

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4112740号
(P4112740)

(45) 発行日 平成20年7月2日 (2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日 (2008.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	
B O 1 D 53/56 (2006.01)	B O 1 D 53/34	1 2 9 C
B O 1 D 53/74 (2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 1 B
B O 1 D 53/94 (2006.01)	F O 1 N 3/08	A
F O 1 N 3/08 (2006.01)	F O 1 N 3/08	Z A B C
F O 1 N 3/28 (2006.01)	F O 1 N 3/28	3 O 1 C

請求項の数 15 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-124875	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成11年4月30日 (1999.4.30)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公開番号	特開平11-347356		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公開日	平成11年12月21日 (1999.12.21)		シャフト
審査請求日	平成18年2月3日 (2006.2.3)		Umicore AG & Co. KG
(31) 優先権主張番号	19819372.6		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(32) 優先日	平成10年4月30日 (1998.4.30)		ッハー ショセー 4
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排ガスの窒素酸化物含量を減少させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モーターの駆動段階中に化学量論的に過剰量の空気／燃料比で硝酸塩の形で窒素酸化物を窒素酸化物蓄積材料に蓄積させ（蓄積段階）、短時間の駆動段階中に化学量論的に不足量の空気／燃料比で硝酸塩を窒素酸化物に分解し（脱着段階）、かつ遊離された窒素酸化物を還元することによって、内燃機関の排ガスの窒素酸化物含量を減少させる方法において、排ガスを少なくとも蓄積段階中にバリア放電内で処理し、形成された二酸化窒素および形成された硝酸を窒素酸化物蓄積材料に蓄積させることを特徴とする、内燃機関の排ガスの窒素酸化物含量を減少させる方法。

【請求項 2】

排ガスをバリア放電内での処理後に窒素酸化物蓄積材料上に導き、引続き排ガス触媒上に導く、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

バリア放電内に不活性の充填体が存在する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

排ガスをバリア放電内での処理後に、付加的に接触活性成分として元素の周期律表の白金族の少なくとも 1 つの金属または遷移金属の第一列からの少なくとも 1 つの金属を含有する窒素酸化物蓄積材料上に導く、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

バリア放電内に不活性の充填体を存在させる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

窒素酸化物蓄積材料をバリア放電内に配置する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

排ガスをバリア放電からの退去後に排ガス触媒上に導く、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

窒素酸化物蓄積材料は付加的に接触活性成分として元素の周期律表の白金族の少なくとも 1 つの金属または遷移金属の第一列からの少なくとも 1 つの金属を含有する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

窒素酸化物蓄積材料をペレットスタックの形でバリア放電内に配置させる、請求項 6 記載の方法。

10

【請求項 10】

窒素酸化物蓄積材料を被覆物の形でハニカム体の流動通路の壁面上にもたらし、バリア放電を流動通路に導通させる、請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】

窒素酸化物蓄積材料を被覆物の形でハニカム体の流動通路の壁面上にもたらし、バリア放電を排ガスの流動に対して横方向に運転させる、請求項 6 記載の方法。

【請求項 12】

ハニカム体の壁面と窒素酸化物蓄積材料との間に誘電性中間相を配置させる、請求項 11 記載の方法。

20

【請求項 13】

バリア放電を連続的に蓄積段階および脱着段階の間に運転させる、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

バリア放電は、50 Hz ~ 250 Hz の周波数で運転される誘電体障壁放電である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

窒素酸化物蓄積材料に始動触媒および／または炭化水素吸着剤を前接続させる、請求項 13 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モーターの駆動段階の間に化学量論的に過剰量の空気／燃料比で硝酸塩の形で窒素酸化物を蓄積触媒に蓄積させ、駆動段階の間に化学量論的に不足量の空気／燃料比で硝酸塩を窒素酸化物に分解し、かつ遊離された窒素酸化物を還元することによって、内燃機関の排ガスの窒素酸化物含量を減少させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

上記概念による方法は、主に化学量論的な不足量の空気／燃料比で駆動される内燃機関の排ガスを浄化するために使用される。ディーゼル機関およびリーンに駆動するオットー機関、殊にガソリン直接噴射部を有するオットー機関が重要である。

