

触媒式自動車排気ガス浄化装置

Catalytic Converter for Automobile Exhaust Gas

笠間 良治*
Ryōji Kasama

飯島 敏樹*
Toshiki Iijima

中島 史登**
Fumito Nakajima

要 旨

自動車排気ガスは大都市において大気を汚染し、種々の公害問題に発展してきており、これにともなうその排気ガスの種々の浄化方法が検討されているが、ここでは触媒を利用した浄化装置について述べる。この触媒式排気ガス浄化装置に使用される触媒は、球状活性アルミナを担体とした貴金属系触媒で、一酸化炭素、炭化水素に対してそれぞれ 120°C, 200°C 以上の温度で酸化する活性を有し、これを使用した浄化装置は高度の浄化を必要とする特殊用途の車に十分適用できる浄化性能を有している。またその簡単な構造から、エンジンおよび車体の大幅な改造が困難な車にも適している。

1. 緒 言

自動車の排気ガスは、炭酸ガス、一酸化炭素、各種の炭化水素、窒素酸化物などを含む複雑な組成のものであるが、これらのうち一酸化炭素および各種の炭化水素は、空気を汚染し種々の害をもたらしている。これらの有害成分を少なくして無害化する方法としては、(1) エンジン機能を改良して放出量を少なくする方法、(2) 排気系で処理して無害物に変換する方法がある。(1) に対しては CAP (Cleaner Air Package) 方式、(2) に対しては空気噴射方式、直接火炎方式、触媒方式がある。われわれはこれらの各方式について研究開発を進めているが、本報ではこのうち貴金属系触媒を用いた触媒式排気ガス浄化装置についてガソリン車への適用を主体として述べる。

2. 触媒式浄化装置の概要

触媒式排気ガス浄化装置は、触媒を利用して一酸化炭素、各種の炭化水素を炭酸ガスと水とに変換して無害化するものである。この方法の特長は、比較的低温で有害成分を酸化することができ、かつ装置の構造が簡単なことである。触媒式排気ガス浄化装置は、図 1 に示すようにエンジンの排気系に装着され、二次空気を補給するエゼクタおよび触媒槽を内蔵するコンバータから構成されている。エンジンからの排気ガスは、エゼクタで適量の空気と混合し、反応室中の触媒槽を通過するときに酸化反応を行なわしめている。この浄化装置の機能上具備すべき条件は、

- (1) ウォームアップが迅速であること。
- (2) 浄化能力が高いこと。
- (3) エンジン性能への影響が少ないこと。
- (4) 小形軽量であること。
- (5) 浄化装置の発熱によって周囲に悪影響を与えぬこと。
- (6) 著しい騒音、悪臭を発生しないこと。

このような浄化装置において触媒は最も重要な役割を果たすものでその具備すべき条件は次のとおりである。

- (1) 低温活性がすぐれていること
- (2) 高温安定性がよいこと
- (3) 機械的強度がすぐれていること
- (4) 化学的被毒をうけがたいこと

このような触媒としては大別すると、(1) 貴金属系触媒と(2) 金属酸化物触媒とがあり、いずれも(2)、(3)の条件を満たすためにアルミナ、シリカ、マグネシアなどの耐熱性酸化物を担体とし

* 日立製作所多賀工場

** 日立製作所日立研究所 工学博士



図 1 触媒式排気ガス浄化装置系統図

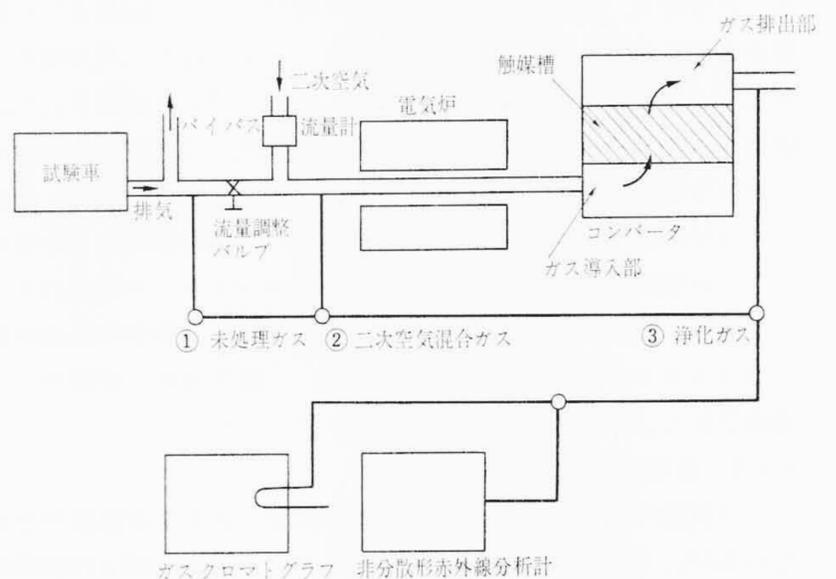


図 2 モデル試験装置

ている。本報ではアルミナを担体とした貴金属系触媒を使用した排気ガス浄化装置について、その性能に影響を与える空間速度 [Volume Hourly Space Velocity VHSV=(ガス流量 cc/h)/(触媒量 cc)], 触媒槽厚み, 二次空気量, 温度などの使用条件を変えてモデル試験器, 実車用浄化装置を使用して検討した結果について述べる。

