

博士 論文

遷移金属酸化物を用いた VOC 酸化  
浄化用触媒の開発に関する研究

Transition Metal Oxide Catalyst for Catalytic Combustion  
of Volatile Organic Compounds

指導教員 細見 正明 教授

東京農工大学 大学院工学府 応用化学専攻

平成 28 年 3 月修了

賈 璐

# 目 次

## 第1章 緒論

緒論.....	1
1.1 目的.....	2
1.2 新規性.....	4
1.3 論文の構成.....	6
1.4 背景.....	10
1.5 本研究と関連する現存技術についてのレビュー.....	15
参考文献.....	17
図表.....	20

## 第2章

### 通電加熱アルマイトプレート担体用触媒種の

### 選択と VOCs ガス浄化特性

概要.....	34
2.1 緒言.....	35
2.2 実験.....	36
2.2.1 触媒の合成.....	39
2.2.2 活性試験実験方法.....	36
2.3 実験結果および考察.....	38
2.3.1 活性試験.....	38
2.3.1-1 市販貴金属触媒テスト.....	38
2.3.1-2 各遷移金属酸化物触媒の排出ガス浄化特性.....	38
2.3.1-3 銅-コバルト複合酸化物触媒の排出ガス浄化特性.....	39
2.3.1-4 銅-マンガン複合酸化物触媒の排出ガス浄化特性.....	39
2.3.1-5 コバルト-マンガン複合酸化物触媒の排出ガス浄化特性.....	40
2.4 まとめ.....	41
2.5 触媒応用性の考察.....	42
2.5.1 白金系触媒との比較.....	42

2.5.2 触媒が混合 VOCs への浄化特性.....	42
2.6 結 言.....	44
参考文献.....	45
図 表.....	46

## 第3章

### 通電加熱アルマイトプレートへ担持用

#### 触媒のキャラクタリゼーション

概 要.....	68
3.1 各触媒キャラクタリゼーション装置および実験条件.....	69
3.2 触媒キャラクタリゼーション結果および考察.....	71
3.2.1 FE-SEM 観察結果および考察.....	71
3.2.2 BET 比表面積分析結果および考察.....	71
3.2.3 XRD 分析結果および考察.....	72
3.2.4 TPR 分析結果および考察.....	74
3.2.5 FTIR 分析結果および考察.....	74
3.2.6 XPS 分析結果および考察.....	75
3.2 結 言.....	77
参考文献.....	79
図 表.....	81

## 第4章

### 通電加熱アルマイトプレート触媒の

#### VOCs ガス浄化特性

概 要.....	96
4.1 緒 言.....	97
4.2 実 験.....	99
4.2.1 触媒の合成.....	99
4.2.2 活性試験装置および実験方法.....	100

4.2.3 触媒キャラクタリゼーション装置.....	100
4.3 実験結果および考察.....	101
4.3.1 銅-コバルトアルマイト触媒の排出ガス浄化特性.....	101
4.3.2 銅-マンガンアルマイト触媒の排出ガス浄化特性.....	101
4.4 反応速度論解析および触媒層体積の試算.....	104
4.5 結 言.....	107
参考文献.....	107
図 表.....	108

## 第5章 結 言

5.1 本論文の結論.....	118
5.2 今後の展望.....	121
本論文に関する投稿論文の一覧.....	124
本論文に関する学会発表一覧.....	125

## 謝 辞

# 第 1 章

## 緒 論

## 第1章

### 緒論

この章は、本件研究の特徴、および研究の主要な目的となる環境と資源の問題及び既往の VOCs 処理技術について説明する。本章では調査結果とその考察を以下の構成で示す。

- 1.1 目的
- 1.2 新規性
- 1.3 論文の構成
- 1.4 研究背景
- 1.5 本研究の概要および方針

背景の中では、VOCs 排出ガスに関する環境規制、VOCs 排出ガスを浄化する技術、VOCs 浄化用触媒、近年の貴金属の課題、および本研究のきっかけとなる貴金属を使用しない銅-X 触媒について説明する。

## 1.1 目的

VOCsとは、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds) の略称であり、揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称である。具体的な成分としては、塗料、印刷インキ、接着剤、洗浄剤、ガソリン、シンナーなどに含まれるトルエン、キシレン、酢酸エチルなどが代表的な物質である。VOCs (揮発性有機化合物) は大気中で浮遊粒子状物質 (SPM) や光化学オキシダントの原因となる。また、直接の毒性と悪臭性質も人の健康には悪影響を及ぼす。SPM や光化学オキシダントに係る大気汚染の状況が深刻であり、これに緊急に対処することが必要であることから、大気汚染防止法が平成16年5月1日より改正された。

改正では、「ベスト・ミックス」という方法が取られ、VOCs 排出大規模の施設に対する義務を課し、中小事業者の自主的な取り組みとの適切な組合せによる効果的なVOCの排出という考え方を、初めて法律に位置づけた。削減目標として、平成12年度から平成22年度までに、工場等の固定発生源からのVOCs 排出総量を3割程度抑制することを目標とした。その中、中小事業において全体排出量の20%を削減することとされた。しかし、大規模装置がほぼ計画通りに削減となったが、中小規模装置においては様々な経済的な理由で、対策が遅れており、その後の削減も遅々としている。なぜなら、中小規模企業で放出される多くのVOCs 排ガスは、排ガス中のVOCs ガスの濃度は低く、濃度変動も大きいである。

これらの問題を踏まえ、低コストで、地球環境への負荷を最小としての処理装置が緊急に要求されている。この方式として、低濃度VOCs ガスを吸着装置で濃縮し、そして濃縮されたVOCs ガスを必要エネルギー最低限した触媒燃焼することが望まれている。

したがって、本研究の目的としては、このような省エネ型で、低コストでメンテナンスが容易、地球環境への影響が小さい等の特長を持った、新たなVOCs 処理システムを実現することである。共同研究者として報告されたように(Yamaguchi *et al.*, 2011), 吸着法と触媒燃焼法を組み合わせるシステムの開発を目指す。そのプロセ

スフロー概要図 1.1 に示す。このシステムの特徴は、VOCs 排ガス中の VOCs 成分を吸着塔によって吸着除去し、除去された VOCs を自燃可能な濃度に濃縮して触媒燃焼器に導入し、外部から加えるエネルギーを最小限にして燃焼処理することである。空気または排ガスを再生ガスとして、吸着された VOCs 成分の濃縮ガスを取り出すために利用することもできる。結果的に触媒燃焼反応器の中で少量ガスを高濃度で燃焼処理することになる。

また、本研究で開発する電加熱アルマイト触媒は、容易に昇温することが可能であり、スタート時の自燃燃焼温度までの昇温時間は非常に短い。そしてアルマイト触媒で、VOCs ガスを直接加熱することで、外部エネルギーによる予熱装置を省くことができ、コンパクトな装置システムが実現可能である。

## 1.2 新規性

共同研究者による報告 (Yamaguchi *et al.*, 2011)にあるように、本研究室では低濃度 VOCs 排ガスを、吸着法と触媒燃焼法を組み合わせることにより、省エネルギー性が高く、装置コストが安価でランニングとメンテナンス費も低く、コンパクトな中小規模企業向けの VOCs 処理装置の開発を目指している。

博士課程で取り組んだ研究はこの装置システムの一環として、触媒燃焼塔内の触媒の開発である。銅-X系二成分、三成分バルク触媒の開発及び通電加熱アルマイトプレート担体に担持した触媒の開発を特徴としている。銅-X系触媒は、アルミナ、ゼオライトなどに担持した粉体の触媒が既に提案されているが、アルマイト担体に担持する方法は開発されていない。また、これらの触媒の活性メカニズムも解明されていない。本研究は、これらの問題点の解明、さらに活性の高い触媒の開発を目指している。

この課題を解決するために行った本研究は、以下の4点で新規性がある。

- I. 炭酸ナトリウムを沈殿剤として、銅-コバルト、銅-マンガンバルク触媒を調製し、より高表面積が得られ、VOCs ガス浄化特性を明らかに向上した。
- II. 触媒キャラクタリゼーションより、銅-X系触媒の活性要因、反応メカニズムを明らかにした。
- III. 銅-X系触媒の最適触媒種及び最適組成を明らかにした。
- IV. 粉末触媒の調製方法と異なったアルマイトプレートに最適触媒組成の担持方法を確立した。

これらの成果を得るため、以下の研究内容に取り組んだ。

- I. 通電加熱アルマイトに担持する触媒の最適化

- ① トルエンをモデルガスとして、各遷移金属酸化物に対して活性試験を行い、比較的効果の高い金属酸化物を予備触媒種として注目した。
  - ② 単成分より二成分の方が効果的なので、触媒種をそれぞれ組み合わせた二成分触媒についてテストを行った。
  - ③ 更なる触媒活性を向上のため、そして遷移金属上の触媒反応メカニズムを解明のために、触媒キャラクタリゼーション（BET、XRD、FE-SEM、TPR、XPS、FTIR 分析など）を行った。
- II. 通電加熱アルマイトプレートに目的触媒組成の担持法の確立
- ① 目的組成を正確に担持するために、様々な触媒担持溶液（前駆体）種類と濃度を試し、担持量および活性効果をテストした。
  - ② 二成分の触媒種を担持する場合、担持および焼成の順番に関して調査した。
  - ③ より多くの触媒種を担持するため、研究室従来 of 貴金属用アルマイトプレート担体を改良した。
- III. 通電加熱アルマイト触媒の工業的な応用の検討
- ① 様々な VOCs 排ガスを処理できるように、トルエンだけでなく、酢酸エチル、キシレン、ホルムアルデヒドにおいて活性テストを行った。
  - ② 工場からの混合 VOCs 排ガスを処理するように、代表的にトルエンと酢酸エチルの混合 VOCs ガスをモデルとして活性テストを行った。
  - ③ 触媒の応用性を向上のため、耐久性試験を行った。
  - ④ 更なる活性を向上のため、本研究室のオリジナル手法を用いて、一酸化炭素で触媒を炭化させ、ホルムアルデヒドについて活性試験結果を比較した。

### 1.3 論文の構成

この論文は5つの章から構成される。その概要を以下に示す。

#### 第1章 緒論

この章では、研究の目的および新規性について述べるとともに、研究開発を実施するに当たり、前もって実施した調査・検討結果を記述する。研究動機となった社会情勢の変化といった、研究背景や VOCs 処理技術およびそれらの関連技術を明らかにする。本研究において、主な調査および研究対象が VOCs 排ガスの中で大気への排出量が最も多いトルエンに選択した。また、トルエンはベンゼンより毒性が低く、触媒燃焼しにくい面と実験安全面から考えられると、芳香族炭化水素 VOCs ガスの中で最も相応しい物質である。

本章で実施した主な調査及び検討項目は下記のとおりである。

- I. VOCs排出ガスに関する排出状況および規制
- II. VOCs排出ガス浄化技術の現状
- III. VOCs浄化用触媒技術の現状及び発展
- IV. 貴金属資源の課題
- V. 本研究と関連する現存技術についてのレビュー

#### 第2章 通電加熱アルマイトプレート担体用触媒種を選択と VOCs ガス浄化特性

この章では、通電加熱アルマイトプレート触媒上に担持する触媒種及び担持条件、組成について議論する。触媒評価には環式炭化水素 VOCs ガスの代表物トルエンと鎖式炭化水素酢酸エチルを用いた。ガス流量が 150 mL/min (F/W=90000 mL/g/h)、トルエン濃度が 400ppm (酢酸エチルの場合は 600ppm)、触媒量が 0.1g の条件で活性試験を行った。実験結果より、銅、マンガン、コバルト、セリウムが多数遷移金属の中で比較的良好な触媒性能を發現しており、さらに二成分系の銅-X系触媒の最適組成及び調製条件を検討した。二成分系触媒の中で、銅-マンガン触媒が最も

高い活性を持ち、225℃でトルエンを完全に燃焼させ、市販白金触媒と同じ性能を持つのを明らかにした。更に酢酸エチルの燃焼試験においては、200℃で酢酸エチルを完全燃焼させ、市販白金触媒のより遥かに高い性能を持つのを明らかにした。また、工業的な応用を図るにあたり、混合 VOCs に関する触媒性能も調査した。モデルガスはトルエンと酢酸エチルの混合 VOCs ガスと選択した。これらの結果より、通電加熱アルマイトプレート触媒機能への関与している可能性が示唆された。

本章で実施した主な調査及び検討項目は下記のとおりである。

- I. 各遷移金属酸化物触媒の合成及び評価
- II. 触媒の最適組成の探索
- III. 触媒応用性の検討

なお、この章で比較用の市販触媒は日揮株式会社製の Pt0.5wt%を担持されたアルミナ触媒を用いた。

### 第3章 通電加熱アルマイトプレートへ担持用触媒のキャラクタリゼーション

この章では、第2章で開発した VOCs へ有効な銅-コバルト、銅-マンガン触媒に関して、キャラクタリゼーション分析を行った。VOCs の燃焼反応は固体触媒の表面で起こるので、触媒の性質は反応分子がどのように活性化されて反応していくのかを決める。また、触媒の性質だけではなく、反応分子の吸着状態も重要である。この章で、以下の方法で触媒の物理的・化学的性質を調べた。

- FE-SEM 電子顕微鏡により触媒表面観察を行った。
- 窒素吸着法で物質の BET 比表面積や細孔分布を調べた。
- 触媒上の金属の結晶形態の同定や解析のために粉末 XRD 分析を行った。
- 触媒の還元性を調べるには、H<sub>2</sub>-TPR 実験を行った。
- 拡散反射法(DRIFT)による FT-IR 測定(DRIFT-FT-IR)を行った。
- 触媒表面酸素の結合状態を調べるために、XPS 測定を行った。

これらの結果によると、粒子の結晶度または高分散、触媒の可還元性、表面酸素濃

度、触媒比表面積のようなたくさんの要因が触媒活性を影響している。根本的な原因は Cu 金属種と Mn 金属種との強い相互作用だと考えられる。

#### 第4章 通電加熱アルマイトプレート触媒の VOCs ガス浄化特性

この章では、第2章と第3章で得られた知見を用い、通電加熱アルマイトプレート上に触媒を担持し、各担持条件について議論する。第2章、第3章と同じく、触媒評価には環式炭化水素 VOCs ガスの代表物トルエンと鎖式炭化水素酢酸エチルを用いた。粉末触媒 0.1g に相当する一定サイズ (2.5cm×5cm) のアルマイトプレートを用い、ガス流量が 150 mL/min (F/W=90000 mL/g/h)、トルエン濃度が 400ppm (酢酸エチルの場合は 600ppm) の実験条件で活性試験を行った。実験結果より、アルマイトプレート触媒は粉末上での性能に及ばなかったが、250℃ (白金触媒では 225℃) でトルエンを完全燃焼させることができた。一方、酢酸エチルの燃焼試験においては、225℃で酢酸エチルを完全燃焼させ、市販白金触媒の 350℃より遥かに高い性能を持つのを明らかにした。

本章で実施した主な調査及び検討項目は下記のとおりである。

- I. 銅-コバルト、銅-マンガンアルマイト触媒の合成及び評価
- II. 市販触媒との比較
- III. 触媒の耐熱及び耐久性試験
- IV. 反応速度論解析及び触媒層の試算

なお、この章での比較用の市販触媒はベンチャー企業のアルマイト研製の Pt0.5wt% を担持されたアルマイト触媒を用いた。

#### 第5章 結言

以上をまとめてこの第5章では、本研究で得られた成果と今後に残された課題と方向性について考察する。また、この論文の成果、各章に関連して掲載された論文の一覧と関係する学会発表について述べる。

## 1.4 背景

化石燃料燃焼プロセスや工業プロセスから放出される VOCs ガスは大気汚染物質であり、光化学スモッグやオゾンの発生など多くの環境問題に関連する。低濃度の VOCs ガスでも人間の健康には大きな脅威となるので、大気中に排出する VOCs ガスの削減緊急に取り組む必要がある。VOCs の処理方式の中で、吸着回収、直接燃焼、生物処理法などのような従来の方法と比べ、触媒燃焼法では、最終的に二酸化炭素と水しか生成しない環境面へのメリット、そして低温で良好な処理性能を維持できる経済面へのメリットを両方有する。

白金、パラジウム、金、銀のような高い酸化活性を持つ貴金属が VOCs 排ガス処理用の触媒として工業プロセスで使用されるのが良く知られている。しかし、中小規模企業で工業応用ならば、これらの貴金属が高いコストのほかに、揮発性、焼結、および中毒傾向などのいくつかの欠点もある。

一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  などのような遷移金属酸化物が VOCs ガスに高い酸化性能を持ちながら、安価で入手することができるため、貴金属を代替する良い手段であると期待することができる。その上、 $\text{Mn-Ce-O}$ 、 $\text{Co-Ce-O}$ 、 $\text{Mn-Co-O}$ 、 $\text{Cu-Ce-O}$ 、 $\text{Cu-Mn-O}$  のような複合酸化物の中で、金属間の相乗効果を持ち、触媒活性を大幅に促進することができると報告されている (Delimaris and Ioannides 2009, Li, Qi *et al.* 2011, Ludvikova, Jiratova *et al.* 2012, Carabineiro, Chen *et al.* 2015, Tang, Wu *et al.* 2015)。しかし、どのようにこれらの複合酸化物の相乗効果を最大限に持ち出すのかが現在の課題である。

### 1.4.1 VOCs の排出現状および関連する環境基準

平成 26 年度の統計により、日本全国の VOC 排出量は約 72 万トンであり、平成 12 年度 (約 140 万トン) の約 48% 減となっている (表 1.1)。また、表 1.1 に平成 12 年度から 25 年度まで排出量の多い順に 10 番目までの VOC 物質 (特定できない物質を除く) をまとめた (環境計画研究所、2015)。表 1.1 より、トルエン、キシレ

ン、酢酸エチルがこの10年間で最も大気中に排出される物質であるのが分かった。

この多量の大気中に排出された VOC は、光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質（以下「SPM」という）等の二次生成粒子の原因物質とされる。図 1.2 示すように、光化学オキシダントは、大気中の VOC を含む有機化合物と窒素酸化物を混合し、太陽光（特に紫外線）照射による反応を通じて生成する。また、SPM の二次生成粒子は、大気中の VOC ガスが化学反応を起こし、更に反応生成物が凝縮すること等により生成する。なお、二次生成粒子が生成するためには、VOC から生成した反応物の蒸気圧が低い必要があるため、通常、炭素数の多い VOC が関与し、光化学オキシダントの生成には、ほとんど全ての VOC が関与する（環境省、2011）。

SPM は、大気中に浮遊する粒径が 10  $\mu\text{m}$  以下の粒子状物質を指す。粒径が微小なため大気中に長期間滞留し、人の肺や気管などに沈着して、呼吸器官に影響を及ぼし、そしてアレルギー疾患との関連も指摘されている。更に、浮遊粒子状物質の中で、いわゆる「PM2.5」はもっと大きな損害を人の健康に及ぼしている。この「PM2.5」は粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以下の微小粒子状物質を指す。短長期曝露と循環器官系・呼吸器官系死亡、肺がん死亡及びその他の健康影響との関連に関する疫学研究から結論されている（エヌエス株式会社、2007）。

一方、光化学オキシダントによる健康被害としては、目の症状（チカチカする、涙が出る等）、呼吸器の症状（喉の痛み、せき、息苦しい等）、更に重くなると吐き気や頭痛等の急性症状が出る事が知られている。

#### 1.4.2 VOCs に関連する環境基準

図 1.3 に示した VOC の排出現状及び大気や健康への影響を考慮するために、国では様々な基準が設定されている。平成 16 年 5 月、大気汚染防止法が改正された。この法律により、VOC 排出施設の届出を義務付けるとともに、当該施設に係る排出基準について定めること及びその他の措置を講ずることとした。改正では、大規模の施設に対する法による VOC の排出規制と中小事業者の自主的な取組との

適切な組合せ、図 1.3 に示す「ベスト・ミックス」という有効的な考え方を法律に位置づけた。そして、平成 22 年度までに工場等の固定発生源からの VOC 排出総量を平成 12 年度比で 3 割程度抑制することを目標とした（環境省、2011）。また、法による VOC の排出規制が必要なものを VOC 排出施設として定め、VOC の排出規制が平成 18 年 4 月 1 日より開始された。図 1.4 に示すように（産業技術総合研究所、2011）、VOC の排出量の最も多い企業は塗装工業で、約 3 割を示している。さらに塗装企業の中で、約 9 割が中小規模事業所である（産業技術総合研究所、2011）。

この中小規模事業所は図 1.4 に示した自主的取組対象となる。しかし、現在主な VOC 処理装置は大規模発生源向きに開発されており、初期費用だけでも数千万円以上かかるため、中小事業所への導入が非常に困難な現状である。

#### 1.4.3 VOCs 排出ガス浄化技術

表 1.2 に主な処理技術の種類と概要を示す。大別して、燃焼法、吸着法、及びその他の方法がある。

目的の部分でも述べたように、本研究の開発対象が塗装工業所のような中小事業所であり、排出される VOCs 濃度は 500ppm 未満、排風量は数百  $\text{m}^3/\text{min}$  となる。現在最も利用されている処理装置は吸着回収方式で、風量が  $10 \text{ m}^3/\text{min}$  以下でも 700 万円程度のものである。燃焼式の場合なら、高い VOCs 濃度が要求され、中小事業所の排出濃度が足りなく、そのまま適用できない。

したがって、吸着剤により濃縮した後に燃焼装置で処理するシステムの導入が望まれている。しかし現在開発されたこのシステムは、 $300 \text{ m}^3/\text{min}$  規模でイニシャルコスト 1500 万円、ランニングコスト 300 万円/年程度が必要で、しかも装置が大型であり、中小事業所の経済面や面積を考慮すると導入がやはり難しい。

燃焼法の中でも、直接燃焼法では、排ガスの温度を  $750\sim 850^\circ\text{C}$  程度まで上げる必要があるが、触媒燃焼法では  $350\sim 450^\circ\text{C}$  で VOC を酸化することができる。したが

って、補助燃料コストを低減することができる。また、低温燃焼のために、窒素酸化物の発生も少ない。

以上をまとめると、現在中小企業における VOCs 処理システムの導入促進に必要な要素が5点にある。それは、より安価な初期費用、ランニングコスト、メンテナンス費用、コンパクトなシステム体積および低い環境負荷である。

#### 1.4.4 VOCs 触媒燃焼器および酸化触媒の種類と特徴

いくつかの市販 VOCs 触媒燃焼器を紹介する。図 1.5、図 1.6 に示したシステムは、VOC や悪臭を含む排ガスから有害成分を分離・濃縮・酸化することで空気を浄化する。吸着のハニードックスは、微粒状の活性炭またはゼオライトを特殊成型したハニカム状ローターを使用する。低濃度の有害ガス・悪臭を吸着し、少量の再生用熱風とともに濃縮して排出する。ローターを回転させることで、連続に行えるようになっている。濃縮して処理するため、後処理の装置を直燃焼式燃焼炉、触媒酸化装置、蓄熱式燃焼炉がつけられ、場合により変えることができる。

図 1.7 に示した触媒式脱臭装置は、貴金属触媒を利用することにより、腐敗臭、発酵臭、アンモニア臭や VOC を完全に分解することが可能である。触媒を用いることにより 150~350℃という低温で完全酸化分解させる事が可能である。また同時に発生する燃焼熱は、熱回収することにより有効利用することもできる。

#### 1.4.5 VOCs 浄化用触媒

1.4.4 に紹介した3社の触媒燃焼器のように、濃縮-触媒燃焼法がほぼ主流なシステムとなっているのが分かる。この節では、これらのシステムの中に使用される触媒について調査する。

表 1.3 には各触媒構造体の特性比較をした。従来のペレット触媒やセラミックハニカム触媒と比べ、メタルハニカム触媒（図 1.8）は担持するウォッシュコート層

が薄いため、担持触媒が有効に作用することができる。また、圧力損失も少ない、機械強度が強い、再生洗浄処理が可能などのメリットも持つ。現在市販メタルハニカム触媒の外観および構造を表 1.3 に示す（田中貴金属）。

いずれにせよ、これらの VOC 酸化触媒は一般に Pt、Pd 等の貴金属触媒をコーティングされている。Pt/Carbon alloy(Maldonado-Hodar, Moreno-Castilla *et al.* 2004)、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ordonez, Bello *et al.* 2002)のような Pt 担持触媒及び Pd/Mg-Al(Carpentier, Lemonier *et al.* 2002)、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Paulis, Gandia *et al.* 2000)、Pd/ZrO<sub>2</sub>(Okumura, Kobayashi *et al.* 2003)、PdO/SnO<sub>2</sub>(Takeguchi, Takeoh *et al.* 2003)のような Pd を担持された触媒は低温（300℃以内）で VOCs を完全に燃焼させることができる。

#### 1.4.6 貴金属資源の課題

VOC 触媒で使用される主な貴金属は Pt と Pd である。図 1.9 にこの 15 年間（2000~2015）Pt と Pd の価格推移を示す。Pt と Pd どちらも価格高騰している傾向である。

一方、環境問題がますます深刻化している現在、自動車触媒の需要はもちろん、中小企業へ VOC 処理装置の導入にもつれて、貴金属の需要量もますます増えていくと想像できる。そのため、既存の貴金属触媒と同等な性能を持つ安価な触媒の開発が求められている。

## 1.5 本研究と関連する現存技術についてのレビュー

1.4.6 で述べたように、VOC 処理装置に装着される触媒はほとんど貴金属触媒である。しかし、貴金属触媒は高価なコストや資源の枯渇などのデメリット以外に、有機ハロゲン VOC にも被毒されやすい。したがって、近年安価なコスト、かつハロゲンに強い複合遷移金属酸化物触媒が注目されている。ここでは、過去5年間の遷移金属酸化触媒の発展について調査する。表 1.5.1 にいくつか代表的かつ可能性のある複合遷移金属酸化触媒をまとめている。

表 1.4 に示すように、燃焼法または沈殿法で調製した  $\text{CeO}_2$  が VOCs の燃焼反応にはとても良い酸化活性を示す、Zr と混合すると、更に活性が上がる。低毒性、安価な Mn 系触媒も多く研究されている。このようなペロブスカイト触媒は、簡単に調製できるし、酸化還元力も期待できる。また、Au や Ag を担持された触媒は、トルエン、n-ヘキサン、酢酸ブチル、およびメチルエチルケトンの触媒燃焼のために非常に有効であることが報告されている。

基礎活性の他に、金属酸化物の機械的強度及び耐熱性も触媒の重要な要素である。以下の表 1.5 に様々な金属酸化物の機械強度および表面積を示す(Somekawa, Hagiwara *et al.* 2011)。表 1.5 に“Collapsed”と示した多くの物質は実験中で形が崩れ、実際の応用には向いてないと考えられる。マンガンは化合物の中で 2~7 価までの原子価を取り得る (+2, +3, +4, +6, +7 が安定) 性質を持っているから、様々な VOCs 酸化反応の触媒効果が期待することができる。セリウムが酸素貯蔵力を持つため、助触媒としても利用できると考えられる。したがって、本研究は銅、コバルト、マンガンに触媒種として選択する。また、第二章では、詳しい触媒種の選択について述べる。

本研究の対象触媒 Cu-Co、Cu-Mn、Cu-Ce に関係する既往の研究レビューを以下の表にまとめる。

- ①  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  触媒 (Hosseini, Niaei *et al.* 2014)

図 1.10 より、 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  と  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  触媒は  $250^\circ\text{C}$  で 2-プロパノールを完全燃焼させることができ、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  触媒より遥かに活性効果が高い。 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  の 3 つの触媒において、T50 それぞれ  $150^\circ\text{C}$ 、 $197^\circ\text{C}$ 、 $220^\circ\text{C}$  である。したがって、以下のような活性順位が得られる： $\text{CuCo}_2\text{O}_4 > \text{CuMn}_2\text{O}_4 > \text{CuCr}_2\text{O}_4$ 。

②  $\text{Cu/Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_\delta$  触媒 (Konsolakis, Carabineiro *et al.* 2013)

図 1.11 より、多くの  $\text{Cu/Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_\delta$  触媒は  $260^\circ\text{C}$  で酢酸エチルを完全燃焼することができる。 $\text{Cu/CeO}_2$  が  $250^\circ\text{C}$  転化率が 100% に達して最も良い活性を示し、Sm の添加効果が見られなかった。

③  $\text{MnCuOx/TiO}_2$  触媒 (Vu, Belkouch *et al.* 2009)

図 1.12 は、クロロベンゼンの転化率、そして生成物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$  の生成率も示した。 $225^\circ\text{C}$  では、クロロベンゼンが約 10% しか分解されなかった。さらに  $225^\circ\text{C}$  より温度を上げると、活性が急に上がり、T50 と T90 それぞれ  $275^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$  となった。

④  $\text{CuO-CeO}_2$  触媒 (Delimaris and Ioannides 2009)

図 1.13 では、すべての VOC における活性試験結果より、最も活性の低いのは  $\text{CuO}$  と  $\text{CeO}_2$  であり、そして最も活性の高いのは  $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}$  と  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}$  である。約  $220^\circ\text{C}$  エタノールを完全燃焼させることができ、 $\text{CuO}$  と  $\text{CeO}_2$  の  $280^\circ\text{C}$  と比べ、 $60^\circ\text{C}$  向上した。似たような現象は酢酸エチルとトルエンの実験中にも現れた。

## 参考文献

- 環境計画研究所、「揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリ作成等に関する調査業務報告書」、2015
- 環境省 水・大気環境局 大気環境課、「揮発性有機化合物（VOC）排出抑制の排出抑制について」、2011
- エヌエス環境株式会社 平成18年度揮発性有機化合物（VOC）の浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの生成に係る調査報告書、2007
- 環境省、「揮発性有機化合物（VOC）の排出抑制制度の概要」、2011
- 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 「中小塗装工業における VOC の排出実態と対策」、2011
- Carabineiro, S. A. C., et al. (2015). "Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods." *Catalysis Today* 244: 161-171.
- Carpentier, J., et al. (2002). "Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene." *Applied Catalysis a-General* 234(1-2): 91-101.
- Delimaris, D. and T. Ioannides (2009). "VOC oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method." *Applied Catalysis B-Environmental* 89(1-2): 295-302.
- Hosseini, S. A., et al. (2014). "Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr, Mn and Co)<sub>2</sub> nano mixed oxides in VOC combustion." *Ceramics International* 40(4): 6157-6163.
- Konsolakis, M., et al. (2013). "Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>delta</sub> mixed oxides." *Journal of Hazardous Materials* 261: 512-521.

