

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：24201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760172

研究課題名(和文)窒素酸化物の選択的・不均一再循環を用いた天然ガス予混合圧縮着火燃焼の促進

研究課題名(英文)Promotion of premixed charge compression ignition combustion fueled by natural gas based on selective and heterogeneous recirculation of nitrogen oxides

研究代表者

河崎 澄(KAWASAKI, Kiyoshi)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：90346099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：(1)天然ガス予混合気中に窒素酸化物を不均一に分布させた場合の圧縮自着火・燃焼の様子を、指圧線図解析および可視化観察により調査した。その結果、局所的なNO_x高濃度部を形成すると、NO_xを均一に分布させるよりも、高い着火・燃焼促進効果を得られることを示した。

(2)NO_x吸蔵作用をもつ触媒を用いて、排気中のNO_xだけを吸気に選択的に再循環する方法を提案し、その実現可能性を検討した。市販のガソリン自動車用NO_x吸蔵還元触媒を利用したリグ試験装置を用いた実験の結果、還元剤にプロパンを含む燃料ガスを用い、反応温度を350℃とすれば、触媒上に吸着したNOの約25%を再生できることなどを見いだした。

研究成果の概要(英文)：(1) The behavior of autoignition and combustion were investigated through indicator diagram and combustion visualization on a rapid compression and expansion machine when nitrogen oxides were inducted into a premixture heterogeneously. The obtained results show that higher sensitizing effect is obtained from nitrogen oxides unevenly distributed compared to that homogeneously distributed because the existence of local spots with high NO_x concentrations can assist autoignition effectively.

(2) We proposed the selective recirculation of NO_x in burnt gas by using NO_x absorption catalyst. The feasibility of proposed technique in which absorbed NO was regenerated using a fuel as a reductant was investigated on a small reactor with NO_x absorption catalyst for commercial vehicles. The effect of reaction temperature and chemical species of reductant were investigated in regeneration process. As a result, 25% of NO absorbed on a catalyst was able to be regenerated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：予混合圧縮着火機関 天然ガス 窒素酸化物 予混合 触媒

弁を介して燃焼室に接続し、そこに封入した所定の濃度の NO-N₂ 混合ガスを吸気行程中に燃焼室内に直接導入した。ここでは、吸気弁閉止後の燃焼室内の平均 NO 濃度が 50ppm ~100ppm となるように、NOx 容器内の NO 濃度を調節し、NOx 容器内の初期圧力は 0.87MPa で一定とした。これにより、吸気弁閉止後の燃焼室内に占める、NO-N₂ 混合ガスの割合を 10vol% で一定とした。燃焼室内の NO 濃度の不均一度は、NOx 容器の電磁弁の開弁タイミングにより変化させた。NO の導入開始時期 θ_{in} は -360°、-315°、-270°ATDC の 3 条件とした。 θ_{in} が遅いほど燃焼室内での NO 不均一度が高くなる。なお、NOx 容器の外周には金属加熱用ヒーターを取り付け、NO-N₂ 混合ガスの温度を圧縮開始時の予混合気温度と同じにした。これにより、予混合気と NO-N₂ 混合ガスの温度不均一の影響を排除した。

可視化撮影を行う際は、燃焼室上部に石英ガラス窓 (有効視野 ϕ 30mm) を取り付けた。燃焼室内の直接撮影には高速度カメラ (Photoron 製 FASTCAM SA5) を用い、燃焼の様子を直接可視光観察 (撮影速度 7000fps, 解像度 512×512pixels) した。

さらに、着火段階における燃焼の不均一性を評価するために、OH ラジカルの自発光画像を撮影した。OH ラジカル像は、UV レンズ、干渉フィルター (309nm < HWHM < 329nm) を介して分光し、それをイメージインテンシファイアで増強した上で、CCD カメラ (PCO 製 pixelfly, 2012 年度購入) で撮影した。

②実験結果及び考察

NOx 不均一導入が燃焼に与える影響

NO 導入時期が HCCI 燃焼に及ぼす影響を調べた。図 2 に、平均 NO 濃度を 100ppm とし、 θ_{NO} を -360 ~ -270°ATDC の間で変化させた場合の筒内圧力および熱発生率 ROHR のクランク角経過を示す。図 3 には、初期の平均 NO 濃度を 50ppm および 100ppm とした場合の、最高筒内圧力 p_{max} 、燃焼質量割合 50% 時期 MFB50 と、 θ_{in} の関係を示す。

