

〈一般研究課題〉 ディーゼル微粒子除去フィルターによる
環境負荷低減の評価
助成研究者 名古屋大学 山本 和弘



ディーゼル微粒子除去フィルターによる 環境負荷低減の評価

山本 和弘
(名古屋大学)

Investigation of Emission Control by Diesel Particulate Filter

Kazuhiro Yamamoto
(Nagoya University)

Abstract

We have simulated the flow in a wall-flow DPF using the lattice Boltzmann method. Filters of different length, porosity, and pore size are used. The soot accumulation for PM trap and soot oxidation for filter regeneration process are considered. Especially, the effect of NO_2 on the soot oxidation is examined, which is recently proposed as the on-board regeneration system. The reaction rate has been determined by previous experimental data. The estimated values of Arrhenius factor and activation energy are $A = 146 \text{ 1/s}$, $E = 79.5 \text{ kJ/mol}$ with NO_2 , and $A = 1.20 \text{ 1/s}$, $E = 64.9 \text{ kJ/mol}$ without NO_2 . Results show that, the flow along the filter monolith is uniform, and the large pressure drop across the filter wall is observed, corresponding to the backpressure. The obtained permeability based on the Darcy's law is close to the reported value of SiC DPF. When the soot is accumulated, the flow pattern is largely changed due to smaller porosity. In soot oxidation process, the soot oxidation rate becomes ten times larger when NO_2 is added. These are useful information to construct the prediction model for soot accumulation, and to develop the future regeneration system.

1. はじめに (研究目的)

近年、大気汚染物質対策のため、大都市を中心に自動車排出ガス規制が強化されている。特に、ディーゼル車から排出されるすすなどの粒子状物質(PM)については対策が急務となっており、フィルター (Diesel Particulate Filter, DPF) により、排ガス中のPMを吸着除去することが提案されている。しかし、吸着量が限界を超えるとフィルターが目詰まりを起こすため、捕集したPMを電

気加熱などにより焼却処理するフィルターの再生過程が必要となる。そこで触媒反応等を利用し、PMを捕集させると同時に酸化処理する連続再生フィルターが検討されている^[1,2]。これによりフィルターの再生過程が不要となるが、技術的にはまだ確立されておらず、さまざまな連続再生方式が提案されている。

我々はこれまでに、多孔体内部にすすが吸着・除去される現象を、格子ボルツマン法 (LBM) により解析した^[3]。またすすの燃焼解析を行うことによりフィルターの再生過程を模擬した^[4]。本研究では、触媒反応を利用し、酸化剤に二酸化窒素 (NO_2) を用いた連続再生フィルター方式に着目する。まず、模擬的なすすとしてカーボンブラック (CB) を用い、 NO_2 が共存する場合の酸化速度を実験的に求めた^[5]。これにより反応速度式が得られ、燃焼計算が可能となる。解析ではDPFの形状を考慮し、フィルター内部の流れと NO_2 による反応促進効果を調べた。

2. 計算方法

DPFの形状は文献^[6]を参考に、セル数が300セル/インチ²、フィルターの壁厚は0.3mmとし、交互目封じタイプDPFの対称性を考慮して1セル分の大きさを解析領域とした。壁内部の構造には解析により作成した空隙率0.6の多孔体構造^[7]を挿入した。Fig.1に計算領域を示す。図では左より順に、DPFの入口部、セルの流路部とセル壁、そして出口部となっている。

次に流れと境界条件について説明する。図の左より空気が一様に流入するが、流路出口が目封じされているため多孔体の壁 (セル壁) を通過することになり、その後出口から排出される。多孔体内部を通過する際、多孔体内部の壁面ではすべりなしの境界条件を用いているため複雑に流れが変化することになる。2次元計算に用いたDomain 1の領域は長さ140mm×高さ2 mmであり、格子数は x 方向 (流れ方向) が4201点、 y 方向61点である。またここでは結果を省略するが、Domain2はすす粒子の吸着過程の解析に用いた計算領域である。境界条件は、入口で流入境界、上下の壁はすべり壁とし、出口は自由流出境界とした。入り口での流入速度(U_{in})は10cm/sとした。

