

論文・解説

37 HCによるディーゼル排出NO_x選択還元反応の速度モデルによる解析 Kinetic Modeling Analysis of Selective Reduction Reaction for NO_x in Diesel Exhaust by HC

原田 浩一郎*¹ 上岡 敏嗣*²
Koichiro Harada Toshitsugu Ueoka

要 約

ディーゼル排出ガスは、ガソリンエンジンに用いられている三元触媒が適用できず、NO_x排出量の低減が課題となっている。このための技術として、排出ガス中に含まれるHCを還元剤に用いNO_xを浄化する選択還元NO_x触媒が注目され、これまでに多くの報告がなされてきた⁽¹⁾。しかし、このNO_x触媒のNO_x浄化反応のメカニズムは、十分に明らかになっておらず、そのNO_x浄化率を排出ガス条件から予測計算しようとする試みはまだ少ない。本稿ではNO_x触媒として、耐久性に優れる白金（以下Pt）担持ゼオライト系触媒を取り上げ、その浄化反応の速度モデルを用いて、反応メカニズムについて検討を行った。「HCとNO_xの直接浄化反応」及び「HCが酸化する際に生成する反応中間体がNO_xを浄化する反応」の2つのモデルについて検討した結果、想定される模擬排出ガス条件において、後者のモデルを用いた方が、より精度良くHC及びNO_xの浄化率の温度特性を再現でき、HC反応中間体を考慮した反応が起こっていると推定した。また、実車両における浄化反応についても、この反応が起こっていると推定した。

Summary

The three-way catalysts employed in gasoline engines cannot be used in diesel exhaust gas atmosphere. This causes one of the various difficult problems in decreasing NO_x emissions. As one of technologies for addressing this problem, attention has been focused on selective reduction catalysts capable of converting NO_x by using HC contained in exhaust gas as a reducing agent. There have been several reports dealing with the catalysts. Nevertheless, a mechanism of NO_x conversion reaction of NO_x catalysts has not been clarified sufficiently. Additionally, the number of attempts to predict the NO_x conversion efficiency of the NO_x catalysts with exhaust gas condition is still small. On this paper, Pt-loaded zeolite, which is one of the NO_x catalysts, was taken up and the reaction mechanism of it was examined by the prediction model of conversion reaction of it. Two models, the model based on the direct reaction between HC and NO_x and the model based on the reaction, which permits HC reaction intermediate produced by HC oxidation to purify NO_x, were investigated. The conversion efficiencies of HC and NO_x for exhaust gas simulating the conditions in the vehicle were predicted with the later model more accurately than the former model. It is presumed that the reaction, in which HC reaction intermediate was involved, occurred on the condition. Additionally, it is also presumed that the reaction occurred in the conversion reaction on a prototype.

* 1, 2 技術研究所
Technical Research Center

1. はじめに

近年、地球温暖化防止の観点から、ディーゼルエンジン（以下DE）への期待が高まってきており、高出力・高効率のエンジンが、欧州を中心に開発されている。しかし、DE排出ガスは酸素過剰雰囲気下であるため、ガソリンエンジンに用いられている三元触媒が適用できず、NO_x排出量をどう低減していくかが大きな課題の一つとなっている。

この課題を克服する技術の一つとして、排出ガスに含まれるHCを還元剤としてNO_xを浄化する選択還元NO_x触媒が注目されている。この背景には、近年コモンレール式DE用燃料噴射ポンプが実用化された結果、排出ガス中のHC濃度を制御することが可能になり、NO_x浄化率を高めるために積極的に排出ガス中に燃料を添加するシステム（本稿では以下Active 4 wayシステムと称する）が成立すると考えられるようになったことがあげられる。

このNO_x触媒のNO_x浄化反応のメカニズムは十分に明らかになっておらず、そのNO_x浄化率を排出ガス条件から予測計算しようとする試みは少ない。そこで本稿では、NO_x触媒として、耐久性に優れるPt担持ゼオライト系触媒を取り上げ、その浄化反応モデルを用いて、反応メカニズムについて検討した。

