

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5935247号  
(P5935247)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>FO1N</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>FO1N</b>	<b>3/00</b>	<b>G</b>
<b>FO1N</b>	<b>3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>FO1N</b>	<b>3/08</b>	<b>B</b>

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-146402 (P2011-146402)	(73) 特許権者	501204525
(22) 出願日	平成23年6月30日(2011.6.30)		国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所
(65) 公開番号	特開2013-15029 (P2013-15029A)		東京都三鷹市新川6丁目38番1号
(43) 公開日	平成25年1月24日(2013.1.24)	(73) 特許権者	595055162
審査請求日	平成26年4月23日(2014.4.23)		一般社団法人日本船用工業会
			東京都港区虎ノ門一丁目13番3号
		(73) 特許権者	503116899
			新潟原動機株式会社
			東京都千代田区外神田2丁目14番5号
		(73) 特許権者	390033042
			ダイハツディーゼル株式会社
			大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番30号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硝システム用尿素水分解解析プログラム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コンピュータによって、燃焼装置からの排ガスに尿素水を添加して脱硝触媒で窒素酸化物の分解を行う脱硝システムにおける尿素の分解反応に伴うパラメータの時間変化を算出するプログラムであって、

尿素に関する尿素パラメータの初期値として前記尿素水の液滴温度、液滴径、液滴速度及び尿素濃度の設定を受け付けるステップ1と、

前記排ガスに関する排ガスパラメータとして前記排ガスの流速及び温度の設定を受け付けるステップ2と、

前記尿素パラメータと前記排ガスパラメータを用いて前記排ガスへの添加後の時間の経過に伴う前記尿素水の前記液滴径の変化と前記液滴温度の変化とを液滴の時間変化を求め S p a l d i n g の式に基づいて算出するステップ3と、 10

水分の蒸発時による前記尿素水の前記尿素濃度の変化を前記液滴径の変化と前記液滴温度の変化に基づいて算出するステップ4と、

前記尿素濃度と等価である前記尿素水の水分が、前記液滴内の前記尿素が分解反応を起こし始める前記液滴内の水分の下限値である水分閾値以下となったかを判定するステップ5と、

前記脱硝触媒の有無による反応速度定数を求める熱分解に伴うイソシアン酸とアンモニアを生成する Y i m の実験式に基づいて前記尿素濃度の時間変化を求めるステップ6と、

前記尿素濃度が、前記尿素の分解反応の演算を終了する前記尿素濃度の下限値である濃 20

度閾値以下となったかを判定するステップ7と、

前記ステップ3、前記ステップ4及び前記ステップ6の少なくとも1つにおける算出結果を出力するステップ8と、

を備えることを特徴とする脱硝システム用尿素水分解解析プログラム。

【請求項2】

請求項1に記載の脱硝システム用尿素水分解解析プログラムであって、

前記ステップ6における前記尿素の熱分解反応では、尿素濃度とイソシアン酸濃度とアンモニア濃度を算出することを特徴とする脱硝システム用尿素水分解解析プログラム。

【請求項3】

請求項2に記載の脱硝システム用尿素水分解解析プログラムであって、

前記ステップ8は、前記時間に対する前記液滴径、前記液滴温度、前記尿素濃度、前記イソシアン酸濃度、及び前記アンモニア濃度の少なくとも1つを出力することを特徴とする脱硝システム用尿素水分解解析プログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

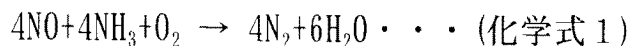
本発明は、脱硝システム用尿素水分解解析プログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

国際海事機関（IMO）による窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の三次規制に対する対策の一つとして、尿素水を用いた選択触媒還元（SCR：Selective Catalytic Reduction）の研究開発が行われている。このSCRによる脱硝では、通常以下の反応が触媒中で起こっていることが知られている。

【化1】



【0003】

この反応には還元剤としてアンモニア（NH<sub>3</sub>）が必要になるが、アンモニア（NH<sub>3</sub>）の代わりにアンモニア（NH<sub>3</sub>）の類似化合物として尿素水を使用する手法が、安全面や貯蓄、輸送面の理由から広く採用されている。

【0004】

一方、三次規制は指定された海域内でのみ適用され、それ以外の海域では二次規制が適用されるが、この海域は基本的に港湾や輻輳海域等の船舶交通量の比較的大きく、陸地に近い場所に設定されると考えられる。その時、SCRはこの海域を航行する限られた時間のみで運用され、航行中の大部分はSCRを作動させないことが想定できる。そうすると、SCRの運用に関する自由度は上がり、例えば劣化した触媒の再生をNO<sub>x</sub>還元のない海域航行中に行うようなことも可能になるためSCRの寿命や劣化再生方法について調べることが重要となってくる。しかし、これらの検討の手段として実験を行おうとすると非常に長い時間がかかることや温度や排ガス成分等のパラメータが非常に多いことから、数値解析による予測が有効な手段になると考えられる。

【0005】

SCRを用いた脱硝反応に関して基礎的な実験・解析から数値解析まで、数多くの研究が行われている。例えば、窒素酸化物を含有する排ガス中に還元剤であるアンモニアを投入する際の制御について開示されている（特許文献1、2等）。特許文献1では、触媒ユニット、エンジンの作動に関するパラメータを用いて制御が行われる。特許文献2では、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）浄化特性の多項式を用いてアンモニア吸着量の目標値を設定する方法が採用されている。また、脱硝システムにおける脱硝触媒の劣化を診断する診断装置が開示されている（特許文献3）。ここでは、アンモニアが漏れるまで脱硝触媒へ供給された還元剤の総量に基づいて脱硝触媒が劣化したか否かを判定している。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表平08-509795号公報

【特許文献2】特開2008-196340号公報

【特許文献3】特開2009-127496号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、脱硝触媒の劣化又は再生を予測する計算において、上記の尿素の分解反応を正確に予測することが望まれる。すなわち、還元剤として尿素水を用いる場合、触媒での脱硝反応の前までに尿素水から蒸発、分解によって、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を生成し、想定している脱硝反応を行えるようにすることが必要である。さらに、どのような条件でアンモニア( $\text{NH}_3$ )の供給量を満たせるかを予測することが、触媒容量や噴射ノズルの設置等を決定する上で重要になる。

