

# 排気ガス中のNOの白金触媒による酸化反応に関する数値解析\*

家根弘好<sup>\*1</sup>, 山下博史<sup>\*2</sup>, 山本和弘<sup>\*3</sup>

## Numerical Simulation on Oxidation Reaction of NO in Exhaust Gas by Pt Catalyst

Hiroyoshi Yane, Hiroshi YAMASHITA<sup>\*4</sup>, and Kazuhiro YAMAMOTO

<sup>\*4</sup> Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

A high emphasis is placed on disposal of exhaust gas from diesel engines, because of an increasing concern about pollution of the atmosphere. Honeycomb supported catalytic agents is commonly used for NO oxidation into NO<sub>2</sub>, which is adopted to develop continuously DPF system. However, the measurement of NO and NO<sub>2</sub> concentrations in the honeycomb is very difficult, because it is assembled with a lot of millimeter-sized channels. So, it is necessary to investigate and understand the phenomenon in the honeycomb by the numerical simulation. We have carried out the numerical study on NO oxidation by platinum catalyst in a channel using detailed elementary reaction kinetics for exhaust gas and platinum catalytic surface. Then, the details of NO oxidation on Pt surface in a channel, including species mass fraction in the gas, coverage on catalytic surface and reaction rate of the elementary reaction, are obtained. Especially, the effects of the supported amount of catalyst, the composition and the temperature of inflowing exhaust gas on NO oxidation have been examined, and the catalytic reaction mechanism has become clear.

**Key Words:** Catalyzer, NO Oxidization, Platinum, Elementary Reaction Kinetics, Numerical Analysis, Combustion products

### 1. 緒 言

環境意識の高まりの中、自動車などの排気ガスによる大気汚染が問題視されている。特にディーゼル車の排気ガス中には窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)や粒子状物質(PM)が含まれており、排出ガス規制によってそれらを低減することが求められている。近年開発された排気ガス中のPMを吸着除去する多孔質のフィルター(Diesel Particulate Filter, DPF)はディーゼル車の排気ガスの後処理に効果的であるが、捕集したPMによって目詰まりを起こすため微粒子を焼却処理し、再生することが必要である。そのため、Pt触媒で排気ガス中のNOをNO<sub>2</sub>に酸化し、そのNO<sub>2</sub>によりPMを酸化処理する連続再生式DPFが検討されている。触媒はハニカム等に担持されるが、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。特に、触媒表面におけるNOの酸化過程の反応機構についてはPt触媒に関する詳細な素反応機構<sup>(1)-(7)</sup>を考慮した。ここで、触媒上の表面反応はEley-Rideal機構<sup>(1)</sup>およびLangmuir-Hinshelwood機構<sup>(4)</sup>に基づくものの二つを考慮した。すでに前報<sup>(8)</sup>において、触媒の担持量が非常に大きい場合に対して、NOの触媒による酸化反応特性に与える排気ガス中のNO濃度の影響について検討した。本報では、触媒の担持量を実際に近い値とし、触媒上の反応機構、触媒の担持量、排気ガス中の酸素濃度および温度の影響について検討する。

### 2. 解析モデルと計算方法

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<sup>(9)-(11)</sup>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、基本的に同じである。

\*原稿受付 0000年00月00日

<sup>\*1</sup>名古屋大学大学院工学研究科(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。

<sup>\*2</sup>正員, フェロー, 名古屋大学大学院工学研究科。

<sup>\*3</sup>正員, 名古屋大学大学院工学研究科。

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

**2.1 解析モデル** 本研究で用いた解析モデルの概略を図1に示す。ハニカムを二次元平行平板間流路でモデル化し、流路幅  $d$  を 1mm, 長さ  $l$  を 4mm とした。

**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。これらは二次元流れ場で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。

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

気相の化学反応機構には GRI-Mech 2.11<sup>(12)</sup> を使用し、49 個( $N_g$ )の化学種と 279 組の素反応機構を考慮した。したがって、気相中での  $\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2$  の反応は考慮されているが、本研究のような比較的低い温度範囲では気相での反応はほとんど起こっていない。

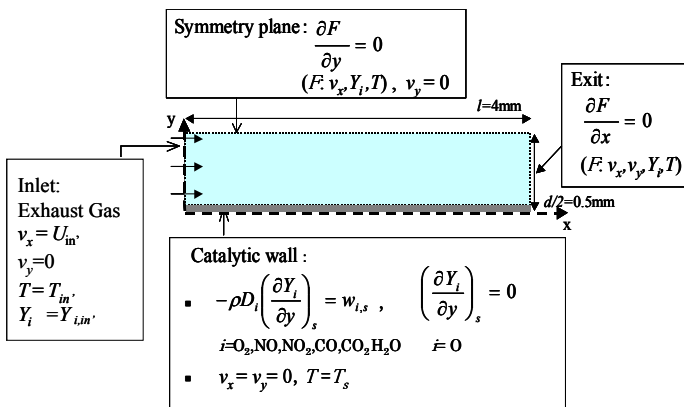


Fig.1 Schematic of analytical model

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<sup>(13)</sup> 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<sup>(14)</sup>。

