

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/ $\text{NO}=3$ と表す)とした。 SO_x 濃度は選択蛍光光度法(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 $^{\circ}\text{C}$ 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

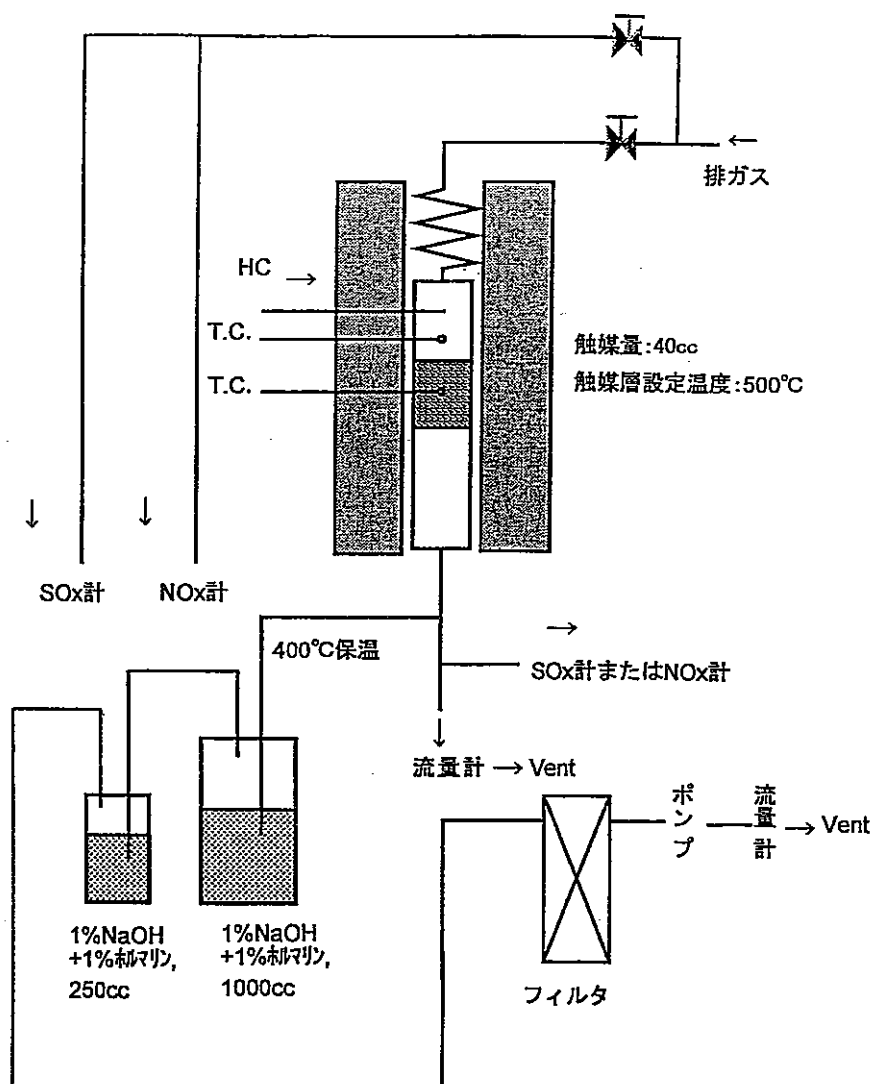


図4-12 サルフェート回収試験装置のフロー図

示す装置を用いて回収し、排出ガス中の SO_x の分析を試みた。 SO_x 吸収管は直列に2本用意し、回収液には1%NaOH水溶液に、1%ホルマリンを添加したものを使用した。ホルマリンは、吸収管に回収された SO_2 の吸収管内での酸化を防ぐためのものである。吸収管は1昼夜使用した後交換した。おおよそ反応開始後0～23時間の間使用した後交換し、23～46時間の間使用したことになる。

以下に試験条件を示す。

(試験条件)

エンジン排出ガス組成：

NO_x ：1200ppm, O_2 ：8%, CO_2 ：9%,

CO ：200ppm, H_2O ：8%, SO_x ：15ppm

触媒量：40cc

SV：20000/h

還元剤：軽油

軽油/ NO = 3 wt

触媒層設定温度：500℃

(分析方法)

SO_x 漏洩率：選択炎光度法

硫黄含量：蛍光X線法

脱硝率：常圧型化学発光法

吸収液の分析：イオンクロマト法

②試験結果

図4-13に、Co系触媒での SO_x 漏洩率の経時変化と

所定時間反応後の触媒中の硫黄含量を示す。反応開始後数時間は触媒反応器出口で SO_x は検出されなかったが、反応後24.5時間では89%の SO_x が漏洩した。試験時間50時間における SO_x 漏洩率は101%となり、触媒反応器出口での SO_x 濃度が排出ガス中の SO_x 濃度を上回った。反応時間75時間での漏洩率は109%と、さらに高くなった。このように、触媒反応器出口での SO_x 濃度が排出ガス中の SO_x 濃度より高くなったのは、還元剤として添加している軽油中の硫黄が、漏洩しているためと考えられる。還元剤中の硫黄分を排出ガス中の SO_x に加えた時の SO_x 漏洩率は、反応時間50時間の場合94%、75時間ではほぼ100%となった。

SO_2 は付着性が強く、サンプリング配管や分析計手前のフィルタに付着し、全量回収することが難しい。このため、反応初期に触媒反応器出口で SO_x が検出されなかったのは、排出ガス中の SO_x が全量触媒に吸着されているためか、あるいは触媒上ですべて SO_3 に酸化され、配管等に付着したことによるのかは判別しがたい。

一方、触媒上への硫黄の蓄積は、反応開始後6.5時間で0.5wt%であった。このことは、排気ガス中の SO_x および還元剤中の硫黄がすべて触媒上に吸着していることを示しており、サルフェートの原因となる SO_3 は漏洩していないと推定される。その後も、試験時間とともに触媒中の硫黄含量は増加し、反応開始後75時間で硫黄の含量が一定となった。この時の硫黄含量は