【0008】

本発明は、上記の課題を鑑み、尿素の分解反応によるアンモニアの生成量を予測することを可能とする脱硝システム用尿素水分解解析プログラムを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1に対応した脱硝システム用尿素水分解解析プログラムは、コンピュータによって、燃焼装置からの排ガスに尿素水を添加して脱硝触媒で窒素酸化物の分解を行う脱硝システムにおける尿素の分解反応に伴うパラメータの時間変化を算出するプログラムであって、尿素に関する尿素パラメータの初期値として前記尿素水の液滴温度、液滴径、液滴速度及び尿素濃度の設定を受け付けるステップ1と、前記排ガスに関する排ガスパラメータとして前記排ガスの流速及び温度の設定を受け付けるステップ2と、前記尿素パラメータと前記排ガスパラメータを用いて前記排ガスへの添加後の時間の経過に伴う前記尿素水の前記液滴径の変化と前記液滴温度の変化とを液滴の時間変化を求めるSpaldingの式に基づいて算出するステップ3と、水分の蒸発時による前記尿素水の前記尿素濃度の変化を前記液滴径の変化と前記液滴温度の変化に基づいて算出するステップ4と、前記尿素濃度と等価である前記尿素水の水分が、前記液滴内の前記尿素が分解反応を起こし始める前記液滴内の水分の下限値である水分閾値以下となったかを判定するステップ5と、前記脱硝触媒の有無による反応速度定数を求める熱分解に伴うイソシアン酸とアンモニアを生成するYimの実験式に基づいて前記尿素濃度の時間変化を求めるステップ6と、前記尿素濃度が、前記尿素の分解反応の演算を終了する前記尿素濃度の下限値である濃度閾値以下となったかを判定するステップ7と、前記ステップ3、前記ステップ4及び前記ステップ6の少なくとも1つにおける算出結果を出力するステップ8と、を備えることを特徴とする。

【0012】

また、前記ステップ6における前記尿素の熱分解反応では、尿素濃度とイソシアン酸濃度とアンモニア濃度を算出することが好ましい。

【0013】

また、前記ステップ8は、前記時間に対する前記液滴径、前記液滴温度、前記尿素濃度、前記イソシアン酸濃度、及び前記アンモニア濃度の少なくとも1つを出力することが好ましい。

## 【発明の効果】

【0014】

本発明の脱硝システム用尿素水分解解析プログラムでは、尿素の分解反応に伴うパラメータの時間変化を正確に予測することが可能となる。これによって、脱硝触媒の劣化又は再生を予測する計算において還元剤として尿素水を用いる場合、触媒での脱硝反応の前までに尿素水からアンモニア( $\text{NH}_3$ )がどのように生成され、想定している脱硝反応がど

のように行われるかを正確に予測することが可能となる。さらに、尿素に関するパラメータや排ガスに関するパラメータが変わった場合、どのような条件でアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）の供給量を満たせるかを予測することで、触媒容量や噴射ノズルの設置等を決定することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施の形態におけるコンピュータシステムの構成例を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態における脱硝システム用尿素水分解解析処理のフローチャートを示す図である。

【図3】本発明の実施の形態における蒸発による液滴径の変化を示す図である。

10

【図4】本発明の実施の形態における蒸発による液滴内の温度の変化を示す図である。

【図5】本発明の実施の形態における尿素水濃度による液滴寿命の変化を示す図である。

【図6】本発明の実施の形態における液滴速度の時間変化を示す図である。

【図7】本発明の実施の形態における還元剤による触媒性能及び劣化性能の比較を示す図である。

【図8】本発明の実施の形態における尿素の分解割合による脱硝性能の変化を示す図である。

【図9】本発明の実施の形態における尿素熱分解割合変更時の触媒中の $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$ 濃度の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0016】

<脱硝システム用尿素水分解解析処理>

本発明の実施の形態における脱硝システム用尿素水分解解析処理は、コンピュータシステム100を用いて実行される。コンピュータシステム100は、図1に示すように、処理部10、記憶部12、入力部14及び出力部16を含んで構成される。

【0017】

処理部10は、CPU等で構成され、記憶部12に予め記憶された脱硝システム用尿素水分解解析プログラムを実行することにより脱硝システム用尿素水分解解析処理の演算を行う。記憶部12は、脱硝システム用尿素水分解解析プログラム及びそれに関する各種パラメータを格納及び保持する。記憶部12は、半導体メモリ、ハードディスク等の記憶装置を含んで構成され、処理部10から読み出し及び書き込み可能とされる。入力部14は、脱硝システム用尿素水分解解析処理に必要なデータ等を入力するために用いられる。入力部14は、キーボード、ポインティングデバイス等の入力装置を含んで構成される。出力部16は、入力部14から入力されたデータの表示、脱硝システム用尿素水分解解析処理で得られる中間処理結果や最終処理結果の表示等を行う。出力部16は、ディスプレイ、プリンタ等の出力装置を含んで構成される。

30

【0018】

以下、本発明の実施の形態における脱硝システム用尿素水分解解析処理について説明する。脱硝システム用尿素水分解解析処理は、処理部10によって記憶部12に記憶されている脱硝システム用尿素水分解解析プログラムを実行することによって、図2に示すフローチャートに沿って行われる。

40

【0019】

なお、脱硝システム用尿素水分解解析処理は以下の前提条件下において行われる。（前提1）尿素水液滴の周りにはガスは、排気ガスではなく、空気である。（前提2）尿素水液滴から発生するのは水のみである。（前提3）尿素水液滴は、周囲にある空気と直接情報（物理量：質量、熱）のやり取りをせず、「フィルム」と称する中間体が尿素水と空気を仲介するものとする。

【0020】

ステップS10では、脱硝システム用尿素水分解解析処理で使用される定数の設定が行

50

われる。処理部 10 は、入力部 14 から定数の入力を受け、記憶部 12 に記憶させる。ここで入力される定数は、水及び空気的气体定数、水の臨界定数、水、空気、尿素の分子量等が挙げられる。

【0021】

ステップ S12 では、尿素（尿素水）に関するパラメータについて初期設定が行われる。処理部 10 は、入力部 14 からパラメータの入力を受け、記憶部 12 に記憶させる。ここで、尿素に関するパラメータは、液滴温度  $T_p$ 、液滴直径  $d_p$ 、液滴速度  $u_p$ 、尿素水滴内尿素濃度  $W_t$ （尿素水 1 kg あたりの尿素質量）が挙げられる。これら尿素（尿素水）のパラメータ設定は、尿素的含有形態、供給方法、パラメータの表現方法等により各種のパラメータや組み合わせがあり得る。

10

【0022】

また、処理部 10 は、これらの設定値から尿素水滴内の尿素モル  $n$ 、水モル数  $N$  の比  $n/N$  を式(1)により、尿素水密度  $\rho_d$  を式(2)により、尿素水滴質量  $m$  を式(3)、尿素水滴内尿素及び水質量を式(4)により算出する。ただし、 $f_1$  は、尿素水滴温度及び  $n/N$  を引数として実験結果から多項式にて尿素水密度  $\rho_d$  を算出する関数である。