2. 実験条件

2.1 触媒サンプルの調製

NO_x触媒の中で、Pt担持ゼオライト系触媒は、NO_x浄化率は高くないものの、HC、CO、NO_x及びSOF（Soluble Organic Fraction）の全てに対して浄化可能である。また、熱や被毒に対する耐久性も高い。そこで、このPt担持ゼオライト系触媒の一つ、Pt担持MFIゼオライトを用いてモデル開発を行った。

触媒の調製方法について以下に述べる。Pt源としてジニトロジアミン白金硝酸溶液を用い、サポート材粉末と所定量混合した後、加熱により水溶液を蒸発させ、500℃、2時間大気中で処理することにより触媒粉末を得た。得られた触媒粉末に、水和アルミナバインダ及びイオン交換水を混合後、コーゼライトハニカム担体に担持し、焼成した。Table 1に作製した触媒サンプルの仕様をまとめて示す。

2.2 模擬排ガス浄化テスト

固定床模擬排ガス流通装置により、触媒サンプルの各種条件下でのNO_x浄化率を測定した。このときの排ガス条件は、Active 4 wayシステムにおいて想定される排ガス条件に準じた設定とした。Table 2にその詳細を示す。

2.3 実車EM浄化テスト

触媒サンプルの実車EM浄化テストを実施した。Table 3にその条件を示す。本テストに用いた実車は、エンジン制御により排出ガス中のHC濃度を高めることができ、瞬時

Table 1 Catalyst Sample Specifications

Pt Loading($\times 10^{-3}g/cm^3$)	0.4, 2.1, 2.8, 4.2, 5.6
Support Material	H ⁺ type MFI SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 80
Binder	Alumina Hydrate
Honeycomb Material	Cordierite
Cell Density(kcells/m ²)	620
Wall Thickness(mm)	0.15
Aging condition	
Temperature()	600
Time(h)	24
Atmosphere	O ₂ (20%)+ N ₂ (balance)

Table 2 Condition for Model Gas Test

Gas Composition	
NO(ppm)	50, 100, 200, 750
C ₃ H ₆ (ppmC)	300, 500, 1000
CO(ppm)	200
O ₂ (%)	10
CO ₂ (%)	4.5
H ₂ O(%)	10
N ₂	Balance
Catalyst Size	
(mm) \times Length(mm)	25 \times 50
Space Velocity(1/h)	8 \times 10 ⁴
Ramping(/min)	10

Table 3 Condition for Vehicle Emission Test

Engine Specification	
Engine Type	Direct Injection Diesel Turbo Inline 4 cylinder
Displacement(m ³ L)	2.0 \times 10 ⁻³ { 2.0 }
Injection System	Common-rail System
Inertia Weight Class(kg)	1750
Test Cycle	NEDC
Catalyst Location	Closed Coupled Position
Catalyst Size	
Diameter(mm) \times Length(mm)	143.8 \times 118

のHC/NO_x濃度比を約1~20の範囲で変化させることができる。

3. 浄化反応モデルの作成

3.1 反応スキームの設定

HCによるNO_xの選択還元浄化反応メカニズムとしては複数の説が存在しているが、まずHCがO₂と反応して中間体が生成し、この中間体がNO_x浄化に寄与するという「HC中間体仮説」が有力な説の一つである。このHC反応中間体を考慮したモデル及び、HC反応中間体を考慮しないHCとNO_xの直接浄化反応モデルの比較を行い、反応メカニズムについて検討した。モデル作成にあたっては、構成する反応スキームをできるだけ簡素化することにより、シンプルでありながらも計算/実測差の小さいモデルの実現を目指した。

Fig.1, 2にそれぞれ、HCとNO_xの直接浄化反応及びHC反応中間体を考慮した反応について設定した反応スキームを示す。

前者の素反応として、HCとNO_xが反応してNO_xが浄化されるReaction1 (以下反応1) 及びHCがO₂と反応して消滅するReaction2 (以下反応2) の2つを取り上げた。後者の素反応としては、HCがO₂と反応してHC反応中間体(HCO') が生成するReaction3 (以下反応3), HC反応中間体とNO_xが反応してNO_xが浄化されるReaction4 (以下

