

学位論文題名

Exhaust Gas Purification with NO_x Catalyst in Oxygenated Fuel Diesel Engine

(含酸素系燃料を用いたディーゼルエンジンの NO_x
還元触媒による排気ガス浄化に関する研究)

学位論文内容の要旨

化石燃料の大量消費は地球エネルギー資源の枯渇をもたらし、CO₂や NO_xの排出により環境問題を引き起こしている。今日それらの代替燃料として、アルコール燃料、天然ガス、DME、水素などが有望視されている。特にメタノールと DME は様々な資源から工業的に精製することできるため、今後の安定したエネルギー供給の立場から見ると、自動車代替燃料として最も有望であると言えるだろう。しかしメタノールと DME はクリーンな燃料として知られてはいるものの、NO_x、未燃メタノールや未燃 DME、またはホルムアルデヒド等の有害物質を排出するという問題が残されている。もちろん燃料過濃な状態でエンジンの運転を行えば、NO_x 排出の問題は三元触媒を用いることで大きく改善することが出来る。しかしリーンバーンはエネルギー効率を改善する上で非常に有効な手段である。リーンバーンエンジンを用いた場合、NO_x 排出量を削減する最も有効な方法の一つは、NO_x 還元触媒を用いることである。NO_x 還元触媒は主に NO_x 発生量の削減を目的として開発されているので、将来の NO_x 排出規制に適合するよう NO_x 還元触媒の利用は今後大きく増加していくことだろう。NO_x 還元触媒をメタノールや DME エンジンに適用した場合、未燃炭化水素やホルムアルデヒドのような排出物に着目する必要がある。特にホルムアルデヒドは人間にとって有害物質であり、また光化学反応性も有している。したがってメタノールや DME 燃料を用いた自動車では、メタノールと DME の酸化、およびホルムアルデヒド生成特性が NO_x 還元触媒を用いる上で重要な課題と言える。

本研究では、模擬希薄燃焼排ガスと実際の DME エンジン排ガスの触媒浄化作用について実験を行った。メタノール、DME、およびメタノールと DME の混合を模擬排ガスとして扱った。DME で駆動される実際の直噴ディーゼルエンジンでは、触媒による排ガス浄化作用を観察した。またこれらの触媒には白金触媒(Pt,Pd,Rh)、NO_x 還元触媒(Co,Sn)、純アルミナ触媒を用いた。

模擬希薄燃焼排ガスのメタノール削減特性、ならびに NO_x 還元触媒を用いたことによるホルムアルデヒドの生成を、酸化触媒を用いた場合と比較し考察した。その結果、NO_x 還元触媒でのメタノール削減温度は、酸化触媒を用いたときより 100℃ほど高くなることがわか

った。またホルムアルデヒドの生成温度領域は、NO_x還元触媒の方が Pt 触媒よりも高くなった。NO_x還元触媒を用いた場合、メタノールの酸化とホルムアルデヒド生成特性に及ぼす NO の効果は、酸化触媒を用いたときと同様、重要な因子であった。NO の増加に伴いメタノールの削減率は小さくなる一方、ホルムアルデヒドの生成量は増加する結果となった。また NO_x還元触媒を用いることで、大きく NO_xを削減できることがわかった。NO_x還元触媒と純アルミナ触媒では高温反応領域で多くの DME 生成が見られた。模擬排ガス中の NO は DME 生成に全く影響を及ぼさなかった。

DME エンジンの模擬排ガス実験では、Pt 触媒によってのみ 100%の酸化が可能であり、DME の酸化は低温領域で起こることがわかった。Pd、Rh、Co、Sn、純アルミナ触媒においては DME の削減は高温領域で起こり、その削減率は Pt 触媒と比較し小さくなった。またホルムアルデヒドや他の炭化水素は、DME の酸化過程では形成されなかった。しかし Co、Sn、純アルミナ触媒では、多量のメタノールとホルムアルデヒドの生成が見られた。

主に NO_x還元触媒は十分な酸素がある環境下で NO_xを削減するよう作られている。けれども選択的接触還元法において、その還元剤は主なパラメータである。本実験では還元剤の種類によって、等しい触媒温度でも NO_x削減率が変化する結果が得られた。また還元剤の濃度は NO_x削減に重要な役割を果たすことがわかった。

本研究の主題は、模擬排ガスによる浄化作用の結果を実際の DME エンジンに利用することである。DME で駆動される直噴ディーゼルエンジンは、炭化水素(THC)の総排出量が少なく、スス生成を伴わない燃焼をする。その上 NO_x排出量はディーゼル燃料を用いた場合と同等である。模擬排ガス実験で観察されたように、低い THC 排出量は触媒の NO_x削減効果を低減させてしまう。それゆえ NO_x発生量の削減を図るため、DME に CO₂とプロパンを混合する燃料改良技術を用いた。しかし混合燃料では NO_x削減量は小さく、CO や CO₂等の他の排出物が急激に増加する結果となった。

上述の排出物と模擬排ガスの実験結果を考察し、Co、Sn 触媒を用いて実際の DME エンジンによる排ガスの浄化実験を行った。排ガス中の DME 濃度を、触媒反応器の前で DME を付加することにより変化させた。これは本実験で重要なパラメータである。DME を付加しない場合、還元剤である未燃 DME が DME エンジンの排ガス中において極少量であるため NO_x削減量は小さいが、NO_x付加量を増加させるにつれ NO_x削減率も次第に大きくなり、十分に DME を付加するとその削減率は 90%程度にまで達する結果が得られた。400℃付近では触媒出口で無視できるほど微量の THC 排出が観察された。実際の DME エンジンの排ガス中でホルムアルデヒドが生成されるように、触媒通過後に生成された不特定の炭化水素の測定をするため、ガスクロマトグラフィによる排ガス分析を行った。最大 100 ppm のホルムアルデヒドが 200℃で形成され、高温領域(300℃から 400℃)ではホルムアルデヒドの生成は 20 ppm を下回る結果となった。

