

水素－空気予混合気の流路内触媒燃焼に関する 素反応機構による数値解析*

高下峻一^{*1}, 山下博史^{*2}, 松永秀一^{*3}, 山本和弘^{*2}

Numerical Study on Catalytic Combustion of Hydrogen-Air Mixture in a Channel Using Detailed Chemical Kinetics

Shunichi KOGE, Hiroshi YAMASHITA^{*4}, Shuichi MATSUNAGA
and Kazuhiro YAMAMOTO

^{*4} Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

A catalytic combustion has remarkable advantages of the low temperature combustion without NOx emission and the fuel-lean or fuel-rich combustion beyond flammability limit. Recently, the catalytic combustion is applied to treat the purge gas including hydrogen from fuel cell equipment, because hydrogen gas is very dangerous when it is accumulated in the enclosed space. The measurement of the physical quantity in the honeycomb, which is commonly used for catalytic combustion, is very difficult, because it is assembled with a lot of millimeter-sized channels. So, it is necessary to investigate by the numerical simulation and to understand the phenomenon in the honeycomb. We have carried out the numerical study on the catalytic combustion of platinum catalyst in a channel using detailed chemical kinetics for H₂-air combustion gas and platinum catalytic surface. Then, the details of catalytic combustion in a channel, such as temperature, mass fraction in the gas phase, surface temperature, coverage at the catalyst and reaction rate of the elementary reaction are obtained. Especially, the effects of fuel equivalence ratio, water vapor contained in hydrogen-air mixture and surface roughness are estimated and the catalytic reaction mechanism becomes clear.

Key Words : Catalytic Combustion, Hydrogen-air Mixture, Platinum Catalyst, Elementary Reaction Kinetics, Catalyzer

1. 緒 言

環境問題に対する意識が高まる中で、白金やパラジウム等の貴金属が持つ燃焼促進作用を利用した触媒燃焼が注目されている。触媒燃焼では、低温で可燃限界を超えた希薄もしくは過濃予混合気において燃焼させることが可能である。これらの特徴を生かし、触媒燃焼は燃焼装置だけでなく、自動車排ガスの浄化、カイロ、脱臭装置⁽¹⁾等にも用いられている。

現在、密閉された空間での燃料電池スタックからのページガスに含まれる水素ガスの処理が問題となっている。無色無臭で漏れやすく着火性の高い水素は、完全に処理した後で排出する必要がある。そこで、ハニカム触媒を用いて処理するシステムが検討されている⁽²⁾。ハニカムは、

セル幅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温度、各化学種の濃度分布を実験において詳細に測定することは非常に困難である。したがって、数値解析を用いて測定困難な物理量を調べ、ハニカム内の現象を詳細に解明することが必要である。

著者らは既に、パラジウム触媒を担持させた平行平板流路でハニカムをモデル化し、その流路内におけるメタン－空気予混合気の触媒燃焼について、気相、固相ともに詳細な素反応を考慮した数値シミュレーションにより検討した⁽¹⁾。

本研究では、白金を担持させた場合の水素－空気予混合気の触媒燃焼を考え、気相、固相ともに詳細な素反応機構を考慮した数値解析を行い、水素を完全燃焼させるための重要な要因を探ることを目的とした。本報では、予混合気の当量比、ページガスに含まれる水蒸気濃度および触媒表面粗さの影響について考察する。特に触媒表面粗さについては、実際の触媒表面は平面ではなく0.1mm オーダーの凹凸面であるが⁽³⁾、従来の触媒燃焼における数値計算では、触媒表面を平面とみなして、単位

*原稿受付 2007年00月00日。

^{*1}名古屋大学(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)。

^{*2}正員, 名古屋大学大学院工学研究科。

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

^{*3}正員, 株式会社日本製鋼所。

面積当たりの有効な触媒サイトを適当に与えて計算している。この妥当性を検討するために、仮想的に単純な凹凸面を考え、触媒表面粗さの影響について調べた。

2. 解析モデルおよび計算方法

2・1 固相の支配方程式 この節では本研究で用いた触媒反応機構の詳細について説明し、固相における支配方程式の定式化および固相と気相の境界における境界条件について示す。

2・1・1 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に覆われ、その一つの触媒サイトが有効に作用する範囲を面積 A とする。 A の値は $6.1 \times 10^{-20} \text{m}^2$ という文献値を用いた⁴⁾。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（マクロには、局所的に非常に多数のサイトが存在するので確率的に考えることとなる）。

白金触媒を用いた水素-空気予混合気の触媒燃焼では、固相化学種として H 、 O 、 OH および H_2O の四種（固相化学種の種類 $S=4$ ）を考慮する。これらの固相化学種 $i(\text{s})$ 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 $\theta_{i(\text{s})}$ と呼ぶ。添字の(s)は触媒表面に吸着した固相化学種を表す。 $\theta_{i(\text{s})}$ は無次元数で 0 から 1 の間の値をとる。あるサイトがいずれかの固相化学種で占有されている確率 θ_{all} は次式で表される。

$$\theta_{\text{all}} = \theta_{\text{H}(\text{s})} + \theta_{\text{O}(\text{s})} + \theta_{\text{OH}(\text{s})} + \theta_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}$$

