

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550061

研究課題名(和文) 八ニカム型触媒内部で進行する排ガス浄化反応のその場反応解析手法の確立

研究課題名(英文) Establishment of in situ temporal analysis of catalytic reactions in monolithic catalyst

研究代表者

羽田 政明 (HANEDA, MASA AKI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70344140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：自動車排ガス浄化触媒を代表とする環境浄化触媒において実用化されている八ニカム型触媒内部での反応特性を解析するために、ガス流れ方向に対して反応ガスを連続的に分析できるガス導入装置を開発した。触媒成分をコーティングした八ニカム型触媒を用いて、CO酸化反応におけるガス流れ方向に対する生成ガス分析と反応解析を行った。CO転化率が低い温度域条件では、八ニカム上端からガス流れ方向に対してCO転化率は連続的に高くなり、一方、転化率が高い温度条件では八ニカムの中央部分で反応がほぼ終了することがわかった。八ニカム型触媒内部で進行する排ガス浄化反応をその場観察するための手法を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：Monolithic catalysts are widely used in the abatement of pollutants, especially automotive pollution control. In order to understand the catalytic reaction and to obtain the knowledge leading to the catalyst design, probing what happens inside the monolithic catalyst is important issue. The gas composition in the gas flow direction for CO oxidation over monolithic CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was analyzed by using prototype gas sampling apparatus, which was designed and developed in this study. CO conversion was found to be gradually increased in the gas flow direction at low reaction temperature, while CO oxidation was almost completely finished at the middle of monolithic catalyst at higher temperatures. The effectiveness of this method was confirmed.

研究分野：触媒化学

キーワード：環境負荷低減 排ガス浄化触媒 触媒反応 反応装置

### 1. 研究開始当初の背景

自動車排ガス浄化触媒を代表とする燃焼機関からの排出ガスを浄化する触媒の多くは、ハニカム型構造体に触媒成分をコーティングしたモノリスタイプの触媒が利用されている。一方、触媒研究においては粉末触媒を利用することが多く、実験室と実使用環境での触媒性能の違いが大きく、そのギャップを埋めることで触媒開発の効率化につながる事が期待される。研究代表者らはこれまでにガソリン自動車用三元触媒の研究開発において、粉末触媒とハニカム型触媒の作製と活性評価を行い、触媒性能を向上させるための検討を実施してきた。その結果、粉末触媒とハニカム型触媒は多くの場合、よく似た触媒特性を示すものの、触媒成分や反応条件(反応ガス組成、温度、流速など)によって、両者が全く異なる挙動を示すことを明らかにしている。粉末触媒の活性評価では、反応管内に触媒を充填し、反応ガスと接触させる方法で行う(図1(a))。この場合、ガス流速、反応温度に依存するものの、触媒量が少ない場合には触媒粒子全てにおいて一様に反応が進行する。一方、ハニカム型触媒では粉末触媒と同量の触媒量としても反応ガス流れ方向に対して反応速度の違いが生じる(図1(b))。つまり、反応ガス流れ方向に対して生成物分布が異なり、反応機構の観点から考えると、反応中間体の生成・反応挙動が大きく異なっていることが考えられる。触媒システムを高度に設計するためには、ハニカム触媒内部での反応解析を詳細に行うことが重要であるが、現状ではシミュレーションによる解析がほとんどであり、実測された例はほとんどない。実験室において実用化レベルの触媒開発に繋げるためには、ハニカム型触媒内部で進行する触媒反応を *in situ* 解析し、粉末触媒とハニカム型触媒のギャップを埋めることが重要である。

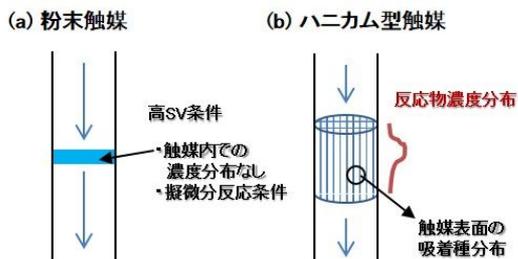


図1 粉末触媒とハニカム型触媒の違い

### 2. 研究の目的

これまでの排ガス浄化触媒の開発研究において、触媒成分・組成や反応ガス条件により、実験室で評価される粉末触媒と実用的に使われているハニカム型触媒の反応特性が異なる現象を明らかにしている。これは、ハニカム型触媒では反応ガス流れ方向に対して反応物質の濃度勾配が生じ、反応プロファイルが異なっていることが原因と考えられ