**2.3 境界条件** 図1の解析モデルに境界条件を示した。詳細は以下のとおりである。

(a) 流路入口(一様流入境界) 流入ガスはディーゼルエンジンの排気ガスを模擬し、一様な流れ方向流入速度  $U_{in}$ , 流入温度  $T_{in}$  および流入濃度 (質量分率)  $Y_{i,in}$  とした。ここで、流入速度  $U_{in}=0.04 \sim 1.0\text{m/s}$  (基準値 1.0m/s), 流入温度  $T_{in}=600 \sim 850\text{K}$  (基準値 650 K) とし、流入濃度  $Y_{i,in}$  はモル分率  $X_{i,in}$  で  $\text{NO}$ : 500~1500ppm (基準値 1000ppm),  $\text{CO}$ : 200~1500ppm (基準値 500ppm),  $\text{O}_2$ : 0.5~14% (基準値 10%),  $\text{CO}_2$ : 6%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 7% とし、残りは  $\text{N}_2$  で調整した<sup>(4)(15)</sup>。

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

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

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

なお、本計算結果における流入排気ガスの流入条件で特に指定がない場合には、上記の基準値が設定されていることとする。

(b) 流路中央断面(対称境界) 計算領域上部の流路中央断面において対称条件を適用し、流れ方向速度  $v_x$ , 各化学種の濃度  $Y_i$ , および温度  $T$  の勾配を 0,  $y$  方向速度  $v_y$  を 0 とした。

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

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

(c) 流路下壁面(触媒表面境界) 流路下壁面を触媒表面とした。触媒表面での境界条件および計算方法は 2.4 節で詳しく述べる。

(d) 流路出口(自由流出境界) 流路出口には自由流出条件を適用し、 $x$  方向速度  $v_x$ ,  $y$  方向速度  $v_y$ , 各化学種の濃度  $Y_i$ , 温度  $T$  の勾配を 0 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、触媒表面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  $A$  の値はマイ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  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  の 6 種類を考慮し, (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 0~1 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  $\theta_{all}$  は次式で表される.

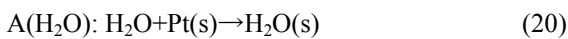
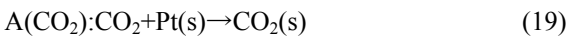
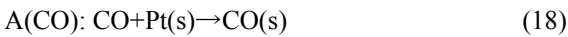
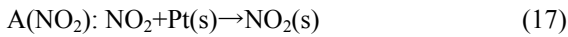
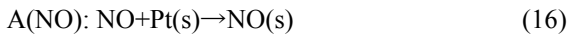
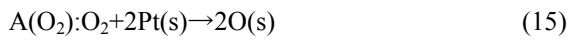
$$\theta_{all} = \theta_{O_2(s)} + \theta_{NO(s)} + \theta_{NO_2(s)} + \theta_{CO(s)} + \theta_{CO_2(s)} + \theta_{H_2O(s)} \quad (13)$$

したがって, あるサイトがいずれの化学種にも占有されて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  $\theta_{Pt(s)}$  は次式で表される.

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

**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  $A(i)$ , 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<sup>9)</sup>. 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.



$Pt(s)$  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.

$$W_i^a = K_i^a S_i \quad (21)$$

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.

$$K_i^a = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \cdot N_A \cdot A \quad (22)$$

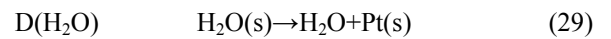
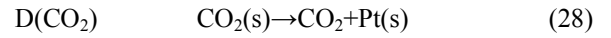
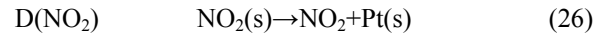
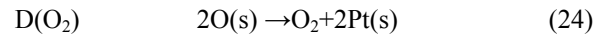
ここで,  $p_i$  および  $m_i$  は化学種  $i$  の分圧および分子量,  $R$  は一般気体定数,  $N_A$  はアボガドロ数である. 一方, 吸着確率  $S_i$  は  $\theta_{Pt(s)}$  の関数として次式のように表され

る.

$$S_i = S_i^0 \theta_{Pt(s)}^n \quad (23)$$

吸着反応に関する種々の定数を表 1 に示す.

(b) **脱離 (Desorption)** 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. 脱離反応  $D(i)$  の反応式を以下に示す.



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.

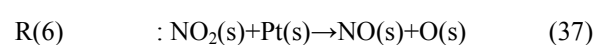
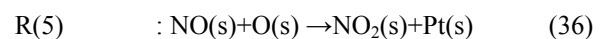
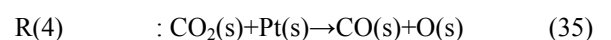
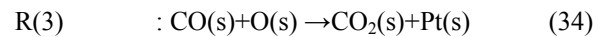
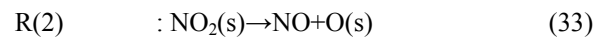
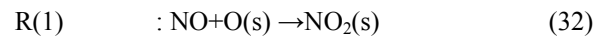
$$W_i^d = K_i^d \theta_{i'(s)} \quad (30)$$

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を表す.  $K_i^d$  [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, 次式で表される.

$$K_i^d = A_i \exp\left(-\frac{E_i^d - \alpha_i \theta_{i'(s)}}{RT_s}\right) \quad (31)$$

脱離反応に関する種々の定数を表 2 に示す.

(c) **表面反応 (Surface reaction)** 固体表面における表面反応の中で,  $R(1)$  と  $R(2)$  は Eley-Rideal 機構に基づく素反応機構で表され, また,  $R(3) \sim R(6)$  は Langmuir-Hinshelwood 機構に基づく素反応機構で表される<sup>(1)-(4)</sup>. 表面反応  $R(l)$  を以下に示す.