【数1】

$$\begin{aligned} n/N &= (\text{尿素水滴内尿素質量} / \text{尿素分子量}) / (\text{尿素水滴内水質量} / \text{水分子量}) \\ &= (W_t / (1 - W_t)) \times (\text{水分子量} / \text{尿素分子量}) \cdots (1) \end{aligned}$$

【数2】

$$\rho_d = f_1 (\text{尿素水滴温度}, n/N) \cdots (2)$$

【数3】

$$m = \rho_d (\pi/6) d_p^3 \cdots (3)$$

【数4】

$$\text{尿素水滴内尿素質量} = W_t \times m \quad (\text{前提2より一定値})$$

$$\text{尿素水滴内水質量} = m - (\text{尿素水滴内尿素質量}) \cdots (4)$$

30

【0023】

ステップ S14 では、排ガスに関するパラメータについて設定が行われる。処理部 10 は、入力部 14 から定数の入力を受け、記憶部 12 に記憶させる。ここで入力される排ガスに関するパラメータは、排ガスはほぼ空気に近いものと考えて、空気の流速  $u_a$ 、温度  $T$ 、圧力  $P$  等が挙げられる。これら、排ガスのパラメータ設定は、排ガスそのものの流速を用いたり、過渡的な温度も考慮したりすることも可能である。また、パラメータの表現方法やパラメータの組み合わせは各種の方法があり得る。

40

【0024】

ステップ S16 では、現時刻  $t$  における各種の物性値が算出される。以下の処理は、時刻  $t$  をステップ  $t$  毎に進めながら、各時刻  $t$  における物性値を算出することによって行われる。まず、処理部 10 は、時刻  $t$  に対して、式(1)に基づいて  $n/N$  を算出する。次に、フィルム内の水の温度、質量分率は以下の 1/3 ルールに従うと仮定して、フィルム内の温度  $T_f$  を算出する。

【数5】

$$T_f = T_p + \frac{1}{3}(T_\infty - T_p) \dots (5)$$

【0025】

フィルム内の空気の比熱  $C_{p\_air}$ 、粘性係数  $\mu_{air}$ 、熱伝導率  $\lambda_{air}$ 、密度  $\rho_{air}$  を算出する。ここで、関数  $f_2$ 、 $f_3$ 、 $f_4$  は、実験結果から得られたフィルム内の温度  $T_f$  を引数とする多項式の関数である。

【数6】

10

比熱  $C_{p\_air} = f_2$  (フィルム内温度  $T_f$ )

粘性係数  $\mu_{air} = f_3$  (フィルム内温度  $T_f$ )

熱伝導率  $\lambda_{air} = f_4$  (フィルム内温度  $T_f$ )

密度  $\rho_{air} = (\text{周囲空気圧力 } P) / (\text{空気ガス定数} \times \text{フィルム内温度 } T_f) \dots (6)$

【0026】

また、フィルム内の水(気体)の比熱  $C_{p\_H_2O}$ 、粘性係数  $\mu_{H_2O}$ 、熱伝導率  $\lambda_{H_2O}$ 、密度  $\rho_{H_2O}$  を算出する。ここで、関数  $f_5$ 、 $f_6$ 、 $f_7$  は、実験結果から得られたフィルム内の温度  $T_f$  を引数とする多項式の関数である。

20

【数7】

比熱  $C_{p\_H_2O} = f_5$  (フィルム内温度  $T_f$ )

粘性係数  $\mu_{H_2O} = f_6$  (フィルム内温度  $T_f$ )

熱伝導率  $\lambda_{H_2O} = f_7$  (フィルム内温度  $T_f$ )

密度  $\rho_{H_2O} = (\text{周囲空気圧力 } P) / (\text{空気ガス定数} \times \text{フィルム内温度 } T_f) \dots (7)$

【0027】

次に、水と空気の拡散係数  $D$  [ $m^2/s$ ] を算出する。水と窒素の拡散係数  $D_0 = 0.222 \times 10^{-4} m^2/s$  ( $P_0 = 0.1 MPa$ 、 $T_0 = 273.15 K$ ) から、式(8)で温度と圧力の関数として算出する。ここで、温度  $T$  はフィルム内温度  $T_f$  と等しく設定する。 $m$  は定数であり、 $1.75$  とした。

【数8】

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^m \frac{P_0}{P} \dots (8)$$

【0028】

水蒸発潜熱  $H_L$  を算出する。水の蒸発潜熱  $H_L$  [ $J/kg$ ] はワトソン(Watson)の式(9)により算出することができる。ここで、 $C$  は  $1 atm$ 、 $373.15 K$  での蒸発潜熱  $2.256 J/kg$  から  $C = 3.128 \times 10^6$  とする。 $T_c$  は水の臨界温度 [ $K$ ] である。温度  $T$  は、尿素水液滴温度  $T_p$  と等しいとする。

【数 9】

$$H_L = C \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.38} \dots (9)$$

【0029】

尿素水蒸気圧  $p_u$  を式 (10), (11), (12) から算出する。A, B, C, D は定数であり、それぞれ -7.76451, 1.45838, -2.77580, -1.23303、 $P_c$  は水の臨界圧力である。上記のように、 $n$  は液滴内の尿素モル数、 $N$  は液滴内の水モル数である。 $p_w$  は水の蒸気圧であり、ワンガー (Wanger) の式で表される。

10

【数 10】

$$p_u = p_w \frac{1}{10^{\frac{n}{3.2N}}} \dots (10)$$

【数 11】

$$\ln \frac{p_w}{P_c} = \frac{Ax + Bx^{1.5} + Cx^3 + Dx^6}{1-x} \dots (11)$$

【数 12】

$$x = 1 - \frac{T}{T_c} \dots (12)$$

【0030】

次に、尿素水密度  $\rho_d$  を算出する。ここで、 $f_8$  は、尿素水液滴温度及び  $n/N$  の関数である。

30

【数 13】

$$\rho_d = f_8 (\text{尿素水液滴温度}, n/N) \dots (13)$$

【0031】

尿素水 (液体) の比熱  $C_{pu}$  を式 (14) により算出する。 $D_u$  は希釈度 (溶質 1 mol に対する水のモル数 =  $N/n$ )、 $M_u$  は尿素の分子量である。但し、実測値が  $D_u = 5.5$  までしかないため、 $D_u < 5.5$  では  $D_u = 5.5$  の時の値を用いる。尿素水の密度は、計測値から温度と  $n/N$  の関数として求めた。

