

論文

高価な貴金属を使用しないCo, Ce系酸化物触媒と省エネ型処理装置の実用化に向けて

染川 正一^{*1)} 井上 潤^{*1)} 水越 厚史^{*2)} 萩原 利哉^{*3)} 藤井 恭子^{*4)}
 小島 正行^{*5)} 篠田 勉^{*5)}

Commercial production of noble-metal-free Co, Ce oxide catalyst and energy saving odor elimination system

Shouichi Somekawa^{*1)}, Jun Inoue^{*1)}, Atsushi Mizukoshi^{*2)}, Toshiya Hagiwara^{*3)}, Kyoko Hujii^{*4)}
 Masayuki Kojima^{*5)}, Tsutomu Shinoda^{*5)}

A noble-metal-free catalyst was developed using Co, Ce oxide for odor control. The catalyst has some merits, for example tar and ethyl acetate can be decomposed totally at a lower temperature than using a commercial Pt catalyst. In practical applications with extremely high gas flow rates, coating the catalyst on a honeycomb-type or pellet-type ceramic is essential because this lowers the pressure drop prevalent in large-scale reactors. In this study, a porous Co, Ce oxide catalyst was coated on a honeycomb-type ceramic, and the results show increased performance. Manufacturing of the Co, Ce catalysts and cost reduction of the odor control system (52% down of energy saving, 25% down from the initial cost) were achieved. Field tests were carried out using the Co, Ce catalysts in painting and printing factories, and the like. The performance of odor cleaning in the field was confirmed by the test using the honeycomb-type Co, Ce oxide catalysts.

キーワード：金属酸化物触媒，悪臭処理，省エネ，製品化，処理装置付き塗装乾燥炉

Keywords：Metal oxides catalysts, Odor control, Energy-saving, Manufacturing, Printing dryer with odor control unit

1. はじめに

VOC（揮発性有機化合物）は大気汚染，健康被害及び悪臭苦情の原因となりうる。VOC処理のニーズは塗装，印刷，クリーニング，ごみ処理，食品など多業種に渡っている。VOCを処理する方法として，吸着法，薬液吸収法，燃焼法などがある。触媒を用いる方法は燃焼法に該当し，VOC等の有機物を燃焼させて，水と二酸化炭素にする事で浄化している。触媒を用いずに直接排ガス中のVOCを燃焼させるためには700～800℃の高温が必要であるのに対し，触媒を用いると250～350℃の比較的低い温度でもVOCを完全燃焼する事が可能となる。また，触媒層に加熱した排ガスを通過させ，分解対象物と触媒を0.05秒ほど接触させるだけで処理が達成される。

これまで我々は白金等の高価な貴金属を用いないCo, Ce系酸化物の触媒を開発してきた^{(1)~(3)}。工場での大流量排ガ

スに対応可能で，低圧損，且つ従来の白金触媒と代替可能な成形触媒の作製技術を確立した。このCo, Ce系酸化物触媒は酢酸エチルなどの脂肪酸エステルやヤニ類を市販の白金触媒より100℃程度低温で分解可能である事，ヤニやSi系触媒毒に強い事等，従来の白金触媒には無い利点を有する事も明らかになっている⁽³⁾。試作したハニカム型Co, Ce系酸化物触媒の外観を図1に示す。Co, Ce系酸化物触媒は市販のハニカム型セラミック担体表面にコーティングされている。

触媒の製品化のためには，実環境下での性能試験が必要である。そこで，触媒作製の製品化に向けて，量産化の検討，

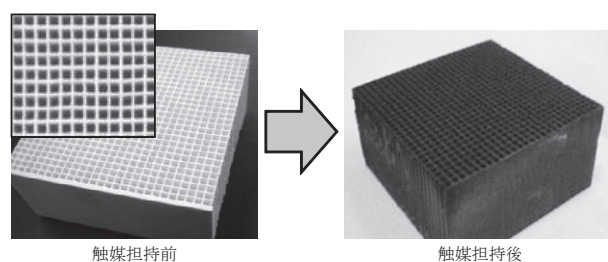


図1. 触媒担持前のセラミック担体とCo, Ce系酸化物触媒を担持したハニカム型触媒の外観（150 cm角×高さ5 cm）

事業名 平成23年度 基盤研究

*1) 材料技術グループ

*2) 環境技術グループ

*3) 城南支所

*4) バイオ応用技術グループ

*5) 地域結集事業推進室

長時間耐久実験，可搬式触媒処理試験装置を各種工場に持ち込んでの排ガス処理実証試験，開発触媒を搭載した処理装置一体型塗装乾燥炉試作機を用いた省エネ効果確認のための実負荷試験を行った。