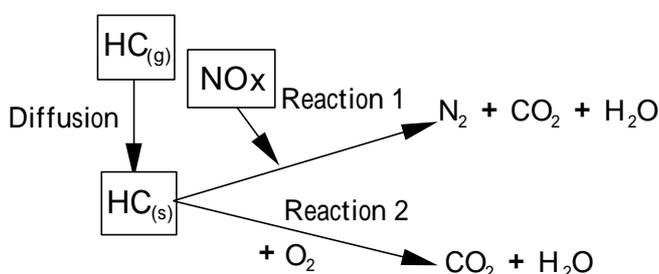


Fig.1 Prepared Scheme for Direct Reaction between HC and NO_x

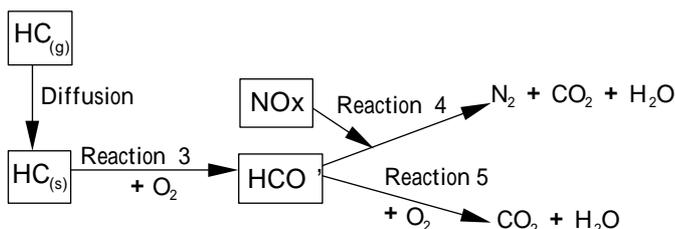


Fig.2 Prepared Scheme for Reaction with HC Reaction Intermediate Product

反応4) 及びHC反応中間体がO₂と反応して消滅するReaction5 (以下反応5) の3つを取り上げた。また、どちらの反応についても、HCについて流通ガスから触媒表面への拡散を取り上げ、拡散律速域での浄化率計算が可能な形とした。

3.2 反応速度式の作成

まず、想定した各素反応に対し、反応速度式(3-1式~3-5式)を設定した。全ての反応を一次反応と仮定し、反応はいずれも不可逆反応と考えられるため、逆反応は考慮していない。ここで、酸素濃度は約10%とHC, HCO'に比べて大幅に過剰であるため、定数とみなして扱った。

$$r_1 = k_1 \cdot [HC_{(s)}] \cdot [NO] \quad (3-1式)$$

$$r_2 = k_2 \cdot [HC_{(s)}] \cdot [O_2] \quad (3-2式)$$

$$r_3 = k_3 \cdot [HC_{(s)}] \cdot [O_2] \quad (3-3式)$$

$$r_4 = k_4 \cdot [HCO'] \cdot [NO] \quad (3-4式)$$

$$r_5 = k_5 \cdot [HCO'] \cdot [O_2] \quad (3-5式)$$

r₁ : 反応1の反応速度

k₁ : 反応1の速度定数

r₂ : 反応2の反応速度

k₂ : 反応2の速度定数

r₃ : 反応3の反応速度

k₃ : 反応3の速度定数

r₄ : 反応4の反応速度

k₄ : 反応4の速度定数

r₅ : 反応5の反応速度

k₅ : 反応5の速度定数

[HC_(s)] : 触媒表面のHC濃度

[HCO'] : HC反応中間体濃度

[NO] : NO濃度

[O₂] : 酸素濃度

続いて、各ガス種の濃度変化の方程式(3-6式~3-10式)を作成した。定常状態の近似の手法を用い、ガスが触媒内部を流通しながらその組成を変化させていく形式とした。また、HCの拡散速度と反応3の速度は一致している状態とした。なお、ガス流通方向の一次元でモデル化している。

$$-d[HC_{(g)}]/dx = k_d \cdot ([HC_{(g)}] - [HC_{(s)}]) = r_1 + r_2 \quad (3-6式)$$

