Ⅱ－4　複合脱硝システムの要素技術の性能確認試験

複合脱硝システムの要素技術として，EGRシステム，脱硝触媒反応器，軽油還元剤供給システムがあり，それぞれの技術性能をNO_xと黒煙の低減効率から評価する。さらに，SO_2と黒煙（PM）排出挙動を調べ，その低減化を検討した。

1．　EGRによるNO_x低減

前章において，ディーゼル13モードのNO_xと黒煙排出量を見ると，低負荷域の黒煙濃度は低いが，NO_x濃度は高いことが分かった。

そこで，黒煙排出を悪化せず，NO_x排出のみを低減し得る運転領域について，EGR率とNO_x，黒煙および他の排出ガスの関係を調べた。

①試験方法

EGR試験は，排気ガスの一部を吸気側に循環し，その循環量は，EGR配管に設置した調節用バルブで二酸化炭素濃度から所定のEGR率に調節した。EGR率は下記の式から算出した。

$$\text{ERG率}(\%) = \frac{B-C}{A-C} \times 100$$

A ：排気ガス中の二酸化炭素濃度（%）
B ：エンジン流入ガス中の二酸化炭素濃度（%）
C ：吸気（空気）中の二酸化炭素濃度（%）

なお，本試験では，脱硝触媒反応器には排出ガスを通気せず，EGRのみ運転した。

EGR試験のエンジン運転モードは1，2，3，4，5，6，7，13とした。エンジン運転条件を表4－1に示す。またEGR率は0～50%の範囲で行った。

排気ガスとEGRガスの成分は，以下の方法で測定した。

NO_x	常圧化学発光法
THC	水素炎イオン化法
CO，CO_2	非分散赤外分光法
SO_2	炎光発光法
黒煙（PM）	Bosch式（JIS D 8004）

なお，PMはスモークメータによる黒煙とする。

②試験結果

表4－2にEGR率に対するEGRガス中のNO_x，CO，CO_2および酸素濃度を示す。EGRガスは，循環排気ガスと吸気（空気）との混合後，吸気マニホールド直前から採取した。表に示すとおり，NO_x，CO，CO_2濃度はEGR率が増すにしたがって高くなっていた。

表4－1　エンジン運転条件

運転モード	回転数(rpm)	負荷割合(%)	荷重(kgf)
1	660	ｱｲﾄﾞﾘﾝｸﾞ	0
2	1100	20	9.3
3	1100	40	13.6
4	660	ｱｲﾄﾞﾘﾝｸﾞ	0
5	1700	20	10.1
6	1700	40	20.2
7	2200	40	18.8
13	1700	5	2.5

表４－２　運転モード１～７,13によるEGR率に対する吸気ガス成分濃度

モード	EGR率 (%)	NOx (ppm)	CO (ppm)	CO2 (%)	THC (ppm)	O2 (%)
1	0	0	0	0.1	0	20.8
	7	7	12	0.2		20.6
	18	18	35	0.4	2	20.4
	31	23	64	0.7	2	20
2	0	0	0	0.1	0	20.7
	7	11	4	0.3		20.4
	20	26	17	0.6		20.1
	29	33	29	1.1		19.6
	33	39	42	1.3	4	19.2
3	0	0	0	0.2	0	20.7
	9	24	2	0.5		20.2
	24	60	15	1.2		19.4
	29	67	22	1.7		18.8
	35	54	48	2.5	3	17.6
4	0	0	0	0.1	0	20.8
	7	7	12	0.2		20.6
	18	18	35	0.4	2	20.4
	31	23	64	0.7	2	20
5	0	2	0	0.2	0	20.7
	9	14	2	0.5		20.3
	23	25	25	1.1		19.7
	35	31	50	1.6		19
	40	33	78	2.1	10	18.3
6	0	2	0	0.2	0	20.7
	13	25	6	0.9		20
	23	39	23	1.4		19.3
	32	44	43	2.1		18.4
	39	46	80	3	7	17.2
7	0	2	0	0.3	0	20.7
	10	16	5	0.8		20.2
	18	32	26	1.4		19.3
	29	34	50	2.1		18.4
	35	31	120	3.1	5	16.8
13	0	1	0	0.3	0	20.8
	17	12	28	0.7		20.3
	33	18	45	1.1	4	19.8

逆に，酸素濃度は減少し，EGR率40%付近では19%前後であった。

表４－３にEGR率に対する運転モード毎の排気温度，燃費および排気量を示す。

EGRなし（EGR率：０%）の測定値を基準にして，表４－３と図４－１に示すとおり，脱硝触媒反応に密接な排気温度は，EGR率を増加するに従って高くなった。たとえば，中負荷領域のうち，モード７では，EGR率が20～30%のときに約400℃以上の排気温度を示し，脱硝触媒の作用温度範囲に達していた。

燃費は，モード１～４の低負荷域およびモード６ではEGRによる悪化がみられなかったが，モード５と７ではEGR率40%以上で約２%悪化した。

排気量は，EGRを運転すると，いずれのモードで

表4－3　運転モード1～7,13によるEGR率に対する排気温度，燃費および排気量の変化

モード	回転数 (rpm)	荷重 (kgf)	EGR率 (%)	排気温度 (℃)	燃費 (kg/h)	排気量 (m2/h)	吸気圧 (mmAq)
1	633	0	0	92	0.71	85	43
	632	0	7	96	0.65	73	
	633	0	18	97	0.63	61	
	633	0	31	99	0.61	52	
2	1108	9.2	0	158	2.22	143	123
	1109	10.5	7	171	2.39	138	
	1109	10	20	176	2.38	127	
	1110	9.8	29	187	2.35	109	
	1110	9.6	33	193	2.33	95	
3	1111	19.4	0	233	3.61	141	175
	1110	19.2	9	254	3.61	132	
	1110	19	24	267	3.63	115	
	1109	18.9	29	280	3.62	104	
	1110	18.5	35	283	3.62	85	155
4	633	0	0	92	0.71	85	43
	632	0	7	96	0.65	73	
	633	0	18	97	0.63	61	
	633	0	31	99	0.61	52	
5	1706	10.3	0	217	3.91	205	250
	1705	10.5	9	222	3.99	185	230
	1706	10.4	23	237	3.98	162	203
	1705	10.4	35	249	4.01	144	186
	1705	10.5	40	260	4.01	129	182
6	1708	21	0	311	6.26	208	250
	1705	20.8	13	327	6.24	173	215
	1705	20.7	23	345	6.24	168	200
	1707	20.5	32	360	6.25	155	188
	1706	20	39	386	6.25	132	175
7	2205	19.2	0	350	8.14	260	400
	2205	18.8	10	365	8.13	235	347
	2205	18.7	18	403	8.3	206	315
	2205	18.7	29	431	8.23	179	293
	2206	18.4	35	482	8.24	148	275
13	1703	2.6	0	159	2.39	196	255
	1703	3.1	17	164	2.46	168	215
	1703	3.1	33	174	2.39	149	198

も減少した。たとえば，EGR率40%のときは25～30%の減少が確認された。

EGR運転時のEGR率に対する排ガス成分の濃度比を図に示す。図4－2にEGR率に対するNO_x濃度比を示すとおり，いずれの運転モードでもEGRの効果が大きく，その排出量はEGR率に依存していた。すなわち，EGR率の増加に従って，NO_x濃度が大幅に減少していることがわかる。たとえば，EGR率40%の排出量は，EGRなしに対して約60%低減された。

同様に，図4－3に黒煙濃度比を示す。図に示すとおり，モード1（モード4，アイドリング）では，EGR率を高くしても黒煙濃度は0%であったが，他の運転モードでは，EGR率を増すと黒煙濃度も高くなり，EGR率0%の濃度に対して，2～4倍量に達

