

ULEV50 規制対応のための 鉄イオン交換ゼオライト触媒における NO_x 浄化挙動の解明

Study of NO_x Reduction Behavior on
Iron Ion-exchanged Zeolite Catalyst for ULEV50

迫 田 昌 史*
Masafumi SAKOTA

佐 藤 尚 宏*
Naohiro SATOH

松 永 英 樹*
Hideki MATSUNAGA

要 旨

ABSTRACT

近年のさらなるエミッション規制強化に対し、ディーゼルエンジンから排出される NO_x の浄化技術として尿素選択還元型触媒システムが注目されている。NO_x と NH₃ の反応は NO_x に対する NO₂ の比率が 50% のとき、すなわち NO と NO₂ が等量のときに高い浄化性能を示す (Fast-SCR) ことが知られている。一方、鉄イオン交換ゼオライト (Fe-Zeolite) 触媒の動的 NO_x 浄化挙動を詳細に解析した結果、NO₂ 比率を意図的に変動させることにより高い浄化性能を示すことを見出した。

上述の挙動は Fe-Zeolite 触媒に NO₂ が吸着することで NO₂ 比率変動に対する緩衝機能が発現し、触媒に流入するガスの NO₂ 比率を常に 50% に維持しなくても、触媒の反応活性点近傍では実質の NO₂ 比率が 50% となるためであると考えられる。この NO₂ 比率を意図的に変動させることを実車制御に応用することで、LEV-Ⅲ ULEV50 規制をクリアすることが可能となった。

In response to further strengthening of emission regulations in recent years, the Urea Selective Catalytic Reduction system is gaining attention as a technology for reducing the NO_x emitted from diesel engines. The reaction between NO_x and NH₃ is known to exhibit high reduction performance (Fast-SCR) when the ratio of NO₂ to NO_x is 50%; that is to say, when the NO and NO₂ quantities are equal. On the other hand, the dynamic NO_x reduction behavior of an iron ion-exchanged zeolite (Fe-Zeolite) catalyst was analyzed in detail, and the results showed that high reduction performance can be obtained by intentionally varying the NO₂ ratio.

The behavior mentioned above is thought to occur because NO₂ adsorbs to the Fe-Zeolite catalyst and manifests a buffer function with respect to NO₂ ratio variation, so the effective NO₂ ratio near the catalyst reaction active sites is 50% even when the NO₂ ratio of the feed gas to the catalyst is not constantly maintained at 50%. Application of this intentional variation of the NO₂ ratio to vehicle control enabled clearance of the LEV-III ULEV50 standard.

1. まえがき

近年、地球温暖化の原因と言われている二酸化炭素 (CO₂) の排出を削減する動きが加速している。さらに、米国カリフォルニア州の LEV-Ⅲ 規制、欧州の Euro6 規制などより厳しい排出ガス規制が施行されることが決定している。加えて、呼吸器官に悪影響を与え、酸性雨や

*四輪 R&D センター

光化学スモッグの原因物質になると言われる二酸化窒素 (NO₂) の規制も始まりつつある。また欧州の排出ガス規制では、より広範囲な走行条件に適応できる排出ガス浄化技術が求められており、主に低負荷走行である従来の新欧州ドライビングサイクル (New European Driving Cycle: NEDC) モードに対して、一般的なドライバの運転に相当する高負荷走行を追加した新しい走行モードが欧州当局

において提案、検討されている。

排出ガスの浄化技術として、ストイキ空燃比制御が主流のガソリンエンジンでは三元触媒 (Three Way Catalyst: TWC) システムが広く用いられている。一方、リーン空燃比制御を用いているディーゼルエンジンにおいては、TWC は排出ガス浄化技術として有効ではない。リーン空燃比、つまり酸素過剰雰囲気下における排出ガス浄化手法として、一酸化炭素 (CO) と炭化水素 (HC) に関しては酸化触媒 (Diesel Oxidation Catalyst: DOC) による酸化浄化が可能である。しかし、窒素酸化物 (NO_x) に関しては還元による浄化が必要であり、リーン空燃比雰囲気下では反応を進行させることが難しく、TWC とは異なる排出ガス浄化技術が必要となる。リーン空燃比雰囲気下における NO_x 浄化技術として一般的に知られているのが、NO_x をリーン時に貯蔵しリッチスパイク (燃料噴射量増による空燃比変動) で還元する NO_x 吸蔵還元型触媒 (NO_x Storage Catalyst: NSC) システムと、排出ガス中に尿素 (NH₂CONH₂: Urea) 水を噴射し生成したアンモニア (NH₃) で NO_x を還元する尿素選択還元型触媒 (Urea Selective Catalytic Reduction: Urea-SCR) システムである。NSC は後処理システムに大きな変更を必要としない反面、高濃度 NO_x に対して十分な NO_x 浄化性能を発揮するためには触媒の大容量化や貴金属の増量、NO_x 還元浄化のための最適なリッチスパイク制御等が必要であり技術難度が高く高価な貴金属を多量に使用する後処理システムとなってしまう。一方、Urea-SCR システムはその化学反応特性から高濃度 NO_x 時においても高い NO_x 浄化性能が期待でき、厳しいエミッション規制に対し達成が困難な NO_x 排出量が多い車種に対する有望な技術として研究開発が進められてきた。

著者ら⁽¹⁾は高い NO_x 浄化性能が要求されるディーゼルエンジンの低エミッション技術として、ストイキ燃焼と Urea-SCR システムの組み合わせを提案している。その研究において、厳しいエミッション規制をクリアするためには、走行モード初期の高い NO_x 浄化が最も重要であることを示している。走行モードの初期から NO_x を浄化するためには、早期に触媒システム全体を活性温度まで昇温すること、および NO_x 浄化に適した NO₂ の生成が必要である。早期昇温手法として、エンジンの燃料噴射を制御して多量の CO と HC を排出させ、エンジン直後の DOC と触媒付ディーゼルパティキュレートフィルタ (Catalyzed Diesel Particulate Filter: cDPF) で酸化し、その反応熱で昇温する方法がある⁽¹⁾。この場合、DOC と cDPF の酸化性能を強化する必要があるが、十分に暖機されている走行モードの中盤においては逆に酸化性能が強すぎて NO₂ を過剰に生成し、Urea-SCR システムの NO_x 浄化性能を低下させてしまうという課題もある。

本研究では上述の相反する課題を両立させるため、触

媒上での NO₂ 吸着に基づく NO₂ 比率 (NO₂/NO_x で算出される百分率) 緩衝コンセプトを仮定し検証した結果、NO₂ 過剰生成条件でも NO₂ 比率を意図的に変動させることで Urea-SCR システムの高い NO_x 浄化性能を維持できることを見出した。さらに、NO₂ 比率緩衝コンセプトをエンジン制御に適用することで LEV-Ⅲ ULEV50 規制クリアの見通しが得られたので、その内容について報告する。

