

複合金属酸化物とアルカリ金属硫酸塩との組合せによるディーゼル排ガス浄化触媒

Catalyst Consisting of Combined Metal Oxide and Alkali Metal Sulfate for Diesel Exhaust Emissions

宮川 達郎
Tatsuro Miyagawa

中島 隆弘
Takahiro Nakajima

久保 雅大
Masahiro Kubo

須賀 亮介
Ryosuke Suga

要 旨

熱効率の高いディーゼルエンジンは、CO₂削減の手段として見直されている。しかしながら、ディーゼル排ガスを浄化する触媒には白金などの希少な貴金属が多量に使用され、その使用量の節減は重要な課題であった。今回、遷移金属硫酸塩とアルカリ金属硫酸塩の混合系触媒がPM (Particulate Matter: ディーゼル排ガスに含まれる粒子状物質) に対して高い燃焼活性をもつことに着目し、貴金属不使用の混合系触媒について検討した。その結果、複数の金属からなる複合金属酸化物と特定のアルカリ金属硫酸塩の混合系触媒が、PMに対して特に高い活性を示し、耐久性にも優れることを見いだした。この触媒は実際の排ガス試験においても従来の貴金属触媒の代替となることが実証され、ディーゼルエンジン排ガス処理装置の貴金属使用量を低減できることがわかった。

Abstract

Diesel engines are being reviewed as a way of reducing CO₂ because of their high thermal efficiency. However, noble metals such as platinum are essential to catalysts for diesel exhaust gas treatment. As those metals are sparse resources, it is an important challenge to economize their use. Regarding this matter, we focused on catalysis for Particulate Matter (PM) combustion using a mixture of transition metal sulfate and alkali metal sulfate. We studied various mixtures without platinum and as a result we determined a specific mixture to be the best for high catalysis and durability. In exhaust gas tests, the mixture proved a suitable substitute for noble metal catalysts. If it replaces the conventional catalyst in the system, it can reduce the use of noble metals.

1. はじめに

ディーゼルエンジンは熱効率が高く、CO₂排出量削減の手段の一つである。しかしディーゼルエンジンは炭素 (C) などからなる粒子状物質 (PM) を排出することが課題であり、ディーゼルパティキュレートフィルター (DPF: Diesel Particulate Filter) を排ガス経路に設置して、PMを捕集している。捕集されたPMは、定期的に排ガス温度を上昇させて燃焼除去する。PMを熱だけで燃焼するためには600 以上の高温が必要になるので、より低温でPMを燃焼するために触媒作用を利用して燃焼を促進する。現在、排ガス浄化触媒には貴金属、中でも白金 (Pt)、パラジウム (Pd) などの白金族金属が広く使用されている。

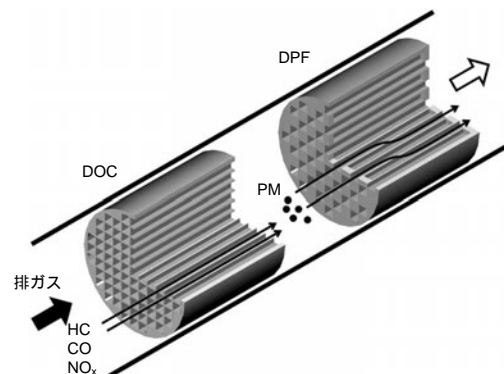
白金族金属は他の金属に比べて生産量が極めて少なく、需給バランスや価格が大きく変動するリスクがある。その一方で、白金族金属はその優れた特性から、さまざまな産業分野に用いられる重要な元素である。中でも自動車排ガス浄化触媒としての利用が際立って多く、Pt, Pd はどちらも50 %以上が自動車排ガス浄化触媒に使われている。

このような状況を踏まえ、自動車排ガス浄化触媒においては省白金族使用、白金族代替に関する研究が世界中で行われている[1]。過去には、白金族金属の代わりにアルカリ金属などを用いたPM燃焼触媒も検討されたが、燃

焼性能や耐久性が白金族金属触媒に及ばず、広く普及するに至らなかった。本開発では、白金族金属をまったく使用しない、高活性なPM燃焼触媒およびこれをコーティングしたDPFの開発に取り組んだ。