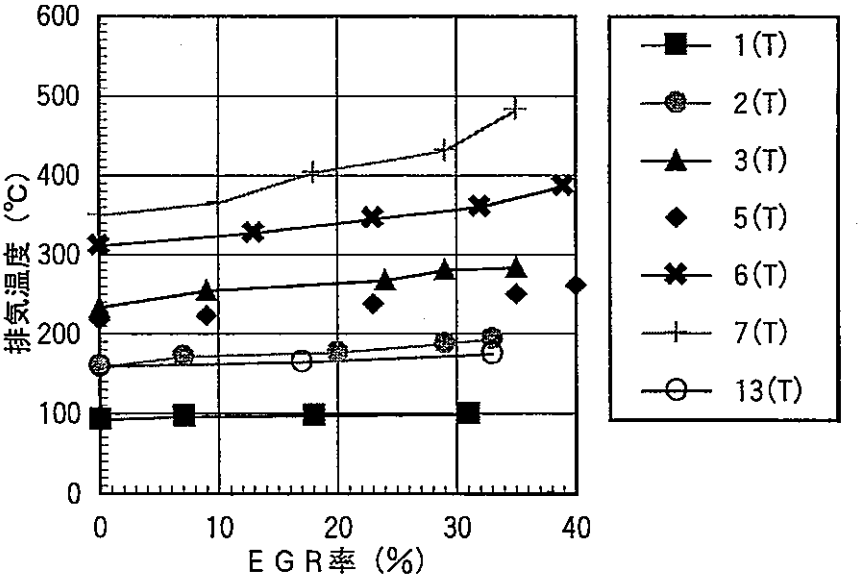
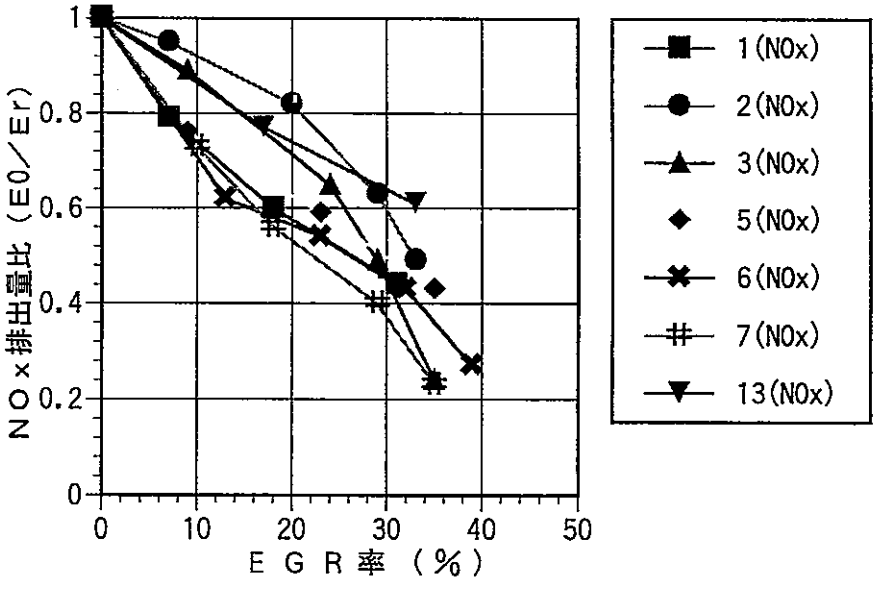


図4－1　運転モード1～7,13における
EGR率と排気温度の関係



Mode=1～7、13　EGR rate=0～60%
E0=EGR 0%　Er=EGR r%

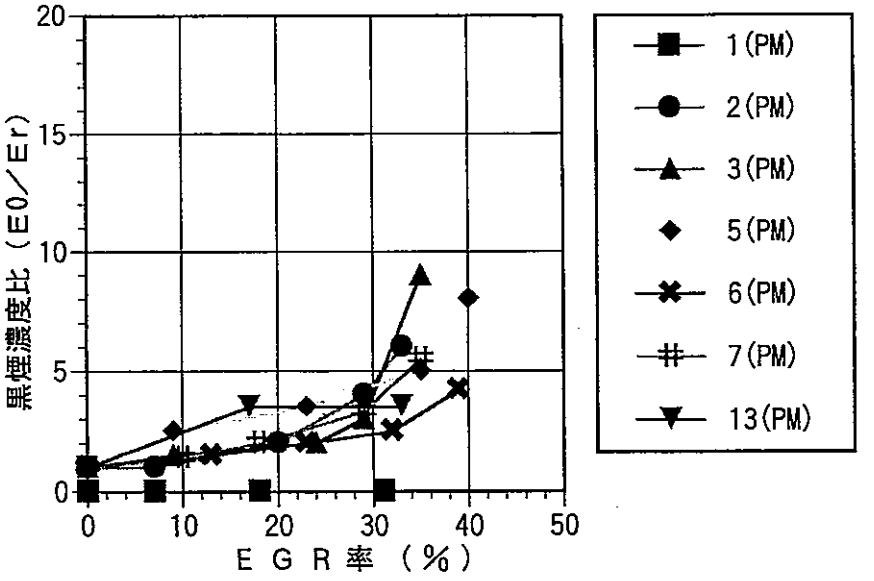
図4－2　運転モード1～7,13におけるEGR率
に対するNO_x排出量比の関係

した。

図4－4のCO濃度は，EGR率が増すに従って排出量も増加する傾向がみられた。特に，アイドリング時や低負荷（モード13）の高EGR率の排出量が高かった。このことから，高EGR率になると，吸気ガス中の酸素濃度が不足するため，不完全燃焼が起こり，CO排出量が増加したと考えられた。この現象はTHC濃度についても同様であり，不完全燃焼による未燃料分の増加が考えられた。

SO_2濃度は，低負荷領域（モード1～5，13）ではほとんど検出されなかったが，モード6と7では，約1ppmが検出された。しかし，EGR率を増しても排出量は変わらなかった。

以上，EGRはNO_x低減化に対して非常に有効な手



Mode=1～7、13　EGR rate=0～60%
E0=EGR 0%　Er=EGR r%

図4－3　運転モード1～7,13におけるEGR率と黒煙（PM）濃度比の関係

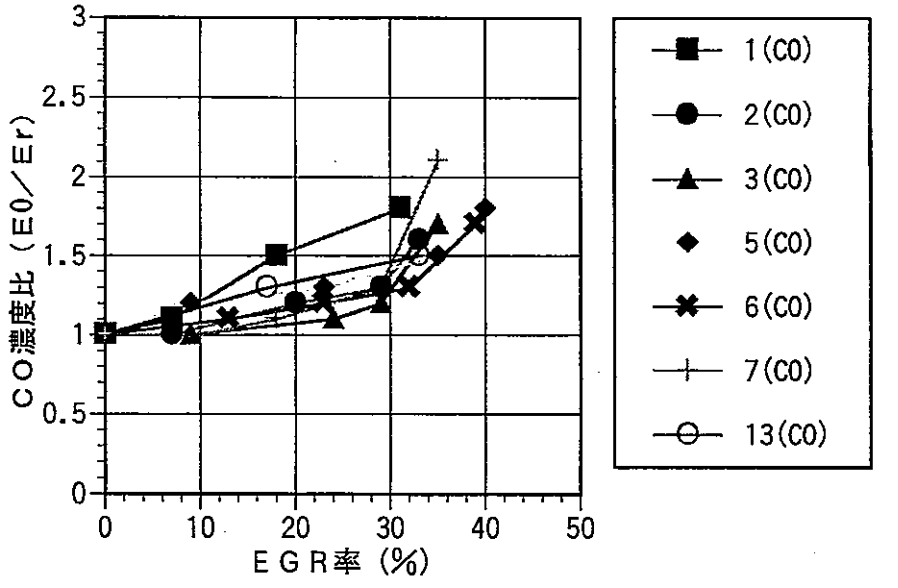


図4－4　運転モード1～7,13におけるEGR率とCO濃度比の関係

Mode=1～7、13　EGR rate=0～60%
E0=EGR 0%　Er=EGR r%

段であるが，その反面で黒煙排出量を増加させる欠点が明らかになった。このことから，黒煙排出量の大きい中負荷領域では，EGR率は低く，また排出量の小さい低負荷領域では，逆に高くするという可変EGR運転が望ましいことがわかった。さらに，可変運転を行うことにより，COやTHC排出量も抑制できると思われた。

