

論文審査の結果の要旨

氏名：齋藤 郁

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：低温酸化反応により生成した炭化水素燃料改質ガスを利用した NO_x 浄化に関する研究

審査委員：(主査) 教授 野村 浩司

(副査) 教授 秋濱 一弘 教授 今村 幸

ディーゼル機関はその燃料消費率の低さと耐久性から、多くの商用車や建設機械に用いられている。電動化が進む今日においてもその優位性は高く、世界各国の市場を含めて、当面の間は使用し続けられると考えられる。一方、排出ガス中には PM や NO_x といったディーゼル機関の宿命的な物質が含まれ、それらを除去する後処理技術も、年々厳しくなる排出ガス規制に対応するために盛んに研究、実用化されている。その中でも NO_x 浄化技術の 1 つである Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction (HC-SCR) は、ディーゼル機関の燃料である軽油を還元剤として NO_x 浄化を行う装置であり、例えば尿素水などを必要とせず、利便性に優れているとされる。しかしながら、NO_x との反応性が尿素水から生成される NH₃ と比較すると低く、将来の厳しい NO_x 規制に対応するためには、NO_x 浄化性能の向上が必要不可欠である。また NO_x 浄化性能の向上は燃料消費率向上にも直結する。HC-SCR の性能向上策の一つとして、還元剤である軽油を含酸素物質などの NO_x 浄化性能の高い物質に改質する手法が挙げられる。本研究では、ディーゼル機関筒内でのオンボード燃料改質を行うことを想定し、気相反応である低温酸化反応に着目した。膨張・排気行程で低温酸化反応による燃料改質を行い、反応生成物と NO_x を気相および触媒表面反応されることによって浄化する。低温酸化反応とは、1000 K 以下の比較的溫度が低い状態で起こる化学反応であり、冷炎と呼ばれる低温度火炎を生じる反応として知られる。冷炎はホルムアルデヒドの脱活によるものであり、低温酸化反応ではホルムアルデヒド以外にも多くの中間生成物が生成される。多くの高級炭化水素燃料の場合、低温酸化反応で系の溫度が上昇するとともに中間生成物が生成されることで、高温酸化反応（熱炎）が誘発される。通常はこの 2 段階点火形態を取るが、低温酸化反応で反応を停止させることができれば、低温酸化反応で生成されるホルムアルデヒドなどの中間生成物を得ることができる。この得られた中間生成物には含酸素物質が多く含まれると想定され、NO_x 浄化触媒に導くことで、高い NO_x 浄化性能が得られると考えられる。本論文では、低温酸化反応による燃料改質の可能性と、生成物質による NO_x 浄化性能向上について、実験と計算の両面からアプローチを行った。また、ディーゼル機関筒内における膨張・排気行程で低温酸化反応を実現すべく、点火遅れ時間の検討や機関筒内環境雰囲気でのシミュレーションなどを実施した。

本論文は、全 7 章から構成される。

第 1 章では、研究背景と目的として、ディーゼル機関の排出ガス後処理技術および HC-SCR と、低温酸化反応による燃料改質技術に着目した理由を記述している。また低温酸化反応について過去に行われた研究と、本論文の位置づけおよび独自性、研究コンセプトと各章の繋がりについて記述している。

第 2 章では、低温酸化反応により生成される反応性生物（炭化水素燃料改質ガス）の成分を、素反応計算を用いて推定した結果について記述している。低温酸化反応ではホルムアルデヒドが生成されることが一般的に知られているが、その他にも中間生成物が生成される可能性が高く、特に含酸素物質の生成量が NO_x 浄化には重要である。2112 種の化学種と 8157 の反応式を含む素反応モデルを用い、0 次元計算で詳細成分の当量比、溫度、圧力、時間依存性などを調べている。燃料には軽油の代表成分の一つである正ヘキサデカンを用いている。含酸素物質は当量比が低く、溫度が 623~673K、圧力が 0.1~0.5 MPa ほどで最も収率が高くなる傾向にあり、最大収率は 43%ほどであることを見出している。この結果から、低温酸化反応で反応を止めることができれば、多量の含酸素物質が得られる可能性を示している。

第 3 章では、燃料液滴の低温酸化（冷炎点火）可否とその点火遅れ時間について、実験および数値計算で検証を行っている。ディーゼル機関筒内で燃料改質を試みる場合、溫度・圧力は非定常的に変化し、かつ短時間であるため、燃料インジェクターから噴霧された燃料が低温酸化反応するかどうかを見積ることは非常に重要である。冷炎を強制的に点火し、かつ点火遅れ時間を計測できる装置を製作し、正ヘプタン、正デカン、正ヘキサデカンおよび軽油を燃料として、通常重力下で単一燃料液滴の点火実験を実施してい

