

称号及び氏名	博士（工学） 吉田 恵一郎
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「プラズマを利用したディーゼルエンジン排気ガス 浄化に関する理論的・実験的研究」
論文審査委員	主査 山本 俊昭 副査 横山 良平 副査 吉田 篤正 副査 大久保 雅章

## 論文要旨

近年、中国、インド、ブラジルなどの工業中進国の経済発展は目覚しく、CO<sub>2</sub>ガス排出量の増大による地球環境の悪化や石油資源枯渇が懸念されている。そのため、熱効率の高いディーゼルエンジンが注目されており、自動車においても利用が広がりつつある。しかしディーゼルエンジンにはNO<sub>x</sub>や粒子状物質（PM）の排出量が多いという問題があり、これらを低減する必要がある。この中で、特にNO<sub>x</sub>はエンジンの燃料改善のみでは低減が困難であるため、効果的な後処理技術が必要である。ディーゼルエンジンの排気ガスNO<sub>x</sub>を浄化する際の課題は、10%以上のO<sub>2</sub>が共存する中で、NO<sub>x</sub>を窒素に還元するという点である。酸素濃度が高いため、ガソリンエンジンで使用されている三元触媒ではNO<sub>x</sub>を還元することが出来ない。そこで、現在、尿素水や燃料炭化水素を還元剤として排気ガスに添加して、還元触媒でNO<sub>x</sub>を窒素に還元する手法が研究されている。しかし、尿素水を用いる場合には、尿素水を供給するためのインフラ整備や、浄化装置内で発生するアンモニアの流出防止などの課題がある。また、触媒貴金属を使用する点も好ましくない。還元剤に燃料炭化水素を用いる場合には、触媒上に燃料の重質分が蓄積して性能が劣化するという問題もある。また、これらの触媒を使用するシステムには、共通して、軽負荷運転時やエンジン始動時には排気ガス温度が低いため浄化性能が十分に発揮されないという問題がある。また、燃料に含まれる硫黄による触媒被毒の問題も存在する。このようなことから、触媒を用いた従来技術は完全には満足できるレベルにない。

一方、本学位論文で取り扱うNO<sub>x</sub>処理方法では、窒素あるいは低酸素雰囲気中で非熱プラズマを用い、室温でNO<sub>x</sub>を窒素に還元する。非熱プラズマとは、電子のみが高いエネルギーを持ち、ガス分子は常温であるという非平衡状態のプラズマを目指す。そこで、排気ガスの中のNO<sub>x</sub>をモレキュラシーブ吸着剤によって一旦吸着して排気ガスから除去し、その

後、吸着剤に蓄積したNO<sub>x</sub>を窒素を流通しながら脱着させ、その際に作り出される窒素雰囲気中で非熱プラズマを発生し、NO<sub>x</sub>を窒素に還元して大気中に放出する。このように吸着、脱着、および非熱プラズマによる還元を繰り返すことで持続的にNO<sub>x</sub>処理を行う。このシステムでは、触媒を使用しないので、低温での性能低下や触媒被毒の問題は存在しない。

ところで、本システムでは、脱着時のNO<sub>x</sub>濃度は排ガス中の濃度よりも10倍以上に高濃度化することが出来る。そのため、非熱プラズマによる還元反応が高効率的に進行する可能性がある。また、NO<sub>x</sub>を脱着させる手法として、吸着剤を充填した吸着塔内で非熱プラズマを発生させても、NO<sub>x</sub>の脱着が生じるという現象が見出されている。これは、従来から用いられている加熱に寄る脱着（熱脱着）に対し、非熱プラズマ脱着と呼ばれている。非熱プラズマ脱着と熱脱着との違いは未だ明確には確認されていないが、これを用いて、シンプルかつ低温動作が可能なシステムを構築できる可能性がある。しかし、それとともに、エンジン排熱を利用した熱脱着も処理装置の消費エネルギーを節約するという観点から検討が必要である。

