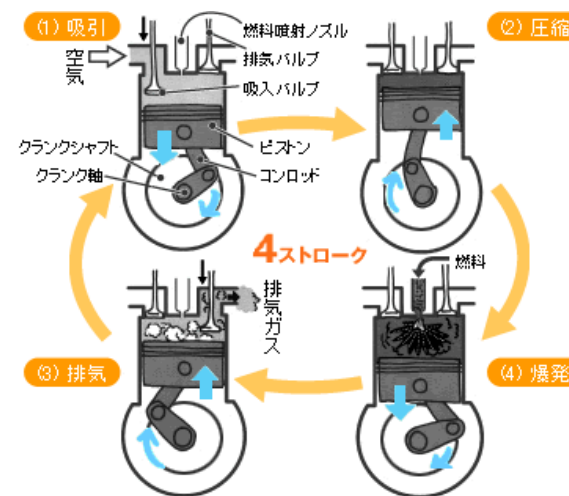


ディーゼルエンジンの仕組み



(http://www.isuzu.co.jp/semi/truck/04_2.html)

「環境エネルギー材料合成特論(5)」

～ ディーゼル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

ディーゼル車からの排ガス有害成分



排ガス中の有害成分

黒いものの正体： **粒子状物質 (PM)**

↓
固体

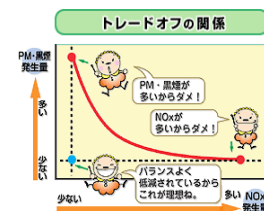
気体 { 窒素酸化物 (NOx)
未燃燃料 (炭化水素HC)
一酸化炭素 (CO)



粒子状物質と他の有害成分とでは浄化方法が異なる！

ディーゼル排ガス対策技術

・ 燃焼改善 → エンジン改良



粒子状物質と窒素酸化物(NOx)の同時除去は困難

不完全燃焼時は NOxが減るが、PM・黒煙は増える
完全燃焼時は NOxが増えるが、PM・黒煙は減る

・ 排気ガス浄化(後処理)

- フィルター(PM): トラップ
- 触媒(NOx): 有害物質(NO)→無害物質(N₂)

・ (燃料改質)

PM (粒子状物質) の処理

- DPF (ディーゼルパーティキュレートフィルター)

NOx の処理

- 高い空燃比 (リーンバーン) で運転 → 排ガス中の酸素濃度が高い
→ 三元触媒で NOx を除去できない
- 酸素共存下で NOx を除去する NOx 還元触媒

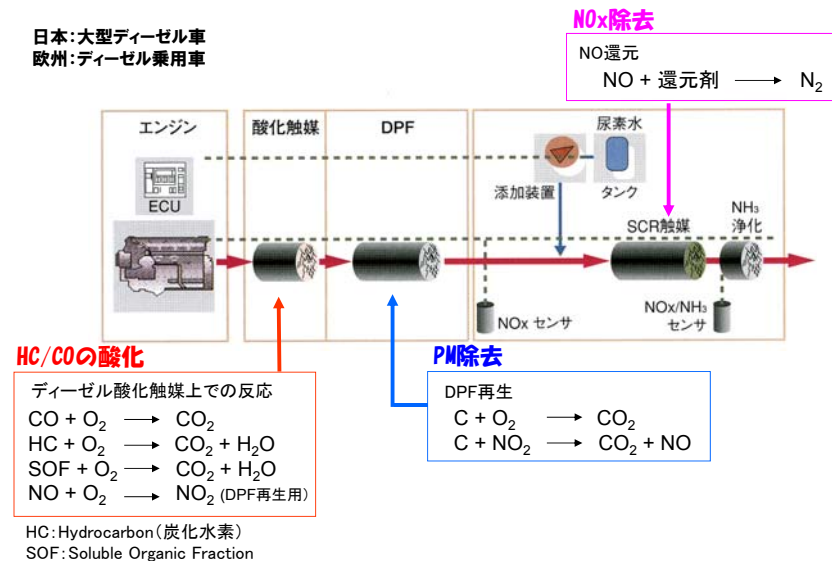


ディーゼル排ガス浄化触媒システム (複数の触媒を使用)

- 酸化触媒 (DOC): HC, CO, SOF を酸化除去
- DPF: PM を除去するフィルター
 - ・ 再生のために通常触媒を使用
- NOx 還元触媒: 酸素共存下で NOx を還元除去

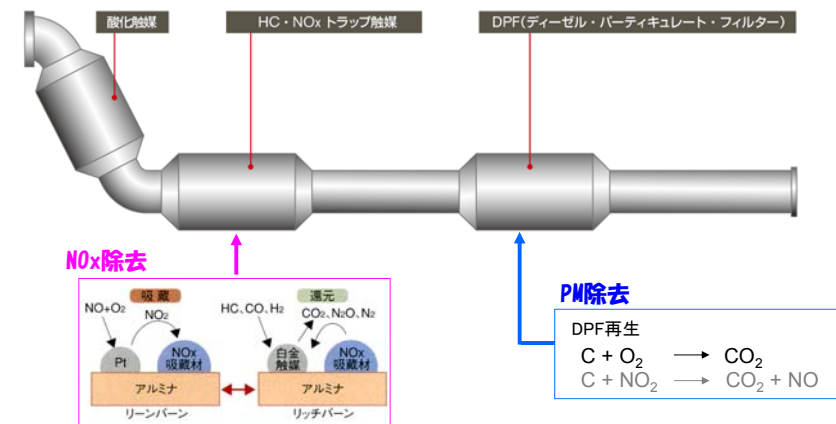
役割	実用化・基礎検討されている主な技術
NOx 浄化	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 尿素選択還元触媒 (Urea selective catalytic reduction: Urea-SCR) 排気管に尿素水を噴射し、熱分解により生成した NH₃ で NOx を選択還元浄化する触媒。ゼオライトに Fe や Cu をイオン交換した触媒が活性を示す。 ◆ 炭化水素選択還元触媒 (HC selective catalytic reduction: HC-SCR) 排ガス中の HC をエンジン制御などで増量あるいは燃料を排気管に噴射し、HC で NOx を選択還元浄化する触媒。1990 年代に世界的に検討され、貴金属、ゼオライト、金属酸化物など多くの触媒が活性を示すことが報告された。 ◆ NOx 吸蔵還元型触媒 (NOx storage/reduction catalyst: NSR) リーン時は NOx を触媒に貯蔵し、リッチスパイクにより貯蔵 NOx を還元浄化する触媒。NOx 貯蔵材としてバリウムやカリウムなどが添加されている。基本的な触媒構成は三元触媒と同じ。白金の使用量低減が課題。
CO・HC 浄化	<ul style="list-style-type: none"> ● ディーゼル酸化触媒 (Diesel oxidation catalyst: DOC) 未燃の炭化水素成分や CO を酸化浄化するための触媒。Urea-SCR および DPF 再生のために NO を NO₂ に酸化する機能も有する。触媒成分としては Pt や PtPd が添加されている。白金族の使用量低減が課題。
PM 浄化	<ul style="list-style-type: none"> ★ PM 燃焼触媒 (PM combustion catalyst) フィルター (DPF) に堆積した PM を酸化燃焼させる触媒。連続再生 DPF には Pt が触媒成分として利用されている。銀や酸化セリウムも PM 燃焼に有効。

ディーゼル排ガス浄化触媒システムの構成(1)

