

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

自動車（ディーゼル）用触媒の変遷

日産自動車(株)総合研究所 先端材料研究所 赤間 弘

1)ディーゼル車および排気と取り巻く環境の変遷

ディーゼルエンジンは、耐久性と燃費に優れる反面、振動の問題および同排気量で比較するとトルクが低いなどの特性から、主として大排気量のトラック、バスなどの大型車に適用されてきた。しかし、'79年の第二次石油ショック、その後のいわゆるバブル期のRV車ブームの時期には需要が増え、乗用車へも適用が拡大された。当時は求められる排気レベルに対し、エンジンシステムおよび排気浄化の技術レベルが十分とは言えず、'93年以降の段階的な排気規制導入とともにディーゼル車の販売は縮小していった。'99年からは、当時の石原東京都知事が、ディーゼル車が大気汚染の元凶であるとして、煤の入ったペットボトルを振り回したパフォーマンスも加勢してディーゼル車は乗用車市場からほとんど姿を消してしまった。

実は、ディーゼルエンジンの排気は、ガソリンエンジンの排気に比べてより清浄であるが、ガソリンエンジン排気の浄化に有効な三元触媒システムが適用できず、加えて黒煙が排出されるため、ダーティーなイメ

ージも強く根付いた。ディーゼル排気の浄化に適用されたのは、三元触媒が登場する前にガソリン排気の浄化に適用されていた酸化触媒と排気再循環（EGR; Exhaust gas recirculation）を組み合わせたシステムであった。ディーゼルエンジン排気をガソリンエンジンの排気レベルにまで浄化するにはエンジンシステム並びに触媒に関するブレイクスルー技術、さらには燃料のクリーン化が必要不可欠であった。

わが国の軽油中の硫黄分濃度は、'76年から段階的に低減されていった。'76年からは、それまでの1.2%から0.5%に、'92年からはさらに0.2%に、それ以降は'97年から500ppm以下、'05年からは10ppm以下にまで低減され、現在は極めてクリーンな燃料が市販されている¹⁾。

硫黄分は、排気浄化触媒の適用を阻む要因となる。それは、硫黄による触媒劣化のみならず硫酸塩(サルフェート)の生成が促進されるためである。サルフェートは粒子状物質PM (Particulate Matter) の構成要素の一つである。

国内において、ディーゼル車に酸化触媒が採用されたのは、軽油燃料の硫黄濃度が

0.2%以下となり、短期規制が既に始まった'94年からであったが、後述のように、'90年の岩本らの発表²⁾が引き金となった“リーンNO_x触媒”の研究開発ブームは、その後のディーゼル排気システム技術に対しても重要な発展基盤となった。

一方のエンジンシステムの進化に関しては、コモンレールと呼ばれる燃料供給技術がブレイクスルーとなってエンジン燃焼技術を発展させていくことになった。

コモンレールは超高圧噴射および高度な電子制御によるきめ細かい噴射の制御を可能とし、出力向上並びに排気的大幅改善を実現した。本システムは'95年から導入され、その後も確実な改良を重ねて、'12年には2,500気圧の超高圧で、1サイクルあたり実に9回もの燃料噴射が可能³⁾となる技術へと進化した。

欧州では、'97年に乗用車へのコモンレールの適用がなされ、技術の確実な進化に伴いディーゼル乗用車市場は拡大していった。しかしながら、国内では、'93年からの短期規制、'97年からの長期規制、'02年からの新短期規制、次いで'05年からの新長期規制、と段階的に排気規制が導入されていった。

'07年9月には、新長期規制が継続生産車にも適用されることとなり、同年7月、トヨタのランドクルーザーの販売終了をもって国内でのディーゼル乗用車は消滅した。その後は約1年間、新長期規制に適合する国産のディーゼル乗用車は不在となった。当時販売されていた新長期規制適合の乗用車は、メルセデスベンツ Eクラス 320CDIのみであった。