2. ディーゼル排ガス処理装置の概要

第1図に、ディーゼル排ガス処理装置の概要を示す。一般的に、ディーゼル排ガス処理装置は、排ガス経路に酸化触媒 (DOC: Diesel Oxidation Catalyst) と、その下流にDPFを備えた構成になっている。DOCには貴金属触

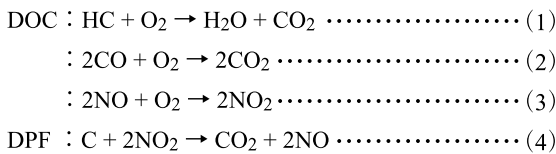


第1図 ディーゼル排ガス処理装置の概要
Fig. 1 Schema of diesel exhaust gas treatment system

媒がコーティングされており、排ガス中の未燃焼ガスを酸化する。未燃焼ガスは、主に炭化水素（HC: Hydrocarbon）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）などである。DOCの下流のDPFはPMをろ過する構造を有しており、ここにPMが堆積する。PMは炭素（C）などからなるすすや、これに付着した有機物で構成される1 μm以下の粒子である。

DOCの触媒作用によって、HCは水とCO₂に、COはCO₂に酸化される。またNO_xのうち一酸化窒素（NO）は二酸化窒素（NO₂）に酸化される。NO₂は非常に酸化力の強いガスなので、これが下流のDPFに堆積したPMと接触し、PMを酸化（燃焼）させる。

すなわちDOCとDPF上では次のような化学反応が起きる。



このとき、(4)の反応を進行させPMを燃焼除去するためには、(3)の反応を進行させて、十分な量のNO₂を生成する必要がある。そして、そのためにはPtを含む貴金属触媒をDOCに一定量以上コーティングする必要がある。また(3)、(4)の反応を促進するために、DPFにも貴金属触媒をコーティングすることが多い。したがって、排ガス処理装置全体で多くの貴金属を使用する。

なおDPFには触媒をコーティングする場合と、しない場合がある。本報では、特に区別する必要があるときは、触媒コーティングしたものを触媒DPFと記す。

3. 貴金属を使用しないPM燃焼触媒の開発

3.1 材料の探索

遷移金属硫酸塩（または遷移金属酸化物）とアルカリ金属硫酸塩の混合物は、良好なPM燃焼活性をもつことが知られている。例えば、五酸化バナジウム（V₂O₅）と硫酸カリウム（K₂SO₄）の混合物や、酸化硫酸バナジウム（VO₂SO₄）と硫酸セシウム（Cs₂SO₄）の混合物がこれに該当する。このような混合物が良好なPM燃焼活性を発揮するのは、次のメカニズムによる。

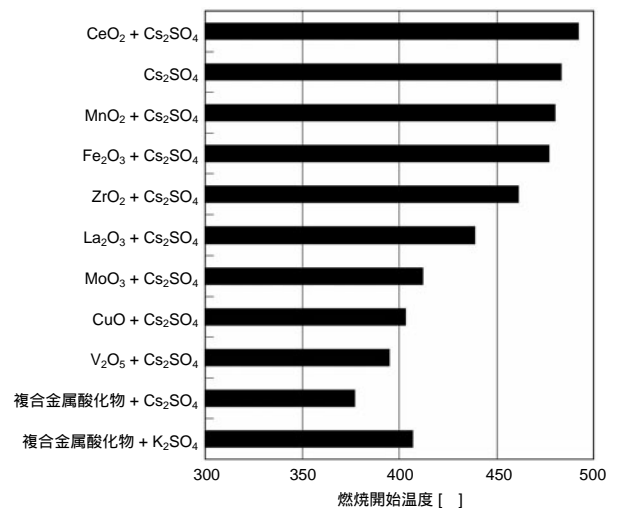
V₂O₅のような遷移金属酸化物は、それ単独でもPM燃焼活性をもっているが、その性能は必ずしも高くない。このような酸化物にアルカリ金属硫酸塩のK₂SO₄などを混合すると、それぞれ単独の場合に比べて融点が著しく低くなる場合がある。一般に酸化物触媒もPMも互いに固体であるので、その接触効率は悪く、触媒作用を発揮しにく