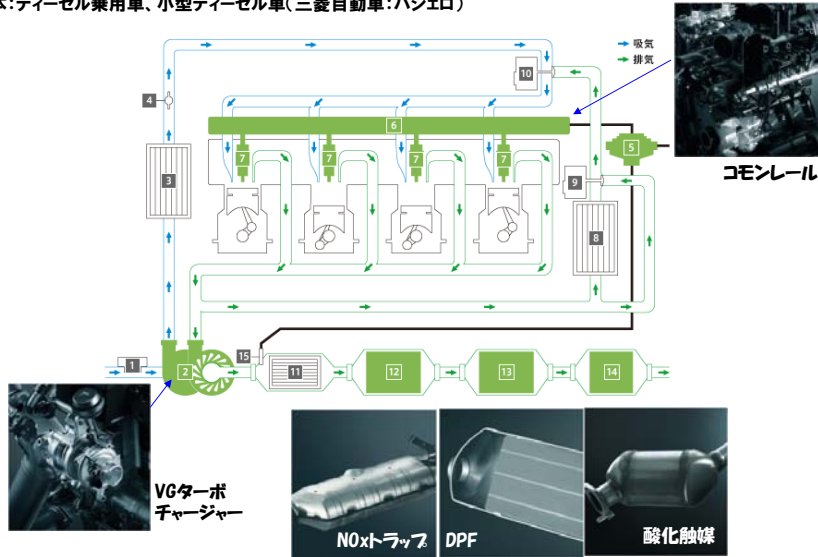


ディーゼル排ガス浄化触媒システムの構成(2)

日本: ディーゼル乗用車、小型ディーゼル車



日本:ディーゼル乗用車、小型ディーゼル車(三菱自動車:パジェロ)

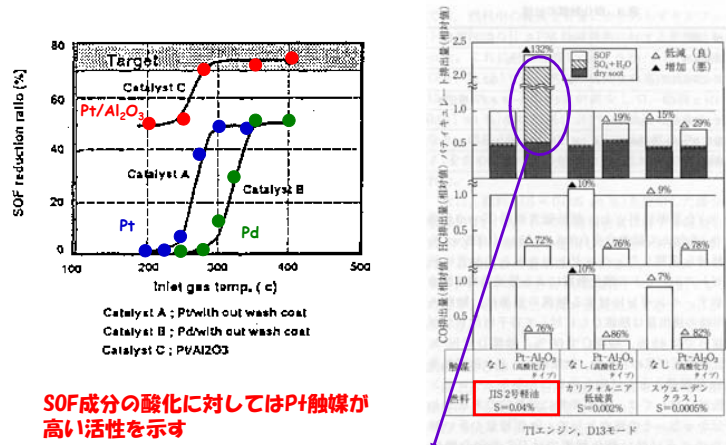


(http://www.mitsubishi-motors.co.jp/pajero/performance/per_04.html)
 (http://www.mitsubishi-motors.com/jp/spirit/technology/library/clean_diesel.html)

ディーゼル酸化触媒に必要な機能

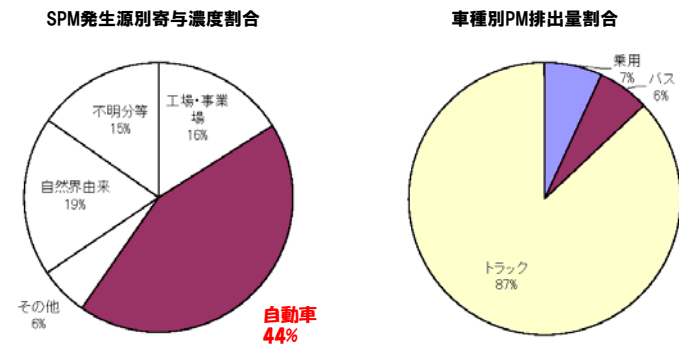
- SOF(Soluble Organic Fraction) 成分の酸化
- 未燃燃料(HC)、COの酸化
- DPF再生用熱源となるポスト噴射燃料の酸化
- DPF再生に必要なNOのNO₂への酸化
- PMとなるサルフェート(硫酸塩)生成が少ないこと

ディーゼル酸化触媒に関する基礎的な研究例

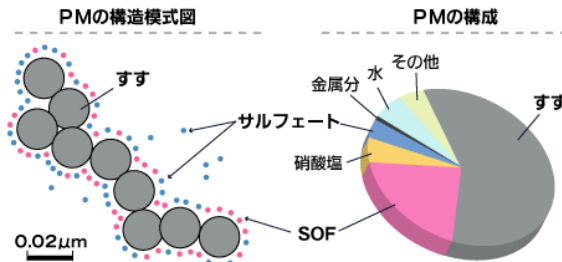


SOF成分の酸化に対してはPt触媒が高い活性を示す

硫黄濃度が高い軽油を使用すると、サルフェートが生成し、PMが増加



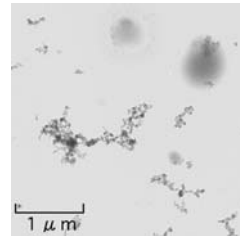
粒子状物質(SPM)は自動車からの排出が44%も占める。そのうちほとんどがディーゼル車に由来する。



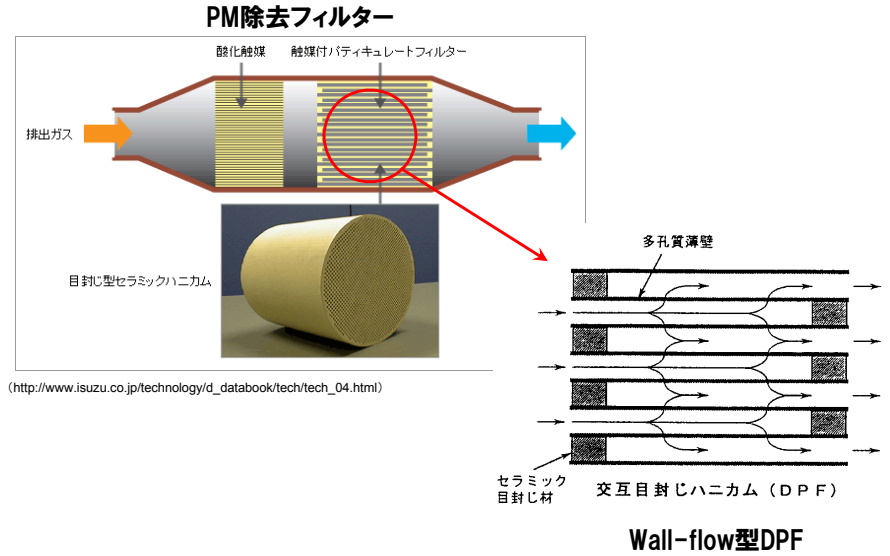
(<http://app2.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/evm/evm06/index.html#elmtop>)

すす(soot)
 固体の炭素粒が結合して形成された凝集粒子

SOF(Soluble Organic Fraction)
 凝縮して液相になっている炭化水素成分
 (軽油成分:高沸点化合物)

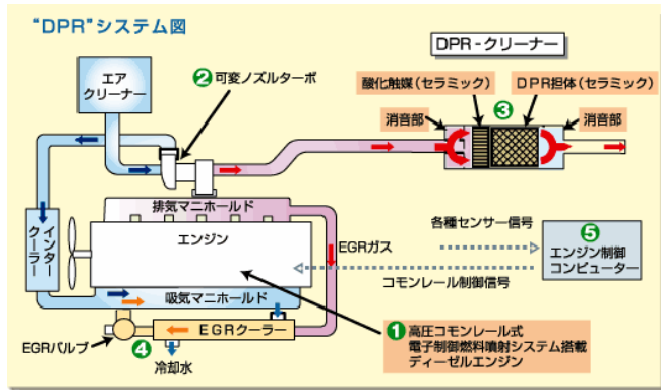


都市域で採取された粒子状物質の電子顕微鏡写真
 (<http://www.nies.go.jp/kanko/news/21/21-5/21-5-04.html>)



(http://www.isuzu.co.jp/technology/d_databook/tech/tech_04.html)