図 2 によると、 $\theta_{NO} = -270^\circ\text{ATDC}$ と -315°ATDC の場合には、熱発生率に二つのピークが現れている。そして、 θ_{NO} を遅らせると、 -5°ATDC 付近の第 1 ピークは進角し、値が大きくなる。このように θ_{NO} を遅らせて圧力上昇の開始が早まった結果、第 2 ピークに相当する熱発生も早まり値が上昇する。その結果、図 3 に示すように、最大筒内圧力 p_{max} は増加し、MFB50 は進角する。また、平均 NO 濃度が 50ppm の低濃度であっても、 θ_{in} を -270°ATDC まで遅らせることにより、平均 NO 濃度 100ppm の場合と同程度の p_{max} が得られている。以上の結果から、NO と予混合気の混合を制御することによって、燃焼促進効果を得られることが分かる。

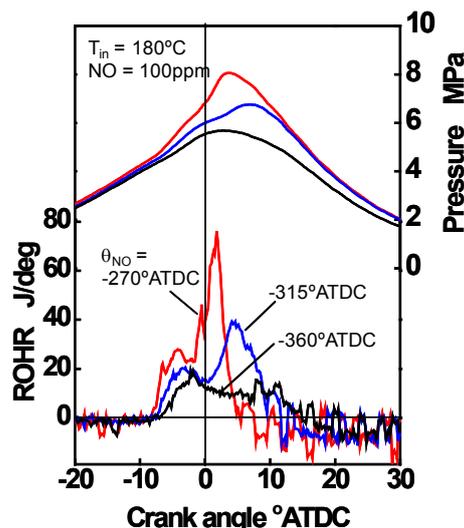


図 2 NO 導入時期の変化が筒内圧力および熱発生率に及ぼす影響

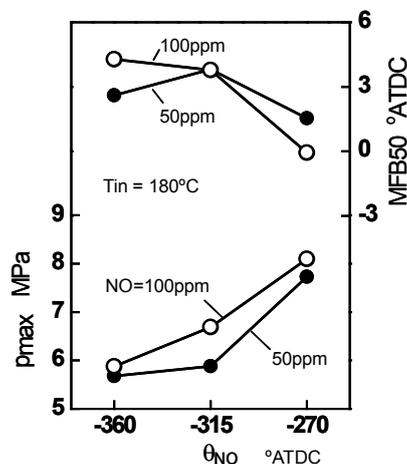


図 3 NO 導入時期の変化が最高筒内圧力および燃焼位相に及ぼす影響

ここで、図 2 において確認された ROHR の第 1 ピークは、燃焼室内に局所的に分布する高濃度 NO によって促進された着火に相当し、第 2 ピークは NO 濃度の低い大半の予混合気の熱発生によるものと推察している。

燃焼場の可視化観察

前述のように、NO 導入時期を遅らせることによって、着火・燃焼が促進されたメカニズムを明らかにするために、燃焼室内における火炎挙動を可視化観察した。まず、高速度カメラを用いて燃焼の自発光を直接観察した。可視化観察範囲の概要を図 4 に示す。

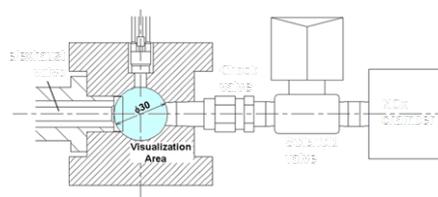


図 4 可視化観察の範囲

図5に、平均NO濃度を100ppmとし、 θ_{NO} を -360° ~ -270° ATDCの間で変化させた場合の可視化画像を、各条件の燃焼圧力波形と併せて示す。この図において、NOは可視化領域の右側から、予混合気は左側から流入する。

画像によると、すべての条件で可視光は右側すなわちNO導入口側から現れ、視野全体に広がる。このとき、可視光の発現時期はROHRの第2ピークに相当し、その発現時期は θ_{NO} が遅いほど早くなる。

以上の結果は、NO導入口側に偏在するNOが、予混合気の着火を促進し、その促進効果は導入時期が遅いほど強いことを示唆している。しかし、着火に関連の強いROHRの第1ピーク発現時期には発光が観察されていない。この理由として、着火が観察領域外で起こっていること、および発光の波長が撮影に用いたカメラの感度外であることが考えられる。

