論 文

自動車排出ガス浄化触媒の劣化 (第2報)*

アルミナ担体に及ぼす添加金属の影響

大内 日出夫**, 堀 尾 友 一**, 八 巻 直 臣**

Deterioration of Oxidation Catalyst for Automotive Exhaust Emission Control (Part 2)*

Effect of Metal Additives on Thermal Stability of Activated Alumina

by Hideo Ohuchi**, Yuichi Horio** and Naoomi Yamaki**

Summary : The effect of metal additives on the thermal stability of an alumina support pellet was investigated to obtain the basic information of the deterioration of catalysts for automotive emission control.

The alumina support was impregnated with aqueous solutions of various metal salts to deposit metals of 1~4 wt% of the support, dried at 105°C in air, and then calcined at 1,000°C in air for 24 hours in an electric furnace.

Physical properties, such as pore distribution, specific surface area, crush strength, attrition loss and X-ray powder diffraction, were measured.

It was ascertained from the results that the desirable physical properties, such as high surface area, adequate pore structure, high attrition resistance, etc., of all heat treated supports were remarkably inferior to those of the fresh support, due to sintering accompanied by the phase transformation of γ -alumina to intermediates or α -alumina, and that the decrease in the surface area was proportional to the increase of the loss in attrition. It was further recognized that the metals promoting the thermal deterioration of the alumina support were Fe, Ti, Cr, B, Zn, etc., and the metals retarding the deterioration were Na, K, Mg, Ca, Ba, Ni, Th, etc.

1 結 言

世界でも最も厳しい日米両国の自動車排出規制基準を満たすため、自動車のエンジン改造、燃料改変、排気ガス後処理方式など多方面にわたる研究開発が進められ、一応の排出ガス対策方式が確立した^{1)~3)}。現在の基準を満たす対策車の多くは、エンジン改造方式と触媒浄化方式とに大別できるが、より厳しい基準 (NO_x 0.25 g/km; 0.41 g/mile) の達成や省エネルギーのためには、いずれの方式においても多くの技術的問題点が残されている。特に触媒式浄化の場合には、触媒の耐久性の向上およびアンモニア、硫酸ミストの発生、触媒物質の飛散などによる二次公害の防止は今後の大きな課題である。

筆者らは、先に粒状アルミナ担持白金酸化触媒の耐久試験を実施し、触媒劣化に関する報告を行った^{4), 5)}。類似の研究は、近年、自動車用酸化触媒が実用化された段階で数多く報告されているが⁶⁾、触媒の細孔構造、比表面積、機械的強度などの面からの検討は比較的少ない^{7)~10)}。

本報では、自動車用触媒の開発とその劣化に関する基礎的資料を得るため、アルミナ担体の耐熱性に及ぼす添加金属の影響

を担体の細孔構造、比表面積、摩損率、強度、アルミナの相の転移などの観点から考察した。

2 試 料

試験に供した担体は市販の住友化学製粒状活性アルミナ KHA 34 で、Table 1 に示す性状を有す。乾燥後の担体に、

Table 1 Properties of Fresh Activated Alumina Support

Al_2O_3	97.5~98.5 wt%	Bulk Density	0.65~0.72 g/cm ³
Fe_2O_3	0.03 wt%	Pore Volume	0.65 cm ³ /g
SiO_2	0.03 wt%	Surface Area	150 m ² /g
Na_2O	0.2~0.3 wt%	Pellet Diameter	2~4 mmφ

Table 2 Additives

Solution	Metal (wt%)	Solution	Metal (wt%)
Lithium Nitrate	1~4	Zirconium Oxychloride	1~4
Sodium Nitrate	1~4	Chromium Nitrate	1~4
Potassium Nitrate	1~4	Ferric Nitrate	4
Magnesium Acetate	1~4	Nickel Nitrate	1~4
Calcium Nitrate	1~4	Ammonium Tungstate	4
Barium Acetate	1~4	Zinc Nitrate	1~4
Thorium Nitrate	4	Boric Acid	1~4
Titanium Trichloride	4		

* 昭和51年3月18日受理

** 工業技術院公害資源研究所 (332 埼玉県川口市川口 3-1-1)
National Research Institute for Pollution and Resources
(3-1-1, Kawaguchi, Kawaguchi-shi, Saitama 332)

浸せき法に従って Table 2 の物質の金属を 1~4 wt% 担持させ、再び乾燥し、25 ml ルツポに入れ空气中、電気炉で 1,000°C、24 時間の焼成を加えたものを添加熱処理担体とした。