【数 14】

$$C_{pu} = \frac{18D_u}{18D_u + M_u} C_{pw} \dots (14)$$

40

【0032】

なお、水 (液体) の比熱  $C_{pw}$  は式 (15) によって算出した。ここで、 $f_9$  は、液滴温度  $T_p$  を引数とする多項式の関数である。

【数 1 5】

$$C_{p,w} = f_9 \text{ (液滴温度 } T_p) \cdots (15)$$

【0033】

フィルム内の質量分率  $Y_{wf}$  は式 (16) により算出される。ここで、尿素水蒸気圧  $p_u$  は式 (10) で算出された値を用いる。また、周囲空気中の水の質量分率  $Y_w$  は 0 とする。また、液滴表面の水の質量分率  $Y_{ws}$  は以下の式で算出される値とする。

【数 1 6】

$$Y_{wf} = Y_{ws} + \frac{1}{3}(Y_{w\infty} - Y_{ws}) \cdots (16)$$

$$Y_{ws} = (p_u \times \text{水分子量}) / ((P - p_u) \times \text{空気分子量} + p_u \times \text{水分子量})$$

【0034】

トランスファ数  $B_M$  は式 (17) により算出される。トランスファ数  $B_M$  は、後述の尿素水からの水の蒸発過程の算出処理に用いられる。

【数 1 7】

$$B_M = \frac{Y_{ws} - Y_{w\infty}}{1 - Y_{ws}} \cdots (17)$$

【0035】

また、気液相対速度  $U_{rel}$  を式 (18) から算出する。気液相対速度  $U_{rel}$  は、液滴の運動を運動方程式から求める際に用いられる。ここで、気液相対速度  $U_{rel}$  は、空気の速度  $u_a$  と液滴の速度  $u_p$  との差で表される。

【数 1 8】

$$U_{rel} = u_a - u_p \cdots (18)$$

【0036】

フィルム内の混合ガス (水 + 空気) の粘性係数  $\mu_f$ 、熱伝導率  $\lambda_f$ 、比熱  $C_{pf}$  及び密度  $\rho_f$  を式 (19), (20), (21), (22) から算出する。フィルム内は水と空気の混合ガスになるため、粘性係数  $\mu_f$ 、熱伝導率  $\lambda_f$ 、比熱  $C_{pf}$  及び密度  $\rho_f$  は成分を考慮した物性値を用いる。粘性係数  $\mu_f$  は、ウィルキー (Wilke) の式により算出される。熱伝導率は、ワシルジェワ (Wassiljewa) の式により算出される。

【数 1 9】

$$\mu_f = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \sum_{j \neq i} \phi_{ij} \frac{X_j}{X_i}} \cdots (19)$$

【数 2 0】

$$\lambda_f = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{1 + \sum_{j \neq i} \psi_{ij} \frac{X_j}{X_i}} \cdots (20)$$



## 【数 2 1】

$$C_{pf} = \sum_i Y_i C_{pi} \cdots (21)$$

## 【数 2 2】

$$\rho_f = \frac{P}{T_f \sum_i Y_i R_i} \cdots (22)$$

## 【0037】

ここで、フィルムは水と空気のみによって構成されているとして、添字 1 が水、添字 2 が空気とすると式 (19) の  $\phi_{ij}$  は  $\phi_{12}$ ,  $\phi_{21}$  のみとなり、以下の式で算出される。

## 【数 2 3】

$$\phi_{ij} = \frac{\left\{ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right\}^2}{2\sqrt{2} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}} \cdots (23)$$

$\phi_{12} = (1 + (\mu_{H_2O} / \mu_{air})^{1/2} (\text{空気分子量} / \text{水分子量})^{1/4})^2 / (2 \times 2^{1/2} (1 + \text{空気分子量} / \text{水分子量})^{1/2})$

$\phi_{21} = (1 + (\mu_{air} / \mu_{H_2O})^{1/2} (\text{水分子量} / \text{空気分子量})^{1/4})^2 / (2 \times 2^{1/2} (1 + \text{水分子量} / \text{空気分子量})^{1/2})$

## 【0038】

また、フィルム内のモル分率の比  $X_2 / X_1$ ,  $X_1 / X_2$  は以下の式 (24) で表される。

## 【数 2 4】

$$X_2 / X_1 = (\text{空気モル数} / (\text{空気モル数} + \text{水モル数}) / (\text{水モル数} / (\text{空気モル数} + \text{水モル数})) = (\text{水分子量} / \text{空気分子量}) \times ((1 / Y_{wf}) - 1)$$

$$X_1 / X_2 = 1 / (X_2 / X_1) \cdots (24)$$

## 【0039】

式 (23) 及び (24) から式 (19) は以下の式 (25) のように書き替えられる。

## 【数 2 5】

$$\mu_f = (\mu_{H_2O} / (1 + (X_2 / X_1) \phi_{12})) + (\mu_{air} / (1 + (X_1 / X_2) \phi_{21})) \cdots (25)$$

## 【0040】

また、式 (20) における  $\mu_{ij}$  は、添字 1 が水、添字 2 が空気とすると式 (26) のようにリンゼイ - ブロンリィ (Lindsay - Bromley) の式で表される。 $C_i$  はサザーランド (Sutherland) 定数、 $C_{ij}$  は混合気体のサザーランド (Sutherland) 定数、 $X_i$  はモル分率である。本研究の場合、考慮する成分は空気と水であるため、サザーランド (Sutherland) 定数はそれぞれ 102, 659 とする。

## 【数 2 6】

$$\psi_{ij} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left\{ \frac{\mu_i}{\mu_j} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \frac{1 + C_i/T}{1 + C_j/T} \right\}^{1/2} \right]^2 \left[ \frac{1 + C_{ij}/T}{1 + C_i/T} \right] \dots (26)$$

$$C_{ij} = 0.733 \sqrt{C_i C_j}$$

ここで、 $\psi_{ij}$  は  $\psi_{12}$ 、 $\psi_{21}$  のみとなり、以下の式で算出される。

$$\psi_{12} = (1/4) \left( 1 + \left( \frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{air}} \left( \frac{\text{空気分子量}}{\text{水分子量}} \right)^{3/4} \frac{1 + C_1/T_1}{1 + C_2/T_2} \right)^{1/2} \right)^2 \frac{1 + C_{12}/T_{12}}{1 + C_1/T_1} \quad (27)$$

$$\psi_{21} = (1/4) \left( 1 + \left( \frac{\mu_{air}}{\mu_{H_2O}} \left( \frac{\text{水分子量}}{\text{空気分子量}} \right)^{3/4} \frac{1 + C_2/T_2}{1 + C_1/T_1} \right)^{1/2} \right)^2 \frac{1 + C_{21}/T_{21}}{1 + C_2/T_2}$$

