

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(2)自動車から排出される N₂O 排出抑止に関する研究

研究代表者 交通安全公害研究所

交通公害部長 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

小池 章介・鈴木 央一・後藤 雄一

平成 10 年～11 年度合計予算額	10,675 千円
(平成 11 年度予算額)	5,253 千円)

[要旨]

自動車の排出する N₂O は大半が三元触媒車から排出される。また触媒が劣化すると N₂O 排出量は大幅に増大すると報告されている^{①, ②, ③, ④}。したがって自動車の N₂O 排出を低減するには触媒の対策が重要となる。なかでも触媒劣化が引き起こす N₂O 排出増大現象を防ぐことが出来れば、自動車からの N₂O 排出も大幅な低減が期待できる。

そこで触媒が劣化するとなぜ N₂O 排出が多くなるのかその理由を触媒の単体実験から調べた結果、触媒が劣化すると N₂O 生成濃度が増大する理由は、触媒で生成される N₂O が増大するのではなく、触媒の N₂O 分解能力が劣化により低下し、生成された N₂O が分解されずに排出されるためであることが判明した。この研究結果から N₂O 分解効率の高い触媒、N₂O 分解効率が長期の使用によっても低下しない耐久性の高い触媒の開発等による自動車の N₂O 排出抑止対策技術の方策が明らかとなった。

さらに他の N₂O 低減対策技術として、触媒の雰囲気ガス酸素濃度を制御することによる N₂O 排出低減が出来るかを検討した。その結果、触媒入り口酸素濃度を 200ppm 以下に押さえる空燃比制御により、触媒の有害ガス浄化性能を失うことなく N₂O 排出量を大幅に低減できる技術の可能性を明らかにした。

[キーワード] N₂O、温室効果ガス、自動車排出ガス、三元触媒

1. 序

自動車は CO₂ 以外にメタン (CH₄) や N₂O などの温室効果ガス (GHG) を排出しており、CO₂ を低減する技術によっては、CO₂ 以外の GHG 排出を増大させる可能性が高い。したがって、自動車からの GHG 低減対策技術は CO₂ 以外の GHG 排出を含めた総合的な温暖化に対する評価が必要となる。本報告では不明部分の多い自動車触媒の N₂O 排出メカニズムを検討し、その低減対策手法を検討した。

2. 研究の目的

GHG の低減対策には CO_2 が主体となっているが、自動車では CO_2 以外の GHG 排出をも含めた総合的な温暖化に対する評価が必要となる。一般にエンジンの燃焼を稀薄側にすると燃費は向上する。しかし CO_2 排出を抑制するためにエンジン空燃比制御を稀薄側へ設定すれば有害ガスな NO_x 排出量が急増する⁴⁾。このため現在の自動車は空燃比を稀薄側にし、増大する NO_x を触媒により低減しているが、触媒は GHG である N_2O を生成放とする。この N_2O 排出は NO_x の排出と逆の関係があり、 NO_x の低減は N_2O 排出量を増大させる⁵⁾。したがって N_2O の低減を図るには、 NO_x など他の有害物質の排出を増加させずに N_2O のみを低減できる領域へ空燃比を移動させることが考えられる。しかしながら、自動車における三元触媒の N_2O に関する報告は少なく、触媒の空燃比設定を変更した際に、 N_2O 排出量にどのように影響するのか、触媒組成や触媒劣化が N_2O 排出量にどのように影響するのかはほとんど判っていない。本報では三元触媒の N_2O 排出メカニズムを空燃比の変更、すなわち触媒入り口の酸素濃度条件から詳細に検討し、三元触媒車の N_2O 排出抑制要素を明らかにする。

3. N_2O 低減対策手法の検討

3. 1. 触媒組成による N_2O 排出低減対策

自動車の N_2O 低減対策は、触媒の劣化防止が重要であり、劣化による N_2O の排出増大が抑止出来れば大気に放出する N_2O の低減が図れる^{1), 2)}。そこで三元触媒の N_2O 生成特性及び分解特性を把握し、触媒組成の変更による三元触媒の N_2O 生成を抑止する手法を検討した。

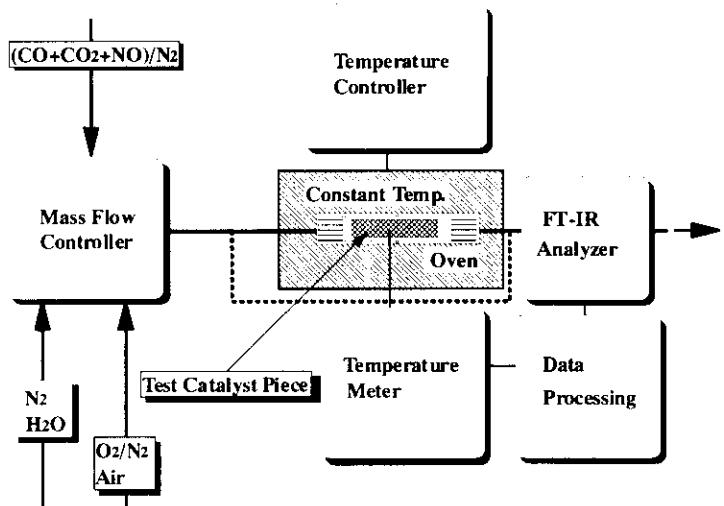


Figure 1. Schematic of Catalyst Test Bed

3. 2. 酸素濃度制御による N_2O 排出低減対策

触媒の N_2O 排出濃度はエンジンの空燃比、すなわち触媒入り口ガスの O_2 濃度に大きく影響を受ける。空燃比を希薄側に制御すれば触媒で生成される N_2O は少なくなる。しかし O_2 濃度の増大は触媒の NO_x 清浄率を悪化させることから大幅に O_2 濃度を高めることは出来ない。そこで N_2O 排出が多い触媒温度領域のみに O_2 濃度を濃くする制御により、 NO_x 排出増大を抑制しつつ N_2O 排出のみを低減できないか検討した。

