

NO_x吸着反応型三元触媒システムの開発

Development of NO_x Adsorption Reduction Type Three Way Catalyst System

大野 弘 志*
Hiroshi OHNO
坂 主 政 浩*
Masahiro SAKANUSHI

鷹 嘴 年 克* 高 岡 伸 明*
Toshikatsu TAKANOHASHI Nobuaki TAKAOKA
杉 浦 賢 司*
Kenji SUGIURA

要 旨

希薄燃焼時の排ガス中からNO_xを吸着分離し、理論空燃比域(または、還元域)で吸着NO_xを接触還元して無害化すると同時に吸着剤を再生する新たなコンセプトに基づく触媒と排ガス浄化システムを開発した。触媒は塩基性複合金属酸化物をNO_x吸着剤として用いることで優れたNO_x吸着能と耐熱性を確保した。また貴金属の微粒高分散化技術と熱安定化手法により高い反応性と耐熱性が実現した。開発触媒システムは三元触媒性能としても十分機能し、実車において優れた排気浄化性能を示す事を確認した。

ABSTRACT

The new concept of exhaust emission clean-up system was set and the new catalytic converter has been developed. That is, adsorb and separate NO_x in the exhaust gas during lean burn operation and make catalytic reduction for the adsorbed NO_x in the stoichiometric region (or reduction region) to render it harmless, and reproduce adsorbent at the same time. For the catalyst, basic mixed metal oxide is used as an NO_x adsorbent which showed better performance in NO_x adsorption and better thermal resistance. The application of the technique to make fine powder and high dispersion together with the thermal stabilization process offered highly reactive property and better thermal resistance. The newly developed catalyst system has been demonstrated that it also fully functioned as a three way catalyst and showed excellent emission clean-up performance when it is installed in a vehicle.

1. まえがき

地球環境保護、省資源の観点から、自動車の燃費向上は世界中で要求されている。リーンバーンは燃費向上に有効でかつ実用化への移行が比較的容易な技術である。リーンバーンエンジンの普及、拡大のキーテクノロジーは、排ガス浄化技術、特にNO_x浄化技術である。従来のガソリン車は三元触媒で排気中のHC(炭化水素)、CO(一酸化炭素)、NO_x(窒素酸化物)を同時に浄化し、理論空燃比での排気ガスに対して高い浄化性能を発揮できるが、空気過剰燃焼であるリーンバーンには、三元触媒による浄化を期待できない。よって、新たな触媒システムの開発が必須となる。

本課題に対し、我々は新規なコンセプトに基づく触媒システムの開発を進めた。

2. 触媒システムの開発コンセプト

燃焼排ガス中のNO_x浄化技術は、接触還元法、分解法、吸着法、呼吸法(吸収法)に分類できる¹⁾。このなかで、大規模に実施されているのが触媒を利用する接触還元法である。接触還元法は選択的接触還元法(SCR)と非選択的接触還元法に分類される。前者はアンモニアを還元剤とし酸素過剰燃焼の排ガス中のNO_xを選択的に窒素に還元するもので、ボイラなどの固定発生源からのNO_x浄化技術の主流となっている。後者が自動車の三元触媒(TWC)で、理論空燃比燃焼によりNO_x還元を可能としている²⁾。ここから、リーンバーン運転時、排ガスの浄化には、触媒の選択還元性を高めること、選択還元性を有しない触媒に還元性能を発揮させる雰囲気をつくる必要があることとなる。

そこで、触媒材料の開発で選択還元性を高めるとともに、酸素が高濃度に共存する排ガス中からNO_xを吸着分離

し、理論空燃比および還元域で接触還元する方式を着想し、開発を進めた。

触媒開発に当たっては、使用材料に、原料、加工過程、使用時さらには廃棄後の各段階で毒性が無いこと、資源として僅少でないこと、を前提とした。

3. NO_x浄化機構

開発触媒のNO_x浄化機構をFig.1に示す。排ガス中のNO_xは触媒のNO_x吸着作用により吸着分離される。NO_xの一部は触媒作用により窒素に還元され、HC、COの大部分は同じく触媒作用により酸化されてCO₂とH₂Oになる。一方、理論空燃比(ストイキ)または過濃空燃比(リッチ)の排ガスが導かれると、吸着NO_xは還元雰囲気になされることになり、流入するHC、COの還元剤により窒素に還元され、同時に吸着剤が再生される。新たに流入するNO_x、HC、COは触媒のいわゆる三元触媒作用により効果的に浄化される。