- Li, H., et al. (2011). "Low-temperature oxidation of ethanol over a  $Mn_{0.6}Ce_{0.4}O_2$  mixed oxide." *Applied Catalysis B-Environmental* 103(1-2): 54-61.
- Li, W. B., et al. (2009). "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts." *Catalysis Today* 148(1-2): 81-87.
- Ludvikova, J., et al. (2012). "Titania supported Co-Mn-Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol." *Catalysis Today* 179(1): 164-169.
- Maldonado-Hodar, F. J., et al. (2004). "Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels." *Applied Catalysis B-Environmental* 54(4): 217-224.
- Okumura, K., et al. (2003). "Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports." *Applied Catalysis B-Environmental* 44(4): 325-331.
- Ordonez, S., et al. (2002). "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on gamma-alumina catalyst." *Applied Catalysis B-Environmental* 38(2): 139-149.
- Paulis, M., et al. (2000). "Influence of the surface adsorption-desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts." *Applied Catalysis B-Environmental* 26(1): 37-46.
- Somekawa, S., et al. (2011). "Mineralization of volatile organic compounds (VOCs) over the catalyst  $CuO-Co_3O_4-CeO_2$  and its applications in industrial odor control." *Applied Catalysis a-General* 409: 209-214.
- Takeguchi, T., et al. (2003). "Strong chemical interaction between PdO and  $SnO_2$  and the influence on catalytic combustion of methane." *Applied Catalysis a-General* 252(1): 205-214.
- Tang, W., et al. (2015). "Co-nanocasting synthesis of mesoporous Cu-Mn composite oxides

and their promoted catalytic activities for gaseous benzene removal." *Applied Catalysis B-Environmental* 162: 110-121.

Vu, V. H., et al. (2009). "Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst." *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3): 758-765.

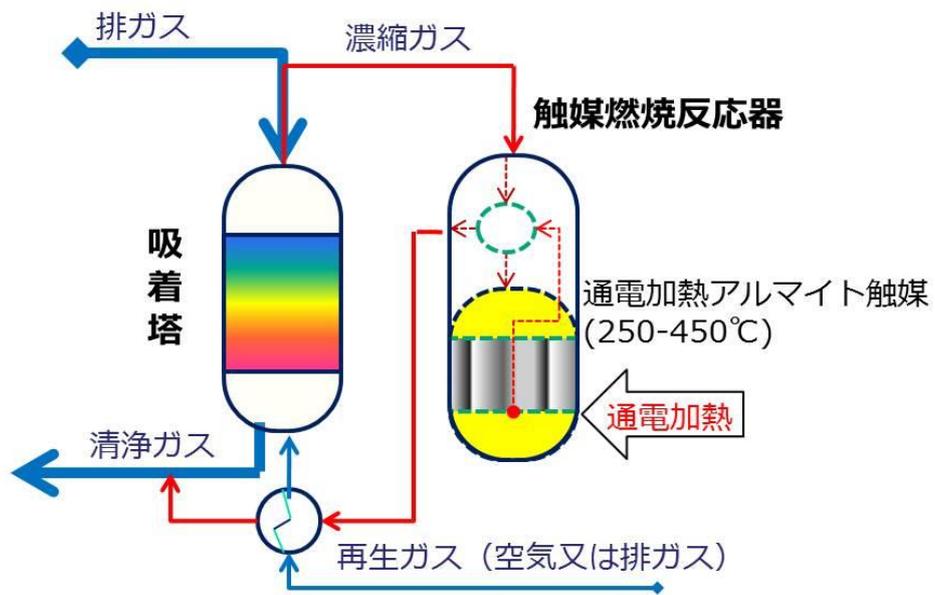


図 1.1 濃縮－燃焼 VOCs 処理システム概略図 (Yamaguchi *et al.*, 2011)

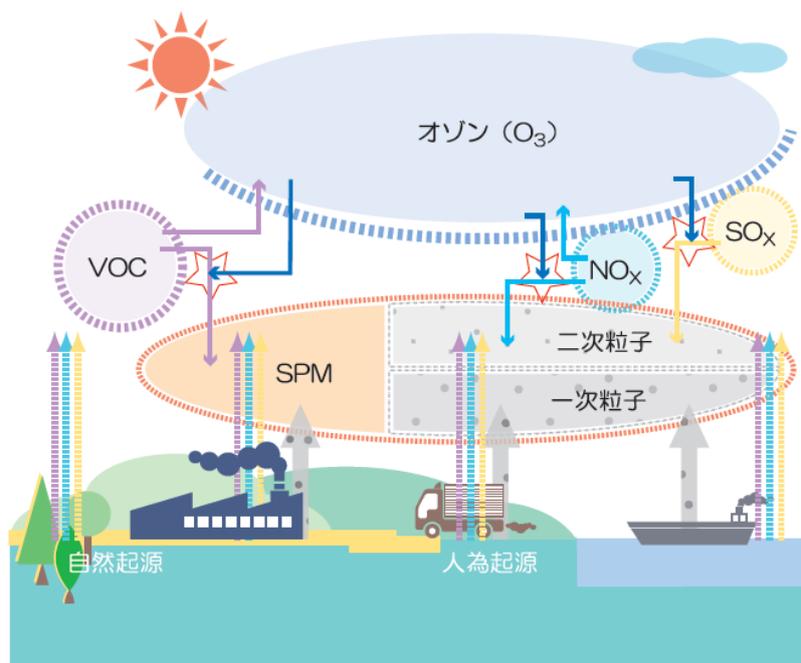


図 1.2 VOC と大気汚染の関係 (環境省、2011)

■ 法規制と事業者の自主的取組とのベスト・ミックス手法により、効率的にVOCの排出抑制を実施

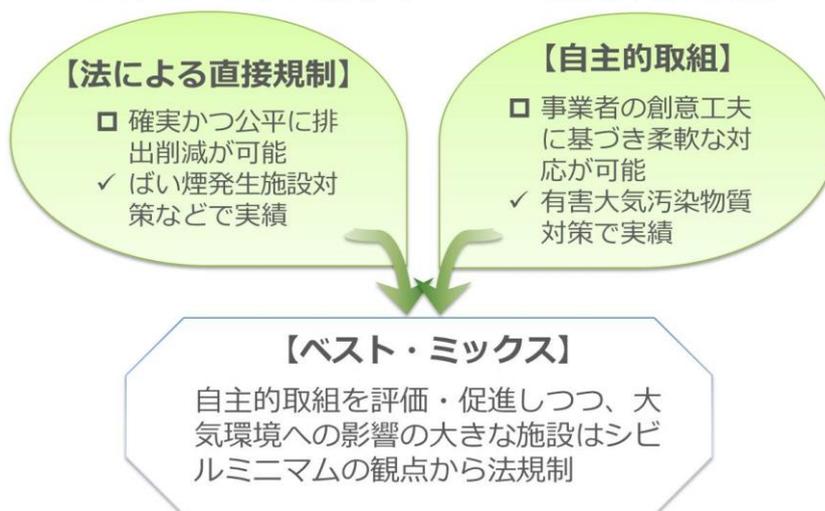


図 1.3 VOC 削減の対策と枠組み（環境省、2011）

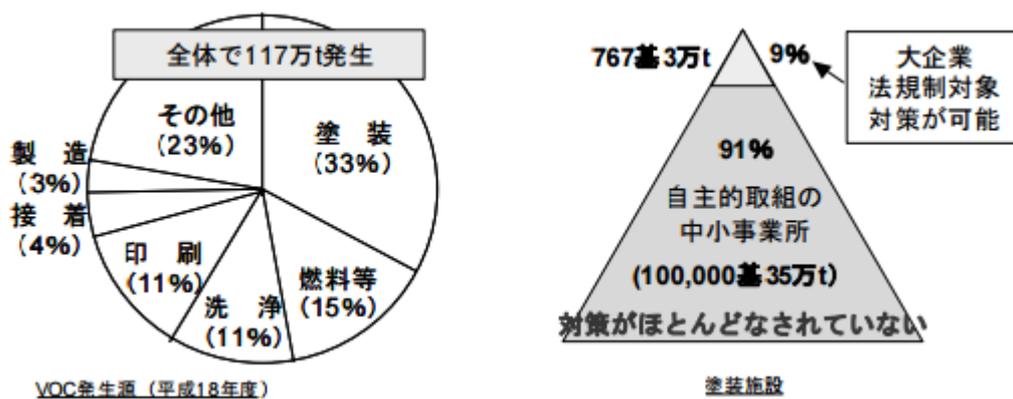


図 1.4 VOC 発生源（左）、塗装業における中小事業所の割合（右）

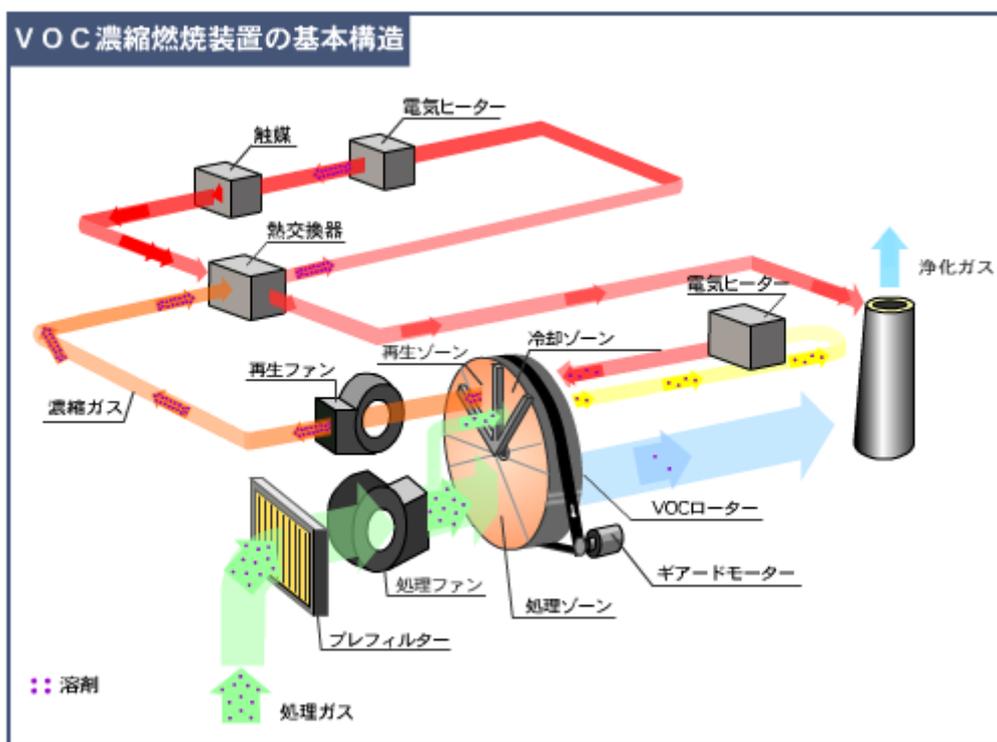


図 1.5 西部技研<sup>㈱</sup>が開発した VOC ゼオライト濃縮—触媒燃焼装  
(西部技研)

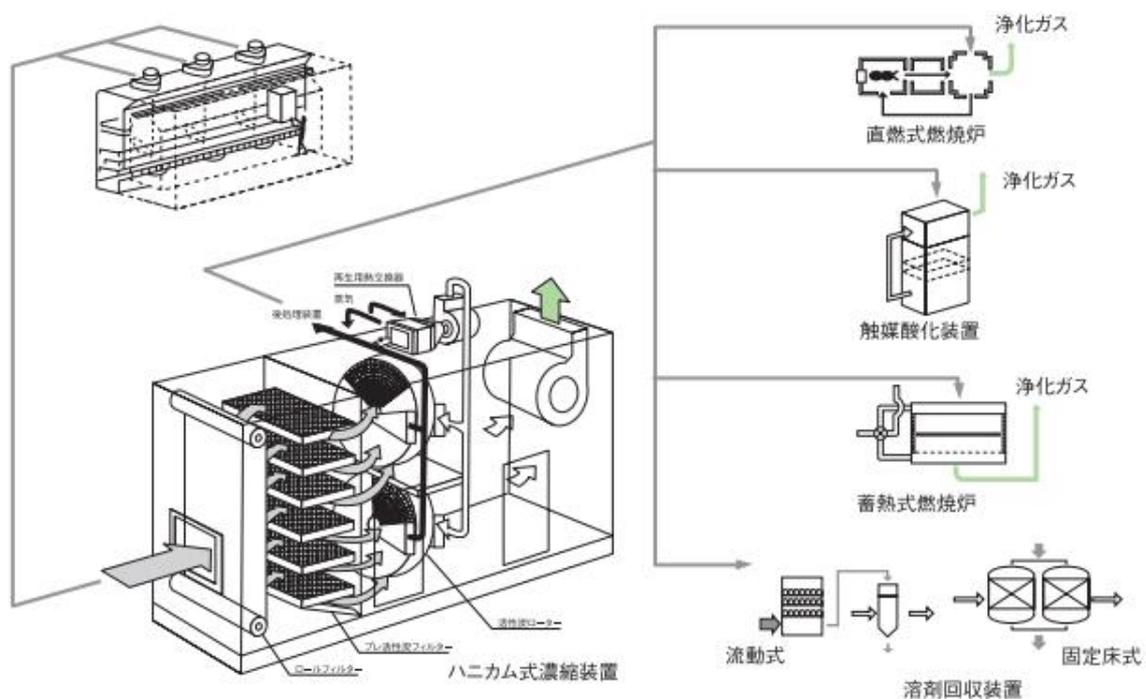


図 1.6 ダイキン工業(株)が開発したハニカム状脱臭装置 (ダイキン工業)

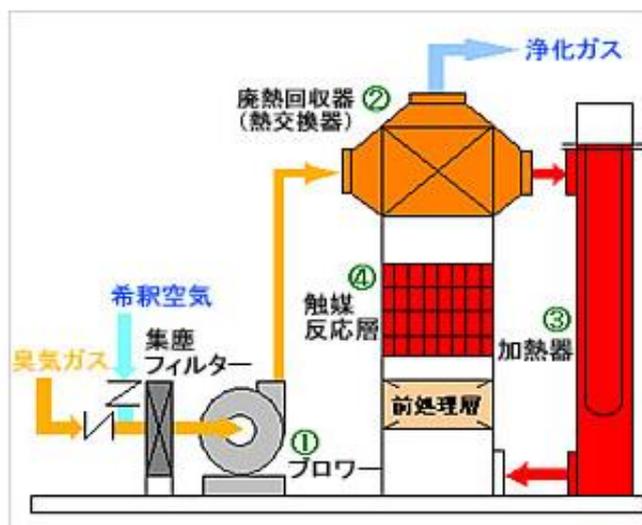


図 1.7 日本化学機械製造株式会社<sup>株</sup>が開発した触媒式脱臭装置 (日本化学機会製造株式会社)

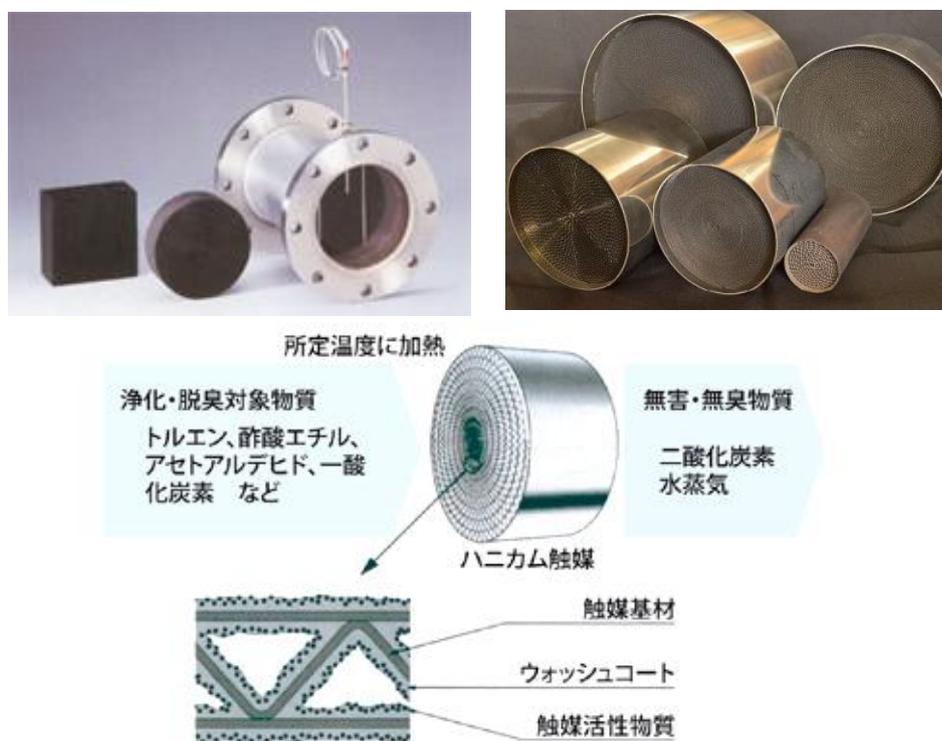


図 1.8 メタルハニカム触媒の外観および構造

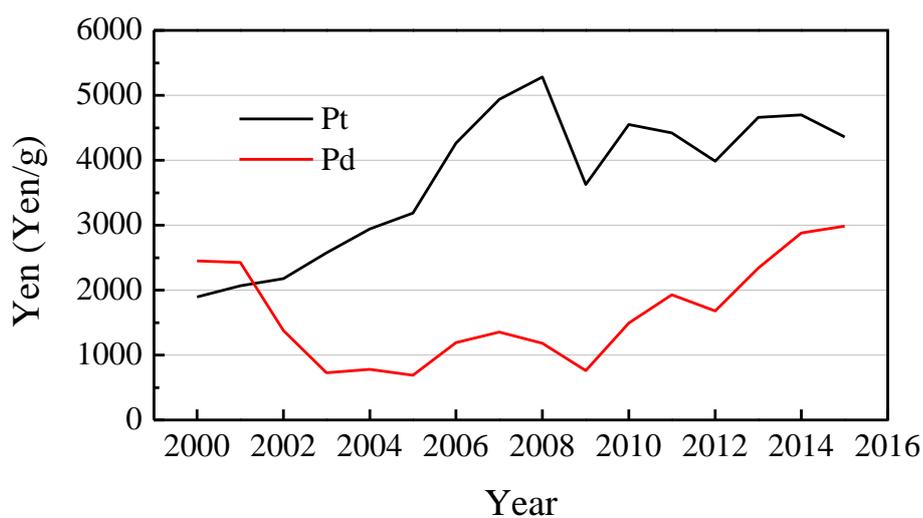
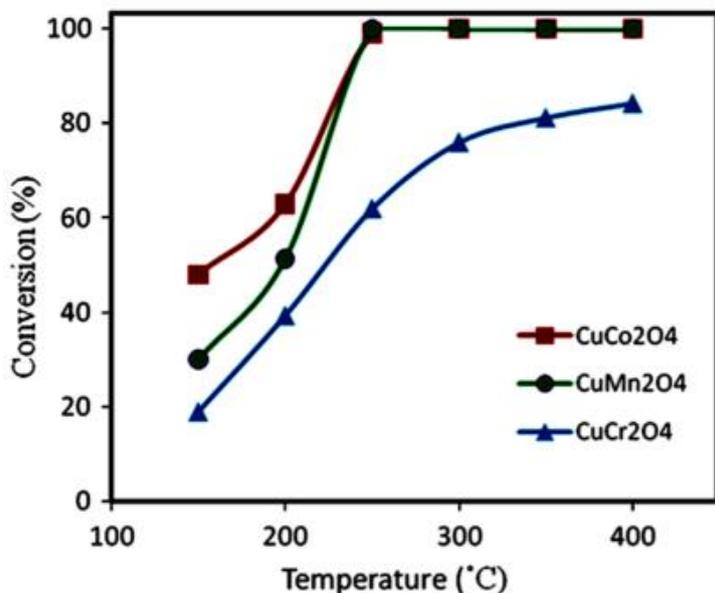


図 1.9 15 年間（2000~2015）Pt と Pd の価格推移（田中貴金属相場推移表、2015）



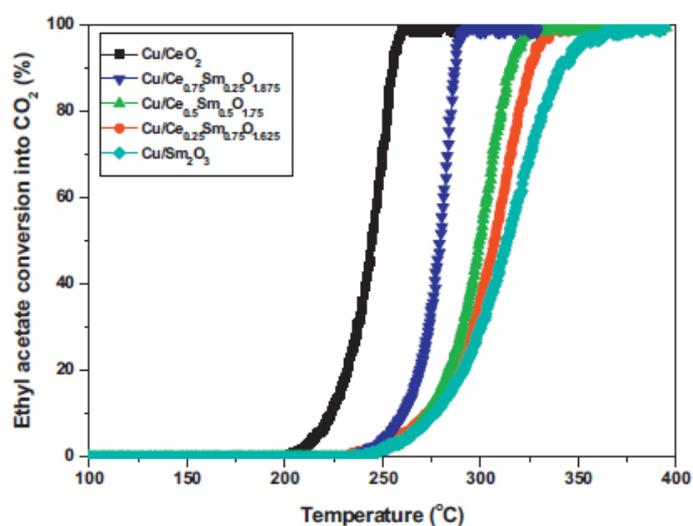
実験条件：

触媒： 0.2 g

SV： 2400 h<sup>-1</sup>

VOC 濃度：0.085 mol/mol

図 1.10 2-プロパノールの酸化反応における CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の活性試験結果



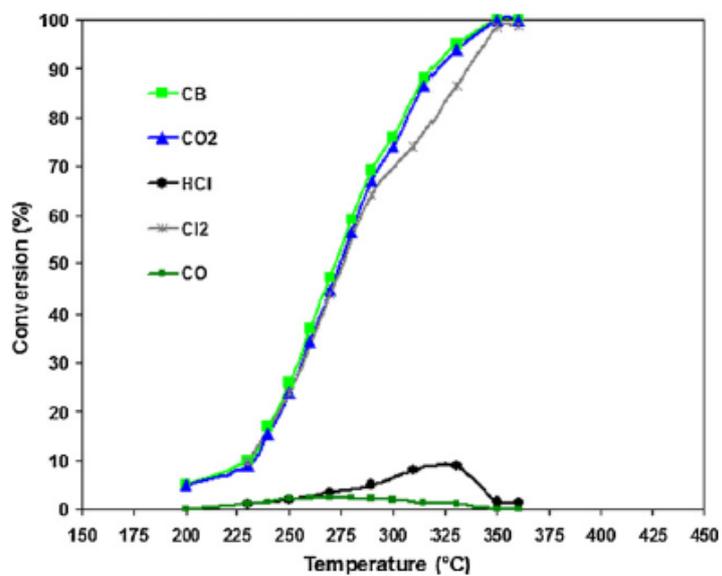
実験条件：

触媒： 0.05 g

SV： 60,000 h<sup>-1</sup>

VOC 濃度： 446 ppm

図 1.11 酢酸エチルの酸化反応における Cu/Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>8</sub> の活性試験結果



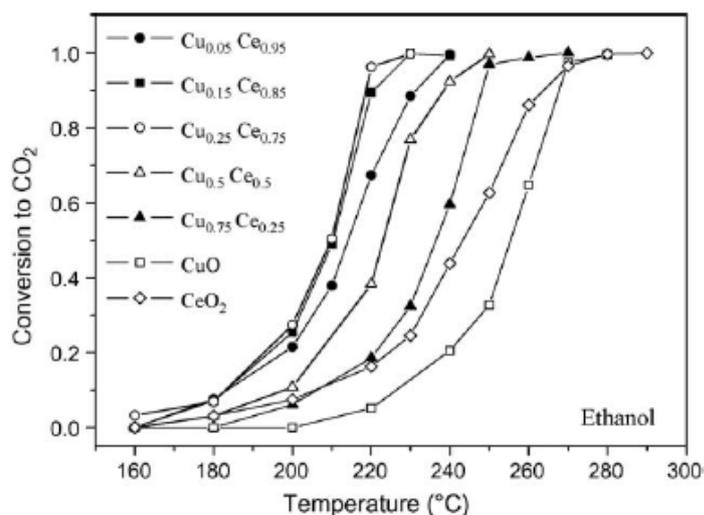
実験条件：

触媒： 10 m<sup>3</sup>

SV： 5000 h<sup>-1</sup>

VOC 濃度： 500 ppm

図 1.12 クロロベンゼンの酸化反応における MnCuO<sub>x</sub> /TiO<sub>2</sub> の活性試験結果（クロロベンゼン及び生成物と転化率）

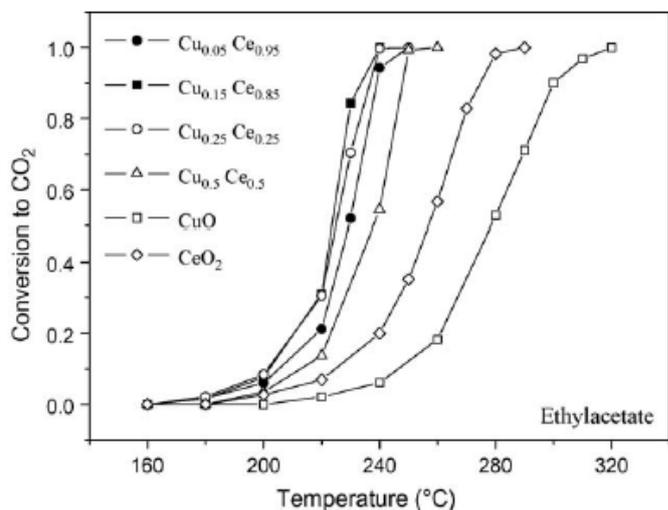


実験条件：

触媒： 0.06 g

SV： 50,000 h<sup>-1</sup>

VOC 濃度： 1600 ppm

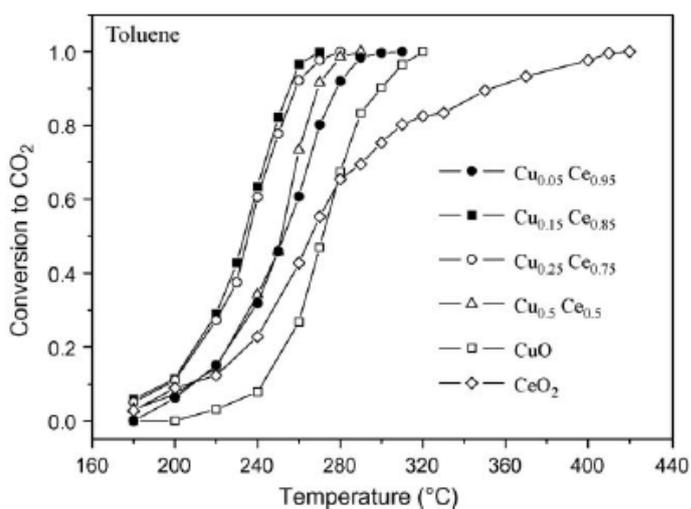


実験条件：

触媒： 0.06 g

SV： 50,000 h<sup>-1</sup>

VOC 濃度： 1800 ppm



実験条件：

触媒： 0.06 g

SV： 50,000 h<sup>-1</sup>

VOC 濃度： 600 ppm

図 1.13 各 VOC (エタノール、酢酸エチル、トルエン) の酸化反応における各 Cu-Ce 触媒の活性試験結果

表 1.1 物質別 VOC 排出量の推計結果

物質詳細名	VOC 大気排出量推計値 (t/年)									
	H12年	H17年	H18年	H19年	H20年	H21年	H22年	H23年	H24年	H25年
トルエン	194,099	120,832	113,650	101,326	85,207	71,638	62,499	60,060	56,244	56,384
キシレン	167,276	91,464	89,043	82,867	74,425	57,454	56,898	56,997	55,129	54,178
酢酸エチル	96,868	79,902	82,438	80,987	72,516	65,601	46,339	46,307	49,847	39,138
エチルベンゼン	48,272	33,868	28,173	26,776	21,500	31,318	33,229	33,485	32,973	32,185
イソプロピルアルコール	47,936	42,831	42,469	40,434	31,425	29,528	24,954	26,530	23,788	23,708
ジクロロメタン	57,490	29,147	27,547	24,104	23,921	16,341	18,014	18,822	17,015	14,239
イソブタン	40,916	41,902	40,518	38,864	37,595	36,203	37,353	36,619	23,064	22,981
n-ブタン	43,231	44,273	42,811	41,064	39,723	38,252	39,467	38,692	22,989	22,907
酢酸ブチル	11	25,843	23,911	22,226	19,864	18,367	18,954	19,179	18,442	20,015
エチルアルコール	18,818	15,911	18,252	15,531	18,839	17,454	16,546	17,015	17,285	17,817

表 1.2 VOCs 処理技術の種類および概要

分類		原理	主な用途	特長	課題
燃焼法	直接燃焼	VOC を直接燃焼させて酸化	塗装、印刷、化学プラントなど	実績大（装置安価・保守容易）、VOC の種類不問（燃焼温度 750～850℃程度）	低濃度の場合は補助燃料費大、補助燃料による多量の CO2 排出、燃焼に伴う 2 次汚染防止対策必要
	蓄熱燃焼	蓄熱体（セラミックス）に熱を蓄えて燃焼	蓄熱体（セラミックス）に熱を蓄えて燃焼	塗装、印刷、化学プラントなど	熱効率良好（90～95%）、自燃濃度が低い（VOC の種類により 500ppm 程度から自燃）
	触媒燃焼	熱触媒を使用して低温で酸化	印刷、化学プラントなど	低温燃焼可能（350～450℃程度）、低 NOx 発生、保守容易	シリコン、リン、硫黄などで触媒が被毒し失活
吸着法	活性炭（破砕状、繊維状、粒状、ハニカム成型品など）	吸着と脱着。脱着は、昇温、減圧、水蒸気の吹き付けなどで行う	化学プラント、洗浄、ビル・クリーンルームの空調など	VOC を回収して再利用が可能、捕集（吸着）時エネルギー不要、処理に伴う中間生成物発生なし	再生コスト、吸着材の劣化、脱着時に VOC が一部残留、可燃性で特にケトン類で発火が報告されている
	無機系吸着材（ゼオライト、シリカなど）	吸着と脱着。脱着は、昇温、減圧など	化学プラント、ガソリンペーパーバックなど	VOC を回収して再利用が可能、不燃性、処理に伴う中間生成物の発生なし	活性炭に比較して、同等の表面積でコスト高
	高分子吸着材	吸着と脱着。脱着は、昇温、減圧など	現在、国内では実施例不明（移動床方式による吸着）	形状が均一、摩耗粉が出ない、湿度に影響され難い	VOC の種類により吸着性能が大きく異なる
光触媒		紫外線+光触媒（酸化チタン、酸化タングステンなど）	室内空気浄化、水処理、畜産物死骸保管倉庫等の脱臭	低ランニングコスト、保守容易、常温処理、（可視光利用が研究されている）	処理速度遅い、分解する VOC の量が少ない場合だけ使用可能（においの処理など）

