

## 安価な金属酸化物触媒を用いた VOC の処理

染川 正一\*<sup>1)</sup>堂免 一成\*<sup>2)</sup>

## Catalytic emission control of VOC using cheap metal oxides

Shouichi Somekawa\*<sup>1)</sup>, Kazunari Domen\*<sup>2)</sup>

Catalytic oxidation is one of the most developed techniques for elimination of VOC (volatile organic compounds), as it requires lower temperature (250-350 °C) than thermal oxidation (700-800 °C). The most active catalysts for VOC degradation are based on platinum, which are dispersed on high surface area supports. However, their wide application remains difficult due to the high material cost. Therefore, it is important to develop low-cost catalysts, i.e., noble metal-free catalysts. In this study, we took notice of cheap metal oxides, ex. Ce, Co, Cu oxides, which could decompose toluene and ethyl acetate totally at lower reaction temperature than Pt catalyst. Moreover, these metal oxides catalysts were highly stable and could keep its activity in the presence of water vapor. While, the addition of water vapor significantly inhibited the activity of the Pt catalyst. Finally the CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> molded catalysts containing 10 wt% kaolin (clay) were prepared by a transfer molding method for practical application.

キーワード：揮発性有機化合物, 完全分解, 金属酸化物

Keywords: Volatile organic compounds, total decomposition, metal oxides

## 1. まえがき

VOC (Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物) は塗装工場や印刷工場など, 溶剤を使用する工程で多く発生しており, 大気汚染及び健康被害の原因となるために適切な処理が求められている。VOC を処理する方法としては吸着法, 薬液吸収法, 燃焼法などがある。燃焼法とは VOC を燃やして水と炭酸ガスにして無臭無害化するものであり, その場ですぐ処理が可能で, 処理材の更なる処理は必要ないという特徴がある。700-800 °C の高温が必要な直接燃焼法と比べて, 触媒燃焼法は 250-350 °C の低温でも VOC を完全酸化することが可能なので注目されてきた<sup>(1-4)</sup>。VOC 分解活性の高い触媒としては白金が知られており, 高表面積の担体に担持されている<sup>(5,6)</sup>。しかしながら貴金属であるために材料コストが高いことが課題であった。今回は VOC 成分の一つであるトルエンを主に用い, 低温で VOC を完全酸化できる安価な金属酸化物触媒の開発を行った。

## 2. 実験方法

今回報告する金属酸化物のうち Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> は市販品を使用した。CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO はそれら金属の炭酸塩を 300-650 °C, 5 h 空气中で焼成するという方法で合成した。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 触媒は Co および Ce の炭酸塩を目的の元素比になるように混合し, 物理的にそれらの粉末を混合し

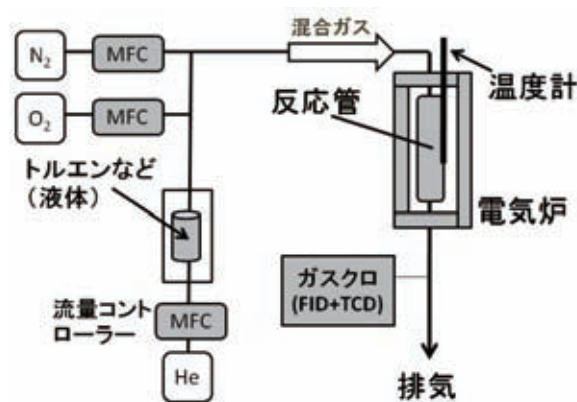


図 1. 動的触媒評価装置の概略図

た後に空气中で 300 °C, 5 h 焼成して作製した。

反応管の閉塞を防ぐ目的で調製した粉末は加圧後に約 0.5 mm に整粒して用いた。反応は流通式触媒反応装置で行った。装置の概略を図 1 に示す。触媒 1 g を詰めた反応管にトルエン 280 ppm が含まれた混合ガスを 304 ml/min 流した (He: 67%, N<sub>2</sub>: 20%, O<sub>2</sub>: 13%)。触媒の結晶構造は X 線回折分析装置 (Rigaku diffractometer RINT-2100) で解析した。触媒粉末の比表面積・細孔分布は脱水前処理後に比表面積細孔分布測定装置 (BET 式, BELSORP-mini II) で解析した。反応後に生成した CO と CO<sub>2</sub> 量及びガス中 VOC の定性・定量分析はそれぞれ TCD 及び FID 式のガスクロマトグラフを用いて行った。

