



課題番号： 2009I003

研究責任者： 成行あかね、日揮ユニバーサル株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C, BL-12C

利用期間： 平成21年10月～22年9月

オゾン/アルデヒド脱臭触媒の構造解明

Structure elucidation of ozone/aldehyde exhaust gas deodorizing catalyst

成行あかね、竹内健太、相川亮二、辻一誠、橋本真治、櫻井孝信、伊藤浩文、中野美樹
 Akane Nariyuki, Kenta Takenouchi, Ryouji Aikawa, Issei Tsuji, Shinji Hashimoto, Takano Sakurai,
 Hirofumi Ito, Yoshiki Nakano

日揮ユニバーサル株式会社
 Nikki-Universal Co., Ltd.

アブストラクト：

Mn系触媒は、環境汚染防止の観点から、長寿命化及び再利用化が要求されている。そこでその耐久性を左右する要因を解明した。NH₃脱臭には、Mn-Oは関与せず構造が変化しないことが分かった。一方、CH₃SH脱臭では、Mn-Oの配位数が耐久性向上の鍵であり、反応させると、Mn触媒中の酸素を消費しMn-Oの配位数が減少（還元）する。この改良としてのK/MnO₂触媒は、KはMnの骨格内部ではなく、表面に吸着することが分かった。

英文アブストラクト

Currently Mn catalysts are required to be improved performance of, especially, life and reusability in order to preserve environment. So we tried to clarify what are the factors effecting on catalyst's endurance, and then we have clarified some interesting facts concerning ammonia and methyl mercaptan deodorization. As ammonia deodorization, Mn-O does not concern on reaction. On the other hands, as methyl mercaptan deodorization, the coordination number of Mn-O has big impact to improve catalyst's endurance. In case that Mn catalyst is poisoned, methyl mercaptan consumes oxygen in Mn catalyst, and then the coordination number of Mn-O is reduced (redacted). As advanced catalysts, K/MnO₂ was prepared. Potassium was not make up of manganese framework, but adsorbed on the surface of manganese dioxide.

キーワード： Mn系触媒、 NH₃脱臭、 CH₃SH脱臭、 排気ガス

1. はじめに：

従来から、空気中の悪臭や有害成分を除去する方法として、活性炭やゼオライトによる物理吸着、反応性の化合物による反応分解、貴金属系触媒による燃焼、Mn系触媒による化学吸着と分解、光触媒による分解、オゾン利用による酸化分解触媒など、作用が異なる技術が知られている。中でもMnO₂系触媒は、多くの分野に採用されているが、その触媒耐久性を左右する要因が明らかにされていない。端緒として、劣化機構および高耐久触媒の構造解析を検討しているが、上記触媒はアモルファスであり、XRDで構造情報を得ることが出来ない。本研究の目的は、XRDでは捕捉出来なかった触媒活性種のNH₃及びCH₃SH脱臭による構造変化(劣化機構)を解明し、

これをもとに耐久性向上の方向性を見いだすことを目標とする。

2. 実験：

2.1 CH₃SH及びNH₃の脱臭調製

作成した各MnO₂触媒粉0.5gを挿入した試料ホルダーにファンを取り付け、30L容器の中へ入れた。CH₃SH及びNH₃の濃度を100～22000 ppmに調整し、ファンで攪拌を継続して、容器内の反応ガス濃度（残留濃度、ppm）を光音響ガスモニタによって測定し、反応が行われていることを確認した。

2.2 XAFS測定

XAFSスペクトルの測定は、高エネルギー加速

器研究機構、放射光科学研究施設BL-12C, BL-9CにてMn-K, K-K吸収端に対して透過法にて行った。解析には、得られたスペクトル I_f/I_0 の吸収端前領域にビクトリーンの計算式を用いて最小2乗フィッティングを行い、それを外挿することによってバックグラウンドを差し引いた。Mn-OのカーブフィッティングはREX-2000(リガク)を用いMnO₂を標準試料とした。

3. 結果および考察：

3.1 NH₃の脱臭前後の構造変化

NH₃脱臭では、反応開始と共にNH₃の吸収が現れ、加熱再生するとNH₃がNO₂へ変化しながら脱離していることをFT-IR測定により確認した。

図1及び表1にMn-K吸収端のXANESとMn-Oのカーブフィッティング結果を示す。NH₃脱臭では、被毒~再生加熱再生過程においてXANESとMn-O配位数が変化しないことが分かった。即ち、Mn上にNH₃として弱く吸着し、加熱と共にMn上の酸素ではなく、空气中的酸素を取り込みながらNO₂として脱離することが分かった。