4. 実験の方法

4. 1. 触媒反応装置と実験に用いた触媒組成

各触媒の N_2O 分解効率を調べる実験には、 N_2O 単体の N_2 および空気バランスガスを空間速度

$15,000\text{hr}^{-1}$ の条件で触媒に流し、触媒入り口 N_2O 濃度と触媒出口ガスの N_2O 濃度の比較から N_2O 分解効率を求めた。触媒温度条件は触媒片を 100°C から 700°C までステップ状に加熱し、 N_2O の分析には触媒入り口及び出口ガス中の N_2O 濃度を FT-IR を用いて連続分析し、実験を行った。実験に用いた触媒反応装置を図 1 に示す。

供試触媒は三元触媒として標準的な白金／ロジウム (Pt/Rh)、および低温活性に優れた性能を示すパラジウム(Pd)を担持した触媒を試作し、触媒温度に対する N_2O 生成、分解傾向を調べた。また同じ触媒を耐久試験により 5 万 km 走行相當に劣化させ、その触媒の N_2O 生成、分解挙動を調べた。供試触媒の構造は自動車触媒として一般的なコーチェライトのハニカム、モノリス構造に γ -アルミナを触媒担体とした構成である。表 1 に触媒の仕様を、表 2 に耐久試験条件を示す。

4. 2. 触媒モデルガス条件

モデルガスには高圧容器入り混合ガス $\text{NO} 730\text{ppm}, \text{CO} 730\text{ppm}$ $\text{CO}_2 4.1\%$ の空素希釈混合ガスに O_2 を 30ppm 、水を気相として 3% を加えモデルガスとした。 N_2O の分解実験には約 200ppm 濃度の N_2 及び空気希釈ガスを用いた。

5. 実験結果と考察

5. 1. N_2O の分解

触媒を担持していないコーチェライトモノリス片のみの温度に対する分解率を調べた。図 2 に示した結果のごとく触媒を担持していないコーチェライトは 600°C まで温度を上げても N_2O をほとんど分解しない。したがって N_2O は触媒がなければ高温にしてもほとんど分解しないといえる。しかし図 3 に示す貴金属を担

Table 1. Composition of the Experimental Catalysts

Catalyst type	Composition	Structure Monolith, 1inch Diameter 60mm,Honeycomb,400cpsi
Pt / Rh High	Pt 1.25g/L, Rh 0.25g/L $\text{CeO}_2 23.0\%, \text{ZrO}_2 3\%, \text{La}_2\text{O}_3 13\%, \text{Al}_2\text{O}_3 61.0\%$	
Pt / Rh Low	Pt 0.8g/L, Rh 0.16g/L $\text{CeO}_2 23.0\%, \text{ZrO}_2 3\%, \text{La}_2\text{O}_3 13\%, \text{Al}_2\text{O}_3 61.0\%$	
Pd High	Pd 3.0g/L $\text{CeO}_2 19.0\%, \text{ZrO}_2 3\%, \text{La}_2\text{O}_3 2\%, \text{BaO} 17.0\% \text{ Al}_2\text{O}_3 59.0\%$	
Pd / Rh Low	Pd 1.0g/L, Rh 0.2g/L $\text{CeO}_2 19.0\%, \text{ZrO}_2 3\%, \text{La}_2\text{O}_3 3\%, \text{BaO} 17.0\% \text{ Al}_2\text{O}_3 61.0\%$	

Table 2. Catalyst Aging Condition

Feed Gas	Gasoline Engine Exhaust Gas
Cycle of Air-Fuel Ratio	Stoich. A/F 14.6 ± 0.9 (0.4HZ) Oxidizing A/F 17 Reducing / Oxidizing = 870 sec / 30 sec
Gas Temperature	900 deg. C
Equivalent Mileage	US 30,000 miles

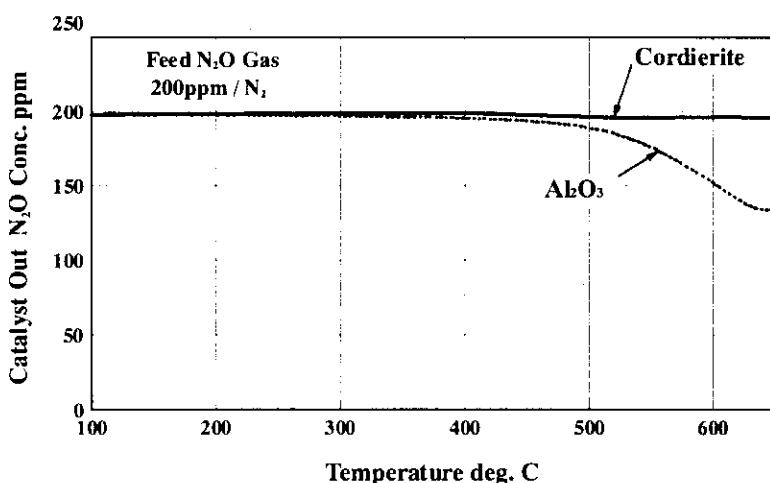


Figure 2. N_2O Decomposition Characteristics with temperature

持した触媒では N_2O は強く分解される。新しい触媒（フレッシュ触媒）は、低い温度から N_2O を分解し、高温では高い分解率が得られた。各触媒のフレッシュ触媒の分解効率を実線で示す。Pt/Rh 以外の触媒でも Pt/Rh 同じように N_2O を分解する能力を有している。

