

研究報告

直噴ガソリンエンジンシステムにおけるNO_x浄化技術 - 酸素吸蔵能強化NO_x吸蔵還元型触媒の特性と最適燃焼制御法 -

久保修一，政所良行

NO_x Reduction Technology in Direct Injection Gasoline Engine System - Characteristic of OSC-Enhanced NSR Catalyst and Optimization of Rich Spike Combustion

Shuichi Kubo, Yoshiyuki Mandokoro

要 旨

直噴ガソリンエンジンを用いたNO_x吸蔵還元型触媒の性能（NO_x還元効率および硫黄被毒再生能力）向上に関する検討を実施した。

排気システム配置とNO_x浄化との関係解析より、NO_x還元効率の向上に対して、H₂はCOよりも高い還元剤としての能力を示した。この結果を基にして、水素をNO_x吸蔵還元型触媒上で作り出すために、セリアを利用した水性ガス反応（CO+H₂O→CO₂+H₂）の促進を試みた。

セリアにより酸素吸蔵能を強化したNO_x吸蔵還

元型触媒は、Rich Spike期間中において貴金属の活性化に寄与する発熱とNO_xの還元効率を向上させるH₂の生成を示した。

このNO_x吸蔵還元型触媒は、Rich Spike燃焼の最適化により、基準触媒に比べ最大で30%のNO_x浄化率の向上を示した。硫黄被毒再生に対してもRS燃焼と組み合わせることにより、セリアの酸素吸放出特性を利用した触媒の急速昇温が可能となり、従来制御法に比べ大幅な硫黄脱離促進を実現した。

キーワード

ガソリンエンジン，窒素酸化物（NO_x），NO_x吸蔵還元型触媒，セリア（CeO₂），酸素吸蔵能，水素（H₂），硫黄酸化物（SO_x）

Abstract

The improvement in the performance of the NO_x storage-reduction (NSR) catalyst with a direct-injection gasoline engine has been examined.

It has been clarified that H₂ has the ability to act as a higher reducing agent than CO for improvement of the NO_x reduction efficiency by analyzing the relationship between the after-treatment configuration and NO_x reduction. To produce H₂ on the NSR catalyst, the promotion of the water gas shift reaction (H₂O+CO = CO₂+ H₂) using ceria (CeO₂) was attempted. An increase in the ceria content in the NSR catalyst caused enhancement of the oxygen storage capacity (OSC).

The OSC-enhanced NSR catalyst during a rich spike period showed the characteristic of the production of high heat release and the generation of H₂. It was postulated that the high heat release would contribute to the activation of the precious metals on the catalyst.

This OSC-enhanced NSR catalyst showed that the NO_x conversion was improved by 30% compared to the standard NSR catalyst by optimizing the rich spike conditions. With the combination of the OSC-enhanced NSR catalyst and the rich spike combustion, the desulfation was more significantly promoted by a rapid catalyst temperature rise.

Keywords

Gasoline engine, Nitrogen oxides, NO_x storage-reduction catalyst, Ceria, Oxygen storage capacity, Hydrogen, Sulfur oxides

1. はじめに

近年の省資源化や環境問題からガソリンおよびディーゼルエンジン車に対する高効率 & 低エミッション化への要求は非常に高まっている。特に、大気環境改善のためのエミッション低減に関しては、世界的規模での排気規制強化が急速に進められている。(日本：JULEV規制，米国：LEVおよびLEV II規制，欧州：Step IVおよびStep V規制)

トヨタ自動車では、高効率と低エミッションの両立を実現するための車両として直噴ガソリンエンジン車の開発を進め、市場に投入してきた。この希薄燃焼を利用した直噴ガソリンエンジンでは、希薄燃焼時に生成するNO_xの高効率浄化に対して、NO_x吸蔵還元型触媒（以下、NSR触媒）が用いられ、重要な役割を果たしている^{1, 2)}。しかし、将来のさらに厳しい排気規制に対応していくためには、今以上のNSR触媒に対する性能向上が求められている。特に、NO_xの吸蔵 & 還元効率向上とSO_xによるNO_x吸蔵能力低下防止が重要な検討課題である。