い。これに対し、アルカリ金属硫酸塩と混合して融点が低下した触媒は、反応温度近傍で融解するので、触媒とPMとの接触は飛躍的に増大し、性能が良化する[2]。

このメカニズムに着目し、Pt不使用かつ高活性、長寿命の金属酸化物とアルカリ金属硫酸塩との組合せを検討した。第2図に結果を示す。

第2図中、+は混合したことを表している。また、複合金属酸化物は2種類の金属からなる酸化物である。これらの物質または混合物を模擬PMとしての活性炭と混合し、熱重量/示差熱分析装置を用いて、大気雰囲気下で加熱昇温し燃焼開始温度を調べた。温度の上昇に伴って活性炭は燃焼して重量が減少するが、共存する物質の触媒作用によって燃焼する温度が異なる。この実験では活性炭の重量の10%が燃焼除去される温度を触媒反応の開始温度と定義し、この温度が低いもの程、PM燃焼活性が高いと考えた。図の通り、組み合わせる金属酸化物の種類によって、燃焼開始温度は大きく異なった。中でも2種類の金属からなる複合金属酸化物とアルカリ金属硫酸塩とを組み合わせたときの燃焼開始温度が低く、またアルカリ金属硫酸塩の種類によっても燃焼開始温度は変化した。

以上のような材料探索の結果、異なる2種類の金属からなる複合金属酸化物と硫酸セシウムとの混合物（以下、開発触媒と記す）が、良好なPM燃焼活性をもつことを見いだした。



第2図 混合物の種類と燃焼開始温度の関係

Fig. 2 Relation between type of mixture and combustion onset temperature

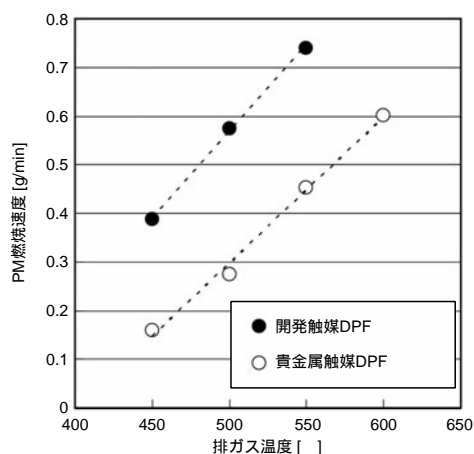
3.2 PM燃焼性能

上記の材料探索により、PMに対して高い燃焼活性をもつ触媒の組成を見いだした。しかしながら、実際には、触媒はDPFにコーティングした状態で排ガス経路に設置され

る。したがって、実際の使用時にも触媒が十分な性能で機能することを確認する必要がある。そこで開発触媒をコーティングしたDPFを作製し、そのPM燃焼性能を評価した。

開発触媒を市販のセラミックス製DPFに塗布して、触媒DPF（以下、開発触媒DPFと記す）を作製した。また市販のディーゼル乗用車に搭載されている貴金属触媒をコーティングしたDPF（以下、貴金属触媒DPFと記す）を準備した。2つのDPFのフィルターの材質、寸法は同じである。開発触媒DPFと貴金属触媒DPFにPMを一定量堆積させ、これらのDPFを、エンジンベンチ試験装置を用いて、ディーゼルエンジンの排ガス経路に設置した。条件を同じにするために、各DPFの上流側に同じ市販DOCを設置した。排ガス温度を15分間一定に制御し、堆積したPMを燃焼させた。試験前後の各DPFの重量を測定することで、燃焼したPMの重量を算出した。結果を第3図に示す。PM燃焼性能は単位時間当たりの燃焼量（PM燃焼速度）として表す。

開発触媒DPFは、どの温度でも貴金属触媒DPFよりPM燃焼速度が大きく、PM燃焼性能が高いことが確認できた。開発触媒DPFの500におけるPM燃焼速度は、貴金属触媒DPFの600の速度と同程度である。したがって、開発触媒DPFは貴金属触媒DPFに比べて低温でPMを燃焼除去することができ、省エネに貢献できる。



