

## ゼオライトに担持した金属種のオゾン分解触媒としての VOC 分解に及ぼす効果

(産総研(AIST))○(正)菅澤 正己\*・(正)金 賢夏・尾形 敦

**1. 緒言** 揮発性有機化合物 (VOC) は、光化学オキシダントや浮遊粒子物質の原因の一つと考えられている。日本国内では平成 18 年から塗装、乾燥、工業洗浄、印刷、貯蔵等の大規模発生施設に関して大気汚染防止法で VOC 排出規制が実施されている。しかしながら、中小発生源に関しては、焼却、触媒燃焼、吸着等の従来法が、設置に広いスペースを要する上にそのコストが高いため、適切な処理法が確立されない。

一方、触媒法は、装置を小型化して低コスト化ができるならば、中小発生源用の最も有効な技術の一つとなり得る。従来より触媒法では Pt や Pd のような貴金属が用いられてきたが、これらは将来、自動車触媒、燃焼触媒、燃料電池の電極等の利用分野の拡大による消費量の増大のため使用を制限される可能性がある。

最近、酸化マンガン、Cu/Cr 等のオゾン (O<sub>3</sub>) 分解触媒を用いた VOC の酸化分解反応が研究されている。オゾン分解触媒は Mn、Cu 等の卑金属の使用が可能で、室温付近の低い反応温度で作用する利点がある。

したがって、本研究では Fe、Ni、Ag、Co、Mn を活性種としたオゾン分解触媒を用いてトルエン (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) の酸化分解反応の検討を行った。その際、ゼオライトの 1 種である ZSM-5 を触媒担体および参照触媒として用いて、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> の転化率および生成物に与える影響と O<sub>3</sub> の挙動を調べた。

**2. 実験** Fe、Ni、Ag、Co、Mn は、それぞれの金属塩水溶液を用いて ZSM-5 に含浸法により担持した。触媒は金属成分が 5wt% になるよう調製した。

外径 12.5mm、内径 10.0mm、長さ 210mm の石英管を用いた沿面放電型リアクタ (SFR) に純酸素ガスを通すことにより必要な濃度の O<sub>3</sub> を発生させた。O<sub>3</sub> は SFR により放電パワー 0.20~1.00 W で発生させた。

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> は、5°C に保った恒温槽に浸したバブラーに入れた液状試料に N<sub>2</sub> ガスを通じて、所定濃度の蒸気圧のガスを得た。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> 濃度と流量を調節するために N<sub>2</sub> ガスと C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> を含んだ上記ガスを、それぞれ独立にマスフローコントローラで流速を制御して混合させた。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> ガス (0.4L/min) と O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> ガス (0.1L/min) を室温で混合し、混合ガス (0.5L/min) 中の C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> 濃度を 200 ppm、O<sub>3</sub> 濃度を 660~2700 ppm に調節して触媒リアクタに供給した。

触媒リアクタは、外径 12.5mm、内径 10.0mm の石英管で 0.5g の触媒を充填した。全ての触媒は使用前に空気雰囲気下、500°C で 1hr 酸化した。分解反応は電気炉によりリアクタを 100°C に保持して行った。

リアクタ下流の C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> と反応生成物の濃度を、光路長 2.5 m のガスセルと MCT 検出器を有するフーリエ変換赤外分光光度計により連続測定した。また残存 O<sub>3</sub> 濃度はリアクタ下流に設置したオゾンモニタにより測定し、リアクタ入口の O<sub>3</sub> 濃度と残存 O<sub>3</sub> 濃度の差から消費 O<sub>3</sub> 濃度を求めた。そしてリアクタに O<sub>3</sub> を供給しはじめてから 30min 後のデータを解析した。

**3. 実験結果** 主な分解生成物として CO と CO<sub>2</sub> が観察された。触媒によっては、微量生成物として HCOOH が観察された。O<sub>3</sub> 供給開始後 30min で C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> の転化率はほぼ一定の値を示しているにもかかわらず、反応の炭素収率は 1.0 以上であった。この結果から、気相中の C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> だけでなく触媒上のそれも O<sub>3</sub> により分解されたことを確認した。

HCOOH の生成挙動は、触媒の種類により大きく影響を受けた。Ni/ZSM-5、Ag/ZSM-5、Co/ZSM-5、Mn/ZSM-5 の場合は HCOOH の生成は抑制された。特に Ag/ZSM-5 と Mn/ZSM-5 の場合は、HCOOH の生成は全く観察されなかった。

Fig. 1 は全ての生成酸化物中の CO<sub>2</sub> の選択率 (SA<sub>CO2</sub>) を示したものである。Ag/ZSM-5 の場合の SA<sub>CO2</sub> は全ての触媒の中で最大値を示し、入口 O<sub>3</sub> 濃度が増大するとともに上昇することが明らかになった。入口 O<sub>3</sub> 濃度が 2700 ppm で SA<sub>CO2</sub> は 0.95 に達した。

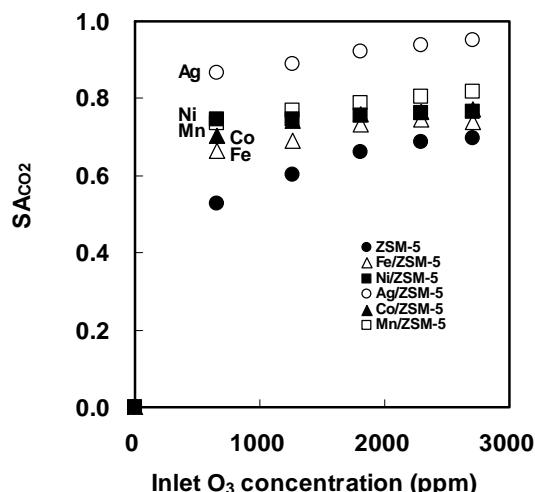


Fig. 1 SA<sub>CO2</sub> vs. Inlet O<sub>3</sub> concentration.  
SA<sub>CO2</sub>=[CO<sub>2</sub>]/{[CO]+[CO<sub>2</sub>]+[HCOOH]}.

\*TEL: (029)861-8182, FAX: (029)861-8866, E-mail: m-sugasawa@aist.go.jp