

B-16 地球温暖化抑制のためのCH₄, N₂Oの対策技術開発と評価に関する研究

(5) 自動車から排出されるメタン・亜酸化窒素排出抑止に関する研究

研究代表者 交通安全公害研究所 小高 松男

運輸省 交通安全公害研究所

交通公害部 計測研究室 小高 松男・小池 章介・鈴木 央一

平成7年～9年度合計予算額 15,386千円

(平成9年度予算額 5,192千円)

[要旨]

N₂O排出量が多いとされる三元触媒車についてN₂O排出低減対策要素を明らかにするために、実車走行モード実験や触媒単体試験において三元触媒車のN₂O排出挙動やその生成メカニズムを検討した。

その結果、実車による走行実験からは、新車より使用過程車のN₂O排出量が多い傾向が認められた。また三元触媒車がN₂Oの生成要因物質である高濃度のアンモニア(NH₃)を排出している現象や、実際に放出されたNH₃が触媒により酸化されN₂Oを生成している新たなN₂O生成メカニズムを見出した。また、触媒の貴金属組成や担持量を変えた三元触媒を作成し、その耐久試験前後のN₂O排出挙動から、触媒に担持した貴金属担持量にN₂O生成量が比例することや、担持貴金属種類により生成N₂O量が異なり、触媒が劣化するとN₂O生成温度領域が高温側へ移動する現象を把握した。さらにこの劣化によるN₂Oの生成挙動変化と実車の走行モード実験で得られた三元触媒温度累積頻度分布から、従来不明であった使用過程車のN₂O排出量増大メカニズムが明らかとなった。この結果から、触媒の組成変更によるN₂O低減対策の可能性を見いだした。

[キーワード] 亜酸化窒素、温室効果ガス、自動車排出ガス、三元触媒

1. 序

地球温暖化防止のために様々な分野で二酸化炭素(CO₂)排出低減が求められており、主要なCO₂放出源の一つである自動車関連でもCO₂排出低減が要請されている。しかし自動車はメタン(CH₄)や亜酸化窒素(N₂O)などの温室効果ガスをも排出しており、燃費や排出ガス低減対策如何によってはN₂Oなどの有害ガスを増大させる危険性がある。

しかしながら、自動車から放出されるCH₄やN₂Oに関する研究は少なく、二酸化炭素排出低減対策技術が、CH₄やN₂Oの排出量にどの様な影響を及ぼすのかよく分かっていない。したがって、排出ガス全体での温暖化防止効果を把握するには、まず、自動車におけるCH₄やN₂O生成メカニズムを明らかにして、今後の自動車の有害ガスやCO₂の低減対策とともにCH₄やN₂O排出量低減をも併せて対策する必要がある。

本研究は、自動車から排出されるCH₄やN₂Oの生成メカニズムを明らかにすることにより、その排出低減対策を求めようとするものである。

2. 研究の目的

これまでの研究結果によれば、自動車から排出されるCH₄は地球全体における全放出量の中で1%以下の寄与率であり、その対策も比較的容易と考えられることから、本研究ではN₂Oに対象を絞り研究を行うこととした^{1), 2)}。

現在、地球温暖化ガスとしてもっとも注目されているのはCO₂であり、その排出低減が社会的に要請されている。このため全排出量の約20%を占める自動車からの排出低減が強く求められている。自動車のCO₂低減には燃費のよいディーゼル機関への移行も考えられるが、ディーゼル機関の粒子状物質やNOxの排出、騒音の増大等の問題点は解決されておらず、当面その対策の取り組みはガソリン機関の稀薄燃焼やNOx分解触媒(de-NOx触媒)の開発により行われると見られる^{3), 4)}。触媒は有害物質を効率よく低減出来ることから、その採用はガソリン機関に限らず、今後はあらゆる機関に採用が広がってゆくものと考えられる。

しかし現在普及している三元触媒は、NOxをN₂に還元するために混合気を理論空燃比近辺に保つ空燃比制御を行っており、CO₂の面からみれば燃費のよい空燃比条件で用いられているとはいえない。さらに三元触媒はNOx還元時に強力な温室効果ガスであるN₂Oを副生する問題があり、三元触媒の安易な採用は地球温暖化防止の観点から再検討を必要とする。この温室効果ガスであるN₂Oの生成を抑制するにはエンジンの空燃比を稀薄側へ移動すればよいが、稀薄側ではNOx排出量が急増する。また、より過濃な空燃比になると燃費の悪化やCO、HCの排出増大を招く。したがって自動車の燃費向上による地球温暖化防止対策は、NOx、CO、HCなどの有害物質排出レベルを現状のまま維持しつつ、CO₂やN₂Oなどの温室効果ガス排出を抑制できる燃費向上技術が要求される。しかしながら、自動車における三元触媒のN₂O生成メカニズムに関する報告は少なく、現在検討されているde-NOx触媒や稀薄燃焼方式機関などのCO₂排出低減対策技術が、N₂O排出量にどのように影響するかはほとんど判っていない。本研究では、三元触媒車におけるCO₂以外の強力な温暖化物質であるN₂Oに着目し、現在用いられている三元触媒のN₂O排出挙動や他の排出成分との関係、触媒上でのN₂O生成メカニズムを検討し、三元触媒車のN₂Oの排出抑制要素を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