放電プラズマ法	プラズマによる酸化。触媒との組合せが工夫されている	小売店の脱臭、家庭用空気清浄機	分解率が高い、省エネルギー、常温処理	空気中の放電は NOx 発生のおそれがある、排気中の二次生成物に注意が必要
オゾン酸化法	オゾンによる酸化	水処理で実用化、気体用は開発進行中	省エネルギー、保守が容易、常温処理	処理物質が限定される、排気中のオゾンを処理する必要がある
生物処理法	微生物・細菌などによる分解	畜産の悪臭、（国外では工場排気処理にも利用）	省エネルギー、保守が容易、常温処理、排気の再処理不要	処理速度が遅い、設備が大きく水の補給が必要
薬液処理法	水、酸・アルカリ、合成油などによる吸収及び分解	特定化学物質の回収、悪臭防止、効率的な液体への吸収方法など開発中	装置は小型・低コスト可能	特定化学物質の場合は効率的、薬液管理と廃液処理がコスト要因

表 1.3 各種触媒構造体の特性比較

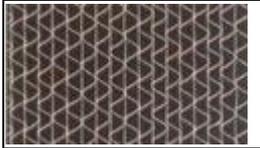
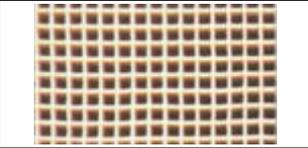
種類	メタルハニカム触媒	セラミックハニカム触媒	ペレット触媒
拡大写真			
基体組成	Fe-Cr-Al	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
熱伝導率	大	小	小
充填比重	0.4~0.6	0.6~0.7	0.4~0.8
熱容量	小	中	大
空間速度	30,000~60,000h <sup>-1</sup>	20,000~40,000h <sup>-1</sup>	10,000~30,000h <sup>-1</sup>
圧力損失 <sup>※</sup>	5.5	7.1	41.5
機械的強度	強	弱	中
耐熱衝撃性	強	弱	中
※200℃、1m/s の空気での測定値			

表 1.4 近年 VOCs 酸化浄化用遷移金属触媒の種類(Li, Wang *et al.* 2009)

触媒	VOC 濃度	VOC 転化率
CeO <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 205°C
CeO <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 490°C
ZrO <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 500°C
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 465°C
Ce <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 450°C
CeO <sub>2</sub>	Toluene (0.7 vol.%)	50% at 600°C
Au/CeO <sub>2</sub>	Toluene (0.7 vol.%)	100% at 360°C
Au/TiO <sub>2</sub>	n-hexane (125 ppm)	98% at 340°C
Au/g-MnO <sub>2</sub>	n-hexane (125 ppm)	100% at 170°C
Cr-Cu/HZSM	TCE (2500 ppm)	94.2% at 400°C
g-MnO <sub>2</sub>	n-hexane (125 ppm)	100% at 180°C
Mn <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub>	DCE (1000 ppm)	100% at 450°C
Mn <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	100% at 550°C
Mn-Zr	Toluene (0.35%)	100% at 260°C
Mn <sub>0.67</sub> -Cu <sub>0.33</sub>	Toluene (0.35%)	100% at 220°C
Mn-Ce	Ethanol (1600 ppm)	100% at 170°C
Mn-Cu	Ethanol (1%)	100% at 210°C
LaFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	Ethanol (1%)	50% at 220°C
LaFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	Acetyl acetate (1%)	50% at 282°C
20%LaCoO <sub>3</sub> /Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	Toluene (1000 ppm)	50% at 192°C
10%LaCoO <sub>3</sub> /Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	Toluene (1000 ppm)	50% at 268°C
Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	Toluene (1000 ppm)	50% at 295°C
Cr-PILC	CB (0.57%)	100% at 600°C
Cr-PILC	Xylene (0.57%)	100% at 600°C
Ag-HY	BA (1000 ppm)	100% at 400°C
Ag-HZSM-5	BA (1000 ppm)	100% at 400°C
Ag-HY	Toluene (1000 ppm)	100% at 290°C
Ag-HY	MEK (1000 ppm)	100% at 260°C

注: 1,2-dichloroethane (DCE), trichloroethylene (TCE), Al pillared bentonite clay (PILC), chlorobenzene (CB), butyl acetate (BA), methylethylketone (MEK)

表 1.5 各遷移金属酸化物の機械的強度および比表面積

遷移金属酸化物	機械的強度 (N/mm <sup>2</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
MnO <sub>2</sub>	Collapsed	50
CeO <sub>2</sub>	Collapsed	93
Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.1	70
CuO	1.5	44
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	109
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Collapsed	196
TiO <sub>2</sub>	4	50
WO <sub>3</sub>	<0.03	13
NiO	Collapsed	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Collapsed	11
ZrO	0.7	20
MgO	4.8	14
SiO <sub>2</sub>	Collapsed	224
Active carbon	6.7	1007

## 第2章

通電加熱アルマイトプレート担体用  
触媒種を選択と VOCs ガス浄化特性

## 第2章

### 通電加熱アルマイトプレート担体用触媒種を選択と VOCs ガス浄化 特性

#### 概要

VOCs 排出ガスの浄化に使われる触媒には白金などの貴金属が良く使用されている。近年、貴金属の需要は高まり、価格の高騰も起こっていることで貴金属使用量の削減が急務となっている。そこで、本研究では様々な遷移金属酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) から VOCs ガスに高い酸化性能を持つ触媒種を選定し、そこからさらに貴金属を代替する高性能な触媒を開発する。

この章では、通電加熱アルマイトプレート触媒上に担持する触媒種及び担持条件、組成について議論する。触媒評価には環式炭化水素 VOCs ガスの代表物トルエンと鎖式炭化水素酢酸エチルを用いた。ガス流量が 150 mL/min ( $F/W=90000 \text{ mL/g/h}$ )、トルエン濃度が 400ppm (酢酸エチルの場合は 600ppm)、触媒量が 0.1g の条件で活性試験を行った。実験結果より、銅、マンガン、コバルト、セリウムが多数遷移金属の中で比較的的良好な触媒性能を発見しており、さらに二成分系の銅—X 系触媒の最適組成及び調製条件を検討した。二成分系触媒の中で、銅-マンガン触媒が最も高い活性を持ち、225℃でトルエンを完全に燃焼させ、市販白金触媒と同じ性能を持つのを明らかにした。更に酢酸エチルの燃焼試験においては、200℃で酢酸エチルを完全燃焼させ、市販白金触媒のより遥かに高い性能を持つのを明らかにした。また、工業的な応用を図るあたり、混合 VOCs に関しての触媒性能も行われた。これらの結果より、通電加熱アルマイトプレート触媒機能への関与している可能性が示唆された。

## 2.1 緒言

アルマイト触媒は、高分散効果、高伝熱性、成形性、通電性、小型化など様々なメリットがある。しかし、アルマイト触媒の調製方法は現在主に含浸法が使われており、開発の段階ではいろいろな難題もある。主に以下の3点が挙げられる。

- ① 沈殿法、Sol-Gel 法（粉末触媒の調製方法）より担持量事前制御が困難
- ② 二元システムの担持困難（競合吸着）
- ③ 細孔拡散抵抗 etc（PWT、HWT による細孔制御必要）

これらの問題をふまえて、以下のような研究方針を立てた。フローチャート図 2.1 に示す。

- ① 市販の性能良い貴金属触媒をテストし、目標を把握する。
- ② 粉末状では様々な卑金属から有効な触媒種を選択する。テスト対象は卑金属の Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce である。
- ③ 粉末触媒上で多元システムを構築し、金属間の相乗効果を確認する。
- ④ 耐熱性、耐久性を向上するため、助触媒を添加する。
- ⑤ 粉末触媒で得られた知見をアルマイト触媒に移植し、担持方法を検討した上で、活性テストする。
- ⑥ アルマイト触媒の反応速度論解析を行う。

本章で実施した主な調査及び検討項目は下記のとおりである。

- I. 各遷移金属酸化物触媒の合成及び評価
- II. 触媒の最適組成の探索
- III. 市販触媒との比較

なお、この章で比較用の市販触媒は日揮株式会社製の Pt0.5wt% を担持されたアルミナ触媒を用いた。

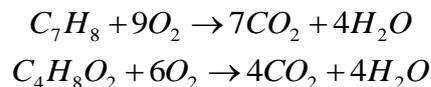
## 2.2 実験

### 2.2.1 触媒の合成

精製水で金属の硝酸塩をよく溶かし、過剰な炭酸ナトリウム溶液を添加し、十分沈殿させた。スラリー状態で12時間攪拌し、沈殿物を熟成させた。そして沈殿物を濾過し、60°Cの精製水で3回洗浄、余分なNa<sup>+</sup>を除去した。80°Cで乾燥させ、沈殿物の水分を飛ばした。350°Cで3時間焼成した。焼成した酸化物の塊をよく研磨し、篩分けて粒子径を揃った。図2.2 触媒調製工程を示した。

### 2.2.2 活性試験方法

本研究では活性試験対象物質として VOC であるトルエン (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 及び酢酸エチル (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) を用いた。実験では、VOC ガスの完全酸化を仮定しており、反応式は



である。

実験方法は、恒温槽に VOCs 溶液を入れて一定温度で蒸発させ、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (400ppm) または C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (600ppm) に空気をキャリアーとしてモデルガスを調製し、触媒を充填した反応器 (図2.4) に流通させた。活性試験装置全体の概略図は図2.3に示す。

反応管の詰め方を図2.5に示した。圧力損失を防ぐため、石英ウールと石英砂を用い、触媒を5等分に分けて、反応ガスを反応させた。

活性試験結果の評価は主として VOC ガスの転化率で行った。転化率の計算方法を以下に示した。

$$C_7H_8 \text{ conversion} = \frac{(C_7H_8)_{\text{inlet}} - (C_7H_8)_{\text{outlet}}}{(C_7H_8)_{\text{inlet}}} \times 100\%$$

$$C_4H_8O_2 \text{ conversion} = \frac{(C_4H_8O_2)_{inlet} - (C_4H_8O_2)_{outlet}}{(C_4H_8O_2)_{inlet}} \times 100\%$$

次に、実験条件の設定に用いた空間速度及び F/W の定義を以下に示した。

1) 空間速度

流通反応器の空間速度 GHSV(Gas hourly space velocity)を、反応空間体積を  $V[m^3]$ 、供給する流体の体積流量を  $v_0[m^3/h]$ として次式に示す形式で定義した。

$$GHSV = \frac{v_0}{V} [h^{-1}]$$

2) F/W

F/W 値は 触媒重量[g]あたりの MeOH 供給量[mL/h]であり、以下の式のように定義した。

$$F/W [(mL/h)/g] = \frac{\text{原料流量 (MeOH)}[mL/h]}{\text{触媒重量 [g]}}$$

表 2.1、表 2.2 に活性試験条件を示した。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 活性試験

#### 2.3.1-1 市販貴金属触媒テスト

本研究で比較用の市販触媒は日揮触媒（株）から提供されたペレットの 0.5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒であった。実際に活性試験をする際に、ペレット触媒をよく研磨し篩分けし、自分の調製した触媒と同じ条件で行った。また、プレート状アルマイト触媒と比較する際に、（株）アルマイト触媒研究所が開発した 0.5Pt/Alumite 触媒を使用した。

この2つの触媒を用いてトルエン及び酢酸エチルに対する酸化活性試験を行った結果について報告する。それぞれ図 2.6、図 2.7 に示す。

結果より、トルエンの酸化活性試験において Pt 触媒上でどちらも約 200℃以上が必要である。この結果は第一章緒言で述べた田中貴金属（株）社と製造したメタルハニカム触媒の測定結果と一致した。

#### 2.3.1-2 各遷移金属酸化物触媒の排出ガス浄化特性

有効な触媒を見出すために、様々な遷移金属酸化物を用い、トルエンをモデルガスとして活性効果をテストした。結果を図 2.8 に示す。各金属 (CeO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO) それぞれの酸化状態を XRD で確かめた。

図 2.8 に示した触媒の中で、CeO<sub>2</sub> が最も活性が高く、275℃でトルエンを完全燃焼させることができる。CeO<sub>2</sub> と比べ、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が低温領域で比較的に活性が低く (<250℃)、高温領域では同じような活性効果を示す (≧250℃)。他の遷移金属バルク触媒 (CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO) はトルエンに対しかなり低い活性を示し、300℃でも完全燃焼させることができない。これらの結果より、バルク触媒の活性順位を以下のように決定した：Ce>Mn>Co>Cu>Ti>Ni>Fe。

CeO<sub>2</sub> は触媒表面のコーキングを防ぐことができ、また触媒の耐熱性も向上させることができる、助触媒や担体として幅広く用いられている。しかし近年、

レアメタルの提供が厳しくなり、価格も高騰してくる見込みがある。特にレアメタル資源が少ない日本では現状が困難だと考えられる。したがって、長期的な視点から見ると、 $\text{CeO}_2$ を多量に使用することで持続性が低い。これらの問題を踏まえ、本研究では Co、Mn、Cu を主な触媒種として研究を行った。

### 2.3.1-3 銅ーコバルト複合酸化物触媒の排出ガス浄化特性

この節では、銅とコバルト 2 つの酸化物を用い、銅ーコバルト複合酸化物触媒を合成し、最適担持量を探ってみた。いくつかをトルエンの燃焼反応において活性試験を行った結果を、図 2.9 に示した。図 2.9 より、酸化銅に酸化コバルトを添加することが実質的に触媒活性を促進することは明らかである。コバルト担持量の増加がトルエン転化率を低い温度範囲へ移動させる。コバルト担持量が 26.7% (26.7Co-53.6Cu) になると、Cu-Co 二元触媒は、銅とコバルトの相乗効果を示し、酸化銅や酸化コバルトよりも高い活性を示す。最も高い活性は、サンプルの 43.3Co-30.1Cu 上で観察でき、200℃でトルエンを完全燃焼酸化は達成される。しかし、コバルト担持量のさらなる増加は、銅及びコバルトの相乗効果が抑制されてしまうのも分かった。この相乗効果と似たような現象は、いくつかの論文の中で Ce-Co、Co-Mn 二元触媒上にも紹介された(Hosseini, Niaei *et al.* 2014, Tang, Li *et al.* 2014)。

### 2.3.1-4 コバルトーマンガン複合酸化物触媒の排出ガス浄化特性

この節では、マンガンとコバルト 2 つの酸化物を用い、コバルトーマンガン複合酸化物触媒を合成し、最適担持量を探ってみた。今回はモル分率で各触媒を表示した。

各 Co-Mn 触媒を 150℃～300℃の温度範囲内でトルエンに対する活性試験を行った。結果を図 2.11 に示す。Cu-Co 触媒と違い、225℃以外に、各温度における明らかな活性向上現象が観察されなかった。

### 2.3.1-5 銅-マンガン複合酸化物触媒の排出ガス浄化特性

この節では、Co の代わりに、より毒性の低い Mn、Cu を主触媒種としての二元触媒を調製し、活性効果を検討した。モル分率で各触媒を表示した。

各 Cu-Mn 触媒を 150℃～300℃の温度範囲内でトルエンに対する活性試験を行った。結果を図 2.11 に示す。今回は Cu-Co 触媒と似たような現象が起こり、すべてのサンプルの中で、単成分 Cu 触媒の活性が最も悪く、単成分の Mn 触媒および複合 Cu-Mn 触媒よりはるかに活性が低かった。Mn の添加が Cu 触媒の性能を大幅に向上させ、ライトオフ温度が 250℃から 150℃に下がった。Mn の添加量が半分以下の場合、活性が Cu 触媒より高いが、まだ Mn 触媒の性能には及ばない。そしてさらに Mn の添加量を増やすと、複合金属触媒の優位性が現れ、Cu<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.73</sub> 触媒上で最高のトルエン転化率が得られた。ライトオフ温度および完全燃焼温度がそれぞれ 150℃と 225℃であった。しかし、さらに Mn の添加量を増やすとトルエンの酸化燃焼がまた抑制され、完全燃焼温度が 275℃に上がった。この結果を用い、各温度における各触媒上のトルエン転化率を書くと、図 2.12 に示した。図 2.12 より、Mn の添加量の変化に連れて、Cu-Mn 複合酸化物触媒の燃焼活性が山状のような特徴があることが分かる。

## 2.4 まとめ

銅-コバルト、コバルト-マンガン、銅-マンガン 3 種の二元触媒では、コバルト-マンガン以外では、すべて相乗効果を示し、複合金属酸化物の優位性が現れた。銅-コバルト触媒の中で、最適触媒 43.3Co-30.1Cu 上で最高な活性結果が観察でき、200℃でトルエンを完全燃焼酸化は達成される。銅-マンガンの中で、Cu<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.73</sub> 触媒上で最高のトルエン転化率が得られた。F/W を 5 倍にした条件でライトオフ温度および完全燃焼温度がそれぞれ 150℃と 225℃であった。

## 2.5 触媒応用性の考察

### 2.5.1 白金系触媒との比較

Cu-Co の最適触媒を用い、トルエン及び酢酸エチルの燃焼反応において活性試験を行い、最も活性の良い市販触媒 0.5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (日揮触媒<sup>(株)</sup>) と比較した結果をそれぞれ図 2.13、図 2.14 に示した。

図 2.13、図 2.14 に示したように、トルエンの燃焼反応においては、市販 Pt 触媒が約 175℃、43.3Co-30.1Cu 触媒が 200℃で完全処理することが可能である。Pt 触媒とは約 25℃の差がある。一方、酢酸エチルの燃焼反応においては、43.3Co-30.1Cu 触媒が 175℃で完全処理することが可能であり、Pt 触媒より 100℃も優れていることが分かった。

そして、最適 Cu-Co、最適 Cu-Mn 触媒を用い、酢酸エチルに対する活性試験を行った。市販 Pt 触媒と比較しながら図 2.15 に示した。

酢酸エチルの燃焼反応に関しては、卑金属の Cu-Co、Cu-Mn 触媒が Pt 触媒より活性効果が優れていた。また、Cu-Co 触媒より、Cu-Mn 触媒は若干活性が高いであることも分かった。したがって、Cu-Mn 触媒は貴金属代替触媒として非常に期待できると考えられる。

### 2.5.2 触媒が混合 VOCs への浄化特性

産業排ガスには、よく混合 VOCs ガスとして排出されている。したがって、混合 VOCs ガスの相互的な影響を調査することが必要となる。本節では、VOCs ガスが酸化される時にその混合効果が反応に阻害あるいは促進効果を観察することで、VOCs 成分の相互的な影響を調べた。

混合 VOCs ガスを VOCs の代表物質トルエンと酢酸エチルを用いた。反応ガス条件は以下の表 2.3 に示した。酢酸エチルの混入がトルエンの触媒反応に与える影響を調べるには、混合ガス①を使用した。また、トルエンの混入が酢酸エ

チルの触媒反応に与える影響を調べるには、混合ガス②を使用した。触媒は 43.4Co-30.1Cu 二元触媒を用いた。

混合ガス①の活性試験結果を以下の図 2.16 に示した。図 2.16 の活性試験結果より、酢酸エチルの混入がトルエンの触媒反応への影響がほとんどないと分かった。

混合ガス②の活性試験を以下の図 2.17 に示した。図 2.17 の活性試験結果より、トルエンの混入が酢酸エチルの触媒反応に大きく影響すると分かった。

図 2.16 と図 2.17 の結果より、それぞれ T50 と T90 を算出し、トルエンと酢酸エチルの濃度に対してグラフにした。以下の図 2.18 と図 2.19 に示す。図 2.18 と図 2.19 の中では、「●」のマークは酢酸エチルが混入したトルエンの T50 (T90) 結果を示し、「○」のマークはトルエンが混入した酢酸エチルの T50 (T90) 結果を示す。この T50、T90 と濃度の直線関係より、トルエンと酢酸エチル相互的な影響は競合吸着であると考えられる。また、直線の傾きより、トルエンの存在は酢酸エチルが触媒表面への吸着を妨げると示唆された。

さらにトルエンと酢酸エチルの混合ガスを用い、各 F/W (12000、18000、36000 mL(g・h)の条件で活性試験を行った。図 2.20 は酢酸エチルが混入したトルエンの活性試験結果、図 2.21 はトルエンが混入した酢酸エチルの活性試験結果を示した。

図 2.20 より、トルエンの酸化反応には SV (F/W) による影響が大きく、酢酸エチルの混入による影響少ないと分かった。一方、図 2.21 より、酢酸エチルの酸化反応には SV (F/W) による影響が小さく、トルエンの混入による影響が大きいためであることが分かった。

以上より、この Cu-Co 二元触媒上でトルエンの吸着が強く、多くの活性サイトを占め、酢酸エチルの吸着を妨げることが示唆された。したがって、VOC ガストルエンと酢酸エチルが共存する場合、トルエンの律速段階は拡散、酢酸エチルは活性サイトへの競争吸着であると考えられる。

## 2.6 結 言

本章でアルマイト触媒への担持する適切な触媒種を探すため、各遷移金属酸化物触媒を合成し、最も酸化困難なトルエンをモデルガスとして評価を行った。その中、Co、Cu、Mn が選択された。

そして炭酸塩共沈法で Co-Cu、Co-Mn、Cu-Mn 複合金属酸化物触媒を作成し、金属元素それぞれの質量分率あるいはモル分率を調整することで、最適添加量を見つけた。特に Cu-Mn 触媒が非常に優れた活性を示した。複合金属酸化物触媒は単成分触媒より良い活性を示し、そして Mn (or Co) 添加量の変化に連れて、Cu-Mn (or Co-Cu) 複合酸化物触媒の燃焼活性が山状のような特徴があった。

また、これらの触媒の応用性に関して、酢酸エチルの燃焼反応において、卑金属の Cu-Co、Cu-Mn 触媒が Pt 触媒より活性効果が優れていた。そしてトルエンの燃焼反応においても Pt と比べ 25°C の差で抑えることができた。また、Cu-Co 触媒より、Cu-Mn 触媒は若干活性が高かった

## 参考文献

- Hosseini, S. A., *et al.*. "Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr, Mn and Co) (2) nano mixed oxides in VOC combustion." *Ceramics International* 40(4): 6157-6163 (2014)
- Tang, W. X., *et al.*. "Synergistic Effects in Porous Mn-Co Mixed Oxide Nanorods Enhance Catalytic Deep Oxidation of Benzene." *Catalysis Letters* 144(11): 1900-1910 (2014)

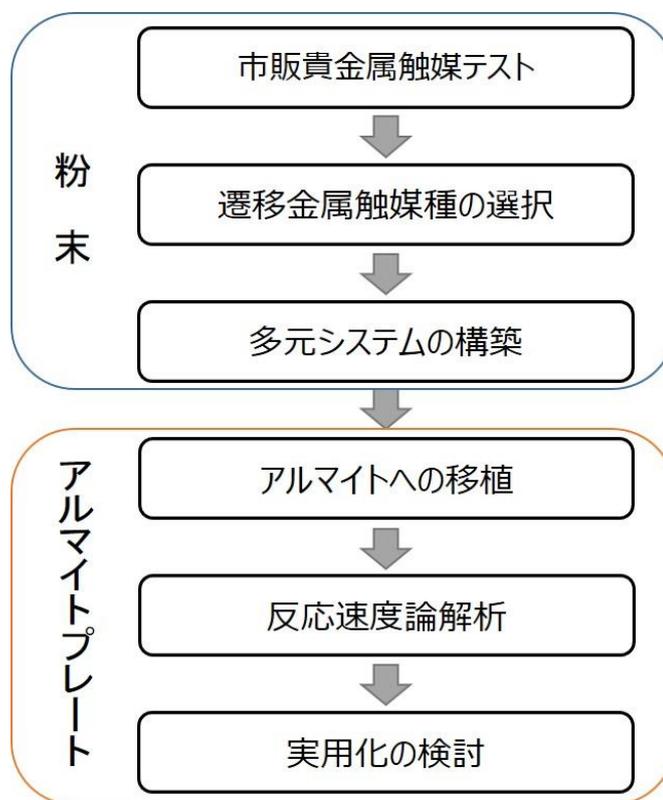


図 2.1 研究方針のフローチャート

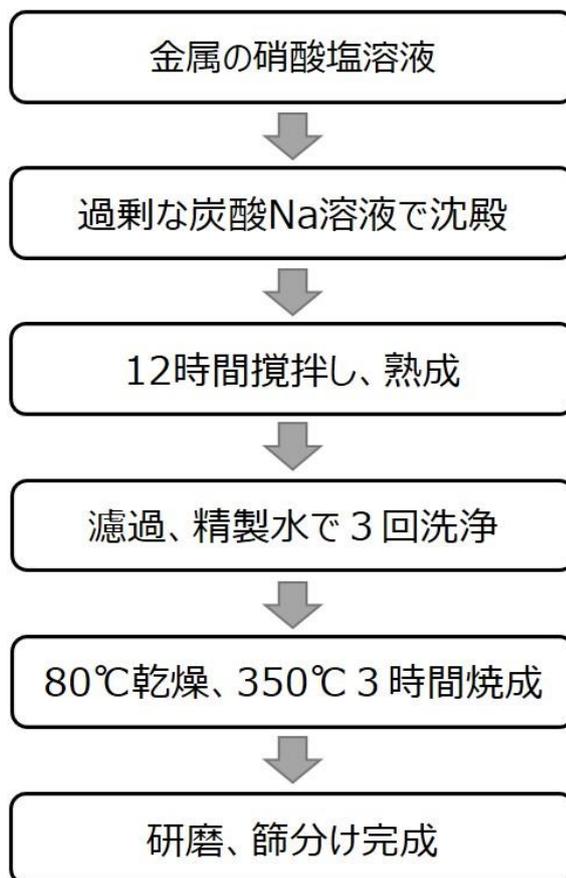
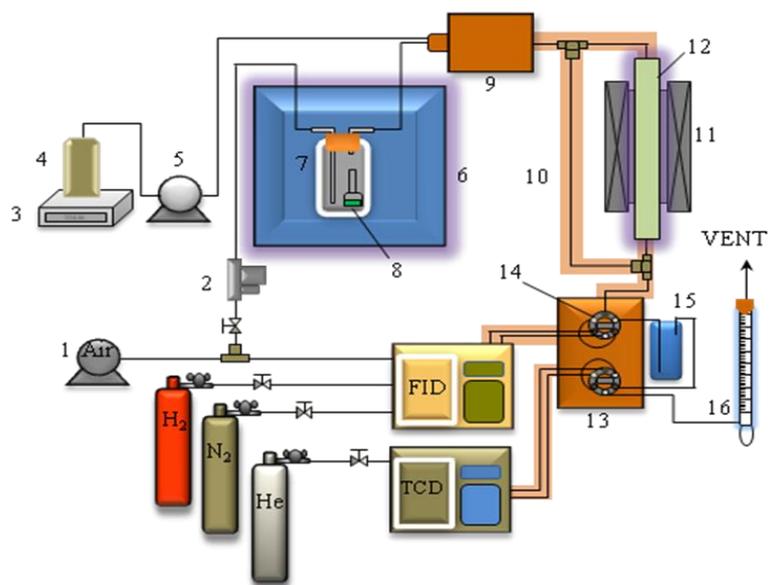


図 2.2 粉末触媒調製工程



- |     |                  |     |                          |
|-----|------------------|-----|--------------------------|
| 1.  | Air pump         | 2.  | Mass flow controller     |
| 3.  | Balance          | 4.  | Water tank               |
| 5.  | Water pump       | 6.  | Water bath               |
| 7.  | Saturator        | 8.  | VOCs liquid              |
| 9.  | Evaporator       | 10. | Bypass lines             |
| 11. | Heater           | 12. | Reaction tube (catalyst) |
| 13. | Thermostatic box | 14. | Six-way valve            |
| 15. | Cold trap        | 16. | Soap film flow meter     |

図 2.3 活性試験装置図



図 2.4 活性試験装置の反応器

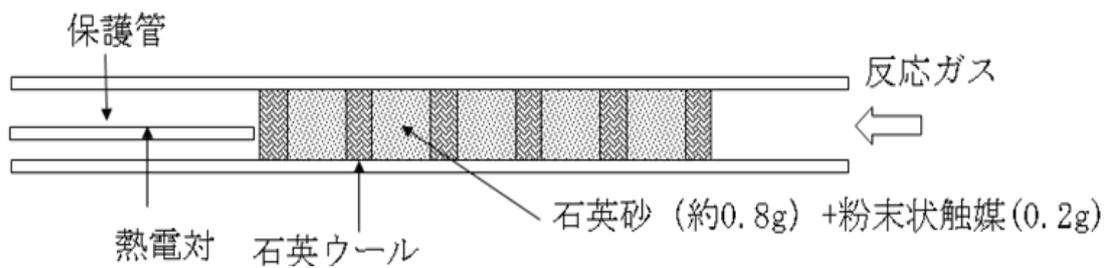


図 2.5 活性試験反応管の触媒充填図

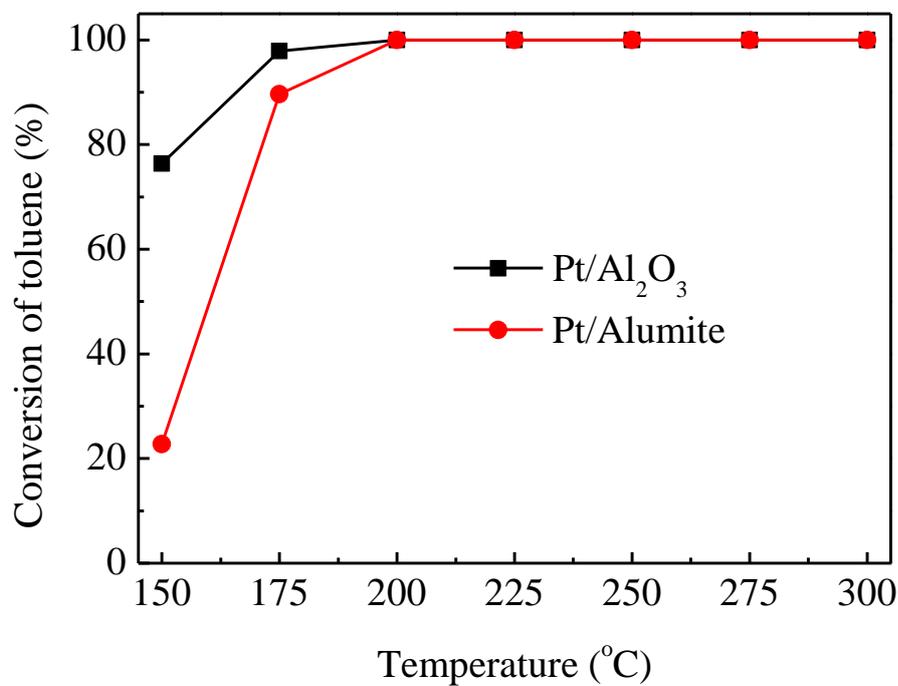


図 2.6 トルエンの酸化反応における市販 Pt 触媒の活性試験結果  
(トルエン濃度：400ppm、ガス流量：150mL/min、触媒使用量：0.1g)