したがって、あるサイトがいずれの固相化学種にも占有されておらず空きサイトである確率、すなわち触媒表面が活性となっている確率 $\theta_{\text{Pt}(\text{s})}$ は次式で表される。

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

2・1・2 固相化学種のエンタルピー 同じ化学種でも固相に吸着している場合と気相中にある場合とでは、エンタルピーは異なる。固相化学種のエンタルピー $h_{i(\text{s})}$ は、気相の場合と同様に温度の多項式で表されるが、その係数は気相とは異なる値が与えられている⁴⁾。

$$\frac{h_{i(\text{s})} m_{i(\text{s})}}{RT} = a_{1,i(\text{s})} + \frac{a_{2,i(\text{s})}}{2} T + \frac{a_{3,i(\text{s})}}{3} T^2 + \frac{a_{4,i(\text{s})}}{4} T^3 + \frac{a_{5,i(\text{s})}}{5} T^4 + \frac{a_{6,i(\text{s})}}{T}$$

ここで、 $m_{i(\text{s})}$ は固相化学種 $i(\text{s})$ の分子量、 R は一般気体定数である。

2・1・3 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反応 $\text{A}(i)$ 、表面反応 $\text{R}(\ell)$ および脱離反応 $\text{D}(i)$ という過程を通して反応が起こる。これらの過程とその反応速度に関して以下に述べる。

a. 吸着反応(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 $i(\text{s})$ となるものとする。このときサイト一

個当たりにおける気相中の各化学種 i の吸着速度(単位時間に吸着する化学種の個数) W_i^a は次式のように表される。

$$W_i^a = K_i^a S_i$$

ここで K_i^a [1/s] は化学種 i が単位時間にサイト一個あたりに衝突する衝突数であり、 S_i は衝突したもののうちの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より次式で表される。

$$K_i^a = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i RT}} N_A A$$

ここで、 p_i および m_i は化学種 i の分圧および分子量、 N_A はアボガドロ数である。一方、吸着確率 S_i は 2・1・1 項で述べた被覆率 $\theta_{\text{Pt}(\text{s})}$ の関数として次式で表される。

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

吸着反応に関する化学反応式および反応定数を表 1 に示す⁶⁾。

Table 1 Adsorption reaction constants (Pt)

i	Reaction	$i'(\text{s})$	S_i^0	n
H_2	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}(\text{s})$	$\text{H}(\text{s})$	0.046	1
H	$\text{H} \rightarrow \text{H}(\text{s})$	$\text{H}(\text{s})$	1.0	1
O_2	$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}(\text{s})$	$\text{O}(\text{s})$	$0.07(T_0/T_s)$ ($T_0=300\text{K}$)	2
O	$\text{O} \rightarrow \text{O}(\text{s})$	$\text{O}(\text{s})$	1.0	1
H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	1.0	1
OH	$\text{OH} \rightarrow \text{OH}(\text{s})$	$\text{OH}(\text{s})$	0.75	1

b. 脱離反応(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 $i(\text{s})$ は、表面から脱離し気相中で“単独”の化学種 i になるものとする。このとき、サイト一個当たりにおける気相中への各化学種 $i(\text{s})$ の脱離速度(単位時間に脱離する化学種の個数) W_i^d は次式のように表される。

$$W_i^d = K_i^d \theta_{i(\text{s})}^{\alpha_{i(\text{s})}}$$

ここで、 $\alpha_{i(\text{s})}$ は各固相化学種における次数を表す。また K_i^d [1/s] は、単位時間にサイト一個当たり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。

$$K_i^d = A_i \Gamma \exp\left(\frac{-E_i^d}{RT_s}\right) \quad i = \text{H}_2, \text{O}_2$$

$$K_i^d = A_i \exp\left(\frac{-E_i^d}{RT_s}\right) \quad i = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$$

ここで Γ は、一つ触媒サイトの面積 A とアボガドロ数 N_A を用いて次式のように表される⁶⁾。

$$\Gamma = \frac{1}{N_A A}$$

表2に本研究で用いた脱離反応に関する化学反応式および反応の定数を示す⁵⁾。なお、H(s)、O(s)は原子状態で脱離することではなく、分子として脱離する。

Table 2 Desorption reaction constants (Pt)

$i'(s)$	Reaction	i	A_i [cm ² /(mol·s)]	E_i^d [kJ/mol]	$\alpha_{i'(s)}$
H(s)	2H(s) → H ₂	H ₂	3.7E+21	67.4E+6	2
O(s)	2O(s) → O ₂	O ₂	3.7E+21	213.2E+6	2
H ₂ O(s)	H ₂ O(s) → H ₂ O	H ₂ O	1.0E+13 1/s	40.3E+6	1
OH(s)	OH(s) → OH	OH	1.0E+13 1/s	192.8E+6	1

c. 表面反応(Surface reaction) 白金触媒では、Langmuir-Hinshelwood 機構が支配的であるとされている。したがって、表面反応がこの機構に基づく素反応機構で表されるものとする、化学反応は表面に吸着している化学種同士でのみ生じる。ℓ番目の素反応のサイト一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^s は次式のように表される。

$$W_\ell^s = K_\ell^s \theta_{i(s)} \theta_{j'(s)}$$

ここで、 $\theta_{i(s)}$ 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。また、 K_ℓ^s [1/s] は、反応速度定数であり、次式で表される。

$$K_\ell^s = A_\ell \Gamma \exp\left(-\frac{E_\ell^s}{RT_s}\right)$$

表3に本研究で用いた表面反応に関する化学反応式および反応の定数を示す⁶⁾。

Table 3 Surface reaction constants (Pt)

