

自動車排気ガスのための還元触媒装置の評価

宇田川 満 飯田 靖雄 井上 浩一
 鈴木 正次 梅原 秀夫 大平 俊男
 田中 豊* 岡村 実* 中村 健*

(* 公警局規制部自動車公害課)

はじめに

自動車排気ガスは一次汚染物質ばかりでなく、二次汚染の要因となる汚染物質をも含み、大気汚染防止の立場からその規制強化の必要性が叫ばれ、49年環境庁告示29号にもつき50年新型車から、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)に対しきびしい規制値が定められ、窒素酸化物(NOx)についても漸定規準値が設けられた。この規制値を達成するため、排気再循環装置、サーマルリアクター、触媒装置等の除害装置を用いるか、ロータリーエンジン、層状燃焼エンジンを搭載するなどの措置を講じている。しかしながら環境庁告示29号に示されている、いわゆる51年規制値としてのNOx 0.25g/kmを達成するには現在の技術のみではむずかしく、還元触媒に負うところが多いといわれている。

現在還元触媒として、ルテニウム系触媒、ニッケル・銅合金触媒、トリプル方式、三成分同時除去方式などについて実用化のテスト¹⁾²⁾が行われているが、今もって完成の域に達していない。ここでは合金触媒のもつ欠点を改良した還元触媒を用い、還元触媒として必要な条件設定の検討を含め、初期性能および10,000kmまでの耐久性について検討を加えたので報告する。

1. 触媒装置の概要

本実験に用いた触媒装置は、NOxを還元触媒で還元したのちCO、HCを酸化触媒で浄化するシステムである。図1にその概略図を示す。なおこの装置には還元雰囲気確保の確保、還元触媒温度、効率、耐久性を向上させるため酸化触媒(O₂ゲッター)が設けられている。

還元触媒…グールド社製・GEM68型(ニッケル銅合金・触媒)

酸化触媒…エンゲルハルト製PTX型(白金系触媒)

2. 実験内容および試験方法

(1) 実験車両

米国への輸出用74年型ダットサン610型3台を使用した。主な諸元を次に示す。

| 型式 | 74年型ダットサン610型 | 排気ガス対策 |
|-----------|-----------------------|--------------------------|
| エンジン | L-20B, 1952cc直列4シリンダー | 1. 吸気自動温度制御装置 |
| 圧縮比 | 8.5kg/cm ² | 2. 負圧制御減速装置 |
| トランスミッション | 前進4段、後進1段(マニュアル) | 3. 排気再循環(E. G. R) |
| 車両重量 | 1,250kg | 4. エアークレクションポンプシステム(AIS) |

(2) テスト項目

ア. 排気ガステスト(NOx, CO, HC, CO₂, O₂)

(イ) 定速走行 アイドリング(ID) 20, 40, 60, 80km/h

(ロ) モード走行 10モード, 11モード

(ハ) アスモニアガス測定(NH₃)

なお各項目について、触媒装置の浄化効率を求めるため触媒のダミーを用いて触媒装置前の排気ガス排出量テストを行った。

イ 安全性、運転性能テスト

(a) 触媒内および周辺温度上昇テスト

(b) 運転性能テスト

(3) 排気ガス試験装置の概要

分析計…堀場製 MEXA-2300型

NO, CO…NDIR, NO₂…NDUV

HC…FID, NOx…CLD

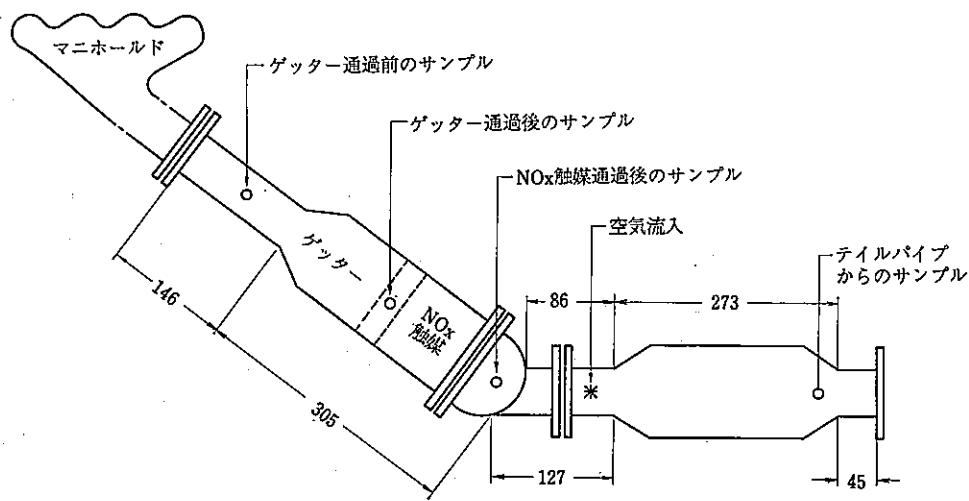
CVS装置…堀場製 CVS-31型

シャージダイナモ…万才自動車製 NCDZ 220B型

吸引馬力…160PS, 吸引トルク…60kgm

フライホイール…125kgおき500kg~3, 500kg

図1 触媒装置の概略図



SCALE 1/4

アンモニア…インドフェノール法 (手分析)

温度計…クロメル・アルメル熱電対

(4) 耐久テストコース

走行テストは JIS D 1027“自動車用酸化触媒式排気ガス浄化装置試験方法”解説の耐久試験要領に準じた。試験車には乗員1名と 55 kg の砂袋1個をのせ、主として Aコース、Bコースを走行、なお高速走行の全走距離に占める割合については運輸省告示69号に準じた。

(5) 使用ガソリン

実験に供したガソリンは、排気ガステスト、耐久テストとも同一のものを使用した。表1にその性状を示す。

3. エンジン使用の変更

排気ガス中の残存酸素(O₂)、HC、CO、NO_xの濃度が還元触媒の効率、耐久性に大きく影響を及ぼすことはすでに数多くの研究報告がなされている。したがって触媒装置の装着にあたり、触媒装置に適合するようにエンジンから排出されるガス濃度の調整が重要なポイントとなる。

本実験に供される実験車には前記の如く種々の排気ガス対策がなされている。こうした対策の一部を変更し、さらに気化器のジェットを交換するなど、触媒装置がもっとも効果的に、かつ安全に作動するように調整した

実車走行のコース

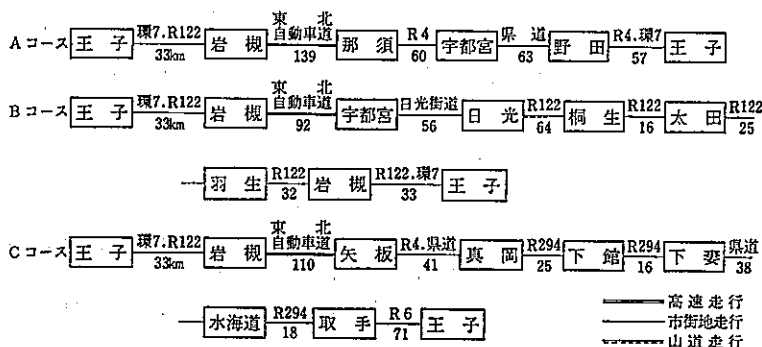


表1 ガソリン性状表

品名：シェルガソリン

| | JISk2202 (2号) | 50年5月 | 57年7月 |
|-----------------------------------|------------------|--------|--------|
| オクタン価 (リサーチ法) | 85以上 | 91 | 91 |
| 反応比 | 中性 | 中性 | 中性 |
| 比重 | — | 0.7633 | 0.7612 |
| 15/4℃ 分留性状 | 70以下 | 59.5 | 61.0 |
| 10%℃ | 125以下 | 102.5 | 103.0 |
| 50%℃ | 180以下 | 145.5 | 145.0 |
| 90%℃ | 205以下 | 163.0 | 169.0 |
| 97%℃ | 2.0以下 | 1.0 | 1.0 |
| 残油量容量 % | 1以下 | 1以下 | 1以下 |
| 銅板腐蝕 (50℃ 3h) | 0.45~0.80 | 0.60 | 0.61 |
| 蒸気圧(37.8 ℃) kg/cm ² | 5以下 | 1以下 | 2以下 |
| 実在ガム kg/100ml | 0.3以下 | 0.004 | 0.004 |
| 四エチル鉛 cc/usg | オレンジ系色 | 深いオレンジ | 淡いオレンジ |

えて実験に望んだので、その手順について説明する。

(1) エアークリーンポンプシステムの変更

A. I. S は CO, HC の低減対策として装着されている。しかし触媒装置の装着に当っては、二次空気の噴射によって排気ガス中の O₂ 濃度が急激に上昇し、二次燃焼によって CO, HC の濃度が低下する結果、CO, HC, O₂ の濃度バランスが還元触媒の活性を十分発揮する雰囲気にならず、触媒が燃焼する危険性が大きい。そこで A. I. S の二次空気を酸化触媒の前側に流入するように経路を変更した。参考までに A. I. S の効果を表 2, 表 3 に示す。CO, HC についてかなりの効果があることを確認した。