次に図 4 に示す劣化した触媒（エージング触媒）はフレッシュ触媒に比べて分解開始温度が 150 ℃ほど高温側に移動し、さらに N_2O 分解能力は大きく低下した。この実験から触媒の N_2O 分解能力が触媒劣化と共に失われることが分かった。

5. 1. 1 触媒の劣化と貴金属担持量による N_2O 分解率

図 3 および図 4 の触媒温度に対する N_2O 分解率曲線から触媒の貴金属担持量別 N_2O 分解特性を調べた。400 ℃の触媒温度で比較すると図 4 の高担持のエージング触媒 N_2O 分解率は図 3 のフレッシュ触媒の 1/3 以下までに低下する。しかし高担持触媒は劣化してもまだ 20 ~ 30% の N_2O 分解能力を有している。これに対して図 4 に破線で示した貴金属担持量が低い触媒は、劣化すると僅か数% の N_2O 分解能力しか示さない。比較した 400 ℃付近の触媒温度は、実際に用いられる触媒温度の使用頻度が高い領域であり、これから貴金属担持量の低い触媒は、使用初期こそ分解率は高いものの、触媒が劣化すると分解による N_2O 排出低減はほとんど期待出来ないことを示している。

この実験からは貴金属担持量の低い触媒が劣化すると、触媒で生成された N_2O は分解されずにそのまま排出されて N_2O 排出量が増大することが容易に予測できる。また劣化した触媒でも触媒温度を高温にすると N_2O 分解効率は向上してくるが、低担持エージング触媒では分解効率が低く 50% 程度にとどまる。これに比べ高担持エージング触媒では分解効率の低下は少なく、初期時分解効率の 80% 程度を維持している。したがって貴金属担持量が高い触媒ほど N_2O 分解に対する劣化影響は少なく、 N_2O 排出低減対策からは有利といえる。

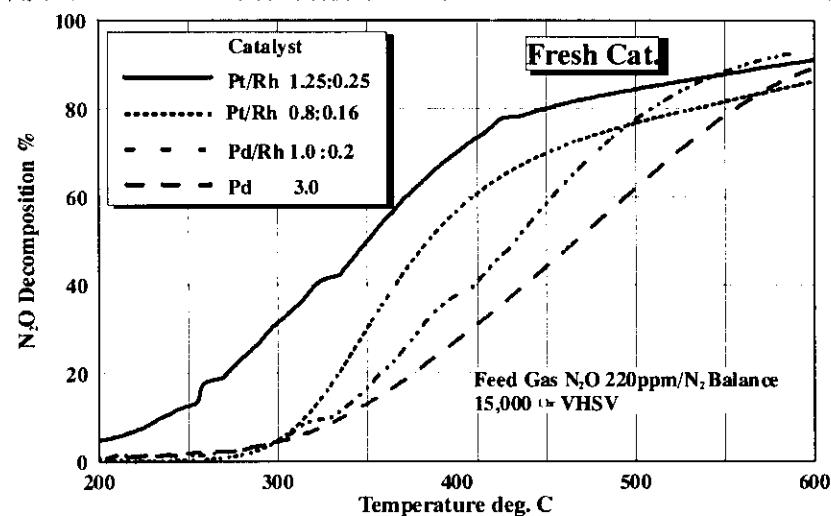


Figure 3. N_2O Decomposition Characteristics of Fresh Catalysts

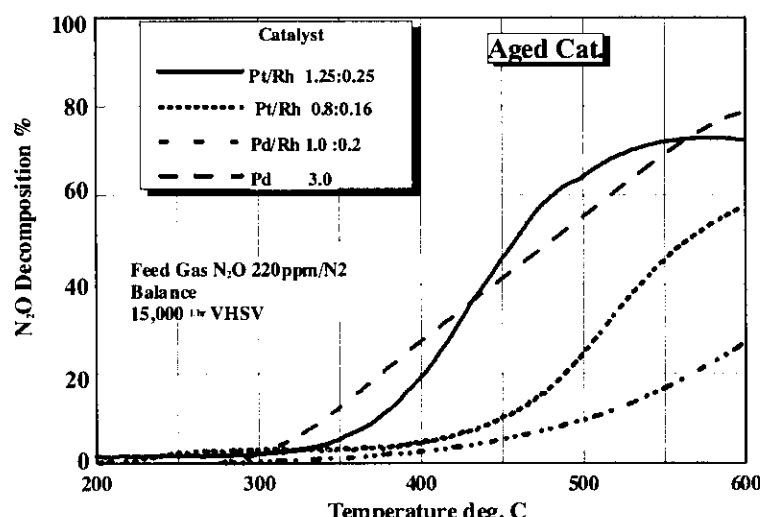


Figure 4. N_2O Decomposition Characteristics of Aged Catalysts

5. 1. 2. 触媒実験結果と三元触媒車 N₂O 排出挙動との比較

触媒単体試験で得られて Pt/Rh 触媒の温度に対する N₂O の排出挙動を図 5 に、Pt/Rh 種の三元触媒車から排出される実車の N₂O 排出挙動を図 6 に示す。排出ガス試験に用いた走行モードはコールドスタート型の 11 モードであり、実車の触媒から排出される N₂O 排出挙動を室温から触媒常用温度である 450 ℃まで観察できる。

