

V6 エンジンにおける始動時エミッション低減用 HC トラップ材料および HC トラップ触媒の検証

Verification of HC Trap Materials and Catalysts to Reduce Exhaust Emissions
during Cold-start in V6 Engine

竹 折 浩 樹¹
Hiroki TAKEORI
生 友 良 平¹
Ryohei IKUTOMO

根 本 康 司²
Koji NEMOTO
中 尾 圭 太³
Keita NAKAO

奥 裕 希¹
Yuki OKU
碓 氷 豊 浩³
Toyohiro USUI

要 旨

ABSTRACT

これまでの三元触媒システムでは浄化が難しいエンジン始動直後のエミッション低減を目的に、新しい HC トラップ材料とトラップした HC を効率よく浄化するための HC 浄化触媒を組み合わせた HC トラップ触媒を開発した。HC トラップ材料としては、HC 分子サイズに近い細孔径を有し、化学吸着を促進するイオン交換種の安定性を高めることでより高温まで HC の吸着を可能とするゼオライトとして、Ag-CHA と Cu-FAU を開発した。また脱離した HC を効果的に浄化するためには HC 浄化触媒層を HC トラップ材の上層に配置することが重要であり、HC 浄化触媒に CeO_2 と ZrO_2 を 1:1 で配合した酸素吸放出材料を加えることで、ストイキオメトリ条件下においても脱離した HC を浄化できることを明らかにした。この HC トラップ触媒は、フロア下部に配置した V6 エンジンにおける LA#4 モードのエミッション試験において、エンジン始動時の HC 排出量を約 50% 削減することができた。

In order to reduce emissions immediately after engine cold-start, which is a challenge for conventional three-way catalyst systems, an HC trap catalyst was developed that combines new HC trap materials and an HC purification catalyst for efficiently purifying the trapped HC. Ag-CHA and Cu-FAU were developed as zeolite HC trap materials that have pore sizes close to the HC molecular sizes and can adsorb HC up to higher temperatures by increasing the stability of the exchanged ions that promote chemisorption. It was also clarified that arranging the HC purification catalyst layer in the upper layer of the HC trap materials is key to effectively purifying the desorbed HC, and that adding an oxygen absorbing and releasing material consisting of CeO_2 and ZrO_2 in a 1:1 ratio to the HC purification catalyst enables purification of the desorbed HC even under stoichiometric conditions. A V6 engine with this HC trap catalyst in an underfloor arrangement was able to reduce HC emissions during engine cold-start by approximately 50% in the LA#4 mode emission test.

1. まえがき

1960 年代に米国で始まった自動車排ガス規制は現在に至るまで段階的に強化が進んでおり、今後もその傾向は変わらないものとみられる。ガソリンエンジンにおいては三元触媒 (TWC) の発明とその進化により対応してきた。しかし TWC は活性開始温度 (浄化率が 90% に達した温度)

に達するまで浄化機能は発現しないため、エンジン始動直後から TWC が活性開始温度に達するまでは排ガスが浄化されずに排出される。一般的には TWC が活性開始温度に達するには数十秒程度かかるため、更なるエミッション規制強化に対応するためにはこの始動時エミッションの低減技術が重要となる。

TWC の活性開始温度の低温化は長年にわたり研究され

¹ 先進技術研究所

E-mail: hiroki_takeori@jp.honda

² 本田技研工業株式会社

³ 東ソー株式会社

ている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ものの容易ではなく、さらなる規制強化を見据えるとTWCによる対応は限界があり、異なるアプローチによる革新技术が求められてくる。その研究例として、エンジン始動前の電力による触媒加熱により早期活性化をはかる電気加熱式触媒 (EHC)⁽⁵⁾や、エンジン始動時のような低温で排ガス中の炭化水素 (HC) 成分をいったんゼオライトなどの HC 分子サイズに近い細孔径を持った材料に吸着 (トラップ) させ、触媒の活性開始温度到達後に HC を脱離し浄化する HC トラップ触媒⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾等が多数報告されている。この HC トラップ触媒 (HC Trap Catalyst: HCTC) は Fig. 1 に示すようにトラップ材料と HC 浄化触媒 (Catalyst) から構成され、TWC に対してトラップ層が追加でコーティングされたシンプルなものであることから、既存の排気レイアウト変更や追加システムの設置が必要ない利点がある。

一方でこれまでトラップ材料に関する多数の報告はあるものの性能は十分でなく、今後の規制強化を想定するとさらなる性能向上が求められる。そこで筆者らは排ガスに含まれる多種類の HC のサイズや高温まで吸着を維持するためのイオン交換種に対するゼオライトの最適化をおこなうことで、直列4気筒1.5 L直噴ターボエンジンの排出 HC を LA#4 モードで約 50% 低減可能な HCTC を開発した⁽¹²⁾。しかしながら大排気量の V6 エンジンにおいては L4 エンジンに比べ排気流量が多いため時間当たりの処理量が上がることで浄化率は低下し、排気ガス温度の上昇も遅いことから活性開始温度に達するまでの時間も長くなる。その結果始動時エミッションは増加し、エミッション全体の 90% を占めることもある⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。したがって HCTC による始動直後の高い低減効果が期待される一方で、流量増大に伴う吸着量増加や単位時間当たりの吸着率向上等 HCTC に対する性能要求も高くなり、このような厳しい環境下における HC トラップの低減効果を実証する必要がある。そこで本研究では V6 エンジンの排気レイアウトに対する HC トラップ触媒配置の影響および効果の検証をおこなった。

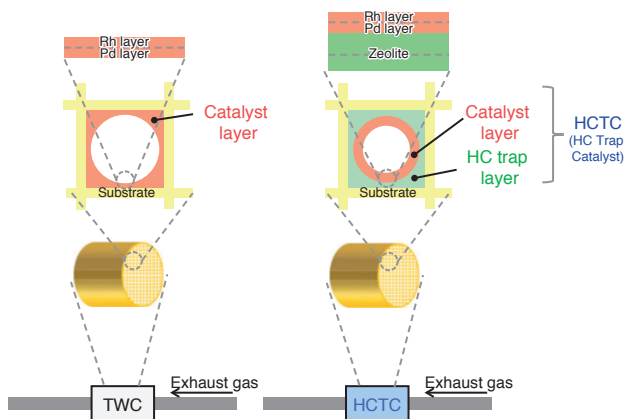


Fig. 1 HC trap catalyst configuration

2. HC トラップのねらい

エミッション低減効果増大に向けたねらいを考える。一つ目は排出量の多い始動直後の低減をはかるべく吸着量を向上させること。二つ目は吸着した HC をなるべく脱離させず浄化し低減効果を目減りさせないこと。三つ目は始動直後以外の TWC 浄化性能は TWC 単独と同等を維持することである。これらを実現した HCTC のねらいとする浄化特性を Fig. 2 に示すが、課題としては以下の4点が挙げられる。

- (1) 排ガスに含まれる HC にはパラフィン系、オレフィン系、芳香族系といった化学結合や構造の異なる3種が存在する。またそれぞれ炭素数も1から9まで幅があり、すなわちサイズ大小の分布があることから、これら多様な HC を効率的に吸着する必要がある。
- (2) トラップした HC は併用される HC 浄化触媒の浄化開始温度まで保持させなければ、脱離して浄化されることなく排出されてしまうことから、吸着 HC を浄化開始温度以上の高温まで保持可能とする必要がある。
- (3) 吸着された HC は HC 浄化触媒により浄化されるが、HC トラップ材料と HC 浄化触媒の共存の仕方によりトラップ性能あるいは浄化性能が大きく影響を受ける。したがって両者の配置や量の最適なバランスにより吸着性能と浄化性能が最大限とする必要がある。
- (4) 理論空燃比制御 (A/F: ストイキオメトリ) においては、酸素は三元反応に必要な量のみが供給されるため TWC 後ではゼロとなる。したがってトラップした HC の脱離時は浄化に必要な酸素が不足した条件 (A/F: リッチ) となるため、何らかの手法で酸素を補填することにより脱離 HC 浄化性能を維持する必要がある。