表2 10モード結果

(g/km)

| | NOx | HC | CO |
|----------------------|------|------|------|
| 標準状態 | 1.02 | 1.74 | 14.7 |
| エアークリーンポンプ除去 | 0.91 | 2.56 | 24.8 |
| E. G. R 除去 | 1.35 | 1.61 | 16.1 |
| E. G. R エアークリーンポンプ除去 | 1.29 | 2.24 | 24.8 |
| 触媒取付前 | 0.33 | 3.24 | 28.9 |

(2) E. G. R の変更

実験車に装備されている E. G. R システムは E. G. R の経路途中に E. G. R バルブが設けられており、負圧で作動する。なお E. G. R を作動させる負圧は吸気管負圧とは異なる。E. G. R バルブの作動開始負圧は実験により -60mmHg であり、-130mmHg で全開となる(表 4 参照)。したがって、実車における平坦路走行において E. G. R が作動するのは 50km/h 前後からであり、車速 70km/h 前後で E. G. R バルブは全開となる。この間はガス量の増加に伴って E. G. R 量も増加することになる。E. G. R を除去した状態と標準状態の排気ガス測定結果を表 2, 表 3 に示す。定速テスト結果において、標準状態では 40km/h と 60km/h の NOx の排気ガス濃度が逆転しており、E. G. R が作用したことが明らかである。なお 60km/h での E. G. R による NOx 低減率は 70% 以上となっている。10モードのテスト結果においても NOx は 30% 程度低減される結果を得た。10モードにおける E. G. R 作動負圧の変化を図 2 に示す。この場合 E. G. R が作用するのは加速領域のみである。

実験に用いる触媒装置の NOx に対する浄化効率、10モードテストによって約 50% 程度であることが予備実験¹⁾により明らかにされており、排出量を 0.25g/km 程

表3 定速結果 NO, HC: ppm, CO: % (濃度補正済み)

| 車速 (km/h) | 標準状態 | | | エアークリーンポンプ除去 | | | E, G, R 除去 | | | 触媒装置取付前 | | |
|-----------|------|-------|------|--------------|-------|------|------------|-------|------|---------|-------|------|
| | NO | HC | DO | NO | HC | DO | NO | HC | CO | NO | HC | CO |
| 20 | 215 | 783 | 0.58 | 293 | 1,868 | 0.81 | 242 | 964 | 0.60 | 74 | 3,536 | 1.74 |
| 40 | 618 | 1,109 | 0.72 | 852 | 2,291 | 0.82 | 748 | 1,512 | 0.85 | 113 | 2,103 | 1.77 |
| 60 | 344 | 369 | 0.46 | 331 | 1,914 | 0.80 | 1,254 | 830 | 0.84 | 260 | 2,063 | 2.38 |
| 80 | 627 | 109 | 0.27 | 703 | 1,261 | 0.81 | 1,615 | 342 | 0.51 | 607 | 1,744 | 1.99 |

NO, CO: NDIR, HC: FID.

図2 10モードにおけるE. G. Rバルブ作動状態

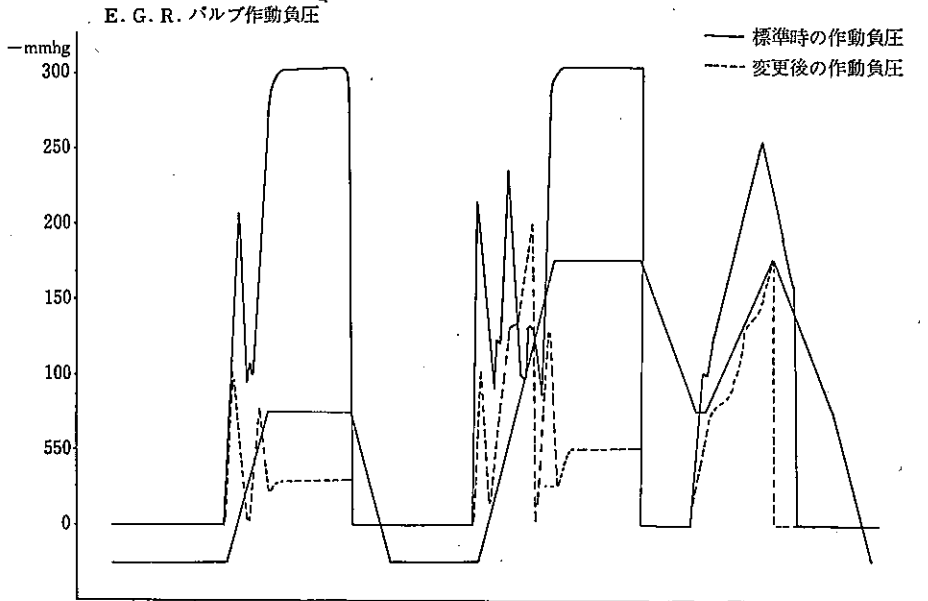
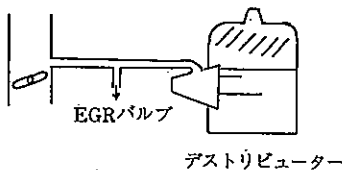


表4 E. G. R. バルブ作動負圧

| 車速(km/h) \ 負圧 | -mmHg |
|---------------|-------|
| 40 | 22 |
| 45 | 40 |
| 50 | 67 |
| 60 | 103 |
| 70 | 125 |
| 80 | 144 |

度に抑えるためには、NOx の排出量を触媒前すなわちエンジン側で 0.5g/km 程度に落す必要がある。NOx 排出量を 0.5g/km 程度まで比較的容易に低減できる手段として、下図に示すように E. G. Rバルブ作動負圧の取出し経路を変更することにした。その結果図2に示すように E. G. R作用範囲は、定速、加速の全ての領域に渡り、かつ E. G. Rバルブ全開領域が増大することになる。



(3) 気化器

還元触媒の浄化効率、耐久性の確保は排気ガス中の CO, HC, O₂, NOx の濃度バランスの適切な調整にかかっていることは先に述べたが、予備実験¹⁾によると、平坦路 0~80km/h の各車速での CO 濃度を 1.5%~2.5% の範囲に調整することによって還元触媒のための適切な濃度バランスは近似的に得られるとされている。実際には気化器の使用変更で、CO 濃度を各車速で一定に保つことはむずかしいが、より多くの走行条件において適切な濃度バランスを得るために、プライマリー側のメインジェット、及びスロージェットを実験車各々に沿って表5に示すごとく変更した。その結果各車速での CO 濃度は表6に示すとおりのものが得られた。この変更によって燃料供給は標準状態に比べ、かなりリッチサイドに移項することになる。

表5 気化器変更

| | | (1/100mm) | |
|---|---|-----------|---------|
| | | メインジェット | スロージェット |
| 標 | 準 | 102 | 46 |
| A | 車 | 105 | 40 |
| B | 車 | 104 | 48 |
| C | 車 | 104 | 46 |

表6 触媒装置入口CO濃度

(ダイレクト濃度) (%)

| 車 | | 運転条件 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
|---|----------|------|------|------|------|------|------|
| A | std | | 3.01 | 0.90 | 0.38 | 0.38 | 0.30 |
| | 0km | | 2.36 | 1.86 | 1.43 | 3.39 | 2.05 |
| | 5,000km | | 2.95 | 2.64 | 1.74 | 3.49 | 2.25 |
| | 10,000km | | 3.26 | 2.96 | 2.25 | 3.16 | 2.19 |
| B | std | | 3.02 | 0.90 | 0.89 | 0.87 | 0.88 |
| | 0km | | 2.16 | 1.98 | 2.01 | 2.71 | 2.26 |
| | 5,000km | | 1.60 | 1.86 | 1.64 | 2.42 | 2.12 |
| | 10,000km | | 2.59 | 2.27 | 1.90 | 2.67 | 2.39 |
| C | std | | 3.10 | 1.71 | 1.38 | 1.13 | 1.07 |
| | 0km | | 1.68 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.50 |
| | 5,000km | | 3.43 | 2.40 | 2.15 | 2.07 | 1.78 |
| | 10,000km | | 2.59 | 1.73 | 1.63 | 1.70 | 1.57 |

(4) その他の変更

以上述べたエンジン使用の変更のほか、触媒メーカーが開発したデバイスをデストリビュータとキャブレターとのバキューム進角取出し経路の中間に装着し、かつ点火時期を標準の12°から17°に5°進ませた。なおメーカーが開発したデバイスは、バキューム進角の応答性を遅延する作用をなすものであり、短時間においてはバキューム進角装置が取につけられていないと同様であると考えてよい。