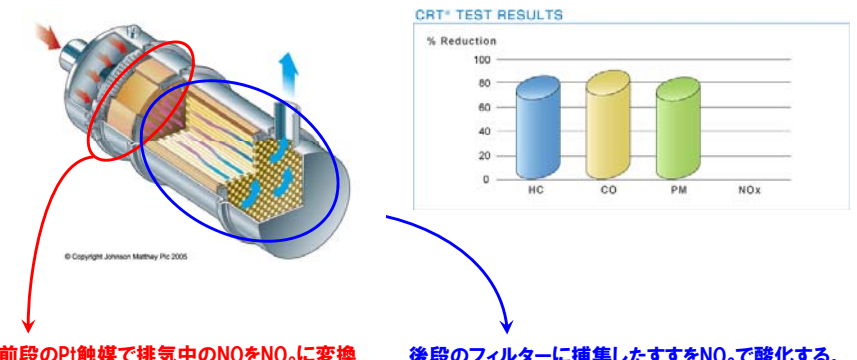
DPRシステム(日野自動車, 04年)
 (Diesel Particulate Active Reduction System)



(<http://www.hino.co.jp/brand/cleansafety/index1-2.html>)

フィルターで捕集したPM(捕集率95%以上)を連続再生と強制再生モードにより酸化除去する。
 超低硫黄燃料、低アッシュ潤滑油が必要。

CRTシステム(ジョンソンマッセイ)
 (Continuously Regenerating Trap)



前段のPt触媒で排気中のNOをNO₂に変換

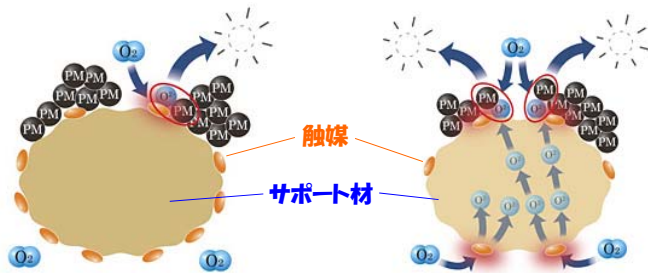
後段のフィルターに捕集したすすをNO₂で酸化する。
 ⇒ PM再生にNOx/PM比が影響する。

NO₂とO₂のすす燃焼に要する温度比較
 (ジョンソン・マッセイ社データ)

触媒付DPF(マツダ)

【旧材料】

【新材料】



旧タイプはスス(PM)周辺の表面の酸素(O₂)しか反応しない。

新タイプはスス(PM)周辺の表面の酸素(O₂)に加え、サポート材の中からも酸素が多く供給される。

エンジン制御の精密化とともに、ススを燃焼処理するためのDPFの再生インターバルを従来品の約2倍にし、再生時間を約3分の1に短縮

(http://www.mazda.co.jp/corporate/publicity/release/2008/200809/080909b.html)

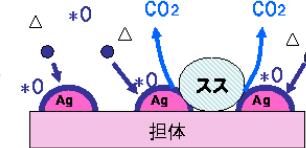
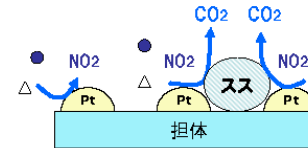
触媒付DPF(三井金属鉱業)

Pt触媒(従来品)

Ag触媒(開発品)

● : 酸素
△ : NO

● : 酸素 *O: 活性酸素
△ : NO



従来型のPt触媒では、PM酸化にはNO₂を利用

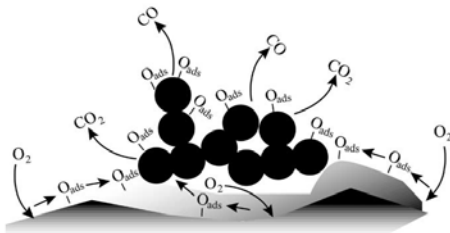
開発品のAg触媒では、Agの表面に存在する活性酸素を利用

Pt触媒が入口温度が520℃程度でススを燃焼されるのに対して、Ag触媒では340℃で燃焼が可能。貴金属コストを90%以上削減。

(http://www.mitsui-kinzoku.co.jp/news/pdf/2008/topics_080423.pdf)

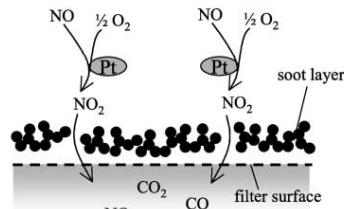
触媒表面でのPM酸化のメカニズム

酸素によるPM酸化除去のメカニズム



触媒表面に吸着し、活性化された酸素種が触媒表面をmigrationし、すずを燃焼する

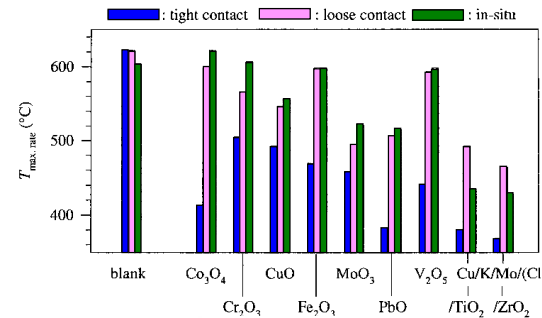
NO₂によるPM酸化除去のメカニズム



Pt触媒により生成したNO₂がすずと接触し、NO₂の高酸化作用により酸化される

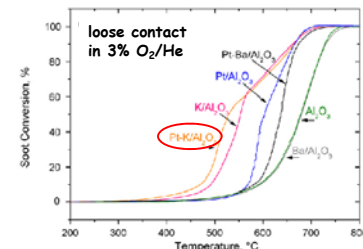
(J.A. Moulijn et al., Catal.Rev., 43, 489 (2001))

PM燃焼用触媒の性能比較

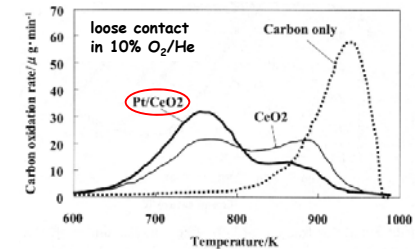


すずと触媒をtight contactさせるとCu/K/Mo系触媒では300℃台ですずを燃焼できるが、実条件に近いloose contactやin-situではすず燃焼には400℃以上が必要

(J.A. Moulijn et al., Catal.Rev., 43, 489 (2001))

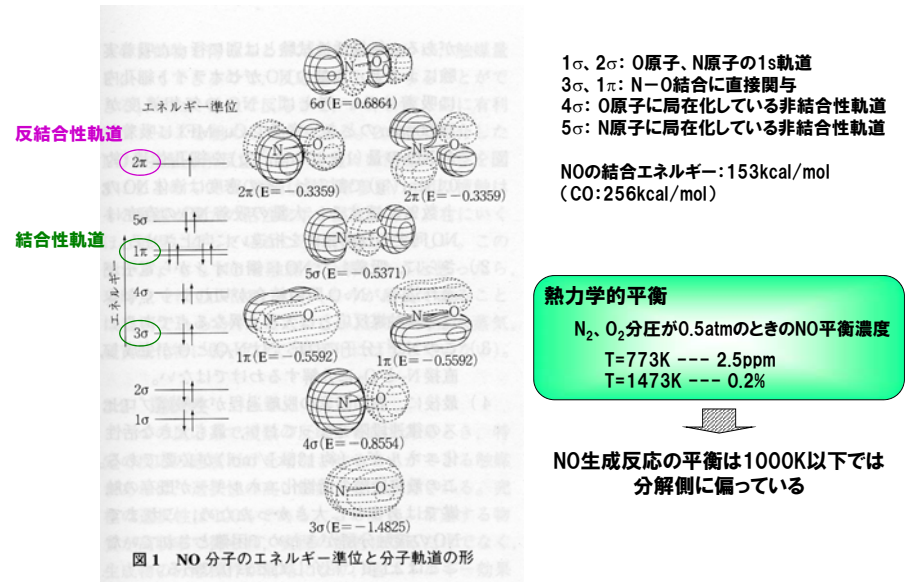


(R. Matarrese et al., Catal.Today, 136, 11 (2008))