3 測定方法と装置

熱処理担体に対する測定諸元は比表面積 (S)、細孔容積 (V)、細孔分布、圧壊強度、摩損率 (θ)、およびアルミナの相の転移である。

窒素ガス吸着法による比表面積の測定には、Carlo Erba 製ソーブトマチック 1800、細孔構造の測定には水銀圧入法による Aminco 製ポロシメーターを用いた。ただし、水銀の接触角に対する試料毎の補正はしていない。また平均細孔半径 ($\bar{r}$) は $2 \times V/S$ として求めた。

摩損率は 11.5 ml の摩損試験用容器の中に 1/3 in 鋼球 2 個と担体約 4.5 ml を入れ、加振器 (ナック電子製、マイクロミル MM-2 A、加振幅 7.5 mm) による 2 分間の加振後、ふるい分けし式 (1) で求めた。

$$\text{摩損率 (\%)} = \frac{9 \text{ メッシュふるい下重量 (g)}}{\text{担体重量 (g)}} \times 100 \quad (1)$$

粒状担体の圧壊強度は、担体の粒径を補正して式 (2) で求めた。

$$\text{圧壊強度 (kg/cm}^2\text{)} = \frac{\text{圧壊荷重 (kg)}}{(\text{粒径})^2 (\text{cm}^2)} \quad (2)$$

アルミナの相の転移に関しては、島津製自記 X 線回折装置 VD-1 (Cu-K α , 30 kV, 15 mA) を用いた。アルミナの転移の定性的目安として γ -アルミナ相対強度と α -アルミナ相対強度を式 (3) のように定めた。

$$I_\gamma = \frac{I_{D\gamma}}{I_{F\gamma}}; \quad I_\alpha = \frac{I_{D\alpha}}{I_{NON\alpha}} \quad (3)$$

I_γ : γ -アルミナ相対強度

$I_{D\gamma}$: 添加熱処理担体の回折最強ピーク高さ (dÅ: 1.32)

$I_{F\gamma}$: 未処理担体の回折最強ピーク高さ (dÅ: 1.32)

I_α : α -アルミナ相対強度

$I_{D\alpha}$: 添加熱処理担体の回折最強ピーク高さ (dÅ: 2.09)

$I_{NON\alpha}$: 無添加熱処理担体の回折最強ピーク高さ

(dÅ: 2.09)

4 測定結果

4.1 熱処理担体の圧壊強度と比表面積

無添加および 4 wt% 添加熱処理担体の圧壊強度は全て未処理担体の強度 (50 kg/cm 2) に比べてほぼ半分以下であるが、無添加熱処理担体の強度に比べれば Mg, Th, B, Ba, Ca, Ni の添加熱処理担体の方が強く、Fe, W, Ti 添加熱処理担体はより弱い。

比表面積に及ぼす添加物の影響も同様な傾向にあり、圧壊強度と比表面積との間には Fig. 1 に示すようにほぼ直線的な関係があった。ただ B 添加熱処理担体は例外で、大幅な比表面積の減少にもかかわらず、強度の低下は Ba, Mg 添加担体の強度に近い。

4.2 熱処理担体の細孔構造

熱処理担体の細孔構造に及ぼす添加金属の影響は細孔容積の

Fig. 1 Effects of Additives (4 wt% as Metal) on Surface Area and Crush Strength of Alumina Supports Heated at 1,000°C in Air for 24 hr

Fig. 2 Effects of Additives (4 wt% as Metal) on Pore Distribution of Alumina Supports Heated at 1,000°C in Air for 24 hr

Fig. 3 Effects of Additives (4 wt% as Metal) on Pore Distribution of Heat-Treated Alumina Supports

Fig. 4 Effects of Additives (4 wt% as Metal) on Pore Distribution of Heat-Treated Alumina Supports

減少, 平均細孔半径の増大, 孔径 120 Å 以下のマイクロポアの減少など細孔分布の変化として現れている (Fig. 2, 3 および 4)。800 Å 以上のマクロポア容積は Fe, Zn, Ti 添加熱処理担体によく, Fe, W, B 添加の場合にはマイクロポアが全く消失し, これらの平均細孔半径は未処理担体のそれ (75 Å) に比べて約 160 Å 以上も拡大している。しかし, 細孔容積の減少が著しい B 添加熱処理担体だけはマクロおよびマイクロポアが少なく, 細孔が径 200~400 Å に集っている。

一方, Ba, Ca, Th の添加熱処理担体の平均細孔半径は約 150 Å で未処理の場合に比べて拡大してはいるが, 無添加熱処理担体の平均細孔半径 (205 Å) よりも小さくマイクロポアが多く残存している。Zr, Mg, Ni 添加熱処理担体の細孔分布は上記三者に比べてややマクロポアが多い。