以上が本試験に当たりのエンジン使用変更の大要である。以下の実験はこのように変更された状態を標準とした。

4. 実験結果とその考察

(1) エンジン使用変更後の排気ガス排出量と燃費

表7 エンジン使用変更による排出ガス量の変化

| テスト | 車 | 項目 | A 車 | | | B 車 | | | C 車 | | |
|----------------|----------------|----------|--------|-----------|---------------------|--------|-----------|------|--------|-----------|------|
| | | | スタンダード | エンジン使用変更後 | 比率 ①-② ①×100% | スタンダード | エンジン使用変更後 | 比率 % | スタンダード | エンジン使用変更後 | 比率 % |
| 10モード g/km | NOx | 0.99 | 0.28 | 72 | 1.02 | 0.33 | 68 | 1.09 | 0.30 | 72 | |
| | | HC | 2.06 | 2.90 | -41 | 1.78 | 3.24 | -82 | 1.52 | 2.79 | -84 |
| | | CO | 12.20 | 31.30 | -157 | 14.7 | 28.90 | -97 | 15.11 | 32.77 | -117 |
| 11モード g/テスト | NOx | 5.51 | 4.20 | 24 | 4.89 | 4.15 | 15 | — | 2.61 | — | |
| | | HC | 12.10 | 22.50 | -86 | 11.1 | 22.94 | -107 | — | 22.91 | — |
| | | CO | 12.17 | 215.9 | -77 | 142.7 | 275.0 | -93 | — | 18.57 | — |
| 定速走行テスト | 10 (アイドリング) | NOx ppm | 35 | 80 | -129 | 30 | 80 | -167 | 30 | 90 | -200 |
| | | HC ppm | 14.30 | 47.90 | -235 | 11.00 | 39.00 | -255 | 1,200 | 3,930 | -228 |
| | | CO % | 0.9 | 2.36 | -162 | 0.79 | 1.60 | -103 | 0.34 | 0.34 | -394 |
| | 20 km/h | NOx g/km | 0.45 | 0.12 | 73 | 0.48 | 0.12 | 75 | 0.49 | 0.17 | 65 |
| | | HC " | 0.45 | 2.45 | -444 | 0.44 | 2.54 | -477 | 0.56 | 2.21 | -295 |
| | | CO " | 6.41 | 25.4 | -296 | 8.14 | 27.47 | -237 | 10.16 | 20.19 | -99 |
| | 40 km/h | NOx " | 0.86 | 0.13 | 85 | 0.84 | 0.12 | 86 | 0.81 | 0.14 | 83 |
| | | HC " | 0.42 | 1.06 | -152 | 0.41 | 0.94 | -129 | 0.61 | 0.84 | -38 |
| | | CO " | 4.93 | 11.6 | -135 | 6.02 | 16.11 | -168 | 8.10 | 11.50 | -42 |
| | 60 km/h | NOx " | 0.76 | 0.29 | 62 | 0.60 | 0.34 | 43 | 0.75 | 0.35 | 53 |
| | | HC " | 0.20 | 1.10 | -450 | 0.16 | 0.97 | -506 | 0.33 | 0.74 | -124 |
| | | CO " | 3.24 | 29.6 | -814 | 4.08 | 24.57 | -502 | 5.19 | 10.90 | -110 |
| 80 km/h | NOx " | 1.32 | 1.18 | 11 | 1.16 | 0.96 | 17 | 1.27 | 1.10 | 13 | |
| | HC " | 0.11 | 1.00 | -809 | 0.05 | 0.96 | -1,820 | 0.14 | 0.72 | -414 | |
| | CO " | 2.41 | 20.6 | -255 | 3.15 | 24.53 | -679 | 4.76 | 12.62 | -165 | |

(10モード 3回平均 11モード 102回平均)

図3 10モードダイレクト連続測定結果

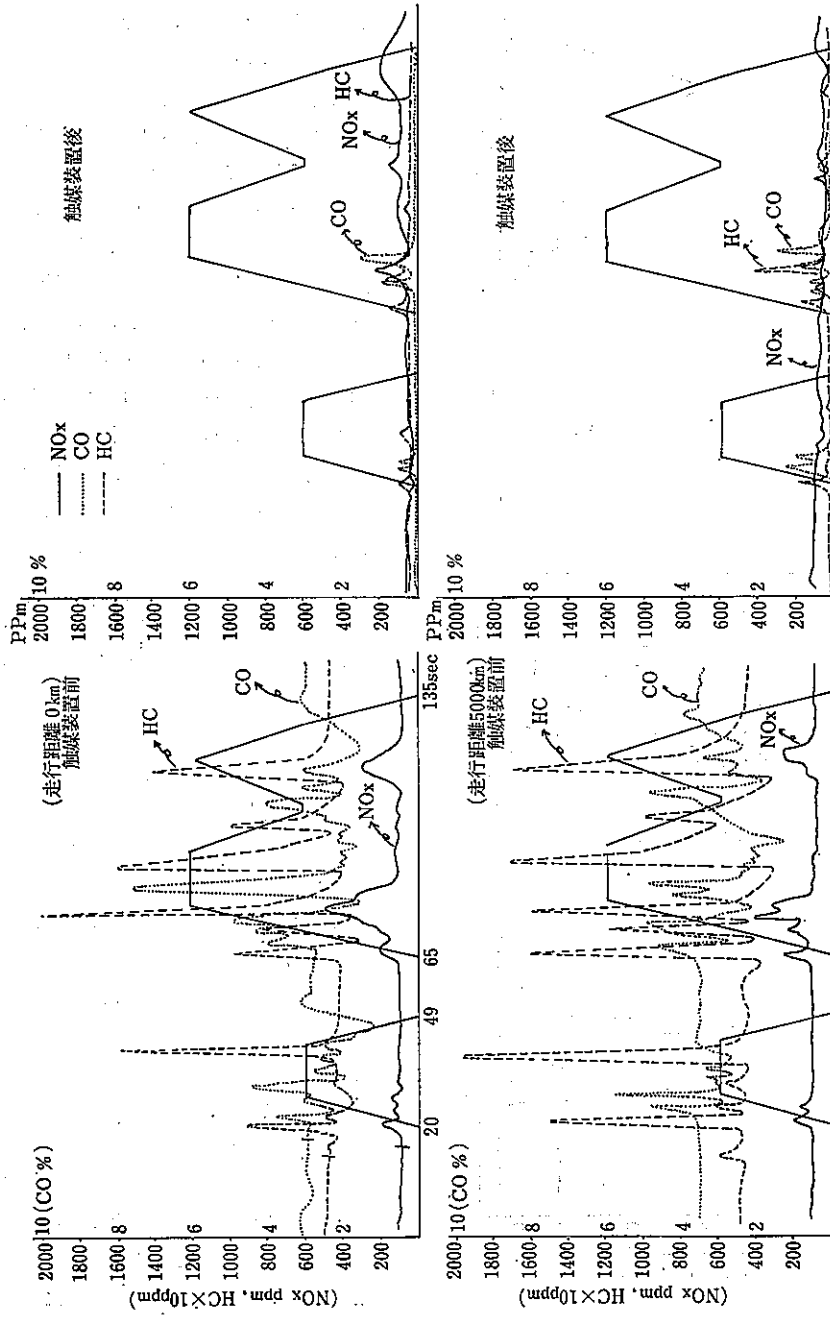
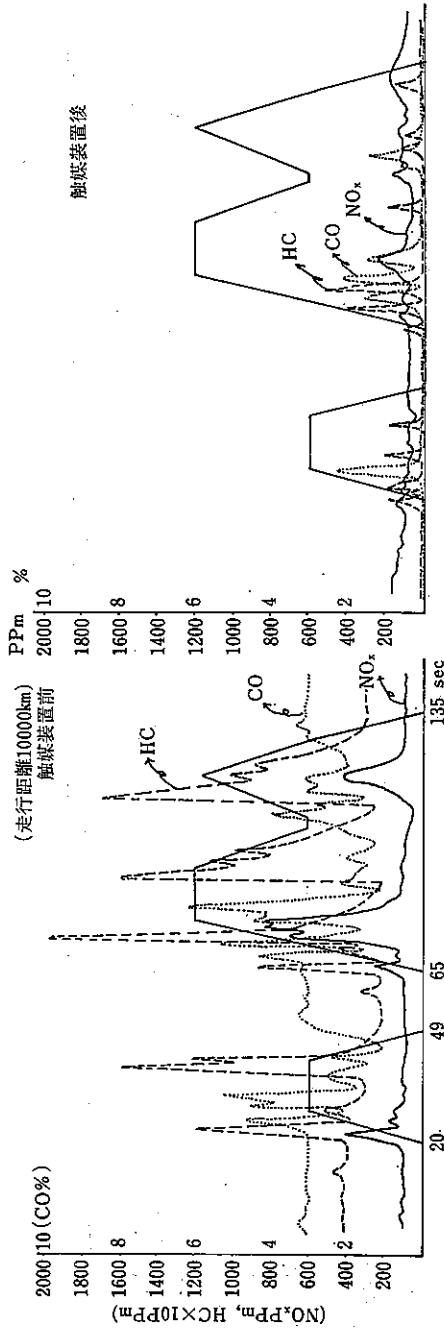


図3 10モードダイレクト連続測定結果



エンジン使用変更後、触媒装置の装着位置に触媒のダミーを取付け、エンジン使用変更後すなわち初期(0km走行)触媒装置前の各汚染質排出量を求め、スタンダードとの比較を行った。以下にその結果を示す。