NSR触媒は、ガソリンエンジン車だけでなくディーゼルエンジン車に対しても有効なNO_x浄化触媒であるため、上記の検討課題を解決するための研究は日米欧で精力的に進められている³⁻⁶⁾。

本研究は、触媒単体の特性把握だけではなく、触媒の持つ特性を最大限に引き出すためのエンジン燃焼制御との組み合わせによるシステム全体を通じた排気浄化法の検討を実施している⁷⁾。

本研究報告では、NO_x還元効率向上要因の抽出、この向上要因を利用するための触媒性状の明確化およびNO_x還元からSO_x脱離までを促進させるためのエンジン燃焼制御法について検討した点を述べる。

2. 実験装置および方法

NSR触媒の評価およびエンジン燃焼制御法の検討に用いたエンジン - 排気浄化システムをFig. 1に示す。エンジンは、市販の4気筒直噴ガソリンエンジン（排気量：2000cc）を用いた。排気系は、排気ポート直下にスタートアップコンバータ（容量：0.5リットル*2個，Pd系触媒）が設置され、スタートアップコンバータ（以下，S/C）の下流1m位置にNSR触媒が設置されている。

基準触媒として使用したNSR触媒は、市販の直噴ガソリンエンジン車に搭載されているものを使用した（触媒容量：1.3リットル）。酸素吸蔵能を強化したNSR触媒は、基準触媒のセリア混合量を増加させた2種類（酸素吸蔵能強化NSR触媒AおよびB）を使

用した（セリア混合量以外の触媒性状は、基準触媒と同じ）。これら3種類のNSR触媒の酸素吸蔵能力は、基準触媒 < 酸素吸蔵強化NSR触媒A < 酸素吸蔵強化NSR触媒Bの順である。

排出ガスのサンプリングは、エンジン排気マニホールド集合部（スタートアップコンバータ入口）、NSR触媒の入口および出口の3箇所で実施した。THC, CO, CO₂, NO_xおよび空燃比の定常測定は自動車排出ガス分析装置（HORIBA製，MEXA-9100）を使用し、SO_xの測定はSO_x分析装置（Best Sokki製，BEX-1400SP）を使用した。H₂濃度測定には、ガスクロマトグラフ装置（Hewlett Packard製，HP6890，検出器：TCD）を用いた。

排出ガス温度は、S/C上流5cm位置およびNSR触媒の上下流15cm位置においてφ=1.6mmシース型K熱電対を用いて測定した。触媒床温度は、NSR触媒の前後端面から5cm位置および中心にφ=0.5mmシース型K熱電対をハニカムの中心セル内に挿入して測定した。

NSR触媒のNO_x浄化特性評価は、Fig. 2に示すように3種類の方法で実施した。第1の方法は、Fig. 2(a)に示すようにリーン定常運転時に1分間のリッチ燃焼（A/F=12）を実施し、NSR触媒に吸蔵されているNO_xを全て還元した後、再度リーン定常運転に戻した時にNSR触媒がNO_xを再吸蔵する飽和NO_x吸蔵量を測定するものである。第2の方法は、Fig. 2(b)に示すようにNSR触媒が飽和NO_x吸蔵状態に達した時点で、任意のリッチ燃焼（A/Fおよびリッチ燃焼期間）を行

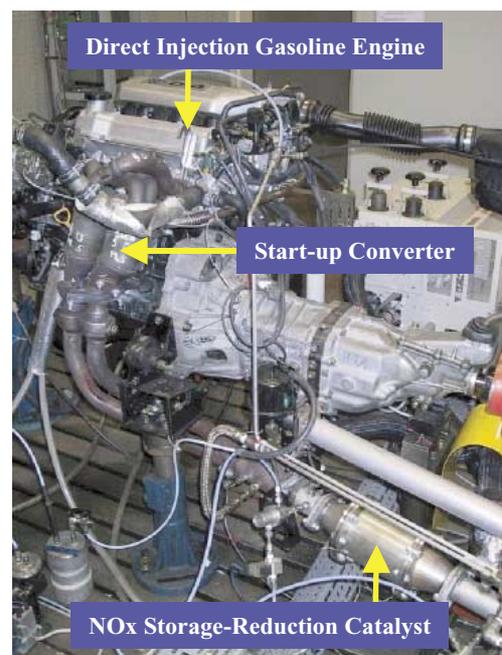


Fig. 1 Engine exhaust system for engine bench test.