4.3 添加熱処理担体の摩損率および比表面積に及ぼす金属添加濃度の影響

無添加熱処理担体の摩損率と比表面積はそれぞれ約 60% と 50 m²/g であったが, 添加熱処理担体のそれらに及ぼす添加濃度の影響を Fig. 5 に示す。

低濃度の Li 添加は担体の耐摩損性と比表面積を低下させるが, 濃度の増加に伴ってそれらは増大する傾向にある。B 添加により担体の摩損率は増加するが添加濃度によって摩損率の差異は生じない。しかしその比表面積は添加濃度が高まるにつれて減少している。

Na 添加熱処理担体の耐摩損性と比表面積は添加濃度の増加につれて増大する傾向にあって, Na 3 wt% の場合, 試験試料のうち最も大きな比表面積を示した。Mg, K, Ca の場合, 濃度の及ぼす傾向は三者共ほぼ同じで, 添加濃度が高まるにつれて耐摩損性と比表面積は直線的に増加する。

Cr の添加によって担体の摩損率が增加する。比表面積は 2 wt% 添加まで大幅に減少するが, より濃度が高まるとわずかに増加する傾向を示す。Zn 添加熱処理担体の摩損率は低濃度側で高く, 比表面積は比較的小さい。Zr 添加の場合も, 低濃度側で耐摩損性と比表面積が小さく, 2~4 wt% 添加での摩損率と比表面積はそれぞれ 50% と 65 m²/g 程度であった。

Ni 添加の場合, 1 wt% 添加担体の耐摩損性と比表面積は低けれども, 添加濃度の増加に伴いそれらは増大し, 試料中最

も高い耐摩損性を示した。Ba 添加熱処理担体の耐摩損性は Na, Mg, Ca, Ni などの場合と同じく, 濃度の増加に伴い増大し, また 4 wt% 添加担体の比表面積は大きく Na 3 wt% 添加のそれに相当していた。

以上の結果から, 添加熱処理担体の摩損率と比表面積との間には次の実験式が成立した。

$$\theta = 102 - 0.98 S, \quad \hat{\sigma} = 8.6 \quad (4)$$

θ : 摩損率 (%)

S : 比表面積 (m²/g)

$\hat{\sigma}$: 標準偏差 (%)

4.4 添加熱処理担体の X 線回折

圧壊強度試験に供した添加熱処理担体の X 線回折図を Fig. 6(1)~(13) に示す。未処理担体は 35~50° (2 θ) の範囲に三つのブロードな回折線と 67° (2 θ) の回折線が認められ, γ -アルミナより構成されているが, 無添加熱処理担体では中間転移アルミナと α -アルミナの回折線が認められ, γ -アルミナの不完全な α 化が進行していることが判る。

Ba, Th, Ca 添加熱処理担体の回折図では, 未処理担体に類似して α -アルミナの回折線が全く観測されないが, Ca 添加の場合には $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (ASTM File No. 23-1037) の回折線が認められた。B 添加熱処理担体においても α -アルミナは検出されないが, 中間的転移アルミナと $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ (File No. 9-248) の回折線が観測された。

Mg 添加熱処理担体では無添加熱処理担体の α -アルミナ回折強度よりは弱い α -アルミナの回折線が認められ, またブロードな Mg-Al-O (File No. 10-238 a) の回折線も認められる。Ni 添加熱処理担体の回折図は Mg 添加の場合に類似してスピネルが完成していないようであり, また $2\text{NiO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ (File No. 22-451) や $\delta\text{-NiO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$ (File No. 20-776) に近い回折線を得たが明確ではなく, Ni 添加による γ -アルミナであるかあるいは添加金属の固溶によるシフトによるものかは不明である。

W, Zr 添加熱処理担体の α -アルミナ回折強度は Ni, Mg の場合の強度におよそ相当しているが, 中間アルミナの回折強度はむしろ無添加熱処理担体のそれに近い。

Ti, Zn, Fe 添加熱処理担体では熱処理による α 化がさらに進行して, Fe 添加の場合にはほとんどが α -アルミナに転移している。Ti 添加担体には TiO_2 (File No. 21-1276) が検出された。

これらの添加熱処理担体の回折図から α -アルミナの回折相対強度 (I_α) と γ 族アルミナの相対強度 (I_γ) を求め, 各添加金属毎に表示すると Fig. 7 のようになり, 添加金属の種類によってアルミナの相の転移に差異が生ずることが認められた。

