

ペロブスカイト低貴金属触媒を用いた LEV-II 対応システムの開発

Development of an LEV-II Compliant Low Precious Metal Perovskite Catalytic System

松 蘭 義 明* 坂 主 政 浩* 北 川 浩*
Yoshiaki MATSUZONO Masahiro SAKANUSHI Hiroshi KITAGAWA

要 旨

地球環境保護と省資源から、ペロブスカイト低貴金属触媒を用いたLEV-II対応システムを開発した。従来の触媒システムは、排ガス浄化においては十分な能力を持っているものの、Pt, Rh, Pdなどの貴金属を多量に使用しており省資源からその削減が望まれていた。

しかしながら、貴金属を含まないペロブスカイト触媒は、貴金属高担持触媒と比較すると暖機過程の浄化性能や耐久性が劣っていることが分っていた。

本研究では、ペロブスカイト触媒とホンダ独自技術である高精度空燃比(以下、A/F: Air Fuel Ratio)制御と触媒急速暖機システムを組み合わせることにより、従来貴金属使用量が4 g以上必要だったものが、50%以下の2 gで貴金属触媒と同等の排ガス性能を達成することが可能となりLEV-II レギュレーションに適合することができた。

ABSTRACT

An LEV-II compliant catalytic system employing a low precious metal perovskite catalyst has been developed as part of research efforts to contribute to the preservation of the global environment and the conservation of natural resources. Conventional catalyst systems are effective in purifying exhaust gases, but the reduction of the large amounts of precious metals they employ (Pt, Rh, Pd, etc.) is desirable in order to conserve resources.

However, perovskite catalysts containing no precious metals have lower durability and purify exhaust emissions less effectively during warm-up than catalysts with a high precious metal content.

The research described in this paper combined a perovskite catalyst with Honda's original high-accuracy A/F control and quick warm-up systems, enabling the LEV-II regulations to be cleared and achieving a level of performance with 2g of precious metal catalyst identical to that previously requiring 4g or more.

1. まえがき

近年、世界的な規模で排ガス規制は厳しくなっている。カリフォルニア州では、LEV-I(Low Emission Vehicle phase-I)法規に引き続き、2004 年より LEV-II(phase-II)法規の施行が決定された。また、全米ではすでに TierII 法規の施行が決定されている。これら法規は従来の排ガス法規に対しNOx の排出量を約 1/4 に抑えることが義務付けられ、さらに、排ガス耐久保証距離も 120kmile に延長されている。その概要を Fig. 1 に示す。

この排ガス規制の強化に伴い排ガス浄化システムの主要構成部品である触媒の貴金属使用量も増加しており、地球規模での資源枯渇も懸念されている。そのため貴金属を低減した触媒を用いた高性能排ガス浄化システムの開発は急

務となっていた。しかしながら、従来の触媒は貴金属使用量を低減した場合、暖気過程での浄化性能、および長期耐久後の浄化性能が大きく低下する課題を持っていた。ペロブスカイト型複合酸化物は、半導体などに広く用いられている材料であるが、これを触媒として使用した場合、貴金属使用量を低減した触媒と同様の課題を持ち、これまで触媒材料としてはあまり用いられることはなかった。

本研究では、CSI 社と共同で新たに開発したペロブスカイト複合酸化物を用いた低貴金属触媒⁽¹⁾をホンダ独自の高精度A/F制御および触媒急速暖機システムと組み合わせることにより、従来に対し延長された耐久保証距離後においても充分LEV-II LEV排ガス規制が適合でき、1台当たり従来の4 g以上必要だった貴金属を2 gに低減できた技術について報告する。

*栃木研究所

2. テスト条件

2.1. テスト車両

本研究は、'01アコードEX 2.3L直列4気筒VTEC SULEV仕様車をベース車両としテストを行った。床下触媒および排気系レイアウトに関しても手を加えずにテストを行った。