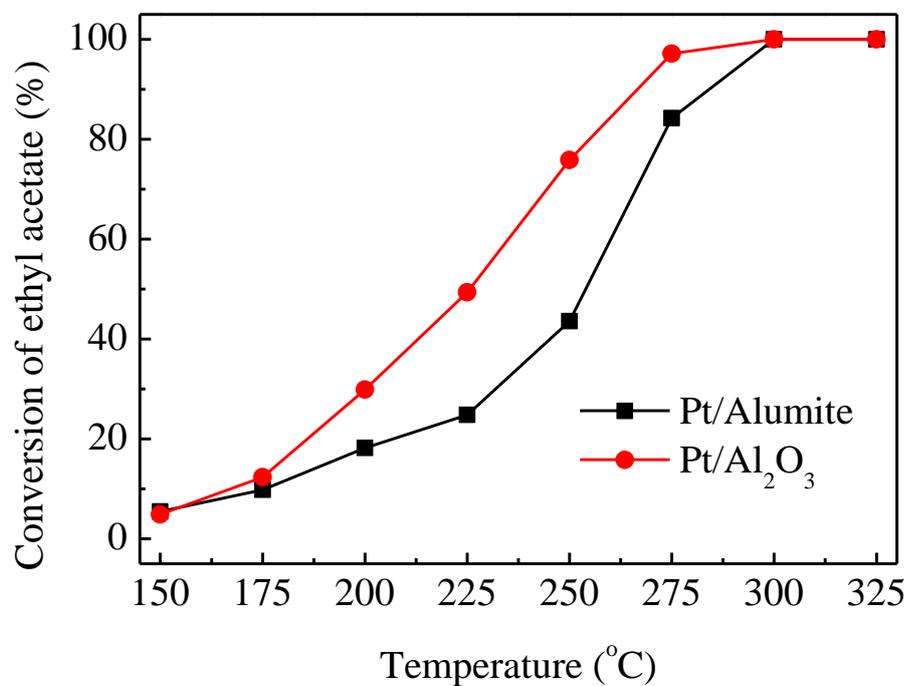


図 2.7 酢酸エチルの酸化反応における市販 Pt 触媒の活性試験結果  
(トルエン濃度：400ppm、ガス流量：150mL/min、触媒使用量：0.1g)

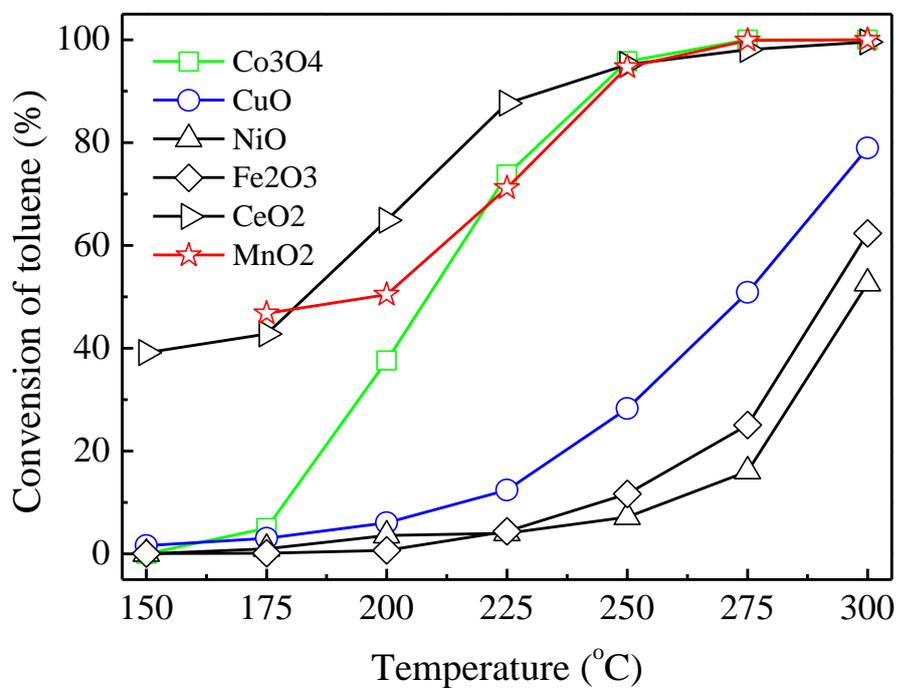


図 2.8 各遷移金属酸化物がトルエンの酸化反応における活性効果  
(トルエン濃度：400ppm、ガス流量：150mL/min、触媒使用量：0.1g)

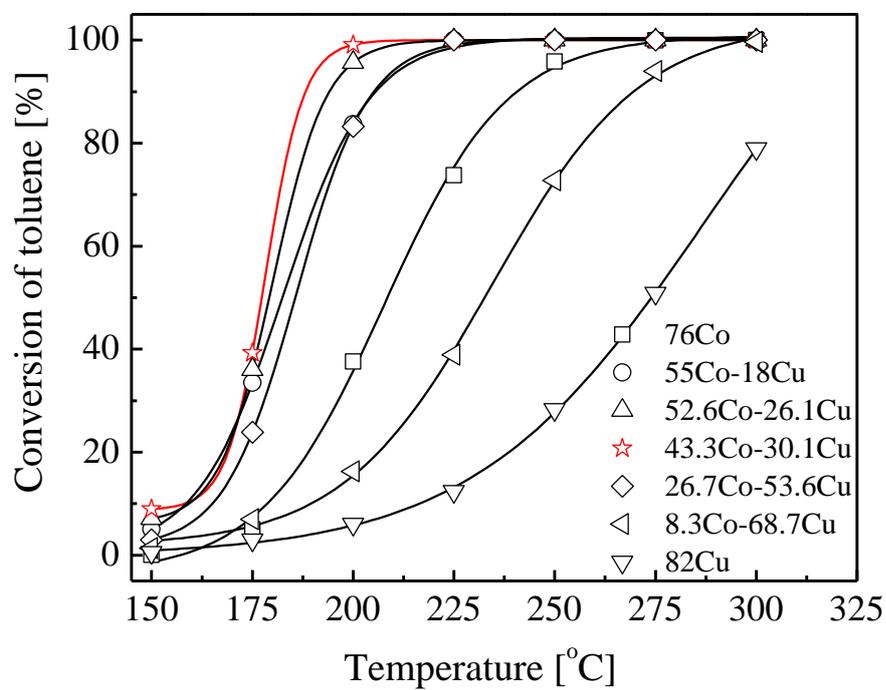


図 2.9 各銅-コバルト複合酸化物触媒がトルエンの酸化反応における活性効果

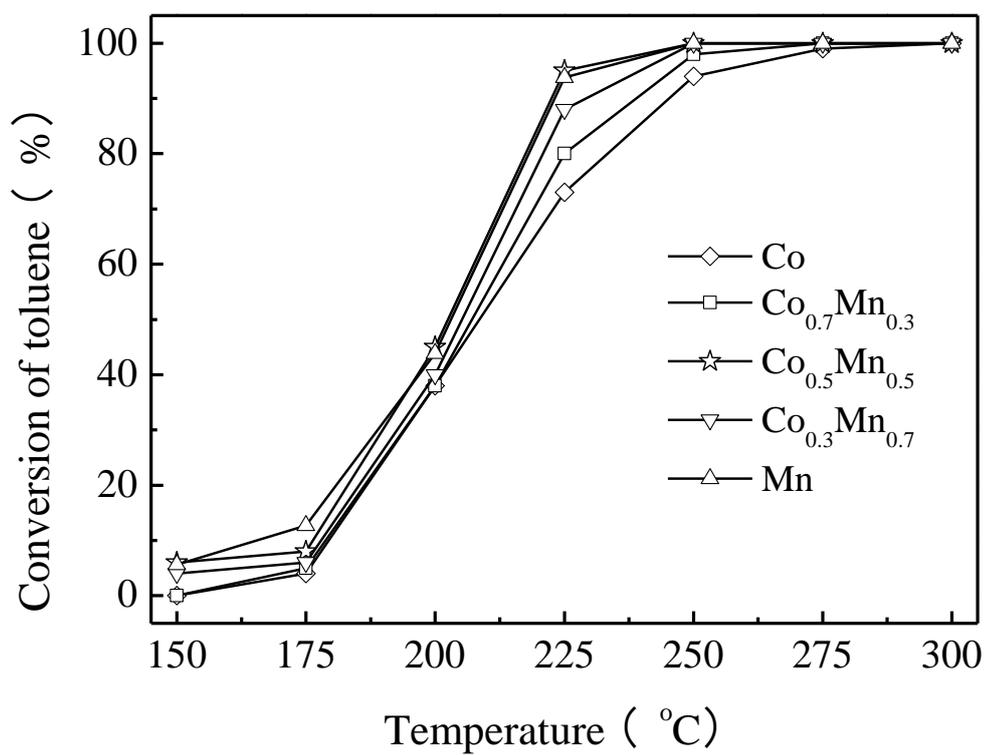


図 2.10 各コバルト-マンガン複合酸化物触媒がトルエンの酸化反応における活性効果

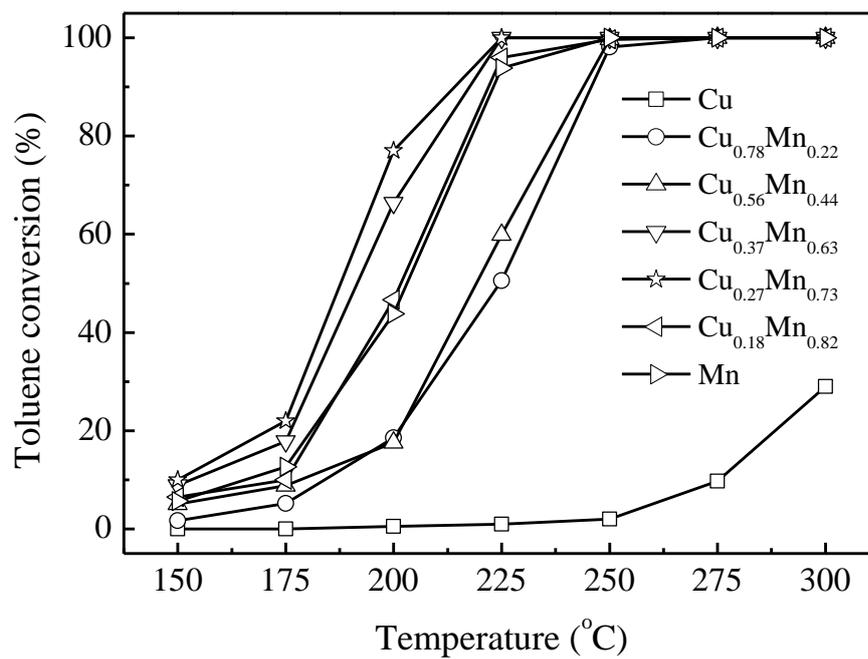


図 2.11 各 Cu-Mn 複合酸化物触媒がトルエンの酸化反応における活性効果

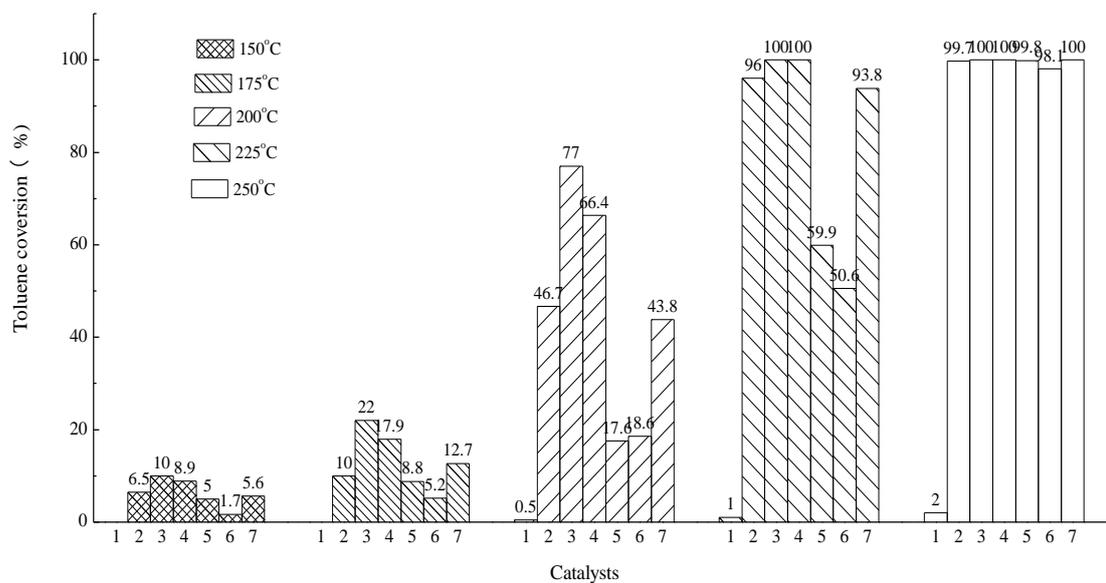


図 2.12 各温度における各 Cu-Mn 複合酸化物触媒がトルエンの酸化反応における活性効果

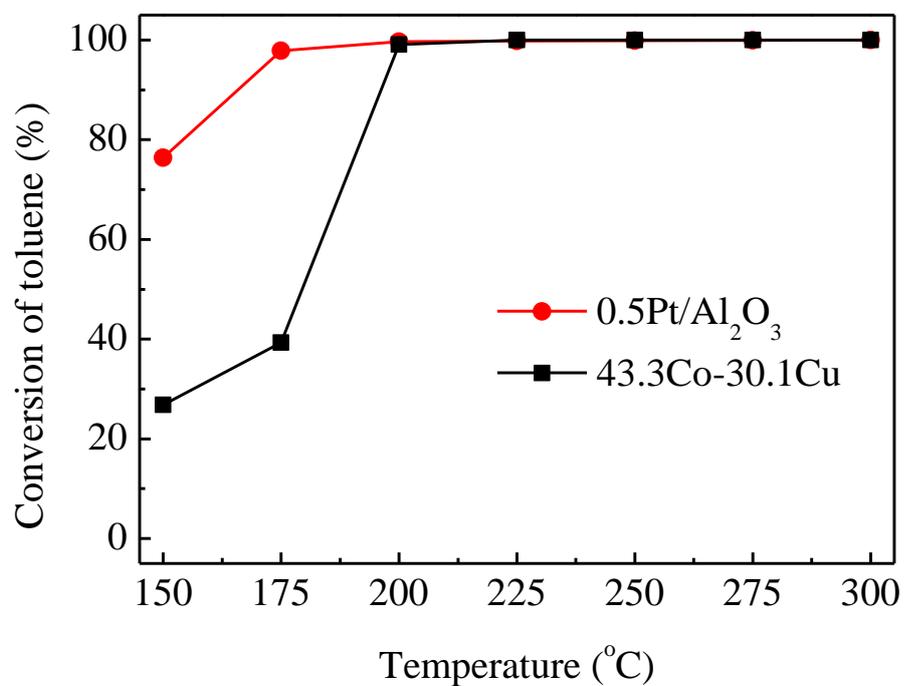


図 2.13 トルエンの活性試験結果 (400ppm、F/W = 18000 ml/(h · g))

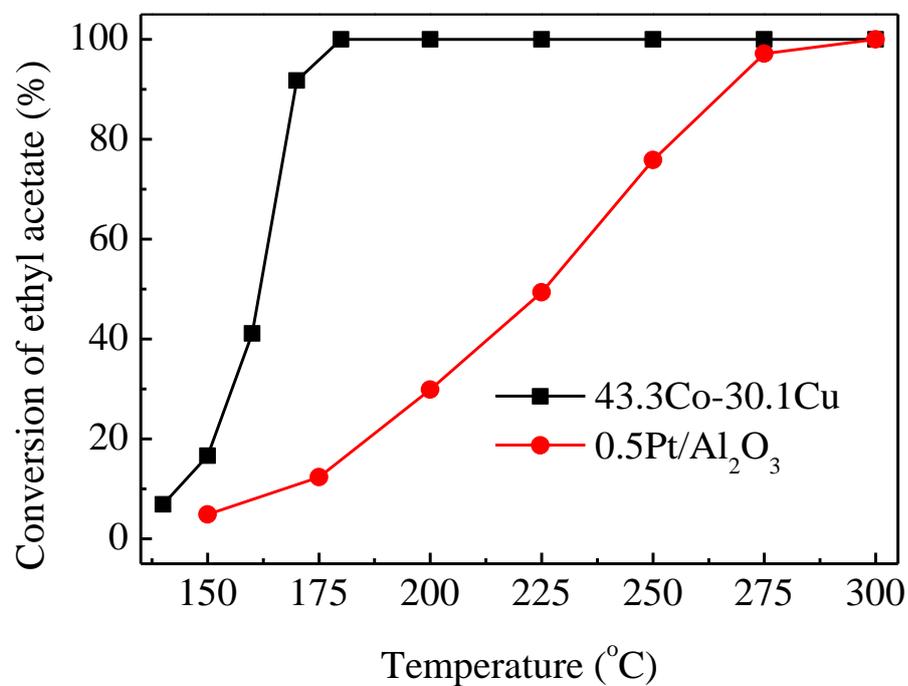


図 2.14 酢酸エチルの活性試験結果 (650ppm、F/W = 18000 ml/(h · g))

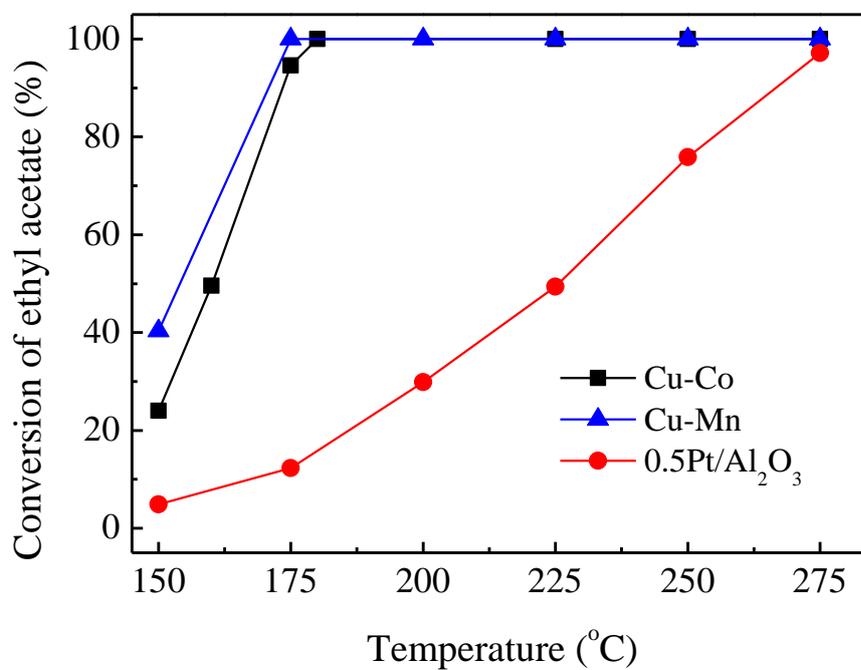


図 2.15 最適化した Cu-Co、Cu-Mn 触媒と市販 Pt 触媒が酢酸エチルの酸化反応における活性効果の比較

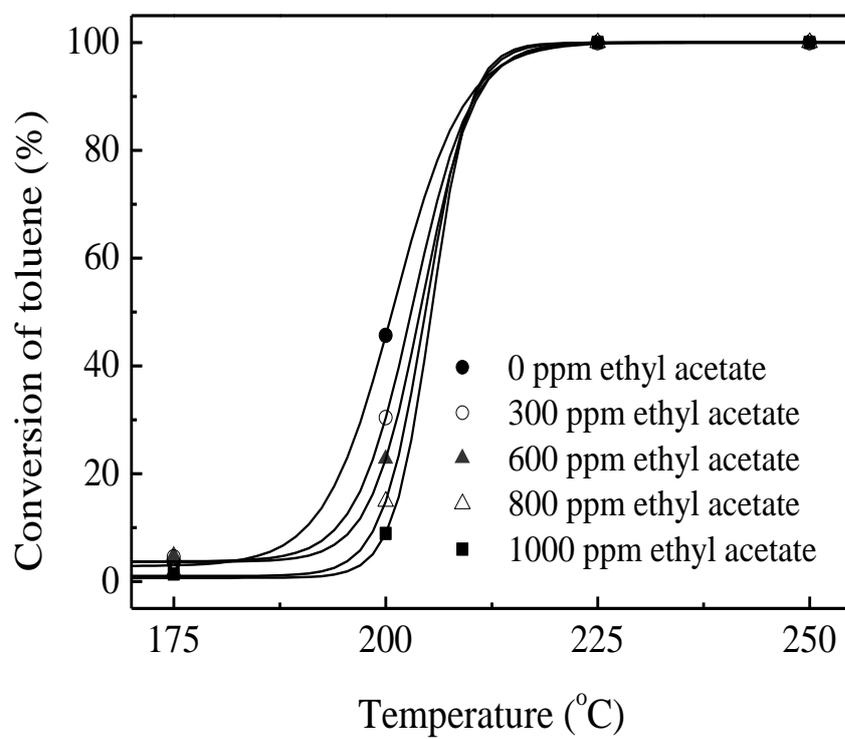


図 2.16 酢酸エチルの影響によるトルエンの活性結果

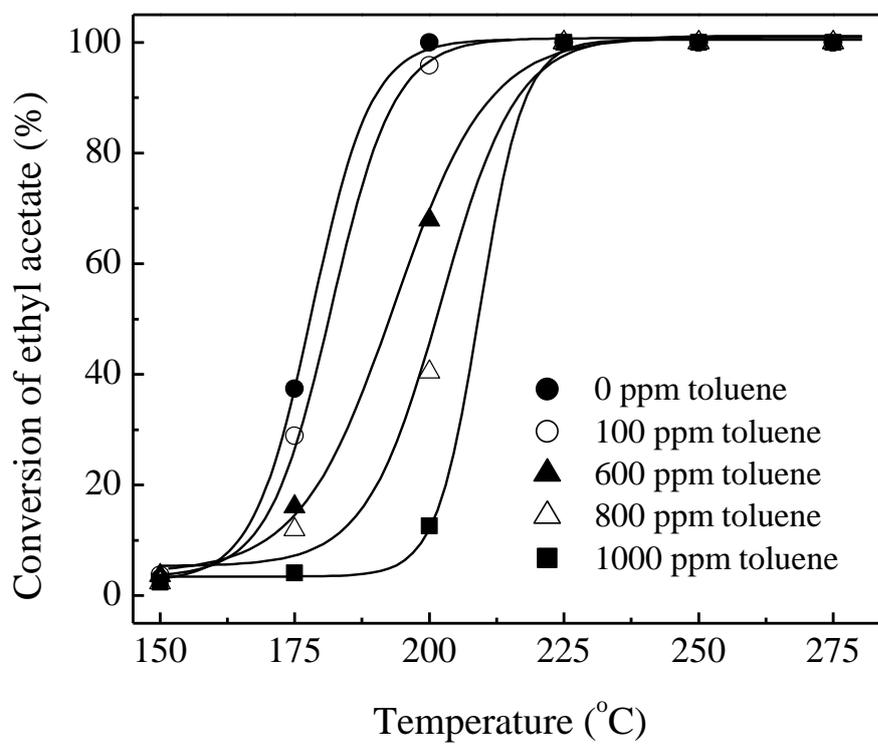


図 2.17 酢酸エチルの影響によるトルエンの活性結果

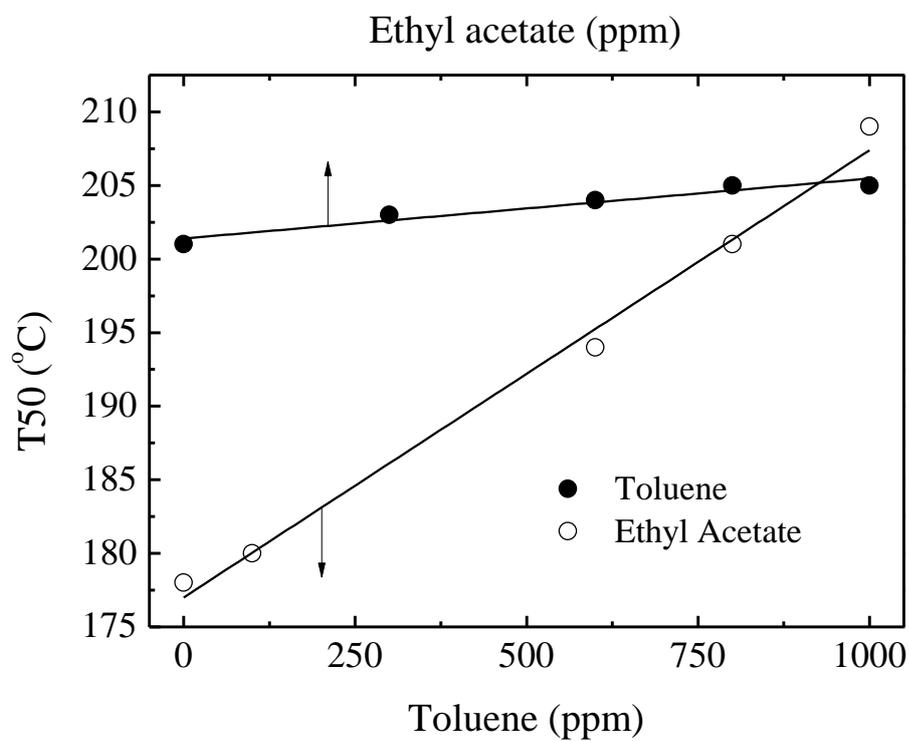


図 2.18 混合 VOC ガスの T50 変化

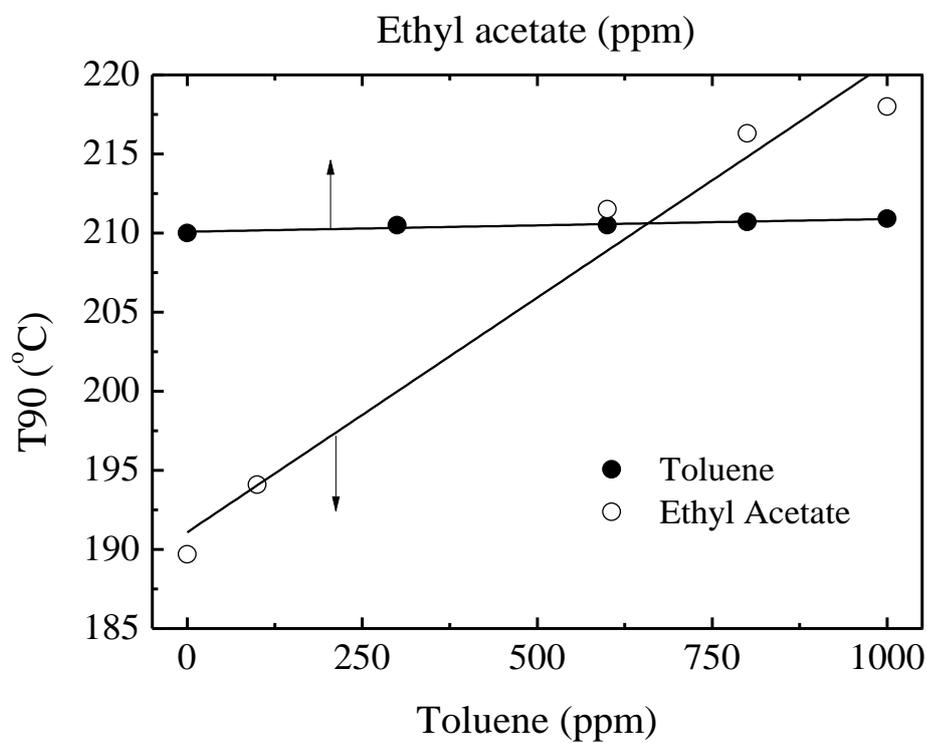


図 2.19 混合 VOC ガスの T90 変化

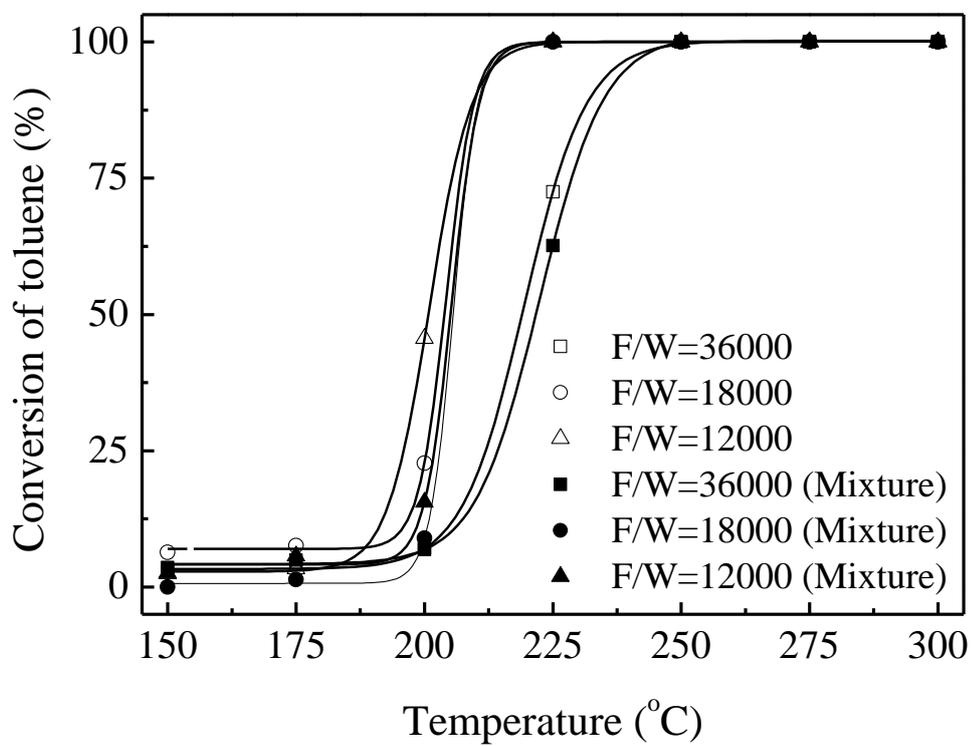


図 2.20 酢酸エチルの影響によるトルエンの活性結果

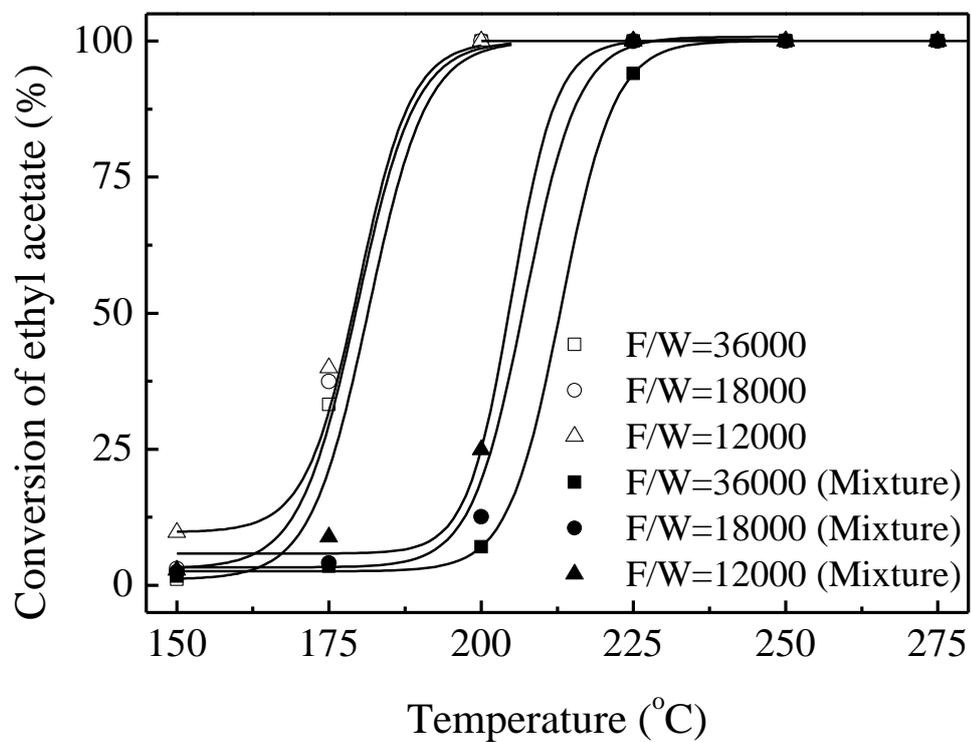


図 2.21 トルエンの影響による酢酸エチルの活性結果

表 2.1 活性試験条件

触媒質量	0.2 (or 0.1) g
ガス流量	60 (or 150) mL/min
F/W	18000 (or 90000) mL/(g · h)

