

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560765

研究課題名（和文） オゾンを酸化剤とした低温作動型 V O C 酸化触媒反応の開発

研究課題名（英文） Development of Low Temperature Catalytic Oxidation Processes Using Ozone

研究代表者

永長 久寛（EINAGA HISAHIRO）

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：90356593

研究成果の概要（和文）：

第四周期遷移金属（Mn, Fe, Co, Ni, Cu）の酸化物を触媒としたベンゼンのオゾン酸化分解反応を行い、各種金属酸化物の触媒特性を比較検討した。ベンゼン酸化活性の序列は Mn > Co > Cu ~ Ni > Fe と求められた。Mn は他の金属種に比べてベンゼン環の開裂反応が速やかに進行し、触媒上に中間生成物が蓄積するものの、これらの CO<sub>2</sub>, CO への酸化分解が速やかに起こること、オゾンが効率良くベンゼン酸化分解反応に消費されることを明らかにした。一方、Cu, Ni, Fe 酸化物は少量の中間生成物の表面上への蓄積によりベンゼン酸化反応が著しく抑制され、触媒表面上でのオゾンの自己分解が起こりやすいことがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Catalytic properties of manganese oxides for benzene oxidation with ozone were compared with those of the oxides of metals in first transition series. SiO<sub>2</sub>-supported Mn oxides showed higher activity than other metal oxides. Ozone was efficiently consumed in catalytic oxidation of benzene. The most important steps in benzene oxidation with ozone are the formation and oxidation of byproduct compounds on catalysts formed in benzene oxidation. The byproduct compounds on Mn-oxide were rapidly oxidized to CO<sub>2</sub> and CO. On the other hand, Fe-, Co-, Ni-, and Cu-oxides suffered from catalyst deactivation due to the build-up of the byproduct compounds and their low activity for the oxidation of the byproduct compounds. Thus, the higher activity of Mn oxides for benzene oxidation is ascribed to the facile oxidation of the byproduct compounds on the catalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応、酸化反応、環境浄化触媒

## 1. 研究開始当初の背景

大気汚染物質に関する環境基準が近年厳格化する中で、触媒酸化反応による VOC、HAPs, PM などの酸化分解・無害化反応プロセスはますます重要な触媒反応プロセスとなっている。従来の触媒燃焼法では対処し難い、低濃度の汚染物質の酸化分解にオゾンを用いた酸化反応は、特に有効である。オゾンは空気中の無声放電で簡単に発生させることができ、分解すると分子状酸素になるため、環境に優しい酸化剤であるといった特徴を有する。

金属酸化物の表面にオゾンを接触させると反応性の高い酸素種が生成することが知られており、酸化マンガン上でのオゾン酸化反応の機構についても *in situ* Raman 分光法や速度論によって既に検討されている。S.T. Oyama et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9041-9046 (1998); *ibid*, 120, 9047 (1998); *J. Phys. Chem. B*, 109, 17587 (2005) オゾンの分解により触媒表面に吸着した原子状酸素 ( $O^*$ ) が生成し、これがさらにオゾンと反応し、ペルオキシド ( $O_2^*$ ) を経て  $O_2$  に分解し、この際に生成する酸素種 ( $O^*$ ) が酸化反応に寄与する活性種であることが報告されている (図 1)。これら活性酸素種の高い反応性を利用することにより、大気圧、室温下においても大気汚染物質 (一酸化炭素、窒素酸化物、有機化合物) を酸化・分解することが可能である。

## 2. 研究の目的

オゾンを用いた酸化反応 (オゾン触媒酸化法) は揮発性有機化合物 (VOC) を温和な条件で酸化分解できるため、従来法では対処しにくい低濃度 VOC の分解処理に有効である。この手法では Pt, Pd などの貴金属が不要であり、安価な第四周期の遷移金属酸化物を触媒活性成分として使用できるという利点がある。これら金属酸化物による様々な有機化合物の完全酸化反応が検討されてきた。芳香族炭化水素、アルカンはオゾンとの反応性が低いため、オゾン触媒酸化法の実用化にはこれらの酸化分解反応を室温付近の温和な条件下で速やかに進行させる触媒の開発が必要である。

