

in situ 赤外吸収分光法による触媒反応解析

名古屋工業大学 未来材料創成工学専攻 ○中村 悠一郎・服部 将朗・羽田 鼓朗

1. 緒言

ガソリン自動車の排出ガスには炭化水素・窒素酸化物 (NO_x)・一酸化炭素などの有害成分が含まれている。これらを取り除くために白金・パラジウム・ロジウム等の貴金属を触媒活性種として、アルミナ・ジルコニア・セリアなどの酸化物に分散担持された三元触媒が利用されている。これまで排出ガス浄化の反応機構に関する研究が盛んに行われてきているが、未だ不明な点も多く、将来のさらなる触媒開発に向けてその究明が求められている。本研究では、三元触媒の基本構成成分の一種である Pd/Al₂O₃ 触媒について、物性評価・触媒性能評価・触媒反応解析を行うことで反応機構の解明につながる知見を得ることを目的に検討を行った。

2. 実験

Pd/Al₂O₃ 触媒は Pd 担持量が 1wt% となるよう Pd(NO₂)₂(NH₃)₂ 溶液を市販アルミナである GB-45 (水澤化学工業株式会社) に含浸し、得られたスラリーを乾燥後、空气中、か焼 500°C、焼成 800°C で行うことにより調製した。調製した触媒について、XRD 測定、CO パルス吸着測定、三元活性試験、in situ FT-IR 測定を行った。三元活性試験は、常圧固定床流通式反応装置を使用し、触媒量 100mg、反応ガス (0.04% C₃H₆ + 0.1% NO + 0.3% CO + 0.28% O₂ + 2% H₂O / N₂) 流速 500ml・min⁻¹、昇温速度 10°C・min⁻¹ の条件で行った。in situ FT-IR 測定は透過法により行った。600°C で反応ガス処理および He パージ後、反応ガス (0.04% C₃H₆ + 0.1% NO + 0.3% CO + 0.28% O₂ / He) 流通下、反応温度を 50°C から 450°C まで昇温して IR スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Pd/Al₂O₃ 触媒について、XRD 測定により担体は γ-Al₂O₃ であることが確認できた。また CO パルス吸着測定より Pd 分散度は 46.1% であり、Pd が Al₂O₃ 上に高分散担持されていることが確認できた。Fig.1 に三元活性試験の結果を示す。図

から明らかなように 180°C から CO 酸化反応が開始し、次いで 200°C から C₃H₆ 酸化反応と NO 還元反応が開始することが確認できた。380°C から CO 酸化反応の促進が低下しているのは C₃H₆ 酸化反応によって生じた CO により見かけの転化率が下がったためだと推察される。Fig.2 に in situ FT-IR 測定の結果を示す。反応温度 50°C では 1970cm⁻¹ 付近には Pd に吸着した CO 種に帰属できるピークが、1740cm⁻¹ 付近には Pd に吸着した NO 種に帰属できるピークが、1700~1400cm⁻¹ の領域に C₃H₆ や NO_x の吸着種に由来するピークが、また 1230cm⁻¹ 付近には NO_x または C₃H₆ の部分酸化によって生成したアクリレート種に由来するピークが観察された。これらのピークの中で、吸着 CO 種、吸着 NO 種および NO_x に由来するピークまたは C₃H₆ の部分酸化によって生成したアクリレート種は反応温度上昇とともに強度が低下し、三元反応が起こる 200°C 以上では完全に消失した。また 150°C 付近では C₃H₆ 酸化反応によって生じた CO₃²⁻ 種に帰属できるピークと Al に吸着した NCO 種に帰属できるピークが現れ、C₃H₆ 酸化反応と NO 還元反応が開始する温度以下において 2 種の部分反応が進行していることが推察される。Al に吸着した NCO 種に帰属できるピークは 350°C、CO₃²⁻ 種に帰属できるピークは 450°C 以上で完全に消失したことから、Al に吸着した NCO 種は NO 還元反応における中間体として作用していることが推察される。

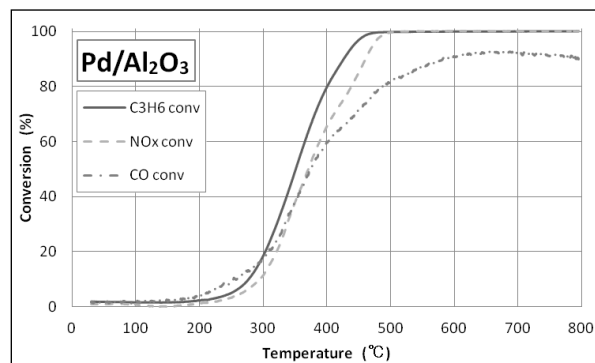


Fig.1 三元活性試験結果

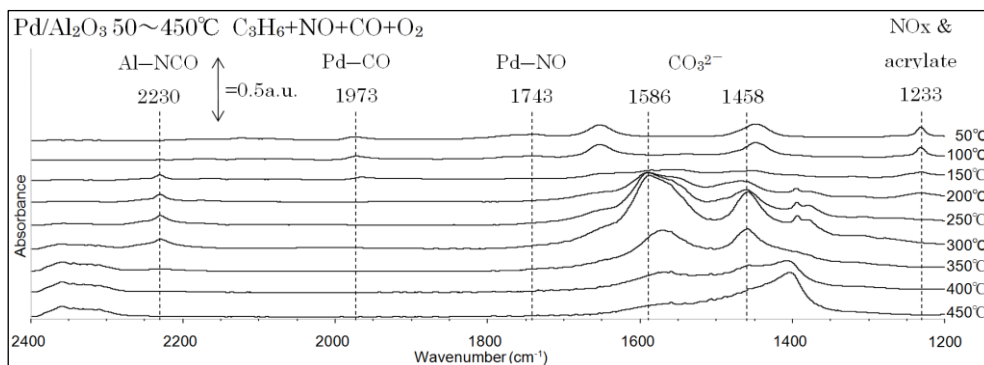


Fig.2 in situ FT-IR 測定結果