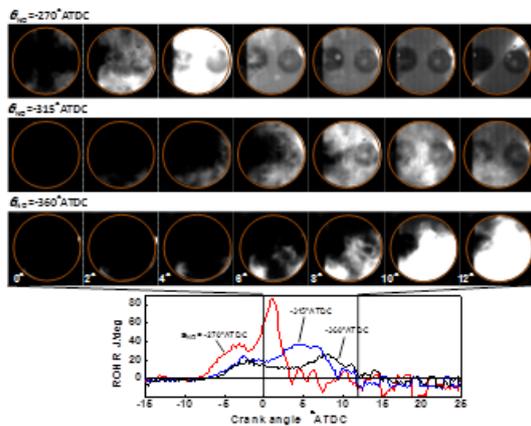


図5 種々のNO導入時期における燃焼室内の直接撮影画像

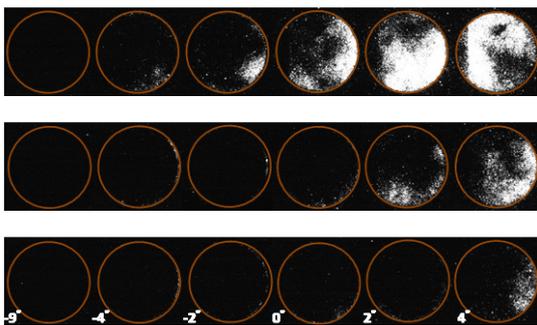


図6 種々のNO導入時期における燃焼室内のOHラジカルの自発光画像

そこで、NO導入時期と着火挙動の関係をさらに詳しく調べるために、連鎖担体であるOHラジカルの自発光観察を行った。得られた画像を図6に示す。なお、撮像装置の繰り返し周期の制限により、図6の各画像は連続画像ではなく、異なるサイクルの画像をクランク角毎に整理したものである。図6によると、OHラジカルも観察領域の右下において

最初に観察される。その発現時期は、図5に示した可視光の発現時期よりも早いものの、可視光の場合と同様にNO導入時期を遅らせると早くなる。とくに、 $\theta_{NO} = -270^{\circ}$ ATDCの場合、ROHRが第1ピークを迎える 4° ATDCからラジカル発光が確認できる。これらの結果は、自着火がNO導入口側で起こっていることを示している。

以上の結果から、NO導入時期を遅らせることにより燃焼促進が図られたメカニズムを以下のように推察した。本実験においては、燃料-空気予混合気とNOは互いに向かい合うポートから別々に導入され、それらの混合時間はNO導入時期を遅らせるほど短くなる。その結果、NO導入口側にNO濃度が高い領域が形成され、その混合気が早期に着火して温度上昇が開始することによって、予混合気全体の燃焼が促進されたと考えている。

(2) NO_x吸蔵触媒を用いた排気中の窒素酸化物の選択的吸収・再生

①実験装置および実験方法

実験装置

本研究では、NO_x吸蔵還元触媒に、NOを吸着させるための模擬エンジン排ガス、およびNOを再生させるための燃料ガス(還元ガス)を交互に流すことで、NOの吸収および再生の実験を行う。実験装置の概略図を図7に示す。

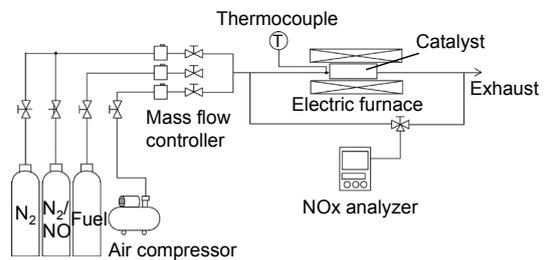


図7 実験装置の概要

模擬排ガスは、空気とNO標準ガス(NO=1010ppm, N₂希釈, 以後NO/N₂ガス)を混合して作成した。再生のための還元ガスには、燃料ガス(CH₄または13A天然ガス標準燃料CH₄=85%, C₃H₈=15%)をN₂で希釈して用いた。また、触媒には市販の自動車用NO_x吸蔵還元触媒を用い、それを直径約13mm長さ約20mm質量約1.5gの円筒状に切り出し、内径15mmのSUSパイプに挿入して使用した。触媒入り口ガス温度(以後、触媒温度)は、電気炉を用いて調整した。