い、リッチ燃焼終了後から1分間のNO_x再吸蔵量を測定するものである。第3の方法は、Fig. 2(c)に示すようにNSR触媒が飽和NO_x吸蔵状態に達した時点で、1分間隔でリッチ燃焼 (A/F=10~12) を任意の期間で繰り返し実施し、NSR触媒の上流および下流位置でのNO_x濃度より、NO_x浄化率を測定するものである。

NSR触媒に吸蔵されたSO_xの脱離特性の評価は、高硫黄ガソリン (S=500ppm含有) を用いたエンジン実験において、予めNSR触媒に所定量 (今回の実験では、3.6g) のSO_xを吸蔵させたものを用いて、硫黄脱離のためのエンジン燃焼制御を実施し、NSR触媒の下流位置におけるSO_x濃度測定で実施した。

今回の検討における主要エンジン運転条件をTable 1に示す。

3. 結果および考察

3.1 還元剤種とNO_x浄化

NSR触媒は、希薄燃焼時にエンジンから排出されるNO_xを貴金属経由で吸蔵材に貯め込み、極短時間の燃料リッチ燃焼 (以下、リッチスパイク:RS) 時にエンジンから供給されるCO, H₂, 炭化水素を還元

剤として窒素まで還元することにより、NO_xを浄化している。NO_xの浄化にとって重要なことは、NO_xの吸蔵能力と吸蔵されたNO_xの還元効率の向上である。

NO_xの吸蔵能力は、貴金属の働きと吸蔵された硝酸塩の温度安定性が鍵を握り、触媒性状の影響が強い。これに対し、吸蔵されたNO_xの還元効率は、還元剤濃度や還元剤種に左右されるため、排気システム構成の影響を強く受ける。

Fig. 3にNSR触媒の上流にS/Cの設置および非設置によるRS時間とNO_x再吸蔵特性との関係を示す。

RS時間によりNO_x還元特性は、S/Cの有無により逆転する。RS時間が短いとS/C付きのシステムでは、NO_x還元能力が低い。これは、S/Cの触媒が持っている酸素吸蔵能により、RS時に供給される還元剤が酸化されるため、NSR触媒に供給される還元剤量が低下したことによると考えられる。

これに対し、RSが長くなるとS/C付きのシステムの方がNO_x還元能力は高くなる。これは、S/Cにお

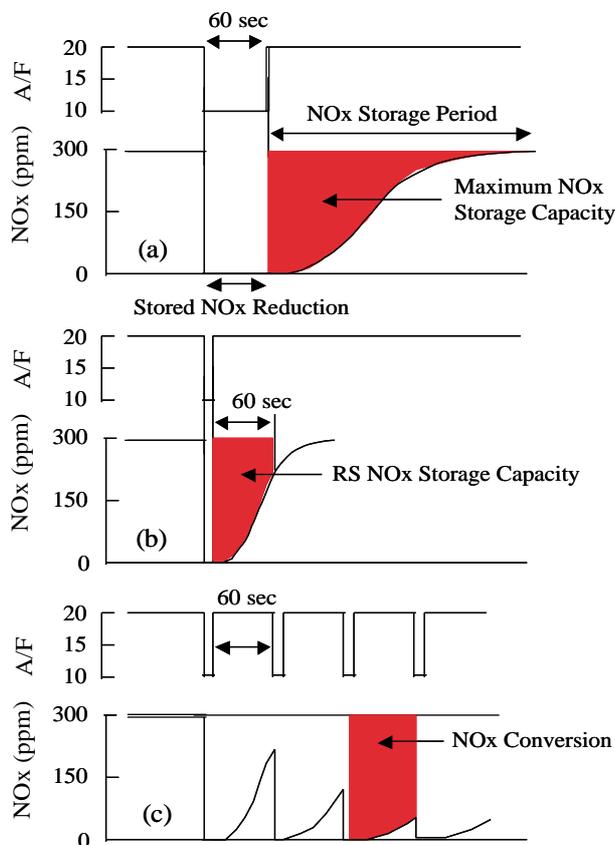


Fig. 2 Methods of performance evaluation of NSR catalyst.

