ガソリン車のエミッション制御と触媒技術

松 澤 繁 光*

Three Way Catalyst and Emission Control Technology

Shigemitsu MATSUZAWA*

Key Words : Tree Way Catalyst, Emission Control, Pt, Rh, Pd

ガソリン車の排気ガス浄化に利用されている貴金属担持の三元触媒技術とそれを支える自動車の燃料制御技術について解説する。

1. はじめに

1975年・米国マスキー法に始まったガソリン車の排気ガス規制から20年以上が経過した。この間、三元触媒の出現とエンジンおよびその制御技術の改良により、エミッション・コントロール・システムとしては、完成の域に到達し、排気ガス浄化に多大な貢献を果たしてきた。現在は、自動車性能を確保し、更に、進歩させつつ、自然環境との調和を図っていく試みがされている。三元触媒技術は酸素センサー、燃料供給システム、エンジン燃焼システムによって支えられ、20世紀の革新技术の一つとして利用されている。

本稿では、三元触媒技術を支える上記技術の基本的な紹介と、三元触媒技術の現状についての特性、製法、今後の課題について掲載させていただく。

2. エミッション制御と三元触媒の役割

2. 1 エミッション制御と排ガス浄化機構

ガソリンを燃料とした自動車の排ガス浄化は、

三元触媒 (Three Way Catalyst) を利用した浄化システムが用いられている。本システムは、排気ガスの有害成分である CO, HC (Hydro Carbon), NO_x を (1)~(3) 式の主反応により同時に浄化する (三元触媒の由来)。

三元触媒が有効に機能し、浄化反応を促進させるためには、エンジンに供給されるガソリンと空気の比率 (空燃比) を常に一定に保っておくことが必要である。従って、三元触媒と空燃比制御技術は一体となって排ガス浄化反応を担っている。

図1に三元触媒の排ガス浄化性能を空燃比 (エンジンに供給される空気 (A) とガソリン (F) の混合比 (A/F)) との関係において示した。三元触媒の性能を支配するのは空燃比であり、ガソリンが完全に燃焼するための空気とガソリンの混合比 (重量比) は理論的には14.7である。図1に示した破線の空燃比領域内で CO, HC, NO_x の三成分同時浄化が行われている。三元触媒としては、この空燃比領域の広い範囲で浄化効力を有する工夫がなされている。

図2には三元触媒を利用した浄化システムのモデルを図示した¹⁾。空燃比領域を一定に確保するためには、まず排気ガス中の酸素濃度情報を酸

* エヌ・イー ケムキャット (株) 市川研究所 (〒272 千葉県市川市中国分3-19-3)

N. E. Chemcat Corp., Ichikawa Lab. (19-3, Nakakokubun 3-chome, Ichikawa-shi, Chiba 272)

図1 三元触媒の排気ガス浄化性能

①：三元触媒 ②：コントロールユニット ③：シリンダー
④：酸素センサー ⑤：燃料インジェクター

図2 三元触媒を利用した排気ガス浄化システム

素センサーによって感知し、制御系へ伝達する。次に、この酸素濃度情報を基に、理論空燃比量の燃料を供給するために、電子制御システム（コントロールユニット）が働き、燃料インジェクターから燃料の供給を行う。

2.2 三元触媒の機能

三元触媒は、排気ガス浄化反応において、極めて優れた役割を果たしている。例えば、COと O_2 との酸化反応は通常の自己燃焼反応では700℃以上でしか進まないが、最近の三元触媒の存在下では150℃程度の低温で反応が進行する。

また、 NO_x の還元反応は、三元触媒の寄与により、選択的な化学反応がスムーズに進行している。すなわち、CO、HCや H_2 はNOにとって還元剤となり、 O_2 はCO、HCや H_2 の酸化剤として働く。ここで、酸化反応が先行すれば、NOの還元剤はすべて酸化され、NOの還元反応は進行