我々はこれまでにベンゼン、シクロヘキサンなどを基質としたオゾン酸化分解反応を行い、Mn 酸化物が他の金属酸化物に比べて高い活性を示すことを報告している 2-5)。さらに Mn を Y 型ゼオライトに担持することで高効率を示す触媒材料の開発に成功した 5)。しかし、Mn がオゾン酸化触媒反応に有効な活性成分として働く理由については未だ明らかとなっていない。本研究ではオゾンを酸

化剤としたベンゼンの酸化反応における Mn の触媒特性を明らかにし、他の第四周期遷移金属酸化物 (Fe, Co, Ni, Cu) と比較検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 触媒材料の調製

金属酸化物担持シリカ触媒  $M/SiO_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) は富士シリシア CariACT Q-6 を担体とし、各種金属硝酸塩を含浸担持した後、空気中で 873 K で焼成して得た。全ての金属酸化物担持触媒について金属担持量を  $3.6 \text{ mmol/g-SiO}_2$  と固定した (Mn/SiO<sub>2</sub> では Mn 担持量 20wt% に相当)。

### (2) 触媒活性試験

オゾン酸化反応は固定床流通式反応器を用いて行った。所定量の触媒を酸素気流中にて 573 K で加熱処理を施した後、343 K で反応ガスを導入し、反応を開始した。反応ガス組成はベンゼン 150 ppm,  $O_2$  10%,  $N_2$ -balance, オゾン濃度 2250 ppm (オゾン/ベンゼン初期濃度比 15), 反応ガス流量 500 mL/min, 触媒量は 0.10 g とした (WHSV = 300 L/h g)。ベンゼン, オゾン, および生成物 ( $CO_2, CO$ , ギ酸) の定量は光路長 2.4 m のガスセルを装填した FTIR によった。なお、本研究で用いた触媒反応系では、空の反応管を用いた際にはベンゼン, オゾンともにほとんど分解せず、上記の条件下ではオゾンとベンゼンの均一気相酸化反応が進行しないことを確認した。

ベンゼン触媒酸化反応後の昇温酸化プロファイルの測定では、ベンゼン酸化反応を行った後に酸素気流中にて 10 K/min の昇温速度で加熱し、気相生成物をガスセルを装填した FTIR により同定・定量した。

### (3) FTIR による触媒表面吸着種の追跡

透過型 FTIR セルに 20 mm  $\phi$  のディスクに成型した触媒を装填し、 $O_2$  気流中、573 K で酸化処理を施した後、所定の温度でベンゼンとオゾンを導入し、スペクトルの経時変化を FTIR (Perkin-Elmer Spectrum One) により追跡した (分解能  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ )。

## 4. 研究成果

### (1) 金属酸化物のベンゼン酸化触媒特性

各種金属酸化物触媒 ( $M/SiO_2$ ) による反応温度 343 K でのベンゼンのオゾン酸化反応の結果を Table 1 に示す。SiO<sub>2</sub> 担体のみを触媒としてもベンゼンの酸化分解反応はほとんど進行せず、同反応は金属酸化物上で進行することを確認した。Mn/SiO<sub>2</sub> を触媒とした場合には、反応初期にベンゼン転化率の低下がみ

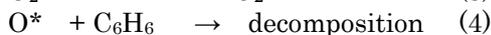
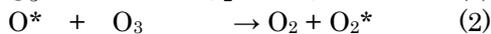
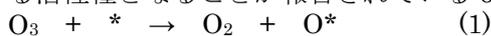
られたものの、その後定常活性を示した。生成物として  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  およびギ酸が観測され、定常状態での炭素収率は 97% とほぼ量論的に反応が進行した。一方、他の金属酸化物を触媒として用いると時間の経過とともにベンゼン転化率が単調に低下し、定常活性を示さなかった。なお、ベンゼンの非共存下においてはいずれの触媒もオゾン分解反応に定常活性を示し、その序列が  $\text{Cu} > \text{Co} \sim \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn}$  と求められ、ベンゼン酸化反応の序列とは異なった(表 1)。このようにオゾンの分解反応に高活性を示す触媒が必ずしもベンゼンのオゾン酸化反応に有効ではなく、特に、ベンゼンのオゾン酸化反応に有効な Mn は最も低いオゾン分解活性を示した。

図 1 Activities for benzene oxidation  $\text{SiO}_2$ -supported metal oxide catalysts<sup>a</sup>

