

触媒担持型DPFの開発 Development of the Catalyzed DPF

藤田 弘輝^{*1} 原田 浩一郎^{*2} 對尾 良則^{*3}
Hiroki Fujita Koichiro Harada Yoshinori Tsushio
高見 明秀^{*4}
Akihide Takami

要 約

近年ディーゼル車の排出ガス中に含まれているパーティキュレート (PM) の大幅低減が必要とされている。マツダでは、小型商用車に搭載可能なコンパクトサイズで、自動車NOx・PM法に適合する触媒担持型シリコンカーバイド (SiC) 製ディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) の実用化を目的に、DPF担体仕様および触媒仕様の検討を行った。その結果、低い背圧と優れたPM燃焼性能および高い耐久性を併せ持つ触媒担持型DPFを開発することができ、2004年より、小型商用車に搭載した。本稿では、そこで用いた触媒担持型DPFについて報告する。

Summary

There is now a crying need for development of technologies for significantly reducing particulate emission (PM) from a diesel engine. To put catalyzed SiC-DPF, which meets Automobile NOx / PM Law, to practical use for first-in-class small commercial vehicles, Mazda investigated DPF substrate and catalyst specifications. Consequently, the catalyzed DPF which has low back pressure, excellent soot oxidation performance and high durability had been developed, and has been installed in a small commercial vehicle since 2004. This paper reports this newly developed catalyzed DPF.

1. はじめに

近年、ディーゼルエンジン (DE) から排出されるパーティキュレート (PM) による大気汚染が問題となっており、PM排出量低減が要求されている。DE排出ガス中に含まれるPMの大幅低減のためには、PMを捕集可能なディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) が必須である。DPFにトラップされたPMを燃焼するためには、燃料添加剤方式やDPFに触媒を担持した触媒担持型DPF方式等が提案されている⁽¹⁾。マツダでは2004年に、新短期規制、自動車NOx・PM法と首都圏ディーゼル車運行規制のすべてに対応できる触媒担持型DPFを用いたエミッション浄化システムを開発し、小型商用車クラスで実用化した⁽²⁾。本稿では、そこで用いた触媒担持型DPFに関する技術内容について紹介する。

2. 触媒担持型DPFの概要

触媒担持型DPFは、Fig.1に示すように、前段の酸化触

媒と一体になったケースに収めた「1コンテナ2ベッド構造」からなるDPFユニットに装着される。

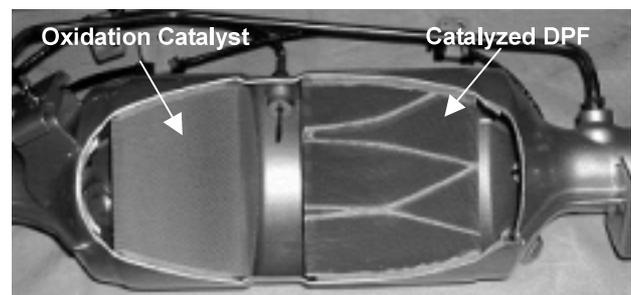


Fig.1 Cut Model of DPF Unit⁽²⁾

酸化触媒は、コーゼライト製担体を使用し、従来と同様に一酸化炭素、未燃炭化水素または可溶性有機成分 (SOF) を低減するとともに、DPFの自動再生時に排出ガス中に供給された未燃燃料を酸化反応させ、DPF入口のガス温度を上昇させる役割を持たせている。

*1~4 技術研究所
Technical Research Center

触媒担持型DPFは、Fig.2に示すように、従来から使用されている排出ガス浄化触媒用セラミック担体と同様に、壁厚が0.3mm程度、一辺が1mm程度の細い通路（セル）に分けられており、セルの端面が交互に目封じされている（ウォールスルータイプ）。セル間の壁の内部には直径が数 μm ～数十 μm の気孔が3次的に無数に連通した構造になっている。上流側が開口されたセルの入口から流入した排出ガスは、セル間の壁内部の気孔を通り、下流側が開口された隣のセルから排出されるが、PMは気孔に捕集され、壁に堆積していく（Fig.3）。このメカニズムにより、触媒担持型DPFはエンジンから排出されるPM分の約90%を捕集および低減することが可能である。

