

新規耐熱性アルミナの開発 と三元触媒への応用

八戸工業高等専門学校

物質工学科

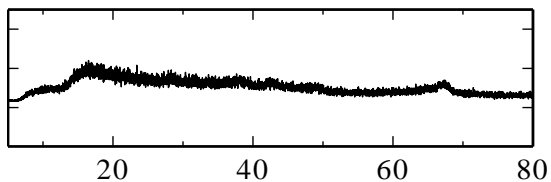
長谷川 章

耐熱性アルミナ

- アルミナは高い比表面積を示すことから工業用触媒や自動車排気ガス浄化触媒に応用。
- 高温では焼結しやすい
- 高温・水蒸気雰囲気では焼結が促進

自動車排気ガス
高温かつ燃焼に伴う水蒸気
→ 焼結が進行しやすい

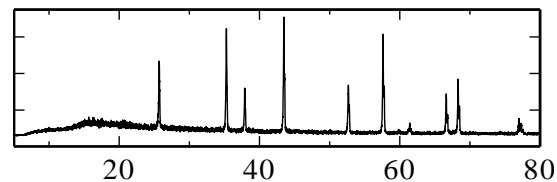
γ -アルミナ



比表面積100m²/g以上

焼結

α -アルミナ



数m²/g

三元触媒の性能向上に耐熱性アルミナの開発は極めて重要！！

既存の耐熱性アルミナの合成方法

原料……アルミニウム塩、アルミニウムアルコキシド

合成方法……沈殿法、共沈法、ゾルゲル法他

添加物…… SrO、BaO、La₂O₃、ZrO₂、SiO₂がアルミナの相転移抑制に効果

Table 1 Specific surface areas of 10 wt% M_xO_y/Al₂O₃ prepared by a chemical mixing procedure

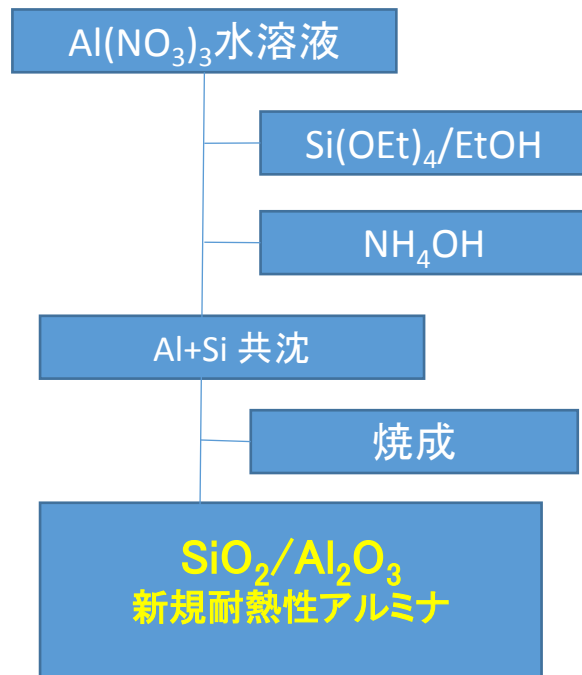
Composition	Raw material		Specific surface area (m ² /g) Calcination temperature (°C)			
	Al ₂ O ₃	M _x O _y	550	800	1000	1200
Al ₂ O ₃	Al(OPr ^t) ₃		241	122	62	5
MgO/Al ₂ O ₃	Al(OPr ^t) ₃	Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	370	97	18	n.d.
CaO/Al ₂ O ₃	Al(OPr ^t) ₃	Ca(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	335	105	24	n.d.
SrO/Al ₂ O ₃	Al(OPr ^t) ₃	Sr(NO ₃) ₂	382	198	81	8
	Al(OPr ^t) ₃	Sr(OPr ^t) ₂	401	254	153	43
	Al(OBu ^s) ₃	Sr(OPr ^t) ₂	239	214	116	14
	Al(OBu ^s) ₂ (C ₆ H ₉ O ₃)	Sr(OPr ^t) ₂	355	141	36	10
BaO/Al ₂ O ₃	Al(OPr ^t) ₃	Ba(NO ₃) ₂	415	158	99	17
	Al(OPr ^t) ₃	Ba(OEt) ₂	364	219	171	97
	Al(OPr ^t) ₃	Ba(OBu ⁿ) ₂	375	196	152	96
	Al(OBu ^s) ₃	Ba(OBu ⁿ) ₂	355	179	165	31
La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Al(OBu ^s) ₂ (C ₆ H ₉ O ₃)	Ba(OBu ⁿ) ₂	345	130	85	17
	Al(OPr ^t) ₃	La(NO ₃) ₃ ·6 H ₂ O	185	110	79	9
	Al(OPr ^t) ₃	La(OPr ^t) ₃	330	217	144	33
	Al(OBu ^s) ₃	La(OPr ^t) ₃	305	226	148	42
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Al(OBu ^s) ₂ (C ₆ H ₉ O ₃)	La(OPr ^t) ₃	281	135	71	9
	Al(OPr ^t) ₃	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	309	139	36	n.d.
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	Al(OPr ^t) ₃	Zr(OPr ⁿ) ₄	351	260	122	10
	Al(OBu ^s) ₃	Zr(OPr ⁿ) ₄	374	195	109	4
	Al(OBu ^s) ₃	Zr(OPr ⁿ) ₄	275	164	68	3

