

Pt/CeO₂系CO酸化触媒における塩素被毒低減

内山, 雄貴

<https://hdl.handle.net/2324/4784557>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 内山 雄貴

論 文 名 : Pt/CeO₂系 CO 酸化触媒における塩素被毒低減

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

固体触媒は、自動車の排気ガス浄化や石油精製などに広く使われている。固体触媒の多くは金属ナノ粒子が酸化物担体に担持されたものであり、自動車排気ガス浄化には、貴金属触媒としてPt、Pd、Rh、担体としてAl₂O₃、助触媒としてCeO₂-ZrO₂が利用されている。触媒活性の向上にはナノメートルサイズの金属粒子を担体に分散させることが重要であるため、高分散しやすい金属塩化物が前駆体として用いられる。しかし、触媒に塩素が存在すると生成塩化物が表面反応サイトを覆い、触媒活性が低下する塩素被毒が引き起こされる。塩素被毒を抑えることは触媒の応用上重要であり、触媒の温水洗浄や高温熱処理による再活性化および水蒸気前処理による塩素被毒低減が報告されている。触媒活性は、反応条件以外にも触媒種、担体種、原料、前処理、不純物および触媒組織形態など多数の因子に影響を受けるため、塩素被毒低減を目的とした系統的な報告はなされていない。本論文では、Pt/CeO₂系CO酸化触媒を対象に、誘導結合プラズマ発光分光法、蛍光X線元素分析、透過電子顕微鏡法、低エネルギーイオン散乱法、ガス吸着分析、その場赤外吸収分光法など幅広い分析手法を用いて触媒の組成、形態および活性などを系統的に調査し、水蒸気を用いた触媒前処理や担体複合化が残留塩素量や触媒活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

第二章では、Pt/CeO₂における水蒸気の塩素除去の効果について表面分析を用いて調査した。TEMにより粒子の形態を観察したところ、塩素による凝集が観察された。次に触媒表面のLEISスペクトルを分析したところ、水蒸気前処理により塩素がある程度表面から除去されるが、酸化セリウム担体表面に塩素が残留しやすいことが示唆された。また、赤外吸収分光スペクトルを分析したところ、水蒸気前処理をすることで、白金塩化物表面に吸着したCOバンドが減少し、塩化物が水蒸気で除去されたことが示唆された。吸着COの酸素に対する反応性も水蒸気熱処理および水蒸気雰囲気下で大きく向上した。

第三章では、水蒸気雰囲気下の熱処理および水蒸気の導入が触媒活性に及ぼす影響を調査した。その結果、Pt/CeO₂(Cl)は、反応ガスに水蒸気を添加することでCO酸化温度は100°C低温へシフトし、高いCO転化率を示した。水蒸気前処理は、触媒表面の塩素をできる限り除去し、界面に水酸基を導入する役割があることが判明した。

第四章では、Pt/CeO₂、Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃およびPt/γ-Al₂O₃における水蒸気の塩素除去の効果について誘導結合プラズマ発光分光法、蛍光X線元素分析、低エネルギーイオン散乱法およびその場赤外吸収分光法を用いて調査した。塩素による粒子の凝集の影響は小さく、担体と金属錯体の相互作用が分散度を決める主な要因であった。触媒表面の低エネルギーイオン散乱スペクトルを分析したところ、γ-Al₂O₃よりもCeO₂の方が塩素との相互作用が強く、水蒸気前処理後も塩素がCeO₂表面に残留しやすいことが示された。これらの結果から、Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃(Cl)のCeO₂表面に塩素が残

留しやすいことが示唆された。また、赤外吸収分光スペクトルから、水蒸気前処理により、Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃(Cl)の表面塩化物はPt/CeO₂よりも効率よく除去された。

第五章では、塩素含有 Pt/CeO₂、Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ および Pt/γ-Al₂O₃ 触媒を対象に、担体複合効果および水蒸気前処理が乾燥雰囲気下における CO 酸化触媒活性に及ぼす影響を調査した。塩素被毒した Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ 触媒を 400°Cにおいて水蒸気前処理すると担体複合によるシナジー効果が現れ、反応温度は 100°C低温へシフトし、Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ 触媒は 3 種の触媒の中で最も高い活性を示した。この活性向上は、水蒸気前処理において γ-Al₂O₃ 表面に吸着したヒドロキシ基 (OH) が反応サイトである Pt/CeO₂ 界面に供給され、CO 酸化反応がカルボキシ (COOH) 中間体を經由することで説明された。

以上、本研究では Pt /CeO₂ 系 CO 酸化触媒として Pt/CeO₂ および Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ 触媒を選択し、塩素含有量、水蒸気前処理および反応ガスへの水蒸気導入が触媒活性に及ぼす影響を評価した結果、塩素被毒効果が水蒸気前処理で低減することが明らかとなった。固体触媒の長寿命化ならび高性能化の指針となることが期待される。