本田財団レポート　№102
第２３回本田賞授与式　記念講演（2002 年 11 月 15 日）

自動車排気の触媒による浄化

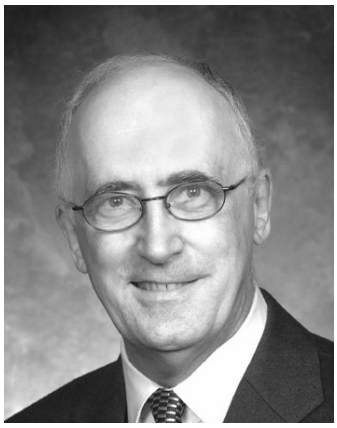
ジョンソン・マッセイ社
カタリティック・システムズ部門　副社長
バリー Ｊ．クーパー博士

The Catalytic Control of Motor Vehicle Emissions

Commemorative Lecture at the Twenty-Third Honda Prize Awarding
Ceremony on the 15th November 2002 in Tokyo

Doctor Barry J.Cooper
Vice President,Catalytic Systems Division
Johson Matthey

財団法人　本田財団



バリー J. クーパー博士

ジョンソン・マッセイ社
カタリティック・システムズ部門　副社長

Barry John Cooper

Vice President, Catalytic Systems Division
Johson Matthey

■略歴

1942 年	英国　ベッドフォードシャー州ルートンで生まれる
1964 年	ルートン・カレッジ・オブ・テクノロジーでＢＳ学士号を取得
1966 年	インペリアル・カレッジ化学技術工学部で修士号取得
1976 年	ロンドン大学で博士号取得
1964～77 年	ジョンソン・マッセイＰＬＣテクノロジー・センター（英国）に勤務
1977～79 年	トロンドハイム大学応用化学部付属 SINTEF 研究所（ノルウェー）に勤務
1979 年～現在	ジョンソン・マッセイ INC（米国）に勤務 主任サイエンティスト、開発マネジャー、技術部長、技術担当副社長を経て、現在、Diesel Emission Control System 担当副社長

■受賞歴：

1980 年	自動車排気制御用３元触媒の開発により、Fellowship of Engineering（現王立工学アカデミー）の MacRobert Award を受賞（英）
1990 年	SAE(Society of Automotive Engineering)技術文献への顕著な貢献を認められ、同会の Arch T. Colwell 功労賞を受賞（米）
1992 年	SAE フェローに選出（米）
1994 年	先進の自動車排気制御用３元触媒の開発により、Honda Supplier Award for Technology Development を開発チームリーダーとして受賞
2000 年	貴金属科学への顕著な貢献により、International Precious Metals Institute から Henry J. Albert メダルを受賞（米）
2000 年	CRT（連続再生式トラップ）方式のディーゼル有害微粒子除去システムの発明・開発に対して、二度目の MacRobert Award を受賞（英）
2000 年	自動車排気制御の先進技術に対して、Manufacturers of Emission Control Association から特別功労賞を受賞（米）
2001 年	ガソリンエンジン排気制御委員会議長としての功績に対して,特別功労賞を受賞（米）

■Personal History

1942	Born in Luton, Bedfordshire, England
1964	B.Sc. in Luton College of Technology, England
1966	Diploma of Imperial College in Chemical Engineering at Imperial College, London
1976	Ph.D.　at London University
1964-77	Employed in Johnson Matthey Plc., Technology Center, England
1977-79	Employed in SINTEF, Department of Applied Chemistry at University of Trondheim, Norway
1979-	Employed in Johnson Matthey Inc., U.S.A. as Principal Scientist, Development Manager, Technical Director, Vice President (Technology), now Vice President of Diesel Emission Control Systems

■Awards:

1980	The MacRobert Award for the development of Three-Way Catalysts for　Automotive Emission Control from the Fellowship of Engineering, now the Royal Academy of Engineering, UK The Arch T. Colwell Merit Award from the Society of Automotive Engineers, USA for outstanding contribution to SAE technical literature
1992	Elected to SAE Fellow from the Society of Automotive Engineers
1994	Team Leader for the Honda Supplier Award for Technology Development for advanced Three-Way Emission Control Catalysts
2000	The Henry J. Albert Award for significant contribution to research advancing the use of Precious Metals from the International Precious Metal Institute, USA
2000	The MacRobert Award from the Royal Academy of Engineering, UK. for the development of the Continuously Regenerating Trap for control of Diesel Particulate Emissions
2000	The Manufacuturers of Emission Control Association Award for Outstanding Contributions in the development of Advanced Motor Vehicle Emission Control Technology
2001	The Special Achievement Award from the Manufacturers of Emission Control Association in recognition of Leadership as Chairman of the Gasoline Engine Emission Control Committee

自動車排気の触媒による浄化

2002 年 11 月 15 日
第 23 回本田賞授与式　記念講演

ジョンソン・マッセイ社
カタリティック・システムズ部門　副社長
バリー J．クーパー博士

お集まりの皆様、こんばんは。バリー・クーパーと申します。

本田賞を受けることができ大変光栄です。今夜は、皆様のクルマの排気管に付いている触媒コンバータという、空気をきれいにしてくれる魔法の箱について、その開発に私が果たしてきたささやかな貢献を中心にお話しさせていただくつもりでおります。本題に入ります前に、私を本日この場に導いてくださった方々に謝辞を捧げたいと思います。

はじめに私を本年度の受賞者に選出してくださった本田財団の皆様に厚く御礼を申し上げます。本田財団川島廣守理事長、私ども夫妻を暖かくお迎えくださり本当にありがとうございました。また本田財団の皆様、本授賞式の準備に当たりご助力いただき、ありがとうございました。
また、排ガス浄化触媒の開発研究を支えてくださったジョンソン・マッセイの役員各位に感謝いたします。特に、30 年の長きにわたり開発現場で共に研究を続けてきたジョンソン・マッセイ研究所の諸兄に感謝いたします。
ゲイリー・エーカーズ、デビッド・エバンス、デニス・ウェブスターの各氏には、1970 年に始まったジョンソン・マッセイ初の触媒排気処理システムの研究開発プログラムにおいて、発足当初からご尽力いただきました。また、1990 年代、私と共に、ディーゼル排気から粒子状物質（PM）を除去する連続再生式トラップ（CRT）システムの開発と商品化に取り組んできたジム・トス、ペラム・ホーカー、ペール・ジョーンズの各氏にも謝意を表します。
さらに、栄えある本賞の候補として私を推薦してくださったアレック・ブロワー氏と英国王立工学アカデミーに深く感謝いたします。
また、本田技術研究所主席研究員の林直義氏とジョンソン・マッセイの村木秀昭氏は、御園生教授ならびに大聖泰弘教授の推薦状をご依頼くださいました。本当にありがとうございました。
最後に、わざわざオーストラリアからこの場に駆けつけてくださった私の旧友トリム教授に感謝を捧げます。教授は、私を博士課程にお招きくださり、若かりし私に触媒の何たるかを教えてくださった恩人です。

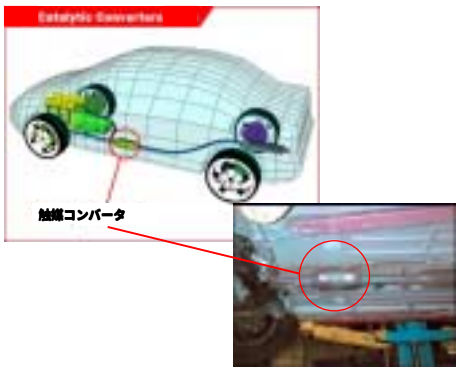


図-1

今日は、触媒コンバータによって自動車の排気ガスから汚染物質を取り除き、空気を浄化するとはどういうことかに関してお話しさせていただきます。触媒コンバータとは、排ガス中の有毒ガスを、無害な窒素水と二酸化炭素に変える装置です。
クルマを運転される皆様なら排気管をご存じと思います。あの排気管に取り付けられているのが、環境効果抜群の触媒コンバータ装置です。

その点で本田グループはまさしく「環境にやさしい技術による人間性あふれる文明の創造」という、本田財団ならびにその創設者・故本田宗一郎氏の提唱するビジョンを忠実に実践し、未来にふさわしいクルマづくりを行っていると思います。

第32回
東京モーターショー
32nd Tokyo Motor Show

Honda Motor Co. unveiled its newly developed ultraclean gasoline engine in Tokyo on Monday.