走行モード運転開始後、車両触媒温度が 150 ℃付近に達すると N₂O の排出が始まる。N₂O の排出は 300 ℃前後が最も排出濃度が高く、触媒温度が 500 ℃以上になると N₂O の排出はほとんど認められなくなる。この実車の触媒温度に対する N₂O 排出傾向と、触媒単体実験から求めた触媒温度に対する N₂O 排出傾向は良く一致しており、触媒単体実験から得られた触媒温度に対する N₂O 排出濃度特性は触媒車の N₂O 排出挙動の解析にそのまま適用できる。したがって三元触媒車のように常に空燃比が一定に制御されている排気ガス浄化システムでは、走行モードの触媒温度頻度分布と触媒実験で得られた N₂O 生成、分解特性図からおよその各種走行モード N₂O 排出量推計が可能となる。

5. 1. 3. 走行モードにおける触媒劣化が N₂O 排出量に及ぼす影響

5. 1 で示した劣化が触媒の N₂O 分解効率を大幅に低下させる現象が、実際の自動車 N₂O 排出量にどの様な影響を及ぼすか触媒の N₂O 排出性能図から考察した。

図 7 は我が国の冷始動 11 モードと暖機 10・15 モードの試験時における触媒温度頻度分布の解析結果である^{5), 6)}。11 モードは室温から運転を開始するので N₂O 生成が大きい温度領域（100 ℃～300 ℃）含んでいる。この大きな N₂O 生成温度領域は触媒が劣化すると失われる。しかし

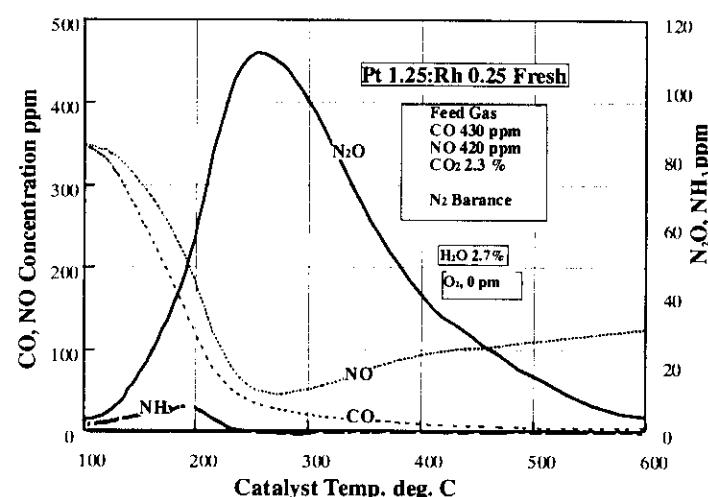


Figure 5. Typical Catalyst Out gas N₂O Emission Concentration (O₂ 0%)

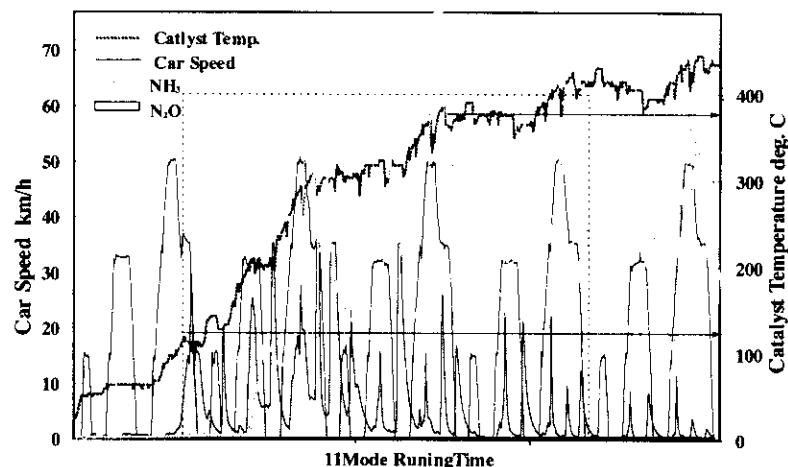


Figure 6. Behavior of TWC-Car N₂O Emission (Tested Mode 11 Mode)

劣化は高温側の N₂O 分解効率の低下をまねき N₂O 排出量を増大させる。したがって走行モード全 N₂O 排出量に対する劣化影響は変わらないかそれほど大きくない。

次に 10・15 モードは 11 モードのごとく N₂O を高濃度で排出する低温の触媒温度領域を含まず、触媒使用温度は 300 ℃～400 ℃に集中している。したがってこの温度領域における N₂O の排出が触媒の劣化によってどのように変化するのかが分かればよい。

図 8 に示すごとく触媒が劣化すると N₂O を最も多く排出する温度領域が 150 ℃ほど高温側へ移動してくるため、10・15 モードで使う 300 ℃～400 ℃の触媒温度領域と N₂O を最も多く排出する温度領域が重なることになる。この図から 10・15 モードでは触媒の劣化影響を強く受けるため大幅に N₂O 排出量が増加する。