2. Urea-SCR 触媒の NO_x 浄化特性

2.1. Urea-SCR システム

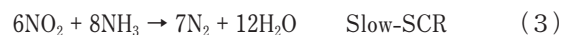
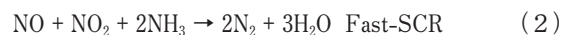
Urea-SCR システムとは、排出ガス中に Urea 水を噴射し加水分解⁽²⁾により NH₃ を生成させ、その NH₃ により NO_x を触媒上で選択的に還元浄化するシステムである。車載用触媒としては、鉄 (Fe) または銅 (Cu) でイオン交換されたゼオライト触媒が主流となっている。Urea-SCR 触媒で高い NO_x 浄化性能を得るためには以下の条件を満たす必要がある。

2.1.1. 排出ガス温度

Urea 水から加水分解により NH₃ を生成するためには排出ガス温度が 180℃ 以上であることが求められる。その温度未満で Urea 水を噴射すると副生成物の生成や排気管内で Urea の析出固化が起り、Urea 水が NO_x の還元剤として有効に利用されない。しかしながら、Urea-SCR 触媒に用いられるゼオライトは NH₃ 吸着能を有していることから、180℃ に満たない温度条件であっても吸着 NH₃ を用いて NO_x を浄化することが可能である。ただし、NH₃ 吸着量には限りがあるため、高い NO_x 浄化性能を得るためには Urea 水の加水分解温度以上の触媒温度に速やかに到達することが望ましい。

2.1.2. Urea-SCR 触媒入口ガス中の NO₂ 比率

定常状態における NH₃ による NO_x の浄化反応には、以下の三つの反応が知られている⁽³⁾。



上記三つの反応のうち、低温から反応が進み、高い浄化性能 (>95%) が期待できる反応は式 (2) で示した Fast-SCR である⁽³⁾。Urea-SCR システムにおいて高い浄化性能を実現するためには NO₂ 比率を最適な比率 (NO₂ 比率 = 50%) に維持することが必要となる。

Fig. 1 に NO₂ 比率の違いによる反応模式図を示す。Fig. 1(b) で示される排出ガス中の一酸化窒素 (NO) と NO₂ が等量存在する場合は、式 (2) で示した Fast-SCR で NO_x が浄化される。一方、Fig. 1(a) で示される NO が余剰に存在する場合は、NO₂ と等量の NO は Fast-SCR で浄化され

余剰の NO は Standard-SCR で浄化される。Fig. 1(c) で示される NO₂ が余剰に存在する場合、余剰の NO₂ は Slow-SCR で浄化される。

2.2. Fe-Zeolite 触媒の定常 NOx 浄化特性

鉄イオン交換ゼオライト (Fe-Zeolite) 触媒の各 NO₂ 比率に対する NOx 浄化性能を、HORIBA 製モデルガス試験装置を用いて計測した。試験装置の概要を Fig. 2 に示す。水蒸気 (H₂O)、酸素 (O₂)、窒素 (N₂) のガスをマスフローコントローラ (Mass Flow Controller: MFC) で流量制御をおこない所定量混合させヒータを通して所定温度まで昇温し、その後 NO、NO₂、NH₃ を所定の比率となるよう同様に MFC を用いて制御しベースガスと混合して試験用モデルガスを調製する。調製されたモデルガスを試験触媒に流入し、試験触媒後の反応ガスを NO と NO₂ が同時に測定できる HORIBA 製 MEXA-6000FT にて計測した。以降のモデルガス試験はすべて本装置を使用して NOx 浄化性能を測定した。

モデルガスは実車モード走行時の排出ガスを模擬したガス組成をベースに、NOx 挙動観察を容易にするため、NOx 濃度を増加したガス条件組成を設定した (Table 1)。そのときの NOx 浄化性能計測結果を Fig. 3 に示す。

定常状態での NOx 浄化性能は NO₂ 比率が 50% のときに最も高い浄化率を示し、Fast-SCR 反応が高い NOx 浄化特性を示すことが確認できた。一方、NO₂ 比率が 50% を外れる領域では NOx 浄化率は低下した。エンジンから排出される NOx はそのほとんどが NO であるため、Fe-Zeolite 触媒に流入する NO₂ 比率を 50% とするためには、Fe-Zeolite 触媒上流に配置される酸化触媒で NO を適度に NO₂ に酸化させることが肝要である。

2.3. 実車における Urea-SCR 触媒システムの課題

前項では Urea-SCR 触媒システムの特徴と Fe-Zeolite 触媒の定常状態での NOx 浄化挙動を述べた。しかしながら、実車条件では排出ガスの温度、流量、NOx 濃度など Urea-SCR 反応に関わる因子が大きく変動し、定常状態のように NOx 浄化反応を安定的に発現させるのは困

Table 1 Gas conditions for various NO₂/NOx ratios

NOx [ppm]	200
NO ₂ /NOx ratio [%]	0, 25, 30, 50, 60, 75, 100
NH ₃ [ppm]	200
O ₂ [%]	6
H ₂ O [%]	7
N ₂	Balance
Space velocity [1/h]	37500
Temperature [°C]	250

難である。このことに対し、徳井ら⁽³⁾、村田ら⁽⁴⁾は Fe-Zeolite 触媒において、高 NO₂ 比率時に NO₂ と NH₃ により硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) が生成され、低 NO₂ 比率時には NH₄NO₃ と NO が反応する機構⁽⁵⁾から、走行モード中の NO₂ 比率を 50 ± 10% の範囲内に設定することが高い NOx 浄化性能につながることを確認し、適切な酸化性能を持つ酸化触媒の選定が必要であると報告している。