3. 触媒式浄化装置の構造および性能

3.1 モデル試験器による浄化装置の各要素の決定

一般にコンバータは図 2 に示すように、排気ガスを導入しガス流速を減少させるガス導入部、触媒槽、および浄化ガスを排出する排出部から構成されている。この触媒槽に充てんされる触媒の活性とその容積は、本装置の性能を直接左右するものとして特に重要である。ある触媒を使用するとき、その対象とするエンジン排気量に対して十分余裕のある容積を使用すれば性能的にはもちろん良好なコンバータとすることができるが、車への装着時の寸法上の制約および触媒量の増加による価格上の問題が起こり実用的でない。したがってあるエンジン排気量およびそのエンジンの運転モードに対して最適の触媒容積を選ぶことが必要で、次に述べるモデル試験器によって検討した。

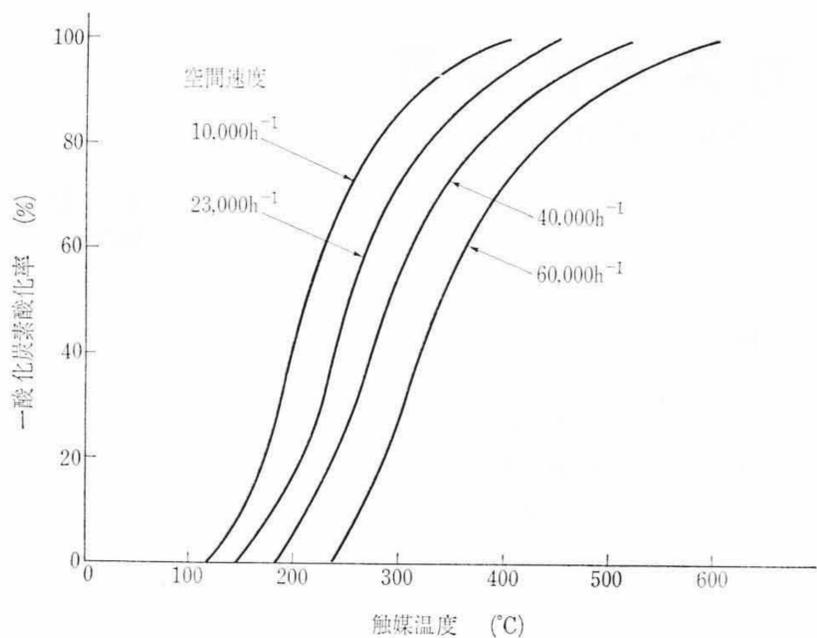


図3 触媒温度と一酸化炭素酸化率の関係

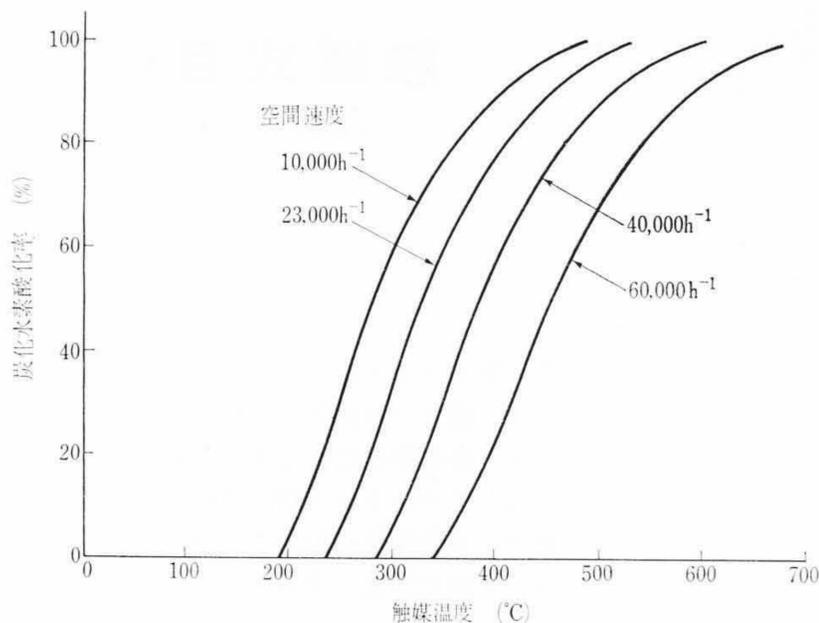


図4 触媒温度と炭化水素酸化率の関係

3.1.1 モデル試験器による試験方法

触媒活性の測定は通常浄化対象のガスである一酸化炭素または炭化水素に酸素、窒素を混合して反応管に送り、これを出たガスを分析して、その反応率を求める方法によっているが、コンバータの設計に際してはエンジンの排気を用いるのがより実用的であることを考え、図2の試験装置により検討した。試験車よりの排気ガス流量をバルブで調整し、流量計で計量された二次空気を混合し、この混合ガスを電気炉で加熱してコンバータに導入した。排気ガスの分析は、未処理ガスを①の位置で、二次空気を補給したガスを②の位置で、浄化ガスの分析を③の位置で行ない、それぞれの分析値からコンバータの酸化性能、酸素過剰率などを求めた。なお触媒槽の中心部の温度はアルメルクロメル熱電対を用いて測定した。排気ガス中の一酸化炭素、酸素、窒素の断続分析にはガスクロマトグラフを、炭化水素、一酸化炭素、炭酸ガスの連続分析には非分散形赤外線分析計を使用した。

