

学位論文内容の要旨

申請者 能戸 正

ディーゼル機関から排出される NO_x および微粒子 低減に関する研究

近年、ディーゼル車の増加に伴って、環境保護の観点から、ディーゼル機関から排出される窒素酸化物 (NO_x) および微粒子 (PM) の低減が強く求められているが、NO_x と微粒子はトレードオフの関係にあるため、熱効率を低下させることなく燃焼室内での燃焼改善による同時低減は困難である。このため、燃焼室内で低減できない部分の NO_x は、排気過程で触媒による処理が必要となる。

しかし、排気過程で触媒を用いて NO_x を還元する場合、ディーゼル排ガスは過剰の酸素を含むため、ガソリン機関用の三元触媒を使用することができない。現在、過剰な酸素を含む排ガス中の NO_x の還元については、その一つとして、銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いる方法が試みられているが、その還元機構は明らかではない。この酸素過剰雰囲気での NO_x の還元機構を明らかにするためには、実験条件が常に一定で、かつ実際の排気状態が模擬可能な還元モデル装置による研究が必要である。

このようなモデル装置による NO_x の還元機構や燃焼室内における NO_x の生成過程を明らかにするためには、少量サンプルガスによる NO_x の測定法の確立が必要となる。現在、NO_x の測定方法として信頼性があるのは化学発光法 (CLD 法) であるが、この方法は連続測定であり、多量のサンプルガスを必要とする。このため、燃焼室内や小さなモデル装置による実験のように少量のサンプルガスしか採取できない場合には、NO_x の測定法としては適さない。

少量のサンプルガスで NO_x を測定する方法として、ガスクロマトグラフを用いた方法があるが、この場合には、ディーゼル機関で生成される NO_x の大部分は一酸化窒素 (NO) であるので、NO は非常に不安定な成分であることから、反応させて安定な物質に変換して測定する、いわゆる、身代わり分析を行うことが望ましい。

また、触媒を用いて NO_x の低減を行うためには、微粒子は燃焼室内での低減を図らなければならない。しかし、ディーゼル燃焼は、基本的には拡散燃焼であることから、微粒子の生成は避けることができない。このため、燃焼室内での微粒子の生成を抑制するためには、燃焼改善だけでなく、燃料側からの検討も必要となる。

本論文は、上述のような背景の基で、ガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x の測定法を開発し、NO_x 還元機構解明のためのモデル装置による実験において、この手法の適用によって NO_x 濃度の測定を行い、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合の NO_x 還元機構を明らかにした。

また、含酸素系燃料の一つとして、微粒子の低減と共に生涯 CO₂ の低減が可能となる植物油をエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにすると共に、熱分解装置による各燃料の熱分解過程から微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程を明らかにしたものである。

本論文は全 7 章から構成されており、第 1 章は序論であり、研究の背景ならびに目的について述べると共に、触媒による NO_x 低減に関する研究の動向、少量サンプルガスによる NO_x の測定法に関する研究の動向、ならびに微粒子低減に関する研究の動向について記述した。

第 2 章では、本研究での供試機関および供試燃料、各種ガス成分の測定装置、微粒子の測定、高速ガスサンプリング装置、燃焼解析法などについて記述した。

第3章では、少量サンプルガスによる NO_x の測定法として、採取ガスに一定量の酸素とアルコールを加えて、有機の炭素原子を有する亜硝酸エステルに変換し、水素炎イオン化検出器 (FID) 付きガスクロマトグラフを用いた測定方法 (FID 法) について論述した。

試作した NO_x 測定流路を示し、この試作流路で FID 法の分析および測定条件について論述し、少量サンプルガスによる NO_x 測定法として確立させた。

ディーゼル排ガス中の NO_x を、FID 法と CLD 法を用いて同時に測定を行って、FID 法は NO_x 測定法として十分信頼性があることを示した。しかし、ディーゼル機関の予燃焼室内のように、燃焼初期に亜硝酸エステルの溶出位置に高濃度の低沸点炭化水素が溶出する場合には、NO_x の測定が困難となる。このため、低沸点炭化水素に感度を示さない検出器を用いた NO_x 測定法を提案した。

第4章では、低沸点炭化水素に感度を示さない電子捕獲型検出器 (ECD) 付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x 測定法 (ECD 法) について論述した。

酸素ならびにアルコールが分析系に導入されると、ECD 内の放射線源を汚染する可能性があるため、両成分を分析系外に排出するための流路と一定量の試料を導入するための流路を試作した。この試作した流路を用いて、ECD 法での分析および測定条件について論述した。

さらに測定間隔を短縮するための流路を新たに試作し、この流路でディーゼル排ガス中の NO_x を ECD 法と CLD 法とで同時分析を行い、ECD 法が少量サンプルガスによる NO_x 測定法として精度ある測定法であることを示した。また、燃焼室内の NO_x の生成過程について述べると共に、短時間で NO_x 濃度を推定する方法についても触れた。

第5章では、試作した NO_x 還元装置を用いて実際の排ガスを模擬した雰囲気、触媒温度で NO_x 還元機構解明のためのモデル装置による実験を行い、ECD 法の適用により NO_x 濃度を測定することにより、酸素存在下で銀系触媒上でのエタノールによる NO_x 還元機構について詳述した。

酸素濃度、還元剤のアルコールの種類ならびに予熱温度が NO_x 還元率に及ぼす影響について述べた。この結果、酸素が存在すると NO_x 還元率は高くなり、エタノールは主としてアセトアルデヒドへ酸化され、酸素が存在しない場合には主としてエチレンへ分解されることがわかった。また、触媒温度が低い場合には、予熱温度の高いほうが NO_x 還元率は高く、これに対して触媒温度が高い場合には、予熱温度の低いほうが還元率は高くなることがわかった。

還元剤のエタノールにより NO_x は、エタノールがアセトアルデヒドへ酸化される際に、さらにアセトアルデヒドも還元剤として働き、アセトアルデヒドが分解および酸化される際に還元されることを示した。

第6章では、含酸素系燃料の一つとして植物油をメタノールでエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにし、さらに、微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程にも触れた。

最初にメチルエステル燃料の構成成分を明らかにし、次いでメチルエステル燃料を用いてエンジンを運転した場合の燃焼解析、運転条件を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性、排気黒煙、微粒子ならびに大気汚染防止法で定められた特定物質の排出傾向を軽油と比較して論述した。また、燃焼室形式の違いによる微粒子、可溶性有機物質 (SOF) ならびに固体状粒子物質 (Dry Soot)、特定物質の排出傾向を明らかにした。

メチルエステル燃料による微粒子の低減機構を明らかにするために、熱分解装置を試作し熱分解過程を詳細に検討した結果、メチルエステル燃料は、二重結合を多く含む燃料であることから二重結合のβ位の解離エネルギーが小さいため分解、環状化は進行するが、燃料分子中の酸素により多環化が抑制され、このことにより微粒子が低減することを明らかにした。さらに、特定物質の生成過程についても触れた。

第7章は本研究の結論であって、得られた結果を総括した。