

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

**流路内触媒反応に関する素反応機構を用いた数値解析
(触媒反応による燃焼ガス中のNOの還元を与えるガス組成の影響)****Numerical Study on Catalytic Reaction in a Channel Using Detailed Chemical Kinetics
(Effect of Gas Composition on Deoxidization of NO in Exhaust Gas by Catalytic Reaction)**

相川 司・山下 博史*・山本 和弘

AIKAWA, Tsukasa, YAMASHITA, Hiroshi*, and YAMAMOTO, Kazuhiro

名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 愛知県名古屋市不老町
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8063, JAPAN

2007年2月14日受付; 2007年4月3日受理/Received 14 February, 2007; Accepted 3 April, 2007

Abstract : A high emphasis is placed on reducing environmental pollutant in combustion gas, because of an increasing concern about global environmental problem. Honeycomb catalyst is commonly used for NO reduction in exhaust gas. But, the measurement of concentration in the honeycomb is very difficult, because it is assembled with a lot of millimeter-sized channels. So, it is necessary to investigate the physical quantity by the numerical simulation and to understand the phenomenon in the honeycomb. The detailed elementary reaction kinetics for CH₄-air combustion gas and Rh catalytic surface are considered. The details of NO reduction in a channel, such as mass fraction in the gas and catalytic surface and coverage are obtained. Especially, the effects of exhaust gas composition on NO deoxidization by catalytic reaction are estimated, and the catalytic reaction mechanism becomes clear.

Key Words : Catalytic Reaction, NO Deoxidization, Rhodium, Elementary Reaction Kinetics, Numerical Analysis

1. 緒言

近年の環境意識の高まりの中、排出された燃焼ガス中の環境汚染物質のさらなる低減が要請されている。このため、特に NO_x については、燃料の改質や、燃焼器における燃焼改善のほかに、発生した NO_x を除去するための触媒を用いた種々の方策が検討されており、これらの多くは既にいくつかのハンドブック等[例えば、1-3]で解説されている。その中で、自動車用触媒としては、使用条件の大幅な変動、多様な被毒物質の存在、長い耐用時間等の厳しい条件が課せられており、Pt, Pd, Rh 等の貴金属しかこのような条件を満足できないことが知られている。また、三元触媒に関連して CO, NO や HC の浄化率が当量比に対して量論付近でドラスティックに変化することが指摘されている。

このような触媒を用いた燃焼ガスの後処理技術では、触媒を担持したハニカムに、燃焼ガスを流入し汚染物質を処理する方法が広く用いられている。ハニカムは直径数ミリの流路の集合体であるため、その流路内部や触媒表面にお

ける各化学種の濃度分布などを詳細に測定することは困難である。それゆえ、数値シミュレーションにより測定困難な物理量を調べ、ハニカム内の現象を詳細に理解することが必要である。本研究では、このような数値シミュレーションの際、気相および触媒表面ともに、現象論的な化学反応機構でなく、詳細素反応機構を適用することとした。

これまでも触媒反応について素反応機構を用いた研究が数多く行われている。たとえば、Oh ら[4]はロジウムの単結晶とアルミナに担持した場合の NO-CO 反応について動力学的に比較検討し、この反応は触媒表面の特性の変化に敏感であることを明らかにした。Zhdanov ら[5]はロジウム触媒上での NO-CO 反応に関するそれまでの研究成果をまとめ、極低圧での素反応機構に関する研究を紹介し、より高い圧力でのシミュレーションへの適用の可能性について検討している。また、Hopstaken ら[6]は NO の吸着や分解に与える CO の影響について検討している。

しかし、これらの研究では、実際の燃焼ガス組成を想定しておらず、その状態が流路内の触媒表面に沿って変化する様子を調べてはいない。また、従来の研究では、NO の還元速度を触媒上に吸着した O(s) や CO(s) の被覆率の大き

* Corresponding author. E-mail: yamashita@mech.nagoya-u.ac.jp

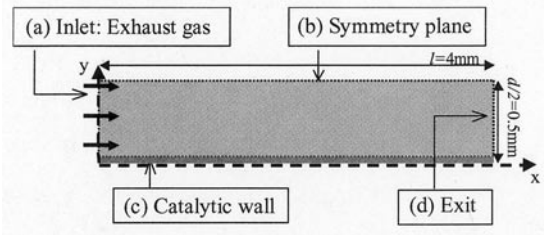


Fig.1 Schematic of analytical model

さから検討したものは見当たらない, そこで本研究では, 著者らが触媒燃焼の研究で用いた手法[7]を応用し, 燃焼ガス中の NO と CO の流路内触媒反応について, 前述の詳細な素反応機構[4-6]を考慮した数値解析を行い検討した. 触媒としてはロジウム Rh を用い, 特に, NO の CO による還元反応に注目した.

2. 解析モデルおよび計算方法

解析モデルおよび計算方法は, 著者らが気相と固相表面の連成問題として触媒燃焼の研究で用いた手法[7]を応用したものであり, 触媒反応の素反応機構を変更した以外は, 基本的には同じである.

2.1. 解析モデル

解析モデルの概略を Fig.1 に示す. 計算領域は, ハニカムの1つの流路を幅 $d=1\text{mm}$, 長さ $l=4\text{mm}$ の二次元平行平板流路でモデル化し, 流路中央断面を対称境界としたものである.