またすすの燃焼反応を解析して、フィルターの再生過程を模擬した。後述するが、今回は酸化剤として NO_2 と O_2 の2種類を考慮した。活性化エネルギーなどの反応定数はCBの酸化実験^[5]により見積った。

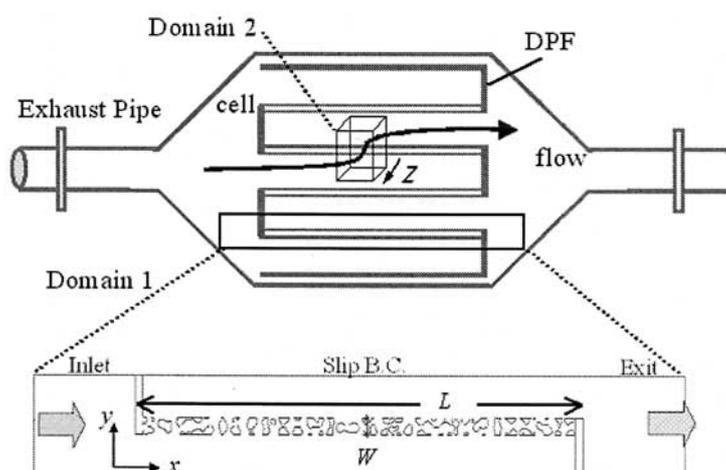


Fig.1 Numerical domain and boundary conditions

3. 計算結果

3.1 カーボンブラック (CB) の酸化実験

CBの酸化反応はプログラム昇温反応法 (TPR) により評価した。白金を担持したシリカまたはシリカ単味0.5gにCBを0.005g混合し、内径10mmの石英製反応管につめた。窒素ガスに10%の酸素、7%の水蒸気、1000ppmのNO₂を添加した混合ガスをこの反応管に0.5L/min (0°C, 1atm換算)の流速で流しつつ、80°Cから750°Cまで10°C/分で昇温した。触媒層の温度は熱電対で測定した。CBが燃焼することにより発生するCOやCO₂の濃度は、ガスセルを備えたFT-IR (Bio-Rad, FTS-135) により測定した。また、NO₂を添加しない場合の実験も行い、比較することによりNO₂による反応促進効果を調べた。

一例としてNO₂を添加した場合に得られたNO, CO, CO₂濃度の時間変化をFig.2に示す。反応開始前には1000ppmのNO₂が存在していたが、NO₂によりCBが酸化された結果、NOが生成されていることがわかる。同時に、CBはCOやCO₂となる。反応の開始温度は約450°C、酸化反応のピーク温度は580°Cであった。一方NO₂を添加しない場合は、反応開始温度が約490°C、酸化反応のピーク温度は665°Cであった。以上により、NO₂が共存する場合はCBの酸化が促進されることがわかる。

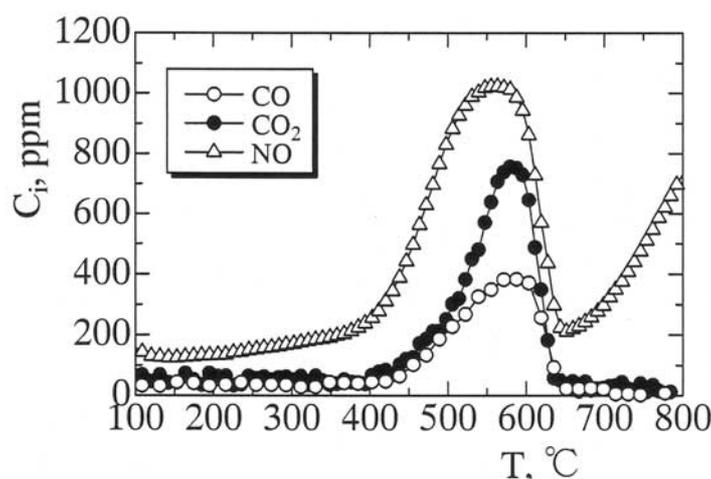


Fig.2 Concentration of CO, CO₂, NO₂ in oxidation of CB

次に、このカーボンブラック (CB) の酸化実験の結果をもとに、アレニウス型の反応速度式の反応定数を見積ることとした。1次式を仮定した場合、CBの反応速度は以下ようになる。