## 【0041】

式(26)から式(20)は以下の式(27)のように書き替えられる。

## 【数 2 7】

$$\lambda_f = (\lambda_{H_2O} / (1 + (X_2/X_1) \Psi_{12})) + (\lambda_{air} / (1 + (X_1/X_2) \Psi_{21})) \dots (27)$$

## 【0042】

また、比熱  $C_{p,f}$  及び密度  $\rho_f$  は式(28)、(29)として書き替えられる。

## 【数 2 8】

$$C_{p,f} = Y_{w1} C_{p,H_2O} + (1 - Y_{w1}) C_{p,air} \dots (28)$$

## 【数 2 9】

$$\rho_f = P (\text{周囲空気圧力}) / (Y_{w1} \times \text{水ガス定数} + (1 - Y_{w1}) \times \text{空気ガス定数}) \times T_f \dots (29)$$

## 【0043】

さらに、無次元数である以下の値を算出する。

## 【数 3 0】

$$Re_d = \rho_f U_{rel} d_p / \mu_f$$

$$Sh_0 = 2.0 + 0.6 Re_d^{1/2} \times ((\mu_f / \rho_f) / D_f)^{1/3}$$

$$Nu_0 = 2.0 + 0.6 Re_d^{1/2} \times ((\mu_f C_{p,f} / \lambda_f) / D_f)^{1/3} \dots (30)$$

## 【0044】

これらの値を用いて、抗力係数  $C_D$  を算出する。

## 【数 3 1】

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_d} \left( 1.0 + \frac{Re_d^{2/3}}{6} \right) & Re_d \leq 1000 \\ 0.424 & Re_d > 1000 \end{cases} \dots (31)$$

## 【0045】

ステップ S18 では、現時刻  $t$  における蒸発による液滴の直径の変化と液滴の温度の変化が算出される。処理部 10 は、上記において算出された値を用いて Spalding の式(32)の関係から液滴の直径の変化を算出する。

10

20

30

40

50

## 【数 3 2】

$$\frac{dm}{dt} = \pi d_p (\rho D)_f Sh_0 \ln(1 + B_M)$$

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{6\lambda_f Nu_0}{\rho_d d_p^2 C_{pd}} (T_\infty - T_p) \frac{\ln(1 + B_M)}{B_M} + \frac{3}{d_p C_{pd}} H_L \frac{dd_p}{dt}$$

$$B_M = \frac{Y_{Ws} - Y_{W\infty}}{1 - Y_{Ws}} \dots (32)$$

## 【0046】

式(32)を変形すると式(33)として書き替えることができる。ここで、拡散係数  $D_f$  は式(8)、フィルム内の混合ガス密度  $\rho_f$  は式(22)で表されるものとし、微小時間での温度変化は0とする。なお、液滴の直径の変化の算出は、液滴の半径に基づくものであってもよく、また、Spaldingの式(32)に限定されるものでなく、パラメータの設定や表現方法、簡略式や厳密式等、各種の式に基づくことができる。

20

## 【数 3 3】

$$m = \rho_d (\pi/6) d_p^3$$

$$dm/dt = \rho_d (\pi/2) d_p^2 \cdot dd_p/dt$$

$$dd_p/dt = 1/(\rho_d (\pi/2) d_p^2) dm/dt = 2 \times (\rho_f D_f) / (\rho_d d_p) Sh_0 \ln(1 + B_M) \dots (33)$$

## 【0047】

また、液滴の温度  $T_p$  の変化は式(34)で算出される。なお、液滴の温度  $T_p$  の変化の算出は、この式(34)に限定されるものでなく、パラメータの設定や表現方法、簡略式や厳密式等、各種の式に基づくことができる。

30

## 【数 3 4】

$$dT_p/dt = 6\lambda_f Nu_0 / (\rho_d d_p^2 C_{pu}) (T_\infty - T_p) \ln(1 + B_M) / B_M + (3 / (d_p C_{pu})) H_L dd_p/dt$$

$$\dots (34)$$

## 【0048】

ステップS20では、蒸発による液滴内の尿素濃度が算出される。処理部10は、上記ステップS18で算出された液滴の直径の変化  $dd_p/dt$  を式(33)により  $dm/dt$  に変更する。これらから、時刻のステップ  $t$  後の液滴質量は式(35)で算出することができる。

40

## 【数 3 5】

$$(\text{ステップ } \Delta t \text{ 後の液滴質量}) m = (\text{現在の液滴質量}) m - (dm/dt) \Delta t$$

$$\dots (35)$$

## 【0049】

この質量変化は前提2より水の蒸発のみで生じているものとし、式(36)で尿素水の濃度  $W_t$  を算出する。なお、尿素濃度の算出は、式(36)に限定されるものでなく、パラメータの設定や表現方法、また、補正係数を掛ける等による各種の式に基づくことがで

50

きる。

【数 3 6】

$$W_t = (\text{尿素水液滴内尿素質量}) / (\text{尿素水液滴質量}) \\ = (\text{尿素水液滴内尿素質量}) / (\Delta t \text{ 後の液滴質量}) m \dots (36)$$

【0050】

ステップ S 2 2 では、液滴速度が算出される。処理部 1 0 は、式 ( 3 7 ) から液滴の速度  $u_p$  を更新する。ここで、雰囲気速度  $u_a$ 、相対速度  $U_{rel}$ 、抗力係数  $C_D$  を適用しており、抗力係数  $C_D$  はレイノルズ数  $Re_d$  に応じて式 ( 3 1 ) により算出して用いている。

10

【数 3 7】

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{3\rho_f(u_a - u_p)U_{rel}C_D}{4\rho_d d_p} \dots (37)$$

【0051】

ステップ S 2 4 では、液滴内の水分が所定の基準値である水分閾値  $MIN1$  以下となったか否かが判定される。水分閾値  $MIN1$  は、液滴内の水分が減って、液滴内の尿素が分解反応を起こし始める液滴内の水分の下限値である。液滴内の水分が水分閾値  $MIN1$  以下である場合にはステップ S 2 6 へ処理を移行させ、そうでない場合には時刻  $t$  をステップ  $t$  だけ進めてステップ S 1 6 から処理を繰り返す。なお、水分が水分閾値以下となったか否かの判定は、例えば尿素濃度をもっても等価に判定できるものであり、実態として尿素の分解反応の開始が推定できる他の方法を含めることができる。

