

ディーゼル・エンジンの排出ガス浄化 (第2報, 電界トラップと触媒による排出ガス浄化)

木下勝晴・林 二一*1・渡辺茂男*2

1. はじめに

近年の大気汚染は悪化の一途をたどっている。地域的な光化学スモッグに始まり、地球規模的な酸性雨や地球温暖化、それらによる異常気象、さらに地球の砂漠化等が深刻な問題として懸念されている。

この大気汚染の主要因が化石燃料の大量消費（燃焼排出ガス）によるものと考えられる。その対策としては燃料消費量の抑制と有害ガスの低減をはかることが重要であり、早急に取り組まなければならない重要な課題である。

最近、大都市や発展途上国での大気汚染はかなりのスピードで進行し、非常に深刻な問題になっている。

ディーゼル・エンジンは内燃機関のなかでは熱効率が高く、地球温暖化の主要因二酸化炭素（CO₂）排出に関しては有利な省エネ型のエンジンではあるが、反面有害物質の黒煙微粒子の排出量はガソリン・エンジンの約30～100倍、窒素酸化物（NO_x）の排出量は約2～20倍¹⁾であると言われている。筆者らの研究グループは、電界トラップ・サイレンサーを試作し、黒煙の排出を抑制し、またNO_xについてはディーゼル・エンジン用の触媒を試作し実験研究を行った。その結果を報告する。

2. 黒煙、NO_x

2-1 黒煙

ディーゼル・エンジンの黒煙は、燃焼火炎中の燃料粒が局部的に空気（酸素）不足の状態で高温高压に晒されるため燃料に脱水素反応が起こり、その中の炭素分が遊離固体化したもので、その中には発癌性物質（ニトロ・アレン、ベンゾ・ピレン等²⁾）が含まれ、環境庁国立環境研究所のマウスの実験では、0.6 mg与えたと半数が死亡し、0.9 mg以上では全数死亡という報告がある。

青森県立保健大学（嵯峨井勝教授）の研究グループはディーゼル排ガスをマウスに吸わせると、精子が減って生殖能力が低下し、次世代にも悪影響（奇形）がでたと報告している。³⁾ 財団法人結核予防会結核研究所と国立環境研究所により、ディーゼル車の排出する黒煙の微粒子が原因の

*1：愛知工業大学機械工学科教授・*2：愛知工業大学電気工学科教授

肺癌による死亡者は肺癌死数の9%強(4000~5000人/年)になり、特に千葉市(19.3%)、川崎市(18.4%)、埼玉県(18.2%)、東京都(16.3%)、愛知県(13.4%)と大都市やその周辺で高く最も低いのは北海道(3.1%)であると報告されている。⁴⁾ また、花粉症やアトピー性疾患の原因としてディーゼル黒煙が主要因と言われている。昨年の8月27日東京都は「ディーゼル車NO作戦」を開始し都内での不売買、不使用運動や軽油の優遇税制見直しの検討を行うと発表した。⁵⁾

そのディーゼル排出規制も厳しくなり、排出ガス低減対策第3次の答申では、新短期目標では、最高70%の低減率が掲げられ、新長期目標では更に50~80%の低減が求められている。⁶⁾

その対策として、燃焼改善、超高压燃料噴射(150 MPa以上:粒子の微細化、到達距離)等が考えられ実施されている。その反面NO_xの増加に対して、その対処方法(パイロット噴射、噴射時期・噴射量を電子制御化し出力、燃費、排ガスの最適化)が考慮されているが、これに加えて触媒を装着する方向に研究が進められている。

2-2 NO_x

NO_xは土壤中に棲息する微生物や生物界の窒素循環サイクルより放出されるもの等自然界に存在するものに加えて燃焼によって大気中の窒素分子が高温の状態では活性化され酸化反応(NO)が起り生成されるものがある。このうち燃焼(エンジンの燃焼)によって生成されるものの割合が増加傾向にあり、これが炭化水素との共存下で紫外線を受け光化学スモッグの発生となった。