$$dC/dt = -kC \quad (1)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここでCはCBの濃度である。この2つの式から以下の式(3)が得られるが、反応定数kの自然対数を実験により測定し、絶対温度の逆数に対してプロットすることにより、頻度因子Aと活性化エネルギーEを求めることができる。

$$\ln(k) = \ln(-dC/dt/C) = \ln(A) - E/RT \quad (3)$$

CBの時間変化は、COとCO₂の濃度の時間変化から算出した。ただし、反応が進むにつれ酸化剤であるO₂やNO₂の濃度が一定ではなくなり、CBの1次反応の仮定が成り立たなくなる可能性もある。そこで、アレニウスプロットをした際により直線関係が得られた400°Cから500°Cの範

囲で、反応定数を決定した。その結果、

NO_2 が共存しているとき $A = 146 [1/\text{s}], E = 79.5 [\text{kJ}/\text{mol}]$

NO_2 が共存していないとき $A = 1.20 [1/\text{s}], E = 64.9 [\text{kJ}/\text{mol}]$

が得られ、 NO_2 が共存するとCBの反応速度定数が大きく変化することがわかった。

3.2 DPF内部における流れ解析

まずDPFの内部の流れがどのようなになっているかを調べた。特に交互目封じ型のフィルターにおいては、非常に微細な流路内の速度を実験的に測定することができないため、このような解析により流れを定量的に調べる必要がある。本解析により得られた速度場、質量流束、圧力分布をFig.3に示す。流れをより明確に示すため、上下方向に2倍に引き伸ばした図にしてある。また黒くなった部分がDPFの壁に相当する。流れは左よりくるが、入口上部が目封じされているので下半分からフィルター内部に入る。ただし、その先も目封じされているためそのまま流れ出ることができず、上向きに方向転換してセル壁を通過し、右上部の出口より流れ出る様子が観察された。ただし、セル壁のどの部分を主に通過するのかについては、この図では不明である。また、多孔体の内部は均一ではないので、セル壁の内部では流れも非常に複雑となる。

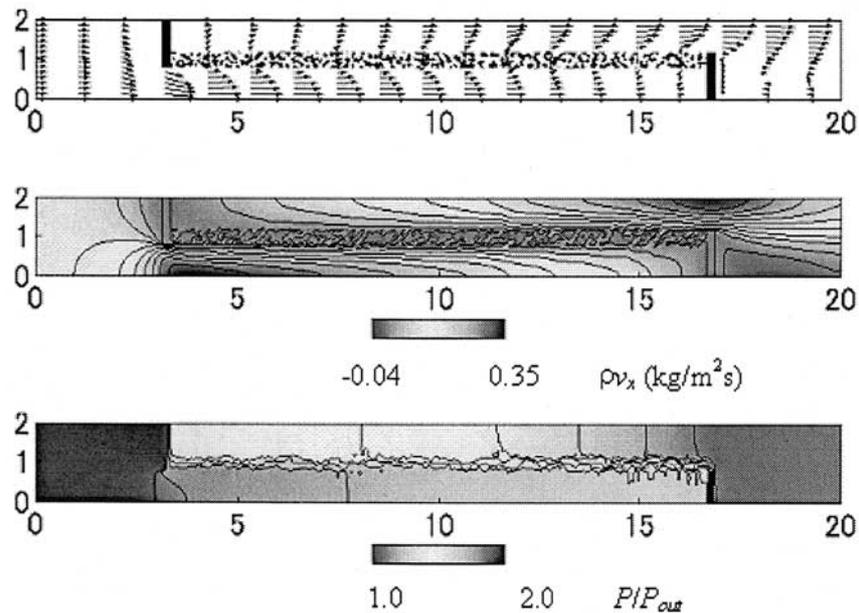


Fig. 3 Velocity field in DPF for $e = 0.6, L = 13\text{mm}, d = 33 \mu\text{m}, U_0 = 10 \text{ cm/s}$; velocity vector, mass flux in x -direction, and pressure distributions are shown.

