

大気圧プラズマによる SCR 触媒の低温性能向上

川田 吉弘^{*1}, 佐藤 聡^{*}, 佐藤 信也^{*},
細谷 満^{*}, 水野 彰^{**}

(2010年5月31日受付; 2010年8月1日受理)

Effect of Non-thermal Plasma on Low Temperature
NOx Conversion with SCR CatalystYoshihiro KAWADA^{*1}, Satoshi SATO^{*}, Shinya SATO^{*},
Mitsuru HOSOYA^{*} and Akira MIZUNO^{**}

(Received May 31, 2010; Accepted August 1, 2010)

To reduce NOx emissions at low exhaust temperature conditions from a heavy-duty engine, the plasma-assisted SCR (Selective Catalytic Reduction) system was studied. The plasma-assisted SCR system is mainly composed of an ammonia gas supply system upstream SCR catalyst and pellet type SCR catalyst in a plasma reactor. The preliminary test with simulated gases of diesel exhaust showed an improvement in the NOx reduction performance by the plasma-assisted SCR system at low temperature conditions. As results, NOx reduction efficiency was improved upto 77% at 110 deg.C. NOx emissions from a heavy-duty diesel engine over the transient test mode in Japan (JE05) were reduced by the plasma-assisted SCR system. This paper reports the effects and issue of the plasma-assisted SCR system for a heavy-duty diesel engine.

1. はじめに

ディーゼルエンジンはトラック、バスなどの大型商用車をはじめ、発電機、建設機械などに使用され、優れた低燃費特性と耐久信頼性を有する動力源として産業界を支えている。また、ディーゼルエンジンの課題である粒子状物質(PM: Particulate Matter)、窒素酸化物(NOx)の排出量低減に対しては、エンジンの燃焼改善と後処理装置によってさらなる低減が検討されている。

ディーゼルエンジンの排出ガス後処理装置として、PMの大幅低減を目的としたDPR (Diesel Particulate active Reduction system) が実用化されている¹⁾。一方、NOx低減を目的としたNOx吸蔵還元触媒や、尿素水を還元剤とする選択的還元触媒(SCR: Selective Catalytic Reduction)が実用化されている²⁻³⁾。都市内走行時のような低速・低負荷走行時ではエンジン排出ガス温度が低く、触媒は活性温度域に到達できないためエン

ジンでNOx低減が困難となる。さらに、エンジンの低燃費化により、排出ガス温度は低下する方向であり、後処理装置はより低温で高いNOx低減性能が求められている。

これらの課題を克服するために、低温プラズマ⁴⁾とSCR触媒を組み合わせ、低温での触媒を活性化させる研究が行われている。J. Hoard氏は、排出ガスを模擬したガスをバリア放電で処理後、銅ゼオライト触媒に通すことで、HCを還元剤としたSCR触媒のNOx低減効果を得ている⁵⁾。T.Hammer氏は、バリア放電によるプラズマ部とバナジウム系SCR触媒を配置し、プラズマで処理したガスをSCR触媒に導入することで、100°CからNOx低減を可能とした⁶⁻⁷⁾。しかしながら、プラズマ部とSCR触媒の容積比や触媒量がNOx低減に与える影響まで検討が及んでいない。

本研究では、低温から高いNOx低減率を実現するため、触媒量あたりのNH₃の吸着量が高いゼオライト系SCR触媒を使用し、還元剤はNH₃を使用した。低温でのSCR触媒によるNOx低減性能を引き出すために、低温プラズマを触媒層内で発生させ、かつプラズマと触媒の容積比に着目してNOx低減効果の検討を行った。そこで、モデルガスを使用した模擬試験およびエンジン実機試験によりNOx低減性能を評価した。また、プラズマで処理した触媒の状態解析を行なった。

キーワード: 放電, プラズマ, 触媒, NOx, ディーゼル

* 日野自動車株式会社 技術研究所 エンジン研究室
(191-8660 東京都日野市日野台 3-1-1)

Engine Research Department Technical Research Center, Hino Motors, Ltd. 3-1-1, Hino-dai, Hino-shi, Tokyo, 191-8660 Japan

** 豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 環境・生命工学系
(441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi, 441-8520 Japan.

