

自動車排気ガス処理触媒の物性変化

芳住 邦雄 大平 俊男

1 序

都市における大気汚染、とりわけ光化学スモッグの発生要因として自動車排気ガスの比重の大きなことは衆目の一致するところである。この自動車排気ガスの浄化方法は、燃料の燃焼過程に作用させる方法と燃焼後の排気ガスを処理する方法とに大別されるが、後者のカテゴリーに属するものうちでは触媒式再燃焼装置が最も有効なものの一つである。かかる触媒式再燃焼装置の開発は1950年代から米国で始められ、わが国においても数種のメーカーにより手掛けられている。その浄化効果の耐久性^{1), 2), 3), 4)}については、筆者らあるいは^{5), 6), 7)}その他の詳細な報告がなされている。東京都公害局による浄化能力確認試験では、11種中8種⁸⁾のものを浄化能力を有するものと認定した。それらの1万km走行における面積減少率は、COについて最高96.9%、8種平均73%であり、総炭化水素(HC)については最高78.3%、8種平均54%であって、十分実用性があると考えられている。これらの浄化効果の顕著な触媒には、従来アルミナに担持された白金触媒を主成分とするものが多く用いられてきているが、なかには低廉なコストをねらった重金属酸化物系の触媒を用いているものもある。

自動車排気ガス用触媒の耐久性について物性面から解明した報告は見あたらない。本報告では、前述の浄化能力確認試験において不合格となった触媒式再燃焼装置を用いて、実車試験をした場合の触媒の物性変化について述べる。すなわち、触媒の耐久性支配因子を触媒物性の面から検討し、さらに有効な触媒探索のための基礎的な情報を得ることを目的としている。

2 実験方法

(1) 実験車

実験に使用した車輛は、既走行距離約2万kmであり、4サイクル、4シリンダ、シリンダ容積1,600ccの機関を搭載している国産車である。使用燃料は市販レギュラ

ガソリンである。

(2) 触媒式再燃焼装置

触媒式再燃焼装置は、市販のものであり、円柱形ペレット状触媒を充填してある。排気マニホールドから約100cmの位置に取付けた。

(3) 排気ガス分析

試験車をシャシーダイナモ上で運転し、触媒式再燃焼装置の前および後から排気ガスを採取し、堀場製作所製MEXA-18Sにより各成分を分析した。分析システムの詳細は別報⁹⁾と同一である。触媒式再燃焼装置による浄化効率⁹⁾は、各成分濃度を補正濃度に換算した後求めた。

(4) 触媒物性の測定

触媒を排気ガス処理に使用した前と後における物性の変化について、X線回折装置、蛍光X線装置、BET装置、差熱分析装置(DTA)および木屋式硬度計によって測定した。

(5) 試験走行

試験車の走行は、当公害研究所の通常業務によるものであり、都内走行がほとんどである。

本実験における総走行距離は、約3,000kmである。

3 実験結果および考察

(1) 排気ガス浄化効率の変化

触媒式再燃焼装置の使用による浄化効率の推移は、表1に示したとおりである。初期には、4モード平均で、COおよびHCについて共に80%以上の効果を有していたものが、3,000kmの走行で大幅にその浄化能力が減ってしまったことがわかる。

(2) 触媒重量の変化

触媒は、試験開始時に未使用触媒2,000gを装填した。3,000km走行後に触媒重量を測定したところ640gが存在していた。したがって差引き1,360gの触媒が減少しており、3,000kmの走行の間にこれらが、大気中に放出されてしまったことになる。なお減少率で示せば、68%

表1 浄化効率 (単位:%)

走行距離	運転条件	CO	HC
0 km	ID	89	90
	40km/hr	71	60
	60	66	55
	4 mode	84	85
3,000km	ID	28	7
	40km/hr	8	10
	60	11	8
	4 mode	37	18

である。

(3) 触媒強度

触媒の強度を一般的に測定する方法はいまだ確立されていないが、ここでは木屋式硬度計により触媒の圧縮破壊強度を測定した。

強度を測定するには、同一形状のものについて比較しなければならないのであるが、本実験では使用後において触媒の形状が変化しているため、比較的形状の一致しているものについての単なる圧縮破壊力を測定した。その結果を表2に示した。3,000kmの走行により、触媒の強度は1/4に減じていることがわかる。