ア NOx の排出量

前記エンジン使用変更による排出量の推移をみると、表7に示すとおり、スタンダードに比べその排出特性は著しく異なっている。10モード測定結果ではA, B, C車それぞれ0.33g/km, 0.28g/km, 0.30g/kmと予測以上に低い値が得られている。10モード・ダイレクト連続測定結果から10モードにおけるNOxの排出特性をみると、0~40km/h加速時で400ppm程度の濃度ピークがみられるが、その地のモードではいずれも低い値を示し、40km/h走速モードでも100ppm以下に押えられており(図8参照)、E.G.Rの効果がかかなり強く現われている。一方定速走行テスト結果では、20km/h~60km/hでの低減率に比べ80km/hの低減率が低い。これはE.G.Rの作動範囲の推移から説明がつけられよう。10モードと比較して中速度領域での加減速の多い11モードでは、エンジン使用変更によって10モードほどの低減率はなかった。参考までに図4にその1例を示す。

イ CO, HCの排出量

HC, COについてはエンジン使用変更により空燃比がリッチサイドに移行しているため、表7に示すとおりCO, HCともかなり高い値を示している。これを10モード結果でみるとCOは100~150%増加しており、HCについても40~80%の増加となっている。10モード・ダイレクト連続測定結果からモード別の排出特性をみると、図3に示すように、HCでは加減速時に20,000ppm程度の濃度ピークが現われ、COについても7%以上ピークがみられる。なお11モードについてもCO, HCとも100%前後の増加率を示し、全般的にみてやや高めに設定されている。

ウ 燃費

燃費は経済性の面からみて、排気ガス対策のうえて無視することはできない。そこでエンジン使用変更による燃費の悪化をみると、60km/h定速燃費はE.G.Rのかかる領頁から判断して大きな悪化は考えられない。事実測定結果からも表8に示すように、各車とも悪化していない。しかし10モード燃費では、スタンダードと比較すると、5%, 8%, 11%の悪化率がみられる。各車によ

表 8 燃費計算結果及び実走行燃費

(10モード燃費) (定速=60km/h)

| | エンジン使用変更前 モード (A) | エンジン使用変更後 | | | 0 km 触媒後 | | 5,000km 触媒後 | | 10,000km 触媒後 | | 実走行量 (10,000km 走行) km/ℓ |
|----------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|------|-----------|------------|-------------|------------|--------------|------------|----------------------------------|
| | | 燃費 km/ℓ (B) | 悪化率 $\frac{B-A}{A} \times 100$ | | 燃費 (B) | 悪化率 (%) | 燃費 (B) | 悪化率 (%) | 燃費 (B) | 悪化率 (%) | |
| A 10 モード 定速 | 8.5 | 7.8 | 8 | 7.7 | 9 | 7.4 | 13 | 7.9 | 7 | 7.4 | |
| | 9.3 | 10.3 | 11 | 10.0 | 2 | 9.3 | 0 | 9.8 | 5 | | |
| B 10 モード 定速 | 8.6 | 8.2 | 5 | 7.8 | 9 | 7.3 | 13 | 7.8 | 9 | 8.8 | |
| | 9.6 | — | — | 10.6 | -10 | 9.4 | 2 | 9.6 | 0 | | |
| C 10 モード 定速 | 8.3 | 7.4 | 11 | 7.4 | 11 | 7.5 | 10 | 7.7 | 7 | 8.4 | |
| | 10.7 | — | — | 10.0 | 6 | 10.2 | 5 | 9.9 | 7 | | |

表 9 10モード測定結果及び浄化効率

(g/km)

| 走行距離 | テスト車 汚染 測定点 | A 車 | | | B 車 | | | C 車 | | |
|---------------|-------------------|-------|------|------|----------|----------|----------------------------------|-------|------|------|
| | | 触媒前 | 触媒後 | 効率 % | 触媒前 ① | 触媒後 ② | 効率 $\frac{①-②}{①} \times 100$ | 触媒前 | 触媒後 | 効率 % |
| 初期性能 (0km) | NOx | 0.28 | 0.15 | 46 | 0.33 | 0.19 | 42 | 0.30 | 0.21 | 30 |
| | H C | 2.90 | 0.24 | 92 | 3.24 | 0.24 | 93 | 2.79 | 0.24 | 91 |
| | C O | 31.30 | 1.09 | 97 | 28.90 | 0.78 | 97 | 32.80 | 1.08 | 97 |
| 5,000km | NOx | 0.28 | 0.16 | 43 | 0.32 | 0.24 | 25 | 0.30 | 0.20 | 33 |
| | H C | 3.31 | 0.33 | 90 | 2.92 | 0.32 | 89 | 3.04 | 0.41 | 87 |
| | C O | 30.00 | 0.58 | 98 | 30.30 | 1.04 | 97 | 37.90 | 2.17 | 94 |
| 10,000km | NOx | 0.29 | 0.19 | 34 | 0.36 | 0.22 | 39 | 0.46 | 0.20 | 57 |
| | H C | 2.95 | 0.32 | 89 | 3.39 | 0.34 | 90 | 2.90 | 0.38 | 87 |
| | C O | 34.50 | 0.98 | 97 | 35.80 | 1.00 | 97 | 34.50 | 1.37 | 96 |

(3回 平均値)

てのバラツキは大きいですが、調整いかんで5%程度にまで押えることが可能かと思われる。なお10,000km時で7%~9%の悪化率、また10,000kmまでの実走行燃費7.4~8.8km/ℓの値からみると、2,000ccクラスの燃費としては極端な悪化とはいいい難い。

(2) 還元触媒・酸化触媒装置の初期性能テスト結果

試験に用いた触媒装置は、還元触媒・酸化触媒の併用したものとして、さらには還元雰囲気の設定のためのエンジン側のエミッションレベル設定をも含む浄化システムとして評価すべきであるが、還元触媒、酸化触媒各々の性能を明確にするため、NOx および HC, CO の浄化

率について評価を加える。

ア NOx の浄化効率

還元触媒そのものの性能は、還元触媒前後の NOx 濃度の測定結果から、還元触媒前の NOx 濃度いかにかわらず20ppm程度に押えられ還元効率は90%以上となっているが、NH₃ を主とする NOx 以外の窒素化合物の生成率が NOx の浄化効率に大きな影響を及ぼす。この点については NH₃ の項で詳述するとして、ここでは還元・酸化触媒システムとして NOx の浄化効率の初期効率の評価を加える。

[10モード測定結果]

表 10 11モード測定結果及び浄化効率

(g/テスト)

| テスト車 | | A 車 | | | B 車 | | | C 車 | | |
|----------------|------|-------|------|-----|-------|------|-----|-------|------|-----|
| | | 触媒前 | 触媒後 | 効 率 | 触媒前 | 触媒後 | 効 率 | 触媒前 | 触媒後 | 効 率 |
| 走行距離 | 測定場所 | | | | | | | | | |
| | 汚染質 | | | | | | | | | |
| 初期性能 (0 km) | NOx | 4.20 | 1.96 | 53 | 4.15 | 2.13 | 49 | 2.61 | 1.45 | 44 |
| | H C | 22.50 | 6.84 | 70 | 22.94 | 5.81 | 75 | 22.91 | 6.12 | 71 |
| | C O | 215.9 | 70.4 | 67 | 275.0 | 69.8 | 75 | 185.7 | 53.2 | 71 |
| 5,000km | NOx | — | — | — | 4.49 | 2.46 | 45 | 3.55 | 1.14 | 68 |
| | H C | — | — | — | 35.57 | 4.04 | 89 | 18.66 | 5.37 | 71 |
| | C O | — | — | — | 159.0 | 47.7 | 70 | 148.0 | 36.7 | 75 |
| 10,000km | NOx | 3.43 | 2.28 | 34 | 4.62 | 2.89 | 37 | 4.98 | 2.00 | 60 |
| | H C | 16.49 | 6.35 | 61 | 17.60 | 5.22 | 70 | 14.55 | 5.39 | 63 |
| | C O | 175.6 | 55.5 | 68 | 175.5 | 39.0 | 78 | 137.2 | 32.7 | 76 |

(1回 or 2回 平均)

NOxについては、前述した如く触媒前(触媒のダミーを使用)の排出量がすでに0.3g/km前後と低いため浄化率そのものは表9に示すとおり低い値となっているが、酸化触媒後の排出量は0.15g/km, 0.19g/km, 0.21g/kmと、いずれのテスト車においてもいわゆる51年規制値0.25g/kmを十分クリアしている。ダイレクト連続測定結果から触媒後の各モードにおける排出特性をみると、0~40km/h加速時に200ppm程度のピークが見られるが、他のモードではいずれも100ppm以下となっている。1例として図3に測定結果を示す。

[11モード]

コールドスタートである11モードテスト結果でも、浄化効率は表10に示すとおり50%前後、すなわち触媒前の排出量の1/2に押えられている。連続測定結果から還元触媒が活性になる状態をみると、図4に示すとおり1サイクルの途中から還元効果が現われ始め、ほぼ2サイクル目には活性となっている。

[定速走行テスト]

