部分分解アンモニア添加によるディーゼル
排気中の窒素酸化物の低減法*吉原 福全^{*1}, 池上 詢^{*2}, 峰 典明^{*3}Reduction of Oxides of Nitrogen in Diesel Exhaust with Addition
of Partially Decomposed Ammonia

Yoshinobu YOSHIHARA, Makoto Ikegami, and Noriaki Mine

A chemical process capable of reducing nitric oxide from the diesel engine exhaust is studied. In this process, an amidogen(NH_2)-containing ammonia gas is mixed with the exhaust gas to ensure destruction of NO by NH_2 at a relatively low temperature level. Theoretical predictions based on the rate-controlled partial equilibrium method show that the addition of only a small amount of NH_2 may effectively reduce nitric oxide in the exhaust gas. The feasibility of the proposed process is demonstrated on a miniature system consisting of an NH_2 producer and a mixing chamber into which a part of exhaust gas from a diesel engine is introduced. Results show that a significant reduction of nitric oxides is achieved at a mixing-chamber temperature higher than 750 K. Furthermore, the practical feasibility in controlling NO_x is compared with that of the cyanuric-acid method proposed by Perry and Siebers.

Key Words: Combustion, Diesel Engine, Oxides of Nitrogen, Emission Control, Ammonia, Amidogen

1. ま え が き

現在、ディーゼル機関やガソリン機関から排出される窒素酸化物などの有害物質による環境汚染が問題となっている。ガソリン機関では三元触媒を用いて排気の後処理が行われているが、ディーゼル機関では、排気中にすすなどの微粒子を含むため触媒を用いることができず、噴射時期の調節によってNOの低減を図っている。しかしながらNOと微粒子とは排出傾向が相反するため、微粒子の増加を招き、その低減が深刻な問題となっている。仮に、排気の後処理によってNOを低減できれば噴射時期の調節によって微粒子の低減も可能であり、さらに熱効率も向上するので、その効用は大きいであろう。

そこで本研究ではアンモニアなどから誘導されるアミドジン(NH_2)を排気に添加して、窒素酸化物の低減をはかる方法について検討した。従来から排気後処理によるNO低減法として、アンモニアを用いる方法はボイラや火炉などの連続燃焼器において使われてお

り、アンモニアを添加することにより排気中のNO濃度を減少できることが種々報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、Millerらによれば、アンモニア添加によるNO低減効果は1100 K~1400 Kのごく狭い温度範囲で認められ、これより以下の温度範囲ではアンモニアから NH_2 が生成されないため、またこれより高温では燃料NOが生成するためNOの低減はみられないとしている⁽³⁾。一般に内燃機関ではNOの排出が問題となる運転条件で、排気温度は800 K程度以下であり、また燃焼温度は2000 Kより高いから、アンモニアを排気中あるいは燃焼場に添加してNOの低減をはかることは不可能である。

これに対し、最近PerryとSiebersはシアマル酸を用いたディーゼル排気の後処理によるNO低減法を考察した⁽⁴⁾。この方法は排気温度程度の比較的低温でシアマル酸から NH_2 が生成することを利用したもので、約630 K以上に保たれたシアマル酸ベッドに排気を供給することによってイソシアン酸を排気に添加し、NOの低減を可能にした。しかし、この方法では排気NO濃度によって供給すべきイソシアン酸の量が異なることが示唆されており、実用化に当たっては運転条件によってシアマル酸ベッドの表面積を変化させるなどの操作が必要となり、その供給方法に困難が予

* 平成元年10月14日 第67期全国大会講演会において講演、原稿受付 昭和63年9月16日。

^{*1} 正員、立命館大学理工学部(〒603 京都市北区等持院北町)。

^{*2} 正員、京都大学工学部(〒606 京都市左京区吉田本町)。

^{*3} 京都大学大学院。

想される。さらに、イソシアン酸は無害であるが、大気に放出されると再凝縮するので二次公害の恐れがあるほな、すすなどの微粒子の堆積によりシアヌル酸ベッドの有効表面積が減少するなど、実用化にはいくつかの問題がある。

