

高耐熱リーン NOx 触媒の開発

Development of Lean NOx Catalyst with High Thermal Durability

細 江 広 記*

Hiroki HOSOE

西 山 忠 夫*

Tadao NISHIYAMA

坂 主 政 浩*

Masahiro SAKANUSHI

金 枝 雅 人**

Masato KANEEDA

徳 島 君 博*

Kimihito TOKUSHIMA

紺 谷 省 吾***

Shogo KONYA

要 旨

リーン NOx 触媒で起きていた NOx 吸着成分であるアルカリ材の移動を阻止し、かつ高浄化率を維持できるメタル担体を開発した。メタル担体にはアルカリ材と反応しやすい Si がほとんど含まれていないため耐久後も高浄化率が得られるものと期待されていたが、長時間のエイジング後はコーディエライト担体を用いた場合よりも浄化率が減少した。これはアルカリ材がメタル担体内に移動するのではなく、メタル担体中の Cr が触媒層に移動しアルカリ材と複合化合物を作るためであった。さらにこの Cr の触媒層への移動を防止するために従来のメタル担体を 1100℃の大気雰囲気中で熱処理することにより表面に α -アルミナを形成させた担体を新規に開発した。開発品においてはアルカリ材の移動はなく、また Cr の移動もほとんど見られなかった。本担体を用いた場合、従来のコーディエライト担体を用いた場合よりも 830℃にて 280 時間エイジング後の NOx 浄化率が 31%向上した。

ABSTRACT

A new metal substrate was developed to prevent the migration of alkali metals which work as NOx adsorbents and maintain a higher NOx conversion rate after thermal aging. A higher NOx conversion rate was expected after thermal aging because the metal substrate contains almost no silicon (Si), however, the NOx conversion rate after thermal aging fell below that of the cordierite substrate. This was not due to the migration of alkali metals to the metal substrate, but due to the chromium (Cr) in the metal substrate migrating to the washcoat and generating complex compounds formed with alkali metals. To help prevent this migration, the conventional metal substrate was heat-treated in air at 1100 °C to make an α -alumina barrier on the surface. This newly developed substrate showed no migration of alkali metals and almost no migration of Cr. When this substrate was used, the NOx conversion rate after heat treatment at 830 °C for 280 hours was 31% higher than that of the conventional cordierite substrate.

1. まえがき

今日、自動車の環境負荷低減に対する要望はさらなる高まりを見せている。特に近年は従来から規制物質としてあげられていた一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NOx)の他に、人体に直接的には有害でないが地球温暖化の原因となる二酸化炭素(CO₂)の排出を削減する動きが加速している。

CO₂ 排出削減のためには燃費向上が必要であり、希薄燃

焼は今なお有力な燃費向上手段である。そして、希薄燃焼エンジンにおいては三元触媒で NOx を浄化することができないため NOx を吸着還元できるリーン NOx 触媒が必要となる。

各国の CO, HC, NOx のエミッション規制はますます厳しくなっている。従来のリーン NOx 触媒では熱エイジング後の性能が十分でなく、エミッション規制が厳しくなるにつれてガソリンの希薄燃焼エンジンは減少してきている。

* 四輪開発センター

** 株式会社日立製作所

*** 新日本製鐵株式会社

本研究では、コーディエライト担体を用いたリーンNOx触媒が熱エージングによりコーディエライト担体中のSiと吸着材のアルカリ金属とが反応して性能が低下するという問題を解決するために、Siをほとんど含まずアルカリ材の担体への移動が起きないメタル担体を用いた場合のリーンNOx触媒の性能低下原因を検討した。そして、メタル担体を用いた場合のリーンNOx触媒の性能低下原因となるCrの触媒層への移動を防止する方法を開発した。これにより従来のコーディエライト担体に担持したリーンNOx触媒に対し830℃にて280時間エージング後のNOx浄化率が31%向上した。

2. 希薄燃焼エンジンにおけるNOx浄化技術

ガソリンエンジンでは1970年代に三元触媒が開発された。この三元触媒は理論空燃比近傍でCO、HC、NOxを一度に処理するものであり、浄化ウィンドウ幅を広げる酸素吸放出材(OSC)、高精度空燃費(A/F)制御の発展と共に現在ガソリン排ガス浄化法の主要技術となっている。

