静電気学会誌, 37,1 (2013) 41-47

J. Inst. Electrostat. Jpn.

\_\_\_\_\_論\_\_\_\_文

# ディーゼル排気中の粒子状物質の処理 - 放電プラズマと触媒の相乗効果 -中島 耀二\*<sup>.1</sup>,瀬戸 弘\* (2012年9月13日受付: 2013年1月8日受理)

# After Treatment of Particulate Matters in Diesel Exhaust

- Synergy of Non-thermal Plasma and Catalyst -

Yoji NAKAJIMA<sup>\*,1</sup> and Hiroshi SETO<sup>\*</sup> (Received September 13, 2012; Accepted January 8, 2013)

An after treatment equipment for the abatement of PM (Particulate Matters) in diesel exhaust gas has been contrived by using a DBD (Dielectric Barrier Discharge) unit followed by an electrostatic dust collection unit. The electrode construction for DBD was suited to generate the surface plasma. A DC bias was superimposed to the AC driving voltage for DBD to electrify and to collect solid PM effectively. But it was found that some fraction of PM took gaseous phase at elevated temperatures in the DBD unit; the electrostatic charge could not be imparted to the gaseous components. As a result, the gaseous fraction passed through the electrostatic dust collection unit. Then a PM oxidation catalyst, ceria (CeO<sub>2</sub>), was supported on the porous ceramic filter used for the electrostatic dust collection unit. It turned out that the exhaust gas from a diesel generator, for which the emission control was rather lax, was cleaned up to the level of recent Japanese regulations for heavy-duty diesel vehicles, i.e., 0.01 g/kWh. It worked even at low catalyst temperatures, say around 100 degrees Celcius.

1. はじめに

ディーゼルエンジンは耐久性と熱効率の点でガソリン エンジンよりも優れているため、大型の原動機として広く 用いられているが、振動や騒音が大きいことの他、排気に 窒素酸化物 (NOx) や粒子状物質 (PM) などの有害物質 を多量に含むことが難点である.このため小型車には敬遠 され、重量車ではコモンレールやターボチャージャなどの 前処理装置,ならびに尿素 SCR (Selective Catalytic Reduction) やセラミック製の DPF (Diesel Particulate Filter) などの後処理装置を併用して排気を浄化している.

最近ではエンジンおよび排気浄化技術の改良が進み,乗 用車にもディーゼルエンジンが利用されるようになって きた.ごく最近, NOx の浄化装置が省略できるほどクリー ンな小型ディーゼルエンジンが開発され,乗用車に使用さ れているが, PM 捕集用の DPF だけは装着されている.一 般に排気中の NOx 量と PM 量にはトレードオフの関係が あるため、高価な NOx 処理装置が省けるようにエンジン を設定すると PM の発生が避けられないことによる.

現状の DPF はウォールスルータイプのセラミックハニカ ムフィルタが主流であり, PM 捕集効率は十分に高い. しか し PM の堆積量が多くなると DPF での圧力損失が大きくなり, エンジンの運転効率も低下する. このため,未燃の燃料を供 給するなどして DPF の温度を 600 ℃以上に上げ,蓄積された PM を適宜燃焼する. この操作は燃費を悪くするだけでなく, DPF が熱損傷しないように適切な温度制御も必要になる.

PM の燃焼を比較的低温で行えるようディーゼル排気中の NO を酸化力の強い NO<sub>2</sub>に変換し, DPF に蓄積した PM を酸 化する,いわゆる連続再生式 DPF が開発されている<sup>1)</sup>.これ では白金などの貴金属触媒を用い, PM の酸化温度を著しく 低下させているが,それでも PM の酸化には 250 ℃以上の温 度が必要であるため,とくに発進,停止が繰り返される市街 地走行では排気温度が低いため十分に機能しない.

一方では放電プラズマを利用して低温でのディーゼル排気 処理を狙った研究が進められてきた<sup>2-13</sup>. それらは電気集塵 機を VOC の処理などに利用することから始まったようであ るが<sup>14)</sup>,最近ではプラズマと触媒を併用して PM を酸化する 方式も提案されている<sup>7)</sup>.筆者らはこのような放電プラズマ の応用に興味を持っていたところ,鉄道・運輸機構の基礎的

**キーワード**: 排気浄化, 粒子状物質, 酸化触媒, 放電プラズ マ, 相乗効果

<sup>\* (</sup>株)セテック(060-0064 札幌市中央区南1条西6丁目大 正生命ビル2F)

SETEC Co. Ltd, Taishou Seimei Bld, S1 W6, Chuouku, Sapporo 060-0064 Japan

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> nakajima@setec.jp

研究推進制度の支援を受けることができ,遅ればせながら PM の捕集と低温酸化を目指した3年間の研究を実施できた. 本報ではその最終的な結果について報告する.