20

【0052】

ステップ S 2 6 では、排ガス配管内を流れている空気に含まれている尿素、イソシアン酸、水及びアンモニアの空間内の濃度の初期値を設定する。処理部 1 0 は、入力部 1 4 から尿素濃度  $C_u$ 、イソシアン酸  $C_{HNCO}$ 、水  $C_{H_2O}$  及びアンモニア  $C_{NH_3}$  の初期値を受け、記憶部 1 2 に記憶させる。

30

【0053】

ステップ S 2 8 では、尿素の減少量、イソシアン酸の生成量及びアンモニアの生成量が算出される。SCR の還元剤に用いられている尿素水はアンモニア ( $NH_3$ ) に分解されて一酸化窒素 ( $NO$ ) 又は二酸化窒素 ( $NO_2$ ) と触媒上で反応するが、尿素水からアンモニア ( $NH_3$ ) の生成は総括反応では化学式 ( 2 ) のように示される。

【化 2】

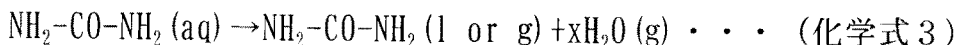


【0054】

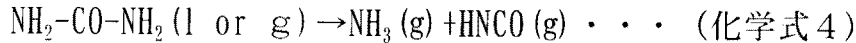
ここで、 $aq$  は水溶液を表している。この反応は化学式 ( 3 ) ~ 化学式 ( 5 ) で表される尿素水 ( 液滴 ) から水の蒸発、尿素の熱分解及びイソシアン酸の加水分解の 3 つの現象に分けられることが知られている。ここで、 $l$  は液体、 $g$  は気体を表している。なお、イソシアン酸 ( $HNCO$ ) は気相では安定な物質であり、式 ( 5 ) の加水分解は触媒表面で起こる反応であると考えられている。

40

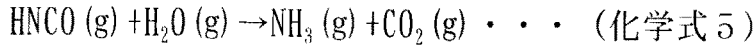
【化 3】



## 【化 4】



## 【化 5】



## 【0055】

処理部 10 は、式 (38), (39), (40) により尿素の減少量、イソシアン酸の生成量及びアンモニアの生成量を求める。本実施の形態では、化学式 (3) ~ (5) で示されている尿素水の分解過程は、以下のような条件下で進行していくとする。(条件 1) 尿素の熱分解は Yim の式に従いイソシアン酸とアンモニア (NH<sub>3</sub>) を生成する。なお、熱分解は触媒中でも起こる。(条件 2) イソシアン酸の加水分解は Yim の式に従い、触媒表面上でのみ反応する。

## 【数 38】

$$\frac{dC_u}{dt} = -k_1 C_u \cdots (38)$$

## 【数 39】

$$\frac{dC_{\text{HNCO}}}{dt} = k_1 C_u - k_2 C_{\text{HNCO}} C_{\text{H}_2\text{O}} \cdots (39)$$

## 【数 40】

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 C_u + k_2 C_{\text{HNCO}} C_{\text{H}_2\text{O}} \cdots (40)$$

## 【0056】

ただし、 $k_1$ ,  $k_2$  は反応速度定数 [1/s] である。Yim らは、触媒の有無による  $k_1$  と  $k_2$  を求めているが、ここでは  $k_1$  には触媒なしでの、 $k_2$  には触媒有りでの結果を用いる。 $k_1$  に関しては触媒の有無による差がほとんどなかったことから、触媒中でも触媒なしでの式 (41), (42) を用いる。ここで  $R = 1.986 \text{ kcal/kmol K}$  とする。なお、式 (41), (42) は CuZSM5 触媒の結果であり、今回対象としている V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 系触媒の結果ではないが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 系触媒での活性化エネルギーとほとんど変わらないことから、本実施の形態では式 (41), (42) を採用した。なお、式 (41), (42) を用いずに、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 系触媒の結果を用いることもできる。また、尿素の熱分解反応を求める方法は、Yim の実験式や反応モデルに限定されるものでなく、パラメータの設定や表現方法を変えた式、簡略式や厳密式等、各種の式や各種の反応モデルに基づくことができる。

## 【数 41】

$$k_1 = 4.9 \times 10^3 \exp(-5505/RT) \cdots (41)$$

【数 4 2】

$$k_2 = 3.1 \times 10^4 \alpha \exp(-3780 / RT) \dots (42)$$

$$\alpha = 1.0 / 0.02$$

【0057】

ステップ S 3 0 では、尿素濃度  $C_u$  が所定の基準値である濃度閾値  $M I N 2$  以下となったか否かが判定される。濃度閾値  $M I N 2$  は、尿素の分解反応の演算を終了する尿素濃度  $C_u$  の下限値である。尿素濃度  $C_u$  が濃度閾値  $M I N 2$  以下である場合にはステップ S 3 2 へ処理を移行させ、そうでない場合には時刻  $t$  をステップ  $t$  だけ進めてステップ S 2 8 の処理を繰り返す。なお、尿素濃度が濃度閾値以下となった否かの判定は、例えば含水量をもっても等価に判定できるものであり、実態として尿素の分解反応の進行度が推定できる他の方法を含めることができる。

【0058】

ステップ S 3 2 では、上記の脱硝システム用尿素水分解解析処理によって得られた結果が出力される。処理部 1 0 は、時刻  $t$  に対する液滴径  $d_p$ 、温度  $T_p$ 、尿素水の濃度  $W_t$ 、尿素濃度  $C_u$ 、イソシアン酸  $C_{H N C O}$ 、水  $C_{H 2 O}$  及びアンモニア  $C_{N H 3}$  等の変化を出力部 1 4 に出力させる。なお、処理結果の出力は、上記したものに限定されるものでもなく、また、処理途中の結果の出力を含めてもよく、出力の形式も各種の方法を採り得る。

【0059】

<脱硝システム用尿素水分解解析処理の評価>

まず、単一の尿素水液滴の蒸発過程について評価した。ノズルから噴射された尿素水が液体のまま、直接触媒もしくは管壁面に衝突することはできる限り避けたい。そのために、尿素水の蒸発過程における液滴噴射速度、初期液滴径、雰囲気温度の蒸発速度に与える影響を単一液滴で検討した。

【0060】

単一液滴は実際の噴霧と比べて液滴間の干渉が考慮されないため、液滴の蒸発速度は速くなることが考えられる。しかし実際の噴霧の場合には噴射ノズルの種類や噴射量によって液滴間の干渉度合いが変わってしまうため、ここでは一次的な検討として各条件の影響を抽出しやすい単一液滴にて計算を行った。

