

L05

Pt-Rh 触媒による自動車排ガス浄化反応の速度論的モデリング

(京大工)○山口 和宏・(正)河瀬 元明*・(ICT)吉川 竜弥・(京大工)(正)三浦 孝一

1 緒言 自動車排ガス中の CO, HC, NO_x の浄化には三元触媒が用いられるが, その反応機構はいまだに解明されていない。本研究では, 既報の研究^[1]で提案した反応機構に基づいて, C₃H₆ の酸化及び H₂ の酸化を複数の温度で行い, 反応速度解析を行った。

2 実験 Fig. 1 に反応器の概略を示す。触媒は Pt, Rh をコーゼライトに担持した 1 mm ピッチハニカム型触媒を直径 10 mm, 長さ 7 mm に切り出したものを用いた。Pt の担持量は 0.7 kg/m³, Pt/Rh = 3 である。N₂ 雰囲気中, C₃H₆ 酸化, H₂ 酸化を行った。C₃H₆ 酸化実験では C₃H₆ 分率 0.01~0.4 %, O₂ 分率 0.3~0.7 %, 反応器温度 170~180°C で実験を行った。ガス流量は微分反応器条件となるように $v_0 = 1000 \sim 2000$ mL/min とした。H₂ 酸化実験は $v_0 = 3000$ mL/min, H₂ 分率 0.2~0.4 %, O₂ 分率 0.1~0.6 %, 反応器温度 40~50°C で実験を行った。定常状態での出口ガス組成をマイクロガスクロマトグラフを用いて測定した。

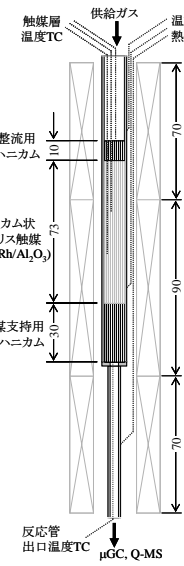


Fig. 1 反応器概略図

3 反応モデル 実験データから決定した反応モデルを Table 1 に示す^[1]。このなかで, C₃H₆ の分解反応[(6)式]は多段で起こる反応だが, そのうち一段目である吸着した C₃H₆ と吸着解離した O 原子との反応を律速とし, それ以降の段階は迅速に進むと仮定している。

Table 1 反応モデルとその反応式

反応式	反応速度式	
$O_2\sigma + \sigma \rightarrow 2O\sigma$	$r_{m1} = k_{m1}\theta_{O_2}\theta_v$	(1)
$CO\sigma + O\sigma \rightarrow CO_2 + 2\sigma$	$r_{m2} = k_{m2}\theta_{CO}\theta_O$	(2)
$NO\sigma + \sigma \rightarrow N\sigma + O\sigma$	$r_{m3} = k_{m3}\theta_{NO}\theta_v$	(3)
$NO\sigma + N\sigma \rightarrow N_2 + O\sigma + \sigma$	$r_{m4} = k_{m4}\theta_{NO}\theta_N$	(4)
$NO\sigma + NO\sigma \rightarrow N_2O\sigma + O\sigma$	$r_{m5} = k_{m5}\theta_{NO}\theta_{NO}$	(5)
$C_3H_6\sigma + 9O\sigma \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 10\sigma$	$r_{m6} = k_{m6}\theta_{C_3H_6}\theta_O$	(6)
$N_2O\sigma \rightarrow N_2 + O\sigma$	$r_{m7} = k_{m7}\theta_{N_2O}$	(7)
$H\sigma + O\sigma \rightarrow OH\sigma + \sigma$	$r_{m8} = k_{m8}\theta_H\theta_O$	(8)
$OH\sigma + H\sigma \rightarrow H_2O + 2\sigma$	$r_{m9} = k_{m9}\theta_{OH}\theta_H$	(9)
$CO + \sigma = CO\sigma$	$v_{CO} = k_{CO}p_{CO}\theta_v - k'_{CO}\theta_{CO} = 0$	(10)
$O_2 + \sigma = O_2\sigma$	$v_{O_2} = k_{O_2}p_{O_2}\theta_v - k'_{O_2}\theta_{O_2} = 0$	(11)
$NO + \sigma = NO\sigma$	$v_{NO} = k_{NO}p_{NO}\theta_v - k'_{NO}\theta_{NO} = 0$	(12)
$C_3H_6 + \sigma = C_3H_6\sigma$	$v_{C_3H_6} = k_{C_3H_6}p_{C_3H_6}\theta_v - k'_{C_3H_6}\theta_{C_3H_6} = 0$	(13)
$N_2O + \sigma = N_2O\sigma$	$v_{N_2O} = k_{N_2O}p_{N_2O}\theta_v - k'_{N_2O}\theta_{N_2O} = 0$	(14)
$H_2 + 2\sigma = 2H\sigma$	$v_{H_2} = k_{H_2}p_{H_2}\theta_v^2 - k'_{H_2}\theta_{H_2}^2 = 0$	(15)

