

## オゾンを経化剤とした 触媒酸化する技術の原理と応用

Principle and Application of Catalytic Oxidation  
Process Using Ozone

九州大学大学院  
総合理工学研究院

教授  
博士（工学）永長 久寛  
Hisahiro Einaga



### 1. はじめに

東アジアから中央アジア諸国の経済発展は目覚ましい一方、これら地域における大気汚染は重要な環境問題であり、1970年代以降に様々な環境問題を克服してきた日本が果たす役割は非常に大きい。産業界や自動車から排出される揮発性有機化合物（VOC）、CO、NO<sub>x</sub>を速やかに除去し、大気中への拡散を抑制することが必要であり、その方法としては分離法、分解法の2つのプロセスの高度化が不可欠である。分解法として吸着法、燃焼法、蓄熱燃焼法が挙げられるが、これらはいずれも高濃度の汚染物質処理に用いられる。触媒酸化する技術は比較的low濃度領域までの排ガス処理に対応できるが、一般に希少な貴金属を活性成分としているため、これらに替わる、安価なプロセスの開発が強く求められている。一方、近年の貴金属の高騰、価格変動が触媒化学の分野でも懸案事項であり、現在はこれら貴金属の使用量を低減させつつ（貴金属ミニマム化）、高い触媒活性、選択性、寿命の触媒三大機能を向上させることが重要な課題となっている。

触媒技術を排ガス浄化などの環境プロセスに適用するには排ガスの発生源や汚染物質の多様性に留意する必要がある。例えば、大気汚染の原因物質の発生源として、自動車などの移動発生源から工場・事業所などの固定発生源まで多岐にわたり、排出濃度や排出量、温度も様々である。また、環境保全の対象を生活空間に広げると、空気質汚染や健康被害の原因となる物質はNO<sub>x</sub>、ディーゼルパーティキュレート、VOCs、バイオエアロゾルなど無機化合物から有機化合物、高分子と幅広く、その形態も気体から固体まで多種多様である。従って、単一の触媒材料でこれらすべてに対処することは困難であ

り、対象物質に合わせて触媒を設計・最適化する必要がある。

VOCは光化学オキシダントの生成原因物質であり、それ自身が人体に有害なものが多い。産業界から排出されるVOCはその濃度が数百ppm以下と低く、排出される際の温度も常温に近い場合も多い。平成17年の改正大気汚染防止法の施行を端緒としてVOCの排出規制が強化され、low濃度VOC処理技術の確立が喫緊の課題となっている。

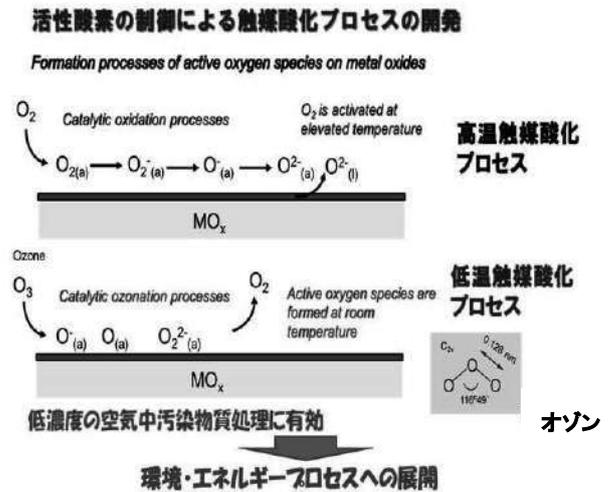


図1 オゾンを経化剤とした触媒酸化する技術の特徴

### 2. 触媒酸化するプロセス

遷移金属酸化物は汚染物質を酸化する処理する250℃から1000℃程度の高温で酸化触媒として機能する。この際、分子状酸素が金属酸化物触媒の表面上に吸着し、触媒を昇温させるとO<sub>2</sub>（スーパーオキシド）、O<sub>2</sub><sup>-</sup>（ペルオキシド）などの吸着種に変化する。さらに温度を上げると原子状酸素が生成し、これらの活性酸素種がVOCを酸化する。一方、オゾンを経化剤として用いると、遷移金属酸化物の表面上で原子状酸素に分解し、これらが活性酸素種

となる (図 2)。この反応は室温付近においても進行するため、オゾンを経た酸化剤とした触媒酸化法は低温条件下での低濃度の VOC 分解処理に有効となる。なお、オゾンは半減期が数時間以上と長い、200°C以上の高温では自己分解が進行しやすいため、燃焼法との併用は有効ではない。