2. 実験

2.1 量産化に向けた触媒作製技術の探索 触媒の低コストでの量産化に向けて，浸漬時間の割り出しや工業用試薬へ原料の変更等の検討を行った。触媒担持手順の概略を図2に示した。作製後の触媒品質確認は流通式の触媒反応装置を用いた触媒活性評価にて行った。

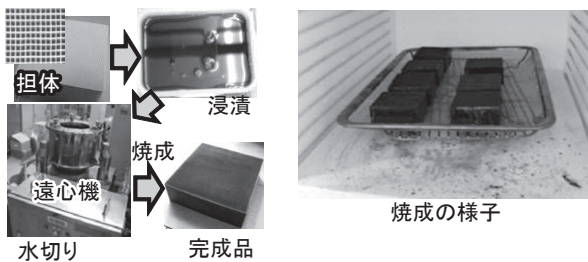


図2. 触媒担持手順の概略

2.2 長時間耐久試験 長時間運転時の触媒活性変化を調べるため，流通式触媒反応装置（触媒量：250 ml）を用いて実機同様の風速と処理温度の負荷を連続的にかけ，その処理性能を測定する試験を行った。活性評価する際の分解対象物として酢酸エチルを用い，反応前後の酢酸エチルの濃度はPID（光イオン化検出）式センサを用いて測定した。

2.3 実証試験 可搬式触媒試験装置（図3）を工場現場に持ち込み，実際の排ガスを取り込んで試験を行った。本装置は，ガス導入用の送風機，空気加熱ヒータ，触媒槽及び計測部から構成される。触媒槽の入口温度が設定温度に到達した後，一定量の排ガスを取り込み，処理前の原ガス及び処理後のガスを臭気袋に採取し，3点比較式臭袋法にて臭気濃度を測定した。3点比較式臭袋法は5名のパネラーで，何倍に薄めた時ににおいがなくなるかでのにおいの程度を数値化する官能試験であり，悪臭処理の指標によく用いられる。

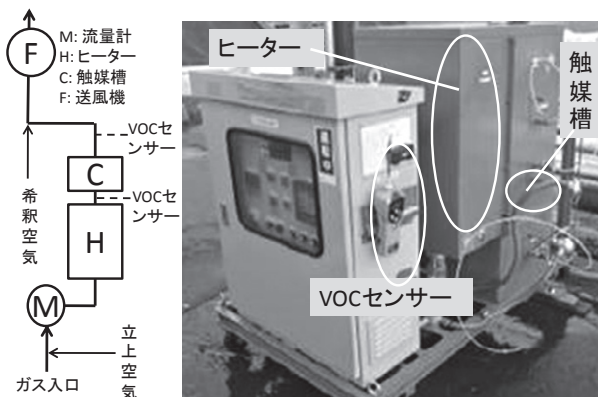


図3. 処理のフロー（左）と可搬式触媒試験装置の外観（右）

2.4 処理装置一体型塗装乾燥炉の実負荷試験 試作した処理装置一体型塗装乾燥炉（図4）に開発触媒を搭載し，塗装工程を再現（図5）して実負荷試験を行った。本装置は乾燥炉の上部に処理装置を組み込み，反応熱を利用して省エネを実現する仕組みである。メラミン系塗料をアルミ板にスプレーし，それを130℃の乾燥温度で乾燥させた。このとき排出されるガスを処理装置に導いた。触媒には15 cm角のハニカムタイプを用いた。空間速度（SV）は30000 h⁻¹になる様に設定した。触媒層の温度は300℃とした。

