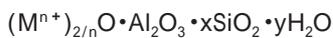


ゼオライトを複合した高活性VOC燃焼触媒

南陽研究所 ゼオライトグループ 小林 涉
高光 泰之
中野 雅雄

1. はじめに

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、組成式



n : 陽イオンMの価数

x : 2以上の数

y : 0以上の数

で表すことができる。珪素、アルミニウム、酸素からなる骨格由来の均一な細孔を有しており、アルミニウムの部分の不足した正電荷を補う形でカチオン(M^{n+})が保持されている。この特異な構造に起因して吸着能・イオン交換能・触媒能などをもつことから、さまざまな分野で使用されている。中でもハイシリカゼオライトと呼ばれる高 SiO_2/Al_2O_3 比のゼオライトは、優れた疎水性・耐熱性を持っており、石油精製・石油化学用触媒、自動車触媒にも使用されている^{1),2)}。表1に東ソーの製造しているハイシリカゼオライトの製品群を示した³⁾。

一方、VOC（揮発性有機化合物、Volatile Organic Compoundの略）は、溶剤、接着剤、化学品原料等に広く使用されている。しかしながら、その多くは大気中に排出され、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質（SPM）の原因となっているため、改正大気汚染防止法（2006年4月1日施行予定）で規制されることとなった⁴⁾。この改正法では、法規制と自主的取組による、いわゆる“ベストミックス”によりVOCの排出削減が行われるとされている。排出削減が求められる

VOC排ガスの特徴としては、希薄かつ大風量、塩素化VOCを含有、などがあげられ、従来のVOC排ガス処理方法では処理が困難とされていた。

我々は、ゼオライトの触媒機能に着目し、VOC排ガスの処理について検討を行ってきた。その結果、ゼオライトを複合した触媒がVOC浄化に対して非常に高い活性を示すことを見出した。本触媒を用いた排ガス浄化システムが、自社内のプロセスに設置され稼動中である。

本稿では、塩素化VOCの一種であるEDC（1,2-ジクロロエタン）の触媒燃焼の検討を通して開発した“ゼオライトを複合した高活性VOC燃焼触媒”の特徴および種々のVOCへの適用について紹介する。

2. 実験方法

[1] 触媒調製

東ソー製のゼオライトおよび市販のアルミナを触媒担体として用いた。これらの担体をイオン交換法もしくは含浸担持法を用いて修飾・触媒化した後に、触媒性能評価に用いた。なお、本稿ではゼオライト構造はアルファベット3文字（構造コード）で表記した。カチオン種を構造コードの前に、 SiO_2/Al_2O_3 比を構造コードの後の括弧内に記載した。

[2] 触媒性能評価方法

常圧固定床流通式の反応装置を用い、触媒の性能評価を行った。所定のガス組成・流量に調整したVOC

表1 東ソーのハイシリカゼオライト製品群

商品名	ゼオライト名	構造コード	SiO_2/Al_2O_3 比	カチオン種
HSZ-300s	Y型	FAU	5~400	Na、 NH_4 、H
HSZ-500s	L型	LTL	6	K
HSZ-600s	モルデナイト	MOR	18~240	Na、H
HSZ-700s	フェリエライト	FER	18	K
HSZ-900s	型	BEA	27~500	NH_4 、H

含有ガスを触媒層に流通させ、触媒層の通過前後のガスをガスクロマトグラフにより分析し、VOCの転化率、副生物の生成率を求めた。反応温度は、触媒層を電気炉で加熱し制御した。

またVOCの吸着特性を、昇温脱離法 (TPD : Temperature Programmed Desorption) により評価した。

3. 結果と考察

[1] EDC燃焼触媒のスクリーニング

塩素化VOCの触媒燃焼については、固体酸触媒が高活性であることが報告されている⁵⁾。そこで、各種モルデナイト (MOR) を用い、酸性質の影響について検討を行った。

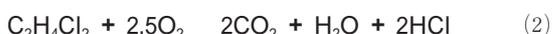
まず、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が16のMORを用い、固体酸性質を持つH-MOR(16)と、これをNaイオン交換したNa-MOR(16)のEDC触媒燃焼特性を比較したところ、

EDC転化率 : H-MOR(16) < Na-MOR(16)

CO_2 生成率 : H-MOR(16) > Na-MOR(16)

