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: 2 4 2 0 1
研究種目: 若手研究(B)
研究期間: 2012 ~ 2013
課題番号: 2 4 7 6 0 1 7 2
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 b ased 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NOX高濃度部を形成すると,NOX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)NOX吸蔵作用をもつ触媒を用いて,排気中のNOX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NOX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 indicato r diagram and combustion visualization on a rapid compression and expansion machine when nitrogen oxides w ere inducted into a premixture heterogeneously. The obtained results show that higher sensitizing effect i s obtained from nitrogen oxides unevenly distributed compared to that homogeneously distributed because th e existence of local spots with high NOx concentrations can assist autoignition effectively. (2) We proposed the selective recirculation of NOx in burnt gas by using NOx absorption catalyst. The feas ibility of proposed technique in which absorbed NO was regenerated using a fuel as a reductant was investigated on a small reactor with NOx absorption catalyst for commercial vehicles. The effect of reaction temp erature and chemical spices 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



科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

エネルギー多様化とその有効利用の必要 性から、内燃機関を動力源とするコジェネレ ーションシステム(CGS)の導入が進められ ている.とりわけ、単位燃焼熱あたりのCO₂ 排出量が少ない天然ガスCGSの利用が、主に 熱電比率の高い分野で拡大している.天然ガ スCGSの動力源には、火花点火式機関が用い られているが、今後、天然ガスCGSを熱電供 給比の低い民生分野にも拡大し、省エネルギ ーを進めるためには、発電効率の高効率化が 求められる.この要求に対して近年、希薄予 混合気を圧縮して多点同時着火を生じさせ る予混合圧縮着火燃焼機関が、高効率と低エ ミッションを両立できる次世代動力源とし て期待されている.

天然ガスを燃料とする場合,主成分である メタンの自着火温度が約 1000Kの高温であ り,安定な着火を確保する方法の確立が必要 である.一方,予混合圧縮着火燃焼特有の, 等容度の高い燃焼は熱効率の向上をもたら すが,これを得るためには,上死点付近の限 られた時期に着火が起きるよう,燃焼諸条件 を適切に制御する必要がある.

申請者らのこれまでの研究によると、排気 に含まれる一酸化窒素 NO および二酸化窒素 NO₂は、天然ガスの予混合圧縮着火を促進す る効果を有することが分かっている.この NOx が有する着火促進効果を, 予混合圧縮着 火機関の着火補助に利用することができれ ば,安定な着火を得るために必要な吸気温度 を下げることができ,吸気体積効率の向上す なわち比出力の向上につながる.また,吸気 加熱に費やすエネルギーを削減することが できるため、熱出力も含めた CGS 全体の総 合効率の向上にもつながる.ただし,環境性 能を維持するためには、排気 NOx 濃度は、 100ppm(O₂=0%)程度の低濃度に抑える必要が あり、このような排気を EGR によって直接 吸気に再循環しても,燃焼促進効果は得られ ない. したがって, 排気から NOx だけを選択 的に再循環し、さらにそれを燃焼室内に均-に分散してしまうのではなく、着火に寄与す るガス塊に効果的に混合する必要がある.

2. 研究の目的

本研究の主な目的は以下の2項目である. (1) 排気中に含まれる微量の窒素酸化物 NOx を,燃焼室内に選択的かつ不均一に再循環す ることにより,NOx がもつ燃焼促進作用を活 用する方法を見いだし,天然ガス予混合圧縮 着火機関の燃焼制御性を改善する.

(2) (1)で述べた燃焼法を実現するために, NOx 濃度の低い排気から, NOx だけを選択的 に再循環する方法を見いだす. 3.研究の方法

研究目的(1)を達成するために,急速圧縮膨 張装置(Rapid Compression and Expansion Machine, RCEM)を用いた実験を行う.具体 的には,高濃度かつ少量のNOxを燃焼室内 に不均一に導入することによって,圧縮着火 が促進できることを,指圧線図解析によって 明らかにする.さらに,火炎の直接撮影およ びOH ラジカル自発光の高速度可視化観察を 行い,NOxの不均一導入が,局所的な着火源 の形成に寄与していることを示す.

さらに、研究目的(2)を達成するために、 NOx 吸蔵触媒を用いて排気中の NOx を選択 的に吸収・再生する方法を提案し、その可能 性をリグ試験により実証する.この実験は、 エンジン排気を想定した模擬排ガスを用い て NOx を貴金属触媒上に吸収し、その触媒 を燃料ガスを含む弱い還元雰囲気にさらす ことによって、NO を再放出させるものであ る.このときの触媒出入り口の NO 濃度を測 定することによって、吸収・再生に適した条 件を明らかにする.

4. 研究成果

(1) 窒素酸化物の不均一導入による天然ガス HCCI 燃焼の促進

①実験装置および方法

本研究では無過給水冷4サイクル単気筒デ ィーゼル機関(ヤンマーNFD170,行程容積 858cm3)を改造し,RCEMとして用いた.図 1 に実験装置の概略図を示す.本装置は,予 混合室内で作成した混合気を,モータ駆動さ れるピストンによって一度だけ圧縮・燃焼さ せる装置である.



図1 実験装置の概略

燃料には 13A 天然ガスを模擬した混合ガス(CH4=85%, C3H8=15%)を用いた.すべての実験において予混合気の当量比は 0.40とした.有効圧縮比は 18.1:1とし,機関回転速度は600rpm,冷却水温度は80℃とした.本実験では,小形円筒容器(31cm³)を,電磁

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 Hin は-360°, -315°, -270° ATDC の 3 条件とした. θ_m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 φ30mm)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、 θ_{NO} = -270°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自着火に相当 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、着火と関連の強い 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 場合は、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) 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

①実験装置および実験方法

実験装置

本研究では、NOx 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1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NOx 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. 触媒入りロガス温度(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、 O_2 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 $\dot{\nu} = 3.0 \times 10^{-3} [m_N^3](空$ 間速度 11321/min)とした.

図8は吸着操作中の触媒出ロ側NOx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 **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.

 $\dot{m}_{abs} = \rho_{NO} \dot{V} \left(NO_{x,in} - NO_{x,out} \right)$ (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℃および 350℃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℃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 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℃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℃ において約 23%で最大となった.しかし, 400℃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℃ までは急激に増加するが,400℃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℃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 CH_4 - C_3H_8 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 N_2 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%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に選択的 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,<u>河崎澄</u>,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,<u>河崎澄</u>,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:90346099

(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:10210501

近藤千尋(Kondo, Chihiro) 滋賀県立大学・工学部・助教 研究者番号:90585225