しかし、'08年に日産自動車はポスト新長期規制をもクリアする“クリーンディーゼ

ル”車(エクストレイル)を発表・発売を開始⁴⁾、'10年には、三菱自動車が新長期規制に対応したディーゼルエンジンのパジェロを発売⁵⁾し、再び国内でディーゼル乗用車は復活を果たすことになる。これらのエンジン排気は一昔前と比較して各段に清浄なレベルであり、国内に根付いていたディーゼル=ダーティーのイメージを払拭すべく、クリーンディーゼルという呼称がつけられた。

'90年代後半は、国内の自動車メーカー各社は、エンジンシステムを含めて高度なディーゼル排気のクリーン化技術の研究開発に精力的に取り組み、激しく凌ぎを削っていた時期であり、'00年以降にその成果が表面化してきた。たとえば、日産自動車は'03年時点で新長期規制よりも厳しい北米のTier2 Bin5と呼ばれる排気レベルをプロトタイプシステムで達成済⁶⁾であり、さらにはSULEVを満たし得るシステムも提案していた⁷⁾。'08年には、ディーゼルでも実質上ガソリン車と同レベルのクリーンな排気の実現が十分可能であることも示した。トヨタは、'03年からNO_x吸蔵還元触媒とPMフィルターを組み合わせたDPNR(Diesel PM-NO_x Reduction)と呼ばれるシステムを国内の小型トラックおよび欧州向けには乗用車に実用化展開し⁸⁾、日産ディーゼル工業(現UDトラックス)は、大型車用として尿素-SCRシステムを実用化した⁹⁾。このシステムは乗用車へも拡大して行くことになる。'10年にはダイムラーが尿素-SCRを搭載したメルセデスベンツ E350 Blue TEC アバンギャルドを国内に展開した¹⁰⁾。マツダも、既に'09年10月から、尿素-SCRシステムを採用したディーゼル直噴 2.2L

エンジン (EURO5 適合) 搭載した Mazda CX-7 を欧州に投入している¹¹⁾。さらに、マツダは'12年2月にNO_x浄化システムを用いず、PM フィルターのみで、ポスト新長期規制に適合できるエンジンを搭載した CX-5 を発売した¹²⁾。

'94年の酸化触媒から始まって20年が経過し、現在では、ポスト新長期規制、さらにはSULEVレベルの排気を実現する浄化システムが登場するに至った。エンジン燃焼技術の進化により、簡易なPM フィルターのみでもポスト新長期規制に適合できるまでに技術は進歩した。

2) ディーゼル車用排気浄化触媒の変遷

ディーゼル排気には、HC、CO、NO_xに加えて、PMが含まれるため、基本的に、酸化触媒、NO_x還元触媒、及びPM除去のためのフィルター触媒が必要となる。以下、触媒の種類毎の変遷を振り返る。さらに、ディーゼル排気浄化では触媒のシステム化が重要であるため、最後にその流れを総括する。

① 酸化触媒

上述のように、ディーゼル車用としての排気浄化触媒は、'94年の短期規制時に導入された酸化触媒から本格的に始まった。

ディーゼル排気温度は比較的低温、とくにアイドリング時および低速走行時には200℃にも達しないため、酸化触媒には低温活性が要求される。一方、燃料・潤滑油に含まれる硫黄分は、エンジン排気中ではSO₂となり、これが酸化されるとサルフェートとなってPM量を増加させる。そこで、燃料中の硫黄分が多く含まれていた2005年より前の時代には、酸化触媒にはSO₂酸化活性を抑制することが不可欠であった。加

えて、硫黄被毒による劣化も考慮しなくてはならなかった。

酸化触媒としては、低温活性の観点から、当初からアルミナ担持Pt触媒がベース触媒として用いられてきたが、SO₂酸化の抑制を狙って、貴金属と遷移金属の組み合わせが各種検討された。サルフェート生成を抑制する有力な手段の一つは、触媒へのSO₂吸着を抑制することである。触媒上にSO₂が吸着・濃縮されると、排温が上昇した際に吸着SO₂の酸化とサルフェートとしての脱離が起こるためである。TiO₂及びSiO₂などの酸性担体の活用は、触媒表面へのSO₂吸着を抑制するのに効果的である、反面、Pt粒子の耐熱性を低下させることがわかっている¹³⁾。また、耐硫黄性向上には、CeO₂及びZrO₂の添加も有効とされた¹⁴⁾。実際の酸化触媒の仕様は不明であるが、上記のような成分が組み合わされているものと考えられる。

