

「環境エネルギー材料合成特論(4)」

～ 排ガス浄化触媒について ～

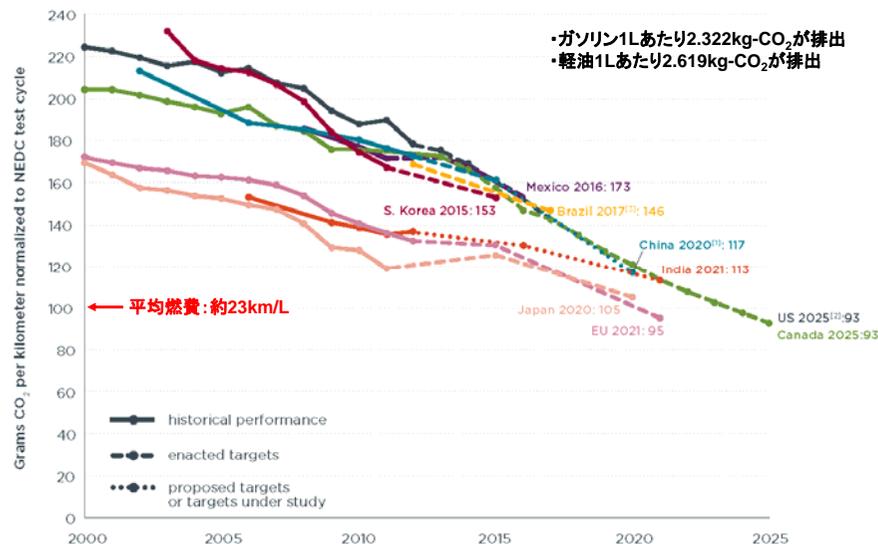
名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻
先進セラミックス研究センター
羽田政明

自動車の四つの課題

- **エネルギーセキュリティの確保**
 - エネルギー源はどうなるのか。
 - 自動車の動力をどうすべきか。
- **地球温暖化防止(CO₂排出削減)**
 - 次世代自動車の普及
 - 燃費基準の強化 → **高効率化・低燃費化**
- **大気汚染防止(汚染物質排出削減)**
 - 次世代自動車・低公害車の普及
 - 排出ガス規制の強化 → **排出ガスのクリーン化**
- **資源リスク対応**
 - レアメタルの省使用化および代替材料の開発

自動車からのCO₂排出量と将来的な予測

Nagoya Institute of Technology



次世代自動車戦略

Nagoya Institute of Technology



- 次世代自動車**
- ハイブリッド自動車
 - 電気自動車
 - プラグインハイブリッド自動車
 - 燃料電池自動車
 - クリーンディーゼル自動車

- 先進環境対応車**
- 将来の時点において、その技術水準に照らして環境性能に特に優れた従来車
 - 次世代自動車と同等に評価されるべきもの

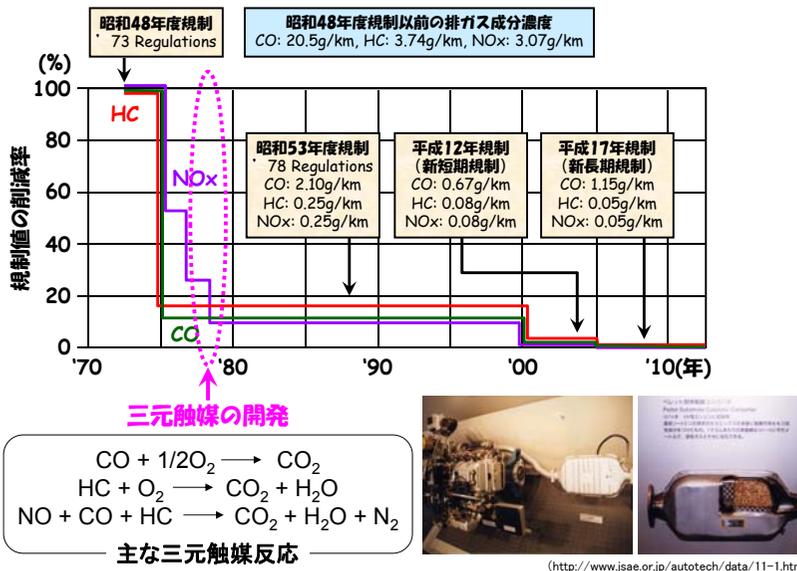
元年答申 (平成元年12月)	<ul style="list-style-type: none"> ディーゼル車を中心とする窒素酸化物規制の強化 短期規制 平成4～6年規制/長期規制 平成6、7年規制(ガソリン車) 平成9～11年規制(ディーゼル車) 粒子状物質規制の導入(ディーゼル車) 短期規制 平成5～6年規制/長期規制 平成9～11年規制 軽油の低硫黄分を約10分の1のレベルまでに低減 0.5% → 0.2% (重量) 平成4年/0.2% → 0.05% (重量) 平成9年 測定モードを都市における走行実態を反映したものに変更: 10・15モードの採用
中間答申 (平成8年10月)	<ul style="list-style-type: none"> 二輪車の排出ガス規制の実施: 平成10、11年規制 四輪車の排出ガス規制の強化: 平成10、11年規制 ガソリンの低ベンゼン化: 5% → 1% (体積) 平成12年
第二次答申 (平成9年11月)	<ul style="list-style-type: none"> ガソリン・LPG車の排出ガス規制の強化 新短期規制 平成12～14年規制 ガソリン車の燃料蒸発ガス規制の強化 ディーゼル特殊自動車の排出ガス規制を平成16年までに導入
第三次答申 (平成10年12月)	<ul style="list-style-type: none"> ディーゼル車の排出ガス規制の強化 新短期規制 平成14～16年規制/新長期規制 平成19年を目途 ガソリン車の燃料蒸発ガス試験
第四次答申 (平成12年11月)	<ul style="list-style-type: none"> ディーゼル車の排出ガス規制を2年前倒し(平成19年→平成17年) 軽油中の硫黄分を平成16年末までに500ppmから50ppmまでに低減 ディーゼル特殊自動車の排出ガス規制を1年前倒し実施(平成16年→平成15年): 平成15年規制
第五次答申 (平成14年4月)	<ul style="list-style-type: none"> ディーゼル車の排出ガス規制目標値の設定(新長期規制 平成17年規制) ガソリン車の排出ガス規制の強化 新長期規制 平成17、19年規制 排出ガス試験モードの変更 重量車 平成17年/乗用車等 平成20～23年 ガソリン中の硫黄分を平成16年末までに100ppmから50ppmまでに低減/
第六次答申 (平成15年6月)	<ul style="list-style-type: none"> 二輪車の排出ガス規制を平成18～19年にかけて強化 ディーゼル特殊自動車の排出ガス規制を平成18～20年にかけて強化 ガソリン・LPG特殊自動車の排出ガス規制を平成19年末までに導入