$$-d[NO]/dx = r_1 \quad (3-7式)$$

$$-d[HC_{(g)}]/dx = k_d \cdot ([HC_{(g)}] - [HC_{(s)}]) = r_3 \quad (3-8式)$$

$$d[HCO']/dx = r_3 - r_4 - r_5 \quad (3-9式)$$

$$-d[NO]/dx = r_4 \quad (3-10式)$$

k_d : 拡散速度定数

x : 触媒内のガス流れ方向の位置座標

各反応の反応速度定数については、アーレニウスの式による温度特性式(3-11式~3-15式)を作成した。

$$k_1 = k_{10} \cdot \exp(-E_{a1} / RT) \quad (3-11式)$$

$$k_2 = k_{20} \cdot \exp(-E_{a2} / RT) \quad (3-12式)$$

$$k_3 = k_{30} \cdot \exp(-E_{a3} / RT) \quad (3-13式)$$

$$k_4 = k_{40} \cdot \exp(-E_{a4} / RT) \quad (3-14式)$$

$$k_5 = k_{50} \cdot \exp(-E_{a5} / RT) \quad (3-15式)$$

- k_{10} : 反応1の頻度因子
- E_{a1} : 反応1の活性化エネルギー
- k_{20} : 反応2の頻度因子
- E_{a2} : 反応2の活性化エネルギー
- k_{30} : 反応3の頻度因子
- E_{a3} : 反応3の活性化エネルギー
- k_{40} : 反応4の頻度因子
- E_{a4} : 反応4の活性化エネルギー
- k_{50} : 反応5の頻度因子
- E_{a5} : 反応5の活性化エネルギー

4. 反応モデルによる反応メカニズムの検討

HC及びNOxの浄化率特性について、作成したモデルを用いた計算結果と実測値を比較することにより、NOx浄化の反応メカニズムについて検討を行った。

4.1 NOx浄化反応モデルの比較

それぞれのNOx浄化反応モデルにより、HC及びNOxの浄化率の実測値を同時に再現できるか調べた。Pt担持量が $5.6 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ の触媒を用い、模擬排出ガステストにより、HC濃度1000ppm、NO濃度750ppmと固定したときのNOx浄化率を測定した。この測定データに対し、カーブフィッティング法により合せこみを行い、HCとNOxの直接浄化反応モデルについては5つ、HC反応中間体を考慮した反応モデルについては、7つの係数を設定した。これらの係数を用いたとき、Fig.3に示すように、HCとNOxの直接浄

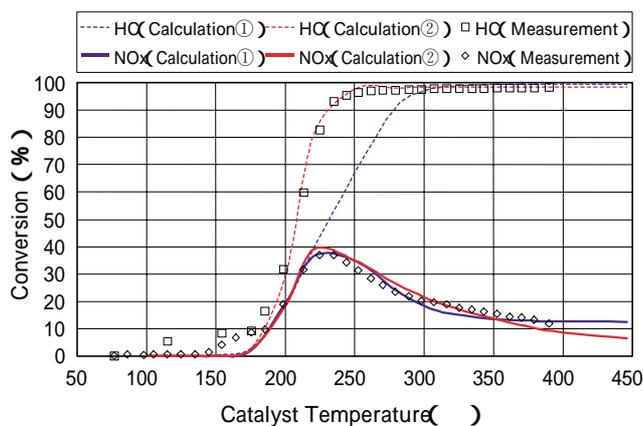


Fig.3 Comparison between Calculation by Two Models and Measurement

(Calculation① : calculated by the model with direct reaction of HC and NOx, Calculation② : calculated by the model with HC reaction intermediate product)

化反応モデルを用いた計算に比べ、HC反応中間体を考慮した反応モデルを用いた計算で、HC及びNOxの浄化率両方の傾向を同時に再現できることが分かった。

4.2 HC/NOx比が変化する場合のNOx浄化率

4.1において、HC及びNOxの浄化率をより再現できた、HC反応中間体を考慮したモデルを用いて、今度は、HC濃度が異なる場合のNOx浄化率特性が予測できるかどうかを検証した。Pt担持量が $4.2 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ の触媒を用い、模擬排出ガステストにより、NO濃度を100ppmに固定した上でHC濃度を300, 500, 1000ppmと変化させて100~400におけるNOx浄化率を測定した。このうちNOx 100ppm、HC 500ppmにおける測定データに対し、4.1の場合とPt担持量が異なるため、再度カーブフィッティング法により合せこみを行い、モデルの7つの係数を設定した。そしてこれらの係数を用いて予測できるかどうかを検証した。その結果をFig.4に示す。

HC濃度を上げることによりNOx浄化率は向上していき、HC反応中間体を考慮したモデルを用いた計算はこの傾向をよく予測できていることを確認した。

4.3 NO濃度が変化する場合のNOx浄化率

次に、Pt担持量が $4.2 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ の触媒を用い、今度はHC/NOx比を固定しNO濃度を50~200ppmと変化させて100~400におけるNOx浄化率を測定した。そして4.2で合せこんだモデルによりこの実測温度特性が予測できるかどうかを検証した。この結果をFig.5に示す。