ℓ	Reaction	A_ℓ [cm ² /(mol·s)]	E_ℓ^s [kJ/mol]
1	H(s) + O(s) → OH(s)	3.7E+21	11.5E+6
2	H(s) + OH(s) → H ₂ O(s)	3.7E+21	17.4E+6
3	OH(s) + OH(s) → H ₂ O(s) + O(s)	3.7E+21	48.2E+6

2・1・4 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的変化は、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反応、表面反応、脱離反応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。

$$\frac{d\theta_{H(s)}}{dt} = 2W_{H_2}^a + W_H^a - W_1^s - W_2^s - 2W_{H_2}^d$$

$$\frac{d\theta_{O(s)}}{dt} = 2W_{O_2}^a + W_O^a - W_1^s + W_3^s - 2W_{O_2}^d$$

$$\frac{d\theta_{OH(s)}}{dt} = W_{OH}^a + W_1^s - W_2^s - 2W_3^s - W_{OH}^d$$

$$\frac{d\theta_{H_2O(s)}}{dt} = W_{H_2O}^a + W_2^s + W_3^s - W_{H_2O}^d$$

2・1・5 固体の熱エネルギーに対する支配方程式

固体の熱容量はほとんど母材のそれによって決まる。したがって、固体における熱エネルギーに対する支配方程式は、触媒表面だけでなく母材を含めた固相全体について考える必要がある。

本研究では、固相の幾何学的形状は薄い平板とし、一様な厚さを持ったものを考える。薄い平板であるので、厚さ方向に温度は一樣となり、表面に沿う方向の熱伝導は無視できるものとする。このとき、固体の熱エネルギーに対する支配方程式は、固相温度 T_s について次式で表される。

$$\rho_s c_s \delta_s \frac{dT_s}{dt} = Q_{sr} - Q_{conv}$$

$$Q_{sr} = -\sum_{i=1}^G w_{i,s} h_i - \sum_{i'(s)=1}^S \frac{d\theta_{i'(s)}}{dt} B_i h_{i'(s)}$$

$$Q_{conv} = -\lambda_g \left(\frac{\partial T_g}{\partial y} \right)_s$$

ここで、 ρ_s 、 c_s 、 δ_s は固相全体の密度、比熱、固相の厚さである。すなわち $\rho_s c_s \delta_s$ は固相の熱容量を表し、またこれらの値はこの方程式にしか現れない。本報では定常状態のみを検討したので、数値解析上、定常状態に早く達するように便宜的に熱容量には小さな値を用いた。 $w_{i,s}$ は表面近傍での吸着反応および脱離反応による気相中の化学種 i の質量生成速度、 h_i および $h_{i'(s)}$ は気相および固相化学種のエンタルピー、 λ_g は気相の熱伝導率である。 $w_{i,s}$ および B_i に関しては2・1・6項において詳しく説明する。 Q_{sr} 、 Q_{conv} はそれぞれ触媒反応による発熱速度、気相からの対流熱伝達による熱供給速度であり、定常状態では両者の和は零になる。触媒反応による発熱速度における第一項は気相化学種の吸着・脱離によるエネルギーの生成・消費に基づく寄与、第二項は固相化学種の被覆率の変化によるエネルギーの生成・消費に基づく寄与を表す。

2・1・6 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当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うち、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、「触媒表面のサイト一個当たりの化学

種の個数」から「単位表面積当たりの化学種の質量」に変換する。このとき、化学種 i が仮に全サイトを占有しているとした場合における単位表面積当たりの化学種 i の質量 B_i [kg/m²] を用いる必要がある。 B_i は次式のように表される。

$$B_i \equiv \frac{m_i}{A' N_A}$$

ここで、

$$\frac{m_i}{N_A}$$

は化学種一個の質量を表している。なお、水素と酸素については次式が成立する。

$$2B_H = B_{H_2}, \quad 2B_O = B_{O_2}$$

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. 吸着反応および脱離反応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/(m²s)] は、上述した B_i を用いて、単位表面積当たりの吸着反応および脱離反応の反応速度によって、次式のように表すことができる。

$$w_{H_2,s} = (W_{H_2}^d - W_{H_2}^a) B_{H_2}$$

$$w_{H,s} = -W_H^a B_H$$

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

$$w_{O,s} = -W_O^a B_O$$

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

$$w_{OH,s} = (W_{OH}^d - W_{OH}^a) B_{OH}$$

c. 固体表面と固体表面近傍の気相との間の界面条件 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なになる。

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

ここで D_i は各化学種における拡散係数である。触媒反応による壁面からの噴出し速度は、拡散によるものと比べて十分小さいのでこれによる物質移動は無視できるとした。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。

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

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。

$$(T_g)_s = T_s$$

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。

$$v_x = 0, \quad v_y = 0$$

2・2 気相の支配方程式 この節では、本研究で用いた気相における支配方程式について示す。基礎方程式は連続方程式、運動方程式、化学種の連続方程式、エネルギー方程式および状態方程式であり、二次元流れ場において以下のように表される。