1 番目の反応  $R(1)$  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)  $W_1^r$  は次式のように表される.

$$W_1^r = K_1^r S_1^r \quad (38)$$

ここで、

$$K_1^r = \frac{P_{NO}}{\sqrt{2\pi m_{NO} RT}} \cdot N_A \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_1^r - \alpha_1 \theta_{O(s)}}{RT_s}\right) \quad (39)$$

となる。一方、吸着確率  $S_1^r$  は  $\theta_{O(s)}$  の関数として次式のように表される。

$$S_1^r = S^0 \theta_{O(s)} \quad (40)$$

$l$  番目 ( $l = 2, 3, 4, 5, 6$ ) 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。

$$W_l^r = K_l^r \theta_{i(s)} \theta_{j(s)} \quad (l = 2, 3, 4, 5, 6) \quad (41)$$

ここで、 $K_l^r$  [1/s] は反応速度定数であり、それぞれ次式で表される。

$$K_l^r = A_l \exp\left(-\frac{E_l - \alpha_l \theta_{i(s)}}{RT_s}\right) \quad (42)$$

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  $\theta_{Pt(s)}$  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表 3 に示す。

以上の固体表面の触媒反応の反応経路をまとめて図 2 に示す。これらの触媒反応の反応定数の信頼性については文献(4)において評価されており、限られた条件ではあるが実験結果との差異は約 10% であるとされている。

**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。

$$\frac{d\theta_{O(s)}}{dt} = 2W_{O_2}^a - 2W_{O_2}^d - W_1^r + W_2^r - W_3^r + W_4^r - W_5^r + W_6^r \quad (43)$$

$$\frac{d\theta_{NO(s)}}{dt} = W_{NO}^a - W_{NO}^d - W_5^r + W_6^r \quad (44)$$

$$\frac{d\theta_{NO_2(s)}}{dt} = W_{NO_2}^a - W_{NO_2}^d + W_1^r - W_2^r + W_5^r - W_6^r \quad (45)$$

$$\frac{d\theta_{CO(s)}}{dt} = W_{CO}^a - W_{CO}^d - W_3^r + W_4^r \quad (46)$$

$$\frac{d\theta_{CO_2(s)}}{dt} = W_{CO_2}^a - W_{CO_2}^d + W_3^r - W_4^r \quad (47)$$

$$\frac{d\theta_{H_2O(s)}}{dt} = W_{H_2O}^a - W_{H_2O}^d \quad (48)$$

収束解を得るために非定常計算を行い、初期条件として  $\theta_{O(s)}=0.9$ ,  $\theta_{Pt(s)}=0.1$  としたが、本研究では、初期

条件に依存しない、十分時間が経過した後の定常状態について検討する。

Table 1 Sticking coefficients <Pt> <sup>(4)</sup>

Reaction	$i$	$i'(s)$	$S^0$	$n$
A(O <sub>2</sub> )	O <sub>2</sub>	O(s)	0.07	2
A(NO)	NO	NO(s)	0.85	1
A(NO <sub>2</sub> )	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> (s)	0.52	1
A(CO)	CO	CO(s)	0.84	1
A(CO <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (s)	0.67	1
A(H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O(s)	0.75	1

Table 2 Desorption constants <Pt> <sup>(4)</sup>

Reaction	$i$	$i'(s)$	$A_i$ (1/s)	$E_i^d$ (kJ/mol)	$\alpha_i$ (kJ/mol)
A(O <sub>2</sub> )	O <sub>2</sub>	O(s)	1.00E+15	200	20
A(NO)	NO	NO(s)	1.00E+16	114	10
A(NO <sub>2</sub> )	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> (s)	1.00E+13	72	5.4
A(CO)	CO	CO(s)	1.00E+16	146	33
A(CO <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (s)	1.00E+13	27	0
A(H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O(s)	1.00E+13	40	0

Table 3 Elementary surface reactions <Pt> <sup>(3) (4)</sup>

Reaction( $l$ )	$i'(s)$	$j'(s)$	$S^0$	$A_l$ (1/s)	$E_l$ (kJ/mol)	$\alpha_l$ (kJ/mol)
R(1)	-	O(s)	0.64	-	35	14
R(2)	NO <sub>2</sub> (s)	-	-	1E+13	51	0
R(3)	CO(s)	O(s)	-	1E+09	108	33
R(4)	CO <sub>2</sub> (s)	Pt(s)	-	1E+13	155	-45
R(5)	NO(s)	O(s)	-	3.8E+10	101.3	0
R(6)	NO <sub>2</sub> (s)	Pt(s)	-	2.2E+10	52.5	0

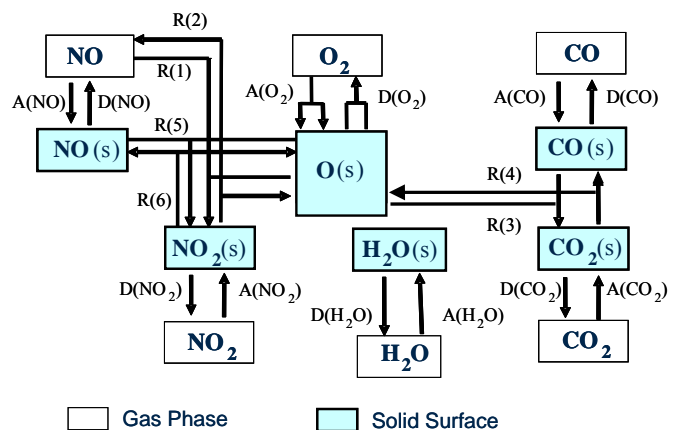


Fig.2 Catalytic reaction route

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。このため、固相の温度は気相における流入排気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、触媒流路面の単位表面積当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表面積当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個当りの化学種の個数」から「触媒流路単位表面積当りの化学種の質量」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りの化学種  $i$  の質量  $B_i$  [kg/m<sup>2</sup>] を次式で定義する。

