

選択還元型リーン NOx 触媒システムの研究

Study of Selective Type de-NOx Catalyst System

小 川 賢

Ken OGAWA

成 重 丈 志

Takeshi NARISHIGE

寺 田 一 秀

Kazuhide TERADA

小 森 谷 勲

Isao KOMORIYA

杉 山 知 己

Tomomi SUGIYAMA

要 旨

希薄燃焼時の NOx 浄化という課題に対し、酸素過剰雰囲気下で安定した浄化性能を発揮する選択還元型リーン NOx 触媒に注目した。

活性種として Ir を選択し、酸素過剰雰囲気下、HC 酸化競争反応における NOx 還元の選択性をサポート材の改良により実現し、NOx 浄化率向上を得た。

また、選択還元型リーン NOx 触媒の課題である耐久性に関しては、NO を NO₂ 変換する能力がある LaCoO₃ を触媒にコートすることで向上させることができた。

開発した選択還元型 Ir 触媒を用い、浄化特性に合わせたエンジン制御を行い 10-15MODE において、全域リーン運転で、63%の NOx 浄化率を得た。

ABSTRACT

SCR (Selective Catalytic Reduction)-type Lean NOx catalyst, which have continuously good activity of NOx reduction under the condition of excess oxygen, was focused for the NOx reduction in lean-burn exhaust gas.

In this study, the advancement of NOx conversion can be achieved by using Ir (iridium) catalyst. And the NOx selectivity, which in competitive HC oxydizing reaction, is improved by using new catalyst support.

Furthermore, the catalyst durability is improved by coating the material, which can convert NO to NO₂, with the catalyst. The improved catalyst have good performance for practical use.

The improvement Ir catalyst showed the highest conversion in reduction of NOx (63%) on Japanese 10-15 mode, under the lean condition, with the engine controlling according to catalytic properties.

1. まえがき

近年、地球温暖化問題への関心が高まり、CO₂ 排出抑制の観点から世界中で自動車の燃費向上が要求されている。

ガソリンエンジンの燃費向上手法としては、希薄燃焼が有効である。しかしながら希薄燃焼においては、排気ガス中の酸素濃度が高く、従来の自動車用三元触媒では NOx の還元が困難であった。したがってガソリンエンジンの燃費向上のためには、酸素過剰雰囲気下で NOx を浄化できる触媒システムの開発が必要である。

本研究では、酸素過剰雰囲気下で NOx 浄化性能を発揮する選択還元触媒に着目し、10-15モード全域リーン運転可能な触媒システムを開発した。以下にその内容について述べる。

2. 着眼点とアプローチ手法

触媒を利用した酸素過剰雰囲気下での NOx 浄化方法として、さまざまな貴金属を用いて NOx を吸着分離し、理論空燃比及び還元域で接触還元する乾式吸着法が提案⁽¹⁾されている。また、ゼオライト系触媒⁽²⁾、複合酸化物系触媒⁽³⁾、貴金属系触媒⁽⁴⁾⁽⁵⁾などを用いた選択還元法も提案されている。

本研究では、高い燃費効果を引き出すために、酸素過剰雰囲気下でも NOx を安定して浄化できる選択還元型貴金属触媒を用いた方式に着目して、開発を進めた。

また、選択還元型触媒の従来からの課題であった耐熱性⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾向上に留意して開発を行った。

3. 研究目標

本研究では、酸素過剰雰囲気下でも NO_x を安定して浄化できる触媒システムを開発することを目標とした。

開発の目標値としては、実車を用いた 10-15 モードでは全域希薄燃焼の条件で 60% 以上、触媒単体では実排気ガスをシミュレートしたモデルガスで 60% 以上の NO_x 浄化率とした。

4. 触媒開発

4.1. 活性種を選択

選択還元型触媒では、酸素過剰雰囲気下で O₂ と NO_x による HC 酸化の競争反応となるため、NO_x 還元の選択性を高めるほど HC、CO の酸化が不十分になりやすい。したがって触媒開発に際し、後段への酸化触媒の配置を前提に以下に示す観点から活性種の選定を行った。