Calcination time : 3 h. C₆H₉O₃ : CH₃COCHCOOC₂H₅⁻ anion. n.d.: no data ; calcination at 1200°C was not performed because samples calcined at 1000°C showed very low specific surface areas.

既存の耐熱性
アルミナの例

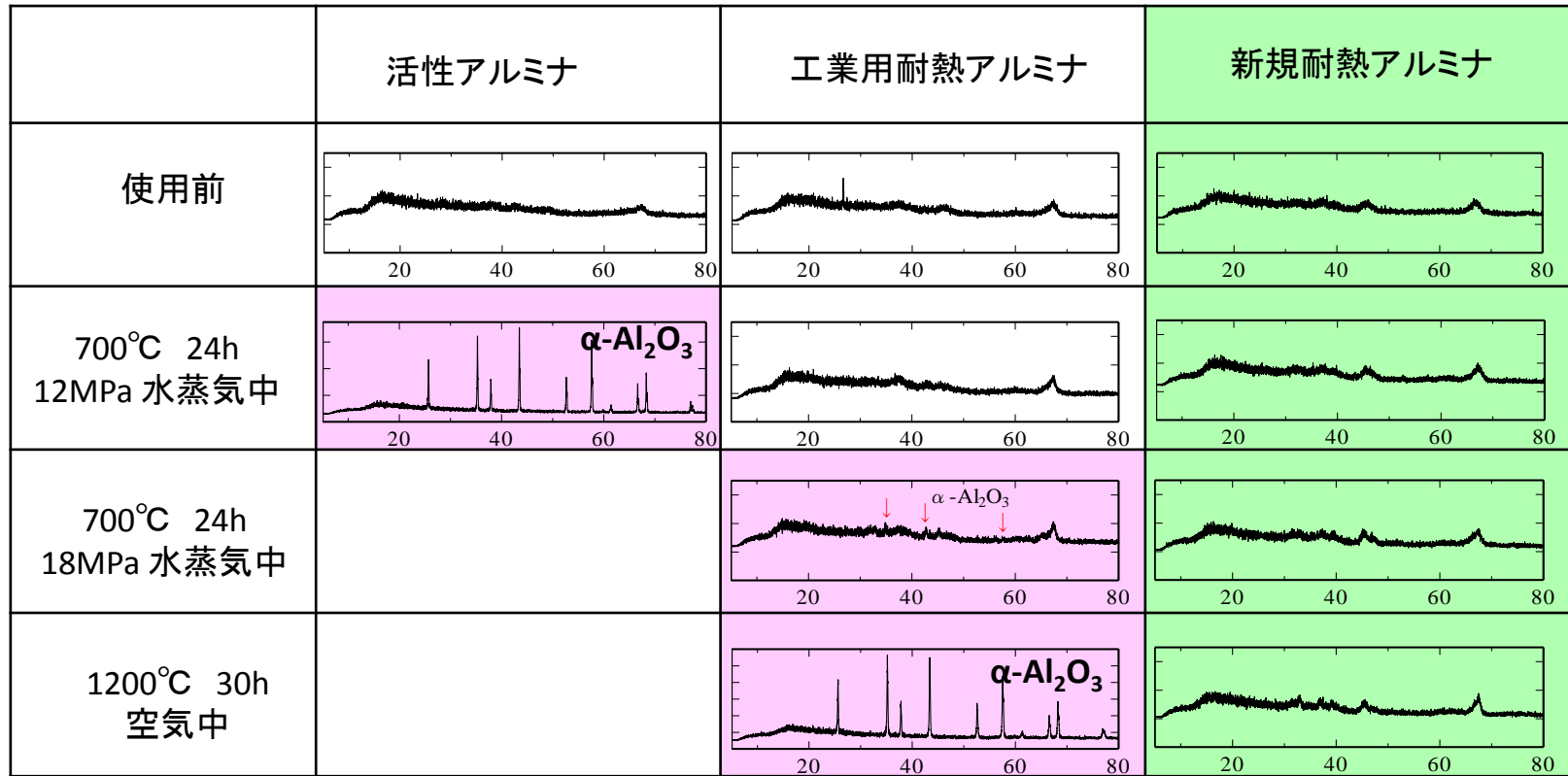
新規耐熱性アルミナの開発

- 八戸高専とルネッサンス・エナジー・リサーチは、量産化が期待される新規耐熱性アルミナの合成に成功



アルミニウムの原料に安価な硝酸塩を使用し、常圧における共沈法によって、きわめて高い耐熱性を示すアルミナの合成が可能になった。

アルミナのエージングに伴う結晶構造の変化