\*<sup>1)</sup> 地域結集事業推進部

\*<sup>2)</sup> 東京大学

### 3. 結果と考察

種々の金属酸化物を用いてトルエン分解活性を調べた結果を図2に示す。活性は反応温度に対するCO<sub>2</sub>への転化率（完全分解率）で比較してある。触媒活性は一般に結晶性と表面積に依存する。表面積が大きくなるほど活性点が増えるので活性は高くなる傾向にある。また触媒活性などの金属酸化物の性質が発現するためには物質固有の結晶構造を有している必要がある。X線回折分析装置にて図2で用いたすべての金属酸化物は結晶構造を有していることを確認した。物質によってはそれら結晶の形成過程でシンタリング（結晶成長）を起こして表面積が小さくなってしまいうものもある。表面積が活性に及ぼす影響は酸化セリウムを

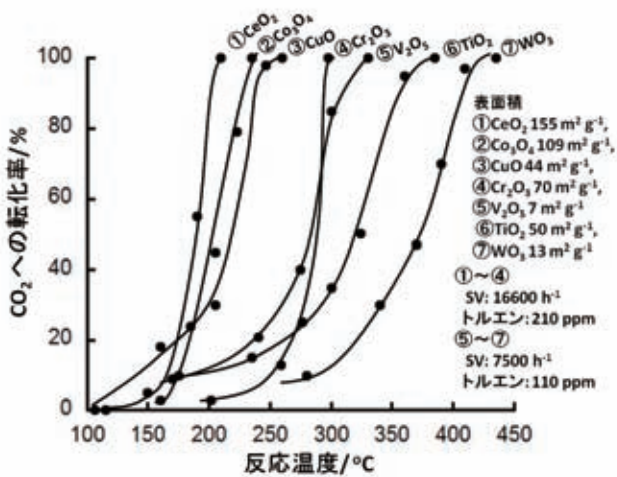


図2. 各種金属酸化物触媒のトルエン分解活性

[触媒 1 g, トルエン 280 ppm, ガス流量 304 ml/min (He: 67%, N<sub>2</sub>:20%, O<sub>2</sub>:13%) ]

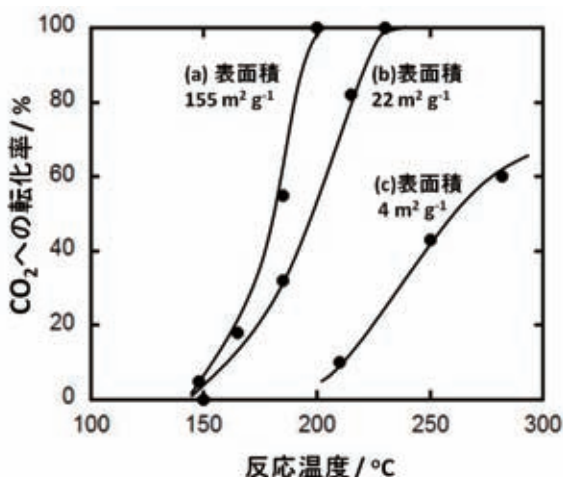


図3. トルエン分解活性に及ぼす表面積の影響 (CeO<sub>2</sub>使用)

[触媒 1 g, トルエン 280 ppm, ガス流量 304 ml/min (He: 67%, N<sub>2</sub>:20%, O<sub>2</sub>:13%), (a), (b) は炭酸セリウムをそれぞれ 300, 650 °C で空气中 5 h 焼成したものであり, (c) は市販品である]

例にとって図3に示してある。表面積が大きくなるにつれてVOC分解に必要な温度は低くなったが、結晶性も同時に悪くなるためにその温度の低下には限界がある。SV（空間速度）は触媒量に対する処理ガス量の比率を表しており、この値が大きいほど少ない触媒で大量のガスを処理する必要がある。図2中のデータ者の表面積や反応温度を考慮すると、Ce, Co, Cuの酸化物が比較的低温でトルエンの完全分解を達成し、触媒活性が高いことが分かる。まずはCo, Ceの酸化物に注目し、それらの酸化物を複合した。元素の割合や合成手法を変えながら触媒開発を進めた結果、我々はCo:Ceの元素比1:1を持つ高表面積のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒が白金触媒に匹敵する高いトルエン完全分解活性を持つことを見出し、2週間の連続耐久性試験後もその分解活性を保持していることを確認した<sup>(7)</sup>。今回は高活性を示したCo:Ceの元素比1:1を有するCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒について図4に示すようにトルエンの完全分解活性に対する白金触媒との比較

