小特集 I. 自動車と環境

ディーゼル車の排気浄化触媒と表面技術

御園生 誠*

Catalytic Treatment of Diesel Emissions and Surface Technology

Makoto MISONO*

Key Words: Catalyst, Diesel Emission, Particulate, NO_x

ディーゼル自動車の排ガス処理の触媒技術（粒子状物質、窒素酸化物の低減）について、その現状と触媒・表面技術からみた今後の課題について解説する。

1. はじめに

ディーゼル自動車は、低い燃費、軽油税などの理由によりトラック、バス、RVなどを中心に増加の傾向にある。しかし、排ガスコントロールの面では、ガソリン自動車に比べ著しく対策が遅れており、大気中のNO_x、粒子状物質（PM）が漸増傾向にある原因とされ、その低減のため、短期（平成5、6年）、長期（平成9～11年）の低減目標値が答申された。短期目標については、エンジンの改良により目標値をクリアした新車両が出つつあるが、長期目標は、エンジンの改善だけでなく、後処理のための新しい触媒技術が必要であるとされている。

本稿では、ディーゼル車の排気浄化のための触媒技術の現状と課題について、表面技術の観点を考慮しつつ述べることにする。今や一つの環境問題は他の多くの問題と深く関わっていること、また、環境対策は各種要素技術を総合せねばなかなか解決できないことを指摘しておきたい。このテーマについていえば、例えば、ディーゼルをガソリンに変えれば、NO_x、粒子状物質は減るが、その

ため燃費が下がりエネルギー消費量の増加、二酸化炭素排出量の増加を招くことになる。どちらがよいかバランスシートをよく吟味した上で選ばねばならない。また、排気ガスの浄化は、エンジン（燃料噴射法、排ガス循環など）、燃料（芳香族・硫黄含有量低減、潤滑油の改良など）、後処理（触媒、トラップなど）の3つの要素技術の組み合わせにより目標が達成されるべきものであるが、それぞれの役割分担についても時間をかけて最適解を見つけることになる。特にエンジン技術は変革期にあるようなので排ガス対策も流動的な要素が多い。

2. 触媒後処理から見たディーゼル排ガスの特徴

空気過剰下、軽油を圧縮により燃焼させるディーゼルエンジンの排気中において、除去すべき成分は、NO_x、PM（粒子状物質）と未燃炭化水素である。

三元触媒により炭化水素、一酸化炭素、NO_xの90%以上が除去されているガソリン自動車に比べ、ディーゼル排ガスの場合、表1に示した違いがあり排気の浄化を困難にしている。

表1の(1)にあげた排気中の過剰酸素の存在は、ガソリン自動車で成功した三元触媒の適用を不可

* 東京大学大学院 工学系 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

The Univ. of Tokyo (3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

表1 ディーゼル排ガスの特徴

- (1) 酸素濃度が常に高い。
- (2) 排気温度が低温領域にある。
- (3) 粒子状物質が存在する。
- (4) 硫黄分が多い。
- (5) 炭化水素含有量が低く、重質炭化水素が多い。

能にしている。この点は、希薄燃焼ガソリンエンジンでも同様であるが、この場合は常時酸素過剰というわけではないので、炭化水素の多い排気時に触媒表面を還元したり、表面硫黄化合物を分解したりすることができる。これに比べ、ディーゼルでは常に酸素が大過剰である。

(2) は、低温で活性な触媒を要求する。今のところ、可能性があるのは白金系触媒のみであるが、白金の場合、低温で N_2O を副生すること、有効温度領域（いわゆる温度ウィンドウ）が狭いこと、さらに高温で二酸化硫黄を酸化して三酸化硫黄にし粒子状物質の増加をもたらすという難点を解決せねばならない。触媒技術、表面技術の進歩に待つところが大きい。

(3) のPMは、ディーゼル車にとって最大の問題である。エンジンの燃焼法により、 NO_x を下げればPMが増えるというトレードオフの関係にあり、一方だけを下げるとのエンジン技術の工夫が精力的に進められている。排ガス中のPM低減においても触媒、表面科学と技術に期待するところが大きい。PMには発ガン性物質が含まれているので早急な低減が望まれる。

