

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

ディーゼル車排出ガス後処理装置の
耐久性能評価手法及び機能回復手法の研究

(5-1904)

令和元年度～令和3年度

Development of Methods for Durability Evaluation and
Performance Recovery of After Treatment Devices for
Diesel Vehicle Exhaust Gas

<研究代表機関>

国立研究開発法人産業技術総合研究所

令和4年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに(研究背景等)	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
4-1. 使用過程車の排出実態の調査	
4-2. 触媒の活性評価手法の確立	
4-3. 触媒の加速劣化手法の確立	
4-4. 触媒性能劣化メカニズムの検討	
4-5. 触媒の機能回復手法の検討	
4-6. 触媒の耐久性能評価の手順書作成	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	10
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	26
IV. 英文Abstract	27

I. 成果の概要

課題名 5-1904 ディーゼル車排出ガス後処理装置の耐久性能評価手法及び機能回復手法の研究
 課題代表者名 内澤 潤子(国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域
 省エネルギー研究部門エンジン燃焼排気制御グループ研究グループ長)

重点課題 主:【重点課題⑮】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究

行政要請研究テーマ(行政ニーズ) (5-1)自動車排出ガス後処理装置の耐久性向上及び性能劣化の評価手法の研究

研究実施期間 令和元年度～令和3年度

研究経費 49,209千円(合計額)
 (各年度の内訳: 令和元年度:25,763千円、2年度11,723千円、3年度:11,723千円)

研究体制
 他のサブテーマはない。

研究協力機関
 研究協力機関はない。

本研究のキーワード ディーゼル車排出ガス浄化システム、後処理装置、SCR触媒、加速劣化手法、機能回復手法、耐久性能評価手法

1. はじめに(研究背景等)

ディーゼル車は、ガソリン車と比べて燃料消費率が低く、その分CO₂発生量が少ないことから、地球温暖化防止の観点から優れた自動車である。今後も長距離輸送や過酷な自然環境で使用する重量車、高出力を要する特殊自動車として、長期に渡る利用が見込まれている。一方で、窒素酸化物(NO_x)や粒子状物質(PM)等の有害成分の排出が問題となっているため、ディーゼル車利用の基本的な前提条件として、排出ガス浄化システム等によりガソリン車並の高度な排ガス浄化が達成されている必要がある。現在適用されているディーゼル重量車用排出ガス浄化システムを図0.1に示す。主に、酸化触媒(DOC; Diesel Oxidation Catalyst)、DPF(Diesel Particulate Filter)、NO_xの還元剤であるアンモニア(NH₃)の原料となる尿素水の噴射系、NO_x選択還元触媒(SCR触媒; Selective Catalytic Reduction Catalyst)、アンモニアスリップ触媒(ASC; Ammonia Slip Catalyst)の要素技術により構成されている。

これまで産業技術総合研究所では、環境省調査業務の一環で、長距離走行した新長期規制(2005年施行)及びポスト新長期規制(2009年施行)適合ディーゼル重量車を対象として、車両の排出ガス特性と搭載触媒の劣化状況の調査を行ってきた。その結果(図0.2)、規制値を超えるNO_xと、未規制ではあるがCO₂の約300倍の温暖化係数を持つ亜酸化窒素(N₂O)の排出が認められる事例があった。さらにこの車両から触媒ハニカム(DOC, SCR触媒, ASC)を取り出し、その小片を試料として、ラボ室での模擬排ガス条件による活性評価を行ったところ、いずれの触媒も劣化が進行していることが判明した。このことから、環境適合技術の耐久性に対する信頼性が必ずしも確保されていない状況にあることが示唆された。

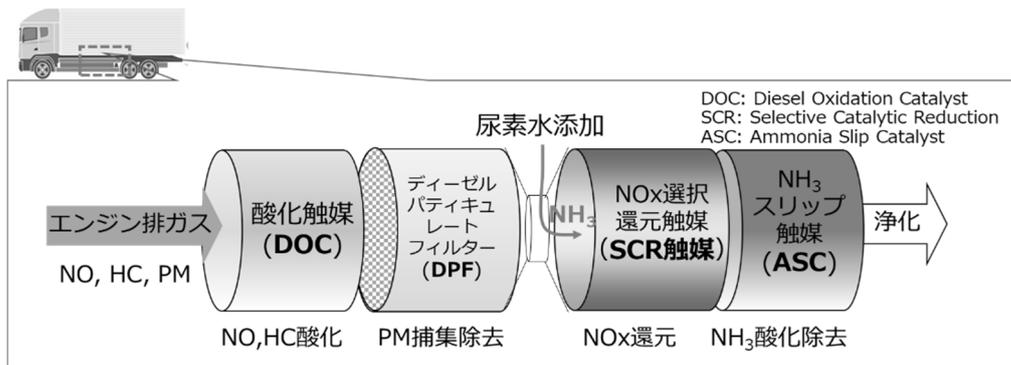


図0.1 ディーゼル重量車用排出ガス浄化システム

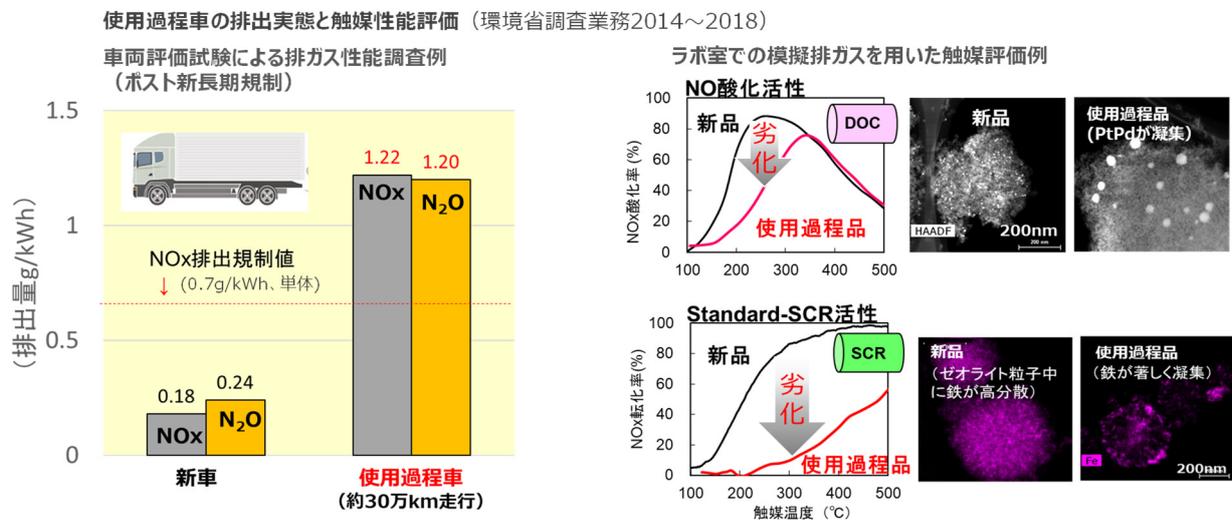


図 0.2 使用過程車の排出ガス実態と触媒性能評価

(出典:環境省調査業務「平成 30 年度尿素 SCR システム搭載車の排出ガス性能評価調査及び排出ガス後処理装置の性能低下メカニズムに関する原因究明並びに触媒活性評価試験委託業務報告書」)

2. 研究開発目的

最新の平成28年規制が施行されてから既に5年が経過している。この規制強化に合わせて、SCR触媒が鉄系から銅系ゼオライトに変更されている。この最新規制適合車に搭載されている触媒について、耐久性に関する状況を把握していくことが必要である。メーカーや走行距離が異なる多くの試料の状況を迅速に把握していくためには、公的に活用できる手順書が必要であるが、現在そのような手順書は国内に存在しない。

本研究は、この最新規制適合の触媒系について、ラボ室での模擬排ガス条件での触媒評価手法、そして耐久性を評価するための加速劣化手法について検討し、これを明文化して公的に活用できる手順書を作成しようとするものである。さらに、触媒の劣化メカニズムを明らかにした上で、その機能を回復(再生)するための手法を見いだすことを目標とする。これらにより、使用過程車における排出ガス浄化システムの実態把握や早期段階での劣化診断が期待できる。また、自動車触媒開発の関係者に本手順書を広く公開することにより、各機関における触媒の開発や改良促進に貢献できることが期待できる。図0.3に本研究の検討項目と目的を示す。

- 対象：最新の平成28年規制適合ディーゼル車（SCR触媒としてCuゼオライト使用）
- ラボ室で実施可能な触媒の耐久性能評価手法を確立する。さらに触媒の劣化メカニズムおよび機能回復手法の検討を行う

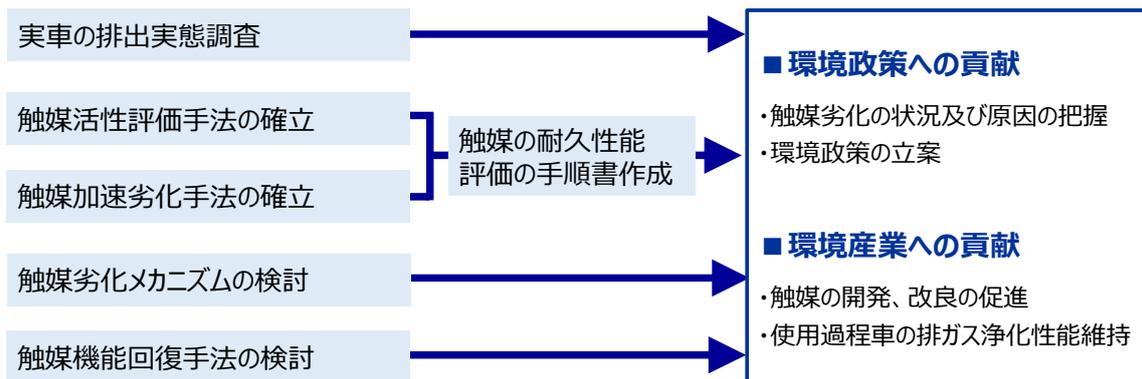


図0.3 本研究の検討項目と目的

3. 研究目標

最新の平成28年規制適合ディーゼル重量車に搭載された排ガス浄化システムについて、車両の排出実態調査、ラボ室における模擬的な反応ガス条件で実施可能な触媒の耐久性能評価のための活性評価手法及び加速劣化手法の確立、さらに触媒の劣化メカニズムの解明及び機能回復手法の検討を目的とする。具体的には下記6項目に分けて本推進費研究を遂行する。

全体目標	<ol style="list-style-type: none"> ① 使用過程車の排出実態の調査：現行規制（平成28年規制、Cu系SCR触媒使用）適合ディーゼル車2台について、走行距離増大に伴う排ガス浄化性能の低下有無を明らかにする。 ② 触媒の活性評価手法の確立：ラボ室での模擬的な反応ガス条件で実施可能な簡便な活性評価手法を確立する。 ③ 触媒の加速劣化手法の確立：ラボ室での模擬的な反応ガス条件を利用した簡便な加速劣化手法を見出す。 ④ 触媒性能劣化メカニズムの検討：③で加速劣化させたモデル触媒について、触媒活性とその状態の相関性を検討することにより、劣化メカニズムを解明する。 ⑤ 触媒の機能回復手法の検討：④の劣化メカニズムを踏まえ、車両の法定定期点検時などに実施可能な機能回復手法を見出す。 ⑥ 触媒の耐久性能評価の手順書作成：②の触媒活性評価手法と③の触媒加速劣化手法を明文化し、耐久性能評価手法の手順書としてまとめる。
------	--

4. 研究開発内容

4-1. 使用過程車の排出実態の調査

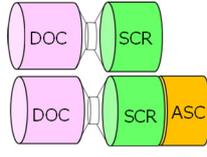
走行距離の異なる現行規制（平成28年規制、Cu系SCR触媒使用）適合ディーゼル車2台について、走行距離増大に伴う排ガス浄化性能低下の有無を調査した。一酸化炭素（CO）、非メタン炭化水素（NMHC）の排出量については、両車とも規制値よりも著しく低い値を示した。一方、NO_x排出量については、走行距離が長い車両の方がやや高く、しかも規制値に迫る値を示した。このことから、NO_xを対象とする浄化性能対策の重要性が示唆された。今後も時間経過とともに走行距離の長い車両が増加していくため、環境省で実施されている車両試験による使用過程車のモニタリングを引き続き継続していくことが重要と考えられた。

4-2. 触媒の活性評価手法の確立

一連の触媒単段 (DOC、SCR触媒、ASC)、およびこれらを組み合わせた多段系 (DOC+SCR触媒、DOC+SCR触媒+ASC) についての模擬排ガス条件を確立した (表1)。実用触媒の性能及び耐久性を把握する上で、可能な限り簡素な反応系としつつも、本質的に重要な性能を把握できる条件とした。触媒の評価指標は、新品と使用過程品 (あるいは既存品と開発品等) における、各反応の温度依存性における平均転化率等の相対値とした。即ち、実車における排出ガス浄化システムの性能を厳密に予測するためのものではなく、触媒性能の変化 (長期使用による劣化、あるいは改良による向上) の度合いを把握する指標とすることで、汎用性のある手法とした。特に、ラボ室での模擬実験ながら、実際のディーゼル排出ガス浄化システムと同様の複数の種類の触媒を組み合わせた多段系について評価手法を定めたことは、当該分野の基礎研究において初めての試みである。単段と多段系の性能を比較することにより、排出ガス浄化システムの中でどこが問題になっているのかを比較的容易に見極めることができる。

表1 触媒活性試験方法: 模擬排ガス条件

触媒量: マイクロハニカム0.27~0.40mlあるいは触媒粉末40~60mg、ガス流量: 400ml/min (60,000~90,000 h⁻¹)