40

【0003】

化学量論的な燃料のための空気／燃料比は、燃料の組成に依存する。通常の内燃機関用燃料は、約 14.6 の化学量論的な空気／燃料比を有しており、即ち燃料 1 kg の完全燃焼のために空気 14.6 kg を必要とする。記載された内燃機関は、駆動の主要な時間の間に 16 を越える空気／燃料比で駆動される。排ガスの組成を記載するために、しばしば空気／燃料比の代わりに所謂空気値 λ が使用される。これは、化学量論的な比に対して規格化された空気／燃料比である。従って、化学量論的な組成を有する排ガスは、空気値 1 を有している。1 以下の場合には、リッチな排ガス組成が存在し、1 を上廻る場合には、リーンな排ガス組成が存在する。

50

【0004】

このモーターの排ガス中の有害物質は、本質的に一酸化炭素、未燃焼の炭化水素および窒素酸化物からなる。窒素酸化物は、主に一酸化窒素および二酸化窒素からなり、この場合一酸化窒素は、モーターの駆動点に応じて約90容量%の主要分を占めている。化学量論的に過剰の駆動の場合には、排ガスは、一般に6容量%を上廻る高い酸素分を含有している。更に、排ガスは、水約10～15容量%を含有している。

【0005】

排ガス（一酸化炭素および炭化水素）の酸化可能な成分は、高い酸素含量のために比較的簡単に所謂酸化触媒と反応し、無害な水および二酸化炭素に変わる。これとは異なり、窒素酸化物の還元は、高い酸素含量ならびに窒素酸化物と還元剤として作用する炭化水素および一酸化炭素との反応の僅かな選択度のために大きな困難をもたらす。

10

【0006】

酸素富有の排ガス中の窒素酸化物を反応させ、無害な窒素に変える方法は、冒頭に記載した方法の使用にある。この方法の本質的な成分は、窒素酸化物蓄積触媒または単に蓄積触媒である。この触媒は、主に塩基性蓄積材料、多くの場合にアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物および白金族金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金）の触媒活性貴金属からなる。好ましくは、全ての貴金属の中で NO_2 の形成に対して最高の活性を有する白金が使用される。

【0007】

内燃機関の化学量論的に過剰量の駆動中に、排ガス中に含有されている一酸化窒素は、触媒の貴金属によって酸化され、二酸化窒素に変わり、この二酸化窒素は、塩基性の蓄積材料によって硝酸塩の形で蓄積される。時間が経つにつれて、窒素酸化物の吸収速度は、蓄積材料の飽和により低下し、したがって再生を行わなければならない。このために、モーター電子素子によって短時間にモーターに化学量論的不足量の駆動に切り替えられ（燃料／空気混合物の濃縮）、正味で減少するガス雰囲気は窒素酸化物蓄積触媒により発生される。この場合、硝酸塩は、分解され、窒素酸化物に変わり、この窒素酸化物は、触媒の貴金属成分に接して廃ガス中に現在過剰量で存在する一酸化炭素、炭化水素および水素により無害の窒素に変換される。適当な蓄積触媒は、例えば欧州特許出願公開第0562516号明細書A1に記載されている。蓄積材料として、この欧州特許出願公開明細書の場合には、酸化バリウムと酸化ランタンとからなる混合酸化物が使用される。この場合、触媒活性の成分は、白金である。

20

30

【0008】

蓄積触媒の記載された技術とともに、近年、プラズマにより補助された清浄化法が開発された。即ち、欧州特許出願公開第0659465号明細書A2には、ガスに電気放電を行ない、触媒物質との接触に晒すような、排ガスの清浄化法が記載されている。好ましくは、ガス放電は、触媒物質を含有する領域内で行なわれる。

【0009】

欧州特許出願公開第0736320号明細書A1には、内燃機関の排ガス中の窒素酸化物を酸素過剰量で連続的に除去する方法が記載されており、この場合には、反応性の窒素含有プラズマ噴射は、排ガス流中に供給される。プラズマ噴射は、電磁的高周波界によって発生される。