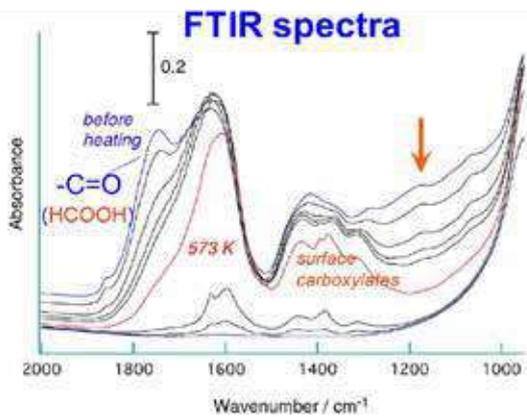
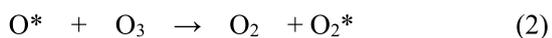


図 2 FTIR によるベンゼン酸化分解過程の追跡

触媒上でのオゾンの分解挙動についてはこれまでに分光学的な手法により検討されてきた。Oyama らは、in situ Raman 分光法を駆使して生成する酸素種を同定するとともに、速度論的な解析を行うことで MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上のオゾン分解挙動を明らかにした<sup>2-7)</sup>。



(\*は触媒表面の活性点を示す)

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<sub>2</sub>\*)を経てO<sub>2</sub>に分解する。Oyama らは、アセトンの酸化分解反応を行い、ペルオキシド(O<sub>2</sub>\*)の生成速度、分解速度が、アセトンの酸化速度に一致しないことから、酸化反応に寄与する活性種はペルオキシド(O<sub>2</sub>\*)ではなく、原子状酸素(O\*)であると結論付けている。

金属酸化物上でオゾンが分解し、生成した活性酸素種(O\*)はベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素を酸化分解することができる。アルミナ担持酸化マンガン(MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を触媒とし、反応ガス中にオゾンを共存させると室温(22°C)においてもベ

ンゼンがCO<sub>x</sub>まで酸化分解する<sup>8)</sup>。この際、ギ酸、酸無水物、カルボン酸などの部分酸化生成物、およびギ酸が触媒表面上の水酸基と結合したフォルメート種が生成しており、これらの中間生成物が触媒上に蓄積して活性点が被毒されるために反応速度が低下することがわかった(図 2)<sup>9)</sup>。なお、フェノールなどの芳香族炭化水素などの生成量は僅かであることから、芳香環の開裂は速やかに起こるものの、ギ酸、吸着フォルメート種からCO<sub>x</sub>への酸化分解は比較的遅いものと考えられる。さらに、アルカン(シクロヘキサン)の酸化分解挙動についても検討を行ったところ<sup>10)</sup>、触媒表面上にはアルコール、ケトン、カルボン酸、酸無水物などの部分酸化生成物が検出された。これらは同じくVOC酸化分解速度低下の原因となるが、ベンゼン酸化分解生成物に比べて酸化されやすく、そのためシクロヘキサン酸化反応ではベンゼン酸化反応よりも基質の酸化分解速度の低下が抑制される。このように、触媒表面上の部分酸化生成物の生成・分解挙動がVOC分解速度を支配する重要な因子であり、分解速度の低下を抑えるためには、これら生成物を速やかに除去することが必要である。

ベンゼン酸化反応で生成した部分酸化生成物を速やかに酸化分解・除去してベンゼン酸化速度の低下を抑制するためには、触媒加熱が有効である。例えば、MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層の温度を100°Cに上げることでベンゼン分解速度の低下を抑えることが可能となる。また、反応ガス中に水蒸気を添加するとベンゼン酸化反応速度が向上することを見出した<sup>11)</sup>。この際、表面吸着したフォルメート種などの部分酸化生成物のオゾンによる酸化分解が水蒸気により促進される。従って、実際のVOC分解除去プロセスの構築には低品位排熱の利用と水蒸気加湿が鍵となる。

### 3. 触媒材料の最適化

#### 3.1 VOC酸化分解速度の向上

オゾン酸化触媒の活性成分としては第四周期の遷移金属、複合金属酸化物が有効である。高表面積のシリカ担体に担持した、鉄、ニッケル、銅の酸化物はいずれも室温でオゾンを速やかに分解活性を