$$B_i \equiv \frac{m_i}{A'N_A} \quad (49)$$

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

$$\frac{m_i}{N_A} \quad (50)$$

で与えられる。特に、酸素については次式が成立する。

$$2B_{O_2} = B_{O_2} \quad (51)$$

本研究で用いた  $A'$  の値については計算結果の3.2節で詳しく述べる。

##### (b) 吸着および脱離に基づく単位表面積あ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/(m<sup>2</sup>·s)] は、前項の  $B_i$  を用いて、単位表面積当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。

$$w_{O_2,s} = (W_{O_2}^d - W_{O_2}^a) \cdot B_{O_2} \quad (52)$$

$$w_{NO,s} = (W_{NO}^d - W_{NO}^a + W_2^r - W_1^r) \cdot B_{NO} \quad (53)$$

$$w_{NO_2,s} = (W_{NO_2}^d - W_{NO_2}^a) \cdot B_{NO_2} \quad (54)$$

$$w_{CO,s} = (W_{CO}^d - W_{CO}^a) \cdot B_{CO} \quad (55)$$

$$w_{CO_2,s} = (W_{CO_2}^d - W_{CO_2}^a) \cdot B_{CO_2} \quad (56)$$

$$w_{H_2O,s} = (W_{H_2O}^d - W_{H_2O}^a) \cdot B_{H_2O} \quad (57)$$

##### (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。

$$w_{i,s} = -\rho D_i \left( \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_s \quad (58)$$

$i = O_2, NO, NO_2, CO, CO_2, H_2O$

ここで、触媒反応による壁面からの噴出し速度は、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。

$$\left( \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_s = 0 \quad (59)$$

固体表面での温度に対する界面条件は本来ならば以下のようになるが、本研究では固体表面温度を  $T_s$  に固定している。

$$(T)_s = T_s \quad (60)$$

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。

$$v_x = 0, \quad v_y = 0 \quad (61)$$

### 3. 計算結果および考察

最初に、NO<sub>2</sub> の質量分率の流路内二次元分布を図3に示す。ここで、流入排気ガスの流入条件はすべて2・3節で述べた基準値とした。すなわち、流入速度  $U_{in}=1.0$  m/s, 流入温度  $T_{in}=650$  K, 流入濃度  $Y_{i,in}$  はモル分率  $X_{i,in}$  で NO: 1000 ppm, CO: 500 ppm および O<sub>2</sub>: 10% である。なお、後述のように触媒担持量は  $(1/A') = 0.05 \times 10^{19}$  m<sup>-2</sup> である。この図から NO<sub>2</sub> 濃度は下流側および触媒壁面側ほど大きいことがわかる。これは触媒表面で NO の酸化により NO<sub>2</sub> が生成され、下流側に流されていることを示している。

上記のように、流入した排気ガス中の NO は流路内で酸化されて NO<sub>2</sub> に転換するが、この転換量を流路全体で定量的に評価するための指標として、NO<sub>2</sub> 転換率  $\eta_x$  を次式で定義した。

$$\eta_x = \frac{\frac{1}{M_{NO_2}} \int_0^{d/2} \rho u Y_{NO_2} dy \Big|_{x=x}}{\frac{1}{M_{NO}} \rho u_{in} Y_{NO, in} \times \frac{d}{2}} \quad (62)$$

これは生成された NO<sub>2</sub> の流れ方向の任意断面位置  $x = x$  を通過するモル流量を流入排気ガス中の NO のモル流量で割ったものである。

なお、すでに述べたように、以下の本計算結果における流入排気ガスの流入条件で特に指定がない場合には、上記の基準値が設定されていることとする。

### 3-1 NOの酸化過程における反応経路の検討

NOを酸化する反応経路は、気相のNOと触媒表面上のO原子が反応するEley-Rideal機構に基づくR(1)の反応経路と、触媒表面上のNOとOが反応するLangmuir-Hinshelwood機構に基づくR(5)の反応経路が考えられる<sup>(1)-(4)</sup>。この二つの反応経路の影響を調べるために、R(1)・R(2)の反応速度とR(5)・R(6)の反応速度に対して、流入排気ガス中のO<sub>2</sub>モル分率を0.5%~14%の範囲で変化させた場合について図4に、流入温度を650K~850Kの範囲で変化させた場合について図5に示す。図からわかるように、R(5)・R(6)の反応速度はR(1)・R(2)の反応速度に比べてほぼ4桁小さく、反応経路R(5)・R(6)はNOの酸化過程において無視できると考えられる。また、R(1)・R(2)およびR(5)・R(6)のそれぞれの差についても、R(1)・R(2)ではNOが酸化されるR(1)のほうが大きいのに対して、R(5)・R(6)ではNO<sub>2</sub>が還元されるR(6)のほうが大きく、このそれぞれの差を比較してもR(5)・R(6)の差は無視できるほど小さい。このように、NOの酸化過程において、R(1)・R(2)の反応経路が支配的である。以上をまとめると図3と同じ計算条件の場合におけるx=4mmでの反応経路図は図6のようになる。