これまでの研究から、三元触媒車が実際に排出するCH₄・N₂Oの排出挙動とその排出量を把握した。このうち自動車からのCH₄排出量は寄与率が低く²⁾、本報告ではN₂Oについてのみ検討することにした。

実車のN₂O排出量測定結果を見ると、排出量のばらつきが大きく、0.005g/km～0.15g/kmと10倍以上の開きがある。この車両によりN₂Oの排出量が大きく異なる理由は不明であるが、他の研究機関で測定された三元触媒車のN₂O排出量報告例でも^{4), 5)}、車両ごとの排出量の違いが大きい。したがって、その排出量の違いを生じさせる原因の解明から三元触媒車のN₂O排出制御要素を明らかにできる可能性がある。

三元触媒は自動車の排気量や用途、製作会社により組成が異なる。また、排出ガス規制の年々の強化によりその組成は絶えず改良されており、標準的な触媒仕様は存在せず車両ごとに異なるとさえいわれる。このため実車の触媒組成や仕様はほとんど不明である。また最近の排出ガス規制強化から三元触媒の低温活性をより向上させる必要がありパラジウム(Pd)触媒が用

いられ始めているが、このPd触媒のN₂O排出特性はよく分かっていない。そこで主触媒である貴金属のPtおよびPd系触媒の担持量を変えた仕様の明確な三元触媒を試作し、モデルガスにより触媒温度に対するN₂O生成挙動から触媒組成によるN₂O生成特性を把握することとした。

また、三元触媒車においてN₂O排出量が大きく異なるもう一つの要因として、使用過程車の方が新車よりN₂O排出量が高い傾向にあり、触媒劣化がN₂O排出量を増大させることが考えられる。そこで同じ触媒を実排ガスで5万km走行相当の触媒耐久試験により劣化させ、モデルガスにより触媒温度に対するN₂O生成挙動を測定することにより、触媒劣化がN₂Oに生成及ぼす影響を把握することとした。さらに実車を用いて、同一車両の新車時と5万km走行後のN₂O排出量を種々の走行モードで測定し、触媒単体試験結果と比較検討した。

本研究では上記の触媒の仕様と劣化が自動車のN₂O排出に大きく影響する要因と考え、それらのメカニズムの解明からN₂O排出低減対策の技術的な方策を検討した。

4. 実験の方法と実験装置

4.1 触媒単体試験

4.1.1. 試作三元触媒の仕様と耐久劣化条件

自動車排出ガス浄化用として現在用いられている三元触媒は、白金／ロジウム (Pt/Rh) 比5:1が一般的であり、試作触媒のPt/Rh比も5:1としたが、貴金属担持量を半分近くに減らしたもの、さらに今後、排出ガス規制強化に伴いその使用が広がると見られるパラジウム (Pd) 単体触媒、及びPd/Rh三元触媒を試作した。試作触媒の仕様を表1に示す。

また、それぞれの触媒を50,000km走行相当耐久試験で劣化させ、その前後の触媒性能を検討した。触媒耐久試験条件を表2に示す。

4.1.2. 触媒試験装置

触媒のN₂O生成観察は、図1に示す触媒試験装置に高圧容器に充填された混合ガスを希釈することにより実排ガスに模擬したモデルガスを作り出した。モデルガスは高圧容器入り混合ガス (CO 1500ppm+NO 1500ppm +CO₂ 13.5% / 窒素バランス) を窒素で希釈し、実ガスを模擬した濃度に調製するとともに、N₂Oの生成は、触媒入り口ガス組成が完全に無酸素条件より、図2に示すように僅かにO₂を含んだガス条件で最大生成濃度を示すことから、さらに微量のO₂を添加し、加湿することによりモデルガスを調整した。このガスを触媒試料を挿入した石英管に空間速度15,000hr⁻¹の条件で流し、触媒温度に対するCO、NO、CO₂、N₂Oの生成濃度をFT-IRで連続的に分析した。

一方、実排ガス中には上記の成分のほかにHCが存在しており、次式のごとくCOと同様にNOの還元剤となる。

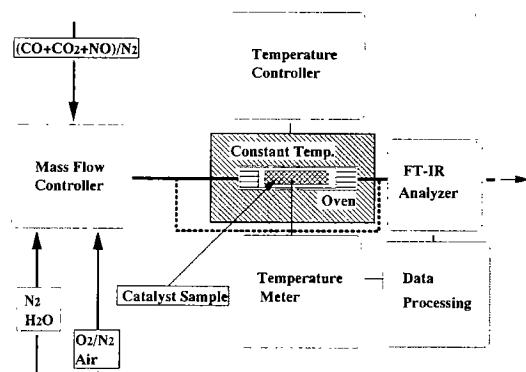
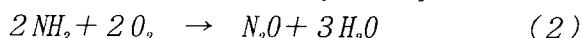