(4) の硫黄成分は、PM酸化触媒により酸化されて粒子状物質の増加につながる他、触媒毒となるので、触媒後処理にとっては大変な難題である。軽油の硫黄含量は0.2%から0.05%に低減されつつあるが、それでもガソリンよりかなり高い。

(5) の炭化水素量の不足は、後述する炭化水素を用いた NO_x の還元にとっては困ったことで、炭化水素（例えば軽油）を排ガスに添加せねばならなくなると折角のディーゼルの特徴である低燃費性を悪化させることになる。また、重質炭化水素は(2)に述べた低温排気と相俟って白煙の発生を引き起こす。

3. 粒子状物質の低減と触媒・表面技術

粒子状物質（particulate matter, PM。パーティキュレート）は、すす（燃焼中に炭素化が進んだ燃料成分。ドライストともいう）、可溶有機成分（soluble organic fraction, SOF。比較的低沸点の炭化水素）およびいわゆるサルフェート（硫酸）に分かれている。三者の割合は燃料、エンジン、運転条件により大幅に変化するが、概ね、すす50-60%、SOF 30-40%、サルフェート10-20%である。

当面の課題は、触媒によるSOF分の酸化除去で実用化が進行中である。他は、PM特にすす成分のフィルターによる除去であるが、捕集したすすの除去が難題で実用化は進んでいない。

3.1 SOF酸化触媒

PM中のすすは固体であり、固体の触媒と接触させて反応除去することが難しいが、SOFは揮発性があるので触媒によりかなりのところ酸化除去できる。エンジンの改良により、PM中のすす、軽油中の硫黄分が減り、相対的にSOFの割合が増えるに従い、SOF酸化触媒の有効性が増している。

SOF成分である炭化水素をできるだけ低温で酸化できて、高温になっても SO_2 を酸化しない触媒が必要とされる。低温活性の高い白金族元素が触媒主成分となるが、一般に一方の酸化反応に高活性な触媒は、他方に対しても活性が高い。たとえば、白金に各種の非金属を添加したり担体を工夫したりして、 SO_2 と炭化水素の反応性と化学親和力の違いをうまく区別して性能の向上が試みられている。更なる性能の向上には、後述するが、酸化雰囲気下の貴金属の触媒化学の確立が必要である。

3.2 PMフィルター

特にすす成分を除去するフィルターで通常セラミックス製で、各種の形状のものが考案されている。例を図1に示す。

すすが蓄積して圧力損失が増大したとき、いかに加熱燃焼、振動、逆洗などによりすすを除去して再生するかが問題で、これがこの技術の成否の

図1 ディーゼル用パティキュレートフィルター
(多孔質のハニカム壁面にパティキュレートが
トラップされる)

鍵となっている。よく検討されているのが加熱による燃焼除去である。このとき、高温燃焼でフィルターが損傷するのを防ぐため、触媒の添加による燃焼が試みられているが、触媒とすすの良好な接触が得難い。そのため、燃料中に触媒前駆体を添加しておいて、触媒が高分散したPMを生成させ、すすと触媒の接触を改善する方法が考案されている。

4. NO_x低減触媒

高温の燃焼反応中に、空気中の窒素が酸素と反応して生成するのが窒素酸化物であり、高温低濃度では一酸化窒素NOとして存在する。空气中、低温では次第に酸化して二酸化窒素NO₂となる。実際の大気中に存在するNOとNO₂の比は共存する炭化水素などの影響を受ける。我が国の大気中のNO濃度は漸減しているが、NO₂は低下していないためその除去が大きな問題である。この傾向は都市部で顕著であり、主要な原因の一つがディーゼル車の排ガスである。微量のNOは有用な生理活性を示すことが知られているが、一般には窒素酸化物は、酸性雨、光化学スモッグ、呼吸障害をもたらす。