- (1) 後段の酸化触媒が浄化可能な温度域となるような NO_x 浄化温度領域を持つもの。
- (2) NO_x 浄化率が高く、浄化温度領域が広いもの。

Fig.1 は、触媒の活性種別に温度に対する NO_x 浄化特性を示したものである。

これより、Ir は(1)(2)の条件を満足する性能を最も有していることから活性種として選択した。

4.2. モデルガスの設定

Ir 触媒は低沸点不飽和 HC 種により NO_x を特異的に還元する特性が報告されている⁽⁵⁾。我々は HC 種による NO_x 浄化特性を把握した。Fig.2 は温度に対する NO_x 浄化特性の HC 種による影響を示したものである。これより、Ir 触媒は不飽和結合を有するオレフィン、アロマで NO_x を浄

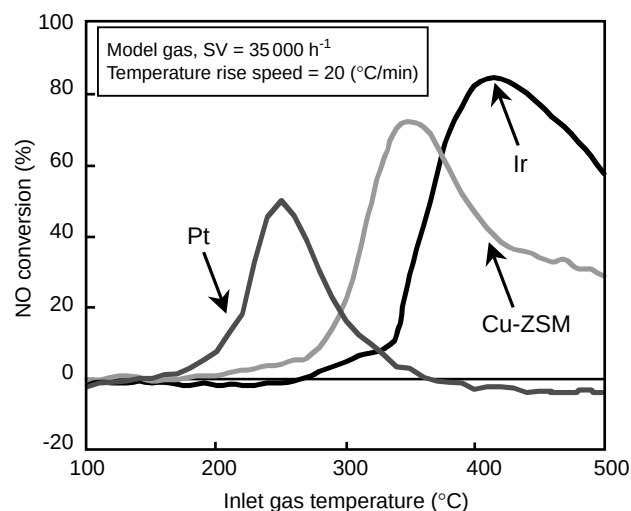


Fig.1 NO conversion characteristic of Ir, Pt, Cu catalysts

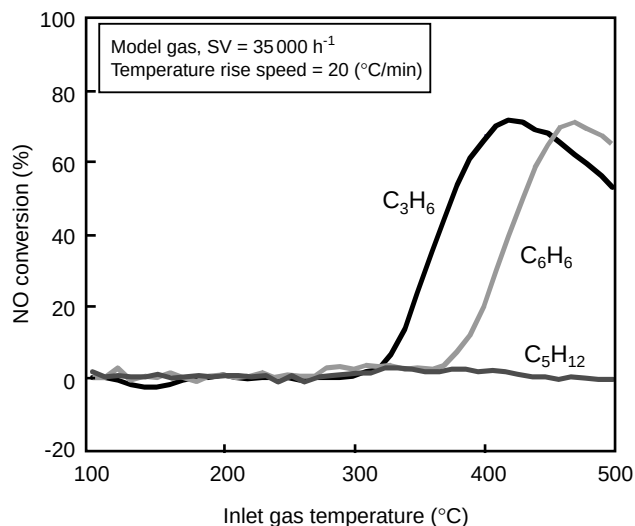


Fig.2 NO conversion characteristic of kinds of HC

化し、HC 種により浄化温度領域も変化する特性を有していることが分かる。したがって本開発では、パラフィン、オレフィン、アロマの成分割合を実排気ガスに合わせたモデルガスを設定し評価を行った。Table 1 に設定モデルガスの成分を示す。

Fig.3 にモデルガスと実排気ガスでの温度に対する NO_x 浄化特性の比較を示す。なお、図に示す温度は、モデルガス試験では触媒入り口ガス温度、実機試験では触媒床温度である。これより、NO_x 浄化温度域、NO_x 浄化率共に、モデルガスで実排気ガスをシミュレートできることが確認できた。

4.3. NO_x 浄化性能の向上

選択還元型 NO_x 触媒は酸素過剰雰囲気下で HC を還元剤として NO_x 浄化を行う反応形態であり、HC の酸化反応は酸化剤 O₂ 及び NO_x による競争反応である。

Table 1 Formation of model gas

Gas	Concentration
O ₂	7.4%
CO ₂	9.5%
T-HC	2 800 ppmC
CO	800 ppm
NO	130 ppm
H ₂	300 ppm
N ₂	Bal.
H ₂ O	10%