さらに、ディーゼル排気ではHCについても考慮する必要があった。ディーゼル排気中のHC分は、濃度は低い、重質成分の割合が高く、固体粒子状のPMをも含む。PMは、ドライスト(煤;炭素)粒子をベースに、その表面には、有機溶剤に可溶性成分という意味のSOF(Soluble organic fraction)とよばれる重質・高沸点のHC成分と、既に述べた燃料・潤滑油由来のサルフェートを伴っている。すなわち、酸化触媒の別の重要な課題は、SOF分の除去であった。SOF分は液体状態で触媒表面に付着するため、酸化除去し難く、カバーリングによる活性低下を引き起こす厄介なものである。SOF分の酸化除去を強化するには、貴金属量の増加や高分散化なども有効であるが、単純な酸化活性の強化はサルフェート生成を促してPMを増加させるために

好ましくはない。上記の両立のためには、酸化触媒へのゼオライトの組み合わせが有効であった¹⁵⁾。ガソリン排気浄化の技術開発においては、さらなる排気のクリーン化に対応するために、エンジン始動直後の低排温条件下で排出される、いわゆるコールド HC の除去が求められていた。触媒の低温活性を補うため、HC 吸着による除去を狙ってゼオライトの活用が検討されていた。この場合、排出される HC 種に応じた適切なゼオライト種の選定が重要であり、ディーゼル排気用としては、比較的細孔径の大きなβゼオライトが有効であった。ゼオライトは、触媒の酸化力を高めることなく、低温での HC、CO 除去性能の向上と SOF の効果的除去を可能とした¹⁵⁾。これは、ゼオライトが HC を吸着することで、酸化触媒活性点の HC 吸着被毒を緩和するためとゼオライト酸点による SOF の分解促進効果が寄与するためと考えられた。

ディーゼル酸化触媒は、当初はもっぱら CO, HC, SOF の酸化除去に用いられてきたが、近年は排気浄化システムにおいて、様々な用途に活用されている。例えば、後述する CRT (Continuously Regenerating Trap)¹⁶⁾ と呼ばれるシステムにおいて、NO₂ の強い酸化力を PM 浄化に活用すべく、NO から NO₂ への酸化を促進させる役割、尿素-SCR 触媒の前段での NO/NO₂ 比制御およびスリップ NH₃ の分解、PM フィルターの昇温 (温度制御) のためにその前段に燃焼触媒として用いる、などである。燃焼触媒用途の場合には、エンジン制御により HC 分を供給する方法もあるが、オイル希釈の問題などから独立に排気管内に燃料を直接注入する方法もとられるようになってきた。この場合には、未燃 HC のスリップが起こり得るため、その

防止策としてもゼオライトを含む酸化触媒が活用される。なお、酸化触媒の主流は現在も Pt 触媒である。

② NO_x 還元触媒

'90 年の岩本らの“リーン NO_x 触媒” (HC-SCR 触媒) に関する発表²⁾は、ディーゼル排気システムの技術発展に対しても極めて重要な役割を果たしたと言える。Cu-ゼオライト系触媒の研究は、ゼオライトという材料を自動車触媒の分野に持ち込む契機となった。ガソリン排気浄化のための HC 吸着触媒のみならず、ディーゼル酸化触媒を支える基盤要素技術は、Cu-ゼオライト系触媒の研究開発から生まれたものが少なくない。

Cu-ゼオライト系触媒の課題は、高温水蒸気下での耐久性不足であったが、ディーゼル排気は、ガソリン排気に比べて排気温度が低く、触媒の熱劣化の影響は少ない。この点では、HC-SCR 触媒としての Cu-ゼオライト系触媒のディーゼル排気への適用は可能性があったと思われる。しかしながら、ディーゼル排気で HC/NO_x 比は低く、しかも HC 種は燃料特性を反映して高沸点成分が多く、還元剤としての反応性が課題となる。さらには、SOF 分による触媒活性点のカバーリングも懸念される。とりわけ、排気温度が低いことは、触媒にとって大きな障害となる。

