

氏名	しょうじまさかず 庄子正和
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	Fuel NO 生成機構の解明と 反応機構の簡略化手法の提案および応用に関する研究
指導教官	東北大学教授 三浦 隆利
論文審査委員	主査 東北大学教授 三浦 隆利 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 猪股 宏

## 論文内容要旨

低品質燃料などのエネルギー資源を有効利用する上で、燃料中に含まれる窒素分由来の窒素酸化物(Fuel NO)の生成抑制は大気汚染防止のために重要である。しかし、Fuel NO 生成メカニズムの詳細については未解明の点が多く、燃料中における窒素分の化学的構造を考慮した Fuel NO 生成の詳細反応機構の解明が切望されている。また、実燃焼器内における Fuel NO 生成を検討する上で燃焼シミュレーションは非常に有効な手段であり、解析において複雑な反応機構を取り扱う場合には詳細反応機構の計算負荷を軽減した簡略化反応機構が用いられている。この簡略化反応機構はある限定された条件下でのみ精度が保証されるため各プロセスに適した簡略化を行なう必要があるが、従来提案されている手法では手順が曖昧であったり研究者らの知見に依存するなど汎用性に欠ける。また、従来の研究においては簡略化に要する時間について何ら検討がなされていないなどの問題がある。

本研究は、まず Fuel NO 生成機構における詳細反応機構についての検討を行なった。さらに、詳細反応機構の簡略化手法を新たに提案し、提案する手法の応用例を示すことで本手法の妥当性を検証した。

本論文は全編5章からなる。以下に各章毎の要約を記す。

### 第1章 緒 論

本研究の背景・目的・概要および既往の研究についてまとめた。

## 第2章 ピリジンをモデル物質とした Fuel NO 生成機構の解明

燃料中に含まれる窒素分のモデル物質としてピリジンを用い、その酸化による NO 生成機構について実験および数値解析による反応動学的検討を行なった。実験においては電気炉内に設置した流通管型反応器にピリジンを含む混合ガスを導入し、一定温度で反応させた後、出口にてピリジン、HCN および NO 濃度を測定した。特に、ピリジン酸化による NO 生成機構について H<sub>2</sub>O 濃度および CO 濃度が与える影響について検討した。実験において、ピリジン分解は約 900K から徐々に進行し、1000K 以上でほとんどのピリジンが分解される。HCN 生成はピリジンの分解開始とほぼ同時に始まり、1100K 付近でピークを迎えたあと、HCN 分解反応が活発になり 1300K でほとんど分解される。NO 生成は HCN のピークとほぼ同時に始まり、温度の上昇にともない NO 生成量も増大する。この実験条件について、既往の研究を基に 537 本の素反応式で構成されるピリジン分解による NO 生成に関する詳細反応機構を構築し、反応動力学解析を行なった。この詳細反応機構による解析結果は実験結果と概ね一致した。特に、本研究では比較的低温におけるピリジン分解に寄与する C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N+OH 反応の速度定数を実験結果を参考に推定し、詳細反応機構に組み込んだところ、ピリジン分解開始温度が約 100K 低下し、低温における HCN や NO の解析精度が向上した。H<sub>2</sub>O 濃度を増加させた場合、ピリジン分解が促進される反面、NO 生成は抑制される傾向にあった。これは H<sub>2</sub>O による O ラジカルの消費により OH ラジカルが生成され、NO 生成の主要反応である NCO+O 反応の反応量が低下したことが主な原因である。また、CO を添加した場合にはピリジン分解および NO 生成の双方が促進され、特に 1250K 以上の高温においてはピリジン由来の窒素分のほとんどが NO に転化された。さらに、窒素化合物の総和(=ピリジン+HCN+NO)について実験と解析の結果を比較したところ、反応温度が 950K から 1050K の領域において実験と解析結果に無視できない差異がみられた。差異の傾向から推察するに、この 1000K 付近の温度領域において、本研究で提案した反応機構で考慮していない窒素化合物を中間体とした新たなピリジン分解経路が存在する可能性がある。

## 第3章 反応機構の簡略化手法の提案

詳細反応機構の簡略化手法について検討を行なった。詳細反応機構を用いた解析においては、各化学種の反応速度に関する常微分方程式をすべての化学種について連立してとかなければならない。この連立常微分方程式は非常に不安定であり、急激な変化をする stiff な性質を有することから一般的な解法で解析することが困難であるというデメリットがあった。反応機構の簡略化は、この詳細反応機構において寄与の少ない化学種を削除したり、いくつかの化学種の濃度を近似式を用いて推算することで、連立常微分方程

