

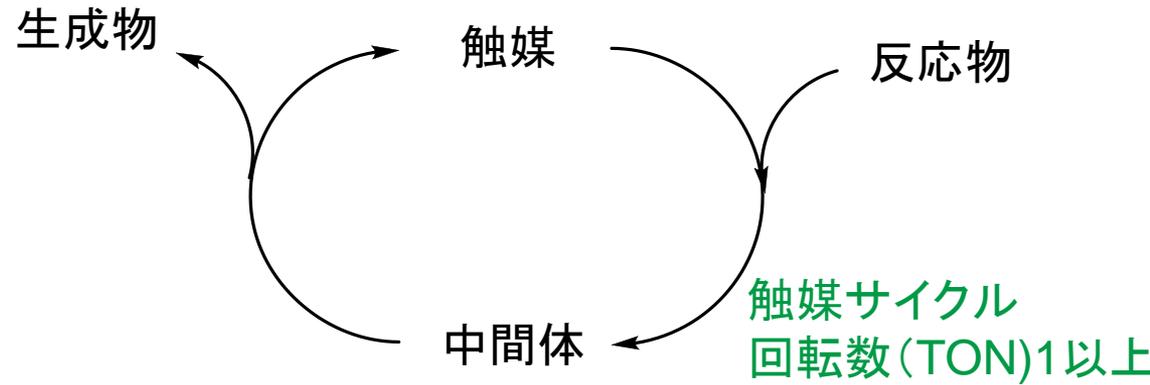
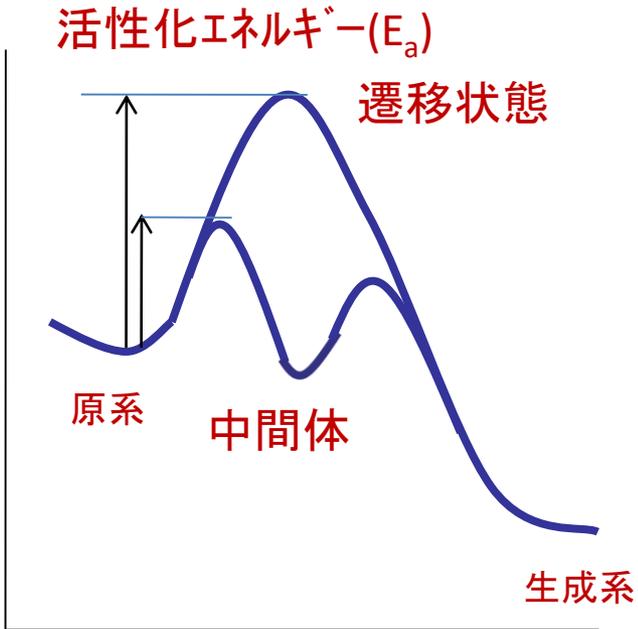
青果物鮮度保持用プラチナ触媒の開発

北海道大学触媒科学研究所
福岡 淳

日立グローバルライフソリューションズ株式会社
谷口 潤

触媒とは？

少量で化学反応を促進する物質



触媒の用途

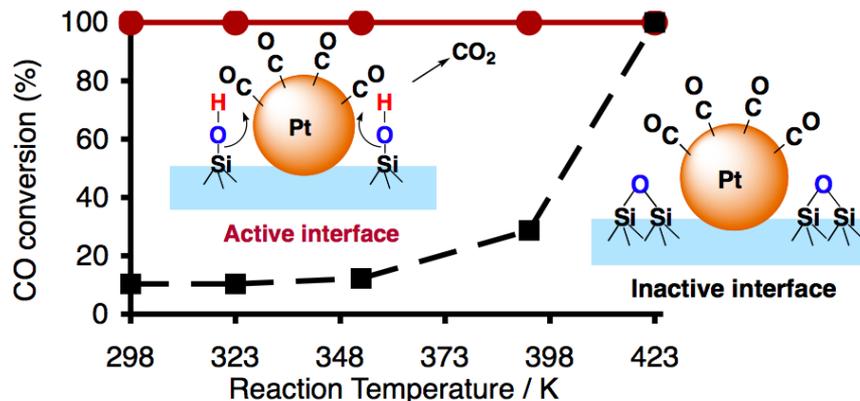
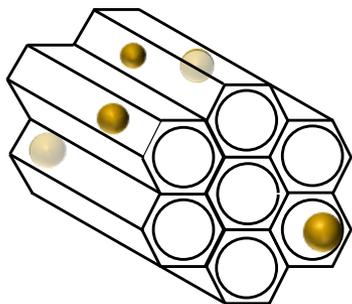
石油精製・石油化学
(ガソリン・プラスチック)

↓
環境保全(自動車排ガス浄化)