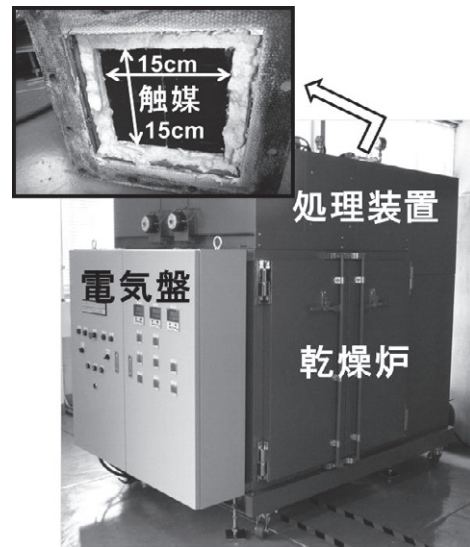


図4. 試作した処理装置一体型塗装乾燥炉と充填した開発触媒の様子

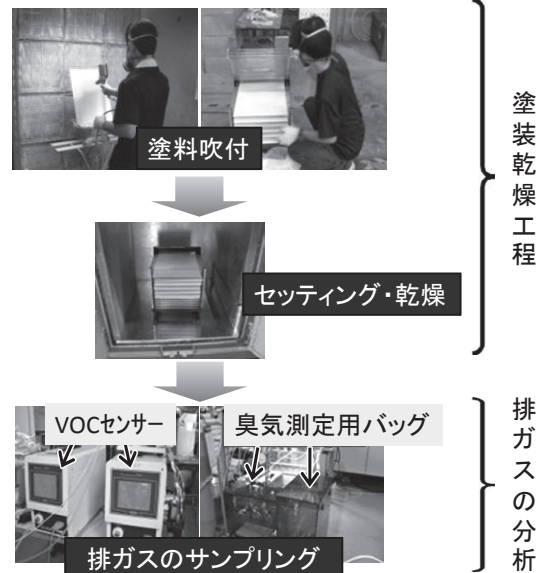


図5. 塗装乾燥工程実負荷試験の様子

3. 結果と考察

3.1 量産化に向けた触媒作製条件の探索 量産に適した触媒の最適な担持法を確立するため，焼成温度や焼成時間，浸漬液の微調整，浸漬時間，工業用試薬への変更等の

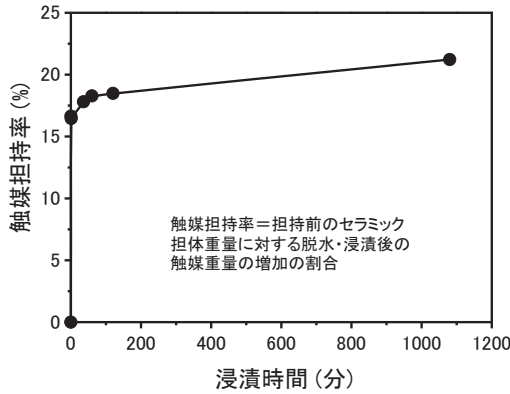


図6. 浸漬時間と担持量の関係

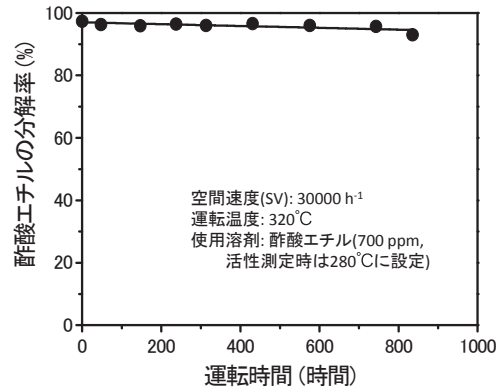


図8. 長時間運転時の酢酸エチル分解活性の経時変化

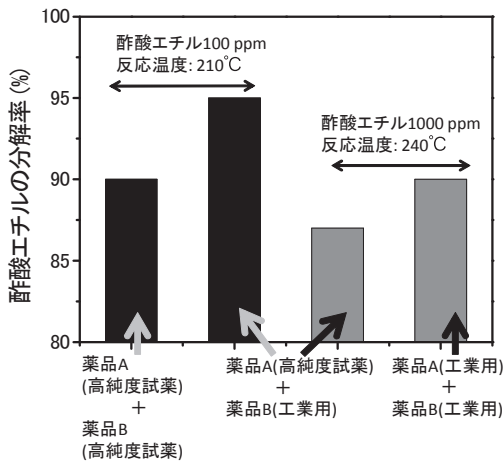


図7. 高純度試薬から工業用試薬に変えた際の活性変化 (SV: 22000 h⁻¹)