40

【0010】

電磁的放電を用いて排ガスを処理するもう1つの方法は、WO 96/37690に記載されている。この場合、排ガスは、電界を有する放電室を貫流し、その際この電界内で誘電体放電（誘電体バリア放電）が発生される。

【0011】

WO 97/03746には、有害物質をプラズマ化学的に分解しおよび／または無くすための方法が開示されており、この場合この有害物質は、排ガス流として誘電的に妨害された（"無声"）放電の反応作用を受ける反応器容積内の区間を通過する。放電は、空間的構造体内で運転され、この場合全反応器容積は、放電帯域内および放電のない帯域内で

50

軸方向に分割されており、この場合には、放電体域内に放電の際に作用する電子エネルギーの上昇を生じる局所的な電界ピークが存在する。

【0012】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第19510804号明細書A1には、内燃機関の排ガス中の窒素酸化物を酸素過剰量で減少させる方法が記載されており、この場合排ガスは、選択的に作用するガス状還元剤の供給下に触媒と接触される。この場合、還元剤は、侵入前に過剰の還元形成下に高圧プラズマ状態で触媒との接触に移行し、したがって還元促進は、達成される。

【0013】

WO 98/00221には、内燃過程の窒素酸化物、炭化水素および粒子の放出のための蓄積器と蓄積された放出物質の分解のためのプラズマ反応器とからなる排ガス浄化装置が記載されている。この蓄積器は、完全にプラズマ反応器の前方に配置されていてもよいし、プラズマ反応器と重接合されて配置されていてもよいし、また完全にプラズマ反応器中に配置されていてもよい。記載された放出有害物質は、或る程度の時間中に捕集され、次にプラズマ反応器中で分解される。プラズマ反応器は、望ましくない二酸化窒素および硝酸の形成を阻止しかつプラズマ反応器の運転と結び付いたエネルギー消費を最少化するために、有害物質の放出段階中に運転される。

【0014】

排ガスの清浄化のために記載された方法は、一部には重大な問題および欠陥を有している。即ち、蓄積触媒の場合には、使用される白金の表面安定性は、殊にリーンな排ガス中での高温エージング後に問題を生じる。その上、二酸化窒素への一酸化窒素の酸化は、150～200℃の温度範囲内で初めて開始され、触媒の熱的老化後により高い温度へ移行する。蓄積触媒を用いての窒素酸化物の成果の見込みがある変換は、都市での運転の際に発生する排ガス温度を有するディーゼル自動車の場合には、僅かな程度にのみ可能である。

【0015】

ガス放電を使用しながら論じられた清浄化方法は、これまで同様に望ましい成果をもたらさなかった。勿論、窒素酸化物を含有するリーンな排ガス中の酸化された窒素成分に対するガス放電の作用を測定することにより、放電によって実際に一酸化窒素の高い含分を殆んどに零に減少させることができるが、しかし、高度に酸化された窒素成分、例えば二酸化窒素が形成され、また排ガスの含水量との反応によって硝酸も形成されることが示された。即ち、酸化された窒素成分の正味の減少は、観察されることができなかった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、白金の使用を十分に不必要にさせるかまたは白金を別の活性成分、例えばパラジウム、銅、マンガンまたは別のものによって代替させることを可能にする、高められたエージング安定性を有する、窒素酸化物蓄積触媒を使用しながら内燃機関の排ガス中の窒素酸化物含量を減少させる方法を記載することである。更に、この方法は、150℃以下であっても改善された低温活性を示すはずである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

この課題は、モーターの駆動段階中に化学量論的に過剰量の空気／燃料比で硝酸塩の形で窒素酸化物を窒素酸化物蓄積材料に蓄積させ（蓄積段階）、短時間の駆動段階中に化学量論的に不足量の空気／燃料比で硝酸塩を窒素酸化物に分解し（脱着段階）、かつ遊離された窒素酸化物を還元することによって、内燃機関の排ガスの窒素酸化物含量を減少させる方法によって解決される。この方法は、排ガスを少なくとも蓄積段階中にバリア放電内で処理し、形成された二酸化窒素および形成された硝酸を窒素酸化物蓄積材料に蓄積させることによって特徴付けられている。