2. 脱硝触媒反応器によるNO_x低減

ディーゼルエンジン排出ガスの全量を脱硝触媒反応器に通気し，エンジン13モードによる脱硝率と黒煙（PM）の低減効果を調べた。なお，本試験ではEGR運転を行わず，脱硝触媒のみの単独にて行った。

①試験方法

脱硝触媒反応器は図3－1の複合脱硝システム試験装置フロー図に示したとおり，排気マニホールド直後から約3mほど離れた位置に設置し，この中に球状触媒（φ4～5mm）13リッターを充填した。

脱硝性能試験は，各運転モードごとにNO_x濃度が安定した時点（約30分間）から測定を開始した。軽油還元剤の供給は，定量ポンプにて排気マニホールド直後の排気管に所定量の軽油燃料（NO量に対して軽油量を2～3倍量）を供給した。

黒煙濃度は，Bosch式スモークメータ（JIS D 8004）を用い，触媒反応器前後の黒煙を測定した。なお，触媒反応器前の測定では軽油還元剤の供給を中止した。

試験条件を下記に示す。また分析項目と測定方法は，前節と同様に行った。

(試験条件)

測定モード	：ディーゼル13モード
燃料	：低イオウ軽油（S<0.05%）
空搭速度（SV）	：20,000/h
脱硝触媒	：球状触媒（体積 13（L））
還元剤（HC）	：軽油燃料（S<0.05%）
HC/NO	：2～3（w/w）

②試験結果

表4－4にエンジン13モードにおけるNO_x濃度と黒煙濃度を示した。表には，各運転モードのエンジン回転数（最高回転数に対する割合）とエンジン負荷率（最高負荷量に対する割合）および重み係数を，またその時の排出ガス量を示し，NO_x排出量は，触媒反応器の入口と出口の排出量（g/h）と重み付き排出量（g/kWh）を，また黒煙濃度もNO_xと同様に触媒反応器の入口，出口の排出濃度を示した。

表に示すとおり，運転モードに対するNO$_x$排出量は，触媒反応器前（入口）と後（出口）の量を比べると，低負荷領域（モード1～5，13）では，排気温度は低温であり，軽油還元剤との反応が起こりにくいため，NO_x低減率が10%以下と低かった。しかし，中高負荷領域（モード6～12）では，排気温度が350℃以上に達し，軽油還元剤との反応が進み，触媒反応器出口のNO_x排出量が低減し，その低減率は40～50%と高く，ほぼ低減目標値（脱硝率 40～50%）に達した。また，重み付きNO_x排出量の合計は，触媒反応器前で92.6g/h，触媒反応器後で56.0g/hであり，重み付き仕事率（kW）あたりのNO_x排出量は，触媒反応器前では5.5g/kWh，触媒反応器後では3.3g/kWhであった。

一方，黒煙濃度をみると，低負荷領域の排出濃度は触媒反応器出口で検出下限以下であり，触媒反応器に捕集されていることが示唆された。中高負荷領域では，触媒反応器の前と後の黒煙濃度を比較すると，約40～50%程度の低減がみられ，特に，NO_x排出量が減少した運転モードのPM低減率が顕著であり，触媒表面に付着した黒煙が脱硝反応時に燃焼していることが示唆された。

以上の結果より，エンジン13モードにおける脱硝触媒によるNO_xと黒煙の低減率は，両者とも約40%に達した。特に，NO_x排出量は，数十時間の運転であったが，エンジン13モードでの長期排出規制値（4.5g/kWh）以下であった。

③まとめ

脱硝触媒性能をエンジン13モードで評価した結果，触媒単独でも約41%のNO_xを低減することが明らかになった。しかし，低負荷領域での脱硝性能が低く，さらなる低減率向上には，EGRによる低減が重要になると考えられた。

3. 複合脱硝システムによるNO_x低減性能の確認

前節において，EGRおよび脱硝触媒反応器の要素技術について，NO_x低減効果を中心に述べた。本節では，各要素技術の性能確認試験で得られたデータをもとに，ディーゼル13モードで評価したときのNO_x低減を検討した。

表4－4　ディーゼル13モードにおける触媒反応器のNO_xと黒煙の変化

（入口：触媒反応器前　　出口：触媒反応器後）

運転モード	エンジン回転数	エンジン負荷率	排出ガス流量(m3/h)	重み係数	NOx 排出量(g/h) 入口	NOx 排出量(g/h) 出口	NOx 重み付排出量(g/h 入口	NOx 重み付排出量(g/h 出口	黒煙濃度(%) 入口	黒煙濃度(%) 出口
1	ｱｲﾄﾞﾘﾝｸﾞ	無負荷	76	0.205	23	22	4.7	4.5	1	0
2	40%	20%	140	0.037	69	67	2.6	2.5	1	0
3	40%	40%	139	0.027	119	109	3.2	2.9	2	0
4	ｱｲﾄﾞﾘﾝｸﾞ	無負荷	77	0.205	25	23	5.1	4.7	0	0
5	60%	20%	204	0.029	66	60	1.9	1.7	2	0
6	60%	40%	204	0.064	111	51	7.1	3.2	6	3
7	80%	40%	261	0.041	138	58	5.7	2.3	7	4
8	80%	60%	266	0.032	212	100	6.8	3.2	8	4
9	60%	60%	203	0.077	190	99	14.6	7.6	10	6
10	60%	80%	206	0.055	264	135	14.5	7.4	12	8
11	60%	95%	201	0.049	273	149	13.3	7.3	21	15
12	80%	80%	252	0.037	253	140	9.3	5.2	9	3
13	60%	5%	147	0.142	27	25	3.8	3.5	3	0

重み付仕事率(kW)　：16.76

	入口	出口
重み付NOx排出量の積算(g/h)：	1,770	1,038
(g/kWh)：	92.6	56.0
仕事率あたりの排出量(g/kWh)：	5.5	3.3

①試験方法

中低負荷領域（モード１～５，13またはモード１～７，13）はEGR運転，高負荷領域（モード６～12またはモード８～12）は脱硝触媒反応器運転を行ったときのNO_xと黒煙濃度を別々に測定し，その結果をエンジン13モードのテーブル上に整理して，EGRと脱硝触媒反応器を組み合わせたときのNO_x低減効果を算出した。

