

等温熱重量測定によるAg-NiO担持(Ce, Zr)O₂触媒存在下におけるすす酸化の速度論的解析

三上, 純 / MIKAMI, Jun

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

60

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2019-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00021998>

等温熱重量測定による Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ 触媒 存在下におけるすす酸化の速度論的解析

EVALUATION OF CATALYST PERFORMANCE OF Ag-NiO-SUPPORTED (Ce,Zr)O₂
FOR SOOT OXIDATION BY ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRY

三上純

Jun MIKAMI

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Kinetic analysis of model soot (graphite or carbon black) oxidation by isothermal thermogravimetry was carried out in the temperature range between 410 to 620°C. When the Ag-NiO-supported (Ce,Zr)O₂ catalyst was added to model soot, the oxidation rate of the model soot became greater than that without catalyst addition, indicating that Ag-NiO-supported (Ce,Zr)O₂ is an excellent soot oxidation catalyst. From the kinetic analysis, the activation energy for oxidation of graphite calculated to be a constant value of 107-108 kJ·mol⁻¹ independent of the addition of the catalyst. On the other hand, the activation energy of carbon black without catalyst was calculated to be 77 kJ·mol⁻¹ which was greater than that for carbon black with Ag-NiO-supported (Ce,Zr)O₂ (93 kJ·mol⁻¹).

Key Words : soot oxidation, catalyst, thermogravimetry, kinetics

1. 緒言

ディーゼル車はガソリン車と比較して燃費に優れ CO₂ の排出量は少ないが、大気汚染の要因となるすすや NO_x を排出することが問題となる。そこで、排ガス浄化触媒の活性種として使われる Pt, Pd, Rh を触媒担体かつ助触媒である(Ce,Zr)O₂ 上に担持させ、すすや NO_x を触媒作用により除去する研究が行われている[1]。しかし、この触媒の活性種として使われる貴金属は高価であり、凝集や粒成長による触媒性能の低下も引き起こす。

現在までに、当研究グループでは Pt 系触媒に代わり得る Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ 触媒粒子を作製し、同条件で作製した Pt 触媒よりも高い酸化触媒性能を有することを、一定昇温速度条件での熱重量測定により確認した[2]。しかし、この方法では活性化エネルギーの正確な評価が困難であった。

そこで、本研究では、詳細なすす酸化触媒性能評価のために、等温の熱重量測定により、すすのモデル物質としての黒鉛またはカーボンブラックを用いて、すすの酸化に関する速度論的解析を行った。

2. 実験方法

2.1. 均一沈殿法による Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ の作製

均一沈殿法によって、Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ (以下 Ag-NiO 触媒) を作製した。Ce(NO₃)₃·6H₂O と ZrO(NO₃)₂·2H₂O と AgNO₃ と NiO (NO₃)₂·6H₂O の 4 つの試薬を、それぞれモル比 3:1:2:2 の割合で蒸留水に溶解させ、沈殿剤として

ヘキサメチレンテトラミンを加え 80°C で 2 h 加熱・攪拌した。ろ別した粉末を大気中で一晩乾燥させ、600°C で 1 h 煨焼した。

2.2. 熱重量測定

モデルすす(黒鉛(関東化学製)またはカーボンブラック(orion社製)) 1.5 mg と Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ 触媒 5.0 mg を秤量し、混合した後、等温の熱重量測定を行った。Ar 気流中にて昇温速度 10 °C/min で所定の電気炉設定温度(黒鉛のみの場合は 580~610°C, 黒鉛に Ag-NiO 触媒を加えた場合は 530~560°C, カーボンブラックのみの場合は 440~500°C, カーボンブラックに Ag-NiO 触媒を加えた場合は 410~450°C) にまで加熱し、所定温度に到達した時点で N₂-21%O₂ 気流に切り替え、その温度で 300 min 保持した。昇温過程での Ar 気流の流量は 170 mL/min とし、等温保持後の N₂-21%O₂ 気流の流量は 50 mL/min とした。

2.3. すすの酸化に関する速度論的解析

反応律速に基づく体積収縮の速度論モデルの(i)式から反応速度定数 K を算出し、アレニウスプロットにより(ii)式の活性化エネルギー E_a を求めた。

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt \quad (i)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (ii)$$

ここで、 α は反応率、 t は時間、 K は反応速度定数、 R は気体定数、 T は温度、 E_a は活性化エネルギーである。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各温度における黒鉛の等温熱重量測定の結果を、Fig. 2 に各温度におけるカーボンブラックの等温熱重量測定の結果を示す。横軸は、所定の温度に達し供給ガスを Ar 気流から N₂-21%O₂ 気流に切り替えた時点をもとに $t=0$ とした。縦軸は、黒鉛の反応率 α を示す。黒鉛とカーボンブラックともに、同じ温度でも触媒を添加した方が酸化速度が速いことが分かる。

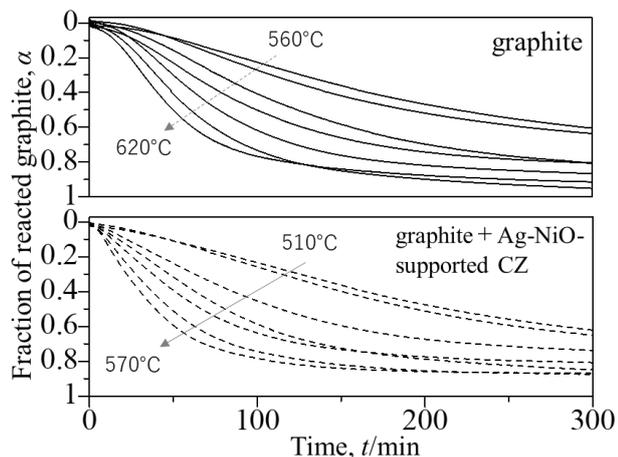


Fig. 1 Isothermal thermogravimetry for oxidation of graphite in each sample at various temperatures (at intervals of 10°C). CZ : (Ce,Zr)O₂