HC: C₃H₆, C₆H₆, i-C₅H₁₂

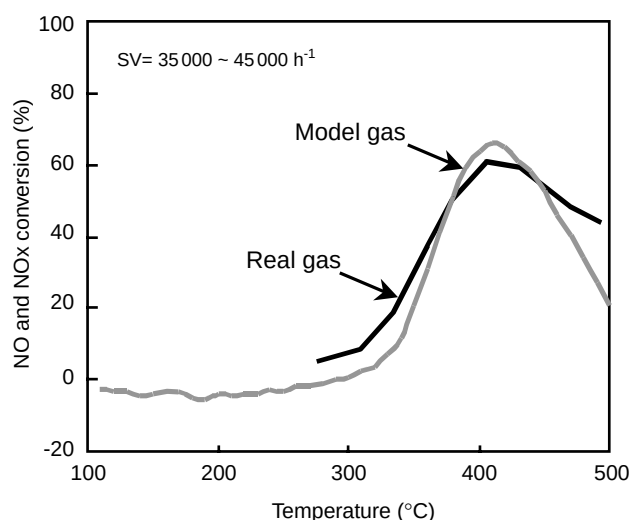


Fig.3 NO and NO_x conversion characteristic of experimental gases

そのため、HC の O₂ による酸化反応を抑制し、NO_x 還元反応の選択性を高めることで、NO_x 浄化率の向上と NO_x 浄化温度域の拡大が期待できる。そこで、HC の酸化反応を抑制するために、Ir サポート材の検討を行った。

Fig.4は、サポート材の変化が固定床流動式触媒反応装置を用いた NO_x 浄化特性に及ぼす影響を示したものである。これより、比較的 HC 酸化反応抑制効果の小さいサポート剤の場合(Support C)、NO_x 浄化率の最大値が低く、浄化温度領域も高温になる。それに対し、HC 酸化反応抑制効果を強化することで、NO_x 浄化率の最大値、浄化温度領域共に向上し、NO_x 浄化性能の改善を実現できた。

4.4. 耐久性の向上

4.4.1. 耐久後の問題点

選択還元型触媒の課題として、耐熱性が挙げられる⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。そこで、サポート材の適正化により得られた触媒を用

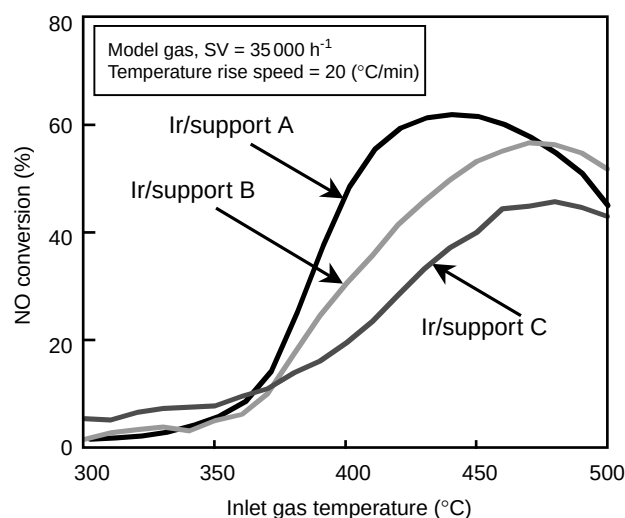


Fig.4 NO conversion characteristic of support materials

い耐久性の確認を行った。

Fig.5に固定床流動式触媒反応装置を使用した初期状態と 80 000km 走行相当劣化状態での NO_x および HC 浄化特性の変化を示す。NO_x の還元剤として作用する HC 酸化能にとともに NO_x 浄化も高温化している。これより、本研究の劣化条件においては、耐久後 NO_x 浄化率の低下と NO_x 浄化温度域の高温化が問題点であり、これらの改善が必要である。

4.4.2. 耐久性向上手法の方向性

4.4.1. で明らかになった問題点を解決するために、Ir 触媒の NO_x 反応機構推定と推定反応機構より改良の方向性を検討した。

酸素過剰雰囲気下における Ir 触媒の NO_x 反応機構は、Fig.6 に示すように排出 NO_x の大部分を占める NO が Ir 表面で O₂ と反応してより反応性の高い NO₂ となり、不飽和結合を有する HC で還元されると推測される⁽⁸⁾。したがって、NO が Ir 表面に到達した時点で NO₂ に変換されてい

