

エンジン筒内を利用した燃料改質による NO_x 浄化の検討

日大生産工(院) ○齋藤 郁 日大生産工(院) 佐野 穂高
日大生産工 野村 浩司 日大生産工 菅沼 祐介

1. 緒言

ディーゼルエンジンは燃料消費率に優れ、高い耐久性を有していることから、トラックやバスなどの商用車に広く採用されている。また近年の環境問題から、PM除去やNO_x浄化といった後処理技術も進化し、排出ガスのクリーン化も一段と進んできた。NO_x浄化技術の一つである HC-SCR (Hydrocarbons Selective Catalytic Reduction) は、ディーゼルエンジンの燃料である軽油をNO_x還元を使用するが、尿素などのNO_x還元剤を必要としない反面、尿素SCRと比較するとNO_xとの反応選択性に劣ること、燃料を消費するため燃費の悪化を伴うなどのデメリットも存在する。

HC-SCRのNO_x浄化性能を向上させる手法として、還元剤をNO_x浄化性能の高い物質に改質する手法が実験的に研究され、中でも低温酸化反応を用いた燃料改質により生成された還元剤は、NO_x浄化に大きな効果があることが示されている¹⁾。低温酸化反応とは冷炎と呼ばれる火炎温度が1000 K以下で微弱な発光を伴う燃焼反応で、ホルムアルデヒドといった中間生成物を多く生成する反応であるが、このホルムアルデヒドのような含酸素物質がNO_xと触媒上で反応し、NO_x浄化性能が向上していると考えられている。

本報では、この低温酸化反応による燃料改質をエンジン筒内で行い、NO_x浄化性能の高い含酸素物質を生成できるかどうかの検討を行った。エンジン筒内で燃料改質を行うことができれば、燃料改質器などの搭載が不要になり、また余分なエネルギーを消費することもない。エンジン筒内の現象は瞬間的かつ非連続のため、ガス成分等の定量が難しい。そのため定期的に低温酸化反応を起こす事ができる燃料改質器を用いて、燃料改質の実現可能性及びNO共存下での化学反応について調べた。また筒内環境下で低温酸化反応による燃料改質が実現できるかの検討を行うために、自作のプログラムにて筒内温度および圧力の履歴を求め、素反応計算で低温酸化反応を見積もった。

2. 実験装置および計算方法

図1に実験装置全体の概要を示す。燃料改質器は反応場の温度およびガス成分、流量などを任意にコントロールでき、低温酸化反応を連続的に発生させるために必要な均一な温度・燃料・流速分布が実現できる構造とした。改質されたガスはFTIRなどのガス分析装置に導き、ガス成分の定量分析を行った。

素反応計算には、ANSYS社のChemkin-proを用い、素反応モデルには、Lawrence Livermore National LaboratoryのC8-C16 n-Alkaneモデル²⁾および、KUCRS³⁾で生成したnC16H34モデルを用いた。反応器には0次元Closed Homogeneousを用い、等温等圧とした。なお、ここで定義する当量比は完全燃焼(高温酸化反応)で計算した当量比である。

エンジン筒内の温度・圧力履歴は、自作のプログラムにより計算した。トラック等に用いられる高速ディーゼル機関の理論サイクルは通常サバテサイクルが用いられるが、今回は計算を簡易化するために、ディーゼルサイクルを使用した。系は断熱状態を仮定し、エンジン回転数を1000 rpm、圧縮比を18、空気過剰率を3および1.5、EGR率を20%として計算した。

3. 実験および計算結果

3.1. 低温酸化反応による燃料改質

図2に低温酸化反応で生成される代表的な化学物質であるホルムアルデヒドについて、生成濃度を調べた結果を示す。縦軸はホルムアルデヒド濃度、横軸は低温酸化反応温度である。当

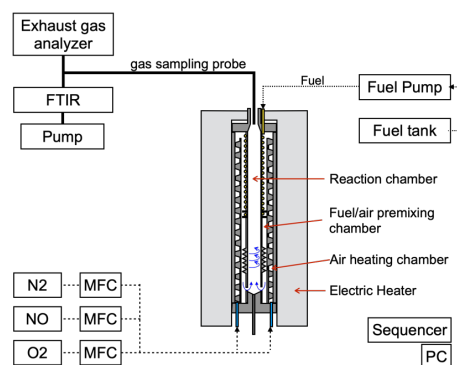


Fig.1 Experimental apparatus.