(高見明秀、触媒、vol.49 (4), p.297 (2007))

- NOx = NO 及び NO₂
- 燃焼に伴って発生 (NO → (酸化) → NO₂)
 - Fuel NOx: 燃料中の窒素分が発生原因
 - Thermal NOx: 空気中の N₂ と O₂ が化合して発生
- 低減技術
 - エンジンや燃焼器の燃焼改善
 - ディーゼルでは EGR、高圧噴射等
 - トレードオフ問題 (NO ----- PM、熱効率)
 - 排ガス浄化 (NOx 後処理技術)
 - 触媒: 有害物質 (NO) → 無害物質 (N₂): 最も好ましい



熱力学的平衡
 N₂, O₂ 分圧が 0.5 atm のときの NO 平衡濃度
 T = 773K ---- 2.5 ppm
 T = 1473K ---- 0.2%

NO 生成反応の平衡は 1000K 以下では分解側に偏っている

		m.p. / °C	b.p. / °C	
N ₂ O	N=N=O	-91	-88	常温で安定。降温では酸化剤として作用し、金属や炭素と反応する。毒性、刺激性は弱く安全である。
NO	N=O	-164	-152	酸化剤、還元剤として働く。金属を高温で酸化して酸化物をつくり、炭素、リンも NO 中で燃焼する。多くの金属とニトロシル錯体をつくる。常磁性体である。毒性が強く、生体内では、血液に入り中枢神経系に影響を及ぼす。
N ₂ O ₃	<chem>O=N-N=O</chem>	-101	3	気体は赤褐色で液体および気体は青色である。気体では、1気圧、25°C で 10.5% が NO と NO ₂ に解離している。水溶液中では硝酸と NO になる。
NO ₂	<chem>O=N=O</chem>	(液体、固体では N ₂ O ₄)		NO ₂ の固体、液体、気体 (常温) では、2 分子会合して N ₂ O ₄ として存在するが、化学的な性質は N ₂ O ₄ と同様である。気体は赤褐色。Cu、Co、Ni などは常温で NO ₂ を吸収し、高温では酸化剤となる。Hg、Pb とは常温で硝酸塩をつくる。水と反応して亜硝酸および硝酸をつくる。NO ₂ は毒性が強く、主に肺組織に障害を与え、呼吸器感染抵抗力の低下を引き起こす。
N ₂ O ₄	<chem>O=N-N=O</chem>	-11.2	21.1	
N ₂ O ₅	<chem>O=N-O-N=O</chem>	41	45	吸湿性で水に溶けて硝酸になる。常温でもゆっくりと NO ₂ と O ₂ に分解する。強い酸化剤でベンゼンをニトロ化する。

NO 酸化: R = kP₂NoP₀₂ ----- 1000ppm NO in Air at 773K
 ⇒ 16~16% の NO が NO₂ に酸化

- NOx の吸収・吸着
 - 湿式 NOx 除去 (e.g. オゾン酸化 + 水への吸収)
 - 吸収剤 / 吸着剤による除去
→ 吸収剤や吸着剤などを処理するための後処理が必要
- 触媒による NOx の N₂ への変換
→ 現実的に実現可能な手法
 - NO 還元法: NO + 還元剤 - (触媒) → N₂ + 還元剤酸化物
 - 酸素の共存状況による分類
 - 非選択的還元 (NSCR): 酸素非共存下でのみ NO を還元 ← ガソリン自動車三元触媒
 - 選択的還元 (SCR): 酸素共存下でも NO を還元 ← ディーゼル排ガス NOx 除去触媒技術
 - NO 直接分解: 2NO - (触媒) → N₂ + O₂
- その他
 - 光・電気・プラズマ等、物理的方法による NOx 除去技術

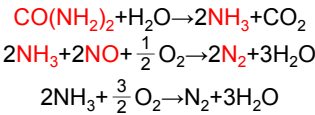
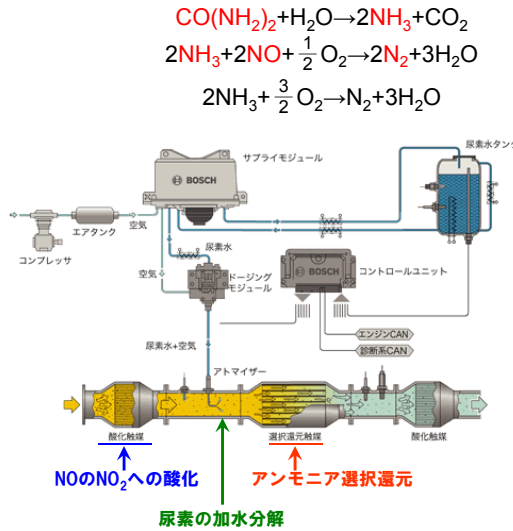
尿素選択還元法

【特長】

- エンジン側は高温燃焼
→ 燃費向上とPM低減
- SCR触媒はV₂O₅-TiO₂系、ゼオライト-ベースメタル系
- 大型トラックで一部実用化
- 定置式エンジン用

【課題】

- 乗用車搭載には小型化
- 尿素供給のインフラ整備



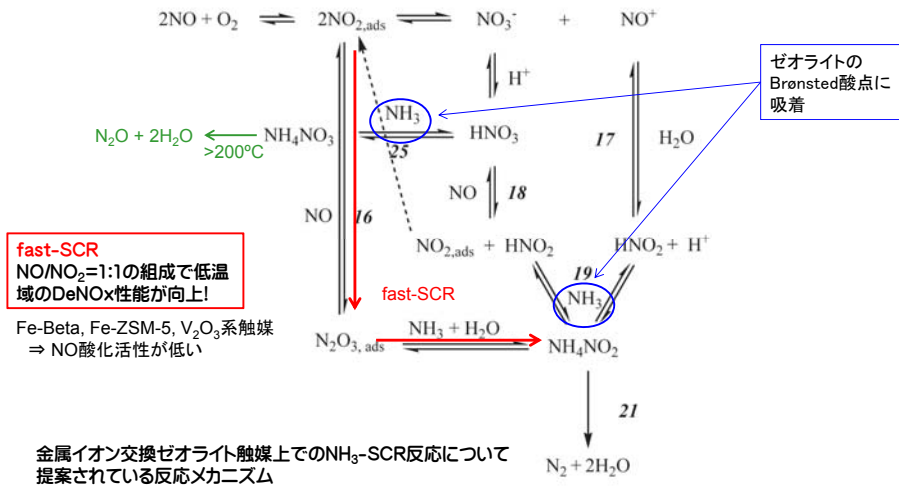
<http://www.bosch.co.jp/diesel/environment/part-03.asp#>

触媒種	耐熱性	耐硫黄性	耐HC被毒	低温活性	高温活性	備考
V ₂ O ₅ /TiO ₂	×	◎	○	△	○	・固定発生源用 ・指定6元素を使用
Cu-zeolite	◎	△	△	◎	△	・指定6元素を使用
Fe-zeolite	○	○	△	○	◎	・日本での現行触媒

* 指定6元素: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu
(国交省ガイドラインにより排出してはならない元素)

(2009 JSAE Symposium資料より)

尿素SCRの反応メカニズム

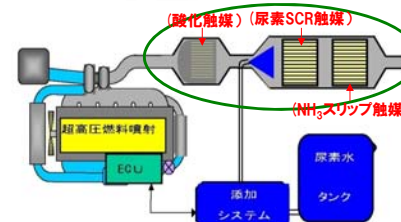
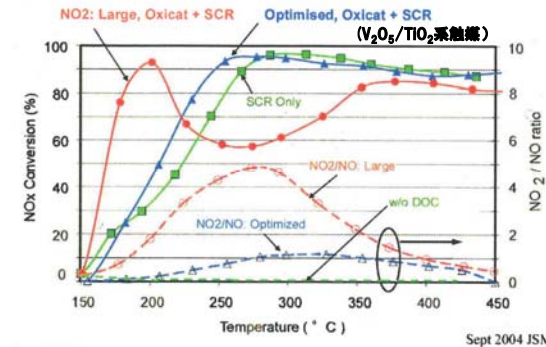


fast-SCR
NO/NO₂=1:1の組成で低温域のDeNO_x性能が向上!

