

熱分析を用いたディーゼル用触媒における SOF(可溶有機成分)酸化温度の評価

新井 実

(平成5年5月11日受理)

Evaluation of SOF (Soluble Organic Fraction) Oxidation Temperature on Diesel Catalyst by Thermal Analysis

Minoru Arai

(Received May 11, 1993)

A method for determining the SOF oxidation temperature of the actual initiation has been needed for accurate evaluation of the performance of a diesel oxidation catalyst. In this study, TG and DTA were used. A small piece of honeycomb catalyst was used to absorb the SOF extracted from the particulate sampling filter. The SOF oxidation characteristics of catalysts were evaluated using these thermal analysis methods. The order of activation of each catalyst was determined with the inflection points in TG curves and the DTA peak points indicate the catalytic characteristics. The thermal analysis methods have been found to be effective in evaluating the performance of catalysts.

1. 緒 言

ディーゼル排気ガスの後処理として排気微粒子中に含まれる高沸点炭化水素である可溶有機成分 (Soluble Organic Fraction; SOF) を酸化燃焼し、排気微粒子の低減を行う SOF 低減用酸化触媒の開発が行われている。ディーゼル排気中には数十 ppm 程度の二酸化硫黄が存在するため、これが触媒により酸化され硫酸ミストを生じる問題があり¹⁾、SOF の酸化性能を維持しつつ硫酸ミストを抑える触媒の研究が進められている²⁾。従来の触媒

性能の評価法としては、ディーゼル機関の排気ガスを用いて、触媒入り口の SOF の変化量より、低減率を求める方法を用いている³⁾。しかし、SOF は 300℃ 以上の高沸点炭化水素であり、300℃ 以下の排気温度条件下では、排気中に液体状態で存在する。したがって、触媒活性温度以下では一部、触媒へ吸着をするが、これを無視しているという問題がある。このため、触媒性能の評価法として SOF に対する活性温度を求めるには新たな評価法が必要とされる。SOF の燃焼は触媒層へ吸着の後、排気による熱の作用を受け、触媒により酸化燃焼される。この現象を熱分析による昇温操作と置き換えてみると、熱分析によって触媒による SOF の燃焼特性が評価出来る可能性がある。自動車用触媒に対し、評価法として熱分析を応用した報告例は無いが、類似研究例では熱重量測定を用い、TG 曲線の相違から SOF を構成する燃料、潤滑油の比を求めた例がある⁴⁾。本論文では、熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA) を用いて数種の触媒の特性評価を行った結果を報告し、熱測定による評価手法の可能性

(株)いすゞ中央研究所：〒252 神奈川県藤沢市土棚8
現)日本ゼネラルモーターズ(株)：〒196 東京都昭島市
つつじが丘1-1-110

Isuzu Advanced Engineering Center, Ltd., 8 Tsuchidana,
Fujisawa-shi, Kanagawa-ken 252, Japan.

General Motors Japan Ltd., 1-1-110 Tsutsujigaoka,
Akishima-shi, Tokyo 196, Japan

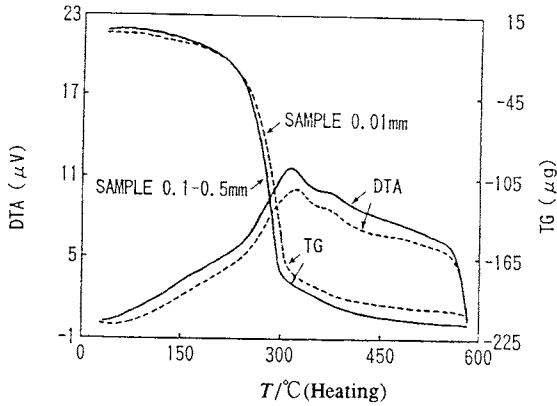


Fig.1 Effects of sample particle size on temperature inflection points of TG and DTA curves (catalyst C).

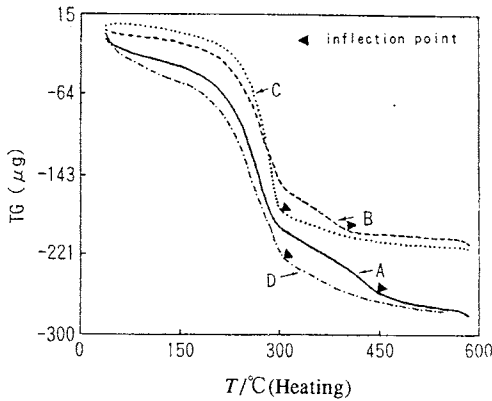


Fig.2 Differences in TG curves among four catalyst types.

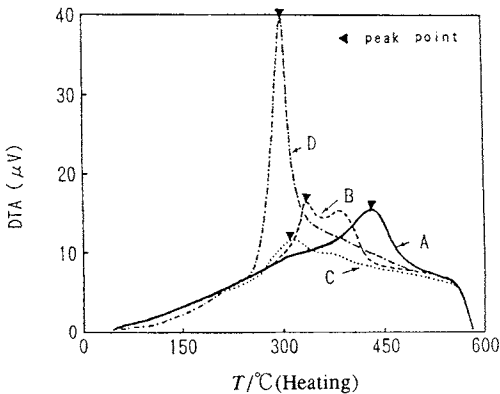


Fig.3 Differences in DTA curves among four catalyst types.

