

ノート

Co, Ce, Cu 酸化物球状担持触媒の試作

井上 潤*¹⁾ 染川 正一*²⁾

Development of spherical supported Co, Ce, Cu oxides catalysts

Jun Inoue*¹⁾, Shouichi Somekawa*²⁾

キーワード: 揮発性有機化合物, 金属酸化物, 担持触媒

Keywords: Volatile organic compounds, metal oxides, supported catalysts

1. はじめに

触媒は, VOC (Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物)などを低温で分解することが可能であるため, 自動車や工場の排気ガス処理などに幅広く利用されてきた。VOCを分解する触媒として貴金属の白金がよく使用されているが, 白金はVOCの種類により得意不得意があり, また, 水分が存在することで分解が阻害されやすくなるという問題がある。筆者らは, このような白金触媒の問題を解決し, 且つVOCの分解性能は同等である安価なCo, Ce, Cu酸化物触媒を報告した⁽¹⁾。このようにVOC種による分解性能の差が少なく, 水分にも強い触媒はVOCの処理のみでなく, 触媒を用いたVOCセンサなどへの適用も有効である。上記報告では, 粉末状のCo, Ce, Cu酸化物触媒を押出成形しており, 様々な用途へ適用するには強度的に脆いことや円柱状のため充填した際にショートパスが出来易いなどの問題があった。そこで, 今回はこのCo, Ce, Cu酸化物触媒を, 様々な用途へと適用しやすい球状の担体へ担持をすることで担持触媒を作製し, その性能の評価を行った。

2. 担持触媒の作製及び評価

2.1 担持触媒の作製 担体として, 球状で直径が1~3 mmのアルミナ(アズワン製), 活性アルミナ(住友化学製), ゼオライト(和光純薬製)をそのままの状態で使用し, 含浸法により触媒の担持を行った。含浸溶液には, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の水和物を, それぞれの金属イオンのモル濃度が1.53 M, 1.53 M, 0.34 Mとなるように調製した溶液を用いた。この溶液に, 約1分間担体を浸漬後, 所定の温度により60分間の焼成を行い, この操作を3回繰り返すことで触媒の担持を行った。なお, 焼成温度は, 1回目, 2回目の担持が250℃で, 3回目は550℃で行った。作製した担持触媒を図1に示す。また, Co, Ce酸化物触媒は比表面積が高いほど分解性能も高いことが分かっている⁽²⁾。そこで, 含浸溶液にメチルセルロース(以下MC)を2 wt%およ

び8 wt%添加し, 焼成過程でMCを分解気化させることにより細孔を形成させ, 比表面積を増加させることも試みた。なお, アルミナへ担持したサンプルはAB, 活性アルミナ担持サンプルはAAB, ゼオライト担持サンプルはZBとした。トルエン分解性能の比較サンプルとして, 押出成形触媒を既報の製法⁽¹⁾により作製した。



図1. アルミナ担体(左)と触媒担持アルミナ(右)

2.2 触媒の評価 担体及び担持触媒の比表面積及び細孔分布の測定は吸着量測定装置(日本ベル製 Belsorp 18 plus)を使用した。

トルエンの分解性能評価に用いた装置の概略を図2に示す。作製した担持触媒を反応管に充填し, 濃度100 ppmのトルエンガスを流量380 ml/minで流した。担持触媒は, 空間速度(SV)が5000 h⁻¹となる量を充填した。反応管出口のトルエン濃度及びCO₂量の測定には, それぞれ, GC/MS(Agilent製 GC7890/5975 MSD)及び赤外線式CO₂モニター(理研計器製 RI-215D)を用いた。

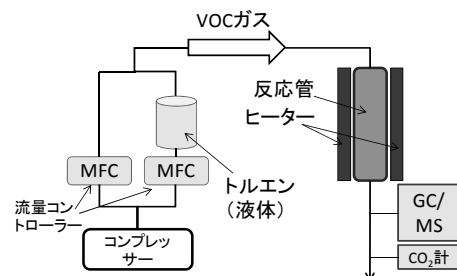


図2. 動的触媒評価装置の概略図

3. 結果と考察

3.1 担持量及び比表面積 担体の比表面積と作製したサンプルの触媒担持量及び比表面積を表1に示す。表1よ

*¹⁾ 地域結集事業推進室*²⁾ 材料技術グループ

り、活性アルミナ担体は、アルミナ担体やゼオライト担体よりも比表面積が一桁以上大きく、多くの細孔を有していることがわかる。細孔の容積が大きければ、そこへ保持される触媒の量が増えるため、触媒の担持量は多くなると予想される。作製したサンプルにおいても、担体の比表面積が大きいほど触媒の担持量は多く、予想通りの結果となった。一方、比表面積は、アルミナ及びゼオライトにおいては、触媒担持後に増加したが、活性アルミナでは逆に減少していた。活性アルミナ担体の触媒担持前と触媒担持後の細孔分布を見てみると、担持前よりも担持後のほうが細孔の量が減っていることがわかった（図3参照）。このことから、アルミナとゼオライトでは、担持された触媒の比表面積のために、担持後の比表面積が大きくなったものの、活性アルミナの場合は、担体がもともと持っていた細孔を触媒が塞いでしまったことが大きく影響し、全体の比表面積が減少したと考えられた。