本研究ではこれらの課題解決のために、課題 (1) に対するアプローチとしては、HC 分子サイズに近い細孔径を持ったゼオライトを用いることで低温でのトラップ確率が上がり吸着率の向上が見込めると考え、適切なゼオライト材料の選定が重要と考えた。課題 (2) に対するアプローチ

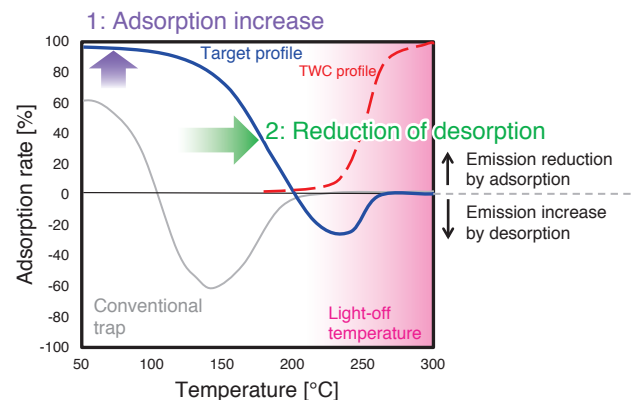


Fig. 2 Direction of enhancement of HC trap material

としては、HC とゼオライトの吸着する力をより強固にすることが有効と考えた。具体的にはゼオライト中にイオン種を導入し、HC の C-C 間結合のうち二重結合や三重結合のような電子密度の高いもの（＝芳香族、オレフィン）との静電的な相互作用を強める化学的吸着が脱離の抑制に有効と考えた。課題（3）（4）に対しては HC 浄化特性の向上を図るために HC トラップ材料と HC 浄化触媒の層配置や触媒コート量を最適化するとともに、酸素吸収放出機能を持つ Oxygen Storage Capacity (OSC) 材料の活用が有効と考えた。

3. トラップ材料

3.1. HC 組成解析

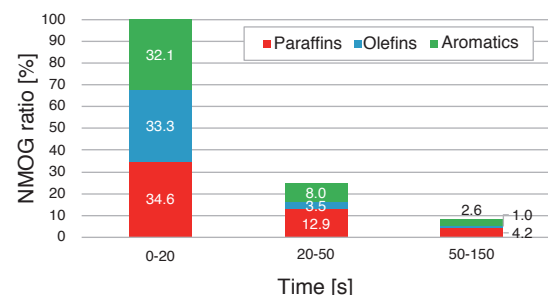
まずトラップ材料のいずれのアプローチにおいても排ガス中にどのような HC が含まれるかを把握することが不可欠であることから、エンジン始動時の排ガスをサンプリングしガスクロマトグラフィーによる HC 組成解析をおこなった。詳細方法を以下に示す。直列 4 気筒 1.5 L 直噴ターボエンジンの TWC 後端面から 30 mm の位置よりサンプリング配管を分岐させ、ポンプで減圧下サンプリングボックス内にテドラーバッグを接続し、0 から 20 秒、20 から 50 秒、50 から 150 秒の各区分において排ガスを採取した。HC の定性定量はガスクロマトグラフィーによりおこなった。

TWC を通過後の排ガス中 HC をパラフィン、オレフィン、芳香族の 3 種で分類、始動時からの時間に対する組成の推移を Fig. 3(a) に示す。ここで HC は米国カルフォルニア州の現行の規制基準である Non Methan Organic Gases (NMOG) とする。各値は 0 から 20 秒のトータル NMOG 濃度 (ppmC) を 100% とした時の各区分濃度の相対値である。これより 0 から 20 秒区分排出量が 20 から 150 秒区分合計の 3 倍であり、つまり 20 秒までで全体の 7 割超を占めている。さらに Fig. 3(b) には 0 から 20 秒区分におけるトータル濃度 (ppmC) に対する各 C 数、HC 種の排出比率を示す。特徴としてサイズ分布は C 数が 2 から 9 と広いこと、また比率が高いのは C2 から 4 の小分子オレフィン、C7、C8 の芳香族、C8 のパラフィンであることが確認された。

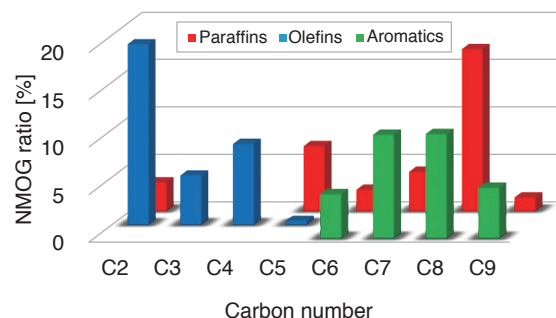
したがってこれらをふまえた吸着量向上の方向性は、分子サイズの観点から C2 から 4 の小分子 HC と C7 から 8 の大分子 HC に分類できる。それぞれの分子径に合わせた細孔径を持つ二つのゼオライトを選定することで効率的に物理的な吸着の向上をはかることとした。次に HC 脱離抑制の方向性に関しては、芳香族やオレフィンといった二重結合を持った HC 種の比率が高いことから、先述のイオン交換種による化学的な吸着が有効^{(6),(10)}と考えられる。ただしイオン交換種は一般的に熱劣化しやすい特性があるため耐熱性も考慮し選定することが重要である。

3.2. トラップ材料（ゼオライト）の選定

分析した HC を効果的にトラップするゼオライトの検討をおこなった。HC トラップ材料としては東ソー製ゼオライト、H 型 FAU、BEA、MFI、CHA を使用し、さらにこれらの材料に Ag、Cu、Cr、Co、Ni、Mo をイオン交換したものを使用した。用いた各ゼオライトの構造と細孔径を Fig. 4 に示す⁽¹⁶⁾。種々のゼオライトはその骨格構造により分類され、それぞれがアルファベット大文字 3 文字で命名されている。吸着性能および浄化性能評価は、各種ボンベガスを所定比率で混合したモデルガスにより実施した。モデルガス評価は Table 1 に示す組成となるよう各種ボンベおよび気化した液体 HC (Toluene, isooctane) を流量制御して



(a) Relative each group ratio for 0-150 seconds



(b) Relative ratio of carbon number and group for 0-20 seconds

Fig. 3 HC Composition in rear part of TWC

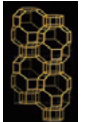
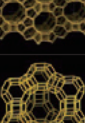
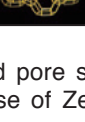
Zeolite	Structure	Pore size [nm]
CHA		0.37
MFI		0.47
BEA		0.60
FAU		0.74

Fig. 4 Structure and pore size of each zeolite (cited from Database of Zeolite Structures)

Table 1 Gas composition of model gas for evaluation

Gas	Concentration
Propylene / ppmC	348
Isopentane / ppmC	108
Toluene / ppmC	408
Isooctane / ppmC	336
NO / ppm	500
H ₂ / %	0.17
CO / %	0.5
O ₂ / %	0.49
CO ₂ / %	14
H ₂ O / %	10
N ₂	Balance

混合し模擬排ガスとしてサンプルへ流入させた。ガス流量は 25 L/min (SV 50,000 h⁻¹ 相当), 昇温速度は 40 °C/min とした。浄化率は式 (1) から算出した。流入 HC 濃度は 1200 ppmC とした。

$$\text{吸着率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{触媒排出HC濃度}}{\text{触媒流入HC濃度}}\right) \times 100 \quad (1)$$