#### 2. PM 処理装置の構成

### 2.1 PM 処理装置の機能の概要

まず,図1にしたがって処理装置全体の機能を説明する. 排気入口Aに流入したディーゼル排ガスはバリア放電管Bの 更に内側にある 50A の鋼管を通って、バリア放電管 B の右端 位置から放電管の内部に噴出する. 50A 鋼管の外周にはスク リューが取付けられており,排気は放電管Bの内側を旋回し, 荷電室 C に流入する. 放電管の内壁には 50 本のステンレス 線を管軸方向に等間隔で張り付け接地電極とした.一方,放 電管の外周にはステンレス線を巻きつけ、これには 15 kHz の交流高電圧に高圧の直流を重畳した電圧がかけられる. こ のため放電管内外のステンレス線の周りに放電プラズマが生 じ, PM の酸化に寄与する. 交流に重畳した直流成分はバリ ア放電には関与しないが、バリア放電管の外周部から単極性 のイオンを放出することが目的で、これにより荷電室を通過 する PM に電荷を与える.また、この直流成分は荷電室 C を 電気集塵機として機能させる作用もある.帯電した PM を荷 電室の外壁に捕集し、バリア放電のプラズマから発生した化 学的な活性種(例えばNO2)によって酸化する.

荷電室で捕集できなかった PM は電界集塵層 D に流入する. 集塵層は平均孔径約 2 mm の屈曲した貫通孔を持つ多孔質 セラミック板に PM 酸化触媒としてセリア (CeO<sub>2</sub>)を担持し たものである.この集塵層には帯電粒子の捕集性能を向上す るために直流電界がかけられるようになっている.



- 図1 PM 後処理処理装置の概略 (A: 排気入口 B: バリ ア放電管 C: 荷電室 D: 触媒つき電界集塵層)
- Fig.1 Schematic diagram of PM after treatment equipment (A: exhaust gas inlet B: barrier discharging tube C: charging section D: dust collection section with electric field and catalyst)

#### 2,2 バリア放電管

ディーゼルエンジンの排気は高温になるため、放電管に使用する絶縁体は十分な耐熱特性を有する材料でなければならない.予備的な試験では厚さ7mmのムライト管を用いたが、250℃程度の雰囲気温度で管壁に目視できる大きさの放電孔ができてしまった.これはムライトの組成にムラがあり、いわゆるトラッキング放電が起きた結果と思われる.そのため、ここでは外径160mmφ、肉厚6mm、長さ400mmのアルミナ管(純度99.6%)を使用した.この管の外周部には直径0.5mmφのステンレス線をピッチ約5mmで45周巻きつけ(巻線区間幅約250mm)、内壁には同じステンレス線を管軸に平行に等間隔で50本貼り付けた.放電管の外周両端にできる75mmずつの絶縁区間をスライディング放電ギャップとして有効利用するため、放電管内面のそれに対応する区間全面にステンレステープの電極を貼り付け、前述の50本の線電極とともに接地電極とした.図2に実物の写真を示す.

この電極は放電プラズマがガス流路を横切るようになって おらず,主として表面プラズマを発生する構造をとっている. 表面プラズマは通常のプラズマリアクタで生じる体積プラズ マよりプラズマリアクタに適しているとの報告がある<sup>15)</sup>. 図2のGで示された部分はバリア放電では単なる絶縁区間と して機能するだけであるが,この電極では放電間隔 65 mm の スライディング放電ギャップとして利用し,Gの部分が表面 プラズマによって覆われることを期待した.

ここでスライディング放電について簡単に説明する.スラ イディング放電はもともとレーザ励起用に開発されたもので



- 図2 バリア放電管 (B<sub>H</sub>: 高圧側バリア放電電極
  B<sub>G</sub>: 接地側バリア放電電極 Ex: 励起電極
  G: スライディングギャプ S: スライディング
  電極 Sub: 下層電極)
- $\begin{array}{rll} \mbox{Fig.2} & \mbox{Barrier discharge tube (B_H: hot barrier electrode} & \mbox{B}_G: \mbox{ grounded barrier electrode} & \mbox{Ex: exciting} & \mbox{electrode} & \mbox{G: sliding gap} & \mbox{S: sliding electrode} & \mbox{Sub: substrate electrode} & \mbox{Substrate electrode} & \mbox{Substrat$

あるが<sup>10</sup>,最近ではそれで発生するイオン風を航空機や風力 発電の翼の境界層制御への応用が検討されている<sup>17)</sup>.この電 極は基本的には図3のような3電極系で構成される<sup>17)</sup>.最近に なってスライディング放電はプラズマリアクタへの応用も考 えられている<sup>9,15,19)</sup>.なお、本報では説明の都合上、図2、3 のように各電極に仮の名称を付けた.