触媒入口のNO濃度が上昇するに従い、実測NOx浄化率は向上する傾向を示し、HC反応中間体を考慮したモデルを用いた計算はこの傾向をよく予測できていることを確認した。

5. Pt担持量によるNOx浄化率変化に関する考察

Pt担持ゼオライト触媒のNOx浄化性能は、活性種であるPtの担持量により大きく変わることがわかっている。ここでは、Pt担持量の異なる複数の触媒の模擬排出ガステスト

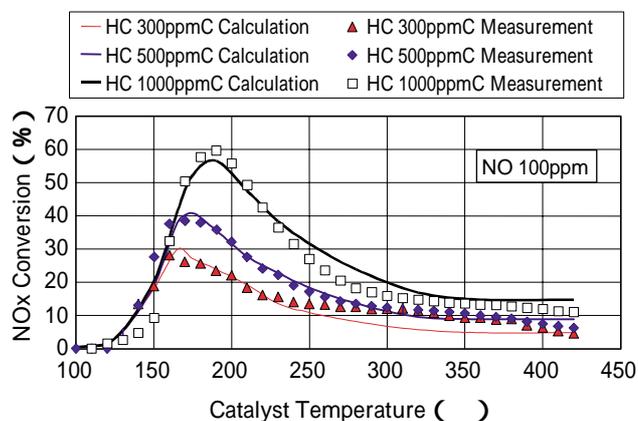


Fig.4 Comparison between Calculation and Measurement on Various HC/NOx Ratio

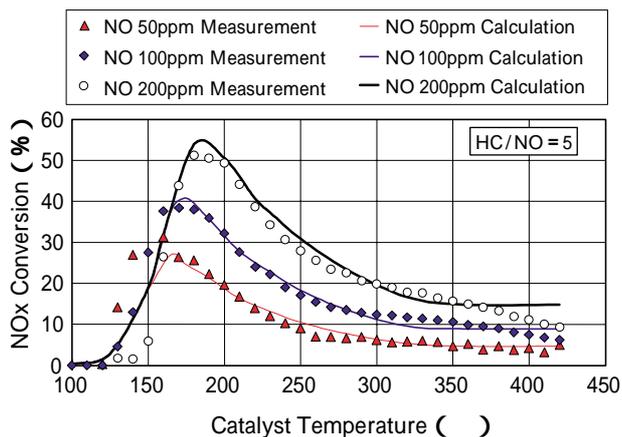


Fig.5 Comparison between Calculation and Measurement on Various NOx Concentration

結果について、HC反応中間体を考慮したモデルを用いて解析し、反応メカニズムから性能変化の原因を考察した結果について述べる。

Pt担持量が $0.4, 2.1, 2.8, 5.6 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ の4つの触媒を調製し、同一の条件にて模擬排出ガステストを実施し、HC及びNOx浄化率の温度特性を測定した。条件としてはHC 1000ppm, NO 750ppmを用いた。得られた4つの結果に対し、カーブフィッティング法を用いた合せこみを実施した。この際、HC拡散を支配する k_d 、活性種により決定される E_{a3}, E_{a4} 及び E_{a5} についてはPt担持量によらず同じであると考えられたため全データに対し同値を用いた。また、残る3つの頻度因子については、 k_{30}, k_{40}, k_{50} の順に合せこみを行った。この結果をFig.6~Fig.9に示す。

この結果、Pt担持量の異なる4つの触媒に対して、HC浄化率及びNOx浄化率の計算温度特性が実測とほぼ一致するときの頻度因子 k_{30}, k_{40} 及び k_{50} がそれぞれ得られた。これらと比較したところ、 k_{40} 及び k_{50} については各触媒間で差が見られず、 $k_{40} = 300, k_{50} = 0.000054$ となったのに対