【0061】

図 3 に雰囲気温度を 2 0 0、3 0 0、4 0 0、液滴径を 5 0、1 0 0、2 0 0  $\mu m$ 、速度を 1 0、5 0、1 0 0  $m / s$  と変更した時の液滴径の時間変化を示す。雰囲気速度は触媒の空塔速度 (  $S V$  ) が 1 1 0 0  $h^{-1}$  で、直径 4 0  $c m$  の円管をガスが通過する時の速度とし、尿素水濃度は 4 0  $w t \%$ 、計算期間は液滴温度が 1 0 0 になるまでとしている。液滴噴射方向は雰囲気の流れ方向と等しくした。

【0062】

図 3 から、雰囲気温度が低く、液滴径が大きく、噴射速度が遅い方が、液滴寿命が長くなることが確認された。尿素水の蒸発は、液滴径によって雰囲気温度の影響が異なり、小液滴径では温度による蒸発時間の变化を小さくすることができるといえる。それに対して噴射速度の影響は大きくなかった。雰囲気温度はエンジンの種類や運転負荷によって決められてしまうため、排気管内への尿素水噴射が制御できるパラメータは尿素水の噴射速度と液滴径になる。そのため液滴径を小さくすることが、液滴の管内での滞留時間を小さくし、噴射ノズルと触媒の距離を短縮するのに有効であるといえる。また、エンジンの運転条件の影響も小さくできることがわかる。

【0063】

図 4 は、図 3 の条件時の尿素水液滴温度変化を示す。どの条件でも時間が経過して、液滴径が小さくなり、液滴内の尿素濃度が大きくなると液滴温度が急激に上昇した。これは

、尿素水の飽和蒸気圧の影響であると考えられる。

【0064】

飽和蒸気圧は、式(10)に示されるように液滴内の尿素濃度が上昇すると低下するため、蒸発が進むと蒸発速度は減少していく。そこで尿素濃度の影響を調べるため、図5に雰囲気温度200、300での尿素濃度を変更した時の液滴寿命の変化を示す。

【0065】

寿命は液滴から水が蒸発するまでの時間とし、初期液滴径は100 $\mu\text{m}$ である。尿素濃度の増加によって、液滴寿命は短くなる。これは蒸発すべき液滴内の水分量が減少しているからであると考えられる。寿命に対する濃度の効果はほぼ直線的であるが、濃度が高くなると図5に見られる一定温度で保持される時間が短くなり、液滴温度の上昇速度が上がるため、蒸発速度が低下し寿命の減少は若干緩和される。また、液滴寿命に与える雰囲気温度の影響は尿素濃度の増加によって小さくなる。

【0066】

雰囲気温度が400の時の尿素水蒸発中の液滴速度の時間変化を図6に示す。初期液滴径によって液滴速度が雰囲気速度と一致する時間は異なっていたが、噴射初期速度が変更されても液滴が雰囲気速度に収束するまでの時間はほとんど変わらなかった。また本条件では、蒸発速度より液滴と雰囲気との運動量交換の速度の方が速く、蒸発時間の約半分は雰囲気に流されながら蒸発していることがわかった。

【0067】

次に、触媒での分解過程および性能劣化について確認した。尿素水が完全に蒸発して化学式(4)の反応が終了した状態で、全て触媒中で尿素が熱分解、イソシアン酸が加水分解する時の雰囲気温度による脱硝率の変化を調べた。図7にアンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスを導入した時と比較した結果を示す。空塔速度(SV)は11000 $\text{h}^{-1}$ とした。

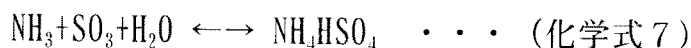
【0068】

温度が低下するに従って脱硝率は減少したが、還元剤による違いはほとんど現れなかった。このことは、触媒の尿素の熱・加水分解速度が脱硝反応速度よりも速く、脱硝時に還元剤としてアンモニア( $\text{NH}_3$ )を用意できていることを示していると考えられる。これより、尿素水を用いる時には、尿素水が触媒に導入される前に液滴を蒸発させ尿素と水を分離しておけば良いことがわかる。また、触媒性能を化学式(6)及び(7)の酸性硫酸の生成によって劣化させるために、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )を800ppm含むガスにて8時間運転した時の性能劣化による脱硝率低下への影響も併せて示している。

【化6】



【化7】



【0069】

温度が低いほど脱硝率は低くなり、性能劣化する割合も大きくなっていった。本条件では300以下になると性能劣化を生じることがわかった。劣化時の結果から、劣化しない条件より還元剤による違いは現れているが、劣化特性に与える還元剤の影響は小さいと考えられる。

【0070】

式(38)~(40)に示されるように、尿素の分解過程については一次反応を仮定しており、反応は触媒内での滞留時間に依存している。そこで、空塔速度(SV)を25000 $\text{h}^{-1}$ としてより反応時間の短い条件での尿素の分解による影響を調べた。二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )は導入せず、脱硝性能のみを比較した結果を図8に示す。

【0071】

10

20

30

40

50

触媒に導入される還元剤は、導入前に雰囲気中での尿素の熱分解が完全に終了している条件 ( $C_{NH_3O}$ ,  $C_{HNCOO} = 300 \text{ ppm}$ ) から熱分解が全く行われていない条件 ( $C_{UO} = 300 \text{ ppm}$ ) までの熱分解の割合を変えた4条件で行った。比較のため、アンモニア ( $NH_3$ ) ガス ( $C_{NH_3O} = 600 \text{ ppm}$ ) での結果を併せて示す。

【0072】

アンモニア ( $NH_3$ ) ガスを導入した場合とそうでない場合において脱硝率がほとんど変わらないことから、空塔速度 ( $SV$ ) が  $25000 \text{ h}^{-1}$  になっても触媒には十分な尿素分解能力があることがわかった。温度が低下すると、尿素を分解する能力も低下するため脱硝率に差異が生じているが、その影響は大きくなかった。なお、脱硝率は空塔速度 ( $SV$ ) が大きくなったことから、図7の  $11000 \text{ h}^{-1}$  での結果と比べて低下した。 10

【0073】

触媒中でのアンモニア ( $NH_3$ ) の生成過程を調べるため、触媒へ導入される尿素の熱分解割合を図7の条件と同様に変更した時の雰囲気ガス流れ方向の触媒中アンモニア ( $NH_3$ )、一酸化窒素 ( $NO$ ) 濃度の変化を図9に示す。計算条件は触媒性能が劣化した二酸化硫黄 ( $SO_2$ ) を  $800 \text{ ppm}$ 、雰囲気温度を  $200$  とした。