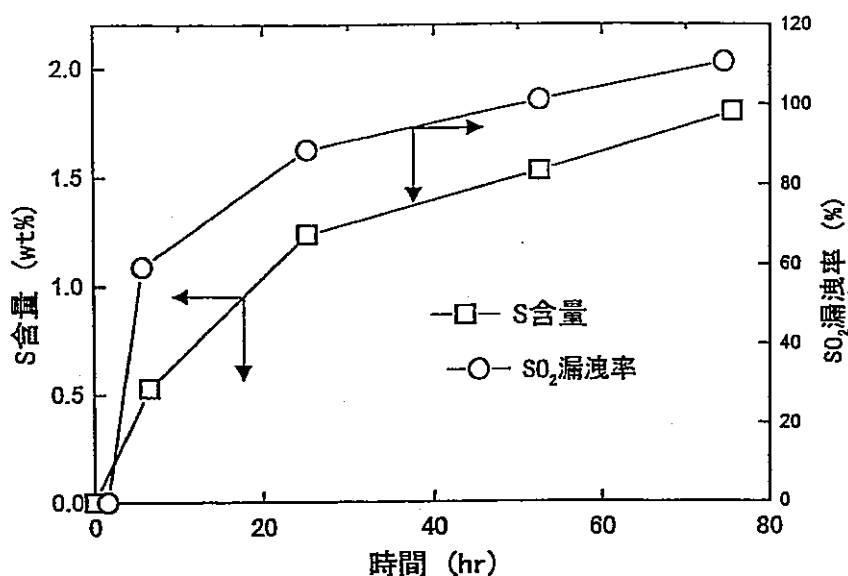


図4-13 Co系触媒上での SO_x 挙動

表 4-10 Co系触媒上での吸収液中の SO_4^{2-} 濃度と排出ガス中の SO_2 濃度

回収時間	0～22.5時間			22.5～45.5時間		
	計算値*	実測値	排ガス中 SO_3 濃度**	計算値*	実測値	排ガス中 SO_3 濃度**
前段	—	0.4ppm	0.02ppm	51.4ppm	0.8ppm	0.05ppm
後段	—	0		—	0	
*：ガス中の SO_x がすべて酸化され、前段に回収されたとした場合の液中の予想 SO_4^{2-} 濃度						
**：液中（実測値）の SO_4^{2-} 濃度から換算した値						

表 4-11 Ag系触媒上での吸収液中の SO_4^{2-} 濃度と排出ガス中の SO_2 濃度

回収時間	0～21.5時間		21.5～44.0時間	
	計算値*	実測値	計算値*	実測値
前段	—	0ppm	33.5ppm	0ppm
後段	—	0	—	0
*：ガス中の SO_x がすべて酸化され、前段に回収されたとした場合の液中の予想 SO_4^{2-} 濃度				

1.8wt%であった。ガス中の SO_x 分析結果および触媒中の硫黄含量いずれの結果からも、反応開始後75時間程度で硫黄の吸着が飽和に達したことが示唆された。

表 4-10にCo系触媒を使用した場合に、 SO_x 吸収管から回収された SO_4^{2-} 濃度を示す。すべての SO_x 吸収管から SO_3 (SO_4^{2-}) はほとんど検出されず、回収された SO_4^{2-} 濃度から計算された触媒反応器出口での SO_3 濃度は0.02～0.05ppmとなり、触媒上での SO_2 の酸化は進行していないと思われた。

図 4-14にCo系触媒の脱硝率の経時変化を示す。脱硝率は試験時間とともに減少し、反応開始後77時間で定常活性となった。硫黄の吸着も75時間で飽和に達しており、活性は硫黄の蓄積と相関があることが確認された。

図 4-15に、Ag系触媒上での SO_x 漏洩率の経時変化と、45時間後の触媒中の硫黄含量を示す。反応初期の SO_x 漏洩率は約25～38%となり、Co系触媒と同様、反応初期には SO_x の触媒への吸着が起きていることがうかがえる。反応開始後27時間では、 SO_x 漏洩率は約80%で一定となった。45時間後の触媒上での硫黄含量は1.4wt%であった。Co系触媒の硫黄含量が1.8wt%であったことを考慮すると、Ag系触媒の硫黄吸着は飽和に達していないと考えられた。

表 4-11に、Ag系触媒を使用した場合に SO_x 吸収管から回収された SO_4^{2-} 濃度を示す。すべての SO_x 吸収管から SO_3 (SO_4^{2-}) は検出されず、 SO_2 の酸化は確認できなかった。

(3) 脱硝触媒に捕集された黒煙の挙動検討
前節までに述べたとおり、脱硝触媒反応器通過後の黒煙が大幅に減少したことを説明したが、その理由が触媒表面の付着だけでなく、脱硝触媒による燃焼であれば好ましい。しかし、その確認は得られていない。そこで、黒煙捕集後の脱硝触媒（以下、付着脱硝触媒という）を用意し、その燃焼性を調べ、また模擬排出ガスによる燃焼過程の外観チェックも行った。

①試験方法

付着脱硝触媒は、エンジン排出ガス用小型反応試験装置を用い、運転モード8～9に相当（エンジン回転数1,800rpm、負荷率75%）する排出ガスを、300℃に保持した脱硝触媒反応器に3時間通気して調製した。なお、軽油還元剤は供給しなかった。

①試験方法

付着脱硝触媒は、エンジン排出ガス用小型反応試験装置を用い、運転モード8～9に相当（エンジン回転数1,800rpm、負荷率75%）する排出ガスを、300℃に保持した脱硝触媒反応器に3時間通気して調製した。なお、軽油還元剤は供給しなかった。