Fig. 5 に各 C 数のパラフィンに対する種々の細孔径の H 型ゼオライトの吸着率を示す。ここではゼオライト細孔径と HC 分子サイズの吸着率の関係性を確認するため、排ガス中の小さい HC や大きい HC の分子サイズに近い細孔径を持ったゼオライトを比較しており、小さい方から CHA < MFI < BEA < FAU の順番となる。測定に用いるサンプルは各ゼオライト粉末をスラリー化し Φ 25.4 mm × 60 mm (30 cc) のコーディエライト製ハニカムにコートし、その後 500°C で 2 時間焼成した物を用いた。この評価でのガス組成は Table 1 のモデルガスではなく、パラフィン (C 数 3 から 8 のうち 1 種類) 300 ppmC と窒素のみの単純な組成で、C 数を 3 から 8 まで順次実施している。この結果より、細孔径に近い分子サイズの HC がより吸着されやすい特性であることが確認された。これをふまえ小分子 HC 向

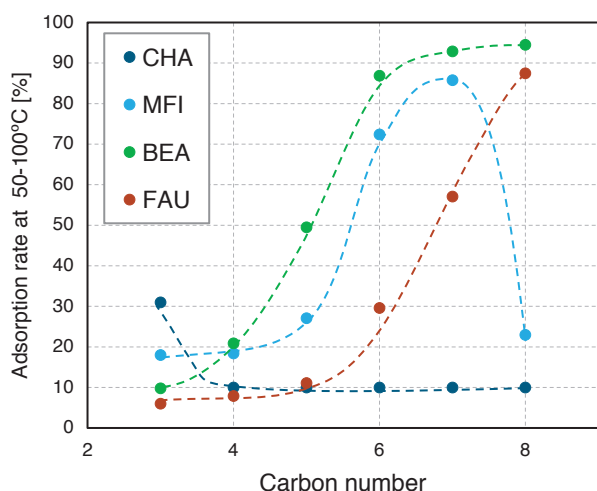


Fig. 5 Influence paraffin carbon number on adsorption rate of various zeolites evaluated with 300 ppmC various paraffin and N₂ gases

Table 2 Propylene adsorption rate on various ion-exchanged FAU

Element	Cu	Ag	Cr	Co	Ni	Mo
Adsorption rate [%]	5.1	13.0	-	-	-	-

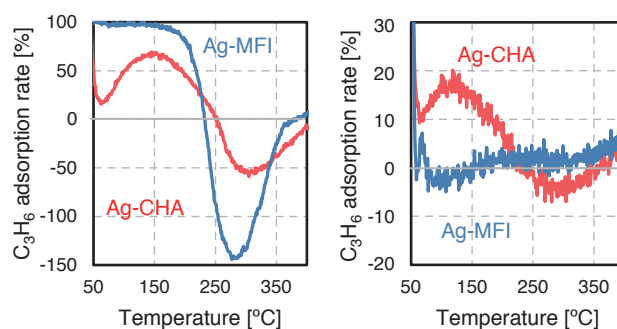
けゼオライトとしては CHA, MFI, 大分子 HC では BEA, FAU を候補として選定した。

次に化学吸着を促進するためのイオン交換種については、小分子 HC 向けと大分子 HC 向けでそれぞれ個別に選定を実施した。

3.3. 小分子 HC 吸着用イオン交換種の選定

まず小分子 HC 向けのイオン交換種の選定のためとして、FAU ゼオライトに種々のイオン交換種を導入し HC 吸着量測定と比較を、小分子 HC の一つであるプロピレンを用いて実施した。これまで小さい HC 分子との吸着は遷移金属イオンでの報告がある^{(17), (18)}が耐熱性含めた HC トラップ材料の検討は少ないことから実際に確認をおこなった。この結果を Table 2 に示す。Cu, Ag のみで吸着性能が確認され、特に Ag で最も高い吸着性能が得られたことから小分子 HC 用のイオン交換種として Ag を選定した。

さらに Ag ゼオライトの性能評価もおこなった。イオン交換種は組み合わせるゼオライトの種類によって耐熱性が変化することが知られており⁽⁷⁾エージング後の性能評価は必須である。条件はフロア下部 (以降、床下と言う) 配置相当の温度 (850°C) とし、雰囲気はプロピレンと酸素の混合ガスを 80 秒、フューエルカットを模擬した空気を 20 秒交互に切り替えて流通させ、同時に常時 10 vol% となるよう水を添加した。実際の小分子向けゼオライト候補の CHA, MFI に Ag を導入した Ag-CHA および Ag-MFI のエージング前 (Fresh) とエージング後のプロピレン吸着性能評価結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) で示す Fresh 時は Ag-MFI が Ag-CHA よりも高い吸着性能を示したが、Fig. 6(b) のようにエージング後では Ag-MFI は吸着機能がなくなり、Ag-CHA で吸着機能の維持が認められた。この要因解析をおこなうため、Ag イオン、ゼオライトの状態変化を解析し



(a) Fresh (b) After aging at 850°C
Fig. 6 Propylene adsorption and desorption profile of Ag-CHA and Ag-MFI

た、エージング後の物性として Fig. 7 に Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy (UV-Vis) による Ag のイオン・クラスター比率を示す。Fig. 7(a) の CHA 上の Ag のエージング前後の比率変動はより少なく、逆に Fig. 7(b) の MFI 上の Ag はクラスター化が進行していた。X 線回折法 (XRD) でも CHA の方がよりエージング前後の結晶化度変動が小さかったことを既報⁽¹⁹⁾で確認しており、CHA 上の Ag がより安定であること、それによってゼオライト構造もより安定となるため吸着機能が維持できることが示唆された。

3.4. 大分子 HC 吸着用イオン交換種の選定

次に C5 以上の大分子 HC 向け材料、特に芳香族をターゲットとして、FAU ゼオライトに 3.3. と同様のイオン交換種を導入し HC 吸着量の比較を実施した。Fig. 8 に吸着率測定結果を示す。この結果 Cu のみが 150 から 300℃ の温度域にユニークな吸着特性を有することがわかった。これまでの HC トラップ材料としての吸着の報告例としては Cu 以外のイオンで見られる 50℃ から 150℃ に温度域で吸着するものしかなく、この Cu の特異性は注目すべきものである。この高温側での吸着特性が HC 脱離遅延に効果があると考え、大分子向けのイオン交換種として Cu を選定した。この吸着は水存在下のみで見られ、無い場合は消失する。すなわち Cu と水による作用があることがわかって⁽²⁰⁾いる。また、Ag の場合と同様に耐熱性に関してはゼオ

ライトとの相性が存在することから、大分子向けの候補ゼオライトに Cu をイオン交換した材料に関し、エージング前後での HC 吸着性能比較をおこなった。結果を Fig. 9 に示すが、Fresh 時ではどちらも第二吸着ピークが認められるものの、エージング後では Cu-FAU のみが保持されている。そこで各々のゼオライトにおけるイオン状態の変化の差異を明らかにするため、エージング後の Cu 劣化に着目し、Cu-FAU の Cu^+ 、 Cu^{2+} イオン総量および CuOx との比率を電子スピン共鳴法 (ESR) により解析した。各イオンの識別は水の存在下と無い時で計測可能イオンが異なる性質を利用しておこない、Fresh 時は全てイオン、エージング後イオン減少量を全て CuOx と仮定した。Fig. 10 (a) に示すようにエージング後でその 1/3 が酸化し 2/3 がイオン