Table 1 Engine operating conditions.

Engine Speed (rpm)	1600 & 2000
Gas Temperature at Inlet of NSR Catalyst	340 ~ 500
Air-Fuel Ratio (A/F) under Lean Burn Condition	20 ~ 25
Rich Spike (RS) A/F	12 & 10
RS Period (sec)	0.3 ~ 4 & 60

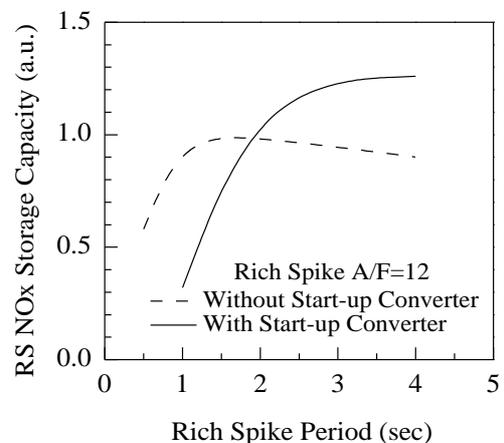


Fig. 3 Effect of aftertreatment configuration on NSR catalyst performance.

いて吸蔵酸素が消費された後に還元剤の改質反応が進行し、NSR触媒に吸蔵されたNO_xを効果的に還元できる還元剤に改質されたことによると考えられる。

Fig. 4にRS時におけるS/C前後での還元剤濃度(COおよびH₂)変化を示す。CO濃度は、S/C入りガスCO濃度よりS/C出ガスにおいて低下し、H₂はCOの低下分に等しいだけS/C出ガスH₂濃度が増加している。これは、S/Cにおいて以下に示した水性ガスシフト反応(1)が進行し、このS/CにおけるH₂生成がFig. 3のS/C装着システムでのNO_x還元量増加を引き起こしたと考えられる。



これらのことより、NSR触媒に吸蔵されたNO_xの還元効率向上には、還元剤としてH₂が最も有効であると考えられる。

3.2 酸素吸蔵能強化NO_x吸蔵還元型触媒の特性

3.1での結果より、RS時にH₂生成反応である反応(1)を積極的に進め、この生成したH₂を有効にNO_x還元を利用するためには、NSR触媒にH₂生成能力を持たせる必要があると考えられた。この考えを基にして、反応(1)を積極的に進めるため、H₂Oの吸着能を向上させるセリア(酸素吸蔵材)⁸⁾をNSR触媒に積極的に導入した酸素吸蔵能強化NSR触媒AおよびBを作製し評価した。

3種類のNSR触媒(基準触媒、酸素吸蔵能強化NSR触媒AおよびB)の最大に吸蔵できるNO_x量(飽和NO_x吸蔵量)とNSR触媒入りガス温度との関係をFig. 5に示す。

3種類の触媒に共通な傾向として、入りガス温度の上昇とともに飽和NO_x吸蔵量は低下する。しかし、酸素吸蔵能強化NSR触媒は、基準触媒に比べ飽和

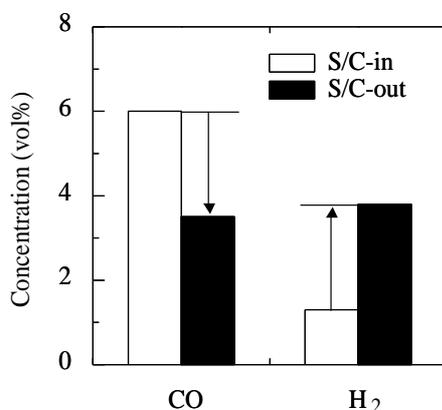


Fig. 4 Reforming characteristic of reducing agents in start-up converter (S/C) during rich spike period.

