自動車用排気触媒の昇温解析*

馬場直樹^{*1}, 大澤克幸^{*1}
飯田清三^{*2}, 石田忍^{*2}Analysis of Transient Thermal Characteristics
of Automobile Catalytic ConvertersNaoki BABA, Katsuyuki OHSAWA,
Kiyomi IIDA and Shinobu ISHIDA

Transient thermal characteristics of one-brick-type and multibrick-type catalytic converters were investigated by means of experiment and numerical simulation. Flow visualization using the laser-sheet method and temperature measurement using thermocouples was carried out. The experimental results show that the inlet gas velocity distribution of one-brick-type converters is roughly flat, while that inside the multibrick-type is high in the center and becomes flat gradually as the gas passes through each brick. During warm-up, the temperature distribution of the inlet gas has a difference of at least 70°C between the center and inside wall surface. The catalytic converter simulation model considers heat and mass convection, gas-solid heat and mass transfer, heat conduction, chemical reactions and heat loss to the surroundings. The simulation also accounts for flow and temperature distribution of the inlet gas as boundary conditions. The calculations indicate that warm-up characteristics of the multibrick-type are partially superior to the one-brick-type converters, but the percentages of activated volumes are almost the same.

Key Words: Catalytic Converter, Thermal Characteristic, Flow Visualization, Numerical Simulation

1. 緒 言

近年, 地球環境保護あるいはエネルギー資源の有効利用の観点から, 自動車にはよりいっそうの排気エミッション低減と燃費向上が要求されている。これらのうち排気エミッション低減を実現するためには, 二つのアプローチが考えられる。一つはエンジン内の燃焼を制御してエンジンから排出されるエミッションを可能な限り減らすこと, もう一つは触媒により排気ガスを浄化する方法である。

排気エミッション低減に向けて, 現在最も大きな課題となっているのは, エンジン始動直後の冷間時にエミッションが大量に排出されることである。そこで触媒をできるだけ早く加熱して活性化させるシステムの開発が必要となっている。触媒の早期加熱システムとして, 多段化触媒や電気ヒータ付き触媒⁽¹⁾などが提案されている。多段化触媒は, 触媒を分割してそれぞれの触媒の間に空間を設けて配置したものである。低熱容量となった最も上流側の触媒を排気熱により早期に

加熱して, 触媒反応を活性化させることをねらいとしている。

本研究では多段化触媒に着目し, 従来の単段触媒との昇温特性の差異を明らかにすることを試みた。

記 号

T_w : 触媒壁温度
 T_g : 排気ガス温度
 $C_{w,i}$: 化学種 i の触媒壁面上の濃度
 $C_{g,i}$: 化学種 i の排気ガス中の濃度
 ρ_g : 排気ガスの平均密度 ($=1.251 \times 273.15 / T_g [\text{kg/m}^3]$)
 V_g : 排気ガス速度
 C_{pg} : 排気ガスの平均比熱 [$=1100 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]
 M : 排気ガスの平均分子量 ($=28.97$)
 ρ_w : 触媒壁の平均密度 ($=2766.7 \text{ kg/m}^3$)
 C_{pw} : 触媒壁の平均比熱 [$=636.2 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]
 $\lambda_{w,r}$: 触媒壁の半径方向有効熱伝導率 [$=0.359 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
 $\lambda_{w,z}$: 触媒壁の軸方向有効熱伝導率 [$=1.423 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
 σ : 開口率 ($=0.70$)
 S_{geo} : 幾何的 surface 積 ($=28.2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$)

* 1994年7月8日 第7回熱工学シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 1995年2月20日。

^{*1} 正員, (株)豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1)。

^{*2} トヨタ自動車(株) (〒410-11 裾野市御宿 1200)。

S_{cat} : 触媒の単位体積中に担持貴金属が占める表面積(=350 cm²/cm³)

h_z : 熱伝達率

$h_{D,i}$: 化学種 i の物質伝達率

R_i : 反応速度

r : 半径方向

z : 軸方向

2. 実験

本研究で対象とした触媒は、図1に示す円筒形のメタル担体触媒である。図2にセル形状の概略図を示す。メタルはくは γ -アルミナを主体とするウォッシュコート層がコーティングされ、その上に白金、ロジウムが担持されている。セル数は 400 cell/in² であり、開口率はウォッシュコート層を含めて 0.7 である。また、この触媒は平らなはくの上に波形のはくをのせて、それを巻き取っていくという方法で作製されるため、中心部に直径 3 mm 程度の空洞がある。