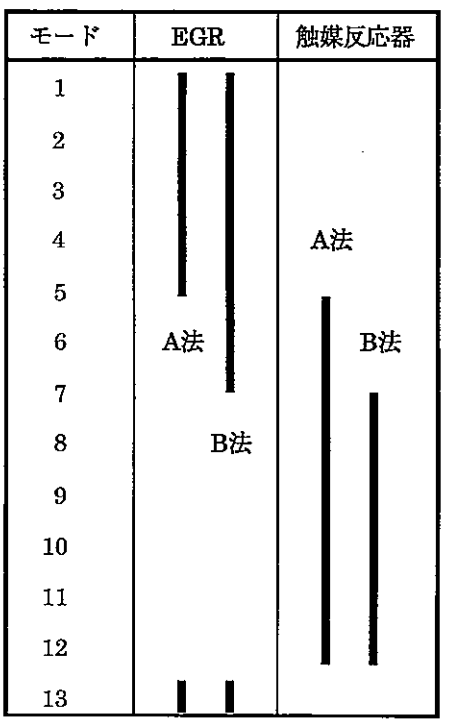
算出方法は，EGRおよび脱硝触媒の単独試験から得られた結果を基に，運転方法をA法，B法に分けて整理した。

A法：エンジンモード２，３，５，13はEGR運転，エンジンモード６～12は脱硝触媒運転

B法：エンジンモード２，３，５，６，７，13はEGR運転，エンジンモード８～12は脱硝触媒運転

とした。なお，エンジンモード１，４のアイドリング運転は除外した。表４－５にEGRと触媒反応器の運転領域を示す。なお，排気ガス組成はNO_x，PM（黒煙），CO，SO_2，CO_2，O_2，THCとした。

表４－５　エンジン13モードにおけるEGRと脱硝触媒反応器の運転領域



②試験結果

表４－６にエンジンモード２，３，５，13をEGR，エンジンモード６～12を脱硝触媒反応器による運転，また表４－７にモード２，３，５，６，７，13をEGR，モード８～12を脱硝触媒反応器による運転を行ったときの，NO_x排出量と黒煙濃度についてエンジン13モード上で評価した場合を示す。各表は，EGRおよび脱硝触媒反応器なしのケースを基準にして，EGR率０～40%におけるNO_xと黒煙濃度の排出量と脱硝触媒反応器における排出量を整理した。

EGRおよび脱硝触媒反応器なしのときは，NO_x排出量が1,782g/hであり，これに対して，EGR率０％で脱硝触媒反応器のみ（モード６～12）のNO_x排出量は1,073g/hである。EGR率（10～40%）を上げていくとNO_x排出量は減少し，脱硝率は45～50%を示した。また，仕事率あたりのNO_x排出量（g/kWh）は約３g程度であった。

表４－７のEGR運転をモード１～７，13，また脱硝触媒反応器の運転はモード８～12で行った場合（B法），EGR率０％で脱硝触媒反応器のみではNO_x低減率（脱硝率）は33%，またEGR率10%のときの低減率は38%であったが，EGR率を上げていくと，NO_x低減率も高く，約50%前後であった。

黒煙濃度をみると，負荷率が高いモード（モード３，６，７）では，EGR率が増えるとPM（黒煙）排出量も増加した。特に，EGR率30～40%におけるモード６，７の領域では，その排出量が顕著であった。

一方，脱硝触媒反応器運転時の黒煙挙動は，いずれのエンジンモードにおいても，排出量が減少しており，そのときの減少率は約45%であった。

その他の排気ガス成分として，表４－８にCOとTHCの排出量をA法，B法として示す。A法，B法のCO排出量は，EGR０％で脱硝触媒なしの排出量と比較して，A法，B法とも増加していたが，両者の排出量にはほとんど差がみられなかった。

同様に，THC排出量はEGR０％で脱硝触媒なしと比較して，その排出量は約６倍ほど高かった。この要因は未反応の軽油還元剤が放出されたものと考えられた。

③まとめ

以上，EGRと脱硝触媒反応器の運転領域を変えたときのNO_x低減効果を調べた結果を図４－５に示す。

表４－６　EGR運転時と脱硝触媒反応器の運転時のNO_x及び黒煙排出量をディーゼル13モードで表示した場合（A法）

ＥＧＲ運転　：2、3、5, 13モード　　脱硝触媒運転：6～12モード

モード	EGR、脱硝触媒なし NOx (g/h)	黒煙 (%)	ＥＧＲ（%）（脱硝触媒あり） 0 NOx (g/h)	黒煙 (%)	10 NOx (g/h)	黒煙 (%)	20 NOx (g/h)	黒煙 (%)	30 NOx (g/h)	黒煙 (%)	40 NOx (g/h)	黒煙 (%)	備　考
1	32	1	32	1	27	1	27	1	27	1	27	1	ＥＧＲ運転
2	69	1	69	1	55	8	45	8	37	8	28	7	
3	120	2	120	2	91	6	53	11	31	19	15	36	
4	25	0	25	0	21	0	19	0	21	0	21	0	
5	68	2	68	2	57	8	47	8	43	12	28	18	
6	111	6					51	3					脱硝触媒運転
7	138	7					58	4					
8	212	8					100	4					
9	190	10					99	6					
10	264	12					135	8					
11	273	21					149	15					
12	253	9					140	3					
13	27	3	27	3	35	6	30	9	25	11	19	15	ＥＧＲ運転
NOx排出量	EGR, 触媒なし												
Σ (g/h)	1,782		1,073		988		953		916		870		
重み付　Σ (g/h)	94.8		58.7		57.4		54.6		51.2		51.1		
NOx低減率 (%)			39.8		44.6		46.5		48.6		51.2		
重み付仕事率 (16.8kW)													
NOx排出量 (g/kWh)	5.6		3.5		3.4		3.3		3.0		3.0		

表４－７　EGR運転時と脱硝触媒反応器の運転時のNO_x及び黒煙排出量をディーゼル13モードで表示した場合（B法）

ＥＧＲ運転　：2、3、5、6、7、13モード　　脱硝触媒運転：8～12モード

モード	EGR 脱硝触媒 なし		ＥＧＲ（%） 0		10		20		30		40		備　考
	NOx (g/h)	黒煙 (%)	NOx (g/h)	黒煙 (%)	NOx (g/h)	黒煙 (%)	NOx (g/h)	黒煙 (%)	NOx (g/h)	黒煙 (%)	NOx (g/h)	黒煙 (%)	
1	32	1	32	1	27	1	27	1	27	1	27	1	ＥＧＲ運転
2	69	1	69	1	55	6	45	8	37	9	28	7	
3	120	2	120	2	91	7	53	11	31	19	15	36	
4	25	0	25	0	21	0	19	0	21	0	21	0	
5	68	2	68	2	57	8	47	8	43	12	28	18	
6	111	6	111	6	117	7	76	12	50	20	28	34	
7	138	7	138	7	102	7	83	14	52	24	26	46	
8	212	8					100	4					脱硝触媒運転
9	190	10					99	6					
10	264	12					135	8					
11	273	21					149	15					
12	253	9					140	3					
13	27	3	27	3	35	6	30	9	25	11	19	15	ＥＧＲ運転
NOx排出量													
Σ(g/h)	1,782		1,213		1,128		983		909		815		
重み付　Σ(g/h)	94.8		63.1		58.6		51.1		47.3		42.4		
NOx低減率(%)			33.4		38.2		46.1		50.1		55.3		
重み付仕事率(16.8kW)													
ＮＯｘ排出量(g/kWh)	5.6		3.8		3.5		3.0		2.8		2.5		

表４－８(1)　EGRと脱硝触媒反応器を組み合わせたときのCO排出量

ＥＧＲ率 (%)	A法 ＣＯ排出量 (ｇ／ｈ)	A法 仕事率あたり排出量 (ｇ／ｋＷｈ)	B法 ＣＯ排出量 (ｇ／ｈ)	B法 仕事率あたり排出量 (ｇ／ｋＷｈ)	脱硝触媒の有無
０	412	1.5	412	1.5	なし
１０	1179	3.7	1110	3.4	あり
２０	1182	3.7	1112	3.5	あり
３０	1186	3.7	1140	3.6	あり
４０	1219	3.8	1352	4.2	あり