5 考 察

排出ガス浄化酸化触媒の使用温度が 350~850°C 程度であっても, アルミナ担体の α 化はわずかながら進行する⁵⁾。また, エンジンの失火時には, 触媒温度が容易に 1,000°C 以上に達し, 時には浄化装置と触媒とが溶結し, アルミナ担体の全てが α -アルミナに転移することもある¹¹⁾。

Fig. 5 Effects of Additives on Surface Area and Attrition Loss of Heat Treated Alumina Supports

Fig. 6(1)~(13) X-Ray Diffraction Spectra of Fresh Alumina Support, Heat Treated Alumina Support and Doped-Heat Treated Alumina Supports

このような過熱によって変質した担体に相当するものが無添加熱処理担体で、これは自動車触媒担体としての要求特性（高い比表面積、適当な細孔構造、高い機械的強度など）が未処理担体に比べて劣っていた。この熱的劣化の原因は、X線回折結果と細孔構造の変化から、 γ -アルミナの立方最密充てん構造から六方最密充てん構造への相の α 転移を伴う焼結現象によるものと考えられる^{12)~16)}。すなわち、未処理担体に比べて無添加熱処理担体の細孔容積が約8%縮少し、比表面積が約67%も減少していることから考えれば、アルミナ微粒子の焼結、増大によりアルミナ担体は粗雑な構造となり^{17), 18)}、河野¹⁹⁾に従えば、微粒子接点の数あるいは接点結合力の低下によって担体の機械的強度が減少したものと解釈される。

Fig. 7 Effects of Additives (4 wt% as Metal) on Phase Transformation of Doped-Heat Treated Alumina Supports

添加熱処理担体においても、無添加熱処理担体と同様に細孔径が拡大し、比表面積が減少していることから、アルミナ結晶が六方最密充填構造であっても、その集合体が三次元的に粗雑なアルミナ担体に変質したものと考えられる。このことは、添加熱処理担体の比表面積の減少に比例して機械的強度も低下する実験結果や、圧縮強度の低下が大きな添加熱処理担体でのアルミナの相の変化も大きく、また添加熱処理担体の比表面積と α 化の程度との直線的関係²⁰⁾などによって支持されると考えられる。

添加金属の中には自動車触媒担体の要求特性を維持する金属と失わせる金属とがあることが認められ、前者は Na, K のアルカリ金属、アルカリ土類金属および Ni と Th であった。Na, K はアルミナとの焼成により熱的に安定な β -アルミナ ($R_2O \cdot 11 Al_2O_3$) を形成し²¹⁾、またアルカリ土類金属もサブクラス β -アルミナとも考えられる $3 RO \cdot 16 Al_2O_3$ を形成して担体の耐熱性を高めるとされ^{21), 22)}、本実験結果と一致している。後者は Fe, B, Cr, Ti, Zn などの金属である。

Li 添加熱処理担体では熱的に安定な γ -アルミナ ($Li_2O \cdot 5 Al_2O_3$) の形成が考えられるが²³⁾、Na や K の場合に比べて比表面積や耐摩損性がかなり低い。R.M. Levy らによれば²⁴⁾、Li 添加 1 wt% 以下で 900°C 熱処理担体の比表面積は無添加担体のそれより小さく、Li 濃度の増加につれてさらに減少している。また同じ添加濃度での比表面積の大きさは、Mg, Li, Na の順である。本実験の Li 1 wt% 添加担体の比表面積が小さいことは、このような添加濃度の効果によるものと考えられるが、Na 添加に関して前記の事実と逆の結果であり明確ではない。

また、Mg, Ni, Zn, Fe などはアルミナとの焼成でスピネルの形成が考えられるが²⁵⁾、本実験では不明確な Mg-Al-O あるいは Ni-Al-O 系の回折線を得ただけで完全なスピネルは検出できなかった。これは $RO \cdot Al_2O_3$ に相当する添加物の不足、工業用担体に含まれる不純物の影響あるいは焼成条件の相違によるものと推測される。しかし、担体の要求特性の維持に効果のあった Mg, Ni, 添加担体では α -アルミナのほかに R-Al-O の結晶あるいは不完全なスピネルが成長していることから、これらの結晶の成長はアルミナの α 化を抑制したと解釈される。

一方、Th は S.E. Voltz らの公報²⁶⁾と同様に担体の要求特性を維持する作用を有するが、放射性元素であるため大気排出が予想される自動車触媒担体への利用は不適である。B も γ -アルミナの α 化を抑制するが、焼成収縮効果が著しい。B 添加担体の焼成による変質は、他の添加金属担体と異なり、シリカ-アルミナ担体の挙動²⁷⁾に近く、また、収縮により緻密な担体であっても高い摩損率を示したことは微粒子間の結合力が低下したことによるものと考えられる。