2.2. 気相の支配方程式

気相の支配方程式は, 反応性流体力学における連続方程式, 運動方程式, 化学種保存式, エネルギー方程式および状態方程式である. 支配微分方程式の離散化には有限体積法を用い, 速度と圧力の連成には Patankar の SIMPLE 法[8]を使用した. また対流項には 1 次風上差分法を用い, 時間展開には Euler の完全陰解法を用いた. 時間刻みは $1.0\ \mu\text{s}$ とし, 各ステップにおいて SOR 法による繰り返し計算を行った[9]. 気相の化学反応機構には GRI-Mech 2.11[10]を使用した.

支配微分方程式の連続方程式, 運動方程式, 化学種保存式およびエネルギー方程式は二次元流れ場では以下のように表される.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_x v_y)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v_x}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_y^2)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_x v_y)}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x Y_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y Y_i)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) + w_i \quad (i=1 \sim N_g) \quad (4)$$

$$c_p \left[\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x T)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y T)}{\partial y} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_{i=1}^{N_g} h_i w_i \quad (5)$$

また, 状態方程式は次式で表される.

$$p = \rho R T \sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{m_i} \quad (6)$$

2.3. 境界条件

(a) 流路入口 (一様流入)

流路入口での境界条件を以下に示す. 流入ガスは, 常温のメタン-空気予混合気の等圧断熱変化による化学平衡状態の排気ガスを低温化し所定の温度に設定し, 一様な分布とした. 流入速度 v_x は U_{in} , 流入温度 T は T_{in} , また流入組成は質量分率 Y_i で $Y_{i,in}$ とする (式 (7) ~ (9)). 当量比 $\phi = 0.7 \sim 1.2$ でのメタン-空気予混合燃焼の平衡組成のうち, CO_2 , O_2 , CO および NO について Fig.2 に示す. 横軸は当量比 ϕ , 縦軸はモル分率であり, NO の値は 10 倍してある. O_2 は燃料希薄側から量論状態にかけて減少し, 逆に CO は燃料過濃側から量論状態にかけて減少し, これらは量論状態で量の大小が入れ替わっている. また, NO は $\phi = 0.9$ で最大値をとる.

$$v_x = U_{in} \quad v_y = 0 \quad (7)$$

$$T = T_{in} \quad (8)$$

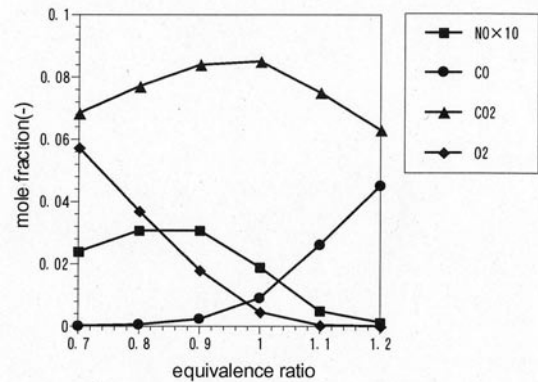


Fig.2 Equilibrium composition

$$Y_i = Y_{i,in} \quad (9)$$

(b) 計算領域上部の流路中央断面(対称境界)

計算領域上部の流路中央断面での境界条件を以下に示す。x方向速度 v_x , 各化学種の濃度 Y_i , 温度 T の勾配が0, y方向速度 v_y が0である対称境界とした。

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 0 \quad (F: v_x, Y_i, T) \quad (10)$$

$$v_y = 0 \quad (11)$$

(c) 流路下部(触媒壁)

流路壁面を触媒表面とした。触媒壁での境界条件および計算方法は2.5節で詳しく述べる。

(d) 流路出口(自由流出)

流路出口での境界条件を以下に示す。x方向速度 v_x , y方向速度 v_y , 各化学種の濃度 Y_i , 温度 T の勾配が0である自由流出境界とした。

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad (F: v_x, v_y, Y_i, T) \quad (12)$$

2.4. 固相表面の支配方程式

この節では、触媒反応機構について説明し、固相における支配方程式の定式化について示す。

2.4.1. 固体表面における触媒サイトの占める面積と被覆率

固体表面は非常に多くの触媒サイトで覆われるが、その一つの触媒サイトの占める平均的な面積を A とする。 A の値は $4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ とした。この A の値はミクロに見た固体の原子間距離に対応する面積となっている。以下では、固体表面上の一つの触媒サイトについて考える。

固相化学種として NO, CO, N, O の4種を考慮し, (s) を付して表示する。これらの固相化学種 i が、あるサイトを占有する確率の平均値、すなわち、ある化学種が占めるサイト数と全サイト数の割合を被覆率 $\theta_{i(s)}$ と呼ぶ。 $\theta_{i(s)}$ は無次元数で0から1の値をとる。あるサイトがいずれかの表面化学種で占有されている確率 θ_{all} は次式で表される。

$$\theta_{\text{all}} = \theta_{\text{NO(s)}} + \theta_{\text{CO(s)}} + \theta_{\text{N(s)}} + \theta_{\text{O(s)}} \quad (13)$$

したがって、あるサイトがいずれの化学種にも占有されおらず空いている確率、すなわち触媒表面が活性となっている確率 $\theta_{\text{Rh(s)}}$ は次式で表される。

$$\theta_{\text{Rh(s)}} = 1 - \theta_{\text{all}} \quad (14)$$

2.4.2. 固体表面での触媒反応

固体表面の触媒サイトでは、各種の化学種に対して吸着

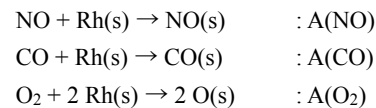
Table 1 Sticking coefficients <Rh>

Reaction	I	$i'(s)$	S^0	n	Ref.
A(NO)	NO	NO(s)	0.8	1	[5]
A(CO)	CO	CO(s)	0.8	1	[5]
A(O ₂)	O ₂	O(s)	0.01	2	[4]