図1 触媒単体実験流路図

表1 試作触媒の仕様

触媒記号	触媒種別	担持金属組成	担体形状寸法
A	Pt/Rh 5:1	Pt 1.25g/L, Rh 0.25g/L	モノリス 円柱 1インチφ×60L, 400セル
B	Pt/Rh 5:1	Pt 0.8g/L, Rh 0.16g/L	モノリス 円柱 1インチφ×60L, 400セル
C	Pd	Pd 3.0g/L	モノリス 円柱 1インチφ×60L, 400セル
D	Pd/Rh 5:1	Pd 1.0g/L, Rh 0.2g/L	モノリス 円柱 1インチφ×60L, 400セル

表2 触媒の耐久試験条件

使用ガス	ガソリンエンジン、V型8気筒、4.0L、実ガス
空燃比条件	ストイック時 A/F 14.6 ± 0.9 (0.4Hz) リーン時 A/F 17 ストイック/リーン = 870sec/30sec
触媒入口温度	900°C
劣化レベル	US 30000mi相当

この反応では（1）式によりアンモニア (NH_3) が生成され、さらに（2）式に示すとく NH_3 が酸化され N_2O を生成する。図3はモデルガスにより、 NH_3 から N_2O が生じる様子を示したものである。また、図4は各種の走行モードにおいて三元触媒車から排出される NO 、 NH_3 および N_2O の排出挙動の例を示したものである。このように触媒反応の過程で生じる NH_3 は N_2O の生成に関与しており、生成 NH_3 と NH_3 から生成する N_2O が実験結果に複雑な影響を及ぼすため、今回の実験では HC や H_2 は加えず NO の還元剤を CO のみとし触媒出口ガス組成をFTIRで連続的に観察した。

4.2 実車排出ガス試験

自動車排気ガス中の N_2O の連続分析は殆ど例がない。しかし、近年開発された加熱型FTIRは、 N_2O を連続的に分析することが可能であり、他の有害物も同時に計測出来ることから本研究に用いた。実車の N_2O 排出量測定には図5に示すシャシーダイナモメータ上で、各種実走行モード運転を行い、 N_2O の希釈および直接排出ガス濃度挙動をFTIRにより観察した。

三元触媒車の N_2O 排出濃度は車両の暖機条件に

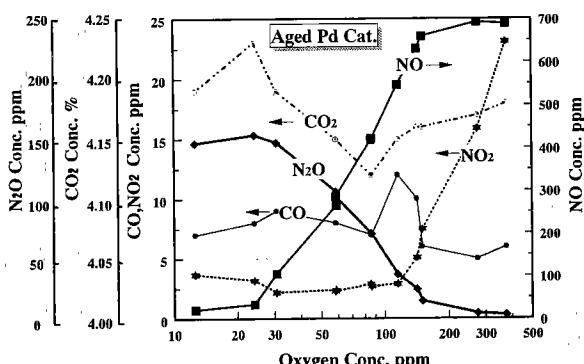


図2 酸素濃度に対する各種ガス成分の挙動

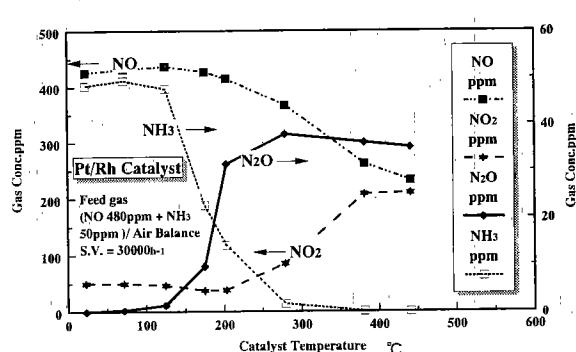
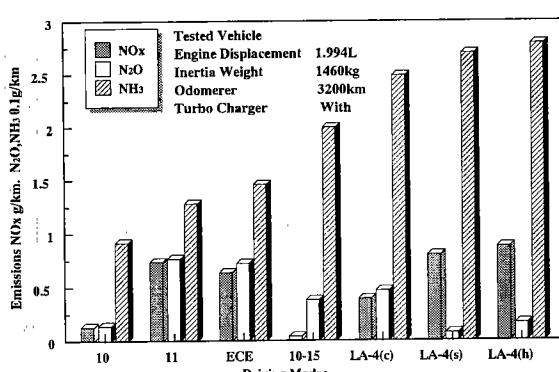