表４－８(2)　EGRと脱硝触媒反応器を組み合わせたときのTHC排出量

ＥＧＲ率 (%)	A法 ＴＨＣ排出量 (ｇ／ｈ)	A法 仕事率あたり排出量 ｇ／ｋＷｈ)	B法 ＴＨＣ排出量 (ｇ／ｈ)	B法 仕事率あたり排出量 (ｇ／ｋＷｈ)	脱硝触媒の有無
０	101	0.3	101	0.3	なし
１０	604	1.8	526	1.6	あり
２０	600	1.8	528	1.6	あり
３０	599	1.8	526	1.6	あり
４０	596	1.8	523	1.6	あり

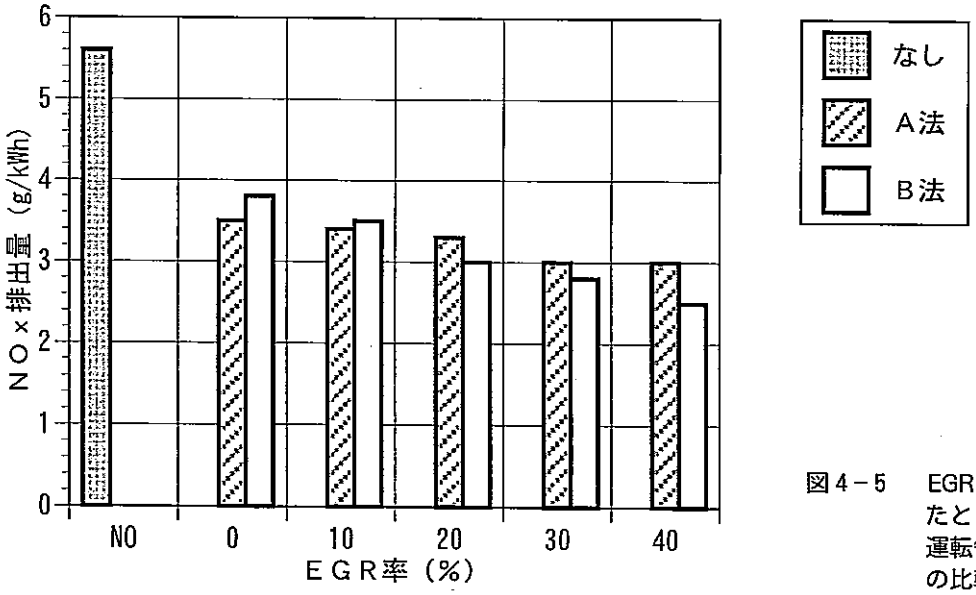


図４－５　EGRと脱硝触媒を組み合わせたときのNO_x排出量（EGR率と運転領域を変えたときの排出量の比較）

なし：ＥＧＲ、脱硝触媒なし
Ａ法：エンジンモード2、3、5、13はＥＧＲ、モード6～12は脱硝触媒
Ｂ法：エンジンモード2、3、5、6、7、13はＥＧＲ、モード6～12は脱硝触媒

図に示すとおり，EGR，脱硝触媒なしのときのNO_x排出量（NO）は5.6g/kWhであり，EGR率0，10%のとき，A法ではB法よりNO_x排出量が小さいが，EGR率を20，30，40%と上げていくと，A法よりNO_x排出量が小さくなる。その排出量は，EGR，脱硝触媒なしに対して約50%以上低減した。しかし，黒煙濃度の排出量を考えると，中負荷領域のEGR運転が適切であるか，疑問が残った。もし，排出された黒煙が脱硝触媒反応器で捕集され，高負荷運転時に捕集された黒煙が脱硝反応と同時に酸化されることを考えれば，B法の運転も可能であると考えられた。

したがって，黒煙を悪化することなく，さらにNO_xを低減するためには，EGRの作動範囲または切替え時期が非常に重要であると考えられた。

4．低温排出ガスの触媒性能に及ぼす影響

本複合脱硝システムは，中低負荷領域ではEGR運転，高負荷領域では脱硝触媒反応器運転によりNO_x低減化を行う。したがって，本脱硝システムの運転は，EGR運転時も全排出ガスを脱硝触媒反応器に通気することになる。その場合，軽油還元剤の無供給状態で低温および低NO_x排気ガスに脱硝触媒が曝露される。その結果，脱硝反応の立ち上がりが遅くなったり，また脱硝活性の低下などが懸念された。

そこで，負荷変動を模擬したエンジン排出ガスを用い，触媒性能への影響を検討した。

①試験方法

エンジン排出ガスは本複合脱硝システム用エンジンの13モード排出ガス成分値を参考に，表4－9に示すとおり，中低負荷領域はモード6，高負荷領域はモード9～11相当の排出ガス条件を用いた。

図4－6に，エンジン排出ガスによる試験行程フロー図を示す。図は横軸に試験時間，縦軸に排気温度（脱硝触媒反応器温度）を表し，試験は以下の行程により進めた。

Step 1～3の排気温度は，電気炉により調整した。

a（Run 1） 試験開始時に脱硝率の温度依存性

b（Step 1） EGR運転を想定した条件として，排気温度300℃，通気時間（曝露）12時間の連続試験，なお軽油還元剤は停止

c（Run 2） Step 1の試験終了後，脱硝率の温度依存性を測定

d（Step 2） Run 2の測定後，排気温度を500℃に設定し，5時間の連続試験，軽油還元剤は停止

e（Run 3） Step 2の試験後，脱硝率の温度依存性を測定

f（Step 3） Run 3の測定後，再度，排気温度を500℃に設定し，5時間の連続試験，軽油還元剤は供給

g（Run 4） Step 3の試験後，脱硝率の温度依存性を測定

ディーゼルエンジンは平成元年度規制適合エンジンを用い，また，燃料と脱硝用還元剤はJIS 2号（S<0.05%）を用いた。

（活性試験条件）

SV ：20,000/h
触媒温度：300～550℃
NO ：1,000～1,200ppm
SO_2 ：7 ppm
還元剤 ：軽油
HC/NO ：3（W/W）

表4－9 複合システム用エンジンのモード6，9，11における排気温度とNO_xおよびTHC濃度

モード	回転比 (rpm)	負荷比 (%)	排気温度 (℃)	排気量 (Nm^3/h)	NOx (ppm)	THC (ppm)
6	40	60	299	204	318	61
9	60	60	422	203	488	80
11	95	60	660	201	754	62