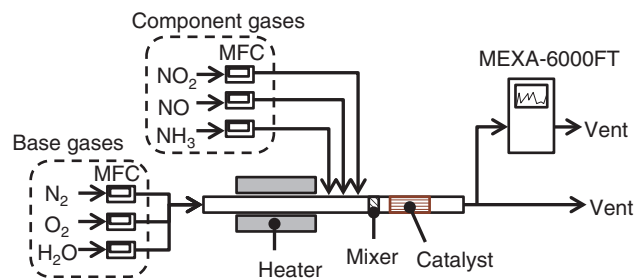


Fig. 2 Synthetic gas bench

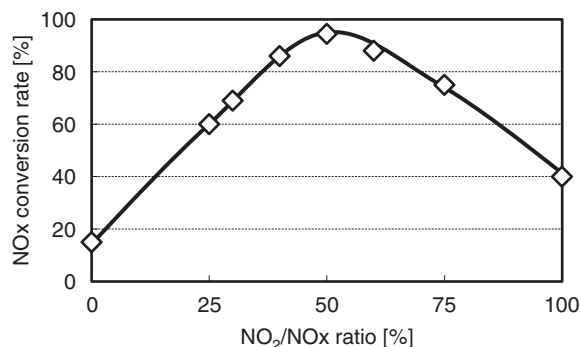


Fig. 3 NOx conversion rate at each NO₂/NOx ratio

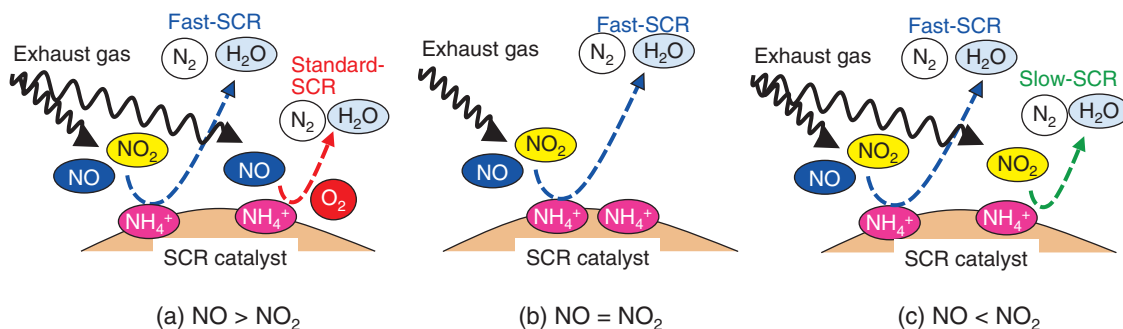


Fig. 1 Schematic illustration of NOx reduction under various steady-state conditions, (a) NO > NO₂, (b) NO = NO₂, (c) NO < NO₂

一方、最近時のエミッション規制の動向は、より実走行に根差したテスト手法の在り方が議論されており、現行の走行モードより広範囲な負荷の運転における低エミッションが要求されつつある。さらに、エミッション規制値が厳しくなるほどモード初期から高いNO_x浄化性能が要求され、より低温からNO₂を生成するために酸化触媒の性能を高める必要があり、暖機後において適切なNO₂比率(50 ± 10%)となる酸化触媒の選定が困難である。以上このように、相反する触媒特性への要求がUrea-SCR触媒システムの大きな課題となっている。

2.4. 実車環境に即したSCR触媒の動的NO_x浄化コンセプト

より実車環境に即したエミッション技術を構築するためには、Fig. 1で示した定常状態とは異なるNO₂比率が変動する動的なNO_x浄化挙動を把握する必要があると考えられる。SCR触媒の動的NO_x浄化特性に関しては、Fe-Zeolite触媒上にNO₂が吸着する挙動が報告⁽⁶⁾されており、NO₂吸着を介したNO_x浄化挙動の存在が示唆される。

そこで、Fe-Zeolite触媒へのNO₂吸着現象とNO_x浄化挙動とを合わせて考察した結果、変動するNO₂比率を吸着NO₂が緩衝すると考えるに至った。吸着NO₂によるNO_x浄化挙動の模式図をFig. 4に示す。以下、本コンセプトをNO₂比率緩衝コンセプトと記す。

Fig. 4(a)で示すNO₂比率が50%より高い場合、余剰のNO₂は触媒活性点近傍に吸着する。一方、Fig. 4(b)で示すNO₂比率が50%より小さい場合、余剰のNOは吸着NO₂と接触してFast-SCRで反応する。したがって、Fig. 4(a)とFig. 4(b)を繰り返すことにより、NO₂比率の変動幅を限定せず高いNO_x浄化率を得ることが可能となる。このようにNO₂比率緩衝コンセプトは、NO₂比率の高い条件と低い条件を意図的に繰り返させることで吸着NO₂を介した触媒上での局所的なFast-SCRを成立させ、NO₂比率が変動しても高いNO_x浄化性能を得ることができる、という新しい考え方である。

3. Urea-SCR触媒の動的NO_x浄化挙動の解明

3.1. NO₂比率変動時のNO_x浄化挙動の検証

NO₂比率緩衝コンセプトを検証するために、NO₂比率が変動した時のNO_xの動的な浄化挙動をモデルガス試験装置を用いて計測した。実車環境におけるNO₂比率変動を模擬したテスト条件(NO₂比率変動サイクル試験)を設定し、NO_x浄化特性を確認した。実車において加速時にはNO_x量が増加し、NO₂比率は低下することから、サイクル試験におけるNO₂比率変動手法はNOガス濃度を上昇させる設定とした。NH₃の濃度は急加速によるUrea噴射制御遅れを考慮し、高NO₂比率側の条件のまま一定とした。NO₂比率変動時間設定は実車の走行モードパターンを参考に高NO₂比率を30秒、低NO₂比率を10秒のサイクルとした。テスト条件をTable 2およびFig. 5に、テスト結果をFig. 6に示す。

NO₂比率を75%と30%の間で変動させたときのNO_x浄化率は、80%から100%となり平均すると90%(Fig. 6 図中赤線)の浄化率を示した。ここで、定常試験結果からNO₂比率75%と30%の平均浄化率を求めると73%(Fig. 6 図中青破線)であり、17%の浄化率向上が確認された。つまり、NO₂比率を変動させることで定常状態よりも高いNO_x浄化性能が発揮されており、このことは推定したNO₂比率緩衝コンセプトが発現していることを示唆している。

Fig. 6のNO_x浄化挙動を見るとNO₂比率とNO_x浄化率の間にはその挙動に時間差があることがわかる。つまり、NO₂比率が高い状態から低い状態へ変動するときはNO_x浄化率は連動して高い浄化率にシフトするが、逆にNO₂比率が低い状態から高い状態に変動したときはすぐにNO_x浄化率が変動せずに、遅れて低い浄化率にシフトする挙動を示している。このことは、低NO₂比率時にはFe-Zeolite触媒に吸着したNO₂が触媒上での局所的なFast-SCRにより消費されていると考えられ、高NO₂比率時には余剰のNO₂がFe-Zeolite触媒に吸着され、のちにFe-Zeolite触媒上の吸着サイトがNO₂で満たされると徐々に定常状態と同じNO_x浄化率に低下する挙動を示していると考えられる。