一方で、地球温暖化が近年ますます問題となっている。直接人体には害はないが地球温暖化に影響を与える物質であるCO₂の排出量を削減しようとする動きが盛んになっており、自動車もその例外ではない。自動車からのCO₂排出を削減するための燃費向上技術は軽量化、フリクション低減などがあるが、希薄燃焼技術は有効な燃費向上技術であり、1990年代後半に盛んに直噴エンジン技術の開発が進められた。

しかし、三元触媒は理論空燃比近傍では良好なNOx浄化能を示すが、酸素濃度が0.5%以上である酸素過剰雰囲気下ではほとんどNOxを浄化することができず三元触媒に代わる酸素過剰雰囲気下でのNOx浄化技術が求められてきた。

酸素過剰雰囲気下でもNOxを浄化する触媒としては、

- (1) NO 直接分解触媒
- (2) HC-SCR 触媒
- (3) NOx 吸着還元触媒

がある。このうち(1)(2)の触媒はいずれもNOx浄化性能が十分ではなく平成17年排ガス基準をクリアできない。

(3)の触媒はリーン雰囲気下で吸着材にNOxを吸着し、間欠的にリッチスパイクを打つことで吸着材に吸着されたNOxを浄化する触媒(リーンNOx触媒)である⁽¹⁾。リーンNOx触媒の浄化メカニズムをFig. 1に示す。その後種々の改良を加えて⁽²⁾STREAM直噴において平成17年排ガス基準に対し50%NOx低減を達成している。しかし、現在ではストイキガソリンエンジンの大半が平成17年排ガス基準に対し75%NOx低減を達成させているが、希薄燃焼ガソリンエンジンでは高NOx浄化率を有する触媒がなく75%NOx低減は達成できていない。従って、リーン雰囲気下でも平成17年排ガス基準に対しさらに75%NOx低減を達成できる触媒が燃費向上の観点から望まれていた。

3. リーンNOx触媒用メタル担体の開発

3.1. コーディエライト担体の問題点と代替担体の検討

2章で述べたように、NOxを浄化する触媒は大きく分けて三種類あるが、今後の厳しいエミッション規制に適合するためにはリーンNOx触媒のNOx浄化性能を改善するのが最も現実的であるといえる。

従来より適用されているコーディエライト担体上にNOx吸着材を担持した触媒の性能低下の防止手法としては、

- (1) 貴金属のシタリングの防止
 - (2) サルファ被毒の防止
 - (3) アルカリ材の担体への移動防止
- があげられる。

このうち(1)は従来の三元触媒でも同様の問題を抱えているが解決は容易ではない。また、(2)はサルファパージをすることで性能が回復する。また、さらなる低サルファ燃料の適用により解決されるものと期待される。

残る(3)がリーンNOx触媒特有の性能低下現象である。これは、リーンNOx触媒がNOx吸着材としてアルカリ金属を用いているために生じる現象で、700℃以上の高温でアルカリ材がコーディエライト中に移動し、カリウムの場合例えば式(1)のような反応を起こす。



Fresh および熱エージング後のカリウムの存在を示した

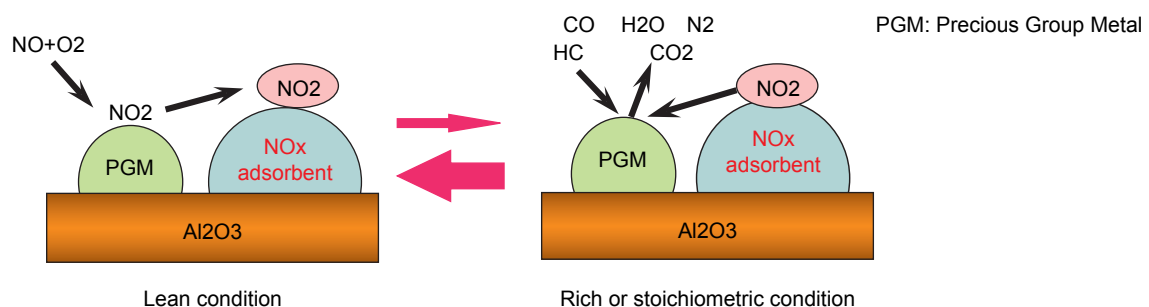


Fig. 1 NOx Purification mechanism of lean NOx catalyst

電子線マイクロアナライザ(EPMA)の解析結果を Fig. 2 に示す。熱エージングにより触媒層のアルカリ材量が減少し、担体にアルカリ材が移動しているのがわかる。