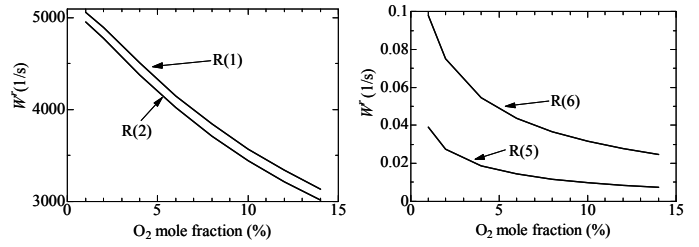


Fig.4 Effect of inflow O<sub>2</sub> mole fraction on reaction rate of oxidation of NO

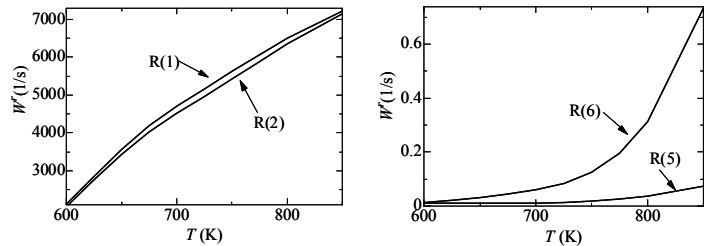


Fig.5 Effect of inflow temperature on reaction rate of oxidation of NO

### 3-2 NOの酸化過程に与える触媒の担持量の影響

触媒の担持量がNOからNO<sub>2</sub>への転換率 $\eta_x$  (x=4mm)およびR(1)の反応速度 $W_1^r$  (x=4mm)に与える影響を図7に示す。

触媒の担持量は2・3・4項で述べたように触媒流路面の単位面積当りの有効な触媒サイト数 $(1/A')$  [m<sup>-2</sup>]で表す。NO<sub>2</sub>転換率は、触媒の担持量が大きくなるにしたがい直線的に増加するが、しだいにその増加率は低下する。すなわち、担持量が多くなると触媒が効果的には使われていないと考えられる。これは、NOの気相から触媒表面近傍への拡散過程が追いつかず、吸着速度が低下しているためと考えられる。このことは、反応速度 $W_1^r$ を見ても明らかである。したがって、以下では、 $(1/A') = 0.05 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$  (すなわち、 $A' = 50A$ )の場合について検討する。

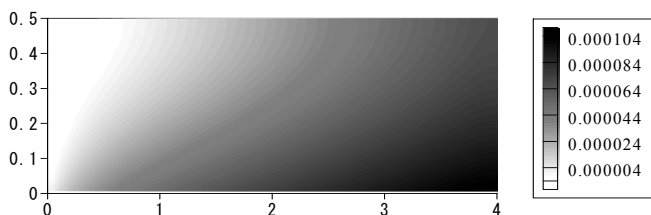


Fig.3 Two-dimensional distribution of  $Y_{\text{NO}_2}$  ( $U_{\text{in}}=1.0 \text{ m/s}$ ,  $T_{\text{in}}=650 \text{ K}$ ,  $X_{\text{NO}_2,\text{in}}=1000 \text{ ppm}$ ,  $X_{\text{CO}_2,\text{in}}=500 \text{ ppm}$ ,  $X_{\text{O}_2,\text{in}}=10 \%$ ,  $1/A' = 0.05 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ )

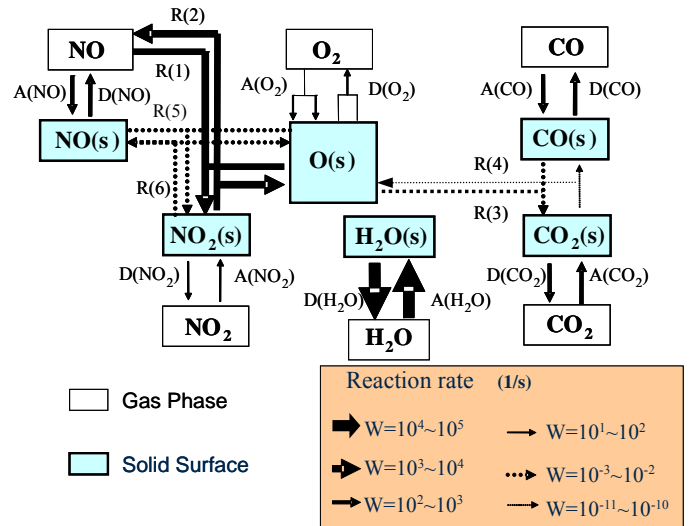


Fig.6 Reaction route of NO oxidation at x=4 mm ( $U_{\text{in}}=1.0 \text{ m/s}$ ,  $T_{\text{in}}=650 \text{ K}$ ,  $X_{\text{NO}_2,\text{in}}=1000 \text{ ppm}$ ,  $X_{\text{CO}_2,\text{in}}=500 \text{ ppm}$ ,  $X_{\text{O}_2,\text{in}}=10 \%$ ,  $1/A' = 0.05 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ )

