ディーゼル機関の副燃料噴射による 脱硝装置の特性*

中山 信義** 神社 洋一**
山下 尚** 菅田 雅裕***
矢萩 強志**** 渡邊 元尚****

Characteristics of deNOx Equipment using of Fuel Sub-Injection Valve for 4-Stroke Diesel Engine

By Nobuyoshi Nakayama, Yoichi Jinja, Hisashi Yamashita, Masahiro Sugata, Tuyoshi Yahagi,
Motohisa Watanabe

In this paper, we report about generation of reduction agent for deNOx equipment used diesel engine. Following tests have been carried out, so that fuel for NOx-agent is used available. One is investigation of exhaust gas character, in case of fuel addition in the cylinder, and the other is NOx reduction performance test, used the small size deNOx equipment.

As result of experiments, following have been found.

- ①. Gaseous hydrocarbon, available NOx reduction is generated by fuel sub-injection.
- ②. Sub-injection timing is suitable near BDC, opened exhaust valve.
- ③. Reduction rate of deNOx equipment with fuel sub-injection is equivalent one with gaseous agent, and is about 40%.

1. ま え が き

船舶用ディーゼル機関から排出される有害物質(NOx, SOx, PM等)は、今や地球規模で対処しなければならない問題となってきた。この問題に対して筆者らは、タイミングリタードや排気再循環(EGR)などのエンジン内部での改善技術、メタノール、天然ガスあるいは水エマルジョン燃料などの前処理技術、そして触媒を用いた後処理技術などの開発研究を実施してきた。

後処理技術のひとつとして、炭化水素系還元剤を用いた脱硝システムの研究^{1, 2)}をしてきたが、還元剤として気体還元剤を用いているためにランニングコ

ストに占める還元剤の費用が大きく、実用化のための障害となっている。このため安価で、取扱いの容易な液体還元剤すなわち燃料を使用するための研究を実施している。

本報では、その一環として実施したディーゼル機関の燃料の副噴射により生成される還元剤の特性とそれを用いた小型脱硝試験装置の脱硝性能について報告する。

2. 炭化水素系還元剤を用いた脱硝

筆者らは、装置の小型化、低ランニングコスト、低温活性を目指して、脱アンモニア還元剤脱硝として炭化水素を還元剤とする脱硝システムの研究開発を実施している。この代表的な船舶用脱硝プラントの概念図を図1に示す。

本システムは炭化水素系還元剤例えば燃料などを

*原稿受付 平成12年1月20日

**正会員 川崎重工株式会社 (明石市川崎町1-1)

***川崎重工株式会社 (明石市川崎町1-1)

****元・造船業基盤整備事業協会 (港区虎ノ門3-23-6)

図1 船舶用脱硝プラントの概念系統図

図2 炭化水素系還元剤による脱硝の原理

用いた脱硝装置である。その脱硝原理と基礎特性を以下に示す。

炭化水素系還元剤を用いた脱硝反応は、次に示すとおり窒素酸化物(NO_x)が炭化水素(C_mH_n)により無害な窒素(N₂)に還元されることを基本としたものである。

しかし、この反応は極めて複雑でいくつかの副反応を伴っており、その反応機構についてはまだ解明段階にあり、数多くの説が提唱されている。図2に脱

硝の説明図を示す。

ここで使用される還元剤としては、低級オレフィン、あるいは炭素数12以下のパラフィンが有効とされている。また触媒としては、ゼオライト系およびアルミナ系を中心に検討されている。これらの内、船用ディーゼル機関に適用できるものとして、低温活性があり、耐SO_x性にも優れた白金等をイオン交換したゼオライト系触媒が有望である。

図3、4および5は、筆者らが模擬ガスを使って行ったベンチテストの結果である。図3は交換カチオン

図3 交換カチオンによる脱硝活性の比較
(模擬ガス)

