

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820061

研究課題名(和文)ディーゼル自動車用SCRシステムにおける未規制物質の排出量制御手法に関する研究

研究課題名(英文)Study on the method for suppression if unregulated emissions in the SCR system for diesel vehicles

研究代表者

佐藤 進(Sato, Susumu)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50443289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、SCRシステムにおける未規制物質の排出機構解明を目的として、触媒温度、触媒担持金属量、還元剤供給量がNOx浄化効率および未規制物質の排出特性に与える影響を調査した。排気後処理模擬装置を製作し、ZSM-5の銅ゼオライトを用いて試験を行った。その結果、銅担持量が増加すると、最大NOx還元率は減少する傾向にあり、これは触媒へのNOx吸着量が減少するためであった。銅担持量が少ない場合には、COや未規制物質が還元されず排出量として増える傾向となった。これらの結果から、NOx還元率を確保しつつ、CO、未規制物質の排出をある程度抑えるためには、適切な銅担持量が必要であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, for the purpose of clarification of the unregulated emissions in the SCR system, the influence of catalyst temperature, supported metal amount on catalyst and amount of reducing agent for the NOx conversion efficiency and unregulated emissions in the SCR system was investigated. The Exhaust Aftertreatment Simulation Device was designed, and the tests were conducted with Cu zeolite, ZSM-5. As a result, the increase of the amount of Cu made the decrease of the maximum NOx conversion efficiency, because the absorbed amount of NOx into the catalyst was reduced. In the smaller amount of Cu, the CO emission and/or the unregulated emission were increased. From these results, it is clear that the certain amount of Cu is necessary for keeping the higher NOx conversion efficiency and the suppression of CO and unregulated emissions.

研究分野：熱機関

キーワード：排気 後処理 ディーゼルエンジン NOx

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車やハイブリッド自動車が注目を集めている一方で、高効率・低燃費の自動車としてディーゼル自動車も世界的に普及が進んでいる。ただし日米欧をはじめとして、世界における自動車の排出ガス規制は年々強化されており、特にディーゼル自動車に対する規制値は、ガソリン自動車のそれと比較して、達成が厳しい状況にある。また燃費についても基準や規制値が設定され、排出ガス規制の達成と燃費改善の両立には高度な燃焼技術・制御技術が求められる。

ディーゼル自動車では、エンジンから排出される粒子状物質 (PM)、窒素酸化物 (NO_x) について、燃焼技術の改善のみにより同時低減することが困難であるため、排出ガス浄化のために後処理装置が装着される。PM を除去するための DPF (Diesel Particulate Filter) や、 NO_x を浄化するための選択式触媒還元 (SCR: Selective Catalytic Reduction) システムなどがそれに当たる。SCR システムは、システム内に設置した触媒に還元剤を供給することで、そこで生じる反応により排出ガスに含まれる NO_x を浄化する技術である。現在は尿素水を排気管内触媒前に噴射し、尿素水から分解して生じるアンモニアを還元剤として使用し、 NO_x と反応させ浄化する尿素 SCR システムが主流である。

しかしこの尿素 SCR システムには問題点も存在する。つまりアンモニアスリップ (還元反応に使われるアンモニアが反応しきれずに触媒を通過して排出される現象)、尿素水タンク設置による車両重量増加、未規制物質の排出といったことである。現行の排出ガス試験において、規制の対象となっている物質は、一酸化炭素 (CO)、未燃炭化水素 (THC)、PM、 NO_x であるが、尿素 SCR システム内の反応過程でこれらの規制物質以外のものが排出される恐れがあり、大きな問題となっている。未規制物質の中で特に問題視されるものの 1 つが、 CO_2 の約 290 倍の地球温暖化係数を持つ亜酸化窒素 (N_2O) である。

国内外の研究を見ても、尿素 SCR システム搭載自動車の NO_x 浄化効率改善に関する事例は多くあるものの、 N_2O に代表される地球温暖化物質、未規制物質の排出機構解明と低減手法について学術的に調査した事例は極めて少ない。この機構解明と低減手法提案は喫緊の課題である。

2. 研究の目的

SCR システムの評価を考えた場合、触媒材質と還元剤の組み合わせについて念頭に置く必要がある。まず触媒の材質については、現行の尿素 SCR システムではゼオライト系の触媒が多く使われているが、担持する金属種によって反応特性が変化する。また還元剤の種類については、アンモニアを還元剤とする尿素 SCR システム以外にも、自動車燃料に含まれる炭化水素を還元剤として使用する

HC-SCR システムも存在しており、還元剤の種類によっては未規制物質の排出を抑制できる可能性がある。そこで本研究では、SCR システムにおける未規制物質の排出機構解明と低減方法の提案を目的として、触媒温度、排出ガス組成、触媒の材質、担持金属種、還元剤の種類が SCR システムの NO_x 浄化効率、 N_2O に代表される未規制物質の排出特性に与える影響を調査した。