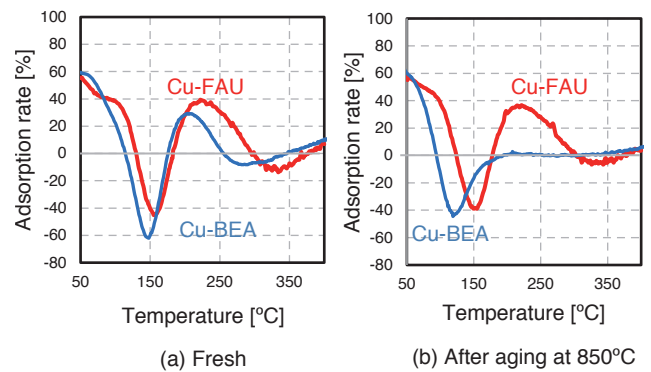


Fig. 9 THC adsorption and desorption profile of Cu-FAU and Cu-BEA

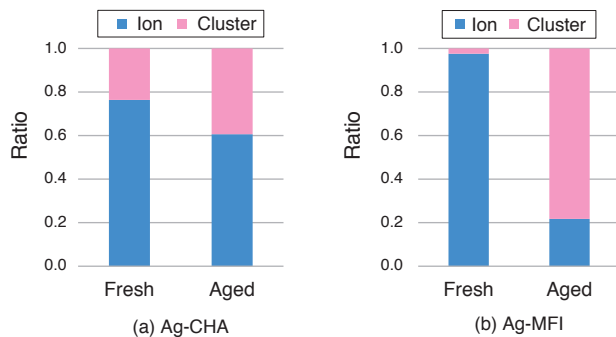


Fig. 7 Variation of Ag ion and cluster ratio calculated from UV-Vis spectra before and after aging

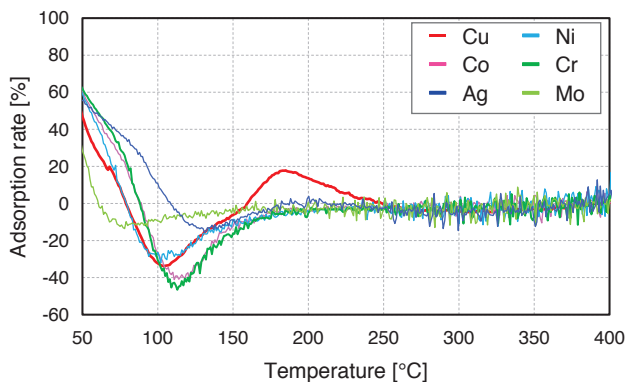
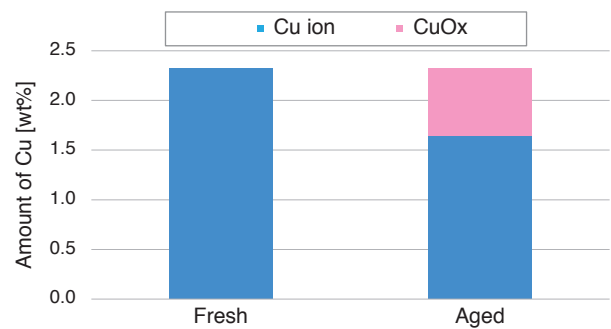
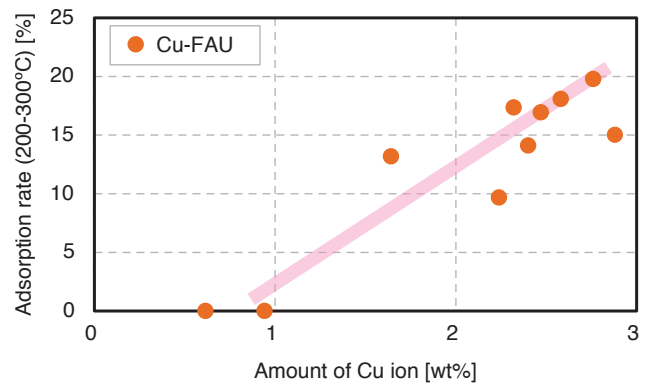


Fig. 8 Profile of HC adsorption on various ion-exchanged FAU after aging



(a) Ratio of Cu ions and CuOx with ESR spectra before and after 850°C aging



(b) Influence of amount of Cu ions on adsorption rate

Fig. 10 Change in Cu ion after aging

状態で保持されているのが確認できた。さらに Fig. 10(b) に示すように、種々のケイパン比 (ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) や Cu 含有量の FAU を用いて Cu イオン比率と第二吸着率との関連性を調べたところ、Cu イオンが減少 (CuO_x が増大) するとともに吸着率が低下する傾向が認められた。このことからエージング後の吸着性能の維持は Cu イオンの保持状態と関連があるものと考えられる。

3.5. イオン交換種の耐熱性向上要因

先述の Ag-CHA や Cu-FAU がエージング後においても吸着機能を維持可能であることが分かったが、主要因としてイオン交換種の安定性がゼオライトにより高められたことと考えている。CHA における水熱エージング下での Cu^{2+} イオンの特異的な安定性はこれまでに複数報告されており^{(21), (22)}、シミュレーション解析からゼオライト骨格中の D6R ユニットと Cu^{2+} イオンとの相互作用がより安定なためと結論づけられている。また Ag は Cu と類似した電子配置 (最外殻 s 軌道の電子が 1 個かつその内側の d 軌道は電子が 10 個全て満たされる) であることから D6R ユニットとの相互作用は近いものと推定される。Fig. 11 に CHA と FAU の骨格モデル図を示す⁽¹⁶⁾が、CHA および FAU のいずれもがこの D6R を有していることからイオン交換種を安定化させたため耐熱性を示したものと考察できる。

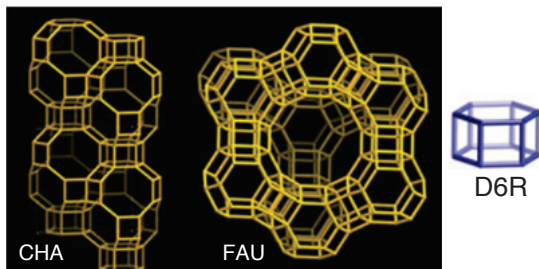


Fig. 11 D6R units in CHA and FAU

4. HC トラップ触媒

選定した HC トラップ材料である Ag-CHA と Cu-FAU、および HC 浄化触媒が組み合わせることで吸着から浄化を完結させる HCTC となる。吸着、浄化それぞれの機能を最大限に活かせるよう HC トラップ触媒化を試みた。

触媒作製方法について述べる。材料として、Pd 用担体には SASOL 製 γ - Al_2O_3 、Rh 用担体、OSC 材料には第一稀元素化学工業製 ZrO_2 、 CeO_2 - ZrO_2 をそれぞれ用いた。Pd、Rh は各塩溶液を含浸法で担体へ担持、200℃ で 12 時間乾燥後 500℃ で 2 時間焼成し Pd/ Al_2O_3 、Rh/ ZrO_2 粉末を得た。これらをスラリー化し、HC トラップ層同様コーディエライト製ハニカムに所定量コートした。

2 章 (3) (4) で挙げられた HC 浄化触媒における課題への対応について詳細に検討した。まず吸着と浄化のバランスについては、HC トラップ層と HC 浄化触媒の配置や量によって吸着と浄化の性能は大きく変わる。例えばトラップの上層側に HC 浄化触媒をコートするとトラップ性能は低下するし逆も起き得る。また現在用いられている TWC に対してトラップ層の分だけコート量が増加するため、ガスの通路が狭くなることでガス通路単位断面あたりのガス流量 (線速度) の増大、これは処理量の増加となりひいては吸着や浄化性能の低下へとつながることも想定される。これらの性能低下をどれだけ抑制し、トラップ効果をいかに効率的に低減率向上につなげるかがキーとなる。

次に HC 脱離時の浄化である。酸素不足により HC 浄化率の低下が生じてエミッション増大を招くこととなる。この酸素不足を補うために、酸素吸収放出機能を持つ TWC 中の OSC 材料の活用を検討した。