そこで、フィルター内を流れが主にどのように通過するかについて検討した。ただし、フィルター壁の構造は場所によって大きく異なるため、多孔体の構造により得られた結果が変わることも考えられる。そこで、Fig.1で示したDomain1の多孔体構造Porous 1、また同じ空隙率0.6で別の内部構造を持つ多孔体構造をPorous 2とし、2種類の多孔体を用いてセル壁を通過する流れを調べた。セル壁は上方向に通過する流れになっているため、セル壁内の y 方向速度の平均値を求めた。入り口での速度 U_0 で無次元化した平均速度をFig.4に示す。セル壁が存在する x 座標は、2.5mmから12.5mmの範囲である。

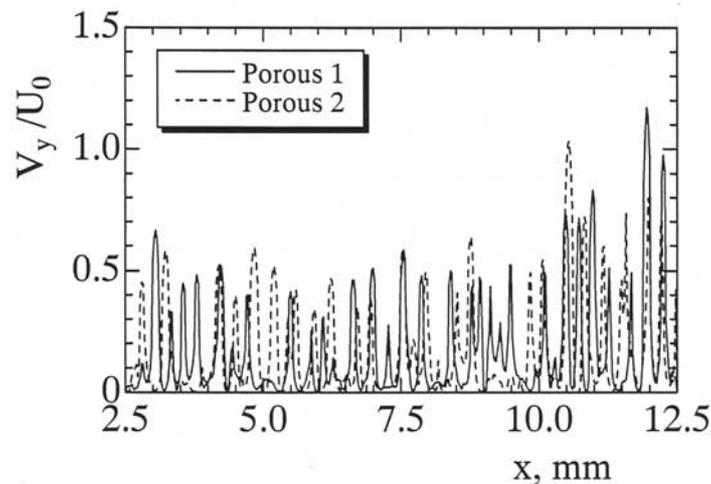


Fig.4 Profile of velocity passing through porous wall

これによると、セル壁内部では多孔体の構造上流れがない部分や粘性壁の影響で流速が極端に小さな領域も存在している。フィルター出口が目封じされた $x = 12.5\text{mm}$ に近づくとわずかに速度が大きくなるものの、全体的には比較的均一に流れ出ていることがわかる。またフィルター内の平均速度は流入速度の半分程度であることがわかった。また、多孔体の空隙率などを変化させると、フィルターにより除去されるすす（微粒子）の量が変化することがわかった。

3.3 すすの燃焼解析

最後に、DPF内部に堆積したすすの燃焼解析を行った。すすはDPF内部のセル壁内部に均一に堆積しているものとし、1格子点のすす質量は $3 \times 10^{-10} \text{g}$ とした。すすは、900Kの排気ガス中にあるとし、壁面も計算初期に900Kと高温にすることにより燃焼させる。またDPFを流れるガスは既に行った実験を参考に、体積比で酸素10%と窒素90%の混合気とし、1000ppmの NO_2 を添加した場合としない場合を比較することにより、 NO_2 によるすすの酸化促進効果を調べた。最高温度の時間変化とDPF内部に残っているすすの全質量の時間変化を求めた結果をFig.5に示す。ここで、残存すす量はDPFの単位体積あたりの量を算出して示している。

まず流れ場と反応について説明する。酸化剤である O_2 と NO_2 は、流れによりフィルター内部に輸送され、高温となったすすと反応する。この結果によると、 NO_2 が存在しない場合は内部に堆積したすすの反応が非常に遅く、すすの全質量もほとんど減少していないが、 NO_2 を添加した場合は明らかにすすの酸化反応が促進されていることがわかった。