示すが、ベンゼンなどの有機化合物が共存すると活性が著しく低下する。FTIR および昇温酸化試験より、これらの遷移金属酸化物ではベンゼンの部分酸化生成物が活性点に吸着し、オゾンの分解が抑制されることがわかった<sup>12)</sup>。一方、マンガン、コバルトの酸化物は、ベンゼン部分酸化物の逐次酸化が速やかに起こるために活性点の被覆が抑制され、ベンゼン酸化活性が維持される。すなわち、反応基質の酸化分解のみならず、中間生成物の酸化プロセスの促進が重要である。特にマンガンが最も高い逐次酸化能を有する。なお、シリカ、アルミナなどの担体のみではこれら金属酸化物担持触媒に比べてベンゼン酸化速度が著しく低下し、CO<sub>2</sub>までの完全酸化は進行せずにギ酸などの副生成物が主に生成する。マンガンもしくはコバルト酸化物の担持は活性発現に不可欠である。

触媒活性成分をマンガンとした場合、含浸担持法で触媒を調製する際の前駆体を変えることで活性点構造を変えることができる<sup>13)</sup>。硝酸マンガン水溶液を原料とすると凝集した酸化マンガン(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>もしくはMnO<sub>2</sub>)が担体上に担持されるが、酢酸マンガンを用いると高分散担持された酸化マンガンが生成する(図3)。これらの酸化マンガン種はいずれもベンゼンのオゾン酸化分解反応を促進するが、高分散された酸化マンガンの方が高い分解活性を示す。また、酸化マンガンの担持量は5-10wt.%程度が適切であり、さらに担持量を増やしても活性向上にはつながらない。

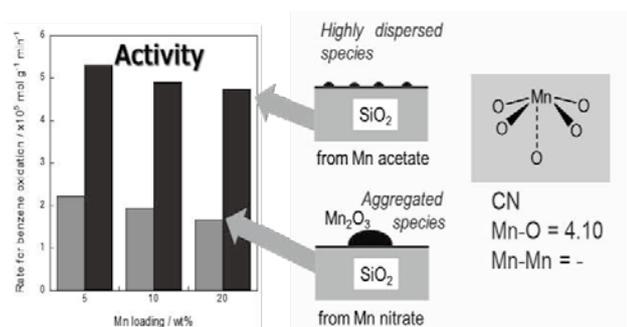


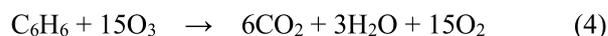
図3 担体上の酸化マンガンの構造とベンゼン分解活性

次いで担持Mn酸化物触媒について担体の効果を検討したところ、ベンゼンの酸化速度は触媒の表面積に依存するものの、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアのいずれの担体を用いても、表面積当た

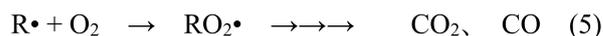
りのベンゼン酸化速度はほぼ同程度であった(図3)<sup>14)</sup>。従って、高表面積化できる担体材料が有望であり、これに酸化マンガンを高分散担持できれば高活性触媒を得ることができる。

### 3.2 オゾン有効利用率の向上

オゾンはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>などの酸化剤と比べても安価ではないため、より少量のオゾンによりVOC酸化反応を進行させる、すなわち、オゾンと反応基質の分解比(すなわち1分子の反応基質を分解するのに要するオゾン分子の数)を低下させることがエネルギー効率の向上のためには必要である。担体の種類を様々に変えてオゾン/ベンゼン分解比を比較検討したところ、シリカを担体とすることで最も低い値(～10)が得られた。オゾンの分解機構(式(1)-(3))から、オゾン1分子から原子状酸素が1原子生成してベンゼンを酸化分解すると仮定すると、ベンゼンの分解反応の化学量論式は式(6)で表され、オゾンとベンゼンの分解量の比は15となる。



オゾン/ベンゼン分解比がこの値よりも小さい場合、ベンゼンが活性酸素種(O\*)と反応して生成した有機ラジカル種が分子状酸素によりさらに酸化されると考えられる(式(5))。



(R•はラジカル中間体を示す)。

このように、オゾン触媒酸化反応ではオゾンのみでなく、分子状酸素(O<sub>2</sub>)による自動酸化(autoxidation)が重要な過程と考えられる。

### 3.3 ゼオライト担体の利用による副生成物の生成

上記の結果より、ベンゼンのオゾン触媒酸化反応において、表面積の大きいシリカ系担体上に酸化マンガンを高分散担持すると活性、オゾン有効利用率の観点から有効な触媒を調製できることがわかった。しかし、これらの触媒では中間生成物のギ酸が脱離しやすく、環境中に排出されやすいという欠点が見つかった。このため、これら中間生成物を捕捉し、脱離を抑制するための材料としてゼオライトを担体として用いた。Table 1に、各種ゼオライトを担体とした際のベンゼン分解活性の結果を示す。