気相の化学反応には、九種（気相化学種の種類 $G=9$ ）の化学種、二十三組の素反応を考慮した水素－空気系の素反応機構⁷⁾を用い、気相の輸送係数には Smooke の Simplified Transport Model⁸⁾を用いた。

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

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

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

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x Y_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y Y_i)}{\partial y} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) + w_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & c_p \left[\frac{\partial(\rho T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x T_g)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y T_g)}{\partial y} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial y} \right) - \sum_{i=1}^G h_i w_i \end{aligned}$$

$$p = \rho R T_g \sum_{i=1}^G \frac{Y_i}{m_i}$$

2・3 解析モデル 解析モデルの概略と境界条件を図1に示す。流路の幅を $d=2\text{mm}$ 、長さを $\ell=8\text{mm}$ とし、二次元平行平板流路でモデル化した。なお、触媒表面粗さの影響を考察する際には、図2の解析モデルを用いた。この場合には流路の幅を $d=1\text{mm}$ 、長さを $\ell=1\text{mm}$

とした。これらのモデルにおいて、壁面に白金触媒を担持し、水素-空気予混合気を流入させた。なお、図2の解析モデルにおいて、入口部および出口部の境界の影響を避けるため、入口から0mm~2mm および0.6mm~1.0mmの壁面には触媒を担持しないすべり壁とした。さらに、平坦な触媒壁を持つ場合をモデル(a)、凹凸のある触媒面を持つ場合をモデル(b)とし、触媒表面粗さの高さ h を0.1mmあるいは0.05mmとした。モデル(b)において、 y 軸に平行な面を上流側から①、②、...、⑧とし、 x 軸に平行な面を上流側からI、II、...、VIIIとした。

支配方程式の離散化には有限体積法を用いた。また、圧力と速度の連成にはPatankarのSIMPLE法⁹⁾を用いた。対流項には一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。各時間ステップにおいて、SOR法による繰り返し計算を行った。本解析では、初期の被覆率の状態を $\theta_{O(s)} = 0.99$ 、 $\theta_{Pt(s)} = 0.01$ として非定常計算を行い、十分時間が経過した後の定常状態を求めた。なお、初期の被覆率の状態は、定常状態に影響しないことを確認した。

3. 結果および考察

本研究では全ての計算条件において、流入温度 T_{in} および初期触媒壁温度 T_s をともに423Kとした。

3.1 触媒反応メカニズムに関する考察 本研究で得られた触媒反応に関する反応経路図を図3に示す。当量比を $\phi = 0.0242$ 、流入速度を $U_{in} = 7.76\text{m/s}$ 、流入予混合気中の絶対湿度を $\phi = 0$ としたときの $x = 1\text{mm}$ での各素反応の反応速度の大きさを矢印の種類で表した。本解析では、O原子に被覆されていない白金サイトに H_2 が吸着することにより、表面反応が開始し一連の反応が進行する。

燃料の H_2 と酸化剤の O_2 の吸着反応、最終生成物である H_2O の脱離反応などの反応速度は大きい値を示しており、中間生成物であるH、OおよびOHなどの吸着反応や脱離反応の値は非常に小さな値を示している。これは、前述した衝突数や被覆率が小さいためであると考えられる。図3より、R(1)とR(3)を通る反応経路が H_2O の主な生成経路である。

図4に $W = 1 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ の範囲にある素反応の反応速度を示す。A(H_2)、R(3)、およびD(H_2O)-A(H_2O)の反応速度の値は同じ値であり、R(1)の反応速度の値はこれらの二倍で、A(O_2)の反応速度の値はこれらの1/2である。これは、図3から分かるように、これらの反応が一連として生じていることを示唆している。O(s)の被覆率は元々高く O_2 の吸着反応は律速過程であるとは考えられない。したがって、これらの一連の反応の開始反応である吸着反応A(H_2)が律速過程であると考えられる。なお、今回行った全ての計算条件において、律速過程がA(H_2)であることを確認した。したがって、以下ではこの反応に着目して検討する。

3.2 触媒燃焼の燃焼特性に与える当量比の影響

流入速度を $U_{in} = 7.76\text{m/s}$ とし、当量比 ϕ を0.0242、0.0489、0.0998と変化させ、触媒燃焼特性に与える当量比の影響について検討した。流入予混合気中の絶対湿度

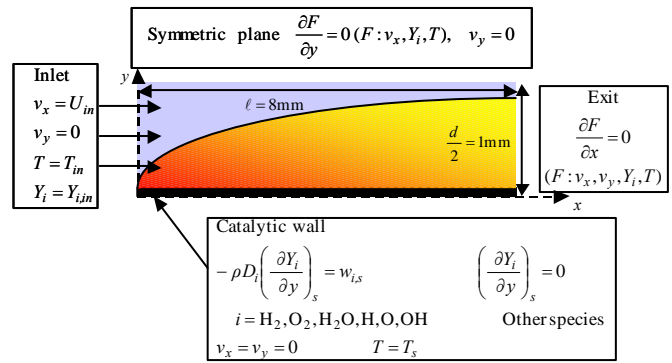


Fig.1 Analytical model and boundary condition

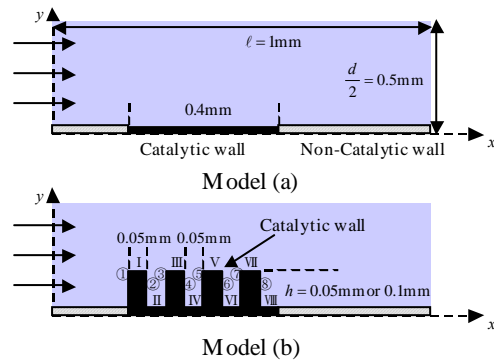


Fig.2 Analytical model (surface roughness)