検討を行った。ここでは浸漬時間と試薬の変更について述べる。触媒液への浸漬時間(図6)については、1000時間浸漬しても1分の浸漬の場合と比べて担持量の増加はわずかである事がわかった。時間が短い事は、製造工程の短縮化にとって有利になる。また、量産のためには、安価な工業用試薬を用いる必要がある事から、工業用試薬への変更を試みた。結果を図7に示す。工業用薬品を使用しても同一の反応条件での分解率の低下は見られず、むしろやや増加している事がわかった。この理由としては不純物が触媒活性に効いた、粒子径が小さくなった等、活性が高くなる要因が存在した事が推測された。

3.2 長時間耐久試験 触媒評価装置の運転条件を実機同様の風速と処理温度、即ちSV: 30000 h⁻¹、処理温度: 320°Cに設定し、連続運転を行い、定期的に触媒活性の変化を調べた。SV(空間速度)とは触媒量に対する排ガス処理量を表しており、例えば、SV: 30000 h⁻¹とは、触媒1Lに対して1時間当たり30000Lの排ガスを処理するという意味である。結果を図8に示した。約800時間の連続運転において、分解率は高いレベルを維持しており、劣化の兆候は見られなかった。活性劣化の原因となりうる熱によるシンタリングや触媒層の剥離は起きていない事が推測された。

3.3 実証試験 VOCを含む排ガスが発生する幾つかの工場にて実証試験を実施した。ここでは印刷工場と塗装工場の試験結果について述べる。

表1には印刷工場にて実証試験を行った結果をまとめた。原ガス濃度は臭気濃度50000から79000まで変化していた。これは紙幅や紙面上のインク量等の運転条件の違いによるものと推定される。開発触媒と白金触媒では処理風量を若干低減した負荷比0.75の場合で臭気濃度300前後の数値が得られた。臭気濃度300という値はしばしば装置保証値として使用されている事もあり、臭気濃度300くらいまで下がればほぼ無臭近くまで処理できたとみなす事が可能なレベルである。一方、負荷比1の触媒の場合には臭気濃度300以下を満足できなかった。その理由として、出口温度が400°Cに達していた既設設備の温度上昇率に比べて、可搬型実験装置の触媒層出口温度の上昇率が少なかった事から、発熱量の多いガス成分が既設処理装置から可搬式触媒試験装置に排ガスを導入するためのフレキ管内で冷却凝固された事による反応熱不足がその一因として考えられる。負荷比0.75の場合には処理量が少なかったため、反応熱が不足しても十分分解が可能であったと推測される。

表2は塗装工場で実施した実証試験結果を示している。塗料の種類や塗装品の量(乾燥量)、乾燥温度、乾燥時間等の違いによって原ガスの臭気濃度は500から32000まで変

表1. 排ガス処理実証試験の結果(印刷工場)

使用触媒	開発触媒		白金触媒	
	1	0.75	1	0.75
触媒層の入口温度	351°C	353°C	349°C	352°C
触媒層の出口温度	355°C	342°C	361°C	343°C
臭気濃度(処理前)	79000	79000	50000	50000
臭気濃度(処理後)	2500	250	1000	320

*既設設備の空間速度(SV)を1とした
(可搬型触媒試験装置: 触媒 250 ml, 導入ガス量 0.09 Nm³/min (SV: 22000 h⁻¹=負荷比: 1), 入口設定温度: 350°C)

化した。処理後は1300から79まで臭気濃度が減少していた。一部処理後臭気濃度の高いもの(エポキシ)が出てきた原因については、触媒燃焼過程で生じた副生成物が関与している可能性があり、現在調査中である。

これら実証試験によって、開発触媒は市販白金触媒とほぼ同等の性能で排ガス処理が可能である事がわかった。

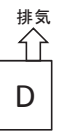
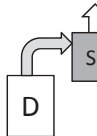
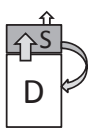
表2. 排ガス処理実証試験の結果(塗装工場)

塗料(液)の種類	メラミン		エポキシ	ウレタン	
	触媒層の入口温度	285℃	285℃	285℃	310℃
臭気濃度(処理前)	3200	25000	32000	2500	500
臭気濃度(処理後)	79	250	1300	100	130