触媒	転化率/ %		ratio <sup>d</sup>
	初期	160 分後	
Mn/SiO <sub>2</sub>	89	68	10
Cu/SiO <sub>2</sub>	60	9	23
Co/SiO <sub>2</sub>	79	25	10
Fe/SiO <sub>2</sub>	17	4	44
Ni/SiO <sub>2</sub>	63	9	35
SiO <sub>2</sub>	8	2	—

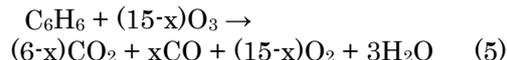
<sup>a</sup>[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] = 150 ppm, [O<sub>3</sub>] = 2250 ppm, [O<sub>2</sub>] = 10%, catalyst weight 0.10 g, gas flow rate 500 mL/min (WHSV = 30 L/g h).

Mn 酸化物上でのオゾン酸化反応では式 (1)-(4) に示すように、オゾンの分解過程で生成した原子状酸素(O\*)が VOC を酸化分解する活性種となることが報告されている 6-8)。



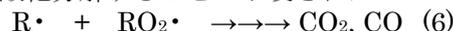
(\*は触媒表面上の活性サイトを示す。)

この反応機構から、オゾン 1 分子から 1 個の原子状酸素が生成すると考えると化学量論式は式(5)で表わされる。



Mn/SiO<sub>2</sub> および Co/SiO<sub>2</sub> を触媒とした際のオゾン/ベンゼン比は反応初期から 10±1 とほぼ一定の値を示した。CO<sub>2</sub>/CO 生成比 (ca 2.0) を考慮すると、式(5)から求められる理論上のオゾン/ベンゼン分解比 (= 13) よりも小さいことから、オゾン分解で生成した酸素種が効率良くベンゼン酸化反応に消費されていることが明らかとなった。また、反応中に生成

するラジカル種が分子状酸素により速やかに酸化分解することが示唆された。



(R• はベンゼン酸化過程で生成するラジカル種を示す。)

一方、Cu, Fe, Ni 触媒では反応の経過とともにベンゼン酸化活性が著しく低下し、オゾン/ベンゼン分解比が 15 から 23~44 と増加しており、反応の進行に従い、触媒表面でのオゾンの自己分解 ( $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ ) が優先的に起こることがわかった。

## (2) 中間生成物種の生成挙動

ベンゼンの酸化分解過程においては、中間生成物が触媒表面に蓄積し、活性点を潰すことでベンゼン酸化速度が低下する。ベンゼンのオゾン酸化触媒反応後の Mn/SiO<sub>2</sub> 触媒上の中間生成物を GC-MS により同定したところ、カルボン酸、酸無水物などが Mn/SiO<sub>2</sub> 表面上に観測された。また、Mn/SiO<sub>2</sub> によるベンゼンのオゾン酸化反応を FTIR により追跡したところ、室温下においても aliphatic C=O (1754, 1772 cm<sup>-1</sup>) および C-O (1275-1480 cm<sup>-1</sup>) に帰属される化学種が触媒表面上に観測され、時間の変化とともにピーク強度が増大した(図 1 (a))。従って、Mn/SiO<sub>2</sub> では原子状酸素とベンゼンの反応によりベンゼン環の開裂と酸素付加反応が速やかに進行することがわかった。

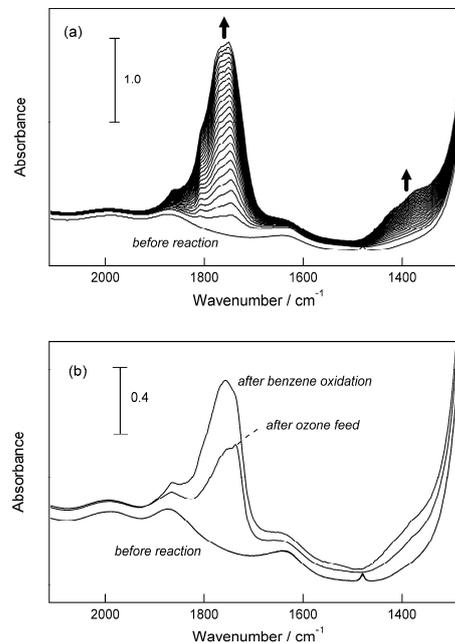


図 1 ベンゼン酸化反応における触媒表面上吸着種の FTIR スペクトル, (a) 室温条件下, (b) 343 K.