平衡は変わらない

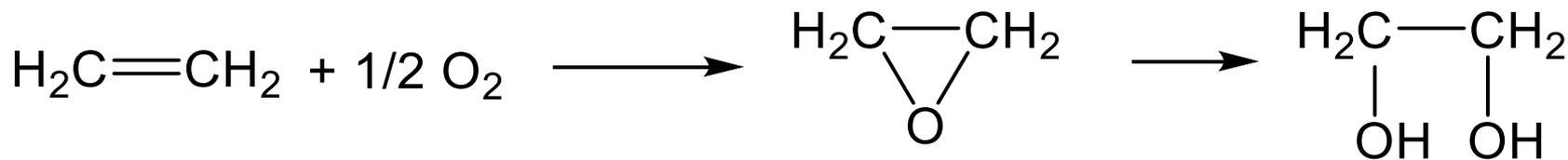
“ E_a を低下させる”→別ルート

研究の背景: Pt/シリカによるCO酸化、エチレン酸化



J. Am. Chem. Soc., **129**, 10120 (2007); *Appl. Catal. A*, **365**, 268 (2009); *Chem. Eur. J.*, **18**, 4738 (2012)

エチレン酸化では部分酸化が課題

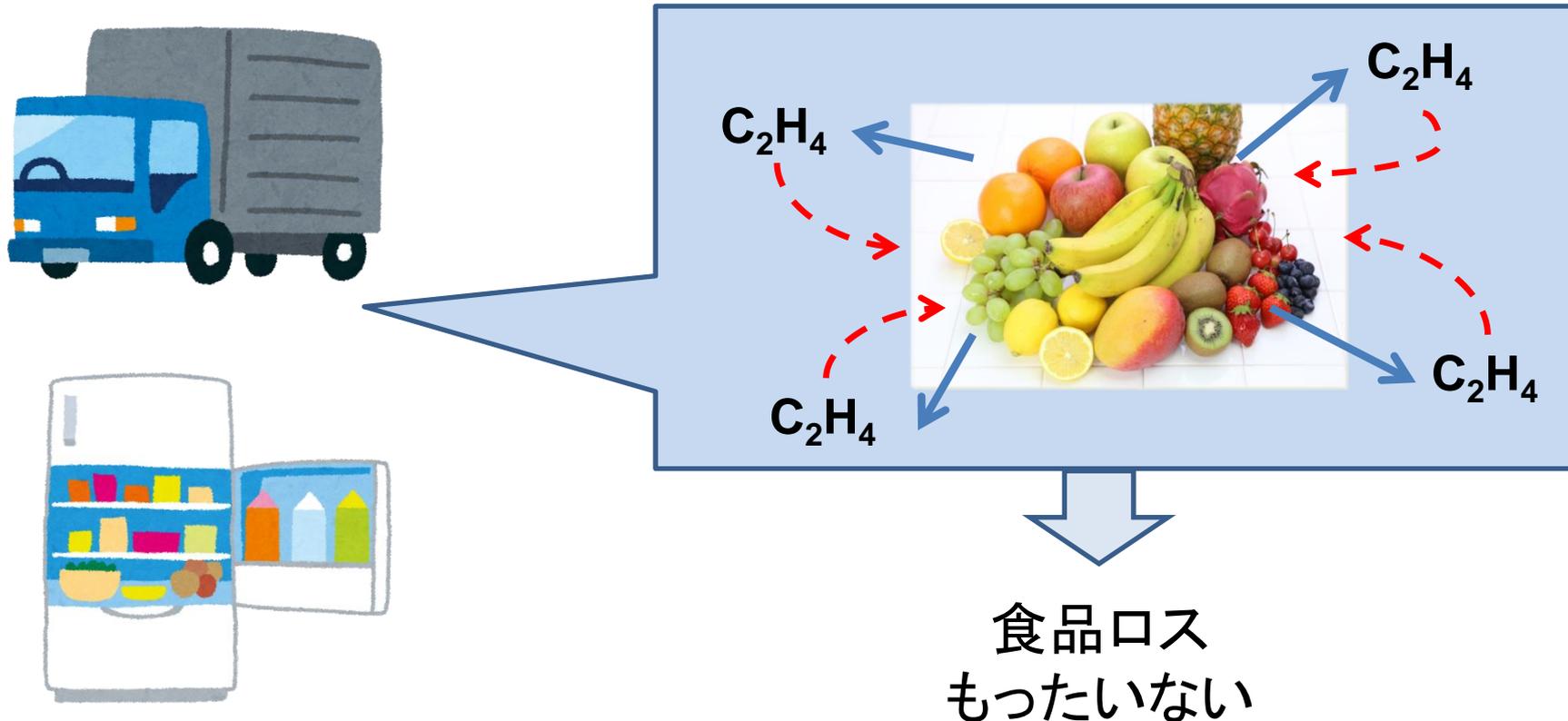


エチレングリコール
ポリエステル
PETボトル

部分酸化を目標としていたが完全酸化が進行し研究を中断

エチレン: 植物ホルモン

低温でも青果物から微量エチレン(ppmオーダー)が放出され、自身あるいは他の青果物の熟成を促進する



課題: 低温で微量エチレンを除去する

既存のエチレン除去法

- ・活性炭による吸着： 飽和吸着後に交換の必要
- ・光触媒 (TiO₂ or WO₃ + LED): 光源が必要、エチレン分解活性不十分
- ・担持金属触媒



先行研究： エチレン分解活性不十分

Pt/CeZrBiO/Al₂O₃, 65 °C以上で活性

N. Imanaka *et al.*, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 42.

Au/mesoCo₃O₄, 50 ppm C₂H₄, 0 °C, 転化率 76%.