5

第七次答申 (平成15年7月)	<ul style="list-style-type: none"> 軽油中の硫黄分を平成19年から10ppmとする 新長期規制以降のディーゼル車の排出ガス低減対策の検討 ガソリン及び軽油の燃料品質規制の強化 ガソリンオクタン価、蒸留性状、蒸気圧及び含酸素率を追加 軽油密度及び10%残油残留炭素を追加 ガソリン中の硫黄分を可能な限り早期に10ppm以下に低減する
第八次答申 (平成17年4月)	<ul style="list-style-type: none"> ディーゼル車の排出ガス規制の強化 ポスト新長期規制(09年目標値) 重量車の2段階の目標値(次期目標値と挑戦目標値)の設定 ガソリン車へのPM規制導入(リンパベン直噴式に限る) ディーゼル車の車載診断(OBD)システムの検討等
第九次答申 (平成20年1月)	<ul style="list-style-type: none"> 特殊自動車の排出ガス規制の強化 特殊自動車の排出ガス新試験モードの導入 オパシメータ(光透過式スモークメータ)による測定への変更
第十次答申 (平成22年7月)	<ul style="list-style-type: none"> 今後のディーゼル重量車の排出低減対策 窒素酸化物(NOx)に係る新たな許容限度目標値を0.4g/kWhとする 排出ガス試験サイクルの変更(IE05モード→WHTC(World Harmonized Transient Cycle)) ホトスタート排出ガス試験(86%)+コールドスタート排出ガス試験(14%)の導入 新たな許容限度目標値の適用時期は平成28年末まで、一部車種は猶予 (トラクタ:平成29年末まで、小型車:平成30年末まで) E10対応ガソリン車の排出ガス低減対策及びE10の燃料規格
第十一次答申 (平成24年8月)	<ul style="list-style-type: none"> 二輪車の排出ガス低減対策(排気管排出ガス低減対策/燃料蒸発ガス対策/OBDシステムの導入) ディーゼル重量車の排出ガス低減対策(NOx後処理装置の耐久性・信頼性確保のための措置) ディーゼル特殊自動車の排出ガス低減対策(黒煙規制の見直し/国際基準調和に向けた追加的排出ガス低減対策)
第十二次答申 (平成27年2月)	<ul style="list-style-type: none"> 乗用車等における排出ガス試験方法の国際調和等 ディーゼル重量車におけるプロハイガス対策の国際調和 (プロハイガスとは、内燃機関のヒストリングの隙間からクランクケースに漏れたガス)

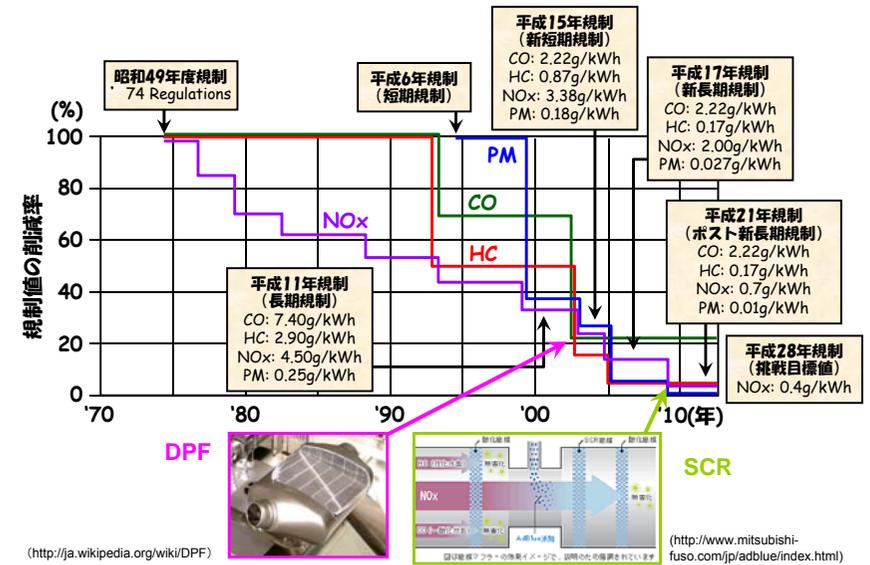
6

ガソリン乗用車の排ガス規制の推移(日本)