空気をきれいにするホンダエンジン

新エンジンは事実上ゼロ排ガスを達成

October 21, 1997

図-2

本田技研工業（株）の製造する自動車は今日、高品質で環境にやさしいクルマの代名詞です。実際、最新のホンダ車に搭載されているエンジンは世界最少の排出ガス量を誇り、世界で最も厳しい排出ガス基準をクリアもしくは凌駕しています。

現在の実質「排ガスゼロ」という先進の自動車性能は、エンジン制御システムと一体で開発された、高度な排ガス処理触媒によるものです。今では、エンジン排気に含まれる有毒汚染物質の 98%以上を触媒による排ガス処理で除去可能なのです。

しかし、ここに至る過程は平坦ではありませんでした。時は 1960 年代に遡ります……。

1960 年代、排ガス制御装置の装備されていない車輌からは、走行 1 マイルごとに 100 グラムを超える汚染物質が排出されていました。

これは、米国の全車輌から年間 1 億 2,000 万トン超の汚染物質が排出されていたこと、1 キロ平方当たりに換算すれば 14 トンもの汚染物質が排出されていたことを意味します。

幸い制御技術の発達と政府の規制のおかげで、排ガス量は大幅に削減されています。現在、米国の排気レベルは当時より 98%も低い、200 万トン（1 平方キロあたり 0.3 トン）に過ぎません。

排気規制値

United States (g/mile)

Year	HC	CO	NOx
Pre-Control	9	90	3.1
1975	1.50	15	3.1
1977	1.5	15	2
1980	0.41	7	2
1981-U.S.	0.41	3.4	1
1994-U.S.	0.25	3.4	0.4
1993-Calif	0.25	3.4	0.4
1994-TLEV	0.125	3.4	0.4
1997-TLEV	0.075	3.4	0.2
1997-2003 ULEV	0.04	1.7	0.2
2004 ULEV2	0.04	1.7	0.5
2004 SULEV2	0.01	1.0	0.02

Japan (g/Km)

	CO		HC		NOx	
Year	max	mean	max	mean	max	mean
1976	2.7	2.1	0.39	0.25	0.84	0.6
1991	2.7	2.1	0.39	0.25	0.48	0.25
2002	1.27	0.67	0.17	0.08	0.17	0.08

図-3

このスライドは、日米両国での 1975 年から現在に至る排ガス規制の強化の歩みを示しています。

現在生産されている自動車はこのような厳しい排ガス規制をクリアしており、その最大の理由は触媒コンバータの進化にあります。
この進化に私がどう関わったかが、今夜のお話しの眼目です。

触媒開発ストーリーの始まりは、私がジョンソン・マッセイ研究所に就職した 1970 年に始まります。

では順を追ってご説明しましょう……。

図-4

実際、排ガス問題の端緒は 1950 年代に遡ります。当時、汚染物質が拡散しにくい大気条件のロサンジェルス盆地は、慢性的な光化学スモッグ（ネズミ色にモヤった大気）に悩まされていました。後年、同じ現象が東京などの他の大都市を襲います。
ハーゲンシュミット教授の研究によって「光化学スモッグは、太陽光の下で、大気中の窒素酸化物と炭化水素が反応して有害な催涙物質を合成する現象である」ことが明らかにされました。
そして大気を実測した結果、自動車が炭化水素排ガスの 70%、窒素酸化物の 60%を排出する最大の光化学スモッグ発生源であることが判明しました。これをきっかけとして、大幅な排ガス規制強化が叫ばれ、日米ほぼ同時に（米では 1975 年、日本では 1976 年）排ガス規制の法制化されました。

厳格な排ガス規制法の施行により新たな制御手法が求められる中、排気量削減競争の決めてとして注目されたのが触媒装置です。
しかし、触媒装置の開発、とりわけ触媒コンバータ商品化への道は困難の連続でした。今夜のお話の眼目は、具体的にどのように、その困難を克服したか、また我々ジョンソン・マッセイ研究所が、どのように貢献したかについてご説明することにあります。

ではまず、触媒コンバータがどのように働くかをご説明します。そのためには、そもそも触媒とは何かをご理解いただく必要があります。

コンバータの内部を見てみましょう。そこで起きている化学反応を知っていただきたいと思います……。

触媒の古典的な定義は「それ自身は消尽することなく化学反応を促進する物質」というものです。
排ガス制御では、この性質を利用して、固体の触媒表面を排ガスと高速反応させ、汚染物質を取り除きます。
反応の行程は、触媒面の存在によって調整できます。面上に中間化合物を合成させ、汚染物質を面に付着させて化学反応させるのです。

触媒コンバータの内部をご覧ください。このスライドを使って触媒についてご説明します……。

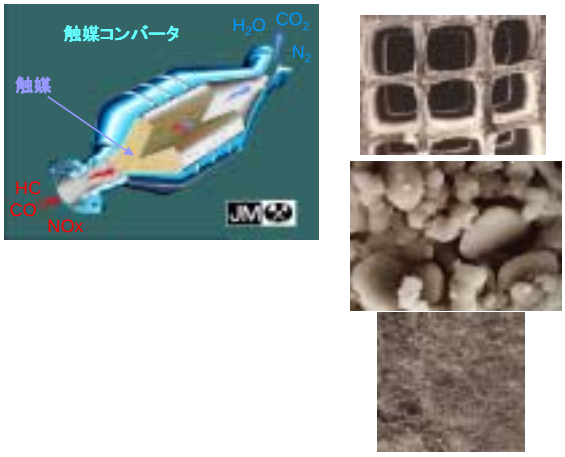


図-5

左上が触媒コンバータです。鉄製のコンバータ容器の中に触媒が封入されている様子がおわかりになると思います。

この触媒の内部を撮した顕微鏡写真が右側の写真です。

一番上は触媒に穿たれたチャネルで、ここを排気ガスが通ります。真ん中はチャネルの壁に塗られた触媒微粒子です。一番下はこの微粒子に含まれている微結晶体 の拡大写真です。

触媒コーティングはプラチナ系金属を含んでいます。通常はプラチナ、パラジウム、またはロジウムが使われます。これらの金属が触媒反応を制御します。化学反応は、触媒コーティング内の金属系微結晶体の表面で起こります。

これらのミクロの世界は、後ほど触媒のデザインに触れるときに詳しくご説明します。

それでは触媒反応とは何でしょうか？簡単な化学式を見てみましょう……。

排気浄化に使われる化学反応

汚染物質：　一酸化炭素（CO）

炭化水素（HC）

窒素酸化物（NOx）

酸化反応	**還元反応**
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	$2NO + 2CO \rightarrow 2CO_2 + N_2$
$HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	$NO + HC \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$