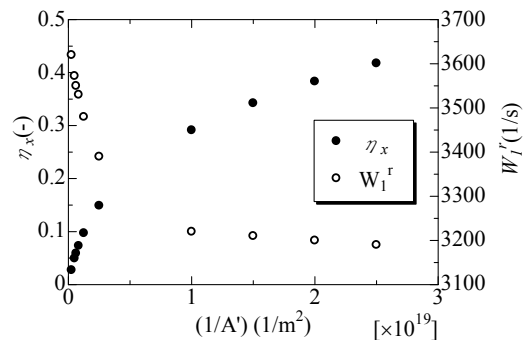


Fig.7 Effect of supported amount of catalyst on  $\eta_x$  and  $W_1^r$  at x=4 mm

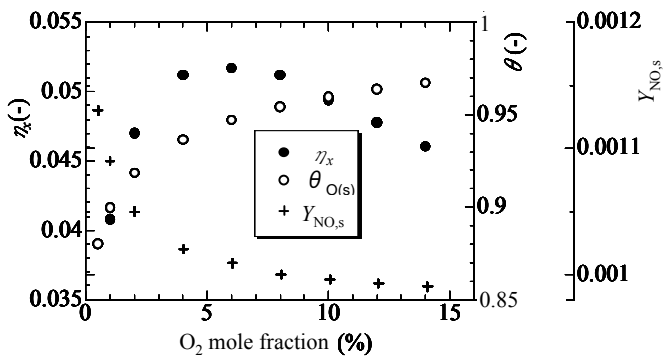


Fig.8 Effect of inflow O<sub>2</sub> mole fraction on  $\eta_x$ ,  $\theta_{O(s)}$  and  $Y_{NO,s}$  at  $x = 4$  mm

**3.3 NOの酸化過程に与える排気ガス中の酸素濃度の影響** 流入する排気ガス中のO<sub>2</sub>モル分率を0.5%~14%の範囲で変化させた場合について、NO<sub>2</sub> 転換率  $\eta_x$ 、酸素原子の被覆率および気相 NO の触媒表面近傍における質量分率( $x=4$  mm)に与える影響を図 8 に示す。O<sub>2</sub>モル分率が6%の場合に  $\eta_x$  は最大となる。NO の酸化過程は R(1) が支配的なため、式(38)~(40)から、O(s) と気相 NO によって決まると考えられる。図より、酸素濃度が大きくなると、酸素原子の被覆率である  $\theta_{O(s)}$  は大きくなるのに対して、気相 NO の触媒表面近傍における質量分率  $Y_{NO,s}$  は小さくなるのがわかる。この二つ要因から O<sub>2</sub>モル分率が6%前後でNO<sub>2</sub>の生成が最大になったものと考えられる。

**3.4 NOの酸化過程に与える排気ガス中のNO濃度の影響** 排気ガス中のNOモル分率を500~1500 ppmの範囲で変化させた場合について、NO<sub>2</sub> 転換率の  $x$  軸方向分布を図 9 に示す。転換率は下流側でやや緩やかになるが、流れ方向にほぼ直線的に増加する。また、排気ガス中のNO濃度が増加すると、転換率はわずかに減少する。なお、触媒の担持量が大きい ( $A' = A$ ) 場合について検討した前報<sup>(8)</sup>の結果と比較すると、NO<sub>2</sub> 転換率  $\eta_x$  は小さく、流路は  $x < 4$  mm ではまだ濃度境界層等が未発達であると考えられる。

**3.5 NOの酸化過程に与える排気ガス中のCO濃度の影響** 排気ガス中のCOモル分率を200~1500 ppmの範囲で変化させた場合について、NO<sub>2</sub> 転換率  $\eta_x$  の  $x$  軸方向分布を図 10 に示す。転換率はCOのモル分率が大きくなるほど減少する。したがって、NO<sub>2</sub> 生成は排気ガス中のCOが少ないほうが活発である。また気相において、COとNO<sub>2</sub>が反応し、NOに還元される可能性がある<sup>(16)</sup>。しかし本研究で用いた気相の反応機構である GRI-Mech 2.11 ではCOとNO<sub>2</sub>の反応は考慮され

ていないため<sup>(12)</sup>、NO<sub>2</sub>がCOで還元される可能性については検討できない。

**3.6 NOの酸化過程に与える排気ガスの温度と速度の影響** 排気ガスの流入速度および流入温度を変化させた場合のNO<sub>2</sub> 転換率  $\eta_x$  の  $x$  方向分布を図 11 に示す。温度が高くなると  $\eta_x$  の増加率は増加するが、800Kを越えると、流路後方において減少していることがわかる。また流入速度が  $U_{in} = 0.5$  m/s になるとその傾向が顕著になっている。流入速度を変化させた場合には、排気ガスの流路内での滞在時間が変化する。