模擬排ガス組成		単段系					多段系
		酸化触媒 		NOx選択還元触媒 		NH ₃ スリップ触媒 	
		HC酸化 ¹⁾	NO酸化 ²⁾	Std-SCR ³⁾	Fast-SCR ⁴⁾	NH ₃ 酸化 ⁵⁾	Std-SCR ³⁾
添加ガス	C ₃ H ₆	2000ppmC	0	0	0	0	0
	NO	0	200ppm	200ppm	100ppm	0	200ppm
	NO ₂	0	0	0	100ppm	0	0
	NH ₃	0	0	220ppm	220ppm	220ppm	220ppm
ベースガス		1% H ₂ O + 10% O ₂ / N ₂ (バランス)					

1) HC酸化: $2C_3H_6 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

2) NO酸化: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

3) Standard-SCR: $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

4) Fast-SCR: $2NO + 2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

5) NH₃酸化: $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$

4-3. 触媒の加速劣化手法の確立

排出ガス浄化システムの中でも、特にSCR触媒の劣化がシステム全体のNO_x浄化性能に大きく影響を及ぼすことから、より耐久性の高いSCR触媒の開発が必要とされている。触媒の開発工程にあたっては、長距離走行の劣化状況を把握し耐久性を評価するための加速劣化処理が行われている。SCR触媒の劣化要因としては水熱条件 (高濃度水蒸気かつ高温の条件)、硫黄被毒などが使用過程車の事例として報告されているが、ゼオライト系の場合は特に水熱条件による影響が大きいことがこれまでの事例から明らかになっている。

そこで本研究では、比較的短時間で実施可能な水熱条件によるSCR触媒の加速劣化手法について検討した。図9に、種々の温度と水蒸気濃度条件における処理時間と相対活性 (150°CにおけるNO_x転化率について新品を1とする相対値) との関係をまとめた。例えば700°C、10%水蒸気濃度、168時間 (=1週間) 処理した試料では相対活性が0.73となった。同じ処理温度 (700°C) で水蒸気濃度を30%まで上げると20時間で同程度の相対活性 (0.74) となり、さらに処理温度を750°Cまであげると5時間で同じ相対活性 (0.74) となった。このような結果から、同じ相対活性の試料を得るために要する処理時間を大幅に短縮できたことがわかる。

一般的に、加速劣化条件として使われている水蒸気濃度は、車両走行時の平均的な排出ガスと同程度の5~12.5%である。これよりも遙かに高い水蒸気濃度を適用することにより、水熱劣化に対する耐久性を見極める時間を大幅に短縮できることを明らかにした。

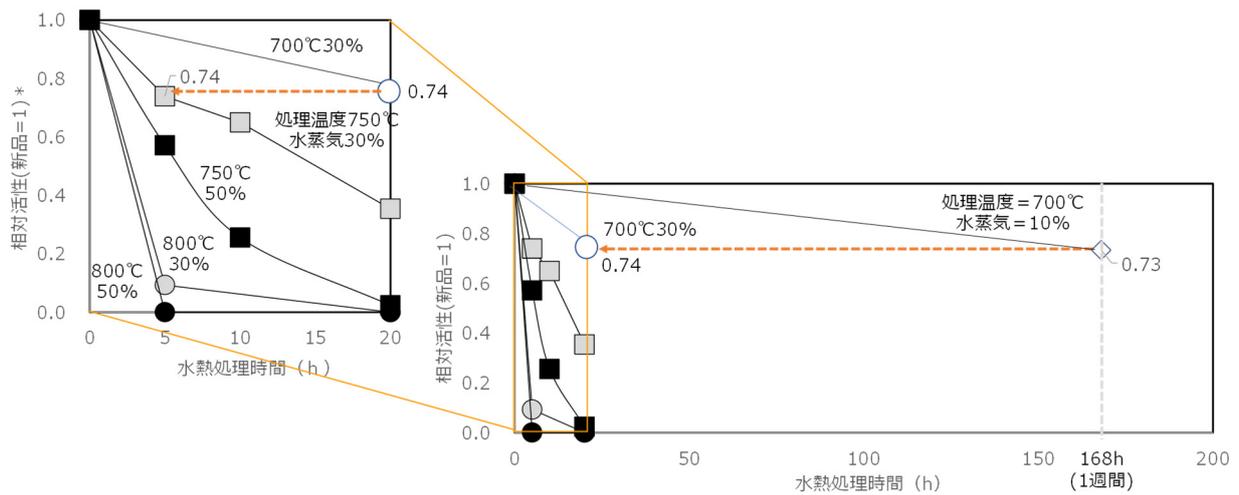


図9 SCR触媒の水熱処理条件(水蒸気濃度、温度、時間)と触媒相対活性の関係

4-4. 触媒性能劣化メカニズムの検討

4-3で検討した一連のSCR触媒の水熱処理品について、表面積や結晶構造、 NH_3 吸着性能などの物性評価(キャラクターゼーション)を実施した。その結果、劣化は、図12に示すようにIからIVまで段階的に進行することが推定された。即ち、新品(I)では規則的なゼオライト結晶構造を有しており、その細孔内にイオン状のCuやAlが均一分散している状態である。水熱処理すると、初期においては(II)、ゼオライト結晶構造がほぼ保持されているが、CuやAlの配置状態が変化し、触媒活性に大きく影響を与えるCuの酸化還元性能や NH_3 吸着サイトとなる酸量が減少する段階となる。さらに劣化が進行すると(III)、ゼオライト結晶構造の壊変や、CuやAlが細孔から抜け出して CuO や Al_2O_3 などの酸化物として凝集することにより、Cuの酸化還元性能や NH_3 吸着サイトとなる酸量がさらに減少する。最終的には(IV)、細孔が完全に潰れて活性が失われる。

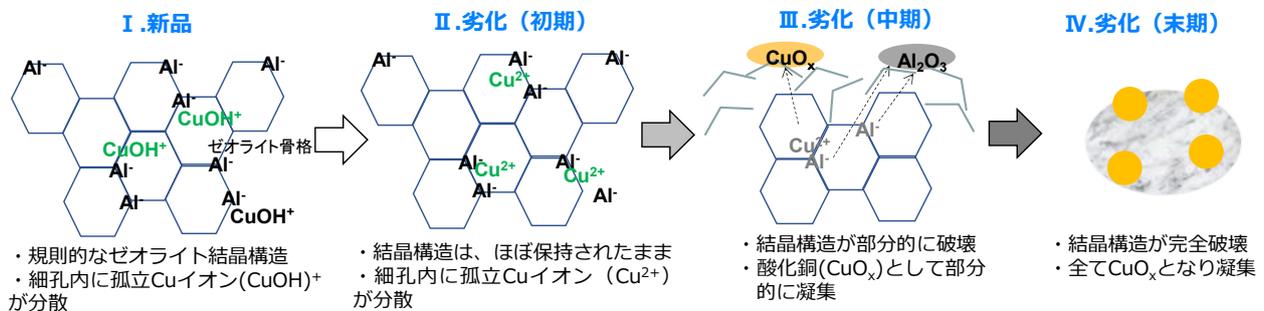
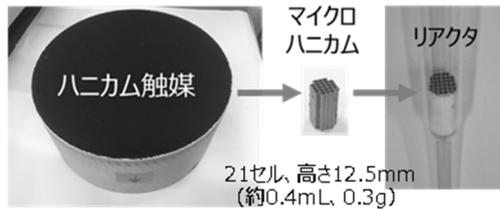


図12 推定されるSCR触媒の水熱劣化メカニズム

4-5. 触媒の機能回復手法の検討

実走行においてゼオライト骨格が崩壊するほどの強い水熱条件を受けることはまれであると考えられたため、結晶構造がある程度保持されている初期段階の劣化品(図12のIIの段階)について、活性が回復する処理条件をSCRモデル触媒を用いて検討した。その結果、 $0.25\% \text{H}_2 + 75\% \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気、 250°C 、20時間処理することにより、最も活性が回復することを明らかにした。

モデル触媒を用いて見いだした当活性回復処理条件の有効性について、市販のSCR触媒ハニカム(平成28年規制適合品、Cu-SSZ-13系)を用いた確認試験を行った。図18左下に示す①から⑨までの水熱条件により模擬劣化させた実用触媒の小片(マイクロハニカムと呼称)9試料について、活性回復処理($0.25\% \text{H}_2 + 75\% \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気、 250°C 、20時間)を施した。水熱劣化処理後と活性回復処理後の相対活性を図18右下に示す。水熱劣化処理後の相対活性が0.6~0.8(図中⑥~⑨)の試料では活性回復処理により活性が向上する一方、相対活性が小さいもの(図中①、②)では、活性回復処理によりかえって活性が低下した。このことから、活性回復できる劣化の度合いには閾値があり、比較的初期の劣化段階における処理が有効であることを明らかにした。



水熱による模擬劣化処理条件			
	温度(°C)	時間(h)	水蒸気濃度(%)
①	800	20	50
②	800	20	30
③	750	20	50
④	750	10	30
⑤	750	20	30
⑥	800	5	30
⑦	750	10	30
⑧	750	5	30
⑨	700	20	30

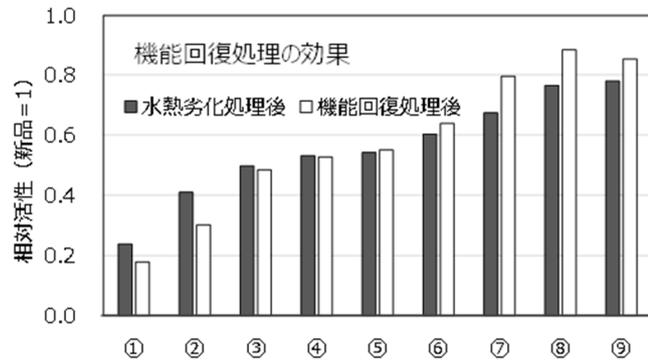


図18 実用SCR触媒における水熱劣化処理および回復処理後の活性比較

4-6. 触媒の耐久性能評価の手順書作成

4-2において確立した触媒活性評価手法、4-3において確立した加速劣化手法、これに4-4において一部検討した触媒物性を調べるキャラクタリゼーションの手法を合わせて明文化し、手順書『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の性能および耐久性の評価方法』としてまとめた。本手順書で扱った評価項目を図19に示す。第1章では策定の経緯と目的、第2章ではラボ室における比較的簡便な触媒活性の評価方法、第3章では触媒の耐久性を評価するための加速劣化方法、第4章では触媒のキャラクタリゼーションの方法についてまとめた。また第5章では付録として、モデル触媒の調製例、活性評価のための模擬反応ガス組成の検討事項、反応ガスの分析方法を掲載した。

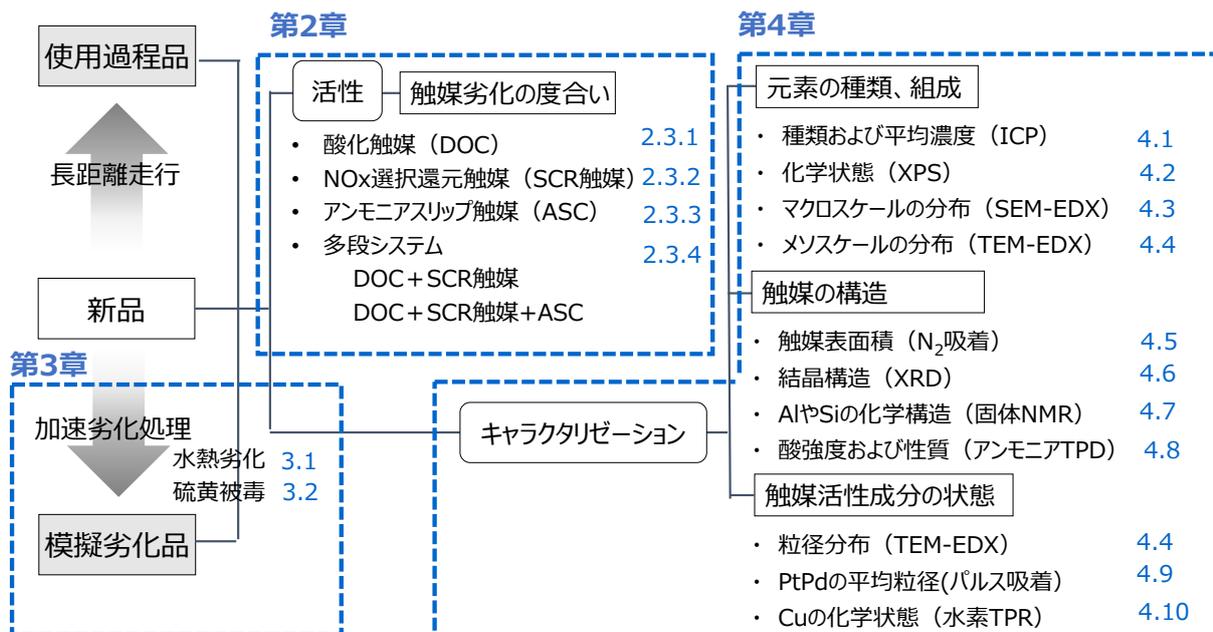


図19 手順書『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の性能および耐久性の評価方法』で扱った検討項目

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

最新の平成28年規制適合ディーゼル重量車に搭載された排出ガス浄化システムについて、実車における排ガス実態調査、またモデル触媒を用いたラボ室における模擬的な反応ガス条件で実施可能な触媒の耐久性評価のための活性評価手法及び加速劣化手法の確立、さらに触媒の劣化メカニズムの解明及び機能回復手法の検討を行った。

実車における排出実態を把握するために、走行距離の異なる2台の使用過程車についてシャーシダイナモを用いた排ガス性能試験を行った。その結果、走行距離が長い車両の方のNO_x排出量がやや高く、しかも規制値に迫る値を示した。このことからNO_xを対象とする浄化性能対策の重要性が示唆された。今後も時間経過とともに走行距離の長い車両が増加していくため、引き続き使用過程車のモニタリングの継続が必要と考えられた。