図-6

排ガス浄化に使われる化学反応は非常にシンプルなもので、酸化反応と還元反応の 2 つに大別できます。
ガソリンエンジンから排出される汚染物質には、まず一酸化炭素（CO）と炭化水素（HC）があります。
これらは、ガソリンの不完全燃焼によって生成されます。
また高温になったエンジンの燃料室からは窒素酸化物（NO_X）が排出されます。
酸化過程で使用される反応は、一酸化炭素と酸素による二酸化炭素の生成と、炭化水素と酸素による二酸化炭素と水の生成です。
一方、還元過程では一酸化炭素と一酸化窒素を反応させて窒素をつくることで、窒素酸化物を除去します。窒素の生成です。

以上で触媒コンバータの構造と基本的な仕組みがおわかりになったと思いますので、1970 年代の初期実験の頃に話を戻しましょう。

1970 年当時、制御コンバータの最大の難関は、エンジンの冷寒始動時に出る多量の排気でした。触媒は一定の動作温度まで上昇しないと十全に機能しないからです（これを昇温特性と言います）。

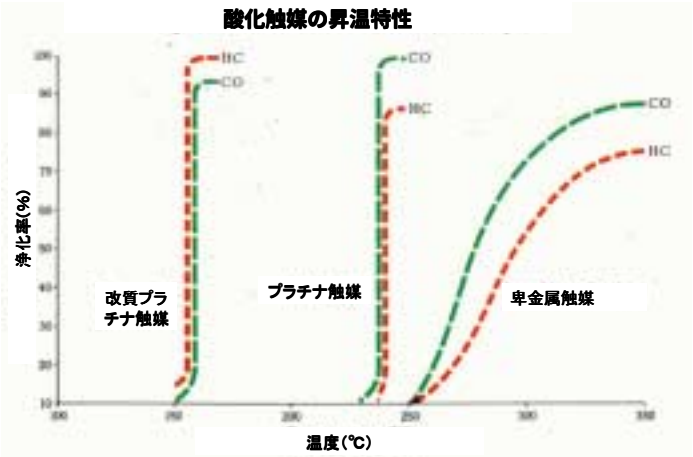
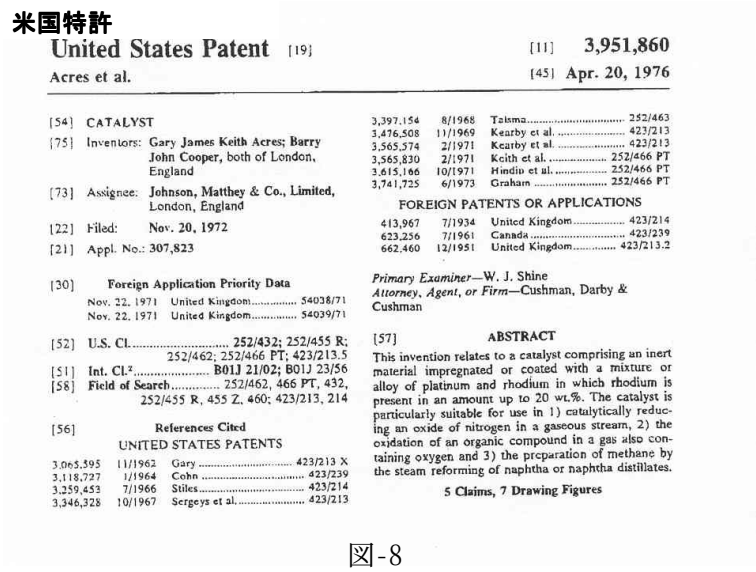


図-7

この問題への対策として、ジョンソン・マッセイでは、寒冷時でも触媒が十分働くよう、触媒の昇温特性を改善する実験に注力しました。
スライドは、排気浄化触媒の開発当初、ジョンソン・マッセイ研究所から報告された初期実験のテスト結果です。縦軸が浄化率、横軸が温度を示しています。
この結果から、プラチナ触媒が卑金属触媒より低い温度で働きはじめる昇温特性を持っていること、そして他の貴金属で改質することで、プラチナ触媒の昇温特性はさらに改善することがわかりました。
この改質されたプラチナ触媒を改質プラチナ触媒と言いますが、我々は改質プラチナ触媒は窒素酸化物の浄化力が非常に高いことも解明したのです。

改質プラチナ触媒においては、プラチナ触媒をロジウムで改質することにしました（プラチナ-ロジウム触媒）。


米国特許

United States Patent [19]
Acres et al.
[11] 3,951,860
[45] Apr. 20, 1976

[54] CATALYST
[75] Inventors: Gary James Keith Acres; Barry John Cooper, both of London, England
[73] Assignee: Johnson, Matthey & Co., Limited, London, England
[22] Filed: Nov. 20, 1972
[21] Appl. No.: 307,823

[30] Foreign Application Priority Data
Nov. 22, 1971 United Kingdom 54038/71
Nov. 22, 1971 United Kingdom 54039/71

[52] U.S. Cl. ..... 252/432; 252/455 R; 252/462; 252/466 PT; 423/213.5
[51] Int. Cl.² B01J 21/02; B01J 23/56
[58] Field of Search ..... 252/462, 466 PT, 432, 252/455 R, 455 Z, 460; 423/213, 214

[56] References Cited
UNITED STATES PATENTS

3,065,595	11/1962	Gary	423/213 X
3,118,727	1/1964	Cohn	423/239
3,259,453	7/1966	Stiles	423/214
3,346,328	10/1967	Sergeys et al.	423/213
3,397,154	8/1968	Talsma	252/463
3,476,508	11/1969	Kearby et al.	423/213
3,565,574	2/1971	Kearby et al.	423/213
3,565,830	2/1971	Keith et al.	252/466 PT
3,615,166	10/1971	Hindin et al.	252/466 PT
3,741,725	6/1973	Graham	252/466 PT

FOREIGN PATENTS OR APPLICATIONS

413,967	7/1934	United Kingdom	423/214
623,256	7/1961	Canada	423/239
662,460	12/1951	United Kingdom	423/213.2

Primary Examiner—W. J. Shine
Attorney, Agent, or Firm—Cushman, Darby & Cushman

[57] ABSTRACT
This invention relates to a catalyst comprising an inert material impregnated or coated with a mixture or alloy of platinum and rhodium in which rhodium is present in an amount up to 20 wt.%. The catalyst is particularly suitable for use in 1) catalytically reducing an oxide of nitrogen in a gaseous stream, 2) the oxidation of an organic compound in a gas also containing oxygen and 3) the preparation of methane by the steam reforming of naphtha or naphtha distillates.