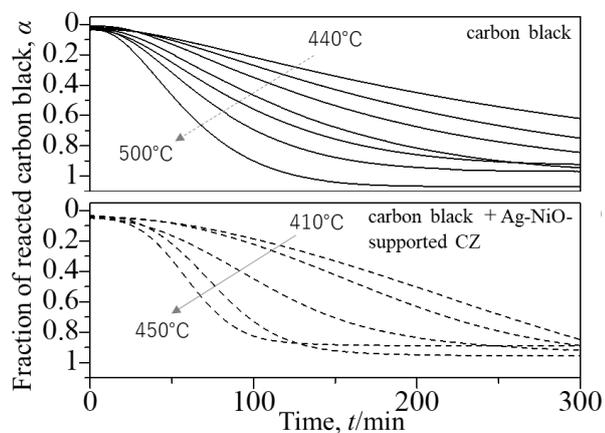


Fig. 2 Isothermal thermogravimetry for oxidation of carbon black in each sample at various temperatures (at intervals of 10°C). CZ : (Ce,Zr)O₂

Fig. 3 に各温度における黒鉛の酸化速度に対するアレニウスプロットを、Fig. 4 にカーボンブラックの酸化速度に対するアレニウスプロットを示す。なお、この図では試料直下の熱電対による実測値を温度に用いた。この図より、酸化における活性化エネルギーは、黒鉛の場合には 108 kJ·mol⁻¹、黒鉛に Ag-NiO 触媒を加えた場合には 107 kJ·mol⁻¹、カーボンブラックの場合には 77 kJ·mol⁻¹、カーボンブラックに Ag-NiO 触媒を加えた場合には 93 kJ·mol⁻¹ となり、黒鉛の場合は触媒の添加により活性化エネルギーが変わらず、カーボンブラックの場合は活性化エネルギーが上がっ

た。触媒添加による活性化エネルギーの上昇は、律速段階の素反応が促進され、律速段階が他の素反応に変わることによって説明できる。

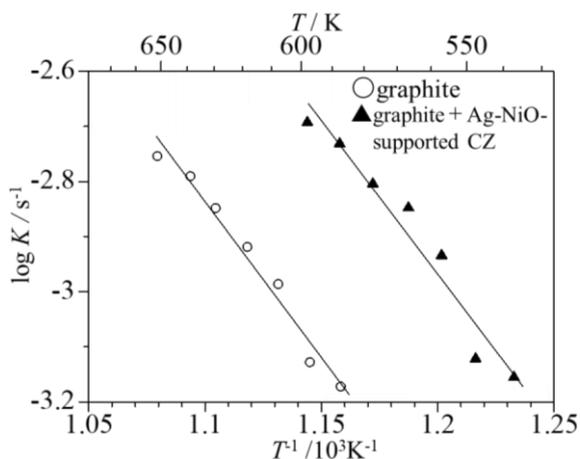


Fig. 3 Arrhenius plot for oxidation rate of graphite with and without catalyst. CZ : (Ce,Zr)O₂

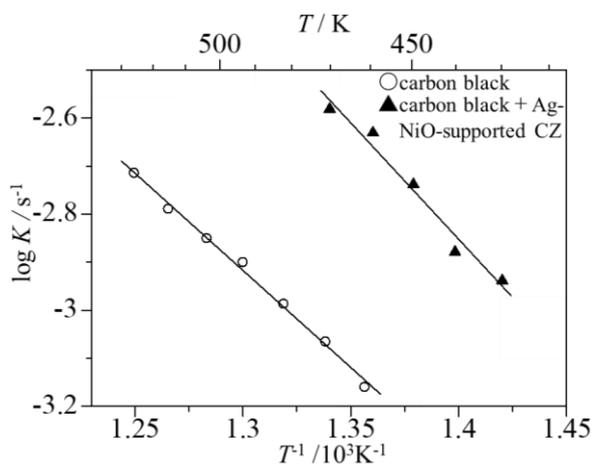


Fig. 4 Arrhenius plot for oxidation rate of carbon black with and without catalyst. CZ : (Ce,Zr)O₂

4. 結論

等温の熱重量測定により、すす酸化の速度論的解析を行った。熱重量測定においてモデルすすである黒鉛またはカーボンブラックに Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ 触媒を添加すると酸化反応が速くなった。また、黒鉛酸化の活性化エネルギーは 108 kJ·mol⁻¹、Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ 触媒を添加した場合は 107 kJ·mol⁻¹ とほぼ一定であったが、カーボンブラック酸化の活性化エネルギーは Ag-NiO 担持(Ce,Zr)O₂ 触媒を添加すると 93 kJ·mol⁻¹ となり、触媒を用いない場合の 77 kJ·mol⁻¹ より高くなった。

参考文献

- 1) I. Atribak et al.: Journal of Catalysis, 259 123-132 (2008).
- 2) 明石孝也, 永井友理, 粉体工学会 2016 年度春期研究発表会講演要旨集, S-2 (2016).