

低温酸化反応で生成した カーボンニュートラル燃料改質ガスによる NO_x 浄化

日大生産工 (学部) ○中村 花海 日大生産工 齋藤 郁

1. まえがき

ディーゼルエンジンの普及は、文明の発展に大きく貢献し、現代でも様々な場面で使用されている。一方で、燃焼時に発生する排出ガスにはNO_xをはじめとした環境汚染物質が含まれている。日本でも1968年に大気汚染防止法が施行されてから、さらに環境汚染物質の排出が厳しく管理されており、排出ガスの後処理が必要不可欠となっている¹⁾。

ディーゼル車でのNO_x対策としては、アンモニアをNO_x還元剤として使用する尿素SCR (Selective Catalytic Reduction) が普及しているが、尿素水の携行や定期的な補充が必要であり利便性に欠ける。そこで、ディーゼルエンジンの燃料となる炭化水素系燃料を還元剤として使用するHC-SCR (Hydro Carbon Selective Catalytic Reduction) が研究されており、HC-SCRでは利便性の課題は解決されたものの、尿素SCRと比較してNO_x浄化性能が劣っている。

この一因として、炭化水素系燃料がNO_x還元に対して十分な反応性を示さないことが挙げられる。そのため、燃料を改質し、より反応性の高い還元剤へ変化させる手法が有効であるとされる。中でも我々は、改質手法の一つとして、低温酸化反応に着目した。

低温酸化反応は、火炎温度が1000K以下 (約727℃) 以下で進行する燃焼反応である。反応の中間生成物として、アルデヒド類やケトン類などの含酸素物質を生成する²⁾。先行研究では、Ag/Al₂O₃触媒を用いたHC-SCR反応において、アルデヒド類やケトン類等の含酸素物質がNO_x浄化効率の向上に効果があると報告されている³⁾。

本研究では、HC-SCRのNO_x浄化性能の向上のために、低温酸化反応を用いて炭化水素系燃料を改質した改質ガスを還元剤として使用し、燃料別のNO_x浄化反応を評価することを目的とし、実験を行った。燃料には、軽油と軽油の主成分である正ヘキサデカンに加え、カーボンニュートラル燃料としてHVO

(Hydrotreated Vegetable Oil) とGTL (Gas to Liquids) も用い、燃料の種類の違いがNO_x浄化性能に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法および試験装置

ディーゼルエンジンの排出ガス後処理を模した、ラボスケールの排出ガス浄化実験装置の概略を図1に示す。実験装置は燃料改質器本体、ガス分析計や熱電対などからなる計測機器、マスフローコントローラーなどの制御機器から構成されている。触媒にはAg/Al₂O₃触媒を使用した。実験条件は、ガス流量を9.0L/min (SV=42000h⁻¹)、酸素濃度10%、NO濃度200ppm、HC濃度2000ppmCとした。また低温酸化反応温度は400℃とした。触媒温度を200℃から500℃まで100℃刻みで実験を行い、実験を始めて1分後に供給し、5分間NO_x浄化反応を記録しデータを取得した。燃料を入れる直前の10秒間と実験データが安定している区間での30秒間のデータでそれぞれ平均値を取り、燃料を入れる前後でのNO_x浄化率を算出した (図2)。

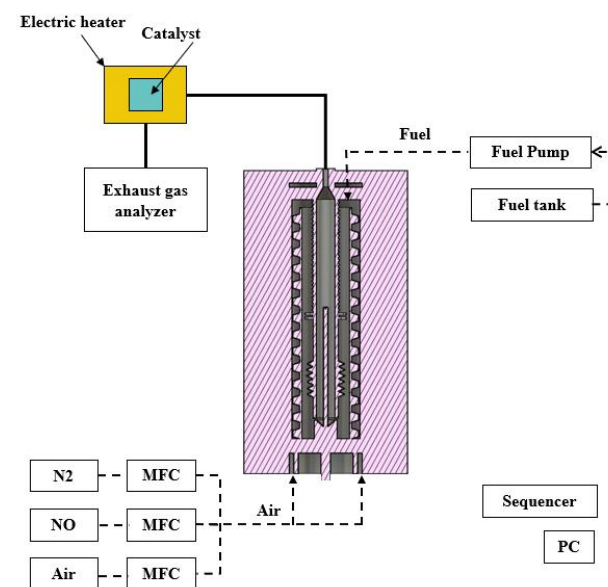


Fig.1 Experimental apparatus

NO_x removal efficiency using Carbon-Neutral Fuel Reforming gas by Low-Temperature Oxidation