しないことになる。

ところが、三元触媒は、NOの還元反応を優先的に進行させ、上記 O_2 による酸化反応を遅らせる役割を果たしている。

2.3 三元触媒上の反応機構

COやHCの酸化反応とNOとの総括的な反応様式については以上であるが、触媒上での各々の反応機構は次のように一応の説明がされている²⁾。

まず、NOが触媒表面に吸着し、 N_2 に還元されて触媒表面を離れる。残ったO原子はCOと反応して CO_2 を生成する。各種ガス成分の吸着サイトについて、RhはNO、Ptは O_2 吸着性に富んでいる。これら酸化性排気ガス成分と還元性排気ガス成分とのバランスをつかさどる役割を果たしているのが酸素センサーである。

しかし、両ガスの化学量論比は、常に一定ではなく、周期的に酸素過剰な状態を繰り返す。そこで、酸素過剰な状態時には触媒に添加されたセリウム酸化物が酸素を吸蔵し、酸素不足の場合には酸素を放出する。

このように、酸素量の調整を行うことによって酸化・還元反応のバランスをとっている。

3. 三元触媒の構成と調製

3.1 三元触媒の構成

3.1.1 触媒担体

一般に、浄化触媒の基質はハニカム型と呼ばれ、多数の貫通孔（セル）を有した円筒型の形状が広く用いられている。ハニカム型基質は通常の乗用車で約1.5リットル前後の容積を有し、表面積は4.5 m^2 程度である。材質はコーゼライト（ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ）からなるセラミックスである。

触媒基質としての要求特性は、①高い幾何学的表面積を有する。②熱的、機械的に構造安定性に優れる。③加工性が容易なこと、などであるが、これらの他、供給安定性に富み、安価なことも考慮され、熱膨張率が極めて低く、耐熱性に優れたコーゼライト基質が使用されている。

基質の構造は60セル/ cm^2 、セル壁0.15mm厚

程度であり、セル構造として圧力損失（触媒中を反応ガスが通り抜ける際のセル抵抗によるガス圧力の低下；Pressure Drop）、幾何学的表面積等に対して最適化が図られている。一方、Fe-Cr-Al系合金素材からなるメタル基質が、近年国内で一部利用され始めている。メタル基質の特徴は、①壁厚が薄く、大きな幾何学的表面積が得られる。②熱伝導率が良い。③機械的強度に優れる。などである。

メタル基質にイットリウムやセリウムが含まれると耐酸化特性に優れた耐久性を有する。メタル基質の壁厚は0.05mm厚から可能であり、同数の細孔数を有する基質でも圧力損失がセラミックス基質より小さくなる利点を有する。

3. 1. 2 貴金属触媒

触媒構造はコージュライト基質の有するチャンネル壁に、触媒層が25～100μmの厚さでコーティングされている。アルミナ担体の有する10～30nmの細孔壁には、Pt, Pd, Rhの貴金属微粒子（直径数nm程度）が担持されている（図3）。

図4～図6にはPt, Pd, Rhの各金属触媒についてCO, HC, NO_xの排ガス浄化性能を示した³⁾。Rhの添加は少量で三種の排気ガス浄化に効果があり、特にNO_xとCOの浄化に際立って優れていることがわかる。

また、PtやPdとの組み合わせは、HCやCOの酸化反応に効果がある。PdとPtについては、Pdがいずれの排ガス浄化効果にもPtより効果的である。しかし、Pdは還元雰囲気中でシンタリングしやすく、鉛、硫黄による被毒を受けやすい欠

点を有する。また、Rhとの合金を形成することにより、RhのNO_x還元活性を低下させる影響がある。これら貴金属の触媒特性を兼ね合わせてPt/Rh, Pd/Rh, Pt/Pd/Rh系の触媒などが三元触媒として使用されている。

近年、リーンバーンエンジンの普及に伴い、貴金属触媒の中でも一部Irが実用化されている。

図4 Pt, Pd, RhのCO浄化性能

図5 Pt, Pd, RhのHC浄化性能

図3 担体の構造と貴金属粒子の分布

図6 Pt, Pd, RhのNO_x浄化性能

3. 1. 3 助触媒

三元触媒がCO, HC, NO_xを含んだ排気ガスを触媒反応により浄化する化学反応は, (1)~(3)式に示すとおり酸化反応と還元反応が同時に進行する共存反応である。