という傾向が見られた。

Na-MOR(16)の場合、EDCの転化率は高いものの、 CO_2 生成 (酸化分解) 率は低いことがわかった。これは式(1)のような脱塩酸反応は容易に進行するものの、式(2)のような CO_2 生成反応は進行しづらいためと推察される。一方、H-MOR(16)は式(2)の CO_2 生成を促進する能力がNa-MOR(16)よりも高いことから、EDCの酸化分解はMORの酸点上で進行しているものと推察される。そのため従来の報告通り、固体酸触媒が塩素化VOCの触媒燃焼、すなわち CO_2 までの酸化分解 (浄化) に有効であると考えられる。



しかしながら、H-MOR(16)のEDC酸化分解能は十分ではない。そこで、酸化活性を向上させるためPt担持 (0.5wt%) を行った。これらのゼオライトに加えて、H-MOR(226)および2種類のアルミナ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2}$) を担体として用いた。その触媒評価結果を図1に示したが、Ptを担持した触媒では転化したEDCのほとんどが CO_2 となったため、EDC転化率 (EDC酸化分解率) で比較している。

まず、MOR系触媒についてEDC転化率を比較すると、その序列は、Pt/Na-MOR(16) > Pt/H-MOR(16) > Pt/H-MOR(226)となった。Ptを担持した触媒系で

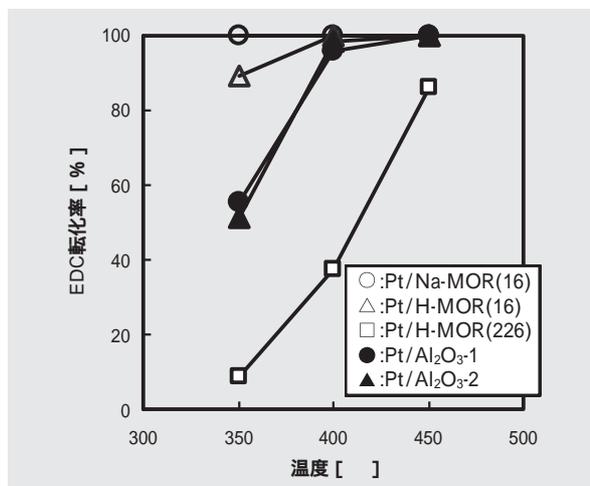


図1 Pt担持MOR触媒のEDC分解特性

EDC = 8,000ppm, $\text{O}_2 = 8.5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 8\%$, N_2 -Balance
SV = 10,000h⁻¹

は、Na-MOR(16) > H-MOR(16)系となっており、Pt担持前とは活性の序列が逆転している。また、Na以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属でイオン交換したMOR(16)においても同様の傾向が見られた。これらのことから、EDC (塩素化VOC) の酸化分解には必ずしも酸点が必要ではないと考えられる。

また、Pt/H-MOR(226)の触媒活性が最も低いことから、ゼオライトのアルミニウムサイトが本反応の活性に大きな影響を与えていると考えられる。

一方、アルミナを担体とした触媒はその種類によらずほぼ同等のEDC転化率を示し、350°CのEDC転化率はMOR(16)を担体とした触媒より低いものであった。Pt/Al₂O₃は一般的にVOCの触媒燃焼に用いられるものであるが、Ptを担持したMOR(16)はそのPt/Al₂O₃よりも高い触媒活性を持つことが分かった。

次に、これら触媒の担体について、EDCの吸着能をEDC-TPDにより検討した結果を図2および表2に示す。EDC吸着量の序列は、Na-MOR(16) > H-MOR

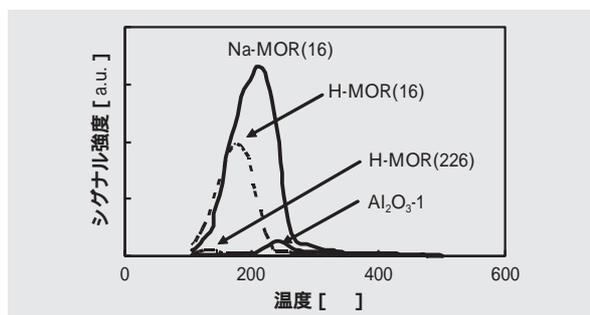


図2 EDC-TPDプロファイル

表2 各種担体のEDC吸着量

試料	EDC吸着量 [μ mol/g]
Na-MOR(16)	322
H-MOR(16)	157
H-MOR(226)	0.7
Al ₂ O ₃ -1	27

(16)>Al₂O₃-1 H-MOR (226) であり、EDCの吸着量の序列とPt担持触媒とした際のEDC分解活性の序列が一致した。EDCの吸着には、ゼオライトのカチオンサイト(イオン交換サイト)が有用であり、カチオン種としてはH⁺よりもNa⁺が好ましいと考えられる⁶⁾。