本研究ではアンモニアによる NO の低減が基本的には NH_2 によって行われることに着目し、 NH_2 の生成をあらかじめ行い、これを含むガスを排気に添加する方法を考案し、これによって排気温度が比較的低い場合でも効果的に NO の低減を図るとともに、 NH_2 生成装置を小型化し NH_2 濃度の制御を比較的簡単に行い得る点をねらいとした。まず、化学動力学を考慮した計算機シミュレーションによって排気中にアンモニアの分解成分である NH_2 を添加する場合、NO 濃度が低減することを確認し、ついで実験結果との比較から実用化に伴う最適パラメータについて検討を行った。

2. シミュレーションによる検討

まず、化学動力学を考慮した計算機シミュレーションによって NO の低減効果について調べた。計算はディーゼル機関の排気を想定した組成のガス中にアンモニアを添加する場合と、アンモニアを熱分解し NH_2 を生成した状態で添加する場合とについて行った。いずれの場合も添加前の排気中の NO 濃度は 900 ppm とし、それ以外の成分は C/H 比が 0.5、空気過剰率 λ が 1.2 の平衡組成とした。アンモニアあるいはアンモニアの分解ガスを添加した時刻を零とし、各時刻における NO 濃度を Keck らの部分平衡法⁽⁵⁾を用い、化学動力学に従って求めた。この手法は、反応系の巨視的な挙動が比較的小数の反応に律速されている場合、その律速段階についてのみ反応動力学による微分方程式を解き、その律速反応に含まれる化学種の濃度を拘束条件として、系の自由エネルギーを最小にする条件から他の成分の濃度を求めるものであり、時間経過に伴う各成分濃度の変化が求められる。取扱う系では燃焼排気に添加する微量の NH_3 あるいは NH_2 と NO との挙動が重要であって、 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 などの主要成分の濃度変化は微小であり、平衡組成から大きくかけはなれることはないものと仮定する。したがって、本計算では律速反応として表 1 に示すように、NO、NH、 NH_2 、 NH_3 、および HNO の関与する反応を選び⁽³⁾⁽⁶⁾、これらの正反応および逆反応を考慮した動力学計算から求めた上記 5 成分の濃度を拘束条件として他の成分濃度を部分平衡法から求めた。上記 5 成分以外に考慮した成分は H_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、

C_2H_4 、 CH_4 、OH、H、O、N、 N_2O の 13 種類である。

図 1 は NO 濃度が 900 ppm の排気中に 450、900、1 800 ppm のアンモニアを直接添加したとき、およびなにも添加しなかった場合の、 $t=0.1\text{s}$ における NO 濃度を示している。なにも添加しない場合は NO 濃度に変化はない。 NH_3 を添加する場合は NO 濃度は $T=1\,000\text{K}$ を越えると急激に減少し、約 1 400 K で極小となり、それより高温では再び増加する。また、添加する NH_3 濃度が高いほど以上の傾向が顕著に現れる。これは、Miller らによると、以下のように説明される⁽³⁾。アンモニアによる NO の消滅は次のような連鎖反応によって起こる。

1 000 K 以下では OH、H、O などの連鎖担体の濃度が低く、反応 (1)、(2) によって NH_2 が生成されず、NO の低減はほとんど認められない。1 000 K 以上では分枝反応 (3) によって NH_2 の生成が多くなり NO が急激に減少する。一方、1 200 K 以上の高温では反応 (4) よりさらに分枝反応が速くなり OH が過剰に生成され、次の反応などによって燃料 NO が生成されるため、NO 濃度は徐々に増加する。

また、このような NO の低減および燃料 NO の生成は添加する NH_3 濃度に比例することは上記の反応式からわかる。

以上から、燃焼排気中にアンモニアを添加すること

表 1 計算で考慮した素反応および正反応速度定数
 $K_f = AT^n \exp(-T_e/T)$ [mol, cm^3 , K, s]