A(i), 表面反応 R(l), 脱離 D(i) という過程により反応が起こることが知られている[7]. ここで, i は気相化学種の種類, l は素反応の番号を表す。これらの過程とその反応速度について以下に述べる。

(a) 吸着 (Adsorption)

気相中の各化学種 i は“単独”で固体表面に吸着し、表面上で単一あるいは複数個の化学種または複数種類の化学種となるものとする。吸着反応式 A(i) を以下に示す。



Rh(s) は触媒上の空きサイトを表す。このとき、サイト1個当たりにおける気相中の各化学種 i の吸着速度(単位時間に吸着される気相化学種の個数) W_i^a は次式のように表される。

$$W_i^a = K_i^a S_i \quad (15)$$

ここで, K_i^a [1/s] は化学種 i が単位時間にサイト1個当たりには衝突する衝突数であり, S_i は衝突した後に表面に吸着される割合を表す吸着確率 (Sticking coefficient) である。衝突数は分子運動論により次式で与えられる。

$$K_i^a = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \cdot N_A \cdot A \quad (16)$$

ここで, p_i および m_i は化学種 i の分圧および分子量, R は一般気体定数, N_A はアボガドロ数である。一方, 吸着確率 S_i は $\theta_{\text{Rh(s)}}$ の関数として次式のように表される。

$$S_i = S_i^0 \cdot \theta_{\text{Rh(s)}}^n \quad (17)$$

吸着反応に関する種々の定数を Table 1 に示す。

(b) 脱離 (Desorption)

脱離反応 D(i) の反応式を以下に示す。

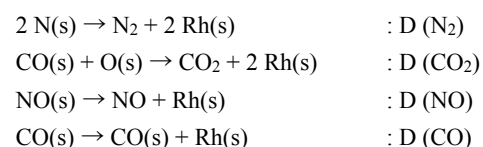
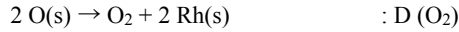


Table 2 Desorption constants <Rh>

Reaction	i	$i'(s)$	$A_i(1/s)$	$E_i^d(kJ/mol)$	Ref.
D(NO)	NO	NO(s)	1.00E+13	113	[4]
D(CO)	CO	CO(s)	1.00E+14	159	[4]
D(O ₂)	O ₂	O(s)	5.00E+12	217.5	[5]
D(N ₂)	N ₂	N(s)	1.00E+11	118	[5]
D(CO ₂)	CO ₂	CO(s),O(s)	1.00E+13	109	[4]



吸着とは逆に, 固相表面上の単一あるいは複数個の化学種または複数種類の化学種 $i'(s)$ は, 表面から脱離し, 気相中で“単独”の化学種 i となるものとする. なお, N₂ と CO₂ は脱離反応はあるが, 前項 (a) のように, 吸着反応は考慮されていない.

サイト 1 個当たりの気相中への各化学種 i の脱離速度 (単位時間に脱離する気相化学種の個数) W_i^d は次式のように表される.

$$W_i^d = K_i^d \theta_{i'(s)}^{\alpha_{i'(s)}} \quad (18)$$

ここで, 添字の $i'(s)$ は各脱離反応の反応物としての固相化学種, $\alpha_{i'(s)}$ はその次数を示す. ここでは, $\alpha_{i'(s)}$ の値はすべて 1.0 とした. なお, $i = CO_2$ のときは例外的に反応物が 2 種あり, 次式で表される.

$$W_{CO_2}^d = K_{CO_2}^d \theta_{CO(s)} \theta_{O(s)} \quad (19)$$

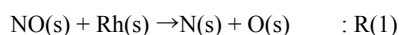
ここで, K_i^d [1/s] は化学種 i が単位時間にサイト 1 個から脱離するときの脱離係数であり, 次式で表すことができる.

$$K_i^d = A_i \exp\left(-\frac{E_i^d}{RT_s}\right) \quad (20)$$

脱離反応に関する種々の定数を Table 2 に示す.

(c) 表面反応 (Surface reaction)

固体表面における表面反応は, Langmuir-Hinshelwood 機構に基づく素反応機構で表されるものとする. したがって, 化学反応は表面に吸着されている化学種同士でのみ生じる. 表面反応 R(1) は本解析では, 下記の 1 つのみを考慮する.



l 番目の反応のサイト 1 個当たりにおける反応速度 (単位時間に反応する化学種の個数) W_l^r は次式のように表される.

$$W_l^r = K_l^r \theta_{i'(s)} \theta_{j'(s)} \quad (21)$$

Table 3 Elementary surface reactions <Rh>

Reaction	l	$i'(s)$	$j'(s)$	$A_l(1/s)$	$E_l(kJ/mol)$	Ref.
R(1)	1	NO(s)	Rh(s)	1.00E+13	79.4	[5]

ここで, K_l^r [1/s] は反応速度定数であり, 次式で表される.

$$K_l^r = A_l \exp\left(-\frac{E_l}{RT_s}\right) \quad (22)$$

また, $\theta_{i'(s)}$ および $\theta_{j'(s)}$ は各表面反応における反応物の被覆率である. ただし, 反応物には活性になっている触媒表面も Rh(s) として考える. 表面反応に関する化学反応式および種々の定数を Table 3 に示す.