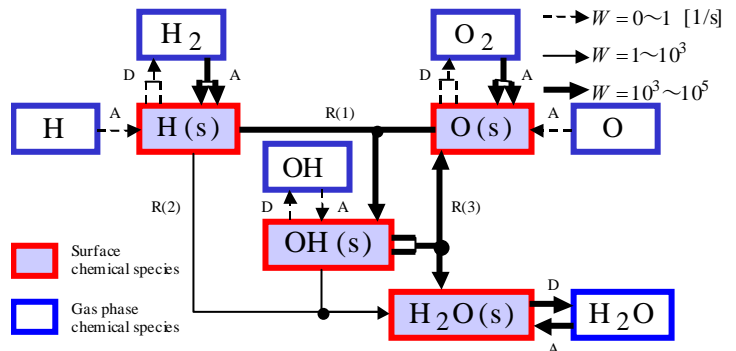


Fig.3 Reaction route ($\phi = 0.0242$, $\phi = 0$, $x = 0.1\text{mm}$)

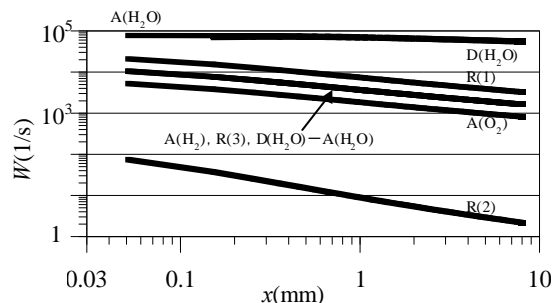


Fig.4 Reaction rate at catalyst ($\phi = 0.0242$, $\phi = 0$)

を $\phi = 0$ としたときの各当量比における気相中の温度分布および触媒壁温度の x 方向分布を図5に示す。この図より、当量比が大きいほど温度上昇が大きく触媒反応による発熱が大きいことが分かる。当量比が大きくなると

気相中の水素濃度が増加し、律速過程 A(H₂) の反応速度が大きくなる。さらに H(s) の被覆率の x 方向分布を図 6 に、 $\phi=0.0998$ のときの気相中の発熱速度の分布を図 7 に示す。図 6 より、当量比が大きいかほど $\theta_{H(s)}$ が大きいことから、律速過程の反応速度が大きくなっていることが確認できる。このため H₂O に至るまでの一連の反応速度が大きくなり、温度上昇が大きくなる。図 5 において $\phi=0.0489$ および 0.0998 のとき、温度が単調増加していないのは、図 7 からわかるように気相において燃焼反応が起こっているためである。流入する水素濃度は、通常の下条件下では可燃限界以下の条件であるが、気相の温度が高くなったために気相で燃焼反応が起こったものと考えられる。最後に水素の出入口部での質量分率の分布を図 8 に示す。この図において、実線と点線で囲まれた部分の面積が水素の消費量を表す。当量比が大きいかほど水素の消費量が大きい。このことは、水素の y 方向の濃度勾配が大きく、触媒表面への拡散速度が大きいかからわかる。

3・3 触媒燃焼の燃焼特性に与える水蒸気の影響

流入速度を $U_{in}=7.76\text{m/s}$ とし、流入予混合気中の絶対湿度 ϕ を 0, 0.0488, 0.0863, 0.152 [kg/kg] と変化させ、触媒燃焼特性に与える水蒸気の影響について検討した。なお、これら水蒸気量は、それぞれ 313K, 323K, 333K における飽和水蒸気量に相当する。また、入口での水素の質量濃度を $\rho_{H_2,in} = 5.77 \times 10^{-4} \text{kg/m}^3$ と固定した。この水素の質量濃度の値は、 $\phi=0$ かつ当量比 $\phi=0.0242$ の場合に対応する。 $\phi=0, 0.1523$ についての触媒壁温度 T_s の分布を図 9 の左図に、実験によるハニカム管内の温度分布²⁾を図 9 の右図に示す。これらの図より、どちらも水蒸気を含むことにより触媒壁の温度が低下している。このように、触媒壁温度に与える水蒸気濃度の影響に関して、これら二つの結果は定性的には一致している。流入予混合気中の各水蒸気濃度について、脱離反応 D(H₂O) の反応速度の分布を図 10 の左図に、 $\theta_{Pt(s)}$ の分布を図 10 の右図に示す。これらの図より、水蒸気濃度が大きいと D(H₂O) の反応速度は大きく、また $\theta_{Pt(s)}$ も大きい。

