

ノート

VOC 処理装置用ハニカム成形触媒の 作製法とそのキャラクタリゼーション

藤井 恭子*¹⁾ 水元 和成*²⁾ 杉森 博和³⁾ 松原 独歩⁴⁾ 染川 正一⁵⁾

Preparation methods and characterization of honeycomb-type catalysts for use into practical VOC elimination system

Kyoko Fujii*¹⁾, Kazunari Mizumoto*²⁾, Hirokazu Sugimori*³⁾, Doppo Matsubara*⁴⁾, Shouichi Somekawa*⁵⁾

キーワード: 揮発性有機化合物, 金属酸化物触媒, ハニカム型

Keywords: volatile organic compound, metal oxides catalysts, honeycomb type

1. まえがき

触媒を用いると, 大気汚染や健康被害, 悪臭の原因となる揮発性有機化合物 (VOC) を低温で燃焼して無害化することができる。一般には貴金属である白金が触媒としてよく用いられているが, 安価なコバルト (Co) やセリウム (Ce) などの金属酸化物でも白金の代替として適用できる可能性があることが報告されている⁽¹⁾。本研究ではその触媒を用い, 処理装置に導入するための触媒作製法の検討とそのキャラクタリゼーションを行った。

2. 成形触媒の作製

VOC 処理装置の風量は小型が $\sim 600 \text{ m}^3/\text{h}$, 大型が $660 \sim 9000 \text{ m}^3/\text{h}$, もしくはそれ以上であるため, 搭載する触媒は荷重や風圧に耐えうる強度を持ち, 圧力損失の少ない形状であることが望ましい。成形触媒の形状には粒状, ペレット状, スポンジ状, ハニカム状等があるが, 今回は上記条件を満たすハニカム状に注目し, ハニカム型成形触媒の作製法を検討した。

触媒は $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-CuO}$ (モル比 Co : Ce : Cu = 45 : 45 :

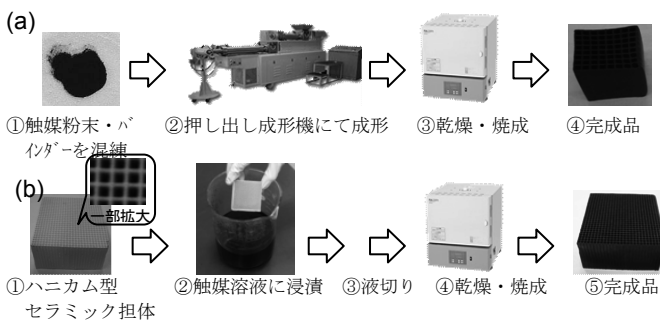


図1. 押し出し成形法と浸漬担持法による担持成形の工程
(a) 押し出し成形法, (b) 浸漬担持法による担持成形

*¹⁾ バイオ応用技術グループ, *²⁾ 繊維・化学グループ

*³⁾ 環境技術グループ, *⁴⁾ 実証試験セクター, *⁵⁾ 材料技術グループ

10) を用い, 文献(1)により調製した。

ハニカム状触媒の作製には, 押し出し成形法と浸漬担持法の2種を用いた。まず, 押し出し成形法について述べる。図1(a)の工程で示すように, 金属酸化物の粉末と粘土粉末などのバインダーを混練し, 押し出し成形機にて加圧によって金型から押し出すことでハニカム状に成形する。その後, 乾燥, 空気中での焼成を経て完成品とする。次に, ハニカム型セラミックを担体とした浸漬担持法について述べる。用いたハニカム型セラミック担体は, 市販の白金触媒の担体としてよく用いられている量産品である。本研究では $200 \text{ セル}/\text{inch}^2$ (通気穴の数) のコーディエライトからなるハニカム型セラミック担体を用いた。図1(b)の工程で示すようにハニカム型セラミック担体を触媒成分の入った溶液に浸漬し, 一定時間後に引き上げる。そして, 余剰溶液を除去した後, 空気中で焼成することによりハニカムセラミック担体の表面に金属酸化物触媒を担持させ完成品とする。浸漬溶液には Co(II) , Ce(III) および Cu(II) の硝酸塩水溶液の水溶液を用いた。

3. 成形触媒のキャラクタリゼーション

3.1 成形触媒の機械的強度 触媒の強度を精密万能試験機 (島津製作所製, AG-100kNIS, AG-20kNX) で測定した。その結果を表1に示す。触媒担持ハニカム型セラミック体はセル壁が薄いため, 押し出し成形法触媒と比較し, みかけの密度が小さかった。しかし, 強度は $14.90 \text{ N}/\text{mm}^2$ で, 押

表1. 触媒及びハニカム型セラミックの仕様と圧縮強度

材料	みかけの密度	セル数 (セル/ inch^2)	圧縮強度 (N/mm^2)
押し出し成形法触媒	1.0	111	0.14
触媒担持ハニカム型セラミック	0.7	200	14.90