Reaction		log A	n	T_e
1 $\text{NH}_3 + \text{M}$	$= \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	14.8	0	47000
2 $\text{NH}_3 + \text{O}$	$= \text{NH}_2 + \text{OH}$	13.3	0	4470
3 $\text{NH}_3 + \text{OH}$	$= \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	13.76	0	4055
4 $\text{NH}_3 + \text{H}$	$= \text{NH}_2 + \text{H}_2$	14.1	0	10820
5 $\text{NH}_2 + \text{O}$	$= \text{NH} + \text{OH}$	14.1	-0.5	0
6 $\text{NH}_2 + \text{OH}$	$= \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	11.7	0.5	1000
7 $\text{NH}_2 + \text{H}$	$= \text{NH} + \text{H}_2$	13.28	0	0
8 $\text{NH}_2 + \text{NO}$	$= \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	19.8	-2.5	950
9 $\text{NH}_2 + \text{NO}$	$= \text{N}_2 + \text{H} + \text{OH}$	19.8	-2.5	950
10 $\text{NH}_2 + \text{NO}$	$= \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	13.7	0	12400
11 $\text{NH} + \text{NO}$	$= \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	12.03	0	230
12 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$= \text{N}_2 + \text{OH}$	13.88	0	7600
13 $\text{NH} + \text{O}$	$= \text{NO} + \text{H}$	11.8	0.5	0
14 $\text{O} + \text{N}_2$	$= \text{NO} + \text{N}$	14.26	0	38370
15 $\text{NH}_2 + \text{O}_2$	$= \text{HNO} + \text{OH}$	12.25	0	7500
16 $\text{NH}_2 + \text{O}$	$= \text{HNO} + \text{H}$	11.0	0	0
17 $\text{NH} + \text{O}$	$= \text{HNO} + \text{H}$	12.0	0	160
18 $\text{HNO} + \text{M}$	$= \text{NO} + \text{H} + \text{M}$	16.5	0	24500
19 $\text{HNO} + \text{OH}$	$= \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	13.9	0	0
20 $\text{N} + \text{O}_2$	$= \text{NO} + \text{O}$	9.8	1.0	3200
21 $\text{N} + \text{OH}$	$= \text{NO} + \text{H}$	13.6	0	0

によって NO 低減を実現するためには、排気を約 1200 K 以上に保つ必要があって現実的ではない。また、前述のように、内燃機関の燃焼温度は 1500 K を越えるから燃焼場に直接アンモニアを添加することも効果がない。燃焼後期にアンモニアを添加する方法は見込みはあるが、実施するための装置はかなり複雑となるであろう。

次に、アンモニアから分解生成した NH_2 を排気に添加する場合について検討を行った。図 2 は NO 濃度が 900 ppm の排気中に同量の NH_2 を添加した場合の種々の温度における NO 濃度の時間変化を示している。これによると、いずれの温度においても NH_2 添加後の NO は急激に減少する。その後、温度が低い場合は NO 濃度は徐々に減じるが、温度が 1000 K の場合は添加した NH_2 が NO に徐々に変化し NO 濃度が若干増加する。しかし、その場合でも 0.01 s 後の NO 濃度は初期の濃度に比べ約 1/10 程度であり、NO の低減効果が著しいことがわかる。また、以上の計算は排

気中に 100% の NH_2 を添加した場合の結果であり、実際には NH_3 から NH_2 を生成するため添加するガスには NH_3 が共存するが、この影響は図 1 の結果からもわかるように 1000 K 以下ではほとんどない。ただ、計算は NH_2 が排気と均一に混合した状態を前提としているのに対し、実際には添加後十分に混合するまで時間がかかりこの間の反応については計算されていないので、 NH_2 添加による NO 低減の効果の詳細は実験によって確かめる必要がある。