以上の結果から、EDCの触媒分解には“EDCの吸着サイト(ゼオライトのAlサイト)”と“EDCの分解サイト(Pt)”の両方が備わった触媒が高活性であるといえる。

[2] EDCの燃焼触媒の寿命試験

Pt/Na-MOR(16)、Pt/Al₂O₃-1およびPt/Al₂O₃-2について450 で200時間の寿命試験を行った結果を図3に示した。

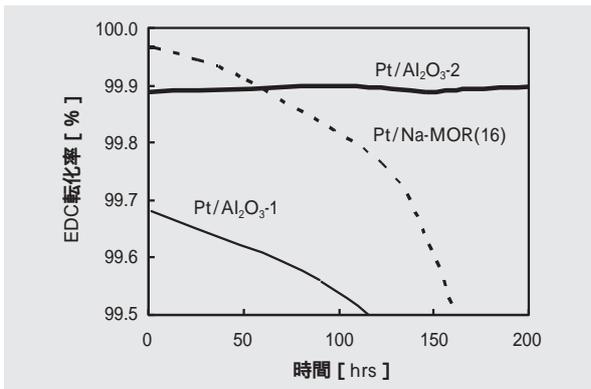


図3 各種Pt担持触媒の寿命試験結果

EDC = 8,000ppm, O₂ = 8.5%, H₂O = 8%, N₂-Balance 450, SV = 10,000h⁻¹

Pt/Na-MOR(16)およびPt/Al₂O₃-1は、EDC転化率が時間とともに低下していく傾向が見られたのに対し、Pt/Al₂O₃-2は200時間にわたって安定したEDC転化率を示した。この原因を解析するために、種々検討を行ったところ、Pt/Na-MOR(16)およびPt/Al₂O₃-1は450 × 200時間の試験後にPtが凝集しているのに対し、Pt/Al₂O₃-2ではPtは高分散な状態が保持されてい

ることが確認された。このことから、EDC転化率の低下の原因はPtの凝集による活性点の減少と考えられた。さらに、Ptの凝集しやすさはPtと担体の相互作用に起因すると考えられ、詳細は不明ではあるがAl₂O₃-2は担持されたPtとの親和力が強く、安定した触媒性能が得られたものと推定される。

[3] ゼオライト複合触媒の開発

前述のPt/Al₂O₃-2は、図3に示すように長寿命触媒ではあったが、図1に示すように低温活性が低いという課題がある。一方、これまでの検討からEDC酸化分解にはEDCの吸着サイトと分解サイトの両方が必要であること、およびこれらのサイトは必ずしも同じである必要はないと考えられる。そこで、EDC吸着能が高かったNa-MOR(16)とPtの凝集が起こりにくいPt/Al₂O₃-2とを複合化することで、初期活性と耐久性を兼ね備えた触媒になるのではないかと考えた。

図4に、Na-MOR(16)とPt/Al₂O₃-2とを複合化した“ゼオライト複合触媒(Hybrid-Catalyst)”の触媒評価結果を示した。350 のEDC浄化率は高く、予想通りPt/Al₂O₃-2の低温活性を向上させることが出来た。更に、Pt量を0.25%まで低減させた場合でも0.5%と同様に高い性能を示した。一方Pt/Al₂O₃-2の場合、Pt量を1.0%まで増大させることで350 のEDC転化率を向上させることは出来たものの、その効果はゼオライトを複合化した場合と比較して小さいものであった。