図3 三元触媒における NH_3 からの N_2O 生成
より大きく影響を受けるため触媒直後に熱電対

図4 三元触媒車の各種走行モードにおける NO_x 、 NH_3 および N_2O 排出量の測定例

を挿入し、触媒直後の排気ガス温度を計測し、走行モード実験中の触媒温度と N_2O 排出濃度を記録した。走行モードとして、冷始動を含む各国の公式排出ガス試験で用いられている、10モード、10・15モード、11モード（以上日本）、ECEモード（欧州）及び米国のLA#4モードを用いた。LA#4モードではコールド（C）、スタビライズドフェーズ（S）、ホットスタート（H）の3条件に分けて N_2O 排出量測定を行った。

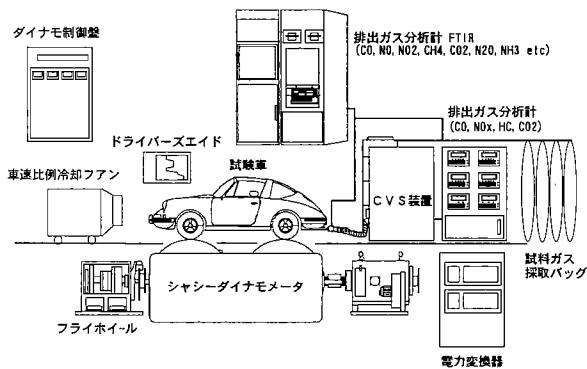


図5 自動車排出ガス測定システム

5. 実験結果と考察

5.1 NOx浄化率に対する触媒劣化の影響

三元触媒の仕様は主にNOx浄化性能から決められる。 N_2O 排出量低減のために触媒仕様を変更した場合、他の排出物にも影響を与える。図6、図7は触媒劣化がNOx浄化率（NOxはNOが主体であり N_2O は微量しか含まれておらず、この報告ではNO浄化率をNOx浄化率として表す）に及ぼす影響を見たものである。図6のフレッシュ触媒ではいずれの触媒でも低温からNOの浄化が始まり320°Cを以上の触媒温度ではほぼ80%近辺の浄化率で一定となる。しかし、劣化触媒では図7のごとくいずれの触媒も浄化の立ち上がり温度が200°Cまで高温側に移動し低温でのNOx浄化性能が悪化する。またNOx浄化率は320°Cを最大として、より高温では浄化性能は悪化する。この劣化触媒の最大浄化率及び高温側での浄化率低下は触媒ごとに異なり、Pd触媒では劣化するとむしろNOx浄化率は向上する傾向を示した。

図8～図11は、各触媒のフレッシュ時および耐久劣化後における N_2O の生成挙動を触媒温度との関係で示したものである。劣化触媒がNOx最大浄化率を示す触媒温度320°Cは、図8～図11に示した N_2O の生成ピーク温度でもあり、 N_2O 濃度がNOx浄化率に影響していることが考えられる。従来考えられていた触媒のNOx浄化はNOxがすべて窒素と酸素までに分解されたとした以下の(3)式であり、副成する N_2O 生成分を考慮していない。そこでNOx浄化率を(4)式のごとく N_2O を含めて考えたPd触媒のNOx浄化率を計算した。