励起電極 Ex には高電圧のパルスあるいは高周波交流をかけ、励起電極の端部にバリア放電を発生させる.スライディング電極 S には直流高電圧をかけるが、スライディング放電には極性効果があって<sup>16-18)</sup>、S に負電位をかけたときにだけ安定した表面プラズマを発生できる.通常の実験では図2のように A 点を接地点とするが、その場合スライディング電極 S と下層電極 Sub を接地できず装置の構成上使いにくい.この実験ではバリア放電用の交流電源に正の直流高電圧を重畳することにより、接地点を B 点に移動した.この直流成分はスライディング放電の駆動と PM 荷電のための単極性イオンの発生、および集塵用の直流電界発生の目的を兼ねている.

#### 2.3 プラズマ発生用の電源

前述のようにスライディング放電を利用するためには交流 電源に直流電圧を重畳する必要がある.ここでは直流電源を 別途に用意することなく,交流電源から直流高電圧を発生さ せた.図4にその回路とともに,放電電力を測定するための 付加的な回路を示した.電力測定については後述する.

高周波高電圧電源の周波数は固定で 15 kHz,最大出力電圧 は 20 kVpp,公称最大出力は 1200 W であるが,これは負荷と 電源の整合状態に依存する.ただしこの電源では負荷の静電 容量と共振用のコンデンサ容量  $C_R$ の合計が 800 pF 以下と指 定されている.仮に実効的な共振容量を 800 pF とすると共振 周波数は約 30 kHz なので,実際には共振周波数の 1/2 以下で 運転することになる.図2の放電管の無放電時における静電 容量は 630 pF であったので,表面プラズマの発生に伴う静電 容量の増加も考慮して  $C_R$ を 80 pF として運転した.

直流バイアスは2段のコッククロフト・ウォルトン回路を



 図3 スライディング放電の基本構造(Ex:励起電極 S:スライディング電極 Sub:下層電極)

Fig.3 Basic setup of sliding discharge electrodes (Ex: exciting electrode S: sliding electrode Sub: substrate electrode) 利用して発生する. すなわち交流出力電圧  $V_1$ が正の時, 22 nF のコンデンサが  $V_1$ のピーク値まで充電され,  $V_1$ が負の時 には 22 nF に蓄積された電圧が加算されて 11 nF のコンデン サを充電する. この結果, 11 nF のコンデンサには  $V_1$ の p-p (peak to peak)値の電圧まで充電される. したがって放電管に かかる電圧  $V_{\rm H}$  (= $V_2$ ) は  $V_1$ に  $V_1$ の p-p 値の直流が重畳され た電圧になる. 勿論, PM 荷電のためのイオン電流やスライ ディング放電電流の直流電流が 11 nF のコンデンサを放電す るので直流電圧は若干低くなるが, 直流に対する負荷インピ ーダンスが 100 k $\Omega$ であるとしても時定数は 1 ms 程度になる ため, 交流の周波数が 15 kHz であることを考えればこの電 圧低下は無視できる.

#### 2.4 触媒つきの電界集塵層

当初の計画では触媒を使わずに、粒子充填層に15kVの直 流高電圧をかけて帯電した PM 粒子を捕集し, 蓄積した PM をプラズマで発生された化学的な活性種で酸化することを期 待した. ところが PM のうち有機可溶成分 (SOF, Soluble Organic Fraction) と呼ばれる部分の一部が150 ℃程度の温度 では気体であるため荷電できず、電界集塵層をすり抜けてし まうことが分った.実在のディーゼル排気処理装置では、エ ンジン直後に取付けた DOC (Diesel Oxidation Catalyst) によ って SOF を酸化するようになっているが、この PM 処理装置 では DOC を省略したため、電界集塵層に PM 酸化触媒を担 持して荷電室を気体状態で通過する SOF を酸化することに した. これまで用いていた粒子充填層に触媒を担持すること ができないため、集塵層は平均径約2mmの屈曲した貫通孔 をもつ, 直径 325 mm, 厚さ 40 mm の多孔質セラミック板を 8 枚重ねて用いた. 触媒には PM の酸化によく用いられてい るセリア<sup>20-27)</sup> (CeO<sub>2</sub>) を選定した. しかし比表面積が 87 m<sup>2</sup>/g の触媒用のセリアがうまく担持できなかったため、比表面積