このような使用環境に対応すべく、Cu-ゼオライト系触媒を用いたシステムの実用化を試みた事例を紹介する。

日産自動車は、'97 年に出光興産と共同で耐熱性に優れた Cu-P-ZSM5 触媒を開発し¹⁷⁾、これをディーゼル排気に適用するため、“温度作動型 NO_x 吸着触媒システム”を提案した¹⁸⁾。これは、図 1 に示すような Cu-P-ZSM5

と Pd 系触媒を組み合わせた前段触媒と NO_x 吸着材が添加された Pt 系 NO_x 還元触媒を後段に配した 2 段型触媒システムであり、前段触媒には HC 吸着および改質能が付加されている。本システムでは、300°C 以下の条件で、前段触媒が HC を吸着除去することで、後段での NO の酸化反応を促進して NO_x 吸着を助長する。低温条件では、Pt 系触媒上では NO_x 吸着が主体のため、還元反応による N₂O 生成は抑制される。排気温度が 300°C を超えると、前段触媒で吸着 HC が改質されながら脱離して NO_x 還元を促進する。さらには後段触媒上へは改質 HC が供給されるため、HC/NO_x 比が高まり NO_x 還元反応が促進されると考えられた。

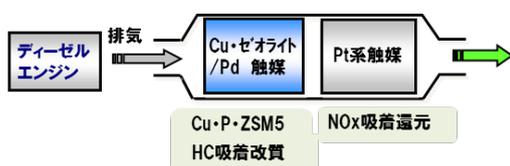


図1 温度作動型 NO_x 吸着触媒システム

本システムの ECE+EUDC モードでの実車評価では、排気の平均 HC/NO_x 比が約 1.5 と低い条件にもかかわらず、モード Total での NO_x 浄化率は 50% を超え、モード代表点での N₂O 生成も抑制された。しかしながら、本システムは、モードを変えた評価では必ずしも同等の性能が得られなかった。上記 ECE+EUDC モードでは、前段-後段触媒の昇温タイミングと HC の吸着-脱離、NO_x の吸着-脱離および還元反応の適合が良好であったが、10-15 モードでは、触媒温度が上がらず NO_x 還元反応が十分には進行しなかったためである。当時の排温制御技術は十分ではなく、本システムは、特異解となり、適用範

囲が極めて限定されて実用に至らなかった。

HC-SCR 触媒を用いた排気システムとしては、'11 年に日野自動車が PM フィルターとの組み合わせで「新 DPR クリーナー」を中型トラック車用に実用化している¹⁹⁾。

一方、'94 年には既にガソリンリーンバーン排気用として実用化されていた NO_x 吸蔵還元触媒(NSR; NO_x Storage Reduction)をディーゼル排気へも適用する検討が推し進められた。この場合、ガソリン車と同様のリッチスパイク制御が必要となる。リッチスパイク制御は、'00 年頃から、電子制御による燃料噴射が可能なコモンレールシステムで対応可能になってきた。

NSR 触媒にとって最も大きな問題は、硫黄による被毒劣化である。硫黄被毒対策としては、触媒温度を高めて吸着した硫黄分を除去する回復処理が不可欠であり、触媒の耐久性と燃費悪化を考慮し、軽油燃料中の硫黄濃度を 10ppm 以下とすることが求められた²⁰⁾。

わが国では、新長期規制が開始された'05 年から軽油中の硫黄分含有量は 10ppm 以下となった。しかし、硫黄分は僅かでも確実に触媒劣化を引き起こす。硫黄吸着を抑えるための触媒側からの検討としては、TiO₂ 添加、吸着硫黄の脱離を促進する Li や K の添加及び六角セルハニカムによるウオッシュコート層厚の均一化、吸蔵材の微粒化による硫酸塩の分解を促進などが試みられた²¹⁾。また、Fe 成分の添加、H₂ 生成能に優れる Rh/ZrO₂ 触媒の添加、ZrO₂-TiO₂ 固溶担体を用いる方法も有効とされている²²⁾。さらには、希土類-ZO₂, アルカリ土類-ZrO₂ 複合酸化物のような NO_x 吸蔵材粒子を触媒粒子に混合添加することで硫酸塩の低温分解・脱離を図る方法も提案された²³⁾。各種の改良が進められたが、