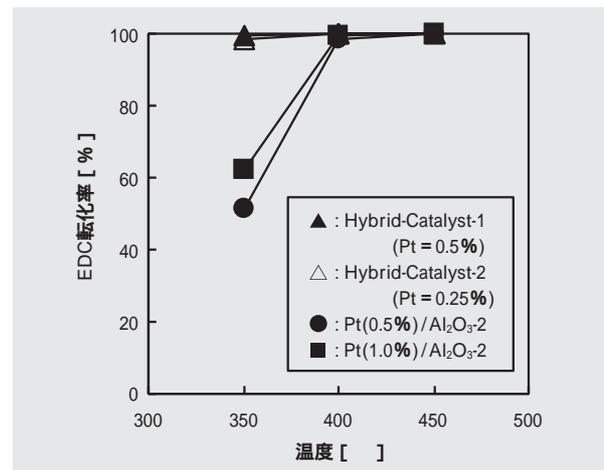


図4 ゼオライト複合触媒のEDC分解特性比較

EDC = 8,000ppm, O₂ = 8.5%, H₂O = 8%, N₂-Balance 450, SV = 10,000h⁻¹

図5には450 での寿命試験の結果を示したが、Pt/Na-MOR(16)が200時間で活性低下を示しているの

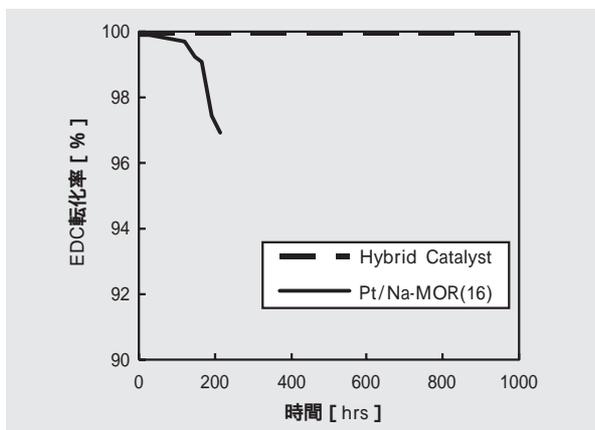


図5 ゼオライト複合触媒の寿命試験結果

EDC = 8,000ppm, $O_2 = 8.5\%$, $H_2O = 8\%$, N_2 -Balance 450, $SV = 10,000h^{-1}$

に対し、ゼオライト複合触媒は1000時間以上にわたり高い活性を保持している。

以上の結果より、ゼオライト（EDC吸着機能）とPt/ Al_2O_3 （EDC酸化分解機能）とを組み合わせることで、高活性・高耐久性の触媒を得ることができた。

[4] プラント排ガスへの適応

このようにして開発したゼオライトとPt/ Al_2O_3 の複合触媒は、現在自社内のプラント排ガスの処理設備として稼動中である。図6に最近の運転状況を示す。排ガス設備稼働以降、運転温度およびVOCの浄化性能は安定して推移している。使用している触媒はハニカム構造であるが、従来のハニカム触媒と比較して重量が約半分の軽量タイプである。図7にハニカム触媒の写真およびその拡大図を示す。

[5] 各種VOCの燃焼特性

前述のコンセプトで開発したゼオライト複合触媒は、種々のVOCに対して適用することが可能である。図8にはVOCとしてイソプロピルアルコール（IPA）、酢酸エチル（EtOAc）、および1-2ジクロロエタン（EDC）について、VOC=500ppm、 $SV=40,000h^{-1}$ の条件下において、ゼオライト複合触媒（ハニカム形状）と市販のPt/ Al_2O_3 ハニカム触媒を用い、VOC分解試験を行った結果を示す。予想通りゼオライト複合触媒はPt/ Al_2O_3 よりも高い活性を示す結果となった。