人間がNO_xの暴露によって影響を受けるのは150 ppm以上で、300 ppm以上の高濃度では喉の痛み、胸やけの後、潜伏期を経て呼吸困難、チアノーゼが起り肺水腫で死亡すると言われている。⁷⁾ このNO_xやSO_xは酸性雨の要因(硝酸、硫酸)でもあり、日本の酸性雨の全国平均はPh 4.7~4.9(平成10年)になり、ヨーロッパと同レベルに達した、中でも広島県の一部では最高Ph 4.4を、新潟県、大阪府の一部ではPh 4.5を記録している。⁸⁾ これは日本の森林、河川、水田等の農産物にも深刻な問題で、その低減対策は急務であるが、これは周辺国よりの飛来(夏期は台湾、中国東南地方、冬季は朝鮮半島、中国東北地方⁹⁾)もあり国内問題だけでなく、世界的(地球的)規模で対策を検討しなければならない。

内燃機関においては、この黒煙とNO_xの生成は相反する関係にあり、その低減対策も、また、トレードオフの関係にあり、その対処方法に困難をきたしている。

3. 実験装置、方法

3-1 触媒

自動車の排出ガスは運転状態により、排出ガス量(流量)、ガス濃度、ガス温度等が変化する。触媒反応の基本因子である、濃度・空間速度・温度の変化が激しく、しかも触媒は激しい振動下で更に、強いパルス波のガス流体を処理することが要求される、また、燃料、潤滑油の添加物により生成される不純物が触媒毒として作用するので、通常の化学プロセス用触媒のように比較的、反応条件の一定した理想に近い状態で使用されるものとは異なり、特殊な条件下使用されるため、

自動車用触媒の設計，作製は容易でなく，さらに，高効率，長寿命（耐被毒耐熱性，機械的強度）経済性，安全性などの項目が充分満足されていなければならない。

3-2 ゼオライト系触媒

ガソリン・エンジン用触媒はCO，HC，NO_xを同時に反応する三元触媒が開発され，一応それなりの成果を上げている，しかしこの三元触媒はウインドと呼ばれる，ごく狭い範囲の空燃比（理論空燃比）において反応（活性）し，GDIに代表される超稀薄燃焼のガソリン・エンジンやディーゼル・エンジンのように空気（酸素）過剰下の燃焼では，その性能は発揮されにくいそこで吸着性能（吸着・反応）の高い触媒，ゼオライト系触媒が注目され，研究されている。分子と同程度の大きさの均一な細孔入口を有する多孔性物質は，その細孔入口を通過できる大きさの分子を吸着する，「分子ふるい」作用を示す。分子ふるい作用を示す代表的な物質にゼオライトがある。¹⁰⁾

本実験に使用したゼオライト触媒はイオン交換法により作製した。蒸留水とモルデナイトを混合し，この中に塩化第二水和物を溶解させた。この溶液を，12時間攪拌し，濾過後洗浄した。濾過物を100℃で，5時間乾燥し，得られた粉末を蒸留水とともに直径5mmのアルミナ球に塗布した。さらにこの球を100℃で12時間乾燥し，電気炉により，500℃で2時間焼成し作製した。

3-3 実験装置

エンジンの排気系に電界トラップ・サイレンサを接続し，その後方に触媒コンバータを装着，サンプリング・ガスは電界トラップの前方と触媒の後方よりサンプリングする。（図1）

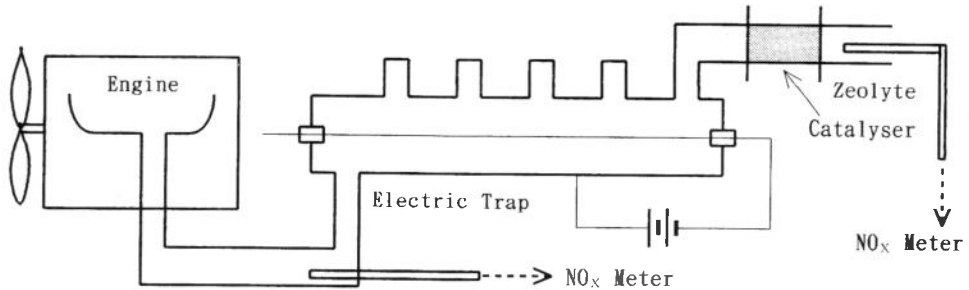


図1 実験装置

3-4 実験方法

エンジン暖機後，渦電流式動力計により，エンジン負荷・回転数を制御し，電界トラップ・サイレンサに電圧を5kV~20kV印加しそのときのNO_x濃度を電界トラップ・サイレンサの前部と触媒通過後よりサンプリングし，島津製作所製のポータブルNO_x分析計（NOA-305型）を用いて測定した。