5 Claims, 7 Drawing Figures

図-8

この発見は1971年11月に特許出願し、1976年4月に認定されました（米国特許番号3,951,860号）。

その後、米排ガス規制法（1970 年制定） の試験要領に則って、プラチナ-ロジウム触媒の車載テストを実施しました。このテストは寒冷始動時のテストを含んでいるため、新しい触媒システムが合格するのは至難と目されていました。

どんなテストだったかと言いますと……。

米国の車輌排気テストは、1970 年代初頭にロサンゼルス地域の走行条件をもとに制定されました。その際、なるべく実走行に近い測定を行えるように、ロサンゼルス近郊における走行パターンをモデル化した過渡運転モードテストサイクルが開発されました。

米国排気測定走行モード（FTP）
フェーズ 1 および 2

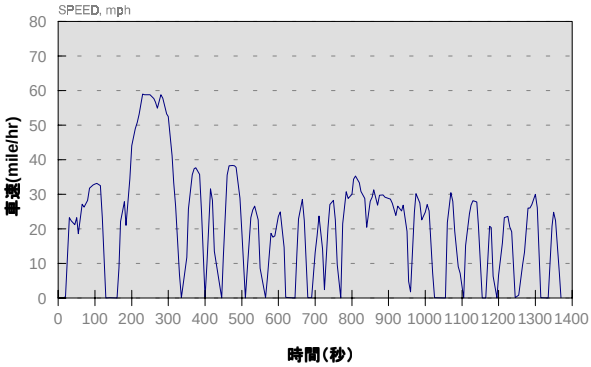


図-9

このスライドは米国テストの排気測定走行モード（FTP）です。測定時に守るべき車輌速度がグラフ化されています。この走行モードに則ってテスト車のエンジンを回転させ、排出される排気ガスを測定するのです。
その後、日本とヨーロッパでも、これと同一ではありませんが、よく似たテスト法が実施されています。

テストでは、テスト車を動力計に載せ、車輌脇に設置されたモニターに映っている走行モードに従ってエンジンを回転させ続けます。

ジョンソン・マッセイ初の実験車輌

図-10

このスライドは、1970 年代、イギリスのロイストンにあるジョンソン・マッセイ車輌検査所で、ジョンソン・マッセイで初めてプラチナ-ロジウム触媒を搭載したテスト車が排気テストを受けている様子を撮した年代物の写真です。

プラチナ-ロジウム触媒を開発したジョンソン・マッセイは、英国リカルド・エンジニアリング社と、25,000 マイル（4 万キロ）耐久実験契約を結びました 。

ジョンソン・マッセイ初の耐久実験車輌

図-11

このスライドはそのとき使用した実験車輌のクライスラー・アベンジャーです。
ジョンソン・マッセイはこのプラチナ-ロジウム触媒の 25,000 マイル耐久実験に成功し、大きな評価を得ました。米排ガス規制法（1970 年制定）の要求基準が達成可能であることを実証したからです。テスト結果は米環境保護局の公聴会で公表されました。その模様は当時のイギリス各紙で大きく取り上げられたほど注目を集めました。

同時期、大きな技術的な困難から、モノリス触媒をどう量産化するかが懸案となっていました。
無数の細かなチャネルが平行に穿たれたセラミック製モノリスを、高比表面積の触媒金属で効率的かつ再現可能な方法でコーティングするにはどうすればいいのか、という問題です。

モノリス担体への触媒担持

図-12

ジョンソン・マッセイでは、ウォーターフォール法を使って、高比表面積の金属をウォッシュコートによりモノリス担体の表面に定着させる手法を採用しました。スライドは、触媒物質の「滝」を通過していくセラミック製モノリスの様子です。この過程によるコーティングをコントロールするには、綿密高度な化学的操作が必要なのですが、ここでは立ち入るのを控えたいと思います。
ともかくも、モノリスの量産化工程は 1974 年に完成し、ロイストン工場（英）とウェイン工場（米ペンシルバニア州）でモノリス担体の製造を開始しました。
現在ジョンソン・マッセイは世界 9 ヶ所の製造工場で排ガス浄化触媒を製造しています。
この 74 年を境に、触媒コンバータシステムはその後の 5 年間で急激に進化を遂げたのです……。

酸化触媒システム（COC） Ca. 1975

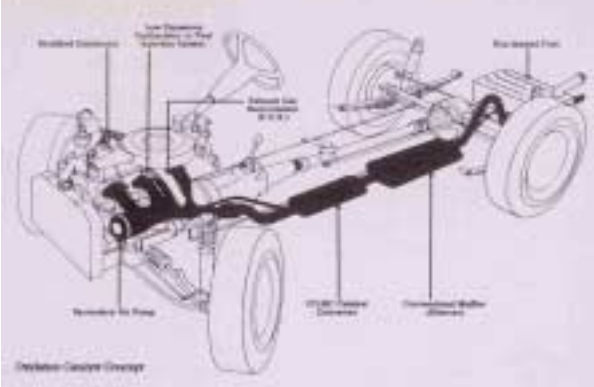


図-13

1975 年当時、自動車業界では従来型の酸化触媒システム（COC）を使用していました。
これは、触媒コンバータの前面にエアポンプを設置して酸化過程を促進し、一酸化炭素と炭化水素の排気を浄化する単体の触媒です。

二段触媒システム（DBC） Ca. 1978

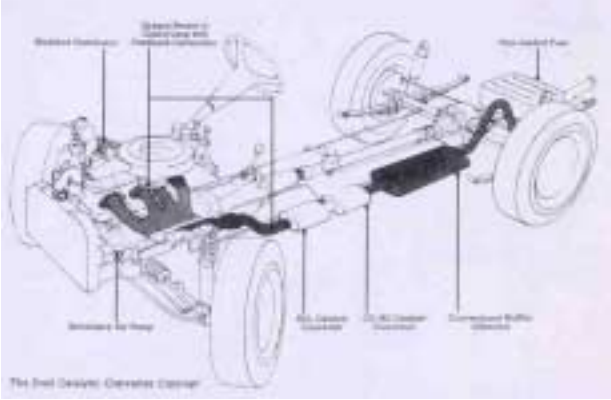


図-14

1978 年、一酸化炭素と炭化水素に加え、窒素酸化物も除去できる二段触媒コンバータ（DBC）が開発されました。
このコンバータは、窒素酸化物の除去器が濃厚混合気にチューニングされたエンジンの排気流を浄化します。その後の浄化行程には、エアポンプと従来型の酸化触媒が設置されます。

三元触媒システム（TWC）　Ca. 1981

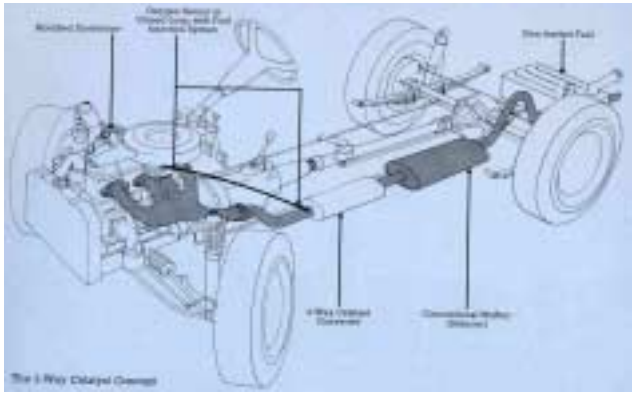


図-15

1981 年、酸素センサーという新技術の開発により、現在普及している三元触媒が開発されました。酸素センサーのおかげで、エンジンの空燃比（空気と燃料の割合）を精密に制御できるようになったのです……。

空燃比の制御がいかに重要かをご理解いただくために、空燃比の変化と三元触媒の浄化率の変化の相関関係を見ていただきましょう。

触媒の浄化率とエンジンの空燃比

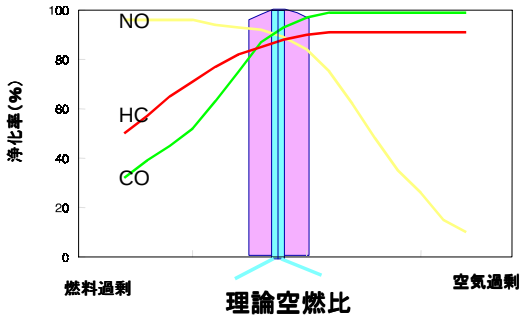


図-16

このスライドは、エンジン内の空燃比の変化が、三元触媒の浄化率に与える影響を示しています。
縦軸が浄化率、横軸が空燃比です。
触媒が最適に働くのは、エンジン内の空燃比が、化学的な均衡状態（いわゆる理論空燃比）に達したときです。スライドでも、理論空燃比付近では、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NO）のいずれについても、浄化率が高くなっていることがおわかりになると思います。