触媒担持型DPFには、i) PM捕集、ii) PM燃焼およびガス浄化性能、iii) 圧力損失、iv) 耐久信頼性、について優れた特性が求められる。このうち、i)、iv)の観点から、コーゼライトよりも耐熱性の高く、気孔率が小さいシリコンカーバイド（SiC）製DPF担体（日本ガイシ^(株)製）の活用を検討した。ii)、iii)については、DPF担体仕様を含めて種々検討し、実用面からも優れた特性を有する材料仕様を選定した。触媒担持型DPFのPM燃焼およびガス浄化性能は、担体壁内を通過するガス流れや触媒との反応表面積等の影響を受けるため、本稿では、DPF担体のセル密度、気孔率および触媒特性などの検討結果について述べる。

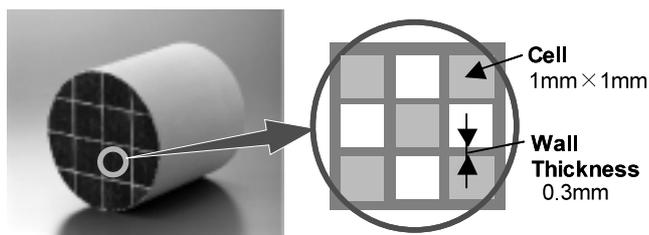


Fig.2 Outer View of DPF⁽²⁾

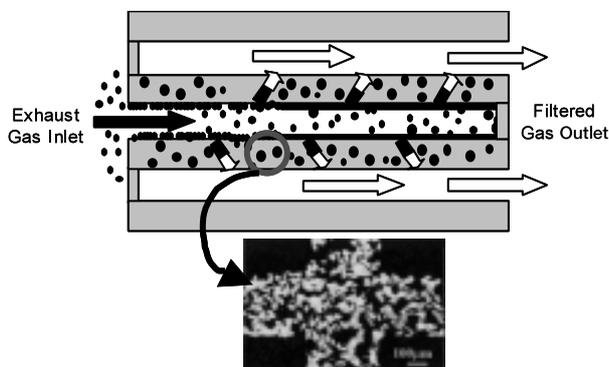


Fig.3 Mechanism of PM Trap on DPF⁽²⁾

3. 実験方法

各SiC製DPF担体仕様に触媒をコーティングした後、触媒の評価および解析を行った。

(1) 触媒性能評価方法

触媒の基礎的なPM燃焼性能評価には、熱重量分析/示差熱分析（TG/DTA）装置を用いて実施した。TGは、温度を変化させた状態で生じる粉末状のサンプルの重量変化を熱天秤により測定する手法で、重量変化した温度からPM燃焼性能を比較する。DTAは、重量変化に伴う現象が吸熱または発熱のいずれの反応であるかを測定する手法で、PMが燃焼した際の発熱ピークからPM燃焼性能を比較する。測定条件は、10%O₂（N₂バランス）雰囲気下、10 /minの加熱速度で800 まで行った。

実車を模擬した条件でのPM燃焼性能を評価するため、モデルガス流通装置を用いて測定を行った。カーボンブラックを10g/L堆積させたサンプルを装置に装着して、モデルガスを流しながら昇温し、DPF内部のカーボンの燃焼によって発生するCO、CO₂濃度を測定してカーボン燃焼速度を算出し、PM燃焼性能として評価した。

(2) 連続PM燃焼特性評価

担体仕様の圧力損失とPM燃焼に及ぼす影響の評価には、バランスポイント法を用いた。実機にてサンプルに一定量のPMを堆積させた後、平均有効圧（Pe）で10分保持した時の、DPF前の圧力を測定し、DPF前の温度を低温から高温に変化させた時のPM燃焼による圧力低下を測定した。サンプルとしては、セル密度を変えた担体および気孔率の異なる担体に触媒を担持したものをを用いた。