上記の目的を達成するために、SCR システムを再現した排気後処理模擬装置を作成し試験を実施する。この排気後処理模擬装置ではディーゼルエンジンからの排出ガスを再現したモデルガスを触媒に供給するだけでなく、モデルガス組成・流量および触媒温度を過渡的に変化させることが可能である。触媒材質および担持金属種については、SCR 用触媒として広く用いられるゼオライトを用いて銅を担持させたものを用いた。

3. 研究の方法

本研究の目的を遂行するために必要な SCR システムを再現した排気後処理模擬装置には、以下の要件が求められる。

- ・触媒温度、モデルガス組成・流量を高精度で制御でき、かつ過渡的状态変化を与えられること

- ・未規制物質濃度を高精度および高速で計測可能

本研究において構築する排気後処理模擬装置の構成を図 1 に示す。モデルガスはマスフローコントローラにより成分ごとに独立に制御し、流量変化を可能にする。途中流路が 2 つに分かれているが、これらはそれぞれにヒータを内蔵し温度を制御する。さらにヒータ前に設けた流量調整バルブの開度を制御することで、モデルガスに対して時間的な温度変化を与えることが可能である。還元剤は触媒前段においてインジェクタを通して噴射され、触媒に供給される。触媒前段および後段にはサンプリング部があり、それぞれ同時多成分濃度計測が可能なフーリエ変換赤外 (FTIR: Fourier Transform Infra Red) 分析装置に接続される。本研究で使用する FTIR 分析装置には、高速応答であることが求められる。本研究において、触媒の評価として排出ガス中に含まれる水分が必須であるため、 N_2 をキャリアガスとして使用したバブリングによって、水分を供給できるように装置を改良した。

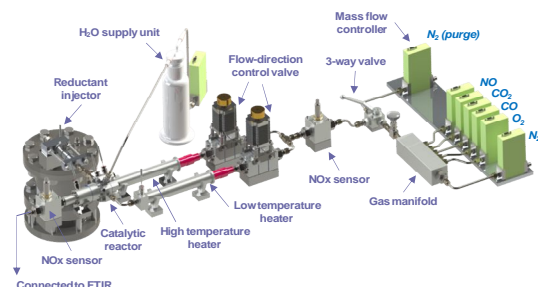


図 1 排気後処理模擬装置

4. 研究成果

本研究では、銅ゼオライト触媒を用いた HC-SCR の NO_x 浄化特性の調査を実施したが、ZSM-5 というゼオライトを用いた。表 1 に実験条件を示す。装置上流より表に示すモデルガスを流し、触媒上に NO_x が飽和状態まで吸着されるのを待ってから、還元剤を噴射した。このとき試験のサイクルは 1 分間であり、それを数サイクル繰り返して NO_x 浄化特性を評価した。還元剤としては n-C₄H₁₀ を使い、噴射弁を用いて触媒に供給した。噴射のパターンは 2 種類使用し、A：サイクル開始時にすべての還元剤量を噴射するパターン、B：サイクル内で繰り返し等間隔噴射するパターンとした。なお今回の評価結果は全て定常状態における試験である。また表 2 に使用した Cu/ZSM-5 の触媒の仕様を示す。3 種類の Cu/ZSM-5 を用意し、性能比較を行った。なお全てペレット状の触媒である。

表 1 本研究における実験条件（定常試験）

Catalyst	Cu/Zelite and Fe/Zelite
Gas concentration	NO 500 ppm, O ₂ 10 %, CO ₂ 12 %, CO 500 ppm, H ₂ O 6 %, Balance N ₂
Catalyst inlet temperature, $T_{cat in}$ [°C]	150 ~ 450 (50 step)
GHSV, SV [1/h]	25,000
HC/NO _x molar ratio, X_{HC/NO_x} [mol/mol]	1.3, 2.5 and 6.2
Injection strategies	A and B
Catalyst volume, V_{cat} [cc]	8.0 (Pellets)
Reducing agent	n-C ₄ H ₁₀
1 Cycle duration [s]	60 (repeat 5 cycle)

表 2 本研究で使した Cu/ZSM-5

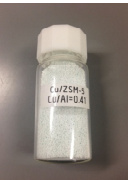

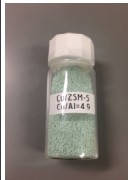
	Cu/ZSM-5 (1)	Cu/ZSM-5 (2)	Cu/ZSM-5 (3)
Cu content (wt. %)	1.0	2.0	11.0
Cu content (mmol/g)	0.161	0.310	1.990
Cu/Al	0.41	0.762	4.9
Al (mmol/g)	0.393	0.407	0.407
Cu/Al	0.41	0.762	4.9
			

図 2 ~ 4 に、試験の結果を示す（図 2：Cu/ZSM-5 (1)、図 3：Cu/ZSM-5 (2)、図 4：

Cu/ZSM-5 (3)）。いずれの図においても、触媒入口温度に対する NO_x 浄化率を示す。いずれの触媒においても、350 ~ 400 の温度域に浄化率の最大値を持つ。また供給する還元剤量（HC/NO_x 比）よりも、還元剤を供給する噴射パターンの方が NO_x 浄化率に対する影響が大きく、供給量を増加させ、かつ等間隔噴射する B パターンにおいて、最も NO_x 浄化率が上がることが分かる。また触媒間で比較すると、Cu 担持量が大きくなるほど、ピークの NO_x 浄化率が低くなっていくことが分かる。これは別途解析した NO_x 吸着量の解析結果から、Cu 担持量が少ない触媒の方が、吸着量が大きくなるためであることが明らかになっている。