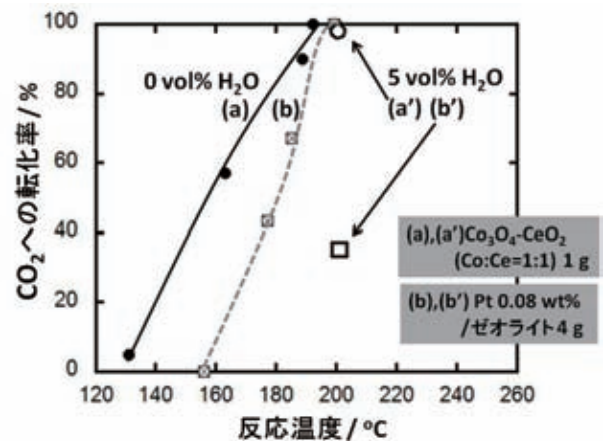


図4. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>とPt触媒のトルエン完全分解特性の比較と水蒸気の影響 [トルエン 280 ppm, ガス流量 304 ml/min (He: 67%, N<sub>2</sub>:20%, O<sub>2</sub>:13%) ]

データ(a,b)に5 vol%水蒸気存在下での触媒活性の影響を付け加えた。水蒸気は動的触媒評価装置の経路の途中に加熱した水を置いて、そこにガスをバブリングさせることで導入した。実験の結果、200°C水蒸気存在下での反応において、白金触媒(b')ではCO<sub>2</sub>までの転化率が半分以下に低下したのに対し、Co:Ceの元素比が1:1のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒(a')では転化率はほとんど低下しなかった。このことから、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co/Ce=1)触媒が白金触媒と比べて水蒸気被毒に強いことが明らかになった。

次にCuOに注目した。予備実験でCuOは活性は高いがシンタリングを起こし易いことが分かっていたので、Co-Ce (1:1mol)酸化物上にCuOを適量分散させてシンタリングを防ぐとともに、その活性を向上させることを考えた。研究の結果、Cu元素比が約10 wt%になるように複合することで、白金触媒よりも低い反応温度でトルエンを分解できることを見出した<sup>(8)</sup>。図5はCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒にCuOを複合

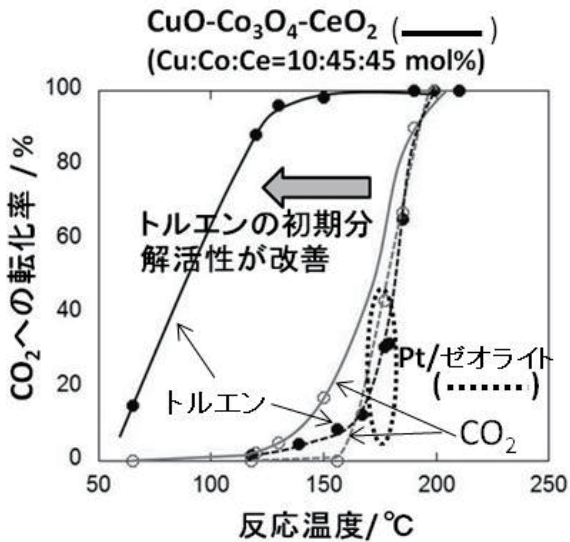
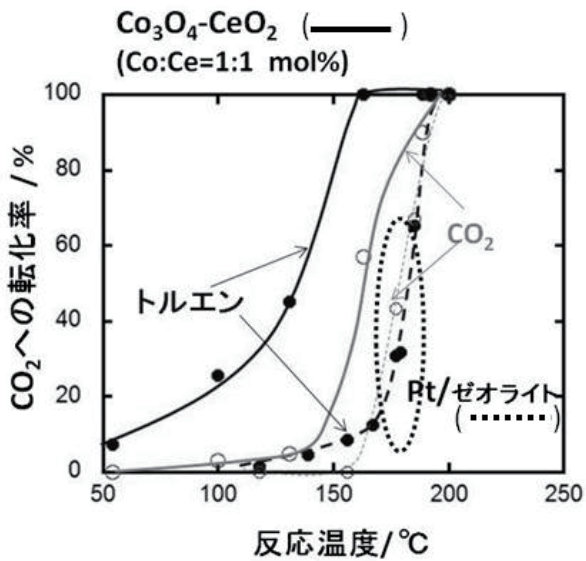