Fig.4 Power supply for plasma generation

が 10 m<sup>2</sup>/g のガラス研磨用のセリアを用い,その代わり触媒 層の空間速度は約 3200 h<sup>-1</sup>程度と通常の 1/10 程度にした.ま たセリアに例えば銀などを適量添加すると活性が上がること が報告されているが <sup>25-31</sup>,ここでは一切の添加物を加えてい ない.これは触媒調製上の技術的な理由からであり,実際に はもっと活性の高い触媒が存在すると考える.

セリアの触媒作用の機構は文献<sup>23-25)</sup>に提案されている. それらで共通に指摘されているのは結晶格子中の酸素の作用 であり、NO<sub>2</sub>の強い酸化作用を利用する通常の連続再生式 D PFの触媒とは異なる機構のようである<sup>33)</sup>.またプラズマの効 果についても排気中のNOをNO<sub>2</sub>に酸化することに注目され ているが、排気中の炭化水素由来のラジカルが関与する複雑 な反応が起り<sup>5)</sup>,SOFの浄化にも強く寄与しているものと思 われる.このような反応機構の検討にはディーゼル排気のよ うな複雑かつ不安定な組成のガスを対象にする実験は不適当 と考え,本研究では化学的な検討は当初から意図していない.

#### 3. 測定法

#### 3.1 PM 濃度測定

図5に排気系の流れを示した. 排気量 3000 cc のディーゼ ルエンジンを動力源とする出力 30 kW (50 Hz) の発電機の排 気を半分に分割して PM 処理装置に供給した. バリア放電用 の高周波交流電源を安定して運転するためには公称 1200W の出力を 500 W 程度に 抑える必要があったため, 処理量も 半減したのである. また, ディーゼル排気の代わりに空気で も実験できるよう, インバータ駆動のブロワを取付けた.

排気は PM 処理装置入口,荷電室出口, PM 処理装置出口 の3ヶ所からサンプリングできるが,測定装置が一組しかな いので切り替えて測定した. NOx 計は減圧化学発光を利用し た測定器で, NOx および NO の両方が測定できる. O<sub>2</sub>計は磁 気ダンベル式のもので, NOx 計に組み込まれている.



図5 排気の流れ Fig.5 Exhaust gas stream



Fig.6 Filter system for PM measurement

PM の測定法は「道路運送車両の保安基準の細目を定める告示 [2008.03.25] 別添 41」などで厳密に規定されているが、ここではそれに則った測定ができないため、簡略な方法をとったので説明する.図6にPM 測定系の概略を示す.

ガスサンプリング管から導入された排気は冷却管(外径 100 mm, 長さ 1200 mm のアルミ管)を通過して水分を除去 し,冷却管の出口で加熱空気により希釈することにより,PM を捕集する PTFE フィルタ部での結露を防止した.PM 捕集 フィルタは 90 mm (有効径 80 mm) であり,油ロータリポ ンプで 60 L/min の流量で吸引する.希釈空気は 40 L/min で供 給するので,実質の排気吸引量は 20 L/min となる.フィルタ を通過するガス量を正確に算出するために,油ロータリポン プで吸引した気体の総体積を容積流量計で計測している.

エンジンに対する負荷装置は 7.5 kW ごとに段階的に切り 替えられる 30 kW の電気ヒータである. それぞれの負荷に対 して触媒集塵層の温度がほぼ一定になるまで暖気運転した後, PM の濃度に応じ 1.5~3 h フィルタに捕集する. 捕集したフ ィルタは少なくとも 1 h 室内環境に放置してから秤量し, PM 濃度 (g/m<sup>3</sup>)を算出する. その後 150 ℃に設定した乾燥器で 3 h 以上乾燥し, 再秤量する. これは SOF に含まれる軽い成 分<sup>32)</sup>を揮発させるためである. 150 ℃乾燥残渣を更に 230 ℃ に加熱したときの減量は高々10~15 wt%であったので, SOF のかなりの部分が 150 ℃揮発成分であると考えられる.

PM 濃度の測定値 (g/m<sup>3</sup>) は化学量論的な計算とディーゼ ル発電機の燃費および排気中の残留酸素濃度から1 kWh あた りの PM 排出量に換算した. この際, 燃料の平均分子量を 207.3 g/mol (C<sub>15</sub>H<sub>27.3</sub>), 燃料の平均密度を 0.83 g/cm<sup>3</sup> とした. また燃費はカタログデータに記載の値を使用した.