図 9 は実際に高加齢車の触媒を新品の触媒と交換し、新旧触媒の N₂O 排出量を 10・15 モード、11 モードで比較した実験例である^{6), 7)}。10・15 モードにおける劣化した触媒の N₂O 排出量はフレッシュ触媒の 20 倍近くも高く、前述の触媒 N₂O 排出性能図から予測した 10・15 モードでは触媒劣化が N₂O 排出量を大幅に増大させるとした予測結果を図は裏付けている。

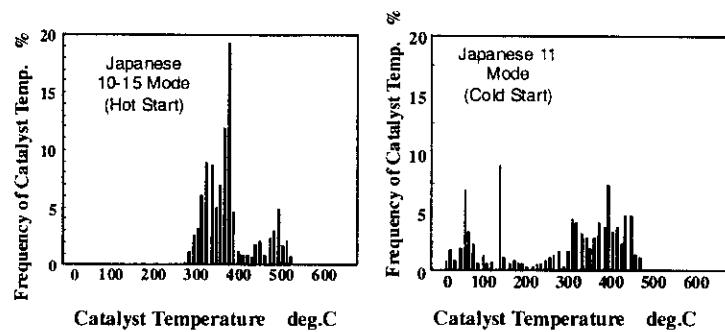


Figure 7. Catalyst Temperature Distribution in Various Driving Cycle

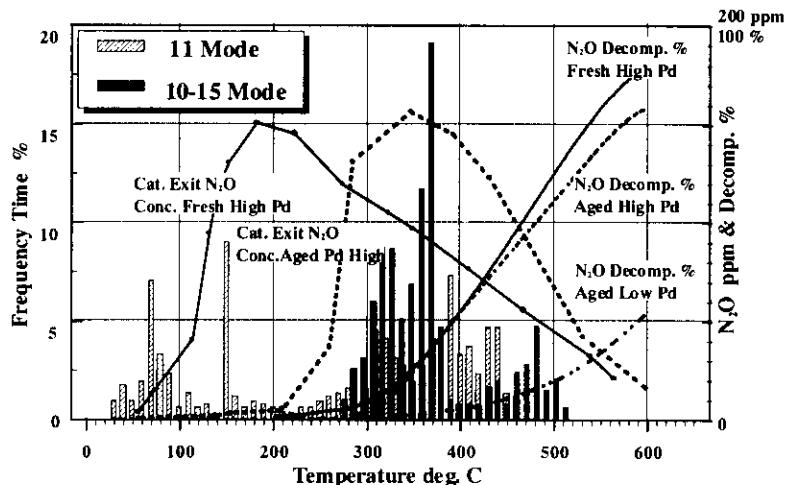


Figure 8. Influence of Deactivation on N₂O Emissions in Various Japanese Driving Cycle

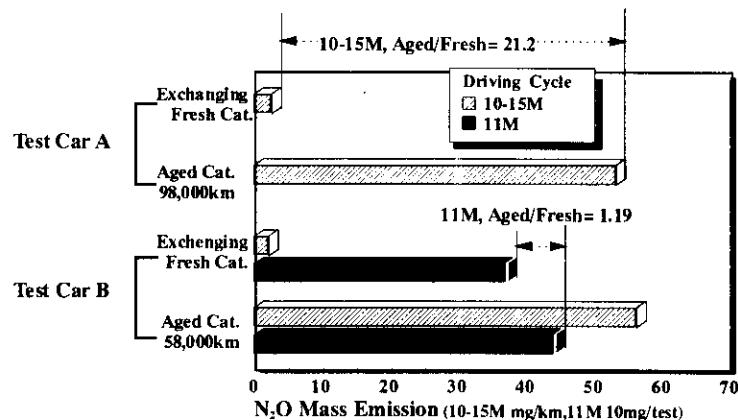


Figure 9. Comparison of N₂O Mass Emissions by Exchanging The Catalysts

5. 2. 酸素濃度による N₂O 排出の抑制

実車の触媒が使用される温度領域における触媒入り口ガス（フィードガス）の O_2 濃度条件が N_2O 排出に及ぼす影響を詳しく調べ、他の有害ガス排出増大を招かず N_2O 排出低減が可能となる触媒温度領域と O_2 濃度条件を検討した。また 5. 1. 1 で述べたごとく触媒の劣化が N_2O の生成と分解特性に影響を与えていた結果から、フィードガス O_2 濃度が触媒の N_2O 生成と分解特性に与える特性も、触媒劣化に影響されることも考えられるので併せて検討した。

5. 2. 1. N_2O 排出に及ぼす O_2 濃度の影響

触媒温度 150 °C ~ 550 °C 間における、 O_2 濃度が N_2O の排出に与える影響を他の有害ガス成分（NO、CO、HC、NH₃）の排出挙動とともに図 10-1 ~ 図 10-6 に示した。

三元触媒の N_2O 排出は O_2 濃度の増大と共に増加し、図 10-4 に示すごとくフィードガスの O_2 濃度が 0.05% 近傍で N_2O 排出は最大となるが、さらに O_2 濃度を増すといずれの触媒温度でも N_2O の排出濃度は大きく低下した。

したがって N_2O の排出を抑制するには O_2 濃度を 0.05% より低くするかまたは高くすれば良いことになる。もっとも O_2 濃度を 0.05% 以上になると NOx 処理率は急激に悪化する。また触媒温度条件から見ると N_2O 排出が O_2 濃度により影響を受ける触媒温度は 0.05% 条件を除き、150 °C ~ 300 °C 以下であり、触媒温度が 350 °C 以上では O_2 濃度の影響は受けない。これらの結果から触媒温度が