(3) ガス浄化性能

ガス（COおよびHC）浄化性能は、サンプルをモデルガス流通装置に装着後、モデルガスを流しながら昇温し、DPFに流れ込むガス濃度に対するDPF後方に出てくるガス濃度からCOおよびHC浄化率を測定した。

(4) 触媒担持状態解析

触媒担持型DPF内部の触媒担持状態を解析するため、触媒担持ありなしの場合の、DPF担体の気孔径分布を水銀圧入式細孔分布測定法で、触媒担持状態を電子線マイクロアナライザ（EPMA）により観察を行った。

4. 結果と考察

4.1 PM燃焼性能に及ぼす触媒担持効果

SiC製DPF担体におけるPM燃焼性能に及ぼす触媒担持の効果 TG/DTA装置を用いて検討を行った。評価サンプルは、白金（Pt）系触媒を担持したSiC製DPFを粉碎した粉末とカーボンを8：2の重量比で混合したサンプルAと、SiC製DPFだけの粉末とカーボンを8：2の重量比で混合したサンプルBを用いた。Fig.4に、温度と重量変化の結果を示す。触媒担持を行ったサンプルAのカーボンが50%減少

する温度は、サンプルBと比較し約50 低かった。また、カーボン燃焼による発熱反応に起因するDTAピークは、サンプルAの場合は、621 であるが、サンプルBの場合は、671 であり、TGと同様に、50 低かった。以上の結果から、SiC製DPF担体への触媒コートは、PM燃焼の低温度化に効果があることがわかった。

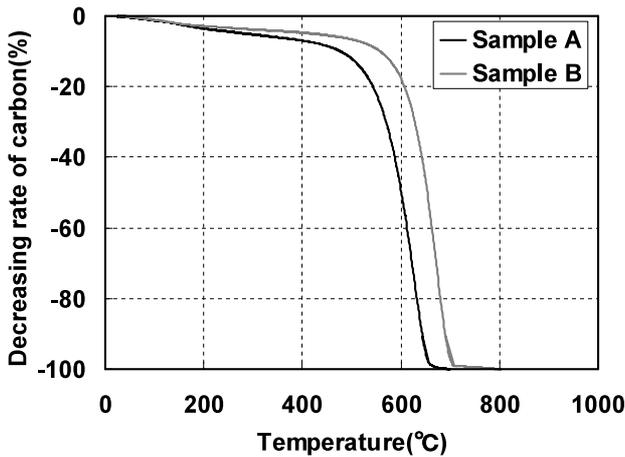


Fig.4 TG Curves of PM Combustion
Rate:10 /min 10%O₂ (N₂ balance)
Carbon:Catalyst=2:8 (Weight Ratio)

については、 $4.7 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ は $3.1 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ に比較し、PMの堆積していない初期には高い傾向を示したが、PM堆積後ではむしろ低くなった。これは、PM堆積量が同じであれば、反応表面積の大きい方が堆積厚さは小さくなるため、ガス流れに対する抵抗が小さくなるためと考える。

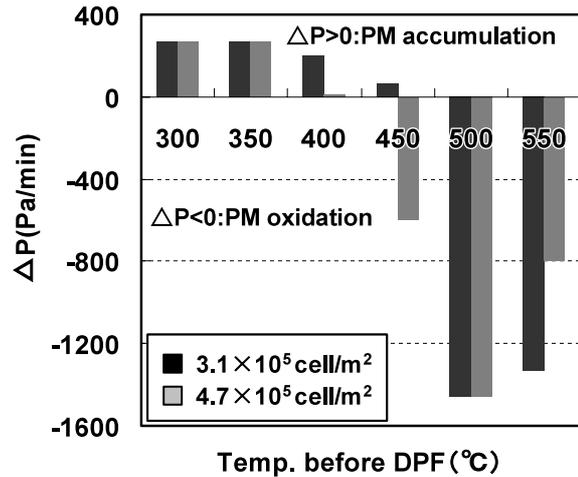


Fig.5 Continuous Regeneration Properties of 3.1×10^5 and $4.7 \times 10^5 \text{cell/m}^2$
2L Engine rev. 2,500rpm, 10min Keep at Each Temp.