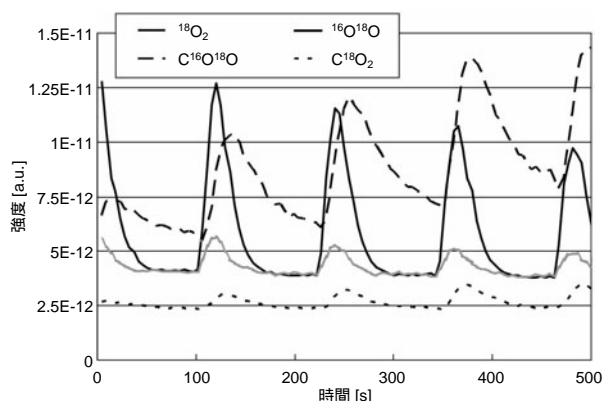
第3図 開発触媒DPFのPM燃焼性能

Fig. 3 PM combustion performance of developed catalytic DPF

3.3 触媒反応メカニズム

前記2章の通り、従来の貴金属触媒はNOに作用し、NO₂の酸化力でPMを燃焼しているが、開発触媒は異なる反応でPMを燃焼する可能性が考えられた。そこで開発触媒がどのようにPMを燃焼しているのかを検証するため、同位体酸素（¹⁸O₂）を用いて触媒反応試験を行った。開発触媒と模擬PMのカーボンブラックを混合し、流通系触媒反応

装置を用いて触媒燃焼を行い、装置出口のガス組成分析から反応メカニズムを考察した。装置内の温度は500一定に保ち、流通ガスは酸素（¹⁶O₂）10%とアルゴン90%の混合ガスを用いた。流通ガスには2分間隔で¹⁸O₂をパルスとして0.1秒間導入して、触媒反応装置出口のガス成分を四重極質量分析計で分析した。その結果を第4図に示す。



第4図 同位体酸素を用いた触媒反応試験結果

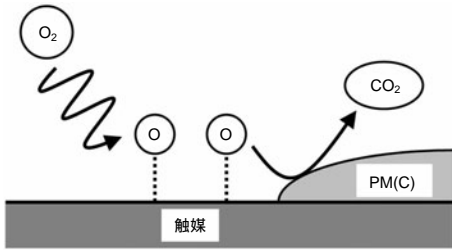
Fig. 4 Catalytic reaction with isotopically labeled oxygen

流通ガスに¹⁸O₂を導入すると、ほぼ同じタイミングで、通常の酸素（¹⁶O₂）の1つの酸素原子が同位体酸素原子（¹⁸O）と置き換わった酸素分子（¹⁶O¹⁸O）が検出された。触媒が気相の酸素に何も作用しなければ、¹⁸O₂はそのまま排気されるはずである。この結果から、開発触媒は気相の酸素に作用し、酸素分子を酸素原子に分離（解離）していると考えられる。

カーボンブラックの燃焼に伴って、通常の二酸化炭素（C¹⁶O₂）のほかに、同位体酸素原子を含む二酸化炭素（C¹⁶O¹⁸OやC¹⁸O₂）が検出された。以上の結果から、触媒表面で解離した酸素の一部は酸素分子に戻り、一部はカーボンブラックに供給されて燃焼に寄与したものと推測される。すなわち開発触媒は、従来の貴金属触媒のようにNO₂の酸素を用いてPMを燃焼するのではなく、大気中の酸素を直接PMに供給して燃焼させる働きをする。第5図にPM燃焼時の酸素の受け渡しの様子を模式的に示す。

開発触媒の特徴は、気相の酸素を解離し、PMに供給する能力が高いものだと考えられる。この酸素の供給能力の高さと、上記のアルカリ金属硫酸塩との混合による良好なPMとの接触性が、開発触媒の高いPM燃焼活性を実現したと推測される。