2.4.3. 固体表面における固相化学種の被覆率に対する支配方程式

固相化学種の被覆率の時間変化は, 固体表面の各触媒サイトにおける各種の化学種に対する吸着・表面反応・脱離という過程の反応速度によって支配され, 次式で表される.

$$\frac{d\theta_{N(s)}}{dt} = W_1^r - 2W_{N_2}^d \quad (23)$$

$$\frac{d\theta_{CO(s)}}{dt} = W_{CO}^a - W_{CO_2}^d - W_{CO}^d \quad (24)$$

$$\frac{d\theta_{NO(s)}}{dt} = W_{NO}^a - W_1^r - W_{NO}^d \quad (25)$$

$$\frac{d\theta_{O(s)}}{dt} = 2W_{O_2}^a + W_1^r - 2W_{O_2}^d - W_{CO_2}^d \quad (26)$$

初期条件は, 非定常計算のために, $\theta_{O(s)} = 0.9$, $\theta_{Rh(s)} = 0.1$ としたが, 本研究では, 初期条件に依存せず, 十分時間が経過した後の定常状態について検討する.

なお, この触媒反応による発熱は無視できると考えられるので, 固相のエネルギー式は解かないこととしたが, 固相表面の初期温度は気相における流入燃焼ガスの温度と等しいとした.

2.4.4. 固体表面と固体表面近傍の気相の間の関係

(a) 固体表面の単位表面積あたりの化学種の質量

固体表面と気相を連成するためには, 触媒流路面の単位面積当たりの有効な触媒サイト数 ($1/A$) を与えなければならない. この触媒サイト数は, 実用的には触媒の担持量と固体表面の凹凸の程度に関係する. 触媒サイトは, 担持された触媒の内, 固体表面上にむき出しになっているものが触媒反応に有効に働く. また, 固体表面の凹凸の程度が大きいと触媒流路面の単位面積当たりの固体表面積が大きくなる. この有効な触媒サイト数 ($1/A$) を用いて, 触媒反応における反応速度を, 「触媒サイト 1 個当たりの化学種の個数」

から「触媒流路単位表面積当たりの化学種の質量」に変換するために、その化学種が仮に全サイトを占有したときの単位表面積当たりの化学種 i の質量 B_i [kg/m²] を次式で定義する。

$$B_i \equiv \frac{m_i}{A'N_A} \quad (27)$$

ここで、 m_i および N_A は、各化学種の分子量およびアボガドロ数である。なお、化学種1個の質量は

$$\frac{m_i}{N_A} \quad (28)$$

で与えられる。特に、酸素、窒素については次式が成立する。

$$2B_O = B_{CO_2}, \quad 2B_N = B_{N_2} \quad (29)$$

本研究では、 A' は触媒サイト面積 A に等しいとした。すなわち、有効な触媒サイトが、触媒流路面で考えたとき、ミクロに見た固体の原子間距離の間隔で密に存在していると仮定した。

(b) 吸着および脱離に基づく単位表面積当たりの気相化学種の質量生成速度

表面近傍での気相中の化学種 i の質量生成速度 $w_{i,s}$ [kg/(m²·s)] は、前項の B_i を用いて、単位表面積当たりの吸着および脱離の反応速度によって以下のように表すことができる。

$$w_{NO,s} = (W_{NO}^d - W_{NO}^a) \cdot B_{NO} \quad (30)$$

$$w_{O_2,s} = (W_{O_2}^d - W_{O_2}^a) \cdot B_{O_2} \quad (31)$$

$$w_{CO,s} = (W_{CO}^d - W_{CO}^a) \cdot B_{CO} \quad (32)$$

$$w_{CO_2,s} = W_{CO_2}^d \cdot B_{CO_2} \quad (33)$$

$$w_{N_2,s} = W_{N_2}^d \cdot B_{N_2} \quad (34)$$

(c) 固体表面と固体表面近傍の気相の間の界面条件

固体表面での気相化学種の物質移動に関する界面条件は以下のようになる。

$$w_{i,s} = -\rho D_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_s \quad (35)$$

$i = NO, O_2, CO, CO_2, N_2$

ここで、触媒反応による壁面からの噴出速度は、拡散による物質移動に比べて十分小さいので、無視した。また、上記以外の化学種については、表面との相互作用がないので、界面条件は次式で表される。

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_s = 0 \quad (36)$$

固体表面での温度に対する界面条件は以下のようになる。

$$(T)_s = T_s \quad (37)$$

速度場については、固体表面で滑りなしとすると、次式で表される。

$$v_x = 0, \quad v_y = 0 \quad (38)$$

3. 計算結果および考察

本研究では定常状態を扱う。燃焼ガスの流入温度 $T_{in} = 750$ K, 流入速度 $U_{in} = 1.0$ m/s とする。まず、当量比 $\phi = 0.9$ の燃焼ガスを流入ガスとした場合について、NO 濃度の流路内分布と触媒表面上の被覆率分布を示し、NO-CO 反応経路について考察する。次に、当量比を変化させ、燃焼ガスの組成が NO の還元反応に与える影響について考察する。

3.1. NO 濃度および被覆率の分布と NO-CO 反応経路 ($\phi = 0.9$ の場合)

当量比 $\phi = 0.9$ の燃焼ガスを流入ガスとした場合における NO の質量分率の流路内分布を Fig.3 に示す。また、NO の質量分率の x 方向に垂直な断面内での y 方向分布を Fig.4 に示す。図より、NO 濃度は下流側および触媒壁面側で減少している。これは触媒表面に NO が吸着され N_2 に還元されているためである。NO の質量分率は、本計算領域の出口 $x = 4$ mm では約 2 割減少しており、より長い流路ではさらに NO を減少させることが可能であると考えられる。被覆率 $\theta_{i(s)}$ の流れ方向変化を Fig.5 に示す。被覆率は、入口近傍で急激に変化し、その後は変化は緩やかになる。触媒表面は入口近傍を除いてほとんど $O(s)$ に占拠されており、 $CO(s)$ は非常に少ない。これは、 $CO(s)$ はすぐに $O(s)$ と反応し CO_2 になり気相中に脱離することを意味している。また、空きサイト $Rh(s)$ は入口近傍で急激に小さくなり、その後も徐々に小さくなっている。