4.1. 吸着と浄化のバランス

4.1.1. HC トラップ材料の層配置

まず HC トラップ材料の特性を活かせる層配置を検討した。材料の特性をふまえた配置としては、水と相互作用を示す Cu-FAU を水との接触確率の高い上層に配置することが望ましく、逆に水に吸着を阻害される Ag-CHA は下層配置の方がより有利と考えられる。また大きな HC 分子のゼオライト内における拡散しやすさを考慮すると、分子サイズよりも細孔径の小さい Ag-CHA が上層に配置されるとゼオライト細孔内に大きな HC 分子が入れず、下層配置となる Cu-FAU との接触確率も下がるため、Ag-CHA は下層にレイアウトする方が好ましいと予想される。Fig. 12 に各材料を組み合わせた HC トラップ層としての HC 吸着特性を示す。Cu-FAU を上層、Ag-CHA を下層に配置した場合 (a) と、逆の層配置にした場合 (b) では、想定通り (a) の場合が優れた吸着率であることが確認できた。

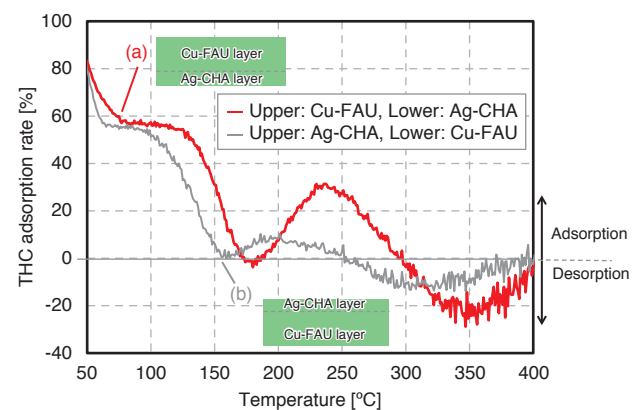


Fig. 12 Relationship between layer composition and adsorption of Cu-FAU and Ag-CHA and TWC

4.1.2. HCトラップ層と HC 浄化触媒層の配置

続いて HC トラップ材料と HC 浄化触媒との配置関係が吸着や浄化に与える影響を比較した。Fig. 13 には同量の HC トラップと HC 浄化触媒それぞれを、ハニカム内に上下に配置した場合での吸着、浄化プロファイルを示す。比較の参照として TWC 単独、HC トラップ層単独も掲載した。

この際、HC 浄化触媒層は 150 g/L としている。HC トラップ層が上層の場合は吸着で若干の優位が確認できるものの浄化における TWC に対する性能低下が著しい。一方 HC 浄化触媒上層の場合は吸着と浄化で若干低下するものの、HC トラップ材料が上層の場合に比べ浄化影響は小さい。この HC 浄化触媒の下層配置時の浄化性能低下は、ガス拡散性が低下することと、ガスからの熱を受け取れず昇温が遅れる影響が大きいと考えられる。したがってトータルの低減率を考慮すると HC 浄化触媒は上層配置とすることが必須となる。

4.1.3. HC 浄化触媒のコート量

4.1.1. 項での HC トラップ層はその吸着効果が最大となる 200 g/L としており、現在用いられている TWC のコート量と同等である。したがって HC 浄化触媒としてのコート量が TWC 同等とするとトータルで現状の 2 倍となり、ゼオライトの高高さもあいまってガス流路がかなり狭くなるため、先述の線速度は増大する方向となり吸着や浄化に不利に働く。したがって、HC 浄化触媒の指針が必要となる。

HC トラップ層のコート量を 200 g/L 一定として、HC 浄化触媒層のコート量と吸着率、浄化率、および低減率との関係を Fig. 14 に示す。ここで吸着率、浄化率、低減率は

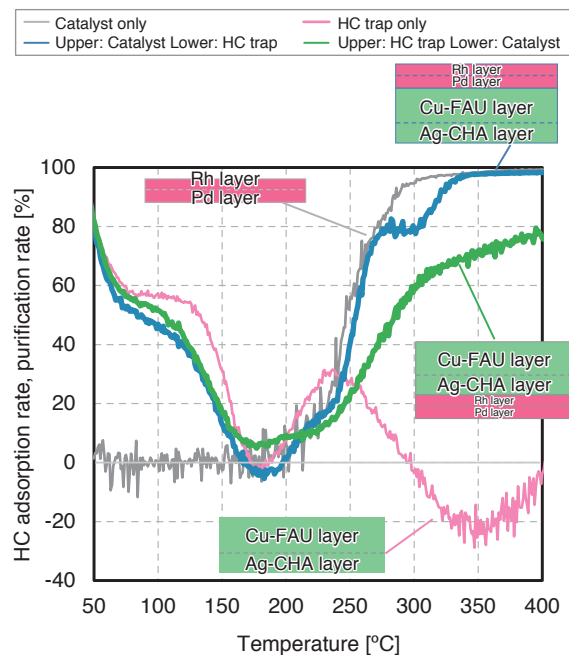


Fig. 13 Effect of zeolite-TWC arrangement on adsorption rate and purification rate

150 g/L での値を 100 とした時の相対値として表している。またいずれのサンプルも PGM 総量は 185 g/ft³ 一定とした。この図から読み取れるのは、コート量が減少するほど吸着率は単調増加傾向を示しており、上層の HC 浄化触媒層コート量の影響が大きいことを示す。一方で浄化率はコート量低下とともにいったん上昇傾向を示すものの、100 g/L 以下で低下に転じており極大値を持つような傾向であることが分かった。Fig. 15 にコート量に対する線速度 (ガス通路断面積から算出) と Pd 粒子径 (CO 吸着法による) を示すが、コート量が減少するほど線速度は減少することが認められ、反応はより進みやすくなる。一方、反応の活性点となる Pd の粒子径はコート量の減少に伴い Pd 密度が高まることで凝集の進行が確認され、これは触媒活性の低下につながる、これら二つの因子のバスター関係により極大値を持つ特性であることが示唆された。以上の結果から上層に HC 浄化触媒、下層に HC トラップ材料を配置すること、さらには HC 浄化触媒コート量については浄化率が極大値を示すような最適値に設定することが有効であることが示された。

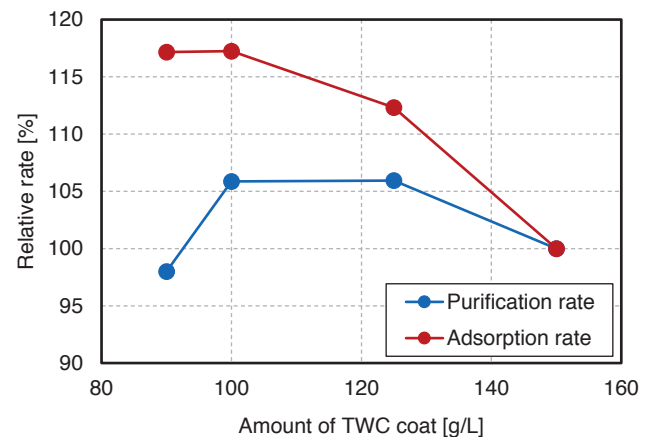


Fig. 14 Relationship between TWC coat and HC absorption rate, purification rate, and reduction rate

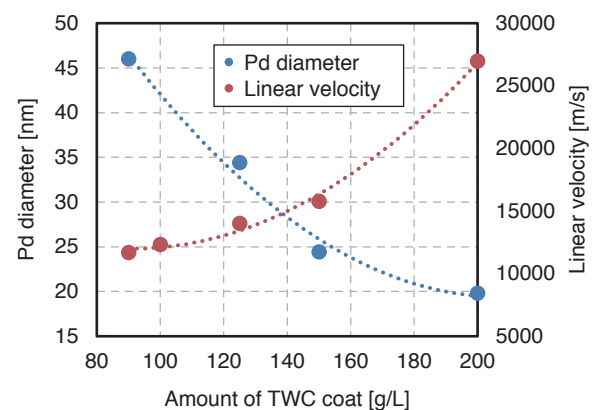


Fig. 15 Influence of coating amount on Pd particle size and linear velocity

4.2. OSC を指標とした材料選定

脱離した HC の浄化については Fig. 16 の結果を用いて説明する。縦軸は TWC のモデルガス性能評価試験における活性開始温度、横軸はモデルガス中の酸素濃度である。通常 A/F がストイキオメトリにおいては TWC の浄化反応に必要な酸素は過不足なく供給され、浄化性能は最大限発揮される条件となる。この図においてはリファレンス TWC のストイキオメトリ条件下での活性開始温度である 285℃ を基準温度とする。それに対して HCTC の活性化開始温度は 30℃ 以上高い 322℃ であることが認められた。要因として、HCTC においては活性開始温度域にて HC が脱離する際には排ガス中に含まれる HC と一緒に酸化しなければならないが、実際には供給される酸素が不足して酸化反応が進みにくいためと考えられる。そこでモデルガス中の酸素を脱離 HC 浄化に必要な分だけ追加することで活性開始温度が元に戻ると考え、酸素濃度を相当分追加して同様に試験したところ、リファレンスの TWC と同等の温度まで回復することが確認できた。これより酸素不足に起因することが明確となり、脱離 HC 分の酸素をいかに補えるかが焦点となる。