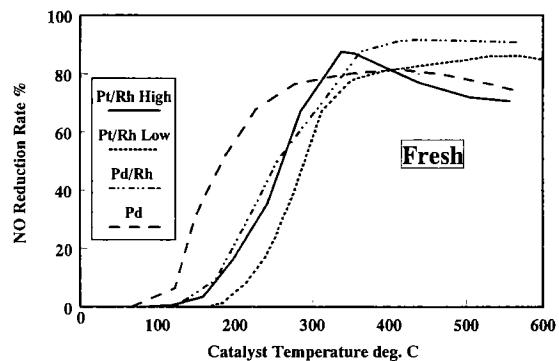


図6 触媒種類によるNOx低減率挙動

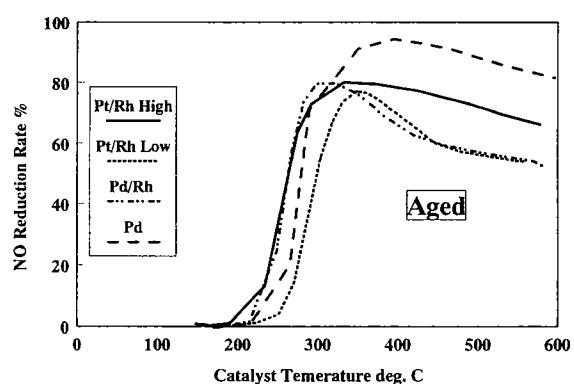


図7 触媒種類によるNOx低減率挙動

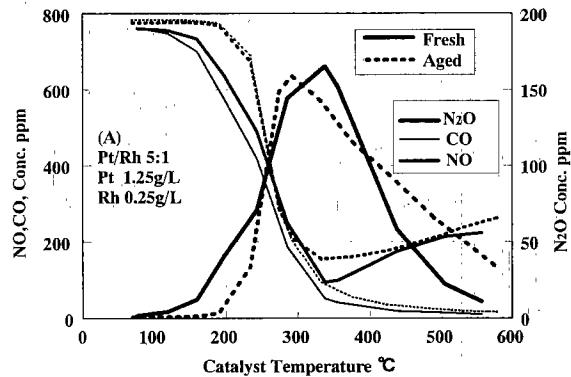


図8 触媒担持量によるN₂O生成挙動

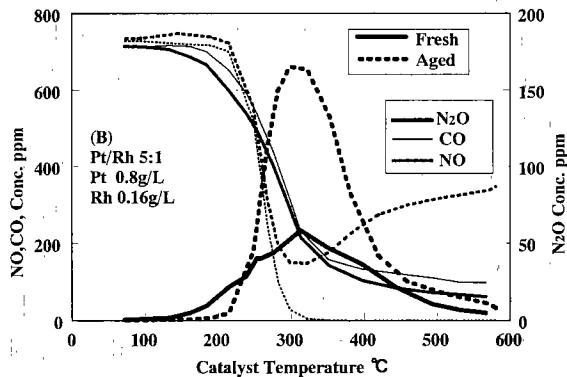


図9 触媒担持量によるN₂O生成挙動

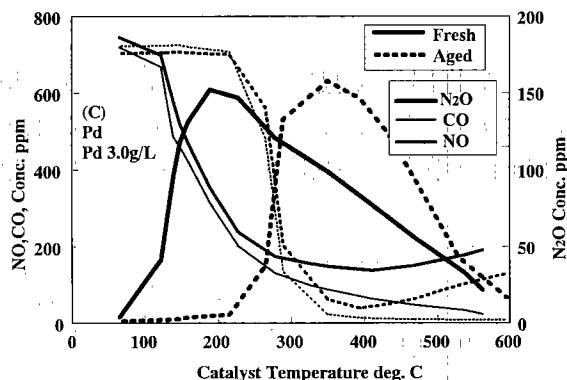


図10 触媒担持量によるN₂O生成挙動

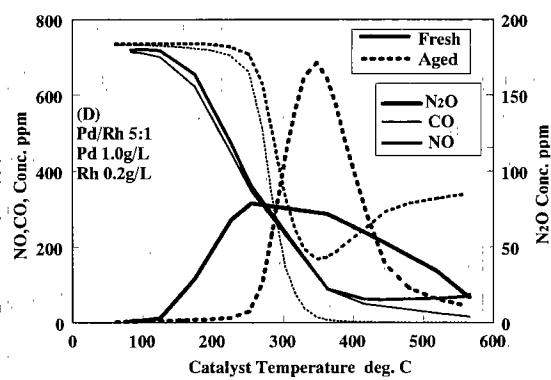


図11 触媒担持量によるN₂O生成挙動

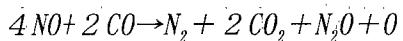
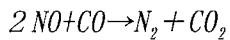


図12に示すとくN₂Oを補正したNOx浄化率は大幅に低減した。実線で示したフレッシュ触媒では320°Cにおいて80%から55%に低下し、耐久劣化触媒では95%から50%にまでNOx浄化率は低下する。注目すべきことは低温活性に優るとされるPdのフレッシュ触媒では100~250°C間での立ち上がり部分から550°Cまでの低温始動時に重要となるNOx浄化率が、N₂O生成により大きく影響されることであり、耐久劣化触媒でも280°Cから550°CまでのNOx浄化率に対するN₂O生成影響が極めて大きいことである。この結果から、NOx低減にPd触媒を用いることはN₂O排出からは好ましくないといえる。

5.2 実車におけるN₂O排出量の予測

5.2.1 触媒劣化がモード走行時のN₂O排出量に及ぼす影響

これまで見てきた三元触媒のN₂O生成傾向は、モデルガスと触媒単体試験における生成傾向であり、実車の加齢による排出量影響を考察するには、装着された触媒の組成や車齢以外に走行モードの触媒温度環境を考慮する必要がある。そこで触媒温度使用頻度の分布から実車のN₂O排出量を考察した。図13は三元触媒車の触媒がLA#4モード走行時に曝される温度と、N₂OのCVS排出濃度を連続測定した例である。触媒温度がまだ低い200°C~300°C付近で高いN₂Oの排

出が認められており、この付近の触媒温度が N_2O 排出量に大きな影響を与えることから、 N_2O 排出量評価では冷始動モードが重要となる。しかしながら、図14に示したLA#4走行時に触媒が曝される温度の時間頻度分布によれば、LA#4走行モード全体としては触媒温度が500°C～600°Cで集中的に使われている。