このようにして本方式の触媒では、NO_x吸着能が破過する前に再生雰囲気に触れるようにすれば、リーン運転時とストイキ運転時の両者に対して優れた浄化性能を持つことになる。

4. 触媒開発

4.1. 選択反応性材料の検討

三元触媒としての機能を確保することを前提に、リーンで高いNO_x浄化率を示す材料の検討を行った。Fig.2に、リーン条件での各種貴金属のNO_x浄化性能を比較した結果を示す。Ptが最も高いNO_x浄化率を示し、これをベースに、リーンにおける選択反応性と三元触媒機能確保の両面から、第二成分、第三成分を検討して組成の最適化を図った。

4.2. NO_x吸着剤の改良

NO_x吸着剤としては、通常使われるリーン条件下の排ガス温度から考えて、250℃から450℃の温度域で高い吸着能を持つ必要がある。

数種のアルカリ・アルカリ土類の金属酸化物とその関連物質のNO_x吸着性能を評価した。しかしこれら単独では吸着容量、吸着温度域および耐熱性に関して必ずしも十分なものではなかった。そこで吸着容量と耐熱性向上を狙って塩基性複合金属酸化物に探索の範囲を広げた。

塩基性金属酸化物系吸着剤を複合金属酸化物化することにより得られた効果をFig.3に示す。複合金属酸化物化は吸着容量の向上をもたらし、また高温熱履歴による性能低下

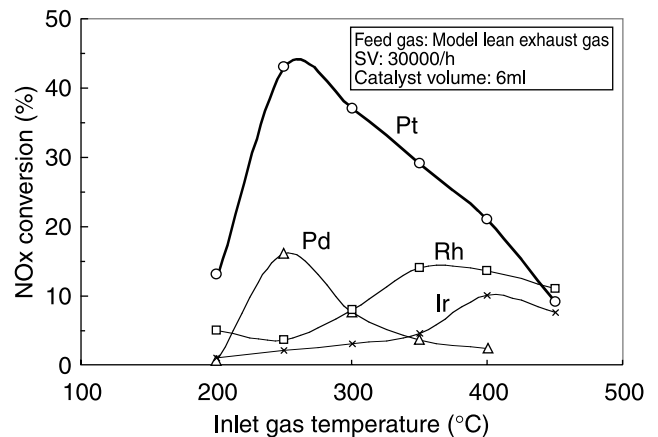


Fig.2 NO_x conversion characteristic of precious metals

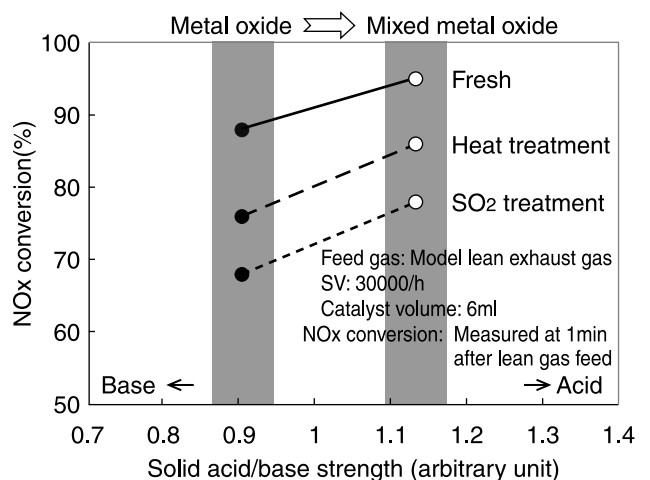


Fig.3 Effects of mixed metal oxide formation

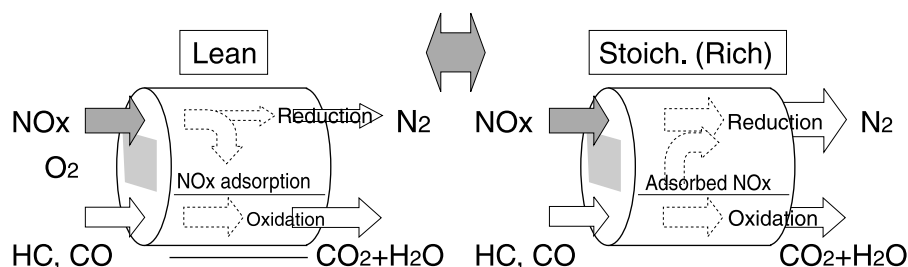


Fig.1 Exhaust gas purification mechanism

を抑制した。さらに、SO_x被毒によるNO_x吸着能の低下も効果的に抑制した。SO_x被毒劣化抑制現象については後述する。