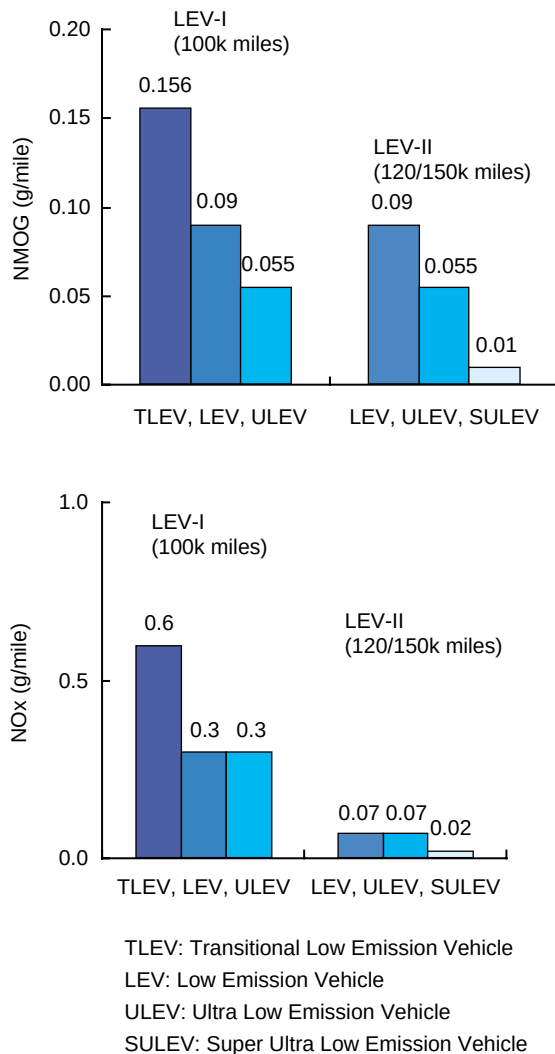


Fig. 1 Relationship between LEV-I and LEV-II regulations

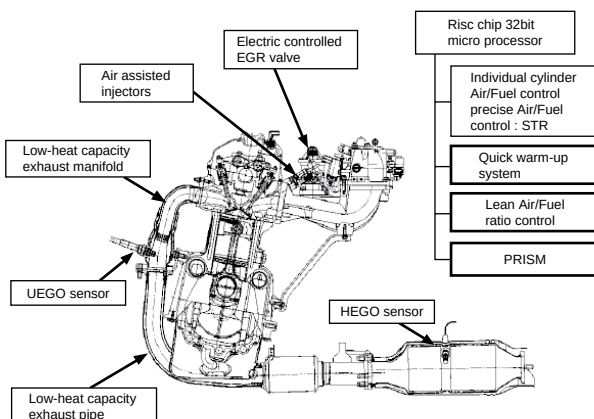


Fig. 2 Overview of test vehicle system

また、触媒容量は1.7Lとし、制御システムに関しても同様にベース車両を踏襲した。Fig. 2に、今回用いたシステムの概要を示す。

2.2. 制御仕様

今回用いた制御は、始動時における触媒の早期活性化、始動後の希薄燃焼によるフィードガスエミッション低減、および、触媒活性後のエミッション低減を目的とした高精度A/F制御 PRISM (Prediction and Identification Sliding Mode control⁽²⁾, ⁽³⁾)等である。

2.3. 触媒急速暖機システム

三元触媒は、エンジンの排気エネルギーを受けて温度が上昇し、活性を高めていく。その効果を最大限引き出すために、エンジン冷機始動時(三元触媒の未活性状態)に、RACV (Rotary Air Control Valve)を利用して吸入空気量を制御し、同時に点火時期を制御するシステム(以下、Quick Warm-up System または QWS⁽⁴⁾)を構築した。