図15は、同じ車両で各国の排ガス試験に用いられている冷始動モードを走行した際の触媒温度頻度分布を示したものである。日本の11モードと欧州のECEモードが同じ様な触媒温度使用頻度分布パターンを示しているのに対して、LA#4では同じ冷始動モードでも触媒の曝される温度は大きく異なっている。しかし、LA#4モードは冷始動から高負荷運転までを含んだ三つの部分から構成された走行モードであり、触媒温度全域での評価には便利である。したがって本報告ではLA#4走行時における N_2O 排出特性を触媒の温度特

図16、図17、図18は、先に得られた劣化影響が大きい低担持Pt触媒（B）（以下、触媒B）と高担持Pd触媒（C）（以下、触媒C）の N_2O 生成傾向をLA-4の各フェーズにおける触媒温度使用頻度の分布に重ね、実車における N_2O 生成量を考察した。

(1) フェーズ1 図16に示す冷始動から運転が始まるフェーズ1では、触媒温度の頻度は100°C～250°Cの低い領域と550°C～600°Cの高い領域に分かれている。100～250°C間では低温活性の高い触媒Cのフレッシュ触媒が触媒Bのフレッシュ触媒に比べ N_2O の排出がはるかに大きく、Pdフレッシュ触媒は冷始動モードで N_2O の排出が大きいと言える。また、550°C～600°Cの使用頻度の高い領域でも触媒Cの

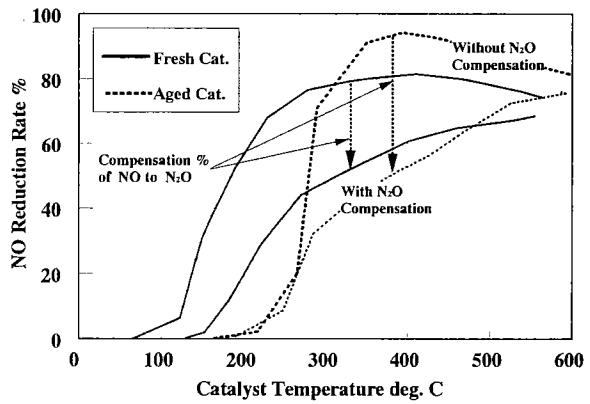


図12 N_2O 生成を考慮したNOx低減率挙動

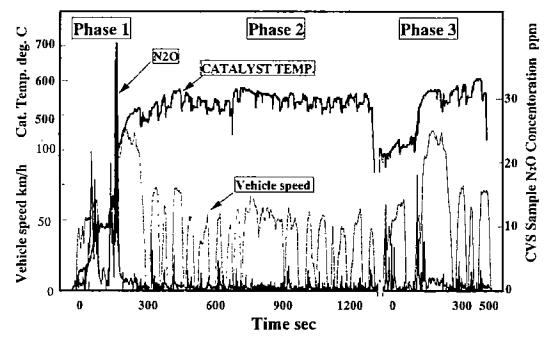


図13 実走行時の三元触媒温度と N_2O 排出挙動

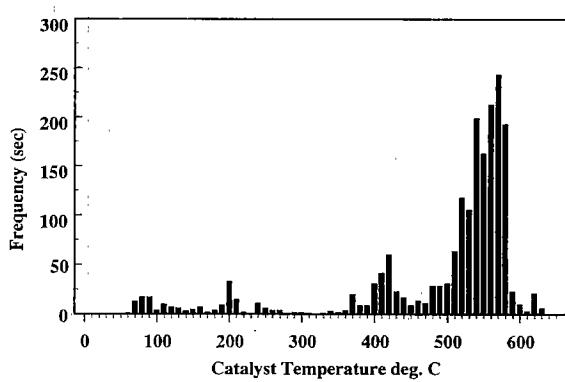


図14 実走行時の触媒温度累積時間頻度

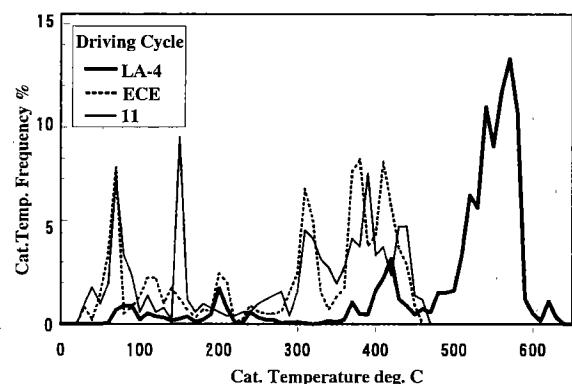


図15 各種走行モードの触媒温度累積頻度分布

N_2O 生成は触媒Bより数倍高くなる。一方、劣化時には、 N_2O 生成開始温度が高温側に移動し、冷始動時の100~200°C付近における N_2O 生成量は低下するが高温側ではその影響は少ない。

