高温型 NO_x 吸蔵触媒の開発Development of the NO_x Adsorber Catalyst for Use with High-Temperature Condition

○正 岩知道 均一, 田辺 健, 正 渡邊 哲也, 棚田 浩, 田代 圭介, 正 中山 修 (三菱自動車)

Kinichi Iwachido, Ken Tanabe, Tetsuya Watanabe, Hiroshi Tanada,
Keisuke Tashiro, Osamu Nakayama, Mitsubishi motors Corp.**Key Words:** NO_x Adsorber Catalyst, Potassium, Zeolite, Titania, Sulfur Poisoning

1. はじめに

世界的に燃費、排ガス規制が強化される中、燃費の優れた直噴エンジンの普及を拡大するためには、リーン運転中の NO_x 排出量を低減する必要がある。このため、優れた NO_x 浄化性能を有する NO_x 吸蔵触媒の開発が鍵となる。

そこで、高温域の NO_x 吸蔵特性に優れるカリウムの担持技術およびサルファ被毒抑制技術について検討した。

2. NO_x 吸蔵剤の特性

NO_x 吸蔵は、排出ガス中の NO が、触媒層の貴金属によって NO₂ に酸化され、吸蔵剤によって硝酸塩、亜硝酸塩として吸蔵される反応と考えられている。図 1 に示すように、カリウム (K) は、バリウム (Ba) に比べて高温域の NO_x 吸蔵能力が優れている。しかし、K は電気陰性度が小さく、熱的に不安定であるため、高温熱耐久後には以下の現象が発生し、NO_x 吸蔵性能が低下するという問題がある。

- 1) 触媒層の K が、触媒外部に飛散する。
- 2) 触媒層の K が、担体 (コーゼライト) 内に侵入する。

K 侵入量が増大すると、担体の結晶構造、熱膨張率が不均一になり、担体の強度低下を招く。

一方、NO_x 吸蔵触媒は、高いサルファ濃度のガソリンを用いると、吸蔵性能が著しく低下するという問題がある。これは、燃料中に含まれるサルファが、リーン運転中に、硝酸塩よりも安定な硫酸塩となって優先的に NO_x 吸蔵剤と反応し、吸蔵サイトを消失してしまうためである。

Fig.1 NO_x storage performance

3. アプローチ

3.1 K 安定性向上

高温域の NO_x 吸蔵性能は、触媒層の残存する K 量に比例することがわかった¹⁾。したがって、熱劣化後の NO_x 吸蔵性能を向上するためには、K の飛散と担体侵入を抑制し、K

をより安定な状態で触媒層に保持する必要がある。

そこで、K の塩基性に着目し、酸性添加剤によって、K を触媒層に保持するアプローチを試みた。添加剤には、K と適度の親和性と添加剤自身の耐熱性が要求される。親和性が強すぎると、K の NO_x 吸蔵反応を阻害する恐れがある。シリコン (Si) は、K と適度の親和性があり、融点が高く、添加剤として有望であり、とくにゼオライトはシリカとアルミナの結合形態、結合比によって、細孔径、酸点強度を任意にコントロールできる特徴がある。

図 2 に K の担体侵入の影響を排除するため、メタル担体に添加剤を担持した NO_x 吸蔵触媒の、熱耐久後における K 残存量を示す。ゼオライトは、シリカよりも K 残存量が優れており、ゼオライトの細孔と酸点によって、K がより効果的に保持されている。

Fig.2 K residual amount (by XRF)

3.2 K 移動抑制

さらに、熱的に厳しい条件下でも、K とコーゼライトの反応を抑止するため、担体表面にシリカをプレコート技術を検討した。図 3 に示すように、シリカプレコートを追加

Fig.3 Reduction of Substrate strength

した触媒は、K のコージライト侵入を抑止でき、熱耐久後の担体強度が確保できた。

3.3 耐サルファ性向上

サルファ被毒した従来型 NOx 吸蔵触媒の触媒層における、S 吸着特性を調査した。図 4 にサルファ再生前後の S, Ba, K の濃度分布を示す。K 担持触媒は、Ba 担持触媒に比べて、サルファ再生（高温リッチ）処理前後ともに、S 残存量が少なく、K は、Ba に比較して、サルファを脱離させやすい特性を有していることがわかった。これは、サルファ再生反応に水分が関与しており¹⁾、K の硫酸塩が水分と易溶性であるのに対し、Ba の硫酸塩は難溶性であり、K と結合したサルファの方が分解し易いためと考えられる。

一方、チタン化合物は、サルファ脱離促進に効果があることが知られており、しばしば脱硝触媒（De-NOx 触媒）に使われている。この特性を利用して、Ba, K を含む NOx 吸蔵触媒にチタニアを添加することで、S 脱離開始温度が低下し、さらに K の S パージ性を向上させた¹⁾。これは、チタニアの酸性質による S 付着性の抑制と、H₂ 生成反応による S 脱離性の促進によるものと考えられる。

これらの点から、耐サルファ性に対し、K を安定化するゼオライトとチタニアの混合添加が、より効果的であると考えた。

Fig.4 Characteristics of sulfur poisoning and sulfur regeneration (by EPMA)

3.4 触媒層デザイン

熱耐久後の K 安定保持と耐サルファ性の向上を狙って、以下のコンセプトで触媒層をデザインした。（図 5）

- 1) K の飛散、コージライト侵入を抑止し、NOx 吸蔵反応を保持するため、ゼオライトを K 添加層に混入する。
- 2) K のコージライト侵入を抑止するため、シリカを担体の表層にコートする。
- 3) サルファの脱離性を高め、K のサルファ被毒を抑制するため、K 添加層にチタニアを混入する。

Fig.5 Washcoat structure designs

ここで、担体表層のシリカコートは、欧州のように高速運転の頻度が高く、熱劣化条件の厳しい仕向地に対して、

適用する技術として確立した。

4. NOx 吸蔵性能向上

図 6 に熱、サルファ耐久後の NOx 吸蔵性能を比較する。開発した NOx 吸蔵触媒は、熱耐久後、サルファ耐久後ともに NOx 吸蔵性能が向上した。これは、添加したゼオライトが K を保持し、チタニアが、K を S から保護したためと考えられる。図 7 にサルファ耐久後の触媒層における S, K, Ti の濃度分布を示す。ゼオライト、チタニア含有層において、K 濃度が高く、S 蓄積が抑制されていることがわかる。

Fig.6 NOx storage performance

Zeolite & TiO2 Added Catalyst

Fig.7 Sulfur poisoning characteristics (by EPMA)

5. まとめ

下記のアプローチによって、高温域の NOx 吸蔵性能に優れた NOx 吸蔵触媒を開発した。

- 1) 触媒層にゼオライトを添加することで、高温条件下での K 移動を抑止し、NOx 吸蔵反応を維持した。
- 2) 担体表層にシリカをコートすることで、コージライトへの K 侵入を抑止し、担体強度を確保した。
- 3) K は Ba に比べて、サルファの脱離性が高いことを見出し、ゼオライト添加層にチタニアを混入することで、耐サルファ性を向上した。

なお、本研究に協力頂いた、ICT 殿と NGK 殿の関係各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Ando, H. et al : "Development of the NOx Adsorber Catalyst for Use with High-Temperature Condition", SAE Paper 2001-01-1298, (2001)