る。ハニカム型触媒内部の反応特性はこれまではシミュレーションによる解析がほとんどであったが、本研究では反応ガス流れ方向に対する触媒反応成分を連続分析することで反応プロファイルの解析を試みる。具体的には、自動車などの内燃機関からの排出ガス中には必ず含まれ、低温での完全浄化が必要な一酸化炭素(CO)の酸化反応を検討する。触媒反応はハニカム型触媒の入り口付近で開始するが、燃焼により発生する熱やCO濃度勾配によりガス流れ方向に対して反応率が変化する。本研究では生成物の迅速な分析を目指し、on-lineで接続された質量分析計により分析するためのガス導入装置を試作し、ハニカム型触媒内部で進行する触媒反応を *in situ* 解析するための手法確立を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、まずハニカム型触媒内部のガスを質量分析計により連続分析が可能かどうかを検証するために、ガス分析位置を手動で設定するガス導入装置を試作する。ハニカム型モデル触媒としては、自動車排ガス浄化触媒の基本構成成分であるPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>をコーティングして作製する。さらに初年度に得られた知見を基に、高い精度でハニカム内部のガス分析を行うためにガス分析位置の自動設定が可能な装置を設計・製作し、*in situ*触媒反応解析を行う。具体的には下記の検討を行った。

#### (1) 分析位置手動設定型ガス導入装置の試作と評価

セルサイズが400cpsiのハニカムの使用を想定し、セル内に導入が可能で、かつ600°C以上で使用可能な装置を試作する。(2)で作製したハニカム型モデル触媒についてCO酸化反応を行い、試作したガス導入装置の有効性を検証する。

#### (2) ハニカム型モデル触媒の作製

400cpsiのコーゼライトハニカムに1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Ce/Zrモル比=7/3)粉末をコーティングするための最適化を検討した。エタノールと触媒粉末を混合し、ボールミルを用いて24時間混合することで作製したスラリー溶液にハニカム基材を浸漬し、一定速度で引き上げることでハニカム型モデル触媒を作製した(コーティング触媒量:160mg/cm<sup>3</sup>)。図2に作製したハニカム型モデル触媒の写真を示す。

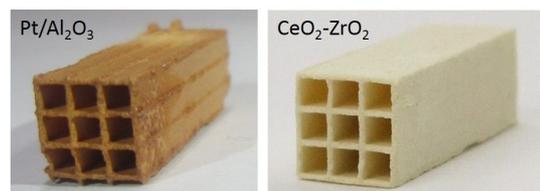


図2 作製したハニカム型モデル触媒

### (3) 高精度ガス導入装置の作製と評価

(1)で試作した手動型装置をベースに、ガス分析位置が精度よく自動で設定できる装置を設計、製作する。(2)で作製したハニカム型モデル触媒についてCO酸化反応を行い、ハニカム内部のガス流れ方向に対する生成物分布の計測・解析を行う。

## 4. 研究成果

(1) 分析位置手動設定型ガス導入装置の試作  
セルサイズが400cpsiのコーゼライト製ハニカムに挿入可能な外径0.45mmのfused silicaカラムをガス導入部の先端に利用した。一方、質量分析計入り口は1/16インチのステンレス管であることから、GC/MS用のジョイントを細工して、fused silicaカラムと接続した。ガス導入位置を手動で設定できるように、fused silicaカラムを1/16インチのステンレス管内を通し、O-リングで固定するタイプの継ぎ手(Ultra Torr)を活用することで、漏れ込みがない状態で固定しつつ、摺動性も確保した。