触媒反応の律速過程である A(H₂) の反応速度は、式(5) および(6)より水素濃度と $\theta_{Pt(s)}$ に依存する。本計算条件では、水素の入口での質量濃度を同じにして水蒸気濃度を变化させたので、A(H₂) の反応速度は $\theta_{Pt(s)}$ が大きいほど、すなわち水蒸気濃度が大きい場合ほど大きくなると考えられる。しかしながら、図 9 から分かるように、水蒸気濃度が小さい場合のほうが触媒壁温度は高い。これは水蒸気濃度が高い場合には、混合気の比熱が大きくなるため、触媒壁の温度上昇が抑制されたものと考えられる。

最後に、図 10 に示された D(H₂O) の反応速度と $\theta_{Pt(s)}$ の関係について考察する。そのために、触媒の白金サイトに注目した反応経路図を図 11 に示す。ここで、二段からなる長方形領域の内部は触媒表面を表し、上段は吸着過程と脱離過程を、下段は表面反応を模式的に示している。内部の触媒サイトと固相化学種を小さな楕円で示し、触媒サイトが固相化学種で覆われている

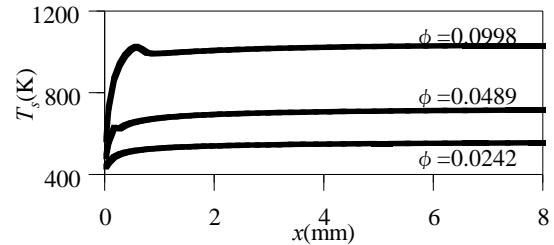
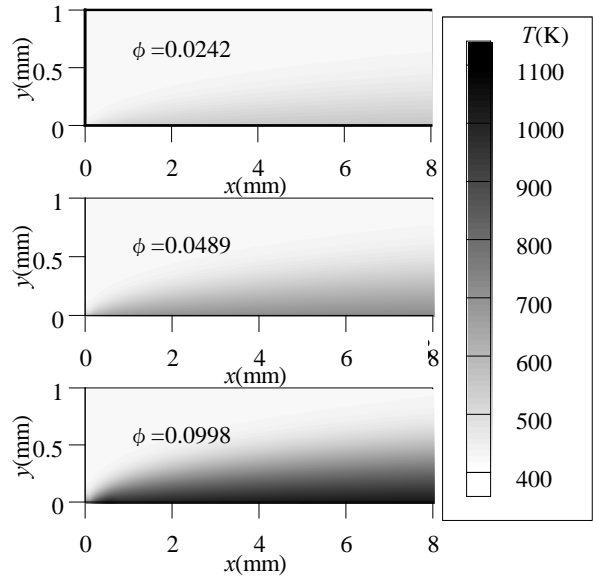


Fig.5 Temperature in gas phase and at catalyst

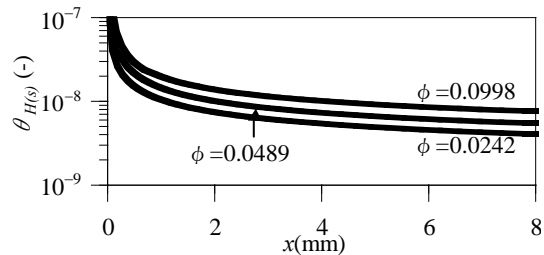


Fig.6 Coverage of H(s)

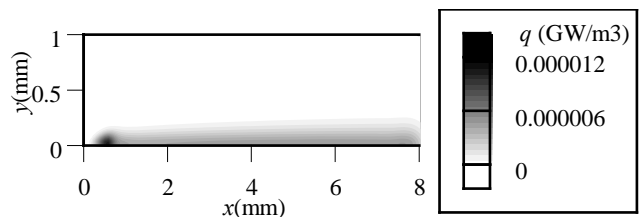


Fig.7 Heat release rate ($\phi = 0.0998$)

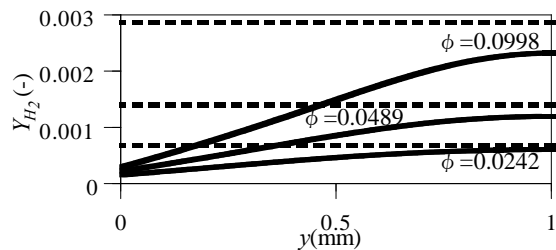


Fig.8 Y_{H_2} at inlet and exit

状態を楕円を重ねて表示した。長方形領域外側は気相を表している。各素反応の反応速度の大きさは図3と同様に矢印の種類で表した。この図から分かるように、 $\theta_{Pt(s)}$ は吸着反応では減少し、脱離反応では増加する。また、表面反応では増加あるいは一定のままである。したがって、脱離反応の中でも桁違いに大きい $D(H_2O)$ の反応速度は水蒸気濃度が大きいほどが大きくなるので、このとき $\theta_{Pt(s)}$ は増加すると考えられる。よって、白金触媒において H_2O は、水蒸気濃度が大きいほど触媒反応を活発化させる。

