

Title	Development of TiO ₂ Mixed Oxide Catalysts and Applications to Highly Efficient Purification of Waste Gases
Author(s)	小林, 基伸
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47311
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	小 林 基 伸
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 4 5 0 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Development of TiO ₂ Mixed Oxide Catalysts and Applications to Highly Efficient Purification of Waste Gases (TiO ₂ 系複合酸化物触媒の開発と高効率排ガス浄化への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 松村 道雄 教授 直田 健 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科教授 海老谷幸喜

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、TiO₂ をベースとした複合酸化物を触媒担体材料に用いる高性能実用触媒の開発と NO_x、NH₃、有機化合物等の大気汚染物質の高効率除去への応用に関する研究を扱うもので、NO 選択還元 (SCR)、NH₃ 選択酸化 (SCO)、プロパンの触媒燃焼等の反応を対象にその触媒機能を明らかにすることを目的とする。

SCR 研究では、TiO₂ 骨格への SiO₂ の導入は、既存の触媒ではなし得なかった、脱硝活性の向上と SO₂ 酸化能の大幅な低減を可能とした。V₂O₅/Ti-richTiO₂-SiO₂ 触媒の優れた脱硝活性は、高分散 V 種と TiO₂-SiO₂ の高酸性度に起因する吸着 NH₃ 量の増加に関係し、また、実用触媒に強く望まれる低 SO₂ 酸化性能は 4 価に近い V 種の存在に起因すると結論した。これらの知見を基に、低 SO₂ 酸化能・高活性触媒に発展させ、SO₄²⁻ 賦活型 TiO₂-SiO₂ に担持した V₂O₅-WO₃ 触媒の優れた活性は、ブレンステッド酸点の増加と WO₃ による活性の向上及び、polymeric V 種の生成の抑制に依ることを示した。更に、低温、高温プロセス向けにそれぞれ V₂O₅/TiO₂-SiO₂-MoO₃ 触媒、共沈法 TiO₂-WO₃ 触媒を開発し、共に優れた活性と耐久性を示した。これは、前者では優れた Redox 性能、後者では高分散 WO₃ と高ブレンステッド酸性度に依ることを明らかにした。プロパンをモデル反応とする触媒燃焼の研究では、触媒劣化の原因である Pt の酸化は、担体の酸性度により抑制されることを見出した。酸化雰囲気下での Pt/TiO₂-SiO₂-WO₃ 触媒の優れた活性は、Pt の耐酸化性の大幅な向上に起因し、比較的強い酸強度を持つブレンステッド酸点の増加に依ることを明らかにした。SCO 研究では、開発された Pd-V₂O₅/TiO₂-SiO₂ 触媒は、約 98% の優れた N₂ 収率を示した。活性種の PdO₂ は、V₂O₅ によりその生成が促進され、NO、N₂O の生成を抑制し、優れた SCO 性能をもたらしたと推察した。以上、本研究において、TiO₂ 系複合酸化物触媒は、排ガス浄化反応に対して活性、選択性、耐久性の点から優れた機能を発揮する実用触媒になることを示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、酸化チタン (TiO₂) をベースとした複合酸化物を触媒担体とする新しいタイプの高性能実用触媒の開発と、NO_x、NH₃、有機化合物 (VOCs) 等の大気汚染物質の高効率除去への応用に関する研究成果をまとめ、その触

媒機能を明らかとすることを目的としている。種々の TiO_2 系複合酸化物に担持した貴金属及び遷移金属酸化物が、 NO 還元、 NH_3 選択酸化、プロパンの触媒燃焼などの排ガス浄化反応に活性・選択性・寿命の点から、優れた実用触媒となることを示した。

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合酸化物担持バナジウム種は、窒素酸化物の高い脱硝活性と窒素への高い選択性を示すことを明らかにした。 TiO_2 骨格への Si の導入により、比表面積、酸性度、酸強度を著しく増加するとともに、耐熱性が向上することを見出し、高活性の発現が吸着アンモニア量の増加と高分散された酸化バナジウム種によることを示した。さらに、排ガス中に含まれる SO_2 の酸化活性を大幅に低減できることを見出した。本触媒は SO_x を含む排ガス処理触媒として実用化されている。また、ガスタービン・ディーゼル機関からの高温排ガスの NO_x 低減を対象とする、 $450\text{-}600^\circ\text{C}$ の高温域で耐久性に優れた $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 触媒の開発、また、ごみ焼却炉などからの低温排ガス処理触媒として、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 触媒を開発し、 250°C 以下の低温脱硝プロセスへ適用できることを示した。低濃度 VOCs の燃焼除去に関して、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-WO}_3$ 触媒が優れた活性を示すことを見出し、担体による Pt の対酸化性の向上によることを明らかにした。半導体工場などから排出されるアンモニアの窒素への選択酸化において、 $\text{Pd-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 触媒を開発し、 N_2 がアンモニアの酸化により生成する NO を経由するのではなく、触媒表面での 2つの NH_x 種の再結合により生成する反応機構を提案した。

このように、本論文は排ガス浄化に用いられる高効率実用触媒を開発するとともに、それが高効率触媒として機能する原理を論じたものである。

よって、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。