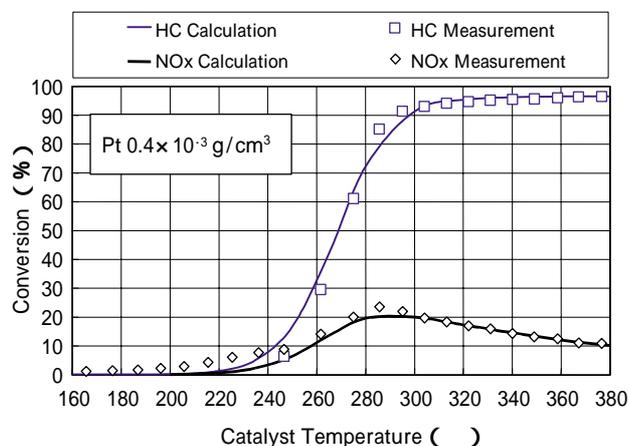


Fig.6 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Measurement ($\text{Pt } 0.4 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$)

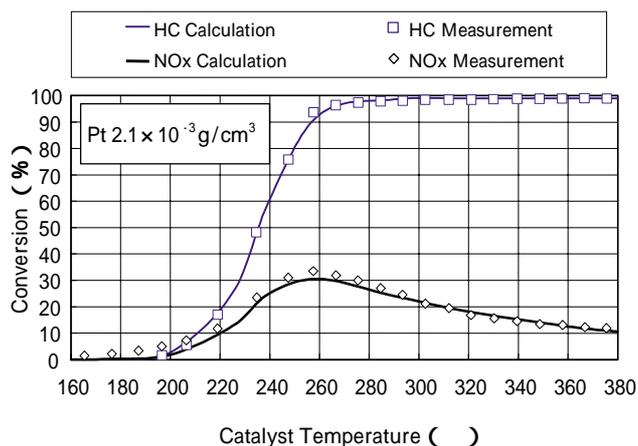


Fig.7 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Measurement ($\text{Pt } 2.1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$)

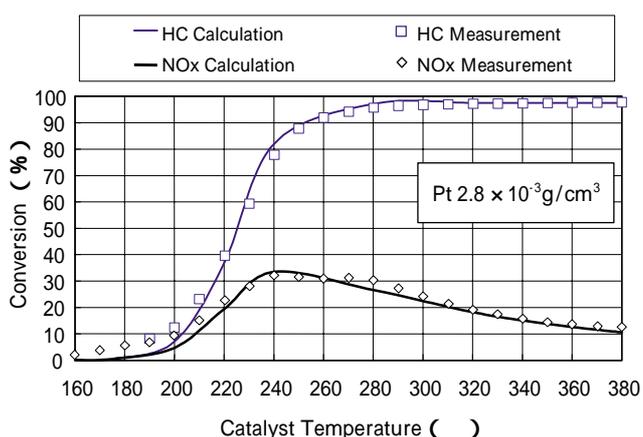


Fig.8 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Measurement ($\text{Pt } 2.8 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$)

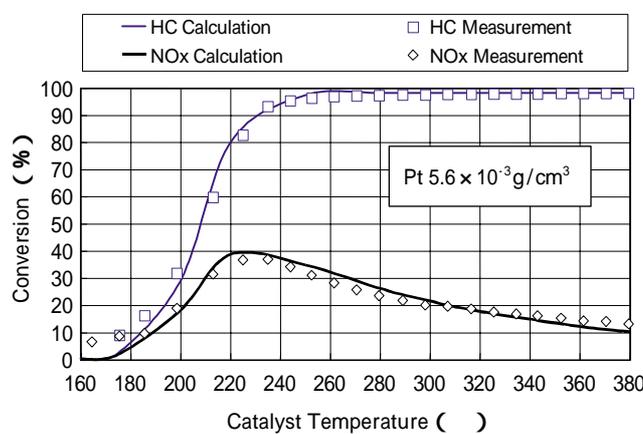


Fig.9 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Measurement ($\text{Pt } 5.6 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$)