による温度特性を示したものである。低温特性の良いものとして、CuとPtが挙げられる。特にCuは活性温度領域も広く、その活性も高いことが分かる。しかし、図4に示すようにSO₂による脱硝活性の劣化が著しく、船用ディーゼル機関などのように重質油を燃焼させた排ガスの脱硝には適さないことが分かる。PtはCuほど活性は高くないが、耐SO₂性が高いことが分かる。Pt-ZSM5触媒については、別途実施した実排ガスによる長時間の耐久試験でも耐SO_x性の高いことが確認されている。^{1,2)} 図5は、還元剤種による脱硝活性を比較したものである。オレフィン系であるエチレン、プロピレンは、ほぼ同じ特性を示し、活性も高いことが分かる。

3. 試験方法

3.1 試験装置 試験装置は、図6に示すように試験機関と脱硝性能試験装置に大別される。試験機関から排出された燃焼排ガスの一部を脱硝性能試験装置に導き、そこで脱硝性能を試験した。試験機関としては、単筒の4サイクルディーゼル機関

図4 触媒の短期寿命評価 (模擬ガス)

図5 還元剤種による脱硝活性の比較

図6 脱硝試験装置概念図

表1 供試機関主要目

型式	R1V25/25S 4サイクルディーゼル機関
シリンダ径	250mm
ストローク	250mm
シリンダ数	1
出力/回転数	220ps/1000rpm

表2 脱硝性能試験装置の要目

温度設定範囲	室温～450℃
排ガス流量	3Nm ³ /h
反応器サイズ	φ42×400mm 3段×2系統
駆動ポンプ	ダイヤフラム式ポンプ×2系統
周辺装置	冷却器、沈降槽、フィルター槽
触媒	白金—ゼオライト

を用いた。この試験機関には主燃料噴射系とは別に還元剤としての燃料を噴射する副噴射弁と副噴射ポンプを独立して設け、燃料油種、噴射量、噴射時期を主燃料噴射に関係なく変更することができる。表1に試験機関の主要目を示す。

脱硝性能試験装置は、反応器を内臓した恒温槽とガスを吸引するためのガス吸引ユニットで構成されている。反応器は3段の触媒槽からなり、それぞれに白金—ゼオライト系触媒が装填してある。恒温槽として高温オープンを用い、触媒槽を通過する排ガスを一定温度にコントロールしている。表2に脱硝性能試験装置の要目を示す。

3.2 試験方法 本方式は特別に外部から還元剤を供給するのではなく、エンジンから排出される炭化水素を積極的に増やして、これを還元剤として使用するものである。そこで、まず試験機関を種々の条件で運転し、さらに副噴射量や噴射時期を変更して排ガス中の炭化水素の量と性状を調査した。次に、これらの結果をもとに、還元剤として有効と考えられる条件の排ガスを脱硝性能試験装置に導いて

表3 使用燃料油の性状

種 類			A 重 油
比 重	15/4℃		0.861
引火点(P.M.)	℃		76
流 動 点	℃		-15
粘 度 50℃	cSt.		2.82
組 成 分 析	炭 素	%	86.1
	水 素	%	12.7
	硫 黄	%	0.6
	窒 素	%	0.020
灰 分	%		<0.01
残 留 炭 素	%		0.03
総 発 熱 量	cal/g		10750
真 発 熱 量	cal/g		10060

図7 通常運転時の炭化水素濃度

図9 副噴射時期と排ガス成分量の関係

図8 副噴射時のシリンダ内圧力および噴射圧力

図10 副噴射と排ガス成分量の関係

脱硝性能を試験した。なお、燃料は主噴射、副噴射共にA重油である。表3に使用したA重油の性状を示す。

4. 試験結果と考察

4.1 通常運転時の排ガス性状 試験機関から排出される燃焼排ガスの性状を把握するために、機関負荷、燃料噴射時期、燃料の種類、燃料噴射弁のノズルなどを変更して排ガス特性を計測した。

図7は、負荷を変更した場合の炭化水素濃度である。負荷による差はほとんどみられず、約150ppmである。これを還元剤として用いるにはNOxの排出量(500~1000ppm)を考慮すると、少なすぎる。ほか