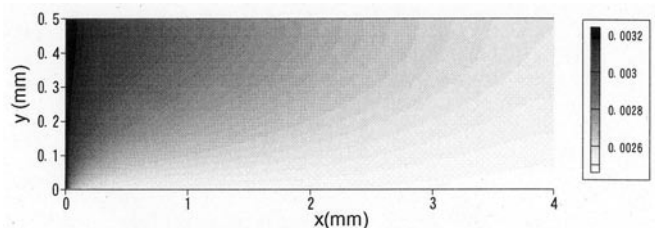


Fig.3 NO mass fraction in gas phase ($T_{in} = 750$ K, $U_{in} = 1.0$ m/s, $\phi = 0.9$)

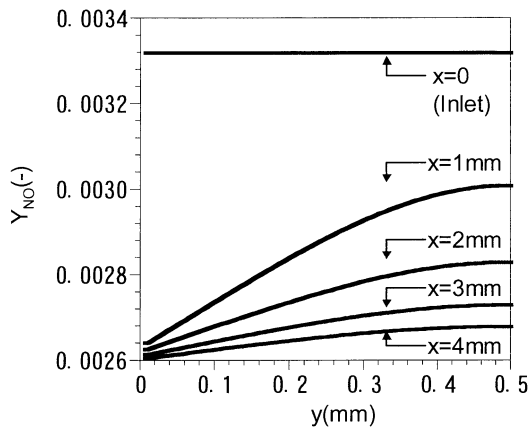


Fig.4 Comparison of NO mass fraction at $x = 1 \text{ mm}$, 2mm , 3mm and 4mm ($T_{in} = 750 \text{ K}$, $U_{in} = 1.0 \text{ m/s}$, $\phi = 0.9$)

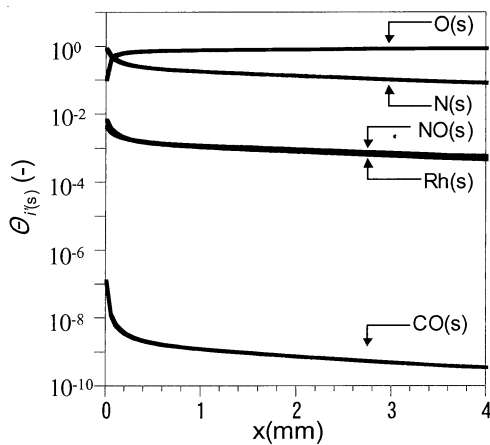


Fig.5 Coverage at catalyst ($T_{in} = 750 \text{ K}$, $U_{in} = 1.0 \text{ m/s}$, $\phi = 0.9$)

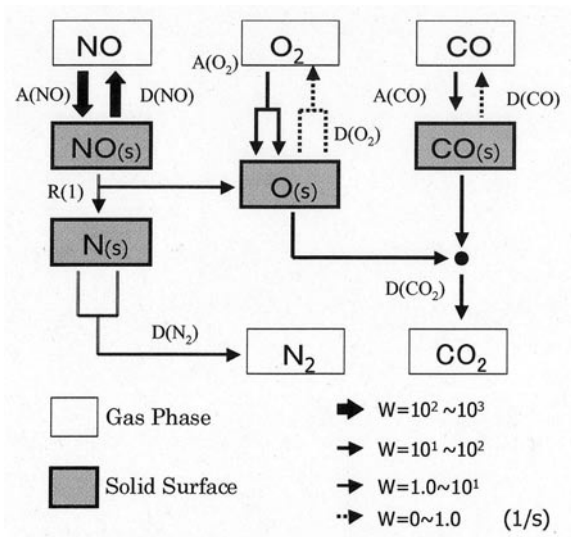


Fig.6 Reaction route ($T_{in} = 750 \text{ K}$, $U_{in} = 1.0 \text{ m/s}$, $\phi = 0.9$, $x = 1.0 \text{ mm}$)

流路内の $x = 1 \text{ mm}$ での触媒表面上における NO-CO 反応に関する反応経路図を Fig.6 に示す. 気相中の NO, O_2 , CO は, 触媒表面で吸着反応 $A(i)$ および脱離反応 $D(i)$ を起こす. 触媒表面上に吸着した $\text{NO}(s)$ は表面反応 $R(1)$ により, $\text{N}(s)$ と $\text{O}(s)$ に分解し, その $\text{N}(s)$ は N_2 となって気相中へ脱離する. また, O_2 の吸着反応と $\text{NO}(s)$ の分解反応によって生じた $\text{O}(s)$ は $\text{CO}(s)$ と反応し, CO_2 となって気相中へ脱離する. これらの反応速度の大きさを矢印の太さと線種で示した. 定常状態では, 一連の触媒反応は反応速度の大きさに単純な相関関係が見られた. まず, NO から N_2 になるまでの反応では, $A(\text{NO})$ と $D(\text{NO})$ の差が $R(1)$ となり, $D(\text{N}_2)$ は $R(1)$ の 2 分の 1 となっている. また, CO が CO_2 になるまでの反応では, $A(\text{CO})$ と $D(\text{CO})$ の差が $D(\text{CO}_2)$ と等しく, $A(\text{O}_2)$ と $D(\text{O}_2)$ の差と $R(1)$ の和が $D(\text{CO}_2)$ と等しくなっている.

