

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	4. 環境保全技術・リサイクル
中項目	4-1. 環境保全
小項目	4-1-6. NOx 吸蔵還元型触媒

<p>概要（200字以内）</p> <p>酸素過剰雰囲気でのNOxを浄化する触媒技術。自動車の排ガスに特徴的な雰囲気変動に着目して開発され、1994年リーンバンエンジンに初めて実用化された。酸化雰囲気でのNOxを吸蔵し還元雰囲気でのNOxを浄化する。NOx浄化性能が高い点が特徴である。本触媒の最大の課題は硫黄被毒等の劣化であり、触媒担体や吸蔵材料など材料開発と、これをサポートするメカニズム解析が進んでいる。近年は、ディーゼル用としての開発が盛んである。</p>	<p style="text-align: center;">NOx吸蔵還元型触媒の浄化機構</p>
<p>現状と最前線</p>	
<p>1. 浄化メカニズム</p> <p>詳細な検討がされ始めているが未だ議論中であり複雑な経路も考えられている。主な反応経路は図1の①～④と考えられる。NO酸化①は貴金属、特にPtの効果著しい。また還元成分が共存すると吸蔵時に悪影響を及ぼすため、酸化雰囲気での還元成分の除去が重要である。NOx吸蔵②は、NO₂がさらに酸化されて吸蔵する経路が推定されている。塩基の主成分として用いられているBaの担持量についての検討でBaの状態が吸蔵性能に及ぼす影響が調査されており、アモルファスな炭酸バリウムが主にNOx吸蔵に関与すると報告されている。触媒性能向上にはBaの状態を制御することが重要である。NOxの脱離③は、熱的な効果やPtの共存効果があること、NOxの還元④には、還元剤の影響が大きい(H₂>CO>HC)ことが分かっている。②、④の経路にはNOx種のスピルオーバーが含まれ、薄膜を用いたモデル触媒でNOx還元はPtの近傍でのみ顕著に起こることが報告されており、吸蔵材と貴金属の距離も非常に重要な因子である。</p> <p>2. 触媒性能の向上</p> <p>燃料やオイル中の硫黄はSO₂として排出され、吸蔵材と反応して硫酸塩を生成し硫黄被毒が起きる。耐熱性の良さから従来用いられてきたアルミナ担体にチタニアを混在させると付着する硫黄を減少させるがチタニアは耐熱性が劣る。そこで耐熱性向上のためチタニアとジルコニアとの複合酸化物が開発された。さらに、この複合酸化物とアルミナをナノレベルで混合した</p>	

材料(図)ではアルミナが拡散障壁として働き、耐熱試験後も硫黄の脱離能が大幅に向上する。

この他、HC 改質反応による水素生成を促進させる Rh/ジルコニアの添加、Ba と Ti を複合化した前駆体を用いた微細な吸蔵材、コート層厚さを均一化し拡散性を向上する六角セル基材など硫黄の脱離を促進する材料が開発さ

れている。今後の低硫黄燃料の普及と相まって触媒の硫黄被毒は低減されつつあるが、より厳しくなる排気規制への対応やディーゼルエンジンへの適応にはさらなる性能向上が必要である。

吸蔵還元型触媒は、吸蔵材であるアルカリ土類金属やアルカリ金属を担体上に分散させた構造を有する。これらの吸蔵材は、多くの場合、高温下でアルミナ等の担体と反応して吸蔵材の性能低下や担体の比表面積低下に伴う貴金属の粒成長等を引き起こし熱劣化の原因となる。このため吸蔵材と担体材料やセラミック基材との反応抑制が耐熱性向上に重要である。また塩基性の吸蔵材が貴金属の触媒性能に悪影響を及ぼすことも多く、この面からも改良が必要である。

3. ディーゼル排気浄化への展開

当初、ガソリンリーンバーンエンジン次いで直噴エンジンに採用された NOx 吸蔵還元型触媒であるが、近年ディーゼルエンジン用としての検討が盛んである。パティキュレートフィルタに吸蔵還元型触媒を組み合わせ PM と NOx を同時に除去する DPNR 触媒が開発され 2003 年より実用化されている。NOx の吸放出時に捕捉した PM の酸化を促進するもので、HC、CO、PM と NOx を同時に除去するディーゼルエンジンに適した技術である。なお、ディーゼル用の NOx 浄化技術としては NOx 吸蔵還元型触媒以外に尿素 SCR が主に検討されている。これらの技術にはそれぞれ課題があり、吸蔵還元型触媒には、硫黄被毒劣化や熱劣化に対するさらなる耐久性の向上と低温時の浄化性能向上の課題がある。今後の発展には、前述の課題の克服並びに三元触媒並みのコストの実現が必要であり、触媒の材料や構造だけでなくエンジン制御に跨る改良が進められている。

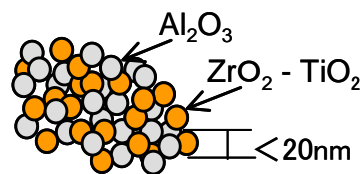


図 アルミナ-ジルコニア-チタニア複合酸化物

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

耐硫黄被毒性、耐熱性など耐久性の向上とディーゼル用に代表される低温域での浄化性能の向上

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

耐久性のさらなる向上と貴金属使用量の極めて少ない(望ましくは貴金属を使用しない)触媒の開発

キーワード

排ガス浄化触媒・NOx・吸蔵還元・リーンバーン・ディーゼルエンジン

(執筆者: 三好 直人、新庄 博文)