

窒素酸化物の共存が低温酸化反応に及ぼす影響

日大生産工 ○齋藤 郁

1. まえがき

ディーゼルエンジンのNO_x浄化技術として、NO_x吸着吸蔵還元、尿素SCR、HC-SCR (HydroCarbons Selective Catalytic Reduction)⁽¹⁻³⁾などが研究、実用化されている。中でもHC-SCRは、ディーゼルエンジンの燃料である軽油をNO_x還元を使用することから、尿素などのNO_x還元剤を必要とせず、利便性が良い一方、尿素SCRと比較するとNO_xとの反応選択性に劣る。HC-SCRのNO_x低減性能を向上させるためには、触媒を改良する、還元剤をNO_x浄化性能の高い物質に改質するなどの手法が考えられるが、還元剤の改質は大きな効果があることが一般的に知られている。特に、炭化水素と酸素が結合した含酸素物質は高いNO_x浄化性能を有することが知られており^(4, 5)、軽油から含酸素物質を生成することができれば、大きな性能向上につながると考えられる。

先行研究において、軽油を改質し含酸素物質を生成する手法として、低温酸化反応に着目し実験を行ってきた。低温酸化反応ではホルムアルデヒドといった中間生成物を多く生成する反応として知られているが、実験の結果、低温酸化反応を用いることで多くの含酸素物質を得ることができ、NO_x浄化性能を燃料蒸気と比較して大幅に向上させることができるとわかった⁽⁶⁾。既報では、低温酸化反応によって得られた燃料改質ガスを、NOを含む模擬エンジン排出ガスに混合したのちにNO_x浄化触媒へ導く手法をとっていたが、主燃焼後のエンジン筒内や、排気管内で燃料改質を行うことを想定し、本報ではNOの共存が低温酸化反応に及ぼす影響を調べた。

2. 実験装置および方法

図1に実験装置全体の概要⁽⁶⁾を示す。実験装置は主に改質器本体、触媒、ガス分析計や熱電対などから構成される計測装置、燃料および空気を供給するマスフローコントローラーやシリンジポンプなどから構成される制御装置から構成される。改質器で生成したガスはガス分析計へと導入される。改質器とガス分析計間の配管は、流路内での反応を防ぐため、

可能な限り最短となるように製作し、水などの液化を防止するために100℃以上に保温した。改質ガスの成分分析には、フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FTIR, 日本分光社製 VIR-200) と排出ガス分析装置 (HODAKA 製 HT-1300Z) を使用した。燃料には、素反応計算結果との比較を容易にするため、正ヘキサデカンを用いた。

以下に実験方法を記述する。改質器を暖気し、各種温度が十分に安定した後、任意の流量でN₂およびNO、O₂、燃料を改質器に供給し、指定の濃度とした。反応が安定した後に、改質ガスをFTIRおよび排出ガス分析装置に導くことで、成分分析を行った。

素反応計算には、ANSYS社のChemkin-pro R2023を使用した。素反応モデルには、Lowrance Livemore National LaboratoryのC8-C16n-Alkanesモデル⁽⁷⁾に、LLNL C1C4 hydrocarbons with NO additionモデル⁽⁸⁾に含まれる66種のN化学種と155の化学反応式を追加したモデルを今回は用いた。計算は0D Closed Homogeneousリアクターを用い、等温等圧条件とした。

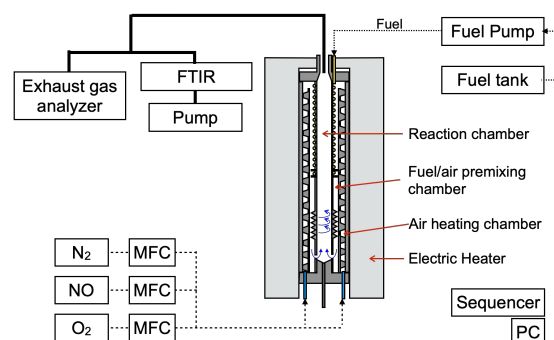


Fig.1 Experimental apparatus.

Effect of coexisting nitrogen oxides on low-temperature oxidation reactions

Iku SAITO

3. 実験結果および考察

図2にNO共存化において燃料改質（低温酸化反応）した場合の、NOおよびNO₂濃度の関係を示す。縦軸はNO, NO₂, NO_x濃度、横軸は改質温度（低温酸化反応温度）である。プロットは300, 350, 400 °Cにおいて定常状態で実験した結果であり、ラインは300 °Cからランプ上に温度を上げて実験した結果である。初期NO濃度は200 ppm、燃料濃度は2000 ppmCとした。改質温度が360 °CまではNOは反応していないが、370 °C近辺から徐々に酸化反応が進行し、NOがNO₂に転換されることがわかった。400 °Cにおいては90%以上のNOが酸化されており、またNO_x (NO + NO₂) 濃度も下がっていることから、NOの一部はNO₂以外の物質に変化したと考えられる。

