

軽油の低温酸化反応生成物を用いた NO_x 浄化技術の検討

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

1. 緒言

日本で普及している多くのバスやトラック、大型船舶にはディーゼル機関が積まれている。ディーゼル機関の長所は、熱効率がよく、低回転時のトルクが大きい点などである。ディーゼル機関においては、燃焼改善や後処理技術の進化により、NO_x やPM などの有害物質が大幅に低減されたが、さらなる低減が求められている。ディーゼル機関から排出されるNO_xの低減方法には、EGRや電子制御システムによる燃料噴射などの燃焼改善や、尿素SCRなどの排出ガス後処理が挙げられる。現在後処理方法として最も普及しているのは、尿素SCRである。しかしながら、尿素SCRには尿素水の補給が必要である点、低温環境では尿素のデポジットが配管内にたまってしまふなどの短所がある。そこで、本研究では燃料を用いたNO_x後処理装置であるHC-SCRに着目した。これまで、低温酸化反応器でヘキサデカンの低温酸化反応を進行させ、発生した改質燃料ガスを用いて主機関排出ガス中のNO_xを低減させる技術の検討を行ってきた⁽¹⁾。本報では、燃料に軽油を用いた場合の低温酸化反応生成物がNO_x低減率に及ぼす影響を、触媒温度、改質場温度、および改質当量比をパラメータとし、正ヘキサデカンを用いた場合と比較した結果を報告する。

2. 実験装置・方法

低温酸化反応器の概略を図1に示す。低温酸化反応器の材質はSUS304であり、コンプレッサからの空気を供給する空気管、シリンジポンプから圧送される燃料を供給する燃料管、反応器を昇温させる電気ヒータ、予混合気を生成する燃料蒸発器、反応室、熱電対から構成されている。熱電対は反応室および燃料蒸発器の温度測定に用いた。燃料管は反応室壁面に巻き付けられており、燃料の蒸発を促進している。空気は空気加熱室を通り、燃料蒸発器へと導かれる。加熱された燃料管内で液体燃料は気化し、燃料管出口で燃料蒸気と空気が混合する。予混合気にはスワールを与え、燃料蒸気と空気の混合を促進させている。予混合気は反応室に導かれ、低温酸化反応を起こす。低温酸化反応の条件

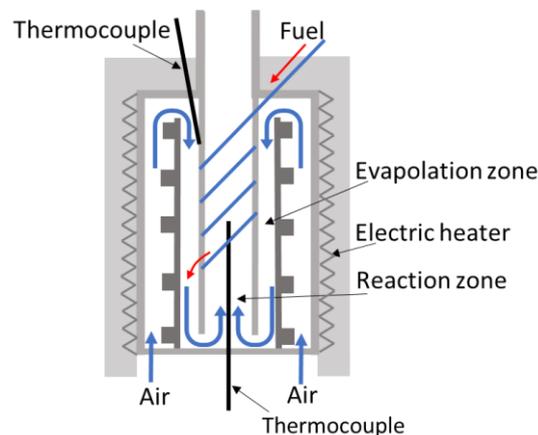


Fig.1 Low-temperature oxidation reactor.

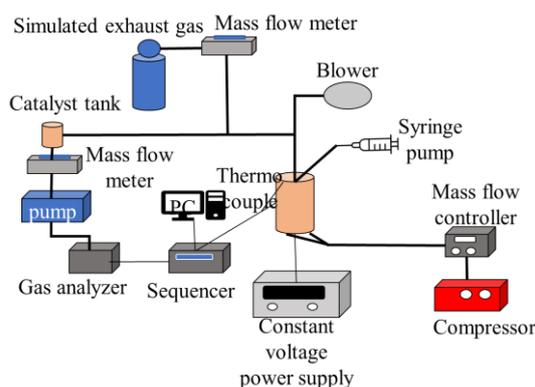


Fig.2 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions.