3. 実験装置および方法

以上により理論的に NH_2 による NO 低減の効果が示されたので、次にこれを実験的に確かめた。図 3 は装置の概略であり、装置はアンモニアから NH_2 を生成するための NH_2 生成器、水蒸気添加用の恒温槽、反応ベッドおよび NO 計から成る。 NH_2 生成器は、保温性を高めるためにコイル状にした外径 4 mm、内径 2 mm、長さ 180 mm のステンレス製パイプであり、両端に直接通電して加熱した。また、温度は端子電圧によって調節し、光高温計によって測定した。 NH_2 生成器へはアンモニアのほかに水蒸気を加えた。これは、反応(1)、(2)からわかるように OH ラジカルおよび O 原子によって NH_2 の生成を促進するためである。アンモニアを一定温度に保たれた水槽でバブリングしてアンモニアと水蒸気を混合し、水槽の温度によって混合比を調節した。反応ベッドは内径 42 mm、長さ 105 mm のステンレス製容器の外側に円筒ヒータを取付けたもので、最高 800 K まで上げられるようになっており、温度コントローラによって $\pm 5\text{K}$ の精度で調節した。反応ベッドの内部には直径 3.2 mm のステンレス球を詰めてあり、これによって添加した NH_2 の混合を促進する。実験は排気の一部あるいは NO の標準ガス ($\text{NO} \cdot$ 窒素混合ガス) を計測ラインに取り込み、反応ベッドの手前で NH_2 を添加した。NO 濃度は化学発光 NO_x 濃度計で測定した。

図 1 NH_3 添加時の NO 濃度の変化割合

図 2 NH_2 添加時の NO 濃度の時間変化

図 3 実験装置概略

4. 実験結果および考察

4.1 NH₂ 添加方式 NH₂ 添加による NO 低減に及ぼす種々のパラメータの影響について調べるために、まず NO の標準ガスを用いて実験を行った。標準ガスの NO 濃度は 903~904 ppm であり、アンモニアと標準ガスの総流量を 5.5 l/min とした。図 4 は NH₂ 生成器温度 $T_N=1083$ K、恒温水槽温度 $T_w=50^\circ\text{C}$ および 70°C 、アンモニア流量 $Q_N=100$ cc/min および 200 cc/min として反応ベッド温度 T_B を変化させた場合の NO 濃度の測定結果である。これより、いずれの場合も T_B がある温度を越えると急激に NO 濃度が減少し始め、特に T_w が 70°C の場合 750 K 以上でかなりの NO 低減が認められる。一般に排気温度は NO の排出の多い高負荷時には $800\sim 700$ K 程度であり排気中に NH₂ を添加する本手法が実用的であることがわかる。なお、測定は $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ 濃度についても行ったが、結果は NO 濃度と変わらず NO の減少が NO_2 への変換によるものではないことを確認した。また、いずれの条件でもアンモニア特有の刺激臭は認められなかった。

図 5 は $T_N=1013$ K、 $T_B=743$ K、 $Q_N=200$ cc/min として T_w を変化させ水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を変えた場合の NO 濃度の測定結果である。これより、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が約 20 KPa までは $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに NO 濃度は減少するが、それ以上では NO 濃度はほぼ一定となり、少量の水蒸気の添加が NH₂ 生成に有効であることがわかる。

次に、ディーゼル機関の排気を用いて実験を行った。供試機関はシリンダ径 90 mm、行程 105 mm、圧縮比 15.7 の単シリンダ水冷四サイクル直接噴射式機関であり、運転条件を表 2 に示す。排気の NO 濃度は 900 ppm で、実験装置へ供給する排気流量は 4 l/min とした。図 6 は $T_N=1143$ K、 $T_w=70^\circ\text{C}$ 、 $Q_N=200$ cc/min および 400 cc/min として T_B を変化させた場合の NO 濃度である。 $Q_N=200$ cc/min の場合、 T_B を高くするといったん NO が減少しその後再び増加するが、 $Q_N=400$ cc/min では T_B がある温度以上で

NO 濃度が急激に減少する。 $Q_N=200$ cc/min の場合の結果は標準ガスの場合にはみられなかった傾向であり、 T_B が高い領域で NO が増加するのは NH₂ と排気中の微粒子あるいは O_2 、 CO_2 、 H_2O などの共存ガスと