の条件でも、機関性能の悪化を考慮するとドラステイックな変更は不可能であり、NOxの排出量はせいぜい300ppm程度である。そのためガソリンエンジンのように燃焼排ガス中の炭化水素だけで脱硝を行うことは不可能である。従って、本方式を用いるためには還元剤として、何らかの方法で炭化水素を増加させる工夫が必要となる。

4.2 副噴射時の排ガス特性 燃焼ガス中の炭化水素量を積極的に増加させる方法の一つとして、燃料を燃焼室内に追加噴射する副噴射方式を試験した。図8に副噴射時のシリンダ内圧力および燃料噴射圧力を示す。これより副噴射による燃料は燃焼が終了し、排気弁が開いたブローダウン中に供給されるために、燃焼しても筒内圧力にはほとんど影響を

及ぼさないことが分かる。

図9に副噴射量を一定として噴射時期を変更した場合の炭化水素、NO_x、COの各排出濃度を示す。炭化水素は排気弁が開く前(70degCA)に噴射した場合には燃焼して増加しないが、排気弁が開いた後、ブローダウン中に噴射した場合には約6000ppmとなっている。6000ppm程度であればC/N比で約6程度となり、脱硝の還元剤としては十分な炭化水素量である。ブローダウン中の噴射であっても180degCAよりも150degCA付近で噴射した方が、炭化水素量が多く生成されている。これは噴射された時のシリンダ内のガス温度が影響しているものと考えられる。排出NO_xに関しては副噴射により増加していない。これには二つの理由が考えられる。70degCAの場合は高温の燃焼ガス中に噴射されるがO₂の少ない状態で燃焼するのでNO_xの生成はほとんどないと考えられる。また150、180degCAの場合は、燃焼もほとんどなく、さらにNO_xが生成される温度以下となっているためと考えられる。なお、NO_x排出量がこの種の機関としては高い数値(概ね1000ppm)となっているが、これは大型2サイクルを模擬した状態で運転しているためである。COは70degCA付近で噴射した場合には低O₂雰囲気中で燃焼することにより増加する。

図10は副噴射時期185degCA一定で噴射量を変更した場合の炭化水素、NO_x、COの濃度である。噴射量を増加すると炭化水素濃度は増加する。NO_xは副噴射量の供給によりわずかに減少している。これは炭化水素による無触媒脱硝作用によるものと考

えられる。COは副噴射量の供給により増加しており、この条件でもわずかではあるが燃焼していることが分かる。

図11は副噴射時の排気ガス中の炭素数分布による炭素数分析の結果である。軽質分であるC1～C3とA重油成分であるC4～C22が存在することが分かる。A重油の成分にはC1～C3は含まれておらず、燃焼室内で分解生成された成分である。エチレン(C₂H₄)、およびプロピレン(C₃H₆)は脱硝還元剤として有効な成分といわれており、これらの成分を出来るだけ多く生成させる必要がある。そのためには、単に燃料を蒸発・気化させるだけでなく、生成に有効な条件で燃料を噴射することが重要である。

4.3 脱硝性能 図12に副噴射を用いた場合の反応器温度(オープン温度; 反応器通過ガス温度)と脱硝率の関係を示す。副噴射時の脱硝率(図中●印)は250℃で最高値を示し、約40%である。この傾向は併記した気体還元剤であるプロピレン(図中△◇印)と同じ傾向であり、脱硝率もほぼ同等である。脱硝率が反応器温度とともに低くなるのは炭化水素を還元剤とした脱硝作用では脱硝反応と酸化反応が同時に進行するためであり、温度が高くなるほど酸化反応が強くなり、還元剤が脱硝に有効に利用されないためである。図13¹⁾は筆者らが他の試験装置を用いて実施したプロピレンを還元剤として用いた場合の還元剤供給方法による脱硝性能の比較である。脱硝率は還元剤を反応器の上流から一括注入した場合には約30%と低い値を示すが、還元剤の注入口を4個所に分けて分割注入した場合には、約70%と