【0018】

【発明の実施の形態】

窒素酸化物のための蓄積材料としては、窒素酸化物を硝酸塩の形で結合させる塩基性材料が選択される。白金が二酸化窒素の形成の重要な課題を担っているような蓄積触媒の通常の使用とは異なり、本発明による方法は、蓄積段階（酸化ガス条件）の間に原理的に全く貴金属成分なしで間に合う。二酸化窒素の形成は、バリア放電を引き受けている。また、特に重要なことは、常用の方法の場合には観察されない硝酸の形成である。硝酸塩への硝酸と塩基性蓄積材料との変換速度は、二酸化窒素の変換速度よりも高い。即ち、効率の上昇は、酸化された窒素成分の蓄積の際に硝酸塩の形で生じる。

【0019】

更に、二酸化窒素および硝酸の形成は、バリア放電の際に既に150℃未満の温度範囲内で行なわれ、したがって即ち既に常温始動段階中に窒素酸化物の蓄積は開始している。

10

【0020】

次に、本発明を図1ないし図10につき詳説する。

【0021】

排ガスの処理のために種々のバリア放電を使用することができる。本発明の目的のためには、所謂誘電体バリア放電が特に好適である。

【0022】

バリア放電は、2個の金属電極の間で発生させることができ、これらの金属電極の中の少なくとも1個は、誘電体で被覆されており、この誘電体は、2個の金属電極の間での直接の放電流を阻止する。

【0023】

20

図1は、このような放電の原理的な構造を示す。2および3は、2個の金属電極を示し、これらは、対向しており、かつ交流電圧源5と結合されている。2個の電極の間での直接の放電流を阻止するために、電極2は誘電体4で被覆されている。このような放電は、片側で誘電を阻止するものと思われる。

【0024】

交流電圧を2個の電極に印加することによって、電圧が十分である場合には、望ましい放電を生じる。必要とされる電圧は、誘電体と対向電極との間の自由な距離dならびに放電区間内での電圧に依存する。この距離dは、好ましくは0.5～10mmに調節される。この場合、必要とされる電圧は、およそ5～15kVの間にある。交流電圧の周波数は、50Hz～250kHzの間から選択することができる。

30

【0025】

図2は、図1の配置の変形を示す。図2の場合には、2個の電極が誘電体で被覆されている。従って、放電空間内で形成されるガス放電は、両側で誘電を阻止するものと思われる。図3によれば、放電空間は、充填体で充填されていてもよいが、しかし、この充填体は、排ガス流上で大きすぎる流れ抵抗を発揮してはならない。放電区間の充填は、放電が実質的に充填体の表面上に進行するという結果を生じる。それによって、放電の際に高い効率を生じさせることができ、このことは、二酸化窒素および硝酸への窒素酸化物の改善された変換を生じる。充填体、例えばペレットは、球体状の凝集物であってもよいし、円筒状または環状の押出物であってもよい。原理的には、固体床触媒の技術から公知の、ペレットの全ての形が適当である。好ましくは、積み重ね物としてできるだけ高い幾何学的表面積の際に排ガスに対してできるだけ僅かな流れ抵抗を有するような形である。

40

【0026】

電極は、互いに平行に方向付けられた平面状の形成体として形成されていてもよいし、管状電極によって包囲された中央電極を有する同軸の配置を有していてもよい。放電フィラメントの始動を簡易化するために、電界内での局所的なピークを導き、ひいて放電の開始を生じる空間的な不均一性が設けられていてもよい。

【0027】

図4ないし6は、内燃機関の排ガス清浄化装置内の放電区間（以下、プラズマ反応器とも呼称する）の種々の配置を示す。図4によれば、プラズマ反応器は、窒素酸化物蓄積器の前方に配置されている。プラズマ反応器中でリーナな排ガス条件下で形成された二酸化