（付着捕集条件）

SV : 20,000/h

触媒温度 : 300℃

NO_x : 1,150ppm

触媒量 : 40cc

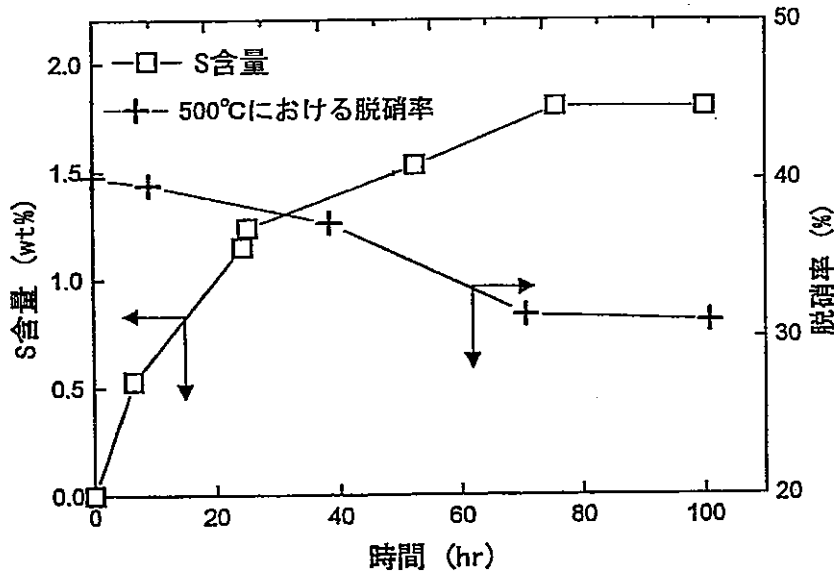


図4-14 Co系触媒上での脱硝活性の経時変化とS蓄積量

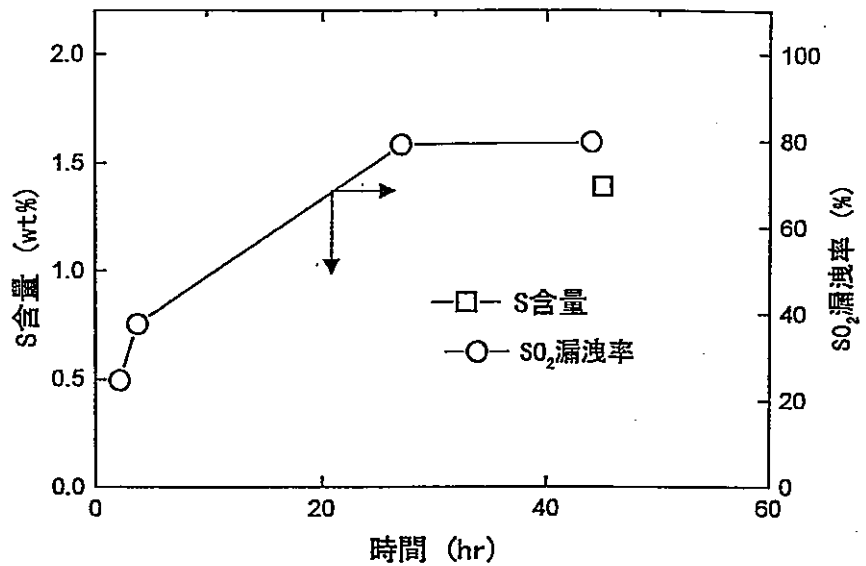


図4-15 Ag系触媒上でのSO_x挙動

通気時間：3時間

なお、捕集は同一条件で2回行った。

a. 脱硝触媒上での黒煙の燃焼性

燃焼性の試験はTPD法 (Temperature Programed Desorption) で行った。付着脱硝触媒を石英ガラス製反応管に1cc充填し、25℃に保持しながら純空気を30分間通気した。その後、5℃/minの昇温速度で100℃まで上げ、この状態で1時間保持し、再度700℃まで昇温した。反応管出口のガスを質量分析計に導き水分、CO₂、SO₂およびSO₃を測定した。

試験条件をまとめて下記に示す。

(測定条件)

TPD装置：大倉製

温度範囲：25～700℃

昇温速度：5℃/min

検出器：質量分析計

測定成分：炭酸ガス、SO₂、SO₃

通気ガス：純空気、酸素 (10% Heバランス)

ガス流速：50cm³/min

触媒量：1cc

b. 付着脱硝触媒の燃焼過程の外観

付着脱硝触媒を石英ガラス製反応管に充填し、窒素

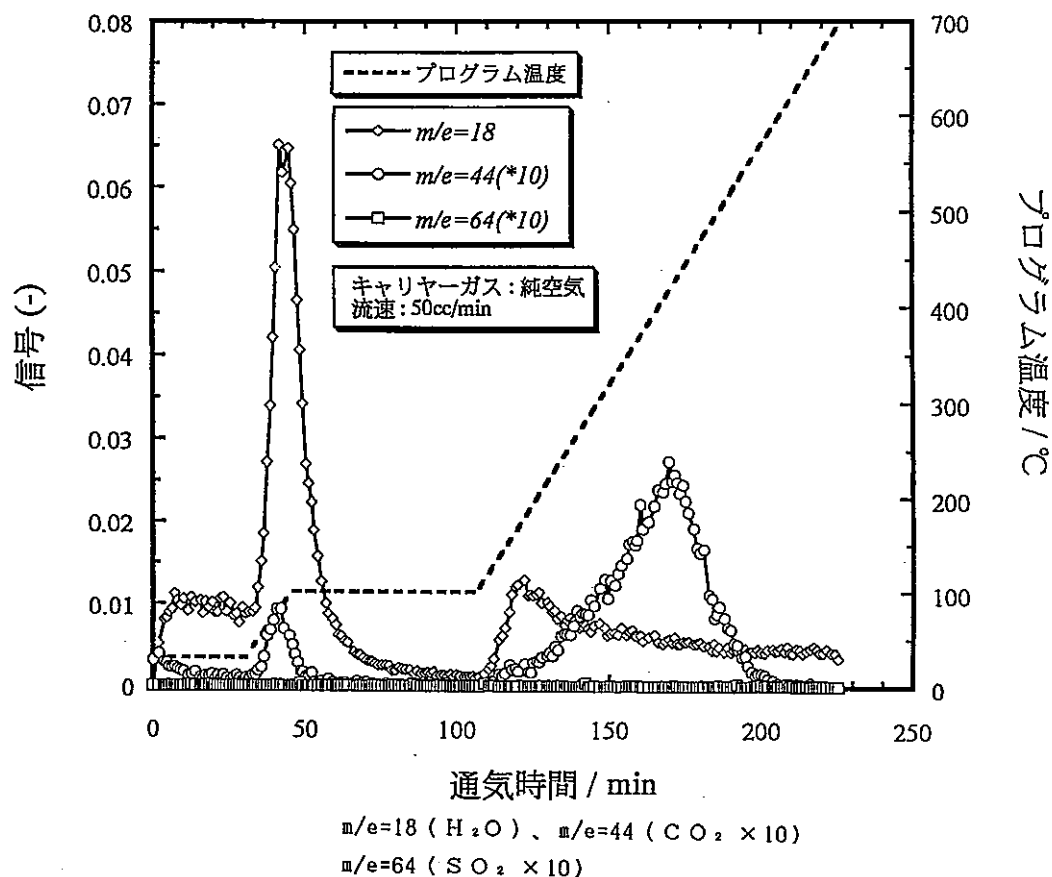


図 4-16 黒煙付着触媒のTPDプロファイル

(90%) + 酸素 (10%) の混合ガスを30分間通気し、冷却後に写真撮影を行った。反応管温度は300, 400, 450°Cの3水準とした。

(条件)

SV : 20,000/h
反応器温度 : 300, 400, 450°C
通気時間 : 30min
触媒量 : 20cc

②試験結果

a. 脱硝触媒上での黒煙の燃焼性

図 4-16にTPDプロファイルを示す。図に示すとおり、25°Cに保持した反応管に純空気を30分間通気すると、まずごくわずかの水分 (m/e=18) が検出された。さらに100°Cまで昇温すると、大きい水分のピークと水に溶解していた炭酸 (H₂CO₃) から解離した二酸化炭素 (m/e=44) が検出された。100°Cで60分間保持