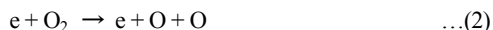
¹ yo.kawada@hino.co.jp

2. 原理

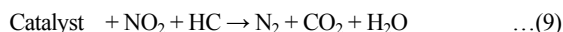
2.1 プラズマとSCR触媒の組み合わせ

気中放電などで得られる電子エネルギーの低いプラズマで

は O₂ と N₂ の解離エネルギーが近く、以下のような反応過程が示されている⁸⁾。ここで、M は第三体を示す。



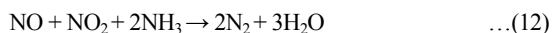
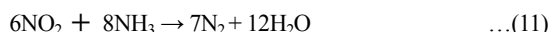
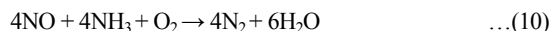
式(1)-(2)は電子の衝突による分子の解離、式(3)は N₂ から解離した N と O による NO 生成反応、式(5)はオゾン生成、式(7)は OH ラジカルの生成を示す。プラズマ中では、式(3)のように還元剤や触媒を介入させなければ NO が増加する反応も存在する。式(4)や(6)のように NO 酸化を目的に、低温で活性が低い酸化触媒の代わりにプラズマを用いることは有効であると考えられる。一方、プラズマ反応過程に NH₃ を添加し、NO_x 低減率を向上させる研究も行われており、低温プラズマ内における NH₃ は NO_x 還元作用に作用することが考えられる。さらに触媒や HC 共存下では次のような反応も進む。



低温プラズマと触媒を組み合わせた化学反応で報告されている複合効果⁹⁻¹¹⁾について、発生したオゾンが分解の際に生じる原子状酸素による酸化作用や、H₂O から生じる OH、HO₂ ラジカルによる化学反応、固体表面の高速電子あるいは活性化学種による直接的な触媒の活性化が挙げられる。

2.2 SCR による反応プロセス

アンモニア SCR 触媒上における主な NO_x 還元反応を次の式(10)~(12)に示す。硝酸アンモニウム生成反応を式(13)に示す¹²⁾。



NO₂ と NO が等モルで進む式(12)の反応が最も速いことが知られている¹²⁾。低温では排出ガス中に NO の占める割合が高いことから、式(12)の反応を促進するため SCR 触媒の上流側に酸化触媒を設け NO₂ を SCR 触媒に供給している。ただし酸化触媒が活性となる温度域は 200℃付近であり、150℃以下では酸化触媒による NO 酸化効率は低く、NO と NO₂ を等モルに到達させることは困難である。

2.3 本研究で目的としているプロセスの重畳効果

本研究では 150℃以下の SCR 触媒活性が低い温度域において、①NO_x 中の NO₂ の割合を増加させることで反応速度が高い式(12)の反応を促進させ、②触媒内で放電を発生させるこ

とで触媒活性や活性種により NO_x 低減性能を向上させることを目的とした。

3. 評価方法

3.1 モデルガス評価

モデルガス評価時のレイアウトを図1に示す。ガスボンベよりマスフローコントローラを用いてガス流量を調節し、NO_x 濃度 200 ppm (NO:100 ppm, NO₂:100 ppm), NH₃ 濃度 200 ppm (NH₃/NO_x 比=1)を含む乾燥空気を図2のプラズマリアクタに供給した。供給ガスは所定の温度(本試験では 110℃, 125℃, 150℃)となるよう電気管状炉で加熱し、温度安定後に NH₃ を添加して、リアクタに流量 2 L/min で供給した。プラズマリアクタ出口から排出された NO, NO₂, NH₃ の各濃度の測定には FT-IR (BIO-RAD 製 FTS-3000) を用いて計測した。

プラズマリアクタの概略図を図2に示す。活性金属を担持したゼオライト系 SCR 触媒をコートしたアルミナ球(以下、触媒ペレットと称す)を石英ガラス管の中に 15mL 充填した。充填した触媒ペレットの間隙に放電を発生させるため、石英ガラス管内の中心に高電圧印加用の棒状の電極を設置した。

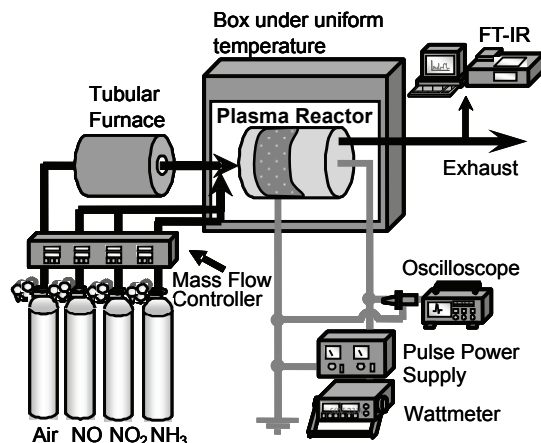


図1 プラズマアシスト SCR システムにおけるモデルガス評価装置概略図

Fig.1 Experimental Apparatus of the Preliminary Test of the Plasma-assisted SCR with Simulated Gas.