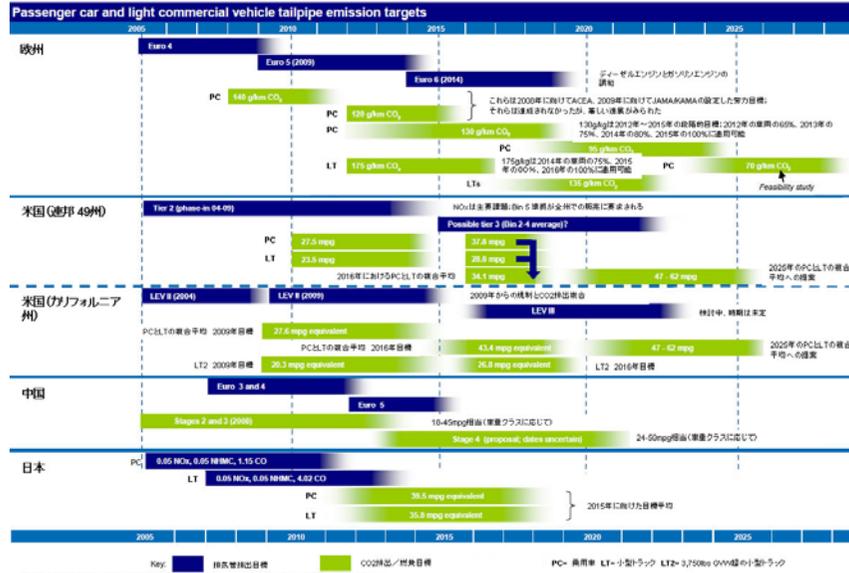


7

大型ディーゼル車の排ガス規制の推移(日本)

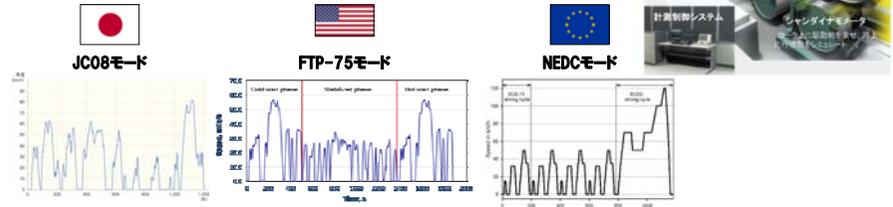


8



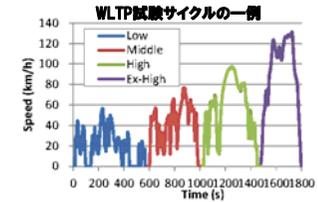
(http://www.marklines.com/ja/regulation/environment/)

- ・方法
 - 自動車をシャシダイナモメータ上で走行させる
 - 各周走行モード

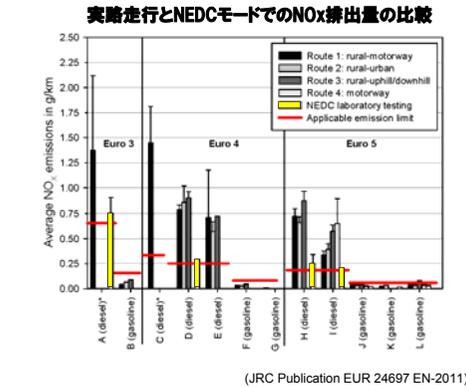


中央環境審議会において、2018年までにWLTPを導入することを答申(第十二次答申)
 WLTP:世界統一排出ガス・燃費試験方法(Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures)

- ・評価方法
 - 排出ガス質量(g/km): CO, CO₂, NO_x, ...
 - =ガス濃度(%、ppm) × ガス密度(g/m³)
 - × 排ガス体積(m³/s) × 走行時間(s/km)

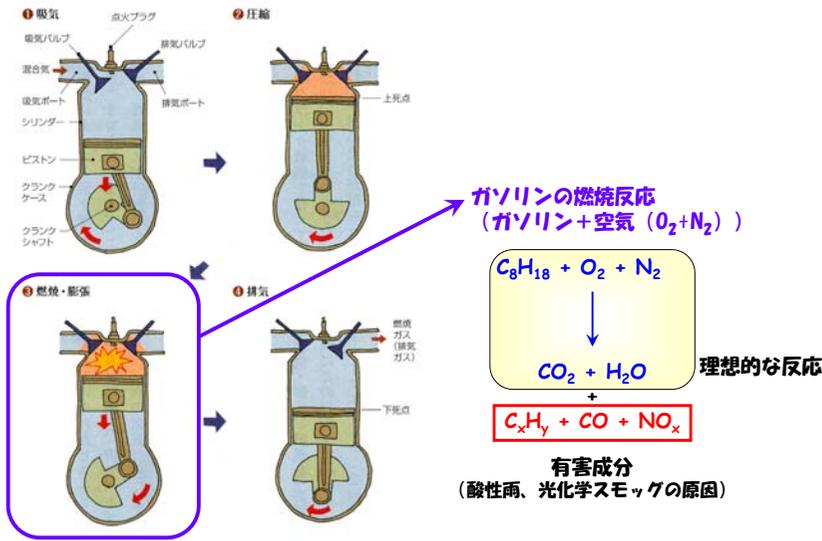


- ・モード試験における排出量と実路走行時の排出量に大きな違いが見られた
- ↓
- 車載式排ガス測定システム(PEMS)
(PEMS:Portable Emission Measurement Systems)
- ↓
- RDE(Real Driving Emission)の導入検討