ID~40km/hの低速領域では触媒前の排出量も少なく浄化効率そのものも表11に示すとおりテスト車によってかなりのバラツキはあるが、20km/hに比べ40km/hの浄化率がいずれも高く排出量も最も少ない。一方60km/h, 80km/hの中高速領域では、60km/hの浄化効率が著しく悪く、NOx排出量も各車走りに比べ最も多くなる傾向がいずれのテスト車でみられる。この点については、NH₃の項で詳述する。

イ H C, C Oの浄化効率

還元触媒後に用いている酸化触媒は浄化システムとして設計されたものではなく、既設の自動車排気ガス用の装置を用いている。したがって、還元触媒の還元雰囲気設定のためのエンジン使用変更によるH C, C O排出量の増加についての配慮はなされていないが、酸化率そのものは10モード、定速走行においてはいずれも90%以上、11モードでも70%程度となっており、排出量についても10モード、11モードでそれぞれ50年規制値・許容限度以下に押えられている。ただ10モードにおいてはH Cの排出量が平均値に近く、11モードでは逆にC Oが平均値をオーバーしており、酸化触媒装着車としては若干高い排出量となっている。以下に、10モード、11モードの排気ガスダイレクト連続測定結果から排気ガス排出特性をみとみる。

[10モード]

図3に示すとおり、定速時、減速時では酸化触媒後のH C, C O濃度は著しく低く、濃度ピークはみられていない。しかし0~40km/h加速時には、CO 1%, HC 1,500ppm程度の濃度ピークが現われている。減速時については、排気ガス対策として負圧制御減速装置によりH C C O排出量はかなり押えられていることにもよるが、加速、減速時の排出ガス量から判断して、酸化触媒の容量が不足気味であるといえる。しかし浄化システムとして考えれば、酸化触媒そのものが還元雰囲気を設定するためにH C, C Oの増加をきたすことから容量に不足を生じたとも解釈できる。いずれにしても、浄化システムとしての設計がなされていないところにC O, H C排出量

表 11 定速走行測定結果及び浄果効率

(g/km)

| | | | A 車 | | | B 車 | | | C 車 | | |
|----------------|---------|------|----------|--------|------|----------|--------|------|----------|--------|-----|
| | | | 触媒前 | 触媒後 | 効 率 | 触媒前 | 触媒後 | 効 率 | 触媒前 | 触媒後 | 効 率 |
| 初期性能 (0 km) | 10 km/h | NOx | 80ppm | 10ppm | 87 | 75ppm | 10ppm | 86 | 90ppm | 55ppm | 38 |
| | | HC | 4,790ppm | 200ppm | 95 | 4,670ppm | 30ppm | 99 | 3,930ppm | 250ppm | 93 |
| | | CO | 2.36% | 15ppm | 99 | 2.16% | 18ppm | 99 | 1.68% | 27ppm | 99 |
| | 20 km/h | NOx | 0.12 | 0.06 | 50 | 0.12 | 0.08 | 33 | 0.17 | 0.09 | 47 |
| | | HC | 2.45 | 0.30 | 95 | 2.54 | 0.25 | 90 | 2.21 | 0.24 | 89 |
| CO | | 25.4 | 0.02 | 99 | 27.5 | 0.00 | 100 | 20.2 | 0.01 | 99 | |
| 40 km/h | NOx | 0.13 | 0.04 | 69 | 0.12 | 0.04 | 66 | 0.14 | 0.05 | 64 | |
| | HC | 1.06 | 0.10 | 90 | 0.94 | 0.01 | 89 | 0.83 | 0.09 | 89 | |
| | CO | 11.6 | 0.00 | 100 | 16.1 | 0.00 | 100 | 11.5 | 0.00 | 100 | |
| 60 km/h | NOx | 0.29 | 0.18 | 37 | 0.34 | 0.16 | 52 | 0.35 | 0.10 | 71 | |
| | HC | 1.10 | 0.07 | 99 | 0.97 | 0.10 | 89 | 0.74 | 0.10 | 86 | |
| | CO | 29.6 | 0.01 | 99 | 24.6 | 0.00 | 100 | 10.9 | 0.00 | 100 | |
| 80 km/h | NOx | 1.18 | 0.15 | 87 | 0.96 | 0.14 | 85 | 1.10 | 0.10 | 90 | |
| | HC | 1.00 | 0.10 | 90 | 0.96 | 0.11 | 88 | 0.72 | 0.10 | 86 | |
| | CO | 20.0 | 0.03 | 99 | 24.5 | 0.03 | 99 | 12.6 | 0.03 | 99 | |
| 五〇〇〇 km | 10 km/h | NOx | 80ppm | 60ppm | 25 | 80ppm | 55ppm | 31 | 75ppm | 25ppm | 66 |
| | | HC | 4,870ppm | 180ppm | 96 | 3,900ppm | 160ppm | 95 | 4,535ppm | 163ppm | 96 |
| | | CO | 2.95% | 60ppm | 99 | 1.6% | 50ppm | 99 | 3.43% | 25ppm | 99 |
| | 20 km/h | NOx | 0.12 | 0.05 | 58 | 0.13 | — | — | 0.11 | 0.08 | 27 |
| | | HC | 2.50 | 0.32 | 87 | 2.37 | 0.35 | 85 | 2.55 | 0.06 | 97 |
| CO | | 22.2 | 0.03 | 99 | 26.5 | 0.01 | 99 | 33.5 | 0.01 | 99 | |
| 40 km/h | NOx | 0.13 | 0.05 | 61 | 0.13 | — | — | 0.11 | 0.05 | 54 | |
| | HC | 1.07 | 0.14 | 86 | 0.98 | 0.12 | 87 | 1.07 | 0.05 | 95 | |
| | CO | 15.1 | 0.00 | 100 | 14.3 | 0.01 | 99 | 17.7 | 0.00 | 100 | |
| 60 h/km | NOx | 0.29 | 0.22 | 24 | 0.31 | 0.18 | 41 | 0.39 | 0.12 | 69 | |
| | HC | 1.20 | 0.09 | 92 | 0.92 | 0.11 | 88 | 0.97 | 0.07 | 92 | |
| | CO | 31.2 | 0.01 | 99 | 22.1 | 0.01 | 99 | 18.8 | 0.00 | 100 | |
| 80 h/km | NOx | 1.22 | 0.18 | 85 | 1.01 | 0.16 | 84 | 1.60 | 0.09 | 94 | |
| | HC | 1.18 | 0.13 | 88 | 0.99 | 0.11 | 88 | 1.04 | 0.11 | 89 | |
| | CO | 23.2 | 0.02 | 99 | 22.2 | 0.03 | 99 | 19.5 | 0.03 | 99 | |
| 一〇〇〇 km | 10 km/h | NOx | 78ppm | 44ppm | 43 | 80ppm | 45ppm | 43 | 90ppm | 55ppm | 38 |
| | | HC | 4,880ppm | 234ppm | 95 | 4,500ppm | 230ppm | 94 | 4,300ppm | 180ppm | 95 |
| | | CO | 3.26% | 0ppm | 100 | 2.59% | 0ppm | 100 | 2.59% | 30ppm | 99 |
| | 20 km/h | NOx | 0.12 | 0.07 | 42 | 0.13 | 0.08 | 38 | 0.15 | 0.11 | 26 |
| | | HC | 2.30 | 0.31 | 87 | 2.33 | 0.34 | 85 | 2.22 | 0.21 | 90 |
| CO | | 39.6 | 0.01 | 99 | 32.0 | 0.00 | 100 | 22.5 | 0.00 | 100 | |
| 40 km/h | NOx | 0.10 | 0.08 | 20 | 0.13 | 0.08 | 38 | 0.12 | 0.09 | 25 | |
| | HC | 1.05 | 0.13 | 87 | 1.02 | 0.13 | 87 | 0.99 | 0.09 | 90 | |
| | CO | 18.2 | 0.01 | 99 | 15.9 | 0.00 | 100 | 11.4 | 0.00 | 100 | |
| 60 km/h | NOx | 0.25 | 0.21 | 16 | 0.32 | 0.23 | 28 | 0.46 | 0.18 | 60 | |
| | HC | 0.97 | 0.11 | 88 | 0.98 | 0.11 | 88 | 0.88 | 0.11 | 87 | |
| | CO | 27.2 | 0.00 | 100 | 24.6 | 0.00 | 100 | 16.5 | 0.00 | 100 | |
| 80 km/h | NOx | 1.06 | 0.18 | 84 | 1.04 | 0.27 | 74 | 1.45 | 0.14 | 90 | |
| | HC | 0.73 | 0.12 | 83 | 1.00 | 0.13 | 87 | 0.88 | 0.11 | 87 | |
| | CO | 22.1 | 0.02 | 99 | 24.5 | 0.03 | 99 | 16.8 | 0.00 | 100 | |

1日のみ濃度 { 触媒前 HC, NOxppm, CO % }
 { 触媒後 HC, NOx, COppm }

の多い原因があると思われる。

[11モード]