ラボ室において、使用過程触媒の性能劣化の度合い、あるいは新規開発触媒の性能向上の度合いを簡便に見積もることのできる触媒活性評価手法を確立した。特に、ラボ室での模擬実験ながら、実際のディーゼル排出ガス浄化システムと同様の複数の種類の触媒を組み合わせた多段系について評価手法を定めたことは、当該分野の基礎研究において初めての試みとなった。

排出ガス浄化システムの中でも特にSCR触媒の水熱条件による劣化がNO_x浄化性能に大きく影響を及ぼすことから、SCR触媒の水熱処理による加速劣化手法について系統的にまとめた。高濃度水蒸気条件の適用により、耐久性を見極める時間を大幅に短縮できることを示した。そしてその劣化は、触媒活性成分である銅の酸化還元性能の変化とゼオライト結晶構造の壊変により、段階的に進行することを明らかにした。

さらに、水熱劣化したSCR触媒を比較的低温かつ高濃度水蒸気に水素を微量添加した雰囲気条件で処理することにより、ある程度性能を回復できることを明らかにした。

本研究で構築した触媒の活性評価と加速劣化の一連の手法を明文化し、手順書『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の耐久性性能評価方法』を完成させた。図20に本手順書のインプット先および出口戦略について示す。主に、1) 行政側(環境省、国交省)におけるディーゼル自動車排ガス調査事業の触媒性能評価への活用、2) 環境産業に関わる産学における共通評価方法としての活用を想定している。触媒性能の簡便な把握が可能となることから、使用過程車における排出ガス浄化システムの実態把握や早期段階での劣化診断が期待できる。また、自動車触媒開発の関係者に広く公開することにより、各機関における触媒の開発や改良、また他機関との横並び比較等にも役立つことが期待できる。

- 環境省、国交省との連携による環境政策への貢献
- 産総研ホームページ上での無償公開による環境産業への貢献

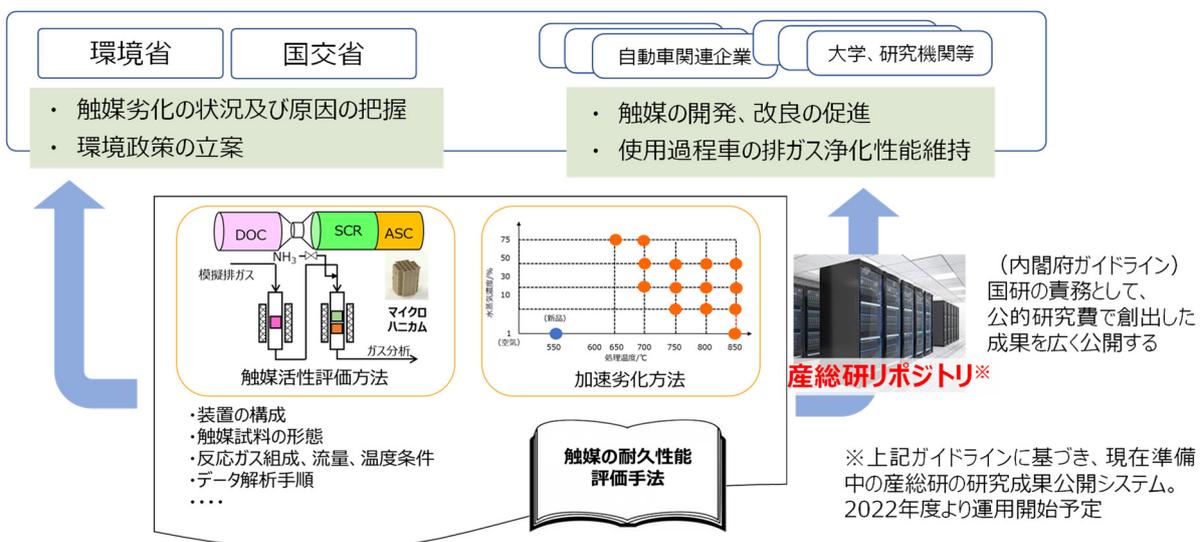


図20 手順書のインプット先および出口戦略

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

ポスト新長期規制以前の車両排出ガス浄化性能の低下事例に鑑み、現在、環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室では、調査業務「尿素SCRシステム搭載車の排出ガス性能評価」(令和元年～、実施者:独立行政法人自動車技術総合機構交通安全環境研究所)において、平成28年規制適合車両尿素SCRシステムの排出実態調査を継続的に実施している。本推進費研究の実施者2名(内澤、小淵)が当調査業務の検討会委員として参画している。当調査業務において、規制値を超えるNO_xや高濃度のNH₃、N₂Oが排出されるなど排出ガス浄化性能の低下が疑われる事例が発生した場合には、本推進費研究の成果である手順書『小規模・模擬排ガス条件下でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の性能および耐久性の評価方法』に従って、搭載されている触媒の評価を行う予定としている。模擬排ガスを用いた触媒活性試験や、触媒のキャラクタリゼーションを実施することにより、触媒の劣化状況や劣化メカニズムを迅速に把握することができる。これにより、メーカーに対して早期段階での触媒の改善や改良を促すことができ、ディーゼル車排出ガスによる大気環境汚染を未然に防ぐことが期待できる。

5-3. 研究目標の達成状況

最新の平成28年規制適合ディーゼル重量車に搭載された排ガス浄化システムについて、車両の排出実態調査、ラボ室における模擬的な反応ガス条件で実施可能な触媒の耐久性評価のための活性評価手法及び加速劣化手法の確立、さらに触媒の劣化メカニズムの解明及び機能回復手法を検討した。具体的には下記6項目に分けて本推進費研究を実施した。

掲げた目標	達成状況
① 使用過程車の排出実態の調査:現行規制(平成 28 年規制、Cu系 SCR 触媒使用)適合ディーゼル車 2 台について、走行距離増大に伴う排ガス浄化性能の低下有無を明らかにする。	目標通りの成果をあげた。
② 触媒の活性評価手法の確立:ラボ室での模擬的な反応ガス条件で実施可能な簡便な活性評価手法を確立する。	目標通りの成果をあげた。
③ 触媒の加速劣化手法の確立:ラボ室での模擬的な反応ガス条件を利用した簡便な加速劣化手法を見出す。	目標通りの成果をあげた。
④ 触媒性能劣化メカニズムの検討:③で加速劣化させたモデル触媒について、触媒活性とその状態の相関性を検討することにより、劣化メカニズムを解明する。	目標通りの成果をあげた。
⑤ 触媒の機能回復手法の検討:④の劣化メカニズムを踏まえ、車両の法定定期点検時などに実施可能な機能回復手法を見出す。	機能回復手法に関する特許を出願しており、目標以上の成果をあげた。
⑥ 触媒の耐久性能評価の手順書作成:②の触媒活性評価手法と③の触媒加速劣化手法を明文化し、耐久性能評価手法の手順書としてまとめる。	完成した手順書について、今後の環境省調査業務での利用が予定されている。また所属研究機関のホームページに掲載する研究成果公開システムへの登録が予定されており、目標以上の成果をあげた。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

3件

<主な査読付き論文>

- 1) J. Uchisawa, A. Obuchi, A. Yamamoto, S. Suzuki, N. Mizushima: Ind. Eng. Chem. Res. 59, 19185 (2020). (IF=3.720)
” Total Performance Evaluation of Diesel SCR Catalyst System by Lab-scale Experiments”
- 2) J. Uchisawa, A. Obuchi, A. Yamamoto, S. Suzuki, N. Mizushima, N. Hayashi: Ind. Eng. Chem. Res. 59, 19185 (2021). (IF=3.720)
” Effect of Water Vapor on the Accelerated Deterioration Treatment of Cu-SSZ-13 as Catalysts for Selective Catalytic Reduction”
- 3) A. Obuchi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 4, 94, 1264 (2021). (IF=5.488)
” Deconvolution of Temperature Programmed Reaction Data by Applying Geometrical Temperature Control”

6-2. 知的財産権

- 1) 内澤潤子、小淵存、「金属ゼオライト触媒の再生方法及び金属ゼオライト触媒の再生装置」、出願番号2021-200144 (2021年12月9日)

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表(査読なし)	1件
口頭発表(学会等)	5件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	0件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者:内澤 潤子

東京大学大学院工学系研究科卒業、工学博士、現在、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域
省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ/研究グループ長

研究分担者

1) 小淵 存

東京大学大学院理学系研究科卒業、工学博士、現在、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域
省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ/招聘研究員

2) 水嶋教文

早稲田大学大学院理工学研究科卒業、工学博士、現在、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域
省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ/主任研究員

3) 鈴木俊介

東京工業大学大学院理工学研究科卒業、工学博士、現在、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域
省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ/研究員

II. 成果の詳細

II-1 ディーゼル車排出ガス後処理装置の耐久性能評価手法及び機能回復手法の研究

国立研究開発法人産業技術総合研究所エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門

エンジン燃焼排気制御グループ	内澤 潤子
同、	小渕 存
同、	水嶋 教文
同、	鈴木 俊介

[要旨]

最新の平成28年規制適合ディーゼル重量車に搭載された排出ガス浄化システムについて、実車における排出ガス実態調査、モデル触媒を用いたラボ室での模擬的な反応ガス条件での触媒評価手法、そして耐久性を評価するための加速劣化手法の確立、さらに触媒の劣化メカニズムの解明及び機能回復手法を検討した。

実車における排出実態を把握するために、走行距離の異なる2台の使用過程車についてシャーシダイナモを用いた排ガス性能試験を行った。その結果、走行距離が長い車両の方のNO_x排出量がやや高く、しかも規制値に迫る値を示した。このことから、NO_xを対象とする浄化性能対策の重要性が示唆された。今後も時間経過とともに走行距離の長い車両が増加していくため、引き続き使用過程車のモニタリングの継続が必要であると考えられた。

ラボ室において、使用過程触媒の性能劣化の度合い、あるいは新規開発触媒の性能向上の度合いを簡便に見積もることのできる触媒活性評価手法を検討し、単段及び多段系触媒の模擬排ガス条件と活性評価指標を確立した。また、排出ガス浄化システムの中でも特にSCR触媒の水熱条件による劣化がNO_x浄化性能に大きく影響を及ぼすことから、水熱処理によるSCR触媒の加速劣化手法について検討した。その結果、高濃度水蒸気条件を適用することで耐久性を見極める時間を大幅に短縮できることを明らかにした。SCR触媒の水熱劣化メカニズムは、初期はゼオライト結晶構造がほぼ保持された状態で酸点が減少し、その後ゼオライト結晶構造の壊変や、CuやAlの凝集により、段階的に進行することを明らかにした。さらに水熱劣化したSCR触媒の機能(活性)回復手法を検討し、比較的低温において高濃度水蒸気に水素を微量添加した雰囲気条件で処理することにより、ある程度回復することを明らかにした。

本研究で構築したディーゼル車触媒の活性評価と加速劣化の一連の手法を明文化し、手順書『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の耐久性能評価方法』を完成させた。

1. 研究開発目的

ディーゼル車は、ガソリン車と比べて燃料消費率が低く、その分CO₂発生量が少ないことから、地球温暖化防止の観点から優れた自動車である。一方で、NO_x等の有害成分の排出が問題となっているため、ディーゼル車の利用の基本的な前提条件は、排出ガス浄化システム等により、高度な排ガス浄化が達成されていることである。しかし、これまでの新長期規制適合車(2005年)やポスト新長期適合車(2009年)の使用過程車の排出ガス実態調査で、規制値を大幅に超えたNO_xに加え、未規制ではあるがCO₂の約300倍の温暖化係数を持つ亜酸化窒素(N₂O)も排出するという深刻な性能低下の事例が見られており、環境適合技術の耐久性に対する信頼性が必ずしも確保されていない状況にあった¹⁾。最新の平成28年規制が施行されてから既に5年が経過している。この規制強化に合わせて、SCR触媒が鉄系から銅系ゼオライトに変更されている。この最新規制適合車についても搭載されている触媒の耐久性に関する状況を迅速に把握していくことが必要である。

本研究は、最新の規制適合ディーゼル重量車に搭載されている触媒系について、ラボ室での模擬排ガス条件での触媒評価手法、そして耐久性を評価するための加速劣化手法について検討し、これを明文化して公的に活用できる手順書を作成しようとするものである。さらに、触媒の劣化メカニズムを明らかにした上で、その機能を回復(再生)するための手法を見いだすことを目標とする。

2. 研究目標

最新の平成28年規制適合ディーゼル重量車に搭載された排ガス浄化システムについて、車両の排出実態調査、ラボ室における模擬的な反応ガス条件で実施可能な触媒の耐久性評価のための活性評価手法及び加速劣化手法の確立、さらに触媒の劣化メカニズムの解明及び機能回復手法の検討を目的とする。具体的には下記6項目に分けて本推進費研究を遂行する。

全体目標	<p>①使用過程車の排出実態の調査: 現行規制(平成28年規制、Cu系SCR触媒使用)適合ディーゼル車2台について、走行距離増大に伴う排ガス浄化性能の低下有無を明らかにする。</p> <p>②触媒の活性評価手法の確立: ラボ室での模擬的な反応ガス条件で実施可能な簡便な活性評価手法を確立する。</p> <p>③触媒の加速劣化手法の確立: ラボ室での模擬的な反応ガス条件を利用した簡便な加速劣化手法を見出す。</p> <p>④触媒性能劣化メカニズムの検討: ③で加速劣化させたモデル触媒について、触媒活性とその状態の相関性を検討することにより、劣化メカニズムを解明する。</p> <p>⑤触媒の機能回復手法の検討: ④の劣化メカニズムを踏まえ、車両の法定定期点検時などに実施可能な機能回復手法を見出す。</p> <p>⑥触媒の耐久性能評価の手順書作成: ②の触媒活性評価手法と③の触媒加速劣化手法を明文化し、耐久性能評価手法の手順書としてまとめる。</p>
------	---