Table 1 Catalytic activities for benzene oxidation with ozone over Mn loaded catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	Rate /10 <sup>-5</sup> mol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	Products	CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> / %	Mn conc. <sup>c</sup> / %	Mn/Al ratio <sup>d</sup>	Si/Al ratio
Na-Y	0.1	HCOOH, CO	— <sup>e</sup>	0.0	— <sup>f</sup>	5.1
Mn-Y	19.1	CO <sub>2</sub> , CO	82	5.6	0.336	5.1
Mn-β	18.1	CO <sub>2</sub> , CO	72	2.7	0.356	18
Mn-MOR	1.1	CO <sub>2</sub> , CO	— <sup>e</sup>	2.0	0.276	20
Mn-ZSM-5	0.6	CO <sub>2</sub> , CO	— <sup>e</sup>	2.1	0.328	23
5wt%-Mn/SiO <sub>2</sub>	4.8	CO <sub>2</sub> , CO, HCOOH	40	4.8	— <sup>f</sup>	— <sup>f</sup>
15wt%-Mn/SiO <sub>2</sub>	3.3	CO <sub>2</sub> , CO, HCOOH	40	13.0	— <sup>f</sup>	— <sup>f</sup>
5wt%-Mn/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	CO <sub>2</sub> , CO, HCOOH	— <sup>e</sup>	4.8	0.77	6.3

<sup>a</sup>Benzene 300 ppm, ozone 1500 ppm, O<sub>2</sub> 10%, reaction temperature 343 K. <sup>b</sup>CO<sub>2</sub> selectivity (%) based on carbon balance.

<sup>c</sup>Mn concentration /% = (Mn weight / catalyst weight) x 100. <sup>d</sup>Mn/Al ratio was determined by ICP analysis.

<sup>e</sup>The values were not precisely obtained due to low activity under our conditions. <sup>f</sup>The ratio cannot be calculated.

Y型およびβ型ゼオライトにイオン交換法で調製した触媒は、単位触媒重量あたりの速度で比較すると、高表面積のシリカ担持触媒 ( $S_{BET} = 484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) に比べて高い活性を示した<sup>15),16)</sup>。また、シリカ担持触媒では、SV を大きくするとギ酸が副生しやすいものの、ゼオライト系触媒ではこれらの生成が抑制され CO<sub>2</sub> 選択率が向上した。なお、アモルファスの SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体とすると分解速度が低下したことから、この活性向上は担体の組成変化 (Al の添加) に起因するものではない。一方、細孔径の小さいゼオライト (ZSM-5, MOR) を担体とするとほとんど酸化活性を示さなかった。

ベンゼン酸化活性はゼオライトの Si/Al 比に大きく依存する。Si/Al 比を 5.0 とした標準的な Y 型ゼオライトでは、水蒸気を添加するとむしろベンゼン分解速度が低下する。これらのゼオライトでは水蒸気の吸着能が高いためにベンゼンの吸着が抑制されてしまう。一方、Si/Al 比の大きい疎水性ゼオライトを使用することで室温でも水蒸気添加により反応が速やかに進行した。この際、酸化マンガンは高分散に担持された状態であり、室温付近から 100°C 程度の温度域で高活性、高選択性を示した (図 4)。また、ゼオライトは製造メーカーによって物性や触媒特性が異なり、ベンゼンの分解反応でも活性が低く、失活しやすい、再現性が悪い、といったことが起こりやすいため、注意が必要である。但し、性能の高い疎水性の Y 型ゼオライトが入手できれば本稿で述べた結果が再現性良く得られる。