表2 触媒強度と比表面積の変化

	圧縮破壊強度 (kg)	比表面積 (m ² /g)
使用前触媒	10	120
使用後触媒 (3,000km走行後)	2.5	51

自動車排気ガスは、多量の水分を含む複雑な系であり、この雰囲気中で、加熱冷却を繰り返したことにより、触媒はその強度を減じたものと考えられる。

(4) 蛍光X線分析

触媒の化学組成を蛍光X線分析装置を用いて測した。その分析条件を表3に示す。図1は、使用前触媒の蛍光X線図形であるが、触媒中には多量のCuと、少量のFeおよびCrが含有されていることがわかる。また、Crに比してFeの含有量が多くなっている。

使用後の触媒についての結果が図2であり、Pbのピークが現出しており、使用によりガソリン中のPbが触媒に付着することが確認された。この付着したPbが、触媒表面の活性点を被毒する効果を有し、浄化効率を低

表3 蛍光X線分析条件

ターゲット	W
電圧	30KV
電流	10mA
走査速度	2°/min
分光結晶	LiF
機種	オランダ・フィリップス社製 蛍光X線分析装置

下させる一因となっていると考えられる。

(5) 触媒比表面積測定

触媒の比表面積 (m²/g) をN₂ガスを用いたBET装置により測定した。その結果を表2に示す。これから、3,000kmの走行の結果、触媒の比表面積は、使用前の40%程度に減少してしまっていることがわかる。

これは触媒が使用され、触媒表面でCOあるいはHCが燃焼し触媒が高温にさらされたことによるものであると考えられる。すなわち触媒が加熱され、触媒自体の焼結が起これば表面積が減少したと考えられる。

焼結は、いわゆる被毒とともに触媒の活性劣化の要因であり、本実験の浄化効率の一つの減少原因であろう。

(6) X線回折

触媒の結晶構造をX線回折装置により測定した。測定条件を表4に示す。比較のため使用前および使用後の触媒ばかりでなく電気炉で800℃ 3時間焼成したものと、DTAにより980℃まで昇温したのものについても測定した。

図3は、使用前触媒のX線回折図形であるが、無定形結晶の様相を呈しており、比較的小さな酸化銅 (CuO) および銅アルミナスピネル (CuAl₂O₄) のピークが認められる。

