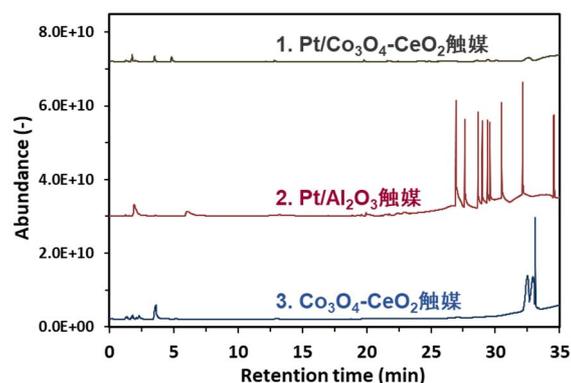


図4 シンナー蒸気を含むガスの触媒層通過後の成分 (230)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenichiro Inoue	4. 巻 14
2. 論文標題 Catalytic Oxidation Process and Thermal Characteristics of Toluene and Butyl Acetate Vapor in an Oven	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Current Science and Technology	6. 最初と最後の頁 17, 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.59796/jcst.V14N1.2024.17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenichiro Inoue	4. 巻 45
2. 論文標題 Catalytic Treatment of Organic Solvent Vapor in a Baking Oven	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering & Technology	6. 最初と最後の頁 198-203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ceat.202100375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenichiro Inoue, Shoichi Somekawa, Hiroyuki Fujiwara, Yoshimasa Kawami	4. 巻 99
2. 論文標題 Catalytic oxidation of organic solvent vapour with Pt/Co304-CeO2 supported on a honeycomb carrier	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Canadian Journal of Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 571-577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cjce.23867	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenichiro Inoue, Shoichi Somekawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Oxidation of toluene by Pt/Co304-CeO2 catalyst prepared from pulverized cerium oxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Current Science and Technology	6. 最初と最後の頁 59-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14456/jcst.2019.6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenichiro Inoue, Shoichi Somekawa	4. 巻 42
2. 論文標題 Treatment of Volatile Organic Compounds with a Pt/Co3O4-CeO2 Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Engineering & Technology	6. 最初と最後の頁 257-260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ceat.201800245	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 VOC処理用催化剤の製造方法	発明者 井上他	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、公開前	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 VOC処理用触媒の製造方法	発明者 井上他	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、公開前(PCT出願)	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 VOC処理用催化剤	発明者 井上他	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、公開前	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 VOC処理用触媒の製造方法	発明者 井上他	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、公開前	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計2件

産業財産権の名称 VOC処理用触媒の製造方法	発明者 井上他	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、第7344505号	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 VOC処理用触媒の製造方法、VOC処理方法及びVOC処理用触媒	発明者 井上他	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、第7119256号	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------