図11 副燃料噴射時の排ガス中の炭素数分布

図12 反応器温度と脱硝率の関係

大幅に向上している。従って、副噴射方式の場合も他の還元剤を追加供給するなどの手段により脱硝率を向上させることが可能となる。

図14は反応器温度を250℃一定として、5時間運転した時の脱硝率と反応器通過ガス温度の推移を示したものである。運転初期には脱硝率が約50%であるが、時間の経過とともに脱硝率は低下し、約5時間後には約40%となっている。この理由としては試験初期には上流の触媒槽での酸化反応が低く、下流の触媒槽まで還元剤が供給され、脱硝率の高さにつながったが、後半には上流の触媒槽で酸化反応が高くなり、下流の触媒槽には還元剤が供給されなかったためと考えられる。これは各段の触媒槽通過ガス温度の上昇より良く把握できる。すなわち、試験初期には、触媒槽通過ガスは触媒槽を通過するごとに

温度上昇しているが、後半には、上流の触媒槽のみでガスの温度が上昇し、下流ではほとんど温度上昇がみられない。これは触媒表面へのカーボンなどの付着により酸化反応が促進されたものと考えられる。この現象は一時的なもので再生(約350℃で一定時間保持する)により復活することが確認されている。

図15に試験後の触媒端面の状況写真を示す。気体還元剤であるプロピレンに比べて副噴射方式のものはカーボンの付着が多くなっている。しかし、その量は目詰りが生じるほどではない。

図16に各触媒槽の出口における脱硝率を示す。気体還元剤の一括注入の場合と異なり、脱硝反応が各触媒槽で生じていることが分かる。これは炭化水素系還元剤を用いた脱硝装置では酸化と脱硝反応が同時に起き、気体還元剤の場合は上流段でほとんど

図13 還元剤供給方法による脱硝性能の比較 (プロピレン)

図14 副噴射時の脱硝特性の時間変化と触媒槽温度変化

図15 ハニカム触媒端面へのばいじん付着状況の比較

の還元剤が消費されるが、副噴射の場合には、重質分が多いため、酸化反応が抑制され、下流段まで炭化水素が到達するため考えられる。

図17に脱硝率の向上を意図して下流段に還元剤を追加供給した場合の脱硝性能の一例を示す。○印は2段目と3段目の両方に還元剤を追加供給したものであり、△印は3段目のみに追加供給したものであるが、両者で大きな差異はない。これより、副燃料方式においては還元剤を追加供給して脱硝率の向

上を図るには、気体還元剤のように必ずしも全段に追加供給する必要はなく、下流のいずれかの1段だけに追加供給しても同等の効果が期待できることが分かる。

4. あとがき

燃料を脱硝装置の還元剤として用いるためのひとつの方法として、エンジンの燃焼室に燃料を副噴射する方法を試みた。そのために、まず副噴射した場合の燃焼排ガス性状を調査し、選定した有効な条件で副燃料を噴射した場合の脱硝性能を試験した。その結果、以下のことが分かった。

- ① 燃料の副噴射によりエンジン排ガスの脱硝に有効な炭化水素が得られる。
- ② 副噴射の時期は燃焼が終了した(排気弁の開いたBDC近傍)時期が有効である。
- ③ 副噴射時の脱硝率は気体還元剤の一括注入とほぼ同程度で約40%である。
- ④ 副噴射時の脱硝触媒へのカーボンの付着は目詰まりを起こす程度ではないが、気体還元剤と比較すると多い。

副噴射方式は、反応器の上流からの一括注入なのでそのままでは高い脱硝率が望めないが、装置が単純であり、高い脱硝率を必要としない場合に有効である。今後、他の還元剤の追加噴射など脱硝性能の向上を図り、より有効なものとしていきたい。

最後に、本研究の実験に際し、富ヶ原勉氏、瀧山隆雄氏、木本修一氏の協力を得たことを記し、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 中山他6名, 舶機誌, 34-10 (1999-10), P675
- 2) 神社他8名, 舶機誌, 34-2, (1999-2), P169

図16 副噴射時の触媒量と脱硝率の関係

図17 還元剤の組み合わせによる脱硝性能の比較