50

窒素および硝酸は、窒素酸化物蓄積器上に導かれ、窒素酸化物蓄積器の蓄積材料と反応し、硝酸塩に変わる（蓄積段階）。

【0028】

蓄積器が蓄積器の能力に到達した場合には、蓄積器は、再生されなければならない。これは、排ガスの空気値入を1以下の値に低下させることによって行なわれる。それによって、蓄積された硝酸塩は、分解され、窒素酸化物蓄積器を去る（脱着段階）。窒素酸化物をリッチな排ガスの還元成分と反応させるために、窒素酸化物蓄積器の後方で排ガス触媒が排ガス装置中に導入されている。

【0029】

また、バリア放電は、脱着段階中にさらに進行することができる。しかし、バリア放電をこの段階中に中断させる方法もある。それというのも、全排ガス清浄化は、後接続された排ガス触媒によって引き受けられるからである。

10

【0030】

図4に示された配置は、窒素酸化物蓄積材料それ自体に触媒活性成分としての元素の周期律表の白金族からの少なくとも1つの金属または遷移金属（原子番号21～30）の第一列の少なくとも1つの金属を装備させるほどまで変化させてもよい。この場合には、窒素酸化物蓄積材料は、触媒能力をも有している。この窒素酸化物蓄積材料は、蓄積段階中、プラズマ反応器を場合によっては不変のまま去る一酸化窒素を二酸化窒素に酸化させ、かつ硝酸塩として蓄積させることによってプラズマ反応器の機能を補助している。この窒素酸化物蓄積材料は、脱着段階中、脱着された窒素酸化物と排ガスの還元成分との反応を促進させることができ、したがって排ガス装置の寸法決定に応じて、場合によっては、図4における後接続された排ガス触媒は省略することができる。

20

【0031】

図5によれば、窒素酸化物蓄積材料は、プラズマ反応器の放電空間内に置かれていてもよい。それによって、不活性の充填体の場合には、放電の際により高いエネルギー密度を生じさせることが可能である。バリア放電の際に形成された二酸化窒素および硝酸は、蓄積触媒の形成直後に硝酸塩に変換され、かつ蓄積される。窒素酸化物蓄積材料には、また脱着段階中の窒素酸化物の変換のために排ガス触媒が後接続されている。

【0032】

この場合には、排ガス触媒に対して付加的または選択的に、蓄積材料には、一面で蓄積段階中にプラズマの作用を補助し、他面脱着段階中に遊離された窒素酸化物を還元する、元素の周期律表の白金族からの触媒活性成分および遷移金属の第一列からの触媒活性成分が設けられていてもよい。殊に、窒素酸化物蓄積触媒を常用の排ガス触媒と蓄積成分との組合せ物として形成させることは、可能である。プラズマの補助によって、触媒活性の貴金属を有する蓄積触媒の負荷は、減少させることができる。

30

【0033】

排ガスの清浄化を改善させるために、プラズマ反応器には、出発触媒および／または炭化水素吸着剤が前方に設置されてる（図6参照）。それによって、排ガス清浄化の始動挙動は、プラスに影響を及ぼされ、常温始動段階中の炭化水素放出は抑制される。

【0034】

蓄積触媒をペレットの形で放電空間内に充填した場合には、ペレットの内部内の大部分の蓄積材料は、窒素酸化物成分に到達するのが困難であり、十分に利用することができない。この立場を改善するために、蓄積材料をハニカム体の形の不活性の担持体の流れ通路の内壁面上に被覆物としてもたらしことを意図することができる。

40

【0035】

図7は、このような配置を示す。ハニカム体11は、コンバーターケーシング10内に組み込まれている。常用の排ガス触媒の場合と同様に、排ガスは、ハニカム体の流れ通路を貫流する。バリア放電は、同様に流れ通路に導通される。この目的のために、ハニカム体の前面には、穿孔された誘電被覆された放電電極12が備えられている。13は、誘電被覆を示す。このような電極を前記前面上にもたらし1つの方法は、例えば前面を陰極ス

50

パッタリングによって適当な層で被覆することにある。バリア放電を流れ通路に軸方向に導くことによって、約1 cmおよびそれ以下の長さを有するハニカム体を有利に使用することができる。より長いハニカム体は、高い放電電圧を必要とするであろう。