Z. P. Hao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2608.

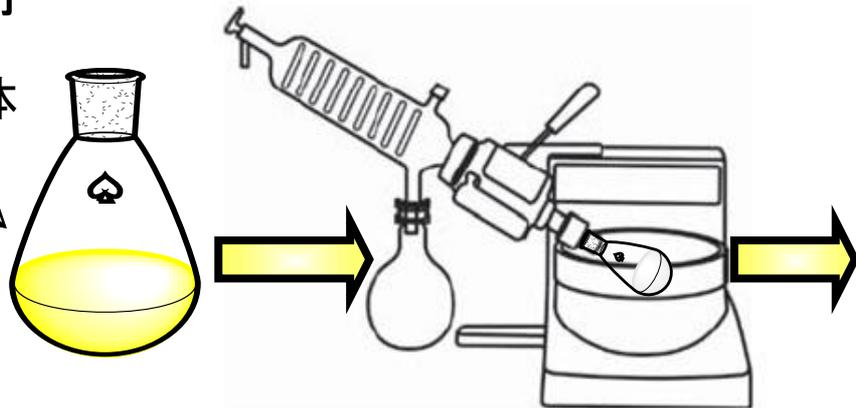
0 °Cでエチレンを完全除去できる触媒の開発が課題

触媒調製

含浸担持

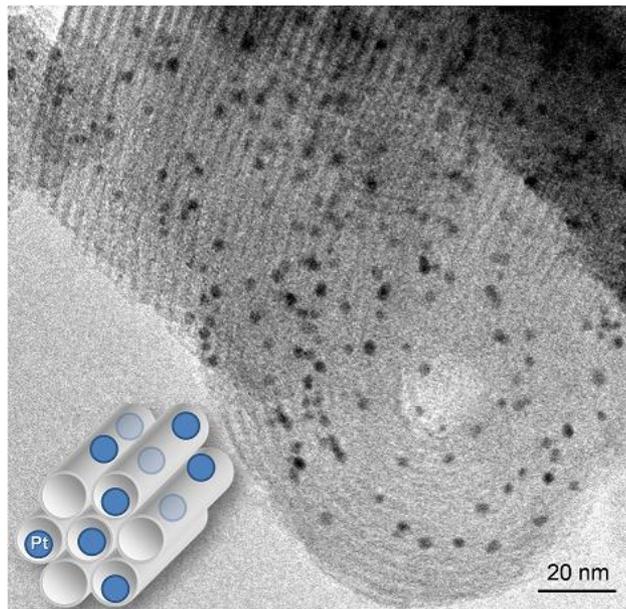
金属前駆体

担体



- 1) 真空乾燥
- 2) O₂酸化 200 °C, 2 h.
- 3) H₂還元, 200 °C, 2 h.

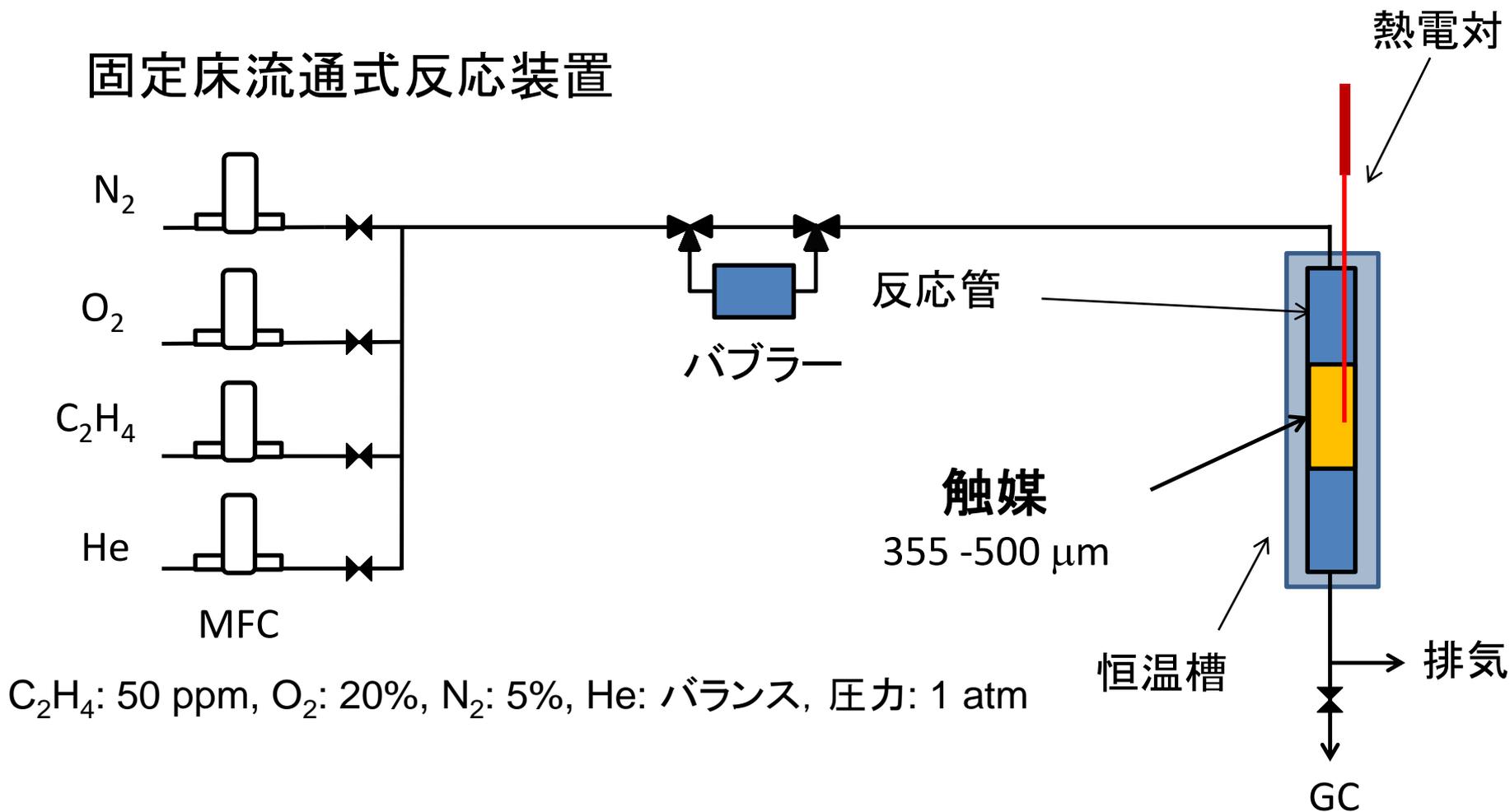
前駆体: 白金、パラジウム、金などの塩 (担持量: 1-5 wt%)
担体: シリカ、アルミナ、チタニアなど