3.1.2 空間速度と酸化率の関係

この試験の場合、排気ガスの一酸化炭素、炭化水素濃度をそれぞれ3.5%、300 ppmに調整して使用した。図3、図4は空間速度をパラメータとしたときの一酸化炭素および炭化水素の温度-酸化率曲線を示したものである。いま空間速度 10,000 h⁻¹ の場合を見ると、一酸化炭素は120°C以上で酸化を始め、200°Cで急激に反応し、400°Cで完全に酸化され、空間速度が大きくなるにしたがい酸化率は低下している。しかし自動車に浄化装置を取り付けた場合、浄化装置にはいる排気ガスの温度は150°C以上となり、また、触媒層の温度は一酸化炭素、炭化水素などの反応熱によって500°C程度の温度となるので、空間速度 40,000 h⁻¹ でも完全に酸化されることになる。したがってこの触媒を浄化装置に用いた場合、反応は十分効果的に進行するものと言える。つぎに炭化水素について見ると、空間速度 10,000 h⁻¹ の場合、200°C程度より反応を始め、500°Cで完全に酸化されている。前述のように、触媒の温度は、500°C程度になるので、空間速度 40,000 h⁻¹ の場合でも、90%近く酸化されることがわかる。この結果からこの種浄化装置を設計するには、空間速度を 40,000 h⁻¹ 程度にとるのが適当であると考えられる。

3.1.3 触媒槽厚さと酸化率の関係

図5に同一空間速度で触媒層の厚さを変えた場合の、温度-一酸化炭素の酸化率を示した。この図からわかるように、触媒層の厚い場合のほうが、若干良い酸化率を示している。これは同一空間速度でも、触媒層が厚い場合には排気ガス流速が大きくなるので、触媒粒子に接するまでの時間が短くなり、その結果として酸