Fig. 3 に、QWS の制御概念を示す。図上段から RACVの開度、エンジン回転数、点火時期の時間変化を表す。QWSは、エンジン始動後アイドル中にフィードフォワード制御で多量の吸入空気を供給する。また、点火時期は、目標エンジン回転を維持するように PI (Proportional and Integral) フィードバック制御される。

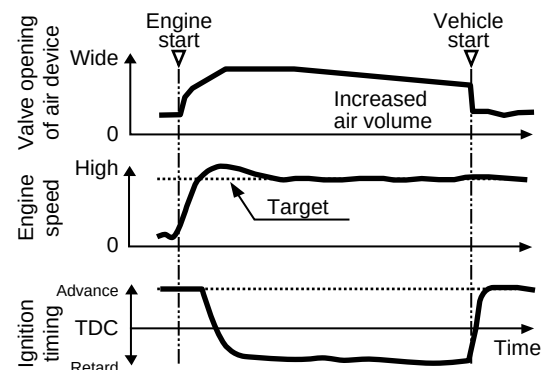


Fig. 3 Ignition feedback control for QWS

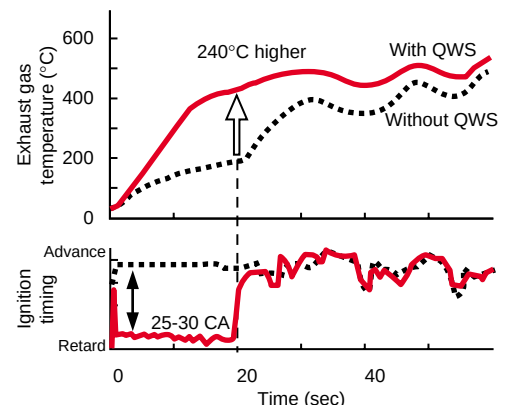


Fig. 4 Effect of QWS at start-up period of FTP

Fig. 4 に、QWSによる点火時期制御と排気温度上昇効果を示す。始動後の 20 秒間で従来の制御に対し 240°Cの排気温度昇温効果を得ている。この結果、触媒を急速活性化させることが可能となった。

2.4. 触媒活性後排ガス低減技術

Fig. 5 に、フィードバックシステムの概念図を示す。本システムの狙いは、排ガス空燃比を触媒に最適な値に高精度に制御することである。インジェクタから噴射された燃料が触媒後の酸素センサ(以下、HEGO センサ: Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor)で検出されるまでには、大きな無駄時間が存在し、これを考慮した制御を適用した。また、自動車の走行距離による触媒の特性変化を常に把握することが可能になっている。演算部は、リアルタイム同定器(Identifier)、状態予測器(Predictor)、制御器(Sliding Mode Controller)の3つのモジュールから構成されている。

リアルタイム同定器は、その内部に触媒モデルを持ち、触媒前後のセンサ出力から触媒モデルの動特性をリアルタイムに同定する。

状態予測器は、リアルタイム同定器により算出された触媒モデルのパラメータ $\theta(a_1, a_2, b_1)$ と触媒前後のセンサ出力から、触媒後HEGOセンサ出力の未来値を予測演算する。