表 2.2 FID-GC 分析条件

キャリアーガス圧力	N <sub>2</sub>	200 kPa
	H <sub>2</sub>	70 kPa
	Air	70 kPa
カラム温度		100 °C
インジェクタ温度		120 °C
ディテクタ温度		120 °C

表 2.3 混合反応ガスの濃度条件

混合ガス①		混合ガス②	
トルエン (ppm)	酢酸エチル (ppm)	酢酸エチル (ppm)	トルエン (ppm)
1000	0	1000	0
	300		100
	600		600
	800		800
	1000		1000

## 第3章

### 通電加熱アルマイトプレートへ担持用 触媒のキャラクタリゼーション

## 第3章

### 通電加熱アルマイトプレートへ担持用触媒のキャラクタリゼーション

#### 概要

この章では、第2章で検討した通電加熱アルマイトプレート触媒上に担持した触媒の性質について議論する。第2章の実験結果より、銅-コバルト、銅-マンガン触媒が比較的良好な触媒性能を發現しており、この章では活性向上の原因および触媒反応のメカニズムを解明した。

### 3.1 各触媒キャラクタリゼーション装置および実験条件

#### 3.1.1 ICPによる金属担持量の測定<sup>1)</sup>

触媒の担持量測定には ICP 発光分析装置 (SHIMAZU ICPS-7510) を用いて分析した。ICP とは高周波誘導プラズマ (Inductively coupled plasma) の略称で強力な電流を通した高周波コイル中にアルゴンガスを流し、約 9,000k もの高温で安定なプラズマ炎を作り、そこへ霧化した溶液試料を導入して発光光源とする方法である。

#### 3.1.2 XRD(X-ray diffraction)による結晶構造の測定<sup>1)</sup>

触媒上の金属の結晶形態の同定や解析のために粉末 XRD 分析を行った。X 線回折 (XRD) 装置はリガク製 SmartLab を用いて分析した。SmartLab での分析条件は、Cu K $\alpha$ 1、40kV 200mA、DS:2/3°SS:2/3°RS:0.3mm、Scan Speed: 5°/min、とした。粉末 XRD 分析では横軸に回折角、縦軸に回折強度をプロットした粉末 X 線パターンが測定される。得られた粉末 X 線パターンから結晶格子中の原子位置を精密化する方法が Rietveld 法として知られている。

#### 3.1.3 BET 表面積の測定<sup>1)</sup>

COULTER SA3100 を用いて、BET 比表面積を測定した。多孔質な物質の比表面積や細孔分布を調べる最も有力な方法が窒素吸着法である。窒素吸着法の概要を以下に示す。液体窒素温度下で試料に窒素ガスを吸着させると、試料表面に窒素ガス分子が吸着する。圧力を上げながら試料にガスを吸着させ、X 軸に圧力、Y 軸に吸着量をプロットした吸着等温線を作成する。この吸着等温線から BET 式を用いて比表面積を計算する。BET 式は以下のように示される。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

V<sub>m</sub> : 第一層に吸着したガス容積、V : 吸着されたガス容積、

P：サンプルセル内圧、P0：飽和蒸気圧、C：定数

BET 比表面積は以下の式により求められる。

$$S_A = V_m \times N \times A_m$$

SA：試料表面積、Vm：第一層に吸着したガス容積、

N：アボガドロ数、Am：吸着ガス1分子が占める面積。BET 比表面積は BET 法により求めた。

#### 3.1.4 FE-SEM により表面観察<sup>2)</sup>

JEOL JSM-6700F を用いて、FE-SEM により触媒表面観察を行った。照射電子で試料表面を走査し、各部から発生する2次電子を測定し、試料の凹凸を観察する。この走査型電子顕微鏡の観察は結晶子の大きさや形状について分析することができる。

#### 3.1.5 TPR による酸化還元性の測定

触媒の還元性を調べるには、BELCATII 触媒分析装置を用い、H<sub>2</sub>-TPR 実験を行った。すべてのサンプルは Ar 雰囲気ガス中 300℃で 30 分間処理され、室温まで冷却されたものを使用した。5%の H<sub>2</sub>/Ar 混合ガスを還元ガスとして、50 mL·min<sup>-1</sup>、10℃·min<sup>-1</sup>のスピードで 500℃まで昇温した。

#### 3.1.6 XPS による化学結合の測定<sup>2)</sup>

触媒表面酸素の結合状態を調べるには、XPS 測定を行った。用いた実験装置はアメリカ Pekin Elmer 社の PH I 1600 である。X 線は Al K $\alpha$ 、電圧は 15 kV、電力は 150W であった。オイル・汚れの炭化水素鎖の C1s として、スペクトル中の C1s ピークを 285.2eV に合致するように調整することにより補正を行った。

## 3.2 触媒キャラクタリゼーション結果および考察

### 3.2.1 FE-SEM 観察結果および考察

図 3.1 に Cu-Mn 触媒の FE-SEM 画像解析を示した。Mn (a1 と a2) 触媒粒子はきれいな球状を示し、表面が滑らかであった。一方、Cu (b1 と b2) 触媒粒子は非常に細かい粒の形となっていた。FE-SEM 画像解析の結果より、Mn 触媒と Cu 触媒はそれぞれの平均粒子径は 500nm、40nm であった。Cu-Mn 触媒の FE-SEM 画像が(c1), (c2), (d1) と (d2)に示す。特に(d2)に示しているように、粒子がカリフラワーのような形をしており、表面がザラザラになっていた。これは Cu 粒子が Mn に分散していることが考えられる。

### 3.2.2 BET 比表面積分析結果および考察

各 Co-Cu 触媒の BET 比表面積および活性試験結果より算出したトルエン T90 を表 3.3 に示した。表 3.3 より、ほとんどの二元触媒が一元触媒より BET 比表面積が大きいであることが観察された。文献では、尿素、硝酸燃焼法により調製した  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  の酸化触媒では、セリアにマンガンイオン（またはその逆）の少量添加が、結晶の成長を抑制でき、材料の多孔質構造を維持できると報告されている(Delimaris and Ioannides 2008)。

図 3.2 にはトルエン  $T_{90}$ 、BET 比表面積とコバルト担持量の関係を示している。トルエン T90 が BET 表面積への対応が完全な鏡像であることが分かる。この結果は Cu-Co 触媒の酸化活性がその BET 表面積に強く依存することを示している。つまり、増加した活性は、銅とコバルトの相乗効果によって増加した BET 表面積が関連付けられると言える。

同じく、各 Cu-Mn 触媒の BET 比表面積および活性試験結果より算出したトルエン T50、T90 を表 3.4 に示す。今回、細孔容積および平均細孔径もまとめた。

図 3.3 に各触媒の BET 比表面積、細孔径分布および吸脱着等温線を示す。吸脱着等温線 IUPAC の分類により、Cu 触媒のみ III 型であり、細孔が存在しない

またはマクロポア（50nm以上の細孔）の存在の可能性が示された。Cu触媒以外のすべてのサンプルはIV型、メソポア（2~50nmの細孔）の存在の可能性が示された。

Cu触媒の細孔径分布が20~100 nm 広い範囲にあり、比表面積が小さく、 $18.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  しかなかった。Mn触媒は、3.7 nm と 8.0 nm の2つの細孔径分布を持ち、比表面積が  $157.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。複合金属酸化物触媒の中で、Mn を約3割を添加すると、細孔径が急激に小さくなり、比表面積は  $135.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  に増加した。Mnの量が5割以上になると、単一Mn成分触媒と似たような2つの細孔径分布になった。この現象よりCuOがMnO<sub>2</sub>の表面に高分散していることが示唆された。またFe-SEM画像でも検証された。最適触媒Cu<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.73</sub>がやはり最小の細孔径分布3.7~4.8 nmに集中し、最も大きな比表面積  $185.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。

このような細孔径の収縮と比表面積の増加は、CuとMnお互いに結晶性の抑制と高分散に関連すると考えられる。

### 3.2.3 XRD 分析結果および考察

さらに触媒活性向上の要因を調査するために、Co、Cuそれぞれの一元触媒および二元触媒についてXRD測定を行った。図3.4では、Cu-Co系触媒上で得られたXRDの結果を示している。XRDの測定結果より、<sup>82</sup>Cu (a) の回折ピーク ( $2\theta=29.3^\circ, 32.4^\circ, 35.5^\circ, 38.7^\circ, 48.6^\circ, 53.5^\circ, 58.2^\circ, 61.4^\circ, 66.2^\circ, 68.0^\circ$ ) はCuOに、<sup>76</sup>CoはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta = 31.3^\circ, 36.8^\circ, 44.8^\circ, 55.7^\circ, 59.4^\circ$  and  $65.2^\circ$ )と同定した。

しかし、43.4Co-30.1Cu触媒(d)にはCuOの回折ピークが検出されなかった。このような現象は溶液燃焼法を用いて調製したCu-Ceの混合酸化物の上にも観察された(Delimaris and Ioannides 2009)。DelimarisらはXRDパターンの欠けているCuO相がセリアの表面、または界面固溶体の形成によりCuOの粒子の微細分散に起因する可能性があることを提案した。8.3Co-68.7Cu触媒(b)と

26.7Co-53.6Cu 触媒 (c) について、CuO の量が多くなり、XRD 分析で検出できるようになった。

26.7Co-53.6Cu (c)、43.4Co-30.1Cu (d)、52.6Co-26.1Cu (e)、55.0Co-18.0Cu (f) の回折パターンには、小さいながら  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ピークのシフト( $2\theta$  of  $31.3^\circ$  to  $30.1^\circ$ ,  $36.8^\circ$  to  $36.6^\circ$ ,  $44.8^\circ$  to  $44.5^\circ$ ,  $65.2^\circ$  to  $64.9^\circ$ ) が観察された。文献(Lu, Tseng *et al.* 2009)によると、回折ピークの微小なシフトが原因はおそらく Cu-Co のスピネルの形成にある。これらの複合金属触媒サンプル (c~f) は、酸化銅または酸化コバルトよりも高い活性を示す。また、26.7Co-53.6Cu (C)、52.6Co-26.1Cu (e) 及び 55.0Co-18.0Cu (f) と比べ、トルエンの最も高い酸化活性を有する 43.4Co-30.1Cu (d) はより強い回折パターンを持つ。これらの結果は良好な活性が、回折ピークのシフトの間にいくつかの依存関係を示唆していると考えられる。

図 3.5 に各 Cu-Mn 触媒の XRD 測定結果を示す。すべての Cu-Mn 触媒の中では、Cu における酸化状態は CuO、Mn は  $\text{MnO}_2$  である。図 3.5 より、Mn の添加量が半分以下の場合、Mn 量の増加につれて、CuO のピークが弱くなる傾向がある。これは Mn の添加は CuO の結晶性、つまり粒子の成長を抑制していることが意味する。同様に、 $\text{MnO}_2$  のピークも徐々に弱く、広くなった。最も性能の良い  $\text{Cu}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}$  と  $\text{Cu}_{0.37}\text{Mn}_{0.63}$  上、明確な  $\text{MnO}_2$  と CuO のピークが見当たらない。これは Mn と Cu の間の相互作用があり、お互いに結晶性を抑制し、分散度を高めていることが示唆する。

また、Mn の添加量が半分以下の場合、CuO ピーク d 値の微小に変化した。 $2\theta = 32.4^\circ$  のところを例にすると、Cu 触媒では、 $d_{311}$  が 0.2746 nm であり、Mn を添加した  $\text{Cu}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$  と  $\text{Cu}_{0.56}\text{Mn}_{0.44}$  触媒では、 $d_{311}$  がそれぞれ 0.2761 nm、0.2827 nm となった。この d 値の偏移の原因は、イオン半径の小さい  $\text{Mn}^{4+}$  (0.053 nm) がイオン半径の大きい  $\text{Cu}^{2+}$  (0.073 nm) のところを埋め、Cu-Mn-O 固溶体の形成だと考えられる。似たような現象は Cu-Co-O 固溶体にもある。 $2\theta = 36.84^\circ$  の

ところで、Co の d 値が 0.001nm の微小偏移があった。これは原因はイオン半径の小さい  $\text{Co}^{3+}$  が CuO に進入していることだと報告されている(Zhao *et al.*, 2011、Lu *et al.*, 2015)。

### 3.3.4 TPR 分析結果および考察

図 3.6 に各 Cu-Mn 触媒の  $\text{H}_2$ -TPR 測定結果を示す。

単成分 Cu 触媒について、215°C~355°Cの広い範囲でショルダーピークがあり、そして 384°Cのところで強い還元ピークが現れた。これは文献(Cao *et al.*, 2012)により、低温領域のショルダーピークは表面酸素の還元、あるいは  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  の還元、そして高温領域のピークは  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  の還元と考えられる。一方、単成分 Mn 触媒には 221°Cと 401°Cの2つの還元ピークが現れた。これはそれぞれ  $\text{MnO}_2$ あるいは  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$  のような順番で還元される過程だと考えられる。

Mn 添加量の少ない触媒では、例：  $\text{Cu}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$ 、220°Cシャープな還元ピークと 230°Cショルダーピークが現れた。Mn 添加量の増加につれて、220°Cシャープなピークが低温に移動し、そして 230°Cのショルダーピークも高温に移動した。文献(Cao *et al.*, 2012)によると、この低温ピークは分散度の高い CuO の還元ピーク ( $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ ) である。そして高温ピークは  $\text{MnO}_x$  と粒子径の大きい CuO の還元と重ねたピークだと考えられる。複合金属酸化物触媒と単成分酸化物の  $\text{H}_2$ -TPR 結果が明らかに異なる現象は、Cu と Mn の間に相互作用が持ち、そしてこの相互作用が複合金属酸化物触媒の可還元性を高めたと考えられる。性能の良い触媒  $\text{Cu}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}$  と  $\text{Cu}_{0.37}\text{Mn}_{0.63}$  上、200°C以下の還元ピークも現れた。これは高活性の触媒では Cu と Mn の相互作用も強く、XRD との結果と一致している。

### 3.2.5 FTIR 分析結果および考察

図 3.7 には各 CuCo 触媒の FTIR 分析を示した。

この結果より、活性性能の良い触媒  $\text{Cu}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}$  と  $\text{Cu}_{0.37}\text{Mn}_{0.63}$  の中では、 $507\text{ cm}^{-1}$  のところでピークが検出された。この場所のピークは Mn-Cu-O 一部のスピネル構造であることが証明できる (Maria *et al.*, 2008)。

### 3.2.6 XPS 分析結果および考察

図 3.8 には各 Cu-Co 触媒の XPS 結果を示す。

図 3.9 には各 Cu-Mn 触媒の XPS 結果を示す。

表 3.5 に各試料に関する Cu、Co、Mn、O それぞれの結合エネルギー検索結果をまとめた。

表 3.5 および文献 (Lu *et al.*, 2015, Cao *et al.*, 2012) により、各サンプルの O1s XPS パターンが以下の 3 つに解釈できる：(1)  $529\sim 530\text{ eV}$  の格子酸素 ( $\text{O}_{\text{latt}}$ )；(2)  $530\sim 532\text{ eV}$  の表面酸素 ( $\text{O}_{\text{sur}}$ )、これは格子欠陥あるいは弱結合の表面酸素によるものである。(3)  $533\sim 534\text{ eV}$  の吸着酸素 ( $\text{O}_{\text{ads}}$ )、これは主に水酸基あるいは  $\text{H}_2\text{O}$  分子の中の酸素吸着によるものである。

Bielanski、Haber ら (Bielanski A *et al.*, 1979) は、触媒の表面では、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{O}^-$  および  $\text{O}^{2-}$  の三種類の酸素粒子が存在すると説明した。この中で、 $\text{O}_2^{2-}$  と  $\text{O}^-$  は親電子の酸素粒子 ( $\text{O}_{\text{sur}}$ ) であり、酸化反応に参加しやすい。一方、 $\text{O}^{2-}$  ( $\text{O}_{\text{latt}}$ ) のような親陽子の酸素粒子は、酸化反応の中で選択性には重要な役割を果たしている。Cao からも  $\text{O}_{\text{sur}}$  が触媒の可還元性と酸素の移動を促進し、燃焼反応の触媒性能と強く関わることを説明した (Cao *et al.*, 2012)。

図 3.10 の XPS 結果の面積より、すべての酸素粒子中の  $\text{O}_{\text{sur}}$  の割合 ( $\text{O}_{\text{sur}}/[\text{O}_{\text{latt}} + \text{O}_{\text{sur}} + \text{O}_{\text{ads}}]$ ) を計算した。結果は以下の通りである：Cu 触媒の中は 28%； $\text{Cu}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$  触媒の中は 53%； $\text{Cu}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}$  触媒の中は 65%；Mn 触媒の中は 60%。この結果は触媒活性試験結果および TPR 測定結果と一致した。Cu-Mn 複合金属酸化物触媒の中で、表面酸素の増加は触媒の低温還元性を促進し、トルエンについての

触媒燃焼活性を向上した。また、XRD および DRIFT の測定結果と合わせてみると、Cu 触媒の 28% から  $\text{Cu}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$  触媒の 53% まで増加した  $\text{O}_{\text{sur}}$  は Cu-Mn 固溶体の形成によるものであり、Mn 触媒の 60% から  $\text{Cu}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}$  触媒の 65% まで増加した  $\text{O}_{\text{sur}}$  は Cu-Mn スピネルの形成によるものだと考えられる(Zimowska M *et al.*, 2007、Clarke T J *et al.*, 2015)。

### 3.3 結言

本章で触媒のキャラクタリゼーションより、活性要因および反応メカニズムを明らかにした。

トルエンの燃焼反応における活性試験の T50 (a)、T90 (b)、粒子径 (c)、TPR 低温還元温度 (d) および BET 比表面積 (e) の関係を図 2.22 にまとめた。T50 と T90 はそれぞれトルエンの転化率が 50% と 90% となった時の反応温度である。粒子径は XRD の結果よりシェラーの式で算出したものである。その中、Cu 含量が半分以下の場合、 $35.5^\circ$  の CuO ピークを用い、Cu 含量が半分以上の場合、 $31.6^\circ$  の MnO<sub>2</sub> ピークを用いた。触媒 Cu<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.73</sub> と Cu<sub>0.37</sub>Mn<sub>0.63</sub> は結晶度が非常に悪い場合、0 nm と想定した。TPR 低温還元温度は触媒が H<sub>2</sub>-TPR 実験中の低温還元の温度を示す。

図 3.11 より、Mn の添加量の変化に連れて、T50、T90、粒子径、TPR 低温還元温度および BET 比表面積がすべて谷のような変化軌跡を示し、しかも谷底の位置も一致した。これは上記のすべての要因がトルエンの燃焼反応に直接影響していることを証明している。

しかし、比表面積が複合酸化物触媒活性に影響に関して、他の研究グループがいくつかの議論もある。Cao らは比表面積がベンゼンの燃焼反応には明らかな影響が見当たらないと報告した (Cao *et al.*, 2012)。一方、Delimaris D, と Ioannides T のグループは増加した比表面積が VOCs 燃焼反応活性向上の重要要因であると報告した。同様な結論は Tomas Garcia のグループにも報告された (Tomas *et al.*, 2013)。これらの議論に関して、本研究はこれらのような反応への様々な異なる影響をもたらす要因が触媒の調製方法 (特に焼成温度) であると考えている。また、触媒本来の活性と比表面積の増加も活性向上の原因である。したがって。比活性 (触媒表面積当たりの反応速度) を用いて触媒を評価した。T. Ioannides のグループ (Ioannides T and Delimaris D, 2008, 2009) は CuO-CeO<sub>2</sub> と MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

触媒を用い、メタノール、酢酸エチル、トルエンの燃焼試験を行った。 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  触媒の比活性が単成分酸化物より低い（すなわち複合金属酸化物触媒が触媒本来の活性を低下させた）結果が得られた。しかし、複合金属酸化物触媒で増加した比表面積は VOCs がより低い温度で完全燃焼させることができた。これより、T. Ioannides のグループは比表面積の増加が活性向上主な要因であると結論した。

図 3.12 が Cu-Mn 複合金属酸化物触媒の比活性（200℃）と比表面積の関係を示す。図 2.23 より、比表面積の増加に連れて、触媒の比活性と反応律速も増加した。これは、複合金属酸化物触媒本来の活性が向上したと証明できる。すなわち、触媒比表面積の増加がある程度触媒活性を向上させたが、唯一の要因ではないといえる。

以上をまとめると、粒子の結晶度または高分散、触媒の可還元性、表面酸素濃度、触媒比表面積のようなたくさんの要因が触媒活性を影響している。根本的な原因は Cu 金属種と Mn 金属種との強い相互作用だと考えられる。

しかし、これらの要因の間もお互いに影響している。Cu と Mn 間の相互作用で、触媒表面の酸素を増加させたから触媒の可還元性を促進した（図 2.22 d）。触媒の物性構造から考えると、この相互作用が Cu と Mn お互いの結晶度を抑制し、どちらも非結晶性あるいは高分散の状態に存在させている。これは粒子径の変化にも一致した（図 2.22 c）。さらに、粒子の高分散状態あるいは非結晶性の変化は触媒の一次粒子と二次粒子の凝集状態を影響し、細孔径と比表面積の変化をもたらした（図 2.22 e）。触媒の結合状態から考えると、Cu の中に Mn を添加すると Cu-Mn 固溶体の形成が、また Mn の中に Cu を添加すると低結晶度のスピネル構造の形成がこの相互作用の証である。

## 参考文献

- 1) 川田晋平；東京農工大学工学研究科修士学位論文（2011）
  - 2) 菊地英一、瀬川幸一、多田旭男、射水雄三、服部英共著；「新しい触媒化学 第2版」、p.210-214、(1997)
- Delimaris, D. and T. Ioannides. "VOC oxidation over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method." *Applied Catalysis B-Environmental* 84(1-2): 303-312 (2008)
- Delimaris, D. and T. Ioannides. "VOC oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method." *Applied Catalysis B-Environmental* 89(1-2): 295-302 (2009)
- Lu, C. Y., *et al.*. "The comparison between the polyol process and the impregnation method for the preparation of CNT-supported nanoscale Cu catalyst." *Chemical Engineering Journal* 145(3): 461-467 (2009)
- Zhao F Z, Zhang G H, Zeng P H. Preparation of Cu<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cordierite monolithic catalysts and the catalytic combustion of toluene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*. 32(5): 821-826 (2011)
- Lu Hanfeng, Huang Jingxing, Zhou Ying, Zhu Qiulian, Chen Yinfei. Effect of precipitants on structure and performance of Cu-Mn-Ce mixed oxide catalysts [J]. *CIESC Journal*, 66(6): 2105-2111 (2015)
- Cao H Y, Li X S, Chen Y Q, Gong M C, Wang J L. Effect of loading content of copper oxides on performance of Mn-Cu mixed oxide catalysts for catalytic combustion of benzene [J]. *Journal of Rare Earths*, 30(9): 871-877 (2012)
- Maria Roxana Morales, Bibiana P. Barbero, Luis E. Cadu s. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content[J]. *Fuel*, 87: 1177-1186 (2008)
- Lu H F, Kong X X, Huang H F, Zhou Y, Chen Y F. Cu-Mn-Ce ternary mixed-oxide catalysts

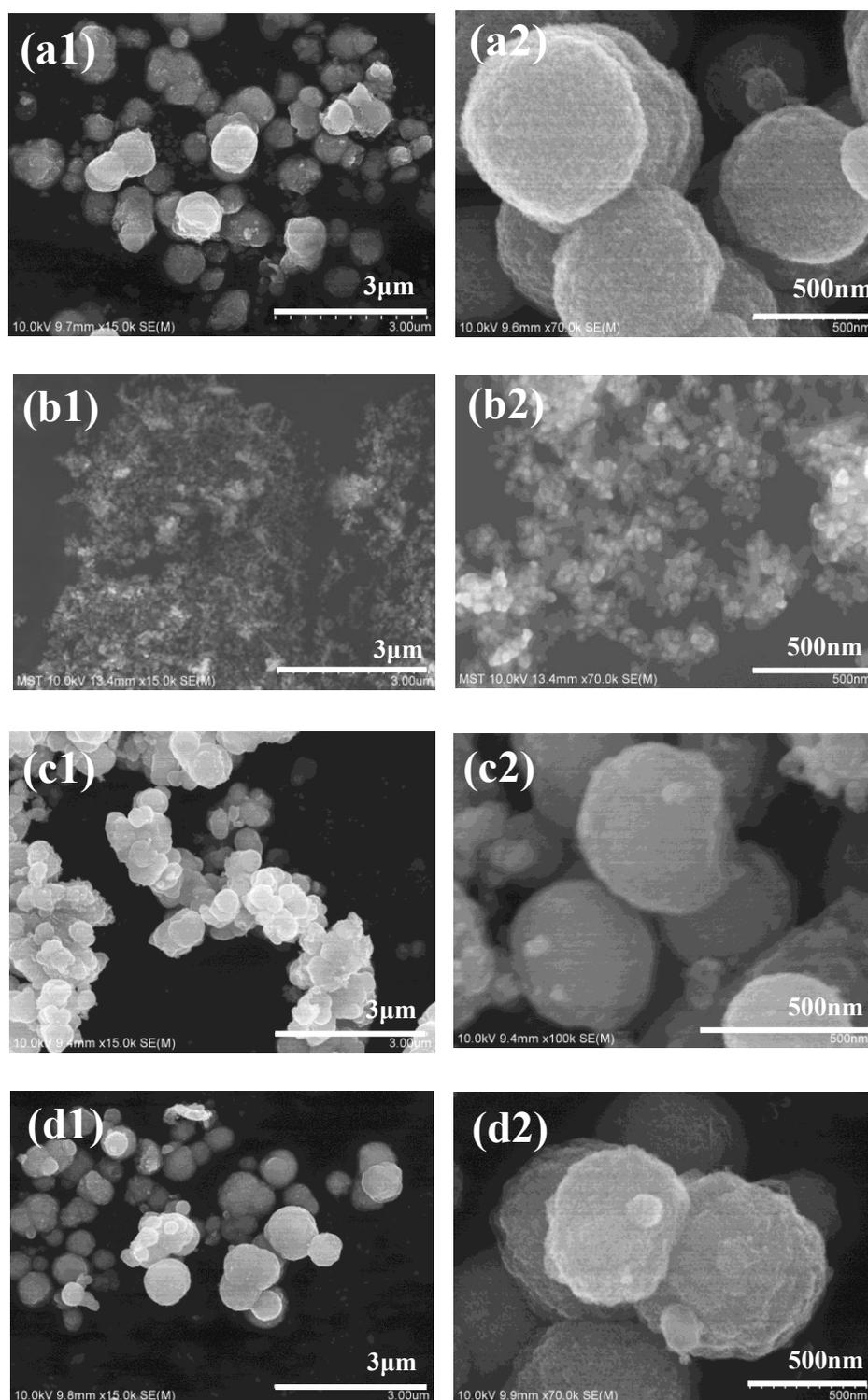
for catalytic combustion of toluene [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 32: 102-107 (2015)

Bielanski A, Haber J. Oxygen in catalysis on transition metal oxides. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19(1): 1-41(1979)

Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, Machej T, Gurgul J, Socha R P, Podobiński J, Serwicka E M. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides [J]. *Catalysis Today*. 119(1-4):321-326 (2007)

Clarke T J, Kondrat S A, Taylor S H. Total oxidation of naphthalene using copper manganese oxide catalysts. *Catalysis Today*, 258: 610-615 (2015)

Garcia T, Sellick D, Varela F, Vázquez I, Dejozc A, Agouramd S, Taylorb S H, Solsonac B. Total oxidation of naphthalene using bulk manganese oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 450: 169-177 (2013)

図 3.1 FE-SEM 画像解析(a)Mn, (b)Cu, (c)Cu<sub>0.37</sub>Mn<sub>0.63</sub>, (d)Cu<sub>0.18</sub>Mn<sub>0.82</sub>