【0036】

図8のハニカム体は、この制限を有していない。図8は、排ガスのための流れ通路23に対して垂直方向のハニカム体の横断面を示す。このハニカム体は、交互に平滑な金属シート21の層と波形の金属シート20の層とからなり、これらのシートは、両側が窒素酸化物蓄積材料22で被覆されている。平滑なシートは、1つの共通の導体路を介して高圧源5の1つの極と接続されており、波形のシートは、電圧源の第2の極と接続されている。電圧を印加することによって、全ての流れ通路23内で排ガスの流れに対して横方向に放電が起こる。金属シートを窒素酸化物蓄積材料で被覆することは、誘電体としての作用を生じ、同時に2個の隣接した金属シートの電氣的絶縁を引き受けることになる。

10

【0037】

流れ通路の横断面の寸法が僅かであるために、放電電圧は、相応して低く選択されることができる。殊に、ハニカム体の長さは、図7による実施態様の場合と同様には減縮されていない。図8の場合には、波形の金属シートと平滑な金属シートとが互いに組み合わせられており、シート積み重ね物を形成している。しかし、2つの異なる種類の波形の金属シートを互いに組み合わせてもよい。波形の種類は、流れ通路の横断面積に寸法と全く同様に、使用の要件に適合させることもできる。

20

【0038】

金属シート上の蓄積材料からなる被覆が、誘電体バリアの機能を引き受ける状態にない場合には、担体と蓄積材料層との間に誘電体中間相を導入する方法が存在する。選択的に、平滑な金属シートは、例えばセラミックシートの形の誘電作用を生じるバリアによって代替されてもよい。

【0039】

【実施例】

図9は、同軸のプラズマ反応器を示す。30は、石英ガラスからなる外側管を示し、31は、石英ガラスからなる内側管を示す。内側管の内面は、金属電極33で被覆されており、外側管の外表面は、金属電極32で被覆されている。放電電圧をこれらの電極に印加することによって、内側管と外側管との間の管状中間空間内に誘電体バリア放電を発生させることができる。

30

【0040】

これらの反応器は、以下の試験のために使用された。外側管および内側管は、2 mmの厚さの石英管から成り立っていた。外側管は、4 cmの外径を有し、内側管は、2.6 cmの内径を有していた。反応器の長さは、20 cmであり、電極の長さは、16 cmであった。放電を1 kHzの周波数で運転した。測定を室温で実施した。

【0041】

第1表中に記載された合成ガスを反応器に導通した。ガス混合物の含水量のために、供給されたNOは、プラズマ反応器中への侵入前に化学的平衡になるまで酸化された。

【0042】

40

【表1】

第1表：合成混合物の組成

物質	容積流 [NI]	T=293 Kの場合の 濃度 [容量%]
N ₂	1, 0	78
O ₂	0, 2	19
H ₂ O	$26, 0 \cdot 10^{-3}$	2, 6
NO	$1, 2 \cdot 10^{-3}$	1000 容量 ppm
総和	1, 2	100

10

【0043】

ガス混合物中に含有されている種を同定するために、ガス混合物の吸収を200～400 nmの範囲内でUV-VIS分光計を用いて測定した。

【0044】

図10のaは、反応器中に導入された未処理のガス混合物のスペクトルを示す。このスペクトルは、NO、HNO₃およびNO₂の特徴付けられた吸収バンドおよび吸収線を示す。NOの存在は、230 nmを下廻る3本の鮮鋭な吸収線につき認めることができる。重畳されたこれらの吸収線は、硝酸に対応配置させることができる200～約250 nmの幅広の吸収バンドである。300 nmを上廻る場合には、NO₂によって惹起される他の極めて幅広の吸収バンドを認めることができる。

20

【0045】

図10のbは、接続されたバリア放電なしに酸化アルミニウムペレットで充填された反応器の通過後のガス混合物のスペクトルを示す。ペレットは、酸化バリウムをペレットの全重量に対して5重量%の濃度で含有していた。ペレットの直径は、1.5～2 mmの範囲内であった。図10のbのスペクトルは、酸化バリウムでドーブされたペレットがNO₂ならびにHNO₃を定量的に吸収することを示す。