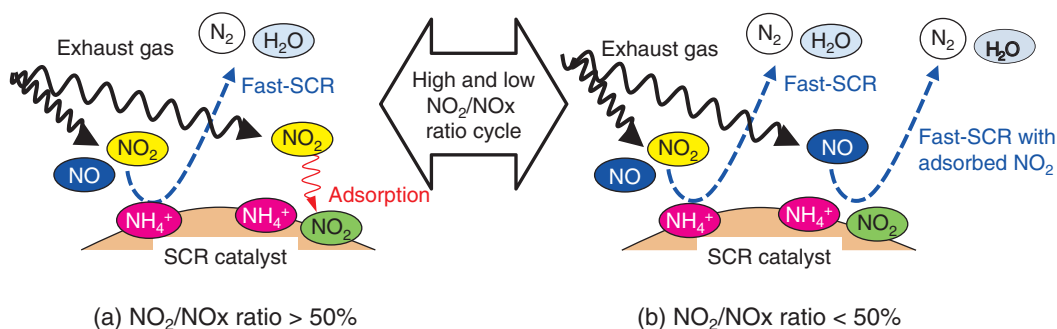


Fig. 4 Schematic illustration of NO_x reduction behavior during NO₂/NO_x ratio cycle, (a) high NO₂/NO_x ratio, (b) low NO₂/NO_x ratio

Table 2 Synthetic gas conditions for cycle test (Mode 1)

	High NO ₂ /NOx ratio	Low NO ₂ /NOx ratio
NO [ppm]	50	350
NO ₂ [ppm]	150	150
NO ₂ /NOx ratio [%]	75	30
NH ₃ [ppm]	200	200
O ₂ [%]	6	6
H ₂ O [%]	7	7
N ₂	Balanced	Balanced
Time [s]	30	10
Space velocity [1/h]	37500	
Temperature [°C]	250	

Table 3 Synthetic gas conditions for cycle test (Mode 2)

	High NO ₂ /NOx ratio	Low NO ₂ /NOx ratio
NO [ppm]	50	150
NO ₂ [ppm]	150	150
NO ₂ /NOx ratio [%]	75	50
NH ₃ [ppm]	200	200
O ₂ [%]	6	6
H ₂ O [%]	7	7
N ₂	Balanced	Balanced
Time [s]	30	10
Space velocity [1/h]	37500	
Temperature [°C]	250	

上述の動的 NOx 浄化挙動の推定, つまり高 NO₂ 比率時の NO₂ 吸着, 低 NO₂ 比率時の触媒上での局所的な Fast-SCR を検証するため, NO₂ 比率変動サイクル試験の条件を変更して NOx 浄化性能への影響を確認した。

3.2. 吸着 NO₂ による NO₂ 比率変動緩衝作用の検証

低 NO₂ 比率時において余剰 NO が発生しない条件として, NO₂ 比率を 75% から 50% の間の変動とする設定としたときの浄化性能への影響を検証した。テスト条件を Table 3 に, テスト結果を Fig. 7 に示し, 定常試験結果と比較した。

NO₂ 比率変動幅を 75% から 50% へ変更した Mode 2 テストでは, 高 NO₂ 比率および低 NO₂ 比率共に Fig. 3 に示した定常試験での NOx 浄化率とほぼ同等の性能を示し, 3.1. 節で述べた高 NO₂ 比率時の高い NOx 浄化性能が発揮

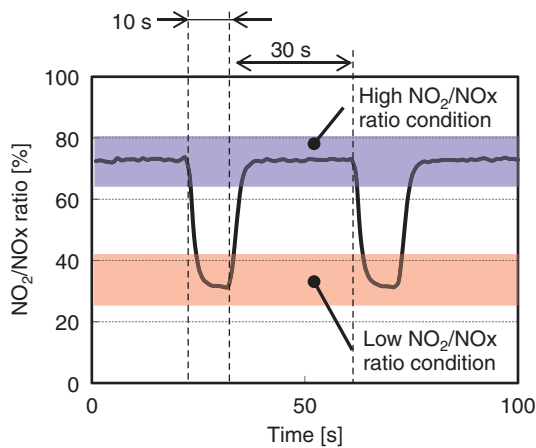
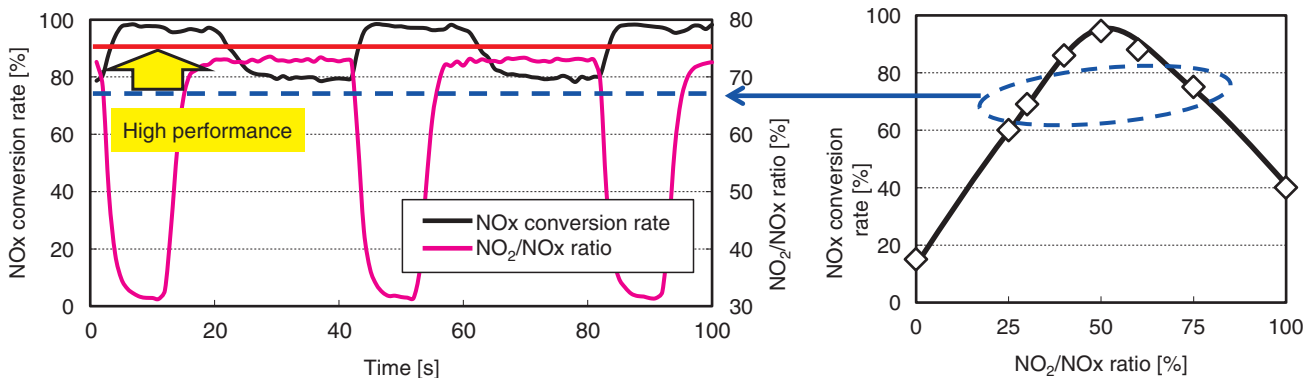
Fig. 5 Cyclic curve of NO₂ ratio (Mode 1)

Fig. 6 Results of synthetic cycle gas test (Mode 1)