炭化水素を用いた NO_xの選択的接触還元法は、有望な排ガス浄化の方法である。本研究から、メタノールや DME で駆動されるディーゼルエンジンから排出される NO_xは、NO_x還

元触媒により除去可能であることが明らかになった。そして Co、Sn に代表される NO_x 還元触媒の利用は、含酸素系燃料を用いたディーゼルエンジンの排ガスから NO_x 発生量を低減する有効な手段であると結論できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 藤 獻 一
副 査 教 授 宮 本 登
副 査 教 授 菱 沼 孝 夫
副 査 助 教 授 藤 田 修

学 位 論 文 題 名

Exhaust Gas Purification with NO_x Catalyst in Oxygenated Fuel Diesel Engine

(含酸素系燃料を用いたディーゼルエンジンの NO_x
還元触媒による排気ガス浄化に関する研究)

エネルギーの多様化、環境適合性の向上を考慮し従来の石油燃料に替わる様々な代替燃料の研究が行われている。この中でメタノールおよび DME (ジメチルエーテル) は、その排気の清浄性や石油系燃料以外の様々な原料から工業的に生成可能であることなどの理由から自動車用代替燃料として大きな期待が寄せられている。これらの燃料の燃焼排ガスは基本的にクリーンであると考えられているが、近年の厳しい環境適合性への要求を考慮した場合、NO_x のさらなる抑制が残された大きな課題といえる。とくに、ディーゼル代替としてこれらの燃料を使用した場合には、すでに実績のある三元触媒を使用することは難しく、酸素雰囲気中の NO_x 還元触媒技術 (選択的接触還元法) に対する期待は大きい。しかし、その一方で、含酸素燃料、とくに DME は近年にわかに注目を集めている燃料であり、その排気処理に関する研究が十分になされていないのが現状である。

そこで、本研究は DME、メタノールといった含酸素系代替燃料を使用することを想定して、エンジン排ガス組成を模擬した模擬ガス反応実験、および実エンジン排ガスによる反応実験を通して、選択的接触還元触媒 (以下 NO_x 触媒) のこれらエンジン排ガスへの適合性を明らかにすることを目的としている。とくに、NO_x 触媒による NO_x そのものの還元特性ばかりでなく、実エンジンの運転条件とともに変化する排気温度・組成と NO_x 還元特性の相互関係、NO_x 触媒でのメタノール、DME をはじめとする未規制物質の浄化特性など、従来検討されていなかった点について、系統的に明らかにしようとしている。

第 1 章は序論であり、本研究の目的および自動車用代替燃料ならびに排気処理触媒に関する研究動向について記述している。

第 2 章は、本研究における実験装置、実験方法、および選択した触媒についての具体的な記述を行っている。

第3章は、メタノールを燃料とした希薄燃焼排ガスを模擬した調整ガスにより、触媒反応実験を行い、NO_x および未燃焼成分の浄化特性について検討を行っている。ここで重要な問題として指摘されているのは、NO_x 触媒を使用することで低温での未燃焼成分の酸化特性が低下するとともに、中間生成物であるホルムアルデヒドの生成温度領域が広がることである。この特性と、実エンジンの排ガス温度の比較から、低負荷あるいは冷始動時に予想される未規制物質排出の問題について指摘している。

第4章では、DME 燃料を想定した模擬燃焼排ガスによる触媒反応実験を行い、前章と同様、NO_x および未燃焼成分の浄化特性について検討を行っている。未燃焼成分としてDME が含まれている場合には、Pt などの貴金属触媒では極めて容易にこれらの成分が浄化されるのに対し、NO_x 触媒ではDME からメタノールの再合成やさらにそのメタノールが酸化する過程でホルムアルデヒドの生成が問題になることを見出している。NO_x の低減に関しては、還元剤としてDME 濃度に対する依存性が高いが、その濃度条件を整えば十分なNO_x 還元特性が得られることを示している。

第5章は、DME を燃料とする実エンジンの、燃焼改善によるNO_x 低減に対する取り組みを行った結果を示すとともに、エンジン運転条件と排ガス特性（排ガス温度、ガス組成等）の関連性を明らかにし、先の触媒反応実験との比較可能なデータを示している。また、DME がCO₂ ガス吸収特性の高いことに着目し、CO₂ 混合DME 燃料を用いた時のNO_x 低減効果について述べている。

第6章は、DME 燃料とプロパンの混合燃料というDME 燃料の新たな使用形態に関する検討を行い、とくにエンジン運転条件と排ガス特性の関連性を明らかにしている。

第7章は、第4章の検討結果に基づいて、触媒反応条件を設定したうえで、実エンジン排ガスの選択接触還元を実際に試みている。この実験は、エンジン排ガスの一部を抽出して行い、反応ガスに付加的にDME を加えることを可能としており、電子制御等による排ガス中還元剤濃度制御の効果をDME 排ガスについてはじめて確認している。この結果、本研究で採用したCo- γ Al₂O₃ を用いた場合、最大90%以上のNO_x 還元率が得られ、排気中に触媒被毒成分が含まれないことを考え合わせると、NO_x 触媒の利用がDME の排気浄化には極めて有望な手法であることを明らかにしている。

第8章は、本論文の結論であって、得られた結果および成果を総括している。

これを要するに、著者は含酸素燃料燃焼排ガスの排気低減技術、とくにディーゼル代替機関の排ガス特性とその触媒浄化技術に関する新知見を得ており、内燃機関工学、燃焼工学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。