表4 X線回折分析条件

ターゲット	Cu
フィルター	Ni
電圧	30KV
電流	20mA
走査速度	2°/min
機種	オランダ・フィリップス社製 X線回折装置

図1 使用前触媒の蛍光X線図形

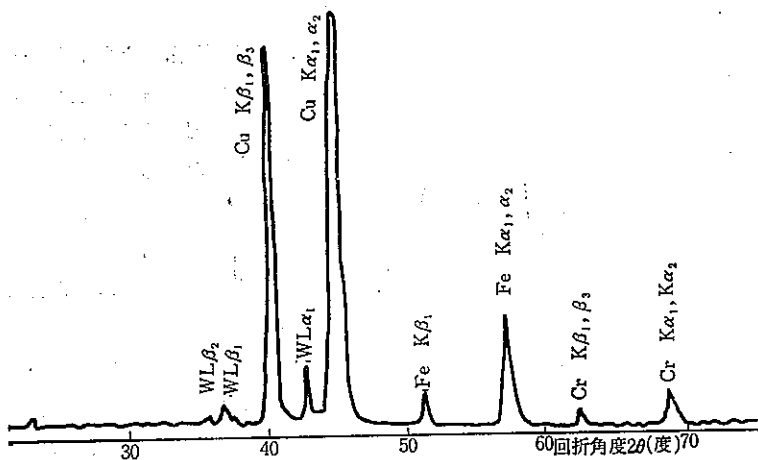


図2 使用后触媒の蛍光X線図形

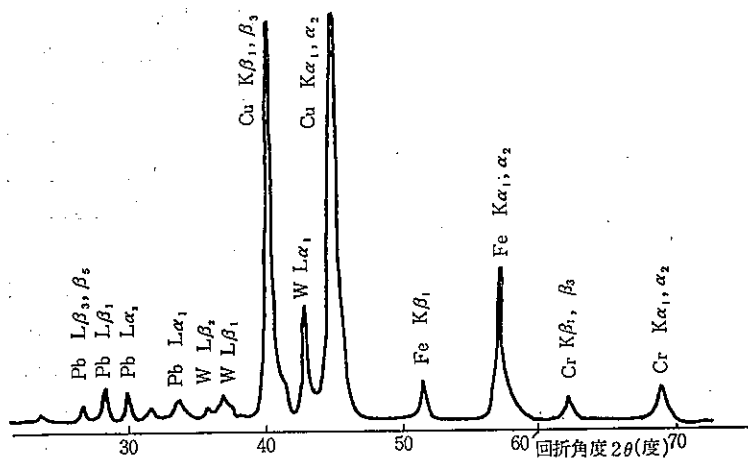
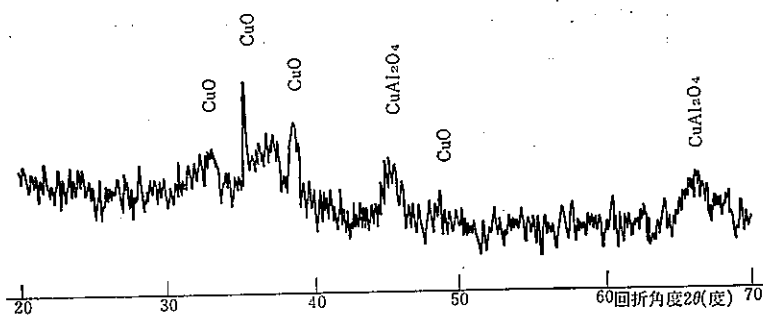


図3 使用前触媒のX線回折図形



使用后触媒のパターンは図4であり、電気炉で800°Cに焼成した触媒の結果は図5である。これらは、ほぼ一致するパターンを示しており、CuOのピークはほとんど認められなくなり、CuAl₂O₄のピークが強く現われてき

ている。

図6は980°Cまで升温した後の触媒のX線回折図形である。CuAl₂O₄のピークに加えてアルファ・アルミナ(α-Al₂O₃)のピークが非常に大きく現われている。

以上から、触媒の組成は、触媒調製時には一部結晶化したCuOおよびCuAl₂O₄を含む無定形のCuO-Al₂O₃系により構成されていることがわかった。

これが、触媒式再燃焼装置において使用された結果、加熱されCuOとAl₂O₃とが反応しスピネルを形成しCuAl₂O₄になるものと考えられる。したがってCuOのピークは消失したのである。また使用後の触媒と800°Cで焼成した触媒のパターンが一致したことから、触媒は使用時には最大800°C程度まで加熱されていると考えられる。

980°Cまで加熱された触媒は、無定形のアルミナが結晶化し、α-Al₂O₃となったものと考えられる。

一方、蛍光X線分析により存在が認められたFeおよびCrは、銅クロムスピネル(CuCr₂O₄)および銅鉄スピネル(CuFe₂O₄)として存在しているものと考えられるが、これらのピークはCuAl₂O₄のピークと重畳して明確な分離は困難であった。

(7) 熱分析

熱天秤を併置した理学電機製DTAにより触媒の組成変化について測定した。大気中雰囲気で、10°C/minの速度で980°Cまで升温させたところ使用前および使用後の触媒とも大きな相異はなく、顕著な熱変化は存在せず、重量変化も認められなかった。