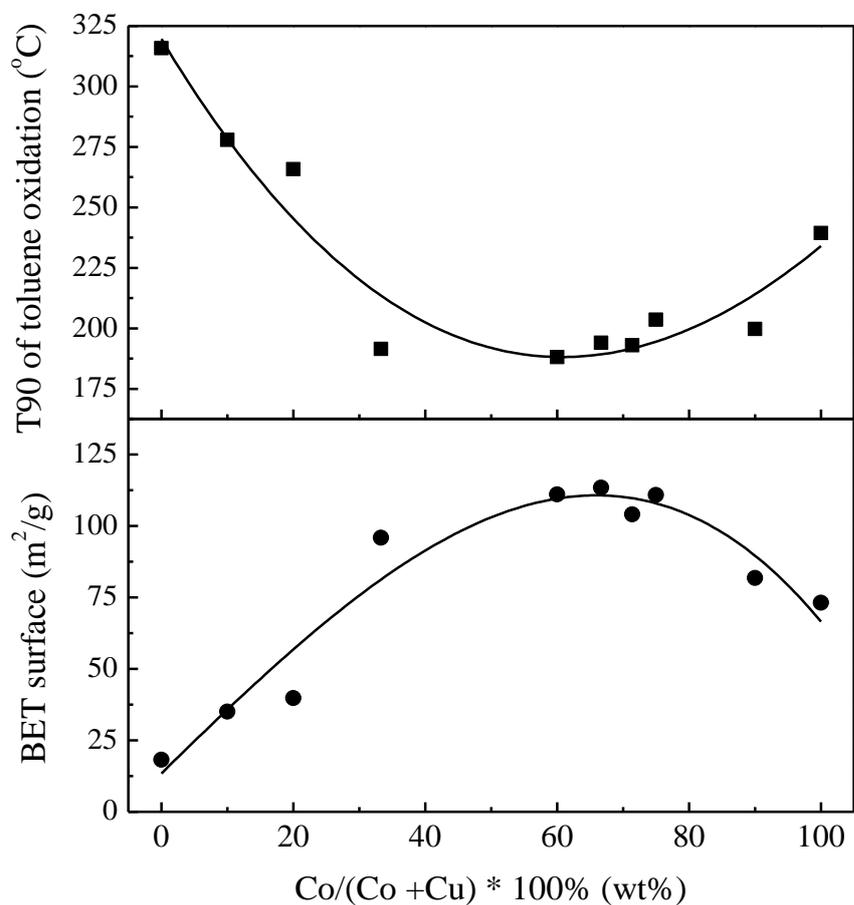


図 3.2 T<sub>90</sub> と BET 比表面積の対称関係

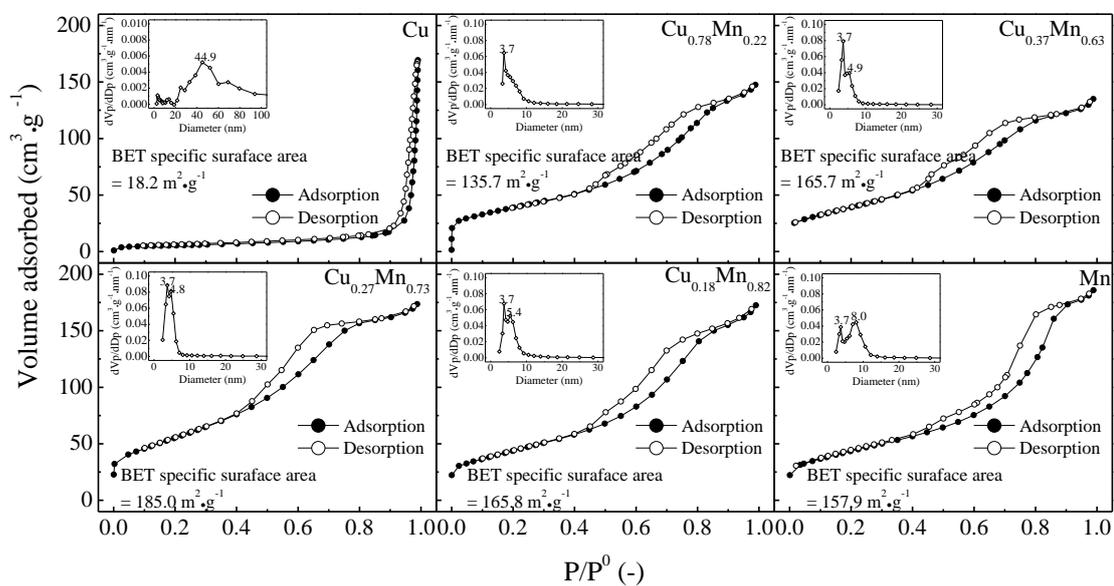


図 3.3 各 Cu-Mn 触媒の  $\text{N}_2$  吸脱着等温線および細孔径分布

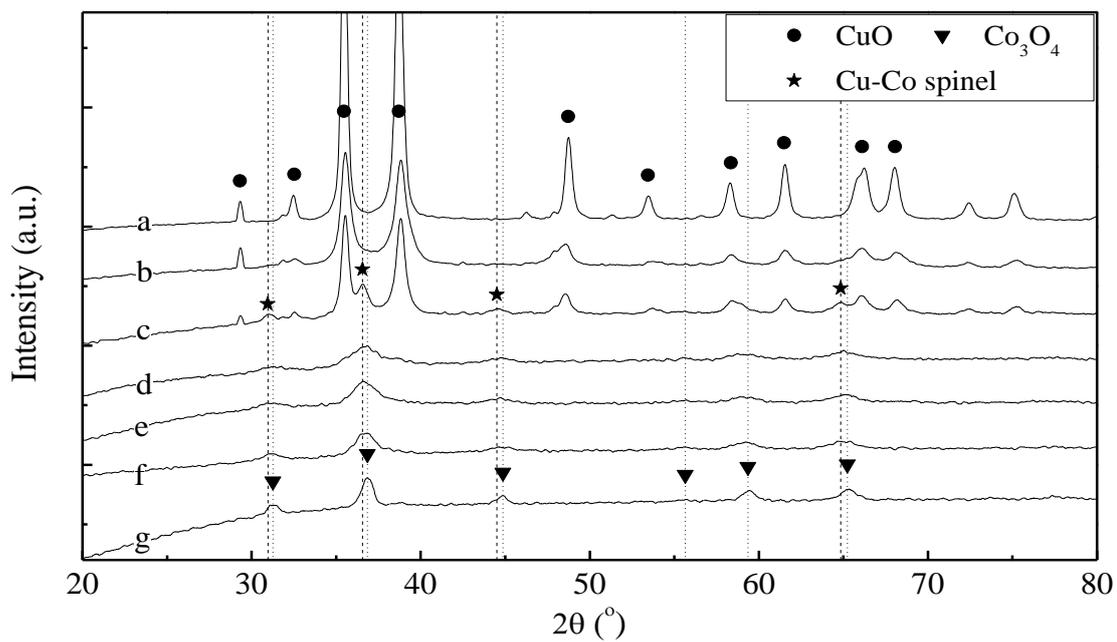


図 3.4 各  $x\text{Co}-y\text{Cu}$  触媒の XRD 測定結果 (a: Cu、b: 8.3Co-68.7Cu、c: 26.7Co-53.6Cu、d: 43.4Co-30.1Cu、e: 52.6Co-26.1Cu、f: 55.0Co-18.0Cu、g: Co)

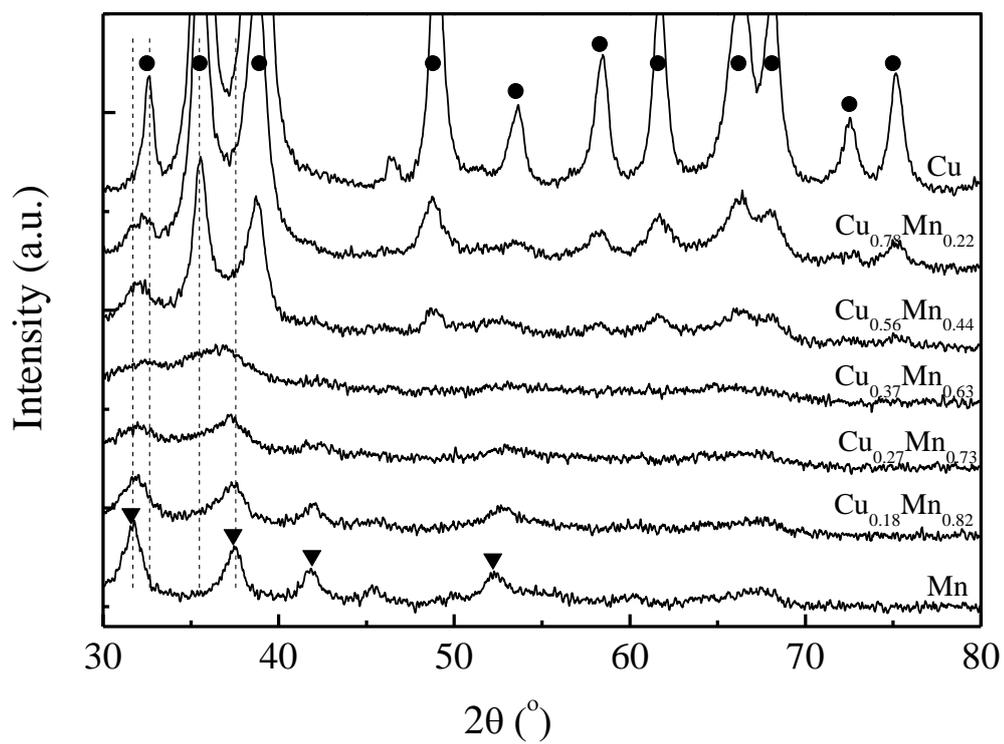
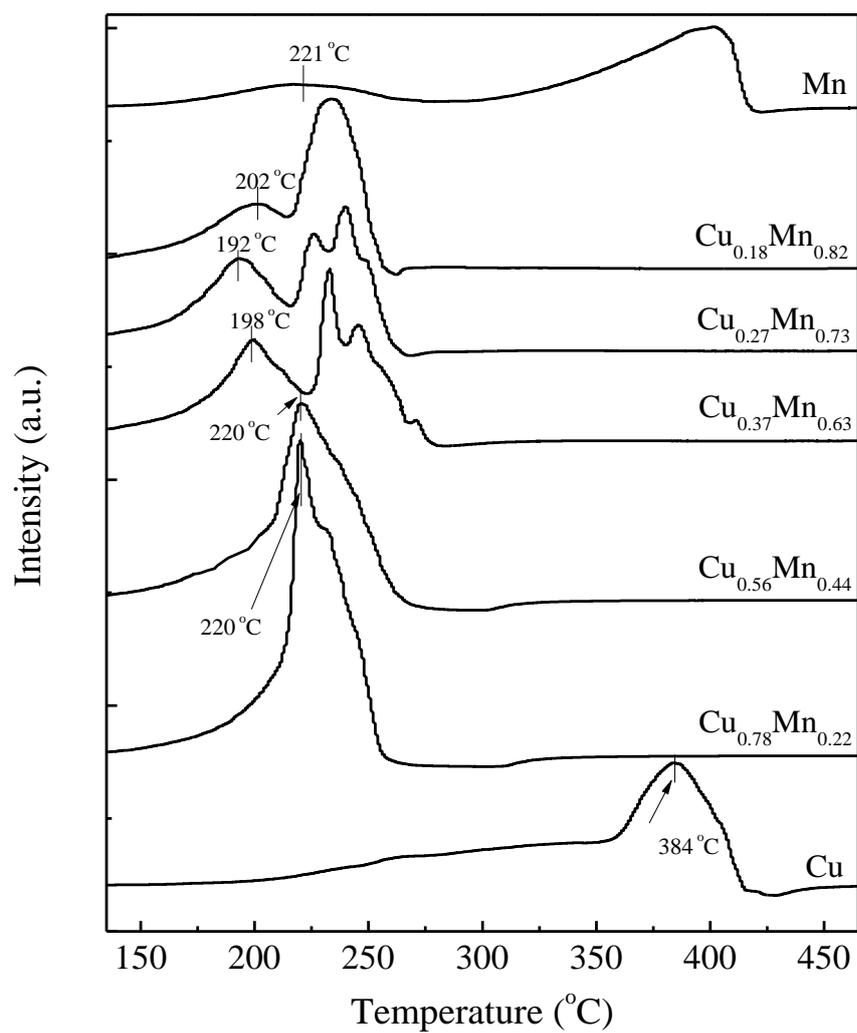


図 3.5 各 Cu-Mn 触媒の XRD 測定結果 (●: CuO; ▼: MnO<sub>2</sub>)

図 3.6 各 Cu-Mn 触媒の H<sub>2</sub>-TPR 測定結果

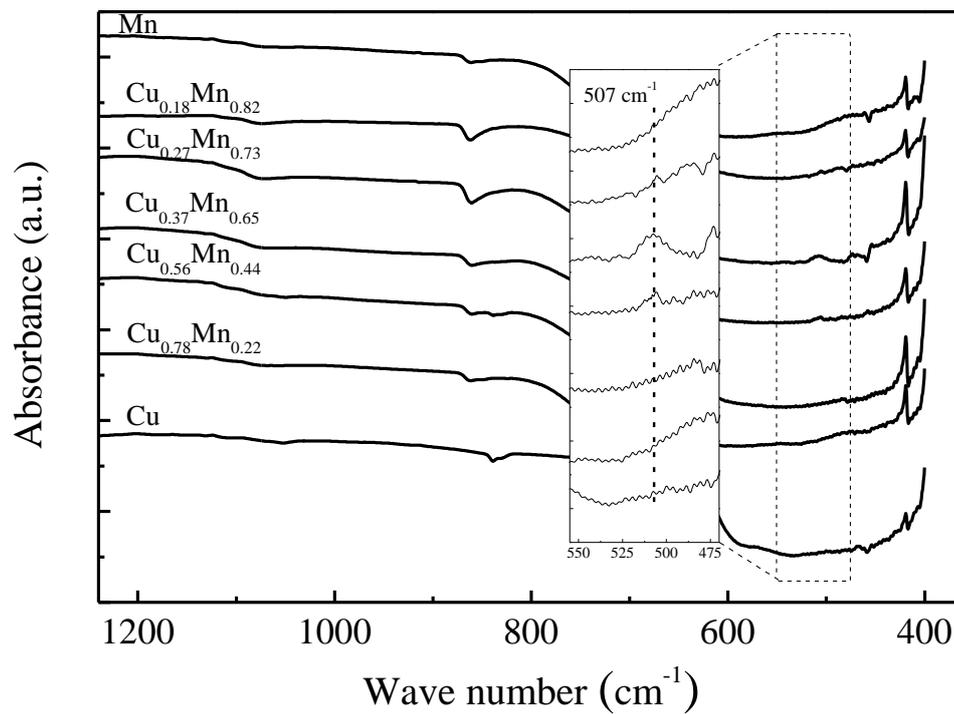


図 3.7 各 Cu-Mn 触媒の DRIFT パターン

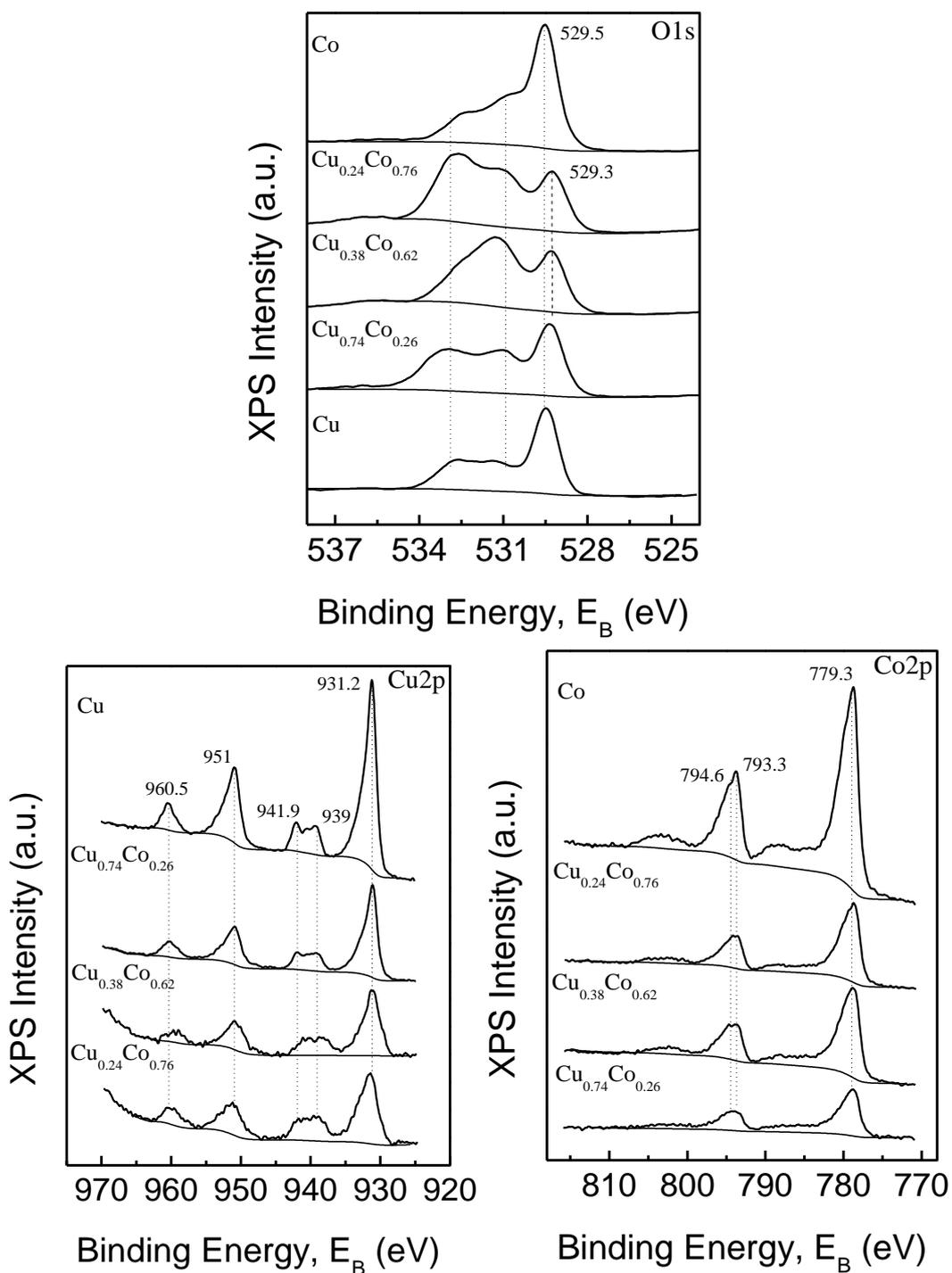


図 3.8 各 Co-Cu 触媒の XPS 測定結果 (O、Cu、Co)

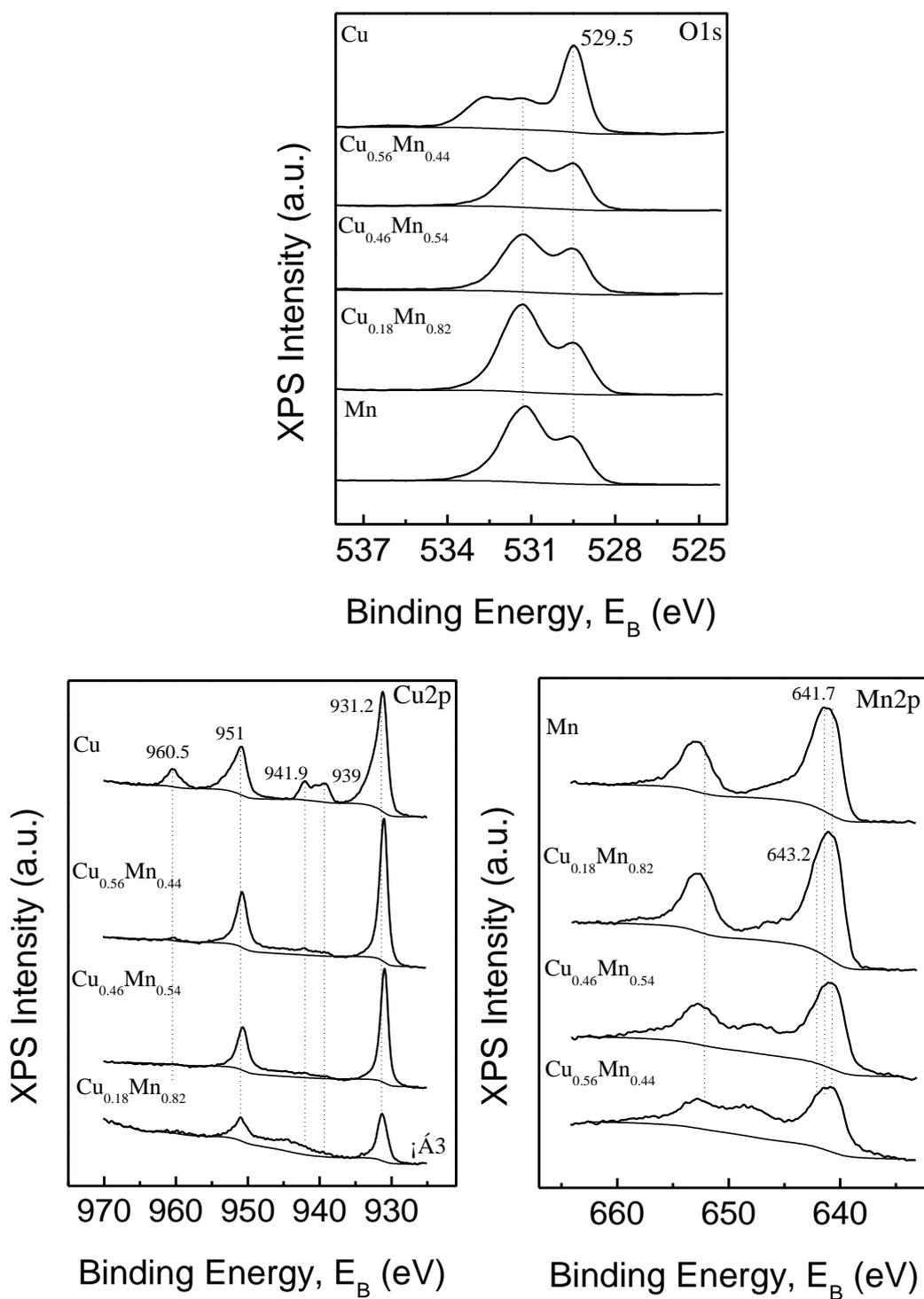


図 3.9 各 Cu-Mn 触媒の XPS 測定結果 (O、Cu、Mn)

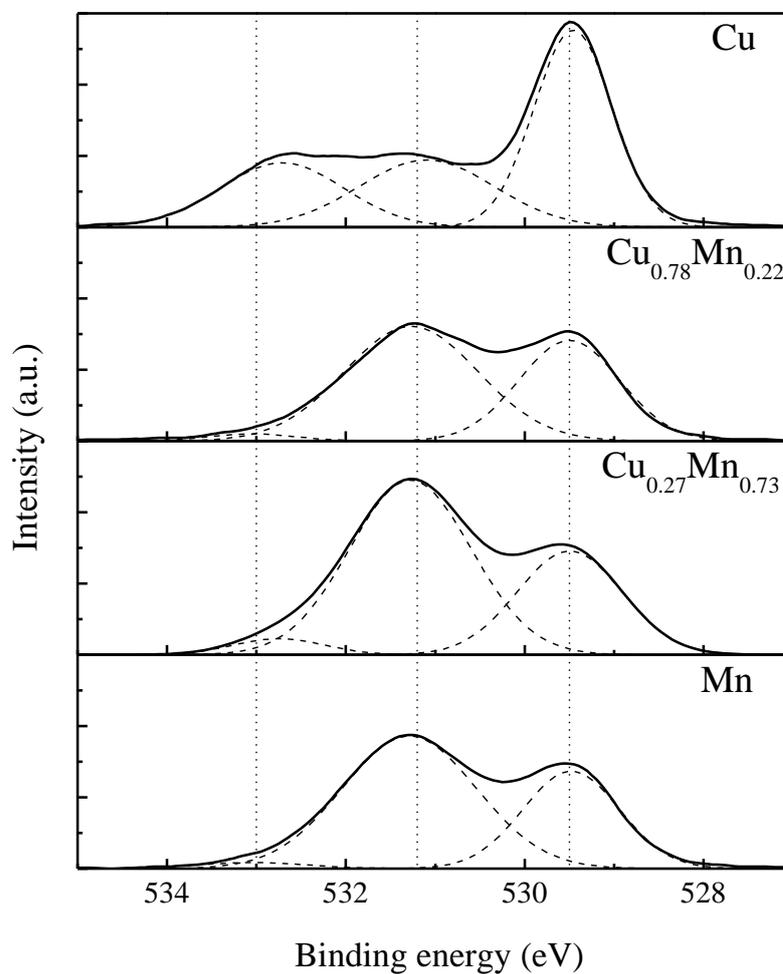


図 3.10 各 Cu-Mn 触媒の XPS 測定結果 (O、Cu、Mn)

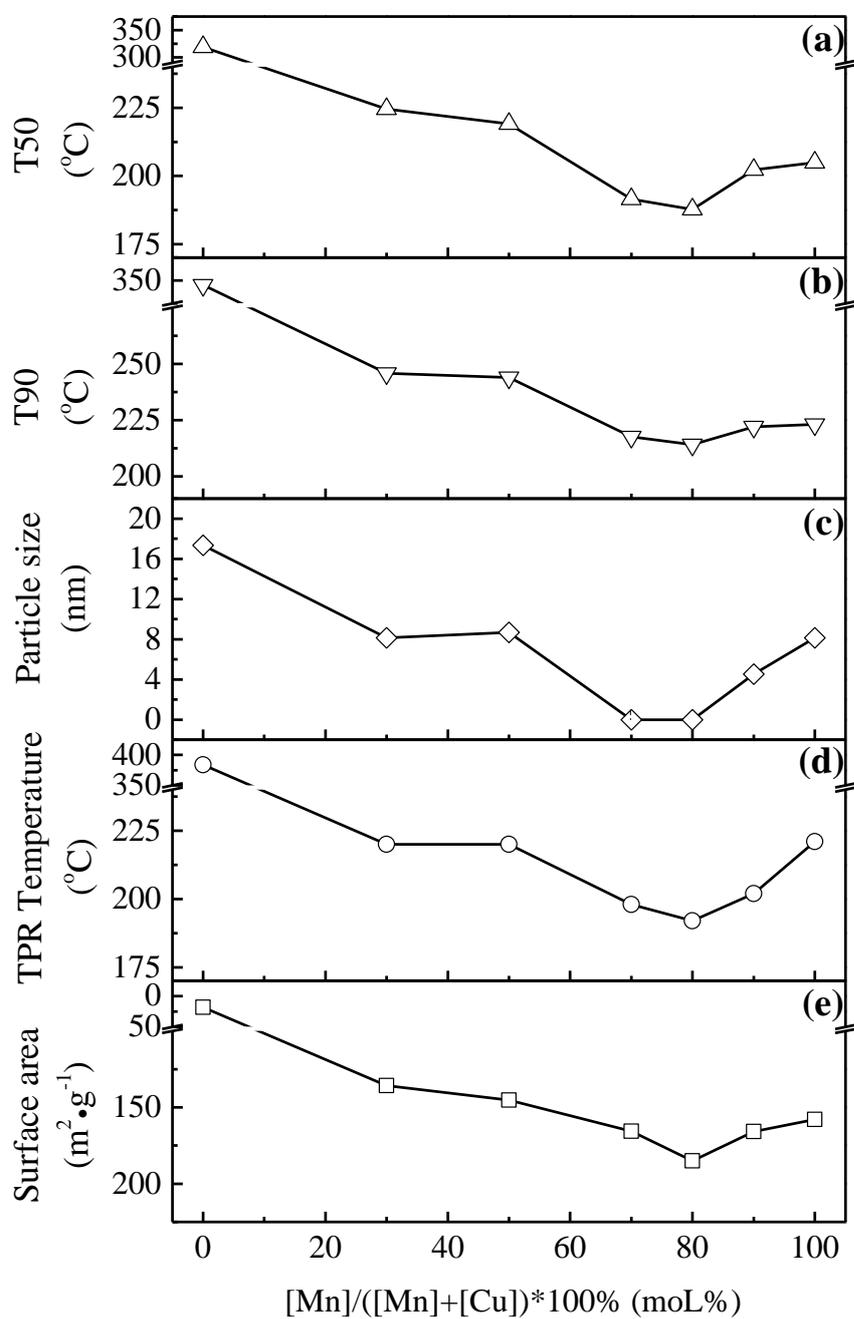


図 3.11 トルエンの燃焼反応における活性試験の T50 (a)、T90 (b)、粒子径 (c)、TPR 低温還元温度 (d)および BET 比表面積(e)の関係

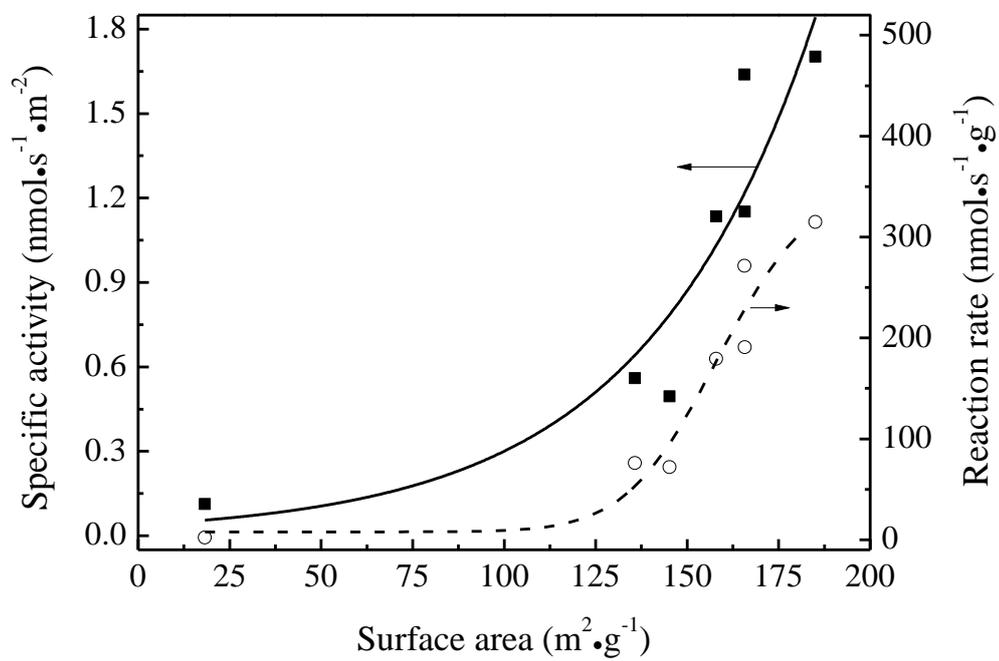


図 3.12 触媒の比活性と比表面積の関係

表 3.1 各 xCo-yCu 触媒および ICP 分析結果

NO.	Co Loading*	Cu Loading*
	wt%	wt%
76Co	76.1	0.0
65.3Co-7.1Cu	65.3	7.1
55Co-18Cu	55.0	18.0
54.3Co-21.2Cu	54.3	21.2
52.6Co-26.1Cu	52.6	26.1
43.3Co-30.1Cu	43.4	30.1
26.7Co-53.6Cu	26.7	53.6
15.3Co-60.4Cu	15.3	60.4
8.3Co-68.7Cu	8.3	68.7
82Cu	0.0	81.8

\*ICP 分析結果=Co(or Cu)/(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+CuO)表 3.2 各 Cu<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> 触媒および ICP 分析結果

NO.	Cu loading (mol%)	Mn loading (mol%)
Mn	0	100
Cu <sub>0.18</sub> Mn <sub>0.82</sub>	18	82
Cu <sub>0.27</sub> Mn <sub>0.73</sub>	27	73
Cu <sub>0.37</sub> Mn <sub>0.63</sub>	37	63
Cu <sub>0.56</sub> Mn <sub>0.44</sub>	56	44
Cu <sub>0.78</sub> Mn <sub>0.22</sub>	78	22
Cu	100	0