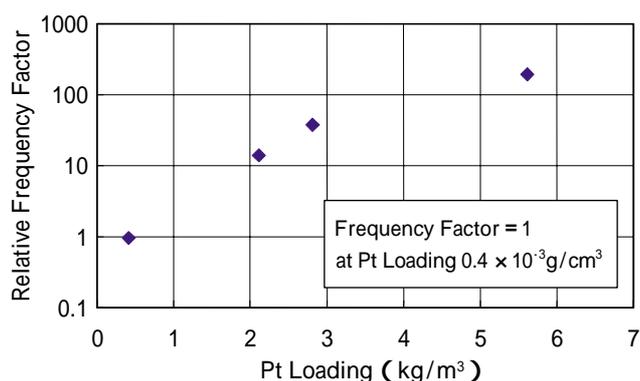


Fig.10 Estimated Frequency Factors by Model

し、 k_{30} : 反応3 (HC反応中間体の生成反応) の頻度因子は、Fig.10にPt担持量との関係を示したように大きな差異が見られた。すなわち、Pt担持量を上げるに従い、指数関数的に k_{30} が大きくなった。

従って、本モデルによれば、Pt担持量を増やした場合のNOx浄化率の改善は、主として反応3に寄与する頻度因子が上がることで、すなわちHC反応中間体の生成が進むことが原因であると説明できる。

6. 実車EMにおける浄化反応メカニズムの検討

実車排出ガス条件におけるNOx浄化反応のメカニズムを、実車テストデータを取得し検討した。模擬排出ガステストではHCとしてプロピレン単独を用いたが、実車排出ガスにおいてはパラフィン、オレフィン、アロマ等の多くのHC種からなる混合組成である。このため、特に反応3をはじめ各係数が2つのモデルとも異なることが考えられる。そこで合せこみを実車浄化率データに対して改めて行うことにした。

Fig.11に、テスト車両がEUモードで走行したときの排出ガス諸条件の動きを示す。このモード中から定常走行に近い領域におけるHC及びNOxの浄化率瞬時値を抽出し、反応モデルをフィッティングしていくことにより実車浄化率の予測計算を試みた。

フィッティング後の反応モデルによる計算と実測の比較結果をFig.12 ~ Fig.14により示す。Gas Flow Rate、HC/NOx及びRaw NOxによりNOx浄化率の計算温度曲線は変化していく。HCとNOxの直接浄化反応モデルを用いた計算結果に比べ、HC反応中間体を考慮した反応モデルを用いた計算結果では、実測NOx浄化率値がほぼ全ての計算曲線近傍に位置していることがわかる。またHC浄化率についても実測値はその計算曲線付近に分布している。

以上より、HC反応中間体を考慮した反応メカニズムが実車においても起こっていると推定する。

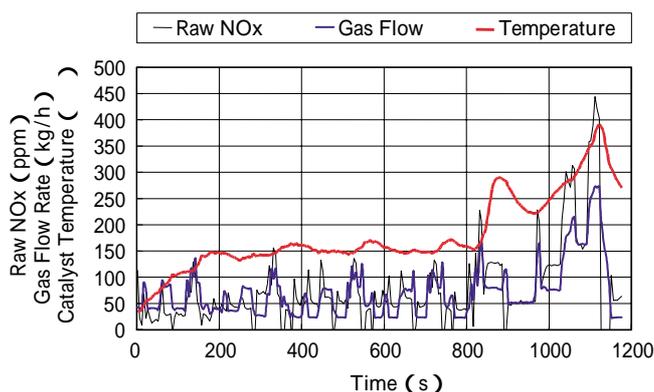


Fig.11 Exhaust Conditions at Vehicle Test
【Test cycle : ECE(R15)+EUDC】

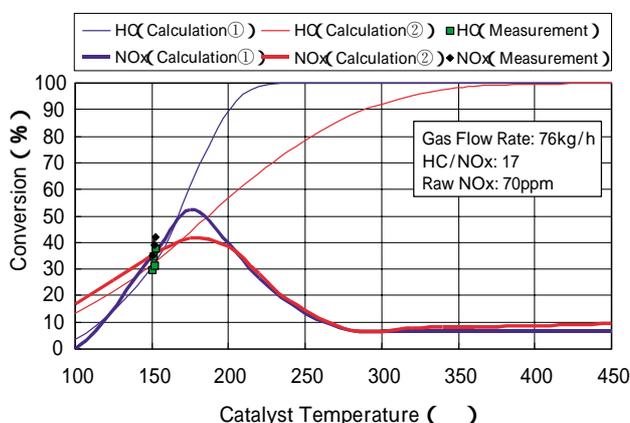


Fig.12 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Vehicle Test Measurement (1)