触媒構造は、(1)直径 86 mm、長さ 120 mm の単段触媒、および(2)直径 86 mm、長さ 120 mm の触媒を4個に等分割して 10 mm の空間部を設けた四段分割触媒、の2種類を対象にした。

触媒の昇温特性に影響を及ぼす要因として、(1)流

入ガスの速度分布、(2)流入ガスの温度分布、などが考えられ、これらについて実験による解析を行った。

2・1 可視化実験および流速測定 図3に可視化実験および流速測定の実験装置の概略図を示す。

可視化実験は、レーザシート法を用いて行った。円筒のガラス管に触媒を挿入して、周囲から作動流体が漏れないようにガスケットボンドで固定した。作動流体として常温空気を用い、シード粒子(樹脂バルーン、平均粒径 40 μ m、かさ比重 0.02 以下)を混入して、約 6 g/s の流量で流した。アルゴンイオンレーザから出射されたレーザビームを、2個の円筒レンズでレーザシート(測定位置での厚さは 1 mm 以下)にして、触媒入口付近あるいは出口付近、さらに四段分割触媒の場合にはその空間部に照射した。このようにして可視化された流れ場をスチールカメラを用いて撮影した。流速測定は一孔ピトー管を用いて、中心軸を含む半径方向の測定ライン(後に示す図4および図5における A1, A2, B1~B5)上の各位置における軸方向速度を測定した。一孔ピトー管では測定孔を流れの上流方向に向けた場合の総圧と、そこから 44° 回転させた場合(理論的には 30° 回転させた場合であるが、本研究で用いた一孔ピトー管では 44° 回転させた場合に静圧が測定できることを予備実験により確認)の静圧を測定し、その圧力差から速度を求めた。

図4に単段触媒の場合の可視化結果とピトー管による速度分布の実測結果を示す。測定ライン A1 は入口から 10 mm 上流、A2 は出口から 10 mm 下流の位置である。図4から単段触媒では、A1 において(a1)に示す放物形的速度分布であるが、入口端面までのわずか 10 mm の間で流れが湾曲し、(a2)に示すようなほ

Fig. 1 Metallic monolith substrate

Fig. 2 Cell shape of metallic monolith substrate

Fig. 3 Experimental apparatus on flow visualization and measuring inlet gas velocity distribution

Fig. 4 Flow pattern (One-brick type)

Fig. 5 Flow pattern (Four-brick type)

Fig. 6 Experimental apparatus on measuring temperature distribution using thermocouples

ばフラットな速度分布で流入して触媒内を通過すると考えられる。

図5に四段分割触媒の場合の可視化結果とピトー管による速度分布の実測結果を示す。測定ラインB1は入口から10 mm上流、B2～B4は次段の触媒の入口端面から2 mm上流、B5は出口から10 mm下流の位置である。図5から四段分割触媒では、単段触媒の場合と同様に考えて、(b2)に示すような速度分布となつて一段めの触媒に流入すると考えられる。ここで単段触媒の場合と異なる点は、一段めが長さ30 mmの触媒で圧力損失が小さいために、流れが湾曲する程度が小さく、(b2)に示すように十分に平滑化されていないことである。しかし二段めの触媒を通過するときには、(b3)に示すようなほぼフラットな速度分布となっていることがわかる。このように四段分割触媒では、一段めと二段めの触媒を通過するごとに速度分布が徐々に平滑化されることがわかる。なお図4(a2)および図5(b2)～(b5)において、中心軸上に極めて速い速度が存在しているのは、メタル担体触媒の中心