表1 エンジン主要諸元

エンジン型式	LD 20 T・II
排気量 (cc)	1952
燃焼室形状	渦流室式
内径×行程 (mm)	85×86
圧縮比	21.3
最高出力 (ps)	70/4400

実験に使用したディーゼル・エンジンは日産自動車(株)製のLD20型を用いた。主要諸元は表1に示す。表2に今回実験に使用したゼオライト触媒の組成を示す。このゼオライト触媒の原料は、(株)東ソより提供頂いたものである。

表2 ゼオライト組成

物質名	H-Mordenaite
記号	H S Z-640HOA
外観	Powder
SiO ₂ (wt %)	91.7
Al ₂ O ₃ (wt %)	8.23
Na ₂ O ₂ (wt %)	0.03
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	18.9

4. 実験結果

4-1 ガソリン・エンジン用三元触媒

三元触媒は、酸化反応と還元反応を同時に行なわせ、CO、HC、NO_xの成分を浄化する構造といわれている、これらの三成分を浄化するには、CO、H₂、HCの還元性ガスとO₂の酸化ガス濃度が適当量共存することが必要で、この条件を満たす空燃比は非常に狭い範囲内である。本実験は市販(ガソリン・エンジン用触媒)の三元触媒を(株)三五より提供を受け実験を行った。今回の実験では、排ガス温度制御のためヒータを使用した。

ガソリン・エンジンの場合は空燃比を三元触媒のウインドーと言われる、理論空燃比付近(14.7)に維持できるが、ディーゼル・エンジンでは空気量をほぼ一定に保ち燃料の噴射量を変化させる構造であり、空燃比を制御することは困難である。またディーゼル・エンジンの空燃比は一般に20~80の間で変化し、さらに排ガス中には残存酸素も多く三元触媒の反応(活性)は悪い。一般に市販の三元触媒は反応(活性)温度が300℃以上で顕著な浄化効果が現れる構造となっているが、今回の排ガス温度は120℃程度でNO_xの低減効果は困難と思われる。排ガス温度を上昇させるためにヒータを用いるとNO_x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ガス温度は、240℃程度で、顕著なNO_x低減効果は見られなかった。

これは三元触媒の使用可能(反応)な排ガス温度範囲にならなかったためと考えられる。(図2)

4-2 ゼオライト触媒(Cuイオン交換)

ゼオライトの化学組成を表2に示す、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。NO_x濃度は電界トラップ入口とゼオライト触媒の出口で測定し、低減率を算出した。結果の一例を図4に示す。

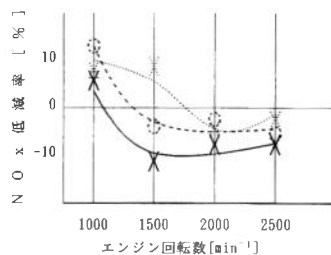


図2 NO_x低減率/エンジン回転数

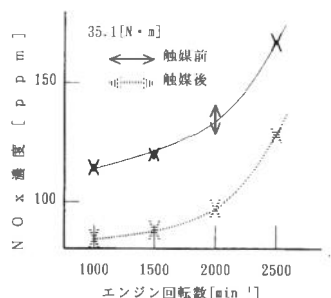


図3 NO_x濃度/エンジン回転数

NO_x低減率は約10~30%という結果が得られた。(図3, 4, 5)

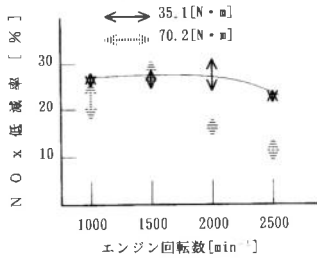


図4 NO_x低減率/エンジン回転数

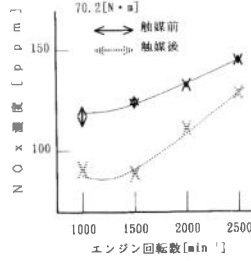


図5 NO_x濃度/エンジン回転数

触媒の入口に触媒保護の目的で装着した電界トラップの印加電圧を制御すると、電圧を15 kV以上でNO_xは減少する結果が得られた。さらに印加電圧の極性を変えても同様の傾向を示すことがわかった。(図6)

ゼオライト触媒を取除き、電界トラップのみの状態では、印加電圧を上げててもNO_xの低減率に変化は現れなかった。(図7)