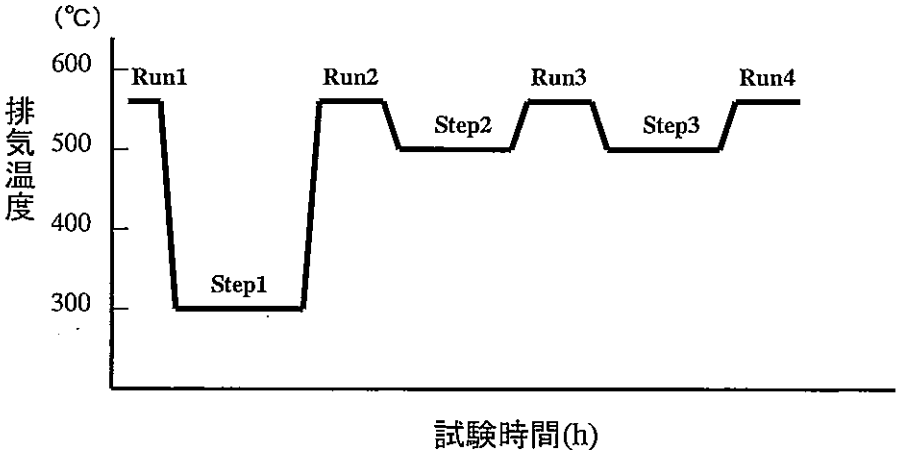
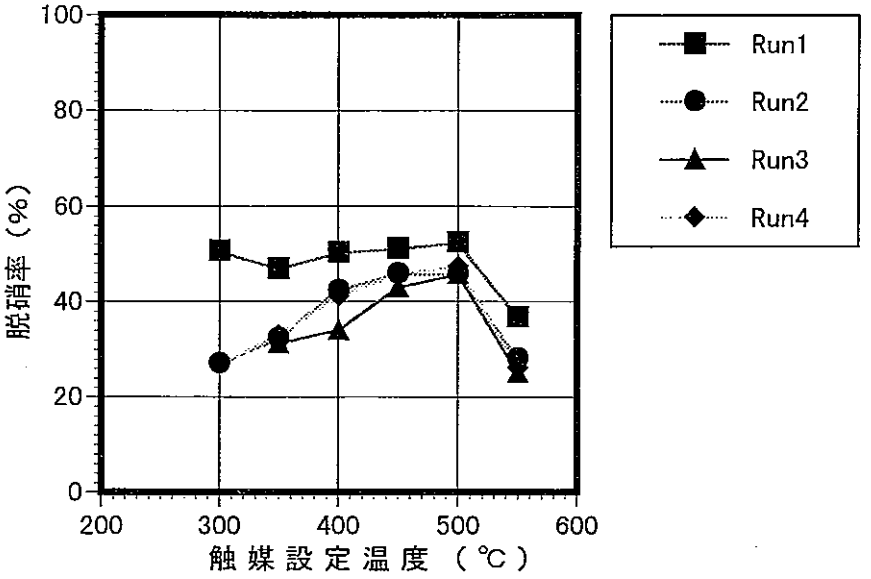


図4－6　試験工程のフロー図



Run1：初期活性　Run2：300℃, 12hs　Run3：500℃, 5hs
Run4：500℃, LGO, 5hs

SV=20, 000/h　Temp=300～550℃　HC/NO=3 (W/W)
触媒量：40cc (A194：Ti-Ag)　還元剤：軽油

図4－7　エンジン排出ガスによる負荷変動の脱硝触媒に及ぼす影響

触媒量　：40cc

②試験結果

図4－7にエンジン排出ガスにおけるStep 1～3の，連続試験終了時の脱硝率の温度依存性（Run 1～4）を示す。初期脱硝率（Run 1）では，50%以上（300～500℃）と高活性を示した。300℃，12時間の連続試験後（Step 1）の脱硝率（Run 2）は，400℃以下の活性が低下したが，それ以上の温度では5%程度の小幅な低下であった。

次に，軽油還元剤供給の停止，500℃，5時間の連続試験後（Step 2）の脱硝率（Run 3）では，400℃に活性低下がみられたが，他の温度の活性はRun 2と同等であった。

通常，この排気温度の連続運転では，軽油還元剤を添加する条件であるが，軽油還元剤供給の停止事故を想定した過酷条件の模擬として試験したものであり，その結果，触媒活性に重大な影響を与えないことがわかった。

引き続き，Step 2の条件に軽油還元剤を供給した

連続試験後（Step 3）の脱硝率（Run 4）では，Run 2の活性と同等（完全に一致していた）であった。

さらに，脱硝触媒の活性回復を確認するために，触媒反応器温度を600℃に保持した状態でアイドリング時の排出ガスを30分間通気したのち，300℃まで下げてから再度550℃までの脱硝率変化を調べた。その結果，ほぼ初期活性（試験開始時）レベルまで回復していた。

③まとめ

以上，これまでの知見では，450℃で50時間程度の連続試験を行うと，400℃以下の脱硝活性が低下した。その要因として，排出ガス中のSO_2と水分の蓄積が最も大きいと考えられたが，本試験により300℃で連続運転しても同様な挙動を示すことがわかった。

EGR運転時の低温排出ガス影響については，少なくとも300℃程度の排出ガスを10時間通気しても，触媒作用温度に達すると，脱硝率は40%以上を維持すると考えられた。

また，触媒温度が600℃の状態で30分間のアイドリングガス（O_2：20～20.5%）を通すことにより，触媒活性は初期性能まで回復することがわかった。

5．エンジン排出ガス中のSO_2と粒子状物質（PM）の検討

複合脱硝システム（中低負荷：EGR，高負荷：脱硝触媒）はNO_x低減化に有効な手段であり，これまでの知見からNO_xだけでなく，脱硝触媒の酸化能により，運転条件によってはPMも低減できることが示唆された。しかし，逆に排出ガス中のSO_2が脱硝触媒により酸化されてサルフェート（硫酸塩）が生成し，PMと結合して，結果的にPMの排出量が増加することになる。そこで，脱硝触媒によるSO_2挙動と脱硝触媒表面に付着したPMの挙動を調べた。

具体的な検討項目を下記に示す。

a. 模擬排出ガスによる脱硝触媒通気後のSOx挙動検討
b. エンジン排出ガスによる脱硝触媒通気前後のSO_x挙動検討
c. 脱硝触媒に捕集されたPMの挙動検討

(1) 模擬排出ガスによる脱硝触媒通気後のSO_x挙動検討

模擬排出ガスを用い，脱硝触媒通気後のSO_2形態を調べた。

①試験方法

模擬排出ガス調製は，サーマルマスフロー調節器で所定濃度に調整した。また，水分は微量定量ポンプでガス予熱部に所定量を供給した。触媒反応器は石英ガラス製を用いた。また，通気ガス量は試験装置の最終出口で湿式ガス流量計で計測した。触媒反応器出口ガスは2本のガス吸収ビン（250cm³）に吸収後，全量250cm³に秤量し，ただちにイオンクロマトグラフで分析した。SO_2分析は，触媒反応器前後とガス吸収ビン後のガスを検知管法で行った。

図4－8に試験装置フロー図を示す。図に示したとおり，窒素（90%）＋酸素（10%）混合ガスをバランスガスとし，このガスに所定量のNO，HC，SO_2ガスを加え，模擬排出ガスとした。混合ガスは，電気炉内の触媒反応器を通り，2本の吸収ビンで反応生成物を捕集し，湿式ガス流量計で流量を測定した。水分は触媒反応層前で微量定量ポンプで供給した。

(試験条件)

SV	：20,000/h
触媒温度	：500℃
還元剤（HC）	：1400ppm（プロパン）
SO_2	：25ppm
NO	：700ppm
HC/NO	：2（w/w）
水分	：7％
供試触媒	：球状触媒（φ1～3mm）
触媒量	：20cc

(ガス吸収)

吸収液	：過酸化水素（1＋9）3％
吸収液量	：150cm³×2
ガス流速	：1L/min
総ガス量	：10L

(分析方法)