$\text{NO}(s)$ の分解反応 $R(1)$ が進行するためには, 空きサイトが 2 倍必要であるので, 空きサイトが効率よく生成されることが重要である. 触媒サイトは $\text{O}(s)$ によってほとんど占められており, これを除去するためには, CO の吸着速度を増加させ, $\text{O}(s)$ の消費を多くすることが必要である. したがって, NO の還元反応を促進するには, $A(\text{CO})$ の反応速度を大きくすることが重要と考えられる.

3.2. NO の流路内還元反応に与える流入ガスの組成の影響

3.2.1. 被覆率に与える影響

まず, 流入ガスとして用いる燃焼ガスの組成が触媒表面上における固相化学種の被覆率に与える影響を検討する. 燃焼ガスの当量比を $\phi = 0.8, 0.9, 1.0$ および 1.1 とし, その他の条件は同じにした場合について, $x = 4 \text{ mm}$ における各当量比の被覆率 $\theta_{i(s)}$ を Fig.7 に示す. $\text{O}(s)$ は, $\phi = 0.9$ 以下では触媒上をほぼ占拠するが, $\phi = 1.0$ 以上ではほとんど存在しない. これは燃焼ガス中の O_2 濃度と関係しており,

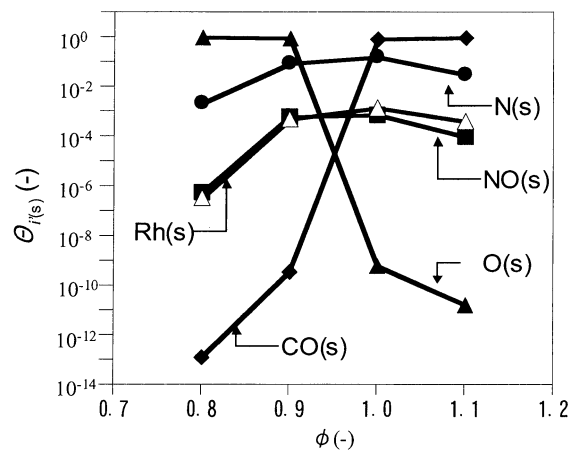


Fig.7 Comparison of coverage for $\phi = 0.8, 0.9, 1.0$ and 1.1 ($T_{in} = 750 \text{ K}$, $U_{in} = 1.0 \text{ m/s}$, $x = 4 \text{ mm}$)

$\phi = 0.9$ 以下では O_2 濃度は吸着化学種の中で最も大きい。そのため O_2 の気相からの吸着速度が大きくなり、触媒上を占拠したと考えられる。このときの気相中の CO 濃度は小さいため $CO(s)$ も小さくなっている。また、 $\phi = 1.0$ 以上では、 $CO(s)$ が触媒上をほぼ占拠している。これは $\phi = 1.0$ 以上では、燃焼ガス中の O_2 濃度が減少し、 CO 濃度が増加したためである。この場合、確かに $CO(s)$ が大量にあり $O(s)$ は消費され、 $O(s)$ の被覆率は極めて小さくなるが、今度は $CO(s)$ が触媒表面上をほぼ占有し、空きサイトはやはりそれほど大きくなり、 $R(1)$ の反応がそれほど大きくはならない。このため、 $CO(s)$ が大量に存在する当量比 1 以上の場合でも NO の還元速度が桁違いに大きくなることはない。なお、 $O(s)$ と $CO(s)$ の被覆率は $\phi = 0.95$ と 1.0 の間を境に対称的な関係になっている。なお、Fig.6 に示された反応経路図から分かるように、脱離反応 $D(CO_2)$ により、 $CO(s)$ と $O(s)$ は触媒表面上で結合して、どちらかがなくなるまで CO_2 となって脱離するため、両者が触媒表面上で共存することはない。

気相中の NO 濃度は、 $\phi = 0.9$ と 1.0 では $\phi = 0.9$ のほうが大きい。また、 $NO(s)$ の被覆率は $NO(s)$ よりも 2 桁以上大きく、分解反応 $R(1)$ が直ぐに進行していることが分かる。

空きサイト $Rh(s)$ の割合は、脱離反応 $D(CO_2)$ の反応速度が大きいと思われる当量比 $\phi = 0.9 \sim 1.1$ の場合に大きく、 $\phi = 1.0$ のときが最も大きい。また、当量比に関わらず、常に $NO(s)$ の被覆率と同程度となっている。 $\phi = 0.8$ では、 $O(s)$ が $\phi = 0.9$ と比較してより多く触媒上を占拠している。これは O_2 濃度が大きいこと、また気相中の CO 濃度も小さいため $O(s)$ を消費する脱離反応 $D(CO_2)$ もあまり起こらないことによる。そのため空きサイトである $Rh(s)$ が非常に減少したと考えられる。 $\phi = 1.1$ では、 $\phi = 0.8$ と比較すると空きサイト $Rh(s)$ の値が大きい。これは $CO(s)$ が触媒上を占拠しているため、 $NO(s)$ の分解反応 $R(1)$ によって生じた $O(s)$ との間で生じる脱離反応 $D(CO_2)$ が起こりやすく、空きサイト $Rh(s)$ を生成するためと考えられる。