Table 1 Experimental condition and inlet gas concentration of species

< Experimental Condition >	
Engine speed	1200 rpm
Air / Fuel ratio	13.5 → 15.0 (with Air Injection)
Mass flow rate of gas	Ga = 7.4 g/s
< Inlet Gas Concentration of Species C_{g,i}(inlet) >	
CO	1.52 %
THC	2207 ppm
NO _x	825 ppm
H ₂	0.39 %
O ₂	2.06 %
< Initial Wall Temperature >	
T _{w,init}	35 °C

軸上にある空洞によるものである。

2・2 流入ガス温度、触媒壁温分布測定 図6に実験装置の概略図を示す。はじめエンジンを定常運転させ、排気ガスをバイパス通路へ流し、その間触媒を空気によって壁温分布が一様になるように冷却する。そして冷却後バルブを切換えて触媒へ排気ガスを導入した。このように触媒の置かれた条件のみであるが、エンジン始動直後の状態を模擬した。バルブ切換時刻をスタート時刻として、触媒流入ガスの温度分布および触媒壁温分布を熱電対によって測定した。表1にエンジン運転条件と触媒流入ガスにおける各成分の濃度を示す。

図7に流入ガス温度の測定結果を示す。この結果から中心軸と外筒付近では少なくとも70°C以上の温度差が持続されることがわかる。また、同時に測定された触媒壁温分布は、3章で述べる昇温シミュレーションの検証用データとして用いた。

Fig. 7 Inlet gas temperature (Experimental result)

3. 昇温シミュレーション

単段触媒と多段化触媒の昇温特性の違いを、シミュレーションによって解析することにした。

過渡時における触媒内の壁温分布やガス温分布を予測するシミュレーションは、最初に Oh ら⁽²⁾によって一次元モデルを用いて行われた。また Chen ら⁽³⁾⁽⁴⁾によって、Oh らの一次元モデルを三次元に拡張したシミュレーションが行われている。本研究では円筒形の触媒を用い、流入ガスの速度分布と温度分布が軸対称となる条件で実験を行ったため、軸対称二次元に拡張して行った。

3.1 計算モデル 図8に本シミュレーションにおける計算モデルの概念図を示す。

触媒の1セルを取り出すと、それぞれのセルには異なった速度や温度や濃度をもった排気ガスが流入すると思われる。また、そのセルに排気ガスがいったん流入すると、触媒壁があるために他のセルを通過する排気ガスと混合することなく触媒を通過していく。そのため排気ガス相における熱収支と物質収支は、対流による輸送および排気ガス相と触媒壁の間の熱・物質伝達を考慮し、触媒1セルごとに一次元的に取扱うことにした。

また触媒壁での熱収支は、軸方向と半径方向の熱伝導 Q_z , Q_r 、排気ガスから触媒壁への熱伝達 Q_h および触媒表面での反応による発熱量 $Q_{c,r}$ を考慮して、二次元的に取扱った。触媒壁での物質収支を表す式(4)は、触媒壁表面における温度 T_w および化学種濃度 $C_{w,i}$ によって反応速度が決定されることを表している。

3.2 基礎方程式 基礎方程式を以下に示す。3.1節で述べたように、排気ガス相と触媒壁での熱収支と

Fig. 8 Catalytic converter simulation model

物質収支を記述したものである。

熱収支

$$\rho_g V_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} = S_{geo} h_z (T_w - T_g) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$(1 - \sigma) \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \lambda_{w,r} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T_w}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial r^2} \right) + \lambda_{w,z} \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + S_{geo} h_z (T_g - T_w) + Q_{c,r} \quad \dots\dots\dots (2)$$

物質収支

$$\frac{\rho_g}{M} V_g \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} = \frac{\rho_g}{M} S_{geo} h_{D,i} (C_{w,i} - C_{g,i}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S_{cat} R_i = \frac{\rho_g}{M} S_{geo} h_{D,i} (C_{g,i} - C_{w,i}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

排気ガス温度と化学種濃度の変化の時定数は、触媒壁温度の変化の時定数と比較してはるかに小さい。そのため基礎方程式を導出する際に、それらの時間微分を無視する ($\partial T_g / \partial t = \partial C_{g,i} / \partial t = 0$) という準定常近似を用いた。また熱伝達率 h_z は円管内層流の局所熱伝達率を与え、化学種 i の物質伝達率 $h_{D,i}$ は物質伝達と熱伝達のアナロジーを用いて求めた。