(可搬型触媒試験装置：触媒 250 ml, 導入ガス量0.13 Nm³/min (SV : 30000 h⁻¹), 処理温度285-310℃)

3. 4 試作した開発触媒搭載の処理装置一体型塗装乾燥炉を用いた実負荷試験による省エネ検証 試作した乾燥容量1 m³の処理装置一体型塗装乾燥装置で実負荷試験を行い、その省エネ性と排ガス処理能力を評価した。触媒入口温度が300℃に到達後、乾燥炉内に塗装物を入れ、乾燥炉扉を閉めて乾燥を開始した。触媒出口温度はVOCの分解反応熱により30℃程度上昇、その間に、乾燥炉は乾燥ヒータと調整弁で制御される処理装置からの熱風で昇温され130℃に到達した。試作機の本来の乾燥炉吸気量1 m³/minを0.6 m³/minまで落とし、その反応熱を含む触媒出口から排出される浄化ガスを再び乾燥炉内に循環させることで、加熱エネルギーの大幅な削減を図ると共に、一部熱交換器を経由さ

表3. 排ガス処理実証試験の結果(印刷工場)

方式	従来方式		開発品方式
	乾燥炉(処理装置なし)	乾燥炉+処理装置(別々)	乾燥炉+処理装置(一体)
構造模式図(D: 乾燥炉, S: 処理装置)			
設備電力	40.4 kW	112.2 kW	51.7 kW
電気代	37.5万円/年	112.2万円/年	48.7万円/年
消耗品費	6万円/年	29万円/年	20万円/年
運転費	43.5万円/年	141.2万円/年	68.7万円/年
脱臭効率*	—	—	99.8%

*臭気濃度により算出した
(エネルギー計算に用いた運転条件→乾燥炉容積：5 m³, 昇温時間：60分, 乾燥時間：80分, 稼働回数：2回/日×260日/年, 電気代：20円/kWh, 気温：20℃)

せて処理装置流入ガスの昇温に利用する事で省エネ運転を行う事ができた。開発触媒はヤニを分解しやすいため、発生するヤニによる製品への影響はみられなかった。表3に装置性能をまとめた。効果として、運転費は68.7万円/年で従来方式より52%減少し、省面積性では上部搭載機構の採用で設置面積がゼロとなった。また、イニシャルコストも2~3割削減できた。これらの結果を踏まえ、小塗装工場のニーズである省面積、運転費、本体価を満足する、Co, Ce系酸化物触媒を搭載した乾燥炉容積5, 10 m³の排ガス処理装置一体型塗装乾燥炉を製品化した。

4. まとめ

開発したCo, Ce系酸化物触媒の製品化に向けて、製造技術開発や長時間耐久試験、工場における実証試験、開発触媒を搭載した処理装置の省エネ性の検討を行った。開発触媒は白金触媒とほぼ同等の性能を持ち、白金触媒の代替品としての使用が期待できる事がわかった。また、乾燥炉用処理装置の実負荷試験の結果から、処理装置浄化ガスを乾燥炉に戻す方式とヤニ分解に優れた開発触媒の採用で、VOCとヤニの同時処理が可能になり、省面積・省エネ・低維持費を満足できる結果となった。

今後はサンプル出荷を行うと同時に数年単位の長期的な影響を調査し、製品の普及を進めていく。現在、環境浄化用触媒(主に白金触媒)の市場は150億円ほどであるが、白金触媒にはない利点を生かして関係機関と連携しながら市場拡大を目指していく予定である。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月14日再受付)

文 献

- (1) Shouichi Somekawa, Leny Yuliati, Asako Ishikawa, Kazuhiro Takanabe, and Kazunari Domen, "Simple, Low-cost Preparation of High Surface Area Co₃O₄-CeO₂ Catalysts for Total Decomposition of Toluene, Chemis. Lett. 39, pp.26-27 (2010)
- (2) 染川正一, 堂免一成: 「安価な金属酸化物触媒を用いたVOCの処理」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.5, pp.48-51 (2010)
- (3) 堂免一成, 染川正一, 藤井恭子, 篠田勉, 萩原利哉, 小島正行, 瀬戸山亨: 「VOC分解触媒の開発」, 東京都地域結集型研究開発プログラム成果集II, pp.29-30 (2011)