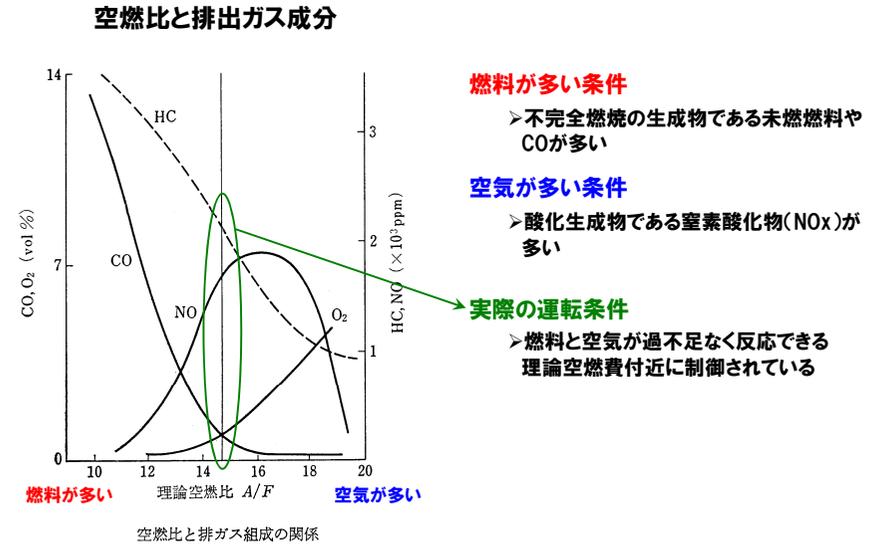


(HORIBAホームページより)

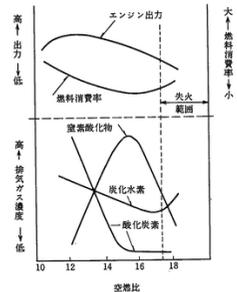
ガソリン自動車用三元触媒



“化学のはたらきシリーズ3「自動車がかかる」”より引用

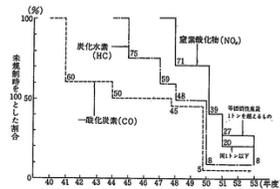


第1-1-4図 空燃比と排ガス濃度、エンジン出力及び燃料消費率との関係

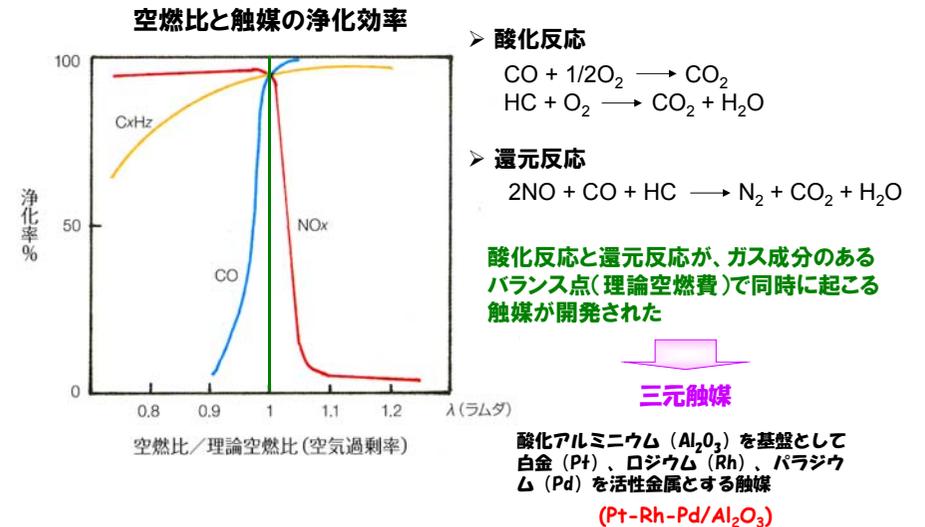


注) 1. 一つの例示である。
2. 排気ガスの曲線は出力を一定とした曲線である。
資料：環境庁「自動車の窒素酸化物排出低減技術に関する報告」

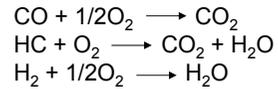
第1-1-3図 乗用車の排出ガス規制の推移



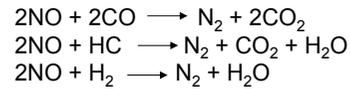
注) 1. 未規制時の排出ガスレベルを100としたガソリン・LPGの新型乗用車に対する規制値の割合の推移である。
2. 輸入車は除く。
資料：環境庁「公害の状況に関する年次報告(昭和50年度)」及び運輸省「運輸経済年次報告(昭和58年度)」



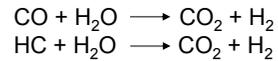
➤ 酸化反応(Pt, Pd)



➤ 還元反応(Rh)



➤ その他の反応



自動車触媒とは、

- これらの反応により有害な成分を無害化し、
- 常に変動する温度、SV、反応成分濃度に対して幅広く対応でき、
- 定められた時間または自動車の走行距離が経過した後でも、その機能を果たさないといけない。
- 物理的な破壊がなく、環境や人体への悪影響がなく、副生成物の発生がない

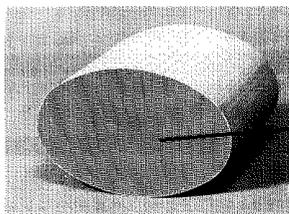


当時、世界一厳しい53年排出ガス規制に対応するため同時に酸化・還元処理する三元触媒装置(トヨタ自動車)。
白金ロジウム系を使用したペレットタイプで、直径2~4mmの粒状のセラミックスの表面に活性成分が担持され、1gあたりの表面積は50~150㎡に達した。多数の粒状セラミックスは金属ケース(触媒コンバーター)に取められ、エキゾーストマニホールドとマフラーの中間の排気管に装備された。

