

## 電界トラップと触媒を用いたディーゼル排気ガスの浄化実験

### Purification of Diesel Exhaust Gas Using Reducing Catalysers

渡辺茂男\* 佐田栄三\* 比嘉俊太郎\* 内田悦行\* 林 二一\* 太田 洋\*  
山本哲夫\*\* 木下勝晴\*\*\* G.Touchard\*\*\*\*

S. Watanabe\*, E. Sada\*, S. Higa\*, Y. Uchida\*, N. Hayashi\*, H. Ohta\*,  
T. Yamamoto\*\*, K. Kinoshita\*\*\*, G. Touchard\*\*\*\*,

**Abstract:** Diesel engine exhaust gas is known to be one cause of photochemical smog, which is so damaging to city environments. However, because of its high thermal efficiency and economic advantages, the diesel engine is not easily dispensable. The authors have previously conducted a series of experiments to assess the purifying effects of a diesel gas purification device employing an electric trap. It has been confirmed that an extraction rate of 60 ~ 75 % for black smoke can be achieved using this apparatus. But the extraction effect for nitrogen oxides (NOx) is insufficient if the electro-trap device is used on its own. To improve its performance, experiments have now been undertaken using the same device in combination with various types of attached catalysers to oxidise and remove the nitrogen in the exhaust gas. Utilising a commercial 3-way catalyser, it proved difficult to maintain the gas at a suitable temperature, so that no outstanding result could be obtained. Nor was any significant result observed from the use of an ozoniser. However, with a zeolyte catalyser, it was possible to achieve a NOx reduction of 20 ~ 30 %. This latter experiment is reported in the present paper.

#### はじめに

近年の大気汚染は悪化の一途をたどっている。特に大都市部での大気汚染は重要な社会問題となっている。ディーゼル機関は熱効率もよく経済面から考えても大変有利で、性能の良い内燃機関である。しかし、ディーゼル排気ガスは、ガソリン排気ガスに比べ、窒素酸化物(NOx)の排出量では約2~20倍、黒煙微粒子では約30~100倍であると言われている。これまで、NOx低減のためエンジン部分での改善がおこなわれてきた。しかしさらに厳しい規制を満たすための、有効な改善法は見受けられない。黒煙については環境庁国立環境研究所が実施したマウス実験(ディーゼルエンジンから排出された黒煙投与)では、0.6mg与えれば半数が死亡し、0.9mg以上ではすべて死亡という報告<sup>1)</sup>もある。一方、NOxに

\* 愛知工業大学

\*\* 通商産業省工業技術院名古屋工業技術研究所

\*\*\* 中日本自動車短期大学

\*\*\*\* Universite de Poitiers (FRANCE)

については、大気中に存在する濃度が150PPM以上の場合、致死的な影響を与え、300PPM以上では胸やけ、喉の痛みの後、肺水腫で死亡するという報告<sup>2)</sup>もある。これらを考慮した場合、ディーゼル排気ガス浄化は早急に解決しなければならない問題であると考えられる。また排気ガス処理に触媒を用いることは、ガソリン車の例を眺めても大変有効であると考えられる。これまで筆者らは電界トラップ型サイレンサーを用い、排気ガス中に含まれる黒煙及びNOxの除去を行ってきた<sup>3,4)</sup>。筆者らの作製した電界トラップを用いると黒煙の60%以上を除去できることが確認できた。このことからガソリンエンジンに用いられている触媒がディーゼルエンジンにも十分使用できるものと思われる。

今回、筆者らは電界トラップサイレンサーと種々の触媒を用いNOx除去実験を行った。一般に排気ガスに含まれるNOxを減少させる方法には還元方法、酸化方法の二通りが考えられている。筆者らは還元方法として三元触媒、ゼオライトの実験を、酸化方法としてオゾンナイザーの実験を行った。ここでは各種触媒による窒素酸化物

の除去実験について報告する。

(1) ディーゼルエンジンの黒煙除去実験

電界中に電荷を持った黒煙粒子が存在すると、クーロン力とイメージホースの力を受ける。この二つの力の和と黒煙粒子の移動速度との和によって電界トラップ内部に捕集される。電界トラップは電気集塵装置と異なり、放電現象を利用していない。この装置によって、ディーゼル排気ガス中の黒煙微粒子は60%以上捕集される。今回用いた電界トラップ型サイレンサーの概略を図1に示す。また印加電圧を変化させた場合の黒煙捕集率を図2に示す。