α - Al_2O_3 の生成なし

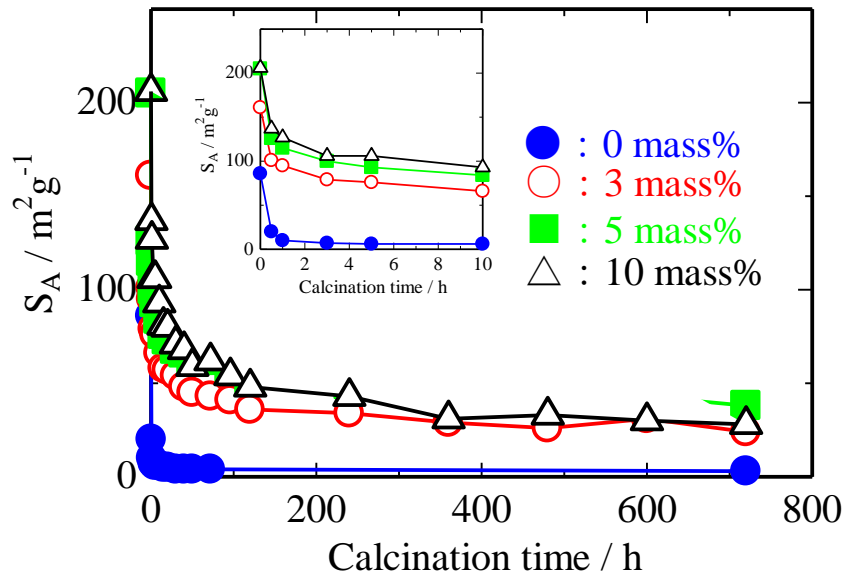
アルミナのエイジングに伴う比表面積、結晶構造の変化

表 エーシング後の比表面積とアルミナ結晶相

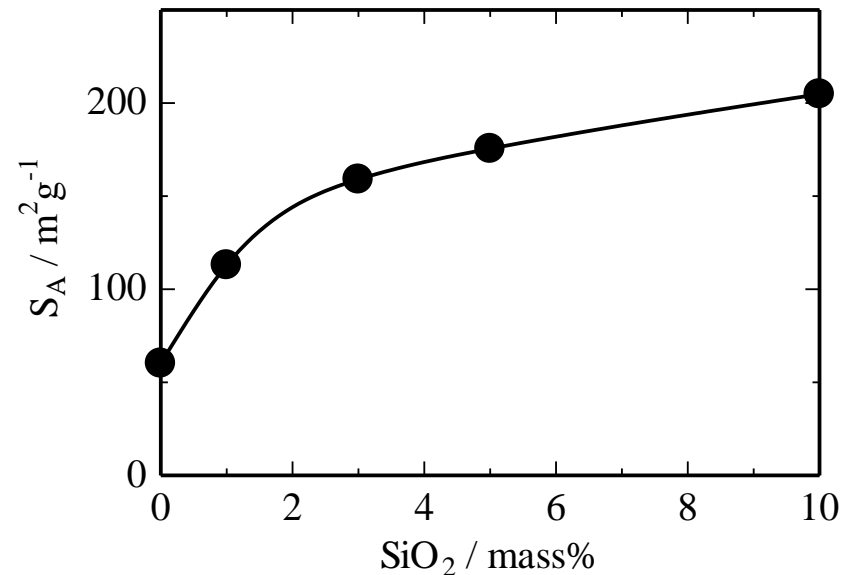
Sample	SiO ₂ /mass%	エイジング前		700°C 18MPa 水蒸気中24h		1200°C 空气中30h	
		S.A. /m ² g ⁻¹	アルミナ 結晶相	S.A. /m ² g ⁻¹	アルミナ 結晶相	S.A. /m ² g ⁻¹	アルミナ 結晶相
活性アルミナ	0	168	γ	3	α	6	α
工業用耐熱 アルミナ	4	167	γ	45	α+θ	13	α
新規耐熱 アルミナ	3	226	γ	139	θ	55	α+θ
	5	244	γ	146	θ	74	θ