コールドスタートである11モードでは、エンジン始動後約100秒、モード運転開始後80秒経過した時点から活性化され、3サイクル開始時にはほぼ完全に活性となっている。参考までに図3にNOx、COについての11モードダイレクト連続測定1～3サイクルまでの結果を図示する。

11モードのHC、CO排出量をみると、10モードとは逆にCOの排出量が多く50年規制値の許容限度以下ではあるが、平均値を越えている。そこでCOの浄化特性をみるため、CO、HCの排出量の比率(HC/CO)をとって10モード、11モードとの比較を行ってみると、表12に示すように、A、B、C車とも10モードでは触媒前の比率に比べ触媒後の比率が大きくなっているのに対し、11モードでは触媒前後での比率の変化はみられない。事実浄化率そのものも表9、表10に示されているように、10モードと比較して11モードのCO浄化効率も低い。これは触媒前のCO、HC濃度、触媒温度、モードによるトータル排気量などの違いによるCO、HCに対する活性領域の異なりが主原因と思われる。

表 12 CO、HCの触媒前後の排出量比率
(HC/CO)

| | A車 | | B車 | | C車 | |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 触媒前 | 触媒後 | 触媒前 | 触媒後 | 触媒前 | 触媒後 |
| 10モード | 0.11 | 0.31 | 0.09 | 0.22 | 0.09 | 0.22 |
| 11モード | 0.08 | 0.08 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |

(3) 還元触媒、酸化触媒の耐久テスト結果

2-(4)項で示す耐久テスト方法に従って10,000kmまで走行し、5,000km、10,000km走行時にそれぞれ触媒装置の浄化効率のテストを行い、その耐久性について検討を加えた。以下にその結果を示す。

(3) 還元触媒装置の耐久性と排出ガス量

10,000kmまでのNOxの浄化率の推移をみると図5、6、7に示すとおり、10モード、11モードともテスト車によってその傾向を異にしており一定の傾向はみられないが、触媒前のNOx排出量、浄化効率からみて還元力の劣化はないものと思われる。排出量をみても10モード値で、A車0.19g/km; B車0.22g/km, C車0.20g/kmと、10,000km走行後でも規制値0.25g/kmを十分クリ

アしている(表9、10参照)。参考までに5,000km、10,000km走行時の10モード、11モードのダイレクト連続測定結果の1例を図3、図4に示す。また定速走行テストでは表11に示すとおり、5,000km、10,000kmで著しい変化はみられないが、もっとも浄化効率の低い60km/h走行で、触媒前のNOx排出量の変動はみられないが、触媒後の排出量が若干増加する傾向が認められる。

イ 酸化触媒装置の耐久性と排出ガス量

酸化触媒の耐久性を5,000km、10,000km走行時の測定結果から検討を加えると、図5、6、7に示すように、COについては10モード、11モード、定速走行とも浄化率の劣化は認められず、排出量でも50年規制値を十分クリアしている(表11参照)。ただ11モードの排出量が、初期(0km)と比較して各車とも少なくなる傾向がみられるが、これは各車における触媒前の排出量がいずれも減少していることに起因するもので、触媒の浄化効率は変わっていない。一方HCについては、10モード、11モードの浄化効率は図7に示すようにやや下降ぎみの傾向がみられる。また排出量でも5,000km走行時に10モードで急激に増加する傾向がみられ、酸化触媒の初期は性能劣化が起ったものと思われる(図5参照)。この排出特性をダイレクト連続測定(図3参照)からみると、0～40km/h加速時で初期(0km)の1,500ppmの濃度ピークに対し、5,000km、10,000kmでは4,000ppm～5,000ppmのピークがみられ、加速時の排出量が若干増加している。さらに10,000kmでは20～40km/h加速時にも2,000ppm程度のピークがみられる。また11モードのダイレクト連続測定結果(図4参照)から、酸化触媒の温度上昇による活性領域が少しづつ遅れていることなどから判断すると多少の劣化傾向はみられるが、排出量そのものは5,000kmから10,000kmまでで大きな変化はなく、問題となるほどの劣化ではないと思われる。(図5、6参照)。

(4) 還元触媒とアンモニアの発生

還元触媒によるアンモニア(NH₃)の発生については数多くの研究報告³⁾がなされており、発生機構はほぼ解明されている。Ni-Cu合金触媒についても、NH₃の発生はNO、CO、HC、O₂および温度条件によって大きく影響されることが予備テストで明らかにされている¹⁾。本実験に用いたテスト車についても、還元触媒前、還元触媒後、酸化触媒後についてNH₃の測定を試みたが妨害イオンの影響が強く、データがバラツキ定まった傾向が

図4(その1) 11モードダイレクト連続測定結果(0 km)

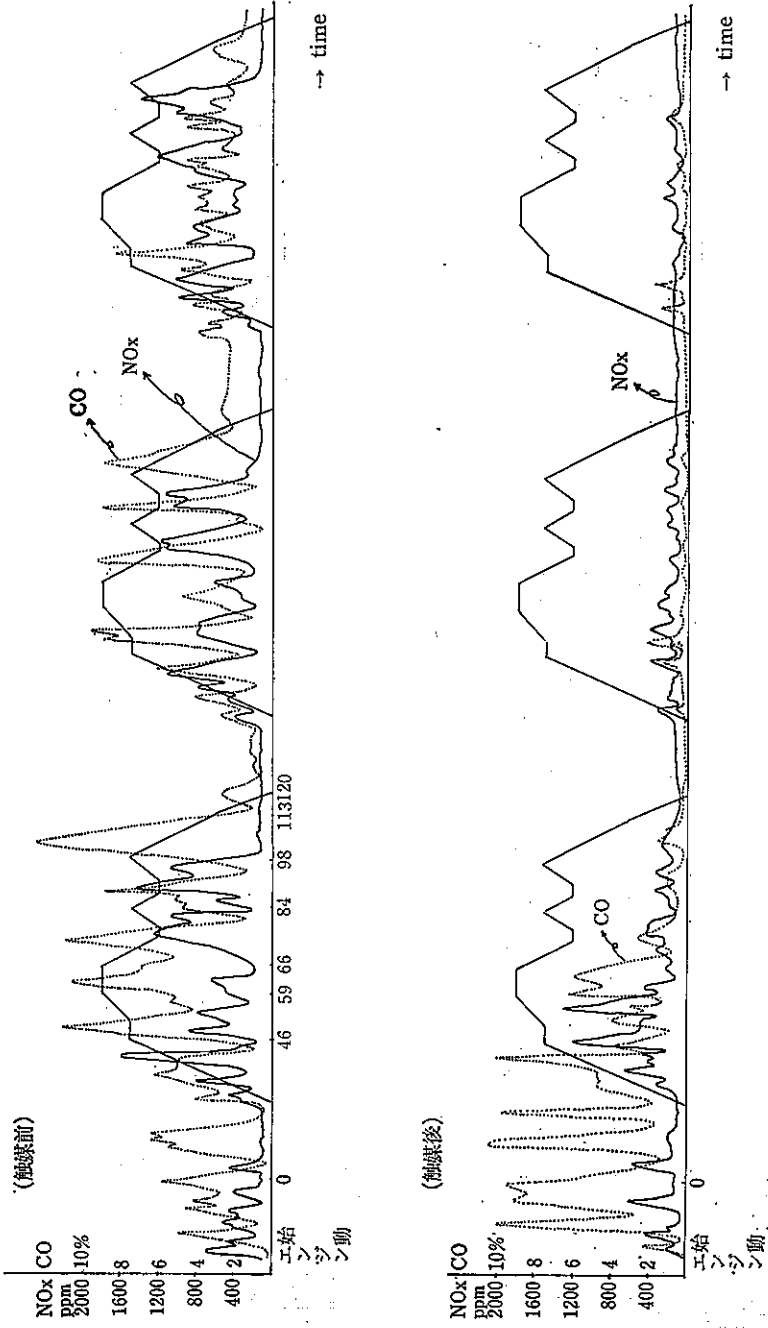


図4(その2) 11モードダイレクト連続測定結果(5,000km)