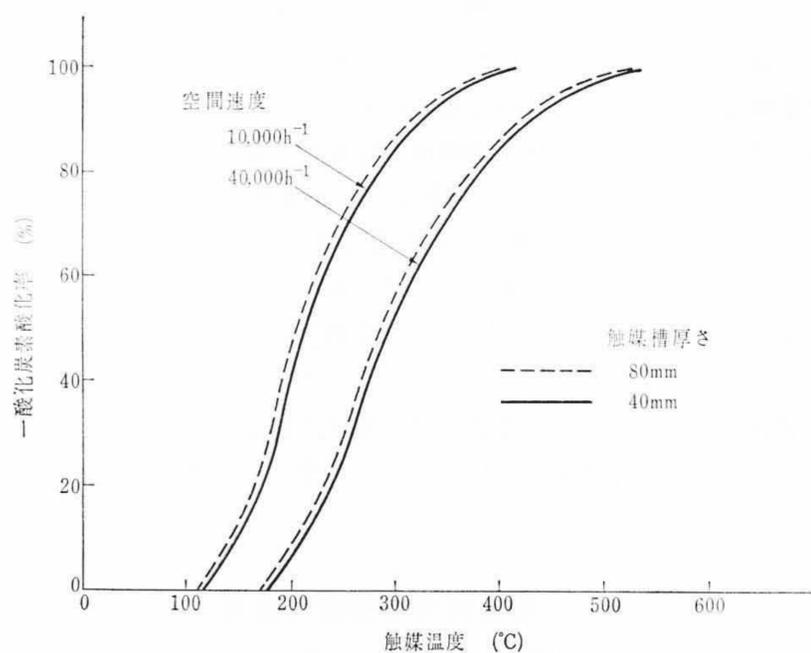


図5 触媒層厚さの影響

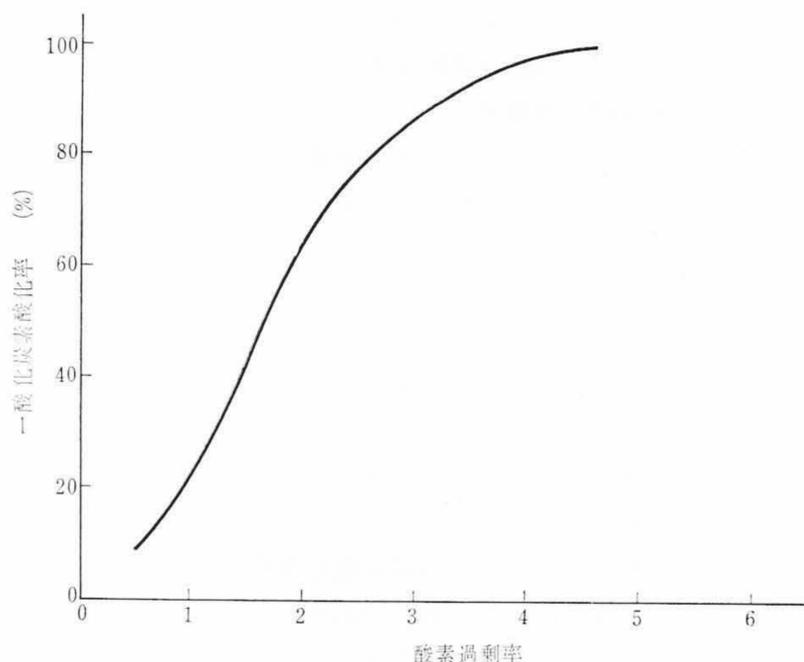


図6 酸素過剰率と一酸化炭素酸化率の関係

化率が良くなるものと考えられる。しかし層の厚さの酸化率に及ぼす影響は、それほど大きくなく、むしろ触媒層の圧力上昇の結果エンジン性能の低下の面から、層の厚さはおさえられる。

3.1.4 酸素過剰率と酸化率の関係

二次空気を変えた場合の一酸化炭素に対する酸素過剰率と酸化率の関係を図6に示す。理論的には酸素過剰率が1で、完全に酸

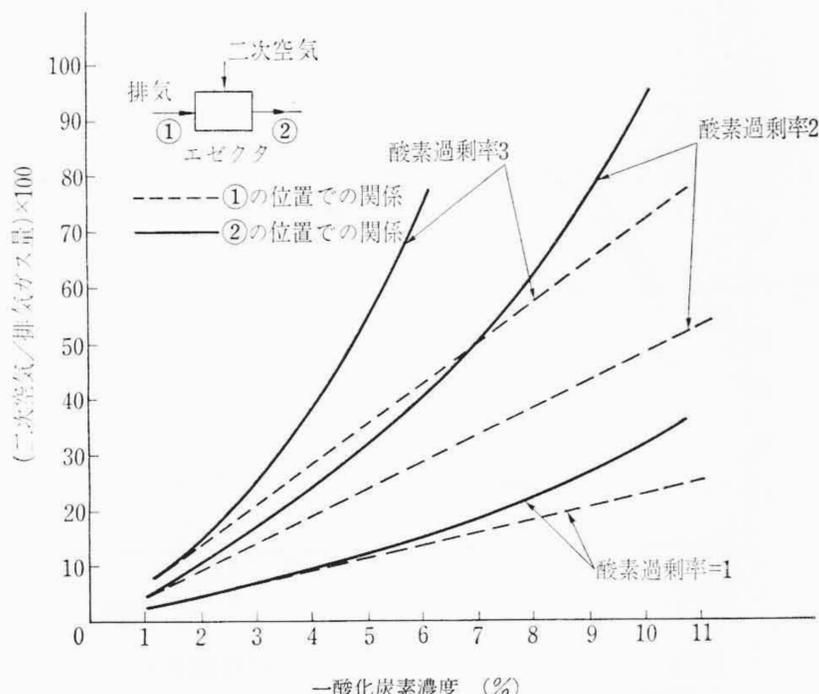


図7 一酸化炭素濃度と二次空気量，酸素過剰率の関係

化が行なわれるはずであるが、実際にはこの図からわかるように、排気ガス中の一酸化炭素および炭化水素濃度が低いため100%酸化するためには約4程度の酸素過剰率が必要である。ここで実際にコンバータを車に装着し排気を浄化する場合、酸素過剰率および二次空気量がどの程度必要であるかについて考えてみる。いまエゼクタに対して、

- V_e : 排気ガス量
- p_o : 排気流入側における酸素濃度
- p_{co} : 排気流入側における一酸化炭素濃度
- p_{HC} : 排気流入側における炭化水素濃度
- V_a : 二次空気量
- P_o : 二次空気の酸素濃度
- p'_{co} : 排気吐出側における一酸化炭素濃度
- p'_{HC} : 排気吐出側における炭化水素濃度

とすれば、一酸化炭素および炭化水素を酸化させるための酸素量は、近似的に次式で表わされる。

$$p_o V_e + P_o V_a = \left(\frac{1}{2} p'_{co} + 9.5 p'_{HC} \right) (V_e + V_a) \dots\dots\dots (1)$$

ただし炭化水素は、ヘキサン C_6H_{14} で代表させた。この式で求められるのは酸素過剰率1の場合である。いま酸素過剰率を n 、そのときの二次空気量を V'_a とすれば、

$$p_o V_e + P_o V'_a = n \left(\frac{1}{2} p'_{co} + 9.5 p'_{HC} \right) (V_e + V'_a) \dots\dots\dots (2)$$

となる。一般に一酸化炭素濃度の大きい走行条件では、炭化水素濃度は比較的小さいので、これを省略し式をまとめると、

$$\frac{V'_a}{V_e} = \frac{\frac{n}{2} p'_{co} - p_o}{P_o - \frac{n}{2} p'_{co}} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここに p_o は排気ガス中の酸素濃度であるが、この値は0.1~1%程度で二次空気に比較して小さいので、ここでは酸素はすべて二次空気から補給されるものとし、酸素過剰率を補助変数として、 p'_{co} に対する V'_a/V_e の関係を示すと、図7の実線のようなになる。またエゼクタ①の位置における一酸化炭素濃度 p_{co} と V'_a/V_e の関係を示すと、図7の破線のようなになる。ここに $p_{co} = p'_{co} (1 + V'_a/V_e)$ である。図6および図7の結果を用いてその車の排気濃度および必要酸化率から、排気ガス量に対する二次空気量の値をほぼ定めることができる。通常この値は約20%以上に