以上により、DPFの内部で起こる反応を直接検討することができ、特に現在検討されている NO_2 によるすすの酸化促進効果を本解析により定量的に評価することができた。

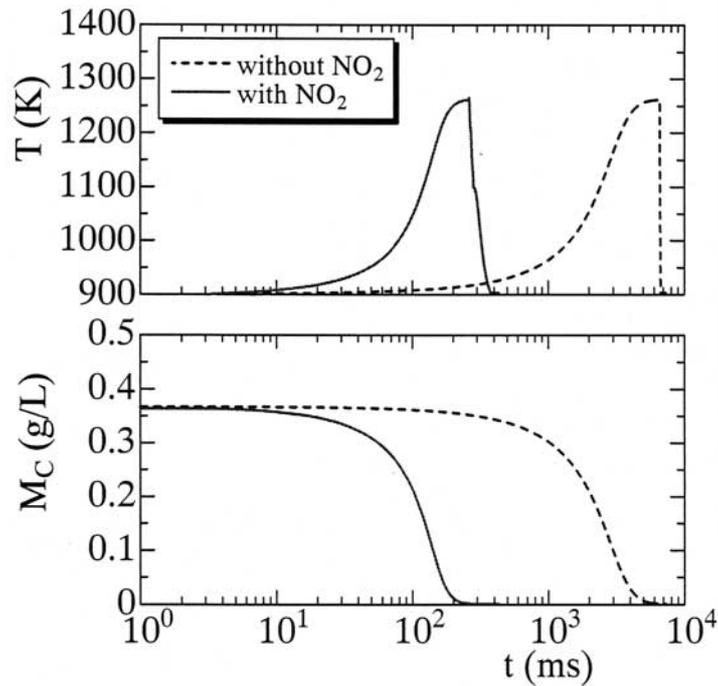


Fig. 5 Maximum temperature and mass of remained soot in DPF for $e = 0.6$, $L = 13\text{mm}$, $d = 33\ \mu\text{m}$, $U_0 = 10\ \text{cm/s}$ to observe effect of NO_2 on soot oxidation

4. まとめ

本研究では、次世代の連続再生フィルターとして期待されている NO_2 による酸化反応方式を検討した。まず、 NO_2 が共存している雰囲気におけるカーボンブラックの酸化実験を行い、頻度因子と活性化エネルギーを決定した。これらの値を用いて、DPFの内部構造を考慮した数値解析を行った。その結果、以下のような研究成果が得られた。

- ①DPFをモデル化し、微粒子を含む内部の流れを可視化できた。これにより微粒子の吸着過程を定量的に評価することが可能となった。
- ②多孔体の空隙率などを変化させると、フィルターにより除去されるすす（微粒子）の量が変化する。
- ③触媒反応をプログラムに組み込み、触媒の影響を評価した。その結果、 NO_2 を添加するとPMの反応速度と反応量が増加することがわかった。

本研究で得られたこれらの知見は、今後のディーゼルフィルターの開発と改善に有効となると思われる。

参考文献

- [1] 三好他, 東京都環境科学研究所年報2003.
- [2] 環境省環境管理局ディーゼル車対策技術評価検討会 (<http://www.env.go.jp/air/car/diesel/index.html>).
- [3] Yamamoto, K. and Ochi, F., *4th Int. Conference of Computational Heat and Mass Transfer* (2005), 566-571.
- [4] Yamamoto, K., Takada, N., and M. Misawa, *Proc. Comb. Inst., Vol.30* (2005), 1509-1515.

- [5] Uchisawa, J., Obuchi, A., Ogata, A., Enomoto, R., and Kushiyama, R., *Applied Catalysis B*, 21 (1999) 9-17.
- [6] 樋口, 中村, 工業材料, 第31卷12号別冊 (1983), 107-112.
- [7] Yamamoto, K., and Takada, N., *Special Volume in Physica A* 362 (2006), 111-117.