つまり、エンジンに注入する空気と燃料の割合を制御できれば、触媒コンバータを効率よく働かせることができるわけです……。

初期の酸素センサー

図-17

この空燃比の制御を可能にしてくれたのが、先ほどご紹介した酸素センサーです。スライドは初期の酸素センサーの写真です。

酸素センサーは排気内の酸素量を検知する能力を持っています。
空燃比が高いと排気内の酸素量は低く、空燃比が低いと排気内の酸素量は高くなります。
酸素センサーを三元触媒コンバータに触れる前の排気流に置くと、三元触媒コンバータは、センサーが感知した電位の変化から、理論空燃比をまたいだ酸素量の変化を検知し、そこから三元触媒の最適な稼働点を決めることができます。

従って現在、触媒開発競争の焦点は、この稼働点（触媒に最適な空燃比）における触媒の働きをいかに向上させるかに移ってきています……。

1970 年代後半から 80 年代はじめにかけ三元触媒の性能は劇的に向上しました。
進化を推し進めたのは酸素蓄積材料の出現です。酸素蓄積材料は、還元過程においては酸素を手放して一酸化炭素の酸化を促進し、酸化過程においては酸素を蓄積することで窒素酸化物の還元を促進します。

現在、三元触媒システムでよく利用されている酸素蓄積材料は、価数の低い酸化物（Ce_2O_3）に還元可能な二酸化セリウム（CeO_2）です。

Cooper et al. SAE 850128
“Operational Criteria Affecting the Design of Three-Way Catalysts

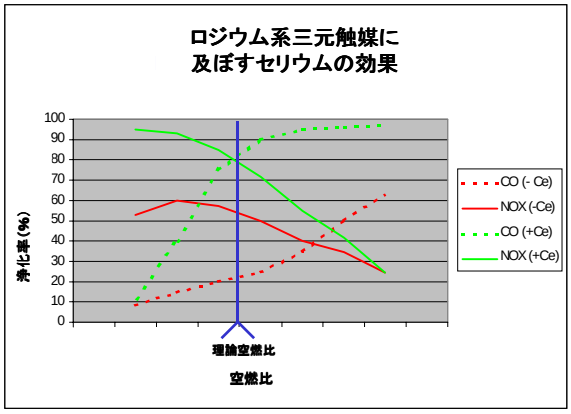


図-18

セリウム促進剤の効果については、ジョンソン・マッセイが全米自動車技術者協会（SAE）に発表した論文「三元触媒設計時の稼働基準」（“Operational Criteria Effecting the Design of Three-Way Catalysts”、SAE 850128）に詳述されています。スライドはこの論文で使ったグラフを再録したものです。このグラフは三元触媒上でのセリウム促進剤の効果を示しています 。ここでも空燃比と浄化率の相関関係が焦点になっています。
緑の線が二酸化セリウムで促進した触媒です。緑の触媒は赤のセリウム促進されていない触媒に比べ、一酸化炭素の浄化率の点でも窒素酸化物の浄化率の点でも大きく上回っていることが明らかだと思います。

現在の三元触媒システムは、1970 年代前半に試作されていた初期の触媒システムに比べて非常に高度化しています。ジョンソン・マッセイ研究所の先駆的な研究によって生まれた新しいデザインが、プラチナとロジウムなど複数の金属を利用した触媒に関する知見を深めてきました。
その好例がジョンソン・マッセイの SAE 論文（1977 年）です。この論文で我々は強固な燃結処理を施したプラチナ-ロジウム触媒の分析をレポートしました。触媒は燃結すると活性を失い、その浄化性能を著しく低下させます。

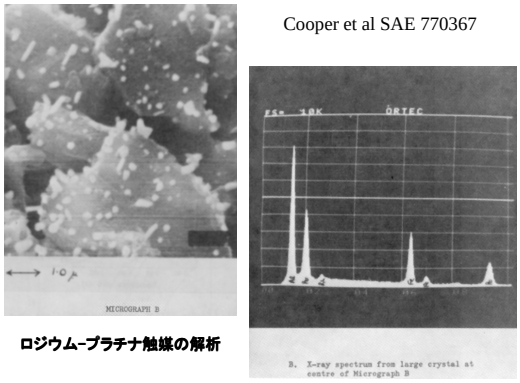


図-19

左側の顕微鏡写真で、プラチナの微結晶体が燃結されていのがよくおわかりだと思います。エネルギー分散 X 線解析法によって触媒面上の燃結された金属結晶を解析した結果、微結晶体にプラチナとロジウムが含まていることが明らかになりました。また、面上の微結晶に含まれる原子の結合エネルギーを測定する X 線光電子分光（XPS）法を用いて触媒面を解析した結果、プラチナ微結晶体の表面にロジウムが凝集し、面上で酸化していることがわかりました。

それではプラチナとロジウムは分離した方が触媒の性能が上がるのでしょうか、それとも合金化した方がいいのでしょうか。
後年、厳密に両者を分離させた触媒をテストした結果、プラチナとロジウムが完全に分離された状態の方が汚染物質の排気量が減ることが判明したのです。

以上の事実から、触媒はまったく新しい設計コンセプトの段階へ移行します。触媒の構造設計（多層化）の必要性です……。

触媒の構造設計とは、プラチナとロジウムを異なる層に配置し、それらの層を重ねて１つの触媒を作る手法です。

触媒の構造設計
最適成分の組合せ（多層化）

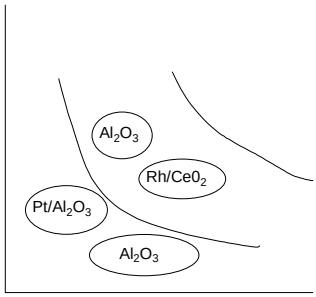


図-20

このスライドがその模式図です。ここでは、下の層がプラチナとアルミナ、上の層がセリウム酸化物に付着させたロジウムとアルミナで構成されています。

この構造化された触媒の顕微鏡写真を見てみましょう……。

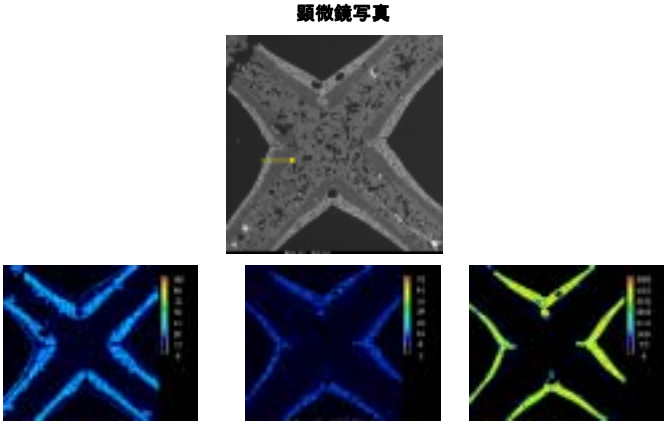


図-21

このスライドは多層化触媒のエレクトロン画像です。
左上の写真は、まず高濃度のコーティング剤でコーティングされ、次に低濃度のコーティング剤でコーティングされたモノリス壁面の交差部分を撮した画像です。
左下の写真はその交差部分におけるプラチナの分布、左中央の写真はロジウムの分布です。下の層にプラチナが多く分布し、上の層にロジウムが多く分布しています。
右下の写真は二酸化セリウムの分布ですが、これは上層のロジウムとの関連で分布していることがわかります。