この触媒反応を担う三元触媒を, 最も効果的に作用させるためには, 理論空燃比にて反応させることが望ましいが, 現実には, 図1に示すとおり, 空燃比は, ある程度の幅を有した範囲内で制御せざるを得ない。この電子制御に加えて, 化学的に酸素の貯蔵・放出を行う元素を助触媒として三元触媒に添加することにより, 触媒反応の空燃比領域を拡大している (2. 3項)。

すなわち, 酸素の貯蔵・放出能を有する酸化セリウム (CeO₂) は(4)式に示すように, その結晶構造を変化せずに酸素の貯蔵・放出を行う。

この反応は, 排気ガス中の酸素濃度の変動に伴って進行し, 酸素濃度が過剰の場合には酸素を貯蔵し, 逆に, 酸素濃度が低い場合には放出する。この他, 酸化セリウムのシタリング防止, アルミナの熱劣化抑制を目的として, ランタンやバリウムを助触媒として添加している。

3. 2 三元触媒の調製⁴⁾

三元触媒の調製例を以下に示す。

3. 2. 1 PtとRhを含む活性アルミナの調製

γ-アルミナなどの活性アルミナ粉に触媒成分であるPt化合物およびRh化合物の水溶液を加え, 混合し, 還元剤により, 化学的にPt, Rhの貴金属微粒子をアルミナ粉に担持する。

3. 2. 2 スラリーの調製

上記貴金属担持アルミナ粉に, 助触媒となるセリウム酸化物やバリウム化合物を加え, 液状スラリーを生成する。

3. 2. 3 基質へのコート

ハニカム基質を上記スラリーに浸せし, 乾燥後, 焼成する (500℃程度)。このようにして調製された三元触媒は, ハニカム触媒の容量1リットルに対し, 触媒成分としての貴金属 (Pt, Rh) が, それぞれ約1.0g程度, 助触媒 (酸化セリウム, 酸化バリウム) が数グラム~数十グラム担持されている。

4. 今後の課題

4. 1 Pd三元触媒

Pd触媒の需要は, 将来にわたる排気ガス規制の強化に伴って触媒に使用される貴金属量の増加, 並びに, Rh価格の高騰による触媒価格の変動が主要因とされている。しかし, 3. 1. 2で述べた通りPdは還元雰囲気でのシタリングの問題を有している。しかし, もし, 厳密に空燃比を理論値近くに制御できればPd単味の三元触媒の特性は, 非常に優れていることは明らかである (図4~図6)。

上記課題を解決するために, 現在, 種々の試みがされている。

まず, シタリングを抑制するためには, 例えば, Pd担持基剤のアルミナに各種添加剤を加えることにより, Pdの分散度を向上させる試みがされている。また, 燃料リッチ側でのNO_x浄化率向上に対してはW, Mo, Laなどの金属添加により, 改良を図っている。

次に, Pbによる被毒対策は近年無鉛ガソリンの普及により, 解決したとされている。硫黄被毒については低温側での問題であり, 700℃以上では被毒されない。従って, 低温使用時の問題とし

て今後解決されるべき課題である。

4. 2 ハニカム担体

これまで世界中の三元触媒担体としては、コーセライトハニカム担体が使用されてきたが、近年メタルハニカム担体が実用化されている(3. 1. 1)。ハニカム担体は触媒層をコーティングするためだけではなく、担体の材質による特徴を生かし、適切な構造設計を行うことで触媒性能を大きく向上させることができる。

従って、今後、これら担体の適切な使い分けとメタル担体については、触媒担持技術の向上と担体コストの低減が必要と思われる。

5. おわりに

自動車の排気ガス浄化触媒は米国の貴金属触媒メーカーであるエンゲルハルド社により萌芽し、

時代の流れに沿った環境規制とともに、その技術は発達してきた。そして現在、更なる環境規制のもとで、使用環境に適合した触媒技術の改良が加えられている。

本稿は、専門以外の方々が排気ガス浄化の三元触媒技術について、御理解いただく一助となれば幸いである。

(1997-5-5 受理)

文 献

- 1) 三田裕弘; “自動車触媒” 触媒学会セミナー(1992)
- 2) J. J. Mooney; Exhaust Control Automotive, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4 ED. No 9, 996 (1994)
- 3) 船曳正起, 山田貞二; 触媒, 31, 566 (1989)
- 4) 日本特許第2537239号