これらは、塩基性複合金属酸化物の熱的安定性と表面酸塩基性がもたらしたものの考えられる。

4.3. NO_x還元剤

吸着NO_xは、理論空燃比(ストイキ)又は過濃空燃比(リッチ)雰囲気中N₂に還元されるが、この反応は主として貴金属上で進行する。貴金属の微粒高分散化は比表面積と表面エネルギーを高め触媒作用を増強することが知られている³⁾。貴金属微粒生成過程で粒子間および粒子表面に介在し、粒子径の成長を抑制することができる分散剤により微粒高分散化を実現した。Fig.4に分散剤がある場合と無い場合について貴金属粒子のTEM(Transmission Electron Microscope)写真を示す。分散剤により貴金属粒子径が小さくなっていることが確認できる。

さらに、貴金属原料の添加方法を最適化して面方向への均一分散を実現した。Fig.5にX線分析顕微鏡で観察した貴金属の面方向分布を示す。ハニカム状触媒をセル長さ方向に沿って切断し内面を観察したもので、Y軸方向がセル長さ方向である。貴金属がセル内で、ハニカム基体の面方向に均一分散されている様子が確認できる。

以上、貴金属の粒子成長抑制および高分散化手法により、NO_x還元性能が向上し、またCO、HCの浄化性能の向上ももたらした。

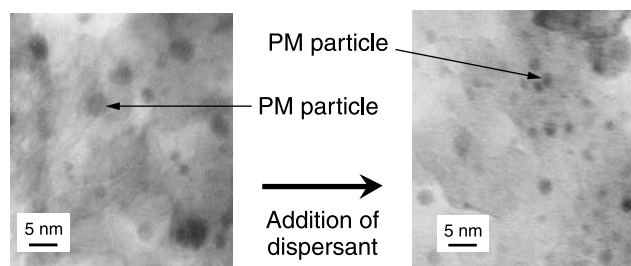


Fig.4 Effect of dispersant on PM particle size (TEM Photo)

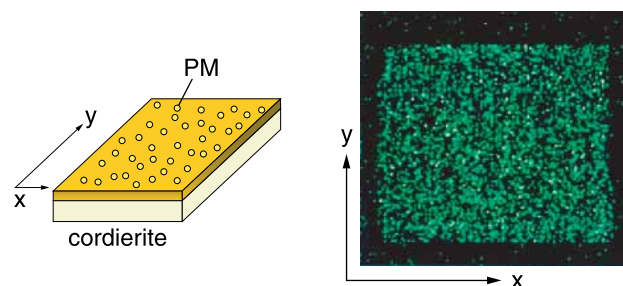


Fig.5 PM flat distribution in the honeycomb surface (by X-ray microscope)

4.4. 耐熱性の改良

開発触媒においてはNO_xの捕捉が吸着剤表面で行われ、吸着剤内部構造の変化を伴わないことより材料自身の安定性、耐熱性が確保できる。更に、吸着剤の複合酸化物化により一層の耐熱性向上をもたらした。