4.2 DPF担体仕様（セル密度および気孔率）について
DPF担体のセル密度および気孔率は、排出ガスの流れ、各浄化特性およびPM捕集率に大きな影響を与える因子である。

一般に、セル密度が大きいと排出ガスと触媒の反応表面積が大きくなるため、触媒反応性向上においてはセル密度の大きい方が有利である。一方、大きなセル密度は、開口面積を低下させることとなり、ガスが流れにくくなるため、圧力損失が高くなるという特性がある。気孔率については、触媒担持のしやすさという面と圧力損失を小さくしたいという面からは、大きい方が良いが、担体の機械的強度という点では、気孔率が大きいことは不利な条件となる。そこで、これらの因子について検討した。

(1) PM燃焼に及ぼすセル密度の影響

セル密度が、 $3.1 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ と $4.7 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ の担体にそれぞれ触媒担持した担体を用い、バランスポイント法を用いてセル密度のPM燃焼に及ぼす影響について調査を行った。Fig.5に、評価結果を示す。 $3.1 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ のDPF担体を用いた場合、約450 以上でPM燃焼による圧力の低下が起こるのに対し、 $4.7 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ の場合は約400 ~ 450 で圧力の低下が起こる。このことから、セル密度が高い方がPMの燃焼開始温度は低いことがわかった。このPM燃焼開始温度については、 $4.7 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ のDPF担体は触媒反応面積が大きいことで、触媒反応活性点が増加し、PM燃焼反応が促進したためと考える。また、圧力損失に

(2) PM燃焼およびガス浄化性能に及ぼす気孔率の影響

気孔率の影響を調査するため、担体の壁厚を0.3mm、セル密度を $4.7 \times 10^5 \text{cell/m}^2$ の一定として、異なる2種類の気孔率を有する担体C（気孔率約52%）と担体D（約58%）に触媒を担持し、ガス浄化性能およびPM燃焼性能を測定した。測定に用いた担体は、800 × 24h大気中でエージングを行った。

Fig.6に、PM燃焼性能の評価結果を示す。PM燃焼性能については、DPF担体の気孔率によらずほとんど同じであった。

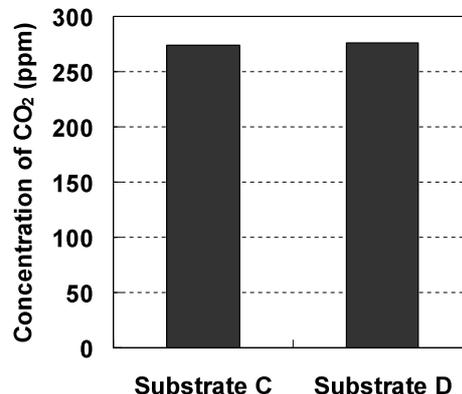


Fig.6 Dependency of Porosity Rate on PM Oxidation Performance
A/F=28 SV:80,000/h Carbon Amount:10g/L

次に、Fig.7にガス浄化性能の評価結果を示す。400 時のCOおよびHC浄化率（C400）と浄化率が50%になる時の温度（T50）についても、両者の差はほとんどなかった。以上の結果より、本触媒担持条件においては、PM燃焼およびガス浄化性能への気孔率の与える影響は、ほとんど認められなかった。原因として気孔率6%の差では、カーボンと触媒の接触状態および触媒とガスとの接触反応機会には、ほとんど影響しないことが考えられた。従って、機械的信頼性の面から、アイソスタティック強度の高い担体A（気孔率52%）を選定した。