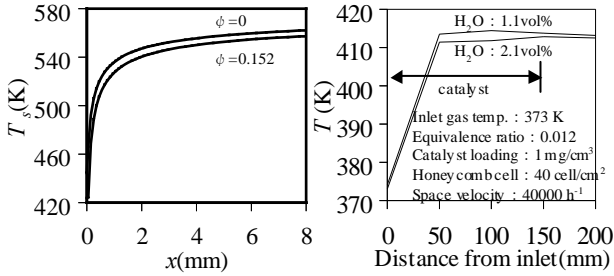


Fig.9 Temperature at catalyst and experimental result

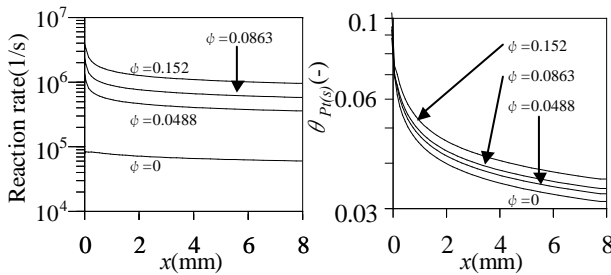


Fig.10 Reaction rate of $D(H_2O)$ and coverage of $Pt(s)$

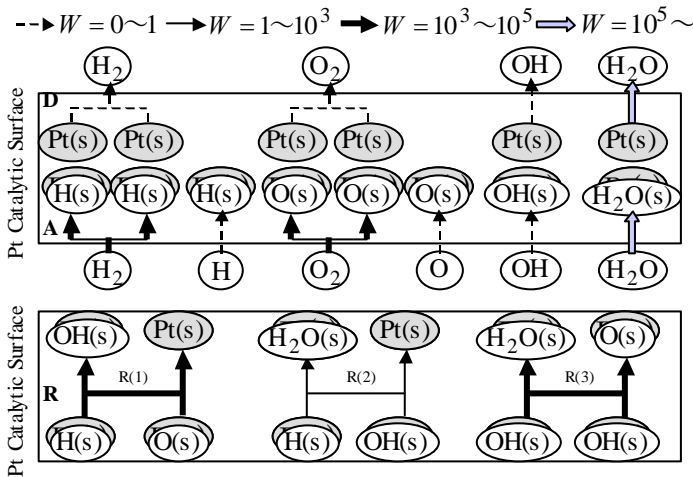


Fig.11 Reaction route with Pt site ($\phi = 0.152, x = 0.1mm$)

3・4 触媒燃焼の燃焼特性に与える触媒表面粗さの影響 流入速度を $U_{in} = 2.59m/s$ とし、図2のモデル(a)とモデル(b)を比較することで、触媒燃焼特性に与える触媒表面粗さの影響について検討した。解析モデル(a)の気相中の温度分布および $h = 0.1mm$ としたときの解析モデル(b)の気相中の温度分布を図12に示す。律速過程 $A(H_2)$ の

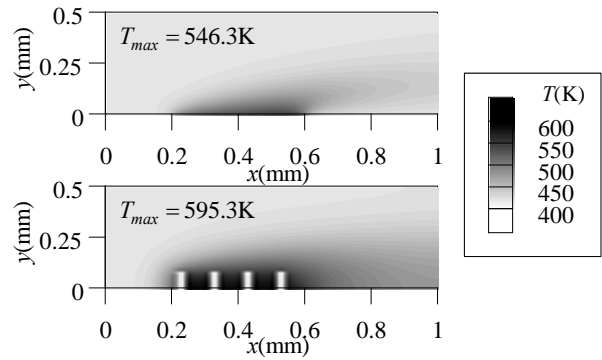


Fig.12 Temperature in gas phase of model (a) and (b) ($h = 0.1mm$)

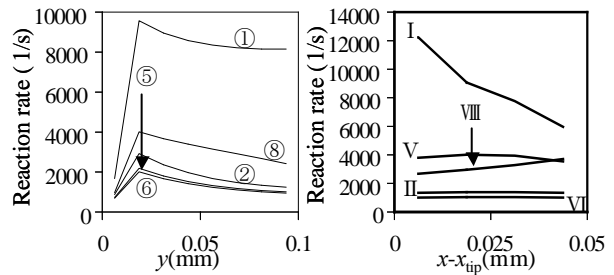


Fig.13 Reaction rate of $A(H_2)$ ($h = 0.1mm$)

反応速度について、 y 軸に平行な表面①、②、⑤、⑥および⑧における分布を図13の左図に、 x 軸に平行な表面 I、II、V、VIおよびVIIIにおける分布を図13の右図に示す。なお、右図において、各々の面の左端を基準座標位置 x_{ip} とした。また、各々のモデルに対して、律速過程 $A(H_2)$ の触媒壁全体における平均値を表4に示す。図12の下図に示すように、左側、右側および下側の三面を触媒壁で囲まれた部分で温度が高い。これはこの領域では流れがよどんでいるためである。図13の左図に示すように、主流に直面し、水素が吸着しやすい①面で反応が最も活発に起こる。よどんだ流れに接する②、⑤および⑥の面では反応速度は非常に小さい。主流の下流側に接している⑧面ではよどんだ流れに接した面よりは大きな反応速度となっている。なお、二つの面が直交する角部である $y = 0$ 付近で反応速度が小さい。図13の右図より、主流に晒されている I と V の面で反応が活発に起こる。よどんだ流れの底面に当たる II・VI の面では、反応速度は非常に小さい。主流の下流側に接している VIII の面では、よどんだ流れに接した面よりは大きな反応速度となっている。モデル(a)と $h = 0.1mm$ としたときのモデル(b)を比較すると、表4より、反応はモデル(a)のほうが三倍弱活発であることが分かる。したがって、モデル(b)では凹凸面の影響により流れがよどむために、水素が吸着されにくく、触媒反応は低下すると考えられる。なお、モデル(a)に比べて、モデル(b)では触媒表面積が三倍になっているので、白金の担持量は三倍必要となるが、全反応量はやや大きい。