図3に実験と同様の範囲で温度を変化させた場合のNO, NO₂濃度の計算結果を示す。縦軸はNO, NO₂, NO_x濃度、横軸は温度である。計算時間は、実験値に合わせて0.37 sとした。実験結果と同様、計算においてもNOがNO₂などに転換される反応がみられた。これは、低温酸化反応で生じたHO₂ラジカルがNOを酸化しているためであると推察される。また、実験結果同様に、NOの一部はNO₂以外の物質へと変化している。素反応計算結果より、N₂やN₂O, HONOやHCNOといった中間生成物に転換している可能性が示唆された。これらの物質の特定は、今後FTIRなどを用いて行う予定である。一方、図2の実験結果と比較すると、計算のほうがより低い温度で酸化・転換反応が進行していることがわかる。定性的には傾向が一致しているが、反応開始温度の絶対値は50 °C程度の差があり、これは燃料改質器の温度分布が均一でないこと、用いた反応モデルが定数フィッティングできていない点などが要因として考えられる。

図4, 5, 6にFTIRを用いたガス分析した結果と素反応計算結果を比較した結果を示す。最も生成量が多かったCO、低温酸化反応の代表生成物質であるCH₂O、ガス分析において比較的生成量の多かったCH₃OHについて比較を行った。縦軸は初期燃料濃度で正規化したガス濃度、横軸は改質温度である。実験値は400 °Cのみをプロットし、実験・計算ともに初期NO濃度を0 ppm, 200 ppmとしてNO共存の影響を比較した。COの場合、実験値と計算値は非常に良い一致傾向を示し、NO共存化でCO生成濃度が高くなる結果を得た。一方、CH₂Oは実験値と計算値に乖離があり、実験ではNO共存化の方がCH₂O生成濃度が高くなったのに対し、計算で

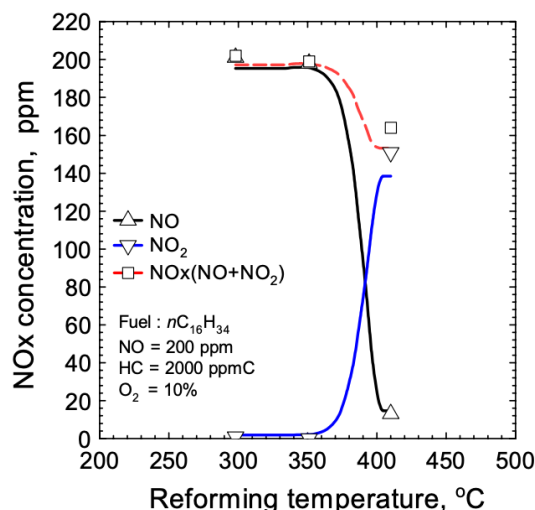


Fig.2 NO_x concentration as a function of fuel reforming temperature (Experiment).

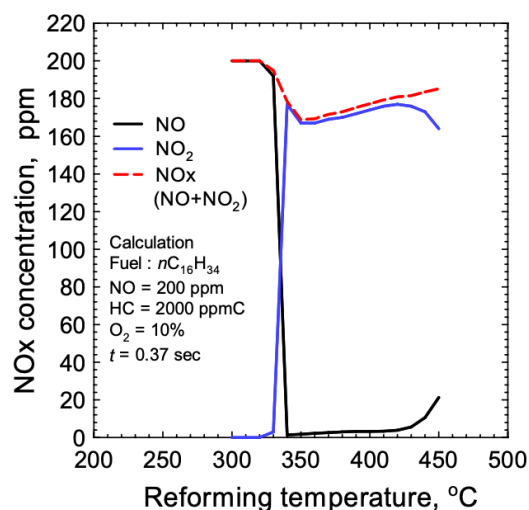


Fig.3 NO_x concentration as a function of temperature (calculation).

は逆にNO非共存化の方が生成濃度が高くなっている。さらにCH₃OHの場合は、計算値に対して実験値が圧倒的に高く、特にNO非共存化でCH₃OH生成濃度が高くなっているが、実験では両者はほぼ同等となる結果を得た。3つのガス成分について、それぞれが違う傾向の結果となっているが、計算においてはCO, CH₂O濃度がNO共存化の方が低いことから、低温酸化反応で生成した活性種がNOの酸化で消費されたことを表していると考えられる。一方の実験値は、CO, CH₂OともにNO共存化で高くなっていることから、低温酸化反応が促進されていることを示している。CH₃OHについては両者が一致し、なおかつ計算値と実験値の乖離も大

きいことから、 CH_2O の酸化など、素反応計算で考慮できていない、もしくはフィッティングできていない可能性が高いと考えられる。他の条件でも実験を重ねるとともに、素反応モデルとパラメータの見直しを行うことで、今後この現象の解明を目指す。

4. まとめ

炭化水素燃料の低温酸化反応における窒素酸化物の共存が及ぼす影響を実験的に調べた、得られた知見を以下に示す。

- (1) 370 °C～400 °Cの低温酸化反応場において、NO共存化ではNOが NO_2 に酸化される。400 °Cでは約90%のNOが転換され、一部は NO_2 以外の物質になることが実験および計算結果から明らかになった。
- (2) 400 °Cの低温酸化反応場において、実験ではNO共存によりCO、 CH_2O 濃度が高くなる、すなわち低温酸化反応が進行していると考えられるが、計算ではNO共存で CH_2O 濃度が低くなる結果となった。