Fe-Beta, Fe-ZSM-5, V₂O₅系触媒
⇒ NO酸化活性が低い

金属イオン交換ゼオライト触媒上でのNH₃-SCR反応について提案されている反応メカニズム

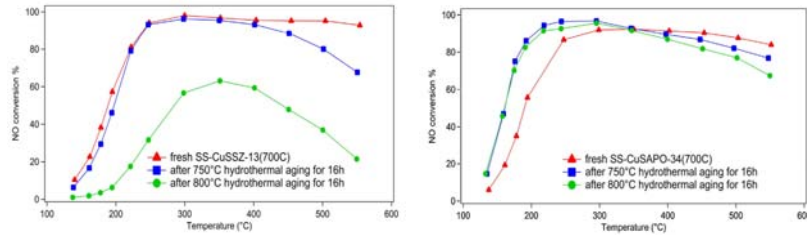
尿素SCRにおけるNO₂の重要性



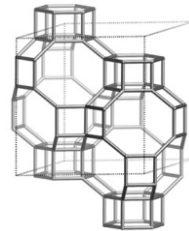
前段の酸化触媒でNOを酸化
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Fast SCR: NOとNO₂の混合物が早く還元
 $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

尿素SCR触媒の最近の動向



(Reaction gas: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O, N₂ balance, 240,000h⁻¹)
(aging conditions: 10% H₂O, 10% O₂, N₂ balance, 240,000h⁻¹)



★ 従来からのBetaやZSM-5などのゼオライトに代わり、チャバサイト構造のSSZ-13やSAPOが有効なゼオライトとして注目されている。

(D. Wang et al., Appl. Catal. B, 165 (2015) 438) 29

尿素SCRシステムの問題点

試験車	A	B	C	D	E
排気量 (L)	13.1	13.1	13.1	9.2	12.9
走行距離 (km)	319,791	151,636	595,670	248,118	308,873
NOx排出値 注1) (g/kWh)	5.78	3.93	6.18	6.60	6.38
NH ₃ 排出値 (g/kWh)	1.35	0.66	0.97	0.83	0.24
N ₂ O排出値 (g/kWh)	0.72	1.23	0.63	1.61	0.22
310N ₂ O/CO ₂ 注2) (%)	34	59	30	60	11

注1) 規制値は単体で2.7g/kWh、車種平均で2.0g/kWh

注2) N₂O生成による温室効果ガス排出量の増加分

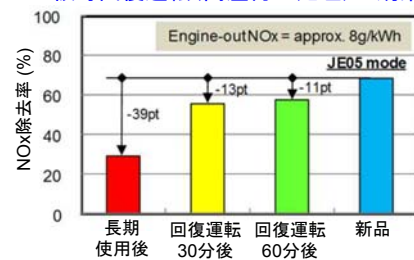
規制値を大幅に上回るNOxやNH₃、N₂Oが排出

(第十一次答申資料より)

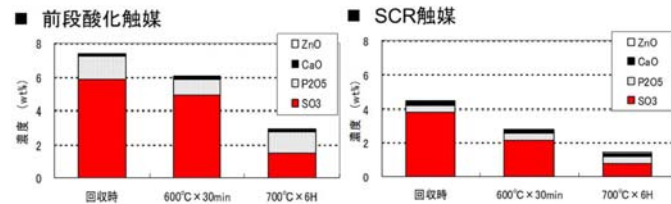
尿素SCRシステムの問題点

・排ガス中の高沸点HCが吸着し各触媒の働きを阻害。
→被毒回復運転(高温再生処理)で解消可能。
・高温再生処理でも活性は完全回復せず。

被毒回復運転(高温再生処理)の効果



触媒表面の含有成分分析



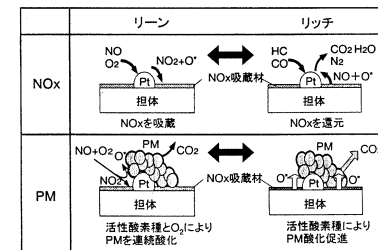
・SやPの付着が確認 → 劣化原因の可能性 → 対策が急務

(第十一次答申資料より)

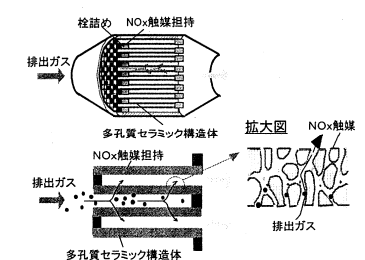
実用化技術の例

DPNRシステム(トヨタ自動車) (Diesel Particulate NOx Reduction)

DPNRの浄化メカニズム



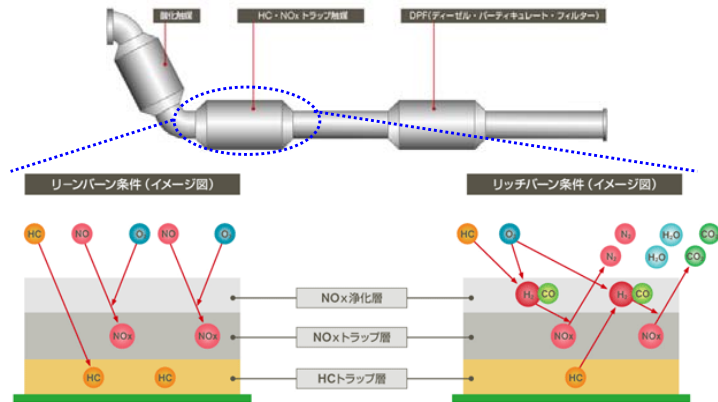
DPNR触媒の構造



【特徴】

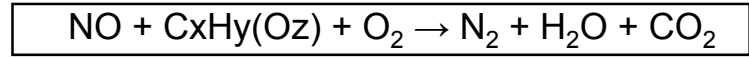
- 触媒担体にAl₂O₃に加えてCeO₂を利用して、PtとCeO₂のシタリングを抑制
- DPNRの前に設置したLNT (Lean NOx Trap) の硫黄被毒からの回復性能は、LNTの前段に酸化触媒を設置し、触媒担体にTiO₂を含有させることにより向上
- 還元剤の軽油を排気管内に噴射する制御と燃焼制御での排気中の酸素低減の組み合わせにより、排気温度が低温(330°C)においても高いNOx還元率を達成

HC・NOxトラップ触媒システム



- 1) NOを酸化してNOxをトラップ層に吸着させる
- 2) HCをHCトラップ層に吸着させる
- 3) HCと共に排出量をコントロールされた微量のO₂を供給することで、NOx還元剤としてより効果的なH₂とCOを生成し、高効率でNOxを還元浄化する

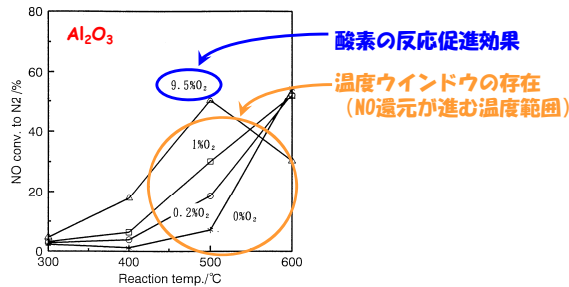
(http://www.nissan-global.com/JP/NEWS/2007/_STORY/070806-01-j.html)