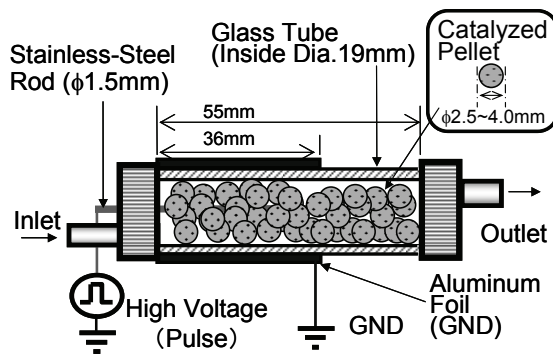


図2 プラズマリアクタ概略図

Fig.2 Structure of the Plasma Reactor.

また、石英ガラス管(誘電体)の外周に金属箔の電極を装着し接地した。また図2において接地電極、高電圧電極の長さをそのままとし、全長を長くし触媒を充填することで、触媒量を30mLに増加させた。放電部においてはNO酸化とNOx還元との促進、SCR触媒ではNOxの吸着と還元を行うため、プラズマリアクタの放電条件として中心電極に13kVp-p(1kHz)を印加し、0.5Wのバリア放電を発生させた。

3.2 エンジン実機評価

エンジン実機試験は2005年国内新長期排出ガス規制に適合した排気量7.7Lのターボインタークーラ付きディーゼルエンジンを使用した。エンジンの諸元を表1に示す。試験燃料はJIS2号軽油(硫黄分0.0005wt%)を使用した。

エンジンに取り付けられたプラズマリアクタのレイアウトを図3に示す。ディーゼルエンジンの排気管にDPRクリーナーを取付け、さらに下流排気管にプラズマリアクタを取付けた。エンジン出口におけるNOx濃度は排出ガス分析計(堀場製作所製MEXA-7100)により計測した。本プラズマリアクタはプロトタイプであり排出ガスを全流量通することができないため、過剰な排出ガスはプラズマリアクタ上流よりバイパスさせた。リアクタで処理された排出ガスはFT-IR(ベスト測器製SESAM3)によりNO、NO₂、NH₃の測定を行った。還元剤であるNH₃ガス(濃度10vol%)はNOxと当量になるようにプラズマリアクタの上流に添加した。本試験で用いたプラズマリアクタはエンジン試験用に制作したもので、模擬ガス試

表1 テストエンジン諸元
Table 1 Specifications of Test Engine.

Item	Specification
Engine Type	6 cylinder DI
Displacement	7.684 liter
Bore & Stroke	112mm × 130mm
Aspiration	Turbocharged and Aftercooled

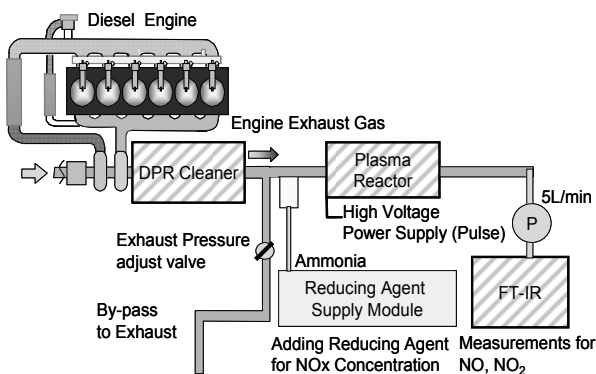


図3 プラズマアシストSCRシステムにおける実排出ガス評価レイアウト概略図

Fig.3 Experimental Apparatus of the Plasma-assisted SCR Catalyst System for the Multi-cylinder Engine.