本反応は、サルファ被毒におけるサルファパージのように逆反応を起こす方法は見つかっていない。このように反応したアルカリ材は複合化合物となり NOx を吸着させる能力が低下してしまうのでリーン NOx 触媒の性能低下の原因となる。また、担体中にできた化合物はコーディエライトとは熱膨張係数が異なるため担体破壊を引き起こすおそれもある。本例として 830℃にて 300 時間エージングさせた後の触媒外観を Fig. 3 に示す。熱エージングにより外壁にクラックが入っているのがわかる。従って、担体破壊を起こさないためにアルカリ材の担持量を制限する必要がある。

アルカリ材が担体へ移動する理由は式(1)の通りアルカリ材がSiと結びつくためである。これを防止するために吸着材を安定化させる添加元素を加える方法⁽²⁾や、担体と触媒の間にカリウム捕獲層を設けてアルカリ材が担体にまで到達するのを防止する方法が提案されている⁽³⁾。

コーディエライト担体以外に量産されている担体としてメタル担体があり、三元触媒用担体などにすでに量産適用されている。メタル担体は20Cr-5Al系のフェライト系ステ

ンレス合金を用いた担体であり、メタル箔を接合するロウ材の一部にのみSiが含まれるだけなのでこの担体を用いることでアルカリ材の移動を防止し性能向上を図ることができると考えた。

3.2. メタル担体でのテスト結果と性能低下の原因

上記検討の下、20Cr-5Alのメタル担体にリーン NOx 触媒を担持した後、830℃での熱処理をおこなって NOx 浄化率を測定した。

その結果および比較として従来用いられていたコーディエライト担体にリーン NOx 触媒を担持したものの結果を Fig. 4 に示す。20Cr-5Alのメタル担体に担持したリーン NOx 触媒は 830℃にて 300 時間エージング後はコーディエライト担体に担持したリーン NOx 触媒に比べ NOx 浄化性能が低下した。また、コーディエライト担体に担持したリーン NOx 触媒は熱エージング時間と共に浄化率低下度合いが減少していくが、メタル担体に担持したリーン NOx 触媒の場合は時間と共にほぼ一直線に性能が低下した。

この通常とは異なる性能低下の原因を突き止めるために、触媒および担体の EPMA 分析をおこなった。その結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 に示すように