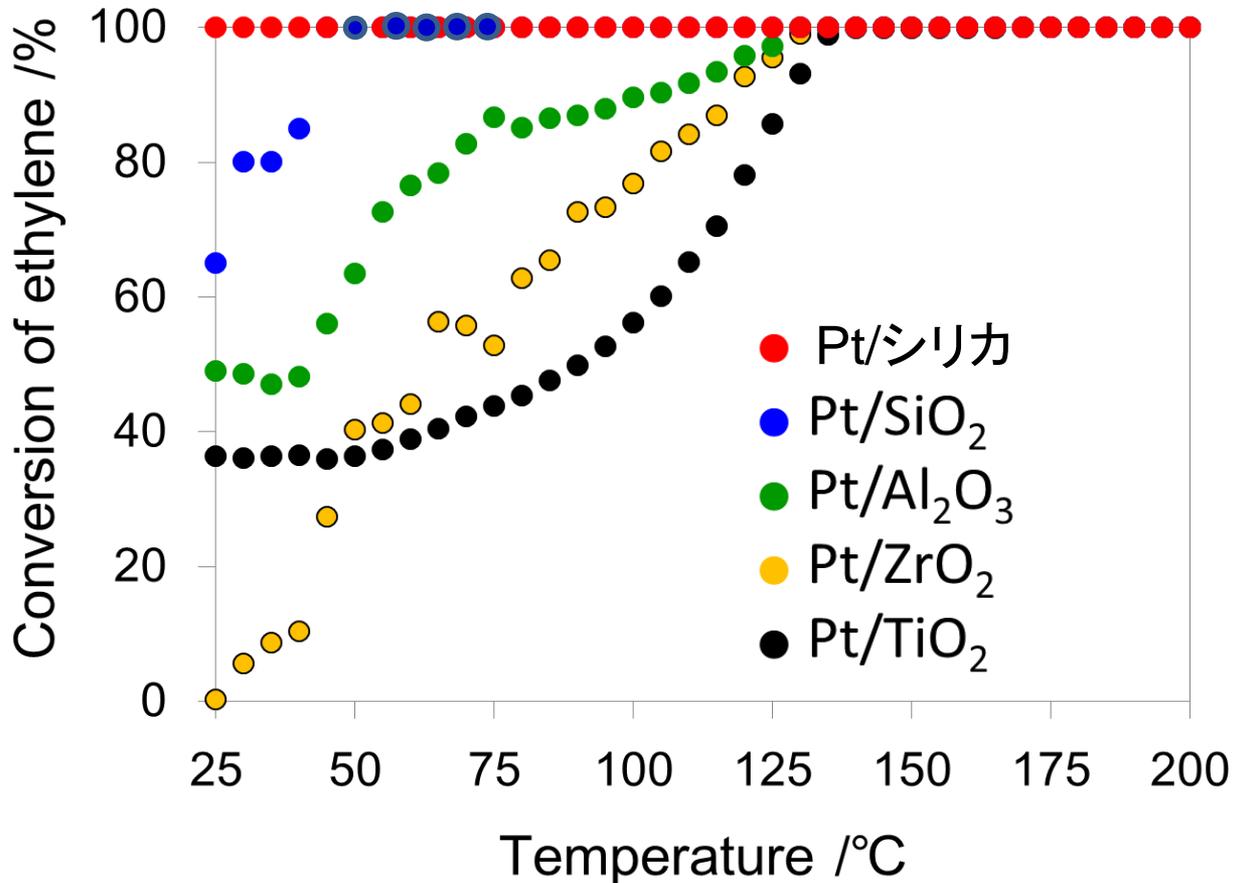
Pt/シリカの透過型
電子顕微鏡像

反応器

固定床流通式反応装置

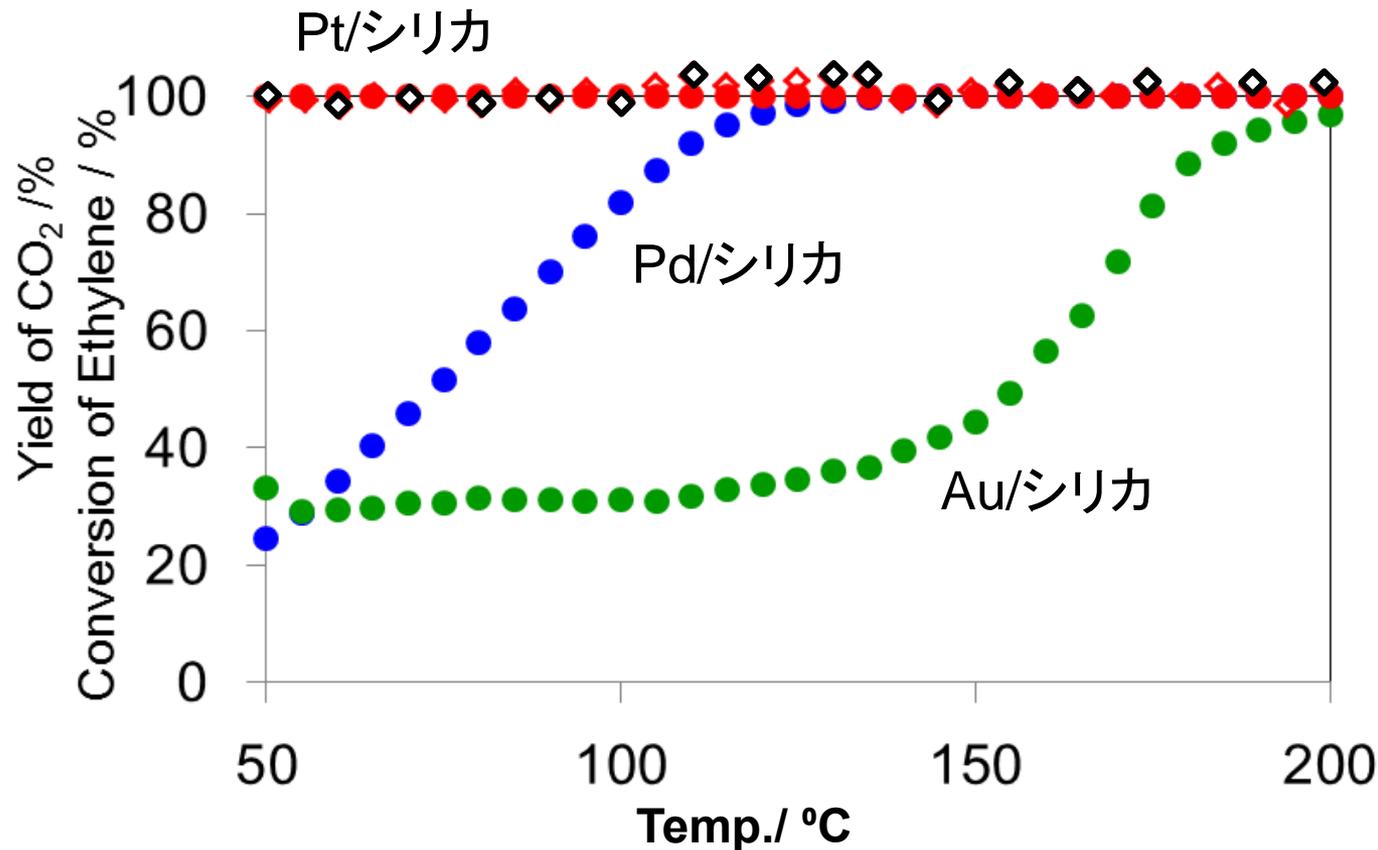
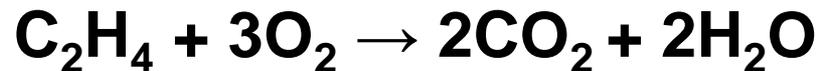


担体のスクリーニング



触媒 0.2 g (5 wt% Pt), C₂H₄: 0.32 vol%, O₂: 20 vol%,
N₂ 5 vol%, Heバランス, 1 atm, 空間速度 = 1500 mL h⁻¹ g⁻¹