## 3.2 放電電力の測定

まずスライディング放電部を付加したことによる特殊な状 況を説明する.図7は印加電圧と放電電流を実測した1例で ある. ただし電圧波形は図4の V<sub>1</sub>であり,実際の印加電圧 V<sub>H</sub>はこれにV<sub>1</sub>の p-p 値に相当する直流成分が重畳される.ま た写真はディジタルオシロで 32 フレーム分を平均化したも のであるため,電流波形のスパイク状の電流は明瞭でない. 写真 A は電極温度が低く,スライディング放電が起きていな い状況である.写真 B は 180 ℃まで雰囲気温度を上げてスラ イディング放電を起こした場合で,電圧波形の最大付近にク リップが見られる. これはスライディング放電が印加電圧の ピーク値付近でのみ生じることを示している<sup>17.18</sup>.

さて全放電電力  $P_{\rm T}$ はバリア放電電力  $P_{\rm B}$ とスライディング 放電電力  $P_{\rm S}$ の合計である.まず全放電電流を  $I_{\rm T}$  交流の周期 を Tとし、図4の記号を用いて全電力  $P_{\rm T}$ を求めれば

$$P_{\rm T} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \left( V_{\rm H} - V_{\rm G} \right) I_{\rm T} \,\mathrm{d}t \tag{1}$$

ここで放電管接地側電圧  $V_{\rm G}$ を高電圧側  $V_{\rm H}$ に対して無視し,  $V_{\rm H} \ge I_{\rm T}$ を交流成分  $V_{\rm H}$ ,  $T_{\rm T}$ と直流成分  $V_{\rm H}$ ,  $T_{\rm T}$ に分離すると

$$P_{\rm T} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} (\widetilde{V}_{\rm H} + \overline{V}_{\rm H}) (\widetilde{I}_{T} + \overline{I}_{T}) dt$$
$$= \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \widetilde{V}_{\rm H} \widetilde{I}_{T} dt + \overline{V}_{\rm H} \overline{I}_{T} \qquad (2)$$

 $\widetilde{V}_{H}(\approx V_{1})$ は図4の $V_{1}$ の電圧を高周波高電圧用の減衰器を経 由した出力を、 $\widetilde{I}_{T}$ は端子 $T_{1}$ の電圧を、それぞれACカップリン グで接続した演算機能付のディジタルオシロに供給して測定 し、(2)式の積分を行なった.また $\overline{V}_{H}$ は $V_{1}$ のp-p値とし $\overline{I}_{T}$ は端 子 $T_{2}$ の電圧をオシロで更に平均化して求め $P_{T}$ を算出した.



図7 放電電圧と電流波形(A:スライディング放電なし B: スライディング放電あり)

Fig.7 Wave forms of applied voltage and current (A: without sliding discharge B: with sliding discharge)

またスライディング放電は電圧のピーク値 $V_{\rm H}^*$ 付近で起るのでスライディング放電電流を $I_{\rm R}$ として

$$P_{\rm S} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} V_{\rm H} I_{\rm S} \, \mathrm{d}t \approx V_{\rm H}^{*} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} I_{\rm S} \, \mathrm{d}t = V_{\rm H}^{*} \overline{I}_{\rm T} \qquad (3)$$

となる. なぜならバリア放電の電流には直流成分を含まない ので $\overline{I_{\Gamma}}$ にはスライディング放電の寄与しかないからである. なお, PM 粒子を荷電するためのイオン電流は非常に小さい のでこの検討では無視した. また $V_{H}^{*}$ は $V_{I}$ の p-p 値の 1.5 倍 と考えれば良い. 結局, バリア放電電力  $P_{B}$ は

$$P_{\rm B} = P_{\rm T} - P_{\rm S} \tag{4}$$

# 4. 実験結果と考察

まず,排気温度が低い無負荷の状態での浄化性能を図8に 示す.ただし排気源がディーゼル発電機なので,エンジン回 転数は負荷によらず 1500 rpm である.また全放電電力 $P_{\rm T}$ は 全測定にわたり約 500 W に統一した.

プラズマ発生のための交流高電圧に重畳する直流の極性が 正の時だけにスライディング放電が発生するので,無負荷運 転での測定では直流バイアスの極性は正のみにした. PM 濃 度測定の節で述べたように, PM は 150 ℃揮発成分と不揮発 成分に分けて測定した. 図中の棒グラフの全高は全 PM 濃度 に,上の白抜き部分は 150 ℃揮発成分の濃度に対応する.