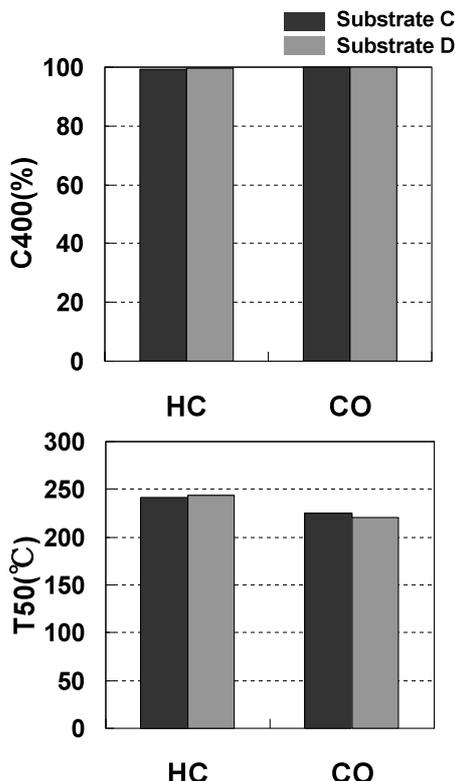


Fig.7 Dependency of Porosity Rate on Conversion Performance
A/F:28 SV:50,000/h

4.3 触媒特性評価結果

(1) PM燃焼・ガス浄化性能に対する熱エージングの影響
燃費悪化抑制の面から、DPFに堆積したPMを燃焼するために実施する自動再生頻度を少なくしようとすると、1回当たりのPM燃焼量は多くなる。そのため、堆積したPMを燃焼する場合、燃焼熱により、触媒温度は800程度まで上昇する。そこで、触媒担持型DPF用として、耐熱性に優れた触媒材料の検討を行った。Fig.8, 9に、触媒担持型SiC製DPFの大気中、800, 900 および1,000 エージング後のPM燃焼性能およびガス浄化性能を示す。Fig.8に示すPM燃焼性能は、800 エージング後で高い浄化性能を維持するとともに、1,000 エージング後についても、初期の約70%のPM燃焼性能を維持している。

また、Fig9に示すガス浄化性能では、800 および900

エージング後においても、COおよびHC浄化率（C400）の低下がほとんどなく、1,000 エージング後においても95%以上の浄化率を示した。以上の結果から、本触媒担持型DPFは、耐熱性に優れることを確認した。