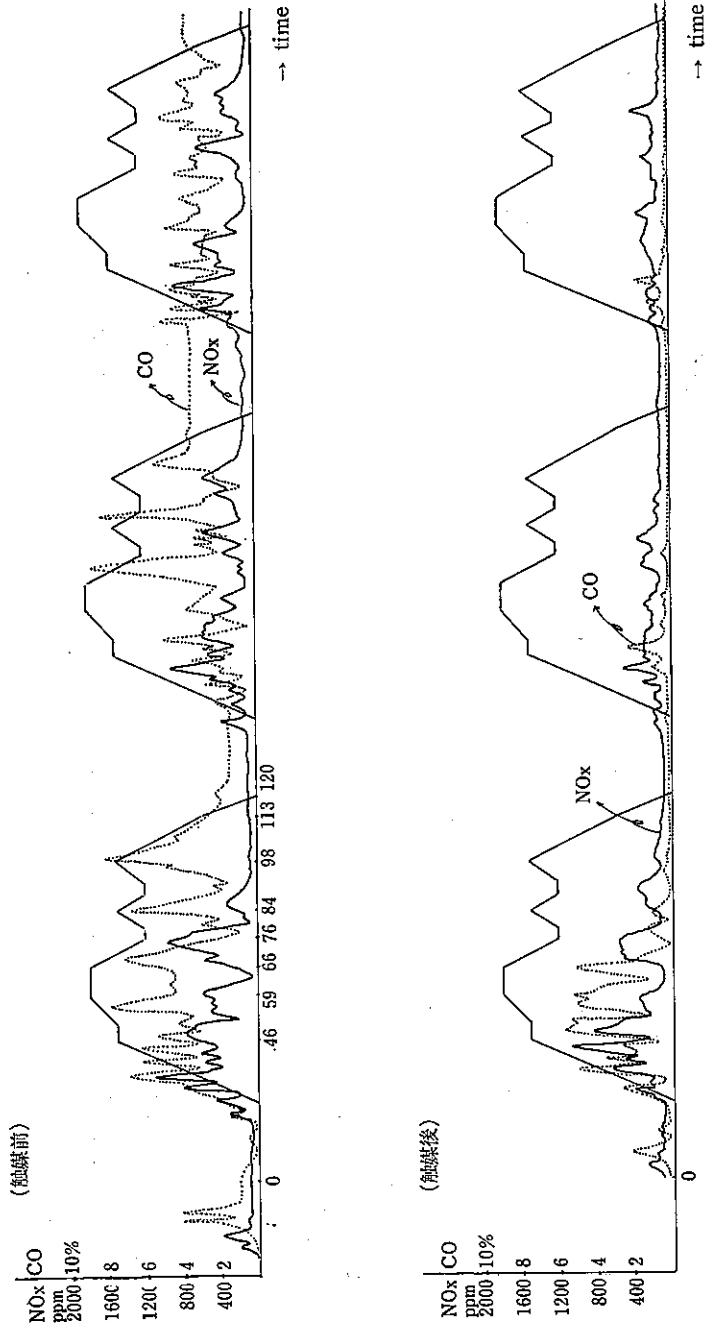


図4(その3) 11モードダイレクト連続測定結果(10,000km)

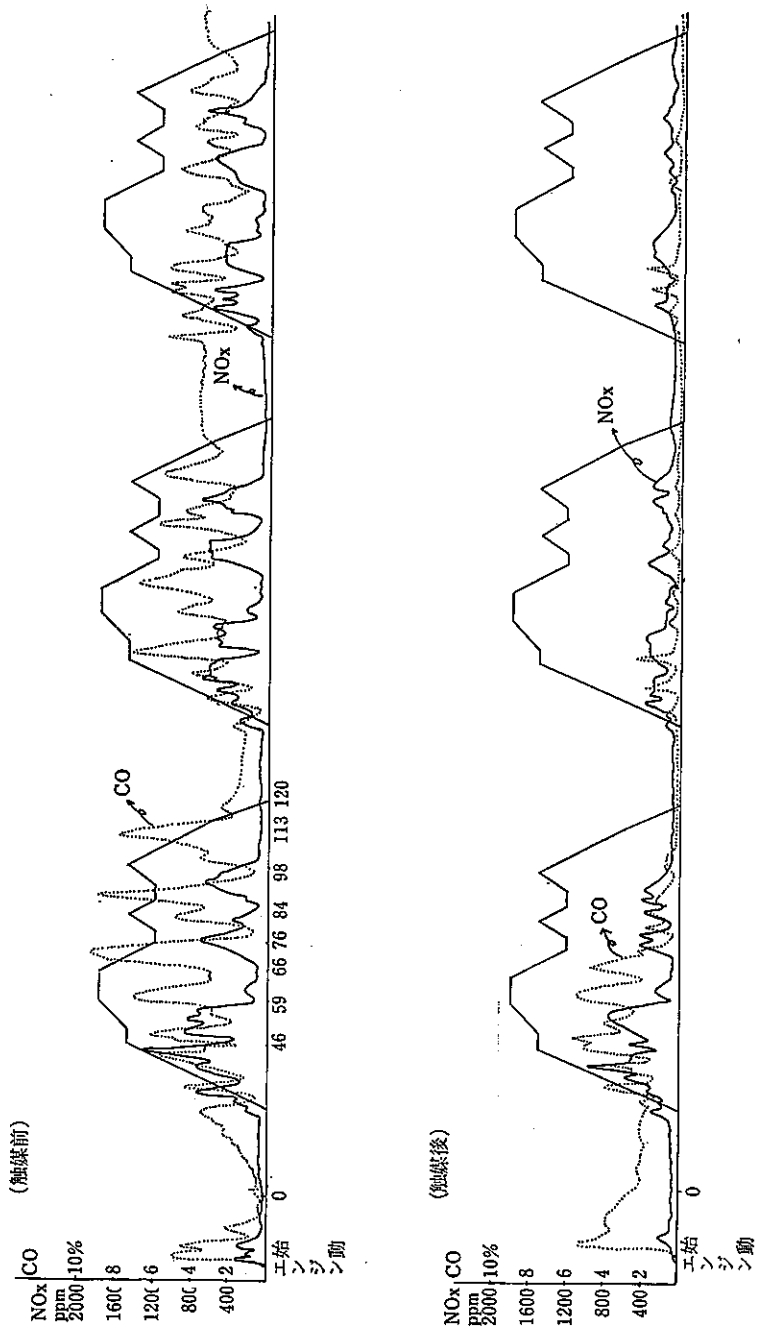
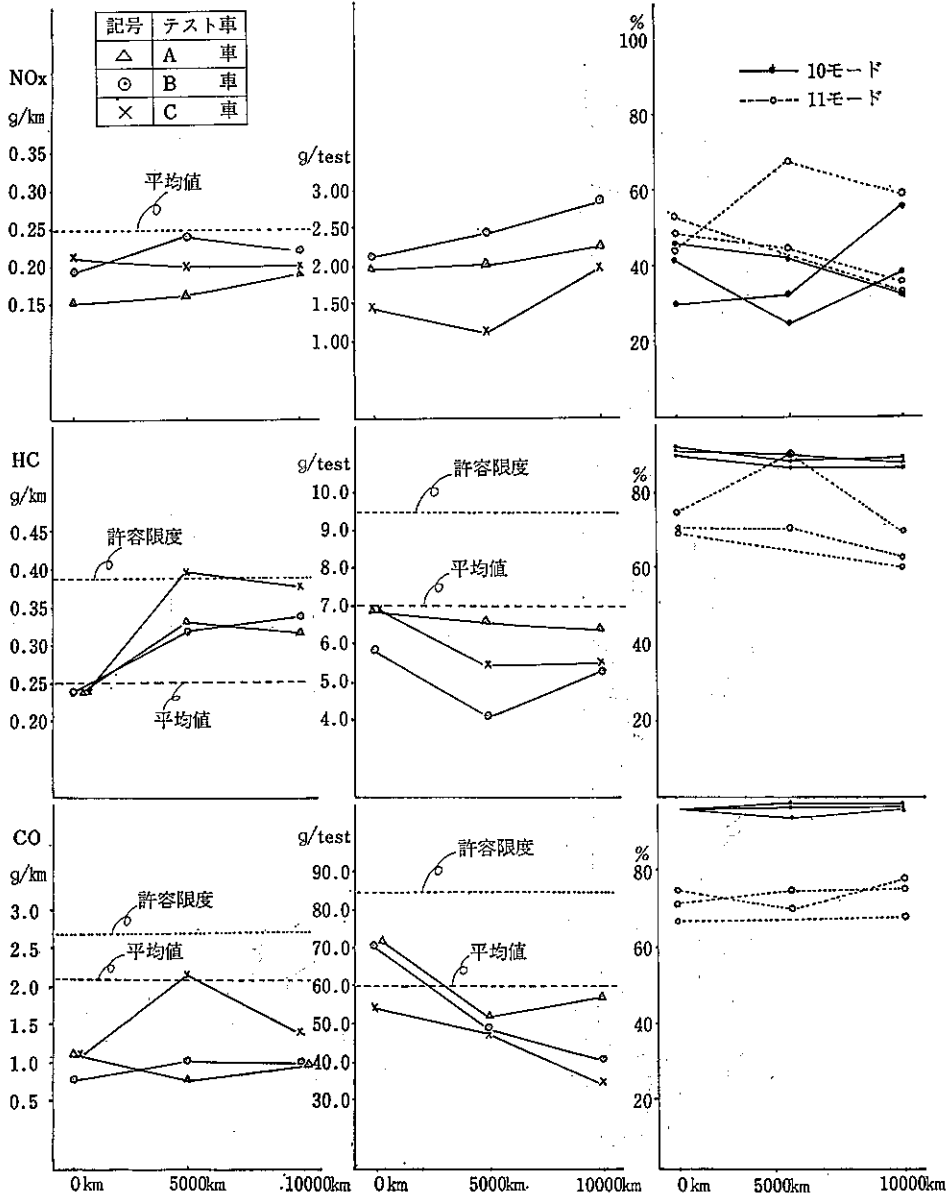