ここで着目したのは TWC に用いられる主成分の一つである OSC 材料である。TWC では、浄化率が最大となる A/F ストイキオメトリ付近の状態を A/F 変動時においても維持するため、その際の酸素の過不足を OSC 材料の持つ酸素の吸放出機能により緩和し、浄化率の変動を抑制する⁽²³⁾。その機能はここでも有効な手段と考えられ、OSC 材料による酸素供給量増加の観点から脱離 HC の浄化性能向上をはかった。アプローチは OSC 材料中の CeO_2 比率である。OSC 材料は主には CeO_2 と ZrO_2 の複合酸化物として構成されており、 CeO_2 の価数変化による酸素吸収放出機能と、 ZrO_2 の結晶安定化による耐熱性向上機能の二つの側面を持つ。そこで HC 脱離時における酸素供給量増大をはかりつつ耐熱性を維持できるような $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 比率を検討した。酸素供給量の指標として OSC 保持時間を採用した。OSC 保持時間の評価は、600℃ 定常にて 0.5% 酸素(窒

素バランス)流通状態を 5 分維持して OSC 材料内に酸素を満たした後、1%CO(窒素バランス)に切り替えて無酸素状態とし 5 分維持することでおこなった。すなわち OSC 保持時間は OSC 材料内の酸素を何秒間 CO の酸化に供給し続けられるかを意味しており、ここでは CO 浄化率が下降し 50% に達するまでの期間と定義した。 CeO_2 比率と OSC 保持時間の確認結果を Fig. 17 の青プロットで示すが、 CeO_2 比率 50% にて OSC 保持時間は最大となることがわかった。 CeO_2 比率がこれ以上になると ZrO_2 比率が下がることで CeO_2 の熱劣化が促進され、逆にこれ以下では CeO_2 比率減少によって酸素供給可能量が減少するためと考えられる。さらに CeO_2 比率と HC 浄化率 (Fig. 17 第 2 縦軸茶プロット、200 から 400℃ の区間における浄化率) の関係についても同様の傾向であることが確認された。すなわち脱離 HC 浄化に対して OSC 保持時間を伸長するような酸素供給量増大が有効であることが指針として示された。

以上の結果から HC 浄化触媒のコート量と OSC 材料の $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 比率の最適化前後で性能を比較したものを Fig. 18 に示す。HC 浄化触媒コート量を吸着への影響を最小限

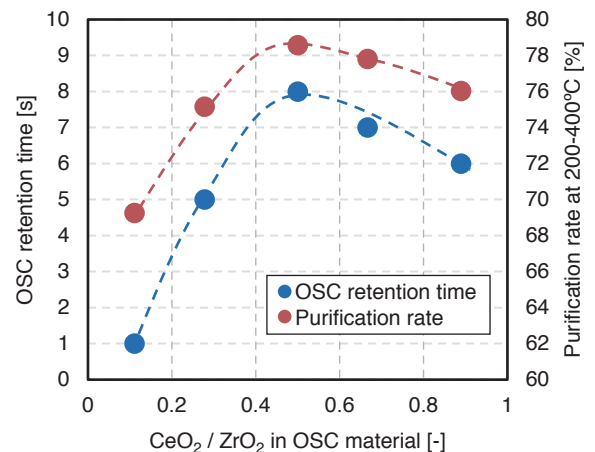


Fig. 17 Relationship between CeO_2 ratio, OSC retention time, and HC reduction rate

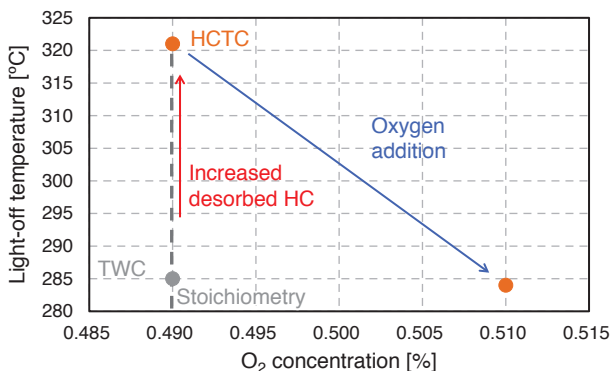


Fig. 16 Effect of oxygen concentration on desorbed HC purification temperature

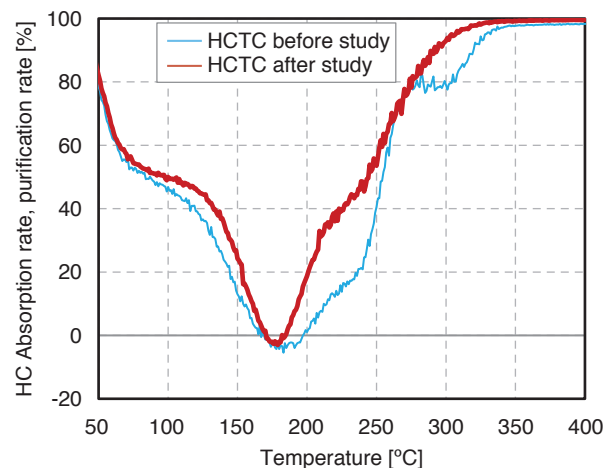


Fig. 18 Effect of HCTC study on temperature characteristics

かつ触媒劣化を最小限とするような範囲とすること, および OSC 材料中の CeO_2 比率を脱離 HC 浄化率が最大限となるように設定することで吸着や浄化の性能低下を抑制可能であることが確認できた。

5. V6 エンジンによるエミッション低減効果

ここまでの HC トラップ材料および HCTC の検討結果を踏まえ, V6 エンジンの HC トラップシステムを Fig. 19 に示す。片側 3 気筒の排気口の直下近傍に TWC を 1 個配置することで直下における変更点は無く, さらにフロア下部には従来の V6 エンジンに搭載されている TWC を HCTC に置換した。この配置を基に以下のような浄化スキームを考案した。0 から 20 秒においては, 排ガスは未活性の直下 TWC を通過するが床下 HCTC で吸着させる。20 から 50 秒の期間で直下 TWC が活性化し始め, 一方 HCTC 内の HC トラップ層は初期で吸着した HC を保持し続けるようにする。さらに 50 から 150 秒においては, エンジンから流入するガスはほぼ活性化した TWC で浄化される。一方で HC トラップ層から吸着した HC が脱離し始めるが, HCTC の HC 浄化触媒層も活性化しており, 脱離 HC を浄化することが可能となる。

5.1. エミッション試験

実機による配置特性および最終形態での低減効果の検証をおこなった。エンジンは V 型 6 気筒 3.5 L 直噴エンジン, 燃料には LEV III 認証用ガソリンを使用, 直下には各バンク同じ TWC (PGM140 g/ft³, 直下相当エージング (先述のエージング条件のうち, 温度のみを 950℃ に変更), ハニカムはセル密度 600 cell/inch², セル壁厚 3.5 mil, 容量 0.85 L) を設け, 床下にはリファレンスとして TWC (PGM185 g/ft³, 床下配置相当エージング, ハニカムはセル密度 400

cell/inch², セル壁厚 3.5 mil, 容量 1.0 L) を配置し, HCTC を置き換えることで評価した。排ガス試験は LA#4 (コールドスタート) モードにておこなった。HC は NMOG とする。