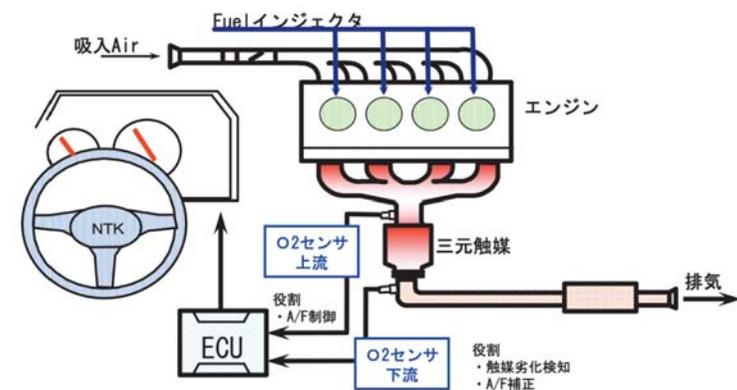
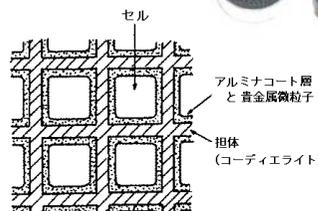
(<http://www.jsae.or.jp/autotech/data/11-1.html>)

Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃
ハニカム(セラミックス、メタル)

活性貴金属: Pt-Rh(Pd)
助触媒: CeO₂(酸素吸蔵剤)
担体: Al₂O₃



コーディエライトハニカム担体

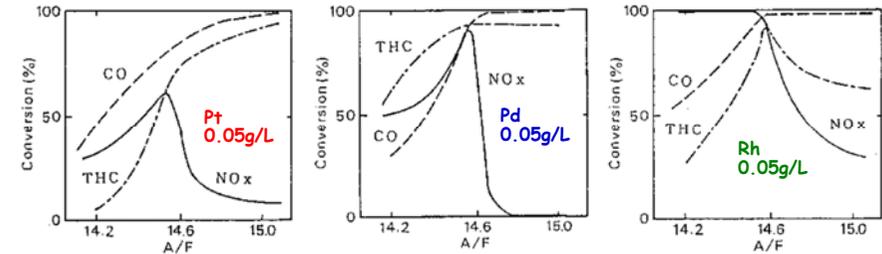


三元触媒の前後に酸素センサを装備し、常にフィードバックをかけることにより、三元触媒が効果的に作用する理論空燃費(A/F=14.7)での燃焼を制御している。

(www.ceramic.or.jp/museum/contents/pdf/2007_10_03.pdf)

- Pt, Pd, Rh (Platinum Group Metal: PGM)
HC、COの酸化、NOxの還元
- La
アルミナの焼結抑制
- Ba
fuel lean (O₂ rich)条件でのNOxの吸蔵
- Ce
酸素吸蔵・放出 (Oxygen Storage Capacity: OSC)、
PGMの焼結抑制
- Zr
CeのOSC能の向上

Pt, Pd, Rh単成分触媒のエンジン排気中の三元触媒特性



白金 (Pt)

空燃費(A/F)に関係なく、三元触媒活性があまり高くない。

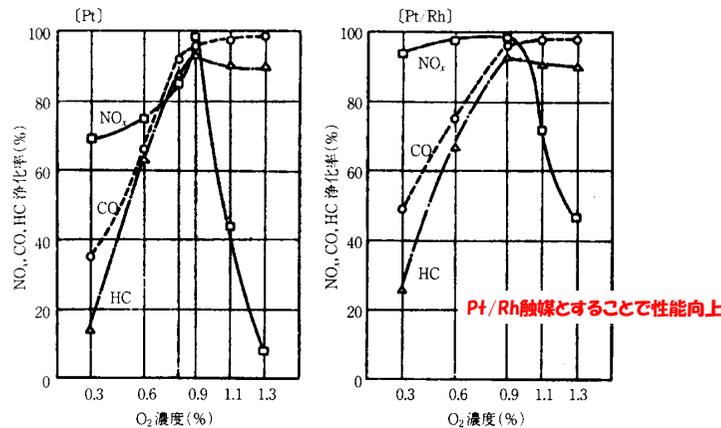
パラジウム (Pd)

リッチ条件(A/F<14.6)でのHC酸化活性が高く、また白金と比較してNOx還元活性が高い。種々のHC成分の中で、オレフィンや芳香族の酸化に対して白金よりも高い活性を示す。

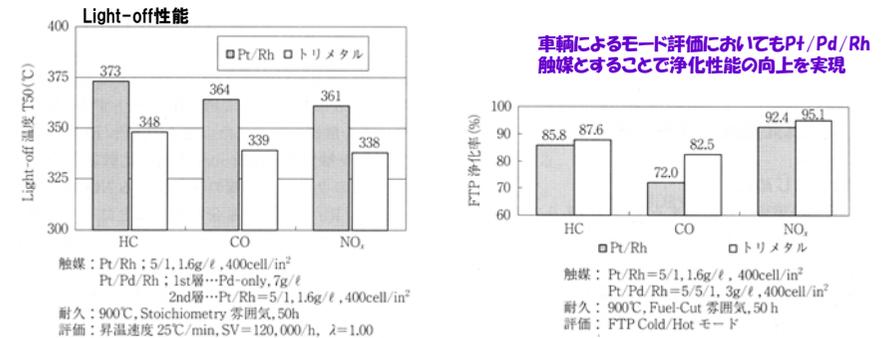
ロジウム (Rh)