後、再び昇温を開始すると、150°C付近 (120分) に小さな水分のピークが現れ、このピークは700°Cに達するまで検出された。一方、二酸化炭素は、150°Cから発生し始めて400°Cを極大とするピークを示し、550°C (200分) で検出されなくなった。このことから、PMは燃焼により水と二酸化炭素になったといえる。

SO₂成分 (m/e=64) は触媒を700°Cまで加熱したが検出されなかった。また付着脱硝触媒の色調は、TPD試験前は黒色であったが、試験後は初期の触媒色 (白色) に戻っていた。

上記の試験でS成分の検出がみられなかったので、ヘリウム (90%) + 酸素 (10%) の通気ガスに変えて再測定したところ、水と二酸化炭素のみが検出され、上記の結果とよく一致していた。またSO (m/e=48), SO₂ (m/e=64), SO₃ (m/e=80), SO₄ (m/e=96) は検出されなかった。

以上の結果から、触媒表面に付着したPMは、150

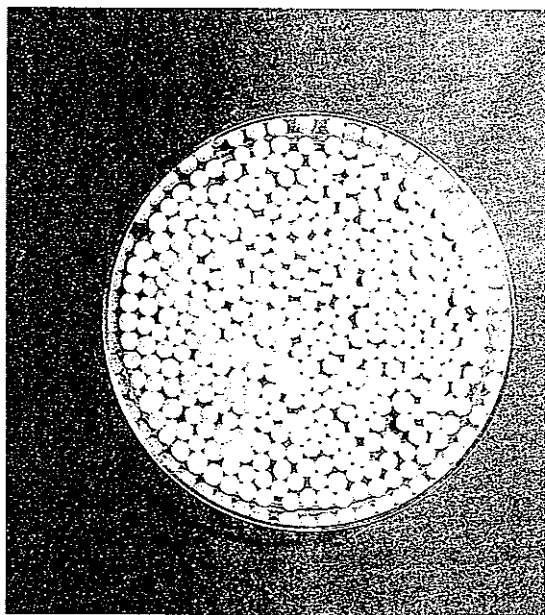


図 4-17 黒煙付着触媒の燃焼（未使用）

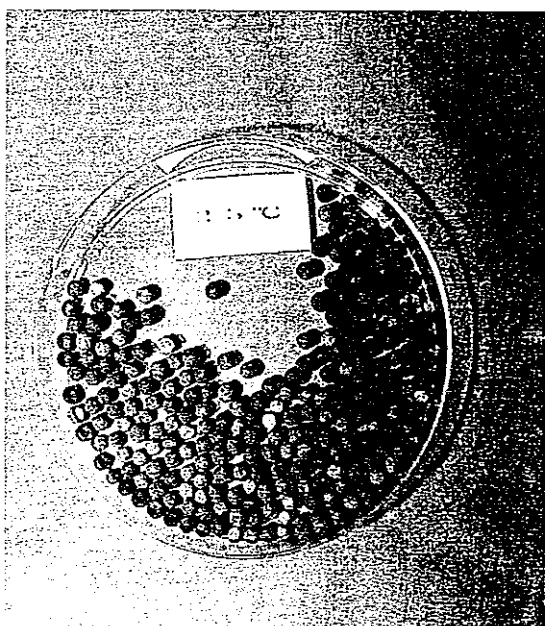


図 4-18 黒煙付着触媒の燃焼（付着後）

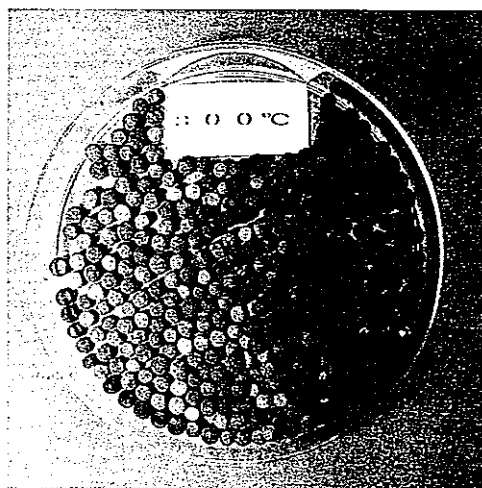


図 4-19 黒煙付着触媒の燃焼（300°C）

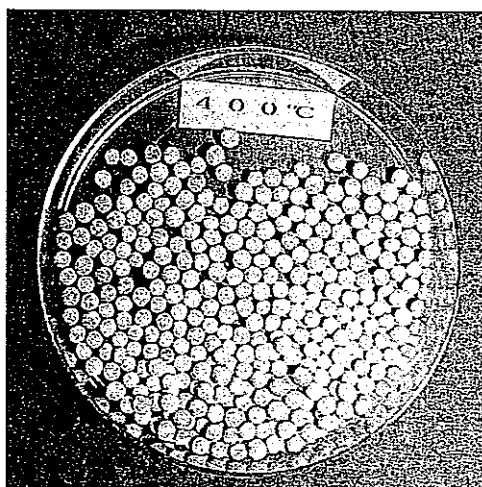


図 4-20 黒煙付着触媒の燃焼（400°C）

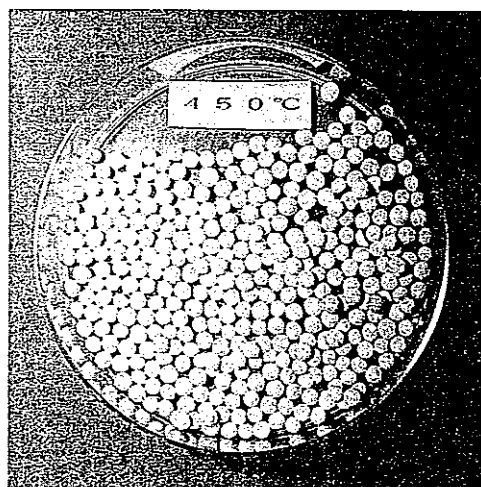


図 4-21 黒煙付着触媒の燃焼（450°C）

～200℃付近から燃焼が始まり、500℃までにほとんど燃焼が終了することが示唆された。

b. 付着脱硝触媒の燃焼過程の外観（口絵参照）

付着脱硝触媒の燃焼過程の各温度で処理後の外観写真を図4-17～図4-21に示す。図4-17は付着前の脱硝触媒で、色は白色である。図4-18は25℃で保持した付着脱硝触媒であり、その色は黒色である。この触媒を300℃で30分間処理した後の写真を図4-19に示す。この温度は捕集時と同温であるため、ほとんど変化がなかった。図4-20に400℃での処理結果を示す。この温度では、一部分に灰色が認められるものの、大部分は白色であり、ほとんどの黒煙は燃焼されていた。450℃の処理は図4-21に示すとおり、触媒の色はほぼ完全に初期の色調まで回復していた。