これは、X線回折の結果で述べた結晶構造の変化と一

図4 使用後触媒のX線回折図形

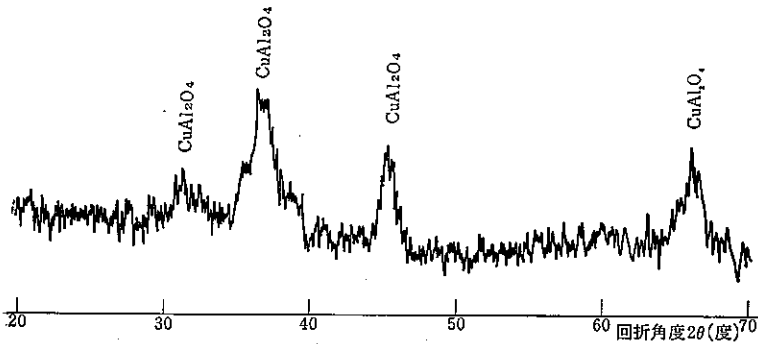


図5 800°C 焼成触媒のX線回折図形

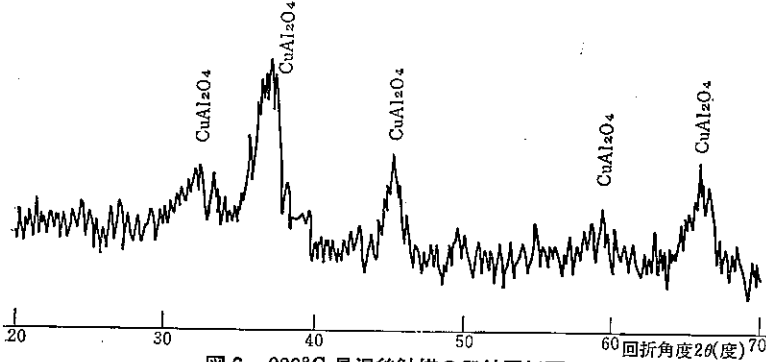
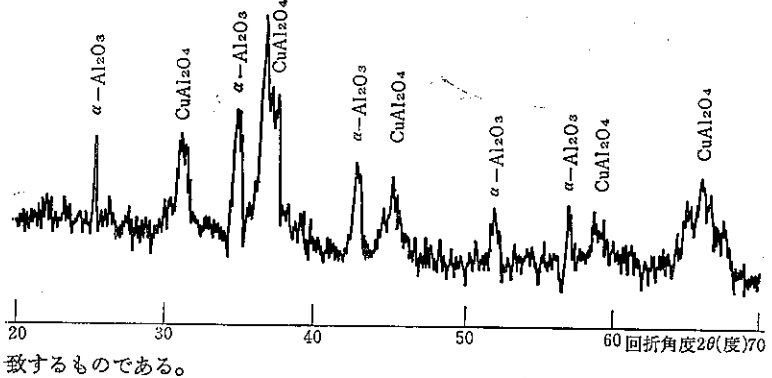


図6 980°C 昇温後触媒のX線回折図形



致するものである。

4 結 論

本実験で用いた触媒式再燃焼装置は、3,000kmの実車走行の結果、浄化効率は大幅に減少し、かつ充填触媒量は当初の約1/3になってしまった。

この現象を触媒物性の観点から検討し、使用触媒について以下のことを明らかにした。

(1) 触媒は無定形の $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ を主成分としており、その一部は結晶化し CuO および CuAl_2O_4 となって

いる。Fe および Cr が添加されている。

(2) 使用の結果、 CuO は消失し CuAl_2O_4 の生成結晶化が進行する。

(3) 使用後の比表面積は、当初の約40%に減じている。

(4) 使用後の触媒強度は、当初の約1/4に減じている。

(5) 使用後の触媒には Pb が付着している。

以上のことから、本実験で用いた触媒はスピネル生成による結晶化、焼結による表面積の減少、および Pb の付着による被毒等によりその活性を劣化させたと考えられる。また、触媒は、加熱・冷却を繰返す再燃焼装置としての使用の結果その強度を減じ、摩滅、碎粉化されその一部は大気中に放出され、触媒量の減少による浄化効果の減退をきたしたと考えられる。

なお本実験に用いた触媒は、東京都公害局の浄化能力確認試験で不合格となったものであり、本報告が、触媒式再燃焼装置の有用性を否定するものではないことはいうまでもない。

終りに、触媒分析に際しご指導いただいた東京工業大学小松和藏教授に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 東京都公害研究所, 早稲田大学理工学部, 公害資源研究所: 自動車排気ガス浄化装置の性能調査報告 昭和43年度
- 2) 東京都公害研究所, 公害資源研究所: 自動車排気ガス浄化装置の性能調査報告 昭和44年度
- 3) 飯田靖雄, 久保田喜美雄, 大平俊男他:

- 東京都公害研究所年報 2 88(1971)
- 4) 東京都公害局規制指導部：触媒式再燃焼装置浄化能力の確認に関する報告書 (1973)
 - 5) Oil & Gas Journal : March 30, 1970 P. 56
 - 6) Schwochert, H.W : SAE Paper 690503
 - 7) 八巻直臣：公害 2 33 (1967)
 - 8) 小笠原貞夫：自動車技術会シンポジウム予稿 (1971)
 - 9) 芳住邦雄, 飯田靖雄, 井上浩一, 久保田喜美雄, 大平俊男：東京都公害研究所年報 4 85 (1973)