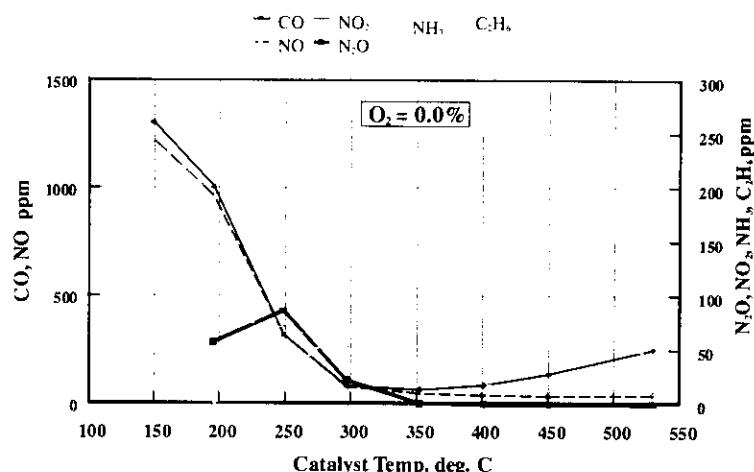


Figure 10-1 : Effect of Oxygen on Catalyst Out Gas. O_2 0.0%

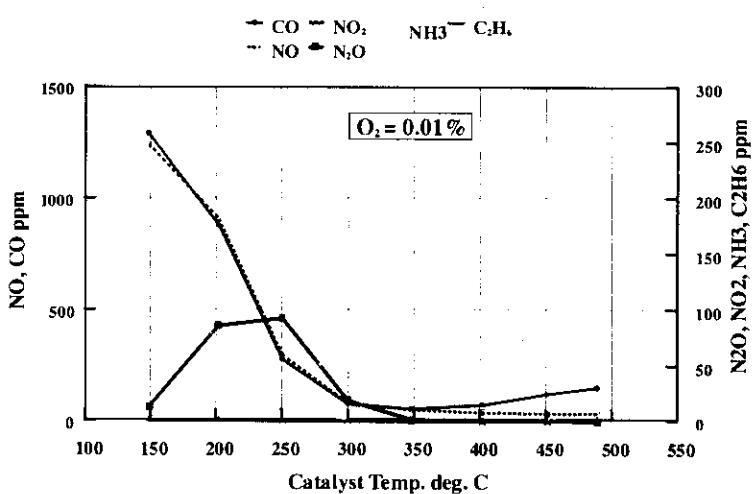


Figure 10-2. Effect of Oxygen on Catalyst Out Gas. O_2 , 0.01%

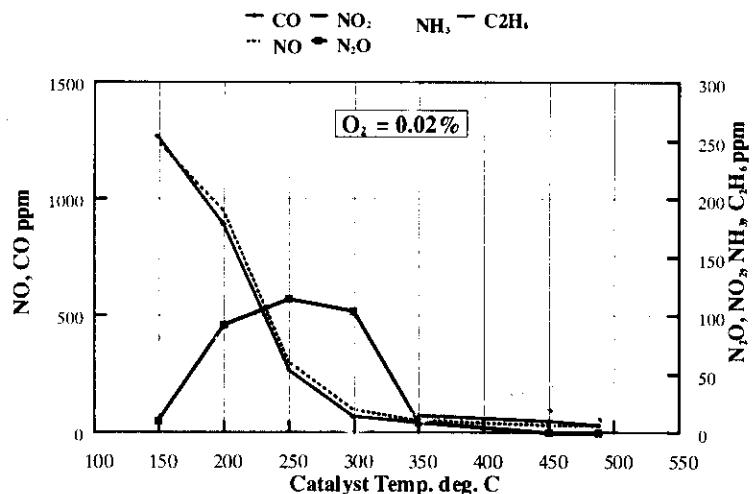


Figure 10-3. Effect of Oxygen on Catalyst Out Gas. O_2 , 0.02%

300 ℃以上で O_2 濃度を 0.05%付近にならないよう空燃比を制御すれば N_2O 排出を抑制出来るものと考えられる。

5. 2. 2. 触媒劣化による O_2 濃度の影響

次に触媒の劣化が N_2O の排出を増大を招く現象に O_2 濃度の影響を検討した。

図 11 図は Pt/Rh フレッシュ触媒のフィードガス O_2 濃度が N_2O 排出に及ぼす影響を見たものである。フレッシュ触媒は前述したごとく 300 ℃以上では 0.05%をのぞきフィードガスの O_2 濃度に係わらず N_2O はほとんど排出されない。しかし図 12 に示すエージング触媒では、酸素濃度が高い条件でも N_2O が排出されるようになる。この劣化により N_2O 排出増大が生じる 300 ℃から 450 ℃の触媒温度領域は、実車の常用触媒温度である。したがって空燃比が稀薄側に設定された車両や、適正な空燃比でも加減速などの酸素濃度が高くなる運転領域では触媒の劣化影響を強く受けて N_2O 排出量が増大することになる。

6. まとめ

6. 1. 触媒組成によ N_2O 低減.