について述べたい。

2. 実験

2.1 測定用計測器、使用触媒

測定に用いたTG/DTAはセイコー電子工業製のTG/DTA320を使用した。試料量は最大200mg, 測定温度は室温より1300°C, そして昇温速度は0.01°C/minから100.00°C/minまで可能となっている。

使用触媒種は4種類を使用。触媒Aは卑金属のみ、触媒BはPdに卑金属を合わせ、共に硫酸ミストの発生を抑えた仕様となっており、触媒C, DはPtに卑金属を合わせ、SOFの酸化性能を重視した仕様である。

2.2 SOFの採取方法、測定試料の作成法

サンプルポンプを用い、排気ガス中より排気微粒子をフィルター上に捕集した。ジクロロメタンを溶剤として用いたソックスレー抽出により、フィルターからSOFを抽出した。ロータリーエバポレータを用い、ジクロロメタンを蒸発、濃縮した。濃縮後のSOF溶液に小片に切りだしたハニカム触媒を浸け、24時間放置した。この触媒を溶液より取り出し、2日間蓋付き容器内で溶剤を蒸発させた。蒸発乾燥後、触媒を乳鉢で粉砕し測定用資料を得た。

2.3 測定法

粉砕した触媒試料10mgを秤量し、アルミ製試料容器内に入れ、試料容器を測定計測器のホルダー部にセットし、大気雰囲気中で昇温プログラムに従って試料の昇温を行い、データを得た。

3. 結果および考察

3.1 触媒試料の粒径によるTG, DTA分析結果への影響

熱分析を行うためには試料の粉砕が必要であるが、この時の試料粒径の影響をみるため2種の粒径について試験を行った。昇温速度は40°C/minで触媒はA, B, C, Dを使用した。1種は粉砕の後、0.1~0.5mmの粒径にしたもの、もう1種は0.01mmに乳鉢を用い粉体とし、試料容器は蓋付とした。

結果として粒径の影響はほとんど認められず、一例としてFig.1に示す様に全ての触媒種において良い一致を見た。即ち、昇温速度40°C/minの条件においては、この2種の粒径における結果には差がないと考えられる。したがって、微細な粉体とする必要はないと言える。4種の触媒での結果を示すFig.2およびFig.3から、触媒種A, B, C, DにおけるSOFの酸化燃焼温度は200-500°Cの範囲にある。また、実際のディーゼル排気を用いた炭化水素の50%低減温度T50はAからDの順で低温側に移行し、触媒の活性順位はD, C, B, Aであったが、これはFig.3

Table 1 Effects of sample receptacle on the TG and DTA curve - with and without cap of sample receptacle

Name of catalyst	Catalyst	TG		DTA	
		without cap	with cap	without cap	with cap
A	Base metal	193-267-454	218-309-469	376-437	442
B	Pd+Base metal	199-278-404	222-312-410	352	355-385
C	Pt+Base metal	198-266-291	221-301-334	285	322
D	Pt+Base metal	187-255	220-302	(290)	314

TG: temperature indicating inflection points of TG curve
 DTA: temperature indicating maximum DTA value
 * unit: °C

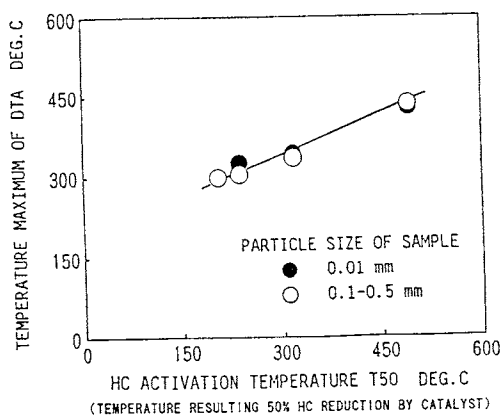


Fig.4 Correlation between the temperature resulting 50% reduction of hydrocarbon by catalysts and the temperature indicating maximum of DTA.

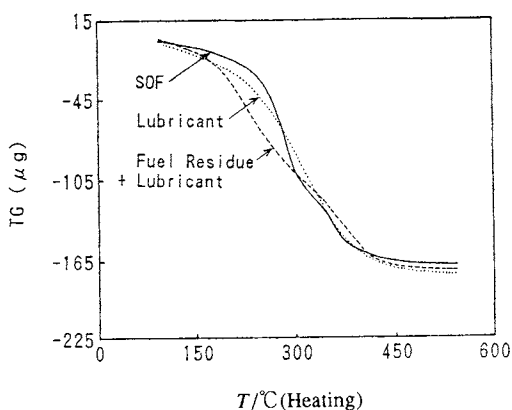


Fig.5 Differences in TG curves among absorbed samples.