NO_x conversion by fuel reforming using in-cylinder

Iku SAITO, Hodaka SANO, Hiroshi NOMURA and Yusuke SUGANUMA

量比は 0.1, 圧力は 0.1 MPa とした。実測結果, 計算結果ともに 673 K 付近でピークを示し, それよりも高温, 低温側では生成濃度が下がり, 定性的に傾向が一致している。しかしながら, 絶対値については, 実測値が計算値の半分程度であり, 低温ほどその差が大きい。ホルムアルデヒドは水に溶けやすく, また不安定な物質であるため, サンプリングプローブ内で液化もしくは変質した可能性が考えられる。また素反応計算についても濃度の定量性については再現できていない可能性があり, 両面からの精度向上が必須である。ただ, ホルムアルデヒドは想定通りに連続的に生成されており, これはつまり低温酸化反応が燃料改質技術に有用であることを示唆している。

3.2. 低温酸化反応がNOxに及ぼす影響

低温酸化反応による改質ガスが触媒反応において NOx 浄化性能が高い還元物質であることはすでにわかっているが, 気相反応における効果はわかっていない。エンジン筒内における燃料改質は, 主燃焼後の雰囲気条件で行うため, 気相反応の理解も重要である。図 3, 4 に NO を低温酸化反応場に共存させた場合の実験および計算結果を示す。縦軸は NO, NO₂ 濃度である。温度は 673 K, 酸素濃度は 10%, 燃料濃度は 2000 ppmC, NO 濃度は 200 ppm とした。改質反応器内のガス滞留時間は約 0.2 sec である。図 3 の実験結果より, 投入された NO の殆どが NO₂ に酸化される事がわかった。計算においても, 雰囲気温度のみでは酸化されず, 燃料共存下で初めて NO が NO₂ に酸化されていることから, 低温酸化反応により生成される成分が NO を気相で酸化させている可能性が高いと考えられる。また実験においては 25%程度 NOx 浄化されることもわかった。計算では NOx 浄化されていないことから, 計算で考慮されていない化学反応が進行した可能性が示唆される。

3.3. 低温酸化反応の温度・圧力依存性

図 5 に低温酸化反応温度がホルムアルデヒド生成濃度に及ぼす影響について, エンジン筒内環境を想定して, 更に広いレンジで計算した結果を示す。縦軸はホルムアルデヒドのモル濃度, 横軸は計算時間である。圧力は 0.1 MPa, 当量比は 0.1 とした。673 K および 773 K を比較すると, 773 K のほうがホルムアル

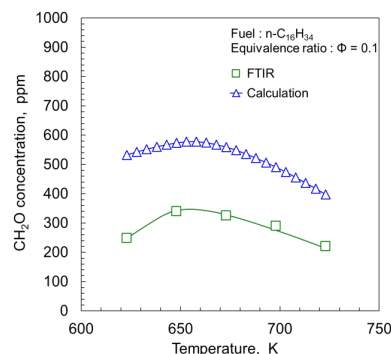


Fig.2 Formaldehyde concentration as a function of temperature.

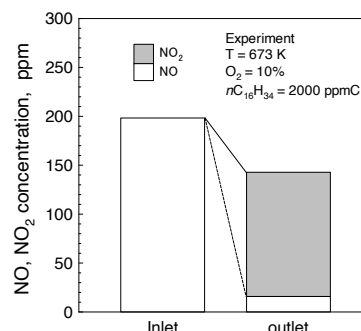


Fig.3 Reaction of NOx in low temperature oxidation reaction (experiment).

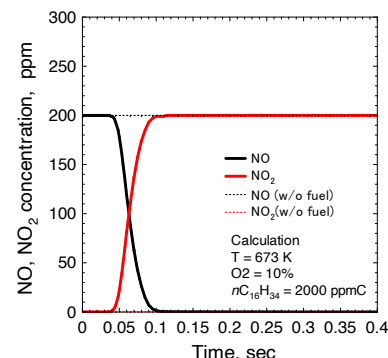


Fig.4 Reaction of NOx in low temperature oxidation reaction (calculation).