本学位論文では、これらについて、NO<sub>x</sub>処理システムの実用化に向け、実験的・理論的な研究を行った。

第2章では、まず非熱プラズマによるNO<sub>x</sub>還元処理の濃度依存性を調べ、高濃度化による化学反応の促進効果を把握した。その結果、約500ppmを境に、より高濃度では非熱プラズマによる窒素ラジカルの生成が反応律速であるのに対し、より低濃度域ではNO<sub>x</sub>と窒素ラジカルの衝突が律速であることを見出した。これは低濃度域では、反応器のエネルギー効率が低下することを意味する。また、NO<sub>x</sub>濃度が高いほど共存酸素による性能低下の度合いが小さいことがわかった。これらのことから高濃度化の有用性を確認することが出来た。次に、非熱プラズマ反応器の形態、印加電圧波形によるNO<sub>x</sub>処理性能（エネルギー効率）の違いを調べた。その結果、セラミック表面で非熱プラズマを発生させる沿面放電型反応器がエネルギー効率、実用性の面で優れていることがわかった。また、放電線を中心に持つ円筒形の反応器（ワイヤー円筒型反応器）にソーダガラスペレットを充填し、パルス高電圧を印加した場合の性能が特に優れていることがわかった。また、ワイヤー円筒型反応器にパルス高電圧を印加した場合の放電ストリーマの進展を数値シミュレーションによって捕らえた。数値シミュレーションの結果は電子温度について実測値とよく一致し、その妥当性を示すことが出来た。

第3章では、まず、本研究で用いられるNO<sub>x</sub>（大部分はNO）用の吸着剤としてのモレキュラシーブ13XのNO吸着機構について調べた。モレキュラシーブ13XはNO吸着が可能な数少ない吸着剤の一つである。その結果、モレキュラシーブ13Xは、環境内のO<sub>2</sub>とNOを13X上で結びつけ、NO<sub>2</sub>に近い状態に変換し安定化して吸着することを見出した。脱着は逆にNO<sub>2</sub>をNOに還元して脱着していた。次に、非熱プラズマ脱着と一般的な熱脱着の比較を行い、その違いを明らかにした。その結果、非熱プラズマ脱着の

場合はより低温で脱着が生じる事や、NOよりも強くモレキュラシーブに吸着しているNO<sub>2</sub>がより多く脱着すること、およびCO<sub>2</sub>が速やかに多量に脱着することがわかった。これらは非熱プラズマによる脱着が、単にジュール熱によって生じるのではなく、プラズマ特有の高エネルギー粒子によっても生じていることを示している。また、13Xが非熱プラズマ反応器中に充填されることで、NO<sub>x</sub>還元が促進されていることが判明した。さらに、モレキュラシーブ 13Xによる吸着と非熱プラズマを用いた脱着・還元を組み合わせることで持続的なNO<sub>x</sub>処理を行った。脱着後のプラズマ還元部には第2章での結果を生かしてソーダガラスペレットを充填した。その結果、250minに渡って250ppmのNO<sub>x</sub>をほぼ100%処理することが出来た。

第4章では、本システムを実際のエンジンへ適用する検討を行った。まずラボスケールで吸着、熱脱着・沿面放電素子によるNO<sub>x</sub>還元を用いて持続的NO<sub>x</sub>処理を行い、実現可能性を確認した。その後、200ccディーゼル発電機に適用可能な排熱回収器付き吸着塔、および沿面放電素子12本からなる非熱プラズマ反応器を製作し、その性能を調べた。その結果、約8時間に渡って排ガスNO<sub>x</sub>の50%を除去し続けることに成功した。脱着時の吸着剤温度は最高105℃であり、アイドリング時の排気ガス温度に相当する。このことから、本システムが従来からの触媒を用いる処理システムよりも低温で動作することが実証できた。

## 審査結果の要旨

本論文は、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化について、特に処理が困難なNO<sub>x</sub>の非熱プラズマ(NTP)による除去分解を扱ったものであり、以下の成果を得ている。

(1) 本研究のNO<sub>x</sub>浄化手法である吸着濃縮法において、NO<sub>x</sub>が濃縮されることで、NTPによって、より高効率に窒素に還元されることを示した。その中で、還元反応の濃度依存性を明らかにし、500ppmを境とした反応律速過程の顕著な違いを示した。また、各種のNTP反応器を比較し、ガラスペレットを充填した反応器、あるいは、沿面放電型反応器によって最も高効率にNO<sub>x</sub>還元が可能であることを示した。さらに、パルスストリーマ進展を数値シミュレーションで捉え、反応器内の電位、電子密度、電子温度の分布などを明らかにし、実験と整合性のある結果を得た。

(2) NO<sub>x</sub>吸着剤(モレキュラシーブ 13X)のNO吸着機構は酸素とNOの共吸着であり、脱着時はその逆反応であることを見出した。また、NTP脱着と従来からの熱脱着の違いを明確にし、NTP脱着が、より低温でNO<sub>x</sub>を脱着することを示した。各種NTP反応器のNTP脱着性能や13XのNO<sub>x</sub>還元反応に及ぼす効果を明らかにした上で、吸着、NTP脱着・還元を組み合わせることで持続的NO<sub>x</sub>処理を実験室レベルで成功させた。

(3) 熱脱着にエンジン排熱を利用するNO<sub>x</sub>処理システムを提案している。まず、ヒータによる熱脱着を用い、