3. 研究開発内容

3-1. 使用過程車の排出実態の調査

最新の平成28年規制適合車(SCR触媒としてCu系ゼオライト使用)の排出ガス実態の調査を行った(図1)。試験車両として、メーカー及び車種が同一で走行距離の異なる2台の大型ディーゼル貨物車(排気量: 約9L、走行距離: 7,700km、88,260km)を借用した。試験は公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所で実施した。具体的には、シャーシダイナモメータ(C/D)上でのWHVC(World Harmonized Vehicle Cycle、車速と出力のパターンで構成されている重量車の世界統一車両サイクル)走行試験により、規制物質のNO_x、一酸化炭素(CO)、非メタン炭化水素(NMHC)、さらに未規制ではあるが温室効果ガスであるN₂Oの排出量を測定した。WHVCモードは、これまでの排出ガス試験サイクル(JE05モード)にはなかったコールドスタート排出ガス14%と、ホット時排出ガス86%を重み付けした合計値を排出ガス値として規制することが特徴である。各成分の排出量の傾向から、走行距離増大に伴う排ガス浄化性能の低下有無を調べた。



図1 WHVCモードによる排出ガス測定

3-2. 触媒の活性評価手法の確立

使用過程触媒の性能劣化の度合い、あるいは新規開発触媒の性能向上の度合いを簡便に見積もることのできる、ラボ室での模擬排ガス条件を用いた触媒活性評価手法を検討した。具体的には、DOC、SCR触媒及びASCの各モデル触媒を調製し、これらの単段、及び実際の排出ガス浄化システムと同様に複数を組み合わせた多段系について、リアクタへの設置方法、触媒活性試験条件、活性評価指標について検討した。

触媒の活性評価試験手法の確立に向けた基本的な方針として、1)ラボ室での模擬排ガスをを用いた反応条件で実施可能な簡便な手法とした。大きさは、時間的に迅速に、そして簡便に扱えるものとするため、実エンジン排ガス条件の概ね10,000分の1のスケールとした。また、2)触媒の評価指標は、新品と使用品(あるいは既存品と開発品等)の各反応の温度依存性における平均転化率等の相対値とした。即ち、実車における排出ガス浄化システムの性能を厳密に予測するためのものではなく、触媒性能の変化(長期使用による劣化、あるいは改良による向上)の度合いを把握する指標とすることで、汎用性のある手法とした。さらに、3)モデル触媒は、実用触媒に近い性能を有するものとした。即ち、本研究成果は公開を前提とするため、検討に用いるデータは自作のモデル触媒によるものとするが、その性能や耐久性が実用触媒と乖離したものとならないよう、妥当性を確認した上で使用した。

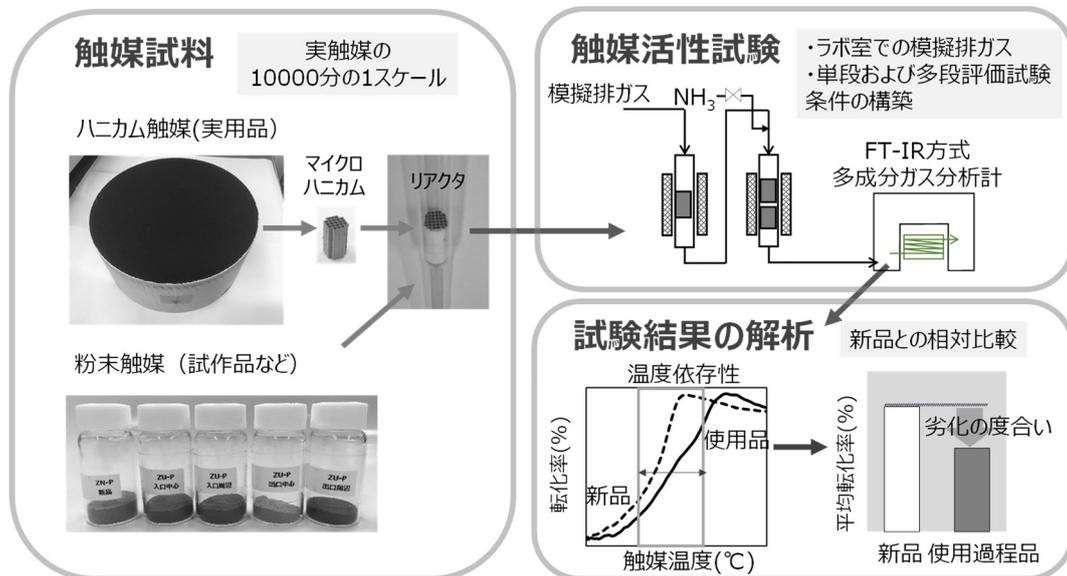


図2 触媒活性評価手法の検討項目

3-3. 触媒の加速劣化手法の確立

排出ガス浄化システムの中でも、特にSCR触媒の劣化がシステム全体のNO_x浄化性能に大きく影響を及ぼすことから²⁾、より耐久性の高いSCR触媒の開発が必要とされている。SCR触媒の劣化要因としては水熱条件(高濃度水蒸気かつ高温の条件)、硫黄被毒などが使用過程車の事例として報告されているが、ゼオライト系の場合は特に水熱劣化による影響が大きいと考えられる。触媒の開発工程にあたっては、長距離走行の劣化状況を把握し耐久性を評価するため加速劣化処理が行われている。本研究では、SCR触媒における比較的短時間で実施可能な水熱処理による加速劣化手法について検討した。

水熱条件による加速劣化処理は、電気炉を用いたガス流通方式により行った(図3左上および右写真)。新品触媒粉末1gをアルミナ製ポート(L100mm x W15mm x H15mm)に充填し、横置き石英管(内径35mm x L600mm)中央部に配置した。これにマスフローコントローラー(MF)で流量制御した空気と、石英管へ導入する直前に加熱方式の気化器で蒸発させた水蒸気を添加し、合計500mL・min⁻¹(20°C、101.3kPa換算)のガスを流通させた。実施した加速劣化処理条件を図3左下に示す。水蒸気濃度1から75%、温度650から850°C、時間5から168hの範囲で加速劣化処理を行った。試料名は「750°C-30%-10h」のように、加速劣化処理時の温度、水蒸気濃度、時間で表記した。

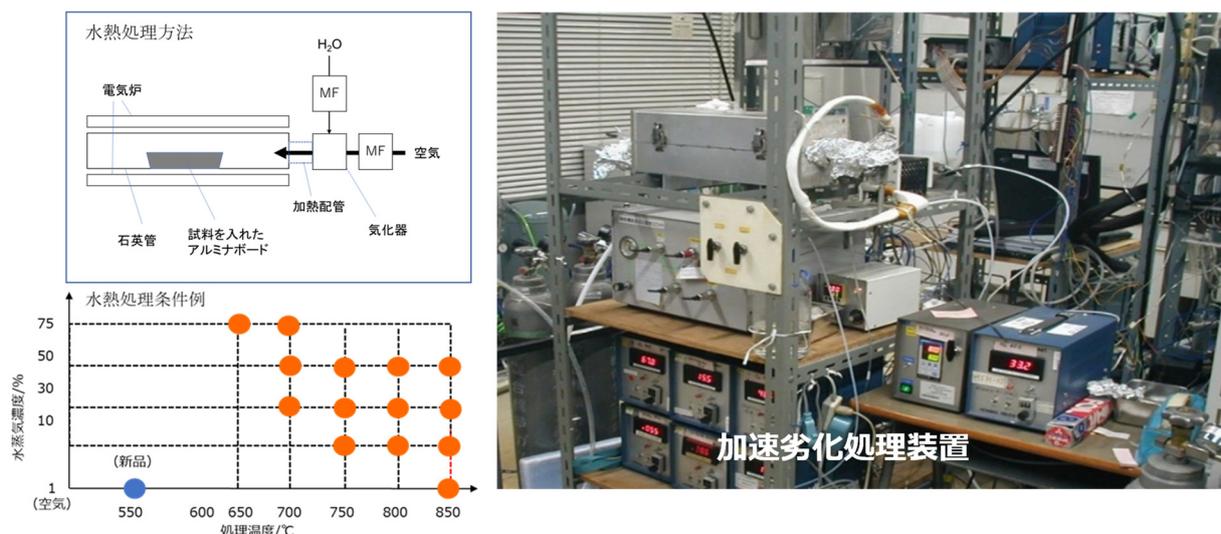


図3 SCR触媒の水熱処理方法と水熱処理条件例および加速劣化処理装置

3-4. 触媒劣化メカニズムの検討

SCR触媒の性能は、触媒の活性成分であるCuや担体であるゼオライトの状態に大きく影響を受ける。触媒のこれらに関する物性を調べることをキャラクタリゼーションと呼ぶ。3-3で検討したSCR触媒の水熱処理品について、その劣化メカニズムを明らかにするために、種々のキャラクタリゼーションを実施した。

触媒内部におけるCuやSi、Alの分布状態を把握するために、透過型電子顕微鏡(TEM-EDX; FEI社製Tecnai-Osiris)による観察を行った。モデル触媒粉末を乳鉢でよく粉碎した後、エタノール溶媒に分散させ、専用の金属メッシュに滴下して分析試料とした。

比表面積(触媒単位重量当りの表面積)は、BET1点法(日機装製BETA4232)により求めた。N₂雰囲気下、100mgのモデル触媒粉末を300°Cで10分前処理した後、液体窒素温度(77K)まで冷却し、その温度で約30%N₂/Heを流通させた際のN₂吸着量から比表面積を測定した。

結晶構造は、X線回折(XRD;リガク製RINT-SmartLab)により分析した。結晶化度を定量的に評価するため、相対強度法³⁾を参考にして、モデル触媒粉末とαアルミナ粉末(コランダム型、粒径1~2μm)を重量比1:1で乳鉢を用いて均一混合した試料のXRDを測定した。得られたXRDプロファイルにおけるαアルミナピーク($hkl=113$ 、 $43.2^\circ \leq 2\theta \leq 43.5^\circ$)に対するゼオライト(チャバサイト)ピーク($hkl=211$ 、 $20.7^\circ \leq 2\theta \leq 21.0^\circ$)の面積比について新品を1とする相対値を算出し、これを結晶化度と定義した。

NH₃吸着サイトとなる酸点の状況を明らかにするため、アンモニア昇温脱離(NH₃-TPD)を実施した。モデル触媒粉末50mgにガス透過性確保のための粒状石英砂0.8gを添加混合したものを試料とした。前処理として20%O₂/N₂流通下で500°C 0.5h処理し、N₂中100°Cまで冷却、同温度で0.2%NH₃/N₂を0.5h暴露した。その後、1%水蒸気/N₂流通処理を1h行い、物理吸着したNH₃を除去した。そして、100mL・min⁻¹のN₂流通下、10°C・min⁻¹の速度で650°Cまで昇温し、その間に脱離するNH₃を分析した。

触媒活性成分であるCuの酸化還元特性を調べるため、プログラム昇温水素還元(H₂-TPR)を実施した。NH₃-TPDと同じ試料を20%O₂/N₂中500°C0.5h前処理し、50°Cまで冷却してN₂パージ後、2%H₂/N₂を500mL・min⁻¹流通下、10°C・min⁻¹の速度で750°Cまで昇温し、触媒試料の還元により消費されたH₂量の温度プロファイルを取得した。

3-5. 触媒の機能回復手法の検討

使用過程車において触媒劣化が認められた場合には、触媒をコンバータ容器ごと交換する必要があり、ユーザー側として大きな負担となっている状況にある。たとえ劣化しても、何らかの処理を施すことにより、触媒の機能(活性)を回復することができれば、新品に交換する必要がなくなり、経済的にも資源的にも好ましいと言える。既

に3-3で述べたように、排出ガス浄化システムの中でもSCR触媒の水熱劣化がシステム全体のNO_x浄化性能に大きく影響を及ぼすことから、本研究では、水熱劣化したSCR触媒の活性回復手法を検討した。

SCR触媒の活性回復手法については、これまでに比較的低温での高濃度水蒸気処理(スチーミング)⁴⁾や水素処理⁵⁾等の報告がある。これらを参考にして、種々のガスを添加した高濃度水蒸気処理を検討した。具体的には、水熱劣化したモデル触媒粉末10mgをガス透過性確保のための粒状石英砂0.8gと混合したものについて、上下を石英ウールで挟み反応管に充填した。これに比較的高濃度の水蒸気および低濃度のH₂やNH₃などを添加したガス(N₂バランス)を合計約100mL・min⁻¹、20h流通処理した。また、新品の市販SCR触媒ハニカム(平成28年規制適合品、Cu-SSZ-13系)から切り出した小片(マイクロハニカムと呼称:21セル分×H12.5mm、0.4mL、0.3g)についても、モデル触媒と同様に、水熱条件による加速劣化処理を行った上で、活性回復を試みる実験を行った。

3-6. 触媒の耐久性能評価の手順書作成

3-2において確立する触媒活性評価手法、3-3において確立する加速劣化手法、これに触媒キャラクターゼーションの手法を合わせて明文化し、産学官各方面で活用できる資料の作成を行った。

4. 結果及び考察

4-1. 使用過程車の排出実態

調査した2台のC/D試験における各成分の排出量を図に示す。一酸化炭素(CO)、非メタン炭化水素(NMHC)の排出量については、両車とも規制値よりも著しく低い値を示した。一方、NO_x排出量については、走行距離が長い車両の方がやや高く、しかも規制値に迫る値を示した。このことから、NO_xを対象とする浄化性能対策の重要性が示唆された。今後も時間経過とともに走行距離の長い車両が増加していくため、引き続き使用過程車のモニタリングの継続が必要であると考えられた。

シャーシダイナモ試験結果 (単位: g/kWh)

走行距離/km	NO _x	CO	NMHC	N ₂ O
7,700	0.312	0.028	0.000	0.077
88,260	0.385	0.037	0.000	0.074
型式当たりの平均規制値 (1台当たりの上限値)	0.4 (0.7)	2.22 (2.95)	0.17 (0.23)	-