無負荷運転では生排気(A)に150℃揮発成分が多量に含まれているが、これはエンジン内で燃料等が部分酸化されて 生成した成分が主体と思われる<sup>32)</sup>.(B)に示したセリア触媒だ



図8 無負荷状態の PM 排出濃度(A: 生排気 B: 触媒の み C: 放電のみ(直流バイアス正) E: 触媒+放電(直 流バイアス正) G: 触媒+放電(直流バイアス正)+集 塵層に直流 15 kV を印加

Fig.8 PM concentration with no load (A: raw exhaust gas B: catalyst only C: plasma only (pos.DC bias) E: catalyst + plasma (pos.DC bias) G: catalyst + plasma (pos.DC bias) + DC15kV applied to dust collection section

けの場合でも、90 ℃という低温で150 ℃揮発成分が著しく 低減されている.ディーゼル排気に含まれるこのような成分 が低温状態の DOC に一旦吸着された後、DOC の温度上昇に 伴い酸化されないまま脱着することが示されているので<sup>32)</sup>、 上記の結果は実用的な観点から注目される.

放電プラズマだけの場合(C), PM はかなりの程度浄化さ れているが, 触媒(B)と比較すると 150 ℃不揮発成分に対す る浄化作用は強いものの揮発成分に対しては弱い. 触媒とプ ラズマを併用した場合(E), 浄化は一層進んでいるが, この 例ではプラズマと触媒の相乗作用はあまり明確でない. また 集塵層に電界を加えても殆ど効果がないことが(E)と(G)の 比較から分る. これは無負荷の条件で PM に多量に含まれる 150 ℃揮発成分の多くが荷電室を気体で通り抜けるため荷電 できず, 静電気力による集塵効果が働かないためであろう.

電気ヒータでエンジンに負荷をかけた場合の結果を図9に まとめた. 図中の棒グラフの白抜き部分は150 ℃揮発成分を 示す. 横軸は負荷電力であるが,カッコ内に触媒の平均温度 を付記した.またSTP値に換算した処理ガス流量Q[Nm<sup>3</sup>/min] を図中に記した. ただし縦軸の単位は規制値との比較のため kWh あたりの PM 排出量に換算してある.

触媒だけの場合(B)でもかなり浄化が進むが、プラズマだけの場合(C)より浄化性能が低い. とくに触媒は150℃不揮発成分を全く浄化できない. ところが触媒とプラズマを 併用すると(D,E)150℃不揮発成分の浄化がプラズマだけ



図9 種々の負荷に対する PM 排出量(A: 生排気 B: 触媒のみ C: 放電のみ(直流バイアス正) D: 触媒+放 電(直流バイアス負) E: 触媒+放電(直流バイアス正) F: 触媒+放電(直流バイアス負)+集塵層に直流 15 kV を印加 G: 触媒+放電(直流バイアス正)+ 集塵層に

直流 15 kV を印加 Fig.9 PM emission for various load (A: raw exhaust gas B: catalyst only C: plasma only (pos.DC bias) D: catalyst + plasma (neg.DC bias) E: catalyst + plasma (pos.DC bias) F: catalyst + plasma (neg.DC bias) + DC15kV applied to collecting section G: catalyst + plasma (pos.DC bias) +

DC15kV applied to dust collection section

のときより進み, 触媒との相乗効果が認められる.特に放電 用の交流電圧に正の直流バイアスをかけたとき (E) にその 効果が顕著に表れる.この結果はスライディング放電の効果 とも思われたが, ディーゼル排気中ではスライディング放電 が起りにくく,せいぜい 50 W 程度であったのでその寄与が 大きいとは考えにくい.なお 30 kW の負荷をかけると排気温 度が上がり,スライディング放電部でスパークが起こるため, 最低2時間を要する実験ができなかった.

触媒集塵層に15 kVの直流電圧を印加すると浄化率が更に 改善されるが、集塵層に5 mmφのムライト粒子で集塵層を形 成した場合に比べて効果は小さい.これは多孔質セラミック では電界の集中が弱いためである.これに加え、触媒を担持 すると担体の電気伝導度が上がるため、集塵層に高電圧を印 加することは実用的でない.

上記の実験により、放電プラズマとセリア触媒を併用する と相乗効果が現れ、前処理装置を装備していないディーゼル 発電機の"汚い"排気を重量車に対するポスト新長期規制の レベル(0.01 g/kWh)にまで浄化できることが示された.