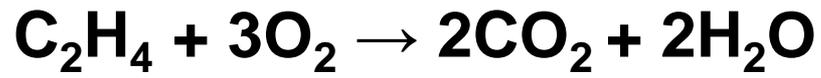
金属のスクリーニング



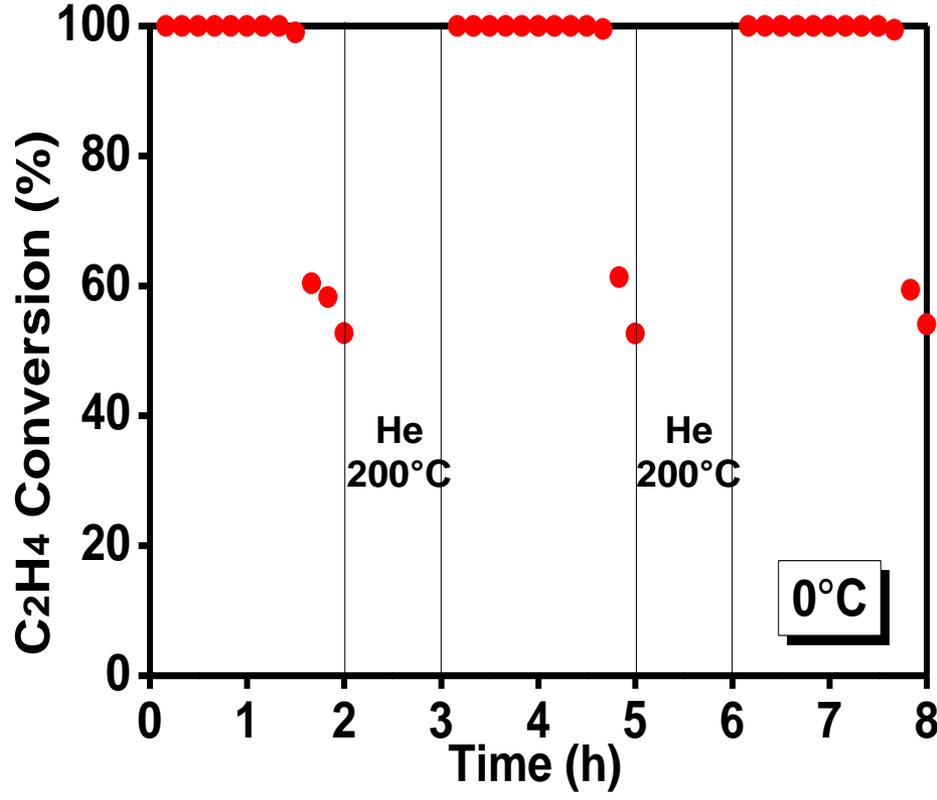
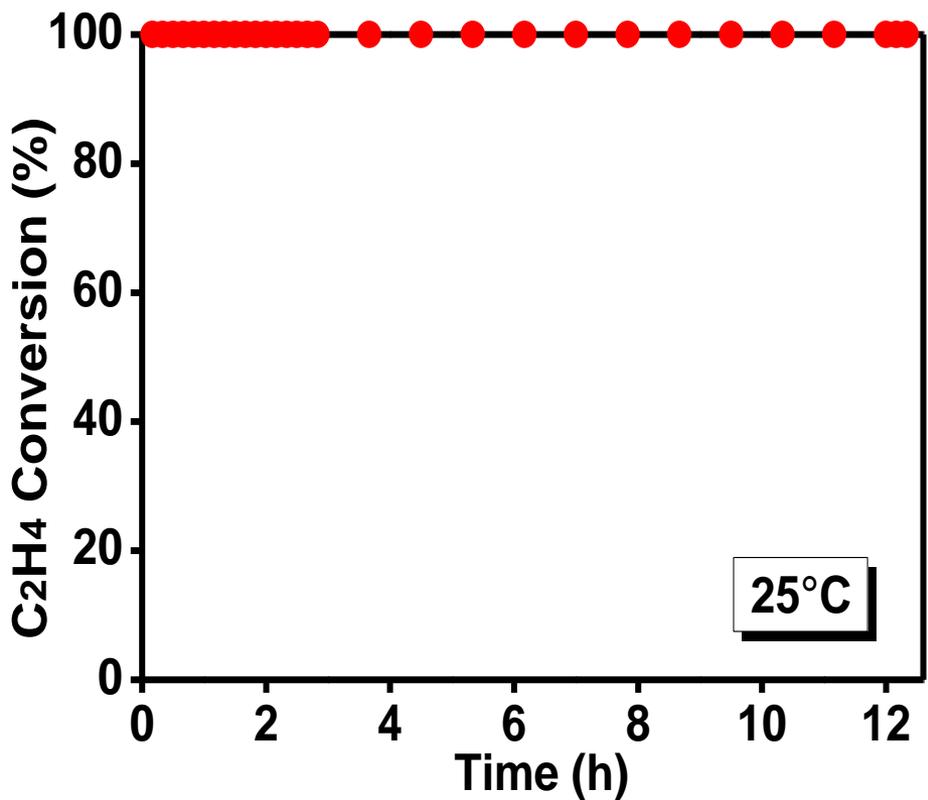
触媒 0.2 g (5 wt% Pt), C₂H₄: 0.32 vol%, O₂: 20 vol%,
N₂ 5 vol%, Heバランス, 1 atm, 空間速度 = 1500 mL h⁻¹ g⁻¹