\* ICP 分析結果=Mn(or Cu)/(Mn+Cu)

表 3.3 各 Co-Cu 触媒の BET 比表面積とトルエン T90

NO.	BET $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Toluene T90 ( $^{\circ}\text{C}$ )
76Co	73.1	239
65.3Co-7.1Cu	81.8	-
55Co-18Cu	110.8	204
54.3Co-21.2Cu	104.0	-
52.6Co-26.1Cu	113.4	194
43.3Co-30.1Cu	111.2	188
26.7Co-53.6Cu	95.9	211
15.3Co-60.4Cu	39.8	-
8.3Co-68.7Cu	35.0	278
82Cu	18.2	316

表 3.4 各 Cu-Mn 触媒の BET 比表面積結果およびトルエン T50、T90

NO.	BET surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Average Pore Diameter (nm)	Toluene T50 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Toluene T90 ( $^{\circ}\text{C}$ )
Mn	157.9	0.29	7.28	216	220
$\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.82}$	156.8	0.27	6.68	203	232
$\text{Cu}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}$	205	0.27	5.12	185	195
$\text{Cu}_{0.37}\text{Mn}_{0.63}$	144.7	0.21	5.77	193	211
$\text{Cu}_{0.56}\text{Mn}_{0.44}$	138.2	0.40	13.55	225	238
$\text{Cu}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$	140.1	0.23	6.522	219	233
Cu	18.2	0.25	53.32	319	345

表 3.5 各試料と関する Cu、Co、Mn、O の結合エネルギー検索結果

Element	Spectral Line	Formula	Energy (eV)
Cu	2p	Cu <sub>2</sub> O	932.1、932.4、932.6
	2p	CuO	932.9、933.4、933.8、934、934.6
Co	2p	CoO	780、780.9、781.2、796.5
	2p	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	779.8、780、794.6、795.9、780.7
	2p	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	779.2 779.9、780、797.1、781.3
Mn	2p	MnO	640.5、641.4、642.5、653.4
	2p	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	641.1、641.6、653.1
	2p	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.6、642、653.4、653.7
	2p	MnO <sub>2</sub>	642.2、
	2p	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	641、642.3、652.5
O	1s	Cu <sub>2</sub> O	530.4
	1s	CuO	529.6
	1s	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.3
	1s	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	530、531.1
	1s	MnO	529.9
	1s	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	529.5
	1s	MnO <sub>2</sub>	529.2
	1s	H <sub>2</sub> O	533.2
	1s	O、O <sub>2</sub> /Cu	529.1、529.5、531.1、531.7

(NIST XPS Database より)

## 第4章

### 通電加熱アルマイトプレート触媒の VOCs ガス浄化特性

## 第4章

### 通電加熱アルマイトプレートへ担持した銅—X系触媒 VOCs ガス浄化特性

#### 概要

アルマイト触媒は、高分散効果、高伝熱性、成形性、通電性、小型化など様々なメリットがある。通電加熱できるアルマイト触媒は、容易に昇温することが可能であり、スタート時の自燃燃焼温度までの昇温時間は非常に短い。そしてアルマイト触媒で、VOCs ガスを直接加熱することで、外部エネルギーによる予熱装置を省くことができ、コンパクトな装置システムを実現可能である。

この章では、第2章で得られた知見を用い、通電加熱アルマイトプレート上に触媒を担持し、各担持条件について議論する。同じく、触媒評価には環式炭化水素 VOCs ガスの代表物トルエンと鎖式炭化水素酢酸エチルを用いた。実験結果より、アルマイトプレート触媒が粉末上での性能に及ばなかったが、250℃（白金触媒では225℃）でトルエンを完全燃焼させることができた。一方、酢酸エチルの燃焼試験においては、225℃で酢酸エチルを完全燃焼させ、市販白金触媒の350℃より遥かに高い性能を持つのを明らかにした。

本章で実施した主な調査及び検討項目は下記のとおりである。

- ▶ 銅—コバルト、銅マンガンアルマイト触媒の合成及び評価
- ▶ 市販触媒との比較
- ▶ 反応速度論解析及び触媒層の試算

なお、この章で比較用の市販触媒はベンチャー企業のアルマイト研製のPt0.5wt%を担持されたアルマイト触媒を用いた。

## 4.1 緒言

触媒担体にはアルミナ、ムライト、コージェライトなどのセラミックス材料であり、一般には安価で耐熱衝撃性、耐高温性に優れたアルミナが広く用いられている。しかし、アルミナ担体は非常に高い温度 1000℃以上になると減耗し表面積が減少し始めるが、いずれも触媒として機能し始める温度は比較的低く十分な耐熱性を持つ。VOC ガスの低温で燃焼するため、アルミナ担体の使用が適切である。

粒状触媒は、これまでも触媒市場の主流を占めているが、触媒伝熱性が低いうえに触媒同士の接触伝熱抵抗と圧力損失が大きいため、触媒の熱損傷や反応制御の困難等がよく報告されている。近年、金属一体化触媒担体は、伝熱性、圧力損失、機械的強度、起動性等に優れた性能を有するため、注目されている（特に排ガス浄化分野で）。しかし、大部の市販金属一体化担体の触媒膜（アルミナ層）は、コーティングにより載せたものなので、激しい温度変動、機械・熱・水蒸気衝突等に弱く、剥離しやすいと指摘されている。

これらの問題を解決するため、我々は従来のアルミニウムの陽極酸化皮膜構造を利用し、さらに水和処理と高温焼成とを組み合わせることで新たな金属一体化プレート状アルマイト触媒を製造する。母材 Al(or クラッド材 Al/Fe-Ce-Ni/Al)の表面に多孔質な  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  層を形成させるため、市販触媒に匹敵する表面積を持つ。母材は優れる伝熱性を有していることから、伝熱面と表裏一体化することで、反応場となる触媒層に速やかに熱を供給・除去できる。また、溶液中で陽極酸化することから複雑な形状の母材表面にも皮膜を形成することができる（図 4.1）。図 4.1 に示すように様々な形状のアルミニウム構造体や中間に別の金属層を有するアルミクラッド材が原料である。アルミニウムの純度は、95%以上あればアルマイト担体とすることができる。

特に、芯材が合金であった場合、通電抵抗があるので、通電加熱で触媒体の

迅速な加熱が可能になった。40000回の急速通電加熱—空気冷却のテスト結果より、アルマイト触媒のアルミナ層のロバスト性を確実した。室温から1000℃まで数秒で昇温可能な通電触媒を使用することができ（図4.2）、VOC浄化装置のスタートアップの迅速化、コンパクト化、省エネルギー化に大きく貢献すると考えられる。

## 4.2 実験

### 4.2.1 触媒の合成

アルマイト担体の調製手順を図 4.3 に示した。

#### (1) 陽極酸化 (anodization)

市販アルミニウムを洗浄した後、直流もしくは交流電流で陽極酸化する。酸の種類、温度や電流密度によって数 10nm の細孔をもつアルミナ層が形成される。条件によって平衡厚みが存在し、最大で数百  $\mu\text{m}$  のアルミナ層がアルミニウム上に形成される。

#### (2) 水和処理 (hot water treatment, HWT)

陽極酸化後、350°Cで焼成を行った基板を熱水に浸漬する。陽極酸化で生成した無定形アルミナは水和によって擬ベーマイトへ変化する。

#### (3) 高温焼成 (calcination)

熱水処理後、400°C以上で焼成すると擬ベーマイトの水和水が脱離し $\gamma$ -アルミナに変化する。水和水の脱離の際にアルミナ層は数 nm を中心とするシャープな平均細孔直径をもった多孔質アルミナ皮膜へと変化する。100 $\mu\text{m}$  の層厚みで見かけ面積の 30,000 倍以上の表面積をもっている(この多孔質さをラフネスファクター(roughness factor :  $\text{RF} = \text{BET 表面積} / \text{見かけ面積}$ )として定義する。

#### (4) 細孔径拡大処理 (pore widening treatment, PWT)

表面細孔径の小さいアルミナ皮膜を酸に浸漬することで細孔径を大きくすることができる。これを細孔径拡大処理と呼ぶ。この処理を行った後に水和処理を行うと多孔質化処理が酸化皮膜全体に及び、RF 値を高くすることができる。ただし浸漬によってアルミナ層厚みも薄くなるので最適な酸浸漬時間が存在する。

アルマイト担体に触媒を担持する方法に主に2種類ある。含浸担持と電解担持である。含浸担持は、担持する触媒の水溶液にある温度で含浸と乾燥と焼成を行う操作を繰り返して触媒を担持する方法である。電解担持は電解着色の原

理を使用して、電氣的に多孔質アルミナに担持させる方法で、含浸担持法の半分以下の時間で触媒を調製できるので量産化に適している。本研究室は含浸法で触媒を調製した。調製フローチャートを図 4.4 に示した。

#### 4.2.2 活性試験装置および実験方法

本研究では活性試験対象物質として VOC であるトルエン ( $C_6H_5CH_3$ ) 及び酢酸エチル ( $C_4H_8O_2$ ) を用いた。粉末触媒 0.1g に相当する一定サイズ (2.5cm×5cm) のアルマイトプレート用い、ガス流量が 150 mL/min (F/W=90000 mL/g/h)、トルエン濃度が 400ppm (酢酸エチルの場合は 600ppm) の実験条件で活性試験を行った。

実験方法は、第 2 章と同様で、触媒を充填した反応器を図 2.4 に、活性試験装置全体の概略図は図 2.3 に示す。反応管の詰め方を図 2.5 に示した。

また、表 2.1、表 2.2 に活性試験条件を示した。

#### 4.2.3 触媒キャラクタリゼーション装置

##### 4.2.3-1 ICP による金属担持量の測定

触媒の担持量測定には ICP 発光分析装置 (SHIMAZU ICPS-7510) を用いて分析した。ICP とは高周波誘導プラズマ (Inductively coupled plasma) の略称で強力な電流を通した高周波コイル中にアルゴンガスを流し、約 9,000k もの高温で安定なプラズマ炎を作り、そこへ霧化した溶液試料を導入して発光光源とする方法である。

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 銅-コバルトアルマイト触媒の排出ガス浄化特性

Co-Cu 二元触媒について粉末上で得られた知見をアルマイト担体へ移植し、Co-Cu 二元アルマイト触媒を調製した。調製手順を図 4.4 に示した。

調製したアルマイト触媒を用い、トルエンと酢酸エチルの燃焼反応における活性試験を行った。それぞれアルマイト触媒研究所の市販アルマイト Pt 触媒と比較した活性試験結果を図 4.5、図 4.6 に示した。図 4.5、図 4.6 の活性試験結果より、トルエンの燃焼反応においては、Pt アルマイト触媒と比べ、まだ 50°C の差があることが分かった。一方、酢酸エチルの燃焼反応においては、約 75°C も Pt アルマイト触媒より優れていた。産業排ガスには VOC の混合ガスとして排出される場合が多い。例えば印刷企業からの排ガスに酢酸エチルとトルエンが同時に含まれている場合に、Pt 触媒では運転維持温度が 300°C 必要だが、Co-Cu/alumite 触媒では 250°C で完全処理することができる。

#### 4.3.2 銅-マンガンアルマイト触媒の排出ガス浄化特性

Co-Cu 触媒と同様に、Mn-Cu 触媒について粉末上で得られた知見をアルマイト担体へ移植し、Mn-Cu アルマイト触媒を調製した。活性試験結果を図 4.7、図 4.8 に示した。また、今回 F/W を 5 倍し、活性試験を行った。

図 4.7 の結果より、トルエンの燃焼反応において、Mn-Cu/Alumite 触媒は Pt 触媒と比べ、まだ約 25°C ほど及ばなかった。一方、酢酸エチルの燃焼反応において、Mn-Cu/Alumite 触媒は Pt より 125°C も優れている。例えば印刷企業からの排ガスに酢酸エチルとトルエンが同時に含まれている場合、Pt 触媒では運転維持温度が 350°C 必要だが、Mn-Cu/Alumite 触媒では 250°C で完全処理することができる。

また、図 4.7、図 4.8 に示した活性試験は、F/W = 90000 ml/(h · g) の条件で行

ったもの、つまり Mn-Cu 触媒の 5 倍程の処理能力を持っている。したがって、以上の結果より、Mn-Cu 触媒は、Co-Cu 触媒よりよい活性を持ち、Pt 代替の可能性が大きいであると考えられる。

#### 4.4 反応速度論解析および触媒層体積の試算

工学分野においてラボレベルからプラントに至るまでのプロセス開発の流れは、開発した技術をマーケットに上市する上で重要な項目となる。ケミカルエンジニアも専門の仕事を通して新しい商品の開発や新しいプロセスの開発を常に念頭におかなければならない。

本研究においては、活性試験結果より得られた各 VOC の燃焼反応における転化率の温度依存性の結果から、反応速度定数を算出し、アレニウスプロットを用いることで各触媒の反応速度パラメーターを求めた。

VOC 濃度が ppm オーダーであるのに対し酸素は空気中において量論的にみても十分に多く、反応前後における酸素の変化量は無視できると考えられる。よって、トルエン及び酢酸エチルの燃焼反応はトルエン濃度に対し一次の反応で表すことができると仮定できる。この仮定のもと、調製した触媒の反応速度パラメーターの算出を行った。

トルエン反応速度式

$$r = -k C_{TOL}$$

酢酸エチル反応速度式

$$r = -k C_{ETH}$$

基礎式の導出

流通相は管内を押し出し流れで流れていると過程して流通式管型反応器における物質収支をとると、

$$F_A - (F + \Delta F_A) = -r_A \cdot \Delta W \quad (1)$$

となる。

ここで、 $F_A$  は成分 A の流量、 $r_A$  は触媒単位質量当たりの成分 A の生成速度である。次に、(1) 式の両辺を  $\Delta W$  で割り、 $\Delta W \rightarrow 0$  とすると、

$$\frac{dF_A}{dW} = r_A \quad (2)$$

ここで、 $F_0$ は入口全流量とすると、成分 A のモル分率  $y_A$ は、 $y_A = F_A / F_0$ と表すことができ、次式が得られる。

$$F_0 \cdot \frac{dy}{dW} = r_A \quad (3)$$

さらに、触媒重量を  $W$  とし、触媒層の入口から出口の間において (3) 式を積分して (添字 0,1 はそれぞれ入口、出口の値を示す)、

$$\frac{W}{F_0} = \int_{y_{A0}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{r_A} \quad (4)$$

また、 $X_A$ を A の転化率とすれば  $X_A = 1 - y_A / y_{A0}$  より

$$\frac{W}{F_0} = y_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5)$$

となる。

原料成分 A に対して一次であるような反応を考えると、反応速度式は

$$r_A = -k' \cdot P_A \quad (6)$$

と表せる。

ここで、 $P_A$  は成分 A の分圧、 $k'$  は反応速度定数である。

気相反応において、反応管内は定圧系と見なせるから、反応によって体積が変化する場合がある。そこで、反応の前後における体積変化を原料成分 A が 1 モル反応したときの全モル数変化を  $\delta A$  とすると、転化率  $X_A$  と  $\delta A$  との関係は、

$$X_A = \frac{P_{A0} - P_A}{y_{A0}(P + \delta_A \cdot P_A)} \quad (7)$$

となる。

ここで  $P$  は系の全圧になる。よって  $P_A$  について解き、(6) 式に代入し、それをさらに (5) 式に代入すると

$$\frac{W}{F_0} = \left( \frac{1}{k' \cdot P} \right) \int_0^{X_{A1}} \left\{ \frac{1 + \delta_A \cdot y_{A0} \cdot X_{A1}}{1 - X_{A1}} \right\} dX_A \quad (8)$$

となる。この式は、一次反応における設計基礎式と呼ばれる。

今回の実験では積分型の反応装置を用いている。また、低濃度の VOC の酸化分解反応であることから、燃焼熱による反応器内温度分布は無視でき、等温の仮定が許されるものとする。すると (8) 式は以下のように積分できる。

$$\begin{aligned} \frac{W}{F_0} &= \left( \frac{1}{k' \cdot P} \right) \int_0^{X_{A1}} \left\{ \frac{1 + \delta_A \cdot y_{A0} \cdot X_{A1}}{1 - X_{A1}} \right\} dX_A \\ &= \left( \frac{1}{k' \cdot P} \right) \int_0^{X_{A1}} \left\{ \frac{1 + \delta_A \cdot y_{A0}}{1 - X_{A1}} - \delta_A \cdot y_{A0} \right\} dX_A \\ &= \frac{\delta_A \cdot y_{A0} \left\{ \left( 1 + \frac{1}{\delta_A \cdot y_{A0}} \right) \ln \frac{1}{(1 - X_{A1})} - X_{A1} \right\}}{k' \cdot P} \end{aligned}$$

よって、

$$\frac{W}{F_0} = \frac{RT}{P} \cdot \frac{1}{SV} = \frac{\delta_A \cdot y_{A0} \left\{ \left( 1 + \frac{1}{\delta_A \cdot y_{A0}} \right) \ln \frac{1}{(1 - X_{A1})} - X_{A1} \right\}}{k' \cdot P} \quad (9)$$

という関係式が得られる。

次に、活性試験結果及び(9)式より Pt/alumite 触媒、最適 Cu-Co および Cu-Mn 触媒の反応速度パラメーターを算出した。トルエン及び酢酸エチルの燃焼反応における各触媒のアレニウスプロットの結果を図 4.9~図 4.14 に示した。

各触媒に関する活性化エネルギー E および頻度因子 A を算出し、表 4.1 と表 4.2 にまとめた。

活性試験結果より得られた反応速度パラメーター及び耐燃性試験結果から触媒層体積試算を行なった。

試算に用いた仮定は以下の通りである。

- ▶ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はセレート型に成型して触媒層とし、Co-Cu 触媒と Mn-Cu 触媒は充填層での使用することとする。
- ▶ 反応は VOC ガスの触媒表面反応律で進行し、ガス成分の触媒表面への吸

着・脱着過程は十分に早く進行する。

- ▶ 反応器は押し出し流れ管型反応器とする。
- ▶ 反応は定圧気相反応で進行するものとする。
- ▶ 反応熱は断熱温度上昇により流通気体の温度上昇に利用され、流体と触媒は一定温度になるものとする。
- ▶ トルエン及び酢酸エチルの酸化反応は一次不可逆反応で進行する。

粉体触媒を充填層内に充填した場合、反応器内が高圧損になってしまう。そのため、空隙率を 0.5 とし、圧損低減のため充填物等を加えることとした。

各触媒の活性化エネルギーE、頻度因子 A を用いてアレニウスの式より任意の運転温度における反応速度定数 k を算出した。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

k：触媒質量基準反応速度定数[ml/g・min]

A：頻度因子[ml/(g・min)]      E：見かけの活性化エネルギー[J/mol]

次に、求めた k を用いて定圧管型反応器の設計法的式に代入し、所定の転化率の達成に必要な触媒量 W を求めた。

$$\frac{kC_0W}{F_0} = (1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - x_0} - \varepsilon x$$

各 VOC 濃度における触媒層体積試算結果を求め、表 4.3 と表 4.4 にまとめた。

同じ濃度の VOC を酸化するには、Mn-Cu 触媒が Pt 触媒より小さな体積を持つ結論が得られた。

## 4.5 結 言

本章は、第2章で得られた成果を用い、通電アルマイト担体に Co-Cu、Mn-Cu を担持し、複合金属通電アルマイト触媒の作成に成功した。

活性評価の結果は、Co-Cu/Alumite 触媒はトルエンの燃焼反応においては、Pt アルマイト触媒と比べ、まだ 50℃の差がある。一方、酢酸エチルの燃焼反応においては、約 75℃も Pt アルマイト触媒より優れている。、Mn-Cu/Alumite 触媒はトルエンの燃焼反応において、Pt アルマイト触媒と比べ、25℃の差しかなかった。一方、酢酸エチルの燃焼反応において、Mn-Cu/Alumite 触媒は Pt より 125℃も優れていた。

また、触媒層体積試算結果より、同じ濃度の VOC を酸化するには、Mn-Cu 触媒が Pt 触媒より小さな体積を持つ結論が得られた。

## 参考文献

- Zhao F Z, Zhang G H, Zeng P H. Preparation of  $Cu_xCo_{1-x}/Al_2O_3/Cordierite$  monolithic catalysts and the catalytic combustion of toluene [J]. Chinese Journal of Catalysis. 32(5): 821-826 (2011)
- Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, Machej T, Gurgul J, Socha R P, Podobiński J, Serwicka E M. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides [J]. Catalysis Today. 119(1-4):321-326 (2007)
- Clarke T J, Kondrat S A, Taylor S H. Total oxidation of naphthalene using copper manganese oxide catalysts. Catalysis Today, 258: 610-615 (2015)

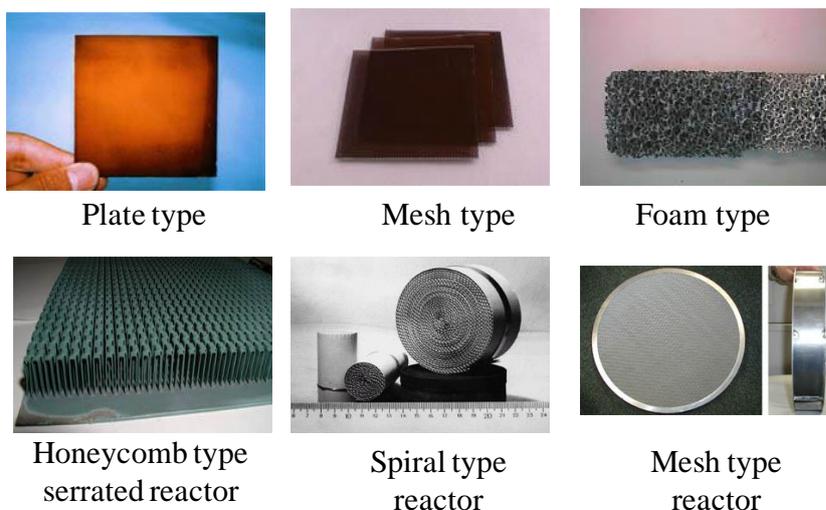


図 4.1 様々な陽極酸化触媒の様子

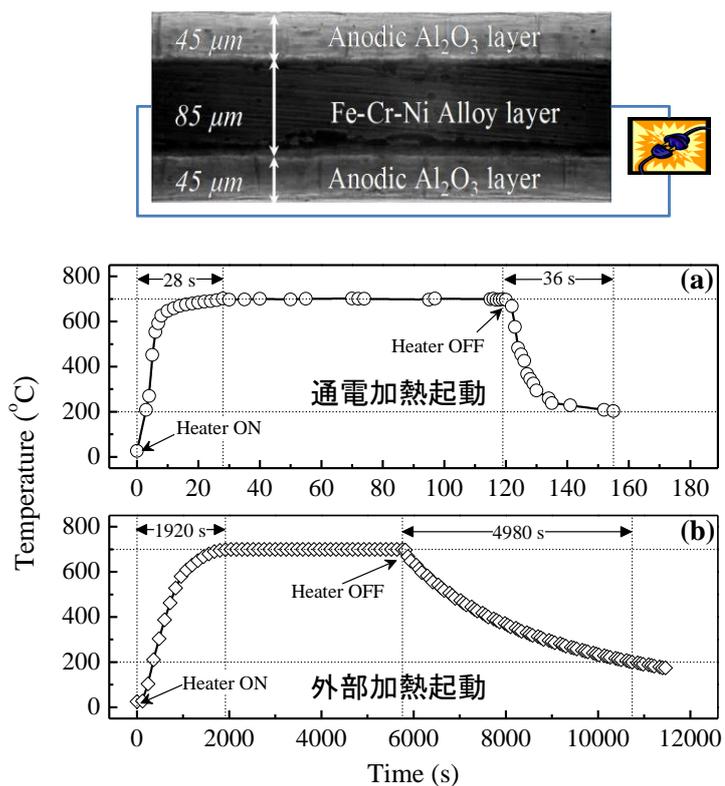


図 4.2 通電加熱と外部加熱の起動性の比較様々な陽極酸化触媒の様子

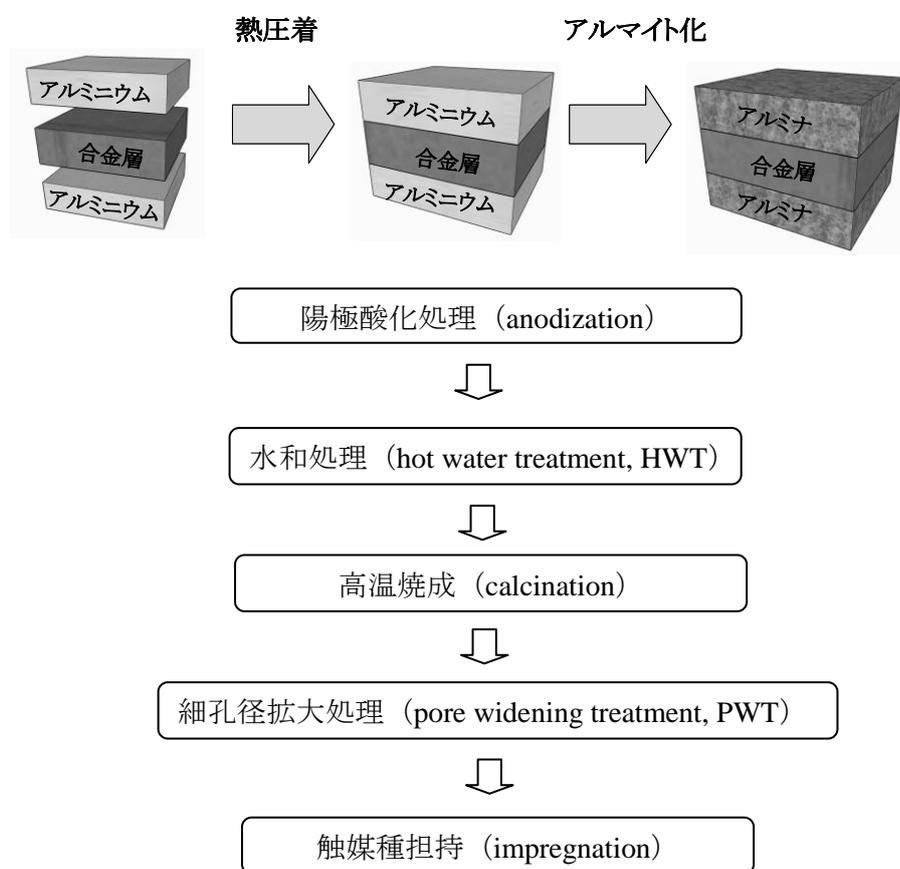


図 4.3 通電加熱アルマイト担体の調製手順

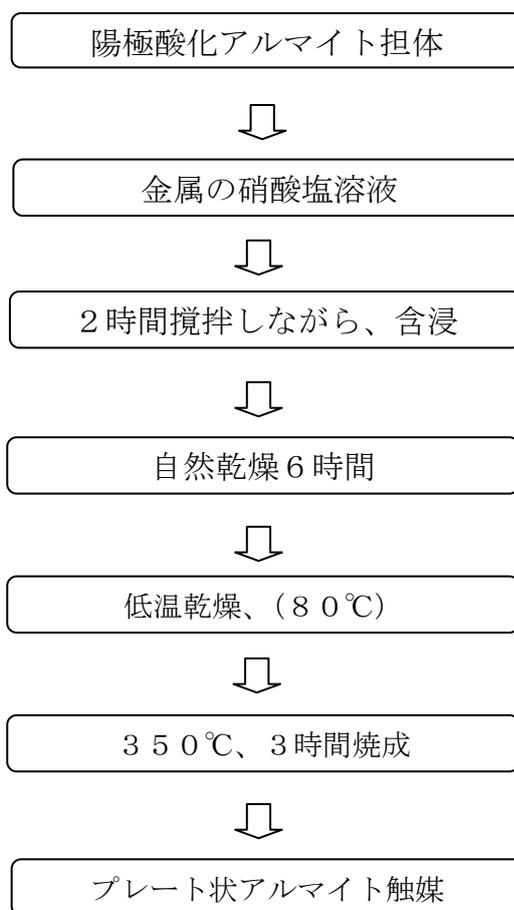


図 4.4 アルマイト触媒調製工程

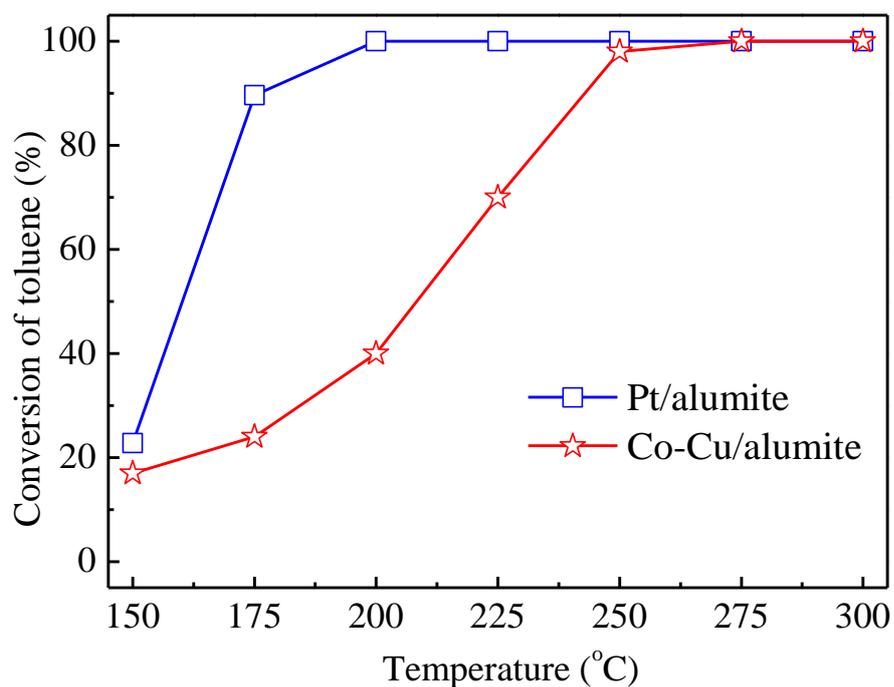


図 4.5 トルエンの活性試験結果 (400ppm、F/W = 18000 ml/(h · g))