長時間エージングに伴う比表面積の変化

空气中1200°Cエージング



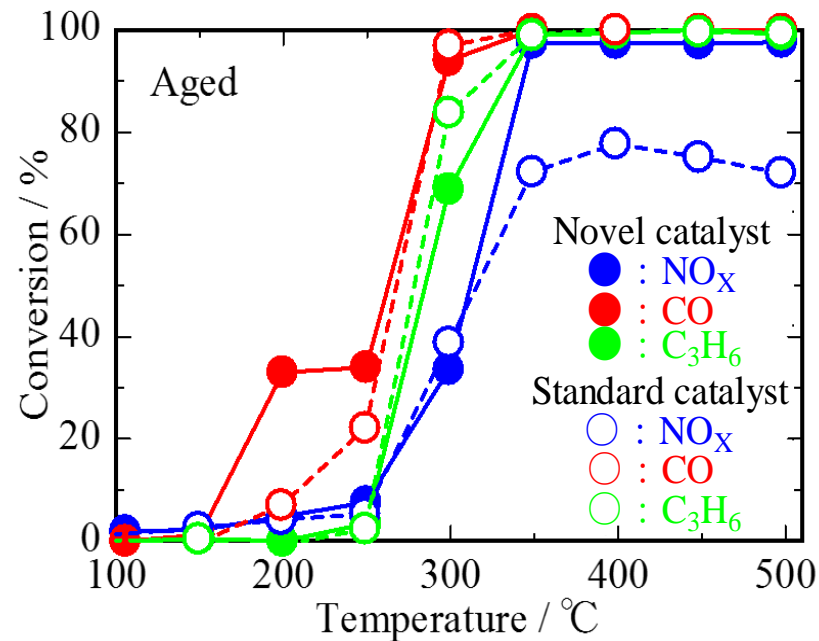
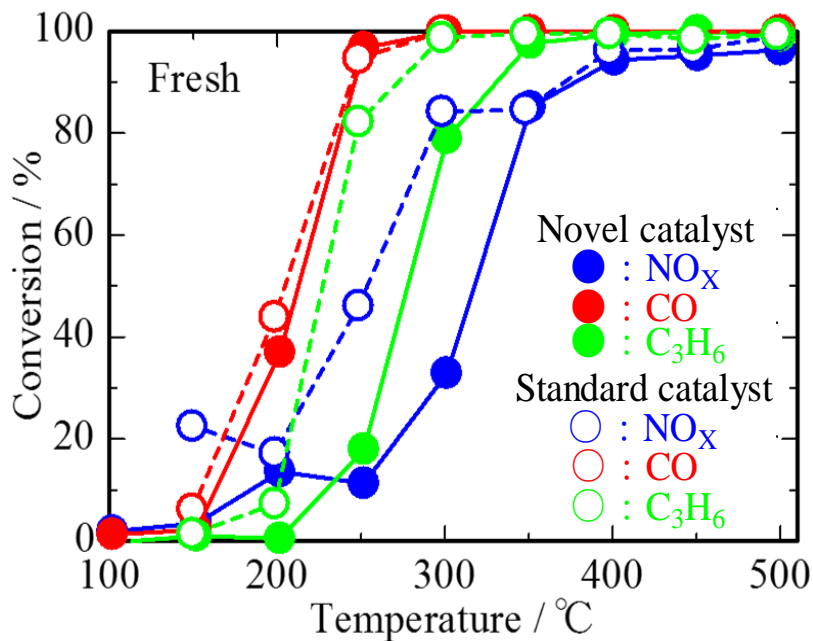
1000°C水蒸気雰囲気中24時間エージング



通常のアリミナは、1200°Cの高温では数時間で完全に α -Al₂O₃へ転移し、数 m^2/g の比表面積へ

新規耐熱アリミナは720h(1ヵ月)後も40 m^2/g 前後の高比表面積を維持
高温水蒸気中エージング後も、高比表面積

新規耐熱性アルミナの三元触媒への応用



基準触媒 1%Rh/CeO₂ : Pd/Al₂O₃ = 1 : 2

新触媒 Rh/高性能セリア : Pd/新規耐熱性アルミナ = 1 : 4

Ceria (−40%), Pd (−30%) and Rh (−40%)

総括

1. 高温・高圧・水蒸気雰囲気において高い比表面積を維持するアルミナの合成に成功
2. 三元触媒では、高性能セリアとの組み合わせによって貴金属の大幅削減に成功

今後は

1. 新規耐熱性アルミナの量産化を視野に入れた改良
2. 水素製造プロセスやディーゼルエンジン触媒への応用等、新しい応用についての検討