30

【0046】

図10のcは、バリア放電を接続した際の反応器の後方でのガス混合物の吸収スペクトルを示す。測定精度の範囲内で、酸化された窒素種はもはや確認することができなかった。即ち、合成ガス中に含有されている窒素酸化物は、バリア放電によって酸化され、NO₂に変わり、直ちに酸化バリウムでドーブされたペレットによって吸収された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 片側で誘電体バリア放電を行なう、平行な平面状電極を用いての誘電体バリア放電を示す略図。

【図2】 両側で誘電体バリア放電を行なう、平行な平面状電極を用いての誘電体バリア放電を示す略図。

40

【図3】 ペレットで充填された放電空間を備え、両側で誘電体バリア放電を行なう、平行な平面状電極を用いての誘電体バリア放電を示す略図。

【図4】 内燃機関の排ガス浄化系中でのプラズマ反応器の種々の配置を示す略図。

【図5】 内燃機関の排ガス浄化系中でのプラズマ反応器の種々の配置を示す略図。

【図6】 内燃機関の排ガス浄化系中でのプラズマ反応器の種々の配置を示す略図。

【図7】 軸方向に案内される放電を有するコンバーターケーシング内のハニカム体の形のプラズマ反応器を示す略図。

【図8】 横方向に導かれた放電を有する金属ハニカム体の形のプラズマ反応器を示す断面図。

50

【図 9】 ペレットが充填されている同軸方向の反応器を示す略図。

【図 10】 a 未処理の合成ガス混合物の吸収スペクトルを示す線図、b 酸化バリウムペレット上に導かれる合成ガス混合物の吸収スペクトルを示す線図および c 酸化バリウムペレット上への導入後に同時にスイッチオンされたガス放電の際の合成ガス混合物の吸収スペクトルを示す線図。

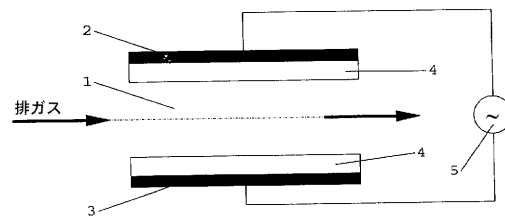
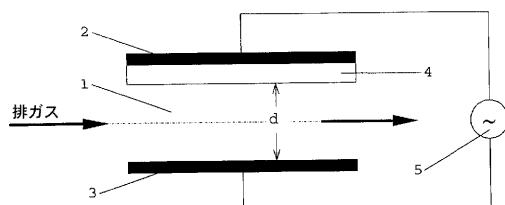
【符号の説明】

2、3 金属電極、 4 誘電体、 5 交流電圧源、 10 コンバーターケーシング、 11 ハニカム体、 12 放電電極、 13 誘電被覆、 20 波形の金属シート、 21 平滑な金属シート、 22 窒素酸化物蓄積材料、 23 排ガスのための流れ通路、 30 石英ガラスからなる外側管、 31 石英ガラスからなる内側管、 32、33 金属電極、 d 誘電体と対向電極との間の自由な距離