Fuel type	Light oil	<i>n</i> - hexadecane
Reactor temperature [°C]	350~450	400
Equivalence ratio	0.02 ~ 0.1	0.1
Air flow rate [SL/min] (20 °C, 101.3 kPa)	5.0	5.0
Catalyst temperature [°C]	250 ~450	350
Carbon concentration [ppmC]	2000	2000

を表1に示す。燃料には市販されている軽油を用いた。また、軽油の結果を考察するために、軽油のモデル燃料であり化学反応計算が比較的精度良く行える正ヘキサデカンを用いた実験も行った。

Study of NO_x conversion technology using products of low-temperature oxidation reaction of light oil

Hodaka SANO, Iku SAITOU, Hiroshi NOMURA, Yuusuke SUGANUMA

実験装置配管の概略を図2に示す。反応器への空気はコンプレッサからマスフローコントローラを通り供給される。反応器の昇温のための電気ヒータは直流安定化電源によって制御される。燃料はシリンジポンプを用いて反応器上部へ供給される。反応器で生成された改質燃料ガスは模擬排出ガスと混合し、触媒槽へと導いた。触媒槽に導かれた混合ガスの一部を採取し、ガス分析計でNO_x濃度計測を行った。触媒は高さ25.4 mm、直径25.4 mmの銀系の触媒を使用した。

実験手順を記述する。反応器を電気ヒータで設定温度まで加熱した。模擬排出ガス（酸素：10 Vol%，NO：200 ppm，バランスガス：窒素）の流量調整を行った。その後、触媒槽を設定温度まで昇温した。反応器に燃料を供給し、改質燃料ガスを発生させ、温度、流量、CO濃度、およびNO_x濃度データの記録を開始した。NO_x低減率を求めるため、改質燃料ガスを模擬排出ガスに混合せずに3分間NO_x濃度を計測した後、改質燃料ガスを混合して5分間NO_x濃度の計測を行った。この一連の測定を1サイクルとし、1条件に対して連続3サイクル、合計24分間の測定を行った。NO_x低減率は各サイクルの最後の1分間の平均NO_x濃度を3サイクルで平均した値 C_{NOx} と、触媒槽をバイパスさせて計測した模擬排出ガス中NO_x濃度の1分間の平均NO_x濃度 C_{NOx_0} を用いて、次式で定義した。

$$(\text{NO}_x \text{低減率}) = \frac{C_{NOx_0} - C_{NOx}}{C_{NOx_0}} \quad (1)$$

同様なNO_x低減率計測を、触媒温度、改質当量比、および触媒温度を変化させて行った。改質当量比には、熱炎反応の総括反応式から求めた当量比を用いた。模擬排出ガスに混合した改質燃料ガス濃度は、混合気中の炭素原子濃度で表した。炭素原子濃度は、反応室に導く予混合気の燃料濃度から算出した。

3. 実験結果および考察

図3に実験で得られたNO_x濃度履歴の例を示す。縦軸は触媒槽通過後の模擬排出ガスNO_x濃度、横軸は時間である。改質燃料ガスを模擬排出ガスに混合する前からNO_x濃度が初期濃度の200 ppmより低い値を示しているのは、模擬排出ガスが触媒槽を通過するだけでNO_xの一部が還元されるためである。時刻180 sに改質燃料ガスを模擬排出ガスに混合し始めたが、触媒槽出口に改質燃料ガスが到達するの