白金、パラジウムと比較して極めて高いNOx還元活性を示す。ロジウムは三元触媒における必須の成分と考えられている。

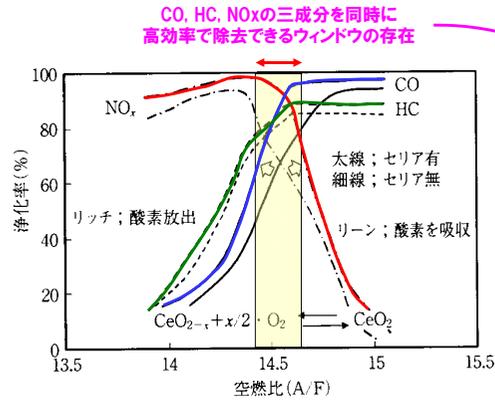
Pt触媒とPt/Rh触媒の性能比較



Pt/Rh触媒とPt/Pd/Rh触媒の性能比較

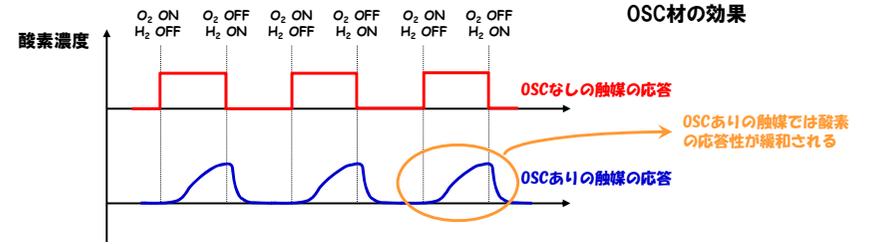


Pt/Pd/Rh触媒とすることでLight-off活性を約30°C改良



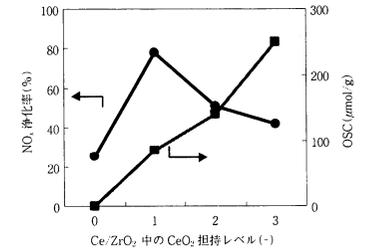
ウィンドウの拡大が性能向上のための開発ポイント
助触媒としてCeO₂を添加することにより性能向上
⇒ ウィンドウの拡大

酸化セリウムの酸素貯蔵能 (OSC: Oxygen Storage Capacity) によるもの
 $CeO_2 \rightleftharpoons CeO_{2-x} + (x/2) O_2 \quad (0 < x < 0.5)$



	BET 表面積 *1	O ₂ 吸着量 (550°C)	
		OSC 単独 *2	0.2%Rh 担持 OSC *3
CeO ₂	8	7	31
10%Ce/ZrO ₂	30	40	125

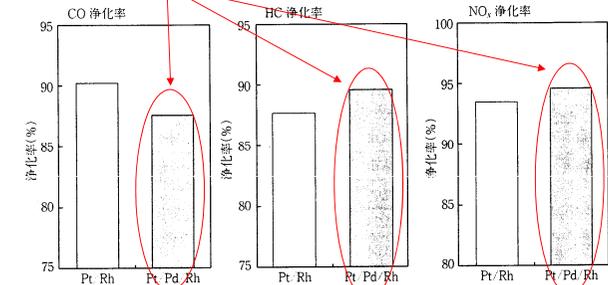
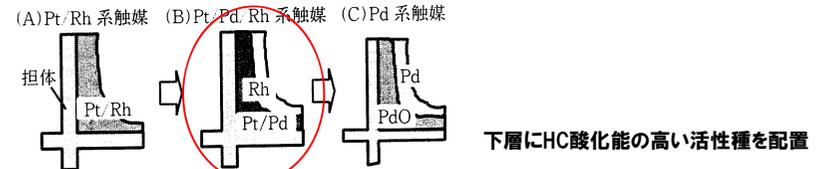
*1: 1900°C 焼成後の BET 表面積 (m²/g)
*2: OSC 単独の O₂ 吸着量 (μmol/g)
*3: 0.2%Rh 担持 OSC の O₂ 吸着量 (μmol/g)



CeO₂ 単独と比較して、CeO₂-ZrO₂ とすることで酸素吸蔵特性を改善

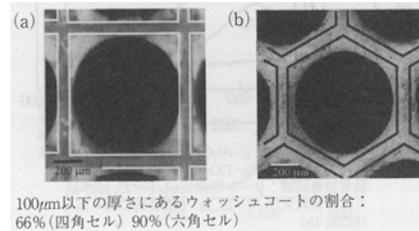
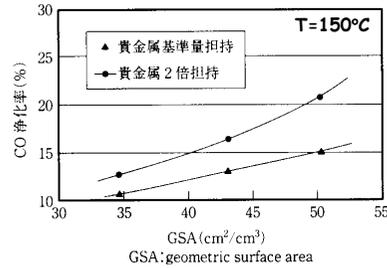
- 触媒活性種の改良
 - Pdの利用、活性種配置の工夫
 - インテリジェント触媒 (ダイハツ)
 - 酸素吸蔵剤 (OSC) の改良
- コールドスタート対応
 - 触媒温度上昇の高速化
 - 熱容量低減 (ハニカム高セル密度化・薄壁化)
 - 電気ヒーター加熱触媒
 - 多段触媒システム
 - HC吸着型三元触媒 (HC吸着剤の利用)

三元触媒の組成と構造の進化



Pt/Pd/Rh系開発による性能向上を実現

ハニカム担体の改良による三元触媒性能の向上



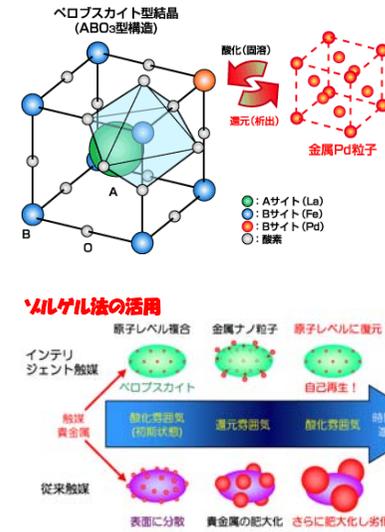
100μm以下の厚さにあるウォッシュコート割合：
66% (四角セル) 90% (六角セル)