また、貴金属の反応性を微粒高分散化で実現したことを上述したが、反応性の高い貴金属微粒は熱履歴により凝集し次第に粒径が大きくなる。したがって、微粒の凝集を防止して初めて実用触媒として安定した性能を維持させることができる。開発触媒では、凝集抑制剤の添加によりこの問題を解決した。Fig.6に、凝集抑制剤添加効果を示す。凝集抑制剤は、金属微粒の移動を抑制するアンカとして作用し、また、貴金属粒子同士の結合を阻止するブロックとしても作用し、高温の熱履歴を経てもなお微粒子状態の維持できる。

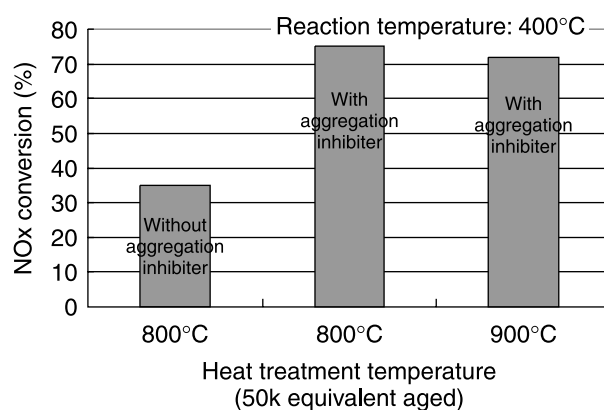


Fig.6 Effect of aggregation inhibitor

4.5. 耐SO_x性の改良

排ガス中のSO₂に由来するSO₃は触媒担体、吸着剤、貴金属成分などに結合する。SO_x捕捉現象について検討を行ったところ、量的には、担体への結合が最も多く以下貴金属および吸着剤の以外の添加成分、吸着剤、貴金属の順であった。結合の性質については通常の低い使用温度域において、吸着剤は不可逆的であるが、他の成分では可逆的であることが明らかになった。このことより、不可逆成分である吸着剤との結合を抑制することが重要である。

吸着剤への結合抑制については吸着剤の複合酸化物化による表面酸塩基性の改良を進めた。複合酸化物のSO_x捕捉抑制効果をFig.7に示す。吸着剤を複合酸化物化とすることによってSO_xの捕捉が抑制されている。

SO_x被毒対策の他の方法として被毒触媒の再生がある。吸着剤と結合して生成した硫黄化合物を分解して再生する方法である。この方法の課題は、高い温度と強い還元力と反応時間を要することにあるが、吸着剤の複合酸化物化はこれらの課題を軽減する方向に作用し、再生の効率化にも寄与した。

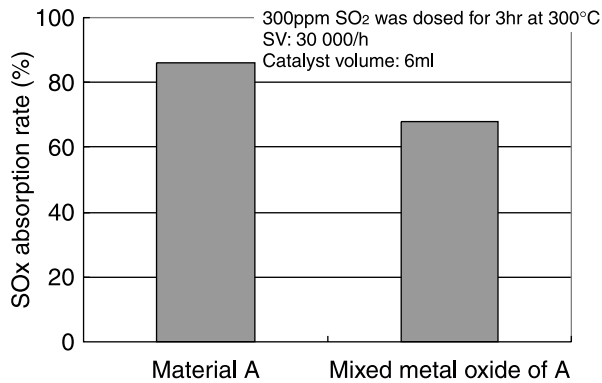


Fig.7 SOx absorption suppression effect of mixed metal oxide

4. 6. 開発触媒の特徴

開発触媒の特徴を、適用技術と導かれる効果の観点から整理しFig.8に示す。

NO_x吸着剤を複合酸化物化することにより吸着容量の確保と適正な吸着力を実現するとともに材料の安定性、耐熱性の向上を可能とした。また、貴金属の微粒高分散化と微粒貴金属の凝集抑制技術によりNO_x還元性能および三元触媒性能の向上と熱安定化を図った。さらに、吸着剤の表面酸塩基性の改良でSO_x被毒の抑制と再生促進を進め、耐SO_x性も向上した。