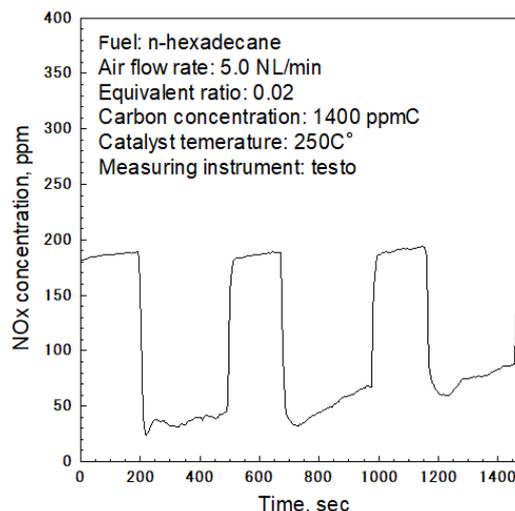
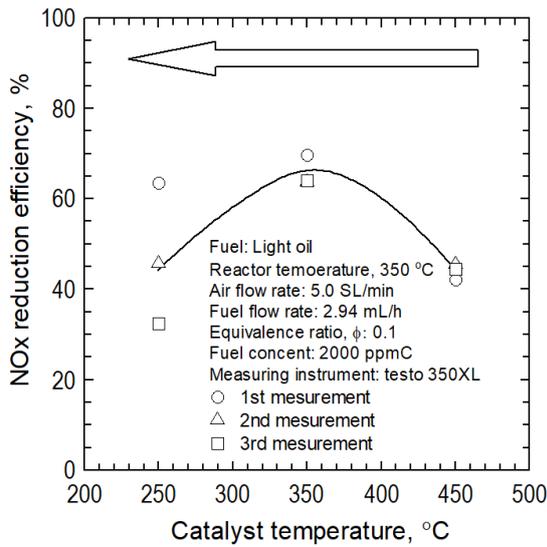


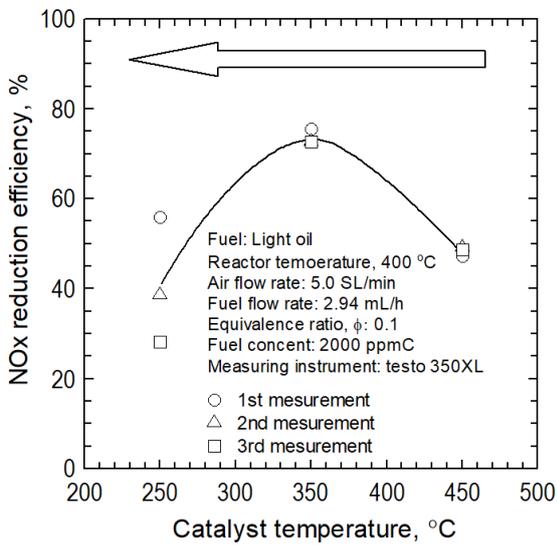
Fig.3 History of NO_x concentration of the simulated exhaust gas after passing through the catalyst.

に約20 sを要し、時刻200 sからNO_x濃度が急激に減少している。同様なNO_x濃度変化の遅れが、改質燃料ガスを止めた際にも現れている。改質燃料ガス混合中のNO_x濃度が徐々に増大するのは、NO_x還元触媒が改質燃料によって被毒しているためだと考えられる。被毒が起こる条件の実験後にNO_x還元触媒を観察すると、白かった触媒が黒ずんでいる様子が観察された。被毒によりNO_x低減率が低下したNO_x還元触媒は、空気中で550 °Cに30分間保つことでNO_x低減率を回復させることができる。

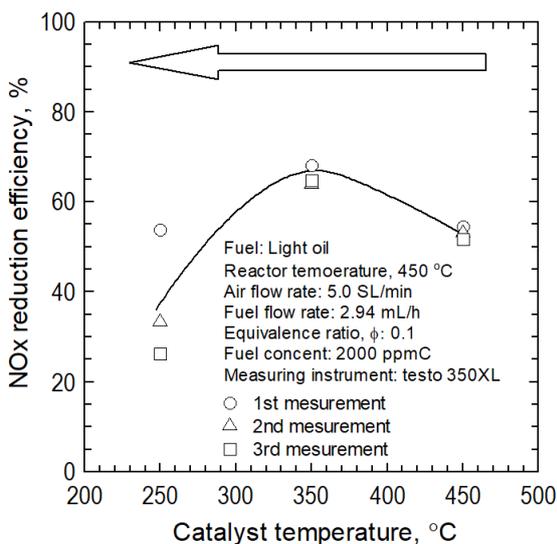
図4に得られた実験結果を示す。縦軸はNO_x低減率、横軸は触媒温度である。図中の曲線は、第2サイクルの結果を示すプロット（三角形）を結ぶように描いた。触媒温度は350~450 °Cの範囲で変化させた。グラフ中の白抜き矢印は触媒温度を下げる方向に実験条件を順次変化させながら実験を行ったことを示している。図4(a)は改質場温度350 °Cの条件である。触媒温度350 °CのときにNO_x低減率が最大となり、約70%であった。触媒が活性温度域にあるため、高いNO_x低減効果が得られたと考えられる。触媒が250 °Cのときには、図3で説明した触媒の被毒の影響により、NO_x低減率が大きく低下していることがわかる。図4(b)は改質場温度400 °Cの条件である。触媒が350 °Cのとき、全実験条件で最も高いNO_x低減効果が得られ、NO_x低減率は約72%である。これまでの研究で正ヘキサデカンでは、ホルムアルデヒドが改質場温度400 °Cにおいて最も多く生成され、高いNO_x低減効果が得られていたが、軽油においても改質場温度400度において最も高いNO_x