* 圧縮強度は格子面に対し垂直方向に力をかけ測定

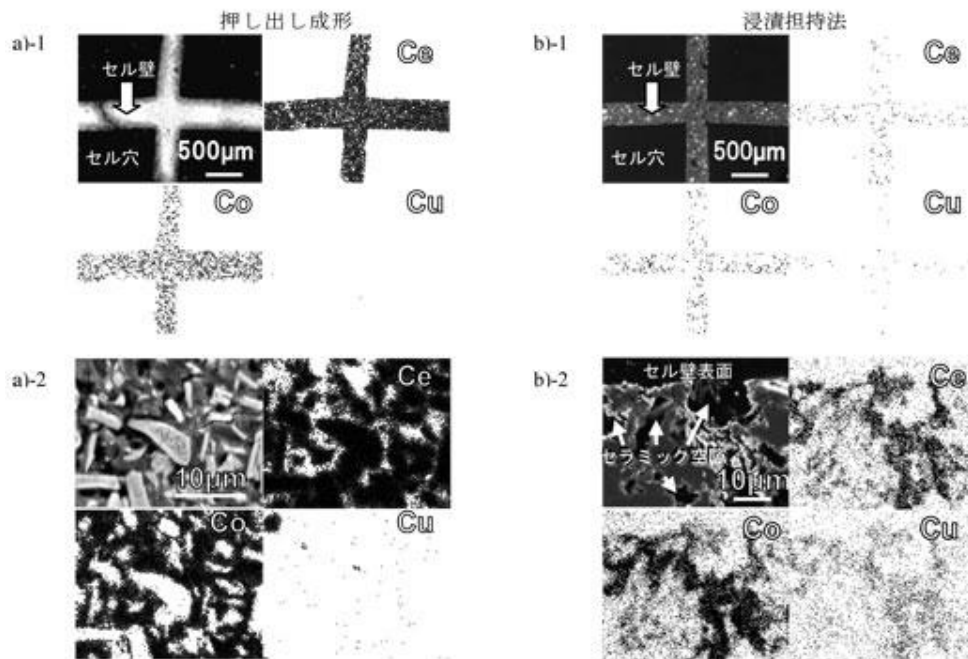


図2. 押し出し成形法と浸漬担持法による触媒のSEM像とEDX像
 a)-1 押し出し成形法触媒(40×), a)-2 押し出し成形法触媒 a)-1 の拡大図(4000×)
 b)-1 浸漬担持法触媒(40×), b)-2 浸漬担持法触媒 b)-1 の拡大図(2000×)

し出し成形法の約100倍の強度を有していた。したがって、触媒担持ハニカム型セラミックは、大風量でかつ搭載する触媒量が多くその分荷重がかかるような大型処理装置に十分適応可能な強度であると予想される。

3.2 SEM-EDXによる観察 触媒を樹脂に包埋し研磨（リファインテック社製，PRO-128）した後，SEM（ELIONIX社製，ERA-8900FE）観察およびエネルギー分散型X線分光分析器（EDX）（AMETEK社製，Genesisシステム）にて面分析した。その結果を図2に示す。a)-1は押し出し成形法，b)-1は浸漬担持法の触媒を示し，いずれもハニカム触媒のセル壁全体にCo，CeおよびCuの存在が確認された。さらに図2下段で示すように拡大領域で観察した。押し出し成形法ではCeO₂粒子が数～10μmの固まりを成している様子が観察された。これは，成形前の触媒粉末混練工程でCeO₂粉末がナノオーダーに混練されにくく，団子状に固まったまま成形されたためと考えられる。一方，浸漬担持法では担持工程での触媒がイオンの状態だったため，図2b)-2に示すように，CeO₂粒子は数μmの粒径を作ることなく分散していた。また，同じく図2b)-2から，セラミック担体が無数の空隙を持つことが確認され，空隙内壁にCo，CeおよびCuが担持されていることがわかった。これは，担体セル壁の表面だけでなく，内部の空隙まで溶液が浸透し，触媒が担持されたためと考えられる。

3.3 ICP-AESによる分析 成形した触媒2種と浸漬溶液のCo，CeおよびCuの元素モル比をICP発光分光分析法（ICP-AES）（島津製作所製，ICPS-7510）にて分析した。分析結果を表2に示す。浸漬担持法でも調製した溶液と同等の比率でCo，CeおよびCuが担持されていた。元素の偏りなく担持されたことから，押し出し成形法と同様に浸漬担

持法も触媒の作製法において有効であると考えられる。

表2. ICP-AESで測定した
成形触媒及び浸漬液の構成モル比

	mol(element) / g(sample)		
	Co	Ce	Cu
押し出し成形法触媒	42	48	10
浸漬担持法触媒	44	45	11
浸漬溶液	44	46	10

4. まとめ

処理装置に適したハニカム状成形触媒を，押し出し成形法と浸漬担持法で作製し，それら成形触媒のキャラクターゼーションを行った。セラミックに担持させた浸漬担持法による触媒は強度が高く，また，Co，CeおよびCuの分散性が良かった。大型処理装置向けの作製法ではないかと示唆される。現在，処理性能を上げた触媒溶液の調製を検討しており，引き続き触媒の性能向上を目指し研究を進めている。

本研究はJST，東京都地域結集型研究開発プログラムにより得られた成果である。また，ご協力いただきましたバイオ応用技術グループの紋川亮副主任研究員並びに中川朋恵研究員に深く御礼申し上げます。

（平成23年5月24日受付，平成23年6月21日再受付）

文 献

- (1) 染川正一，堂免一成：「安価な金属酸化物触媒を用いたVOCの処理」，東京都立産業技術研究センター研究報告，No. 5，pp.48-51(2010)