におけるDTAピーク位置温度の傾向と一致する。この結果からDTAピーク位置温度により、触媒活性の順位を決定出来ると言える。この関係をFig.4に示す。

3.2 試料容器によるTG, DTA分析結果への影響

TG, DTA同時測定では質量変化を伴う熱分解を対象とする場合には一般的には解放型容器を用いる。しかし、一方で容器に蓋をした状態では試料と容器の熱接触が良好となり、再現性に効果があると言われている。そこで蓋をつけた状態でシールをせずに影響をみた。触媒はA, B, C, Dを使用し、試料粒径0.1~0.5mm, 昇温速度40°C/minの条件で行った。結果をTable 1に示す。開放容器は蓋付き容器に比較して、TG曲線の形状は変化せず約50°C低温側に移行し、またDTAのピークは約20°C低温側に移行した。触媒への熱移動が空気を介して直接伝熱されるため、SOFが触媒の働きによって燃焼する時、空気の置換が早く行われるためと考えられる。また、解放型容器条件では活性の高い触媒DのDTA曲線のピーク位置が判然としなくなり、触媒活性順位の判定やSOF燃焼特性の判断等が困難となる。酸素濃度が高いため、各触媒の特性が出にくくなっているためと考えられる。開放型容器では酸素濃度排気ガス相当への調整が必要であろう。

3.3 燃料高沸点成分、潤滑油を付着試料とした場合のSOF試料との相違—TG分析

SOFを付着させ、触媒の評価法としての検討を行うとともに、簡易的にSOFの代用として、燃料の10%残留分である燃料高沸点成分と潤滑油を用いた場合のSOFに対する相違を観察した。触媒はBを使用し、試料粒径は0.1~0.5mm, 昇温速度40°C/minとした。3.2の結果より、試料容器は蓋付容器を用いた。Fig.5に示す様に潤滑油のみではSOFに比較して、TG曲線の変曲点がやや、判然としなくなり、またSOFの場合3変曲点であったものが、潤滑油のみを使用した場合、2変曲点となっている。炭

化水素としてSOFは潤滑油と燃料に起因する成分を持つため、変曲点の数が増加しているためと考えられる。また、燃料高沸点成分を加えた場合には3変曲点となっているが、300℃以下での部分において、重量変化はSOF試料に比較し、大きい。このことから、高沸点側10%残留燃料はSOF試料中の燃料成分よりもまだ低沸点側にあると考えられる。SOF試料の再現には、より高沸点側残留燃料が必要と考えられる。

4. 結 論

本論文では熱分析手法のTG/DTAを用いて、触媒評価法として次の結論を得た。

- (1) TG, DTA分析においては触媒試料の粉碎は、0.1~0.5mm程度の粉碎で充分である。
- (2) 試料容器を開放型にした場合、大気中での分析条件ではTG曲線が温度に対し、ほぼ同じ位置に揃うため活性順位や燃焼特性の判断が出来ない。蓋付き容器では活性順位や燃焼特性の判断が可能であるが、活性温度の数値については昇温速度や酸素濃度による影響等を考慮の上で決定する必要がある。
- (3) SOFの代わりに高沸点側10%残留燃料、および潤滑油を付着させた試料ではSOFのTG曲線とは300℃以下での部分で大きく異なり、SOF試料の代わりとして使用するためには、10%残留燃料はさらに高沸点側燃料とする必要がある。(5%残留燃料とする等)また、これらの考えを用いて、燃料高沸点成分、潤滑油によるTG曲線の校正を行えば、SOFの燃料、潤滑油比の推定が可能と思われる。

- (4) TGの変曲点温度やDTAのピーク位置温度から触媒種の活性順位や燃焼特性の推定が可能である事が示された。これらを用いて触媒性能の評価法として熱分析の手法が有効である事が確認された。

文 献

- 1) N. Harayama, K. Niimura and Y. Watanabe, Society of Automotive Engineers 920852 (1992).
- 2) M. Horiuchi, K. Saito and S. Ichihara, Society of Automotive Engineers 900600 (1990).
- 3) B. T. McClure, S. T. Bagley and L. D. Gratz, Society of Automotive Engineers 920854 (1992).
- 4) 堀 重雄, 阿部次雄, 佐藤辰二, 平成3年度運輸省交通安全公害研究所研究発表会前刷集 p.145.

要 旨

ディーゼル用酸化触媒の正確な性能評価のために、浄化対象成分であるSOF(排気微粒子中のタール状有機可溶成分)の酸化開始温度を決定する方法が必要とされている。本報文では熱分析法である熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)をこの目的のために用いた。排気微粒子より抽出したSOFを吸着させたハニカム触媒の薄片を用い、触媒のSOF酸化特性をこれらの熱分析法によって評価した。これらの分析から各触媒の活性順序はTG曲線の変曲点やDTAのピーク位置から決定が可能であり、熱分析の手法は触媒の性能を評価するのに有効である事が明らかになった。