式(1)および式(3)を一次風上差分によって離散化し、式(2)を空間について中心差分、時間について完全陰解法を用いて離散化して、数値的に解いた。また式(4)はニュートン・ラフソン法を用いて解いた。

3.3 境界条件および初期条件 本シミュレーション

オンにおける境界条件および初期条件を以下に示す。

$$\left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=\text{inlet}} = \left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=\text{outlet}} = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\left. \frac{\partial T_w}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$T_w(r, z, 0) = 35^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$T_g(r, 0, t) = T_g(r, 0, t)|_{\text{exp}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$C_{g,i}(r, 0, t) = C_{g,i}|_{\text{exp}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

触媒壁温の初期温度および流入ガス中の各化学種濃度は、実験条件(表1)を与えた。流入ガスの温度分布は計算の時間ステップごとに測定結果(図7)を与えた。また、流入ガスの速度分布も実験結果をスムージングして、単段触媒と四段分割触媒のそれぞれについて別々に与えた(図9)。さらにメタル担体触媒の外側にステンレスの外筒があるとして、熱伝達率一定(=7.5 W/(m²·K)、静止大気中に置かれた一様温度の円柱から周囲大気へ熱伝達するときの熱伝達率)で外筒から周囲大気へ放熱されるものとした。

3・4 反応モデル 本シミュレーションの反応モデルは、Voltz ら⁽³⁾によって構築されたモデルをベースとした。化学種としてCO, C₃H₆, NO, H₂, O₂の5成分を考慮した。以下に考慮した化学反応を示す。

反応[3]の反応速度はSubramaniam ら⁽⁶⁾によって提案されたものを採用した。

4. 解析結果

4・1 シミュレーションの予測精度 図10に単段触媒の壁温分布の予測結果と実験結果の比較を示す。図10は、触媒入口端面から10 mm下流および出口端面から10 mm上流の断面で、中心軸から8, 20, 35 mmの位置における触媒壁温について比較したものである。図10から壁温分布の過渡変化を定性的によく再現しているが、定量性は不十分であることがわかる。これは考慮している外筒から周囲大気への放熱モデルが不十分なためであると考えられる。

4・2 単段触媒と多段化触媒の昇温特性 ここでは単段触媒と多段化(四段分割)触媒の昇温特性の差異について述べる。

図11に単段触媒と四段分割触媒のそれぞれ対応した位置における昇温過程を比較したものの(シミュレーション結果)を示す。図11(a)は触媒入口から10 mm下流(以下、フロント側)および出口から10 mm上流(以下、リア側)の断面で、中心軸から8 mmの位置で比較したものである。図11(b)は同様に、中心軸から35 mmの位置で比較したものである。

図11(a)から、中心軸から8 mmの位置ではフロント側およびリア側ともに四段分割触媒のほうが温度上昇が早い(300°C到達時刻で約5 s)ことがわかる。これは、触媒を四段分割することによって、特に一段めの触媒に流入する速度分布が中心軸で凸(図9、空洞部分の極めて速い速度は無視して考えた場合)になり、

Fig. 9 Velocity distribution of the inlet gas that used as boudary condition on simulation

Fig. 10 Prediction of wall temperature distribution

Fig. 11 Comparison of warm-up process between one-brick type and four-brick type (Simulation result)

Fig. 12 Comparison of temperature distribution between one-brick type and four-brick type (time=12 sec)

Fig. 13 Comparison of temperature distribution between one-brick type and four-brick type (time=35 sec)

その部分を温度の高いガスが単段触媒よりも多く通過するためである。

これに対して図 11(b) から、中心軸から 35 mm の位置ではフロント側は単段触媒のほうが温度上昇が早い。これは触媒入口の周辺部では単段触媒のほうが流入速度が速いためである。しかしリア側では、むしろ四段分割触媒のほうが温度上昇が早くなっている。これは以下の理由によると考えられる。前述したように四段分割触媒のほうが中心軸付近の温度上昇が早いために、単段触媒よりも早く触媒反応が起き、反応熱が生ずる。その反応熱が熱伝導および速度分布の平滑化により触媒周辺部に輸送され、周辺部の温度上昇が早