式で解くべき化学種の数を削減し、解析における計算負荷を削減する方法である。削除や近似式を適用する化学種に適切なものを選択することで解析精度を損なうことなく計算負荷を軽減することができる。この簡略化の手法としては、本章では解析において複雑な計算手続きを必要としない QSSA 法(Quasi Steady State Approximation method)を用いた。簡略化の対象とする反応機構については、第 2 章で構築したピリジン分解に関する詳細反応機構を用いた。この反応機構では素反応式 537 本、化学種 103 種を考慮している。本手法では、まず反応機構に与える影響の小さい化学種を反応機構から削除することで骨格反応機構を構築する。この削除の基準として化学種の濃度の最大値を用いる。濃度の小さい化学種から順に反応機構から削除することにより、化学種 61 種、素反応式 301 本で構成される骨格反応機構を構築した。次に、この骨格反応機構において化学平衡状態にあると見なせる化学種に QSSA を適用し、その濃度を平衡濃度として推算することで化学種の濃度に関する連立常微分方程式の本数を削減する。この QSSA の適用には化学種の反応速度の最大値を判断の基準とした。反応速度の小さな化学種から順に QSSA を適用することで、反応速度解析の対象とする化学種数を 61 種から 29 種にまで削減した。さらに、本研究では All QSSA Check (AQC)と名付けた手法を導入することで、さらなる簡略化を行なった。AQC は化学種一つ一つについて QSSA の適用を試行し、そのときの解析誤差を判断基準として QSSA の適用を行なう方法である。QSSA の適用を試行した際の解析誤差が小さかった化学種から順に QSSA を適用していった結果、最終的に簡略化反応機構において考慮すべき化学種数を 29 種から最終的に 17 種にまで削減することができた。以上の手順により構築された簡略化反応機構による解析結果について詳細反応機構による解析結果と比較したところ、ほぼ同等の解析精度を有していることが示された。簡略化により計算負荷が大幅に軽減されていることから、本手法により有用な簡略化反応機構が構築できることが示された。本手法の優位性について評価するため、従来手法との比較を行なった。従来手法においては簡略化の判断基準として一般的に感度解析が用いられる。感度解析は複雑な反応機構において各化学種と化学種もしくは化学種と素反応式の相関性を定量的に評価する手法である。従来手法においては、この感度解析の結果に基づく簡略化を行なっているため化学種を効率的に削除することが可能であり、従来手法では骨格反応機構における化学種数が 42 種、最終的に構築された簡略化反応機構における化学種数は 19 種で、その計算負荷は本手法で構築したものよりも幾分小さかった。しかしながら、従来手法では簡略化反応機構の構築に本手法の 10 倍以上という多大な時間を要している。これは、簡略化を行なう際に感度解析を用いていることが大きな要因である。感度解析は反応機構について詳細なデータを得られる反面、そのパラメータの算出に多大な時間を要する。これに対し、本手法では容易に算出可能なパラメータで簡略化を行うので短時間で簡略化を達成することが可能である。さらに、AQC を導入することで最終的に構築される簡略化反応機構の化学種数については従来手法と

遜色がない。従来手法と本手法で構築された簡略化反応機構において解析精度と計算負荷にはさほど大きな違いがないことから、本手法は構築に要する時間を大幅に削減しているという点で従来手法に対する優位性があると言える。

#### 第4章 尿素によるNO還元機構の簡略化手法への応用

第3章で提案した反応機構の簡略化手法を尿素によるNO還元機構に応用した。尿素によるNOの選択的無触媒還元法(SNCR)は排煙脱硝技術として広く利用されており、低コストでNO還元率が高いことから有用性の高い技術である。最近ではディーゼル車の排ガスに尿素水を吹き込むことで排ガス中のNO<sub>x</sub>を還元する技術の開発も盛んに行なわれており、環境汚染の抑制に今後の期待の高い技術である。本章ではこの尿素によるNO還元機構に対して第3章で提案した簡略化手法を応用することで、本手法の妥当性を評価する。既往の研究により、尿素によるNO還元機構は尿素の熱分解により生じたNH<sub>3</sub>およびHNCOがそれぞれ独自の反応経路で、かつ相互に影響を及ぼしあいながらNOを還元する非常に複雑なプロセスであることが知られている。これについて、本章では化学種64種を含む414本の素反応式で構成される詳細反応機構を構築し、その簡略化を試みた。特に、広範囲の反応条件に対しても解析精度の良好な簡略化反応機構の構築について検討した。第3章と同様の手法により簡略化を行い、化学種28種を含む素反応式148本で構成される骨格反応機構を構築し、さらに骨格反応機構において17種の化学種にQSSAを適用することで、化学種11種で構成される簡略化反応機構を構築した。この簡略化反応機構と詳細反応機構の解析結果を比較したところ、簡略化反応機構はO<sub>2</sub>濃度、H<sub>2</sub>O濃度および初期尿素濃度の変化に対し、詳細反応機構の結果と良好に一致している。しかしながら、CO濃度を変化させた場合においては簡略化反応機構の解析精度が低下した。この改善策として、この解析精度が低下している条件を対象に簡略化反応機構を再構築し、先に構築した簡略化反応機構との論理和をとることで簡略化反応機構の修正を行なった。これにより修正された簡略化反応機構はCO濃度の増加した場合についても解析精度が良好であった。以上により、第3章で提案した簡略化手法の妥当性および汎用性が示される結果となった。