NO_x吸蔵量が最大で30%増加する。このNO_x吸蔵量の増加傾向は、セリア添加量(酸素吸蔵量)の多い触媒ほど顕著に現れている。

酸素吸蔵能強化NSR触媒の飽和NO_x吸蔵量が増加する原因を明らかにするために、NSR触媒Bに吸蔵されたNO_xが還元されるRS期間中に着目して、触媒床温度変化およびH₂生成特性を調べた。

Fig. 6(a)にRS(A/F=10×1sec)時における触媒床温度の上昇を基準触媒とNSR触媒Bとを比較した結果を示す。

NSR触媒Bは、基準触媒の2倍以上の触媒床温度上昇が起こる。これは、セリアに吸蔵された酸素とRSにより供給された還元剤との反応(2)による発熱が原因と考えられる。

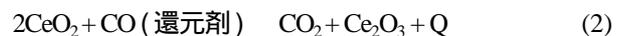


Fig. 6(b)に2つの入りガス温度条件でのRS時にNSR触媒Bに流入するH₂濃度と触媒出ガスH₂濃度との比から算出したH₂生成能を示す。

NSR触媒Bは、セリア含有量の増加により、基準触媒に比べセリアを介した水性ガスシフト反応(1)によるH₂生成が促進している。

Fig. 6(a)および(b)の結果より、酸素吸蔵能強化NSR触媒の発熱特性は貴金属の活性化促進および吸蔵NO_xの分解促進に寄与し、H₂生成能の向上は吸蔵NO_xの還元効率向上に寄与した結果、酸素吸蔵能強化NSR触媒の飽和吸蔵量増加を引き起こしたと考えられる。

酸素吸蔵能強化NSR触媒は、上記のようなメリットばかりではなくデメリットも存在する。これは、

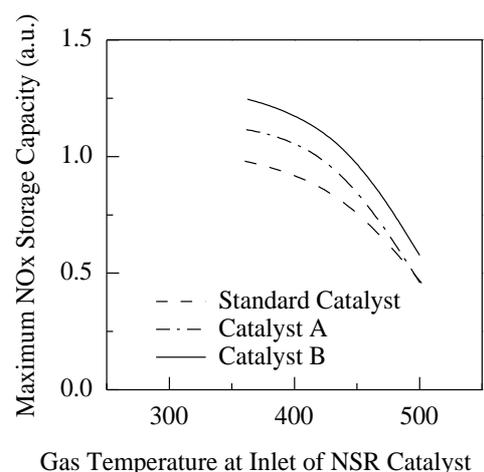


Fig. 5 Effect of oxygen storage capacity (OSC) on temperature dependency of maximum NO_x storage capacity. (OSC: Catalyst B > Catalyst A > Standard Catalyst)

酸素吸蔵能が増加すればNO_x還元のために供給される還元剤が反応(2)によって酸化され、NO_x還元に寄与しない点が挙げられる。

次に、このようなメリットとデメリットを併せ持つ酸素吸蔵能強化NSR触媒のメリットを最大限に引き出すためのRS条件を検討した。

Fig. 7に実際の車両の制御と同様な繰り返しRSによるNO_x浄化率とRS時間との関係を3つのNSR触媒について示す。3つのNSR触媒に対するRS時間は、RS中にNSR触媒において酸化されずに排出されるCO濃度が2,000ppm以下となるように決定された。

RS時間が短い時には、酸素吸蔵能強化NSR触媒のデメリット（吸蔵酸素による還元剤の酸化）による影響が顕著に現れている。しかし、RS時間が0.4sec以上では、酸素吸蔵能強化NSR触媒のメリット（発熱 & H₂生成の効果）が顕著に現れ、基準触媒に比べ最大で30%のNO_x浄化率向上が得られる。

酸素吸蔵能強化NSR触媒の特性を引き出すためには、基準触媒に比べ長いRS時間が必要である。このため、RS時間を短縮するためには、短時間に吸蔵酸素を消費できるだけの低いRS A/Fの設定が必要である。