5. 軽油還元剤供給法の確認試験

脱硝触媒反応器において、軽油還元剤供給法は脱硝性能と燃費に大きく影響すると考えられる。これまでの触媒性能試験では、還元剤は触媒層直前に所定量の

軽油燃料を供給していたが、排気ガス全量処理では排気管の途中に供給することから、発火等の安全性を考慮すると、エンジン近傍での供給が望ましいと考えられた。

そこで、本試験では、吸気および排気マニホールドと燃料噴射ノズル空間（サックボリューム）の3種類について検討した。特に、噴射ノズル空間による供給法は実車搭載時に電子制御式燃料噴射ポンプの後噴射の基礎データとし、また還元剤供給装置の簡素化を念頭に行った。最適添加法の評価は排気ガス特性、脱硝性能および黒煙濃度とした。

①試験方法

軽油還元剤供給法の評価は、全量排気ガス用触媒反応器を用い、各供給法における脱硝触媒反応器前後の排気ガス成分とそのときの脱硝率と黒煙濃度で行った。

a. 軽油還元剤供給法

軽油還元剤の供給場所は図4-22に示すとおり、吸気マニホールド、排気マニホールドおよび燃料噴射ノズル先端（サックボリューム）の3カ所で行った。吸気および排気マニホールドへの供給は、図4-23に示す供給装置で行った。供給装置は図に示すとおり、燃

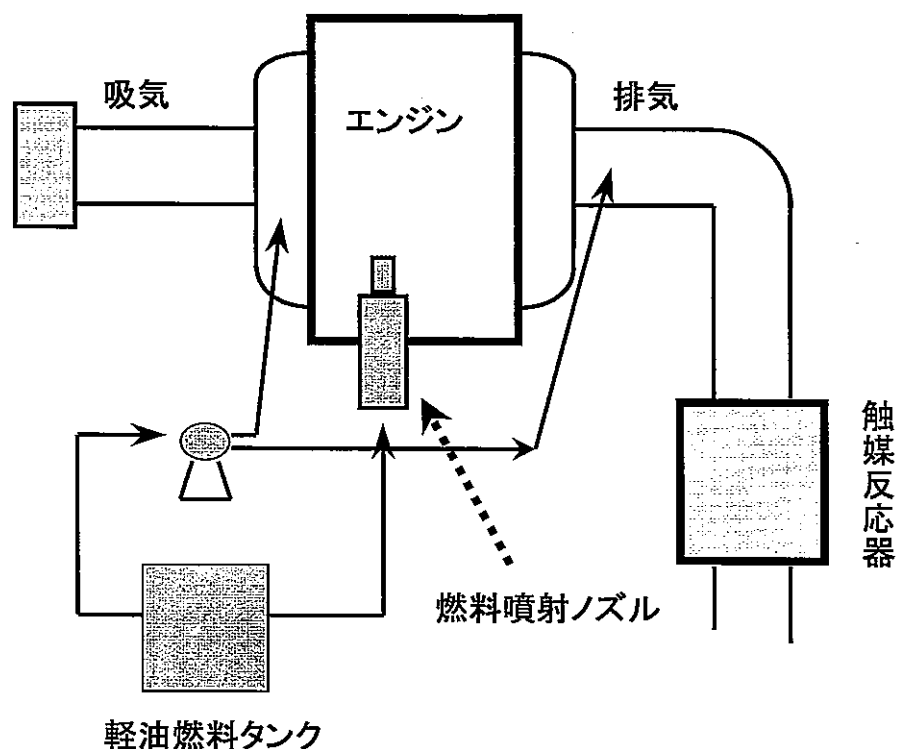


図4-22 軽油還元剤の供給位置

料タンク、定量ポンプおよび加熱炉から構成され、配管はステンレス製（ $\phi 3\text{ mm}$ ）を用い、そのうち、加熱炉部分は直径15mm、長さ150mmのスパイダル状にした。