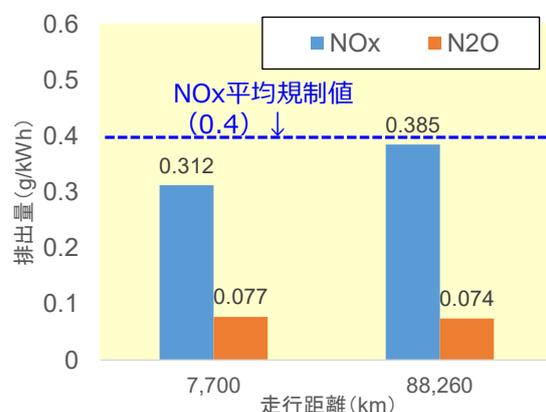


図4シャーシダイナモによる排出ガス試験結果

4-2. 触媒の活性評価手法の確立

4-2-1. モデル触媒の調製

触媒活性評価手法の検討のために、DOC、SCR、ASCのモデル触媒を調製した。調製した試料はいずれも市販触媒と同等の性能を有することを予め確認し、モデル触媒として妥当であることを確認した。

DOCのモデル触媒(PtPd/Al₂O₃)は、触媒活性成分となるPt及びPdの出発物質としてジニトロジアンミン錯体硝酸溶液(田中貴金属製)を、触媒担体としてγ-Al₂O₃(水澤化学工業製、GB45)を用い、含浸方法により調製した。具体的には、アルミナ粉末4gを20gの水に分散し、これに1%Ptジニトロジアンミン硝酸溶液6gと1%Pdジニ

トロジアンミン硝酸溶液2gを混合したものを滴下し、常温にて24h攪拌後、150°C 16h乾燥し、10%H₂中400°C 1h還元処理、空气中600°C 3h酸化処理した。これにより、1.5wt%Pt+0.5wt%Pd担持Al₂O₃を得た。模擬劣化品は、これをさらに800°C、空气中6h処理して得た。

SCRモデル触媒(Cu-SSZ-13)は、イオン交換方法により調製した。具体的には、酢酸銅(和光純薬、特級)の0.05mol・L⁻¹水溶液1Lにチャバサイト型ゼオライト(東ソー製H-SSZ-13、HSZ-D12HOA、Si/2Al = 16.6)粉末25gを混合し、24h攪拌した(ゼオライトのイオン交換サイト数に対するCu仕込み数は2.1倍)。その後、上澄み液のpHが6付近(大気中CO₂濃度と平衡となる弱酸性)で安定化するまで遠心分離機を用いて蒸留水で5回洗浄した。その後150°C 24h乾燥、空气中550°C 3h酸化処理した。これにより、3.7wt%Cu-SSZ-13(イオン交換率60%)を得た。模擬劣化品は、これをさらに800°C、30%H₂O雰囲気5h処理して得た。

ASCモデル触媒は、上述のDOCとSCR触媒のモデル触媒粉末の混合物として得た。混合割合は1:20とした。

4-2-2. 触媒活性試験方法

触媒活性試験には、常圧固定床流通型反応装置を用いた。モデル触媒粉末40mgと粒状石英砂0.8gを混合したものについて、上下を石英ウールで挟み反応管に充填した。シース熱電対2本(K型、外径Φ0.65mm)を反応管内の触媒層入気面から上流側に2mm、排気面から下流側に2mm(先端はいずれも石英ウール内)の位置に各々設置し、触媒温度を計測した。単段、または実際の排出ガス浄化システムと同様の触媒多段系を評価するための装置(図5)を構築した。これに模擬排ガスとして、ディーゼルエンジン排出ガス中の代表成分の混合ガス、さらに反応管へ導入する直前に気化器で蒸発させた水蒸気を添加し、総流量400mL・min⁻¹(20°C、101.3kPa換算)を流通させた(空間速度SV = 60,000h⁻¹相当)。水蒸気の導入から分析計内の流路までは100°C加熱保持し、配管や分析計内部での結露やガス成分の吸着を防いだ。温度制御は、高温から階段状(10~40°C毎、各温度で30分保持)に降温した。ガス分析は、113°Cに保持した多重反射型ガスセル(Pike Technologies製、光路長2.4m、容積0.1L)を備えた赤外分光光度計(FT-IR;サーモフィッシャー製iS-10、分解能0.5cm⁻¹)を用いた。

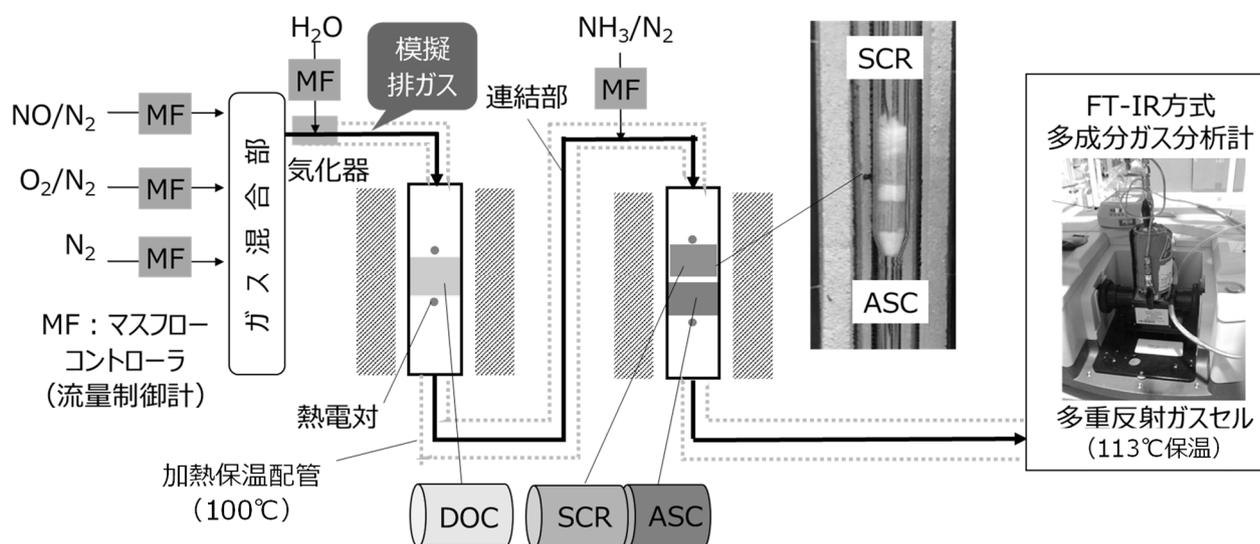


図5 触媒活性試験装置の概要(多段系)

本研究で定めた模擬排ガス条件を表1に示す。触媒活性指標は、通常の車両走行条件の温度領域である150~300°Cでの平均転化率、あるいは転化率30%以下におけるアレニウスプロットの内挿で求めた150°Cにおける転化率の相対値(新品を1とする)等を採用した。各触媒反応における転化率は次式により求めた。

DOC:

「HC 酸化率」 : $(\text{CO}_2)_{\text{outlet}} / (\text{HC})_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$ 「NO 酸化率」 : $(\text{NO}_2)_{\text{outlet}} / (\text{NO}_x)_{\text{outlet}} \times 100 (\%)$ 、ただし $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$

SCR触媒:

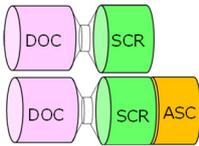
「NO_x転化率」 : $[(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{inlet}} - (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{outlet}}] / (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$ 「NH₃転化率」 : $[(\text{NH}_3)_{\text{inlet}} - (\text{NH}_3)_{\text{outlet}}] / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$ 「N₂Oへの転化率」 : $[2x(\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}] / (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$

ASC:

「NH₃転化率」 : $[(\text{NH}_3)_{\text{inlet}} - (\text{NH}_3)_{\text{outlet}}] / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$ 「N₂Oへの転化率」 : $2 \times (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}} / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$ 「NO_xへの転化率」 : $(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{outlet}} / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$

表1 触媒活性試験方法: 模擬排ガス条件

触媒量: マイクロハニカム0.27~0.40mlあるいは触媒粉末40~60mg、ガス流量: 400ml/min (60,000~90,000 h⁻¹)

模擬排ガス 組成	単段系					多段系	
	酸化触媒 		NO _x 選択還元触媒 		NH ₃ スリップ触媒 		
	HC酸化 ¹⁾	NO酸化 ²⁾	Std-SCR ³⁾	Fast-SCR ⁴⁾	NH ₃ 酸化 ⁵⁾	Std-SCR ³⁾	
添加 ガス	C ₃ H ₆	2000ppmC	0	0	0	0	0
	NO	0	200ppm	200ppm	100ppm	0	200ppm
	NO ₂	0	0	0	100ppm	0	0
	NH ₃	0	0	220ppm	220ppm	220ppm	220ppm
ベースガス	1% H ₂ O + 10% O ₂ / N ₂ (バランス)						

1) HC酸化: $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 2) NO酸化: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 3) Standard-SCR: $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 4) Fast-SCR: $2\text{NO} + 2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 5) NH₃酸化: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

図6に、新品および模擬劣化品の評価の一例として、SCR触媒を中心に単段と多段系におけるNO_xとNH₃転化率、そしてN₂Oへの転化率(150~300℃の平均値)を示す。単段に対してSCR触媒の上流側にDOCを設置した二段系にしたところ、新品も模擬劣化品も各々の転化率はほとんど変化しなかった。このことから模擬排ガス中に含まれるNO_x中のNO₂比率はSCR触媒の性能に大きな影響は及ぼさないことが示された。さらに下流側にASCを加えた三段系にすると、模擬劣化品のNO_xやNH₃転化率は向上するがN₂Oへの転化率も著しく増加した。これはSCR触媒の劣化により、未反応のNO_xやNH₃が大量にASCに導入されてしまうことによると考えられた。このように、単段と多段系の比較を行うことにより、排出ガス浄化システムの中でどこが問題になっているのかを比較的容易に見極められる。

以上より、実用触媒の性能及び耐久性を把握する上で、可能な限り簡素な反応系としつつも、本質的に重要な反応条件を網羅するような活性評価手法を確立した。特に、ラボ室での模擬実験ながら、実際のディーゼル排出ガス浄化システムと同様の複数の種類の触媒を組み合わせた多段系について、評価手法を定めたことは、当該分野の基礎研究において初めての試みとなった。本研究はモデル触媒及びその模擬劣化品を用いた検討であるが、実際に使用されている触媒の新品及び使用過程品についても、触媒単段とその多段系に対して同様の活性評価手法を適用することにより、総合的なNO_x浄化性能を比較的容易に把握できることができ、非常に有効な手法であると言える。

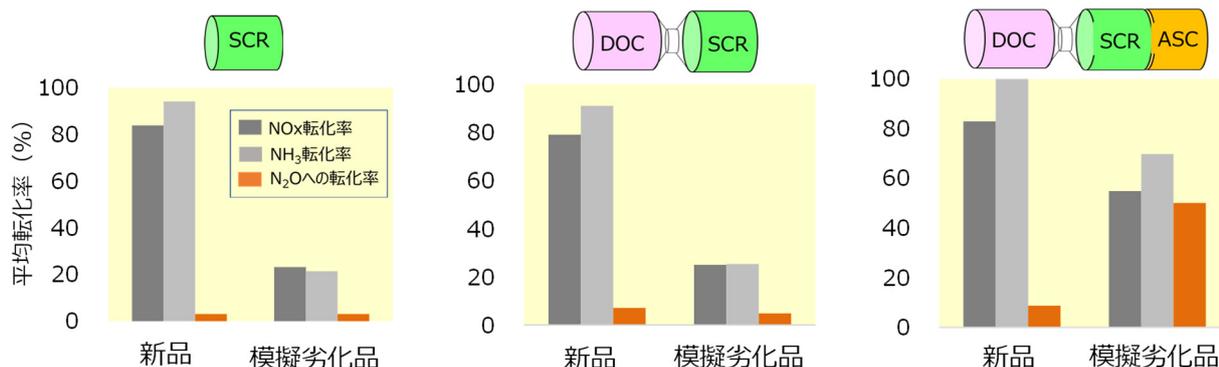


図6 触媒活性評価の例(モデル触媒を使用)。NOおよびNH₃転化率、N₂Oへの転化率は150～300℃の平均値

4-3. 触媒の加速劣化手法の確立

水熱処理による加速劣化条件の一例として、750℃、水蒸気濃度10～50%雰囲気中で5～20時間処理した試料のStandard-SCR(Std-SCR)反応におけるNO_xとNH₃転化率、N₂Oへの転化率の温度依存性を図7に示す。750℃・10%-20hが比較的高い活性を保持している一方で、750℃・30%-20h、750℃・50%-20hと、水熱処理条件が厳しくなるに従ってNO_xやNH₃転化率が低下しており、劣化が進行していることがわかる。