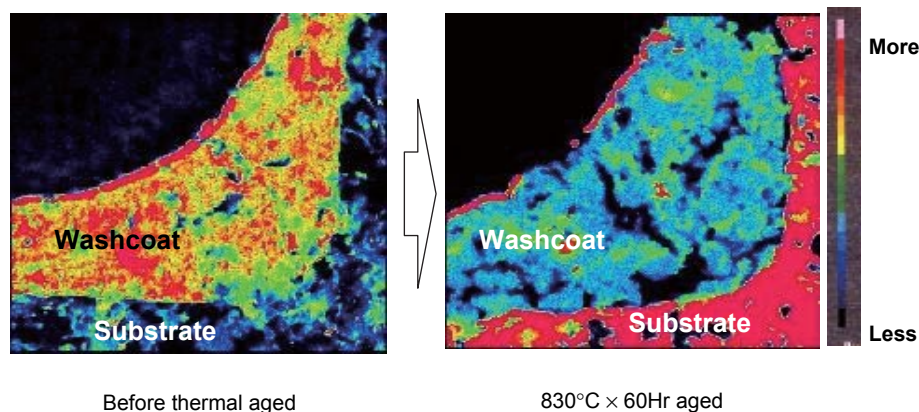


Fig. 2 EPMA map of potassium before and after thermal aging



Fig. 3 Surface crack after 830°C x 300Hr aging

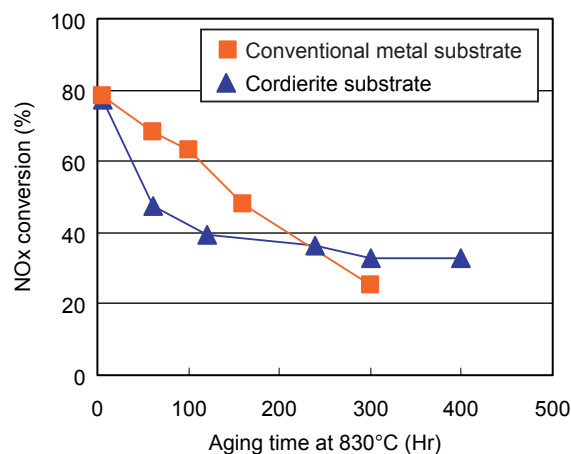


Fig. 4 NOx Conversion with respect to aging time

担体の成分分析の結果アルカリ材はメタル担体に移動しておらず、また、その他の触媒成分も担体側には移動していない。一方で Fig. 6 に示すように触媒の成分分析をおこなった結果、メタル担体中の Cr が触媒層に移動していることが判明した。この Cr の移動量と NO_x 浄化率との関係を Fig. 7 に示す。Cr の移動量にほぼ比例して NO_x 浄化率が低下している。

さらに触媒層だけを取り出して粉末 X 線回折法(XRD)で解析した結果、アルカリ材と Cr が反応してクロム化合物

を形成していた。触媒層の XRD による解析結果を Fig. 8 に示す。このことよりメタル担体を用いた場合にリーン NO_x 触媒の浄化率が低下するのは、熱エージングによりメタル担体中の Cr が触媒層に移動し例えば式(2)の反応を起こし、アルカリ材が複合酸化物になることで吸着能力が落ちたためである。

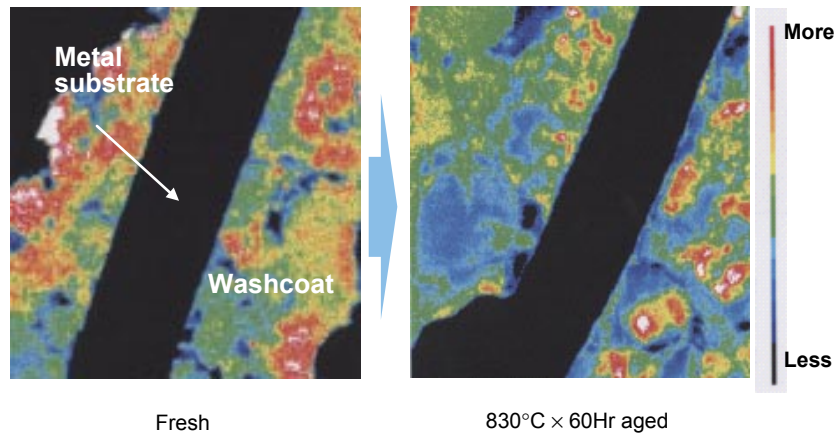
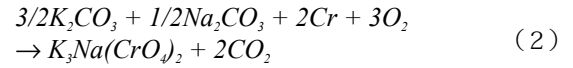