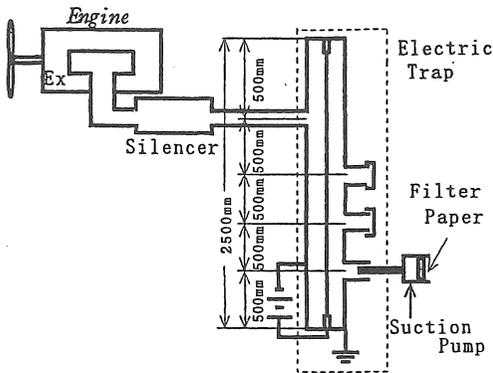


Fig. 1 Experimental apparatus for removal of black smoke

Table 1 Dimensions of engine

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Engine models             | LD20T・II           |
| Total piston displacement | 1952(cc)           |
| Combustion equipment      | Swirl chamber type |
| Piston Bore×Stroke (mm)   | 85×86              |
| Compression ratio         | 21.3               |
| Maximum output (PS/rpm)   | 79/4400(net)       |
| Idle running (rpm)        | 650                |

(2) 三元触媒による排気ガス浄化実験

三元触媒は、酸化反応と還元反応を同時に行なわせ、CO、HC、NOxの成分を浄化する構造とされている。これらの三成分を浄化するには、CO、H<sub>2</sub>、HCの還元性ガスとO<sub>2</sub>の酸化ガス濃度が適当量存在する必要がある、この条件を満たす空燃比

は非常に狭い範囲内である。この実験では市販の三元触媒を使用した。用いた実験装置を図3に示す。

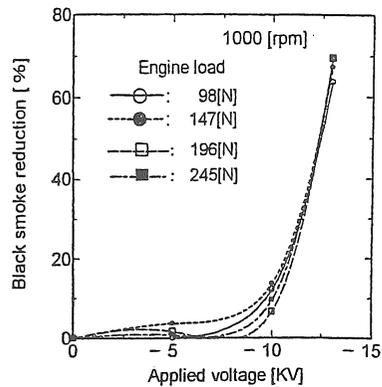


Fig. 2 Extraction of black smoke using applied voltage

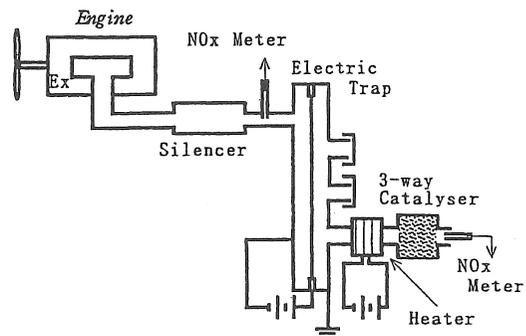


Fig. 3 Experimental apparatus for testing of 3-way catalyser

今回の実験では、排気ガス温度制御のためヒーターを使用した。その他の実験方法は黒煙除去実験と同じである。その後、排気ガスに含まれる NOxを島津製作所製のポータブル形 NOx分析計を用い、電界トラップ入り口と三元触媒の出口で計測した。実験結果の一例を図4に示す。実験結果を眺めると、NOx低減率が負の値を示す場合も確認された。ガソリンエンジンは空気と燃料の混合量(空燃比)を14.7に保っているが、ディーゼルエンジンでは空気の量を一定に保ち燃料の噴射量を変化させる構造である。したがって、空燃比を制御することは困難である。またディーゼルエンジンでは空燃比が一般に20~80の間で変化し、さらに排気ガス中には残存酸素も多く、触媒は酸化特性を示すものと考えられる。一般に市販の三元触媒は排気温度