還元剤は、燃料タンク中の軽油を定量ポンプで吸引して加熱炉に圧送し、図4-24に示すとおり、400～500℃の加熱により油煙状態で吸気および排気マニホー

ルドに供給した。そのうち、吸気マニホールドでは、マニホールド直前に供給し、また排気マニホールドでは、マニホールド直後の排気管に供給した。

燃料噴射ノズル先端では、ピストン膨張行程にサックボリューム内に残留軽油をシリンダー内に放出させ、排気行程で混合排気ガスとして供給した。

b. 最適供給法の確認

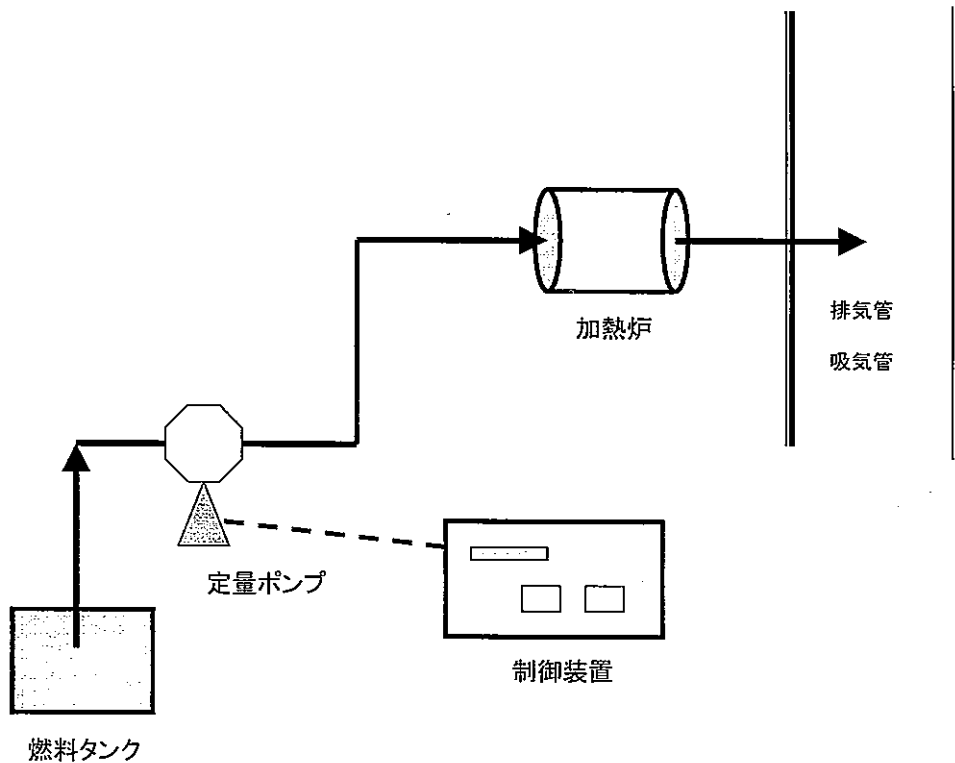


図4-23 吸気・排気マニホールドへの還元剤供給フロー図

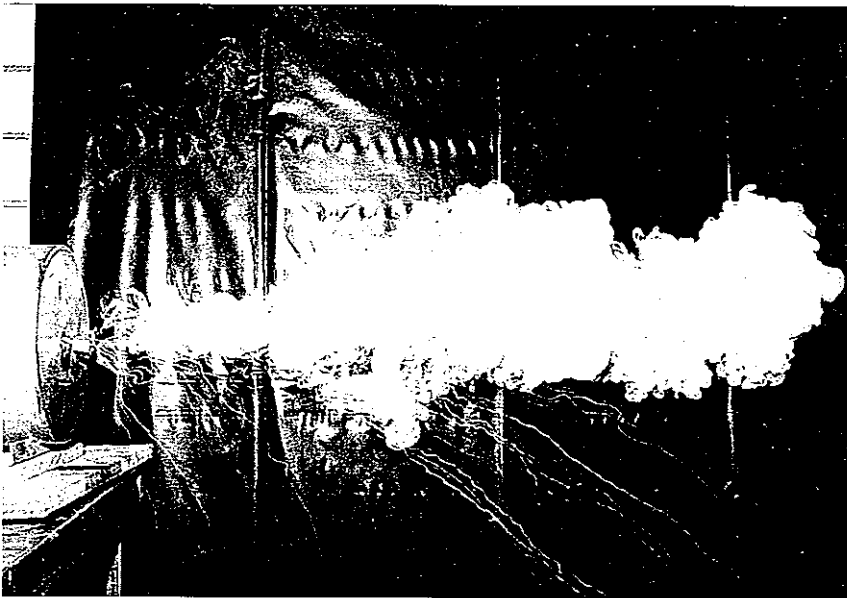


図4-24 軽油還元剤の供給状態（吸・排気側）

表 4-12 運転モード 6～12のエンジン運転条件

運転モード	回転数 (rpm)	負荷割合 (%)	荷 重 (kgf)
6	1,700	40	20.2
7	2,200	40	18.8
8	2,200	60	28.1
9	1,700	60	30.3
10	1,700	80	40.4
11	1,700	95	48.0
12	2,200	80	37.5

図 4-22に示した供給場所から排気ガス中のNO量に対して2～3倍量(w/w)を供給し、そのときの排気ガス成分から、最も脱硝率が高く、また黒煙濃度の少ないことを条件にした。

なお、本試験はエンジン運転モード6～12とし、そのときのエンジン運転条件は表 4-12に示す。

また、具体的な試験条件および測定項目と分析法を下記に示す。なお、排気ガス温度測定は、排気マニホールド、触媒層入口、触媒層内および触媒層出口で行った。

(試験条件)

SV : 20,000/h
 HC/NO : 2～3 (w/w)
 脱硝触媒 : 球状触媒
 触媒体積 : 13 (L)
 還元剤供給 : 吸気・排気マニホールド
 燃料噴射ノズル (サックボリューム)
 = 4 μ lと 8 μ l

(測定項目と分析法)

a. NO_x : 化学発光法
 b. THC : FID
 c. CO : 非分散型赤外分光法 (NDIR)
 d. CO₂ : 非分散型赤外分光法 (NDIR)
 e. SO_x : FPD
 f. 黒煙濃度 : Bosch式
 g. 排気ガス温度 : 熱伝対

②試験結果

表 4-13に吸気マニホールドに供給したときの排気

ガス成分を、触媒層入口 (IN) と出口 (OUT) の濃度とその比 (O/I) で示し、また表 4-14に排気および触媒層前後のガス温度を示した。

表に示したとおり、各運転モードのNO_x濃度比 (O/I) をみると、いずれの運転モードも1に近く、最も高い脱硝率を示した11, 12モードでも9%の活性であった。同様に、他の成分についてみると、CO₂とO₂の濃度比はほとんど変化がなかった。THC濃度はメタン換算であり、還元剤供給前の濃度が50～70ppmであることを考慮すると、供給することにより触媒反応器の入口濃度が4～5倍に達し、また濃度比も約30%減少していたが、脱硝反応には寄与していなかった。CO濃度は触媒反応器を通過すると、排出量がわずかに増加していた。なお、SO₂とPM (黒煙) は、脱硝活性がみられなかったので中止した。

一方、排気温度は、排気マニホールド直後では300～660℃範囲であり、触媒作用温度範囲であった。

表 4-15に排気マニホールド直後に供給したときの排気ガス成分と表 4-16に排気温度を示す。モード6～12のNO_x濃度比をみると、脱硝率は40～50%を示した。

CO₂とO₂の濃度比は吸気マニホールドと同様な挙動を示した。THC濃度は420～1,800ppmを示し、NO濃度の2～3倍量 (v/v) 相当であった。また触媒反応器前後のTHC濃度は、6～9モードでは5～20%程度減少し、高負荷領域 (10～12モード) では約60%減少しており、脱硝率に反映されていた。

CO濃度は、触媒反応器の出口濃度が入口濃度に対して約2～3.5倍も高く、特にモード10では7倍もあっ

表 4 -13 軽油還元剤を吸気マニホールドに供給したときの触媒反応器前後の排出ガス成分

運転モード	NO _x (ppm)		THC (ppm)		CO (ppm)		CO ₂ (%)		O ₂ (%)		SO ₂ (ppm)		PM (黒煙)	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
6	239	232	223	142	413	440	4.4	4.3	14.6	14.7				
7	191	203	184	154	202	566	4.6	4.7	14.2	14.2				
8	187	193	215	154	367	412	6.1	6.1	11.8	11.8				
9	355	365	219	147	360	396	6.1	6.1	11.9	11.7				
10	409	397	214	154	272	330	7.6	7.7	8.7	8.5				
11	644	589	196	102	452	362	9.5	9.5	5.7	5.4				
12	751	685	224	148	341	378	7.6	7.7	8.4	8.4				

* THC : CH₄換算、PM (黒煙) : Bosch式 (JIS D 8004)

* IN : 触媒層前 OUT : 触媒層後 O / I : OUT/IN

表 4 -14 軽油還元剤を吸気マニホールドに供給したときの排気および触媒反応器前後の排気温度

運転モード	排気マニホールド (℃)	触媒層入口 (℃)	触媒層内 (℃)	触媒層出口 (℃)
6	292	252	262	211
7	343	298	308	254
8	447	387	399	327
9	419	356	366	296
10	544	464	488	371
11	663	541	560	447
12	587	496	515	389