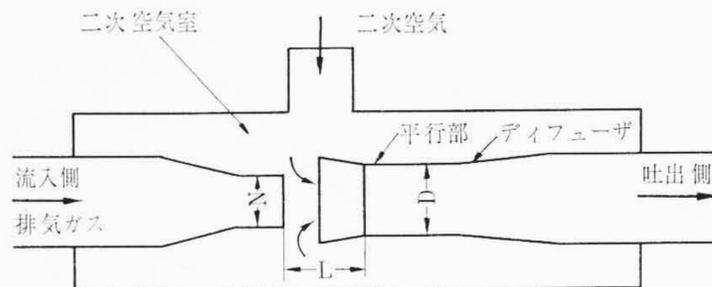


図8 エゼクタ原理図

表1 ノズル径 N とディフューザ平行部径 D の組合せ

ノズル径 (mm)	$N_1=15$	$N_2=20$	$N_3=25$
ディフューザ平行部径 (mm)	$D_1=25$	$D_2=29$	$D_3=33$

とられている。

3.2 エゼクタ

3.2.1 エゼクタの構造

排気ガス中の可燃成分を燃焼させるためには前述のように、排気ガスに適量の二次空気を導入し排気ガスと混合させてコンバータに入れることが必要である。その方法としては空気圧送用のコンプレッサを用いるか、またはエゼクタを用いる方法が考えられるが、本浄化装置では構造が簡単でしかも装着の容易なエゼクタを採用した。図8はエゼクタの原理図を示すものである。排気ガスがノズルより高速の噴流となり噴出すると、二次空気室に負圧を生じ、この負圧と排気ガスの粘性により二次空気が引きずられ、排気ガスと一緒に平行部にはいる。この部分で排気ガスと二次空気は混合され、ディフューザにより漸次速度が落ち圧力が高められコンバータにはいる。このエゼクタにおいて二次空気の吸入量は、ノズルよりの噴出速度、ディフューザ平行部断面積とノズル出口面積との比、ノズル先端より平行部入口までの距離 L に影響される。これらの影響を調べるために、表1に示す組合せで試験した。

3.2.2 エゼクタの性能

(a) ノズル径

二次空気は流入空気がノズル先端より高速で噴出することにより生ずる負圧 (P) で吸入される。このノズル先端の負圧 (P) は、空気流速 (v) により決定されるが、この負圧の大きさは流速の2乗に比例するので

$$P = c_1 v^2 \quad \text{ただし } c_1 \text{ は定数}$$

となり、また二次空気量 (V_a) は負圧の平方根に比例するので

$$V_a = c_2 \sqrt{P} = kv \quad \text{ただし } c_2 \text{ は定数 } k = \sqrt{c_1} c_2$$

となり二次空気量は先端流速に比例関係にある。

図9にノズル径と二次空気量の関係を、図10にノズル径と圧力上昇の関係を示す。

(b) ノズル先端径とディフューザ平行部径との関係

図9にはまたノズル径 N_1, N_2, N_3 とディフューザ平行部径 D_1, D_2, D_3 との組合せ時の流入空気量と二次空気量との関係を示してあるが、ノズル径 N_1, N_2 に対してディフューザ平行部径はそれぞれ、 D_1, D_2 が適していることがわかる。

(c) ノズル出口からディフューザ平行部までの距離の影響

図11はノズル出口からディフューザ平行部入口までの距離 (L) と二次空気量との関係を示すものである。 D_1, D_2, D_3 いずれの場合にも二次空気に対して最大点があり、この最大点は D 径が大きくなるほど L が大きくなる傾向にある。この二次空気量が最大となるときの L/D は1~0.9になり、ノズル径一定の場合には