高セル密度化により低温触媒性能が向上。高セル密度のハニカムを使用し、貴金属量を多くすることで低温活性の更なる向上を実現。

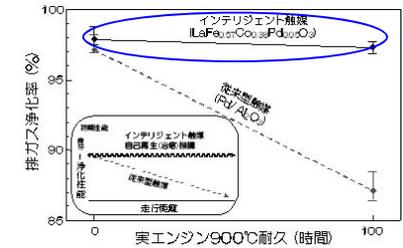
セル形状を四角形から六角形にすることでウォッシュコートの均一性が大幅に改善され、触媒性能の向上も実現

(岩本正和監修 “環境触媒ハンドブック”より引用)

インテリジェント触媒(ダイハツ)

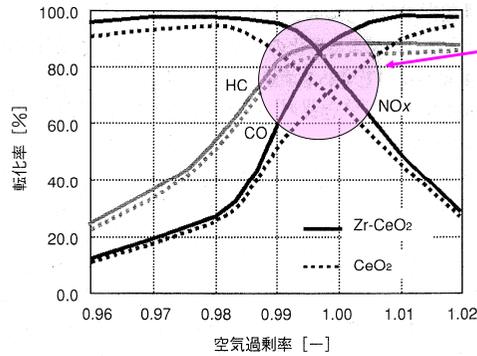


・貴金属のシタリングが起こらない。
・従来触媒と比較して、触媒の性能劣化が抑制されており、高活性な状態が維持されている。

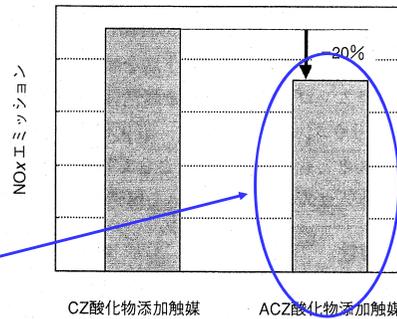


(http://www.daihatsu.co.jp/company/craftsmanship/tech_dev/environment/i-topaz.htm) 30

酸素吸蔵剤の改良(トヨタ自動車)



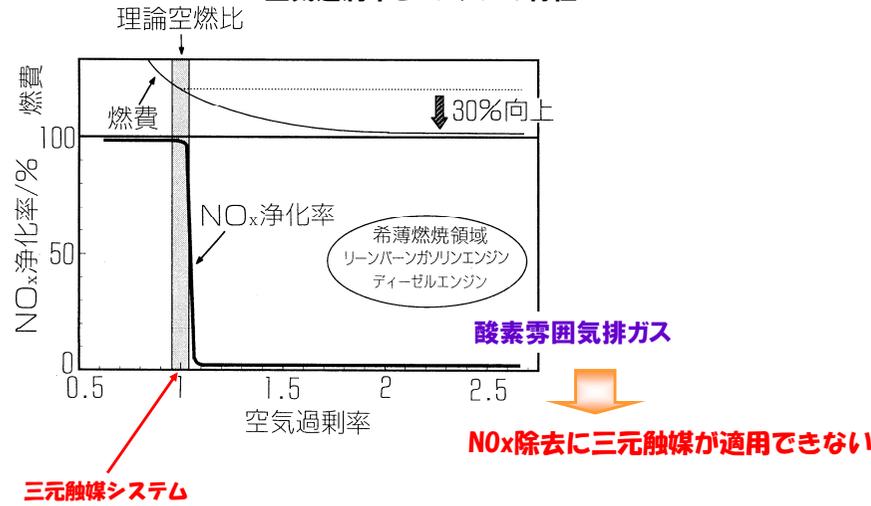
より酸素吸蔵能の高いCeO₂-ZrO₂とすることで活性向上(ウィンドウ拡大)を実現



CeO₂-ZrO₂の耐久性向上(Al₂O₃への分散)による性能向上を達成

NOxトラップ触媒

空気過剰率とエンジンの特性

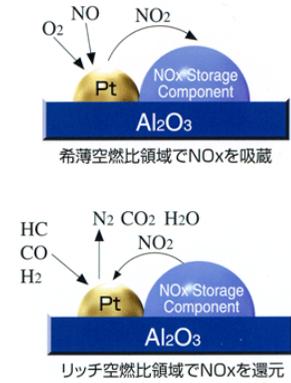


【特長】

- 空燃比リーン時にNOを酸化して硝酸塩として吸蔵、リッチ時に吸蔵されたNO₂をHCやCOとの反応で還元浄化
- 従来の三元触媒にNOx吸蔵剤として塩基性金属酸化物を添加
- リッチによる燃費損失は1%以下
- トヨタ自動車では1994年から実用化
- ディーゼルにも適用(DPNR)