謝辞

本研究は、R6年度生産工学部若手研究者支援研究費、JSPS科研費 JP24K22943の助成を受けたものです。

参考文献

- (1) M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, K.C. Taylor, J. Blanco, I.S. Nam, C.H. Bartholomew, I.S. Metcalfe, E. Iglesia, M. Sinev, D. Duprez, J. Armor, M. Misono, Selective Catalytic Reduction of no by Hydrocarbon in Oxidizing Atmosphere, *Studies in Surface Science and Catalysis* 75 (1993), 1285-1298.
- (2) H. Hirabayashi, T. Furukawa, W. Koizumi, Y. Koyanagi, Y. Saitou, S. Tanaka, Development of New Diesel Particulate Active Reduction System for both NOx and PM Reduction, *SAE Technical Paper* (2011), 2011-01-1277.
- (3) K. Hayashizaki, T. Jibiki, K. Inoue, Y. Koyanagi, S. Tanaka, H. Tongu, H. Hirabayashi, S. Sato, After-Treatment System of Medium Duty Engines Using Diesel Fuel as a Reducing Agent for NOx Reduction, *SAE Technical Paper* (2018), 2018-01-0345
- (4) S.J. Schmieg, B.K. Cho, S.H. Oh, Selective catalytic reduction of nitric oxide with acetaldehyde over NaY zeolite catalyst in lean exhaust feed, *Applied Catalysis B: Environmental* 49-2 (2004), 113-125.

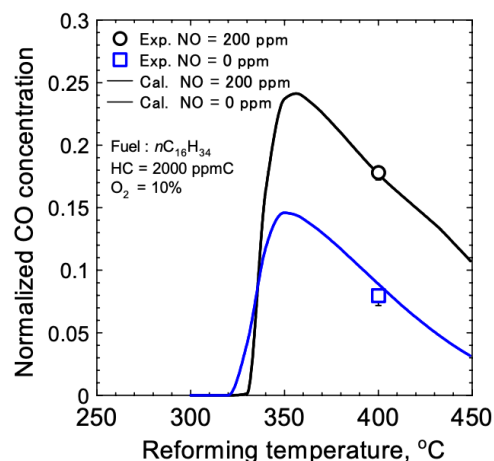


Fig.4 Normalized CO concentration as a function of reforming temperature.

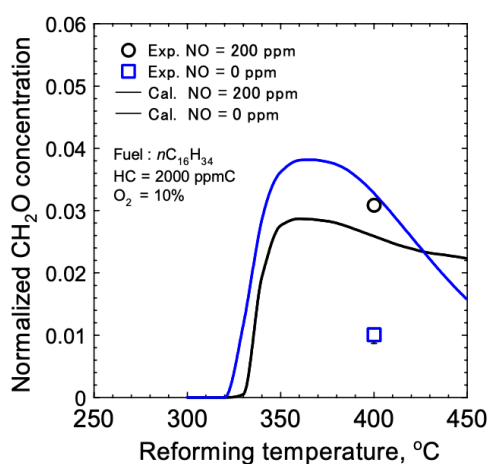


Fig.5 Normalized CH_2O concentration as a function of reforming temperature.

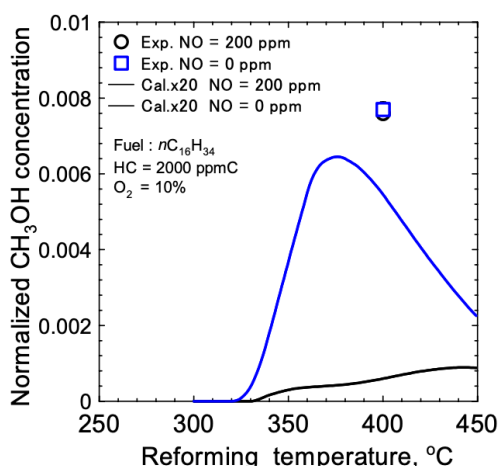


Fig.6 Normalized CH_3OH concentration as a function of reforming temperature.

- (5) K. Shimizu, M. Tsuzuki, A. Satsuma, Effects of hydrogen and oxygenated hydrocarbons on the activity and SO₂-tolerance of Ag/Al₂O₃ for selective reduction of NO, *Applied Catalysis B: Environmental* 71-1-2 (2007), 80-84.
- (6) I. Saito, H. Sano, H. Nomura, Y. Suganuma, Effect of products of low temperature oxidation reaction on NO_x reduction in HC-SCR system, *Proc. Combust. Inst.* Vol. 39 (2023) pp. 4881-4888, DOI: 10.1016/j.proci.2022.07.250.
- (7) C.K. Westbrook, W.J. Pitz, O. Herbinet, H.J. Curran, E.J. Silke, A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane, *Combust. Flame* 156-1 (2009), 181-199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.014> LLNL-JRNL-401196
- (8) M. Hori, N. Matsunaga, N. Marinov, W. Pitz, C. Westbrook, An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO₂ Conversion in a Flow Reactor, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 27 (1998), pp. 389-396