C₂H₄転化率、CO₂収率 100%
炭素バランスよい

室温・低温での反応



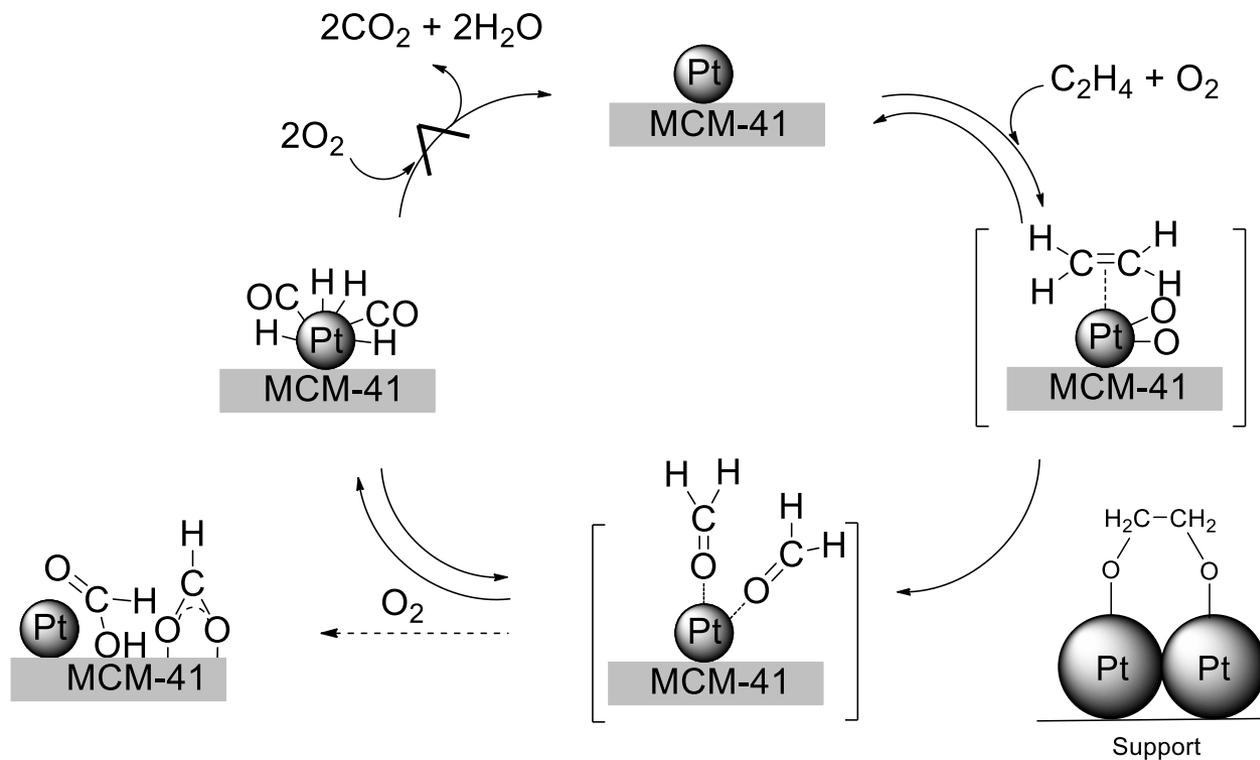
1 wt% Pt/MCM-41, 50 ppm エチレン



触媒 0.4 g, O₂ 20%, N₂ 5%, He バランス, 空間速度 1500 mL h⁻¹ g⁻¹

生成する水が触媒表面に吸着
触媒の構造変化なし、耐久性あり 10

推定反応機構

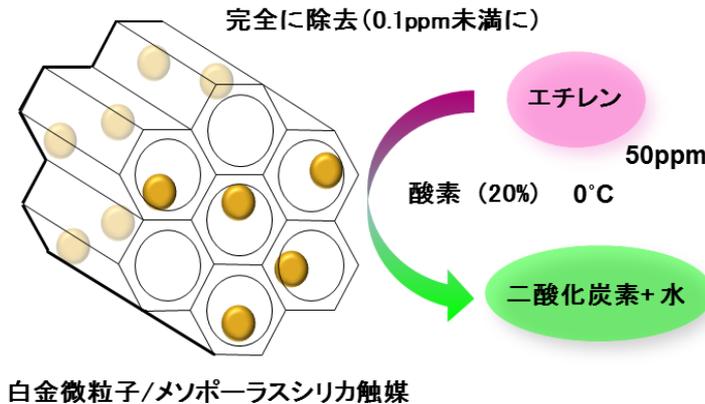


シリカの効果

1. 高表面積によるPtナノ粒子の高分散化
2. Pt隣接サイトを電子不足状態にしてC-C結合を切断(理論研究から)

J. Phys. Chem. C, **2019**, *123*, 12706

論文発表とメディア発表



Jiang, Hara, Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6265 (2013.5.3公開)

PRESS RELEASE (2013/5/21)

 **北海道大学**
HOKKAIDO UNIVERSITY
北海道大学総務企画部広報課
〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-4870
E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp
URL: <http://www.hokudai.ac.jp>

 **太陽化学株式会社**
TAIYO KAGAKU
太陽化学株式会社ニュートリション事業部
〒510-0844 三重県四日市市宝町1-3
TEL 059-347-5410 FAX 059-347-5417
URL: <http://www.taiyokagaku.com/>

北大プレスリリース(2013.5.21)
北海道新聞(2013.5.23,24)
日経産業新聞(2013.5.27)

果物, 野菜, 花の腐敗をもたらす微量のエチレンを
低温で除去する触媒の開発に成功

日立アプライアンス株式会社

[現: 日立グローバルライフソリューションズ 株式会社

(以下、日立GLS)]との共同研究

新聞に掲載(2013年5月)

船山氏からメール

来学(6月)

“冷蔵庫触媒として試験したい”

(試験条件が違うのでうまくいかないだろう)

触媒サンプル提供を約束

触媒サンプル送付(8月)

船山氏から電話(9月)

“野菜がシャキッとしています！”

共同研究開始

日立GLSの検討:野菜・果物の鮮度保持試験



触媒を入れた新鮮スリーブ野菜室では、7日間保存後に水分、ビタミン類、ポリフェノールの残存率が向上

日立冷蔵庫カタログ
2015-秋号

スリープ保存の実現

Pt/シリカ触媒(プラチナ触媒と命名)

低温でエチレン、ニオイ成分を分解



CO₂を生成



野菜の呼吸を抑制

肉・魚の表面の酵素の働きを抑制



鮮度・栄養素を守る

「スリープ保存」を実現

日立GLS冷蔵庫に搭載(2015年8月以降)



野菜室まるごと【スリープ保存】を可能にした【プラチナ触媒】

北海道大学で開発された、低温環境でも効率よく働くプラチナ触媒。
 北海道大学と日立は共同研究により、そのプラチナ触媒を家庭用冷蔵庫に初めて採用。低温の野菜室内でも、従来の光触媒に比べて炭酸ガス生成量が増加し、広い野菜室全体を【スリープ保存】することができるようになりました。