図5. トルエン分解活性に及ぼすCuO複合効果  
[触媒1g, トルエン280ppm, ガス流量304ml/min (He:67%, N<sub>2</sub>:20%, O<sub>2</sub>:13%)]

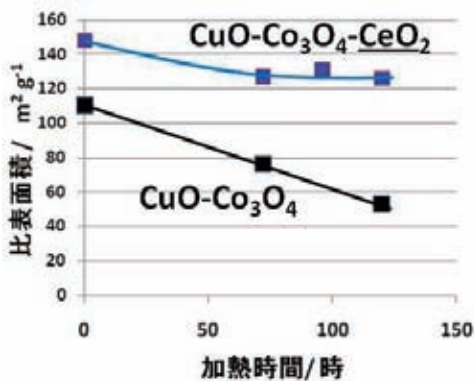


図6. 長時間加熱後の表面積の変化  
[空气中 300°C]

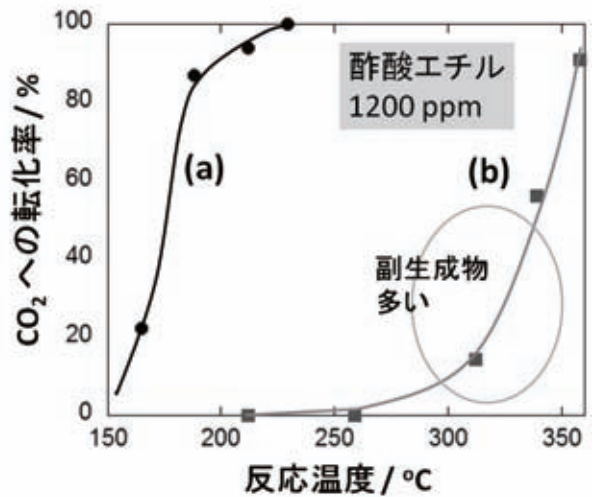


図7. 酢酸エチルの分解活性

[ (a) CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Cu:Co:Ce = 10:45:45) 触媒1g, (b) Pt (0.08wt%) / ゼオライト触媒4g, ガス流量304 ml/min (He: 67%, N<sub>2</sub>:20%, O<sub>2</sub>:13%) ]

した際の効果を示している。図5上図はCuO複合前の、図5下図はCuO複合後のトルエン分解特性を示している。上下図ともに●はトルエンの初期分解率、○はCO<sub>2</sub>までの転化率、実線は今回合成した触媒 (CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 又は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>)、点線は用いた触媒がPt触媒であることを示している。作製したCuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Cu:Co:Ce = 10:45:45) 触媒1g (図5下図実線) はPt (0.08wt%) / ゼオライト触媒4g (図5下図点線) と比較してトルエンの初期分解温度を大幅に低下させた (●)。またCO<sub>2</sub>への完全転化もおおよそ同等の低温で達成された (○)。さらにシンタリングの影響を調べるために、想定される最高運転温度の300°Cで長期間空气中で加熱を行った (図6)。加熱後もCuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒の表面積はほとんど減少していないことを確認した。CeO<sub>2</sub>がないときには加熱とともにシンタリングが起り、その表面積は著しく低下した。CeO<sub>2</sub>がシンタリングを防ぐ上で重要な役割を果たしていると考えられる。

さらに我々はトルエン以外のVOC、今回は酢酸エチルの分解を試した (図7)。実験の結果、開発したCuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒は白金触媒の性能を大幅に上回り、100°C以上も低温で完全分解を達成できた。白金触媒ではエタノールや酢酸などの副生成物ができやすいことが明らかとなった。詳細は現在研究中である。