当量比 $\phi = 0.9$ の場合の Fig.5 と同様に、 $\phi = 0.8, 1.0$ および 1.1 における被覆率 $\theta_{i(s)}$ の流れ方向分布を Fig.8, 9 および 10 に示す。被覆率は、 $\phi = 0.8$ と 1.0 の場合にはわずかに入口近傍で変化しているが、ほぼ流れ方向に一定である。一方、 $\phi = 1.1$ の場合には、被覆率は入口部からほとんど変化せず一定である。このように、これらの当量比の場合には、Fig.5 に示した $\phi = 0.9$ の場合に被覆率が下流側でも穏やかに変化していたのとは異なった傾向を示している。

3.2.2. NO の還元速度に与える影響

次に、当量比の変化が NO の還元反応に与える影響について検討する。ある流れ方向位置 x における流路断面を通過する NO の総質量流量 I_x を次式で定義する。

$$I_x = \int_0^{d/2} \rho u Y_{NO} dy \Big|_{x=x} \quad (39)$$

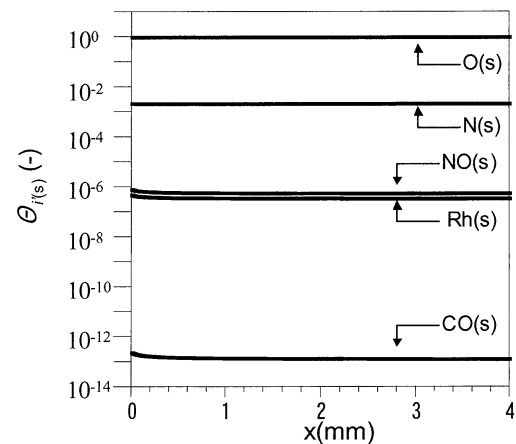


Fig.8 Coverage at catalyst ($T_{in} = 750$ K, $U_{in} = 1.0$ m/s, $\phi = 0.8$)

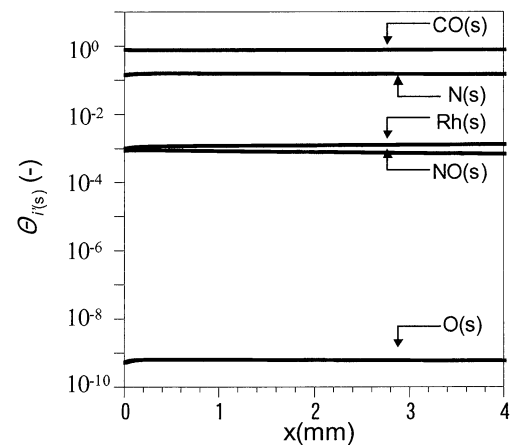


Fig.9 Coverage at catalyst ($T_{in} = 750$ K, $U_{in} = 1.0$ m/s, $\phi = 1.0$)

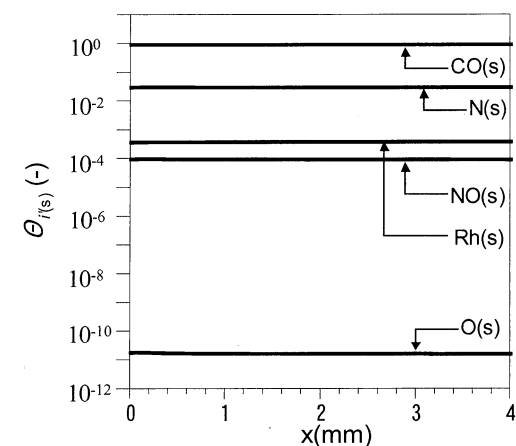


Fig.10 Coverage at catalyst ($T_{in} = 750$ K, $U_{in} = 1.0$ m/s, $\phi = 1.1$)

各当量比における I_x の流れ方向分布を Fig.11 に示す。 NO の総質量流量は、 $\phi = 0.8$ および 1.1 では全体としてわずかに減少しないが、 $\phi = 0.9$ および 1.0 では減少量はかなり変化している。また、 $\phi = 0.8$ および 0.9 では入口近傍で変化が大きい。また、 $\phi = 1.0$ および 1.1 ではほぼ直線的に減

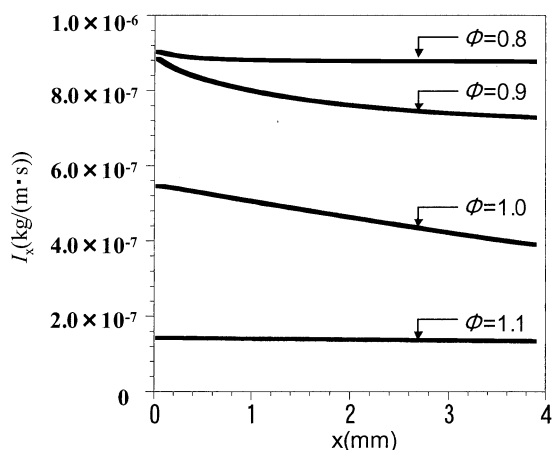


Fig.11 Comparison of total NO mass flow rates for $\phi = 0.8, 0.9, 1.0$ and 1.1 ($T_{in} = 750$ K, $U_{in} = 1.0$ m/s)

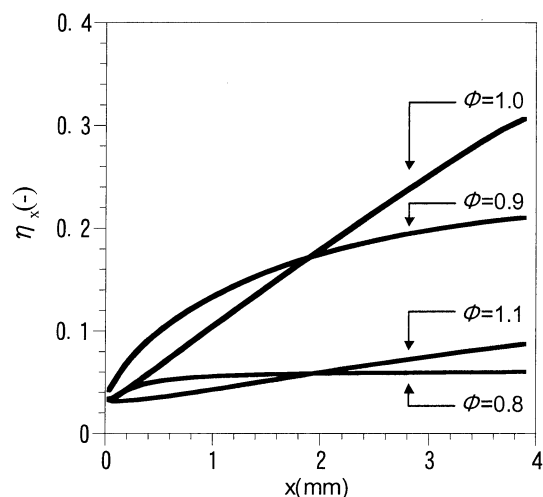


Fig.12 Comparison of NO reduction ratios for $\phi = 0.8, 0.9, 1.0$ and 1.1 ($T_{in} = 750$ K, $U_{in} = 1.0$ m/s)