制御器は、適応スライディングモード制御⁽⁵⁾を採用し、高いロバスト性を持っている。

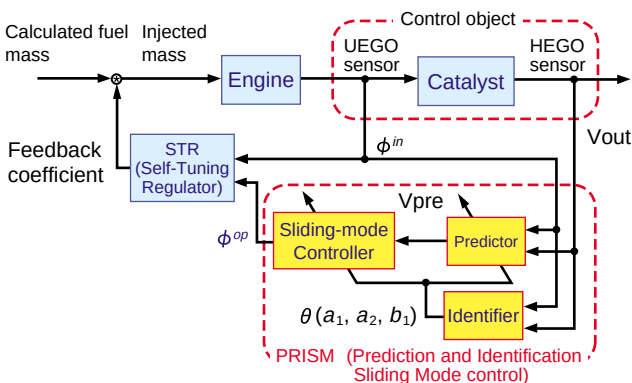


Fig. 5 Overview of feedback-system

Fig. 6 に、スライディングモードの動作原理を示す。PRISM 制御におけるスライディングモード制御器は、HEGO センサ出力の目標値からの偏差を軸とする位相平面において HEGO センサ出力 VO_2 を切換線に拘束し、原点に向かって滑り落ちていく状態(スライディング状態)作り出す制御である。 VO_2 を目標値に制定するように、制御器は、触媒前空燃比フィードバックを行う STR(Self Tuning Regulator⁽⁶⁾)の目標空燃比を算出する。

Fig. 7 に、FTP サイクル中の PRISM の制御状態を示す。

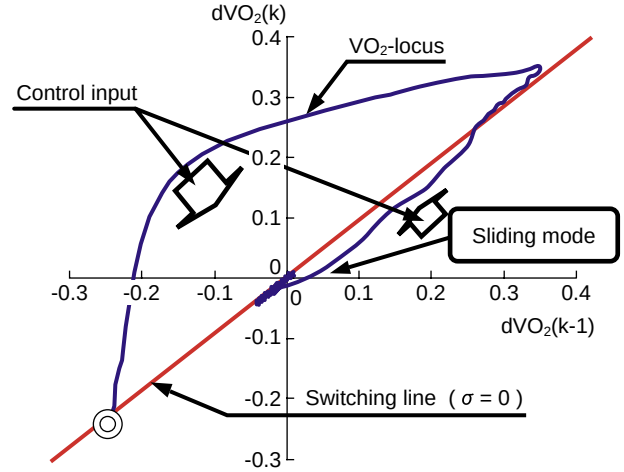


Fig. 6 VO_2 locus in phase plane

触媒後のHEGOセンサ出力は、0 V(リッチ雰囲気)または、1 V(リッチ雰囲気)に張り付くことなく目標値に良く制御されている。これは三元触媒内の雰囲気常在理論空燃比近傍にあることを示しており、PRISMが三元触媒にとって最適な空燃比を高精度に制御していることが分る。

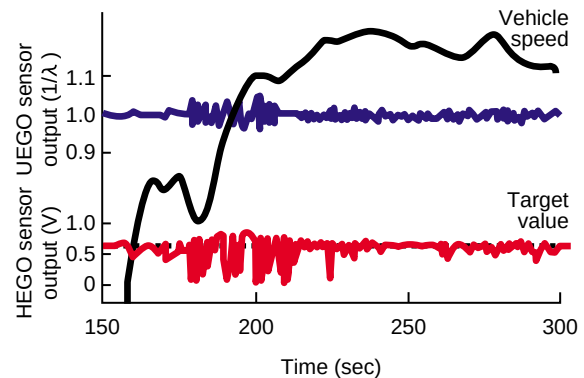


Fig. 7 Improved controllability of secondary HEGO sensor output

2.5. 触媒

触媒サブストレートは、サイズが0.7+1.0Lのセラミック製2ベッドの構成で、NGK 社製の 600cell 4.3mil 仕様のもを用いた。テストでは、2種類のペロブスカイト型複合酸化物および貴金属を担持したものを用意した。ひとつは、現在日本向けの車種に搭載されている触媒種A、そして、他方は今回新たに US LEV-II 対応として開発をした触媒Bである。貴金属担持量は、A, B共に 33g/ft³(Pt: Pd: Rh=4:25:4)である。この触媒を120kmile相当までエージングしたものを車両に装着しテストを行った。

2.6. A/F スイープテスト

A/F スイープテストは、エンジンダイナモ上で 2.3L 直列4気筒エンジンを用いて行った。運転条件は、回転数

2000rpm, 吸気管内負圧- 350mmHg に保ち, 外部コントロールユニットからA/Fをコントロールした。その際の触媒前後の排ガス濃度を測定し, 所定のA/F範囲の触媒浄化率を測定した。触媒浄化率は, CO と NOx の浄化率が同一となる値を用いた。