NO_x	：化学発光法
HC	：ガスクロマトグラフ
SO_2	：検知管法
SO_4^{2-}	：イオンクロマトグラフ

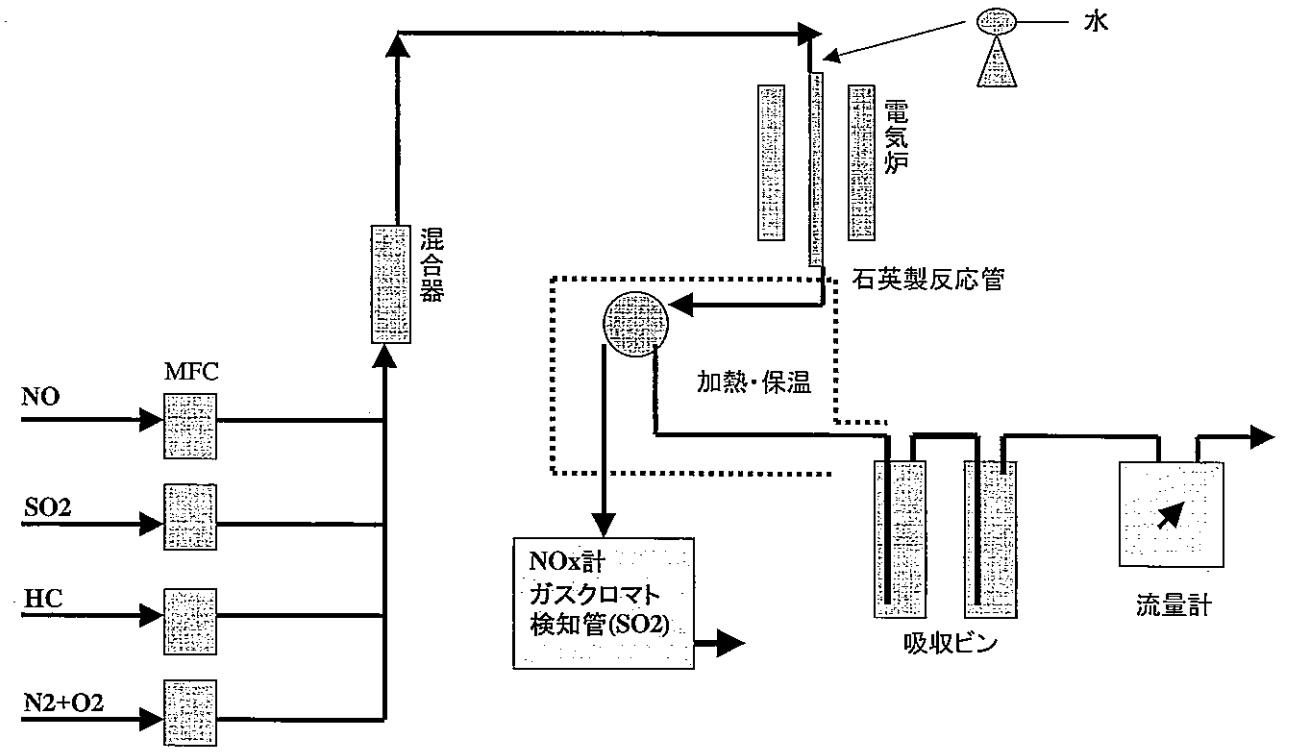


図4－8　試験装置のフロー図

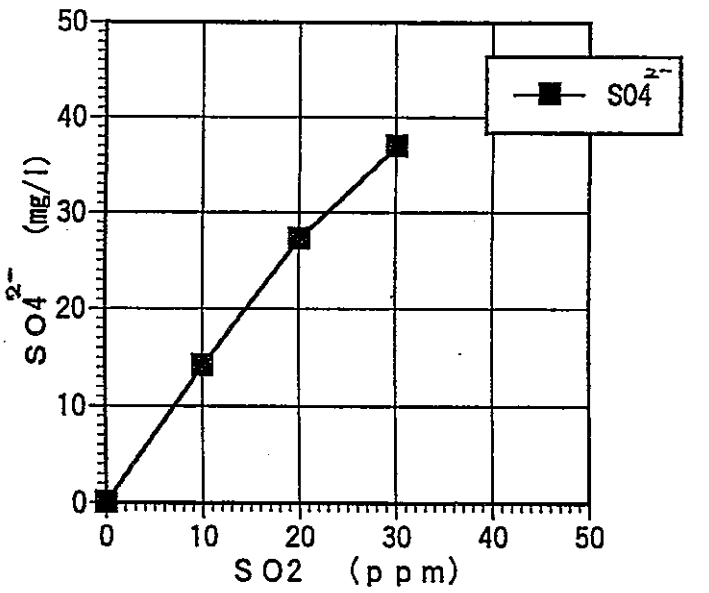
②試験結果

図4－9に脱硝触媒の未充填反応器に$SO_2$10～30 ppmの混合ガスを通気し，吸収液に回収されたSO_4^{2-}濃度を示す。図に示すとおり，通気ガス中のSO_2と吸収液中のSO_4^{2-}が1次であり，また回収率も100%であった。このことから，触媒反応器前後および吸収液後のSO_2濃度と吸収液中のSO_4^{2-}濃度との物質収支を調べることにより，脱硝触媒によるサルフェート生成が確認できる。

図4－10に脱硝触媒通気後のSO_2とSO_4^{2-}の挙動を示す。図に示すとおり，通気初期にはSO_2とSO_4^{2-}は検出されず，脱硝触媒に吸着されたことがわかる。その後，通気時間が経過するに従い，SO_2が破過し，吸収液中のSO_4^{2-}も増加した。16～17時間通気後には，脱硝触媒反応器出口のSO_2濃度が初期濃度の20ppmに達し，その後も20ppmを維持した。このことは，SO_2が触媒層を破過したことを表わしている。

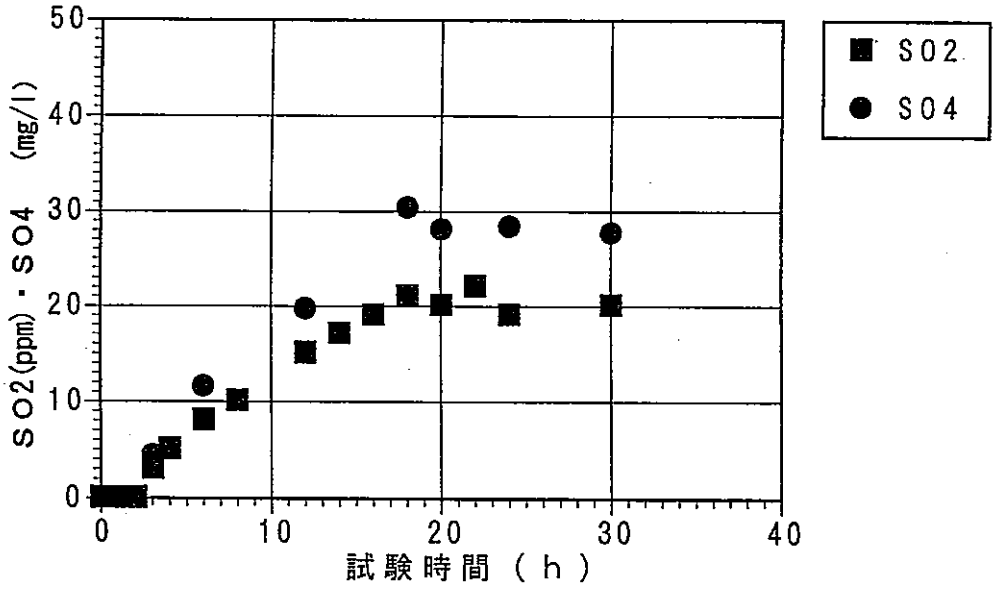
一方，吸収液中のSO_4^{2-}もSO_2とともに増加し，20時間値が28mg/lとなり，図4－9に示したSO_2 20ppmのときのSO_4^{2-}の値と一致した。