自動車から排出される温室効果ガス N_2O の排出低減方策を探るために、触媒組成が N_2O の排出挙動に与える影響をモデルガスと試作触媒の実験から観察した。その結果、

1. 三元触媒は低温側で N_2O を生

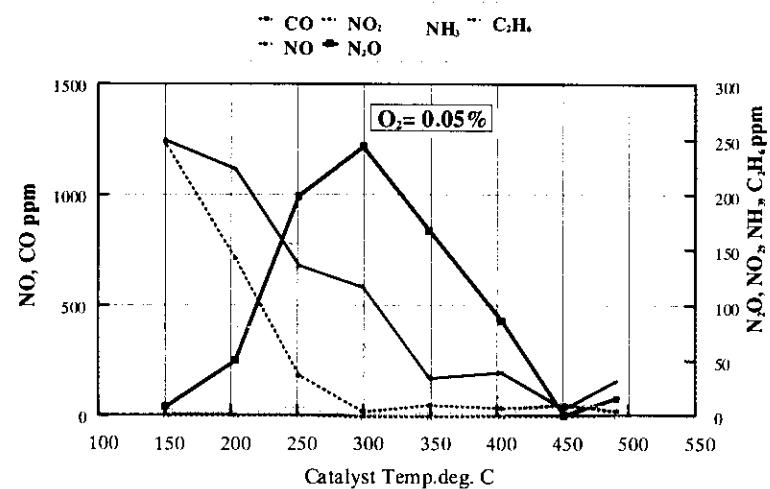


Figure 10- 4. Effect of Oxygen on Catalyst Out Gas. O_2 , 0.05%

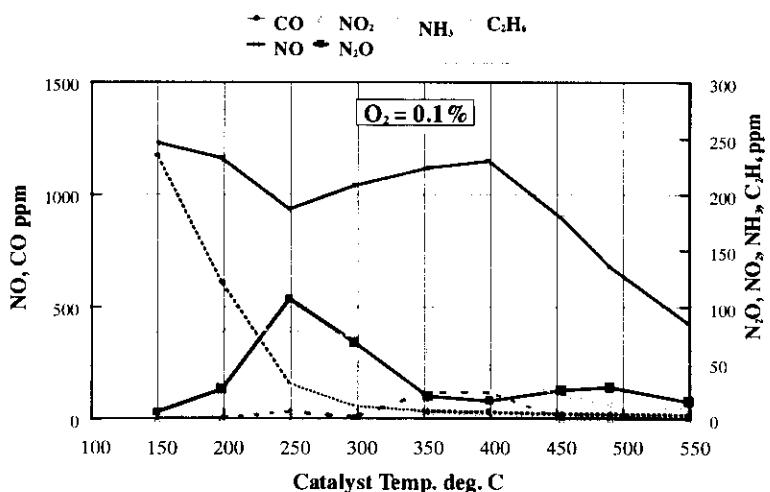


Figure 10- 5. Effect of Oxygen on Catalyst Out Gas. O_2 , 0.1%

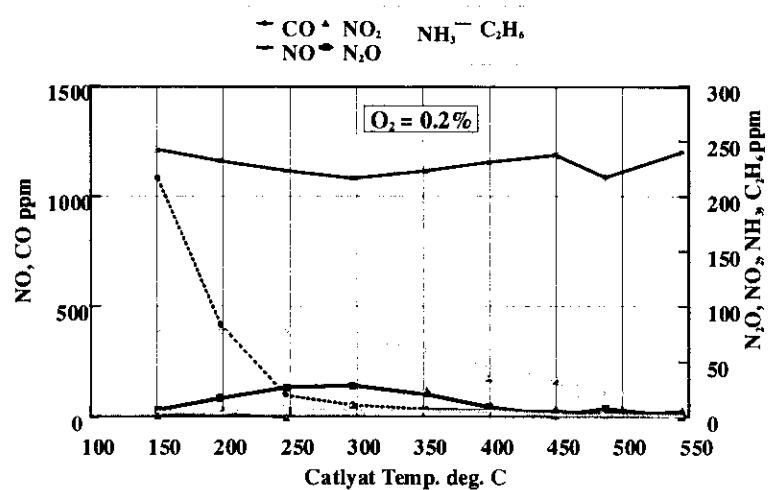


Figure 10- 6. Effect of Oxygen on Catalyst Out Gas. O_2 , 0.2%

成するが、高温側では逆に N₂O を分解する働きがある。

2. 触媒劣化による N₂O 排出量増大のメカニズムは、劣化によって N₂O 生成濃度が増大する現象だけではなく、劣化による高温域の N₂O 分解効率低下が N₂O を増大させる大きな要因になっている。

3. 触媒が劣化すると低温域での N₂O 生成濃度は低下するものの、高温域での N₂O 排出濃度が増大する。このため触媒劣化が N₂O 排出量に与える影響は走行モードによって大きく異なる。

6. 2. 酸素濃度制御による N₂O の低減

触媒入り口の O₂ 濃度が N₂O の排出挙動に与える影響をモデルガスと試作触媒の実験から観察した。その結果、

(1) 三元触媒のフィードガス O₂ 濃度を触媒温度 300 °C 以

上で 0.05% 近傍にならないように空燃比を制御する。またフィードガス O₂ 濃度を 0.02% 以下に常時制御出来れば、NO や CO、HC と共に、N₂O 排出を抑制できる。

(2) フレッシュ触媒では、0.05%より低い O₂ 濃度または 0.05%より高い O₂ 濃度にすると N₂O 排出は抑制される。しかし触媒が劣化すると高い O₂ 濃度条件でも N₂O は排出されるようになる。これは実走行時の加減速運転条件で、一時に触媒雰囲気は高 O₂ 濃度条件となることから、触媒が劣化すると N₂O 排出量が増大する原因の一つである。