くなると考えられる。

図 12 に時刻 12 s のときの中心軸を含む水平断面における触媒壁温分布の比較結果を示す。また同様に図 13 に、時刻 35 s のときの比較結果を示す。

図 12 から、四段分割触媒では中心付近の速度が速いために、単段触媒と比較して壁温 300°C 以上の領域がより下流まで広く存在している。しかもこの時刻(12 s)ですでに 400°C 以上の領域が現れていて、触媒反応の着火が起きていると考えられる。またその領域は触媒入口先端部分ではなく、少し下流側に存在している。これは対流による熱・物質の輸送と排気ガス相から触媒壁面への熱・物質伝達がバランスした位置と考

Fig. 14 Comparison of activated volume percentages between one-brick type and four-brick type

えられる。このように四段分割触媒では、この段階ですでに広い範囲で触媒反応(浄化)が生じていると考えられる。

また図 13 から時刻 35 s では、300°C以上の体積の大きさはどちらの触媒もそれほど変わらないが、中心軸付近では四段分割触媒のほうが 10 mm 程度下流(空間部分を除いた場合)にまで広がっている。特に 550°C以上の領域を比較してみると、その分布は両者の触媒でかなり異なる。四段分割触媒では、単段触媒よりも下流の部分にまで存在しているが、先端部分では逆に温度の低い領域が現れている。これに対して単段触媒では、触媒入口付近に存在してその領域内の壁温は全体として高く、600°C以上の領域も見られる。このような分布の違いは、それぞれの触媒に流入する速度分布の違いに起因していると考えられる。

次に、図 14 に触媒反応の活性化領域(触媒壁温が 300°C以上と仮定)の体積割合の変化を比較した。四段分割触媒のほうが少し早く上昇している程度で、全体としての昇温特性には、両者の間でそれほど差がないことがわかる。

以上の解析結果をまとめると以下ようになる。図 14 に示すような整理をすると、単段触媒でも四段分割(多段化)触媒でもそれほど大きな差はない。しかしその分布は各時刻で大きく異なる。図 12 に示すように四

段分割触媒のほうが、単段触媒よりも早い時刻に高温の領域が広く現れ、部分的な昇温特性が改善される。これは触媒を多段化することにより、流れ場の様相が変化するためであると考えられる。

5. ま と め

触媒の早期暖機システムとして研究開発が行われている多段化触媒に着目し、従来の単段触媒との昇温特性の差異を検討した。可視化実験、触媒流入ガス温度・触媒壁温分布測定および昇温シミュレーションを行うことによって、以下の結論を得た。

(1) 単段触媒ではほとんどフラットな速度分布で排気ガスが流入し、多段化触媒では触媒各段を通過するごとに速度分布が平滑化される。

(2) 触媒流入ガスでは、中心軸と外筒付近で少なくとも 70°C以上の温度差がある。

(3) 触媒の多段化により触媒上流側の中心軸付近の流入速度が速くなるため、その領域での部分的な昇温特性が改善される。しかし、触媒全体の活性化領域の体積はさほど改善されない。

本研究を進めるにあたり、トヨタ自動車(株)伊集院浩一氏、杉浦繁貴氏の協力を得た。ここに記して、深く感謝の意を表す。

文 献

- (1) Yaegashi, T., Yoshizaki, K., Nagami, T., Sugiura, S., Yoshinaga, T. and Ohsawa, K., *SAE Paper*, No. 940464 (1994).
- (2) Oh, S. H. and Cavendish, J. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21** (1982), 29-37.
- (3) Chen, D. K. S., Oh, S. H., Bisset, E. J. and Ostrom, D. L. V., *SAE Paper*, No. 880282 (1988).
- (4) Chen, D. K. S. and Cole, C. E., *SAE Paper*, No. 890798 (1989).
- (5) Voltz, S. E., Morgan, C. R., Liederman, D. and Jacob, S. M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **12-4** (1973), 294-301.
- (6) Subramaniam, B. and Varma, A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24** (1985), 512-516.