反応温度を 343 K に昇温するとこれらピーク強度が減少し、続いてオゾンのみをフィード

するとさらにこれらの化学種が酸化分解しており、オゾンの接触によりこれら中間生成物が酸化分解すること、同反応は反応温度を上げることによりさらに促進することがわかった(図 1 (b)). 一方、他の第四周期遷移金属 (Cu, Fe, Co, Ni) では、同様に aliphatic C=O および C-O に帰属される化学種が観測されたものの、そのピーク強度比は相対的に小さく、Mn 酸化物触媒に比べてベンゼン環の開裂が進行しにくいものと考えられる。

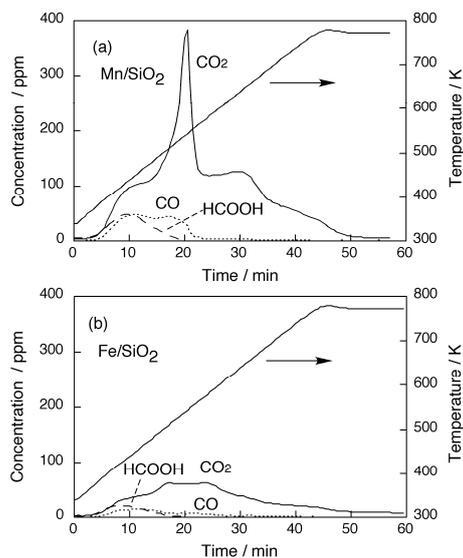


図 2 ベンゼン酸化反応後の昇温酸化プロファイル

各種金属酸化物触媒についてベンゼン酸化反応後の TPO プロファイルを測定し、触媒表面上に蓄積した中間生成物を定量評価した。図 2 に示すように、Mn/SiO<sub>2</sub>, Fe/SiO<sub>2</sub> を触媒とした際には 343~543 K の温度範囲で触媒表面上に緩く吸着したギ酸が脱離し、より高温側 (~773 K) にかけてカルボキシレート種などの触媒表面上の強い吸着種の酸化分解に由来する CO<sub>2</sub>, CO の生成がみられた。

他の金属種 (Fe, Co, Ni, Cu) を触媒としてもギ酸が観測され、類似した TPO プロファイルが得られた。TPO プロファイルの結果から触媒表面上の中間生成物量を見積もったところ、炭素成分の触媒表面被覆量は Co > Mn > Cu > Ni > Fe と求められた。この序列はベンゼン酸化活性序列とは一致しておらず、活性が著しく低下する Cu, Ni, Fe はむしろ中間生成物の蓄積量が小さい、すなわち、少量の中間生成物蓄積量で活性点が潰されてしまうことがわかった。

各金属酸化物につき、中間生成物のオゾンによる酸化分解挙動について検討するため、ベンゼンのオゾン酸化反応後にオゾンのみをフィードした。Mn 触媒ではオゾン接触に

より中間生成物が速やかに CO<sub>2</sub>, CO に酸化分解した (図 3)。この際、ベンゼンフィードを止めるとオゾンの分解率が増加しており、中間生成物の触媒表面被覆により反応が阻害されることが確認された。一方、Co 酸化物触媒では CO<sub>2</sub>, CO の生成量が単調に減少せず、オゾンフィードによる中間生成物の酸化分解速度が Mn に比べて遅く、このためにベンゼン酸化活性が Mn 酸化物触媒に比べて低いことがわかった (図 3)。また、Cu, Fe, Ni を活性成分とすると、中間生成物の CO<sub>2</sub> への酸化分解速度が Mn に比べて小さい、もしくはほとんど分解反応が進行しなかった。

以上の結果より、ベンゼンのオゾン酸化触媒反応においては中間生成物の生成・酸化分解挙動が重要であり、Mn 酸化物によるベンゼン酸化反応では、Co, Ni, Fe, Cu 酸化物に比べてベンゼン環の開裂が速やかに進行し、活性点が中間生成物で覆われるものの、これら中間生成物の酸化分解が速やかに進行するために同反応に高い活性を示すことがわかった。また、Mn 酸化物触媒上ではオゾン自己分解が起こりにくく、導入したオゾンがベンゼン酸化に有効に働くことが明らかとなった。