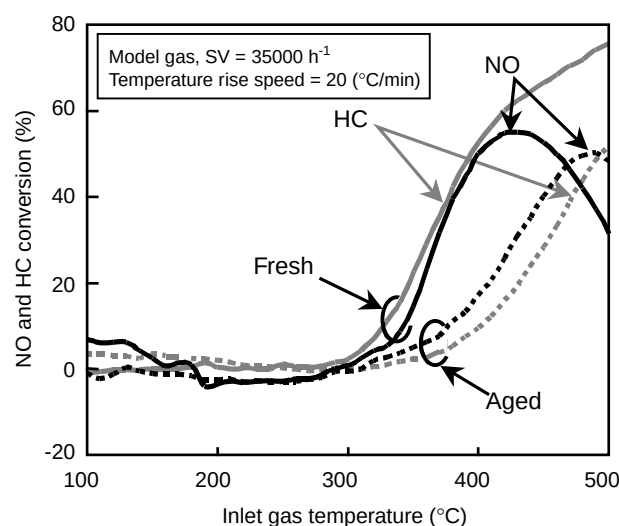


Fig.5 NO and HC conversion characteristic of aging

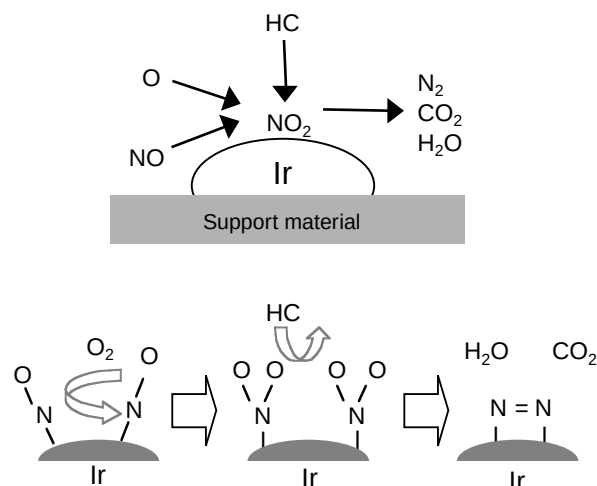


Fig.6 Conjecture of exhaust gas purifying mechanism

れば、Ir 表面において NO を NO₂ に変換する反応が省略でき、NO_x浄化率の向上、浄化温度域の高温化防止ができると考えられる。その具現化手法としては、Ir 触媒の上部に NO を NO₂ に変換する材料をコートすることが有効であると推測した。

4.4.3. NO₂ 変換材の検討

4.4.2. で述べた推測に基づき、NO₂ 変換材の検討を行った。NO₂ 変換材に求められる機能としては、

- (1) NO の NO₂ への変換効率が高いこと
- (2) Ir 触媒の NO_x 浄化温度域と NO₂ 変換温度域が一致すること、である。

そこで、我々は NO₂ 変換材として ABO₃ 型の複合酸化物およびベースメタル酸化物に着目した。ABO₃型複合酸化物でその構造中に酸素欠陥を持つものは、Fig.7に示すように酸素欠陥が NO の吸着サイトとなり、同時に構造中の B サイトが酸化サイトとして作用するので、両者の機能によ