この実験中に観察された最大の圧力損失は 0.4 kPa に過ぎ ず,通常の DPF に比較すると無視できるほど小さい.ただし この PM 処理装置の総運転時間は約 150 h 程度であるため, スートのような酸化に高温を要する物質がどこかに蓄積され ている可能性は否定できないが,現在までのところ再飛散に よる浄化性能の劣化や圧力損失の増加は観測されていない.

#### 5. おわりに

表面プラズマを発生する構造のバリア放電電極を用いてデ ィーゼル排気中の粒子状物質 (PM) を浄化する装置を製作し た.この装置ではバリア放電の高周波交流電圧に高圧の直流 電圧を重畳して PM を帯電し,後段の電界集塵層で効果的に 捕集できるようにしてある.ところが PM の一部は気体状態 で荷電部を通過するため電界集塵層で捕集できない.そこで 電界集塵層に酸化触媒(セリア)を担持して気体状の PM も 浄化できるようにした.以下に得られた結果をまとめた.

- セリア触媒あるいは放電プラズマ単独でもかなりの PM 浄化作用が認められた.
- ただし放電プラズマは PM のうち 150 ℃不揮発成分を浄 化する能力が高い.
- これに対しセリア触媒の機能は補完的で、PM のうち 150 ℃揮発成分を効果的に浄化できた.
- セリア触媒だけを使用した場合には 150 ℃不揮発成分に 対する浄化能力が殆ど認められなかった.
- 5) ところが放電プラズマとセリア触媒を併用すると 150 ℃

不揮発成分の浄化が促進され、相乗効果が認められた.

6) バリア放電駆動用の交流電圧に加える直流バイアスは正 極性の方が PM の浄化に有効であった.

#### 謝辞

本研究は鉄道・運輸機構の基礎的研究推進制度による全面 的な支援によって行なわれた.付記して謝意を表します.

#### 参考文献

- 1) Johnson Matthey Public Ltd Co: 公開特許公報 特許公開 番号 平成 10-159552
- Jae-Duk Moon, Geun-Taek Lee and Sang-Taek Geum : Discharge and NO Removal Characteristics of Nonthermal Plasma Reactor with a Heated Corona Wire, J. Electrostatics, 50 (2000), 1
- Koichi Takaki and Tamiya Fujiwara : Multipoint Barrier Discharge Process for Removal of NOx from Diesel Engine Exhaust, IEEE Trans. Plasma Science, 29(2001) 518
- J.-O. Chae : Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment, J. Electrostatics , 57 (2003) 251
- Anthony R Martin, James T Shawcross and J Christopher Whitehead : Modeling of non-thermal plasma aftertreatment of exhaust gas streams, J. Phys. D : Appl. Phys., 37 (2004) 42
- Masaaki Okubo, Naoki Arita, Tomoyuki Kuroki and Toshiaki Yamamoto : Carbon particulate matter incineration in diesel engine emissions using, indirect nonthermal plasma processing, Thin Solid Films, 515 (2007) 4289
- He Lin, Zhen Huang, Wenfeng Shangguan and Xiaosheng Peng: Temperature-programmed oxidation of diesel particulate matter in a hybrid catalysis–plasma reactor, Proc. the Combustion Institute, **31** (2007) 3335
- Chong-Lin Song, Feng Bin, Ze-Min Tao, Fang-Cheng Li and Qi-Fei Huang : Simultaneous removals of NOx, HC and PM from diesel exhaust emissions by dielectric barrier discharges, J. Hazardous Materials, 166 (2009) 523
- Satoshi Sato, Karol Hensel, Hideaki Hayashi, Kazunori Takashima and Akira Mizuno : Honeycomb discharge for diesel exhaust cleaning, J. Electrostatics, 67 (2009) 77
- N. Benard, A. Mizuno and E. Moreau : A Large-scale Multiple Dielectric Barrier Discharge Actuator Based on an Innovative Three-electrode design, J. Phys. D: Appl. Phys., 42(2009) 235204
- 加藤寿仁,茨木彰一,松岡克憲,今井兼久:低温プラズ マ技術を応用した船用発電機関用 DPF の開発,三井造 船技報, No.199 (2010) 25
- 12) J. S. Chang, C. Luthereau, E. dela Cruz, P. I. Khalaf, D. Brocilo, G D. Harvel, D. Ewing, N. A. Debacher, F. McCluskey, J. S. Cotton, and M. Bardeleben : Plasma Suppression of Diesel Soot Deposition During Diesel Engine, International Journal of Plasma Environmental Science and Technology, 3(2009) 15
- 川田吉弘,佐藤聡,佐藤信也,細谷満,水野彰:大気圧 プラズマによる SCR 触媒の低温性能向上,静電気学会誌, 34(2010) 243
- 14) Akira Mizuno : Recent Development of Electrostatic Technologies in Environmental Remediation, IAS Annual Meeting 2009 (Houston), pp238-244
- 15) Muhammad Arif Malik, Juergen F. Kolb, Yaohong Sun1, Karl H. Schoenbach : Comparative study of NO removal in surface-plasma and volume-plasma reactors based on pulsed corona discharges, J.Hazardous Materials, **197** (2011) 220