デヒド濃度の立ち上がり早い, すなわち冷炎点火遅れ時間が短いことがわかる。しかしながら, 生成濃度については 1/4 程度と非常に少なくなる。一方, 873 K では計算時間 0.1 s の間で点火せず, 973 K では点火遅れ時間が長く, ホルムアルデヒド濃度の立ち上がり方も緩慢である。1073 K では点火遅れ時間は短くホルムアルデヒドのピーク濃度は高いものの, すぐに濃度が低下している。873 K および 973 K で点火遅れ時間が長くなったのは, 低温酸化反応の負の温度依存性という特異的な現象が見られたためと考えられる。基本的に熱爆発理論を考えると, 酸化反応の反応率

は温度に対して増加するため、温度の上昇とともに点火遅れ時間は短くなる。しかしながら低温酸化反応は温度の上昇とともに縮退する現象が見られ、これは負の温度依存係数 (Negative Temperature Coefficient : NTC) 領域と呼ばれる。また 1073 K では温度が高いために熱炎への移行、すなわち 2 段点火現象が起きやすい条件になっていると推察される。

図 6 に圧力がホルムアルデヒド濃度に及ぼす影響を計算した結果を示す。温度は 673 K とした。圧力が上昇するにつれてホルムアルデヒド濃度の立ち上がるタイミング、すなわち冷炎点火遅れ時間が短くなることがわかる。また生成されるホルムアルデヒド濃度も圧力が高いほどに高くなる傾向にある。これは、化学反応の平衡状態が高圧ほどにホルムアルデヒド側に移るためと考えられる。

図 7 に温度及び圧力に対するホルムアルデヒドの生成可否をまとめた結果を示す。縦軸は圧力、横軸は温度で、生成されたホルムアルデヒドが安定して存在する条件を○、生成されたホルムアルデヒドが消費され、濃度が最大値の半分以下まで減ってしまう条件を△、ホルムアルデヒドがほとんど生成されなかった条件を×とした。エンジン筒内が○プロットのエリア内の状態であれば、燃料改質を筒内で行うことができる可能性が高いということになるが、その領域は非常に狭いことがわかる。またその領域においても NTC 領域等の影響を受けるため、時々刻々と温度・圧力が変化する筒内環境での低温酸化反応による燃料改質は、限られた条件下でのみ成立する、つまり高度な制御が必要になる可能性が高いことが示唆された。

3.4. エンジン筒内温度・圧力履歴と筒内における低温酸化反応

図 8 に筒内最大圧力 3.5 MPa 条件、図 9 に 14 MPa 条件における圧力および温度履歴の計算結果を示す。縦軸は圧力及び温度、横軸はクランクアングルである。筒内最大圧力 3.5 MPa 条件の場合、60°ATDC 以降では温度が 1000 K 以下になるが、筒内最大圧力 14 MPa 条件では高い温度および圧力で推移することがわかった。

この圧力、温度履歴を用いて、低温酸化反応による燃料改質の可否を計算した結果を図 10 および図 11 に示す。今回は 60°ATDC から

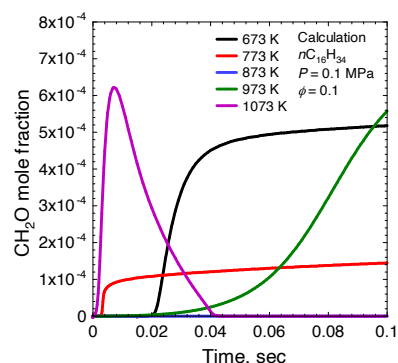


Fig.5 Effect of temperature to formaldehyde concentration (calculation).

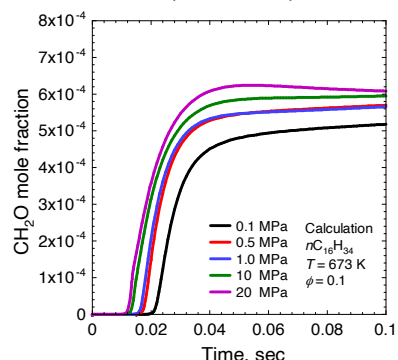


Fig.6 Effect of pressure to formaldehyde concentration (calculation).

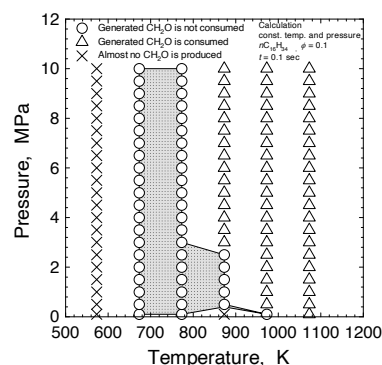


Fig.7 Formaldehyde generated map as a function of temperature and pressure (simulation).