実験条件/吸着条件

模擬排ガスは、当量比0.5の排ガスを想定し、O₂濃度が10%になるようにNO/N₂ガスと空気を混合して作成した。このとき、模擬排ガス中のNO濃度は550ppmであった。また、模擬排ガスの流量は $\dot{V} = 3.0 \times 10^{-3} [m^3_N]$ (空間速度11321/min)とした。

図8は吸着操作中の触媒出口側NO_x濃度を、燃焼排ガス分析計(ホダカHT-2700, 2013年

度購入) を用いて計測した結果である。吸着量が上限に達し、出口 NOx 濃度が入り口濃度と等しくなるまでの 30 分間吸着させた。また、触媒への単位時間当たりの NOx の吸着量 \dot{m}_{abs} [kg/min] は、触媒前後の NOx 濃度 $NO_{x,in}$ および $NO_{x,out}$ から式(1)より算出した。

$$\dot{m}_{abs} = \rho_{NO} \dot{V} (NO_{x,in} - NO_{x,out}) \quad (1)$$

ρ_{NO} [kg/m³] は NO の密度である。

式(1)で算出した値を 30 分間積分した値を吸着量とする。なお、触媒が吸着できる NO の最大量は、21.3mg であった。

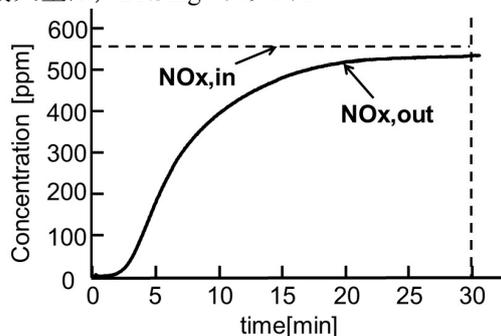


図 8 吸着操作中の触媒出口側 NOx 濃度

実験条件／再生条件

還元剤として N₂ で希釈した燃料ガスを使用し、温度、還元剤濃度および空間速度が再生量に及ぼす影響を調査した。触媒温度は 250~400°C の間で変化させた。還元剤の濃度は CH₄ ガスでは 5vol%, CH₄-C₃H₈ ガスでは 4vol%~6vol% の間で変化させた。

図 9 は、再生操作中の触媒出口側 NOx 濃度 $NO_{x,out}$ の時間変化の一例を示す。この濃度経過から式(2)に基づいて単位時間あたりの再生量 [mg/min] を求め、それを 30 分間積分したものを再生量とした。

$$\dot{m}_{reg} = \rho_{NO} \dot{V} NO_{x,out} \quad (2)$$

また、最大吸着量に対する再生量の割合を NOx 再生率 [%] とする。

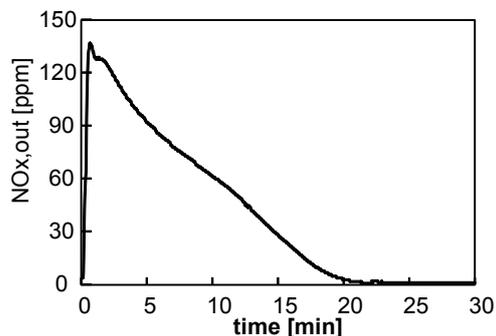


図 9 再生操作中の触媒出口側 NOx 濃度

触媒温度が再生量に及ぼす影響

図 10 に、触媒温度 300°C および 350°C における再生試験中の触媒出口 NOx 濃度の時間経過を、2 種類の還元ガスについて示す。同一還元ガスで比較すると、350°C の方が NOx の濃度が高い。また、同一温度でみると、い

ずれの温度においても CH₄-C₃H₈ ガスの方が NOx の濃度が高い。これは、メタンには結合エネルギーが高い C-H 結合しかないのに対し、プロパンには C-C 結合が存在するため、メタンに比べプロパンの方が、反応性が高いためであると考えられる。