これで目的の構造設計が完成しました！こうして 1990 年代はじめ、多層化触媒が実用化されたのです。

プラチナ、パラジウム、ロジウムの三種金属を使用した、さらに高度な多層化触媒の例として、本日ご列席の本田技研工業の林さんと菊池さんが開発され、米国で特許（5,753,580）を取得された触媒があります。

本田技研工業株式会社の優良感謝賞

図-22

この特許は本田技研工業とジョンソン・マッセイの共同研究の成果です。ありがたいことに当社は本田技研殿より、スライドの 1994 年度サプライヤー奨励賞を受けました。

同様の構造設計は、従来の単一金属を使用した触媒の限界を超えるべく、1990 年代はじめに開発された多層化パラジウム触媒にも施されています。

パラジウムのみの触媒の多層化

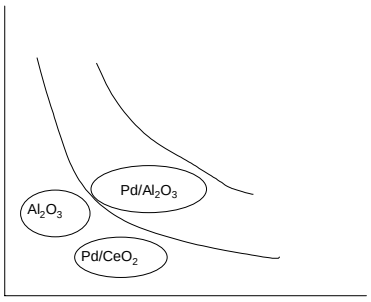


図-23

このスライドは、多層化パラジウム触媒の模式図です。下の層では二酸化セリウム上にパラジウムが塗布され、上の層ではアルミナにパラジウムが塗布されています。
パラジウムが選ばれたのは、低排ガス車（LEV）規制の登場で、さらに厳しくなったカリフォルニア州の排ガス基準を満たすためです。
LEV 基準の特徴のひとつは寒冷始動時の排気規制が強化されたことですが、パラジウムは寒冷始動時の炭化水素の浄化性能に他の金属にない優れた特性を持っているのです。
それでは、構造設計はどのようにして寒冷始動時の厳しい要求をクリアしたのでしょうか？

構造設計の採用により、パラジウム触媒の寒冷始動時における昇温特性を改善することができたのです。

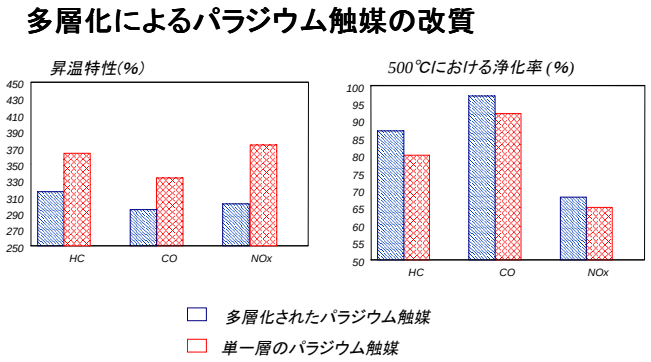


図-24

左のグラフに昇温特性の改善が示されています。
また右のグラフからわかるように、いったん暖められた触媒は浄化率の面でも改善を見せます。

しかし問題は、この触媒が多量のパラジウムを使用する点にありました……。

図-25

1990 年代の中盤から後半にかけ、パラジウム触媒システムが急速に普及したため、スライドに見られるとおりパラジウムの価格は 2000 年末をピークに急騰を続けました。
原料価格の高騰が触媒コンバータの製造コストに跳ね返りましたが、これはメーカーにとっても消費者にとっても好ましからざる事態です。

その結果、自動車市場には、パラジウムの一部を安価なプラチナとロジウムに代替し、しかも触媒コンバータの性能を改善せねばならないという大きなプレッシャーが発生しました。
製造費を抑制しつつ、更に強化される排ガス基準に対応することが至上命題となったのです……。

ジョンソン・マッセイでは、この厳しい状況に対応すべく、白金族を殆ど使用しない新たな設計の触媒システムを開発しました。

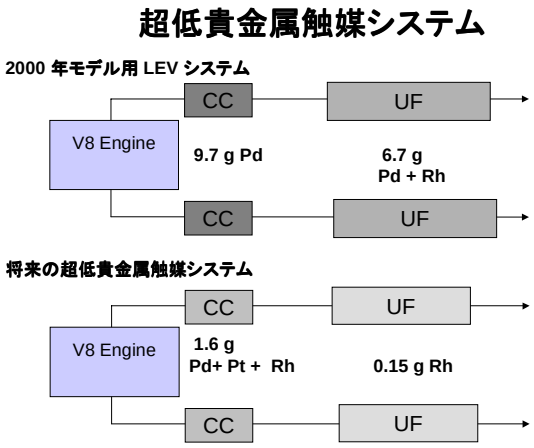


図-26

それがスライドに示した超低貴金属触媒システムです。
このシステムは V-8 エンジン用の触媒システムです。直結式のコンバータ（CC）2 基と車体下部搭載のコンバータ（UF）2 基による構成が、標準の V-8 エンジン用構成となっています。
スライドでは、2000 年モデル用システムと開発中の進化バージョンを比較してあります。
進化バージョンでは、貴金属の使用が CC コンバータで 84%、UF コンバータで 98% 削減され、当然のことながら消費者価格の抑制に貢献します。特に UF コンバータのロジウム使用量は百万分のいくつという単位であり、実質上計測不能な極小レベルに低減されているのです。
皆さんは、ここまで白金族金属の使用量を減らしてしまって、ちゃんと機能するのかとお思いでしょう。それが大丈夫なのです。

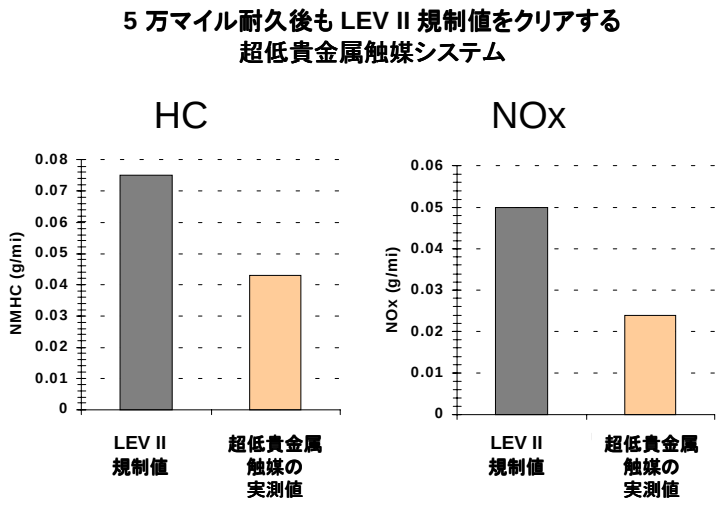


図-27

グラフのオレンジ色が、超低貴金属触媒システムの計測値です。5 万マイルの劣化耐久テストを経ても、カリフォルニア州の LEV II 排出制限値を余裕でクリアしているのがおわかりでしょう。
つまり、5 万マイル走行後も、LEV II 排出制限値の半分以下の汚染物質しか排出しない高性能を誇るわけです。

図-28

これでガソリン車向け触媒のお話を終え、次にディーゼル車用触媒にお話に移りたいと思いますが、その前に、ジョンソン・マッセイの市場評価をお見せします。これまでご紹介してきた数々の先進技術により、我が社は触媒市場のトップ企業であり続けています。