7. 本研究により得られた成果

本研究では自動車の N₂O 排出低減対策を図る方策として、触媒の組成変更、及び触媒の劣化防止による低減対策、及び触媒入り口の酸素濃度を制御する N₂O 低減対策方策について検討した。研究の結果、これまで N₂O を生成することのみが知られていた三元触媒が、高温側において N₂O 分解している現象を明らかにすると共に、その N₂O 分解特性把握から、触媒の劣化が N₂O 排出を大幅に増大させるメカニズムを解明することが出来た。またこのメカニズムの解明から、貴金属種は Pd より Pt/Rh が有利であり、貴金属担持量を高担持させた触媒が劣化し難く、N₂O 排出量低減に有効な触媒組成であるなど、今後の自動車の N₂O 排出低減対策に有用な知見

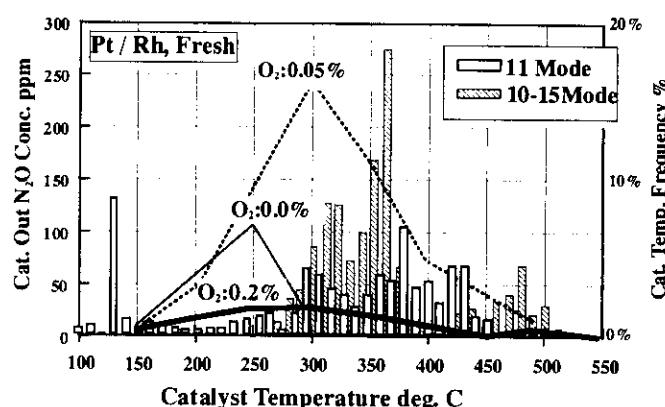


Figure 11. Oxigen Conc. VS Cat. out N₂O ppm on Test Modes Catalyst Temperature Frequnce (Fresh Cat.)

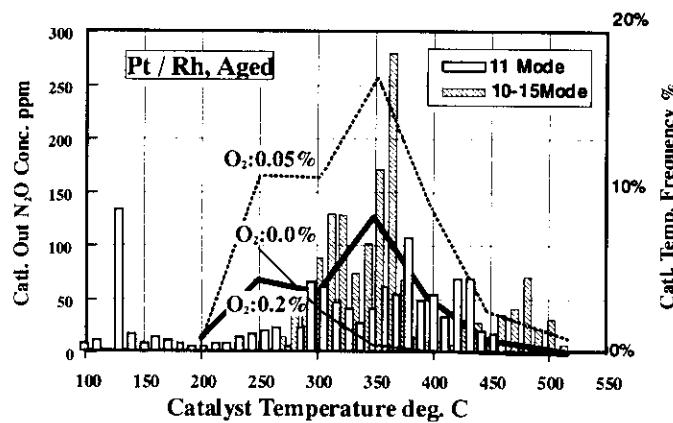


Figure 12. Oxigen Conc. VS Cat. out N₂O ppm on Test Modes Catalyst Temperature Frequnce (Aged Cat.)

を得た。

さらに触媒入り口霧囲気の酸素濃度を制御することにより N₂O 排出低減策を検討した。実験の結果、N₂O を特異的に多く排出する酸素濃度条件が存在し、N₂O 排出の少ない酸素濃度領域にエンジン空燃比を制御することにより N₂O 排出低減が図れる技術的な可能性を明らかにした。このほか、各種触媒の N₂O 分解挙動から、現在の触媒の構造を変更し、より高温で用いることにより N₂O の分解を促進する低減対策など、対策手法を組み合わせることにより、自動車からの N₂O 排出を大幅に抑止できる見通しを得た。

[参考文献]

- 1):Prigent,et al. SAE Paper 890492.1989.
- 2):S.SASAKI et al. Nitrous Oxide Emissions from Automobiles 5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions 1992.
- 3):中澤ら、神奈川県環境科学センター記者発表資料、平成 10 年 7 月,1998
- 4):村木ら、触媒利用技術集成. 信山社出版 (1991)
- 5):R. M. Heck & R. j. Farrauto, "Catalytic Air Pollution Control" John Wiley & Sons Publisheres. (1995)
- 6):地球環境産業技術に関する先導研究、亜酸化窒素の排出低減に関する調査研究、成果報告書)鶴賀ら、地球環境産業技術に関する先導研究、亜酸化窒素の排出低減に関する調査研究、成果報告書 地球環境産業技術研究機構. 1998.
- 7):前田ほか、自動車技術会春季講演会前刷集No. 99 - 27.1999.

[国際共同研究等の状況]

特になし。

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

小池章介、鈴木央一、小高松男：自動車技術会 1998 年秋期学術講演 9839605、(1998)

「自動車から排出される N₂O 低減技術に関する研究」

小池章介、鈴木央一、小高松男：交通安全公害研究所 第 28 回研究発表会

「自動車から排出される亜酸化素 (N₂O) の抑制技術」(第 2 報)-劣化触媒の N₂O 排出量増大現象の解明-

M. Odaka et al. :International Workshop on the Atmospheric N₂O Budget in Tsukuba, Japan.

N₂O emissions from automobile exhaust (1999)

(2) 論文発表

○ M. Odaka, et al: Deterioration Effect of Three-way Catalyst on Nitrous Oxide Emission. SAE Technical Paper 980676 (1998)

○ N. Koike, et al: Reduction of N₂O from Automobiles Equipped with Three-way Catalyst

-Analysis of N₂O Increase Due to Catalyst Deactivation. SAE Technical Paper 1999-01-1081 (1999)