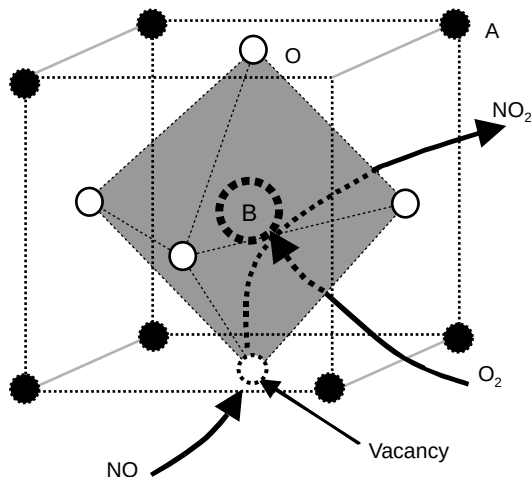


Fig.7 Conjecture of NO conversion to NO₂ mechanism

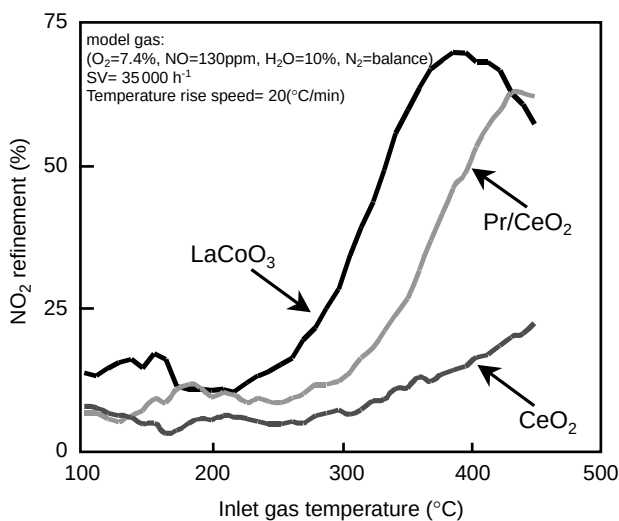


Fig.8 NO₂ refinement characteristic of materials

り高い NO₂ 変換効率が期待できる。

一方、ベースメタル酸化物、特に CeO₂ を代表とするランタノイド系酸化物は NO_x 吸着能を有し、300°C以上の温度では酸化機能を持つため高い NO₂ 変換効率が期待できる。

Fig.8 は、スクリーニング試験を行った NO₂ 変換材料の固定床流動式触媒反応装置での NO₂ 変換特性を示したものである。これにより NO₂ 変換特性は LaCoO₃ 複合酸化物が Ir 触媒の NO_x 浄化温度域と近い温度領域で最大変換率 70 %を有し、他の材料より優れている。また、LaCoO₃複合酸化物は酸化力比其他の材料に比べ強く NO_x 浄化温度域の高温化抑制も期待できる。以上の観点より、Ir触媒上層にコートする NO₂ 変換材として LaCoO₃ 複合酸化物を選択した。

4.4.4. 性能確認結果

Ir 触媒に 4.4.3 で得られた LaCoO₃ をコートし、80 000km 走行相当の劣化処理を施した触媒の性能確認を行った。

コートされた NO₂ 変換材が初期状態と劣化状態での HC 浄化特性に及ぼす影響を Fig.9 に、NO_x 浄化特性に及ぼす影響を Fig.10 に示す。LaCoO₃ の高い NO₂ 変換能によって初期性能が向上した。また耐久後も保たれる NO₂ 変換能と、さらに LaCoO₃ 自身の酸化力によって、コート無しでは高温化がみられた酸化性能が保たれ、その結果浄化温度の高温へのシフトが抑制されて耐久性能も初期とほぼ同様の NO_x 浄化特性を示した。