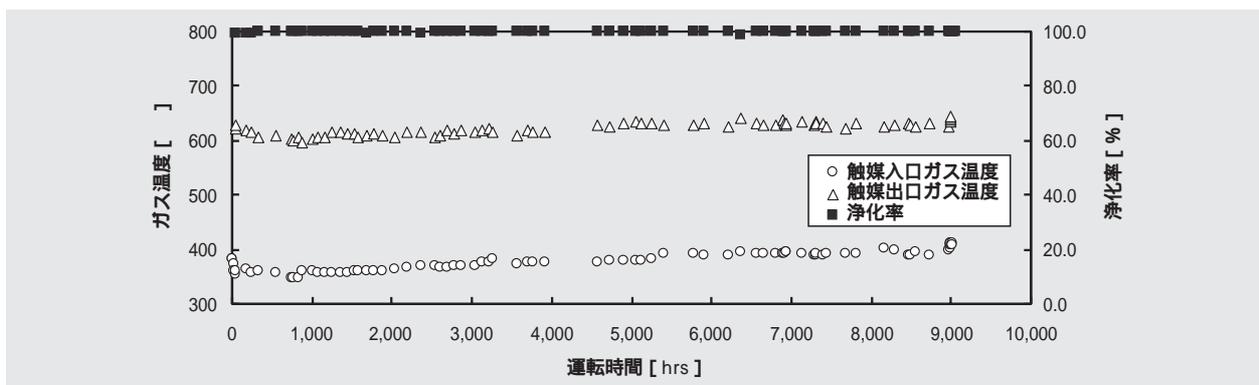


図6 ゼオライト複合触媒の社内プラントでの運転状況

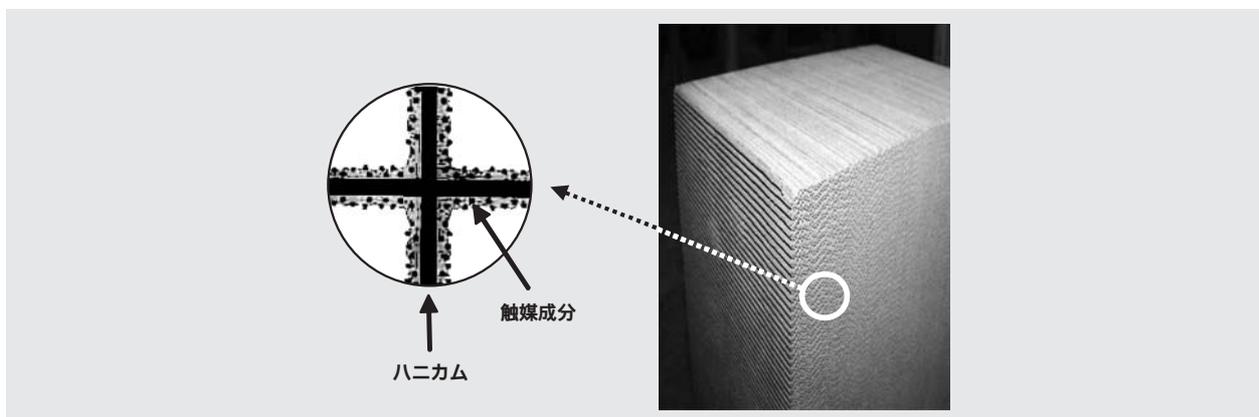


図7 ハニカム触媒及び拡大図

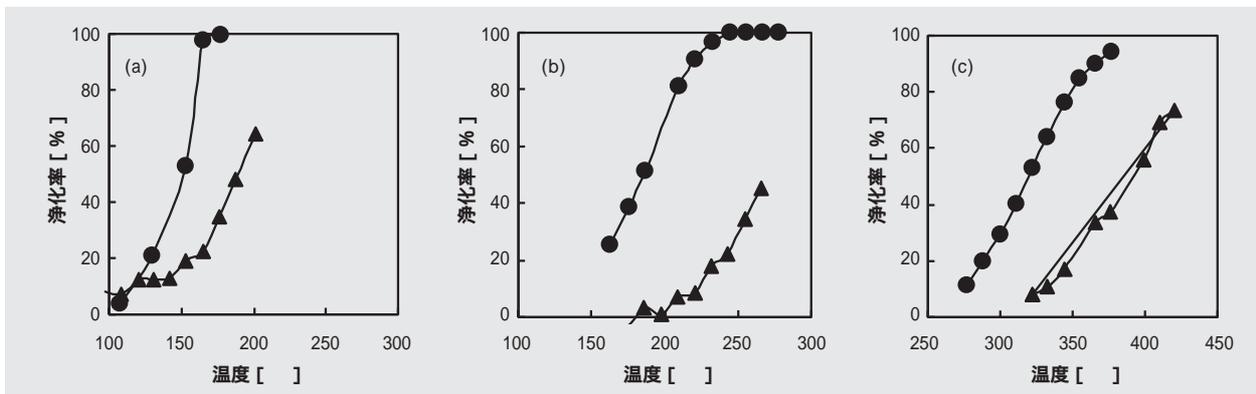


図8 ゼオライト複合触媒（ハニカム形状）と市販のPt/Al₂O₃ハニカム触媒の性能比較

○：ゼオライト複合触媒（ハニカム形状），△：市販のPt/Al₂O₃ハニカム触媒
 VOC = 500ppm, O₂ = 18.5%, H₂O = 1.5%, SV = 40,000h⁻¹
 (a) イソプロピルアルコール, (b) 酢酸エチル, (c) 1,2-ジクロロエタン