験で使用したものから、ガラス管の径、厚みを変更した。リアクタの中心電極にパルス状の高電圧(19kVp-p, 5kHz)を印加することでバリア放電(放電電力1.9W)を充填した触媒ペレット間に発生させた。

3.3 SCR触媒の解析

本試験では、アルミナペレットにSCR触媒として鉄ゼオライト触媒を塗布し、プラズマ中に長時間配置した。プラズマ雰囲気下で暴露された鉄ゼオライト触媒の状態を把握するために、特性と安定性について解析を行った。特にSCR触媒活性を担っている成分として担持金属とゼオライトに着目し、担持された金属(鉄)は電子スピン共鳴法(ESR: Electron Spin Resonance)を用いて、触媒に含有されている金属のイオン強度を解析した。一方、ゼオライトについては構造安定性を取り上げ、X線回折法(XRD: X-ray Diffract-meter)により結晶構造の使用前後での変化を解析した。

4. 実験結果および考察

4.1 モデルガス試験

図1に示した装置を用いて、モデルガスによるNOx低減に対する基礎的な試験を行った。SCR触媒の活性化には不十分な温度である110°Cにおけるガス濃度の経時変化を図4に示す。触媒は試験前に600°Cで3時間、電気炉において焼成し、NH₃等のガスを脱離させた。試験開始0-480秒のプラズマ発生前の条件では、NO₂濃度、NH₃濃度は数ppmまで低下した後、徐々に増加した。NO濃度に変化がないことから最も速いSCR反応式(12)は起きていないと考えられる。また、NO₂とNH₃の最も遅いSCR反応式(11)は110°Cで進行するとは考えにくい。NO₂とNH₃は触媒に吸着、もしくは反応式(13)に示されるような硝酸アンモニウム生成によりNOxが低減したと考えられ、約50%のNOx低減率が得られた。

次に480-1680秒にてプラズマ(13kVp-p, 1kHzのパルス電圧

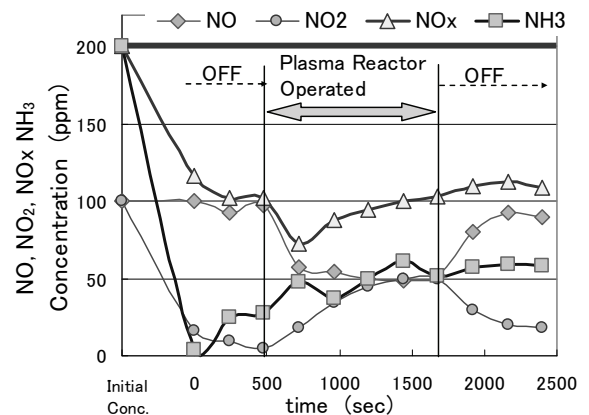


図4 プラズマアシストSCRによるNOx、NH₃濃度の時間特性(触媒量:15mL, ガス温度:110°C)

Fig.4 Time Dependence of the NOx Reduction Ratio with Plasma-assisted SCR Catalyst (Catalyst Volume: 15mL).

を印加、放電電力 0.5W)を発生させたが、NO と NO₂ の比に変化が生じたものの、NO_x 低減率は放電発生前と比べ、大きな変化はなかった。

SCR 触媒の効果を得るために、触媒量 15mL を 30mL に増加させた場合における NO_x, NH₃ の経時変化を図 5 に示す。触媒量以外の評価条件、放電条件は図 4 と同じである。プラズマ発生後に NO は低減するが NO₂ の顕著な増加は発生せず、NO_x 低減率は約 70%まで向上した。触媒量が増加し SCR 触媒における式(10)~(12)の SCR 反応による NO_x 低減の効果が得られたことや、触媒への NO₂ 吸着量の増加や触媒上での硝酸アンモニウム生成の促進により、NO_x 低減率が向上したものと考えられる。

触媒入口ガス温度に対する NO_x 低減効果について図 6 に示す。NO_x 低減率は安定後 480 秒間の平均触媒出口 NO_x 濃度より算出した。触媒量 15mL では温度特性がほとんどないが、触媒量 30mL では温度が 110°C から 150°C に上昇するとともに、NO_x 低減率が低下した。温度が上昇することで、触媒