図 4 標準ガスを用いた場合の NO 低減効果

図 5 NO 低減に及ぼす水蒸気濃度の影響

図 6 ディーゼル排気を用いた場合の NO 低減効果

表 2 機関運転条件

Engine Speed	1500 rpm
Torque	17.6 Nm
Injection timing	35° BTDC (static)
Nozzle	DL125K303
Pump	Bosch PE1A90B
Plunger	9 mm
Swirl Ratio	2.7

の反応により NH_2 濃度が減じ、反応(5)、(6)によって NO が生成するためと考えられる。すなわち、添加した水蒸気は NH_2 生成を促進するとともに燃料 NO の生成にも寄与しており、供給するアンモニアと水蒸気の比率を適切に保つことが重要であると推測される。本実験では $Q_N=400 \text{ cc/min}$ で十分な NO の低減が達成されたが、水蒸気との比率を適切にすれば Q_N がより少ない条件でも NO の低減が可能と思われる。また、理論計算では温度が低いほど NO の低減が著しいのに対し、実験では反応ベッド温度が 750 K 以下では NO は減少しない。これは計算では添加した NH_2 を含むガスと排気の混合過程での NH_2 の NH_3 への再変換が考慮されていないためと考えられる。すなわち、完全に混合した後の再変換過程は動力学的に取扱われているものの、この場合の頻度に比べ、混合するまでは NH_2 、 NH_3 の濃度が高く、混合に伴う温度の低下によって再変換の確率は高い。さらに、実験において排気と NH_2 の混合が十分効率的になされているかどうかは疑問であり、混合を改善することにより 750 K 以下の温度においても NO 低減の効果を高められる可能性がある。

4・2 シアヌル酸添加方式 最後に、本研究による方法を Perry と Siebers の方式と比較するため、同じ実験装置を用いてシアヌル酸を添加する場合についても実験を行った。図7に示すように、装置はシアヌル酸ベッドと反応ベッドから成り、シアヌル酸ベッドはマントルヒータによって加熱・保温した。反応ベッドは前述のものと同じものを用いた。

図8は NO 標準ガス (NO 濃度 900 ppm) 流量を 4 l/min 、シアヌル酸ベッド温度 $T_c=673 \text{ K}$ として T_B を変化させた場合の NO 濃度である。これより、 T_B がある温度を越えると急激に NO 濃度が減少しており NH_2 添加の場合とよく似た特徴がみられるが、 $T_B=700 \sim 750 \text{ K}$ では本研究による方法のほうが NO の低減効果が大きい。ただ、本実験ではシアヌル酸ベッド温度および反応ベッド内に温度分布があり、温度測定位置が異なるなどの可能性があつて、Perry と Siebers が行った実験と同じ結果にはなっていない。実験は $T_B=773 \text{ K}$ として T_c を変化させた場合についても行った。その結果、 $T_c < 550 \text{ K}$ では NO 濃度が増加し、Perry と Siebers の結果と同じ傾向を示した。彼らの方式では粉末のシアヌル酸の表面積を調節するのは困難であり、また昇華してイソシアン酸となったものが実験装置の低温部で凝縮して付着する問題がある。それに比べて本研究の方式ではアンモニアガスを用いるため供給方法が容易で、実用性の点で有利と思

われる。

4・3 今後の課題 本研究ではアンモニア水蒸気の混合気から NH_2 を生成したが、実用化の観点からいえば腐食性の高いアンモニアを用いるよりも、例えば尿素などの窒素・水素化合物を用いることが望ましいであろう。また、制御の簡便さの点からも液体のほうが取扱いやすいであろうし、熱分解によって NH_2 を生成する以外にも、より簡便な方法として電気放電などが考えられる。実用化に際しては、以上のように NH_2 生成に用いる物質およびその生成についてより適切な方法を検討する必要がある。さらに、4・1節で述べたように NH_2 生成促進のための水蒸気添加の割合、および NH_2 と排気の混合をいかに迅速に NH_2 を再結合によって低減させることなく行うかについての検討が必要であろう。