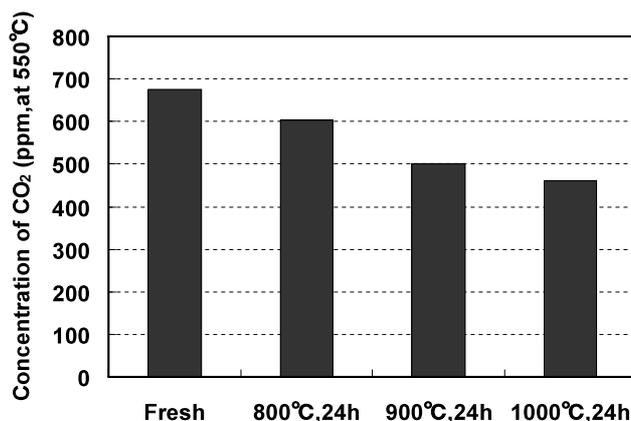


Fig.8 PM Oxidation Performance
A/F:28 SV:80,000/h Carbon Amount:10g/L

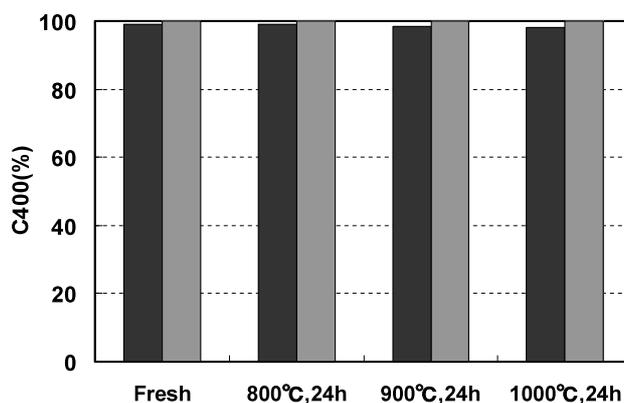
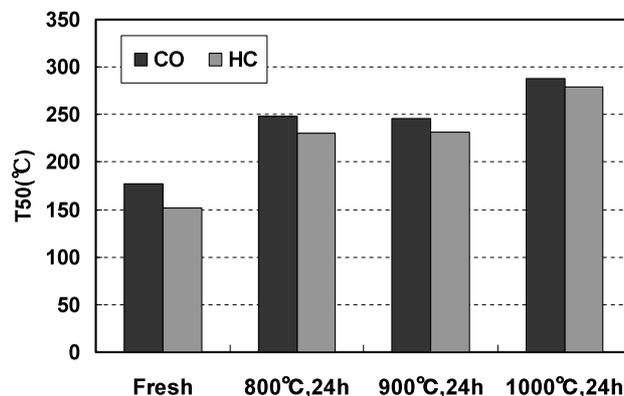


Fig.9 Gas Conversion Properties
A/F:28 SV:50,000/h

(2) 圧力損失およびPM燃焼性能に対する触媒担持量の影響
浄化性能を向上させるためには、触媒担持量を増やせば良いことがわかっている。しかし、Fig.10のSEM写真に示すように触媒担持量を増やしすぎると、触媒材料により気

孔 (a)の矢印部) が閉塞する(b)。その結果, 触媒担持型DPFの圧力損失が著しく増大し, 背圧が高くなる。そこで, DPF担体への触媒担持量には, 適正な範囲があると考える。触媒担持量の検討を行うために, 触媒担持量を変えて, 圧力損失やPM燃焼性能等を評価した。その結果を, Fig.11に示す。PM燃焼性能を示す550におけるCO₂濃度は, 触媒担持量によらず, ほぼ一定であった。この時, PM燃焼時にCOも排出され, その排出量は, 触媒担持量が少なくなるほど多くなった。圧力損失については, 触媒担持量が増加するにつれて高くなり, 今回採用した触媒担持量(標準量)の50%増の場合で, 標準量の場合の1.5倍となった。以上のことから, 圧力損失が低く, かつ高いPM燃焼性能およびガス浄化性能が得られる触媒担持量として, 70~125%が最適範囲であり, 製造時のばらつきを考慮して開発触媒の担持量を決定した。