少している。図には示されていないが、NO の総質量流量の変化は流路入口の極近傍で激しいと思われる。この NO の総質量流量の流れ方向における変化の傾向は、Fig.5, 8, 9 および 10 に示されている $Rh(s)$ の被覆率の変化と関係があると考えられる。すなわち、 $\phi = 0.8$ および 0.9 では、 $Rh(s)$ の被覆率の入口近傍での変化が大きいため、総質量流量も入口近傍で減少率が大きい。また、 $\phi = 1.0$ および 1.1 では、 $Rh(s)$ の被覆率は流れ方向に変化していないため、総質量流量は直線的に減少している。

次式で定義される NO の総質量流量の減少率 η_x を Fig.11 に示す。

$$\eta_x = \frac{\rho_{in} u_{in} Y_{NO,in} \times \frac{d}{2} - \int_0^{d/2} \rho u Y_{NO} dy \Big|_{x=x}}{\rho_{in} u_{in} Y_{NO,in} \times \frac{d}{2}} \quad (40)$$

減少率の変化も流路入口の極近傍で大きいと思われるが、その後は、 $\phi = 0.8$ では低い値でほぼ一定となっている。また、減少率は $\phi = 0.9$ では入口付近で増加し、その後緩やかになっている。これは、入口付近ではより活発に NO の還元反応が起こっていることを示している。 $\phi = 1.0$ では入口から出口までほぼ直線的に増加している。また、 $\phi = 1.1$ では低い値で徐々に増加している。これらから、 $\phi = 0.9$ および 1.0 の場合には、さらに長い流路を用いることにより、NO の更なる低減が期待できる。しかし、 $\phi = 0.8, 1.1$ では減少率が小さいため、低減はあまり期待できない。

4. 結論

ロジウム触媒を担持させた平行平板流路内での NO-CO 触媒反応について、燃焼ガスの流入温度 $T_{in} = 750$ K, 流入速度 $U_{in} = 1.0$ m/s の場合に対して、詳細な素反応機構を用いて数値解析を行い、以下のような知見を得た。

- (1) 触媒反応により触媒表面上で NO が還元され、気相中の NO 濃度は流路の下流側および触媒壁面側で減少する。また、触媒表面上での固相化学種の被覆率は、入口近傍で急激に変化し、その後は変化は緩やかになる。燃焼ガスの当量比が 0.9 の場合には、触媒サイトはほとんど $O(s)$ で占められている。NO の還元を促進するためにはこの $O(s)$ を除去し、空きサイトを効率よく生成する必要がある。反応経路図より、 $O(s)$ を除去するためには、CO の吸着反応の速度を大きくすることが重要と考えられる。一方、当量比が 1.0 以上では、 $CO(s)$ が触媒表面上をほぼ占有し、空きサイトはやはりそれほど大きくならない。
- (2) 触媒表面は、燃焼ガスの当量比が $\phi = 0.9$ 以下では $O(s)$ がほとんど占拠し、 $\phi = 1.0$ 以上では $CO(s)$ が占拠する。脱離反応 $D(CO_2)$ により、 $CO(s)$ と $O(s)$ は触媒表面上で結合して、どちらかがなくなるまで CO_2 となって脱離するため、両者が触媒表面上で共存することはない。また、 $N(s)$ の被覆率は $NO(s)$ よりも 2 桁以上大きく、分解反応 $R(1)$ が直ぐに進行する。
- (3) 空きサイト $Rh(s)$ の割合は、脱離反応 $D(CO_2)$ の反応速度が大きいと思われる当量比 $\phi = 0.9 \sim 1.1$ の場合に大きく、 $\phi = 1.0$ のときが最も大きい。
- (4) NO の還元速度は濃度は $\phi = 0.9$ および 1.0 の場合に大きく、 $x = 4$ mm 程度の流路でも NO 濃度は 2 ~ 3 割程度減少する。

References

1. Hamada, H., in: Honda, N. (Ed.), *New Combustion Engineering in Global Environment* (in Japanese), Fuji Technosystem Co. Ltd., 1999, 349-356.
2. Muraki, H., in: Iwamoto, M. (Ed.), in: *Handbook of Environmental Catalyst* (in Japanese), NTS Co. Ltd., 2001,

- 268-274.
3. Kasahara, K., in: Iwamoto, M. (Ed.), in: *Handbook of Environmental Catalyst* (in Japanese), NTS Co. Ltd., 2001, 275-278.
 4. Oh, S.H., Fisher, G.B., Carpenter, J.E., *Journal of Catalysis*, 100 (1986), 360-376.
 5. Zhdanov, V.P., Kasemo, B., *Surface Science Reports*, 29 (1997), 31-91.
 6. Hopstaken, M.J.P., van Gennip, W.J.H., *Surface Science*, 433-435 (1999), 69-73.
 7. Ohta, M., Yamashita, H., Zhao, D., Matsunaga, S., Yamamoto, K., *Journal of Combustion Society of Japan*, 47, 2005, 137-145.
 8. Patanker, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, (1980).
 9. Yamashita, H., *JSME International Journal, Series B*, 43, 2000, 97-103.
 10. GRI-mech 2.11, <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech>.