2.7. ライトオフ温度テスト

ライトオフ温度テストも, A/F スイープテスト同様の装置で行った。熱交換器を用い触媒温度を一定に保ち, 触媒前後の排ガス濃度を測定し, 所定の触媒温度範囲で触媒浄化率を測定し評価した。この時の触媒浄化率も, A/F スイープテストと同様に CO と NOx の浄化率が同一となる値を用いた。

3. テスト結果

3.1. ライトオフ温度テスト

Fig. 8に, 供試触媒A, Bと比較触媒として'98M アコード(ULEV 直列4気筒2.3L エンジン)に採用された触媒Cを用いた。ライトオフ温度テストの結果は, 触媒Aの99%浄化率に達成する温度は430℃であり, 触媒Bは380℃であった。触媒Bは, Aに対して50℃のライトオフ温度の改善が見られた。また, 今回比較として用いた触媒Cでの99%浄化率に達する温度は 340℃であった。

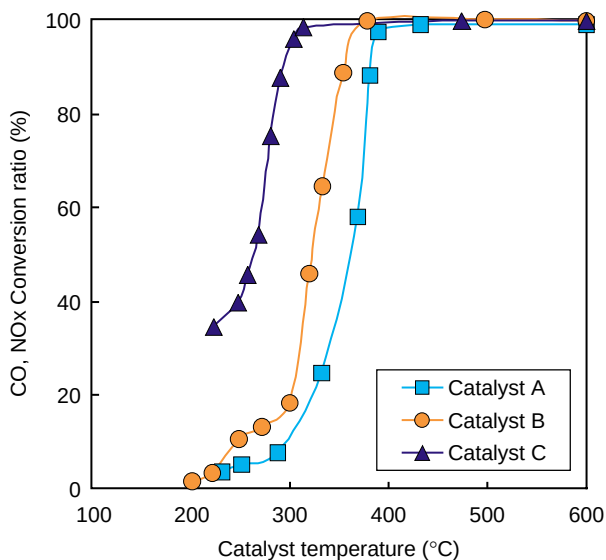


Fig. 8 Reduction ratios vs catalyst temperature

3.2. A/F スイープテスト

Fig. 9, Fig. 10 に, 触媒BおよびCの A/F スイープテスト結果を示す。触媒B, Cともに空間速度(以下, SV : Space Velocity)SV=43 000/hr の領域では, 同程度の浄化率特性を示すが, SV=72 900/hr の領域では, 明確な差異を生

じ, 触媒Bは, 触媒Cに対し一定以上の浄化率が得られるA/F 領域が狭くなっていることが分った。

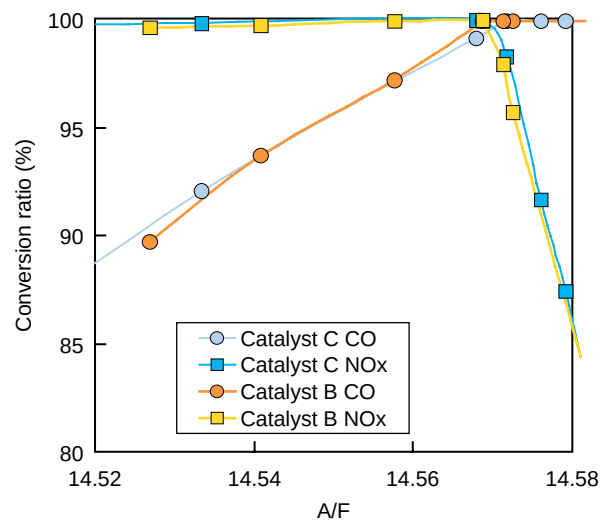


Fig. 9 Reduction ratio properties vs air fuel ratio (SV=43 000/hr)