NSR 触媒では、耐久性を高めるために高担持量の貴金属が必要で、その低減が課題である。

大型車に対しては、貴金属担持量とリッチスパイクによる燃費悪化の影響から NSR 触媒を使うシステムの適用は難しく、あらたに、尿素を還元剤とした選択還元(Urea-SCR)触媒システムが採用された。このシステムは、

‘04 年に日産ディーゼル工業（現 UD トラックス）が、世界に先駆けて大型車に搭載した⁹⁾。この尿素 - SCR 触媒システムは、もともとコジェネレーション用の定置式ディーゼルエンジン向けとして開発された NH₃ 代替還元剤技術²⁴⁾から生まれた技術であり、尿素的加水分解反応により生じるアンモニアを用いて NO_x を還元するため、NH₃-SCR 触媒が主体のシステムである。SCR 用触媒としては、Fe-ゼオライト系触媒が実用化されている。ディーゼル排気の温度は比較的低温で、実用的にもゼオライト系触媒で十分に適用可能である。

このシステムには、尿素水を搭載するためのタンク、その供給システムおよび排気管への噴射装置が必要である。SCR 触媒の前段には低温活性向上を図るための NO/NO₂ 比制御用の酸化触媒、後段には生成した NH₃ のスリップを防止するための酸化触媒を設置する。そのため、システムサイズは大きくなり、搭載スペースにも余裕のある大型車に適用された。しかしながら、改良が進むにつれシステムがコンパクト化され、排気量の小さな乗用車にまで適用範囲が拡大された。’10 年からはメルセデスベンツ E350 BlueTEC（国内向けクリーンディーゼル）にも SCR 触媒システムが搭載された¹⁰⁾。マツダは、ディーゼル直噴 2.2L エンジン（EURO5 適合）搭載の Mazda CX-7 に尿素-SCR システムを

採用し、’09 年 10 月から欧州に投入した¹¹⁾。

尿素-SCR 触媒のライバル技術は NSR 触媒システムであり、図 2 のようにエンジン排気量に対するコスト特性で比較をすると、クロスポイントが徐々に低排気量側に移動してきている。

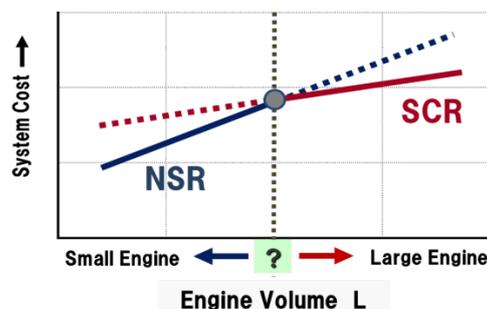


図 2 尿素-SCR と NSR 触媒のコスト比較概念図

③ PM フィルター、フィルター触媒

固体粒子であるPMの酸化速度は遅く、処理時間を稼ぐためにフィルターが必要である。フィルターとしては、金属やセラミック製繊維を円筒状に成形したものやフォーム型のものなど各種材質・形状のものが古くから検討されてきた。結局、PM捕集率、捕集量及び圧力損失の特性から、ハニカム交互目詰め型のものが主流となっている。これは、ハニカム壁内の気孔を利用してPM粒子を捉えることから、ウオールフロー型とも言われ、SiC、コーゼライトなどの材質が用いられている。フィルターにPMが堆積すると圧力損失が上昇し、エンジン出力の低下や燃費悪化を招くため、堆積PMを酸化除去させてフィルターを再生する。この酸化をより低温で促進する目的でフィルターにPM酸化触媒がコーティングされる。フィルターの再生技術に関しては、既に’80年代から電熱ヒーター、燃料バーナーなどを含

めて様々な方法が試みられてきたが、'89年にジョンソン・マッセイから、排気中のNOをNO₂として酸化剤とするPM酸化法が発表された¹⁶⁾。これが後にCRTシステムと命名され、'95年にスウェーデンで重作業車用に実用化された。国内では'03年からバスに搭載された。この方式では、250℃程度の低温条件下でもPM酸化を起こすが、PM燃焼速度を稼ぐにはNO/PM比を高めることが要求される、そのため、NO排出量が少なく排気温度が低い走行条件では成立せず、作動条件が限定される²⁵⁾。