- 1985以前
 - 「酸素雰囲気下でNOを選択還元できるのはNH₃のみ」
- 1980年代後半
 - 特許出願 (Volkswagen、トヨタ)
- 1990 (本反応を学術的に確認)
 - 金属イオン交換ゼオライト触媒 (岩本ら、Heldら)
 - プロトン型ゼオライト触媒 (産総研 浜田ら)
 - アルミナ等酸化物系触媒 (産総研 浜田ら)
- 1993
 - 担持貴金属触媒

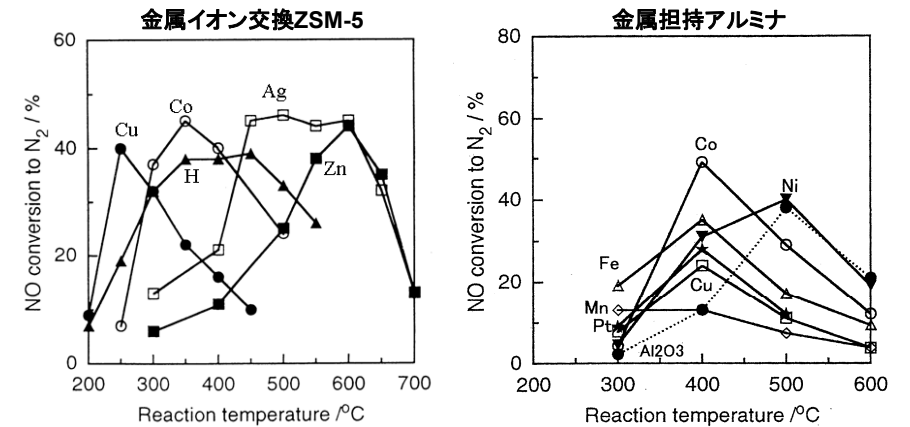
炭化水素類によるNO選択還元の特徴

- 共存酸素によるNO還元促進
 - 低温で酸素がNO還元を促進する
- 温度ウインドウの存在
 - NO還元が進む特定の温度領域が存在



NO=1000ppm, C₃H₈=650ppm, O₂=0-9.5%, W/F=1g/s/cm₃

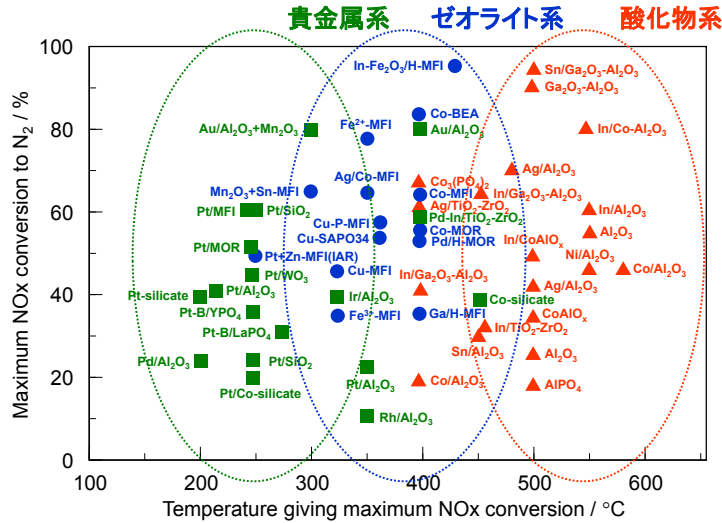
ゼオライト系、アルミナ系触媒の活性



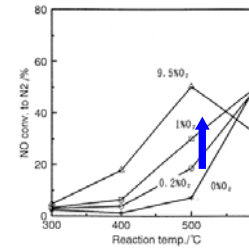
NO=1000ppm, C₂H₄=250ppm, O₂=2%, W/F=0.2g/s/cm₃

NO=1000ppm, C₃H₈=330ppm, O₂=10%, W/F=1.0g/s/cm₃

金属をイオン交換したゼオライトや金属担持アルミナが高いNO還元活性を示す。触媒担体としてゼオライトやアルミナが有効。



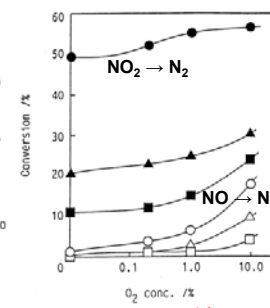
酸素のNO還元促進



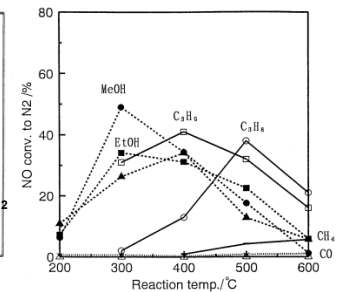
温度ウインドウの存在

NO or NO₂ = 1000ppm, C₃H₆ = 650ppm, O₂ = 1-10%, W/F = 1 gscm⁻³.

NO₂の高い反応性

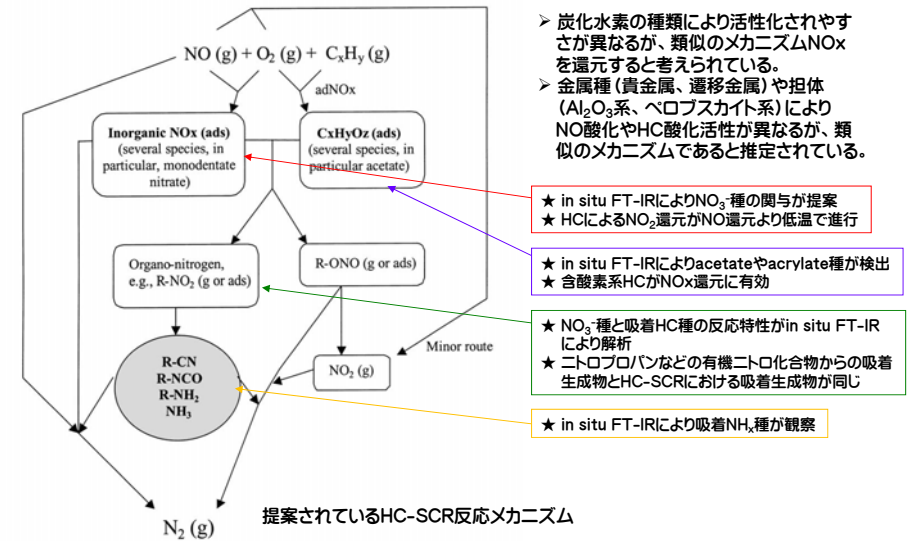
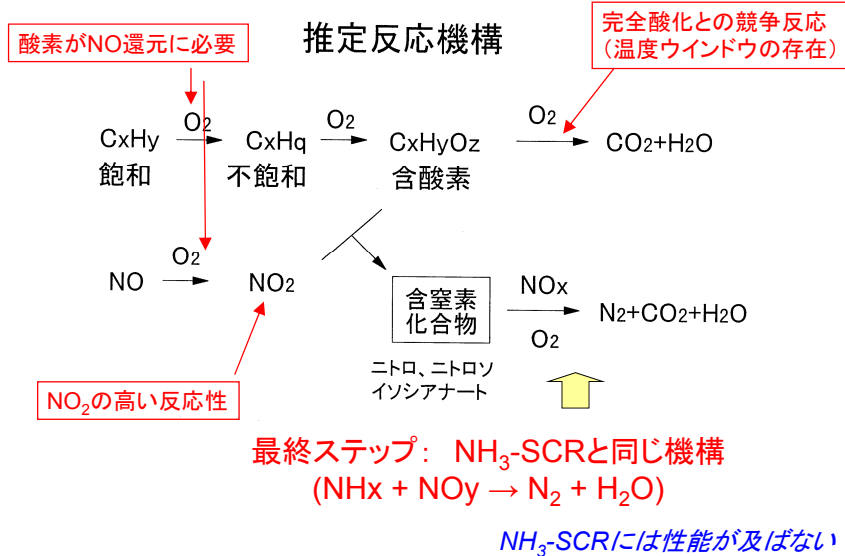