#### 第5章 結 論

本研究の成果をまとめた。今後の展望としては、ピリジンの酸化によるNO生成機構のさらなる高度化、またピロールなど他のモデル物質によるNO生成機構の検討により、Fuel NO生成機構が解明されることが期待される。また、本研究で提案した簡略化手法により構築された簡略化反応機構の燃焼シミュレーションへのカップリングの取り組みが期待される。

# 論文審査結果の要旨

低品質燃料などのエネルギー資源を有効利用する上で、燃料中に含まれる窒素分由来の窒素酸化物(Fuel NO)の生成抑制は大気汚染防止のために重要である。また、実燃焼器内における Fuel NO 生成を検討する上で燃焼シミュレーションは非常に有効な手段であり、解析において反応機構を取り扱う場合には詳細反応機構の計算負荷を軽減した簡略化反応機構が用いられるが、従来提案されている手法では手順が曖昧であったり、簡略化に要する時間について何ら検討がなされていないなどの問題点が指摘される。この研究では、まず Fuel NO 生成における詳細反応機構について検討している。さらに詳細反応機構の簡略化手法を提案し、その妥当性について検証している。本論文は、これらの研究成果をまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章では、研究の背景や目的、概要について述べ、既往の研究をまとめている。

第 2 章では、燃料中に含まれる窒素分のモデル物質としてピリジンを用い、その酸化による NO 生成機構について流通反応装置を用いた実験および 103 種の化学種を含む 537 本の素反応式で構成される詳細反応機構を用いた反応動力学解析による検討を行なっている。数値解析においては、新たに  $C_5H_5N+OH$  反応を付加することにより比較的低温の温度領域における解析精度を向上させている。また、 $H_2O$  濃度を増加させた場合や CO を添加した場合における反応特性を明らかにしている。さらに、反応温度が 950K から 1050K の領域において実験と解析結果に無視できない差異がみられ、このことから 1000K 付近の温度領域において新たなピリジン分解経路が存在する可能性があることを示している。

第 3 章では、詳細反応機構の簡略化手法について検討を行なっている。ここでは簡略化手法として QSSA 法(Quasi Steady State Approximation method)を用いており、第 2 章で構築したピリジン分解に関する詳細反応機構を対象に簡略化手法を説明している。簡略化手法では、まず化学種の濃度の最大値を基準として不要な化学種を削除し、次に化学種の反応速度の最大値を判断の基準として化学種に QSSA を適用する。QSSA を適用された化学種の濃度は平衡濃度で近似される。さらに、All QSSA Check (AQC)と名付けた手法を開発し、化学種一つ一つについて QSSA の適用を試行した場合の解析誤差を判断基準として再度 QSSA の適用を行なっている。以上の手法を開発し、最終的に簡略化反応機構において考慮すべき化学種の数を 103 種から 17 種にまで削減している。この簡略化手法について従来手法との比較を行なったところ、ほぼ同様の化学種で構成される簡略化反応機構が構築されたが、従来手法においては簡略化反応機構の構築にこの手法の約 10 倍という多大な時間を要する。従来手法においては、簡略化の判断基準に計算時間のかかる感度解析を用いていることが大きな要因であり、本手法では容易に算出可能なパラメータを用いて簡略化を行うので短時間で簡略化が可能である。両手法で構築された簡略化反応機構の解析精度と計算負荷に大きな違いがないことから、本手法は構築に要する時間を大幅に削減しているという点で従来手法に対する優位性がある。

第 4 章では、第 3 章で提案した反応機構の簡略化手法を尿素による NO 還元機構に応用することで簡略化手法の妥当性を検証している。尿素による NO 還元機構について化学種 64 種を含む 414 本の素反応式で構成される詳細反応機構を構築し、第 3 章と同様の手法により簡略化を行うことにより化学種 11 種で構成される簡略化反応機構を構築した。この簡略化反応機構は初期  $O_2$  濃度や  $H_2O$  濃度の変化に対して非常に良好な解析精度を有するが、CO 濃度を変化させた場合において解析精度の低下がみられた。この改善策として、この解析精度が低下している条件を対象に簡略化反応機構を再構築し、先に構築した簡略化反応機構との論理和をとることで簡略化反応機構を修正する方法を提案している。

第 5 章は総括である。

以上より、本論文は化学工学の学問分野の発展と燃焼プロセスからの大気汚染防止策の容易な構築法を見出した点で社会的に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。