このことからゼオライト系触媒の効果は確認できた。

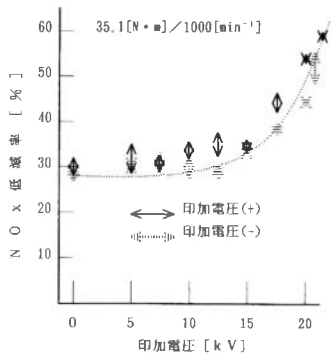


図6 NO_x低減率/印加電圧

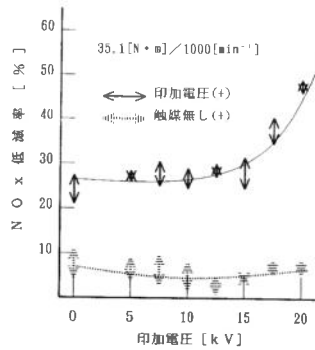


図7 NO_x低減率/印加電圧

5. 考 察

ガソリン・エンジン用、三元触媒はCO, HC, NO_xの酸化反応・還元反応を理論空燃比近傍で、高い活性を表すが、ディーゼル・エンジンのように燃焼ガス(排出ガス)中に残存する酸素分子の割合が多いとその活性が起きないことが、この実験でも確認された。(図2)

ゼオライト系触媒は酸素過剰の雰囲気中のディーゼル・エンジンの排ガスにおいても、その構造上(細孔), 吸着反応, 化学反応が確実に行われることが確認できた。

ディーゼル・エンジン用として有望な触媒であるゼオライトは、流入するガスに電界をかけるとNO_x浄化率(低減率)効果が上がることが確認できた。しかし、本実験では、15kV以上でその効果が顕著に表われた。排ガスに高電圧の電界をかけると排ガスに活性現象(電離化・イオン

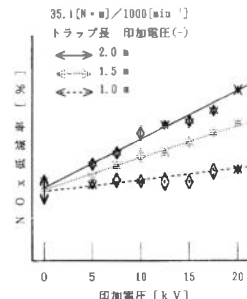


図8 NO_x低減率/印加電圧

化) が起き、触媒の反応を促進させるものと考えられる。(図9)

電界の場の大きさ、電界トラップの長さによって、NO_x低減率に差異が出ることも確認できた。(図8)

6. ま と め

ディーゼル・エンジンは、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。しかし今後ますます厳しくなる規制、環境を考えると、エンジン、燃焼室の改善燃料噴射系の改善での対策では限界があると思われ、本実験のようにシステムの組合せも今後の一方法になるものと考えられる。

排ガスに電界をかけることで、NO_xの低減率を30%から60%強の効果が、本実験では得たが、電界トラップ・サイレンサの大きさ・長さ、触媒の量・形状(現在はペレット)、触媒の装着位置、エンジンの容量(排ガス・量・流速)等の整合性の問題を今後さらに検討したい。

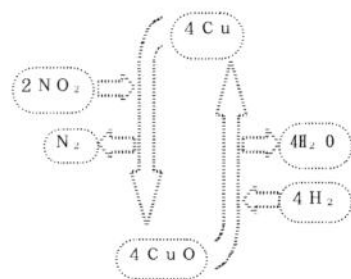


図9 還元サークル

7. 参 考 文 献

- 1) 村山 正, 常本秀幸;自動車エンジン工学・山海堂, 1997 P.139
- 2) 久松由東;大気環境学会誌・第33巻第4号, 1998 P. A77~A81
- 3) 中日新聞;1999. 7. 8 朝刊
- 4) 中日新聞;1999. 9. 29 朝刊
- 5) 中日新聞;1999. 8. 28 朝刊
- 6) 自動車セミナー:(株) 交文社, 1999 (通巻第438号) p. 5~10
- 7) 長 哲郎, 佐藤 伸 他;NO_xの化学・共立出版, p.11~17
- 8) NHKニュース:1999. 3. 19 (テレビ・ニュース7:00~am)
- 9) 市川陽一;大気環境学会誌・第33巻第2号、1998 p. A9~18
- 10) 八島建明, 難波征太郎, 小野嘉夫;化学総説「触媒設計」・(株) 日本化学会 p100
- 11) K. Kinoshita, S. Watanabe, N. Hayashi, Y. Uchida, G. Touchard; Journal of AOTs, Vol. 2 No. 2, P. 278 - 282, 1997