最後に、装置に導入する際には粉末による反応管の閉塞を防ぐために成形する必要があるため、触媒の成形に関する研究を行った。バインダーに粘土粉末、成形可塑性にメチルセルロースを用いる方法が強度や活性を維持する上で有効であり、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が成形の際に強度を保持する上で重要な役割を果たしていることが明らかになった。これらの知見をもとに、図8に示すような安価な押出成形法を用いて多孔質なCuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>成形触媒を作製した。

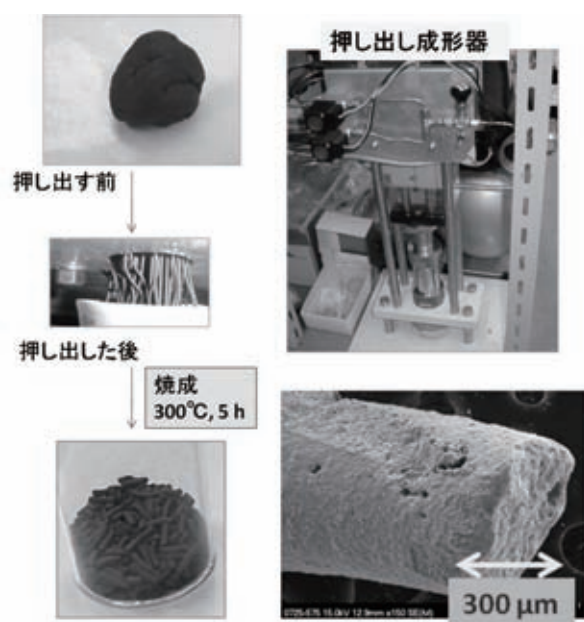


図 8. 押出成形の様子と成形触媒 ( $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  (Cu:Co:Ce = 10:45:45)+ 10 wt% カオリン) の写真

#### 4. まとめ

白金触媒に代わる安価な触媒として  $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  (Cu:Co:Ce = 10:45:45) を開発した。トルエンの完全分解に必要な温度は白金触媒と同等であった。さらに酢酸エチルの完全分解においては特に高い活性を示し、白金触媒よりも 100 °C 以上も低い温度で完全分解が達成できた。また水蒸気存在下の反応でも白金触媒のような顕著な活性劣化は見られなかった。長期間加熱してシンタリングの影響も調べた。 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$  がシンタリングによって時間経過とともに表面積が低下したのに対し、 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  はほとんど表面積の低下が見られず、 $\text{CeO}_2$  がシンタリングの抑制に貢献していることが明らかになった。装置に導入するための触媒成形においては、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  が強度保持に貢献していることを突き止め、少ないバインダー量でも  $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  成形体の作製が可能であった。

#### 5. 今後の展開

現在、実機への導入・実証試験に向けて研究を進めている。開発した金属酸化物触媒は白金触媒に代わる安価な触媒として、塗装業界、印刷業界、食品業界などで問題になる悪臭処理に応用することが可能であり、白金触媒とは異なる利点を有しているため新たな市場開拓につながると期待できる。住宅と工場が密接している東京都では中小企業でも導入しやすい安価な脱臭装置の開発が重要な課題の一つとなっている。

#### 謝辞

本研究は (独) 科学技術振興機構 (JST)・東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」の成果によるものである。

(平成 22 年 6 月 30 日受付, 平成 22 年 8 月 26 日再受付)

#### 文 献

- (1) 触媒学会編:「触媒便覧」, pp. 788-791 (2008)
- (2) B. Bretschneider and J. Kurfürst (Eds): "Air Pollution Control Technology", Elsevier Science Publishing, Inc., New York, pp. 165-173 (1987)
- (3) J.J. Spivey: "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, pp. 2165-2180 (1987)
- (4) K. Everaert and J. Baeyens: "Catalytic combustion of volatile organic compounds", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 109, pp. 113-139 (2004)
- (5) B. Grbic, N. Radic and A. Terlecki-Baricevic: "Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts", *Appl. Catal., B*, Vol. 50, pp. 161-166 (2004)
- (6) K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka and M. Niwa: "Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports", *Appl. Catal., B*, Vol. 44, pp. 325-331 (2003).
- (7) S. Somekawa, L. Yuliati, A. Ishikawa, K. Takanabe and K. Domen: "Simple, Low-cost Preparation of High Surface Area  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  Catalysts for Total Decomposition of Toluene", *Chem. Lett.* Vol.39, pp. 2627-2628 (2010)
- (8) 特願 2010-084160