Fig. 5 EPMA map of potassium before and after aging

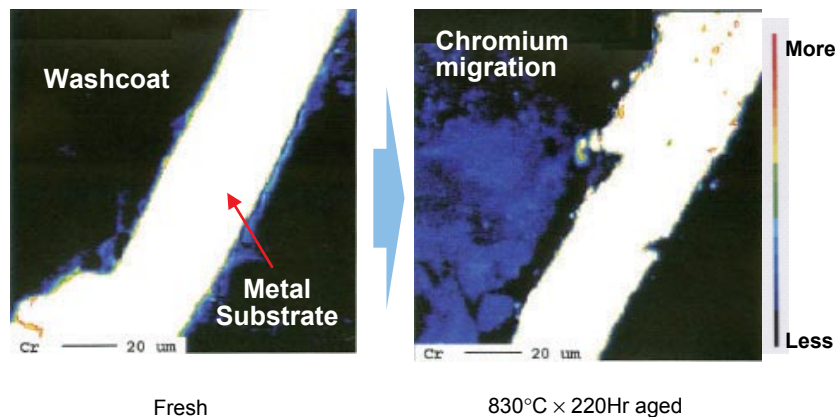


Fig. 6 EPMA map image of chromium before and after aging

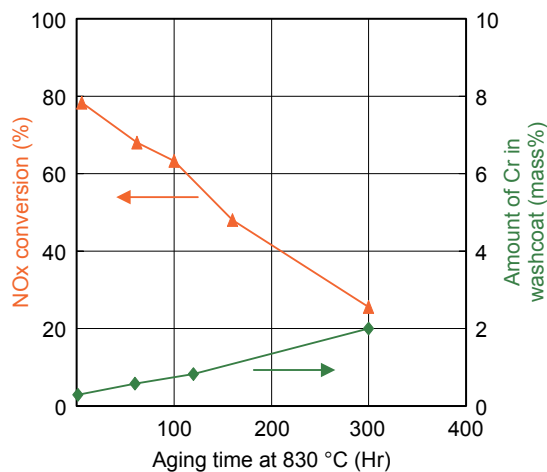


Fig. 7 NO_x conversion and amount of Cr in washcoat with respect to aging time

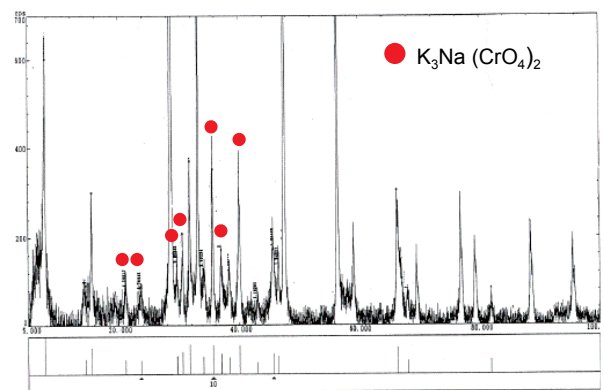


Fig. 8 XRD chart of washcoat after 830°C x 220Hr aging

3.3. Crの移動を抑制したメタル担体の開発

上記の通り、従来のメタル担体を用いたのでは Cr が触媒層に移動してしまい複合化合物を作って NOx 浄化率が低下してしまう。そこで Cr の移動を防止する新たな手段を構築する必要がある。

従来のメタル担体はFe-20Cr-5Al合金から構成される。このうち、Al を 5mass% 添加しているのはメタル担体が高温酸化雰囲気中にさらされたときにAlを選択的に酸化させて保護性のアルミナ皮膜を形成し、メタル担体の耐酸化性を向上させるためである。

そこで、この保護性のアルミナ皮膜を、リーン NOx 触媒を担持した場合における熱エージング時の Cr 拡散障壁として利用することを検討した。従来のメタル担体を大気雰囲気中で1100℃で酸化させ、表面に α アルミナを形成したメタル担体(以下、 α 処理メタル担体という。)の走査型電子顕微鏡(SEM)像をFig. 9に示す。触媒層とメタル担体の間に均一に α アルミナが介在しているのがわかる。

この α アルミナ担体の Cr 移動抑制効果を確認するために 830℃でのエージング処理をおこない NOx 浄化性能を確認した。Fig. 10に従来のメタル担体と α 処理メタル担体の熱処理後のEPMAマップを示す。従来のメタル担体では Cr が触媒層に移動していたが、 α 処理メタル担体では Cr の移動が観察されなかった。

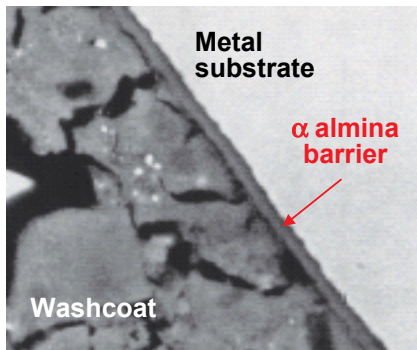


Fig. 9 SEM image of metal substrate with alpha alumina barrier

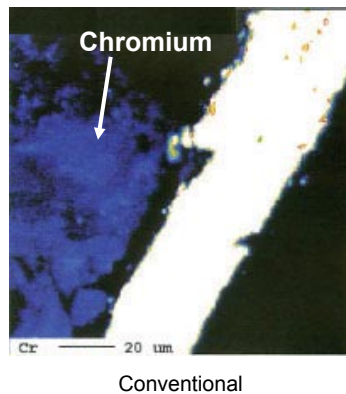


Fig. 10 EPMA map of chromium after 830°C x 220Hr aging

Fig. 11に熱エージング後のコーディエライト担体、従来のメタル担体、 α 処理メタル担体のNOx浄化率を示す。Crの移動を防止できた α 処理メタル担体では性能低下度合いが緩やかであり、830℃にて280時間エージングさせた後の浄化率はコーディエライト担体の場合に比べて31%NOx浄化率が向上した。