スライドからわかるように、現在、世界の有力自動車メーカーのすべてがジョンソン・マッセイの触媒システムを採用していると言って過言ではないことがおわかりになると思います。

それでは次に、ディーゼル車向け触媒システムという、これまたチャレンジングな領域についてお話ししていきましょう……。

図-29

ディーゼル排気のあげる煤煙は目に見えて不快であり、その環境に与える悪影響については誰もが認識するところだと思います。
これまでディーゼルエンジンメーカー各社は、燃焼システムの改良を重ねることで、大きく煤煙（粒子状物質＝PM）の排出量を削減してきました。
しかし、人々の健康意識の高まりから、ディーゼル PM に対する新たな厳しい規制が敷かれています。
米国では、カリフォルニア州大気資源局（CARB： California Air Resources Board）および環境保護庁（EPA： Environmental Protection Agency）によって、ディーゼル PM が汚染物質に認定されています。

ところで、このディーゼル PM、俗に言う煤煙とはいったい何なのでしょうか？

ディーゼル PM の模式図

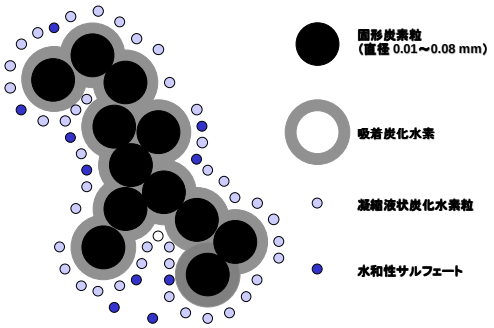


図-30

ディーゼル PM の構成物は、炭素が粒子状に凝集形成した固形炭素球です。PM 粒子は、発ガン性がある有毒な炭化水素を吸着します。
この PM 粒子は非常に小さく、呼吸により肺へ吸引されてしまいます。そして肺内で害の殆どを引き起こします。

過去 20 年にわたり、ディーゼル排気から PM を取り除く濾過システムが熱心に研究開発されました。

現在では、ディーゼル PM から 98%の汚染物質を除去できる高品位フィルタが商品化されています。

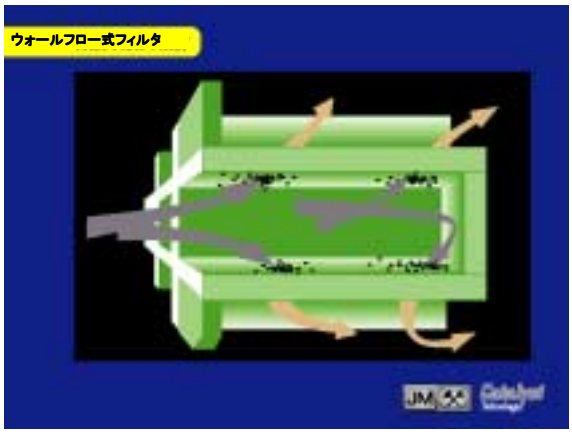


図-31

高品位フィルタの中で最も有名な製品が、日本の日本ガイシと米国のコーニング社が製造しているウォールフロー式フィルタです。
ウォールフロー式フィルタはモノリス型のセラミックで、セルの目を交互にふさいでおくことで強制的にディーゼル排気が壁を通過するようにし、PM の汚染物質を濾過します。

濾過素材には、短時間で大量のディーゼル排気を濾過すると、細かな粒子が堆積して目詰まりを起こすという欠点がありました。目詰まりが発生すると、排出システムの背圧が増加します。背圧の増加はエンジン性能を低下させ、やがて壊してしまいます。
つまり、どんな高性能な濾過装置でも、フィルタの再生システムがなければ意味がないのです。
1989 年まで、さまざまなタイプの高度フィルタ再生方法が使用されました。
その中には電気ヒーターやディーゼル燃料バーナーを使ってフィルタを暖め、炭素粒子を酸化させる方法もありましたが、これなどバーベキューこんろの木炭に、電気熱で火を付けるようなものです！

そんな中、ジョンソン・マッセイは、ディーゼル排気に典型的な低温条件下でディーゼル粒子を燃焼させる触媒プロセスの開発に取り組みました。

Cooper-Thoss SAE 890404 論文

TABLE 4

排気組成の煤燃焼温度に及ぼす効果

NO_2 による煤燃焼

TEST	N_2 Balance	NO 400 ppm	O_2 12%	H_20 4.5%	RATE "H_20/hr
1	✓				0
2	✓	✓			10
3	✓	✓	✓		32
4	✓	✓			0
5	✓	✓	✓		30
6	✓	✓	✓	✓	64
7	✓	✓	✓		28
8	✓			✓	4
9	✓	✓		✓	0
10	✓		✓	✓	0

✓ Indicates component present

図-32

1989 年、私は共同研究者のジム・トスとの共著で、画期的な燃焼技術を発表しました。それが自動車技術者協会（SAE）論文 890404 号です。
この論文で、我々はディーゼル排気中の二酸化窒素（NO_2）を利用することで、通常 600℃ 付近でしか燃焼しないディーゼル粒子を 250℃ の低温で燃焼させる技術を公開したのです。

この論文で注目すべき実験結果として挙げたのが、スライドのように、一酸化窒素と酸素をプラチナ触媒で浄化すると、煤煙粒子の燃焼（酸化）率が大幅に向上する事実です。

次にジョンソン・マッセイが取り組んだのは、NO_2 を生成する触媒プロセスと、PM を吸着するためのリアクター装置の開発でした。

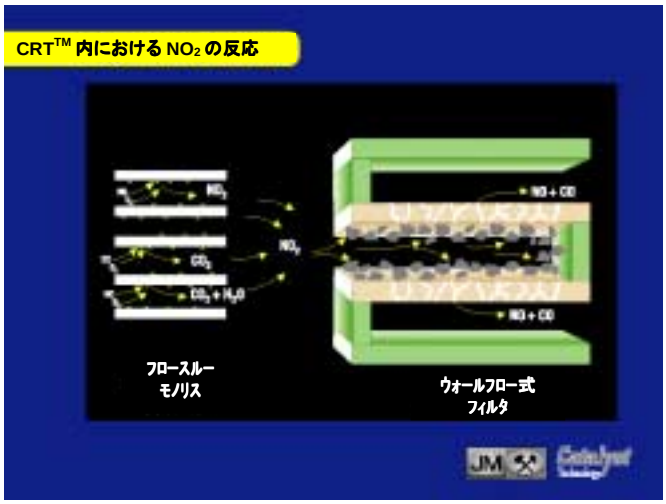
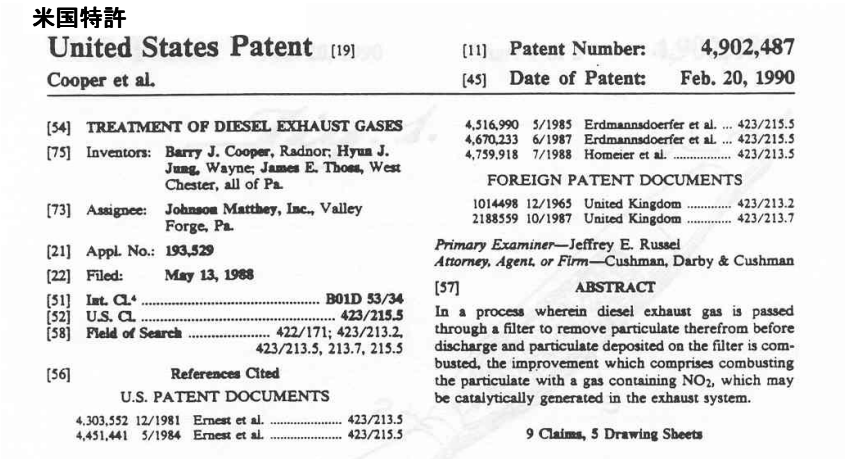


図-33

我々は、NO_2生成触媒（スライド左）を、フィルタ（スライド右）に直接 かぶせるのではなく、その前面に設置する方が、フィルタに吸着したディーゼル粒子を効率的に燃焼させられると考えました。フィルタの前面に触媒が設置されているので、NO_2は PM ベッド上を通過せざるをえません。そのため PM の燃焼率が向上するわけです。



米国特許

United States Patent [19]

Cooper et al.