5. 開発触媒の排気浄化性能

5. 1. リーンNO_x浄化性能

Fig.9に各種NO_x濃度のモデル排ガスについて得たNO_x浄化性能を示す。図は固定床常圧流通反応装置を用いて得た、理論空燃比(ストイキ)モデルガスから希薄空燃比(リーン)モデルガスに切り替えてからのNO_x浄化率の経時変化で

ある。NO_x浄化率は100%から徐々に低下して一定値に落ち着く。落ち着いた時の浄化性能が選択還元反応によるNO_x浄化能に対応する。落ち着くまでのNO_x浄化能が吸着による浄化能に対応する。吸着・反応型のリーンNO_x触媒であり入口のNO_x濃度に性能は依存し、NO_x濃度が低い方が高いNO_x浄化性能を示す。

Fig.10に同じくモデル排ガスで得た、リーンとストイキを繰り返した場合のNO_x浄化性能を示す。リーン時には吸着と反応によりNO_xが浄化され、吸着が進行するにつれてNO_x浄化率が徐々に低下するがストイキ雰囲気によりNO_x浄化率は速やかに再生され、再びリーンでのNO_x浄化能を回復する。リーンと適宜挿入されるストイキによりリーン時の排ガスに対して高いNO_x浄化能が維持できることが分かる。

Fig.11に複合酸化物と金属酸化物のリーンとストイキの繰り返しにおけるNO_x浄化特性を比較して示す。複合酸化物ではストイキ、リーンの繰り返しにおいて安定したNO_x浄化率が再現するのに対して、金属酸化物では次第にNO_x浄化率が低下する。これは塩基性複合酸化物材料のストイキ時のNO_x還元の安定性に起因すると理解される。