- 16) G. N. Tsikrikas and A. A. Serafetinides : The effect of voltage pulse polarity on the performance of a sliding discharge pumped HF laser, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2806
- R. Sosa, E. Arnaud, E. Memin and G. Artana : Study of the Flow Induced by a Sliding Discharge : IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation 16 (2009) 305
- 18) R. Sosa, H. Kelly, D. Grondona, A. Márquez, V. Lago and G. Artana1 : Electrical and plasma characteristics of a quasi-steady sliding discharge, J. Phys. D, Appl. Phys. 41 (2008) 035202
- H. Wedaa, M. Abdel-salam, A. Ahmed and A. Mizuno : Characteristics of sliding discharge in a multi-rod reactor, J. Physics : Conference Series **301** (2011) 012017 (13th International Conference on Electrostatics)
- 20) Eleonora Aneggi, Marta Boaro, Carla de Leitenburg, Giuliano Docetti and Alessando Trovarelli : Insight into the redox properties of caria-based oxides and their implications in catalysis, J.Alloys and Compounds 408-412(2006) 1096
- 21) S. B. Simonsen, S. Dahl, E. Johnson and S. Helveg : Ceria-catalyzed soot oxidation studied by environmental transmission electron microscopy, J. Catalysis, 255(2008) 1
- 22) Debora Fino and Vito Specchia : Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement, Powder Tech., 180(2008) 64
- 23) Masao Machida, Yuichiro Murata, Kouji Kishikawa, Dongjie Zhang and Keita Ikeue : On the reasons for high activity of CeO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation, Cem.Mater, **20**(2008) 4489
- 24) Martin S.Gross, Maria A.Ulla and Carlos A.Querini : Diesel particulate matter combustion with CeO<sub>2</sub> as catalyst, Part I : System characterization and reaction mechanism, J. Molecular Catalysis A: Chemical, 352(2012) 86
- 25) Eleonora Aneggi, Carla de Leitenburg, Alessandro Trovarelli : On the role of lattice/surface oxygen in ceria–zirconia catalysts for diesel soot combustion, Catalysis Today, 181(2012) 108
- 26) Pullur Anili Kumar, Manju Dhakad Tanwar, Nunzio Russo, Raffaele Pirone and Debora Fino : Synthesis and catalytic properties of CeO<sub>2</sub> and Co/CeO<sub>2</sub> nanofibres for diesel soot combustion, Catalysis Today, **184**(2012) 279
- 27) Cheol-Beom Lim, Hajime Kusaba, Hisahiko Einaga and Yasutake Teraoka : Catalytic performance of supported precious metal catalysts for the combustion of diesel particulate matter, Catalysis Today, **175**(2011) 106
- 28) Eleonora Aneggi, Jordi Llorca, Carla de Leitenburg, Giuliano Dolcetti and Alessando Trouvarelli : Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals, Catalysis Today, 136(2008) 3
- 29) Eleonora Aneggi, Jordi Liorca, Carla de Leitenburg, Giuliano Dolcetti and Alessandro Trovarerelli : Soot combustion over silver-supported catalysts, Appl.Catalysis B: Environmental, 91(2009) 489
- 30) Ken-ichi Shimizu, Hiroshi Kawachi and Ataushi Satsuma : Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst, Appl. Catalysis B: Environmental, 96(2010) 169
- C. A. Neyertz, E. E. Miro and C. A. Querini : K/CeO<sub>2</sub> catalysts supported on cordierite monoliths: Diesel soot combustion study, Chem.Eng.J., 181(2012) 93
- 32) Shifei Ye, Yeow H. Yap, Stan T. Kolaczkowski, Kevin Robinson and Dmitry Lukyanov : Catalyst 'light-off' experiments on diesel oxidation catalyst connected to diesel engine – Methodology and techniques, Chem.Eng.Res and Design, 90(2012) 834
- 33) M. Schejbal, J. Štěpánek, M. Marek, P. Koćí and M. Kubíćek : Modeling of soot oxidation in various types of diesel particulate filters, Fuel, 89(2010) 2365