$h = 0.05mm$ にした場合について、図13と同様に、触媒表面の律速過程 $A(H_2)$ の反応速度分布を図14に示す。図13と比べると、定性的にはほぼ同様な分布となっている。

また表 4 において、律速過程 $A(H_2)$ の触媒壁全体における平均値は、 $h=0.1\text{mm}$ の場合と比べてやや大きくなっている。したがって、凹凸面の影響が減少していることが観察できる。

Table 4 Averaged reaction rate of $A(H_2)$

model (a)	model (b)	
	$h=0.1\text{mm}$	$h=0.05\text{mm}$
7050s^{-1}	2788s^{-1}	3151s^{-1}

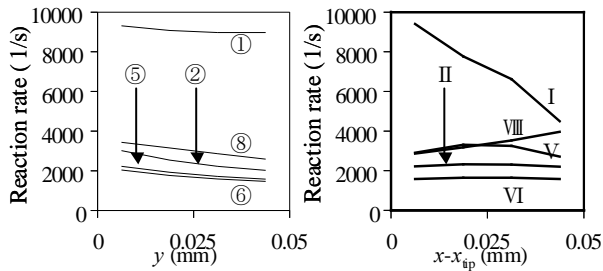


Fig.14 Reaction rate of $A(H_2)$ ($h=0.05\text{mm}$)

6. 結 言

白金触媒を担持させた水素-空気予混合気の触媒燃焼に関して、素反応機構を用いた数値計算を行い、以下のような知見を得た。

- (1) 定常状態において、水素の吸着反応 $A(H_2)$ から、表面反応 $R(1)$ および $R(3)$ 、水蒸気の脱離反応 $D(H_2O)$ までに至る過程では、前後の反応速度が釣りあう。この一連の反応の開始反応である吸着反応 $A(H_2)$ が律速過程である。
- (2) 当量比が大きいほど、各反応速度は大きくなり触媒壁の温度が高くなる。また、水素の消費量が大きくなる。
- (3) 触媒壁温度に与える水蒸気濃度の影響は、実験結果と数値計算結果で定性的に一致し、水蒸気濃度が高いほど触媒壁温度は低い。これは水蒸気濃度が高いほど混合気の比熱が大きくなるためであると考えられる。
- (4) 水蒸気濃度が大きいほど、 $D(H_2O)$ の反応速度が大きくなり、 $\theta_{Pt(s)}$ は増加する。すなわち、白金触媒においては、水蒸気濃度が大きいほど触媒反応が活性化される。
- (5) 触媒表面が粗さを持つ場合、触媒壁で囲まれた部分で流れがよどむため、温度は高くなるが、水素の濃度は低くなり、触媒反応速度は低下する。また、触媒表面粗さの高さが低くなると、凹凸面の影響が減少する。
- (6) 触媒表面が粗さを持つ場合、触媒表面積が増加するため、白金の担持量もそれに比例して増加するが、全反応量は平面の場合よりやや大きくなる。

文 献

- (1) Yamashita, H., Ohta, M., Zhao, D., Matsunaga, S. and Yamamoto, K., Numerical Study on Catalytic Combustion of Methane-Air Mixture in a Channel Using Detailed Chemical Kinetics, *Journal of the Combustion Society of Japan*, Vol.47 No.140 (2005), pp.137-145.
- (2) Matsunaga, S., Yamashita, H. and Koge, S., Catalytic Combustion Characteristics of Hydrogen-air Mixture, *Proceedings of the 43th Japanese Symposium on Combustion*, (2005-12), pp.436-437.
- (3) http://www.tanaka.co.jp/products/html/f_2.html.
- (4) Allendorf, M.D., Wamatz, J., Kee, R.J., and Coltrin, M.E., A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces, *Combustion and Flame*, Vol.96 (1994), pp.393-406.
- (5) Mantzaras, J., Appel, C., Benz, P., and Dogwiler, U., Numerical modeling of turbulent catalytically stabilized channel flow combustion, *Catalysis Today*, Vol.59 (2000), pp.3-17.
- (6) Mantzaras, J., Reinke, M., Schaeren, R., Bombach, R., Inauen, A., and Schenker, S., High-pressure catalytic combustion of methane over platinum: In situ experiments and detailed numerical predictions, *Combustion and Flame*, Vol.136 (2004), pp.217-240.
- (7) Gutheil, E., Balakrishnan, G., and Williams, F.A., Reduced Kinetic Mechanisms for applications in Combustion Systems, *Springer-Verlag*, (1993), pp.177-195.
- (8) Smooke, M.D., Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames, *Springer-Verlag*, (1991), pp.1-28.
- (9) Patanker, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, (1980).