表1. 担持触媒の触媒担持量と比表面積

サンプル	触媒担持	担持量 (mg/cm ³)	比表面積 (m ² /g)
アルミナ担体	なし	-	0.9
AB-1	あり	0.030	3.3
ゼオライト担体	なし	-	11.3
ZB-1	あり	0.131	19.0
活性アルミナ担体	なし	-	184.0
AAB-1	あり	0.939	121.2
押出成形触媒	-	-	102.0

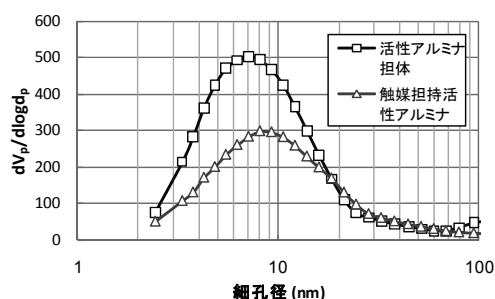


図3. 活性アルミナ担体と担持触媒アルミナの細孔分布

次に、MCを2 wt%及び8 wt%添加した含浸溶液により担持を行ったサンプルの担持量及び比表面積を表2に示す。表2より、MCを添加したものは、その添加量の増大に応じて担持量が減少していた。一方、比表面積はMCを8 wt%添加したサンプルにおいて増大が見られたものの、比表面積を増大させる効果は小さかった。

表2. メチルセルロース (MC) 添加による影響

サンプル	含浸溶液への添加物の	担持量 (mg/cm ³)	比表面積 (m ² /g)
AAB-1	なし	0.939	121.2
AAB-2	MC (2wt%)	0.789	120.8
AAB-3	MC (8wt%)	0.733	126.8

3.2 トルエン分解性能評価 作製した担持触媒と押出成形触媒のトルエン分解性能の比較を図4に示す。なお、ゼオライト担持触媒は、焼成中に割れるなど強度に問題が

あったため、トルエン分解性能評価は行わなかった。アルミナ担持触媒と活性アルミナ担持触媒を、CO₂への転化率が90%になる温度で比較すると、比表面積の大きい活性アルミナ担持触媒の方が約10℃程低くなっており、やや高いトルエン分解性能を示した。しかし、アルミナ担持触媒と活性アルミナ担持触媒は、担持量で約33倍、比表面積では約37倍差があることから考えると、担持量や比表面積の増加によるトルエン分解性能の向上効果は小さかった。一方、押出成形触媒と比較すると、触媒担持活性アルミナは、比表面積が大きいにもかかわらず、トルエン分解性能はやや劣る結果となった。このことから、今回の方法で担持された触媒は、押出成形触媒と比べてその製法の違いにより、触媒の性状が違っているためにトルエンの分解性能が低かったと考えられた。押出成形触媒と同等の分解活性性能を持たせるためには、含浸溶液や担持方法、触媒の性状によるトルエン分解性能の違いなど、さらに検討する必要がある。

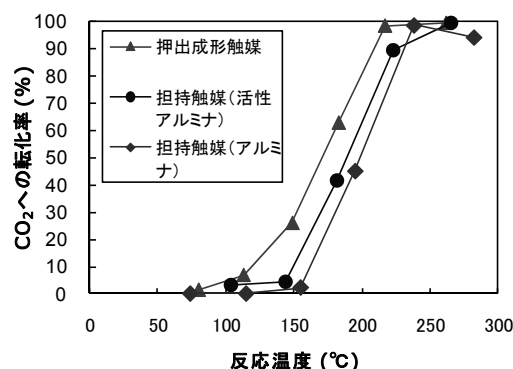


図4. 押出成形触媒と担持触媒のトルエン分解性能

4. まとめ

Co, Ce, Cu 酸化物触媒の担持において、比表面積の大きい担体へ担持を行えば、担持触媒の分解性能を増加させることができたが、担体の持つ比表面積を効果的に利用するためには、触媒の分散度を高める必要がある。含浸溶液へメチルセルロースを添加することにより、担持触媒の比表面積を改善することはできるが、その量は限定的であった。押出成形により作製した触媒と同等以上の触媒性能を得るためには、含浸溶液や製法などさらなる検討を行う必要がある。

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23年5月23日受付, 平成23年8月22日再受付)

文 献

- 1) 染川正一, 堂合一成: 「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)
- 2) S. Somekawa, L. Yulianti, A. Ishikawa, K. Takanabe, and K. Domen: "Simple, Low-cost Preparation of High Surface Area Co₃O₄CeO₂ Catalysts for Total Decomposition of Toluene", Chem. Lett. Vol.39, pp. 2627-2628 (2010)