4 結果と考察 4.1 C₃H₆ 酸化 Fig. 2 に C₃H₆ 酸化速度の C₃H₆ 分圧への依存性を示す。反応器内は等温で反応率は 25 % 以下であった。図 2 に示すように C₃H₆ 分圧が上昇すると C₃H₆ 酸化速度は急激に小さくなっており, C₃H₆ の強い吸着阻害が見られる。Table 1 の反応モデルから総括反応速度式を導出すると, C₃H₆ 酸化速度は(16)式で表される。

$$-r_{m,C_3H_6} = \frac{(2/9)k_{m1}K_{O_2}p_{O_2}}{\left(1 + K_{O_2}p_{O_2} + K_{C_3H_6}p_{C_3H_6} + \frac{2k_{m1}K_{O_2}p_{O_2}}{9k_{m6}K_{C_3H_6}p_{C_3H_6}}\right)^2} \quad (16)$$

170°C におけるパラメータフィッティングの結果, C₃H₆ の吸着の強さを示す $K_{C_3H_6}$ の値が 172 °C では $5.89 \times 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ であり, O₂ の $K_{O_2} = 4.21 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ に比べ大きい。

また, 生成物である CO₂ による阻害を考慮すべきかを検討した。その結果を Fig. 3 に示す。O₂ の 2 倍 CO₂ を添加しても反応速度は変わらず, CO₂ による阻害は無視小であった。

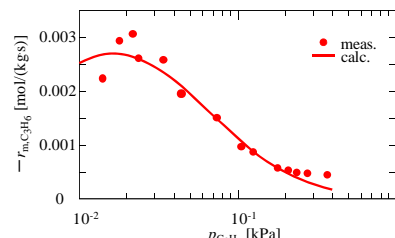
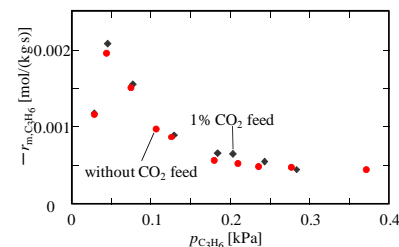
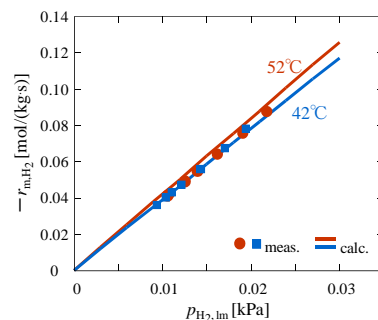
Fig. 2 C₃H₆ 酸化速度の C₃H₆ 分圧依存性 (172°C, p_{O2} = 0.5 kPa)Fig. 3 C₃H₆ 酸化速度への CO₂ 分圧の影響 (172°C, p_{O2} = 0.5 kPa)4.2 H₂ 酸化

Fig. 4 に反応器入口と出口の H₂ 分圧の対数平均 $p_{H_2,lm}$ に対する H₂ 酸化速度の依存性を示す。

H₂ 分圧の上昇に伴い, 実験から得た H₂ の酸化速度は 1 次的に上昇することがわかる。H₂ 分圧依存性はおおよそ実験結果を再現することができたが, O₂ 分圧依存性は, やや誤差が大きかった。

Table 1 の反応モデルでは H₂ の酸化速度は(17)式で表される。

$$-r_{m,H_2} = \frac{2k_{m1}K_{O_2}p_{O_2}}{\left[1 + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + \left(\frac{1}{k_{m8}} + \frac{1}{k_{m9}}\right)\frac{2k_{m1}K_{O_2}p_{O_2}}{\sqrt{K_{H_2}p_{H_2}}} + K_{O_2}p_{O_2}\right]^2} \quad (17)$$

Fig. 4 H₂ の酸化速度の H₂ 分圧依存性 (p_{O2,in} = 0.5 kPa)

$p_{H_2} \rightleftharpoons 0$ では反応速度は p_{H_2} に 1 次となり, 実験結果と一致する。

引用文献

[1] M. Kawase *et al.*, 12th APCCChE (Dalian, 2008), II-I-11

*kawase@cheme.kyoto-u.ac.jp