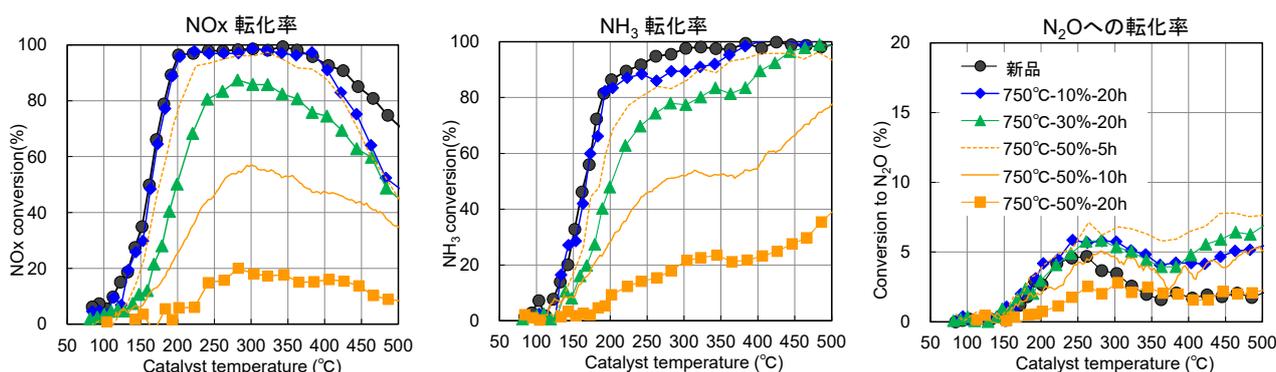


図7 水熱処理したSCR触媒のNO_xとNH₃転化率、N₂Oへの転化率の温度依存性

触媒重量 = 40mg、反応条件 = Std-SCR; 400mL・min⁻¹、200ppmNO_x + 220ppmNH₃ + 1%H₂O + 10%O₂

図8に、20時間水熱処理条件における水蒸気濃度と温度の影響について、相対活性(150℃におけるNO_x転化率の新品を1とする相対値)を比較した結果を示す。850℃では水蒸気濃度10%で失活した(相対活性がゼロとなる)のに対し、800℃では30%、750℃では50%で失活した。700℃では水蒸気濃度75%で相対活性が0.5まで低下した。図9に、種々の温度と水蒸気濃度条件における処理時間と相対活性との関係をまとめた。例えば700℃、10%水蒸気濃度、168時間(=1週間)処理した試料では相対活性が0.73となった。同じ処理温度(700℃)で水蒸気濃度を30%まで上げると20時間で同程度の相対活性(0.74)となり、さらに処理温度を750℃まであげると5時間で同じ相対活性(0.74)となった。このような結果から、同じ相対活性の試料を得るために要する処理時間を大幅に短縮できたことがわかる。

加速劣化条件として一般的に使われている水蒸気濃度は、車両走行時の平均的な排出ガスと同程度の5～12.5%^{6~8)}であるが、これよりも遙かに高い水蒸気濃度を適用することにより、水熱劣化に対する耐久性を比較的短時間で見極められることを明らかにした。

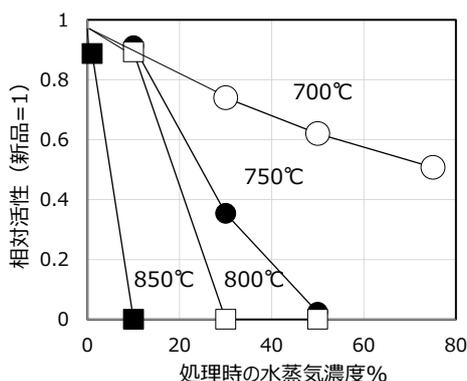


図8 SCR触媒の水熱処理条件(水蒸気濃度、温度)と相対活性の関係(処理時間は20h)

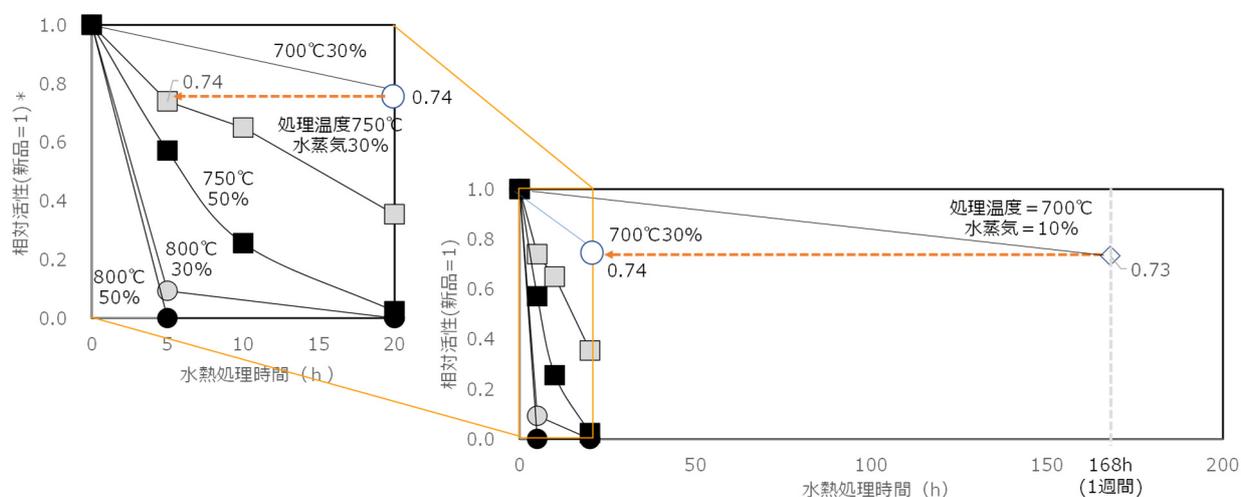


図9 SCR触媒の水熱処理条件(水蒸気濃度、温度、時間)と相対活性の関係

4-4. 触媒性能劣化メカニズムの検討結果

新品、800°C・30%・5h、800°C・50%・5hの3試料について、TEM-EDXにより元素の分布や形状を分析した結果を図10に示す。これらの相対活性は各々、1、0.093、0である。新品は、Cu、Al、Siともに比較的均一に分布していた。これに対し、800°C・30%・5hは、Siは均一分布しているが、Alの分布は不均一化している様子がみられた。Cuは最大粒径5nm位の粒子として析出していた。800°C・50%・5hでは、AlやCuについて不均一化の傾向がさらに顕著となった。これらの結果から、もともとゼオライト骨格中に均一に分散していたCuやAlが水熱処理により骨格内から抜けて凝集していくことが推察された。

図11に、水熱処理触媒の一連のキャラクタリゼーションの物性値と相対活性の関係を示す³⁾。比表面積については、新品が400m²・g⁻¹に対し、約350m²・g⁻¹となる初期の劣化段階において、相対活性が0.9から0.6まで減少し、その後、比表面積のさらなる減少に伴い相対活性も減少する傾向を示した。XRDについては、結晶化度0.8の初期の劣化状態において、相対活性が0.9から0.6まで減少し、その後、結晶化度のさらなる減少に伴い相対活性も減少する傾向を示した。すなわち、XRDと比表面積は類似の傾向を示した。NH₃-TPDについては、調べた全範囲でNH₃脱離量と相対活性に直線的な正の相関が得られた。H₂-TPRから求めたCuに対する水素(H)の消費量については、劣化の初期状態では、H/Cuは新品と同じ1でも相対活性が1から0.6まで低下した。その後さらなるH/Cuの増加に伴い、相対活性が0.6から直線的に減少し、H/Cuが2になると相対活性が0となった。

	HAADF像	Cu	Al	Si
新品 (550°C3h) 相対活性=1				
水熱処理触媒 (800°C-30%-5h) 相対活性=0.1				
水熱処理触媒 (800°C-50%-5h) 相対活性=0				

図10 SCRモデル触媒の電子顕微鏡観察(TEM-EDX)の結果(新品及び水熱処理触媒)

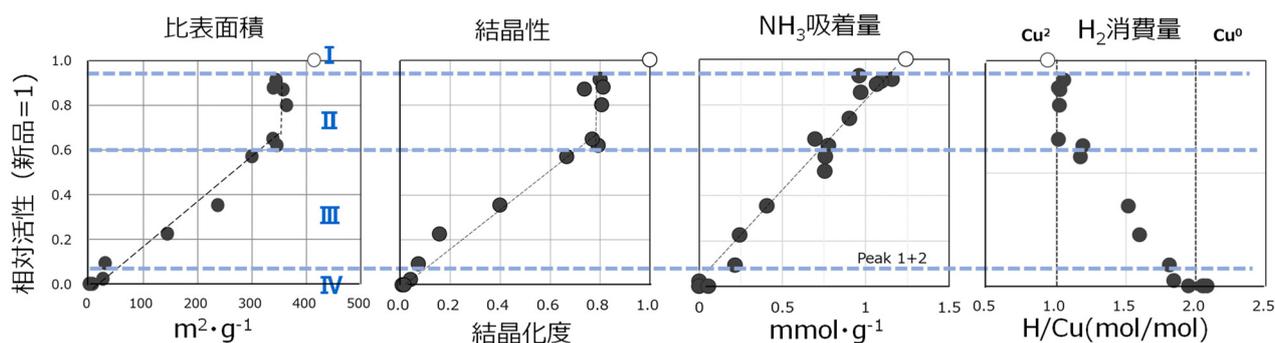


図11 水熱処理したSCR触媒における各キャラクターゼーションの物性値と相対活性の相関性

以上のキャラクターゼーションの傾向から、劣化は、図11中の青点線で示すように I からIVに分類でき、段階的に進行することが示唆された。これを踏まえて水熱処理による劣化メカニズムを図12のように推定した。新品 (I) では規則的なゼオライト結晶構造を有しており、その細孔内にイオン状のCuやAlが均一分散している状態である。水熱処理すると、初期においては(II)、ゼオライト結晶構造がほぼ保持されているながらも、CuやAlの配置状態が変化し、触媒活性に大きく影響を与えるCuの酸化還元性能やNH₃吸着サイトとなる酸量が減少する段階がある。さらに劣化が進行すると(III)、ゼオライト結晶構造の壊変や、CuやAlが細孔から抜けてCuOやAl₂O₃などの酸化物として凝集することにより、Cuの酸化還元性能やNH₃吸着サイトとなる酸量がさらに減少、最終的にはゼオライト細孔が完全に潰れ(IV)、活性も完全に失われると推定された。このような劣化が水蒸気濃度を高めることで著しく促進される理由については、ゼオライト骨格中のSiloxane結合([Si-O-Si])の水和¹⁰⁾、Alの水和^{11,12)}、Cuの水酸化物の形成¹³⁾等により、これら元素の易動性が増大することによるものと推測された。

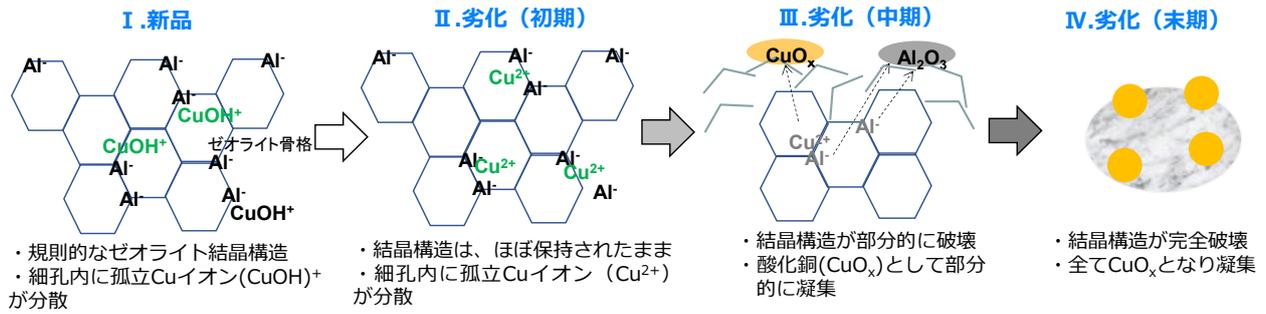


図12 推定されるSCR触媒の水熱劣化メカニズム

4-5. 触媒の機能回復手法の検討

4-5-1. モデル触媒を用いた活性回復処理条件の検討

実走行においてSCR触媒のゼオライト骨格が崩壊するほどの強い水熱条件を受けることはまれであると考えられたため、結晶構造がある程度保持されている初期段階の劣化品について、活性が回復する処理条件を検討した。そのためのモデル劣化品として、相対活性約0.6の750℃・30%・10h(図9参照)を選択した。短時間で活性回復の度合いを見極めるため、試料量を10mgと少なくした高SV条件(240,000h⁻¹)でStd-SCR反応を実施し、数点の温度における平均値で活性比較を行うこととした。

一例として図13に、SCRモデル触媒の新品、劣化品(750℃・30%・10h)、劣化品を200℃、75%水蒸気/N₂雰囲気中、20時間処理した試料のNO_x転化率の220～420℃の温度依存性を示す。劣化品に比べて処理品はNO_x転化率が増加しており、ある程度活性が回復していることがわかる。

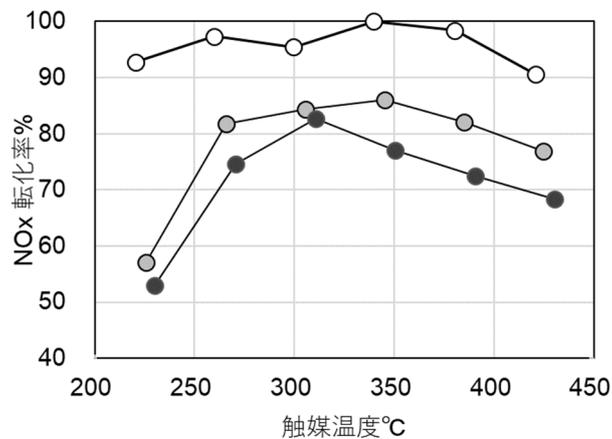


図13 SCR触媒の活性試験結果例(試料量=10mg、反応ガス流量=400ml/min)

- ・新品(白)
- ・劣化品(黒): 新品を750℃、30% H_2O 、10時間処理
- ・機能回復品(灰): 劣化品を200℃、75% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 、20時間処理

N₂雰囲気下、処理時の水蒸気濃度の活性回復への効果を調べた結果を図14左に示す。ここでの触媒活性の指標は、図13に示した6点の温度のうち、260℃から380℃における4点のNO_x転化率の平均値とした。劣化品の平均NO_x転化率76.7%に対し、水蒸気濃度50%までは活性に差がみられなかったが、水蒸気濃度75%処理では平均NO_x転化率83.6%、同90%で87.2%となり、活性が向上する傾向がみられた。また、水蒸気濃度を75%に一定とした条件で処理温度の効果を調べた結果(図14右)、200℃で最大値を示したのに対し、300℃以上で処理した場合はかえって劣化品よりも活性が低下した。