なお、この α アルミナ皮膜は強固であり実車相当の耐久振動試験をおこなってもメタル担体と α アルミナ皮膜の間に亀裂が生じることはなく十分な耐久性を有することが確認された。

4. まとめ

量産メタル担体を大気雰囲気中にて 1100℃で熱処理することにより、表面に緻密な α アルミナ膜を析出させた新たな担体を開発した。この担体を用いることでメタル担体を用いた場合のリーン NOx 触媒の NOx 浄化性能低下の原因である Cr の触媒層への移動をほぼ抑えることができた。その結果、830℃にて 280 時間エージング後において、コーディエライト担体の場合に比べて 31%NOx 浄化率が向上した。

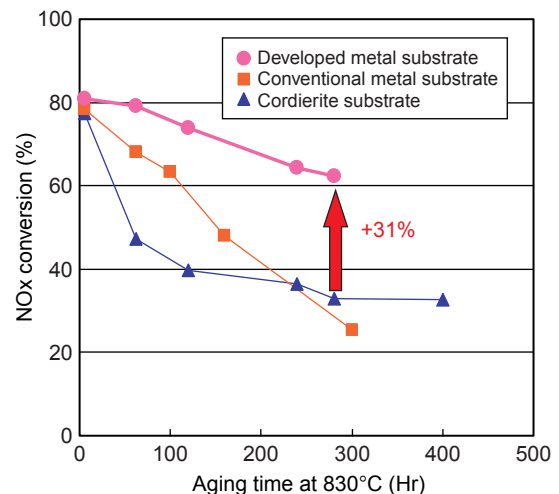
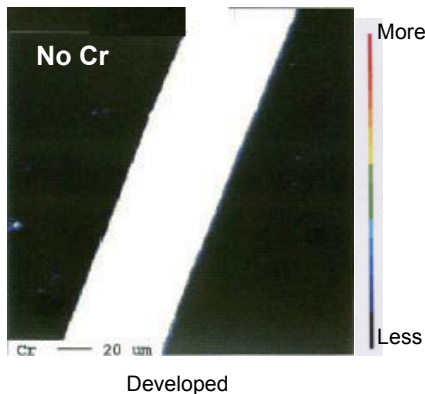


Fig. 11 Effect of metal substrate with α alumina barrier



同時に本研究を通じて以下の知見が得られた。

- (1) メタル担体ではSiがほとんど含まれていないためにアルカリ材が担体に移動することはない。
- (2) メタル担体を用いたときにリーン NO_x 触媒の浄化率が低下するのはメタル担体中の Cr が触媒層に移動しアルカリ材と複合酸化物を形成するためである。
- (3) メタル担体を熱処理して表面に緻密な α アルミナ層を析出させることで Cr の移動をほぼ抑制でき、この担体を用いることでリーン NO_x 触媒の性能が向上する。

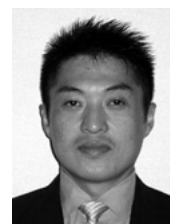
参考文献

- (1) Ohno,H., Takanohashi,T., Takaoka,N., Kuroda,O., Iizuka,H. : Nox Conversion Properties of a Mix Oxide Type Lean NO_x Catalyst, SAE Paper, 2000-01-1197(2000)
- (2) Kaneeda,M., Kuroda,O., Iizuka,H., Higashiyama,K., Hiratsuka,T., Shinotsuka,N., Ohno,H., Takanohashi,T., Satoh,N. : Improvement of Thermal Resistance of Lean NO_x Catalyst, SAE Paper, 2003-01-1166(2003)
- (3) Iwachido,K., Tanada,H., Watanabe,T., Yamada,N., Nakayama,O., Ando,H., Hori,M., Taniguchi,S., Noda,N., Abe,F. : Development of the NO_x Adsorber Catalyst for Use with High-Temperature Condition, SAE Paper, 2001-01-1298(2001)

■ 著 者 ■



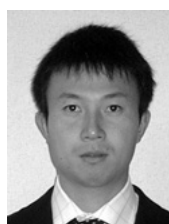
細江 広記



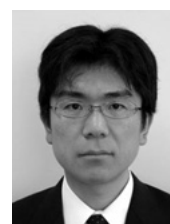
坂主 政浩



徳島 君博



西山 忠夫



金枝 雅人



紺谷 省吾