他の方法として、燃料の中にセリア系ナノ粒子を添加することで、フィルターに捕集したPM粒子の低温酸化を狙った Fuel-borne Catalyst と呼ばれる技術も実用化された²⁶⁾。この技術は、イビデン製 SiC フィルターとの組み合わせで'00年からプジョー乗用車に採用されたが、主流とはなっていない。

現在の主流技術は、フィルターの温度を高めてPMを素早く酸化除去する“酸素による強制再生法”である。PMを燃焼させるには少なくとも600℃以上にフィルター温度を高める必要があるため、より低温でPM酸化を促進させる目的で、フィルターへの酸化触媒の担持(CSFとも呼ばれる；Catalyzed Soot Filter)が古くから検討されてきた。上記 Fuel-borne Catalyst が契機となったと思われるが、'90年代後半から'00年代前半にかけて、Ce系酸化物の有効性が確認され、さらに、CeZr、CePr、ZrNd、ZrNdPrなどの希土類複合酸化物がPM酸化の低温化に有効であることが分かってきた²⁷⁾。これらの酸化物は、単独でも比較的優れた酸化性能を発揮するが、実用的には、PM酸化を促進するため、Ptも担持される。マツダは、ZrNd系酸化物

を用いたPMフィルター触媒を、'08年から欧州向けに、'12年からは国内向けディーゼル車に採用している¹²⁾。

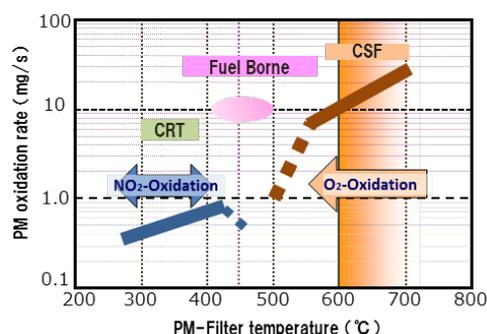


図3 PM 処理法：PM 酸化速度と温度域の関係

図3には各PM処理技術をPMの酸化速度と温度域で整理した。それぞれの位置付けが理解されよう。酸化速度は、触媒種、NO_x/C比などの条件により変化するので参考値とされたい。

④ ディーゼル排気浄化システム

ディーゼル排気には、HC、CO、NO_x及びPMの4成分あるいは、PMのSOF分を分けて5成分全てを処理する機能が求められるため、複数の機能を組み合わせ・集約させた触媒のシステム化が必須である(図5)。

ジョンソン・マッセイが'89年に発表したCRTシステムはそのさきがけであったと思われる。その後、'97年頃からリーンNO_x触媒(HC-SCR触媒)のディーゼル排気への適用が試みられ、岩本らによるIARと呼ばれる「貴金属系触媒+ゼオライト系触媒」のシステムで、中間から燃料を注入する方法²⁹⁾、日産自動車からは上述の「Cu-ゼオライト系+貴金属系NO_x還元触媒」の2段触媒システム¹⁸⁾、さらにはコモンレールでのポスト噴射を組み合わせる技術³⁰⁾などが提案されたが、実用化には至らなかった。'00年以降になると

コモンレールシステムを用いたリッチスパイク制御が本格的に検討されるようになり、NSR 触媒の適用検討が本格化した。日産自動車は、「酸化触媒+NSR 触媒+CSF」のプロトタイプシステムで、'03年に北米 Tier2 Bin5 水準を達成した⁶⁾。また、トヨタは、DPNR システムを'03年から国内において小型トラックに実用化し、同年欧州向け乗用車にも搭載した⁸⁾。DPNR システムは「NSR 触媒+DPNR 触媒+酸化触媒」から構成され、排気管上流側に燃料噴射弁が設置されて DPNR 触媒入口の A/F が制御できる。