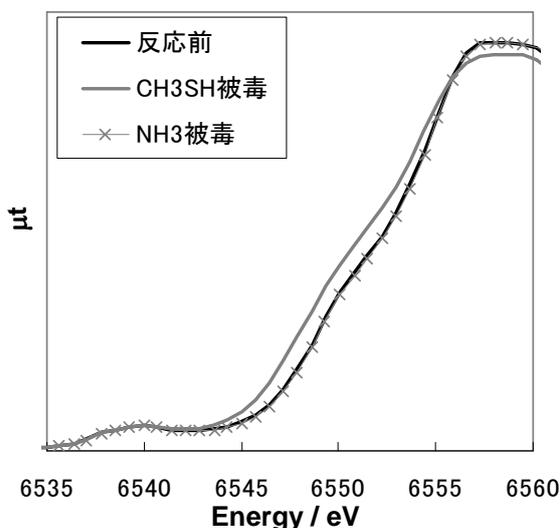


図1. MnO₂触媒のNH₃(10000ppm)及びCH₃SH(10000ppm)脱臭前後におけるMn-Kedge XANESスペクトル

3.2 CH₃SHの脱臭前後の構造変化

CH₃SH脱臭では、反応ガス濃度増大に伴い、XANESスペクトルで吸収端が低エネルギー側にシフトし、Mn-Oの配位数も減少、即ち還元することが分かった。また再生後もMn-Oは完全再生されないことが分かった。

表1 MnO₂触媒のNH₃及びCH₃SH脱臭前後におけるMn-Oカーブフィッティング結果

触媒雰囲気条件	Mn-O		
	R/nm	CN	Rf/%
反応前	0.193	6.0	2.0
NH ₃ , 100 ppm	0.193	6.0	2.1
NH ₃ , 1000 ppm	0.193	6.1	2.2
NH ₃ , 10000 ppm	0.192	6.1	2.3
NH ₃ , 22000 ppm	0.193	5.9	1.9
NH ₃ , 加熱再生後	0.193	5.9	2.3
CH ₃ SH, 100 ppm	0.195	5.2	2.2
CH ₃ SH, 1000 ppm	0.197	4.0	2.5
CH ₃ SH, 10000 ppm	0.199	3.7	2.8
CH ₃ SH, 加熱再生後	0.120	4.8	3.3

3.3 改良触媒-K添加Mnの構造

3.2でCH₃SH脱臭について、Mn骨格増加よりも活性点数増加が有効であると判断した。Mn上に第二活性点となるKを数%添加すると、予想通りCH₃SH等S系やアルデヒド系は、脱臭が促進された。また、調製条件により性能を制御できる事が分かった。(活性の良い順に”K/MnO₂①” ”K/MnO₂②”とする。)一方、O₃やNH₃は脱臭が阻害されることも確認した。表2にMnO₂およびK/MnO₂触媒のCH₃SH脱臭前後におけるMn-Oカーブフィッティング結果を示す。これよりKを添加することによりMn-O配位数の減少が抑えられることが分かった。

図2にK添加前後におけるMn K吸収端EXAFSのフーリエ変換を示す。K添加によってMn周囲の構造は変化していない。KはMn骨格内には存在せず、表面に吸着していると推定できる。MnO₂上の活性点は温存されたまま、Kによって部分的にキャップされる。CH₃SHやアルデヒドは、MnO₂およびK上に吸着するため、脱臭は促進されるが、O₃やNH₃はK上には吸着されないため、KによりキャップされたMnO₂活性点分だけ、分脱臭が阻害されると考えられる。また、”K/MnO₂①”と”K/MnO₂②”は同構造であることが分かった。またK添加により