担体の要求特性を大幅に失わせた金属 (Fe, Ti, Cr など) は α -アルミナの焼結促進剤となるもので、 α 転移温度、粒成長活性化エネルギーを低下させるものである^{17), 18), 28)}。この場合、担体の粗雑化と酸化物の固溶の影響もあって、比表面積や機械的強度が著しく減少したと考えられる。

6 結 言

アルミナ担体に及ぼす添加金属の影響を検討した結果、1,000°C, 24 hr, 空气中熱処理担体の細孔構造、機械的強度およびその結晶構造は未処理担体に比べて著しく相違し、それらの比表面積と機械的強度は大幅に減少した。また添加熱処理担体の比表面積と機械的強度との間にはほぼ直線的関係があることが認められた。

自動車触媒用担体としての要求特性 (高い比表面積、適当な細孔構造、高い機械的強度、熱的・化学的安定性など) を比較的維持する金属は Na, K, Mg, Ca, Ba, Th, Ni など、担体の熱的劣化を著しく促進する金属は Fe, Ti, Cr, Zn, B などであった。

これらの添加金属の効果には、金属の添加濃度、固溶速度、イオン半径、気散などが関係し、またアルミナ微粒子の成長、スピネルの形成、相の変化、担体の性状、焼成条件などにも支配されると考えられる。これに関する実験結果は相反する場合も多いので、金属が影響する過程に対する検討は今後の研究課題である。

終りに当り、昭和 49 年度卒業生中央大学川路裕泰、東海大学渡辺誠両君の協力に対し深謝すると共に、適切な教示を賜った当研究所江木弘三氏並びに千葉淳治氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 中公大気部会公専門委, “自動車の窒素酸化物排出低減のための技術に関する評価”, 昭和 49 年 12 月.
- 2) 環境庁大気保全自動車公害課, “自動車排出ガス対策の課題”, ぎょうせい, 昭和 51 年 2 月.
- 3) NAS, “Report by the Committee on Motor Vehicle Emissions”, (Feb. 1973); *ibid.*, (Nov. 1974).
- 4) 青山兵五郎, ほか, 公害, 9, 186 (1974).
- 5) 大内日出夫, ほか, 石油誌, 18, (3), 187 (1975).
- 6) 例えば, Wei, J., *Advances in Catalysis*, 24, 57 (1975) の引用文献や安藤宏ほか, 石油誌, 18, (6), 513 (1975) の文献紹介.
- 7) Yarrington, R.M. et al., *J. Air Poll. Control Assoc.*, 20, 398 (1970).
- 8) Roth, J.F., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 10, 381 (1971); SAE Paper 730277.
- 9) Goodsel, A.J., *Powder Technol.*, 9, 191 (1974).
- 10) Hegedus, L.L. et al., *J. Catalysis*, 37, 127 (1975).
- 11) 大内日出夫, 産業公害防止技術, 28 (昭和 50 年版).
- 12) 舟木好右衛門ほか, 電化, 28, 358 (1960).
- 13) 山口悟郎, 化学と工業, 17, 1326 (1964).
- 14) Osment, H.E., *SAE Paper*, 730276.
- 15) 藤田英一ほか, “焼結および固体反応の基礎”, (1973) 窯業協会.
- 16) Clark, P.W. et al., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 49, 305 (1950).
- 17) 若尾芳之ほか, 名工試報, 11, 588 (1962).
- 18) 加藤修三ほか, 窯協, 72, 204 (1964); 同誌, 74, 61 (1966).
- 19) 河野尚志, ケミカルエンジニアリング, 3, 217 (1963).
- 20) Bye, G.C. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 367 (1974).
- 21) Smith, A.E. et al., U.S. 2,422,172 (1947); U.S. 2,454,227 (1948).
- 22) Hoekstra, J. et al., U.S. 3,388,075 (1966).
- 23) Smith, A.E. et al., U.S. 2,474,440 (1949).
- 24) Levy, R.M. et al., *J. Catalysis*, 9, 76 (1967); *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 7, 217 (1968).
- 25) 山口悟郎, 窯協, 61, 594 (1953).
- 26) Voltz, S.E. et al., U.S. 2,810,698 (1957).
- 27) Schlaffer, W.G. et al., *J. Phys. Chem.*, 69, 1530 (1965).
- 28) 浜野健也, セラミック, 7, 231 (1972).