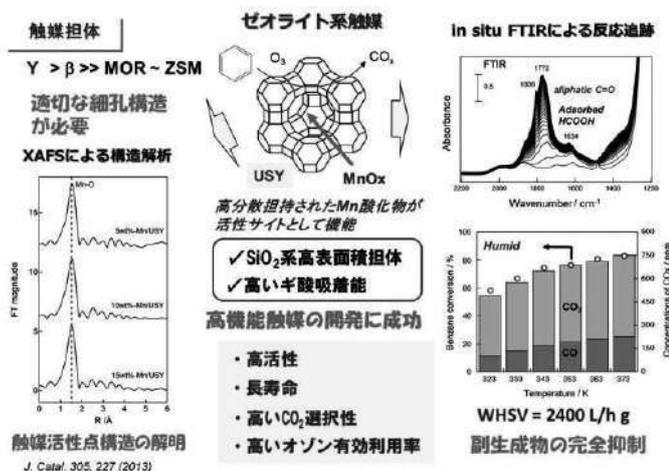


図 4 ゼオライトに担持された酸化マンガンの構造と触媒特性

#### 4. 放電リアクタとの複合化

大気圧放電はオゾンナイザーとしても用いられる一方、低濃度 VOC 処理法としても盛んに検討されている。この方法では、放電により非平衡プラズマ状態を発生させ、高速電子などの高い反応性を有する活性種により VOC を分解する。このため、オゾン酸化触媒と放電リアクタとの組み合わせは有効な VOC 処理手法の一つである。我々が用いた放電-触媒複合リアクタでは、アルミホイルを巻いたガラス管の内側に銅電極を配置し、これらの間に高電圧を印加することで容易に放電させることができ、この

放電部においても VOC が酸化分解するが、リアクタ内部もしくは後段に Mn 酸化物触媒を配置することにより、放電部で生成したオゾンに触媒酸化法に利用できる。このリアクタを用いてベンゼン酸化反応を行ったところ、放電リアクタ単独に比べてベンゼンの分解率が 3 倍程度向上した<sup>17)</sup>。さらに、放電リアクタ単独では CO 生成率が高く、CO から CO<sub>2</sub> への酸化が進行しないのに対し、Mn 酸化物を装填することにより CO<sub>2</sub> 選択率が向上することがわかった。放電リアクタの改良やオゾン有効利用率の高い触媒の開発によりさらなる分解率の向上が見込まれる。

## 5. おわりに

オゾン酸化法は低濃度の VOC を効率良く酸化分解する技術として有効であるが、将来さらに VOC の環境基準が厳しくなることが予想されるため、少ない消費電力で VOC を処理する技術の開発が課題となっている。このためには、オゾン発生効率の高い低温プラズマリアクタの開発とともに、様々な機能材料、特に吸着特性に優れた材料との複合化が重要な研究要素となる。すなわち、実用的な VOC 分解システムを構築するためには VOC を濃縮し、放電リアクタ内部で効率良く分解反応を進行させること、発生するオゾンを有効利用して VOC を酸化分解することが必要である。

VOC の分解技術は中国、東南アジアからインドまでの幅広いアジア域で今後ますます重要な技術になることが予想される。日本の環境技術としてさらに高度化することが求められる。

## 参考文献

1. P. Hunter, S. T. Oyama: Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies. Wiley-Interscience, New York, 2000
2. W. Li, G. V. Gibbs, S. T. Oyama, J. Am. Chem. Soc., 120, 9041(1998)
3. W. Li, S. T. Oyama, J. Am. Chem. Soc., 120, 9047(1998)
4. R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, J.G. Chen and K. Asakura, J. Phys. Chem. B, 105, 4245(2001)
5. R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, J. Catal., 204, 516(2005)
6. C. Reed, Y. Xi, S.T. Oyama, J. Catal., 235, 378(2005)
7. C. Reed, Y. Xi, S. T. Oyama, J. Catal., 235, 378(2005)
8. H. Einaga, S. Futamura, React. Kin. Catal. Lett., 81, 121(2004)
9. H. Einaga, S. Futamura, J. Catal., 227, 304(2004)
10. H. Einaga, S. Futamura, Appl. Catal. B: Environ., 60, 49(2005)
11. H. Einaga, S. Futamura, J. Catal., 243, 446(2006)
12. H. Einaga, N. Maeda, and Y. Nagai, Catalytic Properties of Supported Metal Oxides for Oxidation Using Ozone, Catal. Sci. Technol., 5, pp. 3147-3158 (2015).
13. H. Einaga, S. Yamamoto, N. Maeda, and Y. Teraoka, Structural Analysis of Manganese Oxides Supported on SiO<sub>2</sub> for Benzene Oxidation with Ozone, Catal. Today, 242, Part B, pp.287-293 (2015).
14. H. Einaga and A. Ogata, Catalytic Oxidation of Benzene with Ozone over SiO<sub>2</sub>-supported Manganese Oxides, J. Hazard. Mater., 164, pp.1236-1241 (2009).
15. H. Einaga, S. Futamura, Catal. Communi., 8, 557(2007)
16. H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogata, Catalytic Oxidation of Benzene by Ozone over Manganese Oxides Supported on USY zeolite, J. Catal., 305, pp.227-237 (2013).
17. Einaga plasma S. Hamada, H. Hojo, H. Einaga, Effect of Catalyst Composition and Reactor Configuration on Benzene Oxidation with a Nonthermal Plasma-catalyst Combined Reactor, Catal. Today, 332, pp. 144-152 (2019).