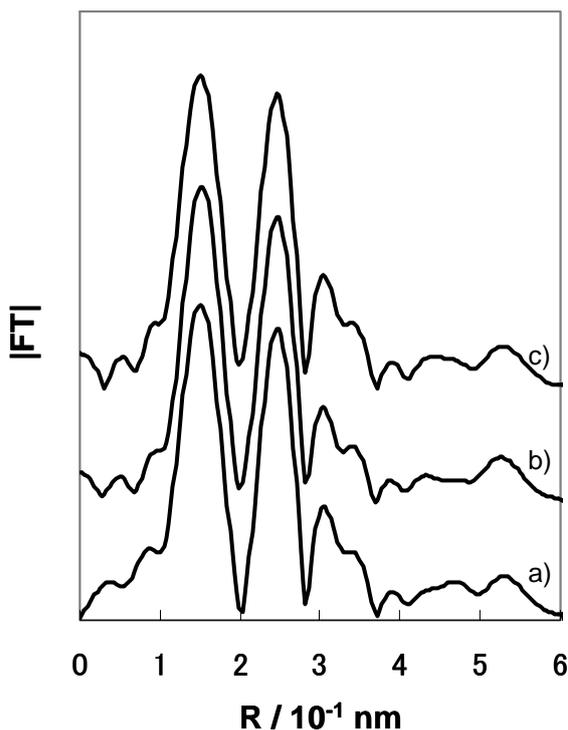


図2 Mn-K吸収端におけるMnO₂のカリウム添加有無におけるフーリエ変換
(a): MnO₂, (b): K/MnO₂①, (c) K/MnO₂②.

図3にK吸収端からみたXANESスペクトルを示す。a)はKの原料である、K₂CO₃、b)はK₂Oを示す。K添加し、良活性であるK/MnO₂①は、K₂Oと異なる構造を有しながら、分散しており、活性が低い程(K/MnO₂②)、K₂Oに近似してることが分かった。

表2 MnO₂およびK/MnO₂触媒のCH₃SH脱臭(1000ppm)前後におけるMn-Oカーブフィッティング結果

触媒雰囲気条件	Mn-O		
	R/nm	CN	Rf/%
反応前	0.193	6.0	2.0
MnO ₂	0.197	4.0	2.5
K/MnO ₂	0.194	5.3	2.3

4. まとめ:

NH₃脱臭では、Mn構造が変化しないのに対し、CH₃SH等S系は、マンガン上の酸素を消費しMn-Oの配位数が減少(還元)する。CH₃SHの脱臭性能向上はMn-Oの配位数が鍵となることが分かった。これより、改良触媒として、Mn上に第2活性点となるKを添加し、性能が

向上された。このKはMnの骨格内部ではなく、表面に吸着し、K₂Oとは異なる構造であることが分かった。

本発明の脱臭触媒により、従来のMnO₂を成分とする脱臭触媒の脱臭性能を大幅に向上させることができた。とりわけ脱臭速度と吸着容量が飛躍的に高く、このため大量のガスを高速で処理できるため、小型化が可能であり、かつ再始動時に起こりやすい臭気成分の脱着がないため、高温の車内などでも快適に過ごすことができる。

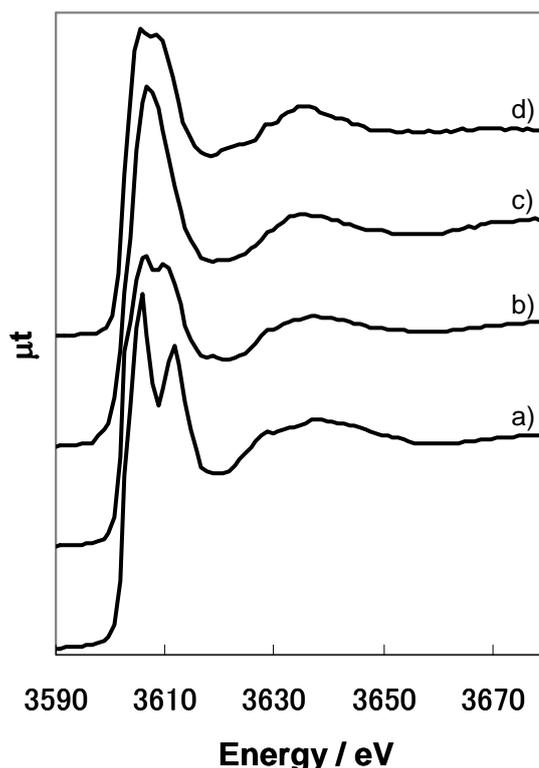


図3 K-K吸収端におけるXANESスペクトル
(a): K₂CO₃, (b): K₂O, (c): K/MnO₂①, (d) K/MnO₂②.

成果発表状況:

成行あかね、橋本真治、相川亮二、竹内健太、戸塚裕二、脱臭触媒及びこれを用いた脱臭方法ならびに該触媒の再生方法、PCT/JP2009/062712、2009年7月14日。