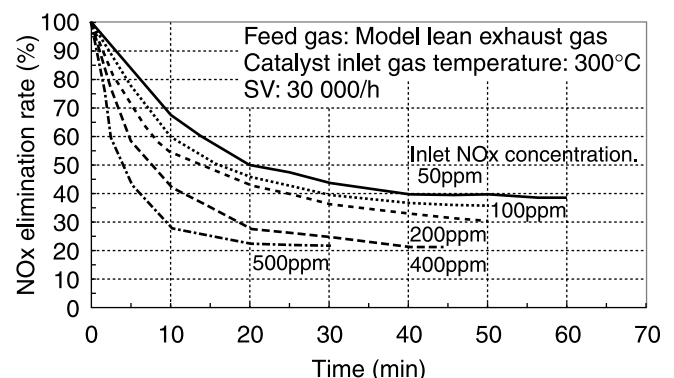


Fig.9 NO_x elimination characteristics of the developed catalyst

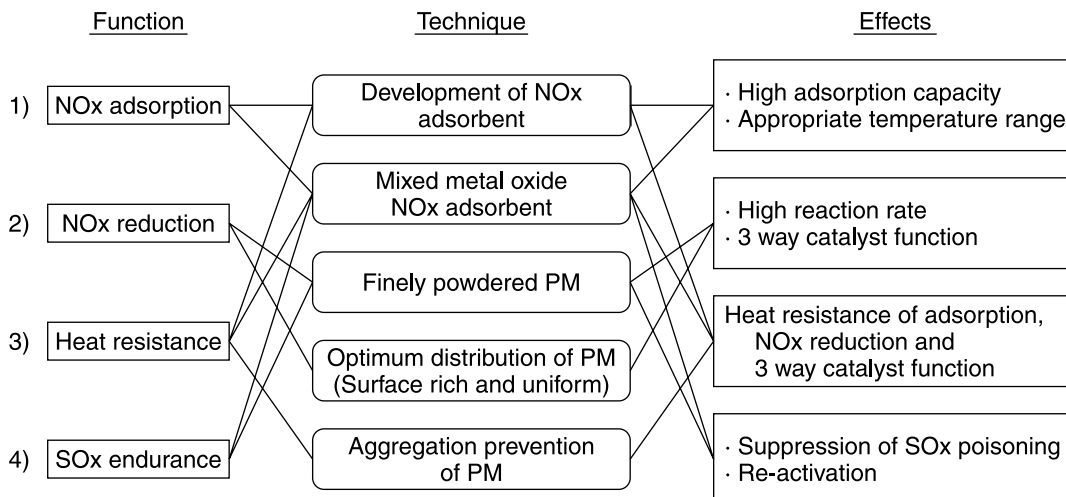


Fig.8 Features of the developed catalyst

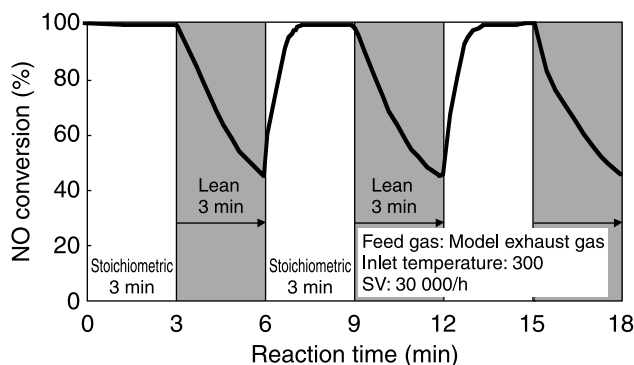


Fig.10 Reaction time NO conversion at lean/stoichiometric alternative operation

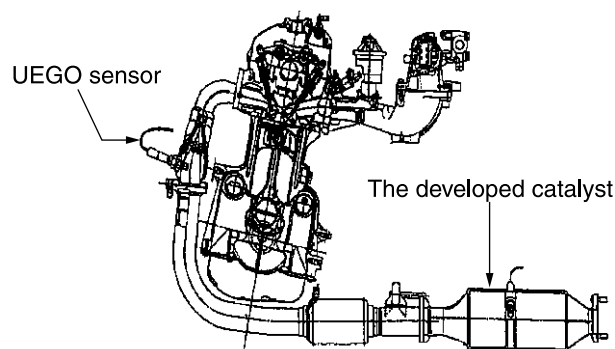


Fig.12 Layout of lean burn system with the developed catalyst

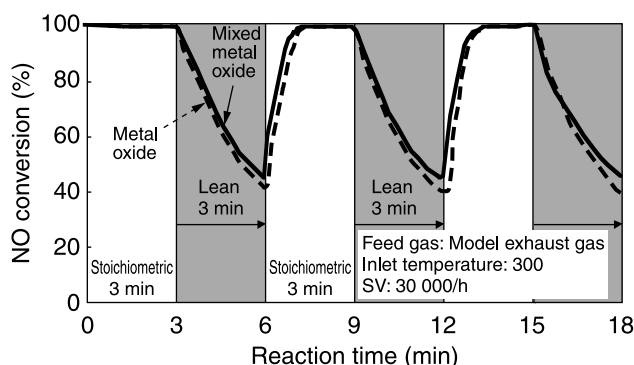


Fig.11 NOx conversion stability of mixed metal oxide catalyst

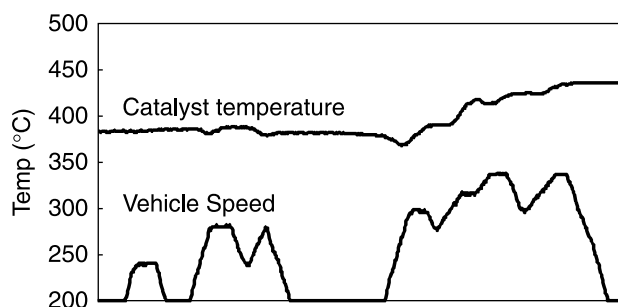


Fig.13 Catalyst temperature in 10-15 mode

5.2. 実車エミッション評価

5.2.1. システム構成

Fig.12に、NOx吸着反応型リーンNOx触媒を配置したリーンバーンシステムの構成を示す。供試車両は、直列4気筒の1.6L VTECエンジン搭載で、UEGOセンサによりフィードバック制御する96年モデルリーン・バーン量産仕様のシビックである。