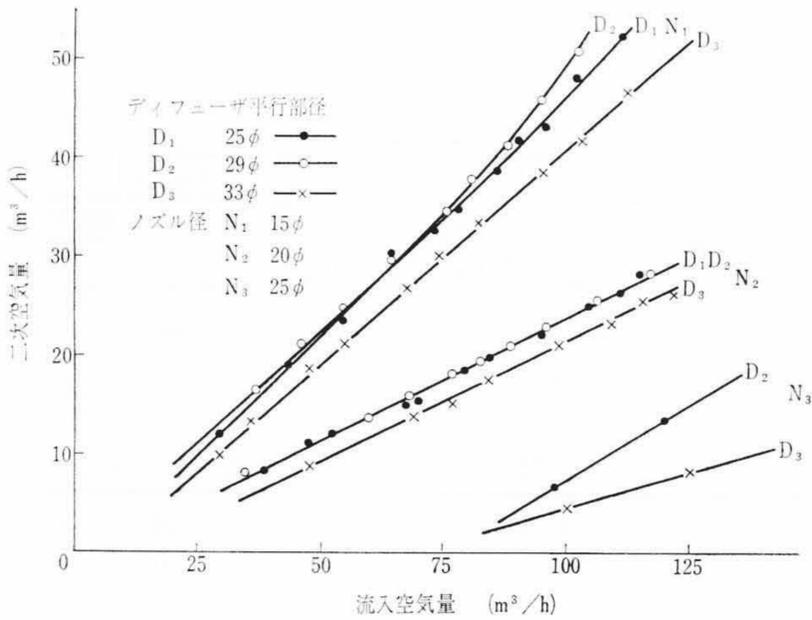


図9 流入空気量と二次空気量の関係

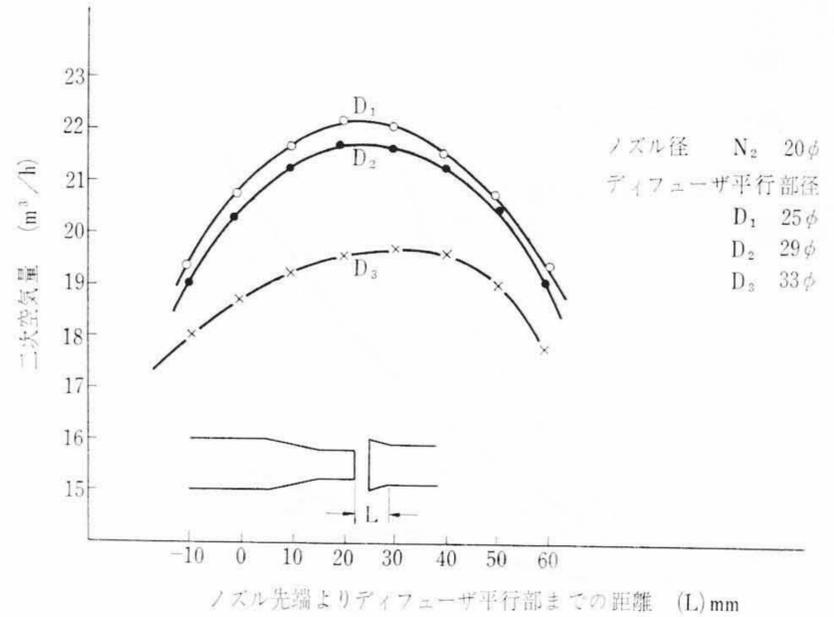


図11 ノズル先端よりディフューザ平行部までの距離と二次空気量の関係

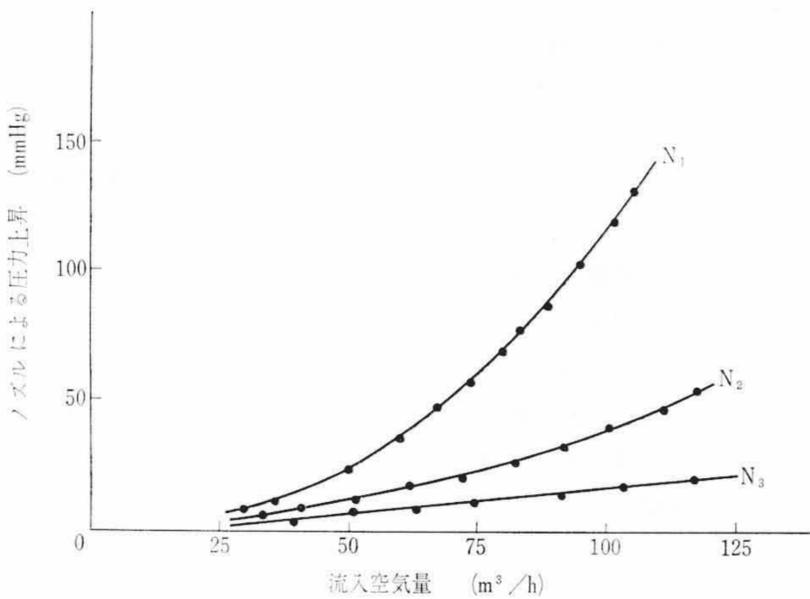


図10 流入量とノズルによる圧力上昇の関係

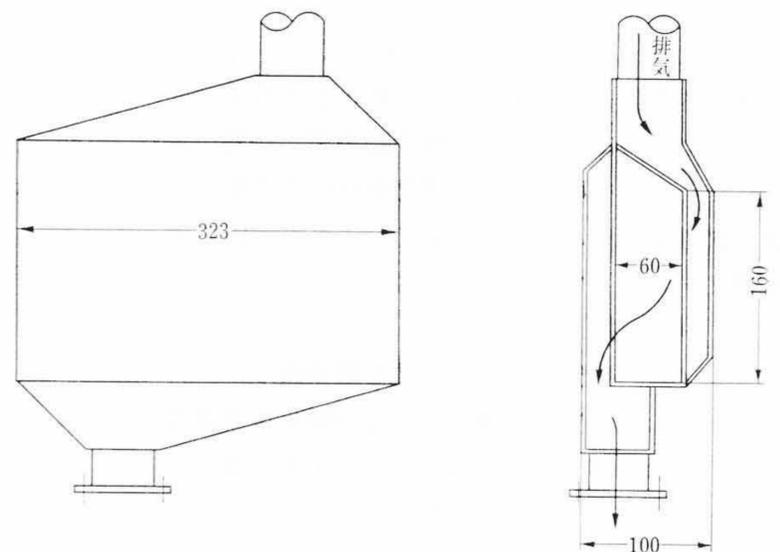


図12 コンバータ寸法図

ディフューザ平行部径Dが大きくなるほどLを大きくとるのがよい。これらの結果から次に述べる実車用コンバータに組み合わせたエゼクタを表2のようにした。

3.3 実車用コンバータ

3.3.1 コンバータの構造

触媒式浄化装置は、その使用目的から現在市場で実際に使用されている車に、車体を改造することなく容易に装着できることが必要で、寸法的にかなり制約を受ける。また一般に本装置は車の床下に取り付けられるが、この場合にも、十分な地上高を確保するため、できるだけ厚さを薄くすることが望ましい。3.1.3の試験結果および以上の考察をもとに製作した1.9lエンジン用コンバータの構造を一例として図12に示す。このコンバータは触媒の酸化反応によって生ずる高熱および土砂、雨水による腐食などを考慮して、ステンレス製とした。コンバータ中の触媒槽は、ステンレス板とステンレス金網で支持され、ガスは触媒層の上から下方に通抜けられるようになっている。またコンバータの取付位置は、触媒の一酸化炭素に対する反応開始温度から考えて排気温度が常時150°C以上となるとところに装着するのが望ましい。

3.3.2 試験方法