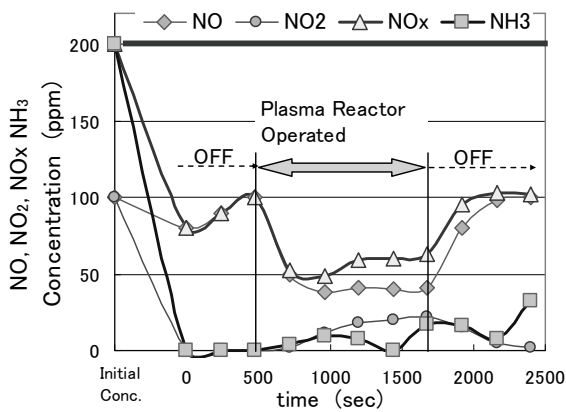


図5 プラズマアシスト SCR による NO_x, NH₃ 濃度の時間特性 (触媒量 : 30mL, ガス温度 110°C)

Fig.5 Time Dependence of the NO_x Reduction Ratio with Plasma-assisted SCR Catalyst (Catalyst Volume: 30mL).

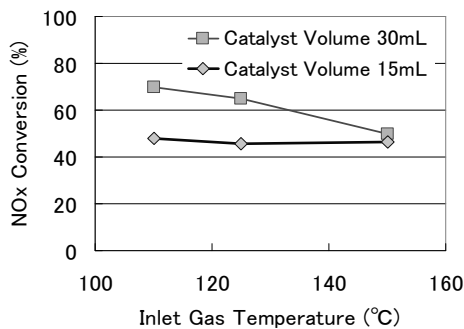


図6 プラズマアシスト SCR における NO_x 低減率の温度特性

Fig.6 NO_x Conversion as a function of Inlet Gas Temperature with Plasma-assisted SCR (Catalyst Volume 15 mL and 30 mL).

上の NO₂ 吸着量が低下したためと考えられる。ただし、150°C では NO_x 還元反応が不十分であったが、触媒温度がさらに上昇すれば式(10)~(12)のような SCR 反応の反応速度が上昇し、NO_x 還元反応が進み、NO_x 低減率は向上すると考えられる。

4.2 エンジン実機試験

モデルガス試験時に使用したプラズマリアクタを実機試験用に改良し、エンジン実機における排出ガス試験を行った。日本の商用車用の排出ガス認証モードである JE05 モード(過渡運転)で行い、排出ガスの一部をプラズマリアクタに、ガス流量一定で導入した。エンジン回転およびプラズマ入口ガス温度の時間特性を図 7 に示す。モード全体は 1830 秒あり、1400 秒付近からエンジン回転・負荷が高くなり、排出ガス温度も高くなる。本システムでは、プラズマリアクタ入口ガス温度と、プラズマリアクタ、SCR 触媒が同等の温度となるよう保温した。本試験の触媒入口温度は平均 140°C であり、モード運転中の放電電力は 1.9W 一定とした。

プラズマリアクタ入口、出口における NO_x 濃度特性を図 8 に示す。温度が上昇するモード後半でわずかに NO_x 濃度が上昇するが、モード運転時間内において NO_x 濃度は低下していることが分かる。エンジン出口、DPR クリーナー出口、プラズマリアクタ入口、SCR 出口 (プラズマアシスト無) と SCR

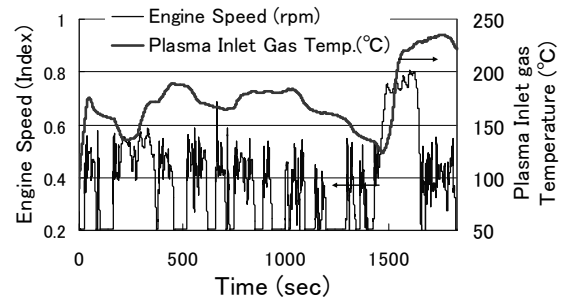


図7 JE05 モードにおけるエンジン回転とプラズマ入口ガス温度

Fig.7 Time Dependencies of Engine Speed and Catalyst Inlet Gas Temperature.

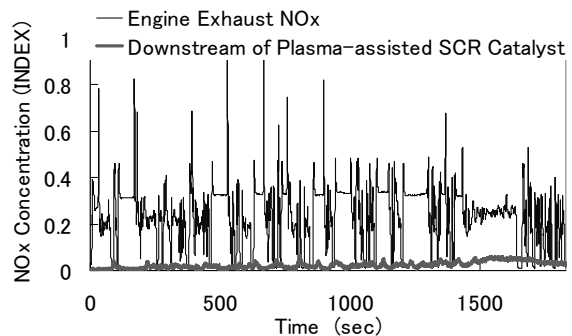


図8 プラズマリアクタ入口、出口における NO_x 濃度特性 (過渡 JE05 モード運転時)

Fig.8 Comparison of the Instantaneous NO_x Concentration at Inlet and at Outlet of Plasma Reactor over JE05 Mode.