5. む す び

以上、別に発生させたアミドジンを含むアンモニア混合気をディーゼル排気に添加することによる NO の低減方法について、部分平衡を仮定した反応動力学的数値シミュレーションによって理論的に検討するとともに、小形の実験装置により検討を行った結果以下のことがわかった。

図7 Perry と Siebers の方式の実験装置概略

図8 シアヌル酸を用いる場合の NO 低減効果

(1) NO 濃度とほぼ等しい微量の NH_2 の添加は NO の低減に効果的であり、NO と NH_2 の反応は室温のような低温でも、急速に進行する。

(2) あらかじめアンモニアと水蒸気を高温に加熱して NH_2 を生成しておき、これをディーゼル機関の排気に添加すれば、ある条件のもとで排気中の NO を大幅に低減できる。

(3) シアヌル酸を用いる Perry と Siebers の方式と比較して、アンモニアを用いる本研究の方法は排気中への供給が容易であり、より実用的である。ただし、実用化に当たっては NH_2 の原料、生成法、添加方法

についての詳細な検討が必要である。

文 献

- (1) 金原, 気体の燃焼物理, (1985), 280, 裳華房.
- (2) Chen, S. L., Heap, M. P., Pershing, D. W., and Martin, G. B., 19th Symp. (Int.) on Comb., (1982), 1271.
- (3) Miller, J. A., Branch, M. C., and Kee, R. J., *Combust. Flame*, 43(1981), 81.
- (4) Perry, R. A. and Siebers, D. L., *Nature*, 324(1986), 657.
- (5) Keck, J. C. and Gillespie, D., *Combust. Flame*, 17(1971), 237.
- (6) Hanson, R. K. and Salimian, S. (Gardiner, W. C. Jr. 編), *Combustion Chemistry*, (1984), Ch. 6, Springer-Verlag.

討 論

〔質問〕 角 田 敏 一〔広島大学工学部〕

概要集図 3 で Q_N により NO と T_b の関係が大きく異なる理由につきご教示願いたい。また、実機に用いる場合調量などの点において困難が予想されるがいかか。

〔回答〕 ご質問の現象に関して、その原因は現時点では明らかではない。ただ、本文中でも述べたように、このような逆転現象は NO の標準ガス（窒素バランス）ではみられないことから、基本的に排気ガス中に含まれる H_2O などの共存ガスの影響と思われる。しかし、ディーゼル排気についてすべての条件でこの逆転現象が起こるわけではないので、混合ベッド内での温度分布、流動あるいは混合状況などがある特定の条件下で、共存ガスが NH_2 の NO の分解を阻害するように作用するものと思われる。

また、制御性については、現在利用されているアンモニア触媒法と同程度と考えられ、定置形機関については実用化に際して特に困難はないと思われる。また本手法ではアンモニアの代わりに尿素などを用いることができるので、これを水溶液として使用すると、操作性は向上し、車載用としても利用できるかもしれな

い。

〔質問〕 掛 川 俊 明

〔(株)新燃焼システム研究所〕

実験で NO 低減に要する NH_3 量が多い理由として、 NH_2 の生成効率が不十分であることが考えられるとのことだが、計算結果が実測と一致しないということか。

〔回答〕 図 2 に示した計算は、排気ガス中にモル濃度で NO と同量の NH_2 を添加した場合、NO が排気温度程度の低温でも分解されるかどうかを調べる目的で行ったものであり、 NH_2 生成器内での NH_3 から NH_2 の生成過程は計算では考慮していない。したがって、実験結果と計算結果が一致しないということではない。実験において理論量より多くの NH_3 が必要であるのは、 NH_3 から NH_2 への変換効率が低いためで、これは実験に用いた NH_2 生成器で十分な分解温度が得られなかったことなどに起因している。 NH_2 生成器の耐熱強度を高めるか、あるいは NH_2 生成に熱分解以外の手法として例えばマイクロウェーブなどを用いると、 NH_2 の変換効率を飛躍的に向上させることが可能であると思われる。