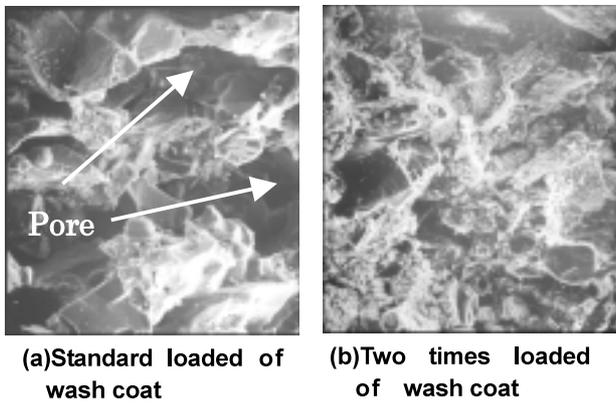


Fig.10 SEM Images of Catalyzed DPF Cross Section

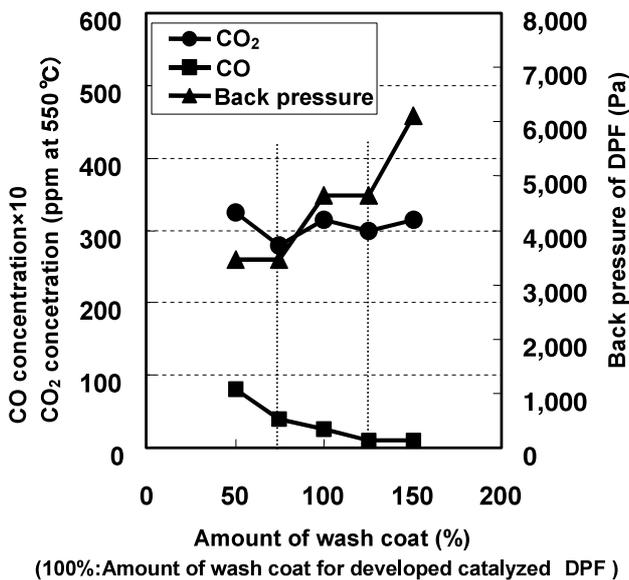


Fig.11 Relationship between the Amount of Wash Coat Loading and Back Pressure, PM Oxidation Performance

次に触媒担持型DPFおよびDPF担体のみの気孔径分布をFig.12に示す。触媒担持前後で比較すると, 気孔径分布に差はなく, 触媒が担体細孔内部に良好に担持されており, 大きな気孔の閉塞を生じていないことが推測された。

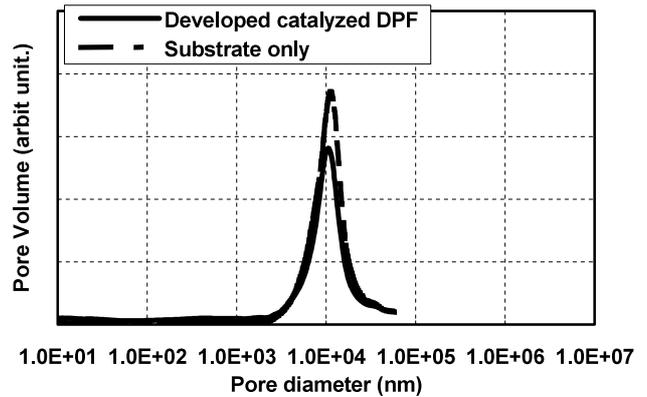


Fig.12 Pore Radius Distribution of Developed Catalyzed DPF

Fig.13に, 触媒担持型DPF内部の触媒担持状態を解析するために, 触媒担持型DPFの壁断面のEPMA分析結果を示す。分析を実施した元素Eおよび元素Fは, 偏析や担持されていない箇所等はなく, 壁の気孔内に均一に分散しているとともに, 気孔の閉塞は見られなかった。以上のことから, 触媒の担持状態は良好であることを確認した。

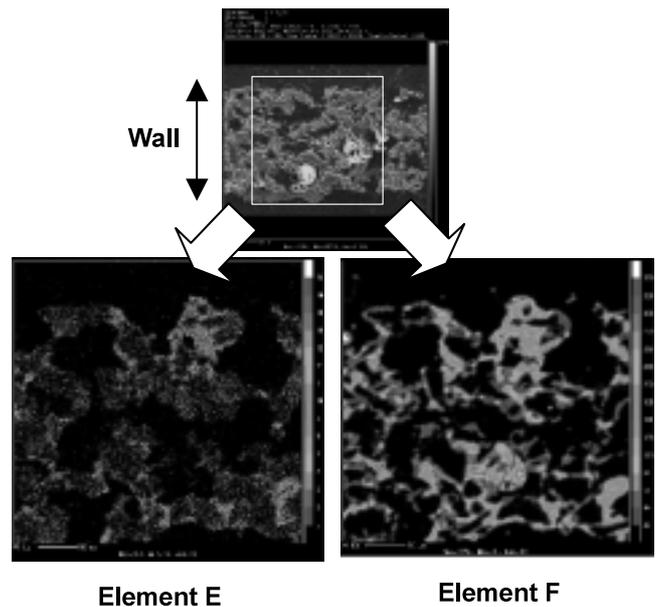


Fig.13 EPMA Results of Catalyzed DPF Cross Section

4.4 担体耐久性

今回採用したSiC製DPF担体は, SiCと金属Siの複合体からなり, SiC結晶はSiにより結合されている。このDPFは, 少ないIO₂濃度のガス雰囲気では, SiCおよびSiが酸化され,