180°ATDC を燃料改質の対象区間とし計算を行った。縦軸は圧力、温度、及びホルムアルデヒドモル濃度、横軸は計算時間で 0sec が 60°ATDC、0.02sec が 180°ATDC に相当する。筒内最大圧力 3.5 MPa 条件の場合、7 msec 付近からホルムアルデヒド濃度が立ち上がり、その後も生成濃度が上昇する事がわかる。これはこの条件下では筒内で低温酸化反応が進行している、すなわち燃料改質が行われていることを表している。しかしながらホルムアルデヒドの生成濃度は、例えば 673 K の定常

状態と比較すると 1/5 程度であり、これは反応時間の短さが影響していると考えられる。一方、筒内最大圧力 14 MPa 条件では、瞬間的にホルムアルデヒド濃度が立ち上がるものの、その後ほぼゼロで推移している。これは温度及び圧力が高いために、熱炎へ移行してしまったことを表している。以上より、筒内温度、圧力環境が揃えば、十分に低温酸化反応による燃料改質をエンジン筒内で行うことが可能であることが示された。しかしながら、エンジン筒内では反応時間が非常に短いこと、高負荷条件などでは低温酸化反応の成立ウインドウ外になることなどが課題である。

4. 結言

エンジン筒内における燃料改質の実現可能性について、実験及び計算した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 低温酸化反応による燃料改質により、NO_x 浄化に効果的なホルムアルデヒドが生成できることがわかった。
- (2) 低温酸化反応場に NO が共存した場合、NO が NO₂ に酸化され、一部 NO_x 浄化反応も起こる可能性が示唆された。
- (3) 低温酸化反応によるホルムアルデヒド生成の温度・圧力依存性を調べた結果、673, 773, 873 K の一部圧力域においては、安定してホルムアルデヒドが生成できる可能性が示唆された。
- (4) エンジン筒内温度、圧力環境下における低温酸化反応の成立性を調べた結果、筒内最大圧力 3.5 MPa 条件においてはホルムアルデヒドが生成されるが、14 MPa 条件においてはすぐに消費されてしまう事がわかった。

参考文献

- 1) 齋藤 他, 自動車技術会論文集 52 巻 (2021)5 号, p.955-960.
- 2) Westbrook, C. K., et al., Combust. Flame 156 (1) (2009) 181-199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.014> LLNL-JRNL-401196.
- 3) Miyoshi, KUCRS software library, revision 20211226m1, available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information.

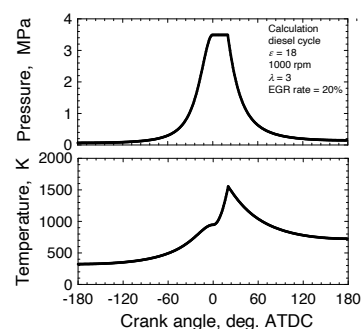


Fig.8 Temperature and pressure history in the engine cylinder (3.5MPa).

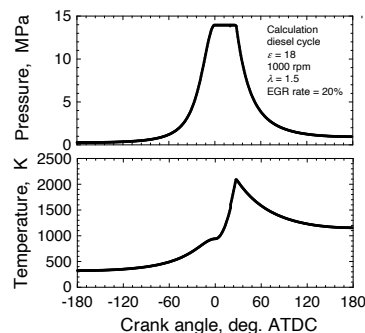


Fig.9 Temperature and pressure history in the engine cylinder (14MPa).

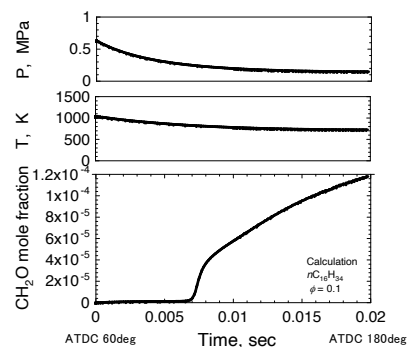


Fig.10 Formaldehyde concentration as a function of temperature and pressure in-cylinder (3.5MPa).

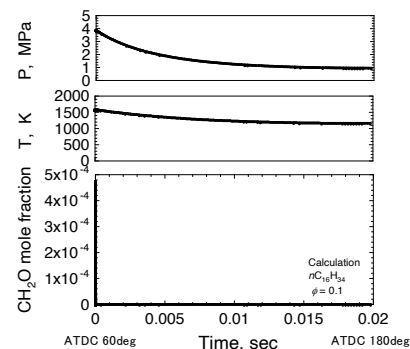


Fig.11 Formaldehyde concentration as a function of temperature and pressure in-cylinder (14MPa).