以上のことから，排出ガス中のSO_2は，通気初期で



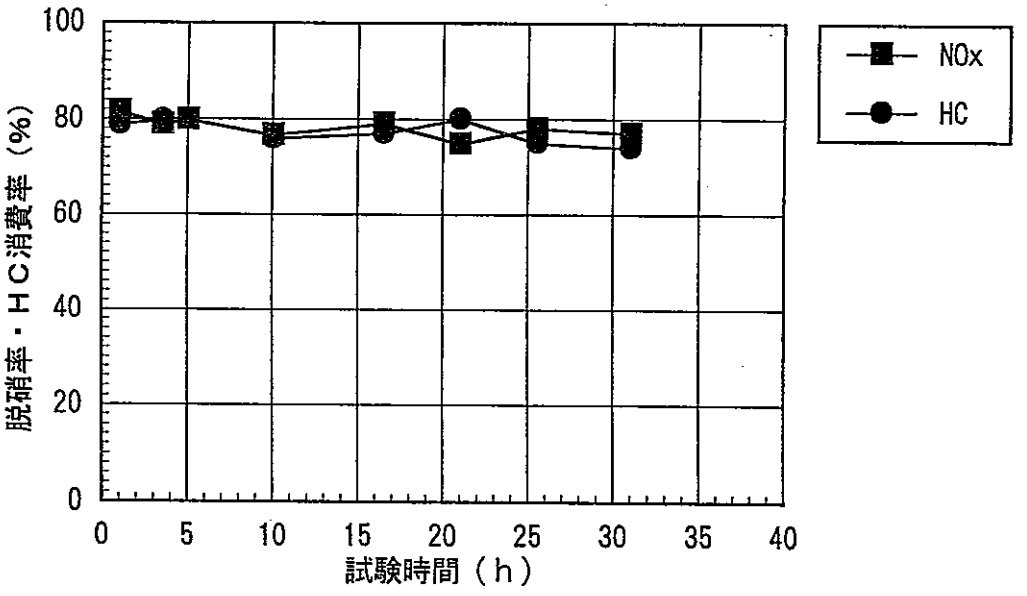
NO=700ppm　HC=1400ppm(C3H8)　SO2=20ppm
Balance=N2(90%)+O2(10%)
Velocity=1L/min　Total Gas Volume=10L
吸収液：H2O2(1+9)

図4－9　SO_2濃度に対する吸収液中のSO_4^{2-}濃度の関係



SV=20,000/h　Temp=500°C　NO=700ppm　HC=1400ppm(C3H8)
SO2=20ppm　H2O=7%　HC/NO=3(W/W)　Cat=20cc
Velocity=1l/min　Total Gas Volume=10l

図4-10　脱硝触媒通気後のSO_2およびSO_4^{2-}の挙動



SV=20,000/h　Temp=500°C　NO=700ppm　HC=1400ppm(C3H8)
SO2=20ppm　H2O=7%　HC/NO=3(W/W)　Cat=20cc
Velocity=1l/min　Total Gas Volume=10l

図4-11　SO_2ガス通気中の脱硝率とHC消費率の経時変化

は脱硝触媒に吸着され，その後，飽和吸着に達してからは，SO_2はそのままの化学形態で放出されていることがわかる。

図4－11にそのときの脱硝率と還元剤消費率を示す。図に示すとおり，脱硝率は80%を示し，試験終了時までその活性を維持していた。また還元剤消費率も脱硝率と同一挙動を示した。

(2) エンジン排出ガスによる脱硝触媒通気前後のSO_x挙動検討

エンジン排出ガス中のSO_xの挙動を，触媒反応器40 cm^3を用い，触媒反応器前後のSO_x濃度の経時変化，および触媒への硫黄吸着量の経時変化から調べた。

①試験方法

触媒はCo系触媒とAg系触媒を使用し，SVは20,000/hで行った。還元剤は軽油を用い，添加量は，排出ガス中のNO_x（NO換算）に対し重量比で3倍（軽油/NO＝3と表す）とした。SO_x濃度は選択炎光光度法（FPD）で測定し，排出ガス中および触媒反応器出口でのSO_x濃度の比より，触媒反応器からのSO_x漏洩率を求めた。脱硝率は，化学発光式分析計で定量したNO_x濃度の反応前後の変化量から計算した。また，排気温度500℃で所定時間反応を行い，SO_x漏洩率および脱硝率の経時変化を調べた。所定時間反応後の触媒中の硫黄含量は蛍光X線分析にて定量した。

また，触媒反応器通過後の排出ガスを，図4－12に

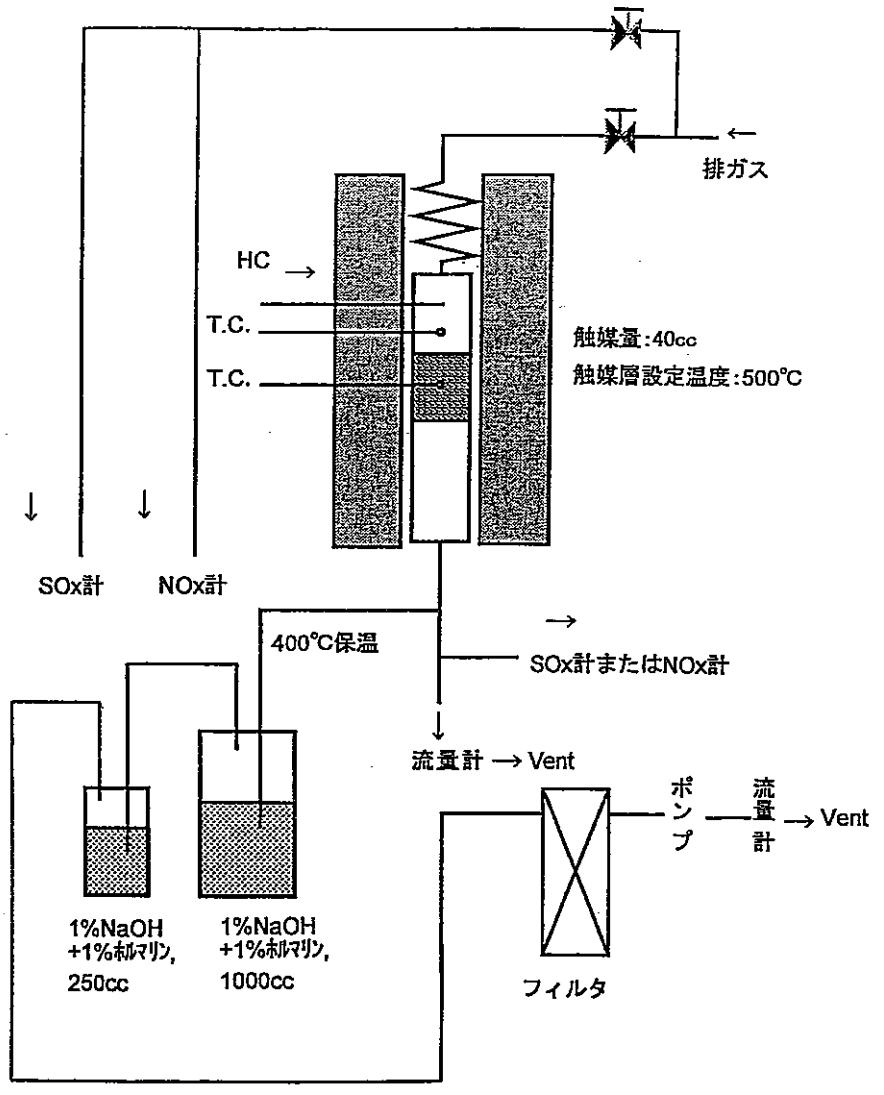


図4－12　サルフェート回収試験装置のフロー図