【0074】

触媒入口で尿素の熱分解が完全に終了していない場合には、熱・加水分解過程により、触媒中でアンモニア ( $NH_3$ ) を生成しながら脱硝を行っているため、触媒入口側のアンモニア ( $NH_3$ ) 濃度は小さくなった。触媒導入前に熱分解が行えておらず、全て尿素として触媒に導入された場合でも触媒を約6割通過して以降、触媒出口までアンモニア ( $NH_3$ ) 濃度はアンモニア ( $NH_3$ ) ガスの結果と一致した。それに対して一酸化窒素 ( $NO$ ) 濃度はほとんど変化しない。これは各位置で必要なアンモニア ( $NH_3$ ) が存在し、脱硝反応が行えていることを示していると考えられる。 20

【産業上の利用可能性】

【0075】

以上の実施形態は、船用ディーゼルエンジンのみならず、還元剤として尿素水を用いた他の内燃機関の脱硝触媒システムにも適用することができる。

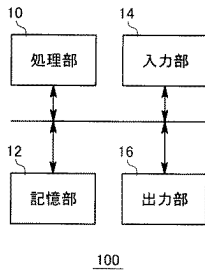
【符号の説明】

【0076】

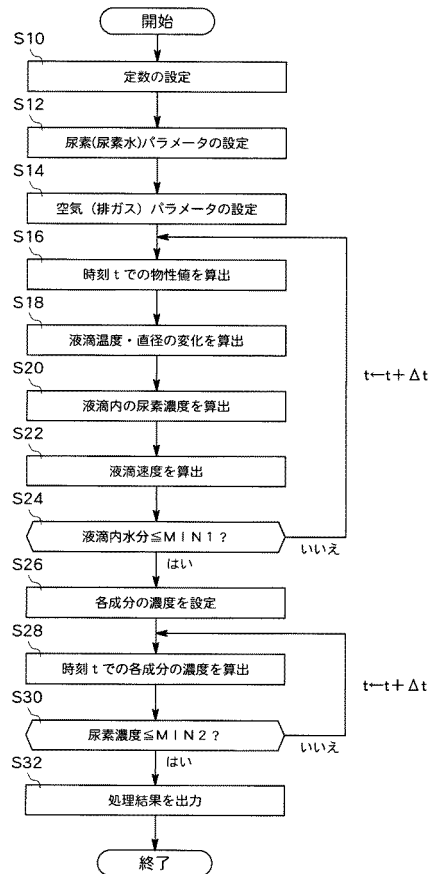
10 処理部、12 記憶部、14 入力部、16 出力部、100 コンピュータシステム。 30



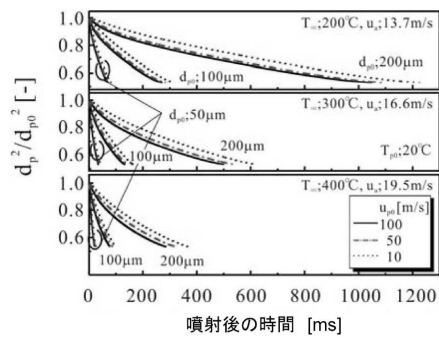
【 図 1 】



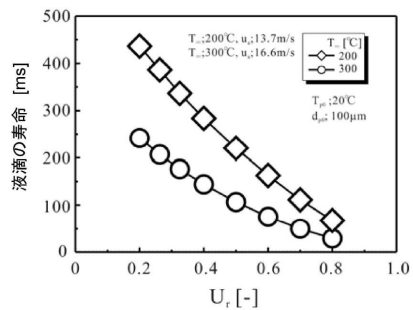
【 図 2 】



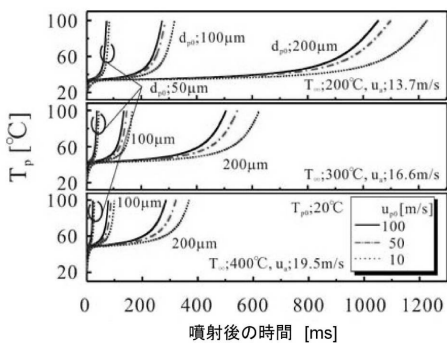
【 図 3 】



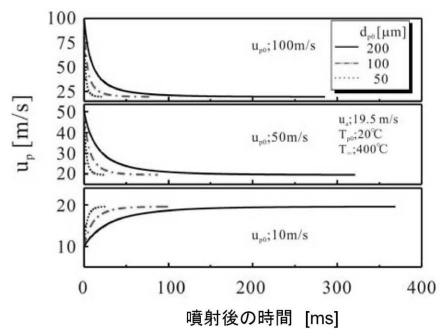
【 図 5 】



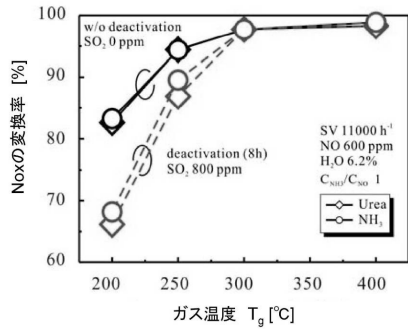
【 図 4 】



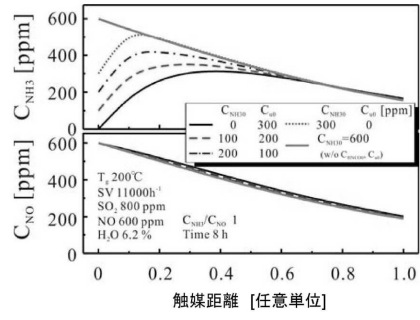
【 図 6 】



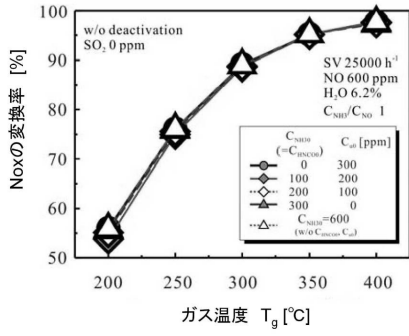
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(73)特許権者 000005902

三井造船株式会社  
東京都中央区築地5丁目6番4号

(74)代理人 110001210

特許業務法人Y K I 国際特許事務所

(72)発明者 高木 正英

東京都三鷹市新川6丁目38番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内

(72)発明者 川内 智詞

東京都三鷹市新川6丁目38番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内

審査官 今関 雅子

(56)参考文献 MUNNANNUR Achuth, 「Development and Validation of a Predictive Model for DEF Injection and Urea Decomposition in Mobile SCR DeNOx Systems」, SAE Tech Pap Ser (Soc Automot Eng), 米国, 2010年

YI Yong, 「Development of a 3D Numerical Model for Predicting Spray, Urea Decomposition and Mixing in SCR Systems」, SAE Tech Pap Ser (Soc Automot Eng), 米国, 2007年

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8