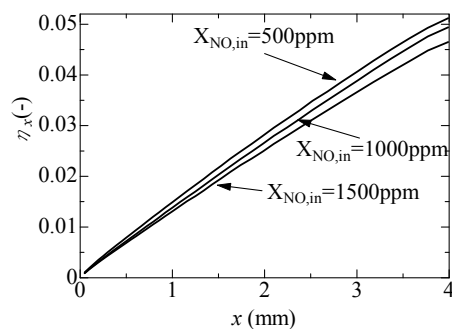


Fig.9 Effect of inflow NO mole fraction on  $\eta_x$  distribution

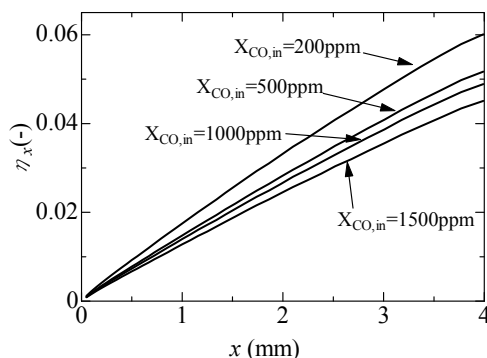


Fig.10 Effect of inflow CO mole fraction on  $\eta_x$  distribution

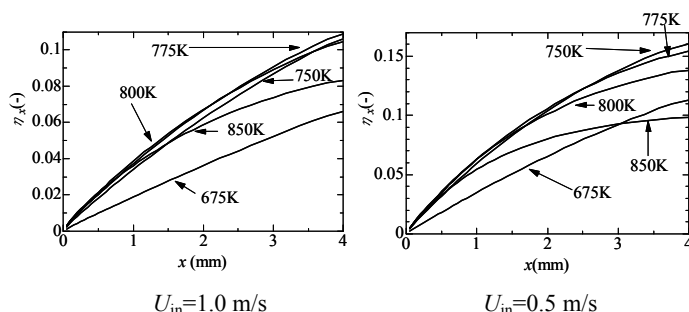


Fig.11 Effect of inflow velocity and temperature on  $\eta_x$  distribution

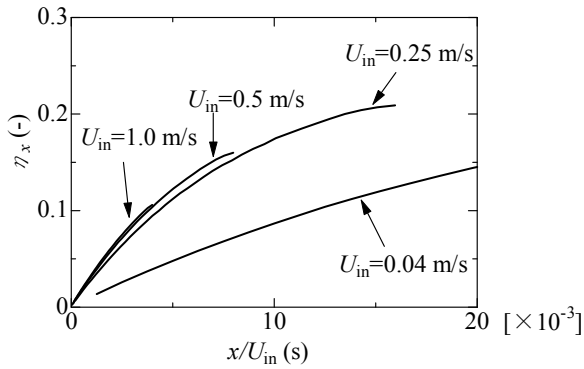


Fig.12 Effect of inflow velocity on  $\eta_x$  distribution at  $T_{in}=750K$

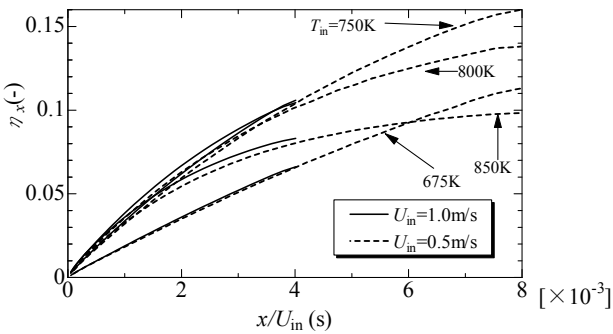


Fig.13 Effect of inflow velocity on  $\eta_x$  distribution

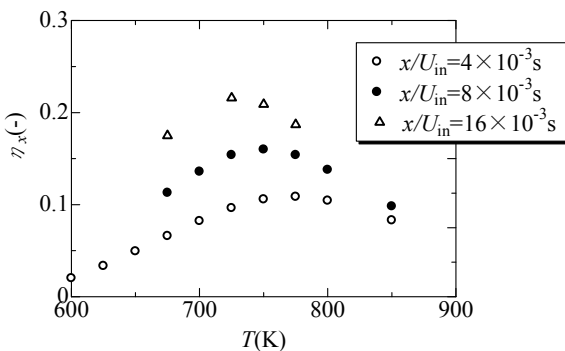


Fig.14 Effect of inflow temperature on  $\eta_x$  for various  $x/U_{in}$

このことを考慮するために、流れ方向座標と流入速度の比である「排気ガスの滞在時間」 $x/U_{in}$ を導入し、 $\eta_x$ の $x$ 軸方向分布を整理することを考えた。 $T_{in}=750K$ の場合について、種々の流入速度に対する $NO_2$ 転換率 $\eta_x$ と排気ガスの滞在時間 $x/U_{in}$ の関係を図12に示す。 $U_{in}=0.25\text{ m/s}$ 以上では、 $\eta_x$ の $x$ 軸方向分布は流入速度に対し、滞在時間 $x/U_{in}$ を相似変数とする相似性をほぼ有していることがわかる。しかし流速を遅くしすぎると、気相の反応の影響により相似性がなくなる。相似性を有している流入速度の場合について、各流入温度に対する $\eta_x$ と $x/U_{in}$ の関係を図13に示す。図より、滞在時間が小さいとき、 $T_{in} \geq 750K$ では、 $\eta_x$ 分布は早く大き

くなる。しかし滞在時間が大きくなると、 $T_{in}$ が大きいほど、 $\eta_x$ の増加率は低下する。

種々の排気ガスの滞在時間に対する $\eta_x$ と流入温度の関係を図14に示す。流入温度が $600 \sim 725K$ では、流入温度が上昇するにつれて、転換率が上昇する。これは温度が上昇するにしたがい $NO_2$ を生成するR(1)の反応が活発になるためである。しかし $750K$ 以上では返って転換率が減少する。これはR(1)の反応も活発になるが、R(2)の反応も大きくなり、また気相での $NO_2$ が還元される反応も大きくなり、転換率が減少するためと考えられる。

また、 $x/U_{in}$ が大きくなると、転換率が最大となる温度が低温側に移行する。これは、図13で示されたように、流入温度が高い場合、滞在時間が大きくなると $\eta_x$ の増加率が低下することと対応している。