各種還元剤の性能



- 種々の炭化水素や有機化合物が還元剤として有効
- 還元温度: アルコール < 不飽和HC < 飽和HC < メタン

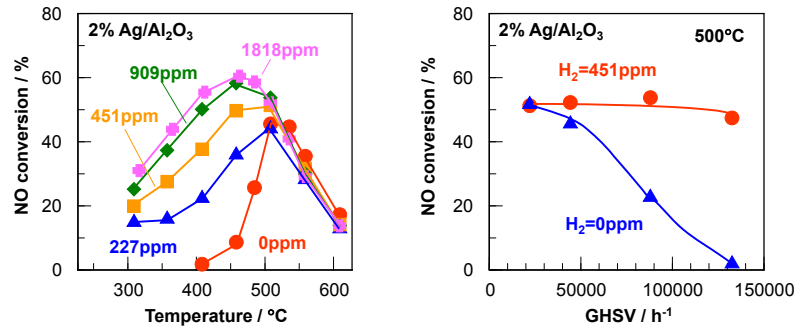
NO = 1000ppm, O₂ = 10%, W/F = 1 gscm⁻³.



- 炭化水素の種類により活性化されやすさが異なるが、類似のメカニズムNO_xを還元すると思われる。
- 金属種(貴金属、遷移金属)や担体(Al₂O₃系、ペロブスカイト系)によりNO酸化やHC酸化活性が異なるが、類似のメカニズムであると推定されている。
- ★ in situ FT-IRによりNO₂種の関与が提案
- ★ HClによるNO₂還元がNO還元より低温で進行
- ★ in situ FT-IRによりacetateやacrylate種が検出
- ★ 含酸素系HCがNO_x還元有効
- ★ NO₂種と吸着HC種の反応特性がin situ FT-IRにより解析
- ★ ニトロプロパンなどの有機ニトロ化合物からの吸着生成物とHC-SCRにおける吸着生成物が同じ
- ★ in situ FT-IRにより吸着NH₃種が観察

炭化水素類によるNO選択還元における新しい展開

Ag/Al₂O₃上でのC₃H₆によるNO選択還元におけるH₂の共存効果



- HC-SCRにおける水素による反応促進効果はAg/Al₂O₃に特有の現象。
- 実用的に、また学術的にも興味深い現象のため世界中で研究が実施された。

最近ではメタノール(0.2%程度)添加による促進効果も報告 (Appl.Catal.B,160-161 (2014) 356)

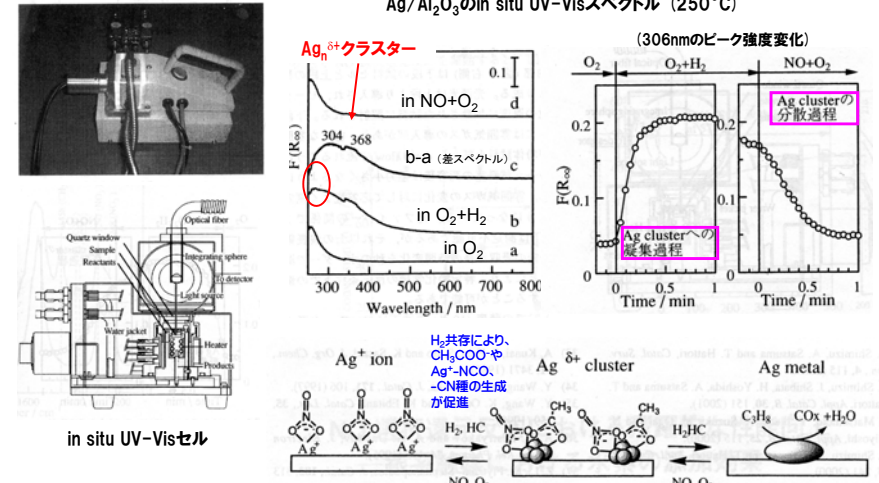
[NO=91ppm, C₃H₆=91ppm, O₂=9.1%, H₂O=9.1%, GHSV=44000h⁻¹]

(S. Satokawa, Chem.Lett., 294 (2000)) 41

炭化水素類によるNO選択還元における新しい展開

Ag/Al₂O₃上での炭化水素によるNO選択還元におけるH₂の共存効果

Ag/Al₂O₃ in situ UV-Visスペクトル (250°C)

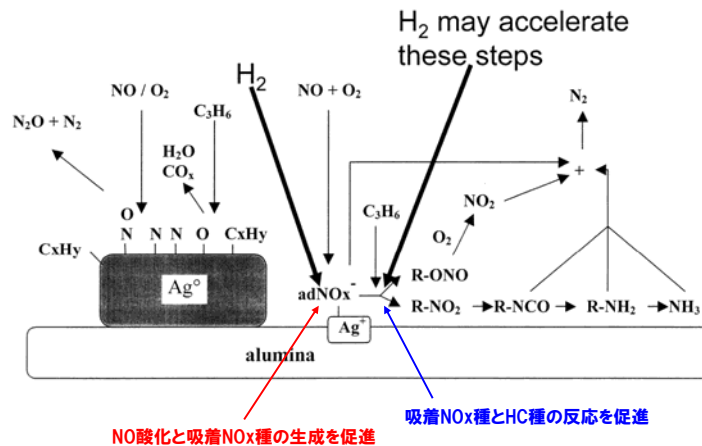


提案されているAg/Al₂O₃触媒上でのNO選択還元反応における共存H₂の効果

(清水、薩摩ら、表面, 42 (2004) 266) 42

炭化水素類によるNO選択還元における新しい展開

Ag/Al₂O₃上でのH₂共存下での炭化水素によるNO選択還元の反応機構



NO酸化と吸着NOx種の生成を促進

吸着NOx種とHC種の反応を促進

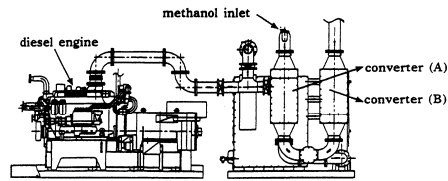
(R. Burch, Catal.Rev., 46 (2004) 271) 43

炭化水素によるNO選択還元の実用化研究

- 定置式ディーゼルエンジン
 - 純アルミナ触媒(当グループ、コスモ等)
 - 銀アルミナ触媒(旧資環研、リケン)
- ガスエンジン・ガス燃焼器
 - アルミナ、コバルトアルミナ触媒(大阪ガス)
 - コバルトベータゼオライト(大阪ガス)
 - 銀アルミナ触媒(東京ガス)
- リーンバーンガソリン車
 - イリジウム含有三元触媒(マツダ)
 - イリジウム系触媒(三菱-日本触媒)
- ディーゼル車
 - 一部実用化!(日野自動車)