'04年には日産ディーゼル(現在 UD トラック)が大型車向けに尿素-SCR システムを実用化した⁹⁾。これは、上流側から「酸化触媒+SCR 触媒+酸化触媒(スリップ NH₃処理)」の配置からなり、SCR 触媒の前に尿素水が供給される。PM フィルターを組み合わせる場合には、SCR 触媒の前に設置される。尿素-SCR 触媒システムはその後、乗用車向けに拡大、実用化されていくことは既に述べた。ダイムラーは、'10年から国内のメルセデスベンツ E350 BlueTEC10)に、マツダは Mazda CX-7に尿素-SCR システムを搭載し 2009 年から欧州に投入した¹¹⁾。

日野自動車は、'04年から DPR(Diesel Particulate active Reduction system)として、酸化触媒+PM フィルター触媒のシステムをコンバインド EGR システムと組み合わせて大型車向けに実用化していたが、'11年からは、尿素を使わない NO_x 浄化システムとして、PM フィルター触媒の後段に HC-SCR 触媒を配置した新たな DPR システムを実用化した¹⁹⁾。

NSR 触媒をベースとしたシステムとしては、「酸化触媒+NSR 触媒+CSF」のプロトタイプ

システムで既に'03年に北米 Tier2 Bin5 水準を達成した日産自動車が、同システムを玉成して、ポスト新長期規制をもクリアする“クリーンディーゼル”車エクストレイルを'08年に発表し、発売を開始した⁴⁾。さらに、NSR 触媒に HC トラップ機能を付加した HC・NO_x トラップ触媒により SULEV 達成も可能であると発表した(図 4)⁷⁾。

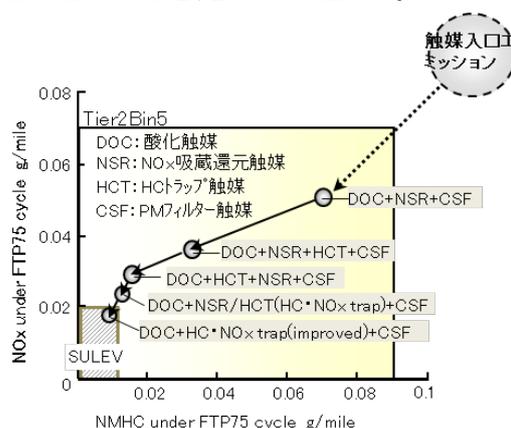


図 4 HC・NO_x トラップ触媒システムによる排ガス浄化効果⁷⁾

また、'06年にはホンダから、NO_x 吸着層と NH₃ 吸着層を有するアンモニア生成型 NO_x 浄化触媒システムが発表された³¹⁾。これは、リーン時に吸着した NO_x をリッチ時に生成する H₂ と反応させて NH₃ に転化して吸着しておき、再度リーン時に NO_x と NH₃ と反応させて N₂ にする方法であるが、実用化はされていない。2010年には、三菱自動車が新長期規制に対応したパジェロを発売した。本触媒システムは、「Front 酸化触媒+NSR(NO_x トラップ)触媒+DPF(フィルター)+Rear 酸化触媒(HC トラップ付)」の 4 段システムからなる⁵⁾。NSR 触媒を用いるシステムでは NO_x と HC がトレードオフの関係にあり、NO_x 浄化率を高めるためにリッチスパイクを強化すると HC がスリップするため、

NSR 触媒後段にスリップ HC 用酸化触媒が必要となる。このとき、後方配置故に排温が不十分となり、HC トラップ機能が付加された。

‘11 年にはトヨタから Di-air(Diesel NOx After treatment by Adsorbed Intermediates Reductants)と呼ばれる NSR 触媒を用いる新規の方式が発表された³²⁾。これは、リッチスパイクを行わず、リーン雰囲気のまま排気管にパルス状に燃料を添加する方法であり、燃料が部分酸化されて還元活性の高い中間成分を生成することで高い NOx 還元性能を実現するものと考えられている。