コンバータの性能試験には表3に示す試験車を用い、乗用車に対しては運輸省が採用している自動車排気ガス試験法(国内基準)に従い、フォークリフトに対しては負荷時の各エンジン回転における排気分析を行なった。表4は国内基準の運転モードを示したもので、一酸化炭素が3%以下と規制されている。

表2 エゼクタ寸法

ノズル径 (mm)	ディフューザ平行部径 (mm)	ノズル出口からディフューザ平行部までの距離 (mm)
20	25	25

表3 試験車諸元

乗 用 車	
車 名	66年形車
エンジン形式	直列6気筒、水冷式、4サイクル
総排気量	1,998 cc
最高出力	105 ps, 5,200 rpm
最大トルク	16 kgm, 3,600 rpm
圧縮比	8.5:1
フォークリフト	
エンジン形式	直列4気筒、水冷式、4サイクル
総排気量	1,138 cc
最高出力	28 ps 2,860 rpm
最大トルク	7.5 m·kg 2,100 rpm
圧縮比	8.0:1
最大積載量	1,350 kg

3.3.3 実車試験結果

(a) 国内基準による試験結果

図13に国内基準の排気ガス分析記録例を、また表5に未処理ガス、表6に浄化ガスの分析結果を示す。この結果からみられるように国内基準の一酸化炭素3%以下を十分満足する良好な結果となっている。

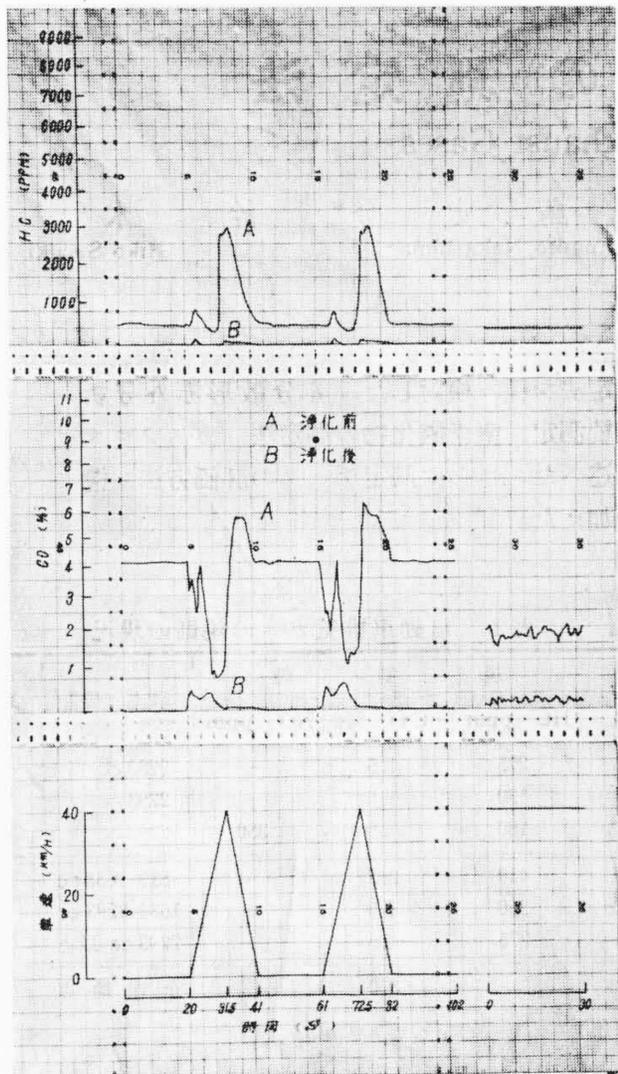


図13 国内基準における排気ガス分析記録例

表4 国内基準運転モード

No.	モード (km/h)	加速度 (g)	時間 (s)	負担率
1	Idle	—	20	0.11
2	0~40	0.1	11.5	0.35
3	40~0	-0.06	9.5	0.02
4	40	—	30	0.52