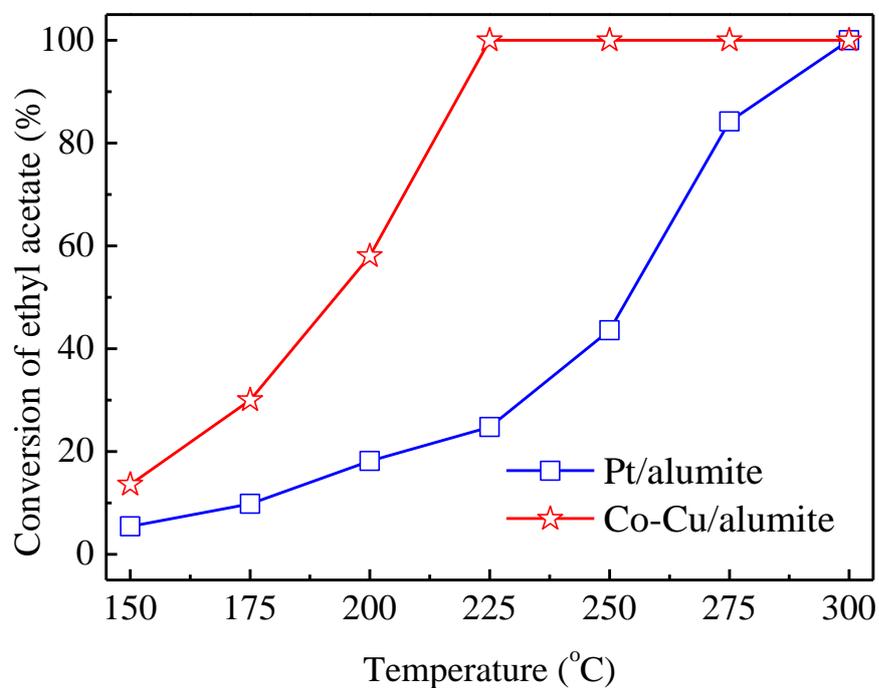


図 4.6 酢酸エチルの活性試験結果 (650ppm、F/W = 18000 ml/(h · g))

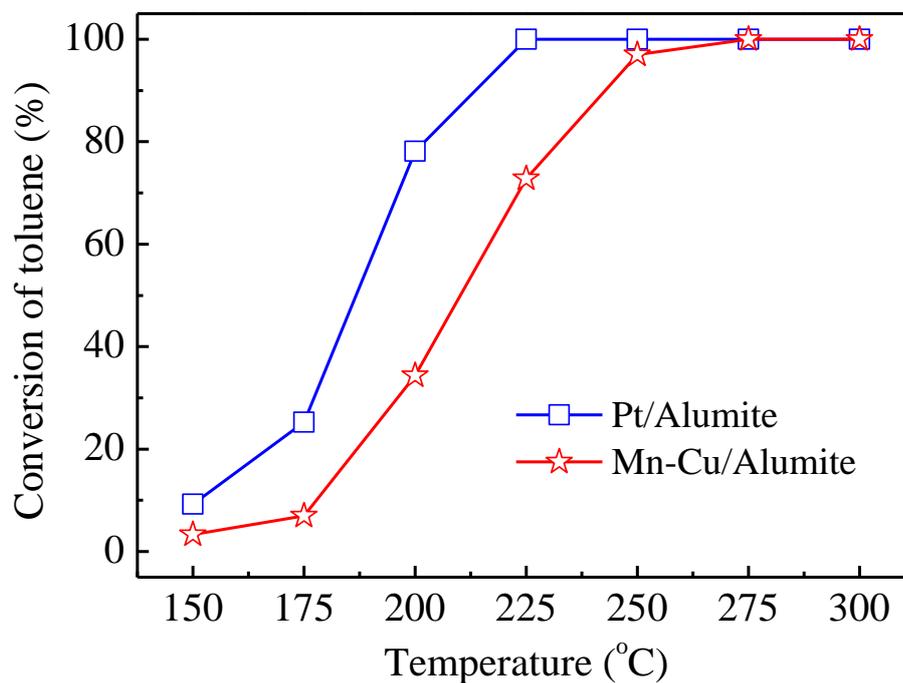


図 4.7 トルエンの活性試験結果 (400ppm、F/W = 90000 ml/(h · g) )

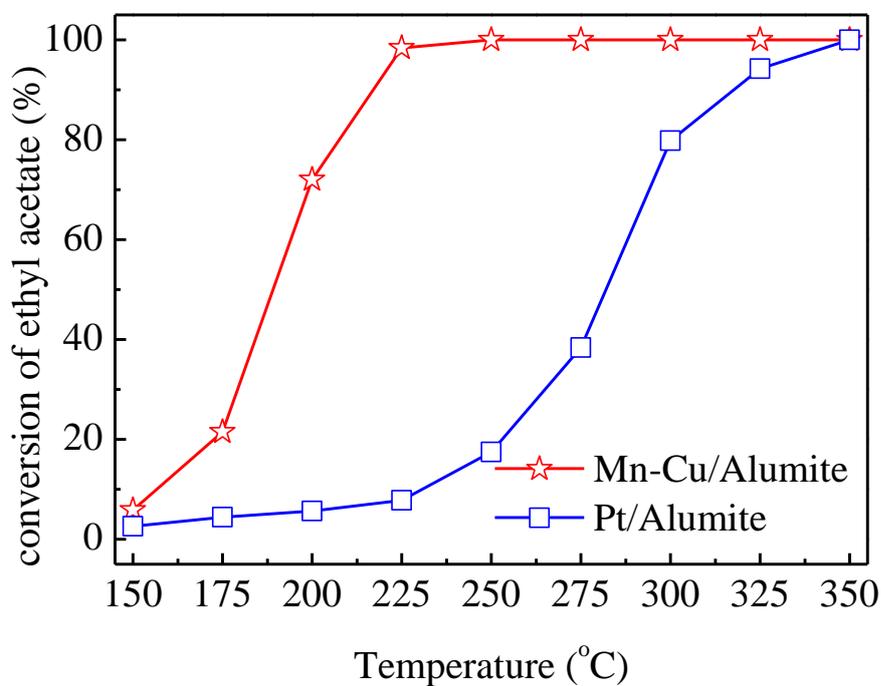


図 4.8 酢酸エチルの活性試験結果 (650ppm、F/W = 90000 ml/(h · g) )

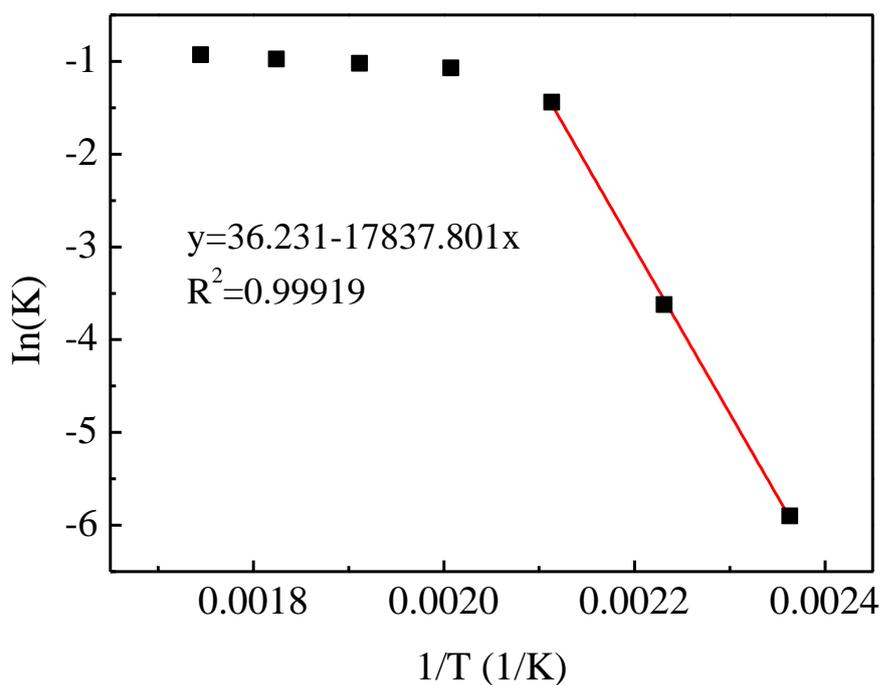


図 4.9 トルエンの燃焼反応におけるアレニウスプロット (Pt/alumite)

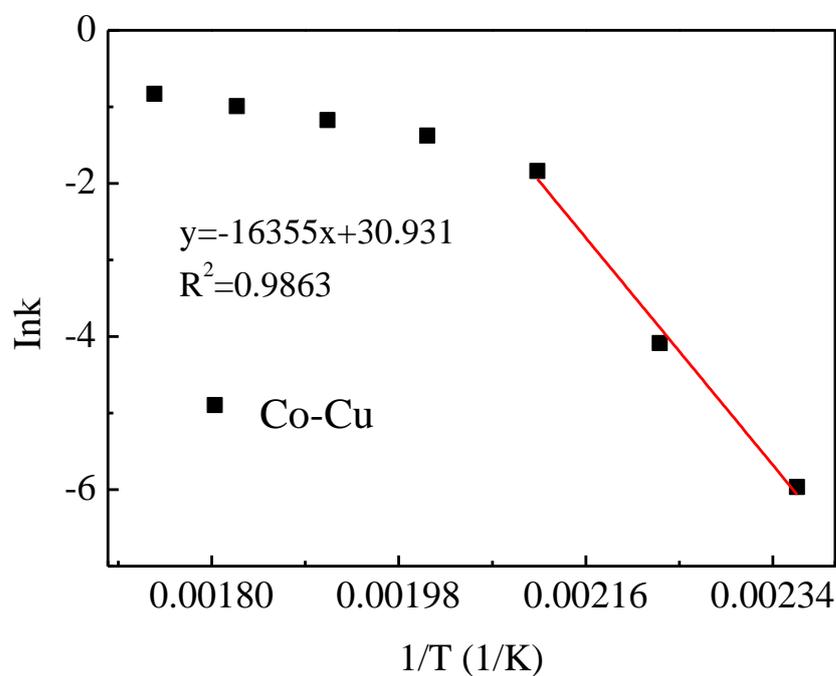


図 4.10 トルエンの燃焼反応におけるアレニウスプロット (Co-Cu 触媒)

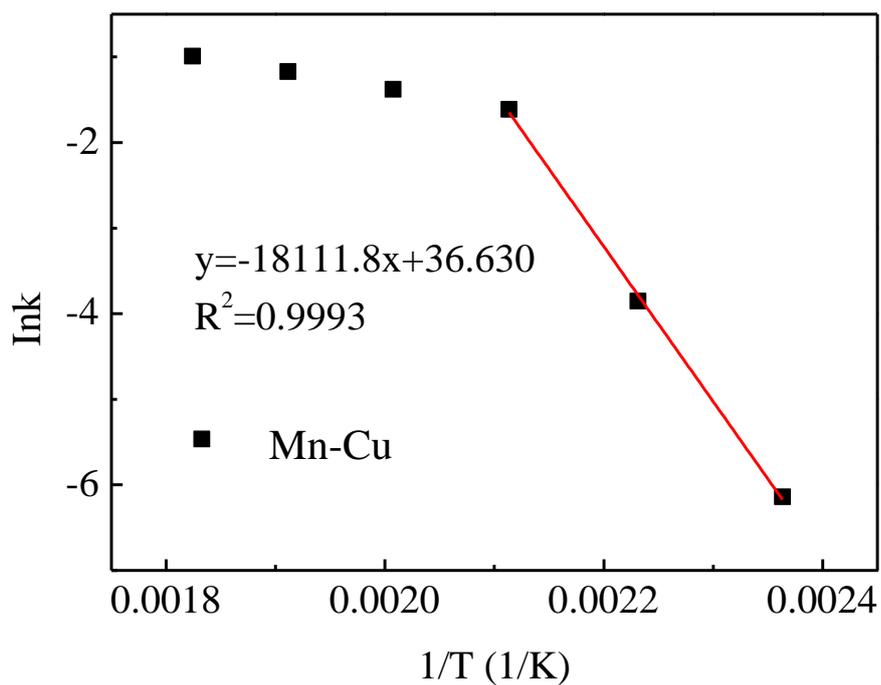


図 4.11 トルエンの燃焼反応におけるアレニウスプロット (Mn-Cu 触媒)

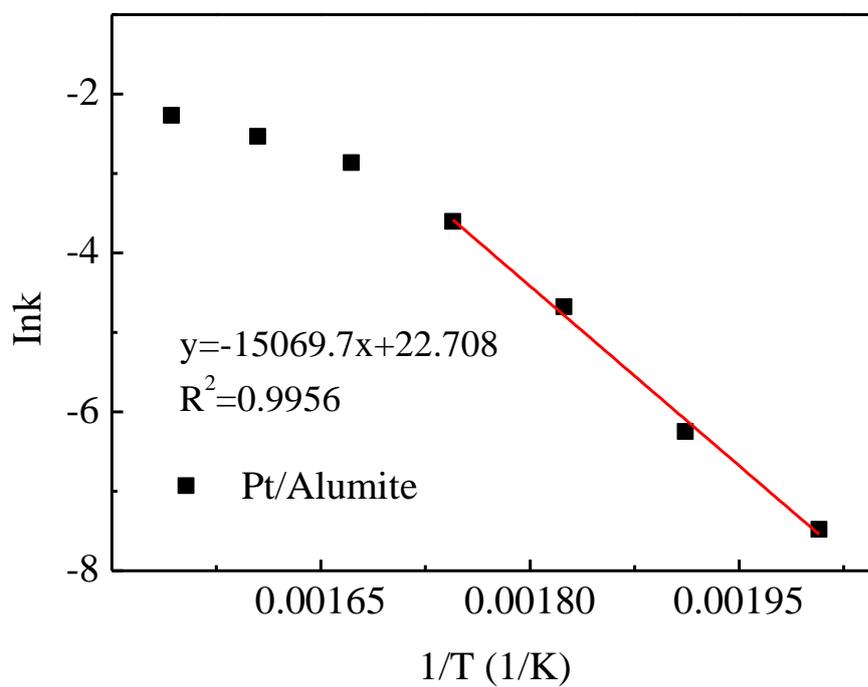


図 4.12 酢酸エチルの燃焼反応におけるアレニウスプロット (Pt/Alumite)

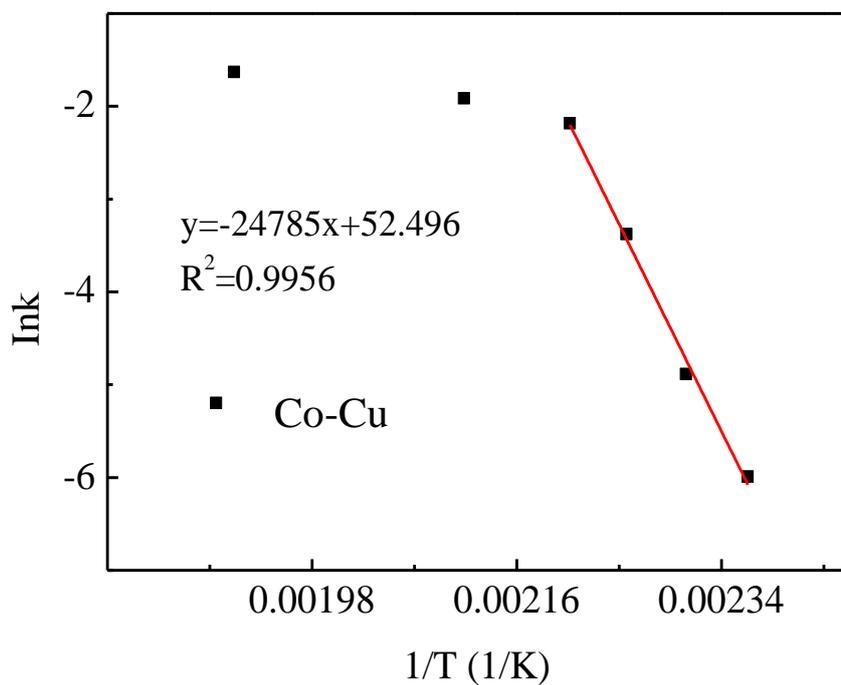


図 4.13 酢酸エチルの燃焼反応におけるアレニウスプロット (Co-Cu 触媒)

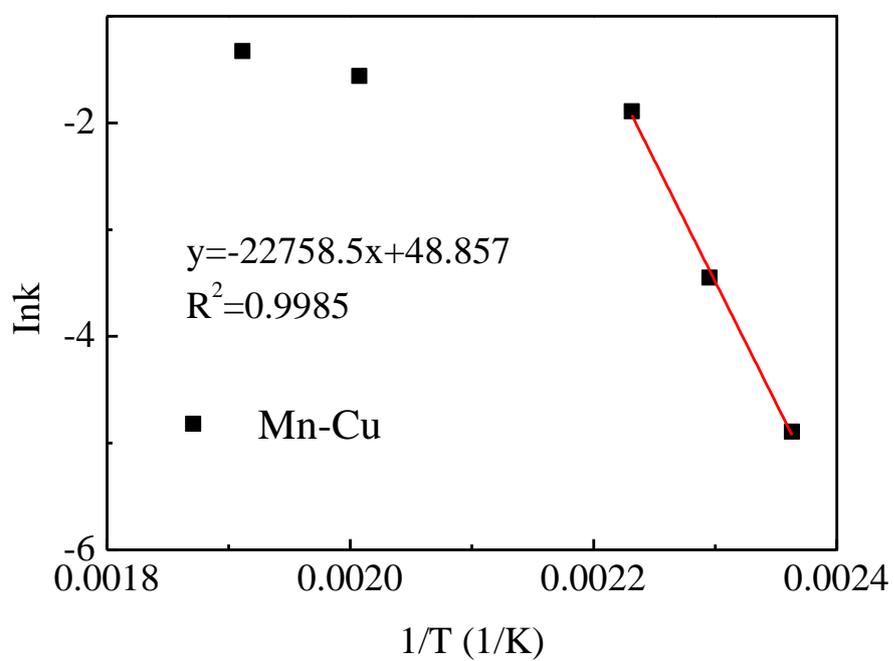


図 4.14 酢酸エチルの燃焼反応におけるアレニウスプロット (Mn-Cu 触媒)

表 4.1 トルエンの酸化反応における反応速度解析結果

触媒名	E[kJ/mol]	A[ml/g・min]
Pt/Alumite	$1.48 \times 10^2$	$1.67 \times 10^{20}$
Co-Cu	$1.36 \times 10^2$	$1.63 \times 10^{18}$
Mn-Cu	$1.51 \times 10^2$	$4.85 \times 10^{20}$

表 4.2 酢酸エチルの酸化反応における反応速度解析結果

触媒名	E[kJ/mol]	A[ml/g・min]
Pt/Alumite	43.1	$3.81 \times 10^6$
Co-Cu	$2.06 \times 10^2$	$3.78 \times 10^{27}$
Mn-Cu	$1.89 \times 10^2$	$9.92 \times 10^{25}$

表 4.3 トルエンの酸化反応における触媒層体積試算結果

触媒名	反応温度 (°C)	VOC 濃度 (ppm)	触媒層体積 (m <sup>3</sup> )
Pt/Alumite	200	1000	6.3×10 <sup>-3</sup>
Mn-Cu	250	1000	1.0×10 <sup>-3</sup>

表 4.4 酢酸エチルの酸化反応における触媒層体積試算結果

触媒名	反応温度 (°C)	VOC 濃度 (ppm)	触媒層体積 (m <sup>3</sup> )
Pt/Alumite	350	1000	3.8×10 <sup>-2</sup>
Mn-Cu	225	1000	2.4×10 <sup>-4</sup>

## 第5章

結 言

## 第5章 結言

### 5.1 本論文の結論

#### 第1章 緒論

本研究は、通電加熱アルマイトプレート触媒上に担持する触媒種及び担持条件、組成について議論した。そして触媒のキャラクタリゼーションより、活性要因および反応メカニズムを明らかにした。粉末状触媒上で得られた成果を用い、通電アルマイト担体に Co-Cu、Mn-Cu を担持し、複合金属通電アルマイト触媒の作成に成功した。最後に、共同研究内容として、自動車排ガス浄化触媒開発グループと共同でホルムアルデヒド酸化浄化カーボン触媒を開発した。

#### 第2章 通電加熱アルマイトプレート担体用触媒種の選択と VOCs ガス浄化特性

本章は、炭酸塩共沈法で Co-Cu、Cu-Mn 複合金属酸化物触媒を作成し、金属元素それぞれの質量分率あるいはモル分率を調整することで、最適添加量を見つけた。特に Cu-Mn 触媒が非常に優れた活性を示し、その触媒のキャラクタリゼーションより、活性要因および反応メカニズムを明らかにした。複合金属酸化物触媒は単成分触媒より良い活性を示し、そして Mn (or Co) 添加量の変化に連れて、Cu-Mn (or Co-Cu) 複合酸化物触媒の燃焼活性が山状のような特徴があった。

また、これらの触媒の応用性に関して、酢酸エチルの燃焼反応において、卑金属の Cu-Co、Cu-Mn 触媒が Pt 触媒より活性効果が優れていた。そしてトルエンの燃焼反応においても Pt と比べ 25℃の差で抑えることができた。また、Cu-Co 触媒より、Cu-Mn 触媒は若干活性が高

かった。

### 第3章 通電加熱アルマイトプレートへ担持用触媒キャラクタリゼーション

この章では、第2章で開発した VOCs へ有効な銅-コバルト、銅-マンガン触媒に関して、様々なキャラクタリゼーション分析を行った。活性試験の結果と合わせて、以下の結論が得られた。

- 1) Mn の添加量の変化に連れて、T50、T90、粒子径、TPR 低温還元温度および BET 比表面積がすべて谷のような変化軌跡を示し、しかも谷底の位置も一致していた。
- 2) 粒子の結晶度または高分散、触媒の可還元性、表面酸素濃度、触媒比表面積のようなたくさんの要因が触媒活性を影響している。根本的な原因は Cu 金属種と Mn 金属種との強い相互作用であると考えられる。

### 第4章 通電加熱アルマイトプレートへ担持した銅-X 系触媒 VOCs ガス浄化特性概要

本章は、第2章で得られた成果を用い、通電アルマイト担体に Co-Cu、Mn-Cu を担持し、複合金属通電アルマイト触媒の作成に成功した。活性評価の結果は以下の通りである。

- 1) Co-Cu/Alumite 触媒はトルエンの燃焼反応においては、Pt アルマイト触媒と比べ、まだ 50℃の差があった。一方、酢酸エチルの燃焼反応においては、約 75℃も Pt アルマイト触媒より優れていた。

- 2) Mn-Cu/Alumite 触媒はトルエンの燃焼反応において、Pt アルマイ  
ト触媒と比べ、25℃の差しかなかった。一方、酢酸エチルの燃焼  
反応において、Mn-Cu/Alumite 触媒は Pt より 125℃も優れてい  
た。
- 3) 触媒層体積試算結果より、同じ濃度の VOC を酸化するには、  
Mn-Cu 触媒が Pt 触媒より小さな体積を持つ結論が得られた。

## 5.2 今後の展望

新たな「濃縮—燃焼」一体化 VOC 浄化システムの実用化に向けて、現在の研究成果を踏まえながら、今後の展望について以下のように考えている。

### I. 金属一体化アルマイト担体の改良

主に、アルマイト担体のアルミナ層を改良すること。

- ① 具体的な触媒種、担持方法、および反応条件等に応じてアルミナ膜を最適化する。詳しく言えば、担持溶液の濃度、粘度、pH等の特性、燃焼反応条件に合わせて担体の細孔と膜厚と比表面積等を調節することより、触媒分散度を向上し、反応中境界膜拡散・細孔内拡散を抑制する。手段としては：アルマイト担体調製中の陽極酸化条件（電流、電圧、酸溶液の種類、濃度、酸化時間）、細孔径拡大処理条件（温度、時間、酸種類）、水和処理条件（時間、温度、溶液 pH）等のパラメーターの最適化。
- ② Ce, La 等レアアースを添加することで、高温（特に Hydrothermal conditions）雰囲気ではアルミナ層のシンタリングを抑制し、高比表面積を維持させる。

### II. 複合遷移金属酸化物アルマイト触媒の開発と改良

主に、具体的な反応条件に応じて、触媒調製中の各パラメーターの最適化を行い、触媒性能を向上させる。

- ① 触媒種、前駆体、混合方法、混合比例、溶液 pH、焼成温度等の最適化を行う。触媒性能を向上する同時に、調製コストを削減する。
- ② 触媒の耐熱性、耐スチーム性、耐硫性、および耐ハロゲン性を詳

しく検討する。必要な場合、第三、あるいは第四成分（助触媒）を添加する（主に、Ce, La 等レアアース）。

- ③ 低温活性に厳しく要求される反応雰囲気、あるいは高濃度の硫黄、リン、ハロゲン等を含む複雑な反応へ応用できるため、微量 Pd (or Ru)を複合金属酸化物アルマイト触媒へドーピングする。Pd 等の使用量を削減するため、触媒の通電特性を活用して、電解担持を施す。
- ④ 実排ガスのモデルガスを使用して触媒の長時間耐久性をテストする。

### III. 活性炭の吸着・脱着の速度論解析、および燃焼反応速度論、劣化速度論の解析

主にラボレベルの実験生データより、Aspen、Fe-LAB 等で速度論の解析。

- ① 燃焼反応速度論、触媒劣化寿命予測等のシミュレーションを行う。シミュレーション結果により、触媒劣化機構を解明し、そして II-②、II-③に戻って触媒の耐久性を改良する。
- ② 活性炭の吸着・脱着の速度論解析を行う（吸着材の寿命の予測も含み）。
- ③ 迅速スタートアップのための通電起動モデルをシミュレーションする。印加される電力を節約するため、燃焼反応の発熱状態を合わせて、起動電流値を段差式で減少する。反応システムの自発熱の状態に応じて、最後電流を停止する可能性もある。

### IV. 反応器のデザイン・試作

主に、活性炭吸着塔と燃焼反応器の組み合わせ。

- ① 燃焼反応の速度論解析の結果を利用して、燃焼反応器をデザイン・試作する。予熱段の設置、ガス流路のデザイン、反応器の寸法、触媒の量、隙間の高さ、ガス濃度流量等のパラメーターを調節することより、伝熱効果、温度分布、濃度分布の最適化を行う。シミュレーション結果により、燃焼反応器を試作・テストする。
- ② 活性炭の吸着・脱着の速度論解析結果により、吸着塔を設計・試作する。吸着材の量、再生ガスの風量、吸着・脱着の連続操作か、回分操作か、等をデザインする。
- ③ 活性炭吸着塔と燃焼反応器のカップリングをテスト・試運転する。

本論文に關係する投稿論文の一覽

- ( 1 ) **Lu Jia**, Yu Guo, Thanh Phong TRAN, Makoto SAKURAI and Hideo Kameyama, Synergistic effect of copper and cobalt in Cu-Co bulk oxide catalyst for catalytic oxidation of volatile organic compounds, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 45, 590-596, 2012. (第2章関連)
- ( 2 ) **Lu Jia**, Ouyun Gu, Yuqing Lin, Yu Guo, Makoto Sakurai and Hideo Kameyama, Investigation of the Synergistic Effect in the Bulk Cu-Mn Oxide Catalyst for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Submitted. (第3章関連)
- ( 3 ) YongTao Liao, **Lu Jia**, RuiJie Chen, OuYun Gu, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama, Lu Zhou, Hua Ma and Yu Guo, Charcoal-supported catalyst with enhanced thermal-stability for the catalytic combustion of volatile organic compounds, *Applied Catalysis A: General*, Accepted. (第2章関連)
- ( 4 ) Shimpei Kawada, Yu Guo\*, **Lu Jia**, Jian Chen, Mariko Kanehira, Tomohisa Kida, Koji Tsuboyama, Hideo Kameyama, Catalytic oxidation of volatile organic compounds over Co-based catalysts supported on charcoal from thinned wood, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44, 729-734, 2011. (第2章関連)
- ( 5 ) Gu Ouyun, **Lu Jia**, Chen Ruijie, Liao Yongtao, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama, Lin Yi, Zhou Lu, Ma Hua, Guo Yu; Catalytic combustion of toluene over Cu-Mn mixed oxide catalyst, *CIESC Journal*, submitted. (第3、4章関連)

## 本論文に関する学会発表一覧

- (1) **Lu Jia** \*, Yu Guo, Chihiro Okuno, Qinghui Zhang, Makoto Sakurai and Hideo Kameyama; Translation Metal Oxide Catalyst for Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds; ASCON, 平成 24 年 11-13 日、台湾
- (2) **Lu Jia** \*, Yu Guo, Transition Metal Oxide Catalyst for Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds; APCSEET 2013 年 7 月 5-8 日, 東京 (**Best Presentation Award in APCSEET2013**)
- (3) **賈ろ**, 郭ユ, 桜井誠, 亀山秀雄, "遷移金属酸化物を用いた VOC 酸化浄化用触媒に関する研究", 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19-21 日, 仙台
- (4) **賈ろ**, 郭ユ, 桜井誠, 亀山秀雄, "VOC 酸化処理用アルマイト触媒の開発に関する研究", 第 14 回化学工学会学生発表会東京大会, 2012 年 3 月 31 日, 東京
- (5) 郭ユ, Tran Thanh Phong, 小田晴信, 大喜多結以, **賈ろ**, 杜洪雷, 亀山秀雄, 宮田清蔵, 自動車排ガス浄化用 カーボン触媒の開発, 化学工学会 第 77 年会, 東京, 2012 年 3 月

## 謝 辞

博士論文の作成にあたり、たくさんの方々から支援、御指導をいただきました。なんとか修士論文を形にできたことは皆さんのおかげだと思っています。

本研究を行うにあたり、御指導をしてくださった亀山秀雄教授に心から感謝いたします。ご多忙にもかかわらず、進路相談、研究計画について親身になって助言・ご協力いただきありがとうございました。先生から化学工学だけではなく、ビジネス、工学、MOT等多様な視点を学ばせてもらいました。また、先生から学会や企業へのプレゼンテーション等多くのチャンスをいただけたことも自分の成長に繋がりました。

研究、生活について適切なお指導をしていただいた桜井誠准教授ありがとうございました。先生には、ディスカッションを始め、TA、研究室内の事務等でもお世話になりました。長い間ありがとうございました。

前助教授の郭先生、研究・実験・論文について多くのご指導、本当にありがとうございました。自分の研究に対して適切なアドバイスをいただき、研究計画を構築し、私をより早く触媒の世界を理解させていただきました。現在、郭先生は南京工業大学に教授としてご栄転、独立な研究室をご設立とのこと、心からお祝い申し上げます。これから、益々お忙しくなられるかと存じますが、どうぞくれぐれもお身体を大切にご活躍ください。

研究室の先輩方である山口さん、青木さん、小田さん、トランさん、南京工業大学からの国際交流研究者林さん、また他の多くの方々、実験方法や研究の進め方等多くの相談に乗っていただきありがとうございました。様々な分野の方々に触れられたことが自分にとって貴重な経験だったと思っています。後輩の加藤くん、貴重な時間を使って実験にいつも手伝ってくれてありがとうございました。

家族には、長い間私を心配し、わざわざ日本へ病気中の私をお世話にしてもらいました。お陰さまでこの論文を無事に完成することができました。ありがとうございました。

博士論文作成を通して学んだことを今後社会人にも活かせるよう精進します。