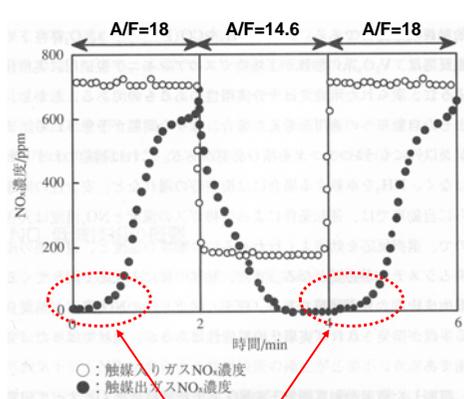
【課題】

- 燃料に含まれる硫黄成分による活性低下



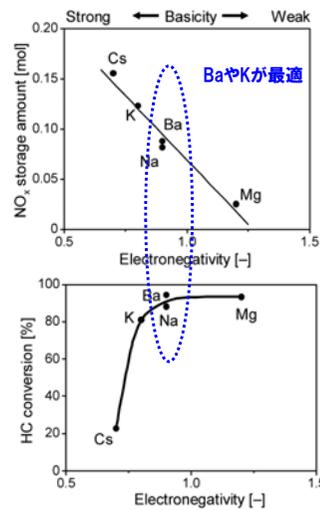
NOx吸蔵還元触媒の特性評価

Pt/Rh/La₂O₃/CeO₂/Al₂O₃触媒の過渡的なNOx浄化挙動



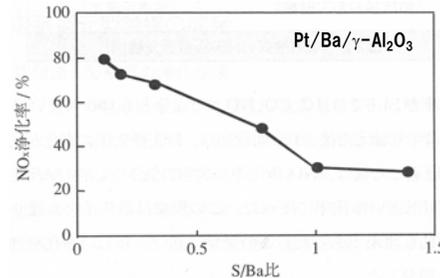
A/Fを18に切り替えた直後の1分間はNOx浄化率が高い状態で推移(触媒出口NOx濃度が低い)

最適なNOx吸蔵物質の選択



NOx吸蔵還元触媒の特性評価:硫黄被毒

S付着量とNOx浄化率との関係



2ndステップの硫黄脱離温度と浄化率の回復割合

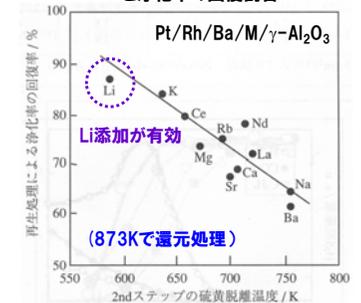


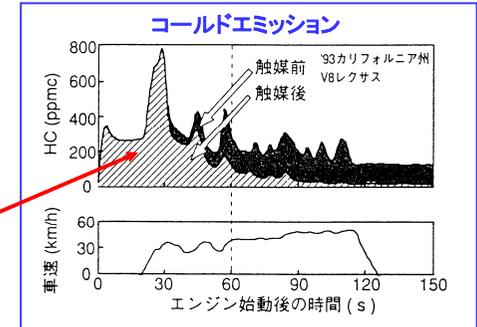
表 TiO₂を添加したγ-Al₂O₃との混合担体を用いた触媒(耐久後)のNOx吸蔵量(kmol/m³)

耐久試験温度	TiO ₂ とLiを添加したγ-Al ₂ O ₃ のTi/Alモル比			
	1/6	1/4	1/2	1/1
873 K	2.3	2.8	3.5	4.8
973 K	4.2	4.0	3.8	3.5

HCトラップ触媒

三元触媒の性能改良に向けた課題

- コールドスタート対応
 - 触媒温度上昇の高速化
 - 熱容量低減(ハニカム高セル密度化・薄壁化)
 - 電気ヒーター加熱触媒
 - 多段触媒システム
 - HC吸着型三元触媒 (HC吸着剤の利用)

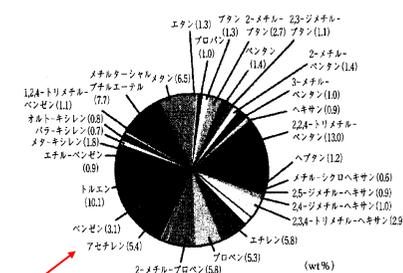
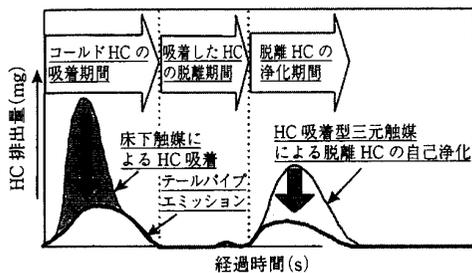


触媒が作動しないエンジン始動直後に排出される炭化水素の浄化が課題 (全炭化水素量の90%以上に相当)

ハイブリッド車では
コールドスタートが多くなる

HC吸着型三元触媒

三元触媒+HC吸着剤(ゼオライト) コールドスタートのHCを吸着剤で保持

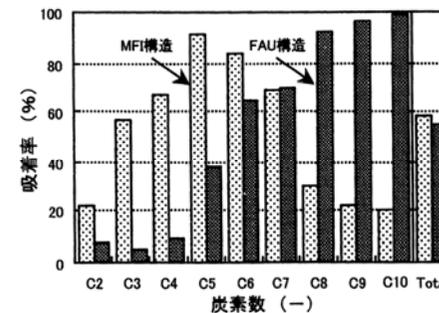


コールドHC成分の組成例

100種類以上のHC種が含まれており、高効率でHC種を吸着できる吸着剤の開発が必要

HC吸着型三元触媒の改良

- 吸着剤の改良
 - Agの担持
 - 最適ゼオライト種の選択と組合せ



ゼオライト種によるHC吸着特性の違い (酸型ゼオライト)

HC吸着型三元触媒：触媒構造の影響

	触媒構造	吸着率 (%)	脱離HC浄化率 (%)
	分離型	73	~10
①	吸着材層と三元触媒成分層との混合型	70	20~30
②	吸着材層三元触媒層	73	~10
③	吸着材層三元触媒層	68	15~25

触媒構造の最適化による吸着性能の向上を達成