4.1 NO分解

最も理想的なNOの除去法はNOを元に戻す直接分解である。

数百度以下ではこの反応の平衡は分解側に片寄っているため、触媒があれば起こって良い反応であ

図2 炭化水素によるNO還元反応の特徴を示す概念図

る。古くから多くの触媒研究が実施されているが、残念ながら実用に耐える活性を持つ触媒は見出されていない。

NO自身は反応性の比較的高い分子であり、N-O結合を切断することはさほど困難ではないが、分解で生成した酸素を触媒から脱離させることが難しく、触媒がすぐに失活する。酸素の脱離以外で見過ごしがちな重要な問題は、酸素とNOの競争吸着である。多くの触媒表面は、NOよりも酸素に対する方が親和力が高くNOの吸着が阻害される。近年、Cu/ゼオライトやAg/酸化コバルト触媒の高い活性が報告されているが、実用には活性が不十分で、共存ガスの阻害も大きく、まだ基礎研究の段階である。比較的高い活性の触媒はこの他にも報告があるが、実用にはやはり距離がある。いずれにせよ、この反応が理想的なNO除去反応であることは確かで、触媒、表面化学的にも大変興味深い。一層の研究が期待される対象である。

4.2 炭化水素などによるNOの還元

NOの還元剤として炭化水素を利用する試みは古くからあったが、炭化水素の利用率が低く注目されていなかった。80年代の終わりにCu/ゼオライトが比較的高い炭素利用率を示すことが知られ、にわかに研究が活発になっている。反応の特徴を概念的に図2に示す。

特徴は、酸素の存在が必須で加速効果がある、多くの場合炭化水素の酸化とNOの還元が連動し

表2 必要な貴金属の触媒化学（酸化雰囲気下）

1. 活性、選択性に及ぼす結晶構造（結晶粒径、結晶面）の効果。
2. 多元金属の構造（合金、金属化合物、混合物）と活性選択性に及ぼす効果。
3. 金属と金属酸化物との相互作用（担体効果、隣接効果）と触媒作用。
4. 機能複合の効果。
5. 反応場効果と分子反応工学。

て始まる、NO除去率に最適温度がある（高温では炭化水素が無駄に燃焼してしまうためNOを還元できない）などである。実際に起こっている反応はきわめて複雑であることがわかっている。この場合も、排ガス中の水蒸気により可逆的、不可逆的な触媒の活性低下が起こり、その解決が実用上の最大の課題となっている。可逆的な阻害は主としてNOと水の競争吸着、非可逆的な劣化は金属成分の凝集とゼオライト構造の崩壊による。とはいえ、金属種の複合などの改善により希薄燃焼ガソリン車には一部実用化されている方法である。

筆者らは、一層の改善を意図して、反応機構を単純化してNOからのNO₂への酸化とそれに引き続くNO₂と炭化水素との反応に分けて考え、それら二つのステップを2種類の触媒成分に分担させ高機能化することを試みた（「2元機能触媒のコンセプトによる触媒設計」）。このコンセプトにより活性が著しく向上する場合のあること、水の可逆的な阻害は克服可能であることを示している。

アンモニアを還元剤とするNO除去技術は、既に発電所などに広く普及している。安全上、自動

車に使用できないアンモニアに替えて尿素水、アンモニア水を還元剤に利用する方法が検討されている。この場合、運転状態の変化への追従やアンモニアリークの防止が課題である。

5. 触媒・表面技術の基礎的課題

既に述べたように、NO低減触媒は徐々に進展しているものの、まだ課題が多い。そこに共通した基本的な触媒・表面技術の課題が少なからずあることも示したつもりである。一言でいうと、酸化雰囲気下における貴金属の触媒化学、ゼオライト様無機物質の化学、機能複合による高活性化原理、分子反応工学の確立である。これまでに指摘してきたことであるが、石油産業と関連して、化学的、表面化学的手法により目覚ましい進歩を遂げた還元雰囲気下の貴金属触媒化学に匹敵する表2に列举する酸化雰囲気における触媒化学の構築が望まれる。なお、本稿は参考文献(1)の一部をもとに加筆したものである。

(1997-5-12 受理)

文 献

- 1) 御園生誠；自動車技術, **50**, (1), 41 (1996)
- 2) Catalytic Treatment of Diesel Emissions, Appl. Catal. B, Special Issue, Vol.10 (1996)
- 3) 小林伸治；ペトロテック, **19**, 16 (1996)
- 4) 堀内 真；触媒, **39**, 240 (1997)
- 5) 大野栄治ら；環境科学会誌, **10**, 29 (1997)