図5 10モード汚染質排出量

図6 11モード汚染質排出量

図7 浄化効率の推移



つかめなかった。したがって、CVS装置を用いて酸化触媒後の排気ガスをバッグサンプリングし、インドフェノール法で分析を行った結果、いずれも退跡程度の濃度で、テールパイプからのNH₃排出はなく、酸化触媒ではほぼ完全に再酸化されNO_xになっていることを確認した。

そこで還元触媒によるNH₃の発生量をは握するため

現在用いているケミルミ NO_x 計（低温コンバーター使用）がNH₃の影響をほとんど受けないことを利用し、NH₃を主とする窒素化合物の動向にさぐりを入れてみた。以下にその結果を示す。

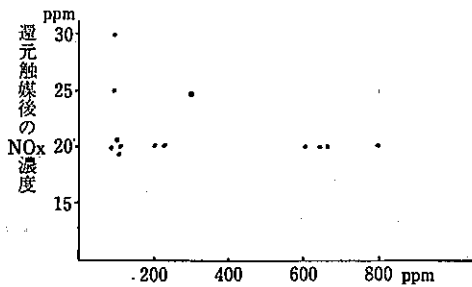
還元触媒前後のNO_xダイレクト濃度測定の結果、還元触媒前のNO_x濃度に関係なく、還元触媒後の濃度はほぼ20ppmとなっている（図8参照）。これをダイレク

表 13 窒素化合物再酸化の比率

(g/km)

| | km/h | 0 km | | | | 5,000km | | | | 10,000km | | | |
|--------|------|----------------|------------|-----------------------|----------------------------------|------------|------------|-----------------------|---------|------------|------------|-----------------------|---------|
| | | 触媒前 NOx (A) | 触媒後 NOx | NOx 以 外 (B) 化合物 | 比率 $\frac{B}{A} \times 100\%$ | 触媒前 NOx | 触媒後 NOx | NOx 以 外 (B) 化合物 | 比率 % | 触媒前 NOx | 触媒後 NOx | NOx 以 外 (B) 化合物 | 比率 % |
| A 車 | 20 | 0.12 | 0.06 | 0.03 | 25 | 0.12 | 0.05 | 0.02 | 17 | 0.12 | 0.07 | 0.04 | 33 |
| | 40 | 0.13 | 0.04 | 0.01 | 8 | 0.13 | 0.05 | 0.02 | 15 | 0.10 | 0.08 | 0.05 | 50 |
| | 60 | 0.29 | 0.18 | 0.15 | 52 | 0.29 | 0.22 | 0.20 | 66 | 0.25 | 0.21 | 0.18 | 72 |
| | 80 | 1.18 | 0.15 | 0.12 | 10 | 1.22 | 0.18 | 0.15 | 12 | 1.06 | 0.18 | 0.15 | 14 |
| B 車 | 20 | 0.12 | 0.08 | 0.05 | 42 | — | — | — | — | 0.13 | 0.08 | 0.05 | 38 |
| | 40 | 0.12 | 0.04 | 0.01 | 8 | — | — | — | — | 0.13 | 0.08 | 0.05 | 38 |
| | 60 | 0.34 | 0.16 | 0.13 | 38 | 0.31 | 0.18 | 0.15 | 48 | 0.32 | 0.23 | 0.20 | 63 |
| | 80 | 0.96 | 0.14 | 0.11 | 11 | 1.01 | 0.16 | 0.13 | 13 | 1.04 | 0.27 | 0.23 | 23 |
| C 車 | 20 | 0.17 | 0.09 | 0.06 | 18 | 0.11 | 0.08 | 0.05 | 45 | 0.15 | 0.11 | 0.08 | 53 |
| | 40 | 0.14 | 0.05 | 0.02 | 14 | 0.11 | 0.05 | 0.02 | 18 | 0.12 | 0.09 | 0.06 | 50 |
| | 60 | 0.35 | 0.10 | 0.07 | 20 | 0.39 | 0.12 | 0.09 | 23 | 0.46 | 0.18 | 0.15 | 32 |
| | 80 | 1.10 | 0.10 | 0.07 | 6 | 1.60 | 0.09 | 0.06 | 4 | 1.45 | 0.14 | 0.11 | 8 |

図 8 還元触媒前の NOx 濃度

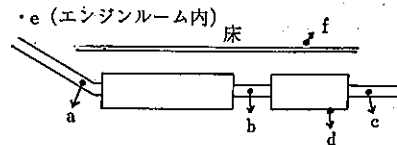


ト濃度とCVS測定値からg/kmに換算すると、各車速ともおおむね0.03g/kmとなる。したがって酸化触媒後から排出されるNOxの量から0.03g/kmを差引いた値が、NH₃を主体とする窒素化合物と考えられる(表13参照)。この関係をもとに還元触媒によるNH₃の動行をみると、NOxの排出量のもっとも大きい80km/hより60km/hの酸化触媒後のNOx排出量が多い。還元触媒前、酸化触媒のNOx排出量比率でも80km/h走行時を大きく上回っている。酸化触媒後のNOx排出量は、酸化触媒によるN₂の酸化とは考えられずNH₃の酸化とみるべきであろう。とすると、車速60km/hのときNH₃の発生量が最大となり、定速時の還元触媒浄化率をもっとも低くなるのはNH₃の発生がその主要原因とみなされる。なお60km/hでNH₃の発生量が最大となるのは、排気ガス中のHC、CO、O₂、NOx、温度条件がもっとも

NH₃発生に適した条件となるためと思われる。この問題は、加速時、減速時と重ね今後の研究課題となろう。

(5) 温度上昇テスト

下図の測定場所で温度測定を行った結果、その最高温度を場所別、走行状態別に例示すると表14のようになった。



温度測定場所

この値は、使用過程車規制のデバイスとして認定されている酸化触媒装置のみを取りつけた場合と同様であり問題はない。

(6) 自動車運転性能テスト結果

耐久テスト走行を利用し、各運転者に対し、始動時、暖気時、平坦路走行時、登坂・降坂時の排気音、エンジン音、さらに始動時のエンジンかかりぐあい、平坦路走行時の加速性、登坂時の機関のねばりなど11項目についてその所見を求めた結果、各車とも平坦路走行時の加速ぐあい、登坂時の機関のねばりについて、所見B(少し悪い)他の項目については所見A(普通)の解答が得ら

表 14 温度テスト結果

(°C)

| 走行条件 \ 測定場所 | a | b | c | d | e | f |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| 高速テスト (80km/h10分—1D 10分) | 672 | 627 | 647 | 272 | 59 | 68 |
| 登坂テスト (登坂20分—1D 10分) | 659 | 691 | 639 | 240 | 51 | 60 |
| 降坂テスト (降坂20分—1D 10分) | 552 | 456 | 602 | 203 | 46 | 51 |
| 都市走行 | 577 | 456 | 639 | 215 | 52 | 53 |

れており、還元触媒の装着によって若干の運転性能劣化は認められるが、一般走行において支障をきたすほどではなかった。

ま と め

- (1) 今回の E. G. R. の回路変更は、既存の負圧作動回路を用いて行ったもので、空燃比の調整、E. G. R. の変更により NOx 排出量が10モード値で 0.28g/km を示した実験車もあり、かならずしも最適なものとは言いがたい。したがって実用化に当っては、空燃比の適切な調整とともに、E. G. R. 量の最適条件を見出す必要性があり、それによって NOx は若干増加するが、自動車性能、安全性、燃費等が改善されるものと思われる。
- (2) 試験車として供した程度の性能を有する車両では、今回の実験結果から、ある程度の燃費の悪化はあるが空燃比、E. G. R. の適切な調整いかんでは還元触媒を用いなくとも NOx 排出量をかなり低い値に押えることが可能と思われる。
- (3) 触媒初期性能で、NOx、CO については53年、50年規制値を十分クリアしているが、HC については 0.25 g/km 以下ではあるが初期性能としてはやや高い。HC の排出特性をみると、加速時にかなりの濃度の HC が排出されており酸化触媒の容量がやや不足してい

るものと思われる。本試験に供した酸化触媒は既存のものを用いており、エンジン使用変更後の HC、CO 濃度についての考慮はしていない。したがって浄化システムとしての酸化触媒は、その容量を十分検討すべきであろう。

- (4) 1万 km 走行までに限れば、酸化触媒・還元触媒とも著しい劣化は認められなかった。したがって NOx、HC、CO とも規制値許容限度内に押えられている。

以上の結論から、今後3万 km 迄の耐久テストとともにエンジンダイナモを用いたエンジン性能、安全性のテスト、実車を用いての NH₃ の発生条件、硫酸ミスト、粉じん等についてテストを行い、後日第二報として報告したい。

参 考 文 献

- 1) 米国環境保護庁 “累積25,000マイルにおよぶグローバル触媒使用車から得た排気ガスについて” 1974年7月
- 2) L. S. Bernstein et al: Application of catalysts to Automotive NOx Emissions Control: SAE 710014 1971—1
- 3) 例えば G. H. Mrgueliun & C. R. Lamg: SAE Automotive Engineering congress, Detroit Mich Jun 1971