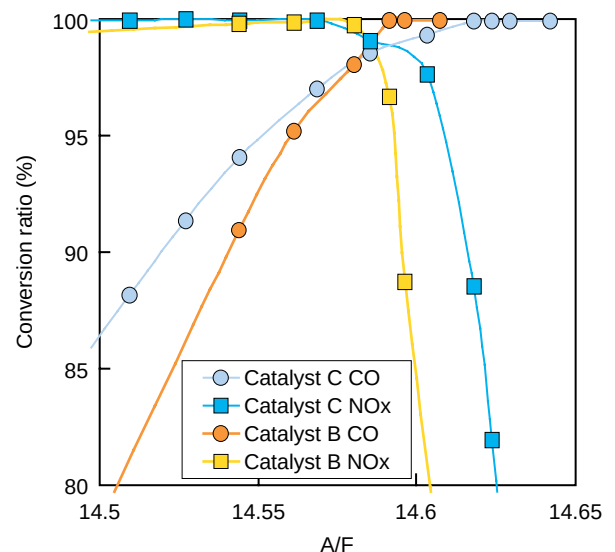


Fig. 10 Reduction ratio properties vs air fuel ratio (SV=72 900/hr)

3.3. QWS による効果

Fig. 11, Fig. 12 に, QWS による FTP サイクルでの触媒温度上昇および排ガス低減効果を示す。Fig. 11に示すように, QWS を使用しない場合, 始動後 20 秒では触媒温度は, 250℃にしか達しない。しかし, QWS を使用した場合には, 400℃まで上昇することが確認できた。これは始動後 20秒後の触媒浄化率が, 10%から99%に改善されたことを意味している。その結果 Fig. 12 のに示すように, FTP サイクルでの始動時のエミッションが大幅に低減することが可能となった。

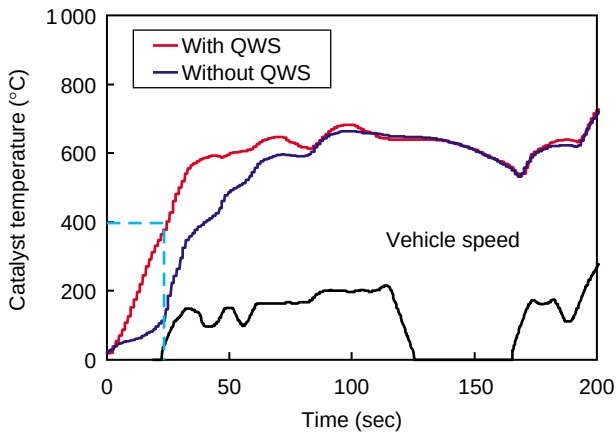


Fig. 11 Catalyst temperature during the start of FTP

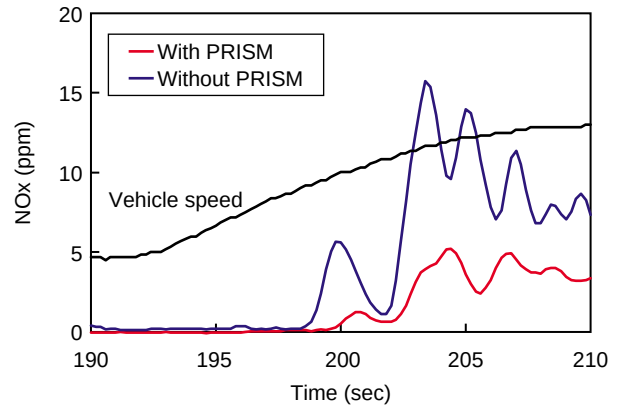


Fig. 14 NOx emission during FTP (with PRISM)