表 4 -15 軽油還元剤を排気マニホールドに供給したときの触媒反応器前後の排出ガス成分

運転モード	NO _x (ppm)		THC (ppm)		CO (ppm)		CO ₂ (%)		O ₂ (%)		SO ₂ (ppm)		PM (黒煙) (%)	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
6	245	119	457	360	198	238	4.3	4.2	15.1	15.2			6	3
7	236	136	425	345	202	338	4.6	4.7	14.7	14.5	3	1	7	4
8	394	213	576	397	160	579	6.1	6.1	12.0	12.0	6	0	8	4
9	471	292	518	496	138	399	6.0	6.0	12.2	12.1	5	0	10	6
10	660	370	1800	666	106	766	7.7	7.6	9.1	9.1	7	1	12	8
11	766	435	1390	675	235	720	9.2	9.3	5.9	5.8	8	0	21	15
12	550	352	1260	540	168	596	8.0	8.0	8.5	8.5			9	3

* THC : CH₄換算、PM(黒煙) : Bosch式 (JIS D 8004)

* IN : 触媒層前、OUT : 触媒層後、O/I : OUT/IN

表 4 -16 軽油還元剤を排気マニホールドに供給したときの排気および触媒反応器前後の排気温度

運転モード	排気マニホールド (℃)	触媒層入口 (℃)	触媒層内 (℃)	触媒層出口 (℃)
6	289	245	255	200
7	343	294	310	244
8	447	388	422	329
9	408	352	377	201
10	522	433	459	360
11	644	526	548	435
12	592	502	535	418

表 4-17 軽油還元剤をサックボリューム(4 μl)で供給したときの触媒反応器前後の排出ガス成分

運転モード	NOx (ppm)		THC (ppm)		CO (ppm)		CO ₂ (%)		O ₂ (%)		SO ₂ (ppm)		PM (黒煙) (%)	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
6	220	161	482	255	353	398	4.6	4.6	15.6	15.7			5	3
7	233	195	518	458	382	455	4.9	4.9	15.0	15.2	6	2	4	4
8	418	330	555	378	308	498	6.9	6.9	12.2	12.3	8	2	4	5
9	466	434	496	365	255	338	6.8	6.8	12.5	12.6	6	2	4	7
10	684	542	666	293	215	429	9.0	9.0	9.1	9.2	12	5	6	11
11	789	682	476	241	566	437	11.1	11.2	5.8	5.8	9	5	11	19
12	575	435	730	301	438	478	9.5	9.5	8.2	8.3	8	7	4	7

* THC : CH₄換算、PM(黒煙) : Bosch式 (JIS D 8004)
* IN : 触媒層前、OUT : 触媒層後、O/I : OUT/IN

表 4-18 軽油還元剤をサックボリューム(4 μl)で供給したときの排気および触媒反応器前後の排気温度

運転モード	排気マニホールド (°C)	触媒層入口 (°C)	触媒層内 (°C)	触媒層出口 (°C)
6	301	269	275	225
7	353	309	328	276
8	476	409	434	358
9	426	364	387	322
10	555	455	491	389
11	666	544	574	465
12	624	533	562	452

表 4-19 軽油還元剤をサックボリューム(8 μl)で供給したときの触媒反応器前後の排出ガス成分

運転モード	NOx (ppm)		THC (ppm)		CO (ppm)		CO ₂ (%)		O ₂ (%)		SO ₂ (ppm)		黒煙 (%)	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
6	173	107	563	456	420	756	4.4	4.6	14.6	13.9	4	2	3	3
7	180	96	655	503	369	655	4.1	4.8	15.3	14.1	6	2	2	4
8	254	181	691	518	390	760	6.4	6.5	11.4	11.8	10	5	3	4
9	252	178	622	373	330	580	6.2	5.9	11.7	12.0	10	5	5	6
10	477	291	798	415	275	678	8.1	7.5	8.7	9.7	6	3	10	10
11	575	314	607	279	332	795	9.5	8.6	6.6	7.8	6	3	12	10
12	390	261	854	324	378	683	8.3	8.4	8.5	8.2	8	6	10	8

* THC: CH₄換算、PM(黒煙): Bosch式 (JIS D 8004)

* IN : 触媒層前、OUT : 触媒層後、O/I : OUT/IN

表 4-20 軽油還元剤をサックボリューム(8 μl)で供給したときの排気および触媒反応器前後の排気温度

運転モード	排気マニホールド (℃)	触媒層入口 (℃)	触媒層内 (℃)	触媒層出口 (℃)
6	281	254	264	214
7	339	299	315	269
8	451	400	427	342
9	401	353	379	311
10	526	445	473	391
11	600	512	542	416
12	583	491	525	409

た。この排出量はTHC濃度に比例しており、還元剤の不完全酸化が起因していると考えられた。

SO₂は、触媒反応器通過後、検出下限まで低下した。またPM（黒煙）も同様に40～50%低減し、脱硝触媒表面で燃焼されていることが示唆された。

表4-16に排気温度を示す。表に示したとおり、吸気マニホールドとはほぼ同様な挙動であった。

表4-17～表4-20に、燃料噴射ノズル空間 4 μlと8 μlで供給したときの排気ガス成分と排気温度を示す。表4-17の噴射ノズル空間 4 μlでは、NO_x濃度は通常の噴射ノズルと比較しても濃度差がみられなかった。また触媒反応器前後の濃度比（O/I）は0.73～0.93であり、脱硝率は7～27%であった。CO₂とO₂濃度は前記の吸気および排気マニホールドの場合とほぼ同等であった。

THC濃度では、6～9モードは排気マニホールドとはほぼ同濃度であったが、10～12モードは470～730 ppmと50～70%減少し、還元剤がシリンダ内で燃焼されたことが示唆された。しかし、脱硝率を比べると、6～9モードのTHC濃度は脱硝反応の必要量があるにもかかわらず、脱硝率が排気マニホールドに供給したときより低かった。その原因は、脱硝反応に有効な低分子または飽和炭化水素類がシリンダ内で燃焼されたことが考えられた。

SO₂は、脱硝触媒に40～80%吸着されていた。PM（黒煙）は、通常の燃料噴射ノズルでの排出量より低く、特に高負荷域の排出量は約50%も低かったが、触媒反応器前後の濃度比（O/I）は、排気マニホールド供給より高かった。なお、黒煙濃度の測定は噴射ノズル空間8 μlと同一環境で再度実施した。

表4-18に噴射ノズル空間4 μlにおける排気温度を示す。排気マニホールド直後の温度は、吸気および排気マニホールドに供給したときより10～20℃ほど高く、還元剤がシリンダ内で燃焼していることが示唆された。