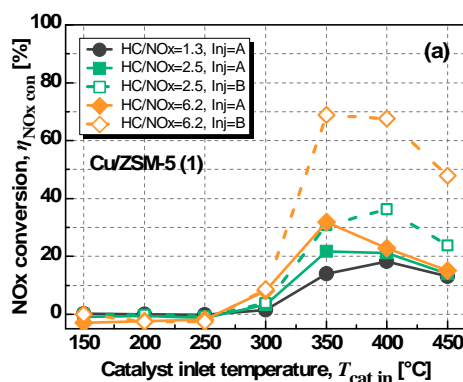


図 2 Cu/ZSM-5(1)の NO_x 浄化特性

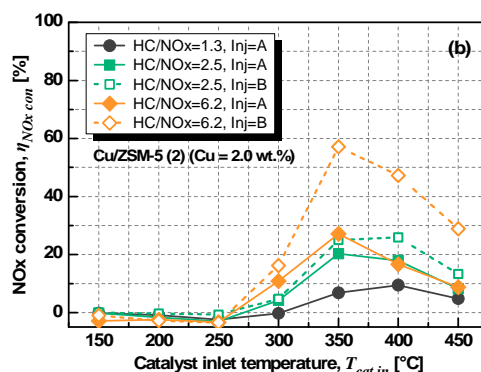


図 3 Cu/ZSM-5(2)の NO_x 浄化特性

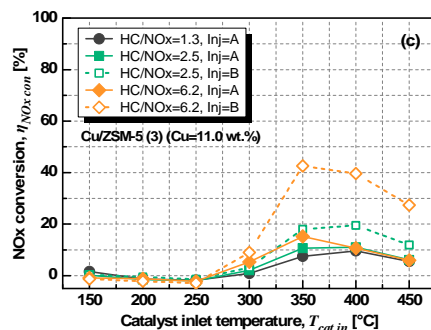


図 4 Cu/ZSM-5(3)の NO_x 浄化特性

これらの結果からだけ見ると、Cu 担持量が少ない方が高性能のように思われる。しかし FTIR 計測によって CO の履歴を計測した結果からすると、そうとは言えないことが分かる。

図5に示したのは、Cu/ZSM-5(1)、Cu/ZSM-5(3)のCOの浄化特性を示したものである。図5より、Cu担持量の少ない(1)では値が負になっており、COが触媒上で反応しきらずに排出されることを示している。この結果より、COが触媒上で完全に反応し、排出されないようにするためには、一定のCu担持量が必要であることが明らかになった。

一方で未規制物質の排出量についてFTIR計測した結果では、今回の試験条件においてはN₂Oなどの未規制物質はほとんど確認されなかった。

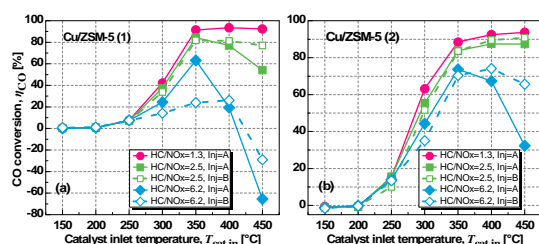


図5 CO浄化率の比較：Cu/ZSM-5(1)，(3)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計5件)

- (1) Kyungseok Lee, Yuya Ogita, Susumu Sato and Hidenori Kosaka, “NO_x Reduction with the HC-SCR System over Cu/Zeolite Based Catalysts”, SAE/JSAE 2015 Fuels, Powertrains and Lubricants meeting, JSAE 20159058, SAE 2015-01-2012 (2015)
- (2) 李 炅錫, 荻田裕矢, 佐藤 進, 小酒英範 “Cu/zeolite 触媒系のHC-SCRシステムにおけるNO_x浄化性能に関する研究”, 自動車技術会 2015 年春季学術講演会 (2015 年)
- (3) Susumu Sato, Kyungseok Lee, Yuya Ogita and Hidenori Kosaka, “Research on Improvement of NO_x Reduction Efficiency in HC-SCR System”, 5th BIT-TIT Joint Workshop on Mechanical Engineering, pp.142-150 (2014)
- (4) 荻田裕矢, 李 炅錫, 佐藤 進, 小酒英範, “ゼオライト系触媒を用いたSCR排気後処理システムの過渡制御に関する研究”, 2014 年度自動車技術会関東支部学術研究講演会 (2015 年)
- (5) 佐藤 進, 荻田裕矢, 李 炅錫, 小酒英範, “HC-SCR システムのNO_x浄化効率改善に関する研究”, 第25回内燃機関シンポジウム (2014 年)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 進 (Sato, Susumu)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50443289

(2)研究分担者

研究者番号：

(3)連携研究者

研究者番号：