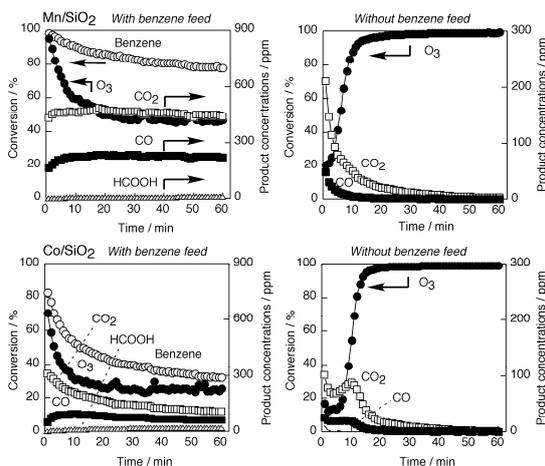


図 3 Mn/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> を触媒によるベンゼン酸化反応の経時変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① H. Einaga, N. Maeda, and Y. Teraoka, "Effect of Catalyst Composition and Preparation Conditions on Catalytic Properties of Unsupported Manganese Oxides for Benzene Oxidation with Ozone", Appl.Catal., in press, (2013), 査読有.
- ② H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogata,

- “Catalytic Oxidation of Benzene by Ozone over Manganese Oxides Supported on USY zeolite”, J. Catal., in press, (2013), 査読有.
- ③ H. Einaga, K. Mochiduki, and Y. Teraoka, “Photocatalytic Oxidation Processes for Toluene Oxidation over TiO<sub>2</sub> Catalysts”, Catalysts, 3, pp.219-231 (2013), 査読有.
- ④ H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogata, “Benzene Oxidation with Ozone over Manganese Oxide Supported on Zeolite Catalysts”, Catal.Today, 164, 571-574 (2011), 査読有.
- ⑤ A. Kawanami, H. Einaga, and Y. Teraoka, “Complete Oxidation of Egg Albumin on Photoirradiated TiO<sub>2</sub>: Factors Controlling the Catalytic Performance in Solid-solid Heterogeneous Systems”, Res, Chem. Intermed., 37, pp.587-598 (2011), 査読有.
- ⑥ K. Kimura, H. Einaga, Y. Teraoka, “Preparation of Highly Dispersed Platinum Catalysts on Various Oxides by Using Polymer-protected Nanoparticles”, Catal.Today, 164, pp.88-91 (2011), 査読有.
- ⑦ H. Einaga, S. Hyodo, and Y. Teraoka, “Complete Oxidation of Benzene over Perovskite-type Oxide Catalysts”, Topics in Catal., 53, pp.629-634, (2010), 査読有.

[学会発表] (計 7 件)

- ① 山本晋太郎、永長久寛、寺岡靖剛、Mn および Cu-Mn 酸化物担持触媒によるオゾン酸化分解反応、第 42 回石油・石油化学討論会、2012 年 10 月 12 日、秋田.
- ② 山本晋太郎、永長久寛、寺岡靖剛、Mn および Cu-Mn 系酸化物触媒によるベンゼンのオゾン酸化分解反応、第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日、福岡.
- ③ 小田学、永長久寛、寺岡靖剛、マイクロ波照射下における Mn 系ペロブスカイト触媒の昇温特性と VOC 酸化分解特性、第 41 回石油・石油化学討論会、2011 年 11 月 10 日、山口.
- ④ Manabu Oda, Hisahiro Einaga, Yasutake Teraoka, Catalytic oxidation of hazardous air pollutants over perovskite oxides under microwave irradiation, The 5th International Symposium on the East Asian Environmental Problems, 2011.11.14, Fukuoka.

- ⑤ 前田菜那子、永長久寛、寺岡靖剛、担持金属酸化物触媒によるベンゼンのオゾン酸化反応、第 107 回触媒討論会 B、2011 年 3 月 29 日、八王子.
- ⑥ 前田菜那子、永長久寛、寺岡靖剛、オゾン酸化剤とした Mn 系酸化物触媒によるベンゼンの分解反応、第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 18 日.
- ⑦ H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogata, Catalytic oxidation of benzene with ozone over manganese oxide catalysts supported on zeolite Y, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis, 2010.07, Sapporo.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

永長 久寛 (EINAGA HISAHIRO)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：9035659

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：