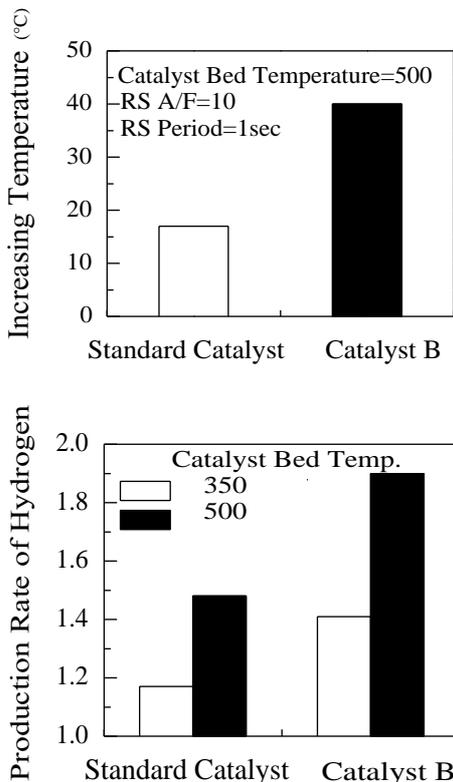


Fig. 6 Effects of oxygen storage capacity (OSC) on increasing temperature of NSR catalyst bed (a) and production rate of hydrogen in NSR catalyst (b) during rich spike (RS) period.

3.3 酸素吸蔵能強化NO_x吸蔵還元型触媒の硫黄被毒再生法

3.2において酸素吸蔵能強化NSR触媒は、RS時のセリアを介した反応による酸化発熱およびH₂生成がNO_x浄化率の大幅向上を可能とした。

実際の使用過程では、ガソリン中に含まれる硫黄化合物が燃焼過程でSO_xとなり、NSR触媒の吸蔵材に対し硫酸塩を形成し、NSR触媒の性能低下を引き起こす。このSO_xによるNSR触媒の硫黄被毒は、酸素吸蔵能強化NSR触媒においても回避することはできない。このため、硫黄被毒が進行すると上記の性能向上能力も消失してしまう。

ここでは、酸素吸蔵能強化NSR触媒の特性を活用した硫黄被毒再生法を検討した。

硫黄被毒の再生のためには、吸蔵材の硫酸塩を分解するための温度と還元雰囲気が必要である。このため、酸素吸蔵能強化NSR触媒の酸化発熱特性を利用した触媒の昇温と還元雰囲気を同時に作り出すために、繰り返しRS燃焼制御を適用した。

Fig. 8に、酸素吸蔵能強化NSR触媒BとRS燃焼との組み合わせによる触媒床温度変化を、基準触媒と点火遅角制御燃焼との組み合わせによるものと比較した結果を示す。ここでのRS制御は、酸素吸蔵能強化NSR触媒下流のA/Fを14.0を維持するように、RS A/F=12、RS時間=1.5secおよびRS間隔=2secで実施した。比較に用いた点火遅角制御燃焼は、点火時期をMBTから10°遅角させた均質リッチ燃焼（A/F=14）で行った。

酸素吸蔵能強化NSR触媒とRS燃焼との組み合わせにより、RS制御開始から約10secで触媒の先端から

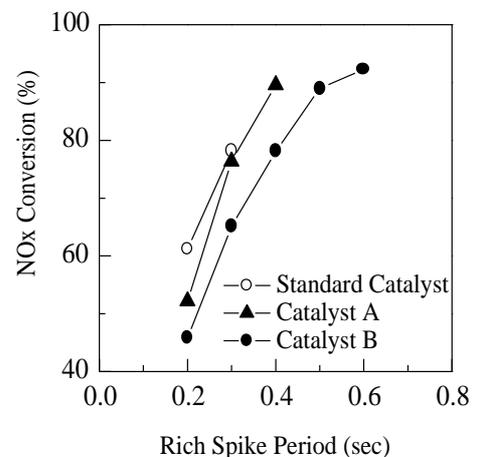


Fig. 7 Relationship between NO_x conversion and rich spike period for 3 types of NSR catalysts.

中央部の床温は600°C (約120°Cの温度上昇) を超えている。これに対して、点火遅角制御ではわずかな温度上昇しか得られない。

これらの温度上昇特性が硫黄被毒させたNSR触媒からの硫黄脱離特性に及ぼす影響をFig. 9に比較して示す。

酸素吸蔵能強化NSR触媒BとRS燃焼との組み合わせは、基準触媒と点火遅角制御燃焼との組み合わせに比べ、セリアの酸素吸放出特性を利用することにより、触媒床の急速加熱が可能となり大幅な硫黄脱離促進を可能とした。