上述したホンダのシステムに類似であるが、NSR 触媒と NH₃-SCR を組み合わせたシステムも幾つか提案されている³³⁾。

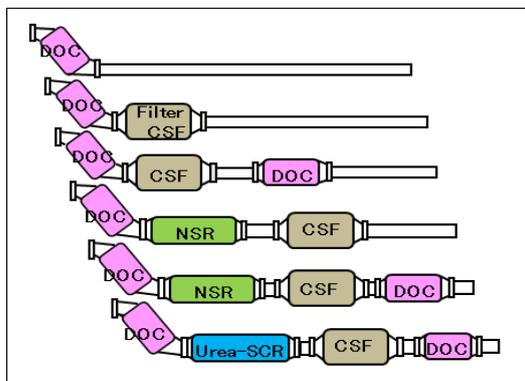


図 5 各種ディーゼル排気浄化システム

図 5 に、代表的ディーゼル排気浄化システムを示したが、厳しい規制に対応するには複雑で大掛かりなシステムが必要であり、未だ発展途上にある。基本的には NO_x-PM 同時除去を軸として、エンジン制御に依らない独立系のコンパクトなシステムが望まれる。一方、マツダの例¹²⁾のように、エンジン側での進歩の余地はないものだろうか。ディーゼルエンジンのポテンシャルは高いので、超高

効率かつクリーンなディーゼル車を実現するための“触媒システム”を大いに期待したい。

文献

- 1)石油連盟ウェブサイト
http://www.paj.gr.jp/eco/sulphur_free/index.html
- 2)岩本他, 触媒, 32(6), 430(1990)
- 3)株式会社デンソーウェブサイト
http://www.denso.co.jp/ja/products/oem/ptrain/diesel/diesel_tech/technology.html
- 4)日産自動車株式会社ウェブサイト <http://www.nissan-global.com/JP/NEWS/2008/STORY/080904-02-j.html>
- 5)信ヶ原他, 自動車技術会学術講演会, 108-20115237(2011)
- 6)J.McDonald, SAE Paper, 2004-01-1791
- 7)H.Onodera, et al, SAE Paper,2008-01-0449
- 8)トヨタ自動車株式会社ウェブサイト
https://www.toyota.co.jp/jpn/company/history/75years/data/automotive_business/products_technology/technology_development/materials/catalytic_converters/index.html
- 9)平田, 触媒, 48(8), 593 (2006).
- 10)メルセデス・ベンツ日本公式ウェブサイト
http://www.mercedes-benz.co.jp/news/release/index_2010.html#all
- 11)石原他, マツダ技報, (28), 44(2010)
- 12)秋山他, マツダ技報, (30), 28(2012)
- 13)笠原他, 触媒,vol.45,No.3,p236-240(2003).
- 14)S.Verdier, et al., SAE Paper, 2006-01-0031(2006).
- 15)M.Kamijo, et al., JSAE Review (22), 277(2001).
- 16)B.J.Cooper, et al., SAE Paper,No.890404 (1989).
- 17)気仙他,触媒,39(2),119(1997); 特許第 3110921 号(2000.9.14 登録); 特許第 3278510 号

(2002.2.15 登録).

18)赤間他,自動車技術会学術講演会前刷集

No.118-9933024(1999)

19)H. Hirabayashi, et al., SAE Paper, 2011-01-

1277(2011).

20)大聖,デンソーテクニカルレビュー, 11(1),

3(2006)

21)松本他,触媒,vol.42,65(2000).

22)新庄,化学工学,第 70 卷,第 6 号,278(2006)

23)蜂須賀他,自動車技術会学術講演会前刷集

No.102-9941296(1999)

24)館他, 日化, 8, 812(1992)

25)平沼他,自動車技術,vol.60,No.9,p89-94(2006).

26)T.Campenon, SAE Paper, No.2004-01-

0071(2004).

27)K.Harada,et al., J.Jpn.Petrol.Inst., 48(4),

216(2005).

28)鈴木他, マツダ技報, (26), 88(2008)

29)M.Iwamoto,etal.,J.Chem.Soc.Chem.Commun.37

(1997)

30)Y.Kitahara,et al., SAE Paper, 982606(1998)

31)ホンダ ウェブサイト

<http://www.honda.co.jp/news/2006/4060925b.html>

32)Y.Bisaiji,et al.,SAE Paper,2011-01-2089

(2011)

33)例えば、M.Haloid,et al., DEER 2012,

Oct.2012, Dearborn