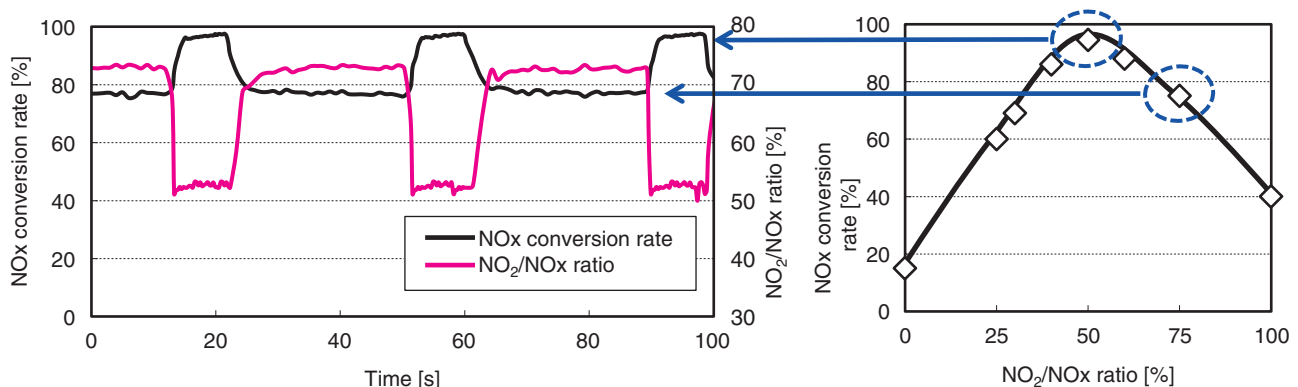


Fig. 7 Results of synthetic cycle gas test (Mode 2)

されないことが確認できた。つまり、低 NO_2 比率側を余剰の NO が発生しない条件としたため、吸着した NO_2 が消費されず高 NO_2 比率時の余剰 NO_2 が吸着できないため高い浄化性能を発揮できないと考えられる。したがって、Mode 2 の結果は NO_2 比率緩衝コンセプトの考え方を支持するものと言える。

次に、低 NO_2 比率側 (NO_2 比率 = 30%) の時間を変更し余剰 NO の供給量を増減させることによる NO_2 の挙動の検証を実施した。Table 2 の Mode 1 に対して低 NO_2 比率時間を 5 秒に短縮した Mode 3 を Table 4 に、30 秒に延長した Mode 4 を Table 5 に示し、 NO_2 ガス挙動を詳細に検討するため、各試験 Mode における NO_2 ガス濃度の時間推移を Fig. 8 に示す。

前節と同じ条件である Mode 1 での NO_2 濃度の挙動は高 NO_2 比率へ切替え後 7 秒間ほど NO_2 濃度は低いままであり、その後 NO_2 濃度 50 ppm 付近まで上昇して定常状態 (NO_x 浄化率 78%) となる。この定常状態となった NO_x 浄化率は、Fig. 3 で示した NO_2 比率 75% 定常状態における NO_x 浄化率と一致し、還元反応のみが起きている (Fast-SCR と Slow-SCR) ことを示している。 NO_2 濃度が定常状態に至る前の低減挙動は還元反応以外と考えられ、時間の経過とともに NO_2 濃度が上昇することから Fe-Zeolite 触媒への NO_2 の吸着挙動と捉えることができる。

これに対し、低 NO_2 比率の時間を短縮した Mode 3 は、定常状態に至るまでの時間が短縮されていることがわかる。逆に低 NO_2 比率の時間を延長した Mode 4 は、 NO_2 濃度が上昇し始めるまでの時間も延長され、30 秒では定常状態に至らないことが観測された。

Table 4 Synthetic gas conditions for cycle test (Mode 3)

	High NO_2/NO_x ratio	Low NO_2/NO_x ratio
NO [ppm]	50	350
NO_2 [ppm]	150	150
NO_2/NO_x ratio [%]	75	30
NH_3 [ppm]	200	200
O_2 [%]	6	6
H_2O [%]	7	7
N_2	Balanced	Balanced
Time [s]	30	5
Space velocity [1/h]	37500	
Temperature [°C]	250	

Table 5 Synthetic gas conditions for cycle test (Mode 4)

	High NO_2/NO_x ratio	Low NO_2/NO_x ratio
NO [ppm]	50	350
NO_2 [ppm]	150	150
NO_2/NO_x ratio [%]	75	30
NH_3 [ppm]	200	200
O_2 [%]	6	6
H_2O [%]	7	7
N_2	Balanced	Balanced
Time [s]	30	30
Space velocity [1/h]	37500	
Temperature [°C]	250	

これらの NO_2 挙動の結果から、低 NO_2 比率の時間が長いほど、つまり余剰 NO の供給量が多いほど高 NO_2 比率時の NO_2 吸着量が増加していると考えられる。このことから余剰 NO は触媒に吸着していた NO_2 と局所的に Fast-SCR 反応を起こし、 NO_2 を消費することで NO_2 吸着サイトを吸着可能な状態に戻すと考えられる。

以上の検証結果と考察から前節で提案した NO_2 比率緩

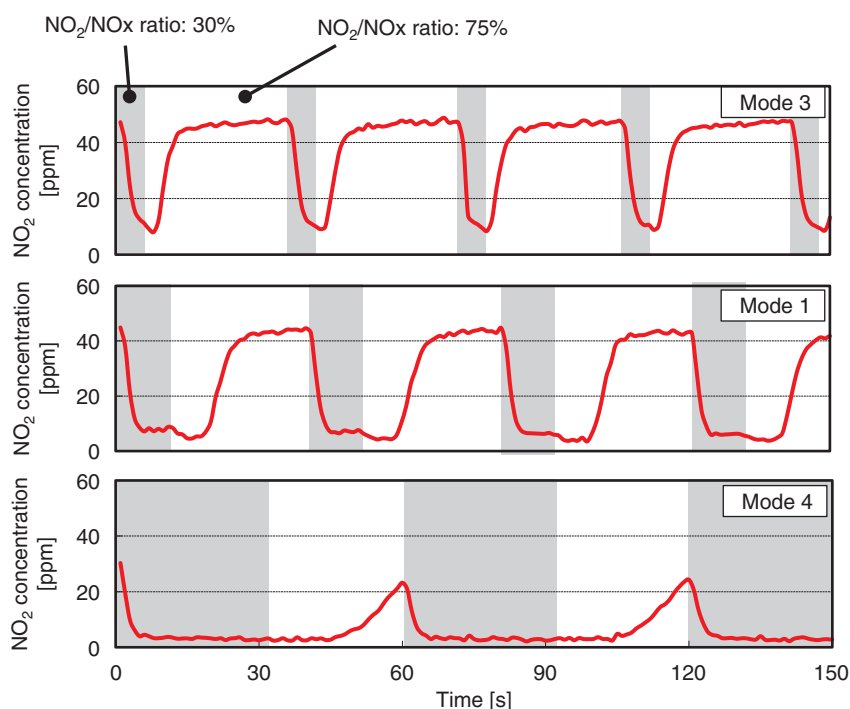


Fig. 8 Results of synthetic cycle gas test (Mode 1, Mode 3 and Mode 4)

衝コンセプトを実験的に確かめることができた。つまり、Urea-SCR システムの NOx 浄化性能を最大限に引き出すためには、Fe-Zeolite 触媒の NO₂ 吸着容量を考慮して NO₂ がスリップする前に意図的に余剰な NO を Fe-Zeolite 触媒へ供給する手法が有効である。