なお、第4図中の¹⁶O¹⁸O、C¹⁶O¹⁸OおよびC¹⁸O₂の強度データは、相対比較するため10倍に乗じてプロットしてある。



第5図 PM燃焼の模式図

Fig. 5 View showing frame format of PM combustion

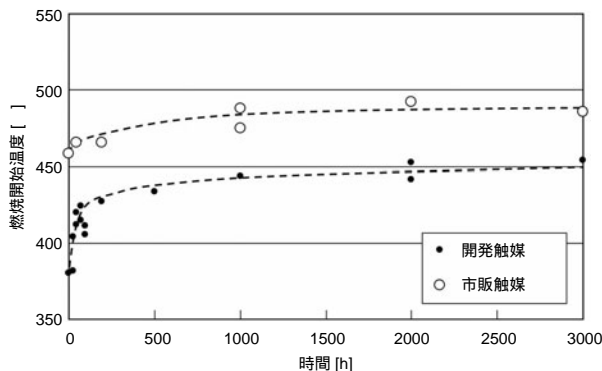
4. 開発触媒の信頼性

4.1 開発触媒の耐久性

高負荷運転（重量物の運搬など）、高速走行、またはDPFの強制再生（排ガス温度を上昇させてPMを燃焼除去する操作）などの際、ディーゼルエンジンの排ガスは600以上の高温となる。したがって、排ガス浄化触媒は高温排ガスにさらされ続けても、その機能を発揮し続ける高い耐久性が要求される。

開発触媒の耐久性を検証するため、開発触媒をオープンに入れ、600で3000時間に渡って加熱負荷を与えた。また、比較のため貴金属を主成分とする市販のディーゼル排ガス浄化触媒（以下、市販触媒と記す）も同じ加熱負荷を与えた。初期および一定時間ごとに、前記3.1節の熱重量/示差熱分析装置を用いた実験方法で燃焼実験を実施し、燃焼開始温度を計測した。その結果を第6図に示す。

本試験の結果としては、長時間に渡ってできるだけ燃焼開始温度の上昇がないことが好ましい。開発触媒、市販触媒のどちらも熱によって燃焼開始温度の上昇（触媒劣化）が見られた。開発触媒は加熱開始後100時間の劣化率が、市販触媒に比べて大きかった。しかし、開発触媒は3000時間に渡って市販触媒より高い触媒活性を發揮し続けた。



第6図 耐久時間と燃焼開始温度の関係

Fig. 6 Relation between endurance time and combustion onset temperature

4.2 開発触媒DPFの長期信頼性

触媒DPFはエンジンの寿命と同等の長期間に渡って性能を確保し、規制値を達成し続けなければならない。本試験では、小型ディーゼルエンジンを搭載したディーゼル特殊自動車（トラクタなど）に対する次期排出ガス規制に基づき、開発触媒DPFの長期使用における性能を評価した。

エンジンベンチ試験装置を用い、開発触媒DPFをディーゼルエンジンの排ガス経路に設置した。また、その上流側に貴金属触媒を少量コーティングしたDOCを設置した。このDOCはPM燃焼を目的としたものではなく、PM以外のガス成分（HC、CO）の規制を達成するためのものである。このDOCに使用される貴金属量は、通常（PM燃焼のためにNO₂を生成する場合）の使用量の1/5程度である。環境省などが告示する条件でディーゼルエンジンを運転し、約1700時間その排ガスに開発触媒DPFをさらした。排ガス暴露時間500～600時間ごとに、環境省などの告示で規定されたNRTC（Non Road Transient Cycle）モード法で、開発触媒DPFの性能を確認した[3]。その結果を第1表に示す。約1700時間の負荷を与えた後も、開発触媒DPFは規制値を達成した。

第1表 耐久試験結果

Table 1 Result of endurance test

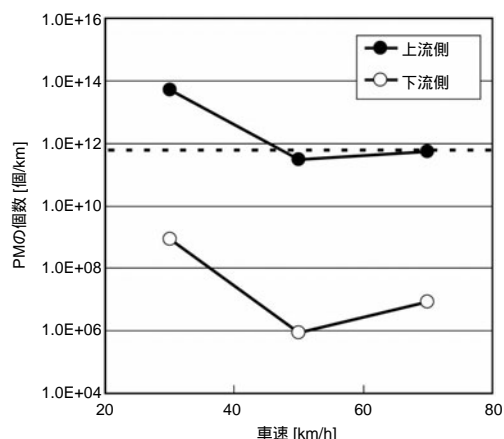
| 排出量 規制項目 | 排出量規制値 [g/kWh] | 経過時間 [h] ごとの排出量 [g/kWh] | | | |
|-------------|-------------------|-------------------------|-------|--------|--------|
| | | 0 h | 600 h | 1100 h | 1670 h |
| PM | 0.03 以下 | 0.011 | 0.010 | 0.011 | 0.009 |
| HC | 0.7 以下 | 0.139 | 0.236 | 0.252 | 0.249 |
| CO | 5.0 以下 | 0.016 | 0.192 | 0.210 | 0.331 |