が300℃以上で顕著な低減効果の現れる構造となつていて、今回の排気温度は120℃程度で、NOx低減効果を望むのは困難と思われる。排気温度を上昇させるためにヒーターを用いるとNOx濃度の変化することが確認できた。しかしこの場合でも排気温度は240℃程度で、顕著なNOx低減効果は見られなかった。これは三元触媒の使用可能な排気温度範囲にならなかったためと考えられる。またエンジン負荷を増すほどNOx低減率も高くなった。これはエンジン負荷が増すほど空燃比は低くなり、三元触媒の動作する空燃比に近づくためと考えられる。さらにエンジン回転数を増すとNOx低減率は低くなった。これは回転数を増すと排気ガス量も増し、触媒が適応できなくなったためと考えられる。

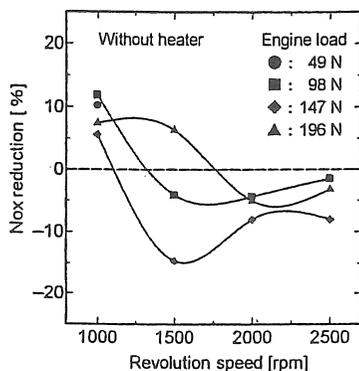


Fig. 4 Extraction of NOx using a 3-way catalyzer

### (3) ゼオライト (Cuイオン交換) 触媒による実験

三元触媒を取り除き、ゼオライト触媒を用いた。ゼオライトの化学組成はSiO<sub>2</sub> (91.7%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.23%)、Na<sub>2</sub>O (0.03%)である。このうちアルカリ系カチオンが比較的容易にイオンを交換する性質を持っていることも知られている。この特性を利用して、イオン交換法により触媒を作製した。実験方法は三元触媒の場合と同一である。実験装置を図5に示す。

NOx濃度は電界トラップ入り口とゼオライト触媒の出口で測定し、低減率を算出した。得られた結果の一例を図6に示す。NOx低減率は約24~33%という結果が得られた。回転数および負荷を可変してもNOxの低減率に変化は見られなかった。図7に窒素酸化物の還元メカニズムを示す。触媒では排気温度が重要な要素と考えられる。ゼオライト触媒の場合には250~500℃の温度が

必要と言われている。今回の実験では、触媒付近の排気温度は約90~160℃であった。この温度では触媒が十分動作しているとは考えられない。さらに高温で使用すればNOx低減率は増すものと考えられる。

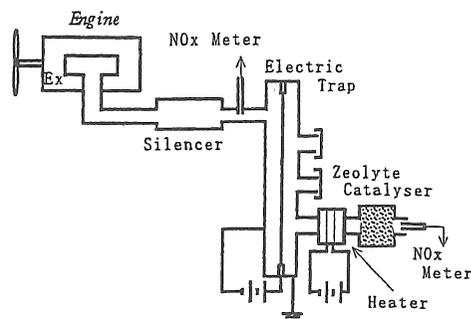


Fig. 5 Experimental apparatus for testing of zeolite catalyzer

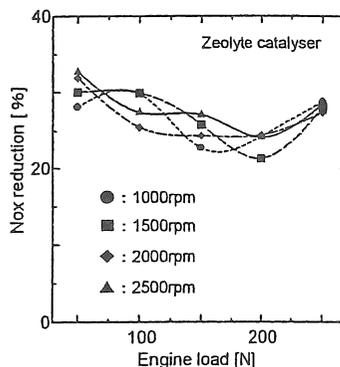


Fig. 6 Removal of NOx using a zeolite catalyzer

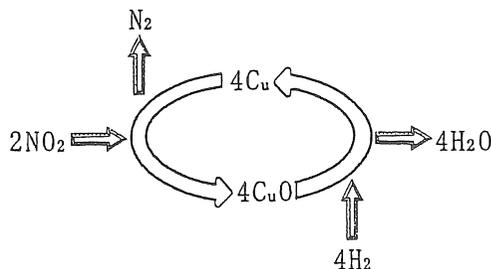


Fig. 7 Model of purification mechanism using a zeolite catalyzer

### (4) オゾンナイザーによる浄化実験

使用したオゾンナイザーは15 kV印加時に、400

PPMのオゾンが発生することができる。実験方法ではエンジンの回転数を一定に保ち、負荷を変えながら排気ガス中のNO<sub>x</sub>を測定した。実験装置を図8に示す。電界トラップ入り口のNO<sub>x</sub>濃度と出口のNO<sub>x</sub>濃度から低減率を算出した。実験結果の一例を図9に示す。実験結果を眺めると、