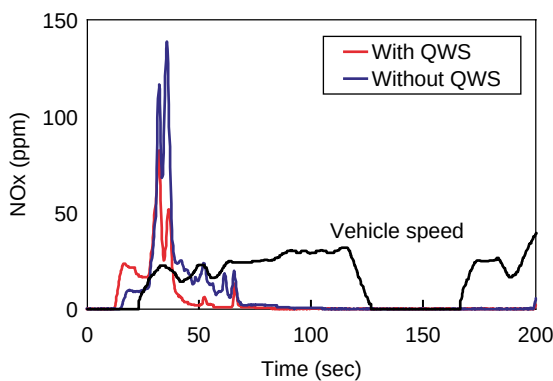


Fig. 12 NOx emission during the start of FTP

3.4. 高精度 A/F 制御による効果

Fig. 13, Fig. 14 に、PRISM 高精度 A/F 制御を用いた場合の FTP サイクルでの排ガスおよび触媒後 HEGO センサの挙動を示す。PRISM制御を用いなかった場合、触媒後 HEGO センサの出力は、目標値から大きく外れ乱れを生じている。しかしながら、PRISM制御を用いた場合は、目標値への収束性が向上し、より安定していることが確認できる。その結果 Fig. 14 に示すように、FTP サイクル中の高 SV 領域でのエミッションを大幅に低減することができた。

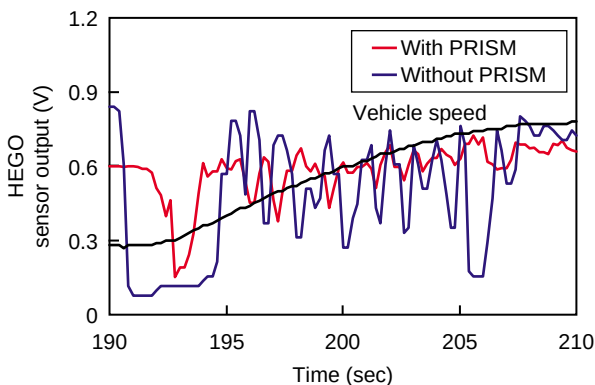


Fig. 13 Post-catalyst HEGO sensor output during FTP

3.5. 耐久距離による影響

Fig. 15 に、触媒AおよびBを装着し FTP サイクルを走行した場合の排ガス測定結果を示す。触媒A、B共に CO, HC 成分については 120kmile 相当までエージングを行ったが大きな差は見られなかった。しかしながら、NOx成分に関しては、50kmile相当エージング触媒では、大きな差は見られなかったものの、120kmile 相当エージング触媒では排ガス測定結果に大きな差が生じ、NOx排出量は4分の1に減少した。この結果より今回改良を加えた触媒種Bは、従来の触媒種Aに比べ耐久走行後も浄化性能に優れていることが分かった。

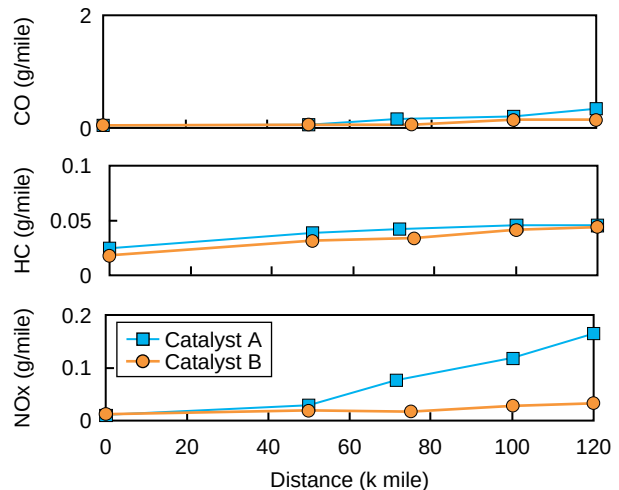


Fig. 15 FTP emission shift at extended mileage

3.6. FTP モード排ガス測定結果

Fig. 16 に、今回の触媒Bにて FTP モード排ガスを測定した結果を示す。触媒は120kmile相当のエージングを加えたものを用いた。その結果、排ガスはCO, HC, NOx 3成分とも LEV-II LEV 規制値に適合した。