5.2. HC トラップ材料と HC 浄化触媒の配置特性

まず HCTC の構成要素である HC 浄化触媒と HC トラップ材料の実機における最適な配置および容量効果の比較をおこなった。比較結果を Fig. 20 に示す (HC 浄化触媒は CAT と記載)。ここで縦軸は, 床下が TWC の場合での 0 から 300 秒におけるエミッション値を基準とした時の低減率とする。また HC 浄化触媒層と HC トラップ層のコート量は全ての配置において同量とした。まず 1.0 L の容量にて, 下層に HC トラップ層, 上層に HC 浄化触媒層を配置すると TWC のみに対して 36% のエミッション低減が認められた。さらに各々のコートによるガス拡散への影響を軽減すべく, 前側に HC 浄化触媒, 後ろ側に HC トラップ材料を配置した場合 (容量は各々 1.0 L) とその逆に配置した場合の検討をおこなったところ, それぞれ 39% と 44%

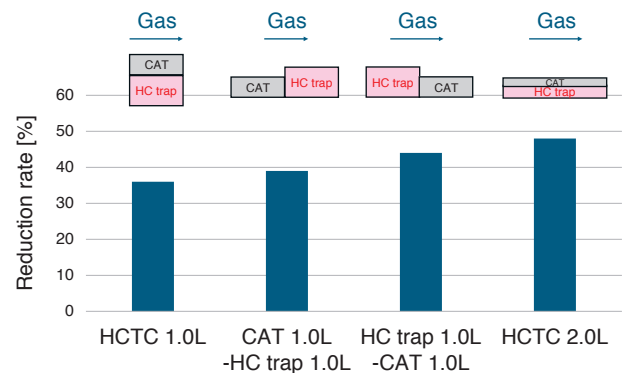


Fig. 20 Relative reduction rate of various arrangement and volume HCTC with V6 engine

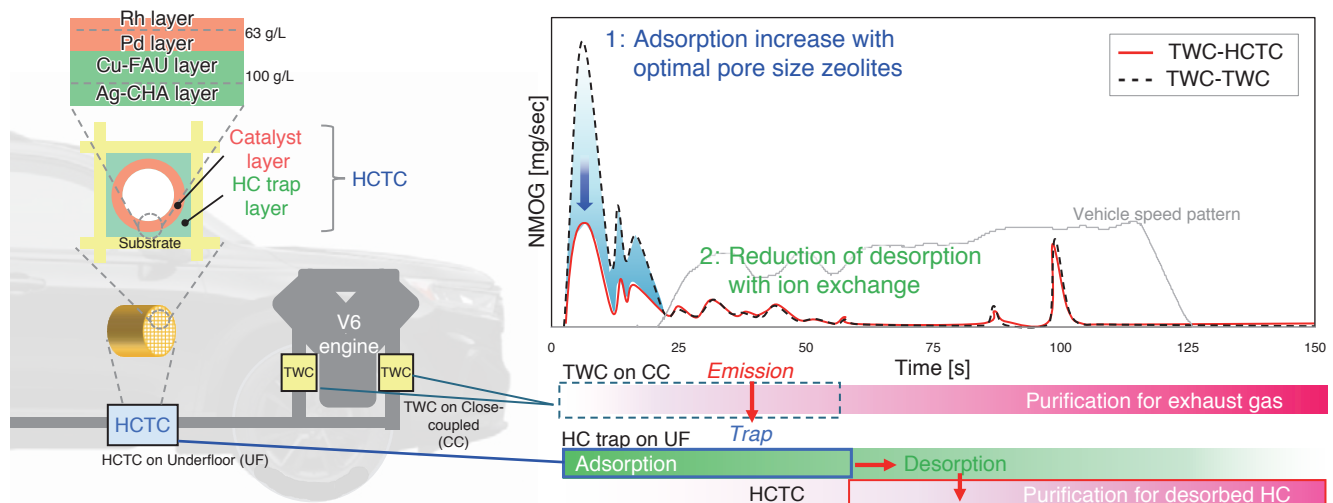


Fig. 19 Emissions reduction strategy using HCTC

の低減を示した。特に後者では上下配置に対して8%の低減が見られたことから、前後配置による拡散影響の緩和が効果的であることが示唆される。さらに2.0 LのハニカムにHC浄化触媒とHCトラップ材料を上下配置としたものは最も高い48%の低減効果が得られた。容量増大によりコート厚みが減少したことでの線速度緩和効果と、ガス流れ方向の長さ増大とされたことでの吸着や浄化条件の緩和による効果が寄与しているものと考察する。

5.3. HCトラップシステム効果の実証

以上のトラップ材料、トラップ触媒及び配置の検討をもとに、最も浄化性能が優れた2.0 LのHCTCを床下に配置した排気系システムの、実機における浄化スキームを検証した。その結果、Fig. 21に示すようにNMOGの総排出量はTWC使用時のみのエミッションに対して48%まで減り、またFig. 22に示すように時間に対するプロファイルを見ると、ねらい通り初期の低減効果が大きいことがわかる。既報⁽¹²⁾の1.5 Lターボにおいては直下2ベッドTWC配置にHCTCを床下へ追加配置することで低減効果51%に達しており、床下にHCTC配置とすることでの低減効果が複数のエンジンで示された。

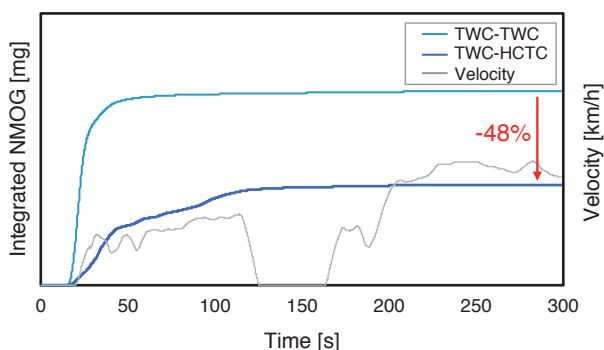


Fig. 21 Comparison of emissions between TWC and final HCTC system with V6 engine

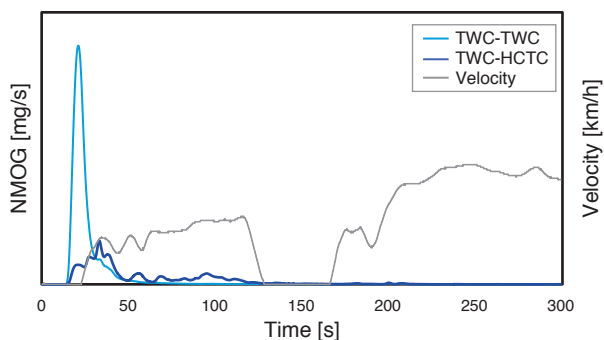


Fig. 22 Changes in HC emission profile over time using final HC trap system in V6 engine

以上の結果からいずれのエンジンにおいても0から300秒の期間において約50%前後のエミッション低減率を実現することができ、材料からシステムに至るまで本研究におけるHCトラップコンセプトの有効性が実証できた。

6. まとめ

低減効果の高いHCトラップシステムの研究において以下を明らかにした。

- (1) HCを高温まで吸着するためには化学吸着を促進するイオン交換種の安定性を高めることが重要であり、小分子HCトラップ用のAgイオンを導入したCHAゼオライト、大分子HCトラップ用にはCuイオンを導入したFAUゼオライトを用いることで吸着保持温度を200℃程度まで高めることができる。
- (2) CeO_2 と ZrO_2 を1:1で配合したOSC材料を活用することで、TWCのストイキオメトリ条件下においても脱離したHCを浄化できる。
- (3) トラップしたHCを浄化する触媒としては、最上層にOSC材料を含んだTWC触媒、中間層にCu-FAU、最下層にAg-CHAを配置することで、HC浄化性能を最大化できる。
- (4) HCTCはL4エンジンだけでなくV6エンジンにおいても床下配置することで効果が高く、LA#4モード試験において48%のNMOGを低減できた。