NO₂ 変換材のコートにより、問題であった劣化状態での NO_x 浄化率減少と NO_x 浄化温度域の高温化が解決できた。

5. 実車エミッション評価

5.1. 制御パラメータの把握

実車システムの構築に際し、Ir 触媒の性能を最大限に発揮させる必要がある。そのため、NO_x浄化を支配する

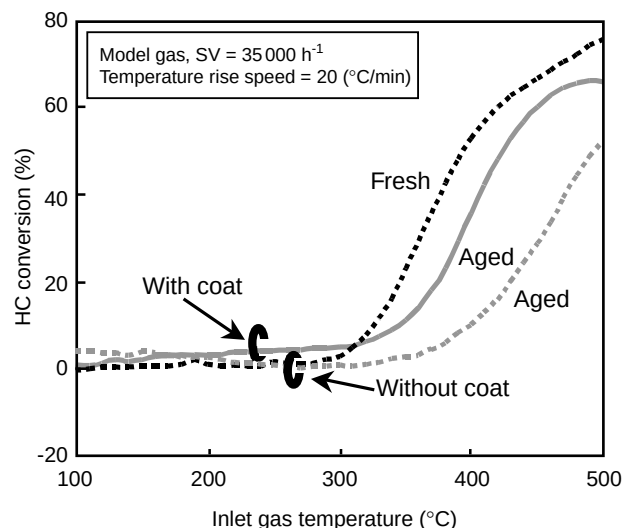


Fig.9 HC conversion improvement of coat material

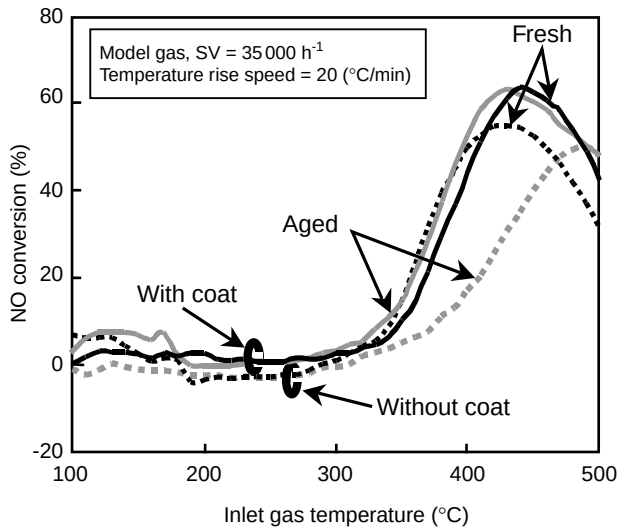


Fig.10 NO conversion improvement of coat material

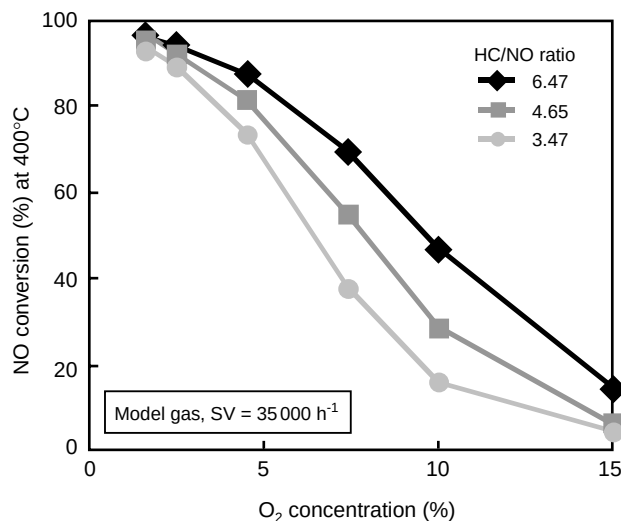
パラメータの調査を行った。

Fig.11 は、酸素濃度と HC/NOx 比が、400°Cでの固定床流動式触媒反応装置を用いた NOx 浄化率に及ぼす影響を示したものである。なおHC/NOx比は質量比である。これより、Ir 触媒の NOx 浄化性能を向上させるためには、酸素濃度を低く、HC/NOx比を大きくすることが有効であることが確認できた。

このような特性から、エンジン制御として、HC/NOx比と酸素濃度の制御が必要であり、EGR 制御と UEGO センサを用いた空燃比フィードバック制御を採用した。

5.2. 条件

供試車両は、直列 4 気筒 1.5 L のプロトタイプエンジンを搭載した車両を用いた。


 Fig.11 NO conversion characteristic of HC/NO ratio and O₂ concentration

システムとしては、Ir触媒の特性からEGR制御とUEGOセンサによる空燃比フィードバック制御を採用した。また、エミッション試験は、10-15モードで行い、触媒は、80 000km 走行相当品を用いた。

5.3. 10-15 モード測定結果

Fig.12 と Fig.13 にモード計測を用いた 10-15 モードでの瞬時NOx排出量、NOx浄化率、質量比で定義したHC/NOx 比を示す。

これらの図より、Ir触媒のNOx浄化性能を支配するHC/NOx比を制御することで、全域で希薄燃焼を行ってもNOx 浄化が得られることを確認した。なお、10-15 MODE で 63 %の NOx 浄化率を得た。