次章以降で NO₂ 比率緩衝コンセプトを実車システムに応用し、その効果を検証した結果について述べる。

4. LEV-Ⅲ ULEV50 への対応

4.1. 実車における Urea-SCR システム

エミッションを測定する試験車両には 2.2 L 直列 4 気筒 インタークーラーターボディーゼルエンジンを搭載した中型乗用車 (Inertia Weight: 4000 lbs) を用いた。本研究における排気系のレイアウトを Fig. 9 に示す。エンジン直後に DOC と cDPF、床下に Urea 水を噴射するインジェクタ、噴射された Urea 水を均質に触媒に流入させるためのミキサ、そして最後に Urea-SCR 触媒の順で配置される。SCR 触媒の間には NH₃ センサが設置され、最適な NH₃ 供給と NH₃ スリップの制御を可能としている。

本システムの特徴は、各々の触媒に役割を付与していることにある。エンジン直後の DOC には CO および HC の酸化浄化とその反応熱による本システムの初期昇温、cDPF には粒子状物質 (Particulate Matter: PM) の捕集浄化と白金 (Pt) 系触媒による Urea-SCR 反応に必要な NO₂ の生成、Urea-SCR 触媒には NH₃ による NOx の還元浄化の役割を持たせている。本システムは、これらすべての役割が機能することで排出ガスを効率的に低減させることができる後処理システムとなっている。

4.2. LEV-Ⅲ ULEV50 規制クリアのための技術課題

LEV-Ⅲ ULEV50 規制をクリアするためには、FTP-75 モードにおいて排出 NOx の 90% 以上を浄化する必要がある。この高い要求をクリアするため、FTP-75 モードにおける NOx 浄化領域を区分し (Fig. 10)、各領域に求められる触媒の機能を設定 (Table 6) することによるエミッション低減を検討した。

Fig. 10 の各領域における考え方は次のとおりである。領域 (A) で触媒システムを早期に活性温度まで昇温させ、領域 (B) では Urea-SCR 触媒に吸着している NH₃ を利用して NOx を還元浄化する。領域 (B) で Urea 水を噴射しないのは、触媒システムが Urea 水の加水分解温度域に達していないためである。その後に続く領域 (C) および領域 (D) では排気温度も十分に高く、Urea 水を噴射して NH₃ を生成させ 95% 以上の高い浄化率で NOx を還元浄化する。

この考え方を実現するために、DOC に対しては領域 (A) で CO および HC の低温酸化活性が、cDPF に対しては領域 (B) での低温 NO₂ 生成能力、およびエンジンが高負荷となる領域 (C) における高ガス流速 (Space Velocity: SV) 条件下での NO₂ 生成能力が求められる。本試験では走行モー

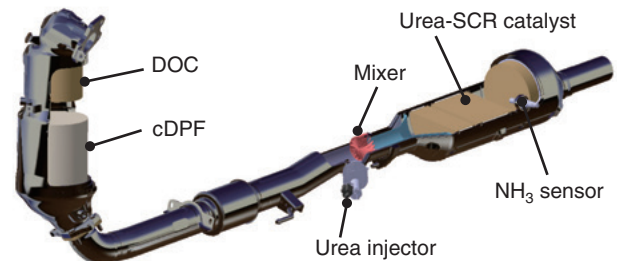


Fig. 9 Hardware configuration of Urea-SCR system

Table 6 Catalytic functions in each NOx reduction area

Catalyst	Area (A)	Area (B)	Area (C)	Area (D)
DOC	CO and HC oxidation	CO and HC oxidation to keep catalysts active		
cDPF	-	NO oxidation (NO ₂ generation)		
SCR	-	NOx reduction by adsorbed NH ₃	NOx reduction by adsorbed NH ₃ and urea dosing	

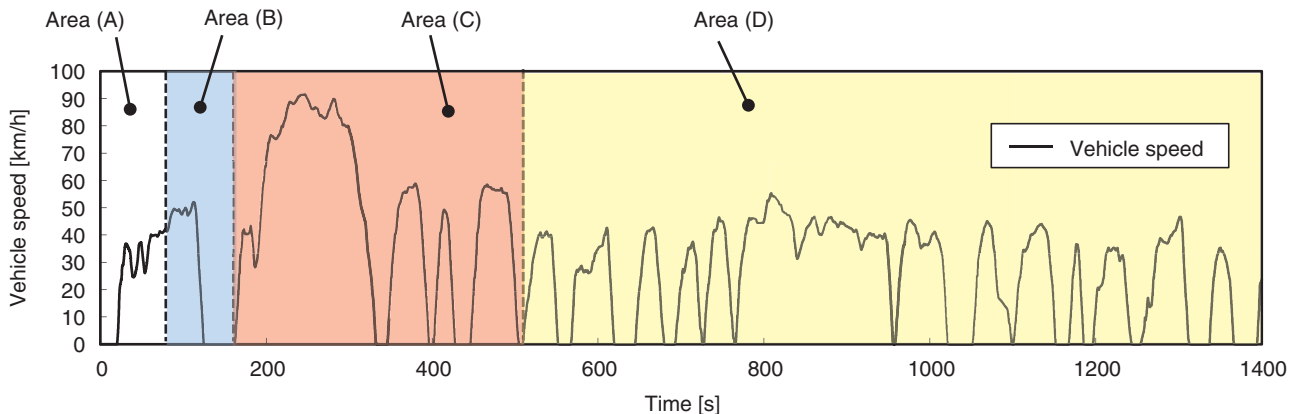


Fig. 10 Image of NOx reduction areas in Cold Transient (CT) and Cold Stabilized (CS) phases of FTP-75 mode

ド初期からの高いNO_x浄化性能が重要であることから、領域(A)および領域(B)、(C)の要求性能から酸化性能の高いDOCとcDPFを設定した。そのときの実車エミッション結果をFig. 11に示す。

FTP-75モードの領域(B)および領域(C)のNO_x浄化は期待通りの結果が得られたが、モード中盤の領域(D)ではNO_x浄化性能が低下する結果となった。Fig. 11を見ると、領域(D)ではNO₂比率が50%以上で推移しており、Urea-SCR触媒を通過した後のNO_xはほとんどがNO₂で排出されていることがわかる。これは、領域(D)においては触媒が十分に暖機されており、加えてエンジン負荷が低くSVが低いために、酸化性能の強いDOCとcDPFにより過剰に生成されるNO₂がUrea-SCR触媒に流入することに起因する。つまり、走行モード初期のNO_x浄化を重視した酸化性能の高いDOCおよびcDPFの設定では暖機後の低負荷領域でNO_x浄化性能が低下してしまうという課題が起きている。したがって、LEV-ⅢULEV50をクリアするた