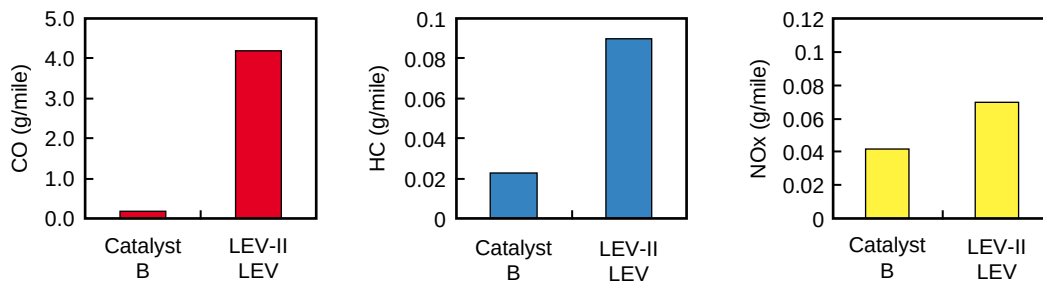


Fig. 16 FTP emission results for development catalyst after being aged to the equivalent of 120 km

4. まとめ

今回新たに開発したペロブスカイト触媒は、従来のペロブスカイト触媒に対して、ライトオフ性能および耐久性能が向上した。一方で貴金属高担持触媒に対しては、低SV時のA/Fスweepテストでは同等の性能を示したものの、ライトオフ温度テストや高SV時のA/Fスweepテストでは、同等の性能は得られなかった。

しかしながら、本触媒にホンダ独自技術であるPRISM（高精度A/F制御）とQWS（触媒急速暖気制御）を組み合わせることにより、高SV時の浄化ウィンドウ幅減少およびライトオフ性能が補われ、従来の貴金属高担持触媒を使用したシステムと同等の排ガス浄化性能を達成した。

この技術を2.3L直列4気筒エンジンに適用することで、LEV-IIレギュレーションに適合することが確認できた。

また、従来貴金属使用量が4g以上必要だったものが、50%以下の2gで可能となった。将来、本システムを拡大適用していくことは、有限な貴金属資源の枯渇問題に対するホンダの解答であり、有効な手段であると考えられる。

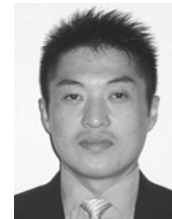
参考文献

- (1) S.J.Golden, A.D.Polli, R.Hawthorne, R.Hatfield, M.G. Cotton, K.Flynn and T.Trux: Advanced Low PGM Three-Way Catalysts for LEV-II and ULEV-II Compliance, SAE Paper 2002-01-0344
- (2) 野波, 田: スライディングモード技術, 東京, コロナ社, 1994
- (3) 安井裕司, 赤崎修介, 上野将樹, 岩城喜久: 触媒後O₂フィードバックのための適応スライディングモード制御第二報, HONDA R&D Technical Review, Vol.11 No.2, p.65-71 (1999)
- (4) 上野将樹, 赤崎修介, 安井裕司, 岩城喜久: 吸入空気量と点火時期の適応制御による始動後急速暖機システム, HONDA R&D Technical Review, Vol.11, No.1, p.73-78 (1999)
- (5) Maki, H., Hasegawa, Y., Akazaki, S., Komoriya, I., Nishimura, Y. and Hirota, T.: Real Time Control Using STR in Feedback System, SAE Paper 950007
- (6) 北川浩, 三部敏宏, 岡松和則, 安井裕司: 「ACCORD SULEV」用極超低エミッションシステム, HONDA R&D Technical Review, Vol.12 No.2, p.37-44 (2000)

■ 著 者 ■



松 蘭 義 明



坂 主 政 浩



北 川 浩