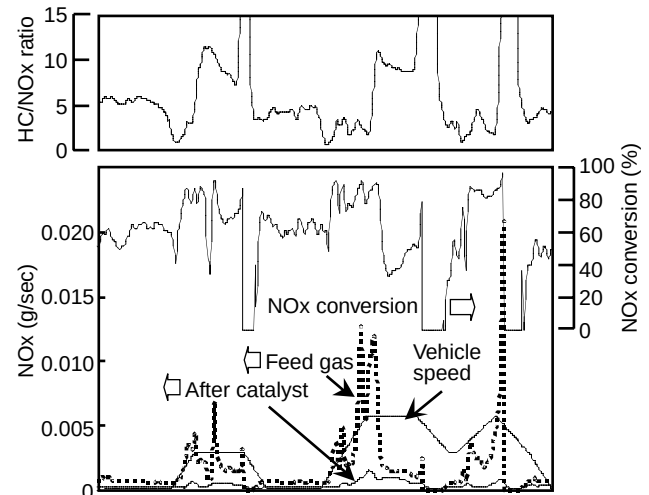


Fig.12 MODE test result (10 MODE)

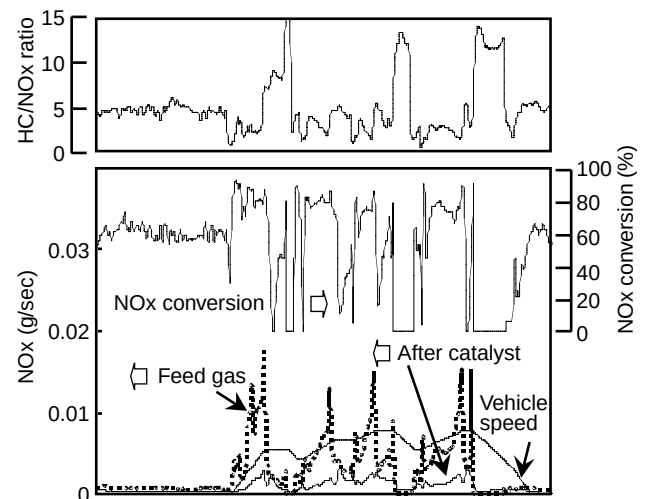


Fig.13 MODE test result (15 MODE)

6. まとめ

希薄燃焼時の NO_x 浄化のために、酸素過剰雰囲気下で安定した浄化性能を発揮する選択還元型リーン NO_x 触媒に注目した触媒システムの研究を行い以下の結果を得た。

- (1) 活性種として Ir を選択し、酸素過剰雰囲気下、HC と NO_x の競争反応での NO_x の選択性は、サポート材を改良することで向上することを確認した。
- (2) 耐久後の性能低下、浄化温度域の高温化に関しては、Ir 触媒の NO_x 浄化温度領域で NO を NO₂ に変換する能力に優れた LaCoO₃ 複合酸化物を表層にコートすることで解決できた。
- (3) 触媒の浄化特性に合わせたエンジン制御を行い 10-15MODEにおいて、全域希薄燃焼運転で、63%のNO_x 浄化率を得た。

参考文献

- (1) 三好ほか：希薄燃焼エンジン用 NO_x 吸蔵還元型三元触媒の開発，TOYOTA Technical Review, Vol.44, No.2, p.24-29 (1994)
- (2) 岩本 正和：ディーゼル排ガス中の新しい接触除去法の開発，公害と対策，Vol.27, No.3, p.17-26 (1991)
- (3) 大戸亀久美ほか：Ni-Al-O 系触媒上での炭化水素による NO 選択還元，日本化学会誌，No.5, p.484-486 (1994)
- (4) 重見ほか：リーンバーン用三元触媒の開発，マツダ技報，No.13, p.30-36 (1995)
- (5) 堀内ほか：希薄燃焼ガソリンエンジン用イリジウム系 NO_x 浄化触媒の開発，触媒，Vol.40, No.2, p.98-99 (1998)
- (6) 高見ほか：リーンバーンエンジン用新三元触媒，自動車技術会論文集，Vol.26, No.1, p.11-16 (1995)
- (7) Axel, K., et. Al.: Research Results on Processes and Catalyst Materials for Lean NO_x Conversion, SAE Paper 962041
- (8) 菊池ほか：NO_x 除去触媒の最近の進歩，触媒，Vol.35, No.8, p.530-532 (1993)

■ 著 者 ■



小川 賢



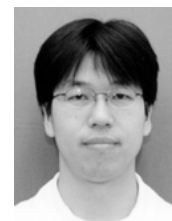
寺田 一秀



杉山 知己



成重 丈志



小森 谷 勲