表5 国内基準未処理ガス試験結果
(単位 HC : ppm CO, CO₂ : %)

モード (km/h)	測定値の平均			負担率	測定値の平均×負担率	
	HC	CO	CO ₂		HC	CO
Idle	450	4.0	12.2	0.11	49	0.44
0~40	800	2.8	12.3	0.35	280	0.98
40~0	1,550	3.8	11.0	0.02	31	0.08
40	330	1.8	14.0	0.52	172	0.94
計					532	2.44

(b) フォークリフトによる試験結果

表7は倉庫内などで使用されるフォークリフトを対象に試験した未処理ガス、浄化ガスの分析結果を示す。一酸化炭素、炭化水素ともに良好な酸化率が得られた。

(c) 耐久試験結果

図14は実車走行20,000km後の触媒活性の変化を示したものである。耐久試験後の触媒の一酸化炭素、炭化水素に対する活性は初期活性に比較して多少低下しているが、十分実用できる活性を有している。

4. 結 言

触媒式排気ガス浄化装置では、空間速度、酸素過剰率、温度の影響

表6 国内基準浄化ガス試験結果

(単位 HC : ppm CO, CO₂ : %)

モード (km/h)	測定値の平均			負担率	修正値		負担率	修正値×負担率	
	HC	CO	CO ₂		HC	CO		HC	CO
Idle	<20	<0.1	11.8	15/11.8	25	0.1	0.11	3	0.01
0~40	47	0.3	12.1	15/12.4	57	0.36	0.35	20	0.13
40~0	52	0.1	11.2	15/11.3	69	0.13	0.02	1	0.00
40	<20	0.15	15.3	15/15.45	19	0.15	0.52	10	0.08
計								34	0.22

表7 フォークリフト排気ガス分析結果

(単位 HC : ppm CO, CO₂ : %)

エンジン 回転数 (rpm)	未処理ガス		浄化ガス	
	HC	CO	HC	CO
アイドル	370	6.8	<20	<0.1
負荷 1,000	80	1.9	<20	<0.1
負荷 1,500	80	1.6	<20	<0.1
負荷 2,000	80	5.3	<20	<0.1
負荷 2,500	100	1.1	<20	<0.1

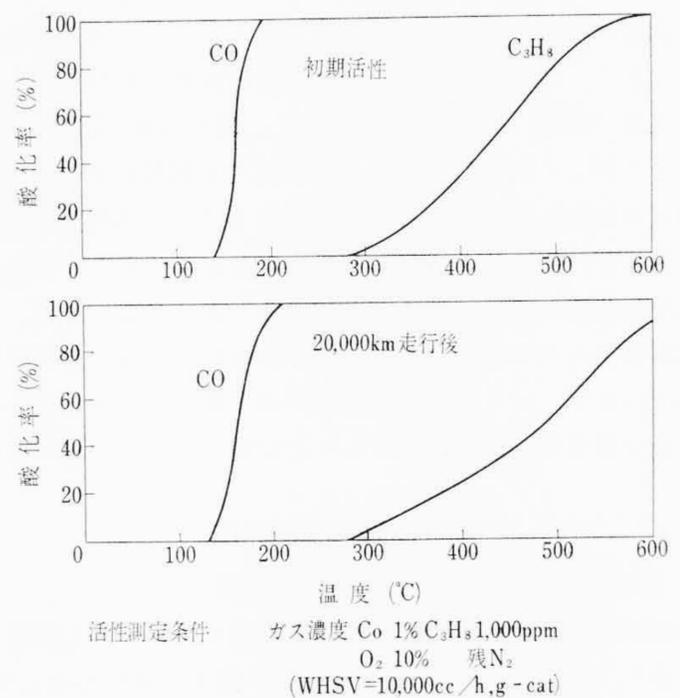


図14 走行運転にともなう触媒活性の変化

響が大きく、これらの値は相互に関連しており、要求される浄化性能、エンジン性能の面から最適の値を選ぶことが必要であるが、空間速度は 40,000 h⁻¹ 前後、酸素過剰率は 2 以上、温度は 500°C 程度に保つことが望ましい。

なお現在国内の自動車メーカーの排気ガス対策は一般のガソリンエンジンではエンジン側の改造による方法を採用しており、エンジン外で排気ガスを浄化する方式が乗用車に採用される公算は少なくなった。しかし炭鉱、トンネル工事など空気の流動のほとんどない場所で使用されるディーゼル自動車、建設機械、または倉庫など密閉された場所で使用されるディーゼルまたはガソリンエンジン搭載のフォークリフトなどの荷役機械では、排気ガス中の一酸化炭素濃度をほぼ完全に浄化する必要があり、浄化効果のすぐれた触媒式はこの方面での実用価値が大きく、今後さらに利用されていくものと考えられる。

終わりに臨み、本研究の遂行にあたり多大なご指導、ご助言をいただいた日立製作所機械研究所杉本所長をはじめ、日立製作所日立研究所、多賀工場の関係各位に厚くお礼申し上げます。