触媒Bでは劣化により300°C付近で大幅に N_2O 排出が増大するが、この付近では触媒使用頻度が低く、低担持Pt/Rh触媒は劣化による N_2O の排出影響は少ないと見られる。

(2) フェーズ2 次に図17に示すフェーズ2の触媒使用温度領域は触媒使用頻度が狭い550°C~600°Cに集中しており、劣化による N_2O 排出量のピークが高温側に移動してもその影響はほとんど受けない。しかし、両触媒とも劣化による N_2O の排出増大が少ないにも関わらず、触媒使用頻度がここに集中しているため排出量比から見ると大きくなる。

(3) フェーズ3 図18のフェーズ3は10分間のエンジン停止に引き続いてフェーズ1と同じ運転を行う暖機走行モードであり、触媒は運転再開時にすでに400°C付近まで上昇している。したがって劣化による低温での N_2O 排出量変動影響は受けないが触媒Bの450°C~600°C付近での劣化による N_2O 生成増大は少なく、600°C付近でも排出量は僅かである。

一方、触媒Cでは頻度の高い450°C近傍で排出が高く、劣化すると2倍近く排出が増大し、Pd触媒はこのフェーズで劣化影響が大きいと見られる。

5.2.2. 実車の加齢による N_2O 排出量傾向

図19は低担持量のPt/Rh三元触媒を装着した小型乗用車が約5年間の日常の使用により50,000km走行した前後の N_2O 排出量を各走行モード別に測定、比較した例である。実車の N_2O 排出量変化は加齢により全体的に増大しており、前節におけるLA#4各フェーズの解析から触媒劣化が N_2O 排出量を増大させたとした触媒単体試験解析結果や、実車における N_2O 排出量が使用過程車に高いとされる傾向と一致している。

6. まとめ

自動車から排出される N_2O の排出を抑止す

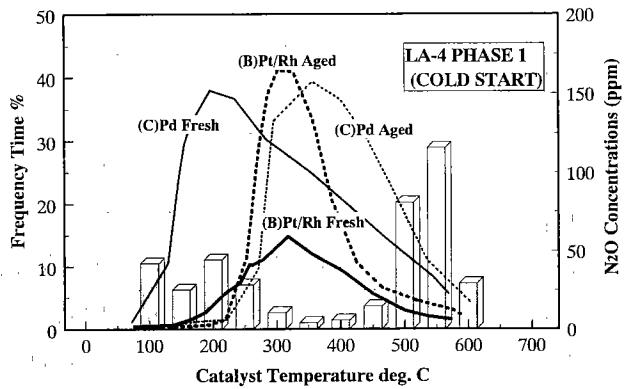


図16 触媒使用温度頻度と各種触媒の温度に対する

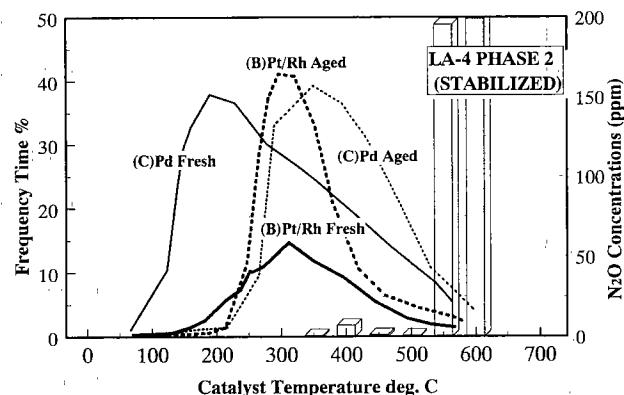


図17 触媒使用温度頻度と各種触媒の温度に対する

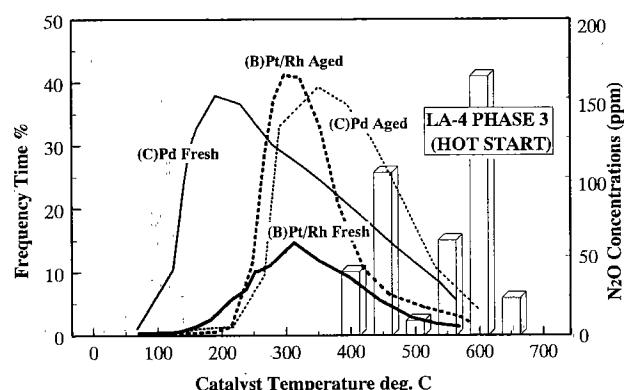


図18 触媒使用温度頻度と各種触媒の温度に対する N_2O 生成濃度 (LA#4暖機始動走行時)

るために三元触媒車によるN₂O排出挙動や触媒上でのN₂O生成メカニズム、触媒の劣化がN₂Oの排出に及ぼす影響について検討し三元触媒車からのN₂Oの排出影響要因の幾つかを明らかにすることが出来た。結果を以下にまとめる。