44

アルミナ触媒を用いる定置式ディーゼルエンジン脱硝システム
～ 純アルミナ触媒・メタノール還元剤 ～

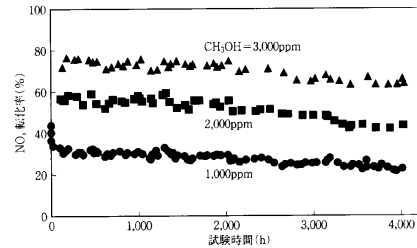


200kW級コジェネディーゼルエンジン



純アルミナ触媒

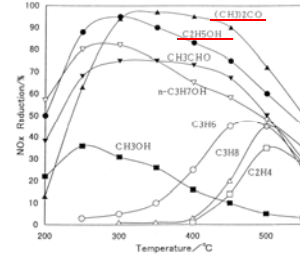
4000時間までの耐久性評価を実施し、実用的に十分な性能を有することを確認



物質研ーコスモー堺化学ーヤンマー

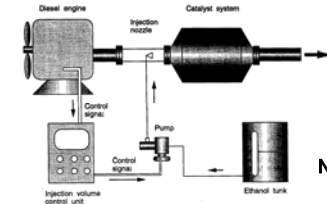
定置式ディーゼルエンジン脱硝システム
～ 銀/アルミナ触媒・エタノール還元剤 ～

エタノールやDMEを還元剤として高いNO除去性能を発揮

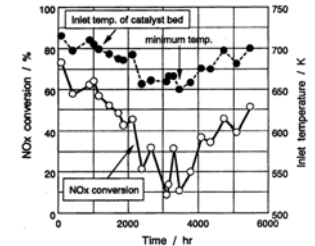


Ag/Al₂O₃のNO除去性能に及ぼす還元剤種類の影響

環境研ーリケン



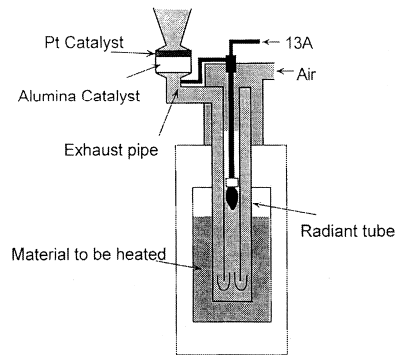
固定発生源用 NOx除去システム



NO浄化率は触媒温度に敏感であるが、温度制御を厳密にすることで長期耐久性があることを確認

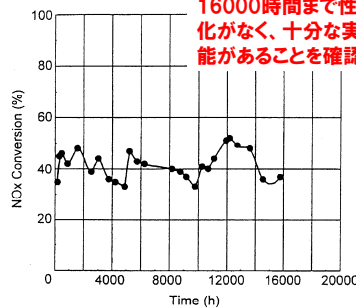
耐久試験結果

高温ガス燃焼器用脱硝触媒
～ アルミナ触媒・プロパン還元剤 ～



NO_x reduction system for a radiant tube.

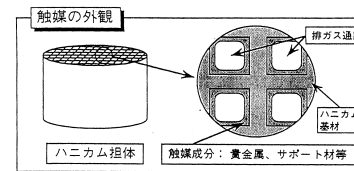
16000時間まで性能劣化がなく、十分な実用性能があることを確認



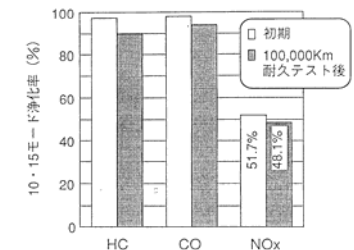
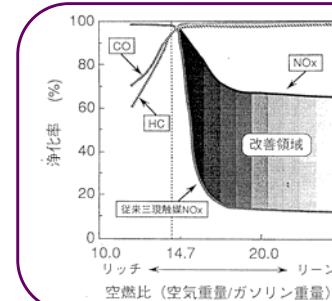
Progress of the field test (cobalt-loaded alumina catalyst).
GHSV=7,000h⁻¹, ratio of reductant to fuel=5%,
temperature of catalyst=510~540°C.

大阪ガス

イリジウム含有三元触媒(マツダ)(1994)



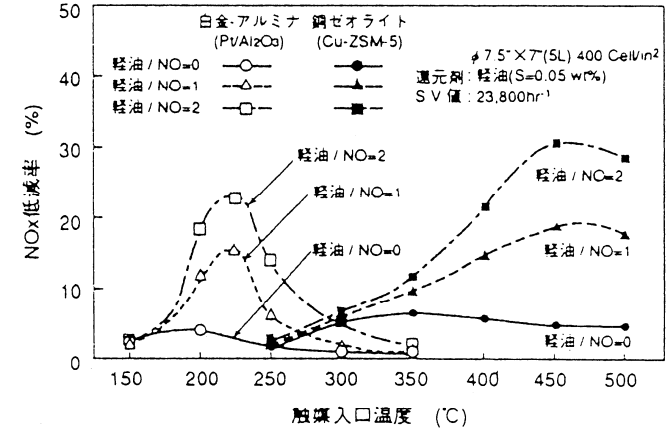
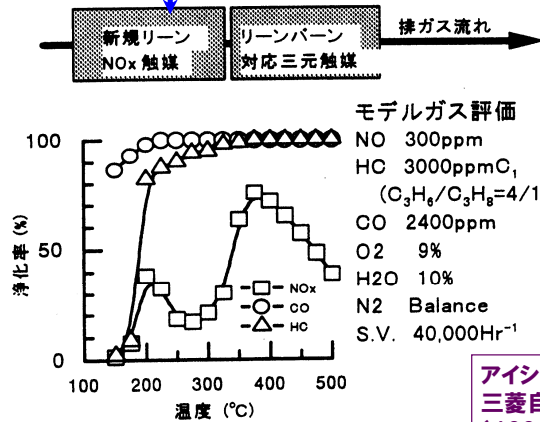
	一般的三元触媒	Z-リーン用触媒
貴金属成分	白金(Pt)	白金(Pt) イリジウム(Ir)
	ロジウム(Rh)	ロジウム(Rh)
サポート材	アルミナ	ゼオライト
添加剤		添加剤



リーン条件におけるNOx除去率が大きく改善

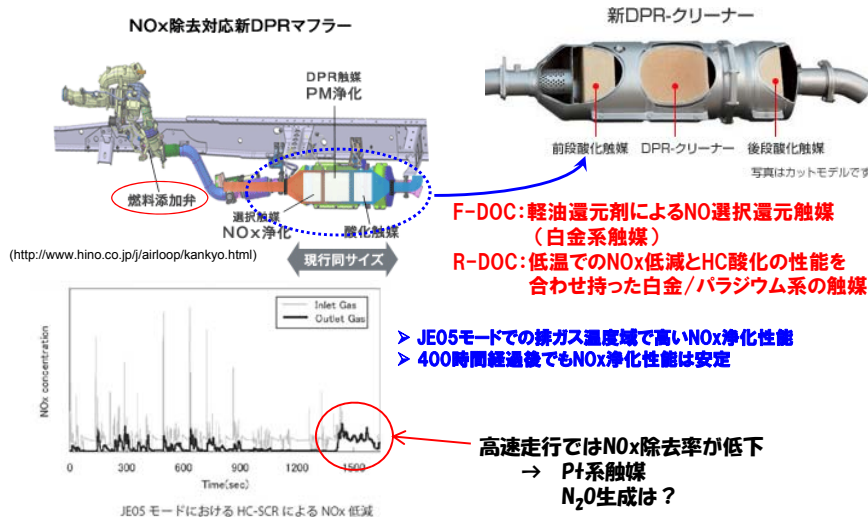
イリジウム系触媒(三菱-日本触媒)(1994)

Ir/BaSO₄触媒:SO₂被毒なし



エンジン実機によるNOx低減の効果

尿素を使わないNOx除去対応「新DPRマフラー」(日野自動車)



開発上の問題点

- 高い活性と耐久性
 - 100°C~550°Cの広い温度範囲での活性
 - 耐SO₂性
- 還元剤供給の問題
 - Passive SCR: 排ガス中の残存HCを利用
 - NOx低減率が低い
 - Active SCR: 積極的に軽油等を還元剤として添加
 - 燃費低下の問題
- システム的な対応
 - HC、NOx吸着剤の利用