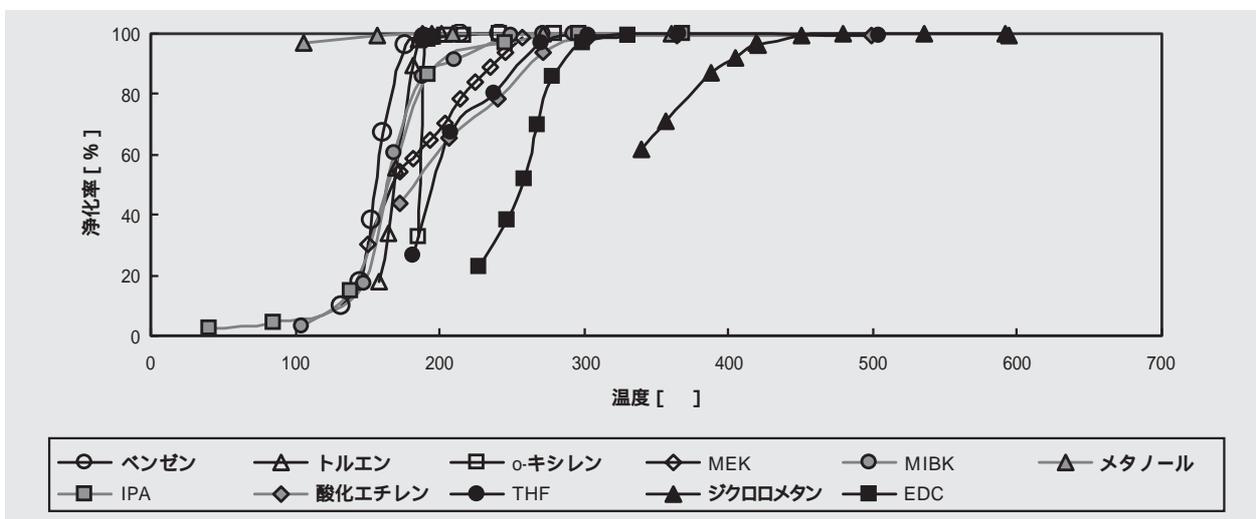


図9 ゼオライト複合触媒による各種VOCの浄化特性（実験条件は図8と同様）

図9には種々のVOCにゼオライト複合触媒を適用した結果をまとめた。いずれのVOCに対してもPt/Al₂O₃と同等以上の性能を示した。これらの結果から低濃度・大風量（高SV）で種々のVOCを処理することが可能であり、今後必要と考えられるVOCの処理に適した触媒であるといえる。

4. まとめ

今回開発したゼオライトを複合したVOC燃焼触媒は、従来のPt/Al₂O₃触媒よりも少ないPt量で高いVOC浄化性能を示す。この触媒は、これまでは困難とされていた塩素化VOCへの適応も可能であり、またトルエンの代替溶剤として使用が拡大しているIPAや酢酸エチルについても非常に高い浄化性能を有している。今

後、本開発触媒が多方面で利用されることを期待する。

参考文献

- 1) 福島利久、第32回化学懇談会要旨集、5(2000)
- 2) M. Nakano, H. Ogawa, K. Itabashi, 東ソー研究報告, 45, 29(2001)
- 3) 東ソー(株)HP <http://www.tosoh.co.jp/zeolite/>
- 4) 大気汚染防止法施行令の一部を改正する政令(平成17年6月10日公布)
- 5) M. Tajima, M. Niwa, Y. Fujii, Y. Koinuma, R. Aizawa, S. Kushiya, S. Kobayashi, K. Mizuno and H. Ohuchi, *Applied Catalysis B*, 9, 167(1996)
- 6) W. Kobayashi, Y. Ito, and M. Nakano, *Science and Technology in Catalysis 2002*, 411(2002)