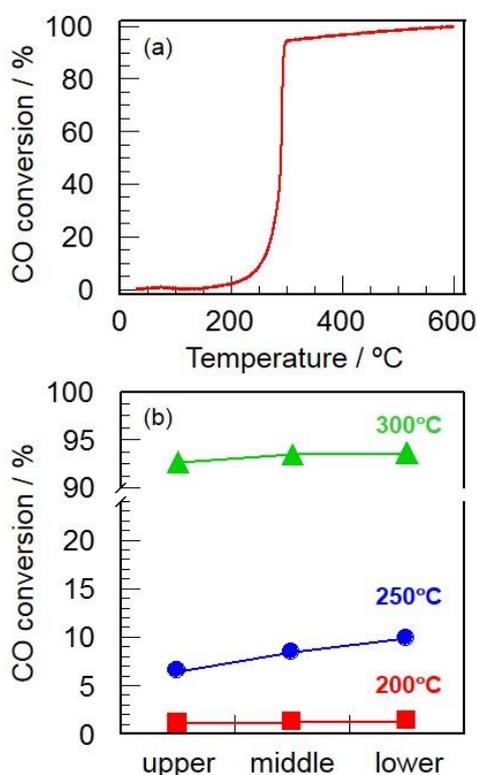


図3 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハニカム型モデル触媒上でのCO酸化反応：(a) 昇温活性、(b) ガス流れ方向に対するCO転化率の変化

### (2) 試作装置の検証

1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングしたハニカム型モデル触媒について、CO酸化反応におけるハニカム内部のガス分析を試作した反応ガス導入装置を用いて行った。CO酸化反応は、0.5% CO、1.0% O<sub>2</sub>を含むHeベースのガスを40 ml/minで流通させて行った。図3(a)は、1cmの長さに切り出したハニカム型

モデル触媒を用いて、反応ガス流通下、10°C/minでの昇温条件で評価した結果を示す。これまでの報告と一致して、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上では300°C付近でCO酸化反応が進行することが分かった。続いて、ハニカム内部でのガス流れ方向に対するCO転化率の変化を調べるため、200~300°Cにおけるハニカム型モデル触媒の上流・中央・下流のガス濃度を計測した。結果を図3(b)に示すように、CO転化率が低い200~250°Cでは、反応ガス流れ方向に対して転化率が徐々に高くなる傾向が見られ、一方、転化率が90%以上の300°Cではハニカム上部でほぼ反応が終了していることが分かった。ハニカム内部のガス濃度分布の計測において試作した反応ガス導入装置の有効性を確認できた。

### (3) 高精度ガス導入装置の作製と評価

試作したガス導入装置を用いることで、ハニカム型触媒内部のガス成分を連続分析できることが検証されたことから、より高い精度で分析するための手法確立を目指した。ガス分析位置の自動設定が可能で、再現性を確保するための原点復帰機能を有する自動ステージ(シグマ光機製)を採用した。自動ステージにガス導入のためのキャピラリーおよびハニカム内部の反応温度を測定するための熱電対を固定するために、ステンレス管内部に配置する仕様を設計・作製した。反応管も固定するため、キャピラリーと熱電対を通したステンレス管の上下の移動はo-リングを活用することで摺動性を確保した。作製したガス導入装置の全体写真を図4に、位置制御装置および反応管内部の写真を図5示す。