1) 三元触媒が劣化するとN₂Oが増加する原因是、触媒劣化によりN₂Oの生成温度領域が触媒使用頻度の高い高温領域側へ移動することになり、劣化によるN₂O排出量への影響は、運転条件（走行モード条件）に強く依存する。

2) 三元触媒のNOx浄化率の計算では、N₂Oへの転換によるNOx低減分を含んでいるが、この転換されたN₂Oを除外した場合はNOx浄化率は大幅に低下する。

これらのことから考えられる具体的な三元触媒の組成変更によるN₂O低減対策としては

- (1) 触媒貴金属の担持量を他の有害成分排出増大が許容出来る限度まで低減する。
- (2) 担持貴金属PdはN₂O排出量を増大させるため担持金属としての採用を抑制する。
- (3) 冷始動時の触媒早期昇温を図り、常に触媒を高温領域で使用する。

などがあげられる。また、三元触媒車の排出するN₂Oは自動車全体の約50%であり、現時点で考えられる自動車からのN₂O排出低減対策（担持金属の選択、低担持量化、高温使用etc.）を行った場合、我が国の自動車からのN₂O削減量は、三元触媒車からの排出量が半減するとして25%（0.005Tg／年）の排出低減となるものと試算される。

参考文献

- 1) 小池章介、鈴木央一、小高松男：自動車技術会 1997年秋季講演前刷 No. 974, 9739480. 1997
自動車から排出される亜酸化窒素 (N₂O) の排出挙動に関する研究
—第4報：三元触媒の劣化がN₂O排出量に及ぼす影響—
- 2) N. koike, M. Suzuki, M. Odaka: Methane and Nitrous Oxide (N₂O) Emission Characteristics from Automobiles.
SAE Paper 960061. Detroit, Michigan. Feb, 1996.
- 3) G. Kar, R. Kemmler, . Bargende, J. Abthoff: Analysis of a direct injected gasoline engine, SAE. No. 970624. 1997.
- 4) F. Q. Zhaho, M. C. Lai, D. L. Harrington: A Review of mixture preparation and combustion control strategies for sparkignited direct-injection gasoline engines, SAE. No. 9710166. 1997.

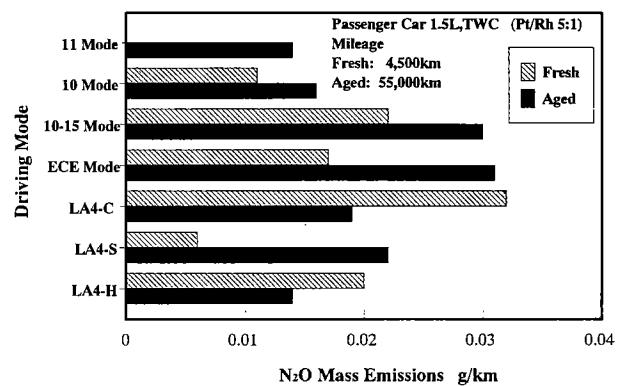


図19 50,000km走行前後の各種走行モードにおけるN₂O排出量 (Pt/Rh低担持三元触媒車)

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

- ① 小池章介、鈴木央一、小高松男：自動車技術会秋季講演（1995）
自動車から排出される亜酸化窒素の排出挙動に関する研究
—第3報：三元触媒車から排出されるアンモニアと亜酸化窒素のFTIR法による解析—
- ②：小池章介、鈴木央一、小高松男：第25回交通安全公害研究所研究発表会（1995）
自動車から排出される亜酸化窒素 (N_2O) 排出特性（第2報）
—自動車から大気中に放出される亜酸化窒素総量の解析—
- ③：小池章介、鈴木央一、小高松男：自動車技術会春季講演（1997）
三元触媒車から冷始動時に排出される未規制物質のFTIR法による観察
- ④小池章介、鈴木央一、小高松男：自動車技術会秋季講演（1997）
自動車から排出される亜酸化窒素 (N_2O) の排出挙動に関する研究
—第4報：三元触媒の劣化が N_2O 排出量に及ぼす影響—
- ⑤：小池章介、鈴木央一、小高松男：第27回交通安全公害研究所研究発表会（1997）
自動車から排出される亜酸化窒素 (N_2O) の抑止技術（第1報）
—触媒組成が亜酸化窒素排出量に及ぼす影響—

(2) 論文発表

- ① :N. koike, M. Suzuki, M. Odaka: Methane and Nitrous Oxide (N_2O) Emission Characteristics from Automobiles.
SAE Paper 960061. Detroit, Michigan. Feb, 1996.
- ② :M. Odaka, M. Suzuki, N. koike :Deterioration Effect of Three-way Catalyst on Nitrous Oxide Emission. E Paper 980676.
SAE Paper 980676. Detroit, Michigan. Feb, 1998.