このように、排気ガス中の $NO$ を $NO_2$ に酸化するためには、流入速度および流入温度に応じて適切な流路長さをとる必要があることがわかる。

#### 4. 結 言

本研究では、白金触媒を担持させた平行平板流路内での排気ガス中の $NO$ の白金触媒による酸化反応について、詳細な素反応機構を用いて数値解析を行い、本計算条件の範囲内で、以下のような知見を得た。

- (1)  $NO$ の酸化過程において、気相の $NO$ と触媒表面上の $O$ 原子が反応するEley-Rideal機構に基づくR(1)、R(2)の反応が支配的である。
- (2) 触媒の担持量が大きくなると、 $NO_2$ 転換率 $\eta_x$ は増加する。担持量が小さいときは直線的に増加するが、担持量が大きくなると、その増加率は低下する。
- (3) 流入ガスの $O_2$ モル分率が $0.5\% \sim 14\%$ の範囲では、 $\eta_x$ は $O_2$ モル分率 $6\%$ で最大となる。
- (4) 排気ガス流入温度 $T_{in}=650K$ の場合、排気ガス中の流入 $NO$ モル分率が $500 \sim 1500\text{ ppm}$ の範囲では、 $\eta_x$ は流れ方向にほぼ直線的に増加し、 $NO$ 濃度が増加すると、 $\eta_x$ はわずかに減少する。
- (5) 排気ガス流入温度 $T_{in}=650K$ の場合、排気ガス中の $CO$ モル分率が $200 \sim 1500\text{ ppm}$ の範囲では、転換率は $CO$ のモル分率が大きくなるほど減少する。したがって $NO_2$ 生成は排気ガス中の $CO$ が少ないほうが活発である。
- (6)  $\eta_x$ は流入温度が $600 \sim 725K$ では、流入温度が上昇するにつれて上昇するが、 $750K$ 以上では返って転



換率が減少する。また、 $\eta_x$  の  $x$  軸方向分布は滞在時間  $x/U_{in}$  に対して相似性を有し、滞在時間が長くなると、 $\eta_x$  が最大となる流入温度が低温側に移動する。

本研究の一部は、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 平成 17~20 年度産業技術研究助成事業助成により行われたものである。ここに記して謝意を表す。

## 文 献

- (1) Zhdanov, V. P., Kasemo, B., Mechanism and kinetics of the NO-CO reaction on Rh, *Surface Science Reports*, Vol.29 (1997), pp.31-91.
- (2) Hopstaken, M. J. P., van Gennip, Reactions between NO and CO on rhodium (111): an elementary step approach, *Surface Science* 433-435 (1999), pp.69-73.
- (3) Olsson, L., Persson, H., A Kinetic Study of NO Oxidation and NO<sub>x</sub> Storage on Pt/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *J. Phys. chem. B*, 105 (2001), pp.6895-6906.
- (4) Crocoll, M., Kureti, S., Mean field modeling of NO oxidation over Pt/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under oxygen-rich condition, *Journal of Catalysis*, 229 (2005), pp.480-489.
- (5) Zhdanov, V.P., Kasemo, B., A simulation of oxygen desorption from Pt(111), *Surface Science*, 415 (1998), pp.403-410.
- (6) Burch, R., Fornasiero, P., Watling, T.C., Kinetics and Mechanism of Reduction of NO by n-Octane over Pt/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Lean-Burn Conditions, *J. Catal.*, 176 (1998), pp.204-214.
- (7) Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M., Andersson, B., A Kinetic Study of oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), pp.10433-10439.
- (8) Aikawa, T., Yamashita, H., Yamamoto, K., Yane, H., Instructions to Authors Numerical Simulation on Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter by NO<sub>2</sub> *6th Asia-Pacific Conference on Combustion*, (2007) pp.686-689.
- (9) Ohta, M., Yamashita, H., Zhao, D., Matsunaga, S., Yamamoto, K., Numerical Study on Catalytic Combustion of Methane-air Mixture in a channel Using Detailed Chemical Kinetics, *Journal of Combustion Society of Japan*, Vol.47 No.140 (2005), pp.137-145.
- (10) Aikawa, T., Yamashita, H., Yamamoto, K., Numerical Study on Catalytic Reaction in a Channel Using Detailed Chemical Kinetics, *Journal of Combustion Society of Japan*, Vol.49 No.148 (2007), pp.128-136.
- (11) Koge, S., Yamashita, H., Matsunaga, S., Yamamoto, K., Numerical Study on Catalytic Combustion of Hydrogen-Air Mixture in a Channel Using Detailed Chemical Kinetics, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.73 No.735 (2007), pp.2345-2353.
- (12) GRI-mech 2.11, <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech>.
- (13) Patanker, S. V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, (1980).
- (14) Yamashita, H., Numerical Study on NO<sub>x</sub> Production of Transitional Fuel Jet Diffusion Flame, *JSME International Journal*, Series B, Vol.43 No.1 (2000), pp.97-103.
- (15) Oi-Uchisawa, J., Obuchi, A., Effect of feed gas composition on the rate of carbon oxidation with Pt/SiO<sub>2</sub> and the oxidation mechanism, *Applied Catalysis, B, Environmental* 21 (1999), pp.9-17.
- (16) Shimao, H., Takada, K., Kusaka, J., Fukuma, T., Nakayama, S., The Influence of Combustion Control and Oxidation Catalyst on NO<sub>2</sub> generation, Proceedings of 46<sup>th</sup> Symposium (Japanese) on Combustion (2008), pp.218-219.