出口(プラズマアシスト有)における NOx 排出量を図9に示す。本試験では DPR クリーナーの酸化機能により、プラズマリアクタ入口における NOx 中の NO₂ が占める割合は増加していると考えられ、プラズマを発生させず NH₃ を添加した場合でも、NOx 低減率は 72% が得られた。NH₃ 添加にプラズマを加えることにより NOx 低減率 88% まで向上した。低温プラズマにより NO₂ の生成、触媒上への NO₂ 吸着、さらに NH₃ による SCR 反応が促進し NOx 低減率が改善されたと考えられる。

4.3 プラズマが触媒に与える影響

プラズマ雰囲気下で 5 時間評価した SCR 触媒を用いて、触媒活性成分である鉄のイオン強度とゼオライトの結晶構造の解析を実施した。触媒は試験前サンプル、試験後サンプル、試験後熱処理サンプルの 3 サンプルを用意し比較を行った。本試験で用いた触媒と同等とし、電気炉で 3 時間 600℃ の熱処理を行うことで付着物を脱離させるとともに、触媒表面の酸化の状態を均一化したものを試験前サンプルとした。さらに、プラズマ雰囲気下に 5 時間、触媒を配置し処理を行ったものを試験後サンプルとし、一部のサンプルは再び電気炉で 3 時間 600℃ の熱処理を行ったものを試験後熱処理サンプルとした。

3 サンプルに含まれる担持した鉄イオン (Fe³⁺) のイオン強度を ESR (電子スピン共鳴法) により解析した。鉄イオン (Fe³⁺) の存在比率を表 2 に示す。Fe³⁺ の強度は試験後サンプルで減少した。理由として、プラズマ雰囲気下では Fe³⁺ と Fe²⁺ が共

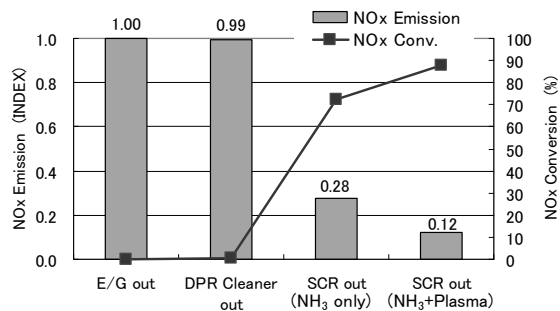


図9 エンジン出口, DPR クリーナー出口, プラズマリアクタ出口(プラズマ ON/ OFF)における NOx 排出量と NOx 低減率 (過渡 JE05 モード運転時)
Fig.9 Comparison of the NOx Reduction Ratio over JE05 Mode between Ammonia SCR and Plasma-assisted Ammonia SCR.

表2 触媒上 Fe³⁺ の存在比率(テスト前=1 とする)
Table 2 Normalized Abundance Ratio of Fe³⁺ in the Catalyzed Pellet.

Sample	Intensity of Fe ³⁺
Before Test	1
After Test	0.82
Calcination After Test	1.07

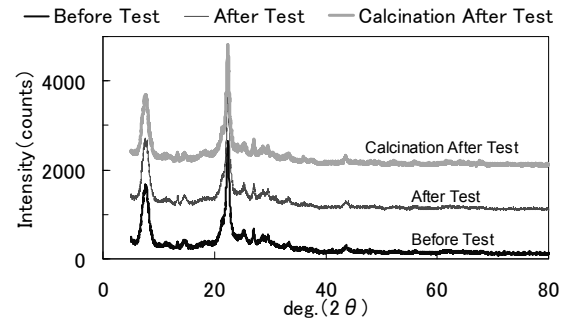


図10 SCR 触媒の XRD(X 線回折)測定結果
Fig.10 Comparison of the XRD Profile of SCR Catalyst Tested with Plasma Environment.