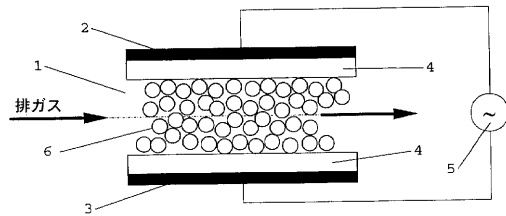
10

【図 1】

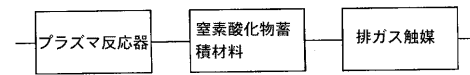
【図 2】



【図 3】



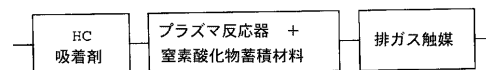
【図 4】



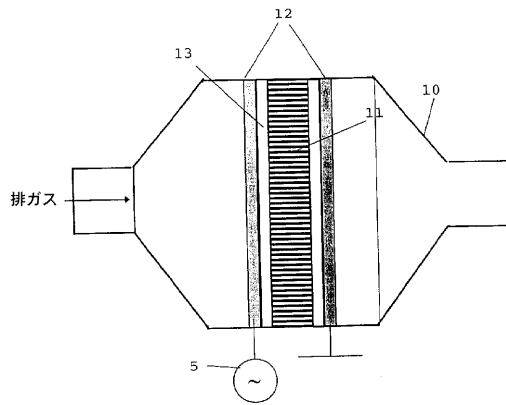
【図 5】



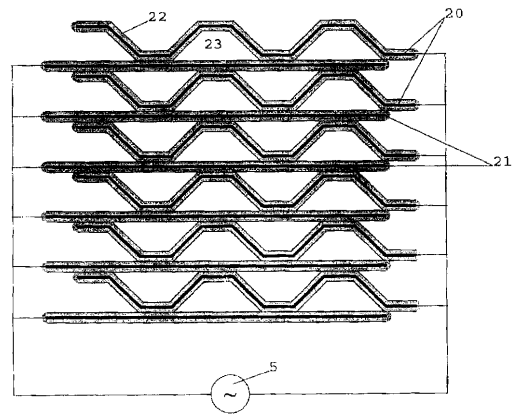
【図 6】



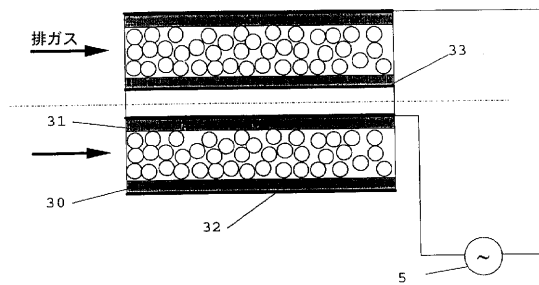
【図 7】



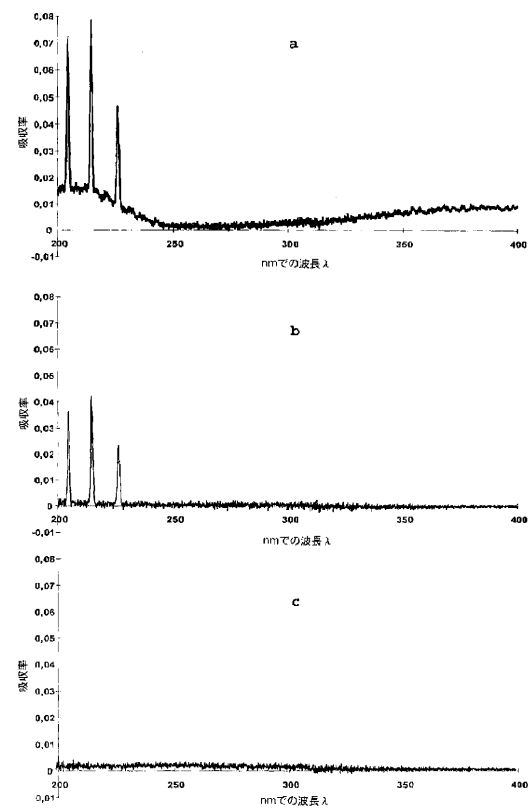
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 エグベルト ロックス

ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライフェンハーゲンシュトラッセ 12 階

(72)発明者 ユルゲン ギースホフ

ドイツ連邦共和国 ビーバーゲミュント アム ブルクヴェルクスライン 10

(72)発明者 ヴォルフガング シュトレーラウ

ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェンブルク オーバーヴァルトシュトラッセ 12

(72)発明者 トーマス クロイツァー

ドイツ連邦共和国 カルベン フィリップ＝ライス＝シュトラッセ 13

審査官 小川 慶子

(56)参考文献 特開平9-276647 (JP, A)

特開平5-98954 (JP, A)

特開平10-71325 (JP, A)

特開平6-165909 (JP, A)

特開平5-261287 (JP, A)

特開平9-299740 (JP, A)

特開平7-31874 (JP, A)

特開平6-269635 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/34-53/96,

F01N 3/08, 3/28