4.3 PM捕集性能

前記のPM排出量規制値は重量で定義されている。しかし今後はPMの個数によっても規制される。微小な粒子は人体に取り込まれやすく、その有害性が懸念されるが、その重量は小さい。したがって、このような微小粒子の排出を抑制するためには、重量ではなく個数による規制が必要になってくる。これを踏まえ、開発触媒DPF前後のPMの個数を測定した。

エンジンベンチ試験装置を用い、粒子計測装置（自動車排ガス用粒子カウンター）で開発触媒DPFの上流側、下流側の排ガスに含まれるPMの個数を測定した。その結果を第7図に示す。

図中の破線（PMの個数 6×10^{11} 個/km）は、今後欧州で適用される規制（Euro 5またはEuro 6）で定められた規制値である。開発触媒DPFはPMの個数の観点でも、常に99.99%以上の除去率を示し、欧州規制の規制値を大幅に下回った。



第7図 開発触媒DPF上流側，下流側のPMの個数

Fig. 7 PM number around developed catalytic DPF

5. まとめ

希少で高価な貴金属を使用しないディーゼル排ガス浄化触媒の開発を行った。遷移金属硫酸塩とアルカリ金属硫酸塩の混合物がPMに対して良好な燃焼活性をもつことに着目し，異なる2種類の金属からなる複合金属酸化物と硫酸セシウムの混合物が，特に高活性かつ安定であることを見いだした。この触媒をコーティングしたDPFは，現状ディーゼル乗用車に搭載されている貴金属触媒のDPFよりも，高いPM燃焼性能を発揮した。また，長期使用を想定した耐久試験を実施し，長期間負荷を与えた後も，規制値を達成できることを確認した。

本開発の成果は，次のような効果が期待できる。

さまざまな産業にとって重要な資源である貴金属の使用を抑制でき，これによって排ガス浄化装置のコストダウンが図れる。さらに，PM燃焼性能が非常に高いので，PM燃焼に必要なエネルギーを抑制でき，燃費の向上が図れる。

今回は，ディーゼル特殊自動車を想定した触媒DPFの開発を行った。開発した触媒DPFは，現在サンプル出荷中である。しかしながら，ディーゼル乗用車ではさらに過酷な条件での性能確保が要求される。今後は乗用車の性能基準達成に向け改良を行い，本触媒DPFの普及を目指すとともに，地球資源の有効活用に貢献したい。

本開発において，触媒反応の分析には宇都宮大学 工学研究科 江川千佳司教授に協力いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 羽田政明 他，“排出ガス浄化触媒の白金族金属使用量低減及び代替技術，”自動車技術 vol.63, pp.42-47, 2009.
- [2] 環境触媒ハンドブック，初版，(株)エヌ・ティー・エス，東京都，2001，pp.485-494.
- [3] 環境省，“特定特殊自動車排出ガス規制法について，”
http://www.env.go.jp/air/car/tokutei_law.html，参照 March. 5.2011.

著者紹介



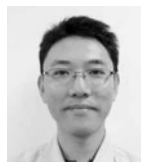
宮川達郎 Tatsuro Miyagawa
パナソニック エコシステムズ(株)
環境デバイスビジネスユニット
Environmental Device Business Unit,
Panasonic Ecology Systems Co., Ltd.



中島隆弘 Takahiro Nakajima
パナソニック エコシステムズ(株)
環境デバイスビジネスユニット
Environmental Device Business Unit,
Panasonic Ecology Systems Co., Ltd.



久保雅大 Masahiro Kubo
パナソニック エコシステムズ(株)
環境デバイスビジネスユニット
Environmental Device Business Unit,
Panasonic Ecology Systems Co., Ltd.



須賀亮介 Ryosuke Suga
パナソニック エコシステムズ(株)
環境デバイスビジネスユニット
Environmental Device Business Unit,
Panasonic Ecology Systems Co., Ltd.