SiO₂ガスが生成し、これが酸化され、ファイバー状のSiO₂が形成される。この現象が開始する温度は、触媒担持されている場合は、されていない場合に比較し、約100 低下すると報告されている⁽³⁾。

そこで、カーボン堆積量、酸素濃度および温度を変化させた時の担体の状態変化について検討した。評価は、開発した触媒担持型DPFに10g/Lのカーボンを堆積させたサンプルをガス流通床内に設置し、温度と酸素濃度を変化させて行った。Fig.14に触媒担持型DPF壁断面の試験前後の外観を示す。その結果、実使用を想定した条件において、担体の反応による変化等は起きていないことが確認できた。

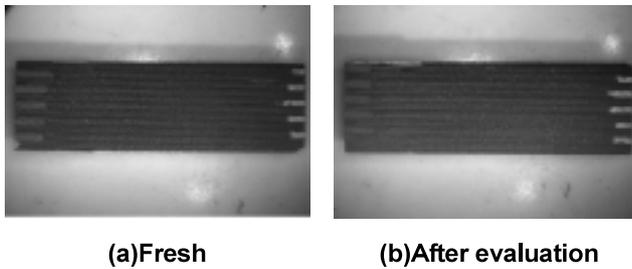


Fig.14 Photographs of Catalyzed DPF Cross Section

4.5 実機でのPM燃焼評価結果

前述した仕様で検討した触媒担持型SiC製DPF担体の実車耐久前後の実機でのPM燃焼性能の評価を行った⁽²⁾。その結果を、Fig.15に示す。80,000km耐久後においても90%以上のPMを低減しており、触媒および担体に問題ないことが確認できた。

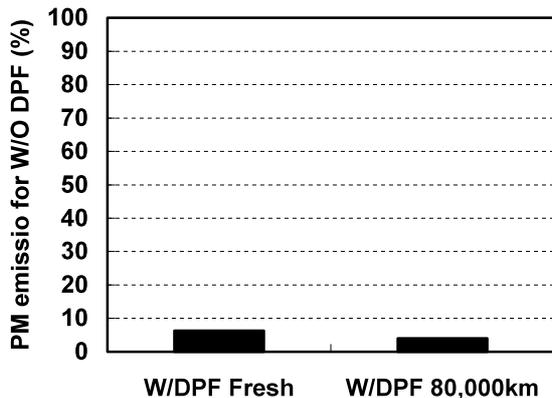


Fig.15 Exhaust PM Emission After Durability Test

5. まとめ

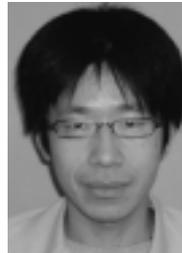
小型商用車に搭載可能なコンパクトサイズで、自動車NOx・PM法に適合する触媒担持型SiC製DPFの実用化を目的に、DPF担体仕様および触媒仕様を検討した。その結果、低い背圧と優れたPM燃焼性能および高い耐久性を有

する触媒担持型DPFを開発することができた。

参考文献

- (1) 岩本正和監修：環境触媒ハンドブック，東京，エヌ・ティー・エス，p.495（2001）
- (2) 松江浩太ほか：新型ボンゴ用触媒担持型DPFシステムの開発，自動車技術会，学術講演会前刷集No.22-04 20045107，p.13-16（2004）
- (3) S. Ichikawa, et al. : Durability Study on Si-SiC Material for DPF⁽²⁾, SAE paper, 2004-01-0951（2004）

著者



藤田弘輝



原田浩一郎



對尾良則



高見明秀