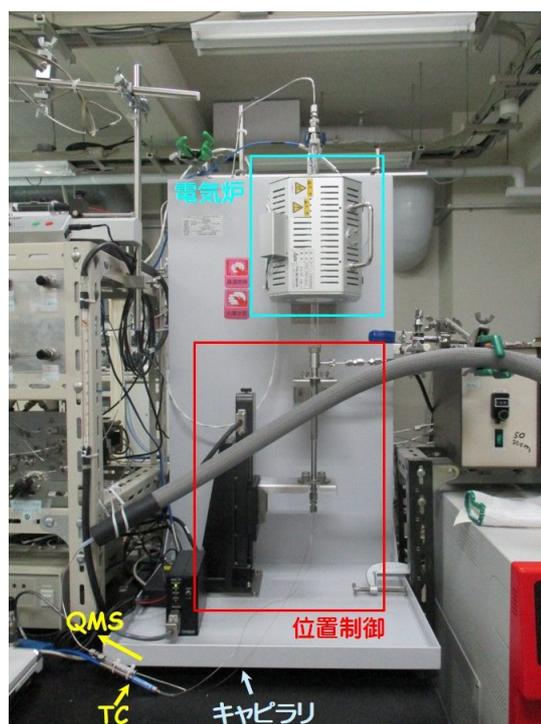


図4 作製したガス導入装置

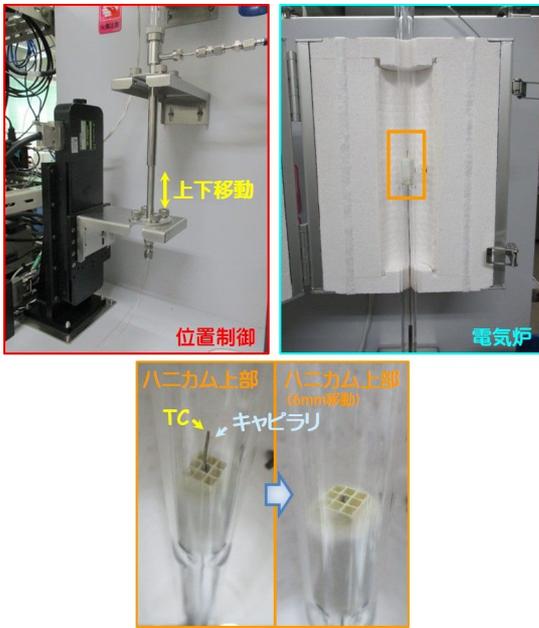


図5 位置制御装置および反応管内部

作製したガス導入装置を用いて、ハニカム型触媒内部のガス流れ方向の反応解析を行った。上述したハニカム型触媒と比較してサイズアップした長さ 2cm のコーゼライト製ハニカムに  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Ce/Zr}=7/3$ ) 粉末をコーティングして作製した触媒を用いた。CO 酸化反応は上述した条件で行い、反応温度を 200~400°C まで 50°C 間隔で変化させ、ハニカム上端から 2mm、5mm、10mm、15mm、20mm の位置におけるガス成分を連続的に分析した。図 6 には定常状態活性を示すが、反応温度とともに CO 転化率が向上する傾向が得られた。これは粉末触媒を用いて評価した結果と同じであり、ハニカムにコーティングすることによる触媒特性の変化はないことを示唆する。

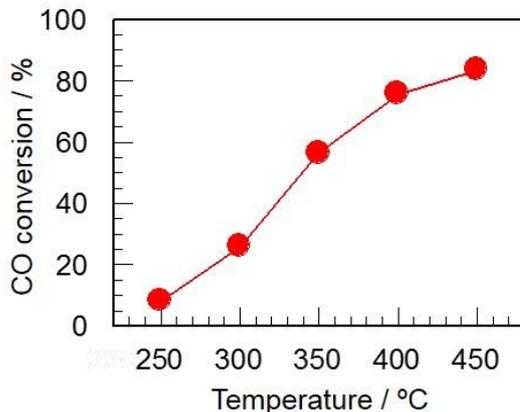


図6  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ハニカム型モデル触媒上での CO 酸化反応における定常状態活性変化

図7には反応温度 350°C において異なる位置で測定した  $\text{CO}_2$  濃度の経時変化を示す。図から明らかなように、各測定位置において

$\text{CO}_2$  濃度は非常に安定しており、高い精度でガス分析ができていることを示している。また反応により生成する  $\text{CO}_2$  濃度はハニカム内部で下流になるほど高くなっており、ハニカム内部のガス濃度分布の計測ができていることを示している。

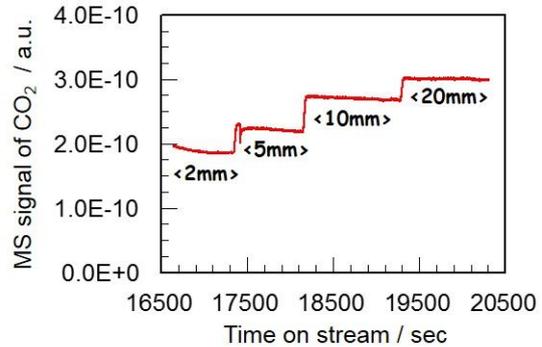


図7  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ハニカム型モデル触媒上での CO 酸化反応 (350°C) における各測定位置での  $\text{CO}_2$  濃度変化