同様に、表4-19に噴射ノズル空間8 μlにおける排気ガス成分を示す。触媒反応器入口のNO_x濃度は、170～580 ppmであり、噴射ノズル空間4 μlに対して20～40%も減少していた。このときの脱硝率は30～47%と高く、噴射ノズル空間4 μlでの活性の約2倍であり、また排気マニホールド供給時の脱硝率に達した。

CO、CO₂とO₂の濃度比は、他の供給法とほぼ同等であった。SO₂は、触媒反応器前後の濃度比（O/I）をみると、排気マニホールドと噴射ノズル空間4 μl

の場合と同様に平均して50%ほど吸着された。

PMは、噴射ノズル空間4 μlの場合とほぼ同等であった。

表4-20に排気温度を示す。噴射ノズル空間を4 μlから8 μlに交換したことにより排気温度が低くなり、特に高負荷（10, 11, 12モード）で大きかった。また触媒層内温度についても同挙動であった。その原因は、燃料過剰状態によりエンジン燃焼の不完全化が起り、排気温度が低下したのと考えられた。

以上の結果を基に、NO_xとPM（黒煙）について、図4-25に脱硝率、また図4-26に黒煙濃度比を示す。脱硝率は、吸気マニホールド供給では、いずれの運転モードでも低く、排気温度の上昇から供給した還元剤はほとんど燃焼されたと思われた。したがって、吸気マニホールドへ還元剤を供給するには不利であった。

一方、排気マニホールドの場合は、いずれの運転モードでも、脱硝率が40%を示し、小型反応試験結果ともよく一致していた。

燃料噴射ノズルでは、脱硝率は、噴射ノズル空間4 μlでは約20%程度であり、またノズル空間8 μlでは約40%と高かった。

図4-26の黒煙濃度比では、排気マニホールドの場合、いずれの運転モードでもPMが減少していたが、燃料噴射ノズルからの供給では、6～9モードで10～50%ほど増加したが、高負荷（モード10～12）になると、脱硝触媒表面で燃焼が始まり、濃度は減少した。

③まとめ

3種類の軽油還元剤供給法を検討した結果、吸気マニホールドへの供給は、還元剤がシリンダ内で燃焼するために、脱硝反応の寄与しないことがわかった。これに対して、排気マニホールドへの供給は、脱硝率が40%と高く、目標脱硝率に達した。

燃料噴射ノズル先端のサックボリュームからの供給は、軽油/NO比＝2～3（w/w）に相当するノズル空間4 μlの場合、脱硝率は目標値（40～50%）の約半分であった。またノズル空間を2倍（8 μl）にした場合の脱硝率はほぼ目標値に達し、シリンダ内供給の有効性が確認できたが、燃費悪化率が2倍（約5%）などの問題点も明らかになった。その対策として、還元剤の後噴射は、排気行程の上死点近傍で行うことにより、還元剤の燃焼が抑えられ、さらに軽油の熱分解も期待できることが示唆された。

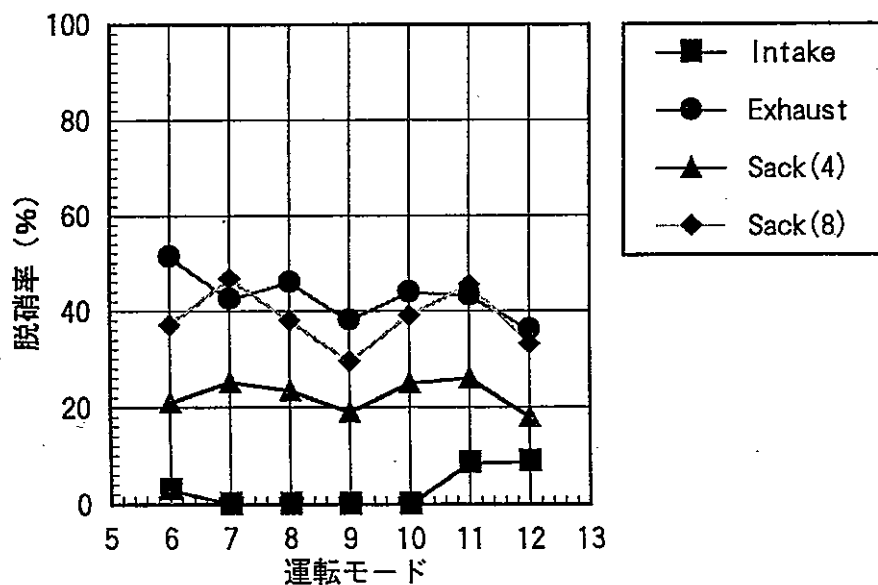
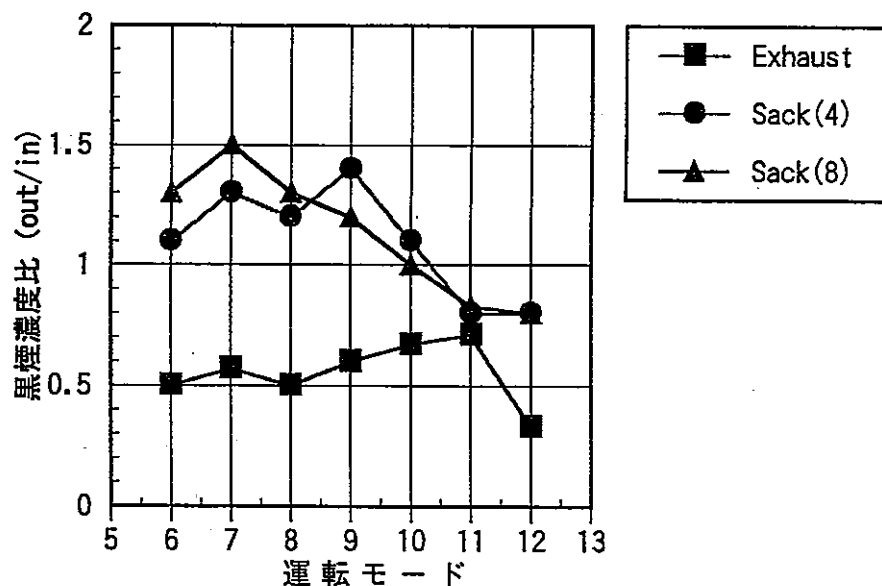


図 4-25 各軽油還元剤供給法における脱硝率の変化

Intake : 吸気マニホールド
 Exhaust : 排気マニホールド
 Sack(4) : サックボリウム 4 μ l
 Sack(8) : サックボリウム 8 μ l



軽油還元剤供給位置

Exhaust : 排気マニホールド
 Sack(4) : サックボリウム 4 μ l
 Sack(8) : サックボリウム 8 μ l

図 4-26 各軽油還元剤供給法における触媒反応器前後の黒煙濃度比