国内10-15モードでの床下リーンNOx触媒の温度推移をFig.13に示す。

リーンバーン運転時に、リーンNOx触媒性能が最も効率よく働く400℃前後になるように車両の床下位置に搭載した。

5.2.2. 評価触媒の耐久条件

評価にあたっては、耐久処理を行ったNOx吸着型リーンNOx触媒を使用してテストを実施した。耐久条件としては800℃の高温で数十時間熱負荷を与えて劣化させた。(8万キロ走行相当の熱劣化を強制的に実施した。)又900℃の高温でも同様に等量の熱負荷を与えて劣化させたが、800℃で耐久したリーンNOx触媒と殆ど劣化性能に差が見られなかった。

5.2.3. 実車エミッション性能

前述のシステム構成の研究実験車を、国内試験法(10-15モード)によるエミッション性能評価を実施した結果をFig.14に示す。

この触媒システムによるNOx浄化率は国内10-15モード平均で95%(希薄空燃比領域のみでの浄化率は70%以上)に達し、希薄燃焼エンジンにおけるNOx排出量を大幅に低減出来、国内エミッションの新基準を満足する。また、吸着NOx再生効率が良い為、リッチ化による燃費悪化分を10-15モード全体で0.3%以下に抑えることができ、従来の三元触媒システムに対し燃費向上効果として2.1%に達することを確認した。これはリーン時、排ガス中のHC、COとNOxの還元反応による浄化率向上の効果よりストイキ、又はリッチ雰囲気下にする頻度を極力抑えた事とNOx吸着剤再生の為のストイキ、又はリッチ化(還元剤であるHC、COを多量に必要としない)を短時間でできることによるものである。

このシステムで、亜酸化窒素(N_2O)の排出量も測定したが、従来の三元触媒システムと同等であり、かつ極めて少なく問題無いレベルであった。

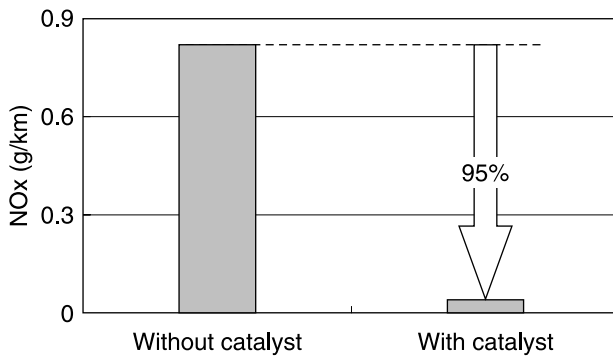


Fig.14 10-15 mode emission

6. まとめ

新たなリーンバーン車排ガス浄化技術を開発すべく、触媒およびその利用技術の開発を進め、以下の結果を得た。

- (1) リーン排ガスからNO_xを吸着分離し、吸着NO_xを理論空燃比燃焼もしくはリッチ燃焼排ガス中で還元して無害化すると同時に吸着剤を再生する、新たなコンセプトに基づく触媒および排ガス浄化システムを開発した。
- (2) 複合金属酸化物を含む触媒で優れたNO_x吸着能と高い耐熱性が実現した。
- (3) 貴金属の微粒高分散化と熱安定化を進め高い浄化性能と耐熱性を実現した。
- (4) 開発触媒は三元触媒としても機能する。
- (5) 開発触媒システムにより優れた排気浄化性能を実現し燃費向上と高次元で両立を可能とした。

謝 辞

最後に本研究発表に関し多大なご協力を頂いた(株)日立製作所の皆様に対し深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 新井弘通, 町田正人: ケミカル・エンジニアリング, 1991年1月, p.47-53
- 2) 触媒学会編: 触媒講座第9巻(工業触媒反応編3), 講談社, 1985年5月, p.189-205
- 3) 日本化学会編: 化学総説, No.34, 触媒設計, 学会出版センター, 1982年, p.50

■ 著 者 ■



大野 弘志



鷹 嘴 年 克



高 岡 伸 明



坂 主 政 浩



杉 浦 賢 司