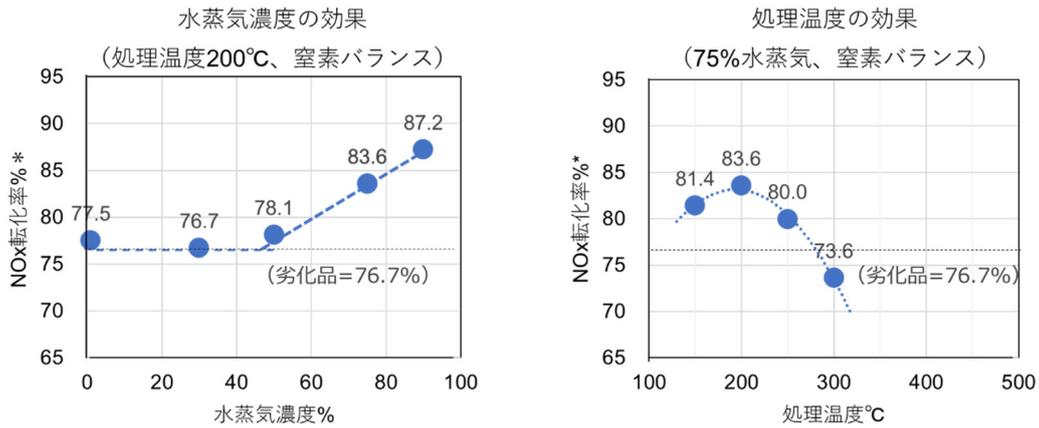


図14 SCR触媒の活性回復処理条件の検討(水蒸気濃度および温度の効果)

75%水蒸気にさらに別の成分を微量加えた処理条件を検討した結果を図15に示す。2.5または0.25% H_2 を加えた場合、200~300°Cで活性が向上する一方、400°C以上で処理するとかえって活性が低下した。添加濃度による効果の違いはみられなかった。0.05% NH_3 を加えた場合は200~400°C、 NH_3 にさらに0.05% NO を加えた場合は300~500°Cにおいて活性向上の効果が認められた。一方、 CO や CO_2 は活性回復効果がほとんど認められなかった。

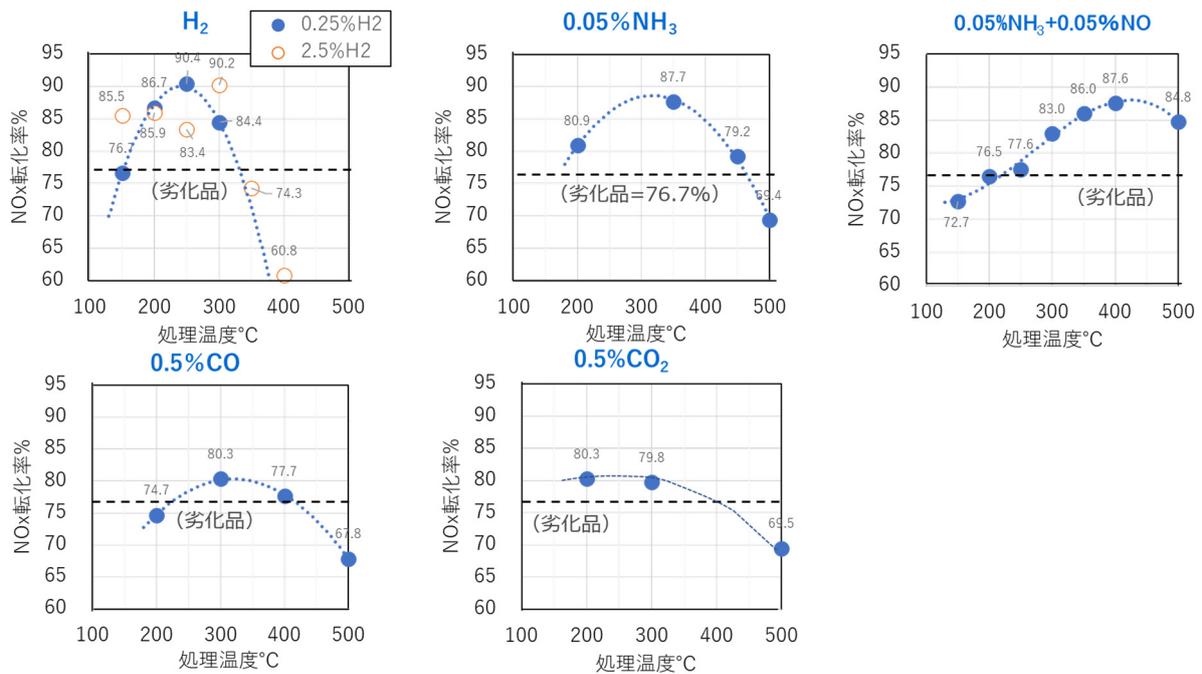


図15 SCR触媒の活性回復処理条件の検討(添加ガスの効果)

4-5-2. 活性回復処理試料のキャラクタリゼーション

活性回復処理により触媒がどのように変化するかを調べるため、異なる温度で0.25% H_2 +75%水蒸気(N_2 バランス)、20時間処理した一連の試料について、キャラクタリゼーションを行った。図16左に NH_3 -TPDの結果を示す。新品では330°Cと450°C付近に二つの NH_3 脱離ピークがみられた。前者はゼオライト骨格内の近接した2つの $[Si-O-Al]$ に結合した Cu^{2+} によるルイス酸点、後者は $[Si-O-Al]$ に結合しているブレンステッド(H^+)酸点とされている¹⁴⁾。劣化品では高温側のピークが著しく低減する一方、低温側ピークは保持されていた。これを200~250°Cで処理すると NH_3 -TPDの全体的なプロファイルの面積が大きくなる一方、300°C以上の処理では小さくなる傾向を示した。図16右に、 NH_3 -TPDプロファイルの全温度領域と500°C以上の高温域における各々の NH_3 脱離量と、劣化品を1とする相対活性との相関を調べた結果を示す。活性がある程度回復している試料(処理温度

200～350℃)では、500℃以上のNH₃脱離量と活性の間に正の相関が見られた。ただし、回復処理温度500℃については、NH₃脱離量が多いが活性が低下しており、この傾向から逸脱していた。

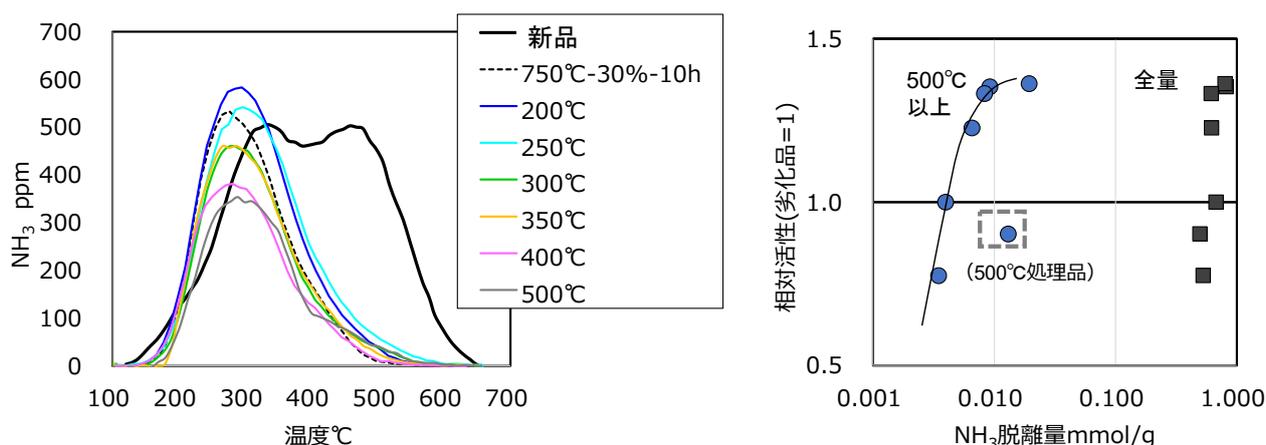


図16(左)SCRモデル触媒における水熱劣化処理および回復処理後のNH₃-TPDプロファイル、(右)全温度領域と500℃以上の高温域におけるNH₃脱離量と相対活性の相関

Cuの化学状態の影響を調べるためH₂-TPRを実施した。その結果を図17に示す。新品では主に250℃付近に還元ピーク①、劣化品では350℃付近に還元ピーク③が観測された。前者はゼオライト骨格に結合した[Cu(OH)]⁺-Z(CuはII→I価に変化、Zは負に帯電した[Si-O-Al]⁻骨格)、後者はCu²⁺-2Z(骨格内の近接した2つのAlに結合しているOに配位したCu²⁺)とされている¹⁵⁾。H₂を添加した高濃度水蒸気で劣化品を処理していくと、200～350℃処理品で①の部分にピークが再現した。すなわち、当処理により[Cu(OH)]⁺-Zが再構築されていることが示唆された。400～500℃処理品は、280℃付近に不活性な凝集した酸化銅(CuO_x)¹¹⁾に帰属されるピーク②が発現した。これらの結果から、H₂を添加した高濃度水蒸気処理により、Cu²⁺-2Zが劣化前の[Cu(OH)]⁺-Zにある程度戻るが、処理温度が高すぎるとCuどうしが凝集してしまうことが示唆された。

NH₃-TPDの結果とあわせると、活性回復効果はブレンステッド酸点と活性な銅サイト([Cu(OH)]⁺-Z)の再構築によるものと考えられた。

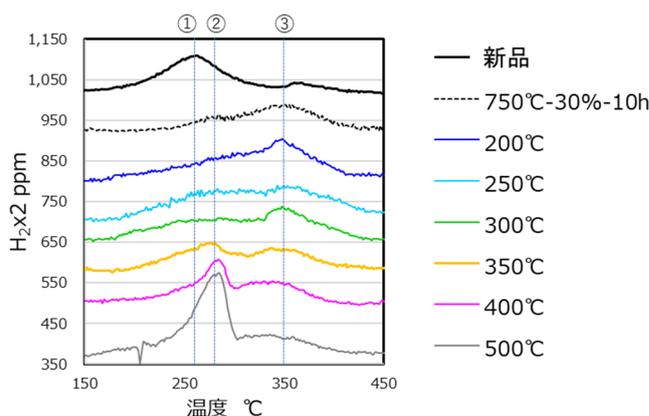


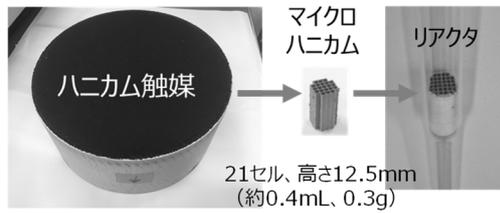
図17 SCRモデル触媒における水熱劣化処理および回復処理後のH₂-TPRプロファイル

4-5-3. 実用触媒の活性回復処理試験

モデル触媒を用いて見いだした活性回復処理条件の有効性について、市販のSCR触媒ハニカム(平成28年規制適合品、Cu-SSZ-13系)を用いた確認試験を行った。図18に示す水熱処理条件により模擬劣化させた実用触媒のマイクロハニカム9試料について、Std-SCR反応(SV = 60,000 h⁻¹)における温度依存性データを取得した。引き続き、活性回復処理(250℃、20時間、0.25% H₂+75% H₂O)を施し、再度、温度依存性データを取得した。劣化処理後と活性回復処理後の各々の温度依存性データから、新品を1とする相対活性を算出した。

劣化処理後の相対活性が0.6～0.8(図中⑥～⑨)の試料については、活性回復処理後に活性が増大してい

る一方、劣化の度合いが大きいもの(図中①、②)については、回復処理によりかえって活性が低下する傾向がみられた。このことから、活性回復できる劣化の度合いには閾値があり、比較的初期の劣化段階における処理が有効であることを明らかにした。



水熱による模擬劣化処理条件			
	温度(℃)	時間(h)	水蒸気濃度(%)
①	800	20	50
②	800	20	30
③	750	20	50
④	750	10	30
⑤	750	20	30
⑥	800	5	30
⑦	750	10	30
⑧	750	5	30
⑨	700	20	30

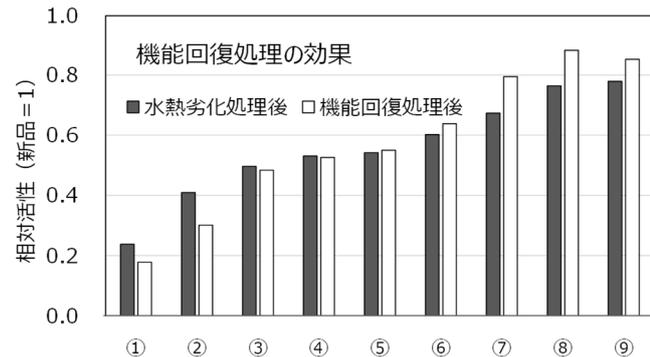


図18 実用触媒における水熱劣化処理および回復処理後の活性比較

4-6. 触媒の耐久性能評価の手順書作成

4-2において確立した触媒活性評価手法、4-3において確立した加速劣化手法、これに4-4において一部検討した触媒のキャラクタリゼーションの手法を合わせて明文化し、手順書『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の性能および耐久性の評価方法』としてまとめた。これは国内で公的に作成された初めての評価手法である。本手順書で扱った評価項目を図19に示す。第1章では策定の経緯と目的、第2章ではラボ室における比較的簡便な触媒活性の評価方法、第3章では触媒の耐久性を評価するための加速劣化方法、第4章では触媒の状態分析を行うキャラクタリゼーションの方法についてまとめた。また第5章ではモデル触媒の調製方法や各分析方法の詳細を記した付録を掲載した。