[11] Patent Number: 4,902,487

[45] Date of Patent: Feb. 20, 1990

[54] TREATMENT OF DIESEL EXHAUST GASES

[75] Inventors: Barry J. Cooper, Radnor; Hyun J. Jung, Wayne; James E. Thoss, West Chester, all of Pa.

[73] Assignee: Johnson Matthey, Inc., Valley Forge, Pa.

[21] Appl. No.: 193,529

[22] Filed: May 13, 1988

[51] Int. Cl.[4] B01D 53/34

[52] U.S. Cl. 423/215.5

[58] Field of Search 422/171; 423/213.2, 423/213.5, 213.7, 215.5

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,303,552 12/1981 Ernest et al. 423/213.5
4,451,441 5/1984 Ernest et al. 423/215.5
4,516,990 5/1985 Erdmannsdoerfer et al. ... 423/215.5
4,670,233 6/1987 Erdmannsdoerfer et al. ... 423/215.5
4,759,918 7/1988 Homeier et al. 423/213.5

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1014498 12/1965 United Kingdom 423/213.2
2188559 10/1987 United Kingdom 423/213.7

Primary Examiner—Jeffrey E. Russel
Attorney, Agent, or Firm—Cushman, Darby & Cushman

[57] ABSTRACT

In a process wherein diesel exhaust gas is passed through a filter to remove particulate therefrom before discharge and particulate deposited on the filter is combusted, the improvement which comprises combusting the particulate with a gas containing NO_2, which may be catalytically generated in the exhaust system.

9 Claims, 5 Drawing Sheets

図-34

この有名なリアクター設計は、1990 年 2 月に米国特許 4,902,487 号を取得しました 。

CRT® の構造

図-35

この触媒コンバータはスライドのようなかたちで実用化され、1995 年、CRT（Continuously Regenerating Trap）システムと命名され発売されました。

スライドの触媒コンバータは重作業車用ディーゼルエンジン向けに設計されたものです。
前部が NO_2 を生成する触媒部分、後部はウォールフロー式フィルタです。

図-36

CRT システムは 1995 年スウェーデンのイェテボリで世界に先駆けて実用化され、その後、世界の主要都市で公共サービス車輌に搭載されています。

写真左に、CRT 搭載のタンク車がご覧になれると思います。タンク車は 30 万マイルを走行しましたが、一度もフィルタが壊れたことはありません。

CRT® システムを導入している主要都市

図-37

今日、西はロサンゼルスから東は東京に至るまで、世界の主要都市で、35,000 台の CRT システムが活躍しています。

ジョンソン・マッセイでは現在、ディーゼル排気に含まれる窒素酸化物の同時除去を目指して、触媒フィルタと窒素酸化物を低減する触媒コンバータを組み合わせた複合触媒システムの開発に取り組んでいます。しかし、それについてはまた別の機会に譲ることにします……。

これで現行の触媒システムまでお話を進めたことになります。そろそろ結びのご挨拶に移らなければなりません……。

私の歴史回顧はお楽しみいただけたでしょうか？本日は、空気をきれいにするための取り組みを技術課題の克服の過程としてご紹介させていただきました。
排気制御分野での過去 30 年はエキサイティングな年月でした。私は、環境改善にこれほど大きな貢献を果たすことができたことを誇りに思います。
むろん、それは私一人の力ではなく、ジョンソン・マッセイの同僚たちの助力とサポートの賜です。
また世界には、他にも多くの功労者がおられます。皆よき友人であり、そのうち何人かはこの会場に駆けつけてくださいました。
これまで私とともに仕事をしてきてくださった共同研究者、そして協力者の皆さん、ありがとうございました。
ライバル企業の皆さんにも感謝いたします。皆さんとの切磋琢磨がなければ、今日のようなコスト効果の高い優れた製品は産み出されなかったでしょう。
そしてお客様各位、皆様の長年にわたるご厚誼に深く感謝を捧げます。
最後に、妻のアン、あなたの積年のサポートには何よりも深く感謝しています……。
それではいよいよ最後となりますが、このスライドをご覧ください ……。

我がジョンソン・マッセイは、1975 年より現在に至る四半世紀にわたり、排気制御触媒システムを製造しつづけてきました。

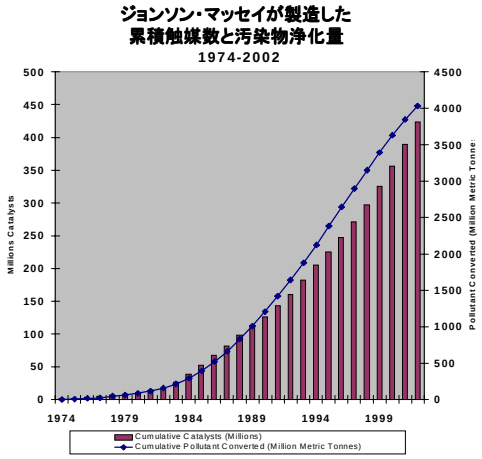


図-38

グラフをご覧ください。我が社は累積で 5 億個近い触媒コンバータ用触媒を世に送り出した実績を誇っています。
私はジョンソン・マッセイの触媒が地球環境から取り除いた汚染物質の量を計算してみました。
驚くべきことに、合計 40 億トンもの一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を除去し続けてきた計算になるのです。

まさにエコ・テクノロジーそのものではありませんか！

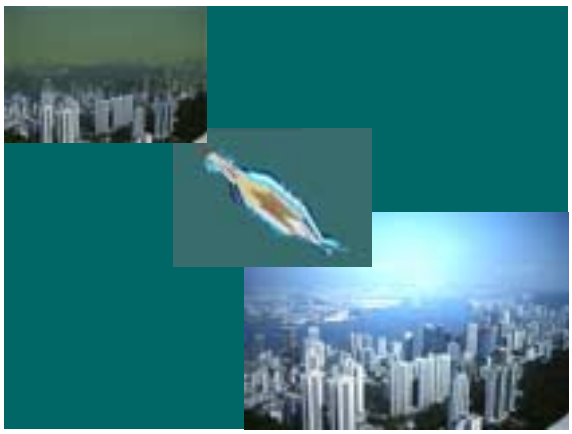


図-39

私は、現存人類の生存環境の浄化にとどまらず、より健康な地球環境を未来の子孫たちに残している我が自動車産業を誇りに思います。
皆さん、本日はご静聴まことにありがとうございました。
そして本田財団の皆さん、本田賞をご授与くださり ありがとうございます。心より感謝申し上げます。
（日本語で）みなさま、ほんとうにありがとうございました。
また、このような名誉ある賞をいただき、Honda Foundation に感謝いたします。