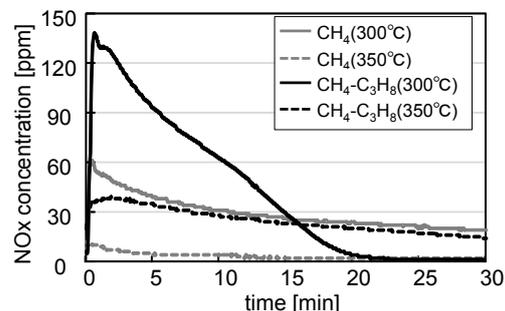


図 10 異なる触媒温度のもとでの触媒出口側 NOx 濃度の時間履歴

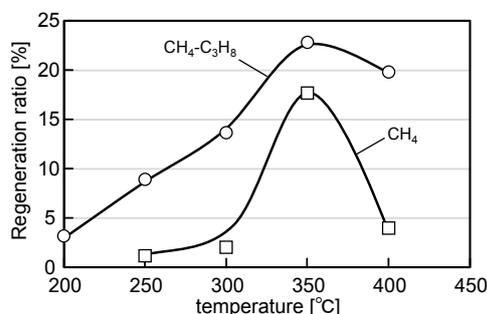


図 11 触媒温度と NOx 再生率の関係

図 11 に、図 10 に示した時間経過に対する触媒出口の NOx 濃度をもとに計算した再生率を 200~400°C の場合について示す。図 11 を見ると、還元剤を CH₄-C₃H₈ とした場合の再生率は、温度を高めると高くなり、350°C において約 23% で最大となった。しかし、400°C まで温度を高めると再生率は減少し、約 20% となることがわかる。また、還元剤を CH₄ とした場合では、いずれの温度においても再生量は低いが、CH₄-C₃H₈ と同様に、350°C までは急激に増加するが、400°C まで高めると減少した。これは、温度が高くなるにつれて触媒の活性が高まり、最初は NO の発生が増加するものの、400°C まで温度が高くなると、吸着された NOx の多くが、供試触媒の本来の機能によって N₂ まで還元されるためと考えられる。

還元剤濃度が再生量に及ぼす影響

図 12 は、還元剤に CH₄-C₃H₈ ガスを使用し、燃料ガスの濃度を 4vol%~6vol% の間で変化させた場合の、触媒温度 250~400°C と再生率の関係を示す。図 12 より、すべての還元剤濃度で同様の傾向を示しているが、還元剤濃度 4vol% で再生温度 350°C のときに、再生率は約 24% で最大であった。これは、燃料ガスの濃度が下がり、還元作用が弱くなることで、5vol% および 6vol% のときは N₂ まで還元されていた NOx の一部が、NO として放出された

結果と考えられる。なお、6vol%において、350℃～400℃にかけても増加傾向を示しているが、さらに高温にすると4vol%および5vol%の場合と同様に減少する可能性がある。

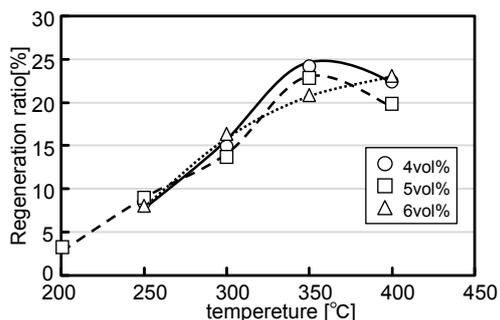


図 12 種々の燃料濃度のもとでの触媒温度と NOx 再生率の関係

以上、天然ガス HCCI エンジン排気中の NOx を、NOx 吸蔵触媒を用いて吸気を選択的に再循環する方法を提案するとともに、市販の自動車用 NOx 吸蔵還元触媒を利用したリグ試験装置を用いて本方式の実現可能性について検討した。再生に用いる還元剤の種類や反応温度の影響について調査した結果、触媒上に吸着した NO の約 24% を再生できる条件を見いだした。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

- ①久保聡一郎, 河崎澄, 山根浩二, 近藤千尋, 第 50 回燃焼シンポジウム, (2012)
- ②犬飼祐輔, 河崎澄, 山根浩二, 近藤千尋, NOx 吸蔵触媒を用いた排気中の窒素酸化物の選択的吸収・再生, 第 19 回動力・エネルギー技術シンポジウム, (2014)

6. 研究組織

(1)研究代表者

河崎澄 (KAWASAKI, Kiyoshi)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号：9 0 3 4 6 0 9 9

(2)研究協力者

山根浩二 (YAMANE, Koji)
滋賀県立大学・工学部・教授
研究者番号：1 0 2 1 0 5 0 1

近藤千尋 (Kondo, Chihiro)
滋賀県立大学・工学部・助教
研究者番号：9 0 5 8 5 2 2 5