存していたと考えられる。プラズマ雰囲気下では、Fe³⁺ と Fe²⁺ の間で価数変化が進行し、低温域での NOx 低減促進に寄与している可能性があるかと推定できる。

3 サンプルに含まれるゼオライトの結晶構造を X 線回折法で解析し、構造に由来する回折パターンを比較を行った。回折パターンを図 10 に示す。結晶構造に起因する回折ピーク位置、ピークの半値幅、ピークの強度は 3 サンプル間でほぼ同等であり、プラズマ雰囲気下でのゼオライト結晶構造は維持されていることが分かった。以上より、5 時間程度のプラズマ雰囲気下においても鉄ゼオライト系 SCR 触媒は劣化していないことが分かった。

5. おわりに

SCR 触媒の低温における NOx 低減率を向上させることを目的に低温プラズマを組み合わせ、NO 酸化、および触媒における SCR 反応の促進を検討した。モデルガス、およびエンジン実機の排出ガスを用いた試験により、NOx 低減効果の改善を追究した。

1) モデルガスによる試験

NO, NO₂ および当量の NH₃ をプラズマリアクタに通すことで、低温での NOx を大幅に低減することが確認できた。プラズマと触媒の容積比を調整することで 110℃において NOx 低減率は 70%に達した。

2) エンジン実機による試験

JE05 モードにおいて NOx 排出濃度に合わせ当量の NH₃ を SCR 触媒に添加した場合の NOx 低減率は 72%であったが、プラズマを加えることで 88%まで向上することが分かった。

3) プラズマが触媒に与える影響

プラズマ中の熱やオゾン等の酸化雰囲気が、触媒上の鉄イオンやゼオライト構造に与える影響について評価を行なった。5 時間のプラズマ照射下した触媒に、鉄イオン量の大きな変化やゼオライト構造の破壊は見られなかった。

6. 今後の課題

本システムでは次のような課題がある.

- ・触媒の耐久性の把握と向上
- ・システムスケールアップとリアクタ構造の検討
- ・プラズマ制御による NOx 低減性能の向上, 電力消費の抑制による高効率化
- ・プラズマアシスト SCR より排出される未規制物質の把握と低減

経済産業省からの交付金を原資とし, 独立法人 新エネルギー開発・産業技術開発機構(NEDO)による省エネルギー技術開発プログラム「革新的次世代低公害車総合技術開発」プロジェクトの一環として実施した. 研究の遂行にあたって, ご協力いただきました関係各位に対し心から感謝を致します.

参考文献

- 1) 南川仁一, 通阪久貫, 成田洋紀, 松村俊克, 国島英史 : DPR の開発-商用車用超低 PM 後処理システムの開発, 自技会学術講演会, No.88-3, 19-22 (2003)
- 2) 正司章, 鴨下伸治, 渡部哲, 田中俊明, 矢部正彦 : NOx, PM の同時浄化システムの商用車用ディーゼルエンジンへの適用, 自技会学術講演会, No.88-3, 23-28 (2003)
- 3) 細谷満, 川田吉弘, 佐藤信也, 下田正敏 : 尿素 SCR による大型ディーゼル車からの NOx と PM の低減, 自技会学術講演会, No.85-06, 11-14 (2006)
- 4) J.S. Chang: Plasma Sources Sci. Technol. **17** (2008) 045004
- 5) J. Hoard, M.L. Balmer : *Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NOx Remediation*, SAE982429 (1998)
- 6) T. Hammer: *Non-Thermal Plasma-Enhanced Urea-SCR Treatment of Diesel Exhaust for Low-Temperature NOx Reduction*, SAE 2001-01-3200 (2001)
- 7) T. Hammer, S. Broer: *Plasma-Enhanced Selective Catalytic Reduction of NOx in Diesel Exhaust: Test Bench Measurements*, SAE 1999-01-3633 (1999)
- 8) B.M. Penetrante, J.N. Bardsley, M.C. Hsiao: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 5007
- 9) 尾形 敦, 金 賢夏, 二タ村森 : Catalysts & Catalysis, **47** (2005) 491
- 10) A. Mizuno, Y. Kisanuki, M. Noguchi, S. Katsura, S.H. Lee, Y.K. Hong, S.Y. Shin, J.H. Kang: IEEE Trans. Ind. Applicat, **35** (1999) 1284
- 11) H.H. Kim, K. Tsunoda, S. Katsura, A. Mizuno: IEEE Trans. Ind. Applicat, **35** (1999) 1306
- 12) S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler, R. Althoff : Catalysis Rev., **50** (2008) 492