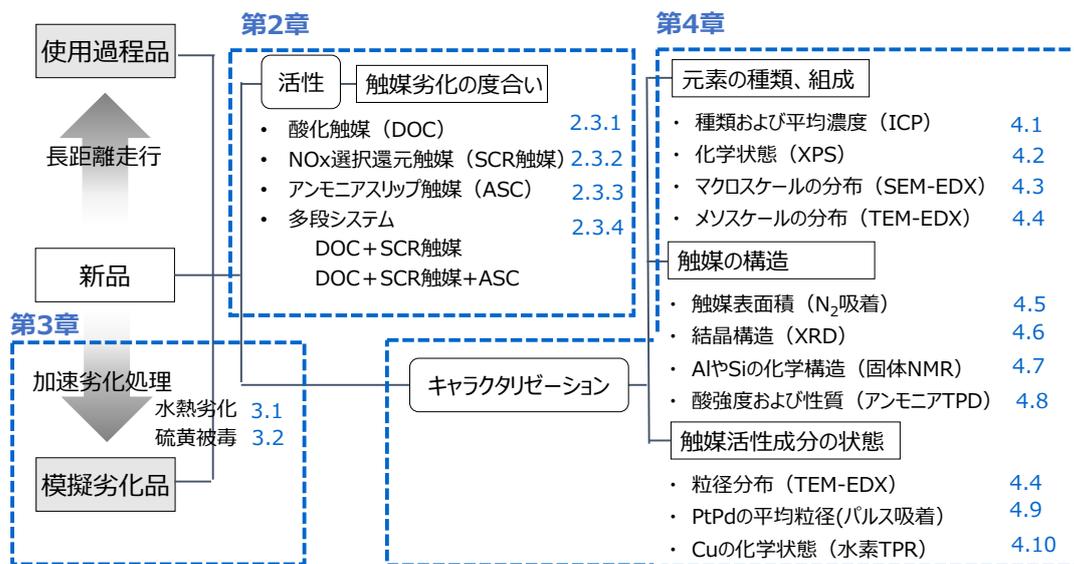


図19 手順書『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の耐久性能評価方法』で扱った項目

本手順書のインプット先および出口戦略を図20に示す。主に、1) 行政側(環境省、国交省)におけるディーゼル自動車排ガス調査事業の触媒性能評価への活用、2) 環境産業に関わる産学における共通評価方法、としての活用を想定している。触媒性能の簡便な把握が可能となることから、早期段階での劣化診断、改良促進が期待できる。また、自動車触媒開発の関係者に広く評価方法を公開することにより、各機関における触媒の開発や改良、また他機関との横並び比較等にも役立つことが期待できる。

- 環境省、国交省との連携による環境政策への貢献
- 産総研ホームページ上での無償公開による環境産業への貢献

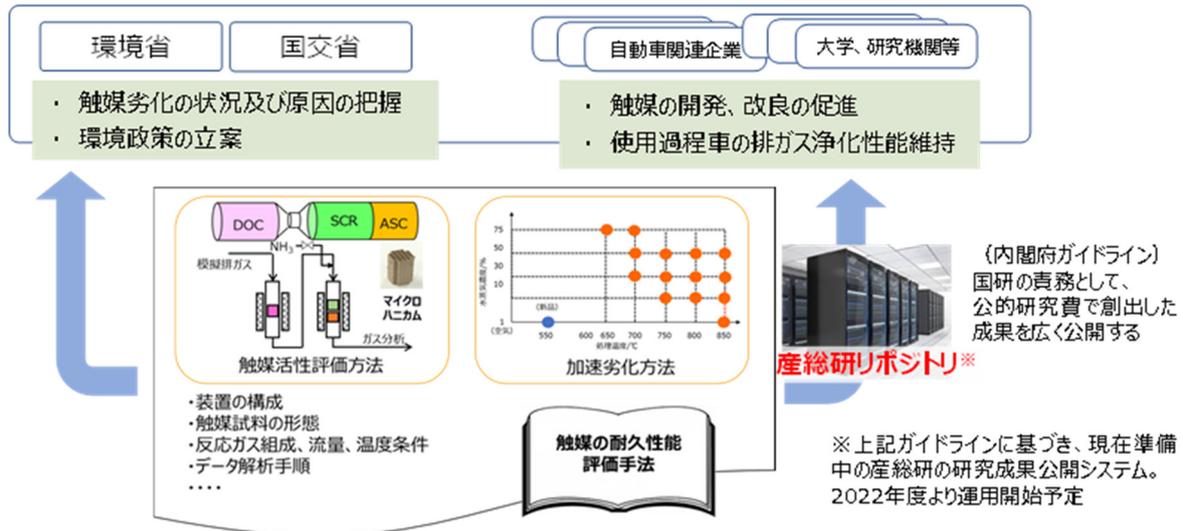


図20 作成した手順書のインプット先および出口戦略

5. 研究目標の達成状況

最新の平成28年規制適合ディーゼル重量車に搭載された排ガス浄化システムについて、車両の排出実態調査、ラボ室における模擬的な反応ガス条件で実施可能な触媒の耐久性評価のための活性評価手法及び加速劣化手法の確立、さらに触媒の劣化メカニズムの解明及び機能回復手法を検討した。具体的には下記6項目に分けて本推進費研究を実施した。

掲げた目標	達成状況
① 使用過程車の排出実態の調査: 現行規制(平成28年規制、Cu系SCR触媒使用)適合ディーゼル車2台について、走行距離増大に伴う排ガス浄化性能の低下有無を明らかにする。	目標通りの成果をあげた
② 触媒の活性評価手法の確立: ラボ室での模擬的な反応ガス条件で実施可能な簡便な活性評価手法を確立する。	目標通りの成果をあげた
③ 触媒の加速劣化手法の確立: ラボ室での模擬的な反応ガス条件を利用した簡便な加速劣化手法を見出す。	目標通りの成果をあげた
④ 触媒性能劣化メカニズムの検討: ③で加速劣化させたモデル触媒について、触媒活性とその状態の相関性を検討することにより、劣化メカニズムを解明する。	目標通りの成果をあげた
⑤ 触媒の機能回復手法の検討: ④の劣化メカニズムを踏まえ、車両の法定定期点検時などに実施可能な機能回復手法を見出す。	機能回復手法に関する特許を出願しており、目標以上の成果をあげた。
⑥ 触媒の耐久性能評価の手順書作成: ②の触媒活性評価手法と③の触媒加速劣化手法を明文化し、耐久性能評価手法の手順書としてまとめる。	完成した手順書について、今後の環境省調査業務での利用が予定されている。また所属研究機関のホームページに掲載する研究成果公開システムへの登録が予定されており、目標以上の成果をあげた。

6. 引用文献

- (1) 環境省調査業務「平成 30 年度尿素 SCR システム搭載車の排出ガス性能評価調査及び排出ガス後処理装置の性能低下メカニズムに関する原因究明並びに触媒活性評価試験委託業報告書」(2019)
- (2) J. Uchisawa et al., Total Performance Evaluation of a Diesel Selective Catalytic Reduction Catalyst System through Laboratory-Scale Experiments, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, 19185 (2020).
- (3) C. R. Hubbard et al., RIR-Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, 3, 74 (1988).
- (4) 特表 2019-534783, deNO_x 触媒を再生する方法
- (5) 特開 2010-104938, 銅触媒の再生方法
- (6) USDRIVE. The advanced combustion and emission control technical team low temperature aftertreatment group. Aftertreatment protocols for catalyst characterization and performance evaluation: Low-temperature NH₃-SCR catalyst test protocol. 2019_LTAT_SCR_test_protocol.pdf.
- (7) 岡ら, SCR 触媒の水熱劣化による NH₃ 吸着量および反応経路変化のモデル化, Vol.51, No.2, 自動車技術会論文集, P268-273 (2020).
- (8) S. J. Schmiege et al., Thermal Durability of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts for Diesel NO_x reduction, *Catal. Today*, 184, 252 (2012)
- (9) J. Uchisawa et al., Effect of Water Vapor on the Accelerated Deterioration Treatment of Cu-SSZ-13 as Catalysts for Selective Catalytic Reduction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 15454 (2021).
- (10) R. Ravenelle et al., Stability of Zeolites in Hot Liquid Water. *J. Phys. Chem.*, 2010, 114, 19582-19595.
- (11) M. Silaghi et al., Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *J. Catal.*, 2016, 339, 242-255.
- (12) M. Nielsen et al., Collective action of water molecules in zeolite dealumination. *Catal. Sci. Tech.*, 2016, 9, 3721-3725.
- (13) A. Wang et al., Remarkable self-degradation of Cu/SAPO-34 selective catalytic reduction catalysts during storage at ambient conditions. *Catal. Today*, 2021, 360, 367-374. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.034>
- (14) J. Luo et al., A. New Insights into Cu/SSZ-13 SCR catalyst acidity. Part 1: Nature of acidic sites probed by NH₃ titration, *J. Catal.*, 348, 291 (2017)
- (15) Y. Shan, et al., Hydrothermal aging alleviates the inhibition effects of NO₂ on Cu-SSZ-13 for NH₃-SCR, *Appl. Catal. B, Environ.*, 275, 119105 (2020).

Ⅲ.研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

- 1) J. Uchisawa, A. Obuchi, A. Yamamoto, S. Suzuki, N. Mizushima: Ind. Eng. Chem. Res. 59, 19185 (2020). (IF=3.720)
” Total Performance Evaluation of Diesel SCR Catalyst System by Lab-scale Experiments”
- 2) J. Uchisawa, A. Obuchi, A. Yamamoto, S. Suzuki, N. Mizushima, N. Hayashi: Ind. Eng. Chem. Res. 59, 19185 (2021). (IF=3.720)
” Effect of Water Vapor on the Accelerated Deterioration Treatment of Cu-SSZ-13 as Catalysts for Selective Catalytic Reduction”
- 3) A. Obuchi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 4, 94, 1264 (2021). (IF=5.488)
” Deconvolution of Temperature Programmed Reaction Data by Applying Geometrical Temperature Control”

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の耐久性能評価方法』
産業技術総合研究所 研究成果公開システムへの掲載(令和4年度中に公開予定)

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 内澤潤子、小渕存、山本明日香、鈴木俊介、水嶋教文: 125回触媒討論会(2020.3)
「ディーゼル車排出ガス後処理触媒の活性評価手法の開発」
- 2) 内澤潤子、小渕存、山本明日香、鈴木俊介、水嶋教文: 126回触媒討論会(2020.9)
「ディーゼル車排出ガス後処理触媒の活性評価手法の開発(その2)」
- 3) 内澤潤子、小渕存、山本明日香、鈴木俊介、水嶋教文: 127回触媒討論会(2021.3)
「SCR触媒の水熱劣化における水蒸気濃度の影響」
- 4) 内澤潤子: 第6回インフォマティクスシンポジウム/第15回工業触媒研究会フォーラム(2021.6)
「ディーゼル車排出ガス後処理触媒の活性評価手法の開発」
- 5) 内澤潤子、小渕存、山本明日香、鈴木俊介、水嶋教文: 2022年春季大会自動車技術会学術講演会(2022.5)「ディーゼル排ガス浄化触媒の活性評価、加速劣化、機能回復手法についての検討」

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(4) マスコミ等への公表・報道等>

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Development of Methods for Durability Evaluation and Performance Recovery of After Treatment Devices for Diesel Vehicle Exhaust Gas

Principal Investigator: Junko UCHISAWA

Institution: Engine Combustion and Emission Control group, Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-2-1 Namiki, Tsukuba 305-8564, Ibaraki, JAPAN

Tel: +81-29-861-8716 / Fax: +81-29-861-7089

E-mail: junko-uchisawa@aist.go.jp

[Abstract]

Key Words: After treatment devices, Diesel vehicle exhaust gas, Selective catalytic reduction catalyst, Accelerated deterioration, Durability evaluation, Reactivation

Methods of the activity evaluation, accelerated deterioration and reactivation of exhaust gas purification catalysts used in heavy-duty diesel vehicles compliant with the 2016 regulations were studied.

For the activity evaluation method, simulated exhaust gas conditions were established for each single-stage catalyst (DOC, SCR catalyst, ASC) and combined multi-stage systems (DOC + SCR catalyst, DOC + SCR catalyst + ASC). The reaction conditions were designed to be as simple as possible, while capturing the intrinsically important performances. The catalyst performances were evaluated based on relative values between new and used catalysts (or between commercial and developed catalysts). In other words, this method is not intended to strictly predict the performance of exhaust gas purification systems in actual conditions, but rather to be a specific method for understanding the degree of change in catalyst performance (deterioration due to long-term use or improvement due to development).

For the accelerated deterioration methods, hydrothermal deterioration of SCR catalysts was systematically studied. It was found that the treatment time required to determine the durability can be significantly shortened by applying hydrothermal conditions at much higher concentrations than those of normal automotive exhaust gas. The deterioration mechanism was clarified to result from the change of redox performance of Cu and the decrease in the amount of acid sites that serves as the NH₃ adsorption site.

For the reactivation methods, it was found that the performance of hydrothermally deteriorated SCR catalysts can be reactivated to some extent by treatment in a high concentration of water vapor (>50%) at a relatively low temperature (200-300°C). A small amount of H₂, NH₃, and NH₃+NO addition to water vapor were further effective at certain temperatures.

A series of methods for catalyst activity evaluation and accelerated deterioration established in this study were documented as "Evaluation Method for Durability Performance of Diesel Automotive Emission Gas Purification Catalysts under Small-Scale and Simulated Exhaust Gas Conditions." This is the first evaluation method developed for public use in Japan. This method is expected to enable early diagnosis of catalyst deterioration, as it enables a simplified understanding of catalyst performance. In addition, by disclosing this evaluation method to many industrial sectors related to automotive catalysts, it is expected that the development and improvement of catalysts will be greatly accelerated.