(a) Reactor temperature: 350°C



(b) Reactor temperature: 400°C



(a) Reactor temperature: 450°C

Fig.4 NOx reduction ratio as a function of the catalyst temperature.

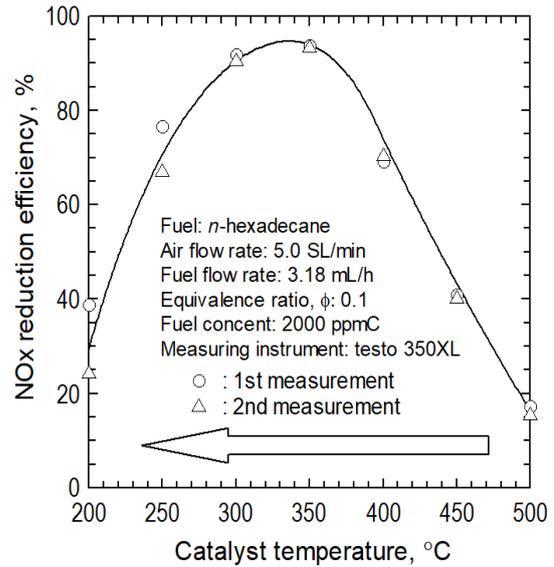


Fig.5 NOx reduction ratio of reformed n-hexadecane gas as a function of the catalyst temperature.

低減効果が得られた。比較のために、図5に燃料に正ヘキサデカンを使用した実験結果を示す。改質場温度は400°C、触媒温度は350°Cである。図4の軽油の実験結果を、正ヘキサデカンの実験結果と比較すると、NO_x低減率の最大値は、正ヘキサデカン改質ガスの場合約93%であるのに対して、軽油改質ガスはNO_x低減率が約21ポイント低下していることがわかる。軽油に含まれる成分が低温酸化反応によるホルムアルデヒドの生成を妨げていることが予想される。図4(c)は改質場温度450°Cの条件である図4(a), (b)と同様、触媒温度が350°CのときにNO_x低減率が高くなり、触媒温度が250°Cのときに被毒の影響がみられる。

図6は横軸が改質場温度、縦軸がNO_x低減率である。NO_x低減率には、3サイクルのNO_x低減率の平均値を用いた。触媒温度350°Cの条件では改質場温度400°Cのときに高いNO_x低減効果が得られた。触媒温度250°Cの条件では、改質場温度の上昇に伴いNO_x低減率が低下し、触媒温度450°Cでは改質場温度の上昇に伴い、NO_x低減率が増大した。改質場温度と触媒温度に差が生じることによって、反応器内で生成されたホルムアルデヒドが触媒槽内で別の物質に変換されたと考えられる。

図7は、NO_x低減率の改質当量比依存性を示している。条件は図4において最も高いNO_x低減効果が得られた、改質場温度が400°C、触媒温度が350°Cの条件である。改質当量比の増大に伴ってNO_x低減率も増大することがわかった。この結果から、改質当量比の変化が、ホルムアルデヒドの生成に影響を及ぼしている