参考文献

- (1) Rood, S., Eslava, S., Manigrasso, A., Bannister, C.: Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review, *Journal of Automobile Engineering*, Vol. 234, Issue 4, p. 936-949, (2020), doi: 10.1177/0954407019859822
- (2) Hashimoto, M., Nakanishi, Y., Koyama, H., Inose, S., Takeori, H., Watanabe, T., Narishige, T., Okayama, T., Suehiro, Y.: Development of Low Temperature Active Material for Three Way Catalyst, SAE 2016 World Congress and Exhibition, SAE Technical Paper 2016-01-0932, (2016), doi: 10.4271/2016-01-0932
- (3) Bartley, G. J.: Identifying Limiters to Low Temperature Catalyst Activity, SAE 2015 World Congress & Exhibition, SAE Technical Paper 2015-01-1025, (2015), doi: 10.4271/2015-01-1025
- (4) Williamson, W., Dou, D., Robota, H.: Dual-Catalyst Underfloor LEV/ULEV Strategies for Effective Precious Metal Management, SAE Technical Paper

- 1999-01-0776, (1999), doi: 10.4271/1999-01-0776
- (5) Hofstetter, J., Boucharel, P., Atzler, F., Wachtmeister, G.: Fuel Consumption and Emission Reduction for Hybrid Electric Vehicles with Electrically Heated Catalyst, SAE Int. J. Adv. & Curr. Prac. in Mobility, Vol. 3, Issue 1, p. 702-714, (2021), doi: 10.4271/2020-37-0017
- (6) Takamitsu, Y., Ariga, K., Yoshida, S., Ogawa, H., Sano, T.: Adsorption of Toluene on Alkali Metal Ion-Exchanged ZSM-5 and β -Zeolites under Humid Conditions, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Volume 85, Issue 8, p. 869-876, (2012), doi: 10.1246/bcsj.20120036
- (7) Kobatake, Y., Momma, K., Elangovan, S. P., Itabashi, K., Okubo, T., Ogura, M.: "Super Hydrocarbon Reformer Trap" for the Complete Oxidation of Toluene Using Iron-Exchanged β -Zeolite with a Low Silicon/Aluminum Ratio, ChemCatChem, Vol. 8, Issue 15, p. 2516-2524, (2016), doi: 10.1002/cctc.201600550
- (8) Endo, Y., Nishikawa, J., Iwakura, H., Inamura, M., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., Ogasawara, M., Kato, S.: Development of Highly Durable Zeolite as Hydrocarbon Trap Materials for Automobile Catalyst, SAE Technical Paper 2018-01-0947, (2018), doi: 10.4271/2018-01-0947
- (9) Lupescu, J., Xu, L., Jen, H., Harwell, A., Nunan, J., Alltizer, C., Denison, G.: A New Catalyzed HC Trap Technology that Enhances the Conversion of Gasoline Fuel Cold-Start Emissions, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 11, Issue 4, p. 411-425, (2018), doi: 10.4271/2018-01-0938
- (10) 中尾圭太, 三橋亮, 浅川哲夫: ゼオライト吸着機能を活用した自動車排ガス浄化技術, 東ソー研究・技術報告, 第 63 巻, p. 19-25, (2019), <https://www.tosoh.co.jp/technology/assets/19-2-3.pdf>, (参照 2024/11/05)
- (11) 山本伸司, 高谷正弘, 松下健次郎: 冷間始動時の炭化水素排出量低減のための炭化水素吸着型三元触媒システム, 日本化学会誌 (化学と工業化学), 2001 巻, 6 号, p. 333-343, (2001), doi: 10.1246/nikkashi.2001.333
- (12) 竹折浩樹, 根本康司, 奥裕希, 生友良平, 森武史, 中尾圭太, 碓氷豊浩, 三橋亮, 中澤直人, 松尾雄一: 始動時 HC エミッション低減のための HC トラップシステムの研究, 自動車技術会 2024 年春季大会学術講演会講演予稿集, No. 17-24, 20245072 (2024)
- (13) Takahashi, H., Ishizuka, Y., Tomita, M., Nishizawa, K.: Engine-Out and Tail-Pipe Emission Reduction Technologies of V-6 LEVs, SAE Technical Paper 980674, (1998), doi: 10.4271/980674
- (14) Mitsuishi, S., Mori, K., Nishizawa, K., Yamamoto, S.: Emission Reduction Technologies for Turbocharged Engines, SAE Technical Paper 1999-01-3629, (1999), doi: 10.4271/1999-01-3629
- (15) 宮本勝彦, 棚田浩, 山下正行, 田辺健: 3.0L, V6 エンジン搭載車の北米 SULEV 規制対応技術の開発, 自動車技術会論文集, Vol. 39, No. 4, p. 4_65-4_71 (2008) doi: 10.11351/jsaeronbun.39.4_65
- (16) <https://www.iza-structure.org/databases/>, (参照 2024/11/05)
- (17) Liu, X., Lampert, J. K., Arendarskii, D. A., Farrauto, R.: FT-IR spectroscopic studies of hydrocarbon trapping in Ag^+ -ZSM-5 for gasoline engines under cold-start conditions, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 35, Issue 2, p. 125-136, (2001), doi: 10.1016/S0926-3373(01)00247-8
- (18) Kyriakidou, E. A., Lee, J., Choi, J-S., Lance, M., Toops, T. J.: A comparative study of silver- and palladium- exchanged zeolites in propylene and nitrogen oxide adsorption and desorption for cold-start applications, Catalysis Today, Vol. 360, p. 220-233, (2021), doi: 10.1016/j.cattod.2020.05.019
- (19) 竹折浩樹, 奥裕希, 生友良平, 森武史, 根本康司, 松尾雄一, 中尾圭太, 碓氷豊浩, 三橋亮, 中澤直人: Ag-CHA の小サイズオレフィン吸着効果と HC トラップへの展開, 第 133 回触媒討論会予稿集, 1P28, (2024)
- (20) 奥裕希, 竹折浩樹, 生友良平, 森武史, 根本康司, 松尾雄一, 中尾圭太, 碓氷豊浩, 三橋亮, 中澤直人: HC トラップ触媒用 Cu-FAU の高温吸着効果, 第 133 回触媒討論会予稿集, 1P29, (2024)
- (21) Usui, T., Liu, Z., Igarashi, H., Sasaki, Y., Shiramata, Y., Yamada, H., Ohara, K., Kusamoto, T., Wakiyama, T.: Identifying the Factors Governing the Early-Stage Degradation of Cu-Chabazite Zeolite for NH_3 -SCR, ACS Omega, Vol. 4, Issue 2, p. 3653-3659, (2019), doi: 10.1021/acsomega.8b03409
- (22) Xu, R., Wang, Z., Liu, N., Dai, C., Zhang, J., Chen, B.: Understanding Zn Functions on Hydrothermal Stability in a One-Pot-Synthesized Cu&Zn-SSZ-13 Catalyst for NH_3 Selective Catalytic Reduction, ACS Catalysis, Vol. 10, Issue 11, p. 6197-6212, (2020), doi: 10.1021/acscatal.0c01063

- (23) Yamada, T., Ashizawa, H., Nagata, M.: Multiple Regression Analysis of OSC Characteristics under Transient TWC Conditions, SAE Technical Paper 2008-01-0713, (2008), doi: 10.4271/2008-01-0713

■ 著 者 ■



竹折 浩樹



根本 康司



奥 裕 希



生 友 良 平



中 尾 圭 太



碓 氷 豊 浩