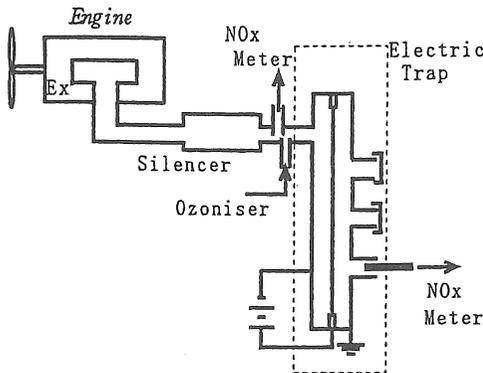


Fig. 8 Experimental apparatus for testing of ozoniser

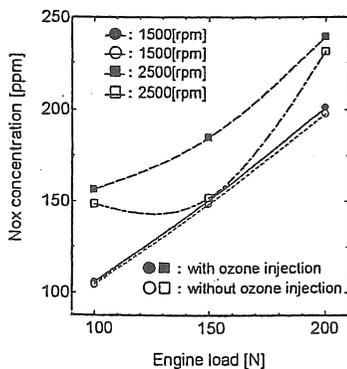
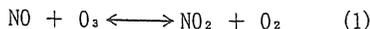


Fig. 9 Removal of NO<sub>x</sub> using an ozoniser

オゾンの有無に対してNO<sub>x</sub>濃度の変化はほとんど認められなかった。内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>の95%以上がNO、他の5%もほとんどがNO<sub>2</sub>であると言われているので、排気ガス中にオゾン(O<sub>3</sub>)を混入した場合、次の化学反応がおこっているものと考えられる。



また、NO<sub>2</sub>とオゾンの化学反応は次式と考えられる。



後者の化学反応が起こっているとすると、NO<sub>x</sub>計で観測できるはずであるが、今回は観測されなかったことを考慮すると、後者化学反応は起こっていないものと考えられる。以上の結果から、今回の化学反応は、前者のみと考えられる。

今回使用したNO<sub>x</sub>計はNOとNO<sub>2</sub>の総量を測定できる構造となっているので、より詳細な化学反応を確認する事は困難である。

#### (5) まとめ

ディーゼル機関は、黒煙微粒子の排出が多いので触媒の使用が困難とされてきた。我々はこの問題を解決するために電界トラップサイレンサーを設けた。実験結果から三元触媒を用いてディーゼル排気ガスを浄化することは技術的に難しい。これはディーゼルエンジンの空燃比が広範囲に変化することからも推測できる。またオゾンナイザーでディーゼル排気ガスを浄化することは困難である。これは上述した化学反応式からも推測できる。触媒は効果を発揮するため高温にする必要があり、エンジン直後に設置されることが多い。我々の実験装置は排気パイプと電界トラップが設置され、この影響で排気温度が低下し、触媒を最適な温度範囲に維持できなかった。したがってNO<sub>x</sub>低減率も向上しなかったものと考えられる。今後はヒーターの利用によって、排気温度を上げる必要があると考えられる。

#### (6.) 謝辞

この研究に対し、試料を提供されたTosoh Co. とSumial Sales Co. LTDに心から感謝いたします。

#### <参考文献>

- 1)日刊工業新聞：1992年1月22日、朝刊
- 2)長、他：NO<sub>x</sub>の化学 p.15 共立出版、昭53年
- 3)Watanabe, Suzuki, Kinoshita, Hayashi: The Use of an Exhaust pipe with Attached Electric Trap to Remove Black Smoke, 11th International Conference on Gas Discharges and Their Applications, Vol.2, pp.434-436, 1995.
- 4)Watanabe, Kinoshita, Hayashi; J.of Electrostatics Vol. 41&42, p.723-728, 1997.

この研究の一部は総合技術研究所「公募プロジェクト共同研究」の援助で行われた。またこの論文は Journal of Advanced Oxidation Technologies (Vol.2, No.2,1997) に掲載されたものをまとめた報告である。

(受理 平成11年3月20日)