(Calculation① : calculated by the model with direct reaction of HC and NOx, Calculation② : calculated by the model with HC reaction intermediate product)

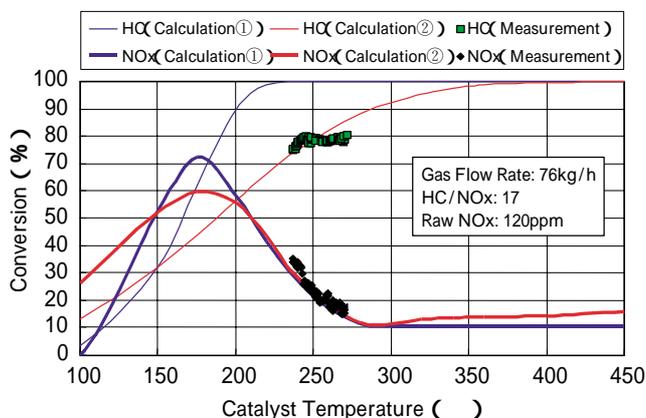


Fig.13 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Vehicle Test Measurement (2)

(Calculation① : calculated by the model with direct reaction of HC and NOx, Calculation② : calculated by the model with HC reaction intermediate product)

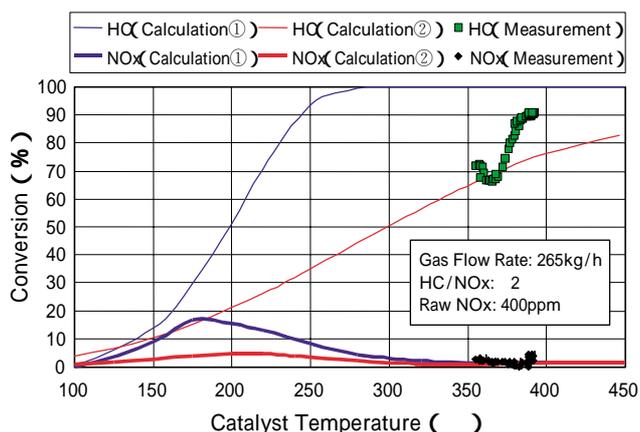


Fig.14 Calculated HC, NOx Conversion Compared with Vehicle Test Measurement (3)

(Calculation①: calculated by the model with direct reaction of HC and NOx, Calculation②: calculated by the model with HC reaction intermediate product)

7. まとめ

Pt担持ゼオライト系NOx触媒の浄化反応速度モデルを作成し、これを用いてNOx浄化メカニズムの検討を行った。

- ① HC及びNOxの直接反応モデル及び、HC反応中間体を考慮したモデルを作成した。Active 4 wayシステムで想定される模擬排出ガス条件において、それぞれのモデルにより実測値を再現できるか検証を行った。HCとNOxの直接反応モデルに比べ、HC反応中間体を考慮したモデルを用いた場合、よりHC及びNOx浄化率両方の傾向を再現できた。更に、HC濃度が変化する場合及びNO濃度が変化する場合においても浄化率を再現でき、HC反応中間体による反応が起こっていると推定した。
- ② Pt担持量を増やした場合のNOx浄化率改善効果を、反応モデルを用いて考察した結果、HCから反応中間体が生成する素反応の頻度因子向上が主因であると推定した。
- ③ HC反応中間体を考慮した反応モデルは、HCとNOxの直接反応モデルよりもActive 4 wayシステムプロトタイプ車両における瞬時触媒NOx浄化率を精度良く予測することができ、この反応が実車でも起こっていると推定した。

参考文献

- (1) 多田 他：環境触媒ハンドブック，東京，(株)エヌ・ティー・エス，p.359-366 (2001)
- (2) 藤井 他：炭化水素によるNO選択接触還元反応：各種金属添加アルミナ触媒の活性に対するアルミナの影響，触媒，43，6，411 (2001)
- (3) 菊池 他：炭化水素によるNO選択還元触媒 - CH4-SCRとゼオライト触媒を中心に - ，第86回触媒討論会A，257 (2000)

著者



原田浩一郎



上岡敏嗣