めの技術課題は、触媒暖機後の低負荷領域のNO₂比率制御である。

そこで、前章で確認したFe-Zeolite触媒のNO₂比率緩衝コンセプトを実車制御へ適用しエミッション評価を実施した。

5. NO₂比率緩衝コンセプトの実車制御への適用

NO₂比率緩衝コンセプトを実車で実現するためには、NO₂比率をコントロールするエンジンシステム制御手法が必要である。そこで、排出ガス還流バルブ(Exhaust Gas Recirculation Valve: EGR valve)や燃料噴射量等を制御し、エンジンからの排出ガスを変化させることによりNO₂比率のコントロールを実施した。Fig. 12にテールパイプから過剰なNO₂が排出されるクルーズ走行条件においてNO₂比率制御を適用した結果を示す。NO₂比率を意図的に低下させるように制御(Fig. 12 緑色帯部)することでテールパ

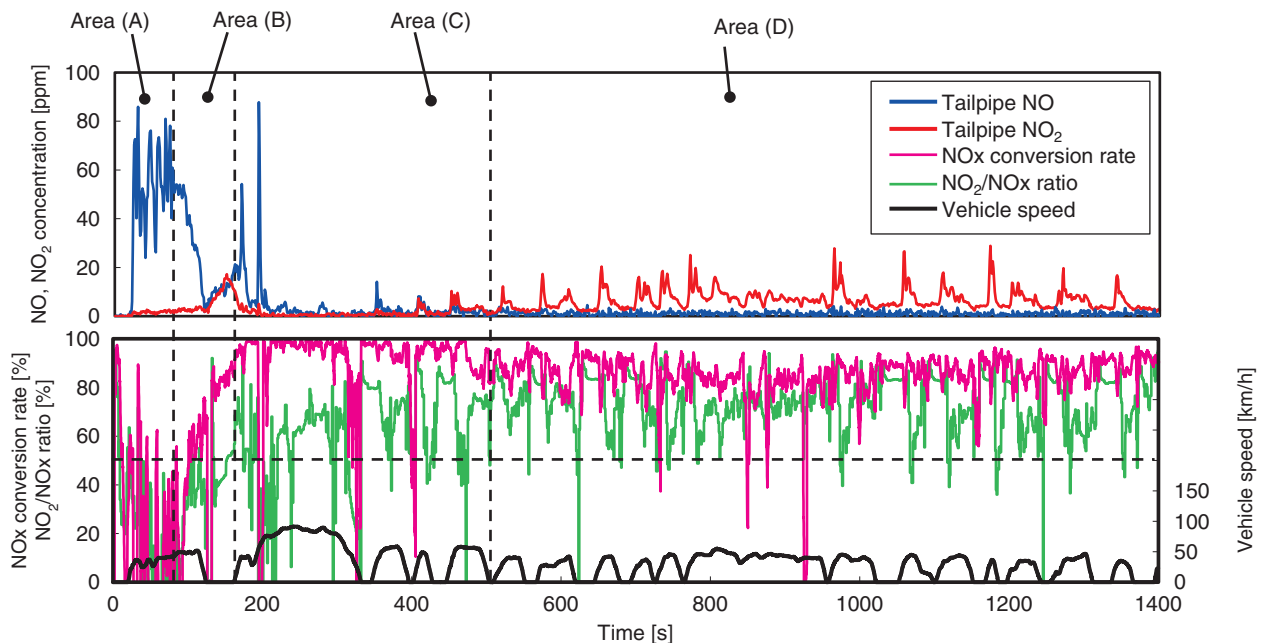


Fig. 11 Vehicle emission results by using strong oxidation catalysts (DOC and cDPF) in FTP-75 mode (CT and CS)