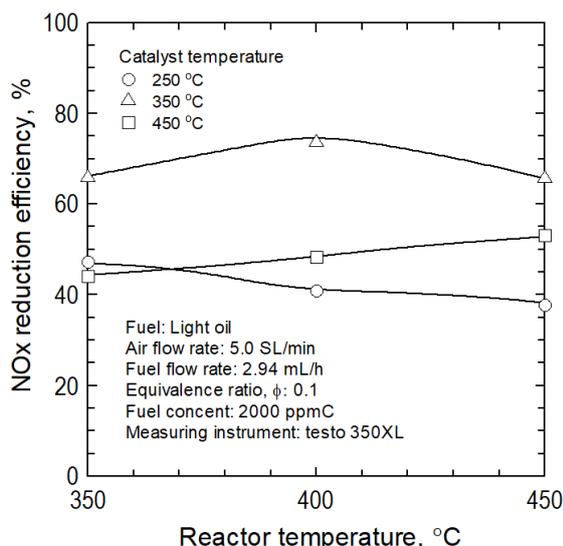


Fig.6 NOx reduction ratio as a function of the reactor temperature

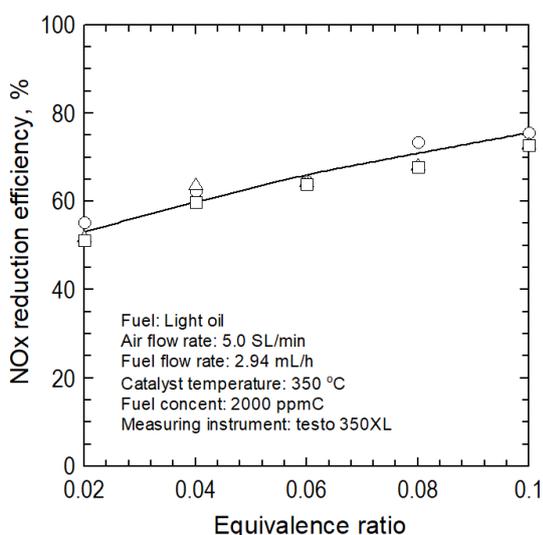


Fig.7 NOx reduction ratio as a function of the equivalence ratio

ことがわかった。また、さらに当量比を増大させることによって、より効果的なNOx低減効果を得ることが期待できる。

4. 結言

改質場温度と触媒温度がNOx低減率に及ぼす影響について調査した。低温酸化反応器を用いた実験から得られた知見を以下に示す。

(1) 触媒が250 °Cの条件では、被毒の影響によってNOx低減率が著しく低下した。

(2) 触媒が350 °Cの条件では、触媒が活性温度域にあるため、高いNOx低減効果が得られた。改質場温度が400 °Cのときには全実験条

件で最も高いNOx低減率であり、約72%であった。

(3) 燃料に正ヘキサデカンを使用した場合と比較すると、最大でのNOx低減率が約21ポイント低下し、軽油に含まれる成分がNOx低減効果を妨げていることが考えられる。

(4) 最も高いNOx低減効果が得られた改質場温度400°C、触媒温度350°Cの条件では、当量比の増大に伴ってNOx低減率も増大した。改質当量比がホルムアルデヒドの生成に影響を及ぼしていることがわかった。

参考文献

- 1) 齋藤 郁, 佐藤 信也, 野村 浩司, 菅沼 祐介, 三阪 遥, 低温酸化反応を用いた軽油改質技術によるHC-SCR の開発, 自動車技術会論文集, 52-5 (2021) pp.955-960
- 2) 林崎 圭一, 地曳 武彦, 井上 勝治, 小柳 善武, 田中 智史, 頓宮 浩史, 平林 浩, 佐藤 信也, 軽油を還元剤としたNOx 後処理システムの開発, 自動車技術会論文集, 49-3 (2018) pp.568-573
- 3) 佐野 穂高, 野村 浩司, 菅沼 祐介, 齋藤 郁, 佐藤 信也, 燃焼シンポジウム講演論文集, 低温酸化反応生成物によるNOx後処理技術, SP0020211334 (2021)