上記のような硫黄脱離促進に対する検討は、Asikら⁶⁾も実施しているが、本研究ではA/Fの周期変動範

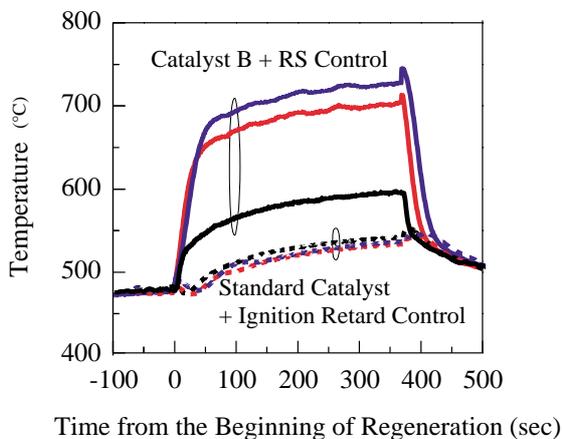


Fig. 8 Temperature profiles in NSR catalyst for 2 types of regeneration. (Black, red and blue lines show the temperature profiles at front part, center part and rear part in the NSR catalyst, respectively.)

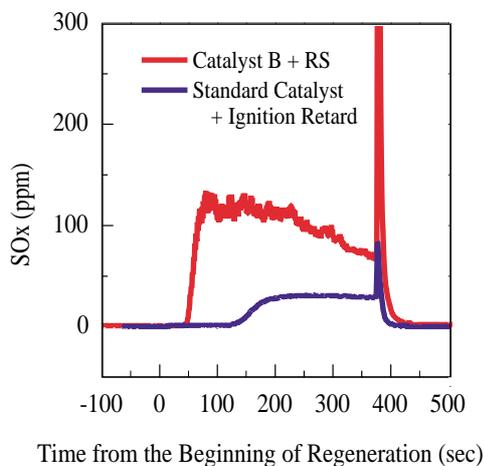


Fig. 9 Characteristics of sulfur release for 2 types of regeneration.

囲がAsikらより広いため、NSR触媒表面上の局所A/FはRich-Leanに変動し、これによりSO_xの脱離がさらに促進していると考えられる。

4. まとめ

直噴ガソリンエンジンシステムを用いたNSR触媒の性能向上に関する検討を実施し、以下のことを明らかにした。

(1) 吸蔵NO_xの還元効率向上には、還元剤としてH₂が最適である。

(2) 水性ガスシフト反応の利用により、NO_x還元の有効なH₂生成が可能である。

(3) 酸素吸蔵能強化NSR触媒の発熱およびH₂生成特性をエンジン燃焼制御の最適化で引き出すことにより、NO_x浄化率および硫黄脱離特性の向上が可能である。

今回の検討結果より、NSR触媒の更なる性能向上に対しては、還元剤であるH₂の生成および利用率の向上が鍵を握ると考えられる。

参考文献

- 1) 加藤健治, ほか5名: 自動車技術会論文集, 27-1(1996), 68
- 2) Harada, J., et al.: SAE Tech. Pap. Ser., No.970540(1997)
- 3) Asanuma, T., et al.: SAE Tech. Pap. Ser., No.1999-01-3501 (1999)
- 4) Erkfeldt, S., et al.: SAE Tech. Pap. Ser., No.1999-01-3504 (1999)
- 5) Hodjati, S., et al.: SAE Tech. Pap. Ser., No.2000-01-1874 (2000)
- 6) Asik, J. R., et al.: SAE Tech. Pap. Ser., No.2000-01-1200 (2000)
- 7) 久保修一, ほか3名: 豊田中央研究所R&Dレビュー, 34-2(1999), 19
- 8) Wang, X., Gorte, R. J.: Catal. Lett., 73(2001), 15

(2001年9月21日原稿受付)

著者紹介



久保修一 Shuichi Kubo
 生年: 1963年。
 所属: 反応制御研究室。
 分野: 燃焼および触媒反応解析。
 学会等: 日本機械学会, 自動車技術会会員。



政所良行 Yoshiyuki Mandokoro
 生年: 1963年。
 所属: 反応制御研究室。
 分野: 内燃機関の燃焼およびエミッションに関する実験・解析。
 学会等: 日本機械学会会員。