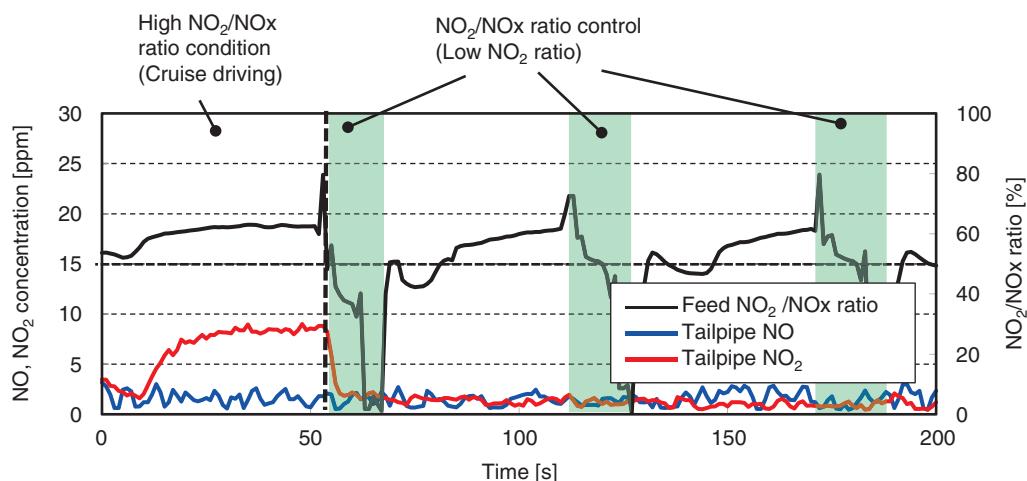


Fig. 12 Effect of new NO₂/NO_x ratio control in vehicle cruise condition

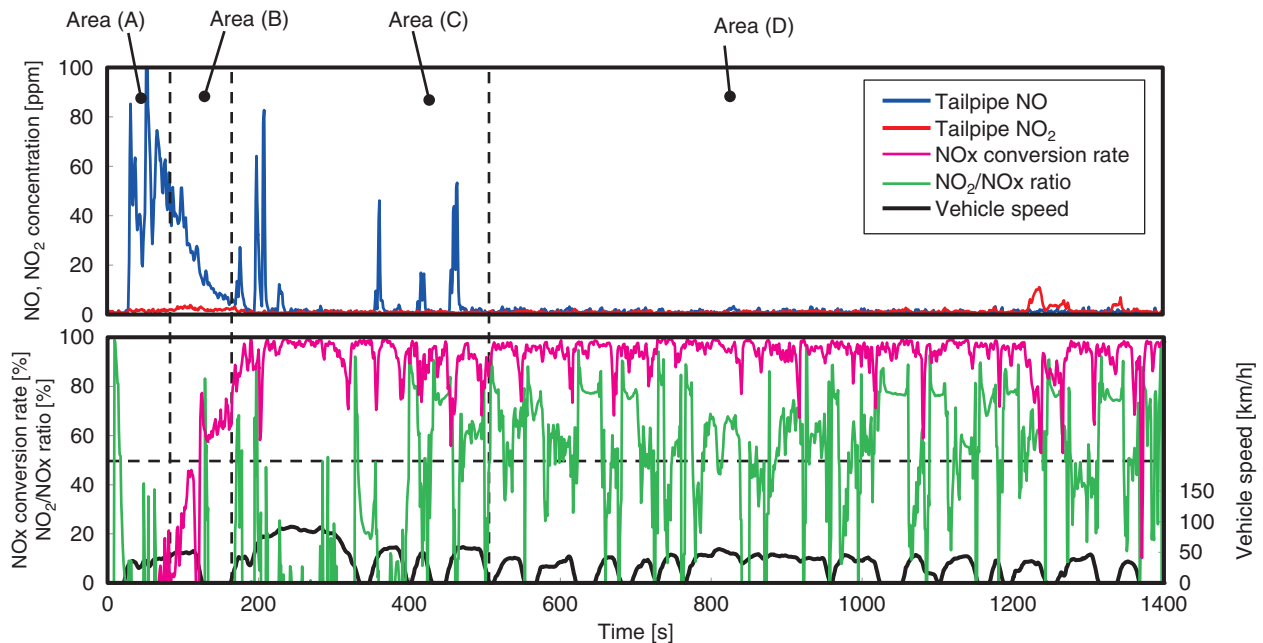


Fig. 13 Vehicle emission results by introducing new NO₂/NO_x ratio control in FTP-75 mode (CT and CS)

イプからの NO₂ 排出量は低減され、高い NO_x 浄化性能が得られることが確認された。

次に、モード走行における NO₂ 比率緩衝コンセプトの検証のため、FTP-75 モード走行時に NO₂ 比率制御を適用した結果を Fig. 13 に示す。NO₂ 比率制御の適用により加減速を伴うモード走行においてもクルーズ条件と同様に NO₂ 排出が抑制され、領域 (D) においても高い NO_x 浄化性能を発現していることが確認できた。以上のことより、NO₂ 比率緩衝コンセプトは実車環境でも効果が示され、前述の技術課題を克服する有効な手段であることがわかった。

本研究で解明した Fe-Zeolite 触媒の NO₂ 比率緩衝コンセプトを組み込んだ Urea-SCR システムによって、FTP-75 モードで NO_x 排出が 0.025 g/mile、非メタン有機ガス (Non-Methane Organic Gases: NMOG) 排出が 0.015 g/mile となり、LEV-III ULEV50 レベルのエミッション値をクリアすることができた (Fig. 14)。

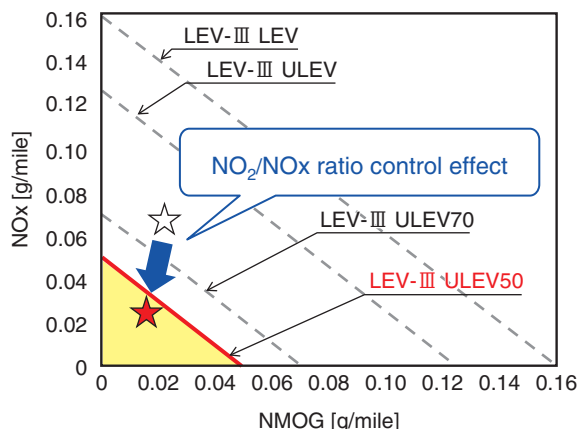


Fig. 14 NO_x and NMOG emission results in FTP-75 mode

6. まとめ

Fe-Zeolite 触媒の NO_x 浄化挙動を把握し、NO₂ 比率緩衝コンセプトを提唱した。

NO₂ 比率緩衝コンセプトは、高 NO₂ 比率時に Fe-Zeolite 触媒へ余剰 NO₂ が吸着し、低 NO₂ 比率時に余剰 NO と吸着 NO₂ により触媒上における局所的な Fast-SCR 反応が起きることを利用して、NO₂ 比率が 50% 付近をはずれても高い NO_x 浄化性能を発現させるという考え方である。このコンセプトにより、NO₂ 比率変動幅を限定することなく意図的に NO₂ 比率を変動させることで、実車環境においても高い NO_x 浄化性能を発現させることが可能となった。

このコンセプトを実車に応用するにあたり、NO₂ 比率は EGR や燃料噴射で制御可能であることを実証し、その結果、実車環境下でも高い NO_x 浄化性能を得ることができた。

以上より、走行モード初期に求められる酸化性能の高い触媒を設定することで現れる触媒暖機後の低負荷領域における NO_x 浄化性能の低下という技術課題を克服し、LEV-III ULEV50 規制をクリアすることが可能となった。

参考文献

- (1) 松永英樹, 安井裕司, 橋本英史, 佐藤尚宏, Hardam, H., 山田正俊, 高橋俊晴, Scheurs, B.: US LEV-III SULEV のためのスーパークリーンディーゼル技術, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.51-12, p.1-4 (2012)
- (2) 高島芳樹, 福井健二, 鈴木繁雄, 広田信也, 丸山昌利:

尿素 SCR 触媒解析技術 (第 1 報) - 還元剤挙動計測 -,
自動車技術会学術講演会前刷集, No.23-11, p.11-14
(2011)

- (3) 徳井貞仁, 小宮怜, 村田豊, 大聖泰弘, 鈴木央一, 石井素: 尿素 SCR システムの NO_x 浄化率向上に関する研究 (第 2 報) - NO₂/NO_x 比が NO_x 浄化特性に与える影響 -, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.143-08, p.5-10(2008)
- (4) 村田豊, 小宮怜, 金子淳司, 大聖泰弘, 鈴木央一, 石井素: 尿素 SCR システムの NO_x 浄化率向上に関する研究 (第 3 報) - 低温過渡時における高効率 NO_x 浄化メカニズム -, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.143-08, p.11-16(2008)
- (5) Grossale, A., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Weibel, M.: The Chemistry of the NO/NO₂-NH₃ “Fast” SCR Reaction over Fe-ZSM5 Investigated by Transient Reaction Analysis, Journal of Catalysis, 256, p.312-322(2008)
- (6) 岩崎正興, 山崎清, 坂野幸次, 新庄博文: NH₃-SCR 用 Fe/ZSM-5 触媒の調整とキャラクタリゼーション, 第 102 回触媒討論会 A 予稿集, p.157(2008)

■ 著 者 ■



迫田昌史



佐藤尚宏



松永英樹