る。冷炎点火遅れ時間は熱炎点火遅れ時間と同様に、初期液滴直径と燃料種によって整理できることを見出している。液滴直径が比較的大きい場合は物理的点火遅れ時間が支配的となり、正ヘキサデカン、軽油、正デカン、正ヘプタンの順に冷炎点火遅れ時間が短くなる。一方、液滴直径が比較的小さい場合は、化学的点火遅れ時間が支配的となり、冷炎点火遅れ時間の序列は逆転する。さらに液滴直径が小さい場合は、気相の点火遅れ時間に対する蒸発時間が十分に短く、すなわち気相の点火遅れ時間が支配的となることがわかった。ディーゼル機関の噴霧は十数 μm 程度であり、すなわち機関筒内での冷炎点火遅れ時間は気相の点火遅れ時間を見積もることで推察できることが示されている。

第4章では、低温酸化反応を実現する燃料改質器を製作し、反応生成物（改質ガス）の成分分析と、触媒を用いた NO_x 浄化実験を行った結果を記述している。低温酸化反応を連続的かつ高温酸化反応に移行させずに発生させるためには、温度および空気/燃料の均一性と細かな制御性が必要であり、それらを実現する燃料改質器を設計・製作している。低温酸化反応生成物の成分分析を行った結果、ホルムアルデヒドといったアルデヒド類やメタノールなどのアルコール類など、含酸素物質が生成されることを見出している。素反応計算結果と比較すると、温度や当量比などに対する生成傾向がほぼ一致することがわかった。ただし絶対値については、ホルムアルデヒドは計算よりも実験値が少ない傾向となり、メタノールは多くなる傾向となったが、これは酸化還元平衡状態がメタノール側に移動していたからだと推察している。また、それらの燃料改質ガスと触媒を用いた NO_x 浄化実験では、正ヘキサデカン蒸気に対し、正ヘキサデカン改質ガスは触媒温度473 Kから773 Kの全ての実験温度範囲で NO_x 浄化性能が高くなり、含酸素物質が多量に生成された効果が示されている。軽油の場合も同様に、軽油改質ガスの方が NO_x 浄化性能が高くなるが、正ヘキサデカン改質ガスと比較するとその絶対値は低い。これは芳香族炭化水素の影響により、低温酸化反応と触媒における NO_x 浄化反応の両方が阻害されたためだと考察している。

第5章では、低温酸化反応に及ぼす NO_x の影響について、実験および計算を行った結果を記述している。機関筒内で燃料改質を行う場合、 NO_x を含む雰囲気中での低温酸化反応となるため、低温酸化反応が NO_x に及ぼす影響を調べることは重要である。低温酸化反応場に NO_x が存在した場合、多くの NO が NO_2 へと酸化され、一部は NO と NO_2 以外の物質へも変換されることがわかった。また N 化合物を追加した素反応モデルを構築し、実験同様の傾向を再現することができた。さらに、 NO_x の気相反応と触媒反応を組み合わせることにより、特に触媒温度が低温時の NO_x 浄化性能が触媒反応のみの場合よりも高くなることを見出している。

第6章では、総合考察として、第2章から5章までで得られた知見から、ディーゼル機関筒内で低温酸化反応による燃料改質が可能かどうかをシステム検討した結果を記述している。理論サイクルをベースとした自作のプログラムを用いてディーゼル機関筒内の温度・圧力履歴を計算し、それを素反応計算の入力値とすることで低温酸化反応の見積りを行っている。図示平均有効圧力が比較的低い条件においては、膨張行程において1000 K以下の領域が存在し、高温酸化反応に至ることなく低温酸化反応を発生させることが可能であることを見出している。しかしながら機関の回転数によっては反応時間が非常に短くなるため、点火遅れ時間よりも滞留時間が短くなり、すなわち低温酸化反応が生じない（進まない）可能性が示唆されている。一方、図示平均有効圧力が高い条件では、膨張行程においても筒内温度および圧力が高い状態であり、熱炎点火に至る可能性があることが示されている。また、より広い機関運転範囲で低温酸化反応による燃料改質を実現するための提案として排気行程を利用することを検討している。その結果、多くの運転範囲で燃料改質が可能となることが示されている。燃料の蒸発潜熱による液滴周りおよび噴霧内部の温度低下と、排気管等の熱損失による温度低下などをさらに利用することによって、図示平均有効圧力が高い領域でも低温酸化反応を利用した燃料改質が実現できる可能性を記述している。

第7章では、本論文によって得られた知見および結論をまとめて列挙している。

この成果は、生産工学、特に熱工学に寄与するものと評価できる。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以上

令和 5年 3月 2日