 国立大学法人 北海道大学
 触媒化学研究センター
 福岡 淳 教授

日立冷蔵庫カタログ
2015-秋号

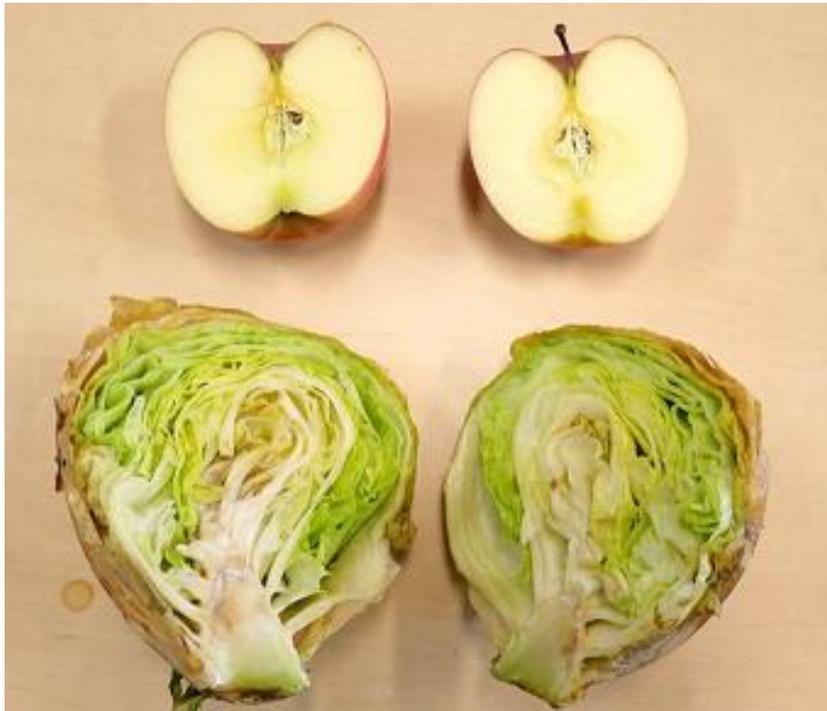
現行の触媒 Pt-Ru/シリカ:プラチナ触媒(ルテニウム配合)
 Pt量の低減、通常シリカの使用:触媒コスト低減
 台湾・タイなど海外輸出向け冷蔵庫でも使用

今後の展開: 青果物貯蔵庫への応用 常温でのレタスとリンゴの保存実験



10日後のリンゴ・レタス

触媒あり



触媒なし



重量 (g)

	触媒あり	触媒なし
レタス _始	352.1	329.6
レタス _終	256.4	232.1
リンゴ _始	262.4	224.4
リンゴ _終	257.3	220.2

触媒量 10 g

シリカゲル量 100 g

実験期間 2019/6/10～2019/6/20

シリカゲル交換: 11, 12, 13, 14, 16, 18 (2019年6月)

リンゴの貯蔵

北大・余市果樹園、2018年11月から2か月、2019年11月から2か月

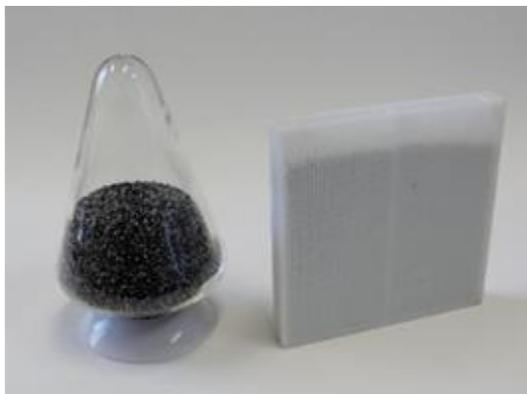
触媒試験条件

貯蔵庫容積：30 m³

貯蔵果物：リンゴ

試験期間：約2ヵ月間

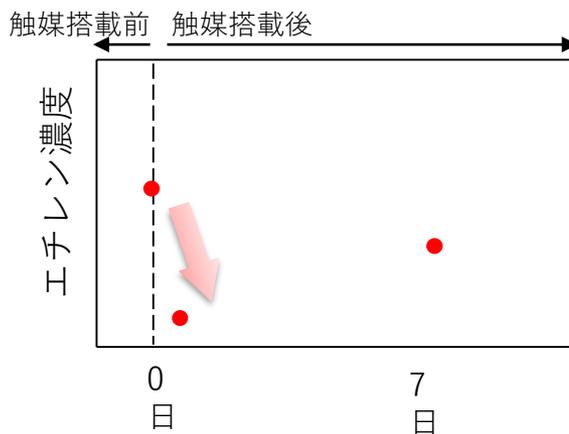
温度：約5℃



Pt/シリカ触媒



農産物貯蔵庫への実装



シードル林檎
(2019年7月発売)

まとめ

1. Pt/シリカ触媒(プラチナ触媒)によりエチレンの完全酸化が0°Cで進行する。
2. プラチナ触媒を搭載した冷蔵庫では野菜・果物の鮮度保持の効果がある。
3. プラチナ触媒(ルテニウム配合)により、触媒コストの低減が可能となった。

今後の展望

- 高性能触媒の開発
- 青果物貯蔵庫への展開:触媒量、空調などの最適化
- 食品ロス削減への貢献