図8には各温度で測定したガス流れ方向に対する CO 転化率の変化を示す。CO 転化率は反応温度に関係なく、ガス流れ方向に対して高くなる傾向が見られたが、その挙動は反応温度により異なっている。CO 転化率が低い低温域では、CO 転化率はガス流れ方向に対して直線的に向上しており、触媒との接触時間 (触媒量) に比例して CO 酸化活性が決まることを示している。一方、反応温度 250°C 以上においては、ガス流れ方向に対して 15mm 程度までは連続的に CO 転化率が向上するものの、ハニカムの後段部分ではほぼ反応が完結していることを示唆する結果となっている。反応が完結する位置は、反応温度が高いほど、ガス上流部になる傾向も見られた。

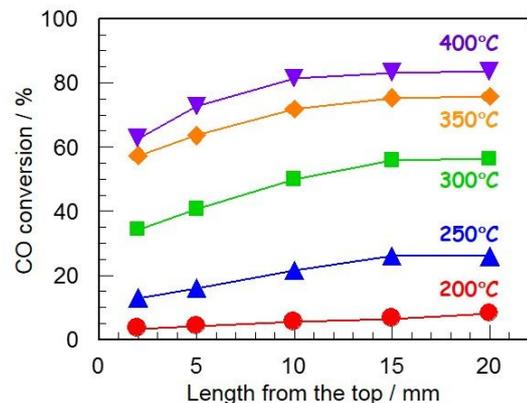


図8  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ハニカム型モデル触媒上での CO 酸化反応におけるガス流れ方向の CO 転化率変化

本装置を活用してハニカム型触媒内部の反応解析を行うことで、触媒成分、触媒量を最適に配置した、より高性能・高機能な触媒

の開発につながるだけでなく、必要最小限の触媒量で機能を最大限発揮できる省資源型の触媒の開発にも繋がるのが期待できる。

本研究を実施することにより下記の成果を得ることができた。

分析位置を自動設定できるガス導入装置を設計・作製できた。本装置を用いることで、ハニカム型触媒内部のガス流れ方向におけるガス成分を連続的、かつ精度よく分析できる手法を確立できた。ハニカム型触媒内部で進行する排ガス浄化反応をその場観察するための手法を確立することができ、粉末触媒から実用的なハニカム型触媒の開発につながる事が期待される。

#### 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2件)

羽田政明、田口力也、服部将朋、Influence of particle morphology on catalytic performance of  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  for soot oxidation、Journal of the Ceramic Society of Japan、Vol.123、No.5、2015、pp.414 - 418  
DOI: 10.2109/jcersj2.123.414

服部将朋、清木 晋、高木 修、羽田政明、非貴金属触媒を用いたハニカム触媒の作製と浄化性能評価、先進セラミックス研究センター年報、Vol.3、2014、pp.1 - 4

[学会発表](計8件)

金子貴大、羽田政明、小澤正邦、共沈法で調製した  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  に担持した IrRh 複合化触媒の排ガス浄化特性、第31回希土類討論会、2014年5月22日(船堀)  
中村悠一郎、服部将朋、羽田政明、in situ 赤外吸収分光法による担持パラジウム触媒上での三元触媒反応の解析、石油学会第63回研究発表会、2014年5月28日(船堀)

藤堂未那、中村悠一郎、服部将朋、羽田政明、Effect of particle size on the oxidation of CO and  $\text{C}_3\text{H}_6$  over  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TOCAT7、2014年6月6日(京都)

中村悠一郎、服部将朋、羽田政明、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  に担持した貴金属触媒上での三元触媒反応における吸着種の挙動観察、日本化学会第95春季年会、2015年3月27日(日本大学)

田口力也、服部将朋、羽田政明、種々の方法で調製した  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  触媒のすす燃焼特性と粒子形状の影響、第32回希土類討論会、2015年5月21日(鹿児島)

羽田政明、担持貴金属触媒の表面キャラクタリゼーションと触媒燃焼特性、日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム(招待講演)、2015年9月16日(富山大学)

藤堂未那、中村悠一郎、服部将朋、羽田政明、Effect of palladium dispersion on the catalytic performance of  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  for  $\text{C}_3\text{H}_6$  oxidation、The 7th China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials、2015年11月8日(広州/中国)

羽田政明、服部将朋、ハニカム型触媒のガス流れ方向における触媒反応解析、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日(同志社大学)

[その他]

ホームページ等

<http://www.crl.nitech.ac.jp/env/reserach.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

羽田 政明 (HANEDA, Masaaki)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70344140