Hanami NAKAMURA and Iku SAITO

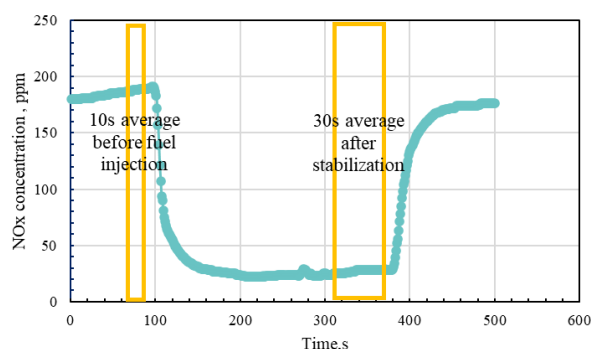


Fig.2 Example of NO_x measurement data

3.結果と考察

燃料別の NO_x 浄化率を図 3 に示す. 縦軸は NO_x 浄化率, 横軸は触媒温度である. 全燃料の中で最も高い NO_x 浄化率を示したのは正ヘキサデカンであり, 触媒温度 300℃のときに約 98%の浄化率を示した. 一方, 最も浄化率が低値を示したのは GTL であり, 触媒温度 200℃のときに約 30%であった. いずれの燃料にも触媒温度依存性が見られ, 軽油および正ヘキサデカンでは 300℃付近に, HVO および GTL では 400℃付近にピークが確認された. NO_x 浄化率が温度によって変化した理由として, 200℃では触媒温度が低く, HC による NO_x の還元反応が進みにくいため, NO_x 浄化率が低くなったと考えられる. これに対し, 500℃では HC の反応割合が NO_x よりも酸素にシフトしてしまったため, NO_x 還元剤として作用する燃料成分が減少し, NO_x 浄化反応が進みにくくなったと推察される.

図 3 より, HVO では温度による浄化率の変動が小さく, 他の燃料に比べて安定した浄化特性を示した. 実際の排気ガスは温度が一定でないため, HVO のように触媒温度変化の影響を受けにくい燃料は, 実機ディーゼルエンジンへの適用において有利であると考えられる.

触媒温度 400℃における NO_x 濃度の変化を図 4 に示す. 軽油では, NO_x 還元剤として燃料を供給した際に, NO_x 浄化率の変動が大きく, 他の燃料と比べて安定性に欠ける傾向が見られた. これは, 他の触媒温度の時も同様の反応が見られた. 今回使用した Shell 社の GTL および, Neste 社の HVO は, 合成燃料であり^{4,5)}, 軽油と比べ構造が単純で, 燃料内の構造の均一性が高いと言える. 同様に, 正ヘキサデカンも単一の成分で出来ているため, 燃料内の均一性が高い. それに比べて軽油は, 様々な構造

が混ざり合っているため不均一であり, 特に芳香族成分が多いために, 触媒の被毒が起こり, 反応の安定性に欠ける傾向が見られたのだと考えられる.

4.まとめ

異なる燃料を用いた際の NO_x 浄化特性について比較を行った. 得られた結果を以下に示す.

- (1) 全燃料の中で, NO_x 浄化率が最も高値を示したのは, 正ヘキサデカンであり, 触媒温度が 300℃の時に, 約 98%の NO_x 浄化率であった. 一方, NO_x 浄化率が最も低値を示したのは, GTL であり, 触媒温度が 200℃の時に, 約 30%の NO_x 浄化率であった.
- (2) 軽油および正ヘキサデカンでは 300℃付近で, HVO および GTL では 400℃付近で NO_x 浄化率のピークが確認され, 燃料の種類によって最大の NO_x 浄化率が得られる触媒温度が異なることが明らかとなった.
- (3) HVO は触媒温度変化に対する浄化率の変動が小さく, 安定した浄化性能を示した.
- (4) NO_x 還元剤として軽油を導入した際に NO_x 濃度の変動が大きく, 他の燃料に比べて安定性に欠けた.

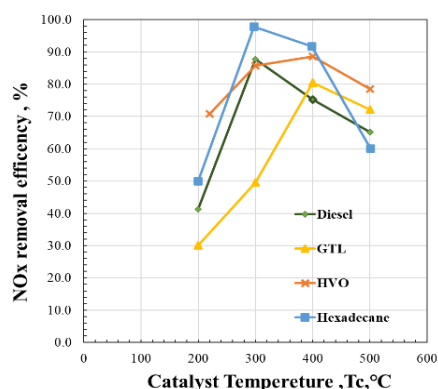


Fig.3 NO_x removal efficiency

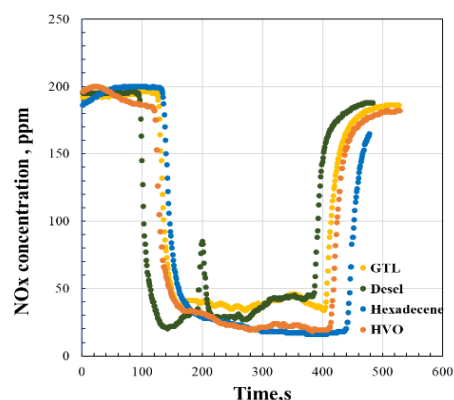


Fig.4 NO_x measurement data at a catalyst temperature of 400℃

参考文献

- 1) 環境省,「大気環境・自動車対策」, (閲覧日 : 2025/10/10)
- 2) 齋藤郁, 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, Vol.52 NO.5 (2021), p955-960
- 3) Hannes Kannisto 他, “On the performance of Ag/Al₂O₃ as a HC-SCR catalyst – influence of silver loading, morphology and nature of the reductant,” *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013)
- 4) シェルルブリカンツジャパン株式会社, 「Shell GTL (Gas To Liquid) と GTL ベースオイルとは!」, <https://shell-lubes.co.jp/lubes-grease/lubricants-grease-guide/lg-guide-etcetra/322/>, 更新日 : 2024/4/20, (閲覧日 : 2025/10/16)
- 5) Neste, 「Neste Renewable Diesel Handbook」, https://www.uk-coa.co.uk/wp-content/uploads/2022/01/neste_renewable_diesel_handbook_compressed.pdf, (閲覧日 : 2025/10/16)